

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ  
ÚSTAV ORGANICKÉ CHEMIE A TECHNOLOGIE

Příprava oxazaborinů a triazaborinů vycházející z  $\beta$ -enaminonů a diazoniových  
solí

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

AUTOR: Eliška Smejkalová

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Markéta Svobodová, Ph.D.

UNIVERSITY OF PARDUBICE  
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

Preparation of oxazaborines and triazaborines based on  $\beta$ -enaminones and  
diazonium salts

BACHELOR THESIS

2018

AUTHOR: Eliška Smejkalová

SUPERVISOR: Ing. Markéta Svobodová, Ph.D.

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2017/2018

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Eliška Smejkalová**  
Osobní číslo: **C15066**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Název tématu: **Příprava oxazaborinů a triazaborinů vycházející  
z  $\beta$ -enaminonů a diazoniových solí**  
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Prostudujte literaturu týkající se vzniku koordinačních sloučenin jednoduchých enaminonů a sepište literární rešerši na toto téma.
2. Reakcí 4-aminopentan-2-onu se čtyřmi různými diazoniovými solemi připravte čtyři oxazaboriny. Ty podrobte termickému přesmyku.
3. Vzniklé produkty identifikujte a charakterizujte (teplota tání, NMR spektroskopie, elementární analýza).
4. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Všechna dostupná chemická literatura.**

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Markéta Svobodová, Ph.D.**

Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání bakalářské práce:

**28. února 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**3. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 18. 6. 2018

Eliška Smejkalová

Na tomto místě bych chtěla poděkovat mé vedoucí bakalářské práce Ing. Markétě Svobodové Ph.D. za odborné vedení, pevné nervy a čas, který mi věnovala při sepisování této práce. Dále také Ing. Janu Svobodovi, Ph.D. za pomoc při měřeních UV-VIS a jejich vyhodnocení. Největší dík patří rodině a příteli za neustálou podporu při studiu.

## **Anotace**

Literární rešerše v této práci se zabývá enaminony, odvozenými od acetylacetonu, benzoylacetonu a dibenzoylmethanu, a jejich koordinací s kovy (Mg, W, Rh, Ni, Cu a Al) a polokovy (B).

V experimentální části jsou popsány syntézy 4 oxazaborinů a 4 triazaborinů s  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NO}_2$  a  $-\text{Br}$  skupinou. Charakteristika těchto látek byla provedena pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR spekter, elementární analýzy, bodu tání, HRMS MALDI spektrometrie a UV/VIS spektrofotometrie.

**Klíčová slova:** Enaminon, Oxazaborin, Triazaborin, Koordinační sloučeniny

## **Annotation**

Literary research in this work deals with enaminones, derived from acetylacetone, benzoylacetone and dibenzoylmethane, and their coordination with metals (Mg, W, Rh, Ni, Cu and Al) and semi-metals (B).

In the experimental part the syntheses of 4 oxazaborines and 4 triazaborines with  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NO}_2$  and  $-\text{Br}$  groups are described. Characteristics of these compounds were performed using  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR spectra, elemental analysis, melting point, HRMS MALDI spectrometry and UV/VIS spectrophotometry.

**Keywords:** Enaminone, Oxazaborine, Triazaborine, Coordination compounds

## Zkratky

acac–acetylaceton

Ac<sub>2</sub>O–acetanhydrid

DMF–*N,N*-dimethylformamid

Et–ethyl

Et<sub>3</sub>N–triethylamin

Et<sub>2</sub>O–diethylether

HMBC–Heteronuklear Multiple Bond Correlation

<sup>*i*</sup>Pr–isopropyl

<sup>*i*</sup>PrOH–isopropylalkohol

Me–methyl

NMR–nukleární magnetická resonance

OAc–acetát

<sup>*t*</sup>Bu–*tert*-butyl

THF–tetrahydrofuran

tmeda–tetramethylendiamin

tol–tolyl

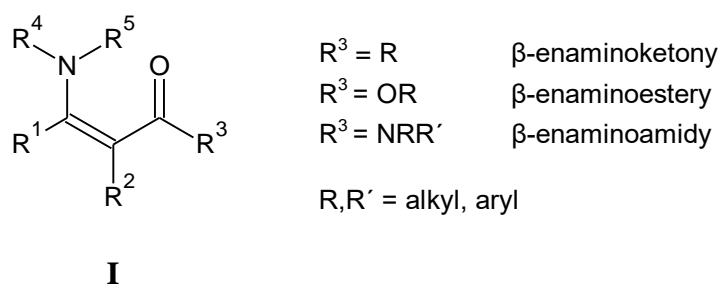


## Obsah

1	ÚVOD.....	10
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	12
2.1	Reakce s kovy .....	12
2.2	Reakce s polokovy .....	20
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	25
3.1	NMR spektra .....	25
3.2	Teploty tání, elementární analýza, měření UV/VIS.....	25
3.3	HRMS MALDI .....	26
3.4	Rozpouštědla a činidla .....	26
3.5	Syntézy.....	26
3.6	Měření UV/VIS.....	41
3.6.1	Příprava zásobních roztoků pro měření UV/VIS.....	41
3.6.2	Měření UV/VIS a vyhodnocení molárního absorpčního koeficientu $\epsilon$ .....	41
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	42
5	ZÁVĚR .....	55
6	POUŽITÁ LITERATURA .....	56
7	PŘÍLOHY .....	60

# 1 Úvod

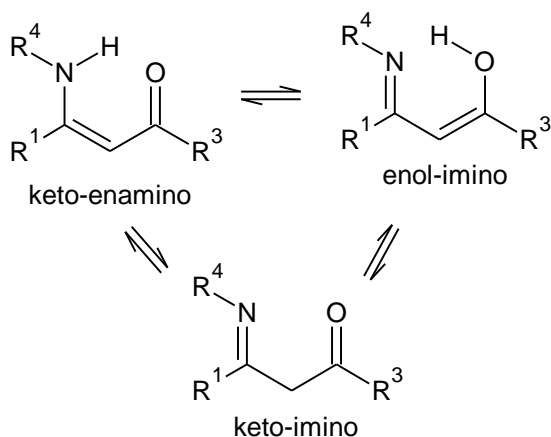
$\beta$ -enaminony spadají do skupiny látek nazývané polarizované ethyleny. To jsou látky obsahující dvojnou vazbu, na jejímž jednom konci se nachází elektronakceptorní a na druhém konci elektrondonorní skupina. U enaminonů je elektrondonorem aminoskupina a elektronakceptorem karbonylová skupina. Název enaminon zavedl<sup>[1]</sup> J. V. Greenhill roku 1977 a tím obecně definoval sloučeniny s konjugovaným systémem N–C=C–C=O.



**Obr. 1:** Obecná struktura  $\beta$ -enaminonů

Dle substituce na dusíku aminoskupiny lze enaminony rozdělit na primární, sekundární a terciární.

U enaminonů se mohou vyskytovat tři tautomerní formy<sup>[1–6]</sup>: keto-enamino, keto-imino nebo enol-imino (**Obr. 2**). Pomocí NMR experimentů<sup>[3,5,7,8]</sup> ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ) a krystalografických studií<sup>[9]</sup> bylo prokázáno, že převážné množství enaminonů se vyskytuje v keto-enamino formě, kde je atom vodíku navázaný na aminoskupinu.



**Obr. 2:** Tautomerní formy  $\beta$ -enaminonů **I** ( $R^2 = \text{H}$ )

Enaminony jsou bidentátní ligandy, což jsou sloučeniny schopné koordinovat se k centrálnímu atomu kovu dvěma donorovými atomy a vytvářet tak šestičlenné chelátové cykly.

## 2 Teoretická část

Vzhledem k velkému množství vyskytujících se enaminonů byla tato práce omezena pouze na enaminony odvozené od acetylacetonu, benzoylacetonu a dibenzoylmethanu. Následující část je věnována reakcím enaminonů s kovy a polokovy.

### 2.1 Reakce s kovy

Množství literatury popisující tyto reakce bylo omezeno na posledních 5 let zpátky. Jsou zde popsány reakce s těmito kovy: Mg, W, Rh, Ni, Cu a Al.

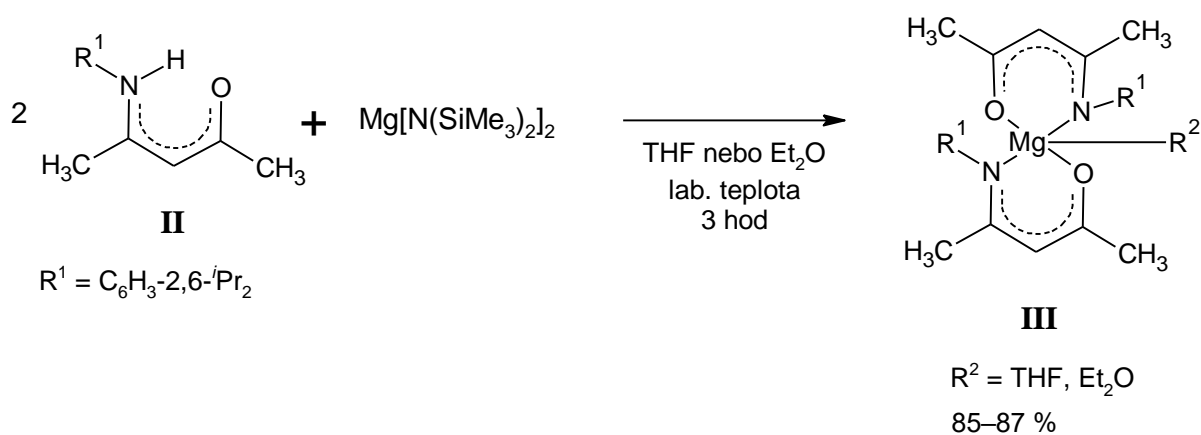
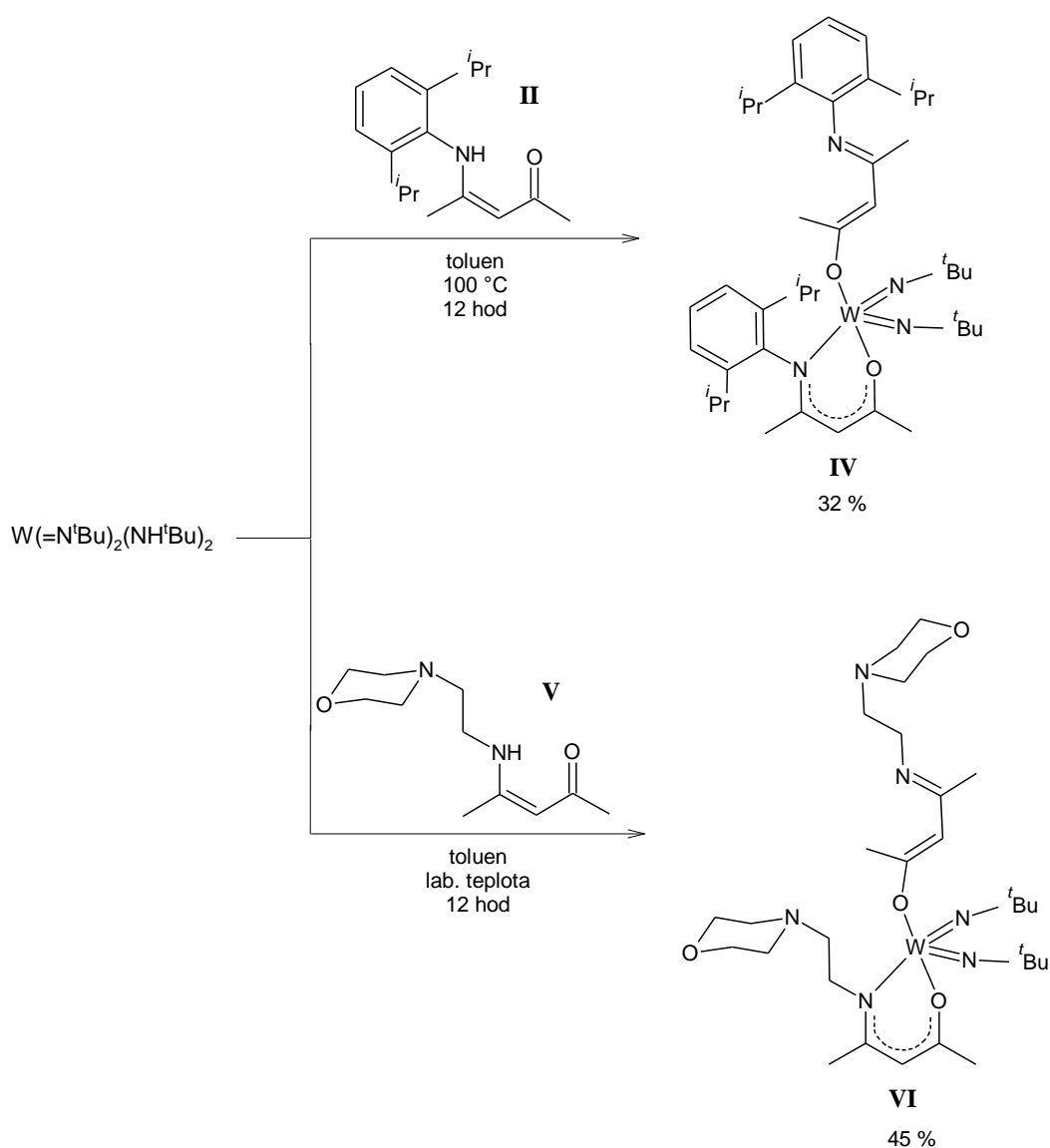


Schéma 1

Reakcí 2 molekul enaminonu **II** s  $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  v THF nebo  $\text{Et}_2\text{O}$  při laboratorní teplotě byly získány komplexní sloučeniny hořčíku **III** s koordinačním číslem 5 v podobě žlutohnědých krystalických látek (Schéma 1). Tyto látky byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) a rentgenostrukturní analýzy. Z hlediska koordinační geometrie představují tyto komplexy trigonální bipyramidu.<sup>[10]</sup>

Ve **Schématu 2**<sup>[11]</sup> je zobrazena koordinace s wolframem.

Látka **IV** byla připravena reakcí  $W(=N^tBu)_2(NH^tBu)_2$  s enaminem **II** v toluenu při 100 °C. Podobně byla připravena i látka **VI** za laboratorní teploty reakcí s enaminem **V**. Oba připravené deriváty jsou červené krystalické látky, které byly charakterizovány NMR spektroskopií ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ) a rentgenostrukturní analýzou. Dle výsledků rentgenostrukturní analýzy zaujímá atom wolframu v komplexu geometrii deformované tetragonální pyramidy.<sup>[11]</sup>

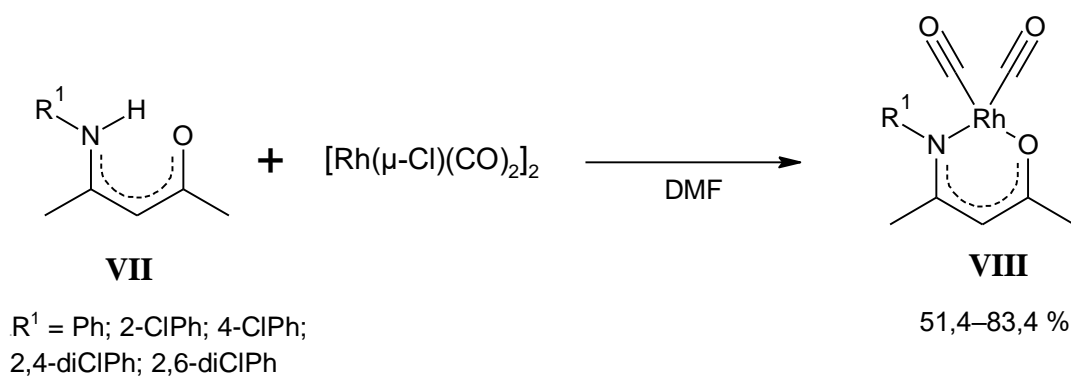


**Schéma 2**

Dalším kovem, který může enaminon koordinovat, je rhodium (**Schéma 3**).<sup>[12]</sup>

Enaminon **VII** reaguje s  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ , který byl připraven *in situ* z  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , za vzniku na vzduchu stabilních krystalických látek **VIII**. U těchto látek byl zkoumán vliv substituce atomu chloru na fenylový kruh v pevném stavu s ohledem na optimalizované energie, interakce kov-kov a vazebné vzdálenosti a úhly pomocí rentgenostrukturní analýzy a DFT výpočtů. Výsledné komplexy krystalizují ve třech různých krystalových systémech (monoklinický, orthorhombický a triklinický) a pěti oddělených prostorových skupinách. Látky byly dále charakterizovány NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), IČ a UV/VIS spektroskopií.<sup>[12]</sup>

Ferreira s kolektivem provedli stejnou reakci za laboratorní teploty, kde místo DMF použili methanol, za vzniku **VIII** ( $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ).<sup>[13]</sup>



**Schéma 3**

Také nikel může být enaminony koordinován.

Reakcí enaminonu **II** s NaH, (tmeda)Ni(tol)Cl a pyridinem v tetrahydrofuranu vznikají oranžové krystalické látky **IX** (Schéma 4). Tyto látky byly charakterizovány NMR spektroskopii ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ).<sup>[14]</sup>

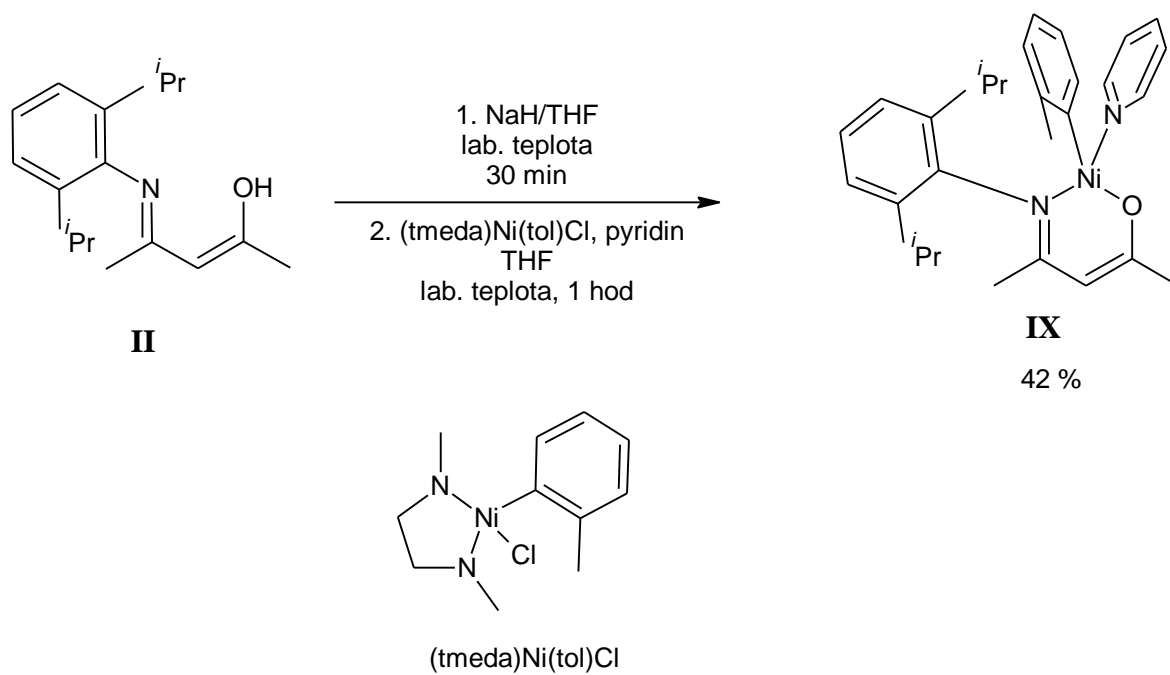


Schéma 4

Dalším kovem, který mohou enaminony koordinovat je měď.

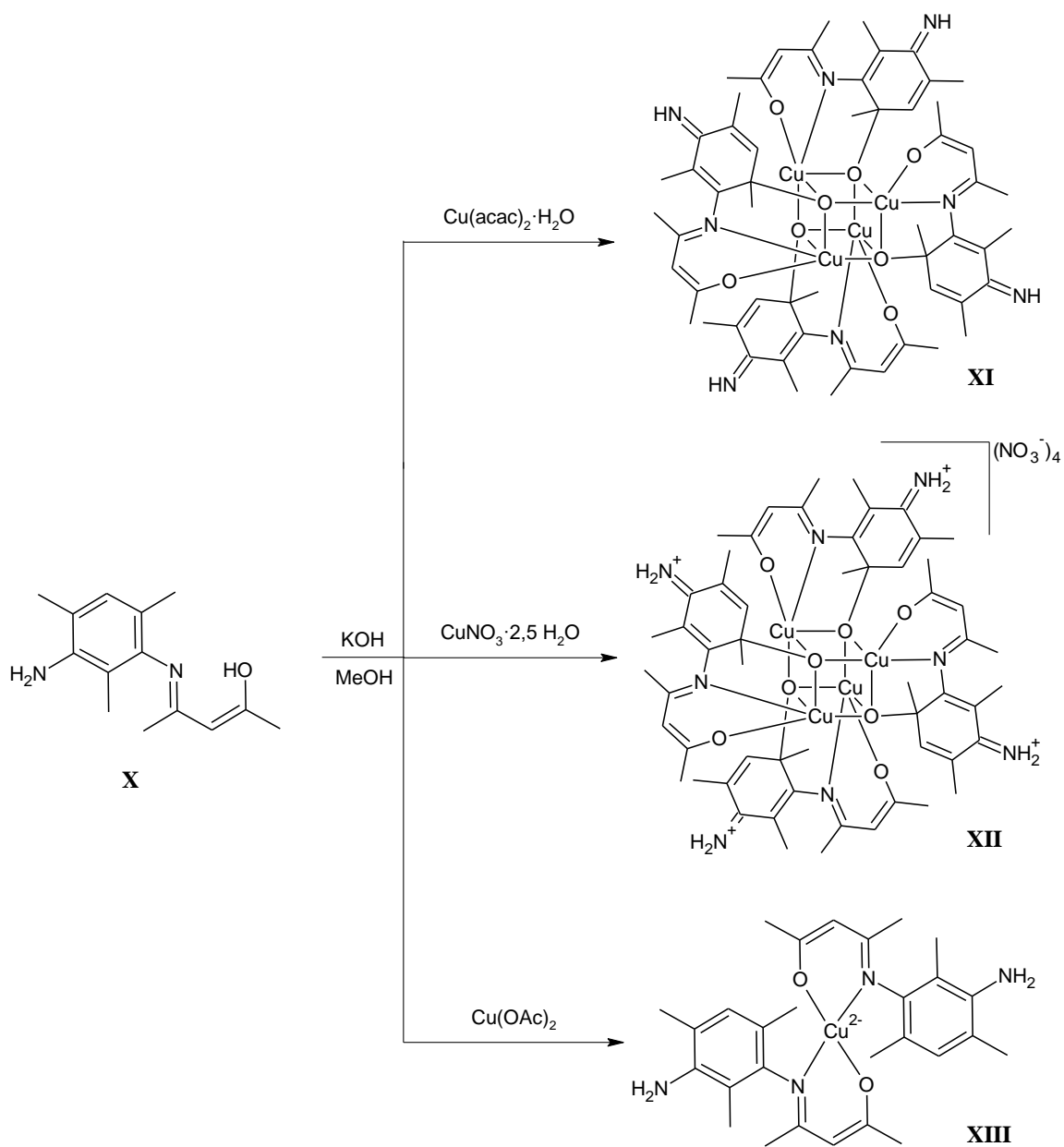
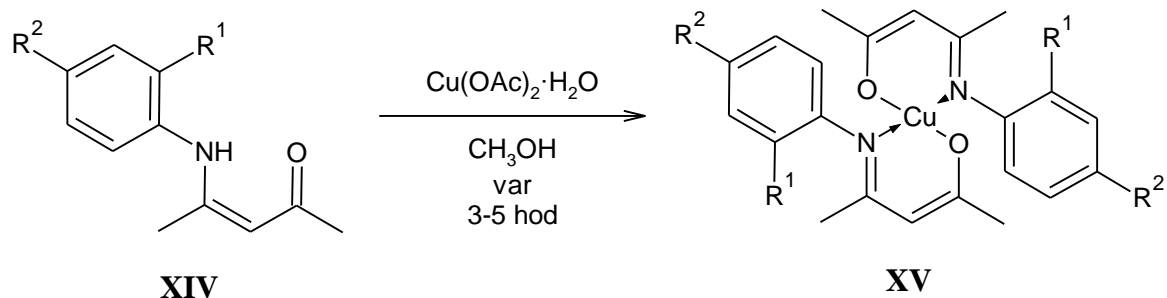


Schéma 5

**Schéma 5** zobrazuje reakci enaminonu **X** s  $\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  v methanolu a v přítomnosti hydroxidu draselného jako báze za vzniku kubanu **XI**. Stejnou reakcí ale s  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  vzniká kuban **XII**. Reakce s bezvodým  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  poskytuje mononukleární komplex **XIII** s geometrickou strukturou v podobě deformovaného čtverce. Tyto látky byly charakterizovány elementární analýzou a NMR, IČ, UV/VIS, emisní a ESI/MS spektroskopií.<sup>[15]</sup>



Další reakcí s mědí (**Schéma 6**) je reakce enaminonu **XIV** s  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  v methanolu za varu, kde vznikají černé a na vzduchu stabilní krystalické látky **XV** s dokonalou středově symetrickou čtvercově planární strukturou se středovým atomem mědi (koordinační číslo 4) koordinovaným *trans*- $\beta$ -ketoiminovými ligandy s delokalizovanými dvojnými vazbami. Látky byly charakterizovány pomocí elementární analýzy, FTIR (IČ spektroskopie s Fourierovou transformací) a NMR ( $^1\text{H}$ ) spektroskopie a dále byly použity jako katalyzátory pro polymeraci methyl-akrylátu.<sup>[16]</sup>



**XIV** ( $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{CF}_3, \text{R}^2 = \text{H}$ )

**XVI** ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{SO}_2\text{NH}_2$ )

**XV** ( $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{CF}_3, \text{R}^2 = \text{H}$ )

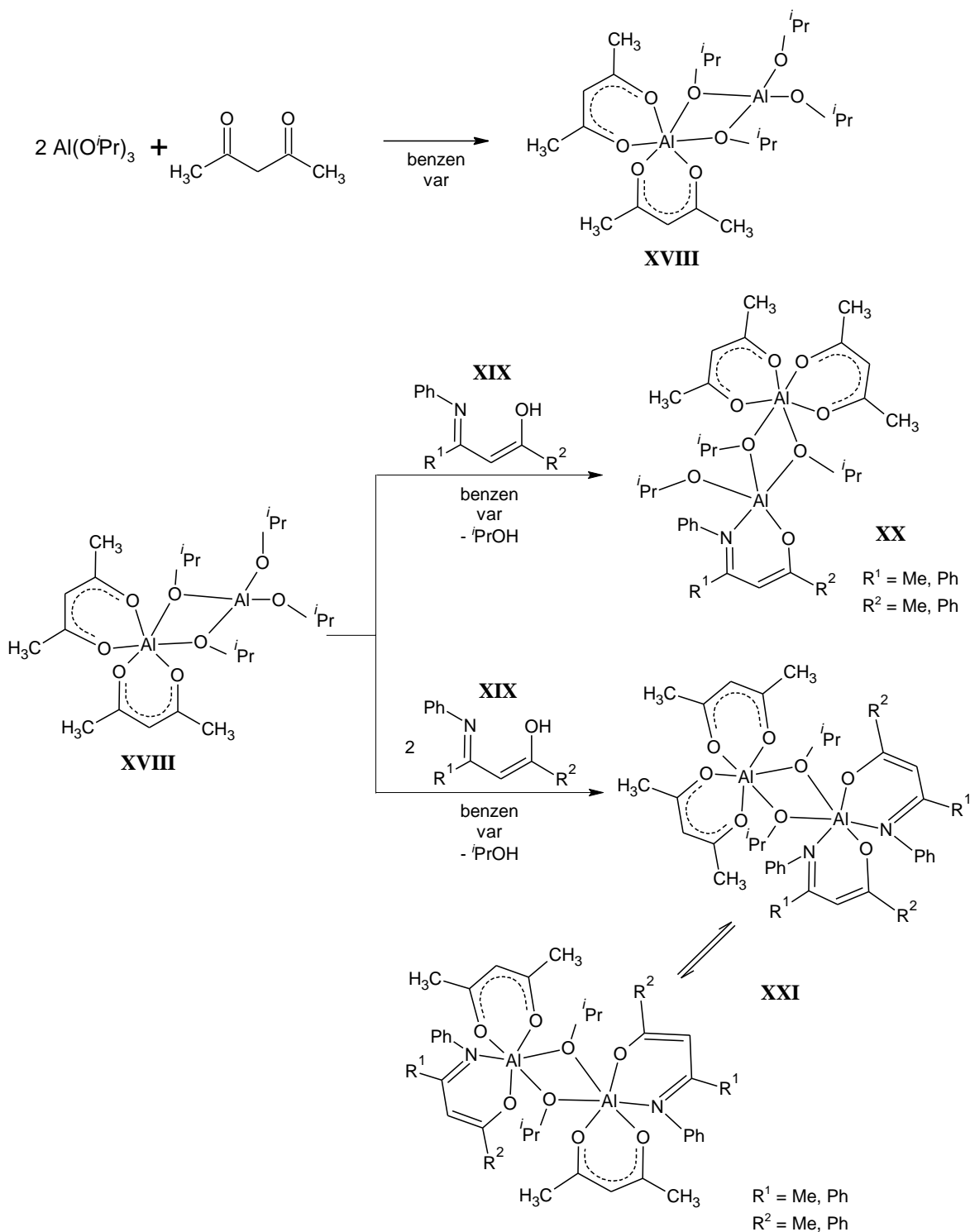
**XVII** ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{SO}_2\text{NH}_2$ )

### Schéma 6

Analogické reakci jako v předchozím případě podléhá také enaminon **XVI** za vzniku zelených krystalických látek **XVII** (**Schéma 6**). Látky byly charakterizovány rentgenovou difrakční analýzou, FTIR a UV/VIS spektroskopii.

Komplex **XVII** byl testován pro jeho antimikrobiální aktivitu proti vybraným bakteriím a bylo zjištěno, že má větší antibakteriální účinek než samotný ligand **XVI**.<sup>[17]</sup>

Také hliník je vhodným kovem pro koordinaci s enaminony, jak znázorňují následující schémata (**Schéma 7, 8**).



**Schéma 7**

Reakcí  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  s acetylacetonem vzniká komplex **XVIII**. Následnou reakcí vzniklého komplexu **XVIII** s enaminonem **XIX** vznikají při použití poměru výchozích látek 1:1

sloučeniny **XX** a při poměru 1:2 sloučeniny **XXI** (Schéma 7). Všechny tyto deriváty jsou žluté krystalické látky hygroskopické povahy. Látky byly charakterizovány pomocí IČ a NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) spektroskopie.<sup>[18]</sup>

Binukleární komplexy hliníku obsahující jako chelatační ligandy jak enaminon tak acetylaceton vykazují zajímavé strukturní změny kolem atomů hliníku. Díky tomu mohou být použity jako potenciální prekurzory pro přípravu nano oxidu hlinitého v sol-gel technice.<sup>[18]</sup>

Schéma 8 znázorňuje reakci enaminonu **XXII** s  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ . Reakcí jednoho ekvivalentu enaminonu vzniká dihydrid hliníku  $(\text{Ph-nacac})\text{AlH}_2$  **XXIII**, který není stabilní v pevném stavu ani v roztoku po delší dobu. Autoři předpokládali, že reakce dvou ekvivalentů enaminonu povede ke vzniku hydridu hliníku  $(\text{Ph-nacac})_2\text{AlH}$ , namísto toho ale vzniká směs  $(\text{Ph-nacac})_3\text{Al}$  **XXIV** a  $(\text{Ph-nacac})\text{AlH}_2$  **XXIII**.<sup>[19]</sup>

Sloučeninu **XXIV** je také možné kvantitativně získat reakcí tří ekvivalentů enaminonu s  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ . Tato látka má koordinační číslo 6 na centrálním atomu hliníku a zajímavou a méně běžnou konfiguraci s meridionálním uspořádáním všech tří atomů kyslíku. Látky byly dále charakterizovány NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) a IČ spektroskopii.<sup>[19]</sup>

[Ph-nacac =  $\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})=\text{NPh}\}\{\text{C}(\text{Me})=\text{O}\}$ ]

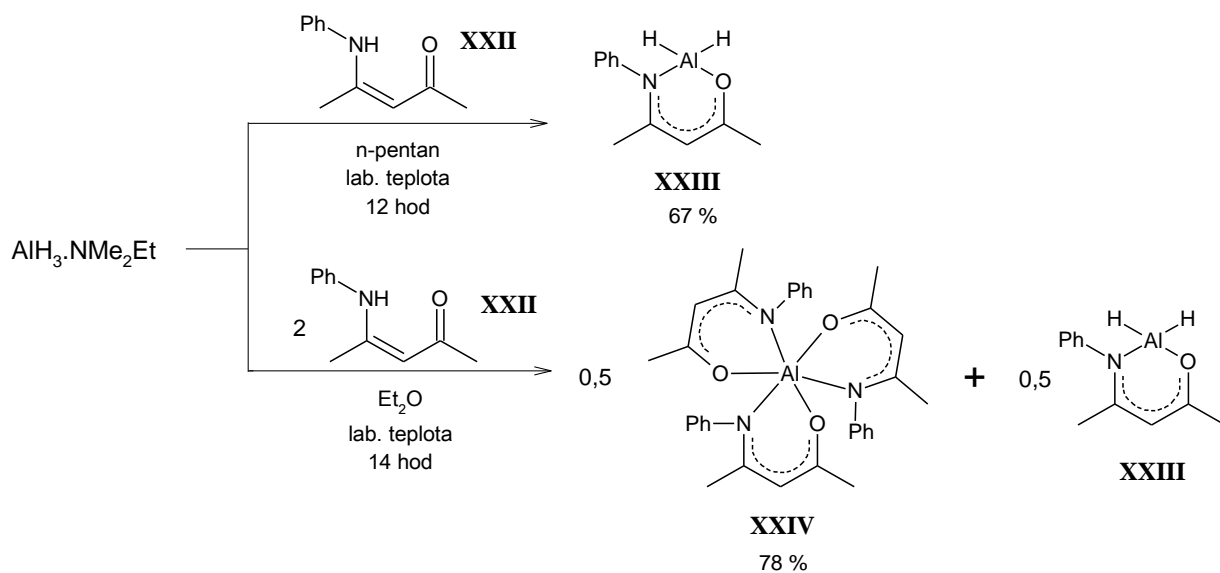
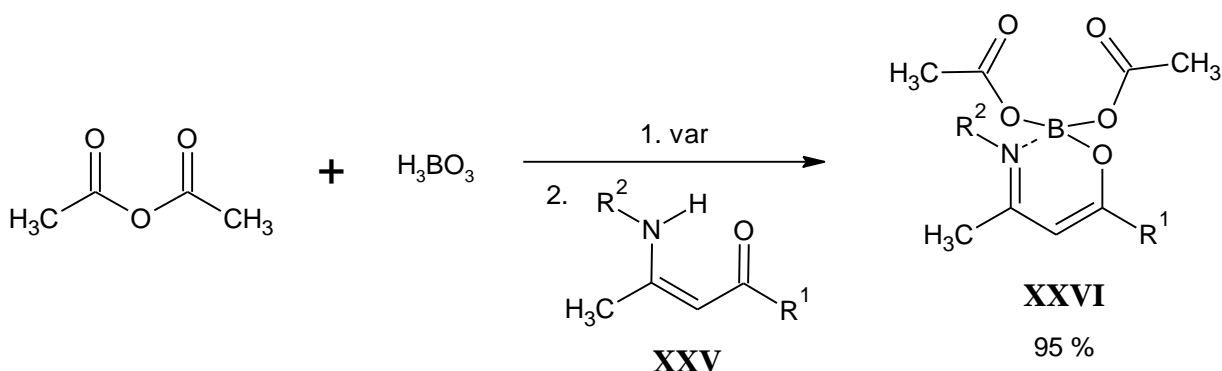


Schéma 8

## 2.2 Reakce s polokovy

Enaminony jsou schopny koordinovat také polokovy. Tato část je věnována pouze reakcím s borem.

Reakcí acetanhydridu s kyselinou boritou vzniká tetraacetylborát, který následně reaguje s enaminony **XXV** za vzniku tetrakoordinovaných sloučenin **XXVI**, jak je znázorněno ve **Schématu 9**.<sup>[20,21]</sup>

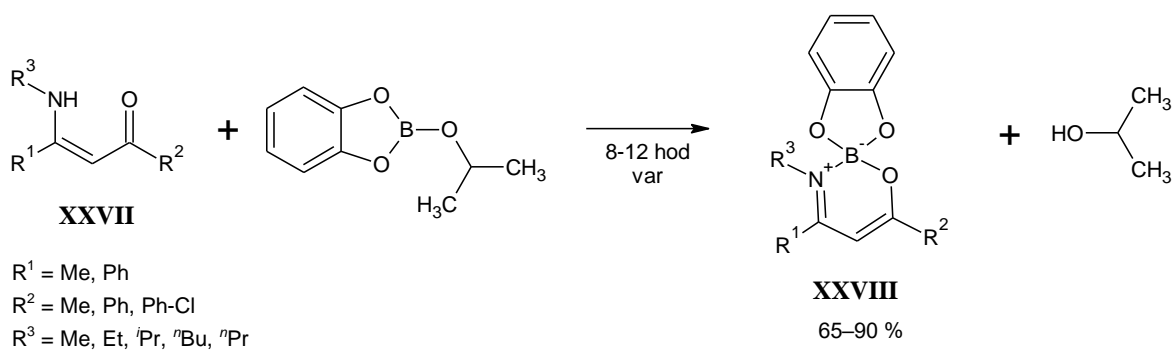


R<sup>1</sup> = Me, Ph

R<sup>2</sup> = H, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ph, propyl, Et

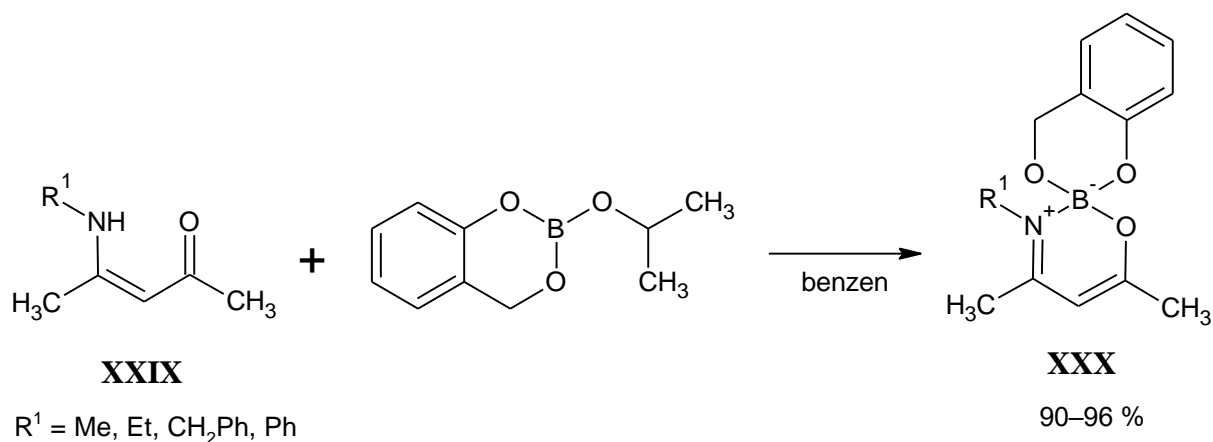
**Schéma 9**

**Schéma 10** zobrazuje reakci, kdy k roztoku 2-isopropoxy-1,3,2-benzodioxaborolu v benzenu byl přidán enaminon **XXVII** a reakční směs byla přivedena k varu. Uvolněný isopropylalkohol byl azeotropicky oddestilován. Byly získány žluté krystalické látky **XXVIII**. Na základě spektroskopických metod (IČ, UV, <sup>1</sup>H a <sup>11</sup>B NMR) a rentgenostrukturní analýzou autoři zjistili, že připravené produkty mají tetrahedrální uspořádání (vazba B–O kovalentní, vazba B–N transanulární). Centrální atom boru má v těchto komplexech koordinační číslo 4. Hodnoty chemických posunů atomu boru se pohybovaly v rozmezí 7,23–8,85 ppm. Maximální absorbance v methanolu bylo dosaženo v rozmezí 300–305 nm.<sup>[22]</sup>



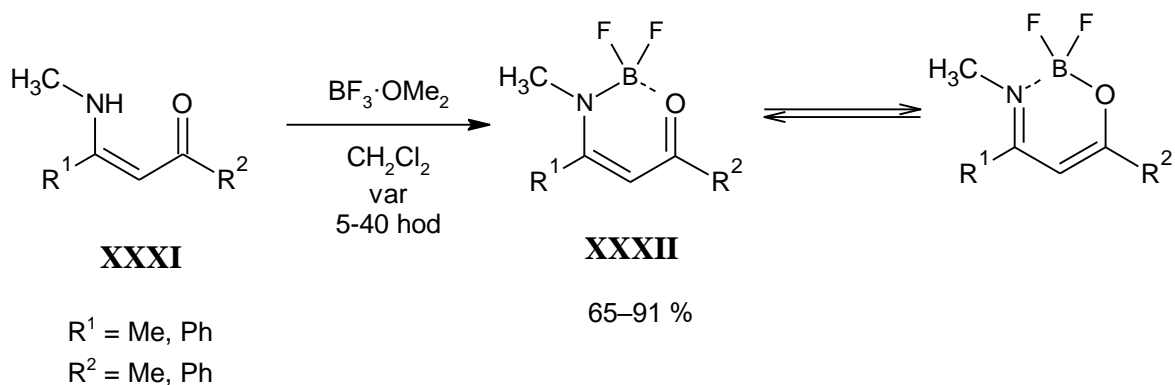
**Schéma 10**

Podobnou syntézu publikovali v roce 1993 také indiští autoři. Za stejných podmínek použili 2-isopropoxy-4*H*-1,3,2-benzodioxaborin místo 2-isopropoxy-1,3,2-benzodioxaborolu a získali světle žluté krystalické látky s vysokými výtěžky **XXX** (Schéma 11). Tyto látky byly charakterizovány pomocí elementární analýzy, měření molekulové hmotnosti, IČ a NMR spektroskopie ( $^{11}\text{B}$  NMR:  $\delta = 6,2\text{--}7,5$  ppm).<sup>[23]</sup>



**Schéma 11**

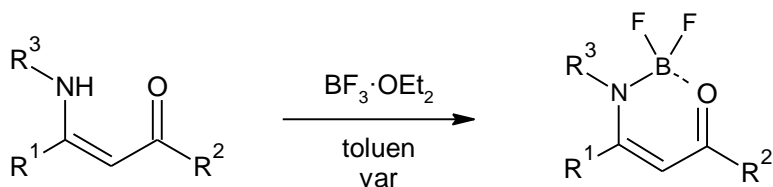
Dalšími sloučeninami boru, které mohou být při reakci použity, jsou např.  $\text{BF}_3$ -etheráty. Reakce s těmito sloučeninami jsou zobrazeny v následujících rovnicích (Schéma 12, 13, 14).



**Schéma 12**

K enaminonu **XXXI** v suchém dichlormethanu byl přidán  $\text{BF}_3 \cdot \text{OMe}_2$ . Reakční směs byla přivedena k varu a byly získány krystalické látky **XXXII** (Schéma 12). Struktura těchto látek byla studována v roztoku i v pevném stavu pomocí NMR, UV a IČ spektroskopie a rentgenostrukturní analýzy. Bylo prokázáno, že ketoaminové a enoliminové tautomerní formy jsou v roztoku přítomny ve stejném poměru. Oproti tomu v pevné fázi převažuje enoliminová tautomerie.<sup>[24]</sup>

Další studie, která je věnována reakcím enaminonů s  $\text{BF}_3$ -etherátem je z roku 2008 (Schéma 13). Autoři zde připravili na vzduchu stabilní krystalické látky **XXXIV**, u kterých studovali vliv substituce na chelátovém kruhu a anilinu na strukturní, elektrochemické a fotofyzikální vlastnosti. Bylo zjištěno, že větší vliv na elektronické vlastnosti všech těchto sloučenin má substituce na uhlíku chelátového kruhu, zatímco substituce na anilinu má na tyto vlastnosti minimální dopad. Maximální absorbance v acetonitrilu se pohybovala v rozmezí 214–236 nm.<sup>[25]</sup>



**XXXIII**

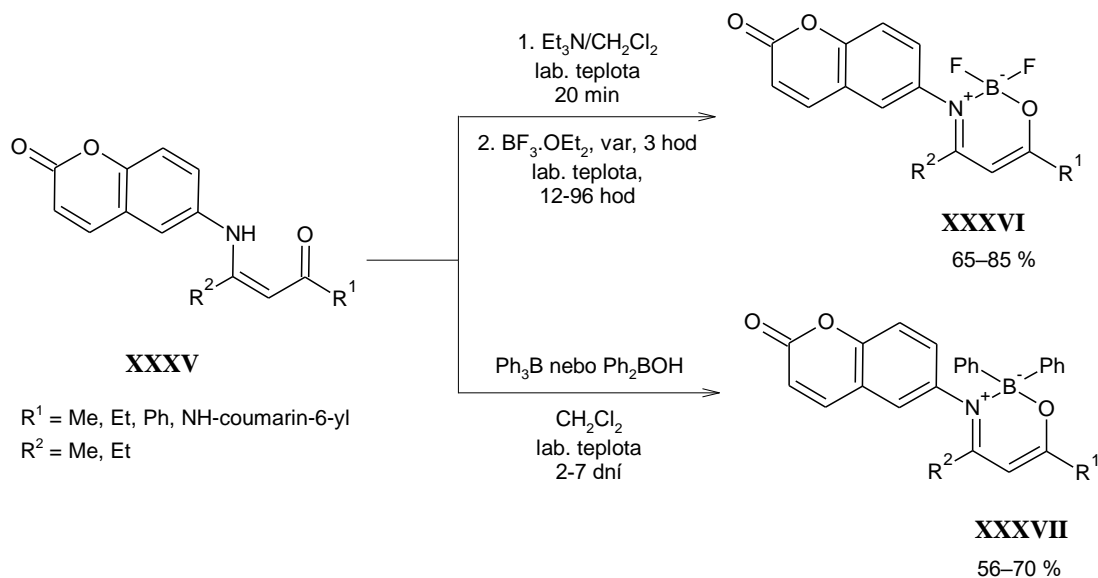
**XXXIV**

$R^1 = t\text{Bu, Me, Ph, 4-MeOC}_6\text{H}_4$   
 $R^2 = t\text{Bu, Me, Ph, 4-MeOC}_6\text{H}_4$   
 $R^3 = \text{Ph, 4-BrPh, 2-BrPh, 2-Br-4-Tolyl, 4-pzPh, 2-pz-4-Tolyl}$

33–97 %

### Schéma 13

Poslední reakci věnovanou tomuto tématu znázorňuje schéma 14.<sup>[26]</sup>



**XXXV**

$R^1 = \text{Me, Et, Ph, NH-coumarin-6-yl}$   
 $R^2 = \text{Me, Et}$

**XXXVI**

65–85 %

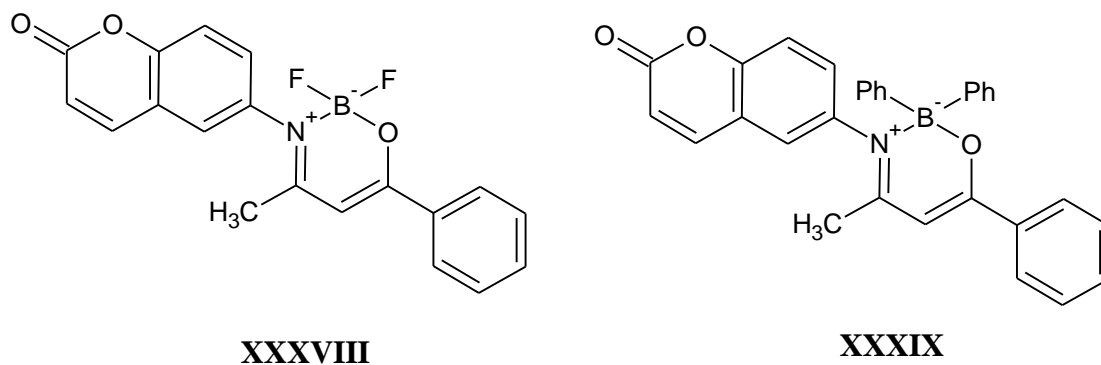
**XXXVII**

56–70 %

### Schéma 14

K enaminonu **XXXV** v bezvodém dichlormethanu byl přidán  $\text{Et}_3\text{N}$  a  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  nebo  $\text{Ph}_3\text{B}$  nebo  $\text{Ph}_2\text{BOH}$  za vzniku krystalických látek **XXXVI** a **XXXVII**. Tyto látky byly charakterizovány NMR ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ) a UV/VIS spektroskopií a rentgenostrukturní analýzou. Chemické posuny atomu boru měřené v deuteriochloroformu se pro sloučeniny **XXXVI** pohybovaly v rozmezí 0,36–0,68 ppm a pro sloučeniny **XXXVII** v rozmezí 4,89–5,53 ppm. Produkty vykazují fluorescenci v pevném stavu a v roztoku 2-methyltetrahydrofuranu při 77 K.<sup>[26]</sup>

Látky **XXXVIII** a **XXXIX** (**Obr. 3**) navíc vykazovaly AIE/AIEE efekt (agregací indukovaná emise / navýšená agregací indukovaná emise). Tyto látky tedy nevykazují fluorescenci v tetrahydrofuranu, avšak přidáním vody do jejich roztoku v THF (90 %) se vytváří bílý zákal, který začíná fluoreskovat.<sup>[26]</sup>



**Obr. 3**

Při reakcích enaminonů s BF<sub>3</sub>-etheráty lze jako bázi v závislosti na substrátu místo Et<sub>3</sub>N použít také tributoxyboran nebo uhličitan vápenatý.<sup>[27]</sup>

Reakce enaminonů s trifenyloboranem je uvedena také v práci z roku 2006.<sup>[28]</sup>



## 3 Experimentální část

### 3.1 NMR spektra

NMR spektra byla měřena při 25 °C na přístroji *Bruker Ascend<sup>TM</sup>*, vybaveným 5 mm širokopásmovou gradientní kryosondou (*CryoProbe<sup>TM</sup> Prodigy*) s inverzní detekcí, při frekvencích 500,13 MHz (<sup>1</sup>H), 125,79 MHz (<sup>13</sup>C), 50,69 MHz (<sup>15</sup>N) a 160,48 MHz (<sup>11</sup>B). Veškeré pulzní programy byly převzaty z knihovny programů dodávaných firmou Bruker.

<sup>1</sup>H NMR spektra byla kalibrována v deuteriochloroformu (CDCl<sub>3</sub>) na interní tetramethylsilan (TMS) (δ = 0,00 ppm).

<sup>13</sup>C NMR spektra byla kalibrována na středový signál CDCl<sub>3</sub> (δ = 77,23 ppm). Uhlíková NMR spektra byla měřena s širokopásmovým dekaplingem protonů standardním způsobem nebo s pomocí pulzní sekvence APT.

<sup>15</sup>N NMR spektra byla kalibrována na externí kapalným <sup>15</sup>N nitromethan (δ = 0,0 ppm) umístěný v koaxiální kapiláře. <sup>15</sup>N NMR spektra byla měřena za přirozeného zastoupení <sup>15</sup>N izotopu. Hodnoty δ (<sup>15</sup>N) byly měřeny pomocí techniky s inverzní detekcí (2D gs <sup>1</sup>H–<sup>15</sup>N HMBC) a pomocí 1D <sup>15</sup>N NMR za podmínek „inverse gated“ dekaplingu protonů. HMBC měření byla optimalizována na <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N) = 90 Hz a „long-range“ <sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N interakce 10 Hz.

<sup>11</sup>B NMR spektra byla měřena v 5 mm křemenné NMR kyvetě (Norell) a byla kalibrována na externí standard trimethoxyboran B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (δ = 18,1 ppm).

Spin-spinové interakční konstanty (<sup>1</sup>J) jsou uvedeny v jednotkách Hertz (Hz). Multiplicita signálů je značena jako s (singlet), br s (široký singlet), d (dublet), p (pentet) a m (multiplet).

### 3.2 Teploty tání, elementární analýza, měření UV/VIS

Teploty tání byly stanoveny na Koflerově bloku *Boetius PHMK 80/2644* a nebyly korigovány. Elementární analýzy byly provedeny na automatickém analyzátoru *Flash 2000 CHNS (ThermoFisher Scientific)*. Měření UV/VIS bylo provedeno na jednopaprskovém spektrofotometru *Hewlett Packard 8453*.

### 3.3 HRMS MALDI

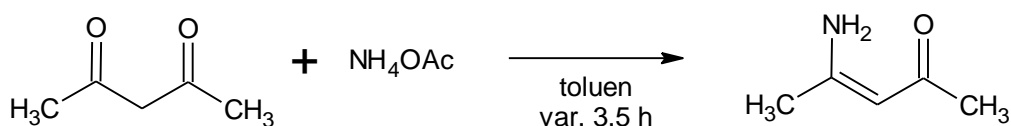
Hmotnostní spektra byla měřena pomocí MALDI hmotnostního spektrometru s vysokým rozlišením LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz) metodou "dried droplet". Spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů v normálním hmotnostním rozsahu ( $m/z$  50–2000) s rozlišením 100 000 při  $m/z = 400$ . Jako matrice byl použit 0,2M roztok 2,5-dihydroxybenzoové kyseliny (DHB) ve směsi MeCN:H<sub>2</sub>O (95:5), přičemž molární poměr matrice : vzorek byl vždy přibližně 40:1. Výsledné spektrum tvoří průměr z celého měření.

### 3.4 Rozpouštědla a činidla

Rozpouštědla jako dichlormethan a toluen byla použita komerční od firmy *Acros Organic* (dichlormethan, 99,8%, suchý, nad molekulovými síty) a *Sigma-Aldrich* (toluen, 99,8%, suchý).

### 3.5 Syntézy

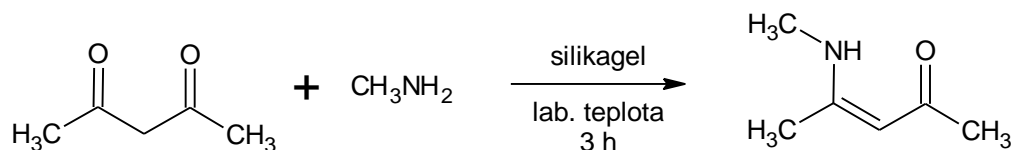
#### 4-Aminopent-3-en-2-on (1a)



Enaminon **1a** byl připraven dle literatury.<sup>[29]</sup> Do baňky bylo předloženo 20 g (0,199 mol) acetylacetonu, 15,34 g (0,199 mol) amonium-acetátu a 500 ml toluenu. Dále bylo přidáno 20 g molekulových sít. Reakční směs byla zahřívána 3,5 hodiny. Po ukončení reakce byla provedena vakuová destilace: 74–78 °C / 3–4 mbar. Bylo získáno 10,21 g (51,8 %) bezbarvé kapaliny. (Lit.<sup>[30]</sup>: 74–75 °C / 8 mbar).

NMR: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1,91$  (s, 3H); 2,02 (s, 3H); 5,02 (s, 1H); 5,71 (br s, 1H); 9,69 (br s, 1H) ppm.

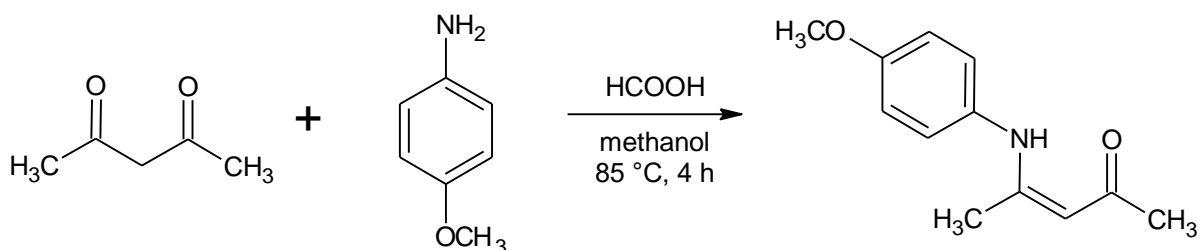
#### 4-(Methylamino)pent-3-en-2-on (1b)



Enaminon **1b** byl připraven dle literatury.<sup>[31]</sup> Do baňky bylo předloženo 20 g (0,199 mol) acetylacetonu a 50 g silikagelu (nepravidelný 60 Å, 60–200  $\mu\text{m}$ ). Postupně bylo přikapáváno 20,5 ml (0,239 mol) methanaminu (33 hm % roztok v ethanolu). Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě 3 hodiny. Bylo získáno 17,89 g (79,4 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 27–33 °C. (Lit.<sup>[31]</sup>: 31–33 °C).

NMR:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,92$  (s, 3H); 1,98 (s, 3H); 2,935 (d,  $J = 5,3$  Hz, 3H); 4,99 (s, 1H); 10,71 (br s, 1H) ppm.

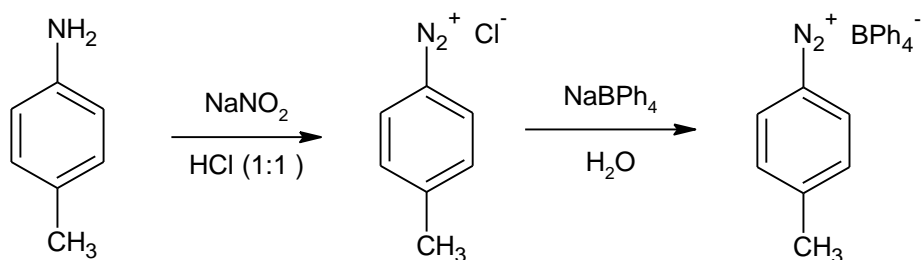
#### 4-(4-Methoxyfenylamino)pent-3-en-2-on (1c)



Enaminon **1c** byl připraven dle literatury.<sup>[32]</sup> Do baňky opatřené teploměrem a chladičem bylo předloženo 9,75 g (0,0974 mol) acetylacetonu, 12 g (0,0974 mol) 4-methoxyanilinu, 390 ml methanolu a nakonec 0,037 ml (0,974 mmol) kyseliny mravenčí. Reakční směs byla zahřáta na 85 °C a při této teplotě míchána 4 hodiny. Bylo získáno 15,71 g (78,6 %) oranžové kapaliny.

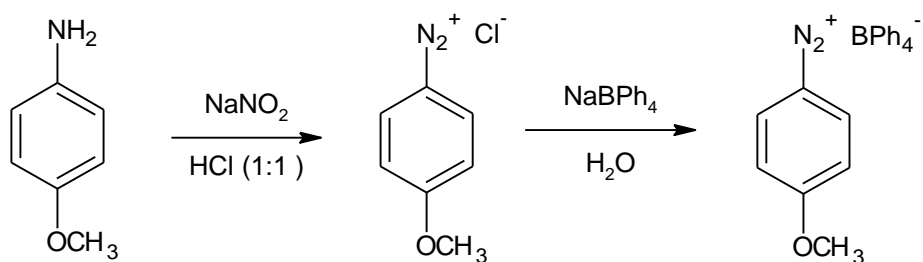
NMR:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,89$  (s, 3H); 2,08 (s, 3H); 3,78 (s, 3H); 5,15 (s, 1H); 6,84–6,87 (m, 2H); 7,01–7,03 (m, 2H); 12,32 (br s, 1H) ppm.

#### 4-Methylbenzediazonium-tetrafenylborát (2a)



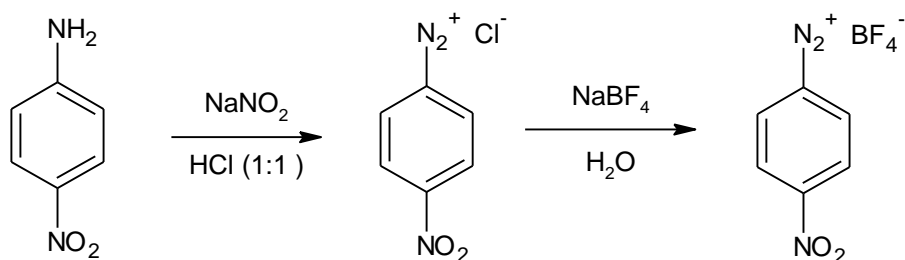
Diazoniová sůl **2a** byla připravena dle literatury.<sup>[33]</sup> Do kádinky bylo předloženo 1,18 g (11 mmol) *p*-toluidinu a 7 ml HCl (1:1). Směs byla zahřáta k varu a poté ochlazená v ledové lázni na  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Za chlazení ( $-5\text{--}0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a míchání byl postupně přidáván roztok obsahující 0,79 g (11,4 mmol) dusitanu sodného a 2,5 ml vody. Po přidavku NaNO<sub>2</sub> byla reakční směs kontrolována na přebytek dusitanu. Poté byl ke směsi najednou přidán roztok obsahující 3,76 g (11 mmol) tetrafenylboritanu sodného a 120 ml vody. Vyloučené krystaly byly odsáty, promyty 50 ml ledového ethanolu a  $3 \times 50$  ml ledového diethyletheru. Bylo získáno 4,06 g (81,2 %) žluté krystalické látky.

#### 4-Methoxybenzediazonium-tetrafenylborát (2b)



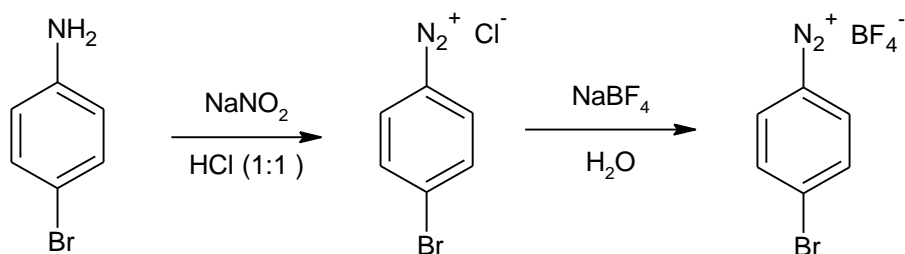
Do kádinky bylo předloženo 3,5 g (28,6 mmol) *p*-anisidinu a 18,18 ml HCl (1:1). Směs byla zahřáta k varu a poté ochlazená v ledové lázni na  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Za chlazení ( $-5\text{--}0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a míchání byl postupně přidáván roztok obsahující 1,97 g (29,6 mmol) dusitanu sodného a 6,2 ml vody. Po přidavku NaNO<sub>2</sub> byla reakční směs kontrolována na přebytek dusitanu. Poté byl ke směsi najednou přidán roztok obsahující 9,8 g (28,6 mmol) tetrafenylboritanu sodného a 300 ml vody. Vyloučené krystaly byly odsáty, promyty 50 ml ledového ethanolu a  $3 \times 50$  ml ledového diethyletheru. Bylo získáno 10,38 g (79,8 %) žluté krystalické látky.

#### 4-Nitrobenzondiazonium-tetrafluorborát (2c)



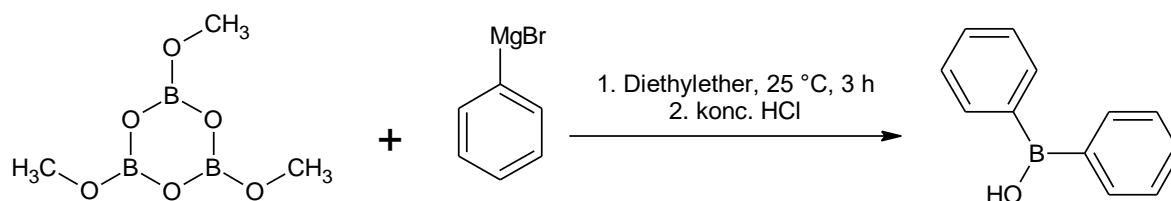
Do kádinky bylo předloženo 13,8 g (0,1 mol) *p*-nitroanilinu a 13 ml HCl (1:1). Směs byla zahřáta k varu a poté ochlazena. Za chlazení (pod 10 °C) a míchání byl postupně přidáván roztok obsahující 7,25 g (0,105 mol) dusitanu sodného a 20 ml vody. Po přidavku NaNO<sub>2</sub> byla reakční směs kontrolována na přebytek dusitanu. Poté byl ke směsi najednou přidán roztok obsahující 20 g (0,182 mol) tetrafluorboritanu sodného a 40 ml vody. Vyloučené krystaly byly odsáty, promyty ledovým ethanolem a diethyletherem. Bylo získáno 16,24 g (68,6 %) světle žluté krystalické látky.

#### 4-Brombenzondiazonium-tetrafluorborát (2d)



Do kádinky bylo předloženo 17,2 g (0,1 mol) *p*-bromanilinu a 40 ml HCl (1:1). Směs byla zahřáta k varu a poté ochlazena. Za chlazení (pod 10 °C) a míchání byl postupně přidáván roztok obsahující 7,25 g (0,105 mol) dusitanu sodného a 20 ml vody. Po přidavku NaNO<sub>2</sub> byla reakční směs kontrolována na přebytek dusitanu. Poté byl ke směsi najednou přidán roztok obsahující 20 g (0,182 mol) tetrafluorboritanu sodného a 40 ml vody. Vyloučené krystaly byly odsáty, promyty ledovým ethanolem a diethyletherem. Bylo získáno 16,86 g (62,3 %) bílé krystalické látky.

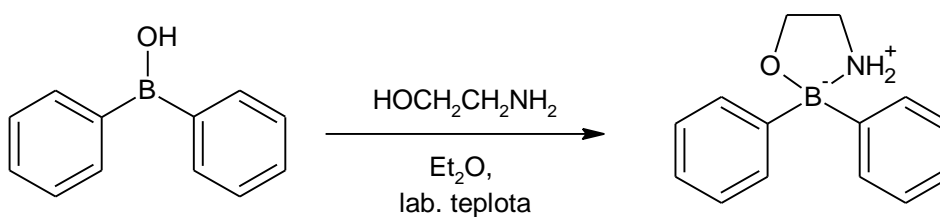
### Difenylborinová kyselina (3)



Difenylborinová kyselina (3) byla připravena dle literatury.<sup>[34]</sup> Do odměrné baňky bylo předloženo 100 ml (3M roztok v diethyletheru, 0,3 mol) roztoku fenylmagnesium-bromidu. K tomuto roztoku byl přikapáván roztok 5,78 g (0,0333 mol) trimethoxyboroxinu a 110 ml etheru (teplota udržována mezi 24 a 26 °C). Vše pod inertní atmosférou. Po přidavku byla reakční směs míchána 3 hodiny při teplotě okolo 25 °C. Poté bylo přidáno 30 ml konc. HCl v 230 ml vody. Etherická vrstva byla oddělena a promyta 2 × 75 ml vody. Po odpaření etheru bylo ke směsi přidáno 75 ml vody a směs byla zahřívána na vodní lázni 15 minut. Bylo získáno 16,38 g (90,1 %) oranžového oleje.

NMR: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5,93 (br s, 1H); 7,42–7,45 (m, 4H); 7,49–7,52 (m, 2H); 7,79–7,80 (m, 4H) ppm.

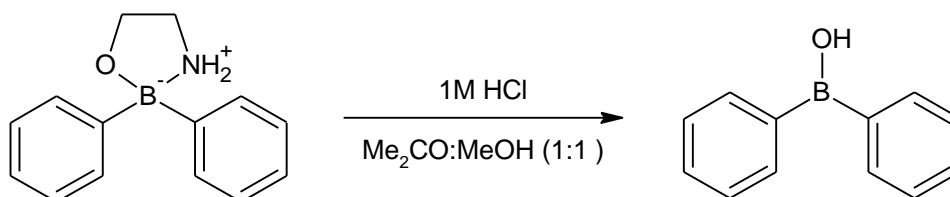
### 2-Aminoethoxydifenylborinát (4)



2-Aminoethoxydifenylborinát (4) byl připraven dle literatury.<sup>[35]</sup> K suspenzi 16,38 g (89,9 mmol) difenylborinové kyseliny (3) v 150 ml diethyletheru bylo za míchání přidáno 6,51 ml (0,1079 mol) ethanolaminu. Směs byla míchána 15 hodin při laboratorní teplotě. Poté byl produkt zfiltrován a promyt ledovým n-pentanem. Bylo získáno 17,62 g (87,1 %) béžové krystalické látky s teplotou tání 167–172 °C. (Lit.<sup>[36]</sup>: 181–182 °C).

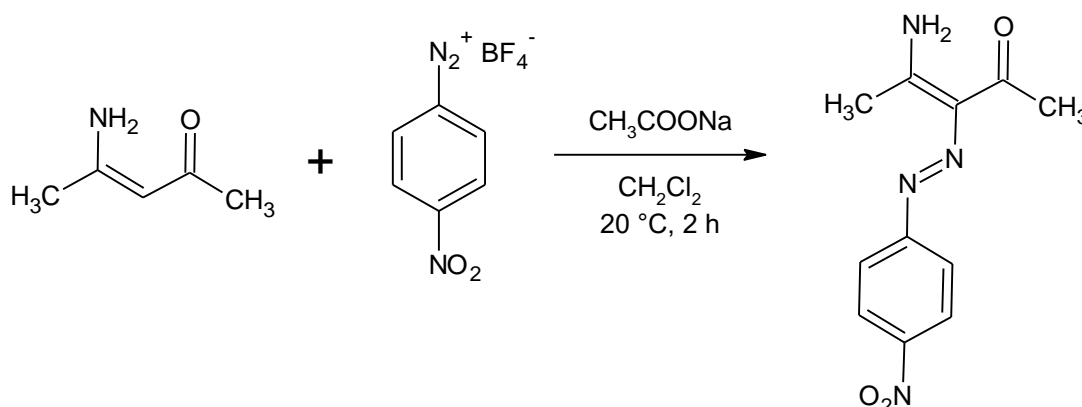
NMR:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,86\text{--}2,93$  (p,  $J = 6,2$  Hz, 1H);  $3,82\text{--}3,85$  (t,  $J = 6,4$  Hz, 1H);  $6,14\text{--}6,17$  (m, 1H);  $7,09\text{--}7,13$  (m, 1H);  $7,19\text{--}7,23$  (m, 2H);  $7,47\text{--}7,49$  (m, 2H) ppm.

### Difenylborinová kyselina (3)



Difenylborinová kyselina (3) byla připravena dle literatury.<sup>[37]</sup> Do baňky bylo dáno 5,22 g (23,2 mmol) 2-aminoethoxydifenylborinátu (4), 11,6 ml acetonu a 11,6 ml methanolu. K roztoku bylo postupně přidáváno 29 ml 1M HCl. Směs byla míchána při laboratorní teplotě 1 hodinu. Poté byla směs zředěna 100 ml diethyletheru, promyta 50 ml vody a extrahována 2  $\times$  50 ml diethyletherem. Organická vrstva byla vysušena  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zfiltrována a ether oddestilován. Bylo získáno 3,82 g (91 %) oranžového oleje.

### 4-Amino-3-(4-nitrofenylazo)pent-3-en-2-on (5a)

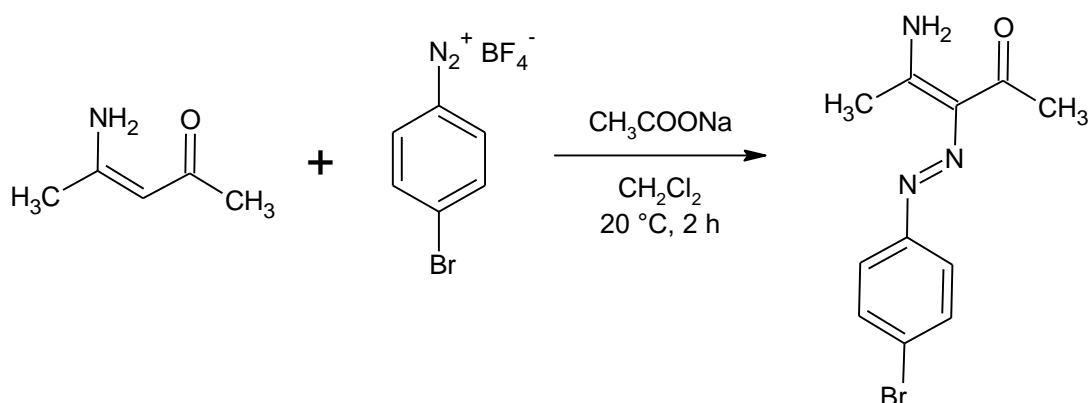


4-Amino-3-(4-nitrofenylazo)pent-3-en-2-on (5a) byl připraven dle literatury.<sup>[38]</sup> K roztoku 2,97 g (0,03 mol) 4-aminopent-3-en-2-onu (1a) ve 120 ml dichlormethanu bylo za míchání přidáno 7,38 g (0,09 mol) octanu sodného a 7,11 g (0,03 mol) 4-nitrobenzediazonium-tetrafluorborátu (2c). Směs byla míchána při laboratorní teplotě 2 hodiny, poté přefiltrována,

promyta dichlormethanem a sušena. Dále byla promyta vodou a opět sušena. Bylo získáno 5,73 g (76,9 %) červené krystalické látky s teplotou tání 191–196 °C. (Lit.<sup>[38]</sup>: 194–196 °C).

NMR: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,57 (s, 3H, maj.); 2,59 (s, 3H, maj.); 6,15 (br s, 0,31 H, min.); 7,62–7,64 (m, 2H, maj.); 7,69–7,71 (m, 0,46H, min.); 8,27–8,29 (m, 2H, maj.); 11,34 (br s, 0,31H min.); 14,32 (br s, 1H, maj.) ppm.

#### 4-Amino-3-(4-bromfenylazo)pent-3-en-2-on (5b)



K roztoku 2,97 g (0,03 mol) 4-aminopent-3-en-2-onu (**1a**) ve 120 ml dichlormethanu bylo za míchání přidáno 7,38 g (0,09 mol) octanu sodného a 8,12 g (0,03 mol) 4-brombenzediazonium-tetrafluorborátu (**2d**). Směs byla míchána při teplotě místnosti 2 hodiny, poté přefiltrována, promyta dichlormethanem a sušena. Dále byla promyta vodou a opět sušena. Bylo získáno 6,08 g (71,9 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 181–185 °C.

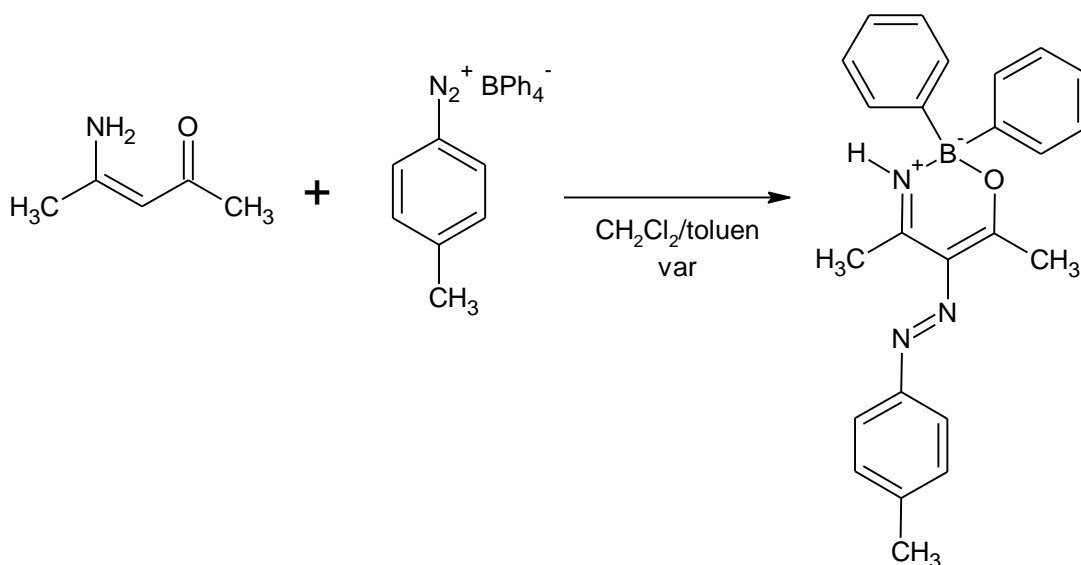
NMR: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 2,45 (s, 3H); 2,51 (s, 3H); 7,61–7,65 (m, 4H); 9,53 (br s, 1H); 12,31 (br s, 1H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125,8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 22,6; 28,6; 119,6; 122,4; 127,9; 132,0; 151,9; 161,3 (br); 196,0 ppm.

HRMS MALDI: [M + H]<sup>+</sup> pro C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>3</sub>O: Vypočteno: 282,02365. Nalezeno: 282,02410.



## 2,2-Difenyl-4,6-dimethyl-5-((4-methylfenyl)diazenyl)-3H-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborin (6a)



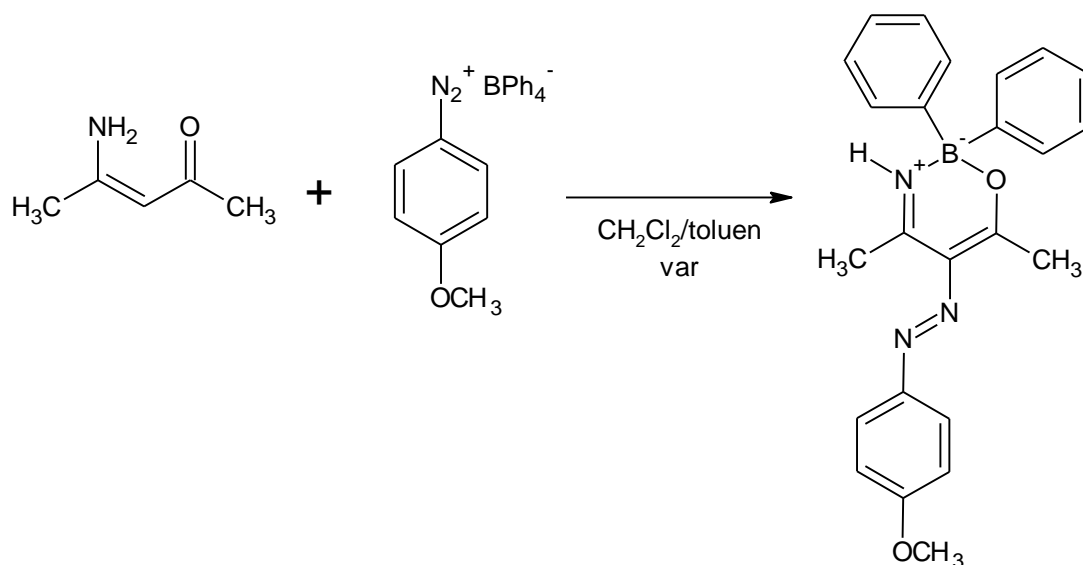
Oxazaborin **6a** byl připraven dle postupu uvedeného v literatuře.<sup>[33]</sup> Do suché baňky opatřené teploměrem a chladičem bylo předloženo 54 ml suchého dichlormethanu, 92 ml toluenu sušeného sodíkem a 1,8 g (18,2 mmol) 4-aminopent-3-en-2-onu (**1a**). Po ochlazení roztoku na 15 °C bylo přidáno 8 g (18,2 mmol) 4-methylbenzediazonium-tetrafenylborátu (**2a**). Reakční směs byla míchána 60 minut při laboratorní teplotě a poté 4 hodiny za varu. Rozpouštědla byla oddestilována a zbytek byl podroben sloupcové chromatografii (silikagel /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Bylo získáno 3,74 g (54 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 151–156 °C.

NMR: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2,37 (s, 3H); 2,55 (s, 3H); 2,66 (s, 3H); 7,16 (br s, 1H); 7,19–7,23 (m, 4H); 7,27–7,30 (m, 4H); 7,39–7,40 (m, 4H); 7,52–7,54 (m, 2H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125,8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21,5; 22,6; 25,5; 121,7; 126,8; 127,6; 129,8; 130,2; 131,9; 139,6; 148,8 (br); 151,1; 167,1; 183,5 ppm.

HRMS MALDI:  $[\text{M} + \text{H}]^+$  pro  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{BN}_3\text{O}$ : Vypočteno: 382,20852. Nalezeno: 382,20940.

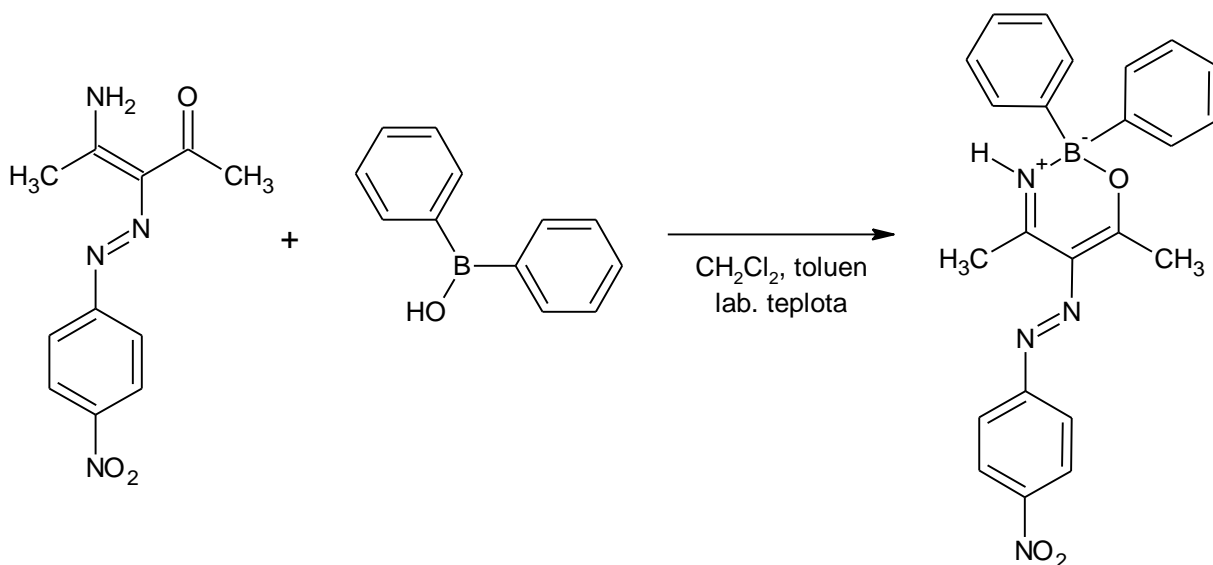
## 2,2-Difenyl-5-((4-methoxyfenyl)diazenyl)-4,6-dimethyl-3H-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborin (**6b**)



Oxazaborin **6b** byl připraven dle postupu uvedeného v literatuře.<sup>[33]</sup> Do suché baňky opatřené teploměrem a chladičem bylo předloženo 50 ml suchého dichlormethanu, 80 ml toluenu sušeného sodíkem a 2,26 g (22,8 mmol) 4-aminopent-3-en-2-onu (**1a**). Po ochlazení roztoku na 15 °C bylo přidáno 10,36 g (22,8 mmol) 4-methoxybenzediazonium-tetrafenylborátu (**2b**). Reakční směs byla míchána 60 minut při laboratorní teplotě a poté 2,5 hodiny za varu. Rozpouštědla byla oddestilována a zbytek byl podroben sloupcové chromatografii (silikagel / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Bylo získáno 5,72 g (63,1 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 158–162 °C. (Lit. <sup>[29]</sup> : 160–163 °C). Vedle oxazaborinu **6b** bylo izolováno také 0,93 g (10,3 %) triazaborinu **7b**.

NMR: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,59 (s, 3H); 2,66 (s, 3H); 3,85 (s, 3H); 6,91–6,95 (m, 2H); 7,17 (br s, 1H); 7,20–7,24 (m, 2H); 7,27–7,30 (m, 4H); 7,39–7,41 (m, 4H); 7,60–7,64 (m, 2H) ppm.

### 2,2-Difenyl-4,6-dimethyl-5-((4-nitrofenyl)diazenyl)-3H-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborin (6c)



Oxazaborin **6c** byl připraven dle postupu uvedeného v literatuře.<sup>[33]</sup> Do suché baňky bylo předloženo 1,36 g (5,48 mmol) 4-amino-3-(4-nitrofenylazo)pent-3-en-2-onu (**5a**) a 9,4 ml toluenu sušeného sodíkem. Poté byl najednou za míchání přidán roztok 1,02 g (5,6 mmol) difenylborinové kyseliny (**3**) a 6,3 ml suchého dichlormethanu. Směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 1,5 hodiny. Poté bylo rozpouštědlo odpařeno. Bylo získáno 1,35 g (59,7 %) oranžové krystalické látky s teplotou tání 176–179 °C.

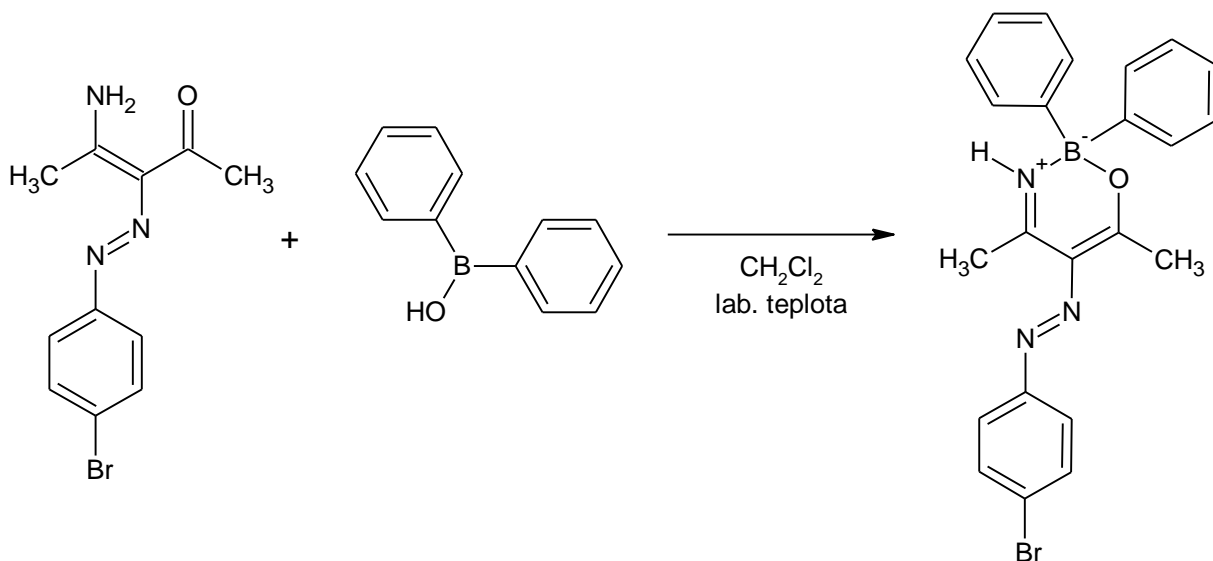
NMR: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,68 (s, 3H); 2,75 (s, 3H); 7,24–7,27 (m, 3H); 7,30–7,33 (m, 4H); 7,39–7,41 (m, 4H); 7,43 (br s, 1H); 7,72–7,73 (m, 2H); 8,28–8,30 (m, 2H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125,8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 23,2; 25,9; 122,1; 124,9; 126,9; 127,7; 130,5; 131,8; 147,2; 148,0 (br); 156,6; 167,2; 186,7 ppm.

EA: Elementární analýza pro C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>BN<sub>4</sub>O<sub>3</sub> [412,25 g·mol<sup>-1</sup>]: Vypočteno: C, 67,01; H, 5,13; N, 13,59. Nalezeno: C, 67,25 ± 0,05; H, 5,12 ± 0,02; N, 13,80 ± 0,23. Pro elementární analýzu krystalizováno ze směsi cyklohexan-toluen.

HRMS MALDI: [M + H]<sup>+</sup> pro C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>BN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>: Vypočteno: 413,17795. Nalezeno: 413,17887.

### 5-((4-Bromfenyl)diazenyl)-2,2-difenyl-4,6-dimethyl-3H-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborin (6d)



Oxazaborin **6d** byl připraven dle postupu uvedeného v literatuře.<sup>[33]</sup> Do suché baňky bylo předloženo 1,55 g (5,48 mmol) 4-amino-3-(4-bromfenylazo)pent-3-en-2-onu (**5b**) a 10 ml suchého dichlormethanu. Poté byl najednou za míchání přidán roztok 1,02 g (5,6 mmol) difenylborinové kyseliny (**3**) a 5 ml suchého dichlormethanu. Směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 45 minut. Rozpouštědla byla oddestilována a zbytek byl podroben sloupcové chromatografii (silikagel /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Bylo získáno 1,46 g (59,6 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 156–159 °C.

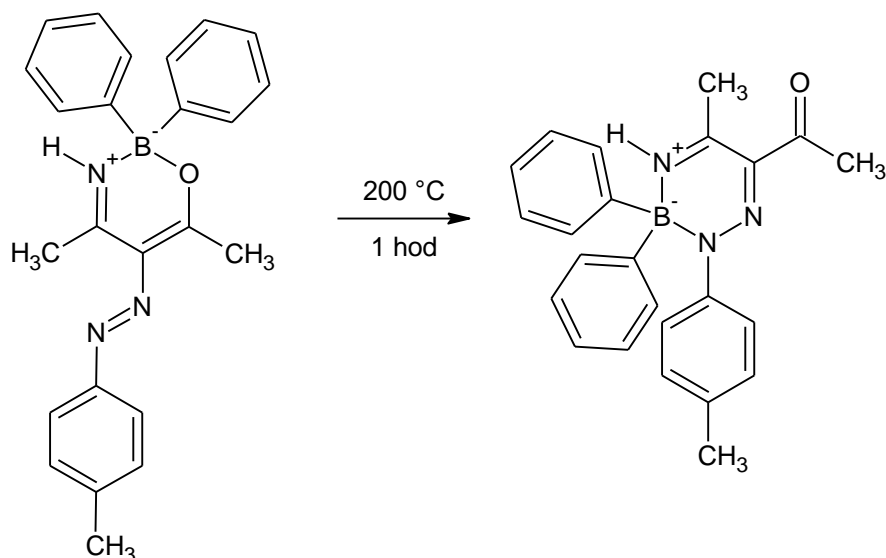
NMR: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2,54 (s, 3H); 2,66 (s, 3H); 7,18–7,24 (m, 3H); 7,27–7,30 (m, 4H); 7,38–7,40 (m, 4H); 7,46–7,48 (m, 2H); 7,50–7,52 (m, 2H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125,8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22,8; 25,7; 123,16; 123,2; 126,9; 127,6; 130,1; 131,9; 132,3; 148,5 (br); 151,8; 167,1; 184,6 ppm.

EA: Elementární analýza pro  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{BBrN}_3\text{O} \cdot 0,12 \text{ C}_6\text{H}_{12}$  [456,25  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]: Vypočteno: C, 62,44; H, 4,95; N, 9,21. Nalezeno: C, 62,43 ± 0,03; H, 4,72 ± 0,02; N, 9,42 ± 0,05. Pro elementární analýzu krystalizováno z cyklohexanu.

HRMS MALDI:  $[\text{M} + \text{H}]^+$  pro  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{BBrN}_3\text{O}$ : Vypočteno: 446,10338. Nalezeno: 446,10459.

**6-Acetyl-3,3-difenyl-5-methyl-2-(4-methylfenyl)-4*H*-1,2,4,3λ<sup>4</sup>-triazaborin (7a)**



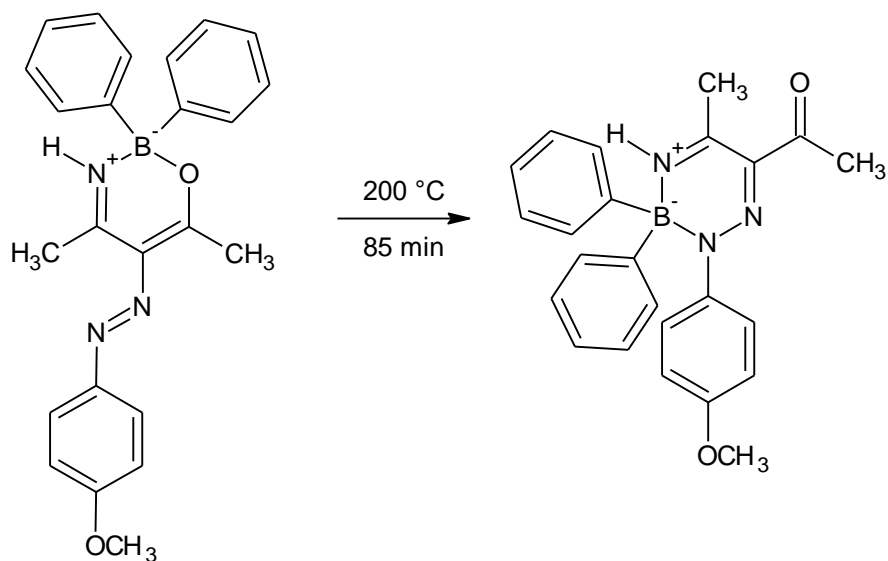
3,74 g (9,81 mmol) 2,2-Difenyl-4,6-dimethyl-5-((4-methylfenyl)diazenyl)-3*H*-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborinu (**6a**) bylo zahříváno při 200 °C po dobu 1 hodiny. Produkt byl podroben sloupcové chromatografii (silikagel / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Bylo získáno 3,31 g (88,5 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 184–188 °C.

NMR: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,20 (s, 3H); 2,41 (s, 3H); 2,42 (s, 3H); 6,89–6,91 (m, 2H); 7,15–7,22 (m, 6H); 7,27–7,29 (m, 2H); 7,33–7,35 (m, 4H); 7,71 (br s, 1H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125,8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21,1; 24,0; 26,6; 122,9; 126,8; 127,6; 128,8; 133,4; 133,6; 136,8; 145,4; 147,7 (br); 159,31; 196,3 ppm.

EA: Elementární analýza pro C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>BN<sub>3</sub>O [381,28 g·mol<sup>-1</sup>]: Vypočteno: C, 75,60; H, 6,34; N, 11,02. Nalezeno: C, 75,53 ± 0,12; H, 6,51 ± 0,02; N, 10,91 ± 0,02. Pro elementární analýzu krystalizováno z ethanolu.

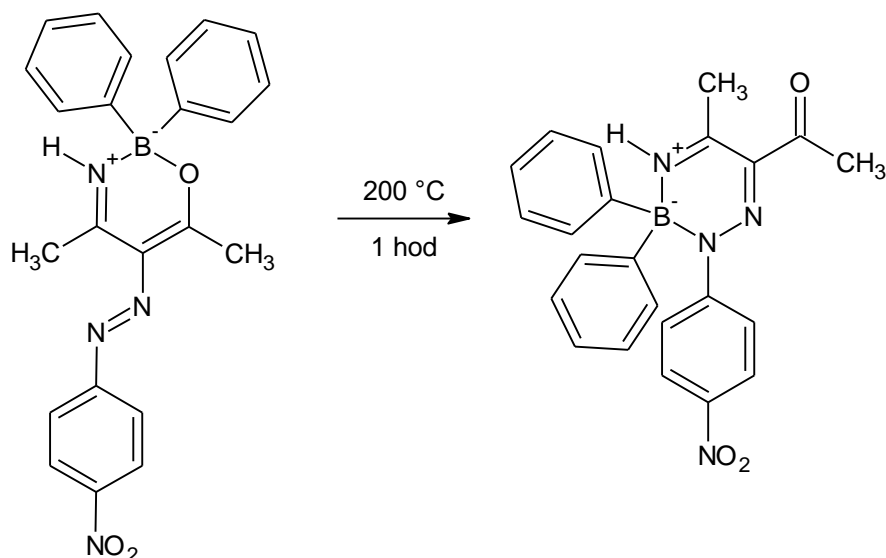
**6-Acetyl-3,3-difenyyl-2-(4-methoxyfenyl)-5-methyl-4*H*-1,2,4,3λ<sup>4</sup>-triazaborin (7b)**



Triazaborin **7b** byl připraven dle literatury.<sup>[28]</sup> 3,6 g (8,996 mmol) 2,2-Difenyyl-5-((4-methoxyfenyl)diazenyl)-4,6-dimethyl-3*H*-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborinu (**6b**) bylo zahříváno při 200 °C po dobu 85 minut. Surový produkt byl promyt 10 ml ethanolu. Bylo získáno 3,14 g (87,2 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 209–213 °C. (Lit.<sup>[29]</sup>: 213–215 °C).

NMR: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,50 (s, 3H); 2,54 (s, 3H); 3,71 (s, 3H); 6,63–6,67 (m, 2H); 7,13 (br s, 1H); 7,19–7,27 (m, 6H); 7,32–7,36 (m, 6H) ppm.

**6-Acetyl-3,3-difenyl-5-methyl-2-(4-nitrofenyl)-4*H*-1,2,4,3λ<sup>4</sup>-triazaborin (7c)**



0,78 g (1,89 mmol) 2,2-Difenyl-4,6-dimethyl-5-((4-nitrofenyl)diazenyl)-3*H*-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborinu (6c) bylo zahříváno při 200 °C po dobu 1 hodiny. Produkt byl podroben sloupcové chromatografii (silikagel / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Bylo získáno 0,55 g (70,5 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 224–228 °C.

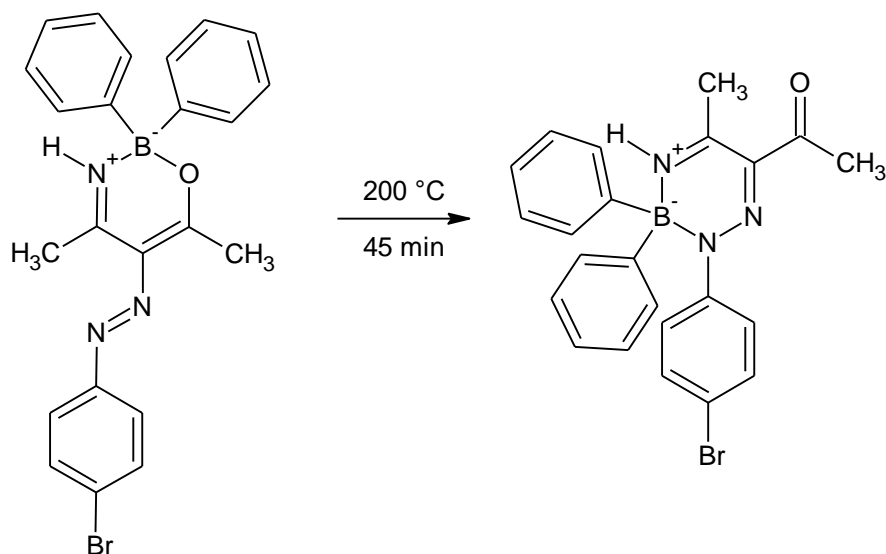
NMR: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,53 (s, 3H); 2,57 (s, 3H); 7,21–7,28 (m, 6H); 7,35–7,37 (m, 4H); 7,52–7,54 (m, 2H); 7,92 (br s, 1H); 7,95–7,97 (m, 2H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125,8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24,8; 26,8; 122,6; 124,0; 127,4; 128,1; 133,5; 134,4; 145,1; 145,9 (br); 152,0; 160,6; 195,9 ppm.

EA: Elementární analýza pro C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>BN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>·0,06 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> [417,78 g·mol<sup>-1</sup>]: Vypočteno: C, 67,33; H, 5,18; N, 13,41. Nalezeno: C, 67,64 ± 0,18; H, 5,11 ± 0,01; N, 13,77 ± 0,01. Pro elementární analýzu krystalizováno z toluenu.

HRMS MALDI: [M + H]<sup>+</sup> pro C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>BN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>: Vypočteno: 413,17795. Nalezeno: 413,17900.

**6-Acetyl-2-(4-bromfenyl)-3,3-difenyl-5-methyl-4*H*-1,2,4,3λ<sup>4</sup>-triazaborin (7d)**



2,86 g (6,41 mmol) 5-((4-Bromfenyl)diazonyl)-2,2-difenyl-4,6-dimethyl-3*H*-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborinu (**6d**) bylo zahříváno při 200 °C po dobu 45 minut. Produkt byl podroben sloupcové chromatografii (silikagel / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Bylo získáno 2,82 g (98,6 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 207–210 °C.

NMR: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,47 (s, 3H); 2,50 (s, 3H); 7,20–7,29 (m, 10H); 7,33–7,34 (m, 4H); 7,58 (br s, 1H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125,8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24,5; 26,7; 120,5; 124,4; 127,1; 127,9; 131,3; 133,6; 133,7; 146,4 (br); 146,5; 159,8; 196,0 ppm.

HRMS MALDI: [M + H]<sup>+</sup> pro C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>BBrN<sub>3</sub>O: Vypočteno: 446,10338. Nalezeno: 446,10459.



## 3.6 Měření UV/VIS

### 3.6.1 Příprava zásobních roztoků pro měření UV/VIS

Do 5 ml odměrné baňky bylo naváženo vypočítané množství substrátu (**Tabulka 1**) a doplněno dichlormethanem po rysku.

**Tabulka 1:** Zásobní roztoky pro měření UV/VIS

Substrát	$M_r$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Navážka [mg]	$c$ [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
Oxazaborin <b>6a</b>	381,28	0,610	0,000319975
Oxazaborin <b>6b</b>	397,28	0,634	0,000319170
Oxazaborin <b>6c</b>	412,25	0,657	0,000318739
Oxazaborin <b>6d</b>	446,15	0,714	0,000320072
Triazaborin <b>7a</b>	381,28	0,608	0,000318926
Triazaborin <b>7b</b>	397,28	0,635	0,000319674
Triazaborin <b>7c</b>	412,25	0,658	0,000319224
Triazaborin <b>7d</b>	446,15	0,714	0,000320072

### 3.6.2 Měření UV/VIS a vyhodnocení molárního absorpčního koeficientu $\epsilon$

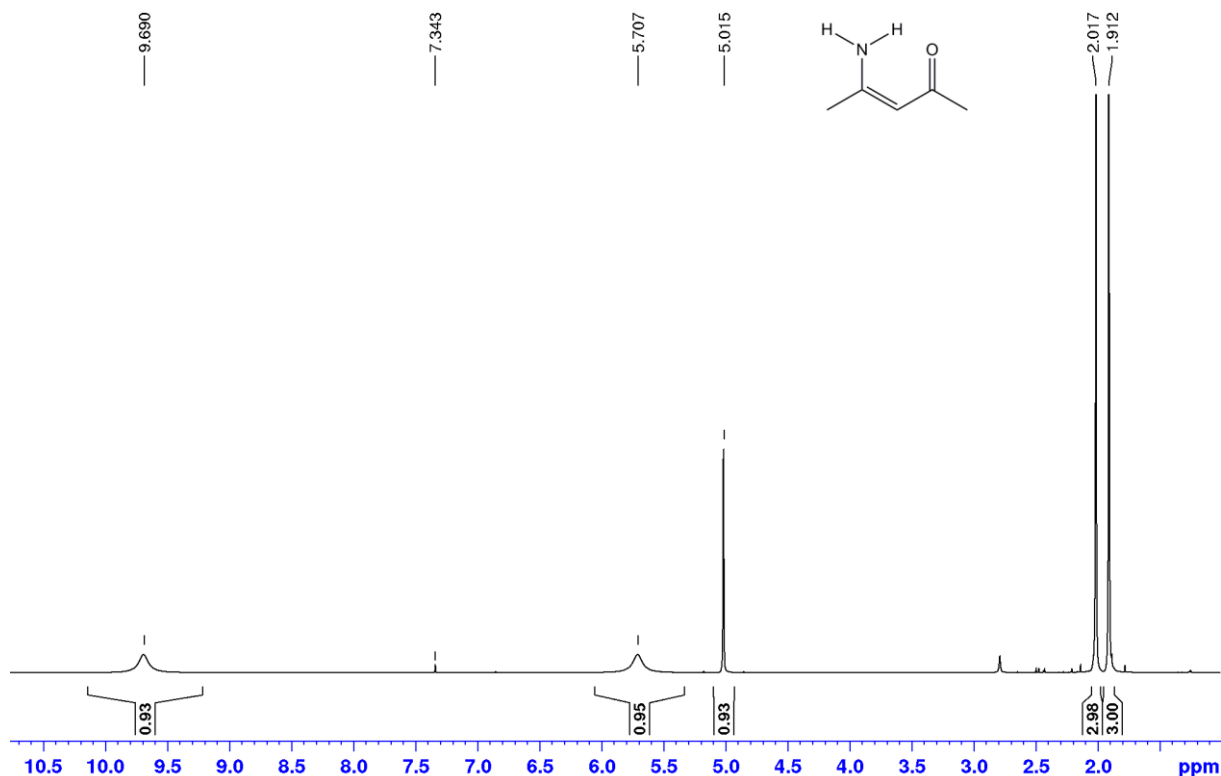
Do křemenné kyvety (1 cm) byly pipetovány 2 ml dichlormethanu. Nejprve bylo provedeno referenční měření slepého vzorku tzv. blank (tj. pouze čistý dichlormethan). Poté bylo do křemenné kyvety se 2 ml dichlormethanu přidáno 30  $\mu\text{l}$  zásobního roztoku substrátu a změřeno absorpční spektrum (grafická závislost absorbance na vlnové délce). Zásobní roztok substrátu byl následně přidáván do stejné kyvety po 30  $\mu\text{l}$  tak dlouho, dokud absorbance nedosahovala hodnoty 1. Z experimentálně zjištěných hodnot absorbancí při vlnových délkách  $\lambda_{\text{MAX}}$  a známých koncentrací byly sestaveny kalibrační přímky, které vyjadřují závislost absorbance na koncentraci absorbujících látek **6a–d** a **7a–d** při zvolené vlnové délce. Ze směrníc kalibračních přímek byly získány molární absorpční koeficienty.

## 4 Výsledky a diskuze

Cílem práce bylo připravit 4-aminopent-3-en-2-on (**1a**), 4-(methylamino)pent-3-en-2-on (**1b**) a 4-(4-methoxyfenylamino)pent-3-en-2-on (**1c**), enaminon **1a** podrobit reakci se 4 diazoniovými solemi a připravit oxazaboriny a u oxazaborinů provést termickou reakci.

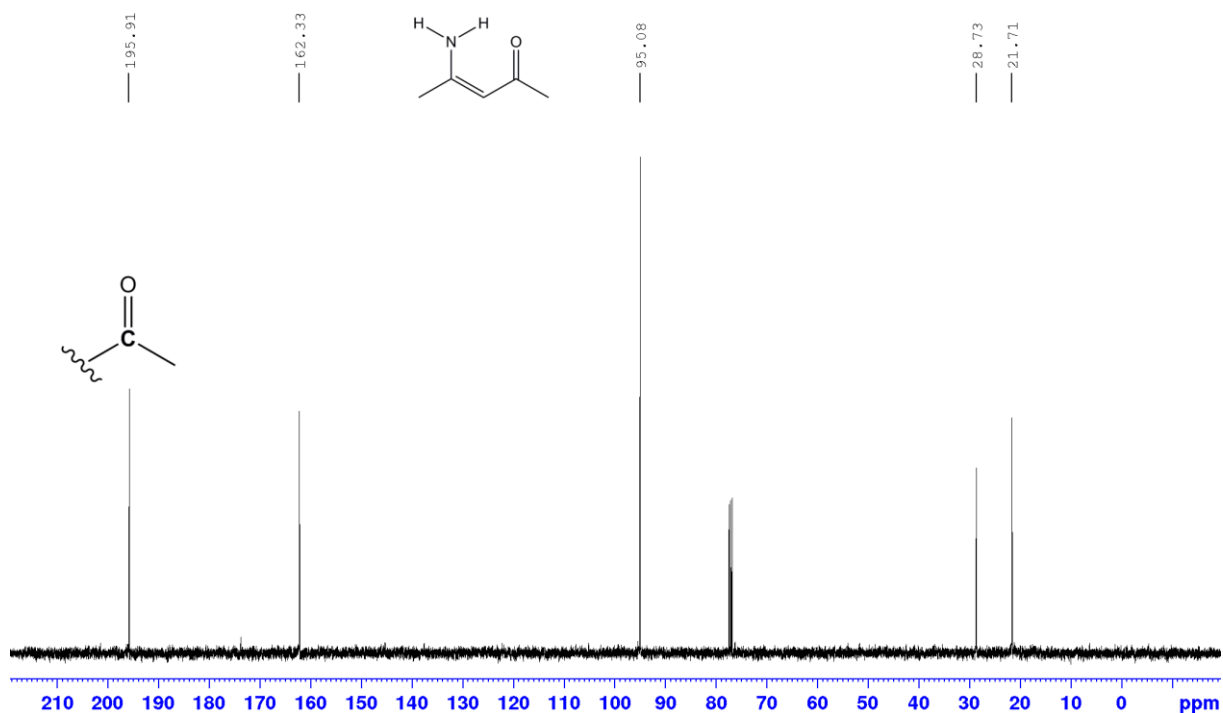
Výchozí enaminony **1a–c** byly připraveny reakcí acetylacetonu s amonium-acetátem, methanaminem a 4-methoxyanilinem. Všechny tyto reakce probíhají adičně-eliminacním mechanismem, kdy se nejprve amin naváže přes atom dusíku na uhlík karbonylu a následně po odštěpení vody vzniká imin, který tautomeruje na enamin.

$^1\text{H}$  NMR spektrum výchozího 4-aminopent-3-en-2-onu je na **Obr. 4**. Jsou tu přítomny dva singlety s integrální intenzitou 3, což odpovídá dvěma methylskupinám v molekule. Singlet s chemickým posunem 5,02 ppm náleží methinovému vodíkovému atomu  $-\text{CH}=\text{}$ . Dále jsou zde dva rozšířené singlety. Jeden s chemickým posunem 5,7 ppm a druhý s  $\delta = 9,69$  ppm. Tyto signály patří vodíkům na dusíku aminoskupiny. Vyšší hodnotu chemického posunu má vodíkový atom tvořící intramolekulární vodíkovou vazbu s kyslíkem.



**Obr. 4:** 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny **1a** v  $\text{CDCl}_3$ .

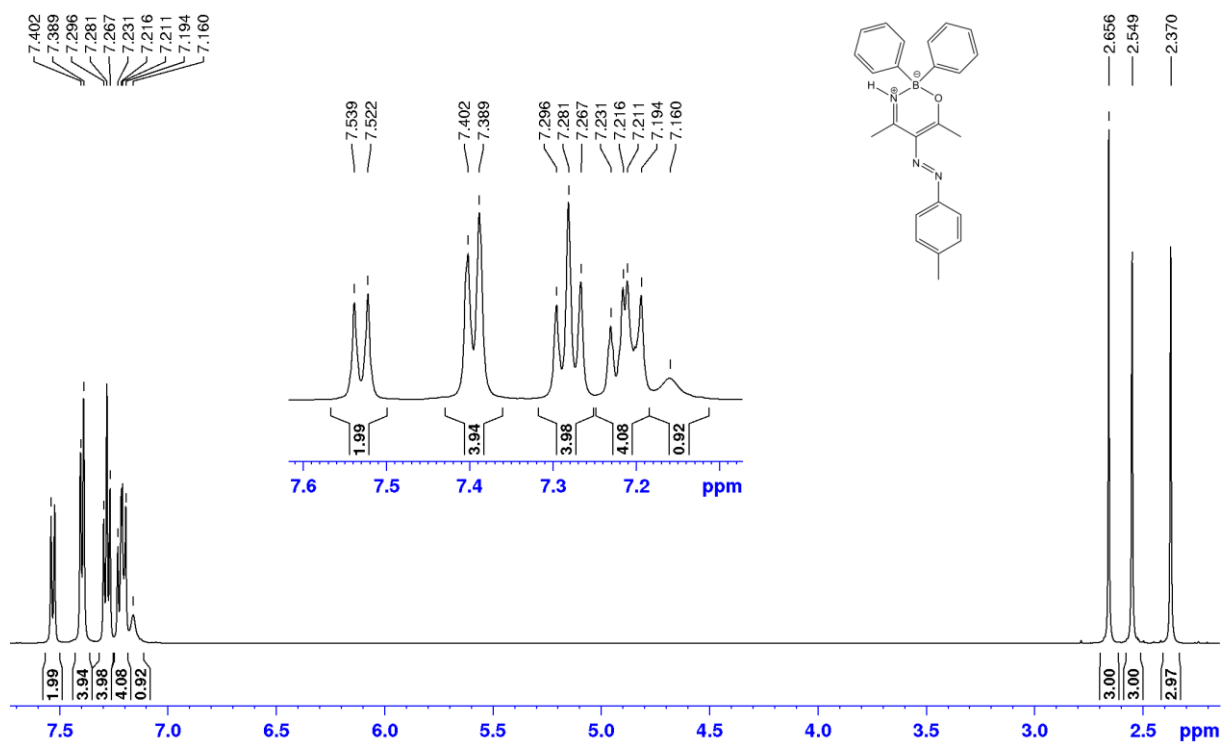
V uhlíkovém spektru (**Obr. 5**) je vidět signál charakteristický pro uhlík karbonylové skupiny ( $\delta = 195,9$  ppm) a pro methinový uhlík ( $\delta = 95,1$  ppm).



**Obr. 5:** 125,8 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny **1a** v  $\text{CDCl}_3$ .

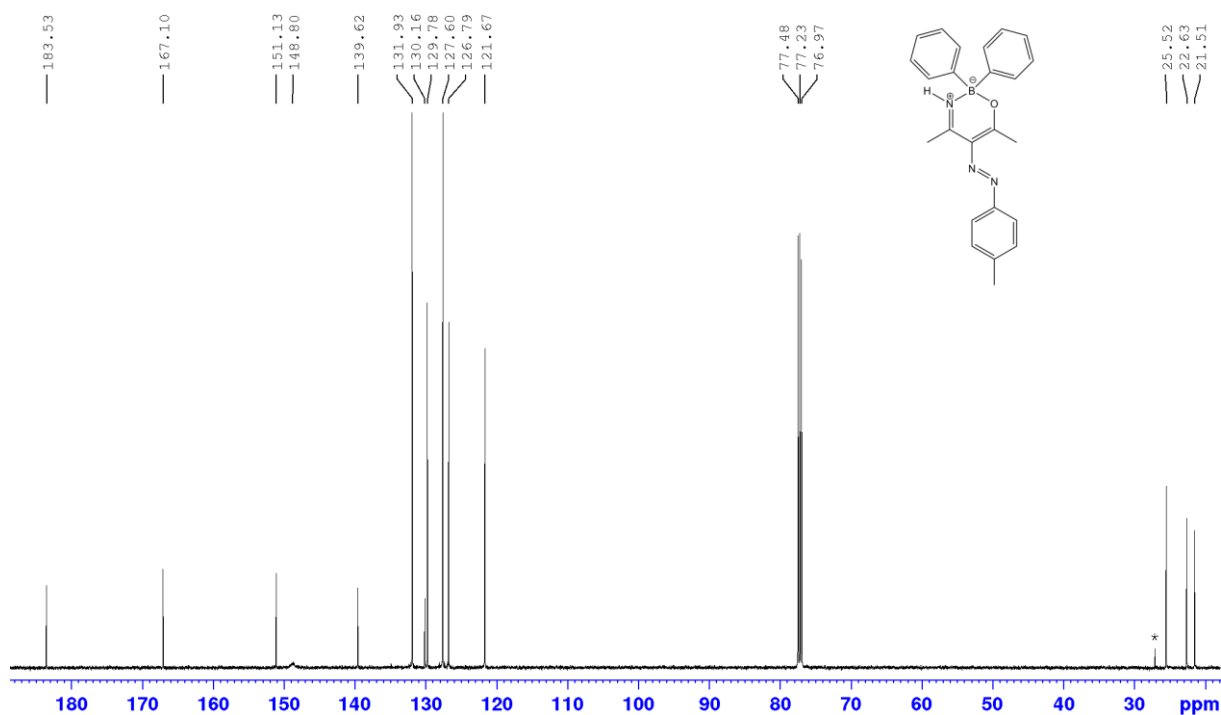
Reakcí enaminonu **1a** s 4-methylfenyldiazonium-tetrafenylborátem byl získán produkt ve výtěžku 54 %. Jeho  $^1\text{H}$  NMR spektrum je na **Obr. 6**.

Porovnáním  $^1\text{H}$  NMR spekter výchozího enaminonu **1a** a produktu **6a** bylo zjištěno, že vymizel signál s chemickým posunem 5,02 ppm, tudíž došlo k reakci na methinovém uhlíku. V oblasti, která je charakteristická pro aromatické vodíky, jsou přítomny čtyři multiplety s integrální intenzitou 4, 4, 4 a 2. Celkem se tedy v aromatické oblasti nachází 14 vodíkových atomů. Přítomné multiplety jsou typické pro 1,4-disubstituované jádro (jeden multiplet:  $\delta = 7,52\text{--}7,54$  ppm, druhý multiplet: je schován v signálu s  $\delta = 7,16\text{--}7,23$  ppm) a pro monosubstituované benzenové jádro.



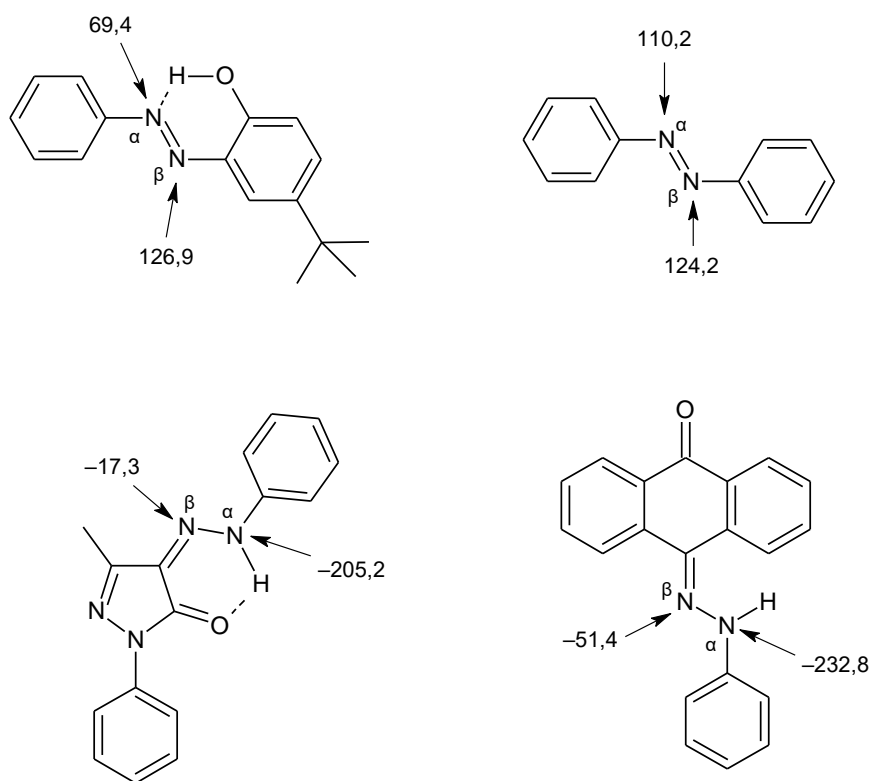
**Obr. 6:** 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny **6a** v  $\text{CDCl}_3$ .

V  $^{13}\text{C}$  NMR spektru (**Obr. 7**) se nenachází signál typický pro uhlík karbonylové skupiny. Tudíž, karbonylová skupina se v produktu nenachází.



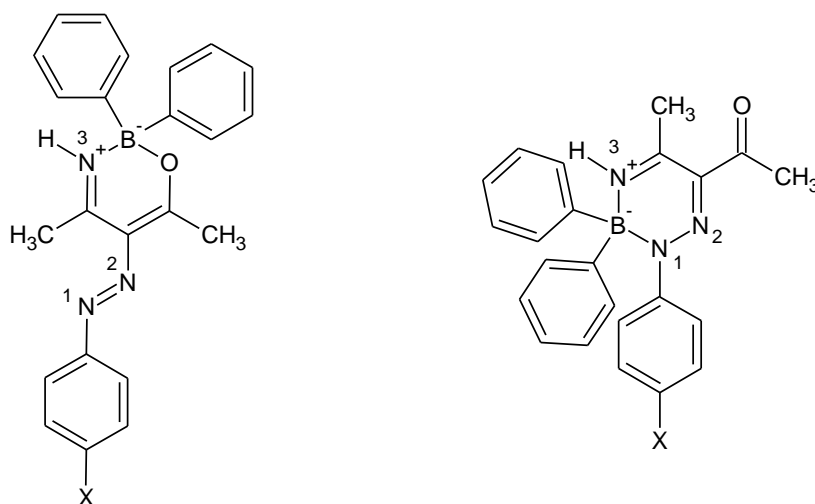
**Obr. 7:** 125,8 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny **6a** v  $\text{CDCl}_3$  (signály označené hvězdičkou náleží cyklohexanu).

Kladné hodnoty  $^{15}\text{N}$  NMR signálů (105,1 a 86,9 ppm) patří dusíkům diazoniové soli jsou typické pro azosloučeniny (podle klasické řady standardů dle A. Lyčky<sup>[39]</sup>).



**Obr. 8:** Klasická řada standardů dle A. Lyčky.<sup>[39]</sup>

Sloučenina **6a** byla dále charakterizována také  $^{11}\text{B}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR spektroskopií (viz **Tabulka 2**).



**Obr. 9:** Obecné schéma oxazaborinu a triazaborinu.

**Tabulka 2:**  $^{15}\text{N}$  a  $^{11}\text{B}$  parametry

	X	$^{15}\text{N1}$ [ppm]	$^{15}\text{N2}$ [ppm]	$^{15}\text{N3}$ [ppm]	$^{11}\text{B}$ [ppm]
Oxazaborin <sup>a</sup> <b>6a</b>	CH <sub>3</sub>	86,2	105,1	-205,6	2,5
Oxazaborin <sup>b</sup> <b>6b</b>	OCH <sub>3</sub>	88,4	nebyl detekován	-204,6	1,8
Oxazaborin <sup>c,d</sup> <b>6c</b>	NO <sub>2</sub>	69,1	nebyl detekován	-202,4	3,0
Oxazaborin <sup>e</sup> <b>6d</b>	Br	79,7	108,8	-204,5	2,7
Triazaborin <sup>f</sup> <b>7a</b>	CH <sub>3</sub>	-154,6	28,5	-196,1	-1,1
Triazaborin <b>7b</b>	OCH <sub>3</sub>	-152,7	27,5	-198,5	-1,9
Triazaborin <sup>g,h</sup> <b>7c</b>	NO <sub>2</sub>	-167,0	21,1	-186,7	-1,1
Triazaborin <sup>ch</sup> <b>7d</b>	Br	-158,7	26,9	-193,6	-1,3

$$^a \text{}^1 J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 81 \text{ Hz}$$

<sup>b</sup> data převzata z literatury<sup>[28]</sup>

$$^c \text{}^1 J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 80 \text{ Hz}$$

$$^d \delta(\text{NO}_2) = -13,9 \text{ ppm}$$

$$^e \text{}^1 J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 80,6 \text{ Hz}$$

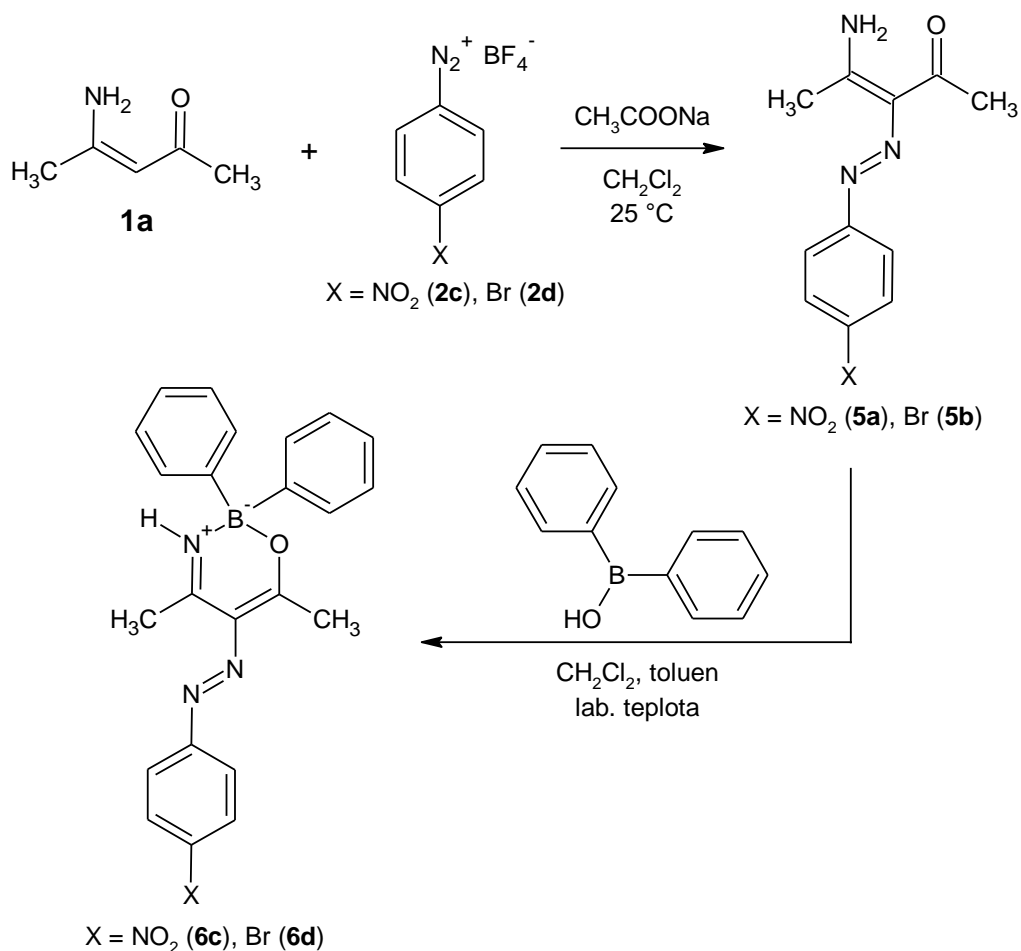
$$^f \text{}^1 J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 81 \text{ Hz}$$

$$^g \text{}^1 J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 81 \text{ Hz}$$

$$^h \delta(\text{NO}_2) = -12,2 \text{ ppm}$$

$$^{ch} \text{}^1 J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 82 \text{ Hz}$$

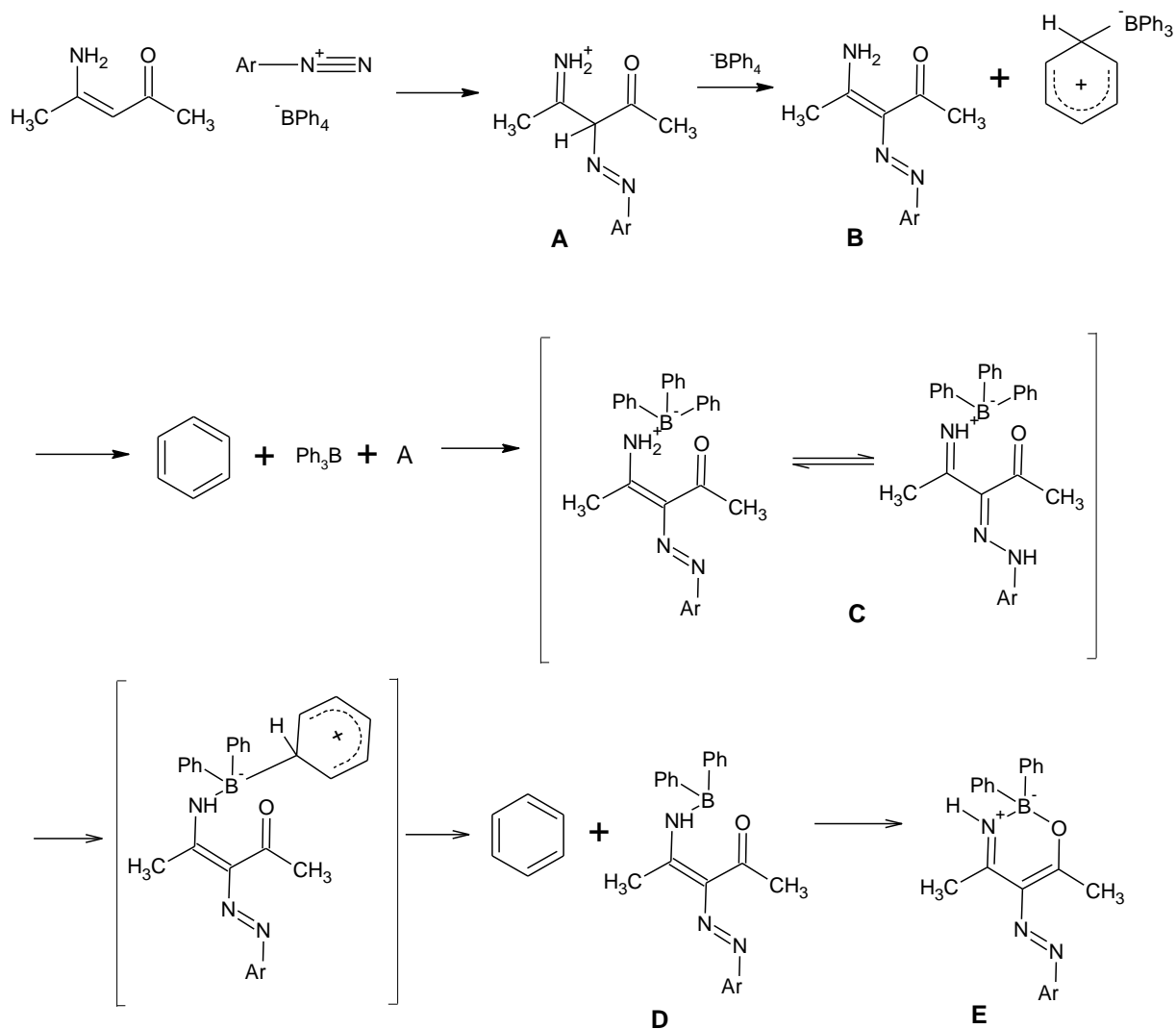
Vzhledem k tomu, že 4-brom, resp. 4-nitrobenzondiazonium-tetrafenylborát jsou nestabilní, oxazaboriny **6c** a **6d** byly připraveny jinou cestou (**Schéma 15**). Nejprve byly připraveny azokopulační produkty **5a** a **5b**, které následně reagovaly s difenylborinou kyselinou (**3**), připravenou reakcí fenylmagnesium-bromidu s trimethoxyboroxinem, za vzniku požadovaných oxazaborinů **6c** a **6d** ve výtěžku 60 %.



**Schéma 15:** Příprava oxazaborinů **6c** a **6d**.

Pešková a kol. ve své práci z roku 2006 navrhli mechanismus vzniku oxazaborinů,<sup>[28]</sup> který je znázorněn ve **schématu 16**.

V prvním kroku dochází k navázání diazoniové soli na C3 uhlík  $\beta$ -enaminonu za vzniku protonované sloučeniny **A**. Tetrafenylboritanový aniont, působící v reakci jako báze, odštěpí proton ze sloučeniny **A** za vzniku stabilního komplexu **B**. Následuje protodeboronace, kdy se protonované benzenové jádro odštěpí v podobě benzenu a vzniká  $\text{BPh}_3$ . V následujícím kroku se  $\text{BPh}_3$  naváže na dusík aminoskupiny v komplexu **B**. Vzniklý intermediát **C** podléhá opět protodeboronaci za vzniku benzenu a komplexní sloučeniny **D**. V poslední kroku dochází k cyklizaci molekuly a vzniká oxazaborin **E**.<sup>[28]</sup>



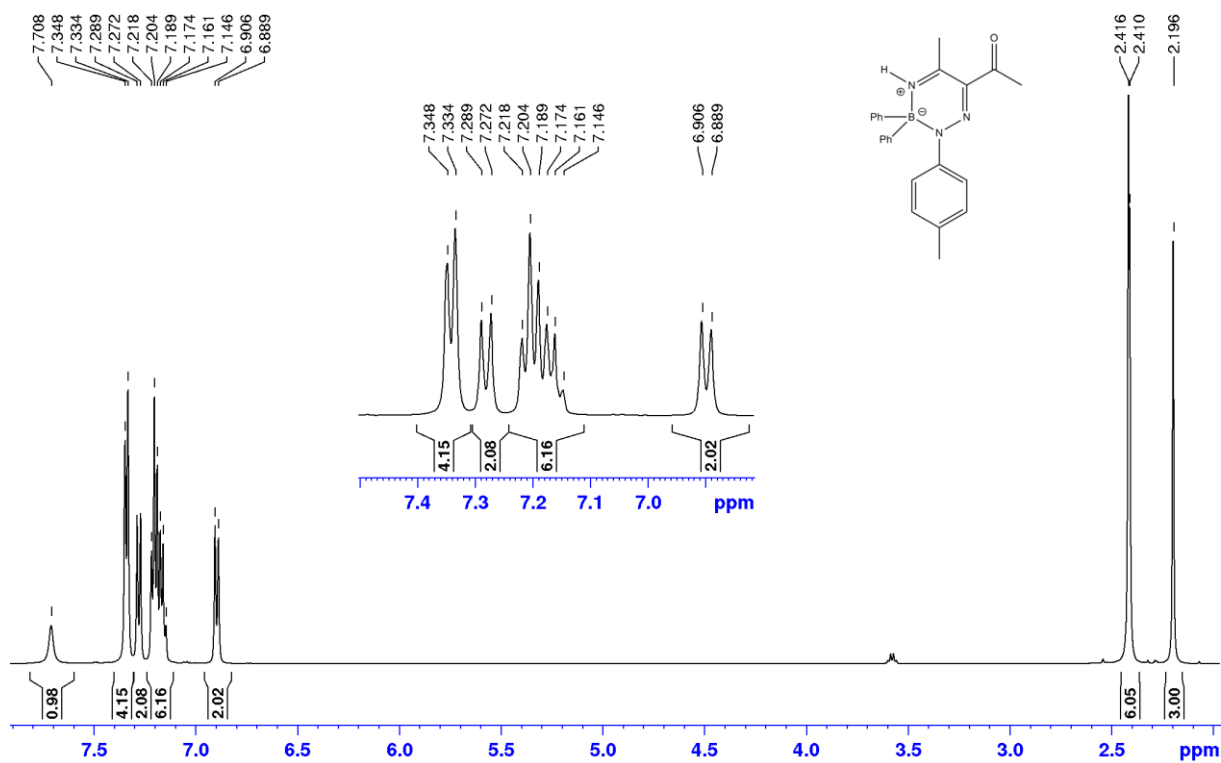
**Schéma 16:** Obecné schéma vzniku oxazaborinu<sup>[28]</sup>

Všechny oxazaboriny **6a–d** byly podrobeny termickému přesmyku. Reakce probíhala při 200 °C bez rozpouštědla a byla kontrolována TLC chromatografií (dichlormethan). Porovnali se  $^1\text{H}$  NMR spektra výchozího oxazaborinu **6a** (**Obr. 6**) a produktu izolovaného po termické reakci (**Obr. 10**), je patrné, že došlo k změně charakteru spektra jak v alifatické, tak i v aromatické oblasti. Počet všech vodíkových atomů však zůstal stejný.

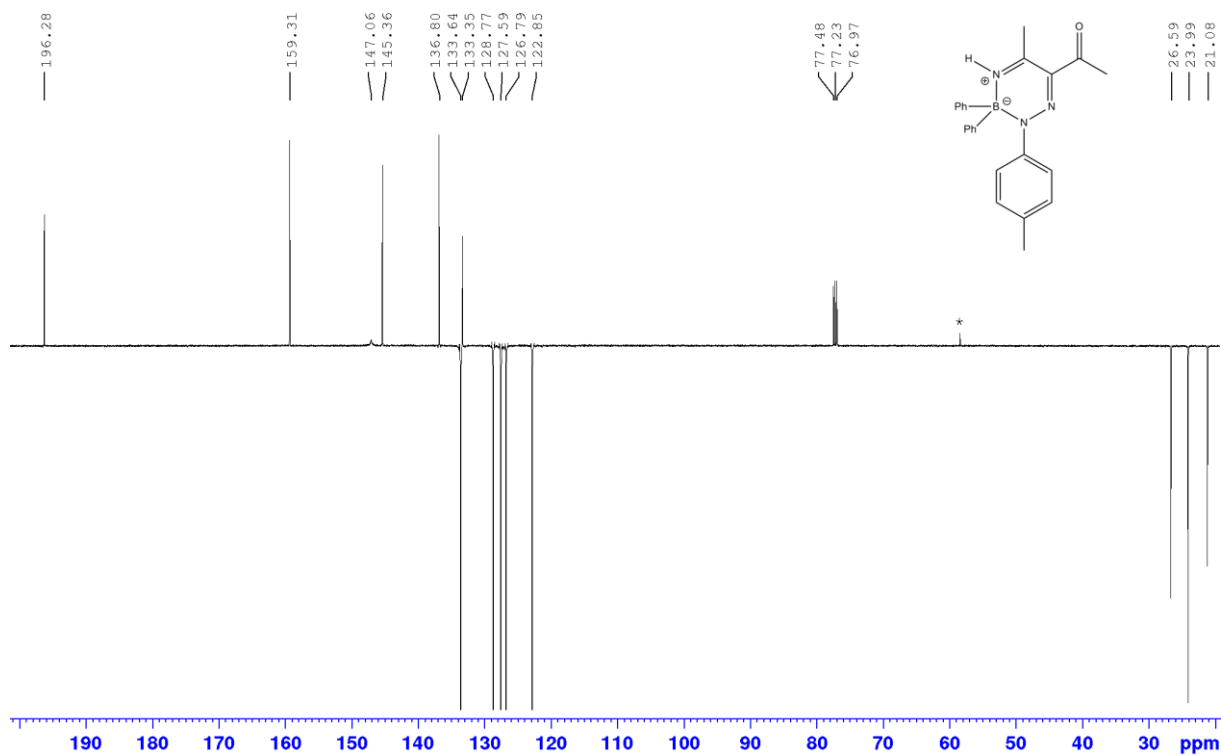
Z  $^{13}\text{C}$  NMR spektra (**Obr. 11**) je vidět, že chemický posun  $\delta = 196,3$  ppm je velmi blízký hodnotě  $\delta_{\text{CO}}$  ve výchozím enaminonu **1a** (195,9 ppm). Produkt má karbonylovou skupinu.

Došlo i k výrazné změně v chemickém posunu jádra  $^{11}\text{B}$ . Pro oxazaborin **6a** byla naměřena hodnota 2,52 ppm, zatímco u produktu termické reakce  $-1,11$  ppm. Záporné hodnoty odpovídají uspořádání  $-\text{N}-\text{B}-\text{N}=\text{N}-$ , což bylo zjištěno v práci z roku 2006<sup>[28]</sup>. Produktem termické reakce je tedy triazaborin **7a**.



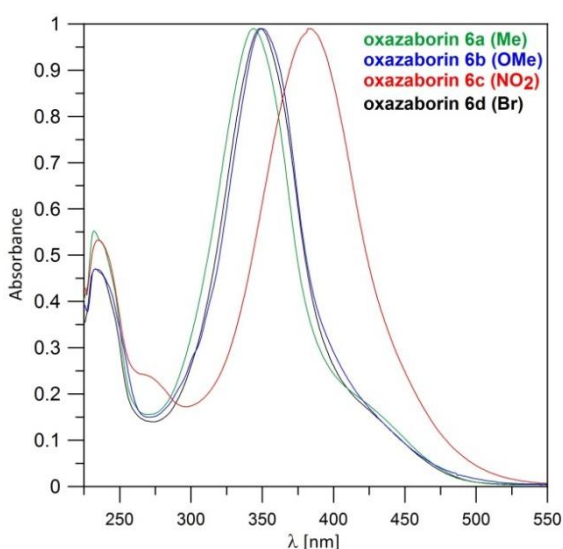


**Obr. 10:** 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny **7a** v  $\text{CDCl}_3$ .

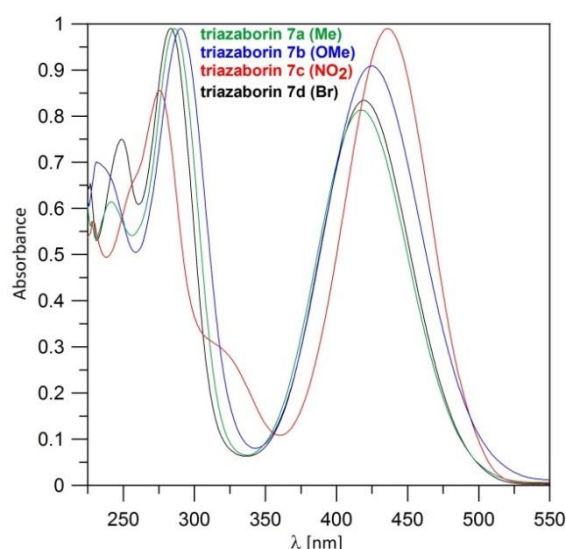


**Obr. 11:** 125,8 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny **7a** v  $\text{CDCl}_3$  (signály označené hvězdičkou náleží ethanolu).

U všech připravených oxazaborinů a triazaborinů byla naměřena UV-VIS spektra (absorpční spektra). Záznam závislosti absorbance na vlnové délce pro oxazaboriny **6a–d** a triazaboriny **7a–d** je uveden na **Obr. 12, 13**. Vlnová délka, při níž je absorbance nejvyšší je vlnová délka maxima a značí se  $\lambda_{\text{MAX}}$ . Oxazaboriny vykazují dvě absorpční maxima, a to v rozmezí 232–235 (tzv. UVC oblast) a 348–384 nm (tzv. UVA oblast). Triazaboriny mají tři absorpční maxima. Triazaboriny **7a** (Me), **7b** (OMe) a **7d** (Br) mají jedno v UVC oblasti (232–235), jedno v UVB oblasti (283–290 nm) a třetí ve viditelné oblasti (417–420 nm). Triazaborin **7c** (NO<sub>2</sub>) má dvě absorpční maxima v UVC oblasti (236 a 276 nm) a třetí ve viditelné oblasti (436 nm) (viz **Tabulka 3**).



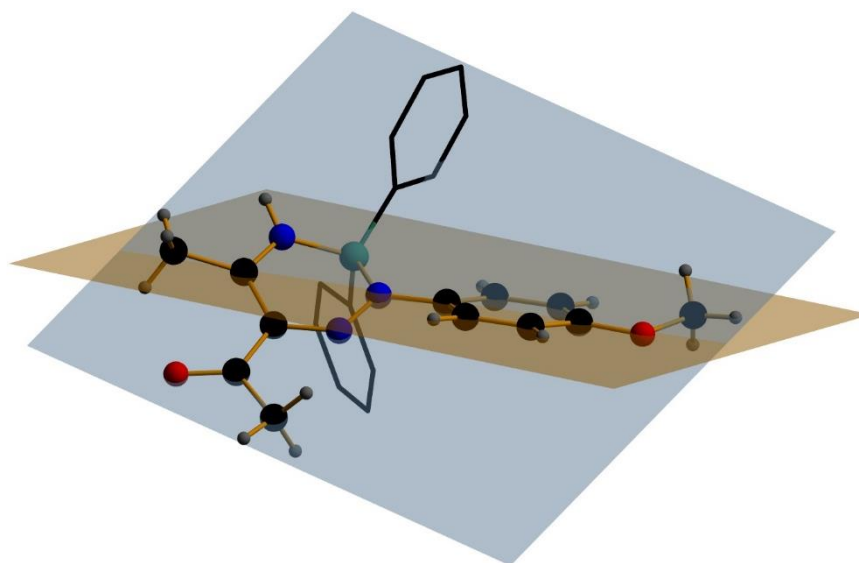
**Obr. 12:** UV/VIS spektra oxazaborinů **6** v dichlormethanu při 28 °C.



**Obr. 13:** UV/VIS spektra triazaborinů **7** v dichlormethanu při 28 °C.

Na **Obr. 14** je zobrazen ortep diagram<sup>[28]</sup> triazaborinu **7b**. Benzenová jádra navázaná na atom boru se neúčastní konjugace, a směřují nad a pod obě naznačené roviny. Pro větší přehled jsou u těchto jader vynechány atomy vodíků a je vyznačen pouze aromatický kruh. Hnědou barvou je zobrazena rovina půlící methoxyskupinou substituované benzenové jádro. Modrou barvou je pak zobrazena rovina, v níž leží karbonylová skupina, azoskupina a rovněž uhlíky 1 a 4 methoxyskupinou substituovaného benzenového jádra. Roviny vzájemně svírají úhel 32 °. Právě planární uspořádání konjugovaného  $\pi$  systému je základem pro intenzitu a polohu nejdélnějšího intramolekulárního *charge-transfer* (ICT) absorpčního pásu. Srovnání poloh maxim absorpčních pásů triazaborinů **7a–d** normovaných mezi hodnotami absorbance 0–1 je zobrazen na **Obr. 13**. Všechny absorpční pásy zobrazené na **Obr. 13** přísluší excitaci

$n \rightarrow \pi^*$  a  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Nejméně intenzivní a substitucí nejvíce ovlivněný pás odpovídá  $\pi \rightarrow \pi^*$  přechodu v substituovaném benzenovém jádře. Z obrázku je patrné, že maximální intenzitu má druhý absorpční pás pro deriváty **7a**, **7b** a **7d**. Zde se pravděpodobně jedná o ICT interakci  $n \rightarrow \pi^*$  mezi karbonylovou skupinou konjugovanou s násobnými vazbami triazaborinového kruhu. Slabší nejdlohovnější pás je v tomto případě tvořen ICT přechody mezi oběma planárními systémy naznačenými rovinami na **Obr. 14**. Tvarem a intenzitami absorpčních pásů se vymyká absorpční spektrum nitroderivátu **7c**. Největší bathochromní posun a zároveň nejvyšší nárůst v intenzitě nejdlohovnějšího absorpčního pásu nitroderivátu lze vysvětlit největším uplatněním ICT přechodu mezi naznačenými rovinami viz **Obr. 14**. Nitroskupina rozšiřuje možnost konjugace v planárním systému, a lze předpokládat, že roviny naznačené na **Obr. 14** budou v případě nitroderivátu svírat menší úhel. Bathochromně posunutý výrazný absorpční pás navíc způsobuje zhasnutí luminiscence ve viditelné oblasti v pevném stavu při iniciaci v UV oblasti. Předběžné pokusy o sledování luminiscence v pevné fázi byly provedeny ozářením UV lampou s pozorovanou emisí žlutého záření.

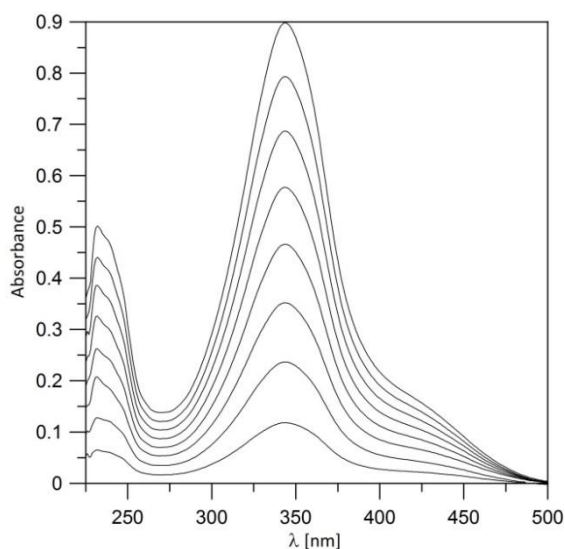


**Obr. 14**

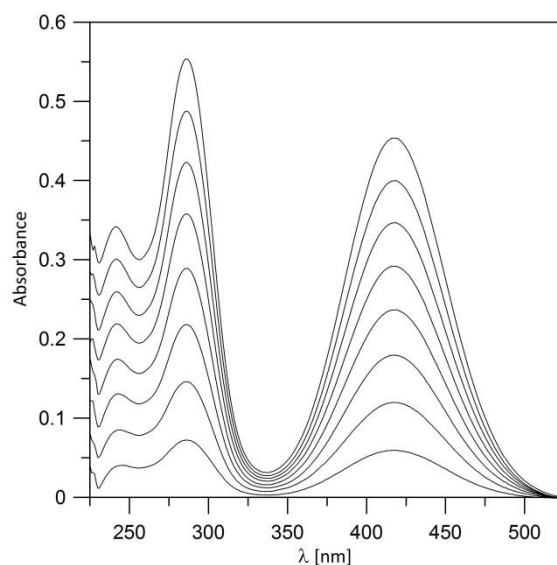
V případě oxazaborinů je konjugovaný systém  $\pi$  vazeb méně rozsáhlý než u odpovídajících triazaborinů. Podle ortepu podobné sloučeniny<sup>[28]</sup> je benzenové jádro vázané na oxazaborinový kruh vedle diaz skupiny vytočeno z roviny a tím znemožňuje vzájemné  $\pi \rightarrow \pi^*$  přechody. Dále v případě oxazaborinů není možná excitace na karbonylovou skupinu. Absorpční spektra připravených oxazaborinů jsou uvedeny na **Obr. 12**. V tomto případě je u všech derivátů **6a–d** nejintenzivnější nejdlohovnější pás příslušný pravděpodobně ICT

přechodu mezi substituovaným jádrem a oxazaborinovým kruhem. Největší bathochromní posun má nitroderivát **6c** analogicky s triazaborinovou řadou. U nitroderivátů v obou řadách lze navíc pozorovat vznik dalšího nevýrazného absorpčního pásu souvisejícího pravděpodobně s přechody na nitroskupině.

Z naměřených hodnot absorbancí při  $\lambda_{MAX}$  a použitých koncentrací byly sestrojeny kalibrační křivky, které byly proloženy přímkou. Molární absorpční koeficienty připravených oxazaborinů a triazaborinů (**Tabulka 3**) byly získány ze směrnice kalibrační závislosti  $A = f(c)$  v oboru platnosti Lambertova-Beerova zákona.



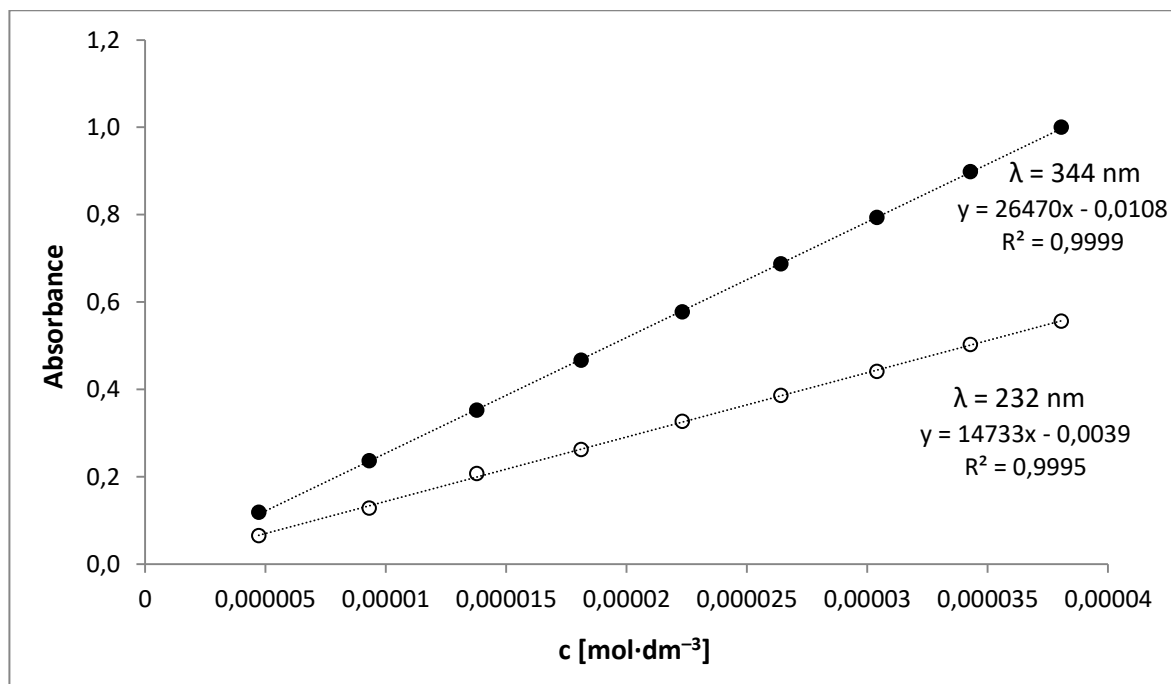
**Obr. 15:** UV/VIS spektrum oxazaborinu **6a** v dichlormethanu při různých koncentracích.



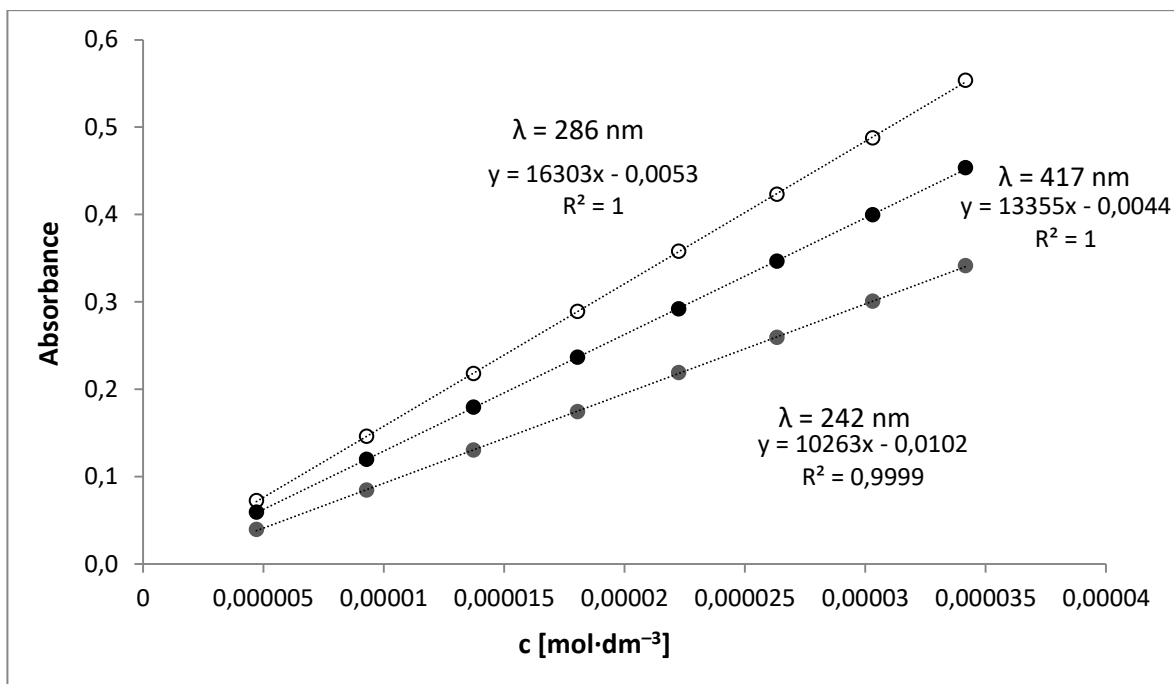
**Obr. 16:** UV/VIS spektrum triazaborinu **7a** v dichlormethanu při různých koncentracích

**Tabulka 3:**  $\lambda_{\text{MAX}}$  a absorpční koeficienty oxazaborinů **6a–d** a triazaborinů **7a–d**.

	$\lambda_{\text{MAX}}$ [nm]	$\epsilon$ [dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
Oxazaborin <b>6a</b>	232	14733
	344	26470
Oxazaborin <b>6b</b>	234	14208
	350	29286
Oxazaborin <b>6c</b>	235	16349
	384	29543
Oxazaborin <b>6d</b>	233	15232
	348	31734
Triazaborin <b>7a</b>	242	10263
	286	16303
	417	13355
Triazaborin <b>7b</b>	237	11084
	290	15762
	425	14446
Triazaborin <b>7c</b>	230	11753
	276	17907
	436	20688
Triazaborin <b>7d</b>	249	14026
	283	18461
	420	15483

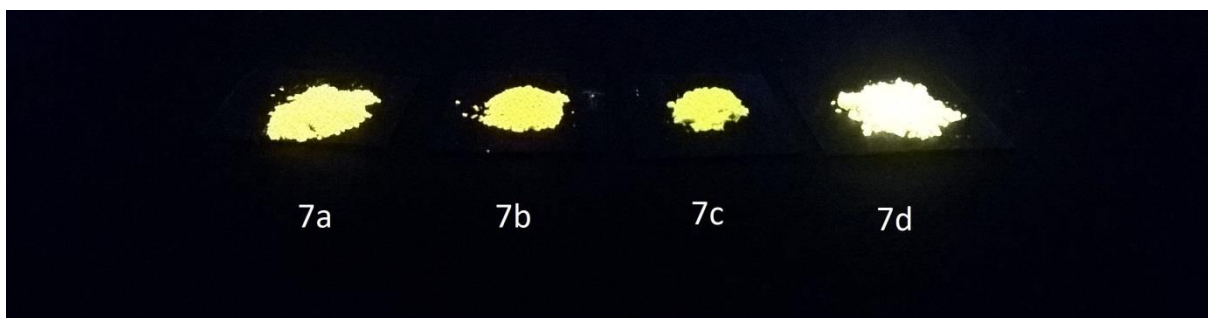


**Graf 1:** Kalibrační křivky závislosti  $A = f(c)$  pro oxazaborin **6a**.



**Graf 2:** Kalibrační křivky závislosti  $A = f(c)$  pro triazaborin **7a**.

Dle předběžných pokusů bylo zjištěno, že triazaboriny **7a–d** na rozdíl od oxazaborinů **6a–d** vykazují v pevné fázi fluorescenci při excitaci vlnovou délkou 254 a 366 nm (ozáření pomocí UV lampy, **Obr. 17**).



**Obrázek 17:** Fluorescence měřená při vlnové délce 366 nm.

## 5 Závěr

Reakcí 4-aminopent-3-en-2-onu (**1a**) s diazoniovými solemi (**2a** a **2b**) byly připraveny oxazaboriny **6a** a **6b** s uspokojivými výtěžky (54–63 %). Jelikož jsou 4-brom- a 4-nitrobenzediazonium-tetrafenylborát nestabilní látky, byly při reakci použity 4-brom- a 4-nitrobenzediazonium-tetrafluorborát, které nejprve zreagovaly na azokopulační produkty (**5a** a **5b**) a následnou reakcí s difenylborinovou kyselinou na oxazaboriny **6c** a **6d** s výtěžkem kolem 60 %. Všechny oxazaboriny byly podrobeny termickému přesmyku za vzniku triazaborinů s dobrými výtěžky 70,5–98,6 %.

Látky byly charakterizovány  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR spektry, elementární analýzou, bodem tání, HRMS MALDI spektrometrií a UV/VIS spektrofotometrií.

Triazaboriny **7a–d** vykazují dle předběžných pokusů v pevné fázi fluorescenci ve viditelné oblasti při excitaci vlnovou délkou 254 a 366 nm.

## 6 Použitá literatura

1. Greenhill J. V.; Enaminones; *Chem. Soc. Rev.* **1977**, 6, 277–294.
2. Lue P., Greenhill J. V.; Enaminones in heterocyclic synthesis; *Adv. Heterocycl. Chem.* **1997**, 67, 207–343.
3. Kascheres C. M.; The chemistry of enaminones, diazocarbonyls and small rings. Author's contribution; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 945–969.
4. Zhuo J.-C.; NMR of enaminones .3. H-1, C-13 and O-17 NMR spectroscopic studies of acyclic and cyclic N-aryl enaminones: Substituent effects and intramolecular hydrogen bonding; *Mang. Reson. Chem.*; **1997**, 35, 311–322.
5. Dudek G. O., Holm R. H.; Nuclear magnetic resonance Studies of keto-enol equilibria,  $\alpha,\beta$ -unsaturated- $\beta$ -ketoamines; *J. Am. Chem. Soc.*; **1962**, 84 2691–2696.
6. Dudek G. O., Holm R. H.; A nuclear Magnetic Resonance Study of keto-enol Equilibria in Schiff bases; *J. Am. Chem. Soc.*; **1961**, 83, 3914–3914.
7. Zhuo J.-C.; NMR of enaminones .4. O-17 NMR study of 2,2-diacetylenamines; *Magn. Reson. Chem.* **1997**, 35, 432–440.
8. Zhuo J.-C.; NMR of enaminones .2. O-17 NMR spectra of primary and secondary enaminones: Evaluation of substituent increments and intramolecular hydrogen bonding; *Mang. Reson. Chem.*; **1997**, 35, 21–29.
9. Da Silva M. A. V. R., Da Silva M. D. M. C. R., Paiva J. P. A., Nogueira I. M. C. S., Damas A. M., Barkley J. V., Harding M. M., Akello M. J., Pilcher G.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1993**, 1765–1769.
10. Hsueh L.-F., Hsieh M.-H., Hsu S.-Y., Lee Ch.-Y., Hsieh H.-H., Datta A., Huang J.-H., Lin Ch.-H., Lee T.-Y.; Lewis base assisted magnesium complexes incorporating pyrrolyl and ketiminate ligands: Synthesis, structural, diversity and characterization; *J. Chin. Chem. Soc.*, **2014**, 61, 953–959.
11. Chen G.-X., Datta A., Hsiao H.-Ch., Lin Ch.-H., Huang J.-H.; Structural elucidation of tungsten compounds containing arylamine, piperazine and morpholine fragments of pyrrole and keto-amine ligands; *Polyhedron*, **2015**, 101, 299–305.

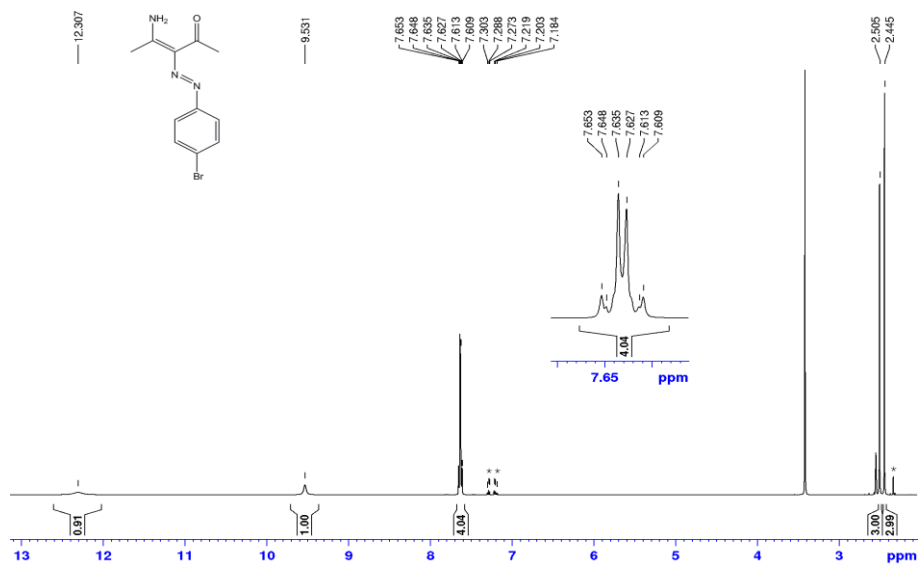


12. Venter G. J. S., Steyl G., Roodt A.; Solid state and theoretical study of structural properties induced by step-wise chloro functionalization in dicarbonyl-[2-(phenylamino)pent-3-en-4-onato]rhodium complexes; *J. Coord. Chem.*, **2014**, 67, 1, 176–193.
13. Ferreira H., Conradie M. M., Van Rooyen P. H., Conradie J.; Packing polymorphism of dicarbonyl-[2-(phenylamino)pent-3-en-4-onato]rhodium; *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 851, 235–247.
14. Chiu H.-Ch., Pearce A. J., Dunn P. L., Cramer Ch. J., Tonks I. A.;  $\beta$ -Oxo- $\delta$ diimine nickel complexes: A comparison of tautomeric active species in ethylene polymerization catalysis; *Organometallics.*, **2016**, 35, 2076–2085.
15. Kumar A., Pandey R., Gupta R. K., Dubey M., Pandey D. S.; Novel tetranuclear copper [2+4] cubanes resulting from unprecedented C–O bond formation cum dearomatization; *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 13169–13173.
16. Xiao X., Wen Y. C., Wang X. J., Lei L., Xia P., Li T. C., Zhang A. Q., Xie G. Y.; Synthesis and structural characterization of trifluoromethyl-substituted  $\beta$ -ketoimino copper complex and its catalytic behavior for methyl acrylate polymerization; *Russ. J. Coord. Chem.*, **2015**, 14, 8, 543–548.
17. Salehi M., Ghasemi F., Kubicki M., Asadi A., Behzad M., Ghasemi M. H., Gholizadeh A.; Synthesis, characterization, structural study and antibacterial activity of the Schiff bases derived from sulfanilamides and related copper complexes; *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, 453, 238–246.
18. Sharma N., Sanwaria A. R., Nagar M., Bohra R.; Synthesis and structural characterization of some binuclear acetylacetonate and Schiff's base complexes containing aluminum atoms in different coordination states; *Main Group Met. Chem.*, **2013**, 36 (3–4), 109–115.
19. Jana B., Uhl W.; New aluminium and gallium complexes  $\beta$ -diketiminato and  $\beta$ -ketiminato ligands; *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, 455, 61–69.
20. Balasubramanian V., Iyengar R. R., Patel C. C.; Reactions of some Schiff base complexes of diacetoxyboron: Phenylisocyanation and nitrosation; *Ind. J. Chem.*, **1981**, 20A, 677–679.

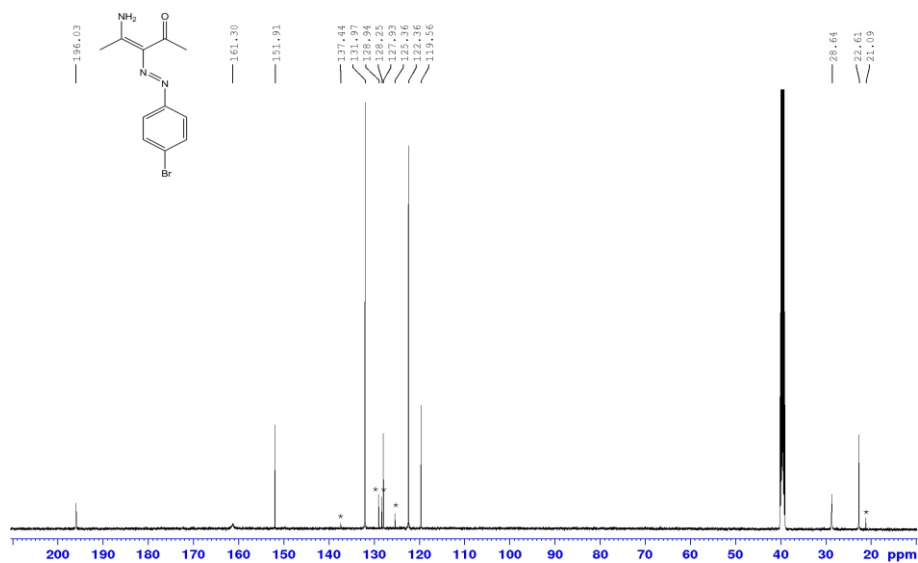
21. Singh H. B., Tandon J. P.; Autoxy boron complexes of ketamines; *Ind. J. Chem. Soc. A.: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor., Anal. Chem.*, **1989**, 26A (12), 1054–1055.
22. Singh Y. P., Rupani P., Singh A., Rai A. K., Mehrotra R. C., Rogers R. D., Atwood J. L.; Synthesis and IR, UV, NMR ( $^1\text{H}$  and  $^{11}\text{B}$ ) and mass spectral studies of new  $\beta$ -ketoamine complexes of boron: Crystal and molecular structure of  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{BOC}(\text{R})\text{CHC}(\text{R}')\text{NR}''$  ( $\text{R} = \text{p-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ); *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3076–3081.
23. Chaturvedi A., Nagar R. N., Srivastava G.; Boron spirochelates derived from 2-isopropoxy-4H-1,3,2-benzodioxaborin; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*; **1993**, 23(9), 1599–1615.
24. Itoh K., Okazaki K., Fujimoto M.; The structure of 1,3-enaminoketonatoboron difluorides in solution and in the solid state; *Aust. J. Chem.*, **2003**, 56, 1209–1214.
25. Macedo F. F., Cwengo Ch., Lindeman S. V., Smith M. D., Gardinier J. R.;  $\beta$ -Diketonate,  $\beta$ -ketoiminate and  $\beta$ -diiminate complexes of difluoroboron; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 20, 3200–3211.
26. Doušová H., Šimůnek P., Almonasy N., Růžicková Z.; Synthesis, NMR, X-ray and UV/Vis characterization and preliminary luminescence study of some boron  $\beta$ -iminoenolates having 6-aminocoumarin moiety; *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 802, 60–71.
27. Tretyakova G. O., Bukvetskii B. V., Fedorenko E. V., Beloliptsev A. Yu., Mirochnik A. G.; Nitrogen-containing analogues of boron difluoride benzoylacetate: Synthesis, structure, luminescence and quantum chemical modeling; *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2015**, 64, 10, 2312–2318.
28. Pešková M., Šimůnek P., Bertolasi V., Macháček V., Lyčka A.; Novel 5-(4-Substituted-phenyldiazenyl)-1,3,2 $\lambda^4$ -oxazaborines and their rearrangement to 1,2,4,3 $\lambda^4$ -triazaborines; *Organometallics.*, **2006**, 25, 2025–2030.
29. Allais Ch., Liéby-Muller F., Rodriguez J., Constantineux T.; Metal-free Michael-addition-initiated three-component reaction for the regioselective synthesis of highly functionalized pyridines: Scope, mechanistic investigation and applications; *Eur. J. Org. Chem.*; **2013**, 4131–4145.

30. Kaválek J., Bahei S.-E., Štěřba V.; Hydrolysis kinetics of 4-amino-3-pentene-2-one and its N-substituted derivatives; *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **1978**, 43, 2732–2739.
31. Gao Y., Zhang Q., Xu J.; A convenient and effective method for synthesizing  $\beta$ -amino- $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated esters and ketones; *Synth. Commun.*; **2004**, 34, 5 909–916.
32. Patil S. A., Medina P. A., Gonzales-Flores D., Vohs J. K., Dever S., Pineda L. W., Montezo M. L., Fahlman B. D.; Formic acid: A low-cost, mild, ecofriendly and highly efficient catalyst for the rapid synthesis of  $\beta$ -enaminones; *Synth. Commun.*; **2013**, 43 (17), 2349–2364.
33. Svobodová M., Šimůnek P., Macháček V., Štruncová L., Růžička A.; Four-coordinate organoboron compounds from  $\beta$ -enaminonitriles and diazonium salts; *Tetrahedron*; **2012**, 68, 2052–2060.
34. Povlock T. P., Lippincott W. T.; The reaction of trimethoxyboroxine with aromatic Grignard reagents – A new synthesis of borinic acid; *J. Am. Chem. Soc.*; **1958**, 80 (20), 5409–5411.
35. Marciasini L., Cacciuttolo B., Vaultier M., Pucheault M.; Synthesis of borinic acids and borinate adducts using diisopropylaminoborane; *Org. Lett.*; **2015**, 17, 3532–3535.
36. Zhang N., Wang Ch., Zou G., Tang J.; Palladium-catalyzed cross-coupling of aryl chlorides with O,N-chelate stabilized diarylborinates; *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 842, 54–58.
37. Lee D., Newman S. G., Taylor M. S.; Boron catalyzed direct aldol reactions of pyruvic acids; *Org. Lett.*; **2009**, 11, 23, 5486–5489.
38. Šimůnek P., Bertolasi V., Macháček V.; Tautomerism and hydrogen bonding in reaction products from 4-aminopent-3-en-2-one and diazonium ions; *J. Mol. Struct.*; **2002**, 642, 41–51.
39. Lyčka A., Šnobl D., Macháček V., Večeřa M.; N-15-NMR study of azo-hydrazone tautomerism of N-15-labeled azo dyestuffs; *Org. Magn. Reson.*, **1981**, 16, 17–19.

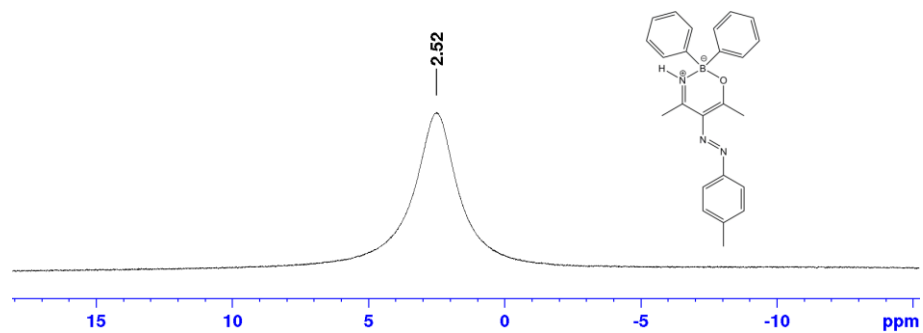
## 7 Přílohy



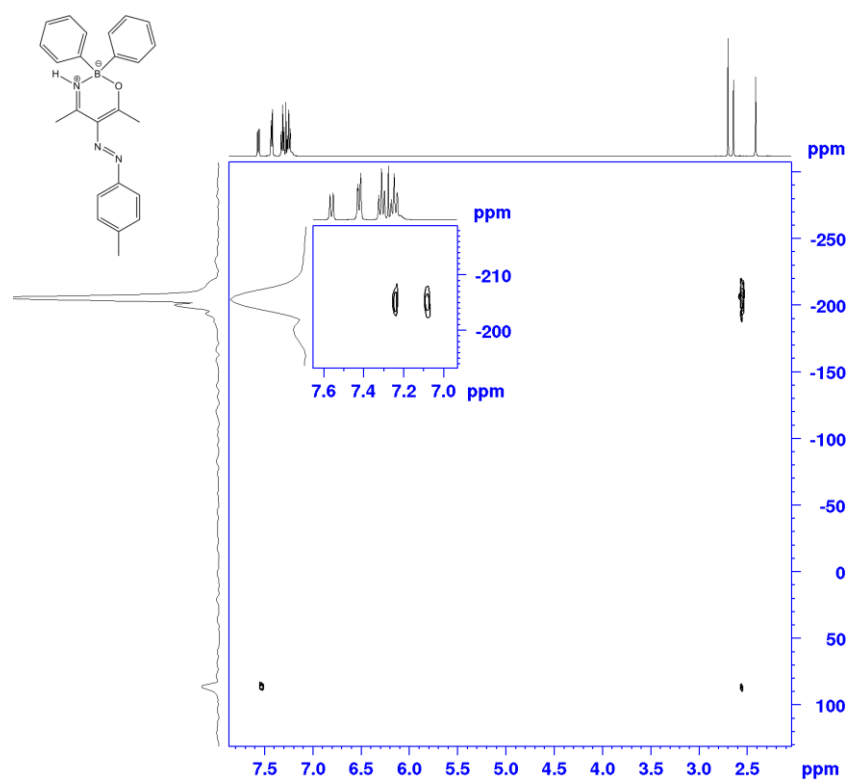
**Obr. 18:** 500 MHz <sup>1</sup>H NMR spektrum látky **5b** v CDCl<sub>3</sub> (signály označené hvězdičkou náleží toluenu).



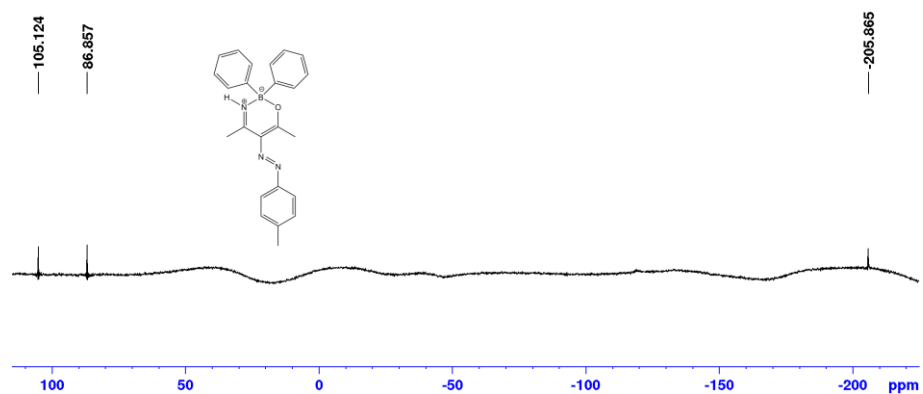
**Obr. 19:** 125,8 MHz <sup>13</sup>C spektrum látky **5b** v CDCl<sub>3</sub> (signály označené hvězdičkou náleží toluenu).



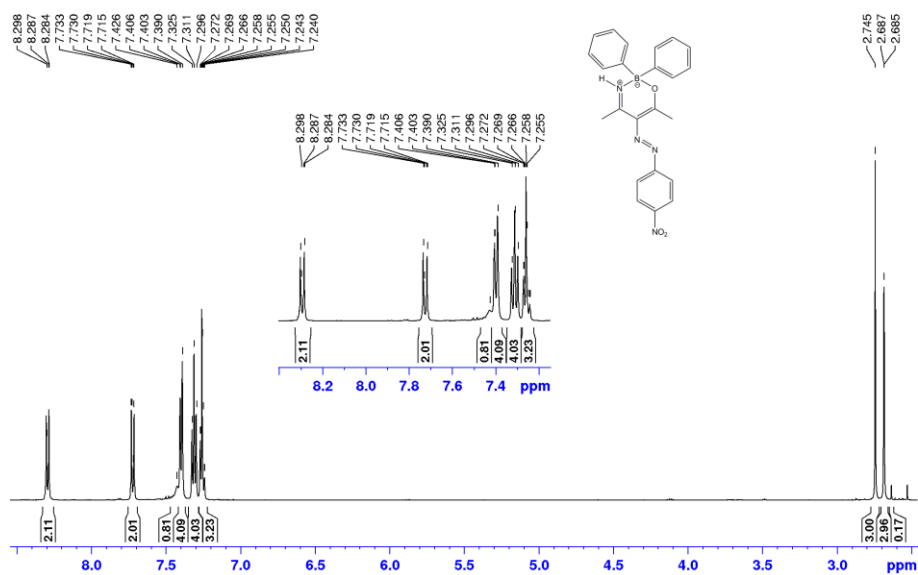
**Obr. 20:** 160,5 MHz  $^{11}\text{B}$  NMR spektrum oxazaborinu **6a** v  $\text{CDCl}_3$ .



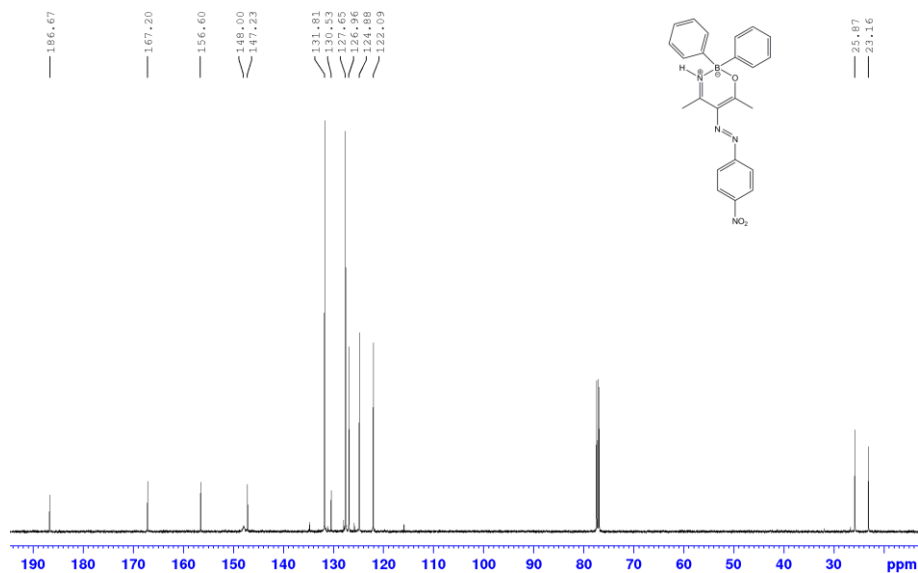
**Obr. 21:** 500 MHz  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  gsHMBC NMR spektrum oxazaborinu **6a** v  $\text{CDCl}_3$ .



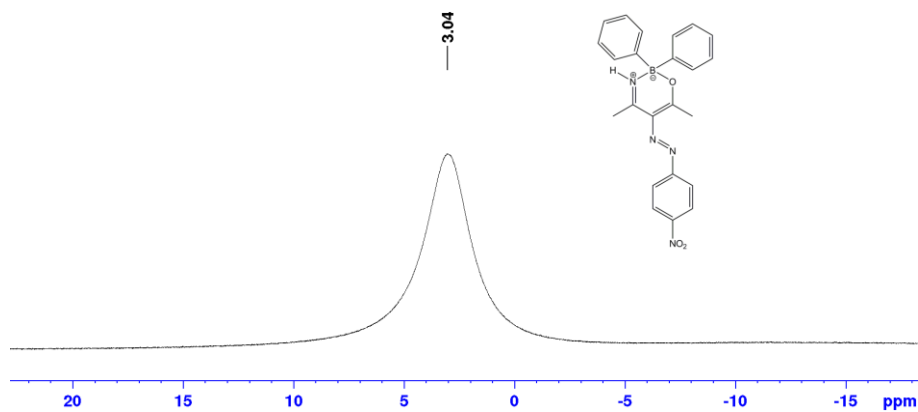
**Obr. 22:** 50,7 MHz  $^{15}\text{N}$  NMR spektrum oxazaborinu **6a** v  $\text{CDCl}_3$ .



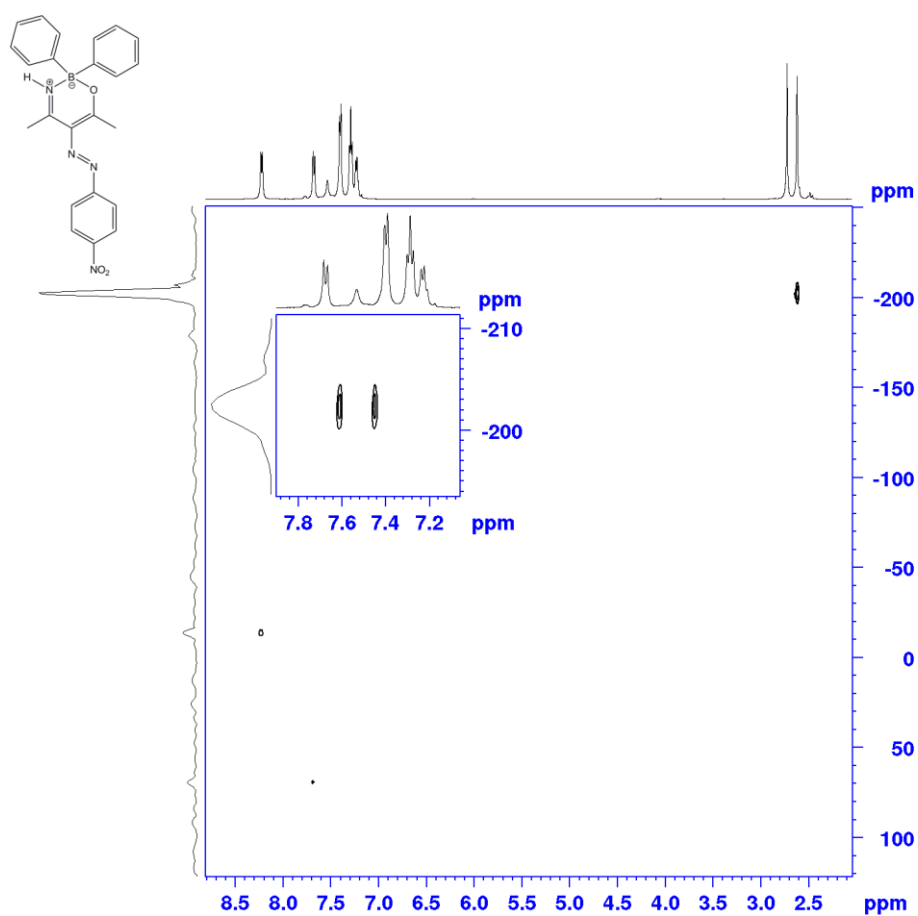
**Obr. 22:** 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum oxazaborinu **6c** v  $\text{CDCl}_3$ .



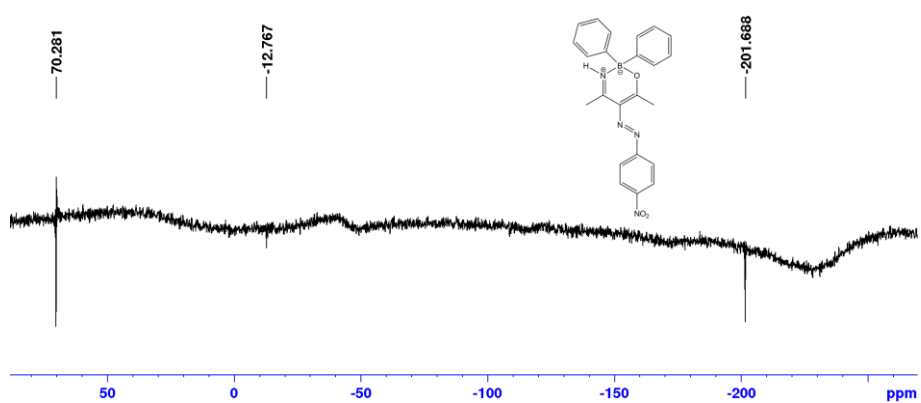
**Obr. 23:** 125,8 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum oxazaborinu **6c** v  $\text{CDCl}_3$ .



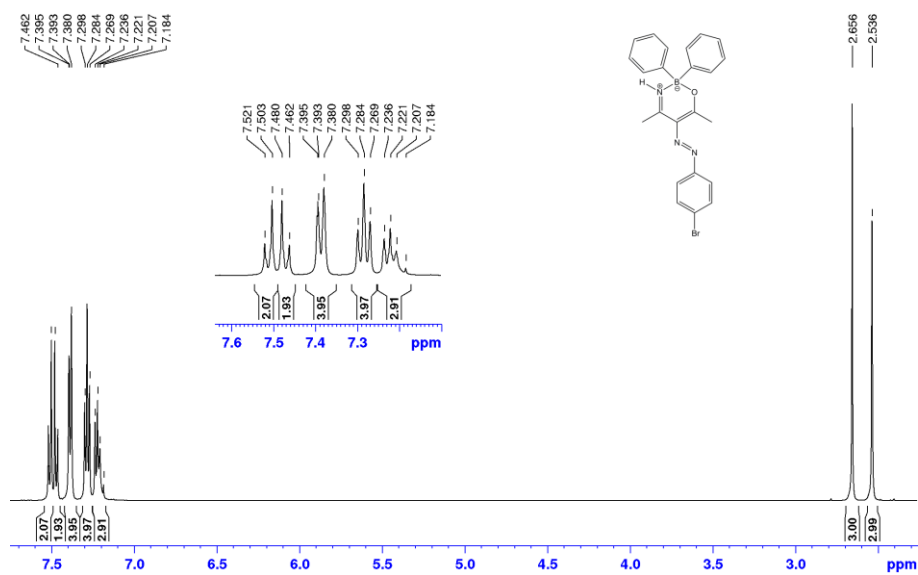
**Obr. 24:** 160,5 MHz  $^{11}\text{B}$  NMR spektrum oxazaborinu **6c** v  $\text{CDCl}_3$ .



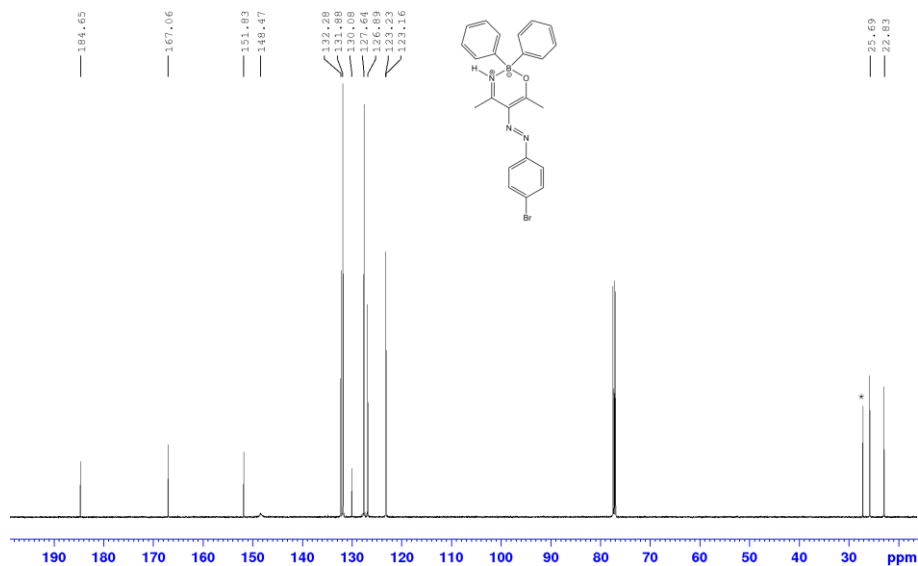
Obr. 25: 500 MHz  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  gsHMBC NMR spektrum oxazaborinu **6c** v  $\text{CDCl}_3$ .



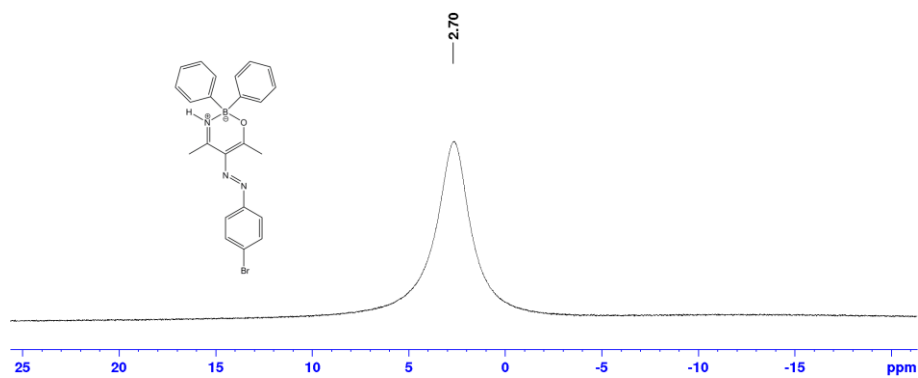
Obr. 26: 50,7 MHz  $^{15}\text{N}$  NMR spektrum oxazaborinu **6c** v  $\text{CDCl}_3$ .



**Obr. 27:** 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum oxazaborinu **6d** v  $\text{CDCl}_3$ .

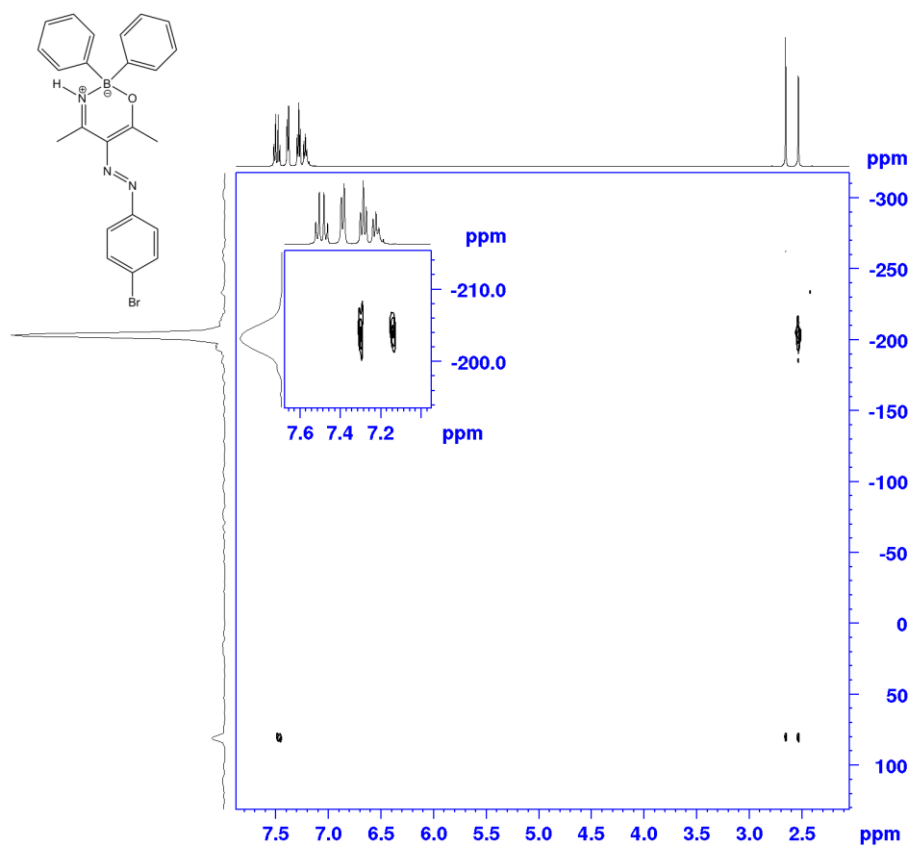


**Obr. 28:** 125,8 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum oxazaborinu **6d** v  $\text{CDCl}_3$  (signály označené hvězdičkou náležejí cyklohexanu).

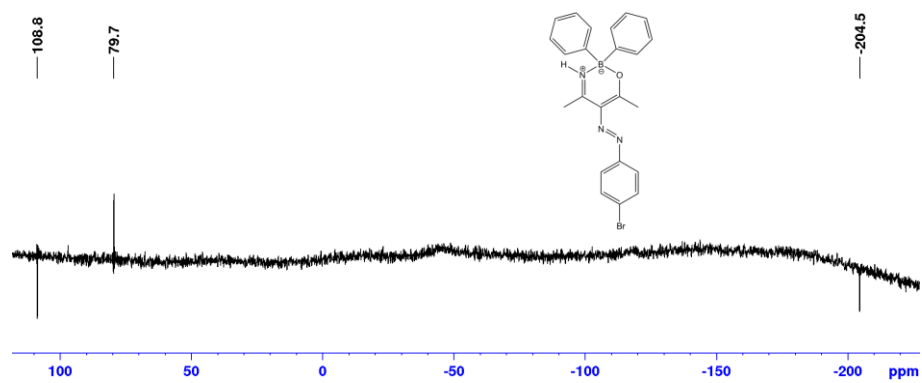


**Obr. 29:** 160,5 MHz  $^{11}\text{B}$  NMR spektrum oxazaborinu **6d** v  $\text{CDCl}_3$

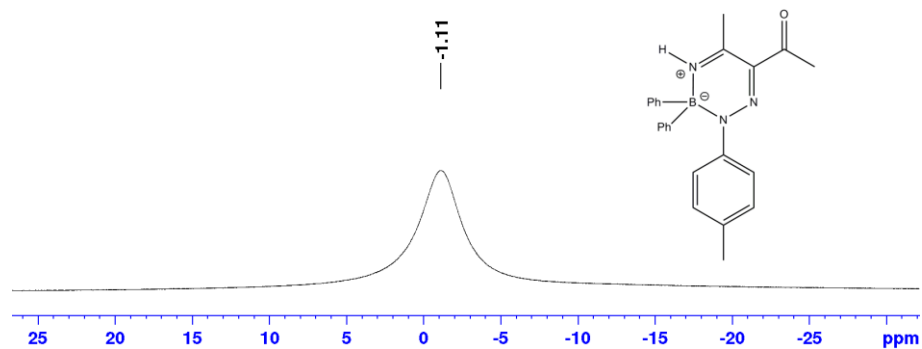




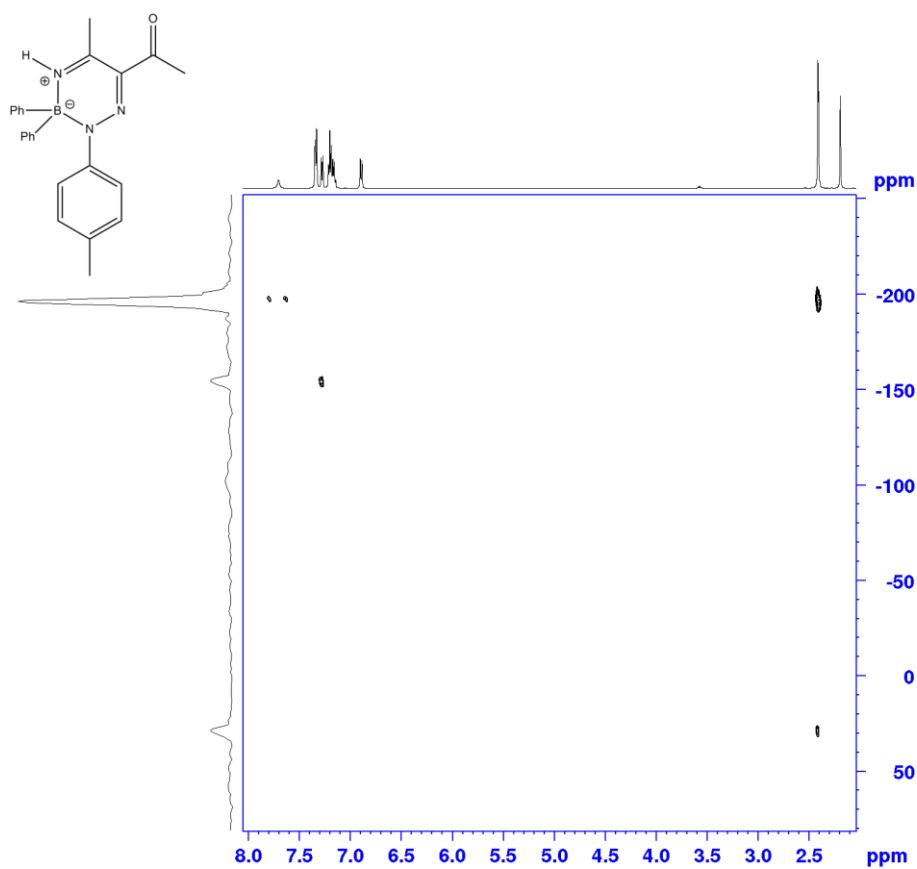
**Obr. 30:** 500 MHz  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  gsHMBC spektrum oxazaborinu **6d** v  $\text{CDCl}_3$ .



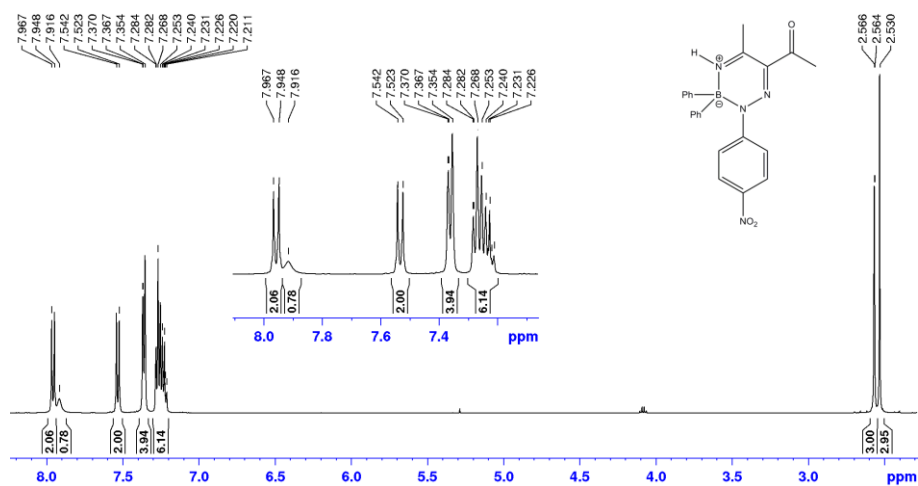
**Obr. 31:** 50,7 MHz  $^{15}\text{N}$  NMR spektrum oxazaborinu **6d** v  $\text{CDCl}_3$ .



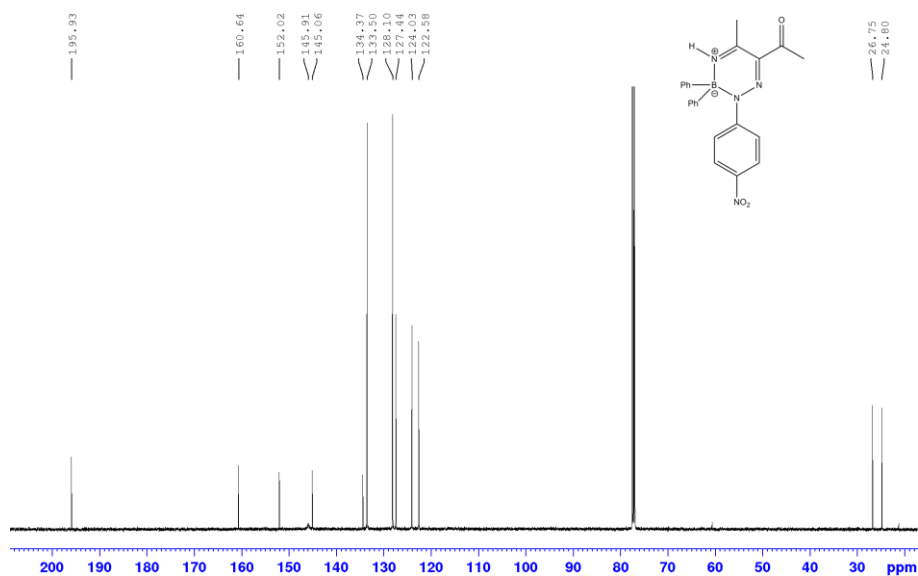
**Obr. 32:** 160,5 MHz  $^{11}\text{B}$  NMR spektrum triazaborinu **7a** v  $\text{CDCl}_3$ .



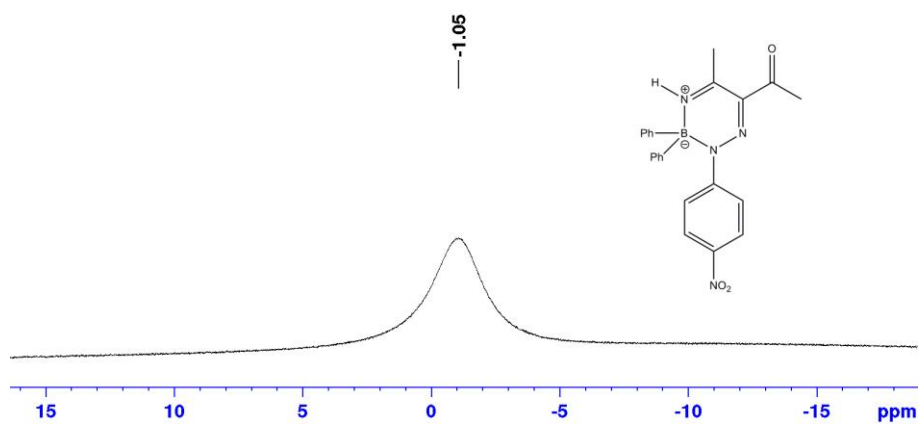
**Obr. 33:** 500 MHz  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  gsHMBC NMR spektrum triazaborinu **7a** v  $\text{CDCl}_3$ .



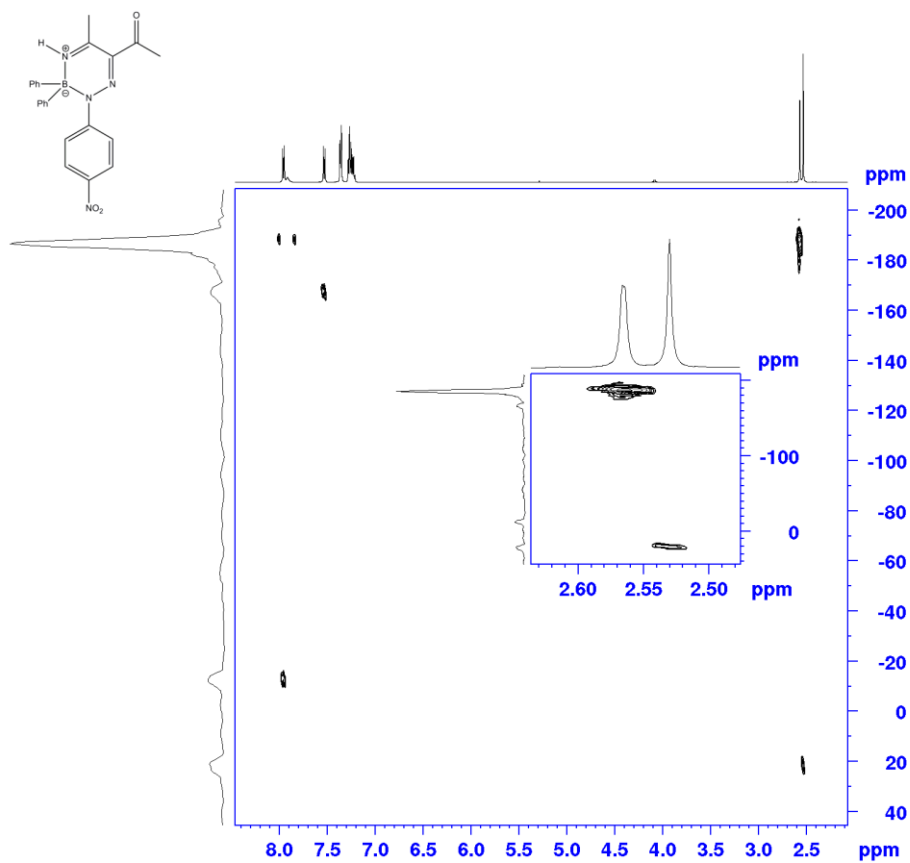
Obr. 34: : 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum triazaborinu **7c** v  $\text{CDCl}_3$ .



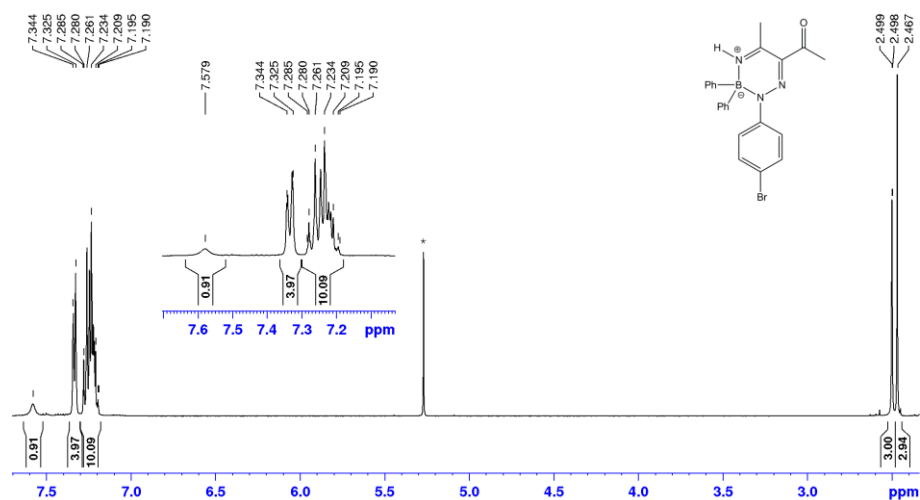
Obr. 35: 125,8 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum triazaborinu **7c** v  $\text{CDCl}_3$ .



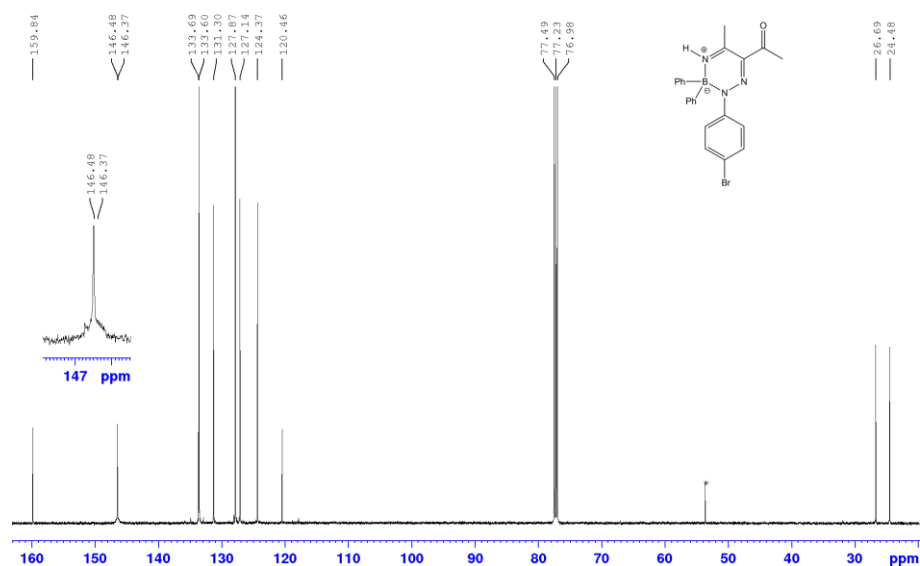
Obr. 36: 160,5 MHz  $^{11}\text{B}$  NMR spektrum triazaborinu **7c** v  $\text{CDCl}_3$ .



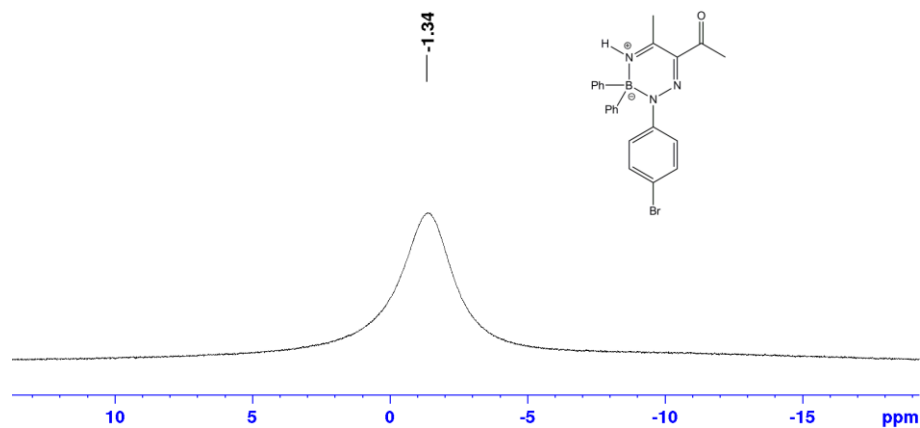
**Obr. 37:** 500 MHz  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  *gs*HMBC NMR spektrum triazaborinu **7c** v  $\text{CDCl}_3$ .



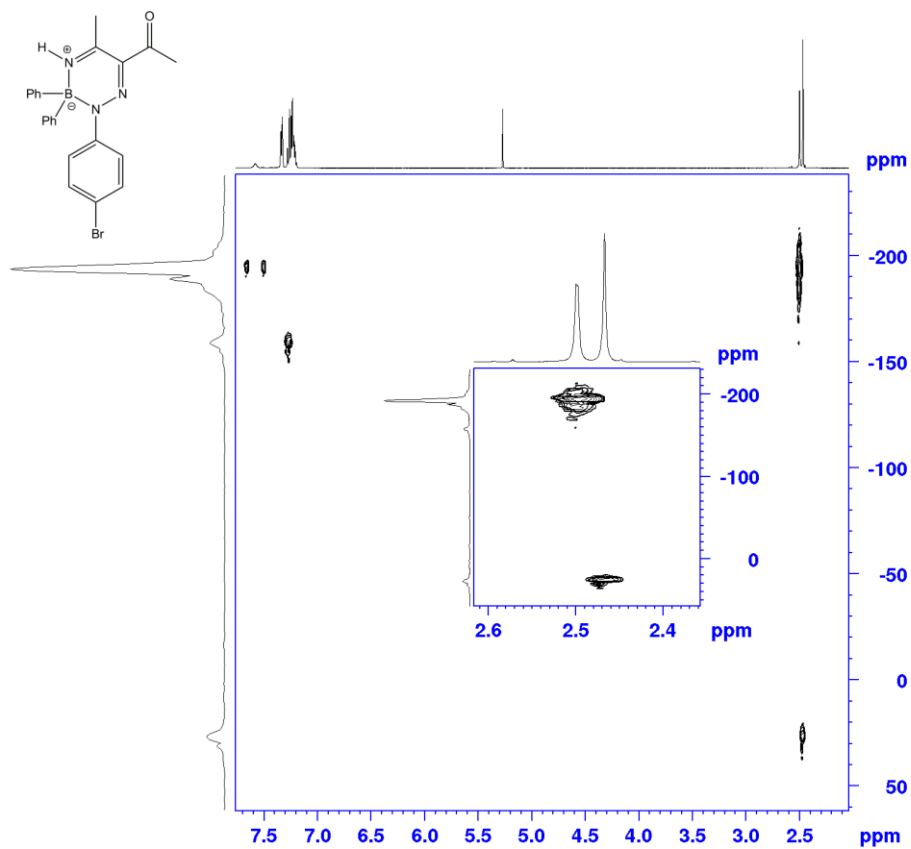
**Obr. 38:** 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum triazaborinu **7d** v  $\text{CDCl}_3$  (signály označené hvězdičkou náleží dichlormethanu).



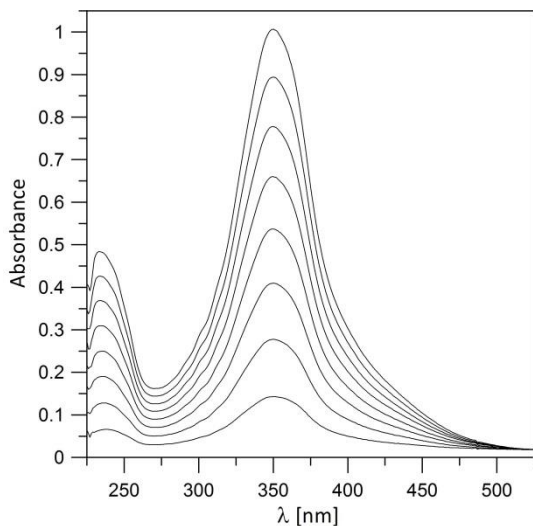
**Obr. 39:** 125,8 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum triazaborinu **7d** v  $\text{CDCl}_3$  (signály označené hvězdičkou náleží dichlormethanu).



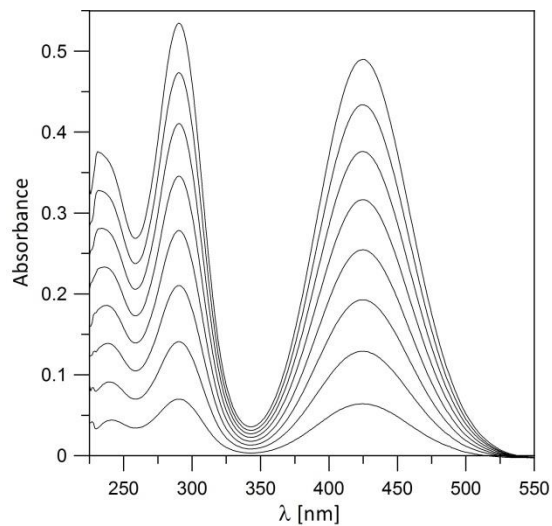
**Obr. 40:** 160,5 MHz  $^{11}\text{B}$  NMR spektrum triazaborinu **7d** v  $\text{CDCl}_3$ .



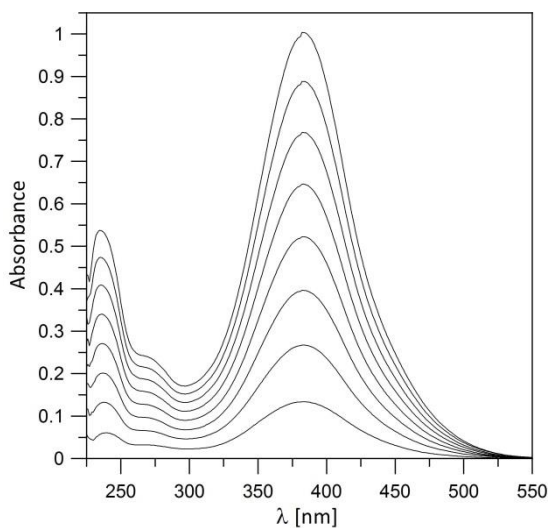
**Obr. 41:** 500 MHz  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  gsHMBC NMR spektrum triazaborinu **7d** v  $\text{CDCl}_3$ .



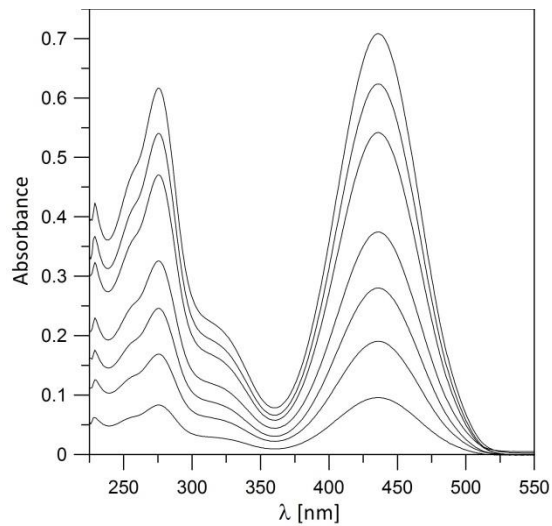
**Obr. 42:** UV/VIS spektrum oxazaborinu **6b** v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  při různých koncentracích.



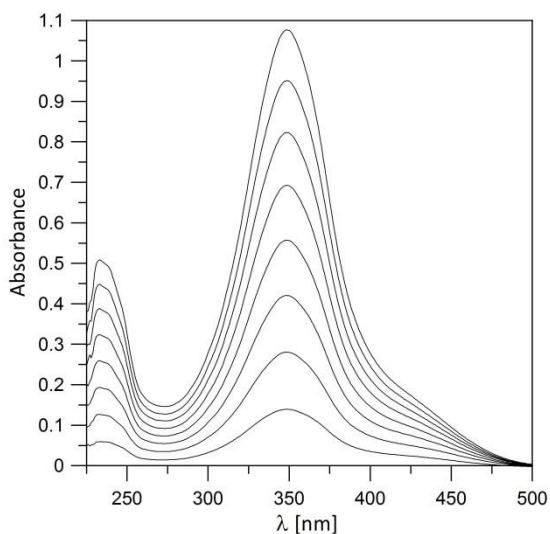
**Obr. 44:** UV/VIS spektrum triazaborinu **7b** v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  při různých koncentracích.



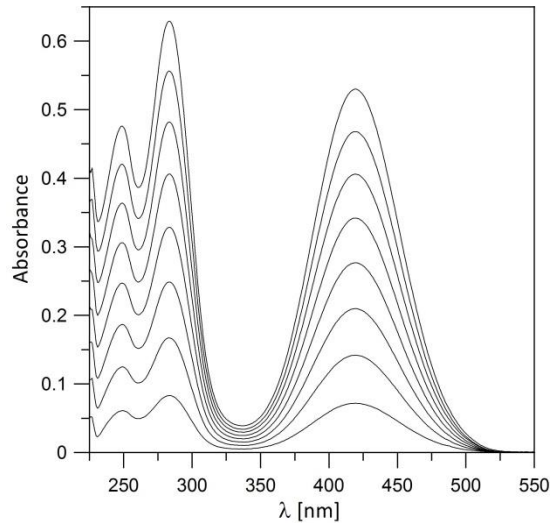
**Obr. 45:** UV/VIS spektrum oxazaborinu **6c** v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  při různých koncentracích.



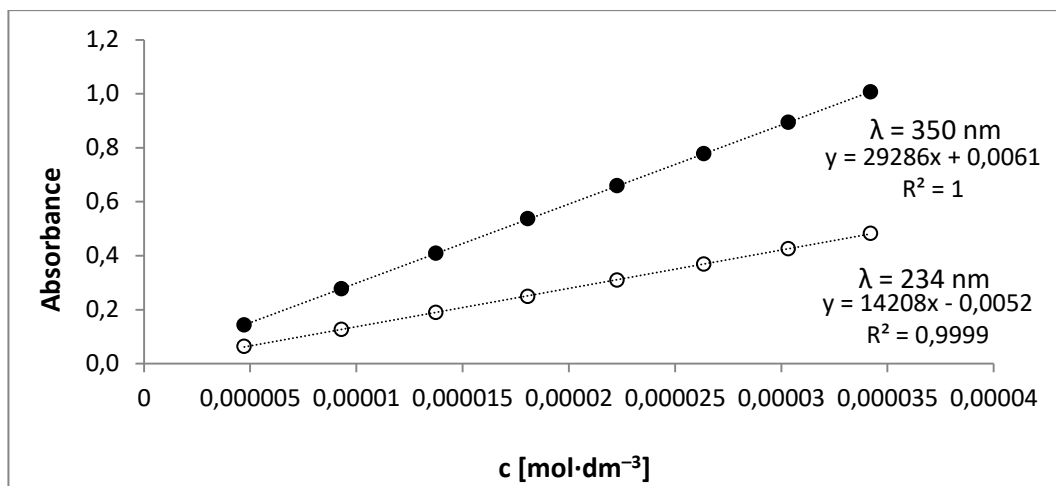
**Obr. 46:** UV/VIS spektrum triazaborinu **7c** v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  při různých koncentracích.



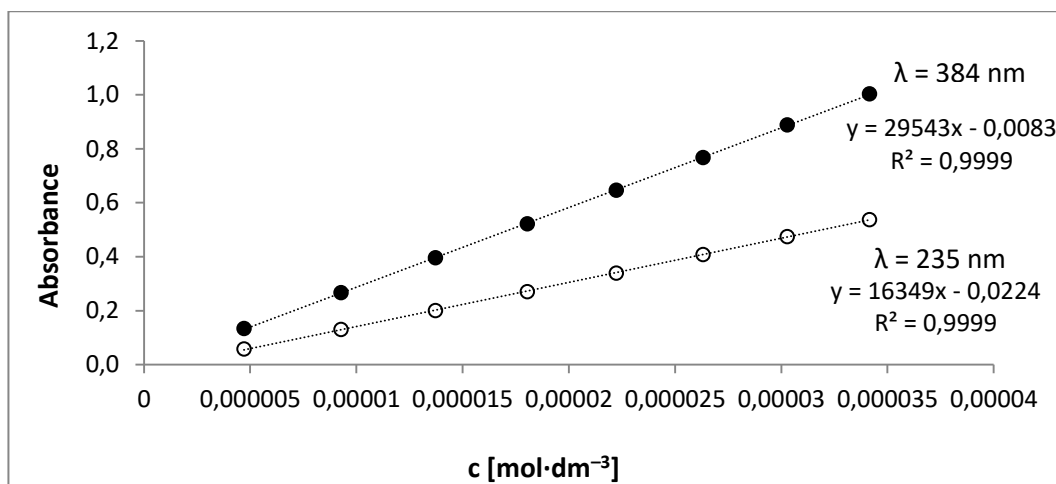
**Obr. 47:** UV/VIS spektrum oxazaborinu **6d** v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  při různých koncentracích.



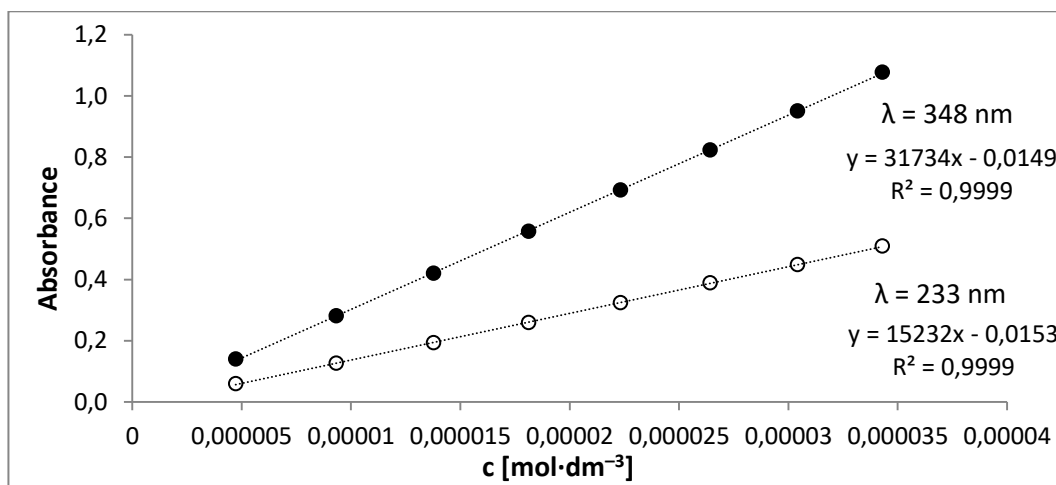
**Obr. 48:** UV/VIS spektrum triazaborinu **7d** v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  při různých koncentracích.



**Graf 3:** Kalibrační křivky závislosti  $A = f(c)$  pro oxazaborin **6b**.

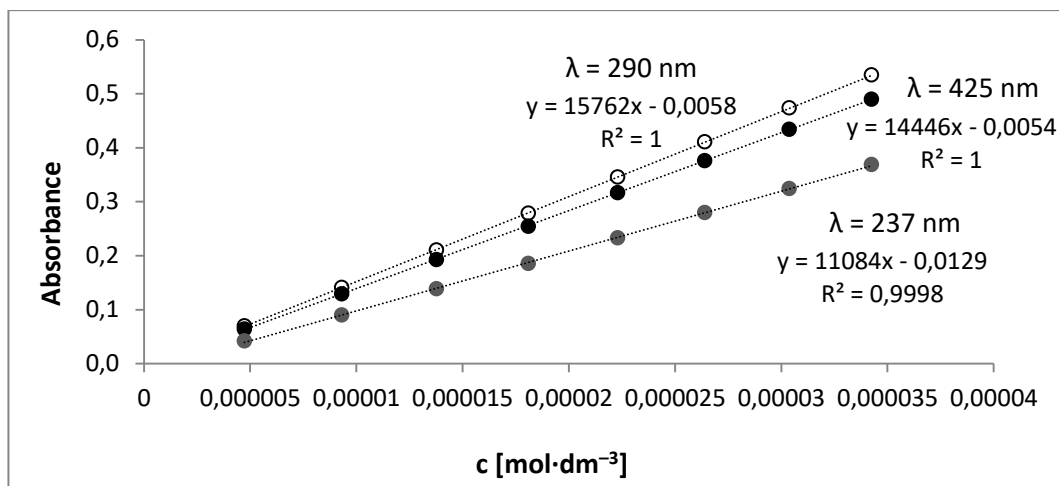


**Graf 4:** Kalibrační křivky závislosti  $A = f(c)$  pro oxazaborin **6c**.

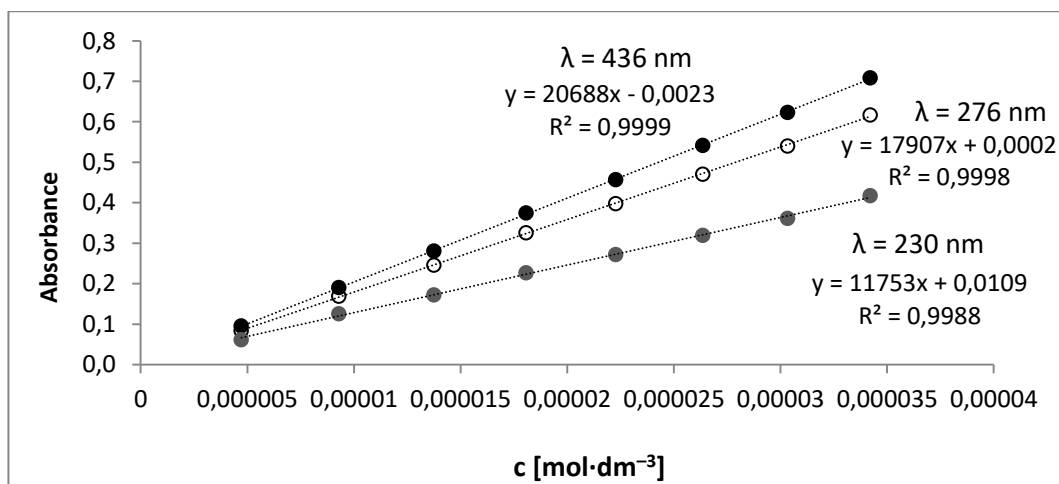


**Graf 5:** Kalibrační křivky závislosti  $A = f(c)$  pro oxazaborin **6d**.

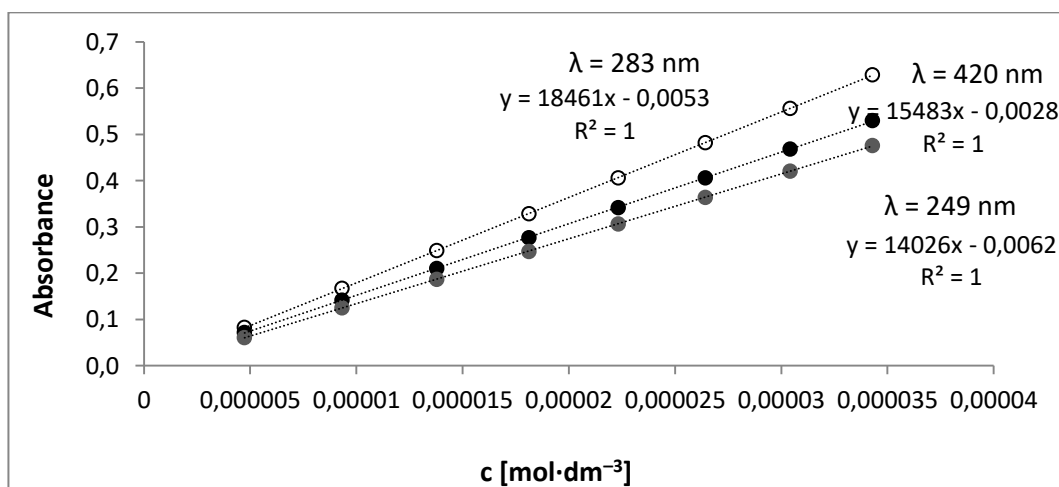




**Graf 6:** Kalibrační křivky závislosti  $A = f(c)$  pro triazaborin **7b**.



**Graf 7:** Kalibrační křivky závislosti  $A = f(c)$  pro triazaborin **7c**.



**Graf 8:** Kalibrační křivky závislosti  $A = f(c)$  pro triazaborin **7d**.