

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Syntéza 6členných borových heterocyklů

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2021

2021

Bc. Eliška Smejkalová

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Synthesis of 6membered boron heterocycles

MASTER THESIS

2021

2021

Bc. Eliška Smejkalová

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Eliška Smejkalová**
Osobní číslo: **C18547**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Organická chemie**
Téma práce: **Syntéza 6-ti členných borových heterocyklů**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Prostudujte literaturu týkající se reakce jednoduchých enaminoamidů vedoucí k heterocyklickým sloučeninám a sepište literární rešerši.
2. Připravte 3 β -enaminoamidy.
3. Z β -enaminoamidů syntetizujte sloučeniny s atomem boru v kruhu s využitím různě substituovaných diazoniových solí.
4. Vzniklé produkty identifikujte a charakterizujte (teplota tání, NMR spektroskopie, elementární analýza, MALDI).
5. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:
Veškerá dostupná odborná literatura.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Markéta Svobodová, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání diplomové práce: **26. února 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlašuji:

Práci s názvem Syntéza 6členných borových heterocyklů jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 16. 7. 2021

Eliška Smejkalová

Na tomto místě bych ráda poděkovala mé vedoucí diplomové práce Ing. Markétě Svobodové, Ph.D. za odborné vedení a pomoc jak v laboratoři, tak při sepisování této práce a vyhodnocování spekter. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Janu Svobodovi, Ph.D. za měření hmotnostních spekter pro tuto práci a doc. Ing. Petru Šimůnkovi, Ph.D. za konzultace ohledně spekter. Velký dík patří celé mé rodině a příteli za obrovskou podporu.

ANOTACE

Teoretická část v této práci se zabývá vznikem heterocyklických sloučenin reakcemi β -enaminoamidů s cyklickými i nocyklickými sloučeninami a popisem předpokládaných mechanismů jednotlivých reakcí.

V experimentální části jsou popsány syntézy 6členných borových heterocyklických sloučenin. Všechny tyto sloučeniny byly charakterizovány pomocí ^1H , ^{13}C , ^{11}B a ^{15}N NMR spektroskopie, elementární analýzy, bodu tání a HRMS spektrometrie.

KLÍČOVÁ SLOVA

Enaminoamid, oxazaborin, diazaborinon, triazaborin, triazaborinon, oxadiazaborin

ANNOTATION

The theoretical part in this work deals with the formation of heterocyclic compounds by reactions of β -enaminoamides with cyclic and non-cyclic compounds and a description of the presumed mechanisms of individual reactions.

In the experimental part, the syntheses of 6membered boron heterocyclic compounds are described. All of these compounds were characterized by ^1H , ^{13}C , ^{11}B and ^{15}N NMR spectroscopy, elemental analysis, melting point and HRMS spectrometry.

KEYWORDS

Enaminoamide, oxazaborine, diazaborinone, triazaborine, triazaborinone, oxadiazaborine

OBSAH

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	10
ÚVOD	12
1 TEORETICKÁ ČÁST	13
1.1 Příprava 3členných heterocyklů	13
1.2 Příprava 5členných heterocyklů	14
1.3 Příprava 6členných heterocyklů	20
1.4 Příprava polycyklických heterocyklů	24
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
2.1 NMR spektra	26
2.2 Teploty tání, elementární analýza	27
2.3 HRMS	27
2.4 Rozpouštědla a činidla	27
2.5 Syntézy	27
2.5.1 Výchozí látky	27
2.5.2 Azokopulační produkty	32
2.5.3 Reakce <i>N,N'</i> -(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (1a) s 4-methylbenzen- diazonium-tetrafenylborátem (2a)	35
2.5.4 Reakce <i>N,N'</i> -(ethan-1,2-diyl)bis(3-(methylamino)but-2-enamidu) (1b) s 4- methylbenzendiazonium-tetrafenylborátem (2a)	40
2.5.5 Reakce <i>N,N'</i> -(ethan-1,2-diyl)bis(3-(fenylamino)but-2-enamidu) (1c) s 4- methylbenzendiazonium-tetrafenylborátem (2a)	47
2.5.6 Reakce <i>N,N'</i> -(ethan-1,2-diyl)bis(3-amino-2-(4-bromfenylazo)but-2-enamidu) (5b) s difenylborinovou kyselinou (3)	52
2.5.7 Reakce <i>N,N'</i> -(ethan-1,2-diyl)bis(3-amino-2-(4-kyanfenylazo)but-2-enamidu) (5c) s difenylborinovou kyselinou (3)	55
2.5.8 Reakce látek 6c a 8a s $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	57

3	VÝSLEDKY A DISKUSE	60
3.1	Předchozí studie	60
3.2	Vlastní výsledky	66
3.2.1	Reakce bis(β -enaminoamidů) (1a–c) s 4-methylbenzediazonium-tetrafenylborátem (2a).....	66
3.2.2	Reakce <i>N,N'</i> -(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (1a) s 4-substituovanými benzediazonium-tetrafluorboráty (2b–d) a difenylborinovou kyselinou (3)	111
3.2.3	Reakce s $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	114
4	ZÁVĚR	118
5	POUŽITÁ LITERATURA	119
6	PŘÍLOHY	127

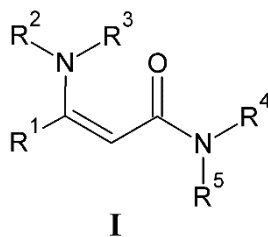
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AcOH	kyselina octová
AP	azokopulační produkt
Ar	aromatický substituent
Boc	<i>tert</i> -butoxykarbonyl
Bn	benzyl
COSY	Correlation Spectroscopy
DCE	dichlorethan
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
Et	ethyl
Et ₂ O	diethylether
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation (heteronukleární NMR korelační spektroskopie přes více vazeb)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence (heteronukleární NMR korelační spektroskopie přes jednu vazbu)
HRMS	High Resolution Mass Spektrometry (hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením)
ⁱ Bu	isobutyl
ⁱ Pr	isopropyl
LK	Lewisova kyselina
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization (desorpce/ionizace laserem za účasti matrice)
Me	methyl
NMR	nukleární magnetická rezonance
OAc	acetát
Ph	fenyl
PIFA	jodbenzen- <i>I,I</i> -bis(trifluoracetát)

PIDA	jodbenzen- <i>I,I</i> -diacetát
Pr	propyl
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -toluensulfonová kyselina
TBHP	<i>terc</i> -butylhydroperoxid
TBN	<i>terc</i> -butoxynitrit
^t BuOH	<i>terc</i> -butylalkohol
^t BuOOH	<i>terc</i> -butylhydroperoxid
TFA	trifluoroctová kyselina
T _L	laboratorní teplota

ÚVOD

β -enaminoamidy **I** jsou 1,3-nenasycené sloučeniny spadající do skupiny látek nazývané polarizované ethyleny mající elektronakceptorní skupinu na jednom a elektrondonorní skupinu na druhém konci dvojné vazby.



Obr. 1: Obecná struktura β -enaminoamidu

β -enaminoamidy slouží jako výchozí látky pro syntézy heterocyklických sloučenin jako např. 1,5-dibenzodiazepinů^[1], derivátů uracilu^[2] nebo sloučenin boru^[3,4]. U některých heterocyklických sloučenin vznikajících z β -enaminoamidů byly studovány například antifungální účinky^[5].

Také některé hydrochloridy β -enaminoamidů vykazují např. protizánětlivé a analgetické účinky^[6].

1 TEORETICKÁ ČÁST

β -enaminoamidy jsou schopny vytvářet 3-6členné heterocyklické sloučeniny.^[7-64] Jakožto bidentátní ligandy se dokážou koordinovat k centrálnímu atomu kovu dvěma donorovými atomy, což umožňuje syntézy rozmanitých derivátů.

Jelikož je β -enaminoamidů celá řada, bylo vyhledávání pro tuto práci omezeno na publikace od roku 2011 po současnost za podmínky vzniku heterocyklických sloučenin.

1.1 Příprava 3členných heterocyklů

V roce 2018 se kolektiv čínských vědců zabýval syntézou velmi napjatých a reaktivních molekul obsahujících dvojnou vazbu C=N, a to 2*H*-azirinů.^[7] Tyto heterocykly se vyskytují také v přírodních látkách^[8-12], u kterých se prokázaly antibiotické účinky.^[8,9] Sloučeniny s tímto strukturním motivem jsou také užitečnými stavebními kameny pro syntézy funkcionalizovaných aminoderivátů a heterocyklických sloučenin obsahujících dusík.^[13-16]

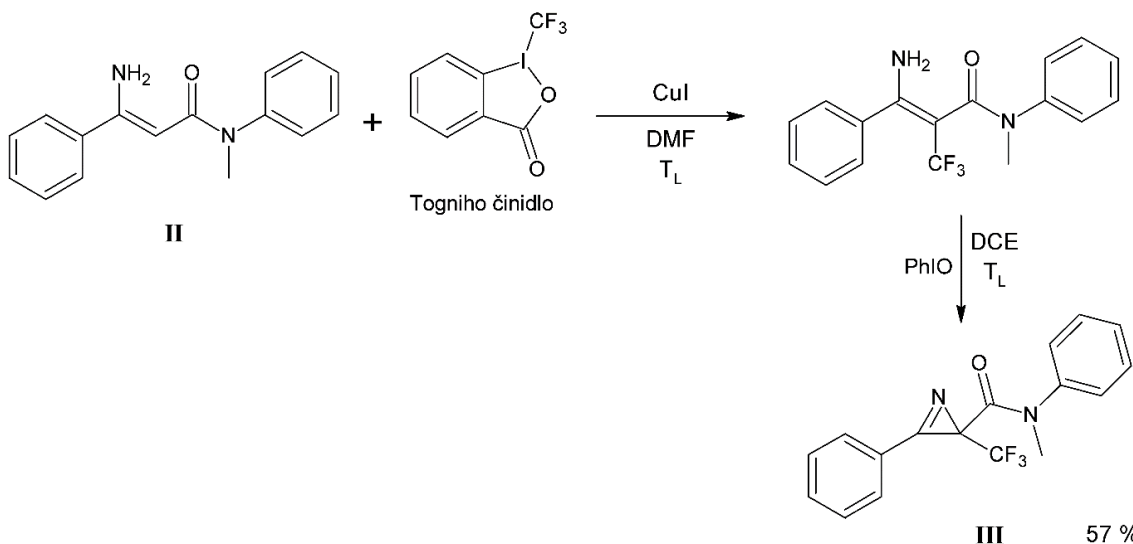


Schéma 1

Výchozí látkou pro syntézu azirinu **III** může být např. β -enaminoamid **II** reagující nejprve s tzv. Togniho činidlem pro zavedení trifluormethylové skupiny (Schéma 1). Vznikající meziproduct následně podléhá intramolekulární azirinaci v přítomnosti jodbenzenu.^[7] Mechanismus intramolekulární azirinace byl navržen již v publikaci z roku 2009, kde ji autoři prováděli s pomocí jodbenzen-*I,I*-diacetátu (PIDA)^[17] (Schéma 2). β -Enaminoamid **II** nejprve reaguje s PIDA za vzniku intermediátu **A** a odštěpení AcOH. Volný elektronový pár struktury **B** atakuje dusík, což vede k odštěpení jodbenzenu a acetátového aniontu. Nakonec dojde k deprotonaci na atomu dusíku za vzniku finálního produktu **III**.^[17]

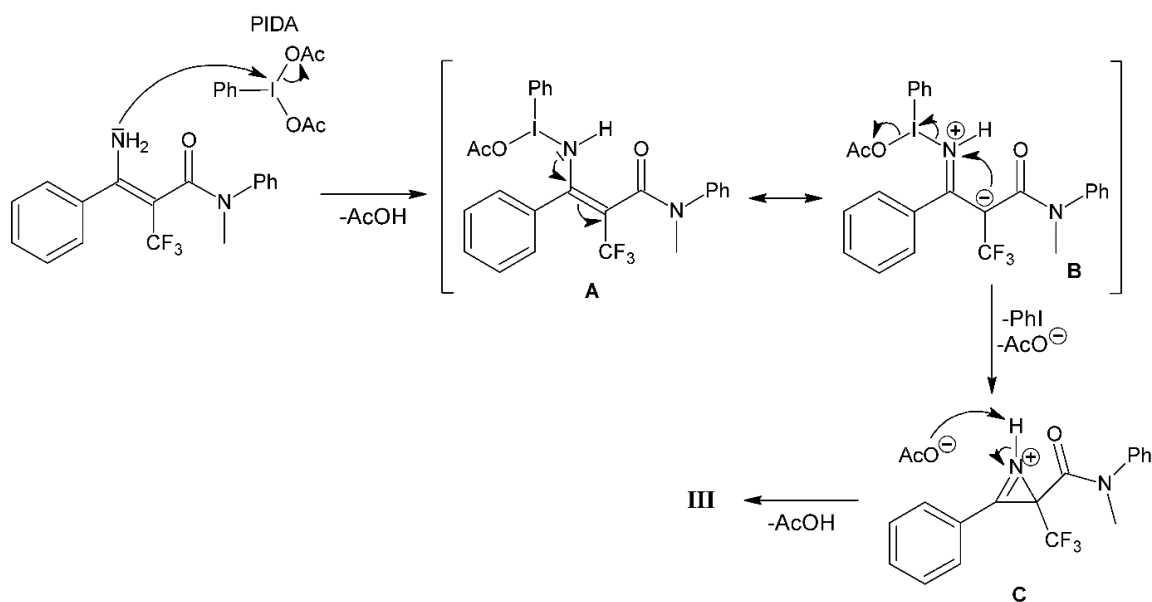


Schéma 2

1.2 Příprava 5členných heterocyklů

Pyrrolin-4-ony jsou považovány za atraktivní molekuly díky své struktuře, která se běžně vyskytuje v optických materiálech^[18] a v biologicky aktivních sloučeninách (např. inhibitory proteázy HIV-1^[19,20]).

Jako jedna z možností syntézy těchto pyrrolin-4-onů je bicyklizace substituovaných β -enaminoamidů v přítomnosti *p*-toluensulfonové kyseliny (Schéma 3). Výhodou této metody jsou mírné reakční podmínky, nenáročná experimentální manipulace a absence kovových katalyzátorů a oxidantů.^[21]

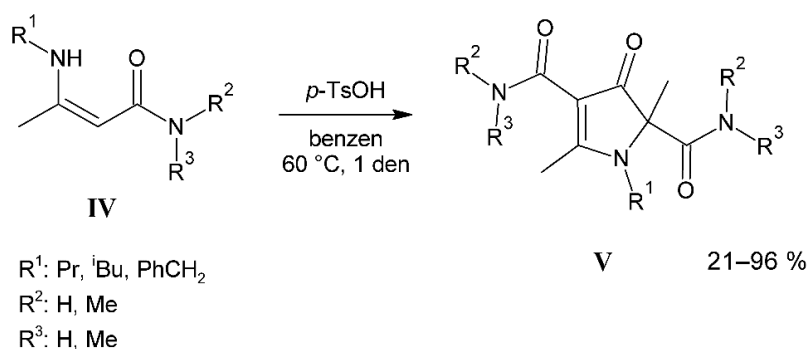


Schéma 3

Mechanismus vzniku derivátu V je znázorněn ve Schématu 4.^[21] V prvním kroku dochází ke spojení nábojově neutrální a protonované A formy β -enaminoamidu IV za vzniku meziproductu B. V tuto chvíli je důležité ekvimolární množství neutrálního a protonovaného β -enaminoamidu. První udržuje nukleofilitu a druhý zlepšuje elektrofilitu. Po eliminaci aminu

dochází k intramolekulární cyklizaci na pětičlen **D**, který je dále oxidován molekulárním kyslíkem ze vzduchu. Po dehydrataci **E** vzniká epoxid **F**. Následné otevření kruhu vodou poskytuje diol **G**. Nakonec proběhne migrace methyl skupiny na finální pyrrolin-4-on **V**.

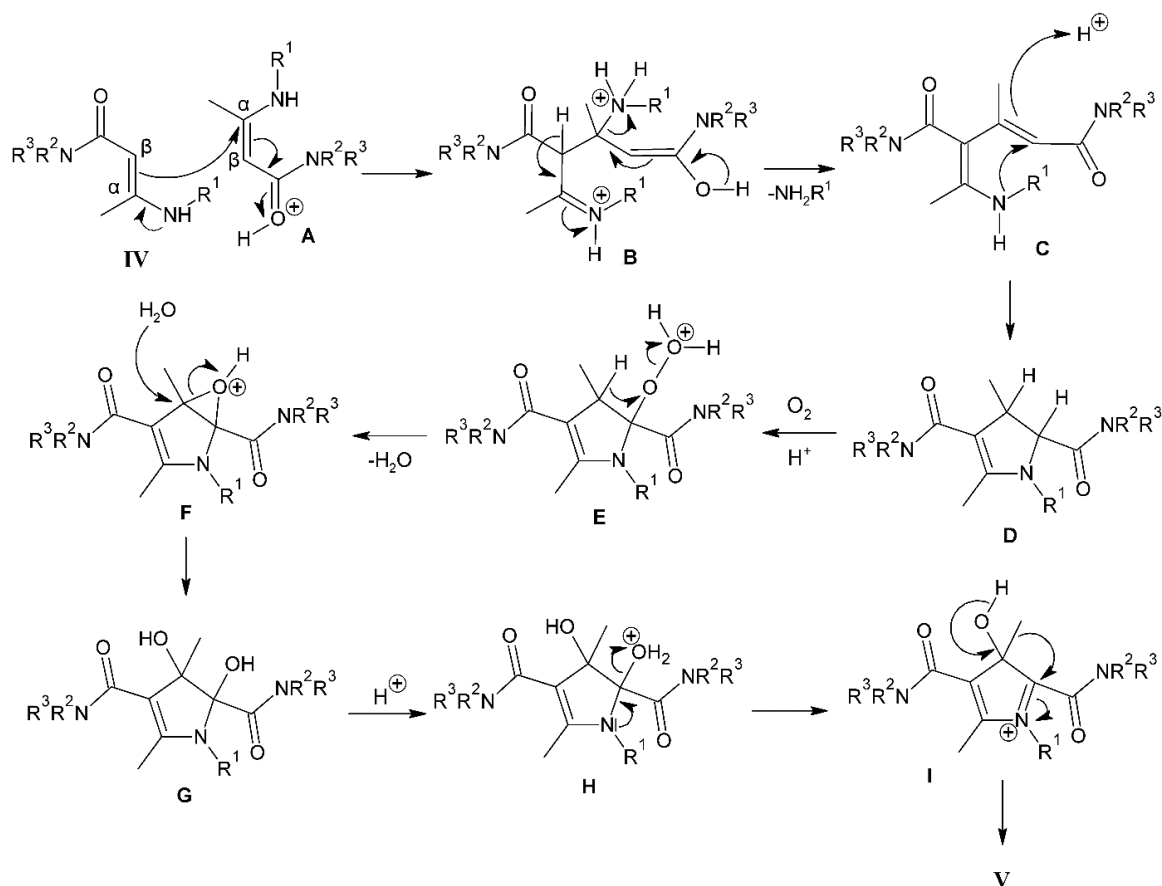
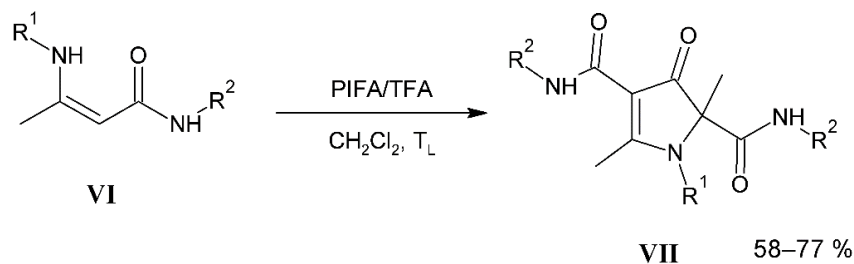


Schéma 4

Další možností syntézy pyrrolin-4onu je opět bicyklizace β -enaminoamidů tentokrát v přítomnosti jodbenzen-*I,I*-bis(trifluoracetátu) (PIFA) za laboratorní teploty v CH_2Cl_2 (**Schéma 5**).^[22] PIFA sloužící jako oxidační činidlo je hojně používaný díky své dobré dostupnosti, malé toxicitě, snadné manipulaci a reaktivitě podobné činidlům s těžkými kovy.^[23–25]



R^1 : Me, Ph, Bn

R^2 : Ph, 4-MePh, 4-MeOPh, 4-ClPh, 2-MePh, 2-MeOPh, 2-ClPh

Schéma 5

Ve **Schématu 6** je uveden mechanismus vzniku derivátů **VII**. Celková transformace začíná štěpením β -enaminoamidu **VI** v přítomnosti TFA na sloučeninu **B** a tvorbou nitreniového iontu **A**, který se generuje z β -enaminoamidu **VI** působením mírného oxidantu PIFA. Reakcí nitreniového iontu **A** s **B'** (tautomerem sloučeniny **B**) vznikají meziprodukty **C** a **D**. Poté následuje intramolekulární adiční reakce za vzniku **E** a oxidace zprostředkovaná činidlem PIFA na iminiový iont **F**, který nakonec podléhá přesmyku na finální produkt **VII**.^[22]

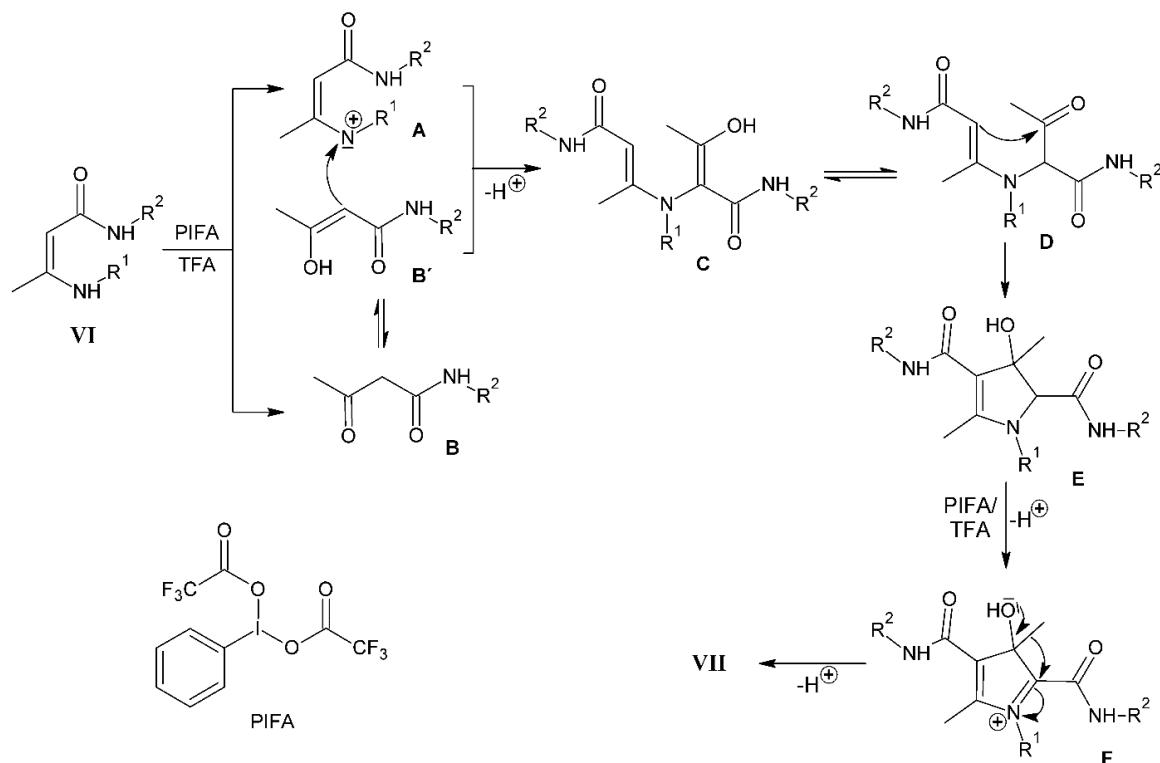
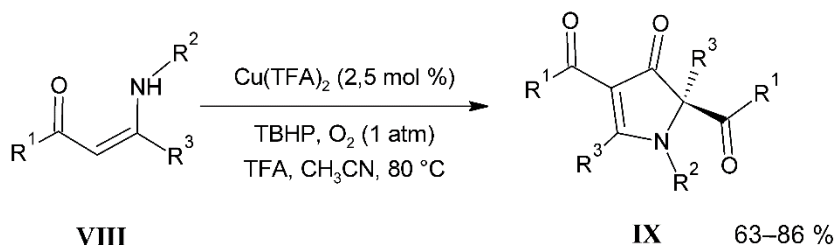


Schéma 6

Bicyklizace substituovaných β -enaminoamidů poskytující pyrrolin-4-ony lze také provést za katalýzy $\text{Cu}(\text{TFA})_2$ (**Schéma 7**). Jako efektivní se ukázalo použití oxidovadla TBHP (*tert*-butylhydroperoxid) a rozpouštědla CH_3CN .^[26]



R^1 : NPh; 2-, 3-, 4-MePhNH; 2,4-, 2,6-, 3,4-diMePhNH; 2-, 4-OMePhNH; 3,4-diOMePhNH; 4-FPhNH;
 2-, 3-, 4-CIPhNH; 2-, 4-BrPhNH; 4-IPhNH; 4-CNPhNH; 4-(COCH₃)PhNH; 4-(CO₂Et)PhNH
 R^2 : H, Me, Et, Ph, Bn
 R^3 : Me, Et, Pr

Schéma 7

Existují dva způsoby, jak docílit derivátu **IX** (Schéma 8).^[26] První spočívá nejprve v jednoelektronové oxidaci β -enaminoamidu **VIII** působením Cu^{2+} a vygenerování amino radikálu **A** a alkyl radikálu **B**. Spojení radikálů **A** a **B** vede k meziprojektu **C**, který se hydrolyzuje na **D** a ten následně intramolekulárně cyklizuje na **E**. Tautomerizace následovaná oxidací pomocí Cu^{2+} pak generuje **F**. Po migraci methylskupiny vzniká pyrrolin-4-on **IX**. Alternativně může docházet k jednoelektronové oxidaci β -enaminoamidu **VIII** s Cu^{2+} ve dvou krocích, čímž se generuje nitreniový iont **G**. Zároveň proběhne hydrolyza β -enaminoamidu **VIII** na acetoacetamid **H**. Nukleofilní atak **H** na nitreniový iont **G** umožní vznik **D**, který analogicky přechází na výsledný pyrrolin-4-on **IX** (viz popis výše).

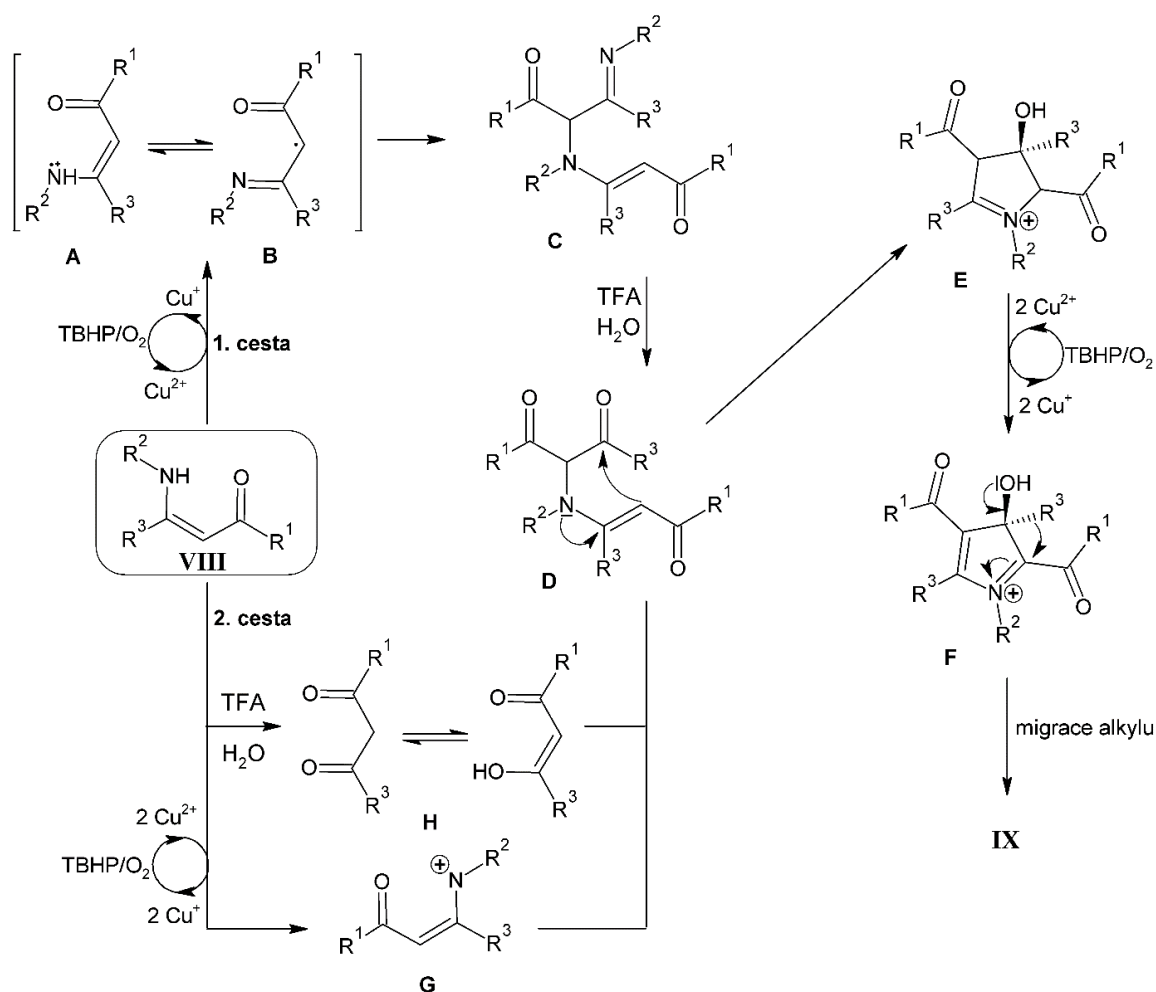


Schéma 8

Vysoce substituované pyrroly se vyskytují jako strukturní jednotky v mnoha přírodních^[27] a farmaceutických produktech^[28]. Syntéza 4-alkynylpyrrolu může také vycházet z β -enaminoamidů, a to reakcí se substituovaným acetylenem katalyzovanou zlatitým komplexem (Schéma 9). Jedná se o sérii reakcí: C–H/C–H „*cross coupling*“, cyklizaci a alkynylaci, které probíhají v toluenu za přítomnosti PIDA jako oxidačního činidla a KOAc

jako báze. Při použití polárních rozpouštědel např. CH₃CN, DMF nebo MeOH se reakce úplně zastavila.^[29]

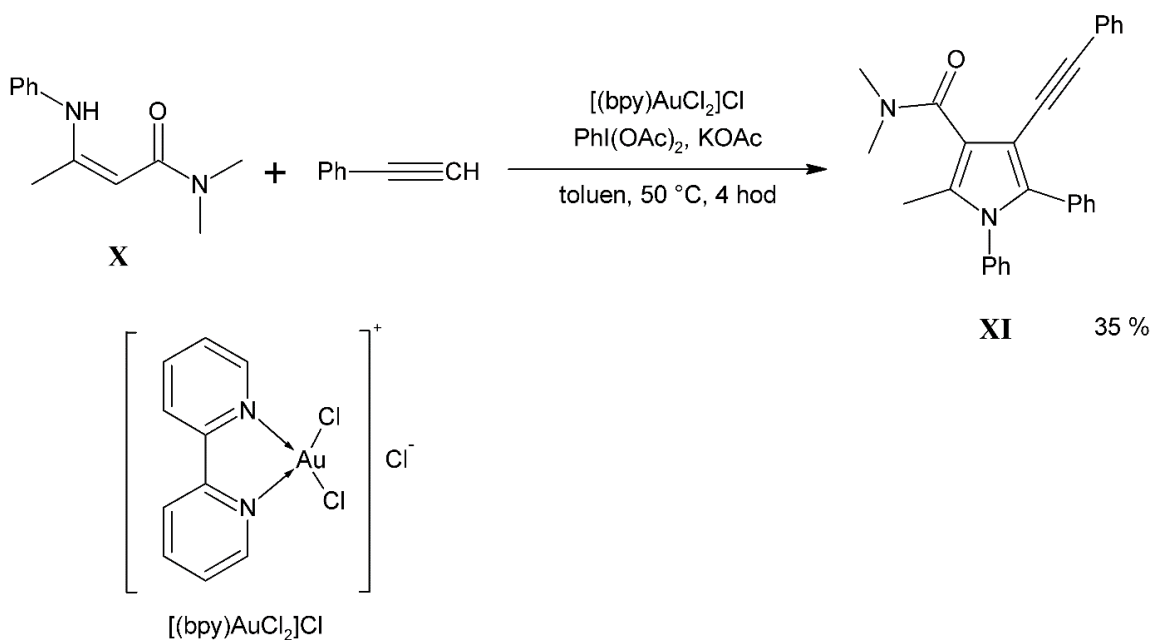


Schéma 9

Kaskáda reakcí vedoucí na derivát **XI** začíná reakcí [(bpy)AuCl₂]Cl s terminálním alkyne poskytující acetylid **A** (**Schéma 10**). Reakce β-iminoamidu **B** (tautomer β-enaminoamidu **X**) s **A** tvoří klíčový meziprodukt s trojmocným zlatem **C**. Následující reduktivní eliminací vzniká 2-alkynyl-β-iminoamid **D** a Au(I). Meziprodukt **D** tautomerizuje na 2-alkynyl-β-enaminoamid **E**, který díky boční koordinaci k Au(I) podléhá intramolekulární cyklizaci na 3-pyrrolyl-Au(I) **F**. Transmetalace **F** s **A** vede k meziproduktu **G**, který reduktivní eliminací přechází na výsledný produkt **XI**. Reakce uvolněného komplexu Au(I) s terminálním alkyne za přítomnosti báze a následná oxidace pomocí PIDA regeneruje zpět acetylid **A**.^[29]

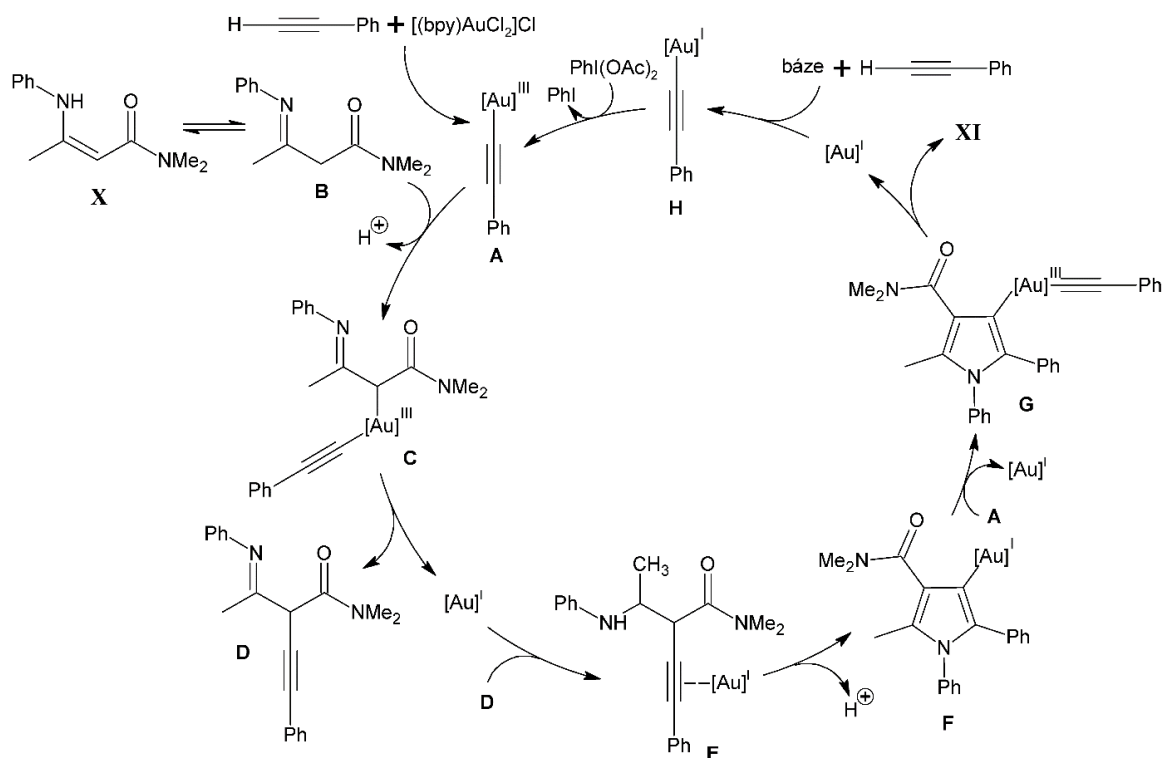


Schéma 10

Do roku 2012 byly při syntéze pyrrolů používány jako katalyzátory převážně kovy (např. Pd^[30–32], Cu^[33–35],...). Autoři této publikace^[36] se rozhodli pro studium solí železa místo samotných kovů, a to z ekologických důvodů a také nižší ceny těchto solí.^[37–39] Konkrétně v reakci β -enaminoamidu s nitroolefinem používají FeCl₃ (Schéma 11).

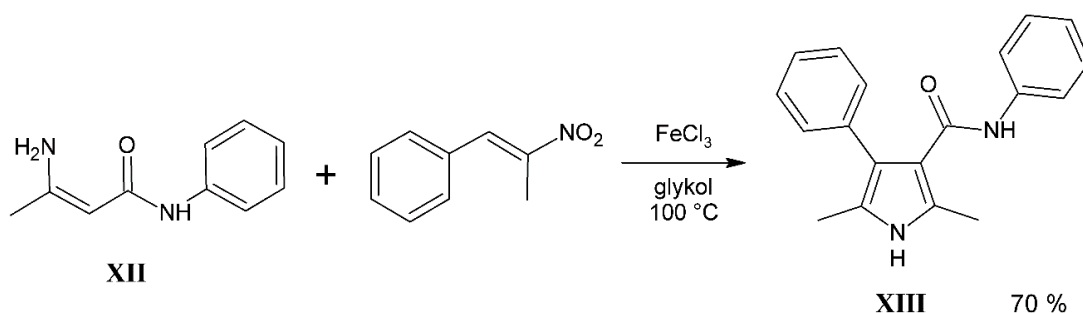


Schéma 11

Tato reakce spočívá nejprve v Michaelově adici β -enaminoamidu XII na nitroolefin poskytující meziprodukt B (Schéma 12). FeCl₃ pak interaguje s B a vytváří elektrondeficitní komplex C, který podléhá intramolekulární elektrofilní cyklicizaci na D. Následná eliminace kyseliny dusné a vody vede na produkt XIII.^[36]

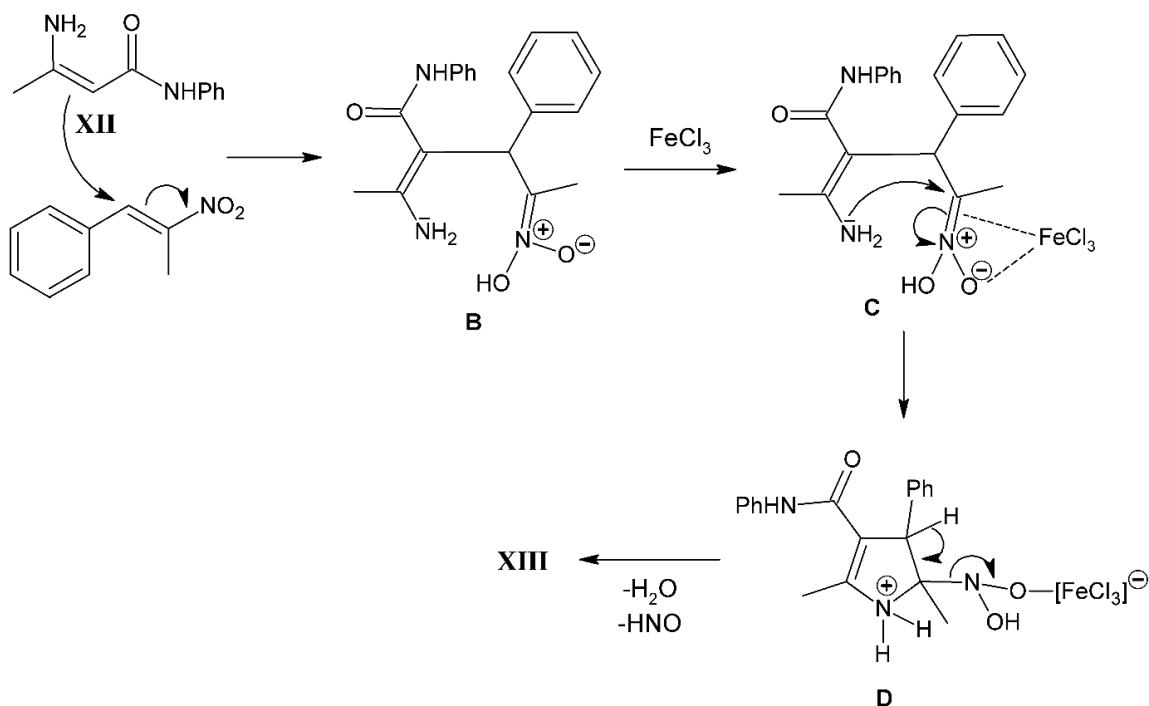


Schéma 12

1.3 Příprava 6členných heterocyklů

Také deriváty pyridinu, jejichž strukturní motiv se vyskytuje v přírodních a farmaceutických produktech^[40,41], lze připravit z β -enaminoamidů. V současnosti je známo mnoho syntéz pyridinu^[42–45], přičemž tato studie^[46] se zabývá konkrétně [3+3] cyklizací 3-ethoxy-2,2-dimethylcyklobutanonu (případně jinak substituovaného cyklobutanonu) převážně s β -enaminoestery za katalýzy Lewisovou kyselinou (LK). Uvedená cyklizační reakce rovněž velmi dobře fungovala také se zmíněnými β -enaminoamidy (Schéma 13).^[46]

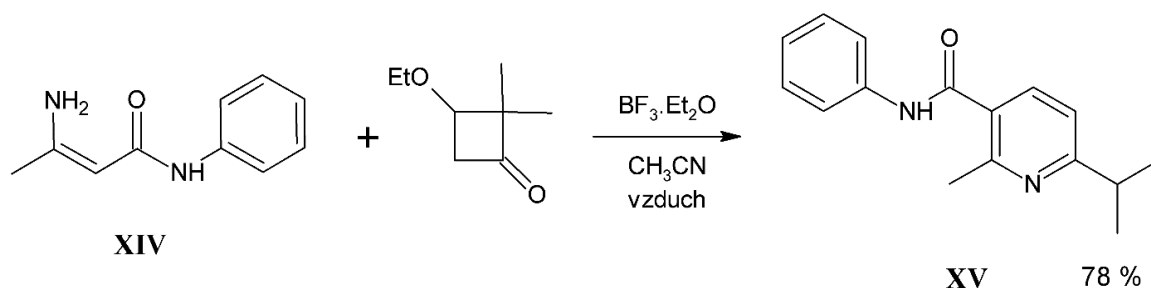


Schéma 13

V této reakci se nejprve generuje *in situ* iminový meziprodukt **A** reakcí β -enaminoamidu **XIV** s 3-ethoxy-2,2-dimethylcyklobutanonem (Schéma 14).^[46] Za pomoci Lewisovy kyseliny se více substituovaná C–C vazba cyklobutanonu štěpí za vzniku **B**. Následuje intramolekulární nukleofilní atak a uzavření kruhu, které je doprovázeno eliminací

Lewisovy kyseliny a 1,5-protontransferem na meziprodukt **C**. Na závěr dochází k eliminaci molekuly EtOH za vzniku finálního produktu **XV**.

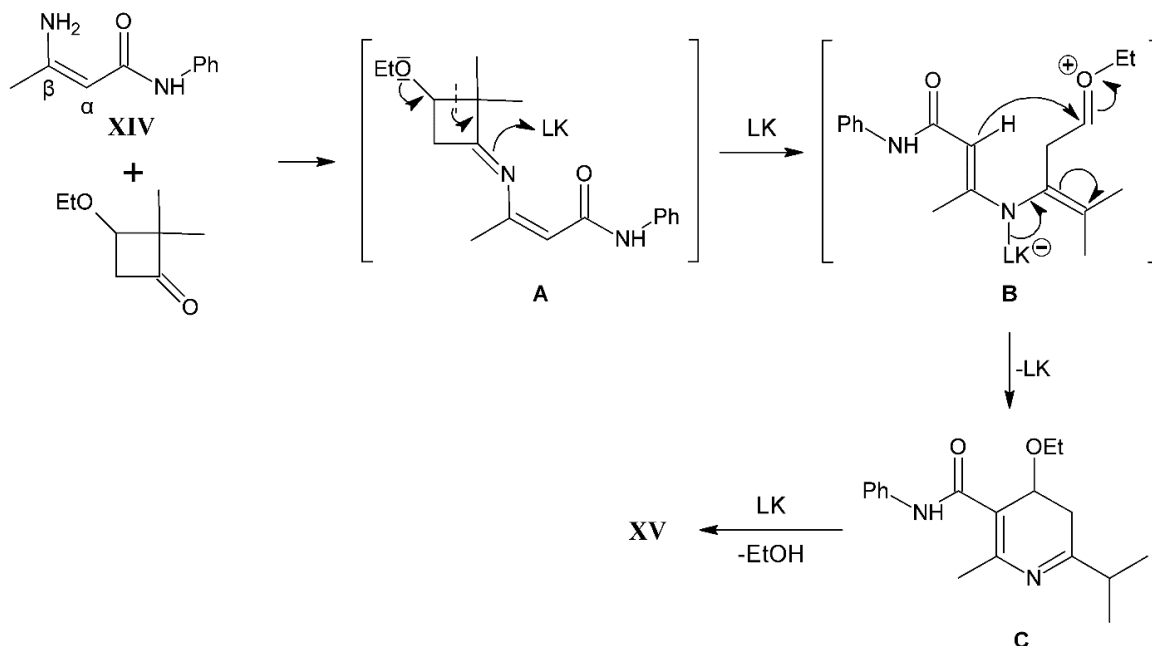


Schéma 14

Reakce 3-amino-1*H*-indazolu s 3-amino-*N*-fenzylbut-2-enamidem **XVI** za katalýzy $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ v přítomnosti TBHP (*tert*-butylhydroperoxid) jako oxidantu a Cs_2CO_3 jako báze v CH_3CN poskytovala derivát isochinolinu, konkrétně 1-amino-(*N*-fenzyl)-3-methylisochinolin-4-karboxamid **XVII** jako žlutou krystalickou látku (Schéma 15).^[47]

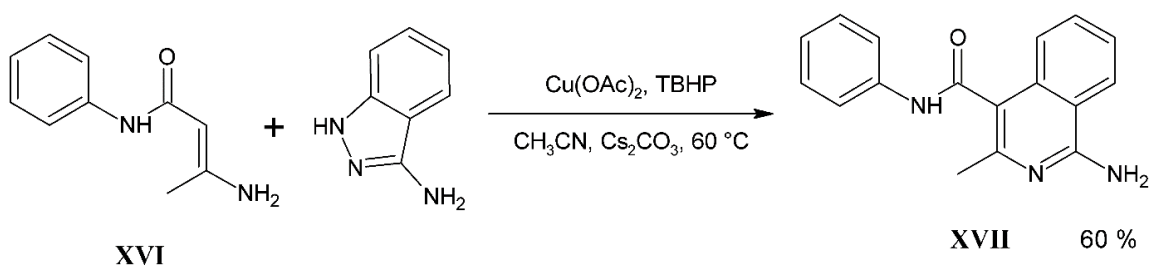


Schéma 15

Prvním krokem ke vzniku heterocyklu **XVII** je oxidace aminoindazolu na sloučeninu **A** (Schéma 16). *Terc*-Butoxylový radikál, který vzniká z *tert*-butylhydroperoxidu přijmutím elektronu z $\text{Cu}(\text{II})$ částice, odštěpuje vodíkový radikál z **A**, což následně vede k eliminaci molekuly N_2 a vytvoření radikálu **B**. Adice radikálu **B** na β -enaminoamid **XVI** vede k tvorbě radikálu **C**, který je podroben oxidaci pomocí $\text{Cu}(\text{III})$ a deprotonaci *in situ* generovaného karbokationtu až na sloučeninu **D**. Meziprodukt **D** podléhá intramolekulárnímu nukleofilnímu útoku za vzniku sloučeniny **E**, která následně tautomerizuje na finální produkt **XVII**.^[47]

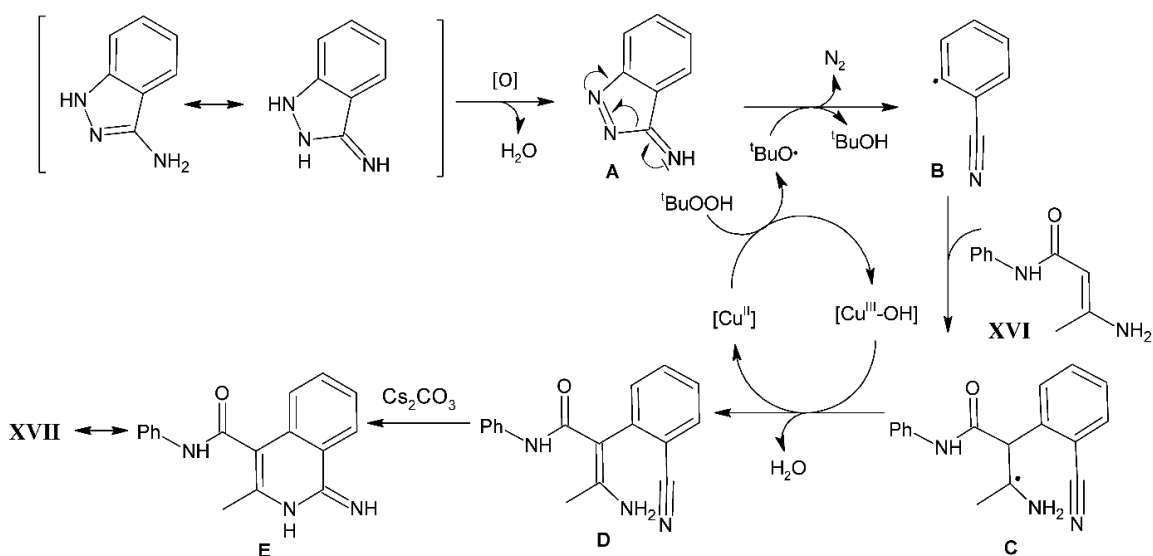


Schéma 16

Z β -enaminoamidů lze také připravit deriváty pyrimidinu. Jedná se o reakci β -enaminoamidu **XVIII** s *N*-Boc-piperidin-3-karboxylátem, což vede na substituovaný pyrimidin **XIX** (Schéma 17), který se dále využívá k vývoji antibiotik.^[48]

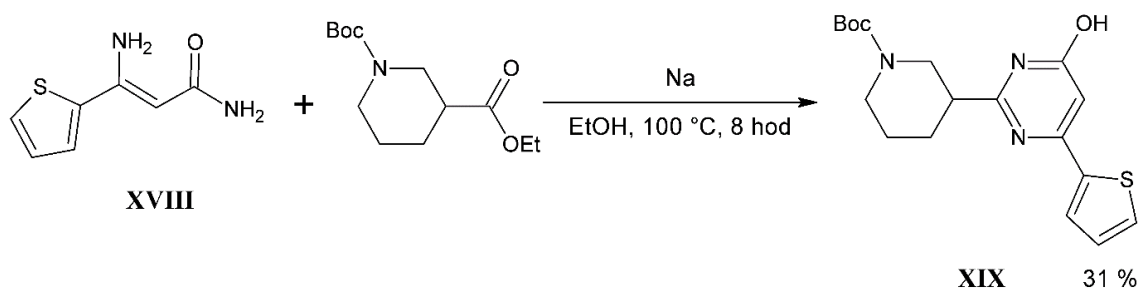


Schéma 17

Jako další významný heterocyklický strukturální motiv vyskytující se v mnoha bioaktivních a přírodních sloučeninách je pyrazin, přičemž jeho deriváty jsou široce používány v oblasti léčiv, materiálů, příchutí a vůní.^[49–56] Jeden takový derivát, konkrétně pyrazin-*N*-oxid, byl připraven i z β -enaminoamidu, a to [5+1] cyklizací 1,5-enynu s využitím NO radikálu, vody a molekuly kyslíku (Schéma 18).^[57] Díky tomu, že tato reakční sekvence nezahrnuje použití jakéhokoli kovu, je poměrně šetrná k přírodě.

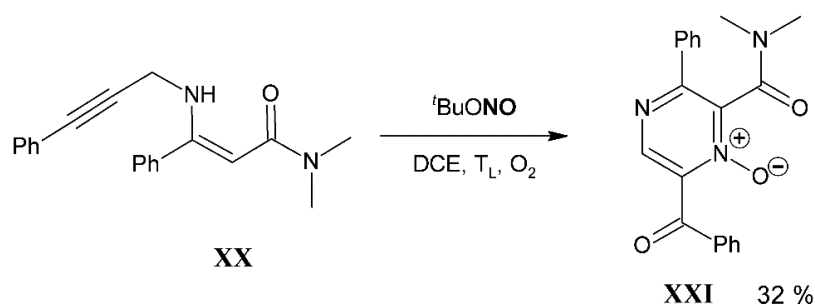


Schéma 18

Sekvence reakcí vedoucích na derivát **XXI** začíná tvorbou *tert*-butoxylového a NO radikálu homolýzou TBN (*tert*-butoxynitrit) (**Schéma 19**). *Tert*-butoxylový radikál následně odštěpí vodíkový radikál z vazby N–H za vzniku radikálu **A**, který je stabilizován elektronakceptorní skupinou –CONMe₂. Na **A** se pak naváže NO radikál a vzniká nitroso meziprodukt **B**. *Tert*-butoxylový radikál dále odštěpí vodíkový radikál z **B** za vzniku radikálu **C**, kde je C-radikál delokalizován NO skupinou. Delokalizovaný NO radikál snadno atakuje elektronově bohatý alkyln a dochází k intramolekulární cyklizaci na **D**, který se dále oxiduje na **E**. Meziprodukt **E** zachycuje vodu a přechází na **F**, který se finálně oxidativně aromatizuje na **XXI**.^[57]

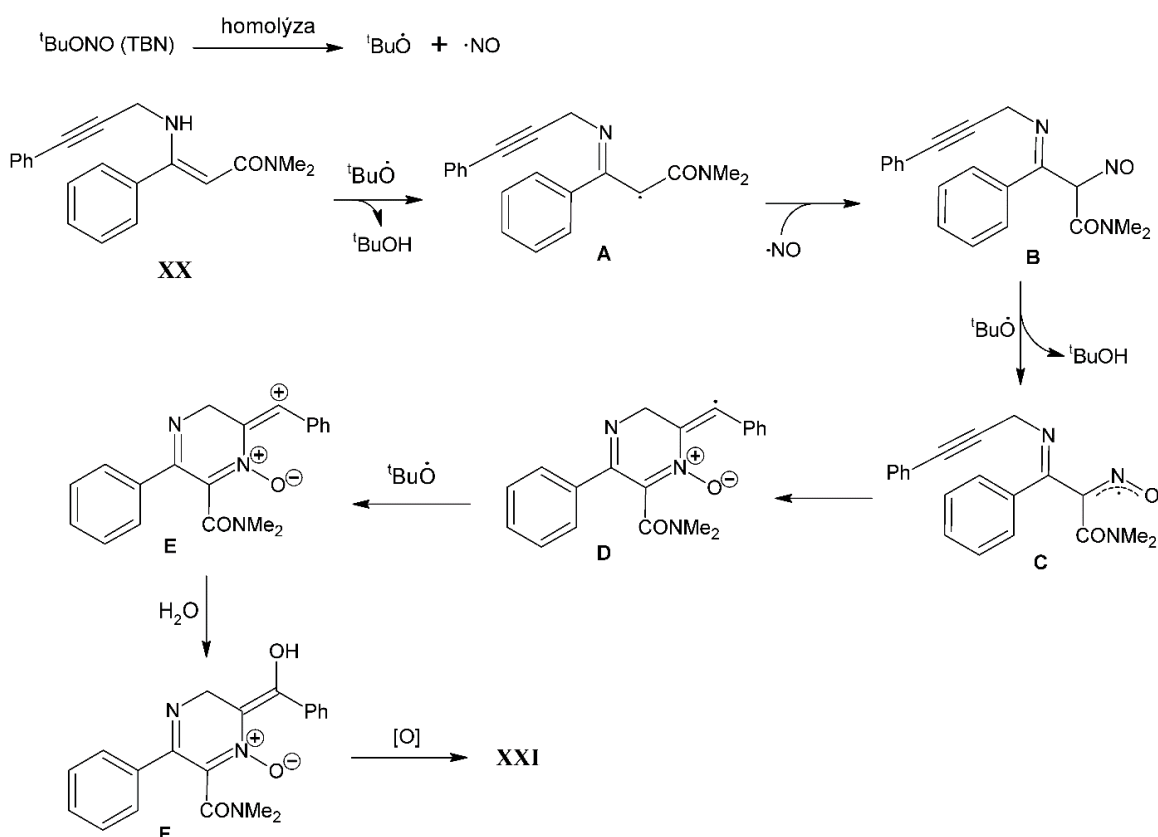


Schéma 19

1.4 Příprava polycyklických heterocyklů

Reakcí β -enaminoamidů lze také připravit polykondenzované sloučeniny. Příkladem je cyklizace substituovaného β -enaminoamidu **XXVI** (vzniklého reakcí tryptaminu s 1,3-dikarbonylovou sloučeninou) s anhydridem kyseliny itakonové (**Schéma 20**). Autoři zjistili, že pokud reakce probíhá při 40 °C v dioxanu, lze získat produkty s vynikající diastereoselektivitou ($dr > 95:5$). Výsledkem je sloučenina zvaná indolochinolizidin **XXVII**, který je dále používán jako prekurzor např. v chemoselektivních oxidacích.^[58]

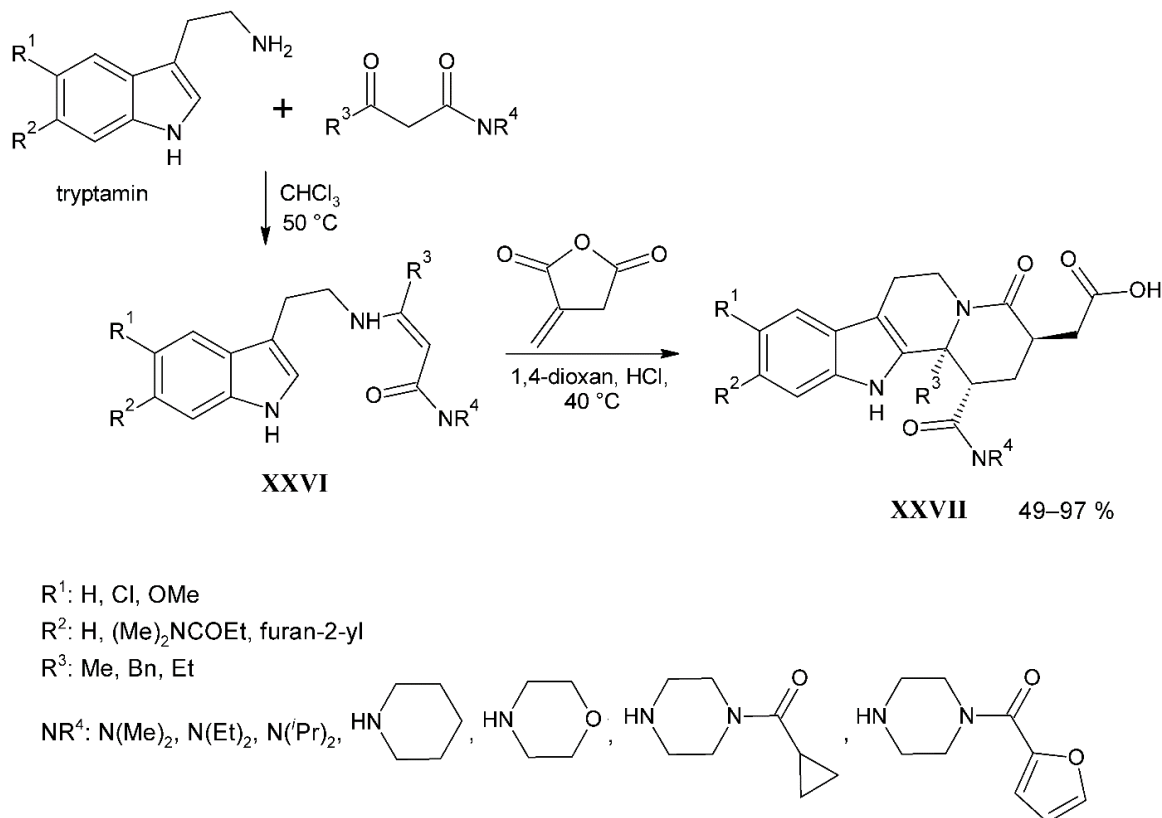


Schéma 20

Strukturní jednotka pyridinu nachází široké uplatnění nejen v organické syntéze, ale i při výrobě léčiv vzhledem k jeho bioaktivním vlastnostem.^[59,60] Za zmínku rovněž stojí i jeho užití jako účinný ligand pro organokovovou katalýzu^[61] nebo jako funkční jednotka pro výrobu pokročilých organických materiálů.^[62,63]

Cyklizací substituovaného γ -laktamu s cyklickým pětičlenným β -enaminoamidem **XXII** byl připraven pyridin **XXIII** kondenzovaný s laktamem na obou stranách jako světle žlutá krystalická látka (**Schéma 21**).^[64] Jednou z možností, jak připravit pyridin **XXV** kondenzovaný s laktamem pouze z jedné strany, byla cyklizace substituovaného γ -laktamu

s acyklickým 3-amino-*N*-ferylbut-2-enamidem **XXIV** (Schéma 21).^[64] Produkt je stejně jako v předchozím případě v podobě světle žluté krystalické látky.

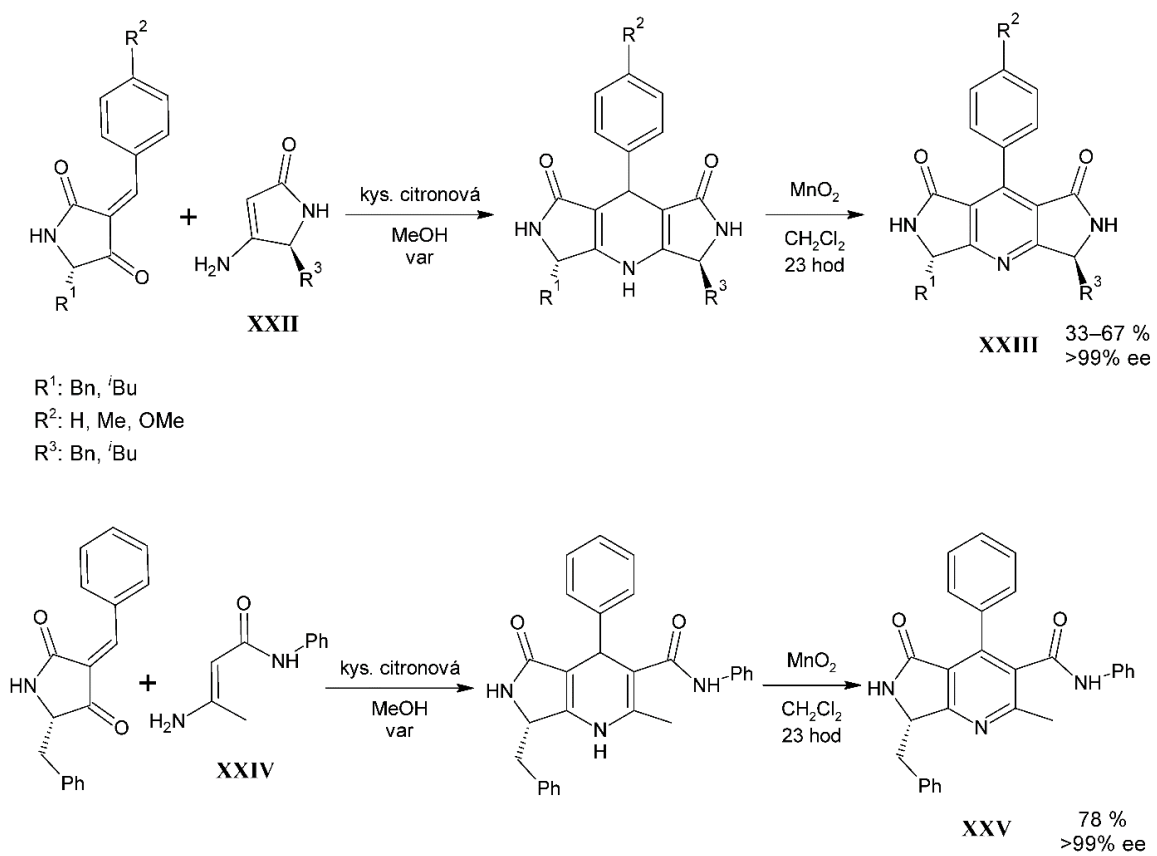


Schéma 21

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 NMR spektra

NMR spektra byla měřena při 25 °C na přístroji *Bruker AscendTM*, vybaveným 5 mm širokopásmovou gradientní kryosondou (*CryoProbeTM Prodigy*) s inverzní detekcí, při frekvencích 500,13 MHz (¹H), 125,79 MHz (¹³C), 50,69 MHz (¹⁵N) a 160,48 MHz (¹¹B) a *Bruker AVANCE III* při frekvencích 400,13 MHz (¹H), 100,61 MHz (¹³C), 40,55 (¹⁵N), 128,4 MHz (¹¹B) a 376,5 MHz (¹⁹F). Veškeré pulzní programy byly převzaty z knihovny programů dodávaných firmou Bruker.

¹H NMR spektra byla kalibrována v deuteriochloroformu (CDCl₃) na interní tetramethylsilan (TMS) ($\delta = 0,00$ ppm), v dimethylsulfoxidu (DMSO-*d*₆) na středový signál rozpouštědla ($\delta = 2,55$ ppm).

¹³C NMR spektra byla kalibrována na středový signál CDCl₃ ($\delta = 77,23$ ppm) a DMSO-*d*₆ ($\delta = 39,6$ ppm). ¹³C NMR spektra byla měřena s širokopásmovým dekaplingem protonů standardním způsobem nebo s pomocí pulzní sekvence APT.

¹⁵N NMR spektra byla kalibrována na externí kapalný ¹⁵N nitromethan ($\delta = 0,0$ ppm) umístěný v koaxiální kapiláře. ¹⁵N NMR spektra byla měřena za přirozeného zastoupení ¹⁵N izotopu. Hodnoty δ (¹⁵N) byly měřeny pomocí techniky s inverzní detekcí (2D ¹H-¹⁵N gsHMBC) a pomocí 1D ¹⁵N NMR za podmínek „inverse gated“ dekaplingu protonů. HMBC měření byla optimalizována na $^1J(^1\text{H},^{15}\text{N}) = 90$ Hz a „long-range“ ¹H,¹⁵N interakce 10 Hz.

¹¹B NMR spektra byla měřena v 5 mm křemenné NMR kyvetě (Norell) a byla kalibrována na externí standard trimethoxyboran B(OCH₃)₃ ($\delta = 18,1$ ppm).

Spin-spinové interakční konstanty (*J*) jsou uvedeny v jednotkách Hertz (Hz). Multiplicita signálů je značena jako s (singlet), br s (široký singlet), d (dublet), t (triplet), q (kvartet) a m (multiplet).

2.2 Teploty tání, elementární analýza

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)*.

2.3 HRMS

Hmotnostní spektra byla měřena s použitím matrici asistované laserové desorpce (MALDI) a po ionizaci byla měřena na hmotnostním 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:H₂O (95:5), přičemž molární poměr matrice:vzorek byl vždy přibližně 40:1. Výsledné spektrum tvoří průměr z celého měření.

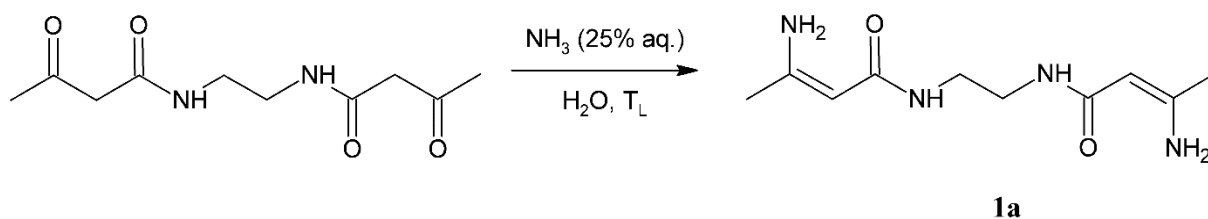
2.4 Rozpouštědla a činidla

Dichlormethan byl použit komerční od firmy *Acros Organic* (99,8%, suchý, nad molekulovými síty) a toluen byl sušen sodíkem.

2.5 Syntézy

2.5.1 Výchozí látky

N,N'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamid) (**1a**)

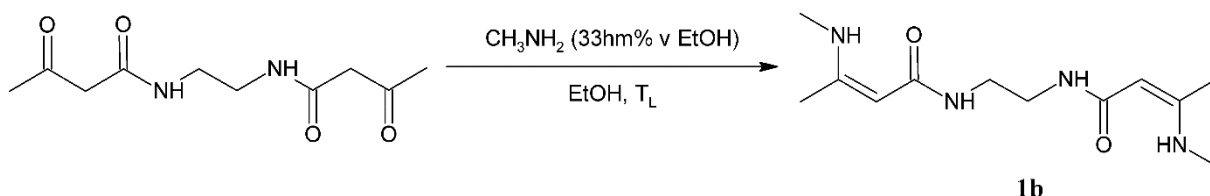


N,N'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamid) (**1a**) byl připraven dle literatury.^[65] 10,05 g (44 mmol) *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-oxobutanamidu) bylo rozpuštěno ve 160 ml vody. Poté bylo za chladu přidáno 17 ml 25% vodného amoniaku. Směs byla míchána za laboratorní teploty 2 dny. Vyloučené krystaly byly zfiltrvány a vysušeny. K filtrátu bylo opět přidáno 17 ml 25% vodného amoniaku a směs byla opět míchána 2 dny při laboratorní teplotě.

Vyloučené krystaly byly opět zfiltrvány a vysušeny. Celkem bylo získáno 6,79 g (68 %) bílé krystalické látky s teplotou tání 184–188 °C (Lit.^[65]: 182–186 °C).

NMR: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1,75 (s, 6H); 3,06–3,07 (m, 4H); 4,30 (s, 2H); 7,05 (s, 6H) ppm.

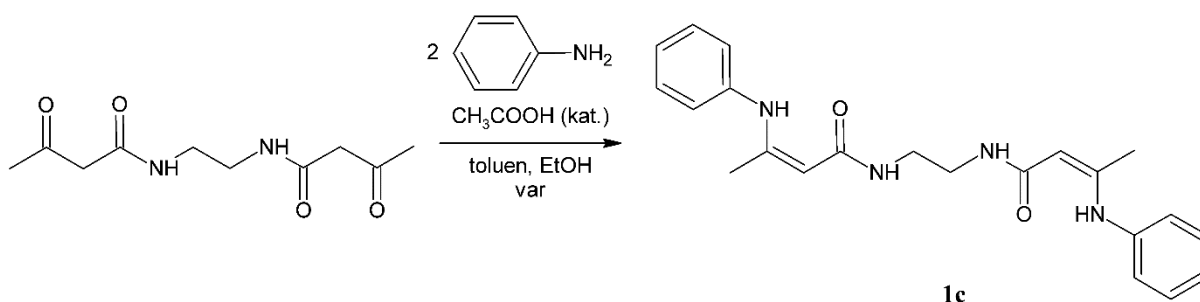
N,N'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-(methylamino)but-2-enamid) (**1b**)



N,N'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-(methylamino)but-2-enamid) (**1b**) byl připraven dle literatury.^[65] 5,02 g (22 mmol) *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-oxobutanamidu) bylo smícháno s 8 ml ethanolu. Poté bylo za chladu přidáno 8,2 ml 33hm% ethanolickeho roztoku methylaminu. Vše bylo mícháno přes noc při laboratorní teplotě. Po oddestilování ethanolu bylo získáno 5,17 g (92 %) bílé krystalické látky s teplotou tání 117–121 °C (Lit.^[65]: 120–122 °C).

NMR: ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1,83 (s, 6H); 2,81 (d, ³J_{H,H} = 5 Hz, 6H); 3,05 (s, 4H); 4,33 (s, 2H); 7,01 (br s, 2H); 8,79 (br q, 2H) ppm.

N,N'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-(fenylamino)but-2-enamid) (**1c**)

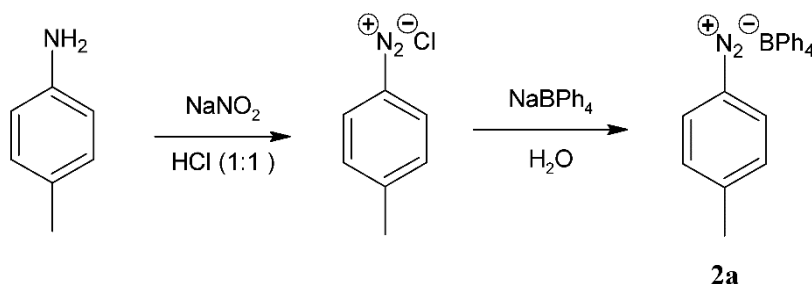


N,N'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-(fenylamino)but-2-enamid) (**1c**) byl připraven dle literatury.^[65] Do 250 ml 3hrdlé baňky opatřené azeotropickým nástavcem a teploměrem bylo předloženo 5 g (21,9 mmol) *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-oxobutanamidu) a 15 ml toluenu. Směs byla zahřáta k varu a bylo přidáno 40 ml ethanolu. Poté bylo přidáno 0,2 ml kyseliny octové, 3,9 ml (43,8 mmol) anilinu a reakční směs byla dále udržována za varu. Oddestilované rozpouštědlo bylo doplňováno toluenem. Po 5hodinovém varu byla za míchání reakční směs ponechána volně chladnout přes noc. Vyloučené krystaly byly zfiltrvány a vysušeny. Bylo

získáno 6,28 g (76 %) nažloutlé krystalické látky s teplotou tání 137–141 °C (Lit.^[65]: 142–148 °C).

NMR: ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 2,03 (s, 6H); 3,18–3,19 (m, 4H); 4,68 (s, 2H); 7,07–7,12 (m, 6H); 7,33–7,36 (m, 4H); 7,56 (br t, 2H); 11,27 (br s, 2H) ppm.

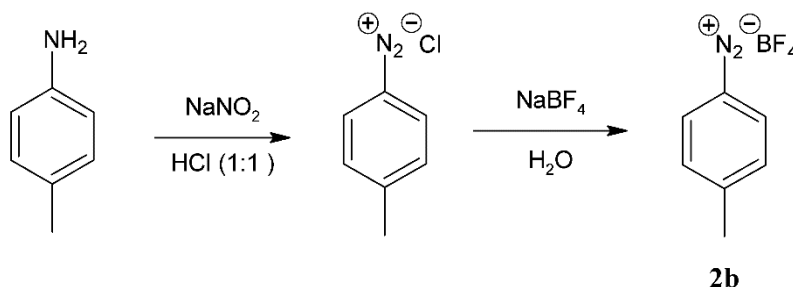
4-Methylbenzediazonium-tetrafenylborát (2a)



Diazoniová sůl byla připravena dle literatury.^[66] Do kádinky bylo předloženo 0,98 g (9,12 mmol) *p*-toluidinu a 4,3 ml HCl (1:1). Směs byla zahřáta k varu a poté ochlazená v ledové lázni na –5 °C. Za chlazení (–5–0 °C) a míchání byl postupně přidáván roztok obsahující 0,65 g (9,48 mmol) dusitanu sodného a 5 ml vody. Poté byla reakční směs kontrolována na přebytek dusitanu. Poté byl ke směsi najednou přidán roztok obsahující 3,12 g (9,12 mmol) tetrafenylboritanu sodného a 150 ml vody. Vyloučené krystaly byly odsáty, promyty 2 × 50 ml ledového ethanolu a 4 × 50 ml ledového diethyletheru. Bylo získáno 3,6 g (90 %) žluté krystalické látky. Diazoniová sůl byla ihned po přípravě sušena za vakua při laboratorní teplotě 1 hodinu.

UPOZORNĚNÍ: Při přípravě těchto solí je nutné se vyvarovat jejich tření (špachtle, frity) a pracovat rychle bez zbytečného stání na vzduchu.

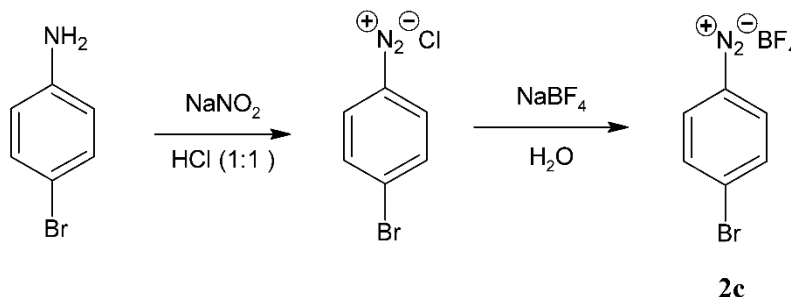
4-Methylbenzediazonium-tetrafluorborát (2b)



Do kádinky bylo předloženo 10,72 g (0,1 mol) *p*-toluidinu a 40 ml HCl (1:1). Směs byla zahřáta k varu a poté ochlazená. Za chlazení (pod 10 °C) a míchání byl postupně přidáván roztok obsahující 7,25 g (0,105 mol) dusitanu sodného a 20 ml vody. Poté byla reakční směs

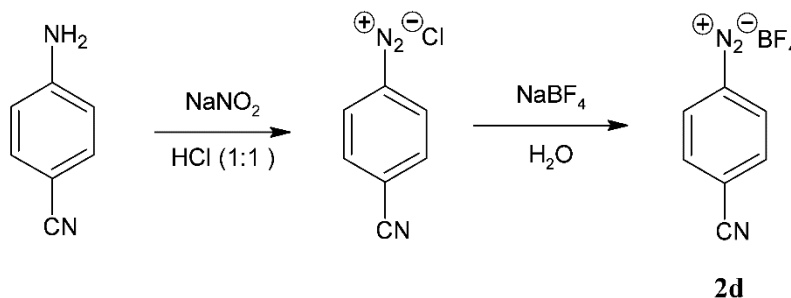
kontrolována na přebytek dusitanu. Poté byl ke směsi najednou přidán roztok obsahující 20 g (0,182 mol) tetrafluorboritanu sodného a 40 ml vody. Vyloučené krystaly byly odsáty, promyty 2 × 50 ml ledového ethanolu a 4 × 50 ml ledového diethyletheru. Bylo získáno 13,5 g (65,5 %) béžové krystalické látky.

4-Brombenzondiazonium-tetrafluorborát (2c)



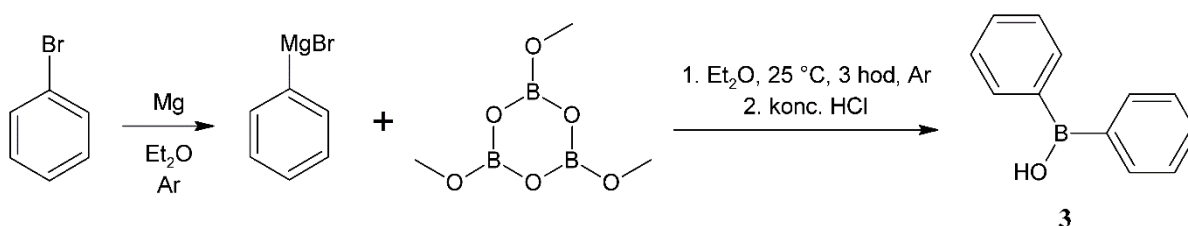
Do kádinky bylo předloženo 17,2 g (0,1 mol) *p*-bromanilinu a 40 ml HCl (1:1). Směs byla zahřáta k varu a poté ochlazena. Za chlazení (pod 10 °C) a míchání byl postupně přidáván roztok obsahující 7,25 g (0,105 mol) dusitanu sodného a 20 ml vody. Poté byla reakční směs kontrolována na přebytek dusitanu. Poté byl ke směsi najednou přidán roztok obsahující 20 g (0,182 mol) tetrafluorboritanu sodného a 40 ml vody. Vyloučené krystaly byly odsáty, promyty 2 × 50 ml ledového ethanolu a 4 × 50 ml ledového diethyletheru. Bylo získáno 19,62 g (72,5 %) bílé krystalické látky.

4-Kyanbenzondiazonium-tetrafluorborát (2d)



Do kádinky bylo předloženo 11,8 g (0,1 mol) 4-aminobenzonitrilu, 40 ml destilované vody a 34 ml 50% kyseliny tetrafluorborité. Po ochlazení na 0 °C byl přikapáván roztok 6,9 g (0,1 mol) dusitanu sodného v 15 ml destilované vody v rozmezí 0–5 °C. Poté byla reakční směs míchána v ledové lázni přibližně 30 minut. Vyloučené krystaly byly odsáty, promyty 2 × 50 ml ledového ethanolu a 4 × 50 ml ledového diethyletheru. Bylo získáno 17,67 g (81 %) světle žluté krystalické látky.

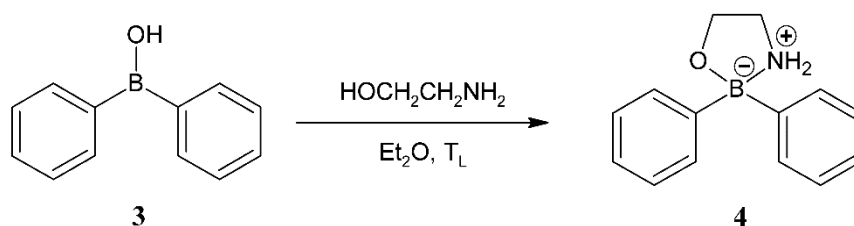
Difenylborinová kyselina (3)



Difenylborinová kyselina byla připravena dle literatury.^[67] Vše bylo provedeno pod inertní atmosférou argonu. Do 3hrdlé baňky bylo předloženo 7,29 g (0,3 mol) Mg hoblin, 125 ml suchého Et₂O a 0,5 ml CH₃I. Za míchání byl přikapáván roztok 31,6 ml (0,3 mol) brombenzenu v 30 ml suchého Et₂O tak, aby směs mírně vřela. Po přidavku brombenzenu byla reakční směs zahřívána k varu, dokud se Mg nerozpustil. K tomuto roztoku byl přikapáván roztok 5,78 g (0,0333 mol) trimethoxyboroxinu a 110 ml Et₂O (teplota byla udržována mezi 24 a 26 °C). Po přidavku byla reakční směs míchána přes noc při laboratorní teplotě. Poté bylo přidáno 30 ml konc. HCl v 230 ml vody při 20 °C. Etherická vrstva byla poté oddělena a promyta 2 × 75 ml vody, vysušena a ether vakuově oddestilován. Ke zbytku bylo přidáno 75 ml vody a směs byla zahřívána na vodní lázni 15 minut. Bylo získáno 16,34 g (90 %) oranžového oleje. Takto připravená surová látka **3** byla dále čištěna přes 2-aminoethoxydifenylborinát (**4**).

NMR: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 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.

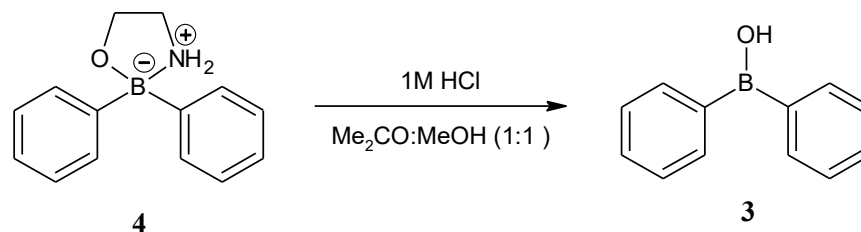
2-Aminoethoxydifenylborinát (4)



2-Aminoethoxydifenylborinát byl připraven dle literatury.^[68] K suspenzi 16,34 g (89,8 mmol) difenylborinové kyseliny v 150 ml diethyletheru bylo za míchání přidáno 6,5 ml (0,1077 mol) ethanolaminu. Směs byla míchána 18 hodin při laboratorní teplotě. Poté byl produkt zfiltrován, promyt ledovým n-pentanem a vysušen. Bylo získáno 15,15 g (75 %) béžové krystalické látky s teplotou tání 167–172 °C. (Lit.^[69]: 181–182 °C).

NMR: ^1H NMR (400 MHz, 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.

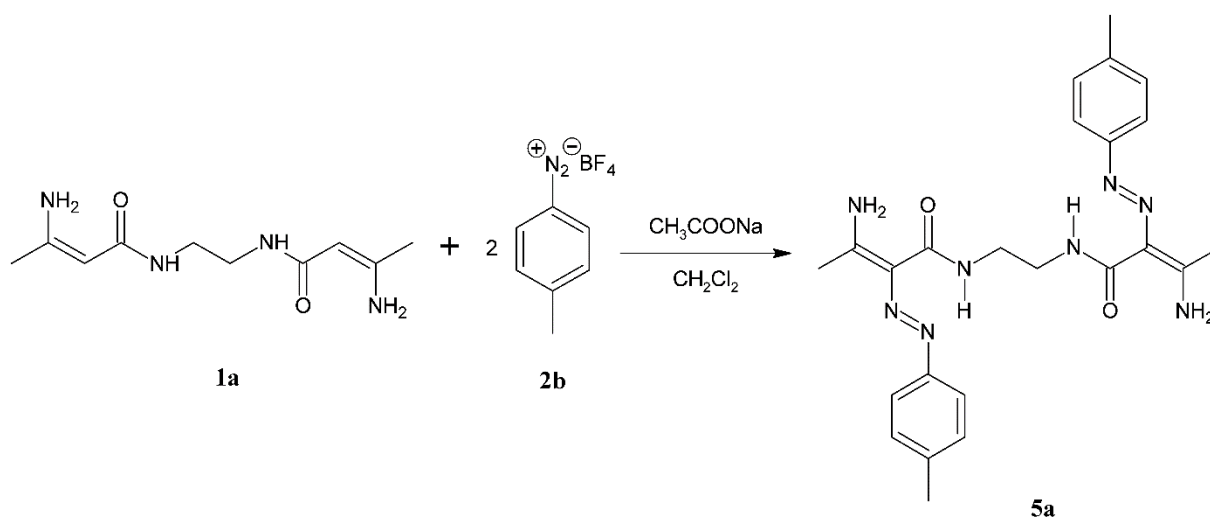
Difenylborinová kyselina (3)



Difenylborinová kyselina byla připravena dle literatury.^[70] Do baňky bylo dáno 15,15 g (67 mmol) 2-aminoethoxydifenylborinátu, 34 ml acetonu a 34 ml methanolu. K roztoku bylo postupně přidáváno 84 ml 1M HCl. Směs byla míchána při laboratorní teplotě 1 hodinu, poté zředěna 250 ml diethyletheru, promyta 150 ml vody a extrahována 2×120 ml diethyletheru. Organická vrstva byla vysušena Na_2SO_4 , zfiltrována a ether vakuově oddestilován. Bylo získáno 9,75 g (80 %) oranžového oleje.

2.5.2 Azokopulační produkty

N,N'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-amino-2-(4-methylfenylazo)but-2-enamid) (5a)



K roztoku 2,88 g (13 mmol) *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (**1a**) v 52 ml suchého CH_2Cl_2 bylo přidáno 3,2 g (39 mmol) bezvodého octanu sodného a za chlazení 5,36 g (26 mmol) 4-methylbenzediazonium-tetrafluorborátu (**2b**). Reakční směs byla míchána za laboratorní teploty 3 hodiny a poté zfiltrována. Filtrační koláč byl promyt CH_2Cl_2 , následně vodou a sušen v sušárně. Bylo získáno 2,42 g (40 %) žluté krystalické látky s teplotou tání $250\text{--}254$ °C.

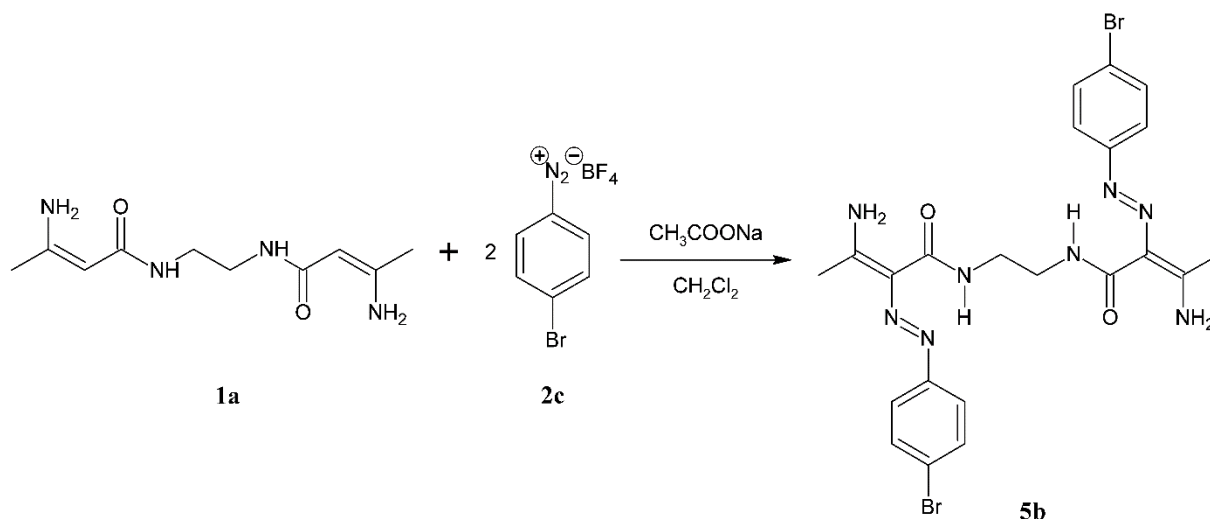
NMR: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 2,32$ (s, 6H); 2,47 (s, 6H); 3,54 (s, 4H); 7,12–7,14 (m, 4H); 7,39–7,41 (m, 4H); 9,02 (s, 2H); 10,89–10,92 (m, 4H) ppm.

^{13}C NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 19,3$; 20,7; 37,6; 119,3; 120,2; 129,3; 135,8; 150,5; 165,4; 171,1 ppm.

HRMS pro $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 463,25645. Nalezeno: 463,25771.

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 485,23839. Nalezeno: 485,23942.

N,N'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-amino-2-(4-bromfenylazo)but-2-enamid) (**5b**)



K roztoku 2,83 g (12,5 mmol) *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (**1a**) v 50 ml suchého CH_2Cl_2 bylo přidáno 3,08 g (37,5 mmol) bezvodého octanu sodného a za chlazení 6,81 g (25 mmol) 4-brombenzondiazonium-tetrafluorborátu (**2c**). Reakční směs byla míchána za laboratorní teploty 3 hodiny a poté zfiltrována. Filtrační koláč byl promyt CH_2Cl_2 , následně vodou a sušen v sušárně. Bylo získáno 5,56 g (75 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 250–253 °C.

NMR: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 2,46$ (s, 6H); 3,55 (s, 4H); 7,40–7,48 (m, 8H); 9,30 (s, 2H); 10,83 (s, 2H); 11,07 (s, 2H) ppm.

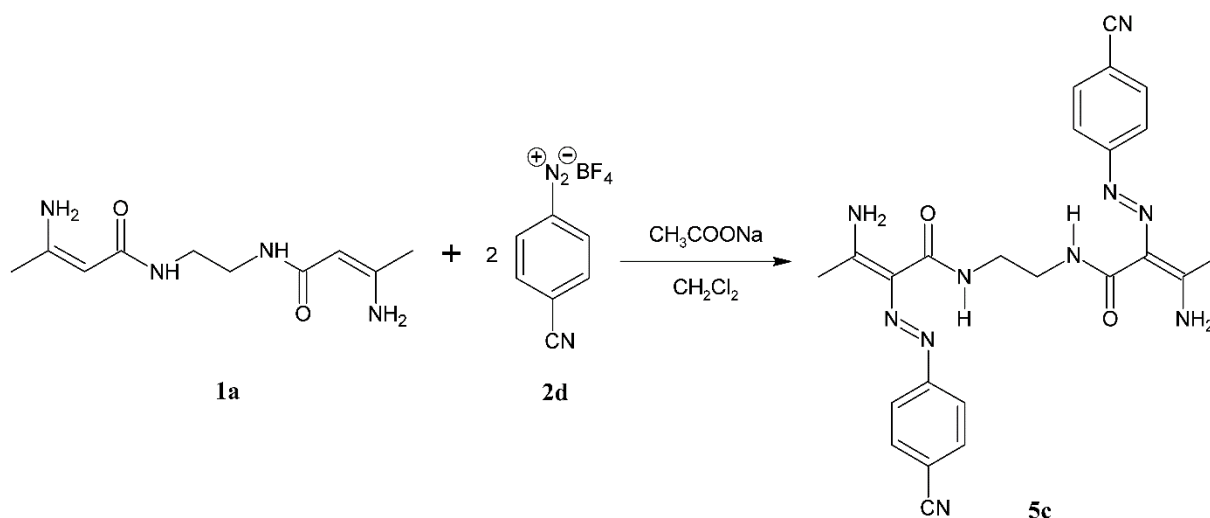
^{13}C NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 19,3$; 37,6; 118,6; 119,8; 122,1; 131,6; 151,7; 165,2; 172,3 ppm.

HRMS pro $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_8\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 593,04413. Nalezeno: 593,04598

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 615,02607. Nalezeno: 615,02796.

$[\text{M} + \text{K}]^+$: Vypočteno: 631,00001. Nalezeno: 631,00185.

***N,N'*-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-amino-2-(4-kyanfenylazo)but-2-enamid) (5c)**



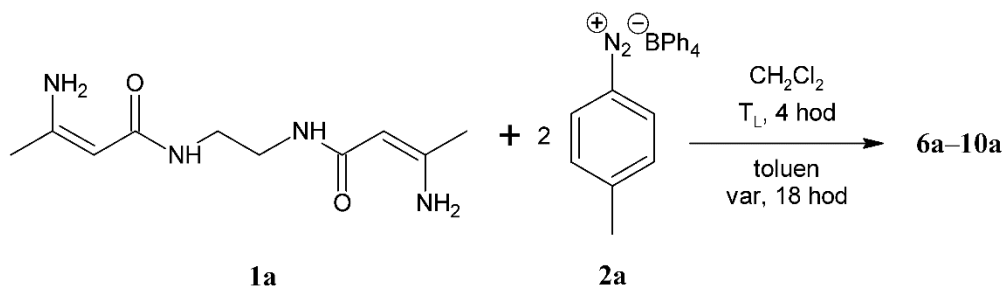
K roztoku 2,83 g (12,5 mmol) *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (**1a**) v 50 ml suchého CH_2Cl_2 bylo přidáno 3,08 g (37,5 mmol) bezvodého octanu sodného a za chlazení 5,42 g (25 mmol) 4-kyanbenzendiazonium-tetrafluorborátu (**2d**). Reakční směs byla míchána za laboratorní teploty 2,5 hodiny a poté zfiltrována. Filtrační koláč byl promyt CH_2Cl_2 , následně vodou a sušen v sušárně. Bylo získáno 4,89 g (80 %) světle oranžové krystalické látky s teplotou tání 251–255 °C.

NMR: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 2,49 (s, 6H); 3,56 (s, 4H); 7,56–7,58 (m, 4H); 7,72–7,74 (m, 4H); 9,66 (s, 2H); 10,91 (s, 2H); 11,3 (s, 2H) ppm.

^{13}C NMR: vzhledem ke špatné rozpustnosti nezměřeno.

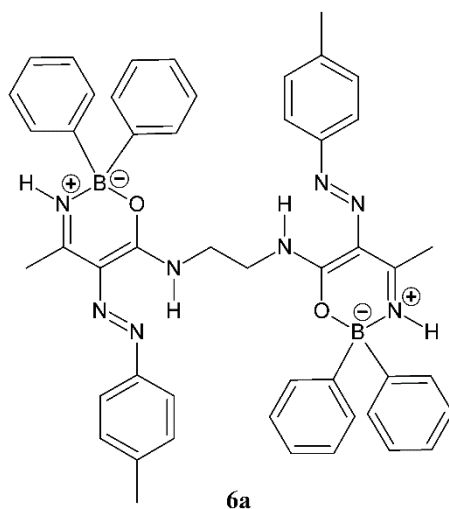
HRMS pro $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 485,21565. Nalezeno: 485,21722.
 $[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 507,19759. Nalezeno: 507,19902.
 $[\text{M} + \text{K}]^+$: Vypočteno: 523,17153. Nalezeno: 523,17302.

2.5.3 Reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (**1a**) s 4-methylbenzen-diazonium-tetrafenylborátem (**2a**)



Do suché baňky bylo předloženo 0,57 g (2,5 mmol) *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (**1a**), 35 ml suchého CH₂Cl₂ a za chlazení bylo přidáno 2,19 g (5 mmol) 4-methylbenzendiazonium-tetrafenylborátu (**2a**). Směs byla míchána 4 hodiny při laboratorní teplotě. Poté bylo přidáno 50 ml suchého toluenu a směs byla míchána 18 hodin za varu. Rozpouštědla byla oddestilována a zbytek byl podroben sloupcové chromatografii (silikagel/CH₂Cl₂). Bylo získáno pět různých sloučenin.

*N*¹,*N*²-Bis(2,2-difenyl-4-methyl-5-(*p*-tolylidiazenyl)-2*H*-1,3λ⁴,2λ⁴-oxazaborin-6-yl)ethan-1,2-diamin (bis(oxazaborin)) (**6a**)



Látka byla po chromatografii promyta horkým pentanem. Bylo získáno 0,18 g (9 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 234–237 °C.

NMR: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2,30 (s, 6H); 2,47 (s, 6H); 3,79–3,80 (m, 4H); 6,75 (br s, 2H); 7,01–7,03 (m, 4H); 7,18–7,21 (m, 4H); 7,23–7,27 (m, 12H); 7,36–7,37 (m, 8H); 12,37 (br s, 2H) ppm.

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): $\delta = 21,4; 27,1; 39,7; 115,0; 120,6; 126,6; 127,6; 129,6; 131,8; 137,4; 149,4; 150,0; 161,4; 169,8$ ppm.

^{11}B NMR (128,4 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,98$ ppm.

^{15}N NMR (50,7 MHz, CDCl_3): $\delta = -267,2; -223,2; 10,6; 80,8$ ppm.

EA: Elementární analýza pro $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_2$ [$790,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: Vypočteno: C, 72,92; H, 6,12; N, 14,17. Nalezeno: C, 73,04; H, 6,22; N, 14,00. Pro elementární analýzu krystalizováno ze směsi cyklohexan:toluen.

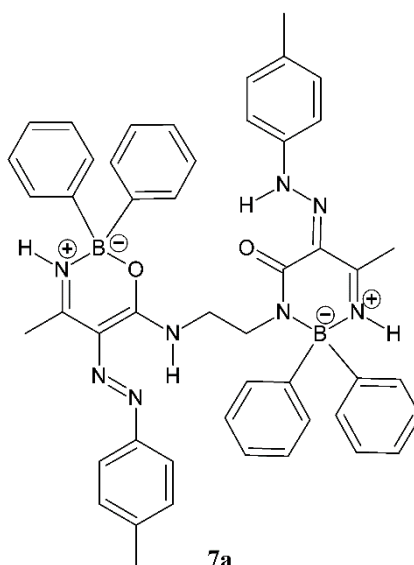
HRMS pro $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 791,41591. Nalezeno: 791,41813.

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 813,39785. Nalezeno: 813,39995.

$[\text{M} + \text{K}]^+$: Vypočteno: 829,37179. Nalezeno: 829,37385.

–Ph: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 713,36896. Nalezeno: 713,37106.

6-Methyl-3-(2-((2,2-difenyl-4-methyl-5-(*p*-tolylidiazenyl)-2*H*-1,3 λ^4 ,2 λ^4 -oxazaborin-6-yl)amino)ethyl)-2,2-difenyl-5-(2-(*p*-tolyl)hydrazinyliden)-2,5-dihydro-1 λ^4 ,3,2 λ^4 -diazaborin-4(3*H*)-on (oxazaborin-diazaborinon) (7a)



Látka byla po chromatografii promyta horkým pentanem. Bylo získáno 0,17 g (8,6 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 256–260 °C.

NMR: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,34\text{--}2,35$ (m, 6H); 2,39 (s, 3H); 2,49 (s, 3H); 2,99 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6,1$ Hz, 2H); 3,59 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,1$ Hz, 2H); 6,66 (s, 1H); 6,97–6,99 (m, 2H); 7,09–7,11 (m, 2H); 7,13–7,19 (m, 4H); 7,21–7,32 (m, 14H); 7,37–7,39 (m, 4H); 7,45–7,47 (m, 2H); 7,94 (br s, 1H); 11,85 (br t, 1H); 15,49 (br s, 1H) ppm.

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): $\delta = 21,2; 21,37; 21,4; 21,5; 39,3; 42,8; 115,5; 116,0; 120,7; 122,5; 126,2; 127,0; 127,4; 128,1; 129,7; 130,2; 131,8; 133,5; 135,4; 137,0; 139,5; 147,9; 150,2; 150,8; 160,6; 164,5; 169,1; 170,6$ ppm.

^{11}B NMR (128,4 MHz, CDCl_3): $\delta = -0,81; 2,59$ ppm.

^{15}N NMR (40,6 MHz, CDCl_3): $\delta = -261,7; -247,4; -225,0; -194,7; -182,0; -5,7; 12,3; 82,9$ ppm.

EA: Elementární analýza pro $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_2$ [$790,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: Vypočteno: C, 72,92; H, 6,12; N, 14,17. Nalezeno: C, 72,97; H, 6,10; N, 14,07. Pro elementární analýzu krystalizováno z acetonitrilu.

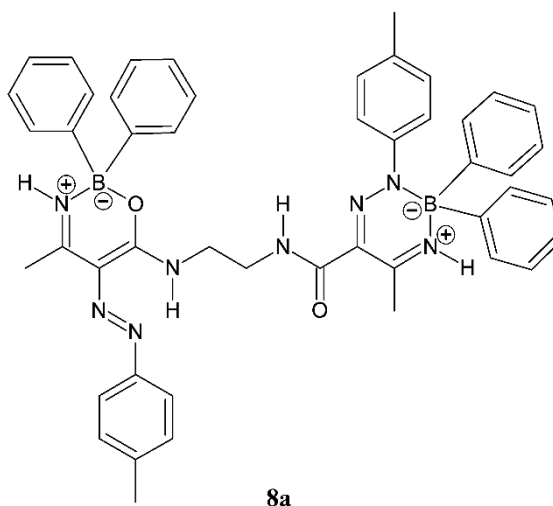
HRMS pro $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 791,41591. Nalezeno: 791,41803.

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 813,39785. Nalezeno: 813,39984.

$[\text{M} + \text{K}]^+$: Vypočteno: 829,37179. Nalezeno: 829,37373.

-Ph: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 713,36896. Nalezeno: 713,37111.

5-Methyl-*N*-(2-((2,2-difenyl-4-methyl-5-(*p*-tolylidiazenyl)-2*H*-1,3 λ^4 ,2 λ^4 -oxazaborin-6-yl)amino)ethyl)-3,3-difenyl-2-(*p*-tolyl)-2,3-dihydro-1,2,4 λ^4 ,3 λ^4 -triazaborin-6-karboxamid (oxazaborin-triazaborin) (8a)



Po chromatografii byla látka považena v cyklohexanu. Bylo získáno 0,6 g (30 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 147–150 °C.

NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,17$ (s, 3H); 2,32 (s, 3H); 2,48 (s, 3H); 2,58 (s, 3H); 3,59 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6,0$ Hz, 2H); 3,77 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6,0$ Hz, 2H); 6,77–6,79 (m, 2H); 6,85

(br s, 1H); 7,06–7,09 (m, 4H); 7,14 (br s, 1H); 7,16–7,22 (m, 9H); 7,25–7,31 (m, 8H); 7,40–7,42 (m, 6H); 12,29 (br t, 1H) ppm.

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): $\delta = 21,1; 21,4; 21,5; 23,9; 38,6; 40,2; 115,2; 120,6; 123,0; 126,6; 126,8; 126,9; 127,6; 127,6; 128,8; 129,7; 131,8; 133,7; 136,7; 137,4; 145,1; 147,0; 149,7; 150,4; 158,9; 161,3; 164,8; 169,6$ ppm.

^{11}B NMR (128,4 MHz, CDCl_3): $\delta = -1,47; 2,35$ ppm.

^{15}N NMR (40,6 MHz, CDCl_3): $\delta = -286,1; -265,1; -223,6; -201,7; -163,5; 7,1; 10,9; 82,3$ ppm.

EA: Elementární analýza pro $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_2$ [$790,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: Vypočteno: C, 72,92; H, 6,12; N, 14,17. Nalezeno: C, 73,13; H, 6,18; N, 14,17. Pro elementární analýzu krystalizováno ze směsi cyklohexan:toluen.

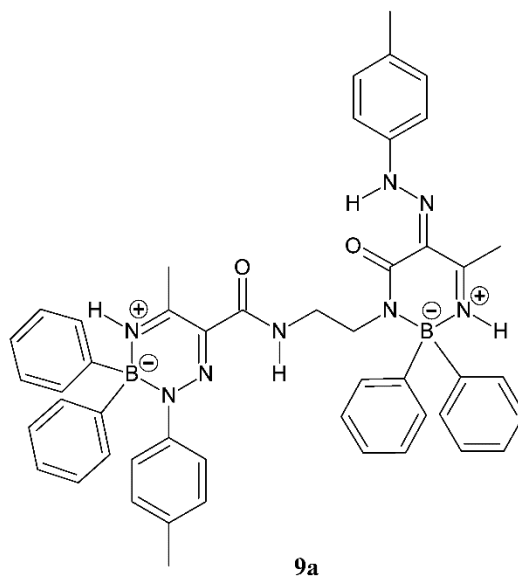
HRMS pro $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 791,41591. Nalezeno: 791,41833.

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 813,39785. Nalezeno: 813,39994.

$[\text{M} + \text{K}]^+$: Vypočteno: 829,37179. Nalezeno: 829,37390.

–Ph: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 713,36896. Nalezeno: 713,37125.

5-Methyl-*N*-(2-(2,2-difenyl-4-methyl-6-oxo-5-(2-(*p*-tolyl)hydrazinyliden)-5,6-dihydro-1,3 λ^4 ,2 λ^4 -diazaborin-1(2*H*)-yl)ethyl)-3,3-difenyl-2-(*p*-tolyl)-2,3-dihydro-1,2,4 λ^4 ,3 λ^4 -triazaborin-6-karboxamid (triazaborin-diazaborinon) (9a)



Bylo získáno 0,07 g (3,5 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 181–184 °C.

NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,15$ (s, 3H); 2,32 (s, 3H); 2,40 (s, 3H); 2,43 (s, 3H); 2,67 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 5,7$ Hz, 2H); 3,48 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,7$ Hz, 2H); 6,88–6,92 (m, 4H); 7,05–7,07 (m, 2H); 7,11 (br s, 1H); 7,14–7,15 (m, 6H); 7,21–7,23 (m, 2H); 7,25–7,32 (m, 10H); 7,36–7,38 (m, 4H); 7,78 (br t, 1H); 8,34 (br s, 1H); 15,33 (br s, 1H) ppm.

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): $\delta = 21,0$; 21,2; 24,0; 27,1; 39,7; 43,5; 115,8; 122,7; 122,8; 126,6; 126,8; 126,9; 127,5; 127,9; 128,8; 130,2; 133,6; 133,6; 135,2; 136,0; 139,5; 145,2; 147,7; 147,9; 158,8; 164,2; 164,7; 170,6 ppm.

^{11}B NMR (160,5 MHz, CDCl_3): $\delta = -0,76$; 1,58 ppm.

^{15}N NMR (40,6 MHz, CDCl_3): $\delta = -277,4$; $-244,1$; $-200,5$; $-195,8$; $-180,4$; $-167,9$; $-7,3$; 5,7 ppm.

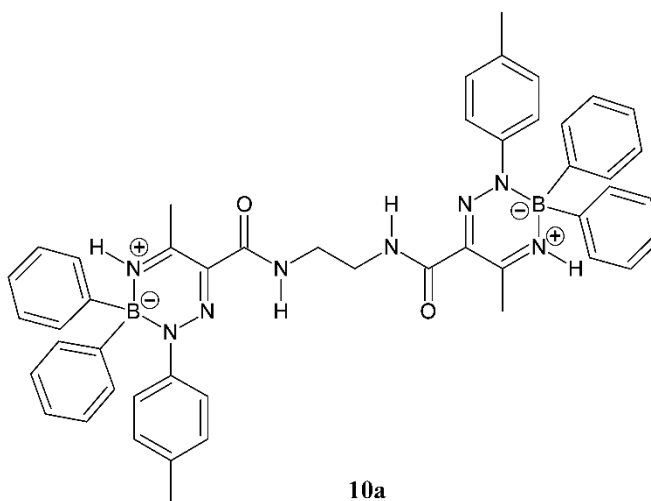
HRMS pro $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 791,41591. Nalezeno: 791,41821.

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 813,39785. Nalezeno: 813,39999.

$[\text{M} + \text{K}]^+$: Vypočteno: 829,37179. Nalezeno: 829,37380.

–Ph: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 713,36896. Nalezeno: 713,37115.

***N,N'*-(Ethan-1,2-diyl)bis(3,3-diphenyl-5-methyl-2-(*p*-tolyl)-2,3-dihydro-1,2,4 λ^4 ,3 λ^4 -triazaborin-6-karboxamid) (bis(triazaborin)) (10a)**



Po chromatografii byla látka povařena v cyklohexanu. Bylo získáno 0,15 g (7,6 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 189–193 °C.

NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,21$ (s, 6H); 2,51 (s, 6H); 3,53–3,54 (m, 4H); 6,87–6,89 (m, 4H); 7,13 (br s, 2H); 7,18–7,26 (m, 16H); 7,32–7,34 (m, 8H); 7,51 (br s, 2H) ppm.

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): $\delta = 21,2; 23,9; 39,9; 123,1; 126,8; 126,9; 127,6; 128,8; 133,7; 136,6; 145,2; 147,3; 158,8; 165,2$ ppm.

^{11}B NMR (128,4 MHz, CDCl_3): $\delta = -1,02$ ppm.

^{15}N NMR (50,7 MHz, CDCl_3): $\delta = -282,5; -201,9; -164,5; 6,9$ ppm

EA: Elementární analýza pro $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_2$ [$790,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: Vypočteno: C, 72,92; H, 6,12; N, 14,17. Nalezeno: C, 73,06; H, 6,02; N, 13,89. Pro elementární analýzu krystalizováno z chlorbenzenu.

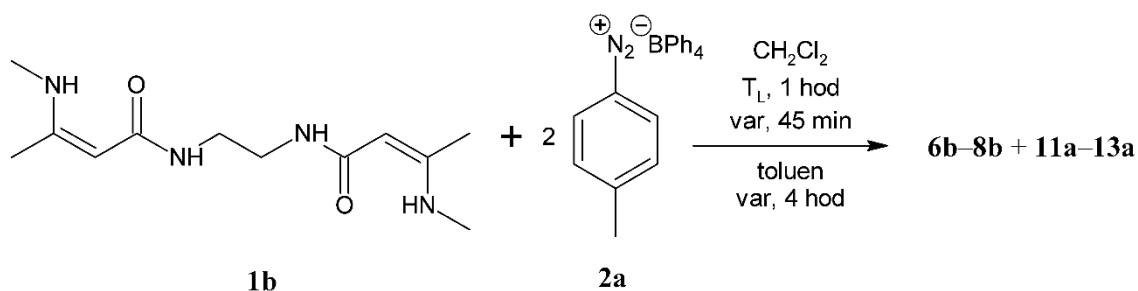
HRMS pro $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 791,41591. Nalezeno: 791,41829.

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 813,39785. Nalezeno: 813,40018.

$[\text{M} + \text{K}]^+$: Vypočteno: 829,37179. Nalezeno: 829,37418.

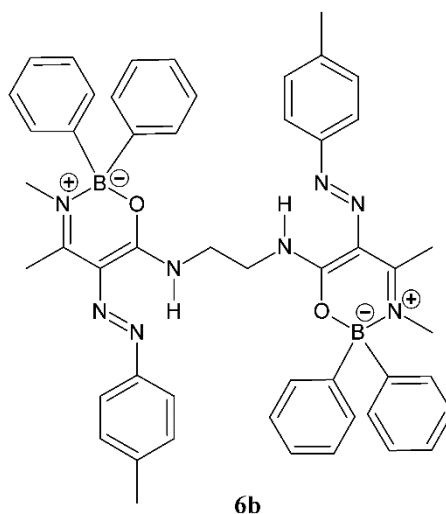
-Ph: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 713,36896. Nalezeno: 713,37127.

2.5.4 Reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-(methylamino)but-2-enamidu) (**1b**) s 4-methylbenzendiazonium-tetrafenylborátem (**2a**)



Do 250 ml baňky opatřené chladičem bylo předloženo 0,64 g (2,5 mmol) *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-(methylamino)but-2-enamidu) (**1b**), 35 ml suchého CH_2Cl_2 a 1 g molekulových sít. Po ochlazení (voda-LED) bylo přidáno 2,19 g (5 mmol) 4-methylbenzendiazonium-tetrafenylborátu (**2a**). Reakční směs byla míchána 1 hodinu za laboratorní teploty a 45 minut za varu. Poté bylo přidáno 50 ml toluenu sušeného sodíkem a var pokračoval 4 hodiny. Reakční směs byla ponechána chladnout přes noc a následně byla zfiltrována. Rozpouštědla byla odpařena a zbytek byl podroben sloupcové chromatografii (silikagel/ CH_2Cl_2 :petrolether (1:1)). Bylo získáno šest různých sloučenin.

***N*¹,*N*²-Bis(2,2-difenyyl-3,4-dimethyl-5-(*p*-tolylidiazenyl)-2*H*-1,3λ⁴,2λ⁴-oxazaborin-6-yl)ethan-1,2-diamin (bis(oxazaborin)) (6b)**



Látka **6b** byla získána dvojnásobnou chromatografií, nejprve silikagel/CH₂Cl₂:petrolether (1:1) a poté silikagel/EtOAc:*n*-hexan (1:8). Bylo získáno 0,02 g (1 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 222–225 °C.

NMR: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2,32 (s, 6H); 2,62 (s, 6H); 2,96 (s, 6H); 3,61 (m, 4H); 7,03–7,05 (m, 4H); 7,20–7,26 (m, 17H); 7,31–7,33 (m, 8H); 12,57 (br t, 2H) ppm.

¹³C NMR (125,8 MHz, CDCl₃): δ = 15,4; 21,3; 37,7; 39,6; 116,0; 120,4; 126,6; 127,4; 129,6; 133,2; 136,8; 148,0; 150,3; 160,9; 170,4 ppm.

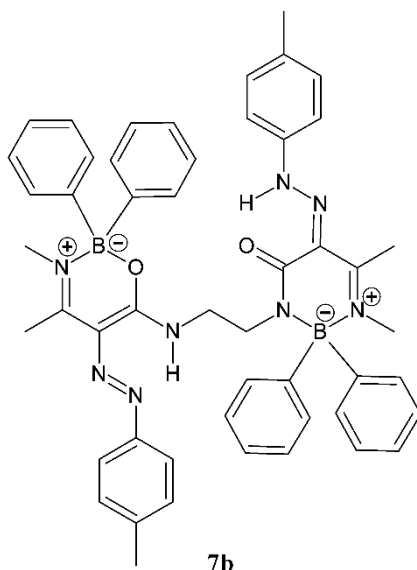
¹¹B NMR (160,5 MHz, CDCl₃): δ = 4,66 ppm.

¹⁵N NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ = –267,1; –221,3; 0,8; 79,3 ppm.

EA: Elementární analýza pro C₅₀H₅₂B₂N₈O₂ [818,62 g·mol⁻¹]: Vypočteno: C, 73,36; H, 6,40; N, 13,69. Nalezeno: C, 73,13; H, 6,35; N, 13,53. Pro elementární analýzu krystalizováno ze směsi cyklohexan:toluen.

HRMS pro C₅₀H₅₂B₂N₈O₂: [M + H]⁺: Vypočteno: 819,44721. Nalezeno: 819,44914.
[M + Na]⁺: Vypočteno: 841,42916. Nalezeno: 841,43103.
[M + K]⁺: Vypočteno: 857,40309. Nalezeno: 857,40454.

3-(2-((2,2-Difenyl-3,4-dimethyl-5-(*p*-tolylidiazenyl)-2*H*-1,3 λ^4 ,2 λ^4 -oxazaborin-6-yl)amino)ethyl)-2,2-difenyl-1,6-dimethyl-5-(2-(*p*-tolyl)hydrazinylidene)-2,5-dihydro-1 λ^4 ,3,2 λ^4 -diazaborin-4(3*H*)-on (oxazaborin-diazaborinon) (7b)



Látka byla po chromatografii povařena v cyklohexanu a bylo získáno 0,09 g (4,4 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 244–247 °C.

NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2,34–2,35 (m, 6H); 2,46 (s, 3H); 2,58 (s, 3H); 2,78 (q, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6,3 Hz, 2H); 2,95 (s, 3H); 3,01 (s, 3H); 3,30 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6,3 Hz, 2H); 7,02–7,04 (m, 2H); 7,11–7,14 (m, 4H); 7,19–7,26 (m, 15H); 7,41–7,43 (m, 6H); 12,01 (br t, 1H); 15,40 (br s, 1H) ppm.

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ = 15,3; 15,4; 21,2; 21,3; 37,6; 38,8; 39,6; 43,2; 115,7; 116,4; 120,5; 123,4; 126,3; 126,9; 127,2; 128,0; 129,7; 130,1; 133,2; 133,9; 134,6; 136,3; 139,9; 146,3; 148,6; 151,0; 160,2; 163,7; 169,8; 171,1 ppm.

^{11}B NMR (160,5 MHz, CDCl_3): δ = 1,86; 3,22 ppm.

^{15}N NMR (50,7 MHz, CDCl_3): δ = –261,9; –243,1; –222,8; –199,3; –179,6; –9,8; 4,3; 81,1 ppm.

EA: Elementární analýza pro $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_2$ [818,62 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: Vypočteno: C, 73,36; H, 6,40; N, 13,69. Nalezeno: C, 73,19; H, 6,45; N, 13,46. Pro elementární analýzu krystalizováno ze směsi cyklohexan:toluen.

EA: Elementární analýza pro C₆₂H₆₁B₃N₈O₂ [982,63 g·mol⁻¹]: Vypočteno: C, 75,78; H, 6,26; N, 11,40. Nalezeno: C, 75,91; H, 6,56; N, 11,21. Pro elementární analýzu krystalizováno ze směsi cyklohexan:toluen.

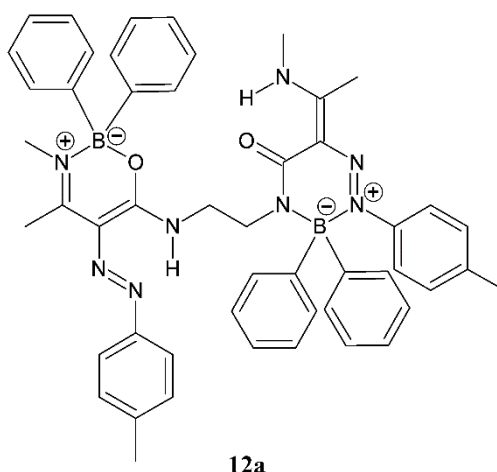
HRMS pro C₆₂H₆₁B₃N₈O₂: [M + H]⁺: Vypočteno: 983,52694. Nalezeno: 983,52812.

[M + Na]⁺: Vypočteno: 1005,52889. Nalezeno: 1005,51000.

[M + K]⁺: Vypočteno: 1021,48282. Nalezeno: 1021,48376.

-Ph: [M + H]⁺: Vypočteno: 905,47999. Nalezeno: 905,48192.

4-(2-((2,2-Difenyl-3,4-dimethyl-5-(*p*-tolylidiazenyl)-2*H*-1,3λ⁴,2λ⁴-oxazaborin-6-yl)amino)ethyl)-6-(1-(methylamino)ethyliden)-3,3-difenyl-2-(*p*-tolyl)-3,6-dihydro-1,2λ⁴,4,3λ⁴-triazaborin-5(4*H*)-on (oxazaborin-triazaborinon) (12a)



Po chromatografii byla látka považena v cyklohexanu. Bylo získáno 0,31 g (15 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 229–232 °C.

NMR: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2,18 (s, 3H); 2,35–2,36 (m, 6H); 2,60 (s, 3H); 2,91 (d, ³J_{H,H} = 5,3 Hz, 3H); 2,95 (s, 3H); 3,05 (q, ³J_{H,H} = 6,1 Hz, 2H); 3,32 (t, ³J_{H,H} = 6,1 Hz, 2H); 6,82–6,84 (m, 2H); 7,03–7,19 (m, 10H); 7,20–7,27 (m, 10H); 7,41–7,44 (m, 6H); 12,04 (br t, 1H); 13,59 (br q, ³J_{H,H} = 5,3 Hz, 1H) ppm.

¹³C NMR (125,8 MHz, CDCl₃): δ = 13,8; 15,3; 21,1; 21,4; 31,4; 37,7; 39,6; 43,1; 116,6; 120,5; 122,6; 123,2; 126,2; 126,3; 127,2; 127,5; 128,5; 129,6; 133,3; 134,1; 136,2; 136,3; 146,4; 147,7; 148,7; 151,2; 160,2; 162,3; 169,8; 174,7 ppm.

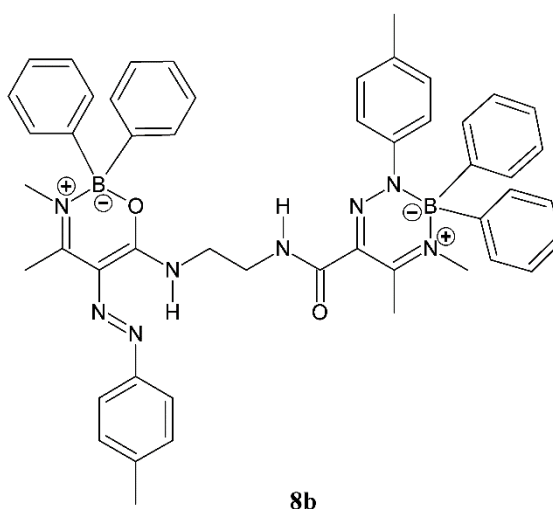
¹¹B NMR (160,5 MHz, CDCl₃): δ = 2,04; 4,35 ppm.

^{15}N NMR (40,6 MHz, CDCl_3): $\delta = -261,4; -249,5; -235,4; -223,1; -140,0; 4,1; 30,2; 81,1$ ppm.

HRMS pro $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 819,44721. Nalezeno: 819,44960.

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 841,42916. Nalezeno: 841,43169.

N-(2-((2,2-Difenyl-3,4-dimethyl-5-(*p*-tolylidiazenyl)-2*H*-1,3 λ^4 ,2 λ^4 -oxazaborin-6-yl)amino)ethyl)-3,3-difenyl-4,5-dimethyl-2-(*p*-tolyl)-2,3-dihydro-1,2,4 λ^4 ,3 λ^4 -triazaborin-6-karboxamid (**8b**)



Byla provedena další sloupcová chromatografie (silikagel/EtOAc:*n*-hexan (1:8)). Bylo získáno 0,06 g (3 %) oranžové krystalické látky s teplotou tání 131–135 °C.

NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,17$ (s, 3H); 2,32 (s, 3H); 2,44 (s, 3H); 2,67 (s, 3H); 2,94 (s, 3H); 3,00 (s, 3H); 3,51 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6,2$ Hz, 2H); 3,65 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,2$ Hz, 2H); 6,75–6,77 (m, 2H); 6,93–6,94 (m, 2H); 7,08–7,09 (m, 2H); 7,16–7,19 (m, 6H); 7,22–7,29 (m, 12H); 7,37–7,38 (m, 4H); 7,40–7,42 (m, 2H); 12,58 (br s, 1H) ppm.

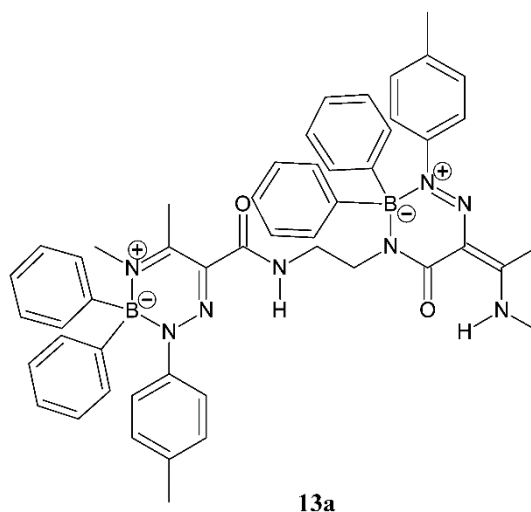
^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): $\delta = 15,4; 17,7; 21,1; 21,4; 37,7; 38,7; 39,2; 40,1; 116,2; 120,5; 123,4; 126,6; 126,7; 127,4; 127,6; 128,5; 128,6; 129,7; 133,2; 134,1; 135,8; 136,7; 145,5; 145,7; 148,2; 150,6; 159,8; 160,8; 165,1; 170,3$ ppm.

^{11}B NMR (160,5 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,73; 4,66$ ppm.

^{15}N NMR (50,7 MHz, CDCl_3): $\delta = -284,7; -265,4; -221,6; -197,4; -172,6; -135,2; 2,0$ ppm.

HRMS pro $C_{50}H_{52}B_2N_8O_2$: $[M + H]^+$: Vypočteno: 819,44721. Nalezeno: 819,44947.
 $[M + Na]^+$: Vypočteno: 841,42916. Nalezeno: 841,43132.
 $[M + K]^+$: Vypočteno: 857,40309. Nalezeno: 857,40523.

4,5-Dimethyl-N-(2-(6-(1-(methylamino)ethyliden)-5-oxo-3,3-difenyl-2-(*p*-tolyl)-5,6-dihydro-1,2 λ^4 ,4,3 λ^4 -triazaborin-4(3*H*)-yl)ethyl)-3,3-difenyl-2-(*p*-tolyl)-2,3-dihydro-1,2,4 λ^4 ,3 λ^4 -triazaborin-6-karboxamid (triazaborin-triazaborinon) (13a)



Bylo získáno 0,3 g (14,6 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 149–153 °C.

NMR: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2,17 (s, 3H); 2,18 (s, 3H); 2,40 (s, 3H); 2,54 (s, 3H); 2,80 (d, $^3J_{H,H}$ = 5,3 Hz, 3H); 2,90 (s, 3H); 2,93 (q, $^3J_{H,H}$ = 5,8 Hz, 2H); 3,32 (t, $^3J_{H,H}$ = 5,8 Hz, 2H); 6,82–6,85 (m, 4H); 7,08–7,20 (m, 16H); 7,32–7,34 (m, 4H); 7,45–7,47 (m, 4H); 7,88–7,90 (t, 1H); 13,53 (br q, $^3J_{H,H}$ = 5,3 Hz, 1H) ppm.

^{13}C NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$): δ = 13,9; 17,9; 21,0; 21,2; 31,4; 39,1; 40,0; 43,9; 122,8; 123,1; 123,2; 126,2; 126,6; 127,4; 127,6; 128,3; 128,5; 128,6; 134,0; 134,2; 134,8; 136,2; 145,8; 146,0; 146,4; 147,8; 159,7; 162,6; 164,5; 174,7 ppm.

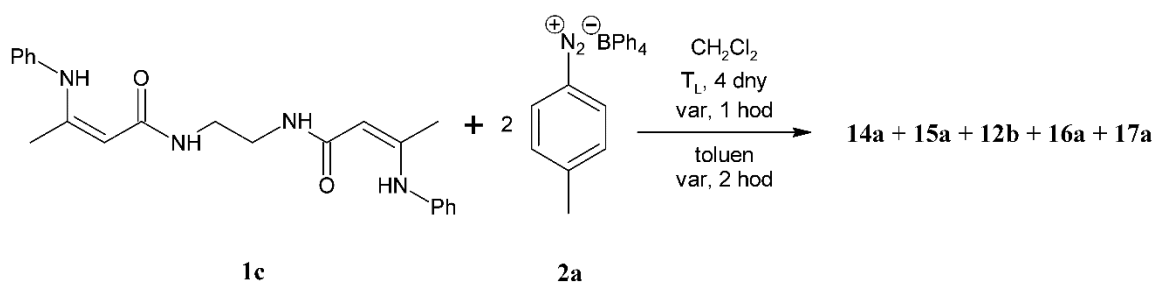
^{11}B NMR (128,4 MHz, $CDCl_3$): δ = 1,20; 1,25 ppm.

^{15}N NMR (50,7 MHz, $CDCl_3$): δ = -272,8; -244,1; -232,4; -193,8; -173,7; -136,9; 3,5; 33,4 ppm.

EA: Elementární analýza pro $C_{50}H_{52}B_2N_8O_2$ [818,62 g·mol⁻¹]: Vypočteno: C, 73,36; H, 6,4; N, 13,69. Nalezeno: C, 73,34; H, 6,56; N, 13,87. Pro elementární analýzu krystalizováno ze směsi cyklohexan:toluen.

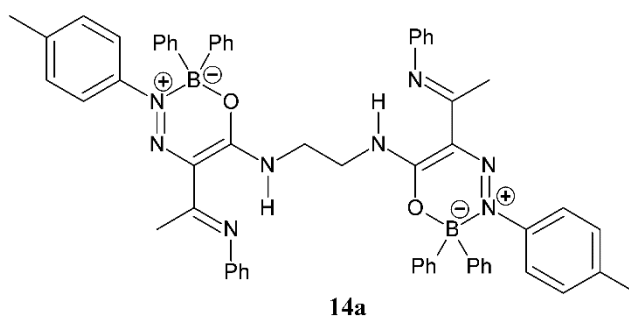
HRMS pro $C_{50}H_{52}B_2N_8O_2$: $[M + H]^+$: Vypočteno: 819,44721. Nalezeno: 819,44893.
 $[M + Na]^+$: Vypočteno: 841,42916. Nalezeno: 841,43089.
 $[M + K]^+$: Vypočteno: 857,40309. Nalezeno: 857,40479.
 -Ph: $[M + H]^+$: Vypočteno: 741,40026. Nalezeno: 741,40218.

2.5.5 Reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-(fenylamino)but-2-enamidu) (1c) s 4-methylbenzendiazonium-tetrafenylborátem (2a)



Do baňky bylo předloženo 0,95 g (2,5 mmol) *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-(fenylamino)but-2-enamidu) (**1c**) a 35 ml CH_2Cl_2 . Do reakční směsi bylo za chladu přidáno 2,19 g (5 mmol) 4-methylbenzendiazonium-tetrafenylborátu (**2a**) a směs byla míchána 4 dny za laboratorní teploty a následně 1 hodinu za varu. Poté bylo přidáno 50 ml toluenu sušeného sodíkem a var pokračoval 2 hodiny. Po této době byla reakce ukončena a rozpouštědla vakuově oddestilována. Zbytek byl podroben sloupcové chromatografii (silikagel/ CH_2Cl_2). Bylo získáno pět různých sloučenin.

*N*¹,*N*²-bis(2,2-difenyl-5-(1-(fenylimino)ethyl)-3-(*p*-tolyl)-2*H*-1,3λ⁴,4,2λ⁴-oxadiazaborin-6-yl)ethan-1,2-diamin (bis(oxadiazaborin)) (**14a**)



Byly provedeny další dvě chromatografie (silikagel/EtOAc:*n*-hexan (1:8) a následně silikagel/ CH_2Cl_2 :petrolether (1:2)). Bylo získáno 0,06 g (2,5 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 263–267 °C.

NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,11$ (s, 6H); 2,23 (s, 6H); 3,61–3,62 (m, 4H); 6,36–6,38 (m, 4H); 6,92–6,94 (m, 4H); 7,03–7,06 (m, 2H); 7,15–7,17 (m, 12H); 7,19–7,23 (m, 8H); 7,30–7,32 (m, 8H); 12,37 (br t, 2H) ppm.

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): $\delta = 16,5$; 21,1; 39,7; 120,9; 121,9; 122,0; 124,1; 126,8; 127,5; 128,8; 129,0; 133,8; 135,3; 145,9; 146,5; 148,7; 160,4; 167,8 ppm.

^{11}B NMR (160,5 MHz, CDCl_3): $\delta = 5,00$ ppm.

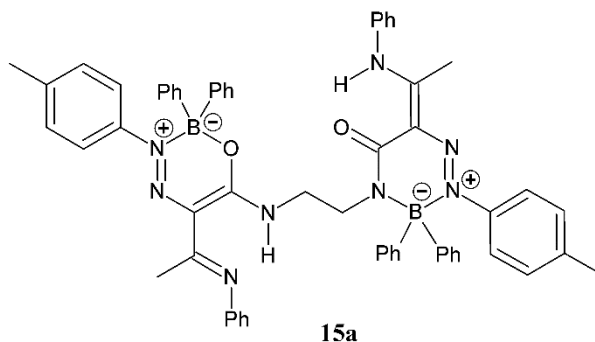
^{15}N NMR (50,7 MHz, CDCl_3): $\delta = -261,1$; $-162,0$; $-86,9$; 22,3 ppm.

HRMS pro $\text{C}_{60}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 943,47851. Nalezeno: 943,48035.

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 965,46046. Nalezeno: 965,46234.

$[\text{M} + \text{K}]^+$: Vypočteno: 981,43439. Nalezeno: 981,43663.

4-(2-((2,2-Difenyl-5-(1-(fenylimino)ethyl)-3-(*p*-tolyl)-2*H*-1,3 λ^4 ,4,2 λ^4 -oxadiazaborin-6-yl)amino)ethyl)-3,3-difenyl-6-(1-(fenylamino)ethyliden)-2-(*p*-tolyl)-3,6-dihydro-1,2 λ^4 ,4,3 λ^4 -triazaborin-5(4*H*)-on (oxadiazaborin-triazaborinon) (15a)



Byly provedeny další dvě chromatografie (silikagel/ EtOAc :*n*-hexan (1:8) a následně silikagel/ EtOAc :*n*-hexan (1:15)). Bylo získáno 0,08 g (3,4 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 238–242 °C.

NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,11$ (s, 3H); 2,18 (s, 3H); 2,20 (s, 3H); 2,47 (s, 3H); 3,12 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6,4$ Hz, 2H); 3,29 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,4$ Hz, 2H); 6,72–6,73 (m, 2H); 6,82–6,84 (m, 2H); 6,88–6,89 (m, 2H); 6,99–7,23 (m, 24H); 7,28–7,29 (m, 4H); 7,36–7,47 (m, 7H); 11,69 (br t, 1H); 15,46 (br s, 1H) ppm.

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): $\delta = 15,7$; 16,6; 21,0; 21,1; 39,1; 43,6; 120,9; 121,8; 122,7; 122,8; 123,3; 123,7; 125,1; 126,4; 126,5; 127,2; 127,6; 128,4; 128,5; 128,6;

129,0; 129,8; 134,05; 134,1; 134,6; 136,6; 136,9; 146,2; 146,3; 147,3; 149,6; 159,5; 162,0; 167,3; 172,4 ppm (jeden nebyl detekován).

^{11}B NMR (160,5 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,23; 2,30$ ppm.

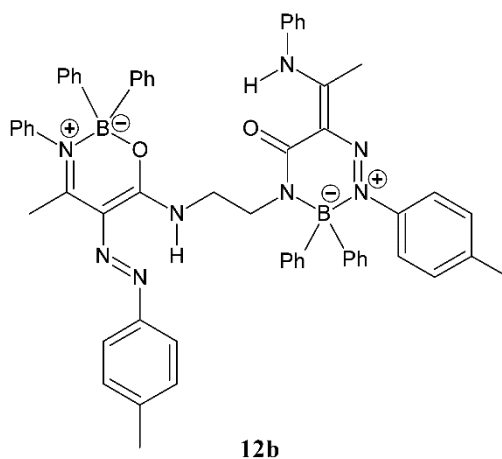
^{15}N NMR (50,7 MHz, CDCl_3): $\delta = -255,8; -251,3; -214,7; -165,8; -131,0; -83,4; 19,1; 35,2$ ppm.

HRMS pro $\text{C}_{60}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 943,47851. Nalezeno: 943,48083.

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 965,46046. Nalezeno: 965,46206.

$[\text{M} + \text{K}]^+$: Vypočteno: 981,43439. Nalezeno: 981,43557.

4-(2-((2,2,3-Trifenyloxy-4-methyl-5-(*p*-tolylidiazenyl)-2*H*-1,3 λ^4 ,2 λ^4 -oxazaborin-6-yl)amino)ethyl)-3,3-difenyl-6-(1-(fenylamino)ethyliden)-2-(*p*-tolyl)-3,6-dihydro-1,2 λ^4 ,4,3 λ^4 -triazaborin-5(4*H*)-on (oxazaborin-triazaborinon) (12b)



Byly provedeny další dvě chromatografie (silikagel/EtOAc:*n*-hexan (1:8) a následně silikagel/EtOAc:*n*-hexan (1:15)). Bylo získáno 0,08 g (3,4 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 226–229 °C.

NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,19$ (s, 3H); 2,26 (s, 3H); 2,37 (s, 3H); 2,43 (s, 3H); 3,10 (br q, $^3J_{\text{H,H}} = 6,1$ Hz, 2H); 3,39 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,1$ Hz, 2H); 6,78–6,79 (m, 2H); 6,84–6,86 (m, 2H); 7,03–7,12 (m, 16H); 7,14–7,23 (m, 11H); 7,32–7,35 (m, 1H); 7,37–7,40 (m, 2H); 7,45–7,50 (m, 6H); 11,94 (br t, 1H); 15,59 (br s, 1H) ppm.

^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3): $\delta = 15,6; 18,0; 21,1; 21,4; 39,7; 43,4; 117,7; 120,6; 122,8; 123,4; 125,0; 126,0; 126,5; 126,5; 126,7; 127,4; 127,6; 128,2; 128,5; 128,6; 129,6; 129,7; 133,8; 134,2; 136,7; 136,9; 136,9; 144,1; 146,5; 147,5; 147,8; 150,9; 160,8; 162,3; 170,0; 172,5$ ppm.

^{11}B NMR (160,5 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,49; 3,61$ ppm.

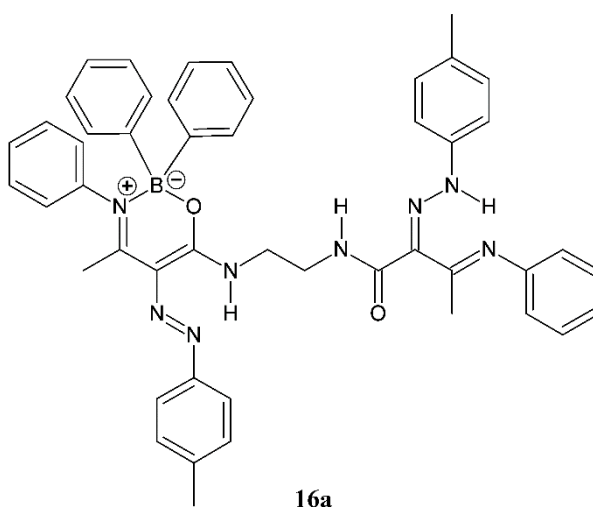
^{15}N NMR (50,7 MHz, CDCl_3): $\delta = -261,1; -248,8; -214,2; -202,8; -131,9; 13,0; 34,1; 83,3$ ppm.

HRMS pro $\text{C}_{60}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 943,47851. Nalezeno: 943,48042.

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 965,46046. Nalezeno: 965,46184.

$[\text{M} + \text{K}]^+$: Vypočteno: 981,43439. Nalezeno: 981,43638.

N-(2-((2,2,3-Trifenyl-4-methyl-5-(*p*-tolylidiazenyl)-2*H*-1,3 λ^4 ,2 λ^4 -oxazaborin-6-yl)amino)ethyl)-3-(fenylimino)-2-(2-(*p*-tolyl)hydrazinyliden)butanamid (**16a**)



Byla provedena další chromatografie (silikagel/*n*-hexan (1:8)) a látka byla následně považena v cyklohexanu. Bylo získáno 0,01 g (0,4 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 202–205 °C.

NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,12$ (s, 3H); 2,31–2,33 (m, 6H); 2,41 (s, 3H); 3,53 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 5,9$ Hz, 2H); 3,70 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 5,9$ Hz, 2H); 6,62–6,63 (m, 2H); 6,77–6,79 (m, 2H); 7,05–7,14 (m, 17H); 7,24–7,29 (m, 7H); 7,42–7,43 (m, 2H); 10,97 (br t, 1H); 12,41 (br t, 1H); 14,33 (br s, 1H) ppm.

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): $\delta = 17,0; 18,0; 21,1; 21,4; 38,2; 39,9; 115,0; 117,2; 120,5; 120,7; 123,9; 125,6; 126,3; 126,7; 126,9; 127,2; 128,6; 129,0; 129,7; 130,1; 133,3; 133,7; 137,4; 140,7; 143,8; 147,2; 147,4; 149,5; 150,5; 161,4; 166,6; 168,0$ ppm.

^{11}B NMR (160,5 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,96$ ppm.

^{15}N NMR (50,7 MHz, CDCl_3): $\delta = -265,0; -262,9; -212,5; -201,6; -72,5; -13,8; 11,4; 84,0$ ppm.

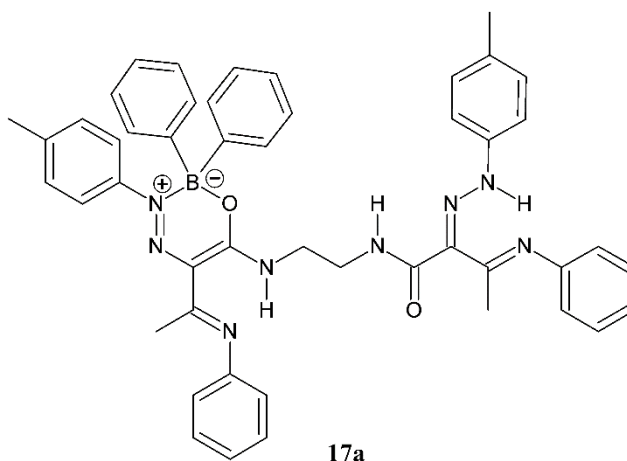
EA: Elementární analýza pro $\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{BN}_8\text{O}_2$ [778,75 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: Vypočteno: C, 74,03; H, 6,08; N, 14,39. Nalezeno: C, 73,93; H, 6,06; N, 14,32. Pro elementární analýzu krystalizováno ze směsi cyklohexan:toluen.

HRMS pro $\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{BN}_8\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 779,39878. Nalezeno: 779,40177.

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 801,38072. Nalezeno: 801,38366.

$[\text{M} + \text{K}]^+$: Vypočteno: 817,35466. Nalezeno: 817,35673.

N-2-((2,2-Difenyl-5-(1-(fenylimino)ethyl)-3-(*p*-tolyl)-2*H*-1,3 λ^4 ,4,2 λ^4 -oxadiazaborinin-6-yl)amino)ethyl)-3-(fenylimino)-2-(2-(*p*-tolyl)hydrazinyliden)butanamid (**17a**)



Byla provedena další chromatografie (silikagel/EtOAc:*n*-hexan (1:8)) a látka byla následně povařena v cyklohexanu. Bylo získáno 0,09 g (3,8 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 190–194 °C.

NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,06$ (s, 3H); 2,12 (s, 3H); 2,22 (s, 3H); 2,34 (s, 3H); 3,56 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 5,8$ Hz, 2H); 3,68 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 5,8$ Hz, 2H); 6,56–6,60 (m, 4H); 6,91–6,92 (m, 2H); 7,00–7,01 (m, 1H); 7,07–7,10 (m, 1H); 7,14–7,23 (m, 15H); 7,27–7,30 (m, 2H); 7,38–7,40 (m, 4H); 10,97 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,8$ Hz, 1H); 12,30 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,8$ Hz, 1H); 14,25 (s, 1H) ppm.

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): $\delta = 16,5; 17,0; 21,1; 21,1; 37,5; 40,1; 115,0; 120,5; 120,8; 121,8; 122,3; 123,9; 124,0; 125,4; 126,7; 127,4; 128,7; 129,0; 129,1; 130,1; 133,3; 133,9; 135,0; 140,7; 146,0; 146,9; 148,9; 149,5; 160,1; 166,5; 167,7; 168,1$ ppm.

^{11}B NMR (160,5 MHz, CDCl_3): $\delta = 5,07$ ppm.

^{15}N NMR (50,7 MHz, CDCl_3): $\delta = -263,3; -258,8; -212,2; -164,0; -85,4; -73,2; -13,4; 21,6$ ppm.

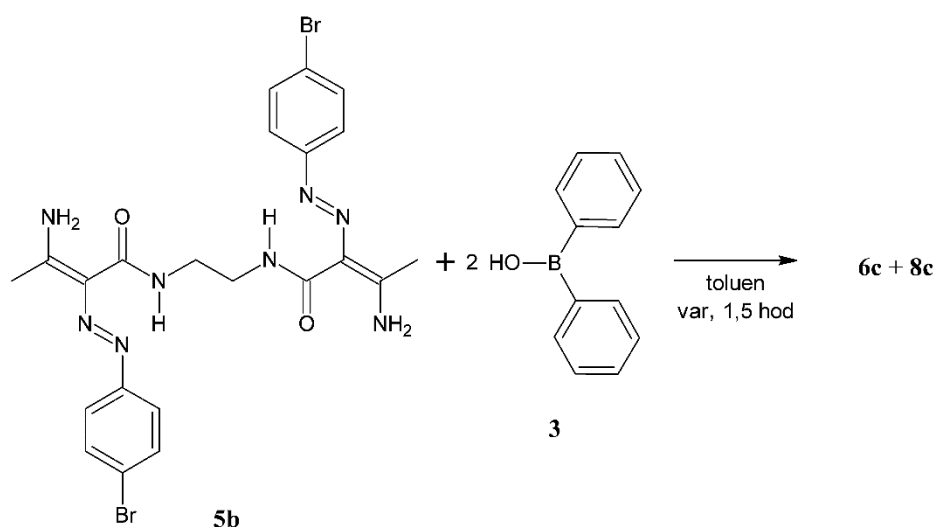
EA: Elementární analýza pro $\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{BN}_8\text{O}_2$ [$778,75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: Vypočteno: C, 74,03; H, 6,08; N, 14,39. Nalezeno: C, 74,29; H, 6,29; N, 14,13. Pro elementární analýzu krystalizováno z cyklohexanu.

HRMS pro $\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{BN}_8\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 779,39878. Nalezeno: 779,40102.

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 801,38072. Nalezeno: 801,38323.

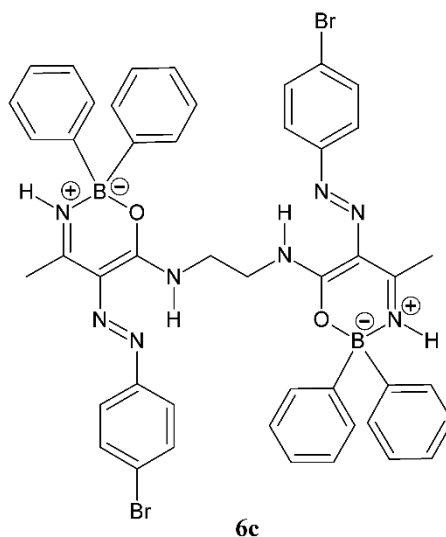
$[\text{M} + \text{K}]^+$: Vypočteno: 817,35466. Nalezeno: 817,35678.

2.5.6 Reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-amino-2-(4-bromfenylazo)but-2-enamidu) (**5b**) s difenylborinovou kyselinou (**3**)



Do baňky opatřené chladičem bylo předloženo 1,48 g (2,5 mmol) *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-amino-2-(4-bromfenylazo)but-2-enamidu) (**5b**), 1,37 g (7,5 mmol) difenylborinové kyseliny (**3**) a 40 ml suchého toluenu. Reakční směs byla míchána za varu 1,5 hodiny. Po ochlazení bylo přidáno 40 ml CH_2Cl_2 a směs byla extrahována nejprve 3×50 ml nasyceného roztoku uhličitanu sodného a poté 1×50 ml solanky. Organická fáze byla vysušena bezvodým Na_2SO_4 . Rozpouštědla byla oddestilována a zbytek byl podroben sloupcové chromatografii (silikagel/ CH_2Cl_2). Byly získány dvě sloučeniny.

***N*¹,*N*²-bis(5-(4-bromfenyl)diazenyl)-2,2-difenyl-4-methyl-2*H*-1,3λ⁴,2λ⁴-oxazaborin-6-yl)ethan-1,2-diamin (bis(oxazaborin)) (6c)**



Látka byla po chromatografii míchána v horkém hexanu, následně dekantována a sušena. Bylo získáno 1,01 g (44 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 238–242 °C.

NMR: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2,55 (s, 6H); 3,82–2,83 (m, 4H); 6,97 (s, 2H); 7,13–7,15 (m, 4H); 7,19–7,28 (m, 13H); 7,31–7,33 (m, 4H); 7,35–7,37 (m, 7H); 12,30 (br s, 2H) ppm.

¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃): δ = 21,5; 39,7; 115,4; 120,9; 122,1; 126,8; 127,7; 131,7; 132,0; 149,0; 150,8; 161,3; 170,2 ppm.

¹¹B NMR (128,4 MHz, CDCl₃): δ = 3,13 ppm.

¹⁵N NMR (40,6 MHz, CDCl₃): δ = –266,2; –219,9; 3,3; 83,1 ppm.

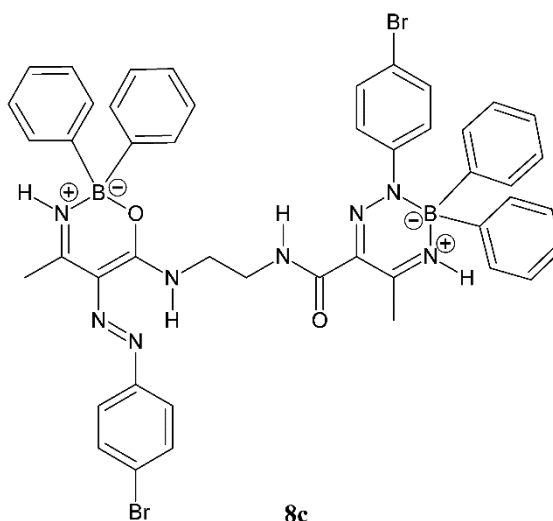
HRMS pro C₄₆H₄₂B₂Br₂N₈O₂: [M + H]⁺: Vypočteno: 921,20359. Nalezeno: 921,20614.

[M + Na]⁺: Vypočteno: 943,18553. Nalezeno: 943,18722.

[M + K]⁺: Vypočteno: 959,15947. Nalezeno: 959,16120.

–Ph: [M + H]⁺: Vypočteno: 843,15664. Nalezeno: 843,15925.

2-(4-Bromfenyl)-N-(2-((5-((4-bromfenyl)diazenyl)-2,2-difenyl-4-methyl-2H-1,3λ⁴,2λ⁴-oxazaborin-6-yl)amino)ethyl)-5-methyl-3,3-difenyl-2,3-dihydro-1,2,4λ⁴,3λ⁴-triazaborin-6-karboxamid (oxazaborin-triazaborin)) (8c)



Látka byla po chromatografii krystalizována ze směsi cyklohexan:toluen a bylo získáno 0,21 g (9 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 163–167 °C.

NMR: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2,46 (s, 3H); 2,57 (s, 3H); 3,58 (q, ³J_{H,H} = 5,8 Hz, 2H); 3,75 (q, ³J_{H,H} = 5,8 Hz, 2H); 7,02–7,04 (m, 3H); 7,07–7,09 (m, 2H); 7,13–7,15 (m, 1H); 7,18–7,22 (m, 8H); 7,25–7,28 (m, 8H); 7,32–7,36 (m, 5H); 7,39–7,41 (m, 4H); 12,20 (br t, 1H) ppm.

¹³C NMR (125,8 MHz, CDCl₃): δ = 21,6; 24,0; 38,4; 40,4; 115,6; 120,3; 120,8; 122,1; 124,4; 126,7; 127,1; 127,3; 127,6; 127,8; 131,2; 131,8; 132,1; 133,6; 146,2; 146,4; 149,3; 151,2; 159,6; 161,2; 164,4; 170,0 ppm.

¹¹B NMR (160,5 MHz, CDCl₃): δ = -0,92; 3,49 ppm.

¹⁵N NMR (40,6 MHz, CDCl₃): δ = -285,7; -264,2; -220,2; -197,4; -168,6; 3,5; 4,4; 83,4 ppm.

EA: Elementární analýza pro C₄₆H₄₂B₂Br₂N₈O₂ [920,31 g·mol⁻¹]: Vypočteno: C, 60,03; H, 4,60; N, 12,18. Nalezeno: C, 60,23; H, 4,66; N, 12,00. Pro elementární analýzu krystalizováno ze směsi cyklohexan:toluen a taveno.

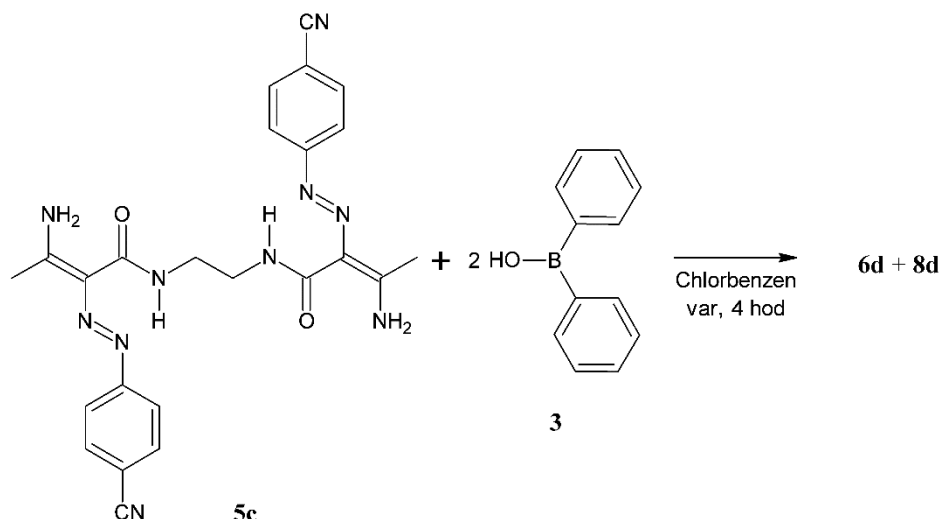
HRMS pro C₄₆H₄₂B₂Br₂N₈O₂: [M + H]⁺: Vypočteno: 921,20359. Nalezeno: 921,20597.

[M + Na]⁺: Vypočteno: 943,18553. Nalezeno: 943,18779.

[M + K]⁺: Vypočteno: 959,15947. Nalezeno: 959,16194.

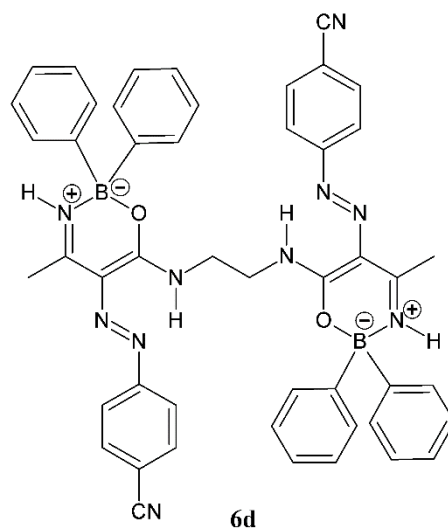
–Ph: [M + H]⁺: Vypočteno: 843,15664. Nalezeno: 843,15907.

2.5.7 Reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-amino-2-(4-kyanfenylazo)but-2-enamidu) (**5c**) s difenylborinovou kyselinou (**3**)



Do baňky opatřené chladičem bylo předloženo 0,61 g (1,26 mmol) *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-amino-2-(4-kyanfenylazo)but-2-enamid) (**5c**), 0,55 g (3,02 mmol) difenylborinové kyseliny (**3**) a 70 ml chlorbenzenu sušeného CaCl₂. Reakční směs byla míchána za varu 4 hodiny. Rozpouštědlo bylo poté vakuově oddestilováno a zbytek byl podroben sloupcové chromatografii (silikagel/CH₂Cl₂:EtOAc (20:1)). Byly získány dvě sloučeniny.

4-((6-((2-((5-((4-kyanfenyl)diazenyl)-2,2-difenyl-4-methyl-2*H*-1,3λ⁴,2λ⁴-oxazaborin-6-yl)amino)ethyl)amino)-4-methyl-2,2-difenyl-2*H*-1,3λ⁴,2λ⁴-oxazaborin-5-yl)diazenyl)benzonitril (bis(oxazaborin)) (**6d**)



Bylo získáno 0,25 g (25 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 155–159 °C.

NMR: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,54$ (s, 6H); 3,83–3,84 (m, 4H); 7,12–7,18 (m, 6H); 7,20–7,29 (m, 20H); 7,34 (br s, 2H); 7,36–7,37 (m, 8H); 7,43–7,44 (d, 4H); 12,44 (br t, 2H) ppm.

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): $\delta = 21,6$; 39,6; 109,5; 116,4; 119,3; 120,9; 126,9; 127,7; 131,7; 133,1; 148,4; 154,6; 161,1; 170,8 ppm.

^{11}B NMR (160,5 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,79$ ppm.

^{15}N NMR (50,7 MHz, CDCl_3): $\delta = -263,3$; $-214,0$; $-126,9$; $-6,9$; 84,6 ppm.

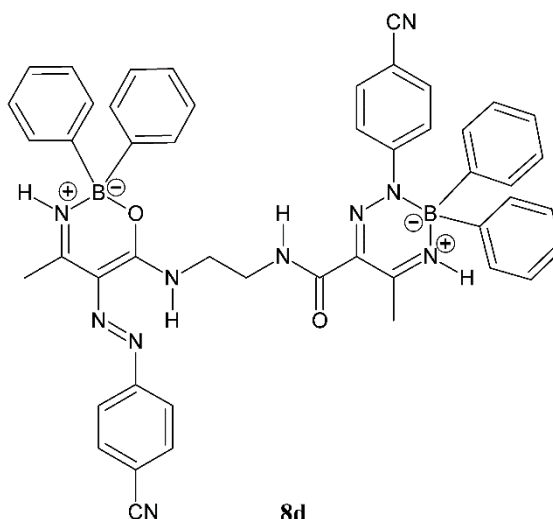
HRMS pro $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_{10}\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 813,37511. Nalezeno: 813,37734.

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 835,35705. Nalezeno: 835,35924.

$[\text{M} + \text{K}]^+$: Vypočteno: 851,33099. Nalezeno: 851,33277.

–Ph: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 735,32816. Nalezeno: 735,33051.

2-(4-Kyanfenyl)-N-(2-((5-((4-kyanfenyl)diazenyl)-2,2-difenyl-4-methyl-2H-1,3 λ^4 ,2 λ^4 -oxazaborin-6-yl)amino)ethyl)-5-methyl-3,3-difenyl-2,3-dihydro-1,2,4 λ^4 ,3 λ^4 -triazaborin-6-karboxamid (oxazaborin-triazaborin) (8d)



Bylo získáno 0,24 g (24 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 177–181 °C.

NMR: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,48$ (s, 3H); 2,60 (s, 3H); 3,63–3,65 (m, 2H); 3,78 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 5,9$ Hz, 2H); 7,18–7,30 (m, 22H); 7,39–7,43 (m, 7H); 7,51–7,53 (m, 2H); 7,86 (br s, 1H); 12,29 (br t, 1H) ppm.

^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3): $\delta = 21,6; 24,1; 38,3; 40,6; 108,9; 109,4; 116,6; 118,7; 119,3; 121,0; 122,9; 126,8; 127,3; 127,7; 127,9; 128,1; 131,7; 132,2; 133,2; 133,5; 146,0; 148,8; 150,2; 155,1; 160,4; 161,0; 164,1; 170,6$ ppm.

^{11}B NMR (160,5 MHz, CDCl_3): $\delta = -0,49; 2,97$ ppm.

^{15}N NMR (50,7 MHz, CDCl_3): $\delta = -284,0; -261,9; -214,3; -174,8; -127,6; -126,9; -5,8; 1,2; 85,7$ ppm.

EA: Elementární analýza pro $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_{10}\text{O}_2$ [$812,53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: Vypočteno: C, 70,95; H, 5,21; N, 17,24. Nalezeno: C, 70,87; H, 5,23; N, 17,05. Pro elementární analýzu krystalizováno ze směsi cyklohexan:toluen.

HRMS pro $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_{10}\text{O}_2$: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 813,37511. Nalezeno: 813,37827.

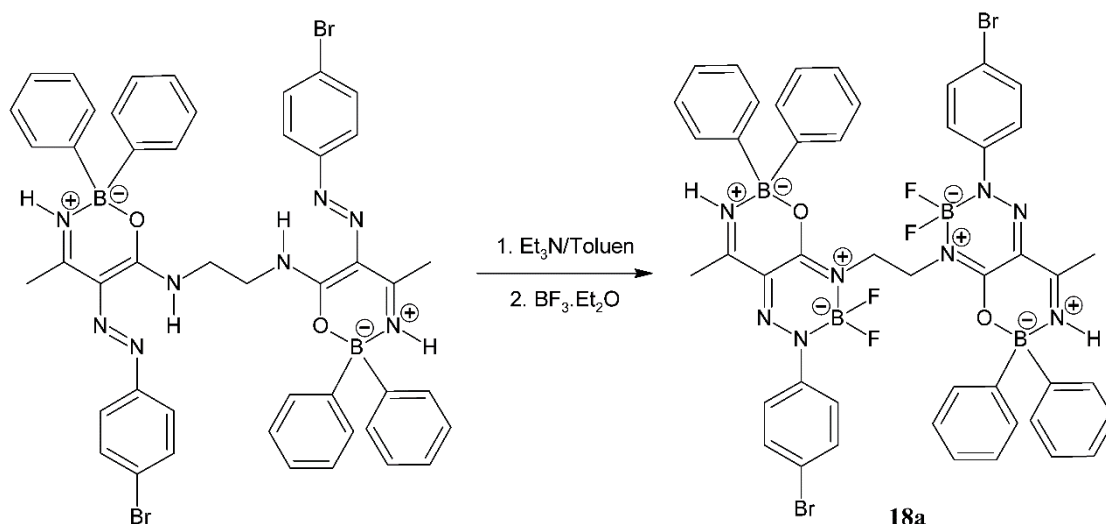
$[\text{M} + \text{Na}]^+$: Vypočteno: 835,35705. Nalezeno: 835,35886.

$[\text{M} + \text{K}]^+$: Vypočteno: 851,33099. Nalezeno: 851,33337.

-Ph: $[\text{M} + \text{H}]^+$: Vypočteno: 735,32816. Nalezeno: 735,33048.

2.5.8 Reakce látek 6c a 8a s $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$

1,2-bis(2-(4-bromfenyl)-3,3-difluor-6,6-difenyl-8-methyl-3*H*-2 $\lambda^4,3\lambda^4,6\lambda^4,7\lambda^4$ -[1,3,2]oxazaborino[6,5-e][1,2,4,3]triazaborin-4(6*H*)-yl)ethan (18a)



Do baňky bylo předloženo 0,46 g (0,5 mmol) bis(oxazaborinu) 6c, 10 ml toluenu a 0,14 g (1 mmol) Et_3N . Vše bylo mícháno 30 minut za zvýšené teploty. Poté bylo za chladu přikapáno 0,25 ml (2 mmol) 48 % roztoku $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$. Po 10 minutách míchání za chladu byla reakční směs míchána 45 minut za laboratorní teploty a poté 3 hodiny za varu. Poté byla míchána za laboratorní teploty 1 den. Vyloučené krystaly byly zfiltrány a filtrát vakuově

oddestilován. Zbytek byl podroben sloupcové chromatografii (silikagel/CH₂Cl₂:*n*-hexan (2:1)). Bylo získáno 0,36 g (71 %) žluté krystalické látky s teplotou tání 290–293 °C.

NMR: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2,56 (s, 6H); 4,04 (s, 4H); 7,23–7,25 (m, 12H); 7,28–7,31 (m, 8H); 7,46–7,48 (m, 4H); 7,54–7,56 (m, 4H); 8,15 br (s, 2H) ppm.

¹³C NMR (125,8 MHz, CDCl₃): δ = 21,4; 41,2; 118,9; 121,0; 122,5; 127,3; 127,9; 131,9; 132,1; 143,9; 146,6; 157,4; 170,5 ppm.

¹¹B NMR (128,4 MHz, CDCl₃): δ = 0,27 (t, ¹J_{B,19F} = 31,8 Hz); 4,74 ppm.

¹⁹F NMR (376,5 MHz, CDCl₃): δ = –135,15 (q, ¹J_{F,11B} = 31,3 Hz) ppm.

EA: Elementární analýza pro C₄₆H₄₀B₄Br₂F₄N₈O₂ [1015,91 g·mol⁻¹]: Vypočteno: C, 54,38; H, 3,97; N, 11,03. Nalezeno: C, 54,54; H, 3,86; N, 11,02. Pro elementární analýzu krystalizováno z toluenu.

HRMS pro C₄₆H₄₀B₄Br₂F₄N₈O₂: [M + H]⁺: Vypočteno: 1017,20016. Nalezeno: 1017,18667.

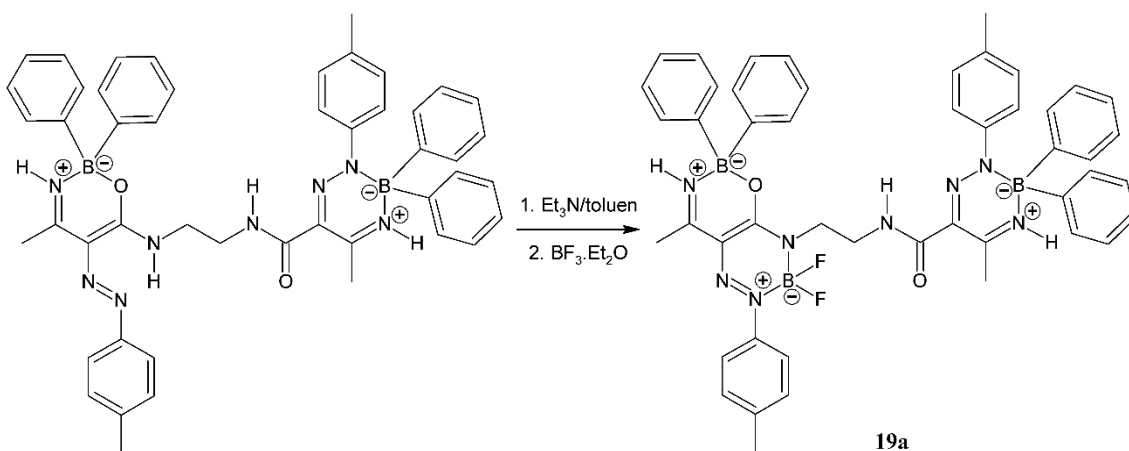
[M + Na]⁺: Vypočteno: 1039,18211. Nalezeno: 1039,18327.

–Ph: [M + H]⁺: Vypočteno: 938,15684. Nalezeno: 938,15934.

–F: [M + H]⁺: Vypočteno: 996,20231. Nalezeno: 996,20014.

N-(2-(6,6-difenyl-3,3-difluoro-8-methyl-2-(*p*-tolyl)-3*H*-2λ⁴,3λ⁴,6λ⁴,7λ⁴-

[1,3,2]oxazaborino[6,5-*e*][1,2,4,3]triazaborin-4(6*H*)-yl)ethyl)-3,3-difenyl-5-methyl-2-(*p*-tolyl)-2,3-dihydro-1,2,4λ⁴,3λ⁴-triazaborin-6-karboxamid (19a)



Do baňky bylo předloženo 0,4 g (0,5 mmol) oxazaborinu-triazaborinu **8a**, 10 ml toluenu a 0,14 ml (1 mmol) Et₃N. Vše bylo mícháno 30 minut za laboratorní teploty. K roztoku bylo poté za chladu přikapáno 0,25 ml (2 mmol) 48 % roztoku BF₃·Et₂O. Po 30 minutách míchání

za chladu byla reakční směs míchána 45 minut za laboratorní teploty a zároveň byly přidány 4 ml CH₂Cl₂. Poté byla reakční směs míchána 1,5 hodiny za varu. Rozpouštědla byla vakuově oddestilována. Surový odparek byl rozpuštěn v 50 ml EtOAc a extrahován 4 × 100 ml vody a 1 × 100 ml solanky. Organická fáze byla vysušena pomocí Na₂SO₄ a rozpouštědlo bylo vakuově oddestilováno. Bylo získáno 0,41 g (97,6 %) oranžové krystalické látky s teplotou tání 167–171 °C.

NMR: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2,10 (s, 3H); 2,38–2,39 (m, 6H); 2,51 (s, 3H); 3,59 (br q, ³J_{H,H} = 5,4 Hz, 2H); 3,84 (br t, 2H); 6,57–6,58 (m, 2H); 7,07 (br s, 1H); 7,14–7,26 (m, 18H); 7,28–7,30 (m, 4H); 7,32–7,33 (m, 4H); 7,61 (br t, 1H); 7,67–7,69 (m, 2H); 8,80 (br s, 1H) ppm

¹³C NMR (125,8 MHz, CDCl₃): δ = 20,7; 21,0; 21,3; 23,6; 38,3; 42,7; 118,4; 120,9; 123,1; 126,7; 127,3; 127,3; 127,6; 127,9; 128,6; 129,9; 131,8; 133,7; 136,2; 137,8; 142,8; 145,1; 147,0; 147,3; 157,3; 158,7; 164,5; 170,5 ppm.

¹¹B NMR (128,4 MHz, CDCl₃): δ = 0,53 (t, ¹J_{11B,19F} = 32,0 Hz) ppm (dva atomy boru nebyly detekovány).

¹⁵N NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ = –282,4; –236,8; –202,3; –190,7; –164,3; –153,5; 7,6; 12,7 ppm.

¹⁹F NMR (376,5 MHz, CDCl₃): δ = –132,58 (q, ¹J_{19F,11B} = 31,6 Hz) ppm.

HRMS pro C₄₈H₄₇B₃F₂N₈O₂: [M + H]⁺: Vypočteno: 839,41420. Nalezeno: 839,41686.

[M + Na]⁺: Vypočteno: 861,39614. Nalezeno: 861,39837.

[M + K]⁺: Vypočteno: 877,37008. Nalezeno: 877,37223.

–F: [M + H]⁺: Vypočteno: 819,41943. Nalezeno: 819,41011.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Předchozí studie

β -enaminoamidy jsou sloučeniny, které reakcí s diazoniovými solemi poskytují azokopulační produkty a pokud je aniontem diazoniové soli $\ominus\text{BPh}_4$, konečnými produkty jsou 6členné heterocyklické sloučeniny: oxazaboriny, diazaborinony, triazaboriny nebo triazaborinony (Schéma 22–24). Na našem pracovišti byly nejprve publikovány reakce *N*-fenylenaminoamidů^[3] a následně se L. Socha^[4] ve své diplomové práci zabýval reakcemi nesubstituovaných a *N*-Me substituovaných β -enaminoamidů na amidickém dusíku. U *N*-fenylenaminoamidů **20a,b** s primární aminoskupinou vznikaly majoritně oxazaboriny **21** a minoritně diazaborinony **22** a triazaboriny **23**. U *N*-fenylenaminoamidů **20c,d** se sekundární aminoskupinou vznikaly pouze oxazaborin s triazaborinem (Schéma 22).^[3]

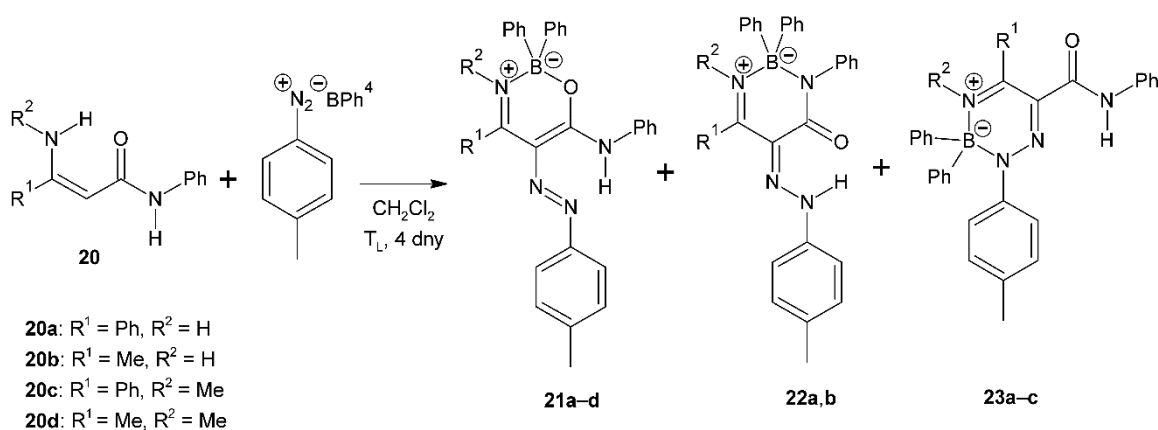


Schéma 22: Vznik 6členných heterocyklických sloučenin z *N*-fenylenaminoamidů **20**

V případě *N*-methylenaminoamidů **24** s primární aminoskupinou byly majoritními produkty oxazaboriny **25** a minoritními diazaborinony **26**. Pokud byla aminoskupina sekundární byly naopak oxazaboriny a diazaborinony izolovány minoritně a majoritně se tvořily triazaborinony **27** (Schéma 23).^[4]

U β -enaminoamidů **28** s primární amidickou skupinou vznikaly v případě primární i sekundární aminoskupiny majoritně triazaborinony **31** a minoritně oxazaboriny **29** a diazaborinony **30** (Schéma 24).^[4]

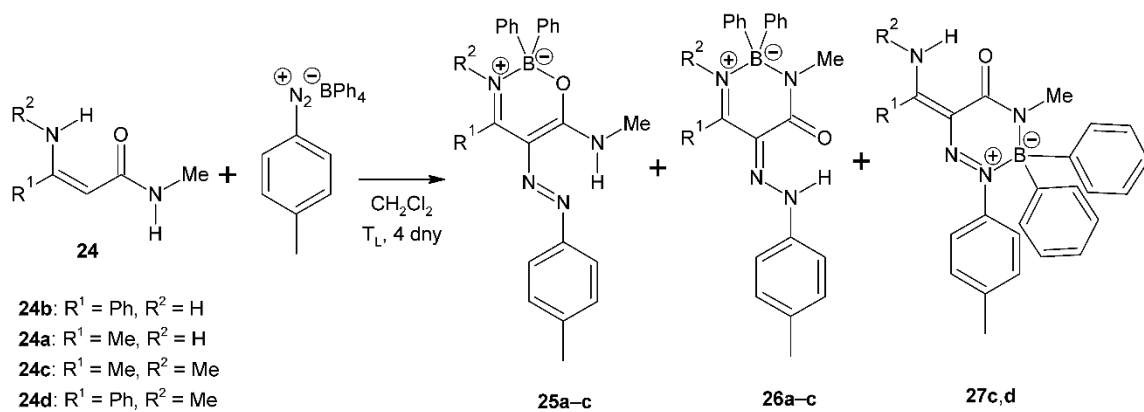


Schéma 23: Vznik 6členných heterocyklických sloučenin z *N*-metylenaminoamidů **24**

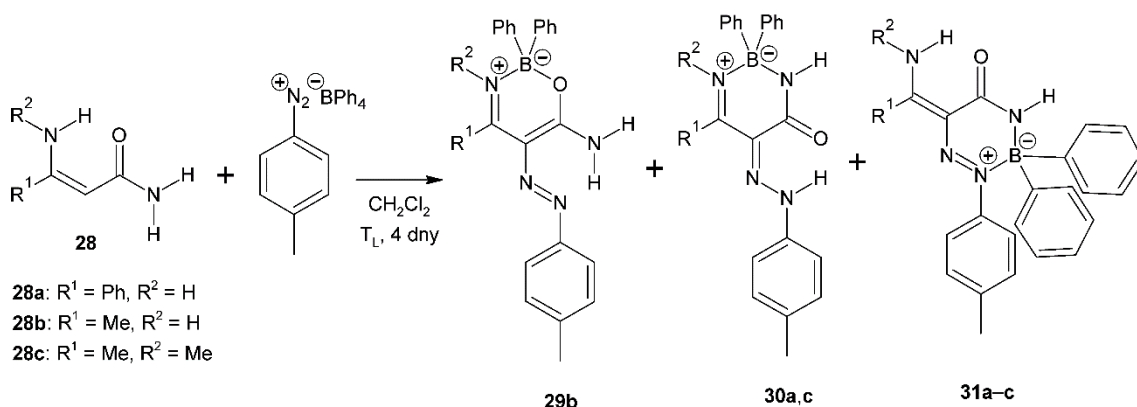


Schéma 24: Vznik 6členných heterocyklických sloučenin z β -enaminoamidů **28** s primární amidoskupinou

Mechanismus vzniku těchto heterocyklických sloučenin je analogií mechanismu navrženého pro β -enaminony^[71] s tím rozdílem, že koordinace BPh_3 může proběhnout i na amidickém dusíku. Ve schématu **25**^[71] je znázorněn možný mechanismus vzniku oxazaborinu, tedy koordinace BPh_3 mezi aminoskupinu a kyslík amidoskupiny. Nejprve se diazoniová sůl naváže na C2 uhlík β -enaminoamidu za současné deprotonace pomocí tetrafenylboritanového aniontu. Poté dojde k protodeboronaci za vzniku azokopulačního produktu (**AP**) a trifenylboranu. V následujícím kroku se trifenylboran koordinuje mezi atom dusíku a kyslíku za současného odštěpení další molekuly benzenu.^[71]

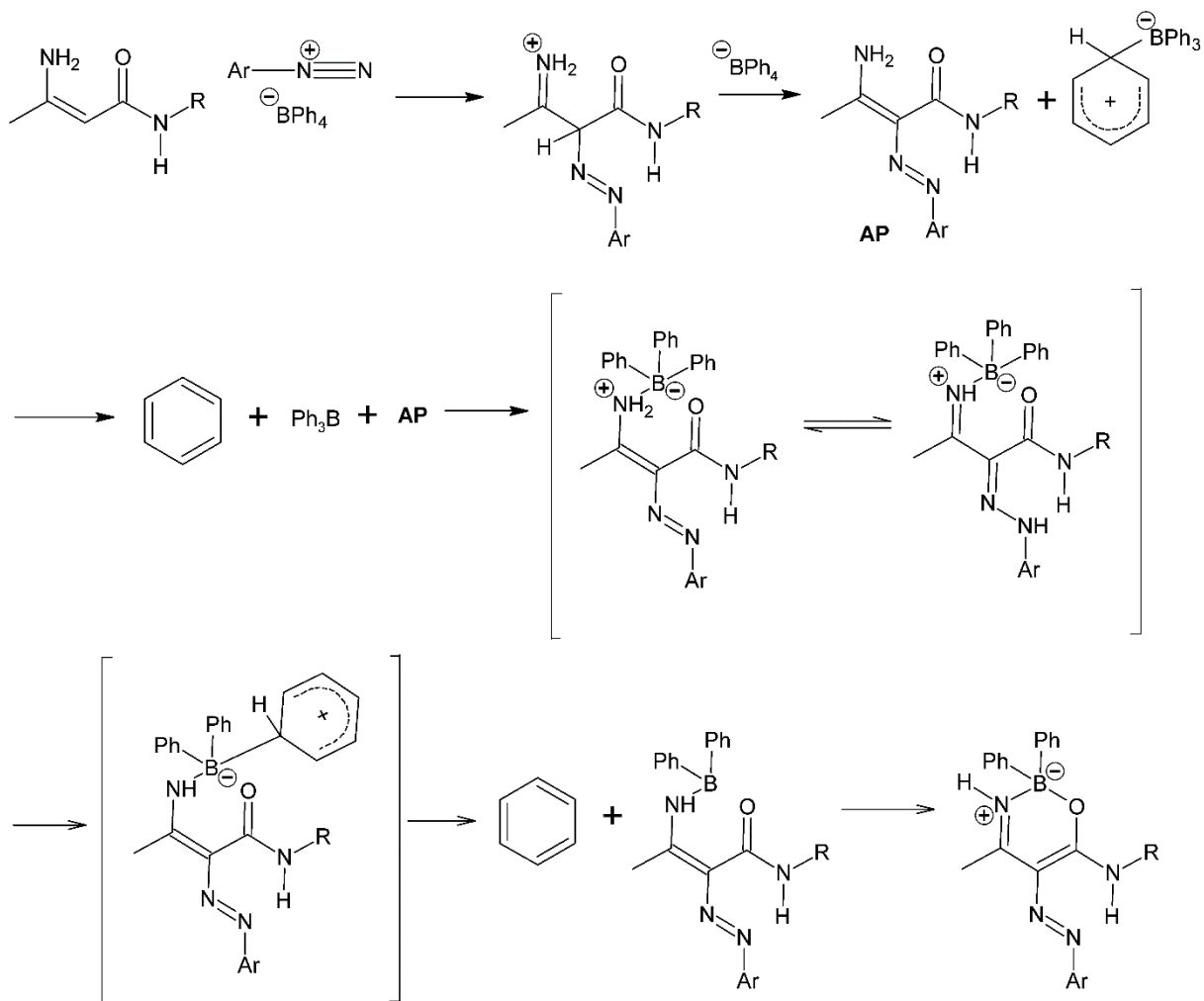


Schéma 25: Mechanismus vzniku oxazaborinu

Molekula BPh_3 se může na azosloučeninu **X** koordinovat pěti různými způsoby, jak je znázorněno ve **Schématu 26**.^[3]

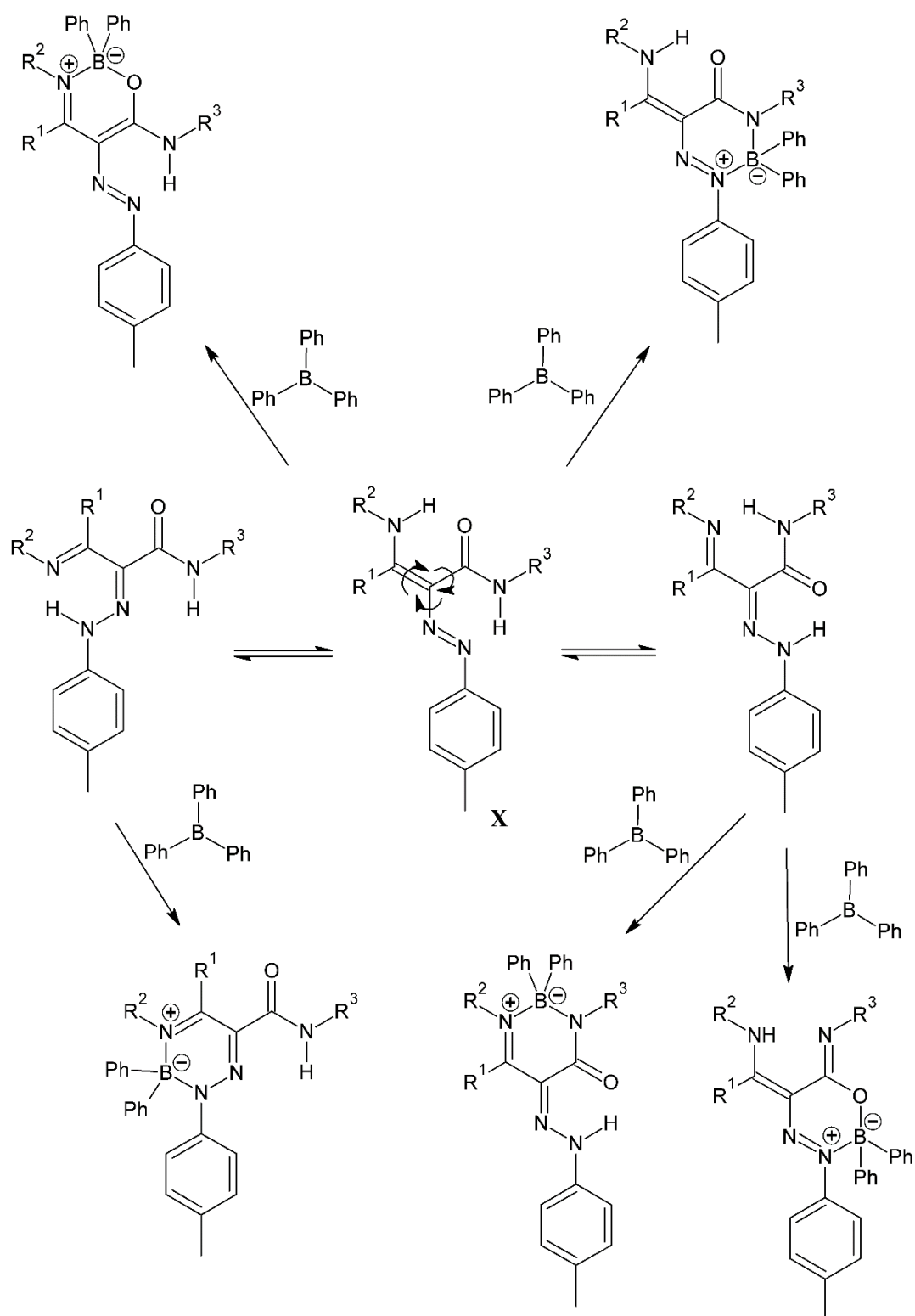


Schéma 26: Možnosti koordinace molekuly BPh_3 na azosloučeninu **X**

Tabulka 1: $\delta(^{15}\text{N})$, $\delta(^{11}\text{B})$ a hodnoty J sloučenin z publikace^[3] a diplomové práce L. Sochy^[4]

	Látka	R ¹	R ²	R ³	¹⁵ N1 [ppm]	¹⁵ N2 [ppm]	¹⁵ N3 [ppm]	¹⁵ N4 [ppm]	¹¹ B [ppm]
20a	Oxazaborin ^{a,b}	Ph	H	Ph	-245,2	-223,5	85,9	12,3	2,51
20b	Oxazaborin ^{a,c}	Me	H	Ph	-246,8	-219,9	78,9	5,4	2,37
20c	Oxazaborin ^{a,d}	Ph	Me	Ph	-244,8	-218,9	84,3	0,5	4,41
20d	Oxazaborin ^{a,e}	Me	Me	Ph	-243,4	-216,0	133,9	-11,4	4,08
24a	Oxazaborin	Ph	H	Me	-271,8	-227,7	88,3	15,0	2,60
24b	Oxazaborin ^f	Me	H	Me	-273,8	-224,2	82,2	8,8	2,68
24c	Oxazaborin	Me	Me	Me	-274,6	-221,9	79,3	-1,4	3,71
28b	Oxazaborin ^g	Me	H	H	-278,1	-222,9	85,7	21,5	2,70
21a	Diazaborinon ^{a,h}	Ph	H	Ph	-228,8	-183,1	3,3	-189,1	-0,50
21b	Diazaborinon ^{a,i}	Me	H	Ph	-228,0	-179,3	-4,9	-194,0	-0,93
21c	Diazaborinon ^{a,j}	Ph	Me	Ph	-226,7	-178,4	1,9	-193,8	-2,54
21d	Diazaborinon ^{a,k}	Me	Me	Ph	-225,6	-177,6	-8,2	-197,8	-2,78
25a	Diazaborinon ^l	Ph	H	Me	-252,4	-183,2	0,4	-191,5	-1,30
25b	Diazaborinon ^m	Me	H	Me	-252,7	-179,8	-9,3	-197,7	-1,63
25c	Diazaborinon ⁿ	Me	Me	Me	-250,7	-180,1	-11,6	-200,7	1,30
29a	Diazaborinon ^o	Ph	H	H	-250,3	-181,9	2,8	-190,3	-2,70
29c	Diazaborinon ^p	Me	Me	H	-246,6	-180,4	-8,5	-198,9	-0,67
22a	Triazaborin ^{a,q}	Ph	H	Ph	-262,7	-206,1	9,3	-159,9	-1,46
22b	Triazaborin ^{a,r}	Me	H	Ph	-262,9	-199,3	5,4	-163,4	-1,20
22c	Triazaborin ^{a,s}	Ph	Me	Ph	-262,8	-200,3	3,7	-167,7	-3,32
22d	Triazaborin ^{a,t}	Me	Me	Ph	-262,0	-195,5	1,0	-171,3	-3,65
26d	Triazaborinon ^u	Ph	Me	Me	-254,6	-238,8	39,4	-133,7	2,11
26c	Triazaborinon ^v	Me	Me	Me	-256,4	-236,1	29,6	-141,9	2,06
30a	Triazaborinon ^w	Ph	H	H	-249,8	-246,6	48,9	-122,0	0,32
30b	Triazaborinon ^x	Me	H	H	-251,8	-228,7	32,0	-143,8	0,54
30c	Triazaborinon ^y	Me	Me	H	-251,1	-236,4	32,5	-138,4	-0,22

a viz. lit. [3]

b ¹J(¹⁵N1, ¹H) = 84 Hz, ¹J(¹⁵N2, ¹H) = 81,8 Hz

c ¹J(¹⁵N2, ¹H) = 80 Hz

d ¹J(¹⁵N1, ¹H) = 81 Hz

e ¹J(¹⁵N1, ¹H) = 79,5 Hz

f ¹J(¹⁵N1, ¹H) = 91 Hz

g ¹J(¹⁵N1, ¹H) = 91 a 89 Hz, ¹J(¹⁵N2, ¹H) = 82 Hz

h ¹J(¹⁵N4, ¹H) = 94 Hz, ¹J(¹⁵N2, ¹H) = 79 Hz

i ¹J(¹⁵N4, ¹H) = 94 Hz, ¹J(¹⁵N2, ¹H) = 80 Hz

j ¹J(¹⁵N4, ¹H) = 96 Hz

k ¹J(¹⁵N4, ¹H) = 96 Hz

l ¹J(¹⁵N2, ¹H) = 92 Hz, ¹J(¹⁵N4, ¹H) = 82 Hz

m ¹J(¹⁵N4, ¹H) = 92 Hz

n ¹J(¹⁵N4, ¹H) = 92 Hz

o ¹J(¹⁵N1, ¹H) = 78 Hz, ¹J(¹⁵N2, ¹H) = 80 Hz,

¹J(¹⁵N4, ¹H) = 94 Hz

p ¹J(¹⁵N1, ¹H) = 78 Hz, ¹J(¹⁵N4, ¹H) = 94 Hz

q ¹J(¹⁵N1, ¹H) = 89 Hz, ¹J(¹⁵N2, ¹H) = 81,5 Hz

r ¹J(¹⁵N1, ¹H) = 90 Hz, ¹J(¹⁵N2, ¹H) = 80 Hz

s ¹J(¹⁵N1, ¹H) = 89 Hz

t ¹J(¹⁵N1, ¹H) = 89 Hz

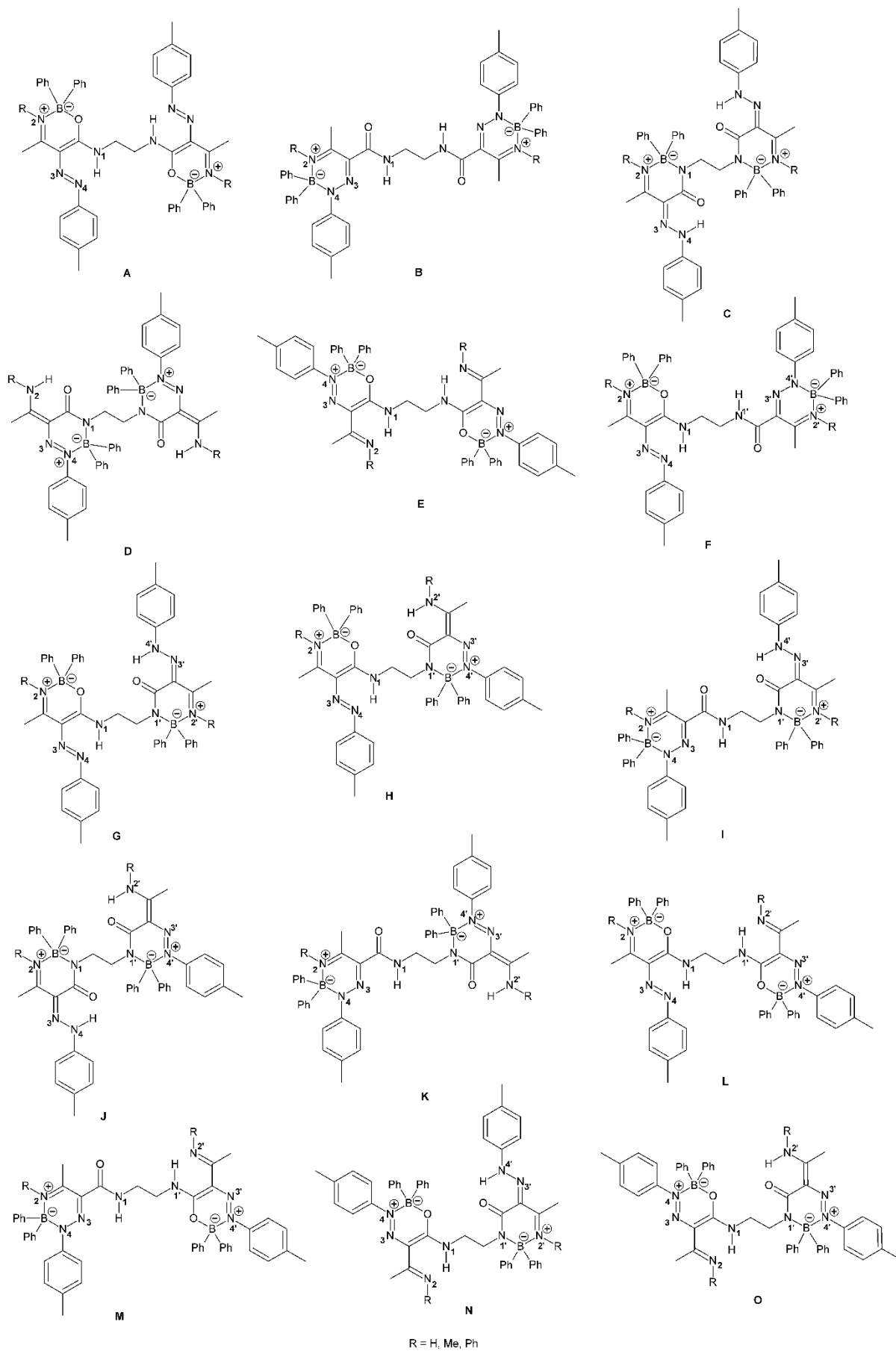
u ¹J(¹⁵N2, ¹H) = 89 Hz

v ¹J(¹⁵N2, ¹H) = 88 Hz

w ¹J(¹⁵N1, ¹H) = 80 Hz, ¹J(¹⁵N2, ¹H) = 89 a 92 Hz

x ¹J(¹⁵N1, ¹H) = 80 Hz

y ¹J(¹⁵N4, ¹H) = 90,5 Hz, ¹J(¹⁵N2, ¹H) = 79 Hz



R = H, Me, Ph

Obr. 2

3.2 Vlastní výsledky

Cílem mé diplomové práce bylo připravit 3 bis(β -enaminoamidy) substituované na dusíku aminoskupiny: *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamid) (**1a**), *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-(methylamino)but-2-enamid) (**1b**) a *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-(fenylamino)but-2-enamid) (**1c**) a podrobit je reakci s 4-substituovanými benzendiazonium-tetrafenylboráty. Produkty těchto reakcí mohou být symetrické molekuly (**Obr. 2, A–E**) i nesymetrické molekuly (**Obr. 2, F–O**).

3.2.1 Reakce bis(β -enaminoamidů) (**1a–c**) s 4-methylbenzendiazonium-tetrafenylborátem (**2a**)

Nejprve byly provedeny reakce β -enaminoamidů **1a–c** s diazonium-tetrafenylborátem **2a**, dle **Schématu 27**. Výsledkem byla složitá směs symetrických i nesymetrických produktů, které musely být často i několikrát chromatografovány. Struktury získaných sloučenin byly analyzovány pomocí nukleární magnetické rezonance.

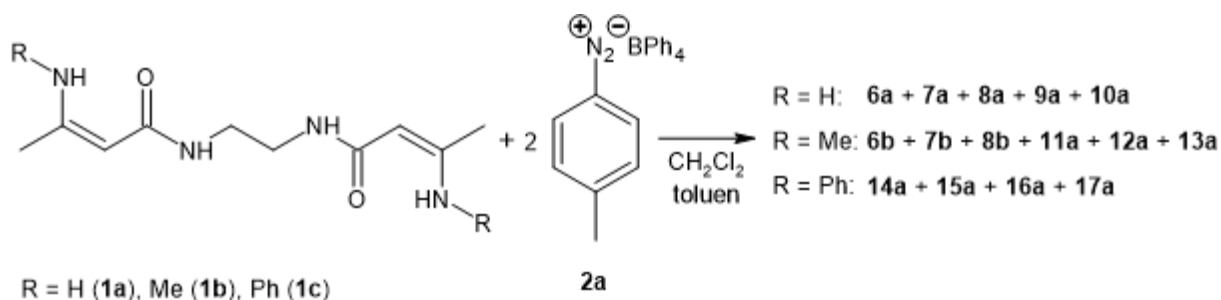


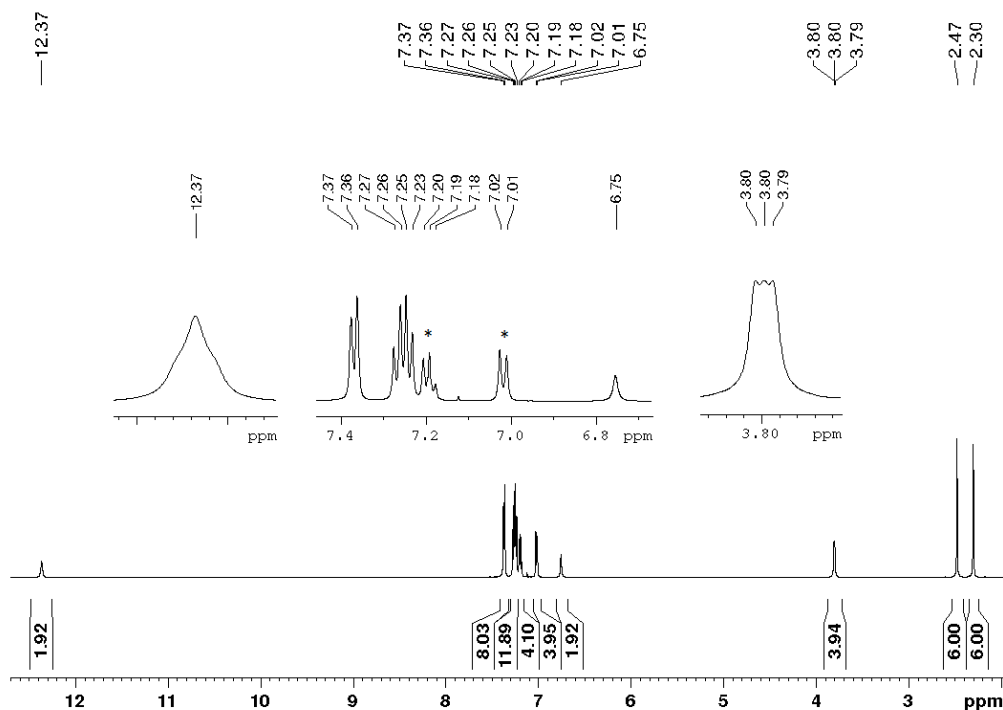
Schéma 27

a) Reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (**1a**) s 4-methylbenzediazonium-tetrafenylborátem (**2a**)

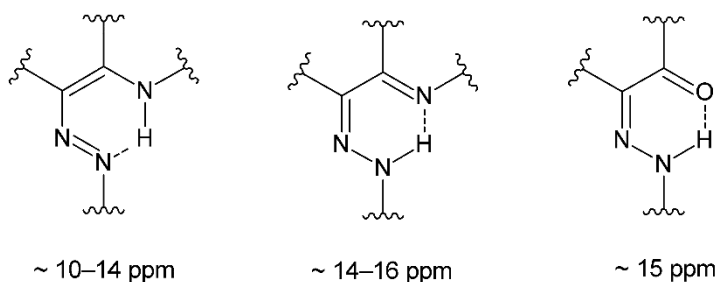
Z reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (**1a**) s 4-methylbenzediazonium-tetrafenylborátem (**2a**) ve směsi CH_2Cl_2 :toluen bylo izolováno celkem 5 sloučenin s následujícími retenčními faktory (v CH_2Cl_2 :EtOAc (10:1)) a výtěžky: 0,92 (9 %); 0,89 (8,6 %); 0,74 (30 %); 0,43 (3,5 %) a 0,1 (7,6 %).

V alifatické části ^1H NMR spektra (**Obr. 3**) látky s nejvyšší hodnotou retenčního faktoru a výtěžkem 9 % jsou přítomny dva singlety, každý s integrální intenzitou 6, patřící methylskupinám bis(enaminoamidu) a methylskupinám dvou diazoniových solí a multiplet s integrální intenzitou 4, který náleží vodíkovým atomům ethylenové skupiny. Z toho lze usuzovat, že hledaná molekula bude symetrická a výběr z **Obr. 2** se může zúžit pouze

na molekuly **A**, **B**, **C**, **D** a **E**. V aromatické části spektra jsou viditelné charakteristické signály pro 1,4-disubstituované benzenové jádro (ve spektru označeno hvězdičkou) s integrální intenzitou 8 (to odpovídá přítomnosti dvou fenylenových skupin) a dva multiplety s celkovou integrální intenzitou 20 odpovídající čtyřem monosubstituovaným benzenovým jádrům. Ve spektru jsou také dva rozšířené signály: singlet s chemickým posunem 6,75 ppm a rozšířený triplet s chemickým posunem 12,37 ppm náležící protonům, které jsou navázány na atomech dusíku. Vzhledem k hodnotě δ signálu posunutému k nižšímu poli je zřejmé, že tento vodíkový atom tvoří intramolekulární vodíkovou vazbu. Hodnoty N–H protonů, které tvoří intramolekulární vodíkovou vazbu se pohybují v rozmezí 10–16 ppm (**Obr. 4**).^[3,72–76] Dále díky náznaku štěpení signálu na triplet je patrné, že se jedná o vodíkový atom navázaný na amidickém dusíku. Z výběru molekul (**Obr. 2**) lze vyloučit molekuly **C** i **D**, které nemají vodíky na amidických dusících.

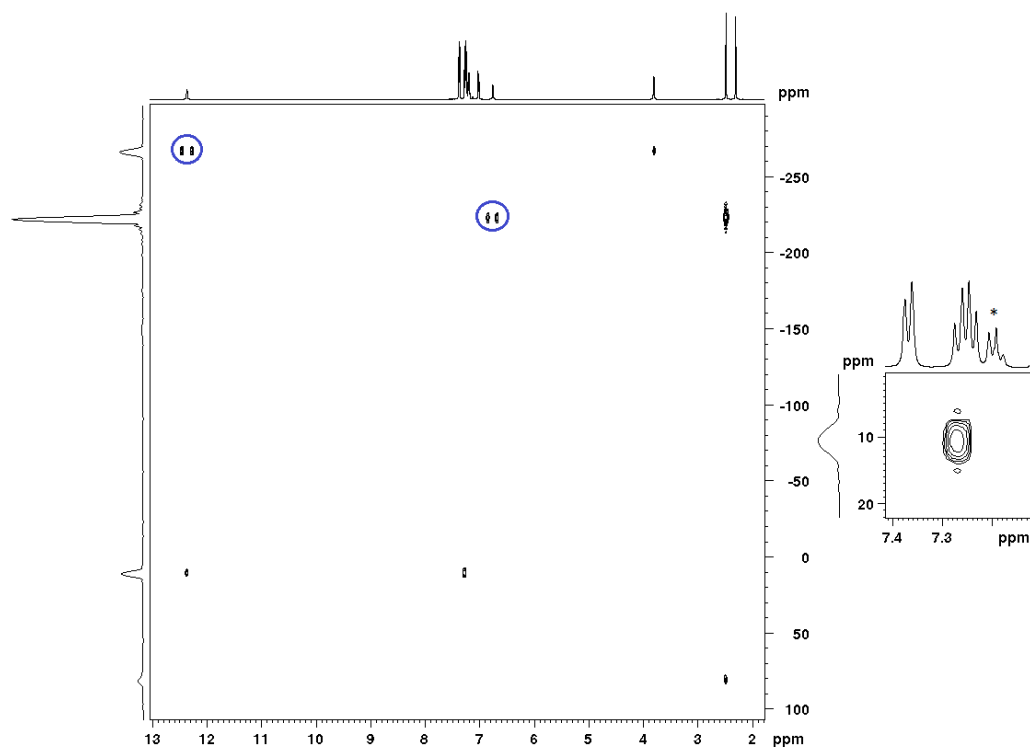


Obr. 3: 500 MHz ^1H NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6a** v CDCl_3 .



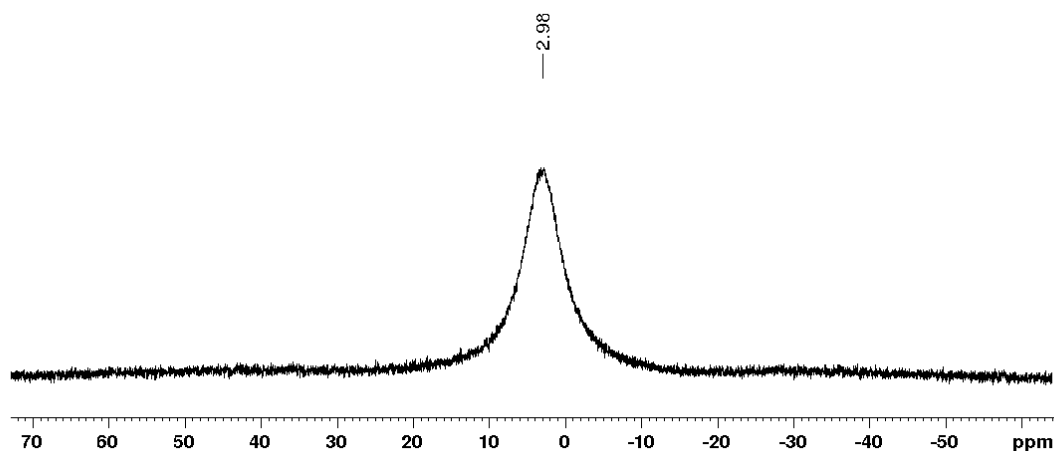
Obr. 4

V ^1H - ^{15}N HMBC NMR spektru (**Obr. 5**) jsou vidět signály pro čtyři atomy dusíku, což potvrzuje symetrii molekuly (pokud by byla molekula nesymetrická, projevilo by se to přítomností osmi signálů). Dva z těchto dusíků mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označeny ve spektru) s interakčními konstantami $^1J(^{15}\text{N1}, ^1\text{H}) = 90$ Hz a $^1J(^{15}\text{N2}, ^1\text{H}) = 82$ Hz. Dusík s chemickým posunem $-267,2$ ppm vykazuje jak jednovazebnou interakci s vodíkovým atomem s nejvyšším chemickým posunem (δ 12,37), tak interakci přes více vazeb s protony ethylenové skupiny, což prokazuje, že se jedná o amidický dusík N1. Druhý dusík (δ $-223,2$) vykazující jednovazebnou interakci s atomem vodíku (δ 6,75) je dusík N2, který také interaguje přes více vazeb s protony methylskupiny výchozího bis(enaminoamidu) **1a**. Kladné hodnoty chemických posunů 10,6 ppm a 80,8 ppm ukazují na přítomnost azoskupiny.^[73,76,77] Na její přítomnost také ukazuje hodnota interakční konstanty $^1J(^{15}\text{N1}, ^1\text{H}) = 90$ Hz. Tato hodnota je v souladu se skutečností, že vodíkový atom je zcela vázán k dusíku amidické skupiny a vytváří intramolekulární vodíkovou vazbu s dusíkem azoskupiny $\text{N1-H}\cdots\text{N4}$. Dusík (N4) s chemickým posunem 10,6 ppm interaguje s protony v aromatické části spektra a zároveň s atomem vodíku na amidickém dusíku. Poslední dusík N3 (δ 80,8) vykazuje interakci přes více vazeb s protony methylskupiny výchozího bis(enaminoamidu). Z výběru molekul lze tedy vyřadit struktury **B** a **E**, protože ty fenyldiazonylskupiny nemají a výslednou molekulou je tedy struktura **A** (bis(oxazaborin) **6a**).



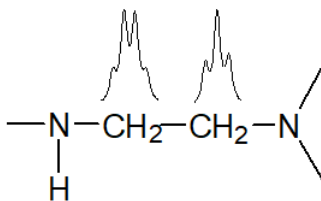
Obr. 5: 500 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6a** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jádra vyznačeny hvězdičkou).

Potvrzením toho, že se jedná právě o sloučeninu **A**, může být také porovnání chemického posunu boru (**Obr. 6**) s posuny borů oxazaborinů v **Tabulce 1**. Kladné hodnoty $\delta(^{11}\text{B})$ pro dříve připravené oxazaboriny se pohybovaly v rozmezí 2,4–4,4 ppm.^[3,4]



Obr. 6: 128,4 MHz ^{11}B NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6a** v CDCl_3 .

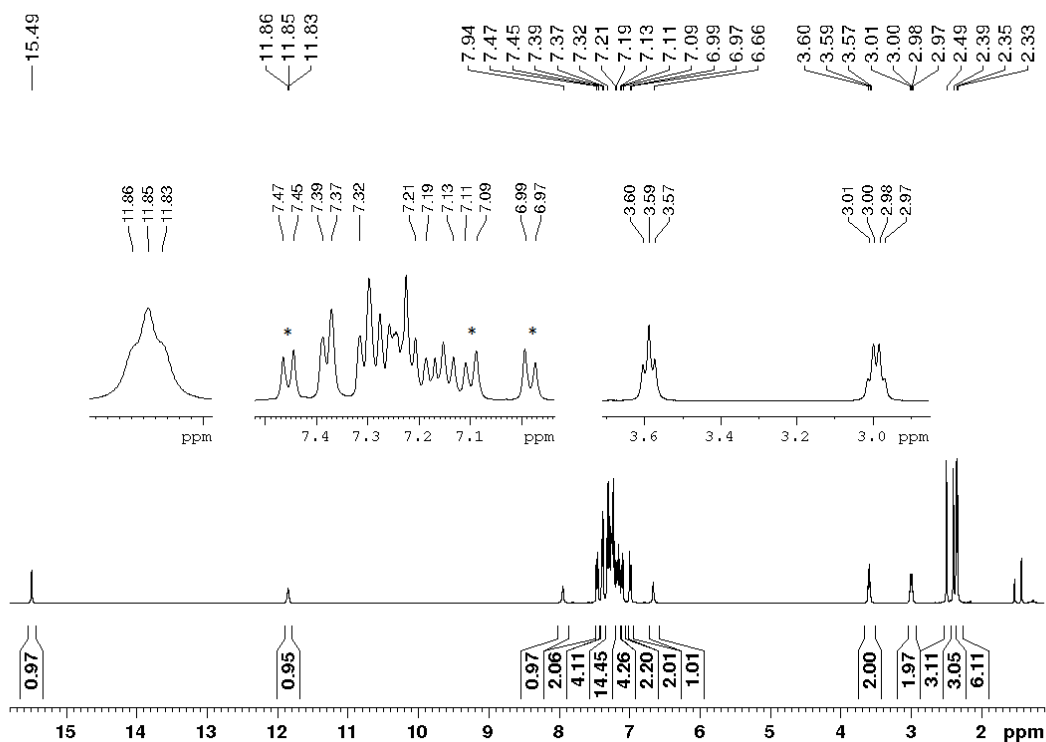
V alifatické části ^1H NMR spektra (**Obr. 8**) látky s $R_f = 0,89$ jsou čtyři signály odpovídající methylovým skupinám každý s integrální intenzitou 3 ($2 \times -\text{CH}_3$ skupina z výchozího bis(enaminoamidu) a $2 \times -\text{CH}_3$ skupina ze dvou diazoniových solí). Dále je tu triplet a kvartet, každý s integrální intenzitou 2, náležící ethylenové skupině. Na základě štěpení ethylenové skupiny lze říct, že vodíkový atom je pouze na jednom z amidických dusíků (**Obr. 7**).



Obr. 7

Ze souboru možných struktur lze proto vyloučit ty, které jsou symetrické (**A–E**) a které by měly ve vodíkovém spektru pro ethylenovou skupinu dva kvartety (**F**, **L** a **M**) nebo dva triplety (**J**). Ve spektru se dále nachází 4 rozšířené signály odpovídající vodíkovým atomům na dusících. Signál s posunem 11,85 ppm je v interakci s $-\text{CH}_2-$ skupinou ethylenového můstku, proto vykazuje rozšířený triplet a jedná se o vodíkový atom na amidickém dusíku. V aromatické části spektra je pak několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 28, kde je možné rozlišit signály pro 1,4-disubstituci na benzenovém jádře (charakteristické signály

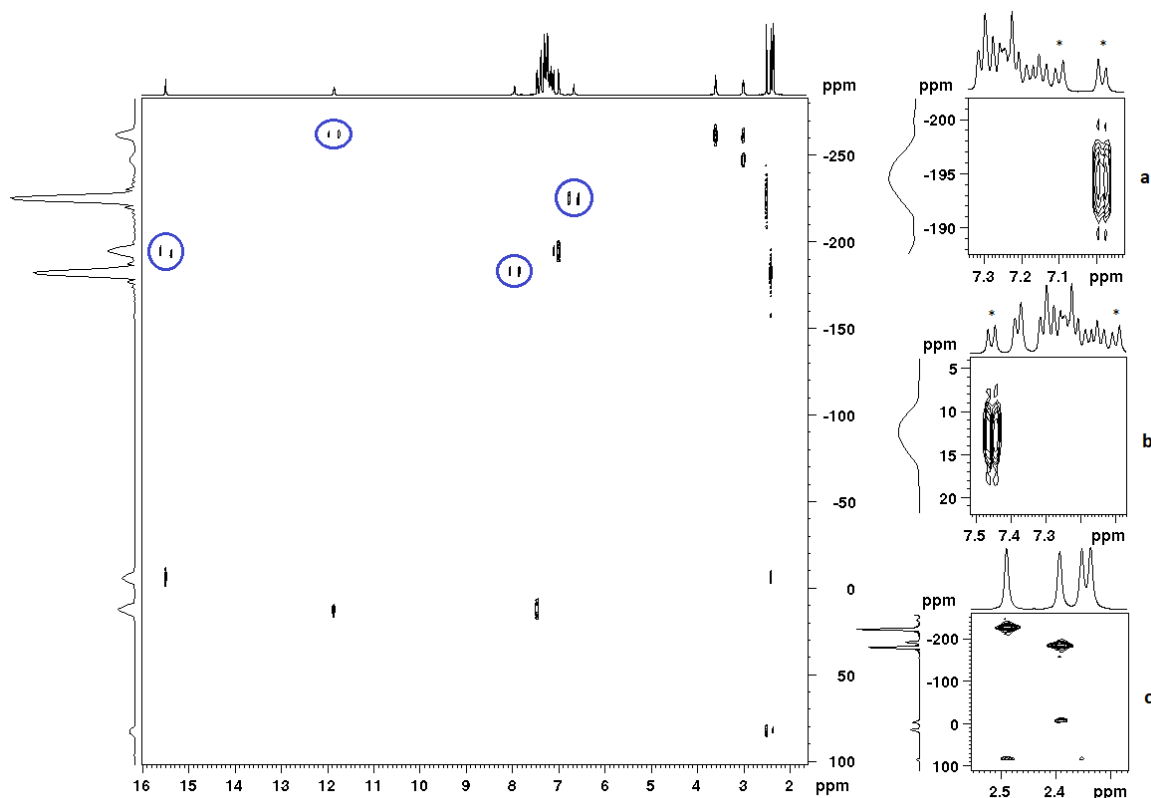
ve spektru označeny hvězdičkou) a dále multiplety odpovídající čtyřem monosubstituovaným benzenovým jádrům.



Obr. 8: 400 MHz ^1H NMR spektrum oxazaborinu-diazaborinonu **7a** v CDCl_3 .

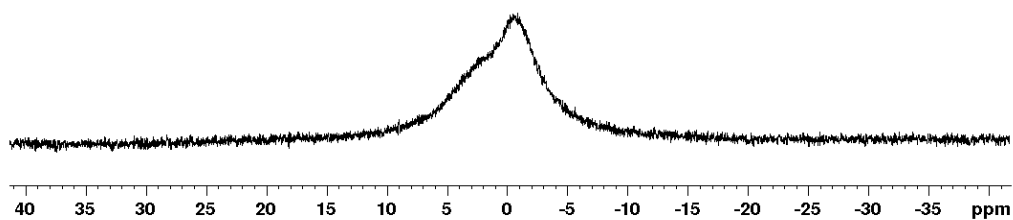
V ^1H - ^{15}N HMBC NMR spektru (**Obr. 9**) jsou signály pro osm atomů dusíku, z nichž čtyři vykazují jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označeny ve spektru) s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N}1, ^1\text{H}) = 91$ Hz; $^1J(^{15}\text{N}2, ^1\text{H}) = 82$ Hz; $^1J(^{15}\text{N}2', ^1\text{H}) = 79$ Hz a $^1J(^{15}\text{N}4', ^1\text{H}) = 94$ Hz. Lze tedy vyloučit i sloučeniny **H**, **K** a **O**, které mají v molekule na jednom dusíku vodíkové atomy dva, což by se projevilo přítomností dvou jednovazebných interakcí u jednoho atomu dusíku. Z hodnoty interakční konstanty $^1J(^{15}\text{N}4', ^1\text{H}) = 94$ Hz a z interakce dusíku $\text{N}4'$ ($\delta -194,7$) přes více vazeb s vodíkovými atomy 1,4-disubstituovaného benzenového jádra (**Obr. 9a**) lze usuzovat, že tento dusík je součástí hydrazoformy. Druhým dusíkem hydrazoskupiny je dusík $\text{N}3'$ ($\delta -5,7$), protože tento dusík vykazuje interakci s protonem hydrazonu ($\delta 15,49$). Chemické posuny dusíků hydrazoskupiny se pohybují v záporných hodnotách.^[78,79] Signál s chemickým posunem $-261,7$ ppm vykazuje interakci s rozšířeným tripletem ($\delta 11,85$) a zároveň s protony ethylenové skupiny, jedná se tedy o amidický dusík $\text{N}1$. Dusík interagující pouze s protony ethylenové skupiny má chemický posun $-247,4$ ppm a jedná se o druhý amidický dusík $\text{N}1'$. Signály s chemickými posuny $-225,0$ ppm a $-182,0$ ppm vykazují jednovazebnou interakci s atomy vodíků ($\delta 6,97$ a $\delta 7,94$)

a vícevazebnou interakci s protony methylskupin výchozího bis(enaminoamidu). Jedná se tedy o dusíky heterocyklického systému N2 a N2', přičemž hodnota $-225,0$ ppm odpovídá uspořádání N–B–O a $-182,0$ ppm uspořádání N–B–N (viz **Tabulka 1**). Dusíky N4 ($\delta = 12,3$ ppm, interakce s vodíkovým atomem na amidickém dusíku a s protony aromatického systému) a N3 ($\delta = 82,9$ ppm, interakce s protony methylskupiny bis(enaminoamidu)) odpovídají azoformě.^[73,76,77] Protože se v molekule **I** a **N** nachází pouze hydrazoforma a azoforma ne, výslednou molekulou je tedy struktura **G** (oxazaborin-diazaborinon **7a**).



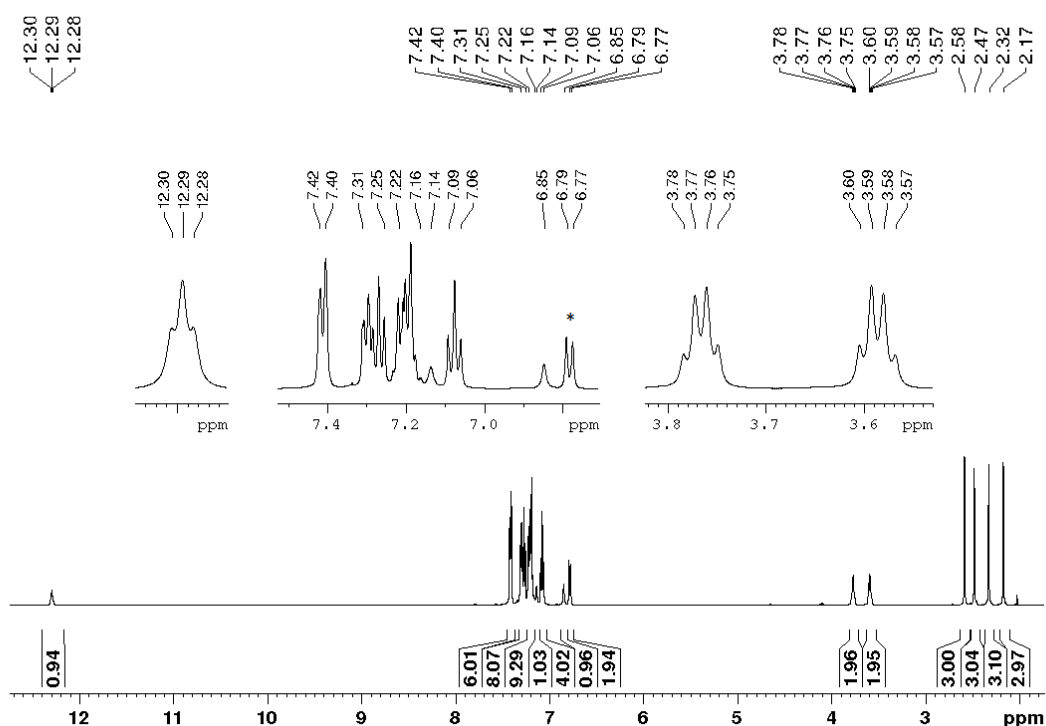
Obr. 9: 400 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum oxazaborinu-diazaborinonu **7a** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jádra vyznačeny hvězdičkou).

Dále porovnáním chemických posunů borů (**Obr. 10**), které byly upřesněny dekonvolucí ($\delta = -0,81$ ppm a $\delta = 2,59$ ppm), s posuny borů v **Tabulce 1** pro oxazaboriny a diazaborinony lze potvrdit, že se jedná právě o tyto dvě strukturní jednotky v molekule **G**.



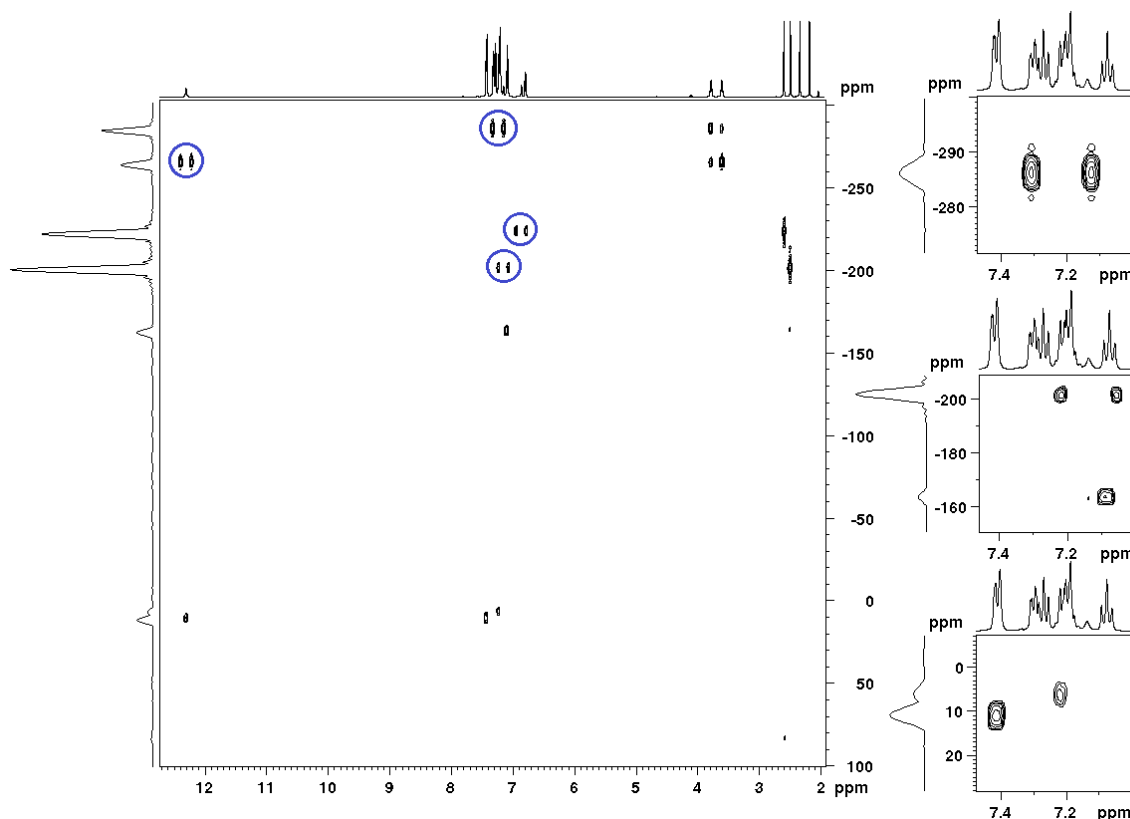
Obr. 10: 128,4 MHz ^{11}B NMR spektrum oxazaborinu-diazaborinonu **7a** v CDCl_3 .

U látky s $R_f = 0,74$ a výtěžkem 30 % je při pohledu do ^1H NMR spektra (**Obr. 11**) patrné, že molekula nebude symetrická, protože se zde vyskytují čtyři singlety, každý s integrální intenzitou za 3, což odpovídá čtyřem různým methylskupinám. Z výčtu molekul (**Obr. 2**) lze tedy vyloučit struktury **A–E**. Dále jsou zde dva kvartety, každý s integrální intenzitou 2, patřící vodíkovým atomům ethylenové skupiny. Díky tomuto štěpení lze říct, že v molekule jsou na obou amidických dusících vázány vodíkové atomy, což vylučuje struktury **G–K**, **N** a **O**. Štěpení ethylenové skupiny u struktur **G**, **H**, **I**, **K**, **N** a **O**, které mají proton pouze na jednom z amidických dusíků, by se ve spektru projevilo přítomností kvartetu a tripletu (jako v předchozím případě). U struktury **J**, která nemá žádné protony na amidických dusících, by byly ve spektru dva tripletu. Zbývají tedy na výběr struktury **F**, **L** a **M**. Ve spektru jsou také dva rozšířené singlety (δ 6,85 a δ 7,14), každý s integrální intenzitou 1, odpovídající vodíkovým atomům na dusíku $\text{N}2$ a $\text{N}2'$. V aromatické části je několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 29 (jeden vodíkový atom vázaný na dusík $\text{N}1'$ a dále pak vodíky aromatických jader: dvě 1,4-disubstituce (charakteristický signál označen ve spektru hvězdičkou) a čtyři monosubstituce na benzenovém jádře). Posledním signálem posunutým k vyšší hodnotě ppm je rozšířený triplet (δ 12,29) s integrální intenzitou 1.



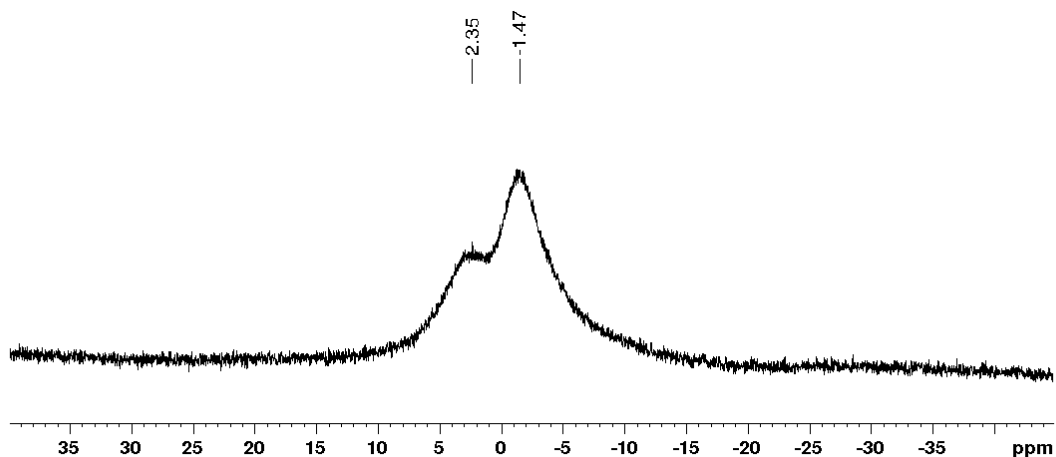
Obr. 11: 500 MHz ^1H NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8a** v CDCl_3 .

V ^1H - ^{15}N HMBC NMR spektru (**Obr. 12**) jsou přítomny signály pro osm atomů dusíku, z nichž čtyři mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označeny ve spektru) s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N1}, ^1\text{H}) = 90$ Hz; $^1J(^{15}\text{N2}, ^1\text{H}) = 81$ Hz; $^1J(^{15}\text{N1}', ^1\text{H}) = 92$ Hz a $^1J(^{15}\text{N2}', ^1\text{H}) = 80$ Hz. Dusík s chemickým posunem $-286,1$ ppm vykazuje jednovazebnou interakci s atomem vodíku (δ 7,22) a zároveň interaguje přes více vazeb s protony ethylenové skupiny, jedná se tedy o dusík N1'. S protony ethylenové skupiny interaguje i dusík s chemickým posunem $-265,1$ ppm, který vykazuje jednovazebnou interakci s atomem vodíku s chemickým posunem 12,29 ppm (triplet), a tudíž je to dusík N1. Dalšími dusíky s jednovazebnou interakcí s atomem vodíku a chemickými posuny $-223,6$ ppm a $-201,7$ ppm jsou N2 a N2'. Dusíky s chemickými posuny 10,9 ppm (N4) a 82,3 ppm (N3) odpovídají přítomnosti azoformy^[73,76,77], která se vyskytuje u struktur **E** a **L** (u struktury **M** ne), a jedná se o strukturu oxazaborinu na jedné straně molekuly. Porovnáním chemických posunů $\text{N4}' = -163,5$ ppm a $\text{N3}' = 7,1$ ppm s **Tabulkou 1** lze usoudit, že na druhé straně molekuly je struktura triazaborinu. Výslednou strukturou je tedy **F** (oxazaborin-triazaborin **8a**).



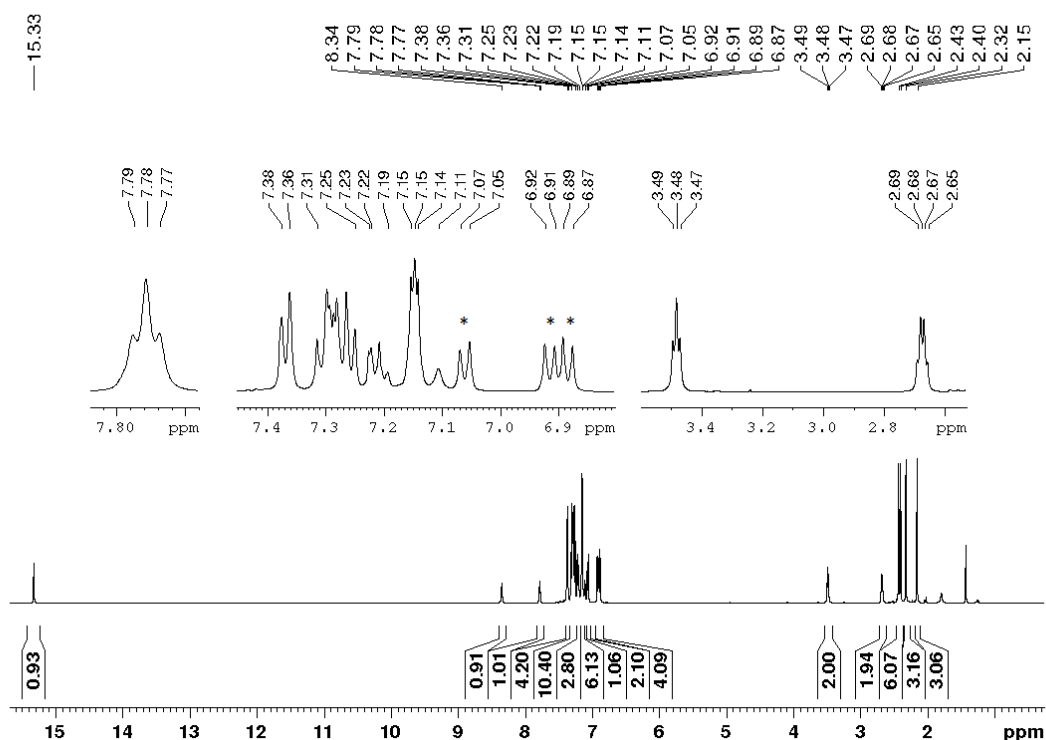
Obr. 12: 500 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8a** v CDCl_3 .

Změřením NMR spektra jádra ^{11}B byly získány dva signály s chemickými posuny $-1,47$ ppm a $2,35$ ppm. Záporná hodnota odpovídá triazaborinu a kladná oxazaborinu (**Tabulka 1**).



Obr. 13: 128,4 MHz ^{11}B NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8a** v CDCl_3 .

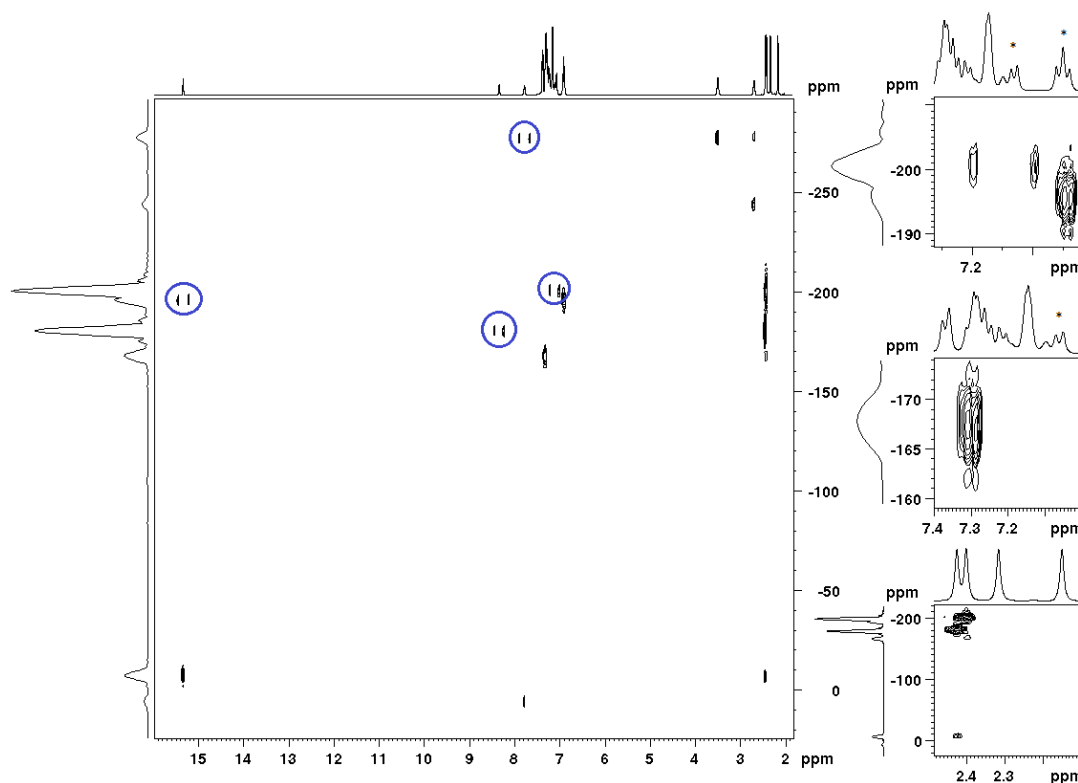
^1H NMR spektrum látky s $R_f = 0,4$ (**Obr. 14**) ukazuje na nesymetrickou molekulu (stejně jako v předchozích dvou případech), jelikož v alifatické části jsou čtyři singlety, každý s integrální intenzitou 3, odpovídající různým methylskupinám a dále triplet a kvartet, každý s integrální intenzitou 2, odpovídající protonům ethylenové skupiny. Z toho vyplývá, že vodíkový atom je navázán pouze na jednom z amidických dusíků. Z výčtu navržených struktur lze tedy vyloučit všech pět symetrických struktur **A–E** a tři nesymetrické **F**, **L** a **M** (**Obr. 2**). V aromatické části se nachází multiplety s celkovou integrální intenzitou 28, která odpovídá dvěma 1,4-disubstitucím (charakteristické signály označeny ve spektru hvězdičkou) a čtyřem monosubstitucím na benzenovém jádře. Dále se ve spektru nachází 4 rozšířené signály, s integrální intenzitou jedna, odpovídající N–H vodíkům. Signál s δ 7,78 vykazuje triplet (interakce s $-\text{CH}_2-$ skupinou ethylenového můstku), čímž lze určit, že se jedná o vodík na amidickém dusíku N1. Výrazně posunutý signál (δ 15,33) patří protonu, který je vázán na dusíku N4' a tvoří intramolekulární vodíkovou vazbu s atomem kyslíku ($\text{N4}'\text{-H}\cdots\text{O}$).



Obr. 14: 500 MHz ^1H NMR spektrum triazaborinu-diazaborinonu **9a** v CDCl_3 .

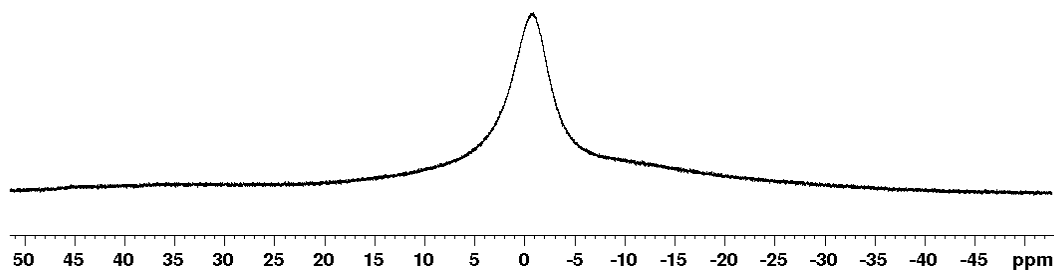
Pro další identifikaci molekuly lze opět využít ^1H – ^{15}N HMBC NMR spektrum (**Obr. 15**). Jsou zde signály pro osm atomů dusíku, z nichž čtyři mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označeny ve spektru) s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N}1, ^1\text{H}) = 93 \text{ Hz}$; $^1J(^{15}\text{N}2, ^1\text{H}) = 81 \text{ Hz}$; $^1J(^{15}\text{N}2', ^1\text{H}) = 81 \text{ Hz}$ a $^1J(^{15}\text{N}4', ^1\text{H}) = 95 \text{ Hz}$. Další struktury, které lze vyloučit, jsou sloučeniny **H**, **J**, **K** a **O**, které mají na jednom z dusíků dva atomy vodíku. Signál s chemickým posunem $-277,4 \text{ ppm}$ vykazuje jednovazebnou interakci s atomem vodíku (triplet) a vícevazebnou interakci s protony $-\text{CH}_2-$ skupiny, lze tedy určit, že se jedná o amidický dusík N1 nesoucí atom vodíku. Dusík s chemickým posunem $-244,1 \text{ ppm}$ je druhý amidický dusík N1', jelikož interaguje pouze s druhou $-\text{CH}_2-$ skupinou. V molekule je přítomna hydrazoskupina, což bylo vyvozeno přítomností signálů s chemickými posuny $-195,8 \text{ ppm}$ a $-7,3 \text{ ppm}$. Dusík N4' ($\delta -195,8$) interaguje přes jednu vazbu s vodíkovým atomem ($\delta 15,33$) a jejich interakční konstanta je 95 Hz . Se stejným vodíkovým atomem má interakci přes dvě vazby právě dusík s chemickým posunem $-7,3 \text{ ppm}$, jedná se tedy o dusík N3'. Tento dusík také interaguje přes více vazeb s $-\text{CH}_3$ skupinou výchozího bis(enaminoamidu), se kterou dále interaguje i dusík s chemickým posunem $-180,4 \text{ ppm}$. Tento dusík se nachází na stejné straně molekuly jako dusíky hydrazoformy a protože vykazuje také jednovazebnou interakci s vodíkovým atomem ($\delta 8,34$), jedná se o dusík N2'.

S druhou $-\text{CH}_3$ skupinou výchozího bis(enaminoamidu) interaguje dusík s chemickým posunem $-200,5$ ppm, který dále interaguje přes jednu vazbu s vodíkovým atomem (δ 7,11) a jedná se o dusík N2. Dusík s chemickým posunem 5,7 ppm interaguje se stejným vodíkovým atomem jako dusík N1, je tedy patrné, že je to dusík N3. Jelikož struktura **G** byla již popsána výše, je výběr zúžen pouze na struktury **I** a **N**. Porovnáním chemických posunů dusíků $\text{N3} = 5,7$ ppm a $\text{N4} = -167,9$ ppm s **Tabulkou 1**, lze pak usoudit, že výslednou molekulou je struktura **I** (triazaborin-diazaborinon **9a**), jelikož chemické posuny jsou srovnatelné s posuny pro triazaboriny.



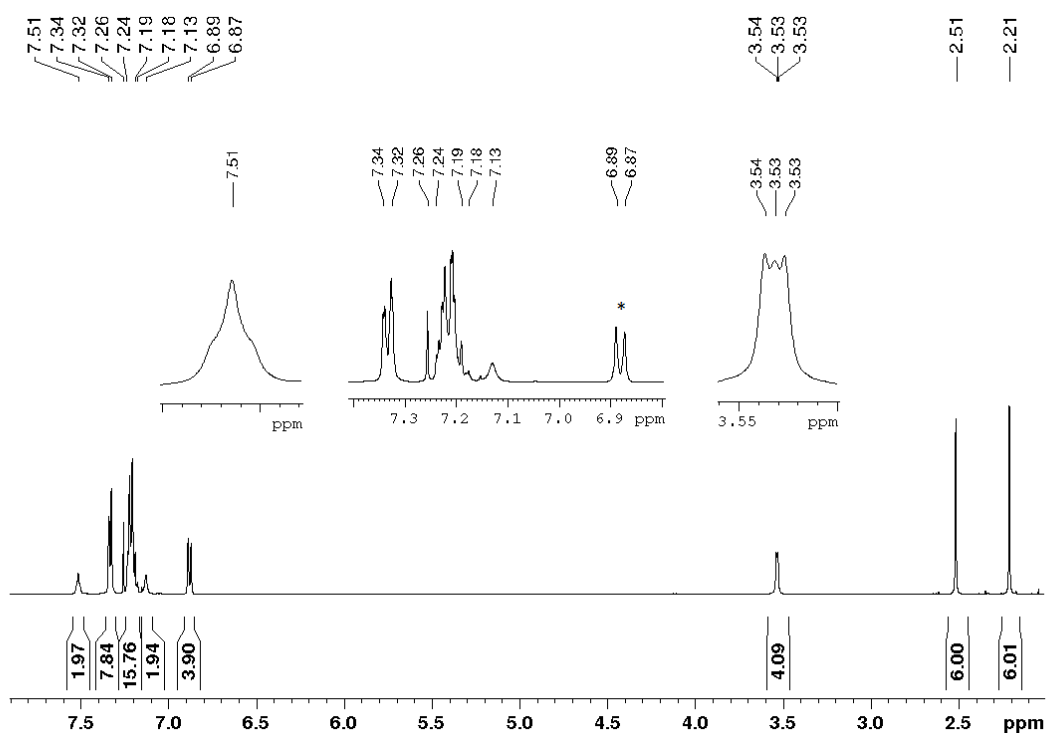
Obr. 15: 400 MHz $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ gsHMBC NMR spektrum triazaborinu-diazaborinonu **9a** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jádra vyznačeny hvězdičkou).

Při pohledu do ^{11}B NMR spektra (**Obr. 16**) je vidět pouze jeden signál. Pomocí dekonvoluce se podařilo získat hodnoty: $\delta = -0,76$ ppm a $\delta = 1,58$ ppm.



Obr. 16: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum triazaborinu-diazaborinonu **9a** v CDCl_3 .

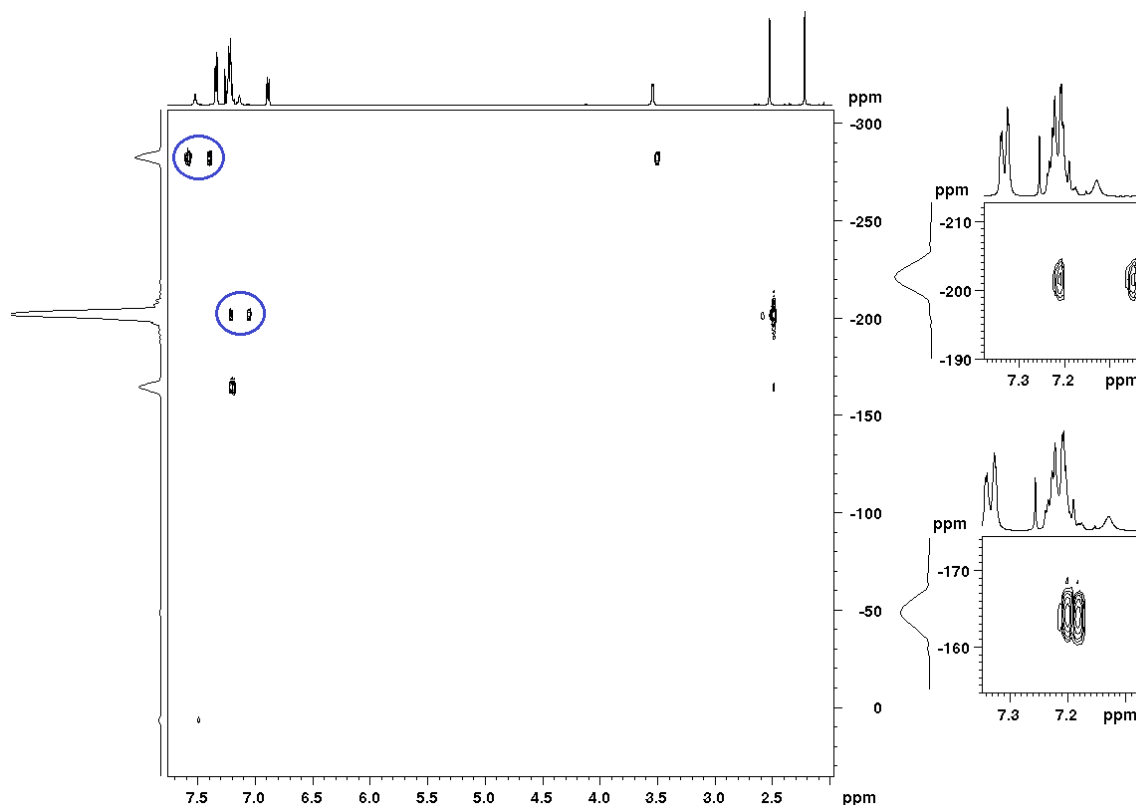
Z ^1H NMR spektra (**Obr. 17**) látky s nejnižší hodnotou retenčního faktoru ($R_f = 0,1$) je patrné, že se jedná o symetrickou sloučeninu, protože se v alifatické části nacházejí dva singlety, každý s integrální intenzitou 6, což odpovídá čtyřem methylskupinám (dvě z bis(enaminoamidu) a dvě ze dvou diazoniových solí) a dále multiplet s integrální intenzitou 4 odpovídající protonům ethylenové skupiny. Výběr z molekul na **Obr. 2** lze tedy zúžit pouze na **A–E**. V aromatické části spektra jsou multipletové signály s celkovou integrální intenzitou 28 odpovídající dvěma 1,4-disubstitucím (charakteristický signál označen ve spektru hvězdičkou) a čtyřem monosubstitucím na benzenovém jádře. Ve spektru je dále rozšířený singlet (δ 7,13) a rozšířený triplet (δ 7,51) s integrální intenzitou 2 patřící N–H vodíkům. Signál vykazující rozšířený triplet je takto štěpen protony $-\text{CH}_2-$ skupiny a lze ho přiřadit protonům na amidických dusících. Z výběru lze vyřadit struktury **C** i **D**, kde se vodíkové atomy na amidických dusících nevyskytují.



Obr. 17: 500 MHz ^1H NMR spektrum bis(triazaborinu) **10a** v CDCl_3 .

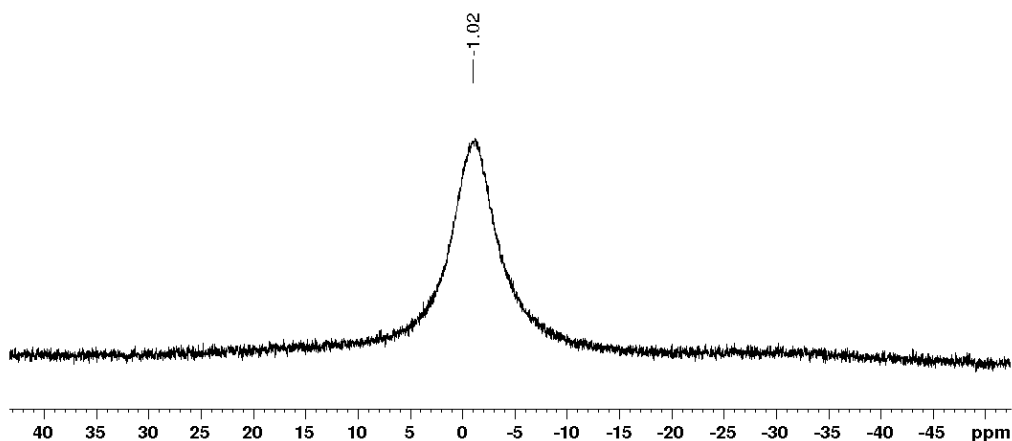
V ^1H – ^{15}N HMBC NMR spektru (**Obr. 18**) se nachází signály pro čtyři atomy dusíku (další důkaz symetrie molekuly), z nichž dva vykazují jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označeny ve spektru) s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N}1, ^1\text{H}) = 92$ Hz a $^1J(^{15}\text{N}2, ^1\text{H}) = 81$ Hz. Signál s chemickým posunem $-282,5$ ppm vykazuje jednovazebnou interakci s vodíkovým atomem (široký triplet) a zároveň s protony ethylenové skupiny. Jedná se o amidický dusík N1. Dusík s chemickým posunem $-201,9$ ppm vykazuje také jednovazebnou

interakci s vodíkovým atomem a dále vícevazebnou interakci s protony methylskupiny výchozího bis(enaminoamidu), tudíž je označen jako dusík N2. Chemické posuny dusíků N4 = -164,5 ppm a N3 = 6,9 ppm jsou v souladu s chemickými posuny, které byly naměřeny pro dříve připravené triazaboriny (**Tabulka 1**). Z toho vyplývá, že výsledná je molekula **B** (bis(triazaborin) **10a**).



Obr. 18: 500 MHz ^1H - ^{15}N $g_s\text{HMBC}$ NMR spektrum bis(triazaborinu) **10a** v CDCl_3 .

Srovnáním chemického posunu boru (δ -1,02) (**Obr. 19**) s chemickými posuny boru v **Tabulce 1** lze potvrdit, že se jedná o bis(triazaborin) **10a**, jelikož chemický posun odpovídá posunům pro triazaboriny.



Obr. 19: 128,4 MHz ^{11}B NMR spektrum bis(triazaborinu) **10a** v CDCl_3 .

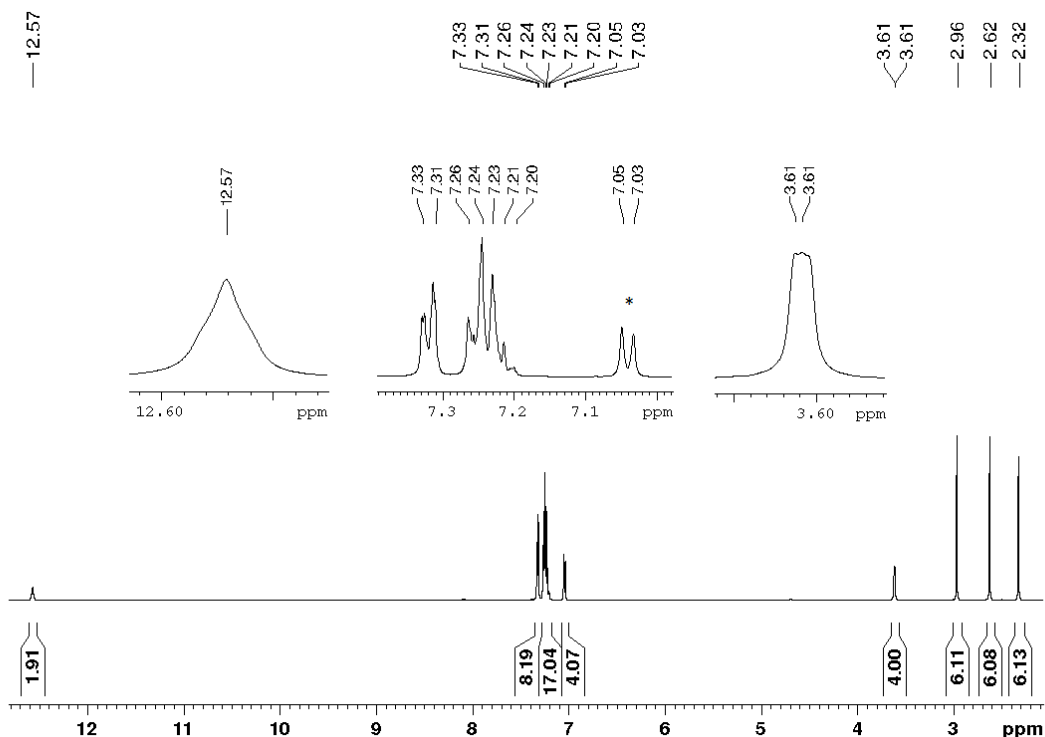
b) Reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-(methylamino)but-2-enamidu) (1b)

s 4-methylbenzondiazonium-tetrafenylborátem (2a)

Z reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-(methylamino)but-2-enamidu) **(1b)**

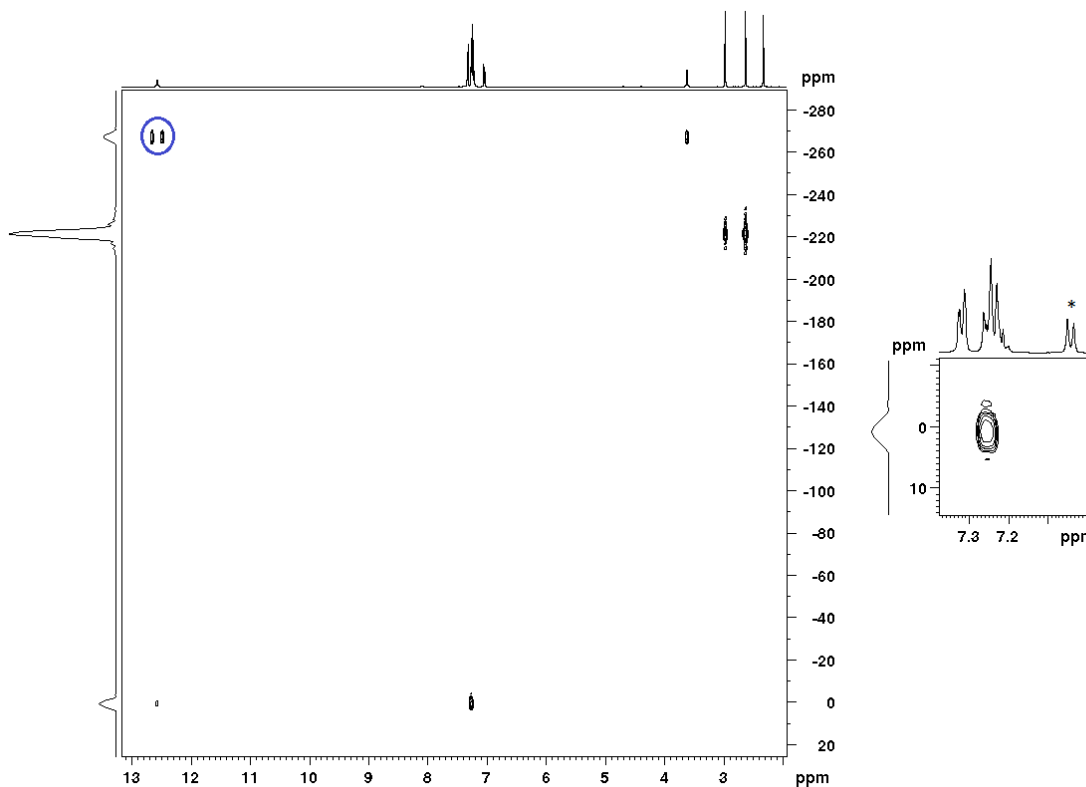
s 4-methylbenzondiazonium-tetrafenylborátem **(2a)** ve směsi CH₂Cl₂:toluen bylo izolováno 6 sloučenin s retenčními faktory (v CH₂Cl₂:EtOAc (10:1)) a výtěžky: 0,91 (1 %); 0,89 (4,4 %); 0,87 (4,9 %); 0,85 (15,1 %); 0,70 (2,9 %) a 0,29 (14,6 %).

V alifatické části ¹H NMR spektra (**Obr. 20**) látky s největší hodnotou R_f = 0,91 a výtěžkem 1 % se nachází tři singlety, každý s integrální intenzitou 6, patřící třem různým methylskupinám (2× -CH₃ skupina bis(enaminoamidu), 2× -N-CH₃ skupina bis(enaminoamidu) a 2× -CH₃ skupina dvou diazoniových solí). Dále je tam multiplet s integrální intenzitou 4 odpovídající protonům ethylenové skupiny. V aromatické části se nachází několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 28 a jedná se o protony dvou 1,4-disubstitucí (jedna označena ve spektru hvězdičkou) a čtyř monosubstitucí na benzenovém jádře. Signál posunutý k vyšším hodnotám ppm je rozšířený triplet (δ 12,57) s integrální intenzitou 2 a jedná se o atom vodíku na amidickém dusíku, kde je štěpení na triplet způsobeno -CH₂- protony ethylenového můstku. Toto spektrum lze srovnat s již popisovaným spektrem pro bis(oxazaborin) **6a** (**Obr. 3**) a lze tedy říct, že se i v tomto případě jedná o molekulu **A** (bis(oxazaborin) **6b**).



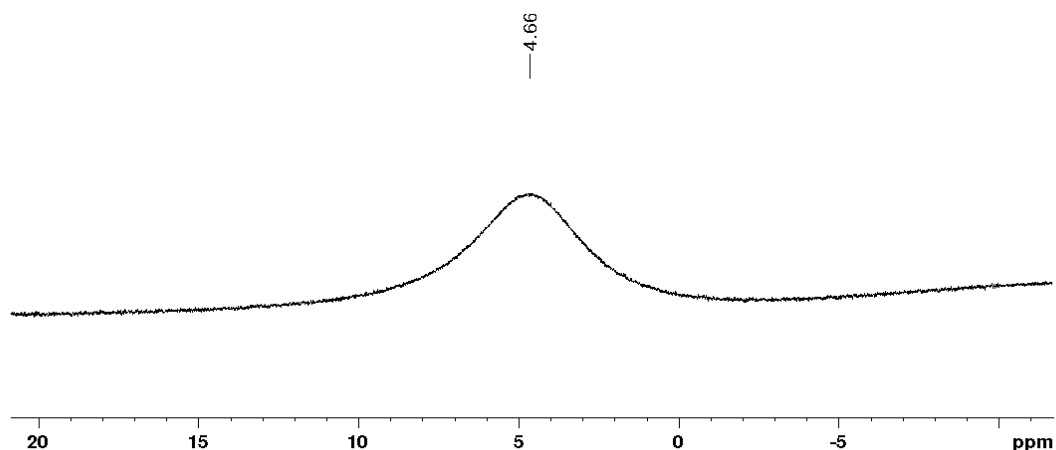
Obr. 20: 500 MHz ¹H NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6b** v CDCl₃.

V ^1H - ^{15}N HMBC NMR spektru (**Obr. 21**) se nachází signály pro tři atomy dusíku (jeden nebyl detekován), z nichž jeden vykazuje jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označena ve spektru) s interakční konstantou $^1J(^{15}\text{N}1, ^1\text{H}) = 88$ Hz. Tuto jednovazebnou interakci vykazuje signál s $\delta -267,1$ náležící dusíku N1, jelikož interakce probíhá s rozšířeným tripletem ($\delta 12,57$). Tento dusík má ještě interakci s protony ethylenové skupiny. Druhý signál s $\delta -221,3$ interaguje s protony $-\text{N}-\text{CH}_3$ a $-\text{CH}_3$ skupiny výchozího bis(enaminoamidu) a jedná se tak o dusík N2. Dusík s chemickým posunem 0,8 ppm interaguje také s vodíkovým atomem ($\delta 12,57$), se kterým tvoří intramolekulární vodíkovou vazbu ($\text{N}1-\text{H}\cdots\text{N}4$), a dále s protony aromatického systému. Lze říct, že se jedná o dusík N4. Dusík N3 ($\delta 73,9$) byl zjištěn pomocí 1D ^{15}N NMR spektra (viz Příloha, **Obr. 73**). Díky chemickým posunům dusíků N3 a N4 je možné potvrdit přítomnost azoskupiny^[73,76,77] a tedy i výslednou strukturu **A** (bis(oxazaborin) **6b**).



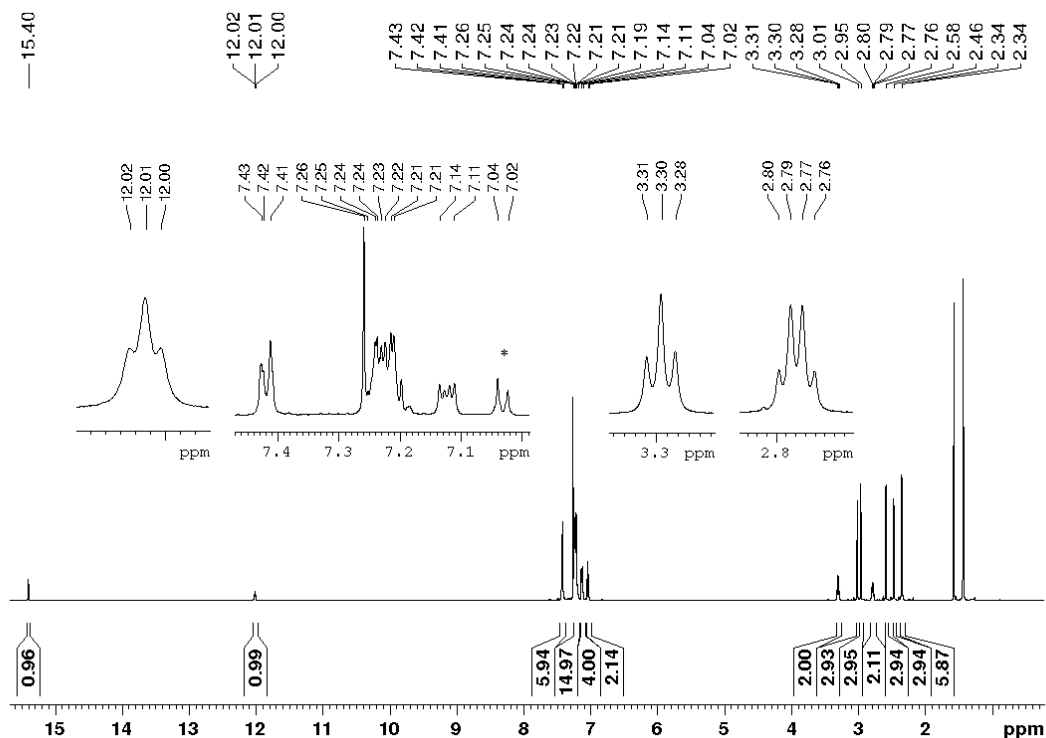
Obr. 21: 500 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6b** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jádra vyznačeny hvězdičkou).

Jako další indikátor je možné použít ^{11}B NMR spektrum (**Obr. 22**) a porovnat posun boru ($\delta 4,66$) s posuny pro oxazaboriny v **Tabulce 1**.



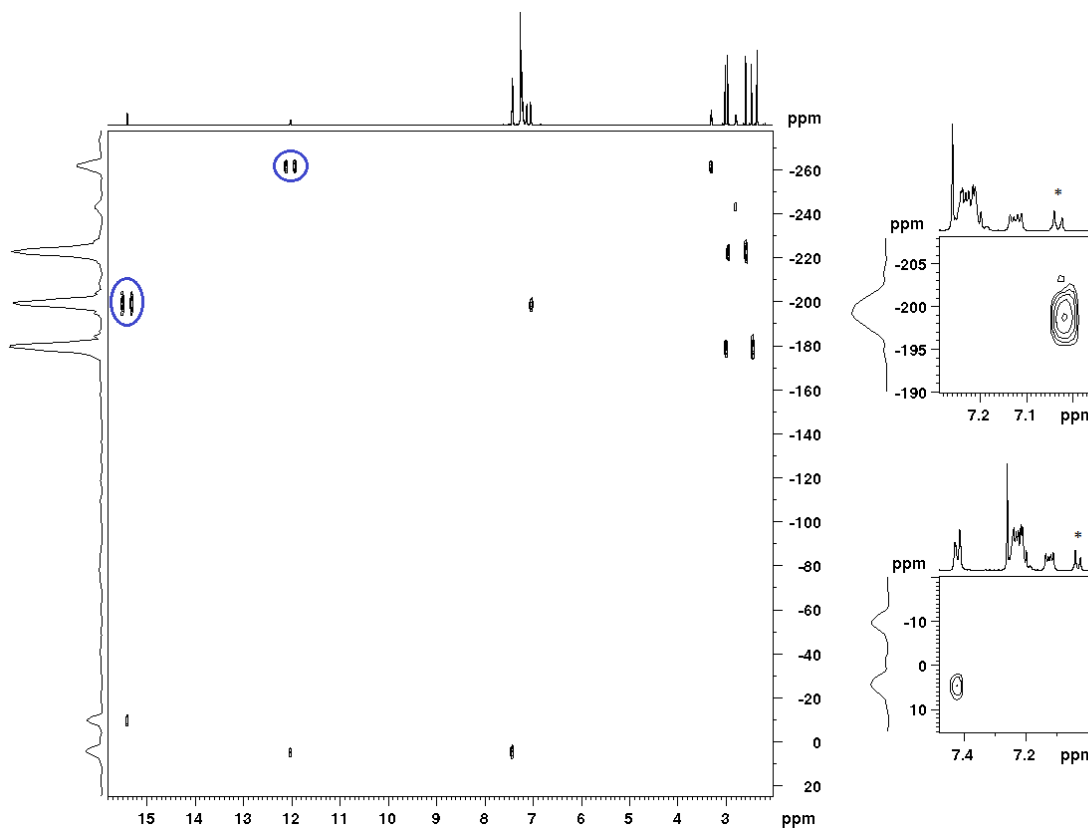
Obr. 22: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6b** v CDCl_3 .

Látka s $R_f = 0,89$ a výtěžkem 4,4 % vykazuje v alifatické části ^1H NMR spektra (**Obr. 23**) šest singletů, každý s integrální intenzitou 3, odpovídající šesti různým $-\text{CH}_3$ skupinám. Z výběru (**Obr. 2**) lze proto vyloučit všechny symetrické molekuly **A–E** a také struktury **H, J, K** a **O**, u kterých by se v alifatické části nacházelo singletů pět a jeden dublet. Dále je zde kvartet a triplet, což znamená, že vodíkový atom je vázán pouze na jeden amidický dusík. Tímto se výběr dále zúží pouze na struktury **G, I**, a **N**. V aromatické části spektra se nachází několik multiplétů s celkovou integrální intenzitou 28, což odpovídá dvěma 1,4-disubstituovaným benzenovým jádrům (charakteristické signály označeny hvězdičkou) a čtyřem monosubstituovaným benzenovým jádrům. Signály posunuté k nižšímu poli vykazují rozšířený triplet (δ 12,01) a rozšířený singlet (δ 15,40). U tripletového signálu se jedná o vodíkový atom na amidickém dusíku, jelikož je štěpen protony $-\text{CH}_2-$ skupiny ethylenového můstku. Posun k vyšším hodnotám ppm u rozšířeného singletu je způsoben tvorbou intramolekulární vodíkové vazby tohoto vodíkového atomu s atomem kyslíku ($\text{N}4'-\text{H}\cdots\text{O}$).



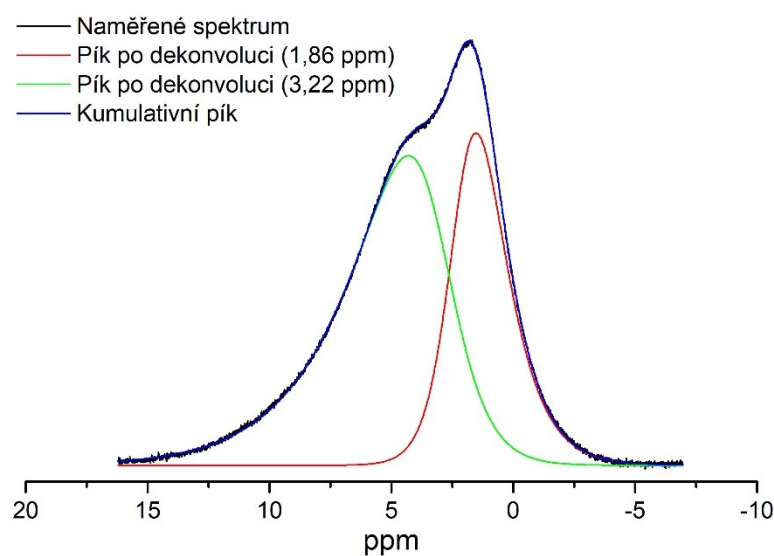
Obr. 23: 500 MHz ^1H NMR spektrum oxazaborinu-diazaborinonu **7b** v CDCl_3 .

V ^1H - ^{15}N HMBC NMR spektru (**Obr. 24**) jsou signály pro sedm atomů dusíku (jeden nebyl detekován), z nichž dva mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označeny ve spektru) s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N1}, ^1\text{H}) = 90 \text{ Hz}$ a $^1J(^{15}\text{N4}', ^1\text{H}) = 95 \text{ Hz}$. Signál s chemickým posunem $-261,9 \text{ ppm}$, který vykazuje jednovazebnou interakci s rozšířeným tripletem ($\delta 12,01$) a zároveň je v interakci s $-\text{CH}_2-$ skupinou ethylenového můstku, je amidický dusík N1. Se stejným atomem vodíku interaguje dusík N4 ($\delta 4,3$), který dále interaguje s protony aromatického systému. Dusík N3 ($\delta 81,1$) byl zjištěn pomocí 1D ^{15}N NMR spektra (viz Příloha, **Obr. 75**). Z hodnot chemických posunů dusíků N3 a N4 lze usuzovat na přítomnost azoskupiny. Z posledních tří molekul výběru lze tedy vybrat molekulu **G** (oxazaborin-diazaborinon **7b**). S druhou $-\text{CH}_2-$ skupinou ethylenového můstku interaguje dusík N1' s chemickým posunem $-243,1 \text{ ppm}$. Signál $\delta -199,3$ vykazuje jednovazebnou interakci s atomem vodíku ($\delta 15,40$) a zároveň vícevazebnou interakci s protony 1,4-disubstituovaného benzenového jádra, tudíž je označen jako dusík N4'. Se stejným vodíkovým atomem interaguje také dusík N3' ($\delta -9,8$). Chemické posuny dusíků N3' a N4' prokazují přítomnost hydrazoskupiny. Poslední dva dusíky N2 a N2' lze rozlišit srovnáním s **Tabulkou 1** s hodnotami pro oxazaboriny a diazaborinony. Signál $\delta -222,8$ patří dusíku N2 oxazaborinu a signál $\delta -179,6$ je dusík N2' diazaborinonu.



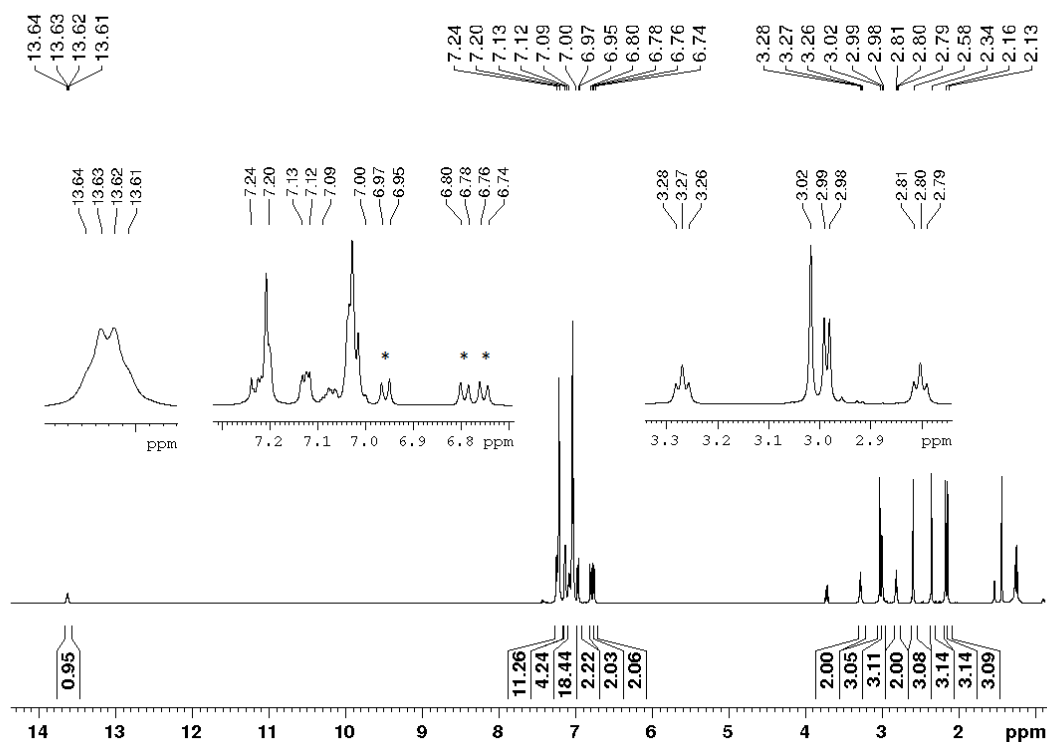
Obr. 24: 500 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum oxazaborinu-diazaborinonu **7b** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jadra vyznačeny hvězdičkou).

Strukturu lze také potvrdit z ^{11}B NMR spektra, kde chemické posuny borů odpovídají posunům pro oxazaboriny a diazaborinony v **Tabulce 1**. Po dekonvoluci byly získány chemické posuny: $\delta = 3,22$ ppm a $\delta = 1,86$ ppm (**Obr. 25**).

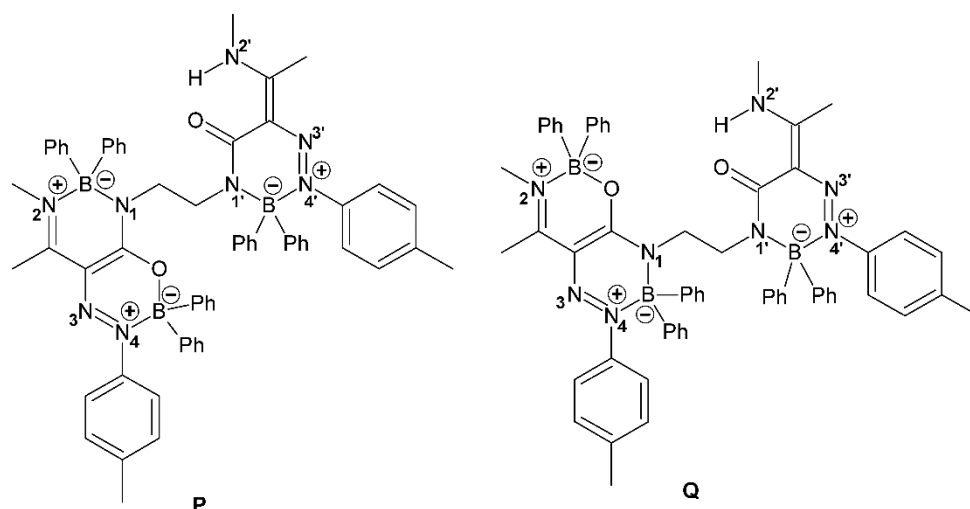


Obr. 25: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum oxazaborinu-diazaborinonu **7b** v CDCl_3 po dekonvoluci.

V alifatické části ^1H NMR spektra (**Obr. 26**) látky s $R_f = 0,87$ a výtěžkem 4,9 % se nachází pět singletů a jeden dublet, každý s integrální intenzitou 3, odpovídajícím šesti různým methylskupinám (zúžení výběru o struktury **A–E**). Vzhledem k přítomnosti dubletu (δ 2,99) a rozšířenému kvartetu (δ 13,63) je zřejmé, že molekula bude obsahovat $-\text{NH}-\text{CH}_3$ skupinu, a protože jsou ve spektru přítomny dva triplety ($-\text{CH}_2-$ skupiny ethylenového můstku), nebudou v molekule vodíkové atomy na amidických dusících. To by odpovídalo struktuře **J**. V aromatické části spektra je však několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 38, a to odpovídá přítomnosti dvěma 1,4-disubstituovaným benzenovým jádřím (charakteristické signály označeny hvězdičkou) a šesti monosubstituovaným benzenovým jádřím. Z počtu vodíků v aromatické části lze říct, že fragment BPh_2 je v molekule nakoordinovaný třikrát. Navržené struktury pro tuto látku jsou znázorněny na **Obr. 27**.



Obr. 26: 500 MHz ^1H NMR spektrum látky **11a** v CDCl_3 .



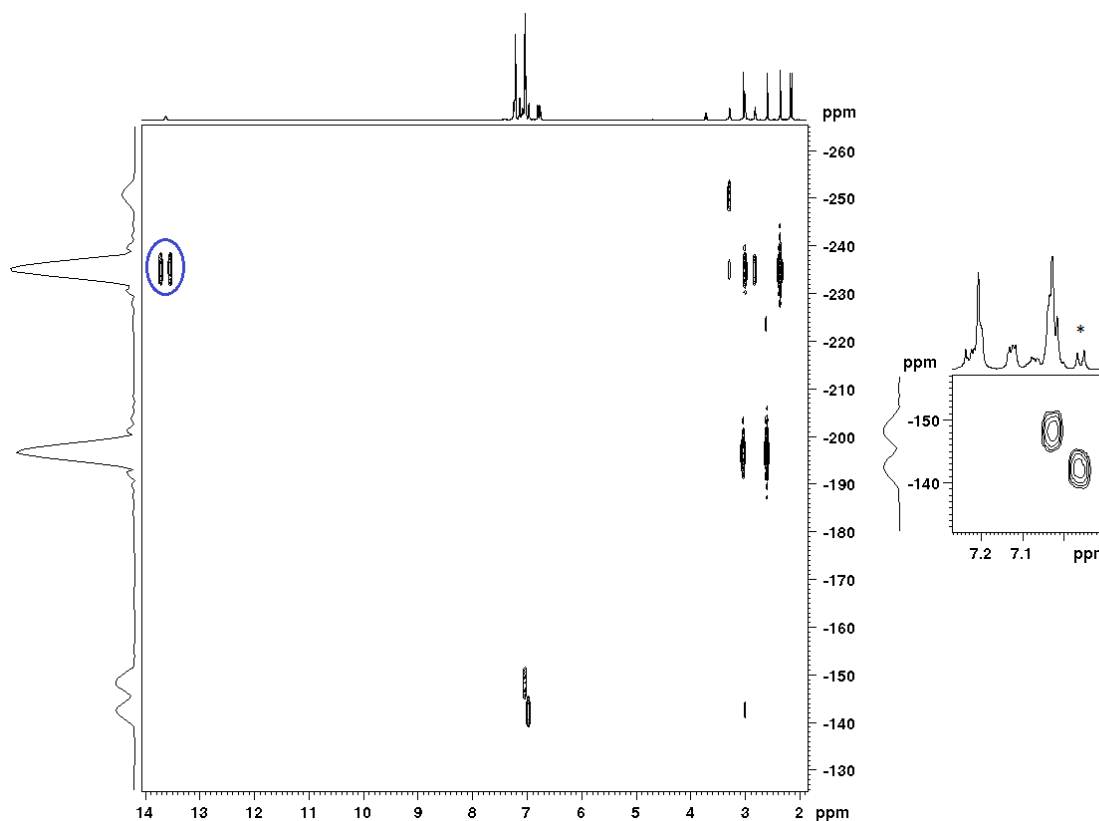
Obr. 27

V ^1H - ^{15}N HMBC NMR spektru (Obr. 28) se nachází signály pro pět atomů dusíku (tři nebyly detekovány), z nichž jeden má jednovazebnou interakci s atomem vodíku s interakční konstantou 1J ($^{15}\text{N}2'$, ^1H) = 87 Hz. Dusík s jednovazebnou interakcí s atomem vodíku (δ 13,63) má chemický posun $-235,1$ ppm a dále interaguje se dvěma methylskupinami (dublet a singlet) výchozího bis(enaminoamidu), jedná se tedy o dusík $\text{N}2'$. Dusík s chemickým posunem $-250,7$ ppm vykazuje interakci s protony $-\text{CH}_2-$ skupiny ethylenového můstku a lze tedy určit, že je to dusík $\text{N}1'$. Signál s δ $-196,8$ interaguje s druhými dvěma $-\text{CH}_3$ skupinami výchozího bis(enaminoamidu), z čehož je patrné, že se bude jednat o dusík $\text{N}2$. Signál s chemickým posunem $-142,5$ ppm interaguje s $-\text{CH}_3$ skupinou (dublet), stejně jako dusík $\text{N}2'$, a zároveň s protony 1,4-disubstituovaného benzenového jádra, lze tedy říct, že tento dusík bude dusík $\text{N}4'$. Posledním signálem v tomto spektru je dusík s δ $-148,4$, který vykazuje interakci s protony aromatického systému. Signály pro další dva atomy dusíku (δ 19,4 a δ 27,7) byly detekovány pomocí 1D ^{15}N NMR spektra (viz Příloha, Obr. 77). Porovnáním těchto dvou posunů s Tabulkou 1 lze říct, že signál δ 27,7 patří dusíku $\text{N}3'$ v molekule triazaborinonu.

Tabulka 2: $\delta(^{15}\text{N})$ látky 11a

$^{15}\text{N}1$	$^{15}\text{N}2$	$^{15}\text{N}3$	$^{15}\text{N}4$	$^{15}\text{N}1'$	$^{15}\text{N}2'$	$^{15}\text{N}3'$	$^{15}\text{N}4'$
*	$-196,8$	19,4	$-148,4$	$-250,7$	$-235,1$	27,7	$-142,5$

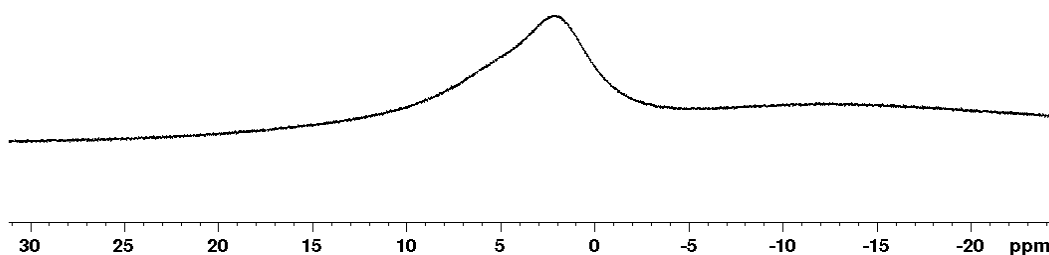
* nebyl detekován



Obr. 28: 500 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum látky **11a** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jádra vyznačeny hvězdičkou).

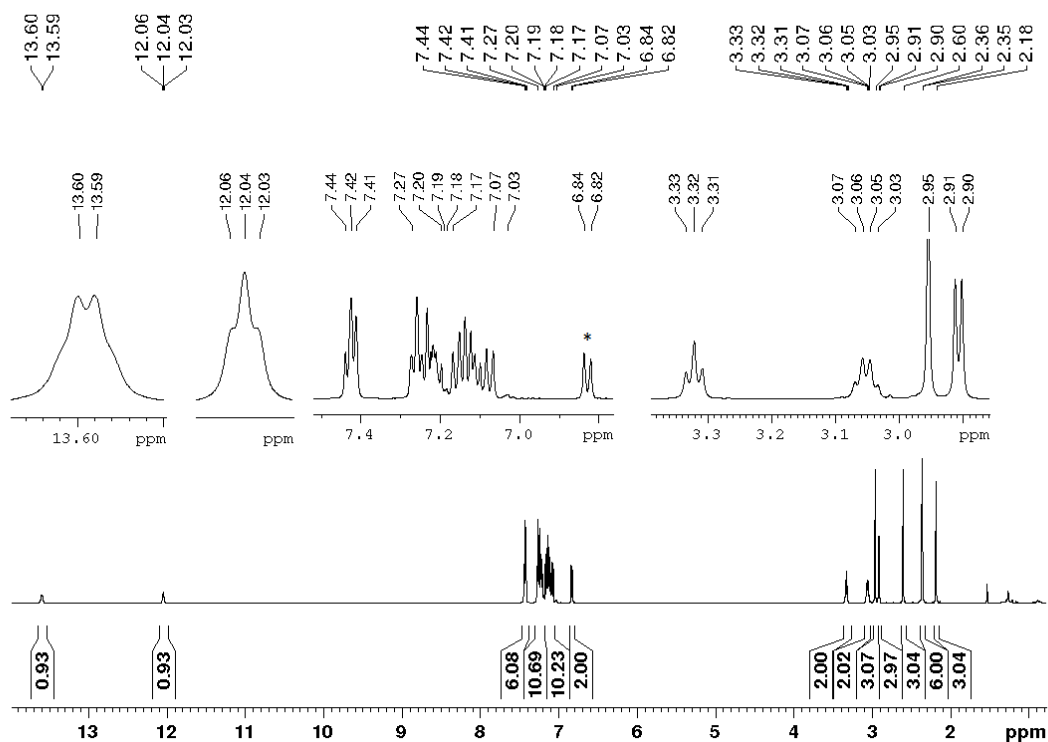
Chemické posuny dusíků N2, N3 a N4 byly srovnány s chemickými posuny dusíků pro sloučeninu **19a**, která je analogií struktury **Q** a která je popsána níže (str. 115). Vzhledem k podobnosti $\delta(^{15}\text{N})$ by neznámou látkou mohla být spíše struktura **Q**. Pro přesnější určení by bylo možné provést reakci oxazaborinu-triazaborinonu **12a** s difenylborinovou kyselinou (**3**) nebo s $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ a srovnat chemické posuny dusíků. Reakce ale s časových důvodů provedeny nebyly.

Bohužel z ^{11}B NMR spektra (**Obr. 29**) nelze přesně určit chemické posuny borů. Dekonvolucí byly získány hodnoty tří signálů s chemickým posunem: $\delta = 1,53$ ppm; $\delta = 1,67$ ppm a $\delta = 5,12$ ppm.



Obr. 29: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum látky **11a** v CDCl_3 .

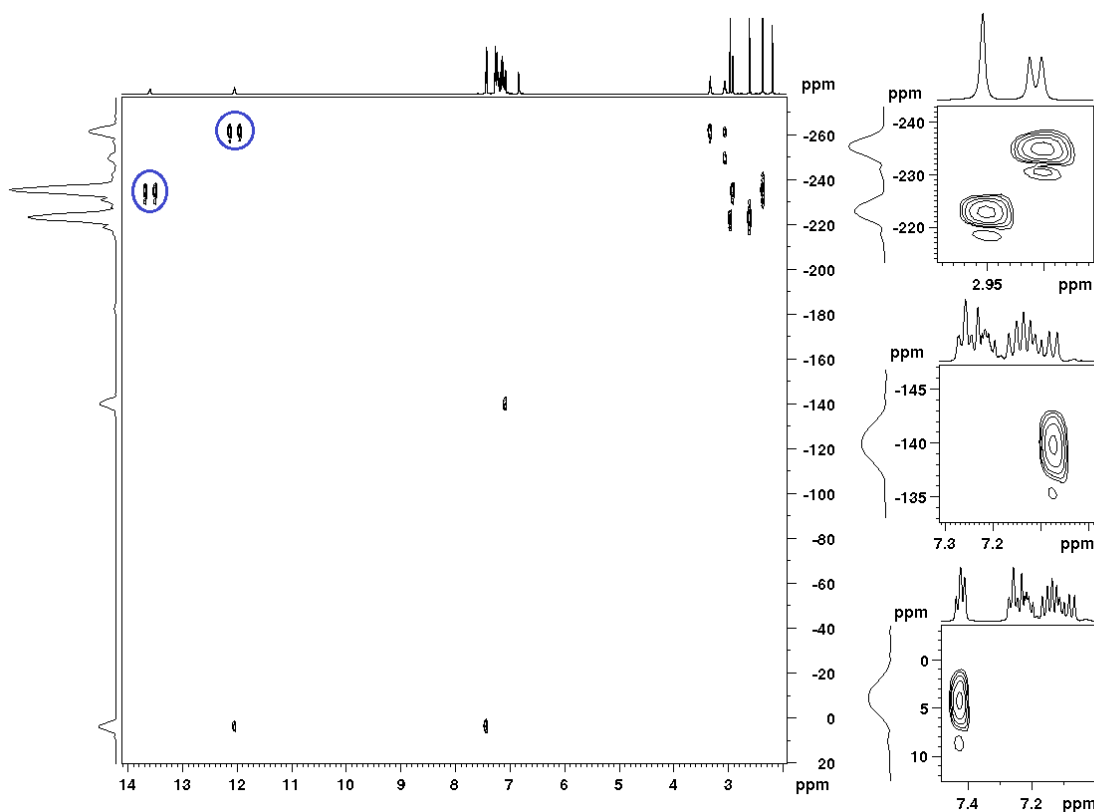
V alifatické části ^1H NMR spektra (**Obr. 30**) látky s $R_f = 0,85$ a výtěžkem 15,1 % se nachází pět singletů a jeden dublet, každý s integrální intenzitou 3, odpovídající šesti různým methylskupinám ($2 \times -\text{CH}_3$ a $2 \times -\text{N}-\text{CH}_3$ skupina od bis(enaminoamidu) a $2 \times -\text{CH}_3$ skupina od dvou diazoniových solí). Štěpení methylskupiny na dublet je způsobeno spinovou interakcí s atomem vodíku, který je navázán na stejném dusíku. Naopak protony této $-\text{CH}_3$ skupiny štěpí atom vodíku (δ 13,60) na široký kvartet. Z toho vyplývá, že struktura bude obsahovat $-\text{NH}-\text{CH}_3$ skupinu a výběr molekul z **Obr. 2** lze tedy snížit pouze na **H, J, K** a **O**. Vzhledem ke štěpení $-\text{CH}_2-$ protonů ethylenového můstku na kvartet a triplet lze vyloučit také sktrukturu **J**. V aromatické části spektra se nachází několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 28, což odpovídá dvěma 1,4-disubstitucím (charakteristické signály označeny hvězdičkou) a čtyřem monosubstitucím na benzenovém jádře. Ve spektru je dále rozšířený triplet (δ 12,04) náležící protonu na amidickém dusíku (štěpení protony $-\text{CH}_2-$ skupiny ethylenového můstku).



Obr. 30: 500 MHz ^1H NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinonu **12a** v CDCl_3 .

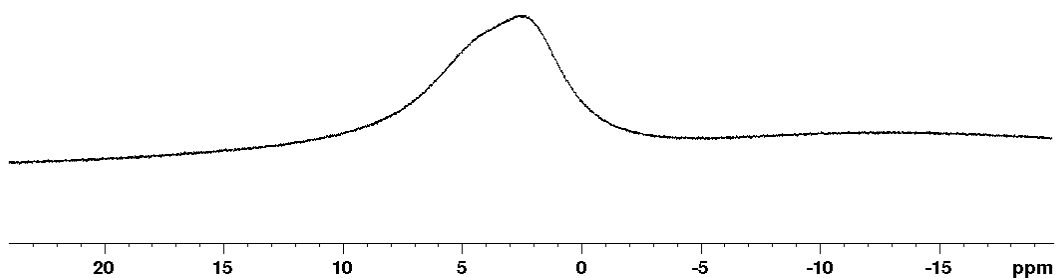
Pomocí $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ HMBC NMR spektra (**Obr. 31**) byla zjištěna přítomnost signálů pro šest atomů dusíku (dva nebyly detekovány), z nichž dva mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označeny ve spektru) s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N}1, ^1\text{H}) = 90$ Hz a $^1J(^{15}\text{N}2', ^1\text{H}) = 89$ Hz. Další dva dusíky byly detekovány pomocí 1D ^{15}N NMR spektra (viz Příloha,

Obr. 79). Dusík s chemickým posunem $-261,4$ ppm má jednovazebnou interakci s atomem vodíku (δ 12,04) a zároveň interaguje s protony ethylenové skupiny, tudíž se jedná o amidický dusík N1. S protony ethylenové skupiny interaguje také druhý amidický dusík N1' (δ $-249,5$). Dusík s chemickým posunem $-235,4$ ppm interaguje přes jednu vazbu s rozšířeným kvartetem (δ 13,60) a zároveň se dvěma methylskupinami (dublet a singlet). Jedná se o dusík N2' patřící triazaborinonu. Dusík N2 (δ $-223,1$) interaguje se zbývajících dvěma $-CH_3$ skupinami výchozího bis(enaminoamidu). S atomem vodíku, se kterým interaguje dusík N1, vykazuje interakci i dusík N4 (δ 4,1), který je součástí azoskupiny. Druhým dusíkem této azoskupiny je dusík N3 δ 81,1. Výsledná struktura tedy odpovídá **H** (oxazaborin-triazaborinon **12a**). Porovnáním chemických posunů zbývajících dvou signálů (δ $-140,0$ a δ 30,2) s triazaborinony v **Tabulce 1** lze říct, že dusík N3' má chemický posun 30,2 ppm a dusík N4' chemický posun $-140,0$ ppm.



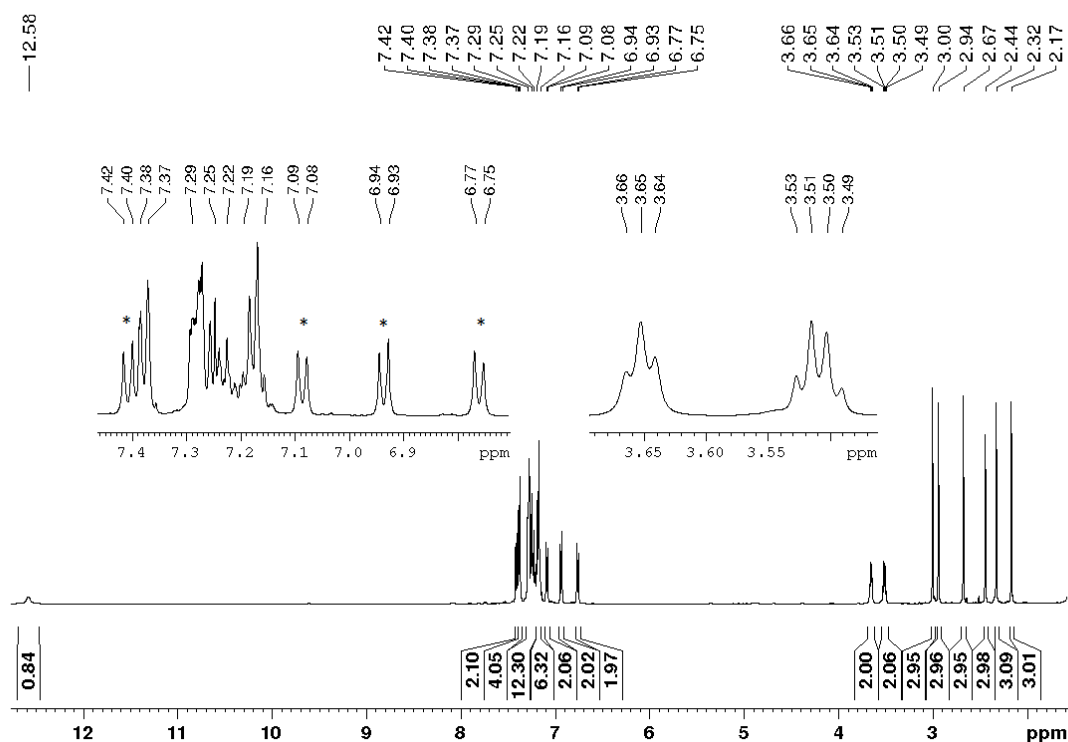
Obr. 31: 500 MHz 1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinonu **12a** v $CDCl_3$

Bylo změřeno také ^{11}B NMR spektrum (**Obr. 32**). Po dekonvoluci byly získány chemické posuny borů s hodnotami 2,04 ppm a 4,35 ppm. Srovnáním chemických posunů borů s hodnotami uvedenými v **Tabulce 1** lze potvrdit, že se jedná o oxazaborin-triazaborinon **12a**.



Obr. 32: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinonu **12a** v CDCl_3 .

V alifatické části ^1H NMR spektra (**Obr. 33**) látky s hodnotou retenčního faktoru 0,70 a výtěžkem 2,9 % se nachází šest singletů, každý s integrální intenzitou 3, odpovídající šesti různým methylskupinám ($2 \times -\text{CH}_3$ a $2 \times -\text{N}-\text{CH}_3$ skupina výchozího bis(enaminoamidu) a $2 \times -\text{CH}_3$ skupina dvou diazoniových solí). Výběr z **Obr. 2** se zúží o struktury **H**, **J**, **K** a **O**, kde by se ve spektru nacházel jeden dublet a pět singletů ($-\text{NH}-\text{CH}_3$ skupina), a o všechny symetrické struktury **A–E**. Dále jsou ve spektru dva multiplety, kvartet a široký triplet, každý s integrální intenzitou 2, náležící protonům ethylenového můstku. Z výběru (**Obr. 2**) lze dále vyřadit struktury **F**, **L** a **M** (ve spektru by byly dva kvartety) a také strukturu **G**, která byla popsána už výše. V aromatické části spektra se nachází několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 29, z čehož jsou rozeznatelné signály pro dvě 1,4-disubstituované benzenové jádra s celkovou integrální intenzitou 8 (označeny ve spektru hvězdičkou) a zbytek náleží čtyřem monosubstituovaným benzenovým jádrům a jednomu N–H vodíku (δ 7,24). Signál posunutý k vyšším hodnotám ppm je rozšířený singlet (δ 12,58) a patří druhému N–H vodíku.



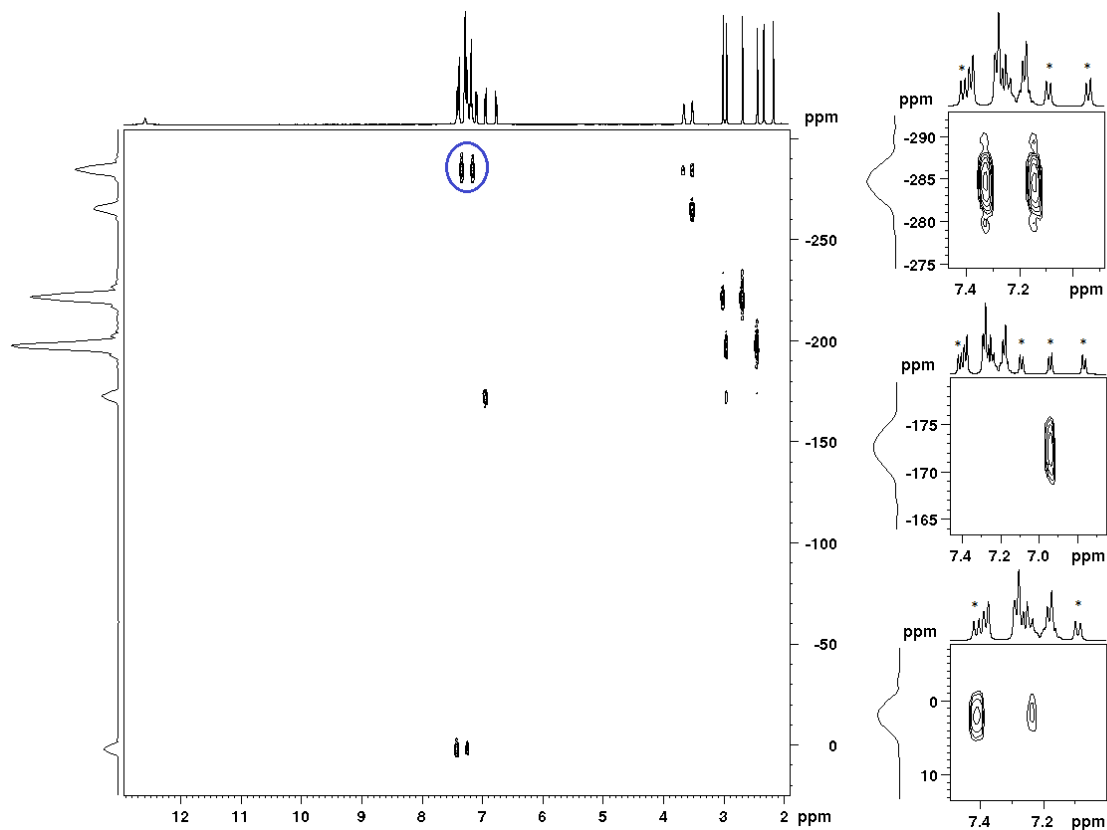
Obr. 33: 500 MHz ^1H NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8b** v CDCl_3 .

Z ^1H - ^{15}N HMBC NMR spektra (**Obr. 34**) je možné zjistit signály pro šest atomů dusíku (dva nebyly detekovány), z nichž jeden má jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označena ve spektru) s interakční konstantou $^1J(^{15}\text{N}1', ^1\text{H}) = 92$ Hz. Tento dusík s jednovazebnou interakcí s atomem vodíku (δ 7,24), který má chemický posun $-284,7$ ppm, také interaguje s protony ethylenové skupiny. Signál s δ $-265,4$ interaguje také s protony $-\text{CH}_2-$ skupiny ethylenového můstku, a proto je to dusík N1. S atomem vodíku, se kterým vykazuje interakci dusík N1', interaguje také dusík s δ 2,0, který dále interaguje s protony 1,4-disubstituovaného benzenového jádra, a lze ho označit jako dusík N3'. Signál s chemickým posunem $-221,6$ ppm vykazuje interakci s protony dvou $-\text{CH}_3$ skupin výchozího bis(enaminoamidu) a jedná se tedy o dusík N2. Signál s δ $-197,4$ interaguje se dvěma dalšími $-\text{CH}_3$ skupinami bis(enaminoamidu), díky čemuž je označen jako dusík N2'. Poslední signál v tomto spektru (δ $-172,6$) vykazuje jak interakci se stejnou $-\text{CH}_3$ skupinou, se kterou interaguje také dusík N2', tak interakci s protony 1,4-disubstituovaného benzenového jádra. Jedná se tak o dusík N4'. Dusík N4 byl zjištěn pomocí 1D ^{15}N spektra (viz Příloha, **Obr. 81**) a má chemický posun $-135,2$ ppm.

Tabulka 3: $\delta(^{15}\text{N})$ oxazaborinu-triazaborinu **8b**

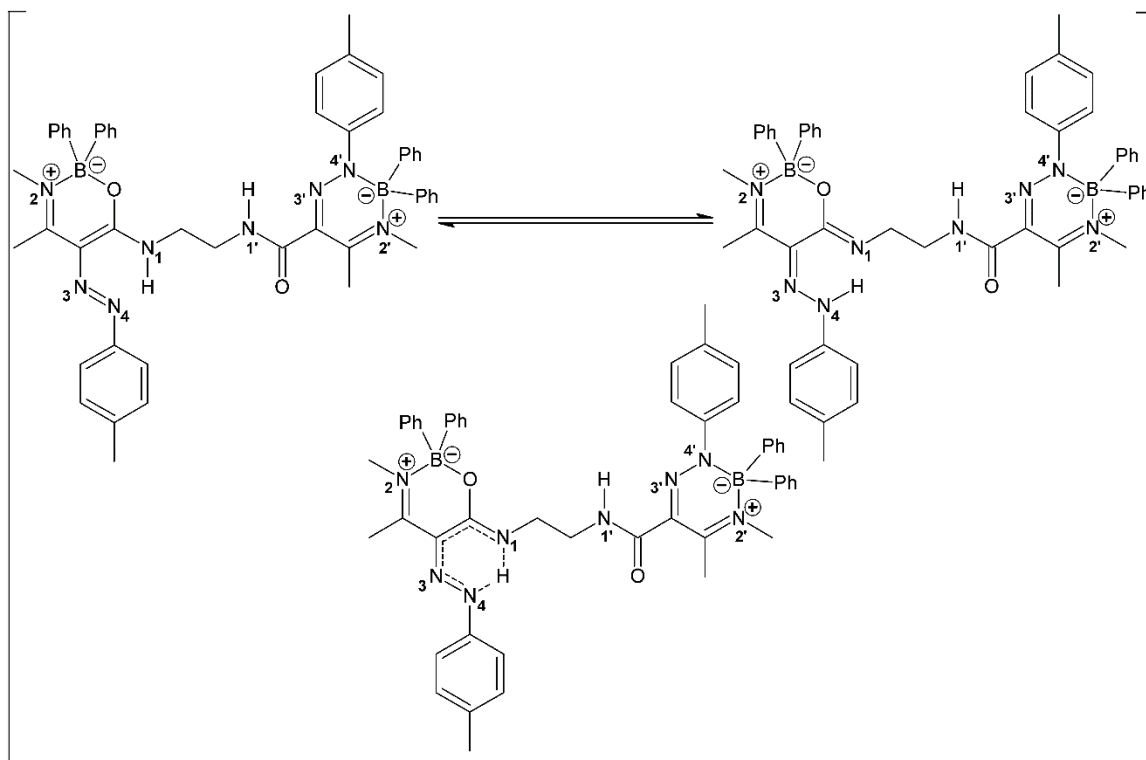
$^{15}\text{N1}$	$^{15}\text{N2}$	$^{15}\text{N3}$	$^{15}\text{N4}$	$^{15}\text{N1}'$	$^{15}\text{N2}'$	$^{15}\text{N3}'$	$^{15}\text{N4}'$
-265,4	-221,6	*	-135,2	-284,7	-197,4	2,0	-172,6

* nebyl detekován

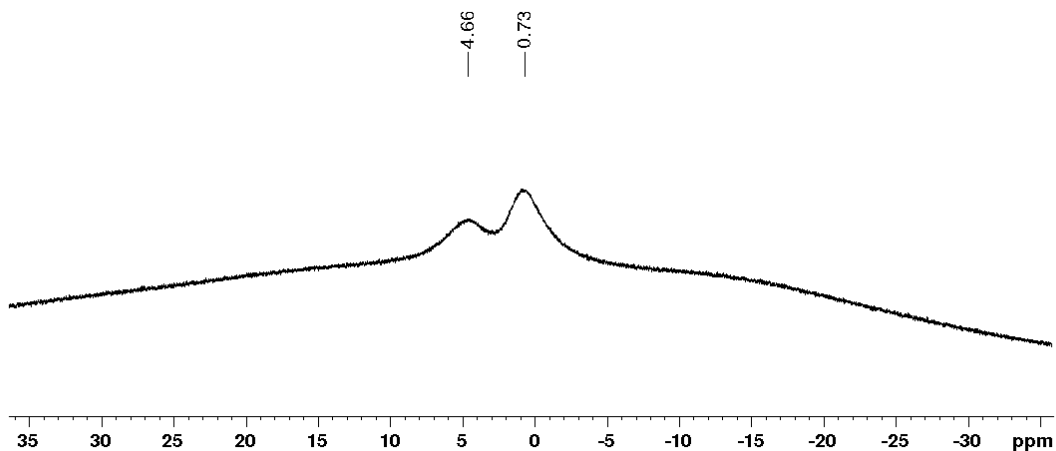


Obr. 34: 500 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8b** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jádra vyznačeny hvězdičkou).

Porovnáním chemických posunů dusíků s **Tabulkou 1** lze zjistit, že chemické posuny nejvíce odpovídají struktuře **F** ($\text{R} = \text{Me}$, **Obr. 35**), tedy oxazaborinu-triazaborinu. Proto byla nakonec navržena právě tato sloučenina, která se pravděpodobně v CDCl_3 nachází jako tautomerní směs (azo-hydrazo) a která byla původně z výběru vyřazena z důvodu štěpení $-\text{CH}_2-$ skupin ethylenového můstku na triplet a kvartet namísto dvou kvartetů. Chemické posuny jádra ^{11}B jsou uvedeny na **Obr. 36**.

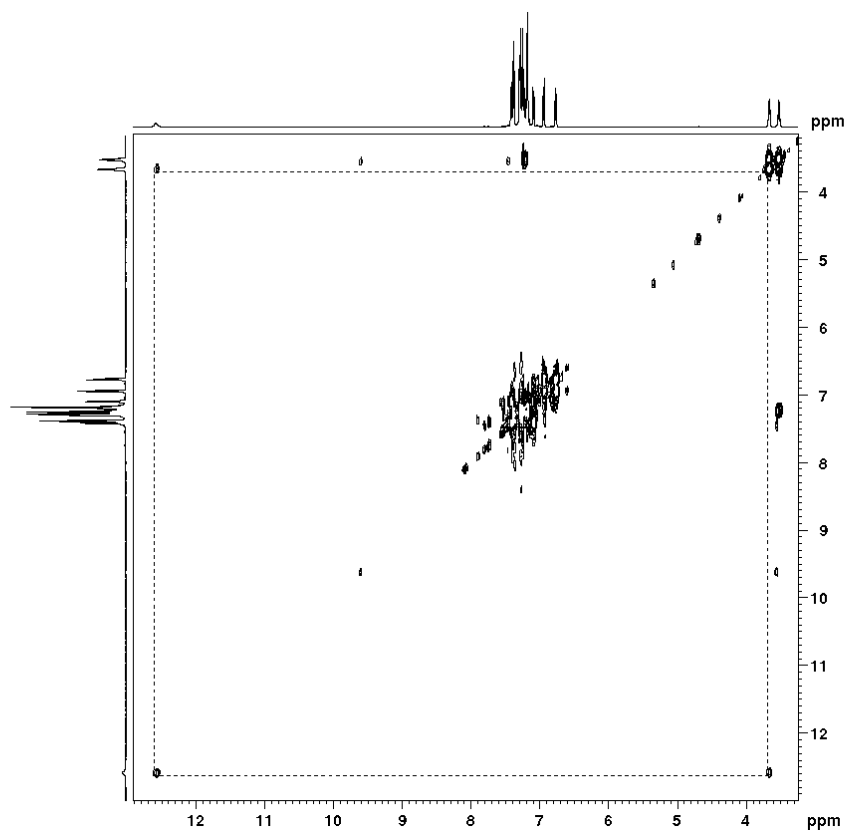


Obr. 35

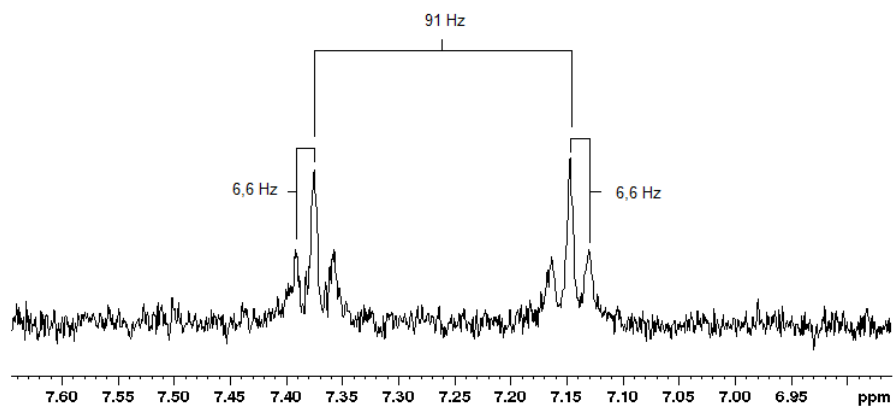


Obr. 36: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8b** v CDCl_3 .

Vzhledem k tomu, že se v ^1H – ^{15}N HMBC neukázala jednovazebná N–H interakce u vodíku s δ 12,58 byly provedeny další dva experimenty (^1H – ^1H COSY, 1D ^1H HSQC) pro potvrzení či vyvrácení přítomnosti vodíku na atomu dusíku N1. Z ^1H – ^1H COSY (Obr. 37) byla zjištěna interakce atomu vodíku (δ 12,58) s protony $-\text{CH}_2-$ skupiny ethylenového můstku vykazujícími triplet (interakce ve spektru vyznačena přerušovanou čarou). Z 1D ^1H HSQC byla navíc získána informace o interakční konstantě mezi N1–H, která je 88 Hz (Obr. 39). Z obou spekter tak vyplývá, že vodíkový atom (δ 12,58) je navázán k atomu dusíku N1.

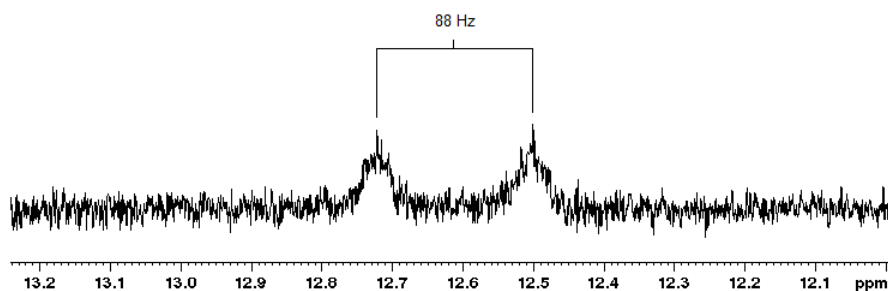


Obr. 37: 500 MHz ^1H - ^1H COSY NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8b** v CDCl_3 .



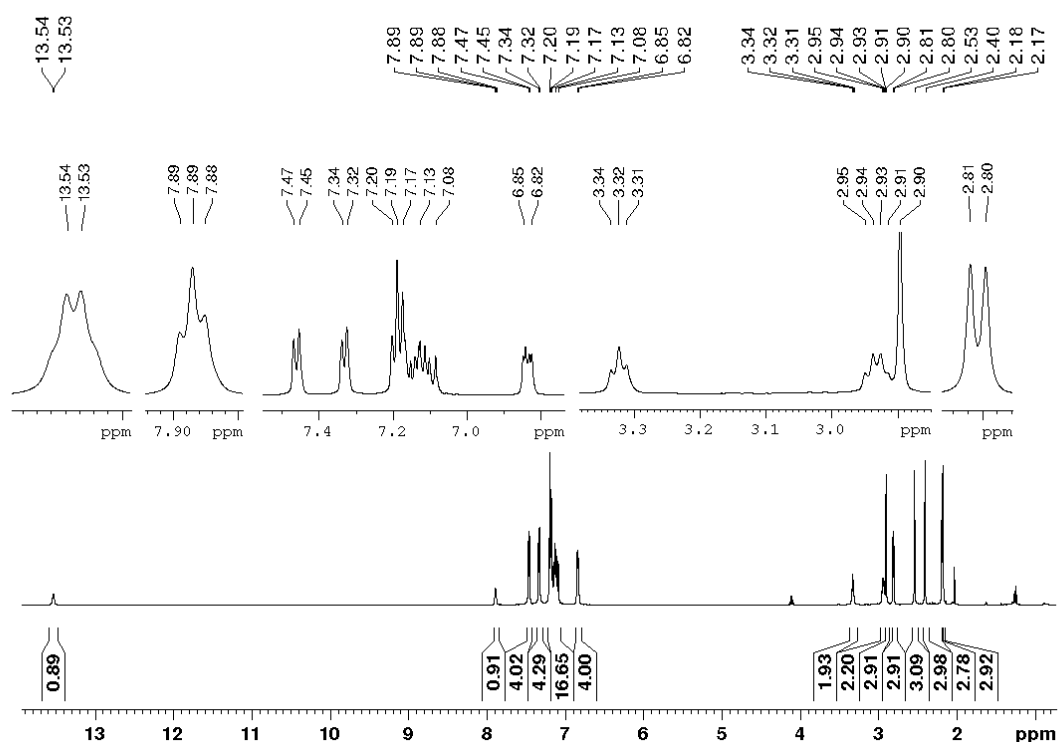
Obr. 38: 400 MHz 1D ^1H HSQC NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8b**:

$${}^1J({}^{15}\text{N}1', {}^1\text{H}) = 91 \text{ Hz}, {}^4J({}^{15}\text{N}1, {}^1\text{H}) = {}^4J({}^{15}\text{N}3', {}^1\text{H}) = 6,6 \text{ Hz}.$$



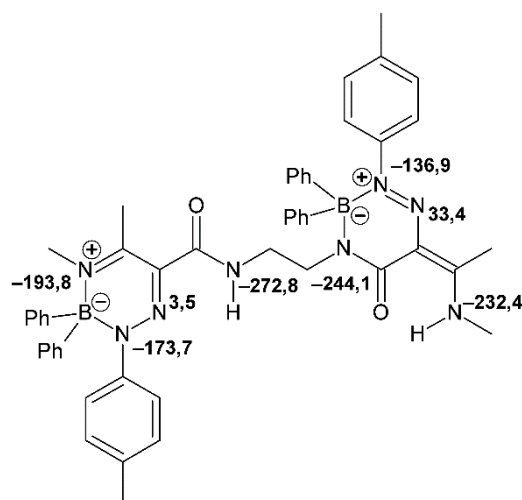
Obr. 39: 400 MHz 1D ^1H HSQC NMR oxazaborinu-triazaborinu **8b**: $^1J(^{15}\text{N}1, ^1\text{H}) = 88$ Hz.

Látka s $R_f = 0,29$ a výtěžkem 14,6 % má v alifatické části ^1H NMR spektra (**Obr. 40**) pět singletů a jeden dublet každý s integrální intenzitou 3 odpovídající šesti různým $-\text{CH}_3$ skupinám ($2 \times -\text{CH}_3$ a $2 \times -\text{N}-\text{CH}_3$ od výchozího bis(enaminoamidu) a $2 \times -\text{CH}_3$ od dvou diazoniových solí). Dále se zde nachází kvartet a triplet, každý s integrální intenzitou 2, náležící protonům ethylenové skupiny. Štěpení těchto protonů napovídá, že bude v molekule vodíkový atom pouze na jednom amidickém dusíku. V aromatické části spektra je několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 28 odpovídající dvěma 1,4-disubstituovaným a čtyřem monosubstituovaným benzenovým jádřům. Ve spektru se dále nachází rozšířený triplet (δ 7,89) a rozšířený kvartet (δ 13,54) patřící N–H vodíkům. U tripletu je štěpení způsobeno protony $-\text{CH}_2-$ skupiny ethylenového můstku, u kvartetu protony $-\text{CH}_3$ skupiny. Stejně jako v případě látky **12a** bude tedy molekula obsahovat jednu $-\text{NH}-\text{CH}_3$ skupinu. Lze tedy rozlišovat pouze mezi strukturami **H**, **K** a **O** (**Obr. 2**). U struktury **J**, která má také $-\text{NH}-\text{CH}_3$ skupinu, není možné štěpení ethylenového můstku na triplet a kvartet. Vzhledem k tomu, že struktura **H** (oxazaborin-triazaborinon **12a**) byla již popsána, je výběr zúžen pouze na struktury **K** a **O**.

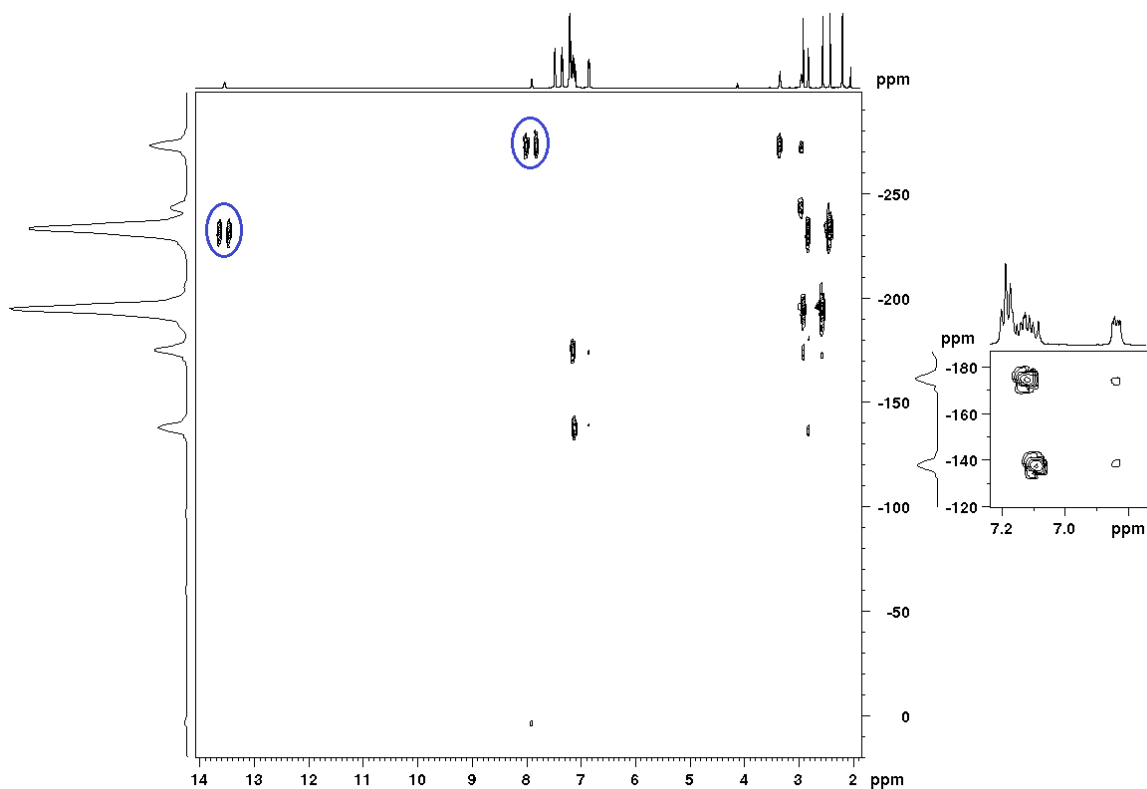


Obr. 40: 500 MHz ^1H NMR spektrum triazaborinu-triazaborinonu **13a** v CDCl_3 .

V ^1H - ^{15}N HMBC NMR spektru (**Obr. 42**) se nachází signály pro sedm atomů dusíku (jeden nebyl detekován), z nichž dva mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N}1, ^1\text{H}) = 92 \text{ Hz}$ a $^1J(^{15}\text{N}2', ^1\text{H}) = 89 \text{ Hz}$. Signál pro poslední atom dusíku byl zjištěn pomocí 1D ^{15}N NMR spektra (viz Příloha, **Obr. 83**). Srovnáním chemických posunů dusíků s posuny v **Tabulce 1**, lze určit, že se bude jednat o strukturu **K**, jelikož chemické posuny dusíků odpovídají právě triazaborinu-triazaborinonu **13a**. Přiřazení chemických posunů k jednotlivým atomům dusíku je na **Obr. 41**.

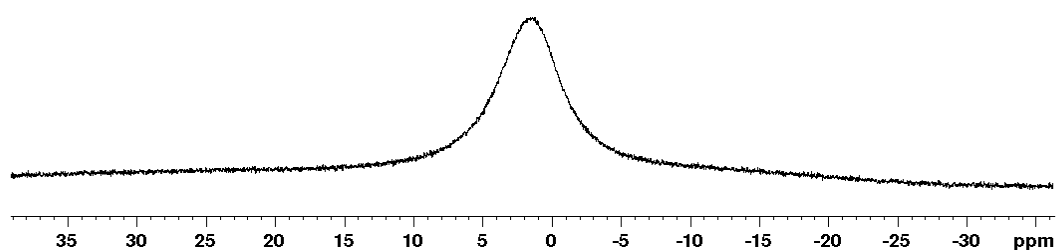


Obr. 41



Obr. 42: 500 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum triazaborinu-triazaborinonu **13a** v CDCl_3 .

Naměřené ^{11}B NMR spektrum je na **Obr. 43**. Hodnoty chemických posunů borů v této chemické sloučenině jsou hodně blízké. S pomocí dekonvoluce byly získány následující hodnoty: $\delta = 1,20$ ppm a $\delta = 1,25$ ppm.

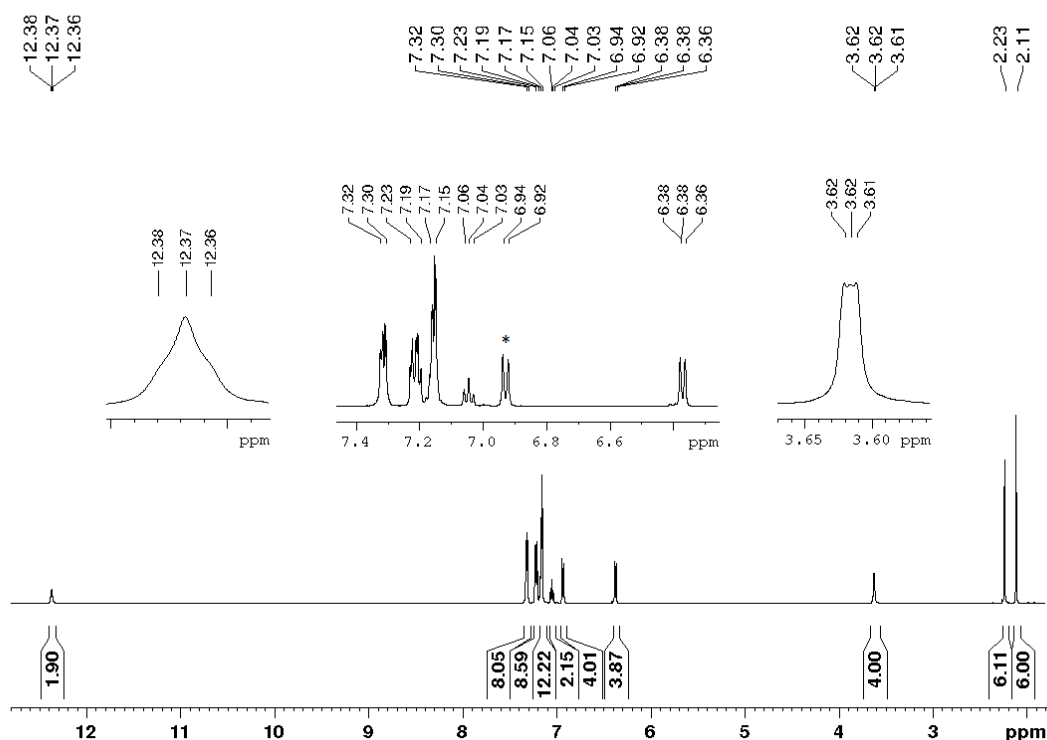


Obr. 43: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum triazaborinu-triazaborinonu **13a** v CDCl_3 .

c) **Reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-(fenylamino)but-2-enamidu) (1c)**
s 4-methylbenzendiazonium-tetrafenylborátem (2a)

Z reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-(fenylamino)but-2-enamidu) (**1c**) s 4-methylbenzendiazonium-tetrafenylborátem (**2a**) ve směsi CH₂Cl₂:toluen bylo izolováno 5 sloučenin s retenčními faktory (v CH₂Cl₂:*n*-hexan (2:1)) a výtěžky: 0,81 (2,5 %); 0,69 (3,4 %); 0,67 (3,4 %); 0,48 (0,4 %) a 0,45 (3,8 %).

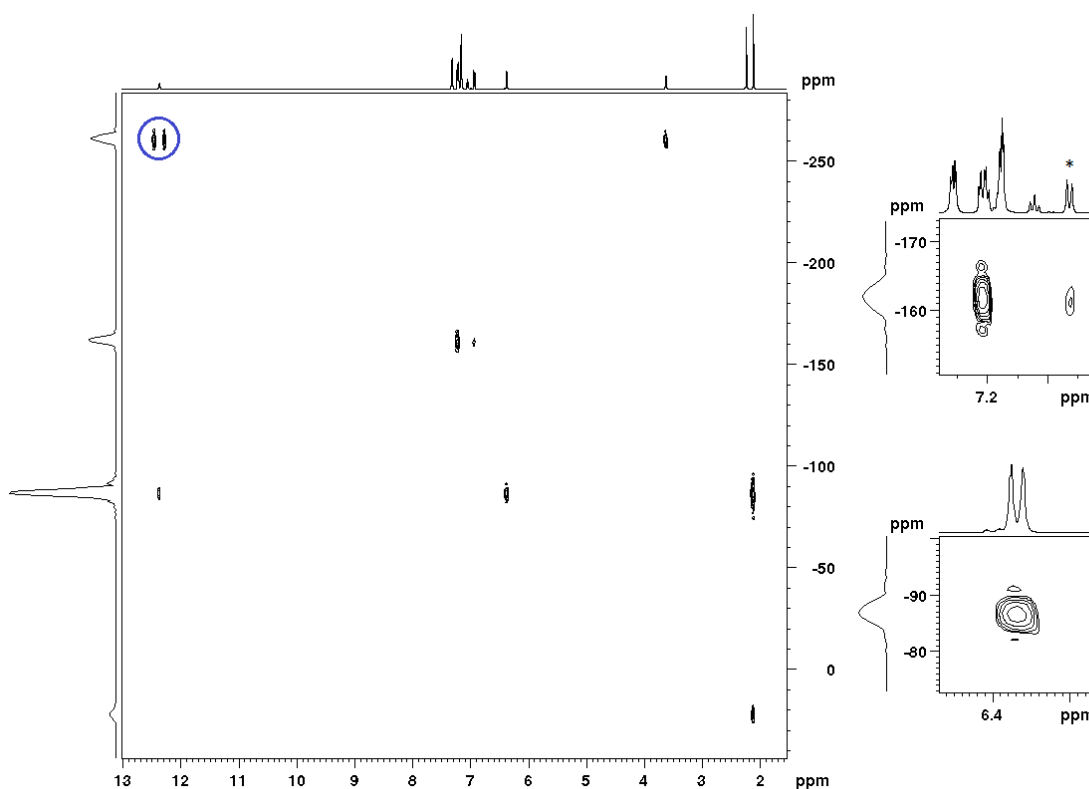
V alifatické části ¹H NMR spektra (**Obr. 44**) látky s nejvyšší hodnotou retenčního faktoru (R_f = 0,81) se nachází dva singlety, každý s integrální intenzitou 6, odpovídající čtyřem methylskupinám (dvě z výchozího bis(enaminoamidu) a dvě ze dvou diazoniových solí) a jeden multiplet s integrální intenzitou 4 patřící protonům ethylenové skupiny. V aromatické části je pak několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 38, odpovídající dvěma 1,4-disubstituovaným benzenovým jádrům (charakteristický signál označen hvězdičkou) a šesti monosubstituovaným benzenovým jádrům (4× Ph ze dvou BPh₂ a 2× –N–Ph). Posledním signálem je rozšířený triplet (δ 12,37) s integrální intenzitou 2 patřící dvěma N–H vodíkům. Výběr z **Obr. 2** lze zúžit pouze na symetrické struktury A–E.



Obr. 44: 500 MHz ¹H NMR spektrum bis(oxadiazaborinu) **14a** v CDCl₃.

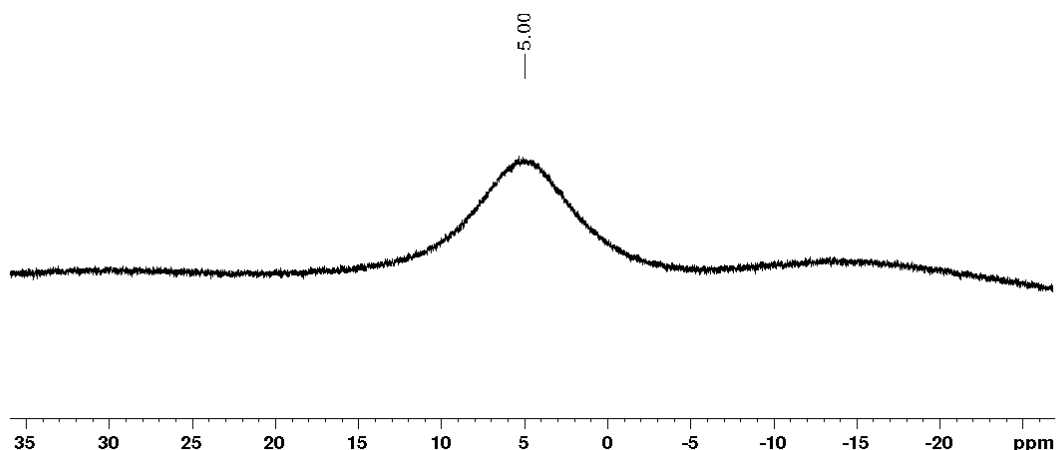
^1H - ^{15}N HMBC NMR spektrum (**Obr. 45**) také potvrzuje symetrickou strukturu této látky, jelikož se ve spektru nachází signály pro čtyři atomy dusíku, z nichž jeden má jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označena ve spektru) s interakční konstantou 1J ($^{15}\text{N}1$, ^1H) = 89 Hz. Tento dusík (N1) s jednovazebnou interakcí s atomem vodíku (δ 12,37), který má chemický posun $-261,1$ ppm, interaguje také s protony ethylenové skupiny. Dusík s δ $-162,0$ interaguje s protony aromatického systému a zároveň s 1,4-disubstitucí na benzenovém jádře. Jedná se o dusík N4. S N–H vodíkem vykazuje interakci také dusík s chemickým posunem $-86,9$ ppm, který interaguje i s protony aromatického systému a s $-\text{CH}_3$ skupinou bis(enaminoamidu). Tento dusík lze označit jako dusík N2. Poslední dusík N3 (δ 22,3) interaguje se stejnou $-\text{CH}_3$ skupinou jako dusík N2.

Jelikož chemické posuny dusíků při srovnání s **Tabulkou 1** neodpovídají žádné z již připravených látek, jedná se s největší pravděpodobností o strukturu **E** (bis(oxadiazaborin) **14a**).



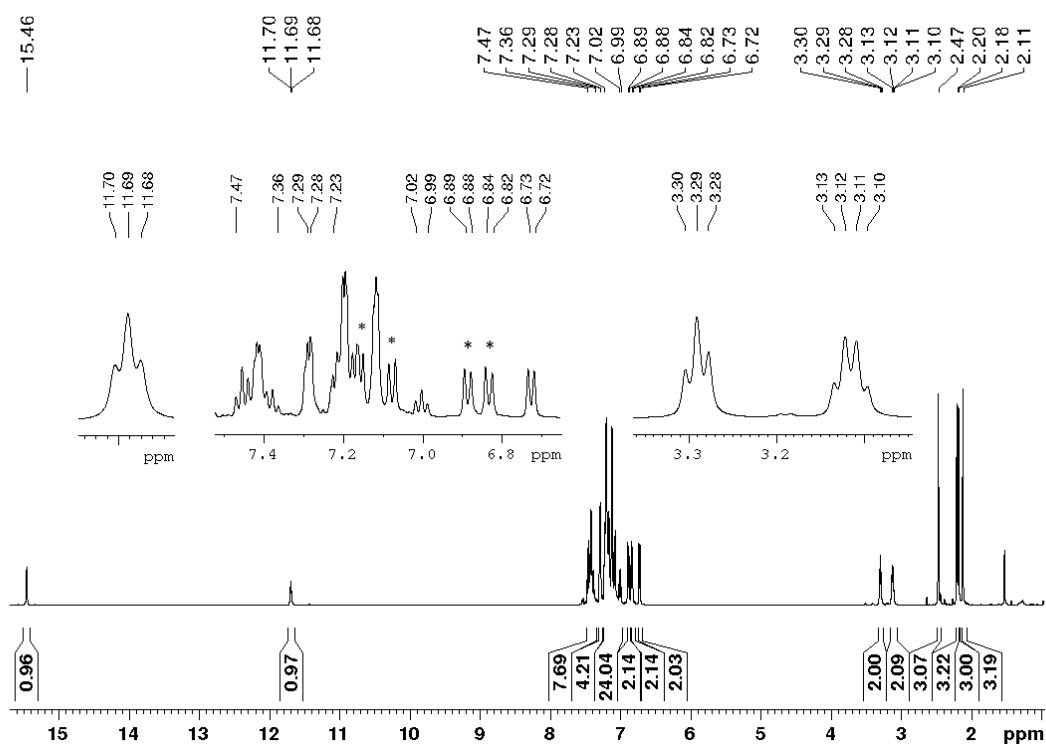
Obr. 45: 500 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum bis(oxadiazaborinu) **14a** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jádra vyznačeny hvězdičkou).

Na **Obr. 46** je zobrazeno ^{11}B NMR spektrum. $\delta(^{11}\text{B})$ pro bis(oxadiazaborin) je 5,00 ppm.



Obr. 46: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum bis(oxadiazaborinu) **14a** v CDCl_3 .

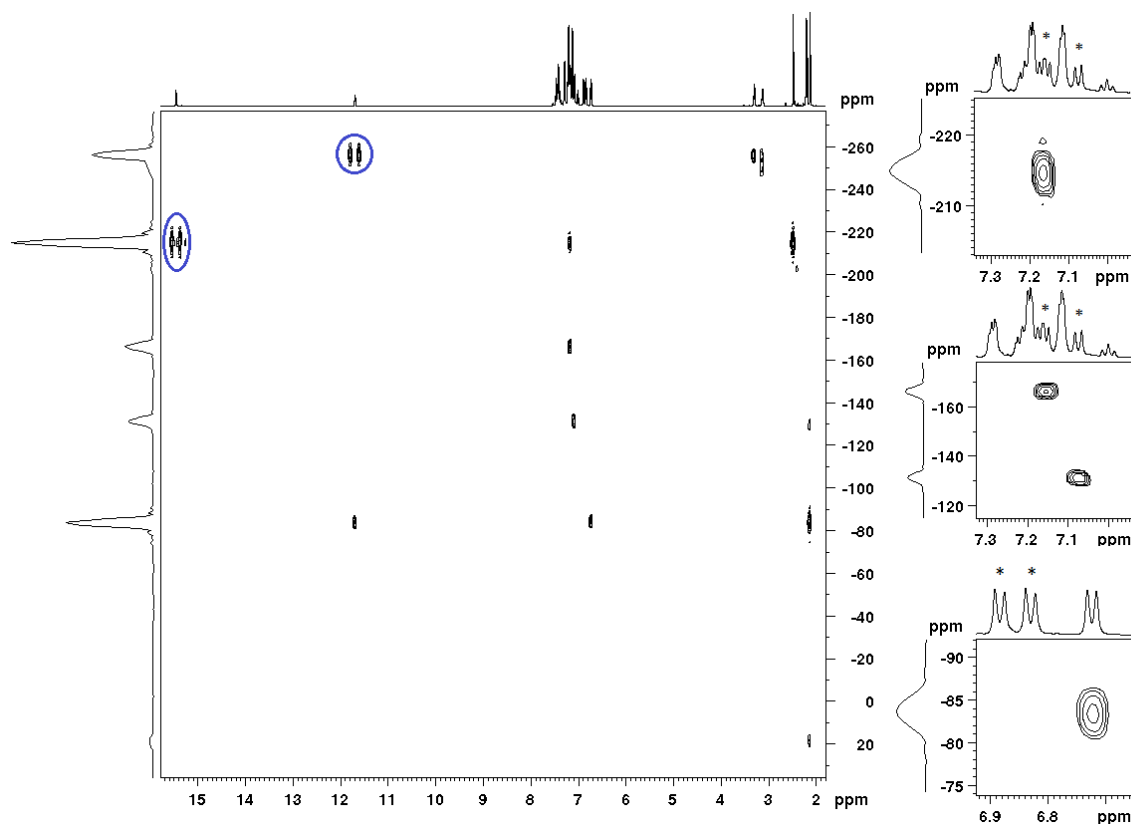
Z ^1H NMR spektra (**Obr. 47**) látky s $R_f = 0,69$ a výtěžkem 3,4 % je patrné, že struktura bude nesymetrická. V alifatické části spektra jsou čtyři singlety, každý s integrální intenzitou 3, odpovídající čtyřem různým methylyskupinám ($2 \times -\text{CH}_3$ skupina výchozího bis(enaminoamidu) a $2 \times -\text{CH}_3$ skupina dvou diazoniových solí). Dále jsou tam dva multiplety (kvartet a triplet), každý s integrální intenzitou 2, patřící $-\text{CH}_2-$ skupinám ethylenového můstku. Z tohoto štěpení je patrné, že ve struktuře bude proton pouze na jednom amidickém dusíku. Z výběru na **Obr. 2** lze tedy vyřadit všechny symetrické struktury **A–E** i struktury **F**, **L**, **M** a **J**. V aromatické části spektra se nachází několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 38, což odpovídá dvěma 1,4-disubstituovaným benzenovým jádrům (charakteristické signály označeny hvězdičkou) a šesti monosubstituovaným benzenovým jádrům. Ve spektru je dále rozšířený triplet (δ 11,69) a rozšířený singlet (δ 15,46), které patří protonům na dusících.



Obr. 47: 500 MHz ^1H NMR spektrum oxadiazaborinu-triazaborinonu **15a** v CDCl_3 .

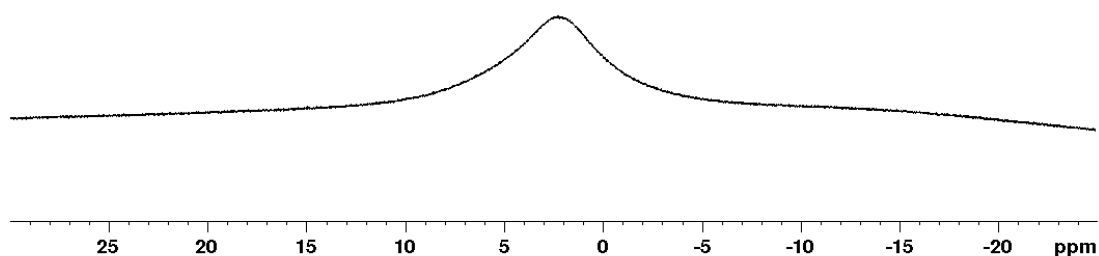
V ^1H - ^{15}N HMBC NMR spektru (**Obr. 48**) se nachází signály pro sedm atomů dusíku (jeden nebyl detekován), z nichž dva mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označeny ve spektru) s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N}1, ^1\text{H}) = 90 \text{ Hz}$ a $^1J(^{15}\text{N}2', ^1\text{H}) = 85 \text{ Hz}$. Signál s chemickým posunem $-255,8 \text{ ppm}$ má jednovazebnou interakci s atomem vodíku ($\delta 11,69$) a zároveň vícevazebnou interakci s protony ethylenové skupiny, jedná se o dusík N1. Dusík N1' ($\delta -251,3$) také interaguje s protony ethylenové skupiny. Se stejným vodíkovým atomem, se kterým interaguje dusík N1, vykazuje interakci také dusík s chemickým posunem $-83,4 \text{ ppm}$, který dále interaguje s protony aromatického systému a s $-\text{CH}_3$ skupinou bis(enaminoamidu) ($\delta 2,11$), jedná se o dusík N2. Se stejnou $-\text{CH}_3$ skupinou dále interaguje dusík N3 s $\delta 19,1$. Signál s chemickým posunem $-214,7 \text{ ppm}$ má jednovazebnou interakci s atomem vodíku s $\delta 15,46$ a také interaguje s protony aromatického systému a s $-\text{CH}_3$ skupinou bis(enaminoamidu), lze ho tedy označit jako N2'. Signály s chemickými posuny $-165,8 \text{ ppm}$ a $-131,0 \text{ ppm}$ interagují s protony 1,4-disubstituovaného benzenového jádra a jedná se tedy o dusíky N4 a N4'. Signál pro poslední atom dusíku byl detekován pomocí 1D ^{15}N NMR spektra (viz Příloha, **Obr. 86**) a jedná se o N3' s chemickým posunem $35,2 \text{ ppm}$. Porovnáním chemických posunů dusíků s posuny v **Tabulce 1** lze určit, že na jedné straně molekuly bude struktura triazaborinonu (N1'-N4') a na výběr tudíž zbývají už jen struktury **H**, **K** a **O**.

Chemické posuny dusíků N1–N4 lze srovnat s posuny v případě předchozí molekuly a na tomto základě lze říct, že se v molekule vyskytuje také oxadiazaborin. Výslednou strukturou je tedy **O** (oxadiazaborin-triazaborinon **15a**).



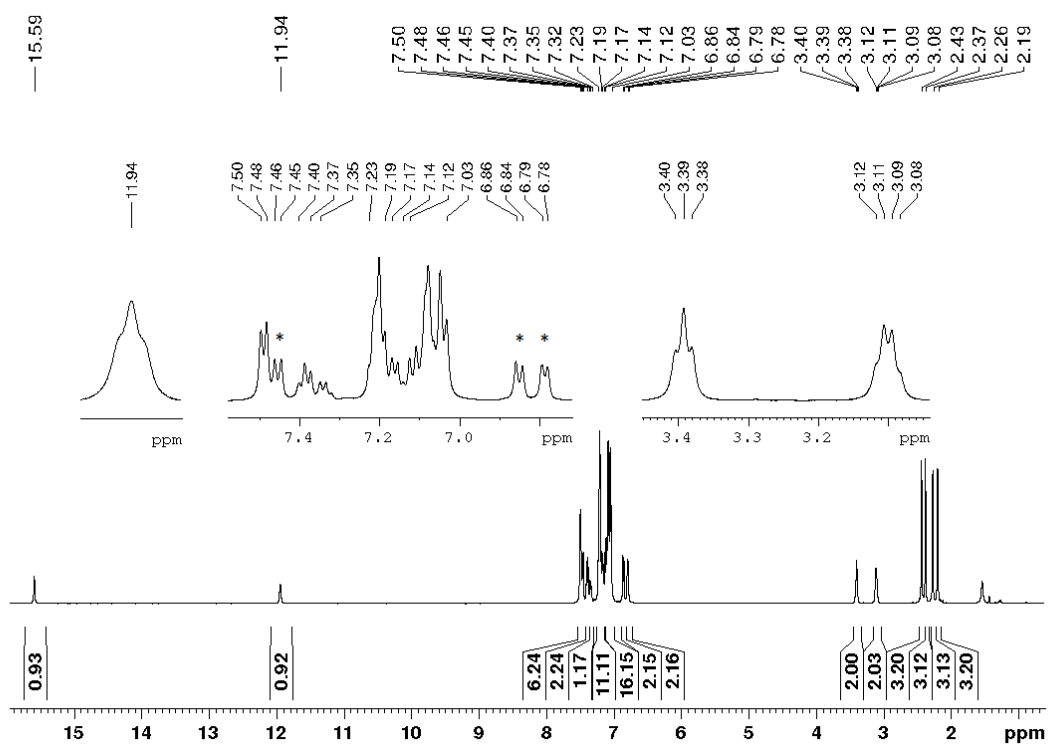
Obr. 48: 500 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum oxadiazaborinu-triazaborinonu **15a** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jádra vyznačeny hvězdičkou).

Změřené ^{11}B NMR spektrum je na **Obr. 49**. S pomocí dekonvoluce se získaly následující chemické posuny: $\delta = 2,23$ ppm a $\delta = 2,30$ ppm.



Obr. 49: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum oxadiazaborinu-triazaborinonu **15a** v CDCl_3 .

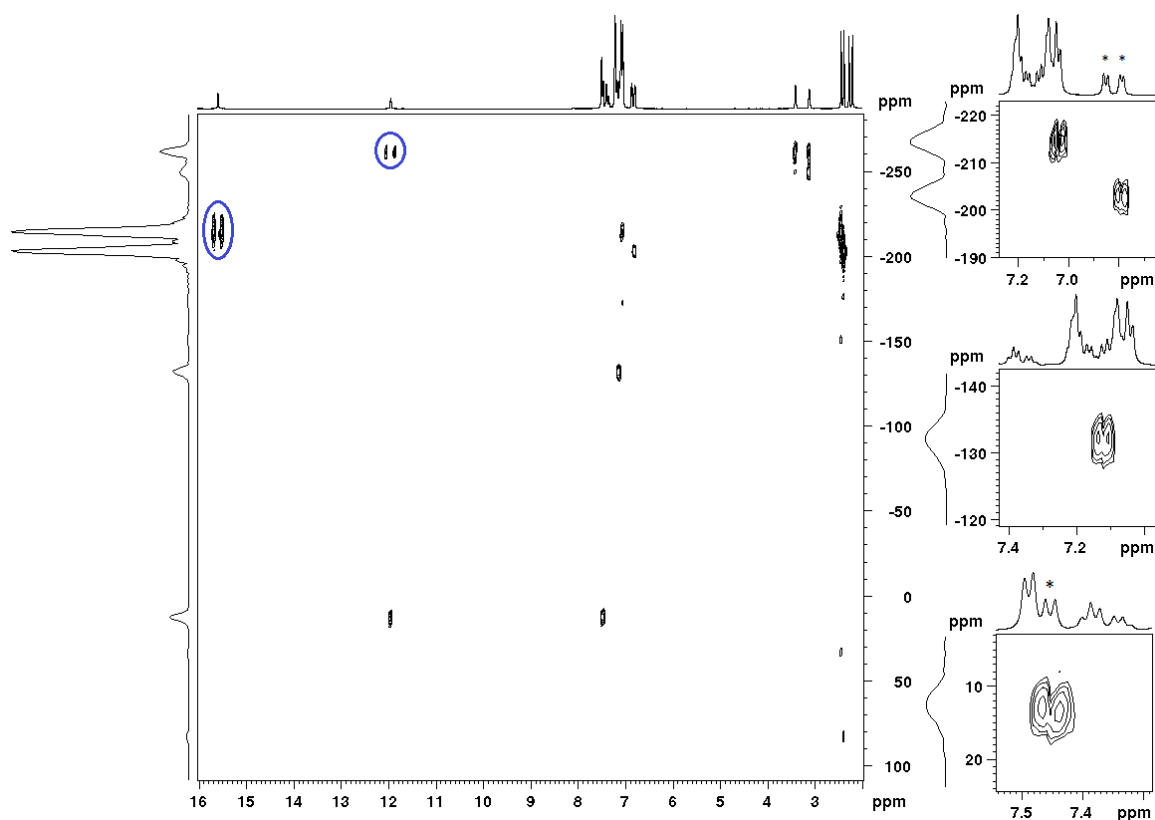
^1H NMR spektrum (**Obr. 50**) látky s $R_f = 0,67$ a výtěžkem 3,4 % ukazuje, že struktura bude opět nesymetrická. V alifatické části se nachází čtyři singlety, každý s integrální intenzitou 3, patřící různým $-\text{CH}_3$ skupinám ($2 \times -\text{CH}_3$ skupina výchozího bis(enaminoamidu) a $2 \times -\text{CH}_3$ skupina dvou diazoniových solí). Dále jsou tu dva multiplety (kvartet a triplet), každý s integrální intenzitou 2, odpovídající $-\text{CH}_2-$ protonům ethylenového můstku. Ve struktuře je tedy vodíkový atom jenom na jednom amidickém dusíku, lze tedy opět vyřadit struktury **A–E** a **F, L, M** a **J**. V aromatické části se nachází několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 38, což odpovídá dvěma 1,4-disubstituovaným (charakteristické signály označeny hvězdičkou) a šesti monosubstituovaným benzenovým jádrům. Dále jsou ve spektru rozšířený triplet (δ 11,94) a rozšířený singlet (δ 15,59) patřící N–H vodíkům.



Obr. 50: 500 MHz ^1H NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinonu **12b** v CDCl_3 .

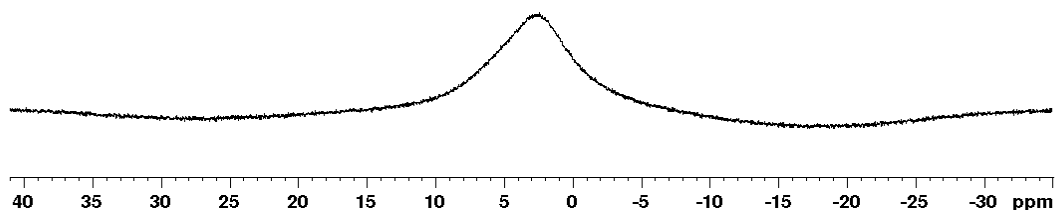
V $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ HMBC NMR spektru (**Obr. 51**) se nachází signály pro osm atomů dusíku, z nichž dva mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označeny ve spektru) s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N}1, ^1\text{H}) = 90$ Hz a $^1J(^{15}\text{N}2', ^1\text{H}) = 86$ Hz. Dusík s jednovazebnou interakcí s atomem vodíku (δ 11,94) má chemický posun $-261,1$ ppm. Dále interaguje s protony ethylenové skupiny a jedná se tedy o amidický dusík N1. Druhý amidický dusík N1' (δ $-248,8$) interaguje také s protony ethylenové skupiny. Signál s chemickým posunem $-214,2$ ppm vykazuje jednovazebnou interakci s atomem vodíku (δ 15,59) a zároveň s protony aromatického systému a s $-\text{CH}_3$ skupinou (δ 2,43) výchozího bis(enaminoamidu).

Lze ho označit jako dusík N2'. S druhou $-CH_3$ skupinou (δ 2,37) od bis(enaminoamidu) interaguje dusík N2 (δ -202,8). Signál s chemickým posunem 13,0 ppm vykazuje interakci s atomem vodíku, se kterým interaguje dusík N1, a dále s protony 1,4-disubstituovaného benzenového jádra. Jedná se tak o dusík N4, který je součástí azoformy. Druhý dusík azoformy N3 má chemický posun 83,3 ppm a interaguje se stejnou $-CH_3$ skupinou jako dusík N2. Porovnáním posunů dusíků s hodnotami v **Tabulce 1** lze říct, že na jedné straně molekuly bude struktura oxazaborinu. Možnými strukturami jsou tedy **G** a **H**. Signál s δ -131,9 vykazuje interakci s protony aromatického systému a signál s δ 34,1 se stejnou $-CH_3$ skupinou jako dusík N2'. Porovnáním chemických posunů těchto dusíků s hodnotami pro triazaborinony v **Tabulce 1** lze určit, že se jedná o dusíky N4' (δ -131,9) a N3' (δ 34,1). Výslednou strukturou pak bude struktura **H** (oxazaborin-triazaborinon **12b**).



Obr. 51: 500 MHz 1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinonu **12b** v $CDCl_3$ (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jádra vyznačeny hvězdičkou).

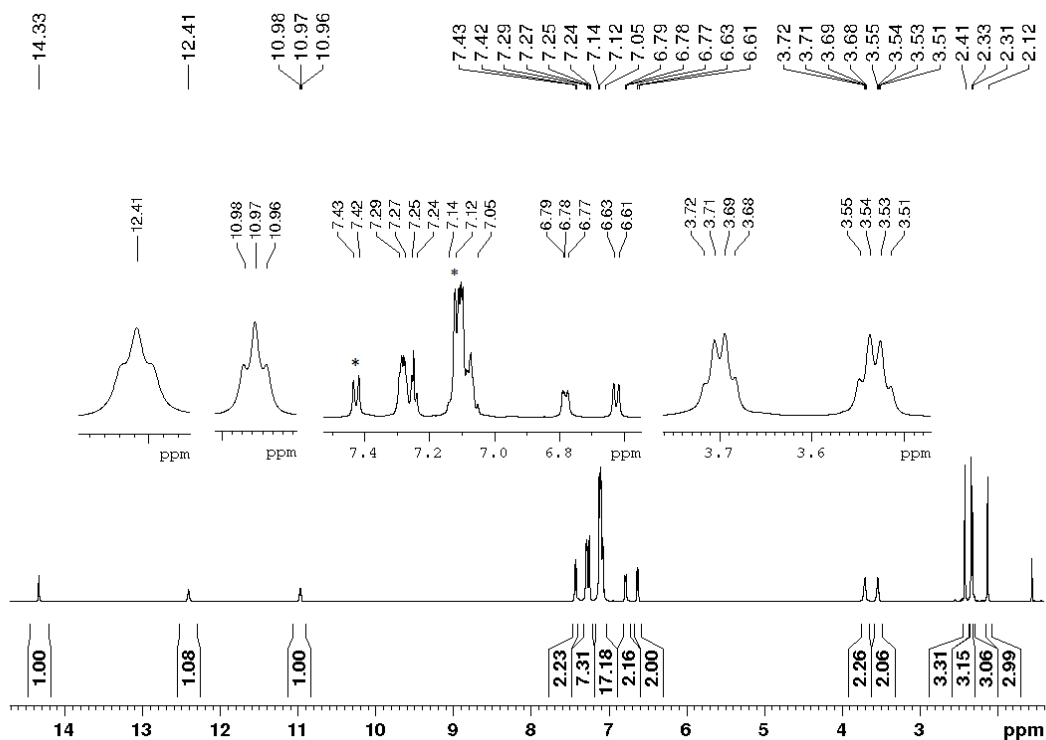
V ^{11}B NMR spektru (**Obr. 52**) se nachází 2 signály, jejichž chemické posuny byly získány pomocí dekonvoluce a odpovídají posunům pro oxazaboriny (δ 3,61) a triazaborinony (δ 2,49) v **Tabulce 1**.



Obr. 52: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinonu **12b** v CDCl_3 .

V alifatické části ^1H NMR spektra (**Obr. 53**) látky s hodnotou retenčního faktoru 0,48 a výtěžkem 0,4 % se nachází čtyři singlety, každý s integrální intenzitou 3, odpovídající čtyřem methylskupinám ($2 \times -\text{CH}_3$ skupina od bis(enaminoamidu) a $2 \times -\text{CH}_3$ skupina dvou diazoniových solí). Dále jsou tam dva kvartety, každý s integrální intenzitou 2, patřící protonům ethylenové skupiny. Díky tomuto štěpení lze říct, že ve struktuře této látky se nachází vodíkové atomy na obou amidických dusících. V aromatické části je několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 28, což odpovídá dvěma 1,4-disubstituovaným benzenovým jádřům (charakteristické signály označeny ve spektru hvězdičkou) a čtyřem monosubstituovaným benzenovým jádřům ($2 \times \text{Ph}$ z jednoho BPh_2 a $2 \times -\text{N}-\text{Ph}$). Dále jsou ve spektru dva rozšířené triplety (δ 10,97 a δ 12,41) a jeden rozšířený singlet (δ 14,33) patřící vodíkovým atomům na dusících. Vzhledem k počtu vodíků v aromatické oblasti a přítomnosti tří N–H vodíků lze říct, že koordinace molekuly BPh_3 proběhla pouze na jedné straně azokopulovaného bis(enaminoamidu) **1c**.

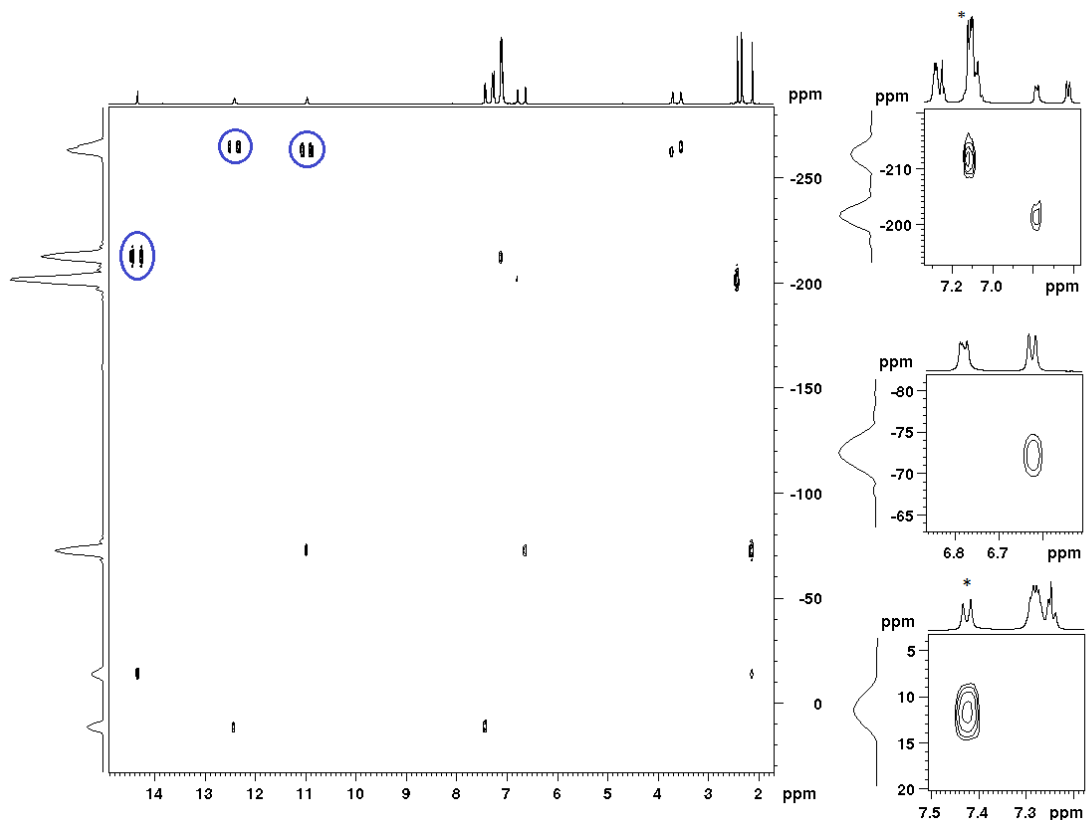
Rozlišení 1,4-disubstituce bylo provedeno s pomocí $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY spektra a k následnému přiřazení ^{13}C byly využity korelační spektra $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC a $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC.



Obr. 53: 500 MHz ^1H NMR spektrum látky **16a** v CDCl_3 .

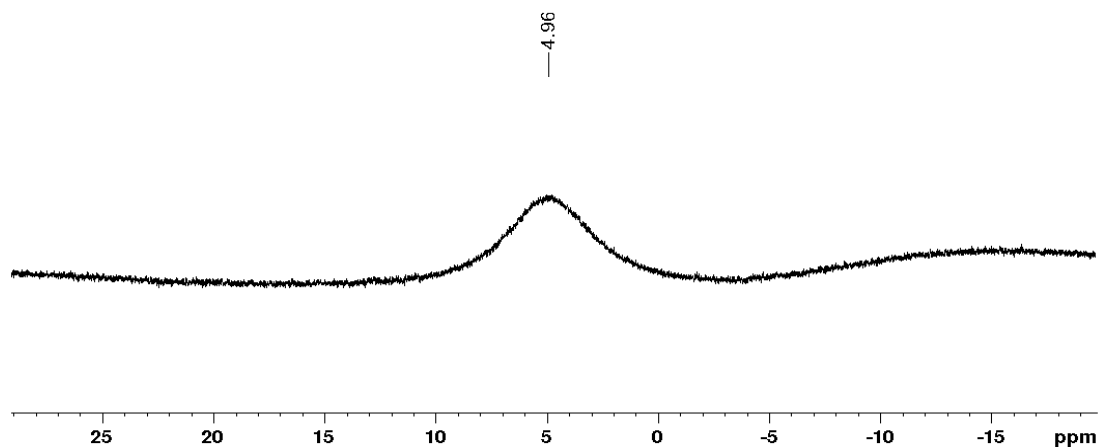
V ^1H - ^{15}N HMBC NMR spektru (**Obr. 54**) se nachází signály pro sedm atomů dusíku (jeden nebyl detekován), z nichž tři mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označeny ve spektru) s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N1}, ^1\text{H}) = 90$ Hz; $^1J(^{15}\text{N1}', ^1\text{H}) = 90$ Hz a $^1J(^{15}\text{N4}', ^1\text{H}) = 95$ Hz. Signál s chemickým posunem $-265,0$ ppm, který vykazuje jak jednovazebnou interakci s atomem vodíku (δ 12,41), tak vícevazebnou interakci s protony $-\text{CH}_2-$ skupiny ethylenového můstku, je dusík N1. Se stejným N–H vodíkem vykazuje interakci signál s chemickým posunem 11,4 ppm, který dále interaguje s vodíkovými atomy 1,4-disubstituovaného benzenového jádra a lze ho označit jako dusík N4. Dusík N3 (δ 84,0) byl detekován pomocí 1D ^{15}N NMR spektra (viz Příloha, **Obr. 89**). Z posunů dusíků N3 a N4 lze usuzovat na přítomnost azoskupiny v molekule. Dusík N2 (δ $-201,6$) interaguje s protony $-\text{CH}_3$ skupiny bis(enaminoamidu) a dále přes více vazeb s protony monosubstituovaného benzenového jádra. Dusík N1' (δ $-262,9$) interaguje s protony $-\text{CH}_2-$ skupiny ethylenového můstku a vykazuje jednovazebnou interakci s tripletovým signálem (δ 10,97). Se stejným tripletem interaguje také dusík s chemickým posunem $-72,5$ ppm, který dále vykazuje interakci s *ortho* protony benzenového jádra a s $-\text{CH}_3$ skupinou (δ 2,12) výchozího bis(enaminoamidu). Jedná se tak o dusík N2'. Se stejnou $-\text{CH}_3$ skupinou interaguje dusík N3' (δ $-13,8$), který dále interaguje s atomem vodíku (δ 14,33). S tímto atomem vodíku má jednovazebnou interakci dusík s δ $-212,5$. Ten vykazuje interakci také s protony

1,4-disubstituovaného benzenového jádra. Jedná se o dusík N4'. Z hodnot chemických posunů dusíků N1–N4 je zřejmé, že na jedné straně molekuly bude struktura oxazaborinu. Hodnoty chemických posunů N1'–N4' jsou v souladu s azokopulovaným enaminoamidem připraveným v práci M. Svobodové.^[3] Navržená struktura je v **Tabulce 4**.



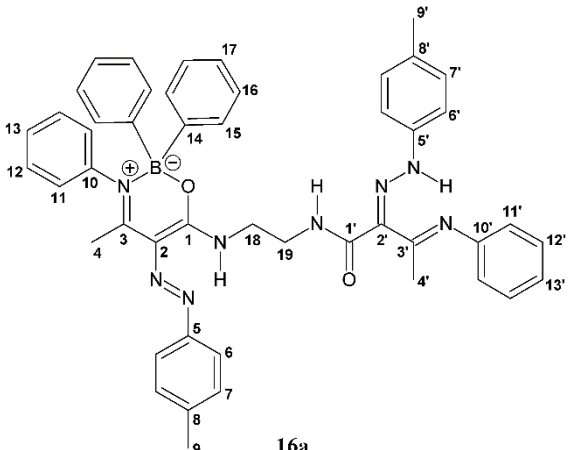
Obr. 54: 500 MHz ^1H – ^{15}N gsHMBC NMR spektrum látky **16a** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jádra vyznačeny hvězdičkou).

Chemický posun boru (**Obr. 55**) také odpovídá posunům pro již získané oxazaboriny (**Tabulka 1**).



Obr. 55: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum látky **16a** v CDCl_3 .

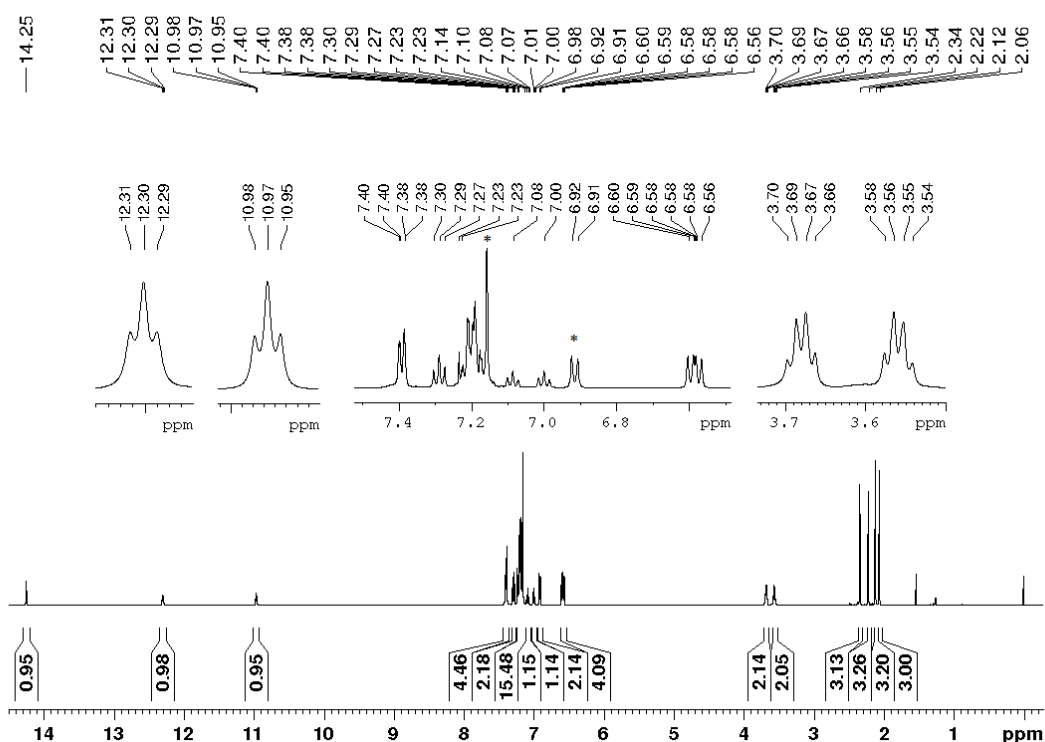
Tabulka 4: $\delta(^{13}\text{C})$ látky **16a** v ppm

			
C1	170,5	C1'	168,0
C2	117,2	C2'	125,6
C3	161,4	C3'	166,6
C4	18,0	C4'	17,0
C5	150,5	C5'	140,7
C6	120,7	C6'	115,0
C7	129,7	C7'	130,1
C8	137,4	C8'	133,3
C9	21,4	C9'	21,1
C10	143,8	C10'	149,5
C11	127,2	C11'	120,5
C12	128,6	C12'	129,0
C13	126,7	C13'	123,9
C14	147,3	C19	38,2
C15	133,7		
C16	126,9		
C17	126,3		
C18	39,9		

Navržená struktura je také v souladu se skutečností, že podobné látky (např. enaminy) s fenylaminoskupinou existují v CDCl_3 převážně jako hydrazolátky.^[80,81] Vhodným parametrem pro postižení azo-hydrazonové tautomerní rovnováhy jsou také chemické posuny uhlíků fenylskupiny pocházející z aktivní komponenty, to je z diazoniové soli. Chemické posuny ^{13}C fenylhydrazoskupiny látky **16a** (Tabulka 4) jsou v dobré shodě s látkami uvedenými v práci P. Šimůnka.^[81,82]

V alifatické části ^1H NMR spektra (Obr. 56) látky s nejnižší hodnotou retenčního faktoru se nachází čtyři singlety, každý s integrální intenzitou 3, odpovídající různým methylskupinám ($2 \times -\text{CH}_3$ skupina od bis(enaminoamidu) a $2 \times -\text{CH}_3$ skupina dvou diazoniových solí). Dále

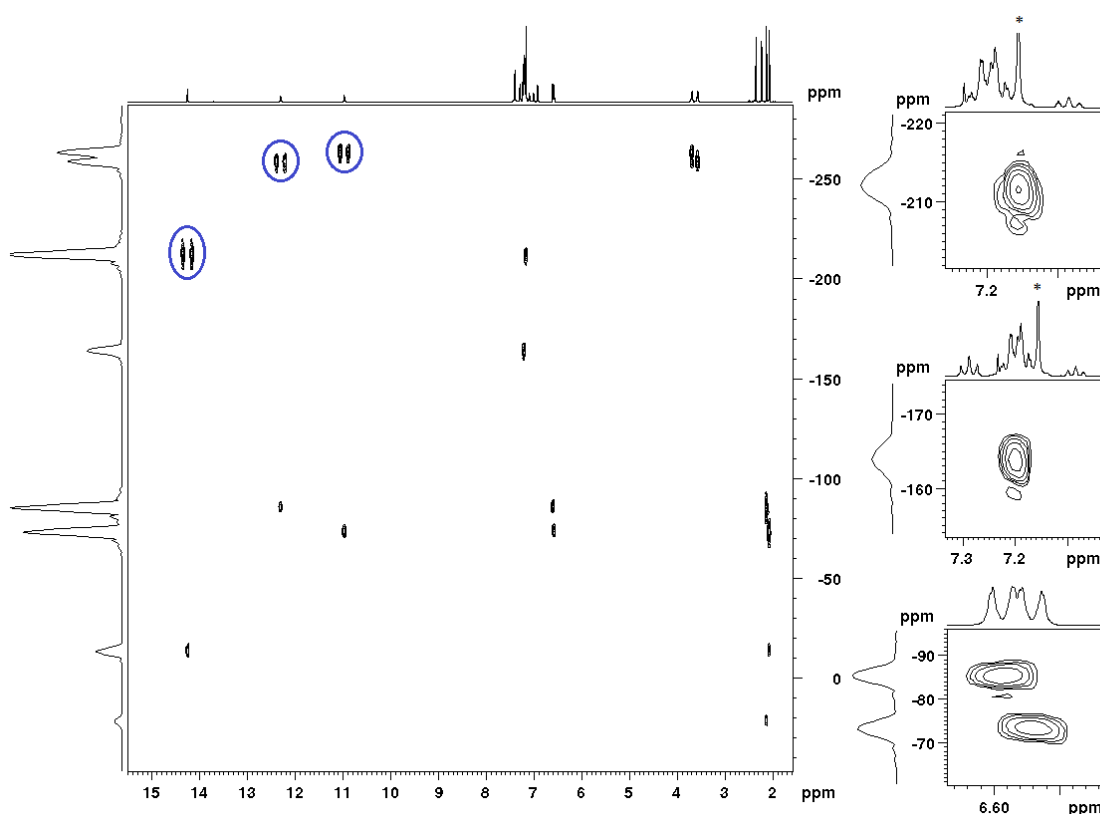
jsou ve spektru dva kvartety, každý s integrální intenzitou 2, patřící protonům ethylenové skupiny. Jako v předchozím případě budou ve spektru této látky protony na obou amidických dusících. V aromatické části spektra je několik multiplletů s celkovou integrální intenzitou 28: 2× 1,4-disubstituované (charakteristické signály označeny ve spektru hvězdičkou) a 4× monosubstituované benzenové jádro. Dále jsou ve spektru dva rozšířené triplety (δ 10,97 a δ 12,30) a jeden rozšířený singlet (δ 14,25) patřící N–H vodíkům. Opět jako v předchozím případě se jedná o strukturu, kde bude nakoordinovaná pouze jedna molekula BPh₃.



Obr. 56: 500 MHz ¹H NMR spektrum látky **17a** v CDCl₃.

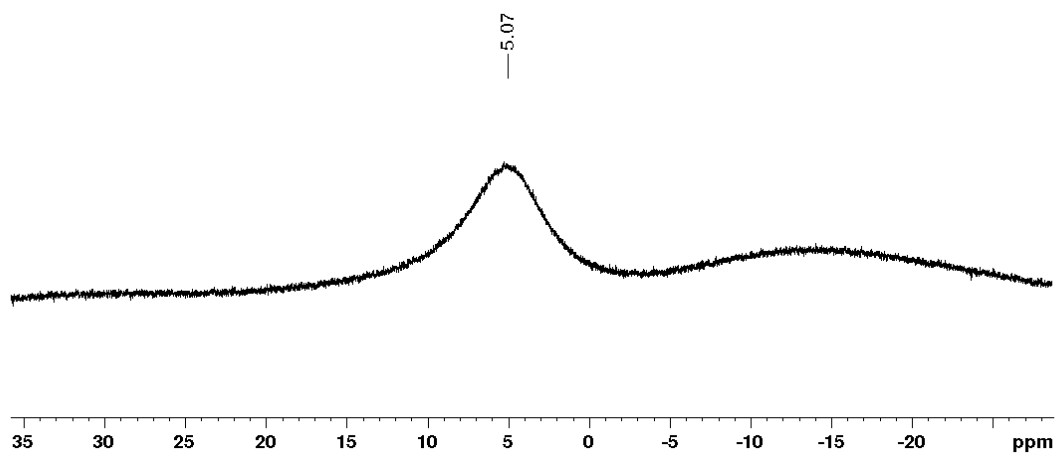
V ¹H–¹⁵N HMBC NMR spektru (**Obr. 57**) se nachází signály pro osm atomů dusíku, z nichž tři mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označeny ve spektru) s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N}1, ^1\text{H}) = 89$ Hz; $^1J(^{15}\text{N}1', ^1\text{H}) = 90$ Hz a $^1J(^{15}\text{N}4', ^1\text{H}) = 96$ Hz. Dusík N1' (δ –263,3) interaguje s protony –CH₂– skupiny ethylenového můstku a vykazuje jednovazebnou interakci s tripletovým signálem (δ 10,97). Se stejným tripletem interaguje také dusík s chemickým posunem –73,2 ppm, který dále vykazuje interakci s *ortho* protony benzenového jádra a s –CH₃ skupinou (δ 2,06) výchozího bis(enaminoamidu). Jedná se tak o dusík N2'. Se stejnou –CH₃ skupinou interaguje dusík N3' (δ –13,4), který dále interaguje s atomem vodíku (δ 14,25). S tímto atomem vodíku má jednovazebnou interakci dusík s δ –212,2. Ten vykazuje interakci také s protony 1,4-disubstituovaného benzenového jádra.

Jedná se o dusík N4'. Signál s chemickým posunem $-258,8$ ppm, který vykazuje jak jednovazebnou interakci s atomem vodíku (δ 12,30), tak vícevazebnou interakci s protony $-\text{CH}_2-$ skupiny ethylenového můstku, odpovídá dusíku N1. Se stejným N–H vodíkem vykazuje interakci signál s chemickým posunem $-85,4$ ppm, který dále interaguje s *ortho* protony monosubstituovaného benzenového jádra a s $-\text{CH}_3$ skupinou (δ 2,12) výchozího bis(enaminoamidu) a lze ho označit jako dusík N2. Se stejnou methylskupinou interaguje dusík N3 s chemickým posunem 21,6 ppm. Poslední dusík N4 (δ $-164,0$) interaguje s protony aromatického systému. Z hodnot chemických posunů dusíků N1–N4 je zřejmé, že na jedné straně molekuly bude struktura oxadiazaborinu. Hodnoty chemických posunů N1'–N4' odpovídají uspořádání fenyylimino-fenylhydrazo stejně jako v případě látky **16a**. Navržená struktura je v **Tabulce 5**.



Obr. 57: 500 MHz $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ gsHMBC NMR spektrum látky **17a** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jádra vyznačeny hvězdičkou).

Srovnáním $\delta(^{11}\text{B})$ (**Obr. 58**) s δ bis(oxadiazaborinu) **14a** lze tuto strukturální jednotku v molekule **17a** potvrdit.



Obr. 58: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum látky **17a** v CDCl_3 .

Tabulka 5: $\delta(^{13}\text{C})$ látky **17a** v ppm

C1	167,7	C1'	168,1
C2	124,3	C2'	125,4
C3	160,4	C3'	166,5
C4	16,5	C4'	17,0
C5	146,0	C5'	140,7
C6	121,8	C6'	115,0
C7	128,7	C7'	130,1
C8	135,0	C8'	133,3
C9	21,0	C9'	21,1
C10	148,9	C10'	149,4
C11	120,8	C11'	120,5
C12	129,0	C12'	129,1
C13	124,0	C13'	123,9
C14	146,9	C19	35,7
C15	133,9		
C16	127,4		
C17	126,7		
C18	40,1		

3.2.2 Reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (**1a**) s 4-substituovanými benzendiazonium-tetrafluorboráty (**2b–d**) a difenylborinovou kyselinou (**3**)

Vzhledem k tomu, že benzendiazonium-tetrafenylboráty s elektronakceptorními substituenty jsou poměrně nestálé, byla reakce vedoucí k borovým heterocyklům provedena jinou cestou (Schéma 28). *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamid) (**1a**) byl podroben reakci s 4-substituovanými benzendiazonium-tetrafluorboráty (**2b–d**) za vzniku azokopulačních produktů (**5a–c**), které následně reagovaly s difenylborinovou kyselinou (**3**) za vzniku borových heterocyklů. V případě všech tří diazoniových solí vznikaly pouze dva deriváty, a to bis(oxazaboriny) **6a,c,d** a oxazaboriny-triazaboriny **8a,c,d**.

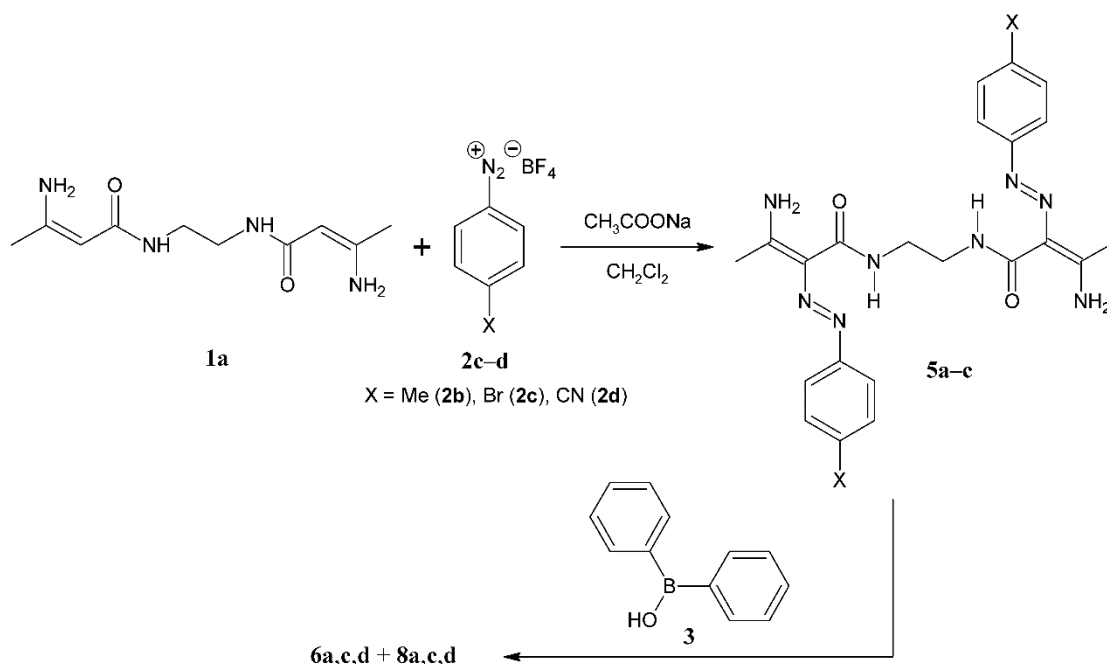


Schéma 28

a) Reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (**1a**) s 4-brombenzodiazonium-tetrafluorborátem (**2c**) a difenylborinovou kyselinou (**3**)

N,N'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamid) (**1a**) reagoval s 4-brombenzodiazonium-tetrafluorborátem (**2c**) za vzniku *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-amino-2-(4-bromfenylazo)but-2-enamidu) (**5b**), který byl podroben reakci s difenylborinovou kyselinou (**3**) v toluenu. Z této reakce byly izolovány dvě sloučeniny s následujícími retenčními faktory (v CH_2Cl_2) a výtěžky: 0,75 (44 %) a 0,15 (9 %).

Látka s vyšší hodnotou retenčního faktoru a výtěžkem 44 % má ^1H NMR spektrum (viz Příloha, Obr. 91) podobné již popsaným látkám **6a,b** (struktura A). Jedná se o bis(oxazaborin) **6c** a stejně jako v předchozím případě jsou zde charakteristické signály.

V alifatické části se nachází singlet s integrální intenzitou 6 odpovídající dvěma methylskupinám výchozího bis(enaminoamidu) a jeden multiplet s integrální intenzitou 4, který patří protonům ethylenové skupiny. Ve spektru se dále nachází rozšířený singlet (δ 6,97) a rozšířený triplet (δ 12,30), každý s integrální intenzitou 2, náležící N–H vodíkům a několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 28 (dvě 1,4-disubstituovaná a čtyři monosubstituovaná benzenová jádra).

Stejně tak v ^1H – ^{15}N HMBC spektru (viz Příloha, **Obr. 93**) jsou signály pro čtyři atomy dusíku (jako u látek **6a,b**), z nichž dva mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N1}, ^1\text{H}) = 90$ Hz a $^1J(^{15}\text{N2}, ^1\text{H}) = 81$ Hz. Chemické posuny dusíků a boru jsou uvedeny v **Tabulce 6** a jsou v souladu s chemickými posuny získanými pro látky **6a,b**.

^1H NMR spektrum (viz Příloha, **Obr. 95**) druhé látky **8c** (s nižší hodnotou retenčního faktoru) je také podobné již popsané látce, a to oxazaborinu-triazaborinu **8a** (struktura **F**). V alifatické části spektra jsou dva singlety, každý s integrální intenzitou 3, patřící $-\text{CH}_3$ skupinám výchozího bis(enaminoamidu) a dva kvartety, každý s integrální intenzitou 2, náležící protonům ethylenové skupiny. V aromatické části spektra se nachází několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 31 (dvě 1,4-disubstituovaná a čtyři monosubstituovaná benzenová jádra a tři N–H vodíkové atomy). Ve spektru se dále nachází rozšířený triplet posunutý k vyšším hodnotám ppm (δ 12,20).

V ^1H – ^{15}N HMBC NMR spektru (viz Příloha, **Obr. 97**) jsou signály pro osm atomů dusíku, z nichž čtyři mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N1}, ^1\text{H}) = 90$ Hz; $^1J(^{15}\text{N2}, ^1\text{H}) = 81$ Hz; $^1J(^{15}\text{N1}', ^1\text{H}) = 92$ Hz a $^1J(^{15}\text{N2}', ^1\text{H}) = 81$ Hz. Chemické posuny dusíků a borů jsou opět uvedeny v **Tabulce 6** a jsou ve shodě s δ získanými již pro látku **8a**.

b) Reakce N,N' -(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (1a**) s 4-kyanbenzen-diazonium-tetrafluorborátem (**2d**) a difenylborinovou kyselinou (**3**)**

N,N' -(Ethan-1,2-diyl)bis(3-amino-2-(4-kyanfenylazo)but-2-enamid) (**5c**) byl připraven reakcí N,N' -(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (**1a**) s 4-kyanbenzediazonium-tetrafluorborátem (**2d**) a dále byl podroben reakci s difenylborinovou kyselinou (**3**) v chlorbenzenu. Z této reakce byly izolovány opět dvě sloučeniny jako v předchozím případě s následujícími retenčními faktory (v $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOAc}$ (20:1)) a výtěžky: 0,54 (25 %) a 0,30 (24 %).

Látka **6d** s vyšší hodnotou retenčního faktoru má ^1H NMR spektrum (viz Příloha, **Obr. 99**) podobné jako v případě bis(oxazaborinů) **6a–c**. V alifatické části se nachází jeden singlet s integrální intenzitou 6 odpovídající methylskupinám výchozího bis(enaminoamidu) a jeden multiplet s integrální intenzitou 4 patřící protonům ethylenového můstku. V aromatické části je několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 28 ($2 \times$ 1,4-disubstituované a $4 \times$ monosubstituované benzenové jádro). Dále se ve spektru nachází rozšířený singlet (δ 7,34) a triplet (δ 12,44), oba s integrální intenzitou 2, náležící N–H vodíkům.

V ^1H – ^{15}N HMBC NMR spektru (viz Příloha, **Obr. 101**) se také nachází signály pro čtyři atomy dusíku, z nichž dva mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N}1, ^1\text{H}) = 90$ Hz a $^1J(^{15}\text{N}2, ^1\text{H}) = 81$ Hz. Chemický posun dusíku –CN skupiny byl zjištěn pomocí 1D ^{15}N NMR spektra. Všechny chemické posuny dusíků a borů jsou uvedeny pro srovnání v **Tabulce 6** a jsou v souladu s chemickými posuny již získaných látek **6a–c**.

^1H NMR spektrum druhé látky **8d** (viz Příloha, **Obr. 103**) s $R_f = 0,30$ a výtěžkem 24 % je totožné se spektry pro oxazaborin-triazaboriny **8a** a **8c**. V alifatické části jsou dva singlety, každý s integrální intenzitou 3, odpovídající methylskupinám výchozího bis(enaminoamidu) a dva kvartety, každý s integrální intenzitou 2, náležící vodíkovým atomům ethylenového můstku. V aromatické části je opět několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 30: $2 \times$ 1,4-disubstituované, $4 \times$ monosubstituované benzenové jádro a $2 \times$ N–H vodík. Dále se zde nachází rozšířený singlet (δ 8,11) a rozšířený triplet (δ 12,30) odpovídající protonům na dusících.

V ^1H – ^{15}N HMBC NMR spektru (viz Příloha, **Obr. 105**) se nachází signály pro sedm atomů dusíku (jeden nebyl detekován), z nichž čtyři mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N}1, ^1\text{H}) = 91$ Hz; $^1J(^{15}\text{N}2, ^1\text{H}) = 81$ Hz; $^1J(^{15}\text{N}1', ^1\text{H}) = 92$ Hz a $^1J(^{15}\text{N}2', ^1\text{H}) = 81$ Hz. Zbývající dusík a dva dusíky náležící kyanskupinám byly detekovány pomocí 1D ^{15}N NMR spektra (viz Příloha, **Obr. 107**). Chemické posuny dusíků a borů jsou také uvedeny v **Tabulce 6** a jsou ve shodě s hodnotami získanými pro látky **8a** a **8c**.

Tabulka 6: $\delta(^{15}\text{N})$ a $\delta(^{11}\text{B})$ látek **6c,d** a **8c,d**

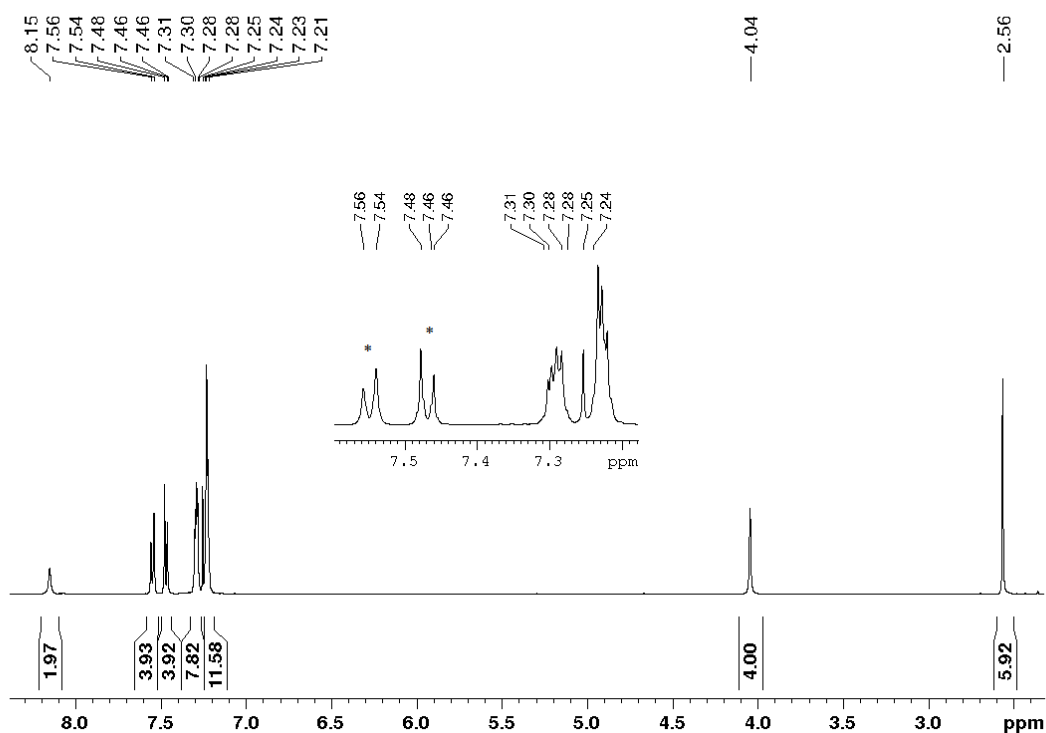
	6c	6d	8c	8d
¹⁵N1	-266,2	-263,3	-264,2	-261,9
¹⁵N2	-219,9	-214,0	-220,2	-214,3
¹⁵N3	83,1	84,6	83,4	85,7
¹⁵N4	3,3	-6,9	3,5	-5,8
CN1	–	-126,9	–	-126,9
¹⁵N1'	–	–	-285,7	-284,0
¹⁵N2'	–	–	-197,4	-189,6
¹⁵N3'	–	–	4,4	1,2
¹⁵N4'	–	–	-168,6	-174,8
CN2	–	–	–	-127,6
¹¹B1	3,13	3,79	3,49	2,97
¹¹B2	–	–	-0,92	-0,49

3.2.3 Reakce s $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Byly provedeny také reakce bis(oxazaborinu) **6c** a oxazaborinu-triazaborinu **8a** s $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

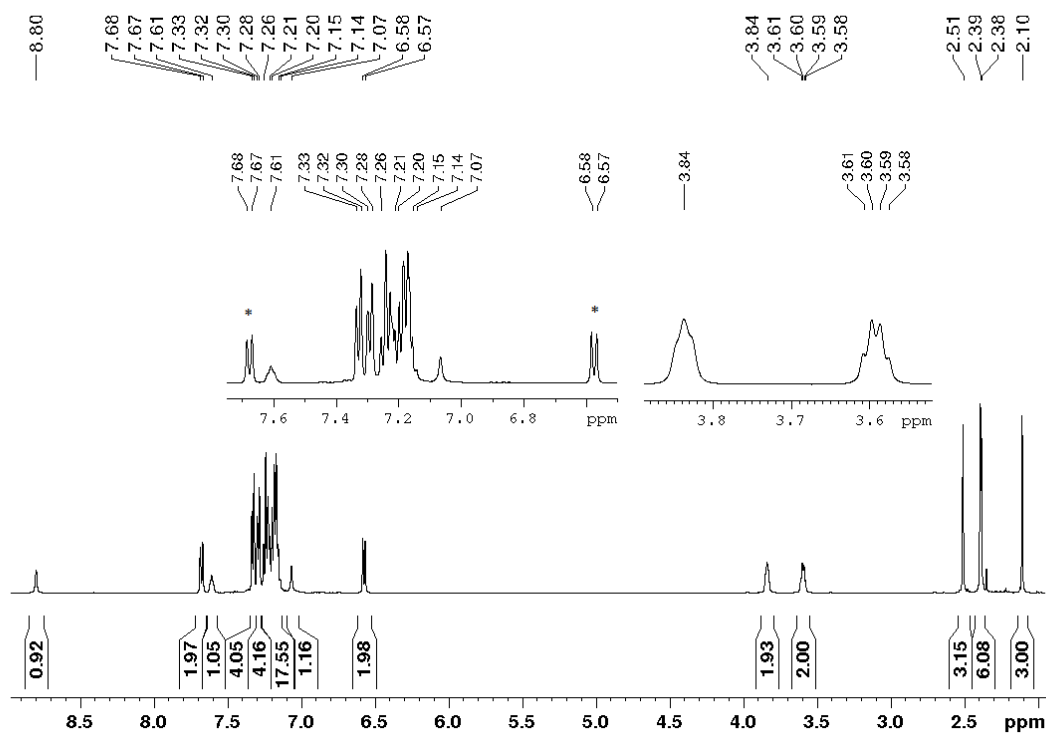
V alifatické části ^1H NMR spektra (**Obr. 59**) látky **18a** (vycházející z **6c**) se nachází singlet s integrální intenzitou 6 náležící protonům dvou $-\text{CH}_3$ skupin a singlet s integrální intenzitou 4 patřící protonům ethylenové skupiny. V aromatické části je pak několik multiplétů s celkovou integrální intenzitou 28 odpovídající čtyřem monosubstituovaným a dvěma 1,4-disubstituovaným benzenovým jádrům (charakteristické signály pro 1,4-disubstituci na benzenovém jádře ve spektru vyznačeny hvězdičkou). Posledním signálem ve spektru je rozšířený singlet s integrální intenzitou 2 patřící N–H vodíkům.

^1H – ^{15}N HMBC NMR spektrum se změřit nepodařilo, ale už z ^1H NMR spektra je patrné, že se symetrie molekuly nezměnila a protože ze spektra vymizel široký triplet, došlo ke koordinaci fragmentu BF_2 na obě strany molekuly. Výslednou molekulou je tedy bis(oxazaborin)- BF_2 **18a**.



Obr. 59: 500 MHz ^1H NMR spektrum bis(oxazaborinu)- $\text{BFa})_2$ **18a** v CDCl_3 .

V alifatické části ^1H NMR spektra (**Obr. 60**) látky **19a** (vycházející z **8a**) se nachází dva singlety, každý s integrální intenzitou 3, a jeden multiplet s integrální intenzitou 6, které odpovídají čtyřem různým $-\text{CH}_3$ skupinám. Dále jsou tam dva multiplety, každý s integrální intenzitou 2, vykazující rozšířený triplet a kvartet náležící $-\text{CH}_2-$ skupinám ethylenového můstku. V aromatické části se nachází několik multipletů s celkovou integrální intenzitou 28 odpovídající čtyřem monosubstitucím na benzenovém jádře a dvěma 1,4-disubstitucím na benzenovém jádře (charakteristické signály označeny hvězdičkou). Ve spektru jsou dále dva rozšířené singlety (δ 7,07 a δ 8,80) a jeden rozšířený triplet (δ 7,61) náležící N–H vodíkům. Vzhledem k počtu N–H vodíků ve srovnání s výchozí látkou **8a** je patrné, že na jedné straně molekuly koordinace fragmentu BF_2 proběhla.

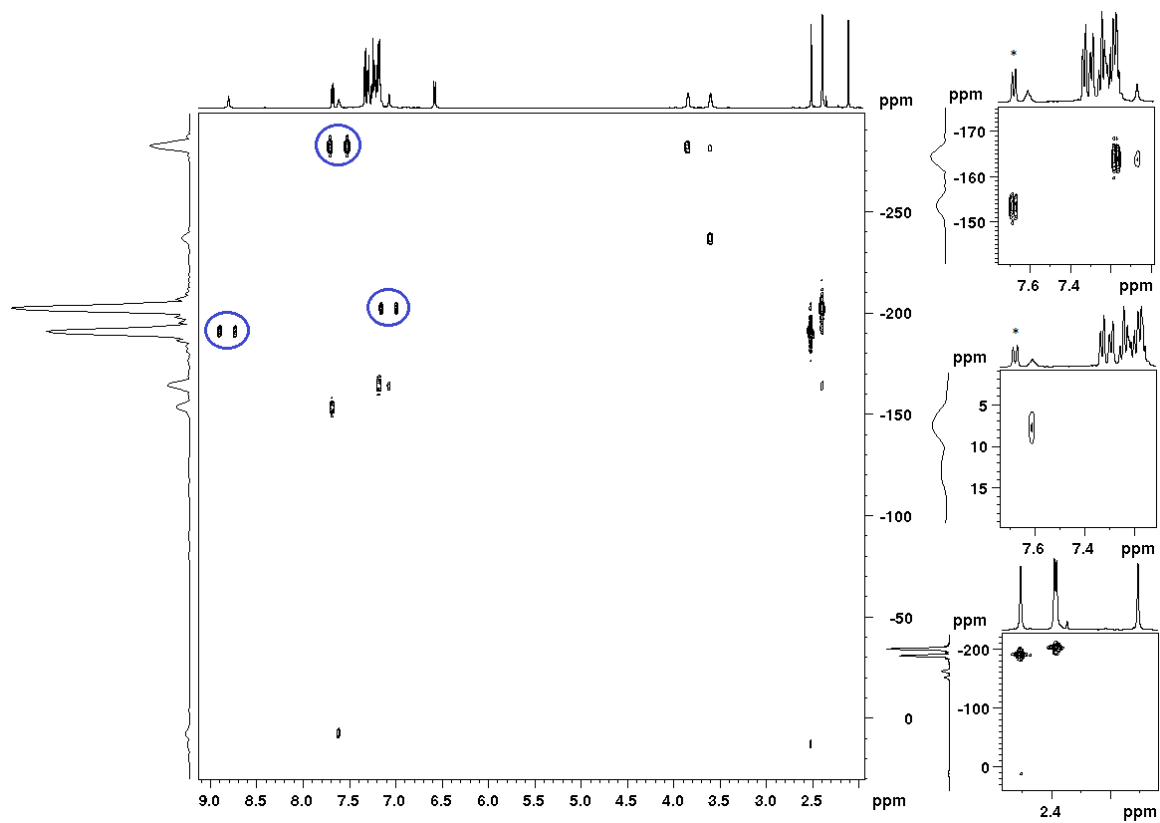


Obr. 60: 500,20 MHz ^1H NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu- BF_2 **19a** v CDCl_3 .

V ^1H - ^{15}N HMBC NMR spektru (**Obr. 61**) je vidět osm signálů pro atomy dusíku, z nichž tři mají jednovazebnou interakci s atomem vodíku (označeny ve spektru) s interakčními konstantami: $^1J(^{15}\text{N}2, ^1\text{H}) = 81$ Hz; $^1J(^{15}\text{N}'1, ^1\text{H}) = 92$ Hz a $^1J(^{15}\text{N}'2, ^1\text{H}) = 81$ Hz. Srovnáním chemických posunů dusíků s posuny u látky **8a** je patrné, že strukturální jednotka triazaborinu v molekule zůstala a na stranu oxazaborinu se nakoordinoval fragment BF_2 .

Tabulka 7: $\delta(^{15}\text{N})$ látky **19a**

$^{15}\text{N}1$	$^{15}\text{N}2$	$^{15}\text{N}3$	$^{15}\text{N}4$	$^{15}\text{N}1'$	$^{15}\text{N}2'$	$^{15}\text{N}3'$	$^{15}\text{N}4'$
-236,8	-190,7	12,7	-153,5	-282,4	-202,3	7,6	-164,3



Obr. 61: 500 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu- BF_2 **19a** v CDCl_3

4 ZÁVĚR

Reakcí β -enaminoamidů **1a–c** s 4-methylbenzendiazonium-tetrafenylborátem (**2a**) byla připravena rozmanitá škála sloučenin (symetrických i nesymetrických), které byly identifikovány pomocí NMR spektroskopie. Hlavním znakem v ^1H NMR spektru pro rozlišení symetrie molekuly byl vzhled signálů pro ethylenovou skupinu.

Z reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (**1a**) s diazoniovou solí **2a** bylo izolováno pět různých sloučenin, z toho byly dvě symetrické (**6a** a **10a**) a čtyři nesymetrické (**7a–9a**), nicméně s nízkými výtěžky (3,5–30 %).

Reakce *N,N'*-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-(methylamino)but-2-enamidu) (**1b**) s diazoniovou solí **2a** poskytla šest různých sloučenin, z nichž jedna byla symetrická (**6b**), čtyři nesymetrické (**7b**, **8b**, **12a** a **13a**) a jedna s trojnásobnou koordinací molekuly BPh_3 (**11a**), opět s ne moc uspokojivými výtěžky (1–15 %).

Reakcí *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-(fenylamino)but-2-enamidu) (**1c**) s diazoniovou solí **2a** vzniklo pět různých sloučenin, z toho byla jedna symetrická (**6c**), dvě nesymetrické (**14a** a **15a**) a dvě s koordinací molekuly BPh_3 pouze na jedné straně (**16a** a **17a**), s výtěžky 0,4–3,8 %.

Byla provedena také reakce *N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(3-aminobut-2-enamidu) (**1a**) s diazoniovými solemi **2c–d**, kde vznikal vždy nejprve azokopulační produkt **5a–c**, který byl dále podroben reakci s difenylborinovou kyselinou (**3**). Ve všech třech případech vznikly pouze dva produkty, a to symetrický bis(oxazaborin) **6a**, **6c** a **6d** (25–44 %) a nesymetrický oxazaborin-triazaborin **8a**, **8c** a **8d** (9–24 %).

5 POUŽITÁ LITERATURA

1. QOMI, H. R., HABIBI A. Synthesis of a novel functionalized tricyclic pyrimidine-fused 1,5-benzodiazepine library. *Tetrahedron*, **2017**, *73*, 21, 2991–3001.
2. NEUPANE, P., LI, X., JUNG, J. H., LEE, Y. R., KIM, S. H. Efficient one-pot synthesis of cyclic β -enaminoamides by thermal Wolff rearrangement of cyclic 2-diazo-1,3-dicarbonyls and conversion to uracil derivatives. *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 11, 2496–2508.
3. SVOBODOVÁ, M., BÁRTA, J., ŠIMŮNEK, P., BERTOLASI, V., MACHÁČEK, V. Straightforward access to oxazaborines, diazaborinones and triazaborines by reactions of β -enaminoamides with 4-methylbenzediazonium tetraphenylborate. *J. Organometallic Chem.*, **2009**, *694*, 63–71.
4. SOCHA, L. Příprava heterocyklických sloučenin s atomem boru reakcí enaminoamidů s 4-substituovanými benzediazonium-tetrafenylboráty. Pardubice, **2011**. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická. Ústav organické chemie a technologie.
5. SURIKOVA, O. V., MIKHAILOVSKII, A. G., PERSHINA, N. N., ALEKSANDROVA, G. A., SEMERIKO, V. V., VAKHRIN, M. I. Synthesis and antifungal activity of 3-hydroxy-7,7-dialkyl-7,8-dihydroindolo[2,1-a]isoquinolinecarboxylic acid amides. *Pharm. Chem. J.*, **2010**, *44*, 6, 296–298.
6. YUSOV, A. S., CHASHCHINA, S. V., MIKHAILOVSKII, A. G., RUDAKOVA, I. P. Synthesis and analgesic and anti-inflammatory activities of (3,3-dipropyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisoquinolin-1(2H)-ylidene)-acetamide hydrochlorides. *Pharm. Chem. J.*, **2019**, *53*, 35–39.
7. SUN, J., ZHEN, X., GE, H., ZHANG, G., AN, X., DU, Y. Synthesis of trifluoromethylated 2H-azirines through Togni reagent-mediated trifluoromethylation followed by PhIO-mediated azirination. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2018**, *14*, 1452–1458.
8. STAPLEY, E. O., HENDLIN, D., JACKSON, M., MILLER, A. K., HERNANDEZ, S., MATA, J. M. Azirinomycin. I. Microbial production and biological characteristics. *J. Antibiot.*, **1971**, *24*, 42–47.
9. MILLER, T. W., TRISTRAM, E. W., WOLF, F. J. Azirinomycin. II. Isolation and chemical characterization as 3-methyl-2(2H) azirinecarboxylic acid. *J. Antibiot.*, **1971**, *24*, 48–50.
10. MOLINSKI, T. F., IRELAND, C. M. Dysidazirine, a cytotoxic azacyclopropene from the marine sponge *Dysidea fragilis*. *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 2103–2105.

11. SALOMON, C. E., WILLIAMS, D. H., FAULKNER, D. J. New Azacyclopropene derivatives from *Dysidea fragilis* collected in Pohnpei. *J. Nat. Prod.*, **1995**, *58*, 1463–1466.
12. SKEPPER, C. K., MOLINSKI, T. F. Long-chain 2H-azirines with heterogeneous terminal halogenation from the marine sponge *Dysidea fragilis*. *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 2595–2597.
13. REDDY, C. R., PRAJAPTI, S. K., WARUDIKAR, K., RANJAN, R., RAO, B. B. ipso-Cyclization: an emerging tool for multifunctional spirocyclohexadienones. *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, *15*, 3130–3151.
14. YOSHIMURA, A., ZHDANKIN, V. V. Advances in synthetic applications of hypervalent iodine compounds. *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 3328–3435.
15. ZHENG, Z., ZHANG-NEGRERIE, D., DU, Y., ZHAO, K. The applications of hypervalent iodine(III) reagents in the constructions of heterocyclic compounds through oxidative coupling reactions. *Sci China: Chem.*, **2014**, *57*, 189–214.
16. ZHENG, Z., YANG, C., ZHANG-NEGRERIE, D., DU, Y., ZHAO, K. One-pot synthesis of isoxazoles from enaminones: An application of Fe(II) as the catalyst for ring expansion of 2H-azirine intermediates. *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54*, 6157–6160.
17. LI, X., DU, Y., LIANG, Z., LI, X., PAN, Y., ZHAO, K. Simple conversation of enamines to 2H-azirines and their rearrangements under thermal conditions. *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 2643–2646.
18. WEIGELE, M., BLOUNT, J. F., TENGI, J. P., CZAJKOWSKI, R. C., LEIMGRUBER, W. Fluorogenic ninhydrin reaction. Structure of the fluorescent principle. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 4052–4054.
19. SMITH III, A. B., HIRSCHMANN, R., PASTERNAK, A. et al. Pyrrolinone-based HIV protease inhibitors. Design, synthesis, and antiviral activity: Evidence for improved transport. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11113–11123.
20. SMITH III, A. B., CANTIN, L.-D., PASTERNAK, A. et al. Design, synthesis, and biological evaluation of monopyrrolinone-based HIV-1 protease inhibitors. *J. Med. Chem.*, **2003**, *46*, 1831–1844.
21. HIRAI, S., ASAHARA, H., NISHIWAKI, N. Acid promoted dimerization of β -amino- α,β -unsaturated amides affording bis(functionalized) pyrrolinones. *Tetrahedron Letters*, **2016**, *57*, 5896–5898.

22. HUANG, J., LIANG, Y., PAN, W., YANG, Y., DONG, D. Efficient synthesis of highly substituted pyrrolin-4-ones via PIFA-mediated cyclization reactions of enaminones. *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 5345–5348.
23. KIKUGAWA, Y., KAWASE, M. An electrophilic aromatic substitution by N-methoxyamides via hypervalent iodine intermediates. *Chem. Lett.*, **1990**, *4*, 581–582.
24. WARDROP, D. J., BASAK, A. N-methoxy-N-acylnitrenium ions: application to the formal synthesis of (-)-TAN1251A. *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 1053–1056.
25. WARDROP, D. J., BURGE, M. S. Total synthesis of (-)-dysibetaine via a nitrenium ion cyclization-dienone cleavage strategy. *Chem. Commun.*, **2004**, *10*, 1230–1231.
26. ZHANG, Z.-J., REN, Z.-H., WANG, Y.-Y., GUAN, Z.-H. Cu(TFA)₂-catalyzed oxidative tandem cyclization/1,2-alkyl migration of enamino amides for synthesis of pyrrolin-4-ones. *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 18, 4822–4825.
27. FAN, H., PENG, J., HAMANN, M. T., HU, J.-F. Lamellarins and related pyrrole-derived alkaloids from marine organisms. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 264–287.
28. MURINNEDU, G., LORIGA, G., GAVINI, E., PEANNA, A. T., MULE, A. C., PINNA, G. A. Synthesis and analgesic-antiinflammatory activities of novel acylarylhydrazones with a 5-phenyl-4-R-3-pyrrolyl-acyl moiety. *Arch. Pharm. Med. Chem.*, **2001**, *334*, 393–398.
29. ZHANG, S., MA, Y., LAN, J., SONG, F., YOU, J. Gold-catalyzed cascade C–H/C–H cross-coupling/cyclization/alkynylation: an efficient access to 3-alkynylpyrroles. *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 5867–5870.
30. WAGNER, A. M., SANFORD, M. S. Palladium-catalyzed C–H arylation of 2,5-substituted pyrroles. *Org. Lett.*, **2011**, *11*, 288–291.
31. BIAN, Y.-J., LIU, X.-Y., JI, K.-G., SHU, X.-Z., GUO, L.-N., LIANG, Y.-M. Efficient synthesis of highly substituted pyrroles based on the tandem reactions: intermolecular amination and Pd(II)-catalyzed intramolecular hydroamidation. *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 1424–1429.
32. REDDY, G. R., REDDY, T. R., JOSEPH, S. C., PARSAD, K. V. L., PAL, M. Pd-mediated new synthesis of pyrroles: Their evaluation as potential inhibitors of phosphodiesterase 4. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 7779–7781.
33. YAN, R.-L., LUO, J., WANG, C.-X., MA, C.-W., HUANG, G.-S., LIANG, Y.-M. Cu (I)-catalyzed synthesis of polysubstituted pyrroles from dialkyl

- ethylenedicarboxylates and β -enamino ketones or esters in the presence of O₂. *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 5395–5397.
34. LOURDUSAMY, E., YAO, L., PARK, C.-M. Stereoselective synthesis of α -Diazo oxime ethers and their application in the synthesis of highly substituted pyrroles through a [3+2] cycloaddition. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 7963–7967.
35. STUART, D. R., ALSABEH, P., KUHN, M., FAGNOU, K. Rhodium(III)-Catalyzed Arene and Alkene C-H Bond Functionalization Leading to Indoles and Pyrroles. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 18326–18339.
36. LI, L., ZHAO, M.-N., REN, Z.-H., LI, J., GUAN, Z.-H. Synthesis of tetrasubstituted NH pyrroles and polysubstituted furans via an addition and cyclization strategy. *Synthesis*, **2012**, *44*, 532–540.
37. GUAN, Z.-H., YAN, Z.-Y., REN, Z.-H., LIU, X.-Y., LIANG, Y.-M. Preparation of indoles via iron catalyzed direct oxidative coupling. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 2823–2825.
38. KUTUBI, Md. S., KITAMURA, T. Regioselective synthesis of 3,3-bis(indolyl)propanoic acid derivatives by iron(III)-catalyzed hydroarylation of propynoic acid derivatives with indoles. *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 8140–8145.
39. CORREA, A., MANCHENO, O. G., BOLM, C. Iron-catalysed carbon–heteroatom and heteroatom–heteroatom bond forming processes. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 1108–1117.
40. WALKER, S. R., CARTER, E. J., HUFF, B. C., MORRIS, J. C. Variolins and related alkaloids. *Chem Rev.*, **2009**, *109*, 3080–3098.
41. BASNET, A., THAPA, P., KARKI, R., NA, Y., JAHNG, Y., JEONG, B.-S., JEONG, T. C., LEE, C.-S., LEE, E.-S. 2,4,6-Trisubstituted pyridines: Synthesis, topoisomerase I and II inhibitory activity, cytotoxicity, and structure-activity relationship. *Bioorg. Med. Chem.*, **2007**, *15*, 4351–4359.
42. PFISTER, J. R. Rapid, high-yield oxidation of Hantzsch-type 1,4-dihydropyridines with ceric ammonium nitrate. *Synthesis*, **1990**, *8*, 689–690.
43. KROEHNKE, F. The specific synthesis of pyridines and oligopyridines. *Synthesis*, **1976**, *1*.
44. ZECHER, W., KROEHNKE, F. Eine neue Synthese substituierter Pyridine, II. Einige Varianten und Sonderfälle. *Chem. Ber.*, **1961**, *94*, 698–706.
45. USUKI, T., SUGIMURA, T., KOMATSU, A., KOSEKI, Y. Biomimetic chichibabin pyridine synthesis of the COPD biomarkers and elastin cross-linkers isodesmosine and desmosine. *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 1672–1675.

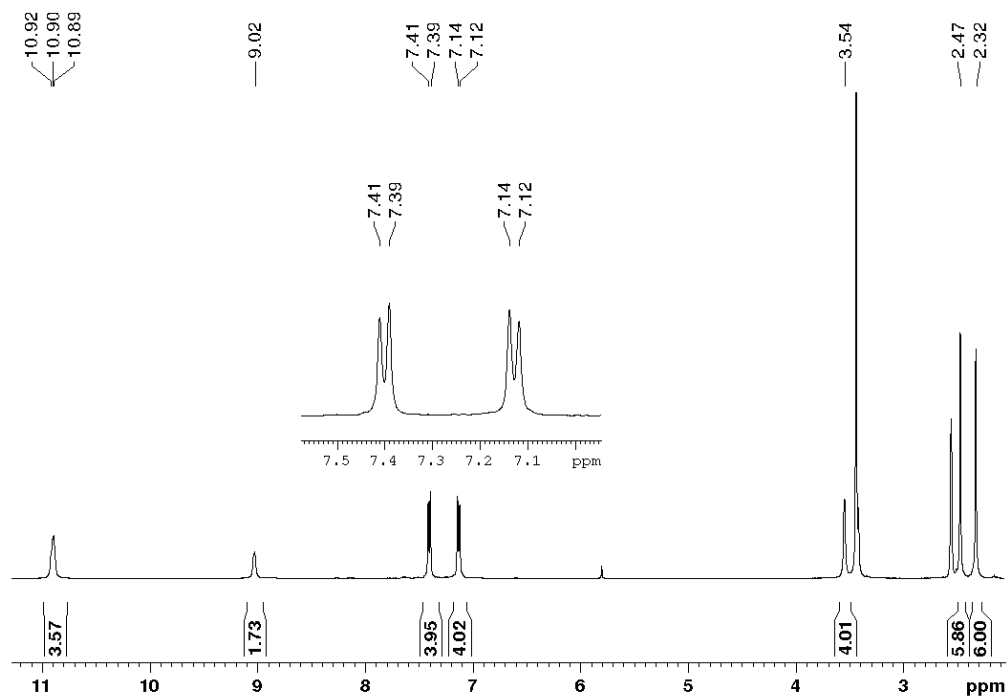
46. ZHOU, Y., TANG, Z., SONG, Q. Lewis acid-mediated [3+3] annulation for the construction of substituted pyrimidine and pyridine derivatives. *Adv. Synth. Catal.*, **2017**, *359*, 952–958.
47. ZHOU, Y., WANG, Y., LOU, Y., SONG, Q. Cu-Catalyzed denitrogenative transannulation of 3-aminoindazoles to assemble 1-aminoisoquinolines and 3-aminobenzothiophenes. *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 8869–8873.
48. MOTIKA, S. E., ULRICH, R. J., GEDDES, E. J., LEE, H. Y., LAU, G. W., HERGENROTHER, P. J. Gram-negative antibiotic active through inhibition of an essential riboswitch. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 10856–10862.
49. RAHMANI, R., BAN, K., JONES, A. J., FERRINS, L., GANAME, D., SYKES, M. L., AVERY, V. M., WHITE, K. L., RYAN, E., KAISER, M., CHARMAN, S. A., BAELL, J. B. 6-Arylpyrazine-2-carboxamides: A new core for trypanosoma brucei inhibitors. *J. Med. Chem.*, **2015**, *58*, 6753–6765.
50. MASAKI, Y., INDE, T., MARUYAMA, A., SEIO, K. Tolerance of N2-heteroaryl modifications on guanine bases in a DNA G-quadruplex. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 859–866.
51. ZHANG, Y.-K., PLATTNER, J. J., EASOM, E. E., JACOBS, R. T., GUO, D., SANDERS, V., FREUND, Y. R., CAMPO, B., ROSENTHAL, P. J., BU, W., GAMO, F.-J., SANZ, L. M., GE, M., LI, L., DING, J., YANG, Y. Benzoxaborole antimalarial agents. Part 4. Discovery of potent 6-(2-(Alkoxy carbonyl)pyrazinyl-5-oxy)-1,3-dihydro-1-hydroxy-2,1-benzoxaboroles. *J. Med. Chem.*, **2015**, *58*, 5344–5354.
52. OSBORNE, J. D., MATTHEWS, T. P., MCHARDY, T., PROISY, N., CHEUNG, K.-M. J., LAINCHBURY, M., BROWN, N., WALTON, M. I., PAUL, D. EVE, P. D., BOXALL, K. J., HAYES, A., HENLEY, A. T., VALENTI, M. R., DE HAVEN BRANDON, A. K., BOX, G., JAMIN, Y., ROBINSON, S. P., WESTWOOD, I. M., van MONTFORT, R. L. M., LEONARD, P. M., LAMERS, M. B. A. C., READER, J. C., AHERNE, G. W., RAYNAUD, F. I., ECCLES, S. A., GARRETT, M. D., COLLINS, I. Multiparameter lead optimization to give an oral checkpoint kinase 1 (CHK1) inhibitor clinical candidate: (R)-5-((4-((Morpholin-2-ylmethyl)amino)-5-(trifluoromethyl)pyridin-2-yl)amino)pyrazine-2-carbonitrile (CCT245737). *J. Med. Chem.*, **2016**, *59*, 5211–5237.
53. NAKAHARA, K., FUCHINO, K., KOMANO, K., ASADA, N., TADANO, G., HASEGAWA, T., YAMAMOTO, T., SAKO, Y., OGAWA, M., UNEMURA, C., HOSONO, M., ITO, H., SAKAGUCHI, G., ANDO, S., OHNISHI, S., KIDO, Y., FUKUSHIMA, T., DHUYVETTER, D., BORGHYS, H., GIJSEN, H. J. M., YAMANO,

- Y., ISO, Y., KUSAKABE, K. Discovery of potent and centrally active 6-Substituted 5-Fluoro-1,3-dihydro-oxazine β -Secretase (BACE1) inhibitors via active conformation stabilization. *J. Med. Chem.*, **2018**, *61*, 5525–5546.
54. WANG, H., WEN, Y., YANG, X., WANG, Y., ZHOU, W., ZHANG, S., ZHAN, X., LIU, Y., SHUAI, Z., ZHU, D. Fused-ring pyrazine derivatives for n-type field-effect transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, *1*, 1122–1129.
55. JONES, B. R., VARUGHESE, P. A., OLEJNICZAK, I., PIGOS, J. M., MUSFELDT, J. L., LANDEE, C. P., TURNBULL, M. M., CARR, G. L. Vibrational properties of the one-dimensional, $S = 1/2$, Heisenberg Antiferromagnet copper pyrazine dinitrate. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 2127–2134.
56. SUN, Q., LI, X., LIN, Q., LU, M. Tetracyclic pyrazine-fused furazans as insensitive energetic materials: syntheses, structures, and properties. *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, *16*, 8034–8037.
57. XIA, X.-F., ZHAO, M., HE, W., ZOU, L., SAN, X., WANG, D. Metal-free oxidative [5+1] cyclization of 1,5-enynes for the synthesis of pyrazine 1-oxide. *Adv. Synth. Catal.*, **2020**, *362*, 3621–3626.
58. LIU, S., SCOTTI, J. S., KOZMIN, S. A. Emulating the logic of monoterpene alkaloid biogenesis to access a skeletally diverse chemical library. *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 8645–8654.
59. ONNIS, V., COCCO, T. T., FADDA, R., CONGIU, C. Synthesis and evaluation of anticancer activity of 2-arylamino-6-trifluoromethyl-3-(hydrazonocarbonyl)pyridines. *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, *17*, 6158–6165.
60. HORIUCHI, M., MURAKAMI, C., FUKAMIYA, N., YU, D., CHEN, T.-H., BASTOW, K. F., ZHANG, D.-C., TAKAISHI, Y., IMAKURA, Y., LEE, K.-H. Tripfordines A-C, sesquiterpene pyridine alkaloids from *Tripterygium wilfordii*, and structure-anti-HIV activity relationships of *Tripterygium* alkaloids. *J. Nat. Prod.*, **2006**, *69*, 1271–1274.
61. KWONG, H.-L., YEUNG, H.-L., YEUNG, C.-T., LEE, W.-S., LEE, C.-S., WONG, W.-L. Chiral pyridine-containing ligands in asymmetric catalysis. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 2188–2222.
62. GIBSON, V. C., REDSHAW, C., SOLAN, G. A. Bis(imino)pyridines: surprisingly reactive ligands and a gateway to new families of catalysts. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1745–1776.

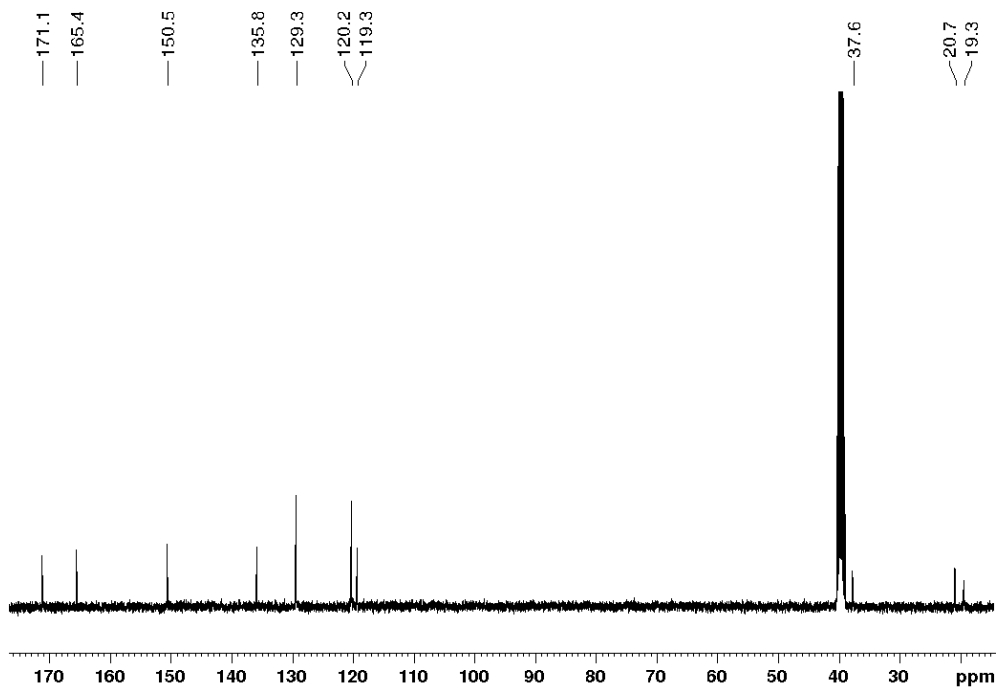
63. SU, S.-J., CHIBA, T., TAKEDA, T., KIDO, J. Pyridine-containing triphenylbenzene derivatives with high electron mobility for highly efficient phosphorescent OLEDs. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2125–2130.
64. SENGOKU, T., MURATA, Y., SUZUKI, Ch., TAKAHASHI, M., YODA, H. Synthesis of new chiral lactam-fused pyridine derivatives. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 73562–73565.
65. ŠVÁBKOVÁ, N. Příprava bis(3-aminobut-2-enamidů). Pardubice, **2021**. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická. Ústav organické chemie a technologie
66. SVOBODOVÁ, M., ŠIMŮNEK, P., MACHÁČEK, V., ŠTRUNCOVÁ, L., RŮŽIČKA A. Four-coordinate organoboron compounds from β -enaminonitriles and diazonium salts. *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 2052–2060.
67. 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.
68. MARCIASINI, L., CACCIUTTOLO, B., VAULTIER, M., PUCHEAULT, M. Synthesis of borinic acids and borinate adducts using diisopropylaminoborane. *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 3532–3535.
69. 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.
70. LEE, D., NEWMAN, S. G., TAYLOR, M. S. Boron catalyzed direct aldol reactions of pyruvic acids. *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 23, 5486–5489.
71. PEŠKOVÁ, M., ŠIMŮNEK, P., BERTOLASI, V., MACHÁČEK, V., LYČKA, A. Novel 5-(4-Substituted-phenyldiazenyl)-1,3,2 λ^4 -oxazaborines and their rearrangement to 1,2,4,3 λ^4 -triazaborines. *Organometallics.*, **2006**, *25*, 2025–2030.
72. ŠIMŮNEK, P., BERTOLASI, V., PEŠKOVÁ, M., MACHÁČEK, V., LYČKA, A. Solution and solid state structure and tautomerism of azo coupled enaminone derivatives of benzoylacetone. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1217–1226.
73. ŠIMŮNEK, P., PEŠKOVÁ, M., BERTOLASI, V., MACHÁČEK, V., LYČKA, A. Synthesis, NMR and X-ray Characterisation of 6-Substituted 4-Amino-5-aryldiazenyl-1-arylpiperidinium Salts. *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 34, 8130–8137.
74. ŠIMŮNEK, P., LUSKOVÁ, L., SVOBODOVÁ, M., BERTOLASI, V., LYČKA, A., MACHÁČEK, V. Synthesis and structure of some azo coupled cyclic β -enaminones. *Magn. Reson. Chem.*, **2007**, *45*, 4, 330–339.

75. JOSEFÍK, F., SVOBODOVÁ, M., BERTOLASI, V., ŠIMŮNEK, P. A simple, enaminone-based approach to some bicyclic pyridazinium tetrafluoroborates. *Beilst. J. Org. Chem.*, **2013**, *9*, 1463–1471.
76. ŠIMŮNEK, P., PEŠKOVÁ, M., BERTOLASI, V., LYČKA, A., MACHÁČEK, V. Formation of pyridazinium salts by azo coupling of N-substituted 3-amino-1-phenylbut-2-en-1-ones and diazonium salts. *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, *24*, 5055–5063.
77. ŠIMŮNEK, P., SVOBODOVÁ, M., BERTOLASI, V., PRETTO, L., LYČKA, A., MACHÁČEK, V. Structure and tautomerism of azo coupling products from N-alkylenaminones derived from acetylacetone and benzoylacetone in solid phase and in solution. *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 429-438.
78. 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.
79. LYČKA, A., MACHÁČEK, V. ¹³C and ¹⁵N-NMR studies of the azo-hydrazone tautomerism of some azo dyes. *Dyes Pigm.*, **1986**, *7*, 171–185.
80. MACHÁČEK, V., ČEGAN, A., HALAMA, A., ROŽŇAVSKÁ, O., ŠTĚRBA, V. Reactions of 4-amino-3-penten-2-one and its Nsubstituted derivatives with diazonium ions. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1995**, *60*, 8, 1367–1379.
81. ŠIMŮNEK, P. Studium struktury produktů azokopulace na enaminony. Pardubice, **2001**. Disertační práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická. Katedra organické chemie.
82. MACHÁČEK, V., LYČKA, A., ŠIMŮNEK, P., WEIDLICH, T. ¹⁵N, ¹³C and ¹H NMR study of azo coupling products from diazonium salts and enaminones. *Magn. Reson. Chem.*, **2000**, *38*, 4, 293–300.

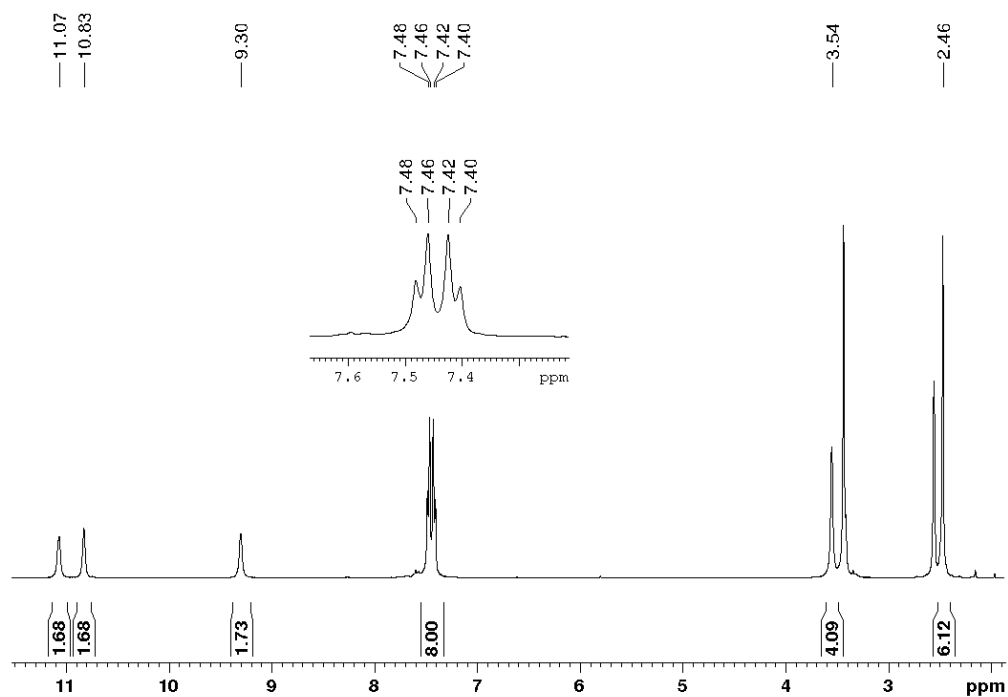
6 PŘÍLOHY



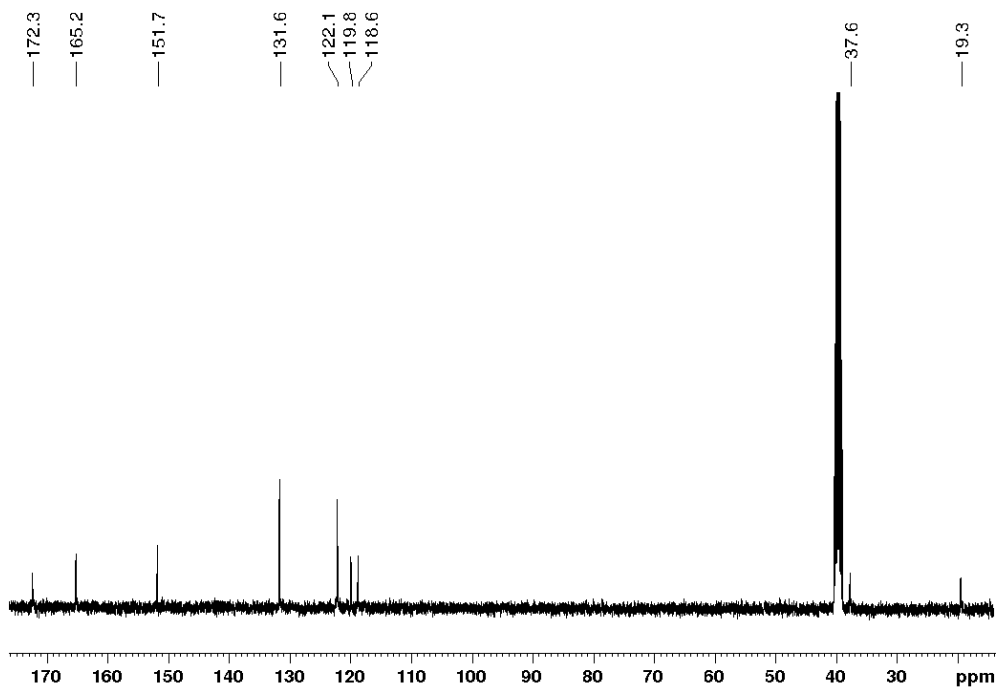
Obr. 62: 400 MHz ^1H NMR spektrum látky **5a** v $\text{DMSO-}d_6$.



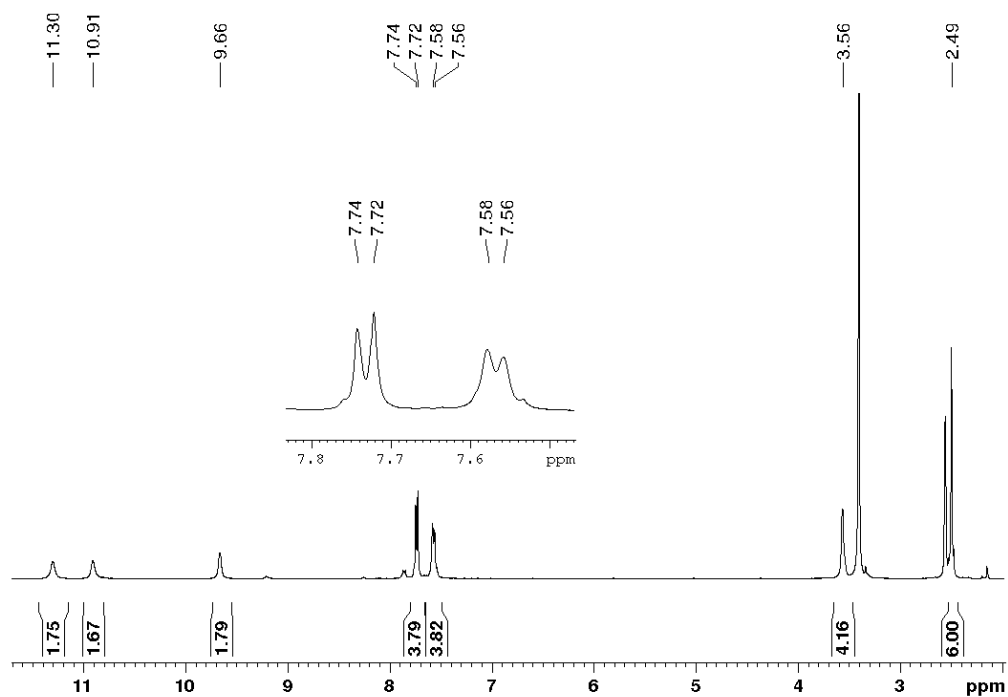
Obr. 63: 100,6 MHz ^{13}C NMR spektrum látky **5a** v $\text{DMSO-}d_6$.



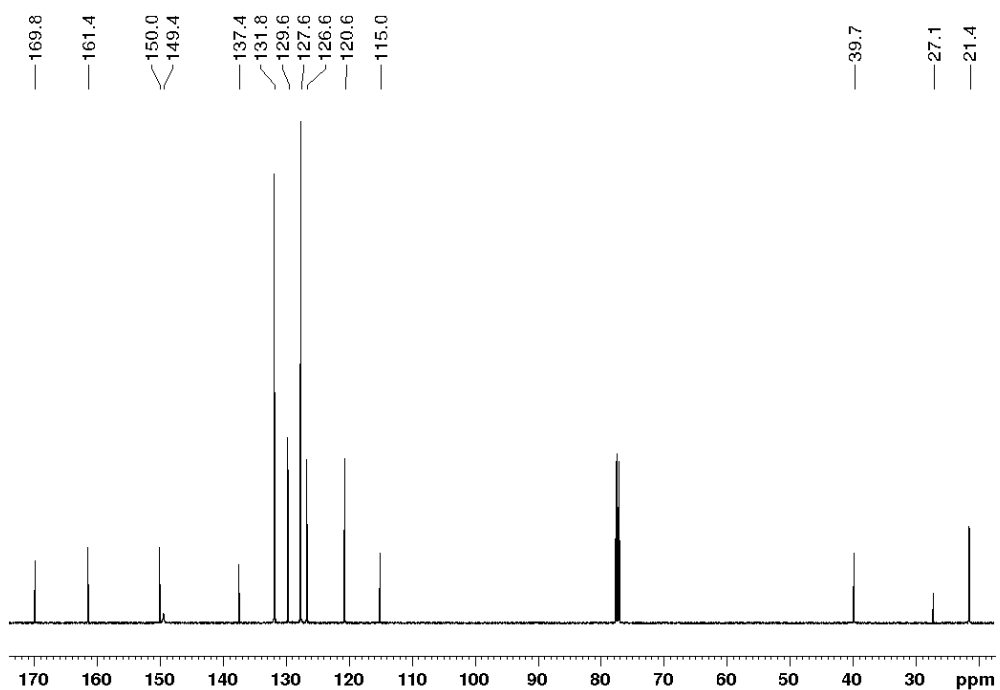
Obr. 64: 400 MHz ^1H NMR spektrum látky **5b** v $\text{DMSO-}d_6$.



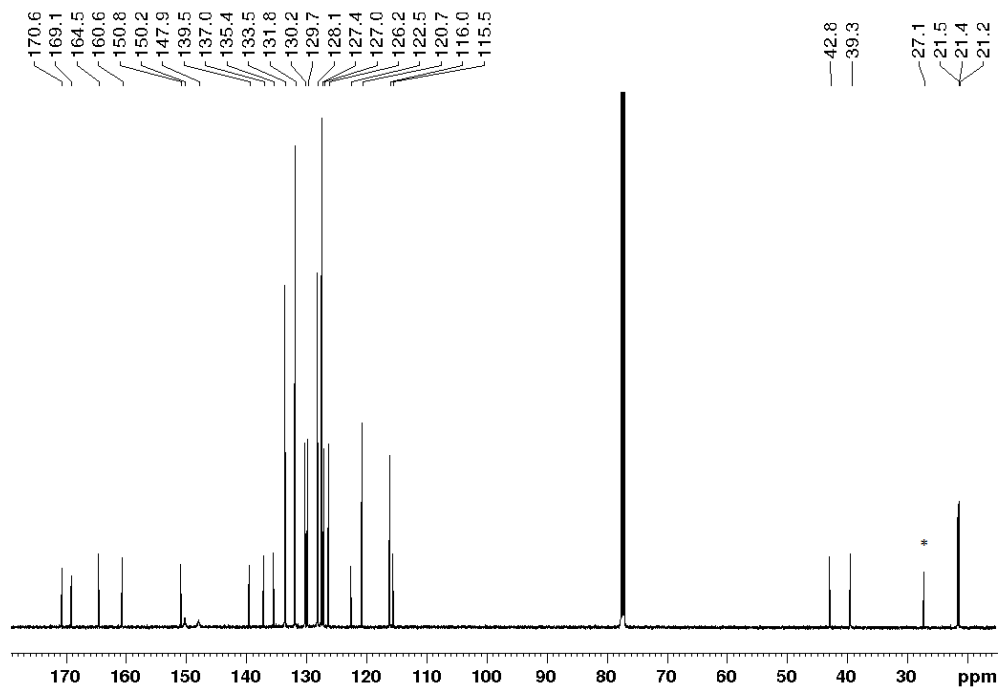
Obr. 65: 100,6 MHz ^{13}C NMR spektrum látky **5a** v $\text{DMSO-}d_6$.



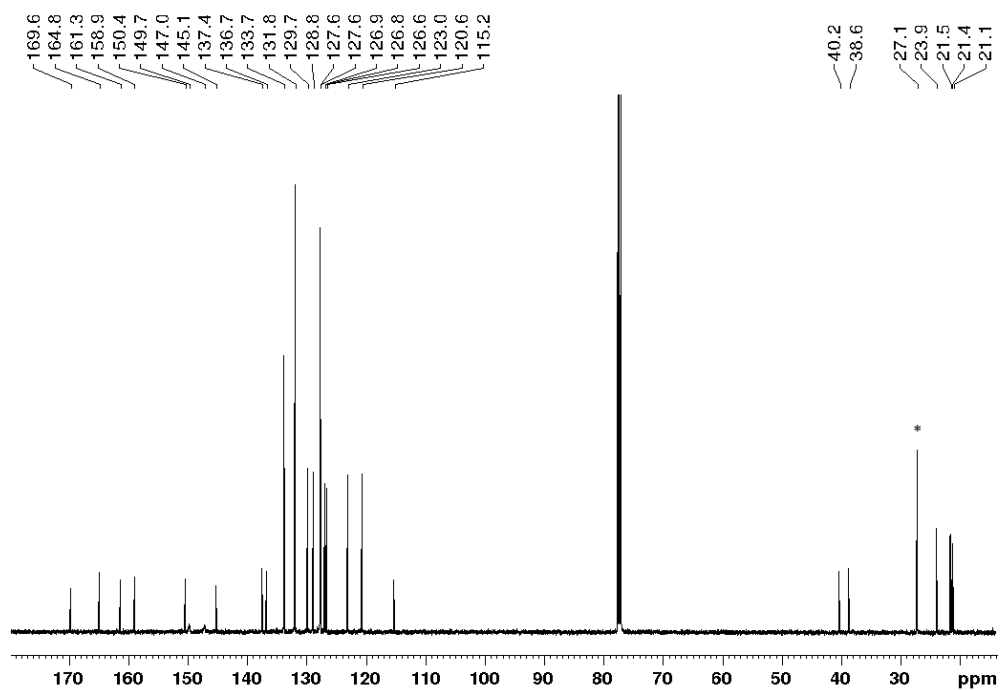
Obr. 66: 400 MHz ^1H NMR spektrum látky **5c** v $\text{DMSO-}d_6$.



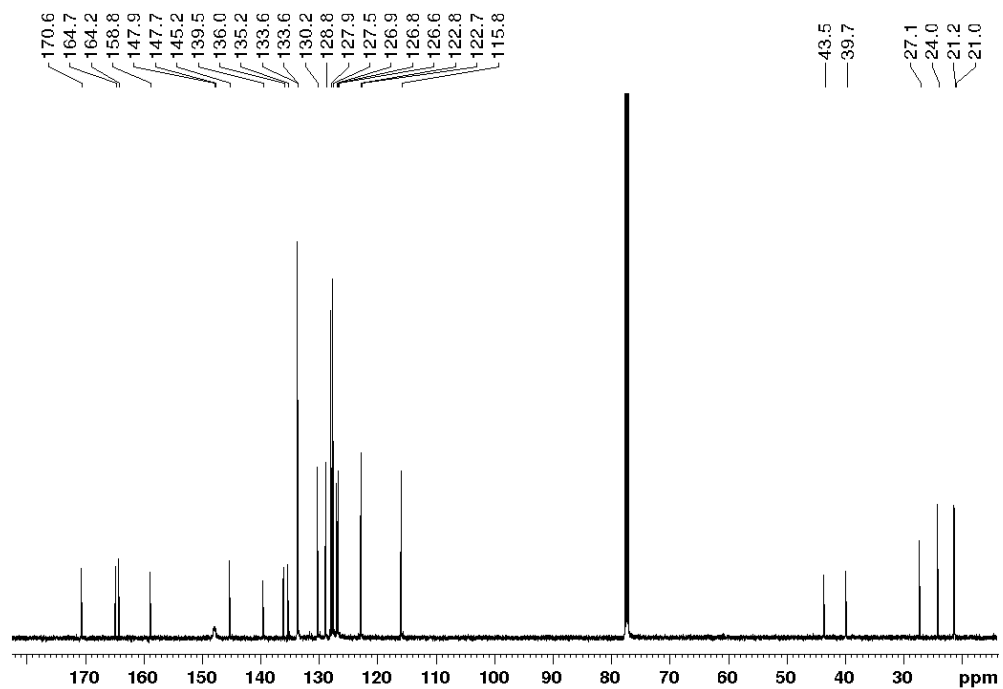
Obr. 67: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6a** v CDCl_3 .



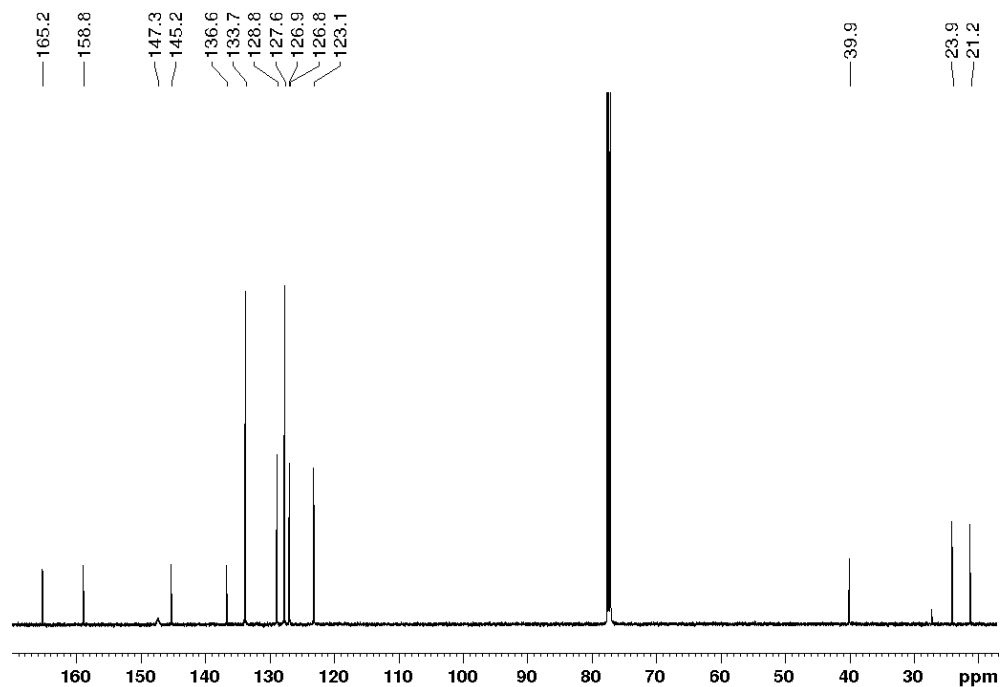
Obr. 68: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum oxazaborinu-diazaborinonu **7a** v CDCl_3 (hvězdičkou označen signál rozpouštědla (cyklohexan)).



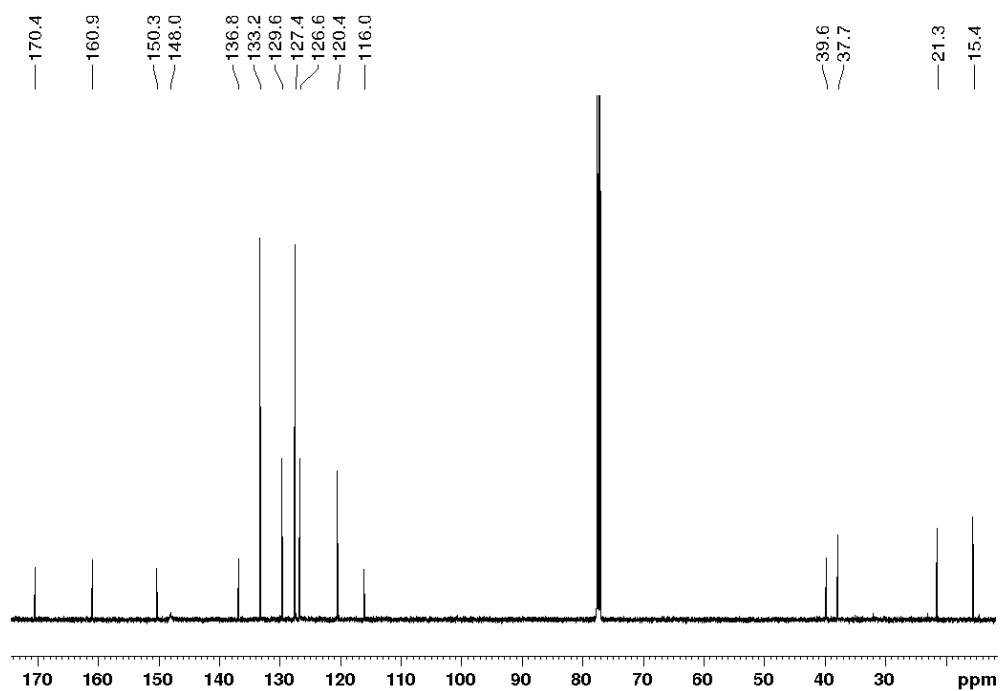
Obr. 69: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinonu **8a** v CDCl_3 (hvězdičkou označen signál rozpouštědla (cyklohexan)).



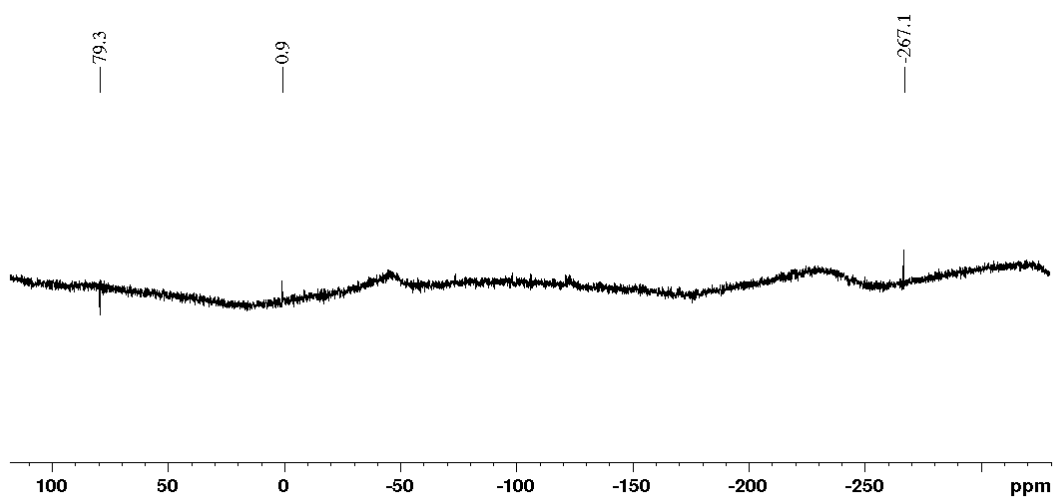
Obr. 70: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum triazaborinu-triazaborinonu **9a** v CDCl_3 .



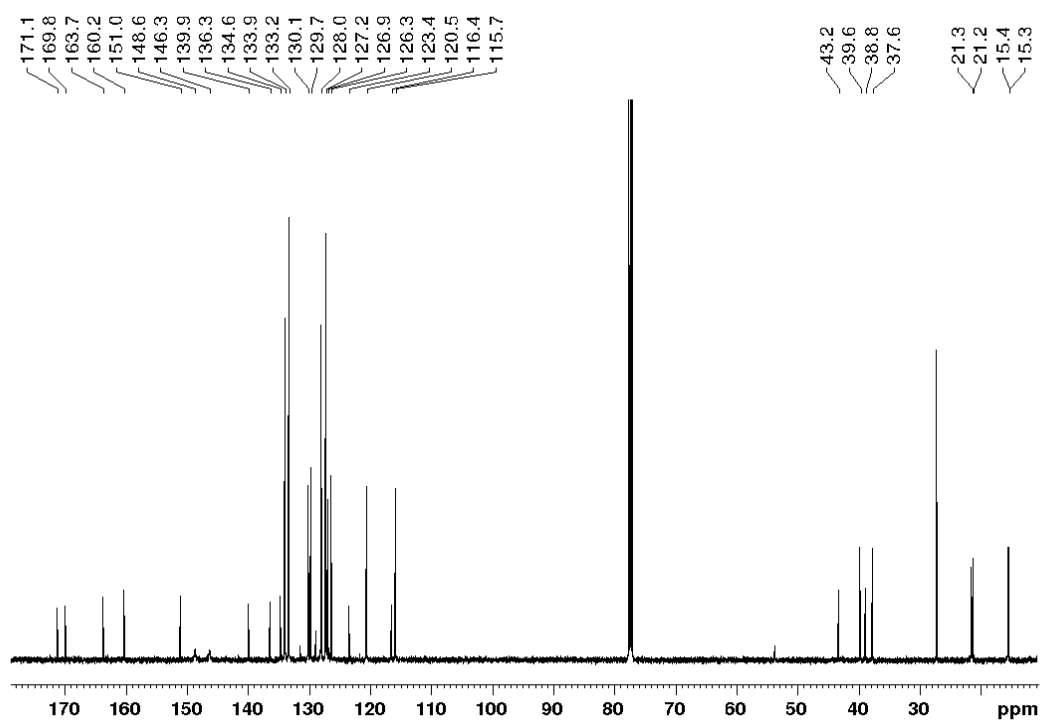
Obr. 71: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum bis(triazaborinu) **10a** v CDCl_3 .



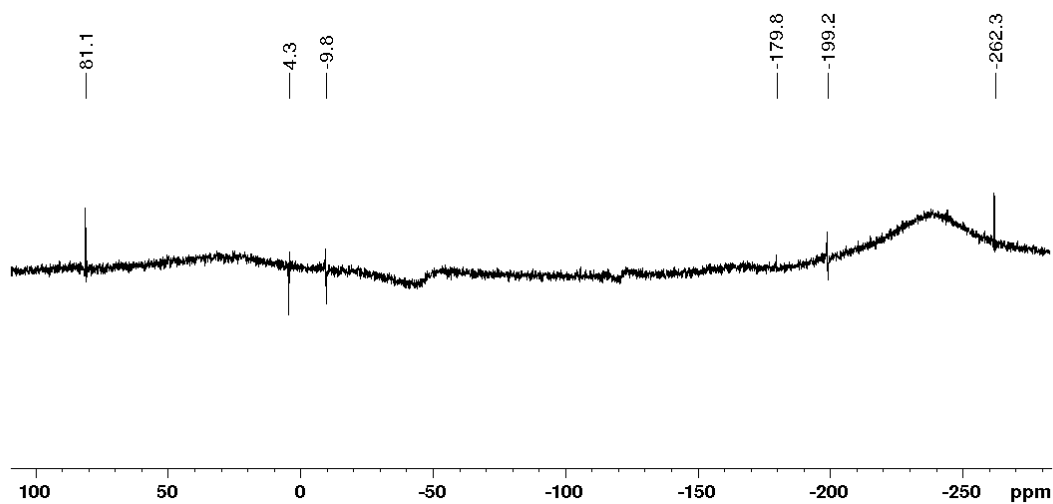
Obr. 72: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6b** v CDCl_3 .



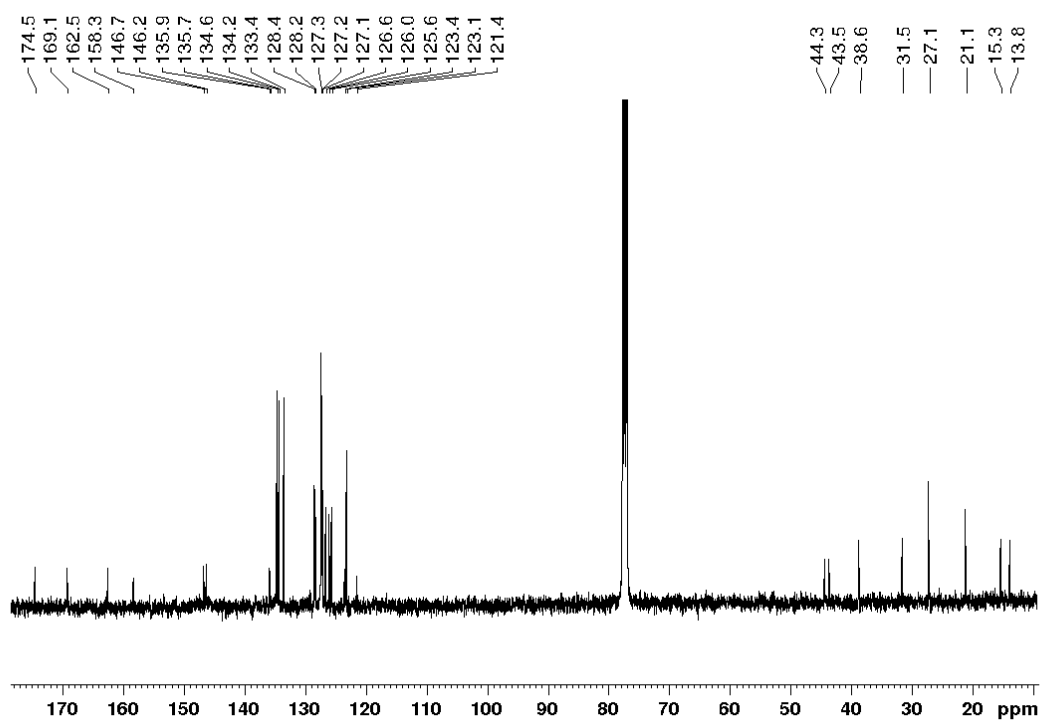
Obr. 73: 50,7 MHz 1D ^{15}N NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6b** v CDCl_3 .



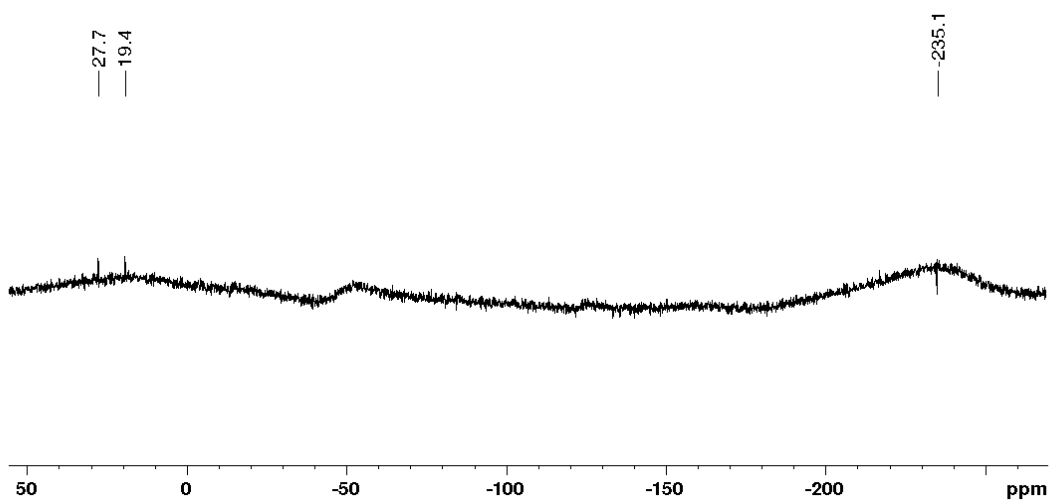
Obr. 74: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum oxazaborinu-diazaborinonu **7b** v CDCl_3 .



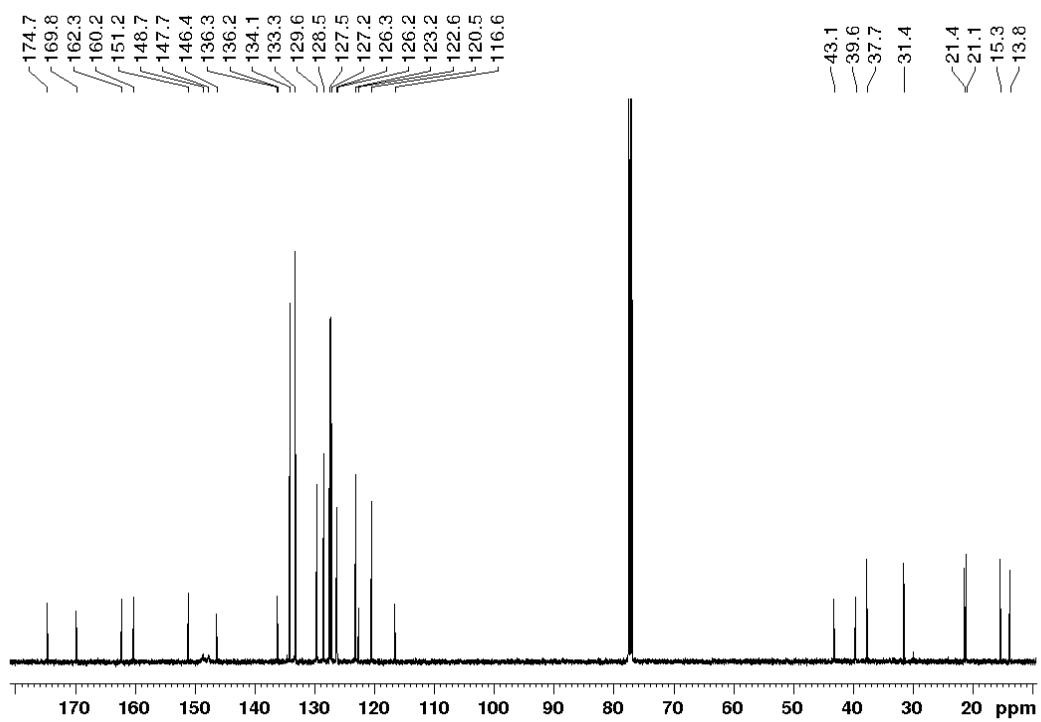
Obr. 75: 50,7 MHz 1D ^{15}N NMR spektrum oxazaborinu-diazaborinonu **7b** v CDCl_3 .



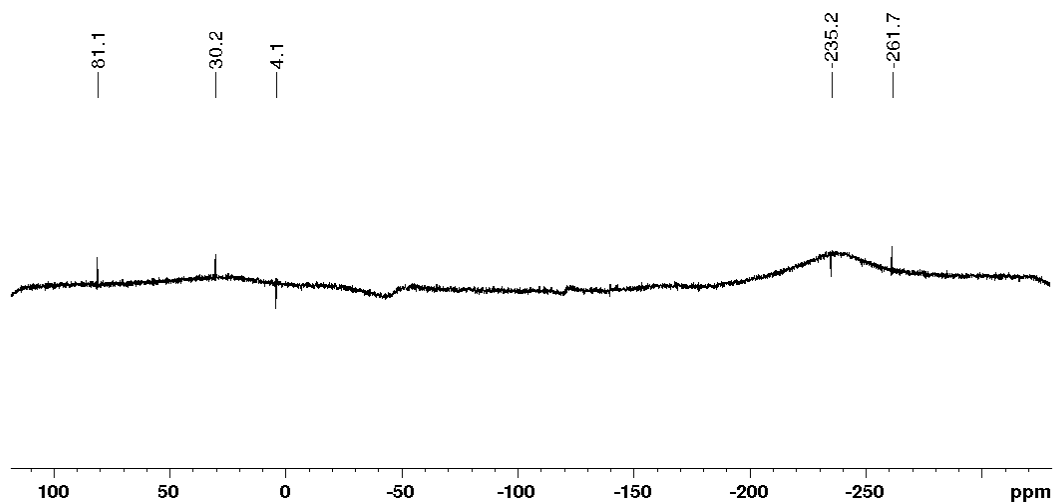
Obr. 76: 100,6 MHz ^{13}C NMR spektrum látky **11a** v CDCl_3 .



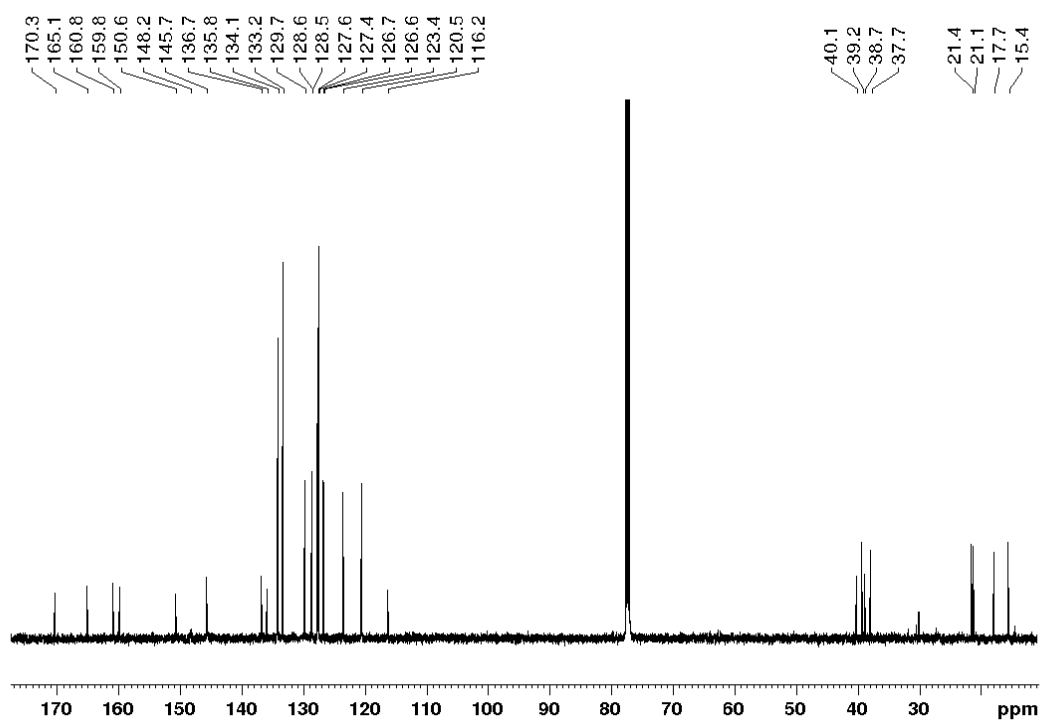
Obr. 77: 50,7 MHz 1D ^{15}N NMR spektrum látky **11a** v CDCl_3 .



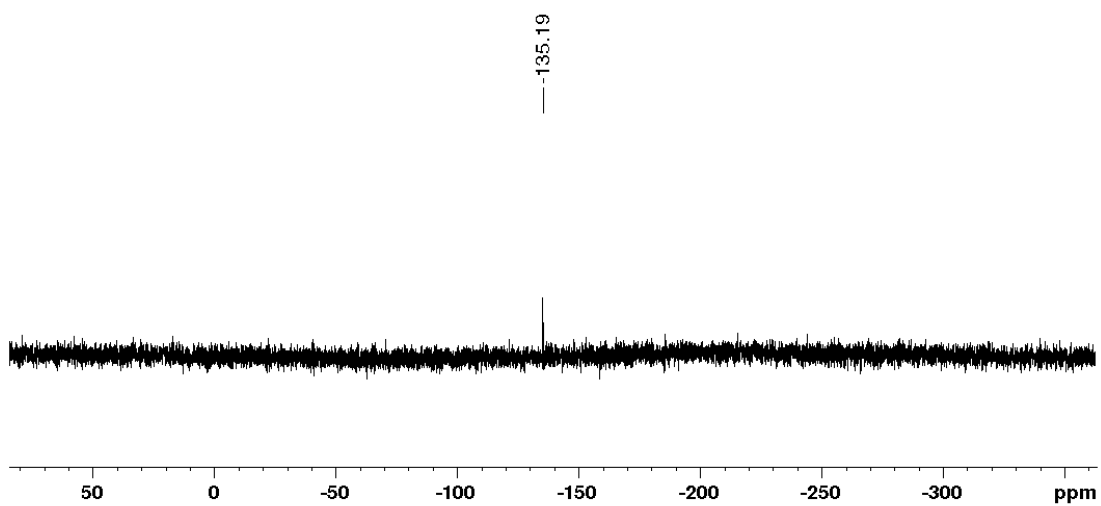
Obr. 78: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinonu **12a** v CDCl_3 .



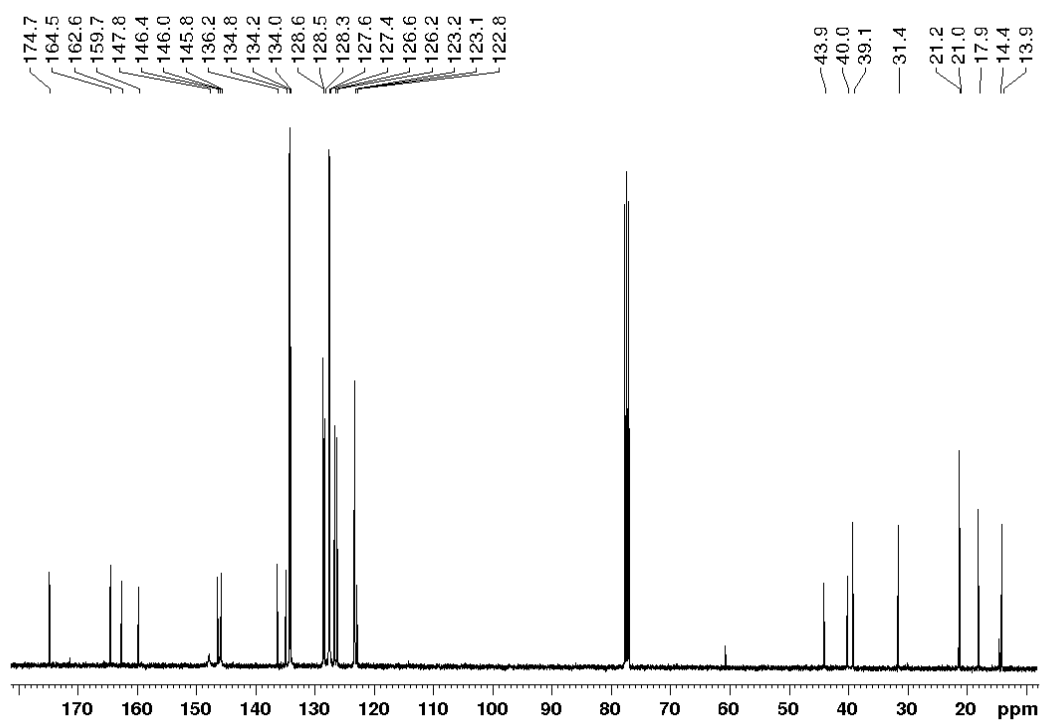
Obr. 79: 50,7 MHz 1D ^{15}N NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinonu **12a** v CDCl_3 .



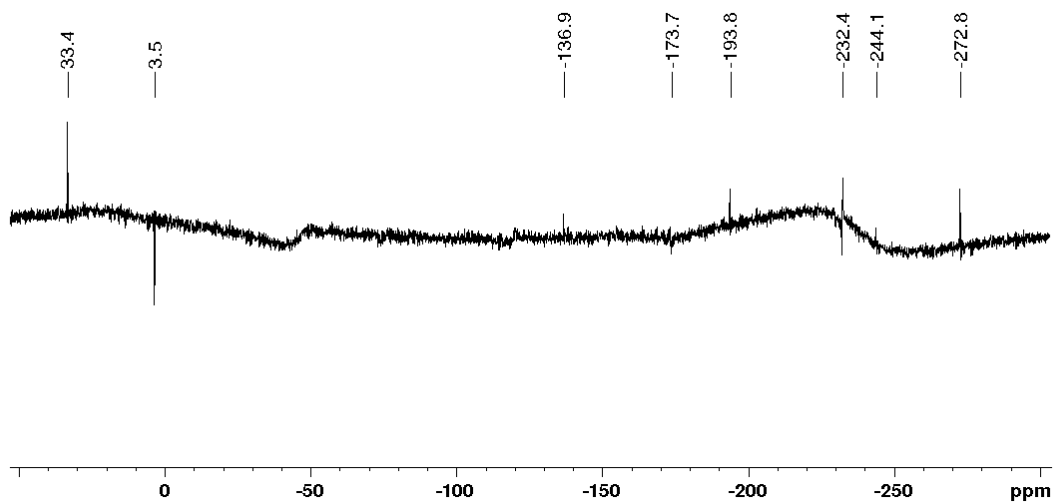
Obr. 80: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8b** v CDCl_3 .



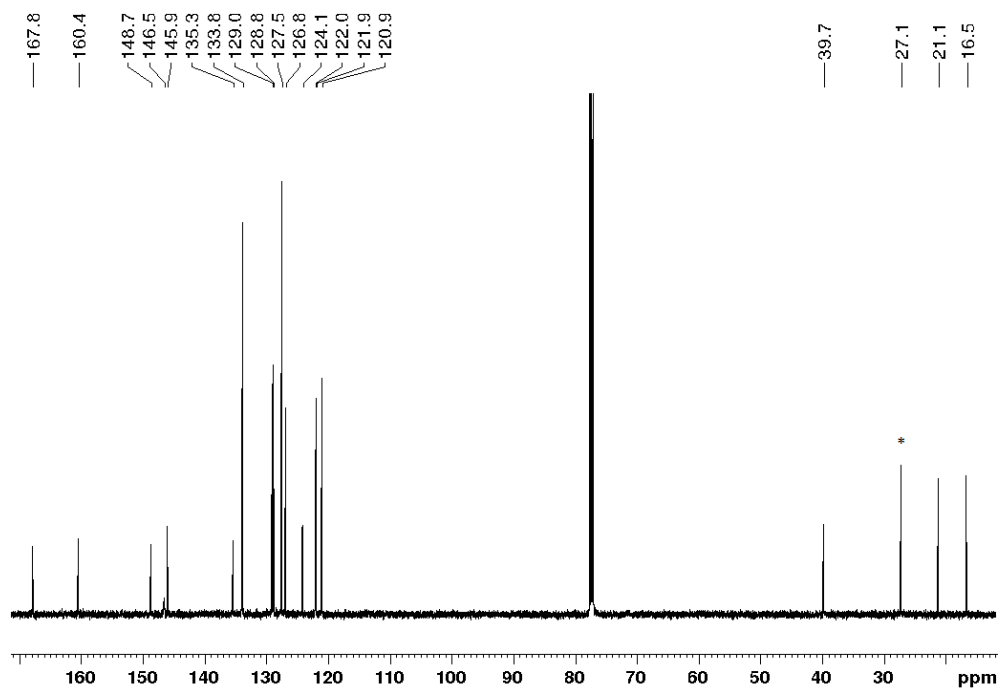
Obr. 81: 40,6 MHz 1D ^{15}N NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8b** v CDCl_3 .



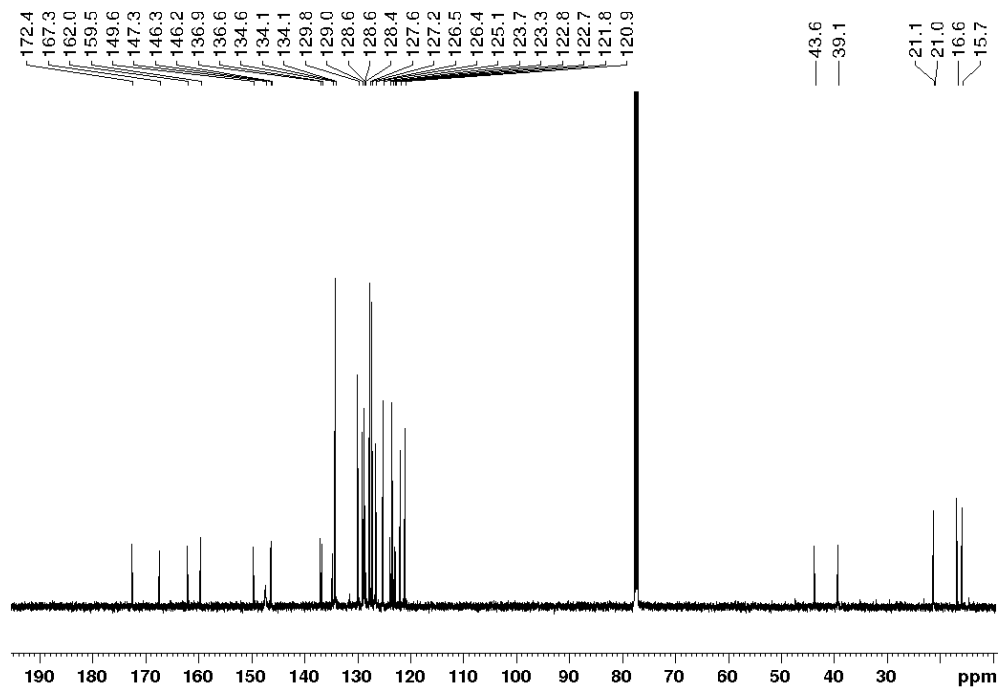
Obr. 82: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum triazaborinu-triazaborinonu **13a** v CDCl_3 .



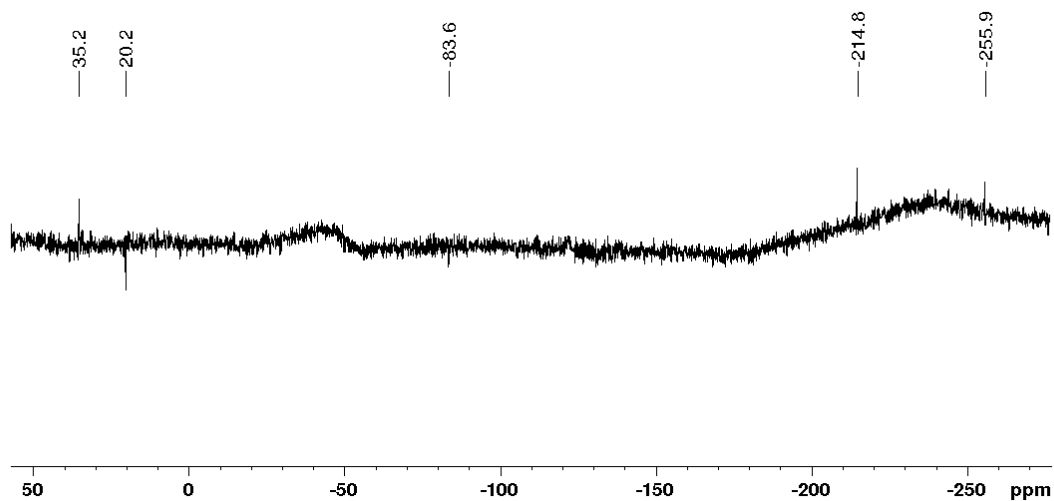
Obr. 83: 50,7 MHz 1D ^{15}N NMR spektrum triazaborinu-triazaborinonu **13a** v CDCl_3 .



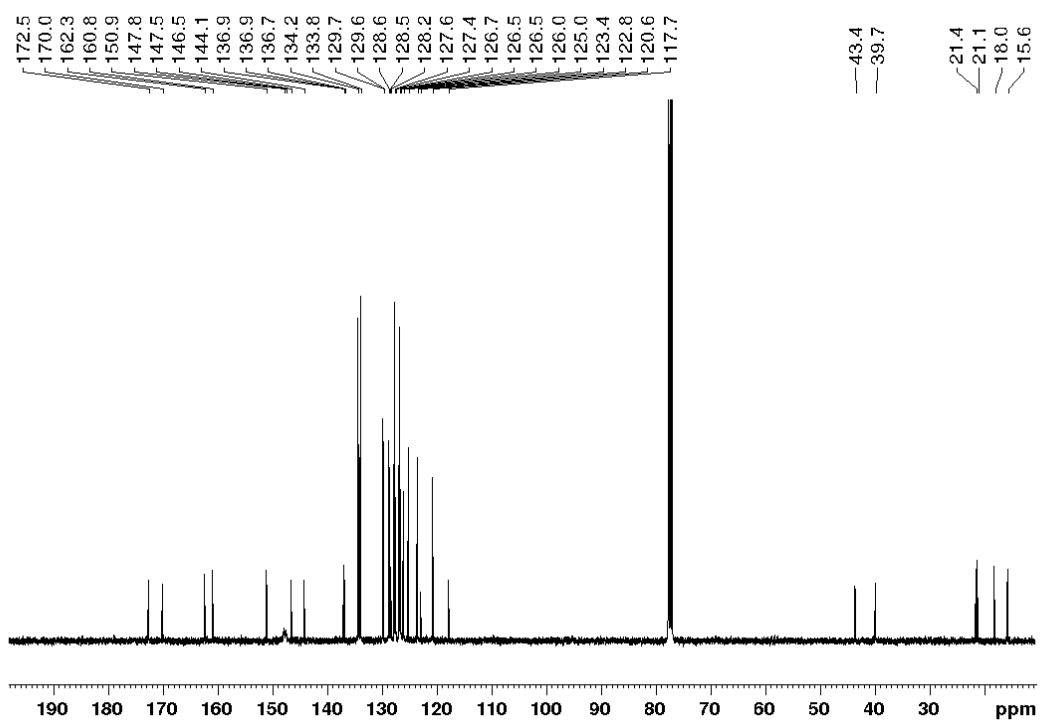
Obr. 84: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum bis(oxadiazaborinu) **14a** v CDCl_3 (hvězdičkou označen signál rozpouštědla (cyklohexan)).



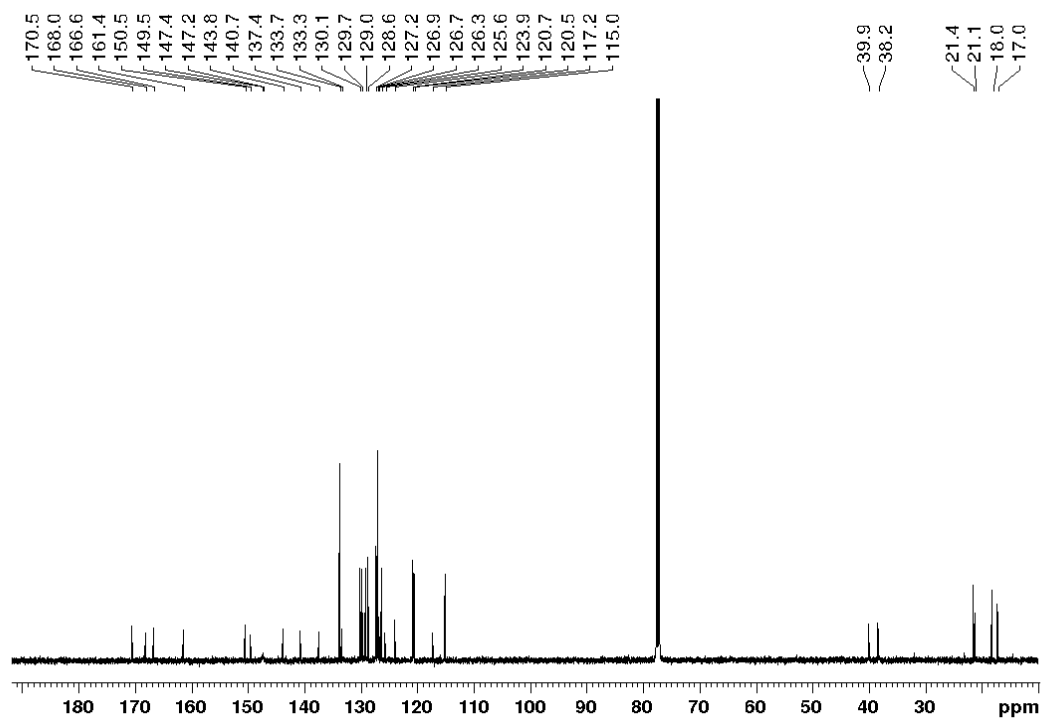
Obr. 85: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum oxadiazaborinu-triazaborinonu **15a** v CDCl_3 .



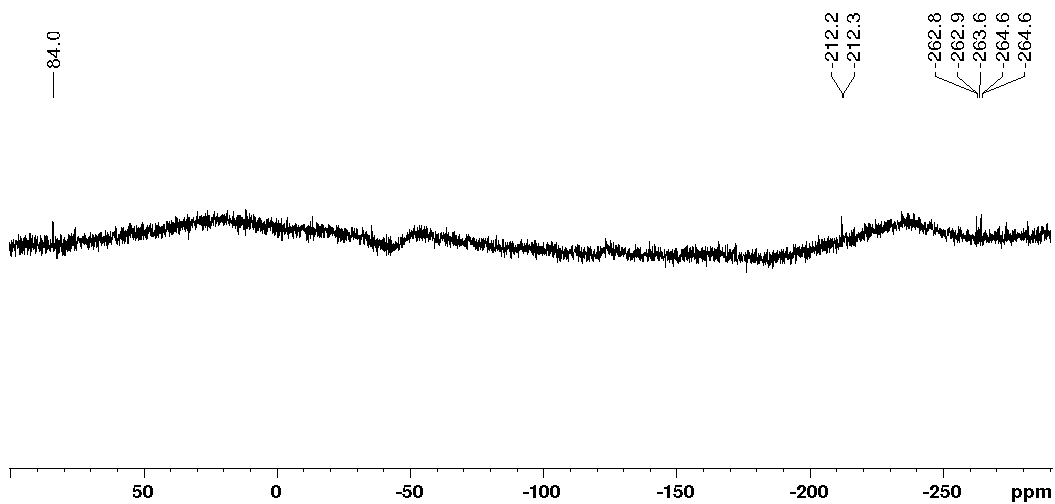
Obr. 86: 50,7 MHz 1D ¹⁵N NMR spektrum oxadiazaborinu-triazaborinonu **15a** v CDCl₃.



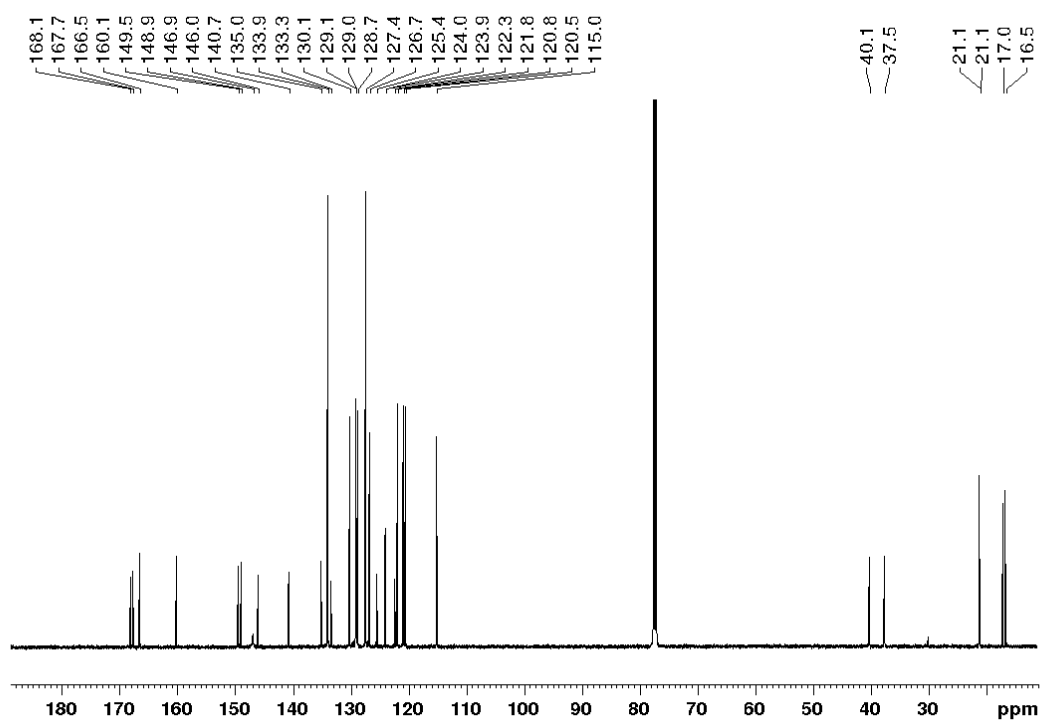
Obr. 87: 100,6 MHz ¹³C NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinonu **12b** v CDCl₃.



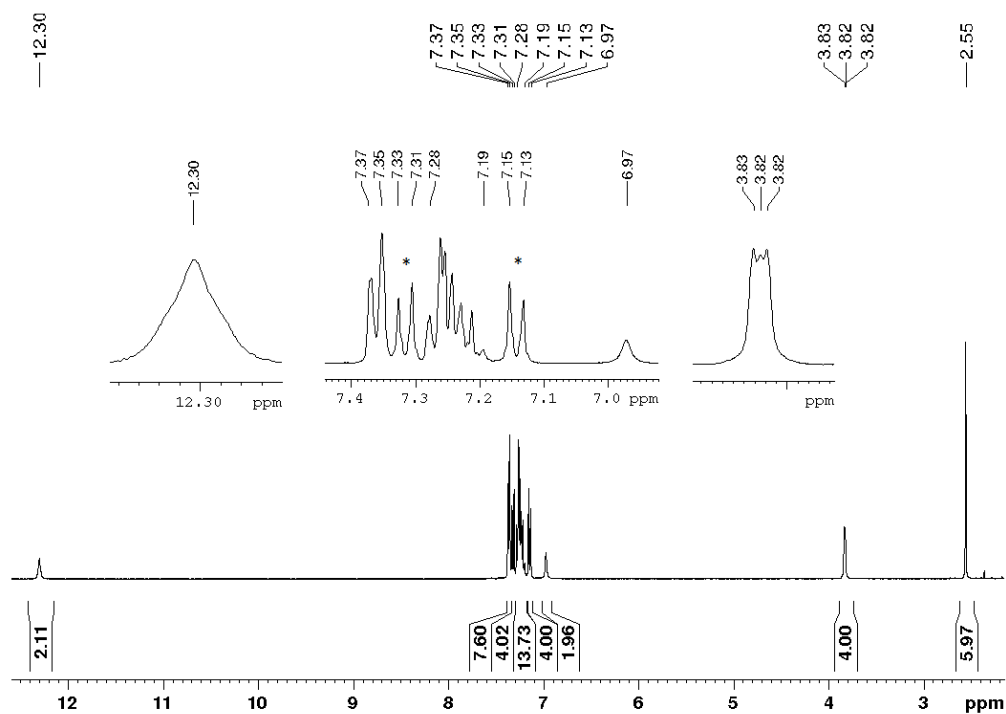
Obr. 88: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum látky **16a** v CDCl_3 .



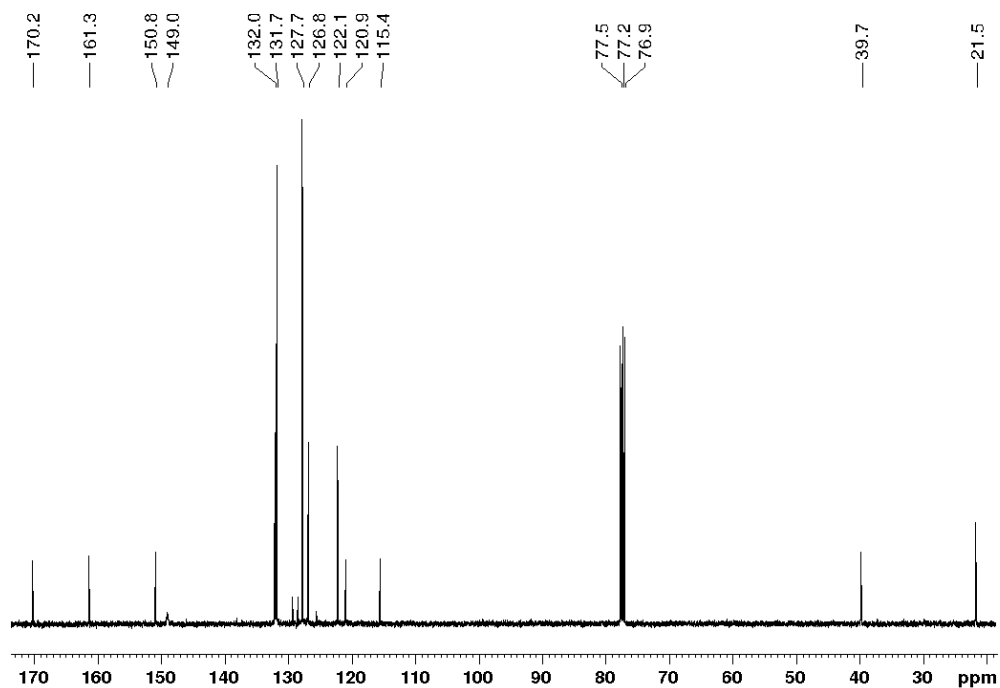
Obr. 89: 50,7 MHz 1D ^{15}N NMR spektrum látky **16a** v CDCl_3 .



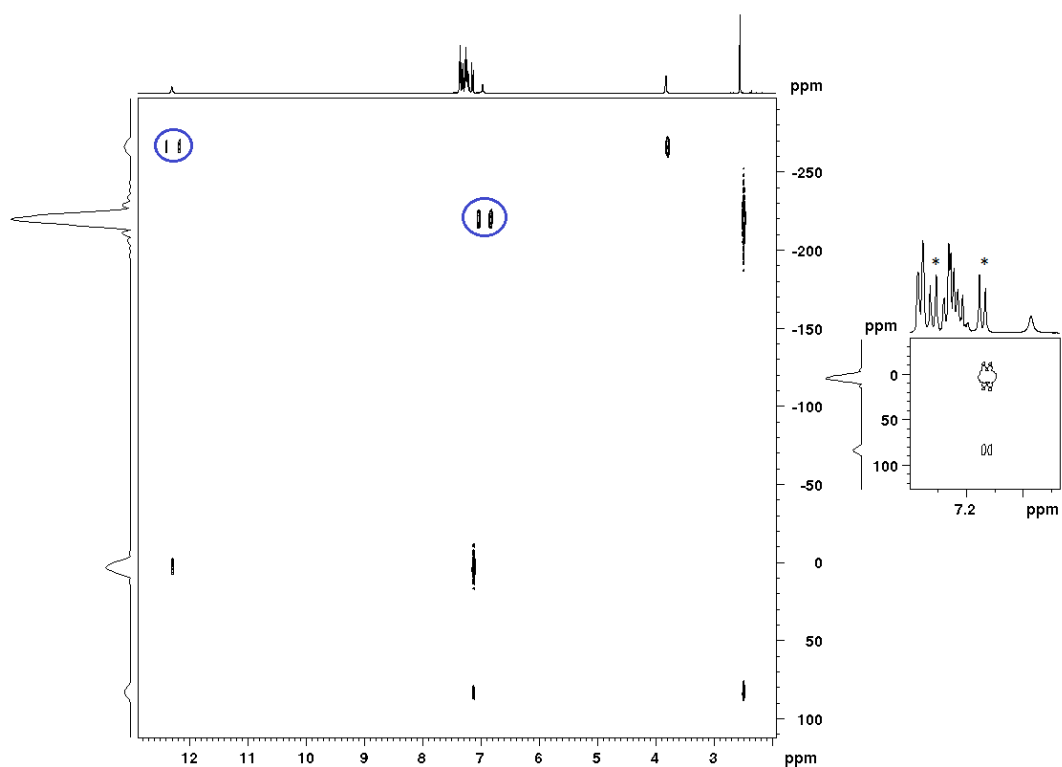
Obr. 90: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum látky **17a** v CDCl_3 .



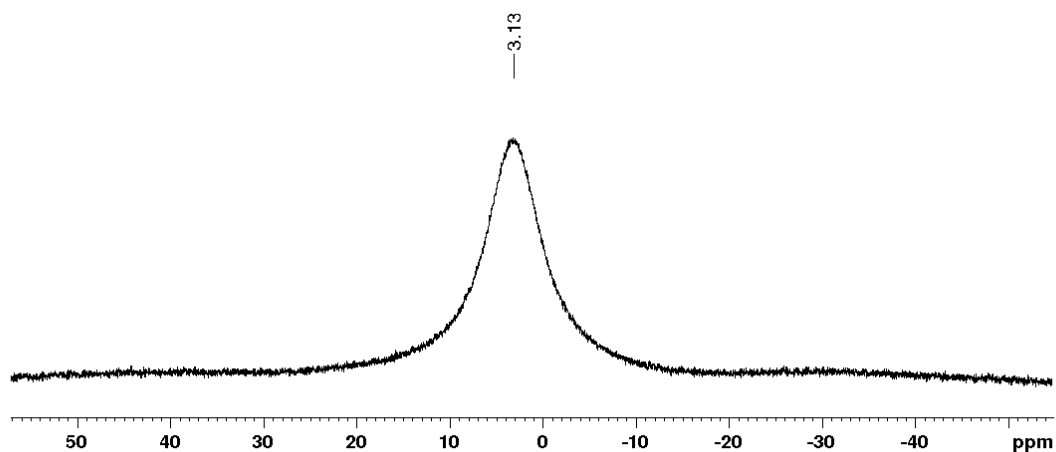
Obr. 91: 400 MHz ^1H NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6c** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jadra vyznačeny hvězdičkou).



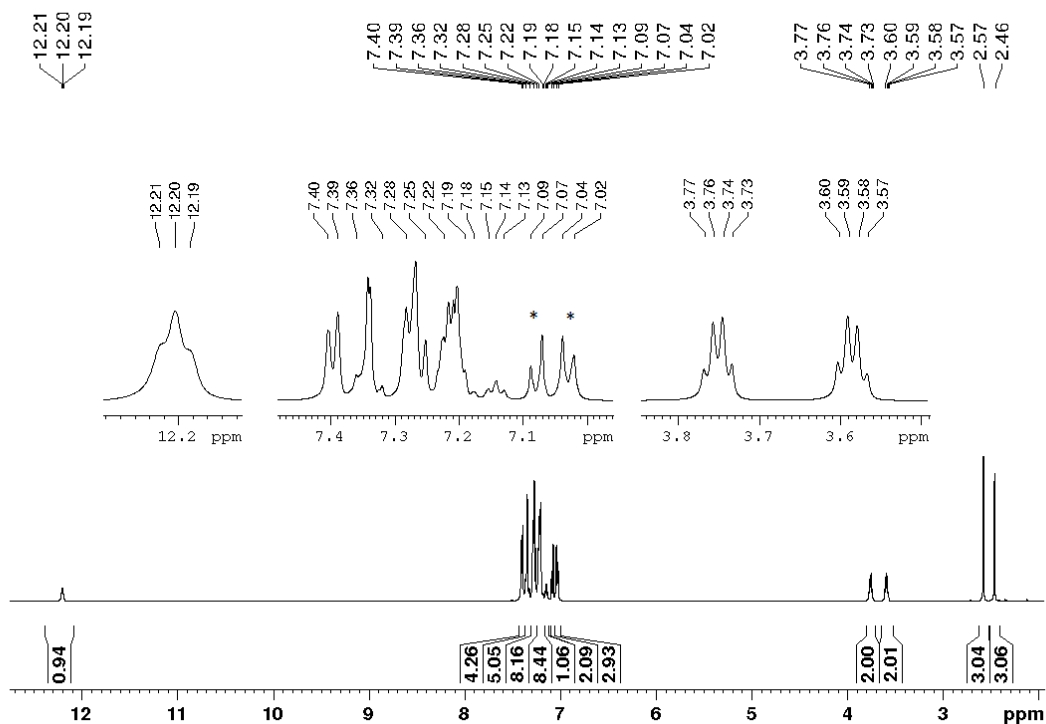
Obr. 92: 100,6 MHz ^{13}C NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6c** v CDCl_3 .



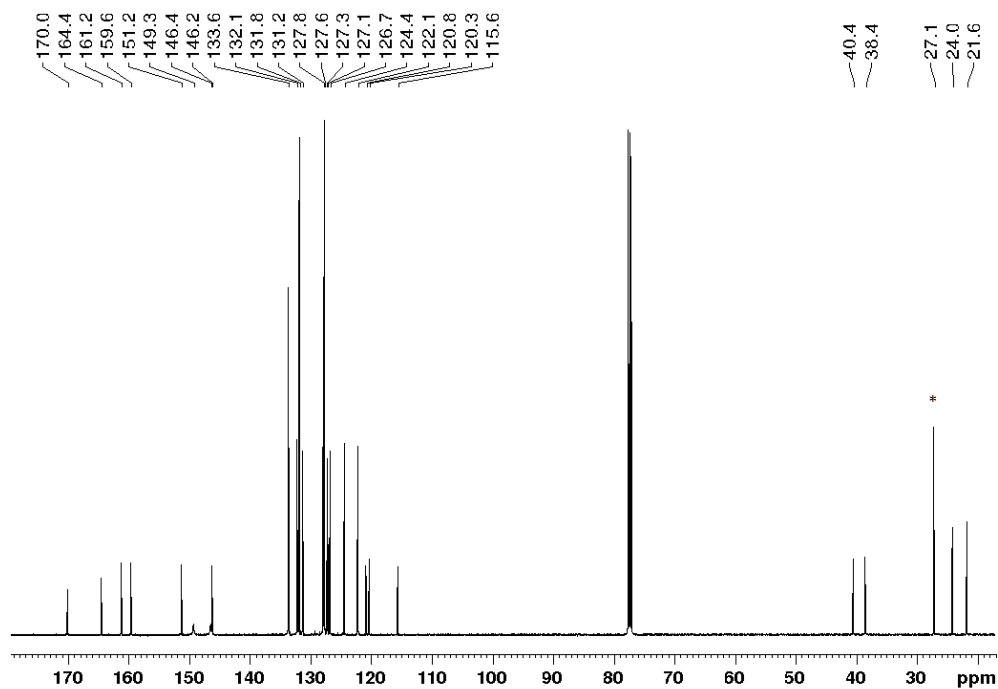
Obr. 93: 400 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6c** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jadra vyznačeny hvězdičkou, jednovazebná interakce N–H vyznačena modře).



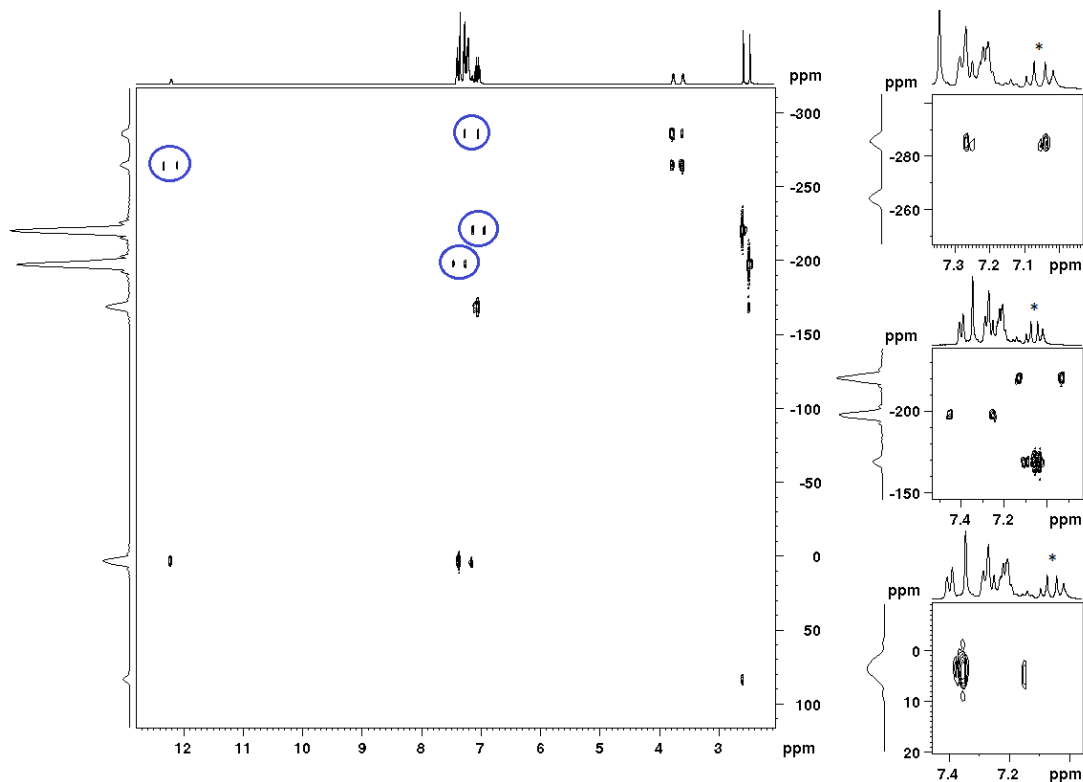
Obr. 94: 128,4 MHz ^{11}B NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6c** v CDCl_3 .



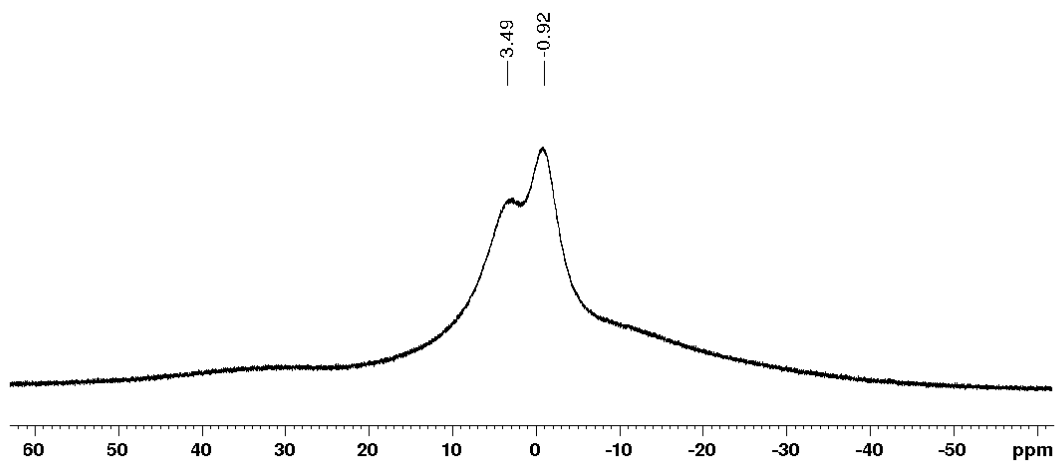
Obr. 95: 500 MHz ^1H NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8c** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jadra vyznačeny hvězdičkou).



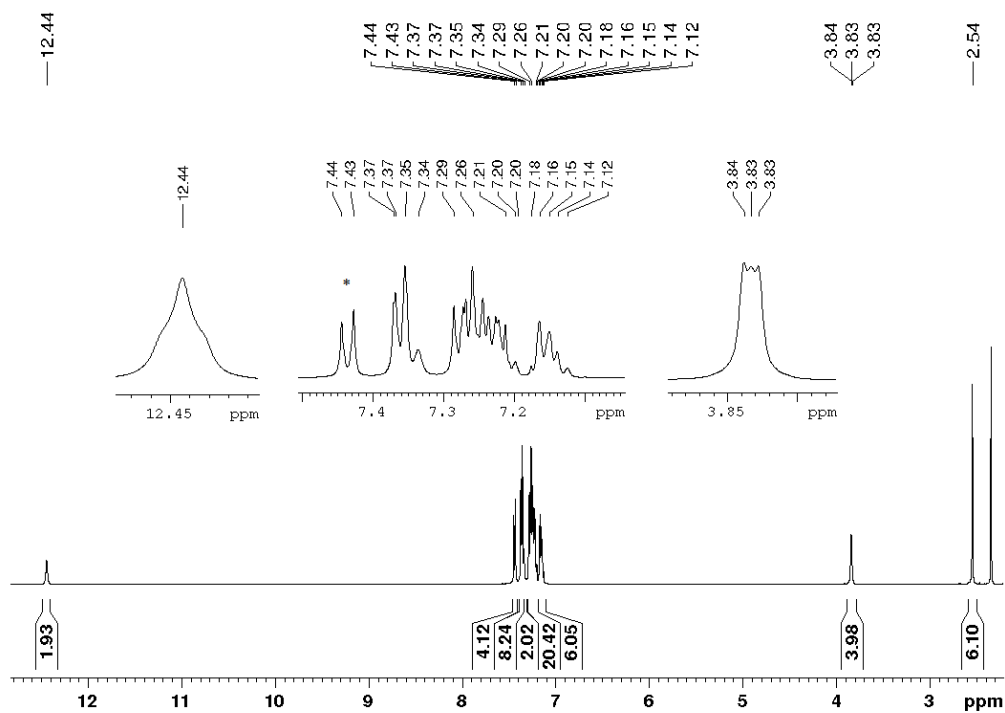
Obr. 96: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8c** v CDCl_3 (hvězdičkou označen signál rozpouštědla (cyklohexan)).



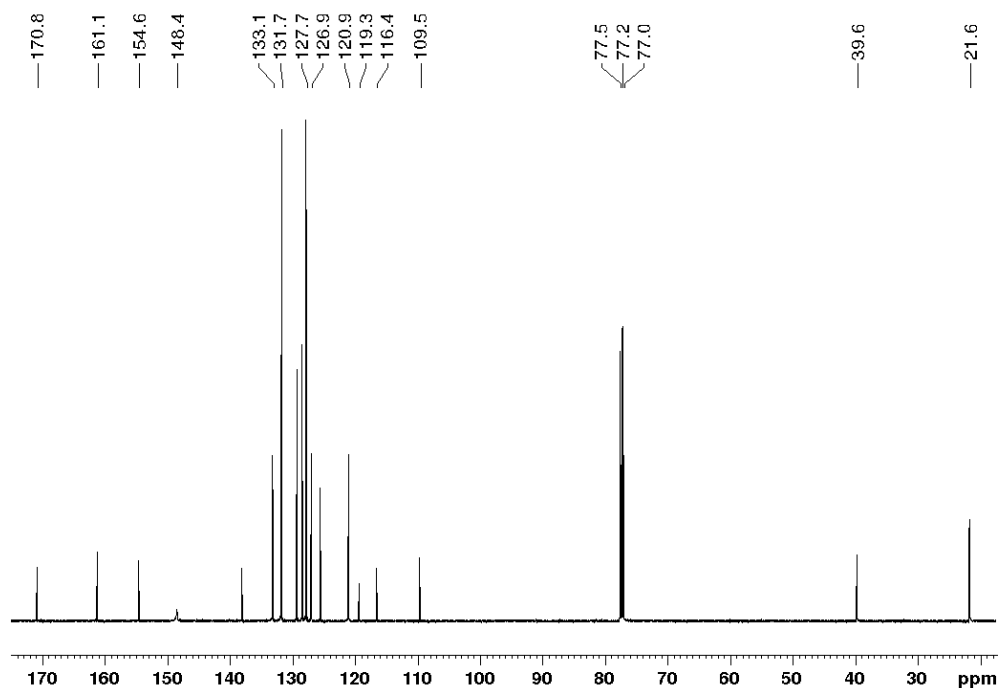
Obr. 97: 500 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8c** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jádra vyznačeny hvězdičkou, jednovazebná interakce N–H vyznačena modře).



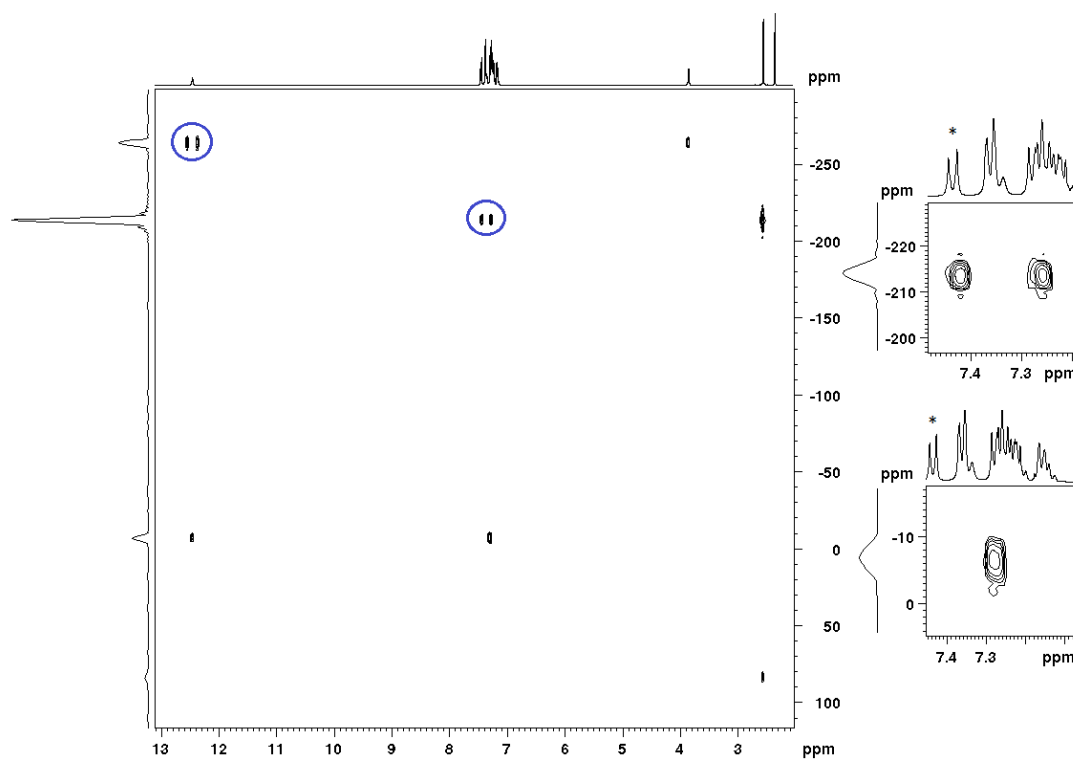
Obr. 98: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8c** v CDCl_3 .



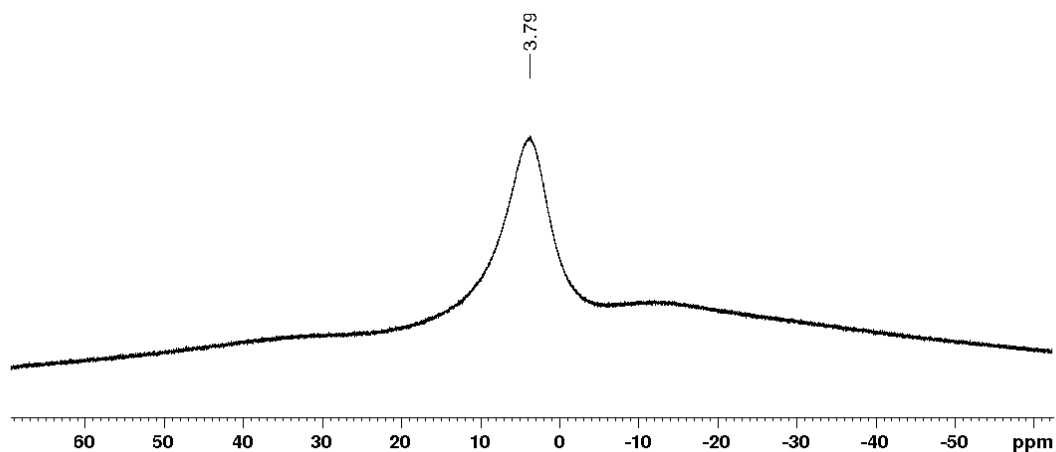
Obr. 99: 500 MHz ^1H NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6d** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jadra vyznačeny hvězdičkou).



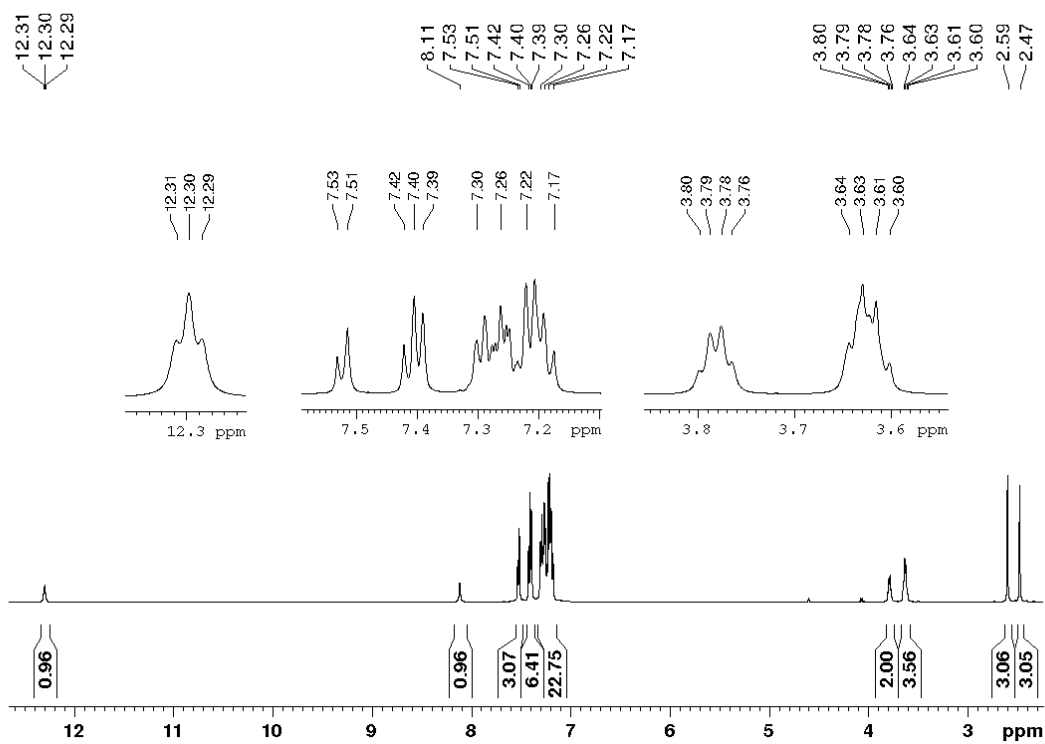
Obr. 100: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6d** v CDCl_3 .



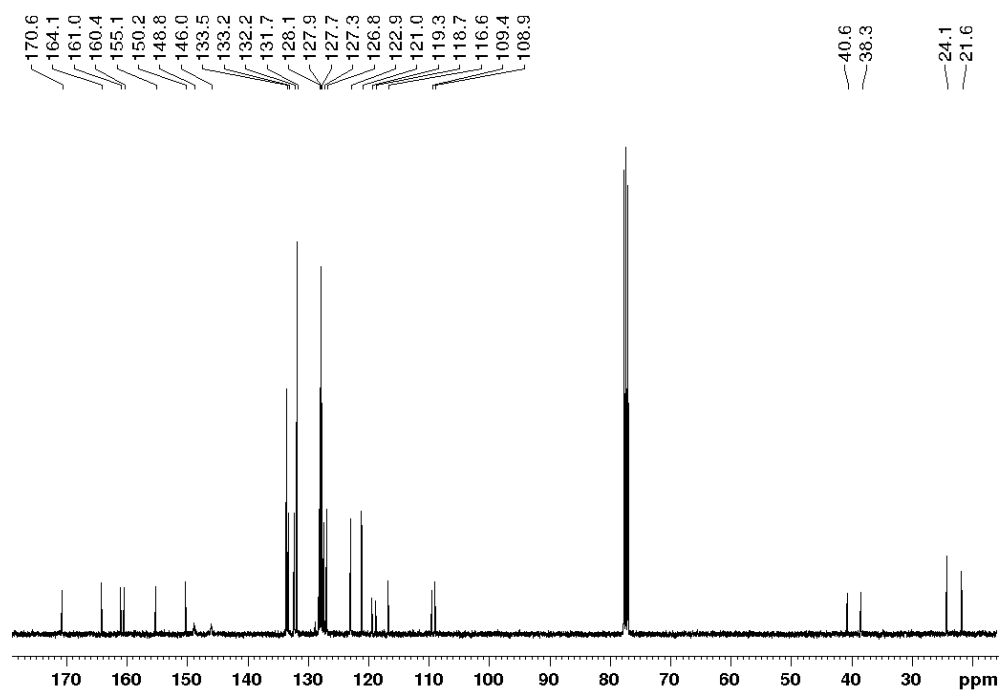
Obr. 101: 500 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6d** v CDCl_3 (vodíky 1,4-disubstituovaného benzenového jadra vyznačeny hvězdičkou, jednovazebná interakce N-H vyznačena modře).



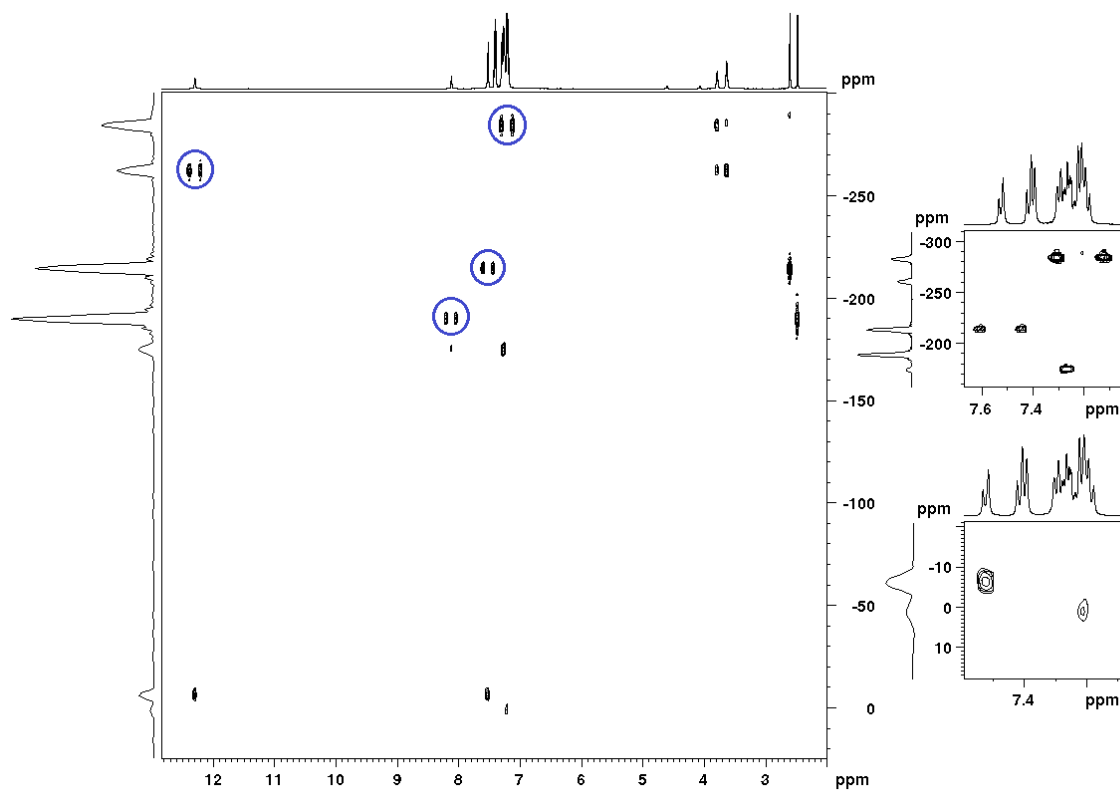
Obr. 102: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum bis(oxazaborinu) **6d** v CDCl_3 .



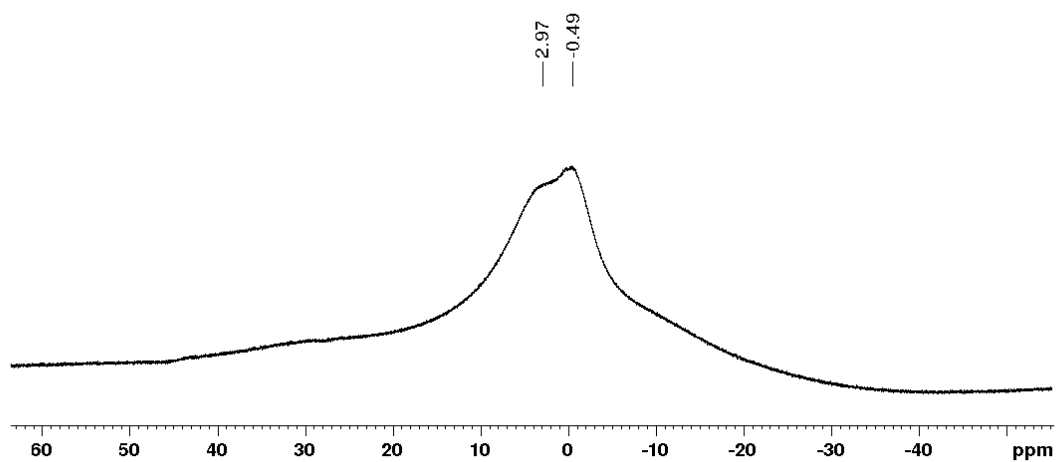
Obr. 103: 500 MHz ^1H NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8d** v CDCl_3 .



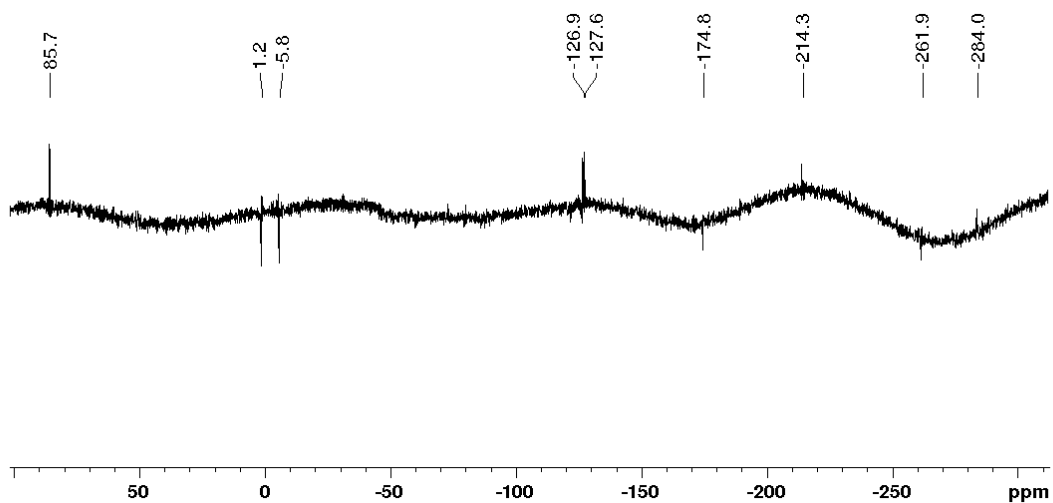
Obr. 104: 100,6 MHz ^{13}C NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8d** v CDCl_3 .



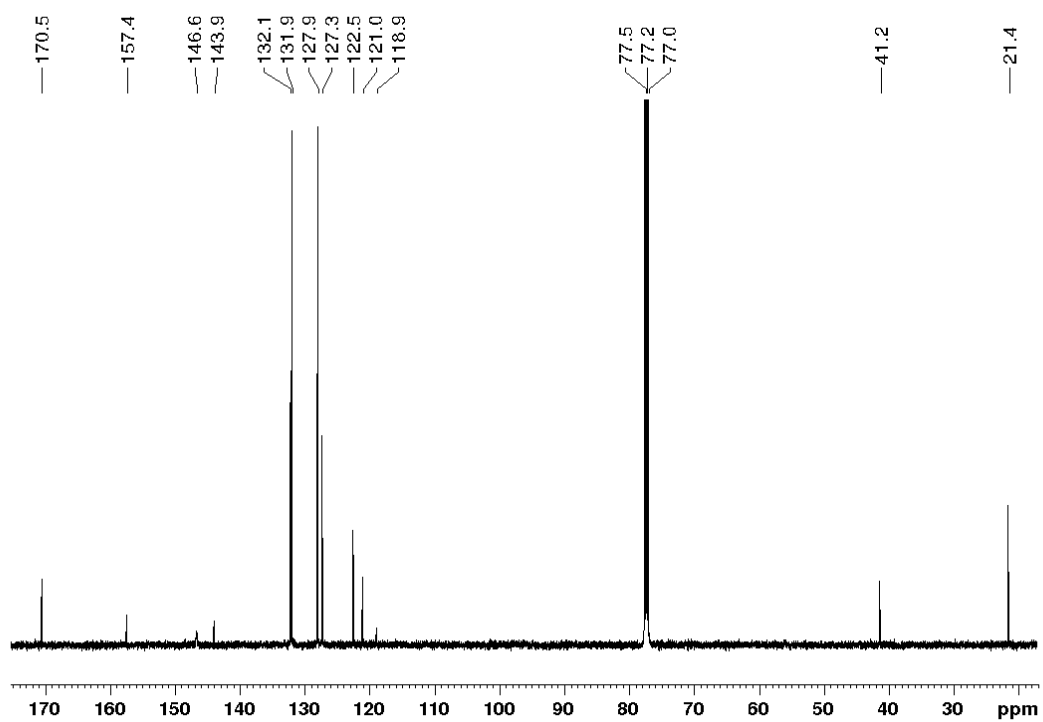
Obr. 105: 500 MHz ^1H - ^{15}N gsHMBC NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8d** v CDCl_3 (jednovazebná interakce N-H vyznačena modře).



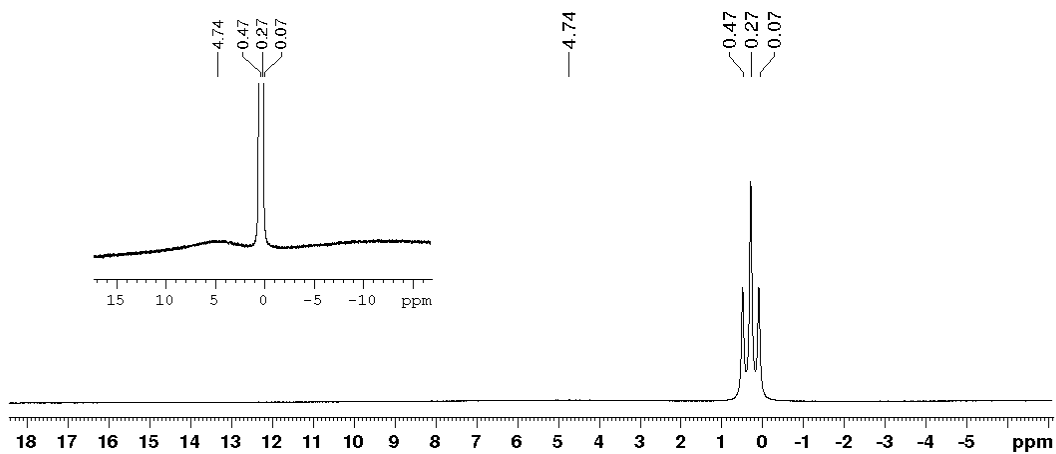
Obr. 106: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8d** v CDCl_3 .



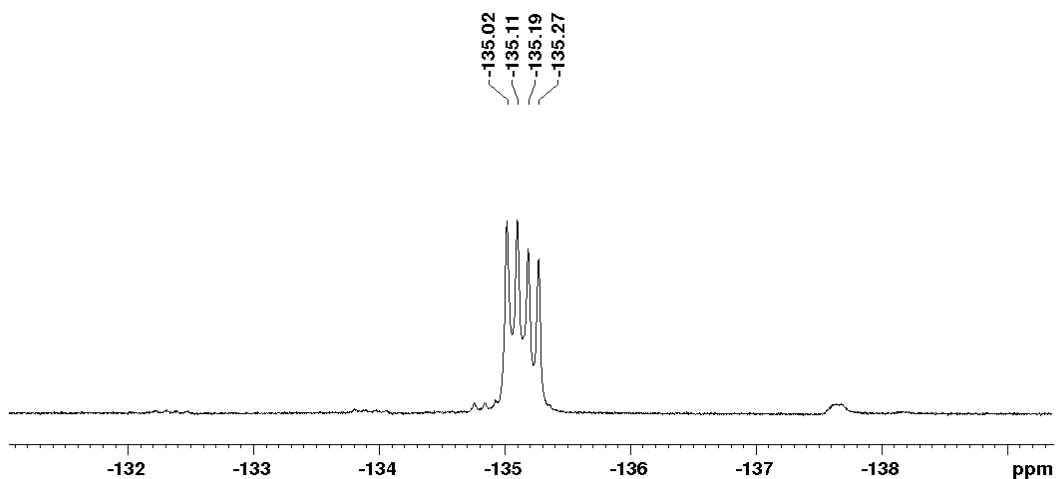
Obr. 107: 50,7 MHz 1D ^{15}N NMR spektrum oxazaborinu-triazaborinu **8d** v CDCl_3 .



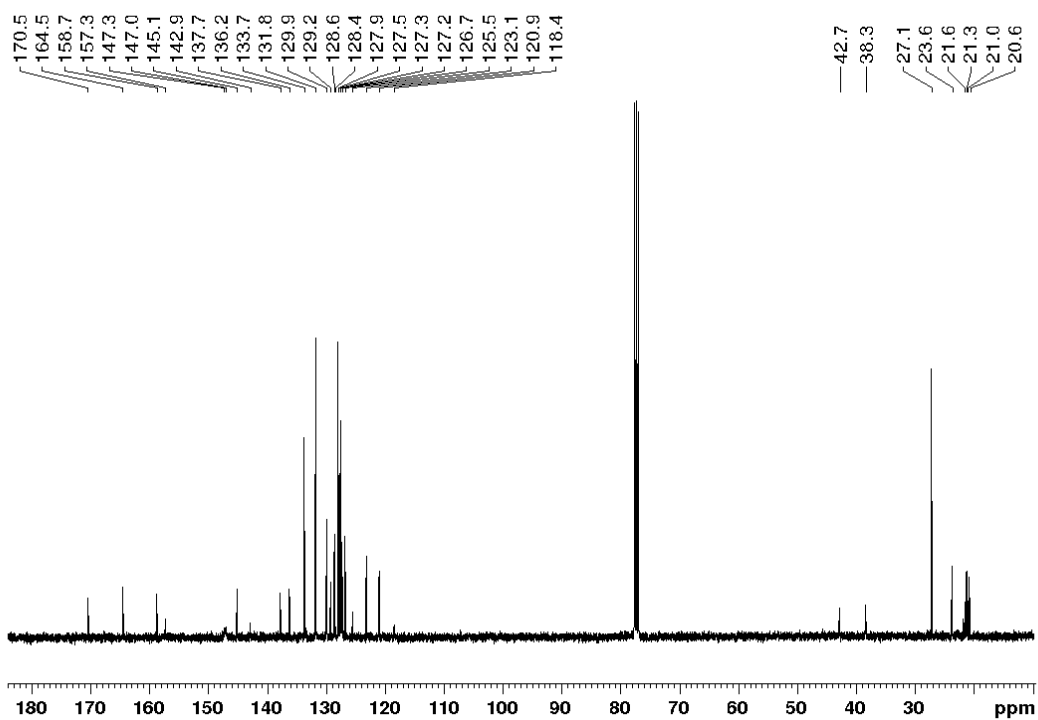
Obr. 108: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum látky **18a** v CDCl_3 .



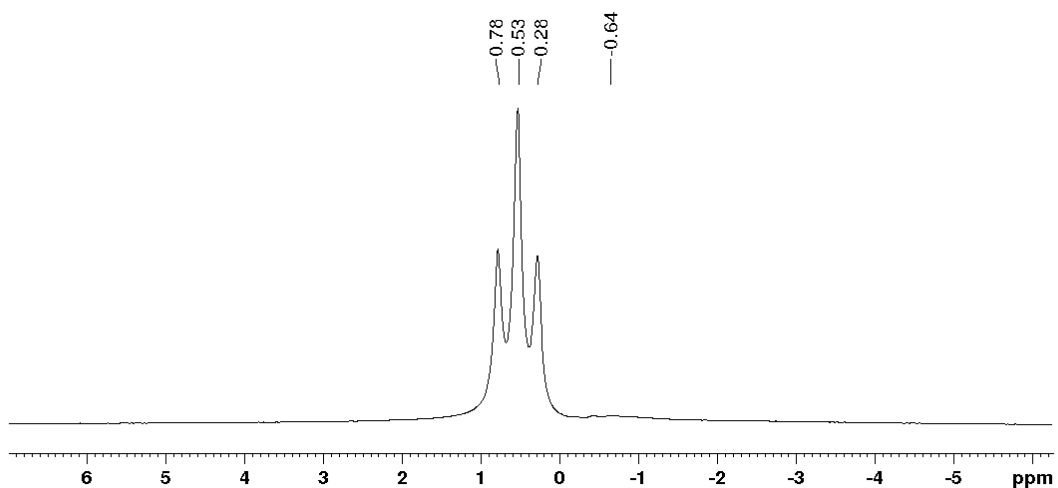
Obr. 109: 160,5 MHz ^{11}B NMR spektrum látky **18a** v CDCl_3 .



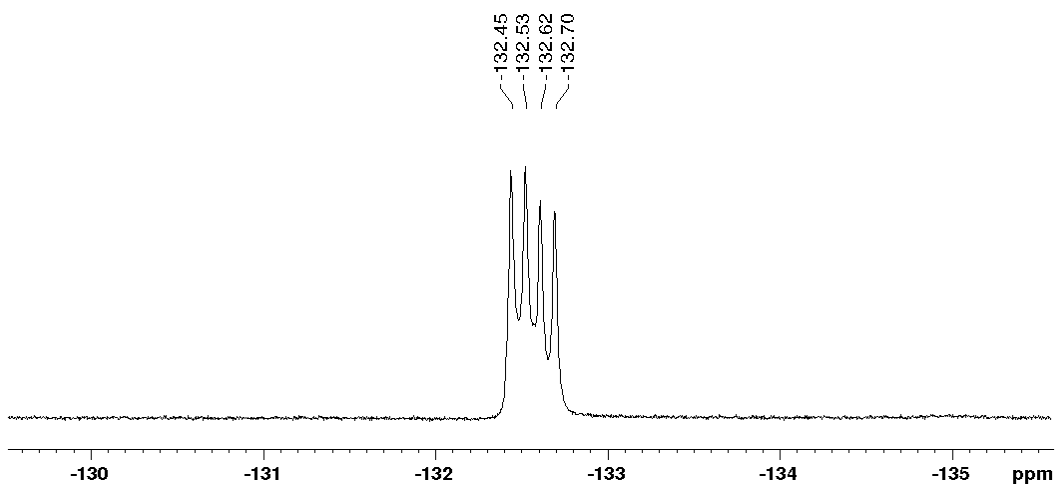
Obr. 110: 376,5 MHz ^{19}F NMR spektrum látky **18a** v CDCl_3 .



Obr. 111: 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrum látky **19a** v CDCl_3 .



Obr. 112: 1128,4 MHz ^{11}B NMR spektrum látky **19a** v CDCl_3 .



Obr. 113: 376,5 MHz ^{19}F NMR spektrum látky **19a** v CDCl_3 .