

UNIVERZITA PARDUBICE
Fakulta chemicko-technologická
Katedra obecné a anorganické chemie

Studium reaktivity latentních heterocyklických dienů obsahující
fosfor a arsen

Disertační práce

2021

Autor: Ing. Vít Kremláček

Vedoucí práce: doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

UNIVERSITY OF PARDUBICE
Faculty of Chemical Technology
Department of General and Inorganic Chemistry

The Reactivity of Latent Heterocyclic Dienes Containing
Phosphorus and Arsenic

Doctoral Thesis

2021

Author: Ing. Vít Kremláček

Supervisor: doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

Prohlašuji:

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

V Pardubicích dne 26.8. 2021

Ing. Vít Kremláček

Na tomto místě chci poděkovat zejména vedoucímu mé práce doc. Ing. Liboru Dostálovi, Ph.D. za odborné vedení, výborné pracovní podmínky a vstřícné jednání. Děkuji také celému kolektivu Katedry obecné a anorganické chemie za přátelskou atmosféru a spolupráci. V neposlední řadě děkuji i své rodině za podporu a zázemí, bez kterých bych celé studium nemohl zvládnout. Za finanční podporu výzkumu děkuji Grantové agentuře České republiky (projekt 18-10222S).

Anotace

Tato práce se věnuje převážně studiu reaktivity C,N a N,C,N chelatovaných fosfinidenů a arsinidenů. Připravené produkty jsou následně také charakterizovány. Teoretická část je pojata jako rešerše přípravy a reaktivity pniktinidenů a některých heteropniktolů. Diskuze je věnována nejprve unikátnímu nejednoznačnému chování N,C,N chelatovaných fosfinidenů a arsinidenů, díky čemuž mohou vystupovat jako čtyřelektronové donory, ale i jako heterodieny v hetero-Diels-Alderově [4+2] cykloadici. Následující část dokazuje tento předpoklad na reaktivitě C,N chelatovaného fosfinidenu. Diskuze se poté věnuje reaktivitě C,N a N,C,N chelatovaných arsinidenů vůči elektronově chudým alkynům, na což navazuje rozsáhlá studie reaktivity fosfinidenů a arsinidenů vůči *N*-substituovaným maleimidům, přičemž je tato reaktivita diskutována i v porovnání se strukturně blízkými stibinideny a bismutinideny. Poslední část diskuze se zabývá přípravou a reaktivitou arsinidenu chelatovaného nesymetrickým N,C,N ligandem obsahujícím jednu aminovou a jednu iminovou donorovou skupinu. Připravené sloučeniny jsou charakterizovány multinukleární NMR spektroskopií, rentgenostrukturní analýzou, infračervenou a Ramanovou spektroskopií, hmotnostní spektrometrií, elementární analýzou a měřením bodu tání.

Klíčová slova

Fosfor, arsen, chelatující ligand, pniktiniden, 2,1-benzazapniktol, hetero-Diels-Alderova cykloadice, koordinační sloučeniny

Annotation

This thesis is focused mainly on the study of the reactivity of C,N and N,C,N chelated fosfinidenes and arsinidenes. Prepared compounds were subsequently also characterized. The theoretical part is drafted as a literary search dealing with the preparation and reactivity of pnictinidenes and several heteropnictoles. The discussion is dedicated in the first part toward the unique ambiguous behaviour of the N,C,N chelated phosphinidenes and arsinidenes, which allows them to act as either four-electron donors, or heterodienes in hetero-Diels-Alder [4+2] cycloaddition. The following part demonstrates this presupposition on the reactivity of a C,N chelated fosfinidene. The discussion then focuses on the reactivity of C,N and N,C,N chelated arsinidenes toward electron-poor alkynes, which is followed by a comprehensive study regarding the reactivity of fosfinidenes and arsinidenes toward *N*-substituted maleimides, while also discussing this reactivity in the comparison with structurally related stibinidenes and bismuthinidenes. The final part of the discussion concerns itself with the preparation and reactivity of an arsinidene chelated by an unsymmetrical N,C,N ligand containing one amine and one imine donor group. Prepared compounds are characterized by multinuclear NMR spectroscopy, X-ray diffraction crystallography, infrared and Raman spectroscopy, mass spectrometry, elemental analysis and their melting point was estimated.

Keywords

Phosphorus, arsenic, chelating ligand, pnictiniden, 2,1-benzazapnictol, hetero-Diels-Alder cycloaddition, coordination compounds

Seznam zkratek

- APT – Attached Proton Test
- Ar – aryl
- C,N^{Dipp} – bidentátní ligand vázáný k centrálnímu atomu jedním atomem uhlíku a dusíku, obsahující 2,6-*diiso*-propylfenylovou skupinu
- CAAC – cyklický alkyl-amino karben
- COSY – Correlated Spectroscopy
- DFT – Density Functional Theory
- Dipp – 2,6-*diiso*-propylfenyl
- DMAD – dimethylacetylendikarboxylát
- Et – ethyl
- Hbpin – pinakolboran
- HMBC – Heteroatom Multiple Bond Correlation
- HMQC – Heteroatom Multiple Quantum Correlation
- HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital
- HSQC – Heteroatom Signe Quantum Correlation
- IČ – Infračervená oblast elektromagnetického spektra
- i*Pr – *iso*-propyl
- LB – Lewisova báze
- LK – Lewisova kyselina
- LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- Me – methyl
- Mes – mesityl
- Mes* – 2,3,6-*triter*-butylfenyl
- N,C,N (C,N) – tridentátní (bidentátní) ligand vázáný k centrálnímu atomu jedním atomem uhlíku a dvěma (jedním) atomy dusíku
- N,C,N^{Dmp} - bidentátní ligand vázáný k centrálnímu atomu jedním atomem uhlíku a dvěma atomy dusíku, obsahující dvě 2,6-dimethylfenylové skupiny
- N,C,N^{*t*Bu} – bidentátní ligand vázáný k centrálnímu atomu jedním atomem uhlíku a dusíku, obsahující dvě *tert*-butylové skupiny
- NBO – Natural Bond Orbital
- n*BuLi – 1-butyl lithium
- NICS – Nucleus-Independent Chemical Shifts

NMR – Nukleární magnetická rezonance

NPA – Natural Population Analysis

NRT – Natural Resonance Theory

OTf – triflát

Ph – fenyl

PyF – 2,3,5,6-tetrafluoropyridyl

QTAIM – Quantum Theory of Atoms in Molecules

R – alkyl

*t*Bu – *tert*-butyl

THF – tetrahydrofuran

TON – Turnover Number

TOF – Turnover Frequency

UV-VIS – ultrafialová a viditelná oblast elektromagnetického spektra

WBI – Wiberg Bond Indices

Σ_{koval} – suma kovalentních poloměrů dvou atomů účastnících se jednoduché nebo dvojně vazby

Σ_{vdW} – suma van der Waalsových poloměrů dvou atomů

Obsah

1	Úvod.....	11
2	Elektronové vlastnosti prvků 15. skupiny.....	11
3	Pniktinideny	12
3.1	Fosfinideny	13
3.2	Arsinideny.....	18
3.3	Stibinideny	19
3.4	Bismutinideny.....	20
4	Výsledky předchozí práce	23
5	Heteropniktoly.....	24
5.1	1,2-heterofosfoly.....	25
5.1.1	1,2-azafosfoly.....	25
5.1.2	1,2-oxafosfoly	28
5.1.3	1,2-thiafosfoly	28
5.2	1,3-heterofosfoly.....	29
5.2.1	1,3-azafosfoly.....	30
5.2.2	1,3-oxafosfoly	30
5.2.3	1,3-thiafosfoly	31
5.3	1,2-heteroarsoly	31
5.4	1,3-heteroarsoly	32
5.4.1	1,3-azaarsoly	32
5.4.2	1,3-oxaarsoly.....	33
5.4.3	1,3-thiaarsoly.....	34
5.5	2,1-benzapniktoly	35
5.6	Shrnutí rešerše a definování cílů disertační práce.....	37
6	Experimentální část	39
6.1	Použitá technika a chemikálie.....	39

6.2	Použité experimentální techniky.....	40
6.2.1	NMR spektroskopie	40
6.2.2	Rentgenostrukturní analýza.....	41
6.2.3	Infračervená spektroskopie	42
6.2.4	Ramanova spektroskopie	42
6.2.5	ESI-hmotnostní spektrometrie	42
6.2.6	Elementární analýza	43
6.2.7	Bod tání	43
6.3	Příprava nepublikovaných sloučenin	43
7	Diskuze.....	57
7.1	Vazebná situace v pniktinidenech - důvody pro přípravu 2,1-benzazapniktolů..	57
7.2	Studium reaktivity sloučeniny 1	63
7.2.1	Cykloadiční reaktivita sloučeniny 1	64
7.2.2	Koordinační schopnosti sloučeniny 1	73
7.3	Heterodienový charakter organoarsenných sloučenin.	79
7.3.1	Cykloadiční reaktivita sloučeniny 2.....	80
7.3.2	Cykloadiční reaktivita sloučeniny B.....	87
7.3.3	Cykloadiční reaktivita sloučeniny 15.....	92
7.4	Studium vratného průběhu cykloadičních reakcí derivátů 2,1-benzazapniktolů s maleimidy	99
7.5	Příprava a reaktivita 2,1-benzazaarsolu stabilizovaného nesymetrickým N,C,N ligandem	108
8	Závěr.....	121
9	Reference.....	123
10	Přílohy	128

1 Úvod

Experimentální část této disertační práce se věnuje sloučeninám obsahujícím fosfor či arsen ve formálním oxidačním stavu +I. Takto nízký oxidační stav prvků 15. skupiny je nutné stabilizovat. K tomuto účelu byly využity objemné chelatující N,C,N a C,N ligandy. Ač lehčí pniktinideny* formálně obsahují jednomocné prvky 15. skupiny, na základě rezonančních struktur těchto sloučenin je možné vznést argument, že existuje nezanedbatelný podíl trojmocenství centrálního atomu (Schéma 1). Tím se cílové sloučeniny zároveň blíže podobají heteroaromatickým 2,1-benzazafosfolům a 2,1-benzazaarsolům. Oběma limitním formám (pniktinidenům a heteropniktolům), jejich syntézám a případné reaktivitě se bude věnovat následující rešerše, zejména s ohledem na tematiku řešenou v rámci disertační práce.

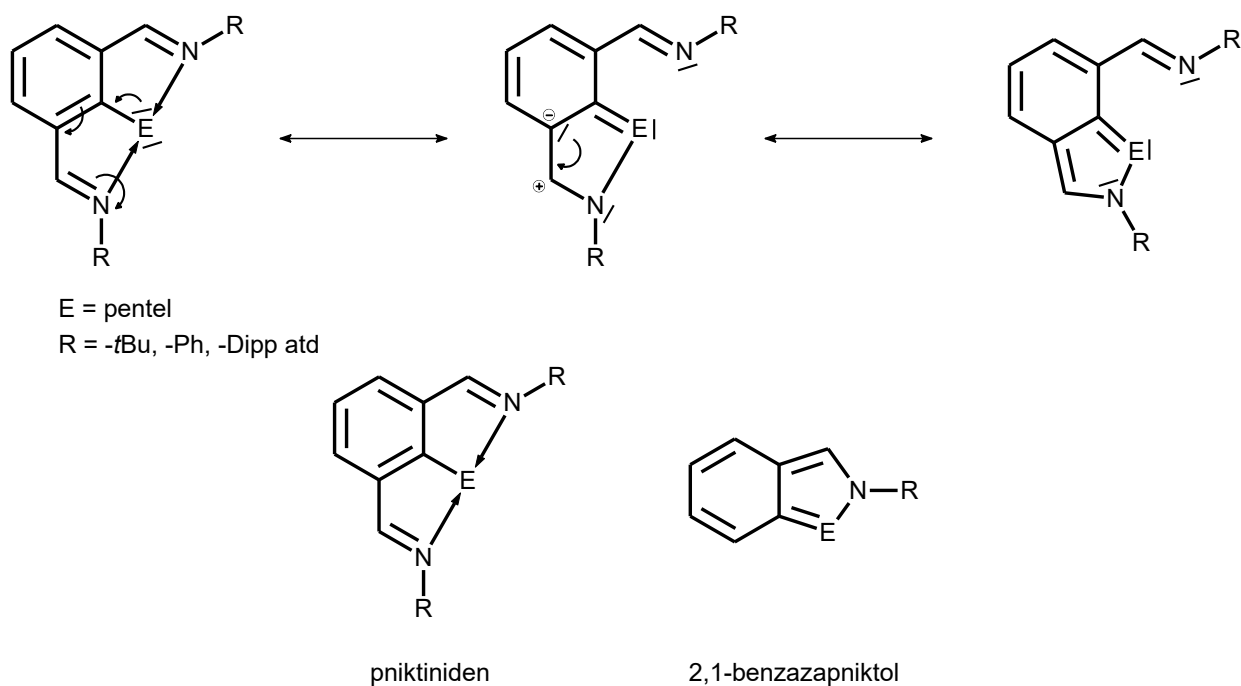


Schéma 1.† Vybrané rezonanční struktury N,C,N chelatovaného pniktinidenu, znázornění rozdílu mezi pniktinidenem a 2,1-benzapniktolem

2 Elektronové vlastnosti prvků 15. skupiny

Elementární pentely disponují pěti valenčními elektrony. Mohou tedy tvořit sloučeniny v záporném oxidačním stavu –III, například formálně binární sloučeniny s vodíkem. Dále mohou tvořit sloučeniny s oxidačním stavem +III, jejichž stabilita roste s rostoucí atomovou hmotností vlivem efektu inertního páru. Příkladem mohou být jejich halogenidy a organokovové sloučeniny.

* Názvosloví je převzato z anglické odborné literatury zabývající se danou tematikou.

† V následujícím textu jsou ne vazebné elektronové páry uvedeny jen v případech, kdy je to užitečné pro diskusi.

Opačný trend je pak možné pozorovat u sloučenin s oxidačním stavem +V, kde silné oxidační vlastnosti bismutičnanů kontrastují s redoxní stabilitou dusičnanů.

Z hlediska tématu této práce je však důležité se zaměřit na oxidační stav +I. Jedná se o velmi reaktivní oxidační stav pentelů, který se v anorganických sloučeninách vyskytuje jen zřídka – existují kyseliny didusná a trihydrogenfosforová, které však nejsou redoxně stálé. V organokovové chemii je pro stabilizaci oxidačního stavu +I při laboratorních podmínkách nutné využít vhodných ligandů. Takto stabilizované sloučeniny se v literatuře běžně nazývají pniktinideny (R-E, kde E = P, As, Sb, Bi).

3 Pniktinideny

V teoretickém jednoduchém pniktinidenu lze popsat dva kvantové stavy, v nichž se valenční elektrony na centrálním atomu mohou nacházet – tripletový a singletový (Schéma 2). Téma energetické difference tripletového a singletového stavu fosfinidenů bylo teoreticky zpracováno a vychází z něj, že v případě jednoduchých fosfinidenů je tripletový stav tím základním, zatímco směrem dolů ve skupině roste stabilita stavu singletového. Izolace singletových pniktinidenů je však žádoucí kvůli přítomnosti dvou nevázebných párů na centrálním atomu, které mohou být využity pro koordinaci přechodných kovů. Existují dva časté způsoby stabilizace tohoto stavu. Prvním je zaplnění vakantního p-orbitálu pentelu nevázebným párem Lewisovy báze (LB). Druhou variantou je stabilizace Lewisovou kyselinou (LK), která je do svého vakantního orbitalu schopna přijmout jeden ze dvou nevázebných párů. Oba tyto přístupy vedou k singletovému kvantovému stavu na centrálním atomu pniktinidenu a ke snížení jeho energie.¹ Tato kapitola se věnuje právě tématu stabilizace jednotlivých pniktinidenů.

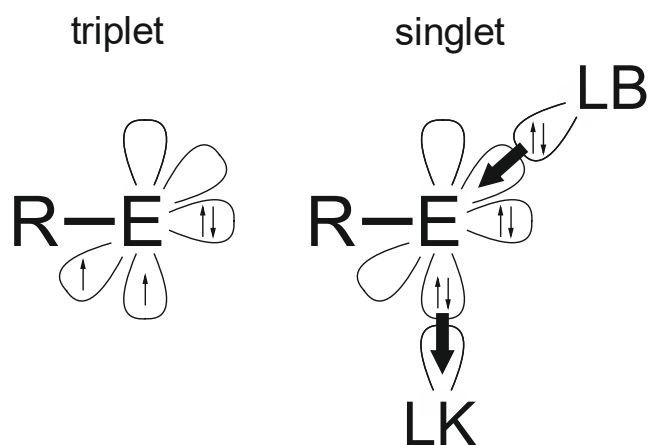
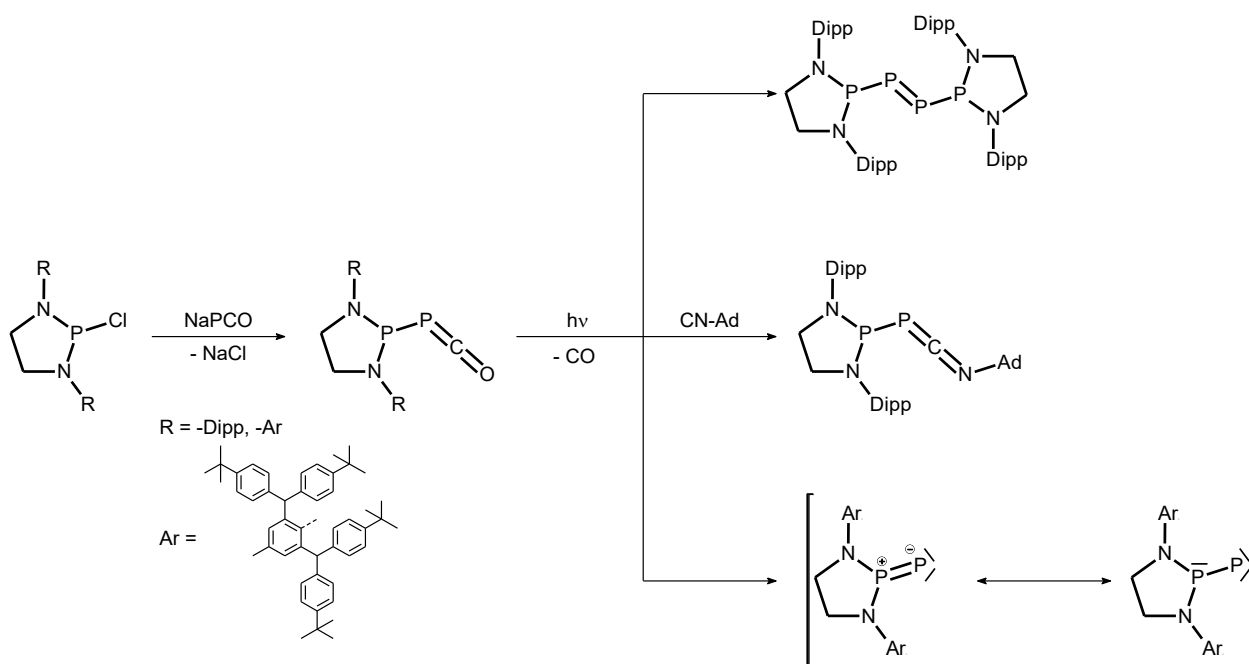


Schéma 2. Tripletový a stabilizovaný singletový stav pniktinidenu

3.1 Fosfinideny

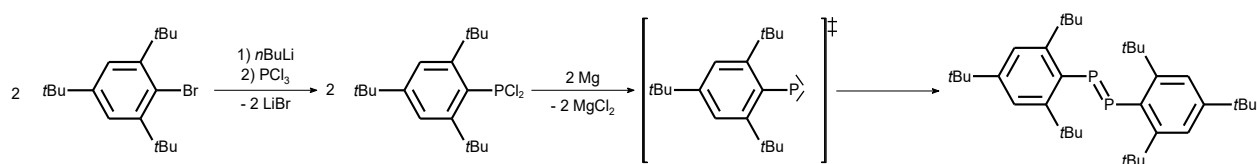
Výzkumu pniktinidenů dominuje právě studium derivátů fosforu. I přes to zůstává však tato oblast výzvou, neboť stabilizace monomerních fosfinidenů, jako elektronově deficitních molekul, z důvodu jejich neúplného oktetu, nebyla rozhodně vyřešena.

Dosud jediným příkladem monomerního fosfinidenu izolovaného bez další stabilizace Lewisovou kyselinou nebo bází je extrémně stericky chráněný fosfino-fosfiniden. Za použití méně sterických 2,6-di-*iso*-propylfenylových zbytků dochází k samovolné dimerizaci. Vznik reaktivního monomeru byl prokázán adicí isonitrilu na fosfinidenové centrum (Schéma 3).²



Ovšem historicky první zmínky o fosfinidenech souvisely s prvotními návrhy reakčních mechanismů příprav fosfaalkenů (RP=CR₂), difosfenů (RP=PR) a dalších derivátů, kde fosfiniden vystupoval jako nestabilní intermediát.

První sloučenina obsahující izolovanou vazbu P=P byla připravena lithiací 1-bromo-2,4,6-tri-*tert*-butylfenylu, metathesí s chloridem fosforitým a následnou redukcí hořčíkem (Schéma 4). Pro vysvětlení mechanismu vzniku vazby P=P se autoři přiklání ke vzniku reaktivního fosfinidenu, který dimerizuje a poskytuje finální produkt.³



Tato reakční cesta byla později zpochybněna. Nahradila ji teorie, dle které analogická reakce zahrnuje dimerizaci radikálů následovanou redukcí za vzniku difosfenu (Schéma 5A).⁴ Autoři se opírají o skutečnost, že fotochemická aktivace difosfenu vedoucí k tvorbě volných fosfinidenů v reakční směsi je následována velmi rychlou intramolekulární insercí fosforu do vazby C-H a vzniku heterocyklického produktu (Schéma 5B).⁵ Zároveň však autoři připouštějí, že i precizní úpravou reakčních podmínek při redukcí výchozího aryldichlorofosfinu hořčíkem lze heterocyklický C-H aktivovaný produkt získat ve velmi vysokých výtěžcích až 95 % (Schéma 5C).⁴

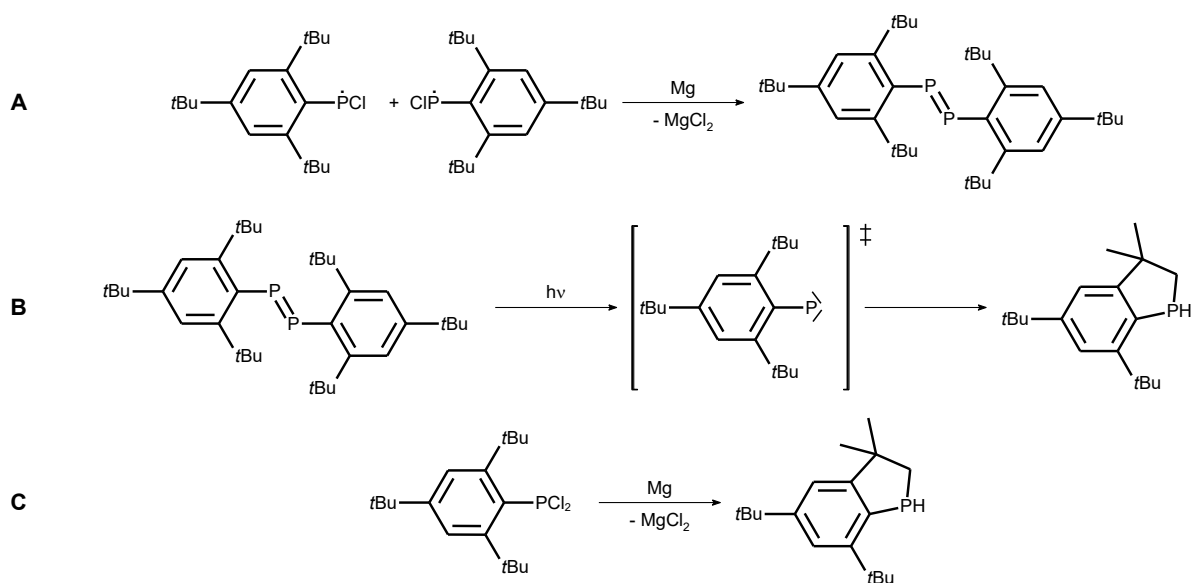


Schéma 5. Vznik vazby P=P za účasti částečně redukováných chlorofosfinových radikálů

Reaktivní fosfinidenový intermediát byl též využit v reakcích s nenasycenými sloučeninami za vzniku různých cyklizačních produktů (Schéma 6). Připraven byl termolytickým rozkladem 7-fosfanorbodienu. V následujících cykloadicích se fosfiniden chová jako analog singletového karbenu koordinujícího přechodný kov.^{6,7,8}

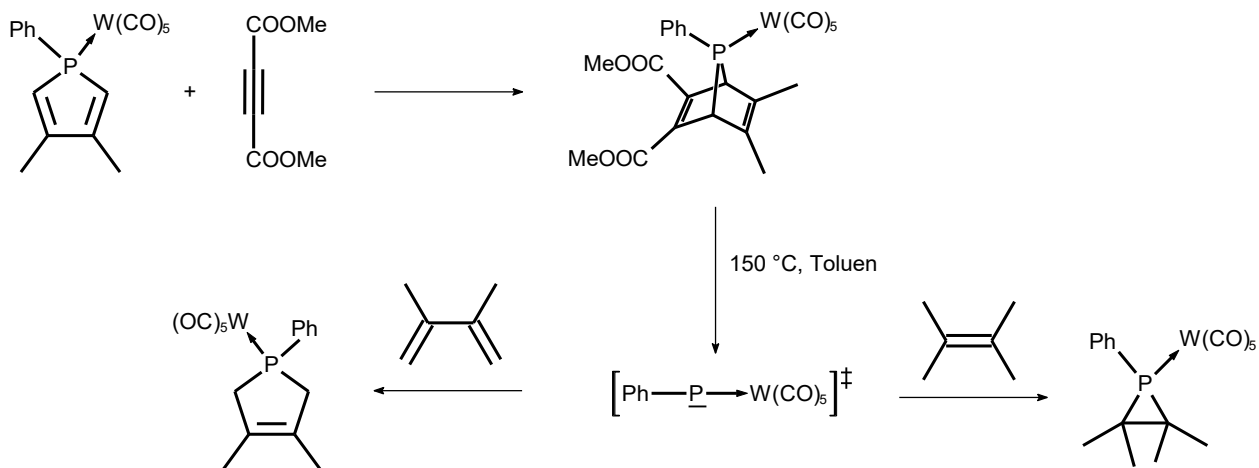


Schéma 6. In-situ příprava singletového fosfinidenu a reaktivita vůči nenasyceným systémům

Výše zmíněný fosfinidenový intermediát (Schéma 6) je stabilizován v singletovém stavu díky koordinaci k Lewisovsky kyselému přechodnému kovu. Obdobným způsobem je možné využít ke stabilizaci singletového fosfinidenu koordinaci Lewisovy báze, a to jak v intermolekulární i intramolekulární variantě.

Typickým příkladem intermolekulární stabilizace je produkt získaný reakcí cyklooligomerů $(P-R)_x$ s N-heterocyklickými karbeny za vzniku aduktů, které je ovšem možné formálně považovat i za fosfaalkeny (Schéma 7A). Stejný produkt je možné získat reakcí karbenu s dichloroalkylfosfíny. Oproti klasickým fosfaalkenům se tyto sloučeniny vyznačují opačnou polaritou vazby $P=C$. Velikost polarizace je závislá na typu karbenu, který je využit ke koordinaci. Nenasycený imidazol-2-yliden poskytuje více elektronové hustoty než nasycený imidazolin-2-yliden, čímž vazbu $P=C$ polarizuje. Důkaz poskytla ^{31}P NMR analýza, dle které je fosfor více stíněn v případě nenasyceného imidazol-2-ylidenu ($\delta = -23,0$ ppm) oproti imidazolin-2-ylidenu ($\delta = -12,0$ ppm). Naproti tomu je polarita téměř neovlivněna záměnou substituentu vázaného jednoduchou vazbou $P-R$ (fenyl $\delta = -23,0$ ppm vs. trifluoromethyl $\delta = -23,6$ ppm).⁹ V dnešní době je obdobných fosfinidenů stabilizovaných karbeny v literatuře známá celá řada a našli již široké využití například jako ligandy pro přechodné kovy. Příkladem může být reakce, ve které fosfiniden vystupuje jako čtyřelektronový ligand pro dva ekvivalenty chloridu zlatného (Schéma 7B).¹⁰

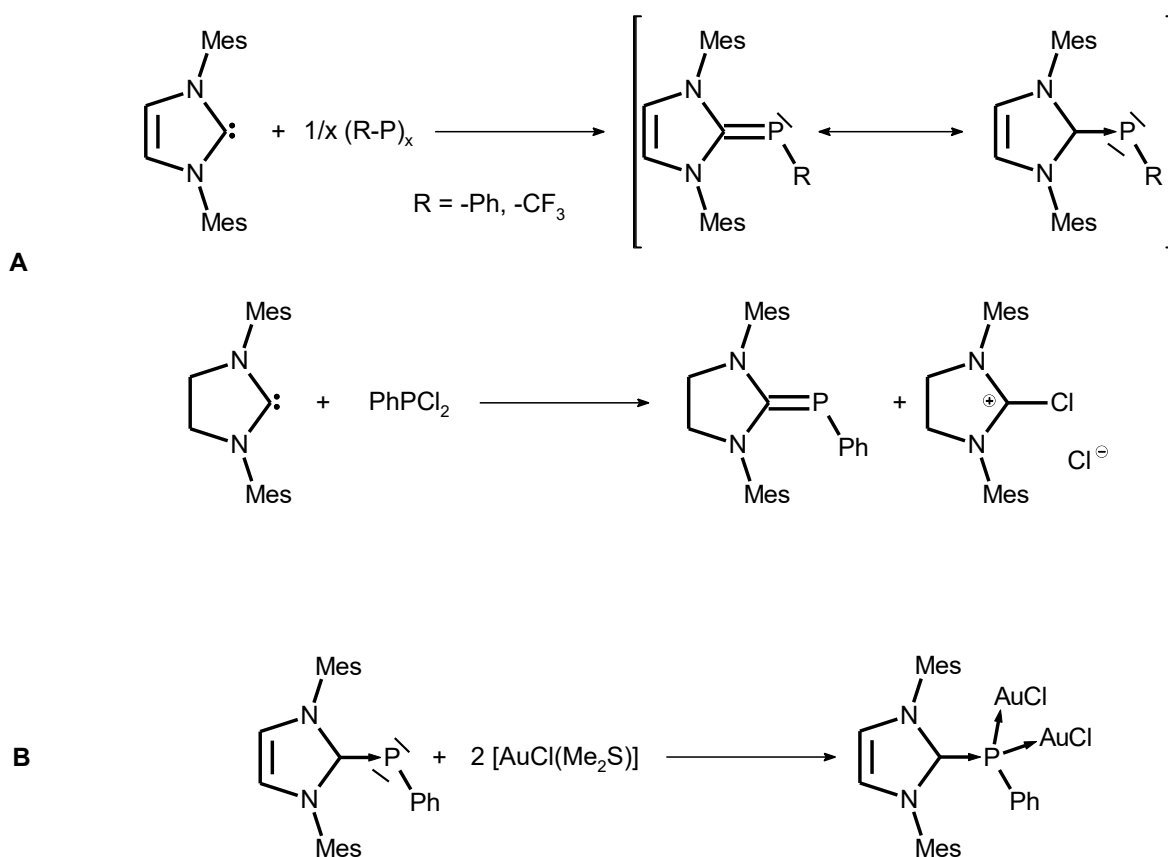


Schéma 7. Stabilizace singletového fosfinidenu karbenovým ligandem

Stabilizace pniktinidenu pomocí intramolekulárně vázané Lewisovy báze je zkoumána méně než intermolekulární stabilizace. Protože však souvisí s tématem disertační práce, je zde intramolekulární stabilizaci věnován větší prostor.

Za první publikovaný příklad stabilizace intramolekulární báží lze považovat fosfanylidenfosforany. Vznikají aktivací derivátu diazomethanu v přítomnosti fosfaalkynu ve vysokém výtěžku 90 % (Schéma 8). Ačkoliv je možné formálně jednomocný fosfor využít jako donor, nejsou známy reakce, které by využily tuto sloučeninu jako zdroj reaktivního fosfinidenu vznikajícího přerušením vazby P-P.¹¹

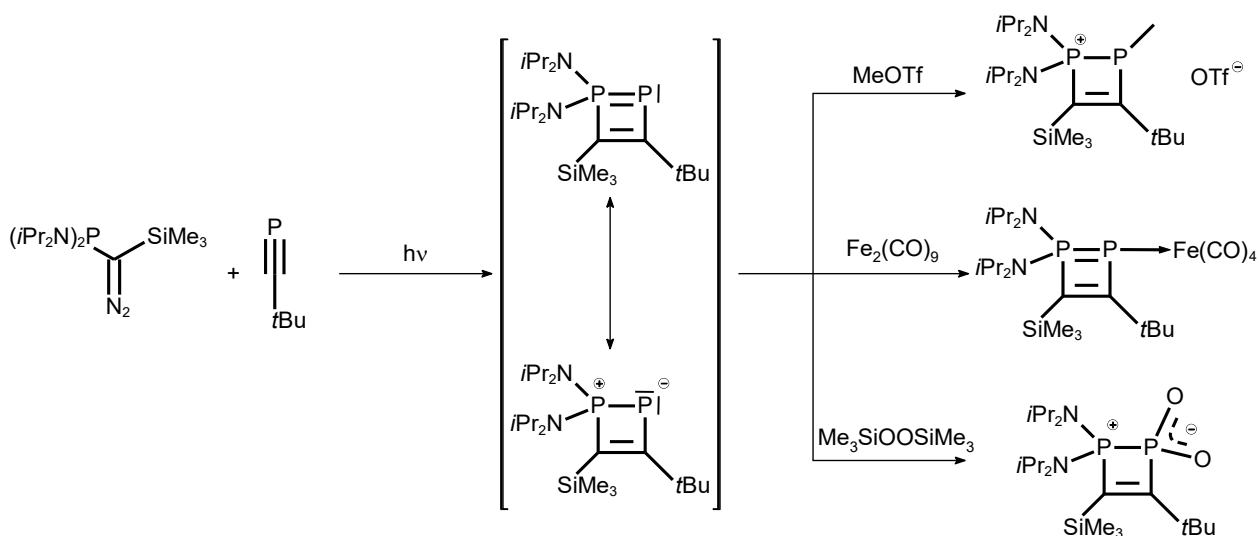


Schéma 8. Příprava a reaktivita čtyřčlenného fosfanylidenfosforanu

Vazbu P-P bylo možné přerušit v méně stericky bráněném fosfanylidenfosforanu. Jeho příprava zahrnuje syntézu bisboranového aduktu fosfin-fosfinového komplexu a následnou eliminaci *N,N*-dimethylaminoboranu za vzniku cílové sloučeniny s koordinační vazbou P-P. Toto spojení lze přerušit reakcí s komplexem palladia. To se nejprve koordinuje na fosfinové centrum, tím odčerpá elektronovou hustotu chránící fosfinidenový atom, který dle autorů v důsledku dimerizuje s druhou molekulou fosfanylidenfosforanu za vzniku vazby P=P (Schéma 9).¹²

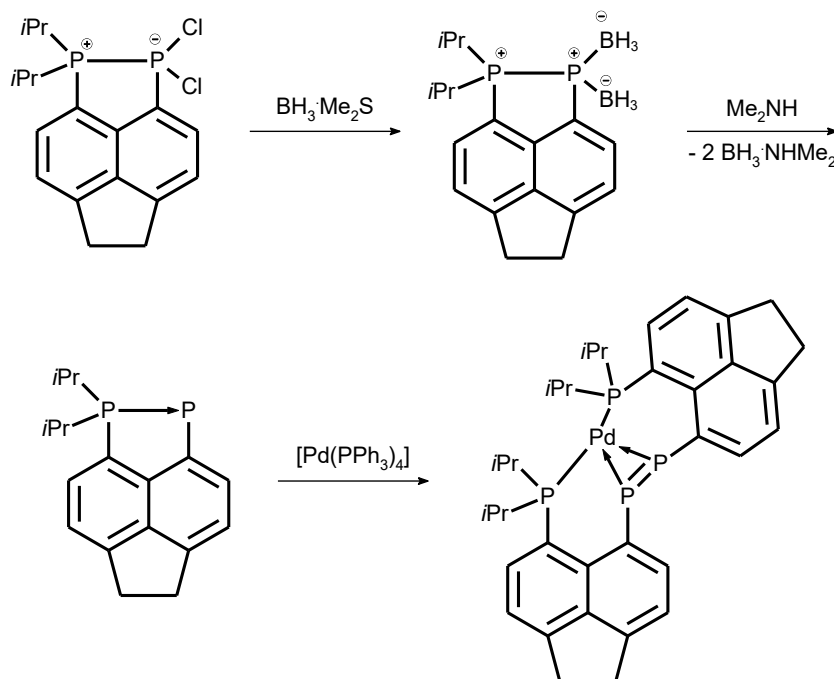


Schéma 9. Příprava a koordinace pětičlenného fosfanylidenfosforani

V neposlední řadě byl také publikován příklad sloučeniny obsahující formálně jednomocný fosfor stabilizovaný takzvaným pincerovým N,C,N ligandem, kde jako intramolekulární Lewisovy báze figurují dvě iminové funkce. Výchozí sloučeninou pro její přípravu je arylbromid, který byl lithiací, metathesí s chloridem fosforitým a redukcí hořčíkem v THF převeden na produkt ve výtěžku 61 % (Schéma 10A).¹³ V pevné fázi je patrný rozdíl v koordinaci obou atomů dusíku, kdy jeden je koordinován velmi silně, zatímco druhý zůstává prakticky mimo koordinační sféru atomu fosforu. Avšak podle NMR studie v roztoku vykazuje molekula symetrickou strukturu, ve které jsou obě donorové skupiny ekvivalentní. Tento fakt byl přičten fluxionálnímu charakteru sloučeniny, kdy centrální atom migruje mezi oběma atomy dusíku. (Schéma 10B).

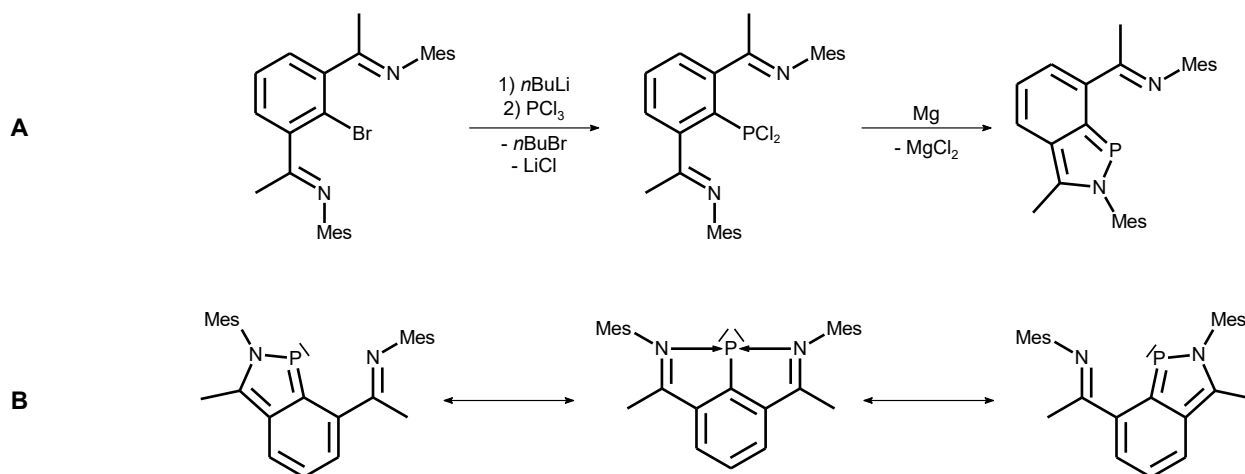


Schéma 10. Stabilizace fosfinidenu pomocí N,C,N chelatujícího ligandu

3.2 Arsinideny

Mezi způsoby stabilizace arsinidenů a fosfinidenů je možné pozorovat mnoho analogií. I přesto je však chemie arsinidenů zmapována výrazně méně, než je tomu v případě fosfinidenů.

Arasinideny, stejně jako fosfinideny, dimerizují, pokud nejsou dostatečně kineticky chráněny či termodynamicky stabilizovány. Důkazem je redukce aryldichloroarsinu zinkem v přítomnosti trimethylfosfinu, kterou je připraven analog Wittigova činidla. Pokud se poté tento meziprodukt zahřeje, je získán za eliminace fosfinu produkt dimerizace s vazbou As=As (Schéma 11).¹⁴

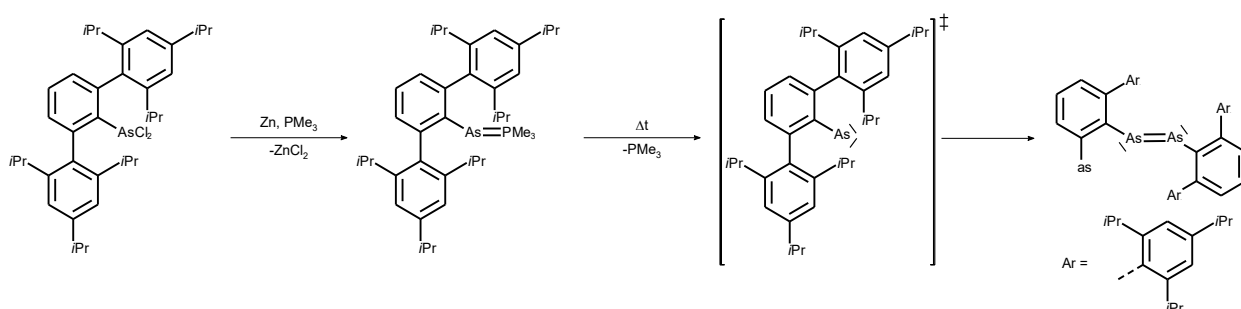


Schéma 11. Vznik vazby As=As dimerizací arsinidenu

Podobně jako bylo zmíněno výše v případě fosfinidenů (Schéma 6), jsou připravovány karbenem stabilizované arsinideny (Schéma 12). Strukturně i elektronově se velmi podobají svým fosfinidenovým analogům, jsou ale méně stabilní.⁹

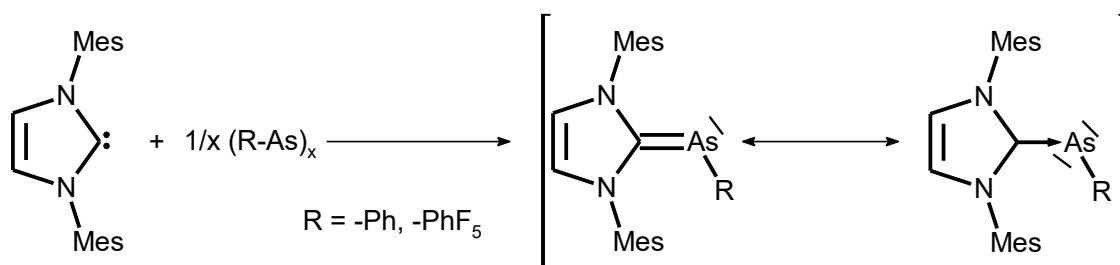


Schéma 12. Stabilizace arsinidenu karbenovým ligandem

Podobně jako fosfinideny je možné stabilizovat i arsinideny pomocí polydentálních ligandů zahrnující intramolekulární koordinaci Lewisovou bází. Příkladem může být analog fosfanylidfosforanu uvedeného výše (Schéma 8).

Lithiací arylobromidu, metathesí s chloridem arsenitým a v poslední fázi redukcí a eliminací molekuly vodíku je získán arsanylidfosforan, kde formálně jednomocný atom arsenu je stabilizován koordinací fosfinu. Podoba s fosfanylidfosforanem se přenáší i do reaktivity. Arsanylidfosforan podléhá reakci s kyslíkem, který se váže na fosfinový substituent. Tím se oslabuje vazba As-P a vzniká volný arsiniden, který podléhá cyklooligomerizaci (Schéma 13).¹⁵

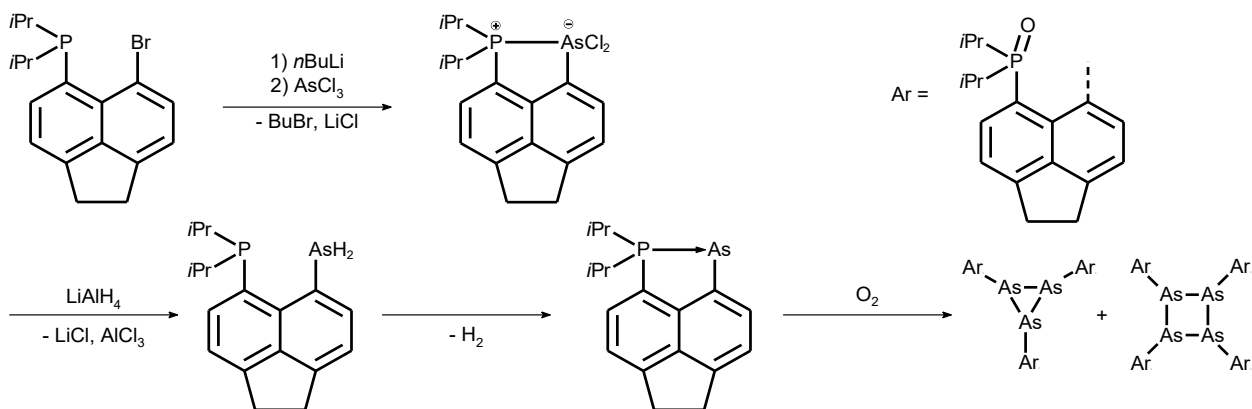


Schéma 13. Příprava a reaktivita arsanylidenfosforanu

3.3 Stibinideny

Jako v případě fosfinidenů a arsinidenů, úspěšné stabilizace monomerních stibinidenů bylo dosaženo koordinací karbenovým ligandem. Prakticky současně byly publikovány dvě takové studie.

První z nich využívá stabilizaci cyklickým alkylaminokarbenem. Reakcí chloridu antimonitého s karbenem v etherovém roztoku byla získána koordinační sloučenina, která poté redukcí dvěma ekvivalenty KC_8 v toluenu poskytla stibiniden ve výtěžku 26 % (Schéma 14). Dle DFT kalkulací má vazba $\text{Sb}-\text{C}(\text{karben})$ částečně dvojný charakter, avšak dva elektronové páry s převážným charakterem p (95,65 %) a s (84,02 %) lokalizované na antimonu jsou důkazem existence rezonanční struktury stibinidenu.¹⁶

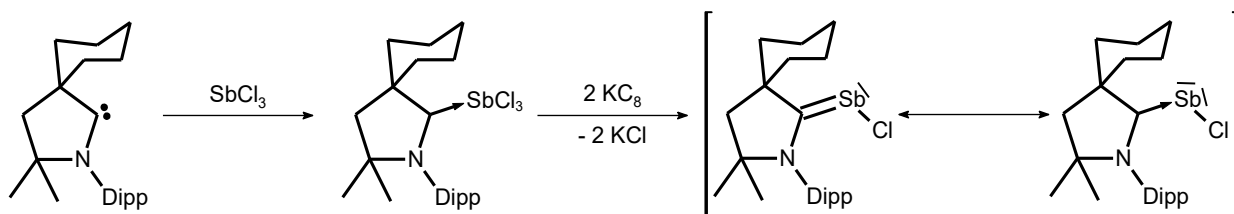


Schéma 14. Stabilizace stibinidenu koordinací alkylaminokarbenem

Pro stejný účel byl využit i N-heterocyklický karben. V prvním kroku je dichlorofenylstiban v hexanovém roztoku koordinován karbenem, v druhém pak redukován hořčíkem v THF. Získaný produkt také obsahuje formálně jednomocný antimon (Schéma 15). Oproti předešlému příkladu autoři přikládají větší podíl dvojně vazbě $\text{Sb}=\text{C}(\text{karben})$. Důvodem je pozorovaná bržděná rotace kolem dané vazby pozorovatelná v NMR spektru, která se projeví dvěma sadami signálů pro neekvivalentní mesitylové substituenty.¹⁷ V obou případech se však meziatomové vzdálenosti $\text{Sb}-\text{C}(\text{karben})$ téměř shodují ($2.082(5) \text{ \AA}$ ¹⁶ versus $2.068(7) \text{ \AA}$ ¹⁷).

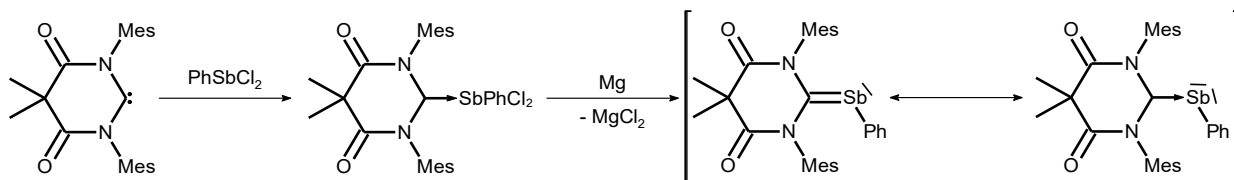


Schéma 15. Stabilizace stibinidenu koordinací *N*-heterocyklickým karbenem

V naší skupině byly též připraveny zástupci monomerních stibinidenů. Pro jejich stabilizaci byly využity tridentátní pincerové N,C,N ligandy. Výchozí sloučeninou pro jejich přípravu byl arylbromid, který po lithiaci a reakci s chloridem antimonitým působením redukovadla poskytl finální organoantimonný produkt (Schéma 16). V těchto sloučeninách je antimon koordinován oběma iminovými substituenty symetricky, což kontrastuje se situací ve výše zmíněném fosfinidenu (Schéma 9). Dle teoretických kalkulací se na centrálním atomu nachází dva ne vazebné elektronové páry s charakterem *s* a *p*. Vakantní orbital přítomný na antimonu je poté nasycen právě koordinací iminových substituentů.^{18,19,20}

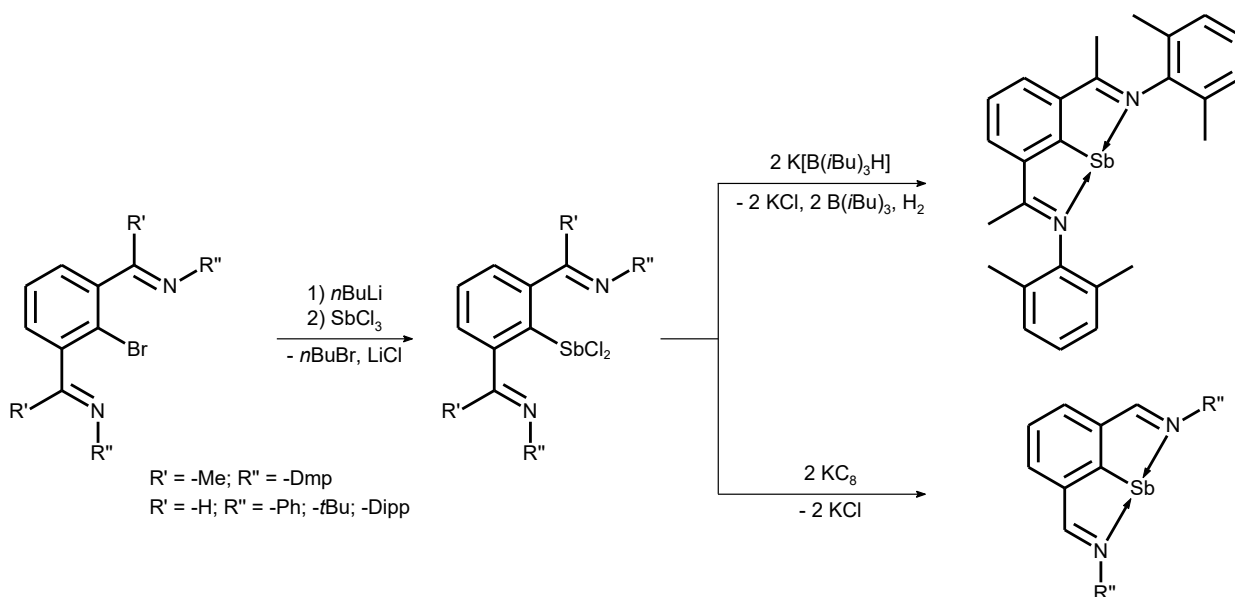


Schéma 16. Stabilizace stibinidenu pomocí *N,C,N* chelatujícího ligandu

3.4 Bismutinideny

Stejně jako pniktinideny zmíněné výše, lze i bismutinideny stabilizovat pomocí karbenů. V následujícím případě je bismutiniden koordinován cyklickým alkylaminokarbenem. Syntézu je možné provést dvěma způsoby. V obou vystupuje sloučenina beryllia ve formálním oxidačním stavu 0. Jednou působí čistě jako redukční činidlo pro výchozí bismutitou sloučeninu (Schéma 17A), ve druhém případě zároveň působí i jako zdroj karbenu (Schéma 17B). Dle teoretických výpočtů má vazba ve finálním bismutinidenu charakter převážně dvojně vazby (42,4 %), který převažuje nad charakterem jednoduché vazby (20,6 %).²¹

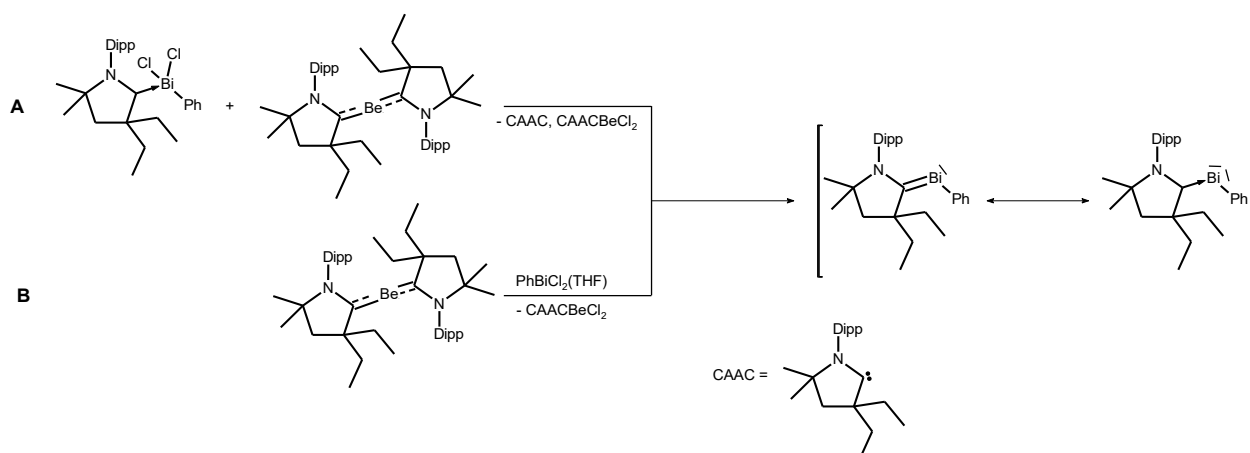


Schéma 17. Stabilizace bismutinidenu koordinací alkylaminokarbenu

Naše skupina uspěla i v přípravě N,C,N pincerovými ligandy stabilizovaných organobismutných sloučenin. Jedná se o analoga stibinidenů zmíněných výše (Schéma 16), přičemž i jejich syntéza je velmi podobná. Opět nejprve dochází k reakci organylbromidu s *n*-butyllithiem, následuje metathese s chloridem bismutitým a v posledním kroku je vzniklý meziprodukt redukován (Schéma 18). Z hlediska strukturního se podobají antimonným analogům, neboť je centrální atom koordinován mezi oba atomy dusíku symetricky a rozložení elektronů na centrálním atomu je též analogické.^{18,19,22}

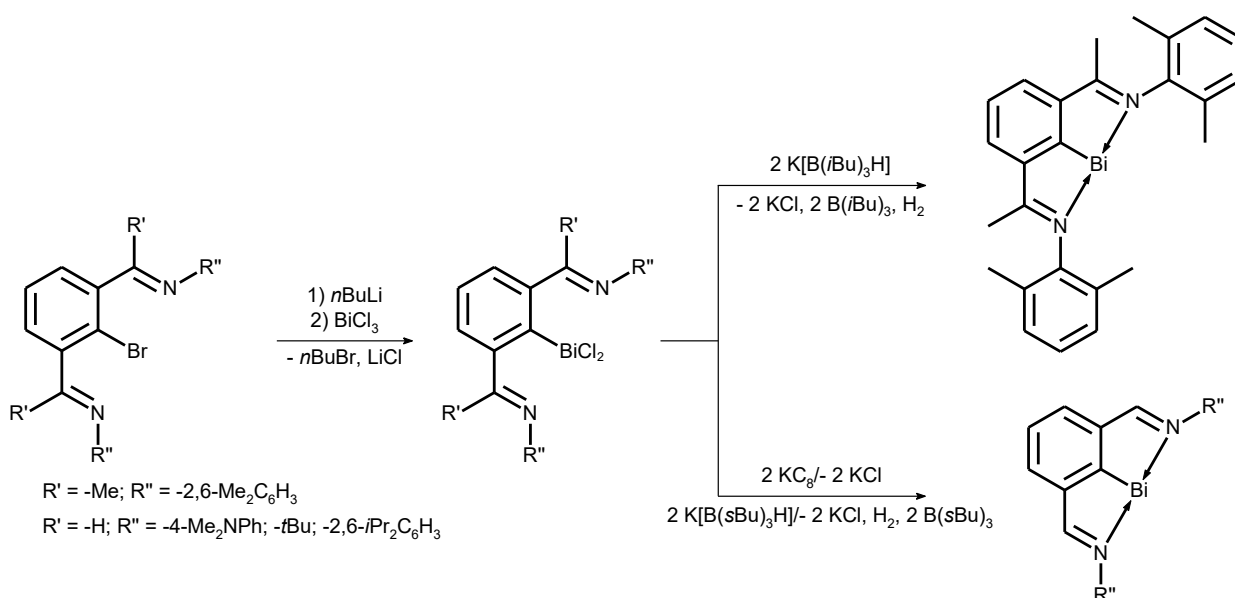


Schéma 18. Stabilizace bismutinidenu pomocí N,C,N chelatujícího ligandu

Velmi zajímavou vlastnost těchto N,C,N bismutinidenů představuje výjimečná schopnost formálně přenášet molekulu H₂. Katalytické množství bismutinidenu je schopné dehydrogenovat molekulu aminoboranu a vodík uvolnit k následné hydrogenaci nenasyceného substrátu, kterým byly zvoleny aromatické azo- či nitro- sloučeniny. Získány byly ve vysokých výtěžcích hydrazoderiváty či *N*-arylhydroxylaminy (Schéma 19). V případě substituovaného nitroarenu další

nenасыcenou funkcí je preferován vznik *N*-arylhydroxylaminu. Hydrogenace je tolerantní vůči halogenovaným rozpouštědlům a přidavek jednoho ekvivalentu vody reakci výrazně urychluje. Slepé pokusy s absencí buď bismutinidenu, nebo aminoboranu nevedly k tvorbě nasyceného produktu.²³

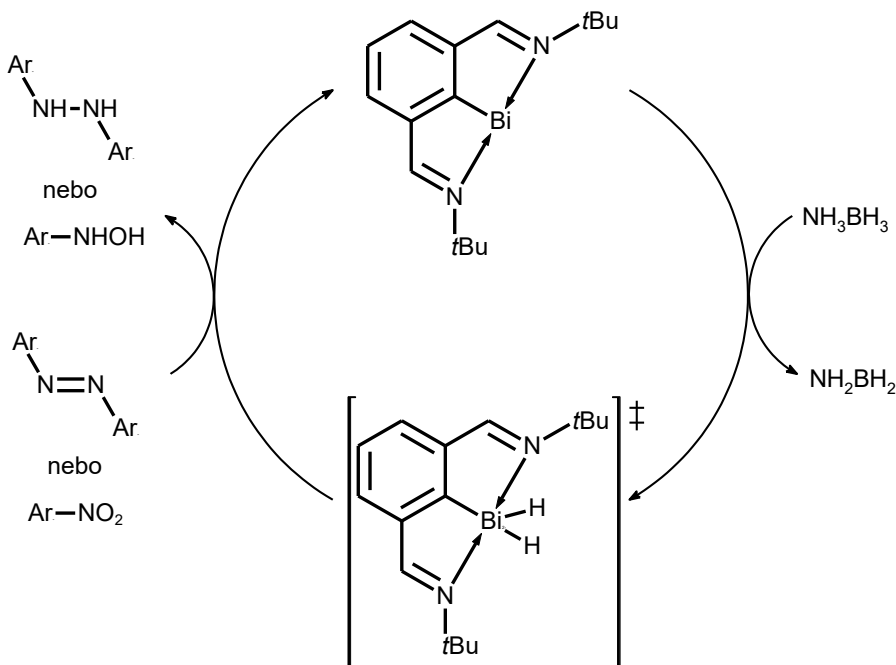


Schéma 19. Bismutiniden využitý jako katalyzátor hydrogenace azo- a nitrosloučenin

Kromě schopnosti dehydrogenovat aminoboran byla také u N,C,N-chelatovaného bismutinidenu prokázána i schopnost aktivace oxidu dusného a následné regenerace výchozího bismutinidenu pomocí pinakolboranu (Schéma 20A). V reakci bismutinidenu s oxidem dusným dochází k vyloučení elementárního dusíku a vzniku nové vazby mezi atomem bismutu a kyslíku. Transitní stav se stabilizuje podle použitého ligandu buď dimerizací, nebo vznikem hydroxidu (Schéma 20B). Může se jednat o potenciální alternativu ke katalyzátorům na bázi přechodných kovů, čemuž odpovídají i zjištěné vysoké hodnoty TON a TOF.²⁴

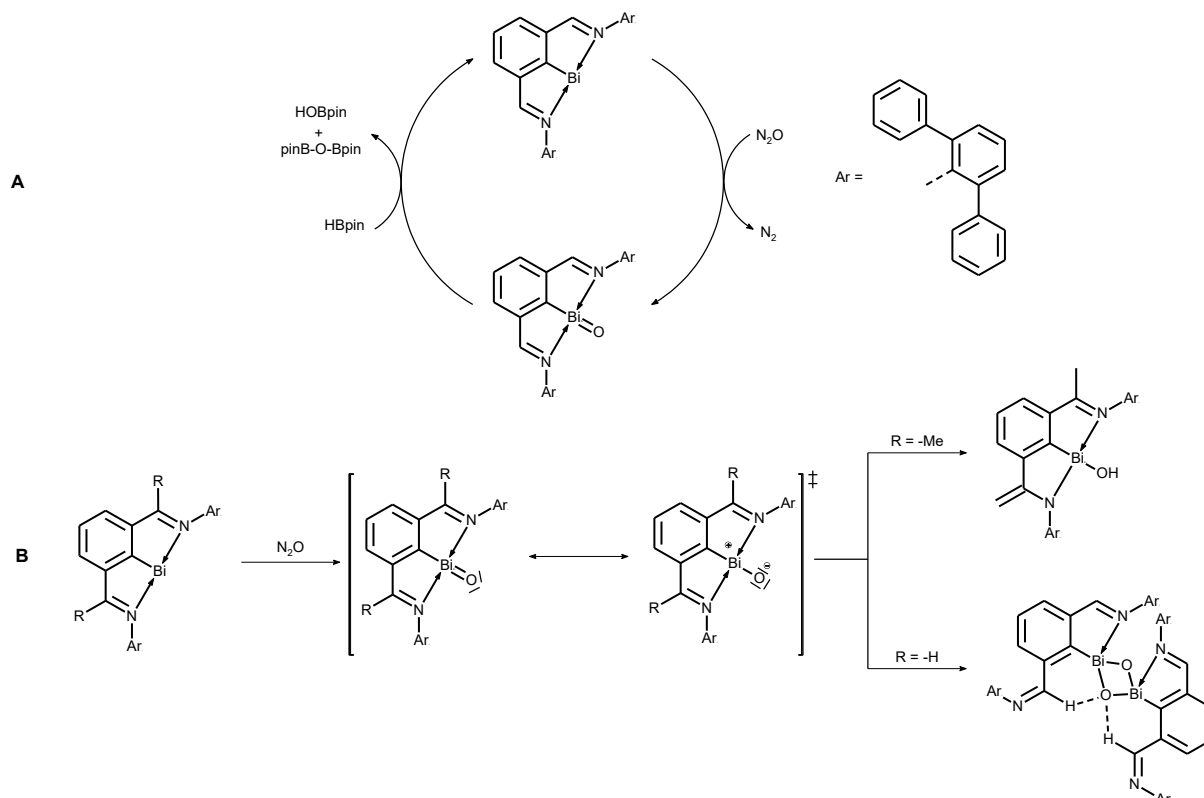


Schéma 20. Bismutiniden využitý jako katalyzátor oxidace pinakolboranu

Předchozí řádky poskytly náhled do tématu příprav pniktinidenů. Lze konstatovat, že zmapování jednotlivých tříd pniktinidenů klesá směrem dolů v 15. skupině, čímž je otevřena možnost zvláště u těžších analog k dalšímu rozvoji tohoto zajímavého pole.

4 Výsledky předchozí práce

V rámci diplomové práce²⁵ proběhlo studium organoarsenných analogů výše zmíněných tridentátně koordinovaných stibinidenů a bismutinidenů. Byly připraveny dva N,C,N stabilizované arsinideny, které byly následně využity pro koordinaci přechodných kovů (Schéma 21).^{26,27,28}

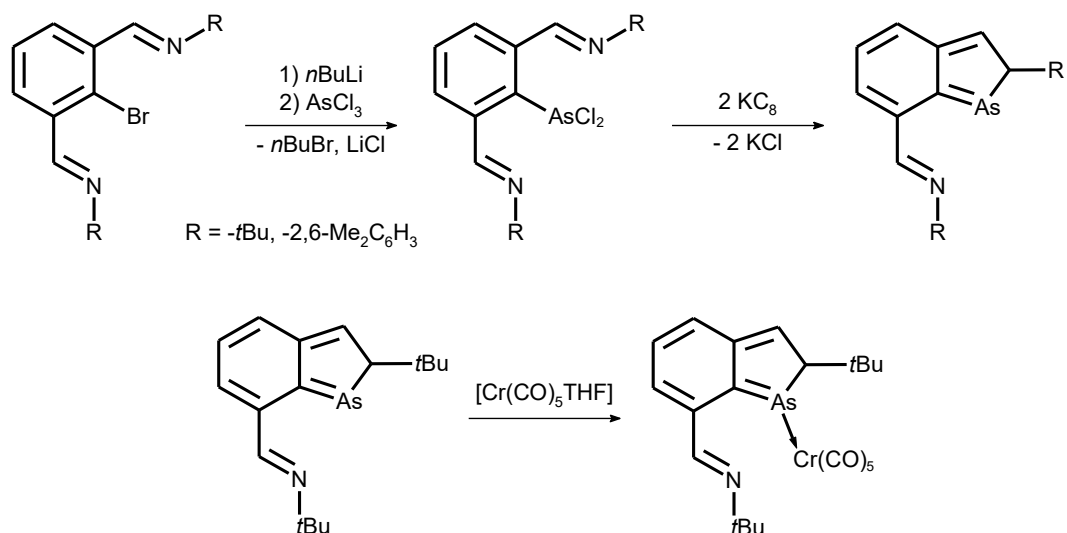


Schéma 21. Příprava a reaktivita *N,C,N* stabilizovaných arsinidenů

Zevrubná charakterizace obou arsinidenů ukázala neshodu v koordinačním modelu vůči výše zmíněným *N,C,N* stabilizovaným stibinidenům a bismutinidenům. Roztoková NMR studie sice poukazuje v obou arsenných sloučeninách na symetrické uspořádání pincerového skeletu, avšak rentgenová difrakční analýza sloučeniny substituované 2,6-dimethylfenyl skupinami odhalila nesymetrickou koordinaci iminových donorů.²⁹ Stejná situace byla pozorována i v případě výše zmíněného *N,C,N* chelatovaného fosfinidenu (Schéma 10), kde byla popsána fluxionalita centrálního atomu příhodně nazvána „bell-clapper“ (poukazující na podobnost tohoto děje se způsobem, jakým bije srdce ve zvonu).¹³

Tento poznatek byl impulzem k pokusu o přípravu lehčích pniktinidenů stabilizovaných pouze *C,N* ligandy, které lze formálně nazvat 2,1-benzazapniktolý (Schéma 1). V následující části bude pozornost věnována heteropniktolům jakožto sloučeninám příbuzným 2,1-benzazapniktolům, jelikož ty jsou jedním z cílů této práce.

5 Heteropniktolý

Heteropniktol je obecný název zahrnující několik tříd 6π elektronových pětičlenných heterocyklických aromátů. V rámci této práce byl tento pojem zúžen na několik typů heterocyklů z důvodu velkého množství sloučenin přesahujících tematický rozsah této práce. Budou tedy uvažovány sloučeniny obsahující fosfor či arsen, které jsou vázány ke dvěma atomům v σ^2, λ^3 módu a přispívají jedním π elektronem do delokalizovaného systému. Pětičlenný cyklus musí také obsahovat další heteroatom ($X =$ např. NR, O, S), který do delokalizovaného systému přispěje dva π elektrony, aby bylo splněno Hückelovo pravidlo a zároveň byla zachována elektroneutralita daného heterocyklu.³⁰ Pozornost zde tak bude věnována převážně 1,2- a 1,3-heterofosfolům a arsolům (Schéma 22). Velmi málo početná skupina 2,1-benzheteropniktolů, kterými se práce

přímo zabývá, bude rozebrána v závěru této kapitoly. Z následujících odstavců jasně vyplývá, že nejpočetnější skupinu heteropniktolů představují heterofosfoly, zatímco těžší analoga lze považovat do jisté míry za chemické kuriozity.

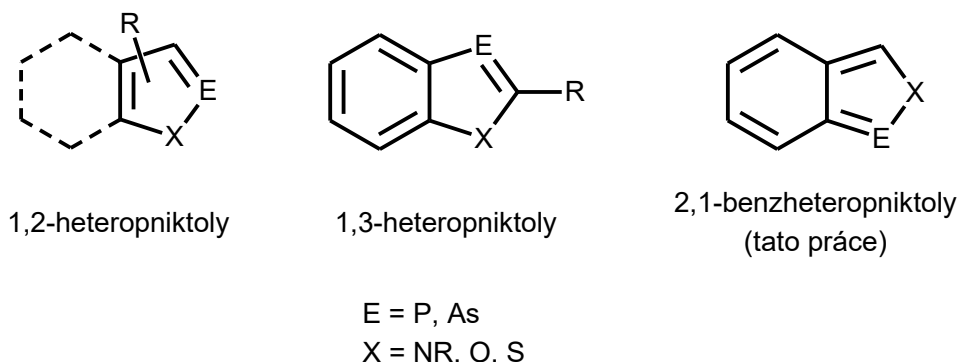


Schéma 22. Přehled typů diskutovaných sloučenin

5.1 1,2-heterofosfoly

Přípravy σ^2 , λ^3 1,2-heterofosfolů jsou často náročné nebo poskytují nízké výtěžky a nebyla jim věnována zdaleka stejná pozornost jako 1,3-heterofosfolům (viz níže). Jelikož jsou však 1,2-heterofosfoly bližšími analogy 2,1-benzazafosfolů, je jim zde věnována větší pozornost než 1,3-heterofosfolům, včetně náhledu do jejich reaktivity.

5.1.1 1,2-azafosfoly

První 1,2-azafosfol byl připraven cykloadicí elektrofilního dimethylacetylendikarboxylátu na 1,3,2-diazafosfol a následnou eliminací dikyanu (Schéma 23).³¹

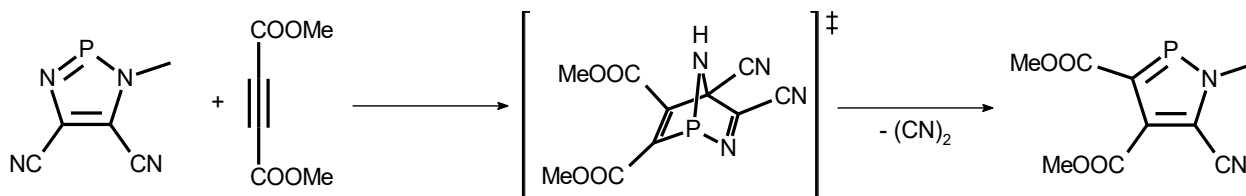


Schéma 23. Příprava prvního 1,2-azafosfolu

Další z příprav využívá kondenzační reakci substituovaného *N-tert*-butylcyklohexaniminu s halogenidem fosforitým za přítomnosti báze (Schéma 24). Cílový produkt je tak substituován v poloze 3 kyano skupinou odebírající elektronovou hustotu z atomu fosforu.³²

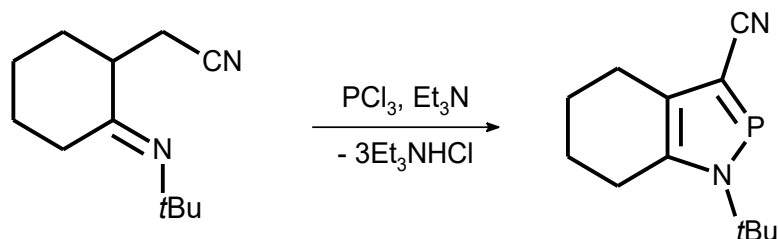


Schéma 24. Příprava 1,2-azafosfolu kondenzační reakcí

Pro syntézu alkyl nebo aryl-substituovaných 1,2-azafosfolů je možné využít metodu, kde v prvním kroku [2+2] cykloadicí chloridu imidovanadičného a fosfaethynu vzniká čtyřčlenný cyklický meziprodukt. Ve druhém kroku poté dochází k inserci alkynu do vazby V-C a takto vzniklý meziprodukt nakonec reduktivně eliminuje chlorid vanaditý za vzniku 1,2-azafosfolu (Schéma 25). Reakce s heterosubstituovanými alkyny v druhém kroku je regioselektivní. Výsledný pětičlenný cyklus má téměř planární geometrii. Průměrná odchylka od roviny tvořené atomy pětičlenného cyklu činí pouze 0,034 Å.³³

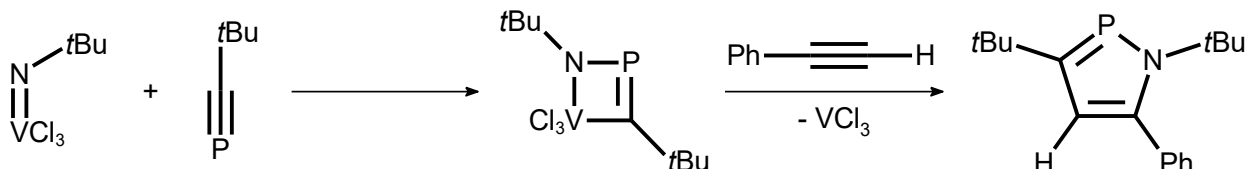


Schéma 25. Příprava 1,2-azafosfolu s využitím chloridu imidovanadičného

Nepříliš velký zájem o 1,2-heterofosfoly na přelomu 20. a 21. století se pochopitelně projevil i v omezeném studiu jejich reaktivity. I přesto existuje několik publikovaných cykloadičních reakcí, kde 1,2-azafosfoly vystupují jako reaktanty.

První příklad cykloadičních reakcí 1,2-azafosfolů pochází teprve z roku 2000. Bylo pozorováno, že pokud je 1,2-azafosfol připravený podle postupu zmíněného výše (Schéma 25) vystaven působení elektronově chudých alkynů v toluenu při -78 °C, dochází k [4+2] pseudo Diels-Alderově cykloadici (Schéma 26). Získané deriváty azafosfanornbornadienů se podařilo izolovat v uspokojivých výtěžcích (63 – 73 %).³³

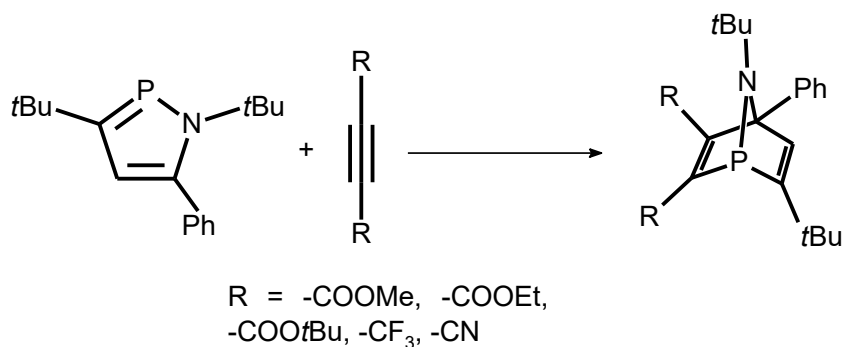


Schéma 26. [4+2] cykloadice elektrofilního dienofilu na 1,2-azafosfol

Dále byl 1,2-azafosfol úspěšně využit jako ligand poskytující elektronový pár přítomný na atomu fosforu. η^1 -koordinace bylo dosaženo reakcí nonakarbonylu diželeza s 1,2-azafosfolem v toluenu při 25 °C (Schéma 27). Produkt byl získán ve výtěžku 63 %. Autoři uvádí, že koordinace železa je potvrzena posunem signálu ³¹P k vyšším polím cca o 60 ppm na $\delta = 121,3$ ppm oproti výchozímu heterocyklu.³³

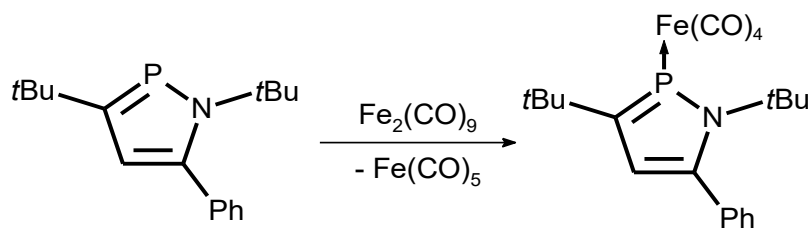


Schéma 27. Využití 1,2-azafosfolu jako ligandu pro karbonyl železa

Ve stejném článku je rovněž zmíněna alkylace 1,2-azafosfolu a to pomocí ethyl- či methyl-trifluoromethylsulfonát v dichlormethanu za laboratorní teploty, kdy byly získány očekávané produkty prakticky v kvantitativních výtěžcích. Hmotnostní a NMR data podle autorů jednoznačně dokazují vznik kationtu adicí alkyly na atom fosforu a zachovaný skelet heterocyklu (Schéma 28).³³

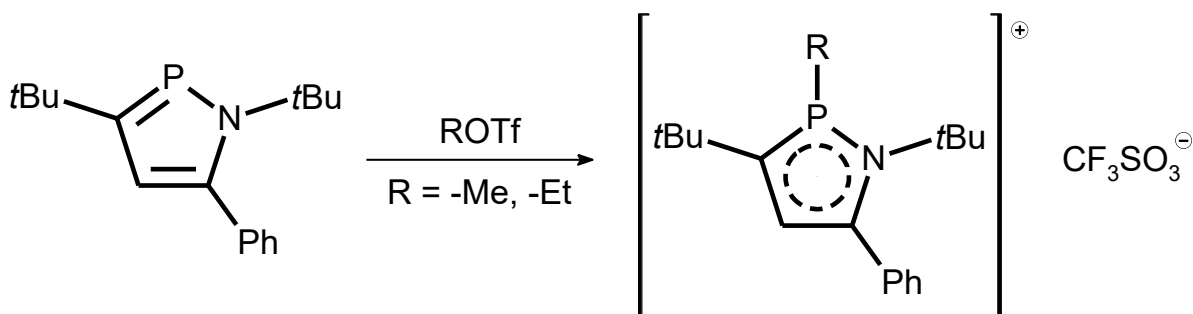


Schéma 28. Alkylace 1,2-azafosfolu

Další metoda přípravy 1,2-azafosfolu vychází z reakce fosfaalkynu jako v případě zmíněném výše (Schéma 25) s fenylazidem. Je získán produkt, který po zahřátí eliminuje molekulu N₂ za vzniku nestabilního trojčlenného heterocyklu. Následuje otevření napnutého cyklu přerušením vazby N-C nebo N-P. Reaktivní meziprodukt podléhá intramolekulární cyklizaci poskytující směs více produktů, mezi kterými vystupovaly i 1,2- a 1,3-azafosfoly (Schéma 29).³⁴

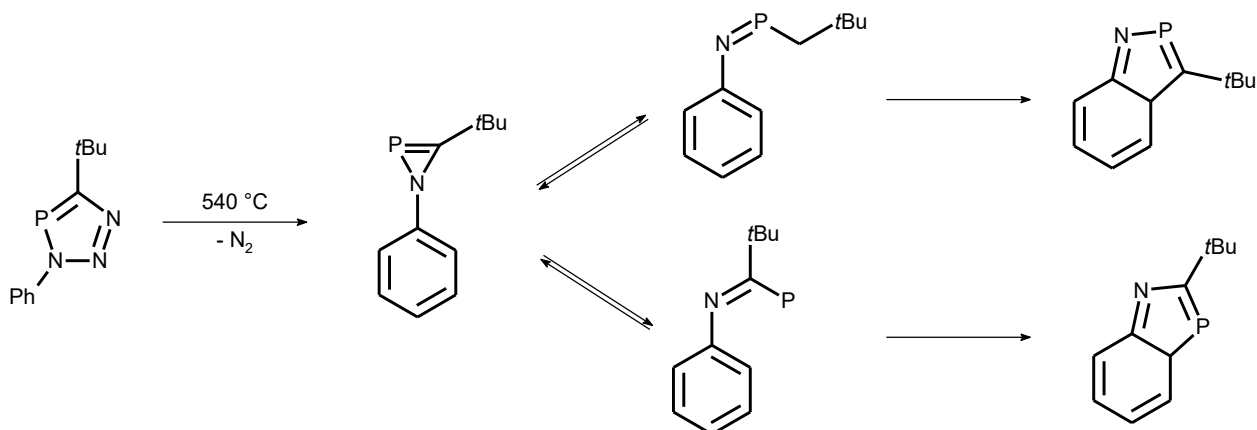


Schéma 29. Příprava azafosfolů intramolekulárním přesmykem

5.1.2 1,2-oxafosfoly

O poznání méně zastoupená skupina 1,2-oxafosfolů nabízí ojedinělý příklad a to derivátu vznikajícího [4+2] cykloadiční reakcí výchozí sloučeniny s dimethylacetylendikarboxylátem a následnou eliminací 2-mesitylfosfaethynu. Vzniklý produkt je však labilní a není možné ho izolovat (Schéma 30).³⁵

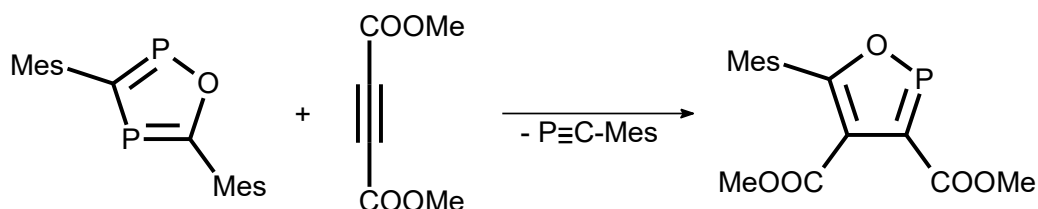


Schéma 30. Příprava 1,2-oxafosfolu

5.1.3 1,2-thiafosfoly

Ani 1,2-thiafosfoly nevzbudily velký zájem. Poprvé byl vznik 1,2-thiafosfolu pozorován při reakci oxathiazol-2-onu s fosfaalkenem. Vyskytoval se zde jako vedlejší produkt s výtěžkem menším než 1 % (Schéma 31).³⁶

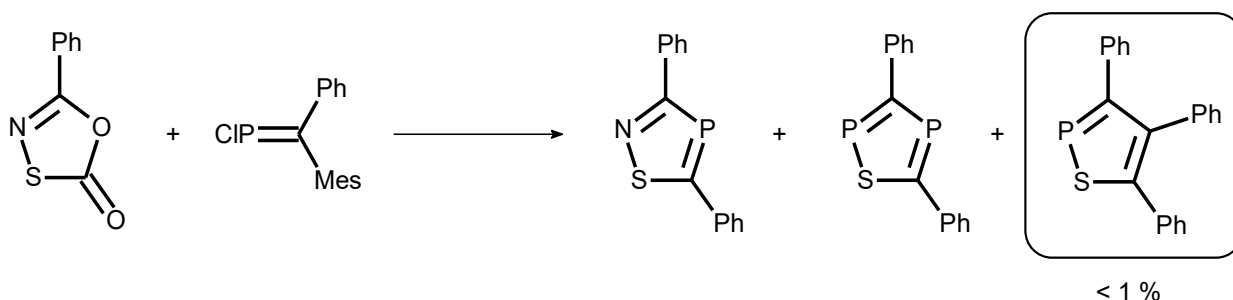


Schéma 31. První zmínka o 1,2-thiafosfolu

Pro přípravu 1,2-thiafosfolů disubstituovaných arily v polohách 3 a 5 je možné vycházet z 1,3-difenylprop-2-en-1-thionu. Reakcí se sulfidem fosforečným vzniká meziproduct,³⁷ jehož reakcí s tributylfosfinem lze získat 1,2-thiafosfol (Schéma 32).³⁸

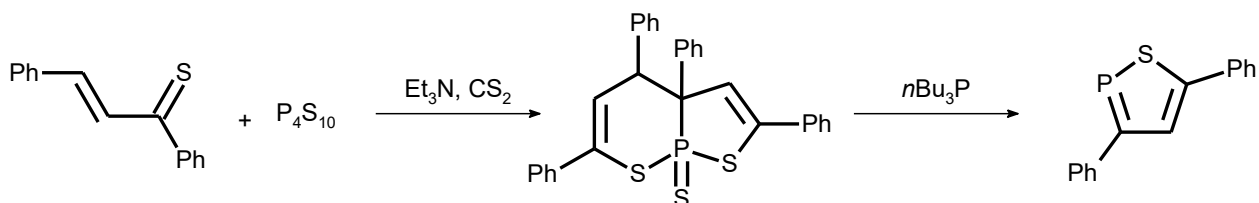


Schéma 32. Příprava 1,2-thiafosfolu z propenthionu

I 1,2-thiafosfoly se ukázaly jako potenciálně reaktivní substráty v reakcích s dienofily. Výchozí sloučeninou je 1,2-thiafosfol zmíněný výše (Schéma 32). Autoři uvádějí reakci s alkylpropiolátem v refluxujícím dichlormethanu (Schéma 33A). Reakce s prvním ekvivalentem poskytuje [4+2] cykloadukt, který ovšem ihned reaguje s druhým ekvivalentem esteru. Konečným

produktem jsou poměrně překvapivě deriváty dihydrofosforinu, které byly získány ve vysokých výtěžcích (80 % pro R = Me, 93 % pro R = Et).³⁸

Reakce 1,2-thiafosfolu s norbornenem (Schéma 33B) probíhala v *o*-dichlorobenzenu při 180 °C. Reakční schéma navržené autory zahrnuje [4+2] cykloadici prvního ekvivalentu norbornenu, následné přerušení vazby S-C v meziprojektu a poté [4+2] cykloadici druhé molekuly norbornenu, tentokrát za vzniku polycyklického derivátu. Konečný produkt byl po 18 hodinách izolován ve výtěžku 34 %.³⁸

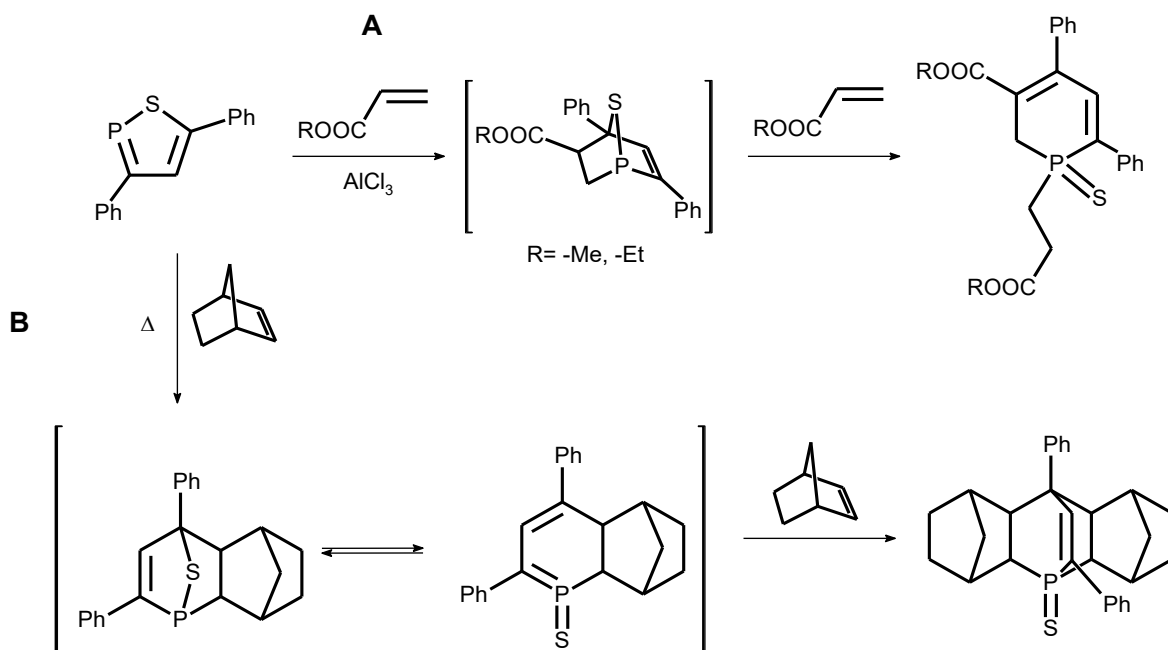


Schéma 33. Cykloadiční reakce 1,2-thiafosfolu

Z výše uvedených příkladů je možné vyvodit, že většina dosud známých syntézních metod a další reaktivity σ^2 , λ^3 1,2-heterofosfolů, a pro potřeby této rešerše zejména σ^2 , λ^3 1,2-azafosfolů, je soustředěna na konec 20. a počátek 21. století. Jak přípravy, tak reaktivita těchto sloučenin zůstává do značné míry neprozkoumána, a je tak otevřen prostor pro další výzkum.

5.2 1,3-heterofosfoly

Zatímco 1,2-heterofosfoly byly uvedeny pro vazbu P-X (X = NR, O, S) přítomnou i v 2,1-benzazafosfolech, 1,3-heterofosfoly jsou většinou kondenzované s benzenovým jádrem, což opět tvoří paralelu s 2,1-benzazafosfoly.

1,3-heterofosfoly ve svých počátcích byly převážně akademickou záležitostí, nikoli však nevýznamnou. Od první zmínky se staly předmětem studia mnoha pracovišť. V důsledku relativně velkého zájmu byla připravena široká škála různých 1,3-heterofosfolů.^{39,40,41} Do povědomí v aplikované chemii se heterofosfoly dostaly zejména v souvislosti s rozvojem optických polovodičových materiálů. Klíčová se ukázala schopnost fosforu zapojovat se do $p\pi$ - $p\pi$ vazeb

s atomy uhlíku.⁴² Již v roce 1985 byly zaznamenány heteroaromatické systémy obsahující fosfor účastníci se konjugace. Konkrétně se jednalo o σ^2 , λ^3 1,3-benzoxafosfoly, které vykazují fluorescenci⁴³ podobně jako aceny používané k výrobě optických polovodičů.⁴⁴ 1,3-oxafosfoly jsou známy pro své fluorescenční vlastnosti už z konce 20. století, 1,3-azafosfoly a 1,3-thiafosfoly se mimo primárně akademické využití dostali do povědomí aplikované chemie pro své slibné luminiscenční a elektrochemické vlastnosti teprve před pár lety.

5.2.1 1,3-azafosfoly

První příklady 1,3-benzazafosfolů jsou známy už z roku 1978, kdy k jejich přípravě byla využita kondenzační reakce (Schéma 34).⁴⁵

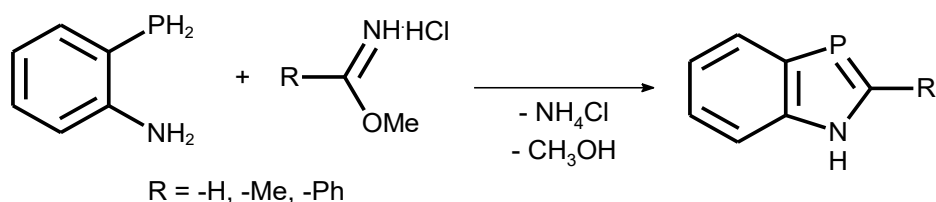


Schéma 34. Příprava prvního 1,3-benzazafosfolu

Zástupcem 1,3-azafosfolů vykazujícím fluorescenční vlastnosti je sloučenina připravená kysele katalyzovanou cyklokondenzací substituovaného karbazolu s benzoyl chloridem (Schéma 35). Skelet produktu je planární a je tak propojen delokalizovaným systémem 16π elektronů.⁴⁶

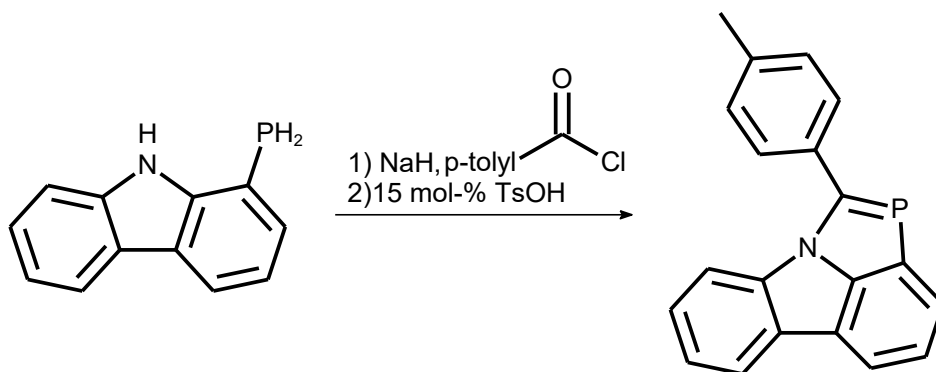


Schéma 35. Příprava fluorescentního 1,3-azafosfolu

5.2.2 1,3-oxafosfoly

V rámci rozšíření palety potenciálních polovodičů byly syntetizovány různé obdobné aryloxafosfoly (Schéma 36), u nichž byly též popsány příznivé fotofyzikální a reverzibilní redoxní parametry.^{47,48}

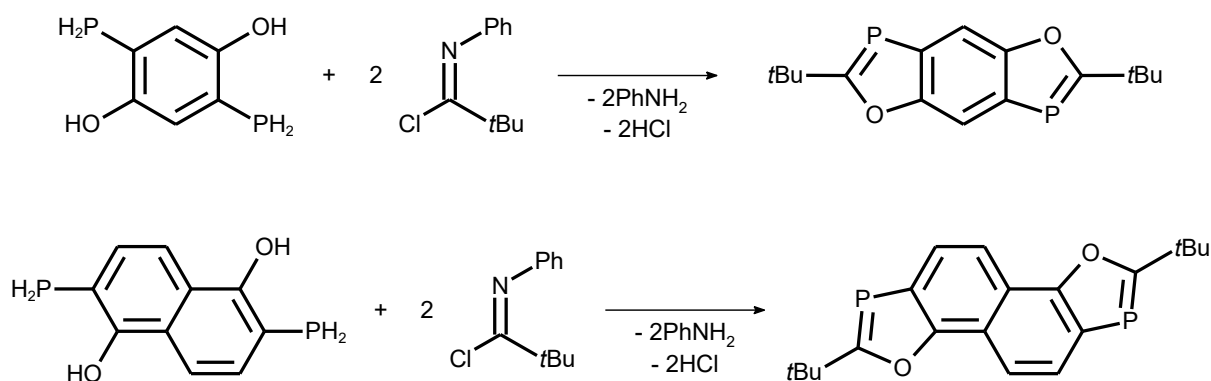


Schéma 36. Příklady 1,3-oxafosfolů využitelných v polovodičových materiálech

5.2.3 1,3-thiafosfoly

Fluorescenční vlastnosti byly též pozorovány u série 1,3-benzothiafosfolů připravených cyklokondenzací 1-mekrapto-2-fosfinobenzenu s chloridy několika derivátů kyseliny benzoové (Schéma 37). Kromě fluorescence některé z připravených 1,3-benzothiafosfolů vykazují jednoelektronové reverzibilní redukce poukazující na případné vodivostní vlastnosti.⁴⁹

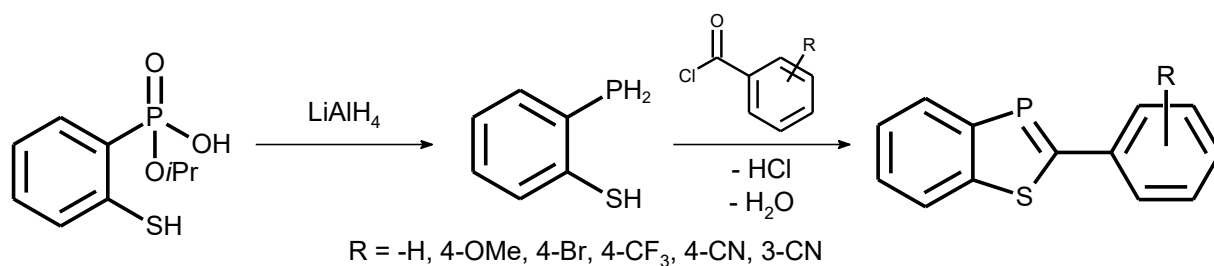


Schéma 37. Příprava 1,3-benzothiafosfolů

5.3 1,2-heteroarsoly

Následující řádky budou zaměřeny na těžší analoga heterofosfolů. Heteroarsoly zůstávaly oproti heterofosfolům v ústraní. Stejně jako je tomu v případě heterofosfolů, první příklady syntéz aromatických heteroarsolů pochází z konce 20. století, nicméně i v posledních pár letech byly popsány nové sloučeniny spadající do této skupiny.

Oblast 1,2-heteroarsolů je značně opomíjena oproti 1,2-heterofosfolům. Dodnes byl totiž publikován pouze jediný postup přípravy σ^2 , λ^3 1,2-heteroarsolu. 2,3-dihydro-1,2-thiaarsol reakcí s bromidem arsenitým poskytuje meziprodukt s vazbou As-Br, který působením báze poskytuje požadovaný heterocyklus. Finální 1,2-thiaarsol byl destilací získán ve výtěžku 56 % (Schéma 38). Na základě dat získaných NMR a UV-VIS spektroskopii a hmotnostní spektrometrií je produkt autory prohlášen za aromatický.⁵⁰

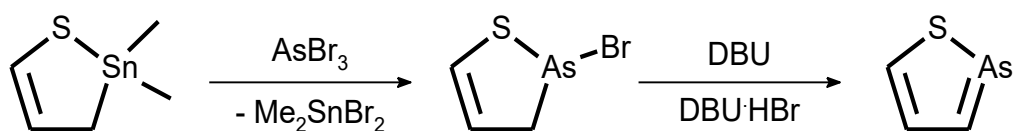


Schéma 38. Příprava 1,2-thiaarsolu

Jelikož chemie 1,2-heteroarsolů je v současnosti neprozkoumána, budou dále krátce zmíněny některé přípravy 1,3-heteroarsolů a reakce, kterým podléhají.

5.4 1,3-heteroarsoly

Podobně jako v případě 1,3-heterofosfolů i 1,3-heteroarsoly jsou zpravidla annulovány benzenovým jádrem, čímž je možné je postavit do paralely s 2,1-benzheteropniktoly. V této podkapitole budou krátce diskutovány jejich deriváty.

5.4.1 1,3-azaarsoly

První příprava nenasyceného 1,3-heteroarsolu byla publikována v roce 1978. Jednalo se o kondenzační reakce 2-aminofenylarsinu v methanolu, které po zpracování poskytly krystalické produkty ve výtěžcích 30 – 62 % (Schéma 39A). Podobná reakce 2-aminofenylarsinu a alkylimidoylchloridu v etheru za přítomnosti Lewisovy báze poskytuje N-substituovaný 1,3-benzazaarsol (Schéma 39B). Autoři z NMR a UV dat vyvozují, že připravené 1,3-benzazaarsoly vykazují aromatický charakter.⁵¹ Tento závěr podporuje i rentgenostrukturní analýza.⁵²

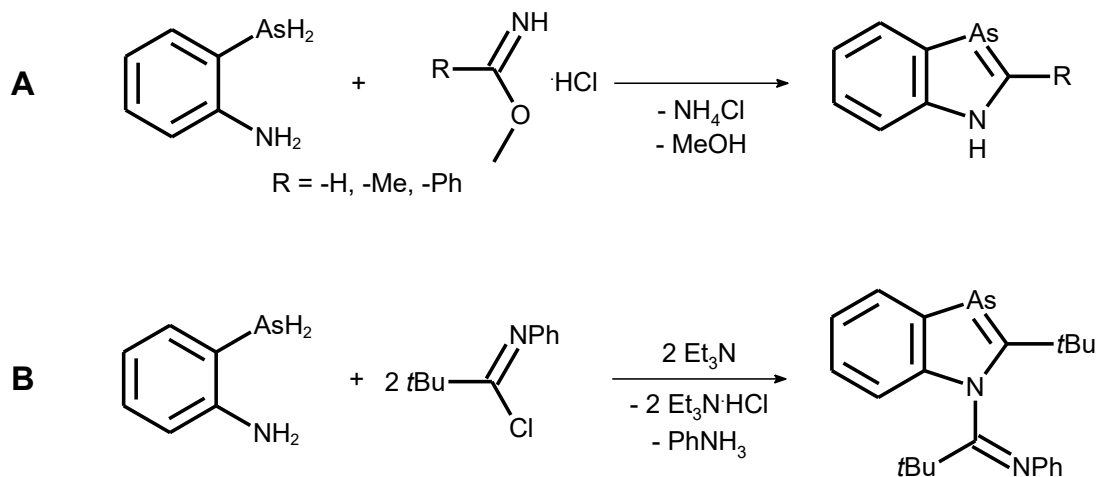


Schéma 39. Příprava 1,3-benzazaarsolů kondenzační reakcí

Elektrofilní adicí tetrafluoroboritanu triethylloxonia na centrální atom 1,3-benzazaarsolu zmíněného výše (Schéma 39A) je získán iontový produkt, kde je kationt tvořen substituovaným benzazaarsolem (Schéma 40A). Naproti tomu reakcí výchozího 1,3-benzazaarsolu se dvěma ekvivalenty *tert*-butyllithia dochází k deprotonaci atomu dusíku, přičemž druhý ekvivalent *t*BuLi se aduje na dvojnou vazbu As=C (Schéma 40B).⁵³

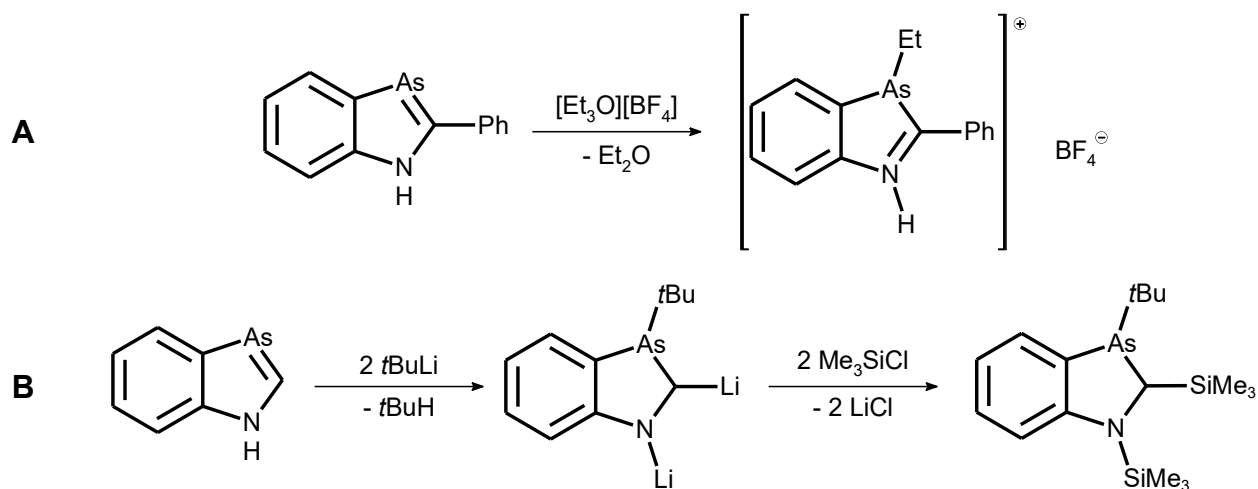


Schéma 40. Adiční reakce na 1,3-benzazaarsolu

Jiná metoda přípravy 1,3-benzazaarsolu zahrnuje lithiaci fenylnitrilu dvěma ekvivalenty *tert*-butyl lithia, následnou transmetalaci methyldichloroarsinem a v posledním kroku termolýzu při nízkém tlaku (Schéma 41).⁵⁴

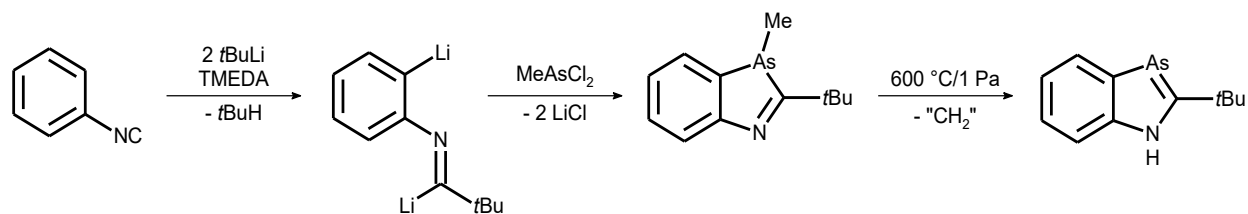


Schéma 41. Příprava 1,3-benzazaarsolu lithiací a transmetalací

5.4.2 1,3-oxaarsoly

1,3-benzoxaarsol lze připravit způsobem podobným zmíněnému výše (Schéma 37). *O*-arsinofenol reaguje s alkyimidoylchloridem dle autorů nejprve insercí imidové skupiny do vazby As-H a následnou cyklizací nukleofilním atakem hydroxylové skupiny na atom uhlíku (Schéma 42).⁵⁵

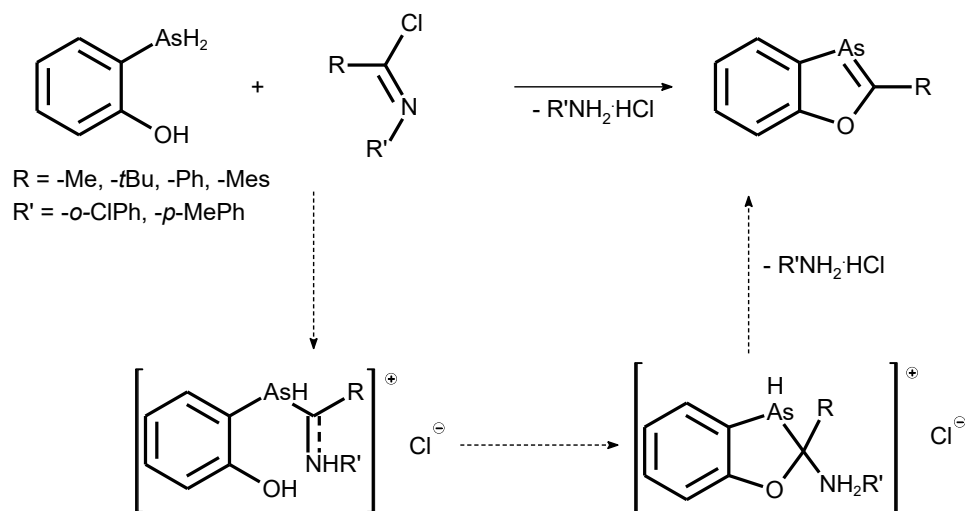


Schéma 42. Příprava 1,3-benzoxaarsolu

Zajímavá studie popisuje reaktivitu 1,3-benzoxaarsolů připravených dle postupu výše (Schéma 42) vůči elektrofilním a nukleofilním činidlům. Po 100 hodinách při 120 °C byla izolována směs produktů elektrofilní adice jodmethanu na 1,3-benzoxaarsol. Očekávaný produkt elektrofilní adice na centrálním atomu byl z 30 % znečištěn vedlejším produktem nukleofilní adice jodovodíku na dvojnou vazbu As=C. Přítomnost HI autoři připisují hydrolyze CH₃I vzdušnou vlhkostí. Následně byla také provedena reakce s HCl, která poměrně snadno atakuje dvojnou vazbu As=C za vzniku aduktu. Naopak k reakci například s H₂O nedochází.⁵⁶

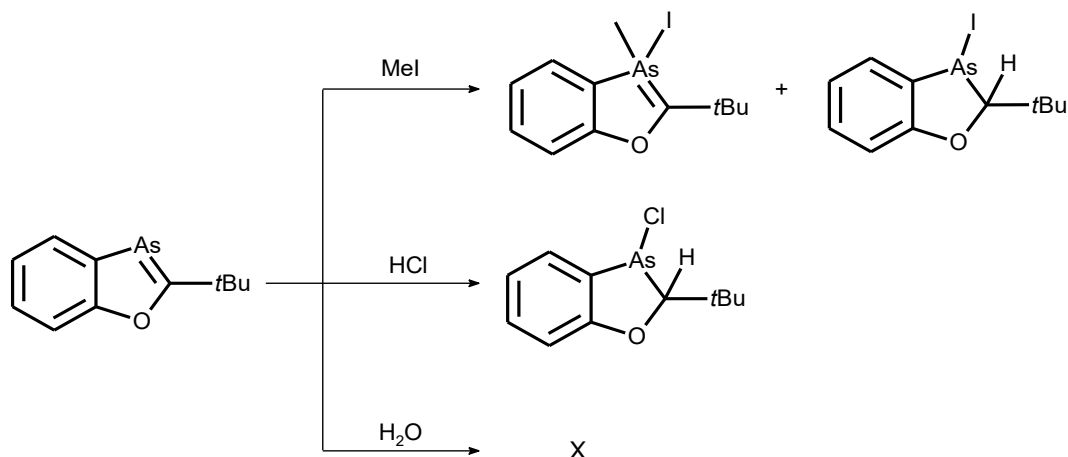


Schéma 43. Reaktivita 1,3-benzoxaarsolů vůči elektrofilním a nukleofilním činidlům

Známa je i cyklizační reakce, kde 1,3-benzoxaarsol vystupuje jako dienofil. Protějškem v cykloadici je 2,3-dimethyl-1,3-butadien. Zatímco za laboratorních podmínek k reakci nedochází, při 120 °C a reakčním čase 50 hodin je získán téměř kvantitativně finální produkt (Schéma 44).⁵⁷

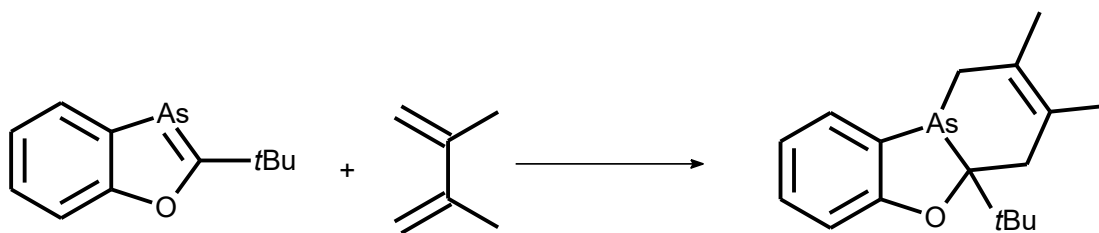


Schéma 44. Cykloadice na 1,3-benzoxafosfolu

5.4.3 1,3-thiaarsoly

I skupina 1,3-thiafosfolů má v literatuře již svého zástupce. V roce 1999 byl připraven transmetalací 2,3-dihydro-1,3-thiastannolu bromidem arsenitým v tetraglymu a následnou reakcí s bází (DBU) a destilací finální produkt ve výtěžku 22 % (Schéma 45).^{50,58}

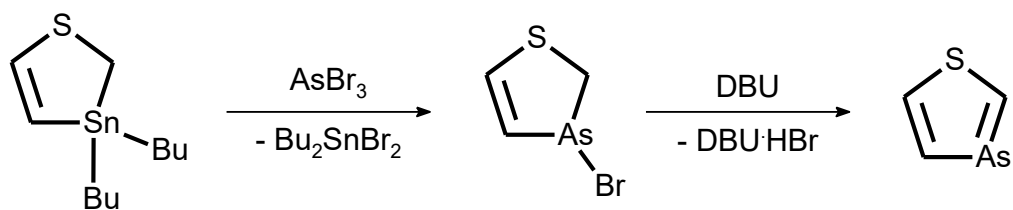


Schéma 45. Příprava 1,3-thiaarsolu

Zajímavá reaktivita 1,3-heteroarsolů nabízí možnost dalšího výzkumu, neboť přes několik publikací zůstává do značné míry neprozkoumána. Platí to dvojnásob i o 1,2-heteroarsolech, jejichž reaktivita dosud zkoumána nebyla.

5.5 2,1-benzazapniktoly

V rámci této rešerše bylo nalezeno jen několik zmínek o 2,1-benzazapniktolech, které jsou předmětem výzkumu experimentální části disertační práce. Zmíněny jsou zde i blízké analogy.

První zmínka o 2,1-benzazafosfolu pochází z roku 2008, kdy byl tento derivát získán jako neočekávaný produkt původně plánované deprotonace výchozí sloučeniny hydridem draselným (Schéma 46).⁵⁹

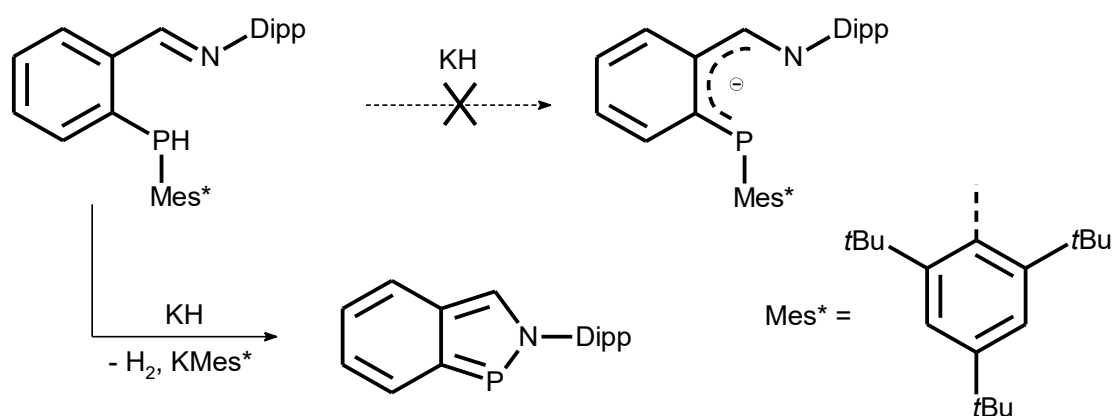


Schéma 46. Vznik 2,1-benzazafosfolu deprotonací diarylfosfinu

Reakci tohoto 2,1-benzazafosfolu s HCl a následnou transmetalací s Grignardovým činidlem vzniká produkt s vazbou P-R (Schéma 47A), který by mohl dle předběžných studií nahradit měďný komplex jako zdroj alkyne v Sonogashirově reakci (Schéma 47B). Pro optimalizaci nového procesu je dle autorů třeba vyřešit zejména potřebu vysoké teploty pro aktivaci poměrně pevné vazby P-R a nízký výtěžek způsobený vznikem symetrického vedlejšího produktu R-R.⁶⁰

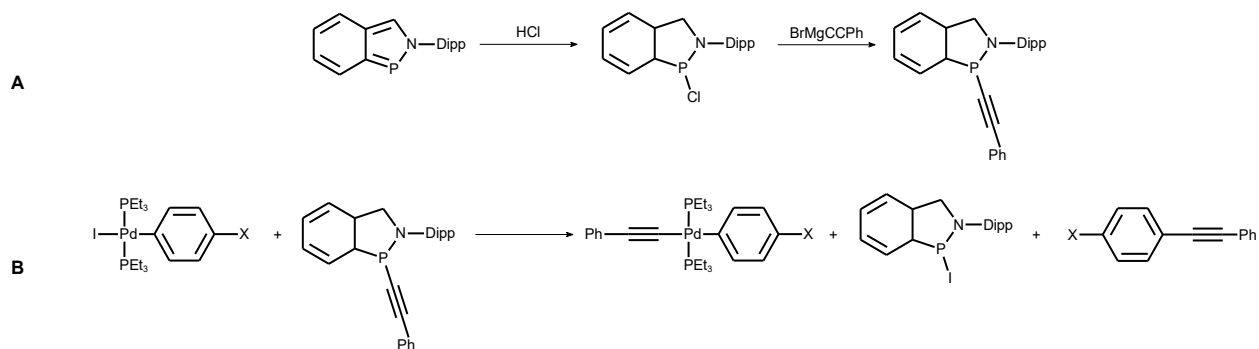


Schéma 47. Využití 2,1-benzazafosfolu jako alternativního zdroje alkynylu v Sonogashirově reakci

Sloučenina strukturně podobná 2,1-benzazafosfolům byla připravena kondenzací, kde jako činidlo působí methyldibromofosfin. Vznikající iontový intermediát je v druhém kroku redukován pomocí dvou ekvivalentů sodíku (Schéma 48).⁶¹

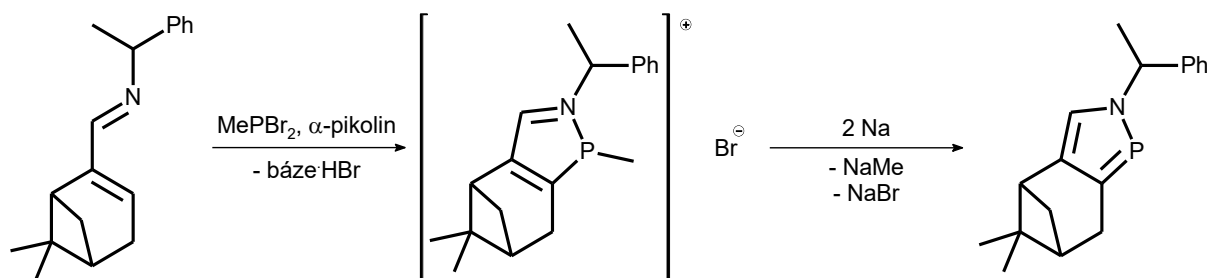


Schéma 48. Příprava strukturně podobné sloučeniny 2,1-benzazafosfolu

Z analog těžších prvků 15. skupiny byl proveden pokus o stabilizaci 2,1-benzaazastibolu pomocí bidentátního C,N chelatujícího ligandu chráněného objemnými *tert*-butylovými skupinami, avšak konečný produkt byl získán jako dimer s vazbou Sb-Sb, kdy došlo navíc k nasycení iminové vazby (Schéma 49).⁶²

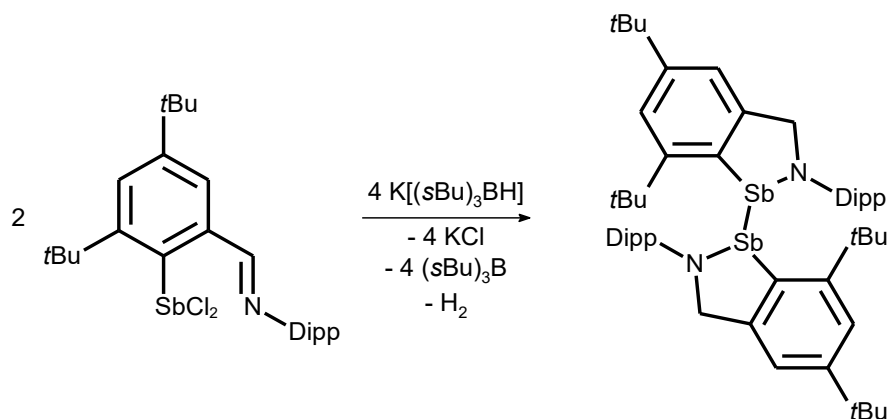


Schéma 49. Pokus o izolaci monomerního 2,1-benzazastibolu

Stejný pokus ovšem již vedl k požadovanému heterocyklu v případě analogu obsahujícího bismut. Redukce K-Selectridem poskytla monomerní produkt (Schéma 50A), u nějž byl prokázán podíl aromaticity v pětičlenném kruhu. Důležitou roli v izolaci monomeru plní výběr konkrétního

ligandu. V případě záměny iminového substituentu za aminový dochází ke vzniku dibismutenu (Schéma 50B), což dle teoretických výpočtů souvisí se silou donace elektronového páru na centrální atom. V neposlední řadě použití ligandu, který v polohách 3 a 6 není substituován *tert*-butylovými zbytky, vede k rozkladu produktu v reakční směsi za vzniku elementárního bismutu (Schéma 50C).^{22,63}

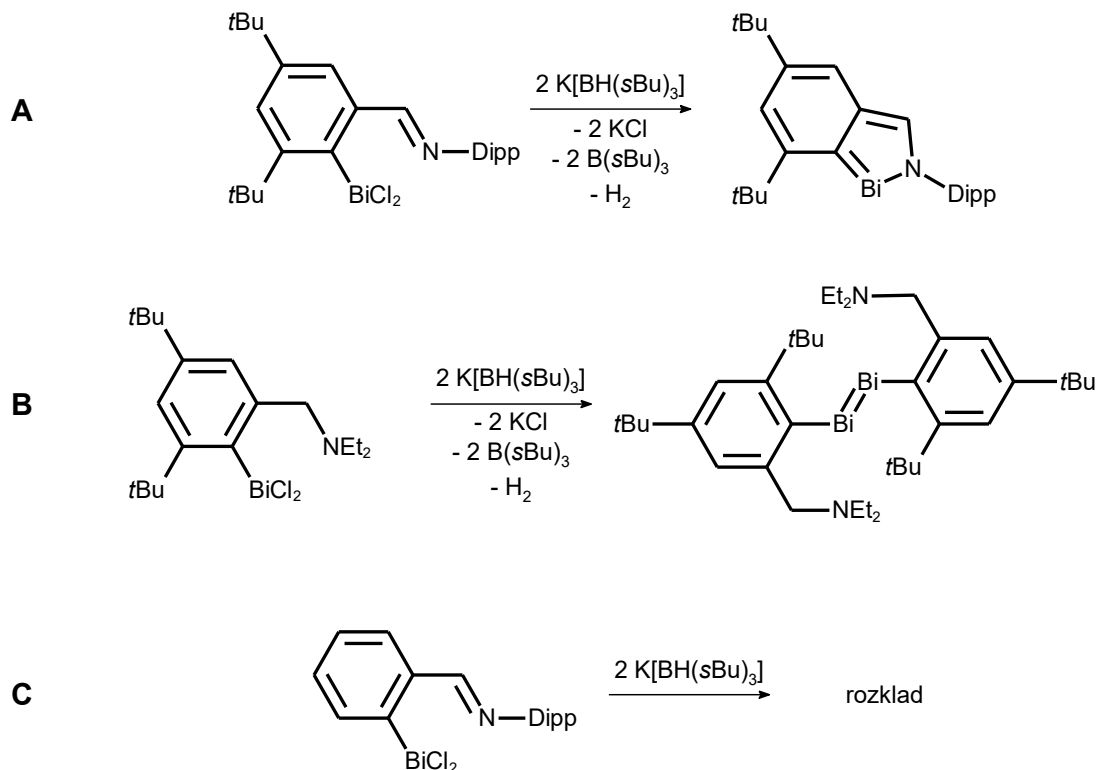


Schéma 50. Vliv ligandu na stabilizaci monomerního 2,1-benzazabismolu

Závěrem je nutné podotknout, že v rámci rešerše nebyly nalezeny žádné známé příklady 2,1-benzazaarsolů.

5.6 Shrnutí rešerše a definování cílů disertační práce

Na stránkách výše bylo zpracováno téma pniktinidenů a některých heteropniktolů.

V oblasti pniktinidenů v singletovém kvantovém stavu byla značná část úsilí soustředěna zejména na fosfinideny, které se podařilo monomerizovat koordinací k přechodným kovům nebo donací elektronového páru intermolekulárními a intramolekulárními Lewisovými bázemi. Z hlediska disertační práce je zajímavý zejména N,C,N stabilizovaný fosfiniden vykazující tzv. „bell-clapper“ fluxionální strukturu, kdy se centrální atom pohybuje mezi donorovými atomy dusíku.¹³

Těžší analogy byly stabilizovány podobným způsobem jako fosfinideny, převládá nasycení vakantního orbitalu Lewisovou bází. Za využití N,C,N chelatujících ligandů byly připraveny arsinideny, stibinideny a bismutinideny.^{26,18,62,22}

V oblasti heteropniktolů bylo nejprve zpracováno téma σ^2, λ^3 1,2- a 1,3-heterofosfolů a arsolů, neboť omezený počet přímých analog cílových sloučenin disertační práce (σ^2, λ^3 2,1-benzapniktolů) neposkytuje dostatečný vhled do jejich problematiky. Přípravy σ^2, λ^3 1,2- a 1,3-heteropniktolů vesměs zahrnují kondenzační nebo cykloadiční reakce, jejich reaktivita pak je též soustředěna zejména na cykloadiční reakce nebo další elektrofilní adice. Zajímavostí jsou poměrně vzácné nukleofilní adice probíhající na centrálním atomu.⁵⁶

V oblasti σ^2, λ^3 2,1-benzapniktolů byly v rámci rešerše nalezeny pouze dvě odpovídající sloučeniny a několik dalších strukturně podobných napříč 15. skupinou. Pro disertační práci je zajímavý zejména 2,1-benzazafosfol (Schéma 46), který byl poprvé získán jako neočekávaný produkt.⁵⁹

Na základě této rešerše je možné konstatovat, že oblast těžších pniktinidů a zejména aromatických heteropniktolů zůstává do značné míry neprozkoumána a nabízí možnost dalšího výzkumu. V rámci zaměření této disertační práce byly na základě provedené rešerše vybrány následující cíle:

- 1) Příprava C,N a N,C,N chelatovaných pniktinidů obsahujících fosfor či arsen jako centrální kov
- 2) Charakterizace nových C,N a N,C,N chelatovaných pniktinidů zejména s ohledem na jejich možný charakter heterocyklického $\sigma^2 \lambda^3$ 2,1-benzapniktolu
- 3) Průzkum reaktivity připravených C,N a N,C,N chelatovaných pniktinidů
- 4) Charakterizace získaných produktů

6 Experimentální část

6.1 Použitá technika a chemikálie

Téměř všechny operace popsané v experimentální části byly provedeny v inertní atmosféře argonu (Linde, 99,999 %) technikou Schlenkových nádobek s využitím sept a kanyl. V případě využití jiné techniky je tak v popisu přípravy uvedeno.

Většina použitých rozpouštědel (diethylether, tetrahydrofuran, benzen, toluen, hexan, pentan, dichlormethan) byla zbavena vlhkosti a kyslíku za využití zařízení PureSolv MD 7 od firmy Innovative Technology pro sušení rozpouštědel pod atmosférou argonu. K tomuto účelu je využito průtočných kolon obsahujících molekulová síta. Acetonitril byl přiveden k varu v inertní atmosféře argonu v přítomnosti CaH_2 a následně oddestilován. Pyridin byl přiveden k varu v přítomnosti BaO a následně oddestilován. V případě reakcí prováděných bez přítomnosti ochranné atmosféry byla rozpouštědla užita bez úprav.

Deuterovaný benzen byl přiveden k varu v inertní atmosféře argonu v přítomnosti LiAlH_4 či K a následně oddestilován. Uchováván byl nad draslíkovým či sodíkovým zrcátkem. Deuterovaný chloroform a dichlormethan byly přivedeny k varu v inertní atmosféře argonu v přítomnosti CaH_2 a následně oddestilovány. Uchovávány byly nad molekulovými síty (3 Å). Deuterovaný tetrahydrofuran, deuterovaný acetonitril a deuterovaný pyridin byly sušeny pomocí molekulových sít (3 Å).

Benzen – d_6 (C_6D_6)	Sigma-Aldrich
Chloroform – d (CDCl_3)	Sigma-Aldrich
Dichlormethan – d_2 (CD_2Cl_2)	GenChem s.r.o
Tetrahydrofuran – d_8 (THF – d_8)	Sigma-Aldrich
Acetonitril – d_3 (CD_3CN)	GenChem s.r.o
Pyridin – d_5 (py- d_5)	GenChem s.r.o

Dimethylacetylendikarboxylát byl uchováván pod atmosférou argonu v zásobní nádobě opatřené teflonovým uzávěrem při 4 °C. Pinakolboran byl uchováván pod atmosférou argonu v zásobní nádobě opatřené teflonovým uzávěrem při 4 °C. Aminoboran byl uchován pod atmosférou argonu v zásobní Schlenkově nádobě. Ostatní použité chemikálie byly uchovávány při doporučených podmínkách a v originálním balení od dodavatele.

[C ₆ H ₃ -2,6-(CH=O)]Br	GenChem s.r.o.
[C ₆ H ₄ -2-(CH=O)]Br	Sigma-Aldrich
<i>t</i> BuNH ₂	Sigma-Aldrich
(C ₆ H ₃ -2,6- <i>i</i> Pr ₂)NH ₂	Sigma-Aldrich
[C ₆ H ₃ -2,6-(CH ₃) ₂]NH ₂	Sigma-Aldrich
Amantadin	ze zásob katedry
k. mravenčí	Lach-Ner, s.r.o., Neratovice
<i>n</i> BuLi	Sigma-Aldrich, 2,5 mol/l roztok v hexanu
PCl ₃	Sigma-Aldrich
AsCl ₃	Sigma-Aldrich
Draslík	Sigma-Aldrich
Grafit	Sigma-Aldrich prášek
Hořčík	ze zásob katedry
K-Selectride	Sigma-Aldrich
Dimethylacetylendikarboxylát	Sigma-Aldrich
Bis(perfluoro-4-pyridyl)ethyn	dle literatury ⁶⁴
Methylpropiolát	Sigma-Aldrich
[AuCl(Me ₂ S)]	Flurochem Ltd.
[Ag(OTf)]	Sigma-Aldrich
[Ag(BF ₄)]	Sigma-Aldrich
[Co ₂ (CO) ₈]	Sigma-Aldrich
<i>N</i> -methylmaleimid	Sigma-Aldrich
<i>N</i> - <i>tert</i> butylmaleimid	Sigma-Aldrich
<i>N</i> -fenylmaleimid	Sigma-Aldrich
NH ₃ BH ₃	GenChem s.r.o.

6.2 Použité experimentální techniky

6.2.1 NMR spektroskopie

Roztoková ¹H, ¹³C{¹H}, ¹⁵N, ¹⁹F{¹H}, ³¹P{¹H} NMR spektra byla měřena na přístrojích Bruker Ultrashield 400 MHz nebo Bruker Ascend 500 MHz vybavených standardní širokopásmovou laditelnou sondou, případně širokopásmovou laditelnou sondou s chlazenými RF cívkami (CryoProbe Prodigy). Vzorky byly připraveny do standardních uzavíratelných 5mm

kyvet. Zahřívání vzorky nebo NMR pokusy byly připraveny do kyvet opatřených teflonovým šroubovacím uzávěrem.

Signály v NMR spektrech byly přiřazeny k atomům za využití 1D a 2D homonukleárních a heteronukleárních technik, zahrnujících ^1H ; ^1H , ^1H COSY; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT; ^1H , ^{13}C HSQC; ^1H , ^{13}C HMQC; ^1H , ^{13}C HMBC; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Hodnoty chemického posunu ^{15}N byly získány technikou ^1H , ^{15}N HMBC.

^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra byla kalibrována na reziduální signál rozpouštědel: C_6D_6 ($\delta(^1\text{H}) = 7,16$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 128,39$ ppm), CDCl_3 ($\delta(^1\text{H}) = 7,27$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 77,23$ ppm), $\text{THF-}d_8$ ($\delta(^1\text{H}) = 1,73$ a $3,58$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 25,37$ a $67,57$ ppm), CD_3CN ($\delta(^1\text{H}) = 1,94$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 1,39$ ppm), pyridin- d_5 ($\delta(^1\text{H}) = 8,74$ ppm; $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 153,4$ ppm). ^{15}N NMR spektra byla kalibrována na CH_3NO_2 (externí standard) ($\delta(^{15}\text{N}) = 0,0$ ppm) a ^{19}F NMR spektra byla kalibrována na CFCl_3 (externí standard) ($\delta(^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 0,0$ ppm). ^{31}P NMR spektra byla kalibrována na H_3PO_4 (externí standard) ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 0,0$ ppm).

Multiplicita signálů v NMR spektrech je v rámci této práce vyjádřena následujícími zkratkami: s = singlet, d = dublet, t = triplet, h = heptet, dd = dublet dubletu, m = multiplet. V případě výskytu širokého singletu je jeho tvar vyjádřen zkratkou br = broad.

NMR data již publikovaných sloučenin lze nahlédnout v Přílohách 1-5, dosud nepublikovaná data jsou uvedena níže v Experimentální části této práce.

6.2.2 Rentgenostrukturní analýza

Vhodný monokrystalický materiál pokrytý vrstvou inertního oleje (perfluoralkyl ether) byl umístěn na skleněném vlákne. Pro monokrystalu většiny sloučenin byla kompletní difrakční data získána na difraktometru typu Bruker D8-Venture s Cu ($\text{Cu}/\text{K}\alpha$ zdroj; $\lambda = 1,54178$ Å) nebo Mo ($\text{Mo}/\text{K}\alpha$ zdroj; $\lambda = 0,71073$ Å) mikrofokusovaným RTG ($\text{I}\mu\text{S}$) zdrojem při 150(2) K. Data byla zaznamenána pomocí detektoru Photon CMOS. Vzorek byl chlazen přístrojem Cryostream 800, firmy Oxford Cryosystems.

Difrakční záznamy byly integrovány a škálovány pomocí programového balíku Bruker SAINT. Korekce na absorpci byly provedeny použitím metod Multi-Scan (SADABS). Fázový problém a struktura byla vyřešena a dopřesněna pomocí programů XT-version 2014/5 a SHELXL-2014/7 implementovaných v systému APEX3 v2016.5-0 (Bruker AXS).⁶⁵

Minoritní množství monokrystalických vzorků bylo měřeno na čtyřkruhovém difraktometru Nonius KappaCCD s CCD plošným detektorem monochromatizovaným MoK/α zářením ($\lambda = 0,71073$ Å) za teploty 150(1) K. Korekce na absorpci záření byly provedeny za použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu.⁶⁶ Struktury byly vyřešeny pomocí přímých metod

(SIR92)⁶⁷ a upřesněny pomocí softwaru SHELXL97⁶⁸ (metodou nejmenších čtverců *F2*) za použití všech vyškálovaných reflexí.

Těžké atomy byly upřesněny anizotropicky. Vodíkové atomy byly většinou lokalizovány na diferenční Fourierově mapě, avšak pro konečné vyřešení krystalové struktury byly všechny vodíkové atomy přepočítány do ideálních pozic (riding model) podle přiřazených teplotních faktorů $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}$ pro arylové skupiny, a $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}$ pro alifatické skupiny s délkami vazeb C–H = 0,96; 0,97; 0,98 a 0,93 Å pro methyl, methylen, methin a vinyliden, resp. vodíkové atomy aromatických kruhů, resp. 0,86 nebo 0,82 Å pro N–H nebo O–H vazby.

Krystalografická data pro publikované sloučeniny **2 – 5, 7, 8, 10 – 12, 14, 16 – 18, 20, 21, 28, 30, 31, 32, 40 a 41** lze nalézt v Přílohách 1 – 5 této práce, nebo v odpovídajících Supporting Information. Pro dosud nepublikované sloučeniny **15, 22, 25, 43, 47 a 48** jsou tato data uvedena v Tabulce 1.

6.2.3 *Infračervená spektroskopie*

Infračervená spektra^{69,70} připravených sloučenin **3 – 7, 8 – 10, 14, 16 – 25, 46, 48, 49** byla měřena na přístrojích Nicolet 6700 a Nicolet iS50 metodou ATR na diamantovém krystalu v oblasti 4000 – 400 cm⁻¹. Intenzita pásů je v rámci experimentální části uvedena pomocí zkratk br – široký, vs – velmi silný, s – silný, m – střední, w – slabý, vw – velmi slabý, sh – rameno.

6.2.4 *Ramanova spektroskopie*

Ramanova spektra^{69,70} připravených sloučenin **3 – 7, 8 – 10, 14, 16 – 25, 46, 48, 49** byla měřena na přístroji Nicolet iS50 (excitační laser 1064 nm) v oblasti 4000 – 100 cm⁻¹. Intenzita pásů je v rámci experimentální části uvedena pomocí zkratk br – široký, vs – velmi silný, s – silný, m – střední, w – slabý, vw – velmi slabý, sh – rameno.

6.2.5 *ESI-hmotnostní spektrometrie*

ESI-MS spektra sloučeniny **12** byla měřena hybridním kvadrupólovým time-of-flight analyzátozem (micrOTOF, Bruker Daltonics) v rozsahu *m/z* 50 – 2500 při záznamu kladných nebo záporných iontů. Sloučenina byla rozpuštěna v acetonitrilu a pomocí infuzní pumpy přivedena do hmotnostního spektrometru při průtoku vzorku 5 µl/min. Hmotnostní spektrometr pracoval s následujícími parametry: kapilární napětí -3,0 kV, teplota sušení 180 °C, objemový proud dusíku činil 4 l/min při tlaku 0,4 bar. Přístroj byl kalibrován externím standardem stokrát zředěného přípravku ESI Tuning Mix (Agilent Technologies) před každým měřením. Všechny uvedené hodnoty *m/z* odpovídají monoizotopické konfiguraci příslušných iontů.

6.2.6 Elementární analýza

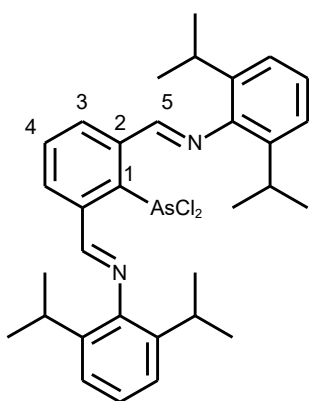
Elementární analýza připravených sloučenin byla provedena na přístroji LECO-CHNS-932.

6.2.7 Bod tání

Bod tání připravených sloučenin byl získán měřením na bodotávku Stuart SMP3 (Bibby Sterilin Ltd.) zahřevem vzorku ve skleněné kapiláře.

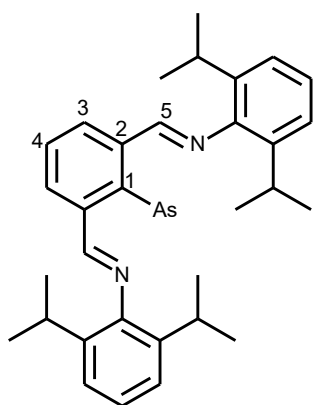
6.3 Příprava nepublikovaných sloučenin

Příprava sloučeniny 15^a



3,024 g (5,688 mmol) $\{C_6H_3-2,6-[CH=NC_6H_3-2',6'-iPr_2]_2\}Br^{71}$ bylo rozpuštěno v 50 ml THF, roztok byl vychlazen na $-70^\circ C$ a bylo přidáno 2,28 ml (5,700 mmol) 2,5M *n*BuLi v hexanu. Reakční směs byla poté míchána 1 h, během níž se nechala zahřát na $-30^\circ C$. Následně byla reakční směs převedena k 0,48 ml (5,692 mmol) $AsCl_3$ v 5 ml THF při $-30^\circ C$. Reakční směs se míchala přes noc při laboratorní teplotě, byla odpařena a extrahována toluenem. Krystalizace při $-30^\circ C$ poskytla 3,176 g (81 %) tmavě zelených krystalů toluenátu cílové sloučeniny **15a**. Bod tání: $256^\circ C$ rozklad. Elementární analýza $C_{39}H_{47}AsCl_2N_2$ ($M = 689,63$): C 67,9; H 6,9 %. Nalezeno: C 68,2; H 6,8 %. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 1,25 (m, 24, $CH(CH_3)_2$); 3,56 (h, $^3J(^1H, ^1H) = 6,7$ Hz, 4, $CH(CH_3)_2$); 7,28 (m, 4, Dipp-*H3*); 7,32 (m, 2, Dipp-*H4*); 7,77 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 7,65$ Hz, 1, *H4*); 8,05 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 7,6$ Hz, 2, *H3*); 8,57 (s, 2, *H5*) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 25,0 (s, $CH(CH_3)_2$); 25,6 (s, $CH(CH_3)_2$); 28,7 (s, $CH(CH_3)_2$); 124,7 (s, Dipp-*C3*); 128,4 (s, Dipp-*C4*); 130,6 (s, *C4*); 134,3 (s, *C3*); 135,1 (s, *C2*); 141,0 (s, Dipp-*C1*); 142,8 (s, Dipp-*C2*); 163,5 (s, *C1*); 165,3 (s, *C5*) ppm.

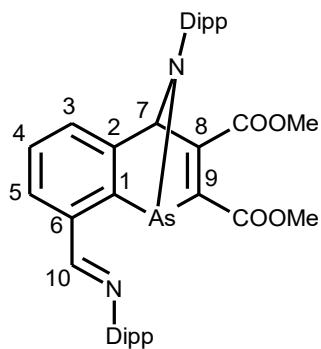
Příprava sloučeniny 15



1,229 g (1,782 mmol) prekursoru **15a** bylo rozpuštěno v 30 ml THF a převedeno ke dvěma ekvivalentům KC_8 připravených z 0,376 g (31,333 mmol) grafitu a 0,169 (4,323 mmol) draslíku. Reakční směs se míchala přes noc, následně byla odpařena a extrahována pentanem. Krystalizací při $-30^\circ C$ bylo získáno 0,662 g (71 %) červených krystalů produktu **15**. Bod tání: $217 - 222^\circ C$. Elementární analýza $C_{32}H_{39}AsN_2$ ($M = 526,59$): C 73,0; H 7,5 %. Nalezeno: C 72,9; H 7,3 %. 1H NMR (500 MHz, C_6D_6): 1,14 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 4,55$ Hz, 24, $CH(CH_3)_2$); 2,95 (h, $^3J(^1H, ^1H) = 6,85$ Hz, 4, $CH(CH_3)_2$); 7,06 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 7,5$ Hz, 1, *H4*); 7,16 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 8,75$ Hz, 4,

Dipp-*H3*); 7,21 (m, 2, Dipp-*H4*); 7,57 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$ Hz, 2, *H3*); 8,35 (s, 2, *H5*) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6): 24,7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 28,5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 121,3 (s, *C4*); 123,5 (s, Dipp-*C3*); 126,8 (s, Dipp-*C4*); 130,5 (s, *C3*); 133,5 (s, *C2*); 141,6 (s, Dipp-*C2*); 145,0 (s, Dipp-*C1*); 152,8 (s, *C5*); 164,6 (s, *C1*) ppm.

Příprava sloučeniny 22

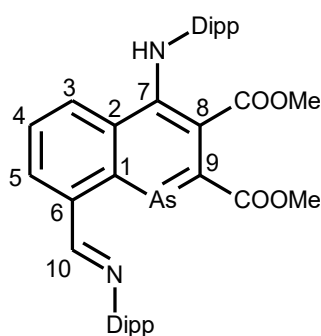


0,218 g (0,414 mmol) výchozí sloučeniny **15** bylo rozpuštěno v 5 ml benzenu, poté bylo přidáno 0,051 ml (0,415 mmol) DMAD. Po 1 h míchání byla reakční směs odpařena a odparek byl za tepla rozpuštěn v 10 ml pentanu. Krystalizací za laboratorní teploty bylo získáno 0,262 g (95 %) produktu **22** v podobě žltých krystalů. Bod tání: 180 – 183 °C.

Elementární analýza $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{AsN}_2\text{O}_4$ ($M = 668,70$): C 68,3; H 6,8 %.

Nalezeno: C 68,5; H 6,8 %. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): 0,95 (m, 6, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,14 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,85$ Hz, 6, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,20 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,85$ Hz, 6, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,31 (m, 6, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2,86 (m, 1, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,14 (h, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,85$ Hz, 2, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,28 (s, 3, COOCH_3); 3,58 (s, 3, COOCH_3); 3,61 (m, 1, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6,07 (s, 1, *H7*); 6,79 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,55$ Hz, 1, *H5*); 6,85 (dd, 1, *H4*); 7,10 (m, 3, Dipp-*H3,4*); 7,19 (m, 3, Dipp-*H3,4*); 7,48 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,05$ Hz, 1, *H3*); 8,06 (s, 1, *H10*) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6): 24,0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24,3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24,7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 28,8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 30,2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 30,8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 52,2 (s, COOCH_3); 84,0 (s, *C7*), 123,8 (s, Dipp-*C3/4*); 124,5 (s, Dipp-*C3/4*); 125,3 (s, Dipp-*C3/4*); 126,1 (s, *C3*); 127,0 (s, Dipp-*C3/4*); 127,1 (s, *C5*); 128,1 (s, *C4*); 137,0 (s, *C6*); 138,4 (s, Dipp-*C2*); 144,2 (s, Dipp-*C1*); 148,6 (s, Dipp-*C2*); 149,8 (s, Dipp-*C1*); 152,0 (s, *C2*); 154,0 (s, *C9*); 154,7 (s, *C1*); 162,8 (s, *C10*); 164,3 (s, COOCH_3); 166,1 (s, *C8*); 168,1 (s, COOCH_3) ppm. IR [cm^{-1}]: 1726s, 1710vs ($\nu_{\text{C=O}}$), 1633m ($\nu_{\text{C=N}}$). Raman [cm^{-1}]: 1725m, 1712w ($\nu_{\text{C=O}}$), 1635vs ($\nu_{\text{C=N}}$).

Příprava sloučeniny 23

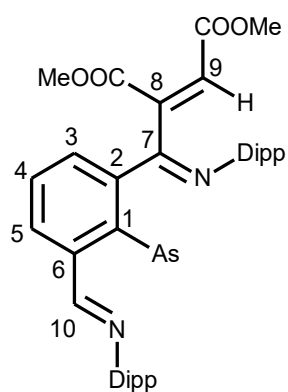


0,105 g (0,157 mmol) **22** bylo rozpuštěno v 2 ml benzenu a mícháno 24 h při 80 °C. Získaný tmavě oranžový roztok byl odpařen, odparek rozpuštěn v 5 ml pentanu a krystalizován při -30 °C za vysrážení 0,040 g (38 %) oranžového prášku sloučeniny **23**. Bod tání: 167 – 172 °C. Elementární analýza $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{AsN}_2\text{O}_4$ ($M = 668,70$): C 68,3; H 6,8 %.

Nalezeno: C 68,2; H 6,9 %. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): 0,76 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,80$ Hz, 6, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,03 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,75$ Hz, 6, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,21 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,85$ Hz, 12, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,03 (h, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,80$ Hz, 2, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,25 (h, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,85$ Hz, 2, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,52 (s, 3, COOCH_3); 3,58 (s, 3, COOCH_3); 6,80 (dd 1,

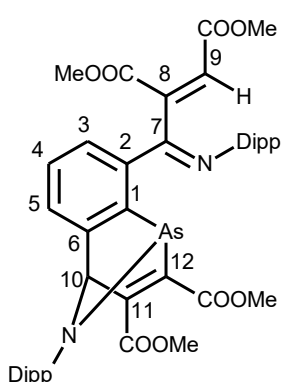
H4); 7,00 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,35$ Hz, 2, Dipp-*H3*); 7,06 (dd, 1, Dipp-*H4*); 7,17 (m, 2, Dipp-*H3*); 7,21 (m, 1, Dipp-*H4*); 7,48 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,75$ Hz, 1, *H5*); 8,12 (dd, 1, *H3*); 8,80 (s, 1, *H10*); 9,39 (s, 1, *NH*) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6): 22,2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24,2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 25,0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 29,05 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 29,08 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 52,7 (s, COOCH_3); 53,0 (s, COOCH_3); 122,6 (s, *C8*); 124,0 (s, Dipp-*C3*); 125,0 (s, Dipp-*C4*); 126,7 (s, Dipp-*C3*); 127,4 (s, *C4*); 130,1 (s, *C5*); 132,1 (s, *C2*); 133,6 (s, *C3*); 138,2 (s, Dipp-*C2*); 139,0 (s, *C6*); 139,4 (s, Dipp-*C1*); 143,2 (s, Dipp-*C2*); 149,4 (s, *C7*); 149,9 (s, Dipp-*C1*); 160,5 (s, *C1*); 162,7 (s, *C10*); 171,2 (s, COOCH_3); 171,3 (s, COOCH_3); 179,6 (s, *C9*) ppm. IR [cm^{-1}]: 3390m-br ($\nu_{\text{N-H}}$), 1702s, 1689s ($\nu_{\text{C=O}}$), 1634m ($\nu_{\text{C=N}}$). Raman [cm^{-1}]: 3382w-br ($\nu_{\text{N-H}}$), 1704w, 1687w ($\nu_{\text{C=O}}$), 1634vs ($\nu_{\text{C=N}}$).

Příprava sloučeniny **24**



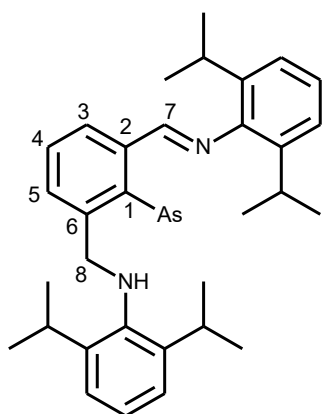
0,858 g (1,283 mmol) prekurzoru **22** bylo rozpuštěno v 10 ml pyridinu a mícháno 24 h při 80 °C. Získaný fialový roztok byl odpařen, extrahován 20 ml pentanu a krystalizací při -30 °C bylo získáno 0,593 g (69 %) fialových polykrystalů **24**. Bod tání: 197 – 204 °C. Elementární analýza $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{AsN}_2\text{O}_4$ ($M = 668,70$): C 68,3; H 6,8 %. Nalezeno: C 68,1; H 6,5 %. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): 1,14 (m, 15, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,21 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,40$ Hz, 3, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,29 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,60$ Hz, 3, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,35 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,60$ Hz, 3, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,00 (s, 3, COOCH_3); 3,02 (s, 3, COOCH_3); 3,05 (m, 10, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, COOCH_3); 6,77 (s, 1, *H9*); 7,07 (dd, 1, *H4*); 7,13 (m, 2, Dipp-*H4*); 7,18 (m, 4, Dipp-*H3*); 7,37 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,00$ Hz, 1, *H5*); 7,87 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,07$ Hz, 1, *H3*); 8,38 (s, 1, *H10*) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6): 22,7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 23,1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24,7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 27,5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 27,9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 28,8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 29,6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 51,9 (s, COOCH_3); 52,6 (s, COOCH_3); 122,2 (s, *C4*); 123,7 (s, Dipp-*CH*); 123,8 (s, Dipp-*CH*); 124,0 (s, Dipp-*CH*); 126,1 (s, Dipp-*CH*); 129,7 (s, *C9*); 129,9 (s, *C5*); 130,1 (s, *C3*); 133,3 (s, *C2*); 134,8 (s, *C6*); 140,2 (s, *C8*); 140,3 (s, Dipp-*C*); 145,1 (s, Dipp-*C*); 144,7 (s, Dipp-*C*); 147,2 (s, Dipp-*C*); 148,5 (s, *C7*); 158,7 (s, *C10*); 163,1 (s, *C1*); 164,4 (s, *CO*); 165,7 (s, *CO*) ppm. IR [cm^{-1}]: 1727vs ($\nu_{\text{C=O}}$), 1634w ($\nu_{\text{C=N}}$). Raman [cm^{-1}]: 1739w ($\nu_{\text{C=O}}$), 1632m ($\nu_{\text{C=N}}$).

Příprava sloučeniny 25



0,278 g (0,416 mmol) sloučeniny **24** bylo rozpuštěno v 5 ml benzenu, poté bylo přidáno 0,051 ml (0,415 mmol) DMAD. Reakční směs byla míchána 24 hodin, částečně odpařena a převrstvena pentanem. Krystalizace při $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ poskytla 0,288g (85 %) světlých žlutých krystalů konečného produktu **25**. Bod tání: $194 - 199\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elementární analýza $\text{C}_{44}\text{H}_{51}\text{AsN}_2\text{O}_8$ ($M = 810,81$): C 65,2; H 6,3 %. Nalezeno: C 65,0; H 6,4 %. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 1,10 (m, 26, CHCH_3); 2,78 (m, 1, CHCH_3); 2,92 (m, 1, CHCH_3); 3,09 (m, 1, CHCH_3); 3,24 (m, 1, CHCH_3); 3,52 (s, 6, COOCH_3); 3,74 (s, 3, COOCH_3); 3,78 (s, 3, COOCH_3); 5,95 (s, 1, H_{10}); 6,64 (s, 1, H_9); 7,05 (m, 2, H_3 , Dipp-CH); 7,12 (m, 5, Dipp-CH); 7,20 (dd, 1, H_4); 7,69 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,15\text{ Hz}$, 1, H_5) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 21,1 (s, CHCH_3); 21,8 (s, CHCH_3); 24,3 (s, CHCH_3); 26,6 (s, CHCH_3); 27,0 (s, CHCH_3); 28,5 (s, CHCH_3); 29,4 (br, CHCH_3); 30,1 (br, CHCH_3); 52,3 (s, COOCH_3); 52,4 (s, COOCH_3); 52,5 (s, COOCH_3); 53,1 (s, COOCH_3); 83,5 (s, C_{10}); 122,1 (s, C_3); 123,5 (s, Dipp-CH); 123,7 (s, Dipp-CH); 124,0 (s, Dipp-CH); 124,5 (s, C_5); 125,3 (s, Dipp-CH); 125,5 (s, Dipp-CH); 127,3 (s, C_4); 129,3 (s, C_9); 137,6 (s, Dipp-C); 138,7 (s, Dipp-C); 139,3 (s, C_2); 143,7 (s, Dipp-C); 146,4 (s, Dipp-C); 148,1 (s, Dipp-C); 150,5 (s, C_1); 153,8 (s, C_6); 154,2 (s, C_{12}); 163,6 (s, CO); 164,7 (s, CO); 164,8 (s, CO); 165,7 (s, C_{11}); 168,0 (s, CO) ppm. IR [cm^{-1}]: 1736s, 1726s, 1715s ($\nu_{\text{C=O}}$), 1633w ($\nu_{\text{C=N}}$). Raman [cm^{-1}]: 1740m, 1726m, 1714w ($\nu_{\text{C=O}}$), 1634m ($\nu_{\text{C=N}}$).

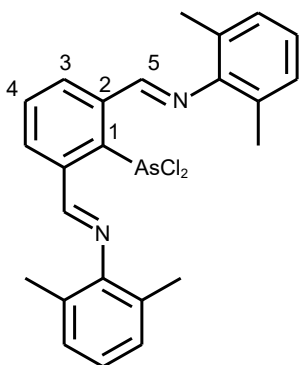
Příprava sloučeniny 43



1,414 g (2,050 mmol) **15a** bylo rozpuštěno v 30 ml THF a zchlazeno na $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poté bylo po kapkách přidáno 4,1 ml (4,100 mmol, 2 ekv) 1M $\text{K}[\text{sBu}_3\text{BH}]$ v THF. Reakční směs byla dále míchána 1 h při $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Následně byla reakční směs odpařena a extrahována pentanem, čímž je získán světle červeno-žlutý roztok. Krystalizace při $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ poskytuje 0,921 g (85 %) červených krystalů produktu **43**. Bod tání: $175\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elementární analýza $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{AsN}_2$ ($M = 528,60$): C 72,7; H 7,3 %. Nalezeno: C 72,6; H 7,2 %. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): 1,11 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,88\text{ Hz}$, 6, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,21 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,80\text{ Hz}$, 12, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,27 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,84\text{ Hz}$, 6, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2,76 (h, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,88\text{ Hz}$, 2, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,55 (h, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,80\text{ Hz}$, 2, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,96 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,15\text{ Hz}$, 1, NH); 4,53 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,15\text{ Hz}$, 2, H_8); 6,90 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,72\text{ Hz}$, 1, H_3); 7,11 (dd, 1, H_4); 7,18 (m, 6, Dipp- $H_{4,3}$, C_6D_6); 7,29 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,64\text{ Hz}$, 1, Dipp- H_4); 7,86 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,24\text{ Hz}$, 1, H_5); 8,19 (s, 1, H_7) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz,

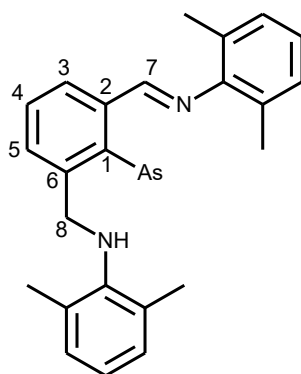
C₆D₆): 24,9 (s, CH(CH₃)₂); 25,4 (s, CH(CH₃)₂); 26,0 (s, CH(CH₃)₂); 28,0 (s, C8); 28,6 (s, CH(CH₃)₂); 28,7 (s, CH(CH₃)₂); 58,0 (s, C8); 119,3 (s, C3); 122,8 (s, C4); 123,9 (s, Dipp-C3/4); 124,6 (s, Dipp-C3/4); 125,5 (s, Dipp-C3/4); 126,8 (s, C5); 129,0 (s, Dipp-C4); 133,5 (s, C6); 139,6 (s, C2); 141,7 (s, Dipp-C1); 142,3 (s, C7); 142,9 (s, Dipp-C1/2); 143,0 (s, Dipp-C1/2); 145,3 (s, Dipp-C2); 169,1 (s, C1) ppm.

Příprava sloučeniny **B^a**²⁵



2,004 g (4,779 mmol) {C₆H₃-2,6-[CH=NC₆H₃-2',6'-Me₂]}Br⁷² bylo rozpuštěno v 150 ml Et₂O, roztok byl zachlazen na -80 °C a bylo přidáno 1,91 ml (4,775 mmol) 2,5 M *n*BuLi. Po půl hodině míchání byla reakční směs převedena k roztoku 0,40 ml (4,774 mmol) AsCl₃ při -80 °C. Reakční směs byla poté míchána přes noc při laboratorní teplotě, odpařena, propláchnuta toluenem a extrahována 50 ml dichlormethanu. Extrakt byl poté odpařen a získáno bylo 1,428 g (72 %) světle růžového produktu **B^a**. Bod tání: 180 °C rozklad. Elementární analýza C₂₄H₂₃AsCl₂N₂ (M = 485,28): C 59,4; H 4,8 %. Nalezeno: C 59,5; H 4,6 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 2,52 (s, 1, Dmp-CH₃); 7,15 (s, 6, Dmp-CH); 7,77 (t ³J(¹H, ¹H) = 7,68 Hz, 1, H4); 8,05 (d ³J(¹H, ¹H) = 7,60 Hz, 1, H3); 8,72 (s, 2, H5) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃): 20,3 (s, Dmp-CH₃); 127,8 (s, Dmp-CH/C3); 129,3 (s, Dmp-CH); 130,7 (s, C4); 131,9 (s, Dmp-C); 134,4 (s, Dmp-CH/C3); 134,9 (s, Dmp-C/C2); 144,1 (Dmp-C/C2); 163,1 (s, C1); 166,4 (s, C5) ppm.

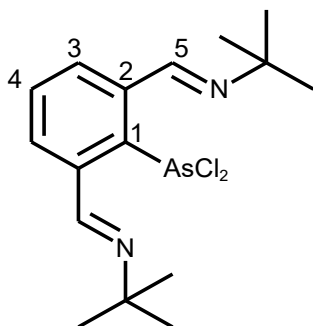
Příprava sloučeniny **45**



1,428 g (2,943 mmol) prekurzoru **B^a** bylo rozpuštěno v 40 ml THF a vychlazen na -80 °C. Poté bylo po kapkách přidáno 5,88 ml (5,880 mmol, 2 ekv) 1M K-Selectridu. Po jedné hodině míchání a postupném zahřevu na laboratorní teplotu byla reakční směs odpařena a extrahována pentanem. Získaný červený roztok byl krystalizován při 4 °C za vzniku 0,550 g (45 %) červených krystalů produktu **45**. Bod tání: 140 – 145 °C. Elementární analýza C₂₄H₂₃AsCl₂N₂ (M = 416,39): C 69,2; H 6,1 %. Nalezeno: C 68,9; H 6,0 %. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): 2,03 (s, 6, Dmp-CH₃); 2,12 (s, 6, Dmp-CH₃); 3,55 (t, ³J(¹H, ¹H) = 7,90 Hz, 1, NH); 4,31 (d, ³J(¹H, ¹H) = 7,90 Hz, 2, H8); 6,88 (dd, 2, H3, Dmp-CH); 6,94 (m, 4, Dmp-CH); 7,01 (dd, 1, Dmp-CH); 7,08 (dd, 1, H4); 7,73 (s, 1, H7); 7,83 (d, ³J(¹H, ¹H) = 8,25 Hz, H5) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, C₆D₆): 17,7 (s, Dmp-CH₃); 19,2 (s, Dmp-CH₃); 54,5 (s, C8); 119,4 (s, C3); 122,5 (s, C4); 123,7 (s, Dmp-CH); 126,8 (s, C5); 128,0 (s, Dmp-CH); 128,7 (s, Dmp-CH); 129,7 (s, Dmp-CH); 131,2 (s, Ar-C); 133,8 (s,

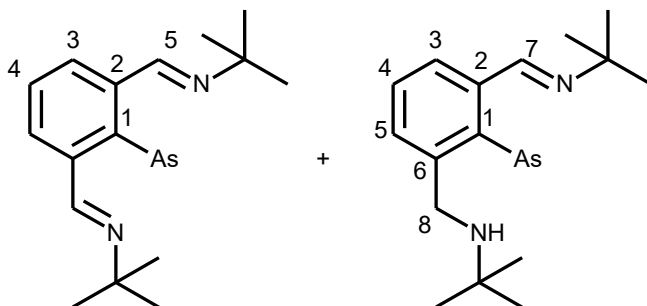
Ar-C); 134,5 (s, Ar-C); 139,9 (s, Ar-C); 140,9 (s, C7); 145,1 (s, Ar-C); 146,1 (s, Ar-C); 169,3 (s, C1) ppm.

Příprava sloučeniny **G^a**²⁵



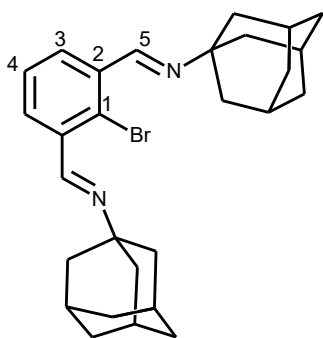
2,813 g (8,702 mmol) $[\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH=N}i\text{tBu)}_2\text{]Br}^{73}$ bylo rozpuštěno v 100 ml Et_2O , roztok byl vychlazen na $-80\text{ }^\circ\text{C}$ a bylo přidáno 3,48 ml (8,700 mmol) 2,5M $n\text{BuLi}$ v hexanu. Reakční směs byla poté míchána 30 min. Následně byla reakční směs převedena k 0,73 ml (8,657 mmol) AsCl_3 v 10 ml Et_2O při $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Reakční směs se míchala přes noc, načež byla částečně odpařena na cca 15 ml, přefiltrována a filtrační koláč byl extrahován 50 ml CH_2Cl_2 . Byl získán tmavě žlutý roztok, který krystalizací poskytl 1,070 g (32 %) cílové sloučeniny **G^a** ve formě žlutého prášku. Bod tání: $105\text{ }^\circ\text{C}$ (rozklad). Elementární analýza $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{AsCl}_2\text{N}_2$ ($M = 389,19$): C 49,4; H 6,0 %. Nalezeno: C 49,4; H 5,8 %. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): 1,42 (s, 18, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 7,0 (m, 3, $H_{3,4}$); 7,89 (s, 1, H_5) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6): 30,6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 61,8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 129,2 (s, C3/4); 132,0 (s, C3/4); 136,1 (s, C2); 158,2 (s, C5); 161,6 (s, C1) ppm.

Redukce sloučeniny **G^a** K-Selectridem



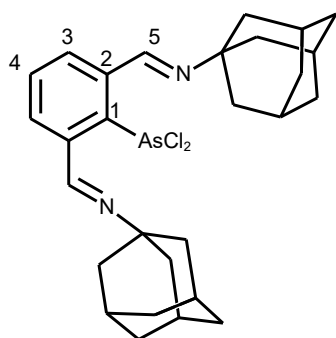
0,551 g (1,415 mmol) **G^a** bylo rozpuštěno v 20 ml THF, roztok byl vychlazen na $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Poté bylo po kapkách přidáno 2,82 ml (2,820 mmol, 2 ekv) 1M $\text{K}[\text{sBu}_3\text{BH}]$ v THF. Reakční směs byla míchána 1 h při $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Následně byla reakční směs odpařena a extrahována pentanem, čímž byl získán světle červený roztok. Krystalizací při $-30\text{ }^\circ\text{C}$ byla získána směs dvou produktů v poměru symetrického/nesymetrického produktu 0,17/1. Symetrický produkt: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): 1,46 (s, 3,4, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 7,19 (m, 0,17, H_4); 7,65 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7,45\text{ Hz}$, 0,34, H_3); 8,54 (s, 0,34, H_5) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6): 32,3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 58,8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 120,6 (s, C4); 128,7 (s, C3); 134,4 (s, C2); 147,0 (s, C5); 161,8 (s, C1) ppm. Nesymetrický produkt: (500 MHz, C_6D_6): 1,08 (s, 9, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,14 (t, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,25\text{ Hz}$, 1, NH); 1,51 (s, 9, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 3,92 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,25\text{ Hz}$, 2, H_8); 6,90 (dd, 1, H_3); 7,19 (m, 1, H_4); 7,89 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,15\text{ Hz}$, 1, H_5); 8,44 (s, 1, H_7) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6): 29,2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 33,3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 48,2 (s, C8); 51,4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 59,1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 117,6 (s, C3); 121,8 (s, C4); 125,9 (s, C5); 133,6 (s, C6); 137,4 (s, C7); 141,8 (s, C2); 165,6 (s, C1) ppm.

Příprava $[C_6H_3-2,6-(CH=NAd)_2]Br$



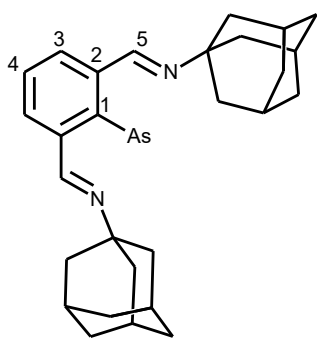
Tato reakce probíhala bez ochranné atmosféry. K roztoku 4,352 g (20,43 mmol) 2-bromobenzen-1,3-dikarbaldehydu ve 100 ml methanolu byl přidán roztok 6,176 g (40,84 mmol) amantadinu v 50 ml dichlormethanu a katalytické množství kyseliny mravenčí. Reakční směs byla míchána přes noc za vzniku jemné světlé sraženiny izolované filtrací a charakterizované jako $[C_6H_3-2,6-(CH=NAd)_2]Br$. Matečný louh byl dále zahuštěn na polovinu objemu, což poskytlo druhý podíl produktu ve formě světlé sraženiny. Celkový výtěžek činil 7,699 g (78 %). Bod tání: 248 – 255 °C. Elementární analýza $C_{28}H_{35}BrN_2$ ($M = 479,49$): C 70,1; H 7,4 %. Nalezeno: C 70,2; H 7,3 %. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 1,75 (m, 12, Ad-H); 1,85 (s, 12, Ad-H); 2,19 (s, 6, Ad-H); 7,35 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 7,55$ Hz, 1, H4); 8,00 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 7,60$ Hz, 2, H3); 8,69 (s, 2, H5) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 29,7 (s, Ad-CH); 36,7 (s, Ad-CH₂); 43,3 (s, Ad-CH₂); 58,6 (s, Ad-C); 127,7 (s, C1); 127,8 (s, C4); 130,4 (s, C3); 136,4 (s, C2); 154,9 (s, C5) ppm.

Příprava sloučeniny **44^a**



1,478 g (3,082 mmol) $[C_6H_3-2,6-(CH=NAd)_2]Br$ bylo rozpuštěno v 60 ml THF, roztok byl vychlazen na $-80^\circ C$ a bylo přidáno 1,23 ml (3,075 mmol) 2,5M *n*BuLi v hexanu. Reakční směs byla poté míchána 1 h, během níž se nechala zahřát na $-30^\circ C$. Následně byla reakční směs převedena k 0,26 ml (3,083 mmol) $AsCl_3$ v 5 ml THF při $-30^\circ C$. Reakční směs se míchala přes noc, druhý den byla odpařena, propláchnuta pentanem a extrahována CH_2Cl_2 . Získán byl nahnědlý roztok, který po krystalizaci při $-30^\circ C$ poskytl 0,754 (45 %) hnědého prášku sloučeniny **44^a**. Bod tání: 321 °C (rozklad). Elementární analýza $C_{28}H_{35}AsCl_2N_2$ ($M = 545,42$): C 61,7; H 6,5 %. Nalezeno: C 61,6; H 6,7 %. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 1,79 (m, 12, Ad-H); 2,24 (m, 12, Ad-H); 2,27 (m, 6, Ad-H); 7,60 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 7,5$ Hz, 1, H4); 7,77 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 7,55$ Hz, 2, H3); 8,62 (s, 2, H5) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 39,7 (s, Ad-C); 36,1 (s, Ad-C); 43,7 (s, Ad-C); 130,4 (s, C4); 132,3 (s, C3); 135,6 (s, C2); 157,5 (s, C5); 158,3 (s, C1) ppm.

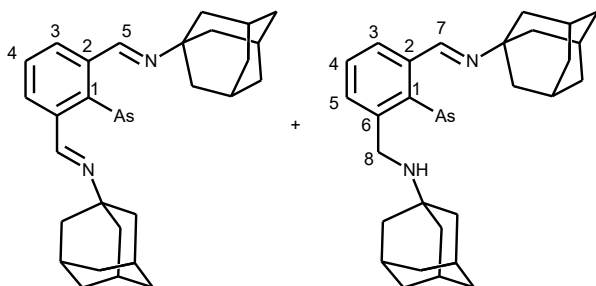
Příprava sloučeniny 44



0,807 g (1,479 mmol) výchozí látky **44^a** bylo suspendováno v 50 ml THF, roztok byl převeden na 2 ekvivalenty KC_8 připraveného z 0,312 g (26,000 mmol) grafitu a 0,140 g (3,581 mmol) draslíku. Reakční směs se míchala přes noc, následně byla odpařena a extrahována pentanem. Získán byl červený roztok, který krystalizací při $-30\text{ }^\circ\text{C}$ poskytl 0,365 g (52 %) finálního produktu **44** v podobě červeného prášku. Bod tání: $260\text{ }^\circ\text{C}$ (rozklad). Elementární analýza

$C_{28}H_{35}AsCl_2N_2$ ($M = 474,51$): C 80,9; H 7,4 %. Nalezeno: C 80,7; H 7,6 %. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): 1,59 (s, 12, Ad-H); 2,00 (s, 6, Ad-H); 2,13 (m, 12, Ad-H); 7,25 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,45\text{ Hz}$, 1, H4); 7,73 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,45\text{ Hz}$, 2, H3); 8,64 (s, 2, H5) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6): 30,7 (s, Ad-C); 37,1 (s, Ad-C); 46,1 (s, Ad-C); 59,3 (s, Ad-C); 120,5 (s, C3); 128,8 (s, C4); 134,4 (s, C2); 146,1 (s, C5); 161,2 (s, C1) ppm.

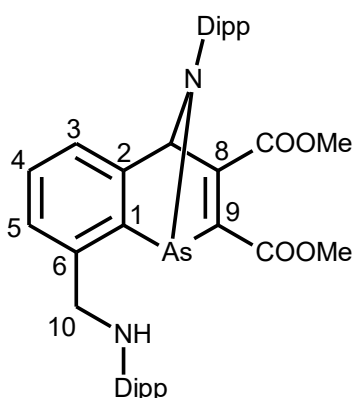
Redukce sloučeniny 44^a K-Selectridem



0,740 g (1,356 mmol) prekurzoru **44^a** bylo suspendováno v 50 ml THF, roztok byl vychlazen na $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Poté bylo po kapkách přidáno 2,72 ml (2,720 mmol) 1M $K[sBu_3BH]$ v THF. Reakční směs byla míchána 1 h při $-80\text{ }^\circ\text{C}$ a poté přes noc při laboratorní teplotě z důvodu

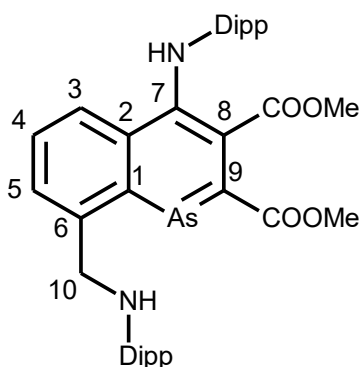
heterogenity reakční směsi, která se přes noc homogemizovala. Následně byla reakční směs odpařena a extrahována pentanem, čímž byl získán červený roztok. Po krystalizaci při $-30\text{ }^\circ\text{C}$ byla získána směs produktů v poměru symetrického/nesymetrického produktu 0,8/1. Symetrický produkt: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): 1,58 (m, 12, Ad-H); 2,00 (s, 6, Ad-H); 2,14 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2,95\text{ Hz}$, 10, Ad-H); 7,24 (m, 0,8, H4); 7,73 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,45\text{ Hz}$, 1,6, H3); 8,64 (s, 1,6, H5) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6): 30,7 (s, Ad-C); 37,1 (s, Ad-C); 46,1 (s, Ad-C); 59,4 (s, Ad-C); 121,8 (s, C4); 128,7 (s, C3); 134,4 (s, C2); 146,1 (s, C5); 161,2 (s, C1) ppm. Nesymetrický produkt: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): 1,18 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,15\text{ Hz}$, 1, NH); 1,53 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2,85\text{ Hz}$, 13, Ad-H); 1,72 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2,7\text{ Hz}$, 6, Ad-H); 1,94 (s, 7, Ad-H); 2,24 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3,00\text{ Hz}$, 6, Ad-H); 4,01 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,1\text{ Hz}$, 2, H8); 6,96 (dd, 1, H3); 7,24 (m, 1, H4); 7,96 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,90\text{ Hz}$, 1, H5); 8,56 (s, 1, H7) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6): 30,4 (s, Ad-C); 30,9 (s, Ad-C); 36,9 (s, Ad-C); 37,4 (s, Ad-C); 43,0 (s, Ad-C); 51,7 (s, Ad-C); 59,4 (s, Ad-C); 46,4 (s, C8); 117,5 (s, C3); 120,6 (s, C4); 126,0 (s, C5); 133,4 (s, C6); 135,9 (s, C7); 142,2 (s, C2); 165,2 (s, C1) ppm.

Příprava sloučeniny 46



0,264 g (0,500 mmol) výchozí sloučeniny **43** bylo rozpuštěno v 10 ml benzenu, poté bylo přidáno 0,061 ml (0,496 mmol) DMAD. Po 2 h míchání byla reakční směs a za tepla rozpuštěna v 20 ml pentanu. Krystalizace při $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ poskytlo 0,324 g (97 %) finálního produktu **46** ve formě žlutých krystalů. Bod tání: $144 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elementární analýza $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{AsN}_2\text{O}_4$ ($M = 670,71$): C 68,1; H 7,1 %. Nalezeno: C 68,4; H 7,1 %. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): 1,10 (m, 6, CHCH_3); 1,30 (m, 19, CHCH_3); 3,11 (m, 1, CHCH_3); 3,23 (s, 3, COOCH_3); 3,31 (s, 3, COOCH_3); 3,58 (h, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 6,85\text{ Hz}$, 2, CHCH_3); 3,72 (dd, 1, NH); 3,91 (dd, 1, H_{10}); 4,45 (dd, s, H_{10}); 6,22 (s, 1, H_7); 6,69 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7,6\text{ Hz}$, 1, H_5); 6,88 (dd, 1, H_4); 7,16 (m, 6, Dipp-CH); 7,44 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7,05\text{ Hz}$, 1, H_3) ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6): 23,9 (s, CHCH_3); 24,2 (br, CHCH_3); 24,9 (s, CHCH_3); 27,9 (s, CHCH_3); 29,7 (br, CHCH_3); 51,4 (s, COOCH_3); 51,5 (s, COOCH_3); 56,8 (s, C_{10}); 83,7 (s, C_7); 122,2 (s, C_3); 123,8 (s, Dipp-CH); 123,9 (s, C_5); 125,0 (s, Dipp-CH); 126,1 (s, Dipp-CH); 127,4 (s, C_4); 140,8 (s, C_6); 142,3 (s, Dipp-C); 143,2 (s, Dipp-C); 143,4 (s, Dipp-C); 146,3 (s, Dipp-C); 150,2 (s, C_2); 152,2 (s, C_9); 153,7 (s, C_1); 162,9 (s, CO); 166,0 (s, C_8); 168,9 (s, CO) ppm. IR [cm^{-1}]: 3346 w ($\nu_{\text{N-H}}$), 1707 vs ($\nu_{\text{C=O}}$). Raman [cm^{-1}]: 3350 w ($\nu_{\text{N-H}}$), 1714 s ($\nu_{\text{C=O}}$).

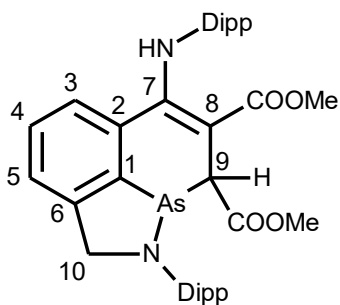
Příprava sloučeniny 47



Tato reakce byla provedena jako NMR pokus. 0,080 g (0,119 mmol) sloučeniny **46** $\text{N}=\text{C}-\text{N}^{\text{Dipp}}\text{As}(\text{dmad})$ bicyklu bylo rozpuštěno v benzenu- d_6 a zahřáto 48 hodin na $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Červený roztok byl poté charakterizován pomocí NMR. Roztok byl poté převrstven pentanem a krystalizací při $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bylo získáno 0,034 g (42 %) červených krystalů produktu **47**. Bod tání: $133 - 137\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elementární analýza $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{AsN}_2\text{O}_4$ ($M = 670,71$): C 68,1; H 7,1 %. Nalezeno: C 67,8; H 7,2 %. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): 0,78 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 6,85\text{ Hz}$, 6, CHCH_3); 1,05 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 6,80\text{ Hz}$, 6, CHCH_3); 1,20 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 6,85\text{ Hz}$, 12, CHCH_3); 3,09 (h, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 6,80\text{ Hz}$, 2, CHCH_3); 3,26 (br, 1, $\text{C}_{10}\text{-NH}$); 3,38 (h $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 6,85\text{ Hz}$, 2, CHCH_3); 3,55 (s, 3, COOCH_3); 3,59 (s, 3, COOCH_3); 4,73 (s, 2, H_{10}); 6,89 (dd, 1, H_4); 7,03 (dd, 2, Dipp-CH); 7,08 (dd, 1, Dipp-CH); 7,14 (m, 3, Dipp-CH); 7,38 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7,05\text{ Hz}$, 1, H_5); 8,06 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,60\text{ Hz}$, 1, H_3); 9,13 (s, 1, $\text{C}_7\text{-NH}$) ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6): 21,7 (s, CHCH_3); 24,1 (s, CHCH_3); 24,2 (s, CHCH_3); 28,0 (s, CHCH_3); 28,4 (s, CHCH_3); 52,0 (s, COOCH_3); 52,3 (s, COOCH_3); 56,1 (s, C_{10});

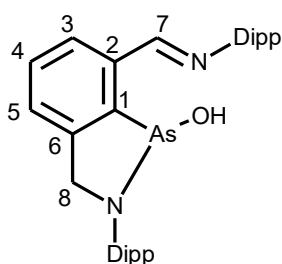
122,3 (s, C8); 123,8 (s, Dipp-CH); 124,3 (s, Dipp-CH); 124,5 (s, Dipp-CH); 125,2 (s, C5); 125,9 (s, Dipp-CH); 127,6 (s, C4); 129,3 (s, C3); 130,9 (s, C2); 138,8 (s, Dipp-C); 142,5 (s, Dipp-C); 142,6 (s, Dipp-C); 143,6 (s, Dipp-C); 144,0 (s, C6); 148,6 (s, C7); 159,5 (s, C1); 170,2 (s, CO); 170,6 (s, CO); 175,3 (s, C9) ppm.

Příprava sloučeniny 48



0,175 g (0,261 mmol) sloučeniny **46** bylo rozpuštěno v pyridinu a zahříváno 12 hodin na 90 °C. Tmavě červený roztok byl poté odpařen a krystalizován z pentanu. Získáno bylo 0,084 g (48 %) produktu **48** v podobě červených krystalů. Bod tání: 261 – 263 °C. Elementární analýza C₃₈H₄₇AsN₂O₄ (M = 670,71): C 68,1; H 7,1 %. Nalezeno: C 68,3; H 7,05 %. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): 0,78 (d, ³J(¹H, ¹H) = 6,80 Hz, 3, CHCH₃); 1,2 (d, ³J(¹H, ¹H) = 6,75 Hz, 3, CHCH₃); 1,21 (d, ³J(¹H, ¹H) = 7,75 Hz, 3, CHCH₃); 1,26 (d, ³J(¹H, ¹H) = 6,75 Hz, 3, CHCH₃); 1,27 (d, ³J(¹H, ¹H) = 6,85 Hz, 3, CHCH₃); 1,32 (d, ³J(¹H, ¹H) = 7,00 Hz, 3, CHCH₃); 1,37 (d, ³J(¹H, ¹H) = 6,80 Hz, 3, CHCH₃); 1,47 (d, ³J(¹H, ¹H) = 6,85 Hz, 3, CHCH₃); 3,13 (s, COOCH₃); 3,18 (h, ³J(¹H, ¹H) = 6,85 Hz, 1, CHCH₃); 3,33 (s, COOCH₃); 3,55 (h, ³J(¹H, ¹H) = 6,80 Hz, 1, CHCH₃); 3,66 (h, ³J(¹H, ¹H) = 6,85 Hz, 1, CHCH₃); 4,18 (h, ³J(¹H, ¹H) = 6,90 Hz, 1, CHCH₃); 4,68 (d, ³J(¹H, ¹H) = 14,95 Hz, 1, H10); 4,91 (s, 1, H9); 5,02 (d, ³J(¹H, ¹H) = 15,05 Hz, 1, H10); 6,71 (m, 2, H3,4); 6,74 (m, 1, H5); 6,91 (dd, 1, Dipp-CH); 7,09 (dd, 1, Dipp-CH); 7,11 (dd, 1, Dipp-CH); 7,19 (dd, 1, Dipp-CH); 7,24 (dd, 1, Dipp-CH); 7,28 (dd, 1, Dipp-CH); 12,19 (s, 1, NH) ppm. ¹³C {¹H} NMR (125 MHz, C₆D₆): 21,7 (s, CHCH₃); 22,8 (s, CHCH₃); 25,2 (s, CHCH₃); 25,4 (s, CHCH₃); 25,6 (s, CHCH₃); 26,0 (s, CHCH₃); 26,1 (s, CHCH₃); 26,3 (s, CHCH₃); 28,0 (s, CHCH₃); 29,3 (s, CHCH₃); 29,5 (s, CHCH₃); 29,9 (s, CHCH₃); 49,5 (s, C9); 51,4 (s, COOCH₃); 51,5 (s, COOCH₃); 69,8 (s, C10); 83,0 (s, C8); 123,9 (s, Dipp-CH); 124,5 (s, Dipp-CH); 125,0 (s, Dipp-CH); 125,1 (s, Dipp-CH); 125,3 (s, C3); 126,9 (s, C5); 127,7 (s, Dipp-CH); 128,4 (s, Dipp-CH); 129,1 (s, C4) 134,8 (s, C2); 135,9 (s, Dipp-C); 144,4 (s, Dipp-C); 145,1 (s, C1); 145,1 (s, C6); 145,7 (s, Dipp-C); 146,6 (s, Dipp-C); 148,2 (s, Dipp-C); 150,8 (s, Dipp-C); 165,3 (s, C7); 171,3 (s, CO); 172,6 (s, CO) ppm. IR [cm⁻¹]: 3422w (ν_{N-H}), 1717vs (ν_{C=O}). Raman [cm⁻¹]: 1717s (ν_{C=O}).

Příprava sloučeniny **49**



0,557 g (1,054 mmol) výchozí sloučeniny **43** bylo rozpuštěno v 10 ml benzenu a za míchání byla reakční směs probublávána vzduchem po dobu 2 h, načež získala světle žlutou barvu. Poté byla reakční směs odpařena. Získán byl v kvantitativním výtěžku finální produkt **49** jako světlý prášek. Bod tání: 222 – 224 °C. Elementární analýza C₃₂H₄₁AsN₂O (M = 544,60): C 70,6; H 7,6 %. Nalezeno: C 70,7; H 7,8 %. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): 1,10 (d, ³J(¹H, ¹H) = 6,88 Hz, 3, CH(CH₃)₂); 1,16 (d, ³J(¹H, ¹H) = 6,88 Hz, 6, CH(CH₃)₂); 1,20 (d, ³J(¹H, ¹H) = 6,84 Hz, 6, CH(CH₃)₂); 1,24 (d, ³J(¹H, ¹H) = 6,84 Hz, 3, CH(CH₃)₂); 1,33 (dd, 6, CH(CH₃)₂); 1,95 (s, 1, OH); 3,21 (h ³J(¹H, ¹H) = 6,88 Hz, 2, CH(CH₃)₂); 3,98 (h, ³J(¹H, ¹H) = 6,88 Hz, 2, CH(CH₃)₂); 4,40 (d, ²J(¹H, ¹H) = 16,32 Hz, 1, H8); 5,10 (d, ²J(¹H, ¹H) = 16,32 Hz, 1, H8); 7,04 (dd, 1, H5); 7,08 – 7,24 (Ar-H); 8,06 (s, 1, H7) ppm. ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆): 24,05 (s, CH(CH₃)₂); 24,6 (s, CH(CH₃)₂); 25,1 (s, CH(CH₃)₂); 25,7 (s, CH(CH₃)₂); 25,9 (s, CH(CH₃)₂); 26,2 (s, CH(CH₃)₂); 28,6 (s, CH(CH₃)₂); 28,8 (s, CH(CH₃)₂); 29,0 (s, CH(CH₃)₂); 64,5 (s, C8); 123,8 (s, Ar-CH); 124,5 (s, Ar-CH); 124,6 (s, Ar-CH); 125,4 (s, Ar-CH); 126,6 (s, C5); 127,5 (s, Ar-CH); 130,1 (s, Ar-CH); 130,7 (s, Ar-CH); 137,6 (s, Ar-C); 138,4 (s, Ar-C); 142,6 (s, Ar-C); 147,1 (s, Ar-C); 148,5 (s, Ar-C); 149,2 (s, Ar-C); 149,9 (s, Ar-C); 150,7 (s, Ar-C); 162,5 (s, C7) ppm. IR [cm⁻¹]: 3602m (ν_{O-H}), 1636s (ν_{C=N}). Raman [cm⁻¹]: 3398w (ν_{O-H}), 1639s (ν_{C=N}).

Tabulka 1. Krystalografické parametry sloučenin 15, 22, 25, 43, B^a, 47 a 48

Parametr	Sloučenina		
	15	22	25
Sumární vzorec	C ₃₂ H ₃₉ AsN ₂	C ₃₈ H ₄₅ AsN ₂ O ₄	C ₄₄ H ₅₁ AsN ₂ O ₈
Krystalový systém	orthorhombický	triklinický	triklinický
Prostorová grupa	<i>Pca21</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
a [Å]	8,3266(3)	10,2024(7)	11,402(2)
b [Å]	21,1630(15)	11,4261(7)	14,254(3)
c [Å]	16,0679(9)	16,6186(10)	14,963(3)
α [°]	90	102,369(3)	72,640(9)
β [°]	90	99,956(3)	70,451(9)
γ [°]	90	107,749(3)	68,045(9)
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	4	2	2
Objem el. buňky [Å ³]	2831,4(3)	1742,2(2)	2083,3(8)
μ [mm ⁻¹]	1,222	1,016	0,870
Vypočtená hustota [g.cm ⁻³]	1,235	1,275	1,293
Velikost krystalu [mm]	0,52 x 0,11 x 0,22	0,52 x 0,32 x 0,23	0,59 x 0,26 x 0,06
Tvar krystalu	jehlice	kvádr	destička
Barva krystalu	červená	žlutá	oranžová
F(000)	1112	704	852
θ _{min} – θ _{max} [°]	1 – 27,5	1 – 27,5	1 – 27,5
Teplota měření [K]	150(2)	150(2)	150(2)
Počet reflexí	12989	51025	42571
- nezávislých (R _{int}) ^{a)}	6201 (0,088)	8056 (0,044)	9185 (0,1282)
- pozorovaných (I>2σ(I))	3811	6873	6755
Počet upřesňovaných parametrů	328	422	511
S ^{b)}	1,007	1,039	1,229
R ^{c)} /wR ^{c)}	0,057/0,095	0,049/0,113	0,124/0,252
max/min Δρ [e Å ⁻³]	0,483/-0,448	1,107/-0,808	1,496/-1,363

^{a)}R_{int} = ∑ |F_o² - F_{o,mean}²| / ∑ F_o²; ^{b)}S = [∑(w(F_o² - F_c²)²) / (N_{diff.} - N_{param.})]^{1/2}; ^{c)}Váhové schéma : w = [σ²(F_o²) + (w₁P)² + w₂P]⁻¹, kde P = [max(F_o²) + 2F_c²], R(F) = ∑ ||F_o - |F_c|| / ∑ |F_o|, wR(F²) = [∑(w(F_o² - F_c²)²) / (∑w(F_o²)²)]^{1/2}

Parametr	Sloučenina		
	43	B ^a	47
Sumární vzorec	C ₃₂ H ₄₁ AsN ₂	(C ₂₄ H ₂₃ AsCl ₂ N ₂)· (C ₆ H ₆)	C ₃₈ H ₄₇ AsN ₂ O ₄
Krystalový systém	monoklinický	tetragonální	triklinický
Prostorová grupa	<i>Cc</i>	<i>I-4</i>	<i>P-1</i>
a [Å]	8,2981(4)	25,7960(3)	11,196(5)
b [Å]	43,1663(16)	25,7961(3)	12,560(6)
c [Å]	8,5924(4)	8,1581(12)	12,849(6)
α [°]	90	90	89,006(2)
β [°]	112,216(2)	90	80,927(2)
γ [°]	90	90	80,477(2)
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	4	10	2
Objem el. buňky [Å ³]	2849,3(2)	5428,6	1759,6(14)
μ [mm ⁻¹]	1,215	1,470	1,007
Vypočtená hustota [g.cm ⁻³]	1,232	1,379	1,226
Velikost krystalu [mm]	0,59x0,34x0,25	0,43 x 0,08 x 0,08	0,43x0,30x0,16
Tvar krystalu	Kvádr	jehlice	kvádr
Barva krystalu	červená	žlutá	oranžová
F(000)	1120	2320	708
θ _{min} – θ _{max} [°]	1 – 27,5	1 – 27,5	1 – 27,5
Teplota měření [K]	150(2)	150(2)	150(2)
Počet reflexí	36907	7792	54993
- nezávislých (R _{int}) ^{a)}	6554 (0,044)	4925 (0,128)	8124 (0,035)
- pozorovaných (I>2σ(I))	6088	3493	6961
Počet upřesňovaných parametrů	328	320	424
S ^{b)}	1,036	0,869	1,028
R ^{c)/wR^{c)}}	0,035/0,079	0,044/0,063	0,034/0,075
max/min Δρ [e Å ⁻³]	1,606/-0,460	0,315/-0,409	0,568/-0,435

^{a)}R_{int} = ∑ |F_o² - F_{o,mean}²| / ∑ F_o²; ^{b)}S = [∑(w(F_o² - F_c²)²) / (N_{diff.} - N_{param.})]^{1/2}; ^{c)}Váhové schéma : w = [σ²(F_o²) + (w₁P)² + w₂P]⁻¹, kde P = [max(F_o²) + 2F_c²], R(F) = ∑ ||F_o - |F_c|| / ∑ |F_o|, wR(F²) = [∑(w(F_o² - F_c²)²) / (∑w(F_o²)²)]^{1/2}

Parametr	Sloučenina
	48
Sumární vzorec	C ₃₈ H ₄₇ AsN ₂ O ₄
Krystalový systém	Monoklinický
Prostorová grupa	C2/c
a [Å]	30,1953(13)
b [Å]	10,8768(5)
c [Å]	25,0422(16)
α [°]	90
β [°]	123,4430(10)
γ [°]	90
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	8
Objem el. buňky [Å ³]	6862,9(6)
μ [mm ⁻¹]	1,032
Vypočtená hustota [g.cm ⁻³]	1,298
Velikost krystalu [mm]	0,29x0,24x0,07
Tvar krystalu	destička
Barva krystalu	žlutá
F(000)	2832
θ _{min} – θ _{max} [°]	1 – 27,5
Teplota měření [K]	150(2)
Počet reflexí	89196
- nezávislých (R _{int}) ^{a)}	7910 (0,043)
- pozorovaných (I>2σ(I))	6206
Počet upřesňovaných parametrů	420
S ^{b)}	1,015
R ^{c)} /wR ^{c)}	0,041/0,078
max/min Δρ [e Å ⁻³]	0,739/-0,597

^{a)} $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_{o,\text{mean}}^2| / \sum F_o^2$; ^{b)} $S = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (N_{\text{diff.}} - N_{\text{param.}})]^{1/2}$; ^{c)} Váhové schéma : $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]$, $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR(F^2) = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$

7 Diskuze

Tato kapitola je věnována vyhodnocení výsledků získaných v rámci doktorského studia. Zahrnut je popis reakčních postupů včetně charakterizace získaných sloučenin v roztoku a pevné fázi. Pozornost je věnována i kvantovým výpočtům doplňujícím poznatky o připravených sloučeninách v teoretické rovině.

Sloučeniny připravené v rámci této práce jsou číslovány pro zjednodušení orientace v textu arabskými číslicemi. Pro označení sloučenin nepřipravených v rámci této disertační práce je využito velkých písmen.

Většina diskutovaných sloučenin byla publikována (viz Přílohy 1-5). Postupy příprav sloučenin, které dosud publikovány nejsou, se nacházejí v sekci Experimentální část.

Číslování jednotlivých atomů v připravených sloučeninách je upraveno oproti nekonzistentnímu číslování v jednotlivých publikacích pro jednodušší orientaci při odkazování v textu. Obecný systém číslování je uveden níže (Schéma 51). Způsob číslování **I** je uplatněn především u popisu NMR spekter symetrických látek, zatímco v případě struktur **II** – **IV** vede nesymetrická substituce centrálního aromatického kruhu ke složitějšímu číslování.

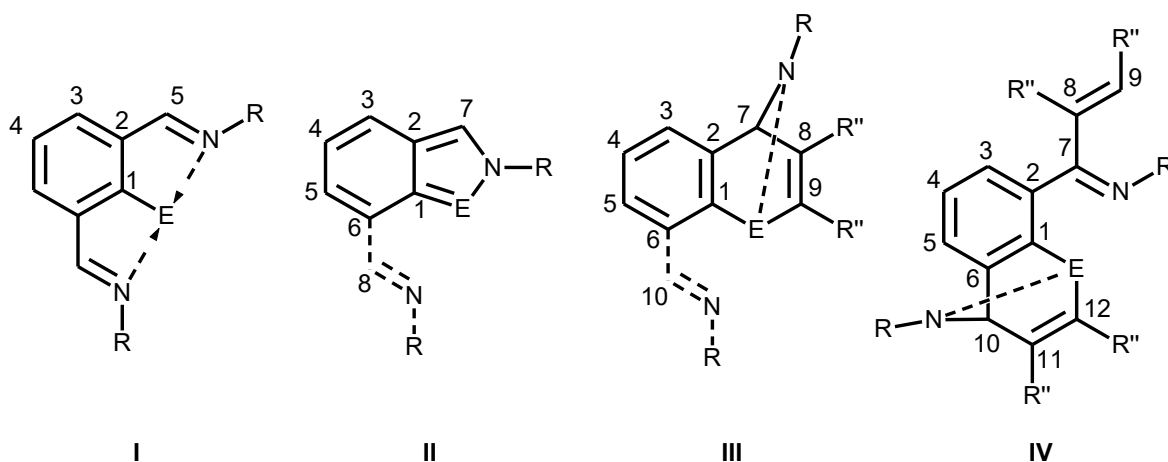


Schéma 51. Schématické znázornění číslování sloučenin v rámci diskuze

7.1 Vazebná situace v pniktinidenech - důvody pro přípravu 2,1-benzazapniktolů

Následující řádky se věnují popisu fluxionálního charakteru sloučenin **A** a **B** (Schéma 52), který byl impulzem pro přípravu sloučenin **1** a **2**. Následuje popis přípravy a charakterizace sloučenin **1** a **2**.

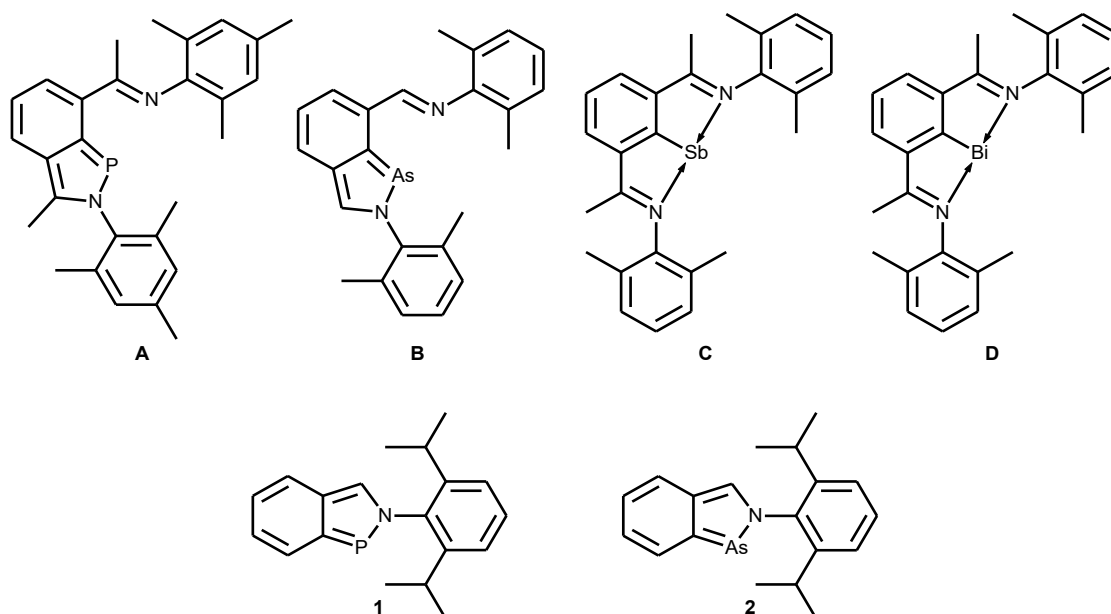


Schéma 52. Přehled diskutovaných sloučenin **A-D**, **1** a **2**

Sloučenina **B** byla připravena v rámci diplomové práce.²⁵ Jelikož však je využita i pro studium reaktivity v této práci, bylo třeba lépe porozumět způsobu, jakým se centrální atom podílí na vazebné situaci vůči sousedícím atomům. NRT studie provedená pro **B** (viz Příloha 1) potvrzuje vysoký příspěvek dvou strukturálních motivů, z nichž C_{2v} symetrický transitní stav arsinidenu s centrálním atomem ve formálním oxidačním stavu +I představuje dle DFT kalkulací pouze nízkou energetickou bariéru ($\Delta G^\ddagger = 1,7$ kcal/mol) mezi základním stavem se symetrií C_s odpovídající 2,1-benzazaarsolu obsahující formálně trojmocný centrální atom (Schéma 53).

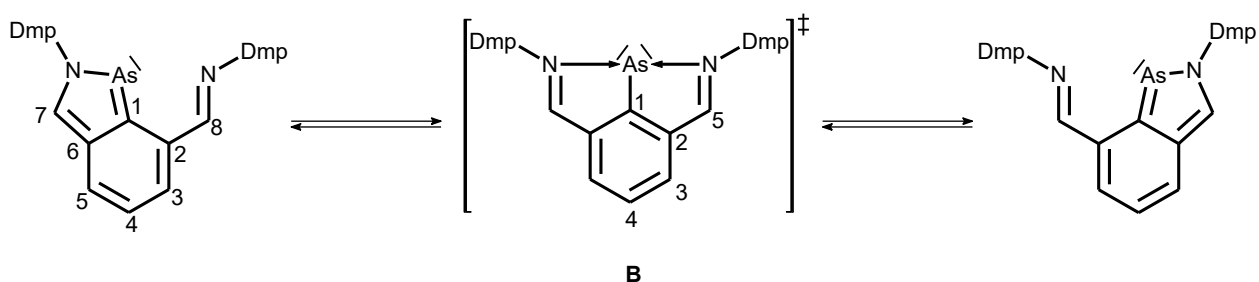
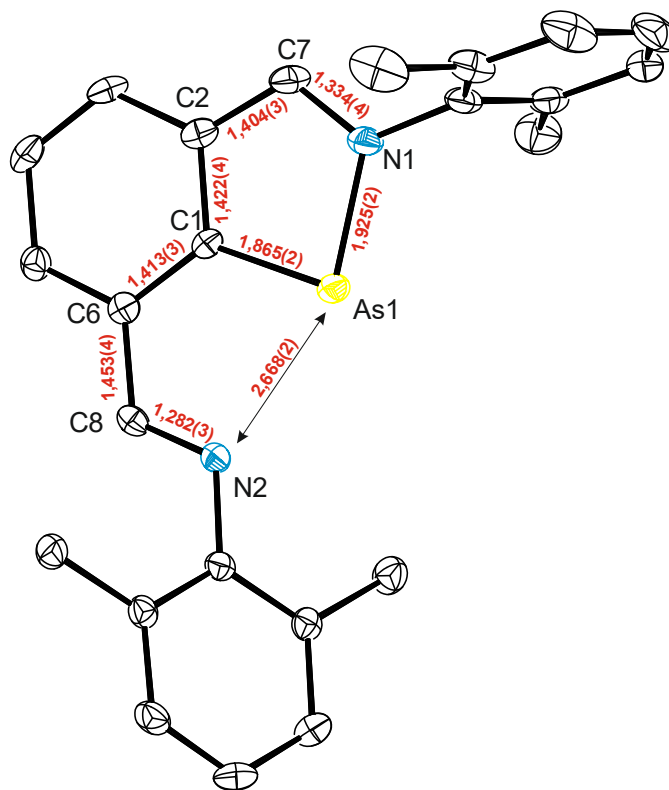


Schéma 53. Znázornění transitního C_{2v} symetrického arsinidenu **B**

V souladu s teoretickými výsledky roztoková NMR analýza sloučeniny **B** poskytuje data indikující C_{2v} symetrii v důsledku rychlé migrace centrálního atomu mezi atomy dusíku, již nelze zpomalit ani při snížení teploty při NMR experimentu na -60 °C. Pozorovatelný je totiž pouze jeden signál korespondující atomům vodíku a uhlíku *H5* a *C5* ($\delta(^1\text{H}) = 7,99$ ppm; $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 152,7$ ppm). Obdobná situace byla popsána i pro roztokovou strukturu fosforového analogu **A** ($\delta(^1\text{H}) = 2,35$ ppm; $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 14,6$ ($\text{CH}_3\text{-C=N}$); $152,9$ ($\text{CH}_3\text{-C=N}$) ppm). Z rentgenostrukturní analýzy je patrné, že v pevné fázi je centrální atom koordinován jen jedním atomem dusíku

poukazující na symetrii C_s (As1-N1 = 1,925(2) Å; As1-N2 kontakt: 2,668(2) Å) (Obrázek 1). Získaná experimentální data jsou tak ve shodě s teoretickými. Stejné pozorování bylo navíc provedeno i pro látku **A** připravenou skupinou prof. Caina (P1-N1 kontakt: 2,676(2) Å; P1-N2 = 1,757(2) Å), přičemž energetická bariéra popisující dynamické chování v roztoku je pouze $\Delta G^\ddagger = 4,0$ kcal/mol).¹³



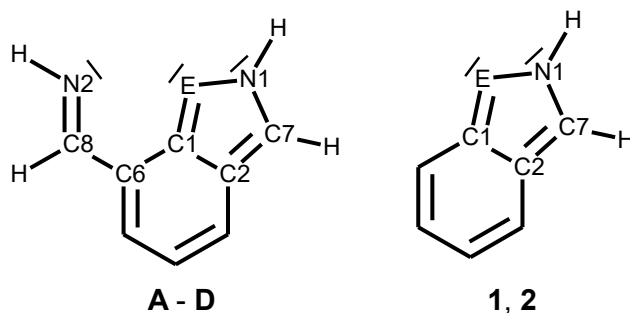
Obrázek 1. Molekulová struktura sloučeniny **B** s vybranými vzdálenostmi [Å]

Při srovnání se sloučeninami **C** a **D** je naopak patrný rozdíl ve vazebné situaci v okolí centrálního atomu, kdy sloučeniny obsahující těžší atom 15. skupiny¹⁸ v těchto komplexech mají oba atomy dusíku koordinovány k centrálnímu atomu stejnou měrou (Sb1-N1 = 2,352(1) Å; Sb1-N2 = 2,346 (3) Å; Bi1-N1 = 2,461(5) Å; Sb1-N2 = 2,464 (4) Å). Srovnána byla i míra hybridizace s a p valenčních orbitalů na centrálním atomu v sadě modelových 2,1-benzazapniktolových systémů obsahujících fosfor, arsen, antimon či bismut.

Dle provedené NBO analýzy (viz Příloha 1) pro referenční sloučeniny dochází směrem k těžším prvkům ke snížení p charakteru nevazebného elektronového páru lokalizovaného na centrálním atomu, což je kompenzováno zvyšováním podílu p elektronů v σ vazbách k sousedním atomům N1 a C1. Zároveň s rostoucí atomovou hmotností centrálního atomu dochází ke snižování delokalizačních energií N1 nevazebných p elektronů do protivazebných E-C1 π^* orbitalů (kde E = P, As, Sb, Bi). I poměrně nízká energie delokalizace v případě **B** se v molekulové struktuře projevuje, neboť meziatomová vzdálenost C1-E (1,865(2) Å) poukazuje na její částečně dvojný

charakter. Snížení delokalizace N1 nevazebných p -elektronů do E-C1 π^* orbitalů je kompenzováno jejich delokalizací do C7-C2 π^* protivazebného orbitalu doprovázené prodlužováním vazby C7-C2, jak je demonstrováno vývojem meziatomových vzdáleností **A-D**. Změna vazebných délek je patrná zejména ze srovnání meziatomových vzdáleností C7-C2 a C8-C6 (Tabulka 2). Za zmínku stojí, že ve sloučeninách **C** a **D** jsou vzdálenosti C7-C2 a C8-C6 v rámci chyby téměř totožné oproti sloučeninám **A** a **B**, kde je vazba C-C v pětičlenném kruhu výrazně kratší. V neposlední řadě je také z výsledků NBO pozorovatelná postupně se zvyšující delokalizace nevazebného páru atomu dusíku N2 lokalizovaného na volném iminovém substituentu do protivazebného E-N1 σ^* orbitalu. Zejména u sloučenin **A** a **B** by mohlo jít o důvod, proč je aktivační energie fluxionality nízká natolik, aby mohla probíhat spontánně i při nízkých teplotách.

Tabulka 2. Vybrané meziatomové vzdálenosti [\AA] **A-D**, **1** a **2**



E (slouč.)	C1-E	N1-E	N2-E	N1-C7	N2-C8	C2-C7	C6-C8
P (A) ¹³	1,744(3)	1,757(2)	2,676	1,350(4)	1,287(4)	1,403(4)	1,474(4)
As (B)	1,865(2)	1,925(5)	2,668(2)	1,334(4)	1,282(3)	1,404(3)	1,453(4)
Sb (C) ¹⁸	2,052(3)	2,352(3)	2,346(3)	1,302(4)	1,300(4)	1,443(4)	1,451(3)
Bi (D) ¹⁸	2,150(5)	2,461(5)	2,464(4)	1,289(7)	1,296(7)	1,450(7)	1,458(6)
P (1) ⁵⁹	1,744(4)	1,702(10)	---	1,334(10)	---	1,416(7)	---
As (2)	1,868(5)	1,883(6)	---	1,308(7)	---	1,419(9)	---

Na základě těchto výpočtů lze uvažovat, že efektivní překryv atomových orbitalů fosforu či arsenu s orbitaly sousedních atomů umožňuje nezanedbatelnou redistribuci elektronové hustoty nevazebného p orbitalu do cyklu a zároveň i delokalizaci elektronů šestičlenného aromátu do anulovaného pětičlenného cyklu sloučenin **A** a **B**. Proto byla dále zkoumána míra aromaticity anulovaných cyklů pomocí výpočtů NICS (Tabulka 3). Pro pozorování případných skupinových trendů byly obdobné výpočty provedeny opět i pro sloučeniny **C** a **D**. Hodnoty byly vypočteny pro geometrický střed cyklu (NICS(0)) a 1 \AA nad a pod středem (NICS(1)). Zahrnuta byla i složka

mimo rovinu (NICS(1)_{zz}). Šestičlenné cykly všech sloučenin vykazují na základě vypočítaných hodnot srovnatelný aromatický charakter, přičemž se aromaticita mírně zvyšuje směrem k těžším centrálním prvkům. V případě pětičlenných cyklů se naopak znatelně snižuje podíl aromaticity s rostoucí atomovou hmotností centrálního atomu.

Tabulka 3. Hodnoty NICS [ppm] pro **A-D**, **1** a **2**

E (slouč)	C ₃ NE cyklus			C ₆ cyklus		
	NICS(0)	NICS(1)	NICS(1) _{zz}	NICS(0)	NICS(1)	NICS(1) _{zz}
P (A)	-10,3	-9,5	-26,8	-5,9	-8,1	-21,1
As (B)	-9,7	-8,9	-25,2	-5,9	-8,0	-21,6
Sb (C)	-3,2; -3,2	-4,2; -4,2	-8,8; -8,8	-6,2	-8,6	-22,8
Bi (D)	-2,8; -2,8	-3,9; -3,9	-7,3; -7,3	-6,4	-8,8	-23,0
P (1)	-12,9	-10,9	-31,9	-6,8	-8,8	-24,0
As (2)	-11,9	-10,2	-29,4	-6,7	-8,7	-23,6

Výše uvedené závěry vedly k otázce, zda by významný podíl aromaticity pětičlenného anulovaného cyklu sloučenin **A** a **B** nedovoloval i syntézu obdobných C,N chelatovaných sloučenin **1** a **2** (Schéma 52). Překvapivě pro fosfor byla sloučenina **1** již dříve syntetizována⁵⁹, ačkoliv byla získána pouze jako neočekávaný vedlejší produkt. V této práci již byla připravena cíleně novým postupem. Podobné monomerní C,N chelatované sloučeniny nebyly ovšem známy pro arsen ani antimon. Jediným zástupcem těžších analogů byla sloučenina obsahující bismut jako centrální kov, ale ligand musel disponovat stericky náročnými substituenty v *o*- a *p*- poloze.²²

Pro přípravu **1** byl zvolen upravený postup aplikovaný i pro syntézu N,C,N chelatovaných sloučenin zmíněných výše (Schéma 21). Organyl bromid byl rozpuštěn v hexanu a při 0 °C lithiován *n*-buthyllithiem. Následovala metathese s chloridem fosforitým v poměru 1:1, odpaření reakční směsi a *in-situ* redukce 1,1 ekvivalentem hořčíku v tetrahydrofuranu (Schéma 54). Produkt byl získán extrakcí odparku reakční směsi hexanem a krystalizací při -30°C.

Sloučenina **2** byla získána v zásadě podobným způsobem. Meziprodukt **2^a** byl připraven dle literatury.⁷⁴ Výchozí organyl bromid byl rozpuštěn v diethyletheru, reakcí s *n*-buthyllithiem za -80 °C byla získána organolithná sloučenina, která následně *in-situ* reagovala s chloridem arsenitým. Odpařená reakční směs byla extrahována toluenem a meziprodukt **2^a** byl získán krystalizací při -30 °C. V posledním kroku byl izolovaný **2^a** rozpuštěn v tetrahydrofuranu, redukován 1,1 ekvivalentem hořčíku (Schéma 54) a izolován analogicky jako sloučenina **1**.

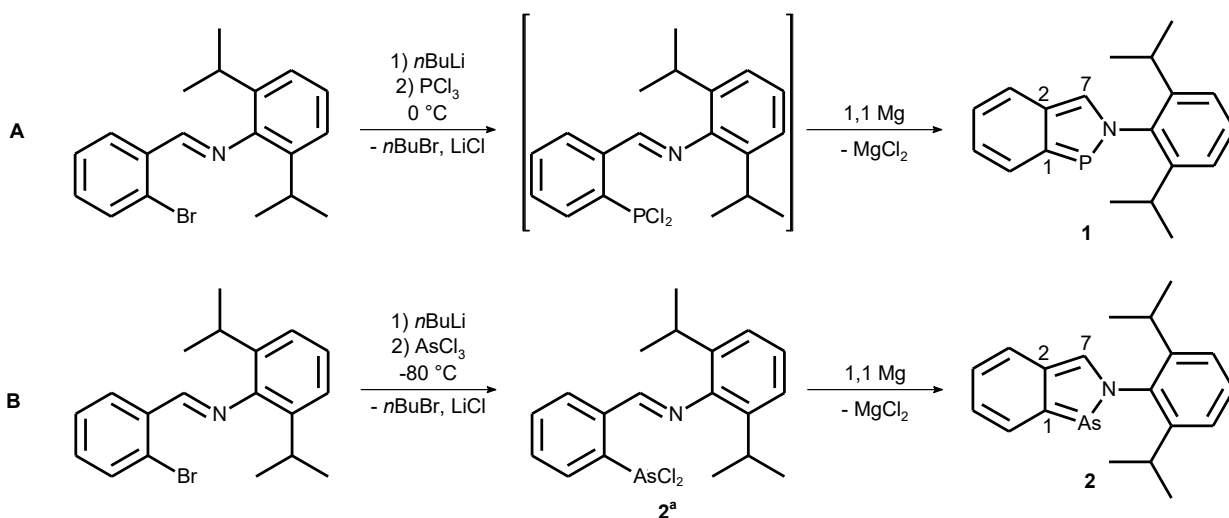
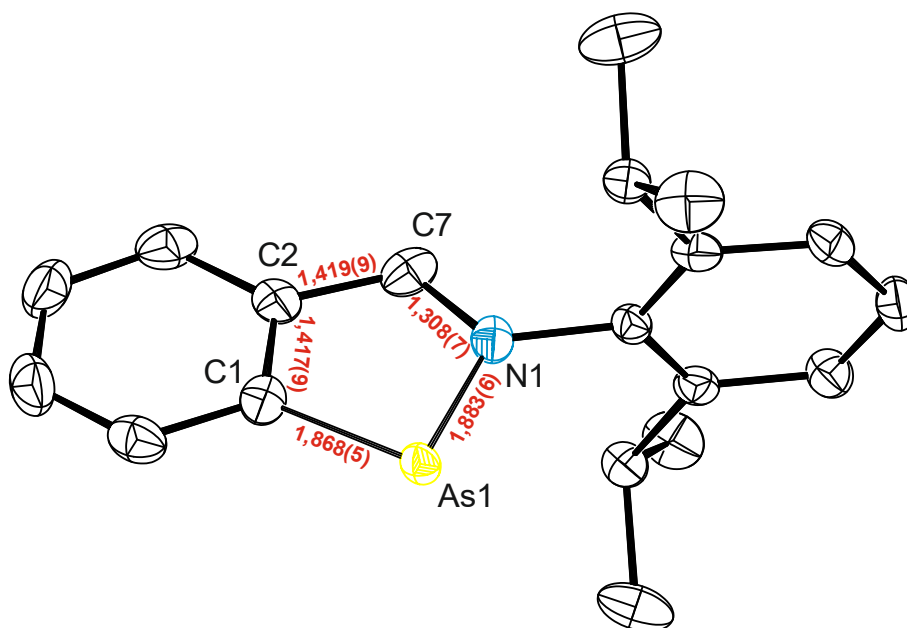


Schéma 54. Příprava sloučenin **1** a **2**

Oba finální produkty **1** a **2** byly charakterizovány pomocí roztokové multinukleární NMR spektroskopie. Byla získána jedna sada signálů pro ligand s typickými chemickými posuny patřícími atomu vodíku a uhlíku iminové skupiny (**1**: $\delta(^1\text{H}) = 7,58$; $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 135,9$ ppm **2**: $\delta(^1\text{H}) = 7,89$; $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 141,8$ ppm). Charakteristický je i signál ^{31}P v případě sloučeniny **1** ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 182,8$ ppm), přičemž se nachází mezi hodnotami 1,2-azafosfolů $\text{C}_3\text{R}^1\text{R}^2(\text{CN})\text{N}(\text{R})\text{P}$ ($\delta(^{31}\text{P}) = \sim 205\text{-}238$ ppm)³¹ a **A** ($\delta(^{31}\text{P}) = 150,6$ ppm)¹³.

Rentgenostrukturní analýza komplexu **1**⁵⁹ a **2** (Obrázek 2) potvrzuje jejich monomerní charakter. Vzdálenost N1-E1 (1,702(10) Å pro **1** a 1,883(6) Å pro **2**) jsou kratší oproti odpovídajícím délkám vazeb v **A** a **B**. Vzdálenosti C2-C7 jsou naopak nepatrně delší (1,416(7) Å pro **1** a 1,419(9) Å pro **2**). Oba kondenzované cykly jsou též téměř ideálně planární.



Obrázek 2. Molekulová struktura sloučeniny **2** s vybranými vzdálenostmi [Å]

Z výsledků teoretických výpočtů pro **A** a **B**, lze očekávat, že sloučeniny **1** a **2** budou vykazovat ještě větší podíl aromaticity pětičlenného cyklu. Pro objasnění distribuce elektronů ve struktuře byly provedeny výpočty NBO referenční struktury 2,1-benzazafosfolu (Příloha 1). V porovnání s výsledky získanými pro N,C,N chelatované sloučeniny je dominantní absence druhého iminového substituentu. Projevuje se zejména zvýšením podílu *s* charakteru vazby E-N (kde E = P, As), což je v souladu se zkrácením této vazby oproti sloučeninám **A** a **B**.

Důsledek nepřítomnosti druhého iminového substituentu je dobře ilustrován i z výsledků NICS studie (Tabulka 3). Všechny vypočítané hodnoty pro sloučeniny **1** a **2** jsou negativnější v porovnání s **A** a **B** poukazující na výraznější podíl aromaticity v anelovaných heterocyklech sloučenin **1** a **2**. Všechny teoretické výpočty týkající se výše diskutovaných sloučenin jsou dopodrobna rozebrány v Příloze 1.²⁹

7.2 Studium reaktivity sloučeniny 1

Z předchozích řádků je zřejmé, že výrazný aromatický charakter sloučeniny **1** podporuje její popis jako heterocyklický 2,1-benzazafosfol. Rezonanční struktury získané pomocí NRT analýzy modelové sloučeniny **1'** nicméně ukazují, že struktura 2,1-benzazafosfolu **1'A** zastoupená ze 17,1 % je doprovázena i formou zwitterionickou **1'B** přispívající 12,5 %. Tuto variantu lze formálně znázornit i jako fosfiniden **1'C**, i když ji z hlediska použitého teoretického přístupu nelze považovat za rezonanční strukturu (Schéma 55). Rezonanční struktury **1'A** a **1'B** s příspěvkem vyšším než 10 % mají chemický význam, neboť jako jediné jsou z chemického hlediska smysluplné. Následující odstavce se budou věnovat otázce, zda je možné experimentálně prokázat existenci obou limitních struktur. Jako důkaz heterocyklické formy se nabízí využití cykloadiční hetero-Diels-Alderovy cykloadice. Jako čtyřelektronový donor by pak sloučenina **1** mohla vystupovat, kdyby se potvrdil charakter fosfinidenu.

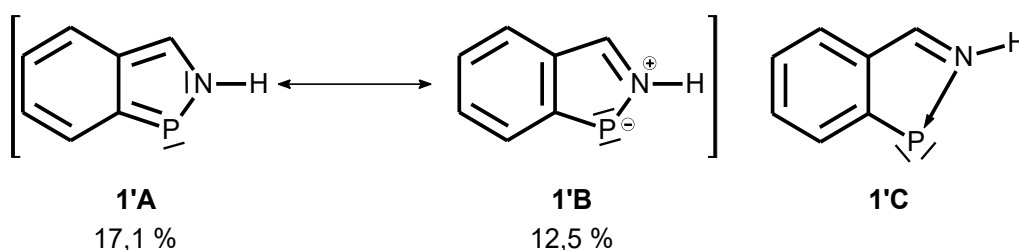
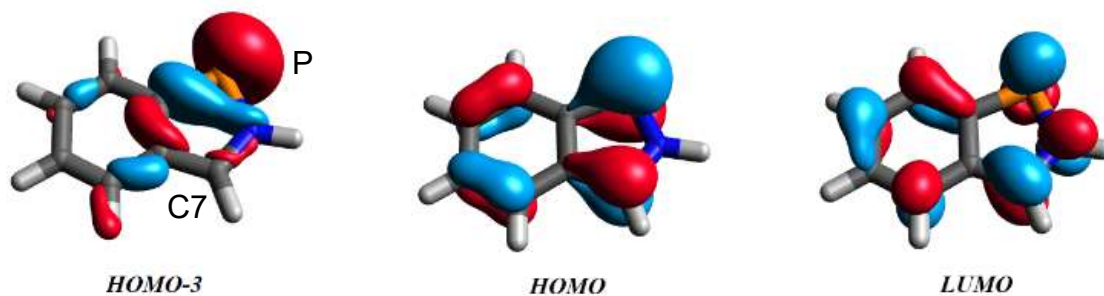


Schéma 55. Rezonanční struktury modelové sloučeniny **1'**

Modely molekulových orbitalů získané DFT kalkulací (Obrázek 3) potvrzují možnost **1** chovat se jako heterodien díky lokalizaci HOMO orbitalu na atomu fosforu a uhlíku C7. Tento molekulový orbital tudíž umožňuje interakci s protivazebným π^* LUMO orbitalem obecného

dienofilu. I LUMO orbital sloučeniny **1** má příhodnou lokalizaci na atomu fosforu a uhlíku C7 a pro interakci s vazebným π HOMO orbitalem dienofilu.



Obrázek 3. MO DFT labels

Zohlednění molekulových orbitalů též může podpořit schopnost **1** vystupovat jako čtyřelektronový donor. Elektronový pár HOMO-3 je lokalizován převážně v nevazebném orbitalu typu s na centrálním atomu fosforu, vazebný π HOMO pak velkou část elektronové hustoty lokalizuje právě na centrálním atomu v orbitalu typu p .

7.2.1 Cykloadiční reaktivita sloučeniny **1**

Klasická Diels-Alderova reakce vyžaduje účast konjugovaného dienu a aktivovaného dienofilu. Typickým příkladem může být reakce mezi nimi ve smyslu [4+2] cykloadice, kdy dochází ke vzniku cyklických derivátů (Schéma 56). V případě, že se takové reakce účastní sloučenina obsahující heteroatom (např. O, N aj.), nazývá se pak hetero-Diels-Alderova reakce.

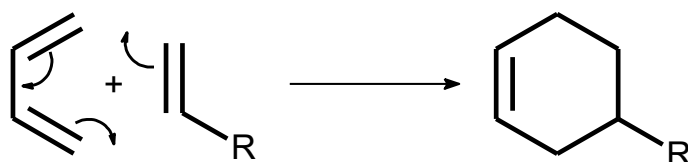


Schéma 56. Schématická Diels-Alderova reakce

Jako první elektrofilní dienofil byl zvolen dimethylacetylendikarboxylát (DMAD). Po přidání k sloučenině **1** suspendované v hexanu při $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ochotně reagoval za vzniku sloučeniny **3** (Schéma 57). Žluté monokrystaly získané při $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ z hexanu byly charakterizovány pomocí rentgenostrukturní analýzy, která potvrdila vznik produktu cykloadiční reakce (Obrázek 4).

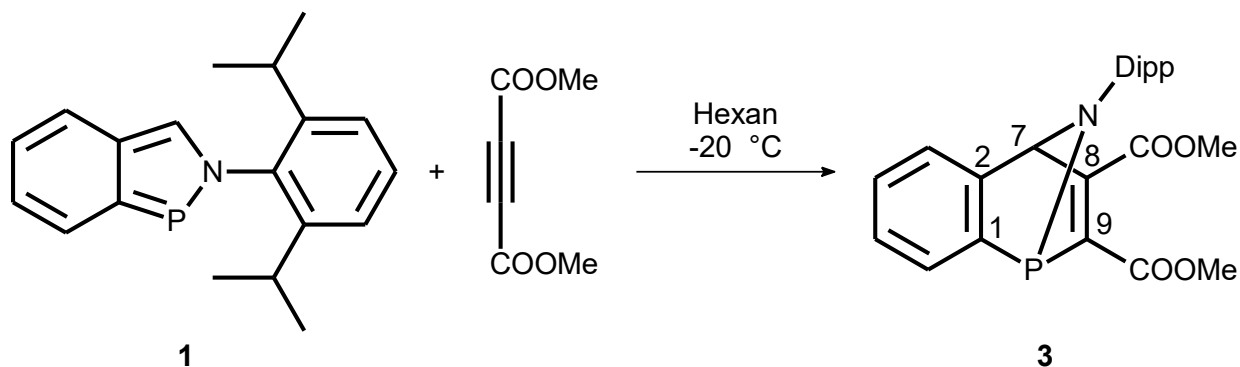
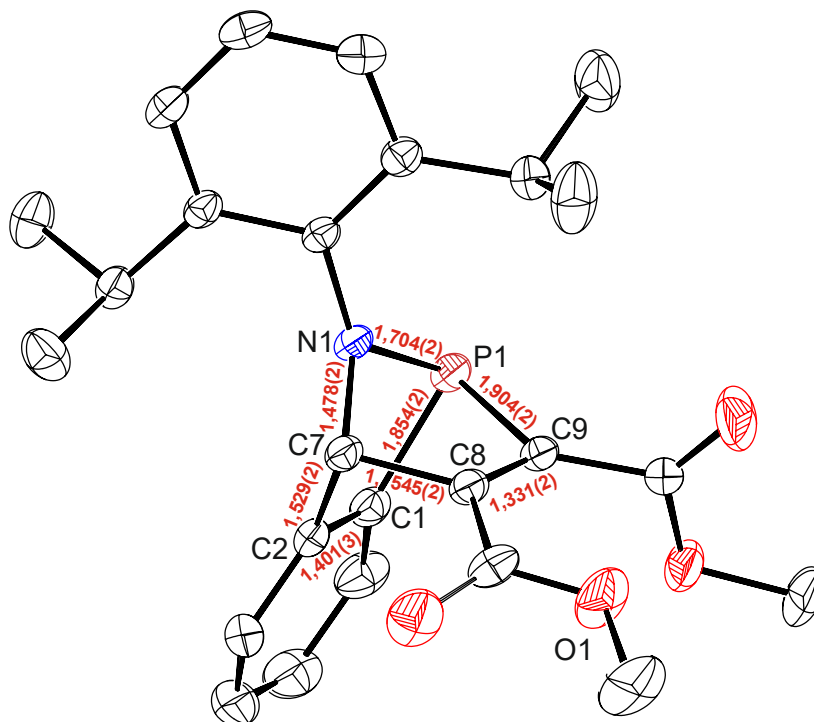


Schéma 57. Příprava sloučeniny 3

V produktu dochází ke vzniku dvou nových vazeb mezi P1-C9 (1,904(2) Å) a C7-C8 (1,545(2) Å), které dobře odpovídají součtu kovalentních poloměrů ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{P-C}) = 1,86 \text{ Å}$, $\Sigma_{\text{koval}}(\text{C-C}) = 1,50 \text{ Å}$)⁷⁵. Vzdálenost mezi atomy C8-C9 původně náležícími výchozímu alkyneu odpovídá očekávané dvojně vazbě (1,331(2) Å; $\Sigma_{\text{koval}}(\text{C=C}) = 1,34 \text{ Å}$)⁷⁶.



Obrázek 4. Molekulová struktura sloučeniny 3 s vybranými vzdálenostmi [Å]

Z výsledků NMR spektroskopie je patrná změna chemického posunu atomu vodíku *H7* ($\delta(^1\text{H}) = 5,64 \text{ ppm}$) a uhlíku *C7* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 82,4 \text{ ppm}$) iminové skupiny k vyšším polím vůči **1** dokládající změnu hybridizace *C7* z aromatického sp^2 na sp^3 . Pozorovatelné jsou též dva signály patřící sp^2 hybridizovaným uhlíkům *C8* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 157,2 \text{ ppm}$) a *C9* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 161,7 \text{ ppm}$). Zároveň je možné pozorovat i výrazný posun signálu ^{31}P k vyšším polím ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 39,9 \text{ ppm}$ vs. 182,1 ppm pro **1**).

Infračervené a Ramanovo spektrum ukazuje dva pásy v oblasti 1729 – 1707 cm^{-1} , které potvrzují přítomnost karbonylových skupin ve sloučenině **3**. Pás při 1610 cm^{-1} v Ramanově spektru je připisán valenční vibraci dvojně vazby C8=C9.

Ochota **1** tvořit cykloadukty s elektrondeficitními alkyiny byla ověřena též reakcí s bis(tetrafluoro-4-pyridyl)ethynem. Rozpuštěním obou reaktantů v toluenu a následným zahřevem na 100 °C byla po dvou hodinách získána žlutá suspenze, která byla po odpaření extrahována hexanem a krystalizována při laboratorní teplotě. Získané žluté monokrystaly byly charakterizovány rentgenostrukturní analýzou, která potvrdila vznik sloučeniny **4** (Schéma 58). Je třeba podotknout, že sloučenina **4** tvoří kokrystal s jednou molekulou výchozího ethynu, jehož přítomnost byla prokázána rentgenostrukturní analýzou a roztokovou $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopii. Reaktant nebylo možné zcela odstranit ani opakovanou krystalizací, ovšem přítomnost stop výchozího ethynu neovlivňovala další reaktivitu sloučeniny **4** (viz níže).

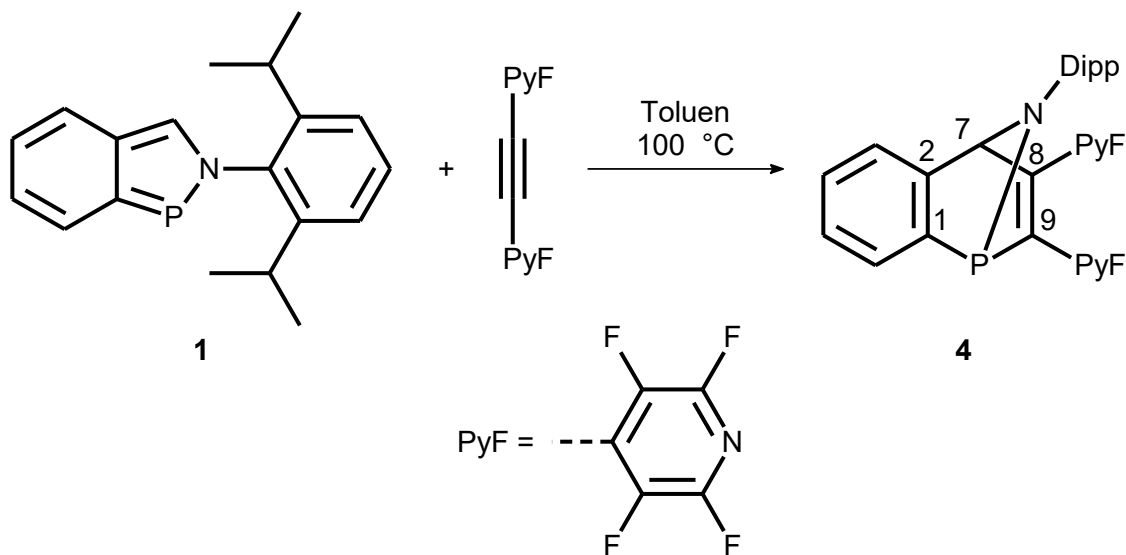
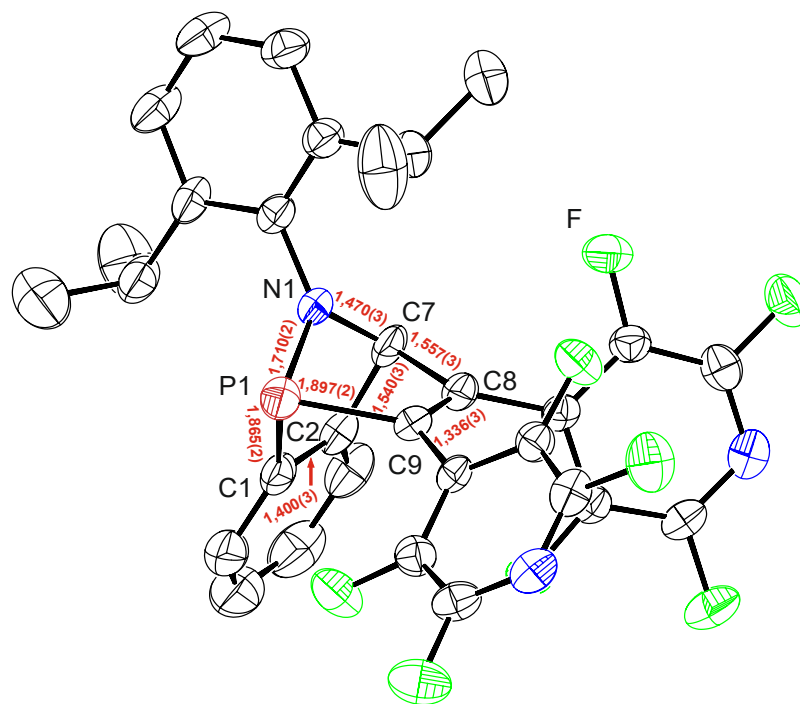


Schéma 58. Příprava sloučeniny **4**

Rentgenostrukturní analýza potvrdila strukturu **4** podobnou sloučenině **3**. Cykloadicí vznikly opět dvě nové kovalentní vazby mezi P1-C9 (1,897(2) Å) a C7-C8 (1,557(3) Å). Vzdálenost C8-C9 stejně jako v případě **3** odpovídá délce dvojně vazby (Obrázek 5).



Obrázek 5. Molekulová struktura sloučeniny **4** s vybranými vzdálenostmi [\AA]

^1H a ^{13}C NMR analýza ukazuje charakteristické signály $H7$ ($\delta(^1\text{H}) = 5,26$ ppm) a $C7$ ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 84,4$ ppm) podobně jako v případě **3** a tím potvrzuje sp^3 hybridizaci na $C7$. V souladu je i chemický posun atomu fosforu ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 40,7$ ppm).

Vibrační spektra **4** ukazují výrazné pásy tetrafluoropyridylových substituentů při 1645 a 1464 cm^{-1} . Ramanovo spektrum zachycuje valenční vibraci $\text{C8}=\text{C9}$ při 1614 cm^{-1} .

Záhřevem **4** na 120 $^\circ\text{C}$ v toluenu byl získán poměrně neočekávaný produkt vzniklý formální migrací kationtu vodíku $H7$ iminové skupiny na atom dusíku. Tento přesmyk je zároveň doprovázen přerušением vazby P-N a vznikem substituovaného 1-fosfanaftalenu **5** (Schéma 59).

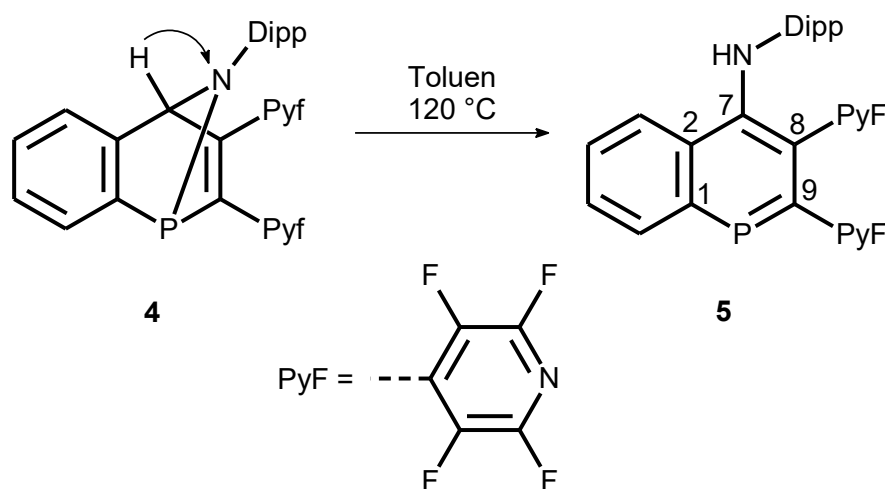
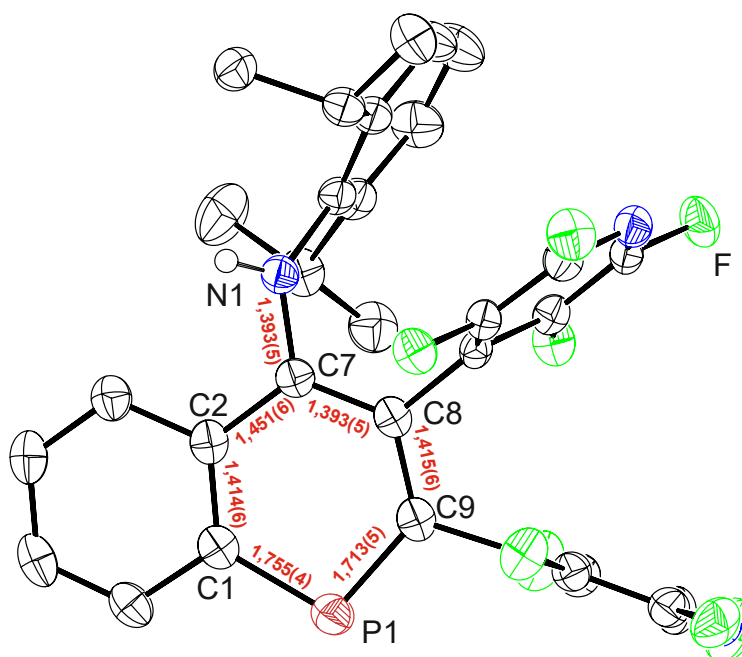


Schéma 59. Příprava sloučeniny **5**

Monokrystaly sloučeniny **5** získané z toluenu při 0 °C byly charakterizovány rentgenostrukturní analýzou, která potvrdila přerušení vazby P1-N1 a tím vznik substituovaného 1-fosfanaftalenu (Obrázek 6). Meziatomové vzdálenosti P1-C1 (1,755(4) Å) a P1-C9 (1,713(5) Å) odpovídají vazbě s částečně dvojným charakterem, jak je již pro 1-fosfanaftaleny popsáno (1,746(5) a 1,720(4) Å)⁷⁷ a odpovídá i délkám P-C vazeb v aromatických fosfiních (1,730-1,758 Å).⁷⁸⁻⁸² Vazebný úhel C1-P1-C9 ve sloučenině **5** činí 100,4(2)° a je podobný odpovídajícím úhlům v publikovaných fosfiních a 1-fosfanaftalenu.⁶³⁻⁶⁸ Oba kondenzované cykly jsou dle očekávání téměř ideálně planární.



Obrázek 6. Molekulová struktura sloučeniny **5** s vybranými vzdálenostmi [Å]

V ¹H NMR spektru byl zjištěn signál pro NH vodík ($\delta(^1\text{H}) = 6,16$ ppm), ¹H, ¹⁵N HMBC experiment navíc vykázal signál s chemickým posunem $\delta(^{15}\text{N}) = -300$ ppm štěpený na dublet s interakční konstantou $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 91$ Hz. Signál atomu fosforu se nachází na hodnotě chemického posunu $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 165,1$ ppm, což je srovnatelné s hodnotami pro jiné 1-fosfanaftaleny^{77,83} a je výrazně posunut k nižším polím oproti fosforu sloučeniny **4** ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 40,7$ ppm). V infračerveném a Ramanově spektru byl pozorován pás náležící valenční vibraci vazby N-H při 3436 cm⁻¹.

Sloučenina **3** naproti tomu při vysoké teplotě poskytuje **6** jen pomalu a neochotně, přičemž je tato reakce doprovázena postupným vznikem produktů rozkladu. Byla proto aplikována výhodnější metoda využívající pyridin usnadňující migraci protonu, která poskytla produkt **6** po 25 minutách a záhřevu na 55 °C (Schéma 60). Tento přístup byl použit i v dalším studiu viz níže.

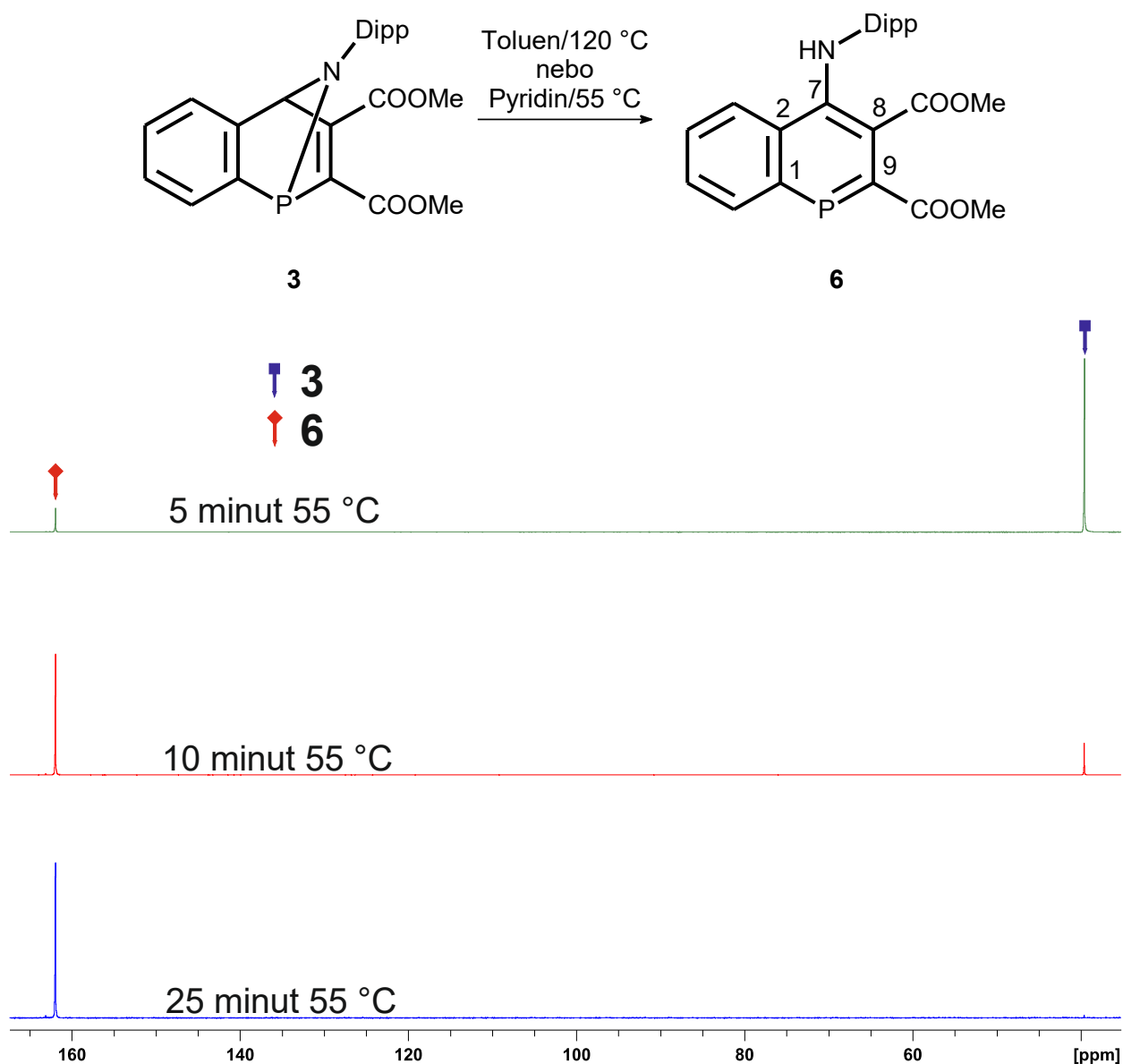


Schéma 60. Příprava sloučeniny **6** a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spektra znázorňující průběh reakce v pyridinu.

NMR spektroskopie odhalila výrazně odstíněný signál náležící NH atomu vodíku s chemickým posunem $\delta(^1\text{H}) = 9,22$ ppm. Chemický posun dubletu náležícího atomu dusíku byl určen ^1H , ^{15}N HMBC experimentem ($\delta(^{15}\text{N}) = -297$ ppm; $^1\text{J}(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 92$ Hz), což odpovídá i hodnotě naměřené pro sloučeninu **5**. I chemický posun fosforu je srovnatelný ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 168,3$ ppm). Infračervená a Ramanova spektroskopie odhalila pás valenční vibrace vazby N-H na 3293 cm^{-1} .

Všechny pokusy o krystalizaci sloučeniny **6** byly neúspěšné, avšak získán byl monokrystalický materiál produktu náhodné hydrolyzy **7** (Schéma 61), jehož molekulovou strukturu poskytla rentgenostrukturní analýza (Obrázek 7).

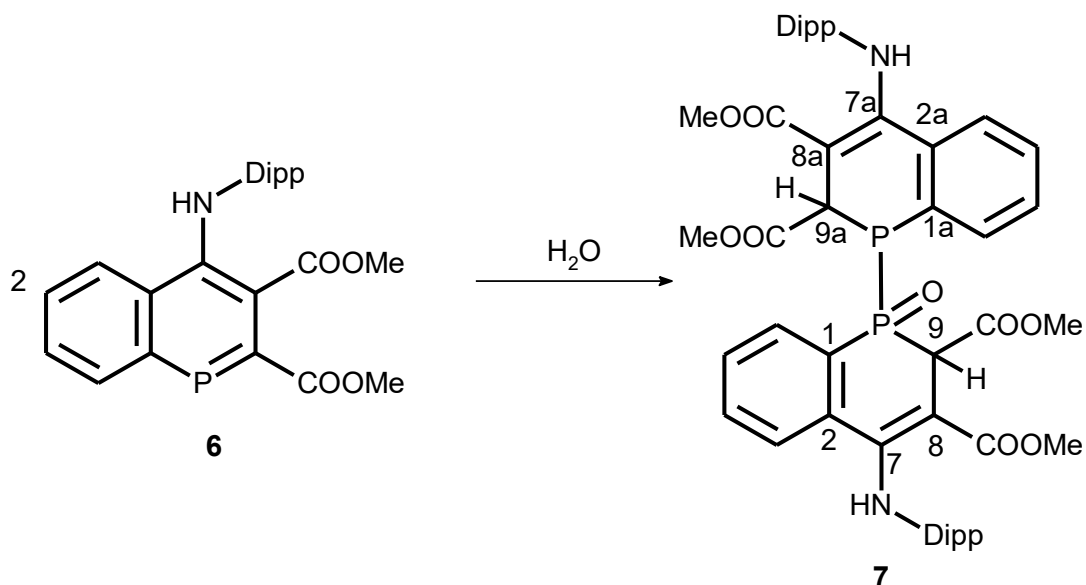
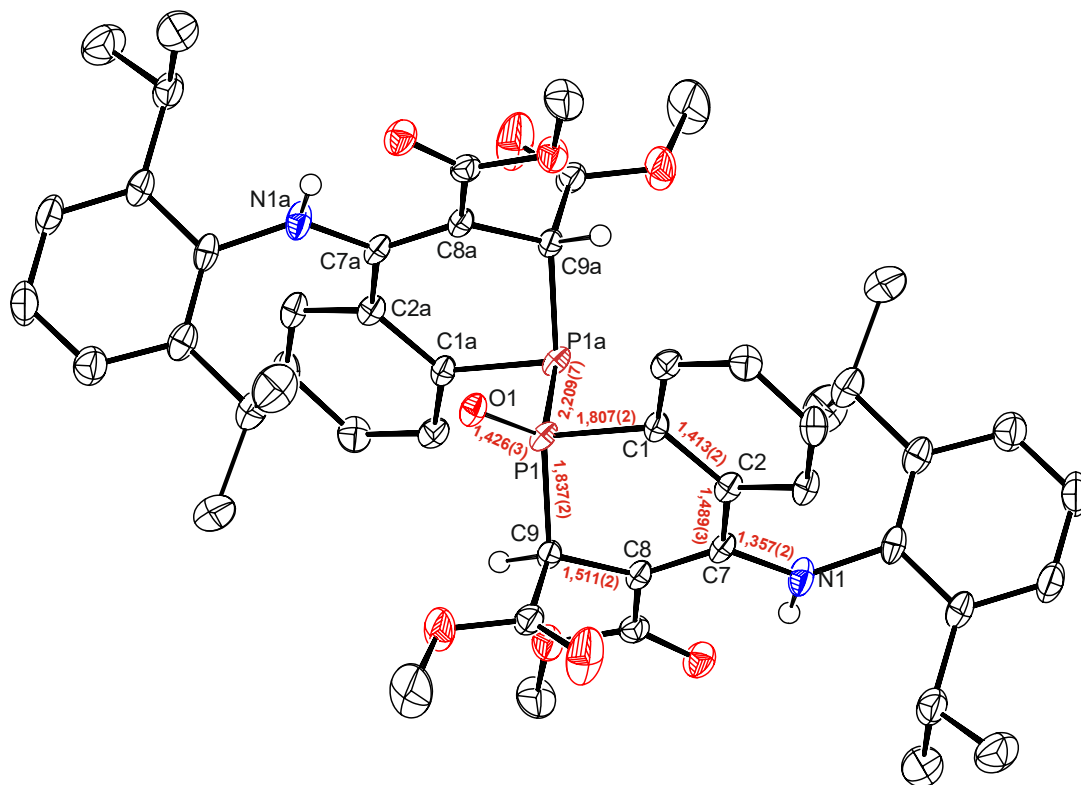


Schéma 61. Hydrolýza sloučeniny 6

Náhodná hydrolýza způsobila vznik nové jednoduché vazby P1-P1a (2,209(7) Å, $\Sigma_{\text{koval}}(\text{P}-\text{P}) = 2,22 \text{ Å}$)⁷⁵. Dvojně vazby C=P přítomné ve výchozí **6** byly nasyceny na P1-C1 (1,807(2) Å) a P1-C9 (1,837(2) Å). Pozice atomu kyslíku je disorderována přes oba atomy fosforu, s nimiž tvoří vazbu P1=O1 o délce 1,426(1) Å ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{P}=\text{O}) = 1,59 \text{ Å}$)⁶². Krátká vazba je v souladu s těmi v podobných sloučeninách, například Ph₂P(O)PPh₂ (1,389 Å)⁸⁴.



Obrázek 7. Molekulová struktura sloučeniny 7 s vybranými vzdálenostmi [Å]

Dva neekvivalentní atomy fosforu jsou pozorovatelné i v roztoku. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum ukazuje dva navzájem interagující dublety pro $PP=O$ ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -42,6$ ppm) a $PP=O$ ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 32,3$ ppm), oba s interakční konstantou $^1J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 264$ Hz srovnatelnou s podobnými sloučeninami ($^1J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 218,5$ Hz pro $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{PPh}_2$ ⁸⁴). Singlety s chemickým posunem $\delta(^1\text{H}) = 11,45$ resp. $11,80$ ppm byly přiřazeny atomům vodíku NH skupin. ^1H , ^{15}N HMBC spektrum poskytlo dva dublety ($\delta(^{15}\text{N}) = -279,9$; $-279,2$ ppm, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 89$ Hz). Též signály pro vodík ($\delta(^1\text{H}) = 4,63$; $4,73$ ppm) a uhlík ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 34,9$; $45,3$ ppm) indikují přítomnost sp^3 hybridizovaných $PCHCOOMe$ skupin.

V infračerveném a Ramanově spektru byl pozorovatelný pás o vlnočtu 1735 cm^{-1} náležící karbonylové skupině a silný pás v infračerveném spektru při 1201 cm^{-1} byl přiřazen jako valenční vibrace vazby $P=O$.

K prokázání dienového charakteru **1** byly následně využity různě N-substituované maleimidy ($\text{CHC}(\text{O})_2\text{NR}$ ($R = \text{Me}, t\text{Bu}, \text{Ph}$) disponující dienofilní dvojnou vazbou. Přidáním sloučeniny **1** suspendované v hexanu k hexanovému roztoku daného maleimidu byly získány po zpracování produkty cykloadice **8** – **10** (Schéma 62A) obdobně jako v případě sloučenin **3** a **4**.

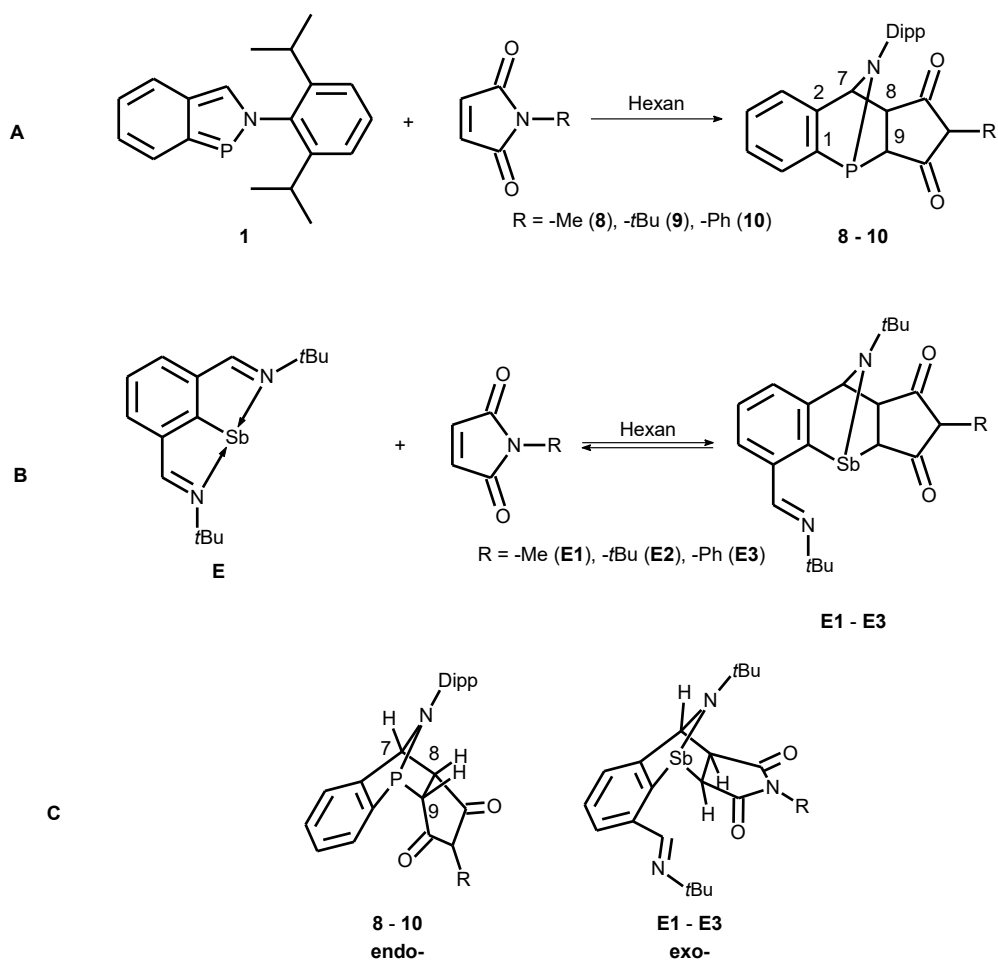
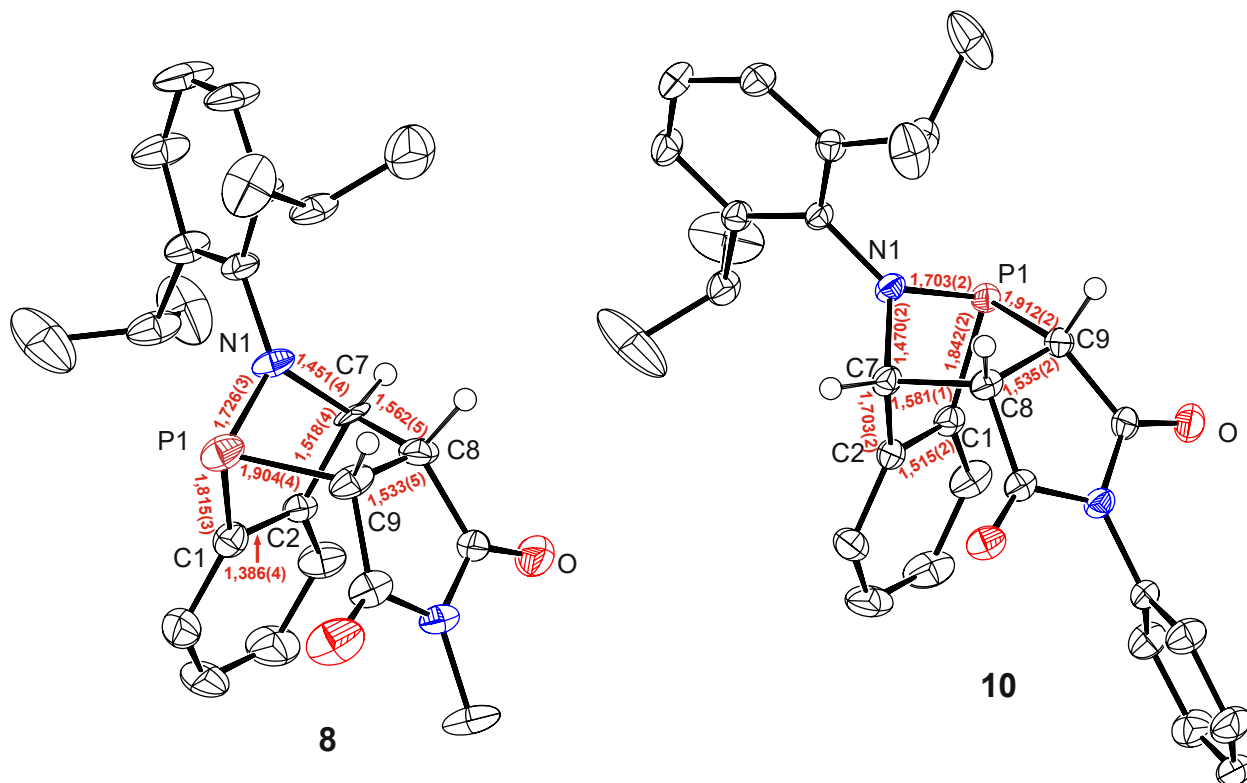


Schéma 62. Příprava sloučenin **8-10** a porovnání jejich struktury s **E1-E3**

Z molekulových struktur **8** a **10** je možné pozorovat nově vzniklé kovalentní vazby P1-C9 (1,904(4) Å (**8**); 1,912(2) Å (**10**)) a C7-C8 (1,562(5) Å (**8**) a 1,581(1) Å (**10**)) (Obrázek 8). Srovnat strukturu produktů **8** a **10** je možné i s publikovanými antimonitými cykloadukty sloučeniny **E**²⁰ obsahující stejné maleimidy (Schéma 62B).⁸⁵ Produkty jsou si z hlediska nově tvořených vazeb podobné, avšak nápadná je rozdílná stereoizomerie (**8** a **10** endo- oproti **E1** – **3** exo- formě) (Schéma 62C). Zajímavá je také tendence stibinidenu **E** vystupovat jako heterodien, ikdyž jeho analog **C** vykazuje pouze malý aromatický charakter cyklu C₃NSb (Tabulka 3).



Obrázek 8. Molekulová struktura sloučenin **8** a **10** s vybranými vzdálenostmi [Å]

¹H NMR spektra sloučenin **8** – **10** odhalilo ABX spinový systém typický pro dvě *H8* ($\delta(^1\text{H}) = 3,13 - 3,27$ ppm) a *H9* ($\delta(^1\text{H}) = 3,50 - 3,62$ ppm) skupiny maleimidového skeletu a atom vodíku *H7* ($\delta(^1\text{H}) = 4,83 - 4,88$ ppm). Tři signály odpovídající tomuto systému byly pozorovatelné i v ¹³C {¹H} NMR spektrech C7 (¹³C {¹H} = 76,4 – 76,8 ppm), C8 (¹³C {¹H} = 47,5 – 48,4 ppm), C9 (¹³C {¹H} = 50,2 – 50,9 ppm). ³¹P {¹H} NMR signály sloučenin **8** – **10** se nacházejí ve stejné oblasti (31,6 (**8**); 33,0 (**9**); 32,4 (**10**) ppm).

V IČ a Ramanově spektrech **8** – **10** jsou pozorovatelné dva pásy při 1766 a 1697 cm⁻¹ přiřazené symetrickým a antisymetrickým valenčním vibracím dvojně vazby C=O, typickým pro cyklické imidy.⁸⁶

Na základě znalosti reverzibility cykloadice v případě **E1** – **3**⁸⁵ byly i pro sloučeniny **8** – **10** provedeny série teplotně závislých ¹H NMR měření. Upraveným vztahem závislosti poměru

východích látek a produktů na teplotě byly určeny termodynamické parametry této reakce, které ukazují, že v porovnání s **E1 – 3** je rovnováha posunuta směrem k produktům **8 – 10** (Tabulka 4). Rozdílnost míry reverzibility obou skupin reakcí poukazuje na zřejmou závislost na použitém dienu (viz níže).

Tabulka 4. Porovnání hodnot ΔG° a ΔH° [kcal/mol] pro reakce **1** + $(\text{CHC}(\text{O}))_2\text{NR}$ s **E** + $(\text{CHC}(\text{O}))_2\text{NR}$ ($R = \text{Me}, t\text{Bu}, \text{Ph}$)

Sloučenina (R)	ΔG°	ΔH°
8 (Me)	-7,26	-24,92
9 (<i>t</i> Bu)	-10,97	-48,73
10 (Ph)	-5,64	-17,66
E1 (Me)	-3,48	-16,51
E2 (<i>t</i> Bu)	-1,94	-16,39
E3 (Ph)	-2,59	-16,56

7.2.2 Koordinační schopnosti sloučeniny **1**

Na předchozích řádcích byla demonstrována tendence **1** vystupovat jako dienofil v hetero-Diels-Alderově reakci. Dle zmíněné NRT analýzy je také významně zastoupena zwitteriontová rezonanční struktura **1'B** (Schéma 52). Zde budou popsány schopnosti **1** vystupovat jako ligand ve snaze potvrdit jeho fosfinidenový charakter.

Reakcí **1** se dvěma ekvivalenty $[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{S})]$ ve směsi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ byl získán intenzivně žlutý roztok, v němž se po pěti minutách míchání začala tvořit žlutá sraženina produktu **11** (Schéma 63), přefiltrovaný matečný louh poté poskytl druhý podíl monokrystalů produktu, které byly analyzované pomocí rentgenostrukturní analýzy (Obrázek 9).

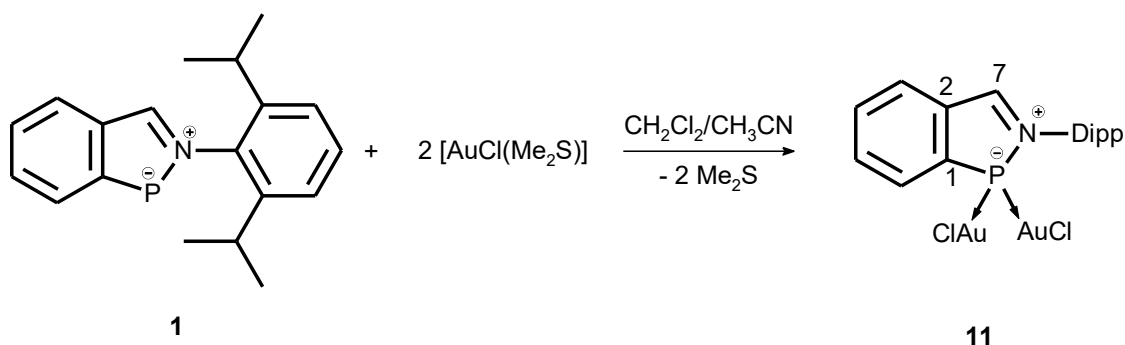
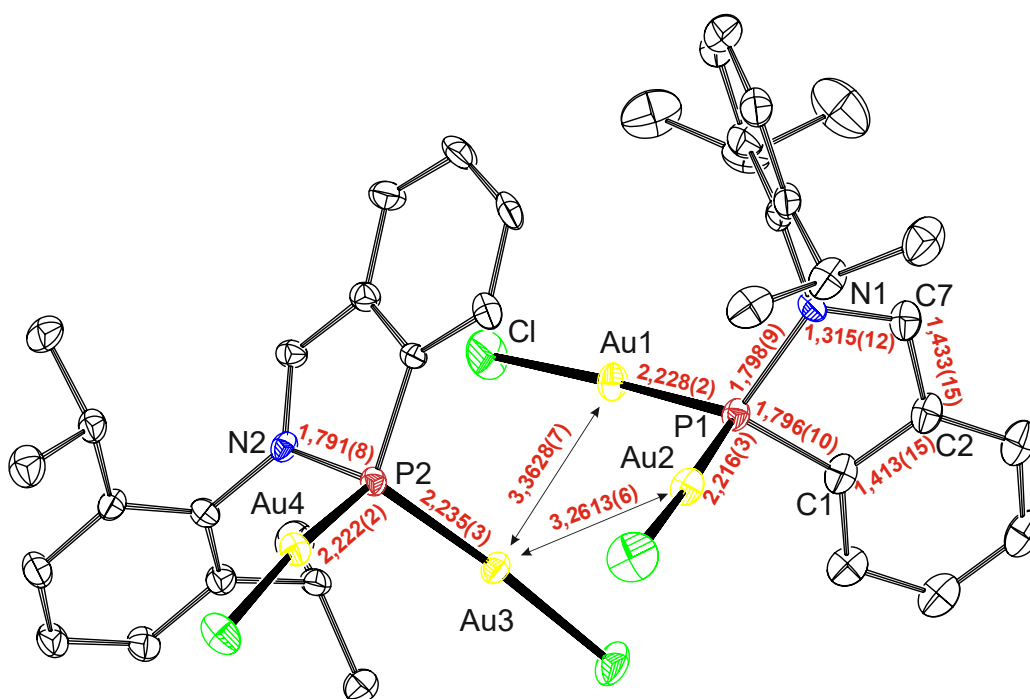


Schéma 63. Příprava sloučeniny **11**

Strukturu sloučeniny **11** tvoří dvě molekuly spojené Au-Au aurofilními interakcemi (3,2613(6); 3,3628(7) Å) ($\Sigma_{\text{vdw}}(\text{Au-Au}) = 4,2 \text{ Å}$)⁸⁷. Centrální atom fosforu se nachází v tetraedrickém okolí, kde koordinuje dvě AuCl skupiny. Meziatomové vzdálenosti P-Au jsou

v rozmezí 2,216(3)-2,235(3) Å, celkově tedy jsou délky vazeb P-Au kratší než součet jejich kovalentních poloměrů ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{P-Au}) = 2,35 \text{ Å}$)⁷⁵. Přesto tyto vzdálenosti odpovídají publikovaným komplexům, kde fosfor též vystupuje jako můstkový ligand. Ve sloučenině $[\mu\text{-ArP}(\text{PMe}_3)(\text{AuCl})_2]$ ⁸⁸, kde Ar = 2,6-Mes₂C₆H₃ nebo Mes*, je vzdálenost P-Au v rozmezí 2,236-2,247 Å. Úhel svírající Au-P-Au se mezi oběma nezávislými molekulami **11** liší (114,26(10)° a 118,73(10)°). Ve srovnání s $[\mu\text{-ArP}(\text{PMe}_3)(\text{AuCl})_2]$ ⁸⁸ (98,92°-103,19°) je úhel o poznání větší, ale je srovnatelný s úhlem zlatného komplexu koordinovaného peri-substituovaným fosfinidem (118,40°)⁸⁹.



Obrázek 9. Molekulová struktura sloučeniny **11** s vybranými vzdálenostmi [Å]

I přes nízkou rozpustnost sloučeniny **11** bylo možné v ¹H NMR spektru pozorovat sadu signálů ligandu včetně signálu odpovídajícího H7 CHN skupiny ($\delta(^1\text{H}) = 8,78 \text{ ppm}$). Pozorovatelný byl i signál $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 140,1 \text{ ppm}$ opět posunutý v porovnání s výchozí sloučeninou **1**.

Reakcí **1** s jedním ekvivalentem tetrafluorboritanu nebo triflátu stříbrného v diethyletheru byla získána nažloutlá sraženina produktů **12** a **13** (Schéma 64), monokrystaly sloučeniny **12** byly získány krystalizací ze směsi diethylether/acetonitril a analyzovány rentgenostrukturní analýzou (Obrázek 10).

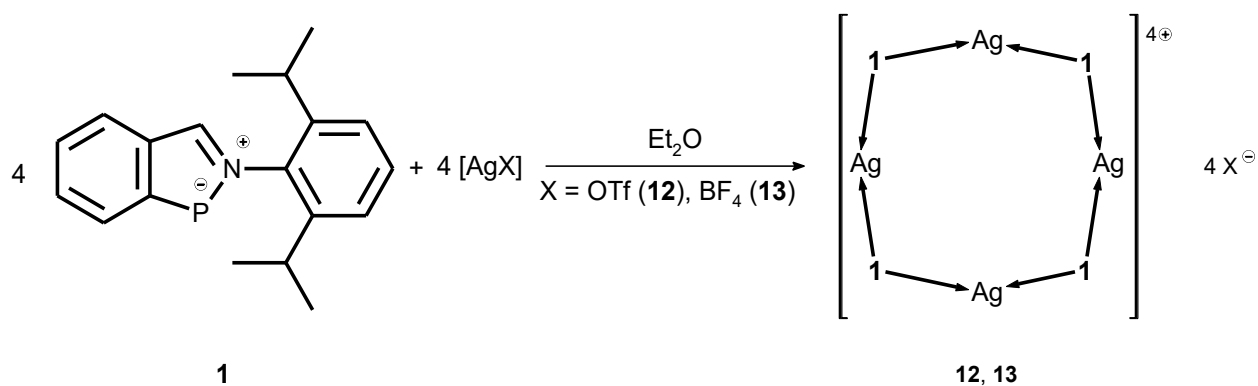
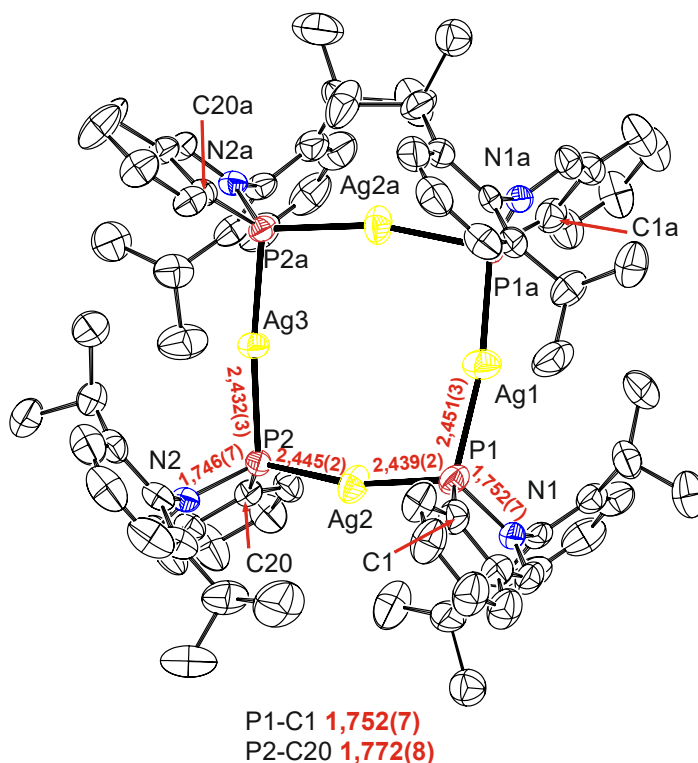


Schéma 64. Příprava sloučenin 12 a 13

Sloučenina **12** je v pevné fázi tvořena jako cyklický tetramer Ag_4P_4 , v němž se střídají atomy fosforu a stříbra. Sloučenina **1** zde tak opět vystupuje jako můstkový ligand. Vazebné vzdálenosti Ag-P v rozsahu 2,432(3) – 2,451(3) Å jsou delší než součet kovalentních poloměrů ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{P-Ag}) = 2,39 \text{ Å}$)⁷⁵ a stejně tak i vazby v publikovaných komplexech jsou kratší, pro $[\mu\text{-ArP}(\text{PMe}_3)(\text{AgOTf})_2]_2$ jsou uvedeny vzdálenosti 2,309 a 2,282 Å⁸⁸. Vazebné úhly Ag-P-Ag (99,59(10) a 97,93(8)°) jsou ostřejší než P-Ag-P (166,85(11) – 172,89(7)°). Dva triflátové anionty s kovy vůbec neinteragují, zatímco nejkratší vzdálenost Ag-O zbylých dvou aniontů (~ 2,61 Å) poukazuje na slabou interakci ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{O-Ag}) = 1,91 \text{ Å}$)⁷⁵, ($\Sigma_{\text{vdw}}(\text{O-Ag}) = 3,65 \text{ Å}$)⁸⁷. Podobné komplexy obsahující cyklus Ag_4P_4 ($\{\text{Ag}_4[\text{P}(\text{NR}_2)\text{C}_6\text{F}_5]_4\}$)⁹⁰, $\{\text{Ag}_4[\text{cyklo}(\text{P}_4\text{tBu}_3)\text{PtBu}]_4\}$)⁹¹, $\{\text{Ag}_4[\text{P}(\text{PtBu}_2)\text{SiMe}_3]_4\}$)⁹² vykazují analogické strukturální motivy.

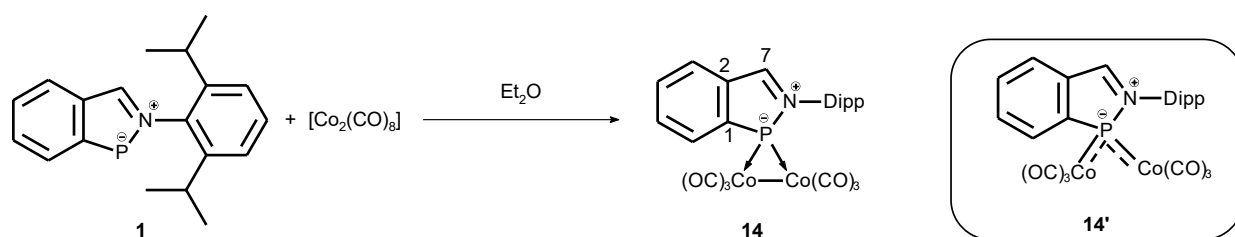


Obrázek 10. Molekulová struktura sloučeniny 12 s vybranými vzdálenostmi [Å]

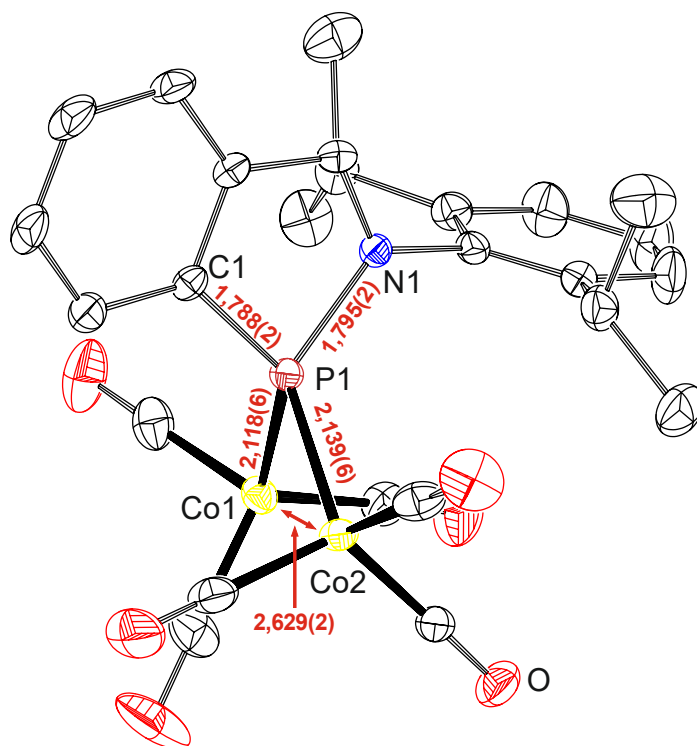
NMR spektra **12** a **13** v CD₃CN ukazují srovnatelné charakteristiky, lze tak usuzovat, že aniont příliš neovlivňuje strukturu produktů v roztoku. Velmi blízké chemické posuny $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 150,8$ a $149,5$ ppm sloučeniny **12** resp. **13** také poukazují na podobnou vazebnou situaci na atomu fosforu.

Pro sloučeninu **12** byla též provedena analýza pomocí ESI hmotnostní spektrometrie z acetonitrilového roztoku, kde byly pozorovány iontové fragmenty obsahující jeden až čtyři atomy stříbra. Tento fakt naznačuje, že tetramerní struktura kationtu v pevné fázi je pravděpodobně zachována i v roztoku.

V neposlední řadě byla také provedena reakce **1** s jedním ekvivalentem oktakarbylu dikobaltu v dichlormethanu (Schéma 65). Za eliminace oxidu uhelnatého byl získán tmavě modrý roztok, který byl odpařen a krystalizován ze směsi dichlormethan/hexan. Při -30 °C byly získány tmavě modré monokrystaly sloučeniny **14**, jejichž struktura byla určena rentgenostrukturní analýzou (Obrázek 11).



I v případě sloučeniny **14** vystupuje **1** jako můstkový ligand. Obě vazby P1-Co jsou podobně dlouhé (2,118(6); 2,139(6) Å), jsou tedy kratší než součet kovalentních poloměrů ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{P-Co}) = 2,22$ Å)⁷⁵. Sloučenina $\{[\mu\text{-Mes}^*\text{P}][\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$ vykazuje vazby P-Co kratší (2,047 Å)⁹³. Naproti tomu vzdálenost mezi atomy kobaltu Co-Co (2,629(4) Å) je delší v porovnání se součtem kovalentních poloměrů ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{Co-Co}) = 2,22$ Å)⁷⁵. Ostrý vazebný úhel Co-P-Co (76,29(2)°) byl též popsán u $\{[\mu\text{-Mes}^*\text{P}][\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$ (82,0°)⁹³.



Obrázek 11. Molekulová struktura sloučeniny **14** s vybranými vzdálenostmi [Å]

V NMR spektrech sloučeniny **14** je patrný signál pro $H7$ ($\delta(^1H) = 9,32$ ppm) a $C7$ ($\delta(^{13}C\{^1H\}) = 166,3$ ppm). V $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektru je též viditelný signál karbonylových skupin ($\delta(^{13}C\{^1H\}) = 206,3$ ppm). Signál fosforu s $\delta(^{31}P\{^1H\}) = 265,6$ ppm je výrazně odstíněný v porovnání s ostatními komplexy **11-13**. Avšak výše zmíněná sloučenina obsahující můstkový atom fosforu koordinující také dva atomy kobaltu $\{[\mu\text{-Mes}^*\text{P}][\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$ vykazuje dokonce chemický posun 664 ppm, což autoři připisují podílu dvojných vazeb $\text{P}=\text{Co}$.⁹³ Výrazný rozdíl v hodnotách chemických posunů ^{31}P může být způsoben tím, že ve sloučenině **14** je atom fosforu koordinován dusíkovým donorem, čímž je zvyšována elektronová hustota na centrálním atomu a dochází k výrazně většímu stínění.

Přítomnost karbonylových ligandů byla též potvrzena infračervenou spektroskopií, která v pevné fázi odhalila šest silných pásů (2043, 1998, 1987, 1961, 1951 a 1932 cm^{-1}). V kapalně fázi byly pozorovány tři pásy o vlnočtu 2046, 2005 a 1978 cm^{-1} .

Pro porozumění vzniku těchto komplexů byla provedena i teoretická studie pracující s modelovým zwitteriontem **1'B** (Schéma 66) a jeho postupnou koordinací AuCl (Příloha 2). WBI naznačují, že s každým koordinovaným chloridem zlatným dochází k oslabení vazeb $\text{P}-\text{N}$ a $\text{P}-\text{C}1$, což je kompenzováno zesílením vazby $\text{N}-\text{C}7$, čímž je podporována existence zwitterionické rezonanční struktury (Tabulka 5). Postupná koordinace obou ekvivalentů AuCl byla zkoumána i z hlediska energetického zabarvení, které je v případě **1'B**(AuCl) a **1'B**(AuCl)₂ téměř shodné ($\Delta G^0 = -42,0$ kcal/mol; $\Delta G^0 = -44,1$ kcal/mol) (Schéma 66), dále podporující zwitterionickou

strukturu. Konečně, přenos náboje Δq z atomu fosforu na atom zlata v obou krocích dosahuje podobných hodnot ($\Delta q = 0,317 e^-$; $\Delta q = 0,550 e^-$), které přesahují transfer náboje v $H_3P(AuCl)$ ($\Delta q = 0,272 e^-$) (Tabulka 5).

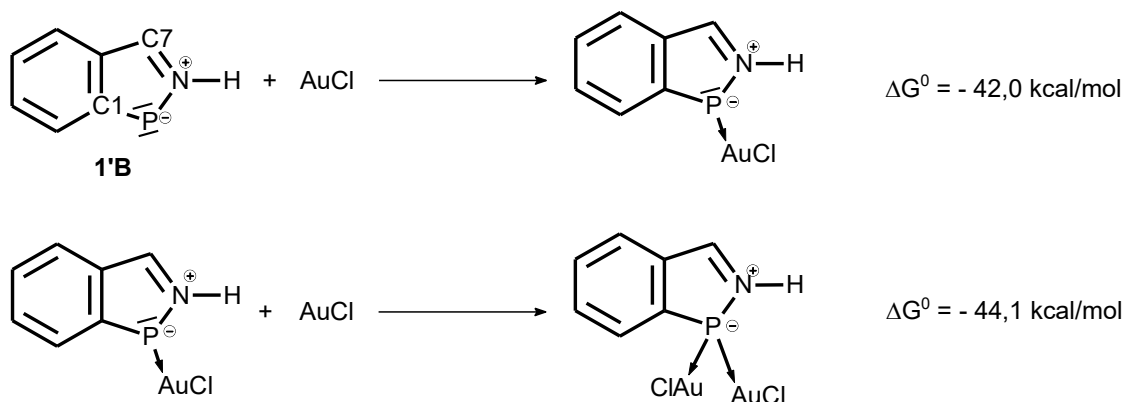


Schéma 66. Změny standardní Gibbsovy energie pro koordinaci **1'B** k $AuCl$

Tabulka 5. Vybrané hodnoty WBI, NPA-náboje (q , [e^-]) a celkový přenos náboje (Δq , [e^-]) pro modelové sloučeniny

Sloučenina	P-M	P-N	P-C1	N-C7	Co-Co	q(P)	q(M)	Δq
1'B	---	0,96	1,29	1,29	---	0,623	---	---
1'B(AuCl)	0,64	0,84	1,12	1,42	---	0,603	0,243	0,317
1'B(AuCl)₂	0,61	0,73	0,96	1,55	---	0,558	0,282	0,55
$H_3P(AuCl)$	0,65	---	---	---	---	0,163	0,304	0,272
1'B(Co₂(CO)₆)	0,79/0,81	0,72	0,96	1,51	0,41	1,327	-1,629/ -1,662	1,163

Struktura a rozložení náboje u sloučeniny **14** byly také teoreticky zkoumány pomocí DFT kalkulací. Pro potřeby výpočtů byla předpokládána teoretická sloučenina **1'B(Co₂(CO)₆)**, kde byl ligand **1** nahrazen **1'B**. Míra přenosu náboje **1'B(Co₂(CO)₆)** ($\Delta q = 1,163 e^-$) je výrazně vyšší než v případě **1'B(AuCl)** a **1'B(AuCl)₂**, což odpovídá vyššímu chemickému posunu ^{31}P v případě sloučeniny **13**. WBI indikuje silnější vazby P-Co v **14** než P-Au **11**. QTAIM analýza naopak nepotvrdila přítomnost vazby Co-Co a tím podpořila možnost násobnosti vazeb P=Co znázorněnou ve sloučenině **14'** (Schéma 65).

Diskutované teoretické kalkulace jsou dopodrobna rozebrány v Příloze 2.⁹⁴ Uvedená reaktivita sloučeniny **1** demonstruje jak vlastnosti heterodienu, tak i čtyřelektronového donoru. Potvrzují se tedy teoretické předpoklady existence dvou dominantních rezonančních struktur **1'A** a **1'B** (Schéma 55). Zajímavé chování **1** v cykloadičních reakcích bylo impulzem k prozkoumání podobných reakcí s využitím analogů obsahujících arsen.

7.3 Heterodienový charakter organoarsenných sloučenin.

Vzhledem k strukturní podobě se sloučeninou **1**, byla pro prvotní studium cykloadičních reakcí zvolena sloučenina **2**. Zajímavá byla nicméně i možnost porovnat tuto reaktivitu s pincerovým N,C,N arsinidemem **B**²⁵ a derivátem této sloučeniny **15**, který byl připraven pro co nejbližší srovnání s C,N chelatovanou sloučeninou **2**, která obsahuje také Dipp skupinu.

Pro přípravu sloučeniny **15** byl nejprve ligand-prekurzor⁷¹ rozpuštěn v THF a po reakci s *n*BuLi byl převeden k tetrahydrofuranovému roztoku chloridu arsenitého. Reakční směs byla míchána přes noc, odpařena a extrahována toluenem. Získané žluto-zelené krystaly meziprojektu **15^a** byly následně redukovány dvěma ekvivalenty interkalátu KC₈. Reakční směs byla příští den odpařena a extrahována pentanem, z červeného extraktu byl získán krystalický produkt **15** (Schéma 67).

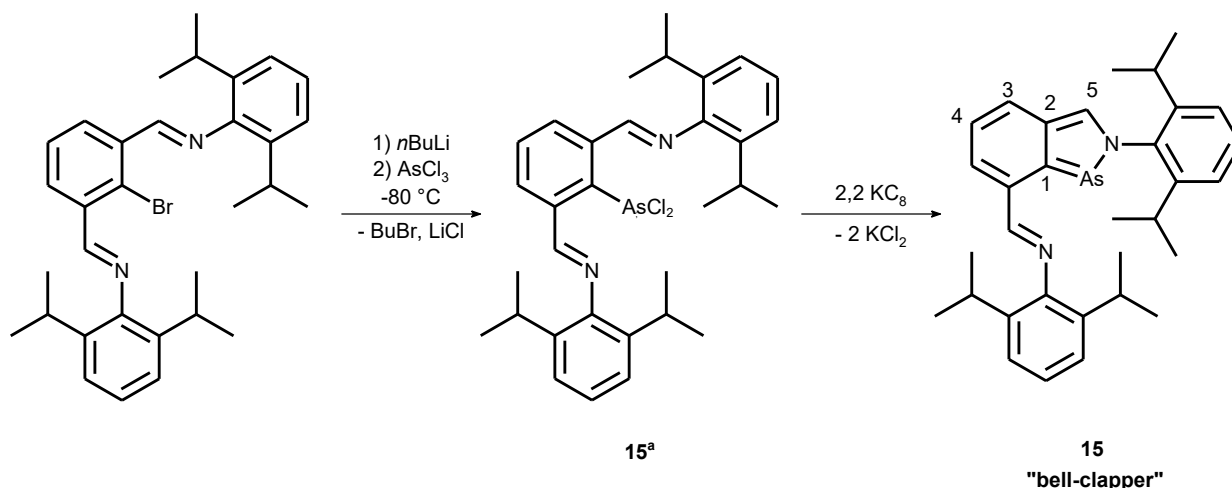
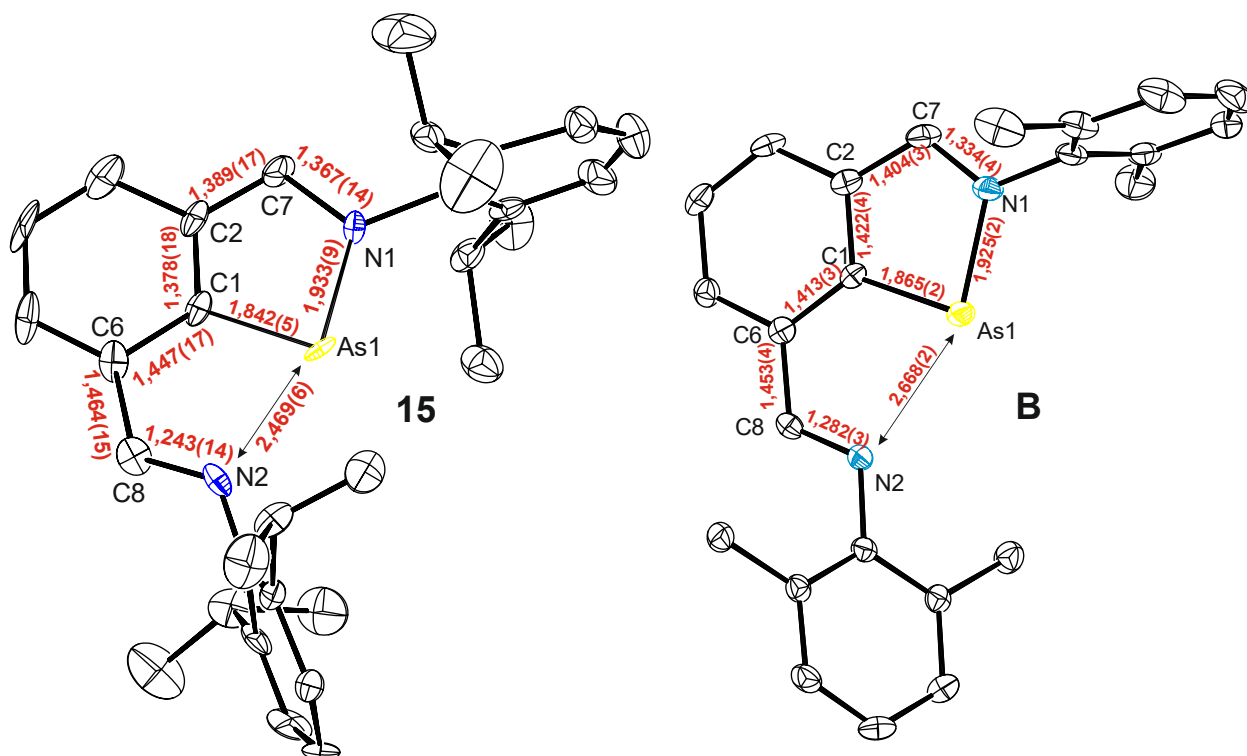


Schéma 67. Příprava sloučeniny **15**

Meziprodukt **15^a** byl získán jako toluenát, a byl charakterizován pomocí NMR spektroskopie v deuterovaném chloroformu. Získaná spektra odhalují přítomnost signálu pro vodík *H5* ($\delta(^1\text{H}) = 8,57$ ppm) a uhlík *C5* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 165,3$ ppm).

Sloučenina **15** byla charakterizována pomocí rentgenostrukturní analýzy (Obrázek 12). Meziatomová vzdálenost As1-C1 (1,842(4) Å) je mírně kratší v porovnání s délkami odpovídajících vazeb ve sloučeninách **2** (1,868(5) Å) a **B** (1,865(2) Å)²⁵, zatímco vzdálenost As1-N1 (1,933(3) Å) je delší oproti hodnotám meziatomových vzdáleností obou analogů (1,883(6) Å pro **2**, 1,925(2) Å pro **B**²⁵). Projevuje se zde také trend větších vzdáleností As1-N1 v N,C,N sloučeninách (tj. **B** a **15**) oproti **2**. Kontakt As1-N2 (2,469(6) Å), který je v porovnání se vzdáleností As1-N2 sloučeniny **B** (2,668(2) Å)²⁵ kratší. Pozorovatelné je také zkrácení meziatomové vzdálenosti C2-C7 (1,389(17) Å) a naopak prodloužení vzdálenosti v případě

C7-N1 (1,367(14) Å) vůči volné iminové skupině C6-C8 (1,464(15) Å), respektive C8-N2 (1,243(14) Å).



Obrázek 12. Molekulová struktura sloučeniny **15** a **B** s vybranými vzdálenostmi [Å]

NMR analýza poukazuje na podobné chování sloučeniny **15** v roztoku jako vykazuje sloučenina **B**. Získána byla jedna sada signálů, v níž je možné pozorovat jediný signál náležící oběma atomům vodíku *H5* i uhlíku *C5* ($\delta(^1\text{H}) = 8,35$ ppm; $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 152,8$ ppm), což je ve shodě s daty získanými pro sloučeninu **B**²⁵. Je proto smysluplné očekávat obdobné projevy tzv. „bell-clapper“ fluxionality popsané výše pro derivát **B**.

7.3.1 Cykloadiční reaktivita sloučeniny **2**

S cílem připravit strukturní analog sloučeniny **3** byla provedena reakce sloučeniny **2** s DMAD v hexanu při -20 °C, která ihned poskytuje sloučeninu **16** (Schéma 68). Odpařenou reakční směs je možné extrahovat hexanem a krystalizací při -30 °C získat žlutý monokrystalický materiál **16**.

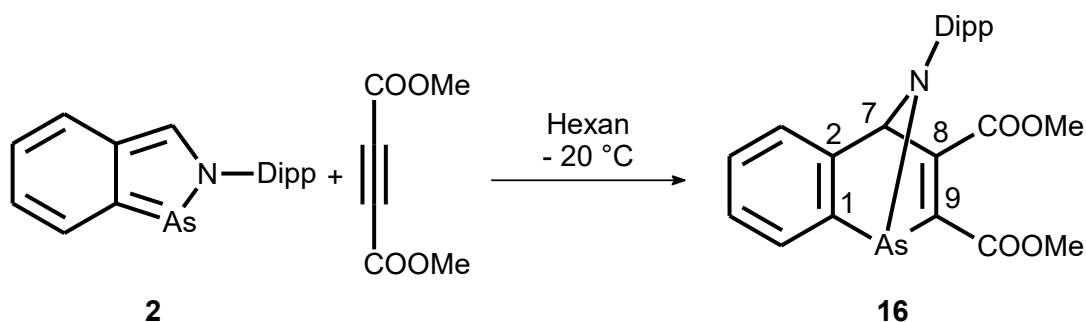
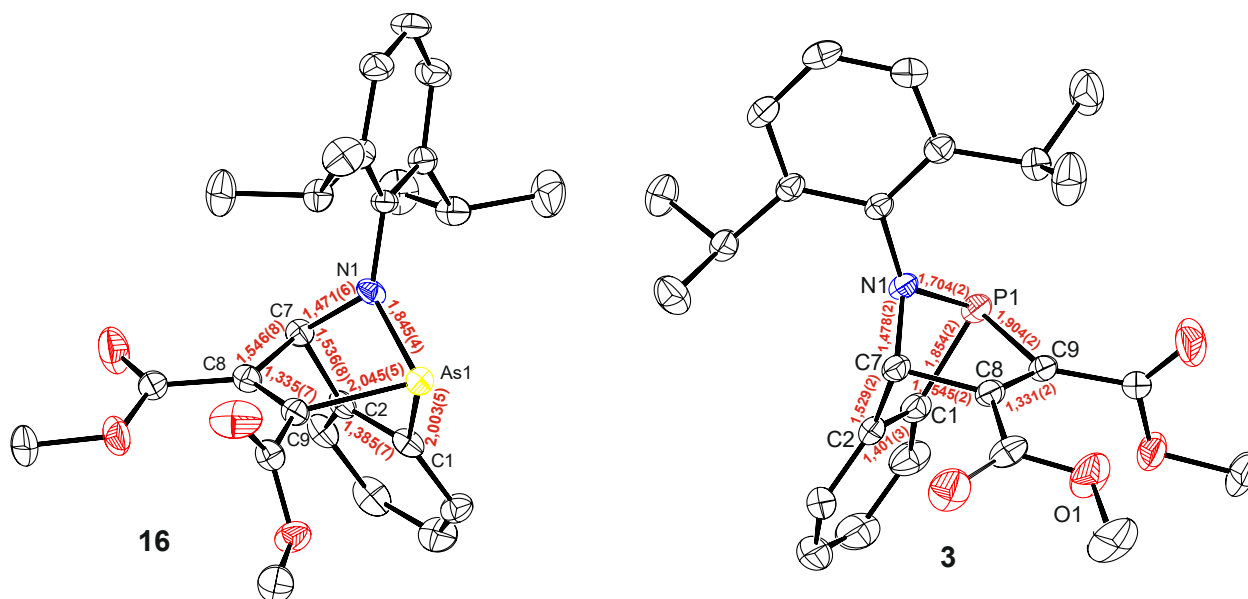


Schéma 68. Příprava sloučeniny 16

Rentgenostrukturní analýza sloučeniny 16 ukazuje strukturu předpokládaného produktu hetero-Diels-Alderovy cykloadice (Obrázek 13), jak dokládají dvě nově vzniklé kovalentní vazby As1-C9 (2,045(5) Å) a C7-C8 (1,546(8) Å), které dle očekávání mají charakter jednoduchých vazeb ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{As-C}) = 1,96$ Å, $\Sigma_{\text{koval}}(\text{C-C}) = 1,50$ Å)⁷⁵. Vazby As1-C1 (2,003(5) Å) a As1-N1 (1,845(4) Å) také odpovídají jednoduchým vazbám ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{As-N}) = 1,92$ Å)⁷⁵. Dvojná vazba se však nachází mezi uhlíky C8-C9 (1,335(7) Å), což je ve shodě s očekávaným snížením řádu vazby v produktu cykloadice. Srovnatelná je i odpovídající meziatomová vzdálenost ve sloučenině 3 (1,331(2) Å).



Obrázek 13. Srovnání molekulových struktur sloučenin 16 a 3 s vybranými vzdálenostmi [Å]

NMR spektra získaná charakterizací produktu 16 napovídají vzniku aduktu změnou hodnoty chemického posunu $H7$ k vyšším polím ($\delta(^1\text{H}) = 5,92$ ppm), s čímž koreluje i nižší hodnota chemického posunu $C7$ ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 84,6$ ppm) oproti výchozí látce 2, což indikuje změnu hybridizace na $C7$ z sp^2 na sp^3 . Taktéž $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektru jsou pozorovatelné dva signály atomů $C8$ ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 164,0$ ppm) a $C9$ ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 153,4$ ppm) získané adicí DMAD ke sloučenině 2.

Přítomnost dvojné vazby C8=C9 dokládá i pás v infračerveném spektru o vlnočtu 1613 cm⁻¹. Dva pásy v IČ i Ramanově spektru při 1722 a 1707 cm⁻¹ potvrzují dvě karbonylové skupiny nacházející se v **16**.

Nedodržení striktních reakčních podmínek při přípravě **16** vedlo k vzniku směsi produktů **16** a **17**, v případě příliš dlouhé reakční doby nebo záhřevu reakční směsi byl dokonce získán výhradně produkt **17**. Cílená příprava sloučeniny **17** byla nicméně provedena reakcí prekursoru **2** s DMAD v benzenu za laboratorní teploty (Schéma 69). Po 30 minutách byla oranžová reakční směs zahuštěna a převrstvena hexanem. Krystalizace za laboratorní teploty poskytla oranžové monokrystaly sloučeniny **17**.

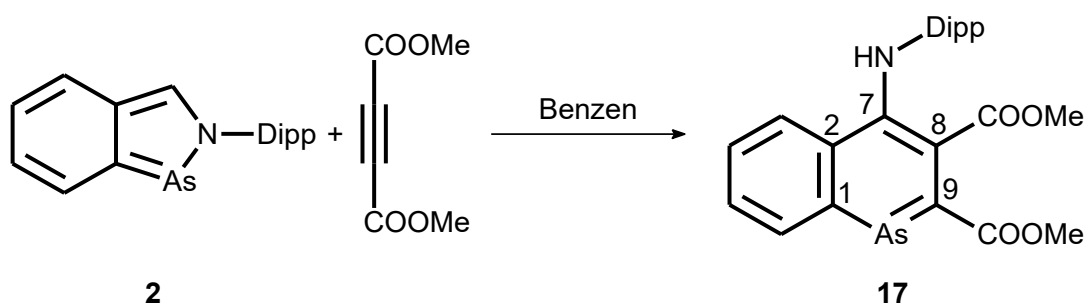
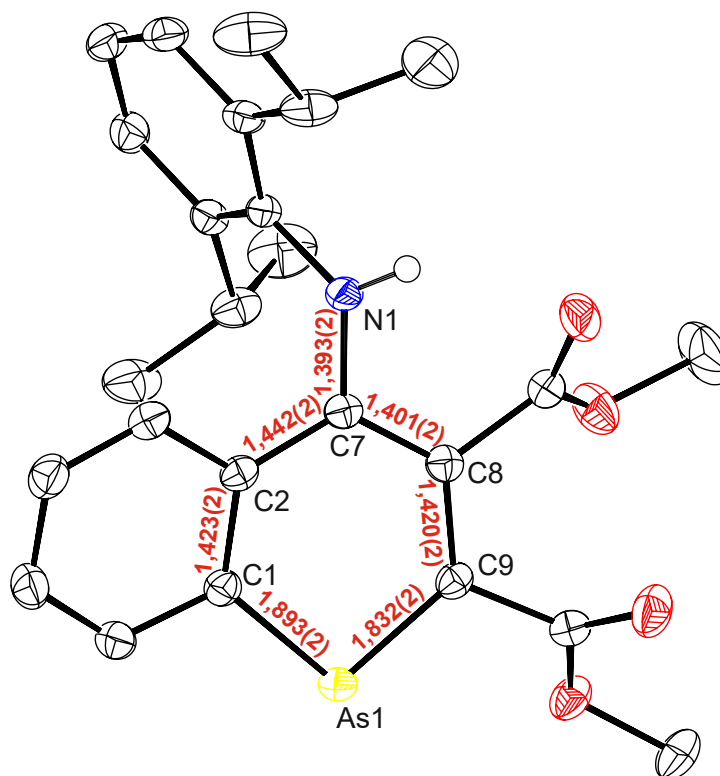


Schéma 69. Příprava sloučeniny **17**

Krystalografická analýza monokrystalů produktu **17** odhalila strukturu 1-arsanaftalenu (Obrázek 14). Při porovnání se strukturou výchozí látky **16** je patrné přerušení vazby As1-N1 doprovázené formálním přesmykem protonu z C7 na N1. Vazby As1-C9 (1,832(2) Å) a As1-C1 (1,893(2) Å) jsou kratší než odpovídající vzdálenosti v derivátu **16** a jsou blízké teoretickým hodnotám pro dvojnou vazbu ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{As}=\text{C}) = 1,81 \text{ Å}$)⁷⁶. Jsou také v dobré shodě se známými arsininy 2,6-bis(difenylfosfino)arsinin⁹⁵ a 2,3,6-trifenylarsinin⁹⁶ (1,859(14)-1,884(14) Å), jsou však kratší v porovnání s molybdenovým komplexem 1-arsanaftalenu (1,8801(16); 1,9281(16) Å).⁹⁷ Naopak velikost úhlu C1-As1-C9 (96,57(7)°) ve sloučenině **17** je srovnatelná s komplexem 1-arsanaftalenu (98,02(7)°)⁹⁷, avšak je ostřejší oproti odpovídajícím úhlům ve zmiňovaných arsininech (100,47(7)°; 100,8(6)°)^{95,96}. Vzdálenosti C-C v kondenzovaných cyklech sloučeniny **17** se nacházejí v intervalu (1,369(9) – 1,442(2) Å), což odpovídá C-C vzdálenostem v naftalenu (1,365(4) – 1,438(3) Å),⁹⁸ výše popsaném derivátu 1-fosfanaftalenu **5** (1,372 – 1,451 Å) i v molybdenovém komplexu 1-arsanaftalenu (1,364(3) – 1,448(2) Å).⁹⁷



Obrázek 14. Molekulová struktura sloučeniny **17** s vybranými vzdálenostmi [Å]

Přesmyk protonu je patrný i z provedené NMR analýzy. V ^1H NMR chybí signál $H7$, je však pozorovatelný signál o vysokém chemickém posunu ($\delta(^1\text{H}) = 8,49$ ppm) přiřazený vodíku vázanému na atom dusíku. Existence této nové N-H vazby je doložena ^1H , ^{15}N HMBC experimentem, kde byl pozorován jeden typický dublet ($\delta(^{15}\text{N}) = -294$ ppm; $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 89$ Hz). V důsledku je pak signál $C7$ posunut do regionu sp^2 hybridizovaných uhlíkových center ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 117,6$ ppm). Přítomnost NH skupiny je potvrzena v neposlední řadě i přítomností slabého pásu ve vibračních spektrech o vlnočtu 3288 cm^{-1} .

Pro vyloučení anomálního chování **2** vůči DMAD, byla provedena reakce **2** s jedním ekvivalentem bis(perfluoro-4-pyridyl)ethynu v hexanu za laboratorní teploty (Schéma 70). Reakční směs byla míchána přes noc, vzniklá sraženina byla zahřevem rozpuštěna a za laboratorní teploty pak byly následně získány světle žluté monokrystaly produktu **18**.

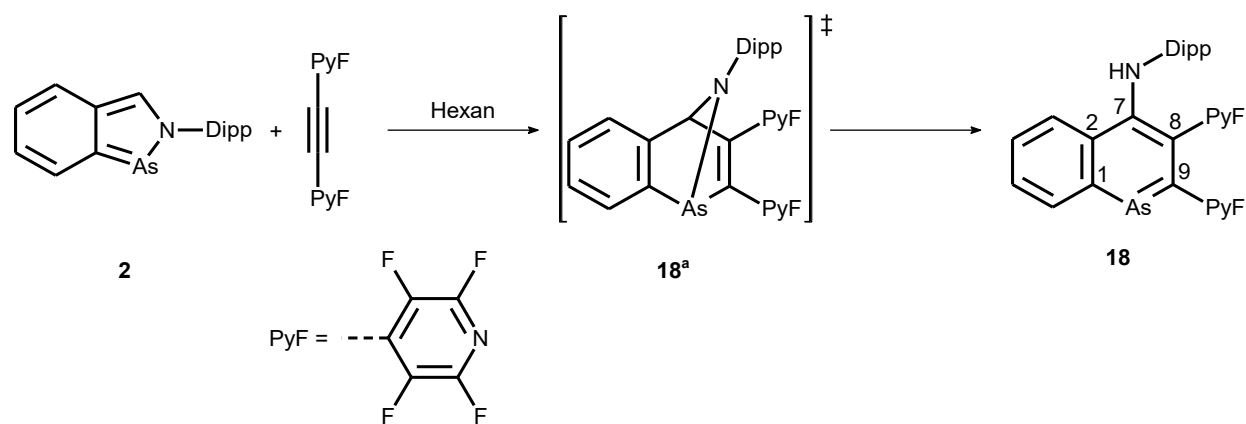
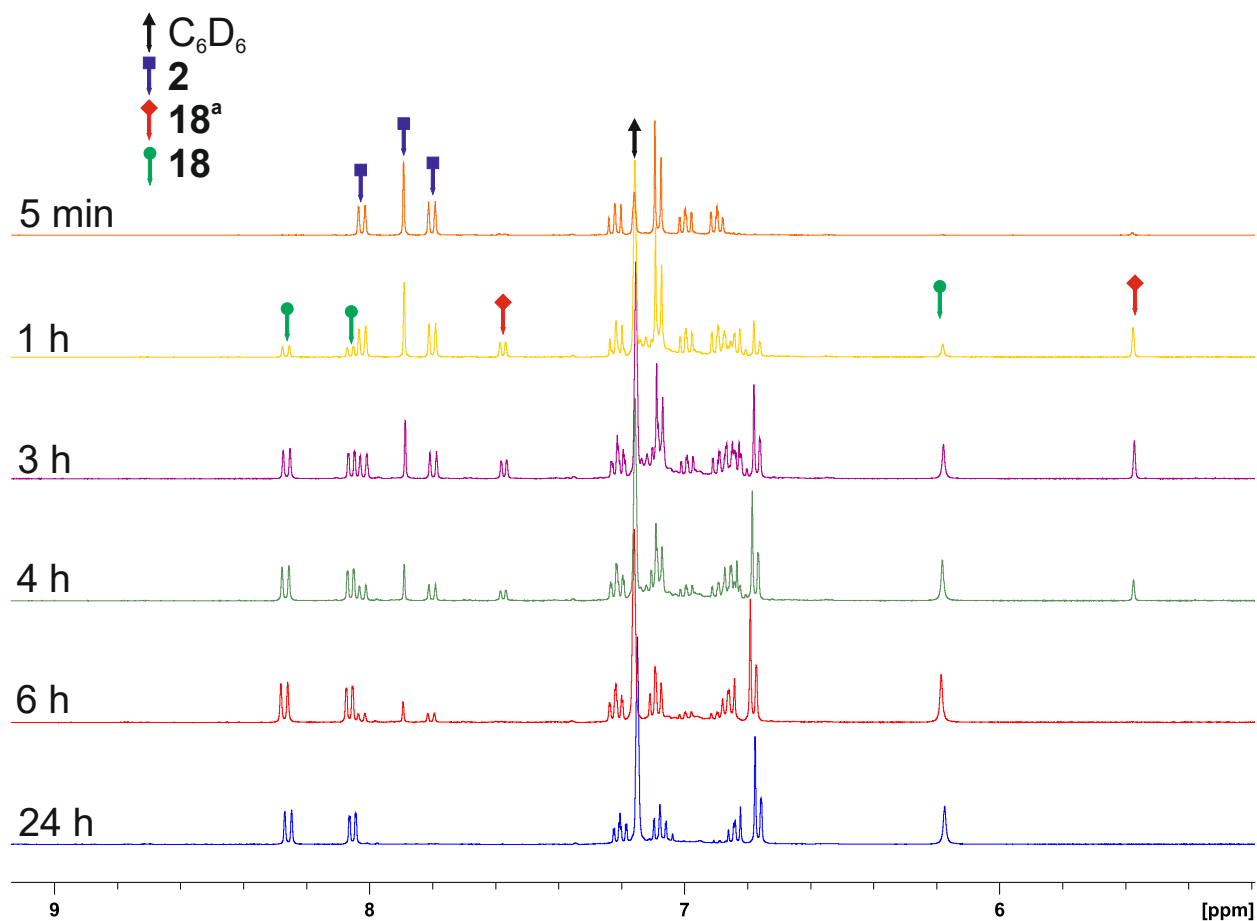


Schéma 70. Příprava sloučeniny 18

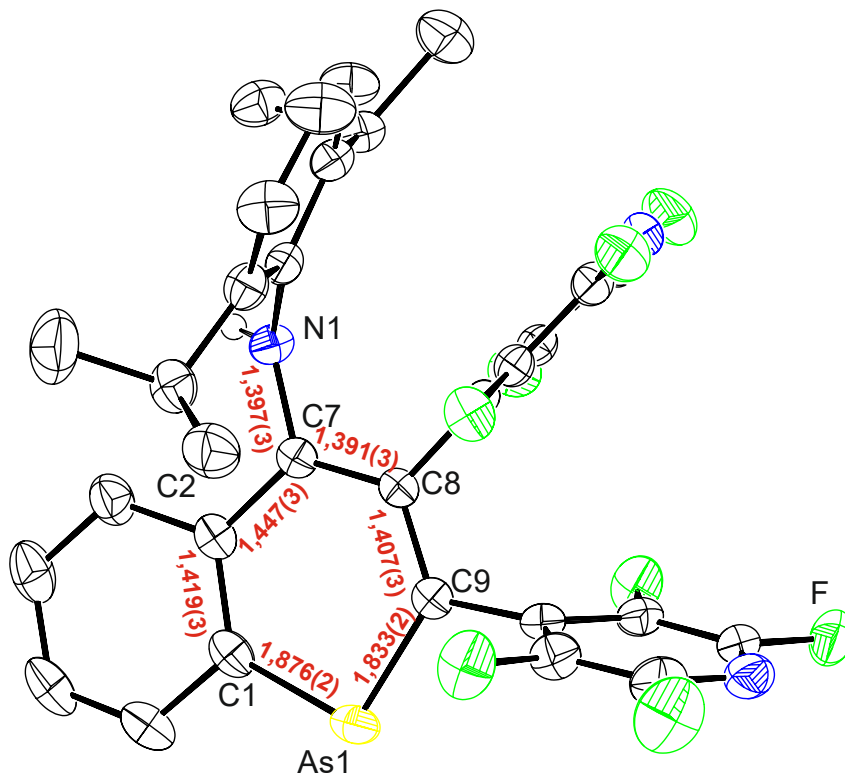
Z následující charakterizace vyplývá, že touto metodou byl připraven již derivát 1-arsanaftalenu. Pokusy o izolaci čistého cykloaduktu **18^a** (Schéma 69) podobnou cestou, jakou byla připravena sloučenina **16**, nebyly úspěšné. Jeho přítomnost byla potvrzena při NMR studiu reakční směsi, kde byl ovšem zároveň již od počátku reakce pozorován i produkt **18** (Obrázek 15).



Obrázek 15. ¹H NMR spektra reakční směsi prokazující existenci 18^a

Rentgenostrukturní analýza dokládá strukturu obdobnou produktu **17**. Je již patrná přerušená vazba As1-N1 a migrace protonu z C7 na N1. Vzdálenost As1-C1 (1,876(2) Å) a As1-C9 (1,833(2) Å) ve sloučenině **18** poukazuje na dvojný charakter těchto vazeb

($\Sigma_{\text{koval}}(\text{As}=\text{C}) = 1,81 \text{ \AA}$)⁷⁶, jsou tak srovnatelné s odpovídajícími vzdálenostmi ve sloučenině **17**. Vazebný úhel **18** C1-As1-C9 (97,40(9)°) je taktéž svou velikostí podobný **17**. Srovnatelné jsou i vzdálenosti C-C v annulovaných cyklech (1,360(4) – 1,447(3) Å) (Obrázek 16).



Obrázek 16. Molekulová struktura sloučeniny **18** s vybranými vzdálenostmi [Å]

NMR analýza zachycuje signál pro NH skupinu sloučeniny **18** ($\delta(^1\text{H}) = 6,18 \text{ ppm}$) o menší hodnotě chemického posunu než v případě **17**, avšak je v dobré shodě s odpovídajícím signálem derivátu 1-fosnaftalenu **5** ($\delta(^1\text{H}) = 6,16 \text{ ppm}$), kde byl jako dienofil též využit bis(perfluoro-4-pyridyl)ethyn. ^1H , ^{15}N HMBC experiment nicméně poskytuje důkaz vazby N-H přítomností dubletu ($\delta(^{15}\text{N}) = -296 \text{ ppm}$; $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 89 \text{ Hz}$). Chemický posun C7 sloučeniny **18** ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 123,6 \text{ ppm}$) se nachází v očekávaném regionu sp^2 hybridizovaných uhlíků. NH skupina je taktéž pozorovatelná v IČ a Ramanově spektrech při vlnočtu 3437 cm^{-1} jako středně intenzivní pás.

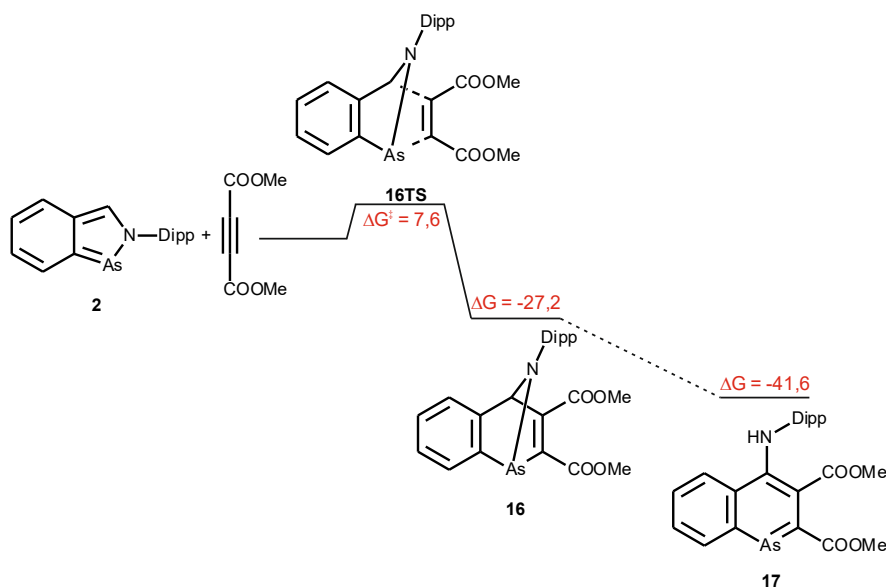
Protože experimentální data ilustrují mnohé podobnosti mezi sloučeninami **17** a **18** a dalšími publikovanými zástupci aromatických heterocyklů, bylo nasnadě provést též teoretické výpočty, které by přispěly k popisu aromaticity těchto dvou derivátů 1-arsanaftalenu.

Pro zhodnocení míry aromaticity byly vypočteny hodnoty NICS (Příloha 3). Pro sloučeniny **17** i **18** NICS(0), NICS(1) i NICS(1)_{zz} vychází výrazně negativní (Tabulka 6), aromaticita je tedy touto metodou potvrzena.

Tabulka 6. Hodnoty NICS [ppm] pro sloučeniny 17 a 18

Cyklus	Sloučenina	NICS(0)	NICS(1)	NICS(1) _{zz}
C ₅ As	17	-6,0	-7,6	-17,2
	18	-5,4	-7,7	-20,6
C ₆	17	-8,2	-11,2	-30,1
	18	-7,5	-10,5	-28,4
	Naftalen	-7,8	-10,6	-28,6

Mechanismus cykloadice **2** s DMAD a následné spontánní transformace sloučeniny **16** na finální produkt **17** byl zkoumán pomocí DFT kalkulací. Cykloadice poskytující meziprodukt probíhá exotermně a exergonně ($\Delta H^\circ = -38,8$ kcal/mol; $\Delta G^\circ = -27,2$ kcal/mol) s nízkou energií transičního stavu **16TS** ($\Delta G^\ddagger = 7,6$ kcal/mol). Exergonní průběh má i transformace sloučeniny **16** na derivát **17**, neboť dochází poklesu volné Gibbsovy energie o dalších 14,4 kcal/mol na $-41,6$ kcal/mol oproti základnímu stavu. Ovšem v tomto případě nebylo možné určit konkrétní aktivační energie děje, neboť pro navržené transiční stavy např. s přerušovanou vazbou As-N je příliš vysoká a nereálná ($\Delta G^\ddagger = 69,9$ kcal/mol). Bohužel ani další detailnější teoretické studie neposkytly uspokojivé vysvětlení mechanismu migrace protonu, které v tomto okamžiku zůstává nejasné (Příloha 3) (Obrázek 17).



Obrázek 17. Energetický profil vzniku sloučenin **16** a **17** vyjádřený průběhem ΔG° [kcal/mol]

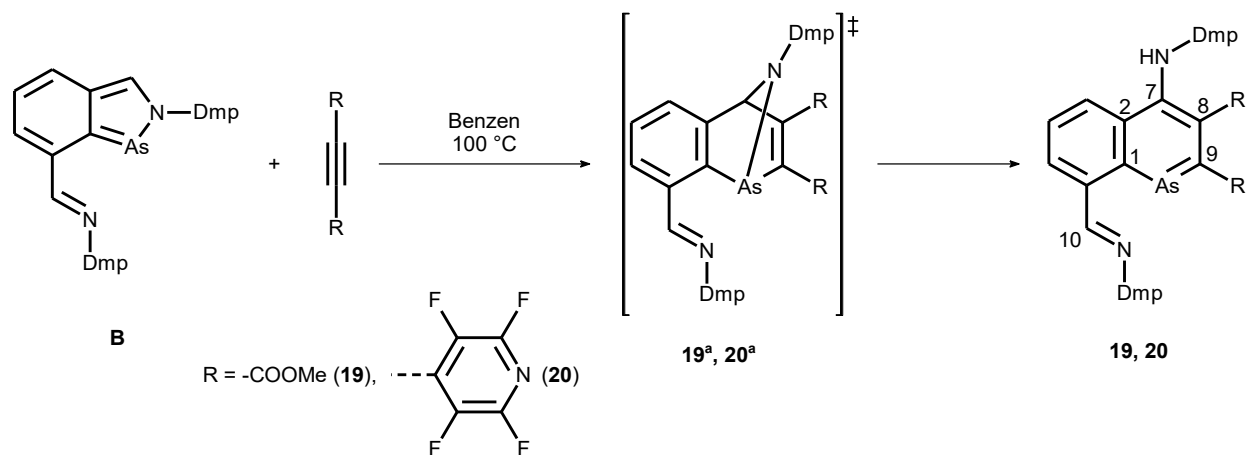
Teoretické výpočty uvažované v této kapitole jsou dopodrobna rozebrány v Příloze 3.⁹⁹ V předchozích odstavcích bylo probráno téma cykloadiční reaktivity sloučeniny **2**. Na základě získaných poznatků lze uzavřít, že sloučenina **2** může vystupovat jako heterodien v hetero-Diels-

Alderově reakcích. Svým chováním tak do značné míry připomíná výše diskutovanou reaktivitu sloučeniny **1**, rozdílem ovšem je ochota cykloaduktů tvořit deriváty 1-pniktanaftalenů, které vznikají v případě **2** prakticky spontánně.

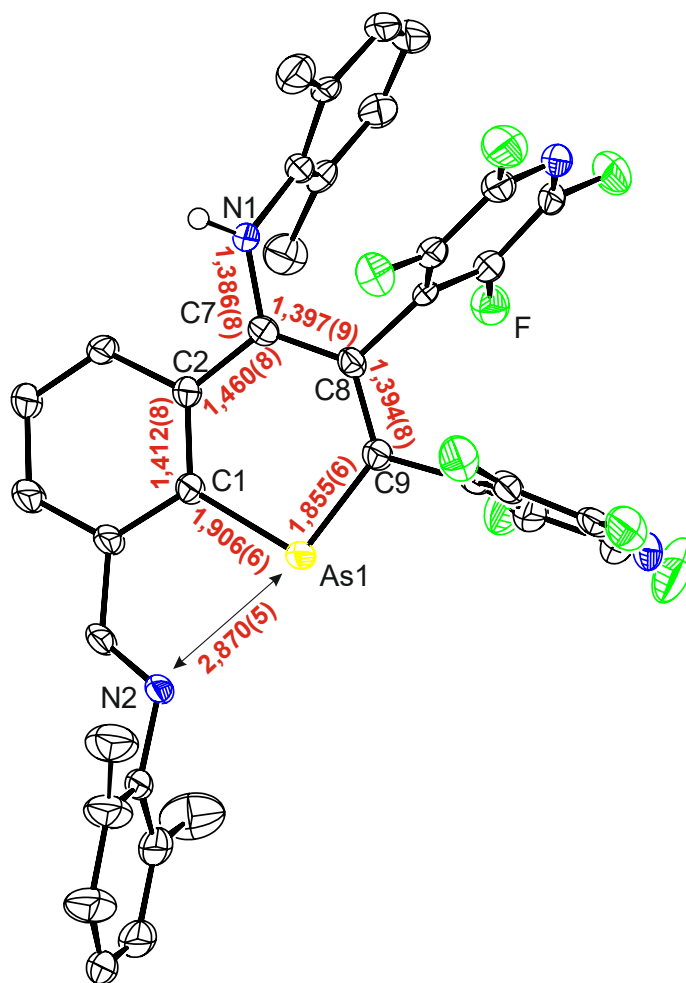
7.3.2 *Cykloadiční reaktivita sloučeniny B*

Fluxionální chování centrálního atomu arsenu v některých N,C,N chelatovaných derivátech např. **B**²⁵ v roztoku (Schéma 53) by mohla indikovat oslabení heterocyklického charakteru těchto sloučenin v porovnání s **1** a **2**. Zdálo se být účelné tudíž posoudit jejich reaktivitu vůči dienofilům v podobném smyslu jako bylo učiněno v případě sloučenin **1** a **2**.

Sloučenina **B** ovšem reagovala podobně jako **1** a **2** s DMAD a bis(perfluoro-1-pyridyl)ethynem. Reakce probíhaly v benzenu při 100 °C. Připraveny byly sloučeniny **19** a **20** (Schéma 71), které byly získány v krystalické podobě ze směsi benzen/hexan. Sloučenina **20** byla charakterizována rentgenostrukturní analýzou (Obrázek 18).



Vzdálenosti As1-C1 (1,906(6) Å) a As1-C9 (1,855(6) Å) dle srovnání s teoretickou dvojnou vazbou ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{As}=\text{C}) = 1,81 \text{ Å}$)⁷⁶ vykazují dvojný charakter. Tuto skutečnost potvrzuje i srovnání s As-C vzdálenostmi ve známých arsiních (1,859(14)-1,884(14) Å)^{95,96}, molybdenovém komplexu 1-arsanaftalenu (1,8801(16); 1,9281(16) Å)⁹⁷, či sloučeninách **17** a **18** (1,832(2) – 1,893(2) Å). Vazby C-C vzniklého 1-arsanaftalenu (1,363(9) – 1,460(8) Å) jsou podobné délky jako vazby v nesubstituovaném naftalenu (1,365(4) – 1,438(3) Å)⁹⁸. Jedna z iminových skupin výchozí **B** se stala součástí nového šestičlenného kruhu **20** a dala tak vzniknout aminové skupině disponující jedním vodíkovým atomem N1-H. Zbývající iminová skupina je ve sloučenině **20** vázaná na původní skelet N,C,N chelatujícího ligandu, přičemž vzdálenost As1-N2 (2,870(5) Å) představuje slabou vzájemnou interakci ($\Sigma_{\text{vdw}}(\text{As}-\text{N}) = 3,65 \text{ Å}$)⁸⁷.



Obrázek 18. Molekulová struktura sloučeniny **20** s vybranými vzdálenostmi [Å]

NMR analýza **19** a **20** odhalila jednu sadu signálů, která odpovídá struktuře sloučenin. Volná iminová skupina se projevila jako signál H_{10} v ^1H (**19** $\delta(^1\text{H}) = 8,65$ ppm; **20** $\delta(^1\text{H}) = 9,28$ ppm) a C_{10} v ^{13}C spektru (**19** $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 163,0$ ppm; **20** $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 163,6$ ppm). Byl také pozorován signál patřící NH skupině (**19** $\delta(^1\text{H}) = 8,43$ ppm; **20** $\delta(^1\text{H}) = 5,49$ ppm). Vazba N-H byla také pro **20** potvrzena pomocí ^1H , ^{15}N HMBC, kde byla také pozorována interakční konstanta odpovídající interakci ^{15}N a ^1H přes jednu vazbu ($\delta(^{15}\text{N}) = -294$ ppm; $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 87$ Hz). Pro sloučeninu **19** nebyl v ^1H , ^{15}N HMBC experimentu signál dusíku aminové NH skupiny pozorován. Přítomnost uhlíkových signálů C_8 a C_9 prokazuje adici alkyenu na výchozí **B** (**19** $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 125,6; 177,7$ ppm; **20** $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 120,2; 172,2$ ppm).

Sloučenina **19** se v IČ a Ramanově spektrech projevuje pásy pro N-H ($3316; 3321$ cm^{-1}), C=O ($1685; 1689$ cm^{-1}) a C=N skupiny ($1631; 1633$ cm^{-1}). Sloučenina **20** poskytuje v infračerveném spektru dva pásy přiřazené vazbě N-H , což je pravděpodobně způsobeno vlivem uspořádání v pevné fázi.

Provedena byla i reakce s dalším dienofilem, který nebyl využit v reaktivitě sloučenin **1** a **2**. Sloučenina **B** byla rozpuštěna v benzenu a reagovala s jedním ekvivalentem methylpropiolátu 1 hodinu při 90 °C (Schéma 72). Reakční směs byla poté zahuštěna, převrstvena hexanem a krystalizací byl získán monokrystalický produkt **21**.

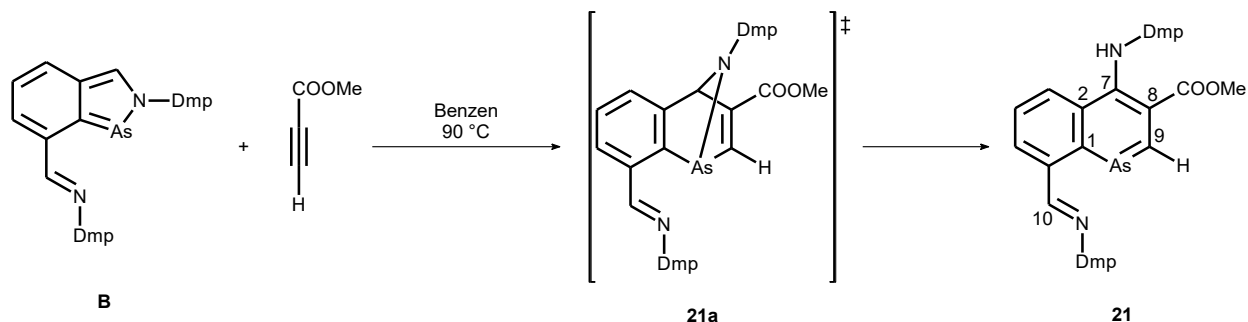
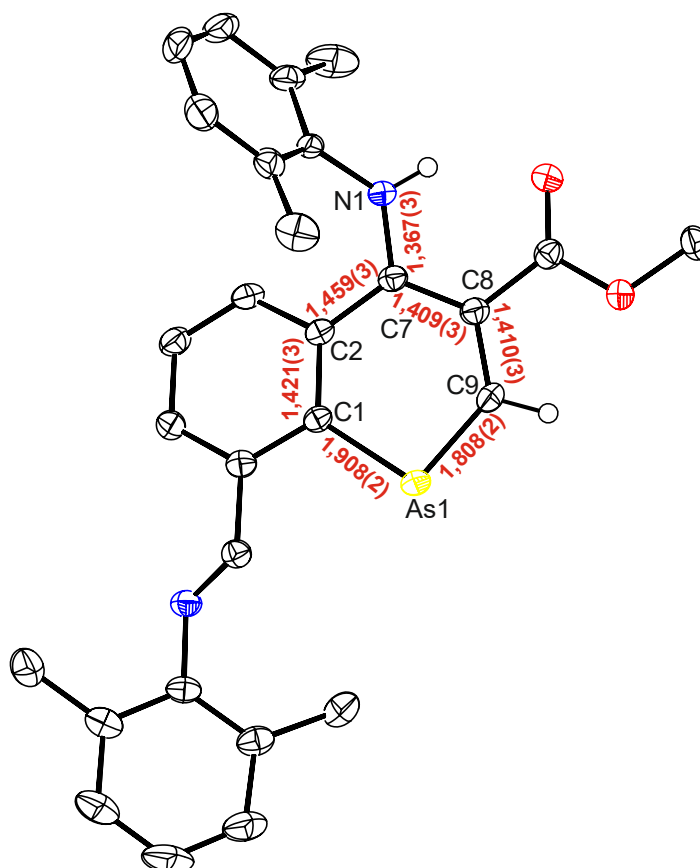


Schéma 72. Příprava sloučeniny **21**

Rentgenostrukturní analýza odhaluje tvorbu jediného izomeru, kterým je opět derivát 1-arsanaftalenu (Obrázek 19). Vzdálenost As1-C1 (1,908(2) Å) je srovnatelná s odpovídající vazbou ve sloučenině **20**, zatímco As1-C9 (1,808(2) Å) je oproti **20** kratší. Vazby C-C náležící skeletu produktu **21** (1,373(3) – 1,459(3) Å) jsou srovnatelné s naftalénem (1,365(4) – 1,438(3) Å)⁹⁸. Vzdálenost As1-N2 (4,2 Å) prokazuje absenci jakékoli interakce.

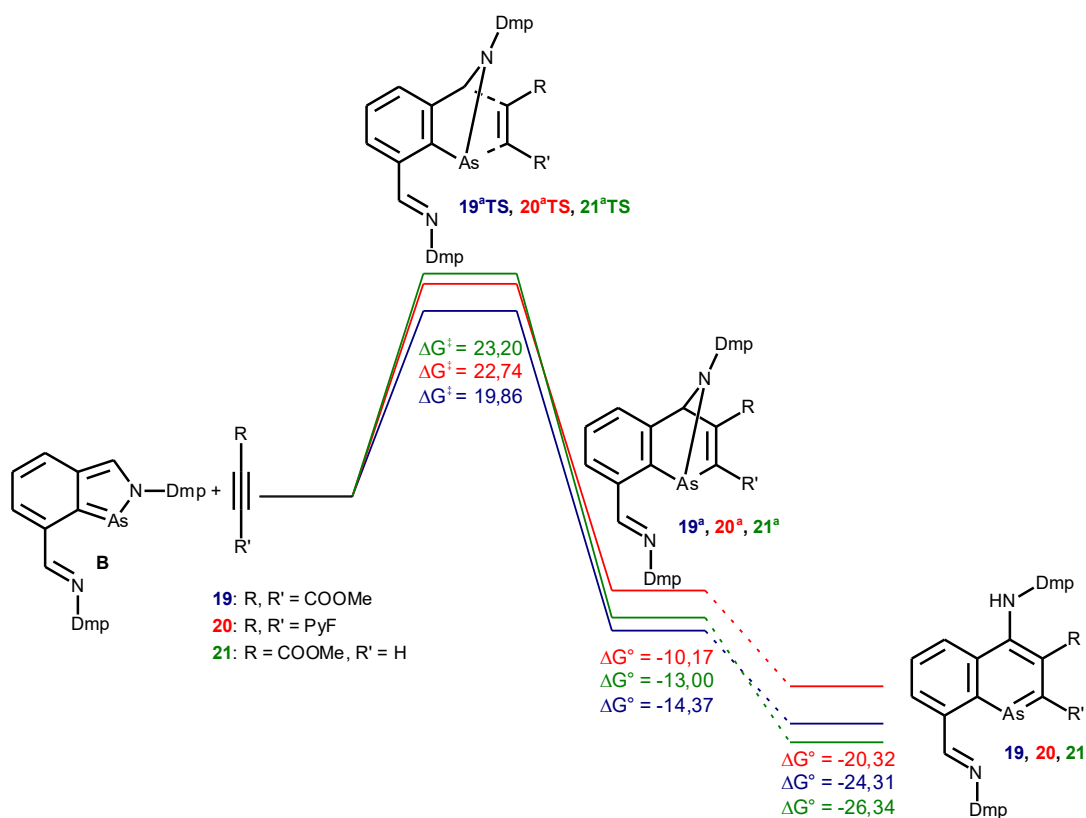


Obrázek 19. Molekulová struktura sloučeniny **21** s vybranými vzdálenostmi [Å]

Sloučenina **21** je v NMR spektrech reprezentována jednou sadou signálů, čímž odpovídá vzniku jednoho izomeru v cykloadičním kroku reakce. Pozorovatelné jsou signály vodíku *H10* ($\delta(^1\text{H}) = 9,28$ ppm) a uhlíku *C10* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 162,7$ ppm) volné iminové skupiny, stejně jako singlet odpovídající atomu vodíku *NH* skupiny ($\delta(^1\text{H}) = 11,41$ ppm). Zřetelný je i signál vodíku *H9* ($\delta(^1\text{H}) = 10,88$ ppm), který společně se signály *C8* a *C9* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 115,7; 173,7$ ppm) dokazuje uskutečněnou cykloadici. Infračervená a Ramanova spektra ukazují pásy pro N-H ($3162; 3165$ cm^{-1}), C=O ($1668; 1670$ cm^{-1}) a C=N skupiny ($1628; 1629$ cm^{-1}).

Během příprav **19** – **21** se nezdařilo izolovat meziproducty cykloadice **19^a** – **21^a**, jejichž přítomnost byla pouze prokázána NMR analýzou reakční směsi. Reakce byly proto zahřevem převedeny až na finální producty.

Průběh reakcí vedoucích k sloučeninám **19** – **21** byl zpracován i v rámci DFT kalkulací (Příloha 4). Byly získány energie transičních stavů **19^aTS** – **21^aTS**, produktů cykloadice **19^a** – **21^a** a derivátů 1-arsanaftalenů **19** – **21**. Změny Gibbsových energií vztahených k základnímu stavu **B** ukazují, že hetero-Diels-Alderova cykloadice je exergonní ve všech případech ($\Delta G^\circ \sim -10,17$ – $-14,37$ kcal/mol) s poměrně vysokou kinetickou bariérou ($\Delta G^\ddagger \sim 19,86$ – $23,20$ kcal/mol). Formální migrace protonu za vzniku **19** – **21** je také exergonní ($\Delta G^\circ \sim -20,32$ – $-26,34$ kcal/mol) (Obrázek 20). Pro tento krok nebyla určena energie transičního stavu, neboť nebyl uspokojivě určen mechanismus reakce podobně jako v případě **17** a **18**.



Obrázek 20. Energetický profil vzniku sloučenin **19** – **21** vyjádřený průběhem ΔG° [kcal/mol]

Molekulové struktury produktů **20** (Obrázek 18) a **21** (Obrázek 19) ukazují zajímavou nekonzistenci v orientaci volné iminové funkce, kdy ve sloučenině **20** je patrná nekovalentní interakce As1-N2, zatímco v derivátu **21** podobnou interakci pozorovat nelze. Zkoumán byl proto stabilizující efekt této volné imino skupiny. Uvažovány byly dva izomery pro reakční schéma sloučeniny **21** (Schéma 73). Získaná data potvrzují nezanedbatelný stabilizující účinek donor-akceptorová interakce iminové skupiny s centrálním atomem zejména v případě **21^aTS** ($\Delta G = -5,10$ kcal/mol) a **21^a** ($\Delta G = -2,61$ kcal/mol). Naopak v případě derivátu 1-arsanaftalenu **21** je interakce s iminovým dusíkem destabilizující ($\Delta G = 0,26$ kcal/mol). Teoretický pohled tak odpovídá i molekulové struktuře produktu **21**.

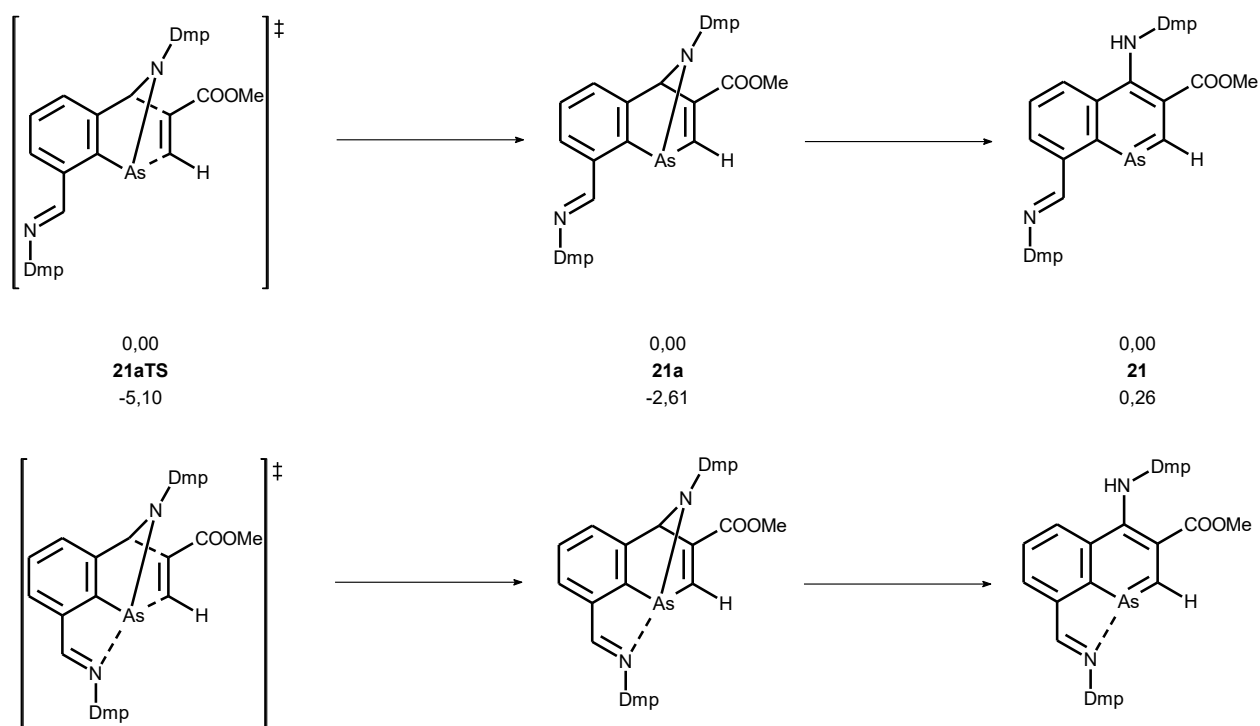


Schéma 73. Vliv intramolekulární interakce As1-N2 na změnu relativní Gibbsovi energie [kcal/mol] mezikroků přípravy sloučeniny **21**

Podobně jako v případech výše zmíněných arsanaftalenů byla i pro **19** – **21** zhodnocena jejich aromaticita pomocí několika výpočetních metod (Tabulka 7). Hodnoty NICS vychází pro oba kondenzované cykly záporné, dokládají tak jejich aromatický charakter, který však v případě C₅As cyklů přece jen nedosahuje hodnot pro naftalen.

Tabulka 7. Hodnoty NICS [ppm], pro sloučeniny **19** – **21**

Cyklus	Sloučenina	NICS(0)	NICS(1)	NICS(1) _{zz}
C ₅ As	19	-5,7	-7,2	-17,2
	20	-5,2	-7,3	-20,1
	21	-4,2	-6,2	-14,4
C ₆	19	-7,6	-10,0	-26,9
	20	-7,0	-9,6	-25,9
	21	-7,7	-10,1	-27,2
	Naftalen	-8,1	-10,5	-29,2

Předmětem studie zabývající se přípravou a popisem **19** – **21** je také průzkum cykloadiční reaktivity těžších analogů **B** (Schéma 74). Tyto sloučeniny nejsou v rámci této disertační práce řešeny, nicméně je vhodné zmínit, že i u N,C,N chelátovaného stibinidenu a bismutinidenu **E**²⁰ a **F**²² se projevila tendence chovat se jako heterodien. Ovšem je nutné podotknout, že v případě antimonu ani bismutu nebylo možné převést Diels-Alderovy adukty na odpovídající 1-pniktanaftaleny.

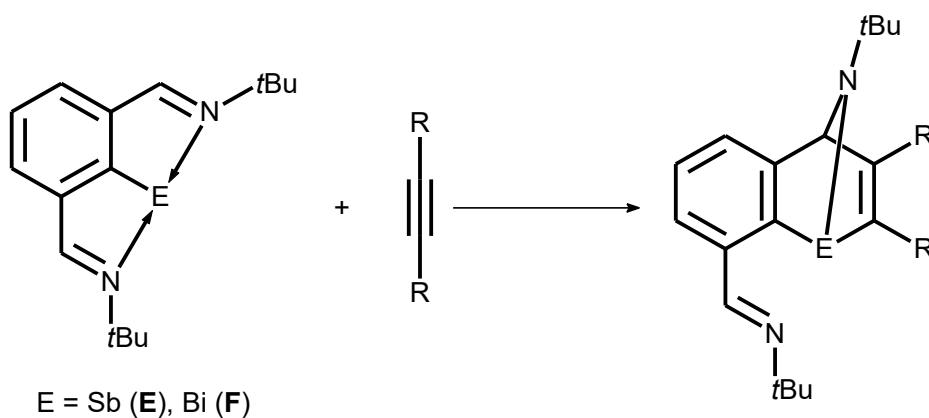


Schéma 74. Schematická cykloadiční reakce N,C,N stibinidenu a bismutinidenu

Teoretické výpočty týkající se sloučenin zmíněných zde jsou detailně zpracovány v Příloze 4.¹⁰⁰ Průzkum reaktivity sloučeniny **B** v hetero-Diels-Alderově cykloadičních reakcích dokazuje její tendenci vystupovat jako heterodien. Konečnými izolovatelnými produkty jsou deriváty 1-arsanaftalenu. Oproti reaktivitě **1** a **2** nebylo možné izolovat přímé produkty cykloadice **19a** – **21a**. Zohledněny jsou nicméně v uvedených DFT kalkulacích.

7.3.3 Cykloadiční reaktivita sloučeniny **15**

I když je možné učinit srovnání v reaktivitě **2** a **B**, byl připraven derivát N,C,N arsinidenu **15** (Schéma 67), který disponuje dvěma 2,6-diisopropylfenyl funkcemi. Porovnání reaktivity **2**

a **15** by tak mělo vést k přesnějšímu určení vlivu volného (druhého) iminového substituentu v cykloadičních reakcích. Možné by také mělo být srovnání v reaktivitě **B** vůči stericky chráněnější **15**, která by mohla umožnit izolovat produkty cykloadice, jež se v případě výše diskutovaných N,C,N chelatovaných sloučenin získat nepodařilo. Zároveň jsou tyto sloučeniny uvedeny zvlášť, neboť nebyly dosud získané výsledky publikovány. Nadto se i reaktivita sloučeniny **15** poněkud odlišuje od výše diskutovaných sloučenin.

Jako dienofil byl pro reakci s **15** opět zvolen DMAD, jehož reakce s **15** poskytla očekávaný produkt, a to po jedné hodině míchání v pentanu. Z roztoku byly při laboratorní teplotě získány žluté monokrystaly sloučeniny **22** (Schéma 75).

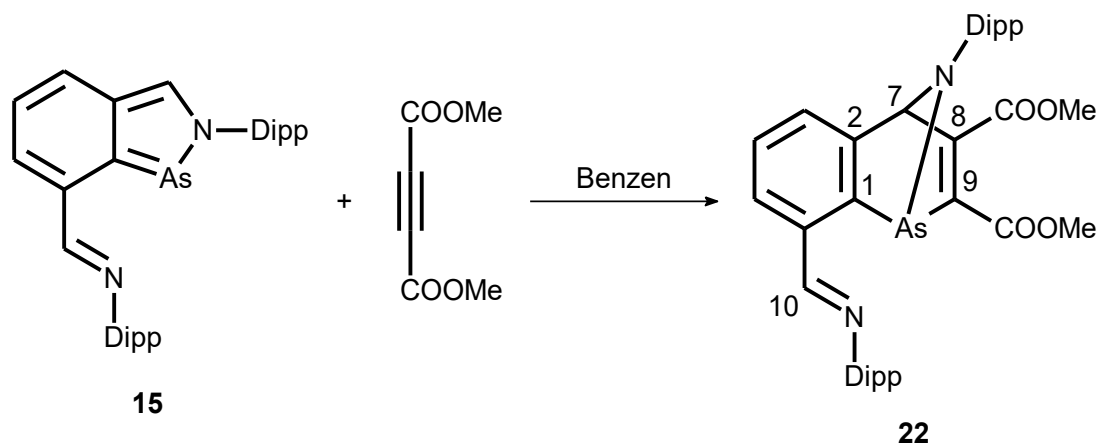
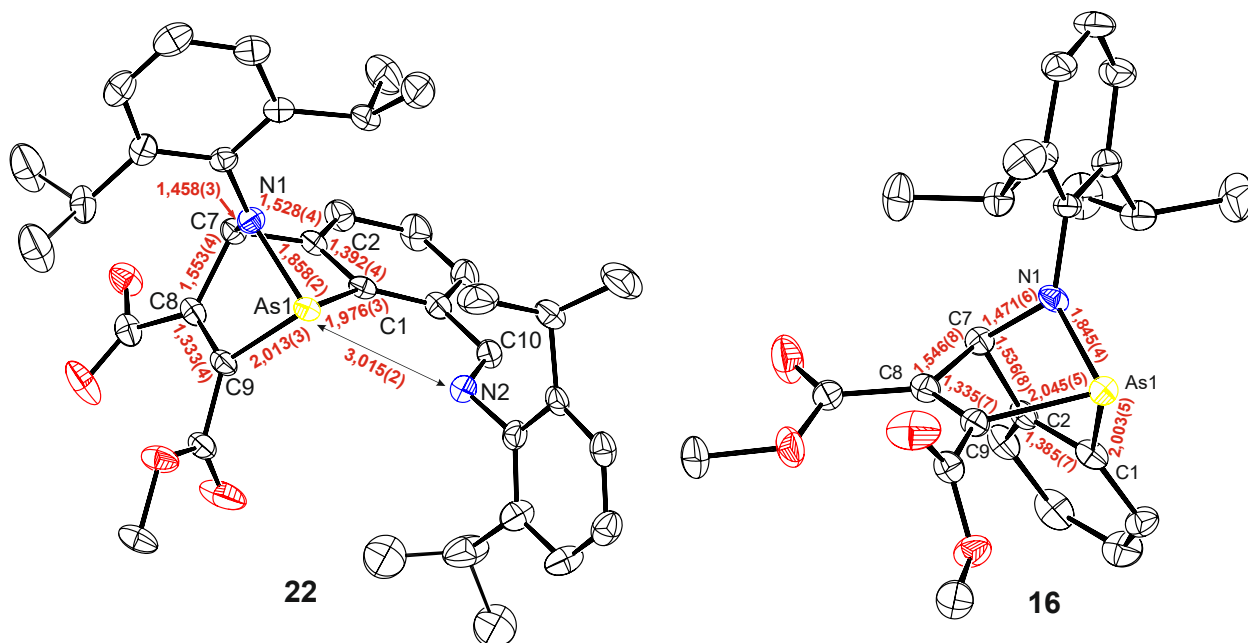


Schéma 75. Příprava sloučeniny **22**

Sloučenina **22** byla charakterizována pomocí rentgenostrukturní analýzy (Obrázek 21). Nově vzniklé vazby As1-C9 (2,013(3) Å) a C7-C8 (1,553(4) Å) nabývají podobných meziatomových vzdáleností jako odpovídající vazby ve sloučenině **16** As1-C9 (2,045(5) Å) a C7-C8 (1,546(8) Å), mají tedy jednoduchý charakter. Vazba As1-C1 (1,976(3) Å) je poněkud kratší oproti sloučenině **16** (2,003(5) Å) zatímco As1-N1 (1,858(2) Å) je se sloučeninou **16** srovnatelná (1,845(4) Å). Mezi uhlíky C8-C9 se nachází dvojná vazba (1,333(4) Å), jako tomu bylo v případě sloučenin **3** (1,331(2) Å) a **16** (1,335(7) Å). Volně vázaná iminová skupina je orientována tak, že vzdálenost As1-N2 odpovídá 3,015(2) Å, je tedy větší než odpovídající vzdálenost ve sloučenině **20** (2,870(5) Å).



Obrázek 21. Molekulová struktura sloučeniny **22** a **16** s vybranými vzdálenostmi [Å]

NMR spektroskopie prokázala přítomnost jedné sady signálů odpovídající produktu cykloadice **22**. Zřejmý je signál vodíků *H7* ($\delta(^1\text{H}) = 6,07$ ppm), jehož chemický posun je v souladu s sp^3 hybridizací *C7* a je zároveň srovnatelný s chemickým posunem *H7* v **16** ($\delta(^1\text{H}) = 5,92$ ppm). Podobně srovnatelné jsou i chemické posuny mezi *C7* sloučenin **22** ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 84,0$ ppm) a **16** ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 84,6$ ppm). Signál *H10* ($\delta(^1\text{H}) = 8,06$ ppm) náležící volné iminové funkci je posunut k vyšším polím oproti prekurzorů **15** ($\delta(^1\text{H}) = 8,35$ ppm). *C10* naopak je v případě sloučeniny **22** ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 162,8$ ppm) stíněn o něco méně, než je tomu v případě *C5* sloučeniny **15** ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 152,8$ ppm). Vibrační spektra prokázala pásy náležící karbonylovým skupinám ($1726; 1710\text{ cm}^{-1}$).

Zde je tedy patrná rozdílná reaktivita **15** vůči **B**, neboť reakce DMAD s **B** neumožnila izolaci čistého produktu cykloadice.

Dalším krokem bylo získat ze sloučeniny **22** derivát 1-arsanaftalenu. K tomuto účelu byly použity dvě metody, které se ukázali funkční ve výše uvedených případech. Sloučenina **22** byla rozpuštěna v malém množství benzenu. Vzniklý roztok byl 24 hodin zahříván na $80\text{ }^\circ\text{C}$ (Schéma 76). Červený roztok byl poté odpařen a extrahován pentanem. Krystalizací byl získán oranžový prášek sloučeniny **23**.

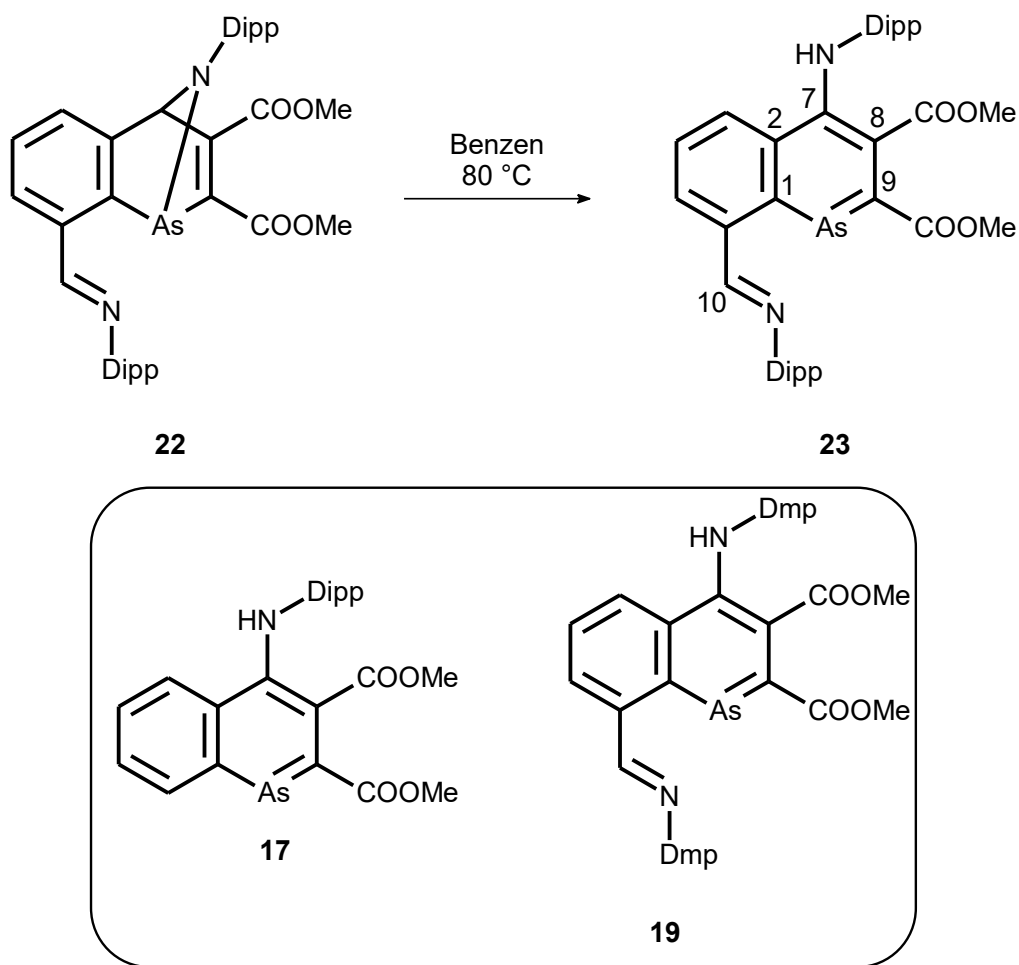


Schéma 76. Příprava sloučeniny 23 a struktura analogické 17 a 19

NMR analýza odhalila výrazně odstíněný signál NH vodíku ($\delta(^1\text{H}) = 9,39$ ppm) typický pro deriváty 1-arsanaftalenu. Ve sloučenině **23** má tento signál vyšší hodnotu chemického posunu ve srovnání s deriváty **17** ($\delta(^1\text{H}) = 8,49$ ppm) a **19** ($\delta(^1\text{H}) = 8,43$ ppm). Vodík volné iminové skupiny H_{10} ($\delta(^1\text{H}) = 8,80$ ppm) je posunut mírně k nižším polím oproti výchozí sloučenině **22** ($\delta(^1\text{H}) = 8,06$ ppm), je však srovnatelný se sloučeninou **19** ($\delta(^1\text{H}) = 8,65$ ppm). Výrazné odstínění je pozorovatelné v případě uhlíku C_7 ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 149,4$ ppm) oproti odpovídajícímu signálu ve sloučenině **22**. V případě analogu **19** je tento signál posunut k vyšším polím ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} = 133,4$ ppm) a ještě nižší chemický posun má signál C_7 sloučeniny **17** ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} = 117,6$ ppm). Z IČ a Ramanových spekter je patrné, že došlo ke vzniku vazby N-H (3390 cm^{-1}).

Druhou metodou bylo rozpustit sloučeninu **22** v pyridinu a taktéž zahřívát jeden den na $80\text{ }^\circ\text{C}$. Získán byl intenzivně fialový roztok, který po odpaření, extrakci pentanem a krystalizací však poskytl produkt **24** ve formě fialových mikrokrytalů (Schéma 77). Sloučenina **22** tak reaguje odlišně ve srovnání s C,N chelatovaným cykloaduktem **3**, který zahřevem v pyridinu ochotně poskytl derivát 1-fosfanaftalenu **6** (Schéma 60). Pyridin byl zvolen na základě předchozí

zkušenosti s cykloaduktem **3**, který záhřevem v toluenu derivát 1-fosfanaftalenu poskytoval jen neochotně, avšak rozpuštěním **3** v pyridinu proběhla migrace protonu snáže.

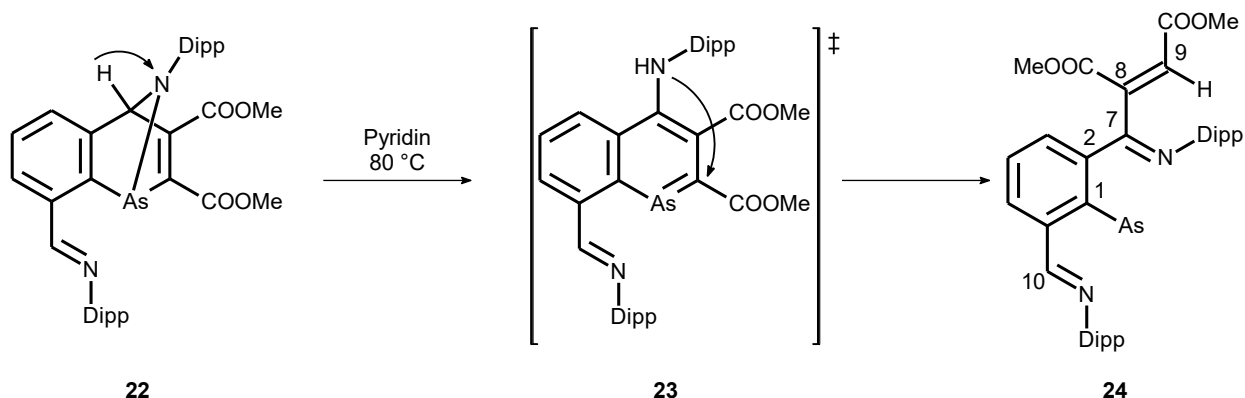
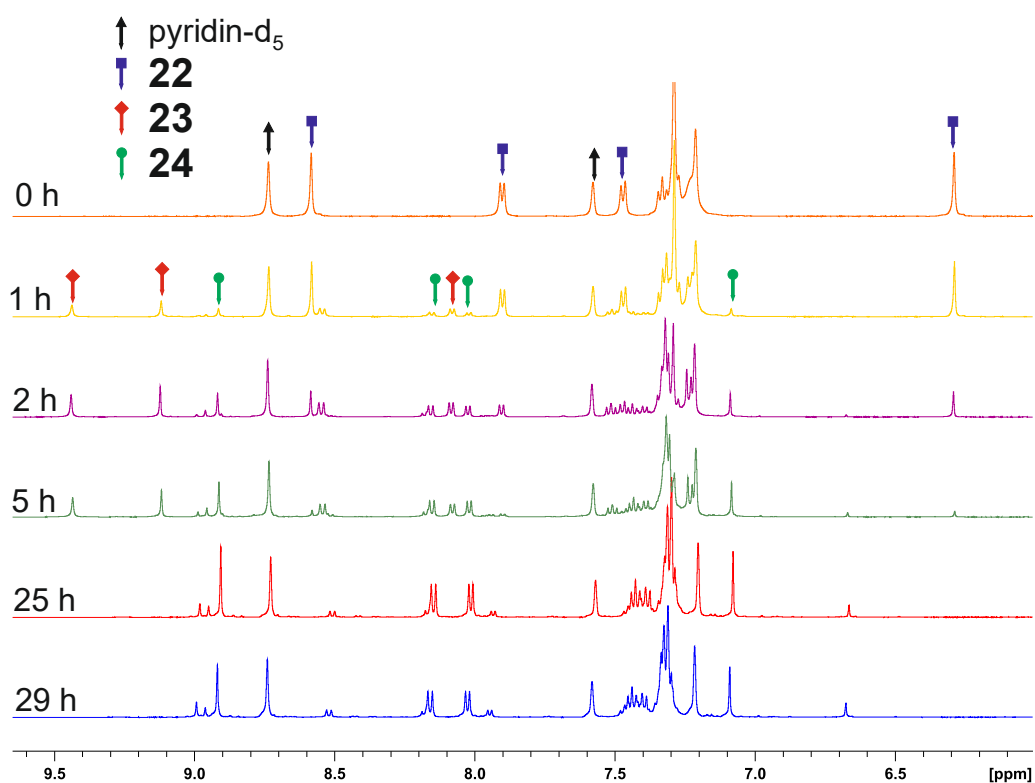


Schéma 77. Příprava sloučeniny 24

Charakterizace produktu **24** pomocí NMR spektroskopie poskytla jednu sadu signálů. V ^1H NMR spektru lze pozorovat typický singlet při $\delta(^1\text{H}) = 6,77$ ppm, který odpovídá vinylové CH_9 skupině. Pozorovatelný je i signál H_{10} ($\delta(^1\text{H}) = 8,38$ ppm), který se nachází mezi hodnotami chemických posunů odpovídajících signálů v sloučeninách **22** a **23**. Uhlíkové spektrum zobrazuje signál pro C_9 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} = 129,7$ ppm) a C_{10} ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 158,7$ ppm). V infračerveném spektru je i v případě sloučeniny **24** pozorovatelná absorpce valenční vibrace $\text{C}=\text{O}$ (1727 cm^{-1}), v Ramanově spektru je patrný odpovídající pás při 1739 cm^{-1} .

Průběh reakce byl sledován pomocí ^1H NMR spektroskopie, která odhalila, že sloučenina **24** vzniká až poté, co se v roztoku nachází určité množství sloučeniny **23** (Obrázek 22). Tento vzorek ovšem obsahoval i jisté množství nečistot. Proto byl následně v pyridinu rozpuštěn izolovaný produkt **23** a po záhřevu byl opět získán fialový roztok produktu **24**. Tato reakce byla následně úspěšně provedena i záhřevem benzenového roztoku **23**. Produkt **24** tak vzniká formálním přesmykem NH protonu sloučeniny **23**.



Obrázek 22. ¹H NMR reakční směsi vzniku sloučeniny **24** záhřevem prekurzoru **22** v pyridinu

Vazebná situace centrálního atomu arsenu ve sloučenině **24** je podobná výchozí sloučenině **15**. K benzenovému roztoku **24** byl proto přidán jeden ekvivalent DMAD. Reakční směs byla po jednom dni míchání zahuštěna a převrstvena pentanem. Získány byly světlé monokrystaly sloučeniny **25** (Schéma 78).

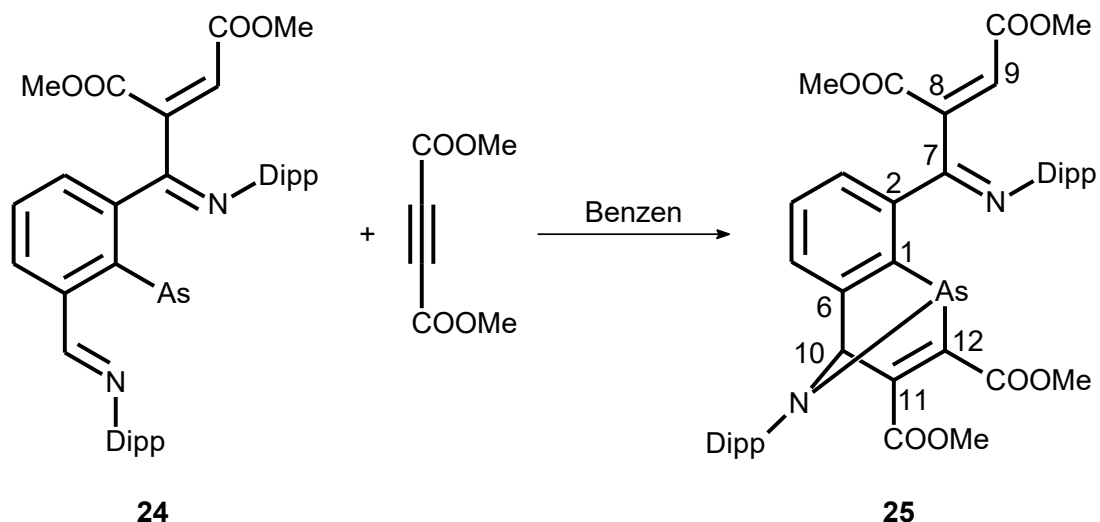
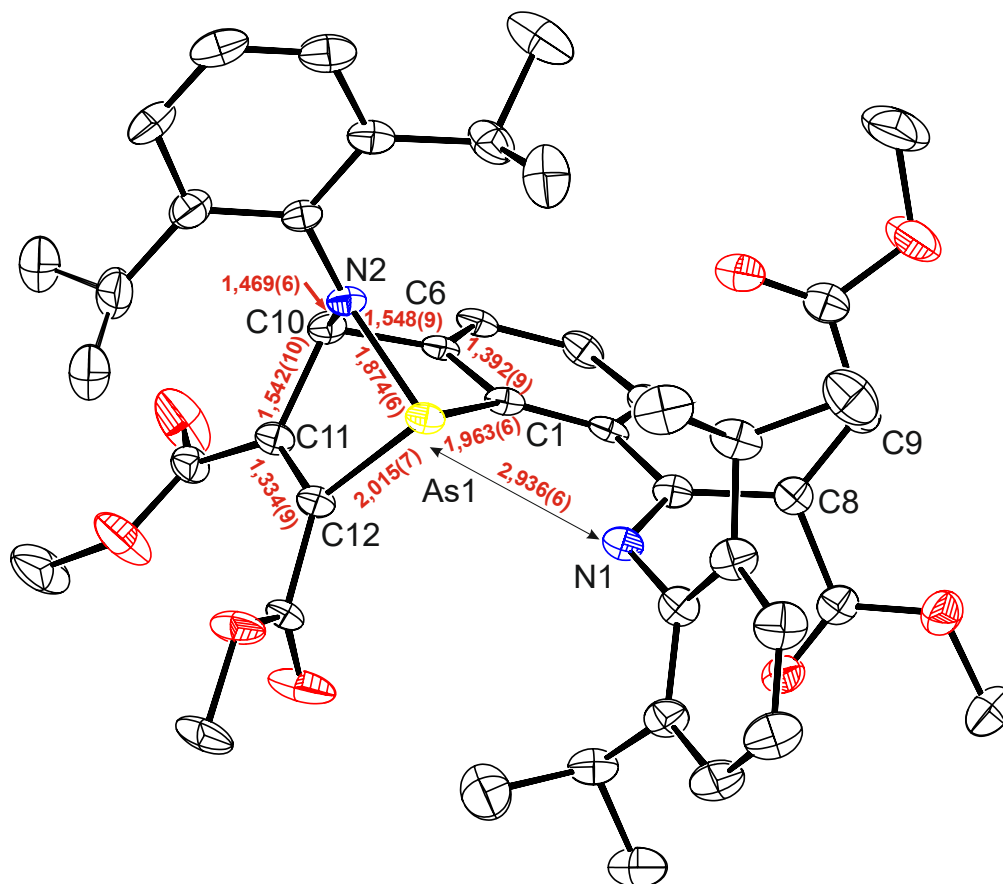


Schéma 78. Příprava sloučeniny **25**

Sloučenina **25** byla charakterizována pomocí rentgenostrukturní analýzy. I když zde dochází k již známé tvorbě produktu cykloadice DMAD a dienu, číslování této sloučeniny je upraveno (Obrázek 23) vůči obdobným sloučeninám, neboť dochází k adici na původně volné

iminové skupině. Lze pozorovat vznik nových vazeb As1-C12 (2,015(7) Å) a C10-C11 (1,542(10) Å) odpovídající jednoduchým vazbám srovnatelné meziatomovou vzdáleností s analogickými vazbami sloučeniny **22**, jejíž vazby As1-C1 (1,976(3) Å) a As1-N1 (1,858(2) Å) lze taktéž srovnat s As1-C1 (1,963(6) Å) a As1-N2 (1,874(6) Å) sloučeniny **25**. Meziatomová vzdálenost As1-N1 (2,936(6) Å) je v případě sloučeniny **25** bližší sloučenině **20** (2,870(5) Å) než sloučenině **22** (3,015(2) Å).



Obrázek 23. Molekulová struktura sloučeniny **25** s vybranými vzdálenostmi [Å]

NMR analýza odhalila ve vzorku obsah nečistot, i přes to bylo možné určit charakteristické signály odpovídající produktu **25**. ^1H spektrum odhalilo přítomnost signálu $H9$ ($\delta(^1\text{H}) = 6,64$ ppm) a $C9$ ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 129,3$ ppm) o podobných hodnotách chemického posunu jako odpovídající signály sloučeniny **24**, ač je vzorek sloučeniny **25** charakterizován v jiném deuterovaném rozpouštědle (CDCl_3 (**25**) oproti C_6D_6 (**24**)). Dále je pozorovatelný i signál pro $H10$ ($\delta(^1\text{H}) = 5,95$ ppm), který je již dle očekávání posunut k vyšším polím po cykloadici DMAD oproti výchozí sloučenině **24**. Chemický posun signálu $C10$ ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 83,5$ ppm) též odpovídá proběhnuté reakci, neboť se jeho hodnota $C10$ oproti sloučenině **24** posunula k vyšším polím. Pásky odpovídající karbonylovým funkcím jsou v IČ a Ramanových spektrech pozorovatelné při vlnočtu 1736, 1726 a 1715 cm^{-1} .

V této kapitole byla předmětem diskuze reaktivita sloučenin **2**, **B** a **15** s elektrondeficitními alkyny. Byly připraveny Diels-Alderovy cykloadukty, které ovšem často spontánně poskytovaly 1-arsanaftalen jako výsledek migrace protonu v molekule. Navíc bylo popsáno zajímavé chování cykloaduktu **22** odvozeného od prekursoru **15** při vysoké teplotě v pyridinu, kdy konečným produktem nebyl očekávaný derivát 1-arsanaftalenu, neboť došlo k přeruení vazby mezi atomem arsenu a adovaným dienofilem (DMAD). Tím byl zároveň atom arsenu redukován na formálně jednomocný arsiniden **24**, který následně ochotně reagoval s dalším ekvivalentem DMAD za vzniku **25**. Pro deriváty sloučenin **2** a **B** byly též provedeny teoretické výpočty. DFT kalkulace poukázaly na exergoní průběh všech reakcí, avšak také prokázaly složitější mechanismus vzniku derivátu 1-arsanaftalenu **17** než pouhý přesmyk protonu. Prokázán byl také aromatický charakter připravených derivátů 1-arsanaftalenu odvozených od sloučenin **2** a **B**.

7.4 Studium vratného průběhu cykloadičních reakcí derivátů 2,1-benzazapniktolů s maleimidy

Výše byla zmíněna vlastnost N,C,N chelatovaného stibinidenu E^{20} vystupovat v cykloadičních reakcích s *N*-substituovanými maleimidy jako dien za vzniku **E1** – **E3** (Schéma 62B) a dále byla pozorovaná reverzibilita tohoto děje.⁸⁵ Naproti tomu jsou cykloadukty **8** – **10** vzniklé obdobnou reakcí sloučeniny **1** (Schéma 62A) stabilní. Tendence výše zmíněných 2,1-benzazapniktolů reagovat jako dien v hetero-Diels-Alderově reakci s *N*-substituovanými maleimidy a rozdílnost v reverzibilitě této reakce vedla k myšlence rozvést toto téma napříč celou patnáctou skupinou.

Pro studium této reaktivity byly využity tři skupiny výchozích sloučenin obsahující prvek patnácté skupiny (Schéma 79). Dva deriváty N,C,N pincerového ligandu byly využity pro porovnání vlivu různě substituovaných iminových skupin (*-t*Bu vs. *-Dmp*) na průběh reakce. Použity též byly C,N chelatované sloučeniny, což umožnilo sledovat význam počtu donorových iminových skupin na průběh reakce.

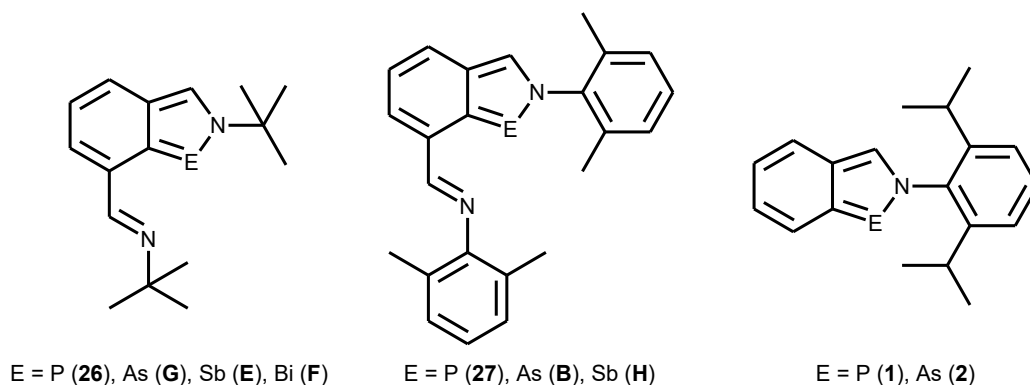


Schéma 79. Přehled sloučenin studovaných z hlediska reaktivity vůči *N*-substituovaným maleimidům

Výchozí sloučeniny **B**²⁵, **F**²², **G**²⁶ a **H**⁶² byly připraveny dle literatury. Sloučeniny antimonu a bismutu sice nejsou přímou součástí této disertační práce, avšak pro diskusi a porovnání skupinových trendů budou v následujících odstavcích zohledněny. Pro potřeby této studie byly dále připraveny dvě nové výchozí sloučeniny **26** a **27**. Sloučenina **26** byla získána lithiací ligand-prekurzoru v etheru při -80 °C a reakcí s chloridem fosforitým. Vzniklá sraženina chlorofosfinu byla poté redukována hořčíkem v THF. Krystaly **26** byly získány z hexanového extraktu odparku (Schéma 80). Prekurzor **27** byl připraven obdobným postupem, všechny kroky reakce však probíhaly v THF. ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektra obsahují jednu sadu signálů pro obě sloučeniny **26** a **27**. Je možné tedy pozorovat jeden signál pro iminové funkce, tj. H5 (δ(¹H) = 8,27 (**26**); 7,77 (**27**) ppm) a C5 (δ(¹³C{¹H}) = 143,1 (**26**); 148,9 (**27**) ppm) potvrzující symetrickou strukturu v roztoku jak bylo posáno již výše pro analogické systémy (Schéma 53). ³¹P{¹H} NMR spektrum vykazuje jeden signál (δ(³¹P{¹H}) = 162,3 (**26**); 171,8 (**27**) ppm).

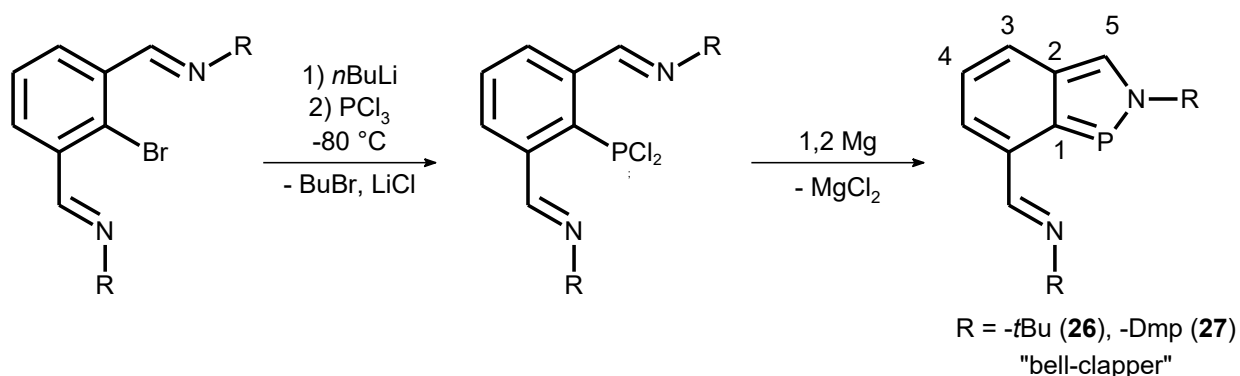


Schéma 80. Příprava sloučenin **26** a **27**

Následně byla každá z výše uvedených výchozích sloučenin (Schéma 79) podrobena reakci se třemi *N*-substituovanými maleimidy. Zpravidla byly produkty izolovány jako bezbarvé krystalické látky (Schéma 81A). Výše již byly kompletně popsány cykloadukty **8** – **10**⁹⁴ odvozené od sloučeniny **1** a v literatuře i sloučeniny odvozené od antimonu **E1** – **E3**⁸⁵.

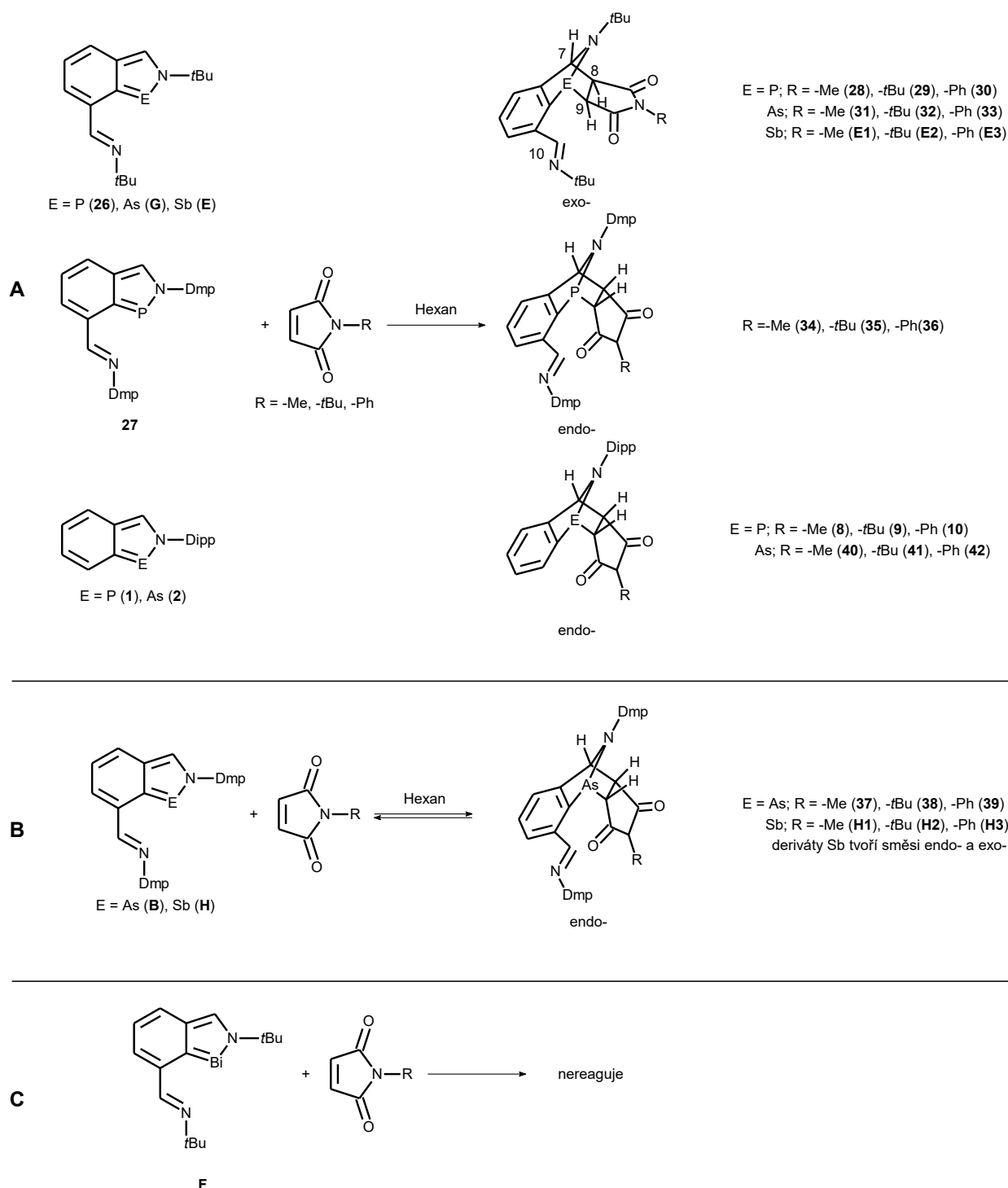
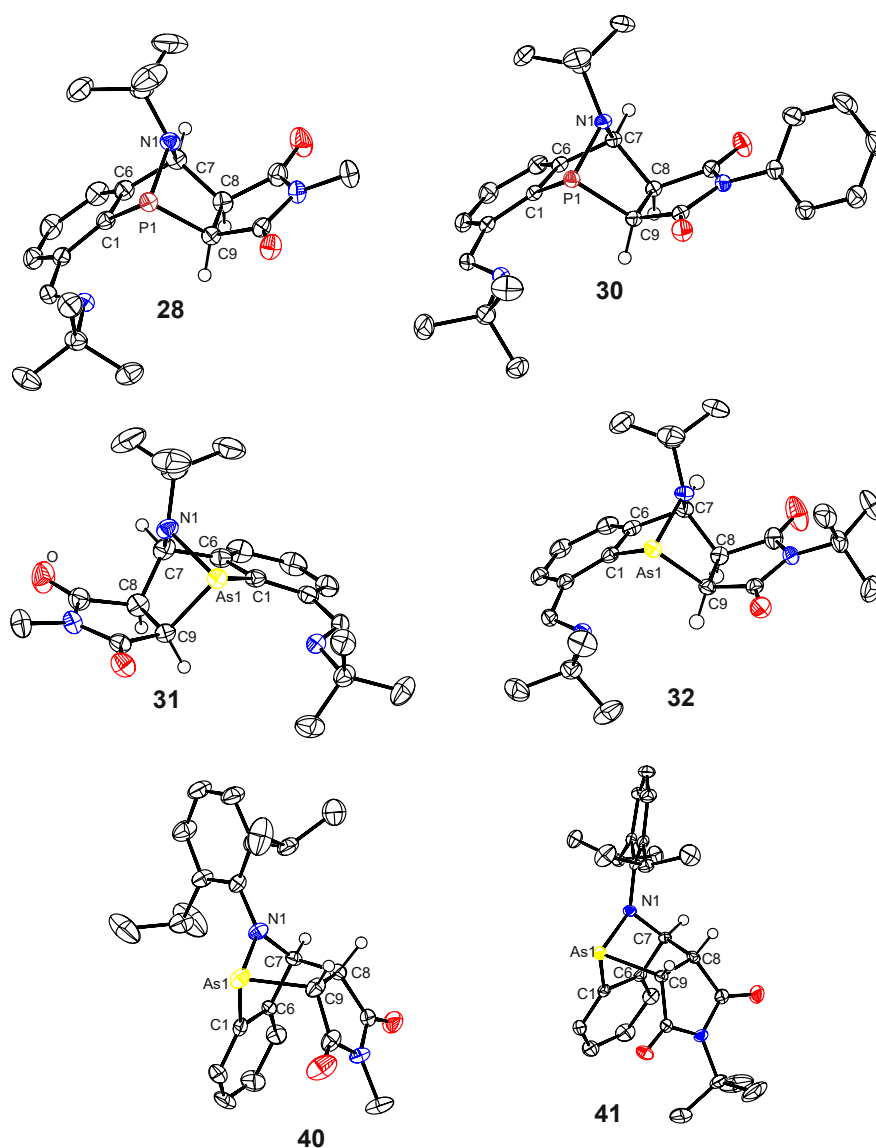


Schéma 81. Přehled reaktivity výchozích sloučenin **26**, **G**, **E**, **F**, **27**, **B**, **H**, **1** a **2** vůči N-substituovaným maleimidům

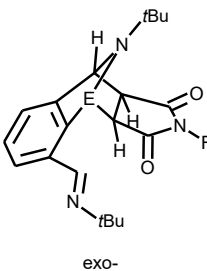
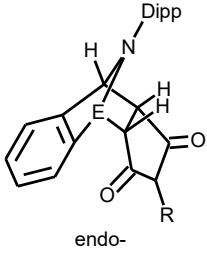
Příprava sloučenin odvozených od **2**, **26**, **27** a **G** probíhala dle očekávání a produkty bylo možné izolovat krystalizací (Schéma 81A). Navíc sloučeniny **28**, **30**, **31**, **32**, **40** a **41** byly charakterizovány pomocí rentgenostrukturní analýzy (Obrázek 24), která potvrdila obdobnou strukturu jako v případě sloučenin **8** a **10** (Obrázek 8). Jak již ovšem bylo zmíněno výše, reakce může poskytnout dva izomery (tj. endo- vs. exo-formu). Tento fakt se projevil právě rozdíly

v stereoselektivitě reakce v závislosti na zvolené výchozí sloučenině. Produkty **28**, **30**, **31** a **32** krystalizují jako exo- forma, zatímco sloučeniny **40** a **41** byly získány jako endo- izomery. Torzní úhly mezi HC7-C8H pro exo- izomery nabývají hodnot 71 – 78°, tyto úhly v případě endo- izomerů jsou ostřejší v rozmezí 42 – 49°. Všechny produkty obsahují dvě nové vazby E1-C9 a C7-C8, přičemž meziatomové vzdálenosti se dobře shodují se součty kovalentních poloměrů ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{As-C}) = 1,96$; $\Sigma_{\text{koval}}(\text{P-C}) = 1,86$ Å; $\Sigma_{\text{koval}}(\text{C-C}) = 1,50$ Å)⁷⁵. Vybraná krystalografická data jsou pro přehlednost shrnuta v Tabulce 8, kde jsou také zahrnuty odpovídající informace o již zmiňovaných sloučeninách **8** a **10**⁹⁴ a **E1 – E3**⁸⁵.



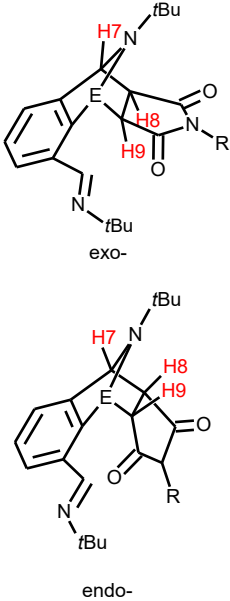
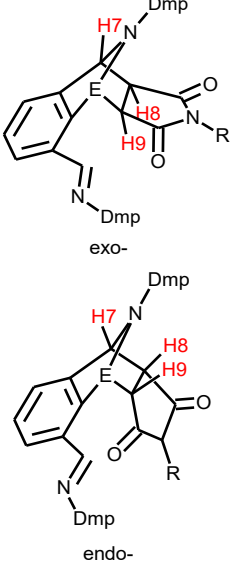
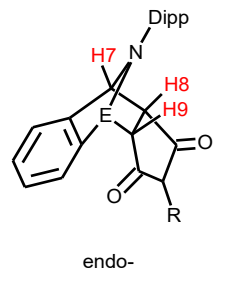
Obrázek 24. Molekulová struktura sloučenin **28**, **30**, **31**, **32**, **40** a **41**

Tabulka 8. Vybrané meziatomové vzdálenosti [\AA] a torsní úhel [$^\circ$] připravených sloučenin

Izomer	E	Sloučenina (-R)	E1-N1	E1-C9	C7-C8	HC7-C8H	
 exo-	P	28 (Me)	1,7501(12)	1,8887(19)	1,552(2)	75	
		30 (Ph)	1,7449(13)	1,8799(16)	1,561(2)	78	
	As	31 (Me)	1,9009(19)	2,010(3)	1,551(3)	73	
		32 (<i>t</i> Bu)	1,8949(13)	2,0122(18)	1,560(2)	74	
	Sb	E1 ⁸⁵ (Me)	2,090(7)	2,208(11)	1,564(14)	72	
		E2 ⁸⁵ (<i>t</i> Bu)	2,082(2)	2,211(3)	1,565(5)	71	
		E3 ⁸⁵ (Ph)	2,0875(18)	2,199(3)	1,564(4)	72	
	 endo-	P	8 ⁹⁴ (Me)	1,726(3)	1,904(3)	1,562(5)	42
			10 ⁹⁴ (Ph)	1,7031(13)	1,9124(15)	1,581(2)	43
As		40 (Me)	1,855(3)	2,035(4)	1,584(5)	42	
		41 (<i>t</i> Bu)	1,8648(19)	2,039(2)	1,581(3)	49	

Nově připravené a izolované sloučeniny byly také charakterizovány pomocí NMR analýzy. Sloučeniny vykazují společné charakteristické znaky, z nichž je pro popis jejich struktury zejména významný ABX spinový systém, který zahrnuje vodíkové atomy *H7*, *H8* a *H9*. Signál *H7* ($\delta(^1\text{H}) = 4,85 - 5,75$ ppm) je vždy posunut k vyšším polím v porovnání s odpovídajícím signálem výchozích sloučenin, což je v souladu se změnou hybridizace atomu uhlíku *C7*, jehož chemický posun též nabývá nižších hodnot ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 69,1 - 80,2$ ppm). Tento trend je možné pozorovat i u výše diskutovaných produktů cykloadice, včetně relevantních sloučenin **8** – **10** ($\delta(^1\text{H}) \sim 4,85$ ppm; $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) \sim 76,6$ ppm) a **E1** – **E3** ($\delta(^1\text{H}) \sim 6,30$ ppm; $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) \sim 76,2$ ppm). V případě produktů obsahujících N,C,N chelatující ligand je možné pozorovat i očekávané signály pro vodík *H10* ($\delta(^1\text{H}) = 8,07 - 8,23$ ppm) a uhlík *C10* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 153,4 - 161,7$ ppm) volné iminové skupiny, platí tak i zde dobrá shoda s publikovanými sloučeninami **E1** – **E3** ($\delta(^1\text{H}) \sim 8,01$ ppm; $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) \sim 155,6$ ppm). Produkty hetero-Diels-Alderovy reakce obsahující fosfor vykazují také nižší hodnoty chemického posunu ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 24,4 - 33,0$ ppm) oproti výchozím látkám ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 162,3$ (**26**); 171,8 (**27**) ppm), opět je možné pozorovat podobnost se sloučeninami **8** – **10** ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 31,6 - 33,0$ ppm).

Tabulka 9. Přehled interakčních konstant $^3J(H7, H8)$ [Hz] a její korelace se stereoizomerií produktu

Izomer	E	Sloučenina (-R)	exo-	endo-
	P	28 (-Me)	> 99 % J = 0,7	< 1 %
		29 (- <i>t</i> Bu)	> 99 % J = 0,7	< 1 %
		30 (-Ph)	> 99 % J = 0,7	< 1 %
	As	31 (-Me)	> 99 % J = 1,1	< 1 %
		32 (- <i>t</i> Bu)	> 99 % J = 1,3	< 1 %
		33 (-Ph)	> 99 % J = 0,8	< 1 %
Sb	E1 (-Me) ⁸⁵	100 % J = 1,3	---	
	E2 (- <i>t</i> Bu) ⁸⁵	100 % J = 1,6	---	
	E3 (-Ph) ⁸⁵	100 % J = 1,4	---	
	P	34 (-Me)	---	100 % J = 5,6
		35 (- <i>t</i> Bu)	---	100 % J = 5,6
		36 (-Ph)	---	100 % J = 5,6
	As	37 (-Me)	< 1 %	> 99 % J = 5,5
		38 (- <i>t</i> Bu)	---	100 % J = 5,5
		39 (-Ph)	---	100 % J = 5,6
	Sb	H1 (-Me)	61 % J = 1,2	39 % J = 5,4
		H2 (- <i>t</i> Bu)	16 % J = 1,2	84 % J = 5,6
		H3 (-Ph)	39 % J = 1,0	61 % J = 5,6
	P	8 (-Me) ⁹⁴	---	100 % J = 5,6
		9 (- <i>t</i> Bu) ⁹⁴	---	100 % J = 5,6
		10 (-Ph) ⁹⁴	---	100 % J = 5,7
	As	40 (-Me)	---	100 % J = 5,4
		41 (- <i>t</i> Bu)	---	100 % J = 5,6
		42 (-Ph)	---	100 % J = 5,5

Velikost interakční konstanty ${}^3J(H7, H8)$ umožňuje rozlišení *exo*- ($J = 0,7 - 1,6$ Hz) a *endo*- ($J = 5,5 - 5,7$ Hz) izomerů (Tabulka 9). Porovnáním hodnot interakčních konstant se strukturami daných sloučenin je zřejmé, že izolované sloučeniny si zachovávají stejnou stereoizomerii v pevné fázi i v roztoku. Bylo tak možné určit stereoizomerii i u cykloaduktů, jejichž strukturu se nepodařilo rentgenostrukturní analýzou získat (Tabulka 9). Navíc za zmínku stojí, že všechny sloučeniny dle NMR analýzy vyskytují prakticky výlučně v podobě jednoho izomeru (tj. *endo*- či *exo*-).

Výjimku v reaktivitě s maleimidu tvoří výchozí sloučeniny **B** a **H** (Schéma 81B). V tomto případě se nepodařilo produkty izolovat z důvodu výrazně preferované zpětné reakce, kdy nebylo možné cykloadukty z této směsi krystalovat. Bylo nicméně možné připravit reakční směs přímo v toluenu- d_8 a provést teplotně závislé 1H NMR měření (viz níže). Zajímavým faktem také je, že zatímco sloučeniny odvozené od **B**, tedy **37** – **39**, preferují *endo*- izomer, sloučeniny antimonu **H1** – **H3** jsou dle NMR analýzy přítomny jako oba izomery a tím se liší od ostatních sloučenin (Tabulka 9). V případě bismutného prekursoru **F** byly pokusy o provedení cykloadice zcela neúspěšné (Schéma 81C), neboť ani za nízkých teplot (223 K) nebyla pozorována tvorba produktu (viz níže). Přehled připravených produktů cykloadice výchozích 2,1-benzazapniktolů s *N*-substituovanými maleimidu je uveden v Tabulce 9

Všechny takto připravené produkty byly následně studovány pomocí teplotně závislé 1H NMR spektroskopie v toluenu- d_8 s cílem určit termodynamické parametry těchto reakcí. Jak bylo zmíněno výše, sloučeniny **37** – **39** a **H1** – **H3** (Tabulka 9) nebylo možné izolovat, protože rovnováha reakce je za laboratorní teploty výrazně posunuta k výchozím látkám (Schéma 84B). Byly tedy připraveny směsi výchozích látek v deuterovaném toluenu, které byly následně analyzovány stejně jako izolované produkty.

Z teplotně závislých NMR spekter bylo následně odečteno relativní zastoupení složek reakční směsi a následně byly vypočítány termodynamické parametry reakcí (Tabulka 10). Při pohledu na hodnoty ΔG° mezi adukty lišícími se pouze centrálním atomem lze pozorovat posun rovnováhy ve prospěch reaktantů se zvyšující se hmotností centrálního atomu. Substituent R na dusíku maleimidu dle získaných dat nemá jasný vliv na rovnováhu reakce, potažmo stabilitu výsledného produktu a nelze tak snadno vypočítat nějaký trend.

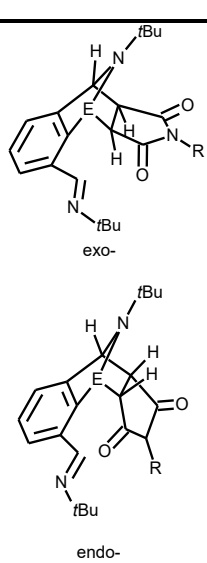
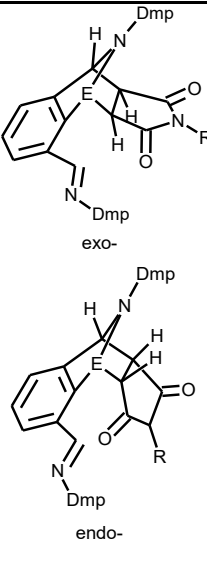
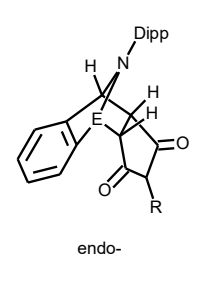
Naproti tomu výrazný vliv má substituent lokalizovaný na iminových skupinách N,C,N ligandu. Patrný je jednak vliv přítomných substituentů na stereoselektivitu reakce, kdy v případě cykloaduktů obsahující *t*Bu substituovaných N,C,N ligand (N,C,N^{tBu}) jsou izolovány výhradně *exo*- izomery (**28** – **33**; **E1** – **E3**), zatímco pro N,C,N ligand obsahující -Dmp funkce (N,C,N^{Dmp}) byly obdrženy *endo*- izomery (**34** – **39**). Výjimku v tomto směru představují deriváty antimonu

H1 – H3, kdy vznikají směsi obou stereoizomerů. Kromě toho jsou patrné i nižší absolutní hodnoty ΔG° v případě sloučenin odvozených od N,C,N^{Dmp} ligandu oproti těm N,C,N^{tBu} substituovaným, což indikuje posun rovnováhy reakce směrem k reaktantům v prvním případě. Tento fakt byl také experimentálně potvrzen nemožností izolace produktů **37 – 39** a **H1 – H3**, kdy je rovnováha reakce posunuta právě ve směru výchozích sloučenin.

V neposlední řadě byl také zkoumán vliv počtu iminových substituentů na produkt cykloadice. Při použití C,N-chelatujícího ligandu byly izolovány pouze endo-izomery (**8 – 10**; **40 – 42**), což může být pravděpodobně připsáno sterické repulzi mezi objemným -Dipp substituentem na C,N ligandu (C,N^{Dipp}) a maleimidem. Z termodynamického hlediska vykazují tyto sloučeniny hodnoty ΔG° a ΔH° podobné nebo dokonce negativnější než cykloadukty obsahující ligand N,C,N^{tBu}. Důležitá je také skutečnost, že i když je v případě C,N ligandu použit nejobjemnější -Dipp substituent, jsou pro jeho cykloadukty získány nižší hodnoty ΔG° a ΔH° než pro odpovídající produkty na bázi N,C,N^{Dmp} ligandu.

Vzhledem k rozsahu získaných experimentálních dat byly též provedeny teoretické DFT výpočty, které poskytly hodnoty termodynamických veličin popisujících přímou reakci vedoucí k vybraným cykloaduktům. Pro zjednodušení byly konkrétně uvažovány procesy zahrnující *N*-fenylmaleimid jako substrát (Tabulka 10), všechny výpočty byly provedeny pro vznik jak exo-, tak endo- stereoizomeru. Celá tato rozsáhlá studie, která byla provedena spolupracovníky pod vedením prof. Ketkova, je v plném znění k nalezení v Příloze 5. Dle autora její uvedení v celém rozsahu je nad rámec této práce. V následujících odstavcích jsou tak uvedeny jen důležité pasáže, které podporují experimentální zjištění.

Tabulka 10. Hodnoty termodynamických veličin ΔG° [kcal/mol], ΔH° [kcal/mol], srovnané s vypočítanými hodnotami reakční $\Delta G^\circ_{\text{teor}}$ a aktivační $\Delta G^\ddagger_{\text{teor}}$ [kcal/mol]

Izomer	E	Sloučenina (-R)	ΔG° exo-/endo-	ΔH° exo-/endo-	$\Delta G^\circ_{\text{teor}}$ exo-/endo-	$\Delta G^\ddagger_{\text{teor}}$ exo-/endo-
 <p>exo-</p> <p>endo-</p>	P	exo- 28 (-Me)	-7,9/---	-20,2/---	---	---
		exo- 29 (- <i>t</i> Bu)	-7,3/---	-21,7/---	---	---
		exo- 30 (-Ph)	-6,8/---	-17,3/---	-5,4/-2,6	11,5/10,5
	As	exo- 31 (-Me)	-4,5/---	-15,7/---	---	---
		exo- 32 (- <i>t</i> Bu)	-3,6/---	-17,2/---	---	---
		exo- 33 (-Ph)	-3,4/---	-15,5/---	-3,7/-1,3	9,6/9,2
	Sb	exo- E1 (-Me) ⁸⁵	-3,5/---	-16,5/---	-3,5/---	8,7/---
		exo- E2 (- <i>t</i> Bu) ⁸⁵	-1,9/---	-16,4/---	-1,8/---	12,8/---
		exo- E3 (-Ph) ⁸⁵	-2,6/---	-16,6/---	-3,8/-1,7	9,8/7,5
	Bi	F (-Ph)	---	---	2,5/---	11,7/---
 <p>exo-</p> <p>endo-</p>	P	endo- 34 (-Me)	---/-4,0	---/-15,2	---	---
		endo- 35 (- <i>t</i> Bu)	---/-5,7	---/-16,4	---	---
		endo- 36 (-Ph)	---/-4,1	---/-16,0	-3,6/-4,0	20,0/16,3
	As	endo- 37 (-Me)	---/-0,7	---/-21,1	---	---
		endo- 38 (- <i>t</i> Bu)	---/-0,8	---/-21,9	---	---
		endo- 39 (-Ph)	---/-0,2	---/-20,3	-1,0/-1,0	19,8/14,9
	Sb	H1 (-Me)	-1,5/-1,2	-14,5/-14,9	---	---
		H2 (- <i>t</i> Bu)	0,0/-1,0	-14,4/-15,2	---	---
		H3 (-Ph)	-0,5/-0,8	-14,6/-15,2	-1,3/-0,1	15,6/14,0
	 <p>endo-</p>	P	endo- 8 (-Me) ⁹⁴	---/-7,3	---/-24,9	---
endo- 9 (- <i>t</i> Bu) ⁹⁴			---/-11,0	---/-48,7	---	---
endo- 10 (-Ph) ⁹⁴			---/-5,6	---/-17,7	-2,3/-4,3	23,5/13,0
As		endo- 40 (-Me)	---/-4,4	---/-17,7	---	---
		endo- 41 (- <i>t</i> Bu)	---/-4,4	---/-21,2	---	---
		endo- 42 (-Ph)	---/-4,0	---/-18,4	-2,2/-4,6	24,3/13,7

V rámci teoretické studie byly získány hodnoty pro $\Delta G^\circ_{\text{teor}}$, které odpovídají experimentálním výsledkům. I v případě bismutné sloučeniny **F**, která reakcím s maleimidem nepodléhala, poskytují teoretické DFT výpočty hodnotu $\Delta G^\circ_{\text{teor}}$ odpovídající výsledku experimentu, neboť je tento děj dle výpočtů endergonní. Ve většině případů lze navíc opravdu pozorovat zápornější hodnoty $\Delta G^\circ_{\text{teor}}$ pro experimentálně získaný izomer. Zejména však v případě sloučenin obsahujících N,C,N^{Dmp} ligand jsou si hodnoty $\Delta G^\circ_{\text{teor}}$ mezi izomery natolik blízké, že například vznik endo- izomeru v případě sloučeniny **39** nelze energetickým zabarvením reakce přesvědčivě obhájit. Pozornost je v těchto případech třeba přesunout k aktivačním Gibbsovým energiím transičního stavu $\Delta G^\ddagger_{\text{teor}}$. Dle provedených výpočtů je aktivační energie přímé reakce v případě produktu **39** nižší pro transiční stav vedoucí ke vzniku endo- izomeru. Vznik těchto sloučenin je tak řízen kineticky. Těžší analoga **H1** – **H3** naproti tomu vykazují aktivační energie i tepelné zabarvení reakce $\Delta G^\circ_{\text{teor}}$ pro oba izomery velmi podobné. Je proto i srozumitelný vznik směsi obou izomerů.

Teoretická studie se také dotýká tématu substituentů na chelatujících (N),C,N ligandech. Z výsledků plyne, že reaktivita N,C,N^{Dmp} prekurzorů (P, As) vůči maleimidům je bližší C,N^{Dipp} systémům než N,C,N^{tBu} výchozím látkám, jinými slovy záměna substituentu -*t*Bu za -Dmp na N,C,N ligandu vykazuje výraznější vliv na reaktivitu, než přítomnost druhého iminového substituentu mezi N,C,N^{Dmp} a C,N^{Dipp} chelatovanými prekurzory.

Kvantové výpočty zabývající se reaktivitou uvedených sloučenin jsou rozsáhle rozebrány v Příloze 5.¹⁰¹ Předchozí odstavce byly věnovány popisu reaktivity výchozích sloučenin, latentních dienů, **26**, **G**²⁶, **E**²⁰, **F**²², **27**, **B**²⁵, **H**⁶², **1** a **2** obsahující tři druhy ligandů (N,C,N^{tBu}, N,C,N^{Dmp} a C,N^{Dipp}) vůči *N*-substituovaným maleimidům ve smyslu hetero-Diels-Alderovy cykloadice. Produkty těchto reakcí mohou tvořit dva stereoizomery *exo*- a *endo*-. Pro N,C,N^{tBu} deriváty byly získány výlučně *exo*- izomery a to pro všechny pentely, zatímco N,C,N^{Dmp} a C,N^{Dipp} poskytují převážně *endo*- izomery. Většinu vznikajících cykloaduktů je možné zahřevem reverzibilně převést na výchozí látky. Ze získaných termodynamických parametrů je patrné, že pevnost poutání daného maleimidu klesá ve směru těžších centrálních atomů. Zároveň bylo demonstrováno, že vliv volné iminové skupiny přítomné na N,C,N ligandech vůči C,N derivátům je menší než vliv různých substituentů na iminové skupině (-*t*Bu vs -Dmp a -Dipp).

7.5 Příprava a reaktivita 2,1-benzazaarsolu stabilizovaného nesymetrickým N,C,N ligandem

Naše skupina již v minulosti popsala závislost redukce N,C,N chelatovaného antimoničtého prekurzoru na použitém redukčním činidlo a substituentech vázaných na iminové funkce (Schéma 82).⁶² Bylo tak zjištěno, že při použití tri-*sec*-butylborohydridu draselného (K-Selectridu)

a přítomnosti dostatečně objemného substituentu na atomech dusíku je výsledný produkt nejen redukován na centrálním atomu, ale také dochází k hydrogenaci dvojné vazby jedné z iminových skupin N,C,N ligandu za vzniku aminové funkce **I**. Pro odpovídající sloučeniny ostatních prvků 15. skupiny dosud podobná reaktivita pozorována nebyla. Poslední část diskuze je proto věnována zajímavému průběhu redukce sloučeniny **15^a** pomocí K-Selectridu a reaktivitě produktu této reakce.

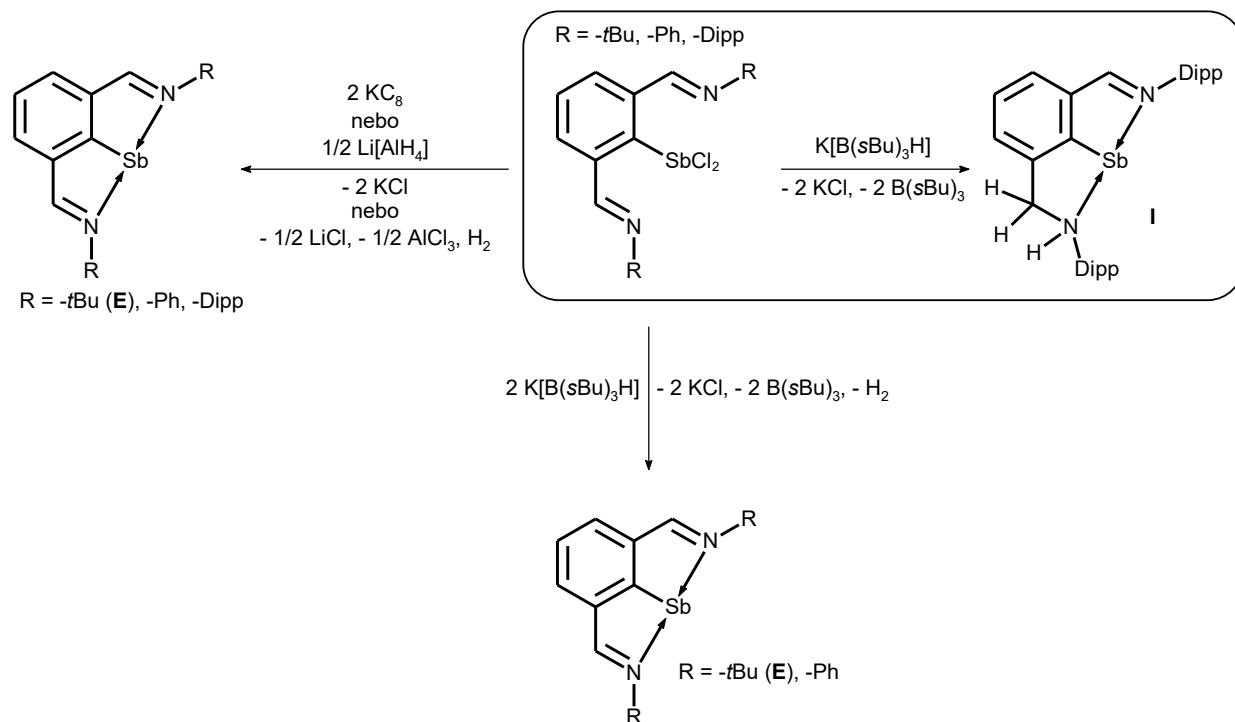


Schéma 82. Vliv redukčního činidla a substituentů na produkt redukce N,C,N chelatované antimonité sloučeniny **I**

Jako výchozí substrát byla zvolena sloučenina **15^a** obsahující objemné Dipp substituenty tedy přímý analog antimonitého prekurzoru (viz výše). Prekurzor **15^a** byl rozpuštěn v THF a při -80°C redukován K-Selectridem (Schéma 83). Získán byl světle červený roztok, který po odpaření a extrakci pentanem poskytl červené krystaly sloučeniny **43**. Je na místě zmínit, že redukce pomocí KC_8 poskytla klasický symetrický arsiniden **15** popsany výše.

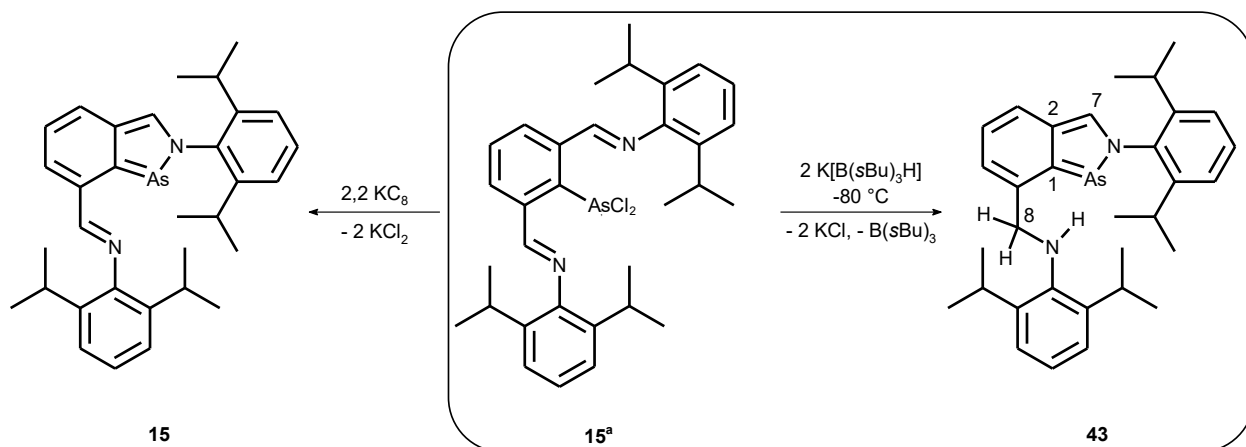
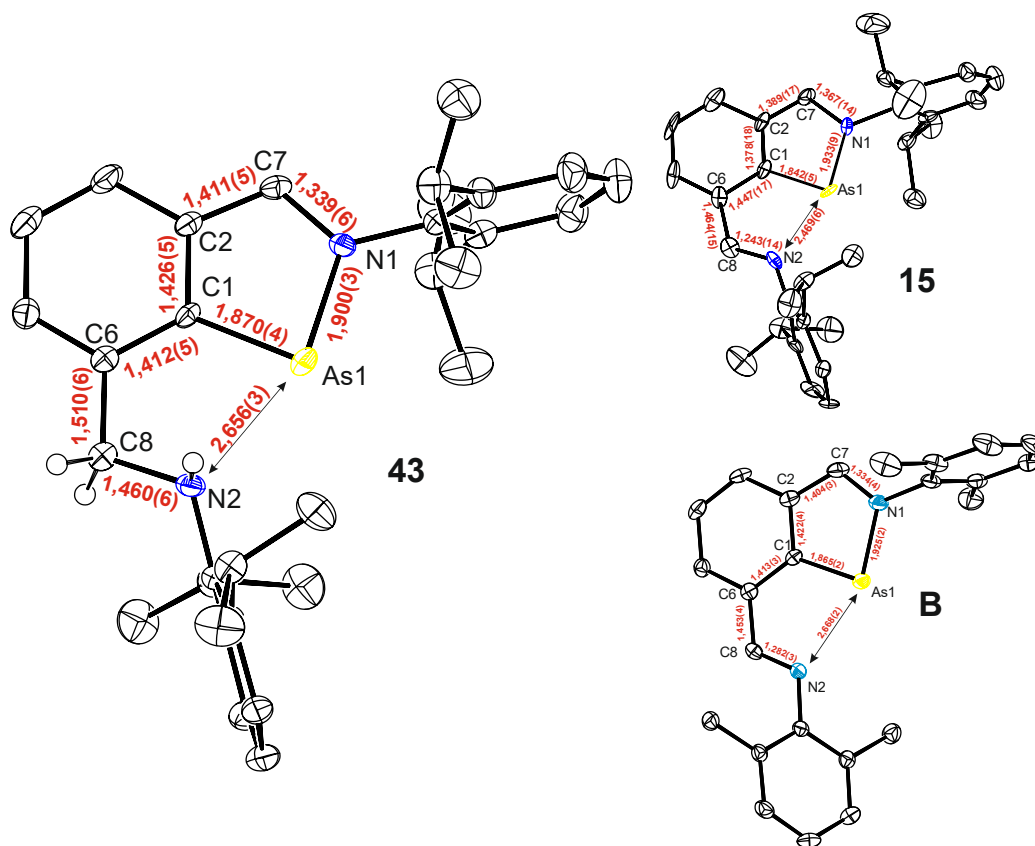


Schéma 83. Redukce prekursoru **15^a** pomocí K-Selectridu

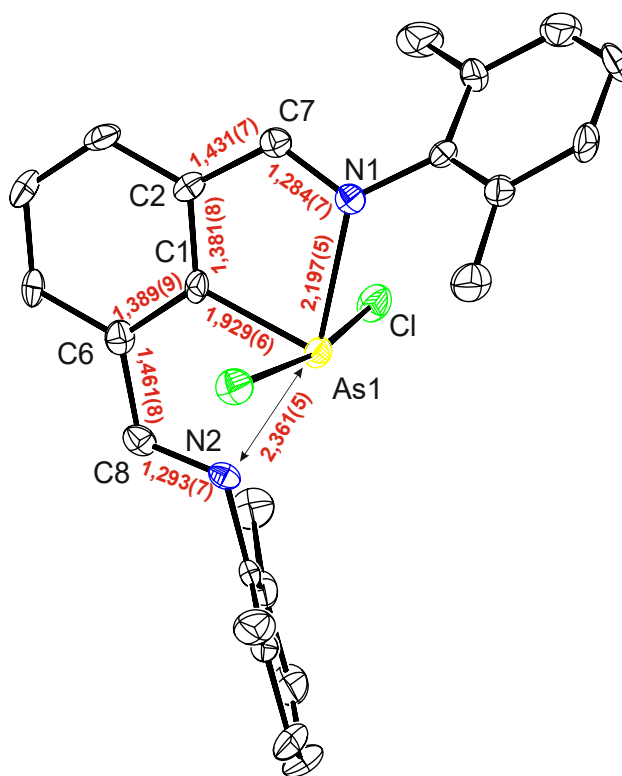
Produkt byl charakterizován pomocí rentgenostrukturní analýzy (Obrázek 25). Vzdálenosti As1-C1 (1,870(4) Å) a As1-N1 (1,900(3) Å) jsou kratší oproti As1-C1(1,842(4) Å) a As1-N1 (1,933(3) Å) sloučeniny **15**. Patrné je také zkrácení vazby C2-C7 (1,411(5) Å) oproti C6-C8 (1,510(6) Å). V porovnání se sloučeninami **B** a **15** je výrazný hlavně rozdíl meziatomových vzdáleností C7-N1 (1,339(6) Å) a C8-N2 (1,460(6) Å), který poukazuje na jednoduchý charakter vazby C8-N2 ve sloučenině **43** ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{C-N}) = 1,46 \text{ Å}$)⁷⁵. Atom dusíku N2 se zároveň účastní interakce s centrálním atomem As1, jak je možné pozorovat dle jejich meziatomové vzdálenosti (2,656(3) Å), ale tu lze považovat za velmi slabou ($\Sigma_{\text{vdW}}(\text{As-N}) = 3,65 \text{ Å}$)⁸⁷.



Obrázek 25. Molekulová struktura sloučeniny **43**, **15** a **B** s vybranými vzdálenostmi [Å]

^1H NMR spektrum odhalilo jednu sadu signálů obsahující signál vodíku *H7* iminové skupiny ($\delta(^1\text{H}) = 8,19$ ppm), který je posunut k vyšším polím oproti odpovídajícímu signálu sloučeniny **15** ($\delta(^1\text{H}) = 8,35$ ppm). Spektrum dále obsahuje triplet *NH* skupiny ($\delta(^1\text{H}) = 3,96$ ppm) a dublet náležící dvěma vodíkům *H8* ($\delta(^1\text{H}) = 4,53$ ppm) pro methylenovou funkci s interakční konstantou $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,2$ Hz), který je oproti *H7* výrazně posunut k vyšším polím. I přes skutečnost, že jsou atomy *H8* potenciálně diastereotopní, není je možné v NMR experimentu rozlišit, což naznačuje možnost rotace aminového substituentu, a tedy poměrně slabou koordinační interakci N2-As1, což je v souladu se strukturou v pevné fázi. V $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spektru lze pozorovat signál C7 ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 142,3$ ppm) s blízkým chemickým posunem odpovídajícího uhlíku C5 sloučeniny **15** ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 152,8$ ppm) a signál sp^3 uhlíku C8 ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 58,0$ ppm).

Pro ověření vlivu substituentů N,C,N ligandů na produkt redukce byly izolovány další tři organoarsenité N,C,N chelatované prekurzory **B^a**, **G^a** a **44^a** (Schéma 84). Výchozí sloučeniny **B^a** a **G^a** již byly sice *in-situ* využity jako meziprodukty pro přípravu formálně jednomocných sloučenin **B²⁵** a **G²⁶**, nicméně pro účely redukce K-Selectridem byly poprvé izolovány. Všechny tři sloučeniny byly připraveny standardní cestou, tj. reakcí lithné sloučeniny a chloridem arsenitým a byly izolovány jako krystalické látky. Navíc sloučenina **B^a** byla charakterizována pomocí rentgenostrukturní analýzy (Obrázek 26). Meziatomová vzdálenost As1-C1 (1,929(6) Å) odpovídá jednoduché vazbě a vzdálenosti As1-N1 (2,197(5) Å) a As1-N2 (2,361(5) Å) popisují koordinaci centrálního atomu.



Obrázek 26. Molekulová struktura sloučeniny **B^a** s vybranými vzdálenostmi [Å]

Pro prekurzory **B^a**, **G^a** a **44^a** byla také získána ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektra, která odhalila přítomnost jednoho signálu odpovídajícího *H5* ($\delta(^1\text{H})=7,89 - 8,72$ ppm) a *C5* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 158,2 - 166,4$ ppm) iminové funkce. Sloučeniny **B^a**, **G^a** a **44^a** tak v roztokovém NMR experimentu vykazují symetrické uspořádání obou iminových funkcí.

Všechny tyto prekurzory byly následně při -80 °C redukovány K-Selectridem v THF. Reakční směsi byly následně odpařeny, extrahovány pentanem a následně krystalovány. V případě sloučeniny **G^a** a **44^a** byly získány směsi produktů, zatímco redukcí výchozí sloučeniny **B^a** byl získán čistý produkt **45**. Sloučenina **44^a** byla též redukována dvěma ekvivalenty KC₈ v THF a získaný odparek reakční směsi byl extrahován pentanem a krystalizován, čímž byla získána sraženina produktu **44** analogického produktům redukce sloučenin **B^a** a **G^a** pomocí KC₈ (Schéma 84).

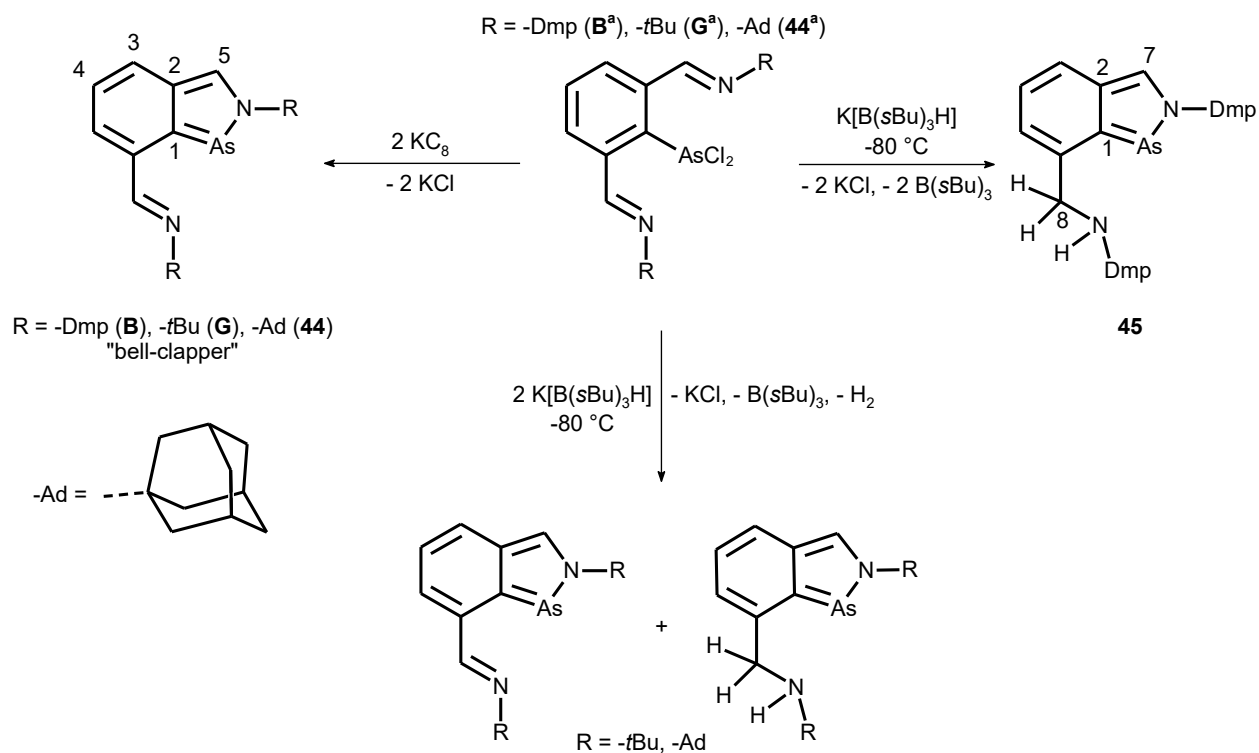
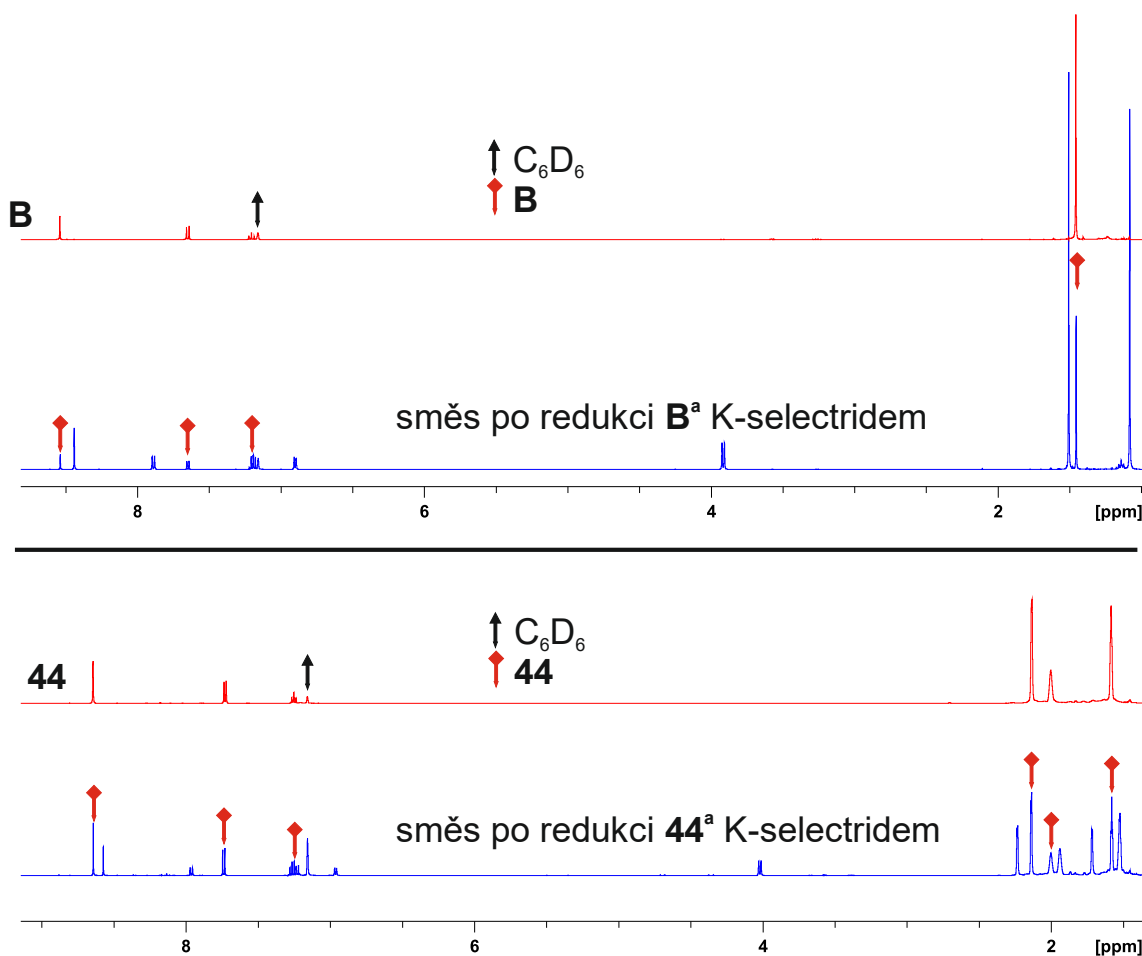


Schéma 84. Vliv různě substituovaných *N,C,N* ligandů na produkt redukce K-Selectridem

Produkt **44** získaný redukcí sloučeniny **44^a** pomocí KC₈ pak v ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektrech obsahoval pouze jednu sadu očekávaných signálů. Pozorovatelné jsou signály pro *H5* ($\delta(^1\text{H}) = 8,64$ ppm) a *C5* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 146,1$ ppm). Jsou tedy srovnatelné s analogickými sloučeninami **B** (*H5* $\delta(^1\text{H}) = 8,54$ ppm; *C5* $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 147,0$ ppm)²⁹ a **G** (*H5* $\delta(^1\text{H}) = 7,99$ ppm; *C5* $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 152,7$ ppm)²⁶.

Směsi produktů po redukcí sloučenin **44^a** a **G^a** K-Selectridem byly také charakterizovány ¹H a ¹³C{¹H} NMR analýzou. Spektra odhalila dvě sady signálů odpovídající dvěma produktům. Kromě již popsaných produktů **44** a **G²⁶** je pozorovatelný také vznik produktů hydrogenace

iminové funkce, které se ve spektru projevují zejména signály *H7* ($\delta(^1\text{H}) = 8,44; 8,56$ ppm) a *C7* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 137,4; 135,9$ ppm), *H8* ($\delta(^1\text{H}) = 3,92; 4,01$ ppm) a *C8* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 48,2; 46,4$ ppm) a *NH* ($\delta(^1\text{H}) = 1,14; 1,18$ ppm). Tyto směsi nešlo dále úspěšně dělit (Obrázek 27).



Obrázek 27. Porovnání ^1H NMR spekter izolovaných sloučenin **B** a **44** a směsí produktů vzniklé redukcí prekurzorů **B^a** a **44^a** pomocí K-Selectridu

Pro sloučeninu **45** byla získána NMR spektra odhalující přítomnost spolu interagujících signálů pro methylenové vodíky *H8* ($\delta(^1\text{H}) = 4,31$ ppm) a *NH* skupinu ($\delta(^1\text{H}) = 3,55$ ppm) s interakční konstantou $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 7,9$ Hz. Zároveň je pozorovatelný i signál *H7* ($\delta(^1\text{H}) = 7,73$ ppm). V uhlíkovém spektru jsou viditelné signály pro *C7* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 140,9$ ppm) a *C8* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 54,5$ ppm). Tyto charakteristické signály jsou analogické se sloučeninou **43** a potvrzují tak obdobnou strukturu v roztoku.

Lze tedy konstatovat, že organoarsenité prekurzory obsahující aromatické substituenty **15^a** a **B^a** reakcí s K-Selectridem kvantitativně poskytují částečně hydrogenované produkty **43** a **45** analogické známé sloučenině antimonu **I⁶²** (Schéma 82), zatímco alifatické substituenty v případě výchozích sloučenin **44^a** a **G^a** vedou ke vzniku směsi dvou produktů.

Dále byla zkoumána reaktivita sloučeniny **43**. Nejprve se snaha soustředila na potvrzení ochoty vystupovat jako heterodien v hetero-Diels-Alderových reakcích podobně jako výše zmíněná sloučenina **15** (Schéma 75) a případně popsat rozdíly v chování obou derivátů. Reakce s jedním ekvivalentem DMAD v benzenu poskytla produkt **46** (Schéma 85), který byl izolován z pentanového extraktu ve formě žlutých krystalů.

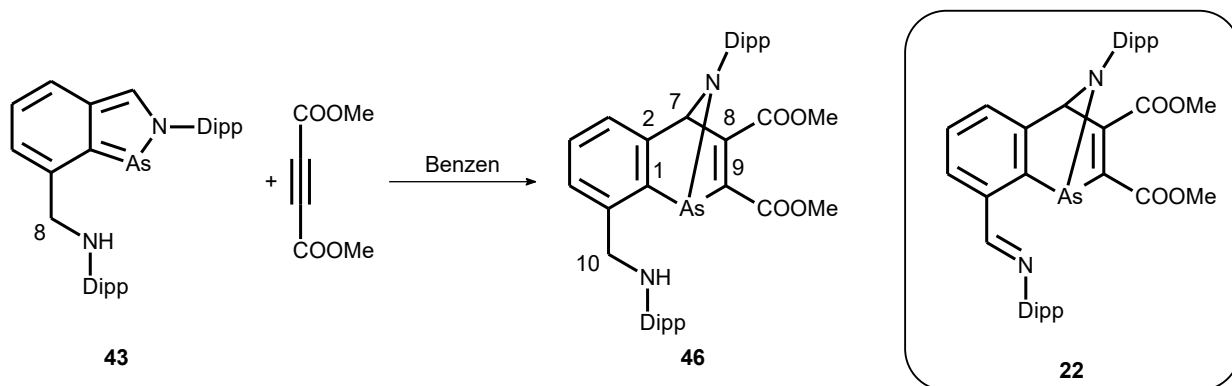


Schéma 85. Příprava sloučeniny **46** a struktura analogické sloučeniny **22**

NMR analýza sloučeniny **46** poskytla spektra zachycující jednu sadu signálů. Chemické posuny $H7$ ($\delta(^1\text{H}) = 6,22$ ppm) a $C7$ ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 83,7$ ppm) mají nižší hodnotu oproti $H7$ a $C7$ výchozí sloučeniny **43** ($\delta(^1\text{H}) = 8,19$ ppm; $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 142,3$ ppm), ale srovnatelnou s analogickou sloučeninou **22** ($\delta(^1\text{H}) = 6,07$ ppm; $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 84,0$ ppm). Sloučenina **46** vykazuje rozlišené atomy vodíků $H10$ methylenové skupiny ($\delta(^1\text{H}) = 3,91$; $4,45$ ppm), jako důsledek jejich diastereotopního charakteru, a signál $C10$ ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 56,8$ ppm). Výchozí sloučenina **43** odpovídající atomy $H8$ rozlišené nemá a jejich signál je posunut k vyšším polím ($\delta(^1\text{H}) = 4,53$ ppm), podobně i odpovídající signál $C8$ ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 28,0$ ppm) vykazuje nižší hodnotu chemického posunu. NH vodík sloučeniny **46** ($\delta(^1\text{H}) = 3,73$ ppm) má podobný chemický posun, jako odpovídající atom sloučeniny **43** ($\delta(^1\text{H}) = 3,96$ ppm). Infračervené a Ramanovo spektrum ukazuje pás valenční vibrace $N-H$ vazby při 3350 cm^{-1} a pásy karbonylových skupin při 1710 cm^{-1} .

Produkt **46** byl následně zkoumán z hlediska jeho reaktivity. Podobně jako sloučenina **22** (Schéma 76) i produkt **46** byl rozpuštěn v benzenu a po záhřevu na $80\text{ }^\circ\text{C}$ byla získána sloučenina **47** (Schéma 86).

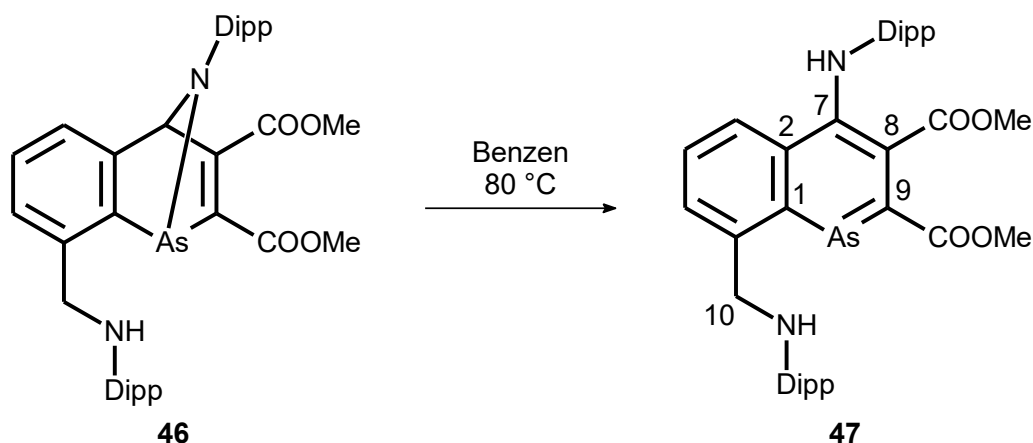
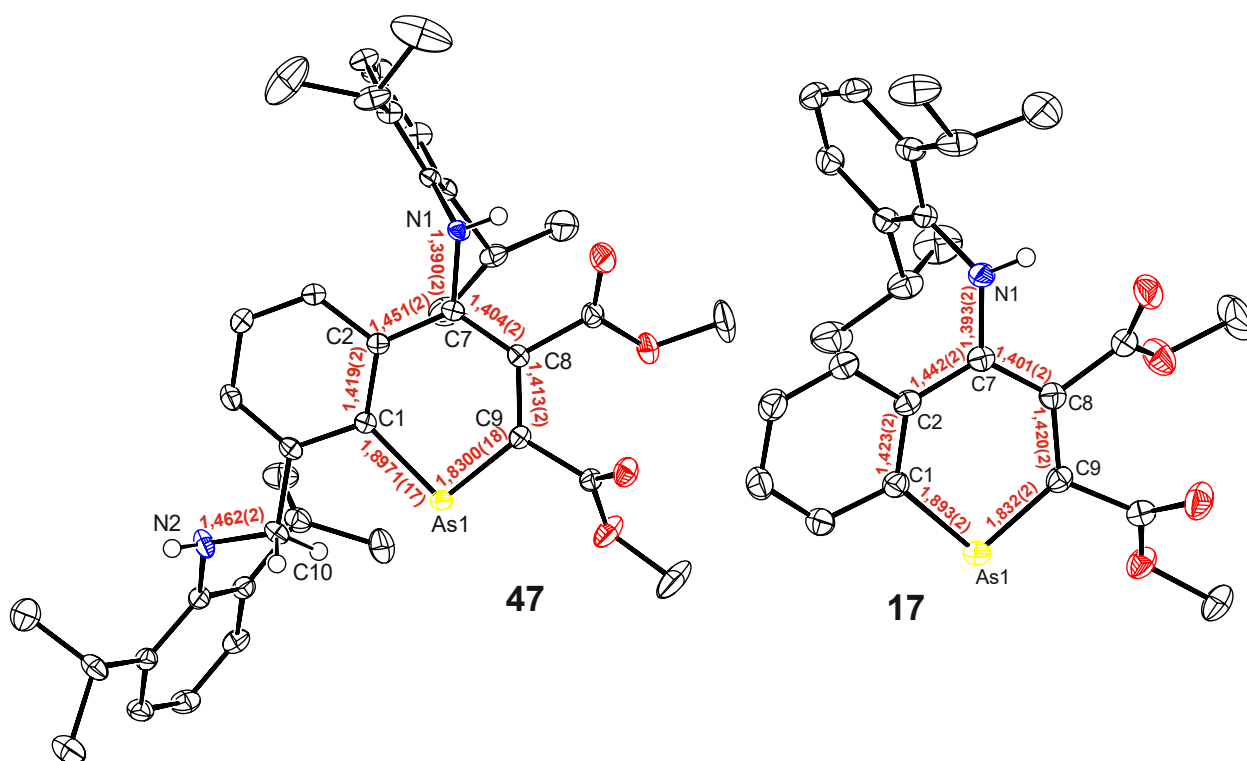


Schéma 86. Příprava sloučeniny 47

Sloučenina 47 byla charakterizována pomocí rentgenostrukturní analýzy (Obrázek 28). Je možné pozorovat meziatomové vzdálenosti As1-C1 (1,8971(17) Å) a As1-C9 (1,8300(18) Å), které lze srovnat s odpovídajícími vzdálenostmi As1-C1 (1,893(2) Å) a As1-C9 (1,832(2) Å) ve sloučenině 17. Je tak zřejmé, že na strukturu 1-arsanaftalenového skeletu sloučeniny 47 nemá volná aminová skupina velký vliv. V souladu s tím nelze ve struktuře pozorovat interakci mezi As1-N2. Vazebné vzdálenosti C-C (1,367(3) – 1,451(2) Å) v rámci naftalenového skeletu odpovídají meziatomovým vzdálenostem v naftalenu (1,365(4) – 1,438(3) Å).⁹⁸



Obrázek 28. Molekulová struktura sloučeniny 47 a 17 s vybranými vzdálenostmi [Å]

¹H a ¹³C{¹H} NMR spektra vykazala signály odpovídající produktu 47. Významné jsou signály uhlíku C7 ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 148,6$ ppm) a vodíku NH skupiny ($\delta(^1\text{H}) = 9,13$ ppm) vázané na

uhlíku C7, které se nacházejí při výrazně vyšší hodnotě chemického posunu oproti výchozí sloučenině **46** H7 ($\delta(^1\text{H}) = 6,22$ ppm) a C7 ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 83,7$ ppm). Vodíková spektra sloučeniny **47** také ukazují jediný signál patřící vodíkům H10 methylenové skupiny ($\delta(^1\text{H}) = 4,73$ ppm), jsou tedy oproti sloučenině **46** ($\delta(^1\text{H}) = 3,91; 4,45$ ppm) nerozlišené a posunuté k nižším polím.

Jak již bylo zmíněno výše, lze usnadnit migraci protonu záhřevem v pyridinu, z tohoto důvodu byl proveden obdobný experiment i v případě sloučeniny **46**. Když byla zahřáta na 80 °C v pyridinu, byl ovšem překvapivě získán produkt **48** (Schéma 87). Produkt **48** lze získat i záhřevem sloučeniny **47** v benzenu, avšak byla vyžadována výrazně delší reakční doba. Reaktivita **46** je tak do značné míry od sloučeniny **22**, kdy sice také dochází k migraci vodíku ovšem vzniká zcela jiný produkt obsahující arsen opět v oxidačním stavu +I (Schéma 77).

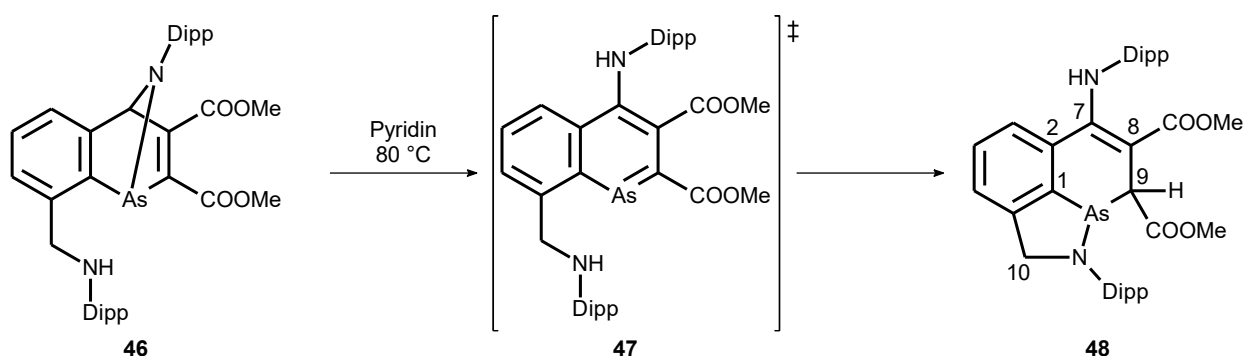
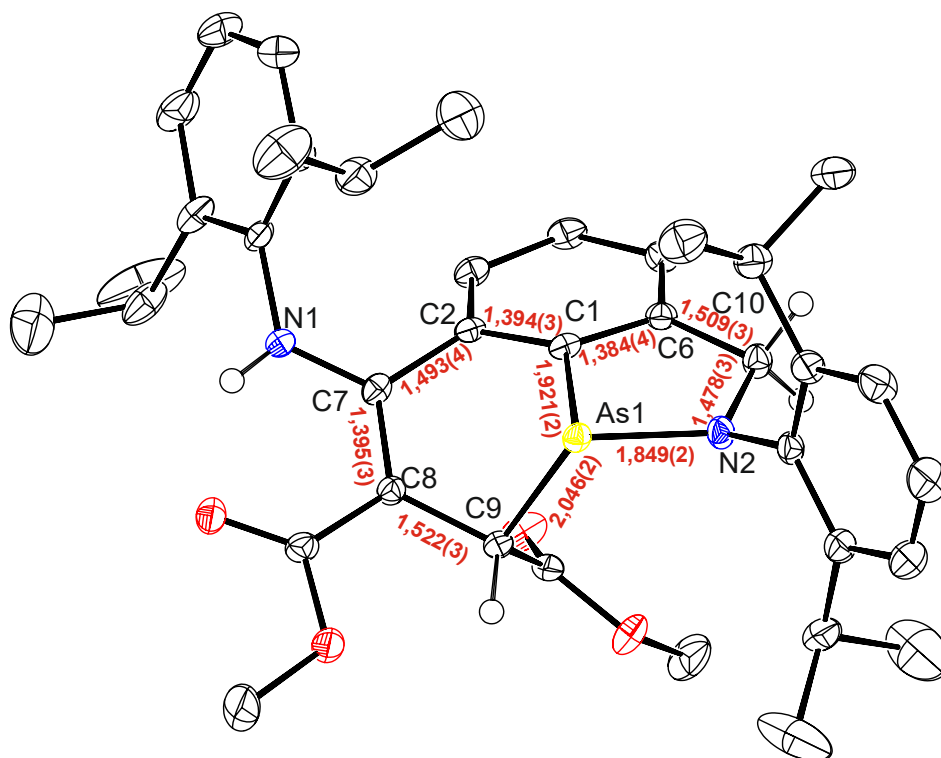


Schéma 87. Příprava sloučeniny **48**

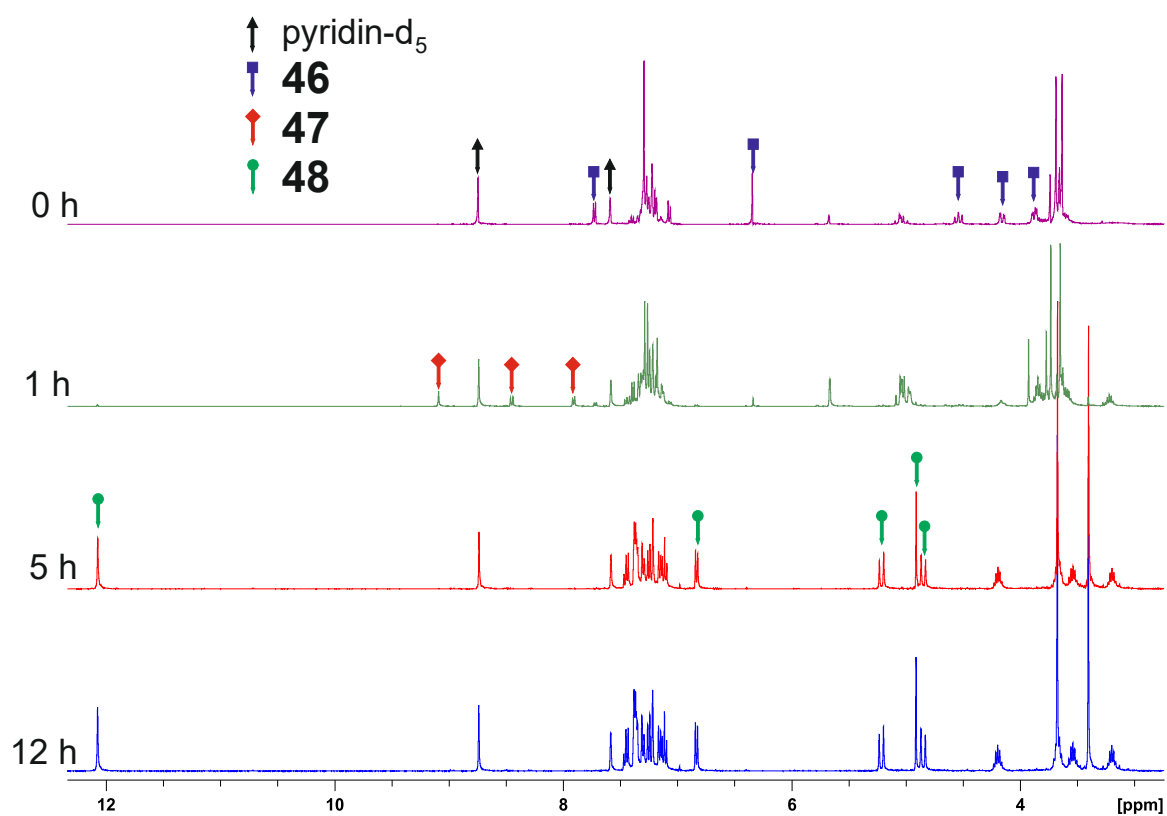
Sloučenina **48** byla charakterizována pomocí rentgenostrukturní analýzy (Obrázek 29). Molekulová struktura ukazuje, že došlo k formální migraci kationtu vodíku z atomu N2 na C9 a vzniku nové kovalentní vazby As1-N2 (1,849(2) Å), což odpovídá krátké jednoduché vazbě ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{As-N}) = 1,92$ Å)⁷⁵. Pozorovatelná změna hybridizace C9 na sp³ je dokreslena délkou vazby As1-C9 (2,046(2) Å) odpovídající jednoduché vazbě ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{As-C}) = 1,96$ Å)⁷⁵. Delší vazbu lze pozorovat v případě As1-C1 (1,921(2) Å) oproti sloučenině **47** (1,8971(17) Å). Dvojná vazba zůstává zachována mezi C7-C8 (1,395(3) Å) ($\Sigma_{\text{koval}}(\text{C=C}) = 1,34$ Å)⁷⁶.



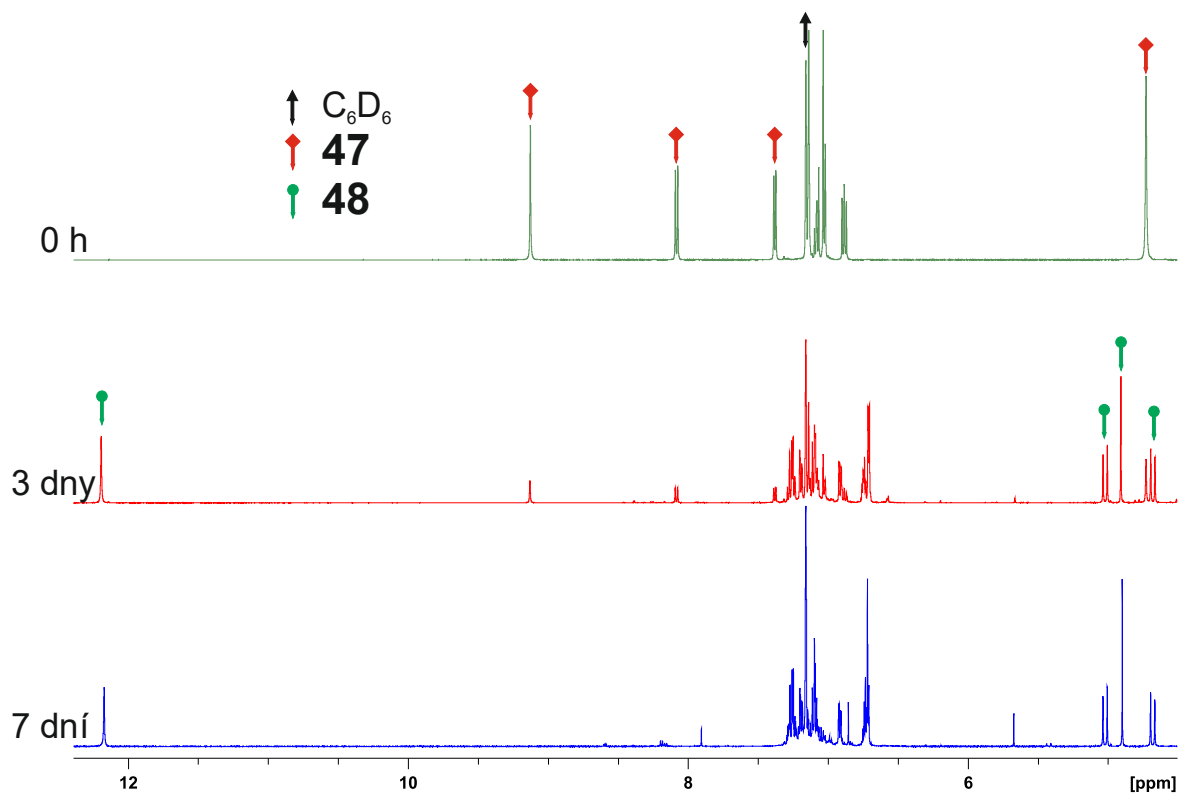
Obrázek 29. Molekulová struktura sloučeniny **48** s vybranými vzdálenostmi [Å]

Sloučenina **48** byla charakterizována pomocí ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spekter, kde je pozorovatelný signál vodíku *H9* ($\delta(^1\text{H}) = 4,91$ ppm) a uhlíku *C9* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 49,5$ ppm), který se oproti výchozí sloučenině **46** ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 154,0$ ppm) posunul k vyšším polím. Signál *NH* ($\delta(^1\text{H}) = 12,19$ ppm) má vyšší hodnotu chemického posunu oproti sloučenině **47** ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 9,13$ ppm). Atomy vodíku *H10* methylenové skupiny jsou ve sloučenině **48** opět rozlišeny ($\delta(^1\text{H}) = 4,68; 5,02$ ppm), přičemž jejich chemické posuny nabývají vyšších hodnot oproti výchozí sloučenině **46** ($\delta(^1\text{H}) = 3,91; 4,45$ ppm). Obdobně i signál uhlíku *C10* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 69,8$ ppm) je posunut k nižším polím v porovnání se sloučeninou **46** ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} = 56,8$ ppm). Ve vibračních spektrech byly nalezeny pásy valenčních vibrací N-H (3422 cm^{-1}) a C=O (1717 cm^{-1}).

Průběh reakcí byl opět průběžně sledován pomocí ^1H NMR spektroskopie. Při záhřevu sloučeniny **46** v deuterovaném pyridinu při $90\text{ }^\circ\text{C}$ byl pozorován nejprve vznik sloučeniny **47** a teprve poté se ve spektru projevil produkt **48** (Obrázek 30). Role 1-arsanaftalenu **47** jako mezikroku byla dále podpořena i díky vzniku sloučeniny **48** po záhřevu izolované sloučeniny **47** v benzenu na $90\text{ }^\circ\text{C}$, během této reakce další meziprodukty pozorovány nebyly, ovšem je třeba výrazně delší reakční čas a směs obsahovala i minoritní nečistoty (Obrázek 31).



Obrázek 30. ¹H NMR reakční směsi zobrazující průběh záhřevu sloučeniny **46** v pyridinu



Obrázek 31. ¹H NMR reakční směsi zobrazující průběh záhřevu sloučeniny **47** v benzenu

Je tedy jasné, že reaktivita sloučeniny **46** je výrazně ovlivněna přítomností NH funkční skupiny. Zatímco v analogické reakci záhřevu **22** v pyridinu docházelo k migraci celé DMAD

jednotky a vznikal produkt **24** (Schéma 77), došlo v případě sloučeniny **46** k migraci protonu z NH skupiny, což umožnilo uzavření cyklu vznikem vazby As-N a vzniku finálního produktu **48**.

Jako odpověď na úspěšné využití N,C,N chelatovaného bismutinidenu jako katalyzátoru^{23,24}, kde docházelo k tautomernímu přesunu vodíku, byl proveden pokus o oxidaci sloučeniny **43** reakcí se vzdušným kyslíkem. Sloučenina **43** byla rozpuštěna v benzenu a probublávána vzduchem (Schéma 88). Po hodině se roztok odbarvil a odpařením byl získán bezbarvý prášek produktu **49**. Předchozí zkušenosti s pniktinideny stabilizovanými symetrickými N,C,N ligandy obsahujícími dvě iminové skupiny jednoznačně ukazují, že jejich vystavení kyslíku vede pouze k produktům rozkladu. Tento fakt byl potvrzen i v tomto případě a probublání benzenového roztoku sloučeniny **15** vedlo pouze ke vzniku velmi komplikované směsi produktů. Možnost migrace vodíku z NH skupiny tedy vede ke stabilizaci výsledného produktu **49**.

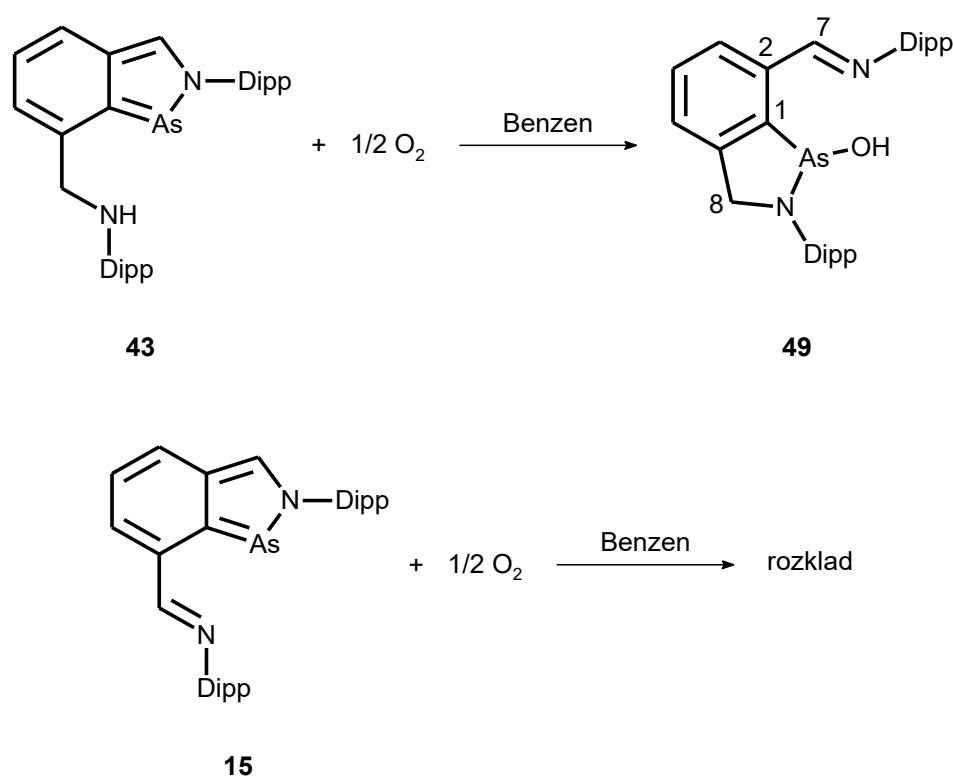


Schéma 88. Příprava sloučeniny **49**

Produkt **49** byl charakterizován pomocí NMR spektroskopie. Významné pozorované signály patří vodíku OH skupiny ($\delta(^1\text{H}) = 1,94$ ppm), iminové funkce *H7* ($\delta(^1\text{H}) = 8,06$ ppm) a dvěma diastereotopním vodíkům *H8* methylenové skupiny ($\delta(^1\text{H}) = 4,40; 5,10$ ppm), které se štěpí na dublety s interakční konstantou $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 16,3$ Hz. Výchozí sloučenina **43** vykazuje analogické signály *H7* ($\delta(^1\text{H}) = 8,19$ ppm) a *H8* ($\delta(^1\text{H}) = 4,53$ ppm) při podobných chemických posunech. Signály odpovídajících atomům uhlíku *C7* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 162,5$ ppm) a *C8* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 64,5$ ppm) jsou oproti *C7* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 142,3$ ppm) a *C8* ($\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 28,0$ ppm) výchozí

sloučeniny **43** posunuty k nižším polím. Pás valenční vibrace O-H skupiny byl nalezen při 3602 cm^{-1} .

Následný pokus o redukci sloučeniny **49** pomocí pinakolboranu²⁴ byl úspěšný pouze částečně. Produkuje sice kýženou výchozí sloučeninu **43** (Schéma 89), ale reakční doba (Obrázek 32) je dlouhá a je tudíž nepříznivá s ohledem na využití tohoto vratného procesu v katalytických oxidacích. Při této reakci také navíc vzniká nezanedbatelné množství vedlejších produktů.

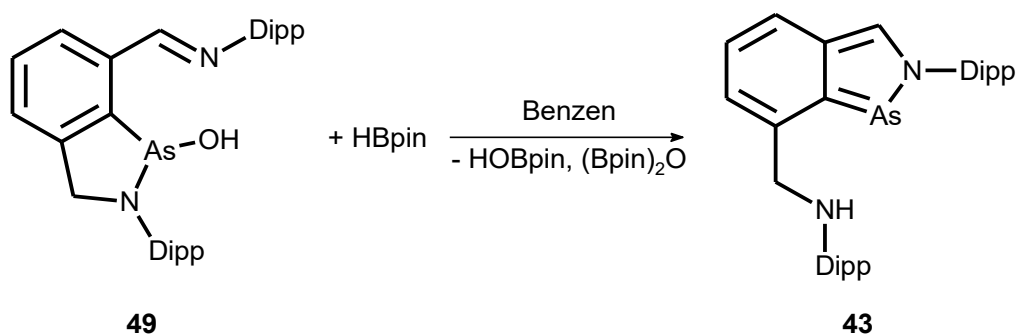
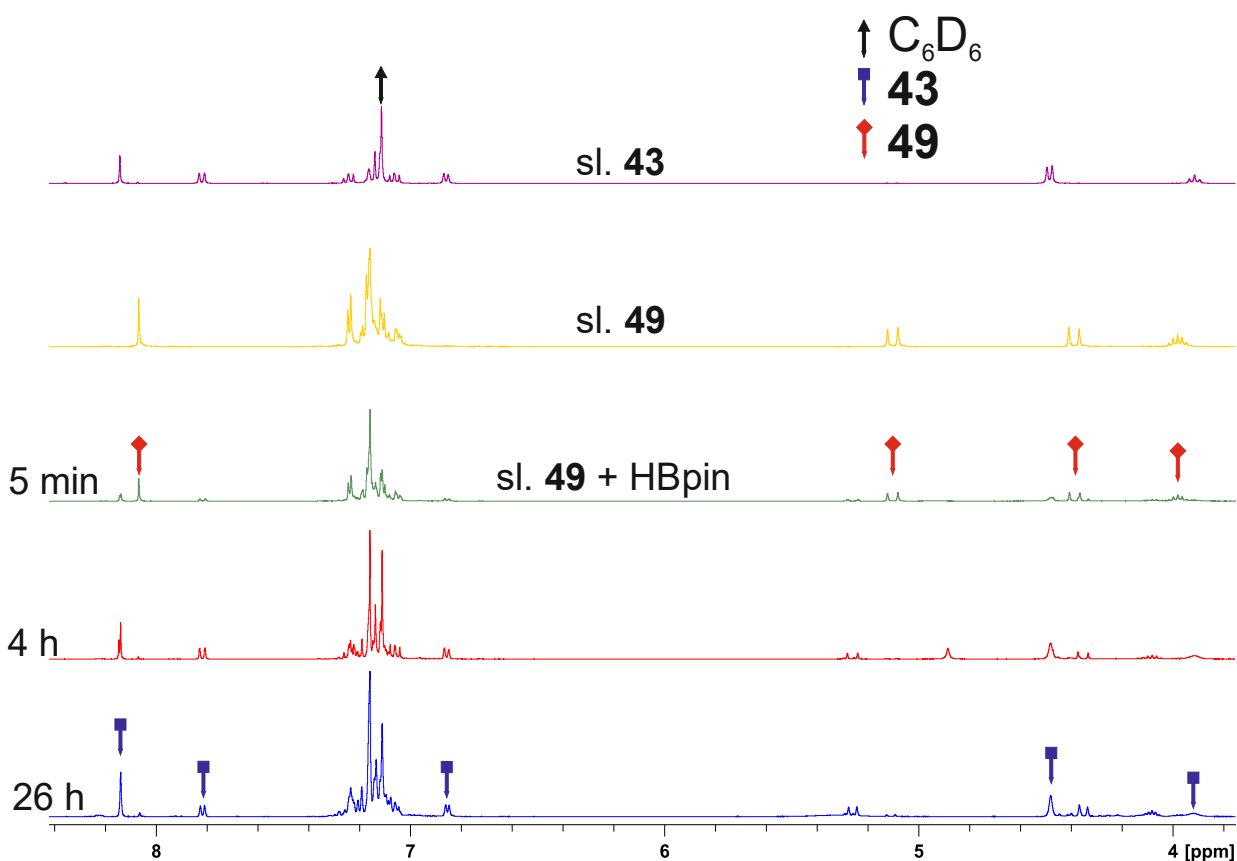


Schéma 89. Redukce sloučeniny **49** pomocí HBpin



Obrázek 32. ¹H NMR reakční směsi zobrazující průběh redukce sloučeniny **49** pomocí HBpin + HBPIn

Předchozí odstavce byly věnovány přípravě organoarsenné sloučeniny **43** stabilizované nesymetrickým N,C,N ligandem a následnému průzkumu ochoty této sloučeniny vystupovat jako heterodien a podstupovat oxidaci. Dle výsledků je reaktivita podobná sloučenině **15**, avšak nasycený aminový substituent v několika reakcích výrazně ovlivňuje a rozšiřuje možnosti další reaktivity. Zejména lze jmenovat produkty **48** a **49**, jejichž vznik je přítomností jedné aminové skupiny podmíněn. V tomto ohledu se zdá být studium sloučenin obdobných k **43** velmi slibným cílem do budoucna.

8 Závěr

V úvodní části diskuze bylo demonstrováno, že zejména v případě N,C,N chelatovaných fosfinidenů a arsinidenů nelze jednoznačně rozlišit, zda se jedná o pniktinideny obsahující koordinovaný formálně jednomocný centrální atom, nebo o σ^2, λ^3 2,1-benzazapniktoly tvořící aromatické heterocykly obsahující formálně trojmocný fosfor či arsen. Byla proto provedena rešerše na téma přípravy a reaktivity pniktinidenů a heteropniktolů, která prokázala, že oblast těžších pniktinidenů a zejména pak σ^2, λ^3 2,1-benzazafosfolů a arsolů zůstává do značné míry neprozkoumána.

Připravené N,C,N a C,N chelatované sloučeniny obsahující fosfor a arsen jako centrální atom byly proto zkoumány z hlediska reaktivity. Na příkladu 2,1-benzazafosfolu **1** byla demonstrována ochota vystupovat jako čtyřelektronový ligand přechodných kovů a zároveň i schopnost účastnit se hetero-Diels-Alderových cykloadic jako heterodien. Získané cykloadukty s elektrondeficitními alkyny za správných podmínek mohou poskytovat deriváty substituovaného 1-fosfanaftalenu. Byl tak dokreslen nejednoznačný duální charakter těchto sloučenin.

Následný výzkum se již soustředil zejména na rozvinutí reaktivity 2,1-benzazaarsolů v [4+2] cykloadičních reakcích s elektrondeficitními alkyny. Nejprve byla zkoumána reaktivita 2,1-benzazaarsolu **2**, u něhož byla také prokázána vysoká tendence tvořit adukty s dienofily. Tyto cykloadukty však v porovnání s deriváty sloučeniny **1** spontánně poskytují substituované 1-arsanaftaleny. Následně byla pozornost věnována N,C,N chelatovaným sloučeninám obsahujícím arsen a vlivu volné iminové skupiny na jejich ochotu podstupovat hetero-Diels-Alderovy cykloadice. Oproti sloučeninám **1** a **2** by totiž tzv. „bell-clapper“ fluxionalita mohla oslabit heterodienový charakter N,C,N chelátů. Experimentální výsledky ovšem ukazují, že i v případě těchto sloučenin snadno dochází k cykloadicím, přičemž ve všech případech dokonce opět vznikají deriváty 1-arsanaftalenu, a to velmi ochotně. Byla také zmíněna ochota tvořit cykloadukty s *N*-substituovanými maleimidy.

V další kapitole byla popsána reverzibilita hetero-Diels-Alderových reakcí, pokud byl jako dienofil využit derivát *N*-substituovaného maleimidu. V závislosti na zvětšující se hmotnosti centrálního atomu heterodienů se posouvá rovnováha směrem k výchozím sloučeninám. Mimo to byl pozorován vliv ligandu na vznik endo- či exo- stereomerů, kdy stericky náročnější substituenty na iminové skupině ligandu řídili reakci zpravidla ve prospěch endo- formy.

Poslední část diskuze byla zaměřena na redukci N,C,N chelatovaných organoarsenitých prekurzorů pomocí K-Selectridu. Při použití ligandu substituovaného aromatickými zbytky byly kvantitativně získány produkty, jejichž jedna iminová skupina byla během redukce hydrogenována. Jedna sloučenina obsahující nesymetrický N,C,N ligand byla následně zkoumána z hlediska reaktivity vůči dienofilům. Obecný průběh cykloadic se příliš nelišil od reaktivity popsané výše pro podobné sloučeniny, avšak vliv aminové funkce se v několika reakcích projevil přesmykem protonu z NH skupiny. Důsledkem byla například možnost oxidace výchozí nesymetrické N,C,N chelatované sloučeniny pomocí vzdušného kyslíku.

V rámci této práce tedy byla potvrzena ochota C,N a N,C,N chelatovaných fosfinidů a arsinidů vystupovat jako latentní heterodieny a účastnit se hetero-Diels-Alderových reakcí. Kromě toho byla pozorována reverzibilita některých cykloadic, které by mohly nalézt uplatnění při katalytických procesech. Podařilo se též připravit arsiniden chelatovaný nesymetrickým N,C,N ligandem obsahujícím jednu iminovou a jednu aminovou funkci. Reaktivita této sloučeniny se do značné míry liší například schopností oxidace vzdušným kyslíkem a následnou možností regenerace výchozího arsinidenu. Na základě těchto poznatků lze uzavřít, že oblast reaktivity diskutovaných heteropniktolů je nadále zajímavým polem studia, zejména pak vzhledem k možnému využití v oblasti katalýzy.

9 Reference

- 1 M. T. Nguyen, A. Van Keer a L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 7077–7084.
- 2 L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz a G. Bertrand, *Chem*, 2016, **1**, 147–153.
- 3 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu a T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 4587–4589.
- 4 R. C. Smith, S. Shah a J. D. Protasiewicz, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **646**, 255–261.
- 5 M. Yoshifuji, T. Sato a N. Inamoto, *Chem. Lett.*, 1988, **17**, 1735–1738.
- 6 A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer a A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982, **7**, 667.
- 7 A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer a A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 4484–4485.
- 8 A. Marinetti a F. Mathey, *Organometallics*, 1984, **3**, 456–461.
- 9 A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall a B. Riegel, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2151–2158.
- 10 A. Doddi, M. Peters a M. Tamm, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 6994–7112.
- 11 M. Sanchez, R. Réau, H. Gornitzka, F. Dahan, M. Regitz a G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 9720–9728.
- 12 B. A. Surgenor, M. Bühl, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins a P. Kilian, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 10150–10153.
- 13 J. Hyvl, W. Y. Yoshida, A. L. Rheingold, R. P. Hughes a M. F. Cain, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 17562–17565.
- 14 R. C. Smith, P. Gantzel, A. L. Rheingold a J. D. Protasiewicz, *Organometallics*, 2004, **23**, 5124–5126.
- 15 B. A. Chalmers, M. Bühl, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Z. Slawin a P. Kilian, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6247–6250.
- 16 R. Kretschmer, D. A. Ruiz, C. E. Moore, A. L. Rheingold a G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 8176–8179.
- 17 C. L. Dorsey, R. M. Mushinski a T. W. Hudnall, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 8914–8917.
- 18 P. Šimon, F. De Proft, R. Jambor, A. Růžička a L. Dostál, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 5468–5471.
- 19 I. Vránová, R. Jambor, A. Růžička, R. Jirásko a L. Dostál, *Organometallics*, 2015, **34**, 534–541.

- 20 I. Vránová, M. Alonso, R. Jambor, A. Růžička, M. Erben a L. Dostál, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 7376–7380.
- 21 G. Wang, L. A. Freeman, D. A. Dickie, R. Mokrai, Z. Benkó a R. J. Gilliard, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 4335–4339.
- 22 I. Vránová, M. Alonso, R. Lo, R. Sedlák, R. Jambor, A. Růžička, F. De Proft, P. Hobza a L. Dostál, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 16917–16928.
- 23 F. Wang, O. Planas a J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 4235–4240.
- 24 Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling a J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 19473–19479.
- 25 V. Kremláček, *C,N-chelatované organoarsenné sloučeniny – syntéza, struktura a koordinace přechodných kovů*. Univerzita Pardubice, 2017.
- 26 I. Vránová, V. Kremláček, M. Erben, J. Turek, R. Jambor, A. Růžička, M. Alonso a L. Dostál, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 3556–3568.
- 27 M. Kořenková, V. Kremláček, M. Erben, R. Jambor, Z. Růžičková a L. Dostál, *J. Organomet. Chem.*, 2017, **845**, 49–54.
- 28 M. Kořenková, V. Kremláček, M. Erben, R. Jirásko, F. De Proft, J. Turek, R. Jambor, A. Růžička, I. Císařová a L. Dostál, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 14503–14514.
- 29 V. Kremláček, J. Hyvl, W. Y. Yoshida, A. Růžička, A. L. Rheingold, J. Turek, R. P. Hughes, L. Dostál a M. F. Cain, *Organometallics*, 2018, **37**, 2481–2490.
- 30 A. Schmidpeter, v *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, 2001, 363–461.
- 31 K. Karaghiosoff, H. Klehr a A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, 1986, **119**, 410–419.
- 32 Technische Hochschule ‘Carl Schorlemmer’, DD268704A1, 1989, 3.
- 33 F. Tabellion, C. Peters, U. Fischbeck, M. Regitz a F. Preuss, *Chemistry (Easton)*, 2000, **6**, 4558–4566.
- 34 W. Rösch, T. Facklam a M. Regitz, *Tetrahedron*, 1987, **43**, 3247–3256.
- 35 A. Mack, U. Bergsträßer, G. J. Reiß a M. Regitz, *European J. Org. Chem.*, 1999, **1999**, 587–595.
- 36 G. Märkl a W. Hözl, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **29**, 4535–4538.
- 37 H. Ymaguchi, S. Kametani, T. Karakasa, T. Saito a S. Motoki, *Tetrahedron Lett.*, 1982, **23**, 1263–1266.
- 38 S. Motoki, T. Sakai, I. Shinoda, T. Saito a T. Uchida, *Chem. Lett.*, 1993, **22**, 1563–1566.
- 39 R. K. Bansal, N. Gupta, J. Heinicke, G. N. Nikonov, F. Saguitova a D. C. Sharma, *Synthesis (Stuttg.)*, 1999, 264–269.
- 40 J. Heinicke a A. Tzschach, *Zeitschrift für Chemie*, 2010, **20**, 342–343.

- 41 G. Märkl, W. Hölzl, A. Kallmünzer, M. L. Ziegler a B. Nuber, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 4421–4424.
- 42 J. F. N. Keith B. Dillon, François Mathey, *Phosphorus: The Carbon Copy: From Organophosphorus to Phospha-organic Chemistry*, Wiley, 1998.
- 43 J. Heinicke a A. Tzschach, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, 1985, **25**, 345–356.
- 44 J. E. Anthony, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 5028–5048.
- 45 K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme a H. Meyer, *Tetrahedron Lett.*, 1978, **19**, 441–444.
- 46 S. Wu, A. L. Rheingold, J. A. Golen, A. B. Grimm a J. D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 768–773.
- 47 M. P. Washington, V. B. Gudimetla, F. L. Laughlin, N. Deligonul, S. He, J. L. Payton, M. C. Simpson a J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4566–4567.
- 48 F. L. Laughlin, N. Deligonul, A. L. Rheingold, J. A. Golen, B. J. Laughlin, R. C. Smith a J. D. Protasiewicz, *Organometallics*, 2013, **32**, 7116–7121.
- 49 J. C. Worch, D. N. Chirdon, A. B. Maurer, Y. Qiu, S. J. Geib, S. Bernhard a K. J. T. Noonan, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 7462–7469.
- 50 A. J. Ashe, X. Fang, M. Schiesher, A. D. Richardson a K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 7012–7016.
- 51 J. Heinicke a A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **154**, 1–12.
- 52 R. Richter, J. Sieler, A. Richter, J. Heinicke, A. Tzschach a O. Lindqvist, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 1983, **501**, 146–152.
- 53 J. Heinicke, A. Petrasch a A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **258**, 257–269.
- 54 J. Heinicke, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **364**, C17–C21.
- 55 J. Heinicke, B. Raap a A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **186**, 39–50.
- 56 J. Heinicke a A. Tzschach, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, 1984, **20**, 347–356.
- 57 J. Heinicke a A. Tzschach, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 5481–5484.
- 58 A. J. Ashe a X. Fang, *Chem. Commun.*, 1999, **7**, 1283–1284.
- 59 N. Tokitoh, T. Matsumoto a T. Sasamori, *Heterocycles*, 2008, **76**, 981–987.
- 60 D. Y. Zhou, P. M. Miura-Akagi, S. M. McCarty, C. H. Guiles, T. J. O'Donnell, W. Y. Yoshida, C. E. Krause, A. L. Rheingold, R. P. Hughes a M. F. Cain, *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 599–611.
- 61 K. Angermund, A. Eckerle, J. Monkiewicz, C. Krüger a G. Wilke, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **270**, 273–278.
- 62 I. Vránová, M. Alonso, R. Jambor, A. Růžička, J. Turek a L. Dostál, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 2340–2349.

- 63 M. F. Cain, *Comments Inorg. Chem.*, 2020, **40**, 25–51.
- 64 T. A. Zeidan, S. V. Kovalenko, M. Manoharan, R. J. Clark, I. Ghiviriga a I. V. Alabugin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4270–4285.
- 65 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 66 P. Coppens, v *Crystallographic Computing*, eds. F. R. Ahmed, S. R. Hall a C. P. Huber, Munksgaard, Copenhagen, 1970, 255–270.
- 67 A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo a A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 1994, **27**, 1045–1050.
- 68 G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: A program for Crystal Structure Refinement*, Univ. Göttingen, 1997.
- 69 M. Horák a D. Papoušek, *Infračervená spektra a struktura molekul*, Academia, Praha, 1976.
- 70 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008.
- 71 W. J. Hoogervorst, C. J. Elsevier, M. Lutz a A. L. Spek, *Organometallics*, 2001, **20**, 4437–4440.
- 72 J. H. Zhang, P. Li, W. P. Hu a H. X. Wang, *Polyhedron*, 2015, **96**, 107–112.
- 73 W. J. Hoogervorst, K. Goubitz, J. Fraanje, M. Lutz, A. L. Spek, J. M. Ernsting a C. J. Elsevier, *Organometallics*, 2004, **23**, 4550–4563.
- 74 J. Vrána, R. Jambor, A. Růžička, A. Lyčka, F. De Proft a L. Dostál, *J. Organomet. Chem.*, 2013, **723**, 10–14.
- 75 P. Pyykkö a M. Atsumi, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 186–197.
- 76 P. Pyykkö a M. Atsumi, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 12770–12779.
- 77 G. Märkl, A. Kallmünzer, H. Nöth a K. Pohlmann, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 1597–1600.
- 78 H. Onken a J. Lottermoser, *Naturwissenschaften*, 1967, **54**, 560–561.
- 79 M. Bruce, G. Meissner, M. Weber, J. Wiecko a C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 1719–1726.
- 80 A. Moores, T. Cantat, L. Ricard, N. Mézailles a P. Le Floch, *New J. Chem.*, 2007, **31**, 1493–1498.
- 81 G. Maas, J. Fink, H. Wingert, K. Blatter a M. Regitz, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 819–824.
- 82 C. Müller, D. Wasserberg, J. J. M. Weemers, E. A. Pidko, S. Hoffmann, M. Lutz, A. L. Spek, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, R. A. Van Santen a D. Vogt, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 4548–4559.
- 83 G. Märkl a K. -H Heier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1972, **11**, 1017–1019.
- 84 T. Posset, F. Rominger a J. Bümel, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 586–595.

- 85 M. Kořenková, M. Hejda, M. Erben, R. Jirásko, R. Jambor, A. Růžička, E. Rychagova, S. Ketkov a L. Dostál, *Chemistry*, 2019, **25**, 12884–12888.
- 86 G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition*, 2004.
- 87 S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.*, 2001, **37**, 871–885.
- 88 D. V. Partyka, M. P. Washington, J. B. Updegraff, R. A. Woloszynek a J. D. Protasiewicz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 7489–7492.
- 89 B. A. Surgenor, B. A. Chalmers, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, M. Bühl a P. Kilian, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 6856–6866.
- 90 A. Schulz, A. Villinger a A. Westenkirchner, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 3183–3193.
- 91 S. Gómez-Ruiz, R. Wolf, S. Bauer, H. Bittig, A. Schisler, P. Lönnecke a E. Hey-Hawkins, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 4511–4520.
- 92 A. Ziółkowska, S. Brauer a Ł. Ponikiewski, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2019, **645**, 949–954.
- 93 A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, A. G. Orpen a M. Pakulski, *Organometallics*, 1988, **7**, 309–318.
- 94 L. Dostál, V. Kremláček, E. Kertész, Z. Benkő, M. Erben, R. Jirásko, A. Růžička a R. Jambor, *Chem. – A Eur. J.*, 2021, chem.202101686.
- 95 N. Avarvari, P. Le Floch, L. Ricard a F. Mathey, *Organometallics*, 1997, **16**, 4089–4098.
- 96 F. Sanz a J. J. Daly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 511.
- 97 A. J. Ashe, X. Fang a J. W. Kampf, *Organometallics*, 2001, **20**, 2109–2113.
- 98 A. Matsumoto, M. Suzuki, H. Hayashi, D. Kuzuhara, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani a H. Yamada, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 14462–14466.
- 99 V. Kremláček, M. Erben, R. Jambor, A. Růžička, J. Turek, E. Rychagova, S. Ketkov a L. Dostál, *Chem. – A Eur. J.*, 2019, **25**, 5668–5671.
- 100 M. Kořenková, V. Kremláček, M. Hejda, J. Turek, R. Khudaverdyan, M. Erben, R. Jambor, A. Růžička a L. Dostál, *Chem. – A Eur. J.*, 2020, **26**, 1144–1154.
- 101 V. Kremláček, M. Hejda, E. Rychgova, S. Ketkov, R. Jambor, A. Růžička a L. Dostál, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021, DOI:10.1002/ejic.202100648.

10 Přílohy

Seznam publikací diskutovaných v rámci disertační práce:

1. *Heterocycles Derived from Generating Monovalent Pnictogens within NCN Pincers and Bidentate NC Chelates: Hypervalency versus Bell-Clappers versus Static Aromatics*. V. Kremláček, J. Hyvl, W. Y. Yoshida, A. Růžička, A. L. Rheingold, J. Turek, R. P. Hughes a L. Dostál, M. F. Cain. *Organometallics* 2018, **37**, 2481–2490. DOI: [10.1021/acs.organomet.8b00290](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00290)
2. *Non-conventional Behavior of a 2,1-benzazaphosphole: Heterodiene or Hidden Phosphinidene?*. V. Kremláček, E. Kertész, Z. Benkő, M. Erben, R. Jirásko, A. Růžička, R. Jambor a L. Dostál. *Chem. Eur. J.* DOI: [10.1002/chem.202101686](https://doi.org/10.1002/chem.202101686)
3. *From a 2,1-Benzazaarsole to Elusive 1-Arsanaphthalenes in One Step*. V. Kremláček, M. Erben, R. Jambor, A. Růžička, J. Turek, E. Rychagova, S. Ketkov a L. Dostál. *Chem. Eur. J.* 2019, **25**, 5668–5671. DOI: [10.1002/chem.201900805](https://doi.org/10.1002/chem.201900805)
4. *Hetero Diels–Alder Reactions of Masked Dienes Containing Heavy Group 15 Elements*. M. Kořenková, V. Kremláček, M. Hejda, J. Turek, R. Khudaverdyan, M. Erben, R. Jambor, A. Růžička a L. Dostál. *Chem. Eur. J.* 2020, **26**, 1144–1154. DOI: [10.1002/chem.201904953](https://doi.org/10.1002/chem.201904953)
5. *Probing the limits of a C=C bond activation by N-coordinated organopnictogen(I) compounds*. V. Kremláček, M. Hejda, E. Rychigova, S. Ketkov, R. Jambor, A. Růžička a L. Dostál. *Eur. J. Inorg. Chem.* DOI: [10.1002/ejic.202100648](https://doi.org/10.1002/ejic.202100648)

Seznam publikací mimo rámec disertační práce:

6. *A comparative study of the structure and bonding in heavier pnictinidene complexes [(ArE)M(CO)_n] (E = As, Sb and Bi; M = Cr, Mo, W and Fe)*. I. Vránová, V. Kremláček, M. Erben, J. Turek, R. Jambor, A. Růžička, M. Alonso a L. Dostál. *Dalton Trans.* 2017, **46**, 3556–3568. DOI: [10.1039/c7dt00095b](https://doi.org/10.1039/c7dt00095b)
7. *Reactions of N,C,N-chelated pnictinidenes with Rh(I) and Ir(I) complexes: Coordination vs. Transmetalation*. M. Kořenková, V. Kremláček, M. Erben, R. Jambor, Z. Růžičková a L. Dostál. *J. Organomet. Chem.* 2017, **845**, 49–54. DOI: [10.1016/j.jorganchem.2017.02.022](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.02.022)
8. *Heavier pnictinidene gold(I) complexes*. M. Kořenková, V. Kremláček, M. Erben, R. Jirásko, F. De Proft, J. Turek, R. Jambor, A. Růžička, I. Císařová a L. Dostál. *Dalton Trans.* 2018, **47**, 14503–14514. DOI: [10.1039/C8DT03022G](https://doi.org/10.1039/C8DT03022G)

Příloha 1

Příloha 2

Příloha 3

Příloha 4

Příloha 5