

Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze

Katedra organické chemie a radiochemie

Studium dipólových momentů série substituovaných 1-(*p*-X-fenyl)-2-Y-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12) a 1-(*p*-X-fenyl)-12-Y-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12)

Disertační práce

Praha 2006

Mgr. Ladislav Drož

Tato disertační práce byla vypracována na katedře organické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v letech 1998 - 2003 pod vedením doc. RNDr. Václava Všetěčky, CSc.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) samostatně a že řádně cituji všechna převzatá data a skutečnosti.

V Praze dne 25. 4. 2006

Jméno + podpis

Obsah

1. Úvod	1
2. Cíle práce	3
3. Teoretická část	5
3.1 <u>Borany a karborany</u>	5
3.1.1 Struktura a vlastnosti boranových a karboranových skeletů	5
3.1.2 Metody přípravy C-substituovaných <i>ortho</i> a <i>para</i> karboranů	8
3.2 <u>Prekurzory syntézy nesymetricky substituovaných <i>ortho</i> karboranů</u>	18
3.2.1 Syntézy jodarenů	18
3.2.2 Syntézy nesymetricky substituovaných difenylacetylenů	23
3.2.3 Příprava bifenylových a terfenylových donor-akceptorových systémů — methylace deaktivovaných aromatických aminů	24
3.3 <u>Dipólový moment</u>	26
3.3.1 Podstata dipólového momentu	26
3.3.2 Polarizace dielektrika	27
3.3.3 Výpočet hodnot dipólových momentů	30
3.3.4 Interakční dipólový moment	31
4. Experimentální část	32
A. Oxidativní jodace aromátů za použití pyridiniumdichromátu v kyselém prostředí	34
B. Syntézy 4-X-fenylethynylbenzenů a 4-X-fenylethinů	42
C. Syntéza lineárních donor-akceptorových systémů	47
D. Příprava boranových prekurzorů	52
E. Syntéza derivátů monofenyl-1,2-dikarba- <i>kloso</i> -dodekaboranu	54
F. Syntéza derivátů difenyl-1,2-dikarba- <i>kloso</i> -dodekaboranu	63
G. Měření dipólových momentů.....	71

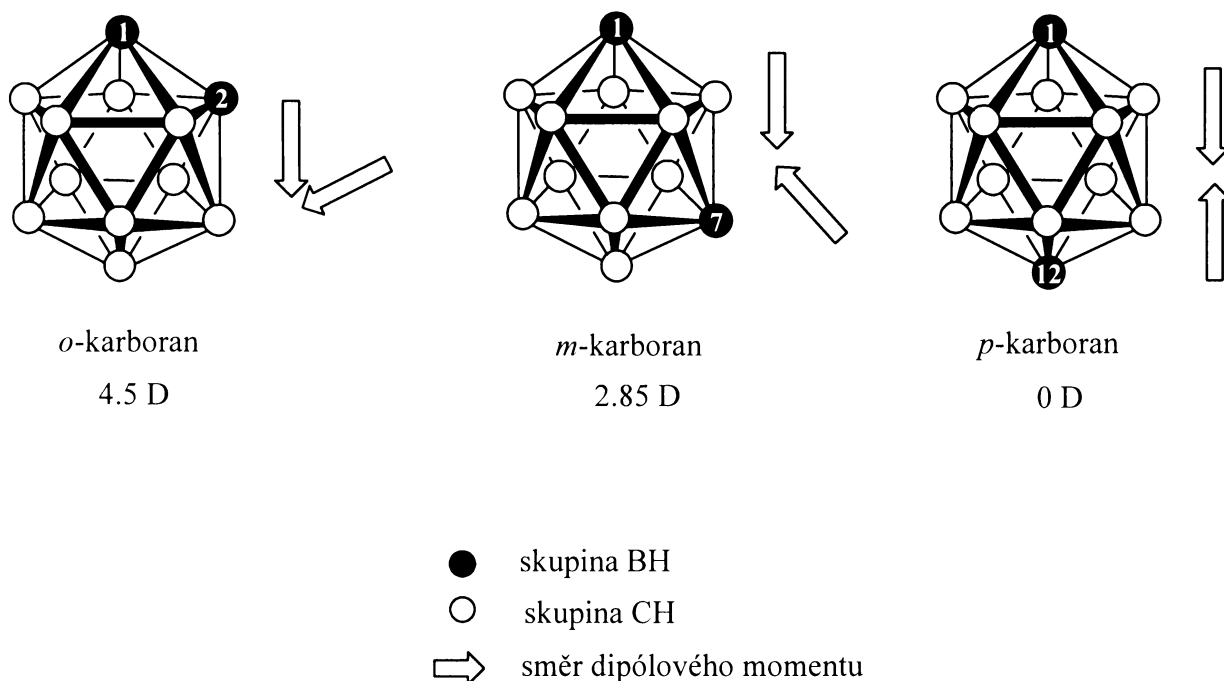
H. Měření dipólových momentů substituovaných 1,2-dikarba- <i>kloso</i> -dodekaboranů(12) ...	72
I. Měření dipólových momentů substituovaných 1,12-dikarba- <i>kloso</i> -dodekaboranů(12) .	75
J. Měření dipólových momentů donor-akceptorově substituovaných aromátů.....	76
K. Měření krystalografických parametrů.....	77
5. Výsledky a diskuse	78
6. Závěr	100
7. Literatura	101
8. Přílohy	105

Seznam použitých zkratek a symbolů

α	- koeficient polarizovatelnosti
C	- kapacita
C_0	- kapacita kondenzátoru ve vakuu
ϵ_r	- relativní permitivita dielektrika
k	- Boltzmannova konstanta
λ	- vlnová délka
M	- molární hmotnost
MW	- mikrovlnné ozařování
μ	- dipólový moment
μ_p	- permanentní dipólový moment
n	- index lomu
P	- molární polarizace
p	- polarizace
P_A	- polarizace atomová
P_E	- polarizace elektronová
p_d	- deformační polarizace
p_o	- orientační polarizace
R_F	- rychlost migrace (<i>retardation factor</i>)
ρ	- hustota
ω	- frekvence

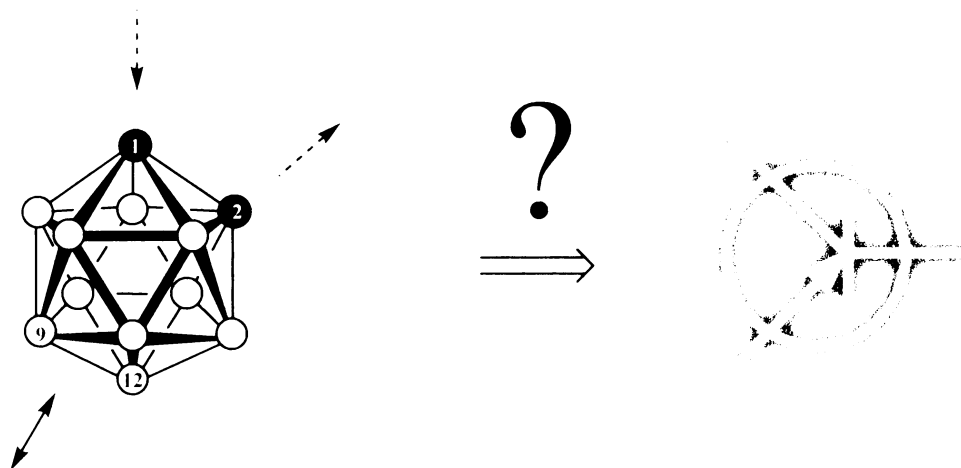
1. Úvod

1,2-, 1,7- a 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaborany(12) (*o*-, *m*- a *p*-karborany) jsou nesporně díky své struktuře přibližující se ikosaedru zajímavé sloučeniny; jejich základní skelet je vystavěn z 10 atomů boru s typickými třířadovými vazbami a relativní elektronegativitou 2,0 a 2 atomů uhlíku s relativní elektronegativitou 2,5 a proto podle vzájemné polohy uhlíkových atomů v karboranovém skeletu vznikají sloučeniny, které se značně liší polaritou. Celou situaci dokumentuje níže uvedený obrázek (dipolový moment nesubstituovaného *o*-, *m*- a *p*-karboranu je 4,5; 2,85 a 0 D).



Když se v 90. letech minulého století hledaly vhodné sloučeniny pro modelování elektrických a elektronických prvků (spínače, vodiče, rezistory atd.) na molekulární úrovni, staly se i *o*- a *p*-karborany vhodným objektem studia. U *o*-karboranu se navíc nabízí otázka, zda by se mezi uhlíky C_1 a C_2 (k nimž mohou být připojeny molekulární vodiče) nedal vytvořit „vodivý kanál“, jehož vodivost by se dala ovlivňovat z poměrně dobře substituovatelných antipodálních poloh karboranového skeletu (B_9 nebo B_{12}) tak, aby nedošlo k přetoku náboje přes karboranový skelet, tj. model jednoduchého spínače. Naopak *p*-karborany – pokud v základním stavu molekuly u nich nedochází k elektronické interakci mezi uhlíky C_1 a C_{12} –

by mohly sloužit jako „molekulární rezistory“. S odstupem času se zdá, že úspěšnější při modelaci elektronických prvků mohou být spíše 2- nebo 3-rozměrné molekulové sítě než jednotlivé molekuly, neméně studium syntetických přístupů a elektrických parametrů molekul, které lze použít k výstavbě podobných sítí, zůstává velmi užitečné.



Jedním z hlavních problémů tzv. molekulární elektroniky – který se stále řeší – zůstává spolehlivé dvoj- a vícepólové připojení molekulárních elektronických prvků k makroskopickým měřicím a napájecím systémům, které by umožnilo v konečné fázi jejich praktické využití. Proto se zatím používají různá náhradní řešení: pro studium elektrických vlastností molekul v základním stavu se používá vhodná substituce elektron-donorovými a elektron-akceptorovými substituenty, která vede k přerozdělení elektronového náboje ve studované molekule nebo její části a do jisté míry tak modeluje vliv připojení „potenciálního rozdílu“ z vnějšího napájecího zdroje. K zjištění míry tohoto přerozdělení lze úspěšně použít metodu dipolových momentů, které jednoznačně postihují právě tento molekulární parametr. Právě tomu je v případě vybraných substituovaných *o*- a *p*-karboranů věnována předložená disertační práce.

2. Cíle práce

Úkolem této disertační práce bylo:

- 1) Připravit vhodnými metodami nesymetricky substituované 4-X-difenylacetyleny, kde X představuje halogen (chlor, brom, fluor), methyl, methoxyl, nitroskupinu a připravit vhodné prekurzory jejich syntézy.
- 2) Připravit sérii čistých 1-(*p*-X-fenyl)-2-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12), kde X představuje halogen (chlor, brom, fluor), methyl, methoxyl, hydroxylovou skupinu.
- 3) Připravit 1-(*p*-X-fenyl)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaborany(12), kde X představuje fluor, amino a N,N-dimethylamino skupinu a dále 9-jod substituované 1,2-diY-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaborany(12) kde Y je vodík, brom a fenyl.
- 4) Připravit sérii čistých 1-(4-fenyl)-2-X-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12), kde X představuje halogen (fluor, chlor, brom, jod), vodík, methyl, *t*-butyl, trimethylsilyl, trimethylstanyl, 2-fenyl-1-ethynylfenylovou skupinu.
- 5) Připravit sérii lineárních donorakceptorových systémů na bázi benzenu, bifenyly a *p*-terfenylu (4-N,N-dimethyl-4'-nitrobifenyl, 4-N,N-dimethyl-4''-nitro-1,1':4',1''-terfenyl).
- 6) Připravit sérii lineárních 1-(4-X-fenyl)-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12), kde X představuje N,N-dimethylamino, methoxy, hydroxyl, trifluormethyl a nitroskupiny a sérii 1-(4-X-fenyl)-12-(4-nitrofenyl)-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12), kde X je hydroxyl, methoxyl, dimethylamino skupina.
- 7) Změřit dipólové momenty řady 1-(*p*-X-fenyl)-2-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12), kde X představuje halogen (chlor, brom, fluor), methyl, methoxyl, hydroxylovou skupinu.
- 8) Změřit dipólové momenty 1-(*p*-X-fenyl)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12), kde X představuje fluor, amino a N,N-dimethylamino skupinu a dále 9-jod

- substituovaných 1,2-diY-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12) kde Y je vodík, brom a fenyl.
- 9) Změřit dipólové momenty 1-(4-fenyl)-2-X-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12), kde X představuje halogen (fluor, chlor, brom, jod), vodík, methyl, *t*-butyl, trimethylsilyl, trimethylstanyl, 2-fenyl-1-ethynylfenylovou skupinu.
 - 10) Změřit dipólové momenty série lineárních donor-akceptorových systémů na bázi benzenu, bifenyly a *p*-terfenyly (4-nitrodimethylanilin, 4-N,N-dimethyl-4'-nitrobifenyl, 4-N,N-dimethyl-4''-nitro-1,1':4',1''-terfenyl).
 - 11) Změřit dipólové momenty série lineárních 1-(4-X-fenyl)-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12), kde X představuje N,N-dimethylamino, methoxy, hydroxyl, trifluormethyl a nitroskupiny a série 1-(4-X-fenyl)-12-(4-nitrofenyl)-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12), kde X představuje hydroxyl, methoxyl, dimethylamino skupinu.

3. Teoretická část

3.1 Borany a karborany

3.1.1 Struktura a vlastnosti boranových a karboranových skeletů

Borany a karborany jsou po chemické stránce velmi různorodé látky a charakterizuje je řada strukturních a fyzikálně chemických zvláštností, pro které nemá organická chemie příměry. Některé z nich vynikají silnou reaktivitou a jsou dokonce i samozápalné (*arachno-*, *nido-* borany), jiné jsou zase neobyčejně stálé a to i za velmi drastických podmínek (*kloso-* borany). Obecně je možné říci, že jejich stabilita roste s uzavřeností jejich struktury a se zvyšujícím se poměrem atomů boru vůči vodíku. Příkladem může být chemické chování diboranu, který je plynný a na vzduchu samozápalný oproti dekarboranu, který je pevnou látkou a je možné ho destilovat bez rozkladu s vodní parou [1].

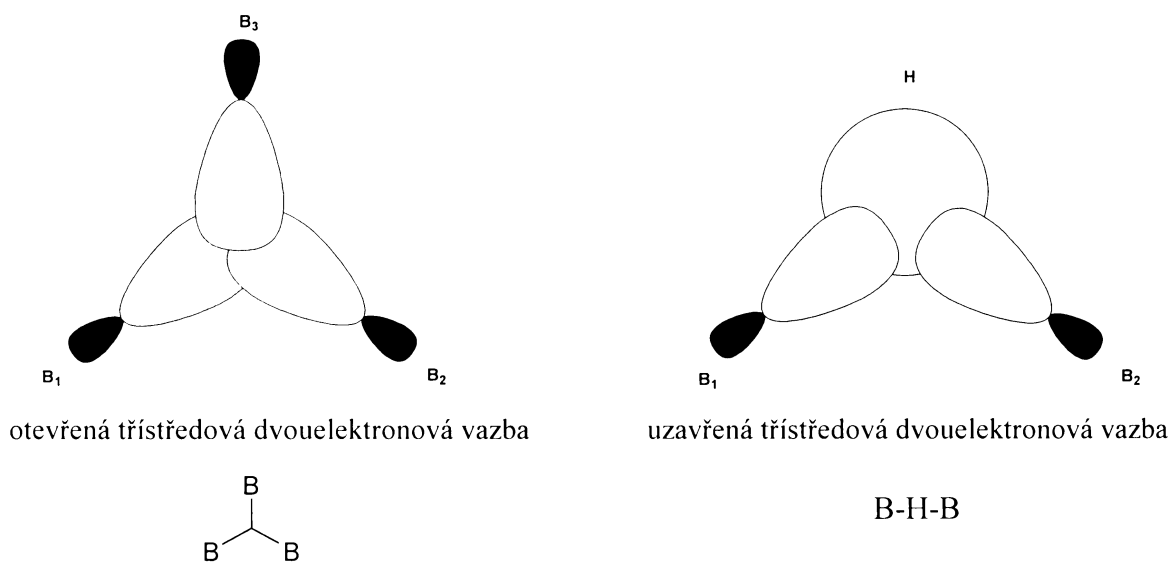
Charakteristickými vlastnostmi uzavřených karboranů, které je třeba zmínit, je jejich stabilita vůči vodě a alkoholům, dále pak odolnost proti působení oxidačních činidel a silných minerálních kyselin (konc. H_2SO_4 , 100% HNO_3). Naproti tomu *ortho* i *meta* karboran neodolá působení silných bází a v protickém prostředí dojde k selektivnímu otevření za vzniku *nido*-karboranových anionů. Z dalších významných vlastností, které karboranovým systémům patří je bezesporu i jejich schopnost substituce vodíkových atomů a to jak na uhlíkovém, tak i na borovém atomu. Přímá elektrofilní substituce na karboranech probíhá bez degradace ikosaedrické klece a je upřednostňována na borových atomech. Jako příklad je možné uvést halogenaci, alkylaci, sulfhydylaci. Pro tyto jejich vlastnosti bývají často také označovány jako tzv. pseudoaromatické sloučeniny.

Karborany vynikají také mimořádnou tepelnou stabilitou. Snášejí dobře až extrémní podmínky. Teprve při teplotách kolem 400-500°C dochází k přesmyku *o*-karboranu na *m*-karboran a až při teplotách nad 600°C dochází k jeho další izomerizaci na *p*-karboran [2].

Je také nutné také poznamenat, že všechny otevřené borany jsou krajně toxické, neboť se vstřebávají při kontaktu kůží a dýcháním [3].

Zvláštnosti vedoucí k výstavbě polydeltaedrálních skeletů jsou uvedeny v přehledu:

- Atom boru má ve valenční sféře tři elektrony, ale jen čtyři orbitály, které jsou ve stabilních sloučeninách zaplněné (rozdíl od uhlíku, který má ve valenční sféře čtyři elektrony a čtyři orbitály). Z tohoto důvodu je bor elektronově deficitním prvkem.
- Bor vytváří snadno třístředové vazby, kde tři stejné nebo různé atomy sdílejí jeden elektronový pár (Viz obr. č. 1):



Obrázek č. 1

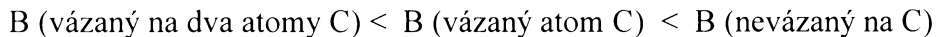
- Přítomnost vícestředových vazeb způsobuje vznik prostorových útvarů ve tvaru pravidelných mnohostěnů nebo jejich částí. Pro tyto útvary je charakteristická vazba atomů boru ke čtyřem až sedmi sousedním atomům.
- Spojováním prostorových útvarů vznikají struktury, které mají společnou vazbu, vrchol, hranu nebo plochu.

Atom boru může být v molekule nahrazen jiným atomem (heteroatomem např. C, N, S, Si, P atp.) za vzniku heteroboranových sloučenin.

Některá zobecnění týkající se *kloso-(o-, m-, p-)*-karboranů [4, 5]:

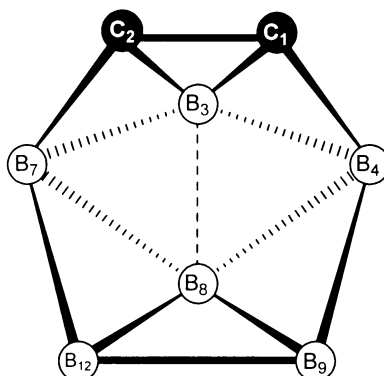
- Atom uhlíku je v průřezu menší než atom boru. Z toho vyplývá i kratší vazebná délka vazby B-C 165 pm.
- Vzdálenost vazby B-B roste se zvyšujícím se koordinačním číslem. Vazebná délka vazby B-B pro koordinační číslo 6 je 177 pm.

- Velikost vazby C-C dvou sousedících uhlíků v molekule *o*-karboranu je 165 pm.
- Elektronová hustota vyskytující se na atomu boru stoupá v této řadě:



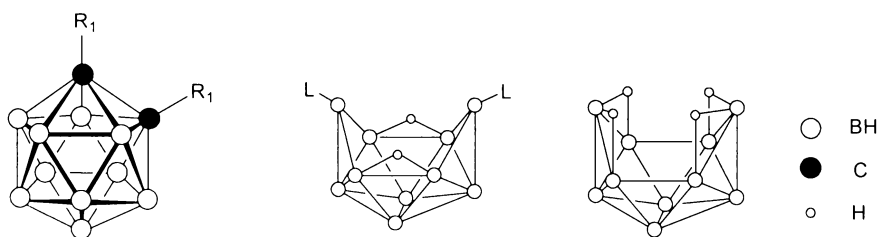
- Skupina B-H je elektronegativnější než skupina C-H a to i přesto, že elektronegativita uhlíku je nižší. Tato skutečnost je důsledkem toho, že atom uhlíku přispívá do skeletu ikosaedru třemi elektrony, zatímco bor jen dvěma, čímž se stane výrazně kladným centrem v molekule.

Na základě toho, že C-C vazba je kratší než C-B a B-B vazba delší než vazba C-B je možné vytvořit prostorový model molekuly *ortho*-karboranu. Je zřejmé, že molekula *ortho*-karboranu nemá ideální, symetrické ikosaedrální uspořádání jako jeho o dva bory bohatší kolega ($B_{12}H_{12}^{2-}$ dodekaboranový anion) [5] (Viz obr. č. 2).



Obrázek č. 2

Při psaní vzorců *ortho*-karboranů a substituovaných dekaboranů budeme užíváno struktur idealizovaných (Viz. Obrázek č. 3).



Obrázek č. 3

3.1.2 Metody přípravy C-substituovaných *ortho* a *para* karboranů

Metody přípravy substituovaných derivátů *ortho*-karboranu a *para*-karboranu lze na základě surovinové základny rozdělit do několika skupin:

1. Metody vycházející z 6,9-bis(ligand)-dekaboranu
2. Metody vycházející z dekaboranu $B_{10}H_{14}$
3. Metody vycházející z jiných komponent než z 6,9-bis(ligand)-dekaboranu a dekaboranu
4. Metody vycházející z *ortho*-karboranu
5. Metody vycházející z *para*-karboranu

1. Reakce vycházející z 6,9-bis(ligand)-dekaboranu

Nejčastěji používanou metodou pro přípravu derivátů *ortho*-karboranů je postup založený na reakci 6,9-bis(ligand)-dekaboranu $B_{10}H_{12}L_2$ s různě substituovanými acetyleny provedený zpravidla zahříváním v nepolárním aprotickém rozpouštědle. Pokud jsou skupiny R_1 a R_2 identické, připraví se tak symetrické deriváty *o*-karboranu. Jestliže skupiny R_1 a R_2 jsou různé, umožní tato metoda připravit nesymetricky substituované deriváty *o*-karboranu. V případě difenyl substituovaných *o*-karboranů byl tento způsob přípravy až do nedávné doby jedinou možnou syntetickou alternativou jejich přípravy. Jestliže jednou ze skupin R_1 a R_2 je vodík, získá se tak výhodně C-mono-substituovaný derivát *o*-karboranu. Jedním z faktorů ovlivňujícím výtěžek této reakce je reakční teplota, jejíž volba je závislá na charakteru L a typu použitého acetyleny. Jako rozpouštědel se nejčastěji používá nepolárních aromatických uhlovodíků (benzen, toluen). Výtěžky těchto reakcí jsou značně závislé na použitém ligandu v bisligand derivátu a reaktivitě substituovaného acetyleny [4, 6, 7, 8, 9] (Viz schéma č. 1).

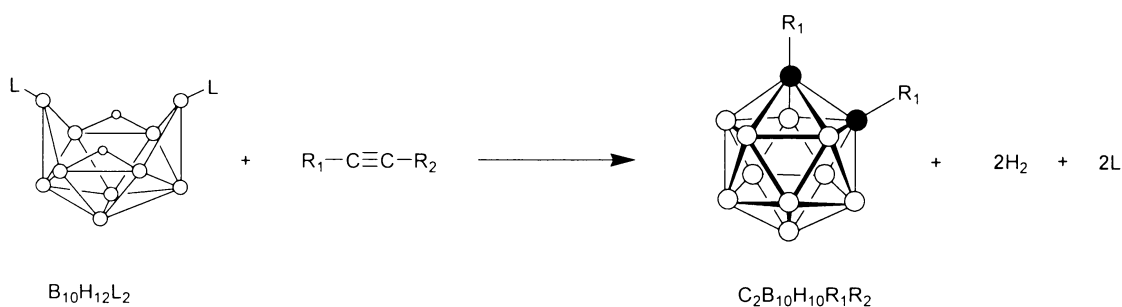


Schéma č. 1

Provedení reakce je samozřejmě limitováno počtem snadno dostupných alkynových derivátů a dále také tím, že reakce je omezena pouze na alkyny, které nenesou funkční skupiny schopné borohydridové redukce. V takovém případě potom probíhají vedlejší reakce, které ve většině případů nad tvorbou kýženého substituovaného *ortho*-karboranu převáží. Tím je okruh možného využití této reakce omezen.

Pravděpodobný mechanismus vzniku *ortho*-karboranového skeletu znázorněného schématem č. 1 probíhá s největší pravděpodobností podle níže uvedeného schématu (Viz schéma č. 2) [23]:

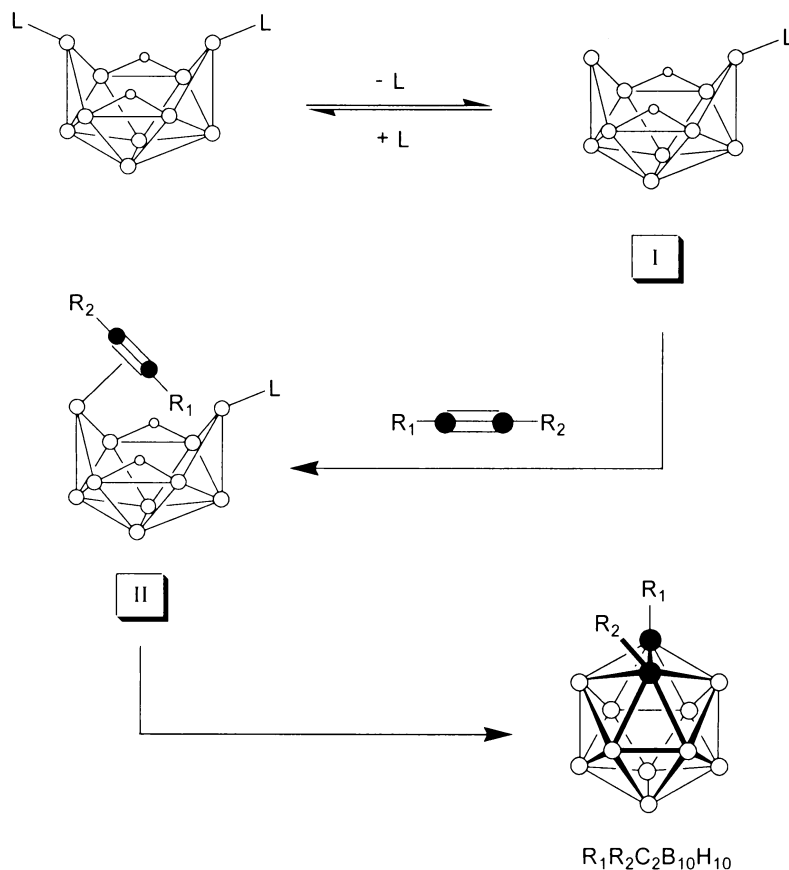


Schéma č. 2

V prvním kroku dojde zřejmě k odštěpení jednoho z ligandů L za vzniku monoligand dekarboranového aduktu (I). Tento velmi reaktivní intermediát poskytuje s aktivní trojnou vazbou monoligand-acetylendekaboranový adukt (II), který se po odštěpení druhého ligandu uzavírá na 1-R₁-2-R₂-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12).

Samotný 6,9-bis(ligand)-dekaboran je možné připravit buď reakcí dekaboranu s ligandem L (viz schéma č. 3), nebo selektivní záměnou ligandů (silnější báze vytlačí slabší) [4] (viz. schéma č. 4).

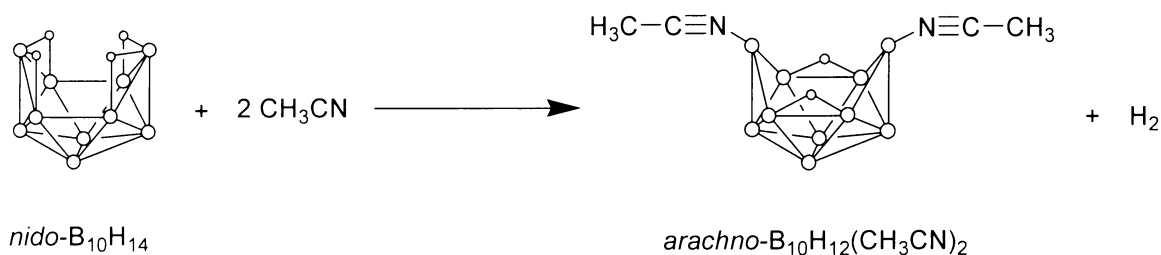


Schéma č. 3

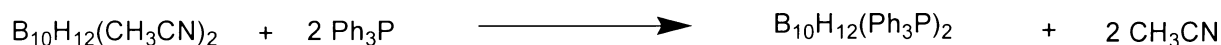
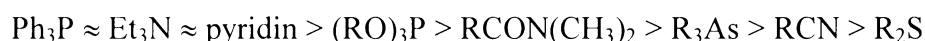


Schéma č. 4

Po navázání ligandu dojde k aktivaci molekuly dekaboranu, která je nutná pro rozšíření klastru (uzavření *kloso*-dodekaboranu). Stabilita aduktů $B_{10}H_{12}L_2$ klesá v řadě:



Mezi často používané báze patří ty, u nichž je vazba mezi ligandem a borovým atomem nejslabší. Z tohoto důvodu se používá thioetherů a nitrilů jako vhodných ligandů pro uvedenou reakci. Etherní adukty tvoří.

2. Reakce vycházející z dekaboranu $B_{10}H_{14}$

Byla popsána také přímá cesta vedoucí k přípravě *ortho*-karboranových derivátů vycházející přímo z dekaboranu. Syntéza se provádí tak, že se nechá dekaboran reagovat se substituovaným acetylenem za přítomnosti Lewisovy báze. Při reakci je nutné vyvarovat se nadbytku Lewisovy báze, neboť její přebytek snižuje výtěžek reakce [7, 10, 11] (viz. schéma č. 5) Tato metoda je zatížena stejnými nevýhodami uvedenými v odstavci 1.

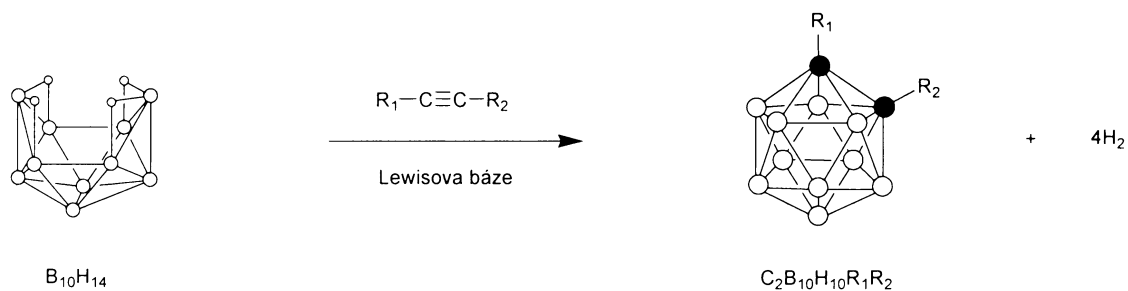


Schéma č. 5

3. Reakce vycházející z jiných komponent než z 6,9-bis(ligand)-dekaboranu a dekaboranu

Jednou z možností je například reakce, ve které je výchozí látkou alkalická sůl tetrahydridoboritanu. Jeli tetrahydridoboritan zahříván na 185 °C přechází na dekahydrodekaboranový dianion, který po následné reakci s chlorovodíkem a diethylsulfidem poskytuje 6,9-bis(diethylsulfid)-dekaboran. Ten již známým způsobem reaguje se substituovaným acetylenem za vzniku derivátu *ortho*-karboranu [12, 13] (viz schéma č. 6). Aplikací tohoto postupu je možné se vyhnout práci s vysoce toxickým dekaboranem.

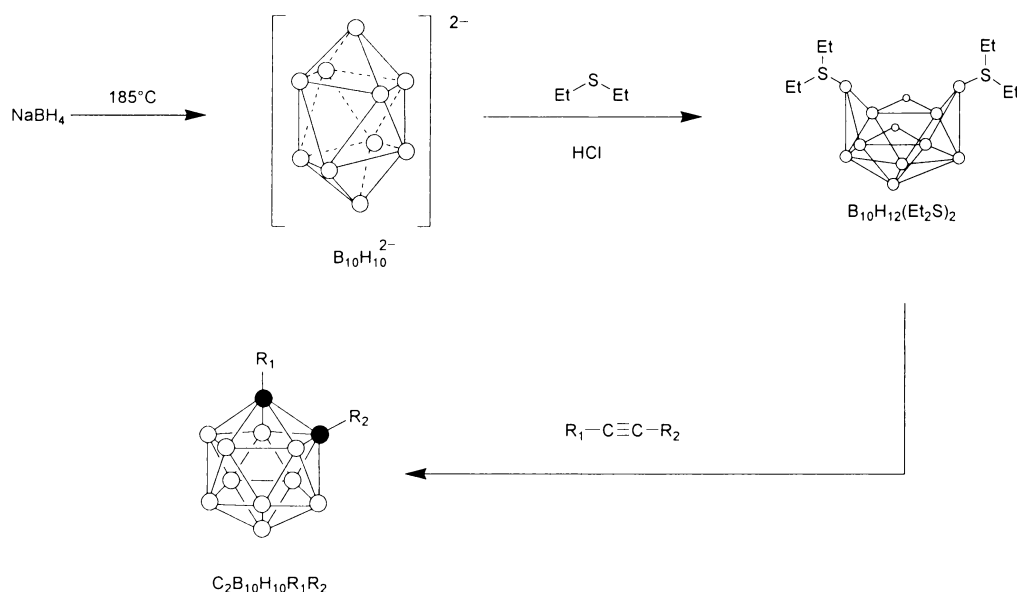


Schéma č. 6

4. Přípravy vycházející z *ortho*-karboranu

Výchozí látkou je v tomto případě samotný 1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12). V době, kdy se uvažovalo o tom, že by borany mohly být účinným vysokoenergetickým raketovým

palivem, vyráběl se *ortho*-karboran průmyslově v mnohakilogramových množstvích v USA a bývalém SSSR. Dnes je tato chemikálie už i komerčně dostupná a lze ji v malých množstvích připravit i laboratorně.

A) Elektrofilní mono-C-substituce:

Elektrofilní mono-C-substitucí za řízených podmínek je možné na uhlíky karboranové klece zavést selektivně jeden substituent R (alkyl, benzyl, COOH, halogenid). Reakci lze provést například tak, že se předem připravená mono-lithná sůl *o*-karboranu, získaná působením BuLi za nízké teploty, nechá reagovat s příslušným nukleofilem (alkylhalogenidem, halogenidem, CO₂ apod.). Příprava monolithné soli je ovšem komplikovaná vzhledem k existující rovnováze mezi mono-lithnou a di-lithnou solí. Při substituční reakci potom dochází ke vzniku jak mono substituovaného tak disubstituovaného derivátu a reakční směs je z tohoto důvodu také kontaminována samotným *o*-karboranem, viz schéma č. 7 [14].

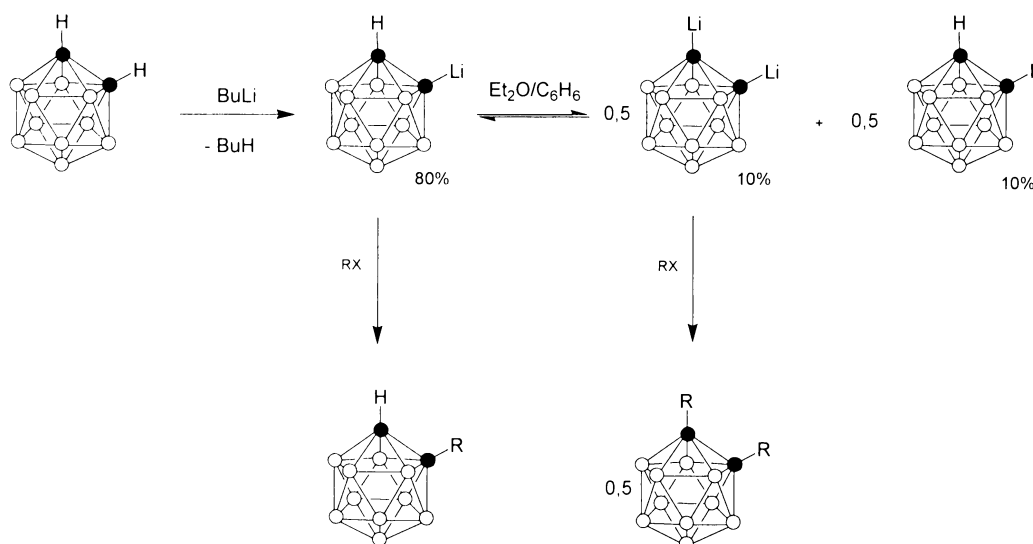


Schéma č. 7

Tento nedostatek se podařilo odstranit Hawthornově skupině zavedením *tert*-butyldimethylsilylové chránicí skupiny na jeden z atomů uhlíku v molekule *o*-karboranu. Chráněný prekurzor se v dalším kroku aktivuje BuLi a vzniklá mono-lithná sůl chráněného *o*-karboranu se nechá reagovat s příslušným elektrofilem. Deprotekcí za mírných podmínek pomocí tetrabutylammonium fluoridu se odstraní sililová chránicí skupina a získá se tak v dobrém výtěžku příslušný mono-C-derivát, viz schéma č. 8 [15].

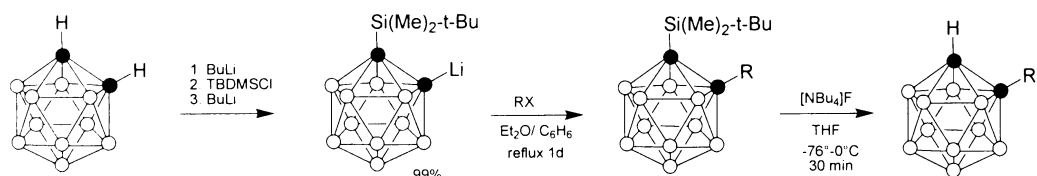


Schéma č. 8

Uvedené substituce lithných solí *o*-karboranu podléhají alkylaci pouze v případě, kdy substituci uskutečňující elektrofil, vznikající z RX , je dostatečně reaktivní. Tato podmínka je splněna v případě alifatických halogenderivátů a tosylátů a také halogen derivátů benzylového a allylového typu. Arylhalogenidy za těchto podmínek nereagují.

Vznik $C_{OK}-C_{aryl}$ vazby reakcí *o*-karboranu s arylhalogenidem byl poprvé popsán Wadeho skupinou [16]. Reakce se provádí tak, že monolithná sůl *o*-karboranu vzniklá reakcí $BuLi$ s *o*-karboranem v 1,2-dimethoxyethanu se působením $CuCl$ nebo CuI v pyridinu převede na příslušnou měďnou sůl. Ta se v dalším reakčním kroku (bez izolace) nechá reagovat s příslušným aryljodidem ve smyslu Ullmanovy reakce viz schéma č. 9.

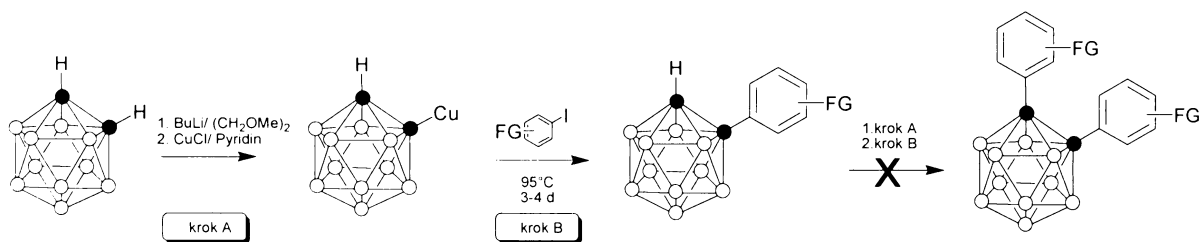


Schéma č. 9

Uvedenou metodou je možné zavést na uhlíkový atom *o*-karboranové klece pouze jeden arylový fragment a to bez nutnosti chránění. Všechny pokusy o zavedení druhé arylové skupiny do molekuly 1-fenyl-*o*-karboranu však selhaly. Pouze v případě měďné soli 1-(2-pyridyl)-*o*-karboranu působením jodbenzenu byl získán disubstituovaný produkt v dobrém výtěžku.

Teprve v minulém roce byla publikována metoda umožňující zavedení druhého arylového substituentu do molekuly 1-fenyl-*o*-karboranu. Reakce se provede tak, že na sodnou nebo draselnou sůl 1-aryl-*o*-karboranu připravenou jeho reakcí s NaH nebo KO^tBu v DMF se působí substituovaným 1-fluor-4-nitrobenzenem. Autorům se ale nepodařilo zavést jiný aryl

než substituovaný flournitrobenzen. V ostatních případech reakce selhala viz schéma č. 10 [17].

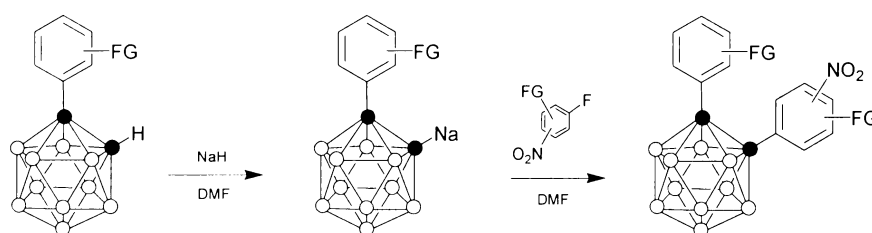


Schéma č. 10

Naproti tomu substituce lithné soli 1-aryl-*o*-karboranu probíhá poměrně snadno. Nutným předpokladem je, že elektrofil není objemově příliš náročný pro přiblížení k záporně nabitému a fenylem stíněnému uhlíku *o*-karboranové klece, viz schéma č. 11 [18].

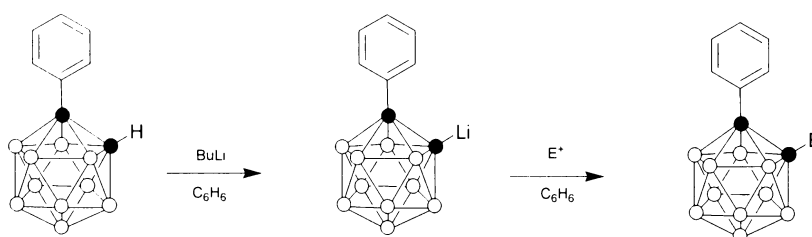


Schéma č. 11

B) Transformace a zavedení funkčních skupin

Druhou variantou je možnost selektivními reakcemi transformovat nebo zavádět funkční skupiny do uhlíkových řetězců a kruhů, vázaných na uhlících 1 a 2 v molekule *o*-karboranu. Příkladem takové reakce může být regioselektivní nitrace 1-fenyl-*ortho*-karboranu nitrační směsí, kdy dochází k zavedení nitroskupiny do polohy 3 a 4 na aromatickém kruhu, viz schéma č. 12 [19, 20, 21] (24):

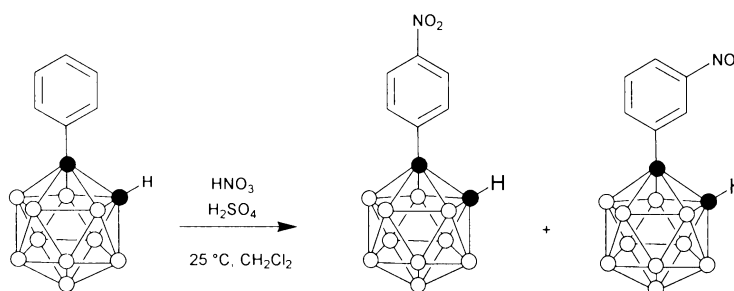


Schéma č. 12

Jako příklad jednoho typu cílené funkční transformace může být uvedena Sandmayerova reakce, uskutečněná působením halogenidu měďného na diazotovaný 1-(4-aminofenyl)-*ortho*-karboran [22], viz schéma č. 13. Do tohoto oddílu spadá samozřejmě celá možná škála dalších organických reakcí, které je možné uskutečnit na těchto typech sloučenin. Z těchto důvodů se jimi zde nebude podrobně zabýváno.

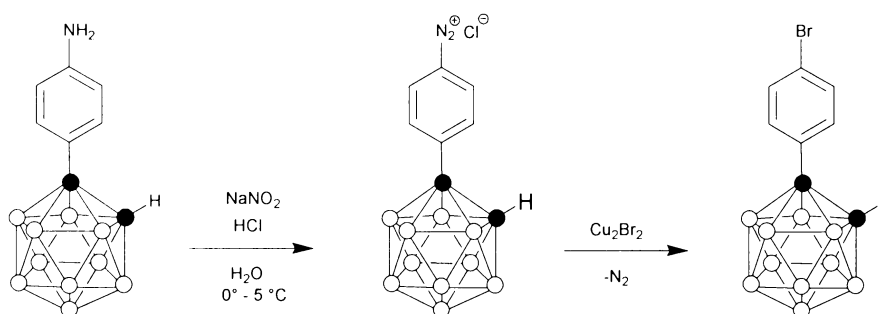
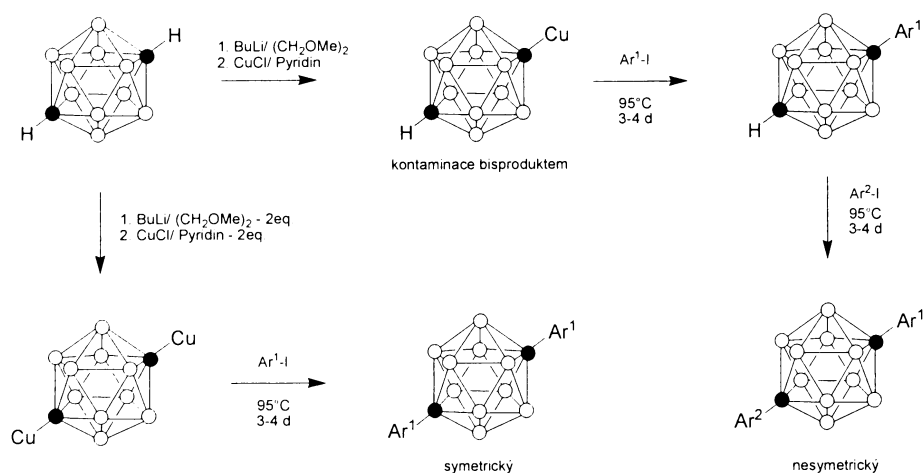


Schéma č. 13

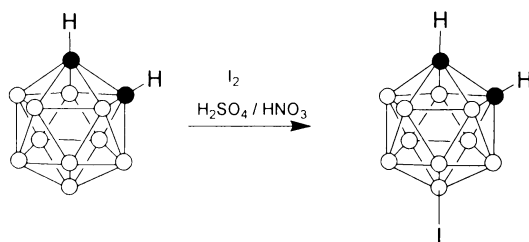
5. Přípravy vycházející z *para*-karboranu

Pro přípravu derivátů 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranu(12) (*para*-karboranu) je výhodné vycházet přímo ze samotného *para*-karboranu, který je dostupný zahříváním *meta*-karboranu při teplotách kolem 700°C . Podobně jako u *ortho*-karboranu byla v případě *para*-karboranu Wadeho skupinou zavedena stejná metodika pro vznik $\text{C}_{\text{PK}}-\text{C}_{\text{aryl}}$ vazby která byla použita pro *o*-karboran (Ullmanovy reakce) [16]. Vzhledem k tomu, že *para*-karboran je bifunkční substrát a uhlíkové atomy leží navzájem v antipodálních polohách, je monoarylace komplikována (na rozdíl od *ortho*-karboranu) vznikem směsi mono- a bis- arylovaného produktu. Tato směs se musí od sebe chromatograficky rozdělit. Bisarylderiváty se získají snadno působením přebytku arylhalogenidu na $\text{Cu}_2(p\text{-CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})$ připraveného z dilithné soli *p*-karboranu a CuI . Pro arylaci monosubstituovaného *p*-karboranu byla použita analogická metoda, kdy se monosubstituovaný *p*-karboran převede na příslušnou měďnou sůl která se v dalším kroku nechá reagovat se substituovaným aryljodidem, viz schema č. 14 [24, 25].

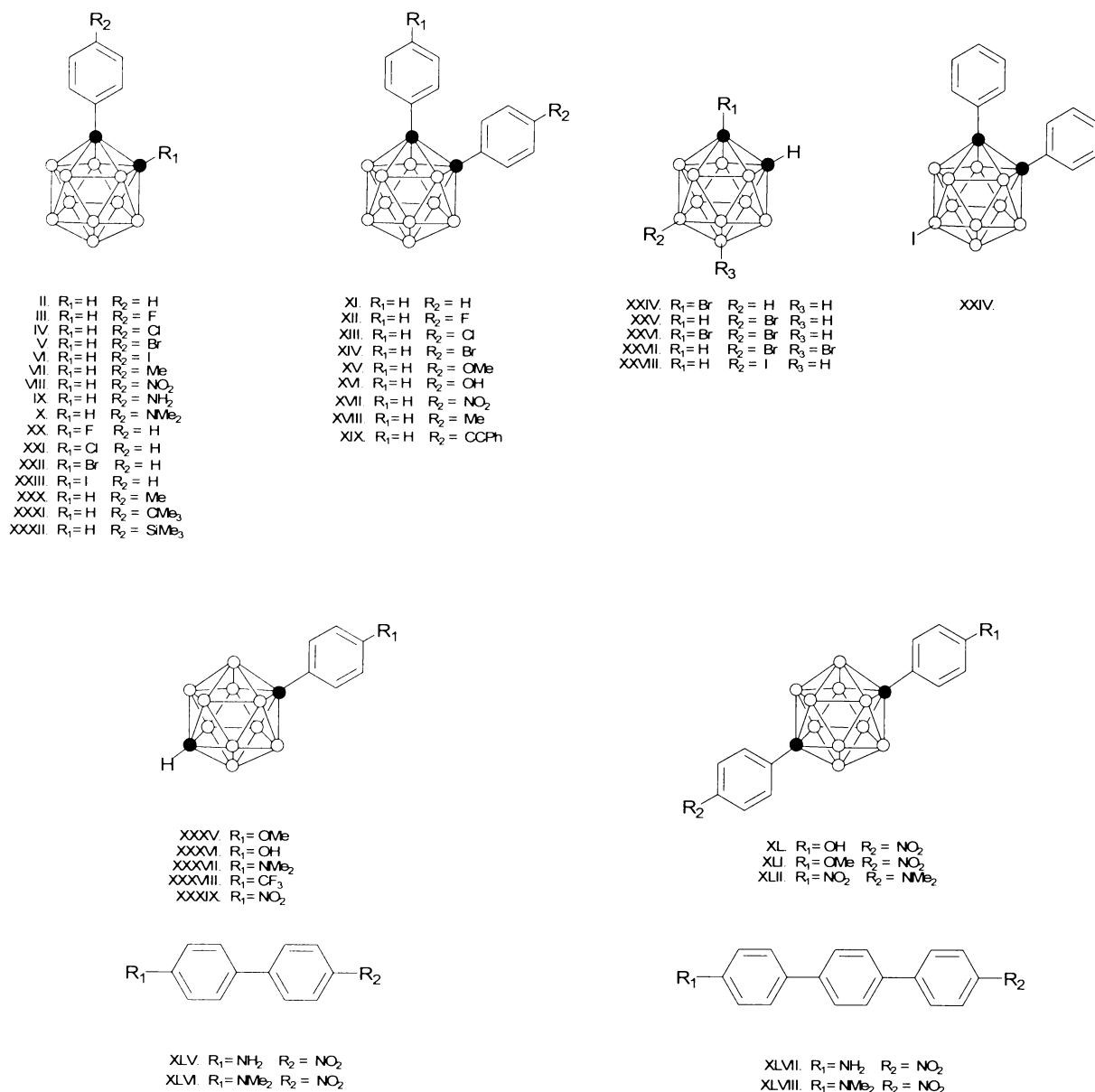


6. Přípravy B-substituovaných *ortho*-karboranů

Příprava B-substituovaných ikosaedrických derivátů dikarba-*closo*-dodekaboranů byla studována v úplných počátcích výzkumu těchto látek. Díky rozložení elektronové hustoty v jejich molekulách dochází při elektrofilních reakcích přednostně k substituci na atomech boru. V případě *ortho*-karboranu na atomech B-9 a v menší míře i B-8 [26, 27]. V případě radikálových podmínek dochází například působením chloru k úplnému nahrazení všech atomů vodíku na atomech borového klastru.



Na základě uvedeného přehledu metod, kterými je možné získat C a B substituované *ortho* a *para* karborany budou pro měření dipólových momentů připraveny níže uvedené řady sloučenin viz obrázek č. 4



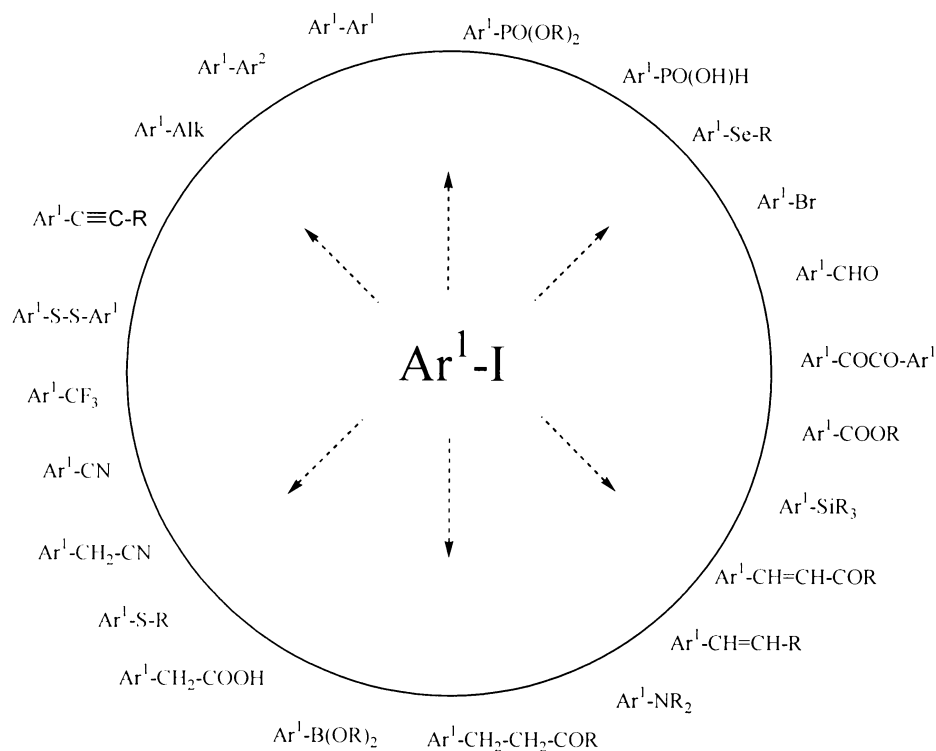
obrázek č. 4

3.2 Prekurzory syntézy nesymetricky substituovaných *ortho* karboranů

3.2.1 Syntézy jodarenů

Před vlastní syntézou substituovaných 1-X-2-Y-1,2-dikarba-closododekaboranů(12) bude potřeba připravit řadu reakčních prekurzorů. Jedněmi z nich jsou příslušné jodované substituované aromatické uhlovodíky. Bude jich dále využito pro syntézu nesymetricky substituovaných difenylacetylenů.

Halogenované aromatické sloučeniny tvoří již přes 150 let velikou skupinu látek s ohromným potenciálem využití. Své uplatnění našly v různých oborech lidské činnosti, především v chemickém průmyslu a organické syntéze a dále pak v technické a medicínské praxi. Zvláštního postavení si potom v posledních 50 letech vydobily aromatické jodderiváty a to především pro svou zvýšenou reaktivitu při substitučních reakcích na rozdíl od brom- a chlorderivátů. Jejich využití jako prekurzorů v organické syntéze spolu s bouřlivým rozvojem organometalické katalýzy pro vytváření C-C, C-B, C-P, C-M, C-S, C-Se, C-X vazeb a dále pak značených derivátů jodu ^{125}I a ^{131}I v medicíně a biologii je v posledních několika desetiletích enormní (viz obrázek č. 5).



Obrázek č. 5

Stejně tak se zároveň relativně velkému zájmu chemiků v technické a patentové literatuře těší i problematika metod syntéz substituovaných jodarenů. Především pak efektivních a ekologicko-ekonomických metod jejich přípravy [28 - 30].

Souhrnně je možné metody vedoucí k přípravě jodarenů rozdělit do několika základních skupin. Patří sem přímá jodace, Sandmayerova reakce, jod-demetalace, substituce různých funkčních skupin (jiná než Sandmayerova reakce a demetalace),

Díky specifickým vlastnostem jodového atomu (na rozdíl od ostatních halogenů), je možné ve většině případů zavést jodový atom na aromatický skelet pomocí volného jodu čistě regioselektivně a za příslušných podmínek a možnostech substrátu i v požadovaném poměru. Přímá jodace aromatických uhlovodíků a jejich derivátů použitím jodu probíhá na rozdíl od přímé bromace a chlorace odlišně. A to především proto, že přímá jodace je vratnou reakcí (viz schéma č. 16).

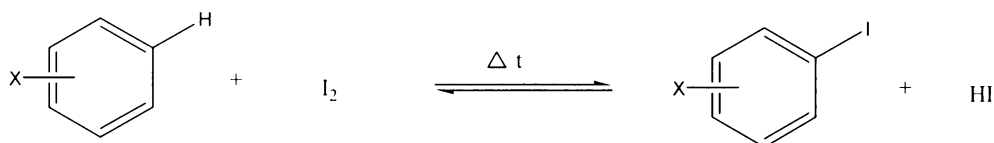


Schéma č. 16

Z uvedeného schématu vyplývá, že uvolněný jodovodík na pravé straně rovnice vystupuje díky svému oxidačně redukčnímu potenciálu vůči aryljodidu jako redukční činidlo, které je schopné redukovat zpět organicky vázaný jod na jod a mateřský uhlovodík. Tuto reakci navíc podporuje především zvýšená teplota, zpravidla nutná pro provedení reakce. Pokud chceme zmiňovaný děj potlačit, musíme vznikající jodovodík z reakční směsi odstraňovat. Pro technické provedení reakce se nabízí dvě možné cesty jak odstraňování jodovodíku zajistit.

Neutralizační metody:

První možností je neutralizace vznikající jodovodíkové kyseliny na jodid například pomocí rtuťnatých solí [31, 32, 33] nebo uhličitanů a hydrogenuhličitanů [34]. Další možností je vázání jodovodíku pomocí síranu stříbrného na nerozpustný jodid stříbrný [35]. V těchto

případech se však o polovinu zreagovaného jodu přichází a proto jeho dávkované reakční množství musí být dvojnásobné oproti dále uvedeným metodikám.

Oxidačně redukční metody:

Ekonomicky výhodnějšími a tím i zajímavějšími metodami jsou jednoznačně metody založené na využití oxidačních činidel přímo v reakční směsi. Jejich působením na uvolněný reakční jodovodík, je možné velmi snadno a zpravidla za mírných podmínek převést vznikající HI zpět na výchozí reakční jod. Takto regenerovaný jod se potom může účastnit další reakce podle schématu č. 17.

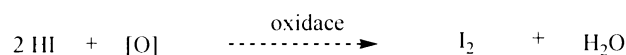


Schéma č. 17

Toto provedení je mimořádně výhodné, protože rovnováha vratné jodace je posunována doprava díky odstraňování jodovodíku a zároveň i regenerací jodu a zvyšováním jeho koncentrace na straně levé. Při tomto způsobu provedení lze teoreticky a velmi efektivně využít 0,5 eq jodu na 1 eq aromátu. Pro přímou jodaci jodem a pro odstraňování jodovodíku jeho převedením *in situ* na jod byla postupem času navržena celá řada oxidačních species a reakčních systémů. V přehledu lze uvést výčet těchto doposud použitých, více či méně účinných oxidačních systémů:

I_2 - peroxidisíran tetrabutylammonia [36], I_2 – peroxidisíran *n*-butyltrifenyolphosfónia v acetonitrilu [37], I_2 – oleum [38], I_2 – peroxoboritan sodný [39], I_2 – peroxid vodíku [40], I_2 – peroxidisíran sodný/AcOH/ CCl_4 [41] I_2 – $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ v acetonitrilu [42], I_2 – $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sorbovaný na silikagelu [43], I_2 – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sorbovaný na silikagelu v dichlormethanu [44], I_2 – fluor [45], I_2 – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ za katalýzy $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ v dichlormethanu [46], I_2 - oxid jodičný/ H_2SO_4 [47], I_2 - oxid dusičitý/AcOH- H_2O nebo $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ nebo Amberlite IR-200CTM [48], I_2 - oxid chromový/AcOH/ Ac_2O /konc. H_2SO_4 [49], I_2 - octan olovičitý [50], I_2 - kyselina dusičná/ kyselina sírová [51], I_2 - kyselina jodičná/konc. H_2SO_4 [52], I_2 - kyselina jodistá [53], I_2 – jodistan sodný, I_2 – jodičnan sodný [54], I_2 – NaIO_4 v konc. kyselině sírové [55], I_2 - peroctoová kyselina [56], I_2 – bis(trifluoroacetoxy)jodbenzen [57], I_2 – bis(acetoxy)jodbenzen [58] I_2 - H_2O_2 .močovina/AcOEt [59] I_2 - H_2O_2 .močovina za účasti mikrovlnného ozařování [60] I_2 –

KMnO₄/100% AcOH/konc. H₂SO₄ nebo 80% AcOH [61], I₂ – KMnO₄/AcOH/Ac₂O/ konc. H₂SO₄ [62], I₂ – aktivovaný oxid mangančitý [62], I₂ – M₂Cr₂O₇/ konc. kyselina sírová /AcOH/CCl₄ (M= Li, Na, K, NH₄) [63, 64] I₂ – kyslík/ katalýza solemi chromu a manganu v kyselém prostředí [65].

Komplexní studie věnovaná působení některých oxidačních činidel byla publikována teprve nedávno [66]. Autoři zkoumali vliv různých oxidačních činidel (CrO₃, KMnO₄, aktivovaný MnO₂, HIO₃, NaIO₃ a NaIO₄) na přímou jodaci jodem v 90% kyselině sírové.

Pro vlastní elektrofilní aromatickou jodaci je nutné, aby v reakční směsi vznikalo za daných podmínek dostatečné množství příslušného elektrofilního jodačního činidla.

Například modulací molárního množství reakčních činidel (poměr CrO₃/jodu a množství koncentrované H₂SO₄) při jodaci aromátů za použití oxidu chromového jako oxidačního činidla vůči reakci podléhajícímu substrátu je možné zajistit to, aby v jodační reakční směsi mohl vznikat v přebytku nestálý I⁺ (vhodný pro zavedení do molekul arenů a aktivovaných arenů) nebo více elektrofilní rovněž nestálý I^{III+} (vhodný pro jodaci deaktivovaných aromátů) podle rovnic ve schématu č. 18 [30, 49, 67]:

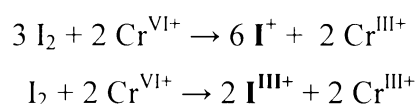


Schéma č. 18

Následně potom dochází v jodační reakční směsi k reakcím mezi nestabilními kationy jodu a aromatickým substrátem podle schématu č. 19 nebo č. 20:

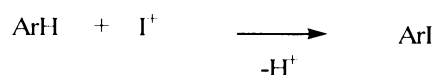


Schéma č. 19

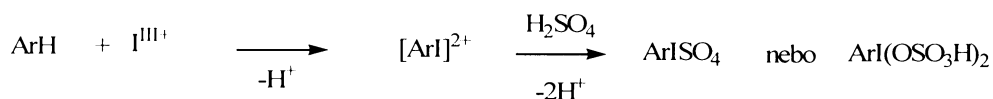


Schéma č. 20

Při reakci podle schématu č. 19 dochází přímo ke vzniku stabilního a konečného produktu (aryljodidu), zatímco reakce podle schématu č. 20 probíhá přes neizolované meziprodukty ArISO_4 nebo $\text{ArI}(\text{OSO}_3)_2$. Ty se v dalším kroku redukčně zpracovávají působením přebytku vodného roztoku siřičitanu sodného a poskytují kýžený aryljodid, viz schéma č. 21.

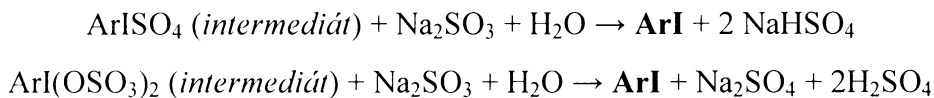


Schéma č. 21

Použití oxidu chromového jako oxidačního činidla může s sebou přinášet řadu obtíží. Nevýhodou při jeho zavádění je například to, že je extrémně hygroskopický a nespodno se s ním na atmosféře manipuluje. Za zajímavou, ale doposud neprozkoumanou variantu se nám jeví použití dichromanu pyridinia jako vlastního oxidačního činidla v silně kyselém prostředí ($\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$).

Pyridinium dichromát je známé a snadno připravitelné i komerčně dostupné a levné oxidační činidlo [68], oblíbené je zvláště pro své selektivní oxidační účinky, které jsou závislé především na typu použitého aprotického rozpouštědla a teplotě. Jeho nespornou výhodou pro jeho využití v organické syntéze je, na rozdíl od dichromanů alkalických kovů a amoniaku, dobrá rozpustnost v organických rozpouštědlech (dimethylformamid (0,9 g/ml), dichlormethan, octová kyselina, acetanhydrid a další [69]). Jeho další nespornou výhodou je fakt, že je na rozdíl od oxidu chromového nehygroskopický, snadno se s ním na atmosféře manipuluje, není citlivý k rozkladu na vzduchu ani světle (lze ho po dobu několika let skladovat bez známek rozkladu).

Pro přípravu aryljodidů, potřebných meziproduktů pro další syntézy nesymetricky substituovaných difenylacetylenů a substituovaných fenylacetylenů acetylenů, bude zavedena nová metoda pro zavedení jodového atomu použitím oxidačního systému $\text{I}_2/(\text{Py})_2\text{Cr}_2\text{O}_7/$ konc. H_2SO_4 v acetanhydridu a octové kyselině. Substituovanými systémy budou za těchto podmínek aktivované (aromatické uhlovodíky, fenylethery) i deaktivované aromatické uhlovodíky (halogenaromáty, aromatické kyseliny, nitroderiváty).

3.2.2 Syntézy nesymetricky substituovaných difenylacetylenů

Acetylenové deriváty jsou nesporně mnohostranně využitelné sloučeniny s velkým významem a využitím právě v syntetické organické chemii. Z tohoto důvodu se téma jejich přípravy těšilo a těší pořád velkému zájmu. Byla publikována celá řada metod jejich přípravy. Jednou z prvních průkopnických metod zavedených bezmála před 50 lety se stala tzv. Stephens-Castrova metoda přípravy diarylacetylenů [70,71]. Její podstatou je spojení terminálního uhlíkového atomu trojné vazby s jiným uhlíkem za vzniku nové C-C vazby. Reakce se provádí působením měďné soli alkynu za přítomnosti aminu na příslušný aryl halogenderivát v bezvodých podmínkách, viz schéma č. 22.

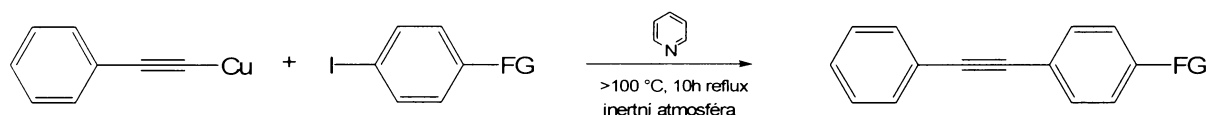
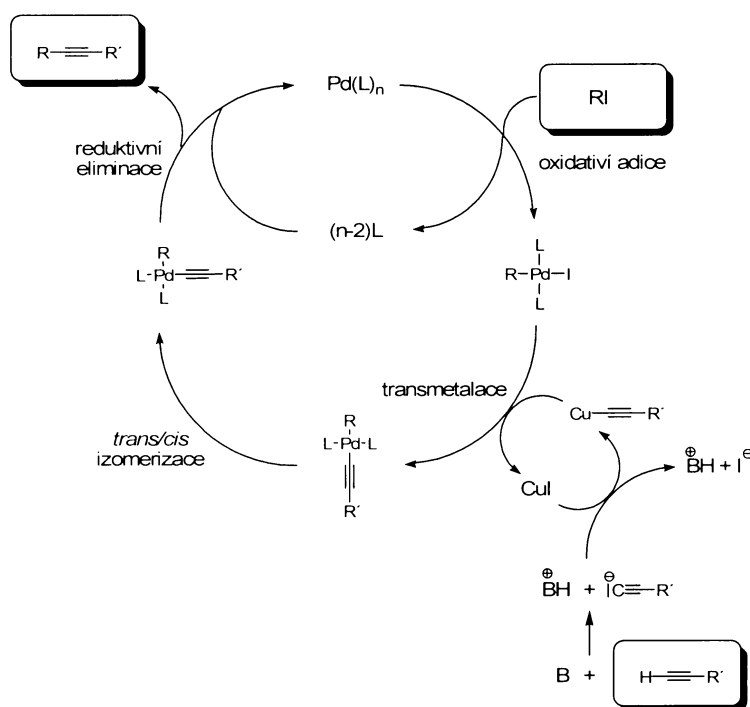


Schéma č. 22

Toto řešení s sebou zároveň přináší i řadu obtíží (vysoká teplota, příprava nestabilního kuprátu, nutné absolutně bezvodé prostředí, inertní atmosféra, molární přebytky použité báze) pro její využití. Postupem času byly podmínky a činidlová základna této reakce různě, více či méně úspěšně modifikovány, a tak původní Stephens-Castrova metoda je ve svém využití dostupná v řadě modifikací.

Velikým rozmachem pro chemii acetylenů znamenalo mimo jiné i zavedení palladiových katalyzátorů pro přípravu C-C vazeb. Takovým příkladem může být známá Sonogashirova reakce, která je palladiovou obdobou Stephens-Castrovy reakce. Při C-C spojení se využívá účinku působení bis(trifenylfosfín)palladium) chloridu za přítomnosti jodidu měďného na terminální alkyne a arylhalogenid v bazickém prostředí alifatického aminu. Reakce se přitom provádí za velmi mírných podmínek. Reakce se běžně označuje jako Sonogashirova reakce [72]. Na obrázku č. 6 je schématicky znázorněn průběh Sonogashirovy reakce, která probíhá v několika krocích.



Obrázek č. 6

Výtěžek reakce je značně závislý na řadě faktorů. Faktory které významně ovlivňují úspěšné provedení reakce mohou být například volba vhodné báze, rozpouštědla, reakční doba, typ použitého katalyzátoru atd. Řada modifikací Sonogashirovi reakce se potom zaměřuje právě na zkoumání změny těchto reakčních podmínek. Jako báze našli využití například alifatické primární a sekundární aminy [73], uhličitany [74], amoniak [75], kvartérní amoniové báze [76] nebo jejich vzájemné kombinace a řada dalších [77].

Pro inspiraci a zavedení vhodných podmínek vlastní přípravy nesymetricky substituovaných difenylethyňů bude využito Sonogashirovy reakce v Moriho provedení [76], kdy jako účinné báze bude použito vodného roztoku hydroxidu tetrabutylammonia. Budou tak známou metodou v mírné modifikaci nově připraveny příslušné monosubstituované difenylethyňy.

3.2.3 Příprava bifenylových a terfenylových donor-akceptorových systémů — methylace deaktivovaných aromatických aminů

Jedněmi z často používaných funkčních skupin pro studium přerozdělení hodnot elektronového náboje v molekulách organických sloučenin jsou nitroskupina jako akceptor a dimethylaminoskupina společně s amino skupinou jako donor elektronů. Jejich vzájemným

působením může docházet k zajímavému přerozdělení náboje směrem od donorové skupiny k akceptorové.

Vhodnými látkami pro sledování těchto vlivů jsou příslušné *para*-disubstituované lineární oligofenyleny a to především bifenyl a *p*-terfenyl. Nitrací těchto aromatických uhlovodíků a následně selektivní redukcí příslušných dinitroderivátů je možné připravit kýžený 4-amino-4'-nitrobifenyl a 4-amino-4''-nitroterfenyl, viz schéma č. 23 [78, 79, 80].

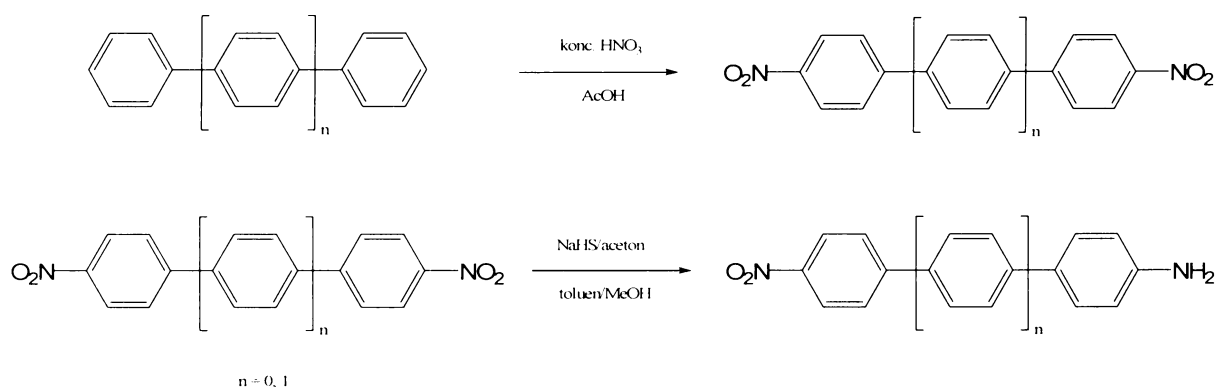


Schéma č. 23

Pro transformaci aminoskupiny na terciární dimethylaminoskupinu existuje v literatuře řada postupů a metod. Bohužel v případě silně deaktivovaných a málo bazických aromatických aminů (především *p*-nitroanilínů) tyto metody selhávají a dialkylace, pokud ji lze vůbec provést, probíhá v malém výtěžku. Jedněmi z často používaných činidel pro přímou dialkylaci deaktivovaných aromatických aminů jsou například MeI [81] a dimethylsulfát.[82] MeI je velmi reaktivní methylační činidlo a práce s ním jsou zatíženy nepříjemným faktem jeho nízkého bodu varu. Proto jeho použití vyžaduje u deaktivovaných substrátů i několikanásobný molární přebytek a často práci v uzavřených aparaturách. V případě deaktivovaných aromatických aminů při jeho použití vznikají často směsi mono a dimethylovaných produktů, ve kterých monomethylderivát převažuje [83]. Dimethylsulfát je naproti tomu činidlo s vysokým bodem varu a proto není zvýšenou teplotou jeho použití limitováno. Alkylace dimethyl sulfátem aromatických aminů se provádí zpravidla tak, že se k vodnému nebo chloroformovému roztoku aminu přidá dimethylsulfát za současného přidavku vodného roztoku hydroxidu sodného. Teplota při tomto způsobu provedení nesmí přesáhnout 35°C (nad touto teplotou převládá hydrolýza dimethylsulfátu). Dimethylace nitroanilínů dimethylsulfátem probíhá v dobrém výtěžku jen v případě *m*-nitroanilínu. Za těchto podmínek

však alkylace *o*- a *p*-nitroanilinu neprobíhá vůbec [82]. Alkylace *p*-nitroanilinu dimethylsulfátem byla také provedena bez přídavku báze pouhým smísením a zahříváním obou komponent při 155 °C. Výtěžek v tomto provedení však dosáhl jen 31%. [84] Jednou z alternativ, která byla použita pro metylaci slabě bazické amino skupiny je reakce s 40% vodným formaldehydem za redukčního působení borohydridu sodného v kyselém prostředí. Výtěžky v tomto provedení dosahují přes 90% [85].

O tom, že využití dimethylsulfátu, jako levného a snadno dostupného methylačního činidla je stále aktuální svědčí i nedávno publikovaná metoda jeho využití pro alkylation fenolů, za podmínek mikrovlnného ozařování, kdy během několika minut za použití báze dochází k metylaci fenolů ve výborných výtěžcích [86].

Revizí těchto postupů a zavedením, v současné době se stále více uplatňujícího, mikrovlnného ozařování pro alkylation nitroanilínů a deaktivovaných amínů pomocí dimethylsulfátu, bude vedena snaha o nalezení vhodných podmínek, pro jeho vhodnou aplikovatelnost.

3.3 Dipólový moment

3.3.1 Podstata dipólového momentu

Vznikne-li vazba mezi dvěma atomy, které se od sebe liší elektronegativitou, dojde k nahromadění záporného náboje na atomu s vyšší elektronegativitou (elektronegativní atom) a tím vznikne odpovídající přebytek kladného náboje na atomu s nižší elektronegativitou (elektropozitivní atom) [87]. Vazba je více či méně polarizována a představuje elektrický dipól, který můžeme definovat jako dvojici stejně velkých nábojů opačného znaménka ve vzdálenosti r . Dipól pak můžeme charakterizovat dipólovým momentem μ a definovat ho vztahem (i):

$$\mu = q \cdot r \quad (i)$$

kde r , udané v metrech, je vzdálenost mezi atomy a q , v coulombech, absolutní hodnotou náboje. Rozměrem dipólového momentu v soustavě SI je potom coulombmetr [Cm]. Dodnes se však s výhodou používá starší jednotka debye [D] soustavy CGSES, která je definována

jako dipólový moment dvou opačných elementárních nábojů, jejichž vzdálenost je 1 angström. Vztah mezi nimi je:

$$1D = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

Molekuly v jejichž struktuře jsou atomy spojeny dvěma nebo více vazbami, které mají dipólový charakter, je výsledný dipólový moment dán vektorovým součtem dipólových momentů jednotlivých vazeb (ii):

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i \quad (\text{ii})$$

kde n je počet vazeb s dipólovým charakterem a $\vec{\mu}_i$ je dipólový moment charakterizující i -tou vazbu. Dipólový moment je vektorová veličina s konvenčně určeným směrem od kladného náboje k zápornému. Měřením lze zjistit jen jeho absolutní hodnotu. Určení směru dipólového momentu není vždy triviální záležitostí a lze ho snadno určit jen v některých případech, například je-li v molekule přítomna osa symetrie (vektor $\vec{\mu}$ leží v této ose). Jinak se směr vektoru dipólového momentu určuje pomocí vektorového sčítání dipólových momentů jednotlivých vazeb a to buď graficky nebo výpočtem.

Kromě toho existují molekuly, které mají nulový dipólový moment i když obsahují vazby mezi atomy s různou elektronegativitou. Takový případ nastane, když molekula obsahuje střed symetrie. Těmto molekulám s nulovým dipólovým momentem říkáme nepolární a ostatním s nenulovým dipólovým momentem pak polární.

3.3.2 Polarizace dielektrika

Jednou z dalších charakteristických vlastností látek je zda vedou či nevedou elektrický proud. Na základě toho můžeme látky rozdělit na vodiče a nevodiče (dielektrika). Prakticky většina organických látek patří mezi nevodiče.

Vložíme-li látku se zanedbatelnou elektrickou vodivostí do vnějšího elektrického pole o malé intenzitě, dojde k mírnému vychýlení elektronů z rovnovážných poloh. Elektrické pole způsobuje oddálení těžiště záporného a kladného náboje a dielektrikum se tím polarizuje. Posun těžišť je tím větší, čím větší je intenzita elektrického pole. Elektrické pole indukuje v molekulách dipóly vždy a to bez ohledu na to, zda dipóly v molekulách již existovaly či nikoliv.

Je zřejmé, že interakce dielektrika s vnějším elektrickým polem poskytne nějakou experimentálně zjištěnou veličinu, která bude pro každé dielektrikum charakteristická. Zařízením v němž je možné homogenní elektrické pole vytvořit a danou veličinu měřit je kondenzátor. V nejjednodušším případě jej tvoří dvě nepříliš od sebe vzdálené paralelně orientované kovové desky. Kapacita kondenzátoru je definována vztahem (iii):

$$C = \frac{Q}{V} \quad (\text{iii})$$

kde C je kapacita, Q volný náboj v coulombech a V napětí na kondenzátoru ve voltech. Pokud označíme kapacitu kondenzátoru ve vakuu C_0 (tj. mezi deskami je vakuum), pak je-li prostor mezi deskami vyplněn dielektrikem, můžeme jeho kapacitu definovat vztahem (iv):

$$C = \varepsilon_r \cdot C_0 \quad (\text{iv})$$

kde ε_r je relativní permitivita dielektrika.

Pro celkovou velikost polarizace molekuly můžeme psát vztah (v):

$$p = p_d + p_0 \quad (\text{v})$$

kde p_d označuje deformační polarizaci a má význam indukovaného dipólového momentu v jednotce objemu (vi):

$$p_d = N_A \cdot \frac{\rho}{M} \cdot \alpha \cdot E \quad (\text{vi})$$

kde N_A je Avogadrova konstanta, ρ hustota, M molární hmotnost, E intenzita elektrického pole a α je polarizovatelnost molekuly. p_0 v rovnici (v) označuje orientační polarizaci. Ta je dána snahou molekul s permanentním dipólovým momentem se navíc zorientovat v elektrickém poli ve směru siločar tohoto pole.

Dále zavádíme ještě molární polarizaci P , která je definována jako polarizace vztažená na molární objem a jednotkovou intenzitu pole (vii):

$$P = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_A \cdot \alpha \quad (\text{vii})$$

Velikost molární polarizace lze také vypočítat podle Clausius-Mosottiho rovnice (viii):

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_A \cdot \alpha \quad (\text{viii})$$

kde ε je permitivita dielektrika. Molární polarizace v rovnici (vii) vyjadřuje pouze příspěvek indukovaných dipólů. Přidáním aditivního členu, zahrnujícího příspěvky permanentních dipólů získáme Debyeovu rovnici (ix):

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_A \cdot \alpha + \frac{4}{9} \cdot \frac{\pi \cdot N}{k \cdot T} \cdot \mu_p^2 \quad (\text{ix})$$

kde k je Boltzmannova konstanta, T absolutní teplota v kelvinech a μ_p je permanentní dipólový moment molekuly. Koeficient polarizovatelnosti může být považován za součet atomových a elektronových příspěvků a můžeme psát (x):

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = P_A + P_E + \frac{4}{9} \cdot \frac{\pi \cdot N}{k \cdot T} \cdot \mu_p^2 \quad (\text{x})$$

kde P_A je atomová polarizace a P_E je elektronová polarizace.

Elektronová polarizace

Elektronová polarizace vzniká posunem elektronů vůči jádrům, přičemž dochází k deformaci orbitalů v molekule [88] tento typ polarizace lze pozorovat jak u polárních tak i nepolárních dielektrik. Elektronovou polarizaci je možné zjistit z indexu lomu. Index lomu je definován jako poměr rychlosti šíření světla ve vakuu a v prostoru vyplněném dielektrikem (xi):

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (\text{xi})$$

kde c_0 je rychlost světla ve vakuu a c rychlost světla v daném prostředí. Působením střídavého pole (viditelné a UV záření) dochází v molekule pouze k interakci s elektrony. Atomové jádro má totiž příliš vysokou hmotnost na to, aby bylo schopno zaregistrovat tyto rychlé změny.

Podle elektromagnetické teorie světla platí, že čtverec indexu lomu odpovídá permitivitě (xii):

$$n^2 = \varepsilon \quad (\text{xii})$$

Při zvyšování frekvence záření dochází ke snížení hodnoty polarizace, protože molekuly nejsou schopny tak rychlé orientace ve střídavém poli. Třetí výraz proto v rovnici (X) vymizí, a s použitím Lorenz-Lorentzovy rovnice můžeme psát (xiii):

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = P_E \quad (\text{xiii})$$

kde R je molární refrakce. Hodnotu R můžeme považovat za dobrou aproximaci elektronové polarizace.

Atomová polarizace

Atomová polarizace vzniká posunem atomových jader. Její hodnotu lze zjistit s obtížemi např. měřením indexu lomu v infračervené oblasti. Příspěvek atomové polarizace, i když dosahuje relativně malých hodnot nelze zanedbat a zpravidla se odhaduje na 5 až 15 % P_E .

3.3.3 Výpočet hodnot dipólových momentů

Platnost Debeyovy rovnice je omezena na plyny za normálního tlaku. Je tedy jasné, že její použití pro zjišťování hodnot dipólových momentů organických látek bude velmi malé. Bylo třeba najít postup, který by umožnil měřit dipólové momenty ve zředěných roztocích v nepolárních rozpouštědlech. Využitím pravidla o aditivitě polarizací lze naměřené hodnoty permitivity rozdělit na příspěvky vztahující se k roztoku a na příspěvky rozpuštěné látky (xiv):

$$\frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \cdot \frac{1}{\rho_{12}} = w_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_1} + w_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_2} \quad (\text{xiv})$$

kde w je hmotnostní zlomek. Index 1 označuje veličiny pro čisté rozpouštědlo, index 2 označuje veličiny pro rozpuštěnou látku a index 12 označuje veličiny pro roztok. Tato rovnice platí pro nízké koncentrace rozpuštěné látky za předpokladu, že nedochází ke vzniku asociátů mezi molekulami rozpouštědla a rozpuštěné látky. K výpočtu dipólového momentu v roztocích byla vypracována řada postupů. Např. metoda Guggenheima a Smithe (kterou také měření byla provedena) je založena na měření hodnot ε_{12} a n_{12} sady roztoků o různých koncentracích, které spolu s hodnotami ε_1 a n_1 pro čisté rozpouštědlo umožňují vypočítat P_0 , P_E (hodnota P_A je ve výpočtu již zahrnuta). Metoda využívá k extrapolaci na nekonečné

zředění lineární závislosti ε_{12} a n_{12}^2 na ω_2 . Získané směrnice α a γ se použijí v rovnici pro výpočet orientační polarizace $(P_0)_{2\infty}$ (xv):

$$(P_0)_{2\infty} = 3 \cdot M_2 \cdot v_1 \cdot \left[\frac{\alpha}{(\varepsilon_1 + 2)^2} - \frac{\gamma}{(n_1^2 + 2)^2} \right] = \frac{4 \cdot \pi \cdot N_A}{9 \cdot k \cdot T} \cdot \mu_p^2 \quad (\text{xv})$$

kde v_1 je převrácená hodnota hustoty rozpouštědla.

Číselná hodnota dipólového momentu v jednotkách debye [D] se vypočítá podle vztahu (xvi):

$$\mu_p = 0,221 \sqrt{(P_0)_{2\infty}} \quad (\text{xvi})$$

3.3.4 Interakční dipólový moment

U konjugovaných molekul je často obtížné určit, jakým formálním mechanismem dochází (indukčním nebo mesomerním efektem) k přerozdělení náboje. Proto se pro potřeby interpretace dipólových momentů zavádí tzv. interakční moment (IM).

V případě lineárních disubstituovaných sloučenin, které jsou také částí předmětu této práce, se IM definuje relativně snadno. Hodnotu jeho velikosti lze získat tak, že od hodnoty experimentálně určeného dipólového momentu disubstituované sloučeniny se odečte vektorový součet hodnot pro obě monosubstituované sloučeniny (xvii).

$$IM = \mu_{Y-A-Z} - (\mu_{Y-A} + \mu_{A-Z}) \quad (\text{xvii})$$

Pokud je hodnota interakčního momentu nenulová, svědčí to o tom, že uvedené substituenty na sebe navzájem působí, což má za následek přerozdělení elektronové hustoty v této molekule.

Experimentální část

Obecné poznámky

Průběh reakcí a identita připravených sloučenin byla sledována pomocí TLC na silikagelových foliích typu Merck typ 5554 s vrstvou silikagelu Kieselgel 60 F₂₅₄ Silufol a Silufol UV₂₅₄ (Sklárny Kavalier). Jako vyvíjecích soustav bylo použito petroletheru, hexanu, tetrachlormethanu a směsi benzen-hexan (1:2 obj.). Detekce karboranů byla provedena iodovými parami (bíle skvrny – vhodné pouze pro desky Silufol), v ostatních případech bylo použito UV záření (UV lampa UVS-54, 254 nm). *o*-karborany byly s výhodou detegovány také pomocí sprejování TLC chromatogramu 3 % vodným roztokem dusičnanu stříbrného po předcházející degradaci karboranového skeletu 5 % methanolickým roztokem methoxidu nebo hydroxidu draselného. Degradace karboranového skeletu se provede tak, že TLC chromatogram se po vyvinutí sprejuje methanolickými roztoky MeOK nebo KOH a poté se inkubuje po dobu přibližně 1 minuty na 150 °C. Po ochlazení TLC chromatogramu na laboratorní teplotu se *o*-karborany detegují jako černé skvrny na bílém pozadí (ochlazení TLC destičky je nezbytně nutné). Metoda je mimořádně citlivá a dají se jí prokázat i stopová množství *o*-karboranů. Sprejováním TLC chromatogramu roztokem 3 % dusičnanu draselného lze spolehlivě prokázat nido a rachno borany, které se po postřiku zobrazí jako černé skvrny přičemž *o*-karborany neruší.

Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu typu Silpearl (Sklárny Kavalier) Merck Kieselgel 60.

Hmotová spektra byla měřena na spektrometru Inkos 50 fy Finnigan MAT. V případě fenylocetylenů technikou GC MS a v případě karboranů technikou EI. Plynový chromatograf nebyl kalibrován, naměřené hodnoty procentuálního zastoupení je nutno brát jako přibližné mající informativní charakter.

Použité chemikálie byly získány od firem Lachema, Fluka, Aldrich, Merck.

Body tání byly určeny na Koflerově bloku a nebyly korigovány.

¹H NMR spektra byla měřena na přístrojích fy Varian UNITY 400 INOVA při 400 MHz v roztoku CDCl₃ nebo DMSO-*d*₆ při 25 °C s použitím tetramethylsilanu (TMS) jako vnitřního standardu (δ (TMS) = 0). Chemické posuny δ [ppm] a interakční konstanty byly získány

analýzou prvního řádu. ^{13}C NMR spektra byla měřena při 125 MHz v CDCl_3 nebo nebo $\text{DMSO-}d_6$.

^{11}B NMR spektra byla měřena na přístroji fy Varian (VXR400) při 160,4 MHz v roztoku CDCl_3 při 25 °C s použitím $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ jako vnitřního standardu ($\delta (\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}) = 0$). Chemické posuny δ [ppm] a interakční konstanty byly získány analýzou prvního řádu. Přiřazení jednotlivých signálů ^1H vodíků a ^{11}B borů v ^{11}B NMR a ^1H NMR spektrech bylo provedeno pomocí metod $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, $\{^1\text{H}\}^{11}\text{B}$ a $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (COSY).

Sloučeniny XXIV-XIVII a XXXV-XLII byly pro měření získány kooperací s Dr. Markem Foxem (Department of Chemistry, University of Durham, UK).

POZOR: Při některých preparacích se používá dekaboran(14) nebo jeho bisligando deriváty. Jedná se o nebezpečné chemické substance, které mohou při expozici a inhalaci vážně poškodit oční sliznice, kůži a plíce. Při požití působí na centrální nervový systém a ledviny. Při 100 °C se mohou samovolně rozložit. Při dlouhodobém skladování podléhají polymernímu rozkladu. Pro práci s nimi je nejlepší použít gumové rukavice na jedno použití a pracovat v dobře táhnoucí digestoři [89, 90].

A. Oxidativní jodace v systému $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. $H_2SO_4 /Ac_2O/AcOH$

Pyridinium dichromát $(Py)_2Cr_2O_7$

V 3 l kádince se rozpustí 300 g (3 mol) oxidu chromového za míchání po částech v 300 ml vody chlazené směsí soli a ledu. Po vychlazení na $0\text{ }^\circ\text{C}$ se pomalu přikapává z dělicí nálevky 242 ml (3 mol) pyridinu. Po přidání zhruba $1/3$ množství pyridinu je směs těžko míchatelná vyloučenou krystalickou solí produktu. Pro přidání dalších 90 ml pyridinu je nutné míchat již mechanicky. Potom se k reakční směsi přilije 1200 ml acetonu a směs se nechá dobře promíchat (40 min). Získaná kaše se ochladí v mrazáku při $-12\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodin. Potom se produkt odfiltruje na fritě S3 a promyje ledovým acetonem (300 ml). Získá se 304,7 g oranžových krystalů (54 % teorie), které se zbaví zbytků acetonu několika denním stáním v evakuovaném exikátoru; b.t. $152\text{-}152,5\text{ }^\circ\text{C}$. Analýza $C_{10}H_{10}N_2O_7Cr_2$, vypočteno Cr (27,64 %) nalezeno 26,14 %. Stanovení bylo provedeno jodometrickou titrací.

Obecný postup monoiodace aktivovaných a slabě deaktivovaných aromátů v systému $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. $H_2SO_4 /Ac_2O/AcOH$.

Postup A - aren/ $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 /Ac_2O (6:3:1:4:15)

Do roztoku připraveného smísením 19 ml (200 mmol) acetanhydridu a 10 ml ledové kyseliny octové předloženého do 100 ml širokohrdlé kulaté baňky se pomalu za intenzivního míchání po malých dávkách přidává celkem 5 g (13,3 mmol) pyridinium dichromátu. Po jeho rozpuštění se dále přidá po částech 10,15 g (40 mmol) čerstvě rozetřeného jodu. Teplota reakční směsi se externím zahřevem udržuje na $40\text{-}45\text{ }^\circ\text{C}$. Po rozpuštění jodu se k reakční směsi najednou přidá 80 mmol příslušného aromátu (jeli pevný musí být dobře rozetřený na jemný prášek). Po 20 minutách se velmi pomalu po kapkách přidává 2,9 ml (53,2 mmol) 98% kyseliny sírové (reakce je silně exotermní), teplota reakční směsi se udržuje pod $45\text{ }^\circ\text{C}$ externím chlazením vodou. Po přidání kyseliny se reakční směs míchá za externího ohřevu na $50\text{-}55\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu specifikovanou u každé látky.

Obecný postup diiodace aromátů v systému $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. $H_2SO_4 /Ac_2O/AcOH$.

Postup B - aren/ $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 /Ac_2O (3:3,3:1,1:4,4:25)

5,5 g (14,63 mmol; 10% molární přebytek) pyridinium dichromátu se po malých dávkách za míchání přidá do roztoku připraveného smísením 31,6 ml (333 mmol) acetanhydridu a 15 ml ledové kyseliny octové. Po jeho rozpuštění se přidá po částech 11,2 g (44 mmol; 10% molární přebytek) čerstvě rozetřeného jodu. Teplota reakční směsi se externím zahřevem zvýší na 40-45 °C. Po rozpuštění jodu se k reakční směsi najednou přidá 40 mmol příslušného aromátu. Po 20 minutách se velmi pomalu po kapkách přidává 3,2 ml (58,5 mmol; 10 % molární přebytek) 98 % kyseliny sírové (reakce je silně exotermní), teplota reakční směsi se udržuje pod 45°C externím chlazením vodou. Po přidání kyseliny se reakční směs míchá za externího ohřevu na 50 - 55 °C po dobu specifikovanou u každé látky.

Obecný postup monojodace slabě deaktivovaných aromátů v systému $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. $H_2SO_4 /Ac_2O/AcOH$.

C - aren/ $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 /Ac_2O (6:3,3:1,1:4,4:25)

Analogicky podle obecného postupu B s tím rozdílem, že množství příslušného aromátu odpovídá 80 mmol.

Obecný postup monojodace silně deaktivovaných aromátů v systému $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. $H_2SO_4 /Ac_2O/AcOH$.

D - aren/ $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 /Ac_2O (2:1,1:1,25:10:25)

Do roztoku připraveného smísením 31,6 ml (333 mmol) acetanhydridu a 10 ml ledové kyseliny octové předloženého do 100 ml širokohrdlé kulaté baňky se pomalu za intenzivního míchání po malých dávkách přidává celkem 15 g (37,4 mmol; 25% molární přebytek) pyridinium dichromátu. Po jeho rozpuštění se dále přidá po částech 11,16 g (44 mmol; 10% molární přebytek) čerstvě rozetřeného jodu. Teplota reakční směsi se externím zahřevem

udržuje na 40-45 °C. Po rozpuštění jodu se k reakční směsi najednou přidá 80 mmol příslušného aromátu (jeli pevný musí být dobře rozetřený na jemný prášek). Po 30 minutách se velmi pomalu po kapkách přidává 26,2 ml (479 mmol; 50% molární přebytek) 98% kyseliny sírové (reakce je silně exotermní), teplota reakční směsi se udržuje pod 45 °C externím chlazením vodou. Po přidání kyseliny se reakční směs míchá za externího ohřevu na 50 – 55 °C po dobu specifikovanou u každé látky.

Obecný postup diiodace silně deaktivovaných aromátů v systému $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. $H_2SO_4 /Ac_2O/AcOH$.

E - aren/ $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 /Ac_2O (1:1,1:1,1:10:10)

16,5 g (44 mmol; 10% molární přebytek) pyridinium dichromátu se po malých dávkách za míchání přidá do roztoku připraveného smísením 40,8 ml (400 mmol) acetanhydridu a 15 ml ledové kyseliny octové. Po jeho rozpuštění se přidá po částech 11,17 g (44 mmol; 10 % molární přebytek) čerstvě rozetřeného jodu. Teplota reakční směsi se externím zahřevem zvýší na 40 - 45 °C. Po rozpuštění jodu se k reakční směsi najednou přidá 40 mmol příslušného aromátu. Po 40 minutách se velmi pomalu po kapkách přidává 21,8 ml (400 mmol; 25 % molární přebytek) 98 % kyseliny sírové (reakce je silně exotermní), teplota reakční směsi se udržuje pod 45 °C externím chlazením vodou. Po přidání kyseliny se reakční směs míchá za externího ohřevu na 50 – 55 °C po dobu specifikovanou u každé látky.

Obecný postup jodace podle modifikovaného postupu Grigoreva a Buketova [63]:

F - $I_2/(M)_2Cr_2O_7/$ konc. $H_2SO_4 / AcOH /CCl_4$ (2:1:1:0,2)

Do směsi obsahující 7,8 ml (0,1 mol) benzenu v 15 ml ledové kyseliny octové a 3 ml tetrachlormethanu se přidá 12,69 (0,05 mol) rozetřeného jodu. Získaná směs se opatrně zahřívá na vodní lázni při 90 °C jednu hodinu. Během této doby se přidává chromsírová oxidační směs připravená z 0,05 mol příslušného dichromanu a 0,54 ml (0,01 molu) 98 % kyseliny sírové zředěné 6 ml vody. Po přidavku celého množství se v zahřívání a míchání pokračuje dalších 6 hodin. Potom se reakční směs nalije do 10 ml vody a přidá se 10 ml

dichloromethanu. Směs se dále neutralizuje pevným uhličitanem amonným. Organická vrstva se oddělí a vodná se protřepe 3 x 10 ml dichloromethanu. Organické vrstvy se spojí a protrepou se 10 % roztokem siřičitanu sodného, vodou a nakonec se vysuší síranem sodným. Rozpouštědla se odpaří za vakua. Zbytek se destiluje z olejové lázně.

Zpracování reakční směsi:

Postup *i)*

Po ukončení záhřevu se reakční směs nechá za míchání ochladit na laboratorní teplotu a po malých dávkách se za míchání nalije na 100 g ledu. Po rozpuštění všeho ledu se vypadlý produkt odsaje na fritě (S3). Promyje se důkladně vodou (do odstranění zelené barvy filtrátu), 10 % roztokem siřičitanu sodného a opět vodou. Surový produkt se nechá vysušit stáním nad KOH v exikátoru. Potom se látka několikrát podle potřeby rekrystalizuje z vhodného rozpouštědla a aktivního uhlí.

Postup *ii)*

Ochlazená reakční směs se po malých dávkách nalije za míchání na 100 g ledu. K vyloučenému oleji se přidá 20 ml dichlormethanu a olej se extrahuje. Následně se tak provede ještě 2 x 10 ml dichlormethanu.. Organická vrstva se potom protřepe zpola nasyceným roztokem NaCl, a 10 % roztokem siřičitanu sodného a nakonec vodou. Organická vrstva se vysuší Na_2SO_4 a po odpaření rozpouštědla se surový produkt destiluje za normálního nebo sníženého tlaku.

Postup *iii)*

V některých případech je možné izolované surové produkty dále čistit destilací s vodní parou. Před destilací se k surovému produktu přidá 3 ml 10 % hydroxidu sodného. Kapalné produkty se extrahují z vodné fáze dichloromethanem a zpracují dále podle *ii)*, pevné látky se oddělí filtrací s suší v exikátoru nad KOH.

jodbenzen

Metoda A; Výtěžek 80 %; izolační postup *ii* a *iii*). B.v: °C (188 °C) (lit. 188,7 °C [91]). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.03-7.24 (m, 3 H), 7.64 (m, 2 H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 94.35, 127.26, 130.05, 137.31. Hmotnostní spektrum: EI-MS:*m/z* 204 (M⁺) 77, 51.

jodace toluenu: 1-jod-2-methylbenzen a 1-jod-4-methylbenzen

Metoda A, Výtěžek směsi izomerů 75%. Bod varu směsi izomerů: 89 - 94 °C (14 mmHg) (lit. 84 - 88 °C (15 mmHg) [54]). ¹H NMR (CDCl₃) směsi: δ = 2.28 (s, 3 H, Me_{para}), 2.40 (s, 3 H, Me_{ortho}), 6.82 - 6.91 (m, H_{o-p}), 7.20 (m, 2 H_o), 7.55-7.77 (m, 3 H_{o/p}). Poměr intenzity Me_{ortho} : Me_{para} – 3:7. Hmotnostní spektrum směsi: GC-MS:*m/z* 218 (M⁺), 91, 65.

2-jod-1,4-dimethylbenzen

Metoda A, Výtěžek: 78 %; izolační postup *ii*. Bod varu: 230 °C (lit. 229 °C [92]). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.32 (s, 3 H, CH₃), 2.48 (s, 3 H, CH₃), 6.86-7.08 (m, 2H), 7.57 (s, 1 H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 99.58, 130.56, 131.19, 137.83, 140.05, 140.12. Hmotnostní spektrum: EI-MS:*m/z* 232 (M⁺), 105.

2-jod-1,3,5-trimethylbenzen

Metoda A, Výtěžek: 65 %, izolační postup *ii*, produkt se následně rekrystalizuje z petroletheru; b.t. 29 °C (lit. 30,5 °C [93]). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.23 (s, 3 H, CH₃), 2.41 (s, 6 H, 2 x CH₃), 6.87 (s, 2 H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 20.61, 29.46, 104.23, 127.91, 137.26, 141.69. Hmotnostní spektrum: EI-MS:*m/z* 246 (M⁺), 119.

3-jod-1,2,4,5-tetramethylbenzen

Metoda A, Výtěžek: 63 %, izolační postup *i*, rekrystalizace z petroletheru; b.t. 80 °C (lit. 80 °C [94]). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.96 (s, 6 H, 2x CH₃), 2.21 (s, 6 H, 2x CH₃), 6.94 (s, 1 H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 20.61, 26.52, 95.8, 135.72, 136.06, 142.93. Hmotnostní spektrum: EI-MS:*m/z* 261 (M⁺), 133, 117.

4-jodbifenyl

Metoda C, Výtěžek: 66 %, izolační postup *i + iii*, rekrystalizace z ethanolu; b.t. 113 - 114 °C (lit. 113 °C [95]). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 6.87 (m, 2 H), 7.29-7.42 (m, 3 H), 7.48-7.59 (m, 4 H).

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 92.87, 126.64, 127.8, 129.03, 138.02, 139.83, 141.69$. Hmotnostní spektrum: EI-MS: m/z 280 (M^+) 153, 152.

4,4'-dijodbifenyl

Metoda B, Výtěžek: 72 %, izolační postup *i*, rekrystalizace z ledové octové kyseliny; b.t. 204 - 205 °C (lit. 204 °C [95]). ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 6.86$ (m, 4 H), 7.49 (m, 4 H). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 91.93, 129.13, 137.87, 139.64$. Hmotnostní spektrum: EI-MS: m/z 406 (M^+), 152.

1-bromo-4-jodbenzen

Metoda C, Výtěžek: 73 %, izolační postup *i*, rekrystalizace z ethanolu; b.t. 93 °C (lit. 92 - 94 °C [54]). ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.22$ (m, 2 H), 7.53 (m, 2 H). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 92.01, 122.16, 133.39, 138.00$. Hmotnostní spektrum: EI - MS: m/z 284 (M^+), 282 (M^+), 157, 155.

1-chloro-4-jodbenzen

Metoda C, Výtěžek: 76 %, izolační postup *i*, rekrystalizace z ethanolu; b.t. 54 °C (lit. 56 - 57 °C [96]). ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.08$ (m, 2 H) 7.59 (m, 2 H). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 91.08, 130.51, 134.23, 138.71$. Hmotnostní spektrum: EI-MS: m/z 238 (M^+), 111, 75.

1,4-dijodbenzen

Metoda C - Výtěžek: 81 %; Metoda B -Výtěžek: 62 %; izolační postup *i*, rekrystalizace z ethanolu; b.t. 129 °C (lit. 129 °C [97]). ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7,41$ (s, 4 H) ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 93.34, 139.34$. Hmotnostní spektrum: EI-MS: m/z 330(M^+), 203, 76.

1-jod-4-methoxybenzen

Metoda A, Výtěžek: 92 %, izolační postup *i + iii*; b.t. 50 - 53 °C (lit. 51 - 52 °C [33]). ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 3,85$ (s, 3H, CH_3) 6.45 (d, 2 H), 7.35 (d, 2 H). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 68.7, 112.86, 126.65, 129.36, 136.26, 142.83$. Hmotnostní spektrum: EI-MS: m/z 234,2 (M^+), 107.

4-jod-1,2-dimethoxybenzen

Metoda A, Výtěžek: 85 %, izolační postup *ii*, po oddestilování dichloromethanu, rekrystalizace z hexanu; b.t. 33,5 - 34 °C (lit.33 - 34 °C [98]). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 3.82 (s, 3 H, CH₃), 3.85 (s, 3 H, CH₃), 6.61 (d, 1 H, *J* = 8.5 Hz) 7.14 (d, 1 H, *J* = 8.5 Hz), 7.25 (s, 1 H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 55.83, 56.63, 86.4, 118.45, 119.06, 132.37, 150.83, 153.43. Hmotnostní spektrum: EI-MS:*m/z* 264 (M⁺), 137.

1-jod-4-fenoxybenzen

Metoda A, Výtěžek: 93 %, izolační postup *i*, rekrystalizace z ethanolu; b.t. 47 °C (lit. 47 - 48 °C [99]). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 6.65 - 6.69 (m, 2 H), 6.98 - 7.29 (m, 5 H), 7.58 - 7.61 (m, 2 H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 87.48, 118.86, 120.31, 123.64, 129.79, 132.59, 140.83, 156.52, 157.44. Hmotnostní spektrum: EI-MS:*m/z* 196.1 (M⁺).

N-(4-jodfenyl)acetamid

Metoda A, Výtěžek: 42 %, izolační postup *i*, rekrystalizace z ethanolu-25% - vodný čpavek (5:1, v/v); b.t. 188 - 189 °C (lit. 188 - 189 °C [49]). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.13 (s, 3 H, CH₃), 7.58 - 7.58 (m, 4H), 8.2 (s, 1 H, NH). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 24.22, 92.22, 123.05, 136.67, 137.83, 168.9. Hmotnostní spektrum: EI-MS:*m/z* 261 (M⁺) 219, 92.

N-(2-jod-4-nitrofenyl)acetamid

Metoda C, Výtěžek: 87 %, izolační postup *i*, rekrystalizace z ethanol - voda (6:2, v:v); b.t. 139 °C (lit.138 - 139 °C [100]). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.08 (s, 3 H, CH₃), 7.93 - 7.98 (m, 1 H), 8.19-8.23 (m, 1 H), 8.32 (s, 1 H, NH), 8.45 (s, 1 H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 24.62 , 96.29, 125.21, 126.52, 130.51, 138,92, 140.54. Hmotnostní spektrum: EI-MS:*m/z* 306 (M⁺), 263.

2-jod-1-methoxy-4-nitrobenzen

Metoda C, Výtěžek: 90 %, izolační postup *i*, rekrystalizace z 50% octové kyseliny; b.t. 97 °C (lit. 97 - 98 °C [49]). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 3.92 (s, 3H, CH₃), 7.13 (m, 2 H), 7.64 (s, 1 H), 8.16 (m, 1 H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 57.17, 90.26, 115.74, 126.36, 130.20, 138.43, 160.59. Hmotnostní spektrum: EI-MS:*m/z* 279 (M⁺).

3-jodbenzová kyselina

Metoda D, Výtěžek: 78 %, izolační postup *i*, rekrystalizace z chloroformu; b.t. 186 - 187°C (lit. 185 °C [101]). ¹H NMR (*d*₆-DMSO): $\delta = 11,82$ (s, 1 H, OH), 7.33 (m, 1 H), 7.97 - 8.10 (m, 2 H), 8.26 (s, 1 H). ¹³C NMR (*d*₆-DMSO): $\delta = 93.2, 128.04, 129.04, 129.40, 138.87, 139.92, 166,02$. Hmotnostní spektrum: EI-MS:*m/z* 248 (M⁺) 121.

1-jod-3-nitrobenzen

Metoda D, Výtěžek: 75 %, izolační postup *ii a následně*, rekrystalizace z hexanu; b.t. 35 °C (lit. 34,5 °C [102]). ¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 7.31$ (m, 1 H), 8.02 - 8.21 (m, 2 H), 8.56 (m, 1 H). ¹³C NMR (CDCl₃): $\delta = 93.45, 122.69, 130.67, 132.34, 143.42, 148.51$. Hmotnostní spektrum: EI-MS:*m/z* 249 (M⁺), 203, 76.

3,3'-dijodbenzofenon

Metoda E, Výtěžek: 67 %, izolační postup *i*, rekrystalizace z acetonu; b.t. 147 - 148 °C (lit. 147 - 149 °C [49]). ¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 7.44 - 7.50$ (m, 1 H), 7.73 - 7.83 (m, 2 H), 8.20 ³C NMR (CDCl₃): $\delta = 130.8, 132.82, 135.22, 138.91, 140.73, 193.12$. Hmotnostní spektrum: EI-MS:*m/z* (M⁺).

1,2-bis(3-jodfenyl)ethan-1,2-dion

Metoda E, Výtěžek: 63 %, izolační postup *i*, rekrystalizace z acetonu; b.t. 131 - 132 °C (lit. 130 - 131 °C [49]). ¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 7.45 - 7.51$ (m, 1 H), 7.87 - 7.99 (m, 2 H), 8.21 (s, 1 H). ¹³C NMR (CDCl₃): $\delta = 97.42, 131.82, 131.85, 136.15, 139.34, 141.6, 139.15$. Hmotnostní spektrum: EI-MS:*m/z* 462 (M⁺), 232.

B. Syntézy substituovaných 4-X-fenylethynylbenzenů a 4-X-fenylethinů

Obecný postup přípravy nesymetricky substituovaných difenylacetylenů:

K 20 ml destilovaného THF v 25 ml baňce se pod argonem se za míchání přidá 95 mg (0,13 mmol, 1 mol%) chloridu bis(trifenylfosfinpalladnatého) a 130 mg (0,68 mmol, 5 mol%) jodidu měďného. Dále se za míchání přidá 13,65 mmol příslušného monojod derivátu a potom se přikape 1,5 ml (13,65 mmol) fenylacetyleny. Nakonec se k reakční směsi přidá 18 ml 40 % vodného roztoku hydroxidu tetrabutylammoného (2,1 ekv.). Reakční směs se potom za míchání zahřívá na 40 °C po dobu 5 – 6 h. Po ochlazení na laboratorní teplotu se reakční směs odpaří na vakuové odparce do sucha. Ke zbytku se přidá 10 ml vody a pH vodné vrstvy se upraví 10 % kyselinou sírovou na pH = 6. Vzniklá heterogenní směs se extrahuje 3 x 15 ml AcOEt. Organické extrakty se vysuší Na₂SO₄ a přefiltrují přes vrstvičku silikagelu. Rozpouštědlo se odpaří na vakuové odparce a surový produkt se dále dočistí krystalizací.

4-fluordifenylacetylen

Výtěžek reakce: 2,38 g (89 %) bílá krystalická látka; b.t. 108,5 - 109 °C (lit. 108 - 109 °C [103]) ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.04 (m, 2 H), 7.34 (m, 3 H), 7.51 (m, 4 H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 88.25, 89.01, 115.73, 115.73, 119.32, 123.06, 128.31, 128.35, 131.53, 133.41, 133.49, 161.23, 163.71. Hmotnostní spektrum: GC-MS: *m/z* 196,1 (M⁺), 107,1 (10), 77 (14).

4-chlordifenylacetylen

Výtěžek reakce: 2,46 g (85 %), bílá krystalická látka; b.t. 81 °C (lit. 81,5 - 82 °C [104]) ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7,30 - 7,36 (m, 5 H), 7,43 - 7,47 (m, 2 H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 89.46, 89.71, 121.44, 123.61, 128.21, 128.65, 129.25, 131.68, 134.01, 136.36. Hmotnostní spektrum: GC - MS: *m/z* 212 (M⁺).

4-bromdifenylacetylen

Výtěžek reakce: 3,05 g (87 %), bílá krystalická látka; b.t. 82 °C (lit. 82-83 °C [105]) ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.34 (m, 5 H), 7.51 (m, 4 H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 88.27, 90.47, 122.22, 122.45, 122.88, 128.39, 128,5, 131.58, 131.60, 133,01. Hmotnostní spektrum: GC-MS: *m/z* 258 (M⁺), 256 (M⁺).

4-methyl difenylacetylen

Výtěžek reakce: 2,41 g (92 %), bílá krystalická látka; b.t. 70 - 71 °C (lit. 72 - 74 °C [106])
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.36$ (s, 3 H), 7.15 (m, 2 H), 7.32 (m, 4 H), 7.42 (m, 2 H), 7.52 (m, 2 H).
 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.50, 88.69, 89.52, 120.15, 123.44, 128.05, 128.29, 129.09, 131.47, 131.52, 138.37$. Hmotnostní spektrum: GC-MS: m/z 192 (M^+).

4-methoxy difenylacetylen

Výtěžek reakce: 2,64 g (93 %), bílá krystalická látka. B.t. 58,5 - 60 °C (lit. 58 - 60 °C [107])
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.82$ (s, 3 H), 6.87 (m, 2 H), 7.32 (m, 3 H), 7.48 (m, 4 H).
 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 55.28, 88.03, 89.33, 113.96, 115.34, 123.56, 127.91, 128.28, 131.42, 133.03, 159.58$. Hmotnostní spektrum: GC-MS: m/z 208 (M^+).

fenylacetylen

Do 250 ml dvouhrdlé baňky opatřené mechanickým míchadlem přestupníkem a sestupným Liebigovým chladičem se předloží 52,8 g (0,2 mol) 1,2-dibrom-1-fenylethanu, dále 67,3 g (0,8 mol) ethoxidu draselného a přilije 50 ml tetraethylenglykolu. Získané směsi se přidá dále 2,6 g (10 mmol) 18-crown-6. Reakční směs se zahřívá během 40 minut na olejové lázni při 145 - 155 °C (teplota lázně), přičemž se jímá destilát do předlohy chlazené ledem a solí. Destilát se promyje zpola nasyceným roztokem chloridu sodného. Organická vrstva se vysuší a zbaví zbytku alkoholu pomocí bezvodého chloridu vápenatého. Po filtraci sušidla na fritě (S3) se surový produkt se vakuově predestiluje do předlohy chlazené ledem a solí. Jímá se frakce vroucí při 56 - 57 °C při 3,2 kPa. Výtěžek reakce: 16,75 g (82 % teorie) slabě nažloutlé kapaliny. B.v.: 56 °C při 3,2 kPa (lit. b. v. 142 - 144 °C [108]). Hmotnostní spektrum, m/z (%): 102 (M^+), 76 (26), 74 (11), 63 (6), 50 (14).

Příprava měďné soli fenylacetyleny:

V 2 litrové baňce se rozpustí 25g (0,1 mol) síranu měďnatého ve 100 ml vody. K roztoku se přidá za míchání 100 ml 28 % roztoku amoniaku. Potom se opatrně přilije 300 ml roztoku 13,9 g hydroxylaminu hydrochloridu. Získaná směs se téměř odbarví. Po 10 minutách se přidá 500 ml denaturovaného ethanolu ve kterém je rozpuštěno 10,96 ml (10,2g, 0,1 mol) čerstvě destilovaného fenylacetyleny. Sůl fenylacetyleny se nechá usadit a stát za laboratorní teploty 1 hodinu. Potom se odfiltruje na fritě (S3) kde se 5x promyje 100 ml vody. Suší se 6 h na

rotační odparce při 65 °C. Výtěžek je téměř kvantitativní, získá se 16g kanárkově žlutého produktu, který byl zpracován dále. Výtěžek 16 g (97 % teorie).

[2-(4-fluorfenyl)-1-ethynyl](trimethyl)silan

V 50 ml apolce se v atmosféře argonu rozpustí v 10 ml bezvodého piperidinu 1.77 g (8 mmol) 4-fluor-1-jodobenzenu a 864 mg (8.8 mol) trimethylsilylacetyleny. K získanému roztoku se přidá 56 mg (1 mol %) bistrifenyfosfín-palladium chloridu a 75 mg jodidu měďného (5 mol %). Získaná hnědě zbarvená reakční směs je na olejové lázni v mírném přetlaku pod Dimrothovým chladičem za míchání po dobu 24 hodin zahřívána (12 h při 50 °C; dalších 12 h na 70 °C). Po ochlazení na laboratorní teplotu se reakční směs nalije do 70 ml vody a extrahuje 3 x 50 ml benzenu. Spojené fáze se vysuší bezvodým síranem sodným, zahustí na odparce. Zbytek se chromatografuje na alumině hexanem. Zbytky aminu přitom setrvávají na startu. Odpařením frakcí obsahující produkt se tak získá 1.28 g (83 % teorie) bezbarvého oleje. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.24 (s, 9 H), 6.97 (t, 2 H, J = 6.6 Hz), 7.44 (dd, 2 H, J = 8.83, 5.43 Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.00, 93.87, 104.04; 115.65, 117.94, 119.34; 138.97, 164.27

4-fluorethynylbenzen

1.2 g (6.24 mmol) získaného [2-(4-fluorfenyl)-1-ethynyl](trimethyl)silanu se rozpustí v 5 ml methanolu. K získanému roztoku se za míchání se přikape roztok připravený rozpuštěním 400 mg KOH (w = 75 % P.A.- Lachema) ve směsi 1 ml vody a 5 ml methanolu. Roztok se míchá při laboratorní teplotě 4 hodiny. Mezi tím přejde zbavení do světle žluté barvy. Po oddestilování methanolu na odparce při laboratorní teplotě se zbytek zředí 20 ml vody a extrahuje do etheru (2 x 10 ml). Etherické vrstvy se spojí a vysuší bezvodým chloridem vápenatým. Odsátím a destilací etheru za sníženého tlaku při laboratorní teplotě se získá surový produkt ve formě světle žlutého oleje. Získaný olej se vakuově destiluje. Jímá se frakce vroucí při 75 °C (20 mmHg). Olej po ochlazení v lednici zkrystalizuje. Výtěžek reakce: 509 mg (68 % teorie). B.v.: 75 °C (20 mmHg) (lit. 52 °C, 30 mmHg [109]). B.t.: 26,5 °C (lit. 26 °C [110]) $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.02 (s, 1 H), 6.93 (t, 2 H, J = 8.4 Hz), 7.48 (dd, 2 H, J = 8.7, 5.4 Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ = 76.89, 82.43, 115.07, 115.65, 118.04; 133.61, 164.3, 167.8. Hmotnostní spektrum: GC-MS: m/z 120 (M^+).

[2-(4-fenyl)-1-ethynyl](trimethyl)silan

Do směsi 2 g (19.6 mmol) fenylacetyleny rozpuštěného v 20 ml bezvodého hexanu v argonové atmosféře za vnějšího chlazení směsí vody a ledu přikape za míchání 14.37 ml 1.5 M roztok n-butyl lithia v hexanu (1.1 eq). Teplota 0 °C se v reakční směsi udržuje po dobu dalších 15 minut. Poté se k směsi přikape předem připravený roztok složený z 2.17 g (20 mmol) čerstvě destilovaného trimethylsilylchloridu v 10 ml bezvodého hexanu, reakční směs se přitom bíle zakalí vyloučeným chloridem lithným. Míchá se dalších 30 minut. Potom se přidá 10 ml vody a hexanová frakce se oddělí. Vodná fáze se 3x extrahuje 10 ml etheru. Spojené organické fáze se suší bezvodým Na₂SO₄. Odpaří za vakua vodní vývěvy do 20 °C. Zbytek se destiluje vakuově. Jímá se frakce v rozmezí bodu varu 102 - 103.5 °C (14 mm Hg). Získá se 2.86 g (84 % teorie) bezbarvé kapaliny. B.v.: 102 - 103.5 °C (14 mm Hg) (lit. 87-88 °C, (9 mm Hg) [108]). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 0.25 (s, 9 H, Si(CH₃)), 7.28 (m, 3 H, H_{arom}), 7.47 (m, 2 H, H_{arom}). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 0.00, 95.29, 105.22, 115.77, 117.94, 119.34; 136.50, 143.45, 146.3. Hmotnostní spektrum: EI-MS: m/z 174(M⁺, 20), 160(16), 159(M⁺-Me, 100), 143(3), 131(4), 129(8), 105(9), 53(5).

(3,3-dimethylbut-1-yn-1-yl)benzen

Do baňky se předloží 25 ml dichlormethanu (destilovaného z oxidu fosforečného), který se vychladí na -78 °C ve směsi suchého ledu a acetonu. V protiproudu argonu se za míchání přidá 114 mg (0.086 mmol) bezvodého chloridu hlinitého. Potom se přikape roztok připravený z 1.5 g (8.6 mmol) [2-(4-fenyl)-1-ethynyl](trimethyl)silanu a 1.59 g (17.24 mmol) *tert*-butylbromidu v 25 ml dichlormethanu. Po pěti hodinách se reakční směs zředí 40 ml vody. Vodná vrstva se extrahuje 2 x 20 ml dichlormethanu. Spojené organické fáze se vysuší síranem sodným. Dichlormethan se oddestiluje na vakuové odparce při 30 °C. Zbytek se chromatografuje na silikagelu hexanem. Vakuovou destilací se získá 0.843 g produktu o bodu varu 75 °C (20 mmHg). Výtěžek 843 mg (62 %). B.v.: 75 °C (20 mmHg) (lit. 80 - 81 °C (8 mmHg) [111]). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.24 (s, 9 H), 7.22 (m, 3 H), 7.39 (m, 2 H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 27.80, 31.00, 81.40, 95.60, 124.10, 127.30; 128.10, 131.50. Hmotnostní spektrum: EI-MS: m/z 158.2(M⁺), 101.13 (M⁺ - t-Bu.).

dihydrazon benzilu

Ve 100 ml baňce se pod zpětným chladičem smísí 10.5 g (0.05 mol) benzilu s 33 ml isopropylalkoholu. K roztoku se přidá 7.6 g (0.13 mol) 85 % hydrazinu. Směs zčervená a

vyloučí se podíl monohydrazonu. Potom se dva dny zahřívá na vodní lázni k varu. Monohydrazon se během refluxu rozpouští a odreagovává dále. Po ochlazení vykrytalizuje z reakční směsi 8.2 g (69 % teorie) čistého dihydrazonu jako žlutého krystalického prášku. B.t.: 147-148 °C (lit. 147 °C [112]). ¹H NMR (*d*₆-DMSO): δ = 6.53 (s, 4 H), 7.21 (m, 2 H), 7.28 (m, 4 H), 7.42 (m, 4 H). ¹³C NMR (*d*₆-DMSO): δ = 124.75, 127.35, 128.40, 135.71, 137.95. Hmotnostní spektrum: ESI-MS: *m/z* 288,2(M⁺, 66), 77(C₆H₅⁺, 100).

difeny lacetylen

5 g (21 mmol) dihydrazonu benzilu se rozpustí v 500 ml baňce směsi 200 ml pyridinu. Roztok se nasytí argonem a v protiproudu argonu se přidá po malých dávkách za intenzivního míchání 13.69 g (84 mmol) chloristanu měďnatého. Během přidávání dochází k exotermické reakci za uvolňování dusíku. Po přidání veškerého octanu se směs míchá další hodinu. Potom se reakční směs zahustí na odparec na objem cca 30 ml. Zředí 150 ml vody. Roztok se extrahuje 5 x 60 ml etheru. Spojené etherové frakce se spojí a promyje 50 ml vody, a 2 x 10 % zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, 1 x 8 % roztokem hydrogenuhličitanu sodného a nakonec se vysuší bezvodým síranem vápenatým. Ether se oddestiluje za vakua. Zbylý olej po ochlazení na laboratorní teplotu zkrystalizuje. Krystalický surový produkt se rozpustí v minimálním množství hexanu a filtruje se přes 5 cm vrstvu silikagelu (S3, průměr 2.5 cm). Frita se promyje dalším podílem hexanu (cca 150 ml). Po odpaření se získá 3.1 g (83 % teorie) bezbarvého krystalického produktu. B.t. 59-60 °C (lit. 59-61 °C [113]) ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.21 - 7.40 (m, 6 H), 7.51 (m, 4 H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 89.44, 123.32, 128.27, 128.34, 131.60. Hmotnostní spektrum: GC-MS: *m/z* 178 (M⁺), 89 (10), 77 (14).

4-nitrodifeny lacetylen

Do baňky o objemu 50 ml se předloží 15 ml bezvodého pyridinu a 1.23 g (7.5 mmol) měďné soli fenylacetyleny. K získané kaši se pod argonem přidá za míchání 1.86 g (7.5 mmol) 4-nitrojodbenzenu. Směs se potom refluxuje 24 hodin. Po ochlazení se nalije do 50 ml studené vody. Směs se extrahuje 4 x 30 ml etheru. Etherové extrakty se spojí a promyjí 4 x 50 ml 15 % kyseliny chlorovodíkové. Následně vodným 8 % roztokem hydrogenuhličitanu sodného a vodou. Organická fáze se vysuší bezvodým síranem sodným. Ether se oddestiluje a zbytek se odbarví karborafinem a překrytalizuje z horkého ethanolu. Získá se tak 1.2 g pleťově zbarveného produktu. Výtěžek 1.2 g (72 %); b.t. 121 °C (lit. 121 - 122 °C [114]). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.26-7.19 (m, 3 H), 7.43-7.53 (m, 2 H), 7.69-7.72 (m, 2 H), 8.05-8.08 (m, 2 H).

^{13}C NMR (CDCl₃): δ = 89.51, 89.75, 123.45, 123.91, 128.41, 128.73, 132.82, 146.75.
Hmotnostní spektrum: GC-MS: m/z 223 (M^+).

1,4-difenylbutadiyn

K roztoku složeného z 20 ml směsi pyridinu a methanolu (v/v, 1:1) se přidá 2.15 ml (2 g; 19.6 mmol) fenylacetyleny a následně 4.56 g (28 mmol) chloristanu měďnatého. Temně modrá suspenze se zahřívá za míchání pod zpětným chladičem na olejové lázni po dobu 30 minut k refluxu. Potom se roztok ochladí na laboratorní teplotu a přidá se k 50 ml 3M kyseliny chlorovodíkové za chlazení. Roztok se extrahuje 3 x 50 ml etheru. Spojené etherové frakce se spojí a promyjí dvakrát 15 ml vody a suší bezvodým chloridem vápenatým. Ether se oddestiluje za vakua. Zbýlý hnědý olej po ochlazení na laboratorní teplotu zkrystalizuje. Krystalický surový produkt se rozpustí v minimálním množství hexanu a filtruje se přes 5 cm vrstvu silikagelu (S3, průměr 2.5 cm). Frita se promyje dalším podílem hexanu (120 ml). Po odpaření se získá 1.5 g bílého krystalického práškovitého produktu. Tento způsob je velmi účinný pro oddělení těžko se zbavujících nepolárních nečistot. Výtěžek reakce: 1.5 g (83 %). B.t. 87 - 87.5 °C (lit. 87 - 88 °C [115]) ^1H NMR (CDCl₃): δ = 7.45 (m, 6 H), 7.59 (m, 4 H). ^{13}C NMR (CDCl₃): δ = 73.7, 82.1, 120.5, 129.1, 130.2, 132.5. Hmotnostní spektrum: GC-MS: m/z 222 (M^+).

C. Syntéza lineárních donor-akceptorových systémů

4,4'-dinitrobifenyl

4,4'-Dinitrobifenyl byl připraven podle literárního postupu [116]. 20 g (129 mmol) bifenyly bylo při 35 °C postupně přidáno do 440 ml 80 % kyseliny dusičné. Teplota nitrační během přidávání a míchání samovolně roste. Po dosažení teploty 50 °C je nutné reakční směs externě chladit. Po 2 h klesne teplotu 25 °C. Během míchání se z reakční směsi vyloučí krystalky. Ty se odsají promyjí vodou a 3 x překrystalizují z octové kyseliny (pro oddělení ostatních izomerů). Získá se tak 13.2 g (42 % teorie), slabě žlutých krystalků. B.t. 236 - 237.5 °C (lit. 236 - 236.5 °C [117]) ^1H NMR (d_6 -DMSO): δ = 7.73 - 7.82 (m, 4 H), 8.35 - 8.42 (m, 4 H). ^{13}C NMR (d_6 -DMSO): δ = 124.1, 125.3, 146.9, 152.1. Hmotnostní spektrum: GC-MS: m/z (%) 244 (M^+ , 100), 152 (M^+ -NO₂, 66), 139 (20).

4-amino-4'-nitrobifenyl (XLV)

K 10 ml pyridinu a 10 ml vody se za míchání přidají 4 g (16.37 mmol) 4,4'-dinitrobifenylu. Vzniklá suspenze se hřívá na olejové lázni (110 °C). Potom se přikape roztok polysulfidu sodného připraveného rozpuštěním za tepla síry v sulfidu sodném (0.8 g sirného květu a 6 g sulfidu sodného nonahydrátu a 5 ml vody). Směs se potom dále míchá a zahřívá dalších 5 hodin. Během zahřívání přejde barva roztoku z žluté do světle oranžové. Roztok se potom ochladí na laboratorní teplotu a filtruje. Sraženina se promyje horkou vodou (400 ml). Zbytek se extrahuje za tepla 40 % kyselinou octovou. Extrakt se ochladí na laboratorní teplotu, filtruje přes vrstvu křemeliny na fritě S4 a získaný filtrát se zalkalizuje 10 % roztokem hydroxidu sodného. Vyloučený surový produkt se odsaje a promyje horkou vodou. Vysuší na vzduchu a překrystaluje z pyridinu. Zbytek se chromatografuje „flash“ chromatografií na silikagelu v soustavě benzen-dichloromethan-dimethylformamid (70:30:1). Po odpaření frakcí obsahující produkt a po vysušení na olejové pumpě se získá 900 mg (26 % teorie) oranžového prášku: b.t. 200 - 201 °C (lit. 199 °C [118]). ¹H NMR (*d*₆-DMSO): δ = 3.60 (s, 2 H, -NH₂), 6.83 (d, x 2H, *J* = 8 Hz), 7.47 (d, 2 H, *J* = 8 Hz), 7.67 (d, 2 H, *J* = 8), 8.25 (d, 2 H, *J* = 8 Hz). ¹³C NMR (*d*₆-DMSO): δ = 114.32, 115.43, 124.14, 126.44, 128.53, 145.8, 147.47, 148.63. Hmotnostní spektrum: GC-MS: *m/z* 214 (M⁺, 100), 168 (56).

4,4''-dinitro-*p*-terfenyl (XLVIIa)

2.76 g (12 mmol) *p*-terfenylu se rozpustí v horké směsi 100 ml kyseliny octové (98 %) a 2 ml anhydridu kyseliny octové. K této směsi se potom přidá po kapkách za míchání 15 ml 100 % dýmavé kyseliny dusičné během 2 hodin. Poté se směs ochladí a vykrytalizovaný surový 4,4''-dinitro-*p*-terfenyl se na fritě (S4) odfiltruje a promývá vodou dokud filtrát není neutrální. Rekrytalizací z pyridinu s pomalým ochlazováním v Dewarově nádobě přes noc se získají dlouhé jehličky. Získá se tak 0.95 g (25 % teorie) světle žlutých jehliček: b.t.: 273 - 274 °C (272 - 273 °C lit. [79.]). ¹H NMR (*d*₅-pyridine, 60 °C): δ 7.86 (s, 4 H), 7.87 (m, 4 H), 8.35 (m, 4 H). ¹³C NMR (*d*₅-pyridine, 60 °C): 124.5, 128.19, 128.55, 139.38, 146.65, 147.91. Hmotnostní spektrum: GC-MS: *m/z* 230 (M⁺). RTG analýza viz příloha č. 2.

4-amino-4''-nitro-*p*-terphenyl (XLVII)

0.45 g (1.40 mmol) 4,4''-dinitro-*p*-terfenylu se za tepla rozpustí v 11.5 ml pyridinu. K získanému roztoku se během 1 h za refluxování a za míchání přikape roztok získaný rozpuštěním 0.5 g (2.11 mmol) sulfidu sodného (nonahydrátu) v 22 ml vody a nasyceného

sulfanem. Po dalších 30 minutách se směs ochladí na laboratorní teplotu. Vyloučený oranžový precipitát se odsaje na fritě (S3). Surový produkt se rozpustí v 5 ml dimethylformamidu a přidají se cca 2 g silikagelu. Získaná směs se odpaří na odparce ve vakuu. Chromatografuje se „flash“ chromatografií na silikagelu v soustavě benzen-dichloromethan-dimethylformamid (60:30:1). Po odpaření frakcí obsahující produkt a po vysušení na olejové pumpě se získá 186 mg (46 % teorie) oranžového prášku; b.t.: 302 - 303 °C (lit. [119] 297 - 298 °C); IČ: ν_{\max} (Fluorolube)/ cm^{-1} 3489 (N-H), 3388 (N-H), 1499 (NO₂), 1337 (NO₂). ¹H NMR (*d*₆-DMSO): 5.33 (2 H, s), 6.66 (2 H, m), 7.46 (2 H, m), 7.7 (2 H, m), 7.79 (2 H, m), 7.99 (2 H, m), 8.30 (2 H, m). ¹³C NMR (*d*₆-DMSO) 114.2, 124.1, 125.8, 126.0, 127.2, 127.3, 127.6, 134.6, 141.3, 146.29, 146.32, 148.9. Hmotnostní spektrum: ESI-MS: *m/z* 290 (M⁺).

Mikrovltná alkylace deaktivovaných aromatických amínů:

Poznámky k obecnému postupu:

Všechny operace s dimethylsulfátem je nutné provádět v dobře táhnoucí digestoři a za použití ochranných pomůcek. Vnitřní prostor mikrovlnné trouby se zbaví možné kontaminace dimethylsulfátem krátkodobým mikrovlnným ohřevem (cca 45 s) přibližně 25 ml 25 % vodného amoniaku umístěného v krystalizační misce.

N,N-dimethylamino-4-nitrobenzen (XLIV) (obecný postup pro methylaci nitroanilínů)

Do Erlenmayerovy baňky o průměru dna 8.5 cm a se širokým hrdlem se předloží 4.4 g (0.03 mol) rozetřeného *p*-nitroanilinu a 11.4 ml (0.12 mol) čerstvě destilovaného dimethylsulfátu a 16.6 g (0.12 mol) vyžíhaného a rozetřeného uhličitanu draselného. Vzniklá žlutá kaše se dále v domácí mikrovlnné trouby nepřetržitě ozařuje (800 W) 5 sekund. Potom se obsah baňky promíchá a v ozařování se pokračuje dalších 10 sekund. Po této době začíná dimethylsulfát vřít a těká s substituovaným nitroaromátem ve formě žlutého dýmu (v této fázi je nutné mikrovlnnou troubu vypnout). Po ochlazení se k reakční směsi opatrně přikape roztok 25 % vodného amoniaku dokud dochází k exotermní reakci. Reakční směs se nechá stát 15 minut a potom se extrahuje 3 x 50 ml dichloromethanu. Extrakt se promyje 25 ml 10 % uhličitanu draselného, vodou a vysuší Na₂SO₄. Po oddestilování rozpouštědla se zbytek rekrystalizuje z ethanolu. B.t.: 163 °C (lit. 164.5 °C [120]). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 3.19 (s, 6 H, CH₃), 6.59 (d, 2 H, *J* = 9.5 Hz), 8.09 (d, 2 H, *J* = 9.5 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 40.15, 110., 19, 126.0, 136.82, 154.23. Hmotnostní spektrum: EI-MS: *m/z* 166 (M⁺), 136.

Optimalizace výtěžku N,N-dimethylamino-4-nitrobenzenu v závislosti na typu použité báze.

Reakce byla provedena za identických podmínek uvedených v obecném postupu alkylace s tím rozdílem, že uhličitan draselný byl nahrazen příslušným ekvivalentem jiné báze. Reakční průběh a čistotu je možné dobře sledovat TLC analýzou na Silufolu UV₂₅₄ (AcOEt: hexan, 1:3, v:v - detekce ninhydrinem a zhasením fluorescence UV) N-methylamino-4-nitrobenzen ($R_f = 0,29$), N,N-dimethylamino-4-nitrobenzen ($R_f = 0,42$), p-nitroanilin ($R_f = 0,18$). Výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1 Optimalizace reakčního výtěžku v závislosti na typu použité báze^a.

Exp. č.	Báze	Čas [s]	Výtěžek [%]
1	K ₂ CO ₃	5 + 10	59
2	KHCO ₃	5 +10	55
3	CaO	5 +10	47
4	CaCO ₃	5 +10	50
5	Ca(OH) ₂	5 +10	31
6	bazická alumina	5 +10	52
7	—	10	94,8
8	—	10	91 ^b

^a reakční podmínky viz obecný postup

^b reakce byla provedena s 8 mol. ekvivalenty dimethylsulfátu

Příprava substituovaných N,N-dimethylamino-x-nitrobenzenů podle obecného postupu.

Syntéza níže uvedených látek byla provedena za identických podmínek uvedených v obecném postupu. Doba ozařování, způsob izolace, podmínky krystalizace a charakterizace jsou uvedeny zvlášť u každé připravené látky:

N,N-dimethylamino-2-nitrobenzen

Ozařování 3 x 10 s; izolace pomocí destilace s vodní parou, rekrystalizace ze směsi líh/voda (6:3, v:v) při -20 °C, výtěžek 68 %. B.t.: 151-152 °C (lit. 151-153 °C [121]). ¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 2.93$ (s, 6 H), 6.67 (m, 1 H), 6.81 (m, 1 H), 7,32 (m, 1 H), 7.97 (m, 1 H). ¹³C NMR (CDCl₃): $\delta = 42.3, 116.82, 118.73, 125.98, 132.06, 135.74, 142.03$. Hmotnostní spektrum: EI-MS: m/z 166 (M⁺).

N,N-dimethylamino-3-nitrobenzen

Ozařování 10 s; izolace krystalizací ze směsi aceton/benzen (2:5, v:v), výtěžek 52 % teorie. B.t.: 59,5 - 60 °C (lit. 60 - 61 °C [122]). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,02$ (s, 6 H, CH_3), 6.95 - 7.01 (m, 1 H), 7.31 - 7.48 (m, 3 H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 40.19, 106.01, 110.49, 117.58, 129.52, 149.38, 150.82$. Hmotnostní spektrum: EI-MS: m/z 166 (M^+), 105.

***N,N*-dimethylamino-2,4-dinitrobenzen**

Ozařování 3 x 10 s; izolace krystalizací ze směsi ethanol/ hexan (1:1, v:v), výtěžek 43 % teorie. B.t.: 87,5 °C (lit. 87 °C [123]). $^1\text{H NMR}$ (d_6 - CDCl_3): $\delta = 3.04$ (s, 6 H, CH_3), 7.03 (d, 1 H, $J = 9$ Hz), 8.19 (d, 1 H, $J = 9$ Hz), 8.63 (s, 1 H). $^{13}\text{C NMR}$ (d_6 - CDCl_3): $\delta = 42.4, 115.20, 124.57, 129.56, 134.18, 135.13, 150.61$. Hmotnostní spektrum: EI-MS: m/z 211 (M^+), 181.

2-chlor-*N,N*-dimethylamino-4-nitrobenzen

Ozařování 2 x 10 s; izolace krystalizací ze směsi ethanol/ voda (2:1, v:v), výtěžek 49 % teorie. B.t.: 78-79 °C (lit. 78 °C [124]). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.01$ (s, 1 H), 7.19 (d, 1 H, $J = 8.7$ Hz), 8.02 (d, 1 H, $J = 8.7$ Hz) 8.25 (s, 1 H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 113.5, 117.68, 124.32, 125.92, 138.71, 139.95$. Hmotnostní spektrum: EI-MS: m/z 201 (M^+), 200, 154.

4-*N,N*-dimethylamino-4'-nitrobifenyl (XLVI)

500 mg (2,33 mmol) 4-amino-4'-nitrobifenylu bylo rozetřeno v třecí misce společně s 354 mg (2,56 mmol) čerstvě vyžíhaným uhlíčitánem draselným. K vzniklé homogenní směsi se přidá 0,88 ml (9,32 mmol) dimethylsulfátu a 2 ml dimethylformamidu. Vzniklou kaší se rovnoměrně pokryje dno 25 ml Erlenmayerovy baňky. Baňka se ozařuje 2 x 20 sekund (800 W) v kuchyňské mikrovlnné troubě. Přebytek dimethylsulfátu se odstraní přidáním 10 ml koncentrovaného amoniaku (digestoř). Po exotermické reakci se směs za vakua odpaří. Po ochlazení se získaná směs extrahuje horkým dimethylformamidem (4 x 4 ml). Extrakty se na odparce odpaří do sucha potom dosuší ve vakuu (0,01 mm při 100 °C). Následuje chromatografie na silikagelu ve směsi benzen-ethylacetát (v/v, 6:3). Získá se 197 mg (52 % teorie) oranžového prášku; b.t. 243 °C (lit. 244 °C [125]) $^1\text{H NMR}$ (d_6 -DMSO): $\delta = 2.99$ (s, 6 H, CH_3), 6.84 (d, 2 H, $J = 9$ Hz), 7.68 (d, 2 H, $J = 9$ Hz), 7.87 (d, 2 H, $J = 9$ Hz), 8.22 (d, 2 H, $J = 9$ Hz) . $^{13}\text{C NMR}$ (d_6 -DMSO): $\delta = 112.33, 123.93, 124.26, 125.65, 127.75, 145.03, 146.74, 150.72$. Hmotnostní spektrum: GC-MS: m/z 242 (M^+ , 100), 168 (56).

4-N,N-dimethylamino-4''-nitro-*p*-terfenyl (XLVIII)

Do 25 ml Erlenmeyerovy baňky (Simax-Kavalír) se předloží 150 mg (0,516 mmol) 4-amino-4''-nitro-*p*-terfenylu a 0,4 ml (4,2 mmol) dimethylsulfátu. Směs se zahřívá horkovzdušnou pistolí dokud není homogenní. Potom se přidají 600 mg (4,26 mmol) práškového a čerstvě vyžíhaného uhličitanu draselného a 2 ml dimethylformamidu. Získaná pasta se 5 sekund ozařuje v kuchyňské mikrovlnné troubě na její maximální výkon (800 W). Po té se směs vyjme a promíchá a pokračuje se v dalším 12 sekundovém ozařování. Po ochlazení se získaná směs extrahuje horkým dimethylformamidem (4 x 4 ml). Extrakty se na odparce zahustí na objem 6ml. K zahuštěnému extraktu se přidají cca 4 g silikagelu a směs se odpaří do sucha. Odparek se potom suší ve vakuu (0,01 mm při 100 °C). Pro účinné dělení je nutné zbavit odparek dokonale zbytků adsorbovaného dimethylformamidu. „Flash“ chromatografií na silikagelu ve směsi benzen-octan ethylnatý (2:1) se získá 52 mg oranžového prášku 4-N,N-dimethylamino-4''-nitro-*p*-terfenylu. Výtěžek reakce: 52 mg (46 % teorie). B.t.: 320 - 321 °C (lit [126] 319 - 320 °C). ¹H NMR (*d*₆-DMSO) δ = 2.96 (s, 6 H.), 6.17 (m, 2 H.), 7.44 (m, 2 H.), 7.80 (m, 2 H), 7.81 (m, 2 H), 7.98 (m, 2 H), 8.30 (m, 2 H). ¹³C NMR (*d*₆-DMSO) δ = 41.4, 107.2, 122.1, 125.2, 126.0, 127.2, 127.3, 127.6, 134.6, 141.3, 146.29, 146.32, 148.9. Hmotnostní spektrum: ESI-MS: *m/z* 318 (M⁺).

D. Příprava boranových prekurzorů

Čištění dekaboranu(14) B₁₀H₁₄:

Dekaboran(14) byl částečně získán vakuovou sublimací odpadního boranového produktu dovezeného z bývalého SSSR. Sublimace se provede pod dusíkem za vakua olejové vývěvy při 70 °C na olejové lázni. Takto získaný dekaboran je dostatečně čistý pro další syntézy; b.t.: 99,5 °C (lit. [66]: b. t. 99,7 °C). Hmotnostní spektrum: Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s *m/z* 124, odpovídající ¹¹B₁₀¹H₁₄, doprovázený polyizotopickými píky dekaboranu mezi *m/z* 117 a 124.

Příprava dekaboranu(14)

Podle postupu [127]. V jednolitrové tříhrdlé baňce opatřené Y-nástavcem, mechanickým míchadlem, teploměrem a dělicí nálevkou s vyrovnávačem tlaku s teflonovým kohoutem a bezpečnostním okruhem pro likvidaci přebytečného diboranu a etheru se pod argonem. Do baňky se předloží 60g (1,59 mol) borohydridu sodného a 300 ml sušeného a destilovaného

diglymu. Obsah baňky se vyhřeje na olejové lázni na 105 °C (+/- 2 °C). Z dělicí nálevky se potom přikapává 250 ml (2,04 mol) etherátu fluoridu boritého (čerstvě destilovaného) rychlostí 45 ml/h po dobu 6 hodin. Potom ještě jednu hodinu mícháno při stejné teplotě. Potom se přeruší zahřívání a nechá stát 15 hodin za laboratorní teploty pod argonem. Dále pak v mírném přetlaku argonu se přikape 105 ml destilované vody (pozor na přetlak unikajících plynů). Baňka se potom zahřívá na olejové lázni přičemž se oddestilovává sestupným chladičem azeotropická směs vody a diglymu (b. v. 99,6 °C). Během destilace je stejnou rychlostí, jakou probíhá destilace azeotropu přikapávána voda (983 ml). Po nadezilování 1120 ml destilátu se destilace ukončí. Přidá se 4,8 g (0,02 mol) heptahydrátu síranu železnatého a 250 ml cyklohexanu. Opatrně se potom přikape roztok ledové 1:1 (v/v) zředěné kyseliny sírové (35 ml konc. sírové a 35 ml vody). Z dělicí nálevky se potom přikape za míchání během 3,5 h 72 ml (0,7 mol) 30 % peroxidu vodíku. Teplota se přitom udržuje mezi 25 - 35 °C chlazením ledovou lázní. Po ukončení přikapávání se obsah baňky přefiltruje přes fritu (S3) reakce. Filtrační koláč se promyje cyklohexanem (2 x 100 ml). Cyklohexanová vrstva se oddělí a promyje několikrát vodou. Organická fáze se převede do 500 ml tříhrdlé baňky opatřené sestupným chladičem, mechanickým míchadlem a teploměrem. V argonové atmosféře se potom oddestiluje cyklohexan a zbytky vody ve formě azeotropu. V destilaci se pokračuje dokud nadeziluje 283 ml destilátu. Po ukončení destilace se stále v argonové atmosféře (mírném přetlaku) nechá obsah ochladit na laboratorní teplotu a posléze v mrazáku po dobu 1 dne při -20 °C. Vykrytalovaný dekaboran(14) se odsaje na fritě (S3) v proudu argonu. Získá se 6,3 g nepříjemně zapáchajícího produktu. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 0,7 - 5,2$ (br m, 10 H, B-H_{ter}), -2,54 (br s, 4 H, B-H_{brid}). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 11,98$ (s, 2 B), -10,38 (s, 2 B), -0,14 (s, 4 B), -36,37 (s, 2 B).

Použití skleněné nádoby kontaminované dekaboranem je před klasickým mytím nejdříve naloženo po dobu 3 dnů v lázni methanolu a vody (1:1).

Příprava 6,9-bis(dimethylsulfid)-dekaboranu:

V atmosféře argonu se k 2,9 g (0,024 mol) přesublimovaného dekaboranu(14) přidá 20 ml bezvodého benzenu a 8 ml dimethylsulfidu. Takto získaná směs se míchá při laboratorní teplotě 20 dnů. Poté se reakční směs přefiltruje, odpaří do sucha a k surovému produktu se přidá 20 ml bezvodého diethyletheru. Etherový roztok se odsaje. Získá se tak 4,24 g (72 % teorie) slabě nažloutlých krystalků čistého 6,9-bis(dimethylsulfid)-dekaboranu, který se zpracuje dále. Hmotnostní spektrum: Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 184,

odpovídající fragmentu $^{12}\text{C}_2^{32}\text{S}^1\text{H}_{18}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 6,9-bis(dimethylsulfid)-dekaboranu mezi m/z 178 a 184. Byl také pozorován pík s m/z 62 (M^+) odpovídající dimethylsulfidu $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_6^{32}\text{S}$.

Příprava 6,9-bis(acetonitril)-dekaboranu:

V atmosféře argonu se rozpustí 4,4 g (375 mmol) přesublimovaného dekaboranu(14) v 30 ml bezvodého acetonitrilu. Získaný roztok se zahřívá k varu po 24 hodin. Během zahřívání se z reakční směsi vylučují bílé krystalky produktu. Produkt se odsaje na fritě (S3), promyje 10 ml ledového acetonitrilu a vysuší ve vakuu. Získá se tak 6,57 g (87 % teorie) bezbarvých krystalků které se vyznačují charakteristickým zápachem. Hmotnostní spektrum: Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 123, odpovídající fragmentu $^1\text{H}_{11}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 6,9-bis(acetonitril)-dekaboranu mezi m/z 114 a 123. Byl také pozorován pík s m/z 40 odpovídající acetonitrilovému fragmentu $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_2^{14}\text{N}$.

E. Syntéza derivátů monofenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu

1-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12) (II)

2,04 g (20 mmol) čerstvě předestilovaného fenylacetyleny a 4,88 g (22 mmol) 6,9-bis(acetonitril)-dekaboranu se v atmosféře argonu v 40 ml toluenu a zahřívá za míchání k varu po dobu 36 hodin. Po ochlazení se reakční směs zfiltruje. Přidá se několik kapek pyridinu a roztok se znovu přefiltruje. Filtrát se odpaří do sucha na rotační vakuové odparce. Surový produkt se přečistí chromatografií na silikagelu ve směsi chloroform-hexan (1:2 objemově). Získá se tak 1,76 g (40 % teorie) bílého krystalického prášku., které se pro analytické účely překrystalizoval z hexanu; b.t.: 68 °C (lit. b. t. 69,5 - 70 °C [8]). Hmotnostní spektrum: Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 222, odpovídající fragmentu $^{12}\text{C}_8^1\text{H}_{16}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-*ortho*-karboranu mezi m/z 220 a 222. ^1H NMR (CDCl_3): δ = 1.13 – 4.02 (br m, 10 H, B-H), 3.97 (br s, $\text{C}_{\text{cluster}}$ -H), 7.31-7.52 (m, 5 H, C_{ar} -H). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = -3,02 (s, 1 B; B_9), -5,32 (s, 1 B; B_{12}), -9,91 (s, 2 B; $\text{B}_{8,10}$), -11,74 (s, 2B; $\text{B}_{4,5}$), -12,23 (s, 2 B, $\text{B}_{3,6}$), -13,73 (s, 2 B, $\text{B}_{7,11}$). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 2.27 (s, 2 H, B_7 -H, B_{11} -H), 2.33 (br s, 3 H, B_{12} -H, $\text{B}_{8,10}$ -H), 2.44 (s, 1 H, B_9 -H), 2,51 (s, 2 H, B_4 -H, B_5 -H), 2,52 (s, 2 H, B_8 -H, B_5 -H), 2,61 (s, 2 H, B_3 -H, B_6 -H), 3,98 (s, 1 H, $\text{C}_{\text{cluster}}$ -H) 7,33

- 7.5 (m, 5 H, C_{ar}-H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 60.14 (C_{cluster}), 76.53 (C_{cluster}), 127.46 (C_{ar}), 128.82 (C_{ar}), 129.87 (C_{ar}), 133.40 (C_{ar}).

1-(4-fluorfenyl)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12) (III)

Předloží se 0,6 g (5 mmol) čerstvě predestilovaného *p*-fluorethynylbenzenu a 1,12 g (5,5 mmol) 6,9-bis(acetonitril)-dekaboranu ve 10 ml toluenu a zahřívá se k varu po dobu 24 hodin. Reakční směs se ochladí a zfiltruje a odfiltrovaný pevný podíl se promyje 10 ml toluenu. Spojené organické vrstvy se protřepou v dělicí nálevce s 10 ml 10 % roztoku hydroxidu sodného (silné pění), organická vrstva se oddělí a přefiltruje. Filtrát se odpaří do sucha a extrahuje povařením s 20 ml hexanu, pevný podíl se oddělí filtrací a ještě se extrahuje dvakrát 5 ml hexanu. Spojené hexanové extrakty se zahustí a chromatografují na silikagelu hexanem. Frakce obsahující produkt se odpaří a překrystaluje z hexanu. Získá se tak 0,51 g (43 % teorie) bezbarvého krystalického prášku. B.t.: 139-140 °C (b.t. 138-139 °C lit. [19]). Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s *m/z* 240, odpovídající fragmentu ¹⁹F¹²C₈¹H₁₅¹¹B₁₀, doprovázený polyizotopickými píky 1-(4-fluorfenyl)-*ortho*-karboranu mezi *m/z* 234 a 240. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.27 – 2.57 (br m, 10 H, B-H), 3.91 (br s, C_{cluster}-H), 7.31-7.46 (m, 4 H, C_{ar}-H). ¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -2,80 (s, 1 B; B₉), -5,15 (s, 1 B; B₁₂), -9.85 (s, 2 B; B_{8,10}), -11.73 (s, 2B; B_{4,5}), -12,40 (s, 2 B, B_{3,6}), -13,66 (s, 2 B, B_{7,11}). ¹H{¹¹B} NMR (CDCl₃): δ = 2.32 (s, 2 H, B₇-H, B₁₁-H), 2.32 (s, 2 H, B₈-H, B₁₀-H), 2.27 (s, 1 H, B₁₂-H), 2.45 (s, 1 H, B₉-H), 2,46 (s, 2 H, B₄-H, B₅-H), 2.58 (s, 2 H, B₃-H, B₆-H), 3.98 (s, 1 H, C_{cluster}-H) 7.31 - 7.46 (m, 4 H, C_{ar}-H).

1-(4-iodfenyl)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu(12) (VI)

235 mg (1 mmol) 1-(4-aminofenyl)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu se rozpustí v 0,240 ml 35 % kyseliny chlorovodíkové a 0,25 ml methanolu. Získaná směs se za míchání ochladí ve směsi ledu a vody na 0 °C. Při této teplotě se za pomalu po kapkách přidává roztok připravený rozpuštěním 69 mg (1 mmol) dusitanu sodného v 0,3 ml vody. Vzniklý červenohnědý roztok se za chlazení ledem přikape do roztoku 1,6 g (10 mmol, 10 eq.) jodidu draselného v 0,5 ml vody. Po 20 min. se teplota reakční směsi se nechá vystoupit na laboratorní teplotu. Následně se neutralizuje pevným uhličitanem draselným na pH ~ 8. Potom se extrahuje 3 x 5 ml

dichloromethanu. Organická fáze se se protřepe 10 % roztokem siřičitanu sodného, vodou a vysuší Na_2SO_4 . Za vakua se oddestiluje rozpouštědlo a odparek se čistí chromatografií (silikagel / hexan). Získá se tak 218 mg (63 % teorie); b.t.: 113 °C (lit. b. t. 112,5 - 113 °C [21]). Hmotnostní spektrum: Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 348, odpovídající fragmentu $^{127}\text{I}^{12}\text{C}_8^1\text{H}_{15}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 1-(4-jodfenyl)-*ortho*-karboranu mezi m/z 342 a 349. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 2.34 - 2.56$ (br m, 10 H, B-H), 3.91 (br s, $\text{C}_{\text{cluster}}$ -H), 7.17-7.21 (m, 2 H, C_{ar} -H) 7.55-7.57 (m, 2 H, C_{ar} -H). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = -2.79$ (s, 1 B; B_9), -5.07 (s, 1 B; B_{12}), -9.75 (s, 2 B; $\text{B}_{8,10}$), -11.78 (s, 2B; $\text{B}_{4,5}$), -12.30 (s, 2 B, $\text{B}_{3,6}$), -13.60 (s, 2 B, $\text{B}_{7,11}$). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 2.32$ (s, 2 H, B_7 -H, B_{11} -H), 2.32 (s, 2 H, B_8 -H, B_{10} -H), 2.32 (s, 1 H, B_{12} -H), 2.33 (s, 1 H, B_9 -H), 2.44 (s, 2 H, B_4 -H, B_5 -H), 2.55 (s, 2 H, B_3 -H, B_6 -H), 3.91 (s, 1 H, $\text{C}_{\text{cluster}}$ -H) 7.18-7.22 (m, 2 H, C_{ar} -H) 7.55-7.57 (m, 2 H, C_{ar} -H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 61.63$ ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 77.20 ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 98.24 (C_{ar} -I), 122.56 (C_{ar}), 134,12 (C_{ar}), 138.30 (C_{ar}).

1-(4-nitrofenyl)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12) (VIII)

1-(4-nitrofenyl)-*ortho*-karboran byl připraven modifikovaným postupem podle Berryho [19]. Do 500 ml baňky opatřené magnetickým míchadlem se předloží nitrační směs připravená smísením 85 ml 98 % kyseliny sírové a 15 ml 65 % kyseliny dusičné. K roztoku nitrační směsi se opatrně přidá roztok získaný rozpuštěním 5 g (23 mmol) 1-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu(12) ve 100 ml dichlormethanu. Získaná směs se energicky míchá za laboratorní teploty 18 hodin. Oddělená organická fáze se promyje dvakrát vodou a vysuší se bezvodým síranem hořečnatým. Odpaří se do sucha na vakuové rotační odparce. Žlutá surová směs nitračních produktů se překrystaluje z tetrachlormethanu, získá se tak 3,02 g *p*-nitrofenyl-*ortho*-karboranu. Matečný louh se zahustí destilací a chromatografuje směsí chloroform-hexan (1:2 objemově). Získaná frakce se odpaří a rekrystaluje z tetrachlormethanu. Izoluje se tak dalších 0,59 g *p*-nitroderivátu. Prvně získaných 3,02 g *p*-nitroderivátu se znovu rekrystaluje z chloroformu. Získá se tak 2,3 g nažloutlého produktu. Z matečného louhu po zahuštění a opětovné krystalizaci se získá dalších 0,8 g *p*-nitroderivátu. Výtěžek reakce: 3,69 g (60,5 % teorie); b.t.: 165 °C (lit. b. t. 167 - 168 °C [45]). Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 267, odpovídající fragmentu $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^{12}\text{C}_8^1\text{H}_{15}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 1-(4-nitrofenyl)-*ortho*-karboranu mezi m/z 265 a 267.. ^1H

NMR (CDCl₃): δ = 2.31 – 2.57 (br m, 10 H, B-H), 4.05 (br s, C_{cluster}-H), 7.67-7.69 (m, 2 H, C_{ar}-H), 8.20 - 8.22 (m, 2 H, C_{ar}-H). ¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -2,66 (s, 1 B; B₉), -4,25 (s, 1 B; B₁₂), -9.42 (s, 2 B; B_{8,10}), -11.77 (s, 2B; B_{4,5}), -12,17 (s, 2 B, B_{3,6}), -13,48 (s, 2 B, B_{7,11}). ¹H{¹¹B} NMR (CDCl₃): δ = 2.31 (s, 2 H, B₇-H, B₁₁-H), 2.37 (s, 2 H, B₈-H, B₁₀-H), 2.38 (s, 1 H, B₁₂-H), 2.47 (s, 1 H, B₉-H), 2,49 (s, 2 H, B₄-H, B₅-H), 2.56 (s, 2 H, B₃-H, B₆-H), 3.98 (s, 1 H, C_{cluster}-H) 7.33 - 7.5 (m, 5 H, C_{ar}-H). RTG analýza viz příloha č. 7.

1-(4-aminofenyl)-1,2-dikarba-kloso-dodekaboran(12) (IX)

500 mg (1,87 mmol) 1-(4-nitrofenyl)-*ortho*-karboranu se rozpustí v roztoku 0,1 ml 98% kyseliny octové v 5 ml denaturovaného ethanolu. K připravenému roztoku se v protiproudu argonu přidá 100 mg 10% Pd/C. Reakční směs se se potom míchá za laboratorní teploty. Argonová atmosféra se následně vymění za vodíkovou. Plynulý proud vodíku se za atmosférického tlaku do reakční směsi zavádí po dobu 24 h. Po této době nebyl v reakční směsi dle TLC analýzy (Silufol, dichlormethan) přítomen žádný výchozí nitroderivát. Reakční směs byla přefiltrována přes vrstvičku silikagelu na fritě S2. Ethanol byl odpařen a odparek extrahován mezi vodu a dichlormethan. pH vodné vrstvy se přitom upraví roztokem uhličitanu sodného na pH = 8. Organická fáze se vysuší Na₂SO₄. Rozpouštědlo se odpaří za vakua. Zbytek se krystalizuje z hexanu. Získá se tak 417 mg (94 % teorie) bílého krystalického prášku, který na světle poněkud tmavne; b.t.: 104 °C (b.t. 104 - 105 °C lit. [19]). Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s *m/z* 267, odpovídající fragmentu ¹⁴N¹²C₈¹H₁₇¹¹B₁₀, doprovázený polyizotopickými píky 1-(4-aminofenyl)-*ortho*-karboranu mezi *m/z* 231 a 238. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.26 – 2,66 (br m, 10 H, B-H), 2.98 (s, 6 H, CH₃) 3.98 (br s, C_{cluster}-H), 6.60-6.72 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.20-7.38 (m, 2 H, C_{ar}-H). ¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -3,02 (s, 1 B; B₉), -6,09 (s, 1 B; B₁₂), -10.30 (s, 2 B; B_{8,10}), -11.65 (s, 2 B; B_{4,5}), -12.56 (s, 2 B, B_{3,6}), -13,82 (s, 2 B, B_{7,11}). ¹H{¹¹B} NMR (CDCl₃): δ = 2.24 (s, 2 H, B₇-H, B₁₁-H), 2.27 (s, 2 H, B₈-H, B₁₀-H), 2.25 (s, 1 H, B₁₂-H), 2.40 (s, 1 H, B₉-H), 2,44 (s, 2 H, B₄-H, B₅-H), 2.62 (s, 2 H, B₃-H, B₆-H), 3.98 (s, 1 H, C_{cluster}-H) 7.31 - 7.46 (m, 4 H, C_{ar}-H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 61.63 (C_{cluster}), 77.35 (C_{cluster}), 114.70 (C_{ar}), 116.53 (C_{ar}), 129.57 (C_{ar}), 148,30 (C_{ar}).

1-(4-*N,N*-dimethylaminofenyl)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu(12) (X)

235 mg (1 mmol) 1-(4-aminofenyl)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu se přidá do kaše připravené smícháním 7 ml tetrahydrofuranu a 272 mg (7 mmol) borohydridu sodného. Za intenzivního míchání se k této směsi přidá vychlazený roztok připravený předem z 0,81 ml (0,25 mmol) 3 M kyseliny sírové a 0,6 ml (6 mmol) 36 % formaldehydu. Teplota se přitom udržuje v rozmezí -10 – -20 °C chlazením ve směsi pevného CO₂ a lihu. Po přidání celé množství formaldehydového roztoku se v míchání pokračuje dalších 30 min. Potom se teplota nechá vystoupit na 0 °C a roztok se neutralizuje 10% NaOH na pH ~ 8. Následně se extrahuje 3 x 5 ml dichloromethanu. K odparku se přidá 5 ml methanolu a následně se odpaří za sníženého tlaku. Tento postup se opakuje ještě 2x. K takto získanému odparku se přidá 8 ml dichloromethanu a roztok se vysuší Na₂SO₄. Za vakua se oddestiluje rozpouštědlo a odparek se čistí chromatografií na silikagelu (dichloromethan / hexan, 6:3). Získá se tak 229 mg (87 % teorie) o b.t.: 126 °C. Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s *m/z* 265, odpovídající fragmentu ¹⁴N¹²C₁₀¹H₂₁¹¹B₁₀, doprovázený polyizotopickými píky 1-(4-*N,N*-dimethylaminofenyl)-*ortho*-karboranu mezi *m/z* 259 a 266. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.26 – 2.66 (br m, 10 H, B-H), 2.98 (s, 6 H, CH₃) 3.95 (s, C_{cluster}-H), 6.56-6.59 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.34-7.36 (m, 2 H, C_{ar}-H). ¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -3,18 (s, 1 B; B₉), -6,23 (s, 1 B; B₁₂), -10.34 (s, 2 B; B_{8,10}), -11.68 (s, 2 B; B_{4,5}), -12.60 (s, 2 B, B_{3,6}), -13,84 (s, 2 B, B_{7,11}). ¹H{¹¹B} NMR (CDCl₃): δ = 2.50 (s, 2 H, B₇-H, B₁₁-H), 2.28 (s, 2 H, B₈-H, B₁₀-H), 2.24 (s, 1 H, B₁₂-H), 2.42 (s, 1 H, B₉-H), 2.48 (s, 2 H, B₄-H, B₅-H), 2.62 (s, 2 H, B₃-H, B₆-H), 3.95 (s, 1 H, C_{cluster}-H) 7.31 - 7.46 (m, 4 H, C_{ar}-H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 40,46 (CH₃), 61.86 (C_{cluster}), 77.58 (C_{cluster}), 111.75 (C_{ar}), 115.03 (C_{ar}), 129.35 (C_{ar}), 150,68 (C_{ar}).

1-fenyl-2-fluor-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12) (XX)

K 275 mg (1,32 mmol) 1-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu přidá pod argonem k 2 ml bezvodého toluenu. Získaný roztok se zahřeje na 60 °C. Při této teplotě se pomalu přikape 0,82 ml 1,6 M roztoku butyllithia v hexanu, roztok přitom změni barvu do slabě žluté. Po 15 minutách se roztok ochladí na laboratorní teplotu a přikape se benzenový roztok 0,46 g *N*-fluorbenzensulfonimidu. Reakční směs se míchá dalších 24 h. Potom se opatrně za chlazení přikape 0,5 ml ethanolu. Získaná směs se potom odpaří do sucha. Odparek se extrahuje mezi chloroform a vodu. Chloroformový extrakt se vysuší Na₂SO₄ a odpaří ve vakuu. Odparek se

chromatografuje na silikagelu hexanem. Zahuštěním se získá 229 mg (73 % teorie) bezbarvých krystalků; b.t.: 42 °C. Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 240, odpovídající fragmentu $^{19}\text{F}^{12}\text{C}_8^1\text{H}_{15}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-2-fluor-*ortho*-karboranu mezi m/z 234 a 240. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 2.26 - 3.5$ (br m, 10 H, B-H), 7.30-7.48 (m, 3 H, C_{ar} -H), 7.70-7.72 (m, 2 H, C_{ar} -H). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = -3,80$ (s, 1 B), -6,63 (s, 1 B), -11,25 (s, 2 B), -12,60 (s, 2 B), -13,53 (s, 2 B), -14,52 (s, 2 B). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 2.12$ (s, 2 H, B-H), 2,27 (s, 2 H, B-H), 2,23 (s, 1 H, B-H), 2,31 (s, 1 H, B-H), 2,44 (s, 2 H, B-H), 2,66 (s, 2 H, B-H), 3,95 (s, 1 H, $\text{C}_{\text{cluster}}$ -H) 7.41 - 7.48 (m, 3 H, C_{ar} -H), 7.69 - 7.71 (m, 2 H, C_{ar} -H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 80.86$ ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 108.16 (d, $\text{C}_{\text{cluster}}$ -F, $J^f = 315.8$ Hz), 129.23 (C_{ar}), 130.89 (C_{ar}), 131.21 (C_{ar}). RTG analýza viz příloha č. 3.

1-fenyl-2-chlor-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12) (XXI)

Do baňky se předloží 275 mg (1,32 mmol) 1-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu, který se rozpustí pod argonem ve 2 ml bezvodého benzenu. Roztok se na vodní lázni zahřeje na 60 °C a během 5 minut se přidá 3,3 ml (5,3 mmol) 1,6 M roztok butyllithia v hexanu. Při této teplotě se roztok míchá dalších 30 minut. Potom se roztok ochladí na laboratorní teplotu a za chlazení vodou se za míchání se do roztoku zavádí vysušený plynný chlor (pomocí oxidu fosforečného nasorbovaného na skelné vatě). Po 5 minutách intenzivního probublávání se reakční směs míchá další hodinu. Potom se přidá 5 ml vody a 3 ml benzenu. Po oddělení vodné vrstvy se benzenová fáze protřepe 2 x s vychlazeným 5% roztokem hydroxidu sodného, vodou a nakonec se vysuší Na_2SO_4 , a přefiltruje. Rozpouštědla se odpaří ve vakuu. Odparek se chromatografuje na silikagelu v cyklohexanu. Rekrystalizací z cyklohexanu se získá 225 mg (67 % teorie) bezbarvých krystalků. B. t. 51 - 52 °C (lit. b.t. 51 - 52 °C [128]). Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 256, odpovídající fragmentu $^{35}\text{Cl}^{12}\text{C}_8^1\text{H}_{15}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-2-chlor-*ortho*-karboranu mezi m/z 250 a 256. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.71 - 3.62$ (m, 10 H, B-H), 7.41 - 7.53 (m, 3 H, C_{ar} -H), 7.71-7.73 (m, 2 H, C_{ar} -H). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = -4,49$ (s, 1 B), -6,40 (s, 1 B), -9,82 (s, 4 B), -10,75 (s, 2 B), -11,77 (s, 2 B). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 2.28$ (s, 2 H, B-H), 2,41 (s, 2 H, B-H), 2,48 (s, 2 H, B-H), 2,67 (s, 2 H, B-H), 2,96 (s, 2 H, B-H), 7,43 - 7,57 (m, 3 H, C_{ar} -H), 7,64 - 7,76 (m, 2 H, C_{ar} -H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 79.47$ (s, $\text{C}_{\text{cluster}}$ -Cl), 85.26 ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 128.15 (C_{ar}), 130.37 (C_{ar}), 131.49 (C_{ar}), 131.88 (C_{ar}).

1-fenyl-2-brom-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran (12) (XXII)

V 10 ml hruškovice se pod argonovou atmosférou se v 2 ml bezvodého toluenu rozpustí 0,275 g (1,25 mmol) 1-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu. K tomuto roztoku se přidá během 10 minut roztok 0,82 ml (1,32 mmol) 1,6 M butyllithia. Roztok se potom míchá 1 h za laboratorní teploty. Následně se ochladí na 0 °C ve směsi ledu a vody. K ochlazenému roztoku se pomalu za intenzivního míchání přikapou 2 ml předem připraveného roztoku bromu (0,85 ml bromu se doplní toluenem v odměrné baňce na objem 25 ml; 2 ml tohoto roztoku odpovídají 1 eq. bromu). Reakční směs se míchá další 4 h. Potom se opatrně za chlazení přikape 1 ml vody. Organická fáze se oddělí a protřepe 10 % roztoku siřičitanu sodného, vodou a nakonec se vysuší Na₂SO₄ a odpaří ve vakuu. Odparek se chromatografuje na silikagelu hexanem. Zahuštěním hexanových frakcí se získá 273 mg (73 % teorie) bezbarvých krystalků; b.t. 77 - 78 °C (lit. b.t. 76 - 77 °C [128]). Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s *m/z* 302, odpovídající fragmentu ⁸¹Br¹²C₈¹H₁₅¹¹B₁₀ doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-2-brom-*ortho*-karboranu mezi *m/z* 294 a 302. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.1 – 3.64 (m, 10 H, B-H), 7.41 -7.50 (m, 3 H, C_{ar}-H), 7.67-7.69 (m, 2 H, C_{ar}-H). ¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -4,23 (s, 1 B), -5.25 (s, 1 B), -9.08 (s, 2 B), -9.15 (s, 2 B), -10,89 (s, 4 B). ¹H{¹¹B} NMR (CDCl₃): δ = 2.21 (s, 2 H, B-H), 2.96 (s, 1 H, B-H), 2.46 (s, 2 H, B-H), 2.62 (s, 1 H, B-H), 2.73 (s, 2 H, B-H), 3.02 (s, 2H, B-H) 7.25 - 7.42 (m, 3 H, C_{ar}-H), 7.67 (m, 2 H, C_{ar}-H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 59.98 (s, C_{cluster}-Br), 84.81 (C_{cluster}), 129.10 (C_{ar}), 131.44 (C_{ar}), 131.69 (C_{ar}), 131.84 (C_{ar}). RTG analýza viz příloha č. 4.

1-fenyl-2-jod-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12) (XXIII)

220 g (1,06 mmol) 1-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu se v atmosféře argonu rozpustí v 3 ml bezvodého benzenu. Roztok se na vodní lázni zahřeje na 60 °C a během 5 minut se přidá 0,66 ml (1,06 mmol) 1,6 M roztok butyllithia v hexanu. Při této teplotě se roztok míchá dalších 20 minut. Potom se roztok ochladí na laboratorní teplotu a za chlazení vodou se za míchání pomalu přikape 1,35 g (5,3 mmol) jodu rozpuštěného v tetrahydrofuranu. Získaný roztok se míchá dalších 20 minut. Potom se ke směsi přidá 6 ml vody. Organická fáze se oddělí a protřepe 2 x 10 % roztokem siřičitanu sodného a vodou (dojde k odbarvení). Organická fáze se potom vysuší Na₂SO₄, filtruje se a rozpouštědlo se odpaří. Odparek se chromatografuje na silikagelu v hexanu. Rekrystalizací z hexanu se získá 300 mg (82 % teorie) bezbarvých krystalků. B. t. 97 °C (lit. b.t. 96 - 97 °C [128]). Hmotnostní spektrum

(EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 348, odpovídající fragmentu $^{127}\text{I}^{12}\text{C}_8^1\text{H}_{15}^{11}\text{B}_{10}$ doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-2-jod-*ortho*-karboranu mezi m/z 342 a 348. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.78 - 3.81$ (m, 10 H, B-H), 7.44 -7.53 (m, 3 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.60-7.66 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = -3,21$ (s, 1 B), -3,80 (s, 1 B), -7.27 (s, 2 B), -9.37 (s, 4 B), -10,29 (s, 2 B). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 2.14$ (s, 1 H, B-H), 2.33 (s, 2 H, B-H), 2.47 (s, 2 H, B-H), 2.94 (s, 3 H, B-H), 3.20 (s, 2 H, B-H), 7.39 - 7.53 (m, 3 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.65 - 7.66 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 20.23$ (s, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-I}$), 84.67 ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 129.16 (C_{ar}), 131.46 (C_{ar}), 131.69 (C_{ar}), 133.45 (C_{ar}). RTG analýza viz příloha č. 5.

1-fenyl-2-methyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12) (XXX)

Do baňky se předloží 550 mg (2,64 mmol) 1-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu, který se rozpustí pod argonem ve 5 ml bezvodého toluenu. Roztok se na vodní lázni zahřeje na 60 °C a během 5 minut se přidá 1,6 ml (2,64 mmol) 1,6 M roztok butyllithia v hexanu. Při této teplotě se roztok míchá dalších 30 minut. Potom se roztok ochladí na laboratorní teplotu a za míchání se do roztoku přikape 3,7 g (26 mmol, 10 eq.) methyljodidu. Následně se směs refluxuje na vodní lázni 2 h pod chladícím prstem naplněným pevným CO_2 a ethanolem. Po ochlazení se přidá po kapkách voda (5 ml). Vodná vrstva se oddělí a organická fáze se vysuší Na_2SO_4 . Po filtraci a oddestilování rozpouštědel se chromatografuje ve směsi benzen/hexan (0,2:1) na silikagelu. Výtěžek reakce: 358 mg (58 %); b.t.: 87 - 89 °C (lit. b.t. 86 - 89 °C [129]). Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 236, odpovídající fragmentu $^{12}\text{C}_9^1\text{H}_{18}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-2-methyl-*ortho*-karboranu mezi m/z 230 a 236. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1,71$ (s, 3 H, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-CH}_3$), 1.86 - 3.42 (m, 10 H, B-H), 7.41 -7.47 (m, 3 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.66 -7.68 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = -4,21$ (s, 1 B), -5,59 (s, 1 B), -10.30 - 11.99 (m, 8 B). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 1.71$ (s, 3 H, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-CH}_3$), 2.56 (br s, 2 H, B-H), 2.39 (br s, 6 H, B-H), 2.75 (s, 2 H, B-H), 7.41 - 7.46 (m, 3 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.66 - 7.68 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 23.49$ (s, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-CH}_3$), 60.58 ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 82.59 ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 129.28 (C_{ar}), 130.99 (C_{ar}), 131.20 (C_{ar}), 131.42 (C_{ar}).

1-fenyl-2-(1,1-dimethylethyl)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12) (XXXI)

Do 10 ml baňky opatřené zpětným chladičem a balónkem s argonem se předloží 378 mg (3,1 mmol) sublimovaného dekaboranu a 0,163 ml (3,1 mmol) acetonitrilu (čerstvě destilovaného z P₂O₅) a 20 ml suchého toluenu. Získaný roztok se zahřívá za míchání při 80 °C 3 h na olejové lázni. Potom se přidá 500 mg (3,1 mmol) (3,3-dimethylbut-1-ynyl)benzenu a směs se refluxuje po dobu 36 h. Po ochlazení se reakční směs zahustí ve vakuu. Pevný zbytek se 5 x extrahuje 15 ml horkého hexanu. Hexanový roztok se 3 x protřepe s 8 % roztokem hydroxidu sodného, vodou a vysuší síranem sodným. Po odpaření se chromatografuje na silikagelu v hexanu. Zahuštěním hexanových frakcí se získá 368 mg (43 % teorie) bezbarvých jehliček; b.t.: 116 °C. Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s *m/z* 278, odpovídající fragmentu ¹²C₁₂¹H₂₄¹⁰B₁₀, doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-2-(1,1-dimethylethyl)-*ortho*-karboranu mezi *m/z* 272 a 278. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1,22 (s, 9 H, C_{cluster}-CH₃), 1,85 – 3,44 (m, 10 H, B-H), 7,42 -7,47 (m, 3 H, C_{ar}-H), 7,68 -7,69 (m, 2 H, C_{ar}-H). ¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -4,19 (s, 1 B), -5,48 (s, 1 B), -10,55 – 12,01 (m, 8 B). ¹H{¹¹B} NMR (CDCl₃): δ = 1,23 (s, 9 H, -CH₃), 2,57 (br s, 2 H, B-H), 2,42 (br s, 6 H, B-H), 2,79 (s, 2 H, B-H), 7,42 - 7,47 (m, 3 H, C_{ar}-H), 7,68 – 7,70 (m, 2 H, C_{ar}-H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 20,15 (s, C_{cluster}-CMe₃), 35,63 (-CH₃), 60,61 (C_{cluster}), 82,62 (C_{cluster}), 129,28 (C_{ar}), 131,17 (C_{ar}), 132,13 (C_{ar}), 132,49 (C_{ar}).

1-fenyl-2-trimethylsilyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12) (XXXII):

V 10 ml bezvodého benzenu se pod argonem rozpustí 625 mg (2,83 mmol) 1-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu. Roztok se na vodní lázni zahřeje na 60 °C a během 5 minut se přidá 1,82 ml (2,83 mmol) 1,6 M roztok butyllithia v hexanu. Při této teplotě se roztok míchá dalších 60 minut. Potom se roztok ochladí na 25 °C a za chlazení vodou se za míchání pomalu roztok 330 mg (3,11 mmol) trimethylsilylchloridu rozpuštěného 1 ml benzenu. Roztok se ihned zakalí vyloučeným chloridem lithným. Získaná heterogenní směs se dále míchá další 3 h. Potom se ke směsi přidá 6 ml vody. Organická fáze se oddělí a protřepe 5 % roztokem uhličitanu draselného a vodou. Organická fáze se vysuší Na₂SO₄, filtruje se a rozpouštědlo se odpaří. Odparek se chromatografuje na silikagelu v hexanu. Rekrystalizaci z hexanu se získá 0,595 g (72 % teorie) bezbarvých krystalků; b.t.: 106 - 107 °C (lit. b. t. 105 - 106 °C [18]). Hmotnostní spektrum: Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s *m/z* 294, odpovídající

fragmentu $^{28}\text{Si}^{12}\text{C}_{11}^{1}\text{H}_{24}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-2-trimethylsilyl-*ortho*-karboranu mezi m/z 288 a 294. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = -0.30$ (s, 9 H, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-SiCH}_3$), 1.60 – 3.32 (m, 10 H, B-H), 7.34 - 7.42 (m, 3 H, $\text{C}_{\text{ar-H}}$), 7.66 - 7.67 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar-H}}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 0.31$ (s, 1 B), -3.61 (s, 1 B), -8.96 (br s, 4 B), -11.03 (s, 2 B), -12.67 (s, 2 B). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 0.06$ (s, 9 H, -SiCH_3), 2.26 (s, 2 H, B-H), 2.38 (br s, 1 H, B-H), 2.58 (s, 5 H, B-H), 2.92 (s, 2 H, B-H), 7.34 - 7.42 (m, 3 H, $\text{C}_{\text{ar-H}}$), 7.65 – 7.66 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar-H}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 0.343$ (CH_3), 76.63 (s, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-Si}$), 83.42 ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 128.87 (C_{ar}), 130.85 (C_{ar}), 131.56 (C_{ar}), 133.06 (C_{ar}). RTG analýza viz příloha č. 6.

F. Syntéza derivátů difenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu

1,2-difeny-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12) (XI)

Roztok 880 mg (4,94 mmol) difenylacetyleny v 5 ml bezvodého toluenu byl přidán pod argonovou atmosférou za míchání ke kaši připravené z 1 g (4,94 mmol) 6,9-bis(acetonitril)dokaboranového komplexu v 20 ml toluenu. Reakční směs se refluxuje na olejové lázni 48 h. Během této doby uniká z reakční směsi vodík. Obsah baňky během této doby ztmavne. Po ochlazení na laboratorní teplotu se k reakční směsi za míchání přidá 8 ml methanolu. V míchání se pokračuje asi 2 h, dokud ze směsi uniká vodík. Potom se reakční směs odpaří za sníženého tlaku na rotační vakuové odparce. Získaný hnědě zbarvený zbytek se refluxuje s 3 x cyklohexanem. Tento krok se opakuje ještě 4 x. Cyklohexanový extrakt se přefiltruje za horka přes skládaný papírový filtr. Zahuštěním a chromatografií na silikagelu v benzen/chloroform (6:1, v:v) se po krystalizaci z hexanu získá 849 mg (58 % teorie), bezbarvé krystalky; b.t.: 149 °C (lit. b.t. 148-149 [10]). Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 298, odpovídající fragmentu $^{12}\text{C}_{14}^{1}\text{H}_{20}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 1,2-difeny-*ortho*-karboranu mezi m/z 292 a 298. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.23 - 3.98$ (m, 10 H, B-H), 7.32-7.54 (m, 10 H, $\text{C}_{\text{ar-H}}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = -2.50$ (s, 2 B), -8.94 (s, 4 B), -10.32 (s, 4 B). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 2.20$ (s, 2 H, B-H), 2.65 (s, 4 H, B-H), 3.25 (s, 4 H, B-H), 7.31-7.54 (m, 10 H, $\text{C}_{\text{ar-H}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 85.45$ ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 127.45 (C_{ar}), 128.79 (C_{ar}), 129.85 (C_{ar}), 133.39 (C_{ar}).

1-fenyl-2-(4-fluorfenyl)-1,2-dikarba-kloso-dodekaboran(12) (XII)

Předloží se 400 mg (2,04 mmol) *p*-fluordifenylacetyleny a 406 mg (2,1 mmol) 6,9-bis(acetonitril)-dekaboranu ve 10 ml toluenu a zahřívá se pod dusíkem k varu po 48 hodin. Reakční směs se ochladí a zfiltruje a odfiltrovaný pevný podíl se promyje 2 x 5 ml toluenu. Spojené organické vrstvy se protřepou v dělicí nálevce s 20 ml 10 % roztoku hydroxidu sodného (silné pění), organická vrstva se oddělí a přefiltruje. Filtrát se odpaří do sucha a extrahuje povařením s 20 ml cyklohexanu, pevný podíl se oddělí filtrací a znovu se extrahuje dvakrát 5 ml cyklohexanu. Spojené cyklohexanové extrakty se zahustí a chromatografují na silikagelu benzenem. Frakce obsahující produkt se odpaří. Zbytek se překrystaluje z cyklohexanu. Získá se tak 212 mg čistého produktu. Z matečného louhu se po odpaření získá dalších 182 mg produktu. Celkový výtěžek reakce je 394 mg (61,5 % teorie); b.t.: 148 - 149 °C. Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s *m/z* 316, odpovídající fragmentu $^{19}\text{F}^{12}\text{C}_{14}^1\text{H}_{19}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-2-(4-fluorfenyl)-*ortho*-karboranu mezi *m/z* 310 a 316. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.75 - 3,8$ (m, 10 H, B-H), 6.81 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.15 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.26 (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.40 (m, 4 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = -3.35$ (s, 2 B), -10,08 (s, 3 B), -11.39 (s, 3 B), -12,44 (s, 2 B). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 2.34$ (s, 2 H, B-H), 2.53 (s, 6 H, B-H), 3.22 (s, 2 H, B-H), 6.82 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.16 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.26 (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.41 (m, 4 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 84.58$ ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 85.60 ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 115,70 (C_{ar} , $J_{\text{FCC}} = 21,8$ Hz) 127.13 (C_{ar}), 128.73 (C_{ar}), 130.65 (C_{ar}), 130.79 (C_{ar}), 130.94 (C_{ar}), 132,99 (C_{ar} , $J_{\text{FCCC}} = 8.6$ Hz), 163.90 (C_{ar} , $J_{\text{FC}} = 252.5$ Hz).

1-(4-chlorfenyl)-2-fenyl-1,2-dikarba-kloso-dodekaboran(12) (XIII)

Do 25 ml apolky se předloží 532 mg (2,5 mmol) *p*-chlordifenylacetyleny a 750 mg (2,5 mmol) 6,9-bis(diethylthioether)-dekaboranu. Obsah baňky se zahřívá se pod dusíkem k varu v 10 ml toluenu po dobu 72 hodin. Reakční směs se ochladí a zfiltruje a odfiltrovaný pevný podíl se promyje 2 x 5 ml toluenu. Spojené organické vrstvy se protřepou v dělicí nálevce s 20 ml 10 % roztoku hydroxidu sodného (silné pění), organická vrstva se oddělí a přefiltruje. Filtrát se odpaří do sucha a extrahuje povařením s 20 ml cyklohexanu, pevný podíl se oddělí filtrací a znovu se extrahuje dvakrát 5 ml cyklohexanu. Spojené cyklohexanové extrakty se zahustí a chromatografují na silikagelu benzenem. Frakce obsahující produkt se odpaří. Zbytek se překrystaluje z cyklohexanu. Získá se tak 280 mg čistého produktu. Z matečného louhu se po

odpaření získá dalších 67 mg produktu. Celkový výtěžek reakce je 347 mg (42 % teorie), bezbarvé krystalky; b.t.: 157,5-158 °C. Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 332, odpovídající fragmentu $^{35}\text{Cl}^{12}\text{C}_{14}^1\text{H}_{19}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-2-(4-fluorfenyl)-*ortho*-karboranu mezi m/z 326 a 332. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.65 - 3.8$ (m, 10 H, B-H), 7.11-7.12 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.18-7.19 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.27 (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.35-7.36 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.43-7.45 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = -3.28$ (s, 2 B), -10,08 (s, 3 B), -11.30 (s, 3 B), -12,48 (s, 2 B). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 2.36$ (s, 2 H, B-H), 2.54 (s, 6 H, B-H), 3.22 (s, 2 H, B-H), 7.10-7.12 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.17-7.19 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.27 (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.34-7.36 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.42-7.44 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 84.35$ ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 85.63 ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 125.43 (C_{ar}), 128.08 (C_{ar}), 128.84 (C_{ar}), 129.65 (C_{ar}), 130.75 (C_{ar}), 130.93 (C_{ar}), 132.18 (C_{ar}), 137.00 (C_{ar}).

Příprava 1-(4-bromfenyl)-2-fenyl-1,2-dikarba-kloso-dodekaboran(12) (XIV)

Do baňky opatřené zpětným chladičem a přívodem argonu se předloží 514 mg (2 mmol) 4-bromdifenylacetyleny společně s 600 mg (2 mmol) 6,9-bis(diethylthioether)-dekaboranu. Do reakční směsi se potom přidá 20 ml vysušeného toluenu a zahřívá se k varu po 24 hodin. Reakční směs během této doby zbarví hnědočerveně. Po ochlazení se zfiltruje přes filtrační papír od polymerních produktů. Pevný podíl se extrahuje 3 x 5 ml toluenu. Spojené organické vrstvy se promyjí v dělicí nálevce s 10 ml 10 % roztoku hydroxidu sodného (silné pění). Organická vrstva se oddělí a přefiltruje se, toluen se odpaří do sucha a zbytek se extrahuje povařením s 20 ml hexanu. Hexanový roztok se filtrací oddělí od nerozpuštěného podílu, který se ještě dvakrát extrahuje 10 ml hexanu. Spojené hexanové podíly se zahustí a chromatografují na silikagelu hexanem. Frakce obsahující produkt se odpaří a krystalují z hexanu. Získá se tak 214 mg čistého produktu. Z matečného louhu se po další krystalizaci získá dalších 56 mg produktu. Celkový výtěžek reakce je potom 270 mg (36 % teorie), bezbarvé krystalky; b.t.: 163 - 164 °C. Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 376, odpovídající fragmentu $^{81}\text{Br}^{12}\text{C}_{14}^1\text{H}_{19}^{11}\text{B}_{10}$ doprovázený polyizotopickými píky 1-(4-bromfenyl)-2-fenyl--*ortho*-karboranu mezi m/z 370 a 376. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.8 - 3.4$ (m, 10 H, B-H), 7.18 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.29 (m, 5 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7.42- 7.43 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = -3.3$ (s, 2 B), -10,06 (s, 3 B), -11.27 (s, 3 B), -12,48 (s, 2 B). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 2.37$ (s, 2 H, B-H), 2.55 (s, 6 H, B-H),

3.23 (s, 2 H, B-H), 7.17 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.28 (m, 5 H, C_{ar}-H), 7.42- 7.44 (m, 2 H, C_{ar}-H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 84.38 (C_{cluster}), 85.61 (C_{cluster}), 125.43 (C_{ar}), 128.85 (C_{ar}), 130.16 (C_{ar}), 130.69 (C_{ar}), 130.80 (C_{ar}), 130.94 (C_{ar}), 131.39 (C_{ar}), 132.42 (C_{ar}).

1-fenyl-2-(4-methoxyfenyl)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12) (XV)

Do 25 ml apolky se předloží 520 mg (2,5 mmol) 4-methoxydifenylacetylenu a 560 mg (2,75 mmol) 6,9-bis(acetonitril)-dekaboranu. Přidá se pod dusíkem 10 ml bezvodého toluenu a zahřívá se k varu po dobu 28 hodin. Reakční směs se potom ochladí. Přidá se 5 ml methanolu a směs se nechá míchat 1 hodinu za laboratorní teploty (uvolňuje se vodík). Potom se odpaří do sucha za sníženého tlaku na vakuové odparce. Zbytek se extrahuje 5 x 10 ml horkého cyklohexanu. Cyklohexanové extrakty se spojí a zahřejí na 40 °C. Při této teplotě se filtrují přes skládaný papírový filtr. Pevný podíl se promyje ještě 10 ml zahřátého cyklohexanu. Filtrát se za vakua odpaří do sucha a pevný podíl se chromatografuje na silikagelu ve směsi benzenen/hexan (6:2). Frakce obsahující produkt se odpaří. Produkt se překrystaluje z hexanu. Získá se tak 424 mg (52 % teorie) bezbarvého krystalického prášku.

B.t.: 172-173 °C. Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s *m/z* 328, odpovídající fragmentu ¹⁶O¹²C₁₅¹H₂₂¹¹B₁₀, doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-2-(4-methoxyfenyl)-*ortho*-karboranu mezi *m/z* 222 a 328. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.6 – 3,25 (m, 10 H, B-H) 3.70 (s, 3 H, OCH₃), 6.63 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.15 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.24 (m, 1 H, C_{ar}-H), 7.33-7.34 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.42-7.43(m, 2 H, C_{ar}-H). ¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -3.54 (s, 2 B), -10,15 (s, 3 B), -11.65 (s, 3 B), -12,58 (s, 2 B). ¹H{¹¹B} NMR (CDCl₃): δ = 2.31 (s, 2 H, B-H), 2.51 (s, 6 H, B-H), 3.22 (s, 2 H, B-H) 3.70 (s, 3 H, OCH₃), 6.63 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.15 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.24 (m, 1 H, C_{ar}-H), 7.33-7.34 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.42-7.43(m, 2 H, C_{ar}-H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 55.61 (OCH₃), 85.72 (C_{cluster}), 86.03 (C_{cluster}), 113.80 (C_{ar}), 123.28 (C_{ar}), 129.85 (C_{ar}), 128.61(C_{ar}), 130.44 (C_{ar}), 131.00 (C_{ar}), 130.99 (C_{ar}), 131,12 (C_{ar}), 132.40 (C_{ar}), 161.13 (C_{ar}).

1-fenyl-2-(4-hydroxyfenyl)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12) (XVI)

V 10 ml hruškovice se v atmosféře argonu rozpustí 200 mg (0,6 mmol) 1-fenyl-2-(4-methoxyfenyl)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu(12) v 5 ml bezvodého dichlormethanu. Získaný roztok se vychladí v lázni (pevný CO₂ /ethanol). Septem se potom za míchání přidá

vychlazený a předem připravený roztok z 100 mg (0,4 mmol) bromidu boritého a bezvodého dichloromethanu (1 ml). Reakční směs se za této teploty míchá 45 minut. Potom se nechá teplota zvolna vystoupit 25 °C. v míchání se pokračuje přes noc. Slabě nahnědlý roztok se potom hydrolyzuje nakapáním do 10 ml vody. Oddělená organická fáze se protřepe s roztokem hydrogenuhličitanu sodného, vodou a nakonec se vysuší Na₂SO₄. Po odpaření za vakua se získá slabě nahnědlý prášek, který se dále čistil chromatografií na silikagelu ve směsi benzen:hexan (1:2, v:v). Frakce obsahující produkt se odpaří. Produkt se překrystaluje z hexanu. Získá se tak 153 mg (82 % teorie) bíle zbarveného krystalického prášku; b.t.: 151 °C. Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s *m/z* 314, odpovídající fragmentu ¹⁶O¹²C₁₄¹H₂₀¹¹B₁₀, doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-2-(4-hydroxyfenyl)-*ortho*-karboranu mezi *m/z* 309 a 314. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.8 – 3,8 (m, 10 H, B-H), 4.85 (s, 1 H, OH), 6.57 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.17 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.26 (m, 1 H, C_{ar}-H), 7.32 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.45(m, 2 H, C_{ar}-H). ¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -3.54 (s, 2 B), -10,13 (s, 3 B), -11.58 (s, 3 B), -12,53 (s, 2 B). ¹H{¹¹B} NMR (CDCl₃): δ = 2.32 (s, 2 H, B-H), 2.52 (s, 6 H, B-H), 3.22 (s, 2 H, B-H), 4.86 (s, 1 H, OH), 6.57 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.16 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.25 (m, 1 H, C_{ar}-H), 7.31 (m, 2 H, C_{ar}-H), 7.44(m, 2 H, C_{ar}-H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 85.70 (C_{cluster}), 85.82 (C_{cluster}), 115.38 (C_{ar}), 123.67 (C_{ar}), 128.62 (C_{ar}), 130.48 (C_{ar}), 131.00 (C_{ar}), 132.68 (C_{ar}), 157.23 (C_{ar})

Pokusy o přípravu 1-(4-nitrofenyl)-2-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu(12) (XVII):

Reakcí 1,2 mmol 4-nitrodifenylacetyleny a 1,2 mmol 6,9-bis(acetonitril)-dekaboranu analogickém postupu pro XVII nevede k požadovanému produktu; příčinou je zřejmě deaktivace trojné vazby přítomnou nitroskupinou a její možná redukce.

Nitrací 1,2-difenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranu(12) koncentrovanou kyselinou dusičnou a sírovou, se získá bohatá směs mono a dinitroderivátů, kterou se nepodařilo chromatograficky rozdělit.

1-fenyl-2-(4-methylfenyl)-1,2-dikarba-kloso-dodekaboran(12) (XVIII)

Do 25 ml kulaté baňky se předloží 442 mg (2,3 mmol) 4-methyldifenylacetyleny a 700 mg (2,3 mmol) 6,9-bis(diethylthioether)-dekaboranu v 15 ml toluenu a zahřívá se k varu po dobu 2 dnů. Po ochlazení se reakční směs zfiltruje a odpaří do sucha. Surový produkt se krystalizuje z hexanu a získá se 230 mg čistého produktu. K matečnému louhu po krystalizaci se přidá několik kapek triethylaminu, vyloučený olej se oddělí filtrací přes papírový filtr. Filtrát se odpaří získá se tak dalších 120 mg surového produktu. Získané produkty se spojí. Následuje chromatografie na silikagelu ve směsi chloroform-hexan (1:2, v:v). Opětovnou krystalizací z hexanu se získá 271 mg (38 % teorie), bezbarvé krystaly; b.t.: 153 °C (lit. b. t. 168 - 169 [130]) Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 312, odpovídající fragmentu $^{12}\text{C}_{15}^{1}\text{H}_{22}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-2-(4-methylfenyl)-*ortho*-karboranu mezi m/z 306 a 312. ^1H NMR (CDCl_3): δ = 2,21 (s, 3 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_3$), 2,26 – 3,25 (m, 10 H, B-H), 6,93-6,42 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7,15 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7,23-7,25 (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7,30 – 7,44 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = -3,54 (s, 2 B), -10,13 (s, 3 B), -11,51 (s, 3 B), -12,48 (s, 2 B). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 2,22 (s, 3 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_3$), 2,35 (s, 2 H, B-H), 2,53 (s, 6 H, B-H), 3,26 (s, 2 H, B-H), 6,92-6,41 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7,15 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7,23-7,26 (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 7,30 – 7,45 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 21,30 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_3$), 85,53 ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 85,83 ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 128,21 (C_{ar}), 128,59 (C_{ar}), 129,85 (C_{ar}), 129,31 (C_{ar}), 130,43 (C_{ar}), 130,81 (C_{ar}), 130,99 (C_{ar}), 131,11 (C_{ar}), 140,77 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-Me}$).

1-fenyl-2-(2-fenyl-1-ethynyl)-1,2-dikarba-kloso-dodekaboran(12) (XIX)

Do 25 ml apolky se předloží se 263 g (1,3 mmol) 1,4-butandiynu společně s 390 g (1,3 mmol) 6,9-bis(diethylthioether)-dekaboranu. Přidá se 13 ml toluenu reakční směs se zahřívá se k varu po dobu 3 dnů. Po ochlazení se reakční směs zfiltruje. Přidá se několik kapek triethylaminu a 5 ml methanolu a roztok se znovu přefiltruje. Filtrát se odpaří do sucha na rotační vakuové odparce. Surový produkt se přečistí chromatografií na silikagelu ve směsi chloroform-hexan (1:2 objemově). Frakce obsahující produkt se odpaří. Produkt se překrystaluje z hexanu. Získá se tak 113 mg (27 % teorie) bezbarvého krystalického prášku; b.t.: 120 °C (lit. 119 – 120 °C [131]). Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 321, odpovídající fragmentu $^{12}\text{C}_{16}^{1}\text{H}_{19}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-2-(4-hydroxyfenyl)-*ortho*-karboranu mezi m/z 318 a 321. ^1H NMR (CDCl_3): δ = 1,65 – 3,92 (m,

10 H, B-H). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = -2.95$ (s, 1 B), -4.75 (s, 1 B), -10.75 (s, 10 B), $7.01-7.04$ (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), $7.21-7.23$ (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), $7.30-7.31$ (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), $7.41-7.42$ (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), $7.45-7.46$ (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), $7.45-7.76$ (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 2.36$ (s, 2 H, B-H), 2.41 (s, 2 H, B-H), 2.50 (s, 2 H, B-H), 2.61 (s, 2 H, B-H), 2.99 (s, 2 H, B-H), $7.01-7.04$ (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), $7.21-7.23$ (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), $7.29-7.30$ (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), $7.41-7.42$ (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), $7.46-7.48$ (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), $7.45-7.77$ (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 69.86$ ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_{\text{cluster}}$), 82.34 ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 82.65 ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 85.65 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 120.30 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}\equiv\text{C}$), 128.65 (C_{ar}), 128.80 (C_{ar}), 130.00 (C_{ar}), 130.92 (C_{ar}), 131.45 (C_{ar}), 132.18 (C_{ar}).

PŘÍPRAVA B- SUBSTITUOVANÝCH DERIVÁTŮ *ortho*-KARBORANŮ

Příprava 9-jod-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12) (XXVIII)

Do 25 ml apolky se předloží 960 mg (6,7 mmol) *ortho*-karboranu, který se rozpustí v 8 ml ledové kyseliny octové při 40 °C. K roztoku se přidá za míchání přidá 850 mg (3,35 mmol) jodu. Do reakční směsi se potom po kapkách za míchání během 10 minut přidává předem připravená nitrační směs složená z 2,5 ml 99 % kyseliny sírové a 2,5 ml 65% kyseliny dusičné. Po zhruba 30 minutách dojde k odbarvení hnědě zbarvené reakční směsi. Reakční směs se potom zředí 80 ml ledové vody. Vypadlá bílá sraženina se odfiltruje na fritě (S3). Promyje se vodou, 5 % roztokem siřičitanu sodného a znovu vodou. Potom se vysuší na vzduchu, rozpustí v dichloromethanu a dosuší Na_2SO_4 . Po odpaření dichloromethanu se zbytek krystalizuje 3 x z hexanu. Získá se tak 820 mg (45 % teorie) bílého krystalického prášku; b.t.: 118-119 °C (lit. 117 – 118 °C [27]). Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 272, odpovídající fragmentu $^{127}\text{I}^{12}\text{C}_2^1\text{H}_{11}^{11}\text{B}_{10}$, doprovázený polyizotopickými píky 1-fenyl-2-(4-hydroxyfenyl)-*ortho*-karboranu mezi m/z 270 a 272. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.7-3.94$ (m, 10 H, B-H), 3.95 (s, 1 H, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$), 4.24 (s, 1 H, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$), 4.26 (s, 1 H, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = -2.37$ (s, 1 B), -10.23 (s, 6 B), -12.45 (s, 2 B), -16.35 (s, 1 B), $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 2.24$ (s, 2 H, B-H), 2.72 (s, 6 H, B-H), 3.57 (s, 1 H, B-H), 4.23 (s, 1 H, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$), 4.25 (s, 1 H, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 54.43$ ($\text{C}_{\text{cluster}}$), 56.83 ($\text{C}_{\text{cluster}}$).

9-jod-1,2-(difenyl)-1,2-dikarba-kloso-dodekaboran(12) (XXIX)

Do 10 ml apolky se předloží 500 mg (1,69 mmol) 1,2-(difenyl)-1,2-dikarba-kloso-dodekaboranu(12), který se rozpustí v 10 ml ledové kyseliny octové při 40 °C. K roztoku se přidá za míchání najednou 850 mg (0,85 mmol) jodu. Do reakční směsi se potom po kapkách za míchání během 10 minut přidává předem připravená nitrační směs složená z 0,63 ml 99 % kyseliny sírové a 0,63 ml 65 % kyseliny dusičné. Po zhruba 15 minutách dojde k odbarvení hnědě zbarvené reakční směsi. Reakční směs se potom zředí 20 ml ledové vody. Vypadlá bílá sraženina se odfiltruje na fritě (S3). Promyje se vodou, 5 % roztokem siřičitanu sodného a znovu vodou. Potom se vysuší na vzduchu, rozpustí v dichloromethanu a dosuší Na₂SO₄. Po odpaření dichloromethanu se zbytek krystalizuje 4 x z hexanu. Získá se tak 442 mg (62 % teorie) bílého krystalického prášku; b.t.: 177 °C (lit. 176 – 177 °C [26]). Hmotnostní spektrum (EI): Nejvyšší hmotnostní pík byl pozorován s m/z 424, odpovídající fragmentu ¹²⁷I¹²C₁₄¹H₁₉¹¹B₁₀, doprovázený polyizotopickými píky 9-jod-1,2-(difenyl)-1,2-dikarba-kloso-dodekaboranu(12) mezi m/z 418 a 424. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.7 – 3,94 (m, 10 H, B-H), 7.45-7.15 (m, 10 H, C_{ar}-H). ¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -2.37 (s, 1 B), -10.13 (s, 6 B), -12.32 (s, 2 B), -16.74 (s, 1 B), . ¹H{¹¹B} NMR (CDCl₃): δ = 2.23 (s, 2 H, B-H), 2.68 (s, 6 H, B-H), 3.26 (s, 1 H, B-H), 7.43-7.12 (m, 10 H, C_{ar}-H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 81.94 (C_{cluster}), 85.85 (C_{cluster}), 128.41 (C_{ar}), 130.46 (C_{ar}).

G. Měření dipólových momentů

Pro měření dipólových momentů je třeba připravit sadu různě koncentrovaných roztoků měřené látky v čistém, dokonale vysušeném benzenu. Koncentrace vzorků musí být dostatečně nízká, aby se předešlo vzniku dimerů, komplexů nebo asociátů s benzenem. Experimentálně zjištěné hodnoty se extrapolují na nekonečné zředění a výsledky se zpracují podle uvedené rovnice (xv). Měřenými hodnotami jsou ϵ_{12} a n_{12} .

Index lomu se měří refraktometrem (detektor z HPLC chromatografu firmy Varian). Přesnost měření indexu lomu musí být minimálně $1,10^{-5}$. Detektor se kalibruje roztokem 4-chloranilinu (30 mg v 35 g benzenu) o známém indexu lomu. Po pečlivé kalibraci lze měřit s přesností $\pm 1,10^{-6}$ jednotky indexu lomu.

Permitivita se měří pomocí změny kapacity kondenzátoru, uvnitř kterého měřený roztok vytváří dielektrikum. Relativní permitivity roztoků byly měřeny na přístroji s přímým odečtem kmitočtu ($f_{\text{prac}} = 6$ MHz) zkonstruovaný na katedře organické chemie [69]. Kalibrace oscilátoru se provádí pomocí roztoků o známém hmotnostním zlomku čerstvě předestilovaného nitrobenzenu v benzenu, jehož dipólový moment je znám velmi přesně ($4,00 \pm 0,01$ D) [132]. Hodnoty permitivit benzenových roztoků se měří na čtyři platná desetinná místa.

Všechna měření byla provedena při teplotě 21 °C.

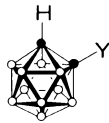
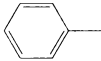
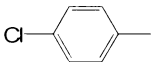
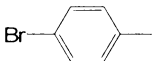


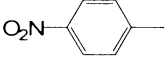
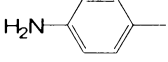
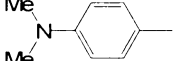
Pro všechna měření bylo jako rozpouštědla použito benzenu. Na kvalitě benzenu velmi závisí přesnost měření. Stopy vody nebo thiofenu mohou silně ovlivnit výsledek naměřených hodnot. Použilo se proto benzen prostého thiofenu, který se dále čistil a sušil standardním postupem: Benzen se nejprve předsušil oxidem fosforečným a po destilaci se nechal stát několik dnů nad čerstvě nakrájeným sodíkem. Před každým použitím se benzen znovu redestiluje z oxidu fosforečného za vyloučení vzdušné vlhkosti (chlorkalciová rourka). K měření se potom jímá střední frakce o b. v. 80 °C.

Dipólové momenty byly vypočteny z měření metodou Gugenheima a Smítne [133, 134]. Relativní permitivity byly měřeny na kmitočtu 6 MHz modifikovaným zařízením sestaveným V. Vsetečkou s přímým odečtem kmitočtu [135]. Koncentrační závislosti ϵ_{12} a n_{12} pro jednotlivé substituované 1,2-dikarba-closo-dodekaborány(12), 1,12-dikarba-closo-dodekaborány(12) a donor-akceptorové aromatické systémy jsou zpracovány podle výše uvedené metody a uvedeny v následujících tabulkách.

H. Měření dipólových momentů substituovaných 1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12)

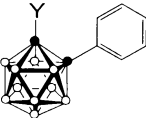

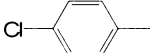
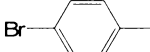
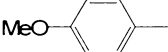
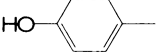
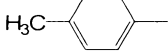
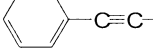
V tabulkách č. 2 až 6 jsou uvedeny přehledy změřených dipólových momentů μ pro série substituovaných 1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12), 1-(X)-9-(Y)-12-(Z)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12) a pomocné veličiny (α , γ a $P_{2(\infty)}$).

Tabulka č. 2 Přehled změřených a upřesněných hodnot dipólových momentů μ pro sérii substituovaných 1-(4-X-fenyl)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12).

Mol. č.°	Sloučenina Y-	α	γ	$P_{(0)2\infty}$	μ [D]
I	 H —	15,380	0,1284	414,16	4,50
II		12,258	0,2288	490,54	4,93
IV		5,897	0,2406	271,20	3,64
V		5,211	0,3438	273,98	3,66
VI		5,325	0,1493	337,30	4,05
VII		13,412	0,2309	581,57	5,33
VIII		2,521	0,4122	105,10	2,26
IX		19,384	0,3073	845,68	6,43
X		18,247	0,3112	889,08	6,59

^a Hodnoty látek II-V a VII-VIII byli změřeny dříve [136].

Tabulka č. 3 Přehled změřených hodnot dipólových momentů μ pro sérii substituovaných 1-(4-X-fenyl)-2-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12).

Mol. č.	Sloučenina Y-				
		α	γ	$P_{(o)2\sigma}$	μ [D]
XI		11,734	0,3455	636,37	5,57
XII		7,080	0,1449	410,45	4,47
XIII		6,561	0,1877	396,98	4,40
XIV		5,607	0,2134	380,96	4,32
XV		12,225	0,2280	737,23	6,00
XVI		13,812	0,1914	801,19	6,25
XVIII		12,334	0,2745	700,41	5,85
XIX		11,130	0,3137	652,38	5,64

Tabulka č. 4 Přehled změřených hodnot dipólových momentů μ pro sérii substituovaných 1-halogen-2-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12).

Mol. č.	Sloučenina Y-				
		α	γ	$P_{(0)2\sigma}$	μ [D]
XX	F-	6,255	0,1065	275,86	3,67
XXI	Cl-	5,649	0,1209	265,13	3,60
XXII	Br-	6,444	0,2317	349,88	4,13
XXIII	I-	7,202	0,2403	456,04	4,72

Tabulka č. 5 Přehled změřených hodnot dipólových momentů μ pro sérii substituovaných 1-(X)-9-(Y)-12-(Z)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12).

Mol. č.	Sloučenina			α	γ	$P_{(0)2\sigma}$	μ [D]
	X ₁ -	Y ₉ -	Z ₁₂ -				
XXIV	Br-	H-	H-	6,102	0,1437	250,25	3,49
XXV	H-	Br-	H-	18,300	0,1579	762,25	6,10
XXVI	Br-	Br-	H-	9,286	0,0926	522,78	5,05
XXVII	H-	Br-	Br-	17,777	0,1975	999,64	6,99
XXVIII	H-	I-	H-	15,108	0,1938	758,50	6,09
XXIX				13,825	0,3643	1070,00	7,23

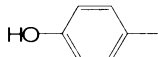
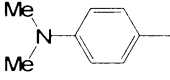
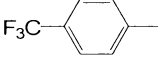
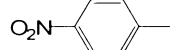
Tabulka č. 6 Přehled změřených hodnot dipólových momentů μ pro sérii substituovaných 1-fenyl-2-(YZ₃)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12).

Mol. č.	Sloučenina		α	γ	$P_{(0)2\infty}$	μ [D]
	Y-	Z-				
XXX	C	H	14,175	0,2463	611,15	5,46
XXXI	C	Me	11,800	0,2151	602,88	5,43
XXXII	Si	Me	12,585	0,1537	684,59	5,78

I. Měření dipólových momentů substituovaných 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12)

V tabulkách č. 7 a 8 jsou uvedeny přehledy změřených dipólových momentů μ pro sérii substituovaných 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12) a pomocné veličiny (α , γ a $P_{2(\infty)}$).

Tabulka č. 7 Přehled změřených hodnot dipólových momentů μ pro sérii substituovaných 1-(4-X-fenyl)-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12).

Mol. č.	Sloučenina Y-	α	γ	$P_{(0)2\infty}$	μ [D]
XXXVI		1,574	0,2164	61,80	1,74
XXXVII		2,543	0,2998	111,01	2,32
XXXVIII		2,168	0,0690	113,91	2,36
XXXIX		6,401	0,2349	307,93	3,88

Tabulka č. 8 Přehled změřených hodnot dipólových momentů μ pro sérii substituovaných 1-(4-Y-fenyl)-12-(4-Z-fenyl)-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12).

Mol. č.	Sloučenina		α	γ	$P_{(0)2\infty}$	μ [D]
	Y-	Z-				
XL	OH-	NO ₂ -	7,251	0,3014	465,11	4,77
XLI	MeO-	NO ₂ -	7,213	0,3153	482,23	4,85
XLII		NO ₂ -	11,276	0,3508	790,75	6,21

J. Měření dipólových momentů momentů donor-akceptorově substituovaných aromátů.

V tabulce č. 9 jsou uvedeny přehledy změřených dipólových momentů μ pro sérii donor-akceptorových aromátů a pomocné veličiny (α , γ a $P_{2(\infty)}$).

Tabulka č. 9 Přehled změřených a přeměřených hodnot dipólových momentů μ pro sérii donor-akceptorových aromátů.

Mol. č.	Sloučenina	α	γ	$P_{(0)2\infty}$	μ [D]
XLIII		31,200	0,2619	804,61	6,27
XLV		21,070	0,5979	825,60	6,37
XLVI		22,073	0,6301	977,84	6,91
XLVII		15,134	0,5796	795,23	6,23
XLVIII		16,183	0,5879	931,79	6,75

K. Měření krystalografických parametrů

Rentgenostrukturní analýza

Experimentální údaje pro stanovení struktur látek **XLVIIa** (4,4''-dinitro-*p*-terfenyl), **XVII**, **XIV**, **XX**, **XXII**, **XXIII**, **XXXII** byly získány měřením připravených monokrystalů na čtyřkruhovém difraktometru s plošným detektorem Nonius Kappa CCD. Měřené krystaly byly chlazeny proudem dusíku pomocí chladícím zařízením Cryostream Cooler (Oxford Cryosystems). Pro difrakční experiment bylo použito záření MoK α monochromatizované grafitovým monochromátorem (vlnová délka $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Naměřená data byla zpracována pomocí souboru programů COLLECT a HKL. [137] Korekce dat na absorpci pro některé vzorky byla provedena empirickou metodou (SORTAV), která je součástí softwaru difraktometru.

Krystalové struktury byly vyřešeny pomocí přímých metod (SIR97) [138]. Upřesnění strukturních parametrů (polohy atomů, teplotní faktory) pak bylo prováděno metodou nejmenších čtverců vycházející z F^2 programem SHELXL97 [139]. Nevodíkové atomy byly upřesněny s anizotropními teplotními faktory; vodíkové atomy byly fixovány v teoretických polohách s izotropními teplotními faktory rovnými 1.2 (aromatický nebo boranový vodík) resp. 1.5 (methylový vodík) násobku ekvivalentního izotropního teplotního faktoru jejich vazebného partnera. Obrázky byly zpracovány pomocí programu Platon [140]. Experimentální data pro jednotlivé struktury jsou uvedena v příloze ve formě tabulek standardizovaných Mezinárodní krystalografickou unií.

Experimenty vedoucí k přípravě monokrystalů byly provedeny u každé z řady studovaných látek, ale jen některé z nich byly úspěšné.

Monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu byly získány následujícími způsoby:

- 1) Krystaly 4,4''-dinitro-*p*-terfenylu (XLVIIa) byly připraveny pomalým chladnutím jeho nasyceného roztoku v pyridinu. Tímto způsobem se získají až 3 mm dlouhé žluté jehličky.
- 2) Krystalizace skupiny látek XVII, XIV, XX a XXXII byly připraveny pomalým chladnutím jejich nasyceného roztoku z hexanu.
- 3) Krystaly látek XXII (PhOKBr), XXIII (PhOKI) byly připraveny rychlým schlazením jejich cyklohexanového roztoku na -18°C . Vznikají přitom až 5 mm dlouhé bezbarvé krystalky.

5. Výsledky a diskuse

Diskuse nad výsledky měření dipólových momentů:

Jedním z hlavních cílů této práce je zjistit rozložení elektronového náboje v substituovaných karboranových molekulách v základním stavu a případné interakce mezi substituenty přes karboranový skelet: tato informace má zásadní význam pro využití těchto relativně stabilních molekul při modelování elektronických prvků na molekulární úrovni, ať již při konstrukci „lineárních“ molekul, či dvoj- nebo trojrozměrných sítí. Metoda založená na měření a interpretaci dipólových momentů je velmi vhodná pro studium elektrických vlastností těchto sloučenin.

Protože je dipólový moment vektorová veličina, je nutno - pro interpretaci v sérii substituovaných derivátů - znát přesně jeho velikost a směr pro nesubstituovanou sloučeninu. U *p*-karboranu je to jednoduché: vzhledem k symetrii molekuly musí být dipólový moment nulový. U *o*-karboranu byl použit standardní postup [141], který je podrobně popsán v lit [142]: byly změřeny dipólové momenty sloučenin **I**, **II**, **IV**, **V**, **VIII** a **VII** a jejich interpretací byl určen směr dipólového momentu v *o*-karboranu - svírá úhel 28° s exoskeletální vazbou C₁-C_{ar} a prakticky leží na ose symetrie molekuly (z ED měření bylo zjištěno, že osa symetrie molekuly svírá úhel 31° s výše uvedenou vazbou [5]. Kladný konec dipólu je na uhlících C₁, C₂ a záporný v protilehlé části karboranového skeletu. Dalším důležitým výsledkem tohoto měření je určení tzv. interakčního momentu (viz) $\mu_{\text{int}} = 0,5 \text{ D}$, který se interpretuje jako elektronový posun v benzenovém jádře směrem ke karboranu: pokud by se *o*-karboranylová skupina C₂B₁₀H₁₁ vzala jako substituent, lze jej charakterizovat jako slabý elektron-akceptor.

Interakční moment, který svou velikostí charakterizuje míru přerozdělení elektronového náboje vlivem substituce, je komplexní veličina, která v sobě zahrnuje řadu efektů (např. indukční, mezomerní nebo konjugační, sterický), kterými popisujeme příčiny tohoto přerozdělení. Přiřazení velikosti příspěvku jednotlivých efektů je ale ve většině případů velmi obtížné; výpočetní metody sice nabízejí určité hodnoty velikosti některých příspěvků (někdy vzájemně značně odlišné), experimentální ověření těchto hodnot je ale opět většinou obtížné. Z tohoto hlediska se další diskuse bude zabývat celkovou hodnotou interakčního momentu a i na základě poznatků získaných při interpretaci změřených hodnot. V této práci se bude předpokládat, že větší část jeho hodnoty vzniká polarizací ve snáze polarizovatelných částech molekuly. Pokud by

se uplatňovaly i jiné mechanismy – např. konjugační (mezomerní) interakce – mělo by se to odrazit ve změnách strukturních parametrů molekul: analýze výsledků difrakčních měření je věnována samostatná část této práce. Dále je třeba vzít v úvahu, že odhadnutá chyba při měření dipólových momentů je $\pm 0,05$ D a při interpretaci hodnot dipólových momentů je třeba s touto chybou počítat

Z rozsáhlé zkušenosti s různými typy elektron-donorových a elektron-akceptorových substituentů v organické chemii je zřejmé, že se jejich vliv na celkovou hodnotu dipólového momentu konjugované sloučeniny (a tedy i na hodnotu interakčního momentu) projevuje značně rozdílně. Obecně se dá říci, že donorové substituenty – tím, že do zbytku molekuly vnášejí elektronový náboj – se snáze zapojují do mezomerních (konjugačních) interakcí v molekule než akceptorové substituenty: u nich se naopak pozoruje, že zvýšení hodnoty dipólového momentu způsobuje spíše polarizace (elektronový posun) ve zbytku molekuly, aniž by to ovlivnilo řád vazby, jíž je substituent v molekule vázán [143]. Avšak je dobře známo, že konjugované bifunkční deriváty, např. 4-nitro-N,N-dimethylanilin s $\mu_{\text{int}} = 1,35$ D, jsou přímo učebnicovými příklady mezomerní (konjugační) interakce, kterou lze snadno prokázat několika fyzikálními metodami.

Protože se *o*-karboranyl chová jako slabý elektron-akceptor, bylo zajímavé zjistit jeho interakci s elektron-donorovými substituenty; takovým substituentem je i snadno polarizovatelný fenyl: interakční moment $\mu_{\text{int}} = 0,5$ D zřejmě vzniká polarizací ke karboranu přilehlé části fenylu, protože u sloučeniny **VII** se hodnota DM zvětší o cca 0,4 D, tj. jako při substituci vodíku methylem u benzenu. Ani u neefektivnějších donorových skupin amino- a N,N-dimethylamino-, sloučeniny **IX** a **X**, nedochází k interakci s *o*-karboranem (výsledná hodnota DM je vektorový součet hodnot 1-fenyl-*o*-karboranu a příslušně substituovaného benzenu, protože oba dipóly míří stejným směrem). U sloučenin **XXX** a **XXXI** je zajímavé, že mají prakticky stejnou hodnotu DM (u polárních organických sloučenin – alifatických i aromatických – vede záměna těchto substituentů vždy k pozorovatelné změně DM). Sloučenina **XI** má očekávanou hodnotu DM a u sloučeniny **XVIII** lze pozorovat zhruba totéž jako u **VII**. Přítomnost ethynylu u **IXX** zvyšuje hodnotu DM jen nepatrně. K elektron-donorovým substituentům patří i skupina trimethylsililyl: hodnota DM u sloučeniny **XXXII** je vyšší, než by se očekávalo podle velikosti skupinového momentu $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ 0,44 D [88]; vysvětlení tohoto jevu může být podobné jako u níže uvedených derivátů bromu a jodu: v tomto případě by směr vlastního i indukovaného momentu trimethylsililyl skupiny byl souhlasný, což by vedlo ke zvýšení celkové hodnoty DM u derivátu **XXXII**. Také skupiny HO- a CH₃O- se řadí spíše mezi donorové skupiny, ale vzhledem k asymetrii skupiny, kdy podstatná část dipolárního příspěvku skupiny směřuje k volným

elektronovým párům na kyslíku a skupina sama zaujímá vůči zbytku molekuly určité konformace, může být interpretace hodnot DM derivátů **XV** a **XVI** méně přesvědčivá, nicméně jejich hodnoty ukazují, že nedochází k žádné významné interakci se zbytkem molekuly.

Znalost hodnoty směru vlastního dipólového momentu *o*-karboranu závisí na studiu elektronických interakcí mezi substituenty na uhlíkových atomech a *o*-karboranové klece. Velkou skupinu měřených sloučenin tvoří halogen deriváty: sloučeniny **XXV** a **XXVIII** potvrzují již dříve publikovanou hodnotu vazebného momentu B-X (1,6 D [144]) u substituovaných *o*-karboranů, kterou neovlivňuje substituce na uhlících C₁ a C₂ viz **XXVI** a **XXIV**. Stanovit vazebný moment C-X se však nedaří: jak v řadě 1-halogen-*o*-karboranů, tak v řadě 1-halogen-2-methyl-*o*-karboranů, hodnoty momentů C-Cl, C-Br a C-I poněkud nepravidelně klesají. Proto byla připravena úplná řada sloučenin **XX**, **XXI**, **XXII** a **XXIII** a změřené hodnoty DM byly velmi odlišné.

Dipólové momenty připravené série halogenovaných *o*-karboranů a v literatuře již uvedených známých hodnot jsou uvedeny v tabulce č. 10.

Tabulka č. 10^a Dipólové momenty připravené série halogenovaných *o*-karboranů.

Sloučenina	$\mu_{\text{exp.}}$ [D]	$\Delta\mu^b$ [D]
1-chlor- <i>o</i> -karboran	3,21	1,29
1-brom- <i>o</i> -karboran	3,50	1,00
1-jod- <i>o</i> -karboran	3,65 ^c	0,85
1-chlor-2-methyl- <i>o</i> -karboran	3,57 ^c	1,18
1-brom-2-methyl- <i>o</i> -karboran	3,80 ^c	0,95
1-jod-2-methyl- <i>o</i> -karboran	4,21 ^c	0,54
1-fluor-2-fenyl- <i>o</i> -karboran	3,67	1,26
1-chlor-2-fenyl- <i>o</i> -karboran	3,61	1,32
1-brom-2-fenyl- <i>o</i> -karboran	4,13	0,80
1-jod-2-fenyl- <i>o</i> -karboran	4,72	0,21

^a Vlastní měření jsou zdůrazněna tučně

^b Rozdíl dipólového momentu mezi nehalogenovanou a halogenovanou látkou.

^c Hodnoty převzaté z lit.[144].

Obecně lze hodnotu $\Delta\mu$ získat i výpočtem, pokud je známa hodnota “vazebného momentu”, který zahrnuje hlavně elektronické interakce mezi substituentem a substrátem. V organické chemii se

uvádí zpravidla dvě skupiny vazebných momentů: jedna pro vazbu mezi substituentem a methylovým uhlíkem a druhá pro vazbu mezi substituentem a fenylovým uhlíkem [88]. Hodnoty, které se tedy obecně uvádí pro vazby X-C_{methyl} (X= F, Cl, Br, I) jsou 1,79; 1,87; 1,82; 1,65 D a hodnoty pro vazby X-C_{fenyl} kde (X= F, Cl, Br, I) jsou 1,47; 1,59; 1,57; 1,40. Žádná z těchto uvedených hodnot nemůže být aplikována na X-C vazbu v *o*-karboranu. Interakce mezi kladně nabitým uhlíkovým atomem a halogenem snižuje "vazebný moment": nicméně pro C-Cl (a zdá se, že také pro C-F) vazbu je možné odvodit hodnotu přibližně 1,3 D. Pro C-I a také vazbu C-Br toto přiblížení nelze použít (v případě 1-jod-2-fenyl-*o*-karboranu je "vazebný moment" C-I asi jen 0,2 D). Pro tato pozorování jsou možná dvě různá vysvětlení: i) Jedním z nich může být fakt, že atom jodu (stejně tak i bromu) reprezentují relativně velké a vysoce polarizovatelné atomy, které mohou interagovat buď přímo se substituentem na sousedním uhlíkovém atomu; ii) nebo že vnější elektronová vrstva může interagovat s pozitivně nabitým uhlíkovým atomem, se kterým je atom halogenu spojen vazbou: vznikl by opačně orientovaný dipól, který výslednou hodnotu dipólového momentu výrazně snížil.

Hodnoty $\Delta\mu$ pro vazby C-I uvedené v tabulce č. 10 jsou také sníženy u 1-jod-*o*-karboranu a 1-jod-2-methyl-*o*-karboranu. Tato skutečnost svědčí o významném příspěvku interakce podle ii), ale hodnota pro 1-jod-2-fenyl-*o*-karboran je extrémní (snad kombinace příspěvků i) – interakce atomu jódu s fenylem na sousedním atomu uhlíku karboranového skeletu- a ii)). Interpretace dipólových momentů nemůže tyto rozdíly jednoznačně vysvětlit.

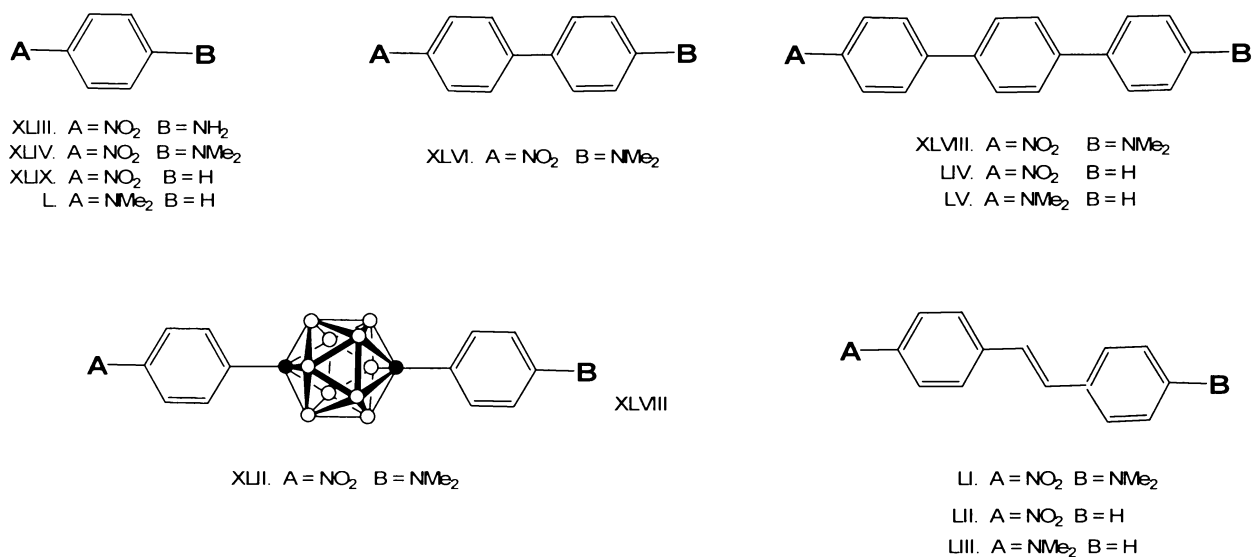
Ve skupinách 1-(4'-halogenfenyl)-*o*-karboranů – sloučeniny **IV**, **V** - a 1-(4'-halogenfenyl)-2-fenyl-*o*-karboranů – sloučeniny **XII**, **XIII**, **XIV** – by měly vazebné momenty C-X velmi podobné: platí to přesně pro brom deriváty **V** a **XIV**, u chlor derivátu **XIII** (a pravděpodobně i u fluor derivátu **XII**) je jeho hodnota o 0,1 D nižší.

Jak již bylo uvedeno, elektron-akceptorové skupiny ovlivňují molekulu převážně polarizačními mechanismy a pokud je jich v molekule více, výsledná hodnota dipólového momentu je výsledkem jejich konkurence při ovlivňování polarizovatelného zbytku molekuly: dipólový moment derivátu **VIII** (a i **VIIIa**) ukazuje, že *o*-karboranyl uplatňuje svůj elektron-akceptorový charakter i za přítomnosti jedné z nejsilnějších akceptorových skupin (-NO₂) v molekule.

Jako výsledek této interpretace dipólových momentů lze konstatovat, že ani jeden ze substituentů (které se v konjugovaných systémech jinak běžně účastní mezomerní (konjugační) interakce) neprokázal schopnost interakce s *o*-karboranylem na větší vzdálenost nebo navzájem přes vazbu C₁-C₂; naměřené hodnoty dipólových lze interpretovat převážně pomocí dipolárních příspěvků,

vzniklých polarizací na krátkou vzdálenost. Tento výsledek může být konfrontován se závěry z dalších fyzikálních metod. Anomální chování halogen derivátů **XXII** a **XXIII** je dalším zajímavým výsledkem této studie.

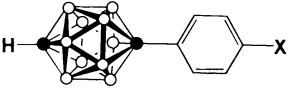
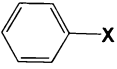
Nejčastěji používanými funkčními skupinami pro studium přerozdělení hodnot elektronového náboje v molekule jsou $-\text{NO}_2$ jako akceptor a $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ jako donor elektronů (v anglicky psané literatuře se tento případ, kdy jedna skupina „tlačí“ do molekuly elektronový náboj a druhá skupina jej z ní „vytahuje“, obvykle označuje jako „push-pull“ interakce). V případě aromatických systémů jsou donor-akceptorové (push-pull) interakce mezi skupinami v *para*-poloze zřejmé: rozdíl mezi vektorovým součtem dipólových momentů monofunkčních derivátů proti bifunkčním sloučeninám je obvykle daleko od nuly a reprezentuje interakční (nebo mesomerní) moment μ_{int} [141]. 4-Nitro-*N,N*-dimethylanilin **XLIV** (6,93 D) má jeden z nejvyšších interakčních momentů (1,36 D): nitrobenzen **XLIX** má dipólový moment 4,00 D a hodnota dipólového momentu *N,N*-dimethylanilinu **L** je 1,57 D. Když je konjugovaný systém prodloužen, interakční moment je stále patrný, například *trans*-4-nitro-4'-dimethylaminostilben **LI** má hodnotu dipólového momentu 7,42 D a jeho interakční moment je 0,45 D, protože samotný monofunkční nitro derivát *trans*-**LII** a monofunkční amino derivát *trans*-**LIII** mají dipólové momenty 4,56 D a 2,41 D. Látka **LI** je velmi dobře známou standardní molekulou v NLO studiích kvůli její vysoké hyperpolarizabilitě, která je řádově větší než u obvyklé referenční sloučeniny 4-nitroanilinu **XLIII**, ale její interakční moment je v základním stavu významně menší než u **XLIII** viz ilustrativní obrázek struktur č. 7.



Obrázek č. 7

V této studii dipólových momentů byla proměřena série substituovaných aryl-*para*-karboranů. Porovnáním dipólových momentů substituovaných monoaryl-*para*-karboranů **XXXV** a **XXXVII-XXXIX**, obsahujících jak donorové tak akceptorové skupiny v *para* poloze na aromatickém kruhu, s odpovídajícími monosubstituovanými benzeny (Tabulka č.11), zjistíme že *p*-karboranový skelet, ačkoliv je jeho dipólový moment nulový, můžeme považovat za slabý elektronakceptor.

Tabulka č. 11. Porovnání dipólových momentů substituovaných 1-monoaryl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů (12) s monosubstituovanými benzeny.

Mol. č.	X	 μ [D]	 μ [D]	$\Delta\mu^b$ [D]
XXXV	-OCH ₃	1,62	1,25 ^a	0,37
XXXVII	-N(CH ₃) ₂	2,32	1,57 ^a	0,75
XXXIX	-NO ₂	3,88	4,00 ^a	-0,12
XXXVIII	-CF ₃	2,36	2,56 ^a	-0,2

^a Průměrné hodnoty z lit. ^a

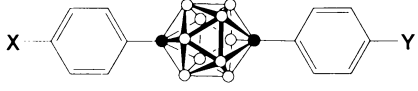
^b Rozdíl mezi vlevo tabelovanými hodnotami

Vůči elektrondonorovým skupinám se karboranový skelet chová jako relativně silný elektronakceptor a dokonce i proti nejsilnějším elektronakceptorům si uchovává slabě elektronakceptorový charakter. *Para*-karboranylovou skupinu - jako substituent připojenou k uhlíkovému atomu - je proto možné považovat za elektronakceptor, ačkoliv jistě slabší než *ortho*-karboranylovou skupinu připojenou stejným způsobem. Tento fakt je zřejmý při srovnání hodnot dipólových momentů 4-nitrofenyl-*ortho*-karboranu (**VIII**) a 4-nitrofenyl-*para*-karboranu (**XXXIX**). Dipólový moment sloučeniny **VIII** je 2,26 D, zatímco pro jeho izomer **XXXIX** byla naměřena hodnota 3,88 D.

Pro studium případné donor-akceptorové (push-pull) interakce přes *para*-karboranylenový skelet byla vybrána sloučenina **XLII** s -NO₂ a -NMe₂ skupinami v *para*-polohách obou fenylů: protože naměřený dipólový moment odpovídá součtu dipólových momentů příslušných monoaryl-karboranů **XXXIX** a **XXXVII**, lze jednoznačně říci, že k žádné “push-pull” interakci přes *para*-karboranylenový skelet nedochází. Pro přesnost je třeba uvést, že vektor vazebného momentu -

NMe₂ skupiny neleží přímo ve směru vazby C-N, ale svírá s ní malý úhel a příspěvky se sčítají jako vektory, podobně jako u skupin, které nejsou osově symetrické (-OMe, -OH).

Tabulka č. 12. Porovnání dipólových momentů substituovaných 1,12-diaryl-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranů (12) s disubstituovanými benzeny.

Mol. č.	X	Y			Δμ ^d [D]
			μ [D]	μ [D]	
XLII	-N(CH ₃) ₂	-NO ₂	6,20	6,93 ^a	-0,73
XLI	-OCH ₃	-NO ₂	4,85	4,82 ^b	~ 0,03
XL	-OH	-NO ₂	4,77	4,83 ^c	-0,06

^a Hodnota z lit. [145]

^b Hodnota z lit. [146]

^c Hodnota z lit. [147]

^d Rozdíl mezi vlevo tabelovanými hodnotami

U všech tří výše tabelovaných "push-pull" substituovaných difenyl-*para*-karboranů **XLII**, **XLI** a **XL** lze konstatovat, že v jejich molekulách nedochází k žádné mezomerní (konjugační) interakci (μ_{int} je blízký nule).

Jakou roli hraje *para*-karboranylenový skelet při přenosu elektronických efektů může dále ukázat následující srovnání se stejně substituovaným terfenylem **XLVIII**: obě molekuly se liší pouze tím, že *para*-karboranylenová skupina je nahrazena *para*-fenylenovou skupinou. Proto byly připraveny tři substituované terfenyly – **XLVIII**, **LIV** a **LV** [83] – a byly změřeny jejich dipólové momenty (6,75; 4,40 a 1,84 D). Hodnota dipólového momentu substituovaného terfenylu **XLVIII** je o 0,55 D vyšší než u jeho karboranového analogu **XLII**: to vede k závěru, že *para*-karboranylenová skupina přenáší elektronické interakce mezi připojenými substituenty výrazně hůře než *para*-fenylenová skupina. Tento závěr ovšem platí, pokud je molekula v základním stavu: v excitovaném stavu nebo radikálové formě může karboranová molekula přenášet tyto interakce podstatně více, jak o tom svědčí některé kinetické, UV-vis a cyklovoltametričké studie *para*-karboranů [148, 149, 150].

Tabulka č. 13. Interakční dipólový moment a geometrické parametry donorakceptorových systémů XLIV, XLV, XLVIII, XLII.

Mol. č.	μ_{exp} [D]	Vzdálenost mezi N...N atomy [Å]	Geometrie Molekuly	μ_{int} [D]
XLIV	6.93	5.4	Planární	1.36
XLV	6.92	9.94	Neplanární	0.74
XLVIII	6.75	14.25	Neplanární	0.50
XLII	6.20	14.63	Planární	0

Analýza údajů v Tab. 13 vede k následujícím závěrům: jsou zde 4 sloučeniny se stejnými donorovými a akceptorovými substituenty v “push-pull” uspořádání, které jsou ale v každé molekule umístěny ve velmi rozdílných vzdálenostech a také geometrické uspořádání benzenových jader je v každé molekule jiné. Přesto změřené dipólové momenty těchto sloučenin, které ve své hodnotě odrážejí rozložení elektrického náboje v základním stavu molekuly, jsou více či méně podobné. Jedno vysvětlení je zřejmé: hodnota celkového dipólového momentu sloučenin **XLIV**, **XLVI**, **XLVIII** a **XLII** se skládá ze 2 hlavních příspěvků osově symetrických dipólů, které jsou zformovány kolem obou substituentů a s nimi sousedících atomů benzenových jader, které jsou jimi polarizovány. Z geometrie molekul a z velikosti hodnoty μ_{int} je dále zřejmé, že:

- i) u **XLIV** (planární uspořádání) je interakce obou výše zmíněných dipólů bezprostřední a navíc zde dochází k intramolekulárnímu přenosu náboje (vysoká hodnota μ_{int}); C-N, C₂-C₃ a C₅-C₆ vazby jsou zkráceny (připomínají “chinoidní” formy mezomerních vzorců): je to typický příklad toho, co se nazývá “mezomerní interakce” nebo “konjugace” a **XLIV** je přímo učebnicový příklad tohoto jevu
- ii) u **XLVI** a **XLVIII** je celkový dipólový moment tvořen převážně příspěvkem obou výše zmíněných dipólů a vyšší μ_{int} může být vysvětlen interakcí těchto dipólů s polarizovatelným zbytkem molekuly. Podle většiny výpočetních studií a difrakčních měření jsou substituované bifenyly a terfenyly neplanární (pravděpodobně vzhledem H...H interakci *ortho*-vodíků na sousedních benzenových jádrech), takže základní podmínka konjugace – planarita celé molekuly – není splněna; nízká hodnota μ_{int} - ve srovnání s **XLIV** - ukazuje na fakt, že u molekul **XLVI** a **XLVIII** nedochází k významné konjugaci
- iii) u **XLII** je celkový dipólový moment tvořen příspěvkem interakce substituovaných fenylů s příslušnými uhlíkovými atomy *para*-karboranylenové skupiny a nulová hodnota μ_{int} jen potvrzuje, že se přes *para*-karboranylenovou skupinu nepřenáší žádné elektronické interakce

Obecně lze říci, že substituované karborany v základním stavu nepřenášejí elektronické interakce a proto mohou nalézt uplatnění při konstrukci modelů elektronických prvků na molekulární úrovni jako „oddělovací stupně“ (spacers) nebo „molekulární rezistory“; substituované *para*-karborany byly již k tomuto účelu použity [151].

Výsledky a diskuse nad experimentálními syntetickými daty:

Jodace aromátů:

Aromatické substituované aryl jodidy a diiodidy z nichž některé byly upotřebeny dále pro syntézu nesymetricky substituovaných difenylacetylenů a substituovaných fenylacetylenů byly nově připraveny přímou oxidativní jodací substituovaných arenů jodem, kdy jako oxidačního činidla bylo použito pyridinium dichromátu (PDC) za přítomnosti kyseliny sírové podle reakčního schématu č. 24.

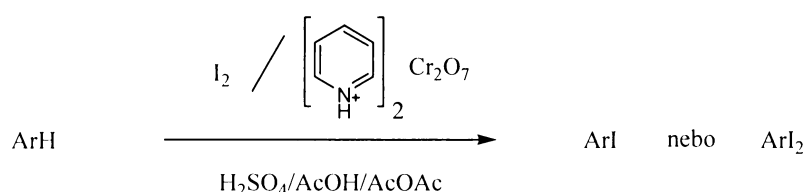
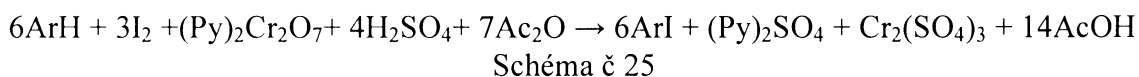


Schéma č. 24

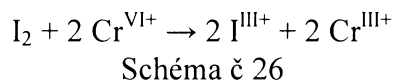
Reakce probíhá v nevodném prostředí, kterého se docílí vzhledem k uvolňování reakční vody použitím směsi bezvodé kyseliny octové a acetanhydridu za přítomnosti kyselé katalýzy. Výhodou takto zvolené rozpouštědlové soustavy je to, že kyselina octová i acetanhydrid jsou levnými, dostupnými a zároveň nepolutativními rozpouštědly. Reakce probíhá za současného přidavku koncentrované kyseliny sírové, nezbytné pro provedení reakce, která se přidává po kapkách během provedení reakce. Tato reakce je silně exotermní a pro udržení teploty do 45 °C je nutné externí chlazení. Pro zdárný průběh jodace je nutné reakční směs externě zahřívat, avšak podmínky provedení jsou velmi mírné. Teplota by neměla přestoupit 60 °C. Při teplotách vyšších než 60°C bylo pozorováno že dochází k rapidnímu snížení výtěžku; zřejmě vlivem bočních oxidačních reakcí. Reakční rovnováhy je dosaženo během 0,5 – 3 h v závislosti na typu substrátu při teplotách do 55 °C. Snadná izolace produktu od vedlejších produktů oxidativní jodace je v některých případech další výhodou tohoto reakčního provedení.

Množství jednotlivých reaktantů bylo odvozeno z níže uvedených rovnic viz schéma č. 25 a schéma č. 27. Bylo zjištěno, že provedení reakce podle schematické rovnice č. 25 v případě

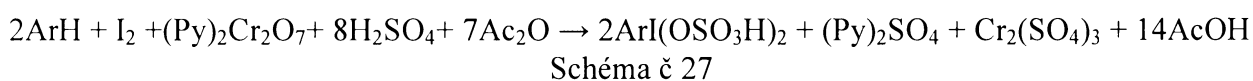
aktivovaných, nebo mírně deaktivovaných aromátů odpovídá teoretickým předpokladům rovnice. Za aktivní částici uskutečňující jodaci lze v tomto případě je možné považovat I^+ kation, který může vznikat oxidačním působením chromu v oxidačním čísle VI+ na jod [30, 49, 67].



Při jodaci deaktivovaných aromatických systémů podle rovnice 27 bylo zjištěno, že uvedené stechiometrické poměry reaktantů nestačí k úspěšnému provedení substituce. Bylo tedy nutné vycházet z většího molárního množství $(Py)_2Cr_2O_7$ a koncentrované kyseliny sírové vůči jódu zajišťující za těchto podmínek vznik předpokládaného více nukleofilnějšího I^{III} kationu [54] podle rovnice 26:



kdy potom pro sumární rovnici jodace za těchto podmínek platí 27:








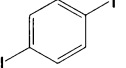
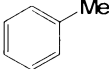
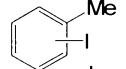

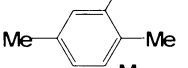
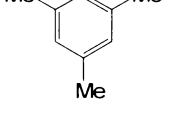
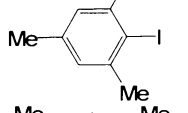
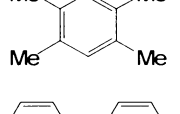
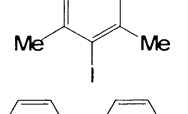
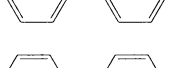
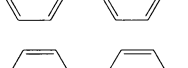
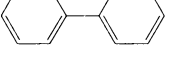
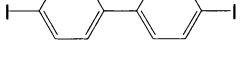
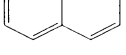


Předpokládaný intermediát $ArI(OSO_3H)_2$ se z reakční směsi neizoluje a po reakci se rovnou redukčně odbourá působením roztoku siřičitanu sodného na příslušný aryljodid, který se izoluje v dobrém výtěžku.

Reakční výtěžky monojodace a diiodace u neaktivovaných aromatických uhlovodíků dokumentuje tabulka č. 14. Výtěžky se pohybují v rozmezí 62-80%.

Tabulka č. 14

Jodace aromatických uhlovodíků v systému $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. $H_2SO_4 /Ac_2O/AcOH$.

Exp. č.	Substrát	Metoda ^a	Teplota [°C]	Čas ^b [h]	Produkt	Výtěžek ^c [%]
1		A	50-55	1		80
2		A	80	1		42
3		A	K. I.	1		23
4		B	50-55	1,5		62
5		A	50-55	1		75 ^d
6		A	50-55	1		18
7		A	50-55	2		65
8		A	50-55	2		63
9		A	50-55	1		66
10		B	50-55	1,5		12
11		A	45-50	0,5	směs produktů	

a) A - aren/ $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 /Ac_2O (6:3:1:4:15)B - aren/ $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 /Ac_2O (3:3,3:1,1:4,4:25)

b) čas temperování reakční směsi po přidavku konc. kyseliny sírové

c) % izolovaného výtěžku

d) směs *o*- a *p*- izomeru; poměr *o*-izomeru vůči *p*-izomeru je 3:7 (určeno pomocí 1H NMR)








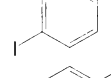

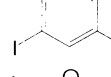
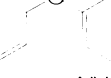






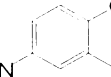
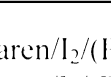
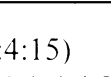
Zjodace benzenu za laboratorní teploty je vidět, že teplota hraje klíčovou roli pro úspěšnou substituci. Za laboratorní teploty probíhá jodace jen velmi pomalu, zatímco při teplotách kolem 80 °C dochází k vedlejším reakcím, které jsou pravděpodobně způsobené oxidací samotných jodarenů (Exp. 2). Benzen i bifenyl je možné za podmínek uvedených v tabulce selektivně převést v dobrém výtěžku na monojodderiváty (Exp. 1 a 9). Vyšší koncentrací reaktantů a prodloužením reakčního času je možné z benzenu a bifenyly selektivně připravit příslušné diiodderiváty (exp. 4 a 10). Toluén podléhá snadno jodaci za uspokojivého výsledku (Exp. 5), ale za vzniku dvou polohových izomerů *ortho* a *para*, přičemž *para* izomer převažuje (70%). Stericky bráněné substituované deriváty benzenu jimiž jsou mesitilen a duren poskytují příslušné monojodderiváty v nižším výtěžku než jejich nesubstituované mateřské uhlovodíky. Menší

výtěžek je v tomto případě pravděpodobně způsoben horší přístupností elektrofilního jodačního činidla. Jodace naftalenu i v případě zkrácené reakční doby vede ke vzniku komplexní směsi různých oxidačních produktů. Za těchto podmínek dochází zřejmě k destrukci jednoho aromatického kruhu.

Izolované reakční výtěžky přímé jodace mírně deaktivovaných a aktivovaných aromátů jsou dále souhrnně uvedeny v tabulce č. 15.

Tabulka č. 15

Jodace aktivovaných a slabě deaktivovaných aromátů v systému $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 / $Ac_2O/AcOH$.

Exp. č.	Substrát	Metoda ^{a)}	Teplota [°C]	Čas ^{b)} [h]	Produkt	Výtěžek ^{c)} [%]
12		C	50-55	1		73
13		A	50-55	1		62
14		C				76
15		D				70
16		C	50-55	1		81
17		A	50-55	0,5		92
18		A	50-55	0,5		85
19		A	50-55	0,75		93
20		A	50-55	0,75		42
21		C	50-55	1,5		87
22		C	50-55	1,5		90

- a) A - aren/ $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 / Ac_2O (6:3:1:4:15)
 C - aren/ $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 / Ac_2O (6:3,3:1,1:4,4:25)
 D - aren/ $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 / Ac_2O (2:1,1:1,25:10:25)
 b) čas temperování reakční směsi po přidavku konc. kyseliny sírové
 c) % izolovaného výtěžku


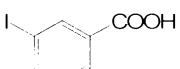

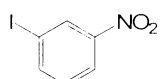

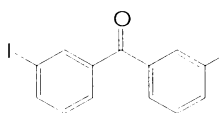
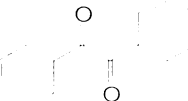
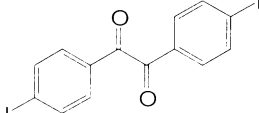
Aktivované aromáty methoxylovou skupinou nebo fenoxylou skupinou a stejně tak halogenaromatické deriváty podléhají snadno a v dobrém výtěžku substituci jodem ve výtěžcích v rozpětí 73-93% (Exp. 12-19, 22). Jodace benzenu na 1,4-dijodbenzen může být provedena

jednostupňově s výtěžkem 62% nebo dvoukrokově přes jodaci jodbenzenu s úhrnným výtěžkem ~ 65%. K snadné jodaci aryletherů dochází i v případě, že na aromatický kruh je navázána silně deaktivující nitroskupina (Exp. 22). Jodace acetanilidu za těchto podmínek vede k jeho destrukci což má za následek snížení výtěžku *p*-jodacetanilidu (Exp. 20). Naproti tomu jodace *p*-nitroacetanilidu probíhá v dobrém výtěžku (Exp. 21)

Pro další porovnání byly za mírně modifikovaných podmínek zkoumány také jodace na aromatických deaktivovaných substrátech. Experimentální výsledky týkající se monojodace a diiodace silně deaktivovaných aromátů jsou souhrnně shrnuty v tabulce v tabulce č. 16.

Tabulka č. 16

Monojodace a diiodace silně deaktivovaných aromátů v systému $I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 / $Ac_2O/AcOH$.

Exp. č.	Substrát	Metoda ^a	Tepota [°C]	Čas ^b [h]	Produkt	Výtěžek ^c [%]
23		D	50-55	2		78
24		A	50-55	3		32
25		D	50-55	3		75
26		E	50-55	2,5		67
27		E	50-55	2		63

a) A - $aren/I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 /Ac_2O (6:3:1:4:15)

D - $aren/I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 /Ac_2O (2:1,1:1,25:10:25)

E - $aren/I_2/(Py)_2Cr_2O_7/$ konc. H_2SO_4 /Ac_2O (1:1,1:1,1:10:10)

b) čas temperování reakční směsi po přidávku konc. kyseliny sírové

c) % izolovaného výtěžku





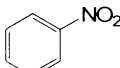
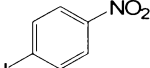
I aromáty s elektrony silně přitahujícími skupinami reprezentovanými karboxylovou skupinou, nitroskupinou a karbonylovou skupinou je možné za podmínek reakcí D a E v relativně uspokojivých výtěžcích jodovat i diiodovat. Pro zavedení jodu do těchto substrátů je nutné použít přebytku jodu i pyridinium dichromátu (Exp. 24, 25). Pro diiodaci je nutné použít dvojnásobku reagujících činidel vůči substrátu. Analýza surové reakční směsi benzofenonu a benzilu prokázala kontaminaci příslušnými monojodderiváty. Ty byly následně odstraněny následnou opakovanou krystalizací z alkoholu.

Použití dichromanů pro přímou oxidativní jodaci aromátů bylo publikováno již dříve v práci sovětských autorů [63], kde byly použity dichromany alkalických kovů (Li, Na, K) a dichroman amonný. Reakce byla uskutečněna jodem v systému kyseliny octové a tetrachlormethanu obsahujícím kyselinou sírovou. Úspěšně se podařilo za těchto podmínek jodovat pouze benzen na jodbenzen ve výtěžcích v rozmezí 61-88% a také toluen na směs *p*- a *o*- jodtoluenu v molárním poměru 3:1 v celkovém výtěžku 69-76% podle typu použitého dichromanu. Autoři zároveň sestavili kvalitativní řadu oxidační aktivity dichromanů. Oxidační schopnosti dichromanů rostou v řadě $K_2Cr_2O_7 < Na_2Cr_2O_7 < Li_2Cr_2O_7 < (NH_4)_2Cr_2O_7$. Uvedený růst oxidačních schopností dichromanů v této řadě však doposud nebyl uspokojivě vysvětlen.

Pro porovnání oxidačních schopností použitého dichromanu pyridinia s výše uvedenou prací bylo provedeno srovnání za identických podmínek uvedených v práci Grigoreva a Buketova [63]. Molární poměry reaktantů v srovnávací studii byly vzaty následovně $C_6H_6:I_2:dvojchroman: 98\%$ kyselina sírová — 2:1:1:0,2 v systému rozpouštědel bezvodá octová kyselina/tetrachlormethan/voda. Pro srovnání a kontrolu byla reakce paralelně provedena s dichromanem amonným a dichromanem pyridinia s výsledkem uvedeným v tabulce č. 17.

Tabulka č. 17

Jodace dle postupu Grigoreva a Buketova $I_2/(M)_2Cr_2O_7/$ konc. $H_2SO_4/AcOH/CCl_4/H_2O$ [63].

Exp. č.	Substrát	Dichroman	Metoda ^a	Tepota [°C]	Čas ^b [h]	Produkt	Výtěžek ^c [%]
28		$(NH_4)_2Cr_2O_7$	F	90	6		84
29		$(Py)_2Cr_2O_7$	F	90	6		91
30		$(Py)_2Cr_2O_7$	F	90	6		0

a) F - $I_2/(M)_2Cr_2O_7/$ konc. $H_2SO_4 / AcOH / CCl_4$ (2:1:1:0,2)

b) temperování reakční směsi po přidavku konc. kyseliny sírové

c) % izolovaného výtěžku

Reprodukováním postupu sovětských autorů s dichromanem amonným a jeho porovnáním s jejich tehdy získaným výtěžkem bylo dosaženo dobré shody (Exp. 28 proti publikovaným 88% [63]). V případě záměny dichromanu amonného dichromanem pyridinia došlo k navýšení

výtěžku jodbenzenu o 7% (Exp. 29). Tento nárůst je poměrně malý, ale jedním z možných vysvětlení tohoto navýšení výtěžku může být fakt, že $(\text{Py})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ vykazuje lepší rozpustnost v rozpouštědlovém systému AcOH/CCl_4 než samotný $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Pokusy o jodaci deaktivovaného nitrobenzenu za těchto podmínek byly neúspěšné (Exp. 30), naproti tomu za podmínek bezvodé jodace je možné nitrobenzen jodovat v dobrém výtěžku (Exp. 25)

Příprava nesymetricky substituovaných difenylacetylenů:

Nesymetricky substituované difenylacetyleny byly nově připraveny modifikovanou Sonogashirovou reakcí v Moriho provedení podle schématu č. 28 [76].

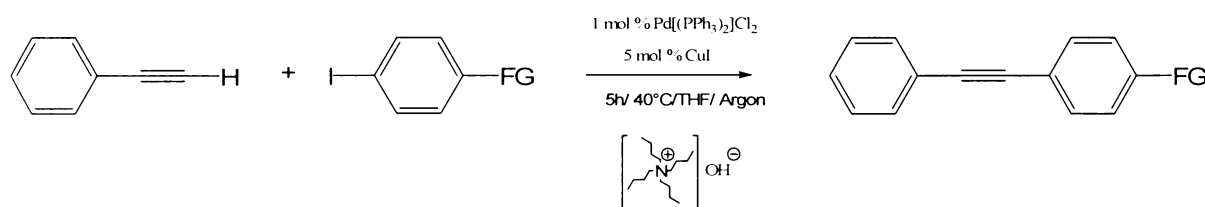


Schéma č. 28

Syntézy byly uskutečněny reakcí fenylacetyleny s příslušně monosubstituovaným jodbenzenem (FG = Br, Cl, F, OMe, Me). Reakce probíhala za spolupůsobení katalyzátorů, kterými byly 1 mol% chloridu bis(trifenylfosfinpalladnatého) a 5 mol% jodidu měďného. Jako báze bylo použito 2 ekvivalentů 40% vodného roztoku hydroxidu tetrabutylammoného. Reakce byla provedena v inertní atmosféře argonu během 5 - 6 h při teplotě 40 °C. Reakce probíhá hladce a to jak v případě elektrony poskytujících skupin (OMe, alkyl) tak i v případě mírně deaktivujících skupin (halogeny). Výtěžky v tomto reakčním provedení dosahují 85 - 93%. Výhodou tohoto způsobu provedení oproti původnímu publikovanému je snížení reakčního času při zachování vysokého reakčního výtěžku.

Příprava donor-akceptorových aromatických systémů – mikrovlnná alkylace dimethylsulfátem:

Příslušné *para*-disubstituované lineární oligofenyly (4-amino-4'-nitrobifenyl a 4-amino-4''-nitroterfenyl) pro sledování donor-akceptorových interakcí byly připraveny z části modifikovanými literárními postupy a to nitrací bifenylu a *p*-terfenylu dýmavou kyselinou dusičnou a následnou selektivní redukcí jedné nitroskupiny pomocí polysulfidu sodného a čerstvě připraveného NaHS v pyridinu. Nitrace *p*-terfenylu v ledové kyselině octové pomocí 100% kyseliny dusičné se ukázala být málo efektivní. Teprve po přidavku acetanhydridu došlo

k jeho úspěšné dinitraci. Výtěžek Zininovy redukce dosáhl v případě 4,4'-nitrobifenylu jen 25%, což bylo zřejmě způsobeno tím, že substrát nebyl během reakce zcela rozpuštěn.

Pro přípravu *N,N*-dimethylaminoaromatických nitroderivátů (**XLVI**, **XLVIII**) byla zavedena nová metoda alkylace aromatických nitroaminů, a to pomocí dimethylsulfátu za podmínek mikrovlnného ozařování v kuchyňské mikrovlnné troubě. Reakce byla testována na prototypové molekule, kterou byl zvolen *p*-nitroanilin, jako představitel velmi slabě bazického aminu. Reakce byla provedena snadno pouhým smísením reakčních komponent (aminu, dimethylsulfátu a báze) bez rozpouštědla a ozařováním reakční směsi v rozmezí 10-30 sekund. Z důvodu optimalizace postupu byl zkoumán výtěžek dimethylace *p*-nitroanilinu v závislosti na typu použité báze. Výtěžky reakcí v případě použití různých bází byly dle očekávání proměnlivé. Na základě výsledků je možné sestavit řadu jejich účinnosti: $\text{Ca(OH)}_2 < \text{CaO} \sim \text{CaCO}_3 \sim$ bazická alumina $< \text{KHCO}_3 = \text{K}_2\text{CO}_3$, kdy výtěžky dimethylace se pohybují v intervalu od 31 - 59%. Výsledek alkylačního experimentu provedeného bez přítomnosti báze byl ale poněkud překvapivý, neboť byl získán produkt ve výtěžku 95% a to během 10 sekund ozařování. V literatuře je popsán případ, kdy methylací *p*-nitroanilinu dimethylsulfátem při 150 °C po dobu 3 h se získá dimethyl derivát pouze ve výtěžku 31%. Tento rapidní nárůst výtěžku může být zřejmě způsoben kratší reakční dobou a použitím šetrnějších podmínek reakce. Bylo také pozorováno, že experiment provedený s 8 mol. ekvivalenty dimethylsulfátu nemá výrazný vliv na výtěžek (91%). Reakce byla rozšířena i na další nitroaniliny. Výsledky dokumentuje tabulka č. 18.

Tabulka č. 18 Alkylace deaktivovaných nitroaromatických aminů pomocí dimethylsulfátu za podmínek mikrovlnného ozařování.

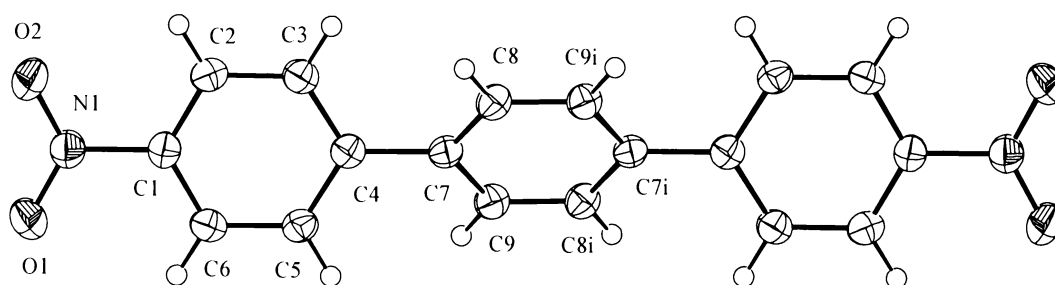
Exp. č.	Substrát	Báze	Rozpouštědlo	Čas [s]	Výtěžek [%]
1	<i>p</i> -NO ₂ PhNH ₂	K ₂ CO ₃	—	15	59
2	<i>p</i> -NO ₂ PhNH ₂	—	—	10	94,8
3	<i>o</i> -NO ₂ PhNH ₂	K ₂ CO ₃	—	30	68
4	<i>m</i> -NO ₂ PhNH ₂	K ₂ CO ₃	—	10	52
5	2,4-dinitroanilin	K ₂ CO ₃	—	30	43
6	2-chlor-4-nitroanilin	K ₂ CO ₃	—	20	49
8	<i>p,p'</i> -NO ₂ PhPhNH ₂	K ₂ CO ₃	DMF	10	52
9	NO ₂ PhPhPhNH ₂	K ₂ CO ₃	DMF	17	46

p-chloranilin, *p*-methoxyanilin není možné za těchto podmínek úspěšně převést na dialkylované produkty. Smísením reakčních komponent dochází k prudké exotermní reakci, kdy hlavním produktem je příslušná kvartérní ammoniová sůl. V případě *ortho* substituovaných derivátů bylo

použito delších ozařovacích časů z důvodu možného sterického bránění aminoskupiny. Pro dimethylaci oligofenylenů (Tab č. 18 exp. 8 a 9) bylo nutné přidat DMF z důvodu jejich nerozpustnosti v dimethylsulfoxidu. Jeho působením za účasti MW ozařování dochází také k nežádoucí *N*-formylaci aminoskupiny. Bohužel výsledek exp. č. 2 byl znám až po realizaci exp. 1 a 3-9 (Tab č. 18). Nebylo tedy možné z časových důvodů porovnat výsledky alkylace za podmínek bez použití báze.

Výsledky rentgenostrukturní analýzy

V krystalu látky **XLVIIa**, viz obrázek č. 8, jsou molekuly uspořádané tak, že vytvářejí volné kanály přístupné pro solvát o velikosti kanálů 23% z celkového objemu buňky. U měřeného krystalu však solvát z těchto kanálů do velké míry unikl a difrakční experiment zaznamenal ve volném prostoru kanálů pouze zbytkovou elektronovou hustotu, kterou nebylo možné popsat, proto byly provedena korekce na přítomnost rozpouštědla pomocí funkce SQUIZ programu Platon.

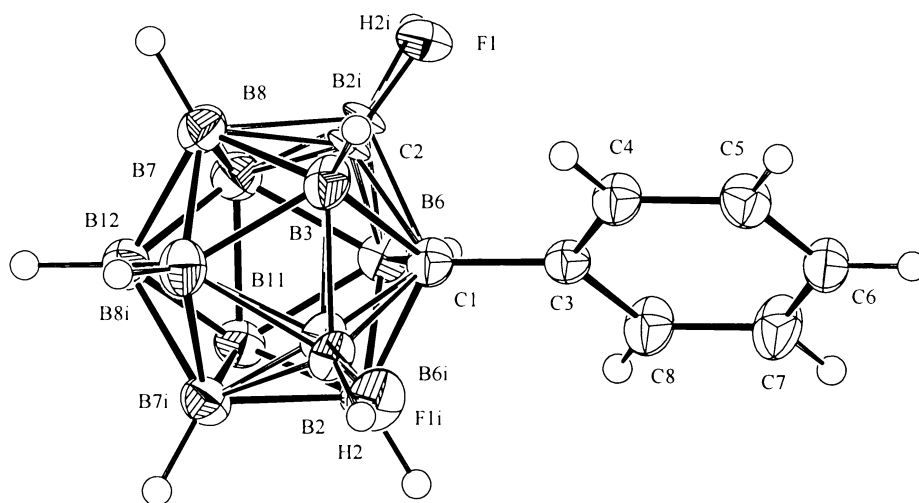


Obrázek č. 8 Pohled na molekulu látky XLVIIa s číslováním atomů. Teplotní elipsoidy jsou kresleny na hladině pravděpodobnosti 50%.

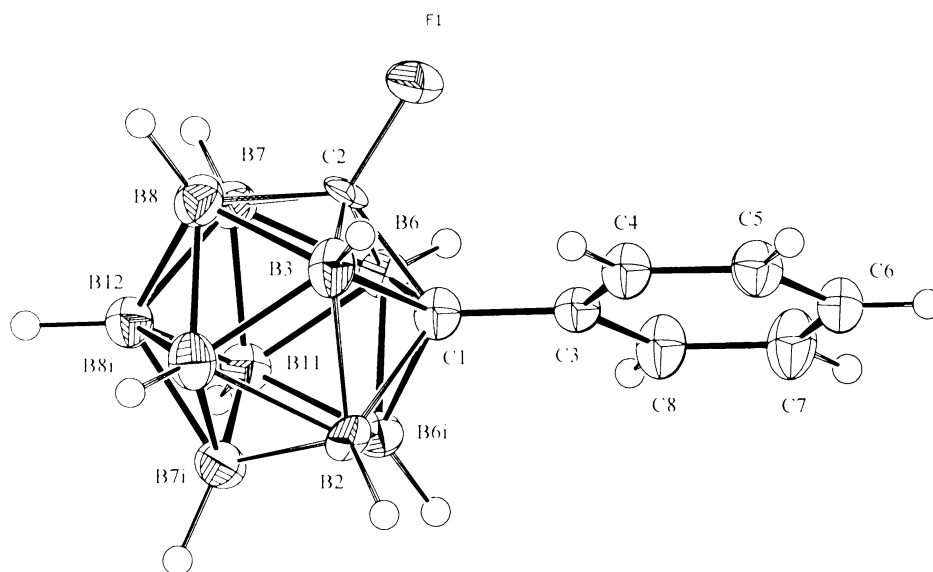
Z analýzy strukturních parametrů bylo určeno, že molekula zaujímá v krystalu neplanární konformaci. Je to poprvé, co se podařilo získat strukturní parametry 4, 4'-disubstituované struktury *p*-terfenylu. Metodou nejmenších čtverců (*x*, *y*, *z* krystalových koordinát) bylo určeno, že roviny definované pomocí uhlíků C3C4C5 a C8C7C9 spolu svírají úhel 31,40° (0,05) (inter-ring twist angle). K vytvoření neplanárního uspořádání aromatických kruhů dochází zřejmě interakcí mezi *ortho* vodíky na atomech uhlíku C2, C5, a C8, C9. Velká snaha byla věnována přípravě krystalů donor-akceptorových systémů látek **XLV**, **XLVII**, **XLVI**, **XLVIII**. Metody založené na chladnutí nasycených roztoků (pyridin, nitrobenzen, DMF), isotermálním mísením

rozpouštědel (dichloromethan - ethanol; nitrobenzen - cyklohexan) a isothermní krystalizací difuzí par rozpouštědla (DMF-hexan, DMF-methanol) nebyly úspěšné pro získání krystalů vhodných pro RTG difrakční experimenty. Důvěry hodné údaje struktury těchto látek však v literatuře chybí, pravděpodobně právě kvůli jejich nesnadné krystalizaci. Ani experimenty za vzniku směsných krystalů s trifenylofosfinoxidem [152], které byly nedávno použity pro určení struktury *p*-amino-*p'*-nitrobifenylu nebyly s látkami **XLVII** a **XLVIII** úspěšné. Nicméně neplanární uspořádání bylo touto metodou v donor-akceptorovém systému *p*-amino-*p'*-nitrobifenylu potvrzeno. Velikost úhlu mezi benzenovými kruhy *p*-amino-*p'*-nitrobifenylu ve směsném krystalu s trifenylofosfinoxidem byla charakterizována hodnotou 30,27° (0,03). Ta je nápadně velmi blízká změřené hodnotě pro látku XLVIIa v této práci. Zdá se tedy, že v donor-akceptorových systémech *p-p'*- a *p-p''*-oligo-*p*-fenylenů s vázanými NO₂ a NH₂ skupinami nedochází vlivem přerozdělení elektronové hustoty ke změně velikosti natočení aromatických kruhů.

Molekuly látky **XX** se vyskytují ve dvou polohách statisticky rozložených v celém krystalu. Průměrná struktura pak splňuje symetrii prostorové grupy P2₁/m, přičemž v rovině zrcadlení leží atomy C1, B3, B11, B12 a C3-C8. Maxima elektronové hustoty příslušející ostatním atomům jsou pak složena ze dvou příspěvků překrývajících se disordrovaných molekul. Maximum vzniklé překryvem atomů C2 a B2 bylo rozštěpeno do dvou poloh, ostatní byla upřesněna jako poloha jediného atomu. Model úspěšně zkonvergoval, přesto jsou meziatomové vzdálenosti zatížené větší chybou než u uspořádaných krystalů viz obrázek č. 9 a č. 10.



Obrázek č. 9 Pohled na molekulu látky **XX** s číslováním atomů (disordrovaná molekula). Teplotní elipsoidy jsou kresleny na hladině pravděpodobnosti 50%.



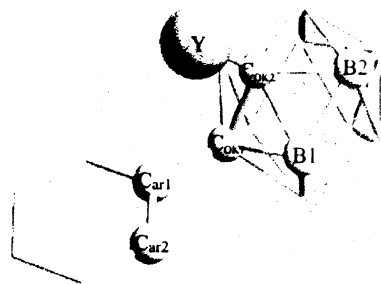
Obrázek č. 10 Pohled na molekulu látky XX s číslováním atomů (zkonvergovaný model disordrované molekuly). Teplotní elipsoidy jsou kresleny na hladině pravděpodobnosti 50%.

U látek **XXII**, **XXIII**, **XXXII** vznik disordru pozorován nebyl. V sérii sloučenin **XX**, **XXII**, **XXIII**, **XXXII** byly pomocí RTG dat sledovány stejné strukturální parametry, týkající se prostorového uspořádání substituentů na uhlících C1 a C2 karboranového klastru. Výsledky jsou souhrnně uvedeny spolu s ilustrativním obrázkem č. 11 v tabulce č. 19.

Tabulka č. 19 Shrnutí strukturálních parametrů látek II, XX, XXII, XXIII, XXXII.

Mol. č.	Sloučenina Y-								
		$C_{OK2}-Y$ [Å]	$C_{OK1}-C_{OK2}$ [Å]	$C_{ar}-C_{OK1}$ [Å]	$C_{ar}-C_{OK1}-C_{OK2}$ [°]	$C_{OK1}-C_{OK2}-Y$ [°]	θ [°]	$C_{OK2}-B1$ [Å]	$C_{OK2}-B2$ [Å]
II ^a	H-	1,120 (12)	1,640 (5)	1,503 (4)	119,2 (3)	116,4	157,7 (3)	1,709 (6)	1,683 (5)
XX	F-	1,373 (5)	1,606 (12)	1,502 (2)	126,4 (3)	109,8 (7)	108,6 (6)	1,649 (12)	1,656 (12)
XXII	Br-	1,898 (3)	1,696 (4)	1,501 (4)	120,6 (2)	116,9 (2)	88,7 (3)	1,714 (4)	1,699 (4)
XXIII	I-	2,107 (6)	1,696 (8)	1,497 (9)	120,9 (5)	117,3 (4)	81,91 (1)	1,717 (9)	1,692 (10)
XXXII	Me ₃ Si-	1,940 (2)	1,702 (3)	1,509 (3)	120,45 (17)	122,82 (15)	92,14 (17)	1,727 (2)	1,710 (3)

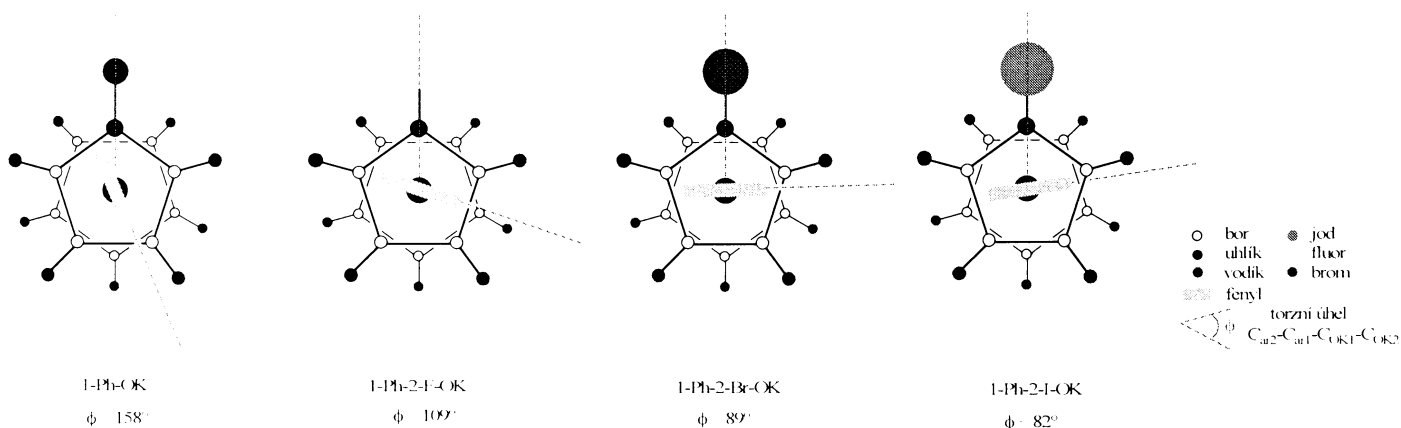
^a Hodnoty pro 1-fényl-*ortho*-karboran byly pro porovnání převzaty z literatury [5].



Obrázek č.11 Ilustrativní obrázek k tabulce č. 19)

Z uvedených dat vyplývá několik skutečností:

- i) Porovnáním délek vazeb v $C_{OK2}-X$ (kde X je F, Br, I) zjistíme že ve shodě s očekáváním vazebná délka roste od fluoru k jodu. Porovnáním hodnot délek vazeb $C_{OK2}-X$ s tabelovanými hodnotami, zjistíme že se jejich velikost odpovídá přibližně délce vazeb mezi halogeny vázanými na atom uhlíku aromatického kruhu [153].
- ii) Z velikosti délek vazeb mezi atomy $C_{OK1}-C_{OK2}$ u sloučenin uvedených v tabulce č. 19 je zřejmé, že typ substituce na uhlíku C_{OK2} ovlivňuje jejich délku oproti délce vazby v 1-fenyl-*ortho*-karboranu (**II**). Větší změna délky vazby je pozorovatelná u objemově náročnějších substituentů kterými jsou $SiMe_3$, I a Br.
- iii) Z uvedených hodnot vyplývá, že substituce na atomu C_{OK2} nemá výraznější vliv na délku vazby $C_{OK2}-C_{ar1}$ u látek **XX**, **XXII**, **XXIII** a **XXXII**.
- iv) Délky vazeb mezi $C_{OK2}-B1$ a $C_{OK2}-B2$ se mění jen málo výrazně v závislosti na substituci C_{OK2} atomu.
- v) Velikost úhlu mezi atomy $C_{ar1}-C_{OK1}-C_{OK2}$ se u uvedené série sloučenin mění jen nevýznamně, zatím co velikost úhlu $C_{OK1}-C_{OK2}-X$ je u látek **XXII**, **XXIII**, **XXXII** výrazně větší v porovnání se stejným úhlem u látky **II**. Uvedená skutečnost je opět způsobená sterickou náročností navázaných substituentů.
- vi) Sledováním velikostí hodnot úhlu θ svíraných rovinami $C_{OK1}-C_{OK2}-Y$ a $C_{ar1}-C_{ar2}-C_{ar3}$ v sérii sloučenin **II**, **XX**, **XXI**, **XXII** zjistíme, že fenylová skupina zaujímá vůči *o*-karboranovému klastru polohy, které jsou výrazně ovlivněny přítomností skupin Y navázaných na atomu C_{OK2} . Situace je schématicky znázorněna na obrázku č. 12.



Obrázek č. 12

Příprava substituovaných C a B *ortho*-karboranů

Substituované *ortho*-karborany pro měření dipólových momentů byly připraveny různě modifikovanými metodami uvedenými podrobně v kapitole 3.2.1. Pro přípravu sloučenin *p*-X-substituovaného fenyl-*ortho* karboranu (látek **II** a **III**) byla zvolena metoda, kdy se na příslušně substituovaný acetylen se působí 6,9-bis(acetonitril)-dekaboranem při teplotě kolem 110 °C po dobu 24-36h. Uvedená metoda poskytuje výtěžky nepřesahující 45%. Tento výsledek je ale v dobré shodě s postupy publikovanými pro jiné sloučeniny podobné struktury. Připravená látka **II** se následně převede nitrací v dobrém výtěžku (60 %) na příslušný nitroderivát **VIII**, který je výchozím substrátem pro přípravu látek **VI**, **IX** a **X**. Látka **VIII** poskytuje redukcí vodíkem na 10% Pd/C katalyzátoru během 24 hodin téměř kvantitativně příslušný aminoderivát **IX**. Pokusy o redukcí látky **VII** v systému Al/ NiCl₂/THF [154] a stejně tak pomocí fosforanu sodného za katalýzy Fe₂(SO₄)₃ při použití mikrovlnného ozařování [155] byly neúspěšné. Sloučenina **IX** se převedla diazotací a reakcí s KI za nízké teploty na příslušný jodderivát **VI**. Alkylací **IX** formaldehydem v systému kyseliny sírové a borohydridu sodného v THF se v téměř kvantitativním výtěžku převedla na dimethylderivát **X**.

Pro přípravu látek **XI-XIX** bylo použito metody, kdy se na 6,9-bis(acetonitril)-dekaboranem, nebo 6,9-bis(diehlthioether)-dekaboranu působí příslušným monosubstituovaným dříve připraveným difenylacetylenem. Z údajů tykajících se výtěžků těchto reakcí sje patrné, že reakční výtěžky v případě použití 6,9-bis(diehlthioether)-dekaboranu jsou nižší a nepřekračují hodnotu 42 % (**XIII**, **XIV**, **XVIII**), zatímco při použití 6,9-bis(acetonitril)-dekaboranu se výtěžky pohybují v rozmezí 50 - 60 % (**XI**, **XII**, **XV**). Pokusy vedoucí k přípravě látky mononitro sloučeniny **XVII** působením 6,9-bis(acetonitril)-dekaboranu selhaly. Produktem reakce je bohatá směs obsahující řadu obtížně dělitelných látek. Pravděpodobnou příčinou uvedené

neochoty *p*-nitrodifenylacetyleny vytvářet karboranový klastr může být deaktivace jeho trojné vazby přítomnou nitroskupinou, nebo reduktivní působení bisligandodekaboránu na nitroskupinu. Alternativní cestou zvolenou k přípravě látky **XI** byla nitrace uskutečněná za analogických podmínek použitých při získání látky **VIII**. Ani tento postup nevede k získání čistého produktu. Během nitrace i za mírných podmínek dochází ke vzniku směsi mono- a dinitroderivátů. Dinitrace probíhá snadno zřejmě díky přítomnosti druhého fenylu, kterým molekula získává druhé reaktivní centrum.

Při přípravě sloučenin **XXI-XXIII**, **XXX** a **XXXII** bylo postupováno tak, že se na lithnou sůl látky **II** připravenou reakcí 1-fenyl-*ortho*-karboranu s BuLi v benzeny působilo příslušným elektrofilním činidlem. Vlastním elektrofilním činidlem v případě látek **XXI - XXIII** byl plynný chlor, brom a jod. Reakce v tomto provedení dosahují dobrého výtěžku, který se pohybuje mezi 67-82%. V případě syntézy fluorderivátu **XX** bylo postupováno analogicky jako v předchozím případě s tím rozdílem že zavedení fluoru bylo uskutečněno elektrofilní fluorací působením N-fluorbenzensulfonimidu. Fluor derivát **XX** se tak získal v dobrém výtěžku. Látky jodované deriváty **XXVIII** a **XXIX** byly připraveny v dobrém přímou jodací oxidativní jodací látek **I** a **II** v prostředí kyseliny sírové a dusičné.

6. Závěr

Jedním z hlavních cílů, které si tato práce kladla, bylo zjistit pomocí metody měření dipólových momentů rozložení elektronového náboje v substituovaných 1,2-dikarba-*kloso*- a 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranech(12) v základním stavu a zároveň prozkoumání interakce mezi substituenty přes karboranový skelet. V rámci předkládané práce byly pro měření dipólových momentů sérií substituovaných 1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranových molekul připraveny strukturní řady dále uvedených látek, jejichž charakteristickými strukturními motivy jsou: 1-(4-X-fenyl)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12), 1-(4-X-fenyl)-2-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12), 1-halogen-2-fenyl-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12) a 1-fenyl-2-(YQ₃)-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboran(12). Substituent X přitom reprezentuje skupiny z uvedeného výčtu: fluor, chlor, brom, jod, methyl, nitro, amino, dimethylamino, hydroxyl, methoxyl a vodík. Q představuje methyl nebo vodík a Y křemík nebo uhlík.

Výsledkem práce jsou nově získané hodnoty dipólových momentů výše uvedených sloučenin a série monosubstituovaných 1-(4-A-fenyl)-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12) a disubstituovaných (4-A-fenyl)-12-(4-B-fenyl)-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12), kde substituenty A a B reprezentují skupiny z uvedeného výčtu: dimethylamino, nitro, hydroxyl, trifluormethyl, hydroxyl, methoxyl.

V této práci byla také syntetizována a proměřena série substituovaných 4-A-4'-B-bifenylových a 4-A-4'-B-*p*-terfenylových donor-akceptorových systémů za účelem studia interakce donorakceptorových substituentů, kde A je -NO₂ a B je buď NH₂ nebo -NMe₂ skupina vázaná v *para*-polohách obou fenylů.

Pro přísun prekurzorů nutných pro přípravu uvedených tříd sloučenin, byla také zavedena nová metoda oxidativní jodace aktivovaných a deaktivovaných aromatických sloučenin působením směsi jodu a pyridiniumdichromátu v prostředí kyseliny octové a sírové. Zároveň byla také zavedena nová metoda přípravy permethylovaných, slabě bazických, nitroanilinů a to působením dimethylsulfátu za podmínek mikrovlnného ozařování.

Výsledkem studie měření je interpretace změřených hodnot, shrnující chování *ortho*- a *para*-karboranylové skupiny z hlediska přerozdělení elektronové hustoty vyvolané substitucí. Zjištěná data mají zásadní význam pro využití těchto relativně stabilních molekul při modelování elektronických prvků na molekulární úrovni, ať již při konstrukci „lineárních“ molekul či dvoj- nebo trojrozměrných sítí.

6. Literatura

Přehled použité a citované literatury

- | Číslo | Odkaz |
|-------|---|
| 1 | Plešek J.: Chem. Listy 1996 , 90, 273. |
| 2 | Bregadye V.I.: Chem. Review 1992 , 92, 209. |
| 3 | Heying T. L., Ager J. W. Jr., Clark S. L.: Inorg. Chem. 1963 , 2, 1089. |
| 4 | Greenwood N. N., Earnshaw A.: Chemie prvků, strana 174, Informatorium, Praha 1993. |
| 5 | Brain P. T., Cowie J., Donohoe D. J., Hnyk D., Rankin D. W. H., Reed D., Reid B. D., Robertson H. E., Welch A. J.: Inorg. Chem. 1996 , 35, 1701. |
| 6 | Zakharkin L. I., Stanko V. I., Brattsev V. A.: Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Div. Chem. Sci. 1963 , 274. |
| 7 | Fein M. N., Bobinsky J., Mayes N., Schwartz N.: Inorg. Chem. 1963 , 2, 1111. |
| 8 | Fein M. N., Bobinsky J., Paustian J. E., Mayes N., Schwartz N., Lichstein B.M.: Inorg. Chem. 1963 , 2, 1115. |
| 9 | Zakharkin L. I., Ponomarenko A. A., Okhlobistin O. Yu.: Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Div. Chem. Sci. 1964 , 2107. |
| 10 | Stanko V.I., Kopylov V.V., Klimova A.I.: Zh. Obschej Chimii 1965 , 35, 1433. |
| 11 | Zakharkin L. I., Stanko V. I., Klimova A. I.: Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Div. Chem. Sci. 1964 , 857. |
| 12 | Marshall M. D., Hunt R. M., Hefferan G. T., Adams R. M.: J. Am. Chem. Soc. 1967 , 89, 3361. |
| 13 | Makhlof J. M., Hough W. V., Hefferan G. T.: Inorg. Chem. 1967 , 6, 1196. |
| 14 | Zakharkin L. I., Grebenikov A.V., Kazantsev A.V.: Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 1967 , 2077. |
| 15 | Gomez F.A., Hawthorne M.F.: J. Org. Chem. 1992 , 57, 1384. |
| 16 | Coult R., Fox M.A., Gill W.R., Herbertson P.L., MacBride J.A.H., Wade K.: J. Organomet. Chem. 1993 , 19, 462. |
| 17 | Ohta K., Goto T., Endo Y.: Tetrahedron Lett. 2005 , 46, 483. |
| 18 | Zakharkin L. I., Bregadze V.I., Okhlobystin O.Y.: J. Organomet. Chem. 1965 , 4, 211. |
| 19 | Hawthorne M. F., Berry E. T., Wegner A. P.: J. Am. Chem. Soc. 1965 , 87, 4746. |
| 20 | Stanko V. I., Bobrov A. V.: Zh. Obshch. Khim. 1965 , 35, 2003. |
| 21 | Zakharkin L. I., Stanko V. I.: Dokl. Akad. Nauk SSSR Khim. 1965 , 164, 577. |
| 22 | Zakharkin L. I., Kalinin V. N.: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1965 , 2206. |
| 23 | Pett M. T., Beckett M. A., Kennedy J. D.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986 , 303. |
| 24 | Gill W.R., Herbertson P.L., MacBride J.A.H., Wade K.: J. Organomet. Chem. 1996 , 507, 249. |
| 25 | Fox M.A., MacBride J.A.H., Peace R.J., Wade K.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998 , 401. |
| 26 | McGrath T.D., Fox M.A., Welch A.J.: Acta Crystallogr. 2000 , C56, 487. |
| 27 | Zakharkin L.I., Kalinin V.N., Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 1966 , 575. |
| 28 | Merkushev E.B.: Synthesis 1988 , 923. |
| 29 | Merkushev E.B.: Uspechy Chimii 1984 , 53, 583. |
| 30 | Skulski L.: Molecules 2000 , 5, 1331. |
| 31 | Geartner R.: J. Am. Chem. Soc. 1952 , 74, 4950. |
| 32 | Gozzelino G., Ferrero F., Paneti M.: Chem. Ind. 1980 , 62, 13, |
| 33 | Orito K., Hatakeyama T., Takeo M., Sugimone H.: Synthesis 1995 , 1273. |
| 34 | Tchitchibabine A., Vialatount M.: Bull. Soc. Chim. France 1942 , 9, 631. |
| 35 | Derbshire D.H., Waters W.: J. Am. Chem. Soc. 1950 , 3694. |
| 36 | Yang S.G., Kim Y.H.: Tetrahedron 1999 , 40, 6051. |
| 37 | Tajik H, Esmaeili A.A., Mohammadpoor-Baltork I., Ershadi A., Tajmehri H.: Synthetic Commun. 2003 , 33, 1319. |
| 38 | Arotsky J., Butler R., Darby A.C.: J. Chem. Soc. C 1970 , 1480. |
| 39 | Beinker P., Hanson J.R., Meindl N., Medina I.C.R.: J. Chem. Res. (S) 1998 , 204. |

- 40 Beinker P., Hanson J.R., Meindl N., Medina I.C.R.: *J. Chem. Res. (S)* **1998**, 204,
41 Wirth H.O., Königstein O., Kern W.: *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 84, 634.
42 Sugiyama T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 2847.
43 Alexander V.M., Khandekar A.C., Samant S.D.: *Synlett* **2003**, 1895.
44 Tilve R.D., Alexander V.M., Khadilkar B.M.: *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9457.
45 Chambers, R. D.; Skinner, C. J.; Atherton, M. J.; Moillet, J. S.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1996**, 1659.
46 Jafarzadeh M., Amani K., Nikpour F.: *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 1808.
47 Bradzil L.C., Culte C. J.: *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6233.
48 Noda Y., Kashima M.: *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6225.
49 Lulinsky P., Skulski L.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 1665.
50 Krassovska-Swwiebocka B., Lulinsky P., Skulski L.: *Synthesis* **1995**, 926.
51 Tronov B.V., Novikov A.N.: *Izv. Vyssh. Ucheb. Zavedenii Khim. i Khim. Tekhnol.* **1960**, 3, 872.
52 Wirth H.O., Königstein O., Kern W.: *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 84, 634.
53 Suzuki H., Nakanura K., Goto R.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 128.
54 Lulinsky P., Skulski L.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 951.
55 Kraszkiewicz L., Sosnowski M., Skulski L.: *Synthesis* **2006**, 1195.
56 Ogata Y., Urasaki I., Ishibashi T.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1972**, 180.
57 Merkushev E.B., Yudina N.D.: *Zh. Org. Khim.* **1981**, 17, 2589.
58 Ogata Y., Aoki K.: *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6187.
59 Lulinsky P., Kryska A., Sosnovsky M., Skulski L.: *Synthesis* **2004**, 441.
60 Sosnovsky M., Skulski L.: *Molecules* **2002**, 867.
61 Chaikovskii V.K., Novikov A.N.: *Zh. Prikl. Khim.* **1984**, 57, 134.
62 Lulinsky P., Skulski L.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 115.
63 Grigorev M.G., Buketova I.A., Polevshchikov P.F., *Izv. Vyssh. Ucheb. Zavedenii Khim. i Khim. Tekhnol.* **1980**, 30, 22.
64 Grigorev M.G., Koceva L.A., Ismailova F.M.V.: *Sbornik Sovremen. Probl. Synteza I Isled. Organ. Soedin. No.1* **1982**, 115.
65 Shimizu A., Yamataka K., Isoya T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 1611.
66 Kraszkiewicz L., Sosnowski M., Skulski L.: *Tetrahedron* **2004**, 60, 9113.
67 Skulski L.: *Molecules* **2003**, 8, 45.
68 <http://www.chemexper.com/index.shtml?main=http://www.chemexper.com/search/cas/20039-37-6.html>, 10.1. 2006.
69 Corey E.J., Schmidt G.: *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 399.
70 Stephens R.D., Castro C.R.: *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2163.
71 Stephens R.D., Castro C.R.: *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3313.
72 Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N.: *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467.
73 Nakamura K., Okubo H., Yamaguchi M.: *Synlett* **1999**, 549.
74 Bumagin N.A., Sukhomlinova L.I., Luzikova E.V., Tolstaya T.P., Beletskaya I.P.: *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 897.
75 Mori A., Ahmed M.S.M., Sekiguchi A., Masui K., Koike T.: *Chem. Lett.* **2002**, 756.
76 Mori A., Shimada T., Kondo T., Sekiguchi A.: *Synlett* **2001**, 649.
77 Rossi R., Carpita A., Belina F.: *Org. Prep. Proc. Int.* **1995**, 27, 129.
78 Berry R.W., Brocklehurst P., Burawoy A.: *Tetrahedron* **1960**, 10, 109.
79 France H., Heilbron I.M., Hey D.H.: *J. Chem. Soc.* **1938**, 1363.
80 Idoux J.P.: *J. Chem. Soc. C* **1970**, 435.
81 Davies: *Bull. Soc. Chim. France* **1935**, 2, 295.
82 Hünig S.: *Chem. Berichte* **1952**, 85, 1056.
83 Jurčík V.: *Diplomová práce, Univerzita Karlova, Praha 2003.*
84 Wehman P., Boest L., Kamer P.C.J., Leeuwen P.W.M.N.: *Chem. Berichte* **1997**, 13, 130.

- 85 Giumanini A.G., Chiavari G., Musiani M.M., Rossi P.: *Synthesis* **1980**, 743.
- 86 Mitra A.K., De A., Karchaudhudri N.: *Ind. J. Chem B* **39** **2000**, 387.
- 87 Horák Z., Krupka F.: *Fyzika*, SNTL, Praha 1966.
- 88 Minkin V. I., Osipov O. A., Ždanov J. A.: *Dipolnyje momenty v organičeskoj chimii*. Chimija, Leningrad, 1968.
- 89 Hughes R.L., Smith I.C., Lawless E.W.: *Production of the Boranes and related research*, str. 309, AC Press, New York 1967.
- 90 Hawthorne M.F., Andrews T.D., Garrett P.M., Olsen F.P., Reintjes M., Tebe F.N., Warren L.F., Wegner P.A., Zouny D.C.: *Inorganic Synthesis* **1967**, *10*, 91.
- 91 Feitler: *Zeit. Physikalische Chem.* **4**, 71.
- 92 Klages A., Liecke C.: *J. Praktische Chem.* **1900**, *61*, 325.
- 93 Datta R.L., Chatterjee N.R.: *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 438.
- 94 Willstätter R., Kubli H.: *Chem. Berichte* **1909**, *42*, 4152.
- 95 Novikov L.N.: *Zh. Obschej Chimii* **1959**, *29*, 58.
- 96 Beilstein F., Kurbatow A.: *Liebigs Ann. Chem.* **1875**, *33*, 176.
- 97 Schoutissen H.A.: *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4535.
- 98 Kaigaeshi S., Kaikinami T., Moriwaki M., Watanabe M., Fujisaki S., Okamoto T.: *Chem. Lett.* **1988**, 795.
- 99 Brewster R.Q., Strain F.: *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 117f.
- 100 Elbs K., Volk H.: *J. Praktische Chem.* **1919**, *99*, 269.
- 101 Griess P.: *Chem. Berichte* **1871**, *4*, 521.
- 102 Hollenman, Brauyn D.: *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, *20*, 354.
- 103 Rudenko A.P., Vasilev A.V.: *Zh. Org. Khimii* **1995**, *31*, 1502.
- 104 Newman M.S., Reid D.E.: *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 665.
- 105 Katritzky A.R., Abdel-Fattah A.A.A., Wang M.: *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7526.
- 106 Scandiglia F., Roberts J.D.: *Tetrahedron* **1958**, *3*, 197.
- 107 Katritzky A.R., Boulton A.J., Short D.J.: *J. Chem. Soc.* **1960**, 1519.
- 108 Večeřa M., Gasparič J., Churáček J., Brodecký J.: *Chemické tabulky organických sloučenin*, SNTL, Praha 1975.
- 109 Kodiara K., Okuhara K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 1625.
- 110 Malkina A.G., Brandsma L., Vasilevsky S.F., Trofimov B.A.: *Synthesis* **1996**, 589.
- 111 Zimmerman H.E., Pincock J.A.: *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3246.
- 112 Curtius T., Thun K.: *J. Prak. Chem.* **1891**, *44*, 169.
- 113 Tsuji J., Kezuka H., Toshiba Y., Takayanagy H., Yamamoto K.: *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3279.
- 114 Berry R.V.H., Brocklehurst P., Burawoy A.: *Tetrahedron* **1960**, *10*, 109.
- 115 Campbell I.D., Eglinton G.: *Organic Synthesis CV* **5**, 517.
- 116 Gull, Turner: *J. Chem. Soc.* **1929**, 491.
- 117 Sherwood D.W., Calvin M.: *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1350.
- 118 Marler E.E.J., Turner E.E.: *J. Chem. Soc.* **1931**, 1359.
- 119 Krasovitskii B.M., Titarenko N.I.: *Ukr. Khim. Zh.* **1958**, *24*, 481.
- 120 Evans D.P., Williams R.: *J. Chem. Soc.* 1939, 1199.
- 121 Bamberger E., Tschirner F.: *Chem. Berichte* **1899**, *32*, 1897.
- 122 Groll A.: *Chem. Berichte* **1886**, *19*, 189.
- 123 Mertens K.H.: *Chem. Berichte* **1886**, *19*, 2123.
- 124 Bruin L.: *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1932**, *51*, 881.
- 125 Hey, Jackson: *J. Chem. Soc.* **1936**, 802.
- 126 Krasovitskii B.M., Popova N.A., Yushko E.G., Golyanskii B.V., Tur I.N.: *Chem. Heterocycl. Compd.* , **1983**, 29.
- 127 S. L. Holt, Jr., Editor-in-Chief., Dunks G.B., Palmer-Ordenez K.: *Inorganic Syntheses*, p. 202, Volume 22, Wiley, New York 1983.

- 128 Zakharkin L.I., Podvisockaja L.S.: *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1965**, 1464.
- 129 Hawthorne M.F., Zouny D.C., Garrett P.M., Owen D.A., Schwerin S.G., Tebe F.N., Wegner P.A.: *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 862.
- 130 Zakharkin L.I., Kalinin V.N.: *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1966**, 1866.
- 131 Clegg W., Coult R, Fox M.A., Gill W.R., Macbride J.A.H., Wade K.: *Polyhedron* **1993**, *12*, 2711.
- 132 Halverstadt I. F., Kumler W.D.: *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2980.
- 133 Gugenheim E.A.: *Faraday. Trans.* **1949**, *45*, 714.
- 134 Smith J.W.: *Faraday. Trans.* **1950**, *46*, 256.
- 135 Všeťečka V.: *Chem. Listy* **1995**, *89*, 256.
- 136 Drož L.: Diplomová práce, Univerzita Karlova, Praha 1998.
- 137 Otwinowski Z., Minor, W.: *Methods Enzymol.* (1997) *276*, 307.
- 138 Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Burla M.C., Polidori G., Camalli, M. J.: *Appl. Crystalogr.*, **1994**, *27*, 435.
- 139 Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL97. University of Göttingen, Germany.
- 140 Spek, A.L. (2001). PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.
- 141 Exner O.: *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1975**, Chpt. 3.2.
- 142 Drož L., Exner O., Hnyk D., Všeťečka V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 1375.
- 143 Exner O., Krygowski T.M.: *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 71.
- 144 [Jeceřstova A.I., Anorova G.A., Stanko V.I.]: *Z. Strukt.Chim.* **1975**, *16*, 1075.
- 145 McClellan A.L.: *Tables of Experimental Dipole Moments*, W.H. Freeman & Co., San Francisco, London, 1963.
- 146 LeFevre G.C., LeFevre R.J.W.: *J. Chem. Soc.* **1950**, 1829.
- 147 LeFevre R.J.W., Williams A.J.: *J. Chem. Soc.* **1950**, 1825.
- 148 Endo Y., Tylda Y.: *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 6327.
- 149 Fox M., Paterson M.A.J., Nervi C., Galeotti F., Puschmann H., Howard J.A.K., Low P.J.: *Chem. Commun.*, **2001**, 1610.
- 150 Bitner T.W., Wedge T.J., Hawthorne M. F., Zink J.I.: *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 5428.
- 151 Valášek M.: soukromé sdělení.
- 152 Zhang Y., Coppens P.: *Chem. Commun.* **1999**, 2425.
- 153 Wilson A.J.C.: *International Tables for Crystallography Vol C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London 1995.
- 154 Sarmah P., Barua N.C.: *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 4065.
- 155 Meshram H.M., Ganesh Y.S.S., Sekhar K.C., Yadav J.S.: *Synlett*, **2000**, 993.
- 156

7. Přílohy

Seznam příloh:

Příloha č. 1 Publikace Collect .Czech .Chem. Commun. (2001) 66. 1375.

Obrázky teplotních elipsoidů s číslováním atomů k přílohám č. 2-7

Příloha č. 2 RTG - XLVIIa (4,4'-dinitro-p-terfěnyl)

Příloha č. 3 RTG - XX (1-fenyl-2-fluor-1,2-dikarba-kloso-dodekaboran(12))

Příloha č. 4 RTG - XXII (1-fenyl-2-brom-1,2-dikarba-kloso-dodekaboran(12))

Příloha č. 5 RTG - XXIII (1-fenyl-2-jod-1,2-dikarba-kloso-dodekaboran(12))

Příloha č. 6 RTG - XXXII (1-fenyl-2-trimethylsilyl-1,2-dikarba-kloso-dodekaboran(12))

Příloha č. 7 RTG - VIII (1-(4-nitrofenyl)-1,2-dikarba-kloso-dodekaboran(12))