

Abstrakt

Tato práce se skládá ze čtyř částí, kde každá část popisuje syntézu strukturně rozdílných sloučenin. Tyto syntézy však mají společný základ v použití metodik založených na využití stechiometrických či katalytických reakcí zprostředkovaných komplexními sloučeninami přechodných kovů, zejména organozirkoničitých sloučenin.

1. Byl vypracován nový postup pro přípravu tricyklických sloučenin s oktahydrobenzo[*a*]azulenovým skeletem. Postup byl založen na reakci bicyklických zirkonacyklopentenů, připravených oxidativní dimerací enynů na nízkovalemtní sloučenině zirkonia (Negishiho činidlo), s *ortho*-halobenzaldehydy v přítomnosti různých aditiv. Přítomnost dvou různě reaktivních vazeb sp^2C-Zr a sp^3C-Zr umožnila postupnou funkcionalizaci každé z nich. Vzhledem k vyšší nukleofilite atomu uhlíku ve vazbě sp^3C-Zr zirkonacyklopentenů, reagovala tato přednostně s karbonylovou skupinou aldehydu za vzniku oxazirkonacykloheptenů. Následná transmetalace zbývající sp^2C-Zr vazby chloridem měďným v přítomnosti Pd-katalyzátoru umožnila intramolekulární cross-couplingovou reakci s arylhalogenidem za vzniku cílových tricyklických sloučenin s dobrými výtěžky. Kromě toho byly rovněž zkoumány možnosti reakce vzhledem k různě substituovaným reaktantům a její mechanistické aspekty. Tato metoda představuje jednoduchý postup přípravy sloučenin s oktahydrobenzo[*a*]azulenovým skeletem.

2. Byla vyvinuta nová metoda syntézy karbocyklických sloučenin obsahujících kondenzovaný bicyklo[6.3.0]undekanový nebo bicyklo[6.4.0]dodekanový skelet. Metoda byla založena na reakci bicyklických zirkonacyklopentenů, jež byly připraveny z odpovídajících enynů a Negishiho činidla, s nadbytkem allylchloridu v přítomnosti katalytického množství chloridu měďného, za vzniku 1,9-dekadienů. Následné kruhotvorné metatáze katalyzované komplexem Ru poskytly cílové bicyklické sloučeniny s bicyklo[6.3.0]undekanovým a bicyklo[6.4.0]dodekanovým skeletem. Kromě toho bylo dosaženo selektivní monoallylace s sp^2C-Zr vazbou bicyklického zirkonacyklopentenu, která umožnila zavedení jiné funkční skupiny na sp^3C atom. To umožnilo nastínit alternativní cestu k přípravě sloučenin s bicyklo[6.3.0]undekanovým skeletem nesoucím substituent na 8-členném kruhu.

3. Pokusy využít cyklizaci patřičně substituovaných enynů redukovaným zirkonocenem pro přípravu pokročilého meziproduktu vhodného pro syntézu asteriscanolidu nebyly úspěšné. Použití alternativní metody cyklizace založené na využití nízko–valentní sloučeniny titanu rovněž nevedly ke vzniku očekávaných produktů. Ačkoliv tato část doktorského projektu nebyla po syntetické stránce úspěšná, byly získány cenné poznatky, které mohou najít využití v budoucích pokusech o syntézu asteriscanolidu.

4. Byla vyvinuta nová třístupňová syntéza 1,2–disubstituovaných cyklopentadienů využívající katalytických přeměn alkynů. Syntéza byla založena na: a) bromallylaci alkynů katalyzované komplexy Pd, b) cross–couplingové reakci katalyzované komplexy Pd a c) kruhotvorné metatetické reakci katalyzované komplexy Ru. Vybrané cyklopentadieny byly převedeny na cyklopentadienylové anionty a ty reakcí s příslušnými solemi železa, manganu či rhenia poskytly ferroceny, cymantren a cyrhetry.