

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

ÚSTAV ORGANICKÉ CHEMIE A
TECHNOLOGIE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2023

Bc. PAVEL KRYL

Univerzita Pardubice
Fakulta Chemicko-Technologická
Ústav Organické Chemie a Technologie

Syntéza a fotoizomerizace 1-(fenanthren-4-yl)-2-fenyldiazenů

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Pavel Kryl

Vedoucí práce: prof. Ing. Jiří Hanusek PhD.

2023

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Institute of Organic Chemistry and Technology

Synthesis and photoisomerization of 1-(phenanthren-4-yl)-2-phenyldiazenes

Diploma Thesis

Author: Bc. Pavel Kryl

Supervisor: prof. Ing. Jiří Hanusek PhD.

2023

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Pavel Kryl**
Osobní číslo: **C21503**
Studijní program: **N0531A130047 Organická chemie a technologie**
Specializace: **Organická chemie**
Téma práce: **Syntéza a fotoizomerizace
1-(fenanthren-4-yl)-2-fenyldiazenů**
Téma práce anglicky: **Synthesis and photoisomerization of 1-(phenanthren-4-yl)-2-phenyl-
diazenes**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši, týkající se přípravy substituovaných fenanthrenů a aromatických azosloučenin, u nichž zvláště diskutujte jejich *E*-/*Z*-izomerii.
2. Připravte 1-(fenanthren-4-yl)-2-fenyldiazen, 1-(1-methylfenanthren-4-yl)-2-fenyldiazen a 1-(1-methoxyfenanthren-4-yl)-2-fenyldiazen popřípadě jejich na benzenovém jádře *m*-disubstituované deriváty (celkem minimálně 4 sloučeniny).
3. S použitím spektrálních metod (¹H NMR resp. UV-VIS) studujte u připravených látek podmínky vzájemné interkonverze (*Z*)-a (*E*)-konfigurace azoskupiny.
4. Alespoň u jednoho připraveného derivátu proveďte možnost aktivace vazby C-H, sousedící s azoskupinou, a to v závislosti na konfiguraci azoskupiny.
5. Výsledky zpracujte formou závěrečné práce v souladu se Směrnicí UPCE č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy: **doporučený rozsah 50 stran**
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:
veškerá dostupná odborná literatura

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Jiří Hanusek, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji: Práci s názvem „Syntéza a fotoizomerizace 1-(fenanthren-4-yl)-2-fenyldiazenu“ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

Poděkování

První a největší poděkování patří prof. Ing. Jiřímu Hanuskovi, Ph. D. za předané znalosti a za trpělivost při odborném vedení této diplomové práce.

Další díky patří také mým kolegům z ÚOChT, především pak Ing. Lukáši Markovi a doc. Ing. Jiřímu Váňovi, Ph. D. za výpomoc při řešení výzkumných problémů.

Nakonec nelze vynechat poděkování celé mé rodině, za mentální a finanční podporu při mých pěti letech studia, bez nich by tato diplomová práce nevznikla.

Anotace

V teoretické části této diplomové práce jsou diskutovány vlastnosti aromatických diazenů, se zaměřením na jejich (*E*)- a (*Z*)- izomerii, dále možnosti jejich přípravy. Následně jsou probírány možnosti přípravy substituovaných fenanthrenů pomocí substitučních, cykloadičních a cyklizačních metod. Nakonec jsou probírány C-H aktivace pomocí přechodných kovů na aromatických diazenech.

Experimentální část se zabývá přípravami substituovaných 1-(fenanthren-4-yl)-2-fenyldiazenů různými metodikami. Bylo připraveno celkem 7 nových 1-(fenanthren-4-yl)-2-fenyldiazenů. Tyto látky byly charakterizovány technikami ^1H a ^{13}C NMR, HRMS, bodem tání a elementární analýzou. Dále byla změřena jejich fotoizomerizace a tepelná izomerizace technikami UV/VIS a ^1H NMR spektroskopie. Nakonec byla na některých substrátech prozkoumána možnost jejich C-H aktivace pomocí $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, monitorována ^1H NMR technikou.

Klíčová slova

fotoizomerizace, tepelná izomerizace, azolátky, aromatické diazeny, C-H aktivace, 1-(fenanthren-4-yl)-2-fenyldiazen

Annotation

Theoretical part of this thesis is dedicated to discussing the properties of aromatic diazenes, with special interest in their (*E*)- and (*Z*)- forms and methods of their synthesis. Furthermore the theoretical part also contains methods of synthesis of substituted phenanthrenes by substitution, cycloaddition and cyclisation reactions. Lastly C-H activations of aromatic diazenes by means of transition metals are discussed.

Experimental section contains the synthesis of substituted 1-(phenanthrene-4-yl)-2-phenyldiazenes by various means. Overall 7 new substituted 1-(phenanthrene-4-yl)-2-phenyldiazenes were prepared. The compounds were characterised by ^1H and ^{13}C NMR, HRMS, melting point and elementary analysis. Next their photoisomerisation and thermal isomerisation were studied by means of UV/VIS spectroscopy and NMR spectroscopy. Lastly C-H activation by $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ was studied on some of the compounds by means of ^1H NMR spectroscopy.

Keywords

photoisomerisation, thermal isomerisation, azocompounds, aromatic diazenes, C-H activation, 1-(phenanthrene-4-yl)-2-phenyldiazene

Seznam použitých zkratek

IUPAC	z angl. <u>I</u> nternational <u>U</u> nion of <u>P</u> ure and <u>A</u> pplyed <u>C</u> hemistry, Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
UV/VIS	z angl. Ultra-Violet/Visible light spectrophotometry, spektrofotometrie ultrafialového a viditelného světla
NMR	z angl. Nuclear Magnetic Spectroscopy, nukleární magnetická spektroskopie
Boc	chránící skupina <i>t</i> -butyloxykarbonyl
Ar	Aryl
PE	petrolether
NBS	<i>N</i> -bromsukcinimid
MeCN	acetonitril
DBU	2,3,4,6,7,8,9,10-oktahydropyrimido[1,2- <i>a</i>]azepin
DCM	dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
DIBAL	diisobutylaluminiumhydrid
KHMDS	bis(trimethylsilyl)amid draselný
THF	tetrahydrofuran
DCE	1,2-dichlorethan
RT	z angl. Room Temperature, laboratorní (doslovně pokojová) teplota
AIBN	2,2'-azobis(2-methylpropanitril)
LG, FG	z angl. Leaving Group, Functional group. Odstupující a funkční skupina
MALDI	Matricí asistovaná laserová desorpce/ionizace

FT-IR	z angl. Fourier-transform infrared spectroscopy, infračervená spektroskopie vyhodnocená Fourierovou transformací
TLC	z angl. Thin Layer Chromatography, chromatografie na tenké vrstvě
MSA	z angl. <u>M</u> ethane <u>s</u> ulphonic <u>a</u> cid, methansulfonová kyselina
BINAP	2,2'-Bis(difenylfosfino)-1,1'-binaftyl
DEAD	Diethyl diazendikarboxylát

OBSAH

ÚVOD	13
1. TEORETICKÁ ČÁST	15
1.1. Aromatické diazeny	15
1.2. Fenanthren a jeho substituční deriváty	26
1.3. (<i>E</i>)-/(<i>Z</i>)- Izomerie aromatických diazenů	35
1.4. C–H aktivace	37
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	43
2.1. Přístrojové vybavení	43
2.2. Substráty a činidla	44
2.3. Syntézy vedoucí k substituovaným fenanthrenům	45
2.4. Syntézy substituovaných diazenů	49
2.5. Fotoizomerizační a C-H aktivační experimenty	58
3. VÝSLEDKY A DISKUZE	60
3.1. Syntézy substituovaných fenanthrenů	60
3.2. Syntézy substituovaných 1-fenyl-2-(fenanthren-4-yl)diazenů	68
3.3. Fotoizomerizace a tepelná izomerizace připravených diazenů	70
3.4. C–H aktivační experimenty	80
ZÁVĚR	86
POUŽITÁ LITERATURA	88
PŘÍLOHY	100

ÚVOD

Aromatické diazeny, neboli aromatické azosloučeniny, jsou známy již od druhé poloviny 19. století. V roce 1858 experimentoval *Peter Griess* s diazoniovými solemi, vygenerovanými probubláváním alkoholických roztoků anilinů oxidem dusnatým. Svou práci pak v roce 1862 rozšířil o azokopulační reakce¹, kterými dokázal připravit sytě červené látky, objeveny v roce 1834 méně známým chemikem, *Eilardem Mitscherlichem*. Jednalo se o azosloučeniny, dnes je však na základě názvoslovného doporučení IUPAC² preferován systematický název diazeny. V literatuře se lze také setkat s nesprávným označením této skupiny látek jako azobenzeny. Pro svou neobyčejnou škálu barevnosti a stabilitu našly diazeny rychle uplatnění jako barviva³, pigmenty a pH indikátory⁴. V současnosti je spektrum využití diazenů mnohem širší a zahrnuje například i použití jako média pro uchovávání dat⁵, energetické materiály⁶, materiály pro akumulaci energie⁷, fotopřepínatelné molekuly⁸, v medicíně jako léčiva⁹ či pomocná činidla pro tvorbu lipozomů¹⁰ (**Schéma 1**) a v kombinaci s polymery i jako světlem poháněné motory¹¹.

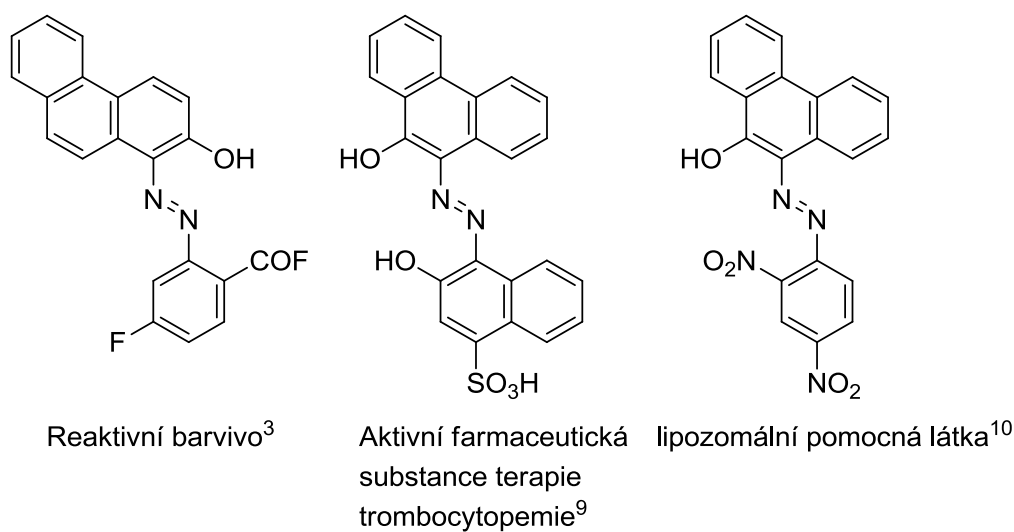


Schéma 1: Příklady využití aromatických diazenů obsahujících fenanthrenový skelet.

Díky své chemické odolnosti a vysoké fotostabilitě jsou aromatické diazeny hojně studovány jako tzv. fotopřepínatelné molekuly. Jedná se o molekuly, které dokážou při vystavení elektromagnetickému záření reverzibilně měnit svou chemickou strukturu, v tomto případě svou konfiguraci na dvojnou vazbu. Toho lze využít nejen v tzv. „molekulárních strojích“¹², ale také se jedná o hojně studovanou kapitolu v medicíně¹³.

Cílem této diplomové práce je proto syntéza nových fenanthrenových derivátů diazenů a studium jejich reverzibilního fotopřepínání pomocí UV/VIS záření nebo jejich termická izomerizace.

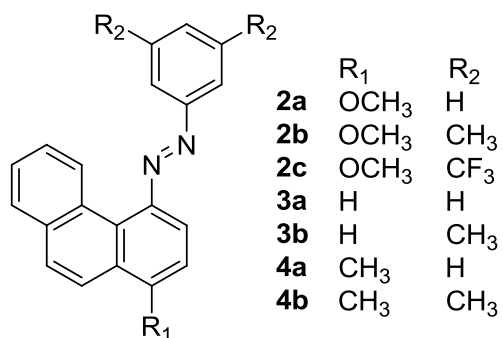


Schéma 2: Obecný vzorec syntetizovaných diazenů.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Aromatické diazeny

Aromatické diazeny jsou látky, obsahující ve své struktuře obecný motiv Ar-N=N-Ar . Kromě aromatických diazenů existují i alifatické diazeny a alifaticko-aromatické diazeny, které však nejsou tématem této diplomové práce. Obecně se jedná o látky se silným absorpčním pásem ve viditelné oblasti elektromagnetického spektra, a druhým, méně intenzivním absorpčním pásem v UV oblasti, které souvisejí s přítomností chromoforní diazenové skupiny.

Aromatické diazeny lze syntetizovat řadou odlišných přístupů, z nichž mezi nejdůležitější patří azokopulační reakce, *Baeyerova-Millsova* reakce, redukční coupling aromatických nitrosloučenin, oxidativní coupling anilinů a cross-couplingové reakce. Méně používanými metodami jsou například *Wallachova* reakce azoxybenzenů, redukce azoxybenzenů, dehydrogenace arylhydrazinů, triazenový přesmyk a další¹⁴.

1.1.1. Přípravy aromatických diazenů

Azokopulační reakce

K osvědčeným a jednoduchým způsobům syntézy diazenů patří azokopulační reakce, pomocí kterých je připravována drtivá většina prakticky využívaných organických azobarviv. Jedná se o reakci elektrofilní aryldiazoniové soli, vznikající zpravidla diazotací aromatického aminu za nízké teploty, s elektronově bohatým aromátem – nejčastěji fenolem nebo terciárním aromatickým aminem. Aryldiazoniové soli jsou často termicky nestabilní, a proto se většinou v čistém stavu neizolují. Výjimkou jsou diazoniové soli, obsahující nekoordinující aniont (tetrafluoroborát, hexafluorofosfát aj.), které jsou rovněž ve vodě málo rozpustné a lze je snadno získat filtrací. I s těmito pevnými solemi je však potřeba zacházet opatrně, a to pro jejich třaskavost¹⁵. Diazotace a azokopulace (resp. jiné reakce diazoniových solí) se proto často provádějí v tzv. „one-pot“ uspořádání. Z pohledu elektrofilních substitucí se diazoniový kationt řadí mezi slabé elektrofilní, tudíž je při azokopulaci nutné volit substrát s jedním nebo více elektrondonorními substituenty.

Rychlost azokopulační reakce je silně závislá na pH prostředí, ve kterém tato reakce probíhá. V příliš alkalickém prostředí ($\text{pH} > 10$) dochází ke vzniku diazohydroxidu, který je

dalším zvyšováním pH deprotonován až na diazotát; obě uvedené formy jsou z pohledu azokopulace nereaktivní. Kromě činidla je třeba také zohlednit acidobazické vlastnosti substrátu, protože mezi nejčastěji používané elektrondonorní skupiny na substrátu patří skupiny hydroxy, alkoxy, dialkylamino a amino. Při azokopulaci na substrát obsahující hydroxyskupinu (fenoly), je vhodné udržovat pH prostředí co nejbližší pK_a substrátu, čímž se zvýší jeho reaktivita (vygenerováním elektronově bohatšího fenolátu). Při azokopulaci na substrát, obsahující amino či dialkylamino skupinu, je vhodné udržovat pH prostředí mezi pK_a (protonovaného aminu) +1 a pH 10. Analogicky lze odhadnout podmínky i pro méně časté substituenty¹.

Jedna z prvních syntéz diazenů, obsahujících fenanthrenový zbytek, byla popsána¹⁶ v roce 1902. Azokopulací fenanthren-3-olu ve vodném pufru, tvořeném systémem $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ pomocí diazotované 4-aminobenzensulfonové kyseliny byla připravena 4-(3-hydroxyfenanthren-4-yl)benzensulfonová kyselina ve formě červených krystalů.

V následujících letech byly dále popsány syntézy, využívající obdobné podmínky. V roce 1931 byla popsána¹⁷ azokopulace 4-nitrofenyldiazoniové sole s 3-retenolem, 6-retenolem a 9-retenolem (kde reten = 1-methyl-7-isopropylfenanthren) v uhličitanovém pufru (**Schéma 3**).

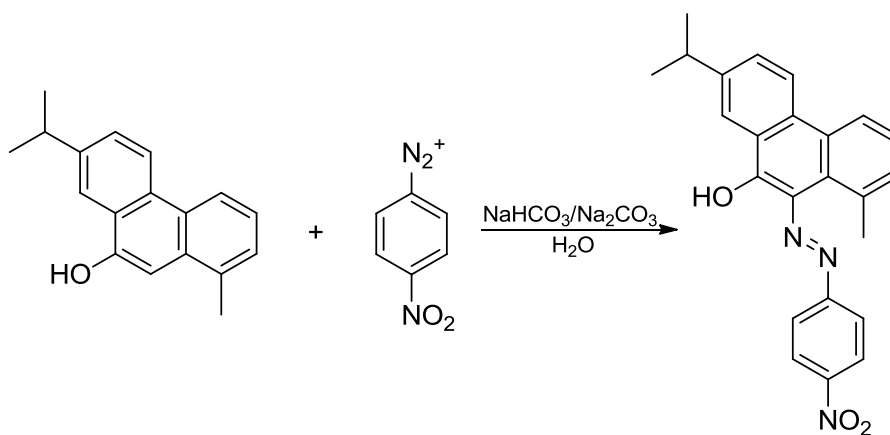


Schéma 3: Azokopulace na 9-retenol.

V roce 1952 byla popsána syntéza povrchově aktivních diazenů, obsahující různé aromatické systémy, od kresolů přes naftoly až po fenanthren-3-ol. Azokopulace probíhala přikapáváním diazoniových solí, odvozených od 4-dodecyloxyanilinu nebo 4-hexadecyloxyanilinu do bazického vodného roztoku příslušného fenolu¹⁸.

Následně byla v roce 1971 popsána syntéza 1-(1-hydroxyfenanthren-4-yl)-2-fenyldiazenu z fenanthren-1-olu, 1-(4-hydroxyfenanthren-1-yl)-2-fenyldiazenu z fenanthren-4-olu a dvojnásobná azokopulace¹⁹.

Baeyerova-Millsova reakce

V roce 1874 se německý chemik *Adolf Baeyer*²⁰ pokoušel syntetizovat nitrosobenzen a nitrosoaftalen z benzenu a naftalenu. Ačkoliv se mu nepodařilo tyto látky izolovat v čistém stavu, dokázal je nakonec připravit v přijatelné čistotě v roztoku, se kterým poté dále prováděl experimenty. Jedním z experimentů, byla redukce pomocí cínu a kyseliny chlorovodíkové, čímž došlo k částečnému vzniku anilinu, který po zahřívání surové reakční směsi s kyselinou octovou poskytl difenyldiazen.

Inspirován tímto objevem, *Charles Mills*²¹ prozkoumal možnosti tvorby diazenů ze substituovaných anilinů. Při použití ledové kyseliny octové jako rozpouštědla a čistých nitrosoaromátů, se jeho publikované výtěžky často blížily teoretickému maximu.

Samotný mechanismus *Baeyerovy-Millsovy* reakce je znázorněn na **Schématu 4**, kde v prvním kroku dochází k nukleofilnímu ataku volného elektronového páru anilinového dusíku na elektronově deficitní dusík nitrososloučeniny. Druhým krokem je přesmyk na protonu *N*-hydroxy hydrazin, který v kyselém prostředí rychle dehydratuje na finální diazen²².

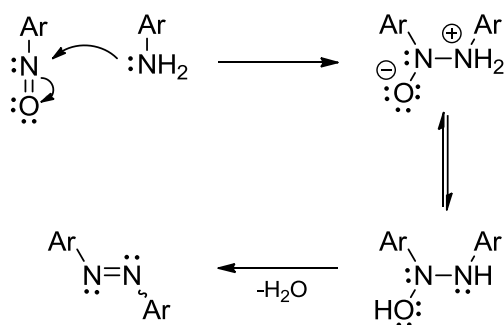


Schéma 4: Reakční mechanismus *Baeyerovy-Millsovy* reakce.

V literatuře je popsáno nespočet syntéz, používajících základní reakční schéma *Baeyerovy-Millsovy* reakce, většinou poskytujících substituované difenyldiazeny, které nelze připravit azokopulací. Modernější způsoby provedení reakce jako výchozí látky pro tvorbu aromatických nitrosloúčenin používají aromatické hydroxylaminy s celou řadou oxidačních činidel, a probíhají jak v heterogenním, tak i homogenním prostředí.

Mezi dobrá oxidační činidla se řadí sloučeniny šestimocného chromu, například $K_2Cr_2O_7$ ²³, pyridinium-chlorchromát²⁴ či CrO_3 ²⁵. K dalším často využívaným oxidačním činidlům patří také sloučeniny manganu, například MnO_2 ²⁶ nebo poněkud exotičtější činidla, jako je oxaziridinium-tetrafluoroborát odvozený od *N*-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinu²⁷.

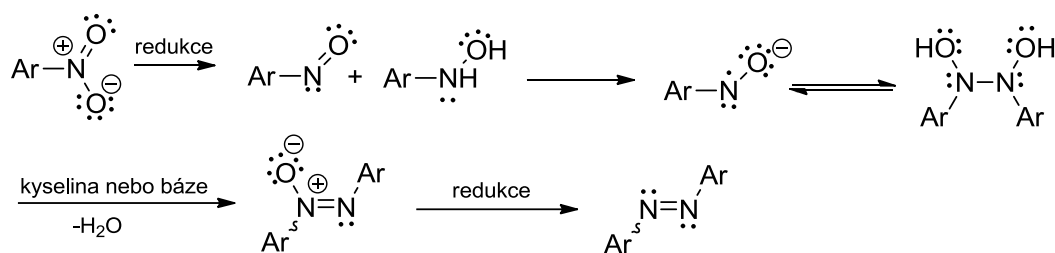
Modifikovaná metoda s velmi dobrými výtěžky byla popsána v roce 1999²⁸. Potřebná nitrososloučenina byla získána ve dvou krocích, zahrnujících nejprve redukci nitroskupiny na hydroxylamin pomocí fosforanu sodného za katalýzy Pd/C a z něj byl následně mírnou oxidací při $-78\text{ }^\circ\text{C}$ pomocí *t*-butyl hypochloritu generována požadovaná nitrososloučenina, která dále reagovala se substituovanými aniliny v kyselině octové s výtěžky nad 80 %.

V roce 1995 byla popsána metoda oxidace hydroxylaminů na nitrososloučeniny pomocí peroxidu vodíku za katalýzy methylrhenium trioxidu²⁹. Oxidace na nitrososloučeninu probíhala ve většině případů v dobrém výtěžku (více než 80 %) a samotná tvorba diazenu probíhala s obdobnými výtěžky (50-90 %).

Jako oxidační činidlo pro tvorbu nitrosoderivátu byl v roce 2004 použit hexahdrát chloridu železitého ve vodném roztoku ethanolu při $-15\text{ }^\circ\text{C}$ pod interní atmosférou dusíku³⁰. Uvedený výtěžek celé sekvence, zahrnující redukci nitroderivátu na hydroxylamin a následnou oxidaci na nitrosoderivát činil 73 %. Samotná *Baeyerova-Mills*ova reakce však probíhala ve výtěžku pouhých 19 %.

Reduktivní coupling aromatických nitrosloúčenin

Jedná se o reakci, při níž se za pomoci redukčního činidla tvoří z aromatických nitrosloúčenin symetrické diazeny. Navržený reakční mechanismus³¹ (Schéma 5) zahrnuje redukci výchozí nitrosloúčeniny na směs nitroso- a hydroxylaminosloúčeniny. Dalším krokem je synproporcionace na radikál, případně radikál-anion odvozený od hydroxylaminu, který následně dimerizuje na *N,N'*-dihydroxyderivát. Tento velmi nestabilní intermediát snadno dehydratuje jak bazicky, tak kyselě na příslušnou azoxylátku, která je dále redukována na příslušný diazen (Schéma 4).



Často používanými redukčními činidly jsou komplexní hydridy, mezi nimiž mají výsadní postavení NaBH_4 a LiAlH_4 . Přes jejich omezenou kompatibilitu s některými substráty je lze volbou správných reakčních podmínek pro tento typ reakce využít. Například v roce 2015 byl popsán³² reductivní coupling substituovaných nitrobenzenů pomocí NaBH_4 za katalýzy nanočásticemi bismutu (BiNPs) (Schéma 6).

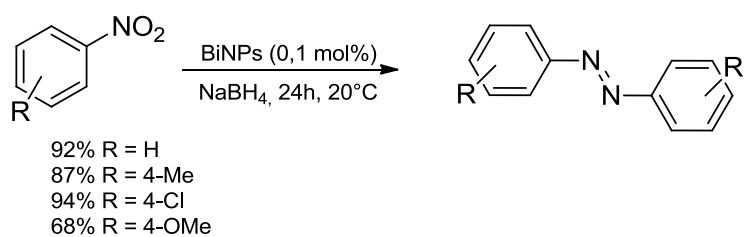


Schéma 6: Coupling substituovaných nitrobenzenů pomocí NaBH_4/Bi .

Lithium-aluminium hydrid lze opět použít jako silné a účinné činidlo pro syntézu symetrických difenyldiazenů, substituovaných dusíkatými heterocykly o různém počtu atomů³³ (Schéma 7).

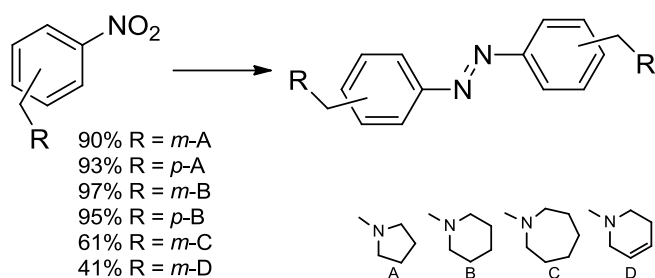


Schéma 7: Reduktivní coupling nitroarenů pomocí LiAlH₄.

Reakce však nemusí probíhat působením tak silných redukčních činidel jako jsou komplexní hydridy. Pro průběh reakce často stačí i slabá redukční činidla, jako je glukosa. Metoda, která využívá redukčních vlastností tohoto redukujícího monosacharidu byla popsána³⁴ v roce 2017. Bez přístupu vzduchu v prostředí vodného NaOH byla zahřívána směs 4-nitrobenzoové kyseliny a glukosy s výtěžkem 76 % (**Schéma 8**).

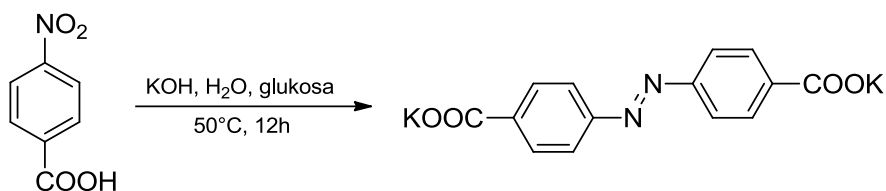


Schéma 8: Redukční coupling 4-nitrobenzoové kyseliny pomocí glukosy.

Volbou substrátu se dvěma nitroskupinami na koncích delšího řetězce lze reductivní coupling využít také k vytvoření větších cyklů, v nichž je diazenová skupina součástí vzniklého makrocyklu. Příkladem je syntéza³⁵ funkcionalizovaných azo-crown etherů, která byla popsána v roce 2013. V této práci byla popsána syntéza makrocyklu s diazenovou vazbou reductivním couplingem příslušného dinitroderivátu pomocí chloridu cínatého s výtěžkem 30 % (**Schéma 9**).

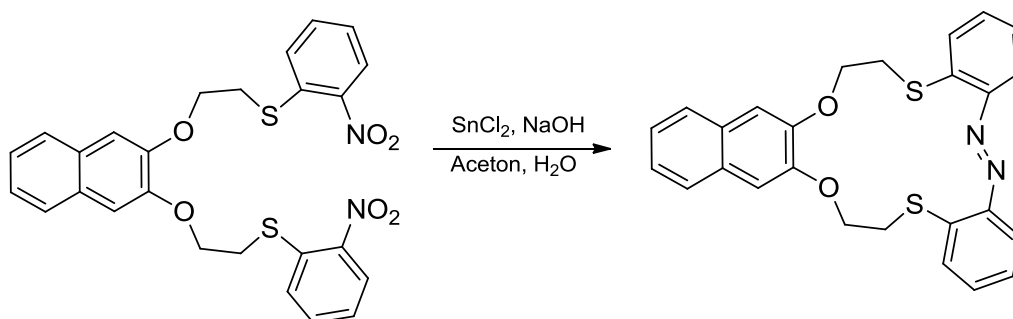


Schéma 9: Reduktivní cyklizační coupling provedený pomocí SnCl₂.

Oxidativní coupling aromatických aminů

Původně byla tato reakce sledována elektrochemickými metodami, z důvodu lepšího poznání vzniku vedlejších produktů při některých oxidacích anilinů. Bylo však zjištěno, že ji lze v celkem dobrém výtěžku používat i pro syntézu symetrických diazenů. Od roku 1972, ve kterém vyšel původní článek *Wawzonka et al*³⁶, bylo objeveno mnoho oxidačních systémů s dostatečnou selektivitou vzniku diazenů.

V původní publikaci *Wawzonek et al* studovali závislost reakce na substituci anilinů, použitím rozpouštědla, elektrolytu a atmosféře. Kromě vzniku požadovaných diazenů (**Tabulka 1**) taktéž docházelo ke tvorbě tzv. azofeninů a benzochinon-diiminů (**Schéma 10**).

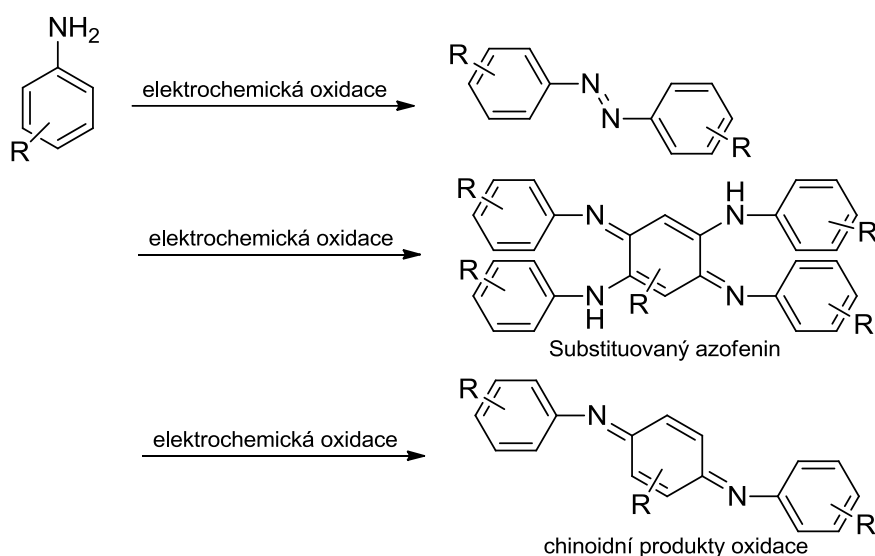


Schéma 10: Elektrochemický oxidační coupling substituoovaných anilinů.

R	m [g]	atmosféra	rozpouštědlo	V [ml]	elektrolyt	U [V]	I [A]	t [h]	výtěžek
H	10	vzduch	H ₂ O	160	1M KOH	8	1	4	21 %
H	10	inert	H ₂ O	160	1M KOH	8	1	4	8 %
H	8	inert	1:2 H ₂ O:CH ₃ CN	150	0,5M KOH	15	0,4	10	4 %
H	8	vzduch	1:2 H ₂ O:CH ₃ CN	180	0,5M KOH	15	0,4	10	9 %
4-NO ₂	2	inert	3:5 H ₂ O:CH ₃ CN	100	0,5M NaOAc	15	0,5-0,1	3	3 %
2,4-NO ₂	2	inert	3:5 H ₂ O:CH ₃ CN	160	0,5M NaOAc	15	0,5-0,1	3	38 %
2,4-NO ₂	1	inert	1:3 H ₂ O:DMF	100	0,5M NaNO ₃	10	0,1-0,01	6	31 %
2,4-NO ₂	2	inert	2:1 H ₂ O:DMF	100	1M NaNO ₃	10	0,1	7	38 %
2,4,6-NO ₂	1	inert	5:2 DMF:Py	120	0,5M NaNO ₃	10	0,05	6	48 %

Tabulka 1: Podmínky a výtěžky elektrochemických oxidací.

Pro oxidace lze opět využít dobře známá a snadno dostupná činidla, jako jsou sloučeniny manganu. Například v roce 2013 byla popsána metoda oxidativního couplingu 4-brom-2-fluoranilinu za použití MnO_2 v toluenu³⁷ při 70 °C s výtěžkem 87 %. Poněkud méně běžné jsou oxidace pomocí oxidu manganitého, který byl v roce 2016 využit pro syntézu celé řady substituovaných diaryldiazenů ve vřoucím toluenu za přístupu vzduchu³⁸ (**Schéma 11**).

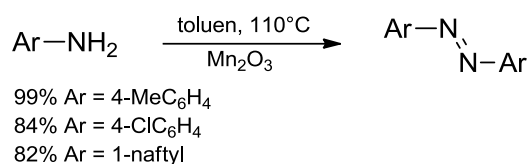


Schéma 11: Oxidativní coupling pomocí oxidu manganitého.

K dalším hojně používaným oxidačním činidlům patří peroxidy, a to jak organické, tak anorganické. Jako příklad³⁹ lze uvést oxidativní coupling 2-fenylethynylbenzenaminu pomocí *t*-BuOOH, provedený v roztoku 1,2-dichlorethanu při 80 °C s výtěžkem 35 % (**Schéma 12**).

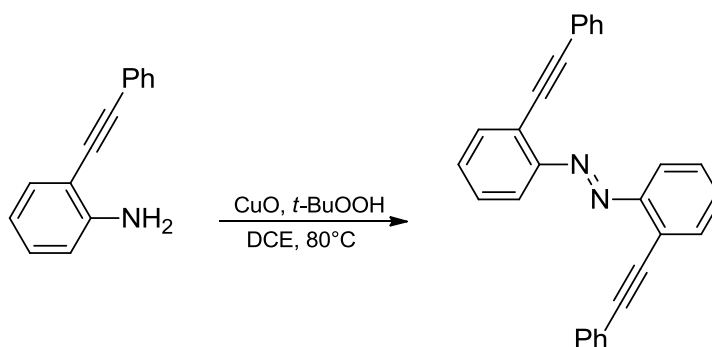


Schéma 12: Oxidativní coupling pomocí *t*-BuOOH.

Oxidativní coupling aromatických aminů lze také provést peroxidem vodíku bez použití rozpouštědla, na silikagelu, funkcionalizovaném pomocí $-\text{SO}_3\text{H}$ skupin⁴⁰. Tímto postupem byl připraven 1,2-bis(flouren-2-yl)diazen ve výtěžku 82 % (**Schéma 13**).

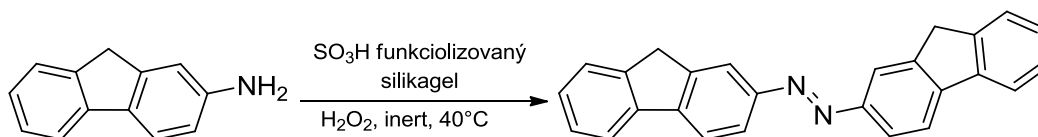


Schéma 13: Oxidativní coupling bez použití rozpouštědla.

Dehydrogenace *N,N'*-diarylhydrazinů

Dehydrogenace, tedy vlastně oxidace *N,N'*-diarylhydrazinů na diaryldiazeny je termodynamicky výhodná reakce, při které dochází ke konjugaci dvou oddělených aromatických systémů jednoho substrátu (**Schéma 14**). Energetická výhodnost reakce má tudíž za následek její snadný průběh i za použití slabých oxidačních činidel, v řadě případů oxidace probíhá dokonce samovolně, působením atmosférického kyslíku.

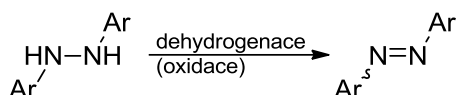


Schéma 14: Obecné schéma dehydrogenace *N,N'*-diarylhydrazinů.

Existuje celá řada popsaných činidel, vhodných pro dehydrogenace, resp. oxidace *N,N'*-diarylhydrazinů. Jako příklad lze uvést PbO_2 ⁴¹, MnO_2 ⁴², FeCl_3 ⁴³, $\text{NaClO}/\text{NaBrO}$ ^{44a,b}, CrO_3 ⁴⁵ či kyselina trichlorisokyanurová⁴⁶.

Kromě stechiometrických činidel jsou v literatuře popsány také oxidativní dehydrogenace pomocí katalytických systémů se vzduchem, například Eosin Y v bazickém prostředí⁴⁷, Al_2O_3 s KF ⁴⁸, I_2 ⁴⁹ nebo Cu_2X_2 ⁵⁰. Dále je popsáno využití katalytických systémů $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$ ⁵¹, 2,4,6-trifenylfenol/ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ⁵² či prostá dehydrogenace na Pd/C a komplexech palladia⁵³.

Redukce azoxysloučenin

Aromatické diazeny lze připravit také redukcí azoxysloučenin vhodnými redukčními činidly (**Schéma 15**). Samotné symetrické azoxysloučeniny lze připravit v dobrých výtěžcích redukcí substituovaných nitroarenů například pomocí Mn ve vodném roztoku CH_3COOH a THF ⁵⁴, nanočásticemi Au v *iPrOH*⁵⁵, BiCl_3 se Zn ⁵⁶, či oxidací substituovaných arylaminů pomocí KMnO_4 ⁵⁷, Oxonem⁵⁸ nebo H_2O_2 a SeO_2 ⁵⁹. Jedná se také o vedlejší produkt *Baeyerovy-Millsovy* reakce. V literatuře jsou uvedeny syntézy aromatických diazenů z azoxysloučenin využívající činidla jako jsou CuX a jejich komplexy se Zn nebo Al⁶⁰, AlI_3 v MeCN ⁶¹, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ nebo $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ⁶², trifenylfosfinem⁶³, hydrazin hydrátem a práškovým Al⁶⁴ a mnoho dalších.

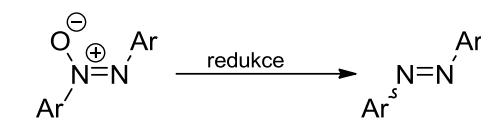


Schéma 15: Obecné schéma redukce azoxysloučenin.

Cross-couplingové reakce

K přípravě aromatických diazenů lze využít také reakce typově podobné *Buchwaldově-Hartwigově* aminaci^{65a,b}. Základní varianta *Buchwaldovy-Hartwigovy* aminace zahrnuje reakci aminu s arenem, obsahujícím dobrý nukleofug. Reakce probíhá za katalýzy Pd-komplexy v bazickém prostředí (**Schéma 16**). Pokud je namísto aminu použit vhodně substituovaný derivát hydrazinu, vznikají 1,2-disubstituované hydraziny, které lze oxidací snadno převést až na požadovanou azosoučineninu. U většiny *N*-arylhydrazinů je většinou nutné blokovat dusík nesoucí arylskupinu „Boc“ skupinou, protože ve většině případů probíhá coupling přednostně na tento atom dusíku. Po couplingu následuje odstranění Boc-skupiny a výše zmíněná oxidace vzniklého 1,2-diarylhydrazinu na 1,2-diaryldiazen.

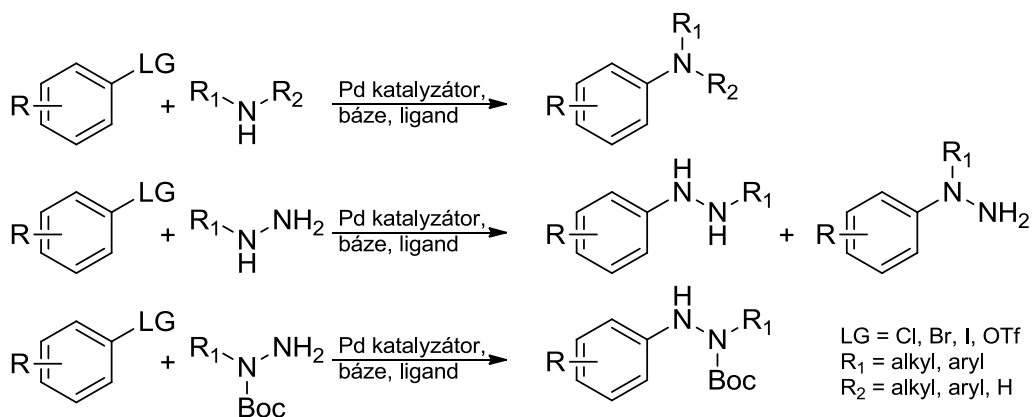


Schéma 16: Základní schéma *Buchwaldovy-Hartwigovy* aminace a její varianty s hydraziny.

V roce 2004 byla popsána⁶⁶ syntéza celé řady substituovaných 1,3,5-tris(aryldiazenyl)benzenů, využívající couplingové reakce mezi 1,3,5-tribrombenzenem a Boc chráněnými arylhydraziny za katalýzy *in situ* vygenerovaným komplexem Pd[P(*t*-Bu)₃]₄ v toluenu s Cs₂CO₃ jako bází. Následná deproteckce a oxidace byla provedena pomocí Cu₂I₂ a Cs₂CO₃ za zvýšené teploty. Uvedené výtěžky samotného couplingu se blížily teoretickému, s výjimkou Boc chráněného 4-nitrofenylhydrazinu. Uvedené výtěžky včetně následné deproteckce a oxidace jsou uvedeny ve **Schématu 17**.

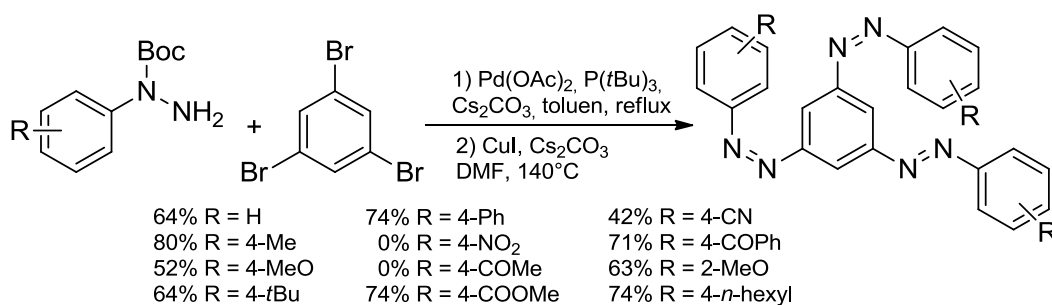


Schéma 17: Syntéza 1,3,5-tris(aryldiazenyl)benzenů.

Reakce za prakticky identických podmínek byly poté použity v roce 2011 pro syntézu 1,4-(fenyldiazenyl)benzenů⁶⁷, případně v roce 2021 pro syntézu fotopřepínatelného komplexu, aktivujícího kannabinoidní receptor 2 (CB2)⁶⁸. Kromě oxidace a deprotektce pomocí CuI a Cs₂CO₃ byl rovněž využit systém *N*-brosukcinimid v pyridinu^{69a,b}.

V literatuře je uvedena také reakce substituovaného chromenonu s neochráněným arylhydrazinem za katalýzy Pd(OAc)₂ a BINAP v toluenu s Cs₂CO₃. V této publikaci však explicitně není uvedena oxidace vzniklého aromatického hydrazinu⁷⁰.

1.2. Fenanthren a jeho substituční deriváty

Fenanthren je polycyklická aromatická sloučenina, složená ze tří *ortho*-anelovaných benzenových jader, jedná se o nejjednoduššího zástupce tzv. fenacenů. V minulosti se fenanthren také nesprávně označoval jako [3]helicen, i když podle nomenklatury IUPAC² se za helicity považují pouze látky s 5 a více angulárně anelovanými benzenovými jádry. V průmyslovém měřítku se samotný fenanthren získává z černouhelného dehtu, laboratorní metody se zaměřují spíše na přípravu jeho substituovaných derivátů, a jejich příklady jsou uvedeny v následující kapitole. Substituční deriváty fenanthrenu, obzvláště odvozené chinony našly uplatnění v medicíně⁷¹, bateriích⁷² či jako výchozí látky při syntéze steroidních látek⁷³.

Syntetické metody, vedoucí k derivátům fenanthrenu lze rozdělit do dvou základních skupin. První zahrnuje zavádění a obměny funkčních skupin na již existujícím fenanthrenovém skeletu a druhá pak zahrnuje metody konstrukce samotného fenanthrenového skeletu, často i v kombinaci se zavedením substituentů do různých poloh.

1.2.1. Přípravy substituovaných fenanthrenů

Funkcionalizace fenanthrenového skeletu

Substituované fenanthreny lze v některých případech připravit z fenanthrenu přímo pomocí elektrofilní aromatické substituce. Elektrofilní aromatické substituce, probíhající na kondenzovaných aromatických systémech jsou však často problematické z pohledu regioselektivity reakce. Pouhou monosubstitucí fenanthrenového skeletu lze získat celkem 5 různých konstitučních izomerů (**Schéma 18**). Z četné literatury^{74a-c} je navíc zřejmé, že preference jednotlivých poloh silně závisí na použitém elektrofilu, avšak jako nejreaktivnější se obecně jeví poloha 9, následovaná polohami 1 a 3 o srovnatelné reaktivitě. Minoritními produkty substituce bývají ty, nesoucí substituenty v polohách 2 a 4.

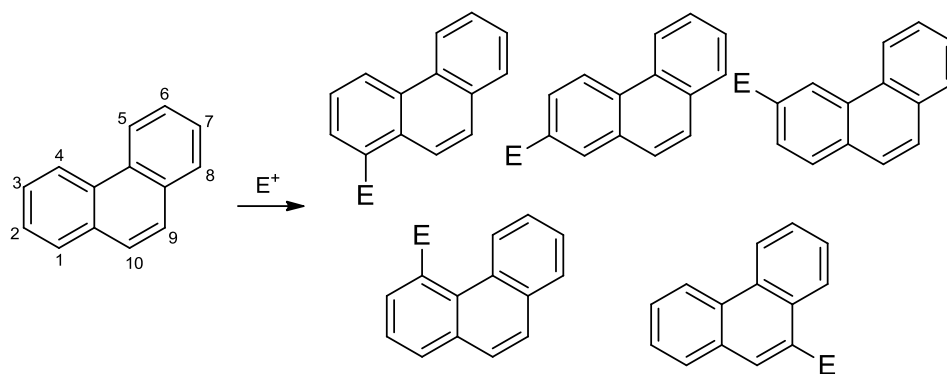


Schéma 18: Obecná reakce elektrofilní monosubstituce fenanthrenu.

Přímé substituce na fenanthrenu jsou z výše uvedených důvodů spíše prováděny v kilogramových množstvích, při kterých je možná izolace minoritních izomerů ve vážitelném množství. Elektrofilní substituce na fenanthrenu byla intenzivně studována zhruba od poloviny minulého století. V roce 1956 byla popsána nitrace fenanthrenu kyselinou dusičnou v acetanhydridu⁷⁵ při teplotách 0 °C, 25 °C a 35 °C (**Schéma 19**). Uvedené zastoupení izolovaných produktů odpovídalo reaktivitě, uvedené výše.

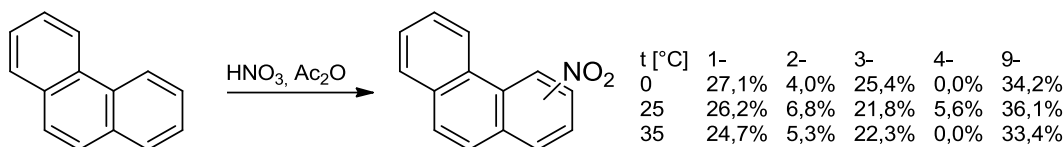


Schéma 19: Nitrace fenanthrenu pomocí HNO₃ v acetanhydridu.

Sulfonace fenanthrenu byla popsána⁷⁶ v roce 1957 a to ve směsném rozpouštědle dioxan + DCM pomocí oxidu sírového a při různých teplotách (**Schéma 20**). Opět byly získány produkty monosulfonace poloh 1-, 2-, 3- a 9- (tabulka ve schématu). Při reakci však nedocházelo ke vzniku fenanthren-4-sulfonové kyseliny, což autoři odůvodnili sterickými nároky vodíku v poloze 5 dalšího benzenového jádra. Podobně lze také vysvětlit odlišné zastoupení konstitučních izomerů 1- a 3-, které by teoreticky měly vznikat v přibližně stejném množství. Dělení reakční směsi bylo provedeno pomocí opakované frakční krystalizace.

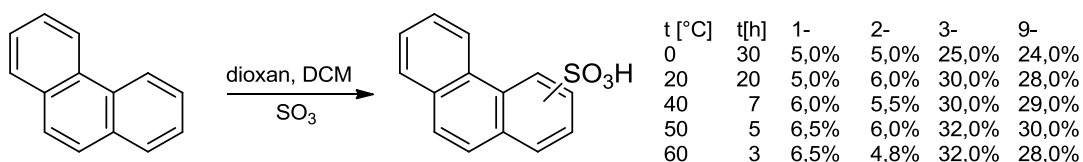


Schéma 20: sulfonace fenanthrenu pomocí SO₃.

Prostou volbou reakčních podmínek a reaktantů lze ovlivnit regiosektivitu některých reakcí. Populární metodou v průmyslovém měřítku je imobilizace specifických molekul na

pevném nosiči, které vykazují selektivní reakční vlastnosti. V roce 1985 byla popsána metoda⁷⁷, využívající právě takový postup, aplikovatelný na mononitraci fenanthrenu do poloh 2- a 3- v přítomnosti silikagelu funkcionalizovaného pomocí dusičnanu amonno-cerického. Adsorpcí substrátu na funkcionalizovaný silikagel, následným vysušením a izolací produktů pomocí sloupcové chromatografie bylo získáno 45 % 3-nitrofenanthrenu a 28 % 2-nitrofenanthrenu (**Schéma 21**).

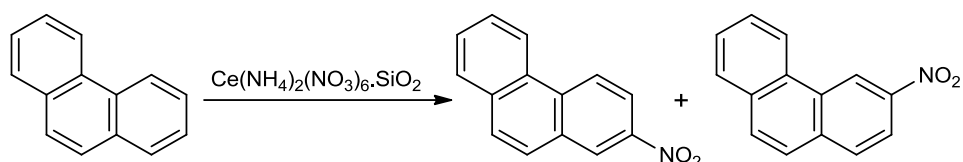


Schéma 21: Nitrace fenanthrenu na funkcionalizovaném silikagelu.

Posledním uvedeným příkladem je regioselektivní fluorace pomocí fluoračního činidla *AccufluorTM NFTh*. To bylo použito pro selektivní fluoraci naftalenu, fenanthrenu a pyrenu⁷⁸. Za zvolených podmínek byl připraven 9-fluorfenanthren ve výtěžku 85 % (**Schéma 22**).

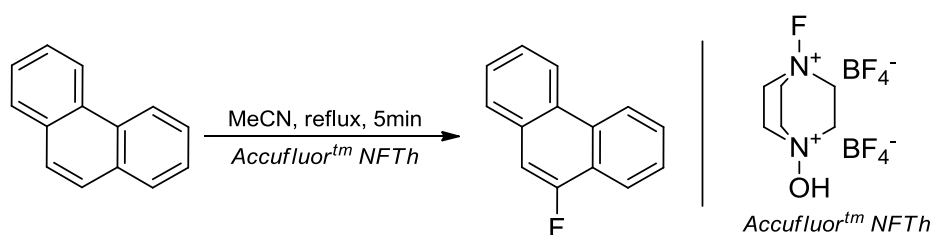


Schéma 22: Selektivní fluorace fenanthrenu pomocí činidla *AccufluorTM NFTh*.

Metody konstrukce fenanthrenového skeletu s využitím cyklizačních reakcí

Selektivní metody přípravy kondenzovaných aromátů často zahrnují cyklizační reakce vhodně substituovaných nižších aromátů. Jedná se obecně o sekvenci cyklizace, následované další, aromatizační reakcí, nebo obměnou funkční skupiny. Oproti substitučním reakcím, probíraných v předchozí kapitole, se tyto vyznačují mnohem vyšší regioselektivitou, způsobenou vznikem cyklického intermediátu, nebo přímo produktu.

První takovou syntézu popsal v roce 1932 *Robert Haworth*⁷⁹. V tomto původním článku je popsána několika kroková syntéza substituovaných fenanthrenů s využitím *Friedelovy-Craftsovy* acylace naftalenu substituovaným sukcinanhydridem za přítomnosti AlCl_3 , následné *Clemmensenovy* redukce ketoskupiny, další kyselí katalyzované intramolekulární *Friedelovy-Craftsovy* acylace a opakované *Clemmensenovy* redukce. Takto byly získány 2-/3-

substituované 1,2,3,4-tetrahydrofenanthreny, jejichž finální aromatizace byla provedena pomocí selenu. (Schéma 23).

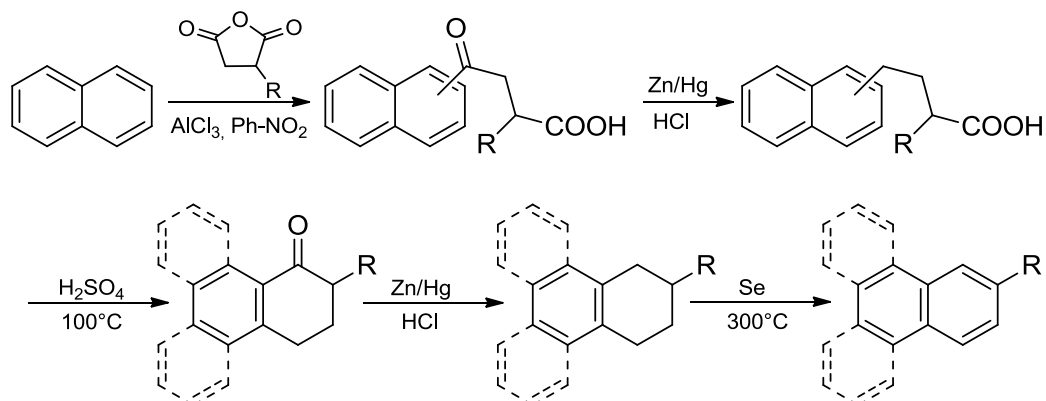


Schéma 23: Syntéza popsaná R. Haworthem.

V následujících letech bylo popsáno mnoho dalších metod konstrukce substituovaných fenanthrenů, využívajících *Friedelovy-Craftsovy* reakce. V roce 1968 byla popsána elegantní metoda, využívající *Stobbeho* kondenzaci naftalenkarbaldehydů s estery kyseliny jantarové, po níž následovala *Friedelova-Craftsova* acylace za vzniku methylesterů acetoxyfenanthren karboxylových kyselin⁸⁰ (Schéma 24).

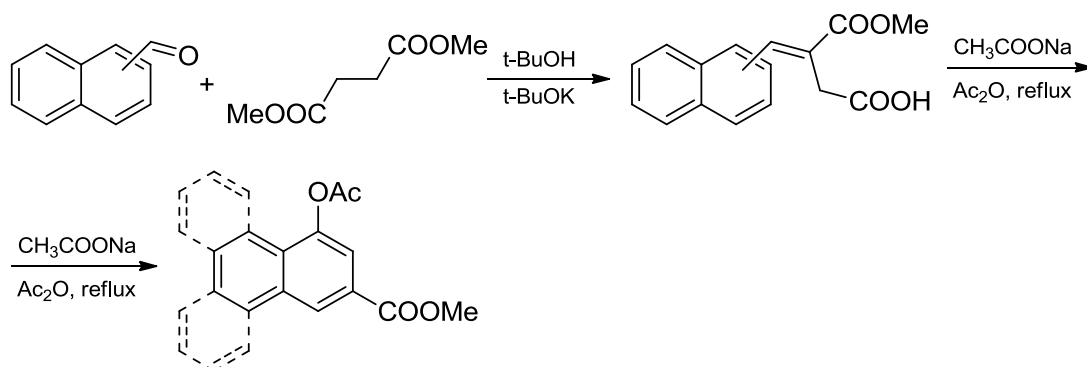


Schéma 24: Syntéza hydroxyfenanthren karboxylových kyselin využívající *Stobbeho* syntézu.

Začátkem 21. století bylo popsáno několik modernějších syntéz substituovaných fenanthrenů pomocí elektrofilní aromatické cyklizace příslušných substituovaných alkynů. Aktivace trojné vazby pro cyklizační reakci byla provedena pomocí iontu I^+ , generovaného buďto z interhalogenových sloučenin jodu, nebo ze soli $I(Py)_2BF_4$ nebo samotného I_2 ^{81a-c}. Dále byla reakce realizována pomocí $InCl_3$ nebo $InBr_3$ ⁸², kyseliny *p*-toluensulfonové⁸³, nebo $Fe(OTf)_3$ ⁸⁴ (Schéma 25).

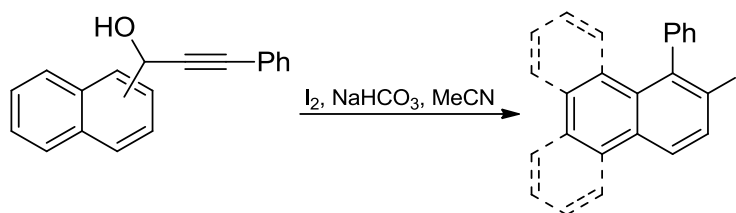


Schéma 25: Kyselé katalyzované cyklizace alkyňů.

Zajímavá metoda intramolekulární cyklizace byla popsána v roce 2014. Jako výchozí látky byly zvoleny sekundární alifatické nitroslooučeniny, které se přeměňovaly na produkt působením dusitanu. Pro reakci bylo navrženo několik možných reakčních mechanismů, všechny však zahrnovaly tvorbu ketonu pomocí *Nefově* podobné reakci, po níž následovala cyklizace a dehydratace na finální derivát fenanthrenu⁸⁵ (**Schéma 26**).

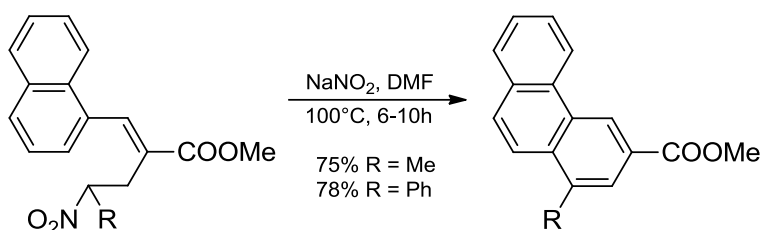


Schéma 26: cyklizace sekundárních nitroslooučenin.

V roce 2017 byla popsána⁸⁶ konstrukce 4-substituovaného-1-fluorfenanthrenu vycházející z 1-fluornaftalenu. Prvním krokem byla mikrovlnami asistovaná nukleofilní aromatická substituce fluoru propionitrem ($R = \text{CH}_3$), po níž následovala částečná redukce a hydrolýza nitrilové skupiny na aldehydickou skupinu pomocí DIBAL-u. Aldehydická skupina byla dále využita pro *Knoevenagelově* kondenzaci podobnou tvorbu substituovaného 1,1-difluorallenu, následovanou cyklizací pomocí InBr_3 (**Schéma 27**).

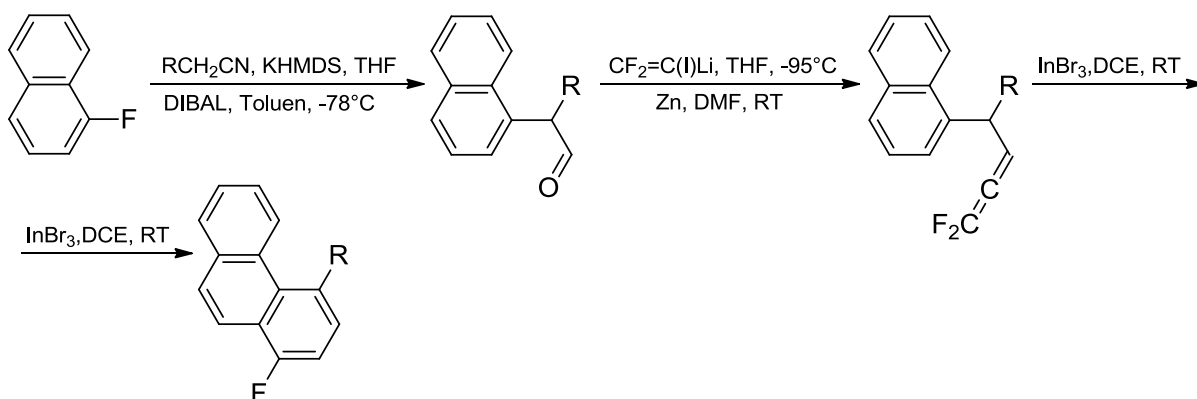


Schéma 27: Syntéza 4-alkyl-1-fluorfenanthrenů.

Výše uvedené syntézy využívaly cyklizačních reakcí, vedoucích ke konstrukci jednoho z periferních benzenových jader fenanthrenového skeletu. Cyklizačními reakcemi lze však konstruovat také centrální benzenové jádro. V roce 2006 byl popsán oxidativní C–C coupling, vycházející ze substituovaných 2-jodstilbenů, probíhající radikálovým mechanismem po iniciaci AIBN⁸⁷. Stejná reakce byla také popsána po iniciaci UV zářením ve směsném rozpouštědle THF/toluen s jodem jako oxidačním činidlem⁸⁸ (**Schéma 28**).

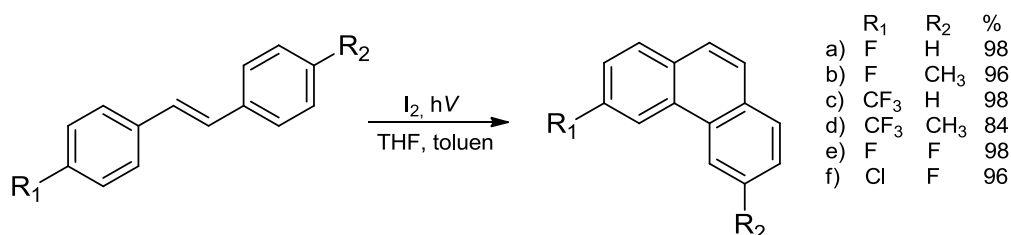


Schéma 28: Radikálové cyklizace substituovaných stilbenů.

Pro tvorbu centrálního benzenového jádra fenanthrenu lze kromě stilbenů využít také vhodně substituované bifenyly^{81b}. Výše diskutované syntézy využívaly hlavně elektrofilní aromatické substituce, v případě syntéz substituovaných fenanthrenů z bifenyly jsou však popsány také syntézy, využívající nukleofilní aromatickou substituci. Příkladem je práce z roku 2022 využívající jako substrát pro cyklizaci substituovaných 2-vinyl-2'-fluorobifenyly za katalýzy *N*-heterocyklickými karbeny (**Schéma 29**).

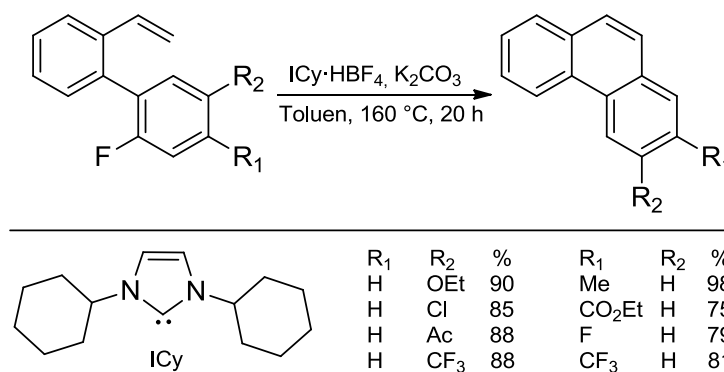


Schéma 29: Nukleofilní cyklizace 2-vinyl-2'-fluorobifenyly.

Další strategií pro tvorbu fenanthrenů z bifenyly může být také tzv. RCM reakce (z anglického „Ring Closing Metathesis“, kruh uzavírající metatéze). Pro tento typ reakce byly v minulosti využity 2,2'-divinylbifenyly^{89a,b} v dobrých výtěžcích, například při syntéze prekurzoru alkaloidu Isohasubananu (**Schéma 30**).

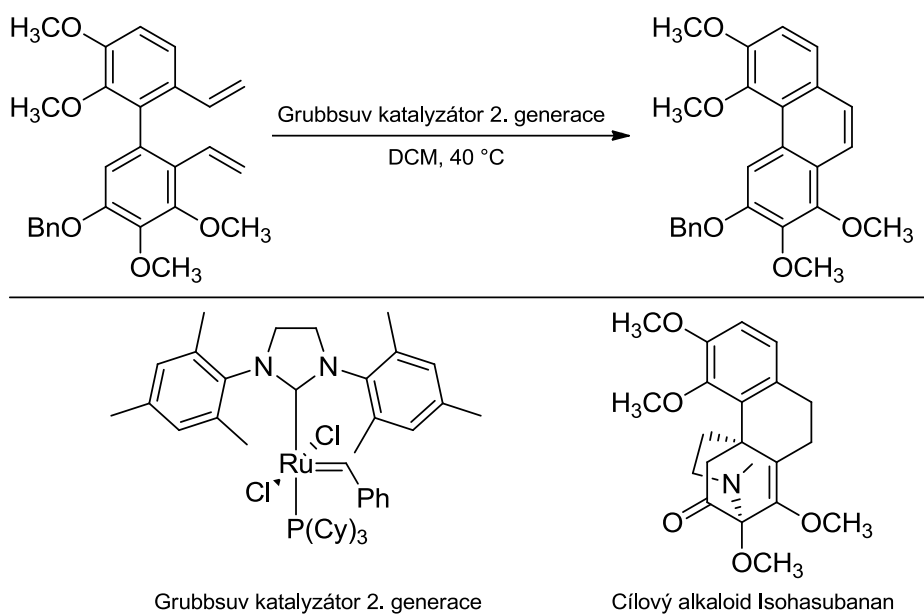


Schéma 30: RCM reakce při syntéze alkaloidu Isohasubananu.

Populárním tématem dnešní doby jsou také syntézy, katalyzovány viditelným světlem, bez či s použitím přechodných kovů. V literatuře je popsána oxidativní cyklizace substituovaných 2-acylbifenyľů, vedoucích na substituované fenanthreny. Reakce je popsána ve vodném prostředí, za fotokatalýzy modrým světlem (455 nm) a asistence barvivem „Rose Bengal“ (Bengálská růž)⁹⁰ (Schéma 31).

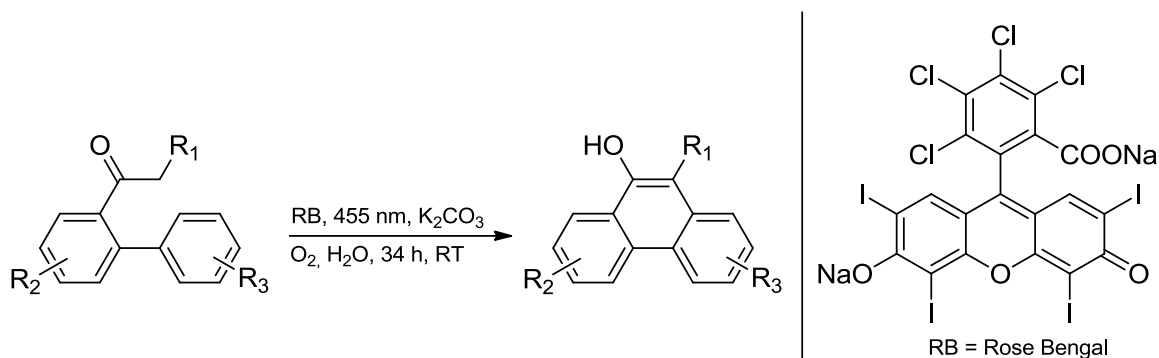
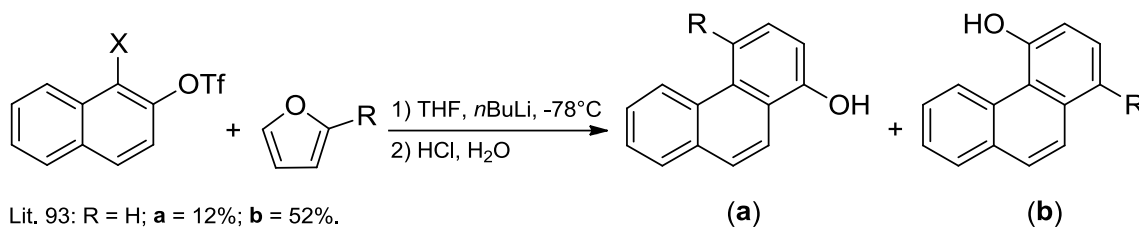


Schéma 31: Fotokatalyzovaná oxidativní cyklizace vedoucí na substituované fenanthreny.

Metody syntézy derivátů fenanthrenu využívající cykloadiční reakce

Anelace benzenového jádra jsou speciálním typem reakčních sekvencí, vedoucích ke konstrukci periferního benzenového jádra. Jejich mechanismus většinou zahrnuje různé typy cykloadičních reakcí, například [2+2] cykloadici v *Danheiserově*⁹¹ benzanelaci či [2+1] cykloadici při *Wolffově-Dötzově*⁹² reakci.

Cykloadiční reakce, vedoucí k substituovaným fenanthrenům, probíhají obvykle jako [4+2] cykloadice. V literatuře jsou popsány reakce, vedoucí ke směsím fenanthren-1-olu a fenanthren-4-olu⁹³ a 1-methylfenanthren-4-olu/4-methylfenanthren-1-olu⁹⁴ vedoucí přes *in-situ* generovaný 1,2-didehydronaftalen (**Schéma 32**). Reakce probíhají v přísně bezvodém prostředí pod inertní atmosférou pomocí *n*BuLi, případně MeLi. Přes předpoklad statistického zastoupení obou možných produktů cykloadice (1:1) se často při reakci projevuje sterický faktor a preferován je vznik 4-substituovaného fenanthrenového systému.



Lit. 93: R = H; **a** = 12%; **b** = 52%.
 Lit. 94: R = Me; **a** = neuvedeno; **b** = 41%

Schéma 32: Cykloadiční syntézy vedoucí k substituovaným fenanthrenům.

V roce 2009 byla popsána syntéza fenanthren-9,10-diolu, využívající *Dielsovy-Alderovy* cykloadice butadienu na 1,2-naftochinon za katalýzy *Lewisovými* kyselinami⁹⁵. Kromě zmíněného produktu, byly touto syntetickou cestou připraveny také substituované tetrahydrofenanthrenové deriváty, s výtěžky od 66 % do 99 % (**Schéma 33**).

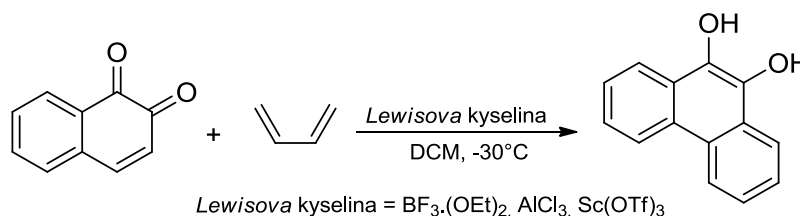


Schéma 33: *Lewisovými* kyselinami katalyzované [4+2] cykloadice 1,2-naftochinonu.

V roce 2014 byla popsána [4+2] benzanelace aromatických boronových kyselin⁹⁶, vedoucí k polycyklickým aromatickým systémům, mezi jinými i k fenanthrenům (**Schéma 34**).

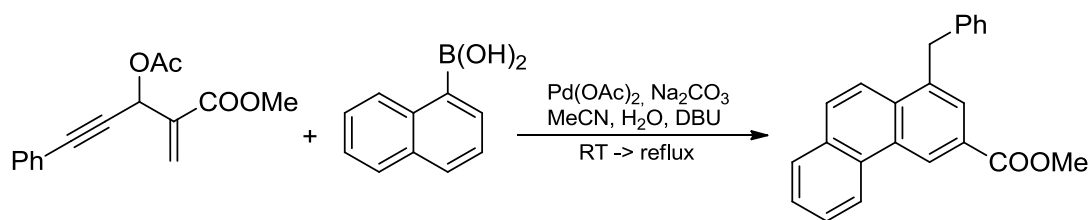


Schéma 34: Benzanelace aromatických boronových kyselin.

Neobvyklou formální [5+5] cykloadicí byly v roce 2007 připraveny různě substituované fenanthreny⁹⁷. Reakce probíhala jako cykloadice komplexů R-Cr(CO)₅ na substituované 2-ethynylbenzaldehydy s jodem jako oxidačním činidlem ve vroucím dioxanu (**Schéma 35**) s udanými výtěžky 36 % až 63 %.

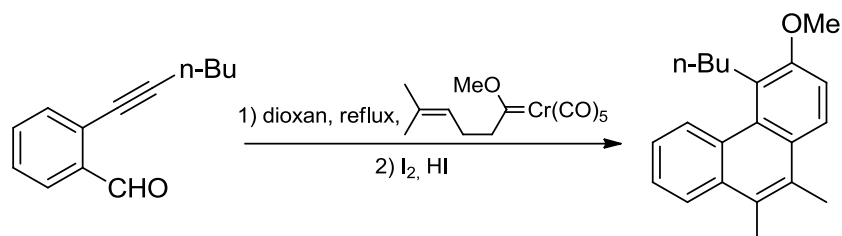


Schéma 35: [5+5] Cykloadice vedoucí k substituovaným fenanthrenům.

1.3. (E)-/(Z)- Izomerie aromatických diazenů

Dvojná vazba mezi dvěma atomy s sp^2 -hybridizací není na rozdíl od vazby jednoduché volně otáčivá. Pokud se na obou atomech dvojně vazby nacházejí dvojice rozdílných substituentů, jejich rozmístění v rovině je dvojitě. Jedná se tedy o dvě vzájemně nezaměnitelné konfigurace substituentů, které označujeme buďto s využitím relativních nebo absolutních stereodeskriptorů *cis-/trans-*, respektive (E)-/(Z)-.

Konfigurační (E)-/(Z)-izomerie se běžně vyskytuje u alkenů a od nich odvozených substitučních derivátů. Dvojná vazba mezi atomy uhlíku je zpravidla konfiguračně stálá a změna její konfigurace vyžaduje značnou energii. Naproti tomu u dvojných vazeb mezi uhlíkem a dusíkem (iminy, hydrazony, aziny, oximy), nebo mezi dvěma dusíky (diazeny, azoxysloučeniny, triazeny) je ke změně konfigurace nutné vynaložit energii mnohem nižší.

1.3.1. (E)-/(Z)-Izomerie u diazenů

*Eilard Mitscherlich*⁹⁸ v roce 1834 při svých experimentech s nitrobenzenem připravil a charakterizoval první známou sloučeninu, obsahující dvojnou vazbu mezi atomy dusíku, difenyldiazen, označovaný historicky jako azobenzen. V té době však ještě nemohl tušit, že tato sytě červená, krystalická látka je ve skutečnosti jedním ze dvou konfiguračních izomerů (*trans-* izomer nebo lépe (E)-izomer). Až téměř po 100 letech došlo k objevu (Z)-difenyldiazenu, který byl v té době označen jako tzv. „*cis*-forma azobenzenu“. K objevu došlo při stanovení rozpustnosti difenyldiazenu s fotometrickou indikací⁹⁹. Při tomto měření *G. S. Hartley* pozoroval obtížnou reprodukovatelnost výsledků, obzvláště při předchozím vystavení vzorku UV záření. Jev, který tehdy pozoroval, se nyní nazývá fotoizomerizace, a bude dále rozebrán v následující kapitole.

Fotoizomerizace a termická izomerizace diazenové skupiny

Aromatické diazeny často za laboratorních podmínek existují jako rovnovážná směs obou konfiguračních izomerů. Ve většině případů se však molekuly diazenů preferenčně vyskytují v konfiguraci (E)-, která obvykle bývá planární, plně konjugovaná a proto termodynamicky stabilní. V konfiguraci (Z)- nejsou diazeny planární, a to z důvodu sterických nároků obou benzenových jader. (Z)-Diazeny tudíž nevykazují dokonalou

konjugaci obou benzenových jader s diazenovou skupinou a jsou tedy méně termodynamicky stabilní¹⁰⁰. Kromě toho mají silný dipólmoment, způsobený volnými elektronovými páry na dusíkových atomech. Polohu rovnováhy mezi (*E*)- a (*Z*)-izomerem lze poměrně jednoduše ovlivňovat pomocí elektromagnetického záření nebo změnou teploty¹⁰¹. Energetická bariéra vzájemné interkonverze je často natolik vysoká, že lze jednotlivé izomery od sebe oddělit. Dělení lze provést například na základě jejich odlišného dipólmomentu, kdy (*E*)- izomer lze přednostně extrahovat do dipolárního rozpouštědla, případně jej lze oddělit pomocí sloupcové chromatografie¹⁰⁰. Podmínkou však je, že veškerá práce s roztoky diazenů musí probíhat bez přístupu světla, které by mohlo způsobovat fotoizomerizaci.

Fotoizomerizace diazenů je plně reverzibilní reakcí. Difenyldiazen je nejprozkoumanější látkou ve smyslu fotoizomerizace, s rozdílem energií jednotlivých izomerů okolo 50 kJ·mol⁻¹ a s energetickou bariérou fotoizomerizace^{102a-c} z (*E*)- na (*Z*)- okolo 40 kJ·mol⁻¹, která je iniciována fotonem v absorpčním pásu v blízkém UV regionu^{102-c}. Zpětná fotoizomerizace probíhá absorpcí fotonu ve viditelných vlnových délkách, častěji se však využívá termální izomerizace, s energetickou bariérou¹⁰³ okolo 70 kJ·mol⁻¹. Poloha těchto absorpčních pásů, energetická bariéra, a tedy i rychlost izomerizace však silně závisí na substituci aromatických diazenů. Nejméně energetické náročné izomerizace vykazují tzv. „push-pull“ diazeny, kde se na jednom aromatickém systému vyskytuje elektrondonorní substituent v přímé konjugaci s diazenovou skupinou a na druhém aromatickém systému se vyskytuje elektronakceptorní substituent, také v přímé konjugaci s diazenovou skupinou.

V literatuře jsou uvedeny celkem 4 možné mechanismy fotoizomerizace diazenové skupiny, jedná se o rotaci, inverzi, koordinovanou inverzi a inverzně-asistovanou rotaci¹⁰⁴. Mechanismus rotace zahrnuje štěpení π -vazby N=N a následnou rotaci okolo zbylé N–N σ -vazby. Inverzní mechanismus probíhá jako změna polohy jednoho aromatického systému přes intermediát, obsahující *sp*-hybridizovaný dusíkový atom. Mechanismus koordinované inverze probíhá přes plně rovinné uspořádání C–N=N–C a tedy vznik dvou *sp*-hybridizovaných dusíků. Inverzí asistovaná rotace probíhá jako kombinace rotace a inverze. Relaxací tranzitních stavů se mohou tvořit jak (*E*)-, tak (*Z*)- izomery (**Schéma 36**).

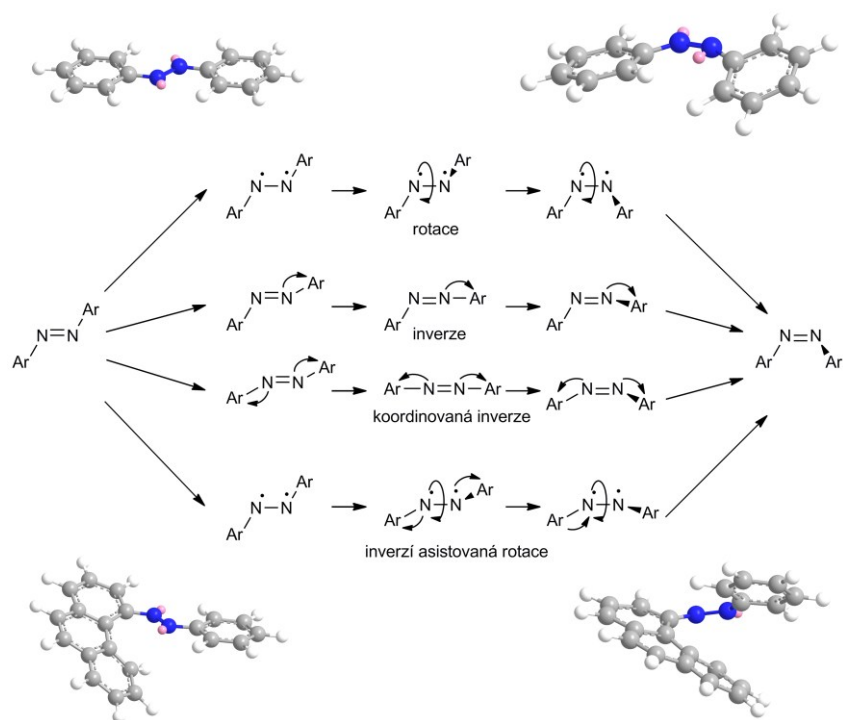


Schéma 36: Navržené mechanismy fotoizomerizace aromatických diazenů, s naznačenými 3D strukturami difenyldiazenu (nahore) a (fenanthren-4-yl)fenyldiazenu (dole).

1.4. C–H aktivace

Aktivace relativně inertních vazeb mezi uhlíkem a vodíkem patří k intenzivně studovaným problémům již po několik desetiletí. Je obecně známo, že reaktivitu vazeb C–H lze ovlivnit elektronovými, případně sterickými efekty sousedních skupin. Toho lze využít například při známých reakcích jako je aldolizace, či *Henryho* reakce¹⁰⁵. Ne vždy však sousední skupiny dokážou vazbu C–H aktivovat dostatečně, případně selektivně. V průběhu minulého století se proto začala vyvíjet tzv. organokovová chemie, která na C–H aktivace přinesla zcela nový pohled.

C–H aktivace pomocí komplexů přechodných kovů obecně využívá snadnosti tvorby vazby mezi některými přechodnými kovy a uhlíkem. Reakce probíhají ve smyslu oxidativní adice C–H vazby na elektronově bohaté komplexy přechodných kovů, kterou ovlivňuje i míra polarizace C–H vazeb přítomnými heteroatomy či substituenty. Regioselektivitu C–H aktivací přechodnými kovy lze dále řídit pomocí sterických efektů sousedních skupin a jejich chelatačním účinkem¹⁰⁶. Z tohoto popisu je zřejmé, že C–H aktivace probíhají nejčastěji v

relativních polohách *ortho* vůči řídicímu substituentu, méně často v polohách *meta* a jen zřídka do polohy *para*. Jako *ortho*-řídící (nebo též dirigující) skupiny zpravidla vystupují malé, elektronově bohaté a stericky nestíněné skupiny, typicky jsou to např. methoxy či dimethylamino skupiny. Další speciální skupiny pak slouží pro řízení do *meta* a *para*-poloh¹⁰⁷.

Zvláštním případem C–H aktivací jsou tzv. DoM reakce (z anglického Direct ortho Metallation, přímá *ortho* metalace), při kterých se uplatňuje *ortho*-efekt substituentu a rozdíl v kyselosti (pK_a) substrátu a činidla. Činidly jsou v tomto případě alifatické organokovové sloučeniny alkalických kovů. Ačkoliv lze tyto reakce také obecně zahrnout mezi C–H aktivace, zpravidla se jedná z pohledu uplatnění ve větším, než laboratorním měřítku o méně atraktivní reakce, a to zejména z bezpečnostních důvodů.

1.4.1. *o*-Aktivace C–H vazeb na aromatických diazenech

Aromatické diazenové skupiny jsou výbornými *ortho*-dirigujícími skupinami, a to jak díky svému elektronovému efektu, polarizujícímu vazbu C–H v poloze *ortho*, tak i kvůli schopnosti chelátovat kov elektronovým párem na distálním dusíkovém atomu, které vede ke vzniku termodynamicky výhodného, pětičlenného metallacyklu.

Příprava stabilních diazenových metallacyklů byla poprvé popsána již v 60. letech 20. století, avšak v této době tomuto poznatku nebyla věnována dostatečná pozornost. V roce 1963 *Kleiman a Dubek*¹⁰⁸ připravili vysoce stabilní komplex cyklopentadienyl[*o*-(fenyldiazenyl)fenylniklu z cyklopentadienylniklu a difenyldiazenu (**Schéma 37**).

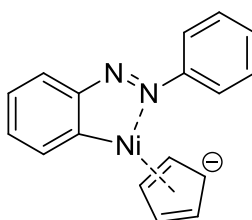


Schéma 37: Nikelnatý komplex připravený *Kleimanem a Dubkem*.

O dva roky později popsali *Cope a Siekman*¹⁰⁹ přípravu a charakterizaci komplexů z difenyldiazenu a chloridu palladnatého, či tetrachloroplatnatanu draselného. Uvedení autoři rovněž zkoumali reaktivitu připravených komplexů. Při reakci s trifenylnfosfinem, alifatickými

aminy nebo anorganickými solemi docházelo ke vzniku odlišných komplexů, u nichž došlo k substituci jednoho či více atomů chloru za jiný ligand. V článku sice není přímo diskutována příprava *ortho*-funkcionalizovaných difenyldiazenů pomocí reduktivní eliminace těchto komplexů, avšak autoři svou prací položili základy, na které posléze navázaly další výzkumné skupiny.

Mezi nejčastější přechodné kovy (M), používané při *ortho* C–H aktivacích na aromatických diazenech se řadí Pd, Rh a Ru. Reakce probíhají obecným mechanismem, naznačeným ve **Schématu 38**. V prvním kroku dochází reakcí se solí MX_2 ke vzniku vazby C–M za chelatační asistence elektronového páru diazenylové skupiny. Na vzniklý metalakomplex dále probíhá oxidativní adice činidla obsahujícího odstupující skupinu (LG), generující komplex s vyšším oxidačním číslem centrálního atomu M (např. $\text{Pd}^{\text{II}} \rightarrow \text{Pd}^{\text{IV}}$). Reduktivní eliminací za asistence molekuly HX dochází k obnově katalyzátoru a tvorbě vazby C–X či C–C na substrátu¹¹⁰.

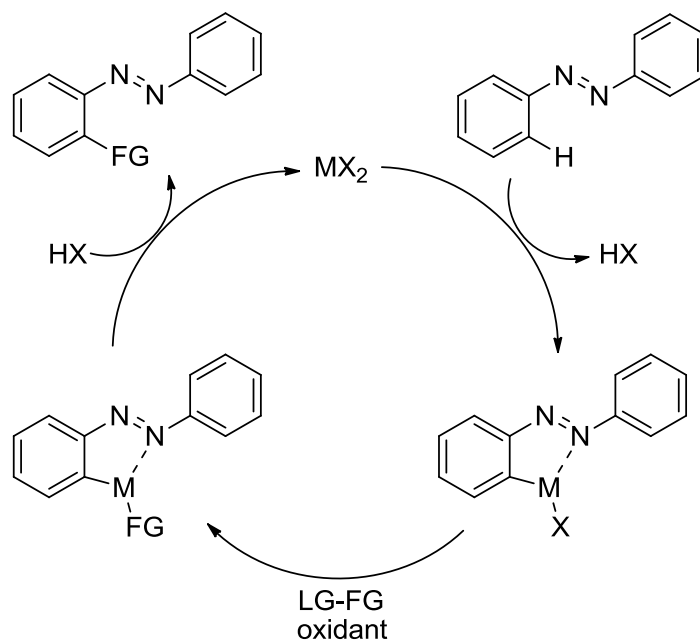


Schéma 38: Navržený mechanismus *ortho*-funkcionalizace diazenů.

Syntézy využívající *ortho*-aktivace C–H vazeb aromatických diazenů

V roce 2013 byla provedena selektivní *ortho*-acylace substituovaných difenyldiazenů za pomoci Pd^{II} C–H aktivace¹¹¹. Vzniklé *ortho*-acylované difenyldiazeny byly dále využity k cyklizaci za vzniku funkcionalizovaných indazolů (Schéma 39).

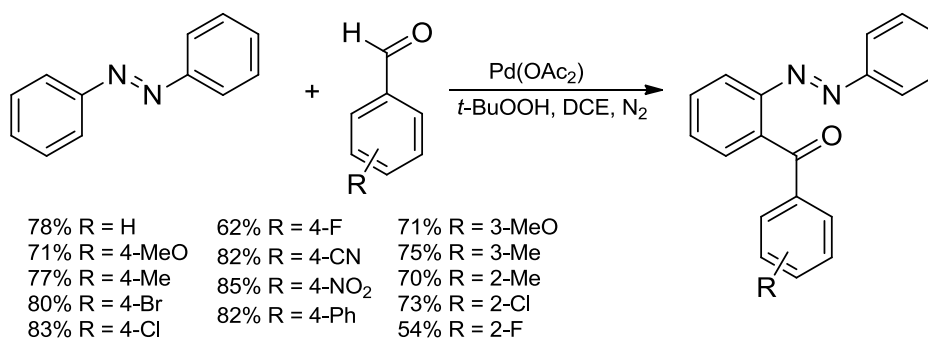


Schéma 39: *ortho*-Acylace difenyldiazenů.

C–H aktivaci přechodnými kovy lze také použít pro přímou *ortho*-alkoxylaci¹¹², která byla popsána v roce 2013. Jedná se o vysoce regioselektivní metodu s dobrými výtěžky, které z velké části závisí na sterických nárocích alkylové skupiny použitého alkoholu (Schéma 40).

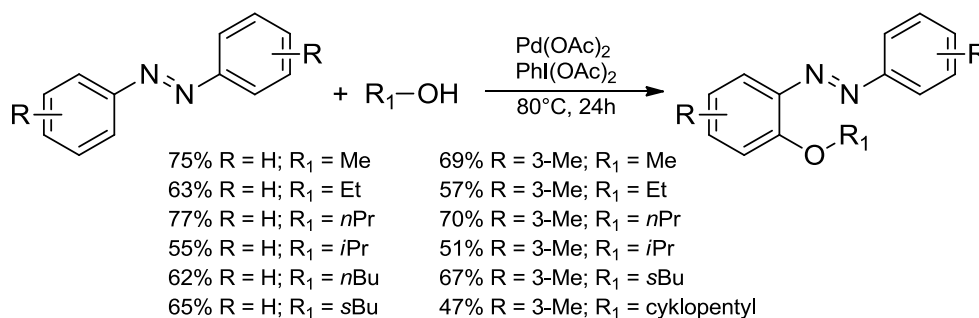


Schéma 40: Přímá *ortho*-alkoxylace difenyldiazenů.

Předchozí příklady reakcí využívaly inertní atmosféru. V roce 2014 však byla popsána selektivní *ortho*-nitrace difenyldiazenů pomocí *t*-BuONO za přístupu vzduchu¹¹³. V článku jsou uvedeny také substráty, které nebylo možné za daných podmínek nitrovat, jedná se hlavně o substráty, obsahující stericky náročné skupiny v poloze *ortho*- vůči diazenové skupině (Schéma 41).

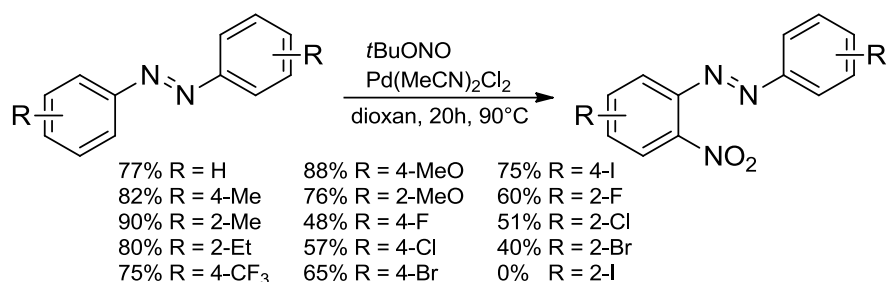


Schéma 41: Selektivní *ortho*-nitrace substituovaných difenyldiazenů.

V roce 2015 byla popsána dekarboxylativní *ortho*-alkylace difenyldiazenů¹¹⁴. V článku je popsán jak vznik monoalkylovaných produktů, tak i vznik produktů dialkylovaných na jednom z benzenových jader (**Schéma 42**).

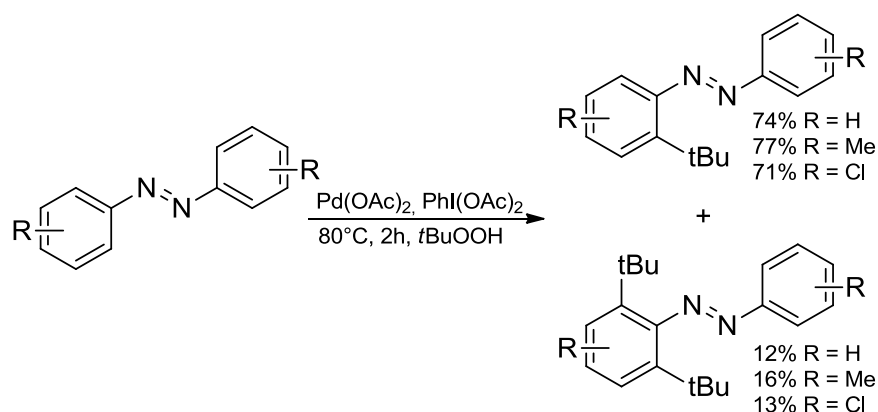


Schéma 42: Dekarboxylativní *ortho*-alkylace difenyldiazenů.

V literatuře je za podmínek *ortho*-C–H aktivace popsána také oxidativní sulfonylace¹¹⁵, a to i v případě nesymetricky substituovaných difenyldiazenů. Popsané aktivace vykazovaly určitou preferenci vůči jádru, substituovanému elektrondonorními skupinami (**Schéma 43**).

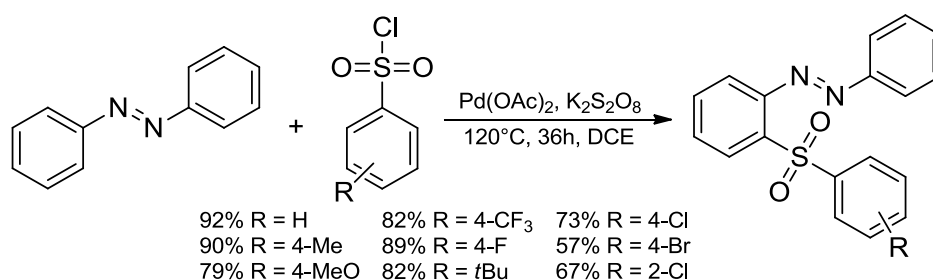


Schéma 43: Oxidativní *ortho*-arylsulfonace difenyldiazenů.

Za podmínek *ortho*-C–H aktivací lze rovněž selektivně zavést esterovou skupinu COOEt pomocí činidla DEAD¹¹⁶ (**Schéma 44**). Za optimalizovaných reakčních podmínek

reaguje substrát s 2,5 molárními ekvivalenty DEAD v DCM, okyseleném *p*-toluensulfonovou kyselinou s oxidačním činidlem Cu(OAc)₂ a katalyzátorem Pd(OAc)₂. Reakce je však popsána i bez kyseliny a s jinými oxidačními činidly jako *t*-BuOOH, K₂S₂O₈ či benzochinon. Dále je reakce popsána i v jiných rozpouštědlech, jako jsou DCE, DMF, DMSO, toluen či acetonitril (**Tabulka 2**).

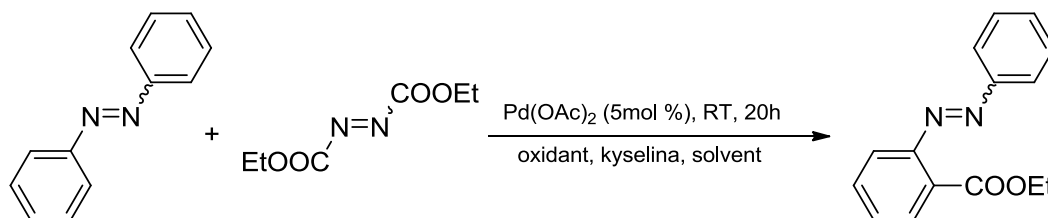


Schéma 44: Zavedení COOEt skupiny za podmínek *ortho*-C-H aktivace.

Oxidant	kyselina	solvent	ekvivalent DEAD	výtěžek
K ₂ S ₂ O ₈	-	DCM	2,5	40 %
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	-	DCM	2,5	33 %
Cu(OAc) ₂	-	DCM	2,5	61 %
Benzochinon	-	DCM	2,5	42 %
<i>t</i> -BuOOH	-	DCM	2,5	39 %
Ag ₂ CO ₃	-	DCM	2,5	27 %
PhI(OAc) ₂	-	DCM	2,5	23 %
CuCl	-	DCM	2,5	43 %
Cu(CF ₃ COO) ₂	-	DCM	2,5	22 %
Cu(OAc) ₂	CH ₃ COOH	DCM	2,5	26 %
Cu(OAc) ₂	CH ₃ SO ₃ H	DCM	2,5	60 %
Cu(OAc) ₂	<i>p</i> -TsOH	DMF	2,5	17 %
Cu(OAc) ₂	<i>p</i> -TsOH	DMSO	2,5	22 %
Cu(OAc) ₂	<i>p</i> -TsOH	DCE	2,5	43 %
Cu(OAc) ₂	<i>p</i> -TsOH	Toluen	2,5	53 %
Cu(OAc) ₂	<i>p</i> -TsOH	Acetonitril	2,5	50 %
Cu(OAc) ₂	<i>p</i> -TsOH	DCM	1,0	51 %
Cu(OAc) ₂	<i>p</i> -TsOH	DCM	3,0	73 %
Cu(OAc) ₂	<i>p</i> -TsOH	DCM	2,5	75 %

Tabulka 2: Reakční podmínky zavedení COOEt skupiny za podmínek *ortho*-C-H aktivace.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Přístrojové vybavení

^1H a ^{13}C NMR spektra byla změřena na přístroji Bruker Avance III 400 MHz, nebo na přístrojích Bruker Ascend 500 MHz v CDCl_3 nebo $\text{DMSO-}d_6$. Chemické posuny δ byly vztaženy buďto k chemickému posunu tetramethylsilanu (0 ppm), nebo na residuální signál rozpouštědla $\delta(\text{CDCl}_3) = 7,26$ ppm (^1H), $\delta(\text{DMSO-}d_6) = 2,50$ ppm (^1H), $\delta(\text{CDCl}_3) = 77,0$ ppm (^{13}C), $\delta(\text{DMSO-}d_6) = 39,6$ ppm (^{13}C).

Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla změřena na přístroji MALDI LTQ Orbitrap XL s použitím dusíkového laseru (337 nm, 60 Hz, 8-20 J) v režimu pro pozitivní ionty. Jako matrice byl použit *E*-2-[3-(4-*terc.*butylfenyl)-2-methylprop-2-en-1-yliden]malonnitril (DCTB).

Elementární analýza byla provedena na přístroji EA Flash 2000 CHNS Organic Element Analyzer (ThermoFisher, Inc.).

UV-Vis spektra byla měřena na spektrofotometru Hewlett-Packard 8453, nebo na spektrofotometru Scinco S3100.

Ozařování vzorků bylo prováděno pomocí Optosuply LED/3W@700 mA o vlnových délkách 365 nm, 385 nm, 405 nm, 455 nm, 525 nm, 585 nm.

Hmotnostní spektra byla měřena na GC/EI-MS konfiguraci složené z plynového chromatografu Agilent Technologies 6890N (HP-5MS, délka kolony 30 m, I.D. 0.25 mm, film 0.25 μm) a hmotnostního detektoru Network MS detector 5973 (EI 70 eV, rozsah 33-550 Da).

Tenkvrstvá chromatografie (TLC) byla prováděna na deskách Fluorochem® Aluminium Backed TLC Plates, SiO_2 porozity 60 Å, dopovaných indikátorem vykazujícím luminiscenci při 254 nm.

Teploty tání byly změřeny na bodotávku Büchi M-560, a u připravených sloučenin jsou uváděny bez korekce.

IČ spektra byla měřena na FT-IR spektrometru Nicolet iS50 s diamantovým ATR nástavcem.

2.2. Substráty a činidla

Rozpouštědla byla použita v kvalitě p. a. od dodavatele Penta Chemicals Unlimited, před použitím byla vysušena pomocí molekulových sít 4Å.

THF bylo vysušeno sodíkem s benzofenonem pod inertní atmosférou dusíku. Identický postup sušení byl použit také pro furan a 2-methylfuran.

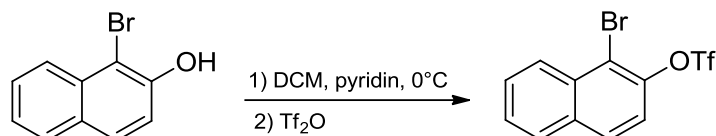
Aceton, použitý při methylacích, byl použit v kvalitě p. a. Zbytky organických nečistot byly odstraněny refluxováním s KMnO_4 , destilací a následným stáním nad molekulovými síty 4Å.

Výchozí fenyldiaziny byly zakoupeny od dodavatele Fluorochem Ltd a před použitím byly buď vakuově predestilovány nebo rekrystalizovány v podobě příslušných hydrochloridů.

Octan palladnatý byl zakoupen rekrystalizovaný z toluenu od dodavatele Sigma Aldrich.

2.3. Syntézy vedoucí k substituovaným fenanthrenům

1-Bromnaftalen-2-yl-trifluormethansulfonát

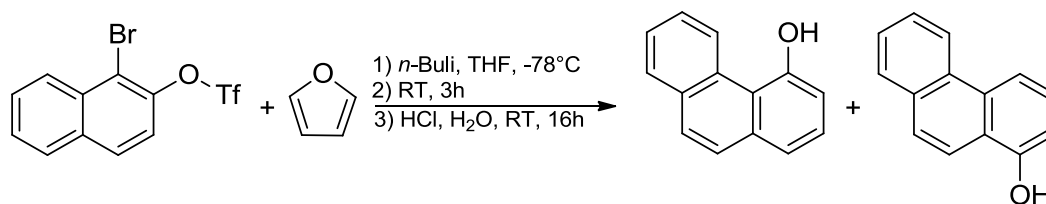


Do vyžíhané tříhrdlé baňky bylo naváženo 5 g (22,4 mmol) 1-bromnaftalen-2-olu, baňka byla opatřena septem, zátkou a připojena na linku vakuum-inert. Baňka byla několikrát evakuována a propláchnuta argonem, poté bylo za stálého přítoku argonu přidáno 3,6 g (49,3 mmol) suchého pyridinu ve 40 ml suchého DCM. Směs byla míchána v ledové lázni 30 minut a poté bylo opatrně přikapáno 6,4 g (22,4 mmol) anhydridu kyseliny trifluormethansulfonové a roztok byl míchán 1 h při 0 °C. Reakce byla ukončena přikapáním 60 ml 0,5 M vodné HCl a extrahována do DCM (3×50 ml). Organická fáze byla vysušena pomocí bezvodého Na₂SO₄ a odpařena na rotační vakuové odparce. Olejovitý odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, PE:EtOAc 20:1). Po odpaření bylo získáno 6,3 g (79 %) nažloutlé, olejovité kapaliny.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,28 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,85 (d, *J* = 5 Hz, 2H, Ar-H); 7,66 (t, *J* = 5 Hz, 1H, Ar-H); 7,59 (t, *J* = 5 Hz, 1H, Ar-H); 7,41 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H) souhlasí s literaturou⁹⁴.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 145,0; 132,9; 132,6; 129,7; 128,7; 128,3; 127,7; 127,6; 119,9; 118,7 (q, *J* = 318 Hz); 116,2 souhlasí s literaturou⁹⁴.

Fenanthren-1-ol



Do tříhrdlé, vysušené a vyžíhané baňky bylo naváženo 7,8 g (22 mmol) 1-bromnaftalen-2-yl-trifluormethansulfonátu, baňka byla naplněna argonem, poté bylo přidáno 80 ml suchého THF a 9,8 g (10,5 ml, 144 mmol) suchého furanu. Směs byla vychlazená na -78 °C a bylo přikapáno 9,2 ml *n*-BuLi (2,5M v hexanu). Reakční směs byla míchána 30 min při -78 °C, následně volně ohřáta na laboratorní teplotu a směs byla míchána další 3 h. Pod inertem bylo

přidáno 50 ml 2M vodné HCl, reakční směs byla poté míchána dalších 16 h. Roztok byl nalit do vody (100 ml) a směs extrahována do EtOAc (3×50 ml). Extrakt byl promyt vodou (2×50 ml), solankou (2×50 ml) a vysušen pomocí bezvodého Na₂SO₄. Po odpaření byla směs přečištěna sloupcovou chromatografií (silikagel, PE:EtOAc 20:1). Bylo získáno 1,8 g (42 %) fenanthren-1-olu ve formě žluté krystalické látky o bodu tání 153-155 °C (lit 151-153 °C⁹³). Další frakcí izolovanou z reakční směsi byl fenanthren-4-ol.

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 10,20 (s, 1H, OH); 8,74 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 8,24 (d, *J* = 5 Hz, 1H, Ar-H); 8,12 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,95 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,76 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,63 (t, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,48 (t, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,07 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H) souhlasí s literaturou¹¹⁷.

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 151,9; 132,1; 131,9; 130,0; 128,6; 126,7; 126,6; 126,2; 123,1; 121,8; 119,9; 115,5; 110,6 souhlasí s literaturou¹¹⁷.

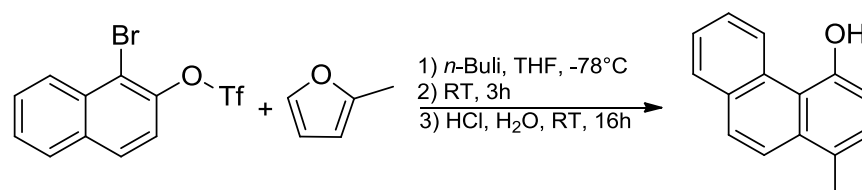
Fenanthren-4-ol

Bylo získáno 1,4 g (33 %) béžové krystalické látky o bodu tání 109-111 °C (lit 113-114 °C¹¹⁸).

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 9,64 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,87 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,71 (d, *J* = 5 Hz, 1H, Ar-H); 7,68 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,65 (dt, *J* = 10 Hz, *J* = 1 Hz, 1H, Ar-H); 7,58 (dt, *J*₁ = 10 Hz, *J*₂ = 1 Hz, 1H, Ar-H); 7,49 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,39 (t, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 6,93 (d, *J* = 5 Hz, 1H, Ar-H); 5,72 (s, 1H, OH) souhlasí s literaturou¹¹⁸.

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 154,3; 134,9; 132,5; 130,3; 128,5; 128,2; 128,0; 127,0; 126,5; 126,3; 126,0; 121,7; 119,4; 113,2 souhlasí s literaturou¹¹⁸.

1-Methylfenanthren-4-ol

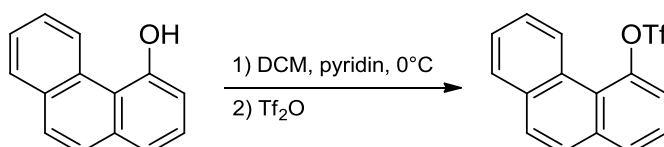


1-Methylfenanthren-4-ol byl syntetizován stejným postupem jako fenanthren-1-ol a fenanthren-4-ol. K syntéze bylo použito 4,5 g (12,7 mmol) 1-bromnaftalen-2-yltrifluormethansulfonátu, 45 ml suchého THF, 5,2 g (63,5 mmol) suchého 2-methylfuranu a 6,4 ml BuLi (2,2 M v hexanu, 14 mmol). Směs byla rozdělena sloupcovou chromatografií (silikagel, PE:EtOAc 20:1). Takto bylo získáno 0,9 g (34 %) žluté krystalické látky o bodu tání 102-103 °C (lit. 100-102 °C⁹⁴).

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 9,68 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,89 (m, 1H, Ar-H); 7,88 (m, 1H, Ar-H); 7,77 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,64 (dt, *J* = 10 Hz, *J* = 5 Hz, 1H, Ar-H); 7,58 (dt, *J* = 5 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, Ar-H); 7,24 (t, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 6,85 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H), 5,51 (s, 1H, OH); 2,66 (s, 3H) souhlasí s literaturou⁹⁴.

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 152,8; 133,0; 132,2; 130,6; 128,7; 128,1; 127,8; 127,4; 127,1; 126,4; 125,9; 123,0; 119,5; 112,6; 19,9 souhlasí s literaturou⁹⁴.

Fenanthren-4-yltrifluormethansulfonát

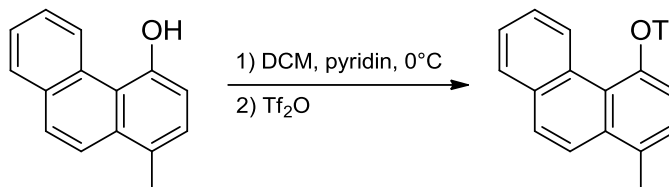


Fenanthren-4-yltrifluormethansulfonát byl připraven stejným postupem, popsáním při syntéze 1-naftalen-2-yltrifluormethansulfonátu. Bylo použito 1 g (5,1 mmol) fenanthren-4-olu, 0,95 g (12 mmol) pyridinu, 30 ml DCM a 1,5 g (5,2 mmol) anhydridu trifluormethansulfonové kyseliny. Po separaci pomocí sloupcové chromatografie (silikagel, PE:EtOAc 20:1), bylo získáno 1,38 g (83 %) bílé krystalické látky o bodu tání 67-69 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9,18 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,91 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,87 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,77 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,69 (m, 3H, Ar-H); 7,62 (d, *J* = 5 Hz, 1H, Ar-H); 7,56 (t, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H) v souladu s literaturou¹¹⁹.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 153,1; 147,2; 133,2; 129,2; 129,0; 128,9; 127,6; 127,4; 127,2; 127,1; 126,2; 126,1; 123,0; 120,5; 118,7 (q, *J* = 319 Hz) v souladu s literaturou¹¹⁹.

1-Methylfenanthren-4-yltrifluormethansulfonát



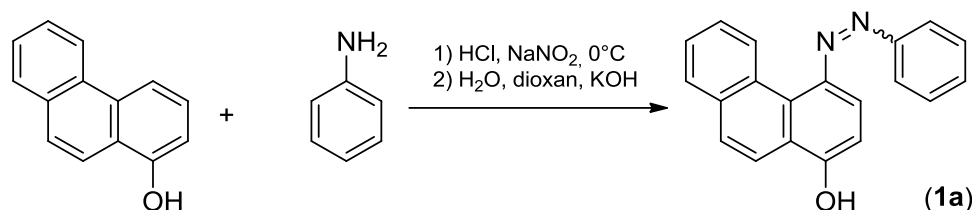
1-Methylfenanthren-4-yl-trifluormethansulfonát byl připraven stejným postupem, popsaným při syntéze 1-naftalen-2-yl-trifluormethansulfonátu. Bylo použito 0,85 g (4,1 mmol) 1-methylfenanthren-4-olu, 0,8 g (10 mmol) pyridinu, 20 ml DCM a 1,2 g (4,1 mmol) anhydridu trifluormethansulfonové kyseliny. Po separaci pomocí sloupcové chromatografie (silikagel, PE:EtOAc 20:1), bylo získáno 1,24 g (89 %) bílé krystalické látky o bodu tání 49-51 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,77 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,95 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,87 (m, 1H, Ar-H); 7,80 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,60 (m, 2H, Ar-H); 7,40 (m, 2H, Ar-H); 3,03 (s, 3H, Me).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 144,5; 136,2; 133,2; 131,8; 130,8; 130,3; 129,5; 126,1; 118,8 (q, *J* = 318 Hz, CF₃); 118,7; 117,7; 27,1.

2.4. Syntézy substituovaných diazenů

4-(Fenyldiazenyl)fenanthren-1-ol (1a)

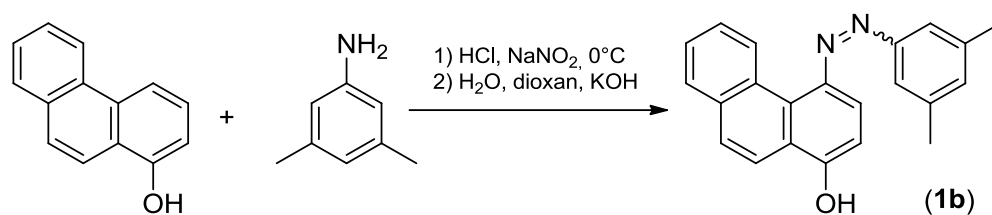


390 mg (4,12 mmol,) anilinu bylo převedeno na příslušný hydrochlorid pomocí konc. vodné HCl (2 ml) a vzniklý hydrochlorid byl rozpuštěn ve 40 ml směsi voda:dioxan (6:1). Roztok byl vychlazen v solno-ledové lázni a dále byl přikapán vychlazený (0 °C) roztok NaNO₂ (300 mg, 4,35 mmol) v 5 ml H₂O. Směs byla míchána při 0 °C 1 h, poté bylo přidáno 15 mg (0,25 mmol) močoviny kvůli odstranění přebytečné HNO₂ a roztok byl míchán dalších 5 minut. Vychlazený roztok diazoniové sole byl přikapán do studeného (0 °C) roztoku 800 mg (4,12 mmol) fenanthren-1-olu ve 40 ml 1M vodného KOH a 10 ml dioxanu. Vzniklá tmavě rudá směs byla míchána další 1 h, poté byla neutralizována koncentrovanou vodnou HCl a naředěna 300 ml vody. Byla provedena extrakce do DCM (4×50 ml), organická fáze byla vysušena pomocí Na₂SO₄ a odpařena. Následně byla provedena separace pomocí sloupcové chromatografie (silikagel, DCM:MeOH 100:1). Bylo získáno 640 mg (52 %) bronzově-metalické krystalické látky o bodu tání 204–206 °C (lit 202-203 °C¹⁹)

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 11,02 (s, 1H, OH); 9,10 (d, *J* = 5 Hz, 1H, Ar-H); 8,22 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,81 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,71 (d, *J* = 5 Hz, 1H, Ar-H); 7,64 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,53 (m, 2H, Ar-H); 7,01 (s, 1H, Ar-H); 6,79 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 3,79 (s, 3H, OCH₃); 2,36 (s, 6H, CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 157,6; 153,3; 146,4; 139,0; 134,0; 132,3; 131,9; 130,0; 128,2; 127,3; 126,7; 126,4; 124,3; 121,2; 120,2; 115,3; 105,7; 56,0; 21,4.

4-(3,5-Dimethylfenyldiazenyl)fenanthren-1-ol (1b)

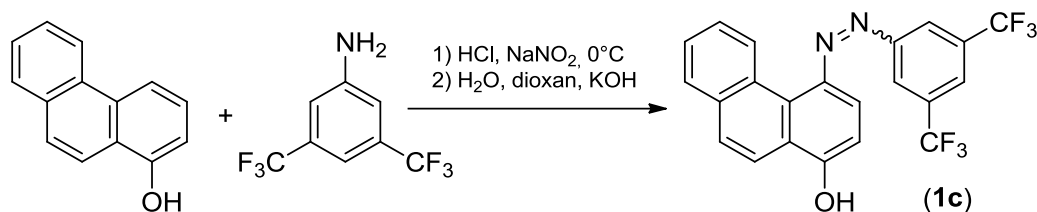


K reakci bylo použito 0,50 g (4,12 mmol) 3,5-dimethylanilinu, 0,30 g NaNO₂ (4,35 mmol) a 0,80 g (4,12 mmol) fenanthren-1-olu. Separace byla provedena pomocí sloupcové chromatografie (silikagel, DCM:MeOH 100:1). Bylo získáno 0,92 g (68 %) tmavě červené krystalické látky o bodu tání 179–181 °C.

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 9,06 (d, *J* = 5 Hz, Ar-H, 1H); 8,25 (d, *J* = 10 Hz, Ar-H, 1H); 8,02 (d, *J* = 5 Hz, Ar-H, 1H); 7,89 (d, *J* = 5 Hz, Ar-H, 1H); 7,73 (d, *J* = 10 Hz, Ar-H, 1H); 7,65 (m, Ar-H, 2H); 7,57 (m, Ar-H, 2H); 7,19 (bs, Ar-H, 2H); 2,41 (s, CH₃, 6H).

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 153,9; 152,9; 144,1; 139,0; 134,0; 132,2; 131,4; 129,6; 128,6; 128,0; 127,1; 126,7; 122,9; 120,7; 120,6; 116,3; 113,6; 110,8; 21,1.

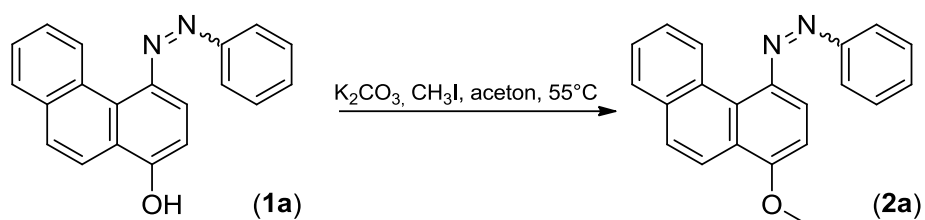
4-[3,5-Bis(trifluormethyl)fenyldiazenyl]fenanthren-1-ol (1c)



K reakci bylo použito 0,94 g (4,12 mmol) 3,5-bis(trifluoromethyl)anilinu, 0,30 g NaNO₂ (4,35 mmol) a 0,80 g (4,12 mmol) fenanthren-1-olu. Čištění bylo provedeno pomocí sloupcové chromatografie (silikagel, DCM:MeOH 100:1). Bylo získáno 1,0 g (56 %) fialové krystalické látky o bodu tání 231–233 °C.

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 11,54 (s, 1H, OH); 8,91 (bs, 1H, Ar-H); 8,38 (s, 2H, Ar-H); 8,20 (m, 2H, Ar-H); 7,98 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,87 (m, 2H, Ar-H); 7,64 (t, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,50 (t, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,19 (bs, 1H, Ar-H).

1-Fenyl-2-(1-methoxyfenanthren-4-yl)diazen (2a)



0,30 g (1 mmol) **1a** bylo naváženo společně s 0,55 g (4 mmol) K_2CO_3 do tlakové ampule. Směs byla suspendována ve 20 ml suchého acetonu a probublána 10 minut argonem. Poté bylo přidáno 125 μl (284 mg, 2 mmol) methyljodidu a reakce byla míchána při 55 °C 48 h. Reakční směs byla poté nalita do 150 ml vody a extrahována do DCM (4×50 ml). Organická fáze byla vysušena pomocí Na_2SO_4 a odpařena. Směs byla dále přečištěna pomocí sloupcové chromatografie (silikagel, DCM). Bylo získáno 0,30 g (93 %) červené krystalické látky o bodu tání 88–89 °C.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9,06 (d, $J = 5$ Hz, 1H, Ar-H); 8,32 (d, $J = 10$ Hz, 1H, Ar-H); 8,06 (d, $J = 5$ Hz, 2H, Ar-H); 7,93 (d, $J = 5$ Hz, 1H, Ar-H); 7,83 (d, $J = 5$ Hz, 1H, Ar-H); 7,75 (d, $J = 5$ Hz, 1H, Ar-H); 7,60 (m, 4H, Ar-H); 7,52 (t, $J = 5$ Hz, 1H, Ar-H); 7,05 (d, $J = 10$ Hz, 1H, Ar-H); 4,07 (s, 3H, OCH_3).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 157,8; 153,0; 146,2; 134,0; 131,8; 130,6; 129,9; 129,3; 128,3; 128,1; 127,4; 126,7; 126,4; 124,3; 123,3; 120,1; 115,3; 105,6; 56,0.

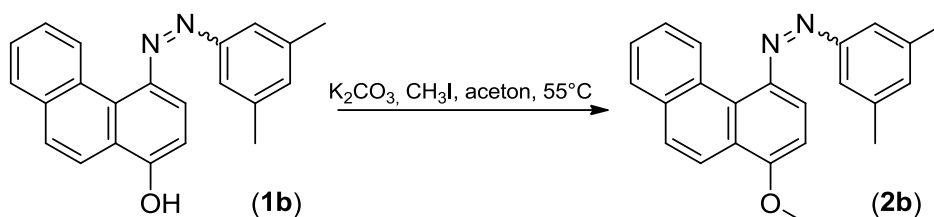
HRMS pro $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}^+$]: vypočteno: 313,1341; změřeno: 313,1338.

Elementární analýza:

Vypočteno: C: 80,75; H: 5,16; N: 8,97.

Nalezeno: C: 80,59; H: 5,20; N: 8,98.

1-(3,5-Dimethylfenyl)-2-(1-metoxifenanthren-4-yl)diazen (2b)



K reakci bylo použito 0,33 g (1 mmol) **1b**, 0,55 g (4 mmol) K_2CO_3 , 20 ml suchého acetonu a 125 μ l (284 mg, 2 mmol) methyljodidu. Reakční směs byla po reakci separována pomocí sloupcové chromatografie (silikagel, DCM). Bylo získáno 0,20 g (60 %) červené krystalické látky o bodu tání 93–94 °C.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 9,02 (d, $J = 10$ Hz, 1H, Ar-H); 8,33 (d, $J = 10$ Hz, 1H, Ar-H); 7,94 (d, $J = 10$ Hz, 1H, Ar-H); 7,84 (d, $J = 10$ Hz, 1H, Ar-H); 7,71 (d, $J = 10$ Hz, 1H, Ar-H); 7,69 (bs, 2H, Ar-H); 7,61 (m, 2H, Ar-H); 7,18 (bs, 1H, Ar-H); 7,07 (d, $J = 10$ Hz, 1H, Ar-H); 4,10 (s, 3H, OCH_3); 2,47 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 157,6; 153,3; 146,4; 139,0; 134,0; 132,3; 131,9; 130,0; 128,2; 127,3; 126,7; 126,4; 124,3; 121,2; 120,2; 115,3; 105,7; 56,0; 21,4.

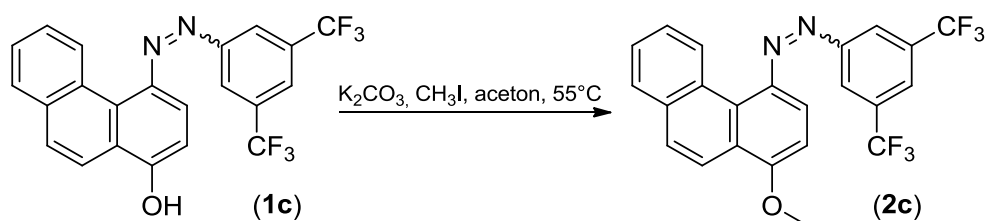
HRMS pro $C_{23}H_{20}N_2O$ [$M+H^+$]: vypočteno: 341,1654; změřeno: 341,1646.

Elementární analýza:

Vypočteno: C: 81,15; H: 5,92; N: 8,23.

Nalezeno: C: 81,23; H: 5,83; N: 8,16.

1-[3,5-Bis(trifluormethyl)fenyl]-2-(1-methoxyfenanthren-4-yl)diazen (2c)



K reakci bylo použito 0,4 g (1 mmol) **1c**, 0,55 g (4 mmol) K_2CO_3 , 20 ml suchého acetonu a 125 μ l (284 mg, 2 mmol) methyljodidu. Směs byla dále přečištěna pomocí sloupcové chromatografie (silikagel, DCM). Bylo získáno 0,26 g (58 %) červené krystalické látky o bodu tání $130\text{--}132^\circ C$.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,95 (d, $J = 10$ Hz, 1H, Ar-H); 8,47 (bs, 2H, Ar-H); 8,32 (d, $J = 10$ Hz, 1H, Ar-H); 8,00 (s, 1H, Ar-H); 7,95 (d, $J = 5$ Hz, 1H, Ar-H); 7,92 (d, $J = 5$ Hz, 1H, Ar-H); 7,86 (d, $J = 10$ Hz, 1H, Ar-H); 7,66 (t, $J = 10$ Hz, 1H, Ar-H); 7,60 (t, $J = 10$ Hz, 1H, Ar-H); 7,08 (d, $J = 10$ Hz, 1H, Ar-H); 4,13 (s, 3H, OCH_3).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 159,4; 153,6; 145,4; 134,4; 132,9 (q, $J = 34$ Hz); 131,8; 129,6; 129,1; 128,5; 127,7; 127,2; 126,5; 124,6; 123,2; 123,2 (q, $J = 272$ Hz); 123,1; 120,1; 115,6; 105,7; 56,2.

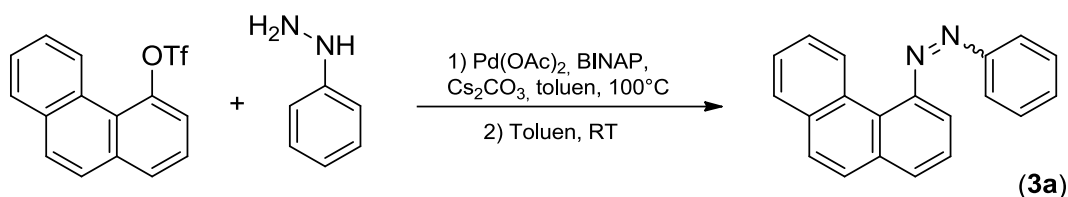
HRMS pro $C_{23}H_{14}F_6N_2O$ [$M+H^+$]: vypočteno: 449,1089; změřeno: 449,1086.

Elementární analýza:

Vypočteno: C: 61,61; H: 3,15; F: 25,42; N: 6,25.

Nalezeno: C: 61,75; H: 3,09; F: 25,48; N: 6,18.

1-Fenyl-2-(fenanthren-4-yl)diazen (3a)



Do vysušené tlakové ampule bylo naváženo 0,33 g (1 mmol) fenanthren-4-yl-trifluormethansulfonátu, 0,13 g (1,2 mmol) fenylylhydrazinu, 0,53 g (1,5 mmol) Cs₂CO₃ a 63 mg (0,1 mmol) BINAP. Směs byla suspendována ve 20 ml suchého toluenu. Vzniklá směs byla probublána argonem po dobu 15 minut, poté bylo přisypáno 23 mg (0,1 mmol) Pd(OAc)₂ a směs byla zahřívána na 100 °C 48 h. Směs byla ochlazená, naředěna 25 ml EtOAc a nalita do 40 ml vody. Organická fáze byla oddělena a vodná fáze byla extrahována do EtOAc (3×25 ml). Organická fáze byla promyta solankou a vysušena pomocí bezvodého Na₂SO₄. Rozpouštědlo bylo odpařeno na vakuové rotační odparce, po odpaření bylo provedeno čištění pomocí sloupcové chromatografie (silikagel, PE:toluen 4:1) a následné krystalizace z *n*-heptanu. Bylo získáno 56 mg (20 %) červené krystalické látky o bodu tání 78–80 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,84 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 8,12 (d, *J* = 5 Hz, 1H, Ar-H); 8,01 (d, *J* = 5 Hz, 1H, Ar-H); 7,94 (d, *J* = 5 Hz, 1H, Ar-H); 7,84 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,81 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,61 (m, 7H, Ar-H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 153,0; 152,5; 134,0; 133,8; 131,5; 131,3; 131,1; 130,0; 129,4; 128,4; 128,1; 127,0; 126,7; 126,6; 126,5; 126,4; 123,6; 115,0.

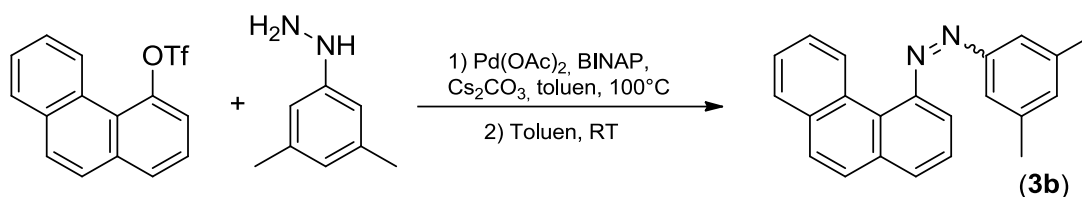
HRMS pro C₂₀H₁₄N₂ [M+H⁺]: vypočteno: 283,1235; změřeno: 283,1231.

Elementární analýza:

Vypočteno: C: 85,08; H: 5,00; N: 9,92.

Nalezeno: C: 85,20; H: 4,89; N: 9,89.

1-(3,5-Dimethylfenyl)-2-(fenanthren-4-yl)diazen (3b)



Bylo použito 0,33g (1 mmol) fenanthren-4-yl-trifluormethansulfonátu, 0,16 g (1,2 mmol) 3,5-dimethylfenylhydrazinu, 0,53 g (1,5 mmol) Cs₂CO₃, 63 mg (0,1 mmol) BINAP a 23 mg (0,1 mmol) Pd(OAc)₂. Separace byla provedena pomocí sloupcové chromatografie (silikagel, PE:toluen 4:1) a následné krystalizace z *n*-heptanu. Bylo získáno 55 mg (18 %) červené krystalické látky o bodu tání 85–86°C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,81 (d, *J* = 5 Hz, Ar-H, 1H); 7,99 (dd, *J* = 5 Hz; *J* = 1 Hz, Ar-H, 1H); 7,93 (dd, *J* = 5 Hz; *J* = 1 Hz, Ar-H, 1H); 7,83 (d, *J* = 5 Hz, Ar-H, 1H); 7,81 (d, *J* = 5 Hz, Ar-H, 1H); 7,73 (bs, Ar-H, 2H); 7,65 (t, *J* = 10 Hz, Ar-H, 1H); 7,59 (m, Ar-H, 3H); 7,22 (bs, Ar-H, 1H); 2,48 (s, CH₃, 6H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 153,2; 152,6; 139,1; 133,9; 133,8; 133,0; 131,6; 130,9; 130,0; 128,4; 128,1; 127,0; 126,6; 126,5; 126,4; 121,4; 115,0; 21,4.

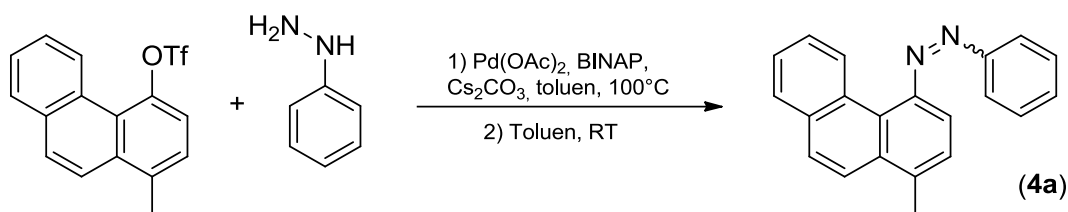
HRMS pro C₂₂H₁₈N₂ [M+H⁺]: vypočteno: 311,1548; změřeno: 311,1547.

Elementární analýza:

Vypočteno: C: 85,13; H: 5,85; N: 9,03.

Nalezeno: C: 85,24; H: 5,74; N: 9,05.

1-Fenyl-2-(1-methylfenanthren-4-yl)diazen (4a)



Bylo použito 0,34 g (1 mmol) 1-methylfenanthren-4-yl-trifluormethansulfonátu, 0,13 g (1,2 mmol) fenylhydrazinu, 0,53g (1,5 mmol) Cs₂CO₃, 63 mg (0,1 mmol) BINAP a 23 mg (0,1 mmol) Pd(OAc)₂. Separace reakční směsi po reakci byla provedena pomocí sloupcové chromatografie (silikagel, PE:toluen 4:1) a následné krystalizace z *n*-heptanu. Bylo získáno 63 mg (21 %) červené krystalické látky o bodu tání 90–92 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,80 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 8,10 (dt, *J* = 5 Hz, *J*₂ = 1 Hz; 2H, Ar-H); 8,02 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,94 (dd, *J*₁ = 10 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, Ar-H); 7,88 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,58 (m, 7H, Ar-H); 2,83 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 153,0; 151,0; 137,7; 133,5; 132,3; 131,9; 131,0; 130,3; 129,4; 128,2; 127,9; 127,8; 126,7; 126,5; 126,4; 123,5; 122,8; 114,3; 20,7.

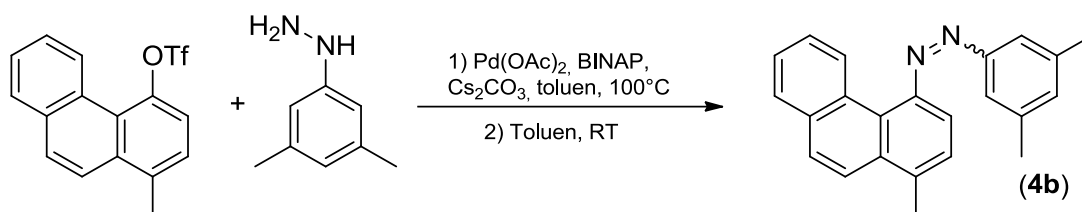
HRMS pro C₂₁H₁₆N₂ [M+H⁺]: vypočteno: 297,1392; změřeno: 297,1387.

Elementární analýza:

Vypočteno: C: 85,11; H: 5,44; N: 9,45.

Nalezeno: C: 85,20; H: 5,42; N: 9,38.

1-(3,5-Dimethylfenyl)-2-(1-methylfenanthren-4-yl)diazen (4b)



Bylo použito 0,34 g (1 mmol) 1-methylfenanthren-4-yl-trifluormethansulfonátu, 0,16 g (1,2 mmol) 3,5-dimethylfenylhydrazinu, 0,53g (1,5 mmol) Cs₂CO₃, 63 mg (0,1 mmol) BINAP a 23 mg (0,1 mmol) Pd(OAc)₂. Separace byla provedena pomocí sloupcové chromatografie (silikagel, PE:toluen 8:1) a následné krystalizace z *n*-heptanu. Bylo získáno 52 mg (16 %) červené krystalické láky o bodu tání 108–110 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,78 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 8,01 (d, *J* = 5 Hz, 1H, Ar-H); 7,93 (d, *J* = 5 Hz, 1H, Ar-H); 7,87 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Ar-H); 7,71 (bs, 2H, Ar-H); 7,60 (m, 2H, Ar-H); 7,51 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 5 Hz, 2H, Ar-H); 7,19 (s, 1H, Ar-H); 2,82 (s, 3H, CH₃); 2,47 (s, 6H, CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 153,3; 151,2; 139,0; 137,3; 133,5; 132,7; 132,3; 132,0; 130,3; 128,2; 127,9; 127,8; 126,7; 126,5; 126,4; 122,8; 121,4; 114,3; 21,3; 20,6.

HRMS pro C₂₃H₂₀N₂ [M+H⁺]: vypočteno: 325,1705; změřeno: 325,1704.

Elementární analýza:

Vypočteno: C: 85,15; H: 6,21; N: 8,63.

Nalezeno: C: 85,07; H: 6,30; N: 8,58.

2.5. Fotoizomerizační a C-H aktivační experimenty

Obecný postup fotoizomerizace s UV/VIS monitorováním

Křemenná kyveta byla naplněna acetonitrilem a vytemperována na 25 °C a poté byl změřen blank. Dále byl do kyvety pomocí mikrostříkačky nadávkován roztok vzorku v acetonitrilu tak, aby koncentrace měřeného roztoku byla okolo 0,1 mM a absorpční maximum pásu diazenové skupiny dosáhlo absorpance přibližně 1.

Při studiu míry fotoizomerizace byl vzorek ozařován jednotlivými LED ($\lambda = 365; 385; 405; 455$ a 525 nm) po dobu 30 s a následně byla změřena absorpance vzorku.

Pro studium fotoizomerizace připravených diazenů byly zvoleny 2 nalezené vlnové délky, při kterých docházelo k největší míře fotoizomerizace na (*Z*)- (λ_1), resp. (*E*)- (λ_2) izomery. Po dobu 30 s poté bylo měřeno spektrum vzorku bez ozařování, čímž bylo ověřeno správné nastavení přístroje, zároveň takto byla změřena maximální dosažitelná absorpance při následném ozařování. Následně byl vzorek ozařován střídavě vlnovými délkami λ_1 a λ_2 (**Tabulka 3**). Vzorek byl takto ozařován po 30s intervalech, které zaručily správnost změřené absorpance rovnovážné směsi (*E*)- a (*Z*)- izomerů. Kinetická data fotoizomerizace byla vyhodnocena pomocí grafického softwaru Origin.

Látka	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]
2a	385	455
2b	385	455
2c	405	525
3a	365	455
3b	365	455
4a	365	455
4b	365	455

Tabulka 3: Vlnové délky λ_1 a λ_2 , použité při studiu fotoizomerizace **2a-4b**.

Tepelná izomerizace byla změřena pomocí prvotního ozáření vzorku pomocí světla s λ_1 (**Tabulka 3**) a následným měřením změny absorpance vzorku v pravidelných časových intervalech do dosažení rovnovážného stavu. Kinetická data tepelné izomerizace byla

vyhodnocena pomocí grafického softwaru Origin. Výsledky jednotlivých měření jsou shrnuty v kapitole 3.3.

Obecný postup fotoizomerizace s ^1H NMR monitorováním

Do NMR kyvety bylo naváženo 10 mg vzorku a rozpuštěno v 0,45 ml CDCl_3 resp. CD_2Cl_2 . Bylo změřeno počáteční (srovnávací) spektrum a poté byl vzorek ozařován po dobu 90 minut LED diodou o λ_1 (**Tabulka 3**) a opět změřeno jeho spektrum. Kyveta se vzorkem poté byla zatemněna obalením hliníkovou fólií a pravidelných intervalech bylo monitorováno zastoupení obou konfiguračních isomerů až do doby, kdy došlo k praktickému vymizení signálů (*Z*)- izomeru.

Obecný postup C-H aktivací s ^1H NMR monitorováním

Do NMR kyvety bylo naváženo přibližně 10 mg vzorku, ekvimolární množství PdCl_2 a vzorek byl rozpuštěn v 0,45 ml CD_2Cl_2 . V pravidelných časových intervalech byla měřena ^1H NMR spektra až do dosažení stavu, ve kterém se již spektrum dále neměnilo.

Obecný postup zavedení COOEt skupiny pomocí C–H aktivační reakce

Do 5ml skleněné vialky bylo naváženo 10 mg látky **2b** (31 μmol) nebo 10 mg látky **3b** (32 μmol), 6 mg (32 μmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ a 7 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Směs byla suspendována v 0,2 ml odplyněného DCE, bylo přidáno 5 μl kyseliny trifluoroctové (65 μmol) a 12,5 μl 40% roztoku DEAD v toluenu (32 μmol), reakční směs byla poté míchána 24 h. Pro každou látku byly takto provedeny 2 reakce, jedna bez přístupu světla a druhá ozařována světlem o vlnové délce λ_1 (viz **Tabulka 3**). Reakční směs byla poté zfiltrována přes celit a jako surová analyzována pomocí GC/MS. Filtrát byl poté dále odpařen, odparek rozpuštěn v $\text{DCM}-d_2$ a analyzován pomocí ^1H NMR.

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1. Syntézy substituovaných fenanthrenů

Prvním cílem této práce byla příprava substituovaných 1-(fenanthren-4-yl)-2-fenyldiazenu. Na základě literární rešerše, jejíž výsledky jsou shrnuty v teoretické části, je zřejmé, že cílené zavedení libovolného substituentu do polohy 4- fenanthrenu je možné pouze při použití strategie budování části aromatického skeletu, kombinované s následnou obměnou přítomné funkční skupiny. Byly proto navrženy dvě syntetické strategie, shrnuté ve **Schématu 45** níže.

První strategie spočívá v přípravě 1,2,3,4-tetrahydrofenanthren-4-onu a 1,2,3,4-tetrahydrofenanthren-1-onu, které je možné sledem tří reakcí přeměnit na fenanthren-4-amin a fenanthren-1-amin. Fenanthren-4-amin by mohl být použit v *Baeyerově-Millsově* reakci s příslušnými nitrosobenzeny, nebo by mohl být transformován na fenanthren-4-ol, a to buď pomocí *Griessovy* reakce či *Buchererovy* reakce. Fenanthren-1-amin by mohl obdobně být transformován na fenanthren-1-ol.

Druhá strategie využívá konstrukci fenanthrenového skeletu cykloadiční reakcí 1,2-didehydronaftalenu, generovaného *in situ* z 1-bromnaftalen-2-yl-triflátu, a (ne)substituovaného furanu. Vzniklá směs isomerních fenanthrolů se po rozdělení a převedení na triflát podrobí buď *Buchwald-Hartwigovu* couplingu a oxidaci v případě fenanthren-4-olu, nebo azokopulaci a *O*-methyloci v případě fenanthren-1-olu.

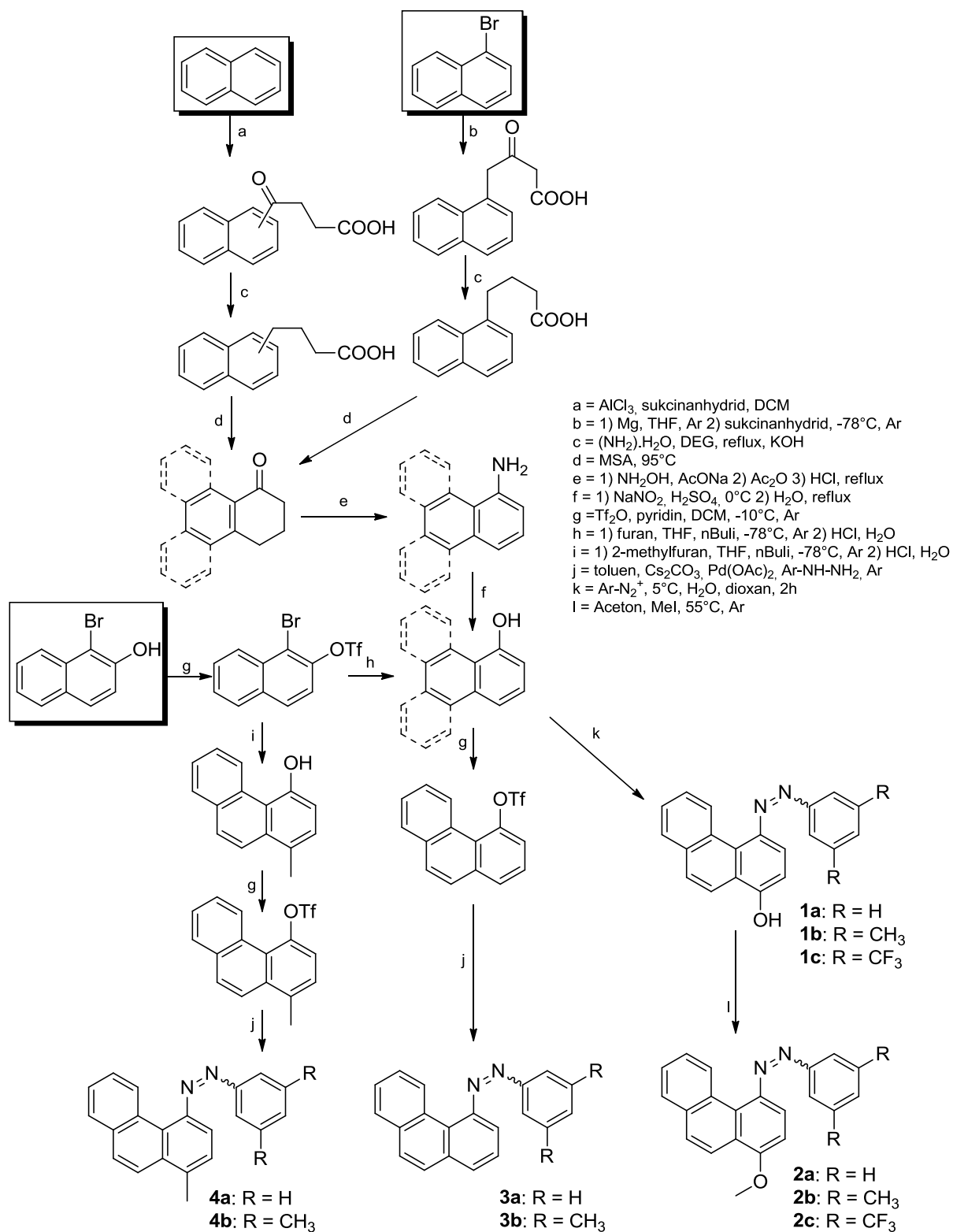


Schéma 45: Navržené syntetické metody přípravy fenanthren-4-yl(subst. fenyl)diazenů.

3.1.1. Syntéza vedoucí k fenanthren-1-olu a fenanthren-4-olu

Nejprve byla prověřena syntetická cesta vedoucí k fenanthren-1-aminu a fenanthren-4-aminu, které lze převést na fenanthren-1-ol, resp. fenanthren-4-ol. Oba aminy byly připraveny pětikrokovou syntézou, inspirovanou *Haworthovou* syntézou – tj. acylací naftalenu sukcinanhydridem, redukcí ketoskupiny a cyklizací na 1,2,3,4-tetrahydrofenanthren-1-on nebo 4-on. Už realizace prvního kroku *Haworthovy* syntézy ukázala, že bez dalších modifikací nebude tento postup výhodný. Zastoupení produktů *Friedelovy-Craftsovy* acylace je totiž silně vychýleno ve prospěch méně žádaného β -substituovaného naftalenu. Byla proto zrealizována optimalizační studie, zahrnující změnu rozpouštědla a technického provedení reakce. Bohužel, změna rozpouštědla z nitrobenzenu na DCM a změna v pořadí smíchání reagensů vedla jen ke zvýšení celkového chemického výtěžku (z 56 % na 78 %), avšak stále vznikala obtížně dělitelná směs obou isomerů. Jejich separace zahrnovala opakovanou krystalizaci z ledové kyseliny octové a byla tak velmi ztrátová

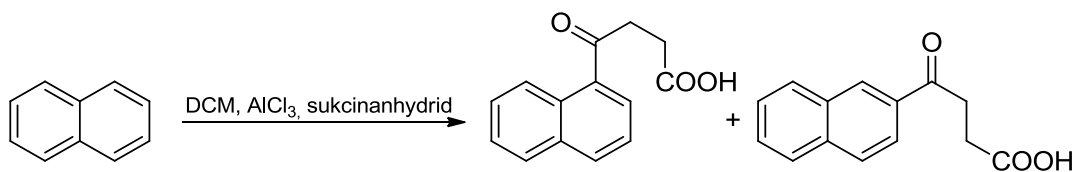


Schéma 46: Acylace naftalenu sukcinanhydridem.

Proto byla realizována regioselektivní syntéza produktu α -substituce naftalenového jádra za pomoci *Grignardova* činidla (naftalen-1-ylmagnesiumbromidu) a sukcinanhydridu. V tomto případě se jedná o adici vcelku stericky objemného činidla, které po adici stíní karbonylový uhlík a brání tak další adici. Vícenásobné adici činidla lze dále zabránit snížením teploty reakční směsi, což bylo provedeno pomocí chladicí lázně z acetonu a suchého ledu (–78 °C). Vícenásobné adici, bylo bráněno i postupným přidáváním *Grignardova* činidla do nadbytku sukcinanhydridu. Reakce za těchto podmínek proběhla s výtěžkem 45 %, což je sice méně, než uvádí literatura¹²⁰ (62 %), ale stále se jedná o akceptovatelný výtěžek.

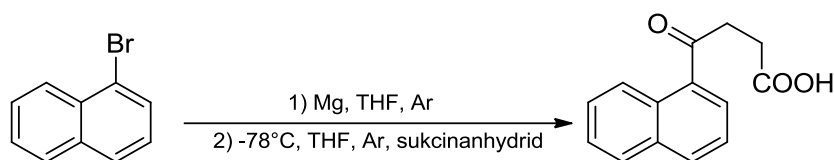


Schéma 47: Grignardova reakce poskytující 4-(naftalen-1-yl)-4-oxobutanovou kyselinu.

Získané oxokyseliny, ať v čisté formě v případě produktu *Grignardovy* reakce, nebo ve směsi v případě *Friedelovy-Craftsovy* substituce, byly dále redukovány na 4-naftylbutanové kyseliny za podmínek modifikované *Wolffovy-Kižněrovy* reakce. Oxokyselina (či jejich směs), byla rozpuštěna v diethylenglykolu s nadbytkem hydrazin-hydrátu a KOH a zahřívána na teplotu varu rozpouštědla. V této první fázi reakce docházelo ke vzniku hydrazonu a vody. Voda, vznikající při reakci však snižuje bod varu diethylenglykolu, což brání efektivní eliminaci dusíku v druhém kroku. Proto musela být reakční voda nejprve odstraněna oddestilováním po hodině předchozího refluxování. Takto bylo dosaženo pouze výtěžku 63 %, v literatuře¹²¹ je uvedeno 93 %.

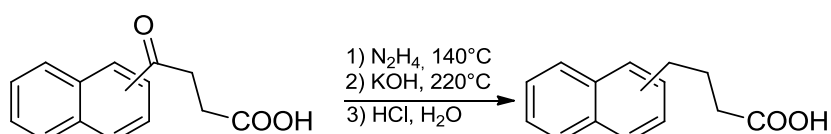


Schéma 48: Wolffova-Kižněrova redukce 4-naftyl-4-oxobutanových kyselin.

Připravená naftylbutanová kyselina (či jejich směs) byla následně cyklizovaná za podmínek *Friedelovy-Craftsovy* acylace v prostředí kyseliny methansulfonové¹²² při 95 °C, a to téměř kvantitativně (96 %), což odpovídá i citované literatuře¹²². Směs 1,2,3,4-tetrahydrofenanthren-1-onu a 1,2,3,4-tetrahydrofenanthren-4-onu byla dále rozdělena na silikagelové chromatografické koloně v mobilní fázi PE:DCM (2:1).

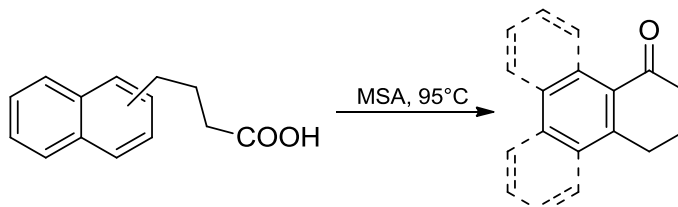


Schéma 49: Intramolekulární *Friedelova-Craftsova* reakce směsi 4-naftylbutanových kyselin.

Následně bylo provedeno několik pokusů o aromatizaci vzniklého 1,2,3,4-tetrahydrofenanthren-1-onu (či 1,2,3,4-tetrahydrofenanthren-4-onu) na příslušné fenathroly. Bylo vyzkoušeno několik dehydrogenačních reakcí za katalýzy Pd/C, a to jak se zametači vodíku jako je kyselina skořicová¹²³, či naftalen¹²⁴, tak bez nich. Tyto reakce byly neúspěšné, jelikož probíhaly buď s velmi malým výtěžkem (pod 2 %), případně neprobíhaly vůbec. Následně byly vyzkoušeny další metody aromatizace inspirované literaturou, a to za použití DDQ¹²⁵, I₂ v MeOH¹²⁶ a nakonec Pt¹²⁷. Reakce s DDQ ani I₂ za dříve popsáných podmínek vůbec neprobíhaly, kdežto reakce s Pt poskytla pouze nesubstituovaný fenanthren (produkt redukce karbonylové skupiny, dehydratace a následné aromatizace).

Selhání aromatizace 1,2,3,4-tetrahydrofenanthrenonů a současná snaha o jejich využití vedly k návrhu převést je na odpovídající fenanthrenaminy sledem dříve popsáných reakcí¹²⁸. Karbonylová skupina obou cyklických ketonů byla nejprve prakticky kvantitativně převedena na oxim, pomocí hydroxylamin-hydrochloridu a octanu sodného. Připravený oxim se následně aromatizoval na příslušný *N*-fenanthrenylacetamid pomocí acetanhydridu a kyseliny octové¹²⁸. Vzniklý acetamid nebyl izolován a surová reakční směs byla rovnou hydrolyzována pomocí konc. vodné HCl na fenanthren-1-amin, či fenanthren-4-amin. Výtěžek fenanthren-1-aminu byl při této reakci výrazně lepší (33 %), než fenanthren-4-aminu (12 %), a to nejspíše z důvodu sterické zábrany angulárně anelovaného benzenového jádra.

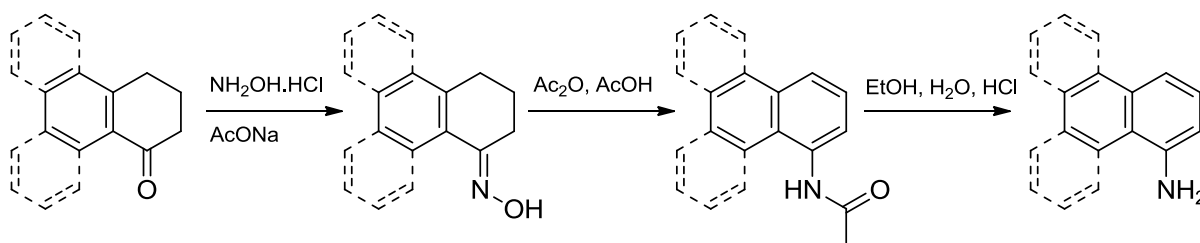


Schéma 50: Aromatizace popsaná *Beringerem et al.*

Následně bylo provedeno několik pokusů o převedení fenanthren-1-aminu na fenanthren-1-ol, a to pomocí *Buchererovy* reakce^{129a,b}. Přestože je v literatuře^{129b} popsána tato reakce na podobném anthracen-1-aminu s dobrým výtěžkem (81 %), v mých pokusech nebyl fenanthren-1-ol vůbec identifikován. Po selhání *Buchererovy* reakce byl proveden pokus o hydrolyzu připravené diazoniové sole. I tento postup však prakticky selhal, protože takto bylo získáno pouze 10 % požadovaného fenanthrolu. Celá doposud popsaná syntetická cesta byla proto kvůli nízkým výtěžkům a vysokým časovým nárokům jednotlivých reakčních kroků nakonec opuštěna. Po opuštění popsané syntetické strategie byla realizována syntéza

požadovaných fenanthren-1-olu, fenanthren-4-olu a 1-methylfenanthren-4-olu pomocí cykloadičních reakcí, popsanych v praktické části (**Kapitola 2.3.**) a které jsou dále diskutovány v následující kapitole.

3.1.2. Syntéza fenanthrenolů cykloadiční reakcí

Původně se s realizací této reakční cesty počítalo pouze při syntéze 1-methylfenanthren-4-olu, avšak po neúspěších, uvedených v předchozí kapitole, byla tato reakční cesta využita i pro syntézu fenanthren-1-olu a fenanthren-4-olu. Jedná se o [4+2] cykloadiční reakci mezi *in situ* vygenerovaným 1,2-didehydronaftalenem a 2-methylfuranem, či furanem, uvedenou v kapitole 1.2.1. teoretické části.

Prvním krokem syntézy bylo převedení 1-bromnaftalen-2-olu na trifluormethansulfonát (triflát). Tímto je špatně odstupující OH skupina přeměněna na velmi dobrou odstupující skupinu. Zavedení triflátové skupiny na kyslík je v literatuře hojně diskutovanou reakcí, která zpravidla probíhá s vysokým výtěžkem. V mém případě byla tato reakce provedena pod inertní atmosférou argonu v suchém DCM a za přítomnosti pyridinu, který zde vystupuje nejenom jako rozpustná báze, vychytávající vzniklou trifluormethansulfonovou kyselinu ve formě nerozpustné sole, ale také jako nukleofilní katalyzátor. Jelikož se jedná o silně exothermickou reakci, bylo nutné reakční směs intenzivně chladit. Vzniklý produkt byl po extrakci podroben sloupcové chromatografii, kterou bylo získáno asi 80 % teoretického výtěžku, což odpovídá výsledkům běžně publikovaným v literatuře⁹⁴.

Druhý syntetický krok zahrnoval dvě bezprostředně po sobě jdoucí reakce. První z nich byla reakce připraveného 1-bromnaftalen-2-yl-trifluormethansulfonátu s *n*-BuLi v suchém THF při $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ za vzniku 1,2-didehydronaftalenu, který v druhém kroku rychle reagoval jako dienofil s přítomným furanem, případně 2-methylfuranem za vzniku produktu [4+2] cykloadice (**Schéma 51**), tj. 1,4-dihydro-1,4-epoxyfenanthrenu, případně jeho 1-methylovaného derivátu. Vznik 4-methylderivátu nebyl pozorován, což může být vysvětleno sterickou zábranou vodíkem v poloze 5- vznikajícího fenanthrenového systému.

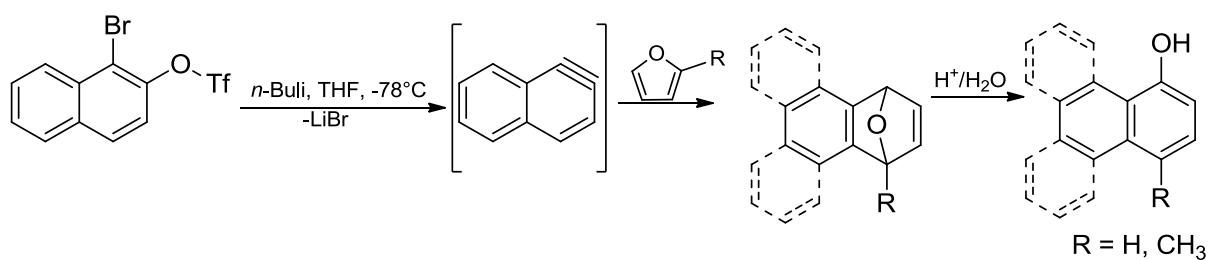


Schéma 51: [4+2] Cykloadiční reakce s furanem, následovaná kyselou hydrolýzou.

Příslušné 1,4-dihydro-1,4-epoxyfenanthreny nebyly izolovány a přímo v reakční směsi byly podrobeny hydrolýze v 6M vodné HCl při pokojové teplotě. Touto reakcí vznikala směs fenanthren-1-olu a fenanthren-4-olu, které byly separovány sloupcovou chromatografií (silikagel, PE:DCM 3:1). Takto bylo získáno 33 % fenanthren-4-olu a 42 % fenanthren-1-olu. Zastoupení obou produktů je v rozporu s literaturou⁹³, ve které je uvedena určitá preference ke vzniku fenanthren-4-olu (52 %) proti fenanthren-1-olu (12 %). Odlišné zastoupení produktů může být způsobeno použitím zředěnější HCl pro hydrolýzu (v původní literatuře je uvedena hydrolýza koncentrovanou vodnou HCl), či mírnějšími podmínkami hydrolýzy (v literatuře je uvedena reakční teplota 60 °C). Analogicky byl získán 1-methylfenanthren-4-ol, který byl izolován ve výtěžku 34 %.

3.2. Syntézy substituovaných 1-fenyl-2-(fenanthren-4-yl)diazenů

Pro syntézu diazenů (**2a-4b**) byly zvoleny dvě syntetické metody. První z nich spočívala v azokopulaci odpovídající diazoniové soli na fenanthren-1-ol, po níž následovala methylace hydroxyskupiny. Takto byly připraveny substituované 1-fenyl-2-(1-methoxyfenanthren-4-yl)diazeny (**2a-2c**). Druhá metoda je vlastně modifikovanou *Buchwaldovou-Hartwigovou* reakcí fenanthren-4-yl-trifluormethansulfonátu, případně 1-methylfenanthren-4-yl-trifluormethansulfonátu se substituovanými fenylhydraziny, po níž následuje oxidace hydrazoskupiny na azoskupinu. Takto byly připraveny substituované 1-fenyl-2-(fenanthren-4-yl)diazeny (**3a, 3b**) a substituované 1-fenyl-2-(1-methylfenanthren-4-yl)diazeny (**4a, 4b**).

Azokopulační reakce fenanthren-1-olu s benzendiazoniovou solí byla již dříve popsána v literatuře¹⁹, avšak bez potřebných detailů a charakterizace vzniklých produktů a navíc pouze v japonském jazyce (**Schéma 52**). Proto napoprvé nebyl z reakční směsi izolován očekávaný produkt azokopulace, namísto něj byly identifikovány pouze produkty redukce diazoniové sole a výchozí fenanthren-1-ol. Tento výsledek byl pravděpodobně způsoben přítomností methanolu v reakční směsi, který byl použit s vodou jako solubilizující rozpouštědlo. Na základě optimalizační studie byl nalezen postup, při kterém byl použitý anilin nejprve převeden na příslušný hydrochlorid pomocí koncentrované vodné HCl, ten byl dále rozpuštěn ve směsi vody a dioxanu, vychlazen a diazotován vodným roztokem NaNO₂. Roztok diazoniové soli byl následně přidán do roztoku fenanthren-1-olu ve směsi KOH, vody a dioxanu. Nerozpustný surový azokopulační produkt byl extrahován do DCM a zpracován podle postupu, popsaného v **kapitole 2.4**.

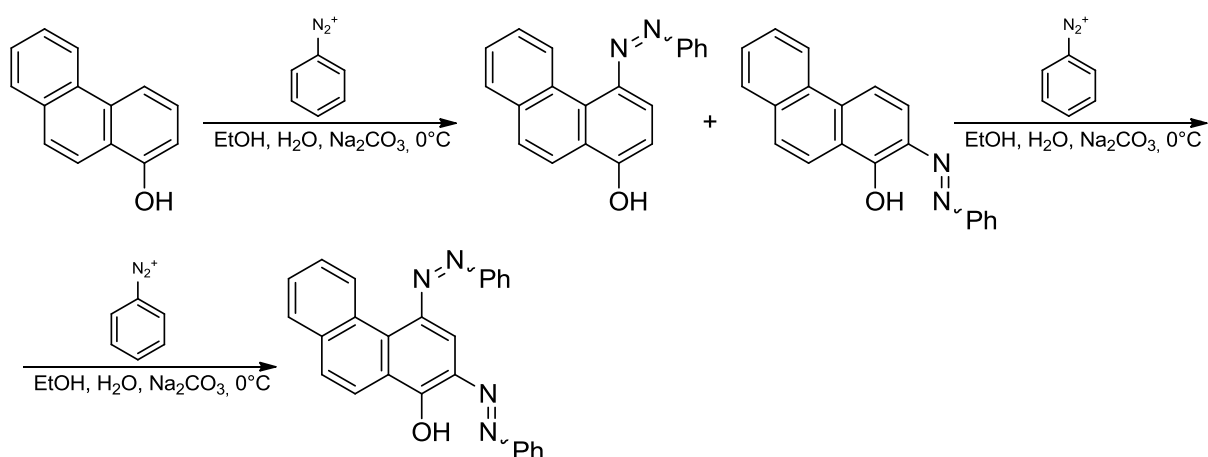


Schéma 52: Azokopulační reakce fenanthren-1-olu popsané v literatuře.

Při reakci docházelo ke vzniku dvou konstitučních izomerů, vznikajících azokopulací do polohy 4 a do polohy 2 fenanthren-1-olu. Oba izomery byly jednoduše rozděleny pomocí sloupcové chromatografie, protože se značně lišily retenčním faktorem (0,8 vs. 0,1).

Produkty azokopulace do polohy 4 (**1a-c**) byly methylovány pomocí methyljodidu v suchém acetonu s K_2CO_3 jako bázi. Při reakci vznikal kromě požadovaného produktu *O*-methylace také minoritní produkt *N*-methylace, jenž však nebyl dále charakterizován. Vzniklé 1-methoxyderiváty (**2a-c**) byly izolovány sloupcovou chromatografií, po které byly krystalizovány z *n*-heptanu.

Modifikovaná *Buchwaldova-Hartwigova* reakce byla opět provedena s úpravami podle popsaného postupu v literatuře⁶⁶ (**Schéma 53**).

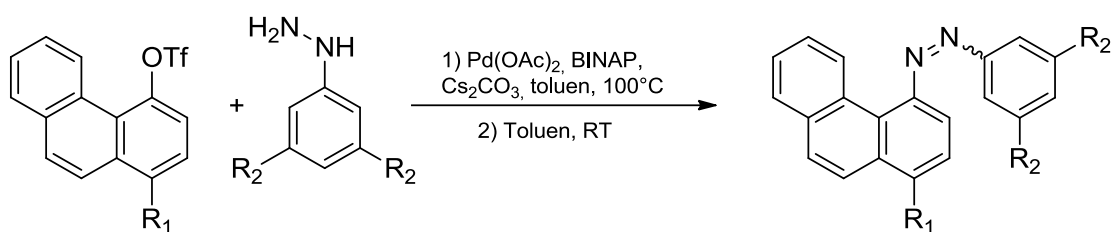


Schéma 53: Modifikovaná *Buchwaldova-Hartwigova* reakce.

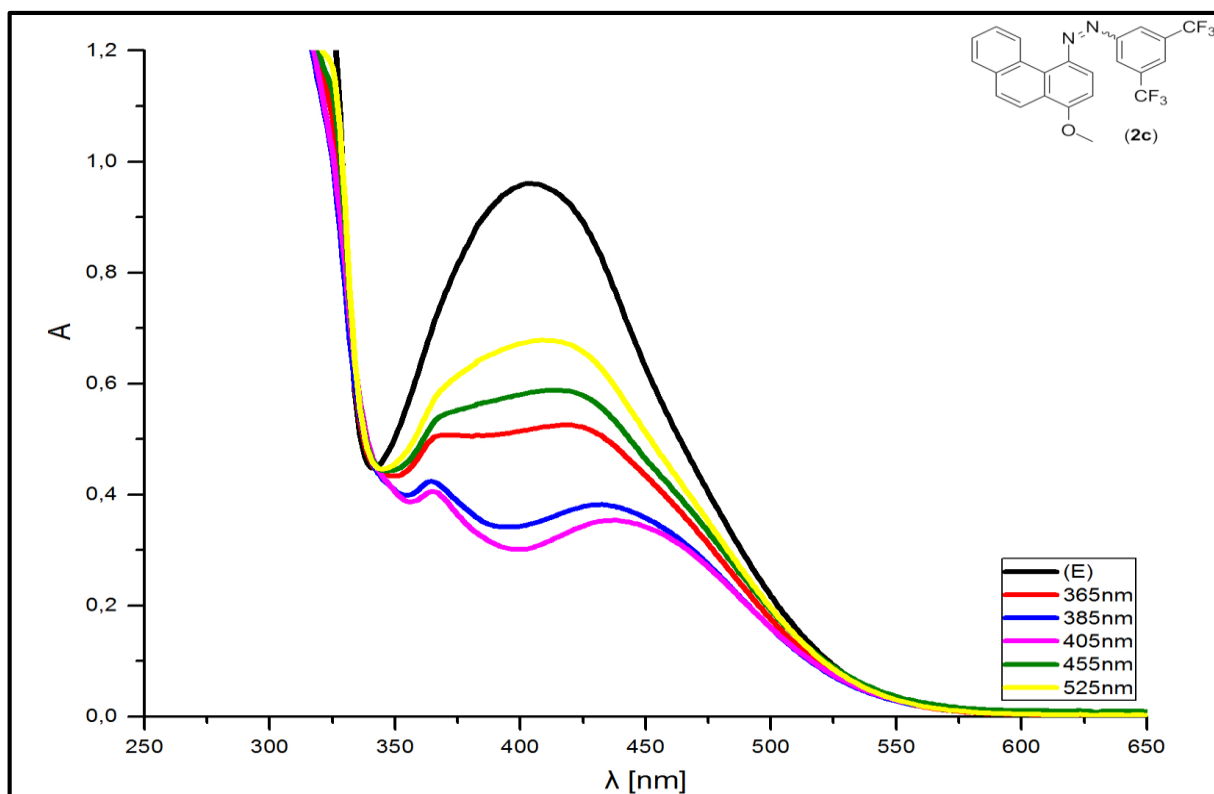
Hlavním rozdílem mezi reakcemi popsanými v literatuře a reakcemi, prováděnými v této diplomové práci je použití nechráněných substituovaných fenylylhydrazinů, kdežto v literatuře jsou většinou uváděny reakce s *N*-chráněnými hydraziny (*N*-Boc-*N*-arylylhydraziny)⁶⁶.

Menším rozdílem oproti postupu z literatury byla i následná oxidace vzniklých *N,N'*-diarylylhydrazinů. Ta je v literatuře popsána pomocí katalytického systému Cu_2I_2 /pyridin/ O_2 ^{50,66-69a,b}. V mém případě se připravené *N*-(fenanthren-4-yl)-*N'*-fenylylhydraziny samovolně oxidovaly pouhým stáním na vzduchu. Pro dosažení maximálního výtěžku byl proto produkt *Buchwaldovy-Hartwigovy* reakce rozpuštěn v toluenu a intenzivně míchán na vzduchu. Separace produktu byla provedena na sloupci silikagelu a hlavní frakce byla po odpaření rekrystalizována z *n*-heptanu. Takto byly požadované diazeny (**3a-4b**) získány v nízkém výtěžku 16-21 %, další optimalizace výtěžku však nebyla z časových důvodů prováděna.

3.3. Fotoizomerizace a tepelná izomerizace připravených diazenů

Fotoizomerizace a tepelné izomerizace sledované pomocí UV-VIS

Jak bylo naznačeno v kapitole 2.5., nejdříve byla sledována míra fotoizomerizace při ozařování světlem o různých vlnových délkách. Naměřená spektra byla vyhodnocena pomocí grafického softwaru Origin a příklad takového spektra je uveden níže (**Obr. 1**). Ostatní naměřená spektra jsou k nalezení v přílohách (**Příloha 40-45**). Nalezené vlnové délky, při kterých docházelo k největší míře fotoizomerizace na (*Z*)- (λ_1), resp. (*E*)- (λ_2) izomery byly shrnuty v **Tabulce 4**, stejně tak jsou v ní shrnuty absorpční maxima jednotlivých izomerů. V porovnání s nepsaným etalonem mezi fotopřepínatelnými molekulami, difenyldiazenem, mají všechny připravené diazeny (**2a-4b**) bathochromě posunutý absorpční pás (*E*)-formy (difenyldiazen = 320 nm)¹⁰³ alespoň o 30 nm, díky svému většímu π -systému. Absorpční pás (*Z*)-formy je z velké části identický (difenyldiazen = 440 nm)¹⁰³, největší naměřený rozdíl je pouze okolo 10 nm, dochází tak k výraznému překryvu absorpčních pásů (*E*) a (*Z*) izomerů. Kvůli překryvu absorpčních pásů je v případě připravených diazenů (**2a-4b**) obtížná selektivní fotoizomerizace na jejich (*Z*)-formu.

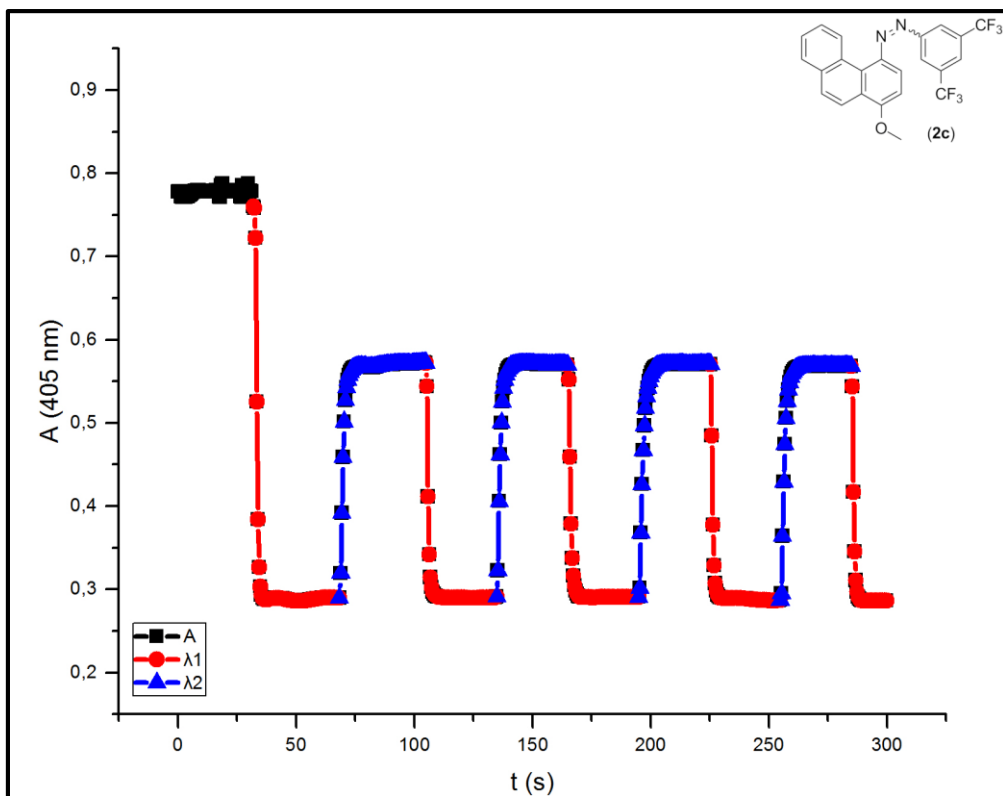


Obr. 1: Fotoizomerizace látky **2c**. Jednotlivá UV-Vis spektra ukazují míru změny konfigurace (*E*) → (*Z*) při použití světloemittujících diod s uvedenou vlnovou délkou (maxima emise).

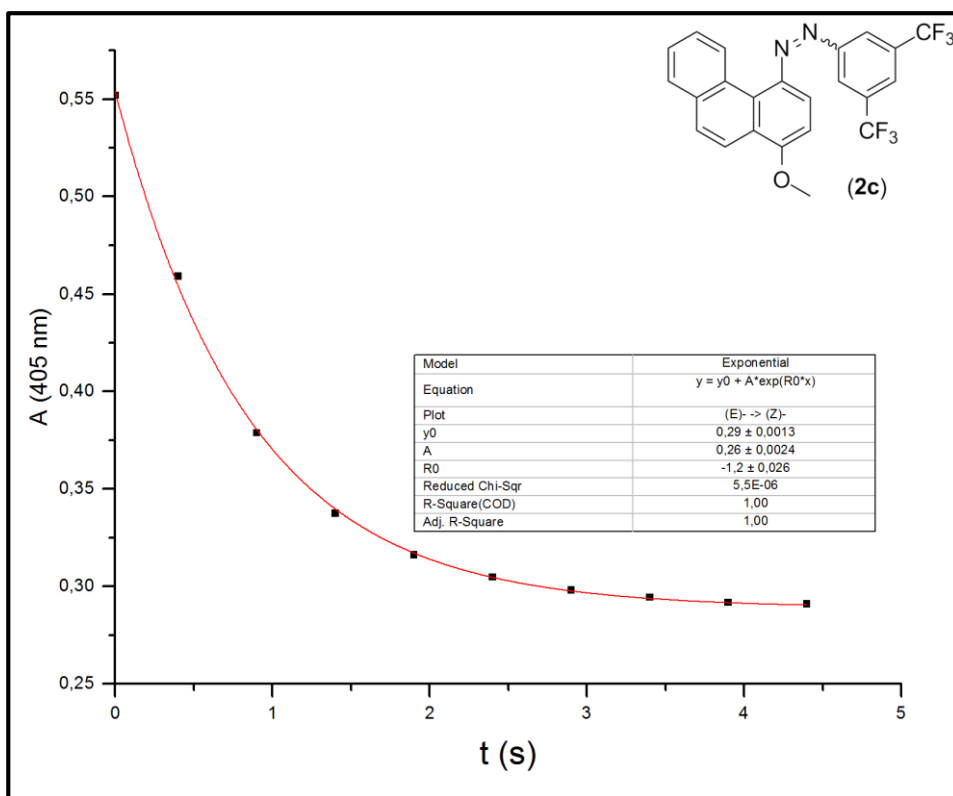
Látka	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	$\lambda_{\max}(E)$ [nm]	$\lambda_{\max}(Z)$ [nm]
2a	385	455	381	454
2b	385	455	387	441
2c	405	525	403	437
3a	365	455	350	438
3b	365	455	352	436
4a	365	455	361	439
4b	365	455	362	439

Tabulka 4: Vlnové délky λ_1 , odpovídající přeměně $(E) \rightarrow (Z)$ a λ_2 , odpovídající přeměně $(Z) \rightarrow (E)$, použité při studiu fotoizomerizace **2a-4b** a maxima absorbance jednotlivých izomerů.

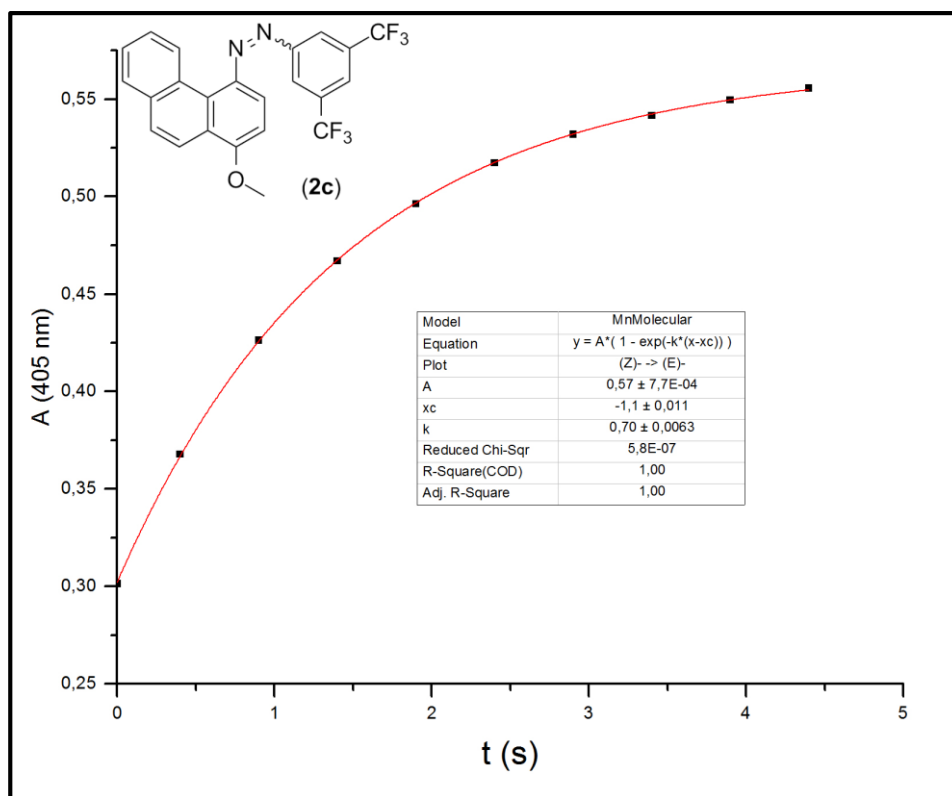
Nalezené vlnové délky λ_1 a λ_2 (**Tabulka 4**) byly použity ke studiu reverzibility a kinetiky fotoizomerizace. Naměřená data byla vynesena do grafu (**Obr. 2**). Ze třetího cyklu fotoizomerizace byly vytvořeny kinetické křivky fotoizomerizace, které byly proloženy exponenciální závislostí v grafickém programu Origin, příklady zmíněných závislostí jsou uvedeny na **Obr. 3** a **Obr. 4**. Výsledky pro všechna měření jsou shrnuty v **Tabulce 5**. Naměřené závislosti absorbance na čase jsou k nalezení v přílohách (**Příloha 46-51**).



Obr. 2: Reverzibilita fotoizomerizace látky **2c** odpovídající přeměně (*E*) → (*Z*) při λ_1 a při λ_2 , odpovídající přeměně (*Z*) → (*E*).



Obr. 3: Naměřená kinetická křivka fotoizomerizace (*E*)-formy **2c** na její (*Z*)-formu při ozařování světloemittující diodou s λ_1 (405 nm).



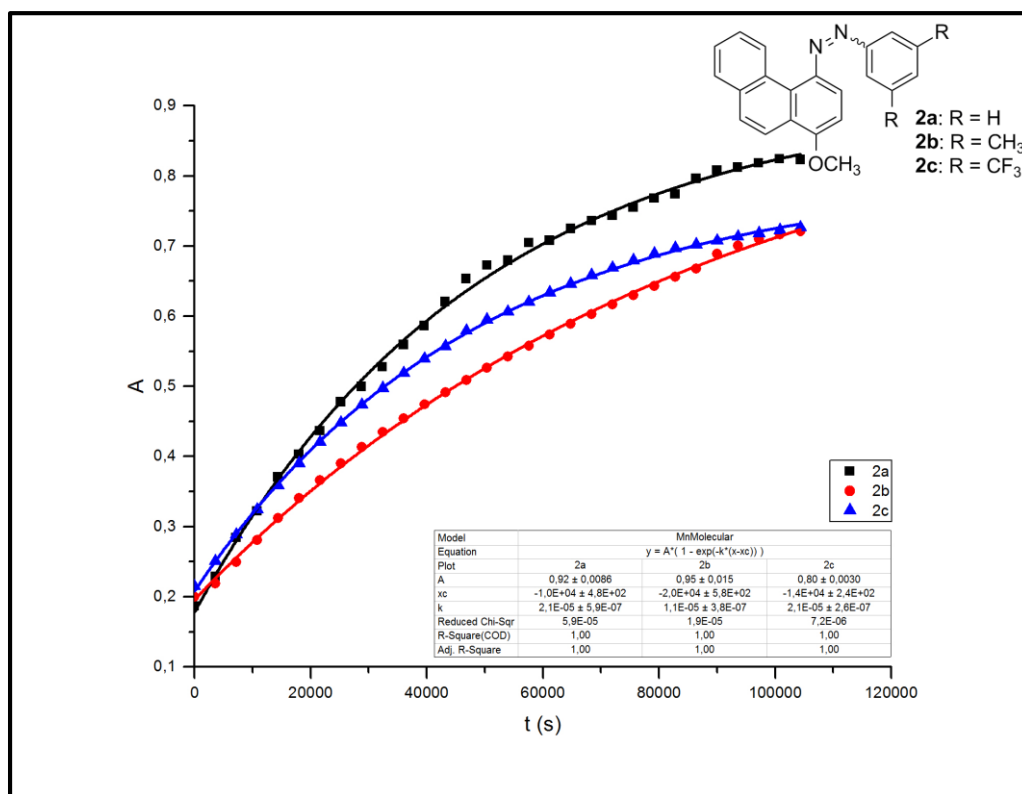
Obr. 4: Naměřená kinetická křivka fotoizomerizace (Z)- formy **2c** na její (E)- formu při ozařování světloemitující diodou s λ_2 (525 nm).

Látka	k_1 [s ⁻¹]	$\tau_{1/2}$ [s]	k_2 [s ⁻¹]	$\tau_{1/2}$ [s]
	(E) → (Z)	(E) → (Z)	(Z) → (E)	(Z) → (E)
2a	0,56	1,24	0,33	2,1
2b	1,71	0,41	1,89	0,37
2c	1,18	0,58	0,70	0,99
3a	0,42	1,65	1,34	0,52
3b	0,72	0,96	1,03	0,67
4a	1,39	0,50	2,19	0,32
4b	0,72	0,96	1,95	0,36

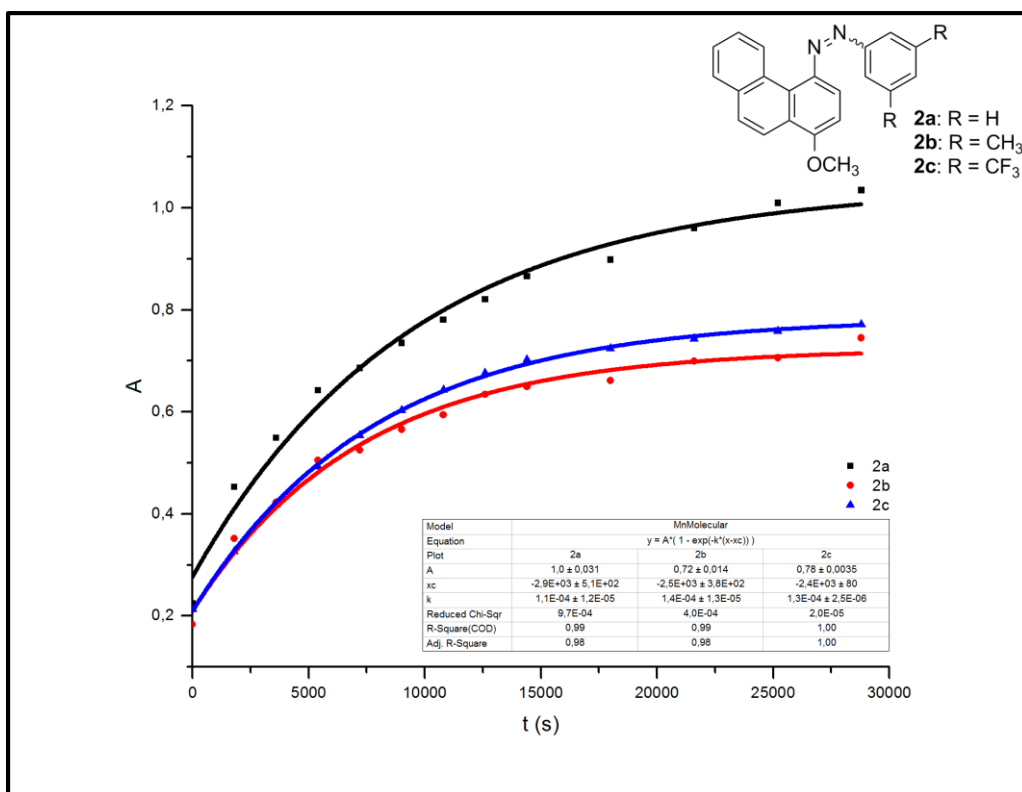
Tabulka 5: Vyhodnocené rychlostní konstanty a poločasy fotoizomerizace látek **2a-4b**, sledované pomocí UV/VIS.

Tabulka 5 ukazuje, že fotoizomerizace všech připravených diazenů probíhá velmi rychle a je plně reverzibilní. Ani po dlouhodobém ozařování vzorku (90 min.) nebyl pozorován jejich rozklad, což ukazuje na jejich aplikační potenciál v případné fotokatalýze.

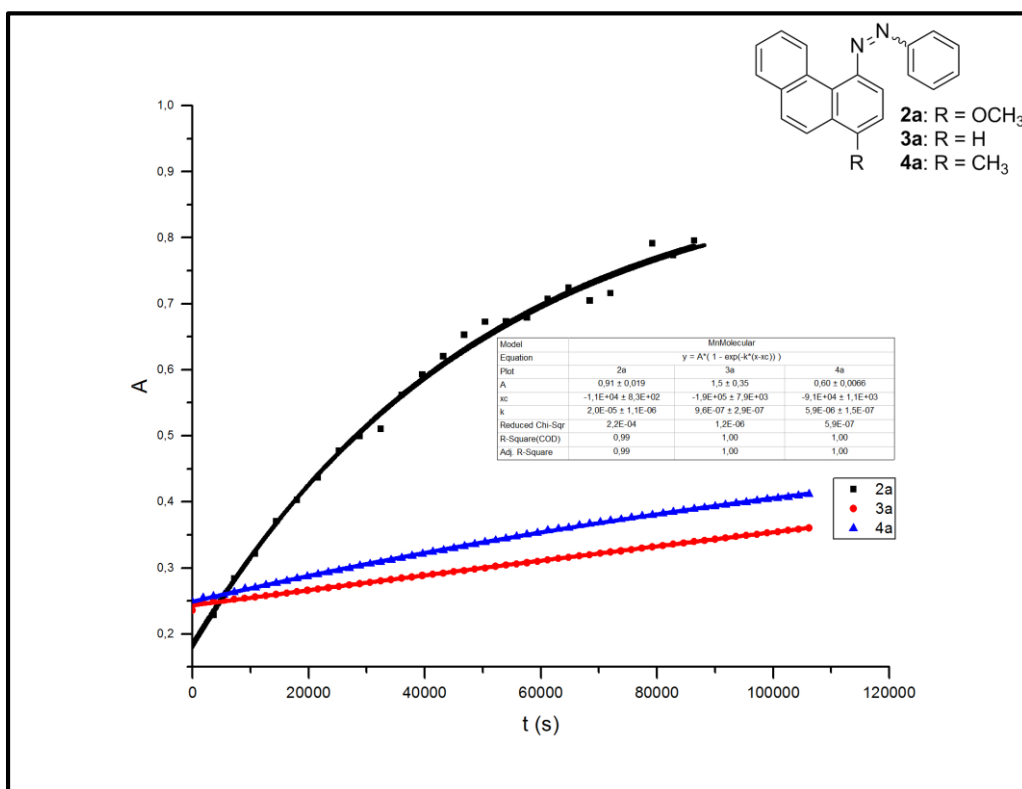
Dále byly pozorovány tepelné izomerizace (relaxace) připravených diazenů při teplotách 25 °C a 40 °C. Roztok **2a-c** v acetonitrilu byl nejprve pomocí světla (λ_1) převeden z prakticky čisté (*E*)-konfigurace na směs konfigurací (*E*) a (*Z*) a následně byla pomocí ¹H NMR nebo UV-Vis sledována zpětná přeměna bez přístupu světla na termodynamicky stabilnější (*E*)-konfiguraci. Pozorovaná rychlostní konstanta odpovídá součtu rychlostních konstant $k_1^T + k_2^T$ (rychlostní konstanty termické izomerizace (*E*) na (*Z*) a (*Z*) na (*E*)), avšak díky značnému energetickému rozdílu obou konfigurací se číselně prakticky rovná pouze k_2^T . Na **Obr. 5-8** jsou graficky porovnány kinetické křivky tepelné izomerizace v závislosti na substituci sledovaných diazenů, a to s měnící se substitucí na benzenovém jádře a konstantní substitucí na fenanthrenu (**Obr. 5** při 25 °C a **Obr.6** při 40 °C), nebo s měnící se substitucí na fenanthrenu a konstantní substitucí na benzenovém jádře (**Obr. 7** při 25 °C a **Obr. 8** při 40 °C).



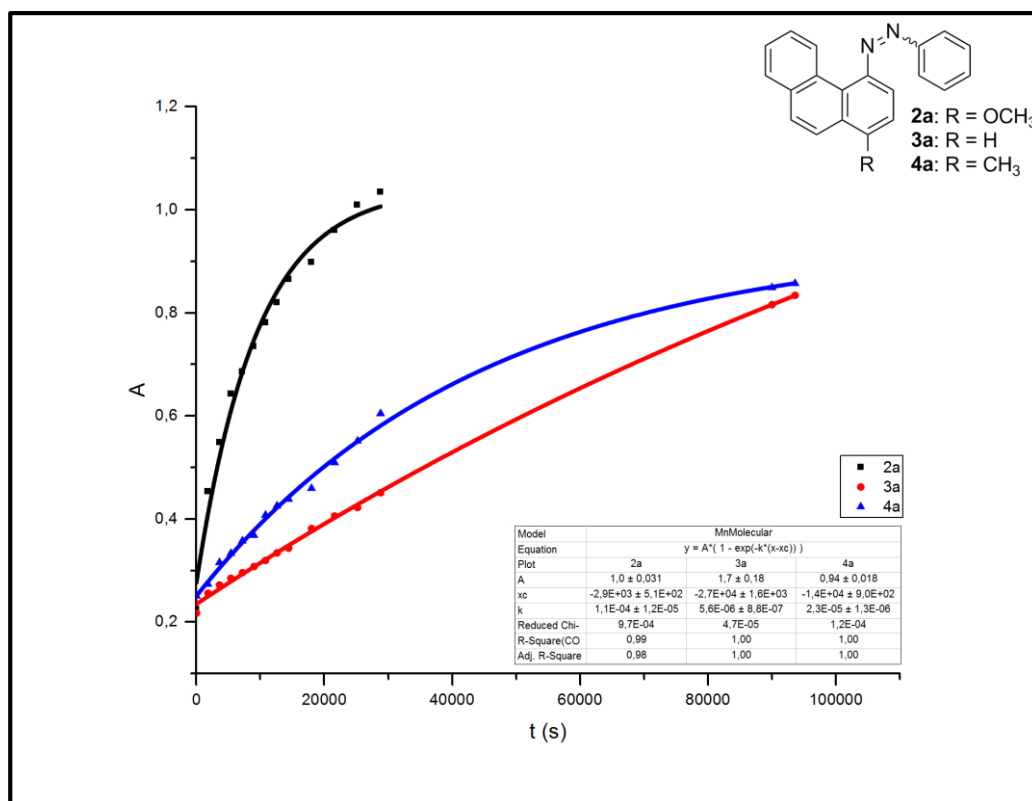
Obr. 5: Kinetické křivky tepelné izomerizace látek **2a**, **2b** a **2c** při 25 °C, měřené pomocí UV-Vis při 385 nm v acetonitrilu.



Obř. 6: Kinetické křivky tepelné izomerizace látek **2a**, **2b** a **2c** při 40 °C, měřené pomocí UV-Vis při 385 nm v acetonitrilu.



Obř. 7: Kinetické křivky tepelné izomerizace látek **2a**, **3a** a **4a** při 25 °C, měřené pomocí UV-Vis při 385 nm (**2a**) 365 nm (**3a**, **4a**) v acetonitrilu.



Obr. 8: Kinetické křivky tepelné izomerizace látek **2a**, **3a** a **4a** při 40 °C, měřené pomocí UV-Vis při 385 nm (**2a**) 365 nm (**3a**, **4a**) v acetonitrilu.

Látka	k_2 [s ⁻¹] při 25 °C	$\tau_{1/2}$ [s (h)] při 25 °C	k_2 [s ⁻¹] při 40 °C	$\tau_{1/2}$ [s (h)] při 40 °C
	(Z) → (E)	(Z) → (E)	(Z) → (E)	(Z) → (E)
2a	$2,1 \cdot 10^{-5}$	33000 (9,2)	$1,1 \cdot 10^{-4}$	6300 (1,75)
2b	$1,1 \cdot 10^{-5}$	63000 (17,5)	$1,4 \cdot 10^{-4}$	5000 (1,40)
2c	$2,1 \cdot 10^{-5}$	33000 (9,2)	$1,3 \cdot 10^{-4}$	5300 (1,47)
3a	$9,6 \cdot 10^{-7}$	722000 (200,6)	$5,6 \cdot 10^{-6}$	124000 (34,40)
3b	$3,6 \cdot 10^{-6}$	192000 (53,3)	$2,6 \cdot 10^{-5}$	27000 (7,50)
4a	$5,9 \cdot 10^{-6}$	117000 (32,5)	$2,3 \cdot 10^{-5}$	30000 (8,33)
4b	$1,4 \cdot 10^{-5}$	50000 (13,9)	$4,1 \cdot 10^{-5}$	17000 (4,72)

Tabulka 6: Vyhodnocené poločasy a rychlostní konstanty tepelné izomerizace sledované UV/VIS.

Z výsledků je patrné, že měnící se substituce v polohách 3,5- na benzenovém jádře má jen velmi malý vliv na rychlost tepelné izomerizace. V případě 3,5-dimethylfenylderivátu (**2b**) bylo sice pozorováno dvojnásobné zpomalení rychlostní konstanty, avšak naměřené rychlostní konstanty fenyl- a 3,5-bis(trifluormethyl)fenylderivátů (**2a** a **2c**) jsou prakticky

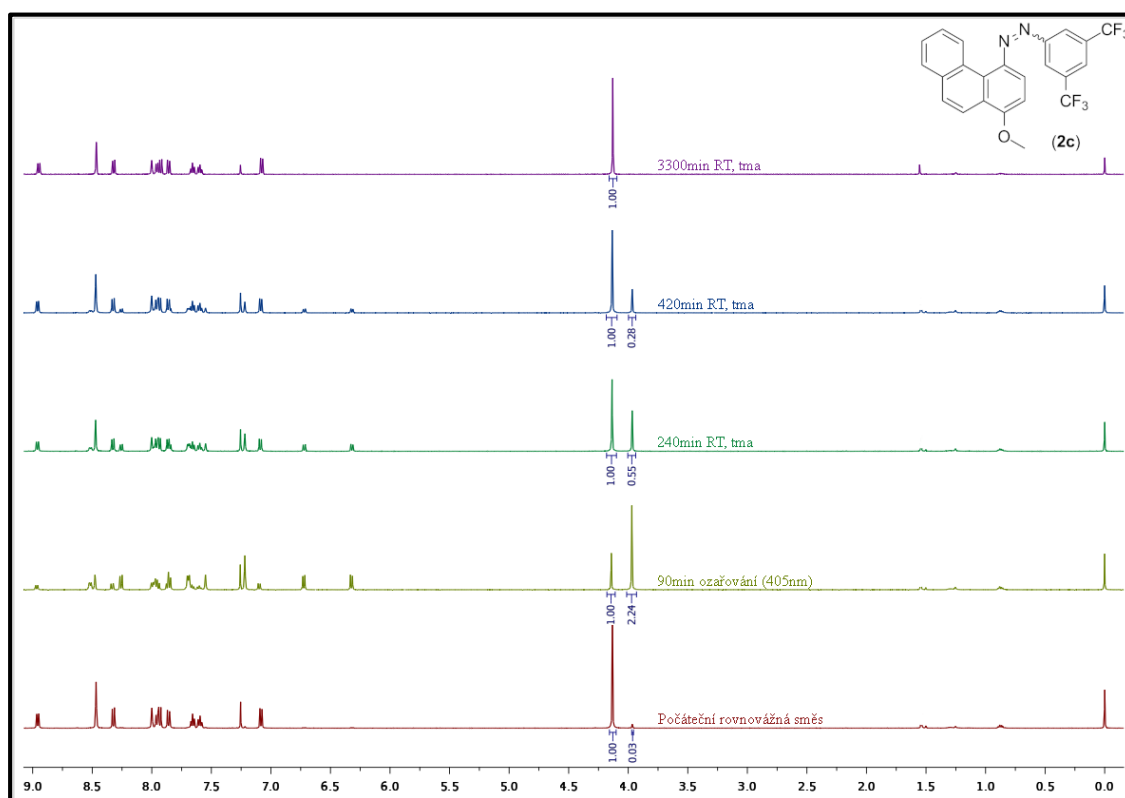
stejně. Pozorovaný rozdíl je navíc patrný pouze při 25 °C, jelikož při 40 °C byly naměřeny prakticky identické hodnoty rychlostních konstant pro všechny látky **2a-2c**. Pozorované zpomalení v případě **2b** při 25 °C tudíž může být způsobeno pouhou chybou měření. Tento závěr je podpořen také naměřenými daty pro látky **3b** a **4b**, u kterých je naměřená rychlostní konstanta zhruba čtyřikrát, resp. dvakrát větší oproti látkám **3a** a **4a** (**Tabulka 6**).

Významnější rozdíly jsou pozorovatelné při měnící se substituci fenanthrenu, kde elektronodonorní methoxyskupina látky **2a** tepelnou izomerizaci urychlila více než dvojnásobně proti methylskupině **4a**, případně více než desetkrát proti nesubstituovanému **3a** a to jak při 25 °C, tak i při 40 °C. Substituce fenanthrenu v poloze 1- pravděpodobně ovlivňuje rychlost tepelné izomerizace pouze svými elektronickými efekty - u methoxy substituce především +*M*-efektem, který se konjugací přes diazenylovou skupinu může přenášet až do druhého aromatického systému (fenylu). Pozorované rozdíly v rychlostních konstantách mohou být také způsobeny různými mechanismy tepelné izomerizace. V literatuře¹⁰⁴ jsou popsány celkem 4 možné mechanismy tepelné izomerizace a fotoizomerizace. Nejčastější mechanismy jsou rotace a inverze, kde izomerizace mechanismem rotace probíhá především na elektronově bohatých diazenech (např. **2a,b**) a inverze probíhá především na elektronově chudých diazenech (např. nesubstituovaný **3a**).

Kinetické křivky izomerizace (*Z*) na (*E*) pro zbývající látky (**3b**, **4b**) při 25 °C a 40 °C jsou k nalezení v přílohách (**Příloha 52**, **53**), rychlostní konstanty všech látek při 25 °C a 40 °C jsou pak shrnuty v **Tabulce 6**. Z ní je patrné, že termická stabilita (*Z*)-konfigurace všech připravených látek je dobrá a v porovnání s difenyldiazemem je vyšší^{131a} ve všech případech. V porovnání se stericky náročným bis[3,5-(1,1-dimethylethyl)fenyl]diazemem^{131a} jsou však až na výjimku **3a** všechny (*Z*)-formy méně termodynamicky stabilní. Z teplotní závislosti (pouze ze dvou teplot) lze hrubě odhadnout i velikost energetické bariéry (aktivační energii pro přeměnu (*Z*) na (*E*)) pomocí *Arrheniovy* rovnice. Odhadnutá velikost aktivační energie připravených diazenů **2a-4b** se pohybuje od 70 do 133 kJ·mol⁻¹, což je řádově v souladu s literaturou^{131a,b}, ve které se uvádí široké rozmezí 0,7-1,2 eV (67–116 kJ·mol⁻¹), které zahrnuje většinu známých jednoduchých diazenů.

Fotoizomerizace a tepelné izomerizace sledované pomocí ^1H NMR

Na **Obr. 9** je naznačeno sledování zastoupení jednotlivých izomerů látky **2c** v roztoku CDCl_3 . Po integraci obou sad signálů, odpovídajících (*E*) a (*Z*)-konfiguraci byly získané integrály převedeny na molární procenta, která byla vynesena do grafu jako funkce času. Vypočítané rychlostní konstanty tepelné izomerizace pro všechny látky jsou shrnuty v **Tabulce 7**. Spektra pro ostatní látky lze nalézt v přílohách (**Příloha 54-59**). Odchytky rychlostních konstant, naměřenými metodami UV/VIS a ^1H NMR jsou nejspíš způsobeny rozdílným rozpouštědlem, použitým v experimentech. V literatuře¹³⁰ je zdokumentováno výrazné zrychlení tepelné izomerizace při měření v kyselém prostředí. Tepelné izomerizace, studované ^1H NMR technikou, byly měřeny v deuterovaném chloroformu, který obsahuje rovnovážné množství kyseliny chlorovodíkové, ta mohla naměřenou rychlostní konstantu výrazně ovlivnit.



Obr. 9: ^1H NMR spektra fotoizomerizace a termické izomerizace látky **2c** v CDCl_3 .

Látka	k_2 [s ⁻¹] při 25 °C	$\tau_{1/2}$ [s (h)] při 25 °C
	(Z) → (E)	(Z) → (E)
2a	$1,7 \cdot 10^{-4}$	4100 (1,14)
2b	$5,2 \cdot 10^{-5}$	13300 (3,69)
2c	$4,3 \cdot 10^{-5}$	16100 (4,47)
3a	$5,2 \cdot 10^{-6}$	133000 (36,94)
3b	$1,1 \cdot 10^{-5}$	63000 (17,50)
4a	$8,7 \cdot 10^{-6}$	80000 (22,22)
4b	$1,7 \cdot 10^{-5}$	41000 (11,39)

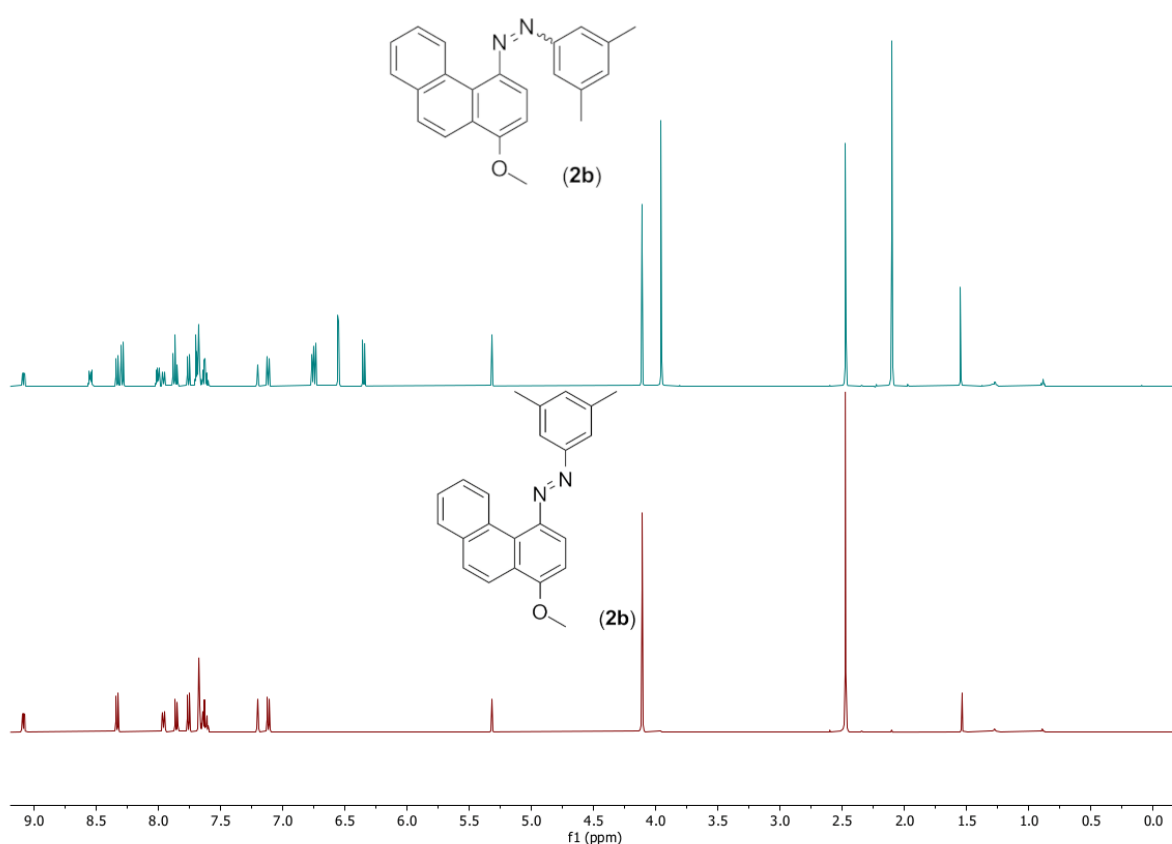
Tabulka 7: Vyhodnocené poločasy a rychlostní konstanty tepelné izomerizace, sledované pomocí ¹H NMR.

Ačkoliv se naměřené hodnoty rychlostních konstant a vypočítaných poločasů mezi technikami UV/VIS a ¹H NMR značně liší, stále jsou jejich výsledky porovnatelné. Obě metody poskytly podobné relativní data rychlostních konstant ($k_{3a} < k_{4a} < k_{3b} < k_{4b} \dots$) a rychlost tepelné izomerizace byl ve všech případech několikrát rychlejší v případě měření ¹H NMR technikou. Jak již bylo řečeno, jsou tyto rozdíly nejspíš způsobeny měřením v CDCl₃, obsahující rovnovážné množství kyseliny chlorovodíkové.

3.4. C–H aktivační experimenty

C–H aktivace sledované pomocí ^1H NMR

Nejprve byla změřena ^1H , ^{13}C a korelovaná spektra (H-H Cosy) pro látky **2b** a **3b** v $\text{DCM-}d_2$ a to jak pro čistou (*E*)-konfiguraci, tak i pro rovnovážnou směs (*E*) a (*Z*) izomerů po ozáření světlem o vlnové délce λ_1 . Příklad spektra ^1H NMR látky **2b** je naznačen na **Obr. 10**. Zbylá spektra látek **2b** a **3b** jsou k nalezení v přílohách (**Příloha 60-66**). V korelovaných spektrech H-H cosy jsou vloženy struktury jednotlivých látek a barevně naznačeno přiřazení jejich jednotlivých signálů.



Obr. 10: ^1H NMR spektra látky **2b** před (dole) a po (nahore) ozáření světlem o 385 nm.

Následně bylo do ozářeného vzorku v kyvetě přidáno ekvimolární množství $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ a byla sledována spektrální změna v čase. Pozorovaná spektra naznačují rychlý vznik intermediátu (*Z*)-izomeru látky **2b** s $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, který byl pracovníě označen $[\text{In}_1]$. Dále byl pozorován vznik intermediátu $[\text{In}_2]$, vznikající reakcí (*E*)-izomeru **2b** s $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Vznik $[\text{In}_2]$ probíhal pomaleji, než vznik $[\text{In}_1]$. Z obou vznikajících intermediátů byl dále pozorován vznik

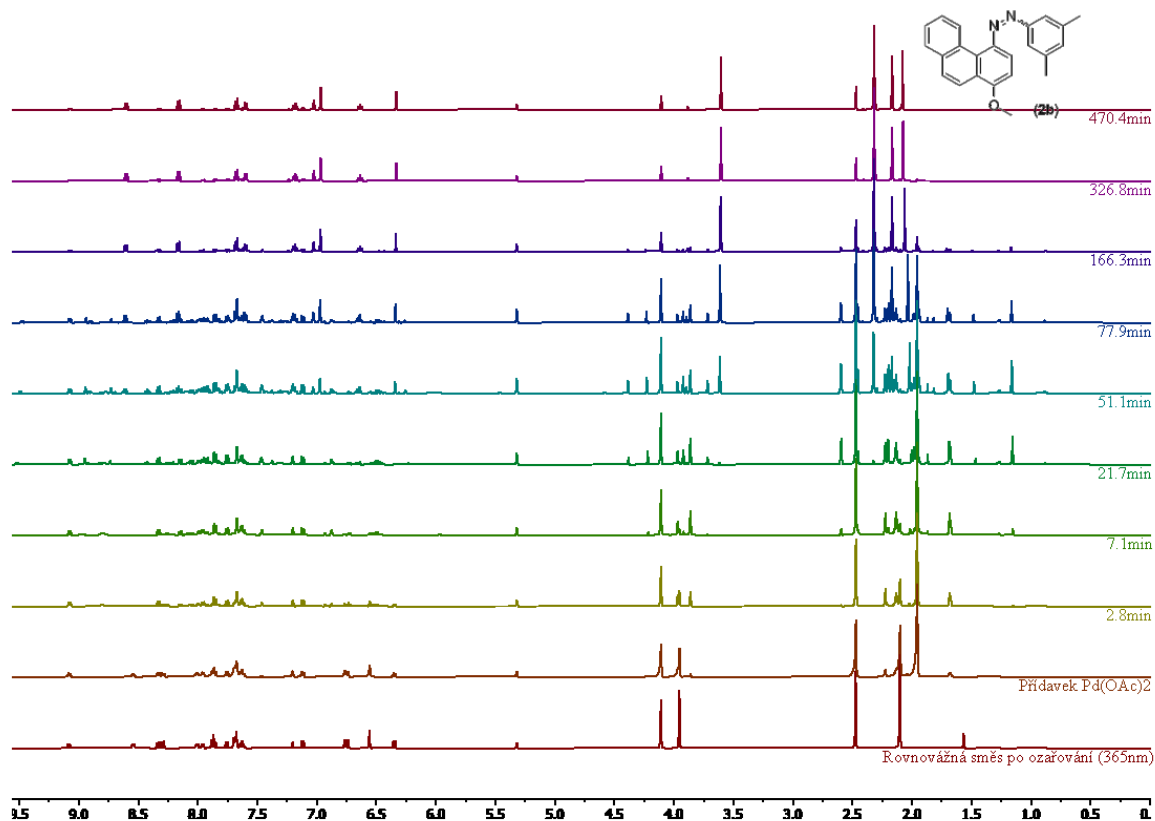
produktů (P_1 a P_2), z toho P_2 opět vznikal pomaleji, než P_1 . Vzniklé produkty jsou pravděpodobně organokovové Pd komplexy o zatím neznámé struktuře. Vznik dvou intermediátů a dvou produktů byl pozorován také u látky **3b**. Změřená spektra jsou uvedena na **Obr. 11** pro látku **2b** a **Obr. 12** pro látku **3b**. Taktéž byly pro sledované reakce vytvořeny časové závislosti (**Obr. 13, 14**).

Kinetická data palladace látky **2b** byla dále početně vyhodnocena, byly vypočítány k_2 pro produkty P_1 a P_2 a k_1 pro odpovídající intermediáty $[In_1]$ a $[In_2]$. Vypočítaná kinetická data byla shrnuta do **Tabulky 8**.

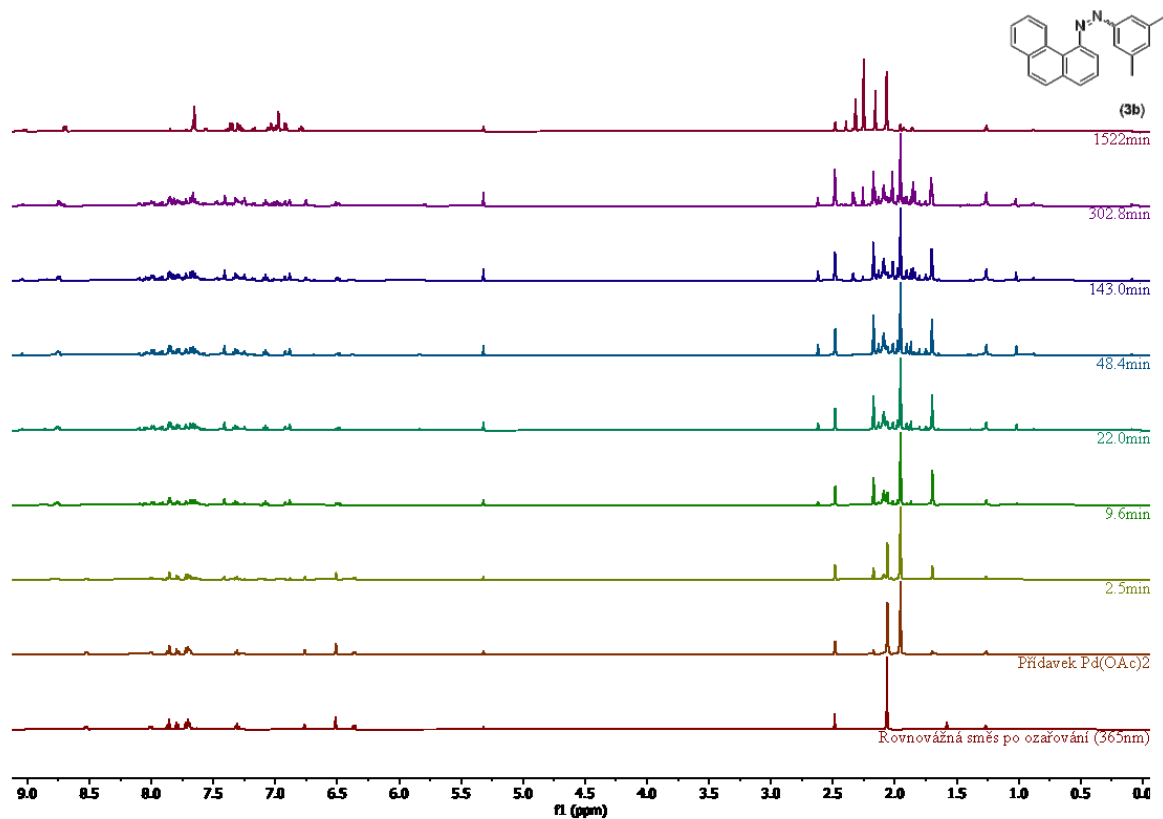
Produkt	k_1 [s^{-1}]	$\tau_{1/2}$ [s (min)]	k_2 [s^{-1}]	$\tau_{1/2}$ [s (hod)]
P_1	$1,16 \cdot 10^{-4}$	6000 (100)	$1,11 \cdot 10^{-5}$	62500 (17,3)
P_2	$8,92 \cdot 10^{-5}$	7800 (129,5)	$7,59 \cdot 10^{-6}$	91300 (25,4)

Tabulka 8: Vyhodnocená kinetická data palladace **2b** pomocí $Pd(OAc)_2$ v $DCM-d_2$.

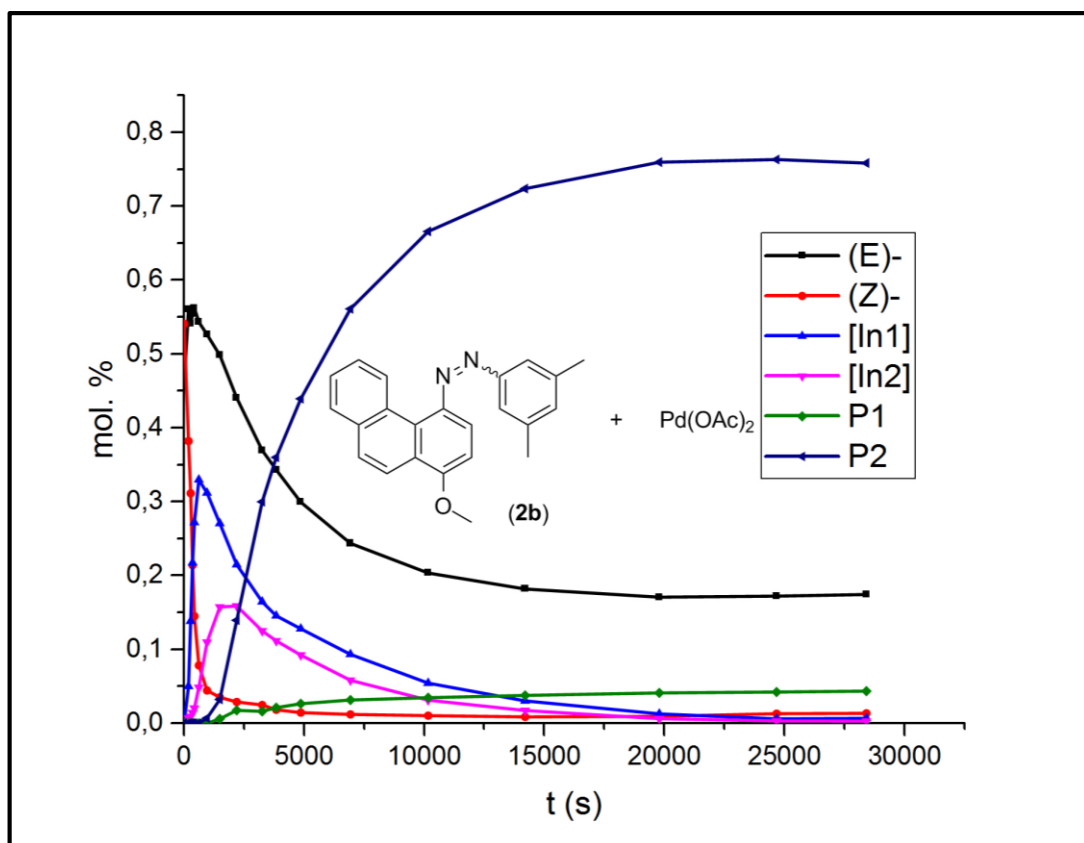
Časová závislost látky **3b** nebyla výpočetně vyhodnocena, z důvodu nejistoty určení správného řádu reakce. Ačkoliv je očekávatelný 2. řád, naměřená data odpovídají spíše závislosti nultého řádu. Dále z jednoho experimentu nelze vyloučit možnost, že data byla naměřena nebo vyhodnocena chybně.



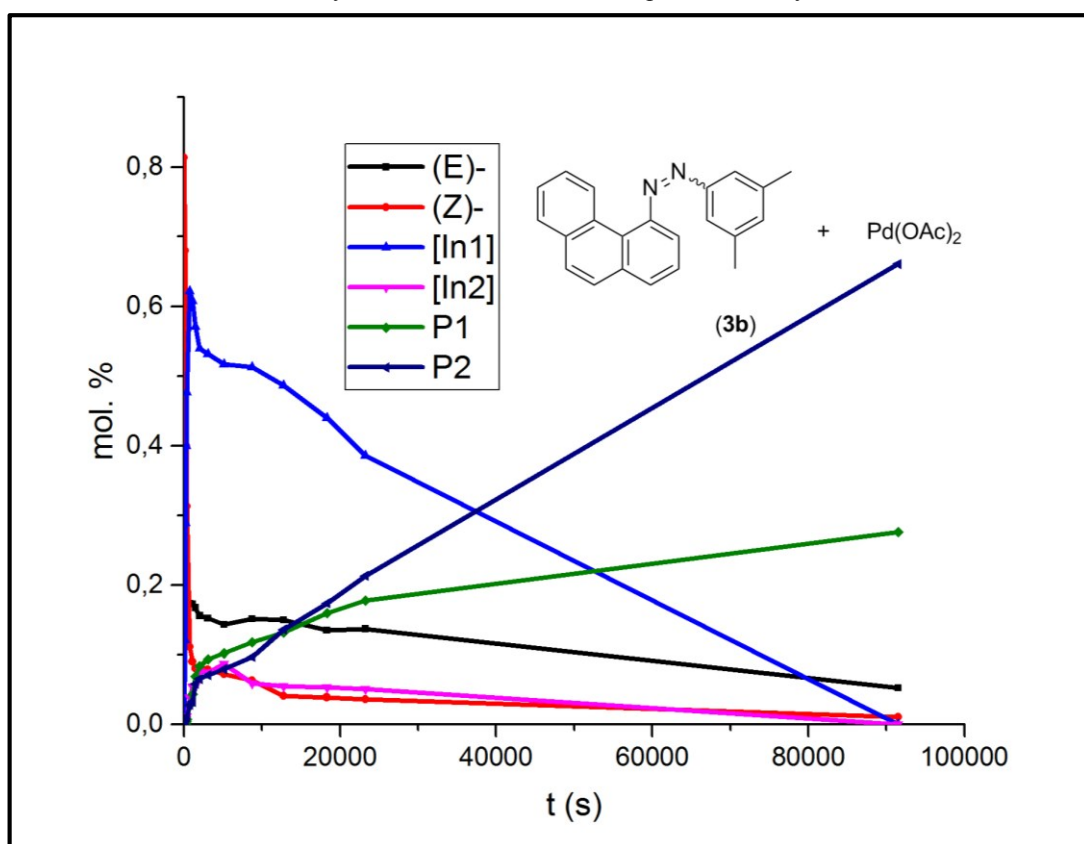
Obr. 11: Naměřená spektra palladace látky **2b** v DCM-d_2 .



Obr. 12: Naměřená spektra palladace látky **3b** v DCM-d_2 .



Obr. 13: Vyhodnocená časová závislost palladace látky **2b** v DCM-*d*₂.



Obr. 14: Vyhodnocená časová závislost palladace látky **3b** v DCM-*d*₂.

Zavedení COOEt skupiny pomocí C–H aktivační reakce

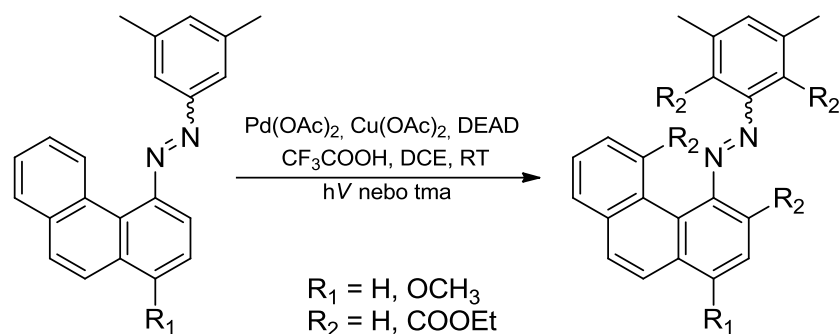
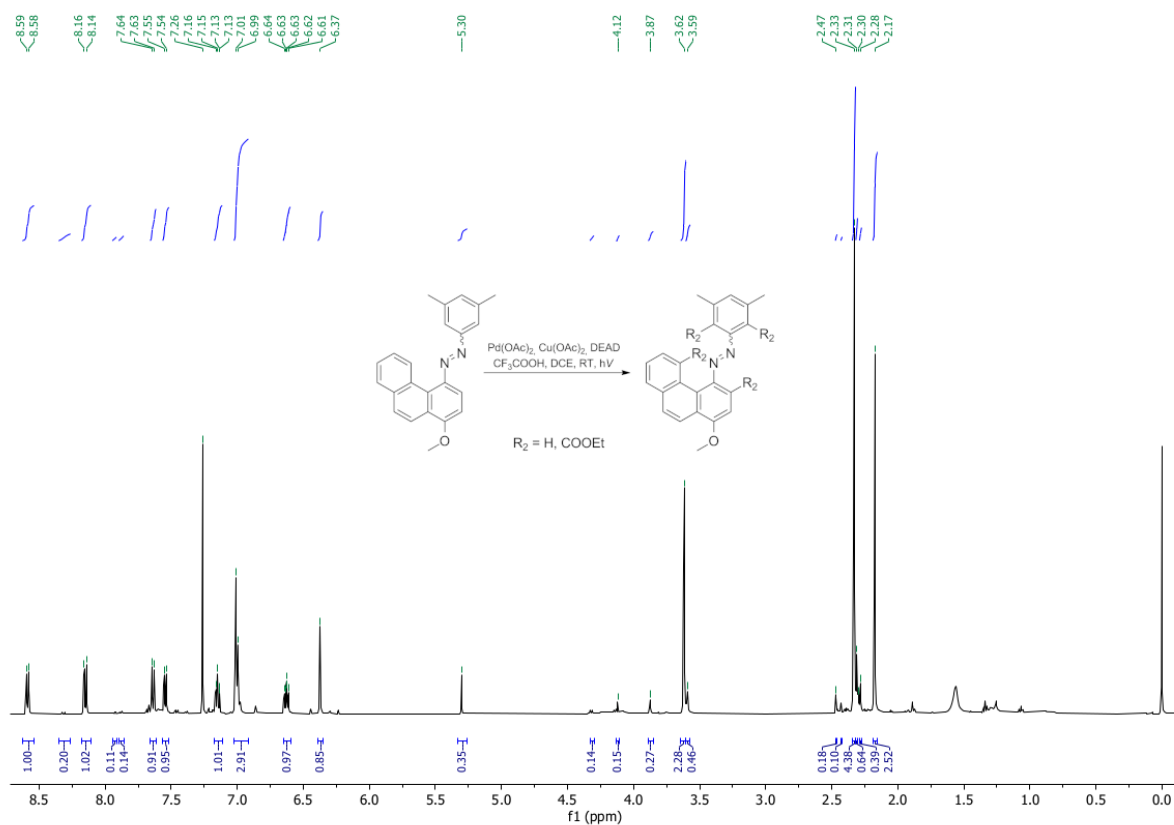


Schéma 53: Zavedení COOEt skupiny pomocí C–H aktivační reakce.

Reakční směs byla po přefiltrování přes vrstvu celitu a odpaření na rotační vakuové odparce analyzována pomocí ^1H NMR. Příklad spektra reakční směsi **2b** za ozařování je naznačen na **Obr. 22**, zbylá spektra jsou k nalezení v přílohách (**Příloha 67-69**). Z naměřených dat vyplývá, že k reakci za vyzkoušených podmínek vůbec nedocházelo a ve spektrech byly kromě výchozích látek pozorovány pouze výchozí látky a malé množství produktů dekompozice v obou případech reakce látky **2b**.

Možný pozitivní výsledek byl naměřen u látky **3b** při ozařování světlem o vlnové délce 365 nm. Spektrum daného vzorku je sice špatně interpretovatelné, ovšem v aromatické oblasti se nachází 3 jednoduše rozeznatelné signály. Signál s chemickým posunem 9,04 ppm odpovídá signálu vodíku 5 (*E*) formy **3b**, další prokazatelný signál s chemickým posunem 8,67 ppm odpovídá signálu vodíku 5 (*Z*) formy **3b**. Poslední signál s chemickým posunem 8,62 ppm neodpovídá ani jedné z forem výchozí látky, lze tedy očekávat, že by mohl odpovídat některému z produktů reakce. Toto podezření lze dále podložit trojicí signálů okolo 4,2 ppm a dále trojicí signálů okolo 1,2 ppm, kde nejintenzivnější svou multiplicitou a chemickým posunem odpovídají OCH_2 a CH_3 skupinám reaktantu DEAD. Zbylé signály kopírují multiplicitu a přibližný chemický posun OCH_2 a CH_3 skupin, mohlo by se tedy jednat buďto o skupiny COOEt, zavedené na výchozí diazen, případně Pd–komplex mezi DEAD a substrátem.



Obr. 22: ¹H NMR spektrum reakce zavedení COOEt skupiny do substrátu **2b** za ozařování 385 nm světlem.

Pozitivní výsledky palladací substrátů v NMR kyvetě a možný pozitivní výsledek C – H aktivace **3b** naznačují, že reakce by za optimalizovaných podmínek mohla probíhat, optimalizace však nebyla z časových důvodů dále prozkoumána.

ZÁVĚR

Byla vypracována literární rešerše, zaměřená na přípravy substituovaných fenanthrenů a aromatických diazenů. Dále byla diskutována jejich (*E*)-/(*Z*)- izomerie a způsoby přepínání mezi danými izomery. Nakonec byla provedena rešerše na téma C-H aktivací pomocí přechodných kovů se zaměřením na aromatické diazeny.

Byly připraveny a charakterizovány 2 1-(fenanthren-4-yl)-2-fenyldiazeny, z toho 1 na benzenovém jádře *m*-disubstituovaných, dále 3 1-(1-methoxyfenanthren-4-yl)-2-fenyldiazeny, z toho 2 na benzenovém jádře *m*-disubstituovaných a nakonec 2 1-(1-methylfenanthren-4-yl)-2-fenyldiazeny, z toho 1 na benzenovém jádře *m*-disubstituovaný. Celkem se jedná o 7 nových sloučenin.

Byla změřena maxima absorpčních pásů (*E*) a (*Z*) izomerů od připravených diazenů (**2a-4b**), rychlostní konstanty fotoizomerizace a tepelné izomerizace pomocí UV-VIS spektroskopie při 25 °C a 40 °C a acetonitrilu. Dále byly naměřeny rychlostní konstanty tepelné izomerizace pomocí ¹H NMR v CDCl₃ při 25 °C. Z naměřených dat tepelné izomerizace v acetonitrilu byly odhadnuty (výpočet pouze ze dvou teplot, jedná se tedy spíše o odhad) aktivační energie tepelné izomerizace (*Z*) na (*E*). Výsledky byly diskutovány v kapitole 3.3. a jsou shrnuty v **Tabulce 9** (data fotoizomerizace) a **Tabulce 10** (data tepelné izomerizace).

Látka	λ_{\max} (<i>E</i>) [nm]	λ_{\max} (<i>Z</i>) [nm]	$k_{E \rightarrow Z}$ [s ⁻¹]	$k_{Z \rightarrow E}$ [s ⁻¹]
2a	381	454	0,56	0,33
2b	387	441	1,71	1,89
2c	403	437	1,18	0,70
3a	350	438	0,42	1,34
3b	352	436	0,72	1,03
4a	361	439	1,39	2,19
4b	362	439	0,72	1,95

Tabulka 9: Naměřená data fotoizomerizace připravených diazenů **2a-4b**.

Látka	k (UV-VIS, 25 °C) [s ⁻¹]	k (UV-VIS, 40 °C) [s ⁻¹]	E_A [kJ·mol ⁻¹]	k (NMR, 25 °C) [s ⁻¹]
2a	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	83	$1,7 \cdot 10^{-4}$
2b	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	91	$5,2 \cdot 10^{-5}$
2c	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	133	$4,3 \cdot 10^{-5}$
3a	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	91	$5,2 \cdot 10^{-6}$
3b	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	100	$1,1 \cdot 10^{-5}$
4a	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	71	$8,7 \cdot 10^{-6}$
4b	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	83	$1,7 \cdot 10^{-5}$

Tabulka 10: Naměřené data tepelné izomerizace (*Z*) izomeru na (*E*) izomer připravených diazenů **2a-4b**.

V závislosti na konfiguraci diazenové byla ¹H NMR prověřena možnost aktivace C-H vazby, sousedící s diazenovou skupinou. Byly provedeny 2 experimenty, při kterých byl z látek **2b** a **3b** v NMR kyvetě pozorován vznik produktů s Pd(OAc)₂, s velkou pravděpodobností se jednalo o Pd komplexy. Následně byla provedena reakce zavedení COOEt skupiny ve smyslu C–H aktivace pomocí Pd(OAc)₂ a DEAD, analýza surových reakčních směsí poskytla negativní výsledky v případě látky **2b**, v reakční směsi **3b** však byly pozorovány signály, které pravděpodobně odpovídaly produktu zavedení COOEt skupiny. Vznik komplexů v NMR experimentu a pozitivní výsledek reakce **3b** s DEAD ukazuje, že C–H aktivace na připravených diazenech (**2a-4b**) si do budoucna určitě zaslouží další zkoumání a optimalizaci.

POUŽITÁ LITERATURA

- 1) Zollinger, H. Diazo Chemistry I. New York: Wiley, **1994**. ISBN 9783527292134.
- 2) Gold, V. The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), **2019**. DOI: 10.1351/goldbook
- 3) Guolin, T.; Rui, S.; Shouchun, L. Phenolic azo type reactive dye and preparation method thereof. CN109971210A.
- 4) McMurry, J. Organická chemie. 2. české vydání. Vysoké učení technické v Brně: VUT IUM, **2012**. ISBN 978-80-214-4769-1.
- 5) Shivanna, J.; Alaasar, M.; Hegde, G. Azobenzene-based polycatenars: Investigation on photo switching properties and optical storage devices. *Journal of Molecular Liquids*. **2021**, 341. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117341
- 6) Benz, M.; Klapötke, T.; Stierstorfer, J.; Voggenreiter, M. Synthesis and Characterization of Binary, Highly Endothermic, and Extremely Sensitive 2,2'-Azobis(5-azidotetrazole). *Journal of the American Chemical Society*. **2022**, 144(14), 6143-6147. DOI: 10.1021/jacs.2c00995
- 7) Shimuzu, T.; Tanifuji, N.; Yoshikawa, H. Azo Compounds as Active Materials of Energy Storage Systems. *Angewandte Chemie International Edition*. **2022**, 61(36). DOI: 10.1002/anie.202206093
- 8) Zhu, M.; Zhou, H. Azobenzene-based small molecular photoswitches for protein modulation. *Organic & Biomolecular Chemistry*. **2018**, 16(44), 8434-8445. DOI: 10.1039/C8OB02157K
- 9) Luengo, J.; Duffy, K.; Miller, S. Thrombopoietin mimetics. US6670387B1.
- 10) Method for production of liposomes. US2022241203A1.
- 11) Yamada, M.; Kondo, M.; Mamiya, J.; Yu, Y.; Kinoshita, M. Barrett, C.; Ikeda, T. Photomobile Polymer Materials: Towards Light-Driven Plastic Motors. *Angewandte Chemie International Edition*. **2008**, 47(27), 4986-4988. DOI: 10.1002/anie.200800760
- 12) Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. Light powered molecular machines. *Chemical Society Reviews*. **2009**, 38(6). DOI: 10.1039/b806328c
- 13) Dong, M.; Babalhavaeji, A.; Samanta, S.; Beharry A.; Woolley, G. Red-Shifting Azobenzene Photoswitches for in Vivo Use. *Accounts of Chemical Research*. **2015**, 48(10), 2662-2670. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00270
- 14) Merino, E.; Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials. *Chemical Society Reviews*. **2011**, 40(7), 3835-3853. DOI: 10.1039/c0cs00183j
- 15) Sheng, M.; Frurip, D.; Gorman, D. Reactive chemical hazards of diazonium salts. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. **2015**, 38, 114-118. DOI: 10.1016/j.jlp.2015.09.004
- 16) Werner, A.; Löwenstein, B.; Wack, A. Chemie des Phenanthrens. *Justus Liebig's Annalen der Chemie*. **1902**, 321(2), 248-357. DOI: 10.1002/jlac.19023210203

- 17) Fieser, L.; Morris, Y. HYDROXYL DERIVATIVES OF RETENE. *Journal of the American Chemical Society*. **1931**, 53(11), 4120-4129. DOI: 10.1021/ja01362a030
- 18) Giles, C.; Neustadter E. 166. Researches on monolayers. Part I. Molecular areas and orientation at water surfaces of aromatic azo-compounds containing long alkyl chains. *Journal of the Chemical Society*. **1952**, 918-923. DOI: 10.1039/jr9520000918
- 19) Ota, E.; Fumio, I. Azo-coupling Reaction of 1- and 4-Phenanthrol. *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan*. **1971**, 29(6), 593-598. DOI: 10.5059/yukigoseikyokaishi.29.593
- 20) Baeyer, A. Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. **1874**, 7 (2), 1638-1640. DOI: 10.1002/cber.187400702214
- 21) Mills, C. Some new azo-compounds. *J. Chem. Soc. Trans.* **1895**, 67, 925-933. DOI: 10.1039/CT8956700925
- 22) Ueno, K.; Akiyoshi, S. Kinetic Study on the Condensation Reaction of Aniline and Nitrosobenzenes. *Journal of the American Chemical Society*. **1954**, 76 (14), 3670-3672. DOI: 10.1021/ja01643a021
- 23) Chauhan, S.; Kandadai, S.; Kumar, A. Biomimetic Reduction of Nimesulide with NaBH₄ Catalyzed by Metalloporphyrins. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. **2002**, 50(10), 1421-1422. DOI: 10.1248/cpb.50.1421
- 24) Wood, W.; Wilkin, J. A Convenient Synthesis of Aryl Nitroso Compounds. *Synthetic Communications*. **1992**, 22(12), 1683-1686. DOI: 10.1080/00397919208020487
- 25) McClure, K.; Danishefsky, S. A novel Heck arylation reaction: rapid access to congeners of FR 900482. *Journal of the American Chemical Society*. **1993**, 115(14), 6094-6100. DOI: 10.1021/ja00067a026
- 26) Wang, Y.; Shenghua, L.; Zhang, R.; Wang, D.; Pang, S. A comparative study of the structure, energetic performance and stability of nitro-NNO-azoxy substituted explosives. *J. Mater. Chem. A*. **2014**, 2(48), 20806-20813. DOI: 10.1039/C4TA04716H
- 27) Hanquet, G.; Lusinchi, X. Action d'un tétrafluoroborate d'oxaziridinium sur les amines et les imines. *Tetrahedron*. **1994**, 50(42), 12185-12200. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)89569-7
- 28) Davey, M.; Lee, V.; Miller, R.; Marks, T. Synthesis of Aryl Nitroso Derivatives by tert -Butyl Hypochlorite Oxidation in Homogeneous Media. Intermediates for the Preparation of High-Hyperpolarizability Chromophore Skeletons. *The Journal of Organic Chemistry*. **1999**, 64 (13), 4976-4979. DOI: 10.1021/jo990235x
- 29) Zhou, Z.; Espenson, J. Kinetics and Mechanism of Oxidation of Anilines by Hydrogen Peroxide As Catalyzed by Methylrhodium Trioxide. *The Journal of Organic Chemistry*. **1995**, 60 (5), 1326-1332. DOI: 10.1021/jo00110a042
- 30) Sakamoto, R.; Murata, M.; Kume, S.; Sugimoto, M.; Nishihara, H. Photo-controllable tristability of a dithiolato-bipyridine-Pt(II) complex molecule containing two azobenzene moieties. *Chemical Communications*. **2005**, 9, 1215-1217. DOI: 10.1039/B415293J

- 31) Pizzolati, M.; Yunes, R. Azoxybenzene formation from nitrosobenzene and phenylhydroxylamine. A unified view of the catalysis and mechanisms of the reactions. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. **1990**, 5, 759-764. DOI: 10.1039/p29900000759
- 32) Pothula, K.; Tang, L.; Zha, Z.; Wang, Z. Bismuth nanoparticles: an efficient catalyst for reductive coupling of nitroarenes to azo-compounds. *RSC Advances*. **2015**, 5(101), 83144-83148. DOI: 10.1039/C5RA17994G
- 33) Herrera-Arozamena, C.; Estrada-Valencia, M.; Martí-Marí, O.; Pérez, C.; Revenga, M.; Villalba-Galea, C.; Rodríguez-Franco, M. Optical control of muscular nicotinic channels with azocuroniums, photoswitchable azobenzenes bearing two N-methyl-N-carbocyclic quaternary ammonium groups. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **2020**, 200. DOI: 10.1016/j.ejmech.2020.112403
- 34) Vlasceanu, A.; Koerstz, M.; Skov, A.; Mikkelsen, K.; Nielsen, M. Multistate Photoswitches: Macrocyclic Dihydroazulene/Azobenzene Conjugates. *Angewandte Chemie International Edition*. **2018**, 57(21), 6069-6072. DOI: 10.1002/anie.201712942
- 35) Kertmen, A.; Szczygelska-Tao, J.; Chojnacki, J. Azo and azoxythiacrown ethers: synthesis and properties. *Tetrahedron*. **2013**, 69(49), 10662-10668. DOI: 10.1016/j.tet.2013.09.100
- 36) Wawzonek, S.; McIntyre, T. Electrolytic Preparation of Azobenzenes. *Journal of The Electrochemical Society*. **1972**, 119(10), 1350. DOI: 10.1149/1.2403994
- 37) Haberhauer, G.; Kallweit, C. Wölper, C.; Bläser, D. An Azobenzene Unit Embedded in a Cyclopeptide as a Type-Specific and Spatially Directed Switch. *Angewandte Chemie International Edition*. **2013**, 52(30), 7879-7882. DOI: 10.1002/anie.201301516
- 38) Dutta, B.; Biswas, S.; Sharma, V.; Savage, N.; Alpay, S.; Suib, S. Mesoporous Manganese Oxide Catalyzed Aerobic Oxidative Coupling of Anilines To Aromatic Azo Compounds. *Angewandte Chemie International Edition*. **2016**, 55(6), 2171-2175. DOI: 10.1002/anie.201508223
- 39) Li, Y.; Yan, N.; Liu, C.; Yu, Y.; Zhao, Y. Gold/Copper-Co-catalyzed Tandem Reactions of 2-Alkynylanilines: A Synthetic Strategy for the C2-Quaternary Indolin-3-ones. *Organic Letters*. **2017**, 19(5), 1160-1163. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b00200
- 40) Paris, E.; Bigi, F.; Cauzzi, D.; Maggi, R.; Maestri, G. Oxidative dimerization of anilines with heterogeneous sulfonic acid catalysts. *Green Chemistry*. **2018**, 20(2), 382-386. DOI: 10.1039/C7GC03060F
- 41) Rieser, J.; Ismail, N.; Abou-Elenien, G.; Wallenfels, K. Mono-, Bis- und Trishydrazo- und -azoverbindungen der Tricyanbenzolreihe, I. Darstellung und Eigenschaften der Titelverbindungen. *Liebigs Annalen der Chemie*. **1981**, 1981(9), 1586-1597. DOI: 10.1002/jlac.198119810908
- 42) Zarwell, S.; Rück-Braun, K. Synthesis of an azobenzene-linker-conjugate with tetrahedral shape. *Tetrahedron Letters*. **2008**, 49(25), 4020-4025. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.04.086

- 43) Wang, C.; Wang, X.; Wang, X.; Xiao, J.; Wang, Y. A Convenient Method for Dehydrogenation of Symmetric Hydrazo Compounds. *Synthetic Communications*. **2007**, 29(19), 3435-3438. DOI: 10.1080/00397919908085972
- 44) a) Cornforth, J.; Sierakowski, A.; Wallace, T. Synthesis of substituted dibenzophospholes. Part 2. Syntheses of intermediate biphenyls and quaterphenyls. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I*. **1982**, 2299-2315. DOI: 10.1039/p19820002299
- b) Heo, J.; Lim, C.; Baev, A.; Kuzmin, A.; Park, S.; Prasad, P.; Kim S. Chromogenesis-based Resonance Raman molecular sensor for reactive oxygen species. *Dyes and Pigments*. **2016**, 130, 162-167. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.03.029
- 45) Wittig, G.; Fartmann, B. Valenztautomerie oder Mesomerie bei ω, ω' -Tetraphenyl-polyenen?. *Justus Liebig's Annalen der Chemie*. **1943**, 554(1), 213-240. DOI: 10.1002/jlac.19435540113
- 46) Su, Y.; Liu, X.; Yu, J. Trichloroisocyanuric Acid Mediated Oxidative Dehydrogenation of Hydrazines: A Practical Chemical Oxidation To Access Azo Compounds. *Synthesis*. **2020**, 52(07), 1103-1112. DOI: 10.1055/s-0039-1690052
- 47) Wang, X.; Wang, X.; Xia, C.; Wu, L. Visible-light-promoted oxidative dehydrogenation of hydrazobenzenes and transfer hydrogenation of azobenzenes. *Green Chemistry*. **2019**, 21(15), 4189-4193. DOI: 10.1039/C9GC01618J
- 48) Mihara, M.; Nakai, T.; Iwai, T.; Ito, T.; Mizuno, T. Solvent-Free Basic or KF/Alumina-Assisted Dehydrogenation of Hydrazo Compounds. *Synlett*. **2007**, 2007(13), 2124-2126. DOI: 10.1055/s-2007-984878
- 49) Rowshanpour, R.; Dudding, T. Azo synthesis meets molecular iodine catalysis. *RSC Advances*. **2021**, 11(13), 7251-7256. DOI: 10.1039/D1RA00369K
- 50) a) Zhang, C.; Jiao, N. Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative Dehydrogenative Coupling of Anilines Leading to Aromatic Azo Compounds using Dioxygen as an Oxidant. *Angewandte Chemie International Edition*. **2010**, 49(35), 6174-6177. DOI: 10.1002/anie.201001651
- b) Kinoshita, K. On the Mechanism of Oxidation by Cuprous Chloride, Pyridine and Air. II. The Mechanism of Formation of Azobenzene from Aniline. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **1959**, 32(8), 780-783. DOI: 10.1246/bcsj.32.780
- 51) Wang, J.; Ma, Z.; Du, W.; Shao, L. Hydrogen peroxide based oxidation of hydrazines using HBr catalyst. *Tetrahedron*. **2021**, 102. DOI: 10.1016/j.tet.2021.132546
- 52) Dimroth, K.; Tüncher, W. Two-Phase Dehydrogenation of 1,2-Substituted Hydrazines to 1,2-Substituted Diazenes (Azo Compounds). *Synthesis*. **1977**, 1977(05), 339-340. DOI: 10.1055/s-1977-24391
- 53) Conner, K.; Arostegui, A.; Swanson, D.; Brown, S. When Do Strongly Coupled Diradicals Show Strongly Coupled Reactivity? Thermodynamics and Kinetics of Hydrogen Atom Transfer Reactions of

- Palladium and Platinum Bis(iminosemiquinone) Complexes. *Inorganic Chemistry*. **2018**, 57(16), 9696-9707. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00068
- 54) Dutta, K. Aqueous Manganese- Mediated Reductive Coupling of Nitroarenes to Azoxybenzenes. *Synthetic Communications*. **2006**, 36(13), 1903-1906. DOI: 10.1080/00397910600602669
- 55) Liu, X.; Ye, S.; Li, H.; Liu, Y.; Cao, Y.; Fan, K. Mild, selective and switchable transfer reduction of nitroarenes catalyzed by supported gold nanoparticles. *Catalysis Science & Technology*. **2013**, 3(12). DOI: 10.1039/c3cy00533j
- 56) Borah, N.; Prajapati, D.; Sandhu, J.; Ghosh, S. Bismuth(III) chloride-zinc promoted selective reduction of aromatic nitro compounds to azoxy compounds. *Tetrahedron Letters*. **1994**, 35(19), 3167-3170. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)76858-4
- 57) Thorwirth, R.; Bernhardt, F.; Stolle, A.; Ondruschka, B.; Asghari, J. Switchable Selectivity during Oxidation of Anilines in a Ball Mill. *Chemistry - A European Journal*. **2010**, 16(44), 13236-13242. DOI: 10.1002/chem.201001702
- 58) Chiarini, M.; Del Vecchio, L.; Marinelli, F.; Rossi, L.; Arcadi, A. Synthesis of 3-Substituted 2,1-Benzisoxazoles by the Oxidative Cyclization of 2-Aminoacylbenzenes with Oxone. *Synthesis*. **2016**, 48(18), 3017-3030. DOI: 10.1055/s-0035-1561471
- 59) Capperucci, A.; Dalia, C.; Cenni, A.; Tanini, D. Synthesis of nitroarenes and azoxyarenes through the selenium-mediated on water oxidation of aryl amines. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. **2022**, 1-5. DOI: 10.1080/10426507.2023.2166044
- 60) Singh, S.; Reddy, M.; Mangle, M.; Ganesh K. Cu(I)-mediated deoxygenation of N-oxides to amines. *Tetrahedron*. **2007**, 63(1), 126-130. DOI: 10.1016/j.tet.2006.10.031
- 61) Konwar, D.; Boruah, R.; Sandhu, J. An Efficient General Method for the Deoxygenation of N - Arylnitrones, Azoxybenzenes, and N -Heteroarene N -Oxides. *Synthesis*. **1990**, 1990(04), 337-339. DOI: 10.1055/s-1990-26871
- 62) Saini, A.; Kumar, S.; Sandhu, J. An Efficient and General Method for the Deoxygenation of Organic N-Oxides Using Zn(OTf)₂ and Cu(OTf)₂. *Synlett*. **2006**, 2006(03), 0395-0398. DOI: 10.1055/s-2006-926269
- 63) Sanz, R.; Escribano, J.; Fernández, Y.; Aguado, R.; Pedrosa, M.; Arnáiz, F. Deoxygenation of N-Oxides with Triphenylphosphine, Catalyzed by Dichlorodioxomolybdenum(VI). *Synlett*. **2005**, (9), 1389-1392. DOI: 10.1055/s-2005-868504
- 64) Nanjundaswamy, H.; Pasha, M. Facile, Product- Selective Reduction of Azoxyarenes into Azoarenes or Hydrazoarenes by Aluminium/Hydrazine Hydrate. *Synthetic Communications*. **2005**, 35(16), 2163-2168. DOI: 10.1080/00397910500182275

- 65) a) Guram, S.; Buchwald, S. Palladium-Catalyzed Aromatic Aminations with in situ Generated Aminostannanes. *Journal of the American Chemical Society*. 1994, 116(17), 7901-7902. DOI: 10.1021/ja00096a059
- b) Louie, J.; Hartwig, J. Palladium-catalyzed synthesis of arylamines from aryl halides. Mechanistic studies lead to coupling in the absence of tin reagents. *Tetrahedron Letters*. 1995, 36(21), 3609-3612. DOI: 10.1016/0040-4039(95)00605-C
- 66) Lim, Y.; Choi, S.; Park, K.; Cho, C. Synthesis of Novel 1,3,5-Tris(aryloxy)benzenes via Pd-Catalyzed Couplings and Cu(I)-Mediated Direct Oxidations. *The Journal of Organic Chemistry*. 2004, 69(7), 2603-2606. DOI: 10.1021/jo035720d
- 67) Bléger, D.; Dokić, J.; Peters, M.; Grubert, L.; Saalfrank, P.; Hecht, S. Electronic Decoupling Approach to Quantitative Photoswitching in Linear Multiazobenzene Architectures. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2011, 115(33). DOI: 10.1021/jp2044114
- 68) Sarott, R.; Viray, A.; Pfaff, P.; Sadybekov, A.; Rajic, G.; Katritch, V.; Carreira, E.; Frank, J. Optical Control of Cannabinoid Receptor 2-Mediated Ca²⁺ Release Enabled by Synthesis of Photoswitchable Probes. *Journal of the American Chemical Society*. 2021, 143(2), 736-743. DOI: 10.1021/jacs.0c08926
- 69) a) Lim, Y.; Lee, K.; Cho, C.; Novel Route to Azobenzenes via Pd-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Hydrazides with Aryl Halides, Followed by Direct Oxidations. *Organic Letters*. 2003, 5(7), 979-982. DOI: 10.1021/ol027311u
- b) Peters, M.; Stoll, R.; Goddard, R.; Buth, G.; Hecht, S. On the Illusive Nature of *O*-Formylazobenzenes: Exploiting the Nucleophilicity of the Azo Group for Cyclization to Indazole Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*. 2006, 71(20), 7840-7845. DOI: 10.1021/jo061288z
- 70) Izquierdo, J.; Jain, A.; Abdulkadir, S.; Schiltz, G. Palladium-Catalyzed Coupling Reactions on Functionalized 2-Trifluoromethyl-4-chromenone Scaffolds: Synthesis of Highly Functionalized Trifluoromethyl Heterocycles. *Synthesis*. 2019, 51(06), 1342-1352. DOI: 10.1055/s-0037-1610669
- 71) Jhingran, S.; Laxmikeshav, K.; Mone, S.; Rao, V.; Shankaraiah, N. The Syntheses and Medicinal Attributes of Phenanthrenes as Anticancer Agents: A Quinquennial Update. *Current Medicinal Chemistry*. 2022, 29(20), 3530-3556. DOI: 10.2174/0929867328666211018110223
- 72) Vizintin, A.; Bitenc, J.; Lautar, A.; Grdadolnik, J.; Vitanova, A.; Pirnat, K. Redox Mechanisms in Li and Mg Batteries Containing Poly(phenanthrene quinone)/Graphene Cathodes using Operando ATR- IR Spectroscopy. *ChemSusChem*. 2020, 13(9), 2328-2336. DOI: 10.1002/cssc.202000054
- 73) Erben, F.; Specowius, V.; Wölfling, J.; Schneider, G.; Langer, P. Benzo-Annulated Steroids: Synthesis of Octahydro-indeno-phenanthrenes by Formal [3+3] Cyclocondensation Reaction with 1,3-Bis[(trimethylsilyloxy]buta-1,3-dienes. *Helvetica Chimica Acta*. 2013, 96(5), 924-930. DOI: 10.1002/hlca.201200242

- 74) a) Dewar, M.; Mole T.; Warford, E. Electrophilic substitution. Part VI. The nitration of aromatic hydrocarbons; partial rate factors and their interpretation. *Journal of the Chemical Society*. 1956, 3581-3586. DOI: 10.1039/JR956000358
- b) Le Guen, J.; Taylor, R. Electrophilic aromatic substitution. Part XV. Protiodetritiation of the helicene, benzo[c]phenanthrene. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. **1974**, (10). DOI: 10.1039/p29740001274
- c) Gore, P. Abnormal Substitution Reactions of Anthracene and Phenanthrene. *The Journal of Organic Chemistry*. **1957**, 22(2), 135-138. DOI: 10.1021/jo01353a007.
- 75) Dewar, M.; Warford, E. Electrophilic substitution. Part III. The nitration of phenanthrene. *Journal of the Chemical Society*. **1956**, 3570-3572. DOI: 10.1039/JR9560003570
- 76) Solomon, M.; Hennesy, D. Sulfonation of Phenanthrene by Dioxane-Sulfotrioxide 1. *The Journal of Organic Chemistry*. **1957**, 22 (12), 1649-1651. DOI: 10.1021/jo01363a031
- 77) Chawla, H.; Mittal, R. Oxidative Nitration by Silica Gel-Supported Cerium(IV) Ammonium Nitrate. *Synthesis*. **1985**, 1985 (01), 70-72. DOI: 10.1055/s-1985-31110
- 78) Stavber, S.; Zupan, M. Selective and Efficient Direct Fluorination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using 1-Fluoro-4-hydroxy-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane Bis(tetrafluoroborate). *Chemistry Letters*. **1996**, 25 (12), 1077-1078. DOI: 10.1246/cl.1996.1077
- 79) Haworth, R. Syntheses of alkylphenanthrenes. Part I. 1-, 2-, 3-, and 4-Methylphenanthrenes. *Journal of the Chemical Society*. **1932**, 1125-1133. DOI: 10.1039/jr9320001125
- 80) Abdel-Wahhab, S.; El-Assal, L.; Ramses, N.; Shehab, A. The Stobbe condensation. Part IV. The cyclisation of 3-methoxycarbonyl-cis-4-(1- and 2-naphthyl)but-3-enoic acids into the corresponding phenanthrene derivatives, and of 3-methoxycarbonyl-cis-4-(5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)but-3-enoic acid into the corresponding isomeric phenanthrene and anthracene derivatives. *Journal of the Chemical Society C: Organic*. 1968, 863-866. DOI: 10.1039/j39680000863
- 81) a) Yao, T.; Campo, M.; Larock, R. Synthesis of Polycyclic Aromatic Iodides via ICl-Induced Intramolecular Cyclization. *Organic Letters*. **2004**, 6(16), 2677-2680. DOI: 10.1021/ol049161o
- b) Ito, S.; Fujimoto, H.; Tobisu, M. Non-Stabilized Vinyl Anion Equivalents from Styrenes by N-Heterocyclic Carbene Catalysis and Its Use in Catalytic Nucleophilic Aromatic Substitution. *Journal of the American Chemical Society*. **2022**, 144(15), 6714-6718. DOI: 10.1021/jacs.2c02579
- c) Zhang, X.; Sarkar, S.; Larock, R. Synthesis of Naphthalenes and 2-Naphthols by the Electrophilic Cyclization of Alkynes. *The Journal of Organic Chemistry*. **2006**, 71 (1), 236-243. DOI: 10.1021/jo051948k
- 82) Kwon, Y.; Cho, H.; Kim, S. Expedient Synthesis of Phenanthrenes via In(III)-Catalyzed 6- Exo - Dig Cycloisomerization. *Organic Letters*. **2013**, 15(4), 920-923. DOI: 10.1021/ol400073s

- 83) Takahashi, I.; Fujita, T.; Shoji, N.; Ichikawa, J. Brønsted acid-catalysed hydroarylation of unactivated alkynes in a fluoroalcohol–hydrocarbon biphasic system: construction of phenanthrene frameworks. *Chemical Communications*. **2019**, 55(63), 9267-9270. DOI: 10.1039/C9CC04152D
- 84) Komeyama, K. Igawa, R.; Takaki, K. Cationic iron-catalyzed intramolecular alkyne-hydroarylation with electron-deficient arenes. *Chemical Communications*. **2010**, 46(10). DOI: 10.1039/b920695g
- 85) Basavaiah, D.; Reddy, D. The Baylis–Hillman acetates in organic synthesis: Unprecedented sodium nitrite induced intramolecular Friedel–Crafts cyclization of secondary nitro compounds. *RSC Adv*. **2014**, 4 (46), 23966-23970. DOI: 10.1039/C4RA03573A
- 86) Fuchibe, K.; Imaoka, H.; Ichikawa, J. Synthesis of Pinpoint-Fluorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Chemistry - An Asian Journal*. **2017**, 12, 2359-2363. DOI: 10.1002/asia.201700870
- 87) Harrowven, D.; Guy, I.; Nanson, L. Efficient Phenanthrene, Helicene, and Azahelicene Syntheses. *Angewandte Chemie International Edition*. **2006**, 45(14), 2242-2245. DOI: 10.1002/anie.200504287
- 88) Bedekar, A.; Chaudhary, A.; Sundar, S.; Rajappa, M. Expeditious synthesis of fluorinated styrylbenzenes and polyaromatic hydrocarbons. *Tetrahedron Letters*. **2013**, 54(5), 392-396. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.11.022
- 89) a) Iuliano, A.; Piccioli, P.; Fabbri, D. Ring-Closing Olefin Metathesis of 2,2'-Divinylbiphenyls: A Novel and General Approach to Phenanthrenes. *Organic Letters*. **2004**, 6(21), 3711-3714. DOI: 10.1021/ol048668w
- b) Nielsen, D.; Nielsen, L.; Jones, S.; Toll, L.; Asplund, M.; Castle, S. Synthesis of Isohasubanan Alkaloids via Enantioselective Ketone Allylation and Discovery of an Unexpected Rearrangement. *The Journal of Organic Chemistry*. **2009**, 74(3), 1187-1199. DOI: 10.1021/jo802370v
- 90) Natarajan, P.; Kumar, N.; Chaudhary, R.; Venugopalan, P. Visible light-mediated, rose Bengal-catalyzed oxidative radical C H cyclization of alkyl 1,1'-biaryl-2-ones: An efficient synthesis of 10-alkylphenanthren-9-ols in water. *Tetrahedron Letters*. **2020**, 61(18). DOI: 10.1016/j.tetlet.2020.151823
- 91) Danheiser, R.; Brisbois, J.; Kowalczyk, L.; Miller, R. An Annulation Method for the Synthesis of Highly Substituted Polycyclic Aromatic and Heteroaromatic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3093-3100. DOI: 10.1021/ja00164a033
- 92) Dötz, K. Synthesis of the Naphthol Skeleton from Pentacarbonyl-[methoxy(phenyl)carbene]chromium (O) and Tolan. *Angewandte Chemie International Edition in English*. **1975**, 14(9), 644-645. DOI: 10.1002/anie.197506442
- 93) Mohammad-Pour, G.; Ly, R.; Fairchild, D. Modular Design of Fluorescent Dibenzo- and Naphtho-Fluoranthenes: Structural Rearrangements and Electronic Properties. *The Journal of Organic Chemistry*. **2018**, 83(15), 8036-8053. DOI: 10.1021/acs.joc.8b00891

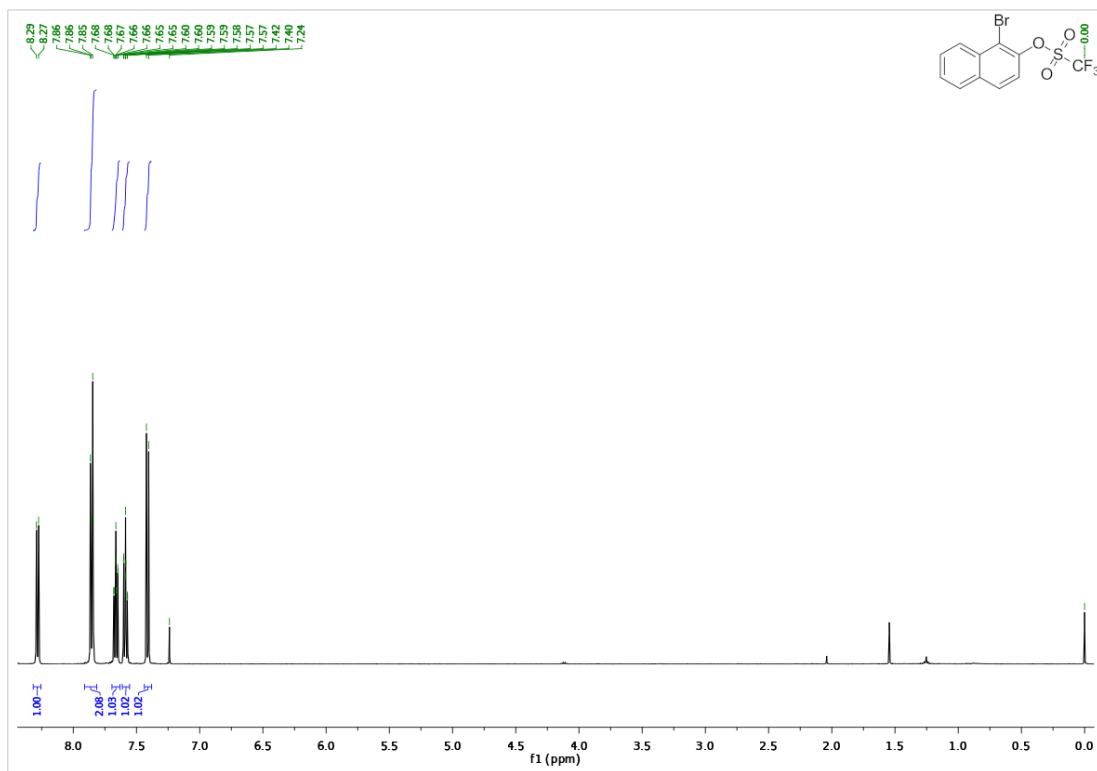
- 94) Ikawa, T.; Yamamoto, Y.; Heguri, A.; Could London Dispersion Force Control Regioselective (2 + 2) Cyclodimerizations of Benzyne? YES: Application to the Synthesis of Helical Biphenylenes. *Journal of the American Chemical Society*. **2021**, 143(29), 10853-10859. DOI: 10.1021/jacs.1c05434
- 95) Gelman, M.; Forsynth, C.; Perlmutter, P. Lewis Acid Catalyzed Diels–Alder Reactions of 1,2-Naphthoquinones. *Organic Letters*. **2009**, 11(21), 4958-4960. DOI: 10.1021/ol9021047
- 96) Reddy, R.; Chada, D.; Reddy, M. Novel [4 + 2]-Benzannulation To Access Substituted Benzenes and Polycyclic Aromatic and Benzene-Fused Heteroaromatic Compounds. *Organic Letters*. **2014**, 16(14), 3792-3795. DOI: 10.1021/ol501683v
- 97) Menon, S.; Sinha-Mahapatra, D.; Herndon, J. Synthesis of phenanthrene derivatives through the net [5+5]-cycloaddition of prenylated carbene complexes with 2-alkynylbenzaldehyde derivatives. *Tetrahedron*. **2007**, 63(36), 8788-8793. DOI: 10.1016/j.tet.2007.06.032
- 98) Damselben. Ueber das Stickstoffbenzid. *Annalen der Pharmacie*. **1834**, 12 (2-3), 311-314. DOI: 10.1002/jlac.18340120282
- 99) Hartley, G. S. The Cis-form of Azobenzene. *Nature*. **1937**, 140 (3537), 281. DOI: 10.1038/140281a0
- 100) Cambell, N.; Henderson, A.; Taylor, D. Geometrical isomerism of azo-compounds. *Journal of the Chemical Society*. **1953**, 1281-1285. DOI: 10.1039/jr9530001281
- 101) Fischer, E. Temperature Dependence of Photoisomerization Equilibria. Part I. Azobenzene and the Azonaphthalenes. *Journal of the American Chemical Society*. **1960**, 82 (13), 3249-3252. DOI: 10.1021/ja01498a005
- 102) a) Schulze, F-W.; Petrick, H.-J.; Cammenga, H.; Klinge, H. Thermodynamic Properties of the Structural Analogues Benzo[c]cinnoline, Trans-azobenzene, and Cis-azobenzene. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. **1977**, 107(1), 1-19. DOI: 10.1524/zpch.1977.107.1.001
- b) Dias, A.R.; Minas Da Piedade, M.E.; Martinho Simoes, J.A.; Simoni, J.A.; Teixeira, C. Diogo, H.P.; Meng-Yan, Y.; Pilcher, G. Enthalpies of formation of cis-azobenzene and trans-azobenzene. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. **1992**, 24(4), 439-447. DOI: 10.1016/S0021-9614(05)80161-2
- c) Monti, S.; Orlandi, G.; Palmieri, P. Features of the photochemically active state surfaces of azobenzene. *Chemical Physics*. **1982**, 71(1), 87-99. DOI: 10.1016/0301-0104(82)87008-0
- 103) Haberfield, P.; Block, P.; Lux, M. Enthalpies of solvent transfer of the transition states in the cis-trans isomerization of azo compounds. Rotation vs. the nitrogen inversion mechanism. *Journal of the American Chemical Society*. **1975**, 97(20), 5804-5806. DOI: 10.1021/ja00853a025
- 104) Bandara, H.; Dhammika, M.; Burdette S. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem. Soc. Rev*. **2012**, 41(5), 1809-1825. DOI: 10.1039/C1CS15179G
- 105) Henry, L. Formation synthétique d'alcools nitrés. *Comptes rendus*. **1895**, 120, 1265-1268.
- 106) Rogge, T.; Kaplaneris, N.; Chatani, N. C–H activation. *Nature Reviews Methods Primers*. **2021**, 1(1). DOI: 10.1038/s43586-021-00041-2

- 107) Sambiagio, C.; Schönbauer, R. A comprehensive overview of directing groups applied in metal-catalysed C–H functionalisation chemistry. *Chemical Society Reviews*. **2018**, 47(17), 6603-6743. DOI: 10.1039/C8CS00201K
- 108) Kleiman, J.; Dubek, M. The Preparation of Cyclopentadienyl [o-(Phenylazo)Phenyl]Nickel. *Journal of the American Chemical Society*. **1963**, 85(10), 1544-1545. DOI: 10.1021/ja00893a040
- 109) Cope, A.; Siekman, R. Formation of Covalent Bonds from Platinum or Palladium to Carbon by Direct Substitution. *Journal of the American Chemical Society*. **1965**, 87(14), 3272-3273. DOI: 10.1021/ja01092a063
- 110) Nguyen, L.; Gigant, N.; Joseph, D. Advances in Direct Metal-Catalyzed Functionalization of Azobenzenes. *ACS Catalysis*. **2018**, 8(2), 1546-1579. DOI: 10.1021/acscatal.7b03583
- 111) Li, H.; Li, P.; Wang, L. Direct Access to Acylated Azobenzenes via Pd-Catalyzed C–H Functionalization and Further Transformation into an Indazole Backbone. *Organic Letters*. **2013**, 15(3), 620-623. DOI: 10.1021/ol303434n
- 112) Yin, Z. Jiang, X.; Sun, P. Palladium-Catalyzed Direct ortho Alkoxylation of Aromatic Azo Compounds with Alcohols. *The Journal of Organic Chemistry*. **2013**, 78(19), 10002-10007. DOI: 10.1021/jo401623j
- 113) Majhi, B.; Kundu, D.; Ahammed, S.; Ranu, B. Tert- Butyl Nitrite Mediated Regiospecific Nitration of (E)-Azoarenes through Palladium-Catalyzed Directed C-H Activation. *Chemistry - A European Journal*. **2014**, 20(32), 9862-9866. DOI: 10.1002/chem.201403325
- 114) Premi, C.; Dixit, A.; Jain, N. Palladium-Catalyzed Regioselective Decarboxylative Alkylation of Arenes and Heteroarenes with Aliphatic Carboxylic Acids. *Organic Letters*. **2015**, 17(11), 2598-2601. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b00878
- 115) Zhang, D.; Cui, X.; Zhang, Q.; Wu, Y. Pd-Catalyzed Direct C–H Bond Sulfonylation of Azobenzenes with Arylsulfonyl Chlorides. *The Journal of Organic Chemistry*. **2015**, 80(3), 1517-1522. DOI: 10.1021/jo502451k
- 116) Xu, N.; Li, D.; Zhang, Y.; Wang, L. Palladium-catalyzed direct ortho-ethoxycarbonylation of azobenzenes and azoxybenzenes with diethyl azodicarboxylate. *Organic & Biomolecular Chemistry*. **2015**, 13(34), 9083-9092. DOI: 10.1039/C5OB01264C
- 117) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. Selective Palladium-Catalyzed Cocyclotrimerization of Arynes with Dimethyl Acetylenedicarboxylate: A Versatile Method for the Synthesis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Journal of Organic Chemistry*. **2000**, 65(21), 6944-6950. DOI: 10.1021/jo000535a
- 118) Tiruye, H.; Jørgensen, K.; Oxidative synthesis of ortho-quinones from hydroxy-PAHs by stabilized formulation of 2-iodoxybenzoic acid (SIBX). *Tetrahedron*. **2022**, 129, DOI: 10.1016/j.tet.2022.133144

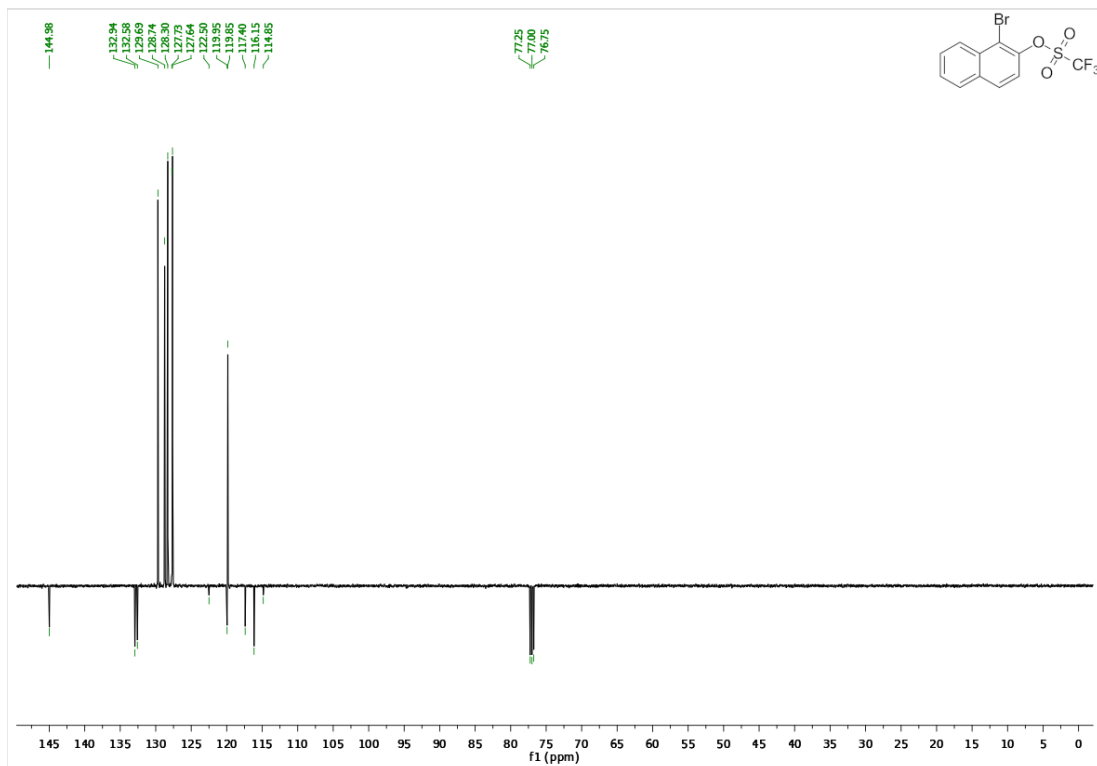
- 119) Montgomery, P.; Grandner, J.; Houk, K.; Grubbs, R. Synthesis and Evaluation of Sterically Demanding Ruthenium Dithiolate Catalysts for Stereoretentive Olefin Metathesis. *Organometallics*. **2017**, 36(20), 3940-3953. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00555
- 120) Sakai, N.; Kobayashi, T.; Ogiwara, Y. One-pot Synthesis of Tetralin Derivatives from 3-Benzoylpropionic Acids: Indium-catalyzed Hydrosilylation of Ketones and Carboxylic Acids and Intramolecular Cyclization. *Chemistry Letters*. **2015**, 44(11), 1503-1505. DOI: 10.1246/cl.150686
- 121) Sasaki, K.; Castle, R.; The synthesis of novel polycyclic heterocyclic ring systems via photocyclization. 7 . [1]Benzothieno[2,3-c]naphtho[2,1- h]quinoline and [1]benzothieno[2,3- c]naphtho[2,1- h][1,2,4]triazolo[4,3- a]quinoline. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. **1992**, 29(4), 963-965. DOI: 10.1002/jhet.5570290448
- 122) Premasagar, V.; Palaniswamy, V.; Eisenbraun, E. Methanesulfonic acid catalyzed cyclization of 3-arylpropanoic and 4-arylbutanoic acids to 1-indanones and 1-tetralones. *The Journal of Organic Chemistry*. **1981**, 46(14), 2974-2976. DOI: 10.1021/jo00327a028
- 123) Belyani, S.; Keshavarz, M.; Darbani, S.; Tehrani, M. Application of Laser Induced Breakdown Spectroscopy as a Novel Approach for Monitoring of the Activity of Nano Palladium Catalyst as Compared to Two Well-known Methods. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. **2020**, 646(2), 65-69. DOI: 10.1002/zaac.201900337
- 124) Springer, J., Springer, J.; Hinman, C.; Flanagan, P.; Hamming, M.; Linder, D. Reaction of 1-tetralones with palladium-carbon. *The Journal of Organic Chemistry*. **1971**, 36(5), 686-689. DOI: 10.1021/jo00804a016
- 125) Berardi, F.; Ferorelli, S.; Abate, C.; Colabufo, N. 4-(Tetralin-1-yl)- and 4-(Naphthalen-1-yl)alkyl Derivatives of 1-Cyclohexylpiperazine as σ Receptor Ligands with Agonist σ 2 Activity. *Journal of Medicinal Chemistry*. **2004**, 47(9), 2308-2317. DOI: 10.1021/jm031026e
- 126) Kotnis, A. A rapid entry to highly functionalized p-methoxybenzoates: Synthesis of aromatic portion of milbemycin β 3. *Tetrahedron Letters*. **1990**, 31(4), 481-484. DOI: 10.1016/0040-4039(90)87013-P
- 127) Horikoshi, S.; Suttisawat, Y.; Osava, A. Organic syntheses by microwave selective heating of novel metal/CMC catalysts – The Suzuki–Miyaura coupling reaction in toluene and the dehydrogenation of tetralin in solvent-free media. *Journal of Catalysis*. **2012**, 289, 266-271. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.02.019
- 128) Beringer, F.; Chang, L.; Fenster, A.; Rossi, R. Synthesis of 4-halophenanthrenes and 4,5-phenanthryleneiodonium salts. *Tetrahedron*. **1969**, 25(18), 4339-4345. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)82972-0
- 129) a) Bucherer, H. Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- und Hydroxylverbindungen. *Journal für Praktische Chemie*. **1904**, 69(1), 49-91. DOI: 10.1002/prac.19040690105

- b) Coleman, R.; Mortensen, M. Stereocontrolled synthesis of anthracene β -C-ribosides: fluorescent probes for photophysical studies of DNA. *Tetrahedron Letters*. **2003**, 44(6), 1215-1219. DOI: 10.1016/S0040-4039(02)02791-0
- 130) Rickhoff, J.; Arndt, N.; Böckmann, N.; Doltsinis, N.; Ravoo, B.; Kortekaas, L. Reversible, Red-Shifted Photoisomerization in Protonated Azobenzenes. *The Journal of Organic Chemistry*. **2022**, 87(16), 10605-10612. DOI: 10.1021/acs.joc.2c00661
- 131) a) Dokić, J.; Gothe, M.; Wirth, J.; Peters, M.; Schwarz, J.; Hecht, S.; Saalfrank, P. Quantum Chemical Investigation of Thermal Cis-to-Trans Isomerization of Azobenzene Derivatives: Substituent Effects, Solvent Effects, and Comparison to Experimental Data. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2009**, 113(24), 6763-6773. DOI: 10.1021/jp9021344
- b) Knie, C.; Utecht, M.; Zhao, F.; et al. ortho-Fluoroazobenzenes: Visible Light Switches with Very Long-Lived Z Isomers. *Chemistry - A European Journal*. **2014**, 50(20), 16492-16501. DOI: 10.1002/chem.201404649

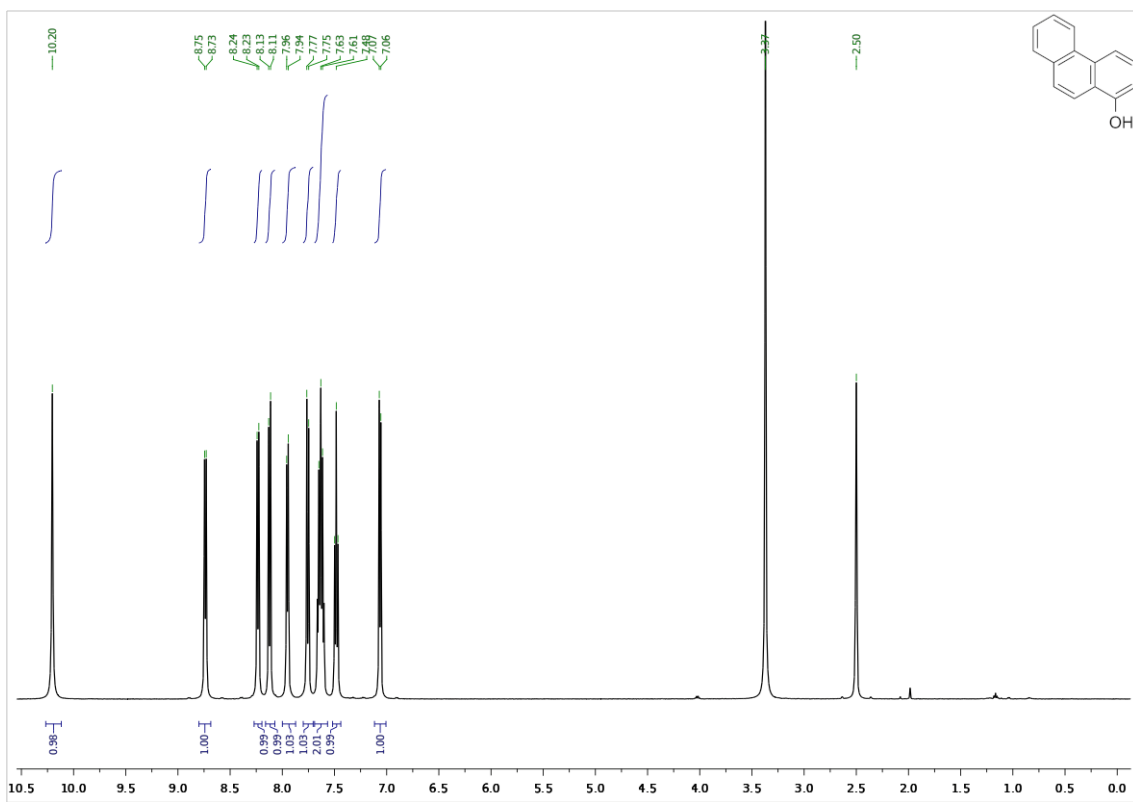
PŘÍLOHY



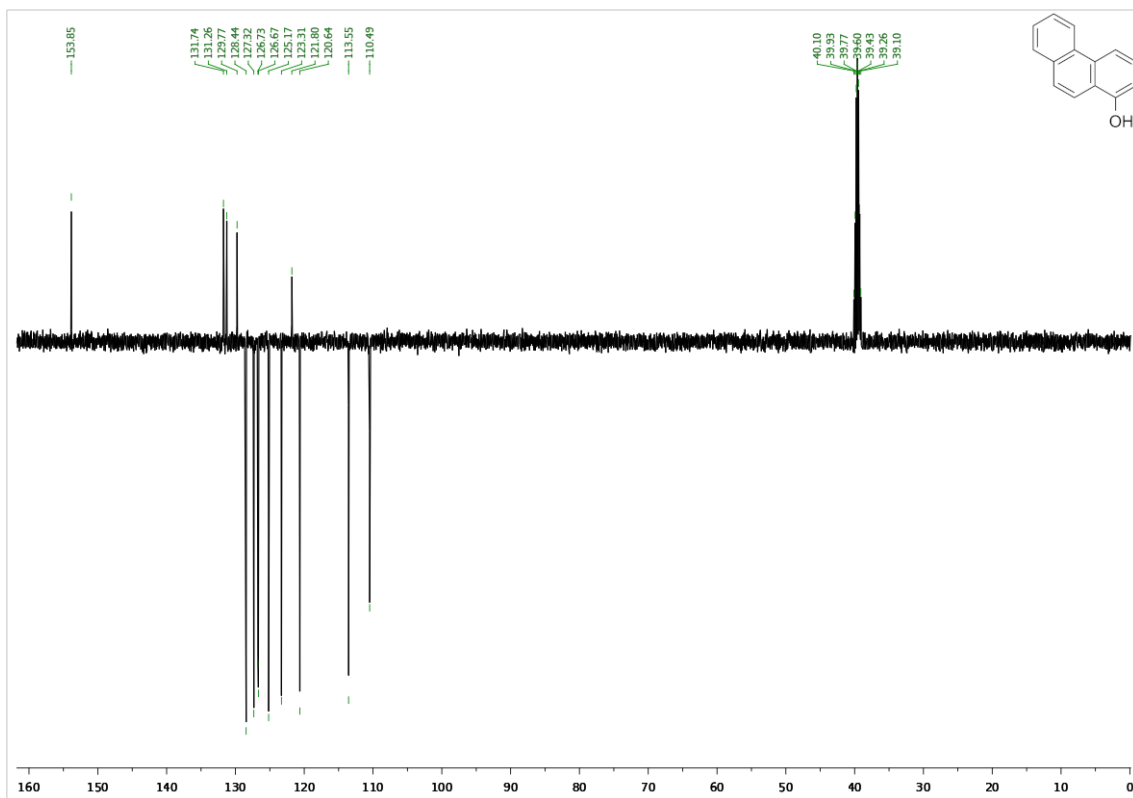
Příloha 1: ^1H NMR spektrum 1-bromnaftalen-2-yltrifluormethansulfonátu.



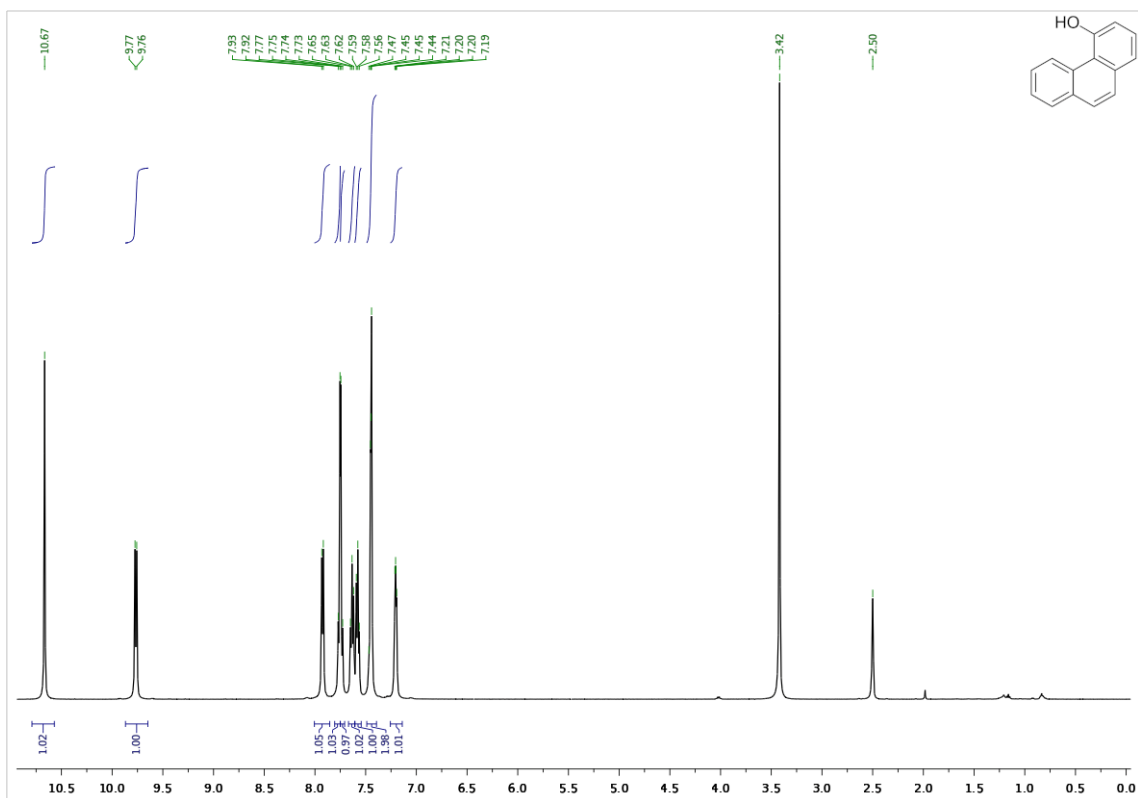
Příloha 2: ^{13}C NMR spektrum 1-bromnaftalen-2-yltrifluormethansulfonátu.



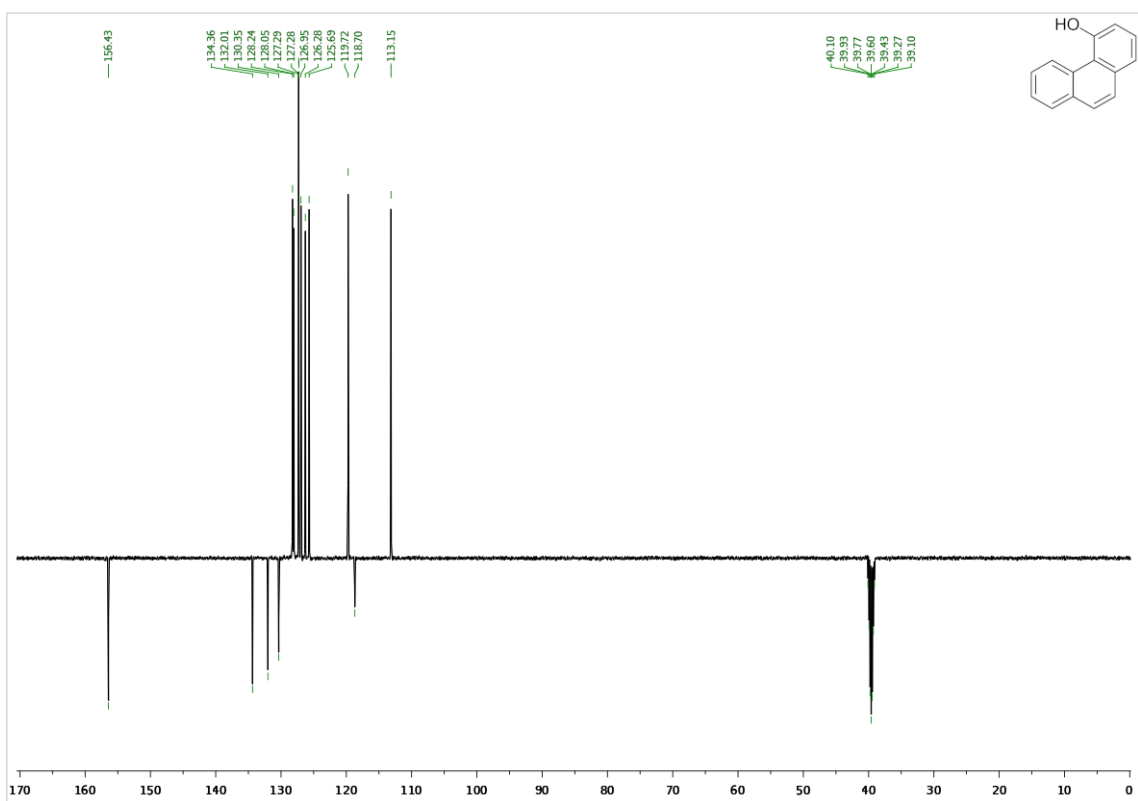
Příloha 3: ^1H NMR spektrum fenanthren-1-olu.



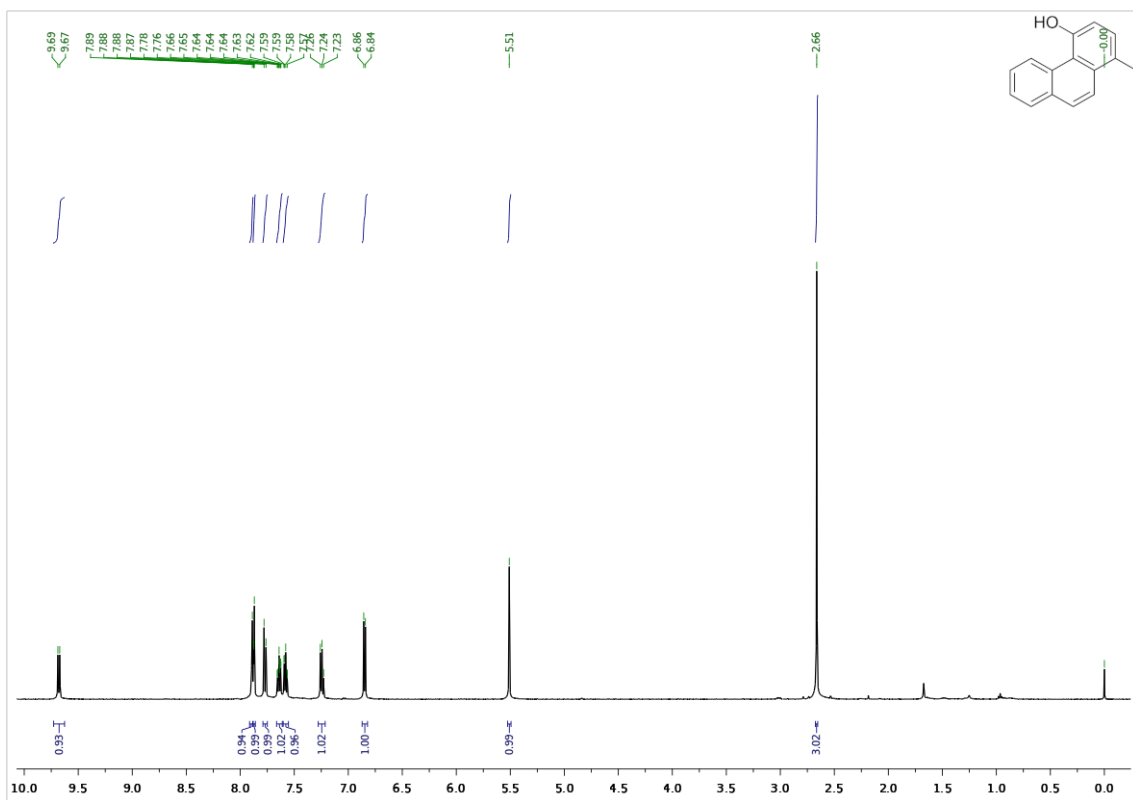
Příloha 4: ^{13}C NMR spektrum fenanthren-1-olu.



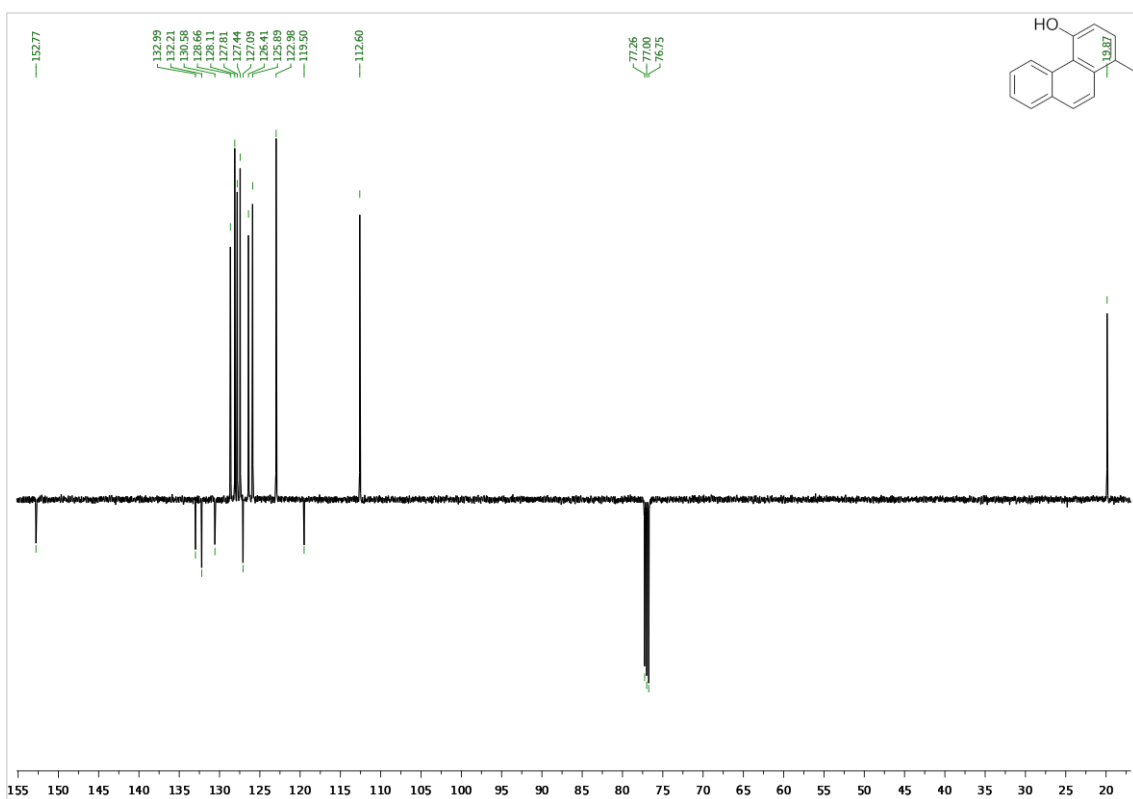
Příloha 5: ^1H NMR spektrum fenanthren-4-olu.



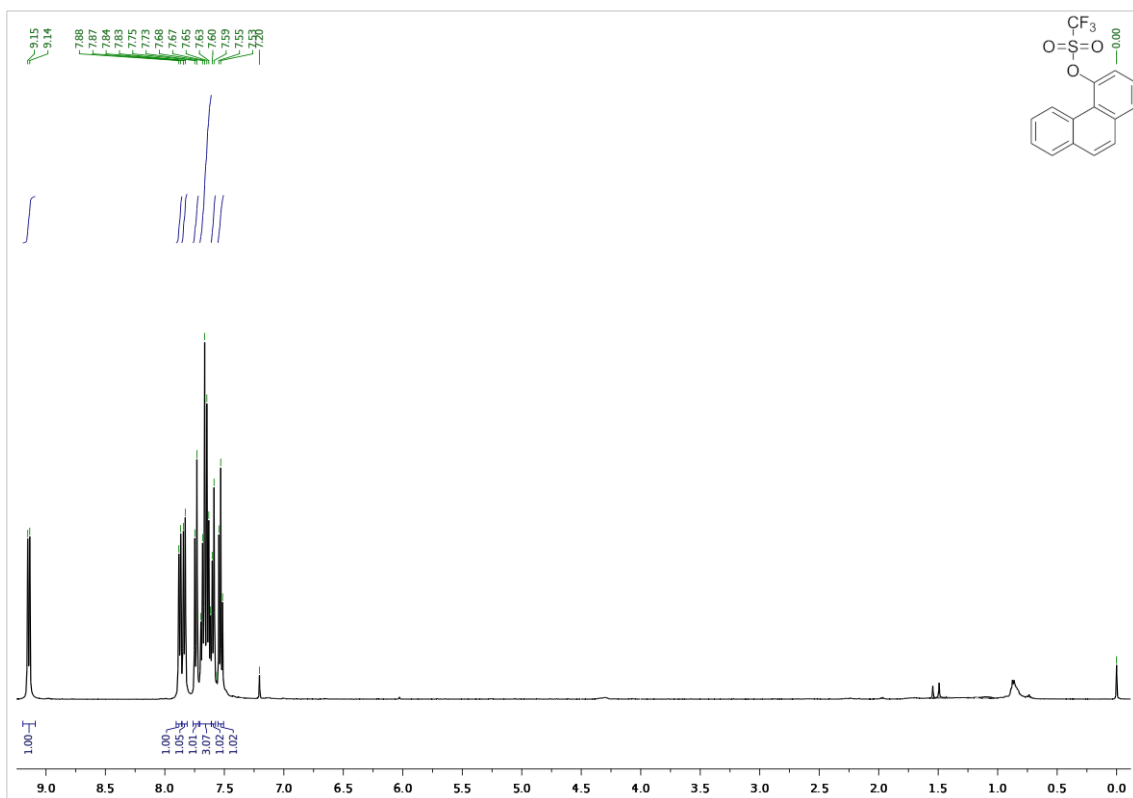
Příloha 6: ^{13}C NMR spektrum fenanthren-4-olu.



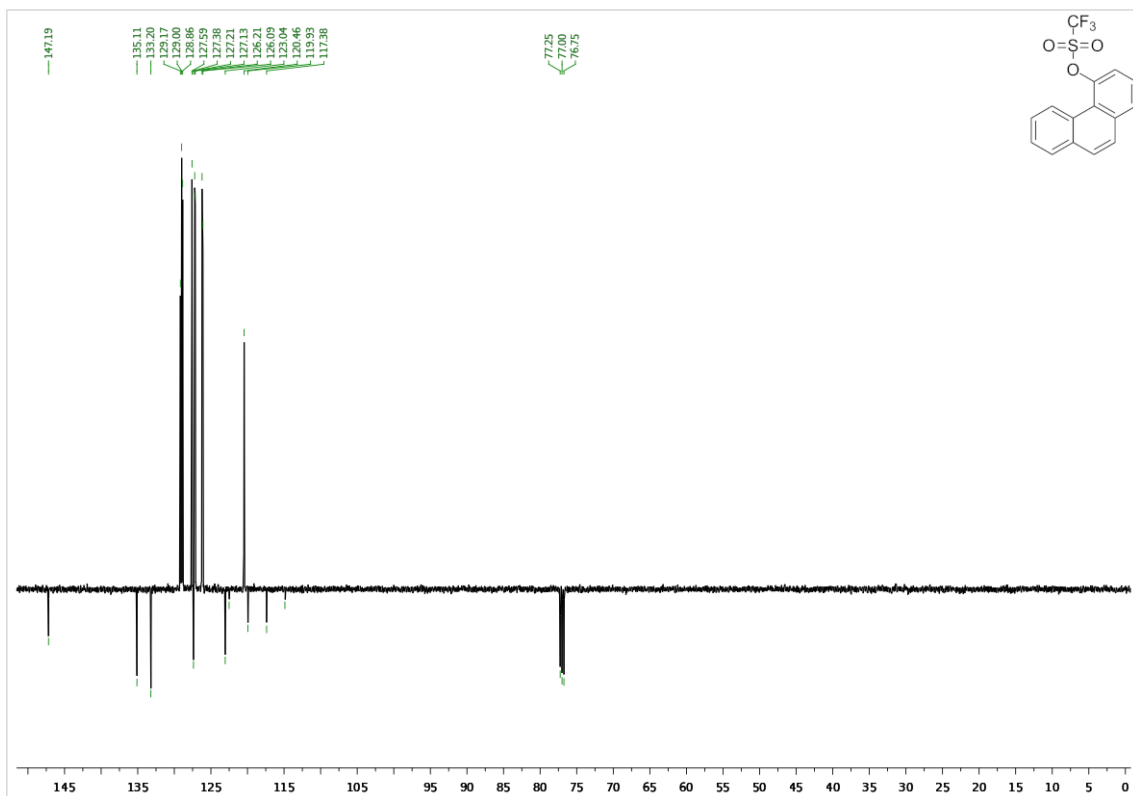
Příloha 7: ^1H NMR spektrum 1-methylfenanthren-4-olu.



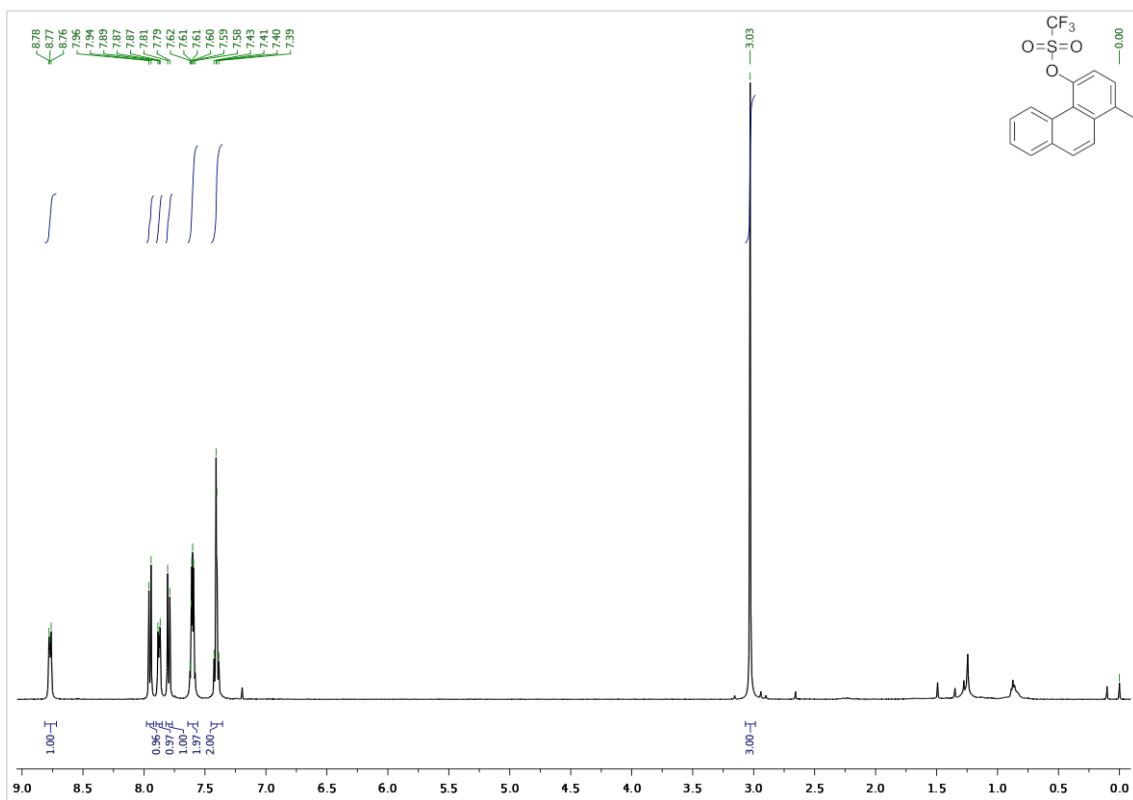
Příloha 8: ^{13}C NMR spektrum 1-methylfenanthren-4-olu.



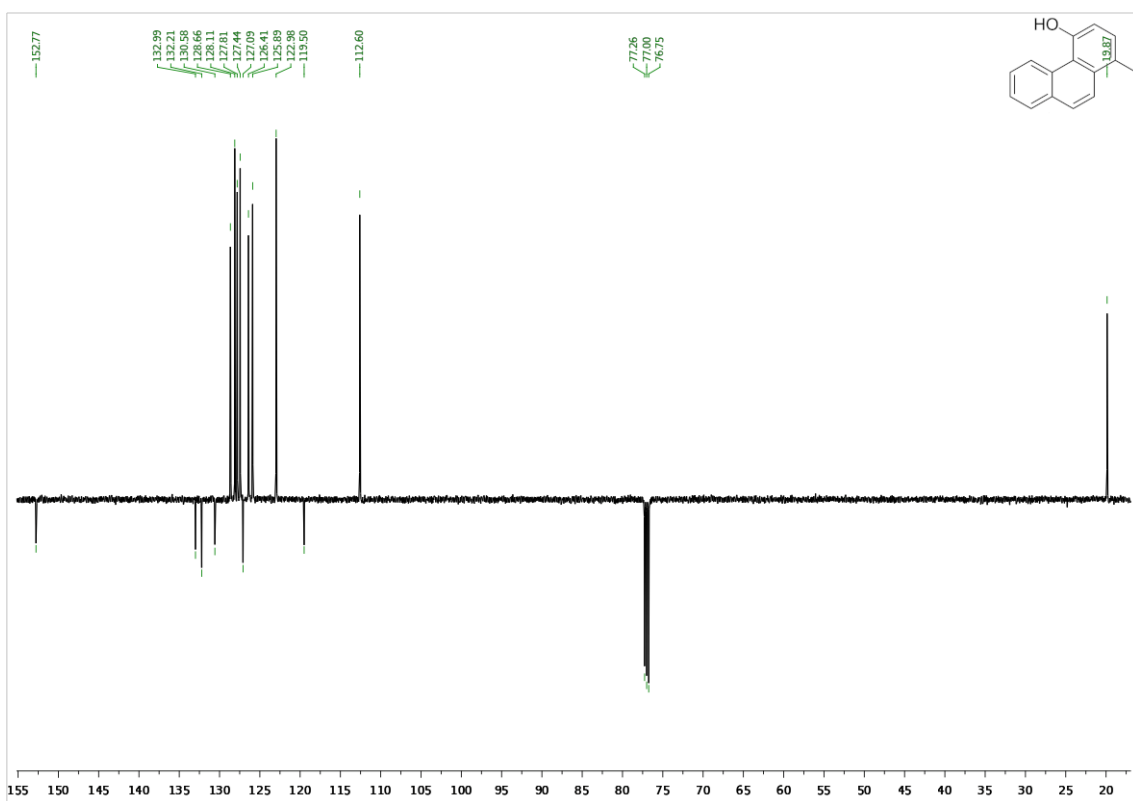
Příloha 9: ^1H NMR spektrum fenanthren-4-yltrifluormethansulfonátu.



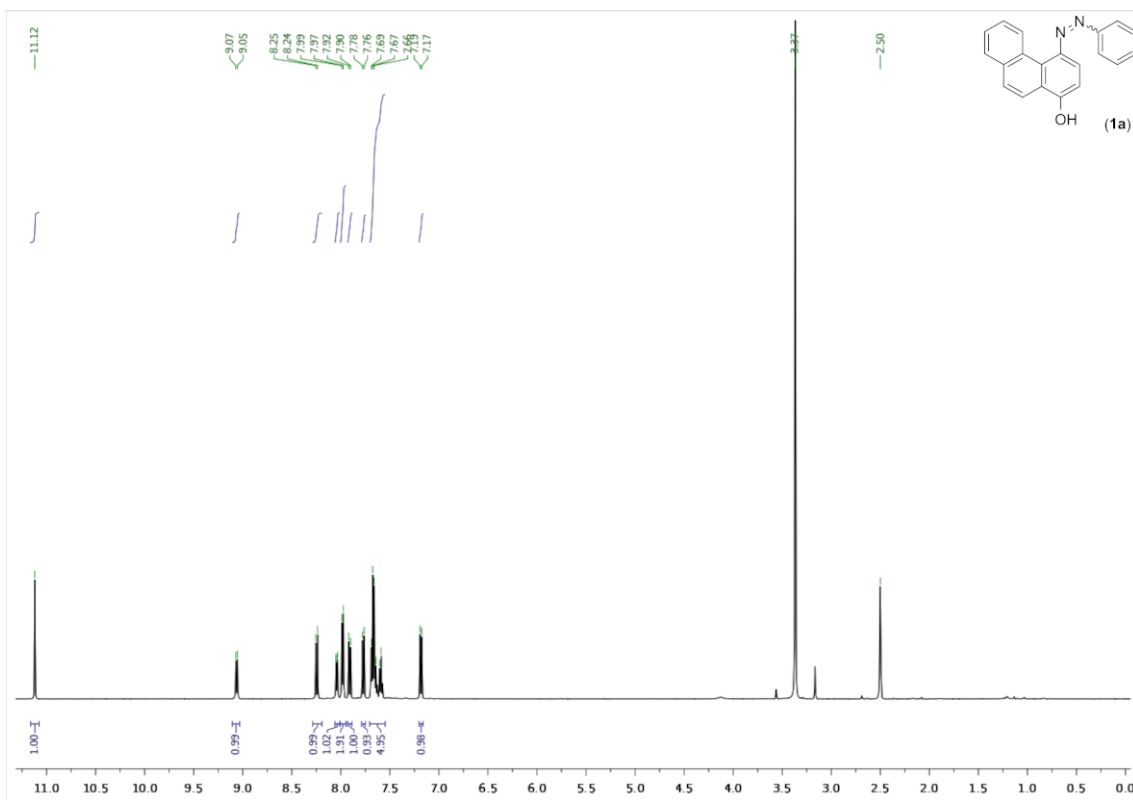
Příloha 10: ^{13}C NMR spektrum fenanthren-4-yltrifluormethansulfonátu.



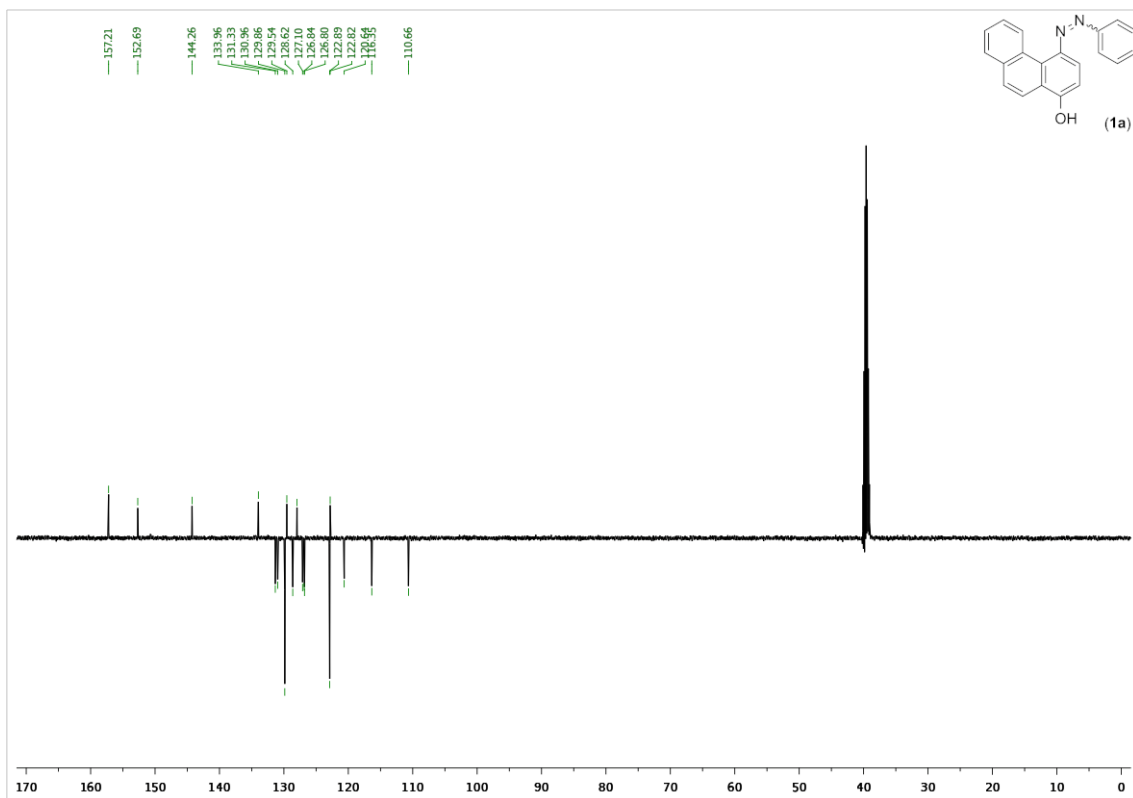
Příloha 11: ^1H NMR spektrum 1-methylfenanthren-4-yltrifluormethansulfonátu.



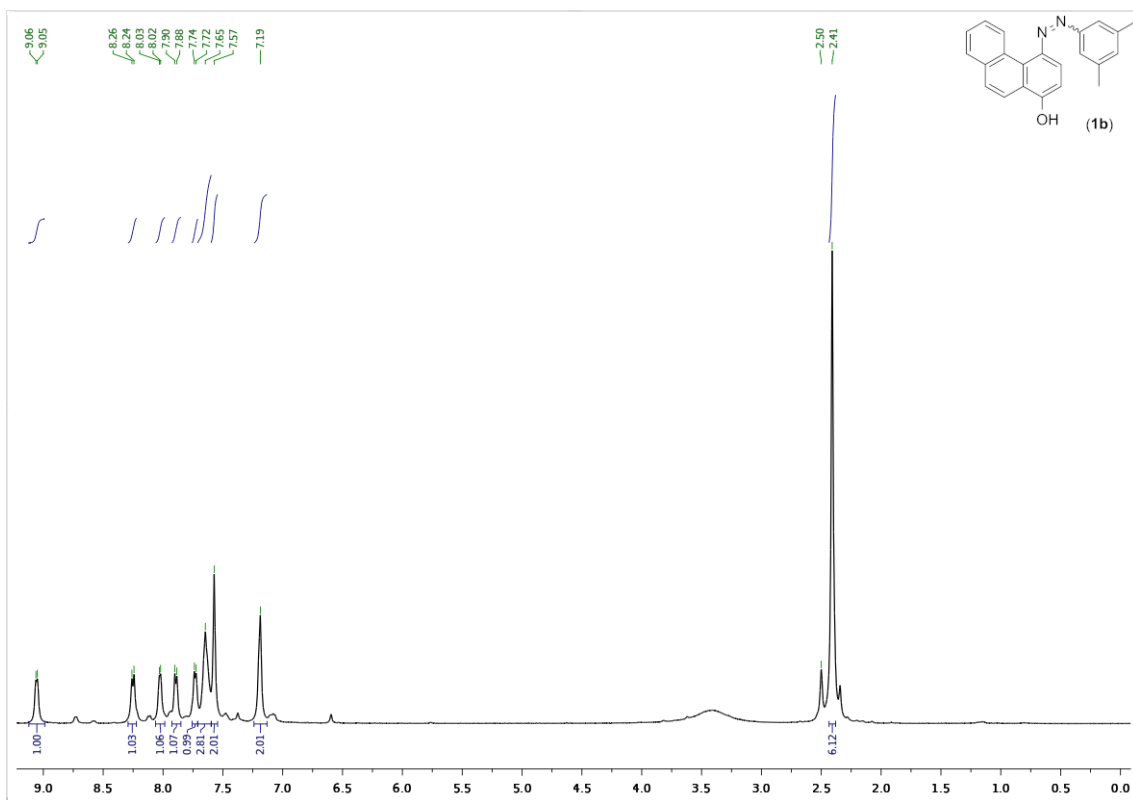
Příloha 12: ^{13}C NMR spektrum 1-methylfenanthren-4-yltrifluormethansulfonátu.



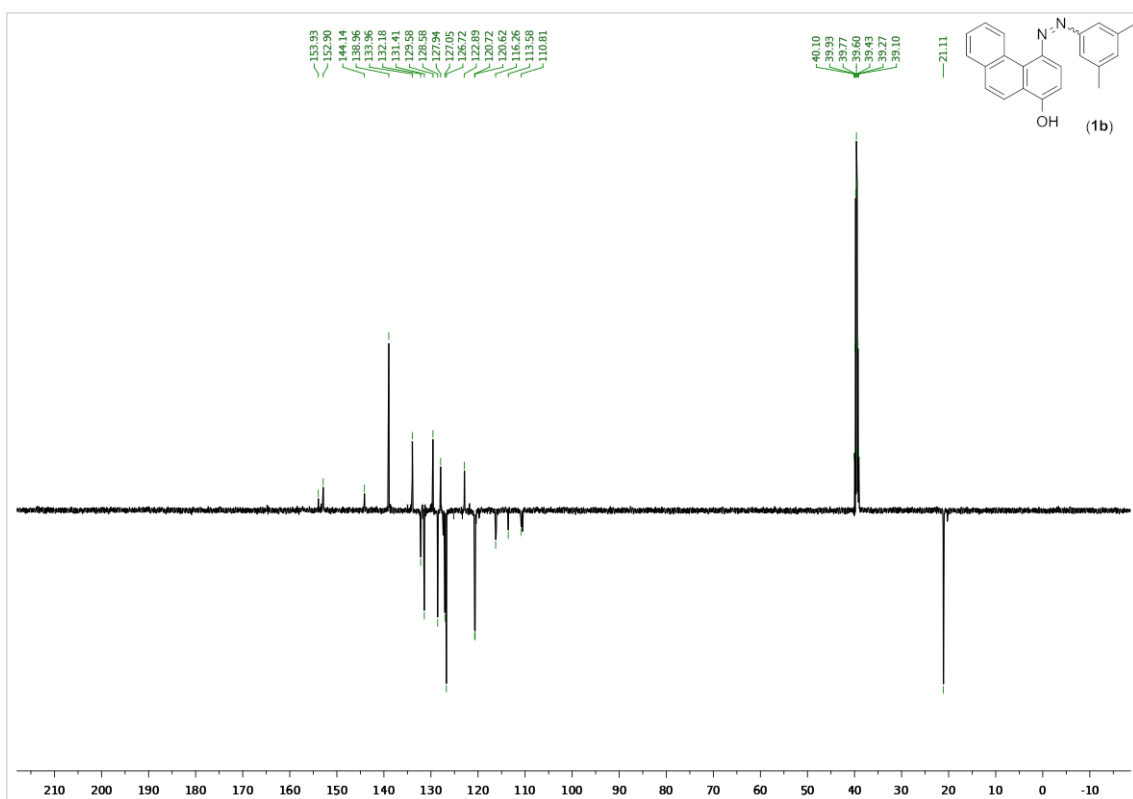
Příloha 13: ¹H NMR spektrum látky **1a**.



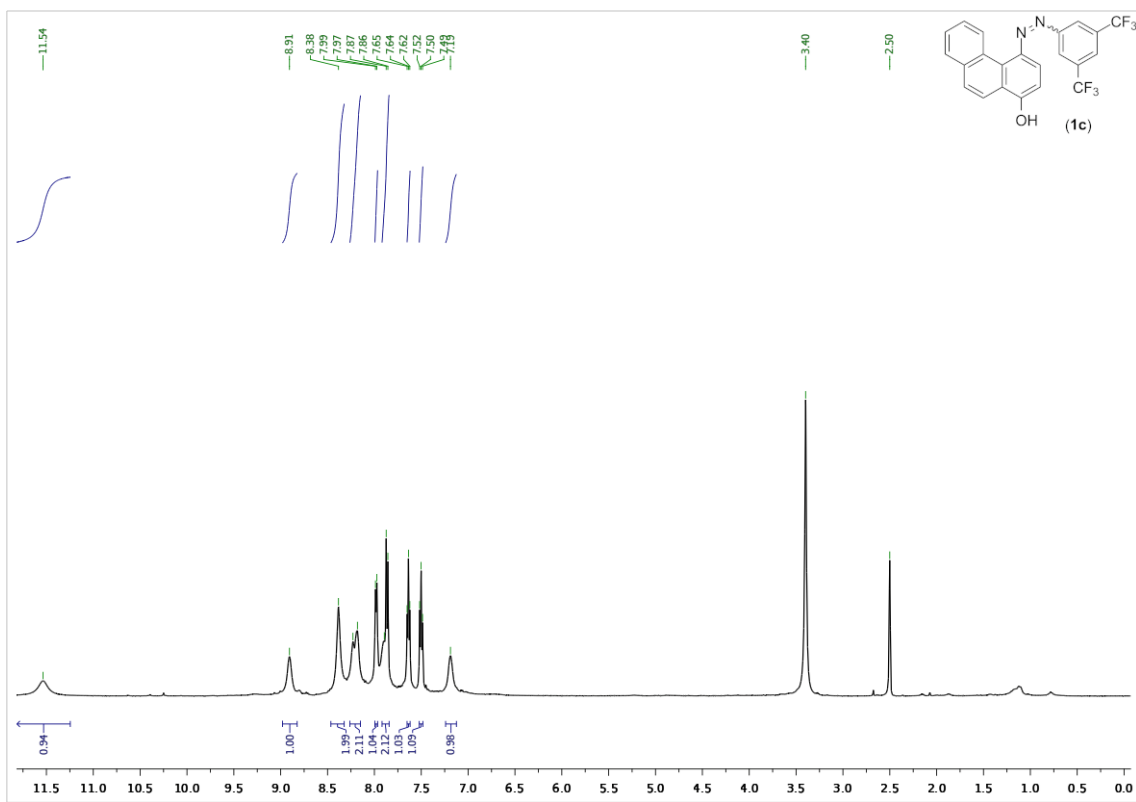
Příloha 14: ¹³C NMR spektrum látky **1a**.



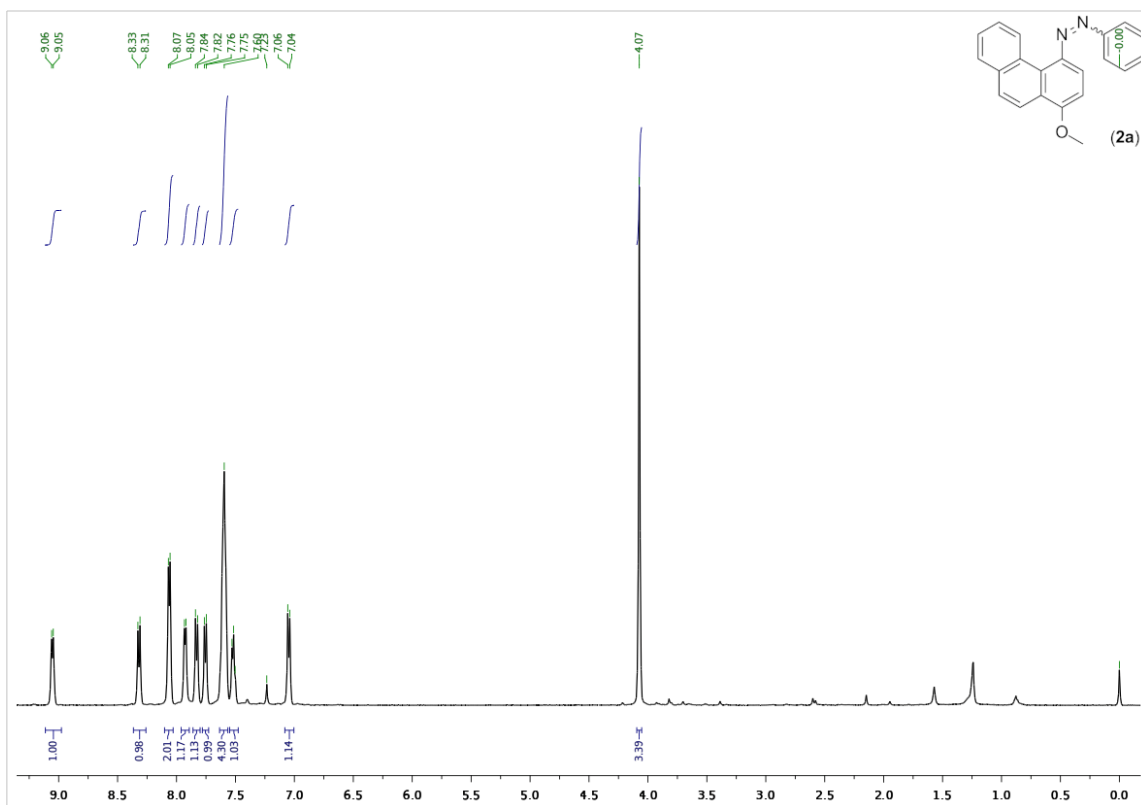
Příloha 15: ^1H NMR spektrum látky **1b**.



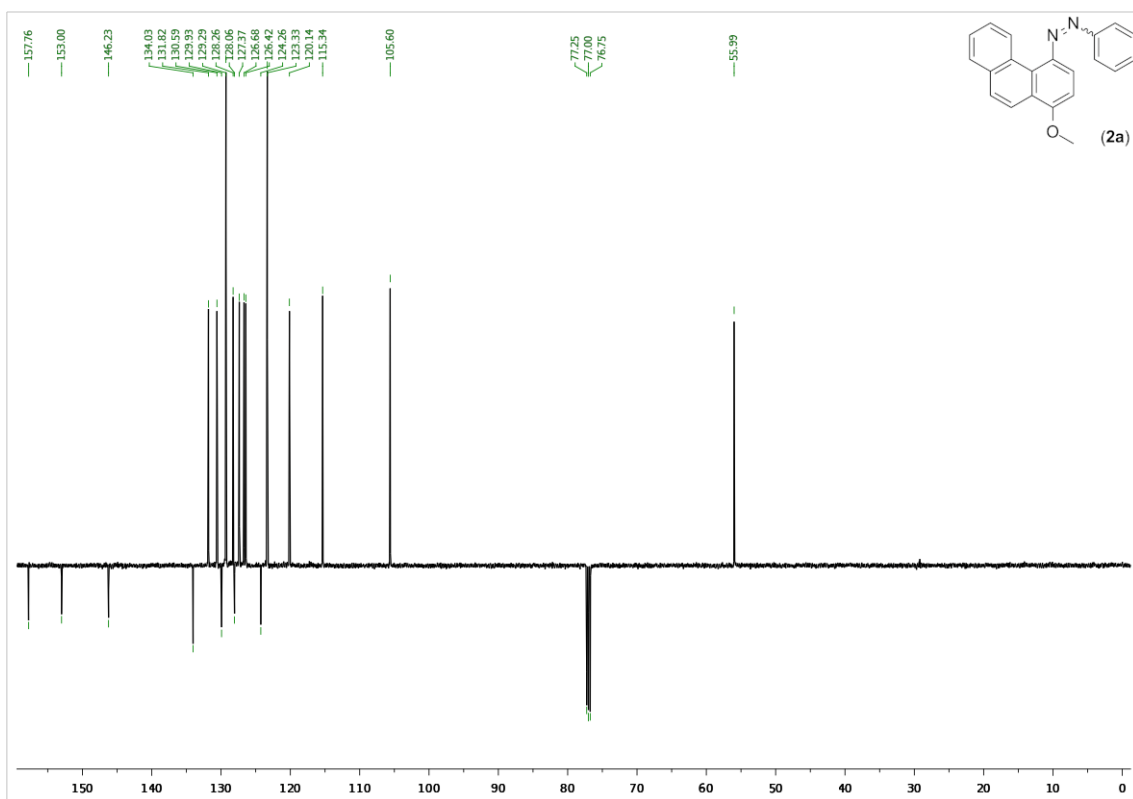
Příloha 16: ^{13}C NMR spektrum látky **1b**.



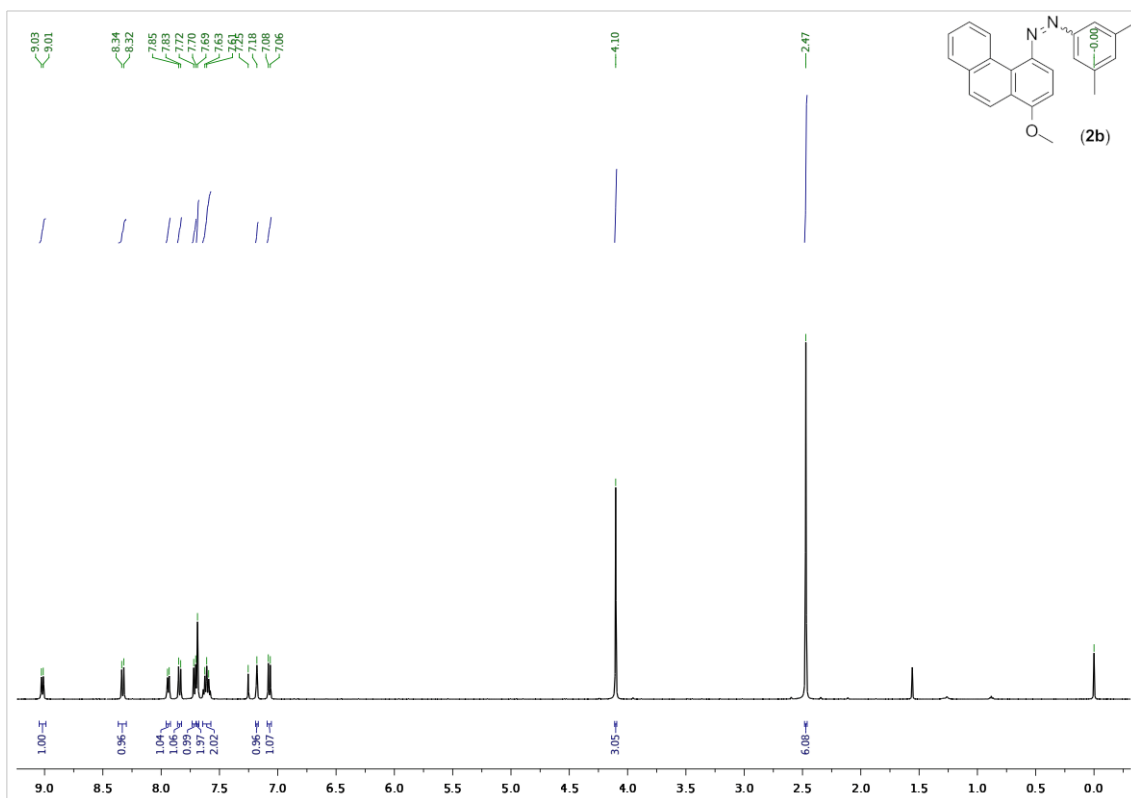
Příloha 17: ^1H NMR spektrum látky **1c**.



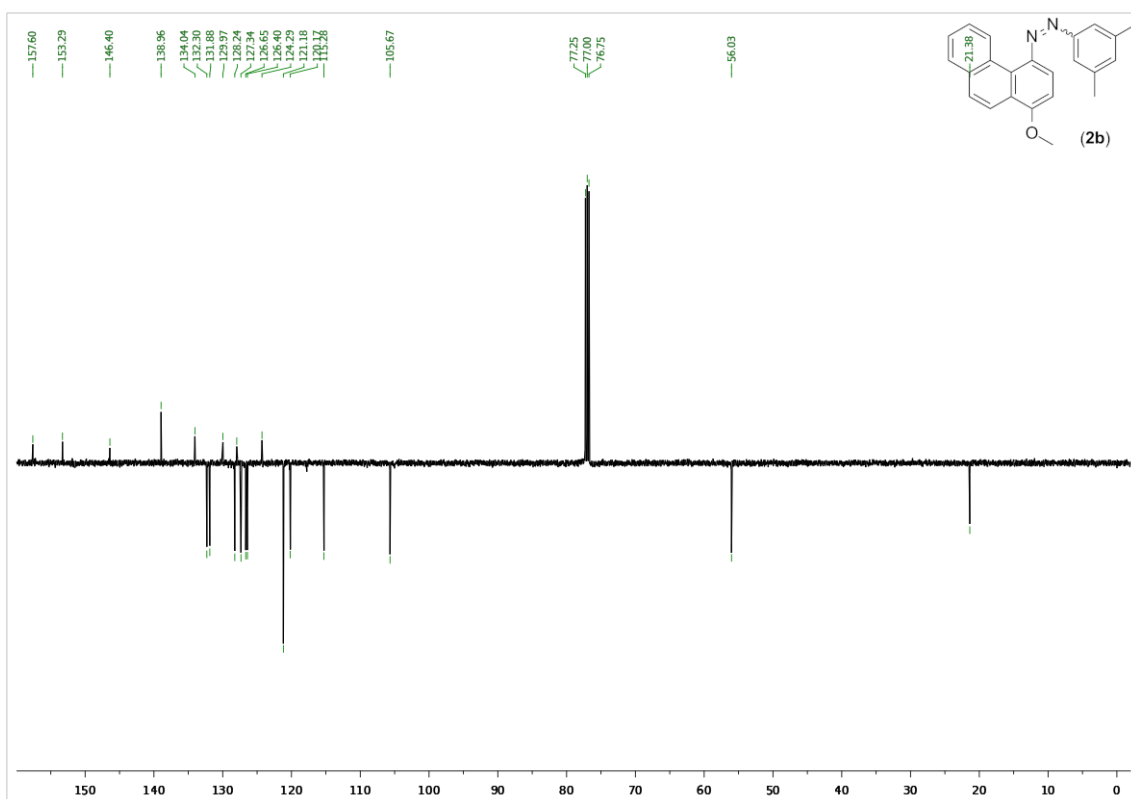
Příloha 19: ¹H NMR spektrum látky 2a.



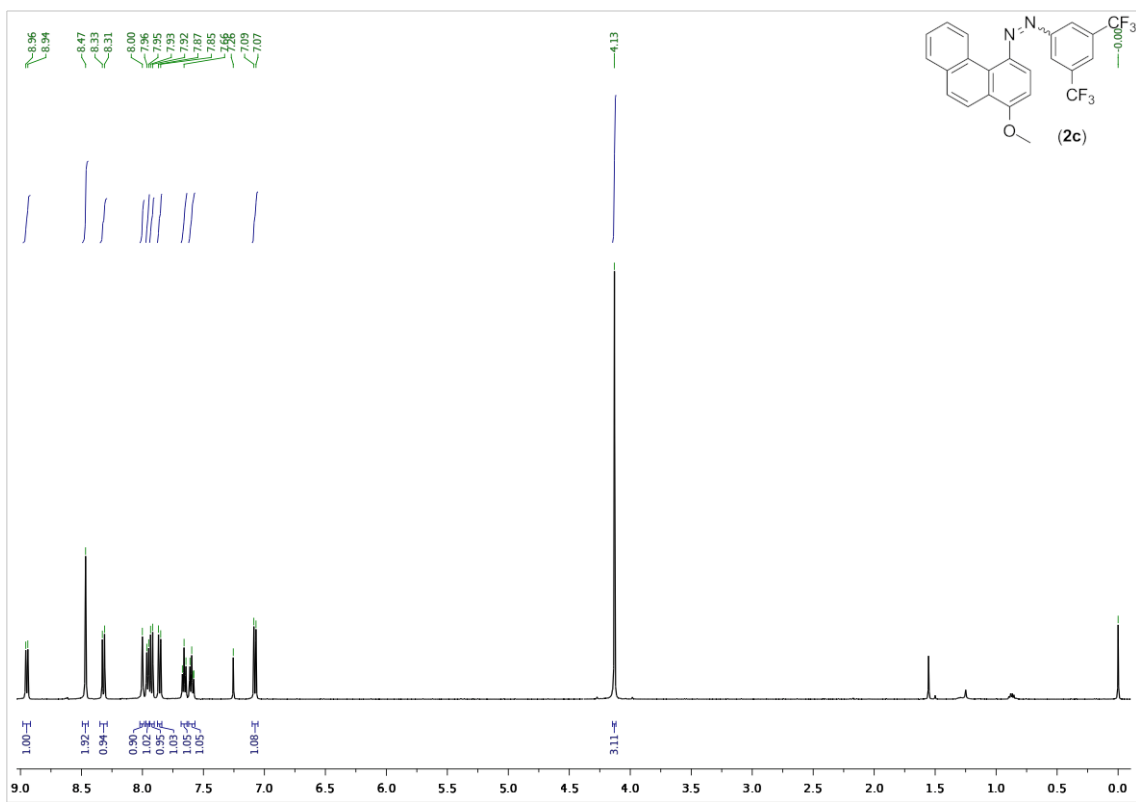
Příloha 20: ¹³C NMR spektrum látky 2a.



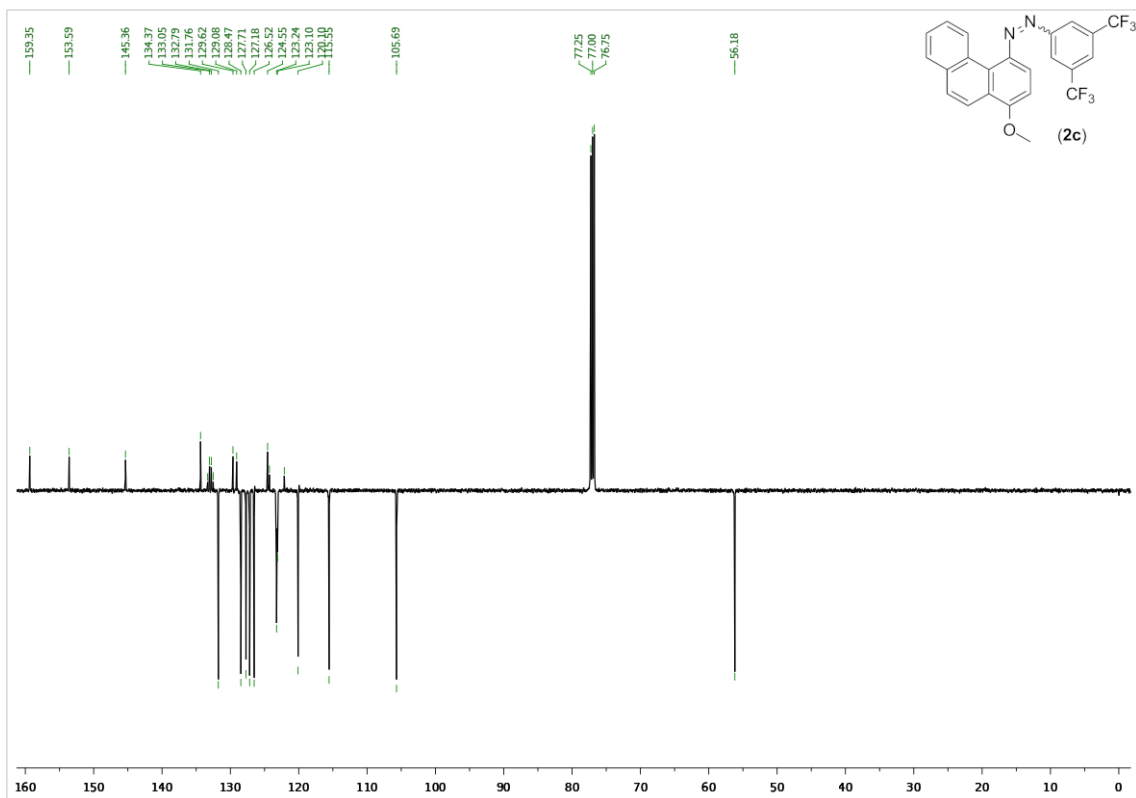
Příloha 21: ^1H NMR spektrum látky **2b**.



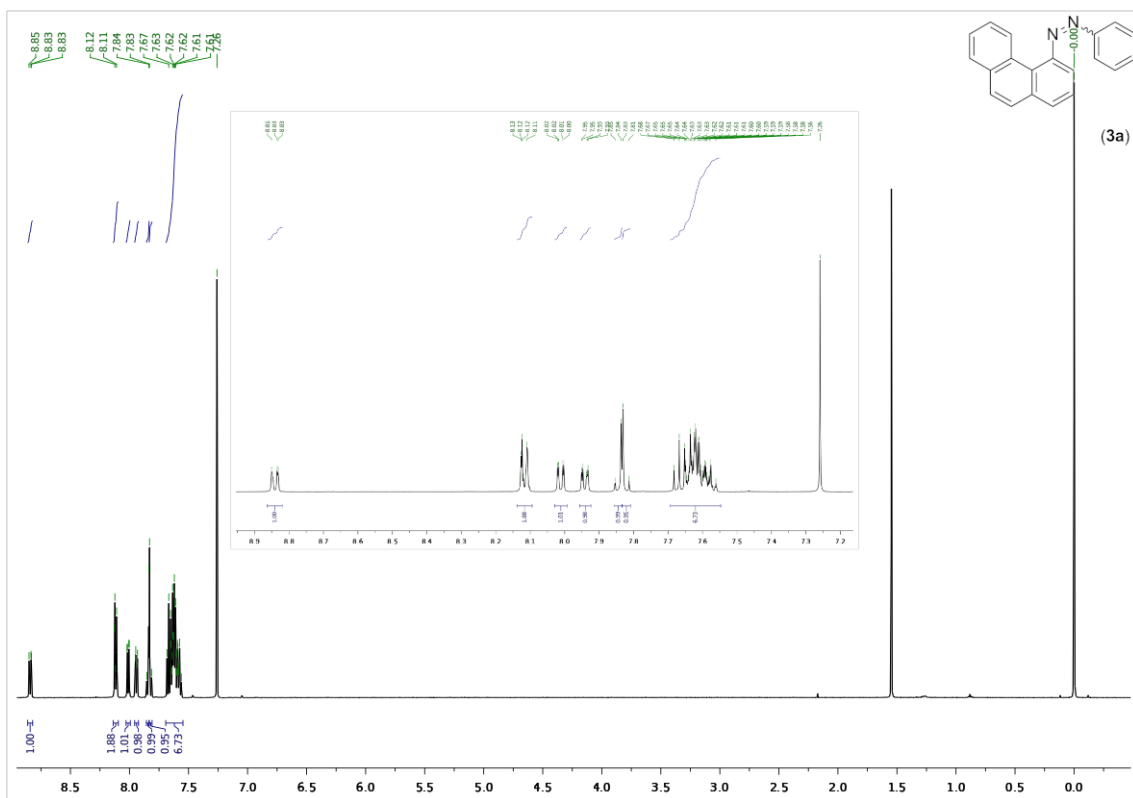
Příloha 22: ^{13}C NMR spektrum látky **2b**.



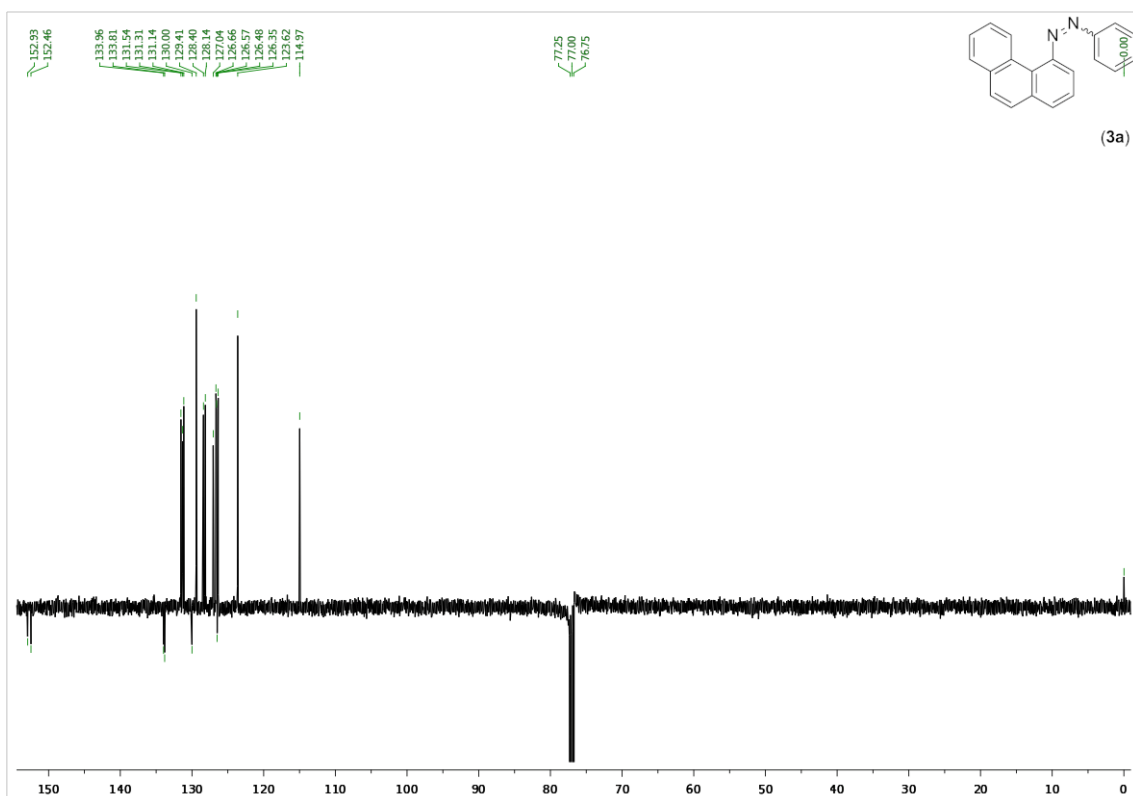
Příloha 23: ^1H NMR spektrum látky 2c.



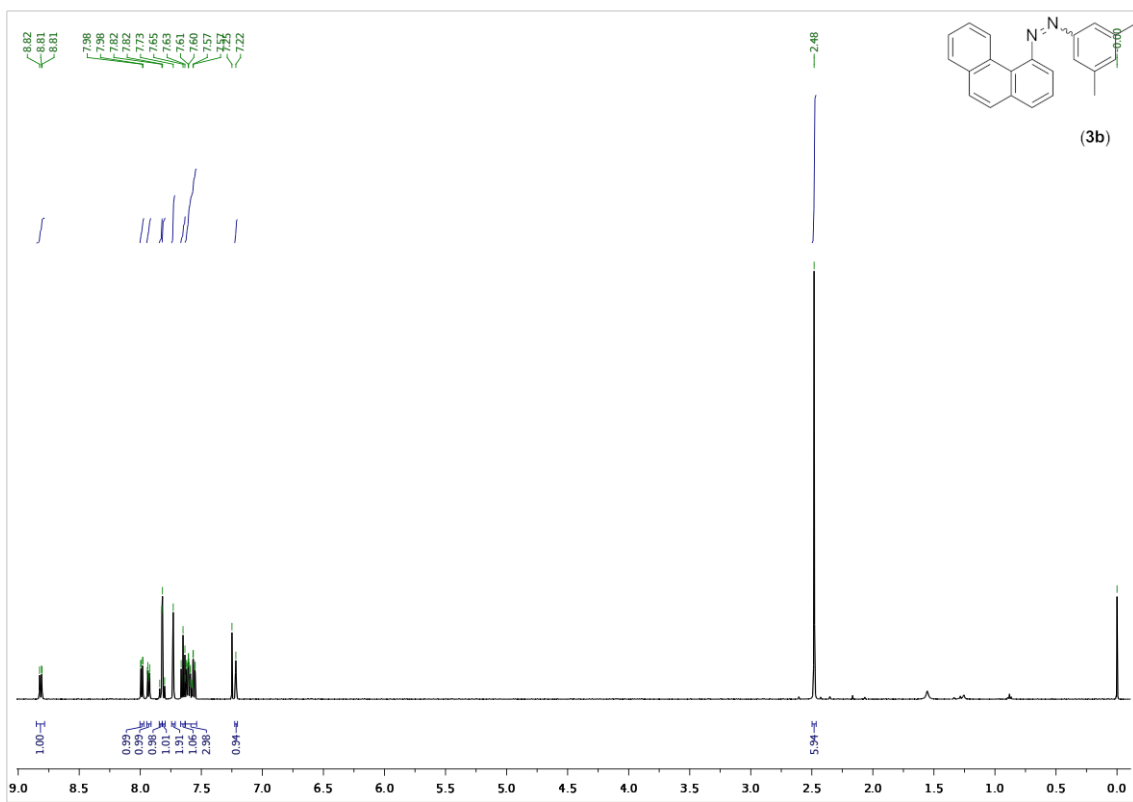
Příloha 24: ^{13}C NMR spektrum látky 2c.



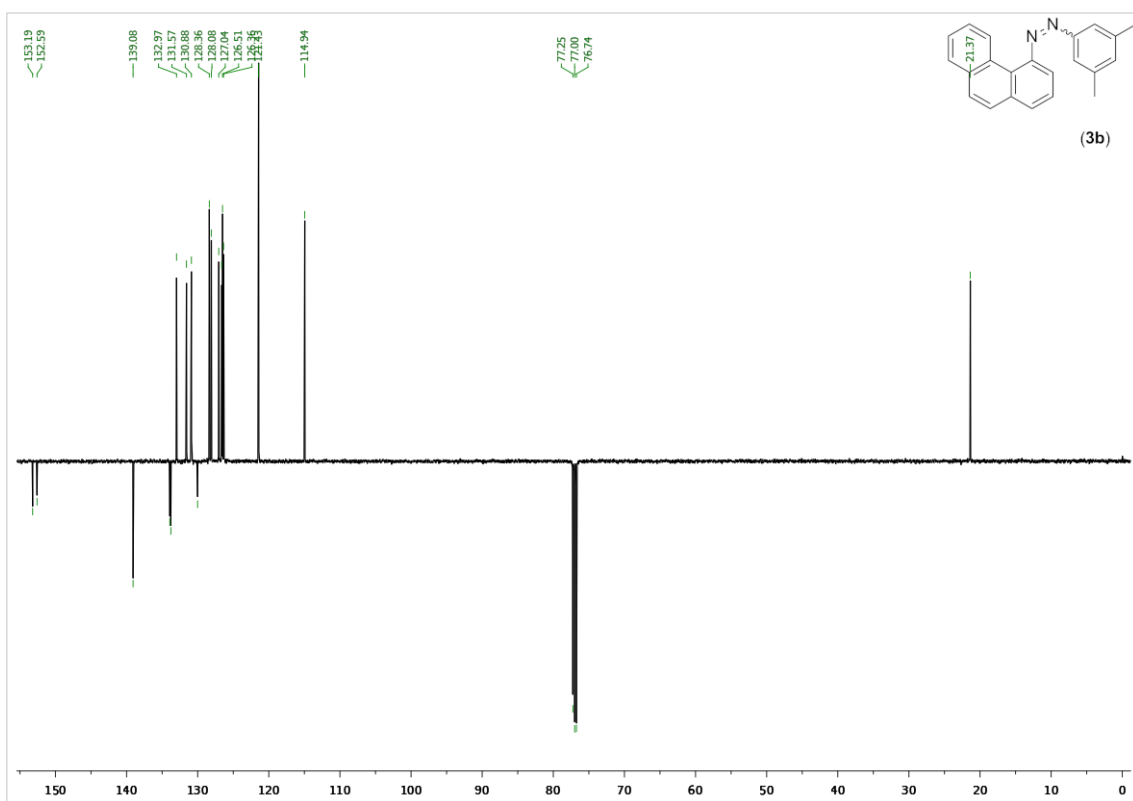
Příloha 25: ¹H NMR spektrum látky 3a.



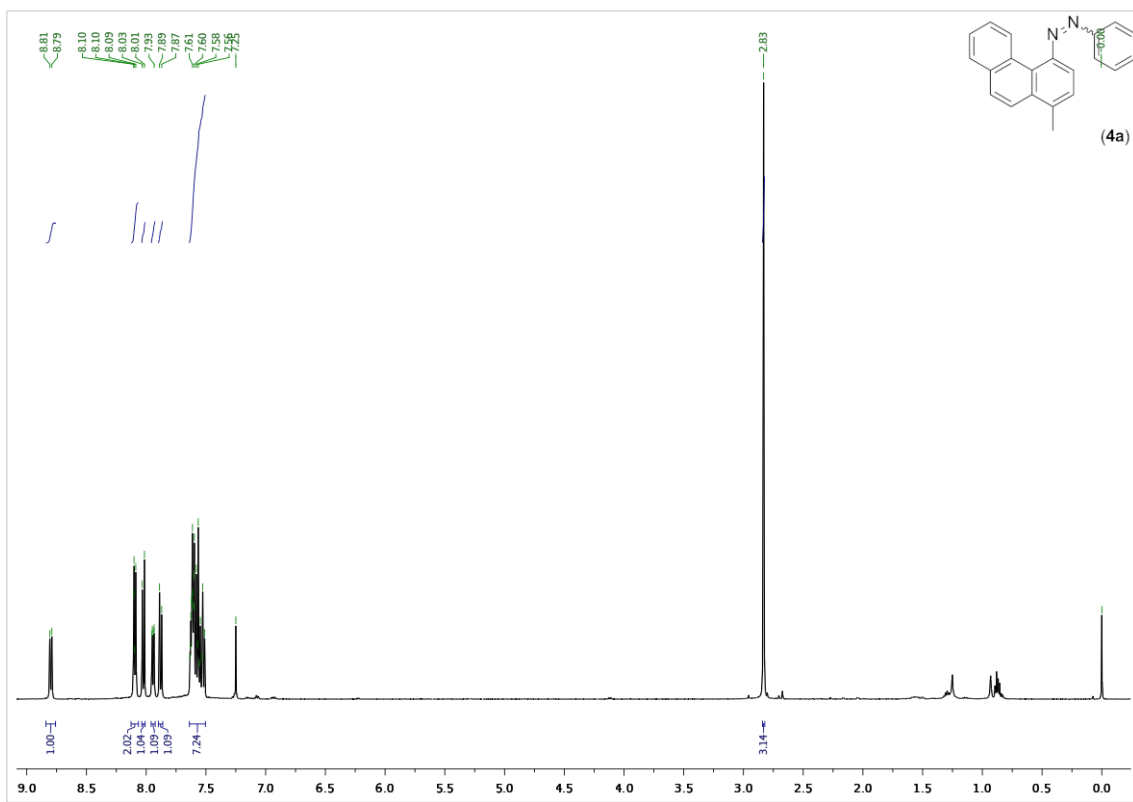
Příloha 26: ¹³C NMR spektrum látky 3a.



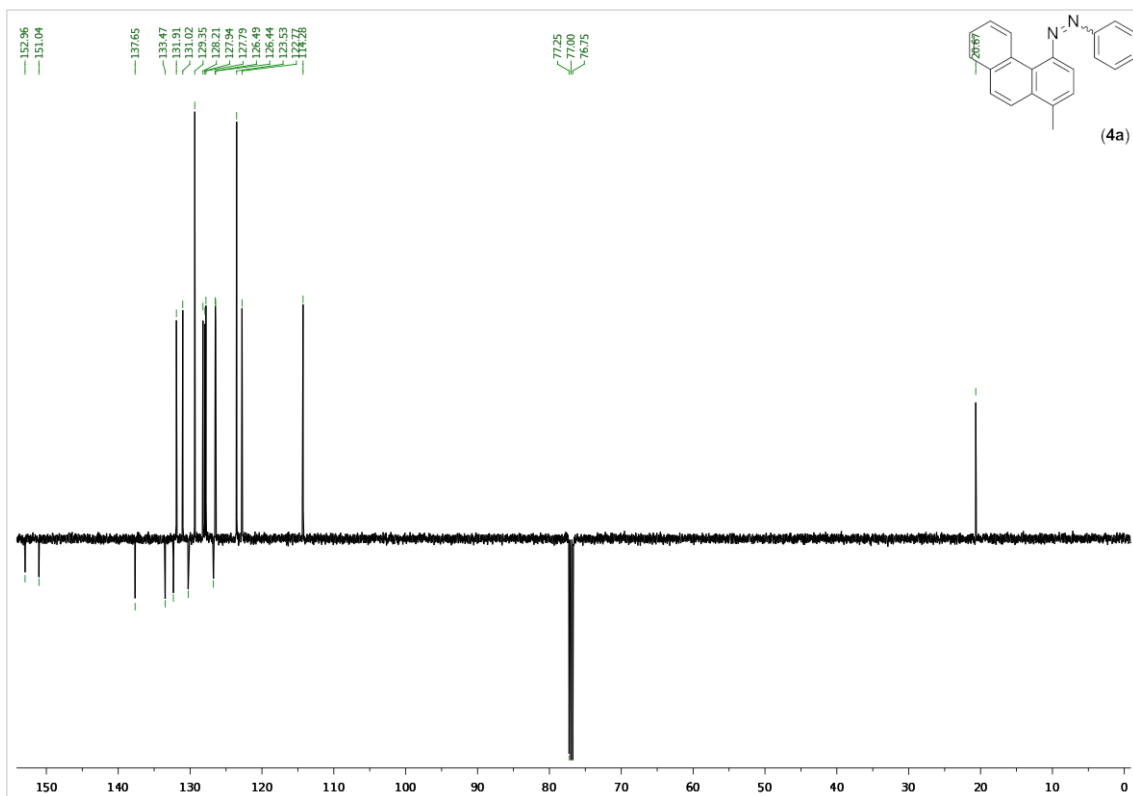
Příloha 27: ^1H NMR spektrum látky 3b.



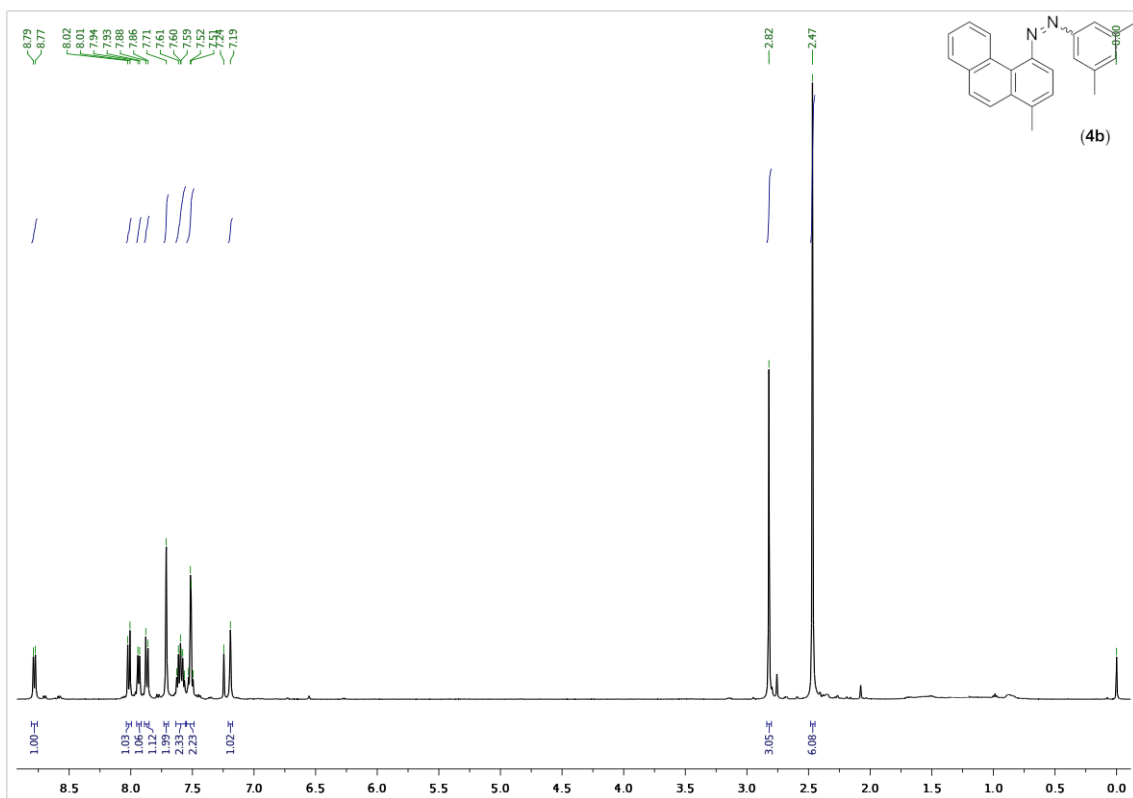
Příloha 28: ^{13}C NMR spektrum látky 3b.



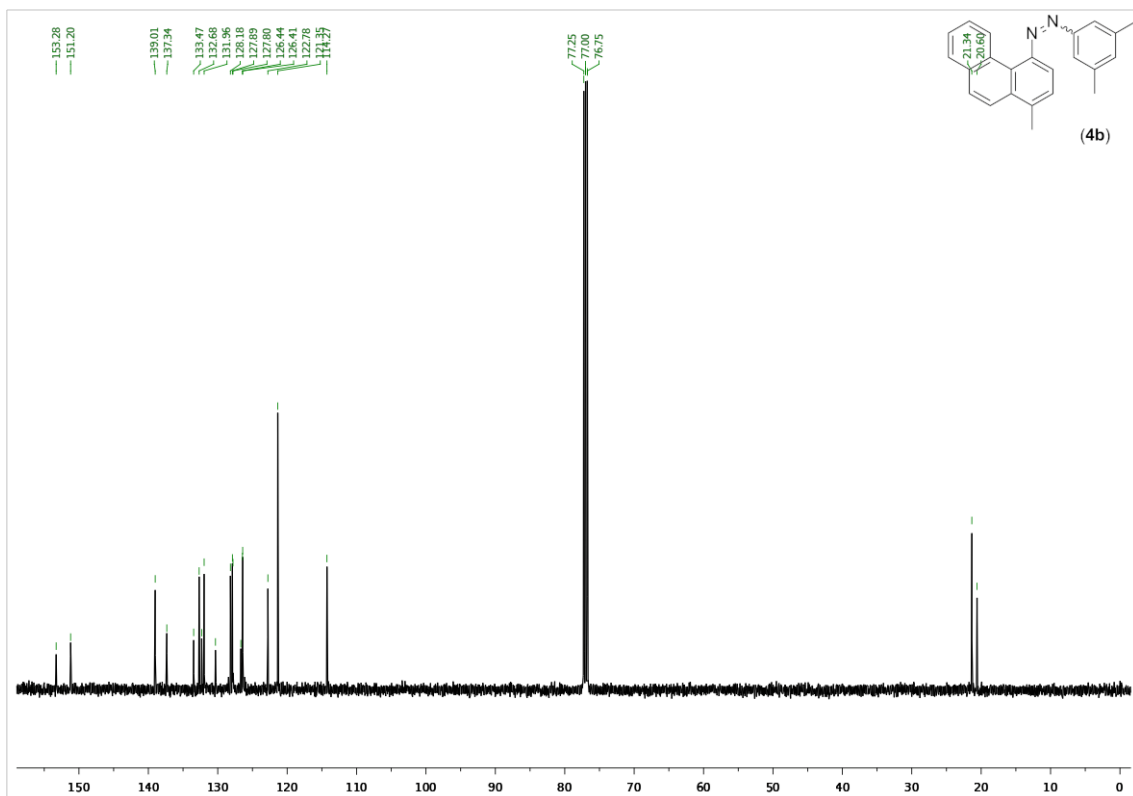
Příloha 29: ^1H NMR spektrum látky 4a.



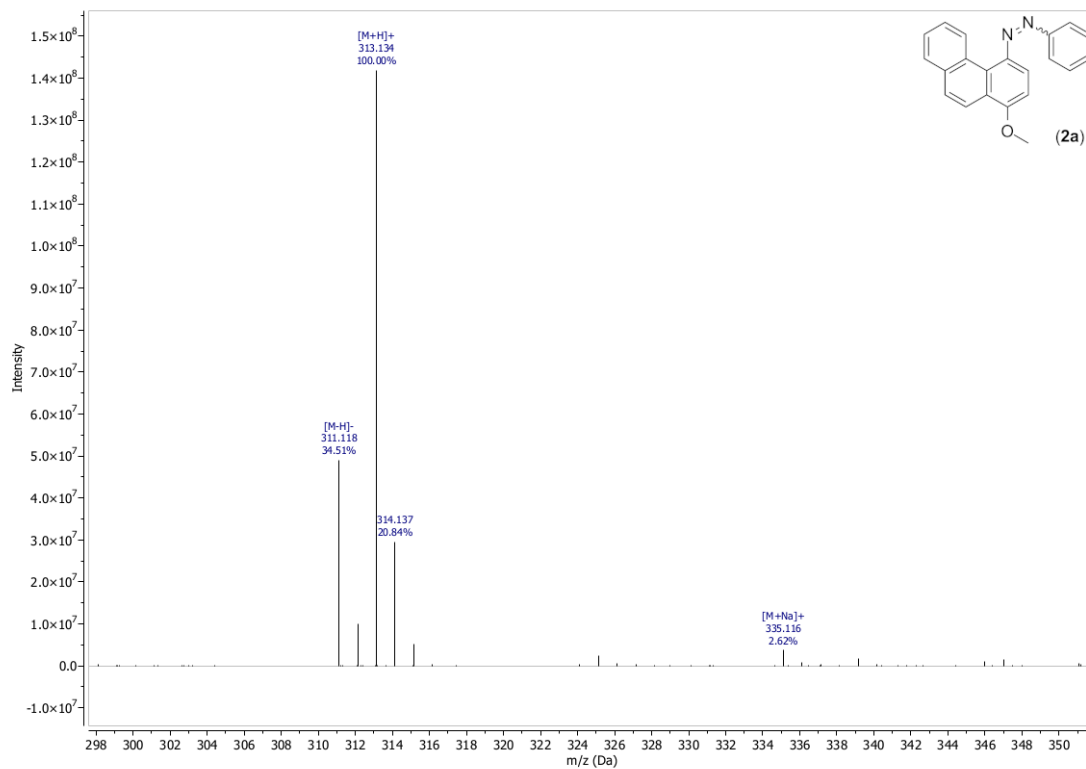
Příloha 30: ^{13}C NMR spektrum látky 4a.



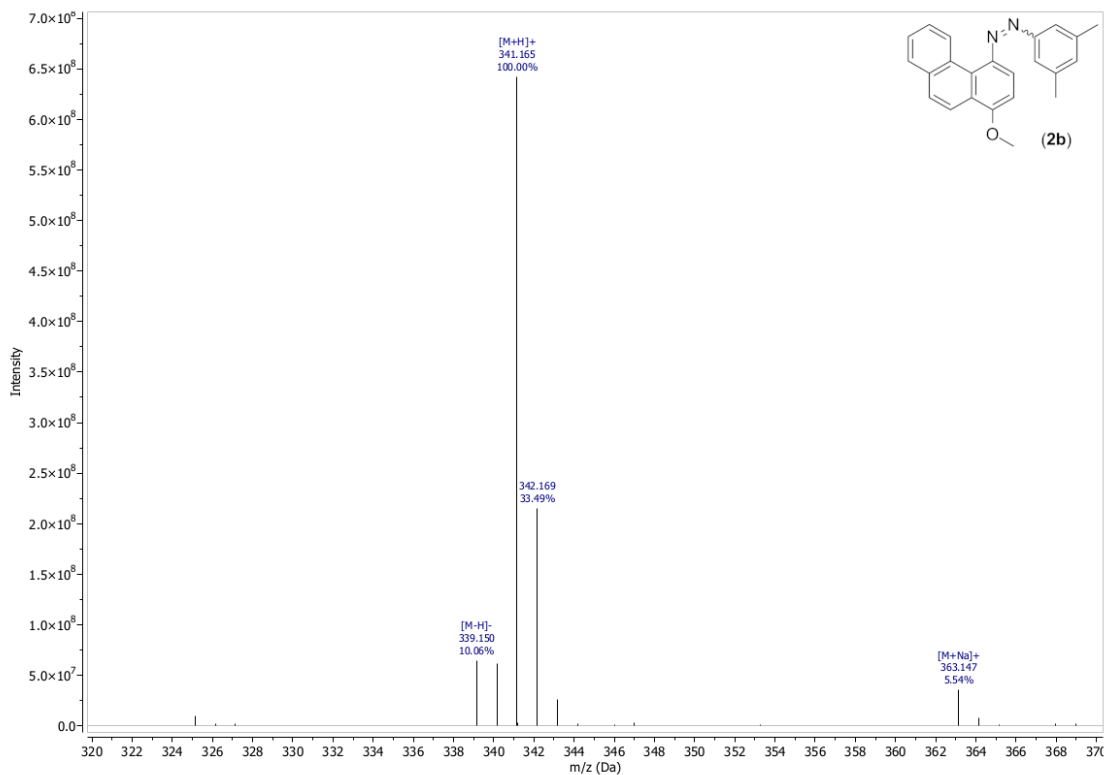
Příloha 31: ^1H NMR spektrum látky 4b.



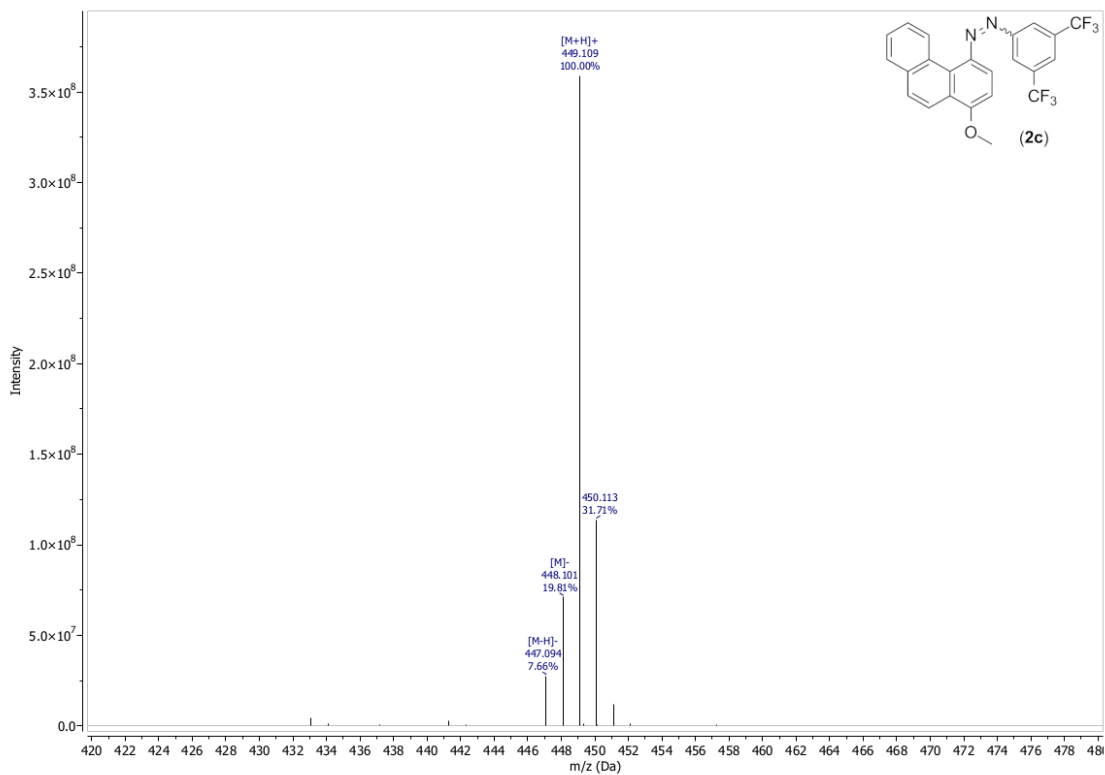
Příloha 32: ^{13}C NMR spektrum látky 4b.



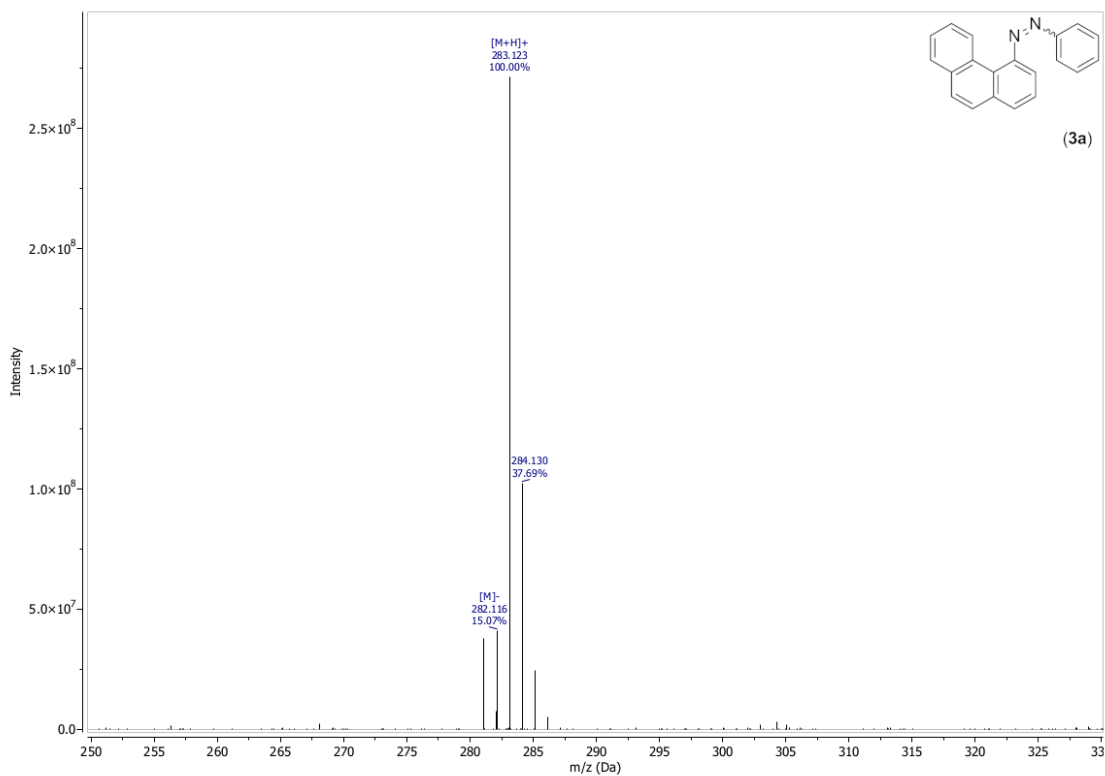
Příloha 33: MALDI spektrum látky 2a.



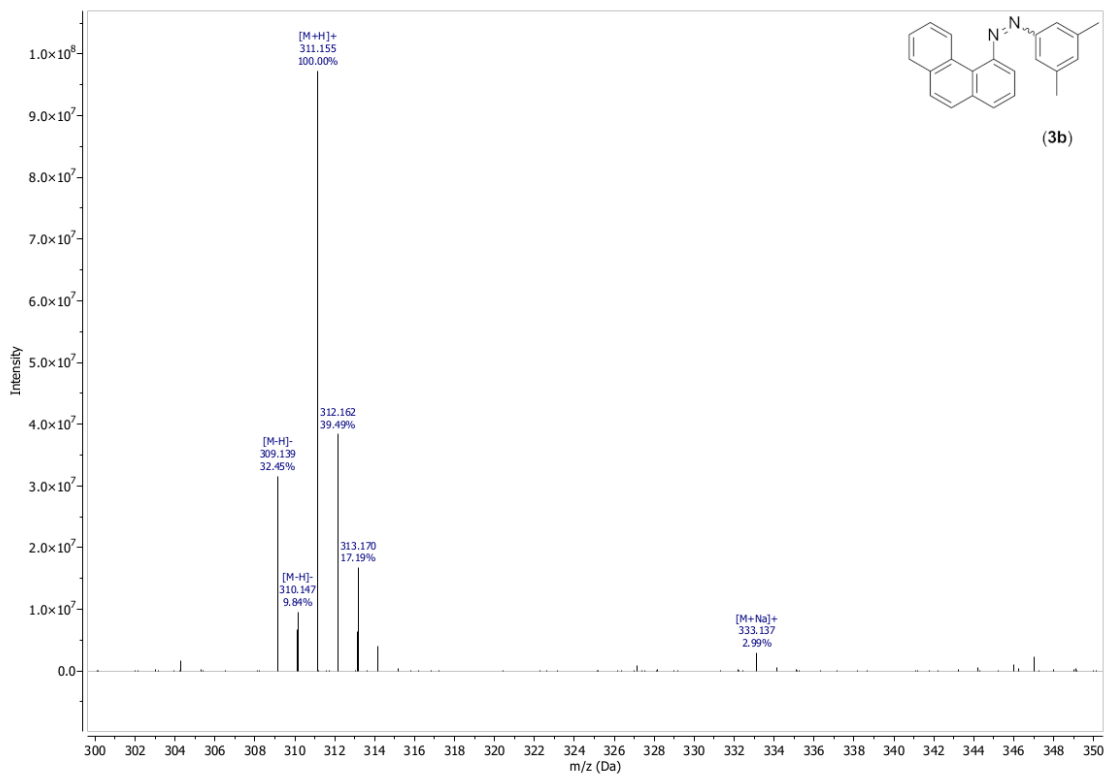
Příloha 34: MALDI spektrum látky 2b.



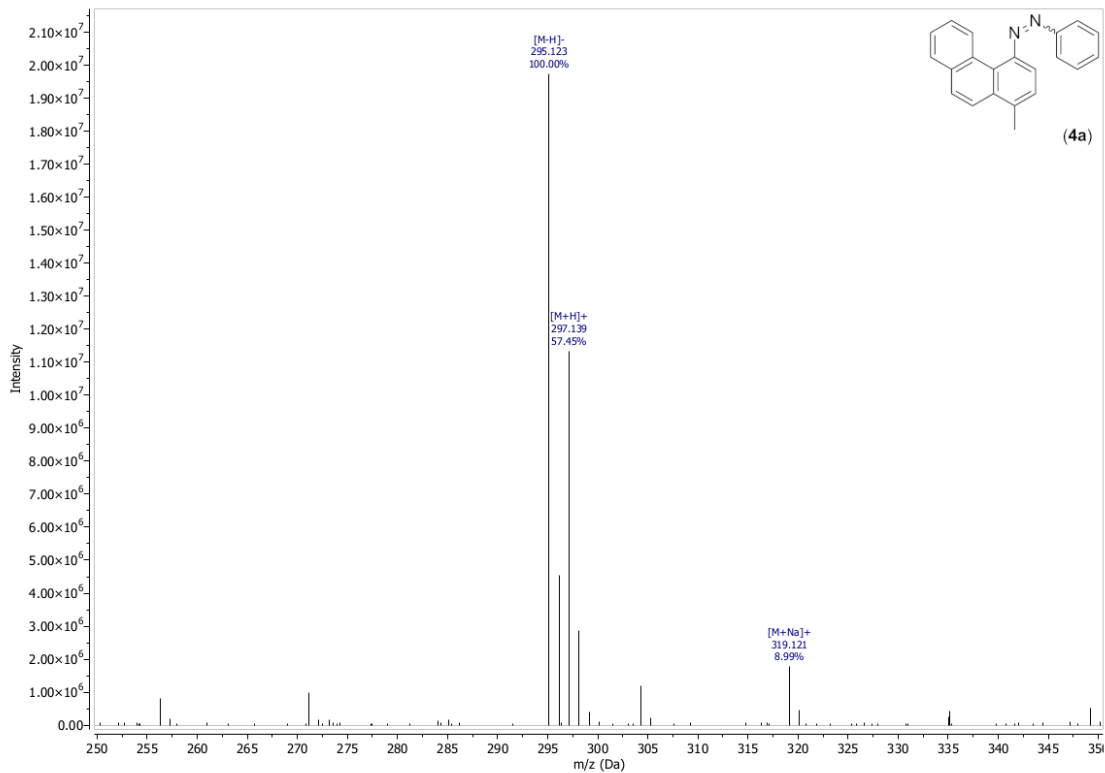
Příloha 35: MALDI spektrum látky **2c**.



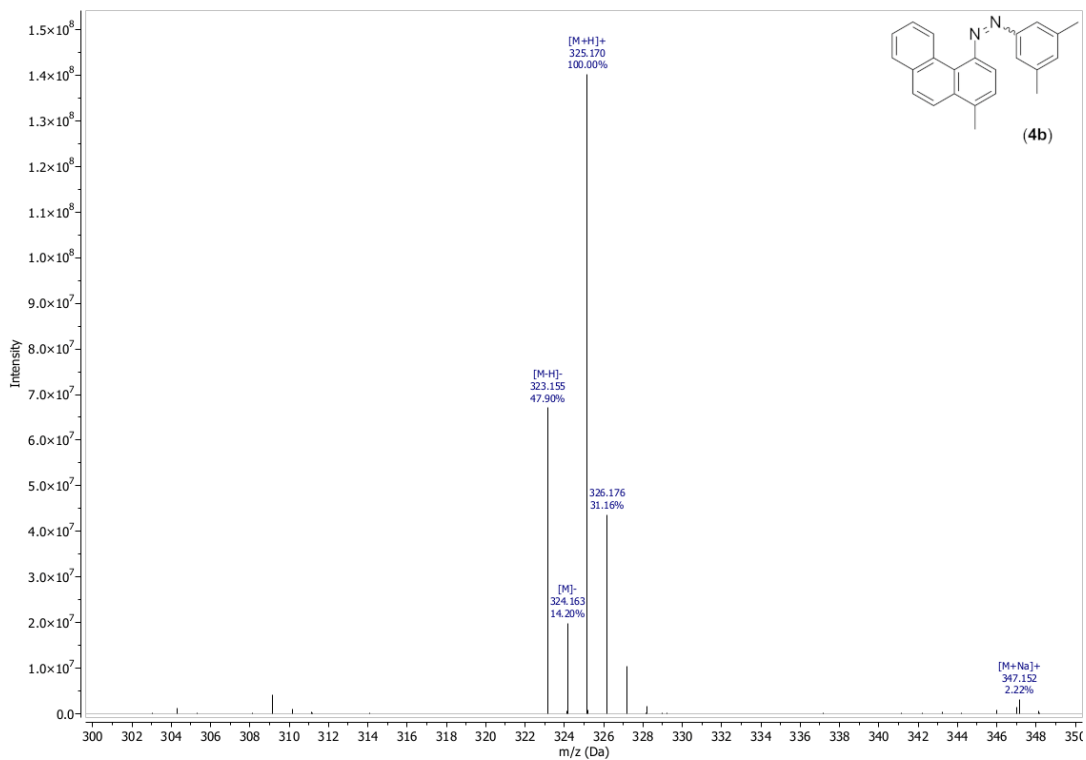
Příloha 36: MALDI spektrum látky **3a**.



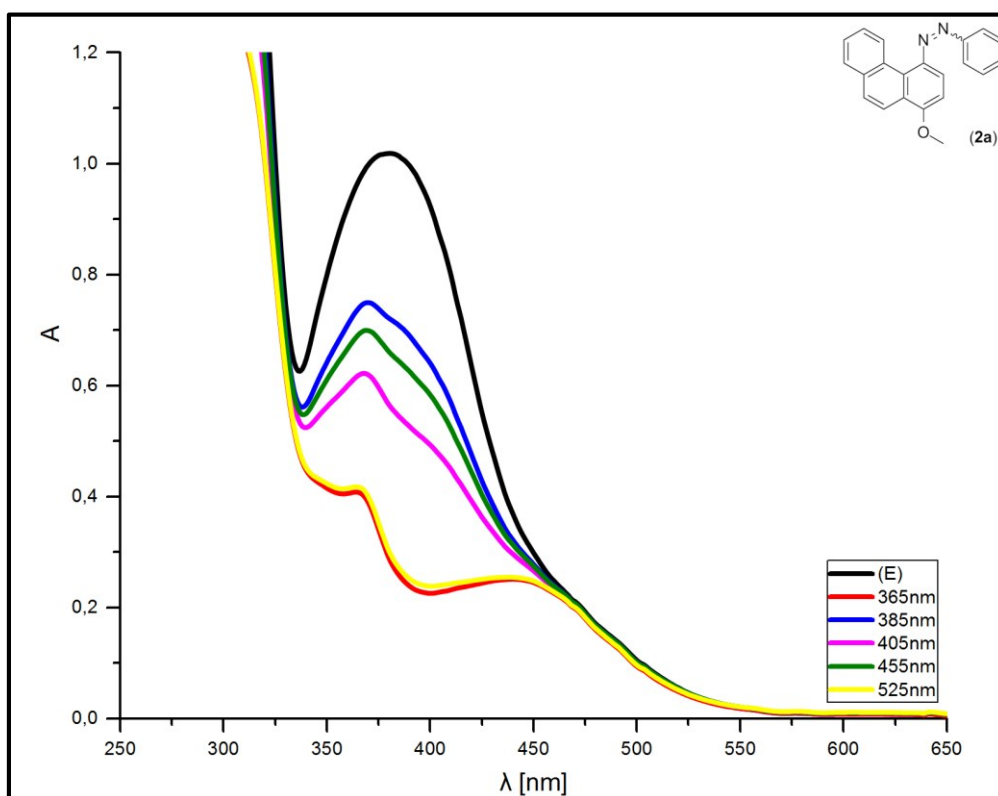
Příloha 37: MALDI spektrum látky 3b.



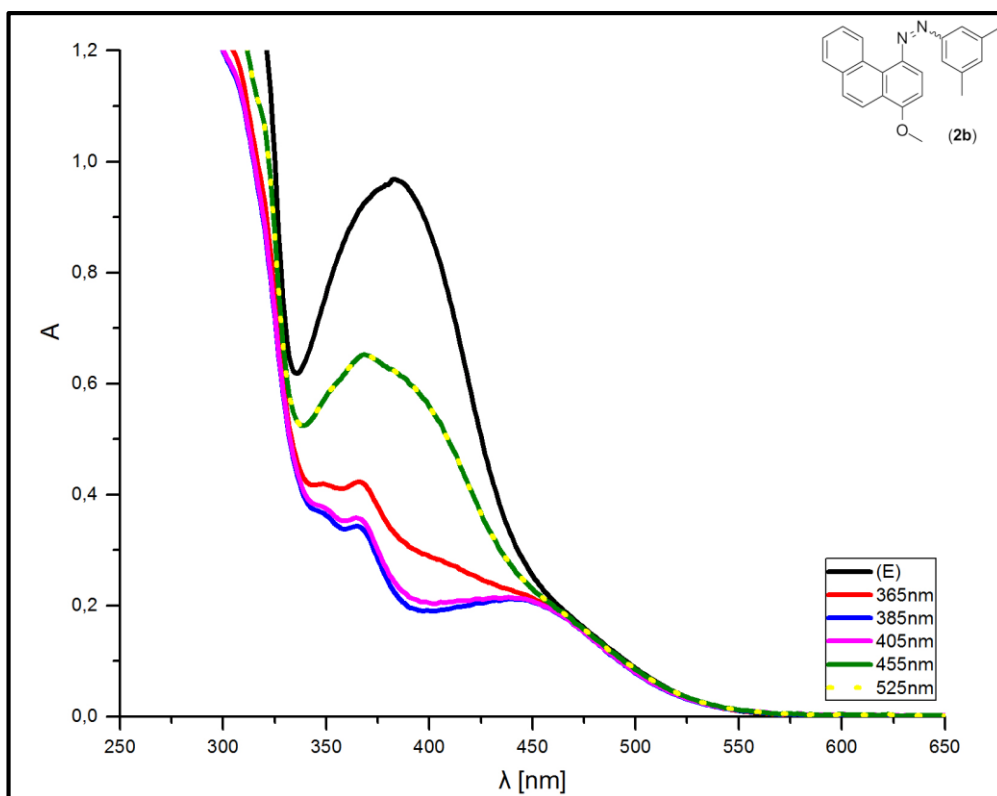
Příloha 38: MALDI spektrum látky 4a.



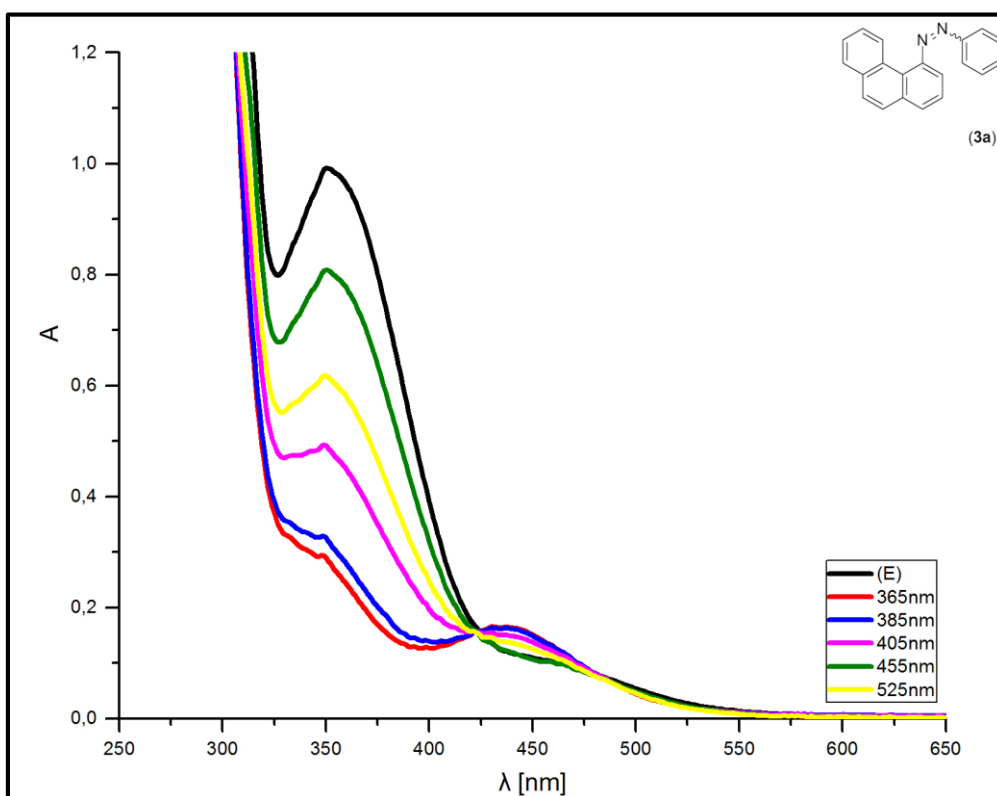
Příloha 39: MALDI spektrum látky **4b**.



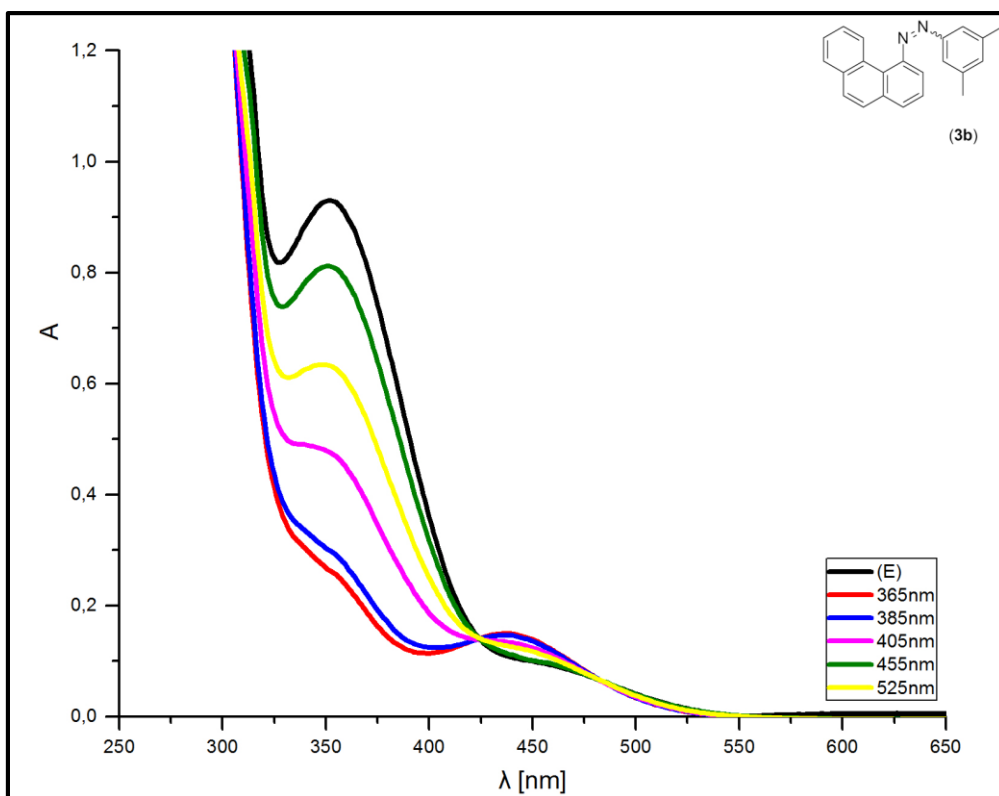
Příloha 40: Fotoizomerizace látky **2a**. Jednotlivá UV-Vis spektra ukazují míru změny konfigurace (*E*) → (*Z*) při použití světloemitujících diod s uvedenou vlnovou délkou (maxima emise).



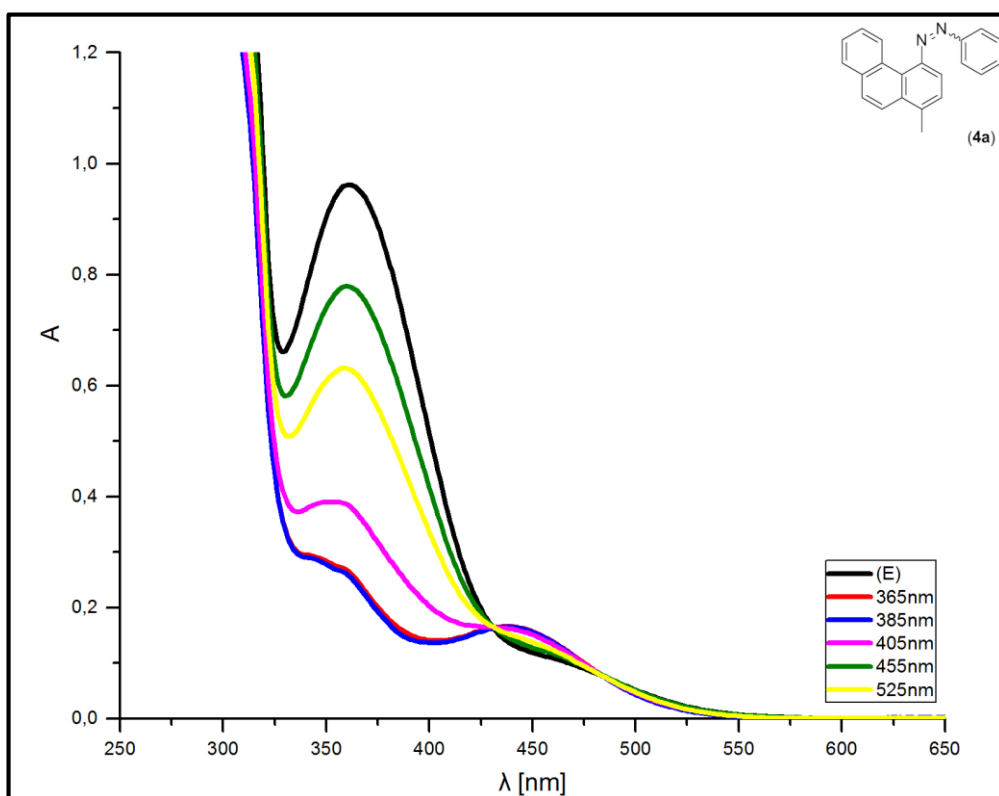
Příloha 41: Fotoizomerizace látky **2b**. Jednotlivá UV-Vis spektra ukazují míru změny konfigurace (*E*) \rightarrow (*Z*) při použití světloemitujících diod s uvedenou vlnovou délkou (maxima emise).



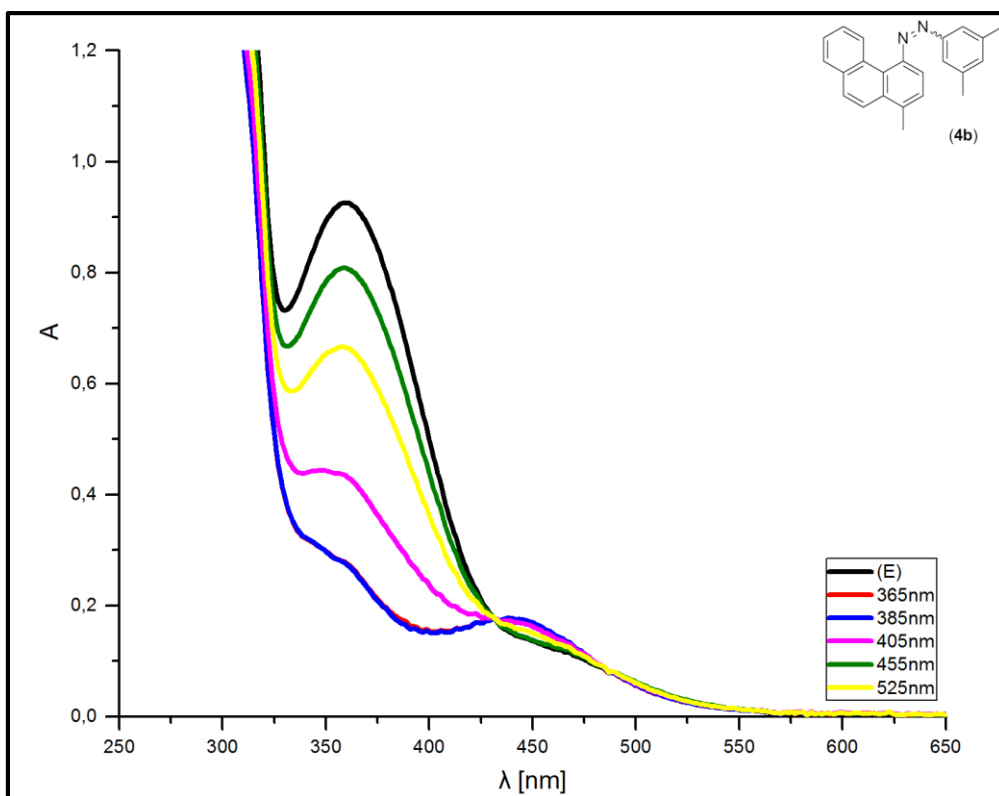
Příloha 42: Fotoizomerizace látky **3a**. Jednotlivá UV-Vis spektra ukazují míru změny konfigurace (*E*) \rightarrow (*Z*) při použití světloemitujících diod s uvedenou vlnovou délkou (maxima emise).



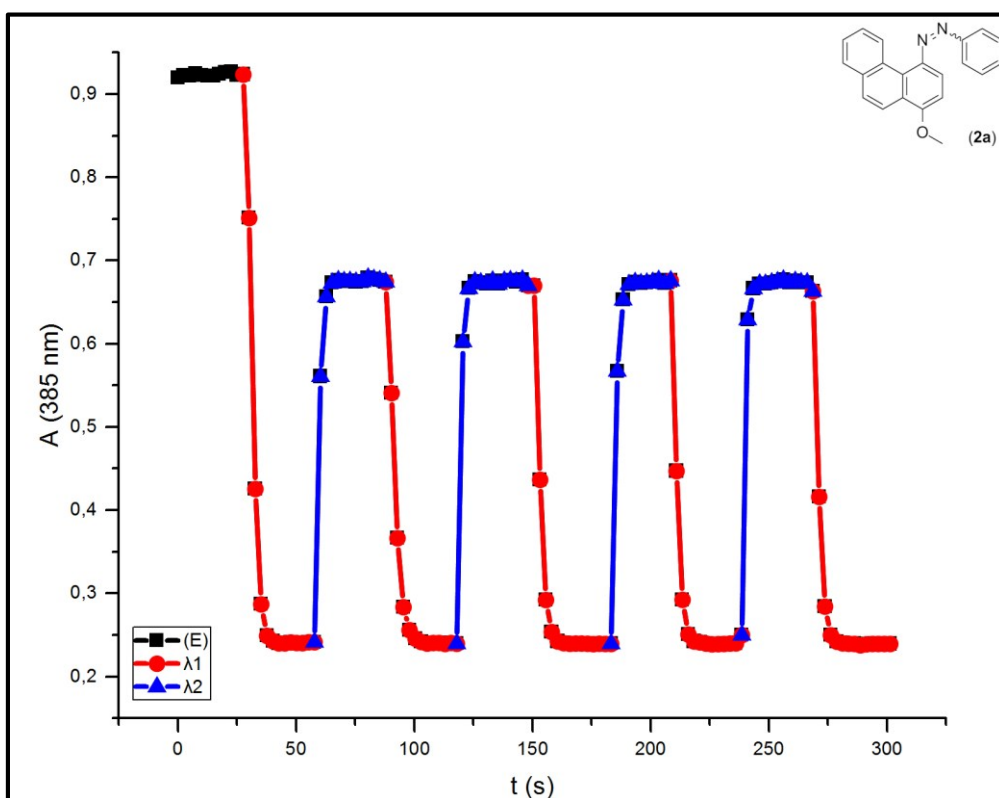
Příloha 43: Fotoizomerizace látky **3b**. Jednotlivá UV-Vis spektra ukazují míru změny konfigurace (*E*) → (*Z*) při použití světloemitujících diod s uvedenou vlnovou délkou (maxima emise).



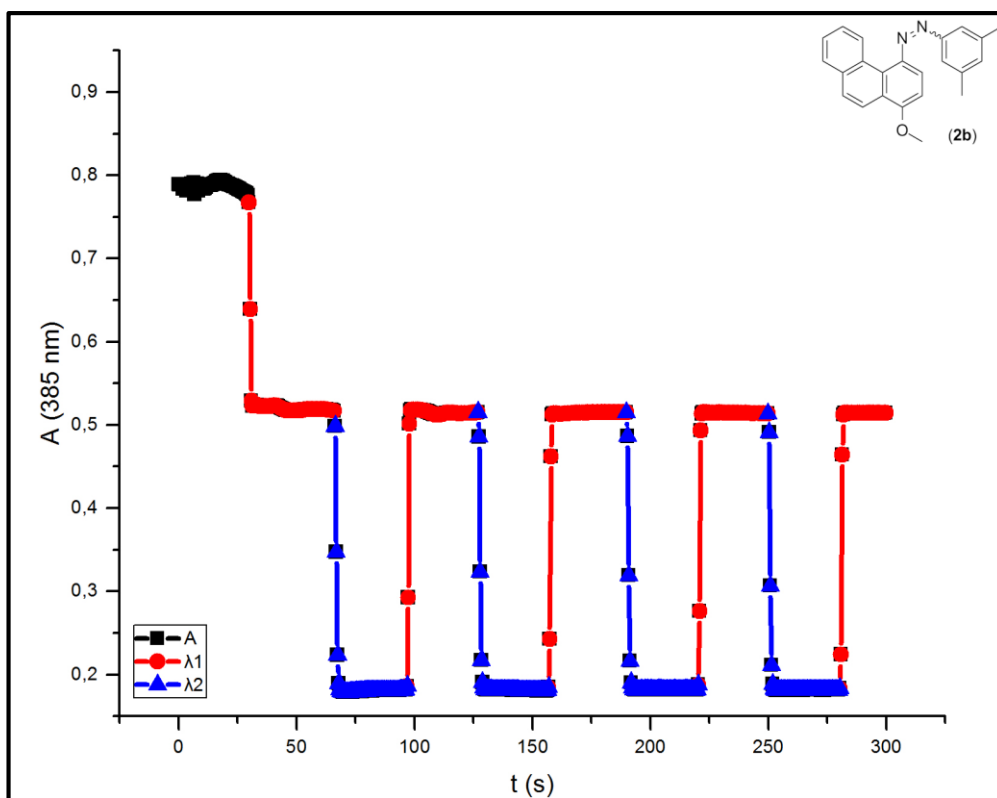
Příloha 44: Fotoizomerizace látky **4a**. Jednotlivá UV-Vis spektra ukazují míru změny konfigurace (*E*) → (*Z*) při použití světloemitujících diod s uvedenou vlnovou délkou (maxima emise).



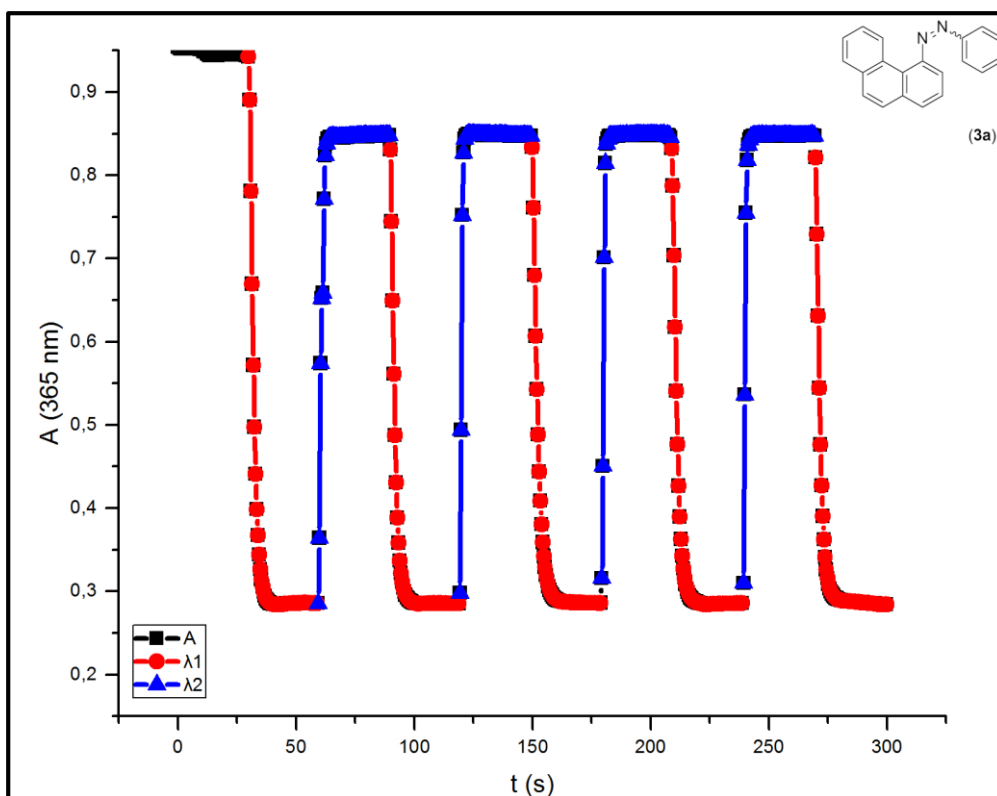
Příloha 45: Fotoizomerizace látky **4b**. Jednotlivá UV-Vis spektra ukazují míru změny konfigurace (*E*) → (*Z*) při použití světloemittujících diod s uvedenou vlnovou délkou (maxima emise).



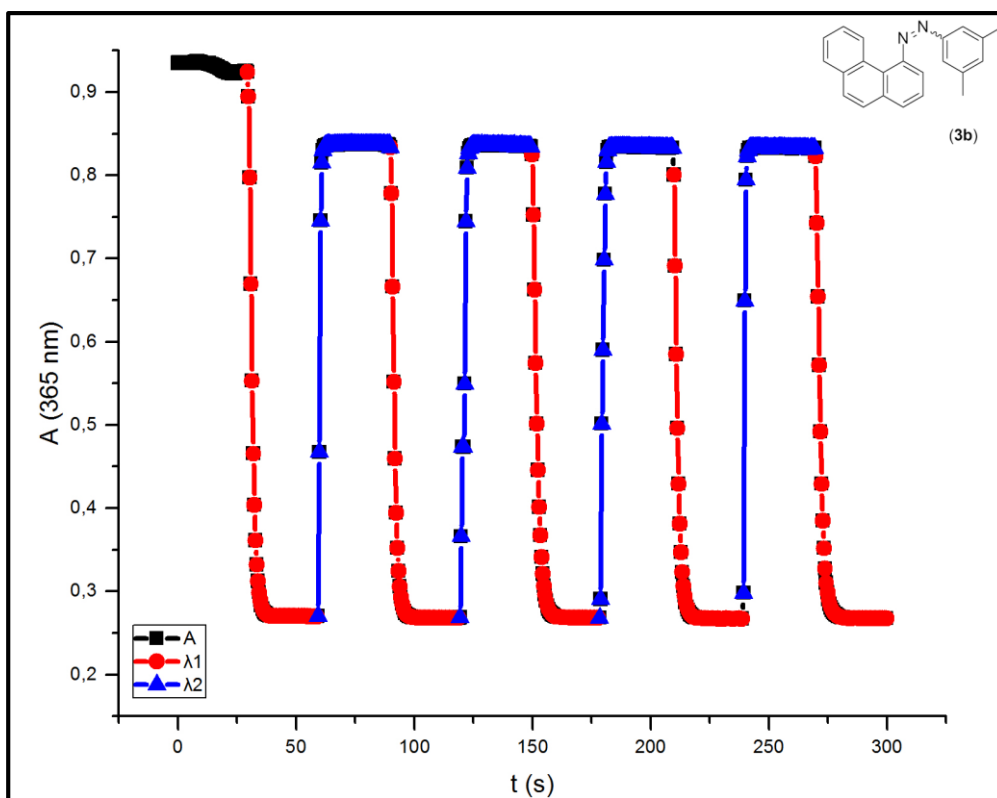
Příloha 46: Reverzibilita fotoizomerizace látky **2a** odpovídající přeměně (*E*) → (*Z*) při λ_1 a při λ_2 , odpovídající přeměně (*Z*) → (*E*).



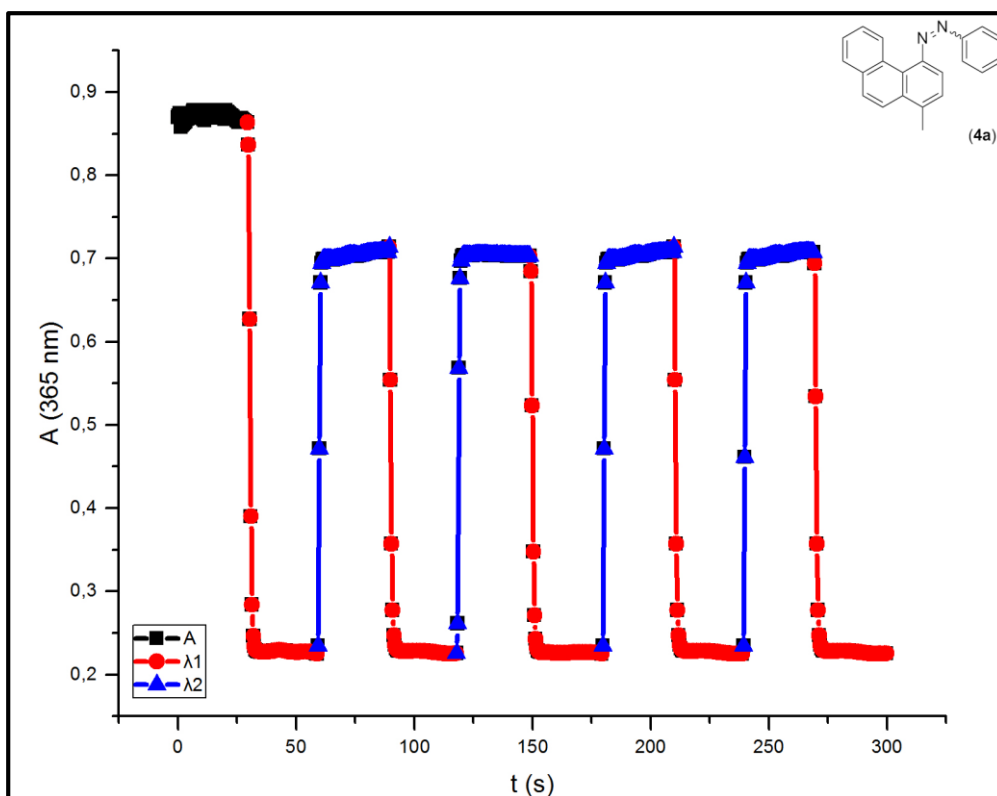
Příloha 47: Reverzibilita fotoizomerizace látky **2b** odpovídající přeměně (*E*) → (*Z*) při λ_1 a při λ_2 , odpovídající přeměně (*Z*) → (*E*).



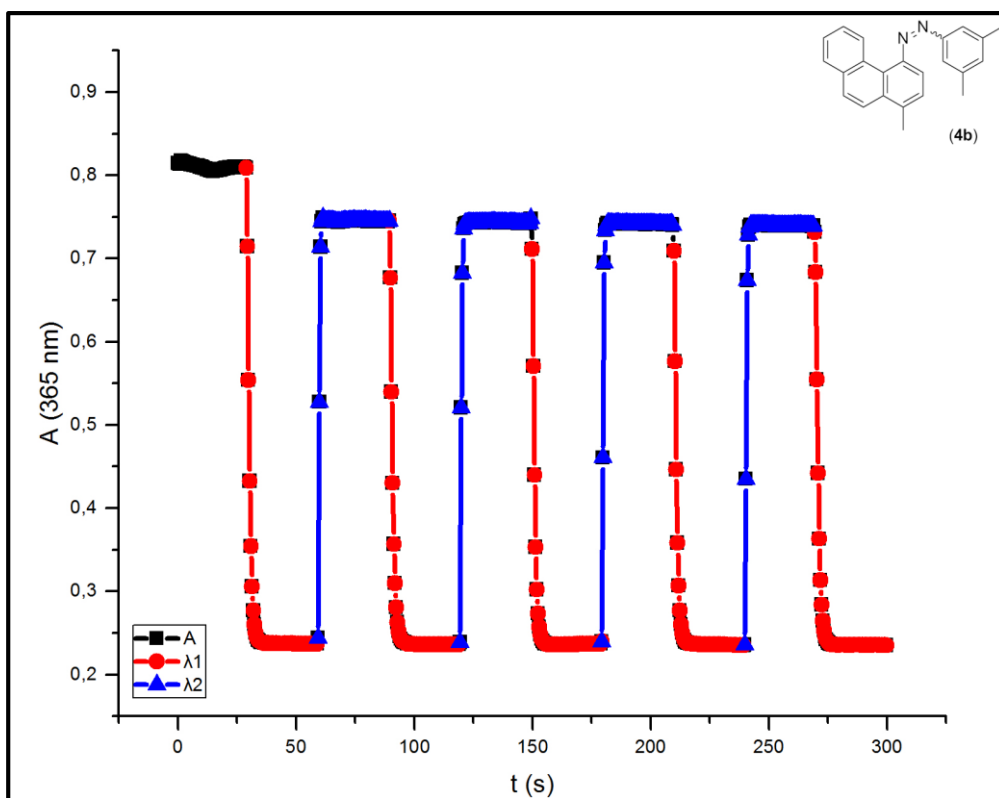
Příloha 48: Reverzibilita fotoizomerizace látky **3a** odpovídající přeměně (*E*) → (*Z*) při λ_1 a při λ_2 , odpovídající přeměně (*Z*) → (*E*).



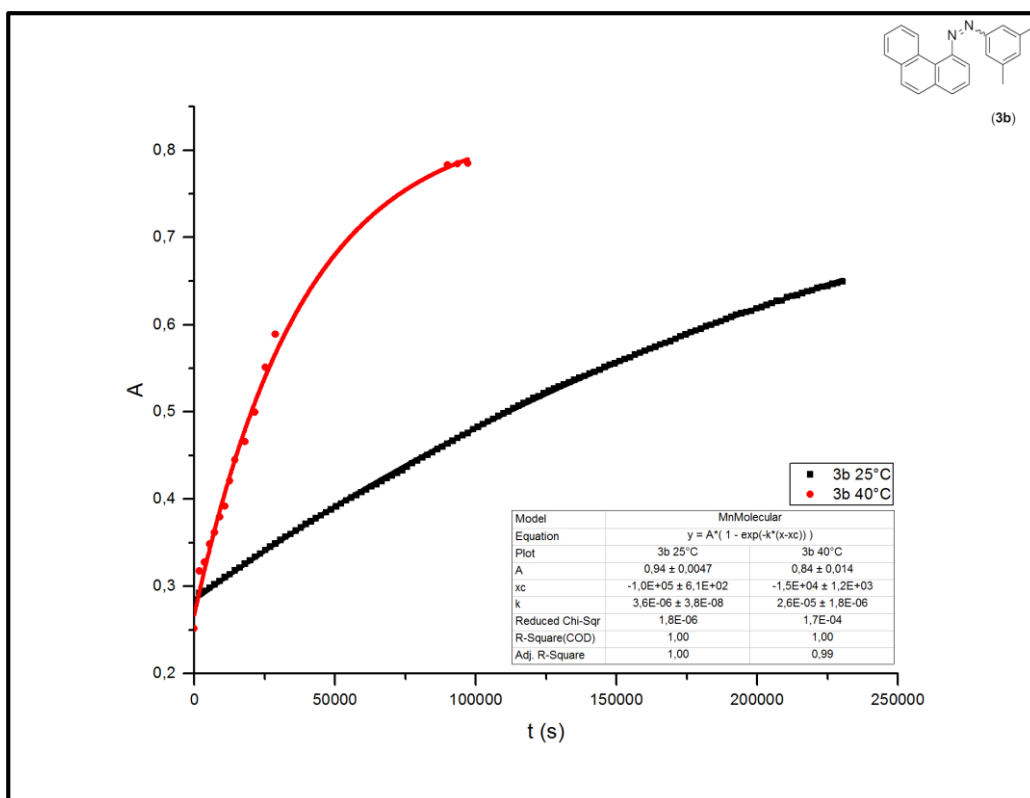
Příloha 49: Reverzibilita fotoizomerizace látky **3b** odpovídající přeměně (*E*) → (*Z*) při λ_1 a při λ_2 , odpovídající přeměně (*Z*) → (*E*).



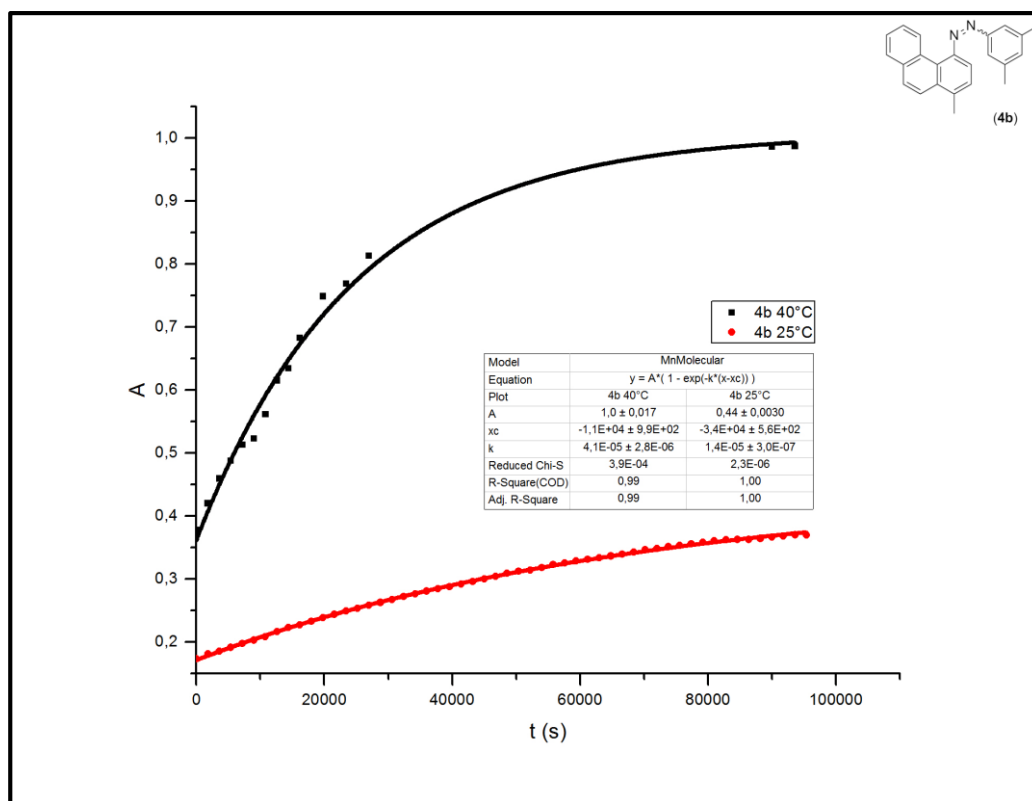
Příloha 50: Reverzibilita fotoizomerizace látky **4a** odpovídající přeměně (*E*) → (*Z*) při λ_1 a při λ_2 , odpovídající přeměně (*Z*) → (*E*).



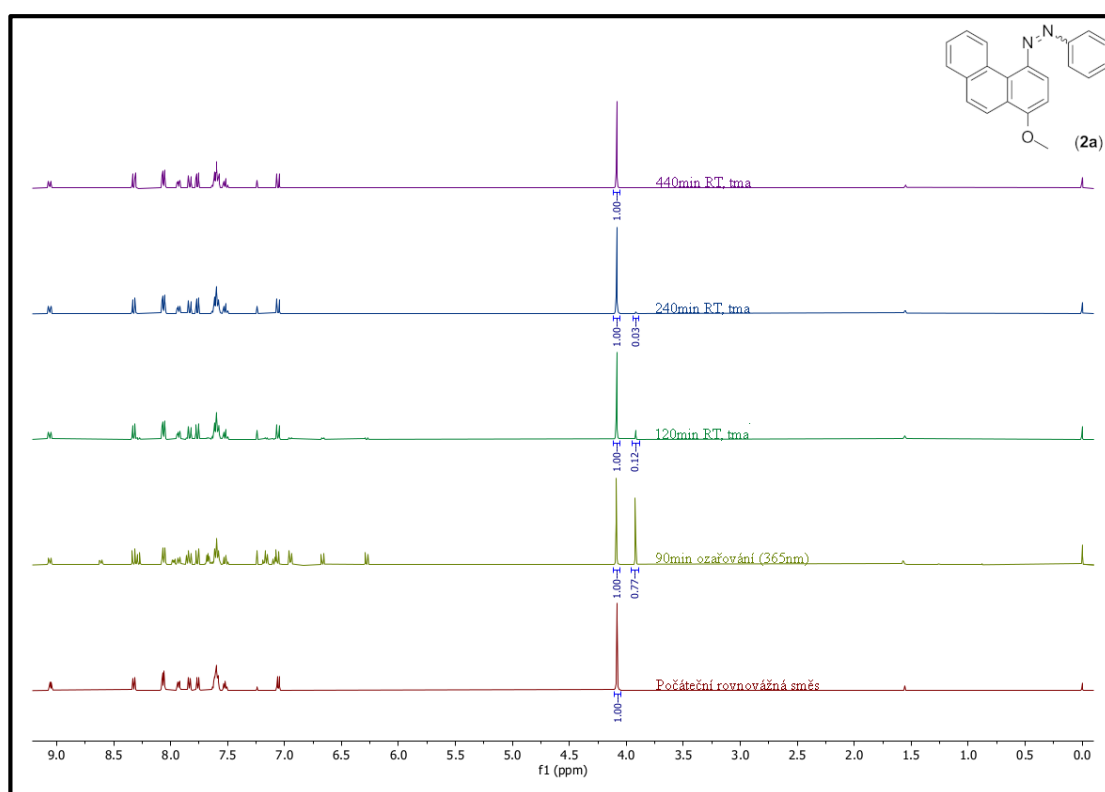
Příloha 51: Reverzibilita fotoizomerizace látky **4b** odpovídající přeměně (*E*) → (*Z*) při λ_1 a při λ_2 , odpovídající přeměně (*Z*) → (*E*).



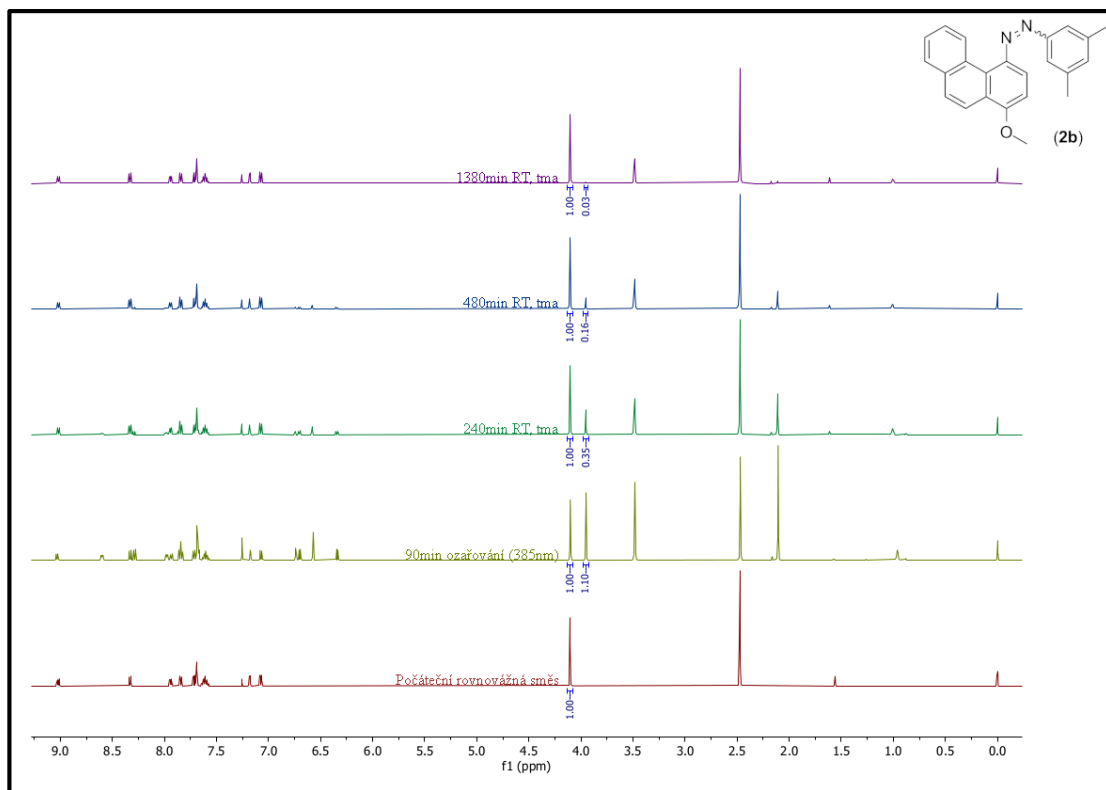
Příloha 52: Kinetické křivky tepelné izomerizace látky **3b** při 25 °C a 40 °C, měřeně pomocí UV-Vis při 365 nm v acetonitrilu.



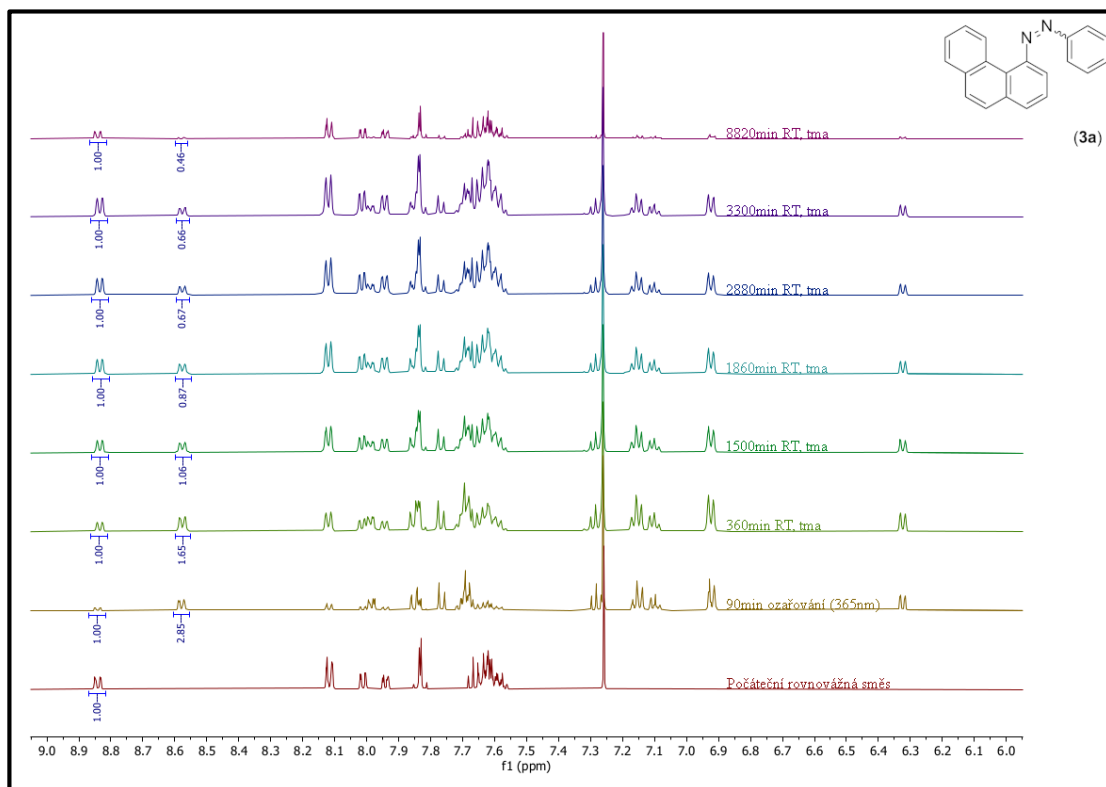
Příloha 53: Kinetické křivky tepelné izomerizace látky **4b** při 25 °C a 40 °C, měřené pomocí UV-Vis při 365 nm v acetonitrilu.



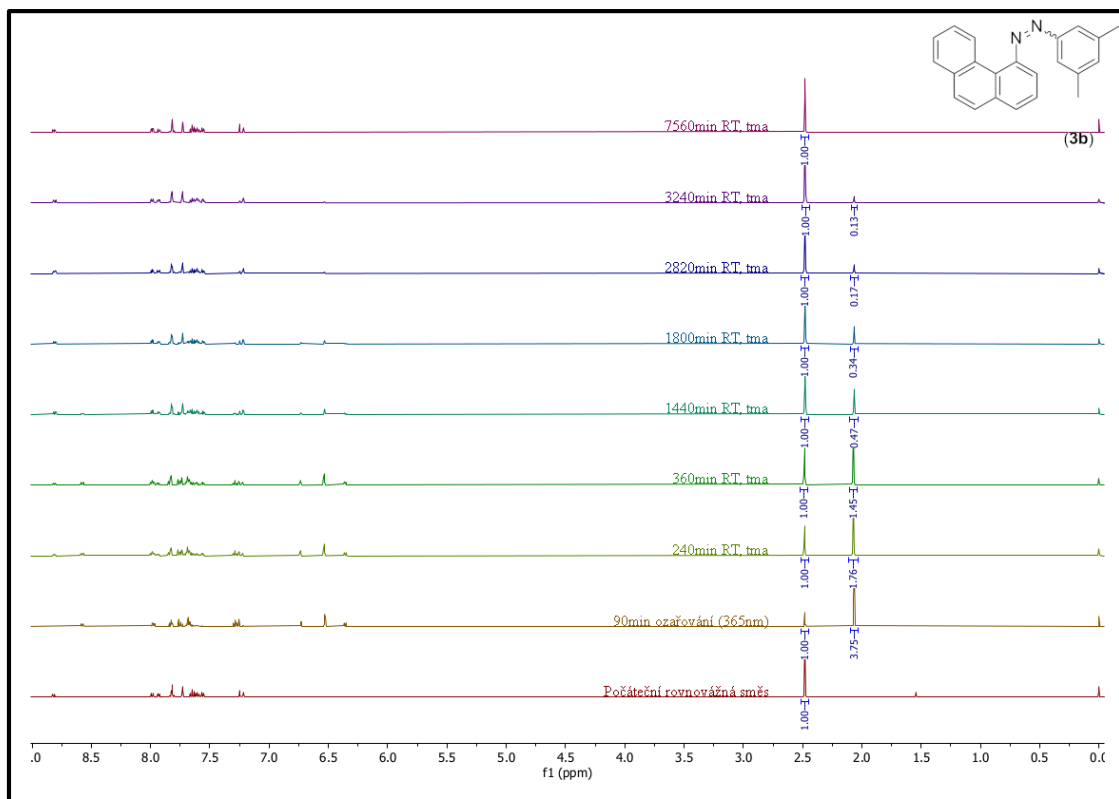
Příloha 54: ^1H NMR spektra tepelné relaxace látky **2a** v CDCl_3 .



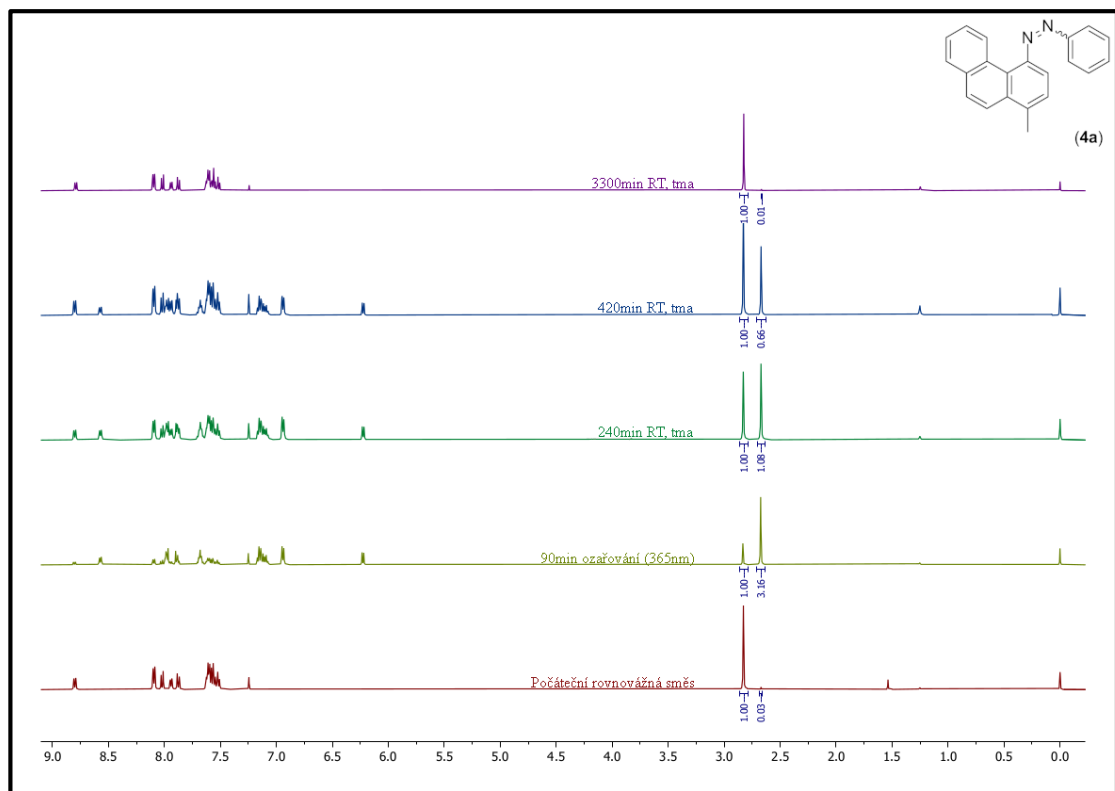
Příloha 55: ^1H NMR spektra tepelné relaxace látky **2b** v CDCl_3 .



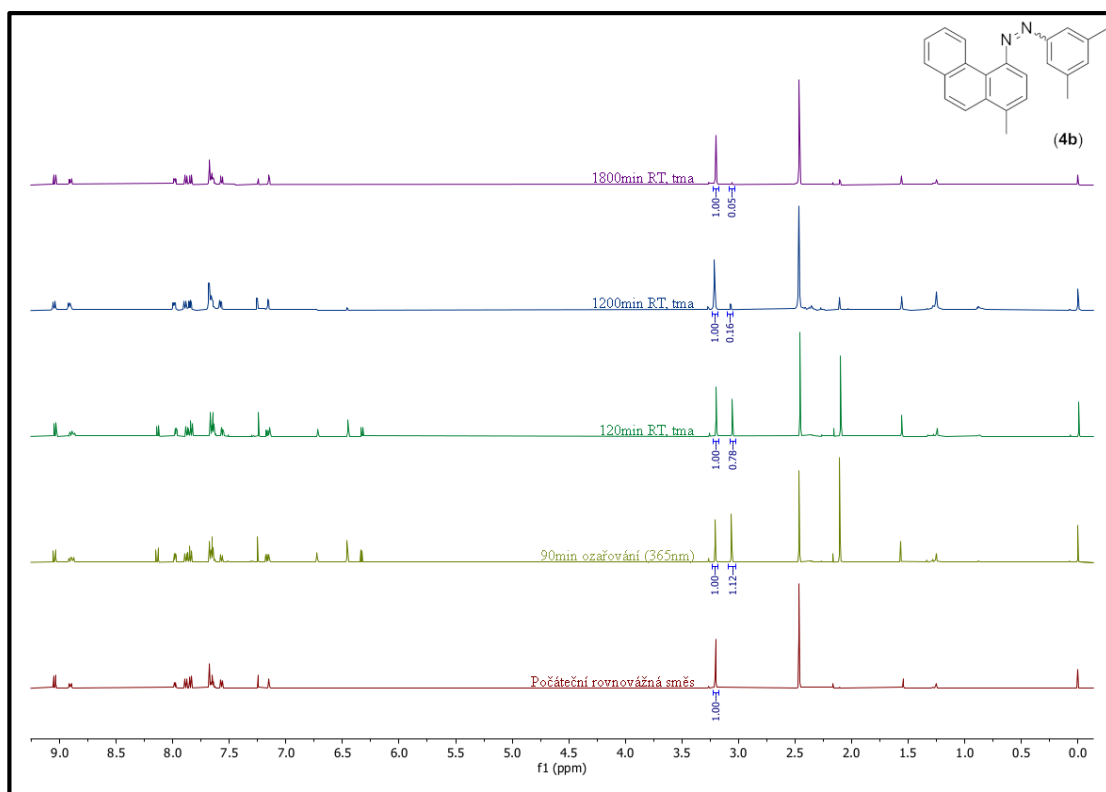
Příloha 56: ^1H NMR spektra tepelné relaxace látky **3a** v CDCl_3 .



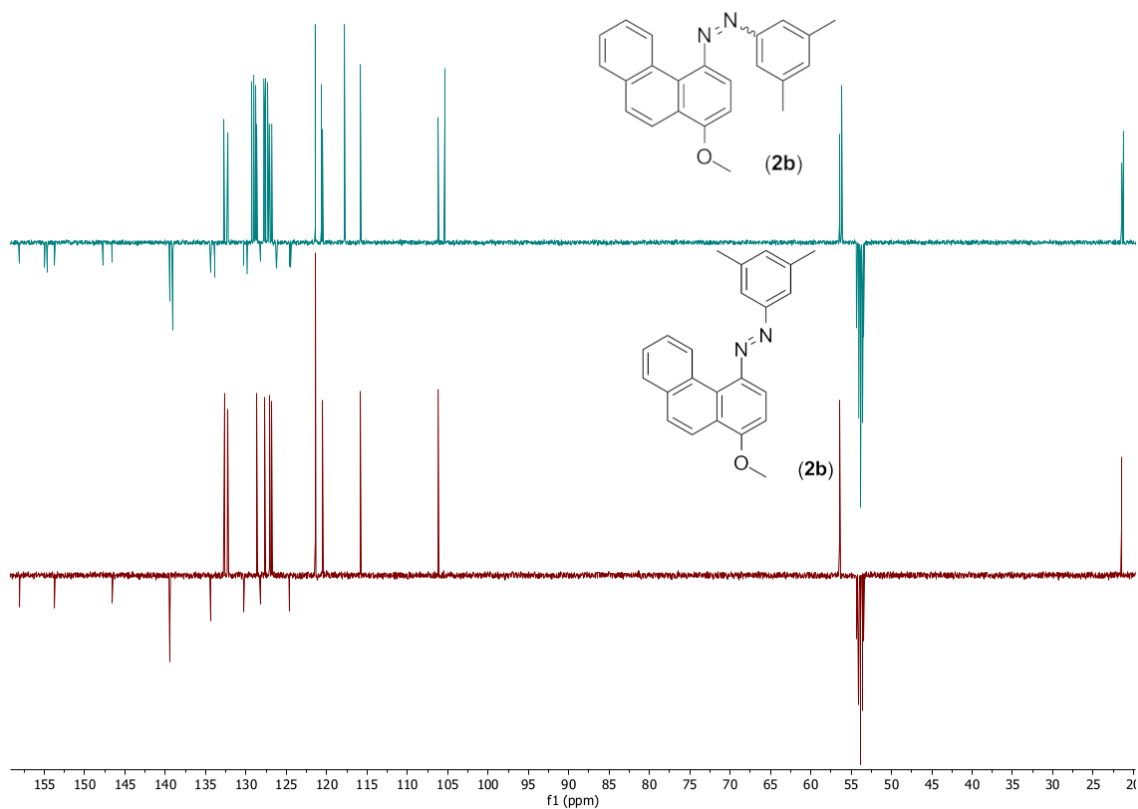
Příloha 57: ^1H NMR spektra tepelné relaxace látky **3b** v CDCl_3 .



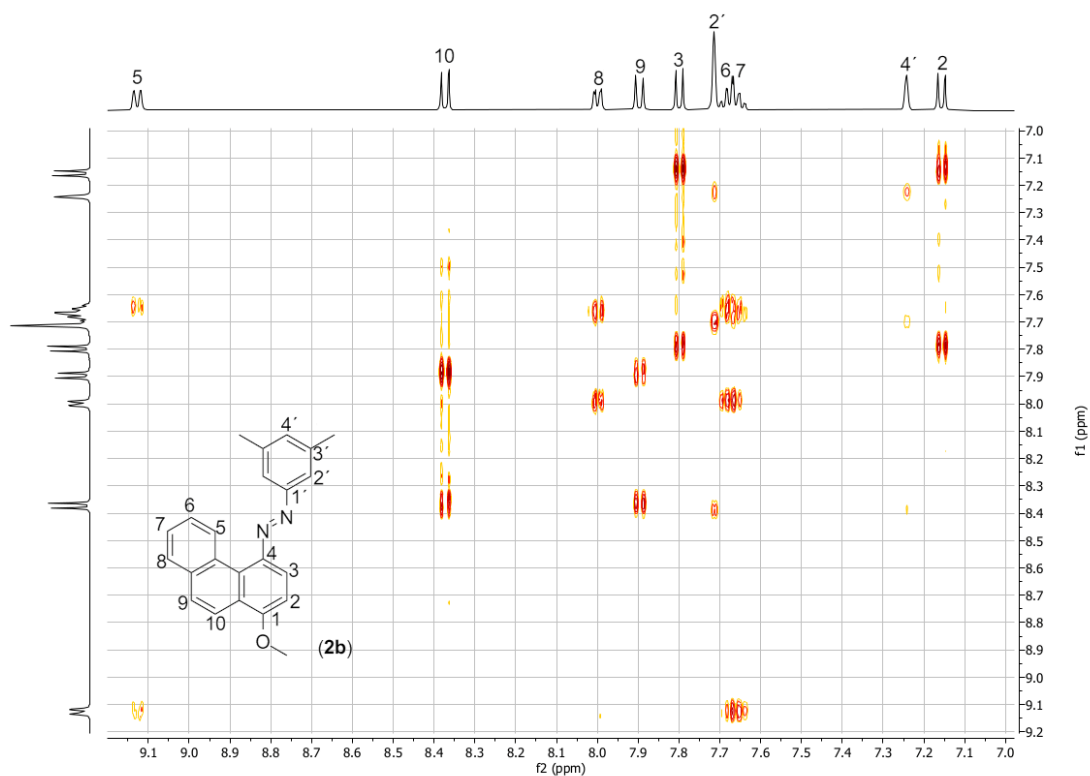
Příloha 58: ^1H NMR spektra tepelné relaxace látky **4a** v CDCl_3 .



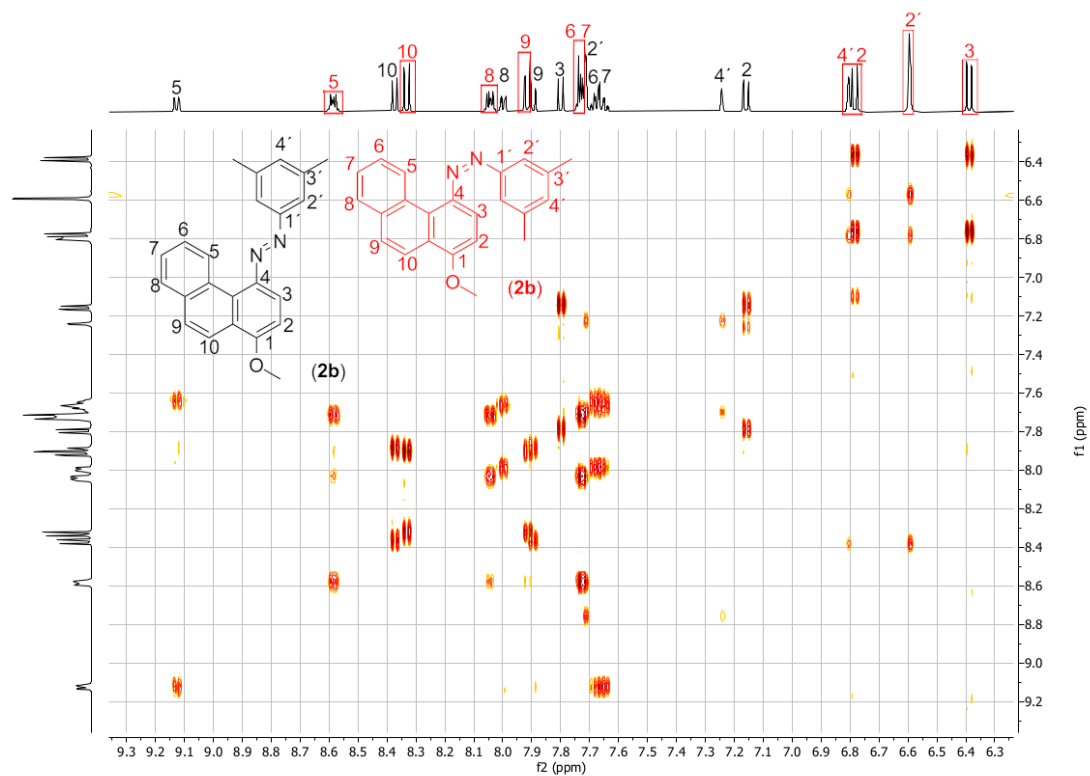
Příloha 59: ^1H NMR spektra tepelné relaxace látky **4b** v CDCl_3 .



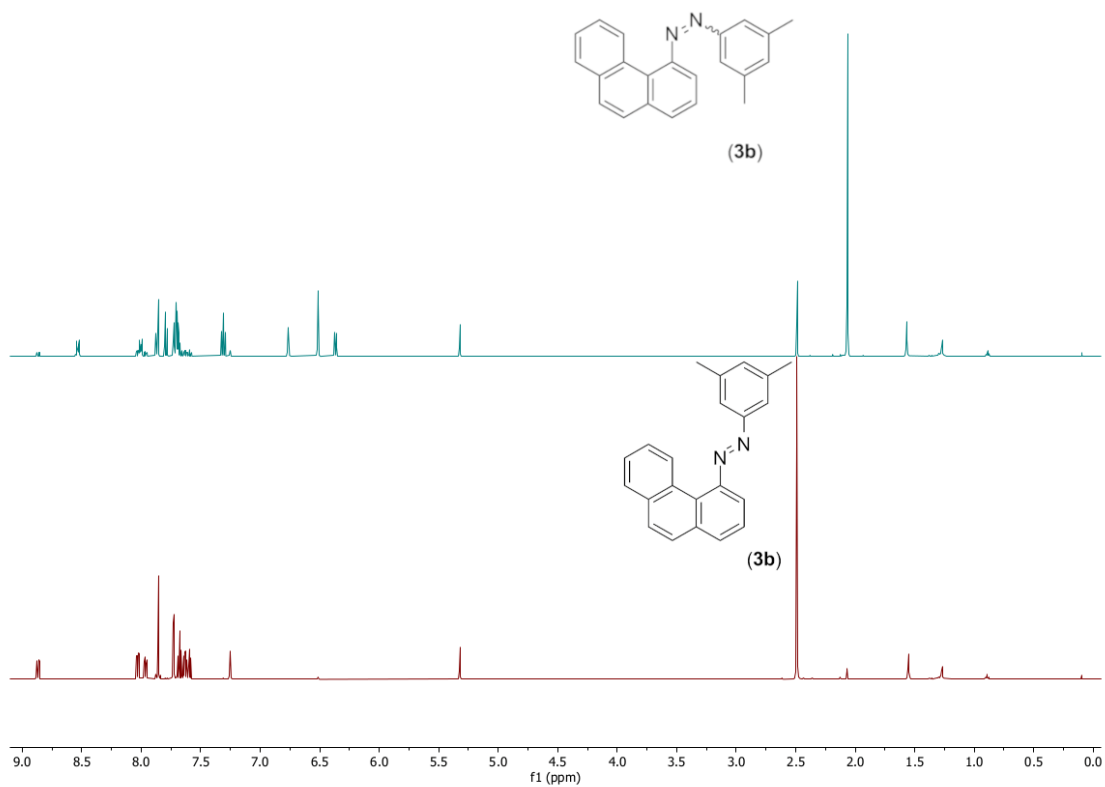
Příloha 60: ^{13}C NMR spektra látky **2b** před (dole) a po (nahore) ozářením světlem o 385 nm.



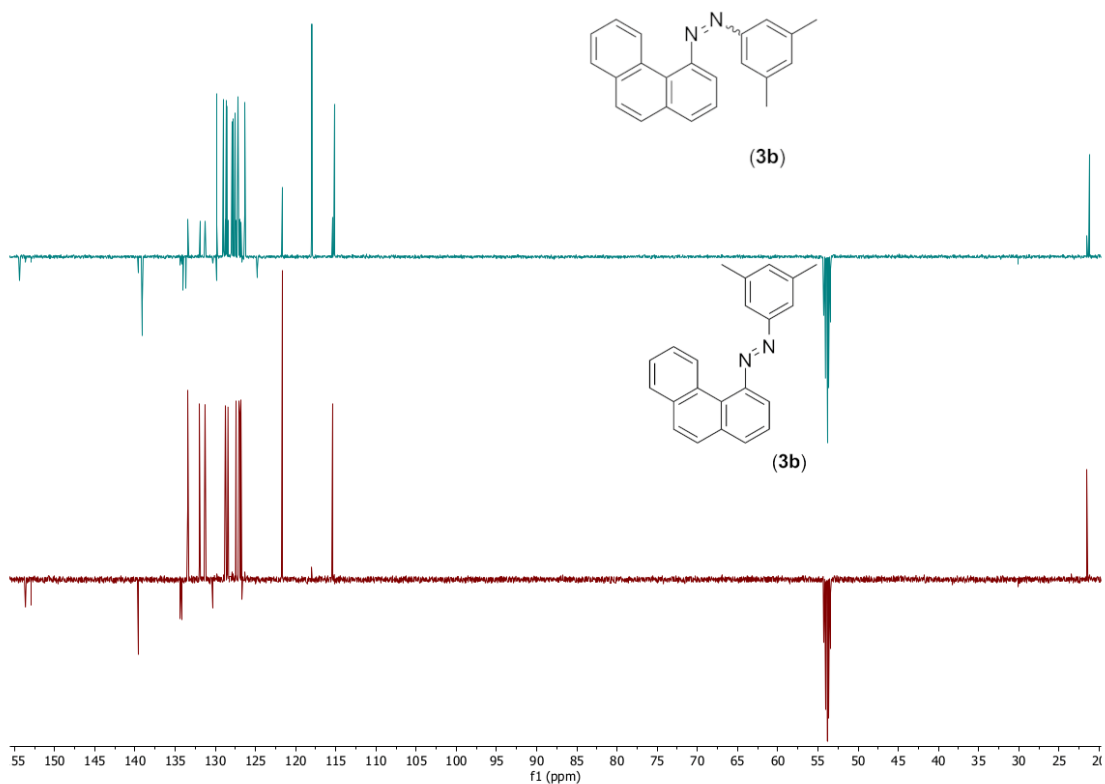
Příloha 61: H-H Cosy spektrum **2b** před ozářením.



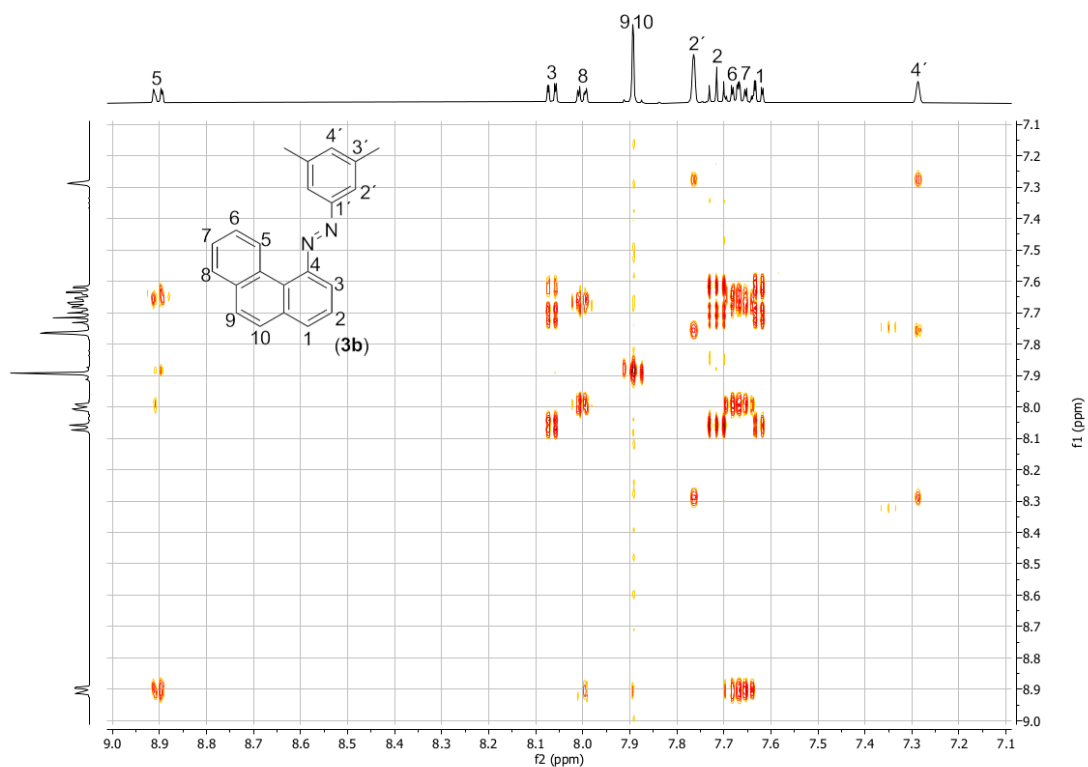
Příloha 62: H-H Cosy spektrum **2b** po ozáření světlem o 385 nm.



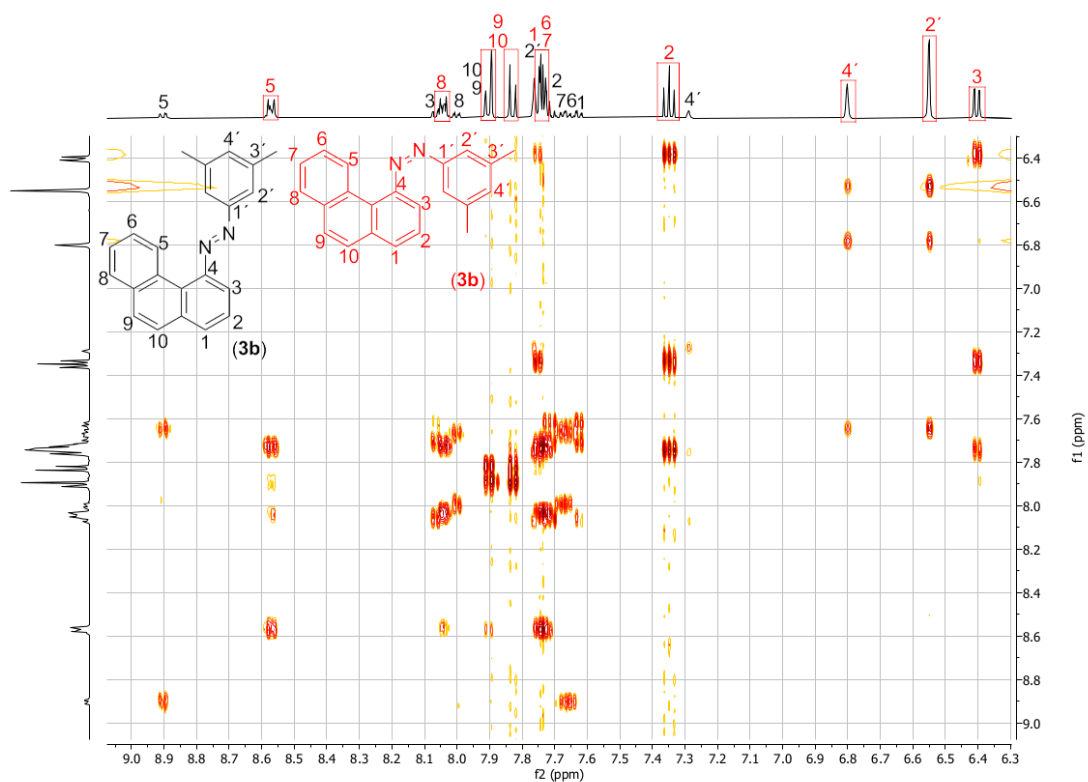
Příloha 63: ¹H NMR spektra látky **3b** před (dole) a po (nahore) ozáření světlem o 365 nm.



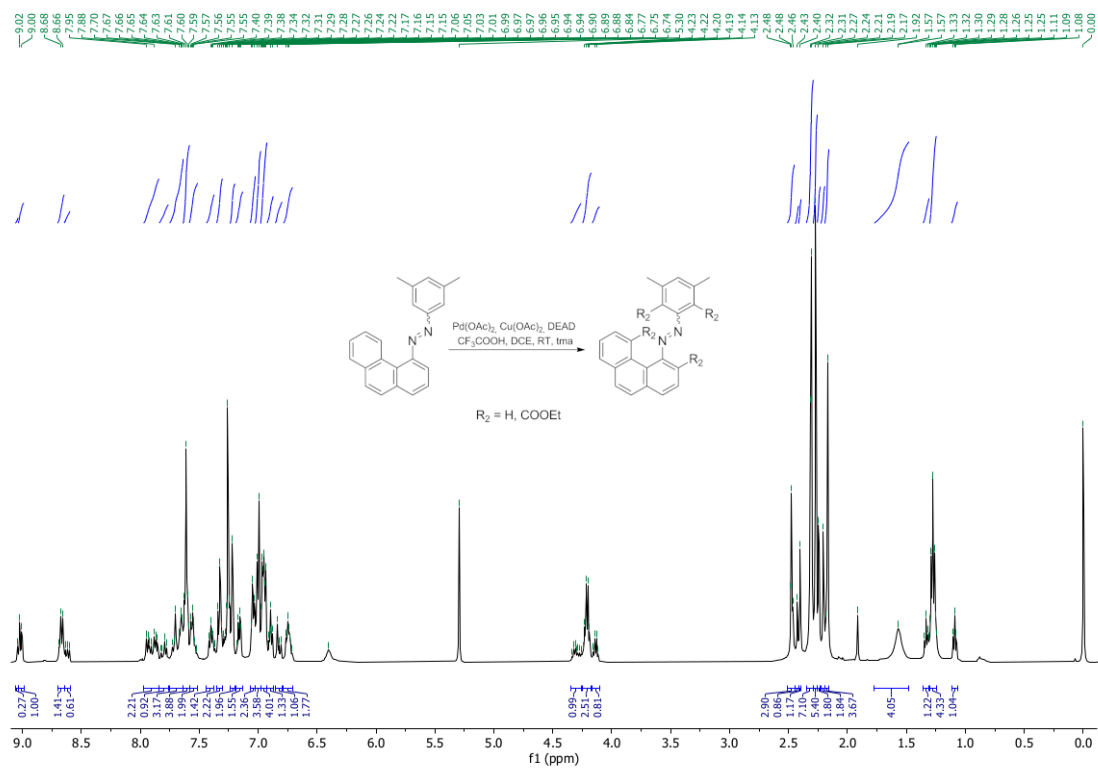
Příloha 64: ¹³C NMR spektra látky **2b** před (dole) a po (nahore) ozáření světlem o 385 nm.



Příloha 65: H-H Cosy spektrum **3b** před ozářením.



Příloha 66: H-H Cosy spektrum **3b** po ozáření světlem o 365 nm.



Příloha 69: ¹H NMR spektrum reakce zavedení COOEt **3b** ve tmě.