

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra organické chemie

SYNTÉZA FUNKCIONALIZOVANÝCH ELEKTRONOVÝCH
DONORŮ A AKCEPTORŮ A STUDIUM JEJICH INTERAKCE

The synthesis of functionalized elektron donors and acceptors and
the study of their interaction

Bakalářská práce

studijního oboru Chemie v přírodních vědách

Praha 2010

Blanka Rejchrtová

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru GA AV ČR (IAA400550919).

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele RNDr. Iva Starého, CSc. a konzultanta Ing. Martina Bělohradského, CSc. a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 4. června 2010.

SOUHRN

Syntéza funkcionalizovaných elektronových donorů a akceptorů a studium jejich interakce

Předkládaná bakalářská práce se zabývá postupnou („stepwise“) přípravou modelového dimeru obsahujícího nesubstituovaný tetrathiafulvalen jako elektrondonorní jednotku. Hlavní použitou syntetickou metodou byla Sonogashirova reakce.

Teoretická část zahrnuje současný stav řešené problematiky. Úvod této části se věnuje obecně nanotechnologii a molekulární elektronice. V další části se pak zabývá typy nevazebných interakcí se zaměřením hlavně na komplexace elektrondonorů a elektronakceptorů. Závěrečné kapitoly teoretické části se zabývají vlastnostmi a využitím tetrathiafulvalenové jednotky v supramolekulární chemii a Sonogashirovou reakcí.

Ve výsledkové části je popsána příprava základní monomerní jednotky Williamsonovou reakcí z popsaného TTF-alkoholu a nově připraveného jodbenzylbromidu obsahujícího chráněnou acetylenovou jednotku. Postupnou výstavbou s využitím Sonogashirovy reakce byl připraven modelový dimer. Všechny nově připravené sloučeniny byly charakterizovány spektrálními metodami (NMR, MS, FTIR) a elementární analýzou, případně HR MS.

The synthesis of functionalized electron donors and acceptors and the study of their interaction

This work is focused on the stepwise preparation of a model dimer, containing unsubstituted tetrathiafulvalene as an electron donor unit. Main method used in the synthesis was Sonogashira coupling.

Theoretical part deals with the current state of research in the field of nanoscience and nanotechnology and molecular electronics. It is focused on noncovalent interactions, especially in the field of electron donor – electron acceptor interactions (CT complexes). Properties of tetrathiafulvalene and its derivatives are described in detail as well as mechanism of Sonogashira coupling.

In the part devoted to the results and discussion is described the preparation of the monomeric precursor from known TTF alcohol and new iodobenzylbromide with the protected acetylene function. The stepwise synthesis, utilizing Sonogashira coupling lead to the preparation of the model dimer in moderate yield. All new compounds were characterized by spectral methods (NMR, MS, FTIR) and by elemental analysis, eventually by HR-MS.

OBSAH:

1. ÚVOD
2. TEORETICKÁ ČÁST
 - 2.1. Nanověda a nanotechnologie
 - 2.2. Nevazebné interakce
 - 2.3. TTF
 - 2.4. Sonogashirova reakce
 - 2.5. Cíl práce
3. VÝSLEDKY A DISKUSE
 - 3.1. Příprava substituovaného benzylbromidu
 - 3.2. Příprava hydroxymethyl-TTF
 - 3.3. Příprava monomerní jednotky
 - 3.4. Příprava dimeru
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST
 - 4.1. Příprava jednotlivých látek
5. ZÁVĚR
6. SEZNAM LITERATURY
7. PŘÍLOHA
 - 7.1. Seznam připravených látek

Symboly a zkratky:

δ	chemický posun
bd	broad dublet (široký dublet)
bs	broad singlet (široký singlet)
CT	„charge transfer“ komplex
d	dublet
DCM	dichlormethan
dd	dublet dubletu
ddt	dublet dublet tripletu
DMF	dimethylformamid
dq	dublet kvartetu
iPr	isopropyl
J	interakční konstanta
l.t.	laboratorní teplota
MS	hmotnostní spektrometrie
NMR	nukleární magnetická rezonance
s	singlet
t	triplet
THF	tetrahydrofuran
TIPS	triisopropylsilyl
TTF	tetrathiafulvalen

1. ÚVOD

Předpokládaná práce je součástí projektu zabývajícího se přípravou a vlastnostmi oligomerních řetězců obsahujících elektrondonorní a elektronakceptorní jednotky. Projekt je zaměřen také na detailní studium interakcí jak volných tak zakotvených oligomerů s různými donorními a akceptorními skupinami.

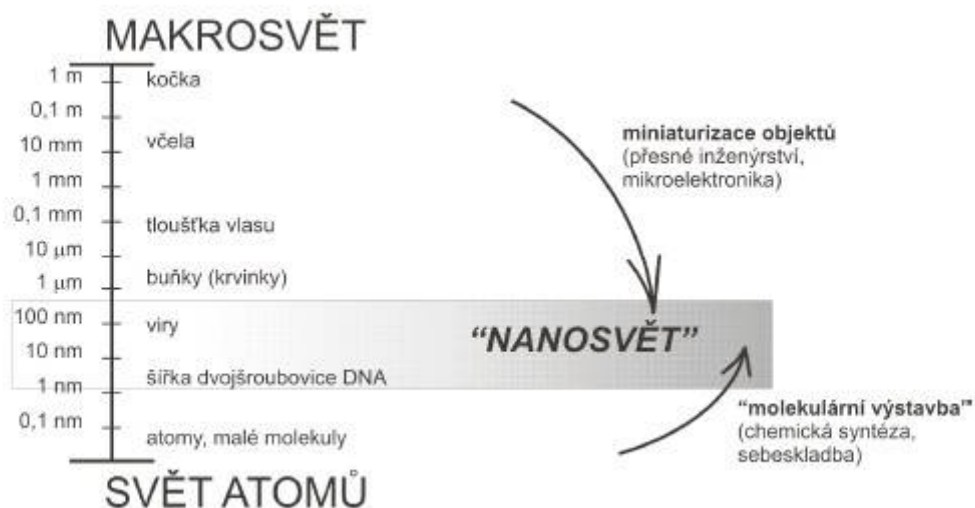
Tato práce se zabývá syntézou modelového dimeru na bázi fenylethynyleny obsahujícího tetrathiafulvalenové jednotky, které patří mezi donorní skupiny s atraktivními vlastnostmi.

Na základě poznatků z literatury a předchozích zkušeností byl zvolen hydroxymethyltetrathiafulvalen jako výchozí sloučenina pro přípravu monomerního etheru, ze kterého byl pětistupňovou syntézou (zahrnující Sonogashirovu reakci a odchránění TIPS skupiny) připraven modelový oligofenylethylen, obsahující dvě TTF donorové funkce.

2. TEORETICKÁ ČÁST

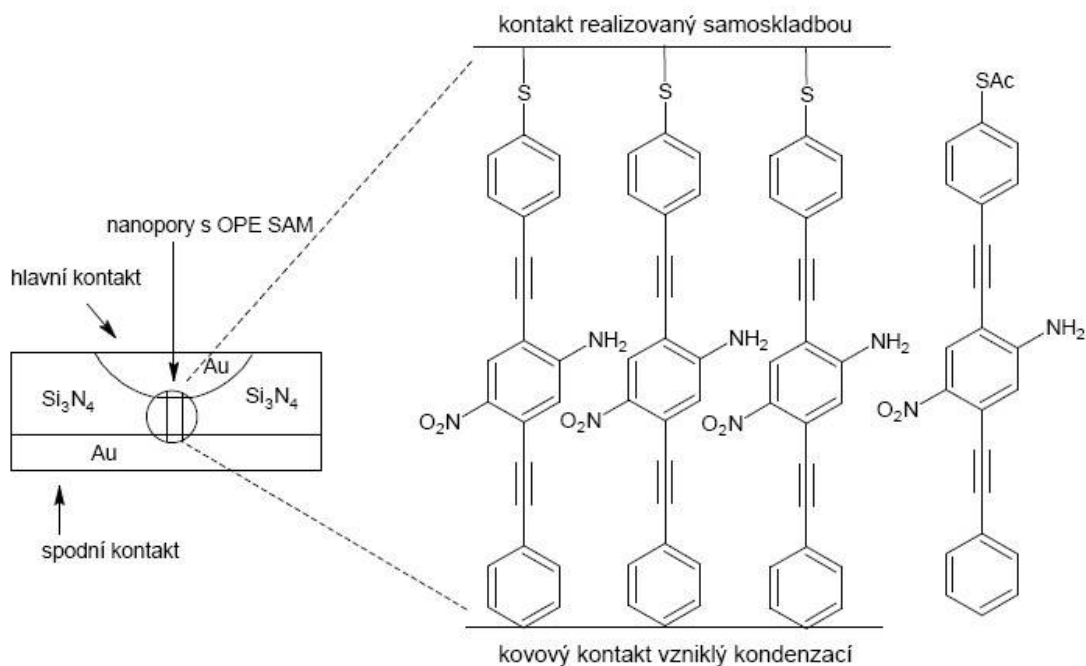
2.1. Nanověda a nanotechnologie

V současné době je významným předmětem zájmu vědců z přírodovědných oborů oblast zaměřená na objekty o velikosti jednoho až několik desítek nanometrů (Obr. 1). Obor zabývající se objekty o této velikosti se nazývá nanověda a v oblasti aplikací hovoříme o nanotechnologii¹. Jde o moderní interdisciplinární oblast, která přináší a slibuje dále přinést mnoho významných objevů a aplikací. Studium objektů o velikosti nanometrů nachází uplatnění v základních oborech chemie a fyziky ale také v například v biomedicině, energetice, farmaceutickém a farmakologickém výzkumu a v nemalé míře také ve vývoji a studiu nových materiálů pro řadu oborů.



Obrázek 1

Významnou roli v této oblasti hraje molekulární design a syntéza molekul, které se samy uspořádávají do vyšších nadmolekulárních celků pomocí nevazebných interakcí, vytvářením například samoskladebných monovrstev (self-assembled monolayers - SAM) (Obr. 2). Významnou metodou je také kotvení vhodně funkcionalizovaných molekul na různé povrchy atd. Do této kategorie patří také rychle se rozvíjející kotvení funkčních molekul na nanočástice o definované velikosti (nejčastěji na bázi koloidního zlata²).



Obrázek 2

S vývojem syntézy organických i anorganických funkčních molekul a jejich uspořádání do vyšších celků byly vyvinuty různé metody jak tyto celky studovat, případně s nimi na molekulární úrovni manipulovat - zde se nejvíce uplatňuje metoda AFM (atomic force microscopy).

Cílenou manipulací s těmito supramolekulárními útvary dochází ke změnám magnetických, elektrických i jiných fyzikálních vlastností a ke vzniku objektů s novými vlastnostmi a velkým potenciálem využití v různých technologiích.

Velký význam má vývoj nanovědy v molekulární elektronice – oboru, jehož cílem je vývoj elektronických prvků (dioda, relé, transistor, vodič, atd.) na molekulární úrovni^{3,4,5}.

Není možné generovat organizované struktury tvořené funkčními molekulami o rozměru 1-30 nanometrů pomocí například litografických metod známých z „klasické“ křemíkové elektroniky. Konstrukčním nástrojem pro systémy nanometrových rozměrů je samoskladba založená na nevazebných interakcích.

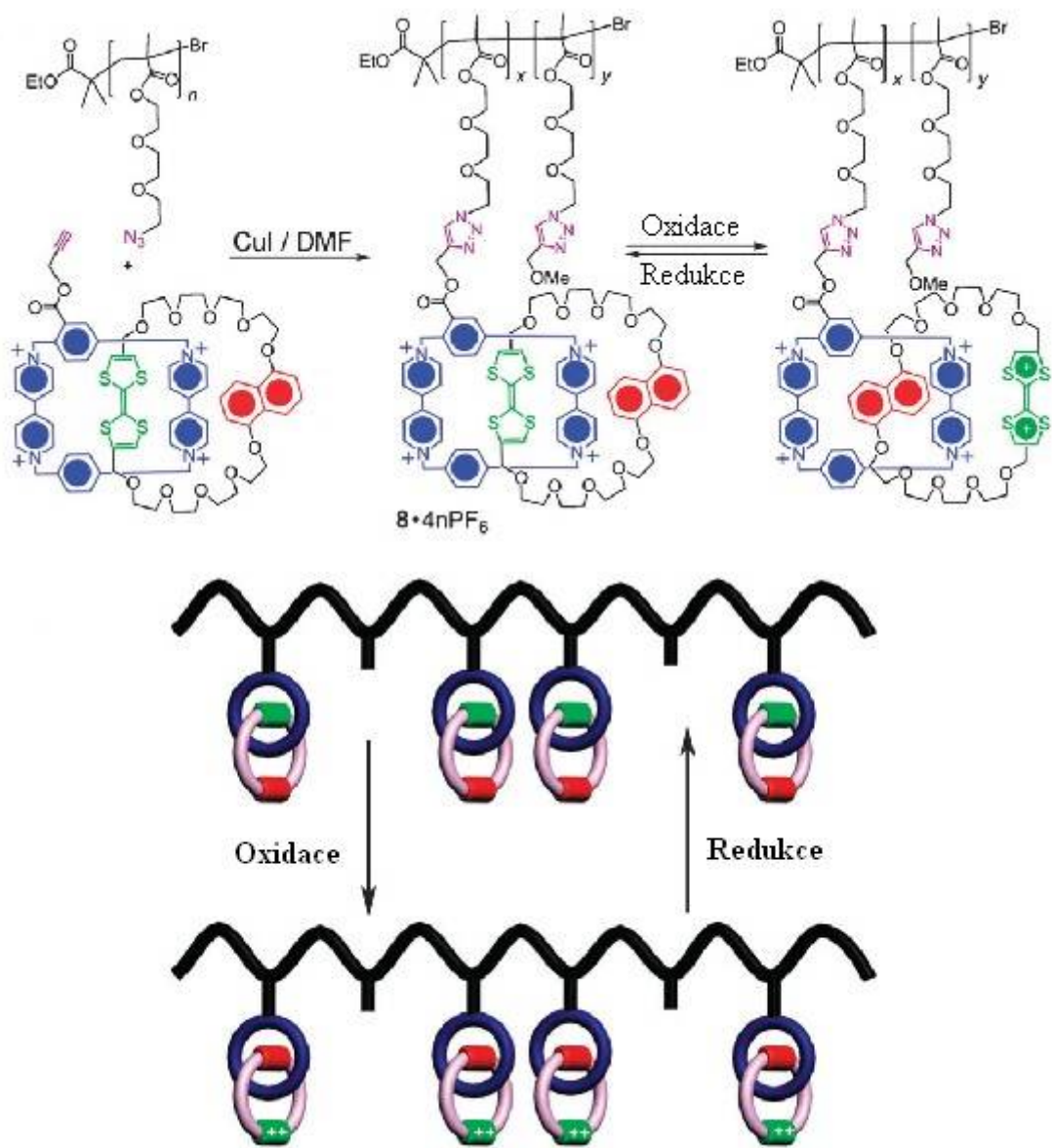
2.2. Nevazebné interakce

Z celé řady různých nevazebných interakcí se v oblasti samoskladby významně uplatňují zejména vodíkové vazby, π - π interakce a interakce elektrondonorních a elektronakceptorních skupin a v případě samoskladebných monovrstev mají značný vliv také hydrofobní interakce.

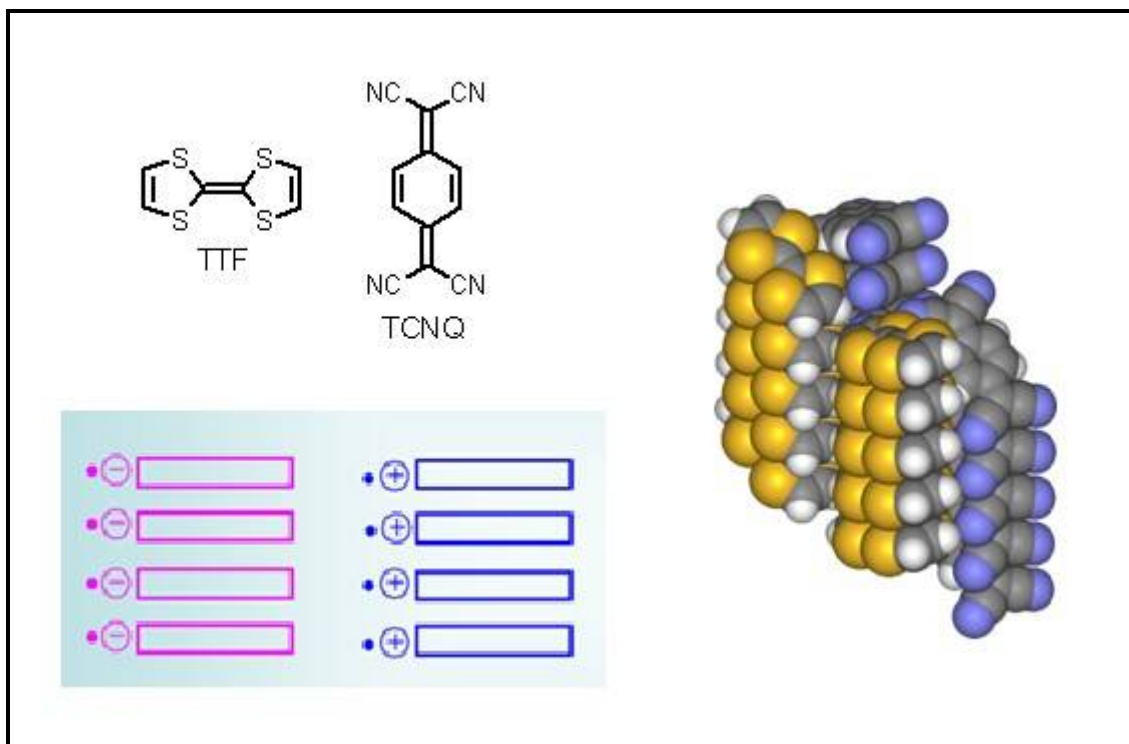
U vrstvených aromatických systémů se výrazně uplatňují tzv. π - π interakce, které mohou být buď typu plocha – hrana („face to edge“), nebo plocha – plocha („face to face“). První typ se uplatňuje například v biomolekulách (nukleové kyseliny, bílkoviny). „Face to face“ typ je energeticky výhodný ve vodném prostředí, kde se uplatňují hydrofobní nevazebné síly. V organických médiích je π - π interakce typu plocha – plocha podporována komplexací elektrondonorních a elektronakceptorních skupin. Na výsledné vrstvení aromatických jader mají také vliv elektrostatické a disperzní síly a vodíkové vazby.

Komplex založený na přenosu náboje („charge transfer“, CT) neboli komplex elektronového donoru a elektronového akceptoru je typem nevazebné interakce založené na přechodu elektronu do excitovaného stavu, přičemž část náboje je přenášena mezi molekulárními entitami (molekulami nebo jejich částmi). Vzniklé elektrostatické přitažlivé síly jsou stabilizujícím prvkem pro tvorbu CT komplexu. Zdrojová molekula nebo funkční skupina, která náboj poskytuje, se nazývá elektronový donor. Molekula nebo funkční skupina, která náboj přijímá, se nazývá elektronový akceptor⁶. Povaha přitažlivých sil v CT komplexu nemá charakter pevné vazby a je výrazně slabší než kovalentní vazba. Lze ji považovat za slabou elektronovou resonanci. Excitační energie této resonance se často projevuje ve viditelné oblasti elektromagnetického spektra a má za následek často intenzivní barvu donor-akceptorního komplexu. Pásky komplexu ve viditelném spektru se využívají k charakterizaci tohoto typu nevazebné interakce.

Velmi zajímavým způsobem byly využity tyto donor-akceptorní nevazebné interakce při přípravě celé řady katenanů a rotaxanů ve skupině profesora Stoddarta⁷. Donor-akceptorní komplexace je využita nejen v přípravě, ale také ke konstrukci molekulárních strojů. Příkladem⁸ může být polykatenan, ve kterém lze pomocí elektrochemického redoxního procesu přepínat polohu makrocyclu v kruhu (Obr. 3)

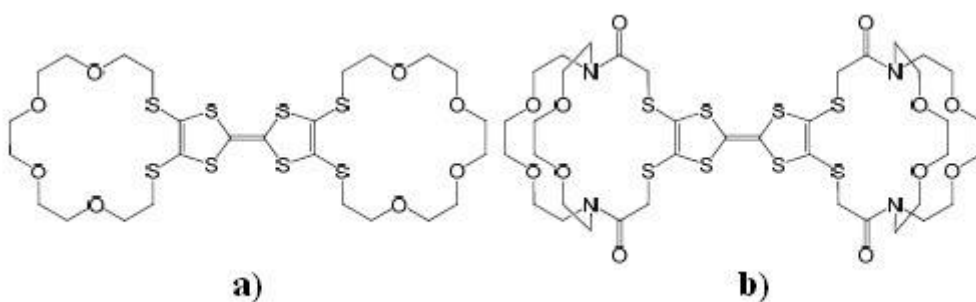


Obrázek 3



Obrázek 4

Během posledních třiceti let byla syntetizovaná celá řada substituovaných TTF s různými redoxními potenciály a v posledních letech jsou široce využívány v supramolekulární a materiálové chemii. Na změně redoxních vlastností TTF skupiny zapojené do crown etherů nebo kryptandů v přítomnosti alkalických kovů jsou založeny molekulární senzory (Obr. 5).



Obrázek 5

Molekulární senzor (Obr. 5a) se dvěma crownovými kruhy připojenými k centrálnímu TTF¹² vykazuje výrazné posuny prvního oxidačního potenciálu při interakci s kationy kovů se selektivitou vůči sodnému kationu. Zajímavé redoxní

vlastnosti vykazuje kryptand (Obr. 5b). Tato látka se v přítomnosti kationtů alkalických kovů chová zcela odlišně než v přítomnosti kationtu stříbra (oxidační potenciály se posouvají opačným směrem). Tento jev lze vysvětlit odlišným způsobem komplexace kationtu alkalického kovu ve srovnání s komplexací stříbrného iontu a naznačuje vliv alosterického efektu u oxidované formy senzoru¹³.

2.4. Sonogashirova reakce

Sonogashirova reakce byla poprvé uveřejněna v roce 1975 K. Sonogashirou a N. Hagiharou¹⁴. Jedná se o reakci mezi terminálními alkyny a aryl- nebo vinylhalogenidy. (Schéma 2)

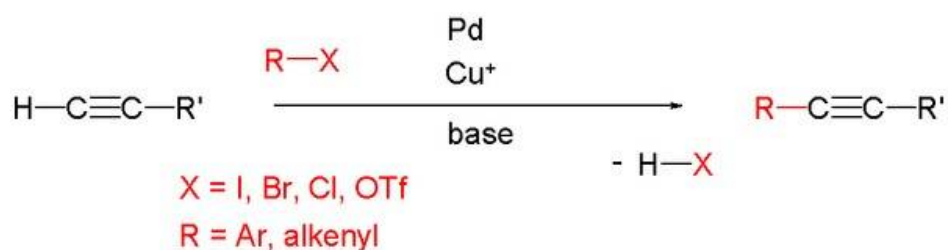


Schéma 2

Reakce je katalyzována dvěma látkami: komplexem palladia a halogenidem měďným. Nutná je přítomnost báze (nejčastěji sekundárního nebo terciárního aminu), který zpravidla slouží i jako rozpouštědlo. Reakce probíhá v širokém rozmezí od nepolárních rozpouštědel po vodné prostředí.

Mechanismus je rozdělen na dva cykly, na cyklus palladia a na měďný cyklus¹⁵. (Schéma 3)

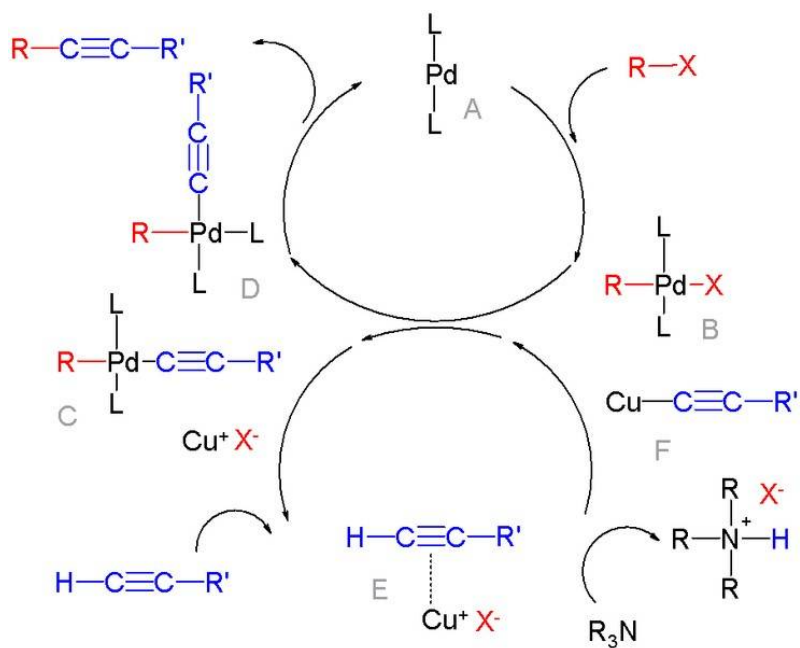


Schéma 3

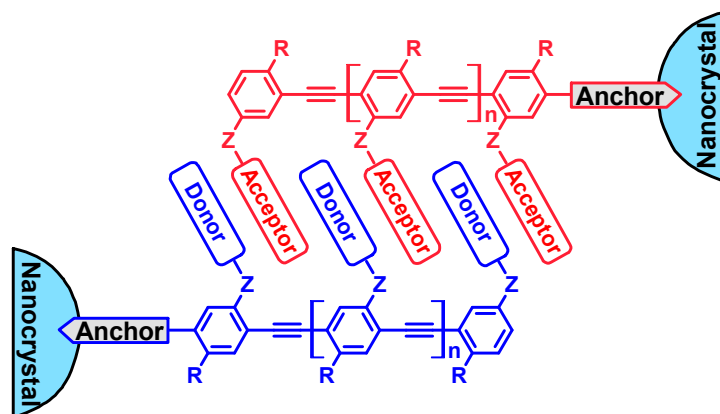
V mé práci jsem využívala jako rozpouštědlo samotný diisopropylamin, popřípadě směs THF a diisopropylaminu. Jako katalyzátory byly použity jodid měďný a tetrakis(trifenylfosfin)palladium.

2.5. Cíl práce

Příprava oligofenylethylenů s donorovými TTF funkčními skupinami na základě Sonogashirovy reakce a charakterizace nově připravených látek pomocí NMR, MS, IČ.

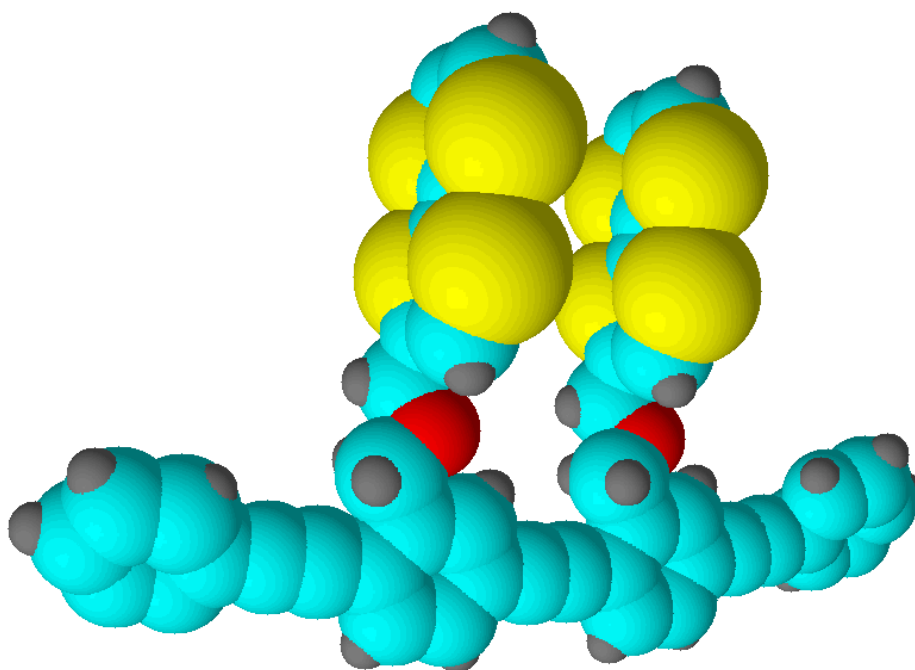
3. VÝSLEDKY A DISKUSE

Jedním s cílů projektu skupiny Dr. Iva Starého na ÚOCHB AV ČR je konstrukce duplexů, kde by hlavní řetězec byl tvořen oligophenylethylenovými jednotkami a interagující funkce tvořily elektrondonorní a elektronakceptorní skupiny. K samoskladbě by tak přispívaly donor-akceptorní a π - π interakce. (Obr. 6)



Obrázek 6.

Mým úkolem v rámci projektu je připravit oligomery na bázi fenylenehtylenů obsahující donorní tetrathiafulvalenové jednotky. Na Obr. 7 je zobrazena struktura modelového dimeru **11**, jehož příprava byla cílem této práce. Syntéza byla provedena metodou „krok za krokem“.



Obrázek 7

Nejdříve bylo potřeba připravit výchozí látky pro syntézu monomerní jednotky. Ta byla následně využita k postupné konstrukci oligomerů (v naší práci modelového dimeru **11**).

Reakce komponent obsahujících TTF skupinu byly striktně prováděny v inertním prostředí včetně zpracování (soustavy pro chromatografie byly probublány argonem, ve vakuové rotační odparce i sušící lince byla udržována inertní atmosféra).

3.1. Příprava substituovaného benzylbromidu

Příprava substituovaného benzylbromidu **5** z 2,5-dijodbenzoové kyseliny **1** byla uskutečněna v průběhu třech syntetických kroků. Pro redukci karboxylové kyseliny byla zvolena metoda přes tvorbu esteranhydridu, který je následně redukován NaBH_4 (Schéma 4). Touto metodou nedochází k odredukování jodu na benzenovém jádře¹⁶.

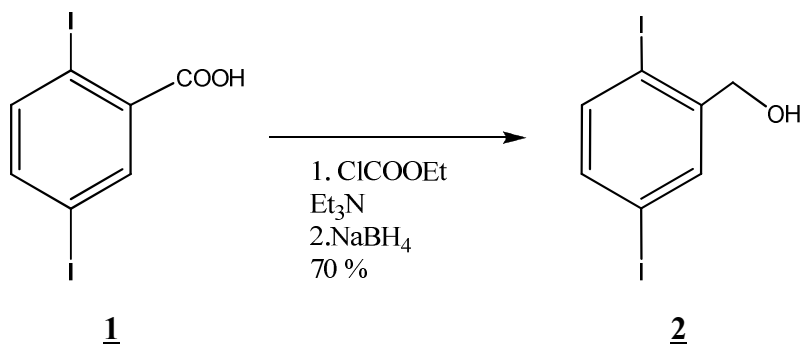


Schéma 4

Další reakcí byla klasická Sonogashirova reakce. Jako rozpouštědlo byl použit triethylamin (Schéma 5). Touto reakcí jsme získali kromě látky **3** jako vedlejší produkt příslušný bisderivát **4**.

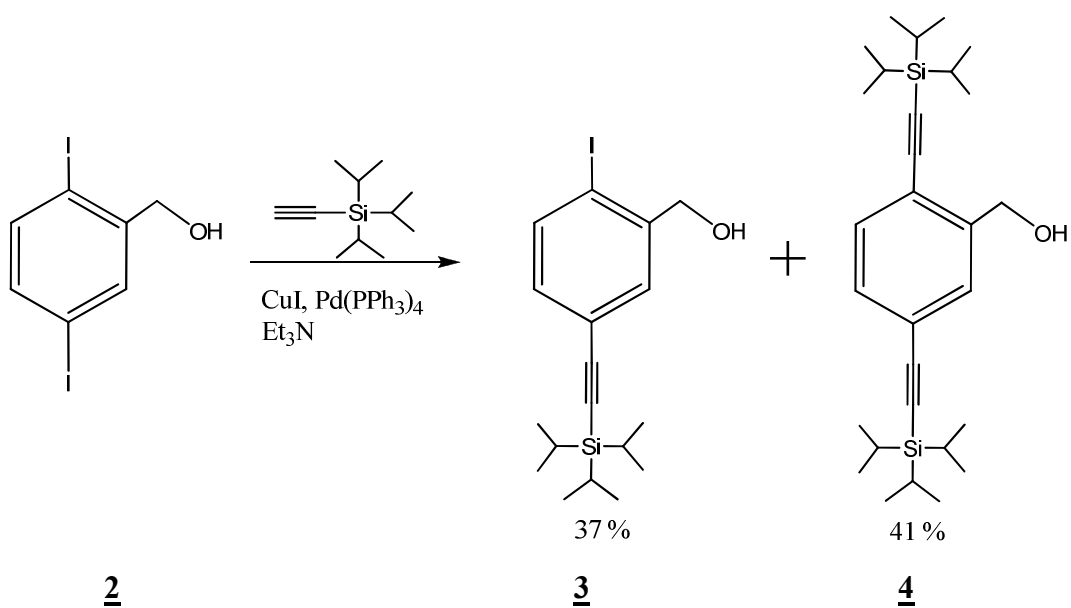


Schéma 5

Bromid 5 byl připraven z benzylalkoholu 3 Appelovou reakcí¹⁷ s CBr_4 a PPh_3 v dobrém výtěžku (Schéma 6).

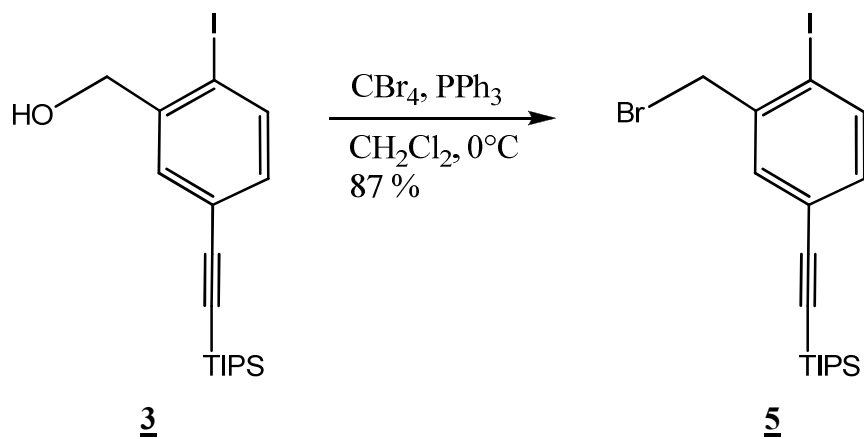


Schéma 6

3.2. Příprava hydroxymethyl-TTF

Druhým reaktantem pro přípravu monomeru byl hydroxymethyl-TTF **8**, jehož dvoukroková syntéza z TTF **6** je popsána v literatuře¹⁸. Monolithiací komerčního TTF **6** a následnou formylací byl připraven aldehyd **7**, z něhož byl připraven odpovídající alkohol **8** redukcí NaBH₄ v methanolu (Schéma 7).

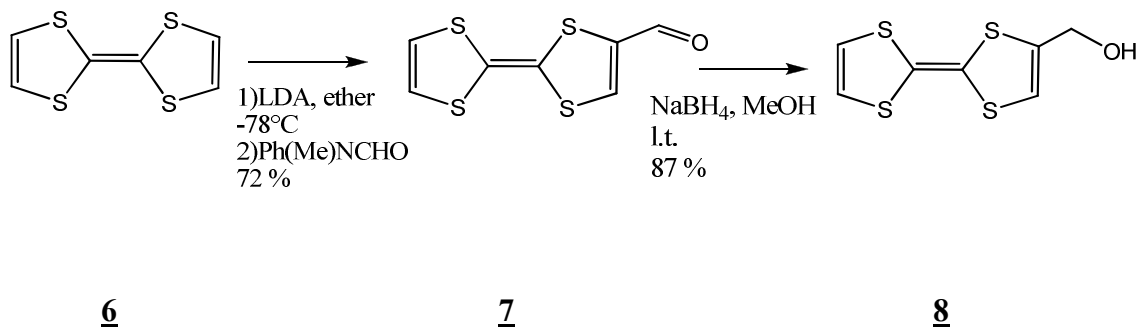


Schéma 7

3.3. Příprava monomerní jednotky

Monomerní jednotka je ether **9**, který byl připraven Williamsonovou syntézou z hydroxymethyl-TTF **8** a substituovaného benzylbromidu **5** (Schéma 8).

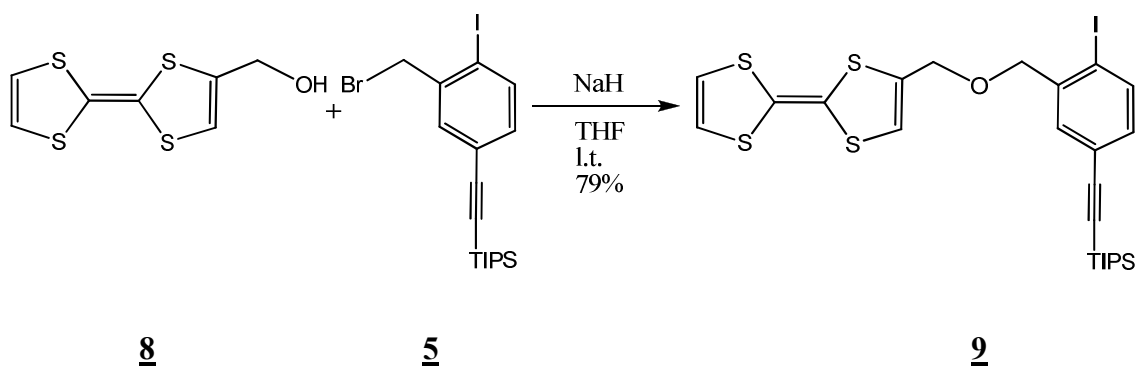


Schéma 8

3.4. Příprava dimeru

Monomerní jednotka **9** byla Sonogashirovou reakcí s fenylacetylenem převedena na látku **10** (Schéma 9). Tato reakce byla prováděna v diisopropylaminu.

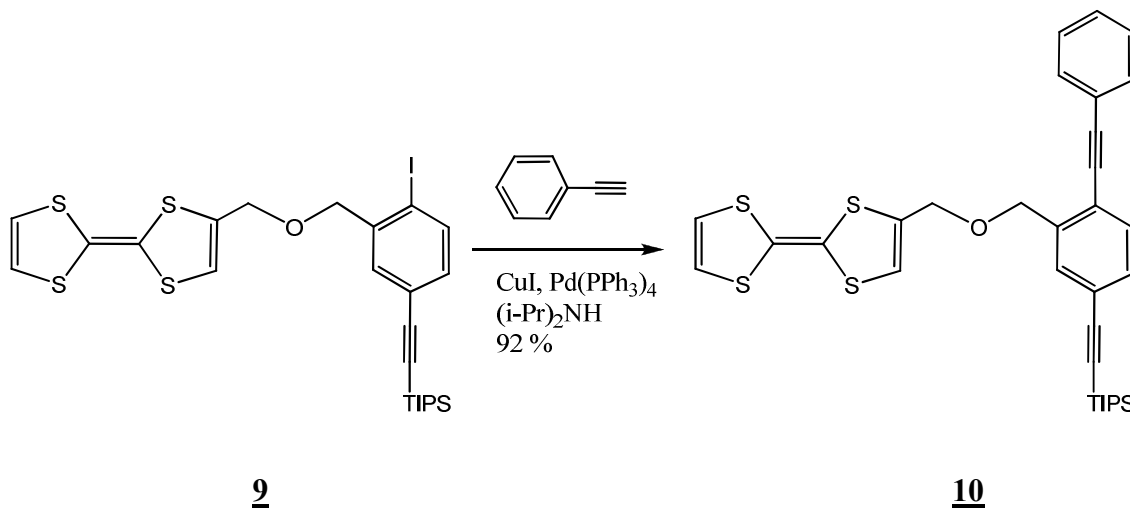


Schéma 9

Terminální acetylenová jednotka látky **10** byla odchráněna odštěpením tri(isopropyl)silylové skupiny pomocí tetrabutylamoniumfluoridu za vzniku látky **11** (Schéma 10).

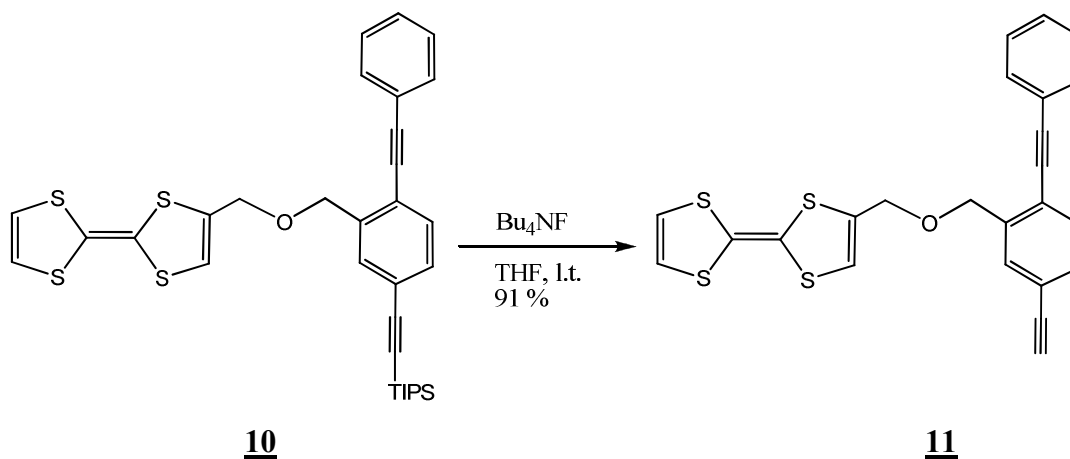


Schéma 10

Sonogashirovou reakcí látky **11** a monomerní jednotky **9** byla připravena látka **12** (Schéma 11). Odchráněním acetylenové skupiny vznikla látka **13** (Schéma 12). Nakonec byl připraven uzavřený dimer **14** poslední Sonogashirovou reakcí látky **13** s fenyljodidem. (Schéma 13)

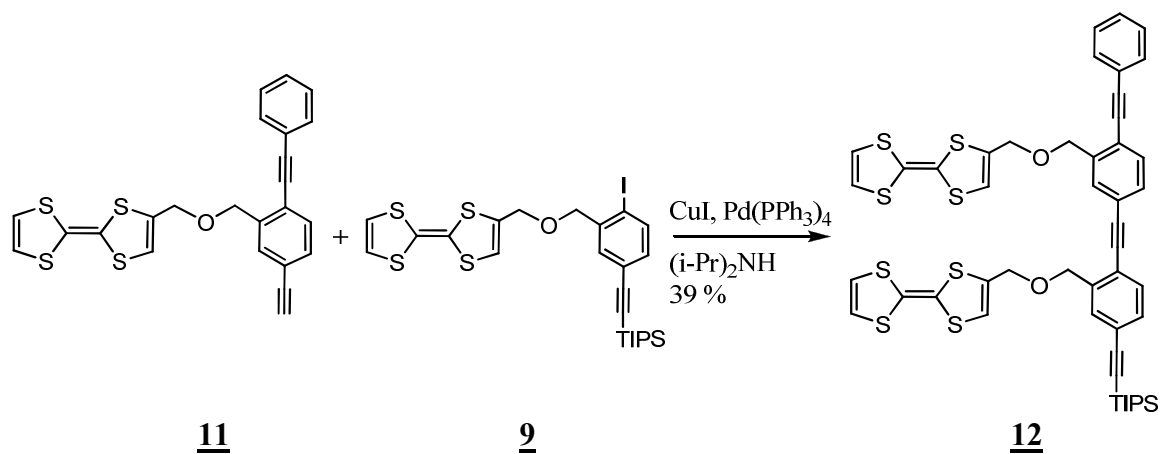


Schéma 11

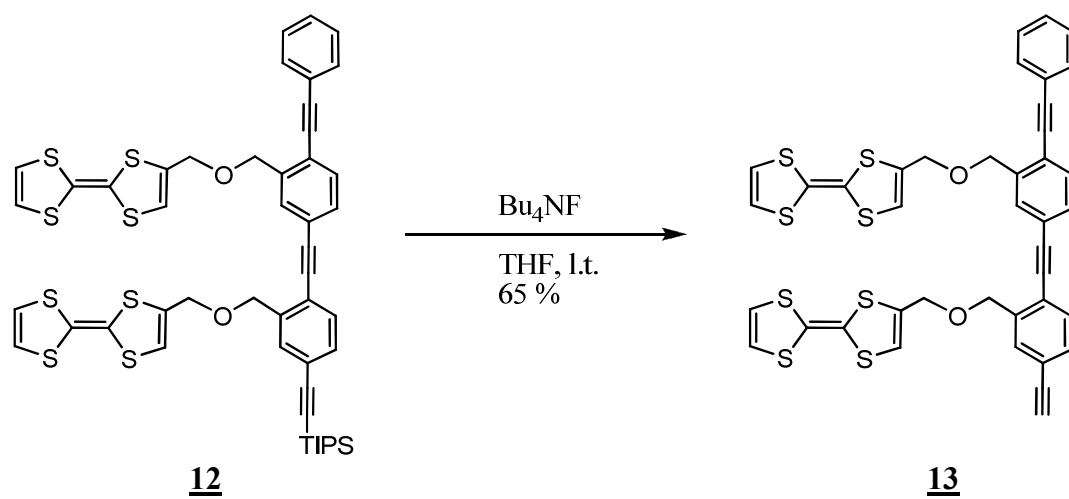


Schéma 12

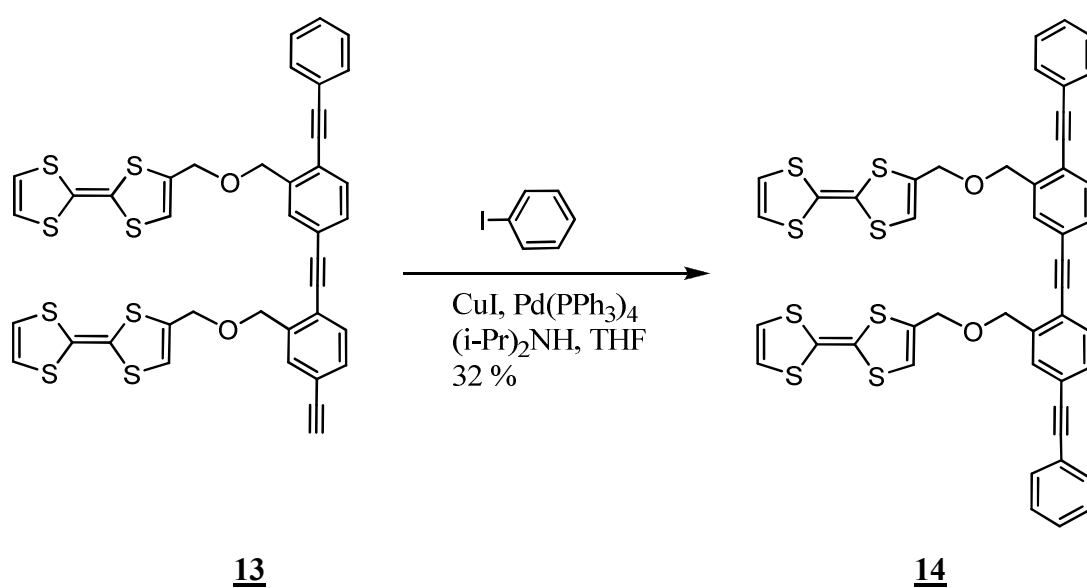


Schéma 13

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

^1H NMR spektra (δ , ppm, J , Hz) a ^{13}C byla naměřena na spektrometru Bruker AVANCE – 400 s pracovními frekvencemi 400 MHz pro ^1H a 100,6 MHz pro ^{13}C , Bruker AVANCE – 600 s pracovními frekvencemi 600 MHz pro ^1H a 150,9 MHz pro ^{13}C . Jako rozpouštědlo bylo použito CDCl_3 nebo CD_2Cl_2 . Hmotnostní spektra byla změřena metodou EI na přístroji ZAB – EQ (VG Analytical), metodou ESI na přístroji LCQ Fleet (Thermo Fisher Scientific) a metodou ESI HR MS na přístroji LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific). IR spektra byla měřena na přístroji BRUKER EQUINOX. Body tání byly stanoveny na Koflerově přístroji (výrobek firmy Franz Küstner Dresden) a nebyly korigovány.

Absolutní THF a ether byly destilovány z $\text{Na}/\text{Ph}_2\text{CO}$ a diisopropylamin z CaH_2 . Odstranění kyslíku z rozpouštědel bylo provedeno opakovaným vymražením v kapalném dusíku na vakuové lince.

TLC analýzy byly prováděny na komerčních hliníkových destičkách Merck se silikagelem 60 F_{254} . Zóny byly detekovány UV lampou ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Pro sloupcovou chromatografii byl použit Fluka Silica gel 60.

Komerční chemikálie byly zakoupeny od Sigma – Aldrich a Lancaster a byly použity bez dalšího přečišťování.

4.1. Příprava jednotlivých látek

(2,5-Dijodfenyl)methanol (**2**)

2,5-Dijodbenzoová kyselina (744 mg, 1,99 mmol) byla rozpuštěna v bezvodém THF (10 ml). K roztoku byl přidán triethylamin (0,30 ml, 1,99 mmol) a byl vychlazen na -7°C . Během 0,5 hodiny byl přidán chlormravenčan ethylnatý (0,19 ml, 1,99 mmol). Již bez chlazení byla reakční směs míchána další 0,5 hodinu. Vzniklá suspenze byla odsáta a promyta THF. K roztoku byl přidán práškový NaBH_4 (270 mg, 7,6 mmol) a během 1 hodiny při teplotě 10°C přikapán MeOH (1,5 ml). Další přidání MeOH po půl hodině již nevedlo k uvolňování vodíku a za míchání byla přidána 6N HCl (5 ml) a voda (35 ml). Extrahováno CH_2Cl_2 (4 x 30 ml). Spojené extrakty byly protřepány nasyceným roztokem NaHCO_3 a vysušeny MgSO_4 . Po odpaření do sucha byla látka překrytalizována z toluenu s přidáním hexanové frakce za horka. Bylo získáno 450 mg (70 %) bezbarvých krystalů. Z vodné vrstvy s NaHCO_3 byla zregenerována diiodbenzoová kyselina (79 mg).

Teplota tání $115 - 116^{\circ}\text{C}$.

Pro $\text{C}_7\text{H}_6\text{OI}_2$ bylo vypočteno: 22,36 % C, 1,68 % H, 70,52 % I, nalezeno: 23,53 % C, 1,66 % H, 70,23 % I.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1.99 (t, 1H, $J = 6.2$), 4.62 (d, 2H, $J = 6.2$), 7.31 (dd, 1H, $J_{1,2} = 8.2$, $J_{1,3} = 2.2$), 7.51 (d, 1H, $J = 8.2$), 7.8 (d, 1H, $J = 2.2$).

FTIR (CHCl_3 , cm^{-1}): 3612, 3471, 1046, 2923, 2884, 1385, 1372, 3061, 1567, 1545, 1465, 1444, 1263, 1188, 1134, 1080, 1020, 1005, 954, 885, 839, 810, 689, 593, 518, 451, 427.

MS EI: m/z 360 [M^+].

2-Jod-5-{{(tris(1-methylethyl)silyl}ethynyl}fenyl)methanol (**3**)

Látka byla připravena Sonogashirovou reakcí ve Schlenkově baňce na vakuové lince pod argonem. Do první baňky byl navážen diiodbenzylalkohol **2** (308 mg, 0,845 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (40 mg, 0,035 mmol) a CuI (13 mg, 0,068 mmol). Směs byla odplyněna na vakuové lince. Ve druhé baňce byl odplyněn triethylamin a kapilárou byl převeden za

inertních podmínek do 1. baňky. Poté byl k roztoku pomocí stříkačky během 20 minut přidán TIPS-acetylen (270 μ l, 219 mg, 1,201 mmol). Necháno míchat při l.t. přes noc. K reakční směsi byl přidán nasycený roztok NH_4Cl (30 ml). Směs byla extrahována DCM (3 x 20 ml), vysušena MgSO_4 a odpařena do sucha na vakuové rotační odparce. Odparek byl zakotven na silikagelu a chromatografován na sloupci silikagelu (75 g, eluent hexan : diethylether : aceton (90 : 5 : 5)). Bylo získáno 131 mg (37 %) krystalické látky **3** (izolováno bylo také 167 mg (41 %) disubstituovaného derivátu **4**). Teplota tání 55 – 56°C (hexan).

Pro $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{IOSi}$ bylo vypočteno: 52.17 % C, 6.57 % H, 30.62 % I, nalezeno: 51.98 % C, 6.66 % H, 30.23 % I.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 1.12 (m + s, 21H), 4.65 (d, 2H, $J = 6.2$), 7.31 (dd, 1H, $J_{1,2} = 8.2$, $J_{1,3} = 2.2$), 7.51 (d, 1H, $J = 2.2$), 7.8 (d, 1H, $J = 8.2$).

^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3): 11.29, 18.64, 68.99, 92.42, 96.93, 105.89, 109.99, 124.02, 131.21, 132.37, 139.01, 142.67.

FTIR (CCl_4 , cm^{-1}): 3637, 3617, 3592, 3492, 3061, 2960, 2945, 2926, 2892, 2866, 2150, 1584, 1469, 1461, 1437, 1384, 1367, 1278, 1231, 1159, 1132, 1073, 1052, 1025, 1021, 1009, 997, 945, 920, 893, 883, 822, 717, 700, 678, 668, 655, 641, 575, 467, 452.

MS-ESI :m/z 414 [M^+].

{[3-(Brommethyl)-4-jodfenyl]ethynyl}[tris(1-methylethyl)silan (5)

Látka **3** (30 mg, 0,724 mmol) byla rozpuštěna v dichlormethanu a ochlazena v ledové lázni na 0°C. Do roztoku byl přidán PPh_3 (38 mg, 1,448 mmol) a CBr_4 (48 mg, 1,448 mmol). Reakční směs byla již bez chlazení míchána 2 hodiny. Následně byla odpařena do sucha na vakuové rotační odparce, odparek byl zakotven na silikagelu a chromatografován na sloupci silikagelu (20 g, eluent hexan : diethylether : aceton (90 : 5 : 5)). Po odpaření bylo získáno 30 mg (87%) produktu.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 1.13 (m + s, 21H), 4.54 (s, 2H), 7.06 (dd, 1H, $J_{1,2} = 8.2$, $J_{1,3} = 2.2$), 7.54 (d, 1H, $J = 2.2$), 7.78 (d, 1H, $J = 8.2$).

^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3): 11.27, 18.64, 31.52, 37.98, 93.14, 99.80, 105.23, 124.52, 133.15, 133.48, 139.96, 140.37.

FTIR (CCl_4 , cm^{-1}): 2960, 2893, 2867, 1466, 1438, 1386, 1367, 1283, 1255, 1234, 1213, 1171, 1104, 1073, 1014, 997, 954, 920, 883, 868, 823, 718, 677, 652, 639, 468, 45.

MS EI: m/z 476.0027 [M⁺].

2,2'-Bi-1,3-dithiol-4-karbaldehyd (7**)**

Dokonale vysušený TTF (0,5 g, 2,227 mmol) byl rozpuštěn za inertních podmínek při -78°C v suchém diethyletheru (30 ml), během 5 minut byl přidán 2M roztok LDA v THF, heptanu, etylbenzenu (1,64 ml, 3,28 mmol) a reakční směs byla za stejných podmínek míchána 1,5 hodiny. Pak byl přidán N-methyl-N-fenylformamid v diethyletheru (0,62 ml, 4,20 mmol), 2 hodiny byla reakční směs míchána za chlazení a dalších 12 hodin za laboratorní teploty. Následně byla k reakční směsi přidána voda (15 ml), 3N HCl (5 ml) a extrahováno chloroformem. Organické vrstvy byly ještě extrahovány vodou a vysušeny MgSO₄. Po odpaření do sucha byla směs chromatografována na sloupci silikagelu (100 g, eluent heptan : toluen (1:3)). Bylo získáno 41 mg (72 %) tmavě červené krystalické látky.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 6.33 (d, 1H, *J* = 6.4), 6.36 (d, 1H, *J* = 6.4), 7.43 (s, 1H), 9.48 (s, 1H).

Spektrum je v souladu s Lit.¹⁸

2,2'-Bi-1,3-dithiol-4-ylmethanol (8**)**

Látka **7** (160 mg, 0,689 mmol) byla rozpuštěna v methanolu (20 ml) pod atmosférou argonu a byl přidán NaBH₄ (34 mg, 0,898 mmol). Reakční směs během několika vteřin zežloutla. Reakční směs byla míchána 20 minut, pak byl přidán DCM (8 ml) a byla extrahována solankou (2 x 4 ml) a následně vodou (2 x 4 ml). Spojené organické vrstvy byly vysušeny MgSO₄ a odpařeny do sucha ve Schlenkově baňce. Bylo získáno 140 mg (87 %) látky **8**, jež bylo ihned použito do další reakce.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 1.92 (bs, 1H) 4.39 (s, 2H), 6.22 (s, 1H), 6.31 (s, 1H).

Spektrum je v souladu s Lit.¹⁸

({3-[(2,2'-Bi-1,3-dithiol-4-ylmethoxy)methyl]-4-jodfenyl}ethynyl)[tris(1-methylethyl)silan (9)

Látka 8 (367 mg, 1,566 mmol) ve Schlenkově baňce byla za inertních podmínek rozpuštěna v suchém THF (26 ml), byla přidána 60% suspenze NaH (209 mg, 5,225 mmol) a reakční směs nechána míchat 20 minut při laboratorní teplotě. Látka 5 (941 mg, 1,971 mmol) byla rozpuštěna v suchém THF (25 ml) a byla přidána k reakční směsi. Po 16 hodinách byl přidán MeOH (dokud reaguje), pak byla reakční směs odpařena do sucha a chromatografována na sloupci silikagelu (100 g, eluent hexan : aceton : diethylether (70 : 15 : 15)). Po odpaření bylo získáno 777 mg (79 %) oranžové amorfni látky.

ESI HR MS: Pro $C_{25}H_{31}OIS_4Si$ bylo vypočteno: 630.0066, nalezeno: 630.0065.

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): 1.13 (s + m, 21H), 4.35 (d, 2H, $J = 1.1$), 4.49 (t, 2H, $J = 0.5$), 6.27 (t, 1H, $J = 1.1$), 6.31 (s, 2H), 7.09 (ddt, 1H, $J_{1,2} = 8.1$, $J_{1,3} = 2.1$, $J_{1,4} = 0.5$), 7.49 (dq, 1H, $J_{1,3} = 2.1$, $J_{1,4} = 0.5$), 7.75 (d, 1H, $J = 8.1$).

^{13}C NMR (150,9 MHz, $CDCl_3$): 11.25, 18.67, 67.64, 75.31, 92.47, 97.71, 105.82, 116.91, 118.94, 119.14, 123.83, 132.13, 132.61, 133.95, 139.09, 139.78.

FTIR (CCl_4 , cm^{-1}): 3079, 2959, 2945, 2926, 2892, 2866, 2152, 1600, 1585, 1579, 1545, 1521, 1471, 1462, 1462, 1439, 1384, 1366, 1351, 1279, 1258, 1233, 1205, 1167, 1133, 1119, 1077, 1012, 997, 956, 920, 895, 883, 822, 700, 678, 670, 654, 640, 576, 507, 467, 430.

MS ESI: m/z 630 [M^+].

({3-[(2,2'-Bi-1,3-dithiol-4-ylmethoxy)methyl]-4-(fenylethynyl)fenyl}ethynyl)[tris(1-methylethyl)silan (10)

Do první Schlenkovy baňky byla navážena látka 9 (50 mg, 0,079 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (3,8 mg, 0,003 mmol) a CuI (1,2 mg, 0,006 mmol) a vše bylo odplyněno pod argonem. Ve druhé baňce byl odplyněn diisopropylamin (2 ml) a kapilárou byl převeden za inertních podmínek do první. Do roztoku byl přidán fenylacetylen (20 μ l, 0,158 mmol) a reakční směs byla míchána při l.t. Pak byl přidán nasycený roztok NH_4Cl (5 ml). Látka byla extrahována DCM (3 x 10 ml), spojené organické podíly byly vysušeny $MgSO_4$ a odpařeny do sucha. Reakční směs byla chromatografována na sloupci silikagelu (25 g,

eluent hexan : diethylether: aceton (80 : 10 : 10)). Bylo získáno 44 mg (92 %) žluté amorfni látky.

ESI HR MS: Pro $C_{33}H_{36}OS_4Si$ bylo vypočteno: 604.1413 ,nalezeno: 604.1411.

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): 1.14 (s + m, 21H), 4.34 (d, 2H, $J = 1.2$), 4.75 (s, 2H), 6.22 (t, 1H, $J = 1.2$), 6.28 (s, 2H), 7.34 (s, 3H), 7.385 (dd, 1H, $J_{1,2} = 8.0$, $J_{1,3} = 1.7$), 7.455 (bd, 1H, $J_{1,2} = 8.0$, $J_{1,4} = 0.7$), 7.52 (s, 2H), 7.59 (dd, 1H, $J_{1,3} = 1.7$, $J_{1,4} = 0.7$).

^{13}C NMR (150,9 MHz, $CDCl_3$): 11.26, 18.67, 67.46, 69.54,86.63, 92.87, 95.68, 106.50, 109.67, 110.92, 116.69, 118.88, 119.12, 121.94, 122.75, 123.62, 128.42, 128.60, 131.14, 131.40, 131.57, 131.82, 134.20, 139.02.

FTIR (CCl_4 , cm^{-1}): 3215, 3079, 3066, 3036, 2959, 2942, 2927, 2895, 2866, 2150, 1597, 1575, 1545, 1515, 1499, 1480,1464, 1443, 1382, 1366, 1353, 1279, 1261, 1202, 1163, 1136, 1118, 1072, 1027, 1018, 997, 918, 897, 883, 834, 699, 689, 677, 660, 640, 589, 529, 462, 430.

MS ESI: m/z 604 [M^+].

2,2'-Bi-1,3-dithiol-4-ylmethyl 5-ethynyl-2-(fenylethynyl)benzyl ether 4-({[5-ethynyl-2-(fenylethynyl)benzyl]oxy}methyl)-2,2'-bi-1,3-dithiol (11**)**

V první Schlenkově baňce byla odplyněna pod argonem látka **10** (42 mg, 0,069 mmol) s míchadlem a ve druhé trihydrát tetrabutylamoniumfluoridu (23,8 mg, 0,075 mmol), který byl následně rozpuštěn v THF (2 ml) a převeden kapilárou za inertních podmínek do první baňky. Reakce byla dokončena po 15 minutách míchání za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha, rozpuštěna v DCM a odsáta na fritě se silikagelem, který byl následně ještě promyt DCM. Po odpaření roztoku do sucha na vakuové rotační odparce bylo získáno 28 mg (91 %) žluté amorfni látky.

ESI HR MS: Pro $C_{24}H_{16}OS_4$ bylo vypočteno: 448.0078, nalezeno: 448.0078;

pro $C_{24}H_{16}ONaS_4$ bylo vypočteno: 470.9976, nalezeno: 470.9975.

1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): 3.23 (s, 1H), 4.34 (d, 2H, $J = 1.1$), 4.74 (t, 2H, $J = 0.6$), 6.26 (t, 1H, $J = 1.1$), 6.32 (s, 2H), 7.36 (m, 3H), 7.40 (dd, 1H, $J_{1,2} = 7.9$, $J_{1,3} = 1.7$), 7.48 (dd, 1H, $J_{1,2} = 7.9$, $J_{1,3} = 0.6$), 7.52 (m, 2H), 7.60 (m, 1H, $J_{1,3} = 1.7$, $J_{1,4} = 0.6$).

^{13}C NMR (150,9 MHz, CD_2Cl_2): 67.69, 69.60, 78.92, 83.10, 86.28, 95.89, 109.54, 110.90, 116.84, 119.09, 119.27, 122.18, 122.48, 122.75, 128.56, 128.84, 131.16, 131.38, 131.64, 131.97, 134.39, 139.67.

FTIR (CCl₄, cm⁻¹): 3310, 3079, 3067, 3037, 3022, 2928, 2855, 2214, 2109, 1604, 1597, 1575, 1545, 1520, 1494, 1481, 1466, 1443, 1354, 1310, 1277, 1261, 1205, 1186, 1158, 1136, 1118, 1072, 1027, 1017, 1000, 914, 898, 834, 699, 689, 652, 640, 617, 592, 528, 467, 430.

({3-[(2,2'-Bi-1,3-dithiol-4-ylmethoxy)methyl]-4-({3-[(2,2'-bi-1,3-dithiol-4-ylmethoxy)methyl]-4-(fenylethynyl)fenyl}ethynyl)fenyl}ethynyl)[tris(1-methylethyl)silan (12)

Do první Schlenkovy baňky byla navážena látka **11** (27 mg, 0,060 mmol), látka **9** (38 mg, 0,060 mmol), Pd(PPh₃)₄ (6,4 mg, 0,006 mmol) a CuI (2,1 mg, 0,011 mmol) a vše bylo odplyněno pod argonem. Ve druhé baňce byl odplyněn diisopropylamin (2 ml) a kapilárou byl převeden za inertních podmínek do první. Reakční směs byla po třech dnech míchání za l.t. chromatografována na sloupci silikagelu (30 g, eluent DCM : hexan (1 : 1)). Bylo získáno 22 mg (39 %) žluté krystalické látky.

Teplota tání: 135 – 138 °C (hexan).

ESI HR MS: Pro C₄₉H₄₆O₂S₈Si bylo vypočteno: 950.1027, nalezeno: 950.1028;

pro C₄₉H₄₆O₂NaS₈Si bylo vypočteno: 973.0925, nalezeno: 973.0924.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): 1.14 (m, 21H), 4.36 (d, 2H, *J* = 1.2), 4.37 (d, 2H, *J* = 1.2), 4.76 (s, 2H), 4.79 (s, 2H), 6.25 (t, 2H, *J* = 1.2), 6.28 (d, 1H, *J* = 6.5), 6.285 (s, 2H), 6.30 (d, 1H, *J* = 6.5), 7.37 (m, 3H), 7.40 (dd, 1H, *J*_{1,2} = 7.9, *J*_{1,3} = 1.7), 7.43 (dd, 1H, *J*_{1,2} = 7.9, *J*_{1,3} = 1.7), 7.48 (bd, 1H, *J*_{1,2} = 7.9, *J*_{1,4} = 0.6), 7.51 (bd, 1H, *J*_{1,2} = 7.9, *J*_{1,4} = 0.6), 7.53 (m, 2H), 7.595 (dd, 1H, *J*_{1,3} = 1.7, *J*_{1,4} = 0.6), 7.65 (dd, 1H, *J*_{1,3} = 1.7, *J*_{1,4} = 0.6).

¹³C NMR (150,9 MHz, CDCl₃): 11.28, 18.68, 67.53, 67.62, 69.59, 69.64, 86.63, 88.59, 93.11, 95.40, 95.99, 106.48, 109.62, 109.76, 110.85, 111.03, 116.79, 116.82, 118.90, 118.94, 119.15, 121.79, 122.12, 122.78, 122.95, 123.86, 128.47, 128.68, 130.59, 130.84, 131.22, 131.56, 131.60, 131.94, 132.09, 134.21, 139.15, 139.38.

FTIR (CCl₄, cm⁻¹): 3078, 3068, 3037, 3022, 2959, 2944, 2924, 2892, 2866, 2213, 2149, 1597, 1578, 1544, 1521, 1503, 1490, 1463, 1443, 1384, 1367, 1353, 1306, 1279, 1258, 1203, 1189, 1158, 1136, 1118, 1094, 1072, 1028, 1018, 997, 918, 896, 883, 699, 689, 677, 661, 640, 591, 529, 462, 431.

MS ESI: m/z 973 (100 %) [(M + Na)⁺], 950 (30 %) [M⁺], 989 (13 %) [(M + K)⁺].

4-({5-({2-[(2,2'-Bi-1,3-dithiol-4-ylmethoxy)methyl]-4-ethynylfenyl}ethynyl)-2-(fenylethynyl)benzyl}oxy)methyl)-2,2'-bi-1,3-dithiol (13)

Látka 12 (17 mg, 0,018 mmol) s míchadlem byla odplyněna pod argonem. Pak byl přidán trihydrát tetrabutylamoniumfluoridu (6 mg, 0,020 mmol), vše bylo znovu odplyněno a pod argonem byl přidán THF (2 ml). Po 15 minutách míchání za l.t. byla reakční směs odpařena do sucha, rozpuštěna v DCM a odsáta na fritě se silikagelem, který byl následně ještě promyt DCM. Po odpaření roztoku do sucha na vakuové rotační odparce bylo získáno 5 mg (35 %) žluté krystalické látky.

Teplota tání: 81 – 88 °C (benzen, hexan)

ESI HR MS: Pro $C_{40}H_{26}O_2S_8$ bylo vypočteno: 793.9693, nalezeno: 793.9695;

pro $C_{40}H_{26}O_2NaS_8$ bylo vypočteno: 816.9591, nalezeno: 816.9588.

1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): 3.21 (s, 1H), 4.30 (d, 2H, $J = 1.2$), 4.31 (d, 2H, $J = 1.2$), 4.68 (bs, 2H), 4.71 (bs, 2H), 6.22 (t, 2H, $J = 1.2$), 6.245 (d, 1H, $J = 6.5$), 6.25 (s, 2H), 6.26 (d, 1H, $J = 6.5$), 7.31 (m, 3H), 7.35 (dd, 1H, $J_{1,2} = 8.1$, $J_{1,3} = 1.7$), 7.38 (dd, 1H, $J_{1,2} = 8.1$, $J_{1,3} = 1.7$), 7.45 (dd, 1H, $J_{1,2} = 8.1$), 7.455 (dd, 1H, $J_{1,2} = 8.1$), 7.47 (m, 2H), 7.55 (m, 1H, $J_{1,3} = 1.7$), 7.59 (m, 1H, $J_{1,3} = 1.7$).

^{13}C NMR (150,9 MHz, $CDCl_3$): 69.65, 69.74, 79.07, 83.07, 86.54, 88.20, 95.59, 96.01, 109.55, 110.76, 116.89, 116.94, 119.09, 119.12, 119.27, 122.26, 122.35, 122.40, 122.82, 122.88, 128.58, 128.83, 130.66, 130.86, 131.23, 131.52, 131.64, 132.08, 132.12, 134.36, 134.44, 139.77.

FTIR (CCl_4 , cm^{-1}): 3309, 3078, 3067, 3038, 3021, 2927, 2855, 2210, 2109, 1597, 1578, 1545, 1523, 1503, 1485, 1465, 1443, 1354, 1305, 1279, 1264, 1204, 1152, 1135, 1118, 1095, 1072, 1026, 1015, 998, 913, 897, 834, 698, 653, 640, 617, 590, 528, 459.

4-({2-({3-[(2,2'-Bi-1,3-dithiol-4-ylmethoxy)methyl]-4-(fenylethynyl)fenyl}ethynyl)-5-(fenylethynyl)benzyl}oxy)methyl)-2,2'-bi-1,3-dithiol (14)

Do první Schlenkovy baňky byla navážena látka 13 (25 mg, 0,031 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (13,5 mg, 0,012 mmol) a CuI (5,7 mg, 0,030 mmol) a vše bylo odplyněno pod argonem. Ve druhé baňce byl odplyněn diisopropylamin (5 ml) s THF (5 ml) a kapilárou byla rozpouštědla převedena za inertních podmínek do první baňky. K reakční směsi byl přikapán fenyljodid (10 μ l, 0,059 mmol) a vše bylo mícháno tři dny. Reakční směs byla odpařena do sucha a rozpuštěna v soustavě, kterou byla následně chromatografována na

sloupci silikagelu (25 g, eluent DCM : hexan (60 : 40)). Po odpaření bylo získáno 9 mg (32 %) žluté amorfni látky.

ESI HR MS: Pro $C_{46}H_{30}O_2S_8$ bylo vypočteno: 870.0006, nalezeno: 870.0011;

pro $C_{46}H_{30}O_2NaS_8$ bylo vypočteno: 892.9904, nalezeno: 892.9907.

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): 4.382 (d, 2H, $J = 1.2$), 4.385 (d, 2H, $J = 1.2$), 4.80 (s, 4H), 6.265 (t, 1H, $J = 1.2$), 6.28 (t, 1H, $J = 1.2$), 6.29 (bs, 2H), 6.29 (d, 1H, $J = 6.5$), 6.305 (d, 1H, $J = 6.5$), 7.37 (m, 6H), 7.44 (dd, 1H, $J_{1,2} = 8.5$, $J_{1,3} = 1.6$), 7.46 (dd, 1H, $J_{1,2} = 8.7$, $J_{1,3} = 1.6$), 7.52 (m, 1H, $J_{1,2} = 8.5$, $J_{1,4} = 0.5$), 7.52 (m, 1H, $J_{1,2} = 8.7$, $J_{1,4} = 0.5$), 7.53 (m, 4H), 7.665 (bd, 1H, $J_{1,3} = 1.6$, $J_{1,4} = 0.5$), 7.68 (bd, 1H, $J_{1,3} = 1.6$, $J_{1,4} = 0.5$).

^{13}C NMR (150,9 MHz, $CDCl_3$): 67.58, 67.63, 69.63, 69.64, 86.62, 88.57, 89.07, 91.48, 95.49, 96.00, 109.60, 109.76, 110.90, 111.07, 116.81, 116.86, 118.92, 118.95, 119.16, 121.60, 122.13, 122.78, 122.96, 122.97, 123.66, 128.37, 128.48, 128.49, 128.69, 130.61, 130.67, 130.85, 131.03, 131.62, 131.68, 132.10, 134.20, 134.21, 139.36, 139.39.

FTIR ($CHCl_3$, cm^{-1}): 3079, 3066, 3042, 2928, 2855, 1604, 1597, 1597, 1575, 1545, 1521, 1504, 1489, 1466, 1457, 1442, 1442, 1354, 1307, 1277, 1258, 1155, 1134, 1119, 1096, 1070, 1026, 1000, 916, 897, 835, 691, 644, 590, 528, 430.

MS ESI: m/z 893 (100 %) $[(M + Na)^+]$, 870 (36 %) $[M^+]$, 909 (28 %) $[(M + K)^+]$.

5. ZÁVĚR

V této práci bylo mým úkolem připravit oligomery na bázi fenylethylenů obsahující donorové tetrathiafulvalenové jednotky. Podařilo se mi úspěšně syntetizovat modelový dimer. Pro přípravu vyšších oligomerů však bude třeba optimalizovat podmínky Sonogashirovy reakce a podmínky separace produktů senzitivních vůči oxidaci.

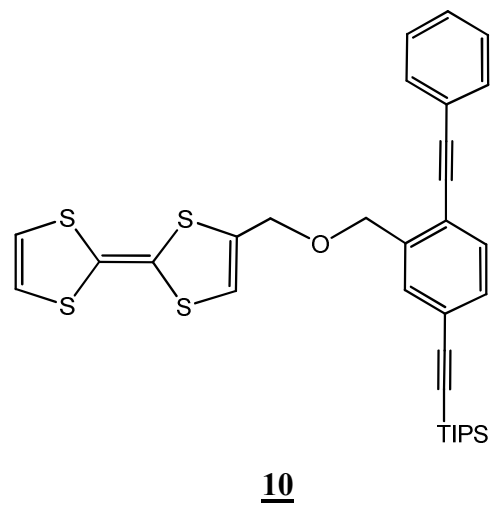
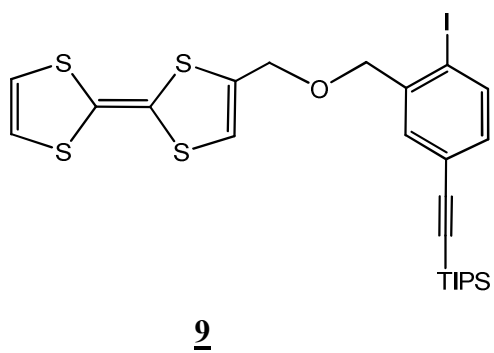
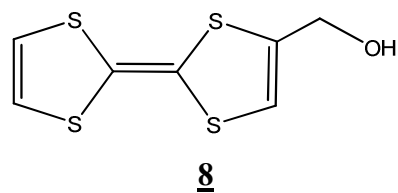
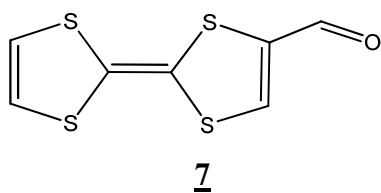
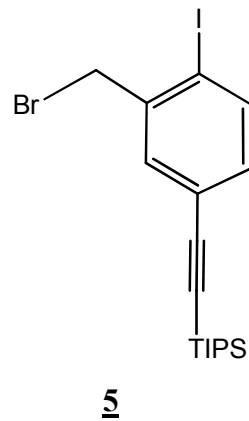
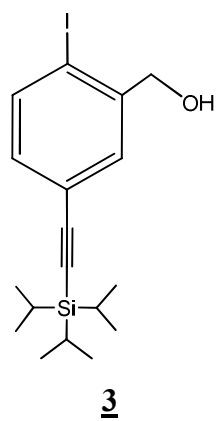
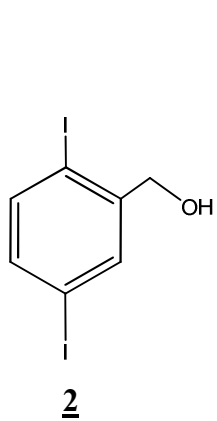
Bakalářská práce ověřila vhodnost syntézy „krok za krokem“ a zkušenosti z přípravy modelového dimeru budou využity k syntéze oligomerů s kotvicími skupinami.

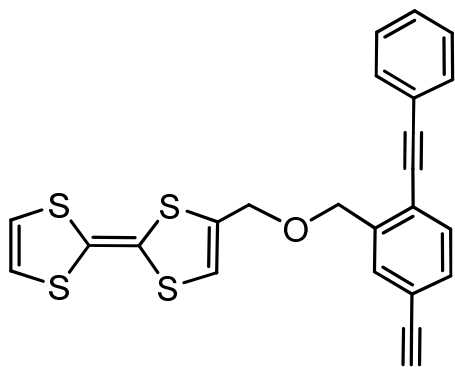
6. SEZNAM LITERATURY

1. Král V., Šotala J., Neuwirth P., Kejík Z., Záruba K., Martásek P.: *Chem. Listy* **2006**, *100*, 4.
2. Daniel M.-C., Astruc D.: *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
3. James D. K., Tour J. M.: *Top. Curr. Chem.* **2005**, *257*, 33.
4. Samley R.: *Tech. Rew.* **2001**, *104*, 86.
5. Slanina Z., Uhlík F., Lee S. L., Adamowicz L.: *J. Low. Temp. Phys.* **2003**, *131*, 1259.
6. Lhoták P., Stibor I.: *Molekulární design*, VŠCHT Praha 1997.
7. Raymo F. M. and Stoddart J. F., *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1643–1663.
8. Fang L., Olson M. A., Stoddart J. F., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 17—29.
9. Schukat G., Richter A. M., Fanghänel E.: *SulfurRep.* **1987**, *7*, 155.
10. Wudl, P., Smith, G. M., Hufnagel E. J.: *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1453.
11. Ferrari J., Copan D. O., Walatka V. Jr., Perlstein, J. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
12. Hansen T. K., Joergensen T., Stein P. C., Becher J.: *J. Org. Chem.* **1997**, *57*, 6403-6409.
13. Gasiorowski R., Joergensen T., Moeller J., Hnasen T. K., Pietraszkiewicz M., Becher J.: *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 568.
14. Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N.: *Tetrahedron Letters* **1975**, *16*, 4467–4470.
15. Chinchilla R., Nájera C.: *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
16. Ma D., Zang Y., Yao J., Wu S., Tao F.: *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12459–12467
17. Appel R.: *Angewandte Chemie Int. Ed. Eng.* **1975**, *14*, 801–811.
18. Garín J., Orduna J., Uriel S., Moore A. J., Bryce M. R., Wegener S., Yufit D. S., Howard J. A. K.: *Synthesis* **1994**, 489 – 493.

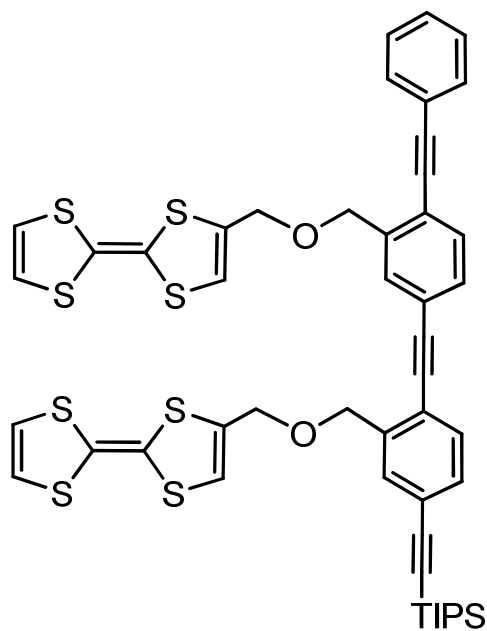
7. PŘÍLOHY

7.1. Seznam připravených látek

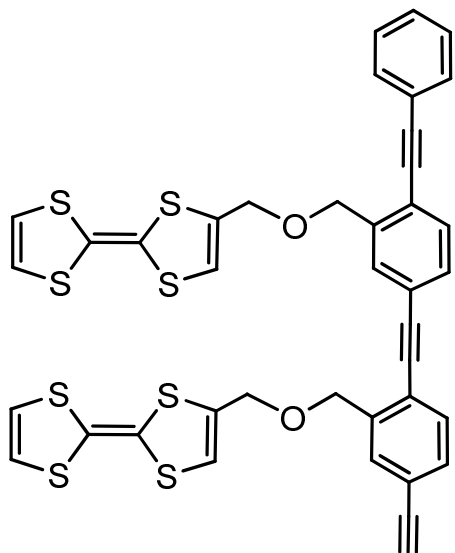




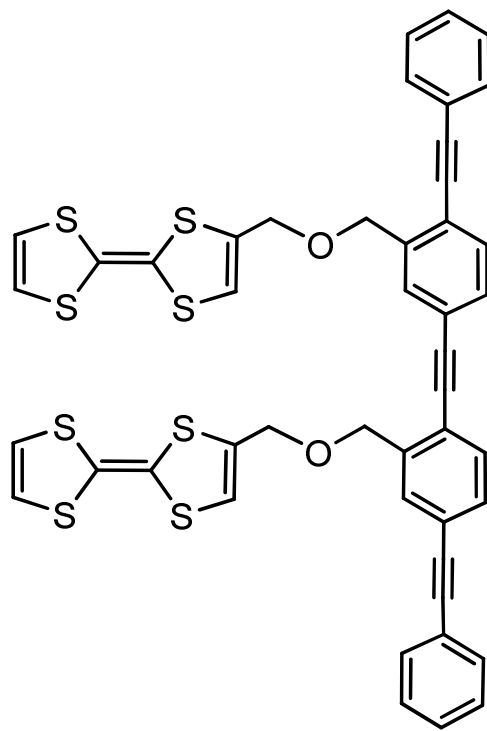
11



12



13



14