

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra organické a jaderné chemie



Bakalářská práce

STUDIUM PRINCIPŮ SAMOSKLADBY ŘÍZENÉ VZNIKEM
DONOR-AKCEPTOROVÝCH KOMPLEXŮ

The study of self-assembly governed by the formation of donor-acceptor complexes

Chemie v přírodních vědách

Praha 2010

Tomáš Warzecha

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

Prohlášení

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

Jsem si vědom 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 15. srpna 2010.

Podpis:.....

Poděkování

Rád bych poděkoval mému školiteli RNDr. Ivu Starému, CSc. za odborné vedení mé práce. Velký dík patří mému konzultantovi Ing. Martinu Bělohradskému, CSc. za mnoho rad, kterých se mi od něj dostalo a také za přívětivou a přátelskou atmosféru v laboratoři. Poděkování patří i celému osazenstvu laboratoře, konkrétně Ing. Šárce Lipnické, Bc. Blance Rejchrtové a Jiřímu Janouškovi.

Na závěr bych rád poděkoval své rodině za podporu, které si mi po dobu mého studia dostalo.

Souhrn

Studium principů samoskladby řízené vznikem donor-akceptorových komplexů.

Tato práce se zabývá syntézou 2-[(3-karboxyfenyl)ethynyl]benzoové kyseliny, která představuje zjednodušený model monodisperzních (*p*-fenylen)ethynylenových oligomerů funkcionalizovaných karboxylovými skupinami. Zmíněná dikarboxylová kyselina byla připravena pomocí Sonogashirova couplingu a poté byla převedena na serii diesterů reakcí s příslušnými alkoholy.

Teoretická část obsahuje stručný úvod do problematiky nanovědy a donor-akceptorních (D-A) interakcí. Jsou zde také popsány dvě nejčastěji používané syntetické reakce - Sonogashirův couplink a Steglichova esterifikace.

Experimentální činnost byla zaměřena na přípravu dimerní dikarboxylové kyseliny a její diestery s alkoholy obsahujícími elektronakceptorní skupiny. Připravené látky byly charakterizovány pomocí spektroskopických metod NMR, HS, IČ, UV/VIS, elementární složení bylo určeno pomocí HR HS a u krystalických produktů byly stanoveny body tání.

The study of self-assembly governed by the formation of donor-acceptor complexes

This work deals with the preparation of 2-[(3-carboxyphenyl)ethynyl]benzoic acid, which represents a simplified model of monodisperse (*p*-phenylene)ethynylene oligomers, functionalized by carboxylic groups. Such a dicarboxylic acid was synthesized via Sonogashira coupling and then taken over to a series of diesters with corresponding alcohols.

The theoretical part contains concise introduction to nanoscience, self assembly and donor – acceptor (D-A) interactions. The most frequently used synthetic reactions – Sonogashira coupling and Steglich esterification are described.

The experimental part deals with the preparation of dimeric dicarboxylic acid and corresponding esters with alcohols containing electronacceptor functional groups. The synthesized compounds were characterized by spectroscopic methods (NMR, MS, IR, UV/VIS) and elemental composition established by HR MS. Melting points were measured for crystalline compounds.

OBSAH:

1. Úvod.....	- 7 -
2. Teoretická část	- 8 -
2.1. Nanověda	- 8 -
2.2. Nevazebné interakce	- 9 -
2.2.1. π - π stacking interakce	- 10 -
2.2.2. Samoskladba	- 11 -
2.2.3. Interakce elektrondonorů a elektronakceptorů	- 12 -
2.3. Sonogashirova reakce	- 14 -
2.4. Steglichova esterifikace	- 15 -
2.5. Cíl práce	- 17 -
3. Výsledky a diskuze	- 18 -
3.1. Příprava komerčně nedostupných alkoholů	- 19 -
3.1.1. Příprava 6-hydroxymethyl-1,4-naftochinonu	- 19 -
3.1.2. Příprava funkcionalizovaného naftalendiimidu	- 20 -
3.1.3. Příprava dimerní dikyseliny	- 22 -
3.1.4. Příprava modelových dimerů	- 25 -
4. Experimentální část.....	- 32 -
4.1. Příprava jednotlivých látek	- 33 -
5. Závěr	- 42 -
6. Seznam literatury	- 43 -
7. Příloha.....	- 44 -
7.1. Seznam připravených látek	- 44 -

Symboly a zkratky

δ	chemický posun
AIBN	azobisisobutyronitril
d	dublet
DCC	<i>N,N'</i> -dicyklohexylkarbodiimid
DCM	dichlormethan
dd	dublet dubletu
ddd	dublet dublet dubletu
ddt	dublet dublet tripletu
DIPA	diisopropylamin
DMAP	4-dimethylaminopyridin
DMF	dimethylformamid
dq	dublet kvartetu
HS	hmotnostní spektrometrie
IČ	infračervená spektroskopie
<i>J</i>	interakční konstanta
l.t.	laboratorní teplota
m	multiplet
NMR	nukleární magnetická rezonance
q	kvartet
s	singlet
t	triplet
td	triplet dubletu
TBAF	tetrabutylamoniumfluorid
THF	tetrahydrofuran
TIPS	triisopropylsilylová chránicí skupina
TTF	tetrathiafulvalen
UV/VIS	ultrafialová/viditelná spektroskopie

1. Úvod

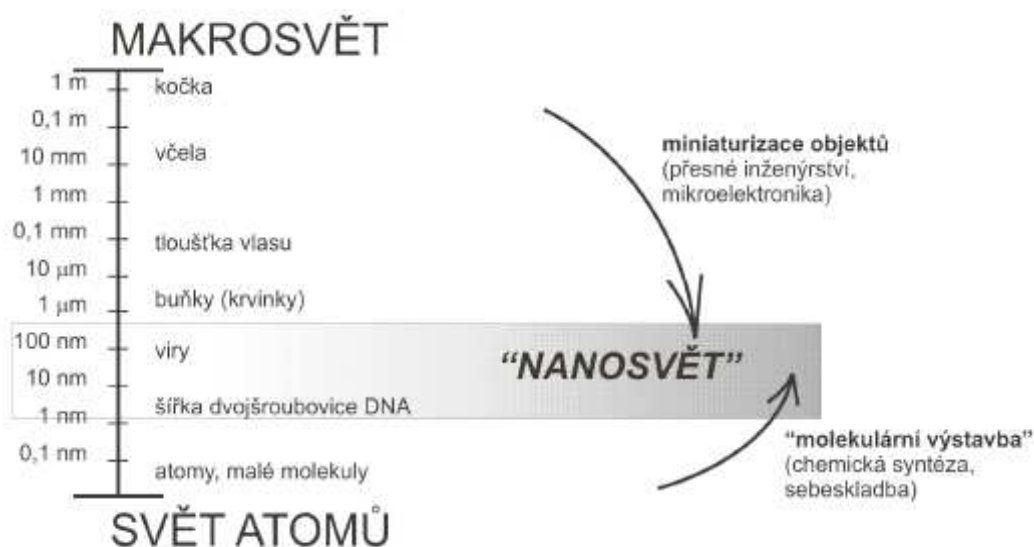
Předkládaná bakalářská práce se zabývá syntézou funkcionalizovaných oligo(*p*-fenylen)ethynylenových řetězců, které mohou najít uplatnění v nanosytémech jako molekulární vodiče. Takovéto vodiče se skládají ze dvou komplementárních řetězců spojených na základě nevazebných mezimolekulových interakcí mezi elektronově chudými (akceptorními) a elektronově bohatými (donorními) funkčními skupinami. Tato práce byla zaměřena na přípravu řetězců obsahující elektronově chudé funkční skupiny.

Byla navržena syntetická cesta, která vycházela ze dvou různých komerčně dostupných jodbenzoových kyselin, ze kterých byla několika kroky připravena dimerní dikarboxylová kyselina. Steglicovou esterifikací této dimerní dikyseliny byly připraveny příslušné estery – modelové dimery obsahující elektronakceptorní funkce.

2. Teoretická část

2.1. Nanověda

Nanověda je obor zabývající se částicemi a systémy, které mají alespoň jeden rozměr na úrovni nanometrů (obvykle 1–100 nm, Obrázek 1)^{1,2}. Cílem je porozumění vlastnostem takovýchto systémů a jejich vývoj, příprava a využití.



Obrázek 1

Základy této nové vědní disciplíny položil americký vědec, fyzik a laureát Nobelovy ceny Richard Feynman ve své přednášce „*There's Plenty of Room at the Bottom*“ („Tam dole je spousta místa“). Nastínil v ní možnost kopírování a využívání přírodních procesů při tvorbě funkčních systémů, které by bylo možné aplikovat v běžném životě. Větší rozvoj nanovědy nastal teprve po objevu skenovacího tunelového mikroskopu (Scanning Tunnelling Microscope, STM) a mikroskopu atomových sil (Atomic Force Microscopy, AFM), umožňujících studium nanosystémů.

Protože vlastnosti látek vycházejí do jisté míry také z velikostí částic, z nichž jsou složeny, mají nanomateriály vlastnosti, které se liší od běžných materiálů makrosvěta. Rozdílná je viskozita, bod tání, schopnost adsorpce vody na povrchu, spektrální nebo optické a jiné vlastnosti. U tak malých rozměrů se ve zvýšené míře uplatňují spíše kvantové zákony, atomární síly a vlnový charakter částic než zákonitosti a procesy, které probíhají u částic s většími rozměry.

K přípravě a syntéze nových nanomateriálů a nanočástic je možno přistupovat dvěma cestami. První je cesta typu „top-down“ („shora-dolů“). Metoda, při níž se z větších makročásteček mechanickým opracováním (řez, částicové obrábění apod.) stávají částice, jež už odpovídají definovaným podmínkám pro nanomateriály.

Druhá cesta se nazývá „bottom-up“ („zdola-nahoru“). Základní částice hmoty jako atomy a molekuly jsou při využití této metody organizovaně spojovány pomocí chemických reakcí a intermolekulárních ne vazebných sil do větších celků (v budoucnosti patrně upřednostňovaný postup).

Využití nanočástic je velice bohaté. V biomedicině se jedná například o cílený transport léčiv, výrobu biokompatibilních nanosenzorů pro nedestruktivní diagnostiku, chirurgii v nanoměřítku nebo využití respirocytů a mikropožíračů. V molekulární elektronice je snaha o zhotovení paměťových obvodů s větší kapacitou nebo zvýšení výkonnosti jiných elektronických a energetických systémů.

2.2. Nevazebné interakce

Nevazebné interakce jsou důsledkem skutečnosti, že molekuly nejsou zcela inertní částice. Tyto interakce mají vliv na fyzikální vlastnosti látek jako je zvýšení teplot varu a tání. Rozdělují se na van der Waalsovy síly a vodíkové vazby^{3,4}.

Van der Waalsovy síly mají povahu přitažlivých i odpuzivých sil. Existují tři typy:

Coulombické síly – působí mezi částicemi s permanentním elektrickým dipólem. Stejně nabitě konce částic se odpuzují, opačně nabitě se přitahují.

Induktivní síly – trvale polarizovaná molekula vyvolává deformaci elektronového oblaku jiné molekuly a vznik indukovaného dipólového momentu.

Disperzní síly – projevují se v případě nesymetrického rozložení elektronové hustoty na atomu. Tento okamžitý přechodný dipólový moment indukuje dipól na sousedním atomu.

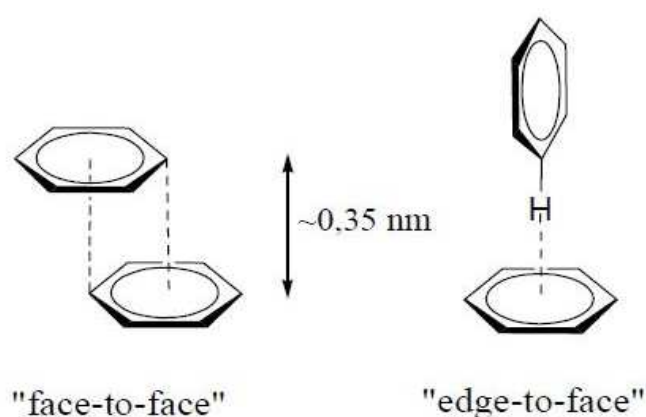
Vodíkové vazby jsou interakce mezi atomem vodíku, který je kovalentně vázaný k jednomu atomu, a dalším atomem. Atom vodíku je umístěn mezi těmito atomy, kde plní úlohu můstku⁴. Mohou být intermolekulárního nebo intramolekulárního typu. Kovalentní vazba s elektronegativním atomem způsobuje podhalení vodíkového jádra.

Vzniklý permanentní dipól, s kladným nábojem na vodíku, interaguje s volným elektronovým párem dalšího atomu. Vodíkové můstky hrají důležitou roli v biochemických procesech jako je párování bází DNA, funkce enzymů apod.

2.2.1. π - π stacking interakce

π - π stacking interakce jsou slabé ne vazebné mezimolekulární vazby (energie do $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Uplatňují se při interakcích aromatických systémů, u nichž se může uplatnit tvorba dimerních komplexů či agregace pomocí π - π interakcí³ (Obr. 2).

Vzájemné působení dvou aromatických systémů probíhá způsobem plocha-plocha (face-to-face) nebo plocha-hrana (face-to-edge). První způsob je preferován ve vodných roztocích, ve kterých dochází k uplatnění hydrofobních efektů. Způsob plocha-hrana je častý v krystalické mřížce aromátů (benzen, naftalen, anthracen) a v biomolekulách (aminokyseliny, proteiny). Jedná se prakticky o C-H... π interakci, tedy o zvláštní druh slabé vodíkové vazby vzniklé mezi vodíkovým atomem a π -elektronovým systémem aromátu nebo násobné vazby⁴. Molekuly jsou navzájem orientovány do geometrie písmene T, v této poloze dochází k největšímu překrytu orbitalů C-H vazby s π -elektronovým systémem (Obr. 3). Sílu vazby podporuje zvýšená elektronová hustota na aromatickém jádře.



Obrázek 2

Velikost π - π interakce ovlivňuje kromě elektrostatických a disperzních sil také volba rozpouštědla. Nejvhodnější je použití uhlovodíkových nebo chlorovaných rozpouštědel. Nejméně vhodná jsou rozpouštědla oxygenovaná (THF, dioxan), která způsobují interakce nevazebných elektronových párů kyslíkových atomů s molekulami akceptorů.

2.2.2. Samoskladba

Samoskladba je termín používaný pro popis procesů, při kterých se původně neuspořádané entity samovolně skládají do vyšších celků, a to bez působení vnějších vlivů. Složité struktury vznikají touto cestou s vysokou účinností a s menším počtem kroků, než při použití klasické syntézy³.

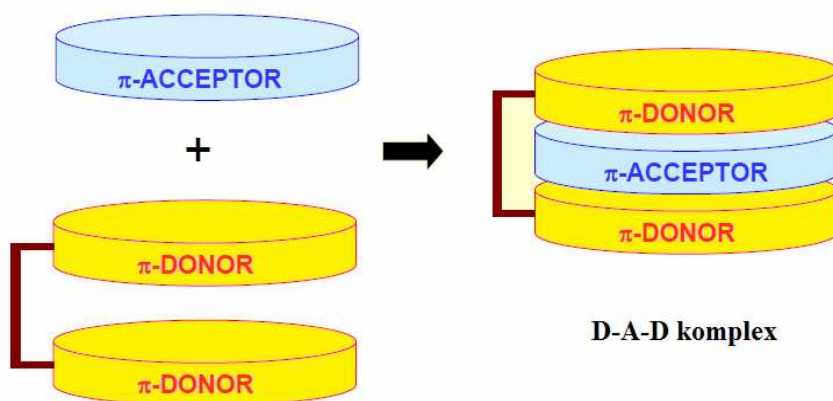
Jednoduché látky při uplatnění samoskladby spontánně vytvářejí vyšší organizované struktury, které jsou spojeny pomocí slabých nekovalentních intermolekulárních vazeb (vodíkové vazby, koordinace kovu, hydrofobní síly, van der Waalsovy síly, π - π interakce a elektrostatické síly). Spojením jednodušších částic do většího celku dochází ke snížení entropie, což je pro systém jako takový nevýhodné. K samovolnému uspořádání dojde tehdy, je-li entropický příspěvek kompenzován entalpickým příspěvkem vzniklých nekovalentních vazeb. Energie jednotlivé interakce ovšem nepostačuje k vyrovnání entropické změny. Pokud se ovšem uplatní více takovýchto interakcí, je entropická změna již dostatečně kompenzována entalpií a dochází k samovolnému vzniku velkých organizovaných struktur a tedy ke vzniku požadované supramolekuly.

V organické syntéze se při přípravě samoskladebných systémů využívá například koordinačních vlastností kationtů kovů a jejich ligandů nebo vlastností vodíkových vazeb. Kationty kovů poskytují definovanou geometrii svého koordinačního okolí s možností změny na základě různých oxidačních stavů, různé síly vazeb, rozdílných chemických a fotochemických vlastností. Mohou také způsobit tzv. templátový efekt, kdy reaktanty jsou vhodně uspořádány v koordinační sféře kovu. Některé reakce bez přítomnosti templátu neprobíhají vůbec nebo probíhají v malých výtěžcích a za horších podmínek. Vodíkové vazby jsou pro konstrukci

samoskladebných systémů ceněny pro svou směrovost a vysokou selektivitu. Využívají se jako kontrolory syntetických systémů v pevném stavu.

2.2.3. Interakce elektrondonorů a elektronakceptorů

Při tomto typu interakce vzniká donor-akceptorová vazba (D-A vazba), nazývaná také dativní nebo koordinační. Od klasické kovalentní vazby se liší způsobem vzniku a silou. Probíhá mezi elektronově bohatými částicemi (donory), které mají vysokoležící HOMO orbital a částicemi elektronově chudými (akceptory), které mají nízkoležící LUMO orbital³ (Obr. 4).



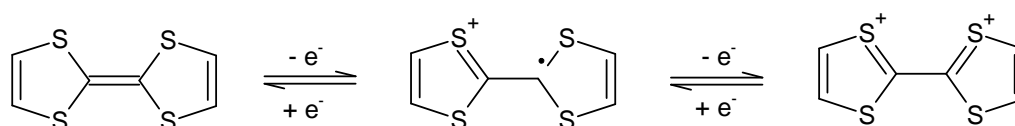
Obrázek 3

Podle Lewisovy teorie kyselin a zásad jsou akceptory Lewisovy kyseliny a donory Lewisovy zásady. Na interakce mezi donory a akceptory lze proto nahlížet jako na acidobazický děj. Donor poskytuje svůj elektronový pár akceptoru, který jej přijímá do svého prázdného orbitalu, dochází tak k přenosu elektronové hustoty z donoru na akceptor a k vzniku nového molekulárního elektrondonor-akceptorového komplexu (EDA), tzv. charge-transfer komplexu. Sílu vazby určují vlastnosti donorů a akceptorů.

Jelikož při absorpci elektromagnetického záření směsí donorů a akceptorů přechází elektron z obsazeného vazebného orbitalu do neobsazeného antivazebného orbitalu partnera, je v UV/VIS spektrech pozorován vznik nového absorpčního pásu, tzv. charge transfer pásu, který není přítomen ve spektrech původních látek. Tento absorpční pás je obvykle velice široký, což je způsobeno tím, že komplex může v roztoku zaujímat různé geometrie, které se navzájem liší hodnotami excitačních

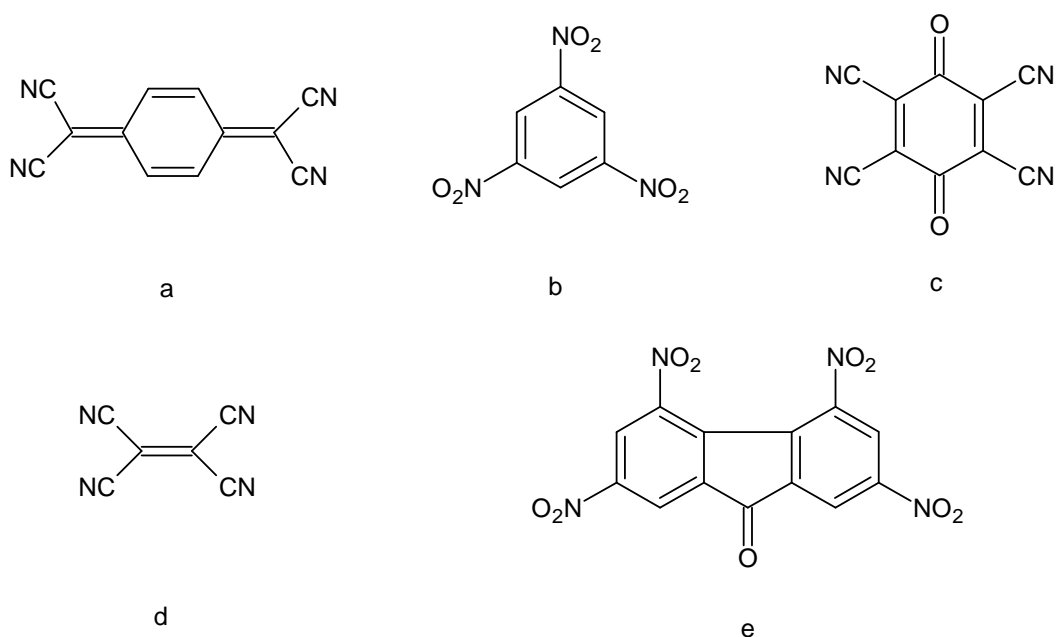
energií. UV/VIS spektroskopie se proto využívá jako účinné metody k prokázání přítomnosti těchto komplexů.

Účinnými donory jsou látky s volnými elektronovými páry, např. látky obsahující prvky 5. a 6. hlavní skupiny periodické tabulky, CO, NO, CN⁻ či molekuly s d⁰-elektrony. Často používaným donorem je tetrathiafulvalen (TTF), který je elektronově bohatý a dvouelektronovou oxidací tvoří dikation přes stádium radikál-kationtu (Obr. 5).



Obrázek 4

Dobrymi akceptory jsou atomy 3. hlavní skupiny periodické tabulky, molekuly s prázdnými antivazebnými orbitaly a aromáty obsahující elektronakceptorní skupiny (Obr. 6).



Obrázek 5 Příklady známých elektronakceptorních molekul

Nejstudovanějším a nejpoužívanějším je tetrakyanochinodimethan⁷ (TCNQ, Obr. 6a), který se připravuje kondenzací 1,4-cyklohexandionu s dinitrilem malonové kyseliny a následnou dehydrogenací pomocí NBS nebo Br₂ v pyridinu⁸. Tvoří

jednodimenzionální řetězce anionradikálových komplexů s čelně uspořádanými skupinami TCNQ. V roce 1973 byl pozorován vznik silného komplexu přenosu náboje TTF/TCNQ v poměru 1:1⁹. Ten krystalizuje v podobě jednodimenzionálního polymerního řetězce složeného z oddělených bloků molekul TTF a TCNQ, podél kterých dochází k přenosu elektronu.

Donor-akceptorové interakce a EDA komplexy se uplatňují v organické syntéze složitých molekul založených na bázi rotaxanů a katenanů, v molekulární elektronice a při konstrukci molekulárních strojů.

2.3. Sonogashirova reakce

Tato reakce byla poprvé publikována v roce 1975 japonskými vědci K. Sonogashirou, Y. Tohdou a N. Hagiharou¹⁰. Jedná se o reakci terminálních alkynů s aryl nebo vinylhalogenidy za katalýzy komplexy palladia a kokatalýzy halogenidy mědi v přítomnosti báze (aminu). Patří mezi důležité metody tvorby vazby uhlík-uhlík. Reakce probíhá formou cross-couplingu. (Schéma 1) Sonogashirova reakce nachází díky své jednoduchosti a obecné použitelnosti velké uplatnění v organické syntéze, při přípravě farmaceutických preparátů nebo v molekulární elektronice.

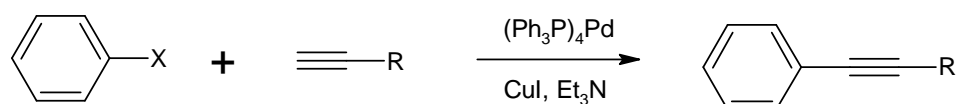


Schéma 1 Souhrnná rovnice Sonogashirova kaplinku

Ač je tato reakce známa již 35 let, není její mechanismus (Schéma 2) dodnes plně popsán. Předpokládá se, že zahrnuje dva cykly: cyklus palladia a cyklus mědi¹¹. Tyto cykly jsou propojeny a meziprodukty jednoho cyklu vstupují jako reaktanty do druhého cyklu. Komplex nulmocného palladia, nejčastěji tetrakis(trifenylfosfin)palladium, se ve svém cyklu oxidativně aduje na aryl nebo vinylhalogenid, čímž vzniká palladnatý komplex. Tento komplex vstupuje jako jeden z reaktantů do cyklu mědi, kde dochází k transmetalaci acetylidu měďného, který vznikl reakcí terminálního alkynu a halogenidu měďného v přítomnosti báze (aminu). Následuje trans/cis izomerace palladného komplexu. Posledním krokem je reduktivní

eliminace za vzniku produktu couplingu a regenerace komplexu palladia(0). Rychlost určujícím krokem celého mechanismu je transmetalace acetylidu měďného na komplex palladia(0).

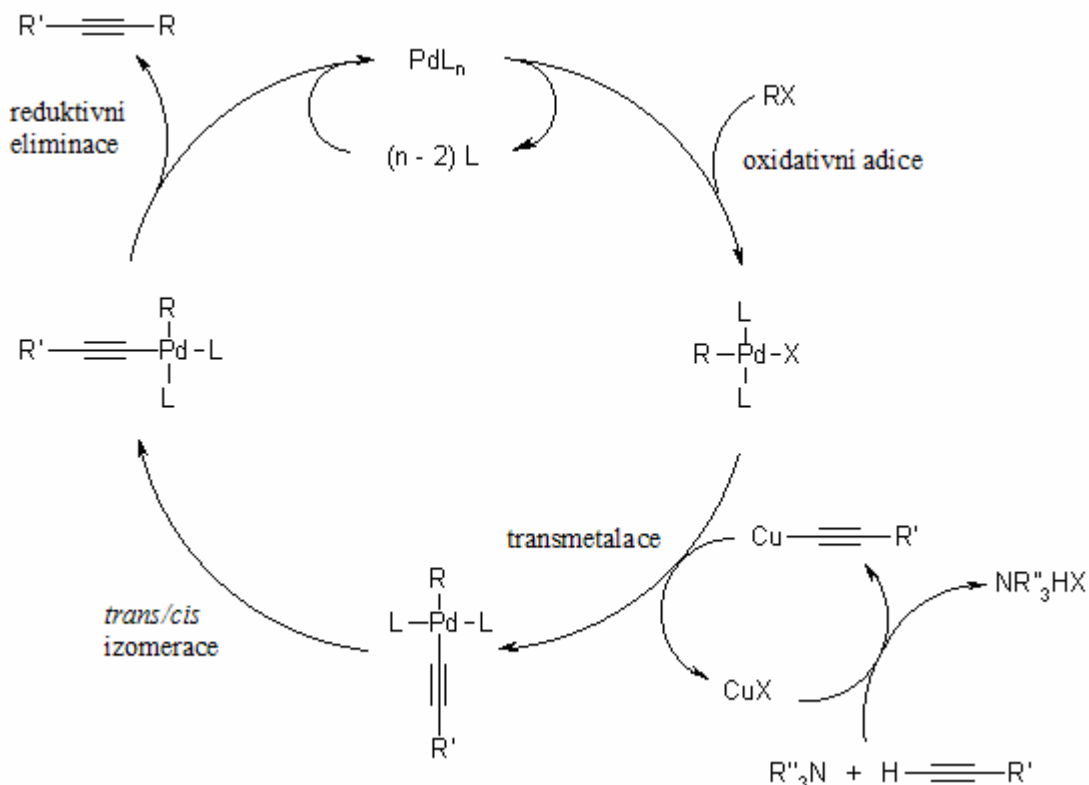


Schéma 2 Schéma reakčního mechanismu Sonogashirovy reakce

Reakce probíhá za laboratorní teploty v rozmezí několika desítek minut až hodin a vykazuje velmi dobré výtěžky. Je ovšem třeba ji provádět pod inertní atmosférou a všechna rozpouštědla předem zbavit rozpuštěného kyslíku. Reakci také znesnadňuje přítomnost elektrondonorních skupin na arylhalogenidu, elektronakceptorní skupiny reakci podporují.

2.4. Steglichova esterifikace

Reakce byla poprvé popsána německým chemikem Wolfgangem Steglichem v roce 1978¹². Jedná se o esterifikaci v přítomnosti N,N' -dicyklohexylkarbodiimidu

(DCC) jako kondenzačního činidla a 4-dimethylaminopyridinu (DMAP) jako katalyzátoru (Schéma 3).

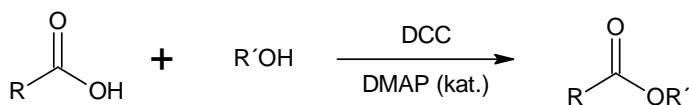


Schéma 3 Souhrnná rovnice Steglichovy esterifikace

Reakce probíhá za mírných podmínek při laboratorní teplotě v suchém dichlormethanu. Nejdříve je kyselina atakována volným elektronovým párem dusíku z DCC a vytváří se meziprodukt *O*-acylisomočovina (Schéma 4).

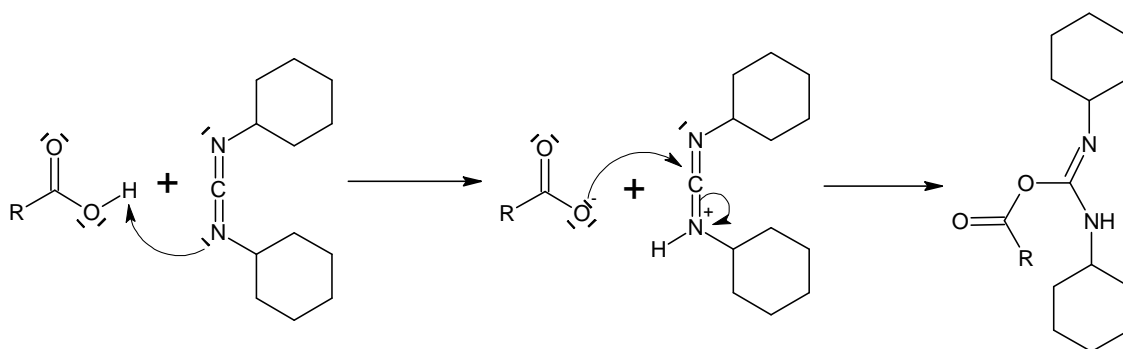


Schéma 4

Alkohol atakuje aktivovanou karboxylovou skupinu v *O*-acylisomočovině a po odštěpení stabilní molekuly *N,N'*-dicyklohexylmočoviny (DHU) vzniká ester (Schéma 5).

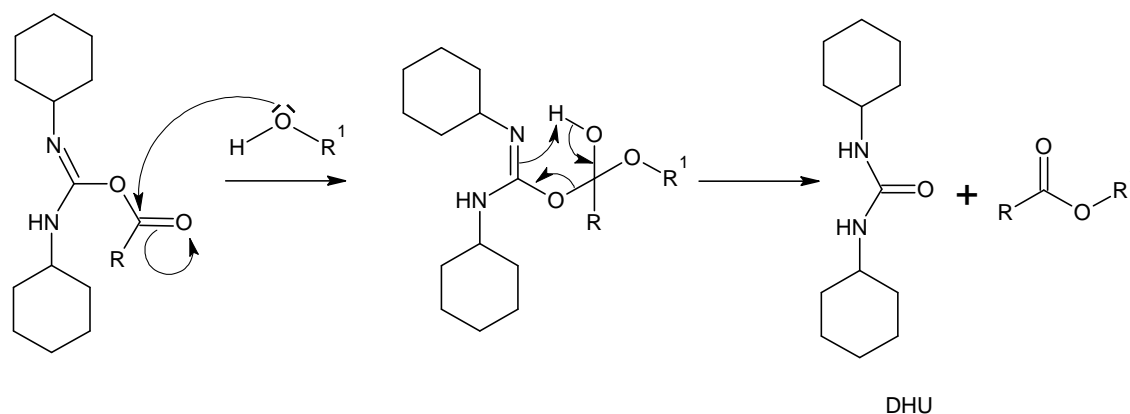
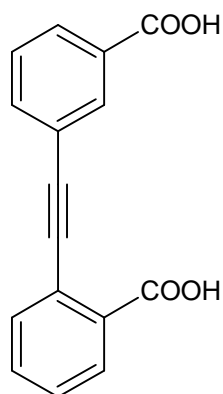


Schéma 5

Reakce s alkoholy provedená tímto způsobem je ale pomalá a poskytuje nízké výtěžky. Katalyzuje se proto přidáním asi 5 mol% DMAP.

2.5. Cíl práce

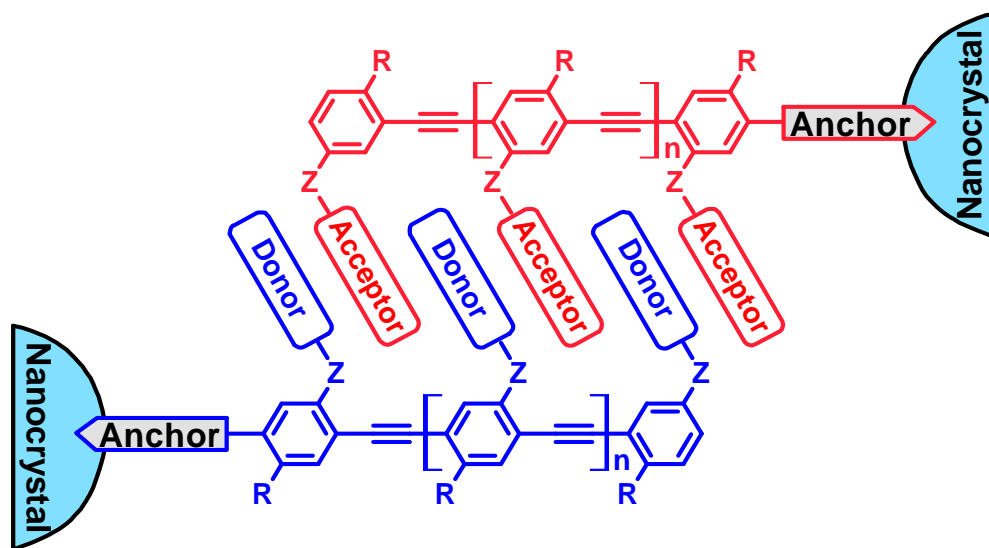
Cílem této práce bylo připravit řadu modelových dimerů s elektronakceptorními funkčními skupinami. pomocí Sonogashirovy reakce 2-[(3-karboxyfenyl)ethynyl]benzoovou kyselinu **13** a k ní připojit Steglichovou esterifikací různé elektronakceptorní funkční skupiny. Takto připravené modelové molekuly charakterizovat pomocí spektroskopických metod NMR, HS, UV/VIS a IČ.



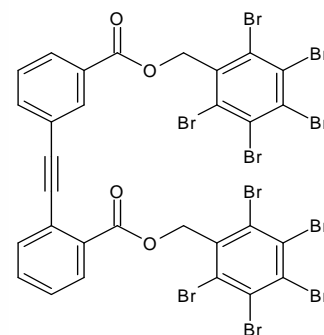
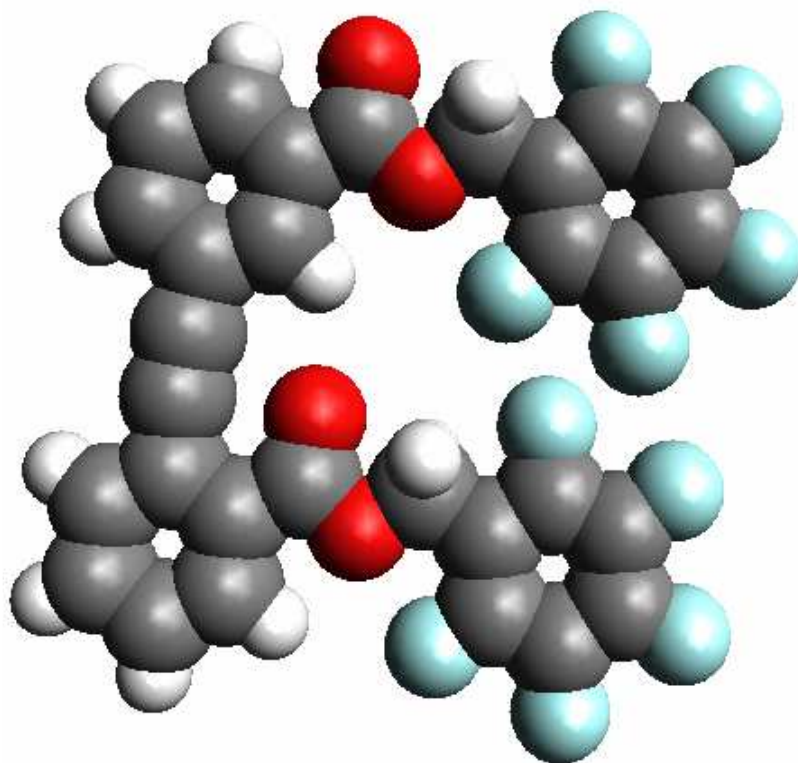
13

3. Výsledky a diskuze

Projekt syntézy oligo(*p*-fenylen)ethynylenových oligomerních řetězců, kterým se zabývá skupina Dr. Iva Starého na ÚOCHB AV ČR, je inspirován molekulami DNA. Cukernofosfátová kostra by měla být nahrazena řetězcem z fenylenethynylenových jednotek a jako záměna za nukleové báze by měly být použity elektrondonorní a elektronakceptorní skupiny. Na rozdíl od DNA by měly být tyto komplementární řetězce navzájem spojeny slabými intermolekulárními silami na bázi D-A interakce (Obr. 6). Mým úkolem v rámci uvedeného projektu bylo připravit krátké *p*-fenylenethynylenové jednotky nesoucí elektronakceptorní funkční skupiny. Byla proto připravena a charakterizována dimerní dikarboxylová kyselina, která byla využita jako základní řetězec pro syntézu molekul obsahující tyto funkční skupiny (Obr 7).



Obrázek 6



14

Obrázek 7 Trojrozměrný model připravené látky **14**

3.1. Příprava komerčně nedostupných alkoholů

3.1.1. Příprava 6-hydroxymethyl-1,4-naftochinonu

6-(Hydroxymethyl)-1,4-naftochinon **3** byl připraven podle literatury^{13,14}. Nejprve byl Diels-Alderovou reakcí z komerčního naftochinonu a isoprenu a následnou oxidací připraven 6-methyl-1,4-naftochinon **1** (Schéma 5).

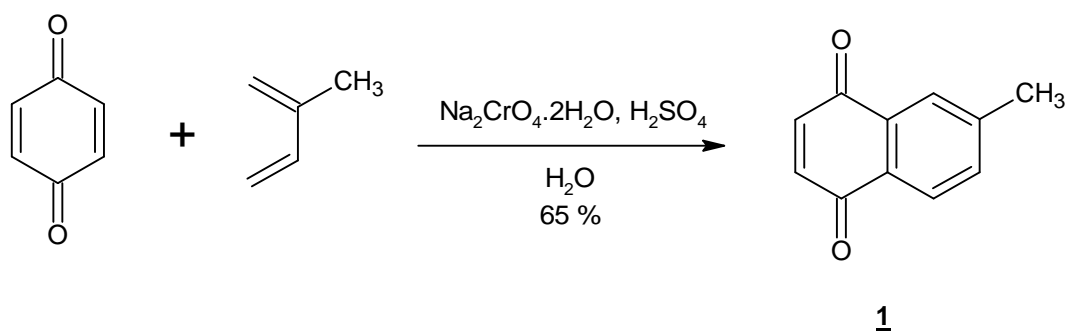


Schéma 5

Reakcí látky **1** s *N*-bromsukcinimidem byl radikálovou bromací získán 6-(brommethyl)-1,4-naftochinon **2** (Schéma 6).

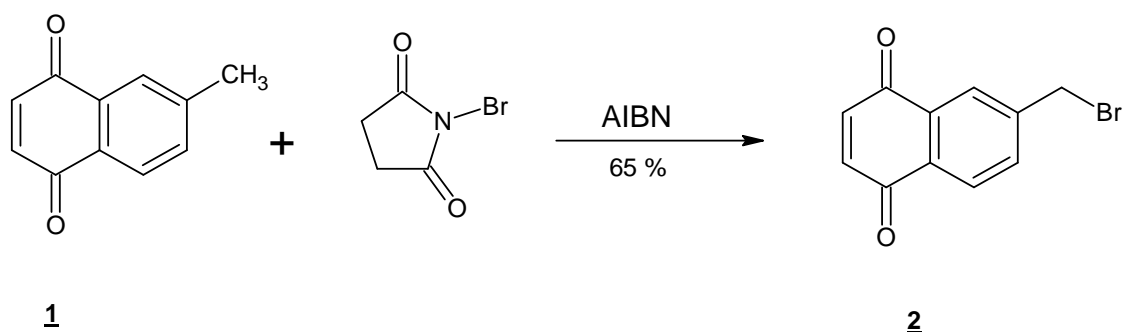


Schéma 6

6-(Brommethyl)-1,4-naftochinon **2** byl rozpuštěn ve směsi 1,4-dioxan – voda a za varu byla brommethylová skupina hydrolyzována za vzniku 6-(hydroxymethyl)-1,4-naftochinonu **3** (Schéma 7).

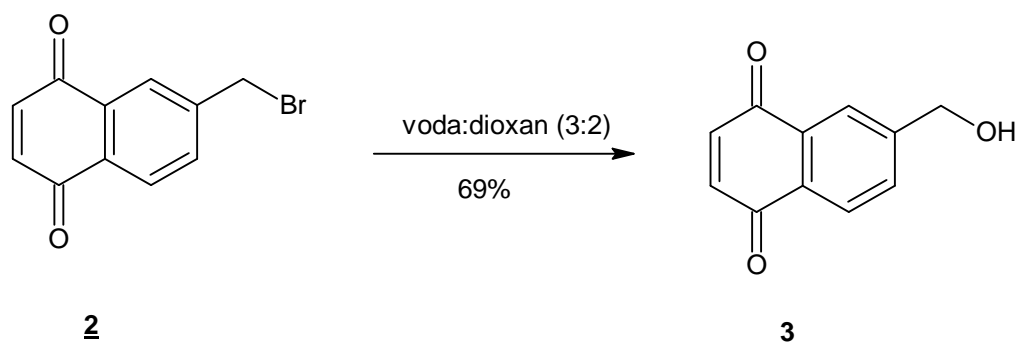


Schéma 7

3.1.2. Příprava funkcionalizovaného naftalendiimidu

Funkcionalizovaný naftalendiimid **5** byl připraven podle postupu Ing. Václava Dekoje z ÚOCHB AV ČR ve dvou krocích bez charakterizace meziproduktu **4**. V prvním kroku byl v reakční kyvetě smíchán 1,4,5,8-naftalentetrakarboxydianhydrid s *n*-butylaminem a triethylaminem ve směsi rozpouštědel. Reakce byla provedena v mikrovlnném reaktoru při 150 °C v průběhu 15 minut. (Schéma 8)

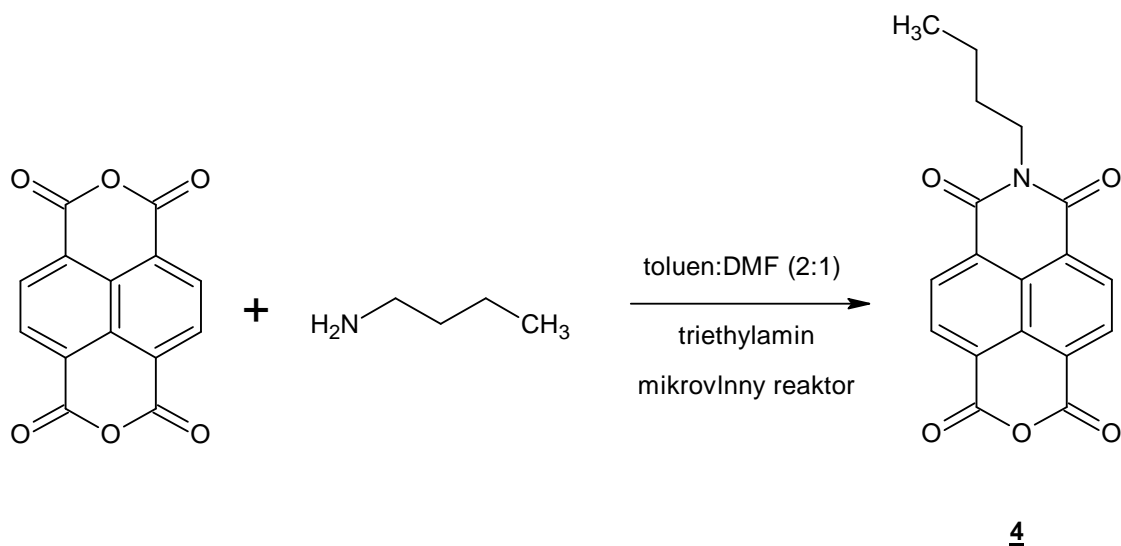


Schéma 8

V druhém kroku byl k reakční směsi přidán hydroxyethylamin. Reakce byla opět provedena v mikrovlnném reaktoru při 150 °C v průběhu 10 min (Schéma 9).

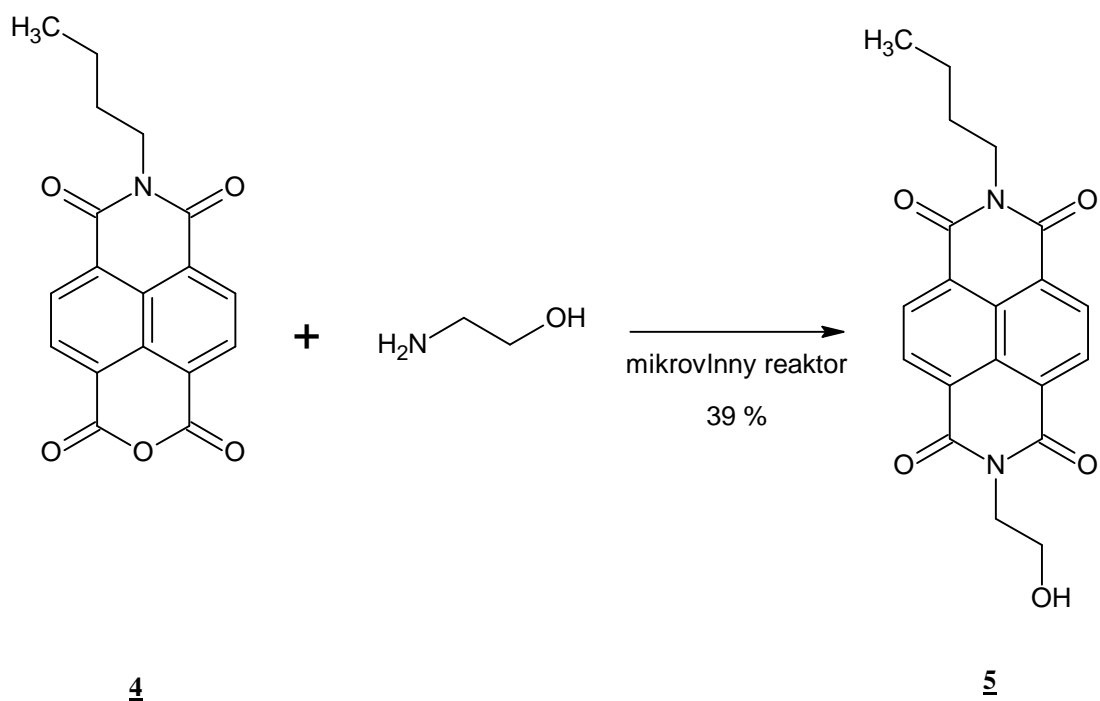


Schéma 9

3.1.3. Příprava dimerní dikyseliny

Pro syntézu dimerní dikyseliny **13** byly jako základní stavební jednotky použity komerčně dostupné *ortho*- a *meta*-jodbenzoové kyseliny. Tyto kyseliny byly pomocí thionylchloridu převedeny na příslušné chloridy kyselin **6**, **7**, které nebyly charakterizovány (Schéma 10).

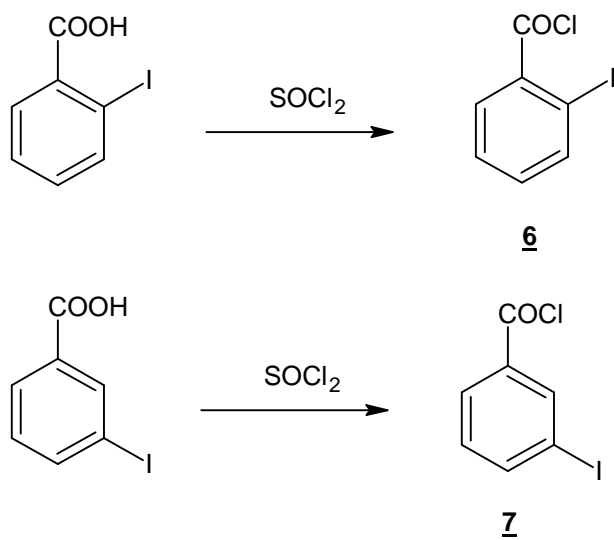
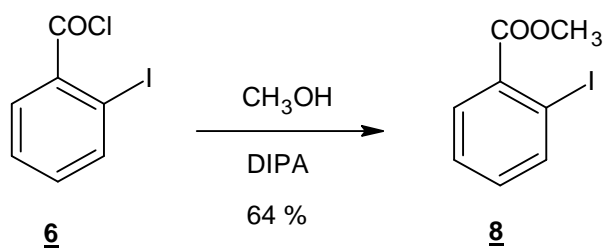


Schéma 10

Nezreagovaný thionylchlorid byl z reakčních směsí odpařen. Substituční reakcí chloridů s absolutizovaným methanolem v přítomnosti DIPA byly získány methylestery kyselin **8** a **9** (Schéma 11).



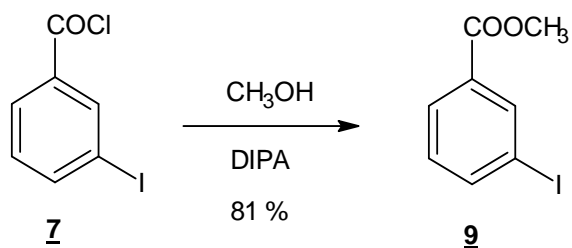


Schéma 11

Sonogashirovou reakcí látky **9** s (triisopropylsilyl)acetylenem v přítomnosti DIPA jako báze, byla získána látka **10**, u níž byla v dalším kroku odstraněna chránící triisopropylsilylová skupina pomocí tetrabutylamonium-fluoridu (TBAF) za vzniku terminálního acetylenu **11** (Schéma 12).

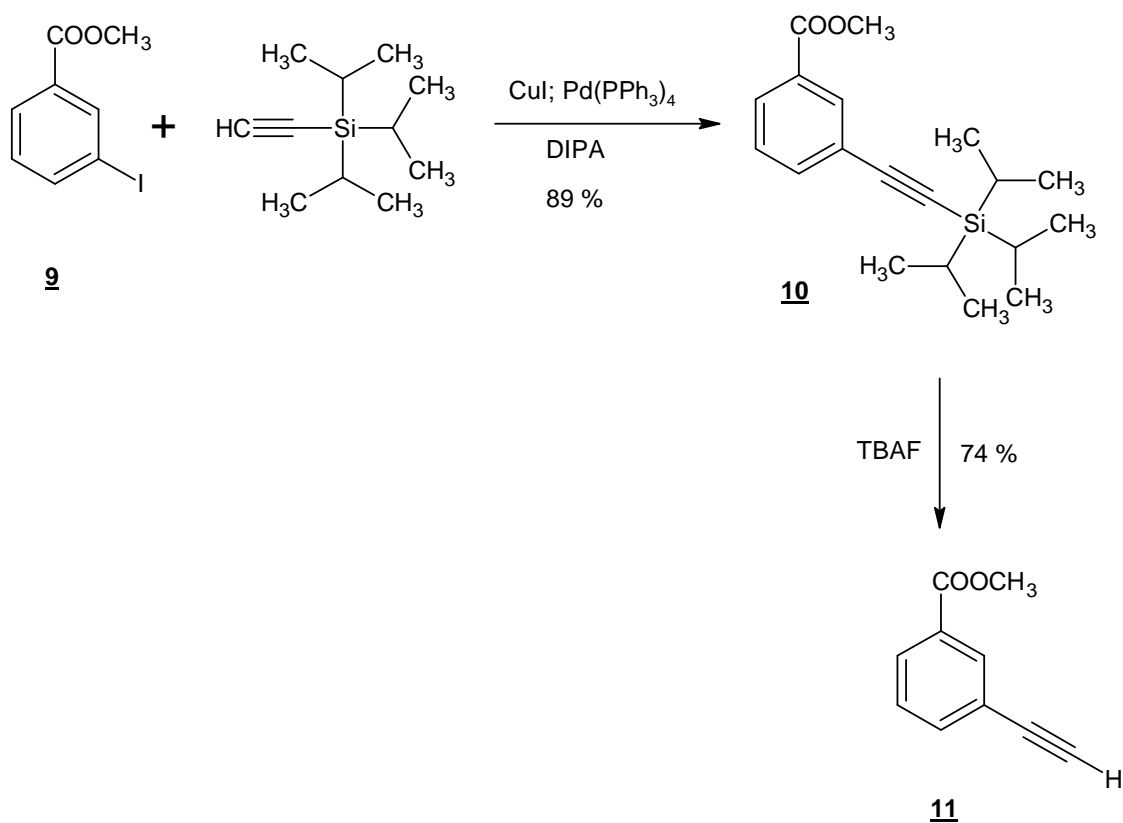


Schéma 12

Dimerní ester **12** byl získán Sonogashirovou reakcí terminálního acetylenu **11** s methylesterem kyseliny 2-jodbenzoové **8** (Schéma 13).

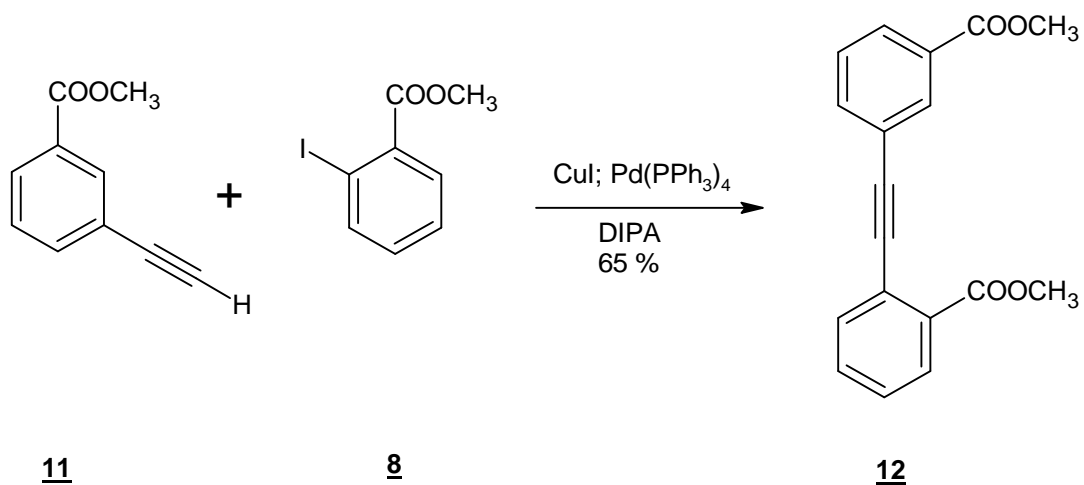


Schéma 13

Dimerní dikarboxylová kyselina **13** byla připravena hydrolyzou esteru **12** pomocí *tert*-butoxidu draselného ve vodném prostředí¹⁶ (Schéma 14).

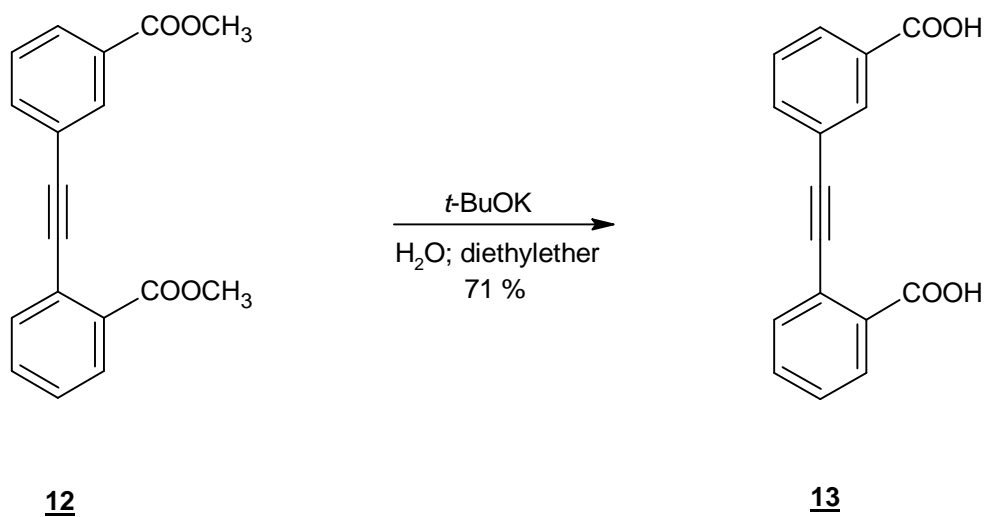


Schéma 14

3.1.4. Příprava modelových dimerů

Diestery **14**, **15**, **16**, **17**, byly připraveny stejným postupem z dikyseliny **13** v přítomnosti alkoholu, DCC a katalytického množství DMAP v suchém DCM (Schéma 15-18)

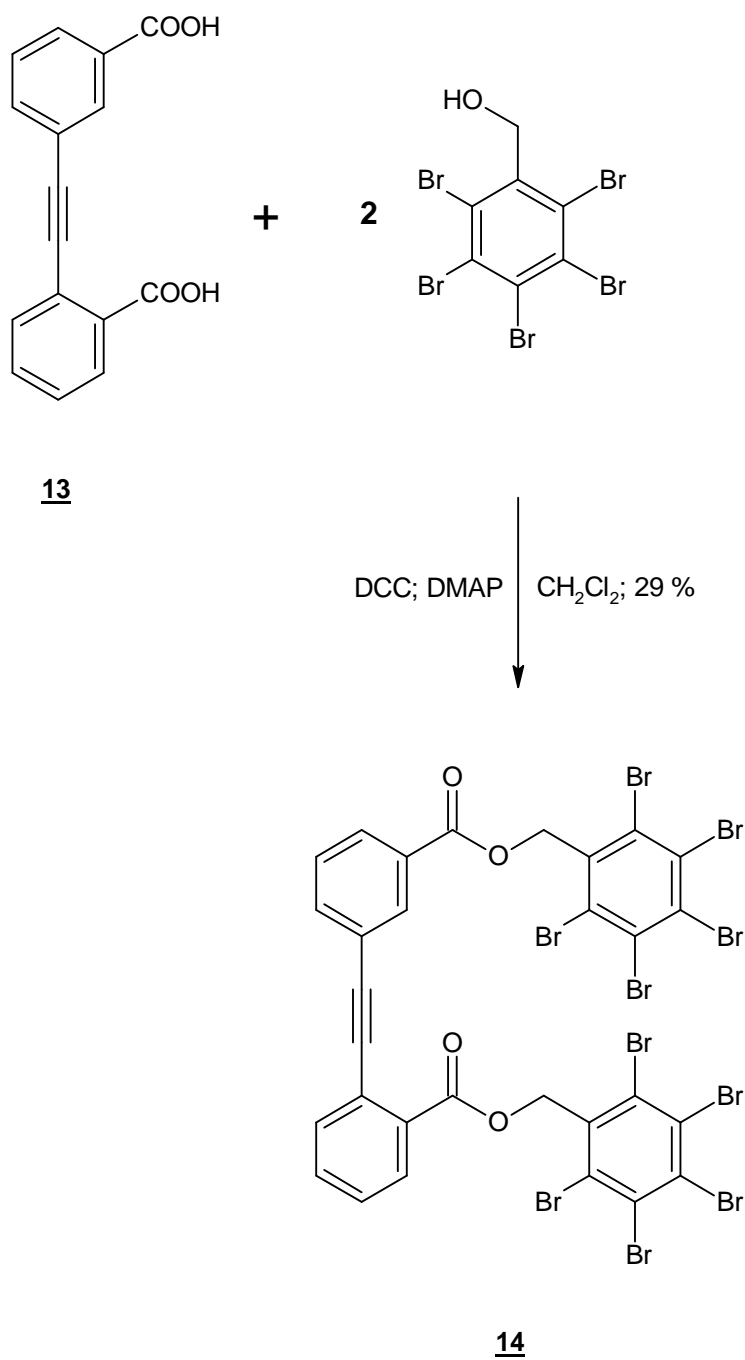


Schéma 15

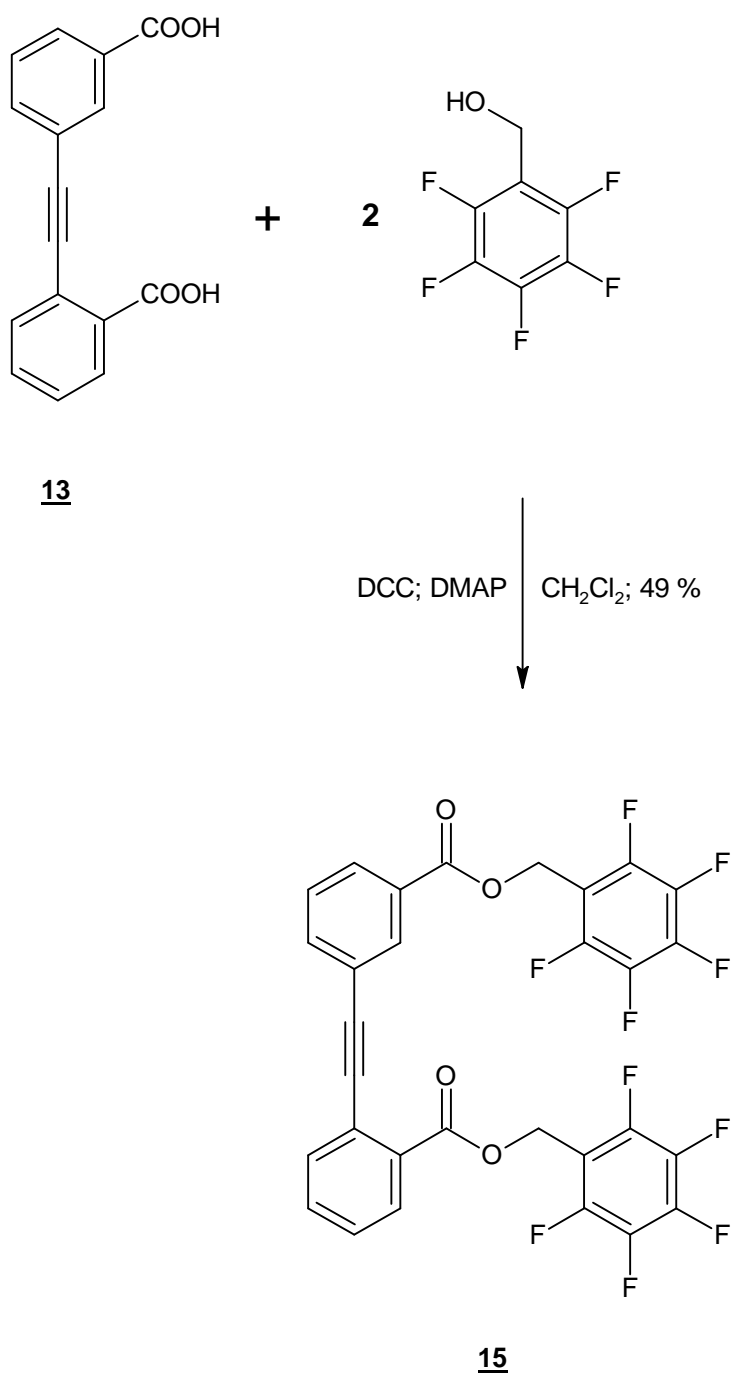


Schéma 16

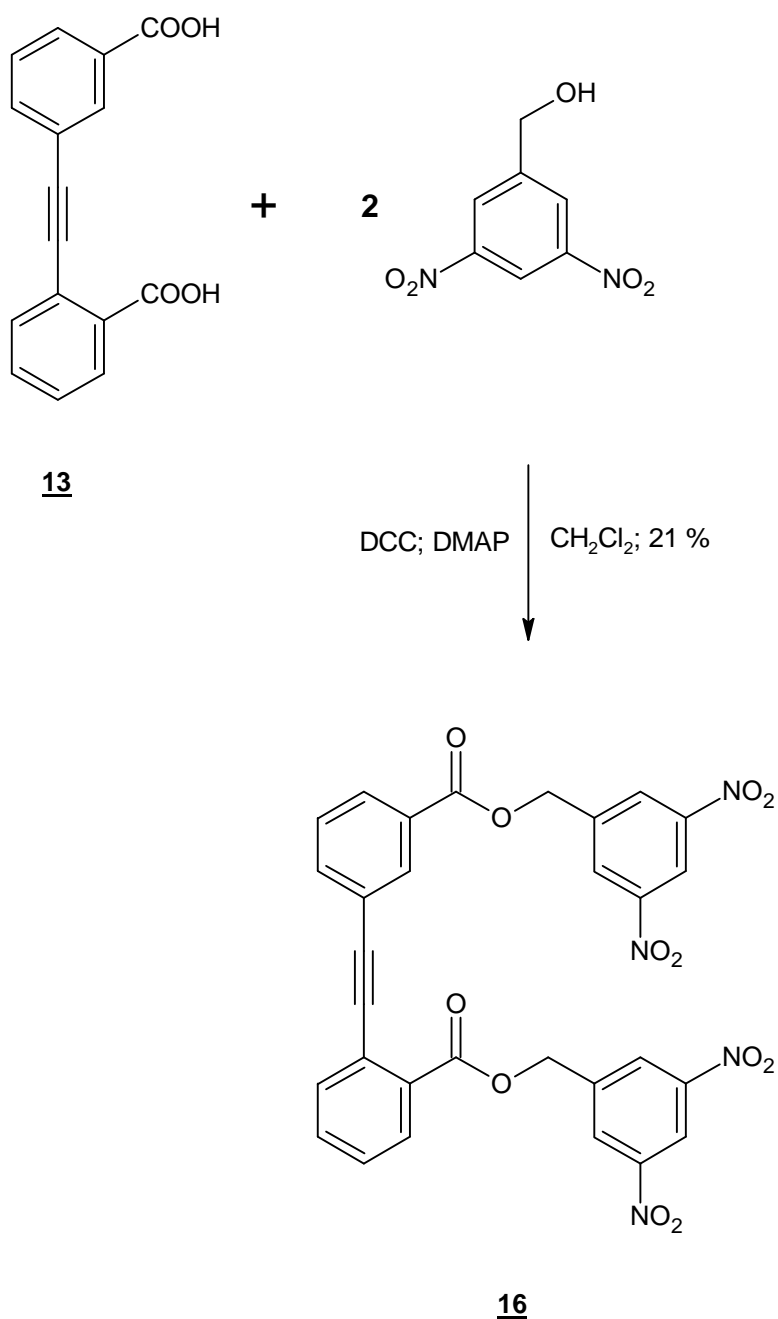


Schéma 17

Látku **17** se i přes opakování chromatografických postupů, včetně preparativní tenké vrstvy, nepodařilo získat v čistém stavu (bod tání v rozmezí 10 °C). Přítomnost látky **17** ve směsi byla prokázána pomocí ESI HS. Také v ¹H NMR spektru byly nalezeny odpovídající píky.

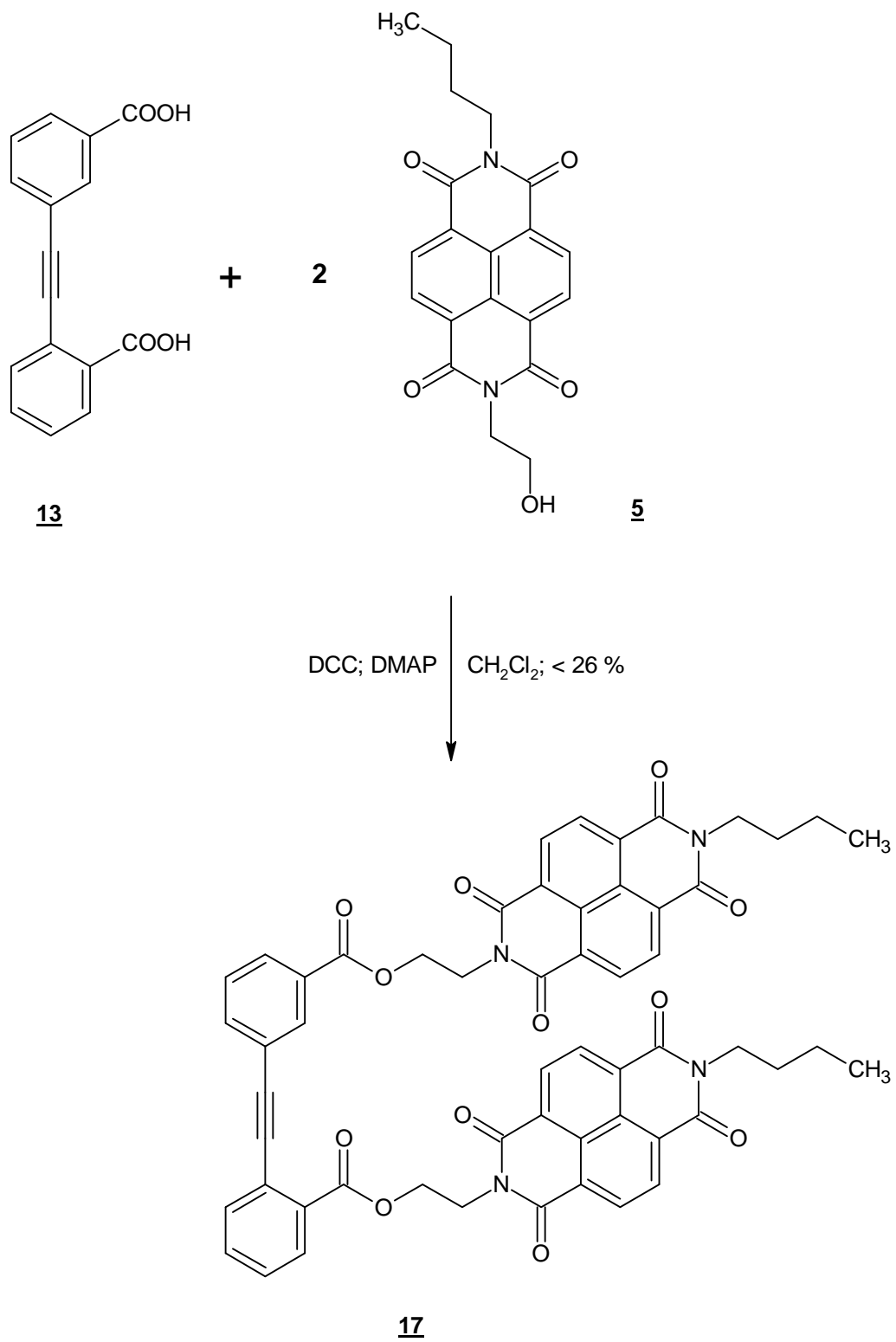


Schéma 18

Steglichovou esterifikací dikyseliny **13** s 3,4,5-trimethoxybenzylalkoholem vznikala směs produktů, ze které se ani opakovanou chromatografií nepodařilo požadovanou látku **19** separovat (Schéma 19). Byl proto navržen alternativní postup, ve kterém byla dikyselina **13** reakcí s thionylchloridem převedena na dichlorid **18** (Schéma 20), který v dalším kroku poskytl s 3,4,5-trimethoxybenzylalkoholem diester **19** (Schéma 21), který byl separován na preparativní tenké vrstvě.

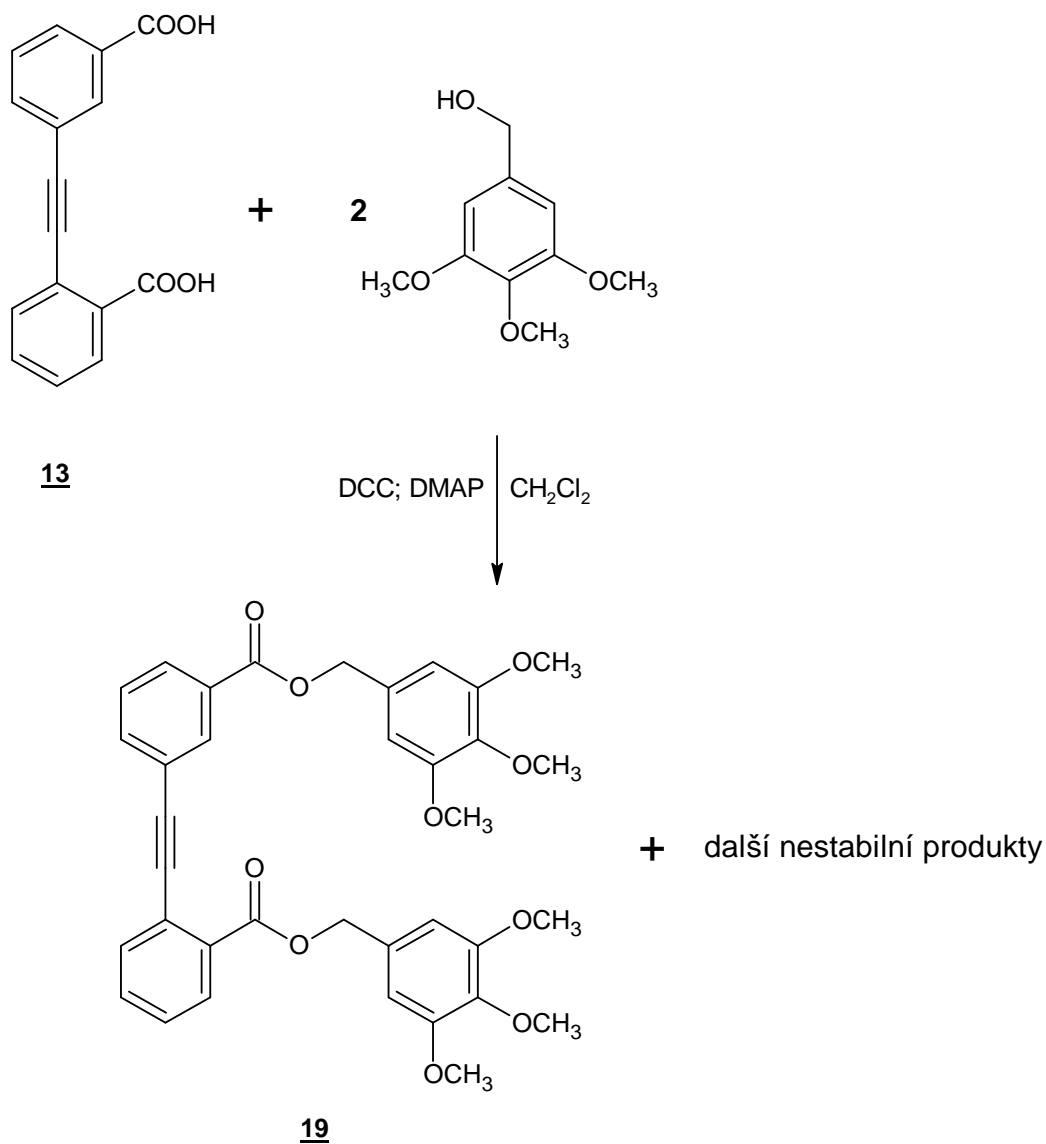


Schéma 19

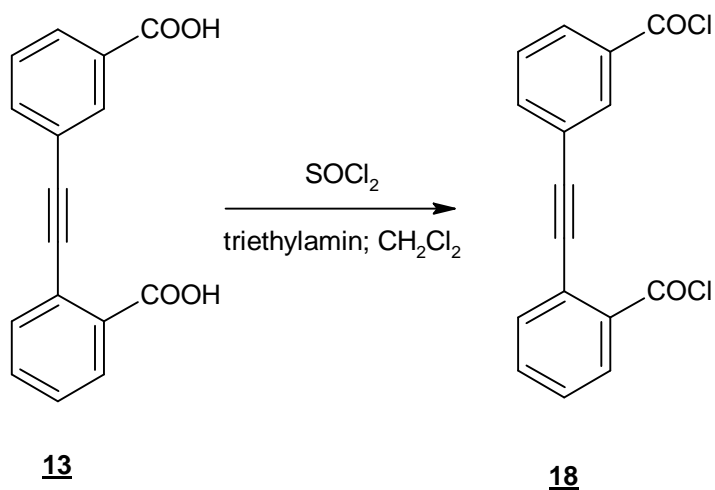


Schéma 20

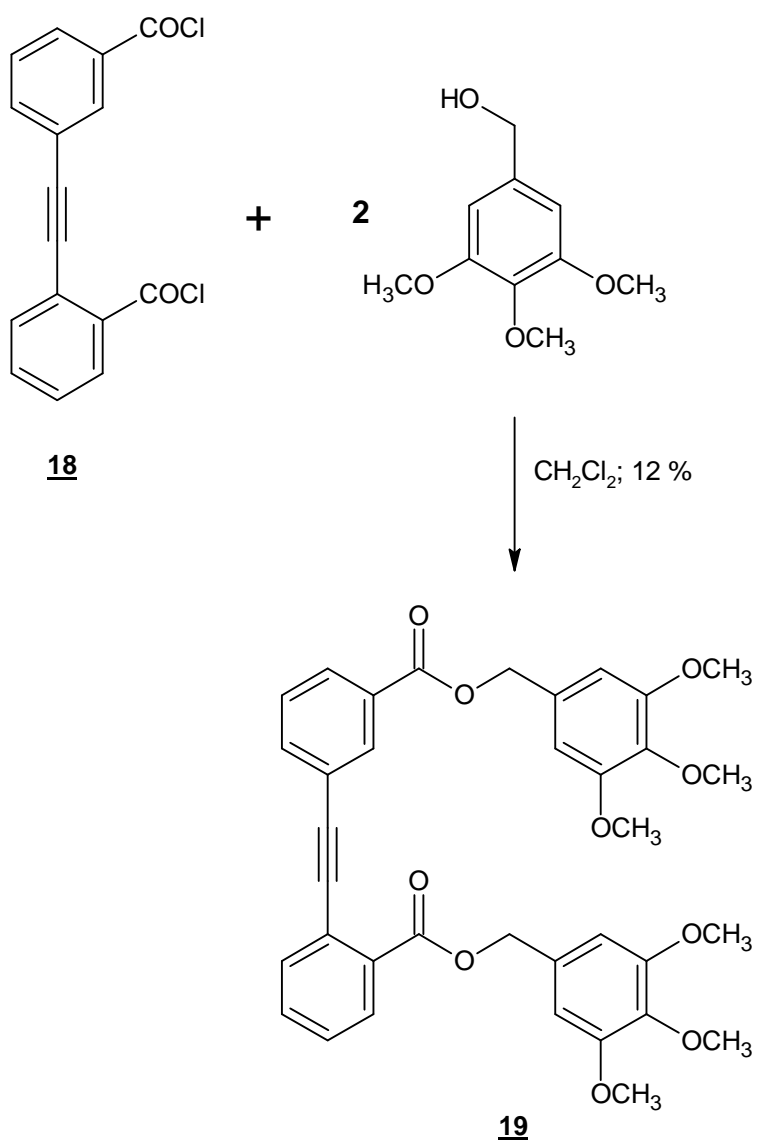


Schéma 21

Dosavadními pokusy se nepodařilo připravit čistý produkt **20**, který by bylo možno charakterizovat. Příčinou neúspěchu je pravděpodobně nestabilita diesteru **20** (Schéma 22).

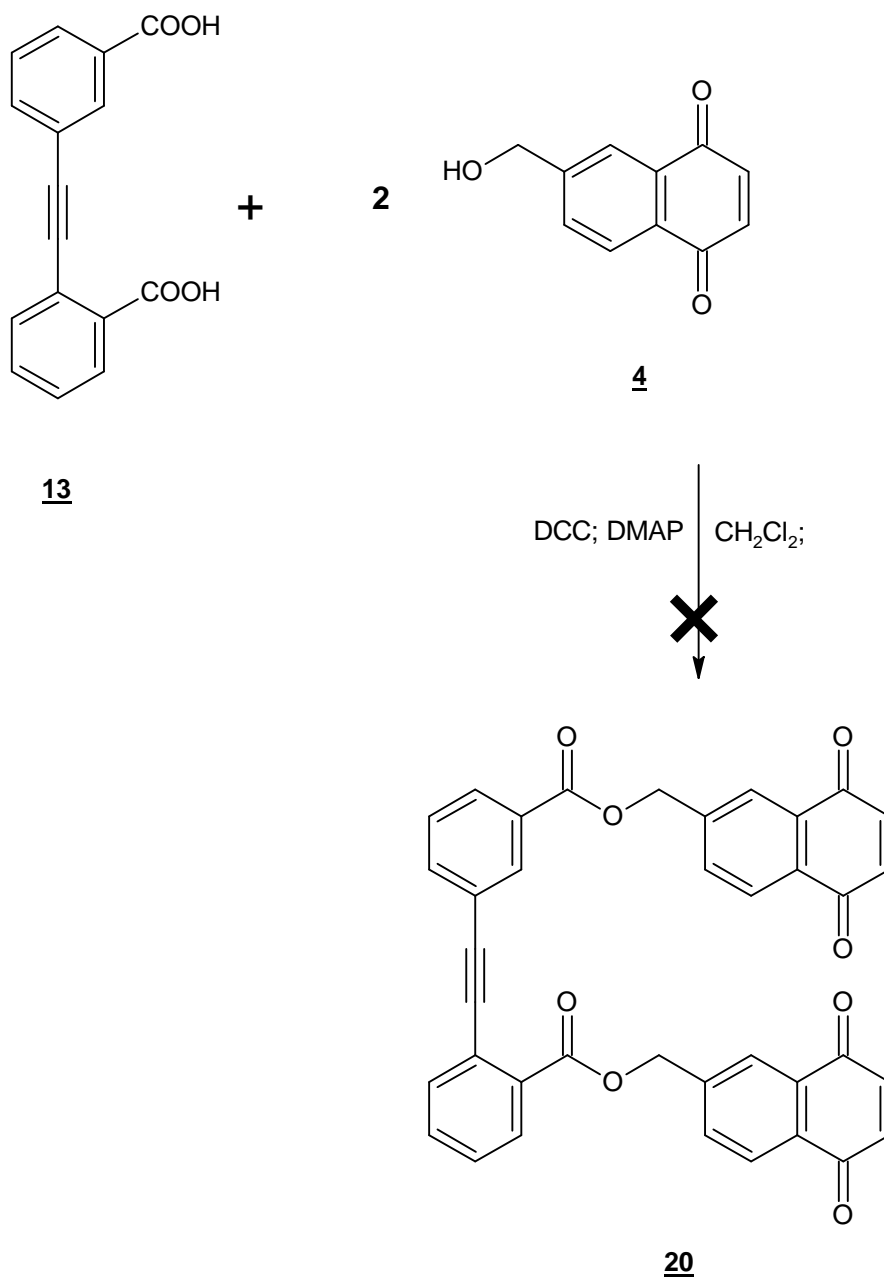


Schéma 22

4. Experimentální část

Pro interpretaci připravených látek byla měřena ^1H (δ , ppm, J , Hz) a ^{13}C NMR spektra na spektrometrech Bruker AVANCE – 400 s kmitočtem 400 MHz pro ^1H a 100,6 MHz pro ^{13}C , Bruker AVANCE – 600 s kmitočtem 600 MHz pro ^1H a 150,9 MHz pro ^{13}C . Jako rozpouštědla byly použity CDCl_3 , CD_3COCD_3 , nebo $\text{d}_6\text{-DMSO}$. Hmotnostní spektra byla změřena pomocí metody EI na přístroji ZAB – EQ (VG Analytical), metody ESI na přístroji LCQ Fleet (Thermo Fisher Scientific) a metody ESI HR HS na přístroji LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific). Pro měření UV/VIS spekter byl použit přístroj Cary 100 UV-Vis spectrophotometer. IČ spektra byla měřena na přístroji BRUKER EQUINOX. Jako ultrazvuková lázeň byl použit přístroj Elma Transsonic T 460/H (kmitočet 35 kHz). Pro reakce prováděné v mikrovlnném reaktoru byl použit přístroj Biotage Initiator EXP EU. Pro stanovení bodů tání byl využit Koflerovův přístroj (Franz Küstner Dresden).

Pro potřebu některých reakcí byla rozpouštědla před použitím destilována. THF a diethylether z kovového sodíku a benzofenonu, DMF a diisopropylamin z hydridu vápenatého. Odplynění rozpouštědel bylo provedeno vymražením v kapalném dusíku na vakuové lince. Všechny vzorky byly sušeny na vakuové lince po dobu několika hodin.

TLC analýzy byly prováděny na hliníkových destičkách se silikagelem 60 F₂₅₄. Pro zobrazení zón byla použita UV lampa ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Pro sloupcovou chromatografii byl použit Fluka Silica gel 60.

Použité chemikálie, pokud není uvedeno jinak, jsou komerční produkty, a byly použity bez dalšího přečišťování.

4.1. Příprava jednotlivých látek

6-Methyl-1,4-naftochinon (1)

Směs *p*-benzochinonu (54 g, 500 mmol) a isoprenu (34 g, 500 mmol) byla rozpuštěna v ledové kyselině octové (300 mL) a míchána při l.t. tři dny. Směs byla zfiltrována a filtrát byl zahřán na teplotu 60 °C pro odstranění nezreagovaného isoprenu a poté ochlazen na 50 °C. K němu byl postupně přilít přehřátý nasycený roztok Na₂CrO₄·2H₂O (67 g) a konc. kyselina sírová (3 ml). Teplota byla ochlazováním udržována na 50 °C po dobu 30 minut. Poté byla teplota zvýšena na 65-68 °C a takto udržována dalších 45 minut. Roztok byl přelit do směsi ledu (600 g) a vody (1 l) a ten byl ponechán přes noc při l.t. Druhý den byl produkt krystalizován z kyseliny octové. Bylo získáno 56 g produktu (65 %) žluté látky. Bod tání 88-89 °C (lit.¹³ uvádí 90-91 °C).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.53 (s, 3H), 6.96 (s, 2H), 7.58 (dd, *J*_{1,2}=7.9, *J*_{1,3}=1.1, 1H) 7.88-7.93 (m, 1H), 8.00 (d, *J*=7.9, 1H) je v souladu s literaturou¹³.

6-(Brommethyl)-1,4 naftochinon (2)

V suchém CCl₄ (150 ml) byla smíchána látka **1** (6,38 g, 37 mmol) s překrytalizovaným *N*-bromsukcinimidem (8,29 g, 47 mmol) a AIBN (1,27 g). Směs byla za varu míchána 4 hodiny. Po této době byla k reakční směsi znovu přidána látka **1** (2 g, 12 mmol), suchý CCl₄ (200 ml), *N*-bromsukcinimid (13 g, 73 mmol) a AIBN (2 g) a bylo za varu mícháno 3 hodiny. Po této době byl přidán další *N*-bromsukcinimid (5 g, 28 mmol), AIBN (1 g) a za varu mícháno další 2 hodiny. Rozpouštědla byla odpařena a odparek chromatografován na silikagelu (eluent hexan : aceton : diethylether; 80 : 10 : 10). Bylo získáno 9,15 g produktu, který byl ještě jednou chromatografován (eluent hexan : aceton; 70 : 30). Celkem bylo získáno po dvou chromatografiích 8,43 g (69 %) žlutého produktu. Bod tání 121-122 °C (lit.¹³ uvádí 122-123 °C).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.56 (s, 2H), 7.00 (s, 1H), 7.78-8.11 (m, 3H) je v souladu s literaturou¹³.

6-(Hydroxymethyl)-1,4 naftochinon (3)

V baňce byl rozpuštěn 6-(brommethyl)-1,4 naftochinon (2,71 g, 11 mmol) ve směsi voda-dioxanu (3:2, 50 ml) a mícháno 1 hodinu při teplotě refluxu. K reakční směsi byla přidána voda (300 ml). Organická látka byla extrahována CHCl_3 (3 x 300 ml), spojené organické extrakty byly sušeny pomocí Na_2SO_4 , zfiltrvány a odpařeny do sucha. Chromatografií na silikagelovém sloupci (eluent CHCl_3 : ethylacetát; 7:3) bylo získáno 1,42 g (70%) produktu. Bod tání 81-82 °C. v souladu s literaturou¹³

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.87 (s, 2 H), 6.98 (s, 2 H), 7.74 – 8.14 (m, 3 H) je v souladu s literaturou^{13,14}.

2-Butyl-7-(2-hydroxyethyl)benzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetron (5)

Do vysokotlaké kyvety byl navážen 1,4,5,8-naftalentetrakarboxydianhydrid (0,130 g, 0,49 mmol) rozpuštěn ve směsi toluen : DMF (2:1, 5 ml) a přidán triethylamin (1 ml) a *n*-butylamin (0,043 ml, 0,44 mmol). Reakce probíhala v průběhu 15 minut při 150 °C v mikrovlnném reaktoru. Poté byl k reakční směsi přidán ethanolamin (0,029 ml, 0,48 mmol) a reakce probíhala v průběhu 10 minut při 150 °C v mikrovlnném reaktoru. Z reakční směsi byla odpařena rozpouštědla. K odparku byla přidána voda (30 ml). Organická látka byla extrahována CHCl_3 (3 x 30 ml). Organické extrakty byly sušeny pomocí MgSO_4 , filtrovány a odpařeny do sucha. Chromatografií (eluent CHCl_3 : CH_3OH ; 95 : 5) bylo získáno 0,069 g (39 %) bílé látky. Bod tání 236-237 °C.

ESI HR HS: Pro $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2\text{Na}$ bylo vypočteno: 389.11079 nalezeno: 389.11064

^1H NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ 0.94 (t, 3H), 1.38 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 3.65 (q, 2H), 4.04 (m, 2H), 4.15 (t, 2H), 4.15 (t, 2H), 4.86 (t, 3H), 8.61 (s, 4H).

^{13}C NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ 13.95, 20.04, 29.76, 40.85, 42.46, 57.87, 126.24, 126.27, 126.38, 126.50, 120.57, 130.60, 162.77, 162.90

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (log ϵ) = 200 (4,61); 235 (4,52); 356 (4,31); 378 (4,39)

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3528, 3067, 3043, 1700, 1651, 1605, 1581, 1508, 1456, 1374, 1339, 1245, 1082, 1048, 892, 770, 715, 439.

Methyl-2-jodbenzoát (8)

o-Jodbenzoová kyselina (4,72 g, 19 mmol) byla rozpuštěna v thionylchloridu (30 ml). Reakční směs byla míchána do druhého dne při l.t. a poté odpařena do sucha. K odparku byl přidán absolutizovaný metanol (10 ml) a DIPA (4 ml). K reakční směsi byla po 3 hodinách přilita voda (50 ml) a látka byla extrahována CHCl₃ (3 x 50 ml). Organické podíly byly spojeny, sušeny pomocí MgSO₄ a po filtraci a odpaření rozpouštědel chromatografovány (eluent hexan : aceton : diethylether; 80:10:10). Bylo získáno 3,199 g (64 %) žluté olejovité kapaliny.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.94 (s, 3H), 7.16 (td, *J*_{1,2}=7.7, *J*_{1,3}= 1.7, 1H), 7.80 (dd, *J*_{1,2}=7.8, , *J*_{1,3}= 1.7, 1H), 8.00 (dd, *J*_{1,2}=7.9, *J*_{1,3}= 1.0, 1H) je v souladu z literaturou¹⁵.

Methyl-3-jodbenzoát (9)

m-Jodbenzoová kyselina (4,30 g, 17,3 mmol) byla rozpuštěna v thionylchloridu (30 ml). Reakční směs byla míchána do druhého dne při l.t. a poté odpařena do sucha. K odparku byl přidán absolutizovaný methanol (10 ml) a DIPA (4 ml). K reakční směsi byla po 5 hodinách míchání při l.t. přidána voda (50 ml) a látka byla extrahována CHCl₃ (3 x 40 ml). Organické podíly byly spojeny, sušeny pomocí MgSO₄ a po filtraci a odpaření rozpouštědel chromatografovány (eluent hexan : aceton : diethylether; 80:10:10). Bylo získáno 4,036 g (81 %) bílé látky. Bod tání 46-47 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.92 (s, 3H). 7.19 (t, *J* = 7.8, 1H), 7.89 (d, *J* = 7.9, 1H), 7.98 (d, *J* = 7.8, 1H), 8.38 (t, *J* = 1.5, 1H) je v souladu s literaturou¹⁷.

Methyl-3-[[tris(1-methylethyl)silyl]ethynyl]benzoát (10)

Do Schlenkovy baňky byla navážena látka **9** (0,497 g, 1,9 mmol), tetrakis(trifenylfosfin)palladium (0,115 g, 0,1 mmol) a jodid měďný (0,058 g, 0,305 mmol). V druhé Schlenkově baňce byl odplyněn DIPA (20 ml) a převeden pomocí tenké hadičky se septem do první baňky s reakční směsí. Do roztoku byl injekční stříkačkou přidán (triisopropylsilyl)acetylen (0,7 ml, 3 mmol) a roztok byl míchán 1 hodinu při l.t. Vše bylo provedeno pod inertní atmosférou. K reakční směsi byl poté přidán nasycený roztok chloridu amonného (40 ml) a látka byla extrahována DCM (3 x

30 ml). Organické podíly byly sušeny pomocí MgSO₄ a po filtraci a odpaření do sucha chromatografovány na silikagelu (eluent hexan : aceton : diethylether; 92 : 4 : 4). Bylo získáno 0,533 g (89 %) olejovitého produktu hnědé barvy.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.14 (s, 21H), 3.93 (s, 3H), 7.38 (t, *J* = 7.8, 1H), 7.65 (d, *J* = 7.8, 1H), 7.97 (d, *J* = 7.9, 1H), 8.13 (s, 1H) je v souladu s literaturou¹⁸.

Methyl-3-ethynylbenzoát (11)

V inertní argonové atmosféře byla smíchána látka **10** (0,533 g, 1,7 mmol) s roztokem TBAF (0,550 g, 1,7 mmol) v suchém THF (8 ml). Reakce byla míchána 2 hodiny při l.t. Poté byla reakční směs odpařena do sucha a chromatografována (eluent hexan : aceton : diethylether; 90 : 5 : 5). Bylo získáno 0,200 g (74 %) hnědé amorfnní látky. Bod tání 47-48 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.12 (s, 1H), 3.93 (s, 3H), 7.41 (t, *J* = 7.8, 1H), 7.67 (dt, *J* = 1.4, 7.7, 1H), 8.17 (t, *J* = 1.5, 1H), 7.99-8.04 (m, 1H) je v souladu s literaturou^{18,19}.

Methyl-2-[[3-(methoxykarbonyl)fenyl]ethynyl]benzoát (12)

V inertní atmosféře byla do Schlenkovy baňky navážena látka **11** (0,418 g, 2,6 mmol), látka **8** (0,821 g, 3,1 mmol), tetrakis(trifenyfosfin)palladium (0,300 g, 0,26 mmol) a jodid měďný (0,150 g, 0,77 mmol). V druhé Schlenkově baňce byl odplyněn DIPA (20 ml) a převeden pomocí tenké hadičky se septem do první baňky s reakční směsí. Směs byla míchána pod inertní atmosférou dva dny. Poté byl k reakční směsi přidán nasycený roztok chloridu amonného (50 ml). Látka byla extrahována CHCl₃ (3 x 40 ml). Organické podíly byly sušeny pomocí MgSO₄, filtrovány a po odpaření do sucha chromatografovány (eluent hexan : aceton : diethylether; 80 : 10 : 10). Bylo získáno 0,497 g (65 %) bílých krystalů produktu. Bod tání 63-64 °C.

EI HR HS: Pro C₁₈H₁₄O₄ bylo vypočteno: 294.0892 nalezeno: 294.0890

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.94 (d, *J* = 2.4, 3H), 3.98 (s, 3H), 7.40 (d, *J* = 1.3, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.49 (d, *J* = 1.4, 1H), 7.53 (d, *J* = 1.4, 1H), 7.66 (d, *J* = 0.9, 2H), 7.74 – 7.77 (m, 2H), 8.01 (ddd, *J*=7.5, *J*=4.4, *J*= 1.3, 2H), 8.24 (t, *J* = 1.4, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 52.22, 76.67, 76.99, 77.31, 89.08, 93.15, 123.35, 123.83, 128.16, 128.49, 131.71, 132.80, 134.05, 166.38, 166.54.

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 217 (4,58); 286 (4,33); 306 (4,20)

FTIR (KBr, cm^{-1}): 2209, 1725, 1704, 1601, 1582, 1568, 1490, 1447, 1436, 1324, 1296, 1258, 1193, 1155, 1131, 1080, 1041, 757, 699, 689.

HS ESI: m/z 317 (100 %) $[(\text{M} + \text{Na})^+]$, 295 (47 %) $[\text{M}^+]$.

2-[(3-Karboxyfenyl)ethynyl]benzoová kyselina (**13**)

tert-Butoxid draselný (1,33 g, 0,012 mol) byl rozpuštěn v suchém diethyletheru (25 ml) a míchán v ledové lázni pod inertní atmosférou. K tomuto roztoku byla přidána destilovaná voda (0,06 ml). Po chvíli míchání byl tento roztok přelit do baňky obsahující látku **12** (0,102 g, 0,35 mmol) a směs byla 5 minut míchána v ledové lázni. Reakční směs byla z ledové lázně vyjmuta a 12 hodin míchána při l.t. Poté byla k směsi přilita voda (100 ml). Vodná vrstva byla okyselena 35% kyselinou chlorovodíkovou (2 ml), okyselený roztok byl extrahován diethyletherem (3 x 50 ml). Organické podíly byly sušeny pomocí MgSO_4 , filtrovány a odpařeny. Krystalizací z methanolu byly získány bílé krystaly, které byly odfiltrovány a sušeny. Bylo získáno 0,065 g (71 %) produktu. Bod tání 235-237 °C.

ESI HR HS: Pro $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$ bylo vypočteno: 265.0506 nalezeno: 265.0507

^1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6) δ 7.53 (s, 1H), 7.59 (d, $J_{1,2}=7.7$, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 8.05 (s, 1H), 8.20 (s, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, Acetone) δ 89.19, 92.69, 105.57 – 105.46, 110.09 – 109.9, 120.72 – 120.57, 123.04, 123.90, 125.24 – 125.13, 128.45, 128.86, 129.51, 130.49, 131.75, 132.43, 132.85, 133.84, 135.46, 166.05, 166.33, 166.53 – 166.49,

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 218 (4,42); 286 (4,20); 305 (4,11)

FTIR (KBr, cm^{-1}): 2660, 2551, 2215, 1698, 1599, 1585, 1566, 1493, 1477, 1450, 1426, 1415, 1326, 1307, 1267, 1168, 1087, 1050, 917, 882, 754, 691, 680.

HS ESI: m/z 317 (100 %) $[(\text{M} + \text{Na})^+]$, 295 (47 %) $[\text{M}^+]$.

**Pentabrombenzyl-2-[(3-[[pentabrombenzyl]oxy]karbonyl)fenyl]ethynyl] benzoát
(14)**

Byla smíchána látka **13** (0,02 g, 0,075 mmol), DCC (0,075 g, 0,36 mmol), katalytické množství DMAP a 2,3,4,5,6-pentabrombenzylalkohol (0,13 g, 0,26 mmol). Směs byla rozpuštěna v suchém DCM (7 ml) a míchána dva dny při l.t. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována (eluent DCM : hexan; 50 : 50). Bylo získáno 0,027 g (29 %) bílého produktu. Bod tání 245-247 °C.

ESI HR HS: Pro C₃₀H₁₂O₄ Br₁₀ Na bylo vypočteno: 1258.23592 nalezeno: 1258.23599.

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ 5.82 (s, 2H), 5.87 (s, 2H), 7.39 (td, $J_{1,2}=7.7$ $J_{1,2}=7.7$, 1H), 7.43 (ddd, $J_{1,2}=7.9$ $J_{1,2}=7.4$ $J_{1,3}=1.3$, 1H), 7.45 (ddd, $J_{1,2}=7.7$ $J_{1,3}=1.7$ $J_{1,3}=1.3$, 1H), 7.53 (td, $J_{1,2}=7.7$ $J_{1,2}=7.4$ $J_{1,3}=1.4$, 1H), 7.62 (ddd, $J_{1,2}=7.7$ $J_{1,3}=1.3$ $J_{1,4}=0.6$, 1H), 8.01 (ddd, $J_{1,2}=7.7$ $J_{1,3}=1.7$ $J_{1,3}=1.3$, 1H), 8.03 (td, $J_{1,3}=1.7$ $J_{1,3}=1.7$ $J_{1,4}=0.6$, 1H), 8.06 (ddd, $J_{1,2}=7.9$ $J_{1,3}=1.4$ $J_{1,4}=0.6$, 1H)

¹³C NMR (150.9 MHz, DMSO-d₆) δ 71.17, 71.22, 88.84, 93.10, 123.32, 123.49, 128.38, 128.54, 128.66, 128.66, 128.89, 128.89, 129.37, 129.37, 129.57, 129.61, 129.61, 129.88, 130.47, 130.71, 130.85, 131.18, 132.26, 132.34, 134.04, 135.41, 136.67, 136.88, 165.23, 165.46.

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (log ε) = 223 (3,50); 273 (3,64); 304 (3,55)

FTIR (KBr, cm⁻¹): 1728, 1600, 1580, 1566, 1517, 1489, 1462, 1445, 1427, 1373, 1322, 1285, 1251, 1189, 1151, 1129, 1081, 1050, 997, 963, 882, 756, 697, 683, 551.

HS ESI: m/z 1258 (100 %) [(M + Na)⁺],

**Pentafluorbenzyl -2-[(3-[[pentafluorbenzyl]oxy]karbonyl)fenyl]ethynyl] benzoát
(15)**

V reakční baňce byla smíchána látka **13** (0,02 g, 0,075 mmol), DCC (0,072g, 0,35 mmol), 2,3,4,5,6-pentafluorbenzylalkohol (0,033 g, 0,17 mmol) a katalytické množství DMAP. Tato směs byla rozpuštěna v suchém DCM (5 ml) a roztok byl míchán 12 hodin při l.t. a poté byla reakční baňka přesunuta na 1 hodinu do ultrazvukové lázně. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována (eluent CH₃Cl) bylo získáno 0,023 g (49 %) světle žlutého produktu. Bod tání 120-122 °C.

EI HR HS: Pro C₃₀H₁₂F₁₀O₄ bylo vypočteno: 626.2152 nalezeno 626.2143.

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ 5.45 (t, $J_{1,3}=1.5$ $J_{1,3}=1.5$, 2H), 5.48 (t, $J_{1,3}=1.5$ $J_{1,3}=1.5$, 2H), 7.42 (ddd, $J_{1,2}=8.0$ $J_{1,2}=7.5$ $J_{1,3}=1.3$, 1H), 7.44 (td, $J_{1,2}=7.9$ $J_{1,2}=7.8$ $J_{1,4}=0.6$, 1H), 7.54 (td, $J_{1,2}=7.6$ $J_{1,2}=7.5$ $J_{1,3}=1.4$, 1H), 7.64 (ddd, $J_{1,2}=7.6$ $J_{1,3}=1.3$ $J_{1,4}=0.6$, 1H) 7.65 (ddd, $J_{1,2}=7.8$ $J_{1,3}=1.7$ $J_{1,3}=1.2$, 1H) 8.01 (ddd, $J_{1,2}=7.9$ $J_{1,3}=1.7$ $J_{1,3}=1.2$, 1H) 8.01 (ddd, $J_{1,2}=8.0$ $J_{1,3}=1.4$ $J_{1,4}=0.6$, 1H) 8.06 (td, $J_{1,3}=1.7$ $J_{1,3}=1.7$ $J_{1,4}=0.6$, 1H).

^{13}C NMR (150.9 MHz, CDCl_3) δ 53.92, 54.00, 88.84, 93.03, 109.19, 109.31, 123.43, 123.60, 128.41, 128.61, 129.47, 129.69, 130.57, 130.95, 132.33, 132.45, 134.21, 135.98, 137.47, 137.47, 137.47, 137.47, 141.76, 141.76, 145.60, 145.60, 145.80, 145.80, 165.06, 165.27.

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (log ϵ) = 217 (4,64); 286 (4,12); 306 (4,02)

FTIR (KBr, cm^{-1}): 1732, 1716, 1659, 1596, 1579, 1524, 1507, 1489, 1448, 1428, 1319, 1310, 1286, 1255, 1240, 1233, 1148, 1132, 1080, 1050, 990, 968, 759, 753, 699, 683, 611, 570.

HS EI: m/z 626 (14%) [M^+].

3,5-Dinitrobenzyl-2-[(3-[(3,5-dinitrobenzyl)oxy]karbonyl]fenyl)ethynyl]benzoát (16)

V reakční baňce byla smíchána látka **13** (0,04 g, 0,15 mmol), DCC (0,073 g, 0,35 mmol), 3,5-dinitrobenzylalkohol (0,065 g, 0,33 mmol) a katalytické množství DMAP. Tato směs byla rozpuštěna v suchém DCM (5 ml) a roztok byl míchán dva dny při l.t. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována (eluent DCM : CH_3OH , 99 : 1) Bylo získáno 0,02 g (21 %) bílých krystalů produktu. Bod tání 206-208 °C.

EI HR HS: Pro $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_{12}$ bylo vypočteno: 626.2152 nalezeno: 626.2143

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 50°C) δ 5.54 (bs, 2H), 5.56 (bs, 2H), 7.40 (td, $J_{1,2}=7.8$ $J_{1,4}=0.6$, 1H), 7.47 (td, $J_{1,2}=7.5$ $J_{1,4}=7.9$, 1H), 7.57 (td, $J_{1,2}=7.5$ $J_{1,4}=7.9$, 1H), 7.60 (ddd, $J_{1,2}=7.8$ $J_{1,3}=1.7$ $J_{1,3}=1.2$, 1H), 7.68 (ddd, $J_{1,2}=7.7$ $J_{1,2}=1.4$ $J_{1,4}=0.5$, 1H), 7.94 (td, $J_{1,2}=1.7$ $J_{1,4}=0.6$, 1H) 8.01 (ddd, $J_{1,2}=7.8$ $J_{1,3}=1.7$ $J_{1,3}=1.2$), 8.07 (ddd, $J_{1,2}=7.9$ $J_{1,3}=1.4$ $J_{1,4}=0.5$, 1H), 8.61 (dt, $J_{1,3}=2.1$ $J_{1,3}=0.7$, 2H), 8.66 (dt, $J_{1,3}=2.1$ $J_{1,3}=0.7$, 2H), 8.79 (t, $J_{1,3}=2.1$, 1H), 9.03 (t, $J_{1,3}=2.1$, 1H).

^{13}C NMR (150.9 MHz, CDCl_3) δ 64.63, 64.71, 89.49, 93.18, 118.39, 118.69, 123.49, 123.94, 128.13, 128.13, 128.13, 128.13, 128.68, 128.88, 129.5, 129.68, 130.39, 130.93,

132.50, 132.56, 134.34, 136.19, 140.17, 140.44, 146.81, 148.61, 148.92, 148.92, 165.08, 165.58.

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (log ϵ) = 222 (4,23); 286 (4,35); 306 (4,23)

FTIR (KBr, cm⁻¹): 1730, 1712, 1701, 1631, 1597, 1539, 1488, 1447, 1426, 1359, 1343, 1325, 1292, 1256, 1151, 1132, 1081, 1044, 1003, 912, 809, 759, 730, 700, 686.

HS ESI: m/z 626 (100%) [M⁺].

2-(7-Butyl-1,3,6,8-tetraoxo-3,6,7,8-tetrahydrobenzo[lmn][3,8]fenantrolin-2(1H)-yl)ethyl-3-[(2-[[2-(7-butyl-1,3,6,8-tetraoxo-3,6,7,8-tetrahydrobenzo[lmn][3,8]fenantrolin-2-(1H)-yl)ethoxy]karbonyl]cyklohexa-2,4-dien-1-yl)ethynyl]benzoát (17)

V reakční baňce byla smíchána látka **13** (0,01 g, 0,038 mmol), látka **5** (0,051 g, 0,14 mmol), DCC (0,018 g, 0,087 mmol) a katalytické množství DMAP. Směs byla rozpuštěna v suchém DCM (10 ml) a roztok byl míchán do druhého dne při l.t. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována (eluent ethylacetát : aceton : etanol : voda; 9 : 0,6 : 0,25 : 0,15) a poté ještě přečištěna pomocí preparativní tenké vrstvy (eluent CHCl₃ : methanol; 99 : 1). Bylo získáno 0,009 g (26 %) směsi. Bod tání 230–240 °C.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 1.00 (t, 6H), 1.48 (m, 4H), 1.75 (m, 4H), 4.20 (m, 4H), 4.67 (m, 4H), 4.79 (m, 4H), 7.14 (td, 1H), 7.24 (ddd, 1H), 7.28 (ddd, 1H), 7.34 (ddd, 1H), 7.41 (ddd, 1H), 7.51 (td, 1H), 7.57 (ddd, 1H), 8.05 (ddd, 1H), 8.64 (d, 4H), 8.66 (d, 4H).

HS ESI: m/z 626 (20%) [(M+Na)⁺].

3,4,5-Trimethoxybenzyl-2-[(3-[(3,4,5-trimethoxybenzyl)oxy]karbonyl]fenyl)ethynyl] benzoát (19)

Do reakční baňky byla navážena látka **13** (0,042 g, 0,16 mmol) a rozpuštěna v thionylchloridu (2 ml). K roztoku byl přidán DCM (2 ml) a dimethylformamid (0,5 ml) a bylo mícháno 5 dní při l.t. Reakční směs byla rozdělena na dvě části, které byly odpařeny do sucha pro odstranění nezreagovaného thionylchloridu. K takto připravené

látce **18** (0,02 g, 0,066 mmol) byl přidán triethylamin (0,5 ml) a přilít roztok 3,4,5-trimethoxybenzylalkoholu (0,052 g, 0,26 mmol) v suchém DCM (7 ml). Reakční směs byla míchána do druhého dne při l.t. Směs byla promyta vodou (3 x 30 ml), organický podíl byl sušen pomocí MgSO₄, filtrován a po odpaření do sucha chromatografován na preparativní tenké vrstvě (eluent CHCl₃ : methanol; 99 : 1) bylo získáno 0,01 g (12 %) žluté látky.

EI HR HS: Pro C₃₆H₃₄O₁₀ bylo vypočteno: 626.2152 nalezeno: 626.2143.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 3.79 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.30 (s, 1H), 5.33 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 6.69 (s, 1H), 6.69 (s, 1H), 7.40 (td, $J_{1,2}=7.9$, $J_{1,2}=7.7$, $J_{1,4}=0.6$, 1H), 7.42 (ddd, $J_{1,2}=7.9$, $J_{1,2}=7.4$, $J_{1,3}=1.3$, 1H), 7.52 (td, $J_{1,2}=7.7$, $J_{1,2}=7.4$, $J_{1,3}=1.4$, 1H), 7.55 (ddd, $J_{1,2}=7.7$, $J_{1,3}=1.7$, $J_{1,3}=1.2$, 1H), 7.66 (ddd, $J_{1,2}=7.7$, $J_{1,3}=1.3$, $J_{1,4}=0.6$, 1H), 8.02 (ddd, $J_{1,2}=7.9$, $J_{1,3}=1.4$, $J_{1,4}=0.6$, 1H), 8.03 (ddd, $J_{1,2}=7.9$, $J_{1,3}=1.7$, $J_{1,3}=1.2$, 1H), 8.23 (td, $J_{1,3}=1.7$, $J_{1,3}=1.7$, $J_{1,4}=0.6$, 1H).

¹³C NMR (150.9 MHz, CDCl₃) δ 56.03, 56.03, 56.15, 56.15, 60.14, 60.84, 67.28, 67.28, 89.17, 93.18, 105.50, 105.50, 105.63, 105.63, 123.67, 123.82, 128.29, 128.54, 129.58, 130.34, 130.67, 131.31, 131.32, 131.71, 132.77, 132.92, 134.21, 135.94, 137.85, 138.00, 153.28, 153.28, 153.34, 153.34, 165.70, 165.95.

UV/Vis (CH₃CN):: λ_{max} (log ε) = 207 (4,97); 286 (4,21); 307 (4,08).

5. Závěr

Předkládaná bakalářská práce se zabývala syntézou a charakterizací oligo(*p*-fenylen)ethynylenových jednotek obsahujících elektronakceptorní funkční skupiny. Byla proto navržena metodika postupné výstavby modelové dimerní dikarboxylové kyseliny **13** pomocí Sonogashirova couplingu. K této dikyselině byly esterifikací připojeny substituenty s elektroakceptorními skupinami, čímž byly připraveny látky **14**, **15**, **16**, **17** a **19**. Látka **17** nebyla plně izolována v čistém stavu.

Bylo zjištěno, že v případě dimeru **19** je navržená metodika pomocí Steglichovy esterifikace nevhodná. Vznikla směs produktů, ze které se látku **19** nepodařilo izolovat v čistém stavu. V tomto případě byl proto navržen alternativní postup vycházející z dichloridu 2-[(3-karboxyfenyl)ethynyl]benzoové kyseliny **18**, který poskytl po separaci pomocí chromatografie diester **19**. Diester **20** se nepodařilo připravit. Důvodem je pravděpodobně nestabilita této látky.

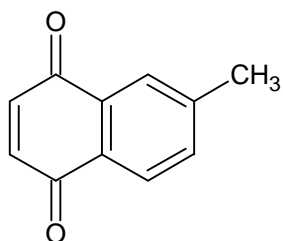
Získané modelové dimery budou využity ke studiu interakcí s látkami obsahujícími elektrondonory. Zkušenosti ze syntézy těchto modelových dimerů budou využity k přípravě vyšších oligomerů s elektronakceptorními substituenty.

6. Seznam literatury

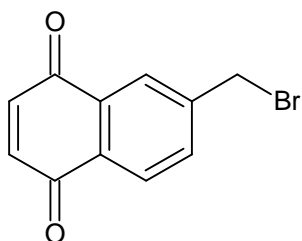
1. Klusoň P., Drobek M., Bartáková H., Budil I.: *Chem. Listy* **2007**, *101*, 262-272.
2. Král V., Šotola J., Neuwirth P., Kejík Z., Záruba K., Martásek P.: *Chem. Listy* **2007**, *100*, 4-9.
3. Lhoták P., Stibor I.: *Molekulární design*, VŠCHT Praha 1997.
4. Mička Z., Lukeš I.: *Teoretické základy anorganické chemie*, Karolinum Praha 2007.
5. Meyer E. A., Castellano R. K., Diederich F.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210–1250.
6. Bělohradský M. a kol.: *Supramolekulární chemie I*, ÚOCHB AV ČR 2004.
7. Martín N., Segura J. L., Seoane C.: *J Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 1661-1676.
8. Acker D. S., Hertler W. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 3370-3374.
9. Ferraris J., Cowan D. O., Walatka V. Jr., Perlstein J. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 948-949.
10. Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N.: *Tetrahedron Letters*, **1975**, *16*, 4467–4470.
11. Chinchilla R., Nájera C.: *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 874–922.
12. Neises B., Steglich W.: *Angew. Chem.* **1978**, *7*, 556–557.
13. Torres E., Panetta Ch. A., Heimer N. E., Clark B. J., Hussey Ch. L.: *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 3737-3739.
14. Antonini I., Lin Tai-Shun, Cosby L. A., Dai Yao-Ren, Sartorelli A. C.: *J. Med. Chem.*, **1982**, *25*, 730-735.
15. Larock R. C., Harrison L. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4218-4227.
16. Gassman P. G., Schenk W. N.: *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 918-920.
17. Lessene G. L., Baell J.; **2008**, USpatent2008/153802 A1.
18. Crisp G. T., Turner P. D.: *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 407-415.
19. Austin W.B., Bilow N., Kelleghan J., Lau K. S. Y.: *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 2280-2286.

7. Příloha

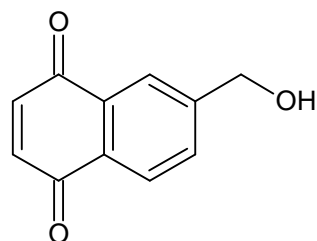
7.1. Seznam připravených látek



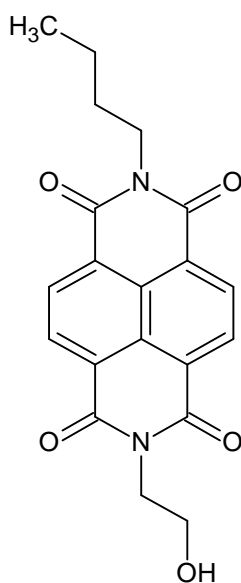
1



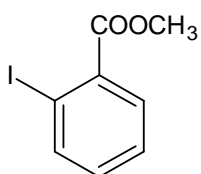
2



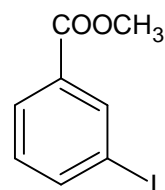
3



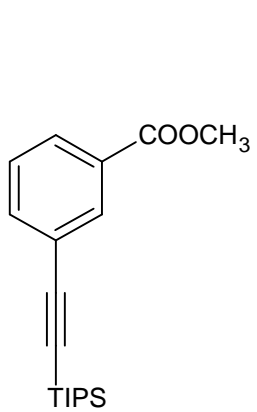
5



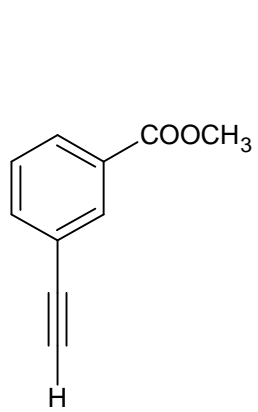
8



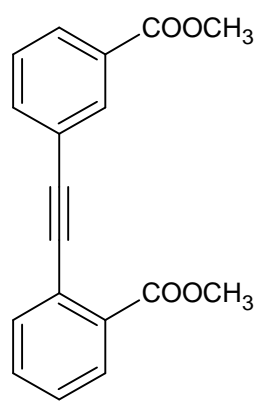
9



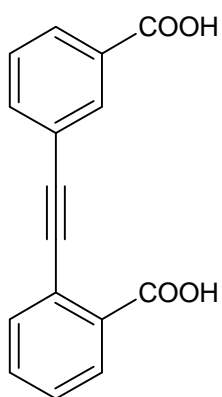
10



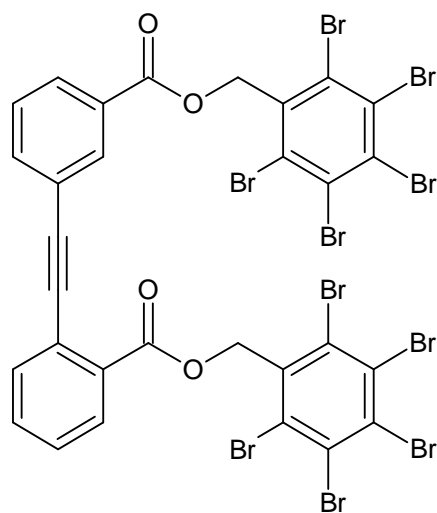
11



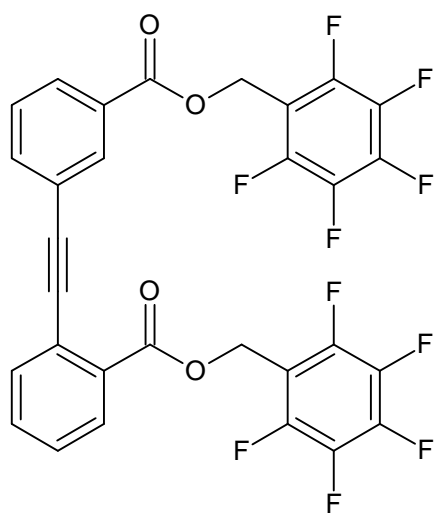
12



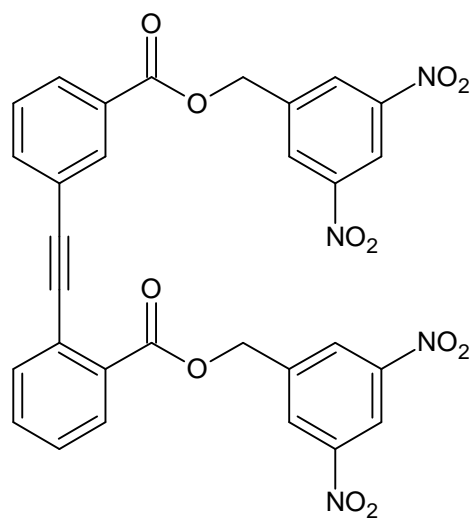
13



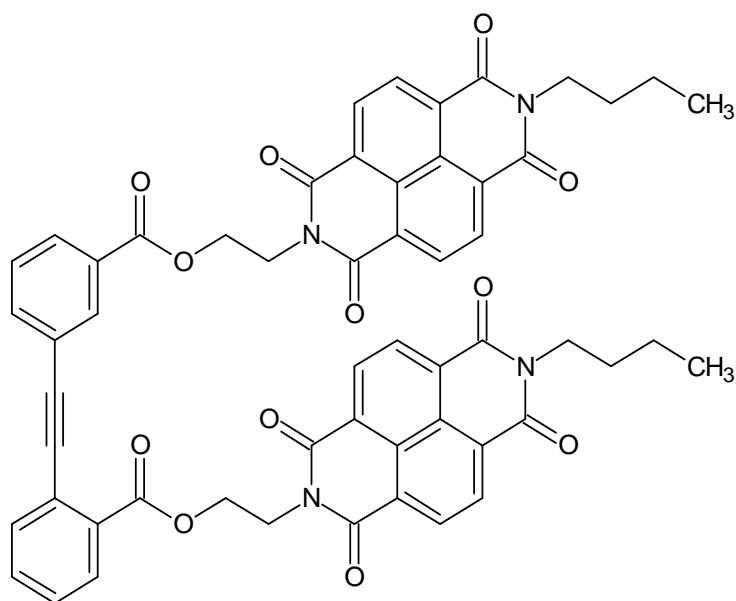
14



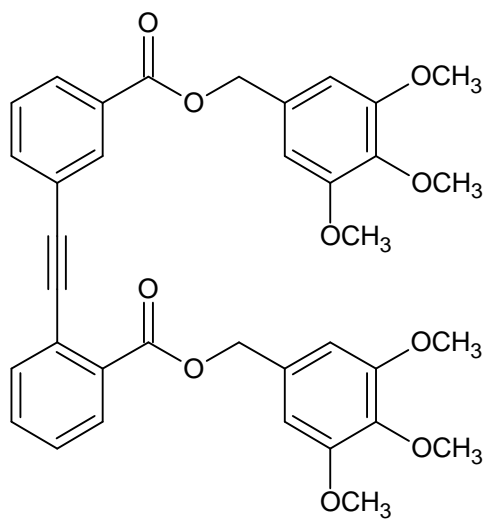
15



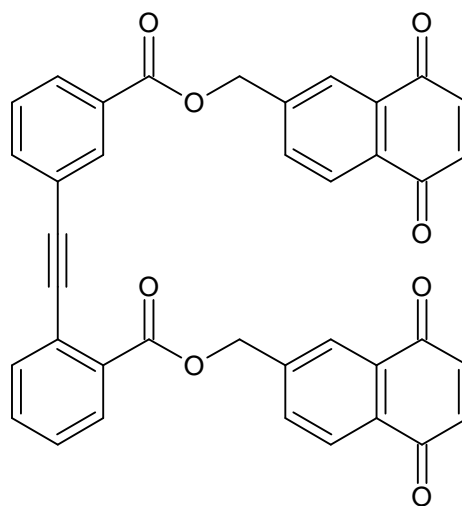
16



17



19



20