

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta



Tomáš Warzecha

SYNTÉZA π -ELEKTRONOVÝCH OLIGOMERŮ A STUDIUM
JEJICH VLASTNOSTÍ

The π -electron oligomers: Their synthesis and properties

Diplomová práce

Školitel: RNDr. Ivo Starý, CSc.

Praha 2012

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 13. srpna 2012

.....

podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval svému 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 Ing. Václavovi Dekojovi za poskytnutí některých UV/VIS spekter, Ing. Šárce Lipnické za poskytnutí jejích látek a postupů a RNDr. Miloši Buděšínskému, CSc. za měření a interpretaci NMR spekter.

Na závěr bych také rád poděkoval svým rodičům a své ženě za podporu, které se mi po dobu mého studia dostalo.

Souhrn

Syntéza π -elektronových oligomerů a studium jejich vlastností

Tato diplomová práce se zabývá syntézou *p*-fenylenethynylenových oligomerních řetězců (dimeru a trimeru) obsahujících laterálně připojené naftalendiimidové jednotky jako elektronakceptorní funkční skupiny. Připravené oligomery mohou sloužit jako oligodentátní modelové akceptory při studiu násobné interakce s elektronově bohatými molekulami.

Příprava elektronakceptorních oligomerů vychází z funkcionalizovaných monomerních stavebních bloků, jakými jsou příslušné aryljodidy a arylalkyny s připojenou naftalendiimidovou jednotkou. Poté jsou tyto monomerní stavební bloky krokově spojovány pomocí Sonogashirovy reakce za vzniku cílových *p*-fenylenethynylenových oligomerů.

Byly provedeny úvodní UV-VIS spektroskopické studie zabývající se tvorbou komplexů přenosu náboje mezi elektrondonorními (pyren) a elektronakceptorními (derivát naftalendiimidu) molekulami. Dále byla pomocí ^1H NMR spektroskopie studována násobná nekovalentní interakce připraveného dimeru, který obsahuje dvě elektronakceptorní naftalendiimidové skupiny, s dimerem, jenž obsahuje dvě elektrondonorní pyrenové skupiny.

Výsledné oligomery i jejich prekurzory byly charakterizovány pomocí ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, MS a IČ.

Summary

The pi-electron oligomers: Their synthesis and properties

This diploma thesis is focused on the synthesis of *p*-oligophenyleneethynylene rods (dimer and trimer) containing laterally attached naphthalenediimide units as electron acceptor groups. These functionalised short oligomers are intended to serve as model oligodentate acceptors in the study on multiple interactions with electron rich molecules.

The oligomers were assembled from building blocks such as aryl iodides and aryl alkynes bearing a naphthalenediimide unit. The functionalised monomers were combined in a stepwise way by using Sonogashira reaction to form the target *p*-oligophenyleneethynylene oligomers.

The introductory UV-VIS spectroscopic studies on charge transfer complexes between electron donor (pyrene) and electron acceptor (a naphthalenediimide derivative) were performed. In addition, multiple noncovalent interaction between the electron acceptor dimer containing two naphthalenediimide moieties and the electron donor dimer containing two pyrene moieties were investigated by using ^1H NMR titration.

The resulting oligomers and their precursors were characterized by using ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS and IR spectroscopy.

Obsah

1. Přehled současného stavu problematiky	10
Úvod.....	10
Supramolekulární chemie	11
Supramolekulární interakce	13
Donor-akceptorové interakce.....	16
Komplexy přenosu náboje	19
Struktura DNA.....	21
Naftalendiimidy jako elektronakceptory	22
2. Cíl práce	29
3. Výsledky a diskuze	30
Teoretické studium interakcí pyrenové jednotky s komplementárními akceptory.....	32
Retrosyntetická analýza přípravy cílových látek 47 a 52	35
Příprava stavebních bloků.....	38
Příprava prekursoru elektronakceptorní NDI jednotky	38
Příprava aminoderivátů 19 , 22 a 30	39
Příprava NDI derivátů 42 , 43 a 44	45
Příprava funkcionalizovaných OPE oligomerů 47 a 52	46
Studium násobné donor-akceptorové interakce	50
UV-VIS studie interakce derivátů NDI 53 (akceptor) a pyrenu 54 (donor)	51
¹ H-NMR studie interakce NDI dimeru 47 (akceptor) a pyrenového dimeru 54 (donor)	52
4. Experimentální část	56
5. Závěr	79
6. Literatura	80

7. Příloha.....	84
------------------------	-----------

Použité symboly a zkratky

<i>alt</i>	alternující kopolymer
Bu	<i>n</i> -butyl
δ	chemický posun
d	dublet (v NMR spektrech)
dd	dublet dubletu (v NMR spektrech)
ddd	dublet dublet dubletu (v NMR spektrech)
ddt	dublet dublet tripletu (v NMR spektrech)
DIPA	diisopropylamin
DMF	dimethylformamid
dq	dublet kvartetu (v NMR spektrech)
ε	molární extinkční koeficient
HR	high resolution (vysoké rozlišení)
MS	mass spectrometry (hmotnostní spektrometrie)
IČ	infračervená spektroskopie
<i>J</i>	interakční konstanta (v NMR spektrech)
l.t.	laboratorní teplota
m	multiplet (v NMR spektrech); medium (v IČ spektrech)
m.s.	molekulární síta
NDI	naftalendiimid
NMR	nukleární magnetická rezonance
OPE	oligoparafenylenethynylen
PPh ₃	trifenylfosfin
q	kvartet (v NMR spektrech)
s	singlet (v NMR spektrech); strong (v IČ spektrech)
t	triplet (v NMR spektrech)
td	triplet dubletu (v NMR spektrech)
TBAF	<i>n</i> -tetrabutylamoniumfluorid trihydrát
TEA	triethylamin
THF	tetrahydrofuran
TIPS	triisopropylsilylová chránicí skupina

TMS	tetramethylsilan (v NMR spektrech)
UV-VIS	ultrafialová-viditelná spektroskopie
vs	very strong (v IČ spektrech)
vw	very weak (v IČ spektrech)
w	weak (v IČ spektrech)

1. Přehled současného stavu problematiky

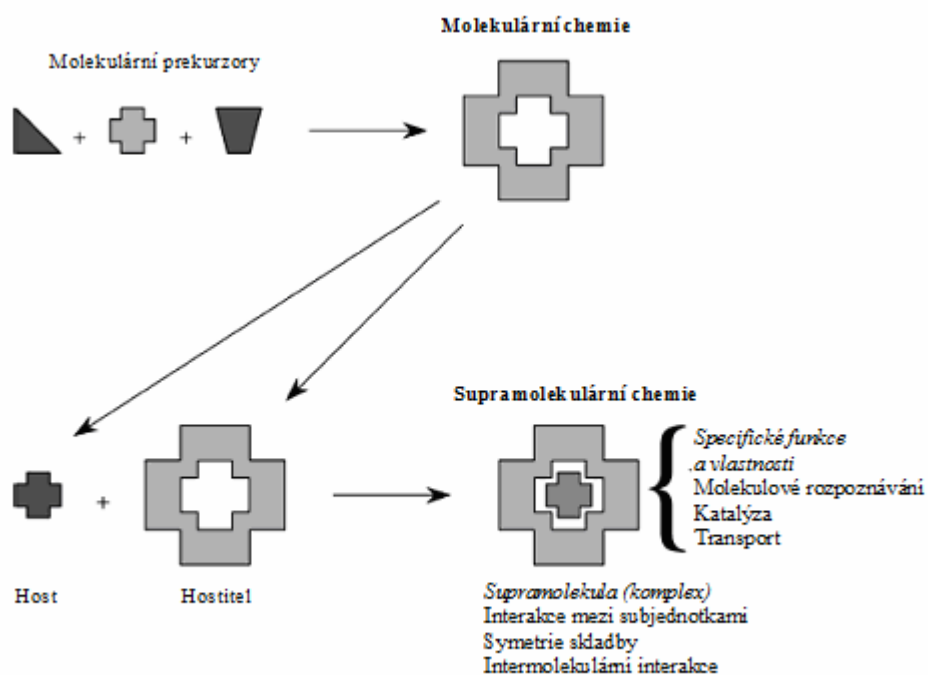
Úvod

V roce 1959 nositel Nobelovy ceny za fyziku Richard Feynman přednesl přednášku¹, která stála u zrodu nového vědního oboru. Tím oborem je nanověda. Předpověděl například, že budeme-li schopni kontrolovat pořadí jednotlivých atomů a molekul, získají takto nově připravené materiály díky tomuto pořadí i nové vlastnosti. Na nanovědu je v dnešní době upřena pozornost nejen velké části vědecké obce, ale i laické veřejnosti. Nanověda a nanotechnologie nejsou jen módní záležitostí, ale mají potenciál změnit mnohé oblasti života. Jsou připravovány nové pevnější materiály složené z uhlíkových nanovláken². Vznikají miniaturní elektronické součástky (vysokokapacitní záznamová média, logické obvody na molekulární úrovni)^{3,4,5}. V oblasti medicíny⁶ se využívá nanotechnologie například při diagnostice onemocnění nebo při cíleném transportu léčiv.

Vlastnosti a využití nanomateriálů jsou dány malými rozměry jejich základních stavebních jednotek a jejich specifickými interakcemi. Pro pochopení a využití těchto interakcí (například při cílené syntéze sloučenin) je nutné se seznámit se základními koncepty supramolekulární chemie.

Supramolekulární chemie

Supramolekulární chemie se řadí mezi typické mezioborové disciplíny. Jedná se o obor, který se zabývá přípravou a studiem vlastností nových struktur vytvořených na základě slabých interakcí⁷. Zahrnuje chemii, biochemii, fyziku, výpočetní a teoretickou chemii, anorganickou chemii, materiálové inženýrství apod⁸. Jedná se o jeden z nejrychleji rostoucích vědních oborů konce dvacátého a počátku jednadvacátého století⁹. O molekulární chemii můžeme mluvit jako o chemii kovalentních vazeb. Supramolekulární chemie by se dala definovat jako chemie nekovalentních vazeb nebo jako nemolekulární chemie (obrázek 1). J.-M. Lehn podává definici supramolekulární chemie jako „chemie nadmolekulárních struktur a mezimolekulárních vazeb“^{10,11}.



Obrázek 1 Srovnání molekulární a supramolekulární chemie¹⁰. Z molekulárních prekurzorů se pomocí klasické kovalentní chemie připraví vhodné prekurzory, ze kterých vznikne supramolekulární komplex charakteristický svými specifickými funkčními vlastnostmi.

Supramolekulární chemie má velký význam pro studium a simulaci biologických procesů. Dává si za cíl pochopit tyto procesy na zjednodušených syntetických modelech, které tak mohou napodobit procesy živé přírody¹². Je také důležitou součástí nanovědy a nanotechnologií¹³, především v případě procesů, které vycházejí z koncepce „bottom-up“ (paměťové obvody¹⁴, nanopasti na viry, kvantové tečky¹⁵, polovodiče a nanovodiče, nanovlákna, nanosenzory)².

Nejdůležitějšími koncepty v supramolekulární chemii jsou:

a) Molekulární rozpoznávání

Molekulární rozpoznávání je obsaženo v každém aspektu života na naší planetě¹⁶. Schopnost jednotlivých molekul rozpoznávat a selektivně rozlišovat mezi strukturně blízkými partnery je klíčovým faktorem chemické reaktivity¹⁷. Molekulární rozpoznávání je založeno na komplementaritě velikostí, tvarů a rozložení funkčních skupin na površích molekul, mezi kterými dochází k interakci. Myšlenka molekulárního rozpoznávání byla poprvé vyslovena Emilem Fischerem při popisu interakcí mezi receptorem a substrátem jako koncept „zámku a klíče“ („lock and key“), kteří tak společně tvoří enzymatický komplex¹⁰. Molekulární rozpoznávání je důležitým faktorem v medicíně, konkrétně v imunologii, farmakologii a genetice¹⁷.

b) Komplex hostitel – host

Komplex hostitel – host je definován^{18,19} jako výsledek vzájemného vztahu dvou nebo více molekul nebo iontů držících pohromadě pomocí slabých mezimolekulárních interakcí^{18,20}. Jako hostitelskou můžeme nejjednodušeji definovat takovou molekulu, která váže jinou molekulu, tedy hosta, a spolu vytvářejí komplex hostitel-host²¹.

Principiálně nelze rozlišit hostitelskou molekulu a molekulu hosta. Oba musí obsahovat navzájem komplementární vazebná místa. Instinktivně ale můžeme hostitelem nazývat velkou molekulu nebo seskupení molekul, které obsahují kavitu. Hostem může být

anorganický kation, iontový pár, neutrální molekula nebo i složitější molekulární seskupení¹⁰.

c) Samoskladba

Samoskladba je nedílnou součástí života na této planetě. Jako samoskladebné se označují takové procesy, při kterých vzniká z neuspořádaných částic organizovaná struktura, která je důsledkem lokálních interakcí mezi jednotlivými komponentami²². Samoskladba se v chemii uplatňuje při růstu krystalů, tvorbě kapalných krystalů, spontánnímu vzniku syntetických lipidických dvojvrstev nebo při syntéze komplexů kovů¹⁷.

Supramolekulární interakce

Supramolekulární chemie je založena na nekovalentních mezimolekulárních interakcích. Tyto vazby sahají od silných interakcí mezi ionty, jejichž energie jsou v řádech stovek $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, až po slabé van der Waalovy vazby s energiemi v jednotkách $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Mezimolekulární interakce je možné rozdělit do několika skupin jako např. síly směrované a nesměrované, atraktivní a repulzivní, síly působící na krátkou popř. dlouhou vzdálenost apod²³. Nejčastějšími mezimolekulárními interakcemi využívanými v supramolekulární chemii jsou:

a) Vodíkové vazby

Vodíkové vazby jsou atraktivní interakce mezi vodíkovým atomem vázaným k molekule nebo její části, která je elektronegativnější než atom vodíku, a jiným atomem nebo skupinou atomů ze stejné nebo jiné molekuly²⁴. Vodíkové vazby se často uplatňují při stavbě dobře definovaných molekul, které vznikají samoskladebnými procesy²⁵.

b) Interakce typu ion – ion a ion – dipól

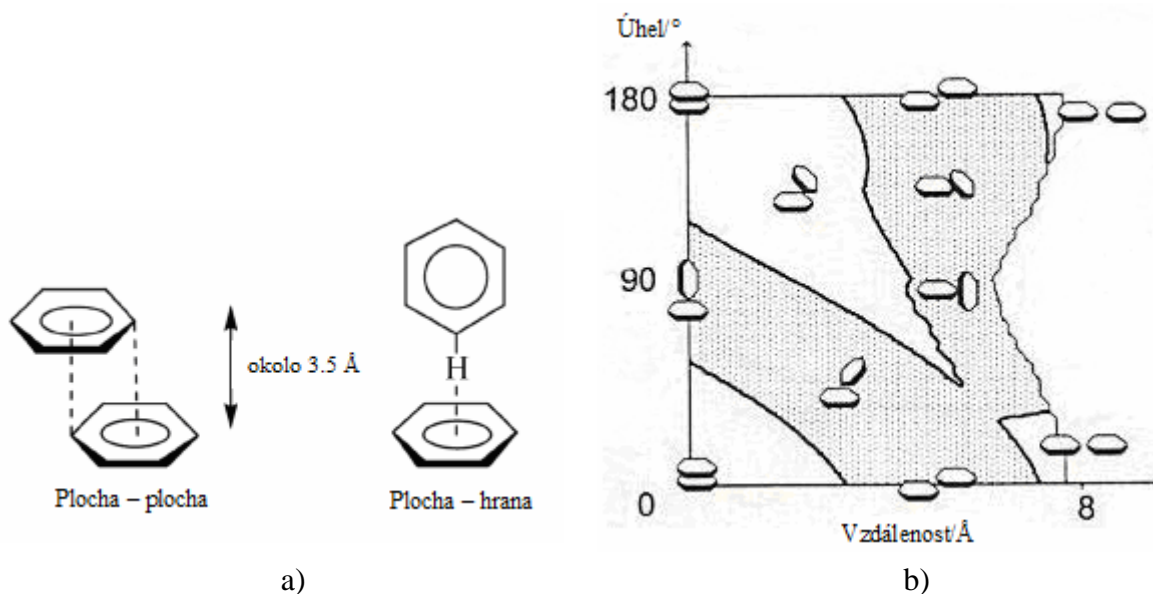
Jedná se o elektrostatické síly mezi nabitými částicemi, popř. částicemi s permanentním dipólovým momentem. Interakce mezi ionty se svou silou vazby ($300 - 600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) blíží klasické kovalentní vazbě. Typickým příkladem jsou anorganické soli jako NaCl. Interakce typu ion – dipól jsou poněkud slabší ($50 - 200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Vyskytují se například u solvovaných iontů nebo komplexů crownetherů s kationty¹⁰.

c) Van der Waalsovy interakce

Van der Waalsovy interakce jsou přitažlivé nebo odpuzivé interakce mezi molekulami ($0,5 - 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Od kovalentních a iontových vazeb se liší způsobem vzniku. Jsou vyvolány blízkostí okolních jader, která způsobují změny polarizací elektronového oblaku¹⁶. Van der Waalsovy interakce se uplatňují při tvorbě sloučenin, ve kterých je malá obvykle organická molekula začleněna do krystalické mřížky nebo molekulární kavity^{10,27}.

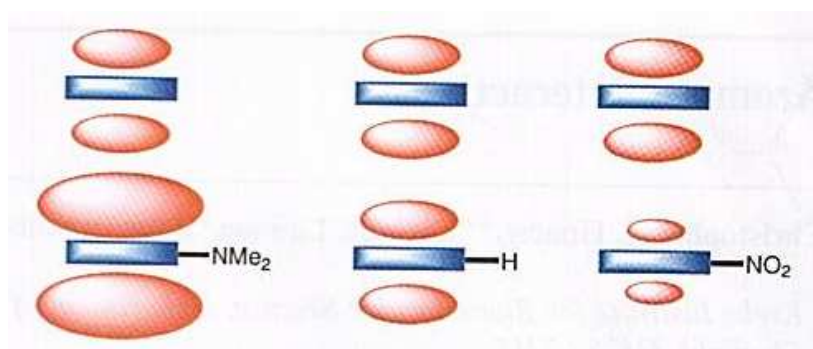
d) π - π Interakce

Jedná se o další typ mezimolekulárních sil, který se uplatňuje mezi aromatickými systémy ($5 - 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ty mohou spolu interagovat několika způsoby: plocha – plocha (face-to-face) a plocha – hrana (face-to-edge) (obrázek 2a). Často se takovéto systémy nacházejí ve formě trojvrstev¹³. Jestli převládne atraktivní nebo repulzivní síla, je dáno vzájemnou vzdáleností a orientací jednotlivých aromatických jader¹⁸ (obrázek 2b).



Obrázek 2 a) Limitní případy π - π interakcí¹⁰. b) Graf²⁹ interakcí mezi benzenovými jádry jako funkce jejich orientace (světlá plocha = repulzní interakce, šedá plocha = atraktivní interakce)

Navázané substituenty na aromatickém jádře ovlivňují sílu interakcí. Skupiny, které poskytují elektrony (např. $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), zvyšují elektronovou hustotu na jádře a tím zvyšují π -elektronovou repulzi. Skupiny odčerpávající elektronovou hustotu (např. $-\text{NO}_2$) snižují elektronovou hustotu a zvyšují π -elektronovou atrakci²⁹ (obrázek 3).



Obrázek 3 Znázornění vlivu substituentu na interakci mezi aromatickými jádry²⁹. Červeně jsou znázorněny elektronové oblaky, které vystupují nad a pod rovinu aromatických jader znázorněných modře.

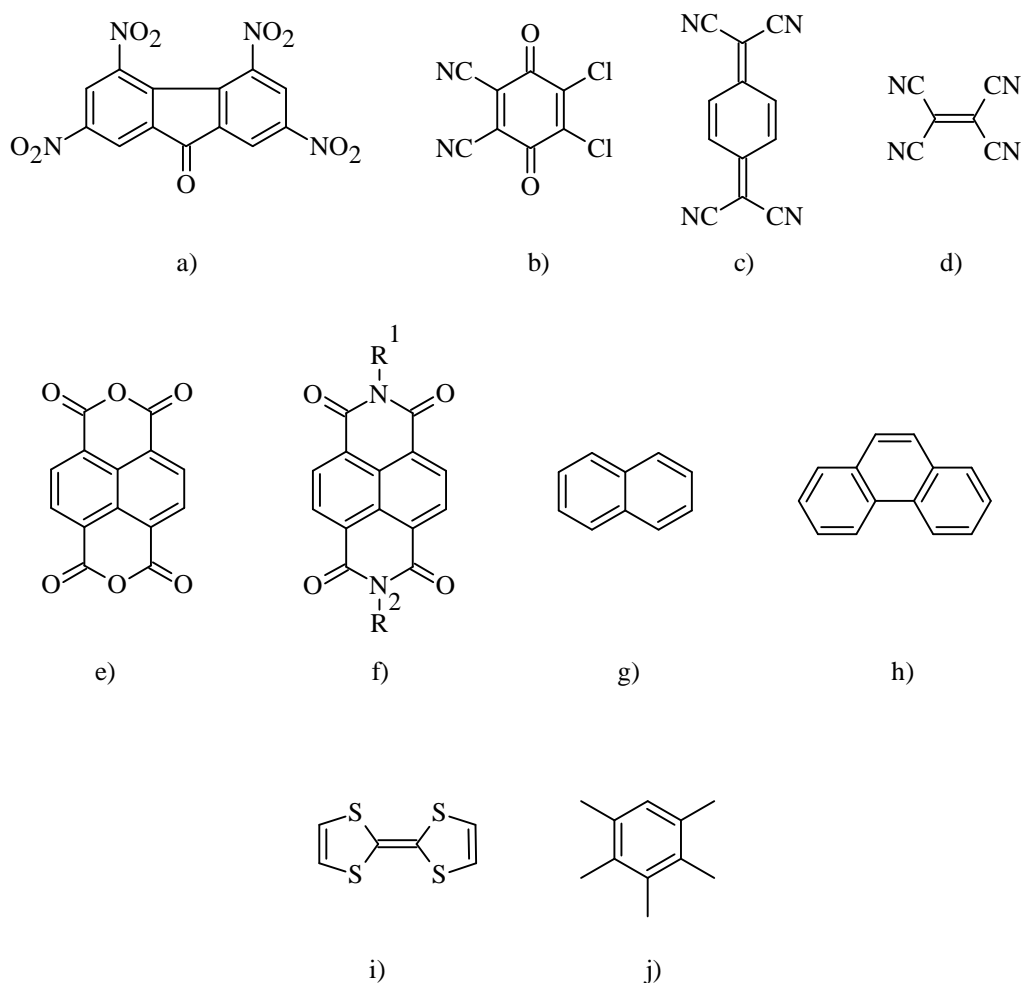
Repulzivní interakce plocha – plocha, která se vyskytuje v grafitu, je zodpovědná za jeho dobré mazací vlastnosti. π - π Interakce mezi aryllovými kruhy nukleobází pomáhají stabilizovat strukturu DNA ve formě dvoušroubovice¹⁰.

Donor-akceptorové interakce

Interakce mezi elektrondonory a elektronakceptory patří mezi základní interakce v supramolekulární chemii. Jedná se o takovou vazbu, při které jeden z partnerů poskytuje oba elektrony potřebné pro vytvoření vazby (donor) a druhý partner tyto elektrony pouze přijímá (akceptor).

Elektronakceptorní skupiny jsou ty, které mají nízko ležící prázdný molekulový orbital a jsou schopny přijímat elektrony od elektronově bohatých skupin, elektrondonorů, které mají volné ne vazebné elektronové páry. Mulliken³⁰ definuje elektrondonory a elektronakceptory jako látky, jejichž vzájemnou interakcí dochází k přenosu negativního náboje z donoru na akceptor za tvorby nové částice. Stechiometrie složení takového komplexu se může pohybovat od poměru donor – akceptor 1:1 až po m:n.

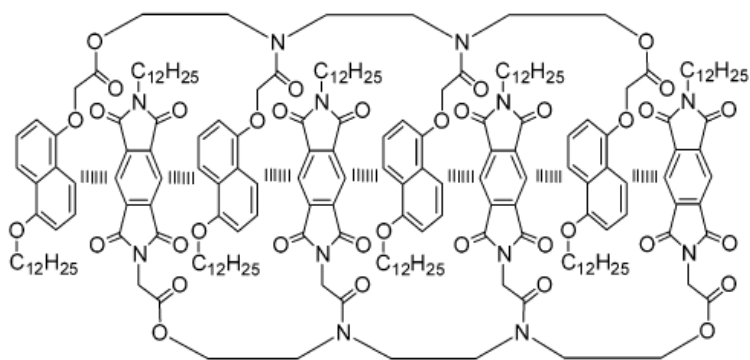
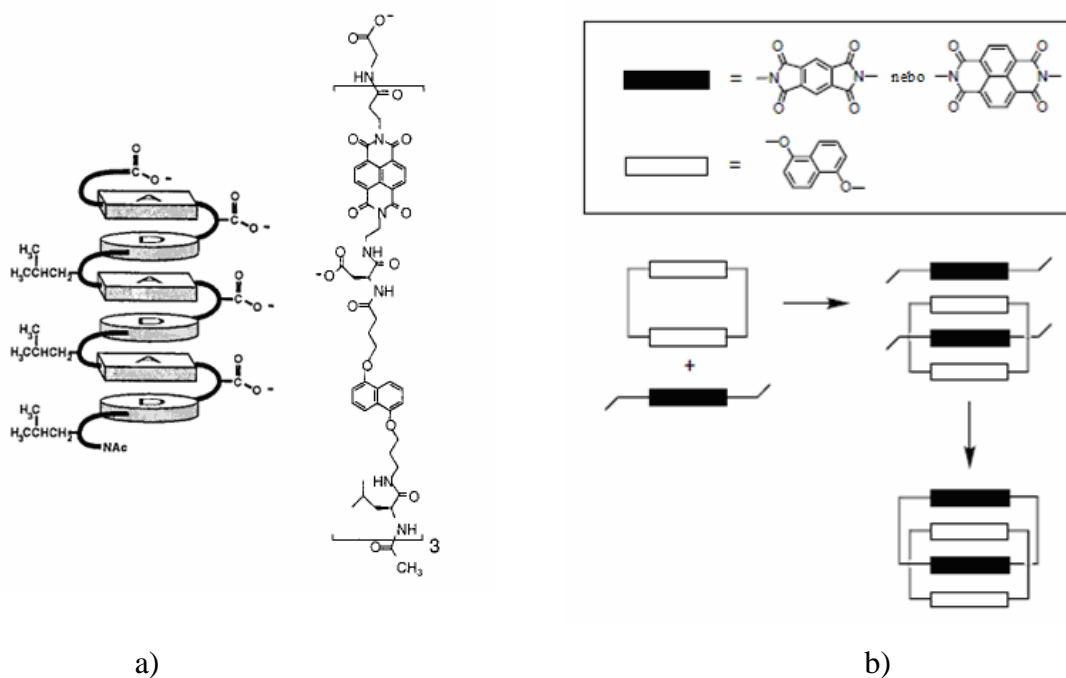
Elektrondonory a akceptory je možno rozdělit do dvou skupin jako silné a slabé^{31,32}. Slabými elektrondonory jsou sloučeniny, které poskytují elektrony ze svých vazebných orbitalů. Jedná se o tzv. σ -donory jako například alifatické uhlovodíky, atomy 5. a 6. hlavní skupiny periodické tabulky, molekuly CO, NO nebo O₂. Silnými donory jsou tzv. π -donory, tedy molekuly s vazebnými π -elektrony jako například polyaromatické systémy a systémy obsahující funkční skupiny poskytující elektrony. Některé sloučeniny (např. azaaromáty nebo aromatické aminy) se mohou chovat jako σ -donory vůči jedněm akceptorům a jako π -donory vůči druhým akceptorům. Slabými akceptory jsou σ -akceptory jako například halogenvodíky, atomy 3. hlavní skupiny periodické tabulky (BF₃, B(CH₃)₃) a alkeny obsahující halogeny. Silnými a nejběžnějšími organickými akceptory jsou π -akceptory. Patří mezi ně planární aromatické sloučeniny, aromatické systémy obsahující elektrony přitahující skupiny jako nitroskupina, kyanoskupina a halogenová skupina, dále pak anhydridy a chloridy kyselin (obrázek 4).



Obrázek 4 Příklady³¹ některých nejběžnějších π -elektronakceptorních molekul: a) - f) a π -elektrondonorních molekul: g) - j).

Donor-akceptorové interakce se využívají při syntéze foldamerů a aedamerů. Foldamery^{33,34,35} jsou oligomery podobné svou specifickou sekvencí peptidům a oligonukleotidům. Mají dobře definovanou trojrozměrnou strukturu a mohou sloužit jako modelové struktury při studiu skládání oligonukleotidů a peptidů³⁶. Aedamery jsou specifickou třídou foldamerů. Jejich název pochází z anglických slov: *aromatic electron donor-acceptor interaction*³⁷. Jsou založeny, jak je z překladu názvu patrné, na donor-akceptorových interakcích. Jednou z možností, jak připravit takovéto aedamery, je syntéza dlouhých lineárních molekul, ve kterých se střídají elektrondonorní a elektronakceptorní skupiny³⁸ (obrázek 5a). Dalším typem aedamerů jsou katenany^{39,40,41,42}, které se skládají ze dvou nebo více mechanicky propojených kruhů (obrázek 5b). Aedamery je možné připravit

také smícháním dvou roztoků oligomerů, kde jeden oligomer obsahuje pouze elektrondonorní skupiny a druhý pouze elektronakceptorní skupiny⁴³ (obrázek 5c).



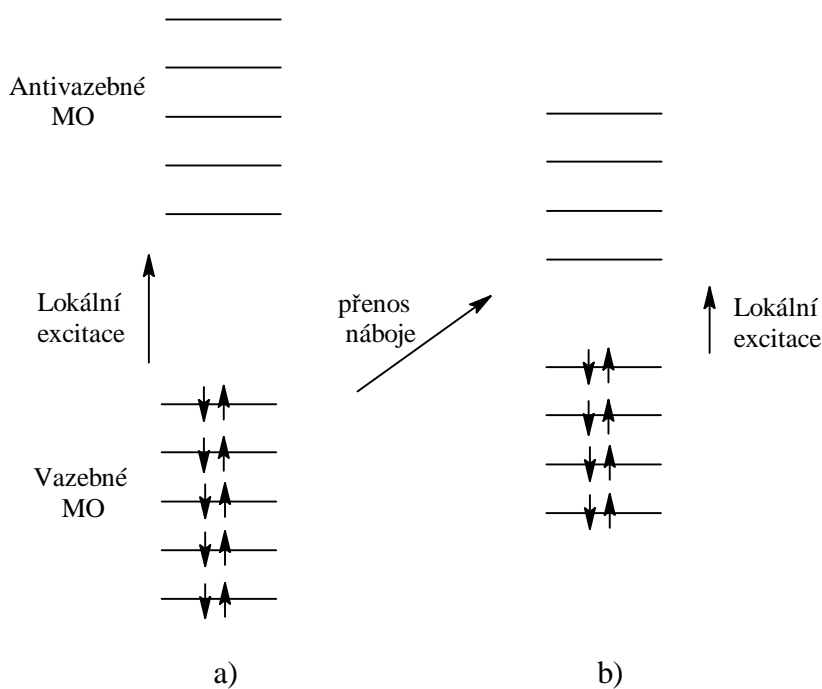
c)

Obrázek 5 Tvorba aedamerů z a) lineárních molekul³⁷, b) jako katenany³⁹ a c) v podobě duplexu tvořeného dvěma oligomery⁴³.

Jak je z uvedených příkladů zřejmé, donor – akceptorové interakce mohou sloužit jako vazebné interakce při tvorbě nových typů supramolekulárních útvarů. Aromatické molekuly, které jsou uspořádány do vrstev pomocí "face-to-face" interakce, mohou vykazovat jedinečné vodivostní a fotofyzikální vlastnosti⁴⁴.

Komplexy přenosu náboje

Projevem donor-akceptorových interakcí může být vznik komplexu přenosu náboje. Jedná se o komplex tvořený elektronovým donorem a elektronovým akceptorem, který je charakterizován přenosem náboje z donoru na akceptor^{30,31}. Přechod elektronů je realizován mezi HOMO orbitalem donoru a LUMO orbitalem akceptoru (obrázek 6). O síle vazby vzniklé v novém komplexu rozhodují vlastnosti donorů a akceptorů (jedná-li se o tvrdé nebo měkké kyseliny a báze nebo o tvrdé či měkké elektrofilu a nukleofily)¹³.



Obrázek 6 Přenosy elektronu mezi donorem (a) a akceptorem (b) při tvorbě komplexu přenosu náboje³¹.

Vznik komplexu přenosu náboje lze pozorovat technikami UV/VIS spektroskopie. Po smíchání roztoků donoru a akceptoru dochází k vytvoření komplexu přenosu náboje, který se projeví ve spektru jako nový absorpční pás ve viditelné oblasti spektra (není pozorován ve spektrech separovaných komponent)^{45,46}. Intenzita tohoto pásu je často využita jako měřítko koncentrace komplexu v daném roztoku³¹.

Další často používanou metodou pro studium komplexačních reakcí je NMR spektroskopie^{13,47}. Nejčastěji se pro tato měření využívají ¹H popřípadě ¹³C NMR spektra. Důležitým parametrem při měření sledovaných jader je jejich chemická výměna, doba života jednotlivých komponent a doba života komplexu. Pokud bychom sledovali jen jednu z komponent (A) a vzniklý komplex (AB), pak při pomalé výměně bude NMR spektrum obsahovat dva signály: jeden pro reaktant s chemickým posunem δ_A a jeden pro komplex s chemickým posunem δ_{AB} . Při rychlé výměně bude pro stejný systém výsledkem měření pouze jeden signál, který bude váženým průměrem původních signálů. Měření za podmínek pomalé výměny se provádí smícháním obou komponent o známé koncentraci a změřením NMR směsi. Častějším případem jsou ovšem měření za podmínek rychlé výměny. Změřením směsi obou komponent získáme NMR spektrum, ve kterém se vznik komplexu projeví posunutím signálů obou komponent, přičemž nejvíce se posouvají signály těch částí molekul, mezi kterými dochází k interakci. Podmínky rychlé výměny umožňují provádět i tzv. NMR titraci. Proměření série roztoků s konstantní koncentrací jedné komponenty a proměnnou koncentrací druhé komponenty se získá závislost indukovaného chemického posunu sledovaného signálu na koncentraci druhé komponenty tzv. titrační křivka.

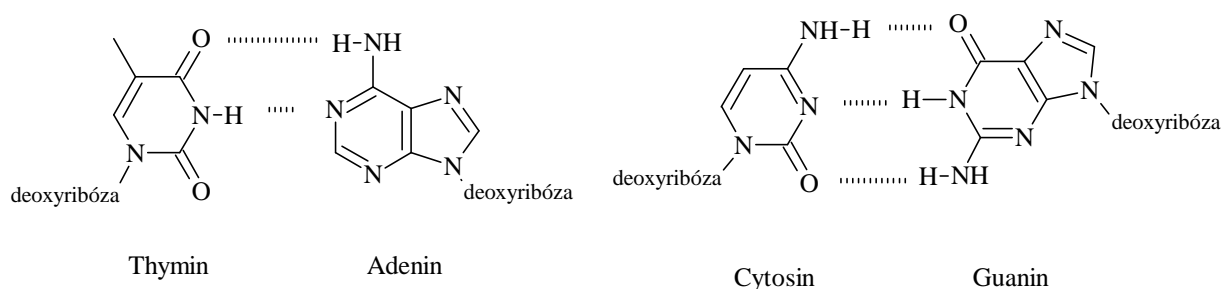
IČ spektroskopie vykazuje při studování komplexů přenosu náboje pouze malé rozdíly ve srovnání spekter obou komponent. To je dáno především charakterem slabých interakcí tvořících daný komplex^{48,49}. Nicméně změny v intenzitách a energiích vibračních pásů jednoho nebo druhého donoru a akceptoru mohou být pozorovány jako slabé interakce. Tyto jsou obecně větší v komplexech mezi σ -donory a σ -akceptory než v případě π - π interakce³¹.

Známým případem tvorby komplexu přenosu náboje⁵⁰ je komplex vzniklý mezi tetrathiafulvalenem (TTF) jako elektrondonorem (obrázek 4i) a 7,7,8,8-tetrakyanochinodimethanem (TCNQ) jako elektronakceptorem (obrázek 4d). Smícháním těchto komponent v acetonitrilu vzniká komplex ve stechiometrickém poměru 1:1, a to i

při použití velkého nadbytku TCNQ. UV/VIS analýzou komplexu bylo zjištěno, že TTF jednotka je zde přítomna ve formě radikál kationtu a TCNQ ve formě radikál aniontu. Rekrytalizací byly získány tenké lesklé krystaly tvořené TTF a TCNQ řetězci, podél kterých dochází k přenosu náboje⁵¹.

Struktura DNA

Klasickým příkladem samoskladby je existence dvoušroubovice DNA, která byla poprvé popsána Watsonem a Crickem⁵² v roce 1953. Ta vzniká díky vodíkovým můstkům mezi komplementárními bázemi (thymín-adenin a cytosin-guanin), které jsou připojeny k cukernofosfátovým páteřním řetězcům, a π - π interakci mezi jednotlivými patry nukleobází (obrázek 7).



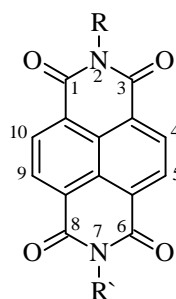
Obrázek 7 Párování komplementárních bází DNA na základě vodíkových vazeb¹⁰.

Hnací silou formování dvoušroubovice je hydrofobní efekt. Hydrofobní nukleové báze, které směřují doprostřed šroubovice, jsou odstíněny hydrofilními fosfátovými a sacharidovými částmi molekuly. Takovéto vytěsnění molekul vody z prostoru uprostřed molekuly má zásadní vliv na konformaci, stabilitu a funkčnost molekuly DNA. Využití slabých vodíkových vazeb ovlivňuje další vlastnost DNA – replikaci. Snadné přerušení vazeb mezi jednotlivými vlákny umožňuje kopírování molekul DNA a předávání genetické informace.

DNA nanotechnologie vytváří specifické molekuly, ve kterých je DNA využita jako řetězec pro připojení dalších molekul. Cílem je konstrukce molekul s pravidelnými sekvencemi, které je možné využít například při přípravě paměťových zařízení⁵³.

Naftalendiimidy jako elektronakceptory

Mezi dobré elektronakceptorní jednotky patří diimidové deriváty naftalentetrakarboxyldianhydridu. Substituenty mohou být navázány v pozicích 4, 5, 9 a 10 (obrázek 8). Triviálně se nazývají naftalenbisimidy nebo naftalendiimidy (NDI)⁵⁴.



Obrázek 8 Číslování naftalendiimidů⁵⁴.

Jedná se o neutrální, planární, chemicky robustní, elektronakceptorní a redox-aktivní sloučeniny obvykle s vysokým bodem tání⁵⁵. Naftalendiimidy obsahují lipofilní naftalenové jádro a čtyři karboxylové skupiny. V závislosti na dvou imidových substituentech jsou rozpustné jak v nepolárních rozpouštědlech (toluen, dichlormethan, chloroform), tak i v polárních aprotických rozpouštědlech (acetonitril, DMF, DMSO)⁵⁶. Připravují se z komerčně dostupného 1,4,5,8-naftalentetrakarboxyldianhydridu **1** kondenzací s požadovaným primárním aminem ve vysokovroucím rozpouštědle (obvykle DMF, schéma 1). Tato metoda je jednoduchá a poskytuje vysoké výtěžky. Je vhodná pro přípravu symetricky substituovaných diimidů **4**. Pro nesymetricky substituované NDI **3** je lépe používat metodu vyvinutou Ghardirim⁵⁷, založenou na různé reaktivitě anhydridu a dikarboxylového seskupení a vyžadující pečlivou kontrolu pH.

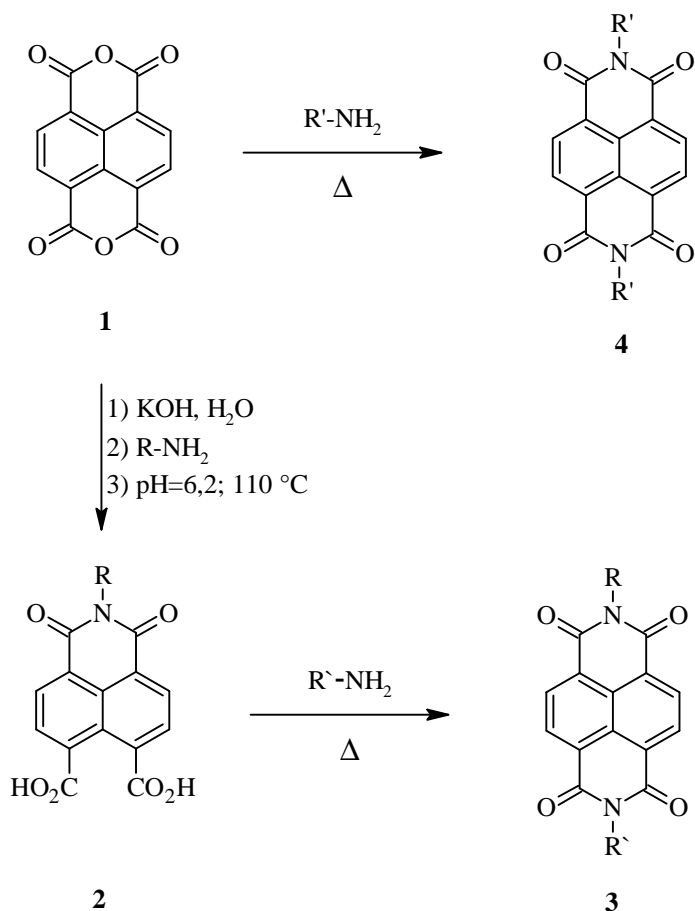


Schéma 1 Syntetický postup přípravy symetricky a nesymetricky substituovaných NDI⁵⁵.

Funkcionalizace^{54,58} NDI jádra se provádí ve čtyřech krocích (schéma 2). Výchozí sloučeninou je komerční pyren **5**. Výsledný dianhydrid **6** s dvěma chlory navázanými na jádře může být přeměněn na diimid **7** reakcí s aminy v kyselém prostředí pro zabránění substituci na jádře. Takto připravené diimidy je následně možné funkcionalizovat pomocí nukleofilních aromatických substitucí.

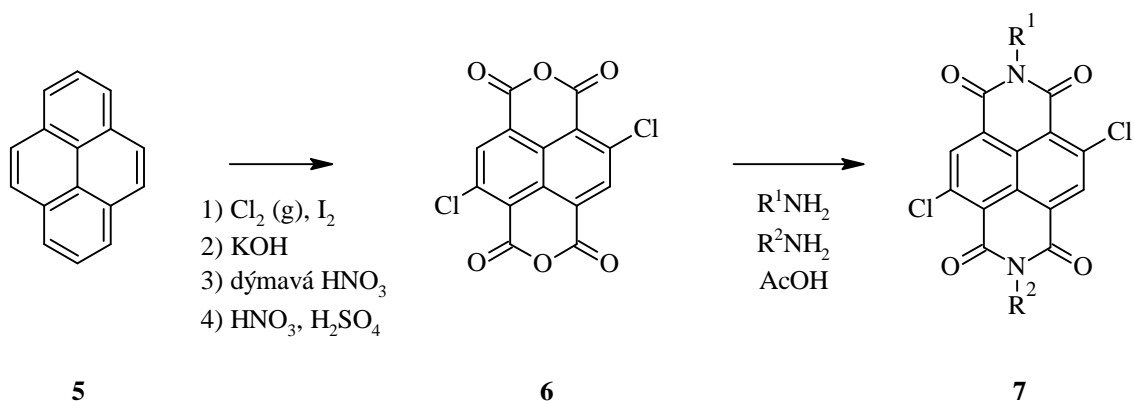


Schéma 2 Tradiční přístup k syntéze funkcionalizovaných NDI⁵⁴.

Tento postup je ovšem omezen pouze na laboratorní použití. Důvodem jsou poněkud drastické podmínky oxidace pyrenu a práce s velkým množstvím plynného chloru. Těmto problémům lze předejít alternativní cestou⁵⁹, která vychází z již dříve zmíněného 1,4,5,8-naftalentetrakarboxyldianhydridu **1**. Ten je bromován pomocí dibromkyanurové kyseliny. Reakcí s aminy v kyselém prostředí vzniká látka **8**, klíčový intermediát pro řadu nukleofilních aromatických substitucí (schéma 3).

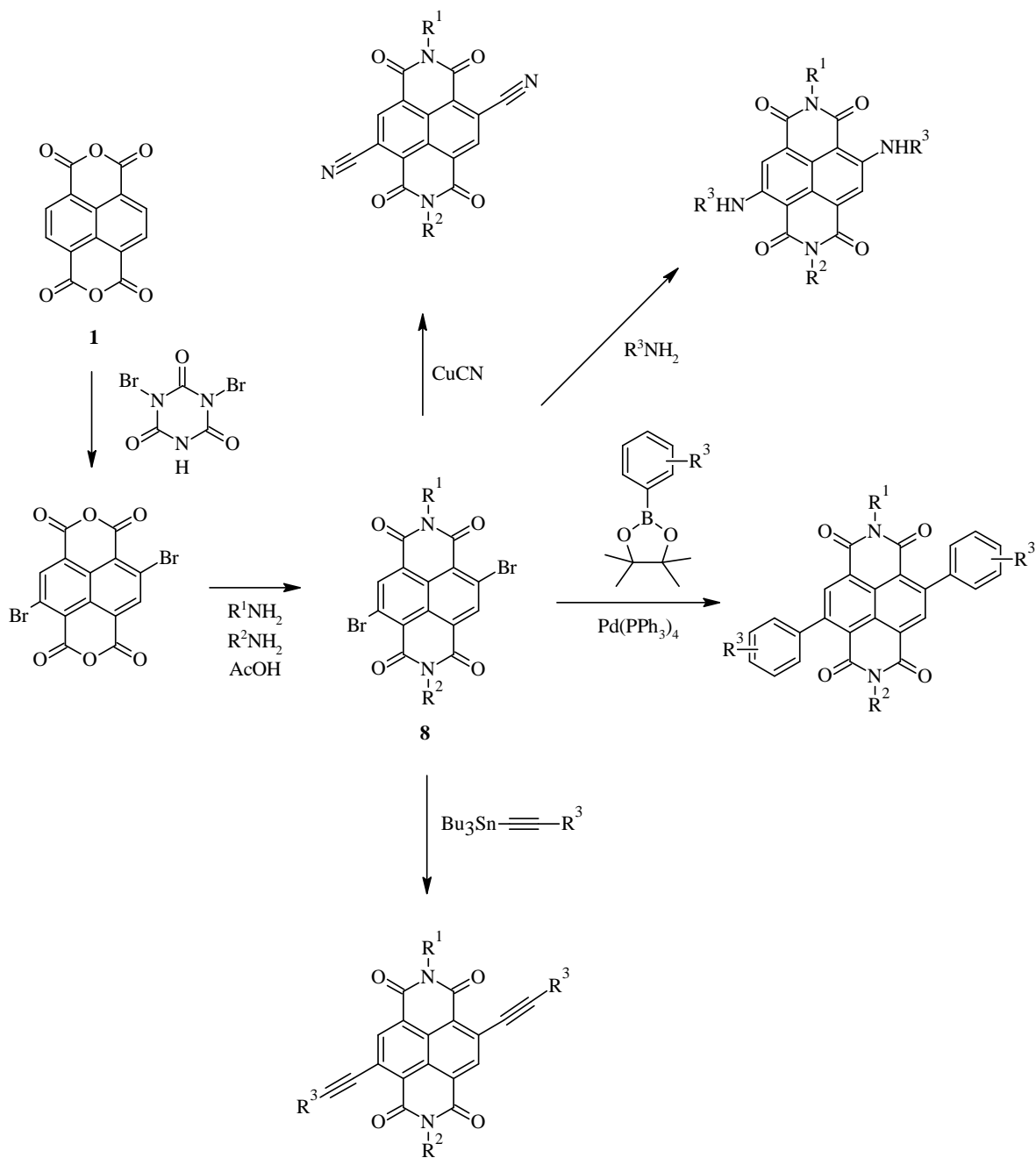
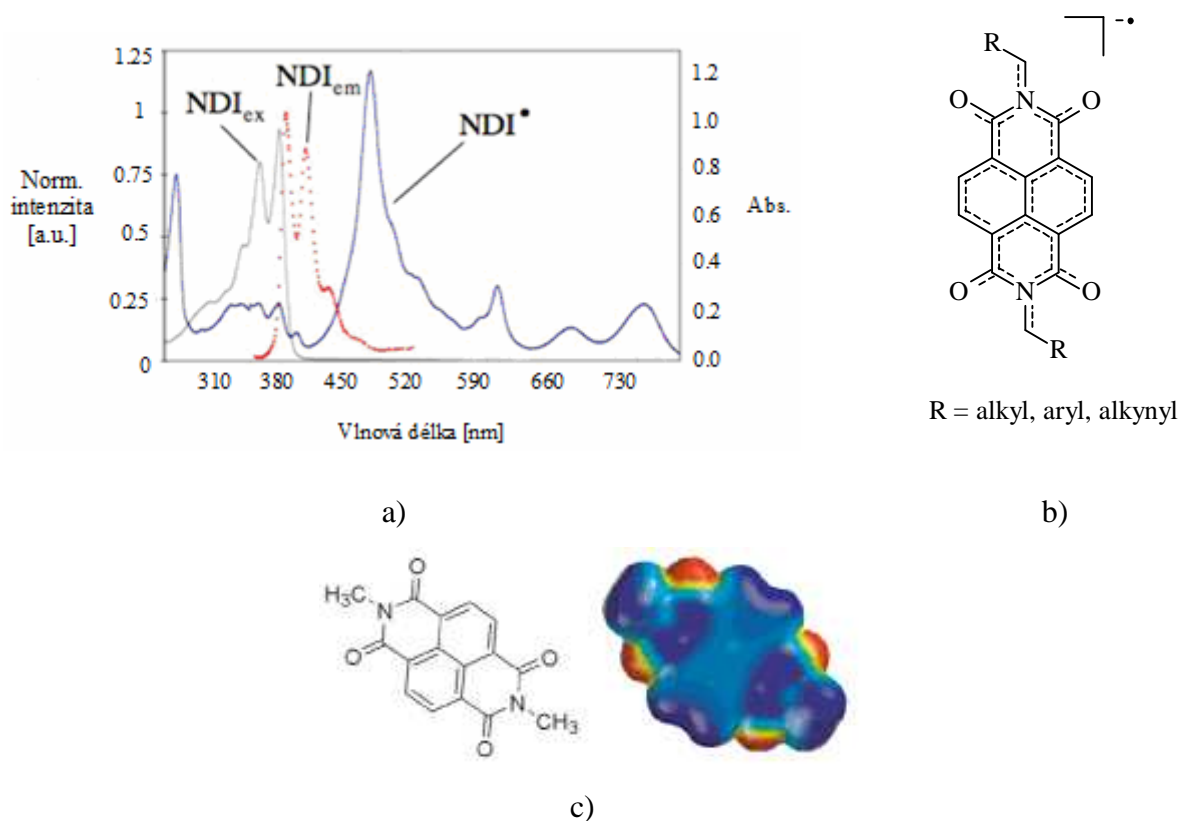


Schéma 3 Alternativní syntéza funkcionalizovaných NDI, které mohou být substituovány na naftalenovém jádře pomocí nukleofilních aromatických substitucí⁵⁹.

Elektrochemické studie ukazují, že NDI podstupují při potenciálu okolo -1,1 V jednoelektronovou redukci za tvorby stabilního radikálaniontu. Spektroskopické studie v UV/VIS a NIR oblasti provedené s N,N'-dipentylovým derivátem NDI v dichlormethanu

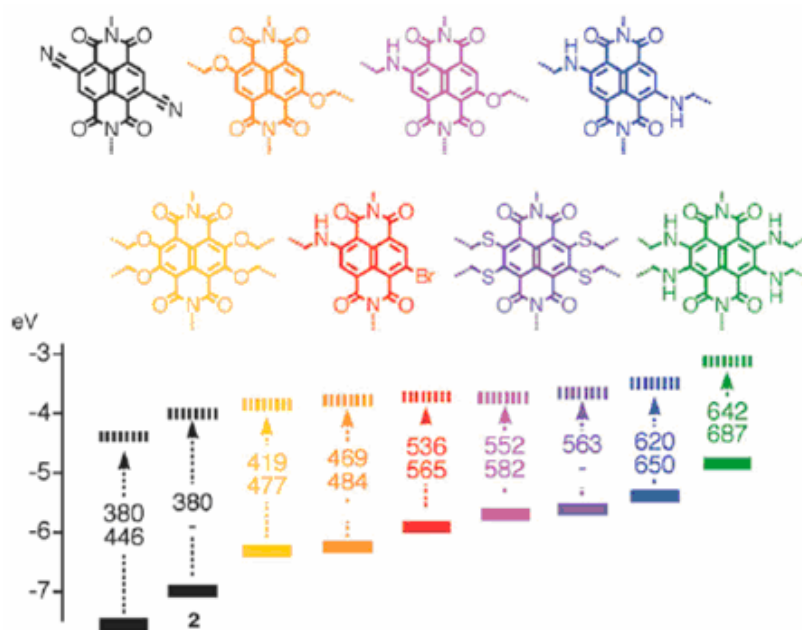
ukazují, že neutrální molekula absorbuje v UV oblasti ($\lambda = 360\text{-}380\text{ nm}$). Po jednoelektronové redukci byla absorbance radikálaniontu nalezena ve viditelné oblasti s charakteristickým absorpčním pásem $\lambda > 450\text{ nm}$ (obrázek 9a)⁵⁵. Tomu odpovídá i silné zabarvení roztoků těchto radikálaniontů.

Studie⁶⁰ provedené pomocí elektronové paramagnetické rezonance se stejným diimidem ukazují, že nepárový elektron je delokalizován nejen přes NDI jádro, ale je také rozšířen na první CH_2 skupinu vázanou na atomech dusíku (obrázek 9b)⁵⁵. Výpočty⁶¹ elektrostatických povrchových potenciálů provedené AM1 metodou ukazují malou elektronovou hustotu naftalendiimidů, což je příčinou jejich dobrých elektronakceptorních vlastností (obrázek 9c).



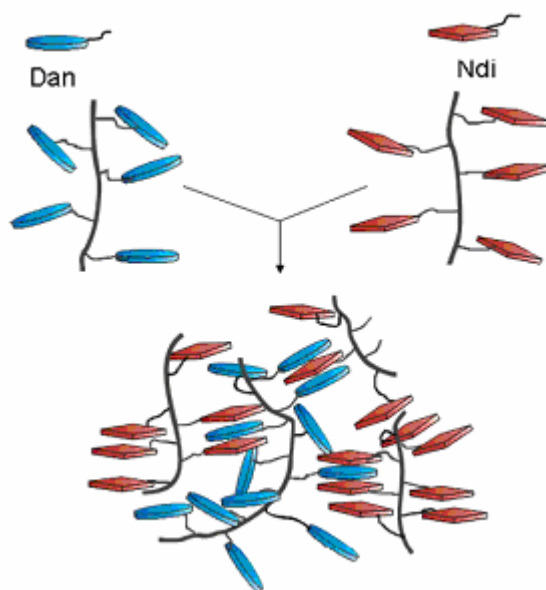
Obrázek 9 a) UV/VIS spektrum NDI^{55} . Charakteristické absorpční spektrum NDI (NDI_{ex}), emisní spektrum (NDI_{em} , normalizováno, $\lambda = 348\text{ nm}$) a absorpční spektrum radikálaniontu ($\text{NDI}^{\bullet-}$), které vykazuje posun maxima k vyšším hodnotám vlnové délky. b) Delokalizovaný radikálanion⁵⁵. c) Zobrazení vypočteného elektrostatického povrchového potenciálu (modře = nízká elektronová hustota, červeně = vysoká elektronová hustota)⁶¹.

Funkcionalizací NDI na dusíkových atomech nebo na naftalenovém jádře můžeme dosáhnout různých absorpčních a emisních vlastností⁶² (obrázek 10). Aromatické funkční skupiny navázané na dusíku poskytují nefluorescenční nebo slabě fluorescenční sloučeniny, zatímco sloučeniny obsahující alkylové skupiny modrobíle fluoreskují. Je to důsledek vlivu těchto skupin na energetickou hladinu HOMO a LUMO orbitalů^{54,56}. Elektronodorní skupiny (alkoxy- nebo aminoskupina) zvyšují energii jak HOMO tak LUMO orbitalů. Ke zvýšení energií orbitalů ovšem nedochází rovnoměrně o stejnou hodnotu energie, HOMO orbital se posouvá blíže k LUMO orbitalu a výsledkem je zúžení zakázaného pásu a posun absorpčního maxima do viditelné oblasti spektra. Na druhé straně nesubstituované NDI nebo ty, které obsahují elektronakceptorní skupiny (F či CN), se chovají jako vynikající akceptory elektronů v důsledku snížení energií HOMO i LUMO orbitalů.



Obrázek 10 Použitím vhodného substituentu lze získat řadu molekul, které barevně připomínají odstíny duhy. Plné a přerušované čáry znázorňují energetické hladiny jednotlivých HOMO (plné) a LUMO (přerušované) orbitalů v eV. Číselné hodnoty představují maxima absorpčních (horní hodnota) a emisních (dolní hodnota) spekter v nm⁵⁴. Dvojice energetických hladin označená číslem 2 odpovídá na jádře nesubstituovanému NDI.

Strukturní a chemické vlastnosti činí naftalendiimidy vhodnými kandidáty pro vznik donor–akceptorních komplexů přenosu náboje. Jejich elektronový deficit a aromatický charakter je důležitý pro “face-to-face“ aromatickou interakci s elektrondonory⁶³. To lze ilustrovat na příkladu komplexace elektronově bohatých 1,5-dialkoxynaftalenů (Dan) s elektronově chudými naftalendiimidy (NDI)⁶⁴. Navázáním těchto funkčních skupin na polyethylen-*alt*-maleinanhydrid a jejich smícháním ve vodě v poměru 1:1 vzniká supramolekulární struktura komplexu přenosu náboje⁶⁵ (obrázek 11).

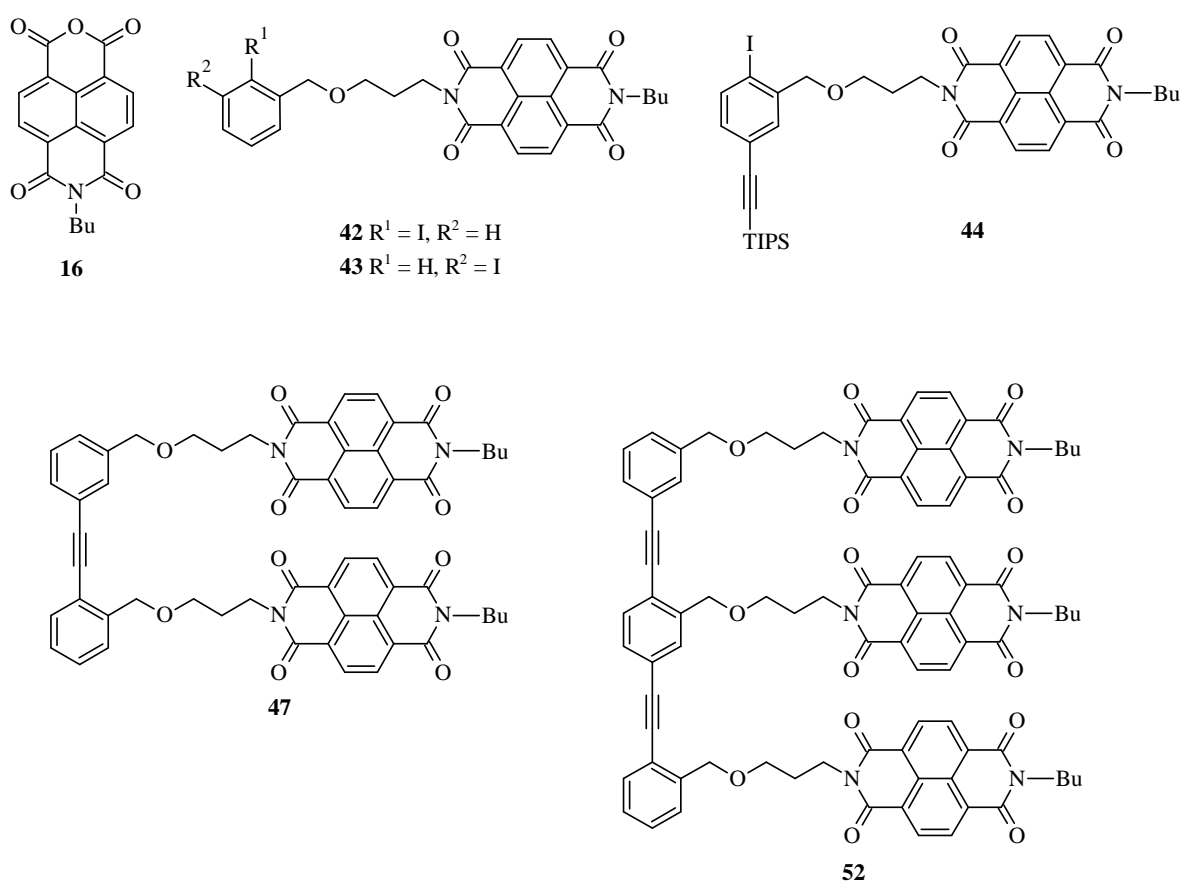


Obrázek 11 Vytvoření komplexů přenosu náboje mezi Dan a NDI skupinami navázanými na polymerní řetězec⁶⁵.

Studium elektronových a spektroskopických vlastností naftalendiimidů potvrdilo významnou stabilitu některých redukováných radikalaniontů (v závislosti na povaze alkylového zbytku)⁶⁰. Tato stabilita a jednoduchost jejich syntézy naznačují, že NDI mohou být vhodnou komponentou při tvorbě supramolekulárních funkčních materiálů jako jsou elektrochemické zařízení, on-off molekulární spínače, molekulární vodiče, molekulární pinzety, elektrochemické DNA senzory, fotoreaktivní materiály nebo mohou být použity při studiu procesů příbuzných fotosyntéze nebo při studiu konverze sluneční energie⁵⁵.

2. Cíl práce

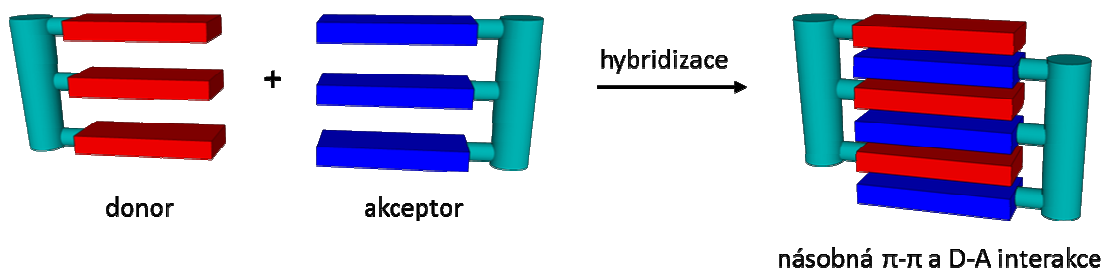
- Příprava prekursoru elektronakceptorní naftalendiimidové jednotky **16**
- Příprava monomerních stavebních bloků **42**, **43** a **44**
- Provedení krokové syntézy cílových molekul dimeru **47** a trimeru **52**
- Provedení orientačních studií interakcí mezi akceptory a donory
- Charakterizace připravených sloučenin pomocí NMR, MS a IČ



Obrázek 12 Struktury stavebních bloků **16**, **42-44** a cílových sloučenin **47** a **52**

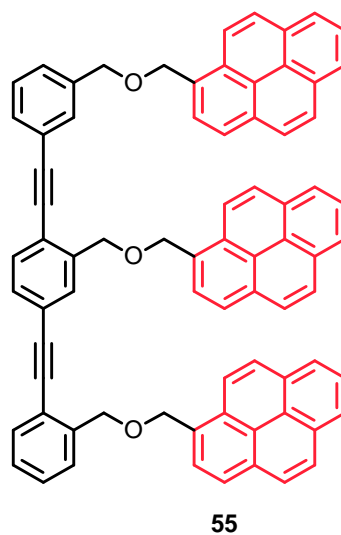
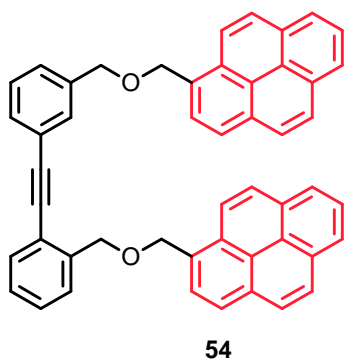
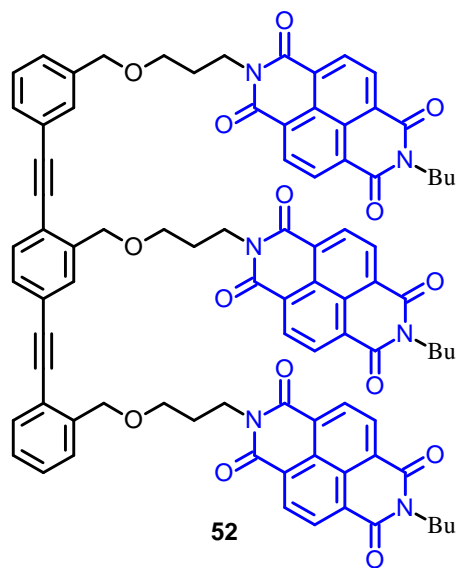
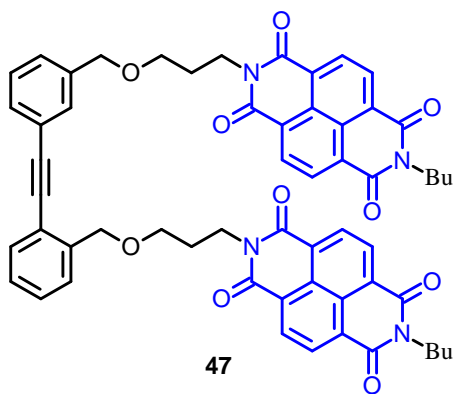
3. Výsledky a diskuze

Koncept π -oligomerů funkcionalizovaných laterálně připojenými π -elektronovými jednotkami vychází z obecného strukturního modelu dvoušroubovice DNA. Navrhujeme nahradit cukernofosfátovou kostru DNA *p*-fenylenethynylenovými (OPE) oligomery^{66,67,68} a místo nukleových bází použít elektronakceptorní či elektrondonorní funkční skupiny, které jsou pomocí krátké spojky laterálně připojeny k OPE páteři. Předpokládáme, že tyto hřebíkové struktury mohou podléhat hybridizaci za vzniku duplexů na základě násobné π - π či donor-akceptorové (D-A) interakce mezi připojenými π -elektronovými systémy (obrázek 13).



Obrázek 13 Tvorba duplexů na základě π - π či donor-akceptorových interakcí.

Tvorba duplexů, která je založena na elektronakceptorních a elektrondonorních interakcích byla již dříve pozorována u příbuzných systémů^{43,69}. V této práci je u cílových látek **47** a **52** OPE řetězec funkcionalizován naftalendiimidovými (NDI) jednotkami (obrázek 14), které mají dobré elektronakceptorní vlastnosti (viz teoretická část). Komplementární donorní systémy **54** a **55** nesoucí pyrenové jednotky byly na pracovišti připraveny dříve⁷⁰.



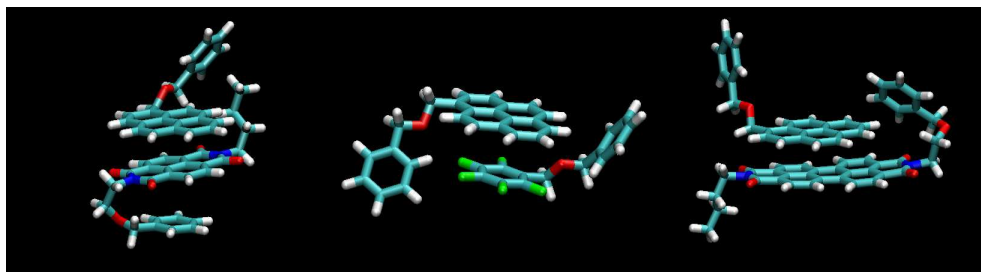
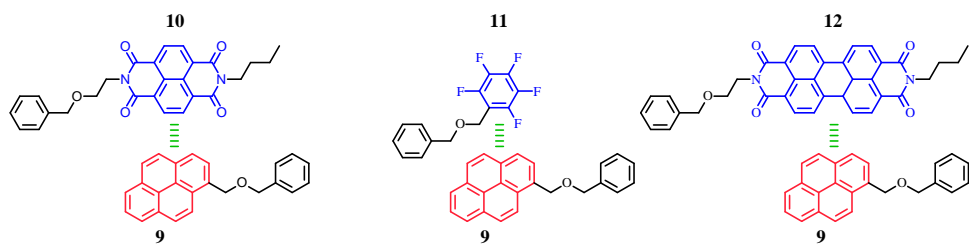
Obrázek 14 Elektronakceptorní **47** a **52** a elektrondonorní **54** a **55** systémy

Teoretické studium interakcí pyrenové jednotky (donor) s komplementárními akceptory

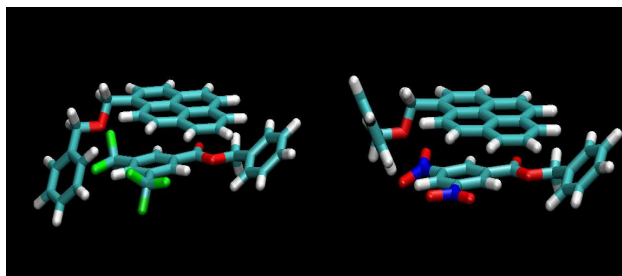
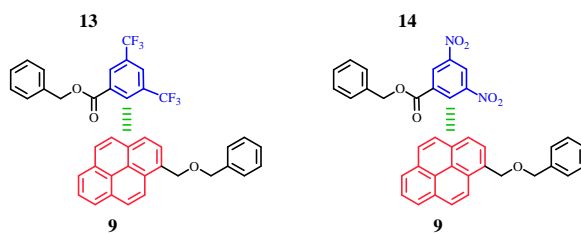
Věnovali jsme pozornost teoretickému studiu D-A interakce mezi vybranými donorními a akceptorními jednotkami pomocí metod výpočetní chemie. DFT výpočty a MD simulace⁷¹ byly provedeny ve spolupráci s Dr. Janou Vacek Chocholoušovou a Dr. Jaroslavem Vackem na ÚOCHB AV ČR.

Vstupní struktury byly postaveny pomocí programů Pymol nebo Materiální Studio (modelovací software firmy Accelrys Inc.). Tyto struktury byly optimalizovány na DFT úrovni s použitím funkcionálu B97D a báze cc-pVDZ. V tomto případě byl ve výpočtu zahrnut příspěvek disperzní energie. Další výpočty byly provedeny s funkcionálem B3LYP a bází cc-pVDZ, tedy bez příspěvku disperzní energie. Výpočty provedené s různými funkcionály nejsou jednoduše porovnatelné z důvodu změn v geometriích, proto byly provedeny „single point“ výpočty na úrovni B3LYP/cc-pVDZ pro geometrie optimalizované B97D/cc-pVDZ. Z porovnání těchto výsledků byl odhadnut vliv disperzní energie na tento typ molekulárních komplexů. Experimentální podmínky byly modelovány pomocí CPCM implicitního modelu rozpouštědla. Výpočty zahrnovaly přítomnost rozpouštědla jako chloroformu, tetrachlormethanu a toluenu. Vazebné energie byly určeny jako rozdíl mezi potenciální energií komplexu A-B a potenciálními energiemi podjednotek A a B. Chyba BSSE nebyla zahrnuta.

Výpočty byly provedeny na zjednodušených strukturách, které vždy obsahovaly jednu donorní či akceptorní jednotku navázanou pomocí příslušné spojky k benzenovému jádru OPE skeletu (tabulka 1). Ze studie vyplývá, že zatímco běžné DFT výpočty podceňují interakční energii donorů a akceptorů, DFT výpočty se zahrnutým empirickým členem pro disperzní energii tuto interakční energii spíše přeceňují. Při porovnání síly nekovalentní interakce mezi pyrenovou jednotkou jako donorem a různými akceptorními jednotkami jako naftalendiimidovou (**10**), pentafluorbenzylovou (**11**), perylendiimidovou (**12**), 3,5-di(trifluormethyl)benzoylovou (**13**) a 3,5-dinitrobenzoylovou (**14**) se ukazuje, že nejsilnější interakci lze očekávat mezi deriváty pyrenu a naftalendiimidu. Z těchto důvodů byla experimentální část zaměřena na přípravu naftalendiimidových modelových látek a studium jejich interakce s pyrenem či jeho deriváty.



rozpuštědlo	vazebné energie (kcal/mol)	vazebné energie (kcal/mol)	vazebné energie (kcal/mol)
CH ₃ Cl	27.7	24.7	18.2 (4.8)
CCl ₄	28.3	25.3	18.5 (4.5)
Toluen	28.3	25.2	18.5 (4.6)



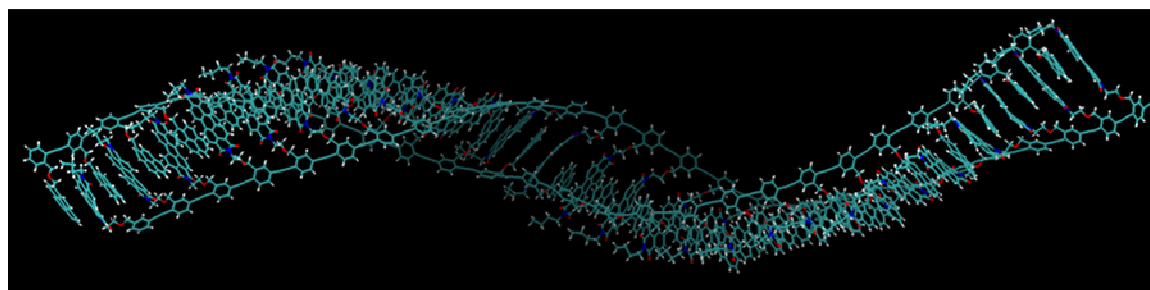
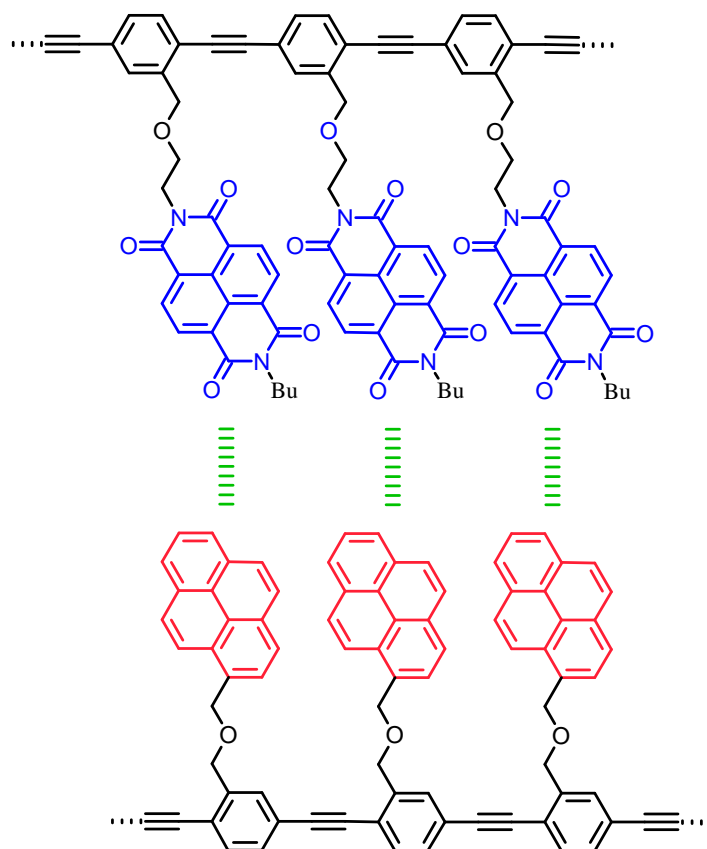
rozpuštědlo	vazebné energie (kcal/mol)	vazebné energie (kcal/mol)
CH ₃ Cl	26.9 (3.4)	27.1
CCl ₄	27.6 (4.0)	28.1
Toluen	27.6 (4.0)	28.0

Tabulka 1. Optimalizované struktury D-A párů; vazebné energie (kcal/mol) počítány pomocí DFT (B97D/cc-pVDZ) a "single point" výpočty pomocí DFT (B3LYP/cc-pVDZ; v závorkách, pokud jsou dostupné).

Je třeba zdůraznit, že byly studovány modelové případy minim lokalizovaných pomocí DFT výpočtů. Ty však nemusí nutně reprezentovat globální minima na povrchu potenciální energie. Nalezení globálních minim těchto komplexů by vyžadovalo náročnější výpočty a navíc globální minimum jednoduchého komplexu nemusí být shodné s globálním minimem většího úseku molekuly (dimeru, trimeru apod.), kdy se mohou uplatnit další sterické efekty.

Pomocí metod molekulové dynamiky (MD) jsme studovali možnost hybridizace komplementárních OPE vláken s připojenými naftalendiimidovými či pyrenovými jednotkami a stabilitu předpokládané dvoušroubovice vzniklé na základě násobných D-A a π - π interakcí. MD simulace D-A oligomerů byly provedeny programem TINK. Molekulární interakce byly popsány pomocí Universal Force Field (UFF). Parciální náboje pro elektrostatickou interakci byly vypočteny metodou „Charge equilibration.“ Vstupní geometrie molekuly byla nejprve optimalizována, pak následovala ekvilibrační fáze a nakonec fáze produkce (tedy sběru dat). Simulace byly prováděny v mikrokanonickém souboru odpovídajícím zhruba teplotě 300 K, s časovým krokem 1.15 fs. Záběr z průběhu simulace je zobrazen na obrázku 15.

Výpočty ukázaly, že OPE oligomery s laterálně připojenými pyrenovými (donor) a naftalendiimidovými (akceptor) jednotkami mají přirozenou tendenci vytvořit dvojistou šroubovici díky hybridizaci jednotlivých vláken na základě násobné (zipové) D-A a π - π interakce (obrázek 15). Zatočení duplexu do podoby dvoušroubovice je způsobeno tím, že příslušná torze OPE skeletu dovoluje nastavit vhodnou vzdálenost mezi interagujícími donorními a akceptorními jednotkami. V rámci délky MD experimentu (287 ps) jsme nepozorovali tendenci k rozpadu zřejmě stabilní dvoušroubovicové struktury.



Obrázek 15 Struktura 27-meru získaná pomocí MD simulace po 287 ps.

Retrosyntetická analýza přípravy cílových látek **47** a **52**

Z retrosyntetické analýzy vyplývá, že klíčovým krokem pro přípravu cílového NDI dimeru **47** a NDI trimeru **52** je Sonogashirův coupling^{72,73} plně funkcionalizovaných aryljodidů a arylalkynů (schéma 4 a 5), při kterém vzniká OPE skelet. Ačkoli u dimeru **47** je možné rozpojení vazeb způsobem A i B, rozhodli jsme se arbitrárně pro variantu A (schéma 4). Tento retrosyntetický postup vede k regioisomerním aryljodidům **42** a **43**,

jejichž příprava vychází z aminoderivátu **19** či **22** a naftalenmonoimidu **16**. Výchozími látkami pro přípravu NDI dimeru **47** pak jsou benzylchloridy **17** a **21**, dianhydrid 1,4,5,8-naftalentetrakarboxylové kyseliny **1**, 3-aminopropan-1-ol **18** a butylamin.

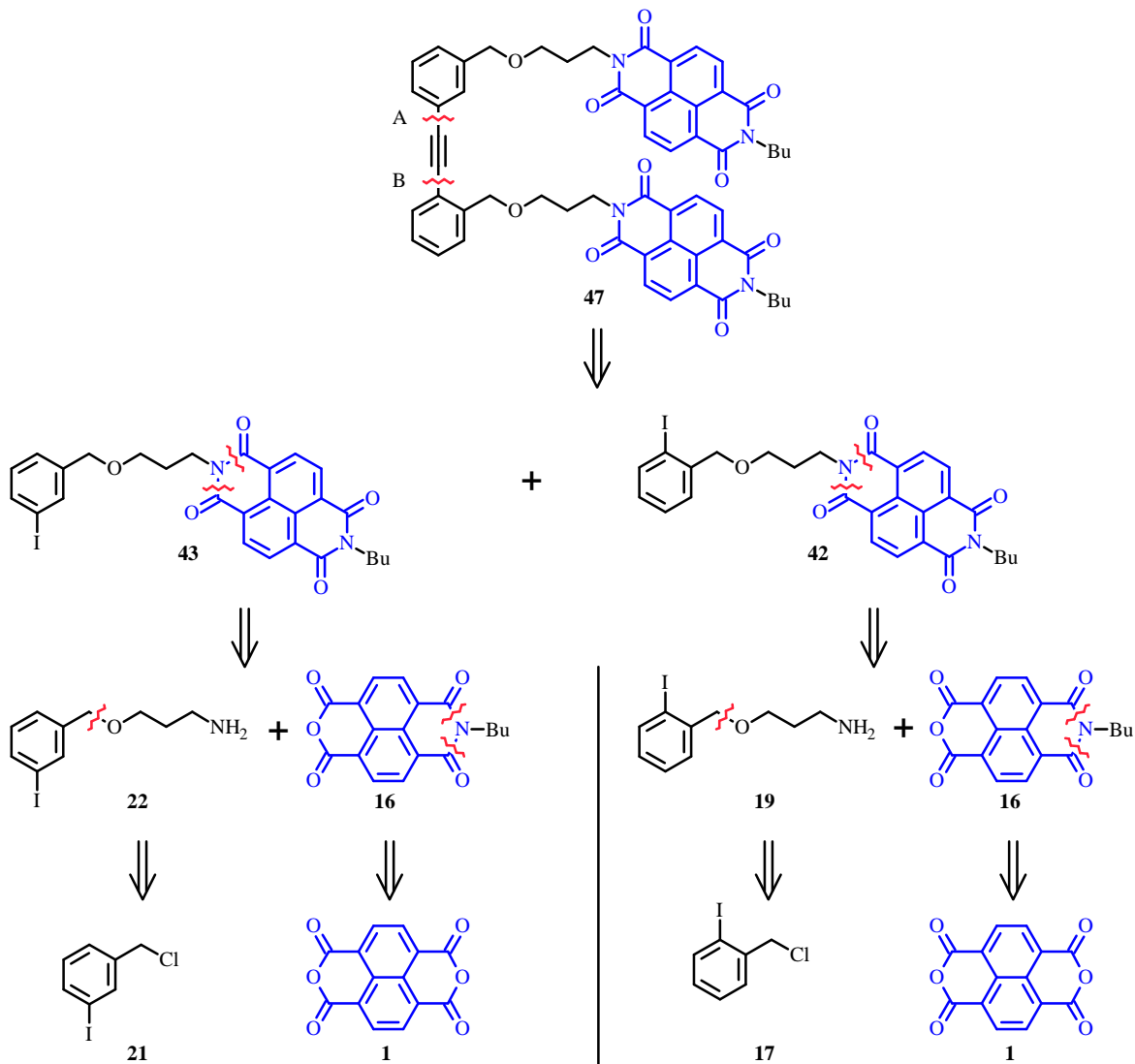


Schéma 4

Retrosyntéza NDI trimeru **52** ukazuje, že pro jeho přípravu jsou nutné tři různé stavební bloky **42**, **44** a **49**, které jsou plně funkcionalizované elektronakceptorní jednotkou (schéma 5). Ačkoli jsou principiálně možné různé způsoby rozpojení trimeru **52**, syntetická dostupnost interního stavebního bloku **44** jednoznačně určuje, jak budou jednotlivé stavební bloky pospojovány pomocí Sonogashirova couplingu. Struktura stavebního bloku **44** také určuje, že OPE řetězec trimeru **52** musí růst od koncového *meta*-substituovaného bloku **43** (viz retrosyntetické rozpojení A) a nikoliv od koncového *ortho*-substituovaného

bloku **42** (viz retrosyntetické rozpojení B). Stavební bloky **42** a **43**, které představují zakončení NDI trimeru **52**, jsou společné pro přípravu NDI dimeru **47** a jejich retrosyntetická analýza byla diskutována výše. Trisubstituovaný derivát benzenu **44** reprezentuje interní segment OPE skeletu, jehož příprava vychází z aminoderivátu **30** a naftalenmonoimidu **16**. Výchozími látkami pro přípravu NDI trimeru **52** pak jsou benzylchloridy **17** a **21**, benzylalkohol **23**, dianhydrid 1,4,5,8-naftalentetrakarboxylové kyseliny **1**, 3-aminopropan-1-ol **18** a butylamin.

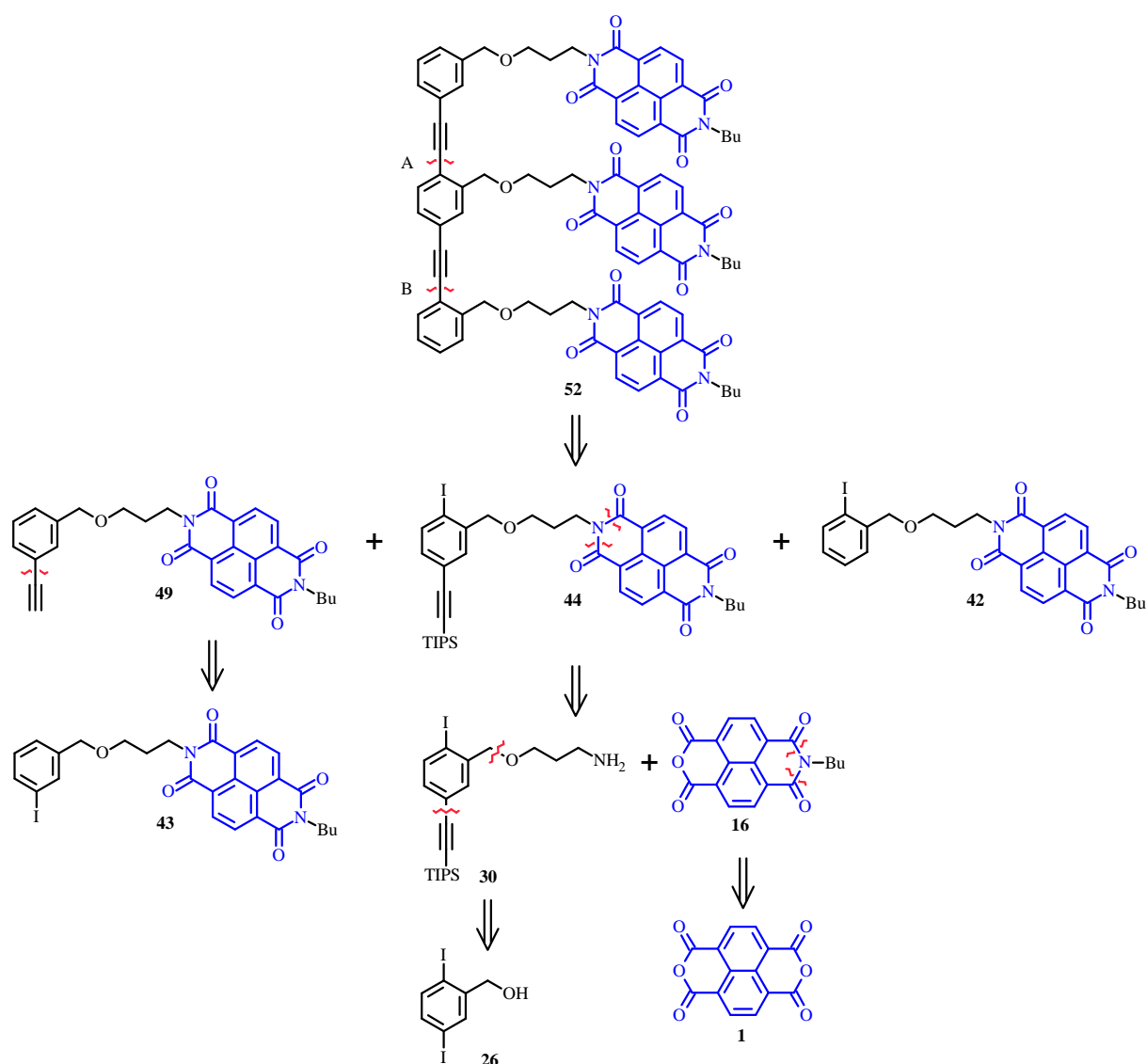


Schéma 5

Z výše uvedené retrosyntetické analýzy vyplývá, že příprava NDI dimeru **47** a trimeru **52** není triviální, ačkoliv se jejich struktura nevyznačuje vysokou mírou

komplexity. Klíčovou podmínkou je, aby laterálně připojené elektronakceptorní NDI jednotky byly ekvidistantní, což vede k nutnosti vycházet ze dvou resp. tří různých stavebních bloků pro přípravu NDI dimeru **47** resp. trimeru **52** (pro předpokládanou syntézu vyšších oligomerů by nebyly nutné další stavební bloky, neboť OPE skelet by mohl být připraven krokovou oligomerizací interního stavebního bloku **44**, přičemž by stavební bloky **42** a **43** sloužily jako terminální komponenty).

Příprava stavebních bloků

Na základě retrosyntetické analýzy můžeme přípravu NDI dimeru **47** a trimeru **52** rozdělit na syntézu jednotlivých stavebních bloků, jakými jsou aryljodidy **42**, **43** a **44** s připojenou NDI jednotkou, a na finální výstavbu OPE skeletu cílových látek **47** a **52** z těchto stavebních bloků s využitím Sonogashirova couplingu (schéma 4 a 5).

Příprava prekursoru elektronakceptorní NDI jednotky

Naftalenmonoimid **16** byl připraven ve dvou krocích podle literatury⁷⁴. Po úplné hydrolyze vodné suspenze komerčního dianhydridu 1,4,5,8-naftalentetrakarboxylové kyseliny **1** roztokem KOH byla reakční směs okyselená na pH=6.3 pomocí H₃PO₄, čímž vznikl monoanhydrid 1,4,5,8-naftalentetrakarboxylové kyseliny. Po přidání jednoho ekvivalentu *n*-butylaminu a opětovném okyselení na pH = 6.2 pomocí H₃PO₄ byla po zahřívání a finálním okyselení na pH = 1.5 pomocí HCl získána monoimidkarboxylová kyselina **15** ve vysokém výtěžku. Její následné zahřívání v acetanhydridu vedlo ke vzniku monoimidmonoanhydridu **16** (schéma 6).

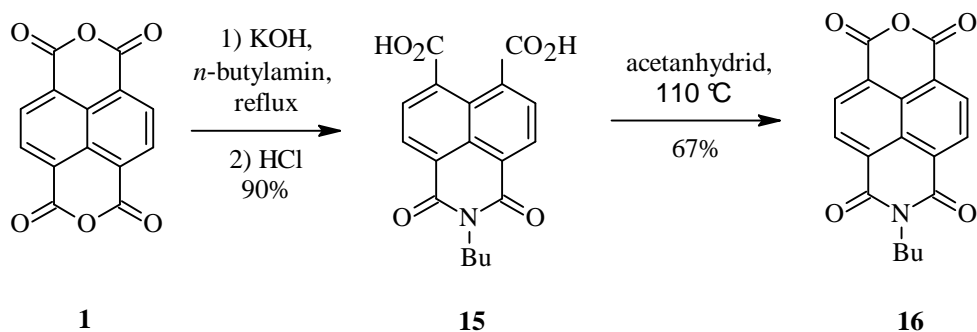


Schéma 6⁷⁴

Příprava aminoderivátů **19**, **22** a **30**

Syntéza základních stavebních jednotek **42** a **43** a **44** je založena na kondenzaci primárních aminů **19**, **22** a **30** s naftalenanhydridem **16** (schéma 15 a 16). Z těchto důvodů bylo nutné vypracovat syntetický přístup k těmto aminoderivátům.

Látky **19** a **22** byly připraveny pomocí modifikovaného literárního postupu⁷⁵ reakcí příslušných benzylchloridů **17** a **21** s 3-aminopropan-1-olem **18** v přítomnosti hydridu sodného jako báze (schéma 7 a 8). Chlorid **21** není na rozdíl od *ortho* isomeru **17** komerčně dostupný, a tak byl připraven reakcí příslušného alkoholu **20** s thionylchloridem.

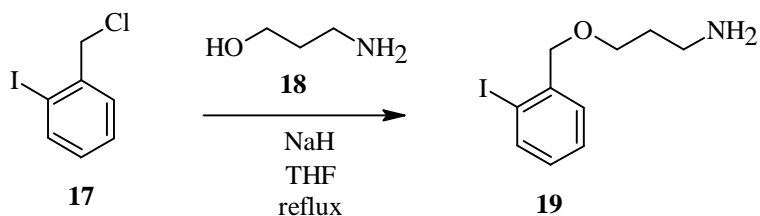


Schéma 7

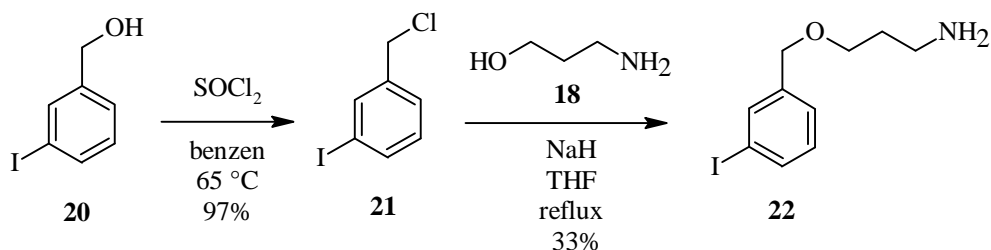


Schéma 8

Příprava aminoderivátů **19** a **22** dle výše uvedených postupů byla možná, avšak výtěžky reakcí s 3-aminopropan-1-olem **18** nebyly vysoké a látky **19** a **22** bylo obtížné chromatograficky oddělit od produktů N-alkylace. Tyto potíže se naplno projevíly při přípravě aminoderivátu **30**, kdy jsme byli nuceni vypracovat alternativní přístup přes azidoderivát **23** (schéma 14, viz níže). Jelikož se tento postup syntézy primárního aminu **30** pomocí redukce příslušného azidu osvědčil, využili jsme tuto metodologii i v případě látek **19** a **22**, které jsme pak obdrželi v dobrých výtěžcích a vyšší čistotě (schéma 9). V literatuře⁷⁶ popsaný 3-azidopropan-1-ol **23** byl nejprve deprotonován při -10 °C hydridem draselným a vzniklý alkoholát byl poté podroben reakci s benzylchloridem **17** či **21**. Po chromatografickém přečištění byly azidoderiváty **24** a **25** redukovány trifenylofosfinem ve vodném prostředí, čímž byly získány čisté aminoderiváty **19** a **22**.

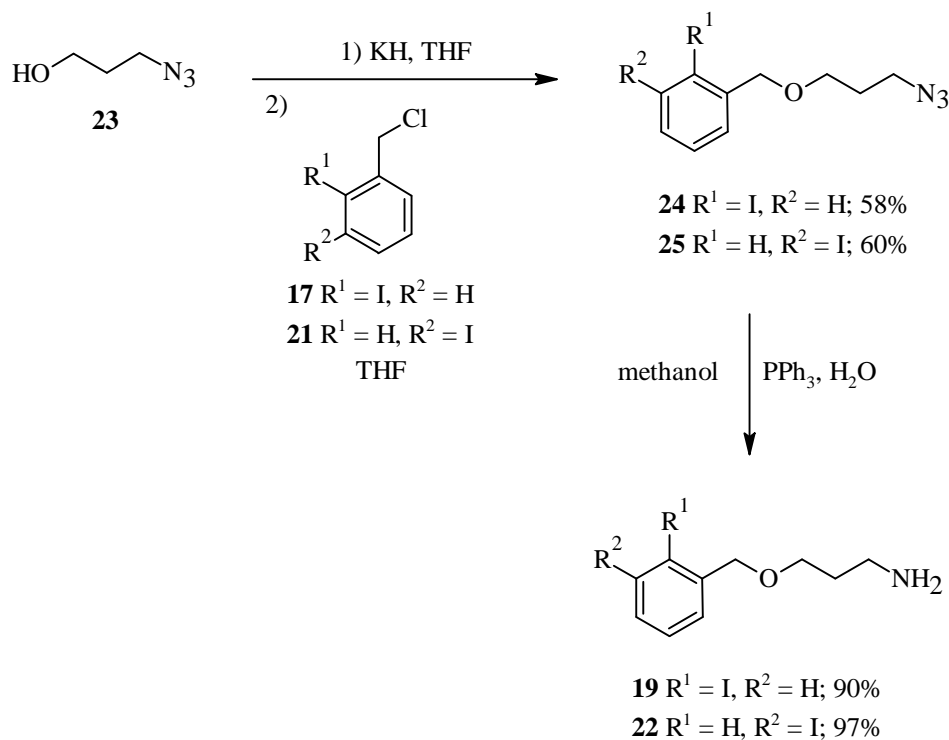


Schéma 9

Syntéza aminoderivátu **30**, který je nezbytný pro přípravu NDI trimeru **53**, se ukázala být nečekaně komplikovaná (schéma 10). S cílem připravit tento interní segment OPE skeletu byl nejprve podroben 2,5-dijodbenzylalkohol **26** Sonogashirovu couplingu s jedním ekvivalentem triisopropylsilylacetylenu za katalýzy $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ a ko-katalýzy CuI ⁷⁷.

Při této reakci vzniká nejen požadovaná látka **27** ale i dvojnásobně alkynylovaný produkt **28** v poměru 2 : 1, nicméně obě látky lze jednoduše separovat pomocí sloupcové chromatografie. Takto získaný monoalkynylovaný benzylalkohol **27** byl převeden na benzylchlorid **29** reakcí s thionylchloridem. Následná Williamsonova reakce chloridu **29** s deprotonovaným 3-aminopropan-1-olem **18** však vedla k obtížně separovatelné směsi produktů O- a N-alkylace, kdy požadovaný produkt **30** se nepodařilo získat v čistém stavu a uspokojivém výtěžku.

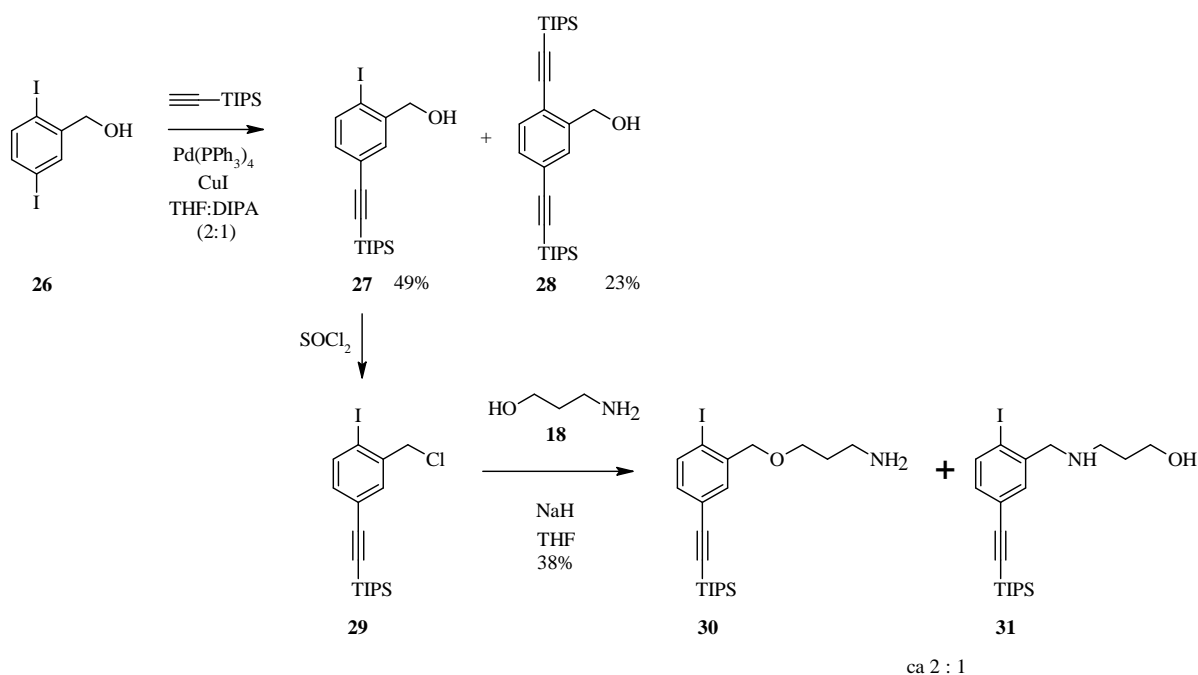


Schéma 10

Abychom překonali tuto překážku, navrhli jsme modifikovat reaktivitu benzylového substrátu. Připravili jsme z benzylalkoholu **27** reaktivnější benzylbromid **32** pomocí Appelovy reakce za použití tetrabrommethanu a trifenyfosfinu⁷⁷ (schéma 11). Ukázalo se však, že působením deprotonovaného 3-aminopropan-1-olu **18** na benzylbromid **32** opět vznikla obtížně separovatelná směs O- a N-alkylovaných produktů **30** a **31** v nízkém výtěžku.

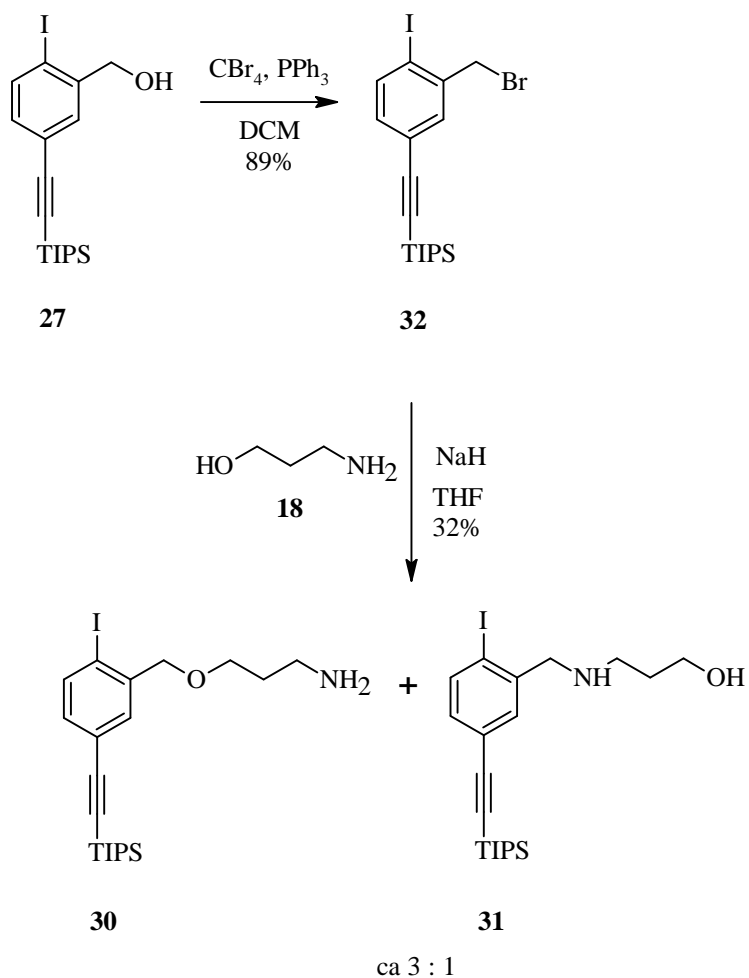


Schéma 11

Abychom potlačili nežádoucí N-alkylaci, rozhodli jsme se chránit aminoskupinu 3-aminopropan-1-olu **18** pomocí ethoxykarbonylové či *tert*-butoxykarbonylové (Boc) skupiny (schéma 12). Postupem popsaným v literatuře⁷⁸ byla látka **18** převedena za použití ethylchlorformiátu **33** na ethylkarbamát **34**. Reakcí di-*tert*-butyldikarbonátu **35** a 3-aminopropan-1-olu **18** byl podle literatury⁷⁹ připraven *tert*-butylkarbamát **36**.

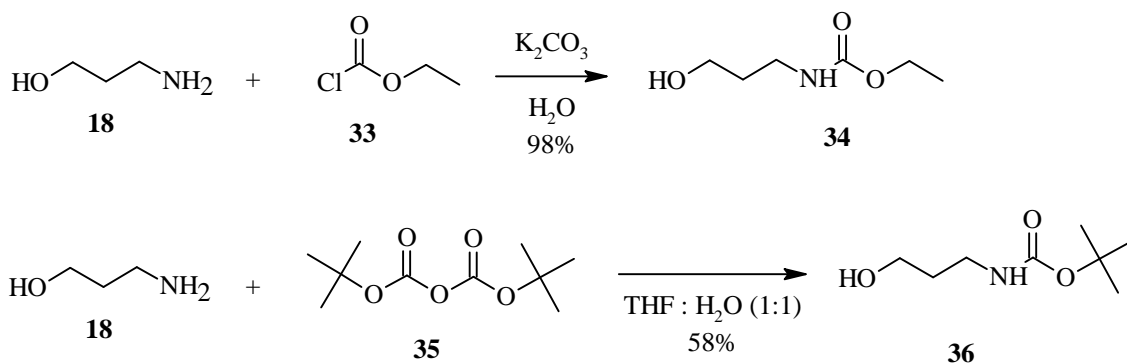


Schéma 12

V rozporu s očekáváním však reakce chráněných aminoalkoholů **34** či **36** s benzylbromidem **32** v přítomnosti hydridu sodného nevedla ke vzniku požadovaných O-alkylovaných produktů **37** či **38** (schéma 13). V obou případech byl pozorován vznik nežádoucího cyklického karbamátu **39** jako hlavního produktu. Ukázalo se, že zavedení alkoxykarbonylové chránicí skupiny na atom dusíku u látek **34** a **36** vedlo ke zvýšení kyselosti N-H skupiny natolik, že za bazických podmínek probíhala výhradně N-alkylační reakce (u nedeprotonované formy byla očekávána nižší nukleofilicita karbamátového dusíku a potlačení N-alkylace). Vznik cyklického karbamátu **39** vysvětlujeme tak, že nejprve dochází k N-alkylaci deprotonované látky **34** či **36** a poté k bazicky indukované intramolekulární "transesterifikaci".

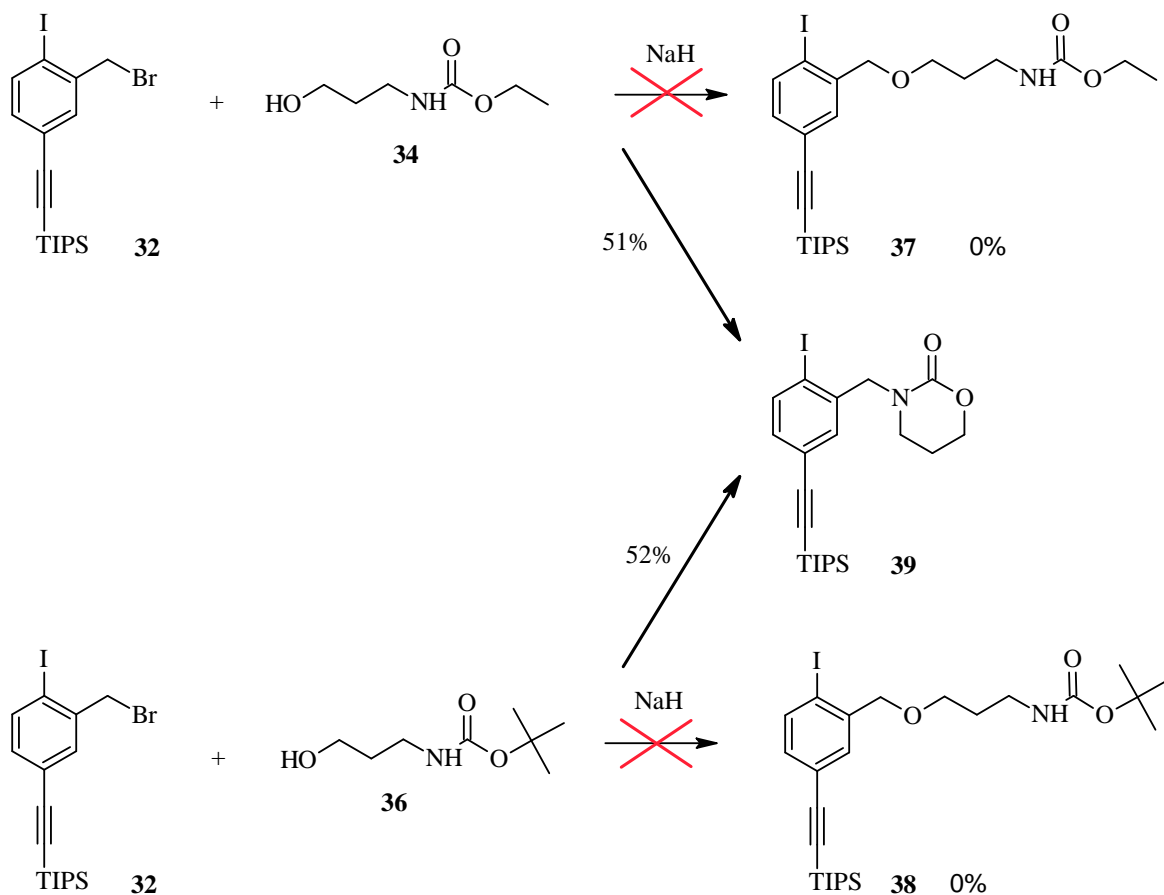


Schéma 13

Na základě zjištěných skutečností jsme navrhli alternativní syntézu aminoderivátu **30**, která eliminuje výše popsanou dichotomii O- a N-alkylace (schéma 14). 3-Azidopropan-1-ol **23**, který byl připraven z 3-bromopropan-1-olu **40** působením azidu sodného dle literárního postupu⁷⁶, je vhodným syntetickým ekvivalentem 3-aminopropan-1-olu **18**. Připravený azidoalkohol **23** byl deprotonován hydridem draselným a vzniklý alkoholát byl podroben reakci s benzylbromidem **32**. Průběh reakce byl monitorován pomocí TLC a po dosažení potřebné konverze byl azid **41** neprodleně izolován pomocí chromatografie na koloně. Pokud byla reakční směs ponechána delší dobu při laboratorní teplotě, docházelo k parciální desilylaci produktu **41**. Tímto postupem byl získán čistý azidoderivát **41** v dobrém výtěžku (54%).

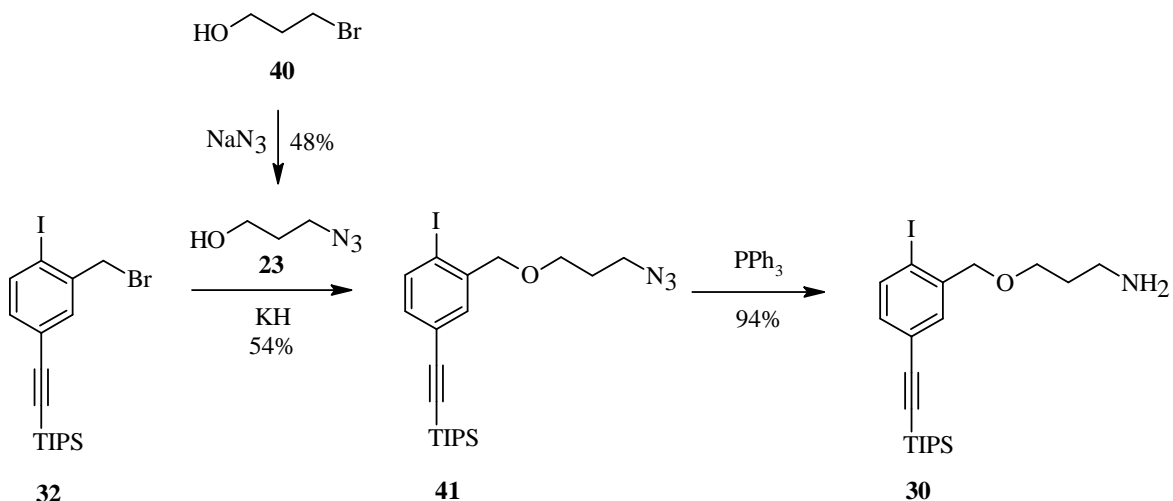


Schéma 14

Transformace azidu **41** na primární amin **30** pomocí plynného vodíku v přítomnosti katalyzátoru Pd/C byla neúspěšná. Vznik aminu **30** nebyl překvapivě detekován ani při prodloužené reakční době (3 dny), v různých rozpouštědlech (THF, etylacetát, ether) či za použití heterogenních katalyzátorů od různých dodavatelů (Sigma-Aldrich, Fluka). Rozhodli jsme se tedy vyzkoušet alternativní metodu redukce azidů na primární aminy, která spočívá ve využití Staudingerovy reakce azidů s fosfiny následovanou hydrolyzou primárně vzniklého iminofosforanu. Tímto způsobem se podařilo získat požadovaný amin **30** v čistém stavu a vynikajícím výtěžku (94%).

Příprava NDI derivátů **42**, **43** a **44**

Po úspěšné syntéze aminoderivátů **19**, **22** a **30** jsme mohli přistoupit k zavedení elektronakceptorní NDI skupiny a připravit tak klíčové stavební bloky **42**, **43** a **44** (schéma 15 a 16). Syntéza látek **42**, **43** a **44** je založena na kondenzaci připravených primárních aminů **19**, **22** a **30** s naftalenimidoanhydridem **16**. Všechny tři kondenzační reakce byly provedeny v mikrovlnném reaktoru při 140 °C v přítomnosti 3 Å molekulových sít a triethylaminu jako báze. Reakční doba 15 minut byla dostatečná pro úplnou konverzi a produkty **42**, **43** a **44** byly izolovány ve velmi dobrých výtěžcích (93%, 95% resp. 86%).

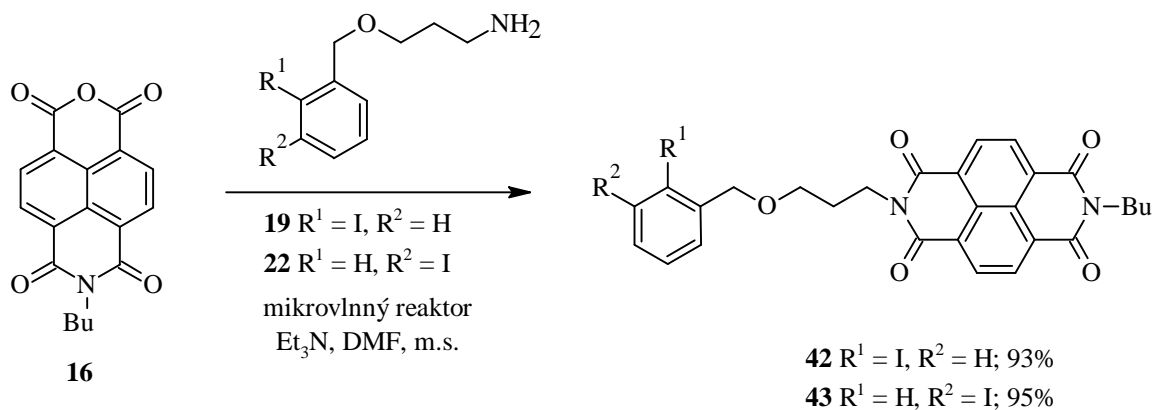


Schéma 15

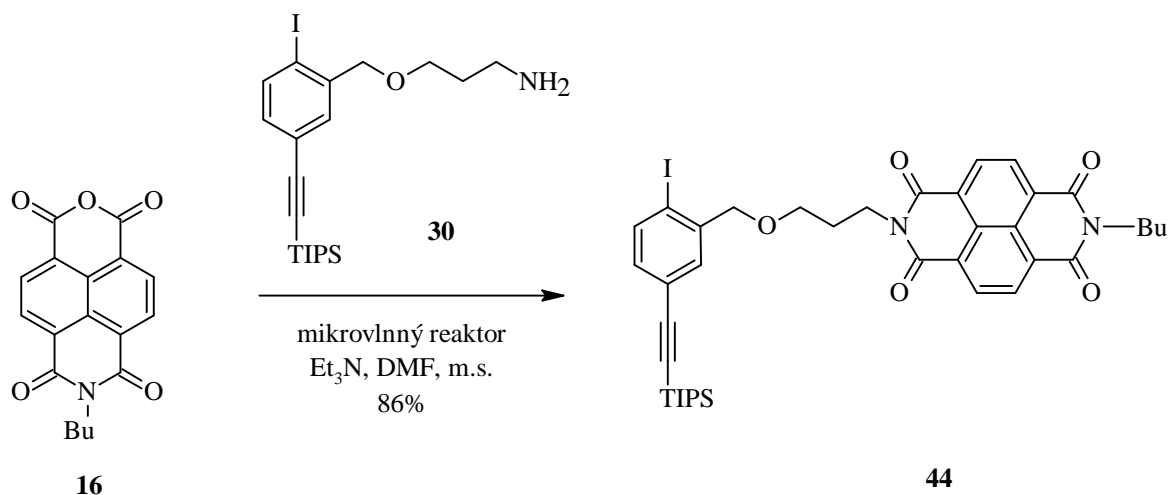


Schéma 16

Příprava funkcionalizovaných OPE oligomerů **47** a **52**

Strategie výstavby OPE oligomerů **47** a **52** je založena na Sonogashirově couplingu příslušných jodarenů s terminálními arylalkyny za katalýzy komplexu palladia a mědi (schéma 17, 18 a 19). Tento postup umožňuje krokovou syntézu OPE skeletu, která vychází z jednoho z terminálních stavebních bloků.

Pro přípravu NDI dimeru **47** jsme vypracovali dva komplementární postupy, které se liší ve způsobu výstavby tolanového skeletu (schéma 17 a 18). Nejprve jsme se soustředili na ethynylaci *ortho*-funkcionalizovaného aryljodidu **42** (schéma 17). Reakcí

látky **42** s triisopropylsilylacetylenem za katalýzy $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ a CuI byl připraven alkyne **45** ve vysokém výtěžku (96%). Následným odstraněním chránící triisopropylsilylové skupiny působením trihydrátu tetrabutylamoniumfluoridu byl získán terminální acetylen **46** ve vysokém výtěžku (80%). Příprava NDI dimeru **47** byla dokončena couplingem acetylenů **46** s *meta*-funkcionalizovaným aryljodidem **43** za podmínek Sonogashirovy reakce, kdy byl finální produkt získán po chromatografickém přečištění v dobrém výtěžku (69%).

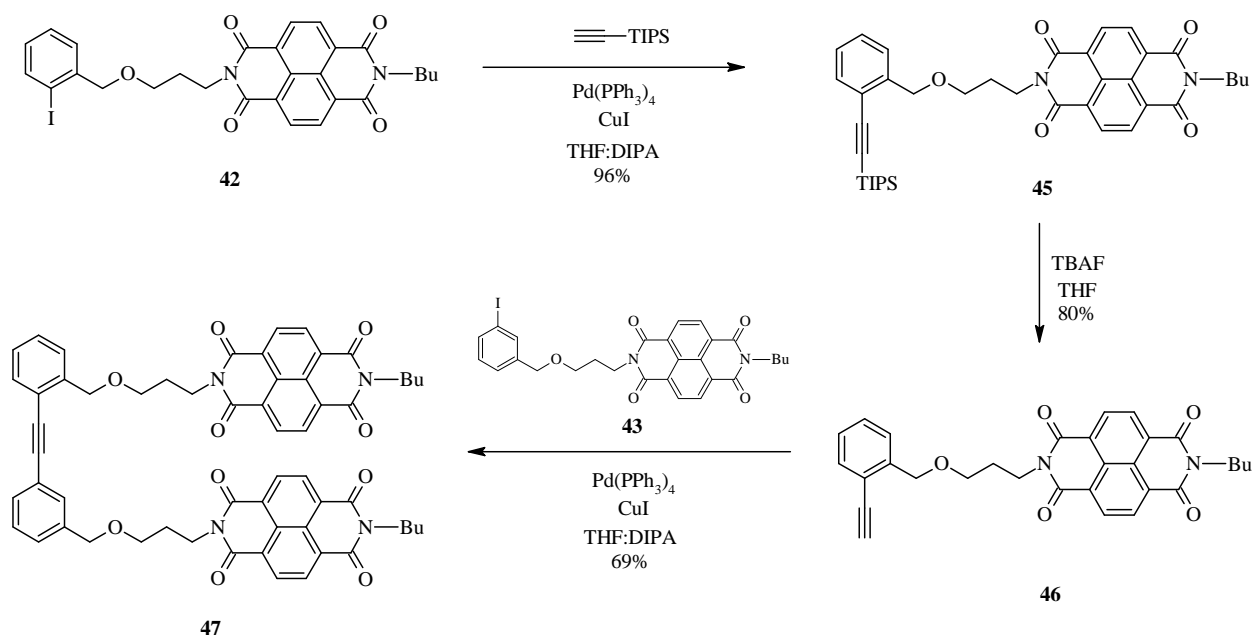


Schéma 17

Komplementární syntetický postup spočíval v primární ethynylaci *meta*-funkcionalizovaného aryljodidu **43**. Reakcí s triisopropylsilylacetylenem za katalýzy $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ a CuI byl připraven chráněný alkyne **48**. Jeho desilylací na alkyne **49** a následným couplingem této látky s *ortho*-funkcionalizovaným aryljodidem **42** vznikl finální dimer **47** v dobrém výtěžku (49%, schéma 18). Ze srovnání postupů uvedených ve schématu 17 a 18 vyplývá, že požadovaný dimer **47** lze připravit oběma způsoby. I když jsou výtěžky obou komplementárních syntetických postupů podobné, o něco lepších výsledků (především v závěrečném kroku) se při přípravě dimeru **47** dosáhne, vychází-li syntetická cesta z *ortho* izomeru **42** (schéma 17).

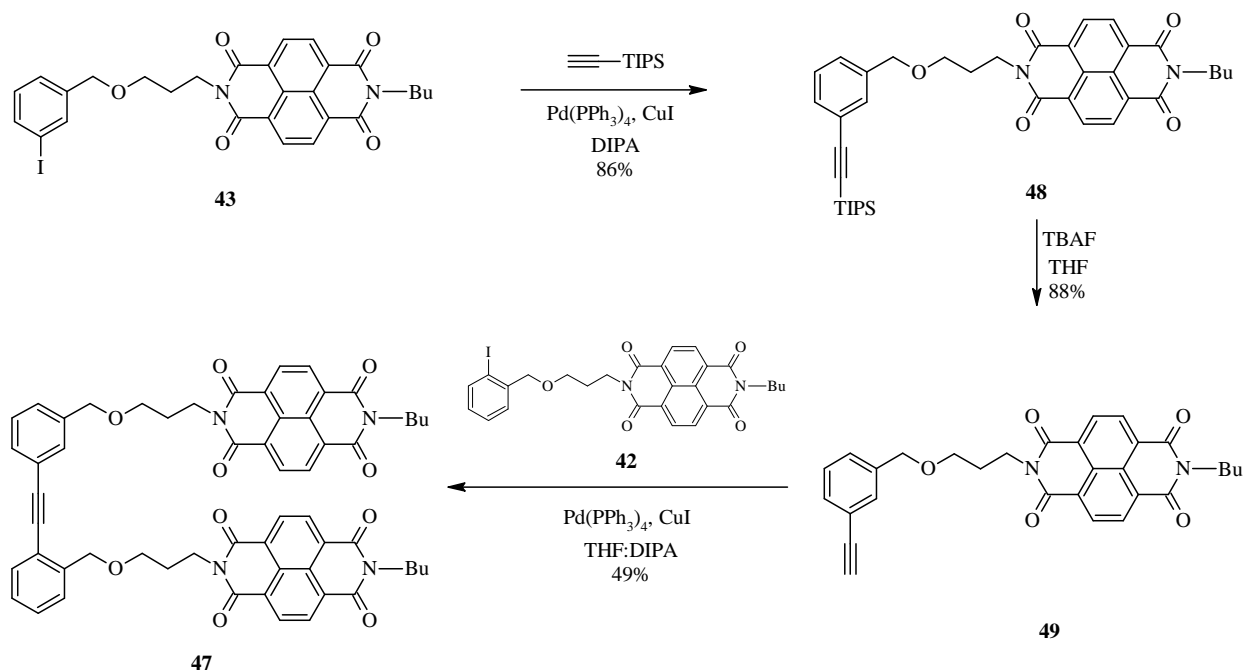


Schéma 18

Retrosyntéza NDI trimeru **52** (schéma 5) ukázala, že výstavba OPE skeletu musí v tomto případě vycházet z *meta*-funkcionalizovaného aryljodidu **43**. Tuto látku lze převést na odpovídající alkynylderivát **49**, který byl syntetizován v souvislosti s přípravou NDI dimeru **47** (schéma 18). Sonogashirův coupling alkynylderivátu **49** s aryljodidem **44** vedl k dimeru **50**, který umožňuje další prodloužení OPE skeletu (schéma 19). Po odstranění silylové chránící skupiny pomocí trihydrátu tetrabutylamoniumfluoridu vznikl dimer **51** s terminální acetylenovou skupinou jako vhodný substrát pro krokovou syntézu trimeru **52**. Ten byl připraven Sonogashorovým couplingem alkynu **51** s *ortho*-funkcionalizovaným aryljodidem **42**. Po chromatografickém přečištění jsme tak získali cílový NDI trimer **52** s ekvidistantním uspořádáním elektronakceptorních NDI jednotek v dobrém výtěžku (50%).

Uvedený způsob přípravy NDI trimeru **52** principiálně umožňuje výstavbu vyšších monodisperzních NDI oligomerů (tetrameru, pentameru apod.), pokud by alkynylovaný dimer **51** byl podroben couplingu nikoliv s aryljodidem **42** ale s alkynylovaným aryljodidem **44**. Pokusy o syntézu vyšších oligomerů nebyly z časových důvodů předmětem této práce.

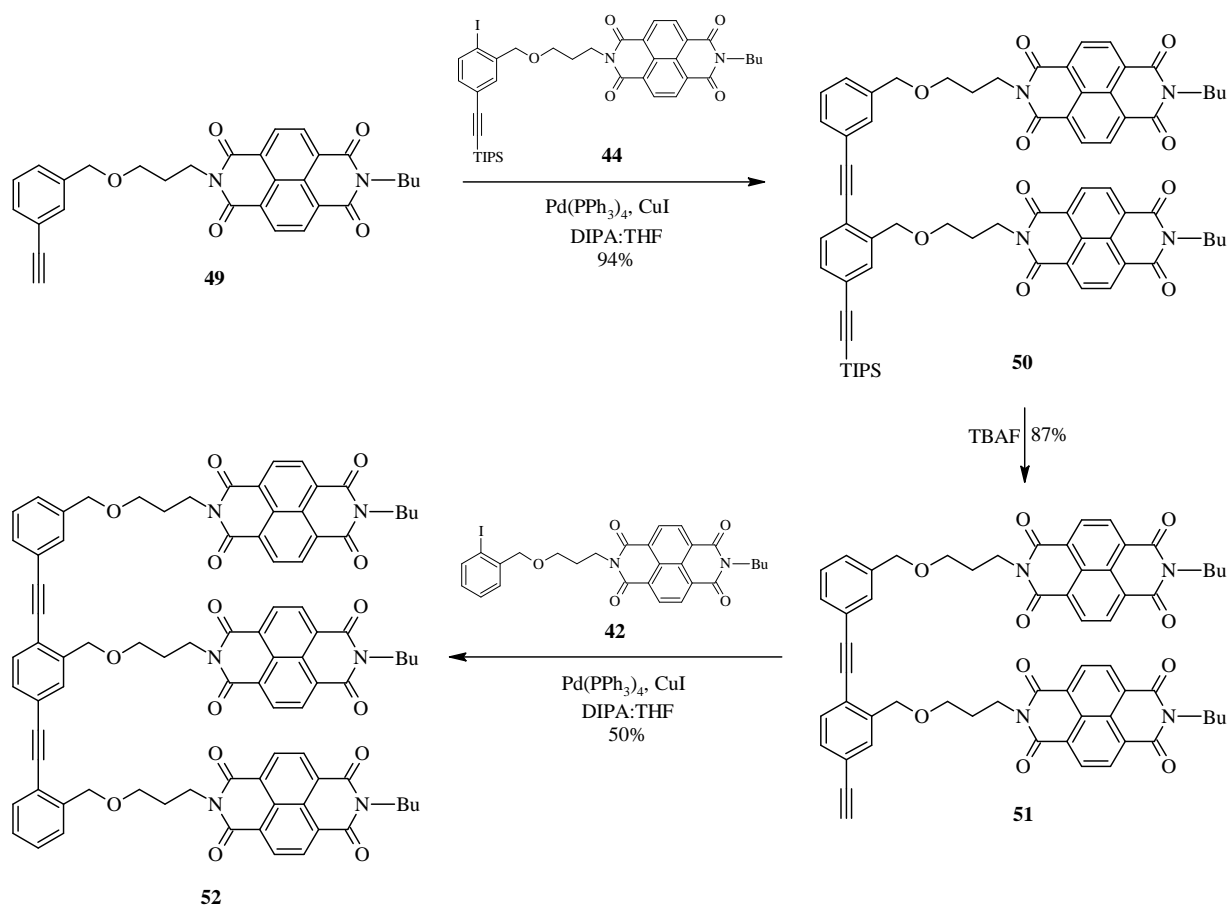


Schéma 19

Studium násobné donor-akceptorové interakce

U látek, které obsahují NDI jednotku (akceptor) a pyrenovou jednotku (donor), lze očekávat donor-akceptorovou (D-A) interakci. Tato nekovalentní interakce by měla být významně slabší než je síla běžné kovalentní vazby a měla by být ovlivněna koncentrací interagujících složek a polaritou použitého rozpouštědla. Stechiometrie D-A interakce nemusí být nutně 1:1 a v závislosti na koncentraci, rozpouštědle a fázovém stavu (roztok vs. krystal) se může lišit. Při interakci násobných akceptorů s násobnými donory můžeme předpokládat existenci řady komplexů, které za podmínek rovnováhy mohou na sebe navzájem přecházet (schéma 20). Pro studium D-A interakce derivátů NDI a pyrenu jsme zvolili UV-VIS spektroskopii, v níž se D-A interakce může projevit existencí difúzního pásu přenosu náboje (u vyšších vlnových délek než jsou absorpční pásy jednotlivých komponent), a $^1\text{H-NMR}$ spektroskopii, v níž se D-A interakce může projevit posunem signálů jednotlivých komponent.

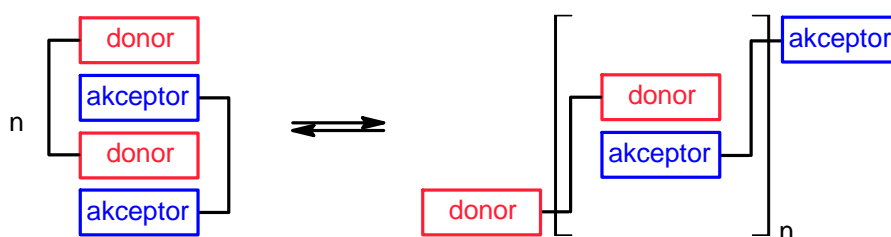
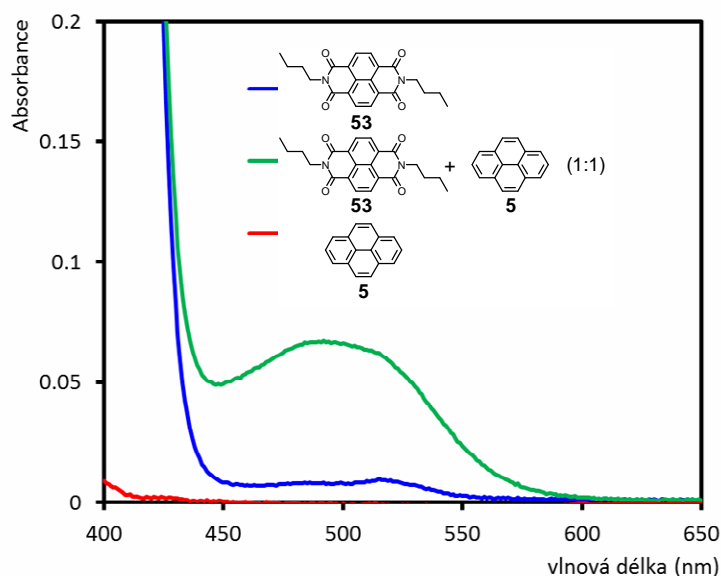


Schéma 20 Předpokládaná struktura D-A komplexů při interakci násobných akceptorů s násobnými donory (znázorněny jen limitní případy hybridizace a oligomerace).

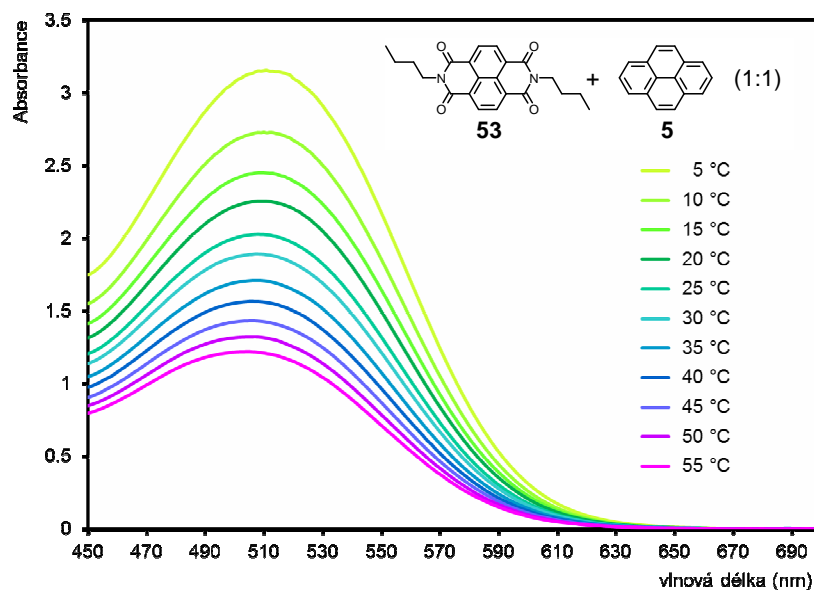
UV-VIS studie interakce derivátů NDI **53** (akceptor) a pyrenu **54** (donor)

Z důvodu základní charakterizace D-A interakce mezi NDI a pyrenovou jednotkou jsme studovali komplexaci dibutylderivátu NDI **52** a pyrenu **54** pomocí UV-VIS spektroskopie (graf 1)⁸¹. Porovnáním spekter čistých složek a spektra jejich ekvimolární směsi je patrné, že se mezi nimi uplatňuje D-A interakce indikovaná existencí širokého CT pásu s maximem u *ca* 490 nm.



Graf 1 UV-VIS spektrum dibutylderivátu NDI **53** a pyrenu **5** (toluen, 5 mmol/l, 20 °C)⁸¹.

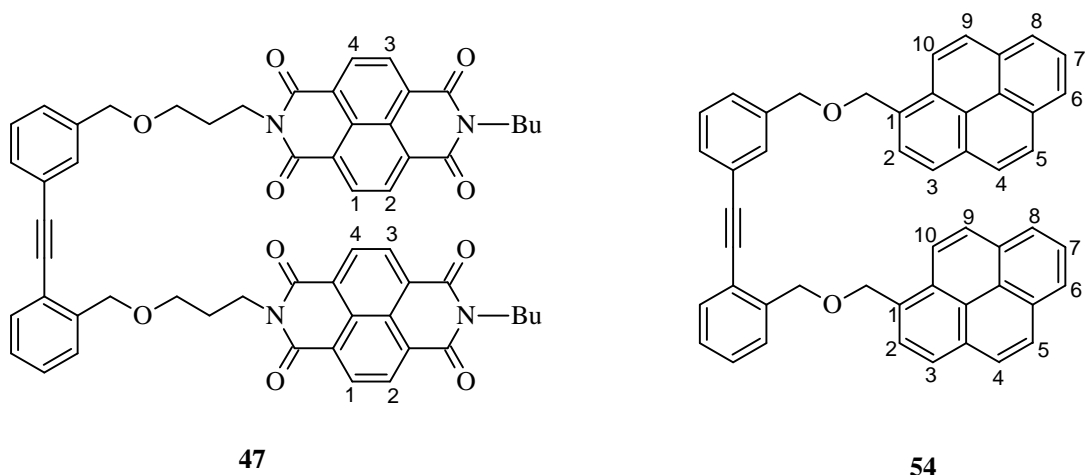
Sledovali jsme teplotní závislost absorbance D-A komplexu dibutylderivátu NDI **53** a pyrenu **5**, kterou lze korelovat se silou donor-akceptorové interakce mezi jednotlivými složkami. Dle teoretického předpokladu absorbance a tudíž síla komplexu vzrůstá se snižující se teplotou a naopak se snižuje se vzrůstající teplotou (graf 2). Ačkoliv dibutylderivát NDI **53** a pyren **5** byly smíchány v poměru 1:1, stechiometrie a zastoupení D-A komplexů v roztoku není známo.



Graf 2 Teplotně závislé UV-VIS spektrum směsi dibutylderivátu NDI **53** a pyrenu **5** (1:1, CHCl₃, 5 mmol/l, 5-55 °C).

¹H-NMR studie interakce NDI dimeru **47** (akceptor) a pyrenového dimeru **54** (donor)

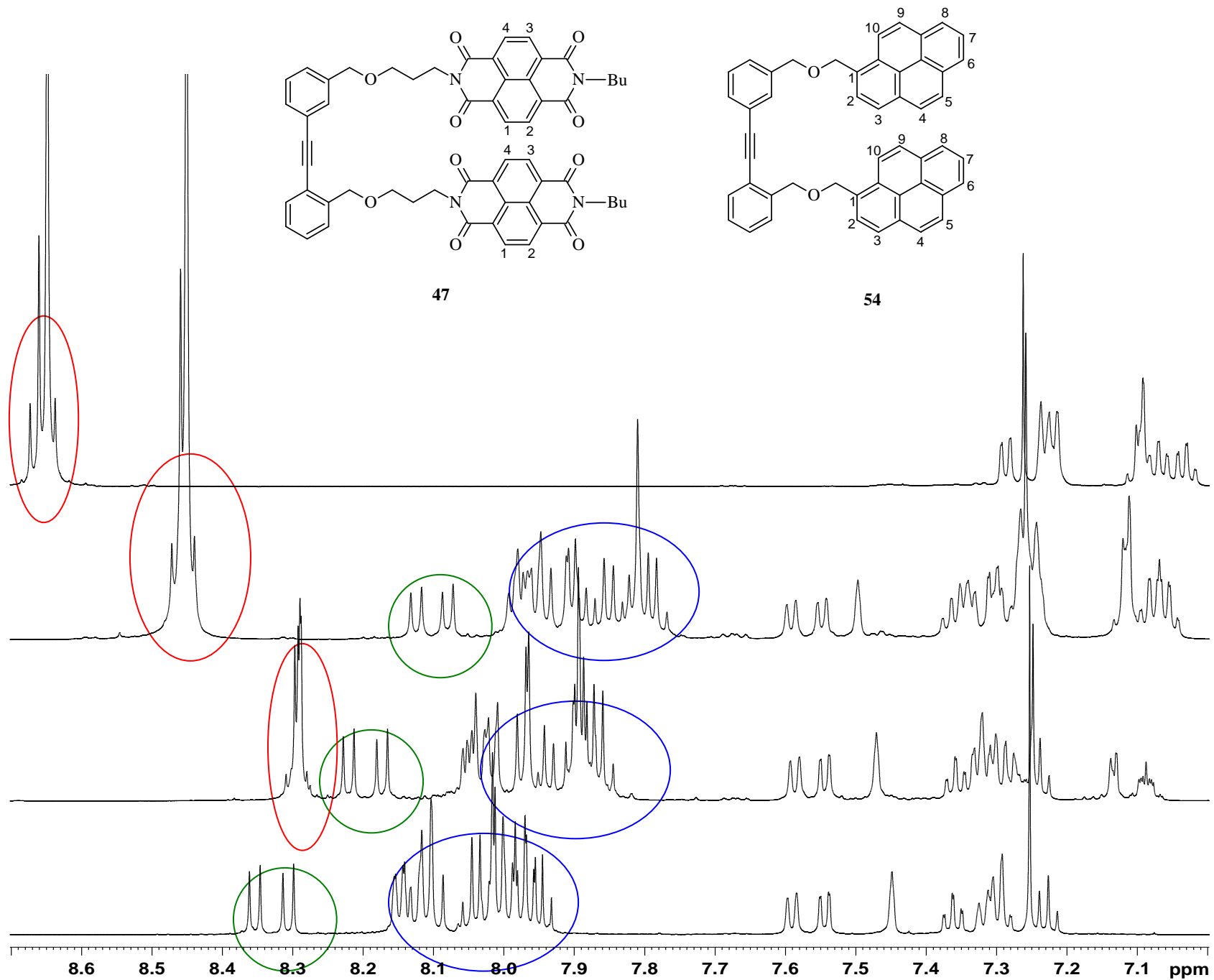
Pro studium D-A interakce násobných akceptorů s násobnými donory jsme zvolili ¹H-NMR spektroskopii, neboť tato metoda strukturní analýzy dovoluje oproti UV-VIS spektroskopii pracovat s řádově vyššími koncentracemi zkoumaných složek. Vzhledem k očekávaným nízkým hodnotám konstant stability D-A komplexů, vyšší koncentrace směsi donoru a akceptoru by mělo podpořit vznik příslušných D-A komplexů. S cílem získat informace o stechiometrii (a případně síle) D-A komplexu mezi NDI dimerem **47** (akceptor) a pyrenovým dimerem **54** (donor⁷⁰) jsme provedli titraci těchto složek monitorovanou pomocí ¹H-NMR (obrázek 15).



Obrázek 15 Elektronakceptor **47** a elektrondonor **54**⁷⁰ použité při ¹H-NMR titraci.

Ve dvou NMR kyvetách byly proto smíchány roztoky příslušných dimerů. Aby bylo možné lépe rozlišit NMR signály jednotlivých komponent **47** a **54**, byly tyto látky smíchány v molárních poměrech 2 : 1 a 1 : 2. Dále byla změřena ¹H-NMR spektra čistých dimerů **47** a **54**. Získali jsme tak čtyři ¹H-NMR spektra – dvě pro směsi v různých poměrech jednotlivých komponent a dvě pro čisté látky. Z porovnání těchto spekter bylo patrné, že dochází k posunu příslušných signálů a tudíž se ve směsích uplatňuje D-A interakce mezi komplementárními složkami (obrázek 16). Tomu odpovídalo i silně červené zabarvení původně světležlutých roztoků. Výrazné jsou posuny dvou dubletů vodíků 10-H umístěných na pyrenovém skeletu látky **54**, u nichž se projevuje posun k silnějšímu poli v závislosti na zvyšujícím se přidavku akceptoru **47** (o ca 0.24 ppm při **47:54** = 0:1→2:1, vyznačeno zeleně). Menší posun k silnějšímu poli je vidět i u multipletu všech zbylých vodíků 2-, 3-, 4, 5-, 6-, 7-, 8- a 9-H (o ca 0.14 ppm při **47:54** = 0:1→2:1, vyznačeno modře). K nejvýraznějšímu posunu opět k silnějšímu poli dochází u multipletu vodíků 1-, 2-, 3- a 4-H umístěných na naftalendiimidových jádrech látky **47** (o ca 0.35 ppm při **47:54** = 1:0→1:2, vyznačeno červeně). Z uvedeného kontinuálního posunu signálů v závislosti na zvyšujícím se zastoupení jedné ze složek lze usoudit, že vznik D-A komplexu v poměru 1:1 není preferován a že při interakci bidentátního akceptoru **47** s bidentátním donorem **54** se uplatňuje řada stechiometricky nesespecifických D-A interakcí. Kompletní ¹H-NMR spektra všech látek jsou uvedena v příloze.

Trimer **52** se nepodařilo připravit v dostatečném předstihu a nebyl proto použit pro studium komplexačních interakcí.



Obrázek 16

4. Experimentální část

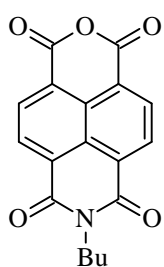
Pro interpretaci připravených látek byla měřena ^1H a ^{13}C NMR spektra na spektrometrech: Bruker AVANCE – 400 s kmitočtem 400 MHz pro ^1H a 100,6 MHz pro ^{13}C a Bruker AVANCE – 600 s kmitočtem 600 MHz pro ^1H a 150,9 MHz pro ^{13}C . Jako rozpouštědlo byl použit CDCl_3 s TMS jako standardem nebo d-DMSO bez TMS. Chemický posun je zapsán v δ -měřítku a interakční konstanta J je udávána v Hz. 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 5000 UV-VIS-NIR 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 byl THF destilován z kovového sodíku a benzofenonu jako indikátoru. Pro potřeby chromatografií byl THF předestilován na vakuové rotační odparce. Rozpouštědla benzen a hexan byla sušena pomocí kovového sodíku, DMF a methanol pomocí molekulových sít. 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.

7-Butyl-1*H*-isochromeno[6,5,4-*def*]isoquinolin-1,3,6,8(7*H*)-tetron **16**



Dianhydrid **1**, **4**, **5**, **8** – naftalentetrakarboxylové kyseliny **1** (4,04g, 15 mmol) byl suspendován ve vodě (150 mL). K této suspenzi byl přidán roztok KOH (70 mL, 70 mmol) a reakční směs byla míchána při l.t. do úplného rozpuštění suspenze. Pomalým přidáváním roztoku H₃PO₄ (1 M) bylo pH směsi upraveno na hodnotu 6,3. Následně byl přidán *n*-butylamin (1,48 mL, 15 mmol) a pH směsi bylo opět pomocí H₃PO₄ (1 M) upraveno na hodnotu 6,3. Reakční směs byla přes noc zahřívána na teplotu refluxu. Po ochlazení na l.t., byla reakční směs okyselena pomocí HCl (2 M) na hodnotu pH=1,5. Vzniklá sraženina byla filtrována a sušena v sušárně 5 hod. při 110 °C. Bylo získáno 4,64 g (90%) světle hnědé amorfnní látky sloučeniny **15**.

¹H NMR (400 MHz, d-DMSO): δ 0.93 (t, *J*=7.4, 3H), 1.36 (m, 2H), 1.63 (dt, *J*=7.5, 2H), 4.05 (m, 2H), 8.19 (d, *J*=7.5, 2H), 8.56 (d, *J*=7.6, 2H) je v souladu s literaturou⁷⁴.

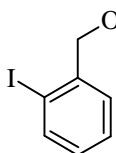
Takto získaná látka **15** byla suspendována v acetanhydridu (450 mL) a zahřívána na 110 °C přes noc pod inertní atmosférou. Po odpaření rozpouštědla a filtraci na fritě se silikagelem bylo získáno 3,3 g (67%) světle žluté amorfnní látky.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.00 (t, *J*=7.4, 3H), 1.46 (dq, *J*=7.4, 2H), 1.73 (m, 2H), 4.23 (m, 2H), 8.82 (s, 4H) je v souladu s literaturou⁷⁴.

EI MS: 323,1 [M]⁺.

HR EI MS: Pro C₁₈H₁₃NO₅ vypočteno 323,0794, nalezeno 323,0798.

3-[(2-Jodbenzyl)oxy]propan-1-amin **19**



K míchanému roztoku 3-amino-1-propanolu **18** (1,01 g, 13 mmol) v suchém THF (30 mL) byl při l.t. přidán NaH (0,540 g, 13,5 mmol, 60 %-ní suspenze v minerálním oleji). Suspenze byla 30 min refluxována pod inertní atmosférou. Po té byl přidán 2-jodbenzyl chlorid **17** (3,00 g, 12 mmol) a směs byla refluxována další dvě hodiny. Po ochlazení na l.t. byla přidána voda (2 mL). Organické rozpouštědlo bylo následně odpařeno a k neodpařenému zbytku byla přidána dichlormethan (20 mL) a HCl (1 M, 15 mL). Organická vrstva byla separována a vodná vrstva byla promyta dalším dichlormethanem (3 x 30 mL). Takto promytá vodná

vrstva byla bazifikována NaOH (10%-ní roztok) na hodnotu pH=14 a extrahována dichlormethanem (3 x 30 mL). Organické podíly získané druhou extrakcí byly sušeny pomocí MgSO₄. Po odpaření bylo získáno 1,531 g (44%) žlutého oleje.

Postup syntézy aminu **19** pomocí redukce příslušného azidu **24**:

Azid **24** (0,343 g, 1,1 mmol) byl rozpuštěn v bezvodém methanolu (5 mL). K tomuto roztoku byl přidán PPh₃ (0,425 g, 1,6 mmol) a reakční směs byla zahřívána na teplotu 65 °C po dobu 30 min. Po této době byla k roztoku přidána voda (50 µL, 2,8 mmol) a směs byla zahřívána při stejné teplotě 2 hod. Po ochlazení na l.t. byla surová reakční směs chromatografována (eluent methanol : ethylacetát : aceton; 4 : 3 : 3). Bylo získáno 0,284 g (90%) světlého oleje.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.81 (tt, *J*=6.5 a 5.9, 2H), 2.88 (t, *J*=6.5, 2H), 3.60 (t, *J*=5.9, 2H), 4.49 (s, 2H), 7.09 (t, *J*=7.4, 1H), 7.34 (dt, *J*=7.6 a 1.8, 1H), 7.65 (ddd, *J*=7.4, 1.8 a 1.5, 1H), 7.74 (dd, *J*=7.6 a 1.5, 1H).

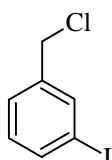
¹³C NMR (150,9 MHz, CDCl₃): δ 33.44, 39.56, 68.84, 72.34, 94.49, 125.76, 128.25, 135.79, 136.98, 140.95.

ÍČ (CCl₄): 3376 w, 3326 w, 3065 m, 3031 w, 3011 w, 2932 s, 2960 s, 2793 m, 1648 w, 1638 w, 1608 w, 1587 m, 1566 m, 1471 s, 1465 s, 1450 s, 1437 s, 1272 w, 1207 m, 1159 w, 1121 s, 1101 vs, 1078 s, 1044 m, 1031 vs, 825 w, br, 943 w, 865 w, 697 w, 650 m, 429 w cm⁻¹.

ESI MS: 292,0 [M+H]⁺.

HR ESI MS: Pro C₁₀H₁₅INO vypočteno 292,01928, nalezeno 292,01931.

1-(Chloromethyl)-3-jodbenzen **21**



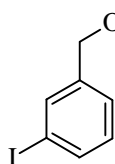
3-Jodbenzyl alkohol **20** (2 g, 8,5 mmol) byl rozpuštěn v suchém benzenu (10 mL) při teplotě 65 °C. K tomuto roztoku byl přidán SOCl₂ (7 mL, 96 mmol). Reakční směs byla 12 hodin míchána při stejné teplotě. Po této době byl benzen a přebytečný SOCl₂ odpařen. Odparek byl rozpuštěn v dichlormethanu a přečištěn filtrací na fritě s vrstvou silikagelu. Po odpaření bylo získáno 2,096 g (97 %) světle žlutého oleje produktu.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 4.50 (s, 2H), 7.09 (dd, $J=9.9$ a 5.7 , 1H), 7.35 (d, $J=7.7$, 1H), 7.65 (d, $J=7.9$, 1H), 7.75 (d, $J=1.4$, 1H) je v souladu s literaturou⁸².

EI MS: 251,9 $[\text{M}]^+$.

HR EI MS: Pro $\text{C}_7\text{H}_6\text{ClI}$ vypočteno 251,9203, nalezeno 251,9206.

3-[(3-Jodbenzyl)oxy]propan-1-amin **22**



K míchanému roztoku 3-amino-1-propanolu **18** (0,304 g, 4 mmol) v bezvodém THF (7 mL) byl při l.t. přidán NaH (0,180 g, 4,5 mmol, 60 %-ní suspenze v minerálním oleji). Suspenze byla 30 min refluxována pod inertní atmosférou. Po této době byl přidán 3-jodbenzyl chlorid **21** (0,912 g, 3,6 mmol) v THF (2 mL) a reakční směs byla refluxována dvě hodiny. Po ochlazení na l.t. byla přidána voda (2 mL). Organické rozpouštědlo bylo odpařeno a k neodpařenému zbytku byla přidán dichlormethan (15 mL) a HCl (1 M, 7 mL). Organická vrstva byla separována a vodná vrstva byla promyta dalším dichlormethanem (3 x 30 mL). Takto promytá vodná vrstva byla bazifikována NaOH (10%-ní roztok) na hodnotu $\text{pH}=14$ a extrahována dichlormethanem (3 x 30 mL). Organické podíly získané druhou extrakcí byly sušeny pomocí MgSO_4 . Po odpaření bylo získáno 0,367 g (33 %) žlutého oleje.

Postup syntézy aminu **22** pomocí redukce příslušného azidu **25**:

Azid **25** (0,7 g, 2,2 mmol) byl rozpuštěn v bezvodém methanolu (15 mL). K tomuto roztoku byl přidán PPh_3 (0,6 g, 2,3 mmol) a reakční směs byla zahřívána na teplotu 65°C po dobu 30 min. Po této době byla k roztoku přidána voda (0,1 mL, 5,6 mmol) a směs byla zahřívána při stejné teplotě 1 hod. Po ochlazení na l.t. byla surová reakční směs chromatografována (eluent methanol : ethylacetát : aceton; 1 : 1 : 1). Bylo získáno 0,625 g (97%) světlého oleje.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.76 (tt, *J*=6.8 a 6.2, 2H), 2.83 (t, *J*=6.8, 2H), 3.55 (t, *J*=6.2, 2H), 4.44 (d, *J*=0.6, 2H), 7.08 (t, *J*=7.6, 1H), 7.29 (dm, *J*=7.6, 1.8, 1.1 a 0.6, 1H), 7.61 (ddd, *J*=7.6, 1.8 a 1.1, 1H), 7.69 (t, *J*=1.8, 1H).

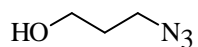
¹³C NMR (150,9 MHz, CDCl₃): δ 33.40, 39.49, 68.61, 72.00, 94.36, 126.63, 130.12, 136.41, 136.55, 140.91.

IR (CCl₄): 3388 m, 3328 m, 3084 m, 3059 m, 3036 vw, 3012 vw, 2935 s, 2859 s, 2790 m, 1647 w, 1592 m, 1567 vs, 1474 s, 1458 m, 1449 m, 1423 s, 1296 m, 1251 w, 1198 m, 1168 vw, 1105 vs, 1089 s, 1079 s, 1063 s, 998 m, 886 m, 835 m, 692 m, 685 m, 659 s, 498 vw, 425 w cm⁻¹.

ESI MS: 292,0 [M+H]⁺.

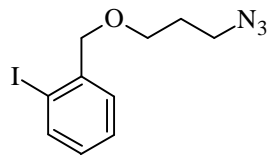
HR ESI MS: Pro C₁₀H₁₅INO vypočteno 292,01928, nalezeno 292,01934.

3-Azidopropan-1-ol **23**

 3-Bromopropan-1-ol **40** (2,5 g, 18 mmol) byl rozpuštěn v DMF (17 mL). K tomuto roztoku byl v malých porcích postupně přidán NaN₃ (5 g, 76 mmol). Reakční směs byla míchána 24 hod. při l.t. Po této době byl přidán diethyléter (80 mL). Organická vrstva byla promyta vodou (25 mL) a solankou (25 mL). Vodná vrstva byla extrahována diethyléterem (5 x 20 mL). Spojené organické podíly byly sušeny pomocí Na₂SO₄. Po filtraci byla reakční směs chromatografována (eluent diethyléter : hexan, 1 : 1 – 3 : 1). Bylo získáno 0,875 g (48%) bezbarvého oleje.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.84 (dd, *J*=8.1 a 4.4, 2H), 3.46 (t, *J*=6.6, 2H), 3.76 (td, *J*=6.0 a 2.5, 2H) je v souladu s literaturou⁷⁶.

1-[(3-Azidopropoxy)methyl]-2-jodbenzen **24**

 KH (0,270 g, 6,7 mmol) byl suspendován v bezvodém THF (10 mL) při -10 °C. K suspenzi byla přidán azid **23** (0,446 g, 4,4 mmol) v THF (4 mL). Po 10 min. byla při stejné teplotě přidána látka **17** (0,976 g, 3,9 mmol) v THF (8 mL). Po ohřátí na l.t. bylo přidáno pár kapek methanolu pro odreagování přebytečného hydridu. Po odpaření organických

rozpouštědel byl odparek zakotven na silikagelu a chromatografován (eluent hexan : dichlormethan, 1 : 1). Bylo získáno 0,718 g (58%) bezbarvého oleje.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.92 (m, 2H), 3.47 (t, *J*=6.8, 2H), 3.64 (t, *J*=6.8, 2H), 4.49 (s, 2H), 6.99 (ddd, *J*=7.9, 7.4 a 1.8, 1H), 7.35 (dt, *J*=7.4 a 1.8, 1H), 7.41 (d, *J*=1.8, 1H), 7.83 (dd, *J*=7.9 a 1.8 1H).

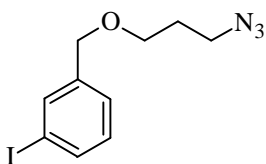
¹³C NMR (150,9 MHz, CDCl₃): δ 29.23, 48.51, 67.32, 76.72, 97.92, 128.23, 128.79, 129.27, 139.23, 140.36.

IČ (KBr): 3061 w, 3010 vw, 2950 w, 2927 w, 2866 m, 2096 s, 1586 w, 1565 w, 1481 w, 1473 w, 1463 m, 1450 m, 1437 m, 1359 m, 1341 w, 1277 m, 1262 m, 1206 m, 1159 vw, 1122 s, 1100 s, 1044 m, 1014 s, 982 vw, 942 w, 865 vw, 812 vw, 749 vs, 694 vw, 667 vw, 649 w, 557 w, 429 w cm⁻¹.

ESI MS: 340 [M+Na]⁺.

HR ESI MS: Pro C₁₀H₁₂ON₃I Na vypočteno 339,99173, nalezeno 339,99150.

1-[(3-Azidopropoxy)methyl]-3-jodbenzen **25**



KH (0,290 g, 7,2 mmol) byl suspendován v bezvodém THF (10 mL) při -10 °C. K suspenzi byla přidána látka **23** (0,470 g, 4,7 mmol) v THF (4 mL). Po 10 min. byla při stejné teplotě přidána látka **21** (0,976 g, 3,9 mmol) v THF (8 mL). Po ohřátí na l.t. bylo přidáno pár kapek methanolu pro odreagování přebytečného hydridu. Po odpaření organických rozpouštědel byl odparek zakotven na silikagelu a chromatografován (eluent hexan : dichlormethan, 1 : 1). Bylo získáno 0,733 g (60%) bezbarvého oleje.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.88 (m, 2H), 3.42 (t, *J*=6.7, 2H), 3.55 (t, *J*=6.7, 2H), 4,45 (d, *J*=1.2 2H), 7.09 (t, *J*=7.9, 1H), 7.29 (m, 1H), 7.62 (ddd, *J*=7.9, 1.7 a 1.2, 1H), 7.69 (t, *J*=1.7, 1H).

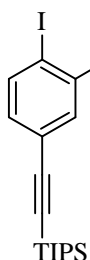
¹³C NMR (150,9 MHz, CDCl₃): δ 29.18, 48.43, 67.10, 72.13, 94.38, 126.68, 130.15, 136.47, 136.68, 140.59.

IČ (KBr): 3057 w, 2950 m, 2926 m, 2864 m, 2096 vs, 1592 m, 1566 s, 1473 m, 1456 m, 1423 m, 1356 s, 1341 m, 12 99 s, 1262 s, 1201 m, 1167 w, 1110 vs, 1098 vs, 1062 s, 997 m, 885 w, 775 s, 685 m, 659 s, 557 w, 515 vw, 425 w cm⁻¹.

ESI MS: 340 [M+Na]⁺.

HR ESI MS: Pro C₁₀H₁₂ON₃I Na vypočteno 339,99173, nalezeno 339,99165.

(2-Jodo-5-[[tris(1-methylethyl)silyl]ethynyl]fenyl)methanol **27**



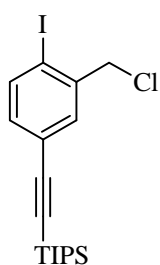
Do Schlenkovy baňky byl navážen 2,5-dijodbenzyl alkohol **26** (4 g, 0,011 mol), Pd(PPh₃)₄ (0,134 g, 0,12 mmol) a CuI (0,110 g, 0,6 mmol). Směs byla rozpuštěna v odplyněném TEA (110 mL) a míchána pod argonem. K této směsi byl po kapkách přikapán triisopropylsilylacetylen (2,5 mL, 0,011 mol). Směs byla míchána 48 hodin při l.t.. Po odpaření rozpouštědla a zakotvení na silikagel byla reakční směs chromatografována na silikagelu (eluent hexan : ether : aceton; 84 : 8 : 8). Bylo získáno 2,25 g (49%) bílých krystalů produktu. Bod tání 53 – 54 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.12 (s, 21H), 4.64 (s, 2H), 7.09 (dd, *J*=8.1 a 2.1, 1H), 7.55 (d, *J*=1.9, 1H), 7.74 (d, *J*=8.1, 1H) je v souladu s literaturou⁷⁷.

EI MS: 414 [M]⁺.

HR EI MS: Pro C₁₈H₂₇IOSi vypočteno 414,0876, nalezeno 414,0869.

{[3-(Chloromethyl)-4-iodofenyl]ethynyl}[tris(1-methylethyl)silan **29**



Alkohol **26** (0,83 g,) byl rozpuštěn v bezvodém benzenu (10 mL). K tomuto roztoku byl přidán SOCl₂ (2 mL) a reakční směs byla míchána při 65 °C přes noc. Po ochlazení na l.t. bylo organické rozpouštědlo a nezreagovaný SOCl₂ odpařeno. Chromatografií na silikagelu (eluent hexan : aceton : ether, 96 : 2 : 2) bylo získáno 0,687 g (87%) oleje.

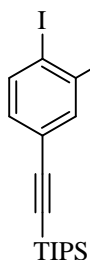
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.12 (m, 21H), 4.63 (s, 2H), 7.09 (dd, *J*=8.1 a 2.0, 1H), 7.55 (d, *J*=2.0, 1H), 7.79 (d, *J*=8.1, 1H).

¹³C NMR (150,9 MHz, CDCl₃): δ 11.28 (3x), 18.64 (6x), 50.50, 93.09, 99.18, 105.29, 124.40, 133.18, 133.32, 139.79, 139.99.

EI MS: 432 [M]⁺.

HR EI MS: Pro C₁₈H₂₆SiClI vypočteno 432,0537, nalezeno 432,0542.

3-[(2-Iodo-5-{{tris(1-methylethyl)silyl}ethynyl}benzyl)oxy]propan-1-amin 30



Látka **41** (0,147 g, 0,3 mmol) byla rozpuštěna v suchém methanolu (5 mL). K tomuto roztoku byl přidán PPh₃ (0,115 g, 0,44 mmol) a reakční směs byla zahřívána na 55 °C 3 hod. Po této době byla přidána voda (0,3 mL, 17 mmol) a reakční směs byla zahřívána další 4 hod při stejné teplotě. Po ochlazení na l.t. byla surová reakční směs nalita na sloupec silikagelu a chromatografována (eluent methanol : ethylacetát : aceton, 4 : 3 : 3). Bylo získáno 0,130 g (94 %) oleje.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.12 (m, 21H), 1.81 (m, *J*=6.8 a 6.1, 2H), 2.86 (t, *J*=6.8, 2H), 3.64 (t, *J*=6.1, 2H), 4.44 (s, 2H), 7.07 (dd, *J*=8.1 a 2.1, 1H), 7.48 (d, *J*=2.1, 1H), 7.75 (d, *J*=8.1, 1H).

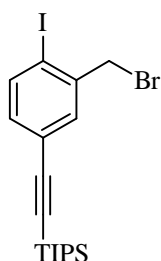
¹³C NMR (150,9 MHz, CDCl₃): δ 11,25 (3x), 18.63 (6x), 33.47, 39.55, 68.98, 76.32, 92.21, 97.66, 106.00, 123.72, 131.96, 132.33, 139.02, 140.70.

ÍČ (CCl₄): 3393 vw, 3311 vw, 3060 vw, 2958 s, 2944 vs, 2926 s, 2896 m, 2866 vs, 2151 m, 1641 w, 1584 w, 1462 s, 1450 m, 1438 w, 1387 w, 1384 w, 1366 w, 1361 w, 1278 w, 1235 w, 1166 m, 1137 w, 1104 m, 1075 w, 1014 m, 997 m, 953 w, 920 w, 897 w, 883 m, 821 m, 720 w, 678 s, 656 m, 641 w, 574 w, 467 w, 448 w cm⁻¹.

ESI MS: 472,2 [M+H]⁺.

HR ESI MS: Pro C₂₁H₃₅INOSi vypočteno 472,15271, nalezeno 472,15261.

{{[3-(Bromomethyl)-4-iodofenyl]ethynyl}[tris(1-methylethyl)]silan 32

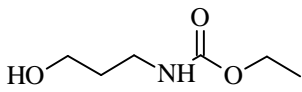


Alkohol **27** (1,389 g, 3,35 mmol) byl rozpuštěn v bezvodém dichlormethanu (15 mL) a ochlazen v ledové lázni na 0 °C. K tomuto roztoku byl přidán PPh₃ (1,760 g, 6,71 mmol) a tetrabrommethan (2,237 g, 6,75 mmol). Reakční směs byla míchána 48 hod. při l.t. Rozpouštědlo bylo odpařeno a reakční směs byla po zakotvení na silikagelu chromatografována (eluent hexan : aceton : éter, 90 : 5 : 5). Bylo získáno 1,422 g (89 %) žlutého oleje.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.12 (s, 21H), 4.54 (s, 2H), 7.06 (dd, *J* = 8.2, 1.9, 1H), 7.54 (d, *J* = 1.9, 1H), 7.78 (d, *J* = 8.2, 1H) je v souladu s literaturou⁷⁷.

ESI MS: 498,3 [M+Na]⁺.

Ethyl (3-hydroxypropyl)karbamát **34**

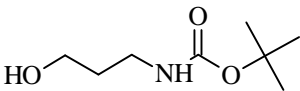
 3-Aminopropan-1-ol **18** (3 g, 40 mmol) byl rozpuštěn ve vodě (10 mL). K tomuto roztoku byl přidán roztok K₂CO₃ (8,85 g, 64 mmol) ve vodě (10 mL). K této směsi byl při 0 °C přikapán ethylchlorformiát **33** (5,75 mL, 60 mmol). Směs byla míchána 2 hod. při 0 °C. Po této době byla reakční směs extrahována dichlormethanem (3 x 40 mL) a sušena pomocí Na₂SO₄. Po odpaření bylo získáno 5,763 g (98%) bezbarvé kapaliny.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.28 (m, 3H), 1.70 (m, 2H), 3.33 (t, *J*=5.7, 2H), 3.69 (t, *J*=5.7, 2H), 4.12 (m, 2 H) je v souladu s literaturou⁷⁸.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 14.59, 32.58, 37.38, 59.39, 60.93, 157.53.

ESI MS: 169,9 [M+Na]⁺.

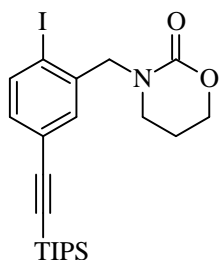
Terc-butyl (3-hydroxypropyl)karbamát **36**

 3-Aminopropan-1-ol **18** (0,754 g, 10 mmol) byl rozpuštěn ve směsi THF : H₂O (1 : 1, 15 mL). K tomuto roztoku byl přidán roztok di-*tert*-butyldikarbonátu **35** (2,194 g, 10 mmol) v THF (5 mL). Reakční směs byla míchána přes noc při l.t. Organické rozpouštědlo bylo odpařeno a k odparku byl přidán ethylacetát (50 mL). Směs byla extrahována roztokem kyseliny citrónové (2 x 50 mL, 0,5 M) a vodou (1 x 50 mL). Organická vrstva byla sušena pomocí MgSO₄. Bylo získáno 1,012 g (58%) oleje.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.42 (d, *J*=7.0, 9H), 1.63 (m, 2H), 3.25 (m, 2H), 3.63 (m, 2H) je v souladu s literaturou⁸⁰.

ESI MS: 198,2 [M+Na]⁺.

3-(2-Jodo-5-[[tris(1-methylethyl)silyl]ethynyl]benzyl)-1,3-oxazinan-2-on **39**



- z látky **34**

NaH (0,053 mg, 1,3 mmol, 60%-ní suspenze) byl suspendován v bezvodém THF (15 mL). K suspenzi byla přidána látka **34** (0,170 g, 1,2 mmol) a reakční směs byla 10 min. refluxována. Po této době byl přidán roztok bromidu **32** (0,44 g, 0,92 mmol) v THF (5 mL). Reakční směs byla dalších 30 min. refluxována. Po ochlazení na l.t. bylo přidáno pár kapek HCl (1M) a extrahováno dichlormethanem (3x30 mL). Organické podíly byly spojeny a sušeny pomocí MgSO₄. Chromatografií na silikagelu (eluent hexan : ethylacetát, 6 : 4) bylo získáno 0,235 g (51%) bílé amorfnní látky.

- z látky **36**

Látka **36** (0,02 g, 0,11 mmol) byla rozpuštěna v bezvodém DMF (2 mL) k tomuto roztoku byl přidán NaH (0,01 g, 0,25 mmol, 60%-ní suspenze). Po 30 min. byl přidán roztok bromidu **32** (0,05g, 0,11 mmol) v bezvodém DMF (3 mL). Reakční směs byla nejprve míchána 2 hod. při l.t. pak 12 hod. při 50 °C. Po ochlazení na l.t. a odpaření organického rozpouštědla byl odparek chromatografován na silikagelu (eluen hexan : ethylacetát, 1 : 1). Bylo získáno 0,019 g (52%) bílé amorfnní látky.

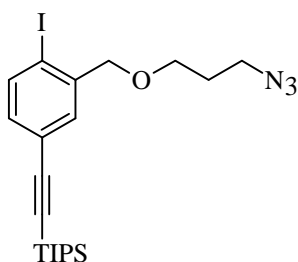
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.12 (m, 21H), 2.07 (m, 2H), 3.24 (m, 2H), 4.33 (m, 2H), 4.62 (s, 2H), 7.08 (dd, *J*=8.02 a 2.0, 1H), 7.30 (d, *J*=2.0, 1H), 7.78 (d, *J*=8.2, 1H).

¹³C NMR (150,9 MHz, CDCl₃): δ 11.23 (3x), 18.65 (6x), 22.24, 44.92, 56.76, 66.60, 92.92, 98.62, 105.59, 124.28, 131.36, 132.67, 138.49, 139.57, 153.67.

ESI MS: 520,1 [M+Na]⁺.

HR ESI MS: Pro C₂₂H₃₂O₂NINaSi vypočteno 520,11392, nalezeno 520,11388 a pro C₂₂H₃₃O₂NISi vypočteno 498,13198, nalezeno 498,13195.

({3-[(3-Azidopropoxy)methyl]-4-jodofenyl}ethynyl)[tris(1-methylethyl)silan 41



KH (0,049 g, 1,2 mmol) byl suspendován v bezvodém THF (1 mL) při -10 °C. K suspenzi byla přidán azid **23** (0,118 g, 1,2 mmol) v THF (2 mL). Po 10 min. byla při stejné teplotě přidán bromid **32** (0,457 g, 0,96 mmol). Po ohřátí na l.t. bylo přidáno pár kapek methanolu pro odreagování přebytečného hydridu. Po odpaření organických rozpouštědel byl odparek zakotven na silikagelu a chromatografován (eluent hexan : dichlormethan, 1 : 1). Bylo získáno 0,259 g (54%) oleje.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.12 (m, 21H), 1.93 (m, 2H), 3.47 (t, 2H), 3.64 (t, 2H), 4.45 (s, 2H), 7.08 (dd, *J*=8.1 a 2.0, 1H), 7.47 (d, *J*=2.0, 1H), 7.75 (d, *J*=8.1, 1H).

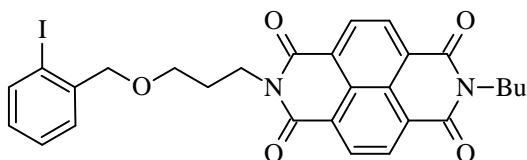
¹³C NMR (150,9 MHz, CDCl₃): δ 11.25 (3x), 18.67 (6x), 29.20, 48.50, 67.46, 76.37, 92.34, 97.71, 105.93, 123.78, 132.02, 132.45, 139.09, 140.44.

IČ (KBr): 3060 vw, 2958 m, 2943 m, 2890 m, 2865 s, 2152 m, 2097 vs, 1584 vw, 1461 s, 1438 w, 1387 m, 1367 w, 1357 m, 1278 m, 1261 m, 1237 m, 1166 m, 1136 m, 1107 s, 1074 m, 1013 m, 997 m, 947 w, 919 w, 897 w, 883 s, 820 m, 715 w, 678 s, 656 m, 643 m, 576 w, 558 w, 468 w, 452 w cm⁻¹.

ESI MS: 520,6 [M+Na]⁺.

HR ESI MS: Pro C₂₁H₃₂ON₃INaSi vypočteno 520,12515, nalezeno 520,12516.

2-Butyl-7-{3-[(2-jodbenzyl)oxy]propyl}benzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetron 42



Amin **19** (0,184 g, 0,6 mmol) byl rozpuštěn v bezvodém DMF (6 mL). K tomuto roztoku byla přidána látka **16** (0,2 g, 0,6 mmol), Et₃N (0,3 mL, 2,2 mmol) a molekulová síta. Reakční směs byla zahřívána na 140 °C po dobu 15 min. v mikrovlnném reaktoru. Po odpaření organických rozpouštědel byl odparek chromatografován na silikagelu (eluent CHCl₃ : methanol, 95 : 5). Bylo získáno 0,350 g (93%) bílé amorfnní látky.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.00 (s, *J*=7.4, 3H), 1.47 (m, *J*=7.4, 2H), 1.74 (m, 2H), 2.15 (m, *J*=6.9 a 5.8, 2H), 3.74 (t, *J*=5.8, 2H), 4.21 (m, 2H), 4.34 (s, 2H), 4.41 (t, *J*=6.9, 2H), 6.76 (td, *J*=7.8, 7.4 a 1.7, 1H), 6.99 (td, *J*=7.6, 7.4 a 1.3, 1H), 7.13 (dm, *J*=7.6 a 1.7, 1H), 7.62 (dd, *J*=7.8 a 1.3, 1H), 8.69 (d, *J*=7.6, 2H), 8.71 (d, *J*=7.6, 2H).

¹³C NMR (150,9 MHz, CDCl₃): δ 13.78, 20.33, 28.00, 30.18, 38.88, 40.68, 69.14, 76.48, 97.28, 126.51 (2x), 126.56, 126.61 (2x), 126.64, 127.73, 128.10, 128.53, 130.79 (2x), 130.80 (2x), 138.73, 140.41, 162.81 (2x), 162.98 (2x).

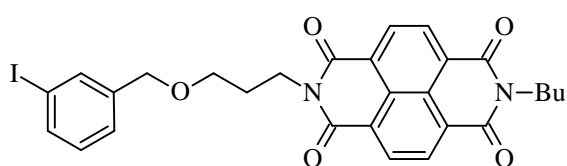
ÍČ (KBr): 2959 m, 2925 m, 2854 w, 1704 s, 1661 vs, 1616 vw, 1603 vw, 1581 m, 1564 vw, 1465 w, 1454 m, 1436 w, 1378 m, 1341 s, 1273 w, 1241 s, 1216 w, 1190 w, 1176 w, 1152 vw, 1126 w, 1106 w, 1081 w, 1042 vw, 1014 w, 946 vw, 807 vw, 769 m, 757 w, 657 vw, 532 vw, 439 vw, 407 vw cm⁻¹.

ESI MS: 619,1 [M+Na]⁺.

HR ESI MS: Pro C₂₈H₂₆O₅N₂I vypočteno 597,08809, nalezeno 597,08823 a pro C₂₈H₂₅O₅N₂INa vypočteno 619,07004, nalezeno 619,06982.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (log ε) = 234 (5,40), 359 (5,16), 379 (5,22).

2-Butyl-7-{3-[(3-iodbenzyl)oxy]propyl}benzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)- tetron **43**



Amin **22** (0,350 g, 1,2 mmol) byl ve vysokotlaké kyvetě rozpuštěn v bezvodém DMF (8 mL). K tomuto roztoku byla přidána látka **16** (0,300 g, 0,9 mmol), Et₃N (0,5 mL, 3,6

mmol) a molekulová síta. Reakční směs byla zahřívána na 140 °C po dobu 15 min. v mikrovlnném reaktoru. Po odpaření organických rozpouštědel byl odparek chromatografován na silikagelu (eluent dichlormethan : methanol, 97 : 3). Bylo získáno 0,523 g (95 %) žluté amorfnní látky.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.01 (t, *J*=7.3, 3H), 1.48 (m, *J*=7.4, 2H), 1.75 (m, 2H), 2.12 (m, *J*_{1,2}=6.8 a 6.6, 2H), 3.67 (t, *J*=6.8, 2H), 4.21 (m, 2H), 4.29 (bs, 2H), 4.39 (t, *J*=6.6, 2H), 6.82 (t, *J*=7.7 a 7.7, 1H), 7.04 (t, *J*=7.7, 1.7 a 1.1, 1H), 7.32 (bt, *J*=1.7 a 1.7, 1H), 7.35 (ddd, *J*=7.7, 1.7 a 1.1, 1H), 8.67 (d, *J*=7.6, 2H), 8.69 d, *J*=7.6, 2H).

^{13}C NMR (150,9 MHz, CDCl_3): δ 13.80, 20.36, 27.78, 30.18, 38.92, 40.68, 69.22, 71.82, 94.02, 126.52 (2x), 126.56 (2x), 126.64, 129.60, 130.69, 130.83, 135.82, 136.07, 140.52, 162.86 (2x) 163.06 (2x).

$\text{I}\check{\text{C}}$ (CCl_4): 2954 m, 2933 w, 2868 m, 1703 vs, 1659 vs, 1617 w, 1602 vw, 1592 w, 1581 m, 1566 w, 1518 w, 1507 vw, 1495 vw, 1473 w, 1465 m, 1455 s, 1440 w, 1429 w, 1379 m, 1342 s, 1317 m, 1267 m, 1241 s, 1214 w, 1115 m, 1195 w, 1178 w, 1158 vw, 1082 m, 1063 w, 993 vw, 877 m, 809 w, 768 s, 691 w, 660 w, 438 w, 420 w cm^{-1} .

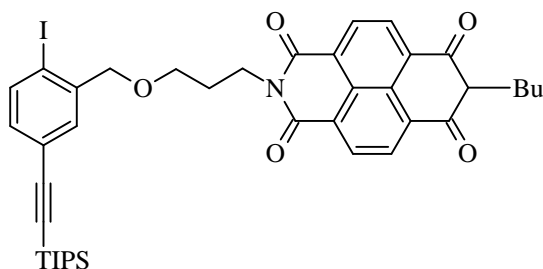
ESI MS: 619,0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HR ESI MS: Pro $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{IN}_2\text{O}_5\text{Na}$ vypočteno 619,07004, nalezeno 619,06992.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 232 (5,38), 359 (5,07), 379 (5,39).

2-Butyl-7-{3-[(2-jodo-5-{[tris(1-methylethyl)silyl]ethynyl}benzyl)oxy]propyl}benzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-

1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetron 44



Ve vysokotlaké kyvetě byl v suchém DMF (10 mL) rozpuštěn amin **30** (0,147 g, 0,31 mmol). K tomuto roztoku byla přidána látka **16** (0,121 g, 0,37 mmol), Et_3N (0,3 mL, 2,2 mmol) a molekulová síta. Směs byla zahřívána na 140

$^\circ\text{C}$ po dobu 15 min. Po odpaření organických rozpouštědel byl odparek chromatografován na silikagelu (eluent hexan : ethylacetát, 80 : 20). Bylo získáno 0,148 g (61%) žluté amorfnní látky.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 1.00 (t, $J=7.3$, 3H), 1.13 (m, 21H), 1.47 (m, $J=7.3$, 2H), 1.74 (m, 2H), 2.15 (dt, $J=6.9$ a 5.9, 2H), 3.75 (t, $J=5.9$, 2H), 4.2 (m, 3H), 4.31 (bs, 2H), 4.41 (t, $J=6.9$, 2H), 6.86 (dd, $J_{1,3}=8.1$ a 2.1, 1H), 7.26 (d, $J=2.1$, 1H), 7.53 (d, $J=8.1$, 1H), 8.71 (d, $J=7.6$, 2H), 8.73 (d, $J=7.6$, 2H).

^{13}C NMR (150,9 MHz, CDCl_3): δ 11.28 (3x), 13.80, 18.67 (6x), 20.34, 27.87, 30.18, 38.76, 40.66, 69.17, 76.06, 92.39, 97.34, 105.79, 123.5, 126.45, 126.45, 126.46, 126.51, 126.51, 126.53, 130.79, 130.79, 130.89, 130.89, 131.49, 131.85, 138.56, 140.47, 162.79, 162.79, 163.01, 163.01.

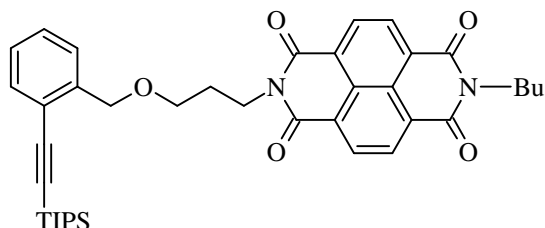
ĪČ (KBr): 2959 m, 2943 m, 2889 w, 2864 m, 2154 w, 1706 s, 1666 vs, 1616 w, 1602 vw, 1581 m, 1520 vw, 1506 vw, 1491 vw, 1455 s, 1431 w, 1386 w, 1375 m, 1339 s, 1320 m, 1278 w, 1243 s, 1230 w, 1214 w, 1188 w, 1174 w, 1166 w, 1136 w, 1109 w, 1082 w, 1072 w, 1010 w, 998 w, 956 vw, 918 w, 883 m, 818 w, 769 m, 713 vw, 679 m, 655 w, 641 w, 576 w, 469 vw, 440 vw cm^{-1} .

ESI MS: 799,3[M+Na]⁺.

HR ESI MS: Pro $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{IN}_2\text{O}_5\text{Si}$ vypočteno 777,22152, nalezeno 777,22149 a pro $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{O}_5\text{N}_2\text{INaSi}$ vzpočteno 799,20346, nalezeno 799,20321.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 236 (5,44), 264 (5,27), 359 (5,14), 379 (5,19).

2-Butyl-7-{3-[(2-{[tris(1-methylethyl)silyl]ethynyl}benzyl)oxy]propyl}benzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetron 45



Do Schlenkovy baňky byl navážen jodid **42** (0,303 g, 0,51 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,059 g, 0,05 mmol) a CuI (0,02 g, 0,11 mmol). K této směsi byla za inertních podmínek přidána odplyněná směs rozpouštědel THF : DIPA (2 :

1, 6 mL). K tomuto roztoku byl po 10 min. přikapán triisopropylsilylacetylen (0,240 mL, 1,1 mmol). Reakční směs byla míchána 72 hod při l.t. Rozpouštědlo bylo odpařeno, odparek byl zakotven na silikagel a chromatografován (eluent hexan : ethylacetát, 8 : 2). Bylo získáno 0,318 g (96 %) žluté amorfnní látky.

¹H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 1.01 (t, $J=7.4$, 3H), 1.14 (m, 21H), 1.47 (m, 2H), 1.74 (m, 2H), 2.12 (m, 2H), 3.71 (t, $J=5.8$, 2H), 4.21 (m, 2H), 4.40 (t, $J=6.9$, 2H), 4.57 (s, 2H), 6.96 (td, $J=7.4$ a 1.5, 1H), 6.99 (td, $J=7.4$ a 1.6, 1H), 7.16 (dd, $J=7.4$ a 1.6, 1H), 7.28 (dd, $J=7.4$ a 1.5, 1H), 8.69 (d, $J=7.6$, 2H), 8.71 (d, $J=7.6$, 2H).

¹³C NMR (150,9 MHz, CDCl_3): δ 11.29 (3x), 13.80, 18.68 (6x), 27.96, 30.17, 38.84, 40.67, 69.06, 70.76, 95.59, 104.15, 121.28, 126.35, 126.44 (3x), 126.45, 126.62 (3x), 128.03, 130.74 (2x), 130.77 (2x), 132.05, 140.34, 162.84 (2x), 162.95 (2x).

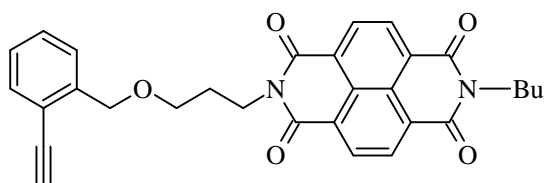
ĪČ (KBr): 3085 w, 3067 vw, 2958 m, 2942 m, 2890 w, 2864 m, 2155 w, 1706 s, 1660 vs, 1615 vw, 1603 vw, 1582 m, 1571 w, 1517 vw, 1502 vw, 1493 vw, 1476 w, 1464 m, 1455 m, 1376 m, 1341 s, 1318 w, 1274 w, 1256 w, 1243 s, 1227 w, 1216 w, 1187 m, 1175 w, 1157 vw, 1130 m, 1093 w, 1082 w, 1071 w, 1016 vw, 992 w, 977 w, 944 vw, 882 w, 809 w, 769 m, 759 m, 677 w, 663 w, 643 w, 599 vw, 499 w, 431 vw 415 vw.

ESI MS: 673,4 [M+Na]⁺.

HR ESI MS: Pro C₃₉H₄₆N₂O₅SiNa vypočteno 673,30682, nalezeno 673,30707 a pro C₃₉H₄₇N₂O₅Si vypočteno 651,32488, nalezeno 651,32519.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (log ε) = 237 (5,78), 262 (5,35), 359 (5,43), 379 (5,51).

2-Butyl-7-{3-[(2-ethynylbenzyl)oxy]propyl}benzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetron 46



Látka **45** (0,1 g, 0,15 mmol) byla rozpuštěna v bezvodém THF (5 mL). K tomuto roztoku byl přidán roztok TBAF (0,036 g, 0,11 mmol) v bezvodém THF (2 mL). Po 30 min míchání

při l.t. byla surová reakční směs nalita na sloupec silikagelu a chromatografována (eluent hexan : THF, 6 : 4). Bylo získáno 0,061 g (80 %) světlé amorfnní látky.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.01 (t, *J*=7.4, 3H), 1.47 (m, 2H), 1.74 (m, 2H), 2.13 (m, 2H), 3.27 (s, 1H), 3.72 (t, *J*=5.8, 2H), 4.21 (m, 2H), 4.40 (t, *J*=6.9, 2H), 4.56 (s, 2H), 7.02 (m, 2H), 7.19 (m, 1H), 7.29 (m, 1H), 8.69 (d, *J*=7.6, 2H), 8.71 (d, *J*=7.6, 2H).

¹³C NMR (150,9 MHz, CDCl₃): δ 13.80, 20.33, 27.98, 30.17, 38.86, 40.68, 69.03, 70.51, 81.06, 81.83, 120.02, 126.47 (2x), 126.51, 126.59, 126.60, 126.61 (2x), 126.82, 128.52, 130.78 (2x), 130.80 (2x), 132.26, 140.64, 162.84 (2x), 162.99 (2x).

ĪČ (KBr): 3302 w, 2955 w, 2933 w, 2862 w, 2102 vw, 1704 s, 1663 vs, 1618 vw, 1603 vw, 1582 m, 1519 vw, 1507 vw, 1493 vw, 1476 w, 1456 m, 1445 w, 1377 m, 1342 s, 1316 w, 1274 w, 1263 w, 1244 m, 1228 vw, 1214 vw, 1190 w, 1175 w, 1158 vw, 1135 w, 1098 vw, 1085 w, 1011 vw, 977 w, 951 vw, 810 vw, 770 m, 762 m, 645 w, 607 w, 598 vw, 438 vw, 417 vw, 408 vw cm⁻¹.

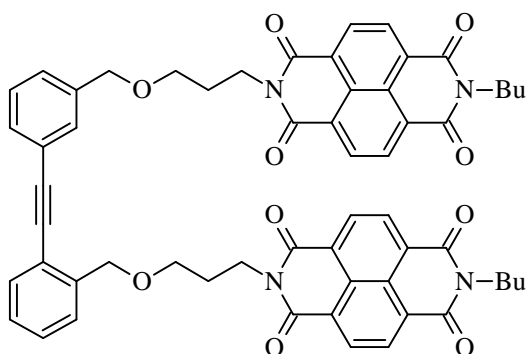
ESI MS: 517,2 [M+Na]⁺.

HR ESI MS: Pro C₃₀H₂₆N₂O₅ Na vypočteno 517,17339, nalezeno 517,17326.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (log ε) = 236 (5,42), 359 (5,08), 379 (5,13).

2-Butyl-7-[3-({2-[(3-[(3-(7-butyl-1,3,6,8-tetraoxo-3,6,7,8-tetrahydrobenzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-2(1*H*)-yl)propoxy)methyl]fenyl)ethynyl]benzyl}oxy)propyl]benzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetron 47

První komplementární postup A



Do Schlenkovy baňky byla navážena látka **46** (0,037 g, 0,075 mmol), látka **43** (0,051 g, 0,086 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0,015 g, 0,013 mmol) a CuI (0,015 g, 0,079 mmol). K této směsi byla za inertních podmínek přidána odplyněná směs rozpouštědel THF : DIPA (2 : 1, 5 mL). Reakční směs byla míchána přes noc při l.t.

Surová reakční směs byla nalita na sloupec silikagelu a chromatografována (eluent hexan : THF, 6 : 4). Bylo získáno 0,05 g (69 %) žluté amorfnní látky.

Druhý komplementární postup B

Do Schlenkovy baňky byla navážena látka **49** (0,1 g, 0,2 mmol), látka **42** (0,134 g, 0,22 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0,015 g, 0,013 mmol) a CuI (0,015 g, 0,079 mmol). K této směsi byla za inertních podmínek přidána odplyněná směs rozpouštědel THF : DIPA (2 : 1, 6 mL). Reakční směs byla míchána přes noc při l.t. Rozpouštědla byla odpařena a odparek byl zakotven na silikagelu. Chromatografií (eluent hexan : THF, 6 : 4 – 1 : 1) bylo získáno 0,095 g (49 %) žluté amorfnní látky.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.98 (t, *J*=7.4, 3H), 1.01 (t, *J*=7.4, 3H), 1.45 (m, *J*=7.4, 2H), 1.47 (m, *J*=7.4, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.74 (m, 2H), 2.14 (m, *J*=6.9 a 5.8, 2H), 2.14 (m, *J*=6.8 a 5.8, 2H), 3.69 (t, *J*=5.8, 2H), 3.75 (t, *J*=5.8, 2H), 4.15 (m, 2H), 4.20 (m, 2H), 4.38 (t, *J*=6.9, 2H), 4.39 (t, *J*=6.8, 2H), 4.40 (s, 2H), 4.58 (s, 2H), 7.03 (m, *J*=7.5 a 7.5, 1H), 7.07 (m, *J*=7.5 a 7.5, 1H), 7.09 (m, 1H), 7.1 (m, 1H), 7.22 (m, *J*=7.5, 1H), 7.22 (m, 1H),

7.24 (t, 1H), 7.29 (m, $J=7.5$ a 1.5 , 1H), 8.64 (m, $J=7.5$, 2H), 8.65 (s, 4H), 8.66 (m, $J=7.5$, 2H).

^{13}C NMR (150,9 MHz, CDCl_3): δ 13.76, 13.78, 20.32, 20.34, 27.96, 27.96, 28.40, 30.15, 30.19 (2x), 38.84, 38.86, 40.63, 40.67, 68.96, 69.12, 70.74, 72.31, 86.98, 93.74, 121.11, 122.95, 126.44 (3x), 126.48, 126.50 (2x), 126.55 (2x), 126.57, 126.60 (3x), 126.71, 127.00, 127.23, 128.05, 128.15, 130.12, 130.24, 130.69 (2x), 130.72 (2x), 130.74 (2x), 130.77 (2x), 131.65, 138.62, 139.98, 162.73 (2x), 162.82 (3x), 162.94, 163.01 (2x).

$\text{I}\check{\text{C}}$ (KBr): 3067 vw, 3043 vw, 2961 m, 2931 w, 2864 w, 2211 vw, 1705 s, 1664 vs, 1619 w, 1603 w, 1581 s, 1517 vw, 1507 vw, 1490 w, 1479 vw, 1455 s, 1431 w, 1376 s, 1340 s, 1318 m, 1289 vw, 1275 m, 1261 m, 1242 s, 1215 w, 1188 m, 1175 m, 1157 w, 1110 m, 1157 w, 1083 s, 1074 m, 976 m, 950 vw, 888 w, 881 w, 810 m, 801 m, 769 s, 759 m, 736 vw, 439 vw, 418 w, 405 vw cm^{-1} .

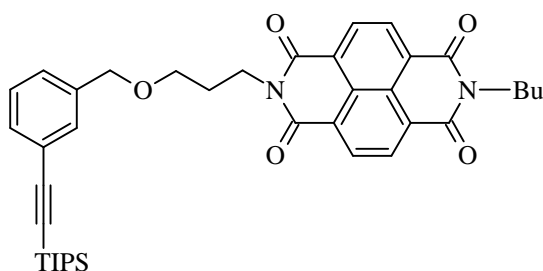
ESI MS: 985,4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HR ESI MS: Pro $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Na}$ vypočteno 985,34191, nalezeno 985,34215.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 360 (3,71), 380 (3,71).

2-Butyl-7-{3-[(3-{[tris(1-methylethyl)silyl]ethynyl}benzyl)oxy]propyl}benzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-

1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetron 48



Do Schlenkovy baňky byl navážen jodid **43** (0,340 g, 0,57 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,06 g, 0,052 mmol) a CuI (0,06 g, 0,32 mmol).

K této směsi byla za inertních podmínek přidána odplyněná směs rozpouštědel THF :

DIPA (2 : 1, 6 mL). K tomuto roztoku byl po 10 min přikapán triisopropylsilylacetylen (0,208 g, 1,14 mmol). Reakce byla míchána 48 hod při l.t. Rozpouštědlo bylo odpařeno, odparek byl zakotven na silikagelu a chromatografován (eluent hexan : ethylacetát, 8 : 2). Bylo získáno 0,320 g (86 %) žluté amorfni látky.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 1.00 (m, 3H), 1.13 (m, 21H), 1.47 (m, 2H), 1.74 (m, 2H), 2.11 (dd, $J=7.0$ a 6.0), 3.64 (t, $J=6.0$, 2H), 4.21 (m, 2H), 4.37 (t, $J=7.0$, 2H), 4.38 (s, 2H), 7.05 (td, $J=7.8$ a 7.4, 1), 7.08 (d, $J=7.4$, 1H), 7.22 (d, $J=7.8$, 1H), 7.28 (s, 1H), 8.71 (s, 4H).

$^{13}\text{C NMR}$ (150,9 MHz, CDCl_3): δ 11.30 (3x), 13.79, 18.67, 20.33, 27.91, 30.16, 38.74, 40.68, 68.65, 72.33, 90.58, 106.78, 123.37, 126.52 (2x), 126.57 (2x), 126.58 (2x), 127.27, 127.87, 130.76 (2x), 130.83 (2x), 130.86, 130.89, 162.79 (2x), 162.98 (2x).

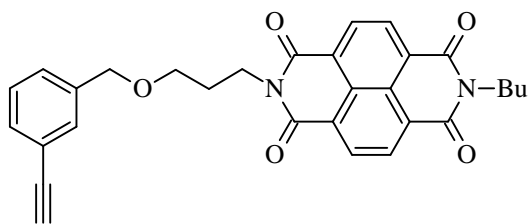
ĪČ (KBr): 3085 w, 3064 vw, 3043 vw, 2959 m, 2942 m, 2891 w, 2865 m, 2151 w, 1705 s, 1659 vs, 1617 w, 1603 w, 1581 m, 1518 vw, 1508 vw, 1494 vw, 1482 w, 1467 m, 1455 m, 1432 w, 1377 m, 1341 s, 1317 w, 1289 vw, 1275 w, 1242 s, 1219 w, 1187 w, 1175 w, 1156 w, 1109 w, 1082 m, 1075 w, 995 w, 977 w, 883 m, 808 w, 790 vw, 767 m, 678 w, 664 w, 642 w, 499 w, 439 w, 418 w cm^{-1} .

ESI MS: 673,3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HR ESI MS: Pro $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$ vypočteno 651,32488, nalezeno 651,32487 a pro $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_5\text{NaSi}$ vypočteno 673,30682, nalezeno 673,30653.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 237 (5,83), 261 (5,44), 359 (5,40), 379 (5,45).

2-Butyl-7-{3-[(3-ethynylbenzyl)oxy]propyl}benzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetron **49**



Látka **48** (0,3 g, 0,46 mmol) byla rozpuštěna v bezvodém THF (10 mL). K tomuto roztoku byl přidán roztok TBAF (0,12 g, 0,38 mmol) v bezvodém THF (5 mL). Směs byla míchána 30 min při l.t. Po této době bylo k reakční směsi

přidáno pár kapek methanolu a surová reakční směs byla chromatografována na silikagelu (eluent hexan: THF, 6:4). Bylo získáno 0,2 g (88%) hnědé amorfnní látky.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 1.01 (t, $J=7.4$, 3H), 1.48 (t, $J=7.4$, 2H), 1.74 (m, 2H), 2.12 (m, 2H), 2.95 (s, 1H), 3.68 (t, $J=5.7$, 2H), 4.21 (m, 2H), 4.40 (t, $J=6.7$, 2H), 4.31 (s, 2H), 7.03 (td, $J=7.3$, 1.7 a 1.7, 1H), 7.04 (td, $J=1.7, 1.7$ a 0.6, 1H), 7.06 (dt, $J=1.7$ a 1.7, 1H), 7.13 (dt, $J=7.3$, 1.7 a 1.7, 1H), 8.66 (s, 4H).

^{13}C NMR (150,9 MHz, CDCl_3): δ 13.80, 20.34, 27.76, 30.16, 38.95, 40.66, 69.21, 72.19, 77.21, 83.26, 121.63, 126.53 (3x), 126.55 (3x), 127.54, 127.88, 130.42, 130.66 (2x), 130.75, 130.79 (2x), 138.42, 162.90 (2x), 163.09 (2x).

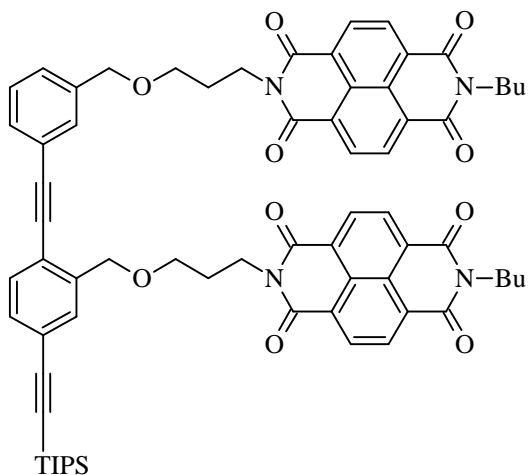
IR (KBr): 3265 m, 3252 w, 3084 vw, 2934 w, 2103 vw, 1702 vs, 1662 vs, 1617 vw, 1602 vw, 1582 m, 1520 vw, 1506 vw, 1481 w, 1456 m, 1437 w, 1376 m, 1341 s, 1322 m, 1285 w, 1276 w, 1243 m, 1216 vw, 1187 m, 1177 w, 1152 w, 1116 m, 1085 m, 1073 w, 998 vw, 978 w, 876 w, 809 vw, 796 w, 771 m, 735 vw, 664 w, 605 w, 439 vw, 417 w cm^{-1} .

ESI MS: 517,2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

HR ESI MS: $\text{ProC}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_2\text{Na}$ vypočteno 517,17339, nalezeno 517,17333

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 236 (5,39), 359 (5,19), 379 (5,09).

2-Butyl-7-{3-[(2-[(3-{[3-(7-butyl-1,3,6,8-tetraoxo-3,6,7,8-tetrahydrobenzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-2(1*H*)-yl)propoxy]methyl}fenyl)ethynyl]-5-{[tris(1-methylethyl)silyl]ethynyl}benzyl)oxy]propyl}benzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetron 50



Do Schlenkovy baňky byla navážena látka **49** (0,084 g, 0,17 mmol), látka **44** (0,130 g, 0,17 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,015 g, 0,013 mmol) a CuI (0,015 g, 0,045 mmol). K této směsi byla za inertních podmínek přidána odplyněná směs rozpouštědel THF : DIPA (2 : 1, 4 mL). Reakce byla míchána 48 hod. při l.t. Po odpaření organických rozpouštědel byl odparek zakotven na silikagelu a chromatografován (eluent toluen

: ethylacetát, 98 : 2 – 95 : 5). Bylo získáno 0,18 g (94 %) žluté amorfni látky.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.99 (t, *J*=7.4, 3H), 1.00 (t, *J*=7.4, 3H), 1.15 (m, 21H), 1.44 (t, *J*=7.4, 2H), 1.47 (m, *J*_{1,2}=7.4, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.74 (m, 2H), 2.14 (m, 2H), 2.15 (m, 2H), 3.69 (t, *J*=5.9, 2H), 3.75 (t, *J*=5.9, 2H), 4.15 (m, 2H), 4.19 (m, 2H), 4.38 (t, *J*=6.9, 4H), 4.40 (s, 2H), 4.54 (s, 2H), 7.11 (m, 2H), 7.16 (dd, *J*=7.9 a 1.6, 1H), 7.19 (dd, *J*=7.9 a 0.7, 1H), 7.24 (m, 2H), 7.35 (dd, *J*=1.6 a 0.7, 1H), 8.64 (d, *J*=7.6, 2H), 8.65 (d, *J*=7.6, 4H), 8.67 (d, *J*=7.6, 4H).

¹³C NMR (150,9 MHz, CDCl₃): δ 11.31 (3x), 13.78, 13.80, 18.69 (6x), 20.31, 20.34, 27.86, 27.91, 30.13, 30.17, 38.72, 38.80, 40.62 (2x), 68.92, 69.16, 70.26, 72.28, 86.75, 92.82, 95.38, 106.49, 121.07, 122.66, 123.40, 126.33 (2x), 126.35, 126.44, 126.45 (2x), 126.46 (3x), 126.50, 126.51 (2x), 127.45, 128.11, 130.12, 130.27, 130.37, 130.65, 130.68 (2x), 130.69 (2x), 130.77 (4x), 131.36, 138.64, 139.84, 162.70 (2x), 162.76 (2x), 162.94 (2x), 162.99(2x).

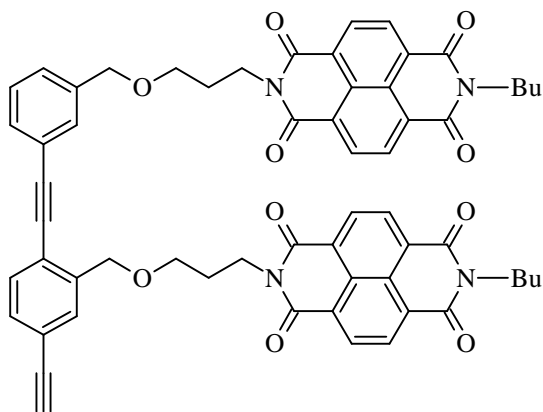
IČ (KBr): 3080 vw, 3065 vw, 3042 vw, 2959 m, 2941 m, 2864 m, 2208 vw, 2149 w, 1706 s, 1665 vs, 1621 vw, 1602 vw, 1581 m, 1520 vw, 1493 w, 1481 vw, 1469 m, 1455 m, 1432 w, 1376 m, 1339 s, 1290 vw, 1243 s, 1215 vw, 1188 m, 1158 w, 1115 m, 1082 m, 1074 m, 996 vw, 977 w, 882 m, 832 w, 810 vw, 786 w, 768 s, 736 vw, 689 w, 678 w, 660 w, 595 vw, 498 vw, 439 vw, 415 w cm⁻¹.

ESI MS: 1165,4 [M+Na]⁺.

HR ESI MS: ProC₆₉H₇₀O₁₀N₄NaSi vypočteno 1165,47534, nalezeno 1165,47533.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (log ε) = 234 (5,48), 307 (5,38), 326 (5,35), 360 (5,16), 380 (5,18).

2-Butyl-7-[3-((3-((2-((3-(7-butyl-1,3,6,8-tetraoxo-3,6,7,8-tetrahydrobenzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-2(1*H*)-yl)propoxy)methyl)-4-ethynylfenyl)ethynyl)benzyl)oxy)propyl]benzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetron 51



Látka **50** (0,114 g, 0,1 mmol) byla rozpuštěna v bezvodém THF (6 mL). K tomuto roztoku byl přidán roztok TBAF (0,024 g, 0,08 mmol) v bezvodém THF (2 mL). Směs byla míchána 30 min při l.t. Po této době bylo k reakční směsi přidáno pár kapek methanolu a surová reakční směs byla chromatografována na silikagelu (eluent hexan: THF, 6:4). Bylo

získáno 0,085 g (87%) hnědé amorfnní látky.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.99 (t, 3H), 1.01(t, 3H), 1.46 (m, 2H), 1.48 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.75 (m, 2H), 2.14 (m, 2H), 2.14 (m, 2H), 2.99 (s, 1H), 3.7 (t, 2H), 3.79 (t, 2H), 4.16 (m, 2H), 4.2 (m, 2H), 4.39 (t, 2H), 4.4 (s, 2H), 4.42 (t, 2H), 4.48 (s, 2H), 7.02 (m, 1H), 7.07 (d, *J*= 7.9, 1H), 7.11 (m, 1H), 7.11 (m, 1H), 7.19 (d, *J*= 7.9, 1H), 7.23 (m, 1H), 7.245 (m, 1H), 8.61 (d, 2H), 8.625 (d, 2H), 8.66 (d, 2H), 8.68 (d, 2H).

¹³C NMR (150,9 MHz, CDCl₃): δ 13.78, 13.81, 20.32, 20.35, 27.82, 27.89, 30.14, 30.17, 38.82, 39.07, 40.62, 40.63, 68.96, 69.86, 70.22, 72.24, 78.75, 83.01, 86.26, 95.75, 121.16, 121.47, 122.52, 126.45 (2x), 126.47 (2x), 126.48 (4x), 126.52, 126.53 (3x), 127.53, 128.11, 129.84, 130.12 (2x), 130.27, 130.63 (2x), 130.70 (2x), 130.75 (2x), 130.86 (2x), 131.33, 138.65, 140.09, 162.73 (2x), 162.90 (2x), 163.02 (2x), 163.07 (2x).

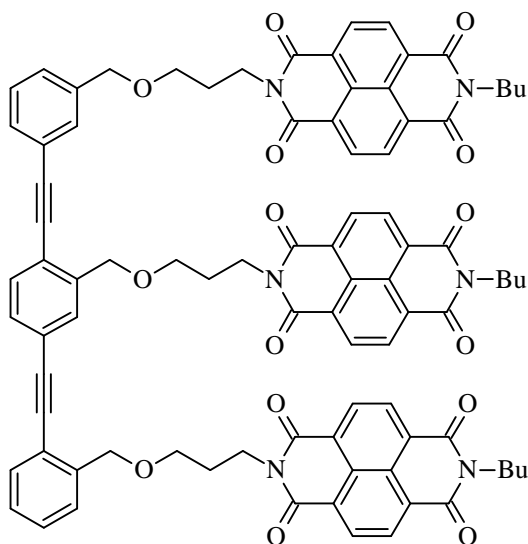
IČ (KBr): 3267 w, 3211 w, 3081 w, 2959 m, 2931 m, 2865 m, 2205 vw, 2104 vw, 1705 s, 1663 vs, 1655 vs, 1619 m, 1603 w, 1581 m, 1517 vw, 1507 vw, 1492 w, 1455 s, 1431 w, 1376 s, 1339 s, 1290 m, 1242 s, 1217 m, 1187 m, 1174 m, 1151 w, 1115 m, 1082 m, 1073 m, 995 vw, 974 w, 833 w, 808 vw, 787 vw, 769 s, 691 w, 652 w, 591 w, 438 w, 418 w, 408 vw cm⁻¹.

ESI MS: 1009,3 [M+Na]⁺.

HR ESI MS: ProC₆₀H₅₀O₁₀N₄Na vypočteno 1009,34191, nalezeno 1165,34141.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (log ε) = 301 (4,65), 360 (4,52), 380 (4,53).

2-Butyl-7-[3-({2-[(3-[(3-(7-butyl-1,3,6,8-tetraoxo-3,6,7,8-tetrahydrobenzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-2(1*H*)-yl)propoxy)methyl]-4-[(3-[(3-(7-butyl-1,3,6,8-tetraoxo-3,6,7,8-tetrahydrobenzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-2(1*H*-



yl)propoxy)methyl}feny)ethynyl]feny)ethynyl]benzyl}oxy)propyl]benzo[*lmn*][3,8]fenantrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetron 52

Do Schlenkovy baňky byla navážena látka **51** (0,041 g, 0,042 mmol), látka **42** (0,04 g, 0,067 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0,015 g, 0,013 mmol) a CuI (0,015 g, 0,045 mmol). K této směsi byla za inertních podmínek přidána odplyněná směs rozpouštědel THF : DIPA (2 : 1, 4 mL). Reakce byla míchána 72 hod. při l.t. Po odpaření

organických rozpouštědel byl odparek zakotven na silikagelu a chromatografován (eluent toluen : ethylacetát, 85 : 15 – 70 : 30). Bylo získáno 0,03 g (50 %) žluté amorfnní látky.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.916 (t, *J*=7.4, 3H), 0.918 (t, *J*=7.4, 3H), 0.923 (t, *J*=7.4, 3H), 1.38 (m, 6H), 1.64 (m, 6H), 2.08 (m, 6H), 3.64 (t, *J*=5.8, 2H), 3.70 (t, *J*=5.8, 2H), 3.73 (t, *J*=5.8, 2H), 4.055 (m, 2H), 4.09 (m, 2H), 4.10 (m, 2H), 4.31 (t, *J*=7.0, 2H), 4.32 (t, *J*=6.6, 2H), 4.33 (t, *J*=6.8, 2H), 4.35 (s, 2H), 4.47 (s, 2H), 4.51 (s, 2H), 7.00 (td, *J*=7.4, 7.4 a 1.6, 1H), 7.04 (td, *J*=1.6, 7.4 a 7.4, 1H), 7.06 (m, 2H), 7.09 (dd, *J*=7.8 a 1.6, 1H), 7.17 (d, *J*=7.8, 1H), 7.19 (m, 2H), 7.23 (dd, *J*=7.4 a 1.6, 1H), 8.01 (m, 2H), 8.48 (d, *J*=7.5, 2H), 8.53 (d, *J*=7.5, 2H), 8.57 (d, *J*=7.5, 2H), 8.585 (d, *J*=7.5, 2H), 8.59 (d, *J*=7.5, 2H), 8.62 (d, *J*=7.5, 2H).

¹³C NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ 13.79 (3x), 20.32 (3x), 27.91, 27.95, 28.01, 30.14 (3x), 38.82, 38.85, 38.92, 40.58, 40.64 (2x), 68.94, 69.07, 69.54, 70.26, 70.67, 72.26, 86.53, 88.76, 93.60, 95.72, 120.77, 120.87, 122.59, 122.84, 126.28, 126.38, 126.44, 126.47, 126.53 (2x), 126.81, 127.08, 127.51, 128.14, 128.39, 129.57, 129.71 (2x), 130.15, 130.28, 130.61, 130.72 (6x), 130.75 (2x), 130.80 (2x), 131.49, 131.71, 138.67, 140.00, 140.19, 162.67, 162.74, 162.79, 162.91, 162.99, 163.02.

IČ (KBr): 3080 vw, 2951 w, 2927 w, 2860 w, 2210 vw, 1705 s, 1661 vs, 1617 w, 1602 w, 1582 m, 1570 w, 1521 vw, 1506 vw, 1497 vw, 1482 vw, 1475 vw, 1465 w, 1455 m, 1435 w, 1377 m, 1340 s, 1314 m, 1273 m, 1261 m, 1243 s, 1227 w, 1214 vw, 1189 m, 1174 w, 1157 vw, 1148 vw, 1137 w, 1120 w, 1096 w, 1084 m, 1043 vw, 1009 w, 998 vw, 976 w, 945 vw, 874 w, 831 vw, 810 vw, 792 vw, 769 m, 758 vw, 749 m, 693 w, 595 vw, 434 w, 419 vw, 407 vw cm^{-1} .

ESI MS: 1477,5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HR ESI MS: Pro $\text{C}_{88}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{Na}$ vypočteno 1477,51044, nalezeno 1477,51141.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 327 (4,75), 381 (4,74).

5. Závěr

Cílem této diplomové práce byla syntéza *p*-fenylenethynylenových oligomerů **47** (dimer) a **52** (trimer), které jsou funkcionalizovány naftalendiimidovou jednotkou jako elektronakceptorní skupinou.

V první části práce byl připraven prekurzor elektronakceptorní naftalendiimidové jednotky **16**. Dále byly syntetizovány příslušné aminoderiváty **19**, **22** a **30**. Syntéza aminoderivátu **30** byla však nečekaně komplikovaná a požadovaný aminoderivát se podařilo připravit až redukcí příslušného azidu **41**. Monomerní stavební bloky **42**, **43** a **44**, nutné pro přípravu oligomerů, byly připraveny v mikrovlnném reaktoru pomocí kondenzační reakce aminoderivátů **19**, **22** a **30** s naftalenmonoimidovou látkou **16**. Oligomerní řetězce **47** a **52** pak byly připraveny pomocí krokové syntézy z připravených monomerních jednotek s využitím Sonogashirovy reakce.

V rámci studia násobné D-A interakce byly provedeny úvodní experimenty. Pomocí UV-VIS spektroskopie byla nejprve zkoumána základní D-A interakce mezi pyrenem **5** (donorem) a dibutylderivátem naftalendiimidu **53** (akceptorem). Dále byla změřena teplotní závislost absorbance vzniklého komplexu pyrenu **5** a dibutylderivátu naftalendiimidu **53**. Výsledky obou studií sice prokazují vznik komplexu přenosu náboje mezi danými komponentami, avšak neposkytují údaje o jejich stechiometrickém zastoupení. S připraveným dimerem **47** byla provedena pomocí ¹H NMR spektroskopie titrační studie zkoumající tvorbu D-A komplexu mezi tímto dimerem jako akceptorem a dimerem **54** jako donorem. Výsledky této studie ukazují, že D-A komplex mezi těmito dimery vzniká, nelze ovšem určit stechiometrické zastoupení jednotlivých komponent ve vzniklém komplexu.

6. Literatura

1. <http://calteches.library.caltech.edu/1976/1/1960Bottom.pdf> (staženo 15. 4. 2012).
2. Klusoň, P.; Drobek, M.; Bártková, H.; Budil, I. *Chem. Listy* **2007**, *101*, 262.
3. Zauner, K. P. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2005**, *30*, 33.
4. Gleiter, H. *Nano. Struct. Mat.* **1995**, *6*, 3.
5. Szaciłowski, K.; Macyk, W.; Stochel, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4550.
6. Král, V.; Štola, J.; Neuwirth, P.; Kejík, Z.; Záruba, K.; Martásek, P. *Chem. Listy* **2006**, *100*, 4.
7. Stibor, I. *Chem. Listy* **2009**, *103*, 260.
8. Dodziuk, H. *Introduction to supramolecular chemistry*, Kluwer Academic Publishers, 2001.
9. Ungaro, R.; Reinhoudt D. N.; Stoddart J. F. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1349.
10. Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular chemistry*, second edition, Wiley 2009.
11. Lehn, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 89.
12. Cram D. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 1039.
13. Lhoták, P.; Stibor, I. *Molekulární design*, Vydavatelství VŠCHT 1997.
14. Tseng, G. Y.; Ellenbogen, J. C. *Science* **2001**, *294*, 1293.
15. Julien, F. H.; Alexandrou, A. *Science* **1998**, *282*, 1429.
16. Roberts, S. M. *Molecular recognition: chemical and biochemical problems*, Royal Society of Chemistry, 1989.
17. Lindoy L. F.; Atkinson I. *Self-assembly in supramolecular systems*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
18. Cram, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 1009.
19. Cram, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 1039.
20. Kyba, E. P.; Helgeson, R. C.; Madan, K.; Gokel, G. W.; Tarnowski T. L.; Moore, S. S.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2564.
21. Cram, D. J.; Cram, J. M. *Science* **1974**, *183*, 803.
22. Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry: concepts and perspectives*, VCH, 1995.

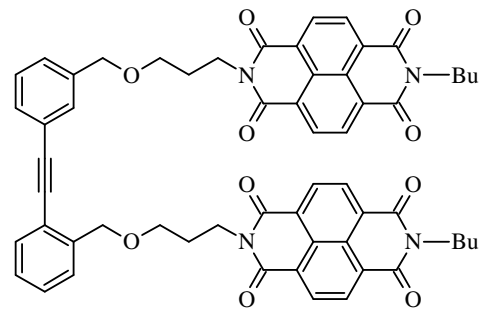
23. Schalley, Ch. A. *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, second edition, Wiley-VCH, 2012.
24. Arunan, E.; Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, J. *Pure. Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637.
25. Beijer, F. H.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 75.
26. <http://goldbook.iupac.org/V06597.html>. (citováno 23. 5. 2012).
27. Andreetti, G. D.; Ungaro, R.; Pochini, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1005.
28. Hunter, Ch. A.; Sanders, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
29. Hunter, Ch. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, Ch. J. *J. Am. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 651.
30. Mulliken, R. *J. Phys. Chem* **1952**, *56*, 801.
31. Foster, R. *Organic Charge-transfer complexes*, Academic Press INC, 1969.
32. Andrews, L. J. *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 713.
33. Cornelissen, J. J. L. M.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M.; Sommerdijk, N. A. J. M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4039.
34. Hill, D. J.; Mio, M. J.; Prince, R. B.; Hughes, T. S.; Moore, J. S. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893.
35. Gelman, S. H. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 173.
36. Goodman, C. M.; Choi, S.; Shandler, S.; DeGrado, W. F. *Nat. Chem. Biol.* **2007**, *3*, 252.
37. Nguyen, J. Q.; Iverson, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2639.
38. Zhao, X.; Jia, M. X.; Jiang, X. K.; Wu, L. Z.; Li, Z. T.; Chen, G. J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 270.
39. Hamilton, D. G.; Davies, J. E.; Prodi, L.; Sanders, J. K. M. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 608.
40. Philip, D.; Stoddard, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1154.
41. Amabilino, D. B.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725.
42. Anelli, P. L.; Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Delgado, M.; Gandolfi, M. T.; Goodnow, T. T.; Kaifer, A. E.; Philp, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193.
43. Zhou, Q. Z.; Jiang, X. K.; Shao, X. B.; Chen, G. J.; Jia, M. X.; Li, Z. T. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1955.

44. Yamauchi, Y, Yoshizawa, M, Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5832.
45. Foster, R. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2135.
46. Mulliken, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 600.
47. Macomber, R. S. *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 375.
48. Burton, W. R.; Richards, R. E. *J. Chem. Soc.* **1950**, 1316.
49. Matsunaga, Y. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1609.
50. Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
51. Yuge, R.; Miyazaki, A.; Enoki, T.; Tamada, K.; Nakamura, F.; Hara, M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6894.
52. Watson, J. D.; Crick, F. H. C. *Nature* **1953**, *171*, 737.
53. Seeman, N. C. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1998**, *27*, 225.
54. Sakai, N.; Mareda, J.; Vauthey, E.; Matile, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4225.
55. Bhosale, S. V.; Jani, Ch. H.; Langford, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331.
56. Bhosale, R.; Mišek, J.; Sakai, N.; Matile, S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 138.
57. Horne, W. S.; Ashkenasy, N.; Ghadiri, M. R. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1137.
58. Würthner, F.; Ahmed, S.; Thalacker, Ch.; Debaerdemaeker, T. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4742.
59. Dawson, R. E.; Henning, A.; Weimann, D. P.; Emery, D.; Ravikumar, V.; Montenegro, J.; Takeuchi, T.; Gabutti, S.; Mayor, M.; Mareda, J.; Schalley, Ch. A.; Matile, S. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 533.
60. Goja, A.; Boas, J. F.; Bond, A. M.; Fallon, G. D.; Ghiggino, K. P.; Hogan, C. F.; Hutchison, J. A.; Lee, M. A. P.; Langford, S. J.; Pilbrow, J. R.; Troup, G. J.; Woodward, C. P. *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 1011.
61. Cubberley, M. S.; Iverson, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7560.
62. Kishore, R. S. K.; Kel, O.; Banerji, N.; Emery, D.; Bollot, G.; Mareda, J.; Gomez-Casado, A.; Jonkheijm, P.; Huskens, J.; Maroni, P.; Borkovec, M.; Vauthey, E.; Sakai, N.; Matile, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11106.
63. Mareda, J.; Matile, S. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 28.
64. Gabriel, G. J.; Sorey, S.; Iverson, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2637.
65. Reczek, J. J.; Iverson, B. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5601.
66. Ickenroth, D.; Weissmann, S.; Rumpf, N.; Meier, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2808.

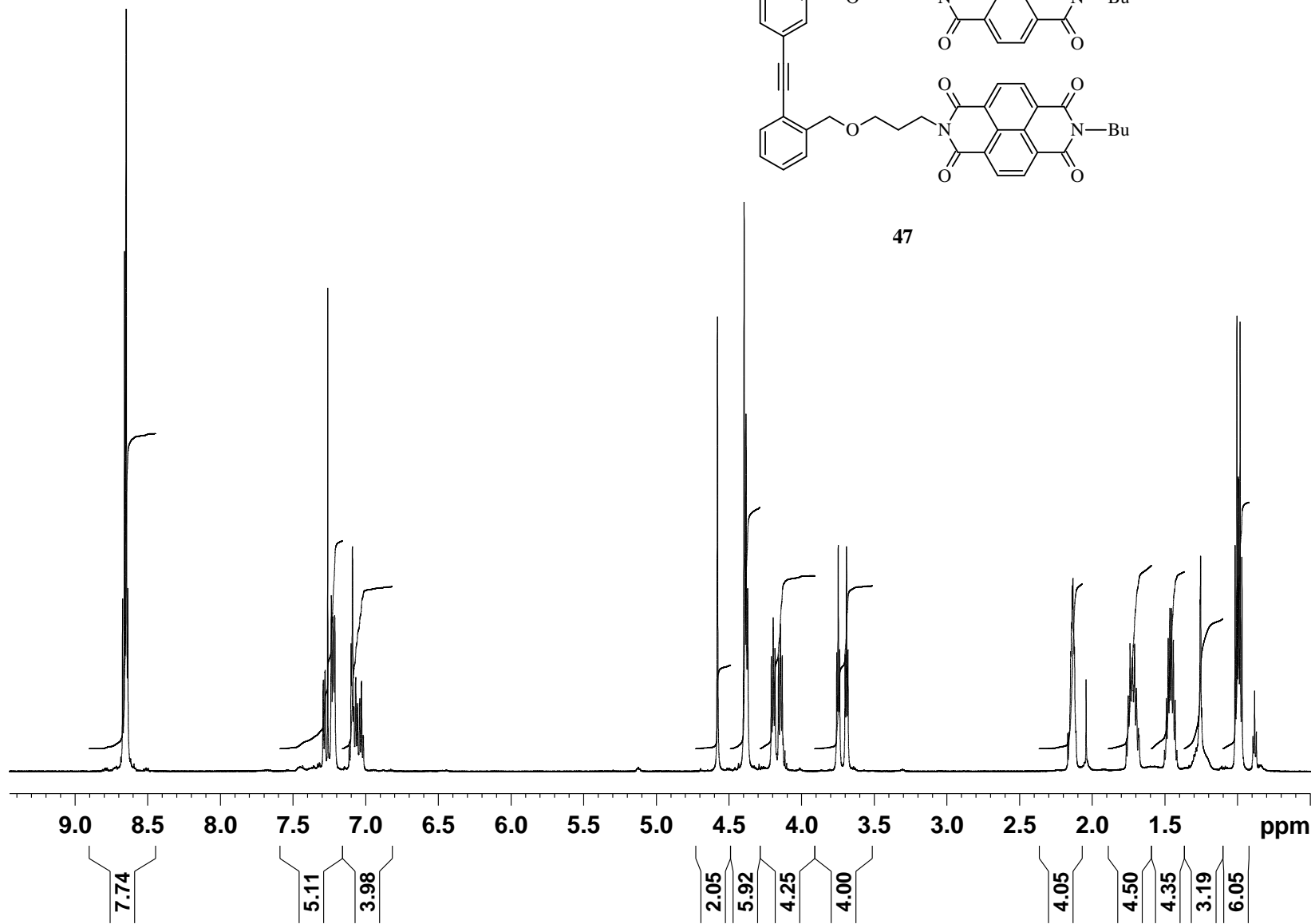
67. Zhao, Y.; Shirai, Y.; Slepko, A. D.; Cheng, L.; Alemany, L. B.; Sasaki, T.; Hegmann, F. A.; Tour, J. M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3643.
68. Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791.
69. Zhou, Q. Z.; Jia, M. X.; Shao, X. B.; Wu, L. Z.; Jiang, X. K.; Li, Z. T.; Chen, G. J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7117.
70. Ing. Lipnická, Š., nepublikované výsledky.
71. Havlas, Z. *Metody a aplikace teoretické chemie*, ÚOCHB, Praha 1997.
72. Sonogashira, K. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *653*, 46.
73. Chinchilla, R.; Nájera C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874.
74. Ulrich, S.; Petitjean, A.; Lehn J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1913.
75. Hu, X. E.; Cassady, J. M. *Syn. Comm.* **1995**, *25*, 907.
76. Badiang, J. G.; Aubé, J. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2485.
77. Rejchrtová, B. Bakalářská práce: *Syntéza funkcionalizovaných elektronových donorů a akceptorů a studium jejich interakce*, Praha 2010.
78. Xu, G.; Micklatcher, M.; Silvestri, M. S.; Hartman, T. L.; Burrier, J.; Osterling, M. C.; Wargo, H.; Turpin, J. A.; Buckheit, R. W.; Cushman, M. *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 4092.
79. Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective groups in organic synthesis*, third edition, Wiley 1999.
80. Mattingly, P. G. *Synthesis* **1990**, 366.
81. Ing. Dekoj, V., nepublikované výsledky.
82. Gosh, S.; Tochtrop, G. P. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1723.

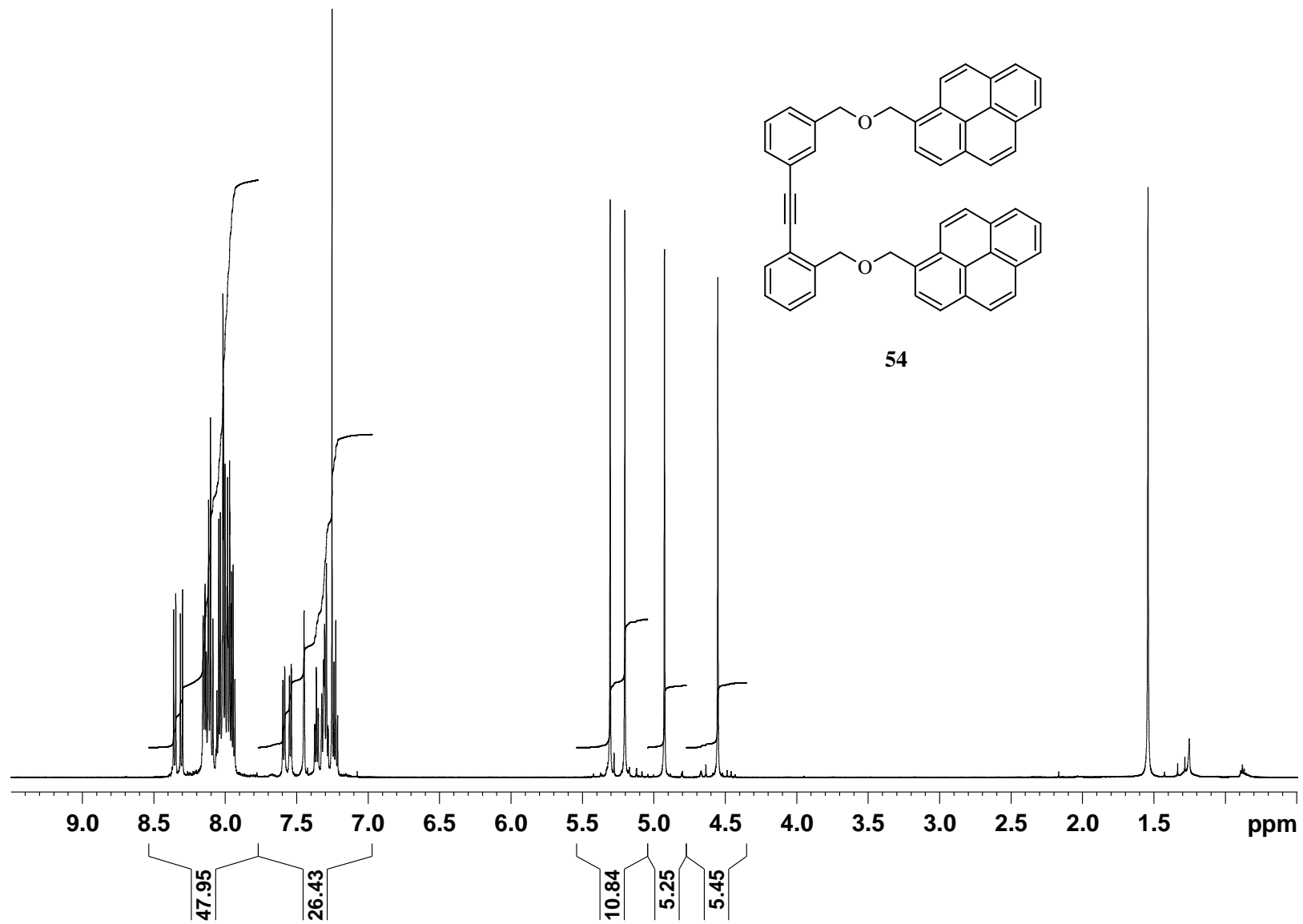
7. Příloha

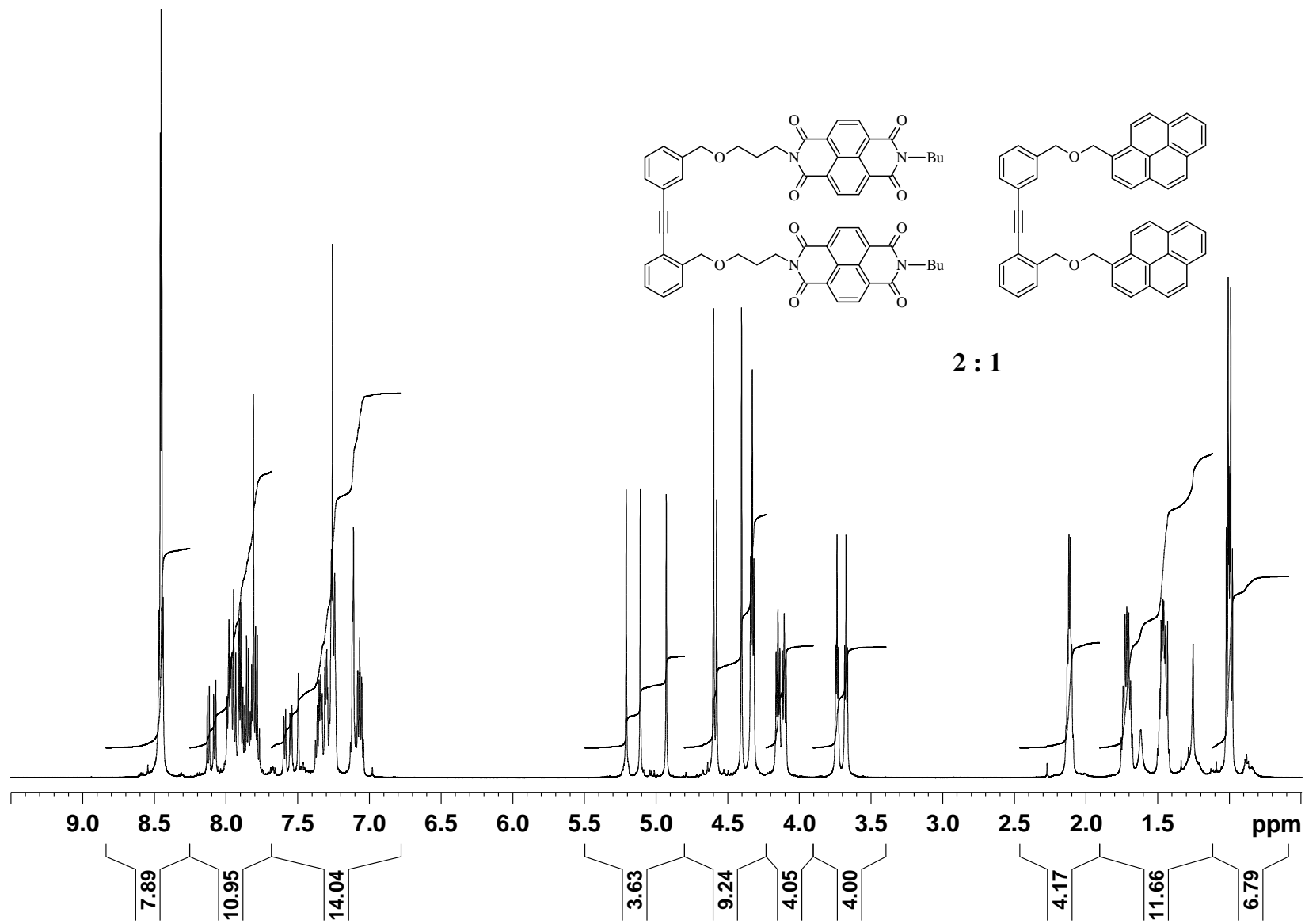
- ^1H NMR spektrum čisté látky **47**
- ^1H NMR spektrum čisté látky **54**
- ^1H NMR spektrum směsi látek **47** a **54** v poměru 2 : 1
- ^1H NMR spektrum směsi látek **47** a **54** v poměru 1 : 2

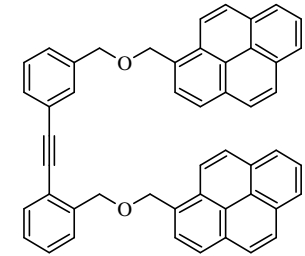
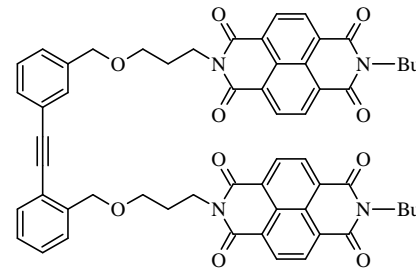


47









1 : 2

