

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA ORGANICKÉ A JADERNÉ CHEMIE



DISERTAČNÍ PRÁCE

PŘÍPRAVA MODULÁRNÍCH PRVKŮ PRO MOLEKULOVOU
ELEKTRONIKU

Praha 2010

Michal Valášek

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně na katedře organické a jaderné chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy pod vedením Doc. RNDr. Václava Všetečky, CSc. a RNDr. Jaroslava Pecky, a že řádně cituji všechna převzatá data a skutečnosti.

V Praze dne 22.3. 2010

Michal Valášek

Obsah

1. Úvod.....	3
2. Přehled současného stavu problematiky	6
2.1 Molekulová elektronika.....	6
2.1.1 Molekulové vodiče a izolátory.....	9
2.1.2 Molekulové diody	11
2.2 Chemie pyridiniových solí.....	15
2.2.1 Viologeny	16
2.2.2 Rozšířené viologeny.....	17
2.2.3 Polypyridiniové soli a polyviologeny	19
2.2.4 Chemie pyryliových solí.....	21
2.3 Molekulové tyčinky.....	24
2.3.1 Bicyklo[2.2.2]oktany	25
2.3.2 1,12-dikarba- <i>closo</i> -dodekaborany a 1,10-dikarba- <i>closo</i> -dekaborany	27
2.4 Chemie (η^4 -cyklobutadien)-(η^5 -cyklopentadienyl)kobaltových komplexů	29
2.4.1 Cyklobutadien a jeho komplexy	29
2.4.2 (η^4 -Tetraarylcyklobutadien)-(η^5 -cyklopentadienyl)kobaltové komplexy.....	30
2.4.3 Difenylacetyleny	34
2.4.3.1 Cross-couplingové reakce.....	34
2.4.3.2 Eliminační reakce	36
2.4.3.3 Přesmyky	37
2.4.3.4 Metatize	37
3. Cíle disertační práce.....	38
4. Výsledky a diskuse	40
4.1 Pyridiniové oligomery.....	40
4.1.1 Příprava stavebních jednotek	40
4.1.2 Příprava série pyridiniových oligomerů	42
4.1.3 Příprava nesymetricky substituovaných monomerů	44
4.2 Pyridiniové oligomery pro vodivostní měření	45
4.2.1 Příprava pyryliových solí	45
4.2.2 Příprava oligomerů.....	46
4.3 Molekulové izolátory	47
4.3.1 Příprava bicyklo[2.2.2]oktanových derivátů	47
4.3.2 Příprava 1,12-dikarba- <i>kloso</i> -dodekaboranových jednotek.....	48
4.3.3 Příprava 1,10-dikarba- <i>kloso</i> -dekaboranových jednotek	49
4.4 Molekulové diody.....	50
4.4.1 Příprava (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl) kobaltových komplexů jakožto elektronového donoru.....	50
4.4.2 Připojení molekulových izolátorů.....	52

4.4.3	Připojení molekulového akceptoru.....	53
4.5	Molekulové senzory	56
4.5.1	Substituované (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl) kobaltové komplexy	56
4.5.2	Příprava sensorických jednotek	58
4.5.3	Příprava molekulových nanosenzorů	59
4.6	Samoskladné cyklobutadienové komplexy	60
4.6.1	Příprava komplexů se substituovaným Cp kruhem.....	60
4.7	Fyzikálně-chemické studie připravených funkčních prvků	62
5.	Experimentální část.....	64
6.	Závěr	169
7.	Seznam zkratk a použitých symbolů.....	171
8.	Poděkování.....	175
9.	Literatura.....	176

1. Úvod

V posledních desetiletích jsme svědky překotného pokroku v oblasti nanotechnologií, tj. ve vývoji materiálů nebo zařízení, jejichž prostorová struktura je kontrolována s přesností v řádu nanometrů. Jednou z hybných sil této technologické revoluce je elektronický průmysl, jehož základními požadavky jsou: malé rozměry součástek, které zároveň zvýší rychlost jejich funkce, nižší spotřeba materiálu při jejich výrobě, dále menší tepelné ztráty, tj. menší spotřeba energie a tím samozřejmě nižší celková cena výrobku. Požadavek výpočetních a informačních společností na zrychlování počítačových procesorů a zvyšování paměťové kapacity vede k miniaturizaci elektronických součástek až za hranice možností současných křemíkových technologií, tj. na molekulovou úroveň.

Zájem o nanotechnologie vzbudil vizionářský fyzik Richard Feynman, který v roce 1959 na konferenci Americké fyzikální společnosti na California Institute of Technology, přednesl přednášku nazvanou „There is Plenty of Room at the Bottom“, ve které poprvé zmínil možné použití molekul při náhradě elektronických komponent:¹

„I don't know how to do this on a small scale in a practical way, but I do know that computing machines are very large; they fill rooms. Why can't we make them very small, make them of little wires, little elements-and by little, I mean little. For instance, the wires should be 10 or 100 atoms in diameter, and the circuits should be a few thousand angstroms across...there is plenty of room to make them smaller. There is nothing that I can see in the physical laws that says the computer elements cannot be made enormously smaller than they are now. In fact, there may be certain advantages.“

V roce 1965 předpověděl Gordon Moore,² jeden ze zakladatelů společnosti Intel, že počet tranzistorů v křemíkovém čipu se zdvojnásobí přibližně každých 18-24 měsíců, tento trend v elektronice pokračuje v neomezené míře již po více jak 40 let. V současné době jsou používány 32 nm technologie pro výrobu CMOS tranzistorů (velikost tranzistoru je 32 nm) a další 22 nm technologie jsou připravovány řadou výzkumných společností.³ Je však jasné, že zmenšování křemíkových polovodičů má své technologické a ekonomické limity. S neustálým zmenšováním tranzistorů a zvyšováním jejich hustoty v mikroprocesorech, vyvstává řada problémů spojených s odvodem tepla, nežádoucím přenosem elektronů mezi jednotlivými komponentami, problémem s jednotným dopováním křemíku a s litografickými technikami použitelnými pro přípravu elektronických komponent. Jako absolutní hranice, za kterou nebude již možné dále zmenšovat křemíkové tranzistory je považována 16 nm technologie, s 5 nm šířkou hradla v tranzistoru, která by měla nastoupit kolem roku 2020. V

případě takto tenkého hradla by již nebylo možné řídit směr pohybu elektronů, docházelo by tím k samovolným přeskokům mezi jedničkami a nulami, místo dat by pak počítač generoval jen náhodný šum.

Logickou alternativou k současným křemíkovým technologiím, které připravují elektronické součástky metodou „odshora-dolů“ („top-down“), je molekulová elektronika. Ta vychází z opačného přístupu „zespodu-nahoru“ („bottom-up“), který je také využíván ve složitých přírodních organismech a pochodech.

Již od sedmdesátých let 20. století, kdy Aviram s Ratnerem teoreticky popsali molekulovou diodu,¹¹¹ se zájem celé řady fyziků, chemiků a technologů ubírá k molekulové elektronice. Tu můžeme definovat jako technologii využívající jednotlivé molekuly, skupiny molekul, uhlíkaté nanotrubičky, nano kovové nebo polovodivé vodiče a polymery, které vykazují elektronické funkce.

Pro elektronické aplikace mají molekuly několik hlavních předností na rozdíl od křemíkových komponent.

- První předností jsou malé rozměry molekul, které se pohybují v rozmezí 1-100 nm.
- Molekuly mohou (na rozdíl od křemíkových komponent) obsahovat π -elektronový systém, který umožňuje přenos elektronů.
- Molekuly mají diskrétní energetické hladiny.
- Molekuly mohou být modifikovány a tím mohou být upravovány jejich vlastnosti (struktura, optické a geometrické vlastnosti).
- Molekuly jsou identické. Při jedné reakci lze připravit např. 1 mol identických molekul najednou a ne pouze jednu součástku jako při současné výrobě (zvyšuje se tím efektivita výroby a snižuje se cena a energetická náročnost).
- Další nespornou předností je možnost samoskladby molekul a jejich molekulové rozpoznávání. Molekuly tak mohou pomocí intermolekulárních interakcí vytvořit samoskladné 2-D nebo 3-D supramolekulární nanostruktury. Funkci molekulového rozpoznávání lze využít pro senzorické přepínání na monomolekulární úrovni.

Molekuly však přinášejí také celou řadu komplikací a problémů. Mezi nejdůležitější patří:

- omezená teplotní a elektrická stabilita molekul,
- obtížné nalezení odpovídajících konektorů pro spojení s makroskopickými komponentami,
- problémy s reprodukovatelností molekulových zařízení

- a v neposlední řadě také vyvstává otázka jak vyrobit velké množství takových molekulárních zařízení.

Na molekulovou elektroniku tedy můžeme pohlížet ze dvou hlavních rovin a to jako na veliký soubor molekul v systému (1) nebo jako na jednomolekulární systém (2).

1. V prvním případě je veliký soubor molekul přímo v kontaktu s anorganickými elektrodami a tím jednotlivé molekuly v tomto souboru obsažené nejsou jednotně řízeny. Rozměr takovýchto systémů je ohromný, v porovnání s velikostí jednotlivých molekul. Mezi elektronická zařízení obsahující takto veliké systémy molekul patří například LED, OLED displeje nebo flexibilní plastické tranzistory.
2. Naopak v jednomolekulárních systémech jsou jednotlivé molekuly nebo přesně uspořádané monomolekulární vrstvy připojeny přímo k makroskopickým kontaktům. Tyto jednomolekulární systémy můžeme rozdělit na:

- a. hybridní molekulovou elektroniku, kde jsou jednotlivé organické molekuly spojeny přímo s anorganickými elektrodami a tak je tento přístup využíván hlavně ke studiu jednotlivých molekul
- b. a na monomolekulární elektroniku, kde jsou jednotlivé molekuly nejprve spojeny do složitějších logických obvodů, které jsou pak připojeny k elektrodám, které slouží jen k napájení logického obvodu nebo k výměně dat.

Tento posledně zmiňovaný monomolekulární princip (2b) vycházející ze spojení jednotlivých molekul do komplexních funkčních nanoobjektů vychází z obecného principu tzv. „stavebnicové“ (modulární) chemie, který je aplikovaný na molekulovou elektroniku.^{4,5} Pojem modulární chemie v sobě obecně zahrnuje spojení jednotlivých modulů do tvarově neměnných molekulárních objektů. Jednotlivé moduly jsou tvořeny rigidními, nebo částečně rigidními sloučeninami přesně definované velikosti.⁶ Spojení jednotlivých modulů může být dosaženo buď samoorganizací („self-assembly“) využívající nekovalentních interakcí jako například vodíkové vazby,^{7,8,9} nebo pomocí pevných kovalentních vazeb.¹⁰

Řada výzkumných skupin se proto zabývá přípravou jednotlivých funkčních molekul a modulů, jejich spojováním do složitějších objektů a studiem fyzikálních a chemických vlastností pro další možné aplikace v molekulové elektronice, materiálové chemii a dalších oborech vědy.

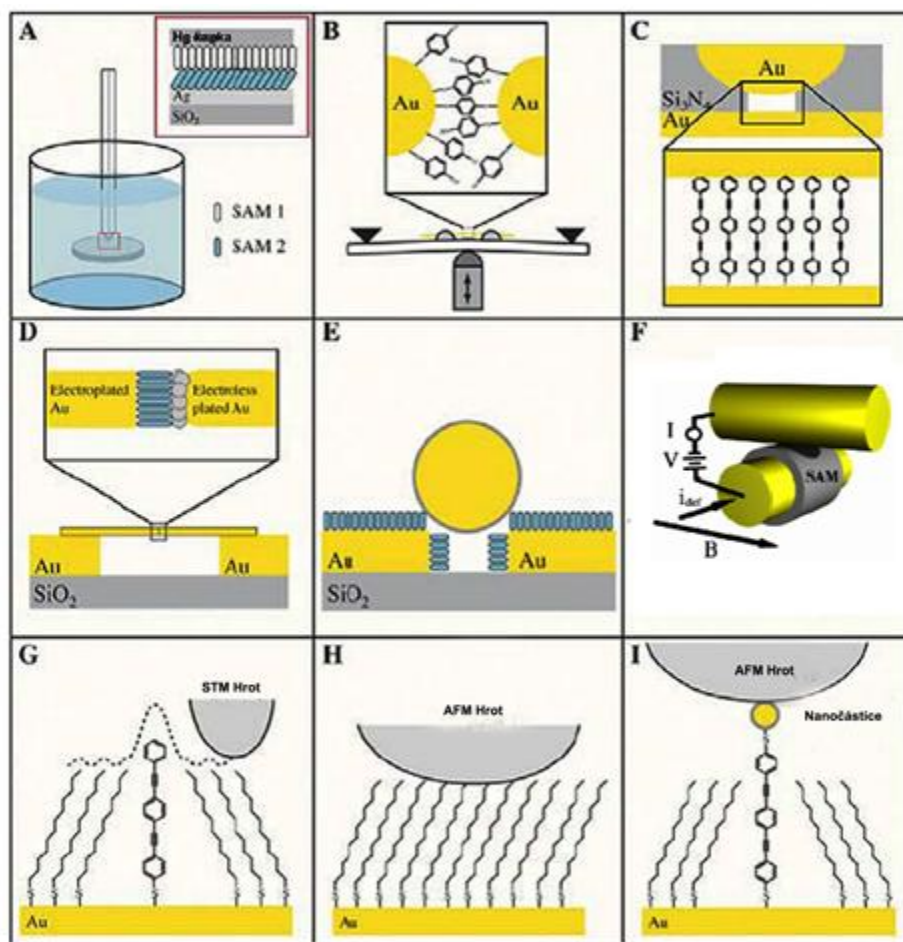
Předkládaná disertační práce se zabývá přípravou funkčních molekul a to zejména molekulových vodičů, izolátorů, diod, senzorů a samoskladných molekul, které by dále sloužily jako funkční moduly pro monomolekulární aplikace.

2. Přehled současného stavu literatury

2.1 Molekulová elektronika

Jak již bylo zmíněno v úvodu je dlouhodobým záměrem řady výzkumných skupin využít jednotlivé molekuly nebo malé soubory těchto molekul jako aktivní komponenty různých molekulárních zařízení,^{11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21} a tím překonat hrozící limity křemíkových technologií.^{22,23} K tomuto záměru je však potřeba pochopit elektronový přenos^{24,25,26,27} v molekulách, který je jedním z nezbytných základů pro další využití funkčních molekul jak v biologických²⁸ tak i umělých systémech a zařízeních.^{29,30} Prvním krůčkem je tedy studování a pochopení vodivostní charakteristiky molekulového můstku („molecular junction“) jedné molekuly nebo monomolekulární vrstvy („self-assembled monolayer“) zapojené mezi elektrodami.^{20,31,32,33,34,35} V posledních desetiletích byla navržena řada experimentálních metod pro měření elektronového přenosu (vodivosti) molekulovým

můstkem a to měření pomocí kapkové rtuťové elektrody (Obr. 1A, měření vodivosti porovnáváním mezi dvěma monovrstvami SAM 1 a SAM 2 umístěnými mezi různé elektrody – Hg a Ag)³⁶, „mechanically controllable break junction“ (Obr. 1B, MCBJ, založená na trhání zlaté vrstvy, napařené na

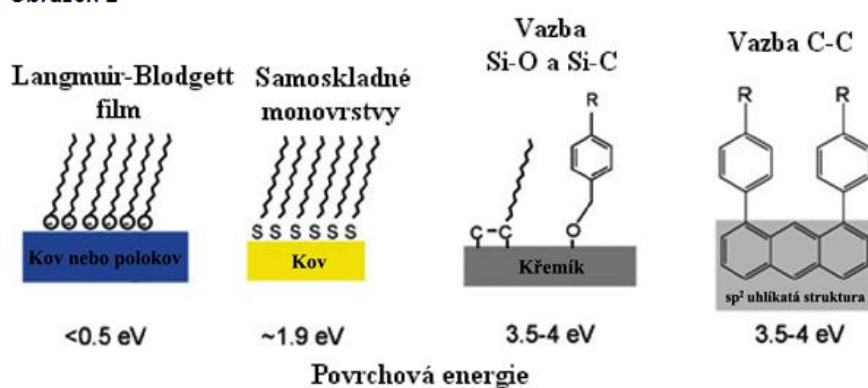


Obrázek 1

flexibilním substrátu a to pomocí kontrolovaného ohýbání této destičky),^{37,38,39} měření v nanopórech (*Obr. 1C*),⁴⁰ „electromigration break junction“ (*Obr. 1D*),⁴¹ „crossed-wire junction“ (*Obr. 1F*, monovrstva se vytvoří na jednom ze dvou zkrížených zlatých drátů o průřezu 10 μm),⁴² a různé metody se skenující sondou jako skenovací tunelová spektroskopie (*Obr. 1G*, STS, STM),^{43,44,45,46,47,48} nebo mikroskopie atomových sil s vodivostní sondou (*Obr. 1H a 1I*, CP-AFM).^{49,50} Pro měření vodivosti jednou molekulou jsou určeny metody „break junction“ a dále mikroskopie AFM a STM. Ostatní z těchto metod slouží ke studiu monomolekulárních vrstev. Schématické znázornění používaných metod je uvedeno na *Obrázku 1*. Z řady experimentálních a teoretických studií je patrné,^{31,51} že přenos náboje molekulovým můstkem závisí nejen na vlastnosti a geometrii molekuly, ale také na řadě dalších parametrů: na zvolených elektrodách,⁵² na geometrii a struktuře molekulových kontaktů („alligator clips“),^{53,34,47,54,55} na teplotě,^{56,57} na vlivu prostředí (UHV, vzduch, rozpouštědla,...)^{58,59,60} a na použitém potenciálu. Pro další aplikace a studium jednotlivých molekul nebo jejich souboru v molekulové elektronice je tedy potřeba molekuly připojit k makroskopickým elektrodám, k tomu můžeme využít buď kovalentní vazby (chemisorbce k povrchu), a nebo slabé van der Waalsovy interakce (fyzisorbce s povrchem). Z následujícího *Obrázku 2*, kde jsou uvedeny možné kontakty molekul a jejich pevnost, je patrné, že kovalentní vazba je

pro toto připojení nejstabilnější. Nezáleží však jen na pevnosti připojení molekul k elektrodám v molekulovém můstku, ale také na

Obrázek 2



snadnosti a reprodukovatelnosti jeho přípravy a stabilitě tohoto kontaktu. Proto jsou nejčastěji používané spoje pro tvorbu molekulového můstku vazby kov-thiol nebo také interakce kov-Langmuir-Blodgett film a to proto, že tvoří dobře organizované molekulové vrstvy („self-assembled monolayers“, SAMs),⁶¹ které poté mohou být snadno a reprodukovatelně charakterizovány pomocí řady výše zmiňovaných technik (STM, AFM,...).

Nejčastěji používaný a nejlépe prozkoumaný kontakt molekul k elektrodám je dán chemisorbcí thiolů k povrchu zlata⁶² a byl prvně publikován Nuzzem již v roce 1983.⁶³ Připojením thiolů a acetylthiolů (R-SH, R-SAc) k povrchu zlata tak vznikne relativně stabilní

vazba Au-S, je-li R alifatický řetězec pak je úhel náklonu tohoto řetězce od pravého úhlu přibližně 30°, pokud je R aryl tak je úhel náklonu o něco menší a záleží na substituci.⁶⁴ Mimo thiolů a thioesterů⁶⁴ vykazují afinitu k povrchu zlata i karboxylové kyseliny,⁶⁵ aminy, methylsulfidy,⁶⁶ dimethylfosfíny,⁶⁶ nitrily,⁶⁷ isonitrily,^{67,68} pyridyly,^{69,70} dithiokarbamáty,⁷¹ thiokyanáty,⁷² isothiokyanáty⁷³ a řada dalších funkčních skupin.⁶⁴ Jako materiál pro elektrody se nejčastěji používá zlato (převážně Au(111)), nicméně je známa celá řada jiných materiálů jako například rtuť, grafit, platina, křemík, palladium, nebo oxidy kovů, ke kterým se tak mohou chemisorbci připojit funkční molekuly zakončené vhodnou koncovou skupinou.⁶⁴

Druhou a také nejslabší možností k připojení molekul k povrchu je fyzisorbce pomocí van der Waalsových sil, které se využívá při přípravě organizovaných Langmuir-Blodgettových filmů (LB filmů)^{74,75} například mastných kyselin. Takovéto LB filmy mastných kyselin použil Mann a Kuhn⁷⁶ k vůbec prvnímu studiu vodivosti v závislosti na délce kyseliny (tloušťce filmu). Mann a Kuhn tak již v roce 1971 zjistili, že vodivost (způsobená tunelováním elektronů) těchto filmů exponenciálně klesá s rostoucí délkou řetězce mastné kyseliny. Takovéto filmy nejsou, vzhledem k slabé fyzisorbci a jejich nestabilitě, moc vhodné pro další aplikace v molekulové elektronice.

Další z výše zmiňovaných připojení molekul k povrchu elektrod je pomocí pevných kovalentních vazeb uhlík-křemík^{77,78,79,80} nebo uhlík-uhlík.⁸¹ I přes svou pevnost jsou nicméně dosud nejméně prozkoumané a to vzhledem k tomu, že připojení molekul k povrchu křemíku nebo uhlíkatých struktur (grafitu, nanotrubičkám,...) je špatně kontrolováno a tím není možné připravit organizované monovrstvy molekul na těchto površích. Dosud bylo posáno jen několik málo případů těchto spojení molekul a to pouze pro méně jak 100 molekul a vždy v ultravysokém vakuu.^{82,83,84}

V molekulovém můstku bylo navrženo několik mechanismů elektronového přenosu založených na rezonančním tunelováním („resonant tunneling“), nerezonančním tunelováním („nonresonant tunneling“), nebo elektronovém přeskoku („hopping“).^{33,85,32} Nicméně dosud nebyl úplně vyřešen vztah mezi mechanismem elektronového přenosu, strukturou molekuly a typem připojení. Po připojení například molekuly benzen-1,4-dithiolu, mající delokalizovaný systém π vazeb (energetický rozdíl mezi HOMO a LUMO je ~ 3 eV), mezi dvě zlaté elektrody dojde k překryvu molekulových orbitalů benzenu s vodivostním pásem zlaté elektrody. Tato hybridizace je umožněna díky krátké kovalentní vazbě Au-S a dojde tak k přenosu náboje elektronovým přeskokem z elektrody na připojenou molekulu. U nasycených molekul je energetický rozdíl mezi HOMO a LUMO hladinou veliký (~ 7 eV) a tak jsou obecně považovány za špatné vodiče, ve kterých dochází k přenosu elektronu tunelovým

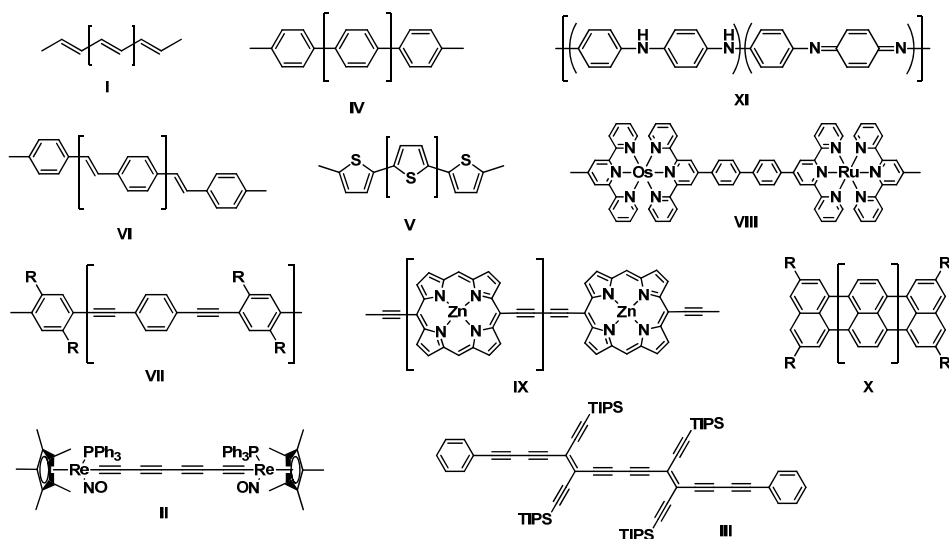
mechanismem. Vodivost je tím silně závislá na délce řetězce a tak pro délku 2-3 nm je prakticky neměřitelná. Obecně lze říci, že konjugované molekuly jsou více vodivé než nasycené molekuly stejné délky.⁸⁶

Molekuly nebo samoskladné monovrstvy mohou na molekulární úrovni sloužit jako vodiče, diody, přepínače, senzory, logické paměti a další komponenty.^{16,87,15,19,18} Některými z těchto molekulárních komponent se zabývá předkládaná práce, proto budou ve stručnosti probrány v následujících kapitolách.

2.1.1 Molekulové vodiče a izolátory

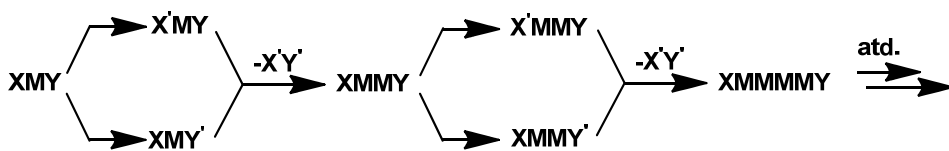
Jednou z nejzákladnějších molekulárně elektronických komponent je molekulový vodič, který přenáší buď díry, nebo elektrony.⁸⁸ Dosud byla publikována řada materiálů, použitelných jako molekulové vodiče v molekulové elektronice, mezi nimi jsou jak konjugované oligomery tak i jednoplášťové nebo víceplášťové uhlíkaté trubičky (SWCN, MWCN), polyaromatické uhlovodíky nebo například DNA.^{89,90} Pro další využití v monomolekulární elektronice však největší uplatnění nalézají konjugované oligomery a to vzhledem k tomu, že jsou snadno chemicky modifikovatelné. Molekulovými vodiči jsou obecně molekuly s delokalizovaným systémem π vazeb, které mají rigidní strukturu a malý rozdíl mezi hraničními HOMO a LUMO orbitaly (~ 3 eV). Obecně platí, že s rostoucí délkou konjugovaného řetězce se zmenšuje také energetický rozdíl hraničních orbitalů a Fermiho hladiny elektrody.³² Dosud byla připravena celá řada konjugovaných polymerů a oligomerů založených na polyacetylenech (I),⁹¹ polynech (II),^{92,93} oligotetraethynylethenech (III),⁹⁴ polyfenylenech (IV),⁹⁵ polythiofenech (V),⁹⁶ polypyrolech, polythiofenethylenech, polyfenylvinylech (VI)⁹⁷ polyfenylethynylech (VII),⁹⁸ koordinačních oligomerech (VIII),⁹⁹ polyporfyriacetylenech (IX),¹⁰⁰ polyaromátech (X), nebo polyanilinech (XI), které slouží jako molekulové vodiče (Obrázek 3).

Pro přípravu vodivých konjugovaných materiálů se nejčastěji používá polymerizace, kterou byla připravena celá řada polymerů, jež se po následném dopování stávají vodivými. Za studium a přípravu vodivých polymerů byla udělena v roce 2000 udělena Nobelova cena za chemii A. J. Heegerovi, A. G. MacDiarmidovi a H. Shirikawovi. Polymerizace je však užitečná pro přípravu vodivých filmů a materiálů, nicméně pro molekulárně elektronické aplikace je potřeba použít vhodně substituované konjugované oligomery definované délky.



Obrázek 3

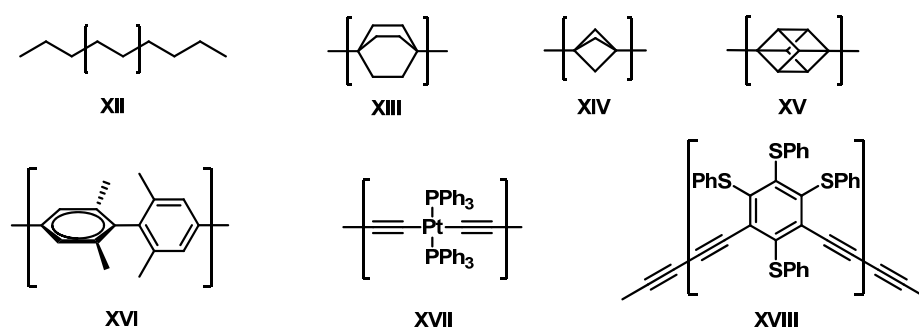
Konjugované oligomery mohou být připraveny několika možnými způsoby.^{12,16,101,102} Často používaný a velice efektivní způsob přípravy oligomerů je iterativní konvergentně/divergentní přístup znázorněný schématicky na *Obrázku 4*, kdy se molekulová délka zdvojnásobí při každém opakování.^{103,104,16} Tento princip je založen na tom, že bifunkční monomer (XMY) je rozdělen na dvě části, kdy v jedné části je aktivována jedna funkční skupina X na X' (například jodací) a ve druhé části je zase aktivována funkční skupina Y na Y' (například hydrolýzou TMS skupiny acetylenů). Tyto dvě aktivované části jsou poté zreagovány (Sonogashira couplingem), čímž se získá dimer XMMY, který je opět bifunkční a stejným sledem reakcí se pokračuje v přípravě oligomeru požadované délky. Výhodou tohoto přístupu je jak rychlé prodlužování řetězce tak i relativně snadná separace produktů od nezreagovaných výchozích komponent, které mají poloviční délku. Tato strategie byla také použita při přípravě oligomerů syntézou na pevné fázi, kdy monomer nebo oligomery jsou připojeny k polymerní matici.^{105,102,16}



Obrázek 4

Další možnou metodou přípravy konjugovaných oligomerů je řízená oligomerizace, kdy po přidavku vhodného činidla dojde k zastavení oligomerizace, nicméně takto se připraví směs látek, z které je potřeba oddělit oligomery požadované délky.^{106,107} Vzhledem k obtížnému řízení, špatné separaci a malé efektivitě se tento způsob moc nepoužívá.

Molekulové izolátory jsou sloučeniny, které vedou hůře elektrický proud a nejčastěji se tedy používají jako různé spojky například v molekulových diodách, kde vzájemně oddělují akceptorní a donorní část. Několik možných molekulových izolátorů je uvedeno na *Obrázku 5*. Molekulovými izolátory jsou buď nasycené uhlovodíky, nebo sloučeniny, ve kterých je konjugace omezena. Alkany **XII** jsou dobrými izolátory, ale vzhledem k flexibilitě nasyceného řetězce jsou jejich možné aplikace v molekulové elektronice omezeny převážně jen na tvorbu LB filmů. Rigidní nasycené bicyklické (bicyklo[2.2.2.]oktany **XIII**, bicyklo[1.1.1.]pentany **XIV**) a pentacyklické (kubany **XV**) systémy jsou také dobrými izolátory, nicméně jejich příprava je značně komplikovaná. Dalšími kandidáty na molekulové izolátory jsou sloučeniny, ve kterých je konjugace a tím i komunikace mezi jednotlivými systémy přerušena nebo omezena. Tyto molekulové izolátory tak mohou být například 2,2',6,6'-tetrastituované bifenyly **XVI**, (zabráněná rotace mezi jednotlivými kruhy), organokovové sloučeniny **XVII** (acetylenové jednotky jsou spojeny přes Pt(II)),¹⁰⁸ nebo *meta* substituované aromatické sloučeniny **XVIII** (spojení konjugovaných řetězců v *meta* poloze je méně výhodné než spojení v polohách *ortho* a *para*).^{109,110}

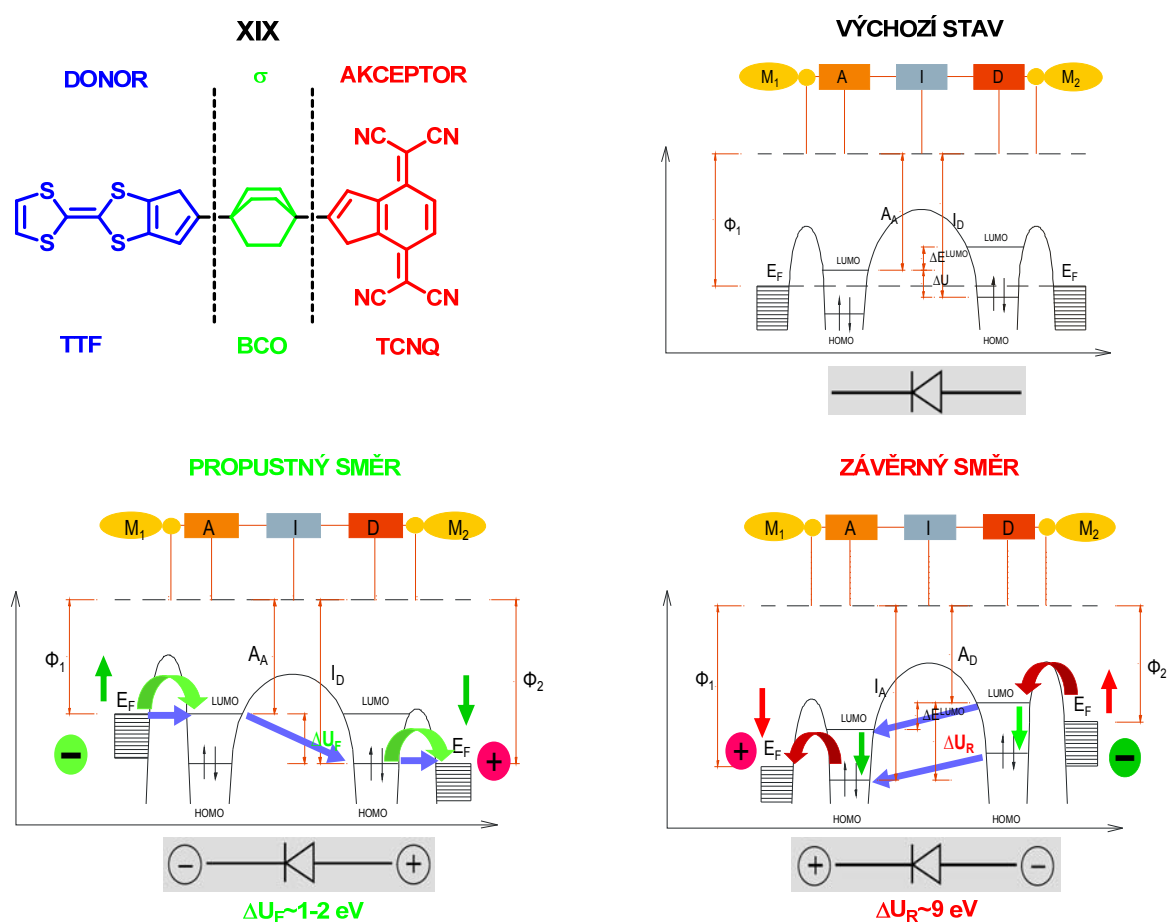


Obrázek 5

2.1.2 Molekulové diody

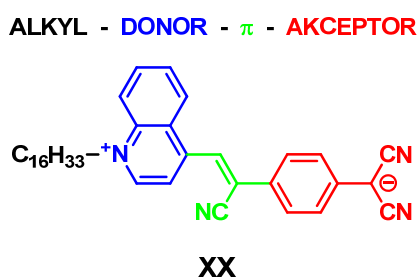
V roce 1973 Aviram s Ratnerem teoreticky navrhli a popsali vůbec první molekulovou diodu a tím otevřeli cestu k využití funkčních molekul v elektronice.¹¹¹ V této teoretické práci navrhli molekulovou diodu **XIX** skládající se ze tří částí, analogicky jako bipolární PN dioda. Donorní část (N-tyt), tvořená tetrathiafulvenovou jednotkou, byla oddělena od akceptorní části (P-tyt), tvořené TCNQ jednotkou, pomocí elektronově nasycené σ spojky (elektronový izolátor), která je tvořena bicyklo[2.2.2]oktanem. Nasycená σ spojka nejenom omezuje elektronový přenos mezi elektronovým donorem a akceptorem, ale také zvyšuje rigiditu molekuly.

Princip molekulové diody je založen na rozdílu v energiích hraničních orbitalů dvou oddělených donorních a akceptorních konjugovaných systémů.¹¹² Elektronový donor má vysokou hodnotu energie HOMO a relativně nízký ionizační potenciál (I) i elektronovou afinitu (A), zatímco elektronový akceptor se vyznačuje relativně vysokým ionizačním potenciálem i elektronovou afinitou a nízkou energií LUMO. „Izolátor“ je nasycený uhlovodík, který obtížně vede elektrický proud. Mechanismus Aviram-Ratnerovy diody **XIX** je uveden na následujícím *Obrázku 6* (kde A je aktivační energie, I je ionizační potenciál a E_F je Fermiho hladina kovové elektrody). Vloží-li se na donorní stranu kladné napětí, dioda se nachází v propustném směru a tím vede elektrický proud. Potřebné napětí na elektrodě je úměrné rozdílu energetických hladin ΔU (pro propustný směr je přibližně 1-2 eV). Přenos elektronu z LUMO hladiny akceptoru do HOMO hladiny donoru přes molekulový izolátor (σ spojku) probíhá pomalým tunelovacím mechanismem. Naopak vloží-li se kladné napětí na akceptorní část, dioda je v závěrném směru a elektrický proud nevede. K překonání energetického prahu v závěrném směru je zapotřebí výrazně vyšší napětí na elektrodě (úměrné rozdílu $\Delta U \sim 9$ eV), pak dojde teprve k průtoku elektrického proudu, čímž se ovšem vlastnosti diody ztratí.

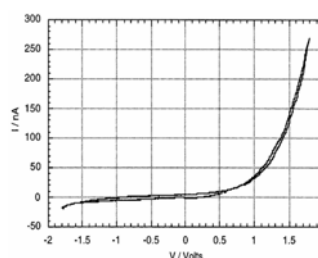


Obrázek 6

Dosud byla většina experimentálních studií molekulových diod založena na použití Langmuir-Blodgett filmů¹¹³ nebo samoskladných monovrstev (SAMs),¹¹⁴ zatímco studium usměrňování přes jednu molekulu bylo studováno teprve nedávno.^{115,116} Usměrňování molekulovou diodou předpovězené Aviram a Ratnerem v roce 1973 bylo prvně experimentálně ověřeno Ashwellem až v roce 1993 a to v Langmuir-Blodgett filmu obojaké iontové molekuly **XX** mezi elektrodami,¹¹³ kde donorní část je tvořena dikyanomethylenovou jednotkou a akceptorní část chinolinovou jednotkou, které jsou spojeny konjugovaným můstkem (Obrázek 7). V takovémto LB filmu byl následně Metzgerem změřen usměrňovací poměr 26:1.¹¹⁷



Obrázek 7



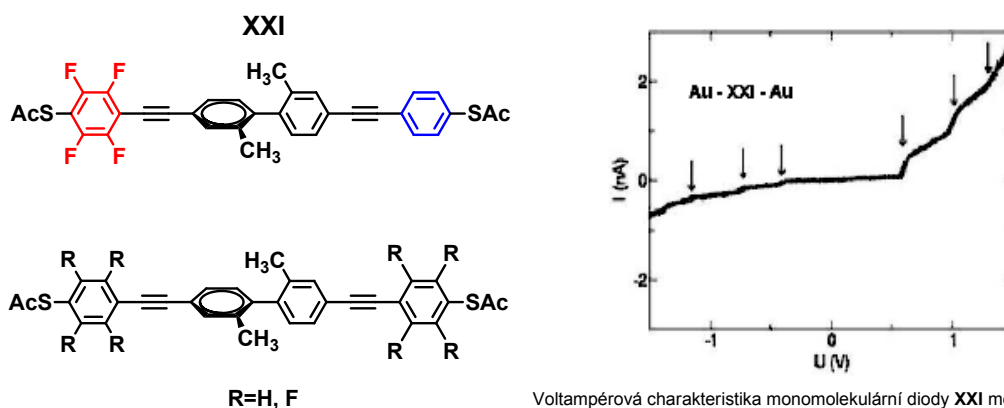
Voltampérová charakteristika LB filmu mezi Al elektrodami

Studium usměrňování v LB filmu bylo dále studováno řadou výzkumných skupin, nicméně většinou byly použity a připraveny LB filmy molekulových diod, kde je donorní a akceptorní část oddělena konjugovaným π můstkem (D- π -A).^{118,119,120,121,122} Jen několik málo prací se zabývá usměrňováním v D- σ -A můstku,^{123,124,125} dle původního návrhu Aviram a Ratnera a to převážně vzhledem k syntetickým úskalím při jejich přípravě. Mechanismus usměrňování v těchto LB filmech není však dosud úplně prostudován.^{126,127} Výhodou těchto LB filmů je jejich snadná příprava a hlavně pomocí LB technik je možné kontrolovat jak hustotu tak i orientaci molekul ve filmu (donorní a akceptorní části molekulové diody jsou vždy na stejné straně). Nevýhodou LB filmů je především jejich nízká stabilita daná slabou fyzisorbcí molekul pomocí van der Waalsových sil, struktura těchto filmů se tak mění.

Charakteristika diody (nesymetrická voltampérová charakteristika) byla také pozorována v samoskladných monovrstvách.¹¹⁴ Například u oligomerů, které se skládají z elektronově bohaté oligothiofenové jednotky a elektronově chudého oligothiazolu.¹²⁸ Největší výhodou takto chemisorbovaných monomolekulárních vrstev je narušení od LB filmů, stabilní připojení k povrchu elektrody dané kovalentní vazbou (S-Au, S-Hg, ...), nicméně samoskladbou není řízena orientace molekul k povrchu elektrod jako je tomu u LB technik. Nesymetrická voltampérová charakteristika byla také získána v případě rozdílných

kontaktů k elektrodě na obou stranách molekuly, toto bylo pozorováno například u oligofenylethylenů (OPE) zakončených různými funkčními skupinami (thiol a pyridin nebo nitroskupina) vložených mezi zlaté elektrody.^{129,130}

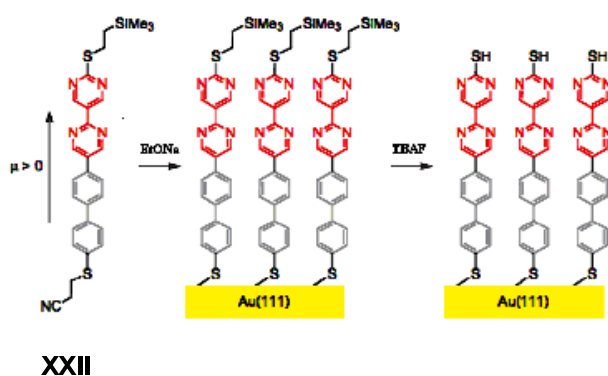
Teprve však 32 let po první Aviram Ratnerově publikaci byla připravena a charakterizována monomolekulární dioda **XXI**, která byla studována po ukotvení mezi zlaté elektrody pomocí metody „mechanically controllable break junction“ (MCBJ).¹¹⁵ Na monomolekulární úrovni tato molekulová dioda vykazuje malou charakteristiku s usměrňovacím poměrem 1:5 při napětí ± 1.5 V (Obrázek 8).



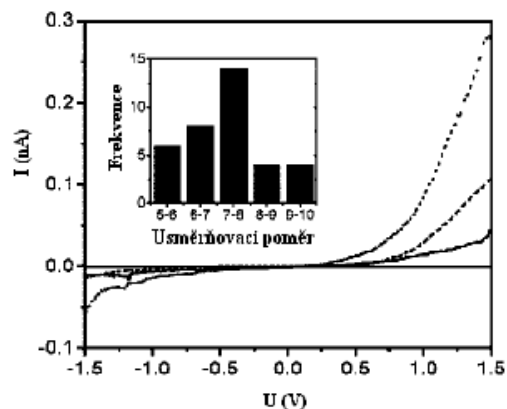
Obrázek 8

Voltampérová charakteristika monomolekulární diody **XXI** mezi zlatými elektrodami, kde sipky označují krokové zvýšení proudu

Pro zvýšení účinnosti monomolekulární diody musí být splněny dva základní požadavky, kterými jsou (i) vytvoření pevných symetrických kontaktů mezi molekulovou diodou a dvěma elektrodami a (ii) určení a kontrola orientace molekuly vzhledem k polaritě vloženého napětí. K určení, zda molekulová dioda spojuje obě elektrody, jsou využívány MCBJ a STM techniky. Pro kontrolu orientace je zase nutné využít orthogonální chránící skupiny na obou koncích molekulové diody, nejprve odchránit jeden konec a připojit molekulovou diodu k jedné elektrodě a poté stejným postupem pokračovat i pro připojení druhého konce. Tyto metody byly nedávno studovány na různě zakončené (trimethylsilylethylsulfanylovou a kyanoethylsulfanylovou skupinou) molekulové diodě **XXII**, která je tvořena bipyrimidinovou (akceptorní část) a bifenylovou (donorní část) jednotkou (Obrázek 9).¹¹⁶ Tato molekulová dioda vykazuje usměrňovací poměrem 1:7.4 při napětí ± 1.5 V. Pro studium vlivu koncových skupin na účinnost molekulové diody byla připravena série analogických diod jako dioda **XXII** s tím rozdílem, že jako koncová skupina na jedné straně molekuly byl ještě použit izonitril.¹³¹ Bylo zjištěno, že účinnost diody zakončené izonitrem je však nižší než pro diodu zakončenou thiolem (usměrňovací poměrem 1:1.9 při napětí ± 1.5 V).



Obrázek 9



Voltampérová charakteristika molekule diody **XXII**

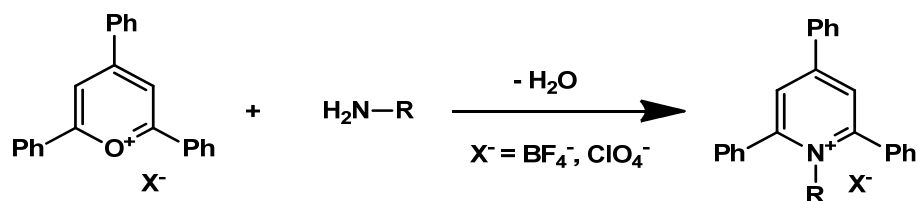
Molekulárně elektronická analoga dalším druhům diod jako například Schottkovým diodám,¹³² a nebo také rezonančním tunelovým diodám¹³³ jsou také již známy.

2.2 Chemie pyridiniových solí

Pyridiniový skelet je obsažen v řadě velice významných sloučenin, které hrají důležitou roli v celé řadě biologických procesů. Například reaktivní složkou kofaktorů NAD^+ a NADP^+ je právě pyridiniový kruh, který slouží k přenosu H^+ nebo 2e^- . Tyto kofaktory zaujímají významnou roli v procesech fotosyntézy, dýchání, oxidační dekarboxylaci, glykolýze, citrátovém cyklu. Pyridiniový kruh je také obsažen v pyridoxinu (vitamínu B_6), který se účastní transaminace aminokyselin a je i součástí řady léčiv jako například antibiotika *cefaloridinu* (účinnějšího derivátu *cefalosporinu C* s pyridiniovým kruhem na C-3),¹³⁴ antirevmatik, analgetik, tuberkulostatik a používá se také při genové terapii.^{135,136}

Vzhledem ke svým specifickým redoxním vlastnostem mají pyridiniové soli velice široké uplatnění v materiálové a polymerní chemii, kde zejména foto a elektroluminiscenční polymery velice často obsahují tyto π -elektronově deficitní dusíkaté heterocykly.^{137,138} Například po zabudování do polyaromatických systémů (PAHs) vytvářejí kladně nabitá molekulová vlákna a trubičky,¹³⁹ které mohou být dále použitelné při přípravě molekulárních zařízení (senzorů, LED diod).

Pyridiniové soli se připravují nejčastěji reakcí pyryliových solí s primárními aminy, tuto reakci popsal už v roce 1910 Baeyer (*Obrázek 10*).¹⁴⁰ Mechanismus a kinetika reakce 2,4,6-trifenyropyryliových solí s primárními aminy (alifatickými i aromatickými) byly poté velice intenzivně studovány Katritzkyem.^{141,142,143}



Obrázek 10

Pyridiniové soli je možné připravit také alkyací dusíku pyridinových derivátů pomocí alkylačních činidel (alkylhalogenidy, dialkylsulfáty, ...).

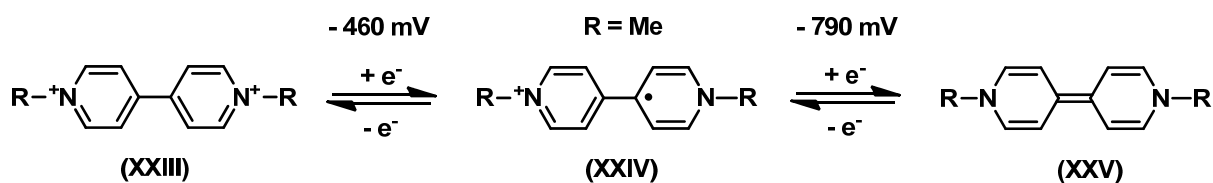
2.2.1 Viologeny

Viologeny,¹⁴⁴ jakožto jednoduché 4,4'-bipyridiniové soli, zaujímají významné postavení v chemii po řadu desetiletí. *N,N'*-Dimethylviologen byl poprvé připraven v roce 1933 Michaelisem a Hillem a to reaktivním spojením pyridinu a následnou methylací dimethyl-sulfátem.^{145,146}

Vzhledem k tomu, že některé viologeny vykazují vysokou herbicidní aktivitu, byly původně připraveny a do nedávna často používány jako herbicidy, zejména pak komerční preparáty „paraquat“ (*N,N'*-dimethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid) a „diquat“ (*N,N'*-(ethylen)-2,2'-bipyridyldiylidium-dibromid).¹⁴⁷ Viologeny jsou však také důležité elektronové přenašeče v biologických a dalších fotokatalytických systémech, fotochemické a redoxní indikátory, depolarizátory v primárních a sekundárních člancích. Slouží jako elektronová relé v systémech umělé fotosyntézy,^{148,149,150,151,152,153} dále jako redoxní mediátory (přenašeče elektronů) v katalytických procesech^{154,155,156,157,158,159} a poslední desetiletí hrají také důležitou roli při konstrukci molekulárních zařízení,^{160,161} kde jsou viologeny často zabudovány do struktur rotaxanů,^{162,163,164} katenanů^{165,166,167} a cyklofanů.^{168,169} Redoxně aktivní viologenovou jednotkou byla také funkcionalizována řada molekulových vodičů zakončených alkylthioly, jejichž monovrstvy na povrchu zlata pak byly vodivostně studovány pomocí STM a dalších technik.^{170,171,172,173,174,175}

Mnoho prací se tedy zajímá redoxními vlastnostmi viologenu, jelikož mají jedny z nejnižších redoxních potenciálů známých pro organické sloučeniny a vyznačují se také značnou redoxní reversibilitou (10^4 - 10^5 cyklů).¹⁷⁶ Jednoelektronovou redukcí bezbarvého viologenu (**XXIII**) vzniká stabilní tmavě fialový radikalkation (**XXIV**), který další jednoelektronovou redukcí poskytne červený roztok neutrálního 1,1'-dialkyl-1*H*,1'*H*-dihydro-4,4'-bipyridinu (**XXV**), jak je ukázáno na *Obrázku 11*. Adice prvního elektronu je

reversibilní, zatímco reversibilita druhého kroku závisí na experimentálních podmínkách a lze jí významně ovlivnit substitucí viologenu.¹⁷⁷

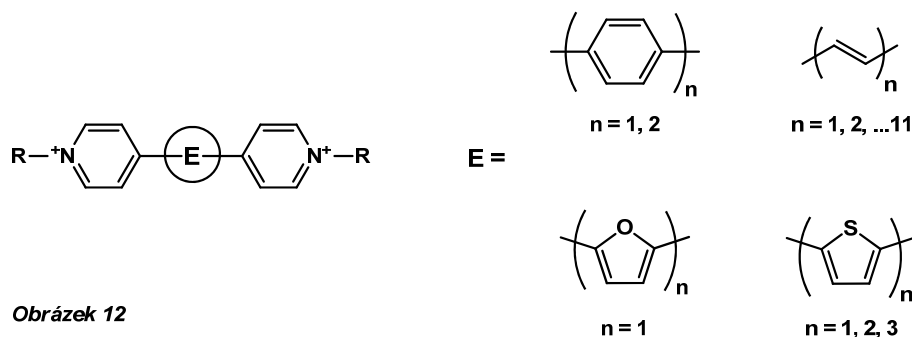


Obrázek 11

Dihedrání úhel ve viologenu (XXIII) je přibližně 45° , nicméně jeho jedoelektronovou redukcí se snižuje na téměř 0° . Tato planární geometrie v redukováných strukturách viologenu tak usnadňuje delokalizaci elektronů molekulou a tím i elektronovou komunikaci, což je velice zásadním rysem redoxních vlastností viologenu, které takto slouží jako přenašeče elektronů. Proto byl intenzivně studován sterický efekt závislosti délky můstkového spojení v polohách 3,3' resp. 1,1', potažmo dihedráního úhlu, na redoxní a spektroskopické vlastnosti a to jak na sérii derivátů „paraquatu“¹⁷⁸ tak i „diquatu“.¹⁷⁹ Přitom se zjistilo, že redoxní a spektroskopické vlastnosti jsou silně závislé na délce alkylového můstku.

2.2.2 Rozšířené viologeny

Rozšířené viologeny jsou sloučeniny, které obsahují dva a více pyridiniových kruhů, které jsou vzájemně odděleny konjugovanou jednotkou. Je dosud známa celá řada dikationtů, ve kterých jsou pyridinové kruhy odděleny fenylenovou,^{180,181,182} thiofenovou,^{180,183,184} furanovou¹⁸⁰ nebo polyenovou^{185,186,187,188} jednotkou, jak je znázorněno na Obrázku 12.

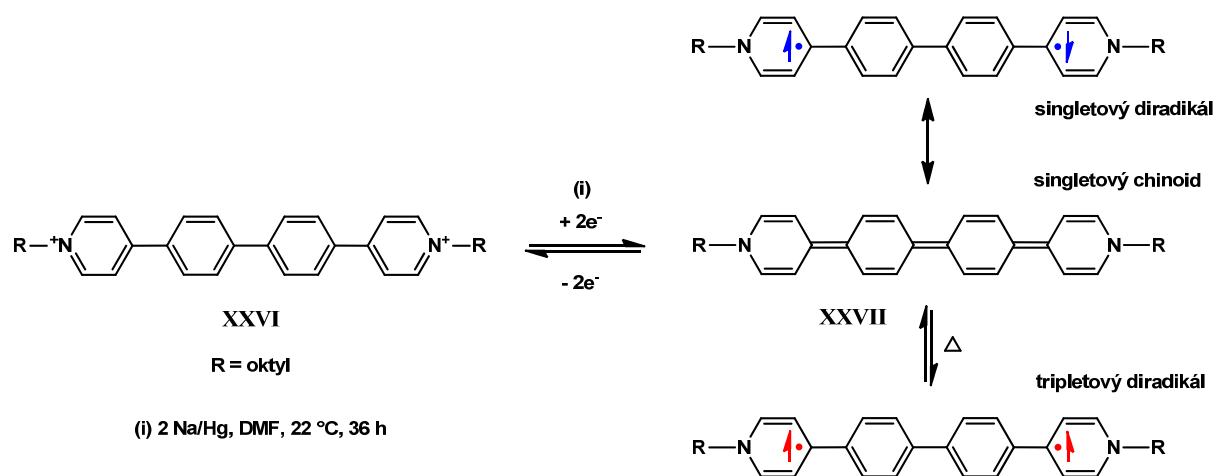


Obrázek 12

Všechny tyto konjugované deriváty viologenu byly připraveny a studovány pro jejich možné použití v molekulové elektronice, kde mohou fungovat jako molekulové vodiče (např.

v lipidových membránách), molekulární zařízení pro nelineární optiku, N-dopanty polovodičů, fluorofory nebo biosenzory. Tyto redox aktivní konjugované deriváty viologenu jsou, na rozdíl od polyfenylenů, polythiofenů, polyenů a polyfuranů, chemicky stabilnější a tvoří po redukcí stabilní radikál kationty, případně neutrální struktury.

Nedávno publikovaný derivát viologenu (**XXVI**), připravený Menšutkinovou reakcí 4,4'-bis(4-pyridyl)bifenyly s oktylbromidem, byl redukován amalgamem sodným v DMF na neutrální viologen (**XXVII**), který byl jako vůbec první neutrální viologen izolován a plně charakterizován včetně jeho krystalové struktury (*Obrázek 13*).¹⁸² Tento viologen je také dosud jedním z nejsilnějších izolovaných redukčních činidel s redox potenciálem -1.48 V. Elektronová struktura viologenu (**XXVII**) je trochu komplikovaná, nicméně je však jasné, že je tvořena diradikálem, a to buď singletovým nebo tripletovým, čímž se podobná Čičibabinově uhlovodíku,¹⁸⁹ prvnímu a neznámějšímu konjugovanému diradikálu.¹⁹⁰ Hnací silou k tvorbě diradikálových struktur je aromatizace středového bifenyly v porovnání s neutrální chinoidní strukturou (**XXVII**). Z ¹H NMR spekter podpořených i DFT výpočtem je patrná přítomnost tripletového diradikálu, nicméně triplet nebyl detekován v ESR spektru. Z krystalové struktury je zase patrná přítomnost singletového diradikálu. Nedávno však byla studována dynamika diradikálových struktur neutrálního viologenu (**XXVII**) pomocí Ramanovy spektroskopie,¹⁹¹ z výsledků je patrná přítomnost diradikálových struktur, podařilo se také na základě řady teplotně závislých Ramanových studií, získat spektra jak tripletového planárního diradikálu T₁ tak i singletového S₀ základního stavu. Oba tyto stavy jsou energeticky velice blízko sebe, T₁ stav má energii o 3 kcal.mol⁻¹ vyšší. Z teplotně závislých Ramanových spekter je patrné, že singletový stav S₀ je převažující při nízké teplotě (-150 °C), zatímco tripletový stav T₁ převažuje při teplotě vyšší (120 °C).



Obrázek 13

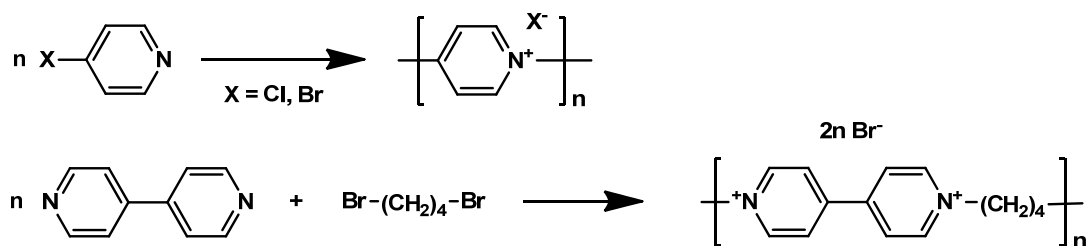
Z krystalové struktury je patrné, že molekula neutrálního viologenu je koplanární, s mírně pyramidalizovanými dusíkovými atomy, středová dvojná C=C vazba je delší (144 pm) v porovnání se středovou dvojnou vazbou neutrálního *N,N'*-dimethylviologenu (136 pm) a kratší než je jednoduchá středová C-C vazba v *N,N'*-difenylviologenového dikationu (149 pm).

O konjugovaných polymerech, které obsahují v řetězci chinoidní strukturu je známo, že mají velice malý zakázaný pás („bandgap“, ~ 1 eV),^{192,193} tím se stávají velice zajímavými vodiči a materiály pro nelineární optiku.^{194,195,196} Biradikálová struktura takovýchto konjugovaných sloučenin by zase způsobila zajímavé magnetické vlastnosti těchto látek (ferromagnetismus,...), dosud je známo jen velice málo takovýchto organických biradikálů.^{197,198,190}

2.2.3 Polypyridiniové soli a polyviologeny

Iontové polymery obsahující pyridinové jednotky v základním řetězci polymeru se nazývají polypyridiniové soli (PPS), tyto aromatické ioneny patří vzhledem ke svým vlastnostem do skupiny redoxních polymerů.¹⁹⁹ Velkou předností iontových polyelektrolytů je jejich možná rozpustnost v organických rozpouštědlech, redoxní vlastnosti, fotochromismus, elektrochromismus a vodivost. Tyto iontové polymery mohou být využívány jako iontoměniče,²⁰⁰ zabudováním do membrán mohou sloužit nejenom při separaci anionů, ale i například při dělení plynů.²⁰¹ Vzhledem k aromatickému charakteru polymerního řetězce jsou schopny vést elektrický proud, po dopování-například TCNQ-získávají tyto materiály polovodivé vlastnosti.²⁰² Zajímavá je nejenom jejich elektrická vodivost,²⁰³ ale také elektrochromismus, fotochromismus,^{204,205,206} termochromismus²⁰⁷ a LC charakteristiky.^{208,209,210}

Nejznámější polypyridiniové soli jsou polyviologeny, které obsahují viologenové jednotky oddělené buď alifatickým, nebo aromatickým řetězcem. Jedny z prvních sérií polypyridiniových solí byly připravena již v roce 1964 Berlinem^{211,212} a to jak polymerizací 4-chlorpyridinu resp. 4-brompyridinu tak i Menšutkinovou reakcí 4,4'-bipyridylu s 1,4-dibrombutanem (*Obrázek 14*). Další redoxní²¹³ a vodivostní studie pak ukázaly, že se vodivost těchto iontových polyelektrolytů dá výrazně zvýšit dopováním pomocí TCNQ.²¹⁴

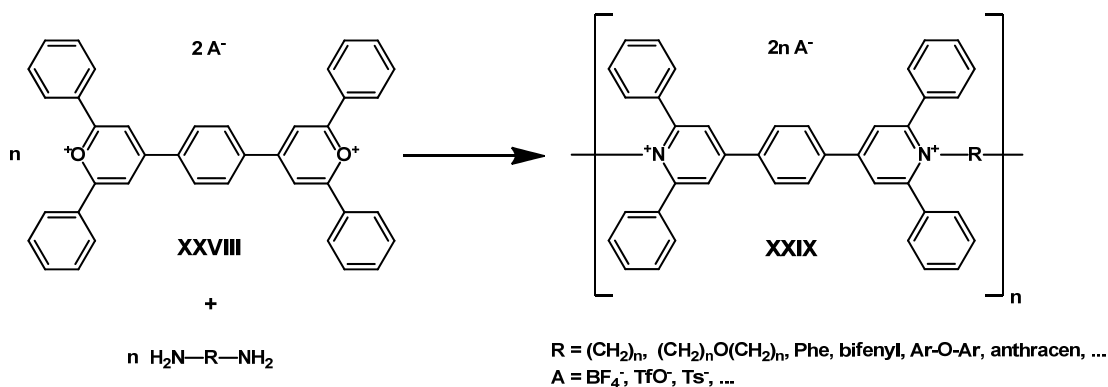


Obrázek 14

Polyviologeny však vykazují relativně špatné mechanické vlastnosti, proto je častěji viologenová jednotka zabudována do kopolymerů,^{215,216} případně připojena k polymernímu řetězci.^{217,218}

Daleko termicky a chemicky stabilnějšími iontovými polymery jsou plně aromatické substituované polypyridiniové soli (převážně v polohách 2 a 6 pyridiniového kruhu), kde jednotlivé pyridiniové kruhy jsou odděleny spojkou. První substituované polypyridiniové soli připravil Dzavaeva v roce 1985 a to reakcí *p*-fenylen-bis-4,4'-(2,6-difenyropyrylium-perchlorát) s hexan-1,6-diaminem v methanolu, produktem této reakce však byl pouze krátký oligomer s polymerizačním stupněm 3-4.²¹⁹ Podobné nízkomolekulární oligomery získal později i Katritzky, který studoval polymerizaci *p*-fenylen-bis-4,4'-(2,6-difenyropyrylium-tetrafluoroborátu) (**XXVIII**) s různými diaminy a to jak alifatickými tak aromatickými v dichlormethanu a DMF při laboratorní teplotě.^{220,221,222}

První vysokomolekulární plně aromatické polypyridiniové soli, které jsou rozpustné v organických rozpouštědlech, byly však připraveny až Harrisem v roce 1994,²²³ který opět polymerizoval *p*-fenylen-bis-4,4'-(2,6-difenyropyrylium-tetrafluoroborát) (**XXVIII**) s různými aromatickými aminy, mimo jiné i s *p*-fenylendiaminem, benzidinem a 4,4''-diamino-*p*-terfenylem v DMF resp. DMSO při 120 °C s azeotropickým oddestilováním vody (Obrázek 15). Později použili bispyryliovou sůl (**XXVII**) jako triflát (**2**), který je mnohem reaktivnější než tetrafluoroborát.²²⁴

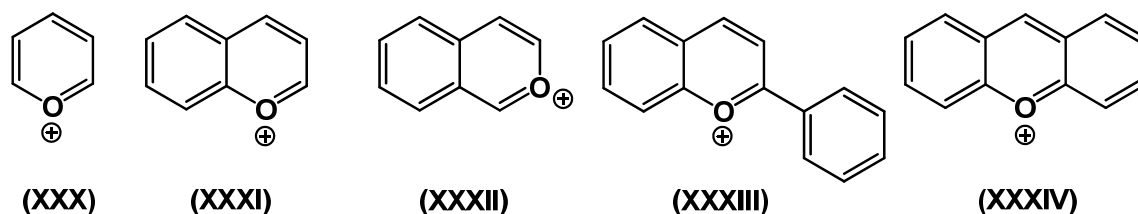


Obrázek 15

Tyto polymery (**XXIX**) jsou rozpustné v dipolárních aprotických rozpouštědlech, přičemž jejich rozpustnost je závislá na volbě aniontu. Dále byly studovány vodivosti, kdy se ukázalo, že komplexní soli těchto polymerů s TCNQ jsou méně vodivé (10^{-8} - $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) než nesubstituované aromatické ioneny (10^{-6} - $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), což je způsobeno tím, že fenylové substituenty narušují vzájemné uspořádání TCNQ v komplexní soli.²²⁵ Teplotní stabilita těchto polymerů je závislá na příslušném aniontu, dle výsledků tandemové analýzy TGA/MS dochází nejprve ke ztrátě aniontu a to pro tetrafluoroborát při 350 °C, zatímco pro triflát až při 450°C. Dále bylo zjištěno, že tyto polymery rychle fotodegradují v amidických rozpouštědlech.²²⁶ Řada derivátů polypyridiniových solí (**XXIX**) vykazuje vlastnosti termotropních a lyotropních kapalných krystalů, fotoluminiscenci a snadno tvoří filmy, čímž se stávají zajímavým materiálem pro optoelektronické aplikace, tyto vlastnosti jsou intenzivně studovány Bhowmikem.^{208,209,210,227}

2.2.4. Chemie pyryliových solí

Třída kyslíkatých heterocyklických sloučenin, mezi které patří i pyryliové soli²²⁸, je velice obsáhlá a tvoří jí nejenom jednoduché pyryliové soli (**XXX**), ale i benzopyryliové soli jako chromylium (**XXXI**) a isochromylium (**XXXII**), stejně tak i anthokyaniny (deriváty flavyliových solí) (**XXXIII**) a v neposlední řadě též soli xanthyliové (**XXXIV**) (Obrázek 16).

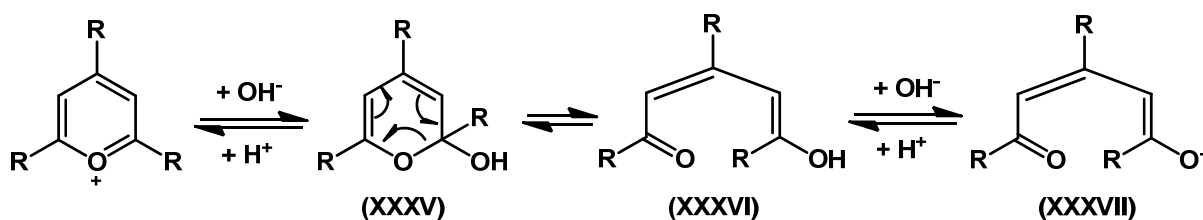


Obrázek 16

Tyto kyslíkaté heterocyklické sloučeniny jsou velice často využívány jako absorpčně-fluorescentní značky v iontových detektorech,²²⁹ jako laserová barviva,²³⁰ fotosenzitizátory,^{231,232,233,234} barviva pro solární články,^{235,236} nebo jako iniciátory polymerizací.²³⁷ Poslední dobou je studováno využití pyryliových sloučenin v iontových krystalech,^{238,239} při transmembránovém přenosu náboje, v optických biosenzorech^{240,241,242} a v aniontových senzorech.^{243,244} Pyryliové sloučeniny též slouží jako reversibilní inhibitory cholinesteráz²⁴⁵ a různých proteáz.²⁴⁶ V hojné míře jsou tyto sloučeniny zastoupeny v přírodě (třída flavonoidů), v podobě převážně červených a modrých barviv květin (*Kyanin*-červené barvivo obsažené v růžích a jirínách, *Kyanidin*-modré barvivo chrp), listů a plodů (*Enidin*-

barvivo červených vín) vyšších rostlin. V neposlední řadě je nezbytné zmínit využití pyryliových solí jako fotochemoterapeutických činidel při léčbě rakoviny.^{247,248}

Pyryliové soli jsou planární šestičlenné kyslíkaté heterocykly snadno podléhající nukleofilnímu ataku, který je veden do poloh C-2, C-4 nebo C-6 pyryliového kruhu, čímž vznikne narozdíl od ataku na C-3 a C-5 stabilní neutrální meziprodukt. Z těchto možností jsou ještě polohy C-2 a C-6 preferovanější před C-4, vzhledem k vyšší stabilitě neutrálního meziproduktu, vše ale závisí převážně na substituentech. Průběh nukleofilního ataku OH⁻ do polohy C-2 (C-6) je znázorněn na *Obrázku 17*, vzniká nejprve sloučenina **(XXXV)**, která je v rovnováze s otevřenou formou **(XXXVI)** a jejím tautomerem, v bazickém roztoku je ale sloučenina **(XXXVI)** deprotonována na enolátový ion **(XXXVII)**, čímž je posunuta rovnováha doprava.

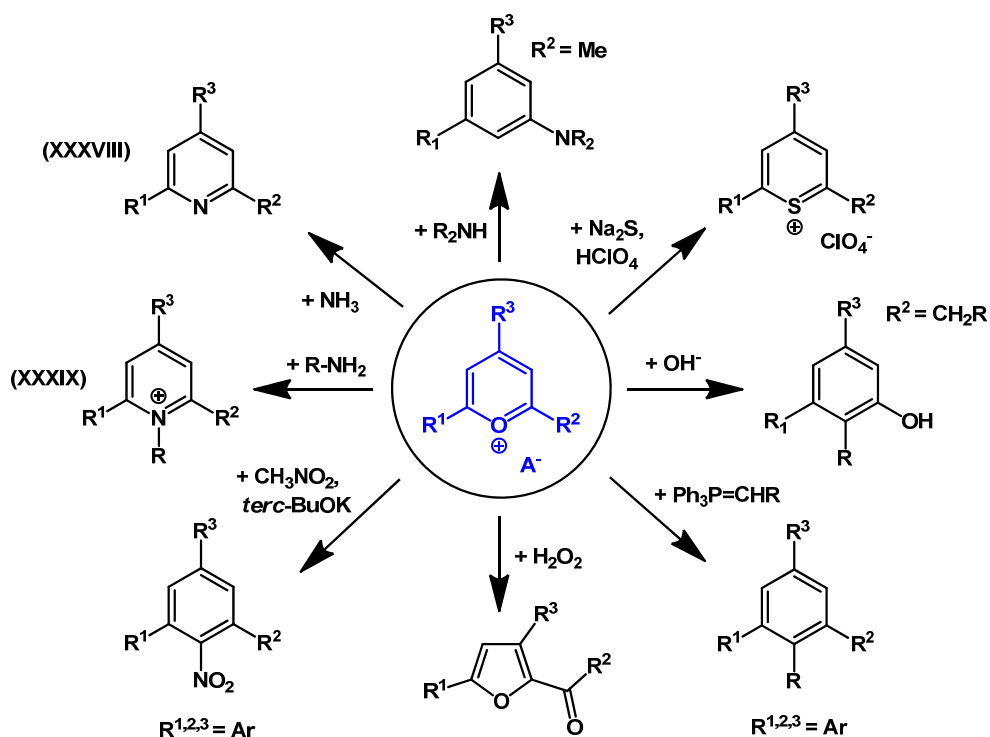


Obrázek 17

Nukleofilní atak následovaný otevřením kruhu probíhá řadou činidel (R₂NH, MeONa, NaBH₄, PhLi, NaCN,...).^{249,250}

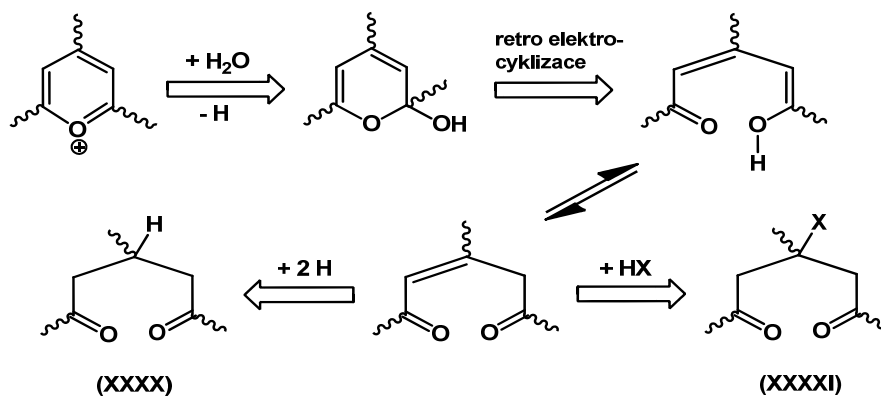
Jak vyplývá z následujícího *Obrázku 18*, zaujímají pyryliové soli významnou roli při syntéze celé řady karbocyklických a heterocyklických sloučenin.^{251,252} Většina těchto reakcí pyryliových solí obsahuje jako první krok právě nukleofilní atak do poloh C-2 nebo C-6, následovaný otevřením kruhu a opětovnou cyklizací.

Reakcí pyryliových solí s ethanolickým roztokem amoniaku vznikají za velice mírných podmínek substituované pyridiny **(XXXVIII)**,^{253,254,255} stejně tak reakcí s primárními aminy, ať již alifatickými nebo aromatickými, vznikají příslušné pyridiniové soli **(XXXIX)**.^{140,253} Obdobně reagují i hydroxylaminy, acylhydraziny nebo například močovina.



Obrázek 18

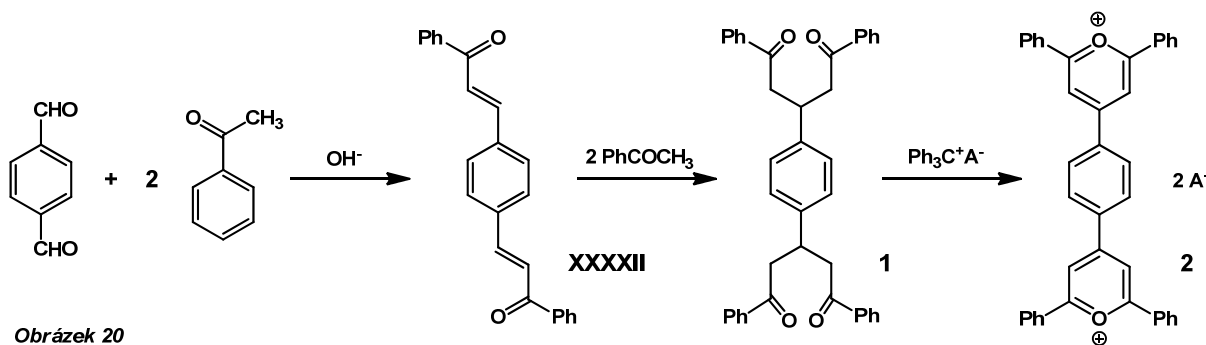
Syntéza pyryliových solí může probíhat několika způsoby. Jedna z prvních syntéz trisubstituovaných pyryliových solí, publikovaná v roce 1910 Baeyerem,¹⁴⁰ byla založena na *O*-methylaci disubstituovaných (fenyl, methyl) pyran-2-onů a pyran-4-onů methylačními činidly (dimethylsulfátem a methyljodidem), kdy následným přidavkem kyseliny chloristé byly získány modré disubstituované methoxypyryliové soli. Obdobně reagují disubstituované pyran-2-ony a pyran-4-ony s Grignardovými činidly²⁵³ (methylmagnesiumjodidem, fenylmagnesiumbromidem), kdy po přidavku kyseliny vznikají 2,4,6-trisubstituované pyryliové soli. Jak ale vyplývá z retrosyntetického přístupu na *Obrázku 19*, syntéza pyryliových solí obvykle probíhá cykloadicí 1,5-dikarbonylových sloučenin obecného typu (XXXX) a (XXXXI).



Obrázek 19

V roce 1916 publikoval Dilthey přípravu 2,4,6-trifenylpyryliových solí²⁵⁵ reakcí acetofenonu (2 moly) s benzaldehydem (1 mol) v acetanhydridu za přítomnosti oxidačního činidla (bezvodý FeCl₃, později též SbCl₅, POCl₃, ale i koncentrovaná H₂SO₄)^{256,257,258,259} s výtěžkem menším jak 50 %. Postupem času byla vyzkoušena celá řada oxidačních činidel, nejenom FeCl₃/Ac₂O, CS₂, ale i HClO₄,²⁶⁰ nebo BF₃.Et₂O,²⁶¹ avšak častou komplikací při přípravě pyryliových jsou nízké výtěžky pohybující se mezi 16-60 %. Chceme-li cyklizovat nenasycený pent-2-en-1,5-dionový derivát na pyryliovou sůl, pak oxidační krok není nutný a cyklizace probíhá spontánně v silně kyselém roztoku.^{262,263}

V roce 1966 publikovali Krivun a Dorofeenko²⁶⁴ dvoustupňovou syntézu bis(pyrylium-perchlorátu) (**2**), která se proti syntézám popsaným Lombardem,²⁶⁵ Strzeleckou,²⁶⁶ nebo Katritzky²⁶⁰ vyznačuje vysokými výtěžky. Stejný sled reakcí pro přípravu bis(pyrylium-perchlorátu) (**2**) použil později v roce 1969 Dimroth (Obrázek 20).²⁵⁹



Prvním krokem této syntézy je bazicky katalyzovaná aldolová kondenzace 2 molů acetofenonu s 1 molem tereftalaldehydu za vzniku chalconového meziprojektu (**XXXXII**), který dále podléhá Michaelově adici s 2 moly acetofenonu na tetraketon (**1**), který je následně cyklizován silným oxidačním činidlem, jakým byl v tomto případě trifenylmethylový kation, na příslušnou bis(pyryliovou sůl) (**2**). Jak bylo ukázáno později, je možné použitím přebytku acetofenonu na tereftaldehyd připravit v jednom reakčním kroku kýžený tetraketon (**1**), který poté analogicky podléhá cyklizaci.^{462,224}

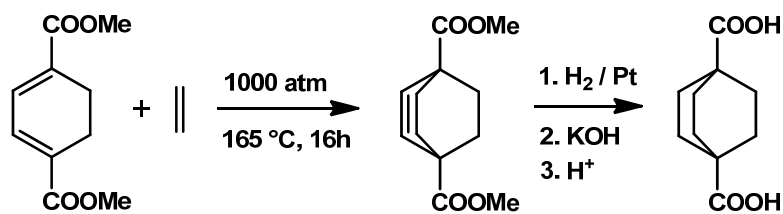
2.3 Molekulové tyčinky

Během posledních 20 let se řada chemiků také zajímá o studium a přípravu molekulových tyčinek a konektorů pro konstrukci supramolekulárních samoskladných systémů a ke studiu přenosu elektronů těmito systémy.²⁶⁷ Zatímco oligoyny, kumuleny a oligofenyleny jsou známy dlouhou dobu, vzhledem ke špatné přípravě, obtížné substituci a

malé rozpustnosti, nenalézají větší uplatnění jako stavební jednotky. Oligomery bipyridylů, nalézající široké uplatnění jako ligandy komplexující kovy, další oligomery *p*-karboranů, bicyklo[2.2.2]oktanů, bicyklo[1.1.1]pentanů („staffanů“) byly připraveny relativně nedávno, ale jejich příprava je značně komplikovaná, jak bude uvedeno dále.

2.3.1 Bicyklo[2.2.2]oktany

Ačkoliv je bicyklo[2.2.2]oktan (BCO) znám dlouhou dobu,²⁶⁸ nebyl však dosud charakterizován. Vzhledem ke komplikované přípravě bicyklo[2.2.2]oktanového skeletu a jeho omezené funkcionalizaci bylo dosud navrženo jen několik málo metod na přípravu 1,4-disubstituovaného bicyklo[2.2.2]oktanového skeletu. Jedna z prvních příprav byla patentována Knauerem v roce 1953 a vycházela z tlakové Diels-Alderovi adice ethylenu na dimethyl-2,3-dihydrotereftalát (Obrázek 21).²⁶⁹



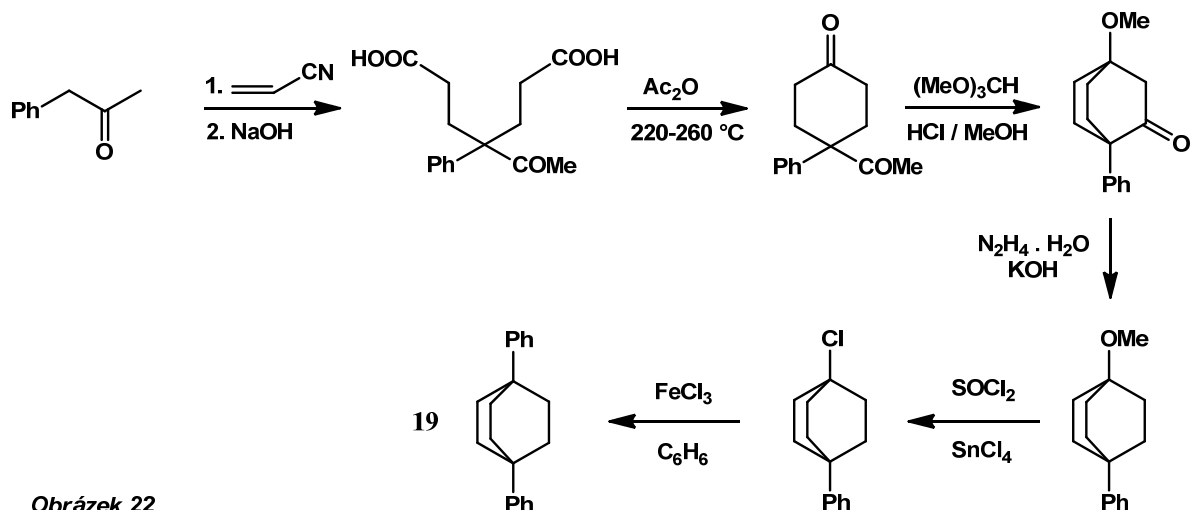
Obrázek 21

Další Knauerem patentovanou syntézou je Diels-Alderova reakce 1,4-disubstituovaného cyklohexan-1,3-dienu s maleinanhydridem, která následnou sekvencí degradativních reakcí (otevřením anhydridového kruhu, oxidativní dekarboxylací a katalytickou hydrogenací) poskytla 1,4-disubstituované deriváty bicyklo[2.2.2]oktanu.²⁷⁰

Velkou pozornost syntéze bicyklo[2.2.2]oktanů věnoval ve svých publikacích Zimmerman, který roku 1970 publikoval práci,²⁷¹ ve které prvně popsal přípravu 1,4-difenylobicyklo[2.2.2]oktanu **19** a to v sedmi krocích, jak je ukázáno na Obrázku 22, s celkovým výtěžkem 1,6 %.

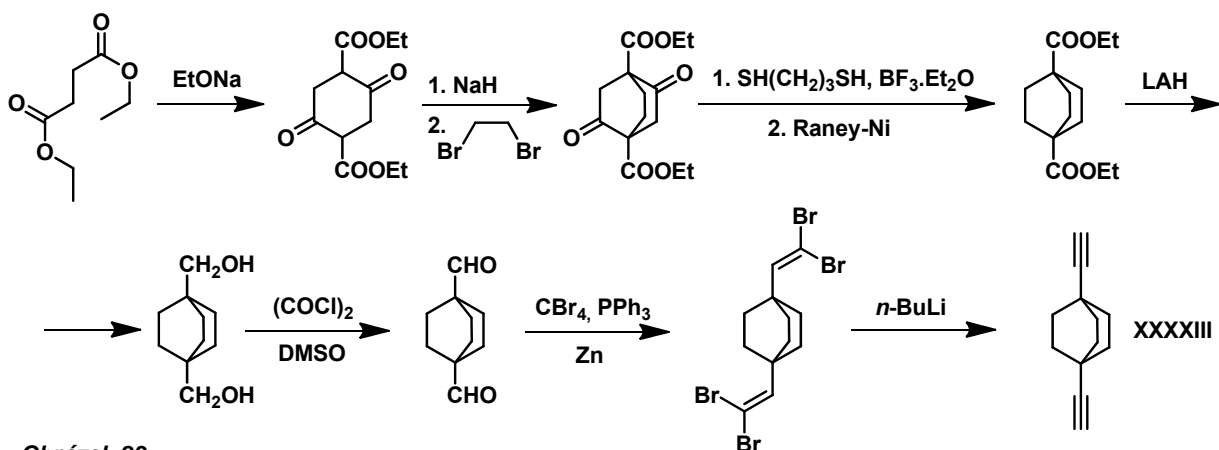
Alternativní a vylepšená metoda přípravy 1,4-difenylobicyklo[2.2.2]oktanu **19** byla publikována v roce 1987 Denzerem,⁴⁶³ který vycházel z reakce cyklohexan-1,4-dionu s přebytkem fenyllithia, poté následovala eliminace vody ze vzniklého 1,4-diolu poskytující 1,4-difenylocyklohexan-1,3-dien, který následnou Diels-Alderovou reakcí s maleinanhydridem a řadou destruktivních reakcí (otevření anhydridového kruhu, tlaková hydrogenace, oxidativní dekarboxylace, tlaková hydrogenace) poskytl produkt v celkově 14 % výtěžku. 1,4-difenylobicyklo[2.2.2]oktan lze také připravit ve 40 % výtěžku Friedel-Craftsovou reakcí 1,4-

dichlorbicyklo[2.2.2]oktanu s benzenem v přítomnosti AlCl_3 ,⁴⁶³ nicméně příprava 1,4-dichlorbicyklo[2.2.2]oktanu je značně neefektivní a zdlouhavá a čítající buď 5^{272,273,274} nebo 9^{275,276,277} reakčních kroků.



Obrázek 22

Nadávno byl také připraven Wasielewskim a Ratnerem 1,4-bisethynylbicyklo[2.2.2]oktan **XXXXIII**²⁷⁸ a to v osmi krocích s celkovým výtěžkem 11 % (Obrázek 23). Tato syntéza vychází z Dieckmannovy kondenzace diethyl-malonátu a následné reakce diethyl-2,5-dioxocyklohexan-1,4-dikarboxylátu s 1,2-dibromethanem, která poskytne bicyklo[2.2.2]oktanový skelet. Sled těchto dvou reakcí byl prvně publikován již v roce 1953 Robertsem.²⁷⁹



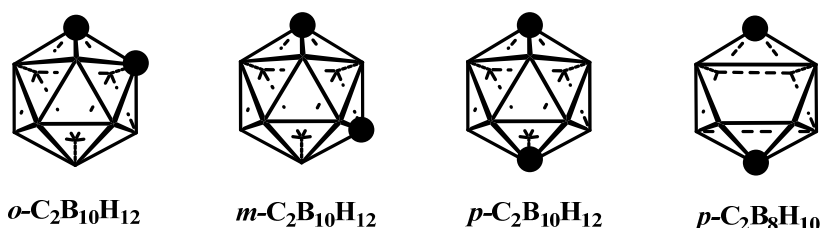
Obrázek 23

Je tedy známa řada derivátů BCO ale vzhledem ke své nestabilitě a obtížné přípravě nenalézají uplatnění při přípravě oligomerů bicyklo[2.2.2]oktanu. Bylo publikováno pouze několik prací zabývajících se přípravou těchto oligomerů, jako první připravil oligomery Zimmerman,^{280,281} až po tetramer a to reduktivním spojením 1-jodbicyklo[2.2.2]oktanů,

výtěžky reakce jsou však velice nízké. Další metodou možné přípravy byl elektrolytický dekarboxylační coupling karboxyláz (Kolbeho reakce) publikovaný Vögtem,²⁸² který však poskytl oligomery ještě v mnohem menších výtěžcích.

2.3.2 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaborany a 1,10-dikarba-*kloso*-dekaborany

Deltahedrální *kloso*-karborany jsou vysoce symetrické klíčkové molekuly, které vykazují třídimenzionální aromatický charakter a tak jsou často označovány za anorganická analoga benzenu.^{283,284} Základní *kloso*-karboranová klíčka obecné struktury $B_nH_n^{2-}$ je ve svém stabilním oxidačním stavu dvakrát nabitá, nicméně pokud však atom boru nahradíme heteroatomem, získáme pak buď jednu nabitě ($CB_{11}H_{12}^-$, $CB_9H_{10}^-$) nebo neutrální deriváty ($C_2B_{10}H_{12}$, $NB_{11}H_{12}$, $C_2B_8H_{10}$, NB_9H_{10}), dosud byla publikována řada přehledných článků zabývajících se těmito karborany (Obrázek 24).^{285,286,287,288}



Obrázek 24

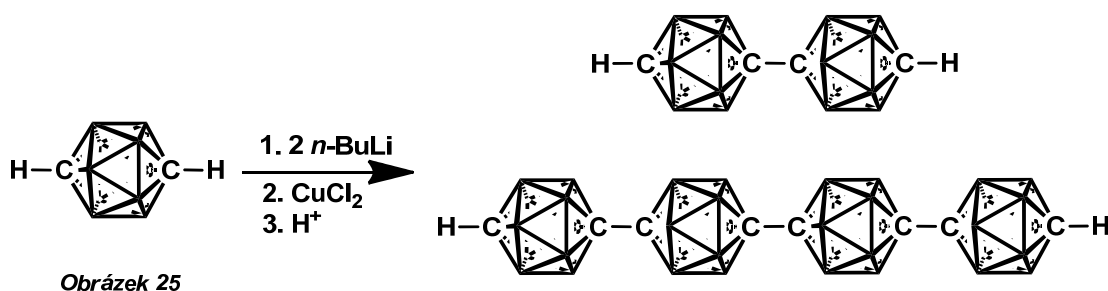
Zejména pak ikosahedrální dvanácti vrcholové (mající tři izomerní formy, *ortho*, *meta* a *para*- $C_2B_{10}H_{12}$) a také deseti vrcholové dikarba-*kloso*-karborany (struktura Archimedovské antiprizmy) vykazují velikou teplotní a chemickou stabilitu, čímž nalézají široké uplatnění jako konstrukční články v celé řadě oblastí chemie a to zejména při přípravě kapalných krystalů,^{289,290,291} rigidních molekulových tyčinek a spojek,^{292,267,472,293,294,473,295} nelineárních optických materiálů,^{296,297,298} molekulárních zařízení,^{299,300} vysoce stabilních polymerů,^{301,302,303} samoskladných vrstev,³⁰⁴ supramolekulárních sítí a materiálů.^{305,306,307} Vzhledem ke své jedinečné stabilitě, chemické inertnosti a hydrofobnímu charakteru jsou *kloso*-karborany také vhodnými kandidáty pro použití v boronové neutronové záchytné terapii (BNCT).^{308,309,310,311,312}

Pro další aplikace *kloso*-karboranů jako molekulových tyček a spojek v molekulové elektronice jsou dále zajímavé především *para* izomery a to zejména 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranu a také 1,10-dikarba-*kloso*-dekaboranu. Oba tyto izomery jsou komerčně dostupné, nicméně je možné je v několika krocích syntetizovat a to stejně jako ostatní *kloso*-

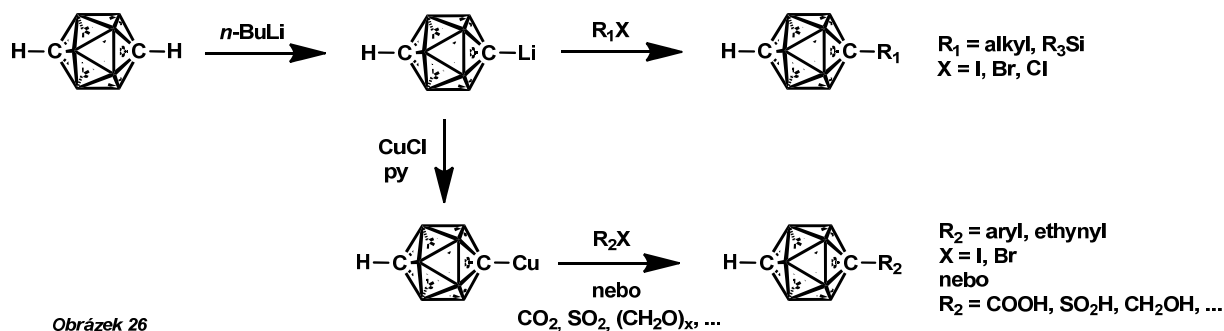
karborany, z dekaboranu $B_{10}H_{14}$.²⁸⁹ Takto byl připraven jak 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboran^{313,314} tak i 1,10-dikarba-*kloso*-dekaboran.^{315,316,317}

Z hlediska reaktivity a dalšího použití může být dikarba-*kloso*-karboranová klíčka substituována jak na uhlíku, tak i na atomech boru. Vodíkový atom vázaný na uhlík těchto klíček má kyselý charakter ($pK_a=26.8$ pro 12-vertex a $pK_a=27.3$ pro 10-vertex), proto je ho možné odtrhnout pomocí silné baze (alkyllithium, LDA, *tert*-BuOK) a tím získat silně nukleofilní karbanion. Skeletální B-H skupiny zase podléhají ataku elektrofilního činidla (MeOTf/TfOH,³¹⁸ MeI/ $AlCl_3$,³¹⁹ H_2O_2 ³²⁰).

Oxidativním spojením deprotonovaného 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranu (*p*-karboranu) nebo jeho mono-C-substituovaného derivátu je možné připravit oligomery. Tato metoda byla nejprve publikována Zakharkinem^{469,470} a poté nezávisle na sobě i Michlem⁴⁷² a Hawthornem.⁴⁷¹ Takto byly připraveny oligomery až po tetramer, přípravě delších oligomerů však brání špatná rozpustnost vyšších oligomerů a také jejich obtížná separace (Obrázek 25).



1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboran a stejně tak i 1,10-dikarba-*kloso*-dekaboran může být substituován na atomu uhlíku celou řadou funkčních skupin a to metodou prvně popsanou Zakharkinem⁴⁶⁶ a poté Wadem,⁴⁶⁸ vycházející ze snadné lithiace *p*-karboranů (pomocí alkyllithia, LDA,...). Takto připravený lithiovaný derivát $Li-CB_nH_nC-H$ lze snadno transmetalovat na organoměďnou sloučeninu, reakcí s $CuCl$ v přítomnosti pyridinu, která pak může dále reagovat například s arylhalogenidy, 2-bromtrimethylsilylacetylenem,^{321,322} oxidem uhlíčitým,³²³ oxidem siřičitým,³²⁰ formaldehydem a řadou dalších činidel na kýžené C-substituované deriváty. Reakce s alkyhalogenidy²⁸⁹ a stejně tak s trialkylsilylchloridy,^{472,473} probíhá přímo s lithiovaným derivátem a nevyžaduje převedení na organoměďnou sloučeninu (Obrázek 26).



Obrázek 26

2.4 Chemie (η^4 -cyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl)kobaltových komplexů

2.4.1 Cyklobutadien a jeho komplexy

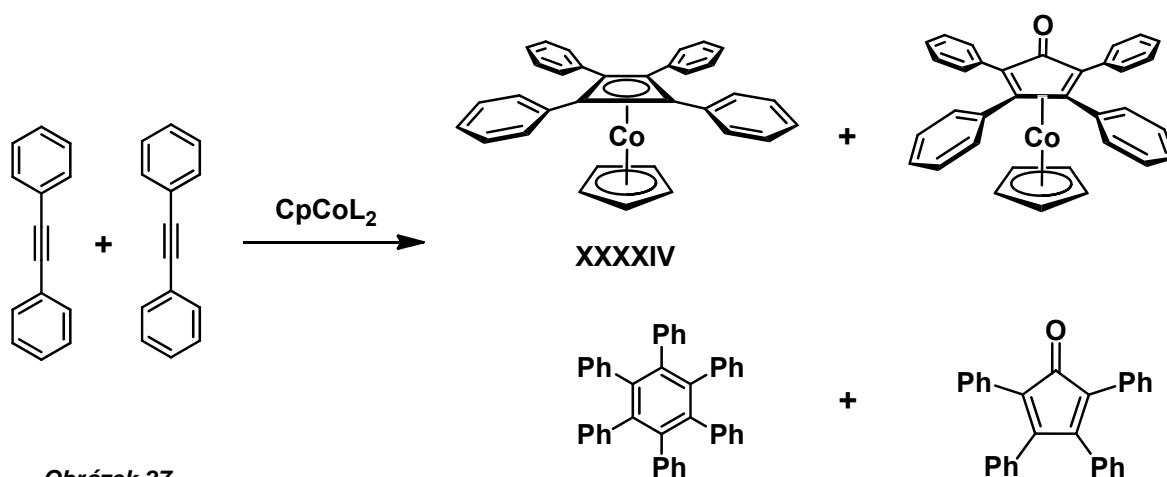
Volný cyklobutadien je nestabilní antiaromatická sloučenina, která má dle MO výpočtů obdélníkovou D_{2h} geometrii.^{324,325} Původně byl předpovězen Kekulém a poté následovala řada teoretických studií.^{326,327} Průlom v chemii cyklobutedienu nastal v roce 1965, kdy Pettit poprvé publikoval přípravu a zachycení volného cyklobutadienu³²⁸ připraveného z jeho trikarbonyl komplexu železa.³²⁹ Jeho teoreticky předpovězená struktura a geometrie byla následně prokázána až spektroskopicky v nízkoteplotní matici (8-20 K), kdy byl cyklobutadien získán ozářením 2-oxa-3-oxobicyklo[2.2.0]hex-5-enu resp. α -pyronu.^{330,331}

Začátek organokovové chemie cyklobutadienu se už datuje do roku 1956, kdy existenci jeho stálých komplexů s přechodnými kovy předpověděl Longuet-Higgins s Orgelem.³³² V této práci bylo předpověděno, že cyklobutadien může tvořit tři typy vazeb (π, σ, δ) s kovy za vzniku velice stabilních komplexů, které vykazují vlastnosti aromatických sloučenin.³³³ Za dva roky, v roce 1959, byl Hübelem a Brayem³³⁴ připraven první tetraaryl- η^4 -cyklobutadienylový komplex, a to (tetrafenyl- η^4 -cyklobutadien)-(η^2 -trikarbonyl) železo, který vznikl v malém množství reakcí $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ s difenylacetylenem. Struktura tohoto komplexu byla následně potvrzena i krystalograficky.³³⁵ Z literatury je známá řada komplexů přechodných kovů mimo železa^{336,337,338} (nejčastějším ligandem je karbonyl) a kobaltu^{339,340,341} (nejčastějším ligandem je cyklopentadienyl), také rhodia³⁴², molybdenu³⁴³, vanadu³⁴⁴, platiny³⁴⁵, palladia³⁴⁶, titanu³⁴⁷, niklu³⁴⁸ a dalších.

2.4.2. (η^4 -Tetraarylcyklobutadien)-(η^5 -cyklopentadienyl) kobaltové komplexy

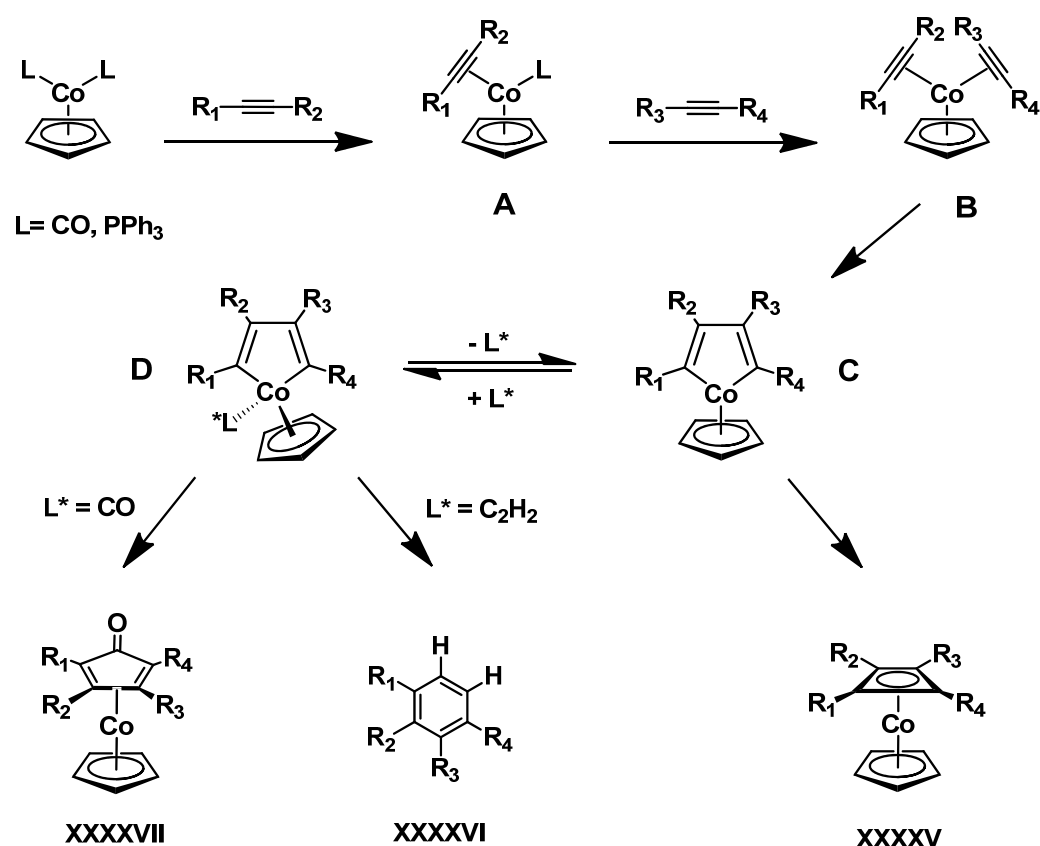
(η^4 -Tetraarylcyklobutadien)-(η^5 -cyklopentadienyl)kobaltové komplexy, které byly poprvé publikovány v roce 1961 Nakamurou a Hagiharou³⁴⁹ a dále studovány Rauschem,³⁵⁰ se na rozdíl od většiny organokovových sloučenin vyznačují vysokou chemickou a teplotní stabilitou (většinou jsou stabilní na vzduchu přibližně do 400 °C).^{339,341} Ze strukturní analýzy těchto 18-ti elektronových komplexů je patrné, že cyklobutadienový a cyklopentadienový kruh jsou navzájem rovnoběžné a Cb kruh má čtvercovou geometrii.^{351,352,353} Dosud byla publikována řada přehledných článků zabývajících se chemií kobaltových komplexů cyklobutadienu.^{339,354,355,356,357}

Obecným způsobem přípravy CbCoCp komplexů (XXXXIV) je termická [2+2] cykloadice difenylacetylenů s (η^5 -cyklopentadienyl)kobaltovými komplexy, jak je znázorněno na *Obrázku 27*. Pro tuto cykloadici byla publikována řada kobaltových komplexů, z nichž se však nejčastěji používá $\text{CoCp}(\text{CO})_2$, který poprvé použil Rausch.^{350,358,359} Jako další možné katalyzátory se používají $\text{CoCp}(\text{COD})$ ^{349,360}, $\text{CoCp}(\text{COT})$ ³⁴⁹, CoCp_2 ^{361,360}, $\text{CoCp}(\text{PPh}_3)_2$ ^{362,363,364}, $\text{CoCp}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)_2$ ³⁶⁵, $\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ^{366,367,368} a $\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_2)_2$ ³⁶⁹. Podle nastavení reakčních podmínek, volbě CpCoL_2 komplexu a substituci tolanů vzniká mimo kýženeho CbCoCp komplexu ještě řada vedlejších produktů, jak bude diskutováno dále.



Od 60. let 20. století byla připravena řada CbCoCp komplexů a studována jejich reaktivita, ale dosud není úplně objasněn jak mechanismus, tak i co kontroluje distribuci možných produktů. Byly navrženy dva mechanismy, prvně navržený Brintzingerem vychází z toho, že byl izolován dikobaltový komplex.^{370,371,359} Druhý a obecně rozšířenější mechanismu

byl navržen Rauschem³⁵², který předpokládá pouze jednojaderné meziproducty kobaltu, jak je ukázáno na *Obrázku 28*, kdy nejprve dojde postupně k výměně ligandu **L** za alkyny, což poskytne meziproducty **A** a **B**. Z komplexu **B**, který je nestabilní a nebyl nikdy izolován, následně vznikne oxidativním couplingem 16-ti elektronový kobaltocyklus **C**, který je v rovnováze s 18-ti elektronovým kobaltocyklem **D**. Konečným krokem je reduktivní eliminace kobaltocyklu **C** poskytující kýžený cyklobutadienový komplex (**XXXXV**). Tvorba cyklobutadienových komplexů je však doprovázena řadou vedlejších produktů, mezi které patří produkt Vollhardovy cyklotrimerizace³⁷², poskytující substituovaný benzen (**XXXXVI**). Pokud je ligandem CO, tak je dále pozorován vznik kobaltocyklu, případně substituovaný cyklopentadienon (**XXXXVII**), který je produktem dekomplexace. Zastoupení produktů je značně závislé na reakčních podmínkách. Tento mechanismus je podpořen řadou mechanistických studií^{373,374,375}, teoretických výpočtů^{376,377,378} a také možností izolace komplexů **A** a **D**.^{379,380,381,367} Obecně lze na základě řady studií říci, že cyklotrimerizace je podporována pro objemně substituované alkyny a cyklobutadienové komplexy jsou termodynamicky preferované, zatímco cyklotrimerizace je preferována u neobjemně substituovaných alkynů.³⁸²



Obrázek 28

Nedávno byla publikována také mikrovlnná syntéza CbCoCp komplexů, reakcí různě substituovaných tolanů s CoCp(CO)₂. Byl však pouze pozorován nárůst výtěžku nežádoucího cyklopentadienonového kobaltocyklu (**XXXXVII**) v porovnání se standardním zahříváním a dle očekávání nedošlo k dramatickému zvýšení výtěžku žádoucího CbCoCp komplexu.³⁸³

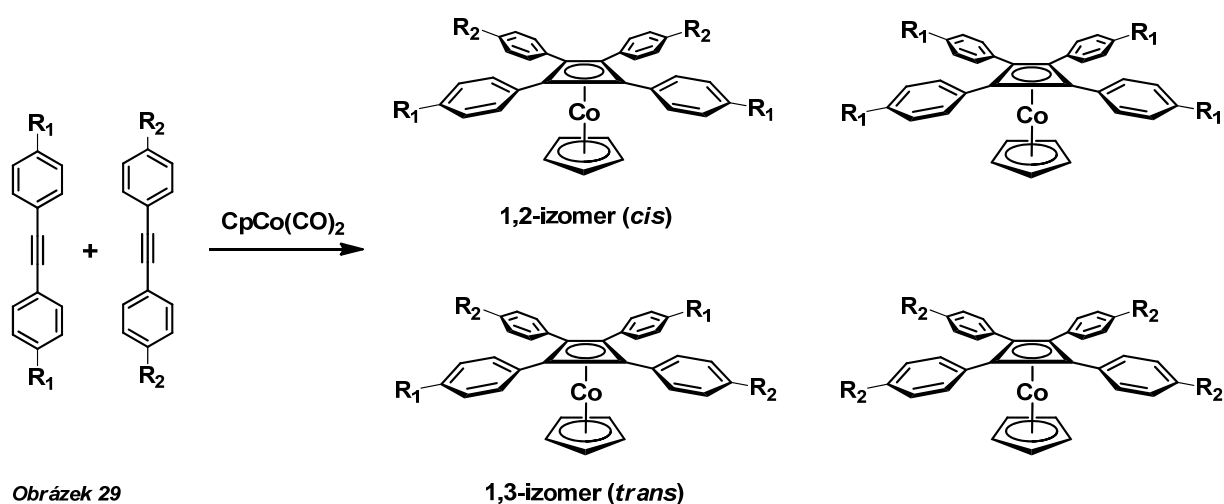
Vzhledem ke své geometrii, stabilitě a relativně snadné derivatizaci, nacházejí CbCoCp komplexy velice široké uplatnění v řadě oblastí chemie. Tyto komplexy využívá skupina prof. Gleitera při syntéze „cyklofánů“, „suprafánů“^{384,385,386,355} a úseků uhlíkových nanotrubiček („cyclacenes“).^{387,388} Dále jsou CbCoCp komplexy využívány skupinou prof. Bunze jako stavební jednotky v oligomerech³⁸⁹, modifikovaných oligonukleotidech³⁹⁰, dehydroannulenech³⁹¹, dehydrobenzoannulenech^{392,393,337}, dendrimerech³⁹⁴ a dalších supramolekulárních systémech³⁹⁵. Skupina prof. Endo zase připravila řadu teplotně stabilních polymerů,^{396,397,363} obsahujících CbCoCp komplexy. Skupina prof. Michla pak použila CbCoCp komplexy ke konstrukci „molekulových uzlů“,³⁹⁸ „molekulových rotorů“^{399,400} a supramolekulárních systémů^{401,413} využitelných pro nanotechnologické aplikace. Dále jsou CbCoCp komplexy využívány jako katalyzátory asymetrických reakcí,^{402,403,404,362} a při přípravě různých makrocyclů,⁴⁰⁵ samoskladných systémů⁴⁰⁶ a polymerů⁴⁰⁷.

Nejčastěji se příprava Ar₄CbCoCp komplexů provádí reakcí dvou ekvivalentů difenylacetylenů s CoCp(CO)₂ v suchém vysokovroucím uhlovodíku (xyleny, dekalín, cyklohexan). Dle substituce difenylacetylenů vznikne směs produktů, která je následně dělena sloupcovou nebo HPLC chromatografií. Dosud byla publikována celá řada symetricky substituovaných Ar₄CbCoCp komplexů, ve kterých jsou všechny aryly ekvivalentní, jen v několika mále pracích pocházejících ze skupin prof. Bunze³⁹⁴ a prof. Michla, jsou však tyto komplexy využity pro konstrukci dendrimerů a samoskladných struktur. Nesymetricky substituované komplexy nejsou tak prostudovány a jejich zabudování do složitějších systémů pomocí cross-couplingových reakcí bylo publikováno pouze v jedné práci pocházející ze skupiny prof. Michla.⁴⁰⁰

Výraznou nevýhodou přípravy nesymetricky substituovaných Ar₄CbCoCp komplexů je však to, že při [2+2] cykloadici dvou různých symetricky nebo nesymetricky substituovaných acetylenů vznikne mimo vedlejších produktů také směs achirálních resp. chirálních 1,2- a 1,3-polohových izomerů CbCoCp komplexů, což je schematicky naznačeno na *Obrázku 29*. Pro cykloadimerizaci dvou různých symetricky substituovaných tolanů takto vznikají 4 možné CbCoCp komplexy, přičemž dva jsou polohovými izomery. Tyto izomery, pokud nejsou strukturně výrazně odlišné, se velice špatně separují. [2+2] Cykloadicí dvou ekvivalentů nesymetricky substituovaného tolanu s CoCp(CO)₂ vzniknou pouze dva 1,2- a

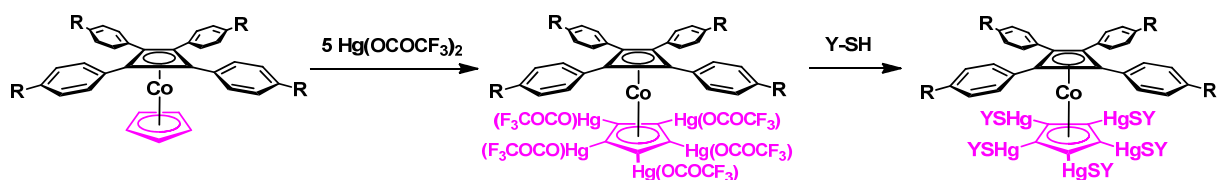
1,3-polohové izomery. Nejsložitější směs produktů pak vznikne reakcí dvou různých nesymetricky substituovaných tolanů s $\text{CoCp}(\text{CO})_2$, kdy pak vzniknou tři páry enantiomerních komplexů.

Vznik polohových izomerů při cyklodimerizaci nesymetricky substituovaných tolanů byl prvně pozorován Rauschem v roce 1979,³⁵² kterému však dimerizací 1-mesityl-2-fenylacetyleny vznikal pouze *trans* izomer (1,3-), a to vzhledem ke sterické objemnosti mesitylu. (Obrázek 29). Dosud je známo jen několik prací zabývajících se [2+2] cykloadicí nesymetricky substituovaných difenylacetylenů a separací vzniklých polohových izomerů.^{390,400,363,405,408,409}



Obrázek 29

U CbCoCp komplexů se nabízí ještě jedna možná substituce a to je elektrofilní substituce Cp kruhu, který je v CbCoCp komplexu elektronově bohatý. Tímto se otevírá možnost po vhodné substituci zakotvit tyto komplexy na povrchy kovů. První zmínku o možné elektrofilní substituci na Cp kruhu publikoval Rausch v roce 1979,³⁵² který použil octan rtuťnatý, ale takto získal pouze produkt jedné a dvou substitucí na Cp kruhu. Později byly publikovány pentamerkurace ruthenocenu pomocí octanu rtuťnatého^{410,411} a permerkurace ferrocenu za mírných podmínek pomocí trifluoracetátu rtuťnatého.⁴¹² Těchto výsledků pak využila skupina prof. Michla, kteří prvně publikovali pentamerkuraci Cp kruhu v různě symetricky substituovaných CbCoCp komplexech pomocí trifluoracetátu rtuťnatého,^{398,400} jak je znázorněno na Obrázku 30. Dále bylo ukázáno, že trifluoracetylovou skupinu na rtuti je možné vyměnit za různě substituované alkylthioly,^{398,413} které vykazují absorpci k povrchům rtuti⁴¹⁴ a zlata.⁴⁰⁰



Obrázek 30

R = H, Br, COEt

Y = Me, Et, COMe, CH₂CH₂SMe, CH₂CH₂SCOMe, CH₂CH₂OH

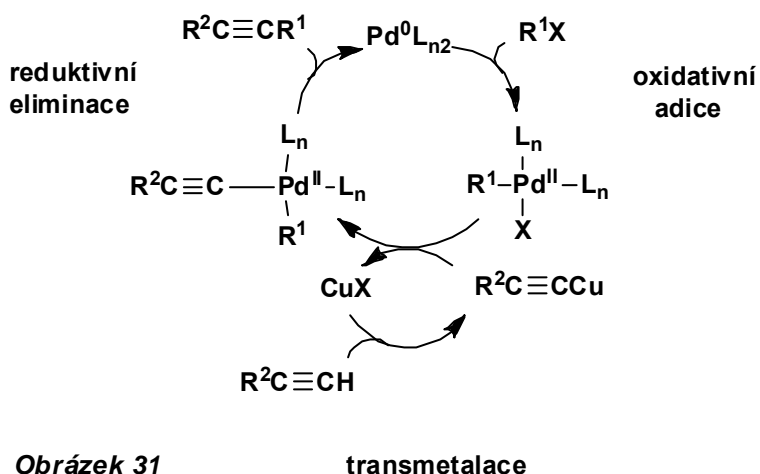
Další substituce Cp kruhu je možné dosáhnout také substitucí Cp kruhu v CoCpL₂ komplexu, který je následně použit pro cyklodimerizaci acetylenů. Takto byla připravena celá řada komplexů s monosubstituovaným Cp kruhem. Jediné známé komplexy s pentasubstituovaným Cp kruhem, které byly použity pro cyklodimerizaci^{415,416} jsou dikarbonyl-(η^5 -pentamethylcyklopentadienyl)kobalt⁴¹⁷ a bis(η -ethylen)-(η^5 -pentamethylcyklopentadienyl)kobalt.⁴¹⁸

2.4.3 Difenylacetyleny

Difenylacetyleny (tolany) jsou velice důležité intermediáty v celé řadě oblastí chemie, a lze připravit mnoha způsoby.^{419,420,421} Kovy katalyzované cross-couplingové reakce však patří mezi nejvýznamnější metody jejich přípravy. Dalšími možnostmi jsou eliminační reakce, metatize a přesmyky, jak bude ukázáno dále.

2.4.3.1 Cross-couplingové reakce

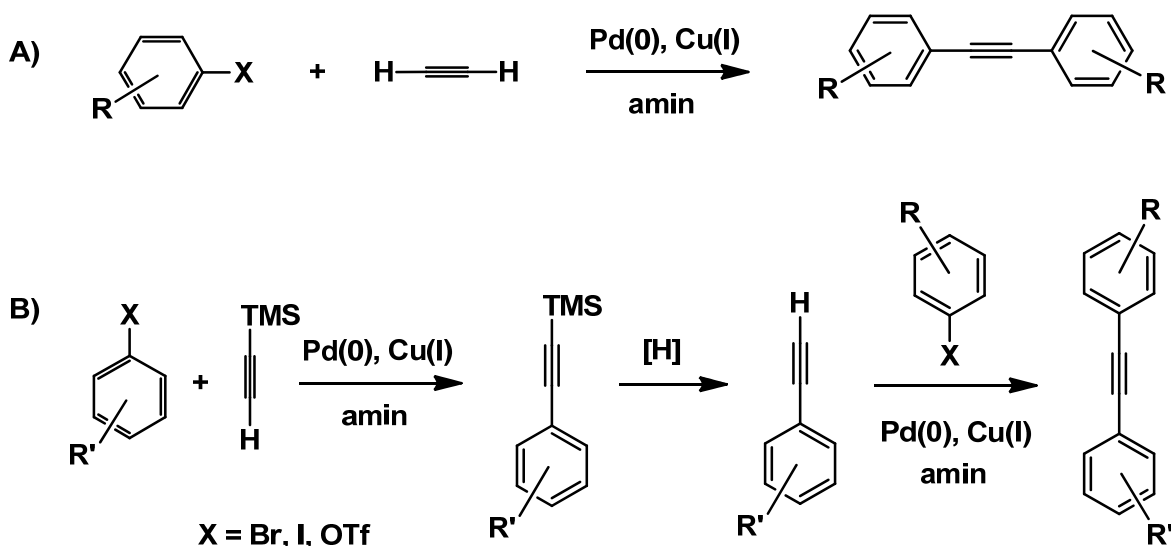
Za posledních 30 let byla připravena celá řada difenylacetylenů pomocí cross-couplingových reakcí, které vzhledem k vysokým výtěžkům a toleranci vůči většině substituentů patří mezi nejefektivnější způsoby jejich přípravy. Prakticky nepoužívanější je Sonogashirův coupling⁴²² katalyzovaný palladiem(0) za přítomnosti báze a měďných solí (Obrázek 31). V průběhu reakce dochází nejprve k oxidativní inserci palladia do vazby Ar-X, následně ke koordinaci acetylenu a reaktivní eliminaci za vzniku produktu.⁴²³ Nejčastěji se reakce



Obrázek 31

transmetalace

provádí za katalýzy $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ nebo $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ v přítomnosti CuI a jako báze se používají aminy (Et_3N , Et_2NH , *iso*- Pr_2NH), které zároveň slouží jako rozpouštědlo.^{424,425,422} Reakcí arylhalogenidů s acetylenem lze připravit symetrický diarylacetylen (Obrázek 32A), nesymetrický diarylacetylen lze připravit použitím arylacetylenů místo acetylenů (Obrázek 32B). Arylacetylen lze připravit ochráněním TMS skupiny z 2-arylethynyltrimethylsilanu, připraveném couplingem arylhalogenidu s trimethylsilylacetylenem.⁴²⁶



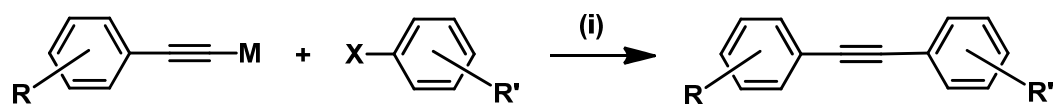
Obrázek 32

Obecně lze říci, že Sonogashirův coupling probíhá nejrychleji s aryljodidy, ale i arylchloridy lze za určitých podmínek použít.^{427,428} Dosud byla publikována celá řada modifikací Sonogashirova couplingu, například *in-situ* ochránění TMS skupiny z arylethynyltrimethylsilanu při přípravě symetrických difenylacetylenů,⁴²⁹ nebo *in-situ* ochránění arylacetylenů $\text{ArC}\equiv\text{CSiMe}_2\text{OH}$.⁴³⁰ Mori⁴³¹ a Stang⁴³² například použili diaryljodoniové soli při přípravě tolanových derivátů a Molander zase použil tetraalkynylhlinitany sodné⁴³³ a alkynyltrifluorboráty draselné.⁴³⁴

Další možnou přípravou diarylacetylenů je Stephensova-Castrova reakce, která využívá reakce acetylidu-měďného a arylhalogenidu v pyridinu. Stephens-Castrova reakce je první cross-couplingová reakce mezi sp^2 a sp uhlíkem publikovaná již v roce 1963.⁴³⁵ Vzhledem k možnosti využít snazší a efektivnější cross-couplingové reakce se Stephens-Castrova reakce v současné době už moc nepoužívá.^{436,437}

Negishiho⁴⁴³ a Stilleho^{438,439} couplings (Obrázek 33) jsou dalšími možnostmi přípravy difenylacetylenů. Využívají zinečnaté resp. cíničité soli acetylenů a jsou katalyzované palladiem a nebo niklem v případě Negishiho couplingu. Obecně nejsou tyto reakce moc

používané, i když v některých příkladech nacházejí své uplatnění,^{440,441} Stilleho coupling se využívá například při spojení organokovových halogenidů, které jsou většinou citlivé na přítomnost báze.⁴⁴² Negishiho coupling až na několik příkladů^{443,444,445} nachází jen malé uplatnění, vzhledem k vysoké citlivosti zinečnatých činidel vůči vlhkosti a přítomnosti vzduchu a také pro nezbytné použití vysokého přebytku organozinečnatého činidla.



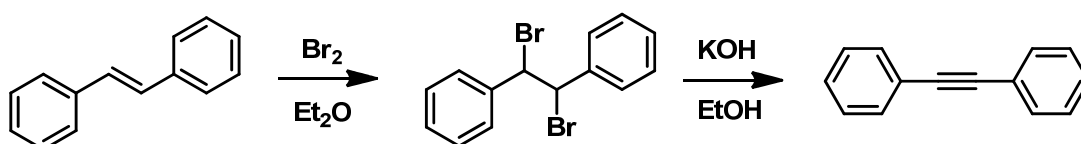
X = I, Br, TfO pro Stilleho coupling

M = Cu	(i) = py, reflux	Stephensova-Castrova reakce
M = ZnCl	(i) = Pd(PPh ₃) ₄ , THF	Negishiho coupling
M = SnR ₃	(i) = PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , THF	Stilleho coupling

Obrázek 33

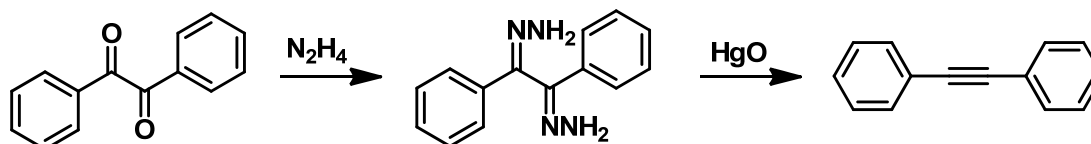
2.4.3.2 Eliminační reakce

Eliminační reakce patří mezi nejstarší metody přípravy difenylacetylenů a byla publikována Smithem a Hoehmem v roce 1941,⁴⁴⁶ kdy byl bromací stilbenu a následnou eliminací připraven difenylacetylen (Obrázek 34). V současné době nejsou příliš používané vzhledem k nižším výtěžkům a menší selektivitě.



Obrázek 34

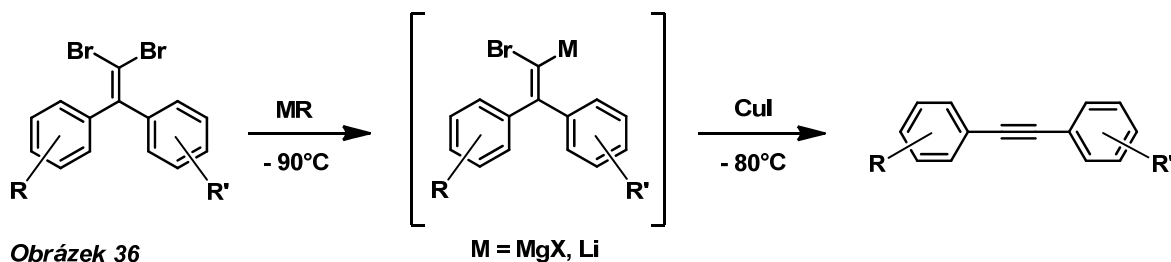
Další možností přípravy difenylacetylenů je eliminace dihydrazonového derivátu, připraveného benzoinovou kondenzací benzaldehydu přes benzoin a benzil (Obrázek 35).⁴⁴⁷



Obrázek 35

2.4.3.3 Přesmyky

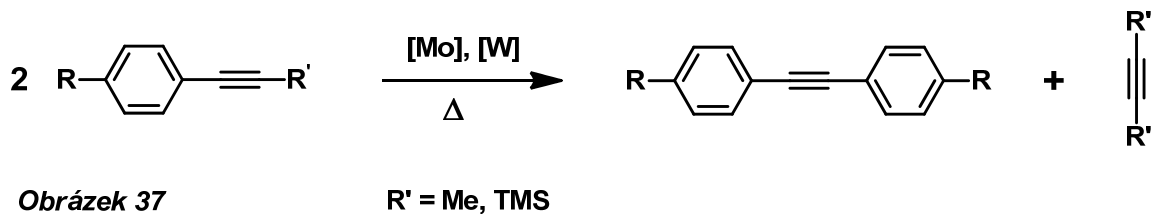
Přesmyky podobně jako eliminační reakce jsou spíše staršími a dnes již málo používanými metodami pro přípravu difenylacetylenů. Nejznámější je asi Fritsch-Buttenberg-Wiechellův přesmyk (FBW) 1,1-dihalo-2,2-diarylalkenů, který poskytuje tolany přes karbenoidní meziprodukt (Obrázek 36).^{448,449,450,451} Postupně byla publikována celá řada modifikací tohoto přesmyku.^{452,453}



Podobně byly připraveny symetricky i nesymetricky substituované difenylacetyleny z benzofenonových derivátů, které nejprve Wittigovou reakcí s diethyl-dichlormethylfosfonátem poskytly 1,1-dichlor-2,2-diarylalkeny a následným FBW přesmykem kýžený produkt.^{454,455}

2.4.3.4 Metatheze

Dalším způsobem přípravy difenylacetylenů jsou metatheze alkyňů katalyzované molybdenem nebo wolframem (Obrázek 37).^{456,457,458} Metatheze jsou na rozdíl od posledních dvou výše zmiňovaných metod výrazně modernější záležitostí, nicméně mají omezené použití, které je limitováno možnou substitucí výchozích alkyňů.



3. Cíle disertační práce

S ohledem na dlouhodobý zájem našeho pracoviště v oblasti molekulové elektroniky bylo cílem této disertační práce prozkoumat možnosti přípravy nových modulárních molekul a systémů odvozených od pyridinových, karboranových, bicyklo[2.2.2]oktanových a (η^4 -cyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl)kobaltových derivátů. Tento obecný cíl zahrnoval několik dílčích úkolů, při kterých bylo třeba vypracovat obecnou metodiku přípravy a separace takovýchto látek.

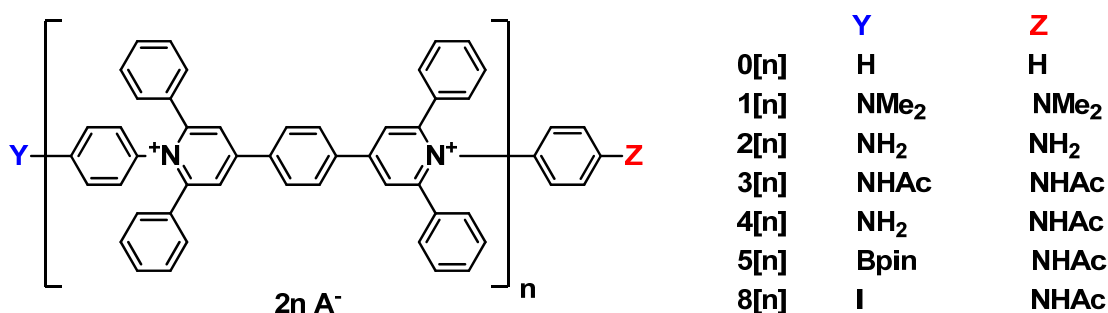
1. Vypracovat vhodnou metodu pro přípravu přesně definovaných pyridiniových oligomerů a připravit série těchto oligomerů zakončených různými funkčními skupinami pro další elektrochemické a spektroskopické studie těchto látek. Měly být nalezeny takové podmínky, aby bylo možné připravit pyridinové deriváty bez složité separace směsí oligomerů.
2. Nalézt jednoduchou metodu pro přípravu pyridinových oligomerů, které by byly na obou stranách zakončeny funkčními skupinami (alkylsulfanylová a acetylsulfanylová skupina) vykazujícími afinitu k povrchu kovů (zlata) pro další vodivostní, elektrochemické a spektroskopické studie těchto oligomerů po předchozím zakotvení mezi vodivé elektrody.
3. Připravit sérii „molekulových izolátorů“ na bázi derivátů bicyklo[2.2.2]oktanu, 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranu a 1,10-dikarba-*kloso*-dekaboranu, které by byly vhodně substituovány, aby se daly využít při další přípravě molekulárně elektronických prvků.
4. Vypracování metodiky přípravy derivátů (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl)kobaltových komplexů, kdy je třeba připravit nejpre vhodné deriváty difenylacetyleny, dále studovat optimální podmínky Rauschovy [2+2] cykloadice a následně separovat vznikuvší izomery produktů cykloadice.
5. Připravit sérii „molekulových diod“ (D-I-A molekul), ve kterých bude akceptorní část tvořená pyridiniovým oligomerem a donorní část tvořená (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl)kobaltovým komplexem vzájemně oddělena sérií „molekulových izolátorů“. S ohledem na složitost těchto molekul bude potřeba nalézt optimální metodu a podmínky pro vzájemné spojení těchto tří typově velice odlišných komponent.

6. Prostudovat možné využití čtvercově symetrických (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl)kobaltových komplexů pro konstrukci různých molekulových mříží, kde by tyto komplexy fungovaly jako čtvercové spojky, které by byly propojeny funkčními molekulami a mohly by fungovat například jako molekulové senzory.
7. Připravit samoskladné deriváty (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl)kobaltových komplexů, zejména s ohledem na možnou funkcionalizaci cyklopentadienylového kruhu, přičemž bude nezbytné prostudovat možnosti funkcionalizace tohoto kruhu.

4. Výsledky a diskuze

4.1 Pyridiniové oligomery

Pyridiniové oligomery jsou velice zajímavé elektronakceptorní sloučeniny. Jejich příprava a separace je však vzhledem k přítomnosti pyridinových kruhů v molekule značně komplikovaná. Dle předchozích zkušeností a po řadě pokusech o separaci směsí pyridiniových oligomerů⁴⁶² (sloupcová chromatografie, HPLC, GPC, extrakce, elektroforéza⁴⁵⁹) byla vypracována metoda, díky níž je možné cíleně připravit požadované pyridiniové oligomery. Tato metoda je založena na přípravě monofunkčních stavebních jednotek **4** resp. **6**.⁴⁶⁰ Obecná struktura některých pyridiniových oligomerů a jejich číslování je znázorněna na *Obrázku 38*.



Obrázek 38

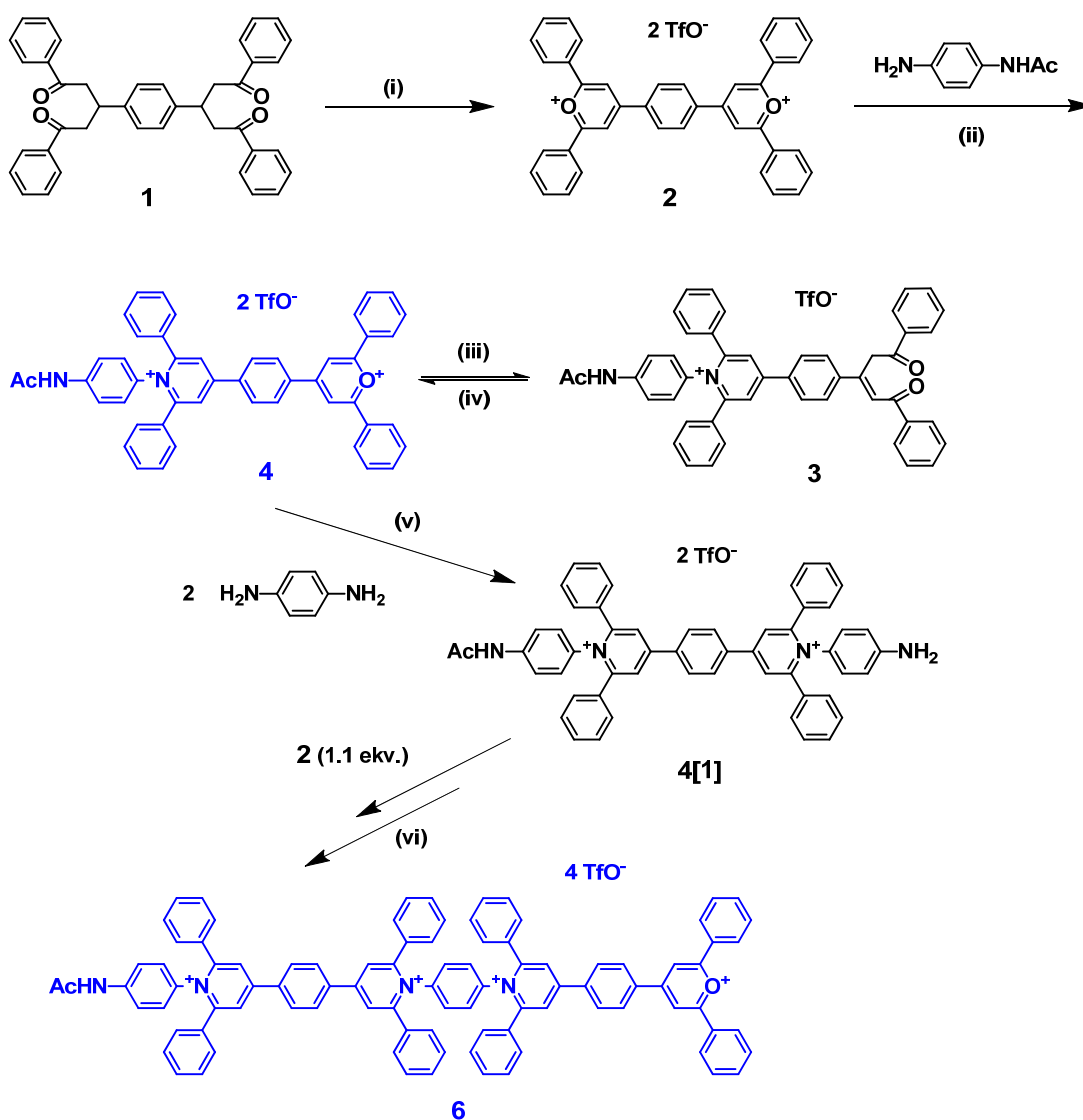
4.1.1 Příprava stavebních jednotek

Jedna ze základních sloučenin pro syntézu pyridiniových oligomerů je bispyryliová sůl **2**,⁴⁶¹ jako nejlepší syntetickou cestou se ukázala být intramolekulární cyklizace chalkonu **1**, který byl připraven aldolovou kondenzací a následnou Michaelovou adicí tereftaldehydu s acetofenonem.⁴⁶² Pro intramolekulární cyklizaci chalkonu byl použit trifenylmethylový karbokation. Bispyryliová sůl **2** pak následnou reakcí s ekvivalentem *p*-aminoacetanilidu poskytne statistickou směs tří produktů a to požadovaného produktu „pyrylium-pyridinia“ **4**, dále výchozí bispyryliovou sůl **2** a symetrický pyridiniový monomer **3**[**1**]. Tato směs je díky nestabilitě pyryliového kruhu a přítomnosti dalšího kladného náboje na pyridinové jednotce chromatograficky nedělitelná, proto byla surová směs podrobena hydrolytickému otevření pyryliového kruhu, čímž vznikla směs „pyrylium-diketonu“ **3**, chalkonu **1** a monomer **3**[**1**]. Tato směs tří látek byla chromatograficky rozdělena a následnou cyklizací „pyrylium-

diketonu“ **3** byla připravena základní stavební jednotka **4**, klíčová pro následnou přípravu oligomerů. Podobně byla připravena i delší stavební jednotka „pyrylium-pyridinium“ **6**, jejíž syntéza vycházela z látky **4**, která sledem analogických reakcí přes nesymetrický monomer **4[1]** a „pyrylium diketon“ **5** poskytla ve čtyřech krocích kýžený produkt **6**, jak je uvedeno na *Obrázku 39*.

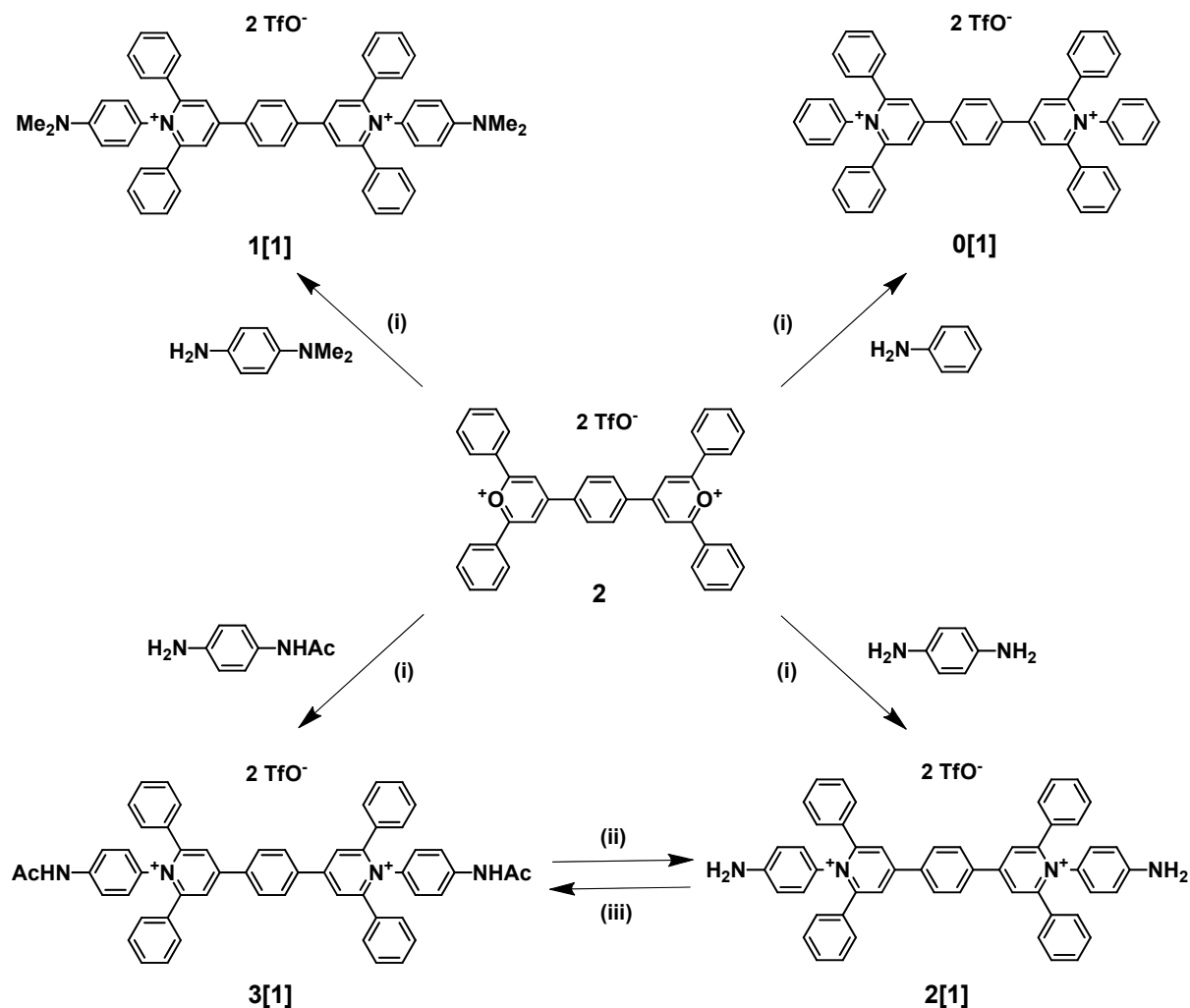
Reakcí bispyrylové soli **2**, případně „pyrylium-pyridinia“ **4** s *para* substituovanými arylaminy byly připraveny symetricky resp. nesymetricky substituované monomerní jednotky **2[1]** a **3[1]**, resp. **4[1]**, jak je ukázáno na *Obrázku 39* a *40*. Dále byly připraveny monomery zakončené *N,N*-dimethylamino skupinou **1[1]** a bez koncové skupiny **0[1]** pro další fyzikálně-chemické studie.^{489,460}

Obrázek 39



(i) TrOH, TfOH, Ac₂O, 97 % (ii) DMF, 60 °C, 12 h; (iii) AcONa, MeCN, H₂O, I.t., 4 h, 41 % (po 2 krocích a chromatografii); (iv), TfOH, Ac₂O, CHCl₃, I.t., 6 h, 89 %; (v) DMF, 60°C, 3 h, pak benzen, 120 °C, ~12 h, 89 %; (vi) stejné jako (ii)-(iv), 40 %.

Obrázek 40

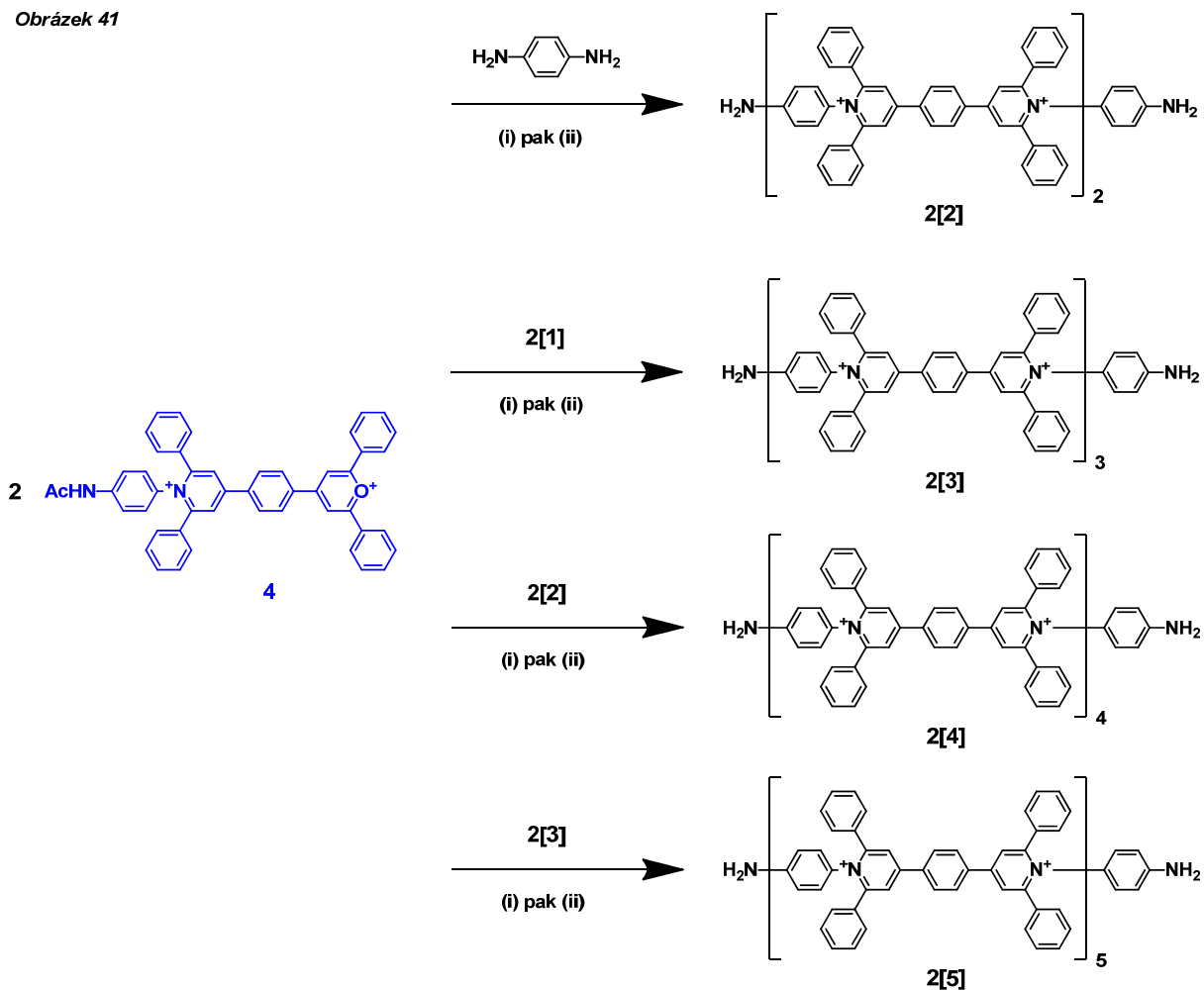


(i) DMF, 60 °C, 3 h, pak benzen, 120 °C, ~12 h, 89-92 %;
 (ii) TfOH, MeOH, H₂O, reflux, 5 h, 98 %; (iii), AcCl, py, 60 °C, 6 h, 84 %;

4.1.2 Příprava série pyridiniových oligomerů

Přesně definované oligomery **3[n]** ($n = 1-5$), zakončené acetamino skupinou, byly připraveny reakcí „pyrylium-pyridinia“ **4** s amino skupinou *p*-fenylendiaminu, resp. monomeru **2[1]** nebo oligomerů **2[n]**. Takto připravené oligomery **3[n]** mohou být dále kyselé hydrolyzovány na oligomery **2[n]**, zakončené na obou koncích volnou amino skupinou, čímž získáme opět bifunkční jednotky vhodné pro přípravu vyšších oligomerů, jak je uvedeno na *Obrázku 41*.

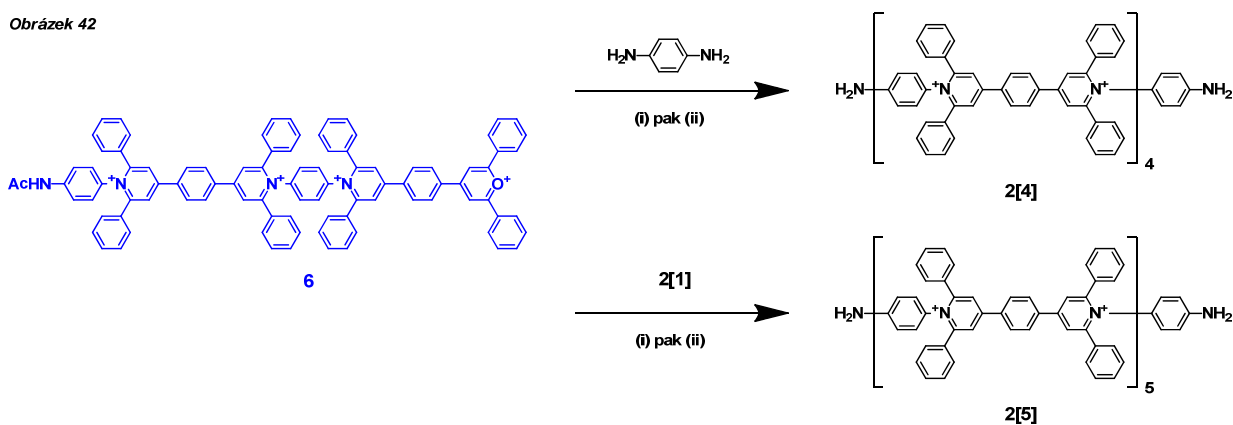
Obrázek 41



(i) DMF, benzen, 120 °C, 12-36 h, > 81 %; (ii) TfOH, MeOH, H₂O, reflux, 24-36 h, > 90 %

Pro rychlejší prodloužení řetězce o čtyři monomerní jednotky bylo použito delší „pyrylium-pyridinium“ 6, jak je znázorněno na *Obrázku 42*.

Obrázek 42



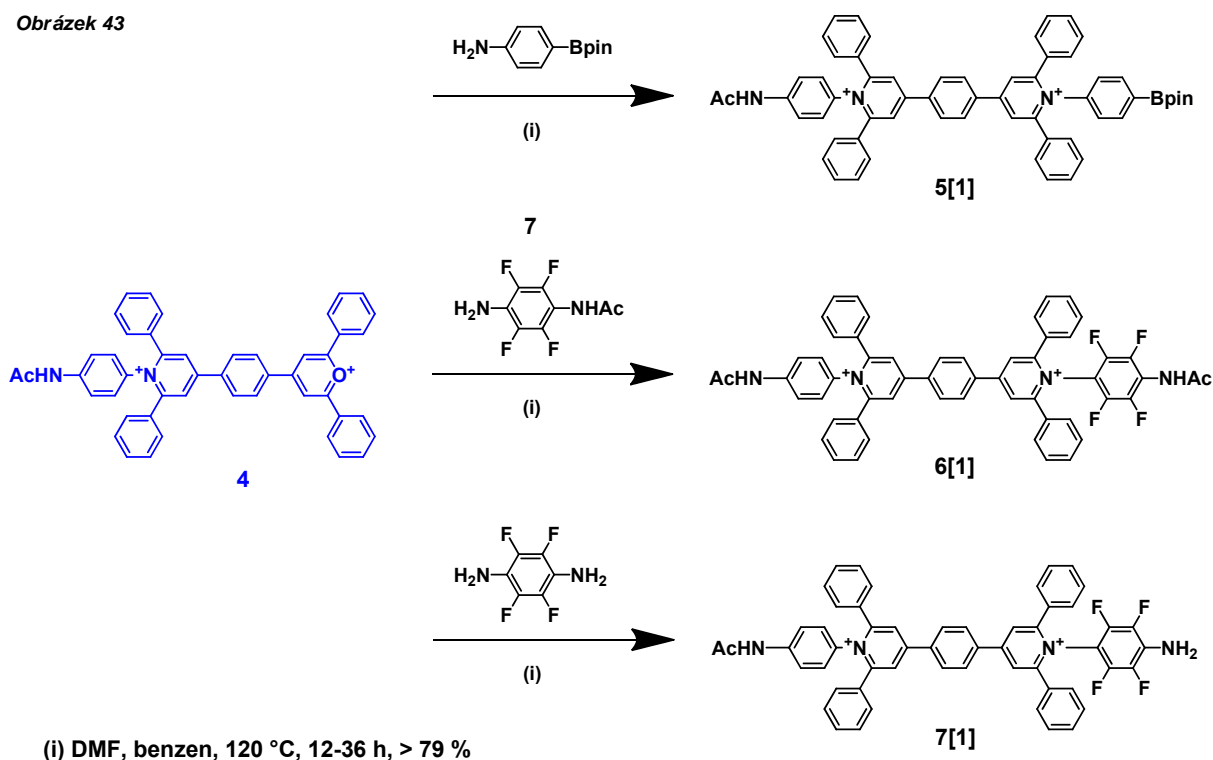
(i) DMF, benzen, 120 °C, 24-36 h, >78 %; (ii) TfOH, MeOH, H₂O, reflux, 24-36 h, >90 %

Takto připravené elektronakceptorní pyridiniové oligomery jsou dále studovány za účelem pochopení elektronového přenosu v těchto redox aktivních molekulových vodičích.

4.1.3 Příprava nesymetricky substituovaných monomerů

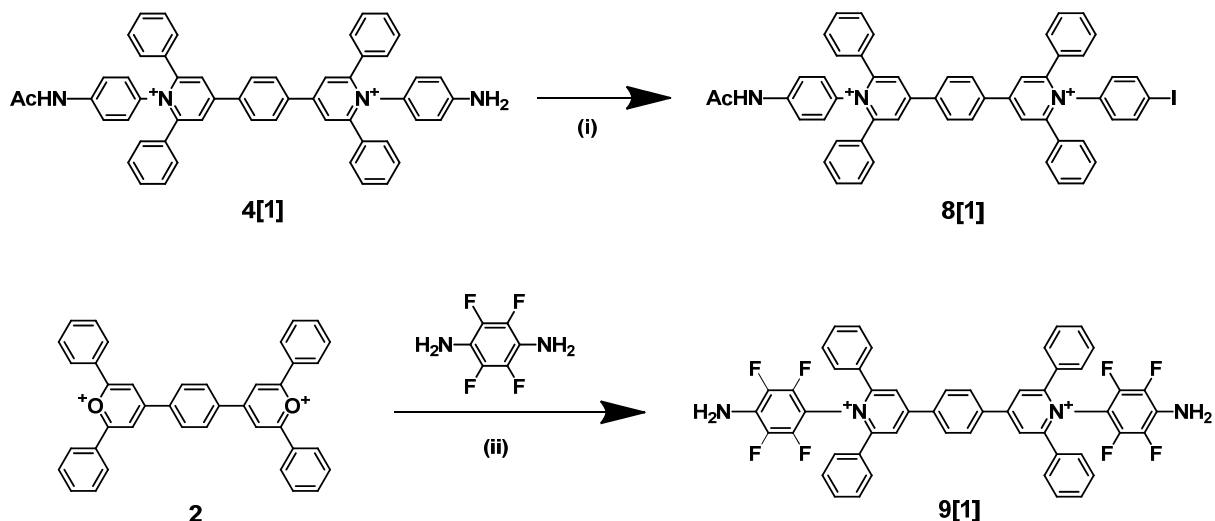
Monofunkční „pyrylium-pyridiniová“ jednotka **4** poskytuje reakci se substituovanými aniliny celou řadu derivátů **5-7[1]** (Obrázek 43), které byly využity pro fyzikálně-chemické studie, elektrochemická měření nebo dále sloužily k připojení k dalším jednotkám například pomocí Suzukiho couplingu **5[1]**. 4-Amino-2,3,5,6-tetrafluoracetanilid **7** byl připraven acetylací 2,3,5,6-tetrafluor-1,4-fenylendiaminu, připraveného ve třech krocích z 2,3,4,5,6-pentafluornitrobenzenu.⁴⁹⁴

Obrázek 43



Nesymetricky acetylovaný monomer **4[1]** podléhá také diazotaci a následnou reakcí s KI poskytne jodo substituovaný monomer **8[1]**, který je vhodný pro další reakce pomocí Suzukiho couplingu, jak bude uvedeno dále. Reakcí bispyryliové soli **2** s nadbytkem 2,3,5,6-tetrafluor-1,4-fenylendiaminu byl připraven symetrický oktafluorovaný monomer **9[1]** (Obrázek 44).

Obrázek 44



(i) a) NaNO₂, HCl, 0 °C; b) KI, 2 h, 88 %; (ii) DMF, 80 °C, 34 h, 91 %

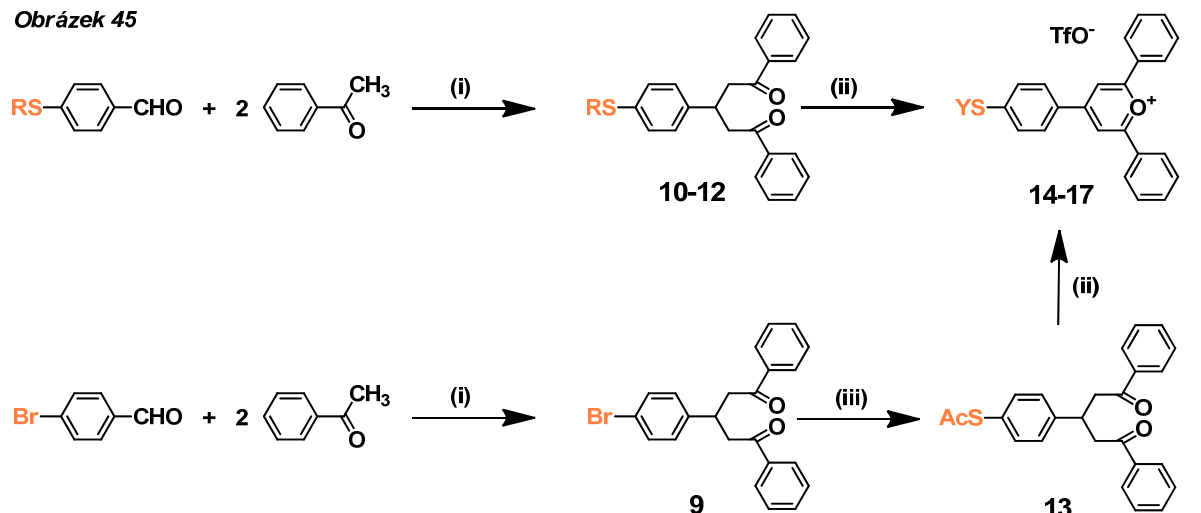
4.2 Pyridiniové oligomery pro vodivostní měření

Vzhledem k elektronakceptorním vlastnostem těchto oligomerů a pro studium vodivosti těchto molekul v závislosti na délce řetězce byla připravena série oligomerů zakončených alkylsulfanylovými resp. acetylsulfanylovými skupinami, které je možné připojit ke zlatým elektrodám a sledovat přenos náboje oligomerem pomocí metod „break-junction“, případně pomocí AFM a STM metod.

4.2.1 Příprava pyryliových solí

Substituované pyryliové soli **14-17** byly připraveny cyklizací příslušného chalkonu **10-13**, který byl připraven stejným sledem reakcí jako chalkon **1**, a to z příslušného *p*-substituovaného benzaldehydu a acetofenonu (Obrázek 45). 4-(Ethylsulfanyl)benzaldehyd **8** byl připraven nukleofilní substitucí z 4-chlorbenzaldehydu. V případě přípravy chalkonu **13**, substituovaného acetylsulfanylovou skupinou, byla tato skupina zavedena na příslušný chalkon **9** nukleofilní substitucí bromu pomocí thioacetátu draselného v mikrovlnném reaktoru. Vzhledem k reaktivitě acetylsulfanylové skupiny, snadné hydrolýze, se tato reakční cesta ukázala být jediná možná pro zavedení této skupiny na pyryliovou sůl **17**.

Obrázek 45

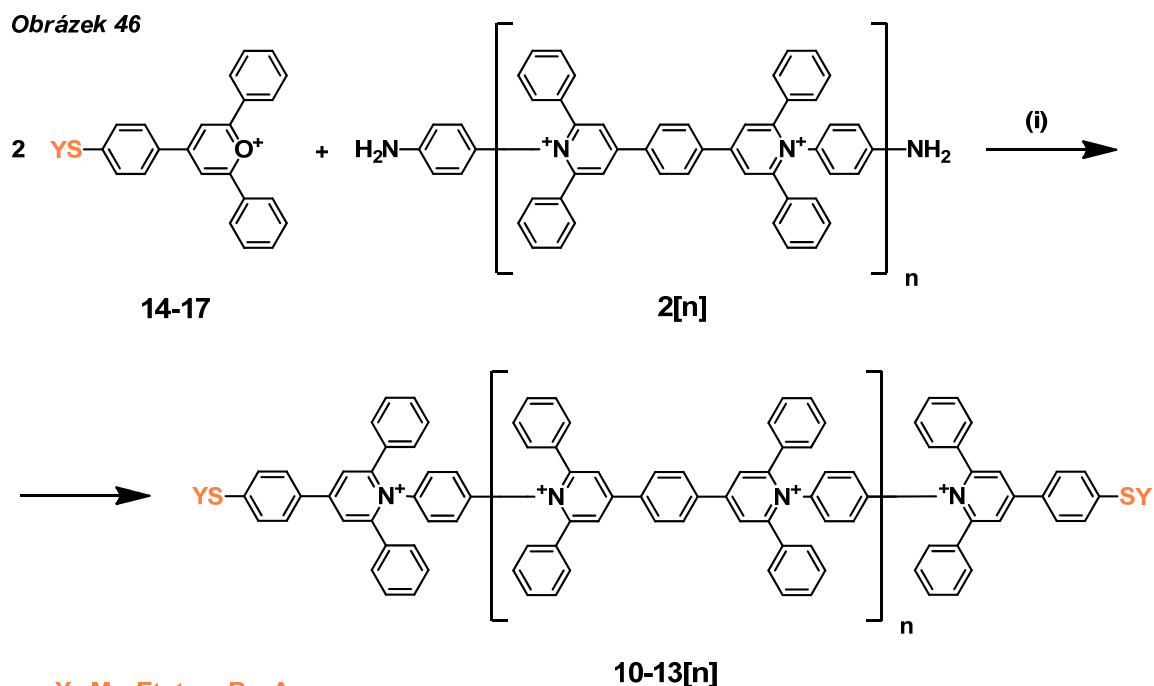


(i) EtOH, KOH, 60-80 °C, 6-8 h, 71-82 %; (ii) TfOH, Ac₂O, TrOH, 0 °C - l.t., 6 h, 71-90 %; (iii) KSAc, Pd₂(dba)₃, Xantphos, Hunigova base, dioxan, KOH, MW, 160 °C, 30 min., 79 %.

R= Me, Et, *terc*-Bu
Y= Me, Et, *terc*-Bu, Ac

4.2.2 Příprava oligomerů

Pyridiniové oligomery **10-13[n]** zakončené alkylsulfanylovými resp. acetylsulfanylovými skupinami byly připraveny reakcí příslušné pyryliové soli **14-17** s *p*-fenylendiaminem, resp. monomerem **2[1]** nebo oligomery **2[n]** zakončenými na obou koncích amino skupinou (Obrázek 46).



Y= Me, Et, *terc*-Bu, Ac

n=0-5

(i) DMF, Toluén, 120 °C, 24 h, >65 %

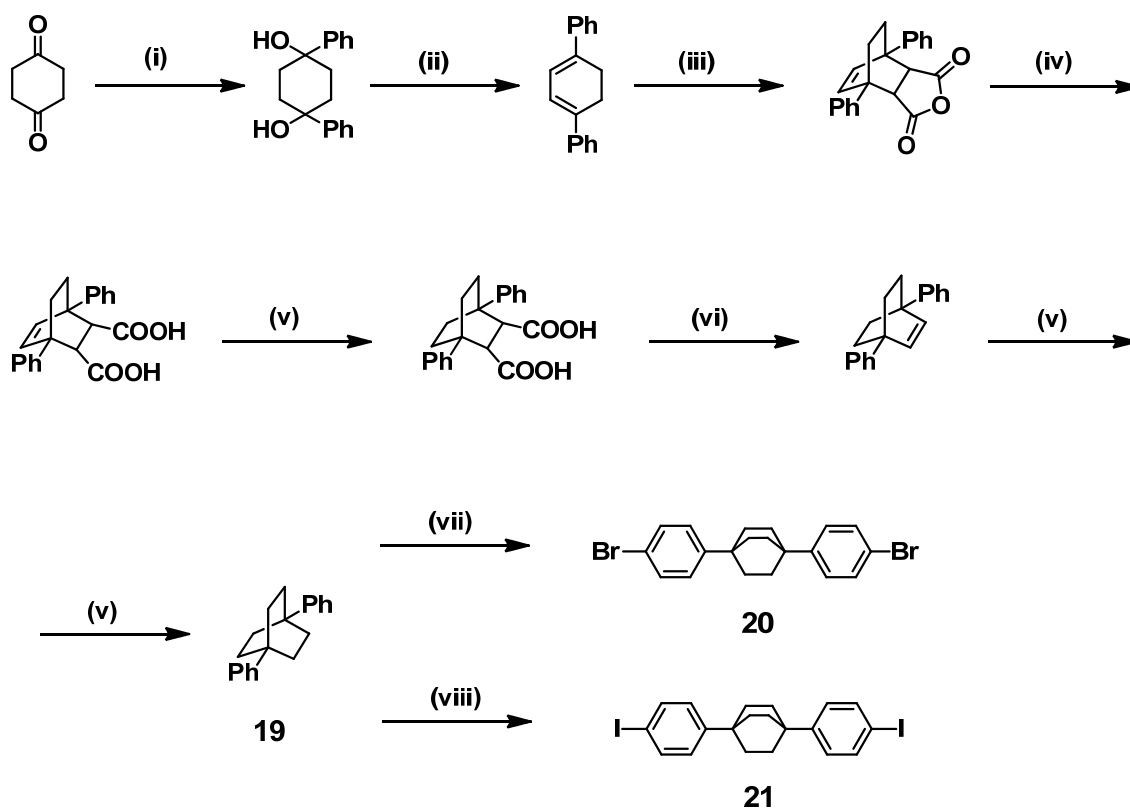
Oligomery zakončené acetylsulfanylovou skupinou **13[n]** jsou dostupné, ať již reakcí příslušné pyryliové soli **17**, zakončené SAc skupinou, s oligomery **2[n]** nebo také *in-situ* ochráněním *tert*-butylsulfanylové skupiny z **12[0]** pomocí BBr₃ a následnou acetylací acetylchloridem. Tato metoda je vzhledem k špatné rozpustnosti vyšších *tert*-butylsulfanylových oligomerů **12[n]** v toluenu, DCM a dalších rozpouštědlech odolných vůči BBr₃, použitelná pouze pro přípravu nejkratší jednotky **13[0]**.

4.3 Molekulové izolátory

4.3.1 Příprava bicyklo[2.2.2]oktanových derivátů

1,4-Difenylobicyklo[2.2.2]oktan **19**, jakožto základní stavební jednotka, byl připraven metodou podle Detzera⁴⁶³, která oproti dalším pracem⁴⁶⁴ poskytuje výtěžek sedmikrokové syntézy kolem 13 %. Tato sedmikroková syntéza⁴⁶⁵ vychází z cyklohexan-1,4-dionu, který v prvním kroku reaguje s fenyllithiem v etheru. Vzhledem ke špatné rozpustnosti cyklohexan-1,4-dionu v Et₂O je nutné reakci s fenyllithiem provádět s pomocí extraktoru, do kterého se umístí cyklohexan-1,4-dion. Následovala eliminace vzniklé směsi izomerů *cis* a *trans* diolu poskytující směs převážně 1,3- ale i 1,4- dienu a terfenylu. Následnou Diels-Alderovou reakcí s maleinanhydridem a otevřením anhydridového kruhu byla připravena dikarboxylová kyselina, která tlakovou hydrogenací dvojně vazby a následnou oxidativní dekarboxylací pomocí PbO₂ poskytla 1,4-difenylobicyklo[2.2.2]okten. Opětovnou tlakovou hydrogenací byl získán kýžený 1,4-difenylobicyklo[2.2.2]oktan **19**, který byl následně bromován resp. jodován do *para* poloh. Bylo vyzkoušeno několik činidel (I₂/TfOAg; Tl(CF₃COO)₃/KI), avšak nejlepšího výtěžku a selektivity 4,4'-dijodovaného derivátu bylo dosaženo jodací jodem v přítomnosti K₂S₂O₈ a AcOH. Takto byl získán kýžený 4,4'-dijodovaný produkt **21** v 72 % výtěžku. Bromace do *para* polohy probíhala nejlépe použitím bromu v přítomnosti AgOTf, čímž byl získán 4,4'-dibromovaný produkt **20** v 88 % výtěžku (Obrázek 47).

Obrázek 47



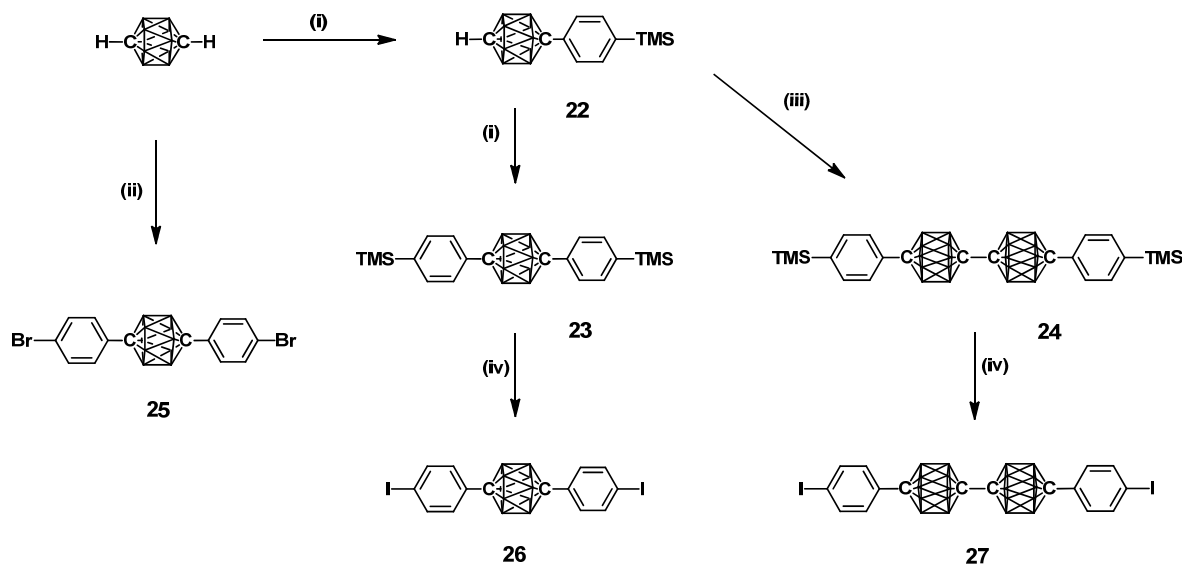
(i) a) PhLi, Et₂O, b) H⁺, 72 %; (ii) HBr, 81 %; (iii) maleinanhidrid, mesitylen, 64 %; (iv) KOH, H₂O, 88 %; (v) H₂, Pd/C, 86 %, 92 %; (vi) Pb(OAc)₄, DMSO, py, 51 %; (vii) Br₂, AgOTf, 88 %; (viii) I₂, K₂S₂O₈, AcOH, H₂SO₄, 72 %.

4.3.2 Příprava 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranových jednotek

Deriváty 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranu **25-27** byly připraveny analogickou metodou dle Zakharkina⁴⁶⁶ a Wadea,⁴⁶⁷ vycházející ze snadné lithiace 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranu, který lze pomocí silné báze (v našem případě *n*-BuLi) selektivně deprotonovat (Obrázek 48). Takto vzniklý monolithiovaný derivát Li-CB₁₀H₁₀C-H lze snadno transmetalovat na organoměďnou sloučeninu, reakcí s CuCl, která se vyznačuje vysokou stabilitou jak vůči další možné oligomerizaci, tak i vůči další možné protonaci s druhým kyselým protonem karboranového derivátu. Použitím přebytku *n*-BuLi lze připravit dilithiovaný derivát, který však podléhá dalším nežádoucím oligomerizacím a polymerizacím.⁴⁶⁸ Takto připravená organoměďná sloučenina snadno reaguje s 1-jod-4-trimethylsilylbenzenem **18** čímž vznikne monoaryl karboranový derivát **22**, který stejným sledem reakcí poskytne diarylovaný derivát **23**. Oxidativním spojením derivátu **22**, analogicky Glaserově reakci terminálních acetylenů, pomocí CuCl₂ byl připraven dimer **24**.^{469,470,471,472} Následnou substitucí TMS skupiny jodem pomocí ICl byly ve vysokých

výtěžcích připraveny 4-jodfenylové deriváty monomeru **26** a dimeru 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranu **27** v celkových výtěžcích 38 %. Reakcí 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranu s nadbytkem *n*-BuLi, následnou transmetalací s CuCl, reakcí s 1-brom-4-jodbenzenem a následnou sublimací byl izolován 4-bromfenylový derivát monomeru **25** ve 35 % výtěžku, ze směsi produktů (monoarylovaný a diarylovaný derivát, oligomery 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranu).

Obrázek 48

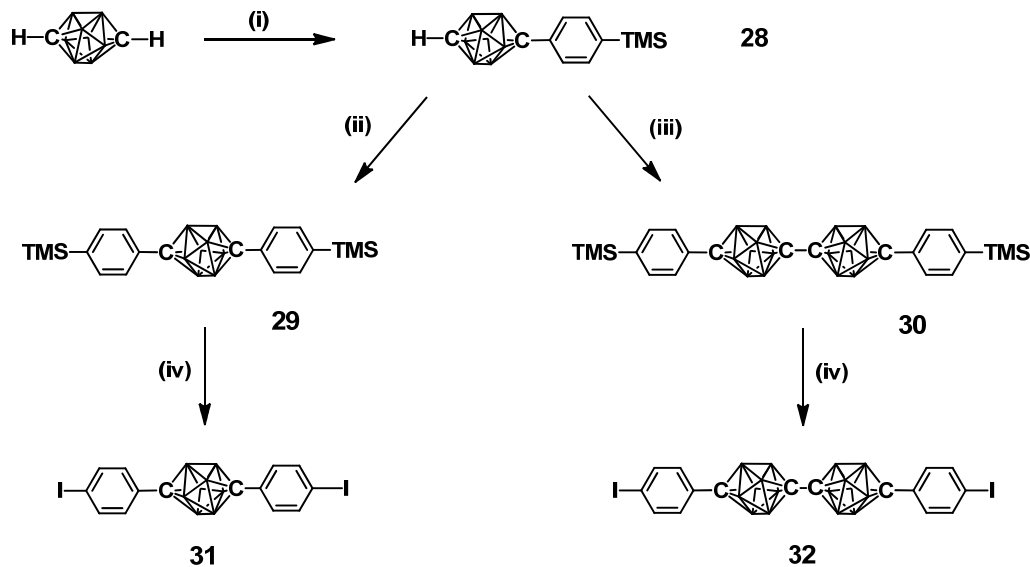


(i) a) *n*-BuLi (1.1 ekv.), DME; b) CuCl, py; c) 1-jod-4-trimethylsilylbenzen (**18**), 60 % (65 %); (ii) a) *n*-BuLi (2.1 ekv.), DME; b) CuCl, py; c) 1-brom-4-jodbenzen, 43 %; (iii) a) *tert*-BuLi, Et₂O; b) CuCl₂, 67 %; (iv) ICl, DCM, 97 % (95 %)

4.3.3 Příprava 1,10-dikarba-*kloso*-dekaboranových jednotek

Deriváty 1,10-dikarba-*kloso*-dekaboranu **31-32** byly připraveny stejným sledem reakcí jako deriváty 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranu **26-27** s jediným rozdílem, že pro reakci organoměďné sloučeniny s 1-jod-4-trimethylsilylbenzenem **18** je nutné použít ještě katalyzátor PdCl₂(PPh₃)₄ místo pyridinu, tento katalyzátor pravděpodobně funguje jako zdroj PPh₃ ligandu.^{473,474} Takto byly připraveny 4-jodfenylové deriváty monomeru **31** a dimeru 1,10-dikarba-*kloso*-dekaboranu **32** v celkových výtěžcích 38 % resp. 41 % (Obrázek 49).

Obrázek 49



(i) a) $n\text{-BuLi}$, THF; b) CuCl ; c) 1-jod-4-trimethylsilylbenzen (18), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 55 %; (ii) a) $n\text{-BuLi}$, DME; b) py, CuCl ; c) 1-jod-4-trimethylsilylbenzen (18), 71 %; (iii) a) $tert\text{-BuLi}$, Et_2O ; b) CuCl_2 , 81 %; (iv) ICl, DCM, 98 % (92 %)

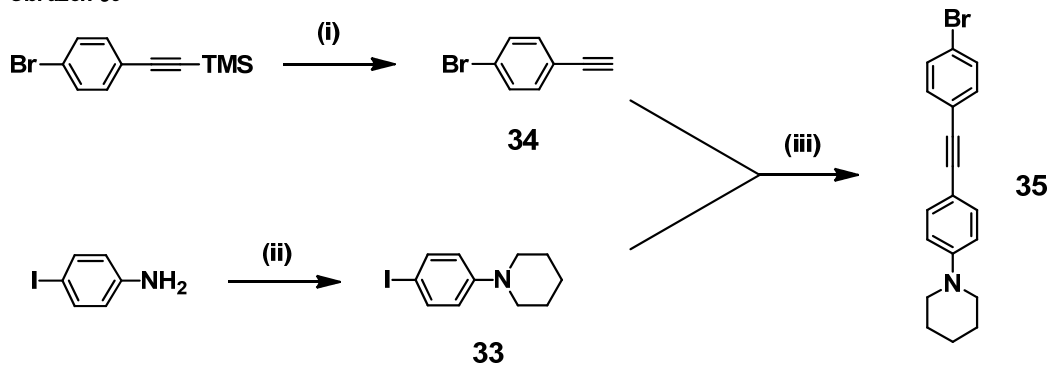
4.4 Molekulové diody

Za účelem studia monomolekulových diod byla navržena a připravena série látek, které se skládaly z pyridiniového monomeru (akceptorní část) a $(\eta^4\text{-tetraarylcyklobutadien})(\eta^5\text{-cyklopentadienyl})$ kobaltového komplexu (donorní část), které byly vzájemně odděleny různými molekulovými izolátory. Kobaltové komplexy jsou zakončeny *tert*-butylovou skupinou pro zvýšení rozpustnosti a dále mají jako laterální substituenty piperidinové jednotky, které zvyšují stabilitu oxidované formy tohoto komplexu.

4.4.1 Příprava $(\eta^4\text{-tetraarylcyklobutadien})(\eta^5\text{-cyklopentadienyl})$ kobaltových komplexů jakožto elektronového donoru

Nesymetricky substituovaný tolanový derivát **35**, výchozí látka pro [2+2] cykloadici, byl připraven ve třech reakčních krocích z komerčně dostupného *p*-jodanilinu a (4-bromfenylethynyl)trimethylsilanu (Obrázek 50). (4-Bromfenylethynyl)trimethylsilan po odchránění TMS skupiny, za standardních podmínek, poskytl v kvantitativním výtěžku těkavý 1-brom-4-ethynylbenzen **34**. Z *p*-jodanilinu byl připraven reakcí s 1,6-dibromhexanem v bazickém prostředí za podmínek PTC příslušný *N*-(4-jodfenyl)-piperidin **33** ve výtěžku 79 %. Tyto sloučeniny byly spojeny pomocí Sonogashirova couplingu,⁴²² tím byl připraven kýžený 1-{4-[(4-bromfenyl)ethynyl]fenyl}piperidin **35** ve výtěžku 90 %.

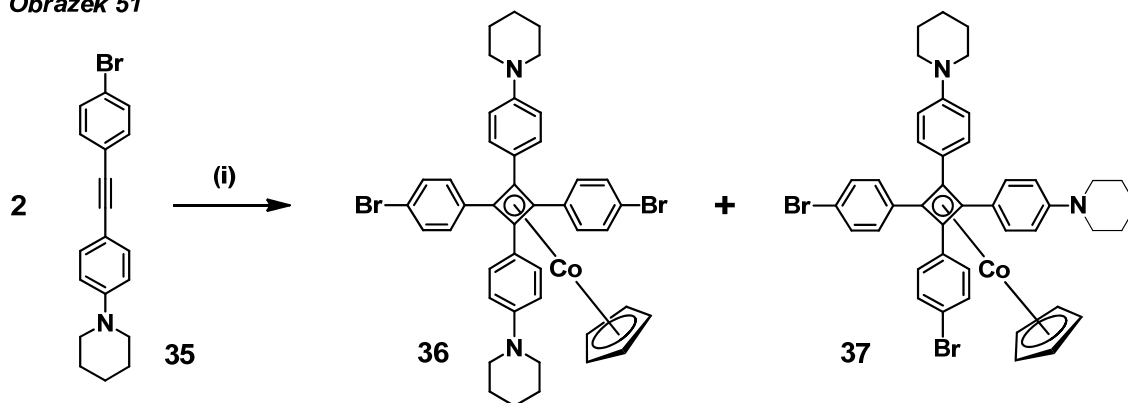
Obrázek 50



(i) K_2CO_3 , MeOH, 99 %; (ii) 1,6-dibromhexan, K_2CO_3 , TBAI, toluen, H_2O , 79 %;
 (iii) CuI, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, Et_3N , 90 %;

Takto připravený tolanový derivát **35** byl podroben termické Raushově [2+2] cykloadici^{358,350} s $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ při teplotě 140 °C v suchém *o*-xylenu. Vzniklá směs polohových 1,3- a 1,2- izomerů **36** a **37** byla následně dělena sloupcovou chromatografií. Preferovaný 1,3- izomer **36** byl pak izolován ve 45 % výtěžku, zatímco 1,2-izomer **37** v 11 % výtěžku (Obrázek 51). Byl také studován vliv rozpouštědel (dekan, *o*- a *p*-xylen, dekalín) a teploty (130-170 °C) na zastoupení produktů, ale nebyl zaznamenán výrazný vliv na složení vznikající směsi. Optimální podmínky pro tuto cyklizaci jsou teplota 140-150 °C a jako rozpouštědlo *o*-xylen.

Obrázek 51

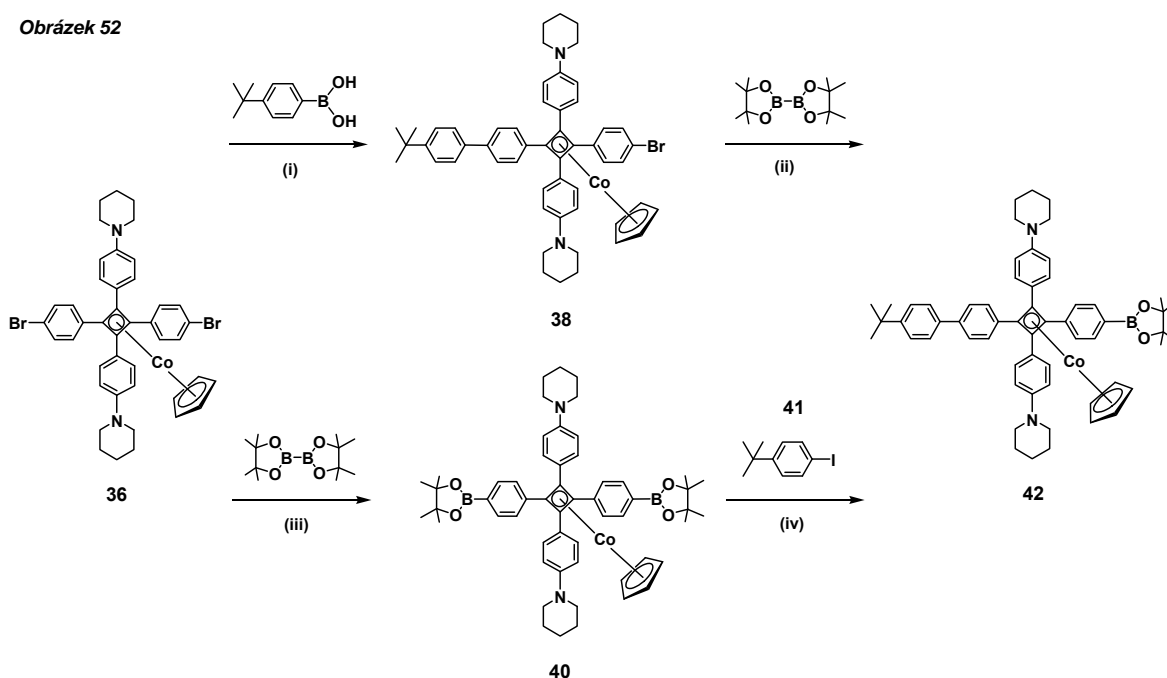


(i) $\text{CoCp}(\text{CO})_2$, *o*-xylen, 140 °C, 45 % resp. 11 %

Pro přípravu kýženého komplexu **42** se nabízejí dvě reakční cesty, první metoda vychází nejprve ze Suzukiho couplingu⁴⁷⁵ komplexu **36** s 4-(*tert*-butyl)fenylboronovou kyselinou za katalýzy $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ v toluenu. Tato reakce vzhledem ke špatné rozpustnosti výchozího symetrického komplexu musí být prováděna pouze v toluenu a poskytuje směs produktů, kdy mimo požadovaného komplexu ve výtěžku 71 %, vzniká také produkt dvojnásobné substituce na obou stranách **39** ve výtěžku 11 % a výchozí komplex **36**.

Jednotlivé produkty byly separovány opakovanou sloupcovou chromatografií na silikagelu. Následnou Miyauraovou borylací vznikne kýžený produkt **42** v 86 % (Obrázek 52, celkový výtěžek 61 %). Druhou možností pro přípravu komplexu je opačný sled reakcí a to nejprve Miyauraova borylace, která poskytne komplex **40** ve výtěžku 87 % a následným Suzukiho couplingem s 4-*tert*-butyl-1-jodbenzenem **41**, připraveným jodací *tert*-butylbenzenu, vznikne směs produktů, přičemž požadovaný komplex **42** vznikne ve 43 %. Druhá reakční cesta pro přípravu komplexu **42** není tak výhodná (celkový výtěžek 37 %), jelikož Suzukiho coupling poskytuje mimo požadovaného produktu **42** a produktu dvojnásobné substituce **39** také značné množství produktu reductivní eliminace a řadu dalších oligomerizačních a rozkladných produktů.

Obrázek 52



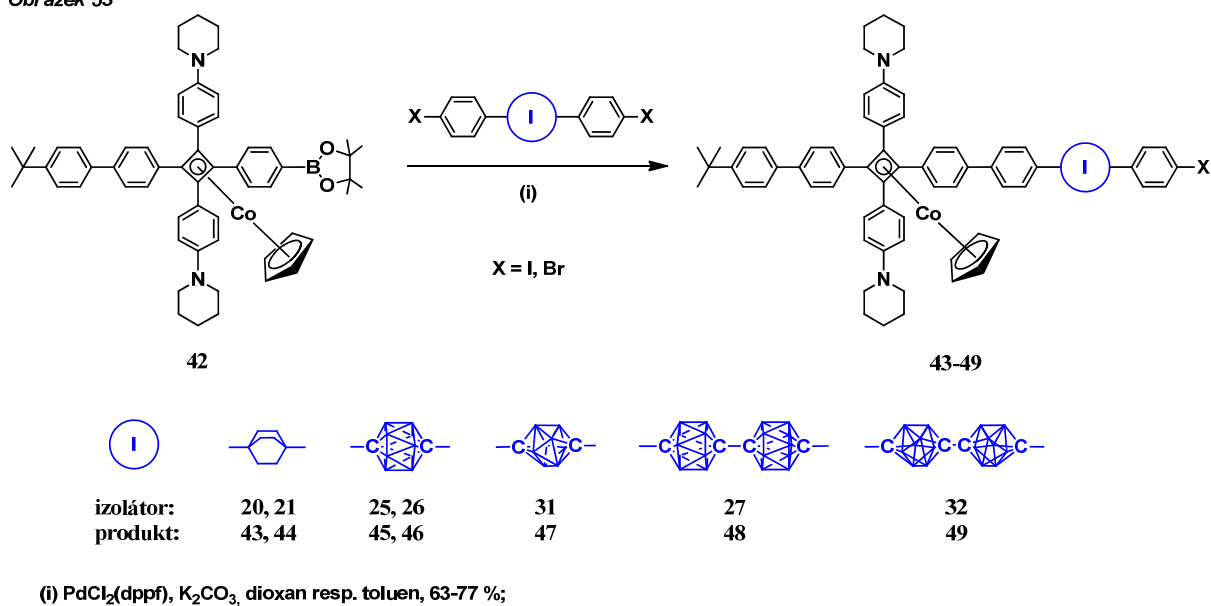
(i) PdCl₂(dppf), K₂CO₃, toluen, 71 %; (ii) PdCl₂(dppf), KOAc, dioxan, 86 %; (iii) PdCl₂(dppf), KOAc, dioxan, 87 %; (iv) PdCl₂(dppf), K₂CO₃, dioxan, 43 %

4.4.2 Připojení molekulových izolátorů

Komplex **42**, zakončený pinacol-boronátem, byl následně spojen pomocí Suzukiho couplingu se sérií molekulových izolátorů (**20-21**, **25-27** a **31-32**). Pro Suzukiho coupling byla vyzkoušena celá řada palladiových katalyzátorů (Pd(PPh₃)₄, PdCl₂(PPh₃)₂, PdCl₂(dppf), Pd(OAc)₂, Pd černě), bazí (Na₂CO₃, K₂CO₃, Cs₂CO₃, KF, K₃PO₄) a rozpouštědel (toluen, dioxan, DMF), nicméně vzhledem k přítomnosti piperidinového kruhu a ne moc velké stabilitě kobaltového komplexu v bazickém prostředí, bylo nalezeno, že nejlepší podmínky pro Suzukiho coupling jsou PdCl₂(dppf) (5-10 %) jako katalyzátoru a K₂CO₃ (5 ekv.) jako

báze. Reakce se optimálně provádí při teplotě 75-85°C. Při vyšších teplotách dochází ke vzniku nežádoucích produktů (dvojnásobného couplingu, reduktivní eliminace nebo oligomerizace). Stejně tak je doporučeno použít standardního zahřívání, při použití mikrovlnného ohřevu v mikrovlnném systému byla pozorována vždy směs produktů, která při stejné teplotě i při použití přebytku molekulového izolátoru obsahovala více nežádoucích produktů (dvojnásobného couplingu, atd.). Vzhledem k omezené rozpustnosti některých molekulových izolátorů v organických rozpouštědlech, byl jako rozpouštědlo použit dioxan nebo toluen. Pokud se použije přebytek molekulového izolátoru (3 ekv.), tak se prakticky vyloučí možnost dvojnásobného couplingu na molekulový izolátor a vznikne téměř čistý produkt. Při hledání optimálních podmínek pro Suzukiho coupling byla vyzkoušena reaktivita komplexu **42** s molekulovými izolátory zakončenými jak 4-jodfenylovou (**21**, **26-27** a **31-32**) tak i 4-bromfenylovou skupinou (**20**, **25**), nicméně rozdíly v reaktivitě a výtěžku reakce byly zanedbatelné (*Obrázek 53*).

Obrázek 53

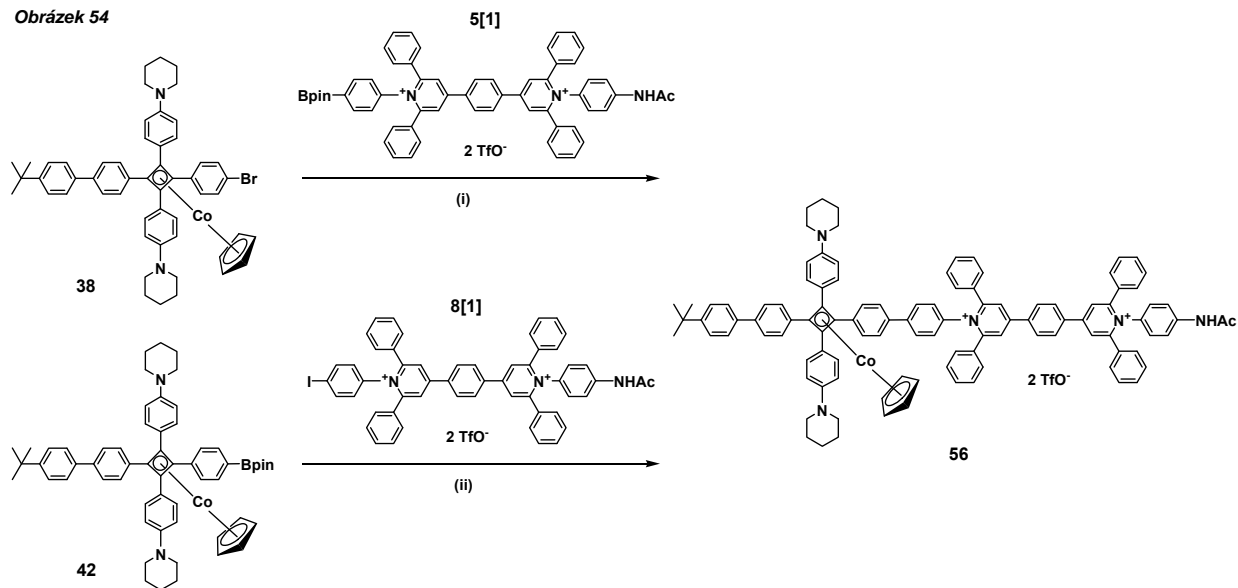


4.4.3 Připojení molekulového akceptoru

Pro přípravu jednoduchého komplexu **56**, kdy bylo nutné spojit molekulový akceptor **5[1]** resp. **8[1]** s komplexem **38** resp. **42**, byly vyzkoušeny dvě možné reakční cesty, jak je uvedeno na *Obrázku 54*. Suzukiho coupling Co-komplexů **38** resp. **42** s pyridiniovými monomery zakončenými jak pinakol-boronátem **5[1]** tak jodem **8[1]**, vede však ke kýženému produktu **56** v nízkých výtěžcích kolem 30 %, což je dáno nízkou reaktivitou pyridiniových

monomerů, jejich relativně špatnou rozpustností, nestabilitou pyridiniového kruhu v bazickém prostředí a špatnou separací vzniklého produktu.

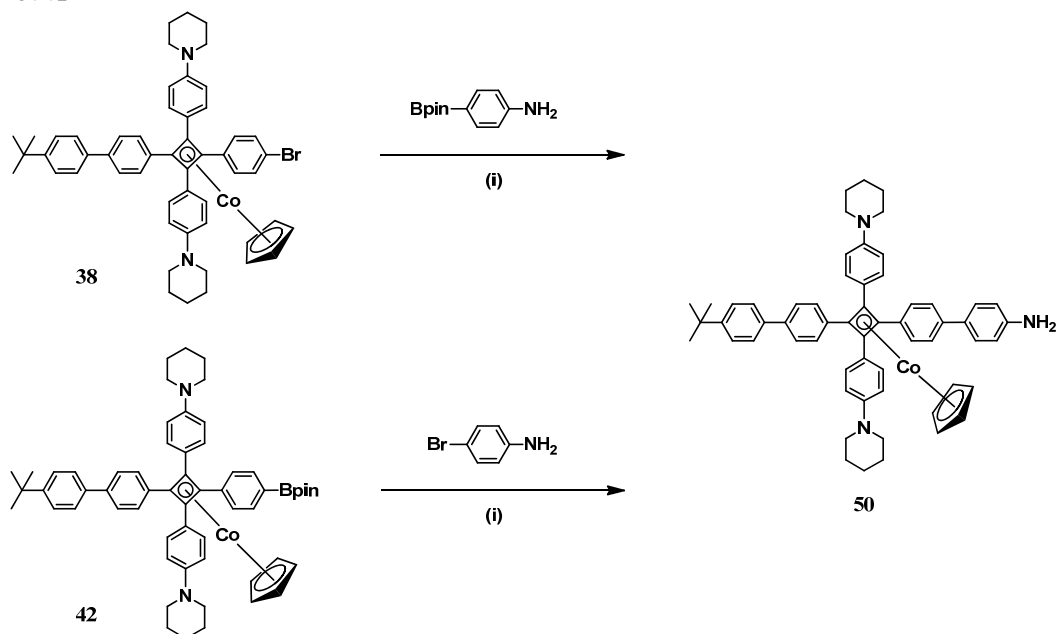
Obrázek 54



(i) Pd(OAc)₂, KF, MeOH, dioxan, 27 %; (ii) Pd(OAc)₂, KF, MeOH, 35 %.

Proto byla navržena a použita strategie vycházející nejprve ze Suzukiho coupligu kobaltových komplexů 38, 42 s 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilinem resp. 4-bromanilinem poskytující produkt 50 zakončený volnou amino skupinou v 89 % resp. 73% (Obrázek 55).

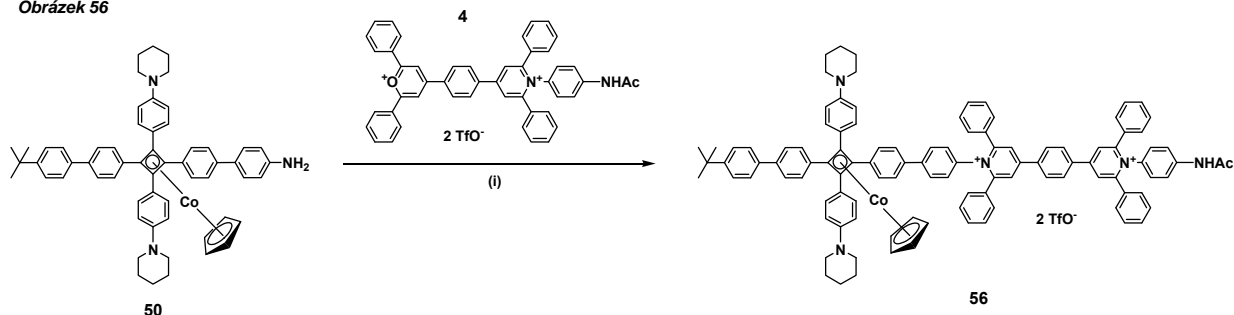
Obrázek 55



(i) PdCl₂(dppf), K₂CO₃, dioxan, 89 % resp. 73 %

Následnou reakcí komplexu **50** s „pyrylium-pyridiniem“ **4**, vznikne požadovaný produkt **56** ve vysokém výtěžku (Obrázek 56, 63-77 % ve dvou krocích).

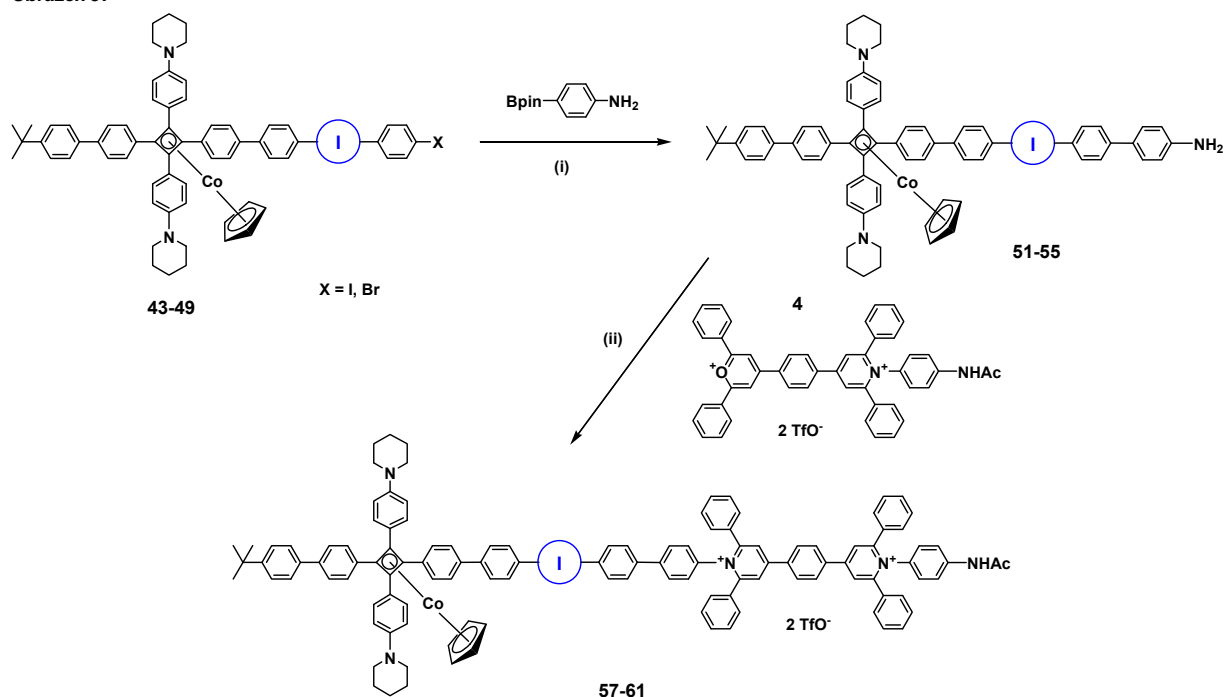
Obrázek 56



(i) DMF, 80 °C, 86 %.

Tato strategie byla dále využita při přípravě celé série molekulových diod (D-I-A molekul). Komplexy **43-49** byly nejprve podrobeny Suzukiho couplingu s 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilinem a následnou reakcí komplexů **51-55** s „pyrylium-pyridiniem“ **4**, byla připravena série D-I-A molekul **57-61** (Obrázek 57).

Obrázek 57



(i) PdCl₂(dppf), K₂CO₃, dioxan, 80-90 %; (ii) DMF, 80 °C, 67-84 %

V takto připravených molekulových diodách je studován elektronový přenos pomocí pulzní radiolýzy^{476,477,478} a to v Brookhaven National Laboratory.

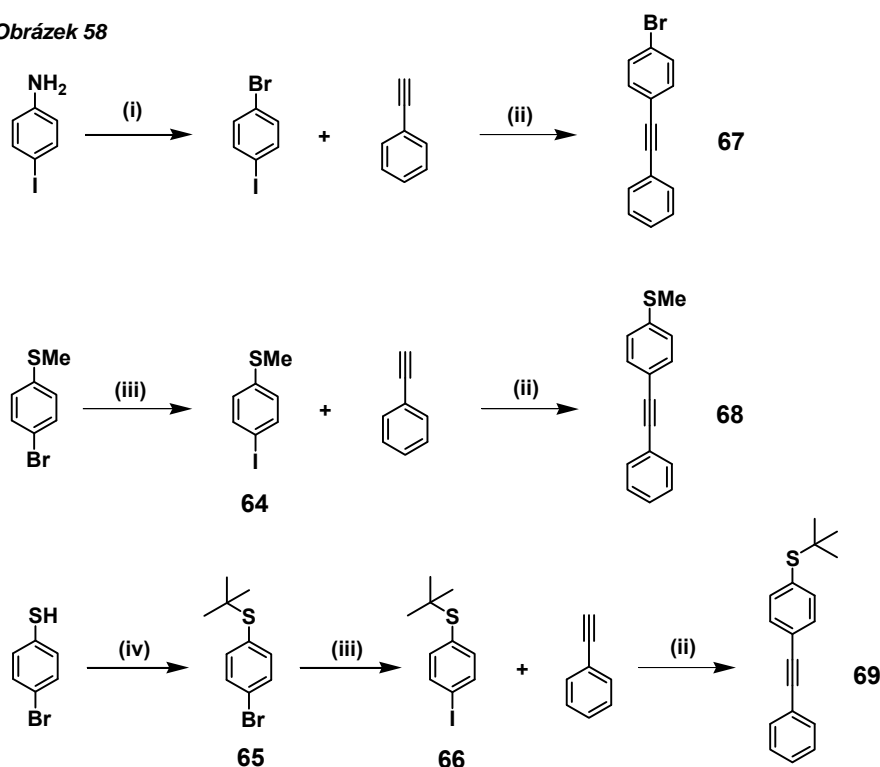
4.5 Molekulové senzory

Dále byly navrženy a připraveny molekulové nanosenzory, ve kterých jsou kobaltové komplexy cyklobutadienu spojeny přes aktivní centrum. Tyto nanosenzory by pak vzhledem ke komplexačním vlastnostem aktivního centra vůči danému analytu a po předchozím uchycení mezi zlaté elektrody, mohly sloužit ke konstrukci molekulárně chemických senzorů, tranzistorů (molchemFET) a logických sítí, ve kterých by byla zaznamenána změna vodivosti po komplexaci aktivního centra s analytem. Jak je známo, tak například 1,10-fenanthrolin nebo 2,2'-bipyridyl snadno komplexují přechodné kovy (měď, železo, ruthenium, vanad),^{479,480,10} tyto komplexy kovů mimo jiné také vykazují afinitu k organofosfátům^{481,482} obsaženým například v organických hnojivech nebo nervových plynech (Sarin, Tabun,...).

4.5.1 Substituované (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl) kobaltové komplexy

Nesymetricky substituované tolanové deriváty **67-69**, výchozí látky pro následnou [2+2] cykloadici, byly připraveny z *p*-substituovaných jodbenzenů a fenylacetylenů pomocí Sonogashirova couplingu ve výtěžcích 91-97 % (Obrázek 58).

Obrázek 58



(i) a) NaNO_2 , HCl , 5°C b) KI , 79 %; (ii) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, Et_3N , CuI , i.t., 20-24 h, 91-97 %; (iii) tert-BuLi , Et_2O , I_2 , -78°C , 1 h, 96-97 %; (iv) tert-BuOH , Ac_2O , HClO_4 , AcOH , 83 %.

Jako výchozí *p*-substituované jodbenzeny byly použity jak 1-brom-4-jodbenzen, dále 4-jod-1-(methylsulfanyl)benzen **64**, připravený lithiací a následnou jodací 4-brom-1-(methylsulfanyl)benzen a nakonec 1-(*tert*-butylsulfanyl)-4-jodbenzen **66**, připravený z 4-brombenzenthionu nejprve nukleofilní substitucí a následnou lithiací a jodací vzniklého 1-brom-4-(*tert*-butylsulfanyl)benzen **65**.

Takto připravené tolanové deriváty **67-69** byly podrobeny termické Raushově [2+2] cykloadici, při teplotě 140 °C v suchém *o*-xylenu s CoCp(CO)₂ za nepřítomnosti světla. Při použití dvou různých tolanových derivátů vznikala směs 5-ti resp. 6-ti polohových izomerů produktů cykloadice (Obrázek 59). V případě pouze jedné substituce bromem, byla vzniklá směs polohových izomerů dělena opakovanou sloupcovou chromatografií. Požadovaný 1,3-izomer **70** byl pak izolován ve 28 % výtěžku. V případě komplexů substituovaných jak bromo tak alkylsulfanylovou skupinou se nepodařilo jednotlivé 1,2- a 1,3-polohové izomery rozdělit

a to jak sloupcovou

chromatografií tak i HPLC, kdy jako sorbenty byly použity jak normální silikagel,

tak i reverzní silikagely C18 a C8. Nemožnost

separace

jednotlivých

polohových

izomerů byla v

řadě případů také nedávno

publikována.⁴⁸³

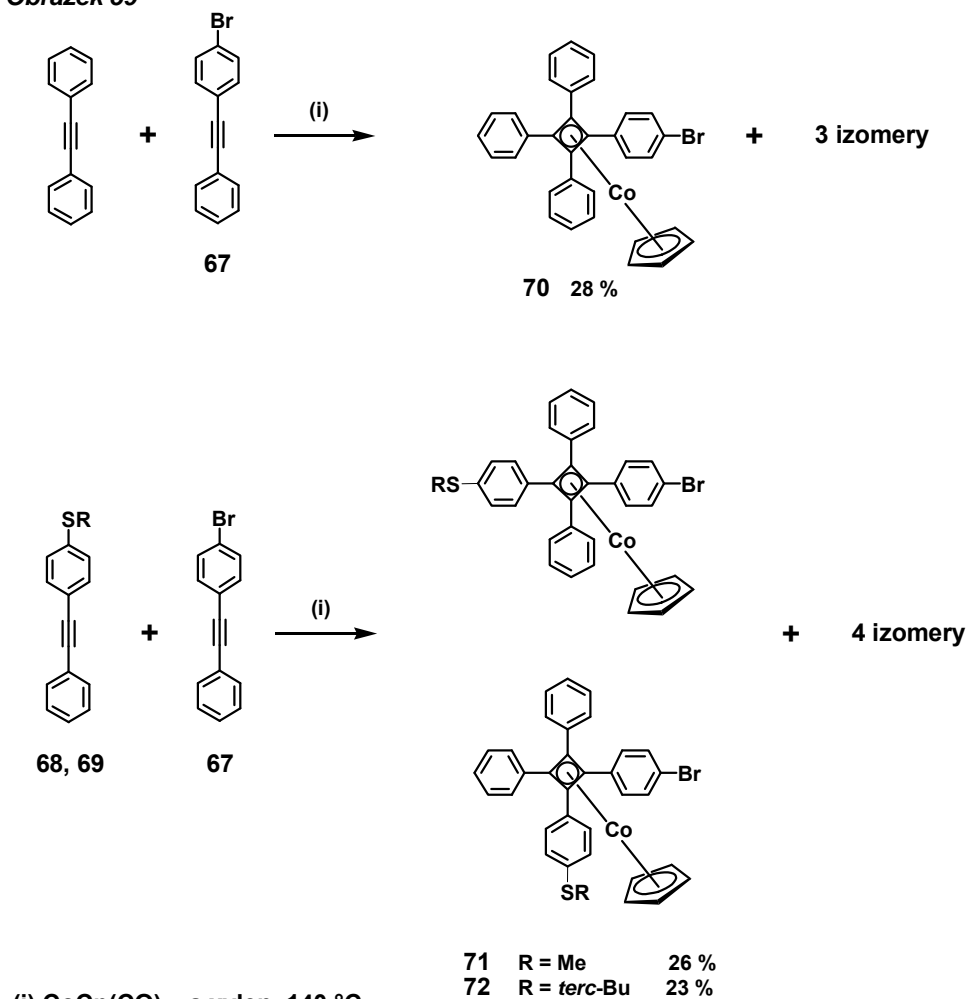
Takto byly tedy

připraveny směsi

71 a **72**

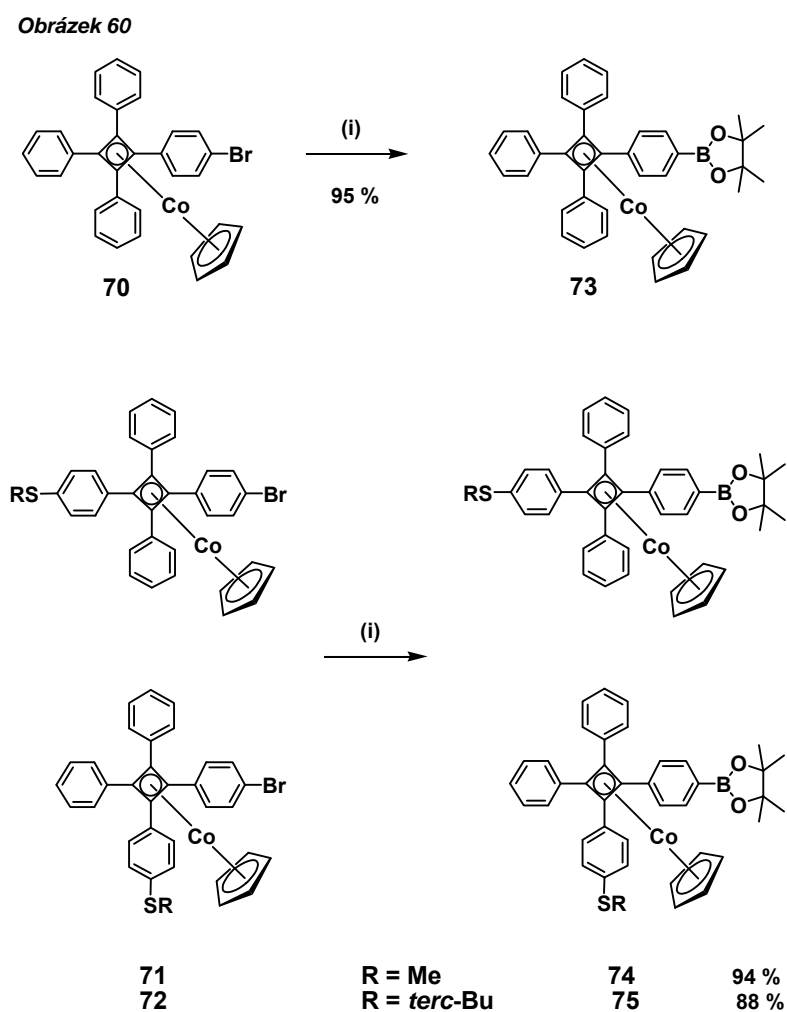
polohových izomerů ve výtěžku 26 % resp. 23 %.

Obrázek 59



(i) CoCp(CO)₂, *o*-xylen, 140 °C

Pro následné připojení takto připravených komplexů **70-71** k senzoričským jednotkám, byla substituována bromo skupina za pinakolboronát a to Miyaurovou borylací poskytující komplexy **73-75** ve výtěžcích 88-95 %. Ani ve formě objemnějšího a polárnějšího pinakolboronátu se však nepodařilo rozdělit jednotlivé polohové izomery komplexů **74** a **75** (Obrázek 60), substituované ještě alkylsulfanylovou skupinou, a to žádnou z chromatografických a separačních metod (sloupcová chromatografie, HPLC na různých fázích, krystalizace).

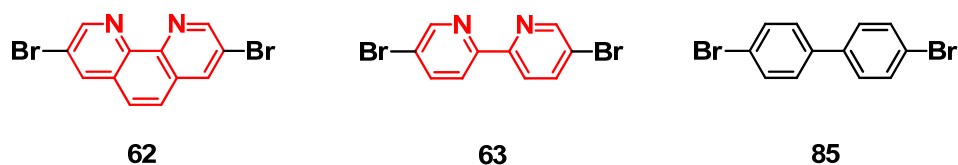


(i) B_2pin_2 , $PdCl_2(dppf)$, KOAc, DMSO, 80 °C, 14-24 h.

4.5.2 Příprava senzoričských jednotek

Dalším krokem byla příprava vhodně substituovaných aktivních center nanosenzoru. Jako aktivní centra byly připraveny a použity deriváty jak 1,10-fenanthrolinu tak i 2,2'-bipyridylu a pro srovnání vodivostních parametrů také bifenyly **85** (Obrázek 61). 3,8-dibrom-1,10-fenanthrolin **62** byl připraven bromací 1,10-fenanthrolinu v přítomnosti S_2Cl_2 .⁴⁸⁴ 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridyl **63** byl připraven reduktivním spojením 2,5-dibrompyridinu pomocí $n-Bu_6Sn_2$ za Pd^0 katalýzy.⁴⁸⁵

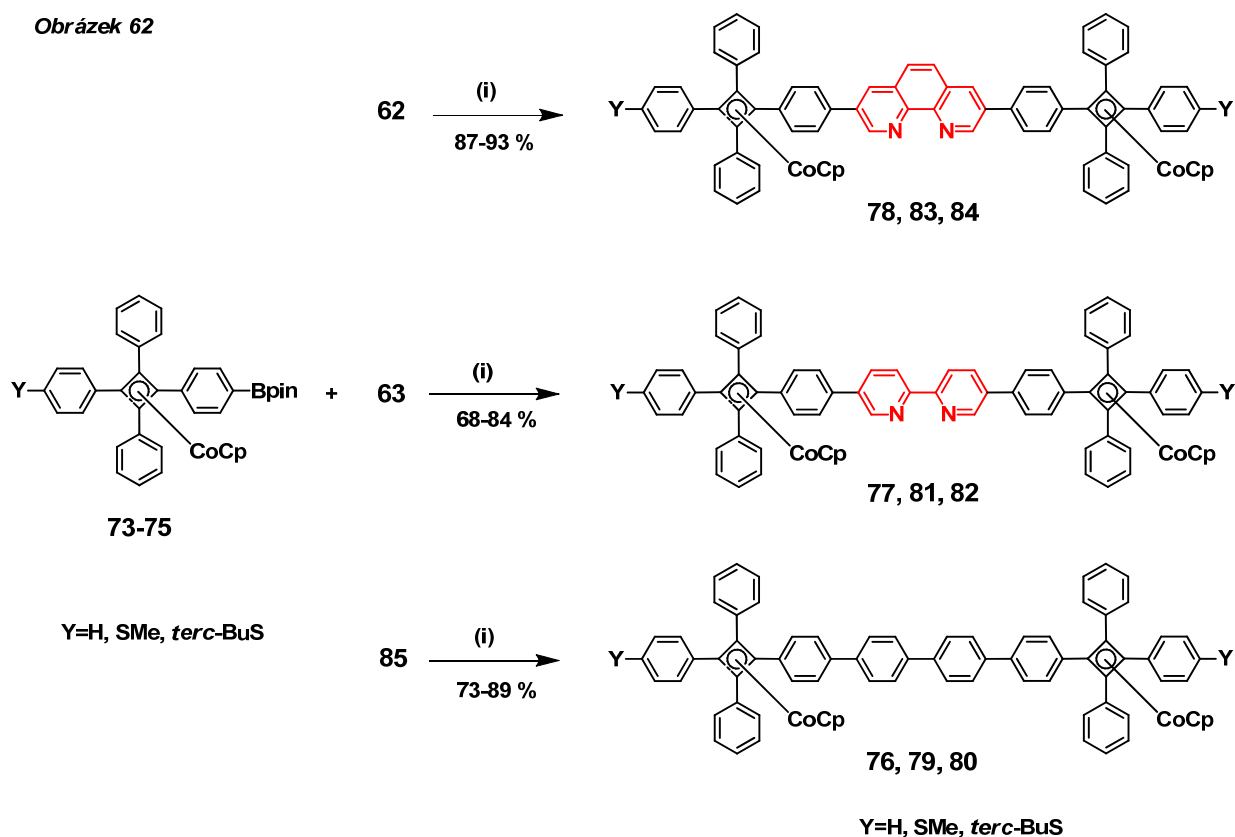
Obrázek 61



4.5.3 Příprava molekulových nanosenzorů

Vlastní konstrukce požadovaných nanosenzorických struktur obnášela Suzukiho coupling mezi koncovým pinakol boronátem cyklobutadienových komplexů **73-75** a bromem “aktivního centra” **62**, **63**, resp. bifenylové jednotky **85**. Suzukiho coupling byl prováděn za standardních podmínek v toluenu za katalýzy $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ v bazickém prostředí roztoku Na_2CO_3 . Takto byla připravena série dimerních komplexů **76-84** (Obrázek 62), pro další vodivostní měření mezi zlatými elektrodami nás dále budou zajímat molekuly **79-84**, zakončené alkylsufanylovými skupinami. Tyto komplexy však byly připraveny jako směs izomerů, které mají alkylsufanylové skupiny na jednotlivých kobaltových komplexech dimeru jak v polohách horizontálních, tak i vertikálních. Separace směsi izomerů se však stejně jako v případě jednotlivých komplexů (**71**, **72**, **74**, **75**) nezdařila, přičemž byla vyzkoušena celá řada separačních metod. Pouze komplexy **76-78**, bez koncové alkylsufanylové skupiny, se podařilo připravit izomerně čisté. Na Obrázku 62 jsou vzhledem k snadné přehlednosti uvedeny pouze izomery mající alkylsufanylové substituenty v horizontálních polohách.

Obrázek 62



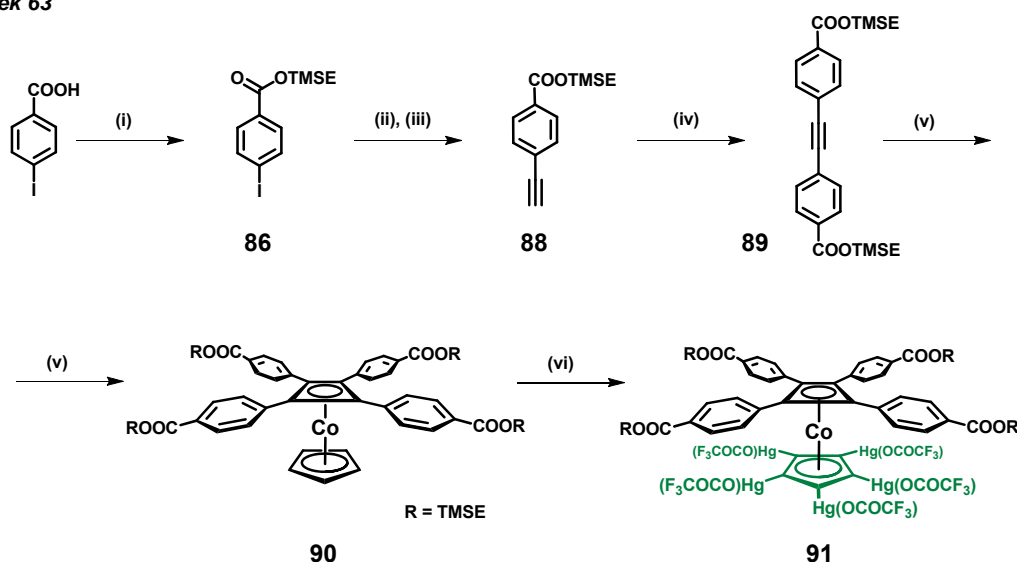
(i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, toluen, H_2O , Na_2CO_3 , reflux, 36-72 h

4.6 Samoskladné cyklobutadiénové komplexy

4.6.1 Příprava komplexů se substituovaným Cp kruhem

Vzhledem k předchozím zkušenostem, že vhodně substituovaný Cp kruh (permerkurovaný) vykazuje afinitu k povrchu kovů a rtuti,^{413,400,398} byl připraven tetraester komplexu **91** mající pentakis(trifluoracetylmerkurovaný) Cp kruh. Bylo vyzkoušeno několik chránících skupin karboxylové kyseliny ve formě esteru (*tert*-butyl, methyl a trimethylsilylethyl-TMSE). Jako nejvhodnější ester byl však zvolen trimethylsilylethyl ester a to ze dvou důvodů. Je jak odolný vůči vznikající trifluoroctové kyselině, která vzniká při konečné permerkuraci Cp kruhu, tak se však tento TMSE ester relativně snadno odstraní pomocí TBAF, po ukotvení komplexu na povrch kovu. Použití ochráněné karboxylové kyseliny pro samoskladbu na povrch kovu je nezbytné, jelikož bylo vyzkoušeno, že při použití volné karboxylové kyseliny není samoorganizace na povrchu tak rovnoměrná. Volná tetrakarboxylová kyselina komplexu **91** je také velice špatně rozpustná v organických rozpouštědlech, což omezuje její aplikace na různé povrchy. Příprava tetraesteru **91**, vycházející z *p*-jodbenzoové kyseliny, je uvedena na *Obrázku 63*. Výsledky tohoto měření budou velice důležité k představě samoskladby těchto komplexů na površích kovů.

Obrázek 63

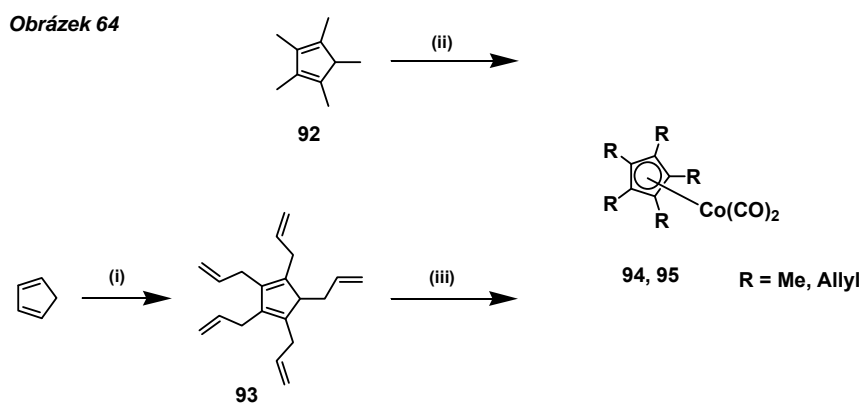


(i) a) SOCl_2 , b) 2-TMS-ethanol, py, DCM, 98 %; (ii) TMS-acetylen, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, Et_3N , CuI, 98 %; (iii) K_2CO_3 , MeOH, DCM, 81 %; (iv) **86**, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, Et_3N , CuI, 90 %; (v) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, *o*-xylen, 150 °C, 65 %; (vi) $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$, DCE, DTBMP, 74 %.

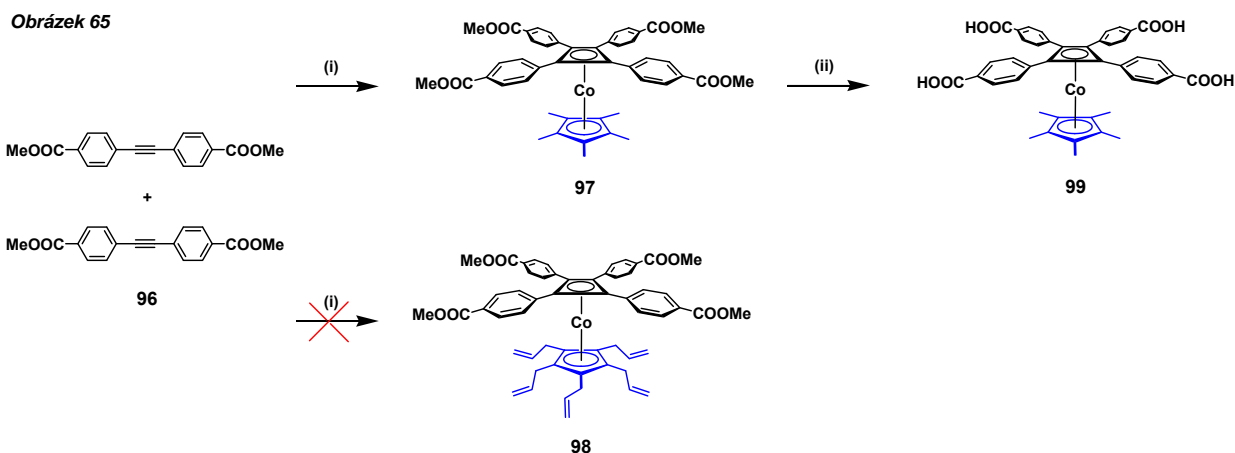
Pro další možné aplikace těchto čtvercově symetrických samoskladných tetrakarboxylových komplexů na různě modifikované povrchy (peralkylovaný křemík, oxidy kovů, atd), byly navrženy komplexy **97** a **98**, mající Cp kruh peralkylovaný případně

perallylovaný (Obrázek 65). Tyto komplexy, mající Cp kruh peralkylovaný mohou vykazovat afinitu k modifikovanému povrchu křemíku, který je také alkylovaný. Na komplexu **98** majícím perallylovaný Cp kruh, by po úplné hydrosilylační reakci, analogicky jako s ferrocenem, vznikl komplex s peralkoxysilylovými skupinami na Cp kruhu, který by vykazoval afinitu k povrchu křemíku. Případně by úplnou hydrofosfinační reakcí⁴⁸⁶ komplexu **98** vznikl komplex s fosfinátovými skupinami na Cp kruhu, tento komplex by pak vykazoval afinitu například k povrchu ZrO₂, SiO₂ a dalším oxidům kovů.⁴⁸⁷

Byly tedy připraveny persubstituované cyklopentadieny **92** a **93** (Me, All)⁵⁰⁴ a jejich kobaltové komplexy **94**⁵⁰⁵ a **95**³⁸⁰ (Obrázek 64). Tyto komplexy byly následně podrobeny cykloadici se symetrickým tolanovým derivátem **96**, zakončeným methyl-karboxylátem. Nicméně pouze pentametylovaný komplex poskytl kýžený produkt **97**, mající Cp kruh pentametylovaný. Vznik perallylovaného komplexu **98**, pravděpodobně vzhledem ke sterické objemnosti a teplotní nestabilitě kobaltového komplexu **95**, nebyl vůbec pozorován.



(i) AlIBr, NaH, 18-crown-6; (ii) Co₂(CO)₈, py, C₆H₈, 68 %; (iii) a) KH, b) Co₂(CO)₈, I₂, THF, 48 %.

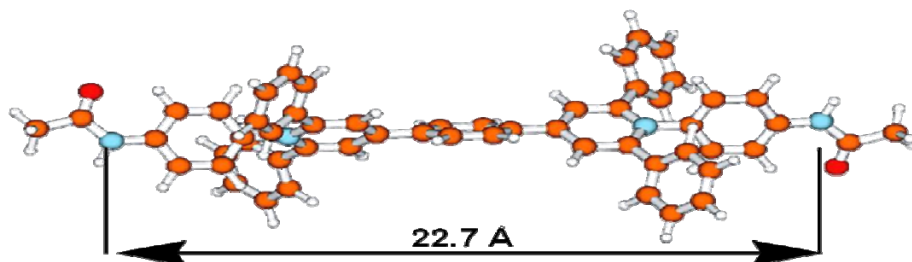


(i) **94** nebo **95**, o-xylen, 140 °C, 67 %; (ii) LiOH, MeOH, THF, 82 %

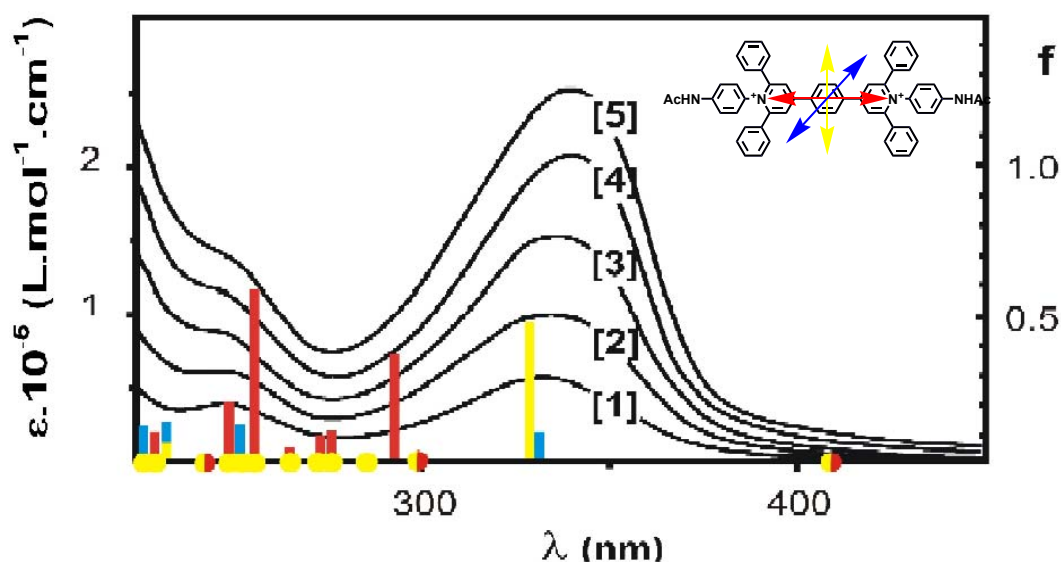
4.7 Fyzikálně-chemické studie připravených funkčních prvků

Jak bylo uvedeno výše, připravené deriváty by měly sloužit jako funkční prvky v molekulárně elektronických zařízeních. A to zejména jako molekulové vodiče, diody, senzory, nebo samoskladné objekty. Pro pochopení jejich vlastností je prováděna řada fyzikálně chemických

měření na spolupracujících pracovištích na University of Colorado v Boulderu,



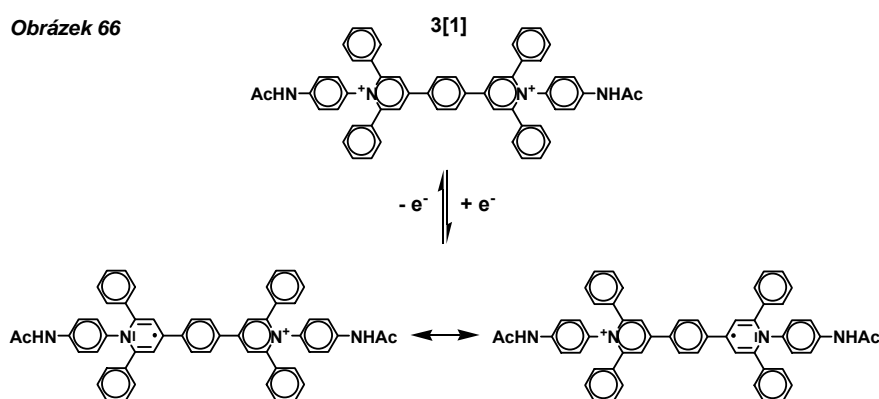
v Brookhaven National Laboratory (Upton, U.S.A.) a na ÚFCH JH AVČR. Vzhledem ke složitosti těchto molekul a přes velké úsilí byl z výše připravených sloučenin více studován jen pyridiniový oligomer, který by měl fungovat jako molekulový vodič. V těchto oligomerech rozšířených viologenů je viologenová jednotka vždy oddělena fenylenovým kruhem, který je vůči pyridiniovému kruhu silně vytočen, což je patrné z DFT optimalizace struktury látky **3[1]** metodou B3LYP/6-31G(d). Elektronová separace jednotlivých jednotek je patrná i z naměřených UV spekter. UV spektra monomeru **3[1]** byla srovnána se semiempirickým INDO/S výpočtem C2 symetrického konformeru.



UV spektrum pyridiniových oligomerů **3[n]** ($n=1-5$) v acetonitrilu a vypočtené spektrum monomeru **3[1]** získané INDO/S výpočtem

U takto elektronově separovaných systémů se předpokládá, že po jednoelektronové redukci by docházelo k elektronovému přenosu elektronovým přeskokem z jedné jednotky na

druhou.⁴⁸⁸ Za tímto účelem byl intenzivně studován radikál kation získaný jednoelektronovou redukcí pyridiniového monomeru jak je znázorněno na následujícím *Obrázku 66*. Tento červený radikál kation byl připraven a studován jak elektrochemicky, tak i pulzní radiolýzou, redoxní titrací, UV-vis, NIR a EPR spektroskopii.^{489,490,491} Přičemž studiem delokalizace náboje a spinu ve dvou možných rezonančních strukturách vzniklého radikál kationtu bylo zjištěno, že jeho struktura odpovídá plně delokalizované struktuře. Redoxní vlastnosti jsou k tomu nezávislé na přítomné koncové skupině (NHAc, H, NH₂, NMe₂). Studium elektronového přenosu v dalších oligomerech je předmětem dalšího studia. Nicméně vzhledem k řadě redoxních center přítomných v oligomerech je toto studium značně komplikované.⁴⁹¹



Velice zajímavá je rozpustnost těchto iontových pyridiniových oligomerů v organických rozpouštědlech, která je silně závislá na přítomném aniontu. Výměnou aniontu za jeden z nejvíce lipofilních aniontů, kterým je permetylovaný karba-*closo*-dodekaboranový anion, se změní rozpustnost oligomerů natolik, že je možné rozpustit například i pentamer **3[5]**, mající 250 atomů uhlíku v molekule, v takových rozpouštědlech jako je diethyl ether nebo THF.⁴⁶⁰

Pyridiniové oligomery zakončené alkylsulfanylovými skupinami, připravené za účelem studia závislosti délky řetězce na vodivosti, byly zatím neúspěšně zkoušeny připojit mezi zlaté elektrody a to metodou „mechanically controllable break junction“ MCBJ a STM. V současné době jsou však tyto molekuly intenzivně elektrochemicky studovány na zlatých elektrodách.

Ostatní funkční molekulárně elektronické prvky (diody, izolátory a senzory) jsou a budou dále studovány na spolupracujících pracovištích. Měření takto komplexních molekul je však velice složité a vyžadují hlubší studium a více času než se původně očekávalo.

5. Experimentální část

Teploty tání byly stanoveny na mikrobodotávku Boëtius a nejsou korigovány. NMR spektra byla měřena na přístrojích Varian ^{UNITY}INOVA-400, Varian VNMRS 300, Varian UNITY-500 a Bruker AVANCE-500 při 25 °C (¹H NMR spektra při 400 MHz, 500 MHz, popř. 300 MHz, ¹³C NMR spektra při 100.6, 125.7 MHz, popř. 75.4 MHz, ¹¹B NMR spektra při 128 MHz, popř. 160.4 MHz a ¹⁹F NMR spektra při 376 MHz). ¹H NMR spektra byla měřena v CDCl₃ za použití TMS jako vnitřního standardu, případně v *d*₆-DMSO, CD₃CN, CD₂Cl₂ nebo CF₃COOD a referencována na residuální signál rozpouštědla. Pro ¹⁹F NMR spektra bylo použito tetrafluorbenzenu ($\delta = -163.00$ ppm) jako vnějšího standardu a pro ¹¹B NMR spektra byl použit BF₃.Et₂O ($\delta = 0.00$ ppm) jako vnější standard. ¹³C NMR spektra byla měřena s úplným dekaplingem protonů a referencována na signál rozpouštědla. Přiřazení protonů u některých látek bylo prováděno pomocí HMQC a HMBC experimentů. Chemické posuny jsou uváděny v δ stupnici (ppm), interakční konstanty (J) v Hz a pro případ ¹H NMR byly určeny pomocí analýzy prvního řádu. Chemické posuny byly zaokrouhleny na dvě a interakční konstanty na jedno desetinné místo. Infračervená spektra byla měřena na FTIR spektrometru Magna 760 firmy Nicole a to difuzní odrazovou technikou (DRIFT) v matrici KBr, nebo na přístroji AVATAR 370 FT-IR od firmy Nicolet, a to difuzní odrazovou technikou (DRIFT) v matrici KBr, nebo technikou zeslabeného totálního odrazu (ATR) a také na spektrofotometru Bruker IFS 55 a to buď v KBr tabletě případně v roztoku chloroformu a to vždy při teplotě laboratorní teplotě. GC-MS hmotnostní spektra byla měřena na přístroji SHIMADZU QP 2010 s EI ionizací. ESI hmotnostní spektra byla měřena na přístroji Esquire 3000 firmy Bruker, vzorky byly rozpuštěny v MeOH nebo ve směsi s DMSO. FAB hmotnostní spektra byla měřena na přístroji ZAB-EQ firmy VG Analytical v matrici DS (bis(hydroxymethyl)disulfid) případně T+G (thioglycerin:glycerin, 3:1), vzorky byly rozpuštěny v DMF. Relativní intenzity jsou vztaženy na nejintenzivnější ion. Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením (HRESI MS a HREI MS) byla měřena na spektrometru LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific, HRESI MS) a na Waters GCT Premier (HREI MS). UV-vis spektra byla měřena UV-vis spektrometrem Helios Gamma (Thermo Fisher Scientific, Inc.) nebo spektrometrem Cary 100 Bio firmy Varian a to v kyvetách tloušťky 1 cm při laboratorní teplotě v roztoku methanolu, dimethylformamidu, nebo případně v chloroformu. Elementární analýza C, H, N byla prováděna na analyzátoru PE 2400 Serie II firmy Perkin Elmer. Elementární analýza síry byla prováděna nejprve převedením síry na

kyselinu sírovou (dle Schrönigera, spálením v atmosféře kyslíku). Takto vzniklá kyselina byla titračně stanovena 0.01M roztokem Ba(ClO₄)₂ na thorinový indikátor. Elementární analýza fluoru byla nejprve prováděna spálením vzorku dle Schrönigera na kyselinu fluorovodíkovou, která byla posléze titrována La(NO₃)₃. Průběh reakcí byl sledován tenkovrstvou chromatografií (TLC) na fóliích Kiesegel 60 F₂₅₄ od firmy Merck. Detekce byla prováděna jak UV zářením při 254 nm případně při 366 nm nebo pomocí kyseliny fosfomolybdenové (20 % roztok v EtOH). Ze stejných TLC folií byly odečteny retenční faktory (R_F) jednotlivých látek. Pro sloupcové chromatografie byl použit Silica gel 60 (40 – 63 μm) od firmy Fluka, nebo Kiesegel 60 (63–200 μm) od firmy Merck, a to v desetinásobku hmotnosti dělené směsi (pokud není uvedeno jinak). Pro preparativní tenkovrstvou chromatografií byly použity preparativní PTLC desky fy Merck s vrstvou silikagelu Kieselgel 60 F₂₅₄. Rozpouštědla byla odpařována na rotační vakuové odparce. Vzorky na analýzu byly sušeny minimálně 8 h za sníženého tlaku 100-200 Pa a při teplotě 80-120 °C. Všechna použitá rozpouštědla byla předem předestilována a dosušena. Dichlormethan, chloroform a triethylamin byly dosušeny destilací z hydridu vápenatého. Toluén, *o*-xylen a hexan byly dosušeny nad sodíkem. Kyselina octová byla vydestilována z manganistanu draselného. Diethylether, tetrahydrofuran, dioxan a DME byly vydestilovány z LiAlH₄. Bezvodý dimethylsulfoxid a dimethylformamid byly použity komerčně dostupné od firmy Aldrich a Fluka a případně ještě dosušeny molekulovými síty 4 Å. Ve všech reakcích, ve kterých se vyskytovala voda, byla použita destilovaná voda. Molekulová síta 4 Å (Fluka) byla aktivována při sníženém tlaku 100 Pa a cca. 300 °C po dobu několika hodin. Veškeré komerčně dostupné sloučeniny byly zakoupeny od firmy Aldrich, Fluka, Merck, Lancaster, LachNer nebo Matrix Scientific a použity bez dalšího čištění. Katalyzátory byly většinou zakoupeny of firmy Strem. 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboran, 1,10-dikarba-*kloso*-dekaboran a trimethylammonium-karba-*kloso*-dodekaborát [Me₃NH][CB₁₁H₁₂] byly zakoupeny od firmy Katchem Ltd. (Řež u Prahy). *p*-Fenylendiamin byl před použitím čerstvě přesublimován za sníženého tlaku. Následující sloučeniny byly připraveny dle publikovaných postupů: *p*-fenylen-bis-3,3'-(1,5-difenylpentan-1,5-dion) (**1**)^{462,492}, *p*-fenylen-bis-4,4'-(2,6-difenylpyrylium-trifluormethansulfonát) (**2**)^{462,493}, 2,3,5,6-tetrafluor-1,4-fenylendiamin⁴⁹⁴, 4-(*terc*-butylsulfanyl)benzaldehyd⁴⁹⁵, 1,4-difenylobicyklo[2.2.2]oktan (**19**)^{463,465}, Lithná sůl (1-12)-dodekamethyl-karba-*kloso*-dodekaborátu^{496,497}, 5,5'-dibrom-2,2'-bipyridin (**63**)^{498,485}, 4-jod-1-(methylsulfanyl)benzen (**64**)⁴⁹⁹, 1-brom-4-(*terc*-butylsulfanyl)benzenu (**65**)⁵⁰⁰, 1-brom-4-jodbenzen⁵⁰¹, 4-bromdifenylacetylen (**67**)^{502,400}, dimethyl-4,4'-(ethyn-1,2-diyl)dibenzoat (**96**)⁵⁰³, 1,2,3,4,5-pentaallylcyklopentadien (**93**)⁵⁰⁴, CoCpMe₅(CO)₂ (**94**)⁵⁰⁵, CoCpAl₅(CO)₂ (**95**).³⁸⁰

Obecná metoda A pro přípravu monomerů

Příslušný amin (2.2 mmol) a bispyrylium-triflát **2** (1 mmol) byly rozpuštěny v bezvodém DMF (15-25 mL) a následně zahřívány při 60-80 °C po dobu 2-4 h, poté byl přilít toluen nebo benzen a azeotropicky oddestilována voda při cca 120 °C po dobu 8-36 h. Reakce byla sledována na ESI(+) MS. Po ochlazení na l.t. byl DMF oddestilován na vysokém vakuu (150-200 Pa), zbytky DMF byly odstraněny oddestilováním s toluenem. Surový produkt byl míchán postupně s vodou, EtOH a Et₂O při l.t. nebo refluxován (pro vyšší oligomeru) a po každé extrakci vždy přefiltrován. Po krystalizaci z EtOH resp. MeCN byl získán produkt jako žlutá amorfni látka. Vzorke na elementární analýzu byly opakovaně rekrystalizovány z rozpouštědel EtOH, MeOH nebo MeCN, případně byly přesráženy z těchto rozpouštědel pomocí Et₂O resp CHCl₃.

Obecná metoda B pro hydrolyzu acetamino skupiny oligomerů **3[n]** na **2[n]**

Vodný roztok TfOH (1:3, v/v) byl přilít do roztoku **3[n]** v methanolu. Tato suspenze byla refluxována 6-32 h (průběh reakce sledován na ESI(+) MS) a po ochlazení na l.t. byl vzniklý roztok zneutralizován přidavkem NH₄OH (10 % roztok). Během neutralizace dochází ke změně barvy ze žluté na červenou. Vzniklá sraženina byla odfiltrována, promyta nadbytkem vody, poté Et₂O a dosušena za sníženého tlaku. Takto byl získán produkt v téměř kvantitativním výtěžku. Čistota byla potvrzena z ¹H NMR, které neobsahovalo signály acetamino skupiny δ 1.97 (s, 6H, CH₃) a 10.02 (s, 2H, NH) a naopak byly přítomné signály spojené s přítomností aminofenylové skupiny 5.42 (s, 4H, NH₂), 6.19-6.22 (d, 4H, *o*-PhNH₂) a 6.91-6.95 (d, 4H, *m*-PhNH₂).

Obecná metoda pro výměnu aniontu za dodekamethyl-karba-*kloso*-dodekaborátový (CB₁₁Me₁₂⁻) Anion.

Lithná sůl (1-12)-dodekamethyl-karba-*kloso*-dodekaborátu (1.5 ekv. Li⁺CB₁₁Me₁₂⁻) byla přidána do roztoku oligomer-triflátu v acetonitrilu. Tento roztok byl míchán 30 min. a poté byl produkt přesrážen nadbytkem vody. Produkt byl následně odfiltrován, promyt vodou, benzenem a po dosušení na vysokém vakuu byl získán žlutý produkt v kvantitativním výtěžku. Vzniklý produkt byl charakterizován pomocí ESI(-) MS, kde je přítomen CB₁₁Me₁₂⁻ anion (*m/z* = 311.5) a není přítomen TfO⁻ (*m/z* = 149.0). Dále v ¹⁹F NMR (CD₃CN) spektru

není přítomen žádný signál TfO⁻ a v ¹H NMR (CD₃CN) spektru jsou přítomny charakteristické signály methylů karborátového aniontu: 0.787 (s, 3H, CH₃(1)), -0.370 (s, 15H, CH₃(2-6)), -0.465 (s, 15H, CH₃(7-11)) a -0.568 (s, 3H, CH₃(12)).

3-{4-[1-(4-Acetaminofenyl)-2,6-difenylpyridinium-4-yl]-fenyl}-1,5-difenylpent-2-ene-1,5-dion-trifluormethansulfonát (3)

Roztok bispyrylia-triflatu **2** (15 g, 17.88 mmol) a *p*-aminoacetanilidu (2.55 g, 17.00 mmol) v suchém DMF (140 mL) byl míchán při l.t. po dobu 2 h a poté při 50 °C. Po 12 hodinách míchání byl za vysokého vakua oddestilován DMF. Vzniklá směs produktů (17.1 g) byla rozpuštěna v acetonitrilu (300 mL). Za stálého míchání byl přikapán roztok octanu sodného (8.1 g, 98.7 mmol) ve vodě (100 mL) a další dvě hodiny byl roztok ponechán míchat za l.t., během níž docházelo k tmavnutí reakční směsi a vzniku sraženiny chalkonu {*p*-fenylen-bis-3,3'-(1,5-difenylpentan-1,5-dionu)} **1**. Tento chalkon byl posléze odfiltrován (2.8 g), promyt MeCN (2 × 50 mL) a následně byl MeCN oddestilován. Vzniklá vodná suspenze byla extrahována chloroformem (4 × 150 mL). Organická fáze byla dosušena MgSO₄ a chloroform byl odpařen na RVO. Směs produktů (13.8 g) byla po nasorbování na SiO₂ (50 g) dělena sloupcovou chromatografií (350 g SiO₂) za použití gradientu CHCl₃:MeOH = 50:1 (eluce chalkonu **1**), 30:1 (produkt **3**), 10 : 1 (eluce monomeru **3[1]**). Takto bylo získáno 6.2 g žluté amorfnní látky ve výtěžku 41 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.98 (s, 3H, CH₃), 4.97 (bs, 2H, CH₂), 7.38 (m, 4H, acetanilid), 7.41 (m, 6H, *m,p*-Ph), 7.47 (m, 4H, *o*-Ph), 7.56 (t, 2H, J = 2×8 Hz, *m*-Ph), 7.59 (t, 2H, J = 2×8 Hz, *m*-Ph), 7.66 (t, 1H, J = 2×8 Hz, *p*-Ph), 7.67 (t, 1H, J = 2×8 Hz, *p*-Ph), 7.79 (s, 1H, CH), 8.02 (d, 4H, J=8.5 Hz, Phe), 8.09 (d, 2H, J=8 Hz, *o*-Ph), 8.10 (d, 2H, J=8 Hz, *o*-Ph), 8.44 (d, 4H, J=8.5 Hz, Phe), 8.71 (s, 2H, pyrid.), 9.98 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 23.92 (CH₃), 41.8 (CH₂), 117.7 (*o*-CH, acetanilid), 124.6 (=CH-), 125.1 (CH, pyrid.), 128.0 (CH, Phe), 128.1 (*m*-CH, Ph), 128.3 (*p*-CH, Ph), 128.7 (2CH, Phe, *o*-Ph), 129.0 (3CH, *m*-acetanilid, *m*-Ph, *o*-Ph), 129.6 (*o*-CH, Ph), 129.8 (*p*-CH, Ph), 133.1 (C, Ph; *p*-CH, Ph), 133.3 (*p*-CH, Ph), 133.4 (*p*-C, acetanilid), 133.9 (C, Phe), 136.6 (C, Ph), 138.2 (C, Ph), 140.0 (C, acetanilid), 144.6 (C, Phe), 150.5 (=C-), 154.5 (*p*-C, pyrid.), 156.5 (*o*-C, pyrid.), 168.7 (CO-NH), 190.3 (C=O-CH=), 196.0 (C=O-CH₂); ¹⁹F NMR (376 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: -77.29 (s); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3313 (bw, ν(N-H)), 3064 (bw, ν(CH), pyrid. a arom.), 1687 (m, amid I, CO), 1621 (s, ν(C-C), pyrid. a arom.), 1597 (s, ν(C=C)), 1543 (bm, amid II), 1511 (s, ν(C-C), arom.), 1258 (bs, ν_{as}(SO₃⁻)), 1221 (s, arylketon), 1156 (bm, ν(CF₃)), 1033 (s, ν_s(SO₃⁻)).

), 845 (m, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 764 a 702 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph); UV ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, ϵ): 337 (33 000), 245 (31 000); ESI MS m/z (%) 689.6 (100, $[\text{M-A}]^+$). Pro $\text{C}_{49}\text{H}_{37}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ (838.89) bylo vypočteno 70.16 % C, 4.45 % H, 3.34 % N a nalezeno: 69.97 % C, 4.51 % H, 3.39 % N.

1-([4-acetaminofenyl]-2,6-difenylpyridinium-4-yl)-4-(2,6-difenylpyrylium-4-yl)benzen-bis(trifluormetansulfonát) (4)

Diketon **3** (15 g, 0.018 mol) byl rozpuštěn v suchém CHCl_3 (500 mL). K této reakční směsi byla postupně za míchání a chlazení (ledová lázeň) přikapávána TfOH (3 mL) v acetanhydridu (60 mL). Poté byl roztok míchán při l.t. po dobu 4 h, kdy po několika minutách došlo k vylučování žluté sraženiny produktu. Tento produkt byl následně zfiltrován, promyt CHCl_3 (2×100 mL), Et_2O (2×50 mL) a vysušen na vysokém vakuu (100 °C, 20 Pa). Takto bylo získáno 15.4 g žluté látky ve výtěžku 89 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 1.98 (s, 3H, CH_3), 7.37 (m, 4H, acetanilid), 7.42 (m, 6H, m,p -Ph), 7.49 (m, 4H, o -Ph), 7.83 (m, 4H, m -Ph), 7.89 (m, 2H, p -Ph), 8.65 (d, 4H, $J = 8$ Hz), 8.75 (d, 2H, $J = 8$ Hz), 8.85 (d, 2H, $J = 8$ Hz), 8.89 (s, 2H, pyryl.), 9.32 (s, 2H, pyrid.), 10.02 (s, 1H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 24.04 (CH_3), 115.89, 117.80, 119.07, 122.27, 125.92, 128.20, 129.02, 129.14, 129.76, 129.94, 130.03, 131.03, 133.12, 133.49, 135.26, 135.60, 138.91, 140.17, 153.51, 156.90, 163.71, 168.81, 170.47 (CO); ^{19}F NMR (376 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: -73.46 (s); IR (KBr) ν cm^{-1} 3320 (bw, $\nu(\text{N-H})$), 3069 a 3028 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid., pyryl. a arom.), 1687 (m, amid I), 1621 (bs, $\nu(\text{C-C})$, pyrid., pyryl. a arom.), 1595 (bs, $\nu(\text{C=C})$), 1540 (bm, amid II), 1510 (s, $\nu(\text{C-C})$, arom.), 1463 (m, $\nu(\text{C-C})$, pyryl.), 1261 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1164 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1030 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 998 (w, $\nu(\text{C-C})$, pyryl.), 847 (m, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 779 a 701 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph); UV ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, ϵ): 369 (44 000), 286 (22 000), 243 (21 000); ESI MS m/z (%) 336.4 (100, $[\text{M-2A}]^{2+}$), 703.4 (13.3). Pro $\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (970.94) bylo vypočteno 61.85 % C, 3.74 % H, 2.89 % N a nalezeno: 62.06 % C, 3.63 % H, 2.94 % N.

1,4-Bis(1,2,6-trifenylpyridinium-4-yl)benzen-bis(trifluormethansulfonát) (0[1])

Byl připraven dle obecné Metody A z bispyrylia-triflátu **2** (0.4 g, 0.48 mmol) v suchém DMF (12 mL) a čerstvě předestilovaného anilinu (0.10 g, 1.05 mmol). Takto bylo, po dosušení na vakuu (120 °C, 150 Pa), získáno 0.42 g žluté látky ve výtěžku 89 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 7.19-7.22 (m, 6H), 7.34-7.51 (m, 24H), 8.67 (s, 4H), 8.87 (s, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 125.61, 128.09, 128.58, 129.73, 129.93, 129.99, 132.99, 136.67, 138.99, 153.88; IR (KBr) ν cm^{-1} 3061 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 1620 (s, $\nu(\text{C-C})$, pyrid. a arom.), 1510 (s, $\nu(\text{C-C})$, arom.), 1264 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1156 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1030 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 764 (w, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 697 a 638 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph); UV ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, ϵ): 332 (54 000), 248 (18 000); ESI MS m/z (%) 839.9 (35.6, $[\text{M-A}]^+$), 345.3 (100, $[\text{M-2A}]^{2+}$). Pro $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (989.01) bylo vypočteno 65.58 % C, 3.87 % H, 2.83 % N a nalezeno: 65.83 % C, 3.94 % H, 2.91 % N.

1,4-Bis[1-(4-*N,N*-dimethylaminofenyl)-2,6-difenylpyridinium-4-yl]benzen-bis(trifluormethansulfonát) (1[1])

Byl připraven dle obecné Metody A z bispyrylia-triflátu **2** (0.5 g, 0.60 mmol) v suchém DMF (12 mL) a *N,N*-dimethyl-*p*-fenylendiaminu (179 mg, 1.31 mmol). Takto byl, po dosušení na vakuu (120 °C, 150 Pa), získán surový produkt, který byl následně, promyt toluenem (5 mL), CHCl_3 (3 \times 10 mL) a následně extrahován v malém Soxhletově extraktoru diethyletherem (60 mL). Takto bylo získáno 0.52 g hnědé látky ve výtěžku 80 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 2.78 (s, 12H), 6.39 (d, 4H), 7.14 (d, 4H), 7.41-7.46 (m, 20H), 8.61 (s, 4H), 8.77 (s, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 110.27, 119.44, 125.59, 127.37, 128.09, 128.94, 129.63, 129.77, 133.47, 136.64, 149.86, 153.26, 157.13, 160.06; IR (KBr) ν cm^{-1} 3060 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 2893 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2806 (m, $\nu(\text{CH}_3)$), 1622 (s, $\nu(\text{C-C})$, pyrid. a arom.), 1520 (s, $\nu(\text{C-C})$, arom.), 1266 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1156 (bs, $\nu(\text{CF}_3)$), 1064 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CNC})$), 1029 (vs, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 835 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CNC})$), 821 (m, $\delta(\text{CH})$, Phe), 702 a 637 (m, $\delta(\text{CH})$, Ph); UV ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, ϵ): 326 (56 000), 268 (37 000); ESI MS m/z (%) 388.4 (100, $[\text{M-2A}]^{2+}$). Pro $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ (1075.14) bylo vypočteno 64.79 % C, 4.50 % H, 5.21 % N a nalezeno: 65.11 % C, 4.39 % H, 5.43 % N.

1,4-Bis[1-(4-aminofenyl)-2,6-difenylpyridinium-4-yl]benzen-trifluormethansulfonát (2[1])

Metoda I. Byl připraven dle obecné Metody A z bispyrylia-triflátu **2** (24 g, 29 mmol) v suchém DMF (200 mL) a čerstvě přesublimovaného *p*-fenylendiamin (10.9 g, 101 mmol). Nadbytek *p*-fenylendiamin byl odstraněn opakovanou extrakcí do Et_2O pomocí Soxhletova

extraktoru. Takto bylo po extrakci a dosušení na vakuu (120 °C, 150 Pa) získáno 27.2 g červenohnědé látky ve výtěžku 92 %.

Metoda II. Byl připraven dle obecné Metody B hydrolyzou **3[1]**-triflátu (3 g, 3 mmol) v methanolu (150 mL) pomocí TfOH (60 mL, 2.5 M). Po 5 h refluxu a následném zpracování bylo izolováno 2.7 g amorfni látky ve výtěžku 98 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 5.42 (s, 4H, NH₂), 6.21 (d, J=8.8 Hz, 4H, *o*-anilin), 6.94 (d, J=8.8 Hz, 4H, *m*-anilin), 7.40-7.45 (m, 20H, Ph), 8.60 (s, 4H, Phe), 8.76 (s, 4H, pyrid.); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 112.23 (*o*-CH, anilin), 125.44 (CH, pyrid.), 127.01 (C, anilin), 127.80 (*m*-CH, Ph), 128.72 (*m*-CH, anilin), 129.45 (*o*-CH, Ph), 129.51 (*p*-CH, Ph), 129.51 (CH, Phe), 133.24 (C, Ph), 136.49 (C, Phe), 149.21 (*p*-C, anilin), 153.23 (*p*-C, pyrid.), 156.96 (*o*-C, pyrid.); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3480 (bw, ν_{as}(NH)), 3373 (bw, ν_s(NH)), 3073 (bw, ν(CH), pyrid. a arom.), 1617 (s, ν(C-C), pyrid. a arom.), 1510 (s, ν(C-C), arom.), 1277 (vs, ν_{as}(SO₃⁻)), 1172 (bm, ν(CF₃)), 1032 (s, ν_s(SO₃⁻)), 839 (w, γ(CH), Phe), 768 a 701 (m, γ(CH), Ph); UV (λ_{max}/nm, ε): 330 (50 000), 246 (29 000); ESI MS *m/z* (%) 869.7 (23.3, [M-A]), 720.6 (5.5, [M-2A]), 628.5 (8.8, [M-2A-PhNH₂]), 360.4 (100, [M-2A]/2); FAB MS *m/z* (%) 869 (3.2, [M-A]), 720 (3.7 [M-2A]), 628 (4.4, [M-2A-PhNH₂]⁺), 437; (2.0), 231 (100, [CF₃SO₃⁻ + PhNH₂]⁺). Pro C₅₄H₄₀F₆N₄O₆S₂ (1019.05) bylo vypočteno 63.65 % C, 3.96 % H, 5.50 % N a nalezeno: 63.28 % C, 3.94 % H, 5.43 % N.

1,4-Bis[1-(4-acetaminofenyl)-2,6-difenylpyridinium-4-yl]benzen-trifluormethansulfonát (3[1])

Metoda I. Byl připraven dle obecné Metody A z bispyrylia-triflátu **2** (6 g, 6.18 mmol) a *p*-aminoacetanilidu (2.04 g, 13.6 mmol) v suchém DMF (100 mL). Takto bylo po extrakci a dosušení na vakuu získáno 6.2 g žluté látky ve výtěžku 91 %.

Metoda II. Acetylchlorid (28 mL, 0.49 mmol) byl přidán do roztoku **2[1]**-triflátu (200 mg, 0.20 mmol) v suchém pyridinu (10 mL) za míchání pod přetlakem Ar. Tato reakční směs byla následně zahřívána při 60 °C po dobu 6 h. Po oddestilování rozpouštědel byl surový produkt postupně refluxován v toluenu (20 mL), ethanolu (15 mL) a Et₂O (30 mL) a po každé odfiltrován. Nakonec rekrystalizací z acetonitrilu bylo získáno 182 mg produktu ve výtěžku 84 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.97 (s, 6H, CH₃), 7.35 (d, J=5.2 Hz), 4H, *o*-acetanilid), 7.40-7.48 (m, 24H, *m*-acetanilid, Ph), 8.64 (s, 4H, Phe), 8.83 (s, 4H, pyrid.), 10.01 (s, 2H, NH); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 24.01 (CH₃), 117.78 (*o*-CH, acetanilid),

125.60 (CH, pyrid.), 128.13 (*m*-CH, Ph), 129.03 (*m*-CH, acetanilid), 129.71 (*o*-CH, Ph), 129.90 (CH, Phe), 129.98 (*p*-CH, Ph), 133.06 (C, Ph), 133.39 (C, Phe), 133.66 (C, acetanilid), 140.14 (*p*-C, acetanilid), 153.77 (*o*-C, pyrid.), 156.73 (*p*-C, pyrid.), 168.77 (CO); ¹⁹F NMR (376 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: -77.29 (s); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3497 (bw, ν(N-H), 3066 (bw, ν(CH), pyrid. a arom.), 1691 (m, amid I), 1619 (s, ν(C-C), pyrid. a arom.), 1541 (bm, amid II), 1511 (s, ν(C-C), arom.), 1250 (bs, ν_{as}(SO₃⁻)), 1177 (bm, ν(CF₃)), 1031 (s, ν_s(SO₃⁻)), 848 (m, γ(CH), Phe), 763 a 694 (m, γ(CH), Ph); UV (λ_{max}/nm, ε): 331 (53 000), 248 (42 000); ESI MS *m/z* (%) 953.8 (36.8, [M-A]), 805.6 (6.6, [M-2A]), 670.6 (2.4, [M-2A-PhNHAc]), 402.5 (100, [M-A]/2). Pro C₅₈H₄₄F₆N₄O₈S₂ (1103.12) bylo vypočteno 63.15 % C, 4.02 % H, 5.08 % N a nalezeno: 63.41 % C, 4.10 % H, 4.98 % N.

α-(4-Acetaminofenyl)-ω-aminomono[(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen]-bis(trifluormethansulfonát) (4[1])

Byl připraven dle obecné Metody A z pyrylium-pyridinia **4** (1 g, 1.03 mmol) a *p*-fenylendiaminu (245 mg, 2.27 mmol) v suchém DMF (30 mL). Takto bylo po extrakci a dosušení na vakuu získáno 972 mg žlutohnědé látky ve výtěžku 89 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.97 (s, 3H, CH₃), 5.42 (s, 2H, NH₂), 6.21 (d, J=7 Hz, 2H, *o*-anilin), 6.94 (d, J=7 Hz, 2H, *m*-anilin), 7.35 (d, J=7 Hz, 2H, *o*-anilid), 7.35-7.48 (m, 22H, *m*-acetanilid, Ph), 8.62 (s, 4H, Phe), 8.77 (s, 2H), 8.83 (s, 2H), 10.00 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 24.04 (CH₃), 117.78, 125.58, 127.14, 128.07, 128.15, 128.94, 129.05, 129.72, 133.08, 133.50, 136.80, 140.14, 149.45, 153.20, 153.80, 156.74, 157.11, 168.79 (CO); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3457, 3366 (bw, ν(N-H), 3063 (bw, ν(CH), pyrid. a arom.), 1693 (m, amid I), 1619 (s, ν(C-C), pyrid. a arom.), 1549 (bm, amid II), 1512 (s, ν(C-C), arom.), 1260 (bs, ν_{as}(SO₃⁻)), 1162 (bm, ν(CF₃)), 1031 (s, ν_s(SO₃⁻)), 845 (m, γ(CH), Phe), 761 a 701 (m, γ(CH), Ph); UV (λ_{max}/nm, ε): 329 (46 000), 248 (29 000); ESI MS *m/z* (%) 381.4 (100, [M-2A]²⁺). Pro C₅₆H₄₂F₆N₄O₇S₂ (1061.08) bylo vypočteno 63.39 % C, 3.99 % H, 5.28 % N a nalezeno: 63.65 % C, 3.87 % H, 5.22 % N.

„Prodloužené pyridinium-diketon“ (5)

Roztok bispyrylia-triflátu **2** (5.5 g, 6.6 mmol) a monomeru **4[1]** (6.4 g, 6.0 mmol) v suchém DMF (80 mL) byl míchán při l.t. po dobu 2 h, následně 12 h při 50 °C a 4 h při 120 °C. Poté byl na vysokém vakuu oddestilován DMF. Vzniklá směs produktů (11.5 g) byla převážně

rozpuštěna v acetonitrilu (200 mL). Za stálého míchání byl přikapán roztok octanu-sodného (2.5 g, 30 mmol) ve vodě (50 mL) a další 4 hodiny byl roztok ponechán míchat za l.t., během níž docházelo k tmavnutí reakční směsi a vzniku sraženiny chalkonu {*p*-fenylen-bis-3,3'-(1,5-difenylopentan-1,5-dion)} **1**. Tento chalkon byl posléze odfiltrován (1.9 g), promyt MeCN (2 × 50 mL) a následně byl MeCN oddestilován. Vzniklá vodná suspenze byla extrahována chloroformem (4 × 250 mL). Organická fáze byla dosušena MgSO₄ a chloroform byl odpařen na RVO. Směs produktů (8.5 g) byla po nasorbování na SiO₂ (15 g) dělena sloupcovou chromatografií (300 g SiO₂) za použití gradientu CHCl₃:MeOH = 50:1 (eluce chalkonu **1**), 20:1 (produkt **5**). Takto bylo získáno 4.8 g hnědé amorfni látky ve výtěžku 46 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.97 (s, 3H, CH₃), 4.93 (s, 2H, CH₂), 7.19-7.71 (m, 46H), 7.76 (s, 1H, CH), 7.97 (d, 2H, J=8 Hz), 8.07 (m, 2H), 8.37 (d, 2H, J=8 Hz), 8.45-8.65 (m, 8H), 8.79 (s, 2H, pyrid.), 10.00 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 24.0 (CH₃), 41.8 (CH₂), 117.8 (*o*-CH, acetanilid), 118.5, 122.8, 124.7 (=CH-), 125.5, 125.6, 126.1, 127.1, 128.1, 128.4, 128.8, 128.9, 129.0, 129.2, 129.7, 129.8, 130.0, 130.8, 130.9, 132.2, 132.3, 133.1, 133.2, 133.4, 133.5, 136.2, 136.6, 136.9, 138.2, 140.1, 140.2, 144.9, 150.6 (=C-), 153.8, 154.4, 156.4, 156.6, 156.7, 168.8 (CO-NH), 190.4 (CO-CH=), 196.1 (CO-CH₂); IR (KBr) v cm⁻¹ 3320 (bw, ν(N-H)), 3081 (bw, ν(CH), pyrid. a arom.), 1686 (m, amid I, CO), 1619 (s, ν(C-C), pyrid. a arom.), 1596 (s, ν(C=C)), 1552 (bm, amid II), 1495 (m, ν(C-C), arom.), 1262 (bs, ν_{as}(SO₃⁻)), 1222 (m, arylketon), 1159 (bm, ν(CF₃)), 1030 (s, ν_s(SO₃⁻)), 843 (m, γ(CH), Phe), 758 a 699 (m, γ(CH), Ph), 638 (m); ESI MS *m/z* (%) 725.6 (100, [M-2A]²⁺). Pro C₉₇H₆₉F₉N₄O₁₂S₃ (1749.79) bylo vypočteno 66.58 % C, 3.97 % H, 3.20 % N a nalezeno: 66.80 % C, 4.19 % H, 3.41 % N.

„Prodloužené pyrylium-pyridinium“ tetrakis(trifluormethansulfonát) (6)

Látka pyridinium-diketon **5** (2 g, 1.1 mmol) byla částečně rozpuštěna v suchém CHCl₃ (200 mL). K této reakční směsi byla postupně za míchání a chlazení (ledová lázeň) přikapávána TfOH (2 mL) v acetanhydridu (30 mL). Poté byl roztok míchán při l.t. po dobu 8 h, kdy po několika minutách došlo k vylučování žluté sraženiny produktu. Tento produkt byl následně zfiltrován, promyt CHCl₃ (3 × 100 mL), Et₂O (3 × 60 mL) a vysušen na vakuu (100 °C, 20 Pa). Takto bylo získáno 1.83 g žlutohnědé látky ve výtěžku 88 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.97 (s, 3H, CH₃), 7.15-7.48 (m, 28H), 7.50-7.57 (m, 10H), 7.75-7.95 (m, 6H), 8.50-8.74 (m, 14H), 8.79 (m, 4H), 9.27 (s, 2H), 9.99 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 24.01 (CH₃), 114.40, 114.81, 115.90, 117.78,

119.05, 122.26, 125.63, 126.09, 126.35, 128.13, 128.45, 128.93, 129.08, 129.19, 129.70, 129.97, 130.95, 132.18, 133.04, 133.39, 135.26, 135.78, 136.14, 136.87, 140.19, 153.39, 153.70, 156.57, 156.72, 161.13, 163.62, 164.14, 167.24, 168.78, 169.27, 170.47 (CO); IR (KBr) v cm^{-1} 3300 (bw, $\nu(\text{N-H})$), 3062 a 2967 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid., pyryl. a arom.), 1747 (w, amid I), 1620 (bs, $\nu(\text{C-C})$, pyrid., pyryl. a arom.), 1597 (bm, $\nu(\text{C=C})$), 1558 (bm, amid II), 1493 (m, $\nu(\text{C-C})$, arom.), 1450 (w, $\nu(\text{C-C})$, pyryl.), 1253 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1163 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1028 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 986 (w, $\nu(\text{C-C})$, pyryl.), 847 (w, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 760 a 701 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph), 640 (s); ESI MS m/z (%) 732.8 (100, $[\text{M-2A}]^{2+}$), 438.8 (90, $[\text{M-3A}]^{3+}$). Pro $\text{C}_{98}\text{H}_{68}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_4$ (1881.85) bylo vypočteno 62.55 % C, 3.64 % H, 2.98 % N a nalezeno: 62.86 % C, 3.89 % H, 3.24 % N.

α -(4-Acetaminofenyl)- ω -acetaminodi[(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen]-tetrakis(trifluormethansulfonát) 3[2]

Metoda I. Byl připraven dle obecné Metody A z pyrylium-pyridinia **4** (1 g, 1.03 mmol) a čerstvě přesublimovaného *p*-fenylendiaminu (55 mg, 0.51 mmol) v suchém DMF (20 mL). Tento roztok byl zahříván 2 h při 80 °C a 12 h při 120 °C. Takto bylo po extrakci, krystalizaci z MeCN a dosušení na vakuu (120 °C, 50 Pa) získáno 890 mg žluté látky ve výtěžku 86 %.

Metoda II. Byl připraven dle obecné Metody A z pyrylium-pyridinia **4** (0.5 g, 0.52 mmol) a monomeru **4[1]** (536 mg, 0.51 mmol) v suchém DMF (8 mL). Tento roztok byl zahříván 1 h při 60 °C a 8 h při 130 °C. Takto bylo po extrakci, krystalizaci z MeCN a dosušení na vakuu (120 °C, 50 Pa) získáno 941 mg žluté látky ve výtěžku 92 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 1.97 (s, 6H, CH_3), 7.25-7.32 (m, 24H, vnitřní *o*-Ph, *p*-Ph, Phe, acetanilid), 7.35-7.47 (m, 20H, vnější Ph), 7.50-7.63 (m, 8H, vnitřní *m*-Ph), 8.50-8.67 (m, 12H), 8.80 (s, 4H, *m*-pyridinium-Phe-NHAc), 10.00 (s, 2H, NHAc); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 23.95, 117.75, 119.02, 122.22, 125.60, 126.05, 128.08, 128.37, 128.90, 129.65, 129.92, 130.87, 132.12, 132.98, 133.33, 136.10, 136.84, 140.10, 153.70, 156.52, 156.69, 168.71; IR (KBr) v cm^{-1} 3644 (bw, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$), 3394 (bw, $\nu(\text{NH})$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$), 3059 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 1690 (bw, amid I), 1617 (s, $\nu(\text{C-C})$, pyrid. a arom.), 1531 (bm, amid II), 1510 (m, $\nu(\text{C-C})$, arom.), 1263 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1162 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1035 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 840 (m, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 762 a 702 (s, $\gamma(\text{CH})$, Ph); UV ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, ϵ): 334 (99 000), 247 (63 000); ESI MS m/z (%) 354.4 (12.3, $[\text{M-4A}]^{4+}$), 381.4 (100), 395.3 (28.1). Pro

C₁₀₆H₇₆F₁₂N₆O₁₄S₄ (2014.01) bylo vypočteno 63.21 % C, 3.80 % H, 4.17 % N a nalezeno: 63.50 % C, 3.96 % H, 4.09 % N.

α -(4-Aminofenyl)- ω -aminodi[(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen]-tetrakis(trifluormethansulfonát) 2[2]

Byl připraven dle obecné Metody B hydrolyzou dimeru **3[2]**-triflátu (4 g, 2 mmol) v methanolu (200 mL) pomocí TfOH (60 mL, 2.5 M). Po 24 h refluxu a následném zpracování bylo izolováno 3.62 g červenohnědé amorfnní látky ve výtěžku 94 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 5.42 (s, 4H, NH₂), 6.21 (d, J=8.0 Hz, 4H, *o*-anilin), 6.92 (d, J=8.0 Hz, 4H, *m*-anilin), 7.19-7.32 (m, 16H, vnitřní *o*-Ph, *p*-Ph, Phe), 7.34-7.50 (m, 20H, vnější Ph), 7.51-7.65 (m, 8H, vnitřní *m*-Ph), 8.55 (s, 8H), 8.61 (s, 4H), 8.73 (s, 4H, *m*-pyridinium-Phe-NH₂); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 112.35, 115.81, 119.02, 122.22, 125.60, 126.03, 127.13, 127.98, 128.36, 128.89, 129.15, 129.61, 129.67, 129.70, 129.87, 130.87, 132.14, 133.42, 135.96, 136.96, 140.12, 149.38, 153.19, 153.76, 156.51, 157.04; IR (KBr) v cm⁻¹ 3445 (m, ν_{as} (NH₂)), 3360 (m, ν_a (NH₂)), 3228 (w, ν_s (NH₂)), 3061 (bw, ν (CH), Py⁺ a Phe), 1619 (vs, β_s (NH₂)), 1599 (s, ν (Ph, Phe, Py⁺)), 1578 (m, ν (Ph, Phe, Py⁺)), 1553 (m, ν (Py⁺)), 1513 (m, ν (Ph, Phe, Py⁺)), 1496 (m, ν (Ph, Py⁺)), 1453 (w, ν (Ph)), 1440 (w, ν (Phe, Py⁺)), 1419 (w, ν (Phe)), 1274 (vs, ν_{as} (SO₃⁻), ν_s (CF₃)), 1261 (vs, ν_{as} (SO₃⁻), ν_s (CF₃)), 1223 (s, ν_{as} (SO₃⁻), ν_s (CF₃)), 1154 (s, ν_{as} (CF₃)), 1030 (s, ν_s (SO₃⁻)), 1079 (w, ν (Ph)), 1009 (w, ν (Phe, Py⁺)), 1001 (w, ν (Ph)), 843 (w, ν (Phe)), 825 (w, ν (Phe, Py⁺)), 779 (w, ν (Ph)), 758 (m, ν (C-S)), 700 (m, ν (Phe, Ph, Py⁺)), 637 (s, δ_s (CF₃)), 613 (w, ν (Ph)), 572 (w, δ_s (SO₃⁻)), 539 (w, ν (Ph, Phe)), 517 (m, δ_{as} (CF₃)); ESI MS *m/z* (%) 333.5 (100, [M-4A]⁴⁺), 394.4 (37, [M-3A]³⁺), 816.1 (18, [M-2A]²⁺). Pro C₁₀₂H₇₂F₁₂N₆O₁₂S₄ (1929.94) bylo vypočteno 63.48 % C, 3.76 % H, 4.35 % N a nalezeno: 63.91 % C, 3.94 % H, 4.09 % N.

α -(4-Acetaminofenyl)- ω -acetaminotri[(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen]-hexakis(trifluormethansulfonát) 3[3]

Byl připraven dle obecné Metody A z pyrylium-pyridinia **4** (1 g, 1.03 mmol) a monomeru **2[1]** (0.5 g, 0.49 mmol) v suchém DMF (30 mL). Tento roztok byl zahříván 2 h při 80 °C a 13 h při 120 °C. Takto bylo po extrakci, krystalizaci z MeCN a dosušení na vakuu (120 °C, 50 Pa) získáno 1.19 g žluté látky ve výtěžku 83 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 1.98 (s, 6H, CH_3), 7.20-7.33 (m, 40H, vnitřní *o*-Ph, *p*-Ph, Phe, acetanilid), 7.34-7.46 (m, 20H, vnější Ph), 7.50-7.62 (m, 16H, vnitřní *m*-Ph), 8.48-8.64 (m, 20H), 8.79 (s, 4H, *m*-pyridinium-NHAc), 10.00 (s, 2H, NH-Ac); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 117.77, 125.61, 126.07, 128.15, 128.42, 128.92, 129.21, 129.69, 129.99, 130.94, 132.14, 133.02, 140.14, 153.44, 153.67, 156.55, 156.73, 168.78; IR (KBr) ν cm^{-1} 3620 (bw, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$), 3065 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 1618 (s, $\nu(\text{C}-\text{C})$, pyrid. a arom.), 1553 (bm, amid II), 1259 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1158 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1030 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 846 (m, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 759 a 700 (s, $\gamma(\text{CH})$, Ph); UV ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, ϵ): 337 (152 000), 246 (91 000); ESI MS m/z (%) 338.5 (100, $[\text{M}-6\text{A}]^{6+}$), 435.9 (27.1, $[\text{M}-5\text{A}]^{5+}$), 582.1 (5.4, $[\text{M}-4\text{A}]^{4+}$). Pro $\text{C}_{154}\text{H}_{108}\text{F}_{18}\text{N}_8\text{O}_{20}\text{S}_6$ (2924.91) bylo vypočteno 63.24 % C, 3.72 % H, 3.83 % N a nalezeno: 63.38 % C, 3.81 % H, 3.78 % N.

α -(4-Aminofenyl)- ω -aminotri[(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen]-hexakis(trifluormethansulfonát) 2[3]

Byl připraven dle obecné Metody B hydrolyzou trimeru **3[3]**-triflátu (3 g, 1 mmol) v methanolu (250 mL) pomocí TfOH (60 mL, 2.5 M). Po 30 h refluxu, následném zpracování a rekrystalizaci z MeCN bylo izolováno 2.6 g červenohnědé amorfnní látky ve výtěžku 91 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 5.41 (s, 4H, NH_2), 6.21 (d, $J=8.8$ Hz, 4H, *o*-anilin), 6.93 (d, $J=8.8$ Hz, 4H, *m*-anilin), 7.27-7.31 (m, 32H, vnitřní *o*-Ph, *p*-Ph, Phe), 7.39-7.45 (m, 20H, vnější Ph), 7.52-7.59 (m, 16H, vnitřní *m*-Ph), 8.50 (s, 4H), 8.54 (s, 8H), 8.57 (s, 4H), 8.60 (s, 4H), 8.72 (s, 4H, *m*-pyridinium-Phe- NH_2); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 112.38, 119.05, 122.26, 125.64, 126.08, 127.16, 128.07, 128.44, 128.94, 129.23, 129.67, 129.77, 129.94, 130.96, 132.18, 133.48, 136.00, 136.36, 137.02, 140.17, 149.44, 153.19, 153.69, 153.78, 156.56, 157.11; ESI MS m/z (%) 2689.8 (16.5, $[\text{M}-\text{A}]$), 1271.1 (18.6, $[\text{M}-2\text{A}]/2$), 795.7 (5.6), 561.2 (60.6, $[\text{M}-4\text{A}]/4$), 419.2 (72.4, $[\text{M}-5\text{A}]/5$), 324.5 (100, $[\text{M}-6\text{A}]/6$); IR (KBr) ν cm^{-1} 3471 (bw, $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$), 3368 (bw, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$), 3044 (w, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 1619 (s, $\nu(\text{C}-\text{C})$, pyrid. a arom.), 1555 (m, $\nu(\text{C}-\text{C})$, pyrid.), 1497 (m, $\nu(\text{C}-\text{C})$, arom.), 1261 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1158 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1031 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 848 (w, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 758 a 700 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph); UV ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, ϵ): 338 (147 000), 248 (54 000). Pro $\text{C}_{150}\text{H}_{104}\text{F}_{18}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{S}_6$ (2840.83) bylo vypočteno 63.42 % C, 3.69 % H, 3.94 % N a nalezeno: 63.59 % C, 3.48 % H, 3.76 % N.

α -(4-Acetaminofenyl)- ω -acetaminotetra[(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylene(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylene]-oktakis(trifluormethansulfonát) (3[4])

Byl připraven dle obecné Metody A z pyrylium-pyridinia **4** (2.14 g, 2.2 mmol) a dimeru **2[2]**-triflátu (2 g, 1 mmol) v suchém DMF (100 mL). Tento roztok byl zahříván 4 h při 80 °C a 24 h při 120 °C. Takto bylo po extrakci, krystalizaci z MeCN/MeOH a dosušení na vakuu (120 °C, 50 Pa) získáno 3.11 g žluté látky ve výtěžku 81 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 2.07 (s, 6H, CH₃), 7.20-7.33 (m, 56H, vnitřní *o*-Ph, *p*-Ph, Phe, acetanilid), 7.34-7.46 (m, 20H, vnější Ph), 7.50-7.62 (m, 24H, vnitřní *m*-Ph), 8.48-8.64 (m, 28H), 8.79 (s, 4H, *m*-pyridinium-NHAc), 10.00 (s, 2H, NH-Ac); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 117.80, 118.09, 125.65, 126.10, 128.15, 128.43, 128.94, 129.22, 129.72, 129.99, 130.95, 132.16, 133.06, 133.41, 136.35, 136.90, 140.17, 153.68, 156.56, 156.73, 168.82; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3501 (bw, ν (N-H)), 3064 (bw, ν (CH), pyrid. a arom.), 1688 (m, amid I), 1617 (s, ν (C-C), pyrid. a arom.), 1549 (bm, amid II), 1495 (s, ν (C-C), arom.), 1261 (bs, ν_{as} (SO₃⁻)), 1157 (bm, ν (CF₃)), 1030 (s, ν_s (SO₃⁻)), 847 (m, γ (CH), Phe), 757 a 700 (m, γ (CH), Ph); UV (λ_{max}/nm , ϵ): 340 (206 000), 247 (118 000); ESI MS *m/z* (%) 330.5 (100, [M-8A]⁸⁺), 399.0 (59.6, [M-7A]⁷⁺), 490.2 (36.0, [M-6A]⁶⁺), 618.1 (5.7, [M-5A]⁵⁺). Pro C₂₀₂H₁₄₀F₂₄N₁₀O₂₆S₈ (3835.81) bylo vypočteno 63.25 % C, 3.68 % H, 3.65 % N a nalezeno: 63.38 % C, 3.75 % H, 3.58 % N.

α -(4-Aminofenyl)- ω -aminotetra[(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylene(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylene]-oktakis(trifluormethansulfonát) 2[4]

Byl připraven dle obecné Metody B hydrolyzou tetrametru **3[4]**-triflátu (2 g, 0.52 mmol) v MeOH (200 mL) pomocí TfOH (50 mL, 2.5 M). Po 30 h refluxu, následném zpracování a rekrystalizaci z MeCN/MeOH bylo izolováno 1.8 g červenohnědé amorfnní látky ve výtěžku 92 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 5.42 (s, 4H, NH₂), 6.23 (d, J=8 Hz, 4H, *o*-anilin), 6.95 (d, J=8 Hz, 4H, *m*-anilin), 7.21-7.34 (m, 48H, vnitřní *o*-Ph, *p*-Ph, Phe), 7.36-7.49 (m, 20H, vnější Ph), 7.51-7.64 (m, 24H, vnitřní *m*-Ph), 8.48-8.64 (m, 28H), 8.74 (s, 4H, *m*-pyridinium-Phe-NH₂); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 112.36, 115.82, 119.02, 122.23, 125.60, 126.04, 126.06, 127.15, 127.98, 128.36, 128.90, 129.63, 129.87, 130.87, 132.15, 133.43, 135.98, 136.29, 136.97, 140.12, 149.39, 153.20, 153.72, 153.75, 156.51, 157.05; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3440 a 3367 (m, ν_{as} (NH₂)), 3229 (w, ν_s (NH₂)), 3062 (bw, ν (CH), Py⁺

a Phe), 1619 (vs, $\beta_s(\text{NH}_2)$), 1600 (s, $\nu(\text{Ph, Phe, Py}^+)$), 1578 (m, $\nu(\text{Ph, Phe, Py}^+)$), 1552 (m, $\nu(\text{Py}^+)$), 1513 (m, $\nu(\text{Ph, Phe, Py}^+)$), 1496 (m, $\nu(\text{Ph, Py}^+)$), 1452 (w, $\nu(\text{Ph})$), 1440 (w, $\nu(\text{Phe, Py}^+)$), 1417 (w, $\nu(\text{Phe})$), 1275 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_s(\text{CF}_3)$), 1262 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_s(\text{CF}_3)$), 1224 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_s(\text{CF}_3)$), 1154 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$), 1030 (s, $\nu_s(\text{SO}_3^-)$), 1079 (w, $\nu(\text{Ph})$), 1009 (w, $\nu(\text{Phe, Py}^+)$), 1001 (w, $\nu(\text{Ph})$), 844 (w, $\nu(\text{Phe})$), 825 (w, $\nu(\text{Phe, Py}^+)$), 779 (w, $\nu(\text{Ph})$), 758 (m, $\nu(\text{C-S})$), 700 (m, $\nu(\text{Phe, Ph, Py}^+)$), 637 (s, $\delta_s(\text{CF}_3)$), 614 (w, $\nu(\text{Ph})$), 573 (w, $\delta_s(\text{SO}_3^-)$), 539 (w, $\nu(\text{Ph, Phe})$), 517 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 789.2 (15.6, [M-4A]/4), 601.4 (32.8, [M-5A]/5), 476.5 (100, [M-6A]/6), 387.2 (61.5, [M-7A]/7), 320.1 (8.7, [M-8A]/8). Pro $\text{C}_{198}\text{H}_{136}\text{F}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_{24}\text{S}_8$ (3751.73) bylo vypočteno 63.39 % C, 3.65 % H, 3.73 % N a nalezeno: 63.05 % C, 3.42 % H, 3.89 % N.

α -(4-Acetamidofenyl)- ω -acetamidopenta[(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen]-dekakis(trifluormethansulfonát) (3[5])

Byl připraven dle obecné Metody A z pyrylium-pyridinia **4** (730 mg, 0.75 mmol) a dimeru **2[3]**-triflátu (1 g, 0.35 mmol) v suchém DMF (110 mL). Tento roztok byl zahříván 4 h při 80 °C a 36 h při 120 °C. Takto bylo po extrakci, krystalizaci z MeCN/MeOH a dosušení na vakuu (120 °C, 50 Pa) získáno 1.4 g žluté látky ve výtěžku 84 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 1.96 (s, 6H, CH_3), 7.20-7.33 (m, 72H, vnitřní *o*-Ph, *p*-Ph, Phe, acetanilid), 7.34-7.48 (m, 20H, vnější Ph), 7.49-7.62 (m, 32H, vnitřní *m*-Ph), 8.45-8.67 (m, 36H), 8.79 (s, 4H, *m*-pyridinium-NHAc), 10.02 (s, 2H, NH-Ac); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 117.85, 126.10, 128.22, 128.48, 128.97, 129.26, 129.73, 129.98, 130.94, 132.18; IR (KBr) ν cm^{-1} 3548 a 3320 (bw, $\nu(\text{NH})$), 3066 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 1686 (wm, amid I), 1618 (s, $\nu(\text{C-C})$, pyrid. a arom.), 1555 (bm, amid II), 1498 (m, $\nu(\text{C-C})$, arom.), 1262 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1158 (bs, $\nu(\text{CF}_3)$), 1031 (s, $\nu_s(\text{SO}_3)$), 848 (wm, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 758 a 699 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph); UV ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, ϵ): 342 (252 000), 248 (145 000); ESI MS m/z (%) 325.4 (100, [M-10A] $^{10+}$), 378.4 (67.7, [M-9A] $^{9+}$), 444.3 (18.0, [M-8A] $^{8+}$), 529.0 (11.7, [M-7A] $^{7+}$). Pro $\text{C}_{250}\text{H}_{172}\text{F}_{30}\text{N}_{12}\text{O}_{32}\text{S}_{10}$ (4746.70) bylo vypočteno 63.26 % C, 3.65 % H, 3.54 % N a nalezeno: 63.52 % C, 3.73 % H, 3.62 % N.

α -(4-Aminofenyl)- ω -aminopenta[(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen]-dekakis(trifluormethansulfonát) (2[5])

Byl připraven dle obecné Metody B hydrolýzou pentametru **3[5]**-triflátu (1 g, 0.21 mmol) v MeOH (200 mL) pomocí TfOH (40 mL, 2.5 M). Po 32 h refluxu, následném zpracování a rekrystalizaci z MeCN/MeOH bylo izolováno 0.88 g červenohnědé amorfnní látky ve výtěžku 90 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 5.41 (s, 4H, NH_2), 6.22 (d, $J=8$ Hz, 4H, *o*-anilin), 6.95 (d, $J=8$ Hz, 4H, *m*-anilin), 7.20-7.35 (m, 64H, vnitřní *o*-Ph, *p*-Ph, Phe), 7.36-7.49 (m, 20H, vnější Ph), 7.50-7.67 (m, 32H, vnitřní *m*-Ph), 8.42-8.66 (m, 36H), 8.73 (s, 4H, *m*-pyridinium-Phe- NH_2); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 112.35, 115.81, 119.01, 122.21, 125.42, 125.60, 126.07, 127.13, 127.98, 128.36, 128.88, 129.16, 129.61, 129.86, 130.86, 132.11, 133.42, 135.96, 136.31, 136.97, 140.11, 149.39, 153.19, 153.72, 153.78, 156.50, 157.05; ESI MS m/z (%) 783.8 (39.5, [M-5A]/5), 628.6 (89.6, [M-6A]/6), 517.5 (100, [M-7A]/7), 434.1 (76.8, [M-8A]/8), 369.4 (21.4, [M-9A]/9), 317.3 (4.8, [M-10A]/10); IR (KBr) ν cm^{-1} 3436 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$), 3250 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$), 3062 (bw, $\nu(\text{CH})$, Py^+ a Phe), 1618 (vs, $\beta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$), 1599 (m, $\nu(\text{Ph, Phe, Py}^+)$), 1578 (w, $\nu(\text{Ph, Phe, Py}^+)$), 1551 (m, $\nu(\text{Py}^+)$), 1513 (m, $\nu(\text{Ph, Phe, Py}^+)$), 1496 (m, $\nu(\text{Ph, Py}^+)$), 1452 (w, $\nu(\text{Ph})$), 1441 (w, $\nu(\text{Phe, Py}^+)$), 1416 (w, $\nu(\text{Phe})$), 1275 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 1261 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 1223 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 1153 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$), 1030 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 1079 (w, $\nu(\text{Ph})$), 1008 (w, $\nu(\text{Phe, Py}^+)$), 1000 (w, $\nu(\text{Ph})$), 845 (w, $\nu(\text{Phe})$), 824 (w, $\nu(\text{Phe, Py}^+)$), 779 (w, $\nu(\text{Ph})$), 757 (m, $\nu(\text{C-S})$), 699 (m, $\nu(\text{Phe, Ph, Py}^+)$), 637 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 614 (w, $\nu(\text{Ph})$), 572 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 539 (w, $\nu(\text{Ph, Phe})$), 517 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$). Pro $\text{C}_{246}\text{H}_{168}\text{F}_{30}\text{N}_{12}\text{O}_{30}\text{S}_{10}$ (4662.63) bylo vypočteno 63.37 % C, 3.63 % H, 3.60 % N a nalezeno: 63.19 % C, 3.46 % H, 3.48 % N.

4-Amino-2,3,5,6-tetrafluoracetanilid (7)

K 2,3,5,6-tetrafluor-1,4-fenylendiaminu (1 g, 5.6 mmol) v suchém Et_2O (30 mL) byl přidán suchý pyridin (0.5 mL, 5.7 mmol). K tomuto roztoku byl za chlazení v ledové lázni pomalu přikapáván AcCl (0.4 mL, 5.6 mL). Pozorováno vylučování bílé sraženiny pyridinium-chloridu. Po 30 min. míchání při 0 °C a po 1 h při l.t. byla reakce dle GC-MS dokončena. Následovala chromatografie na SiO_2 (10 g), eluce DCM (50 mL) a MeOH (100 mL). Po oddestilování rozpouštědel na RVO byla získána surová žlutohnědá látka, která sublimací na

„Kugel-rohr aparatuře“ při 180 °C/1.6 mbar poskytla 880 mg bílého produktu ve výtěžku 71 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 2.03 (s, 3H, CH₃), 9.56 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 22.41 (CH₃), 102.5 (m, C, C-NHAc), 127.0 (m, C, C-NH₂), 134.7 a 137.0 (m, CH), 142.2 a 144.5 (m, CH), 169.6 (CO); ¹⁹F NMR (376 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: -158.5 (m, 2F), -145.6 (m, 2F); IR (CHCl₃) ν cm⁻¹ 3505 (w, ν_{as}(NH₂)), 3430 (w, ν(NH), NHAc), 3410 (w, ν_s(NH₂)), 1704 (m, amid I), 1670 (m, ν(CC), 8a, 8ab), 1605 (w, β_s(NH₂)), 1522 (vs, amid II a ν(CC), 19a, 19ab), 1485 (m, ν(CC), 19b), 1449 (w, ν(CC), 2), 1370 (w, δ_s(CH₃)), 1310 (w, ν(CC), 13), 1241 (w, ν(CC), 14), 1172 (w, 7b), 1114 (w, 7a), 1030 (w, 20b), 941 (w, 20a), 604 (vw, 16b), 553 (w, 12), 471 (vw, 6b); EI MS *m/z* (%) 222.1 (17, [M]⁺), 180.0 (100), 179.0 (16), 152.1 (8), 133.0 (14), 43.1 (27). HR EI-MS pro C₈H₆F₄N₂O (222.0416) bylo nalezeno *m/z* 222.0418.

α-(4-Acetamino-2,3,5,6-tetrafluorfenyl)-ω-acetaminomono[(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen]-bis(trifluormethansulfonát)
(6[1])

Pod přetlakem Ar byl rozpuštěn 4-amino-2,3,5,6-tetrafluoracetanilid **7** (0.2 g, 0.9 mmol) a pyrylium-pyridinium **4** (0.7 g, 0.7 mmol) v suchém DMF (20 mL) a tento roztok byl míchán při 90 °C po dobu 6 h, poté ještě 3 h při 120 °C (reakce byla sledována na ESI(+) MS). Po ochlazení na l.t. byl DMF oddestilován. Vzniklý žlutohnědý produkt byl postupně promyt Et₂O (3 × 50 mL), vodou (2 × 50 mL), EtOH (2 × 10 mL) a odfiltrován. Po dosušení bylo získáno 648 g žlutohnědého produktu ve výtěžku 79 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 7.20-7.75 (m, 24H, Ph), 8.58 a 8.62 (bs, 4H, Phe), 8.79 (bs, 2H, pyr.), 8.86 (bs, 2H, pyr.), 10.05 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 22.35 (CH₃), 23.96 (CH₃), 102.95 (m, C, C-NHAc), 112.33, 117.75, 119.03, 122.24, 125.58, 125.60, 126.04, 126.76, 128.00, 128.08, 128.38, 128.61, 128.87, 129.66, 130.58, 130.93, 131.70, 132.12, 133.01, 133.40, 136.06 (m, CF), 140.12, 142.11 (m, CF), 153.72, 156.53, 156.70, 156.77, 156.91, 167.61 (CO), 168.71 (CO); ¹⁹F NMR (376 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: -142.7 (m, 2F), -142.3 (m, 2F), -78.2 (s, 6F, TfO⁻); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3422 (w, ν(NH), NHAc), 3063 (bw, ν(CH), Py⁺ a Phe), 1698 (m, amid I), 1672 (m, ν(CC)), 1619 (s, ν(CC), Py⁺ a Phe), 1546 (m, ν(Py⁺)), 1510 (m, amid II a ν(CC)),

Ph, Phe, Py⁺), 1497 (m, $\nu(\text{CC})$, Ph, Py⁺), 1451 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph), 1371 (w, $\delta_s(\text{CH}_3)$), 1314 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe), 1275 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_s(\text{CF}_3)$), 1260 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_s(\text{CF}_3)$), 1224 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_s(\text{CF}_3)$), 1158 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$), 1031 (s, $\nu_s(\text{SO}_3^-)$), 1079 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph), 1012 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, Py⁺), 1001 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph), 932 (vw, Phe), 846 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe), 826 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, Py⁺), 778 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph), 759 (m, $\nu(\text{C-S})$), 700 (m, $\nu(\text{CC})$, Phe, Ph, Py⁺), 638 (s, $\delta_s(\text{CF}_3)$), 614 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph), 573 (w, $\delta_s(\text{SO}_3^-)$), 542 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph, Phe), 517 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 438.5 (100, [M-2A]/2). Pro C₅₈H₄₀F₁₀N₄O₈S₂ (1175.07) bylo vypočteno 59.28 % C, 3.43 % H, 4.77 % N a nalezeno: 59.64 % C, 3.59 % H, 4.62 % N.

α -(4-Amino-2,3,5,6-tetrafluorfenyl)- ω -acetaminomono[(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen]-bis(trifluormethansulfonát) (7[1])

Pod přetlakem Ar byl rozpuštěn 2,3,5,6-tetrafluor-1,4-fenylendiamin (0.25 g, 1.4 mmol) a pyrylium-pyridinium **4** (1.3 g, 1.3 mmol) v suchém DMF (40 mL) a tento roztok byl míchán při 90 °C po dobu 20 h, poté ještě 3 h při 120 °C (reakce sledována na ESI MS). Po ochlazení na l.t. byl DMF oddestilován. Vzniklý žlutohnědý produkt byl postupně promyt Et₂O (3 × 50 mL), vodou (2 × 50 mL) a odfiltrován. Po dosušení (100 °C, 10⁻² mbar) bylo získáno 1.36 g žlutohnědého produktu ve výtěžku 93 %. Analyticky čistý produkt byl získán opakovanou rekrystalizací z vodného EtOH (70 %).

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.96 (s, 3H, CH₃), 6.74 (bs, 2H, NH₂), 7.20-7.75 (m, 24H, Ph), 8.61 (m, 4H, Phe), 8.78 (bs, 2H, pyr.), 8.97 (bs, 2H, pyr.), 10.05 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 23.95 (CH₃), 102.93 (m, C, C-NHAc), 112.38, 117.78, 119.04, 122.24, 125.67, 126.60, 127.2 (m), 127.99, 128.74, 129.65, 131.50, 133.04, 133.41, 135.67 (m, CF), 136.22, 137.27, 140.11, 142.48 (m, CF), 149.40, 153.63, 156.76, 156.87, 157.12, 157.85, 168.73 (CO); ¹⁹F NMR (376 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: -157.1 (m, 2F), -142.2 (m, 2F), -73.5 (s, 6F, TfO⁻); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3510 (bw, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$), 3422 (w, $\nu(\text{NH})$, NHAc), 3330 (w, $\nu_s(\text{NH}_2)$), 3062 (bw, $\nu(\text{CH})$, Py⁺ a Phe), 1695 (w, amid I), 1665 (m, $\nu(\text{CC})$), 1619 (s, $\nu(\text{C-C})$, Py⁺ a Phe), 1599 (w, $\beta_s(\text{NH}_2)$), 1578 (m, $\nu(\text{Py}^+)$), 1521 (m, amid II a $\nu(\text{CC})$, Ph, Phe, Py⁺), 1496 (m, $\nu(\text{CC})$, Ph, Py⁺), 1455 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph), 1370 (w, $\delta_s(\text{CH}_3)$), 1316 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe), 1274 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_s(\text{CF}_3)$), 1259 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_s(\text{CF}_3)$), 1224 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_s(\text{CF}_3)$), 1157 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$), 1030 (s, $\nu_s(\text{SO}_3^-)$), 1080 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph), 1013 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, Py⁺), 1000 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph), 951 (w, Phe), 846 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe), 826 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, Py⁺), 781 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph), 758 (m, $\nu(\text{C-S})$), 700 (m, $\nu(\text{CC})$, Phe, Ph, Py⁺), 638 (s, $\delta_s(\text{CF}_3)$), 609 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph), 573

(w, $\delta_s(\text{SO}_3^-)$), 543 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph, Phe), 517 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 417.4 (100, $[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$). Pro $\text{C}_{56}\text{H}_{38}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_2$ (1133,04) bylo vypočteno 59,36 % C; 3,38 % H; 4,94 % N a nalezeno: 59,82 % C; 3,67 % H; 4,60 % N.

α -(4-Amino-2,3,5,6-tetrafluorfenyl)- ω -aminomono[(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-2,3,5,6-tetrafluorfenylen(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen]-bis(trifluormethansulfonát) (9[1])

Pod přetlakem Ar byl rozpuštěn 2,3,5,6-tetrafluor-1,4-fenylendiamin (1 g, 5.6 mmol) a bispyrylium-triflát **2** (1.6 g, 1.9 mmol) v suchém DMF (35 mL) a tento roztok byl míchán nejprve 4 h při l.t. a poté 30 h při 50 °C a 3 h při 80 °C (reakce sledována na ESI MS). Po ochlazení na l.t. byl DMF oddestilován. Vzniklý žlutohnědý produkt byl postupně promyt Et_2O (3 \times 50 mL), vodou (2 \times 50 mL) a odfiltrován. Po dosušení bylo získáno 2.1 g žlutohnědého produktu ve výtěžku 96 %. Analyticky čistý produkt byl získán opakovanou rekrystalizací z vodného EtOH (70 %).

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 6.74 (bs, 4H, NH_2), 7.40-7.75 (m, 20H, Ph), 8.64 (bs, 4H, Phe), 8.99 (bs, 4H, pyr.); ^{13}C NMR (75.4 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 103.0 (m), 114.3, 118.6, 122.8, 126.7, 128.6, 128.8, 130.4, 131.4, 131.6, 133.1 (m), 136.2 (m), 136.9, 139.7 (m), 142.9 (m), 156.8, 158.0; ^{19}F NMR (376 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: -157.1 (d, $J=17.3$, 2F), -142.2 (d, $J=18.0$, 2F), -73.5 (s, 6F, TfO^-); IR (DRIFT) ν cm^{-1} 3485 (bw, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$), 3334 a 3211 (bm, $\nu_s(\text{NH}_2)$), 3064 (bw, $\nu(\text{CH})$, Py^+ a Phe), 1663 (m), 1615 (vs, $\beta_s(\text{NH}_2)$), 1597 (m, $\nu(\text{CC})$, Ph, Phe, Py^+), 1519 (vs, $\nu(\text{CC})$, Ph, Phe, Py^+), 1498 (m, $\nu(\text{CC})$, Ph, Py^+), 1456 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph), 1445 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, Py^+), 1418 a 1358 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe), 1274 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_s(\text{CF}_3)$), 1258 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_s(\text{CF}_3)$), 1224 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_s(\text{CF}_3)$), 1159 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$), 1028 (s, $\nu_s(\text{SO}_3^-)$), 950 (m, $\nu(\text{CC})$, Ph), 874 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe), 827 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, Py^+), 755 (m, $\nu(\text{C}-\text{S})$), 700 (m, Phe, Ph, Py^+), 640 (s, $\delta_s(\text{CF}_3)$), 615 (w, Ph), 571 (w, $\delta_s(\text{SO}_3^-)$), 539 (w, Ph, Phe), 518 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 432.1 (100, $[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$). Pro $\text{C}_{54}\text{H}_{32}\text{F}_{14}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ (1162.96) bylo vypočteno 55.77 % C, 2.77 % H, 4.82 % N a nalezeno: 56.04 % C, 2.55 % H, 4.67 % N.

4-(Ethylsulfanyl)benzaldehyd (8)

V absolutním EtOH (200 mL) byl za intenzivního míchání rozpuštěn KOH (12.9 g, 230 mmol). Následně byl do tohoto roztoku přilít ethanthiol (16.2 g, 260 mmol), a poté 4-

chlorbenzaldehyd (21.1 g, 150 mmol). Tato reakční směs byla ponechána refluxovat 6 h, po oddestilování EtOH na RVO byl surový produkt po přilítí vody (200 mL) extrahován Et₂O (3 × 100 mL). Následně byly organické fáze postupně extrahovány Na₂CO₃ (100 mL, 10 %), vodou (100 mL) a solankou (100 mL). Po dosušení pomocí MgSO₄ a oddestilování rozpouštědel na RVO byl surový produkt vakuově předestilován (200 Pa). Takto bylo získáno 18.9 g čirého oleje ve výtěžku 76 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 1.39 (t, J=7.4 Hz, 3H, CH₃), 3.04 (q, J₁ = 14.8 Hz, J₂ = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 7.35 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.76 (d, J=8.4 Hz, 2H), 9.92 (s, 1H, CHO); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 13.78 (CH₃), 25.85 (CH₂), 126.27, 129.98, 133.12 (C), 146.74 (C), 191.17 (CO). HR EI-MS pro C₉H₁₀OS (166.0452) bylo nalezeno *m/z* 166.0450.

Obecný předpis C pro přípravu chalkonů

K příslušnému *p*-substituovanému benzaldehydu (0.10 mol) rozpuštěném v EtOH (150 mL, 98 %) byl přilít acetofenon (0.24 mol). Do této reakční směsi byl za intenzivního míchání přikapán roztok KOH (0.12 mol) ve vodě (10 mL). Reakční směs byla poté refluxována 6 h, v průběhu reakce docházelo k vylučování nažloutlého produktu. Po ochlazení na l.t. byl surový produkt odfiltrován a postupně promyt EtOH (2 × 50 mL) a vodou (3 × 100 mL). Surový nažloutlý produkt byl rozpuštěn v acetonu (cca 300 mL) a povařen s aktivním uhlím. Následnou filtrací přes křemelinu byl po vykrytalizování získán produkt ve formě bezbarvých krystalů.

3-[4-(Methylsulfanyl)fenyl]-1,5-difenylpentan-1,5-dion (10)

Připraven dle obecného předpisu C z 4-(methylsulfanyl)benzaldehydu (11.4 g, 74.9 mmol), acetofenonu (21.7 g, 180.6 mmol) a KOH (5.1 g, 90 mmol). Po rekrystalizaci z acetonu bylo získáno 23.1 g bezbarvé krystalické látky ve výtěžku 82 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 2.43 (s, 3H, CH₃), 3.33 (dd, J = 7.2, 16.8 Hz, 2H, CH₂), 3.47 (dd, J = 6.9, 16.8 Hz, 2H, CH₂), 4.04 (qu, J = 7.0 Hz, 1H, CH), 7.16 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.21 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.44 (t, J = 8.0 Hz, 4H), 7.54 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.94 (d, J = 7.2 Hz, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 15.92 (CH₃), 36.55 (CH), 44.78 (CH₂), 126.97, 127.95, 128.06, 128.55, 133.08, 136.33, 136.76, 140.74, 198.41 (CO); IR (ATR) v cm⁻¹ 3352 (w), 3337 (w), 3081 (bw, ν(C-H), arom), 3053 (bw), 3025 (bw), 2972 (w), 2932 (w, ν_{as}(CH₂)), 2915 (w), 2892 (w, ν_s(CH₂)), 1678 (vs, ν(CO)), 1595 (m, ν(C-C), arom), 1579 (m), 1492 (w,

$\nu(\text{C-C})$, arom), 1446 (m, $\nu(\text{C-C})$ arom), 1414 (m, $\delta(\text{CH}_2\text{CO})$), 1284 (m), 1235 (m), 1211 (s, arylketon), 998 a 981 (m, $\delta(\text{CH})$, Phe), 814 (m, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 758 (s, $\rho(\text{CH}_2)$), 690 (s, $\gamma(\text{CH})$, Ph), 545 (m); EI MS m/z (%) 374.2 (43.2), 255.1 (100), 207.1 (18.9), 150.1 (18.6), 105.2 (87.7), 77.1 (72.4). Pro $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$ (374.50) bylo vypočteno 76.97 % C, 5.92 % H a nalezeno: 80.03 % C, 5.94 % H.

3-[4-(Ethylsulfanyl)fenyl]-1,5-difenylpentan-1,5-dion (11)

Připraven dle obecného předpisu C z 4-(ethylsulfanyl)benzaldehydu **8** (12.5 g, 74.9 mmol), acetofenonu (21.7 g, 180.6 mmol) a KOH (5.1 g, 90 mmol). Po rekrystalizaci z acetonu bylo získáno 21.8 g bezbarvé krystalické látky ve výtěžku 75 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 1.27 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.11 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H, $-\text{SCH}_2-$), 3.33 (dd, $J = 7.3, 16.7$ Hz, 2H, CH_2), 3.47 (dd, $J = 6.8, 16.7$ Hz, 2H, CH_2), 4.04 (qu, $J = 7.1$ Hz, 1H, CH), 7.20 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.44 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.55 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 14.41 ($-\text{CH}_3$), 27.77 ($-\text{SCH}_2-$), 36.63 (CH), 44.77 (CH_2), 127.99, 128.09, 128.58, 129.42, 133.10, 134.58, 136.82, 141.56, 198.44 (CO); IR (ATR) ν cm^{-1} 3350 (w), 3336 (w), 3086 (bw, $\nu(\text{C-H})$ arom.), 2977 (w), 2930 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2912 (w), 2891 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 1678 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1594 (w, $\nu(\text{C-C})$, arom.), 1579 (m), 1491 (w, $\nu(\text{C-C})$, arom.), 1448 (m, $\nu(\text{C-C})$ arom.), 1415 (w, $\delta(\text{CH}_2\text{CO})$), 1283 (w), 1230 (m), 1215 (s, arylketon), 995 (bw, $\delta(\text{CH})$, Phe), 818 (m, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 756 (s, $\rho(\text{CH}_2)$), 691 (s, $\gamma(\text{CH})$, Ph), 546 (w); EI MS m/z (%) 388.2 (53.5), 269.1 (100), 207.1 (17.6), 164.1 (9.2), 105.0 (80.9), 77.1 (76.3). Pro $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$ (388.52) bylo vypočteno 77.28 % C, 6.23 % H a nalezeno: 77.19 % C, 6.30 % H.

3-[4-(*tert*-Butylsulfanyl)fenyl]-1,5-difenylpentan-1,5-dion (12)

Připraven dle obecného předpisu C ze 4-(*tert*-butylsulfanyl)benzaldehydu (6.0 g, 30.9 mmol), acetofenonu (8.9 g, 74.2 mmol) a KOH (2.0 g, 35.6 mmol). Po rekrystalizaci z acetonu bylo získáno 10.4 g bezbarvé krystalické látky ve výtěžku 81 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 1.24 (s, 9H, *tert*-Bu), 3.36 (dd, $J = 7.2, 16.8$ Hz, 2H, CH_2), 3.49 (dd, $J = 6.8, 16.4$ Hz, 2H, CH_2), 4.09 (qu, $J = 7.0$ Hz, 1H, CH), 7.25 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.40-7.45 (m, 4H), 7.45 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.54 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 30.90 ($-\text{CH}_3$), 36.86 (CH), 44.64 (CH_2), 45.79 ($-\text{C}-$), 127.63, 128.08, 128.57, 130.71, 133.09, 136.86, 137.63, 144.50, 198.37 (CO); IR (ATR) ν

cm⁻¹ 3085 (bw, ν (C-H) arom.), 3059 (bw), 3032 (bw), 3024 (bw), 2974 (w), 2960 (w, ν_{as} (CH₂)), 2913 (w), 2892 (w, ν_s (CH₂)), 2860 (bw), 1687 a 1674 (vs, ν (CO)), 1595 (w, ν (C-C), arom.), 1578 (w), 1485 (w, ν (C-C), arom.), 1448 (m, ν (C-C) arom.), 1364 (m, δ (CH₂CO)), 1284 (w), 1225 (s), 1214 (s, arylketon), 1001 (bw, δ (CH), Phe), 843 a 827 (w, γ (CH), Phe), 756 (s, ρ (CH₂)), 691 (s, γ (CH), Ph), 549 (w); EI MS m/z (%) 416.2 (46.4), 360.2 (20.6), 241.1 (100), 207.1 (9.1), 105.2 (86.1), 77.1 (70.4), 57.1 (33.7), 41.1 (16.8). Pro C₂₇H₂₈O₂S (416.58) bylo vypočteno 77.85 % C, 6.77 % H a nalezeno: 77.91 % C, 6.80 % H.

3-(4-Bromfenyl)-1,5-difenylopentan-1,5-dion (9)

Připraven dle obecného předpisu C z 4-brombenzaldehydu (9 g, 49 mmol), acetofenonu (14.2 g, 118 mmol) a KOH (3.3 g, 59 mmol). Reakční směs byla poté míchána 1 h při l.t., v průběhu reakce docházelo k vylučování žlutého meziprojektu, reakční směs byla poté zahřívána na 60 °C po dobu 8 hodin. Po zpracování reakční směsi byl surový nažloutlý produkt čištěn chromatografií na SiO₂ (500 g) v gradientu DCM:Hex = 10-5:1. Takto bylo získáno 14.1 g bílé krystalické látky ve výtěžku 71 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 3.45 (dd, J = 8.0, 16.0 Hz, 2H, CH₂), 3.61 (dd, J = 8.0, 16.0 Hz, 2H, CH₂), 4.19 (qu, J = 8.0 Hz, 1H, CH), 7.31 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.57 (t, J = 8.0 Hz, 4H), 7.68 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 8.07 (d, J = 8.0 Hz, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 36.64 (CH), 44.79 (CH₂), 120.53, 128.23, 128.78, 129.46, 131.79, 136.88, 143.04, 198.29 (CO); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3088 (w, ν (=CH)), 3066 (w, ν (=CH)), 3040 (w, ν (=CH)), 3029 (w, ν (=CH)), 2930 (bw, ν_{as} (CH₂)), 2898 (bw, ν_s (CH₂)), 1691 (vs, ν (CO)), 1598 (m, ν (C-C), arom.), 1582 (w, ν (C-C), arom.), 1490 (m, ν (C-C), arom.), 1449 (m, ν (C-C), arom.), 1410 (w, β_s (CH₂CO)), 1305 (w, ν (C-C), arom.), 1267 (m, ν (C-C), arom), 1180 (w, ν (C-C), arom.), 1159 (w, ν (C-C), arom.), 1105 (w, ν (C-C), arom), 1075 (w, ν (C-C), arom), 1027 (vw, ν (C-C), arom), 1002 (w, ν (C-C), arom), 920 (m, δ (CH), Ph), 816 (w, γ (CH), Phe.), 758 (s, ρ (CH₂)), 699 a 689 (m, γ (CH), arom.), 543 (w); EI MS m/z (%) 408.1 (8.8), 406.1 (8.9), 289.0 (42.0), 287.0 (50.0), 207.1 (4.9), 105.0 (31.2), 77.0 (24.4). Pro C₂₃H₁₉O₂Br (407.30) bylo vypočteno 67.82 % C, 4.70 % H a nalezeno: 67.91 % C, 4.78 % H.

3-[4-(Acetylsulfanyl)fenyl]-1,5-difenylopentan-1,5-dion (13)

V suché 20 mL BiotageTM mikrovlnné zkumavce byl pod přetlakem Ar smíchán diketon **9** (1.22 g, 3 mmol), KSAc (510 mg, 4.5 mmol), Pd₂(dba)₃ (69 mg, 75 μ mol), Xantphos (87 mg,

150 μmol) a Hünigova báze (780 mg, 6 mmol) v dioxanu (sušený z LAH, 11 mL). Následně byla zkumavka zavřena BiotageTM septem a zahřívána v mikrovlnném systému (BiotageTM Initiator) při 160 °C po dobu 30 min. Reakční směs byla poté extrahována mezi EtOAc (3 \times 100 mL) a vodu (100 mL). Organické extrakty byly dosušeny MgSO₄ a po odpaření byl surový produkt čištěn chromatografií na SiO₂ (80 g) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 10:1-5:1. Takto bylo získáno 950 mg nažloutlé krystalické látky ve výtěžku 79 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 2.37 (s, 3H, CH₃), 3.35 (dd, J = 8.0, 16.0 Hz, 2H, CH₂), 3.49 (dd, J = 8.0, 16.0 Hz, 2H, CH₂), 4.08 (qu, J = 8.0 Hz, 1H, CH), 7.28-7.35 (m, 4H), 7.40-7.46 (m, 4H), 7.51-7.57 (m, 2H), 7.88-7.95 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 30.37 (CH₃), 36.93 (CH), 44.82 (CH₂), 126.22, 128.33, 128.66, 128.85, 133.40, 134.79, 136.98, 145.70, 194.43 (CO), 198.44 (CO); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3104 (vw, ν (=CH)), 3087 (vw, ν (=CH)), 3066 (w, ν (=CH)), 3029 (w, ν (=CH)), 2928 (bw, ν_{as} (CH₂)), 2899 (bw, ν_{s} (CH₂)), 1713 (m, ν (CO)), 1598 (w, ν (C-C), arom), 1581 (w, ν (C-C), arom), 1506 (w, ν (C-C), arom), 1491 (w, ν (C-C), arom), 1449 (m, ν (C-C) arom), 1411 (w, β_{s} (CH₂CO)), 1354 (w, ν (CH₃CO)), 1308 (w, ν (C-C), arom), 1284 (w, ν (C-C), Phe), 1268 (w, ν (C-C), arom), 1180 (w, ν (C-C), arom), 1159 (w, ν (C-C), arom), 1115 (w, ν (C-C), SAc), 1095 (w, ν (C-C), Phe), 1074 (w, ν (C-C), arom), 1026 (vw, ν (C-C), arom), 951 (w, ν (C-S)), 920 (vw, δ (CH), Ph), 810 (w, γ (CH), Phe), 755 (s, ρ (CH₂)), 699 a 689 (m, γ (CH), arom); EI-MS m/z (%) 402.1 (8.5), 327.1 (38.1), 283.1 (54.9), 241.1 (82.0), 240.1 (89.5), 207.1 (23.6), 105.0 (100), 77.0 (66.4). Pro C₂₅H₂₂O₃S (402.51) bylo vypočteno 74.60 % C, 5.51 % H a nalezeno: 74.41 % C, 5.63 % H.

Obecný předpis D pro přípravu pyrylií

K roztoku trifenylmethanolu (15 mmol) v Ac₂O (300 mmol) byla za stálého míchání a chlazení v ledové lázni přikapána TfOH (18 mmol). Takto bylo připraveno *in-situ* oxidační činidlo (trifenylmethylový kation). K tomuto žlutému roztoku byl po 30 min míchání při l.t. přisypán příslušný chalkon **10-13** (10 mmol) a reakční směs byla míchána při l.t. po dobu 6 h. Vyloučená sraženina produktu byla následně odfiltrována, promyta postupně Ac₂O (10 mL), toluenem (20 mL), Et₂O (3 \times 50 mL) a dosušena na vysokém vakuu (100 Pa) při cca 100 °C. Takto byl získán čistý produkt. Vzorky na elementární analýzu byly ještě překrystalizovány z ledové kyseliny octové a dosušeny na vysokém vakuu.

4-[4-(Methylsulfanyl)fenyl]-2,6-difenylpyrylium-trifluormethansulfonát (14)

Připraven dle obecného předpisu D z chalkonu **10** (5.0 g, 13.4 mmol), TrOH (5.2 g, 20.0 mmol), TfOH (3.6 g, 24.0 mmol) a Ac₂O (38 mL, 400 mmol). Takto bylo získáno 5.9 g červené amorfnní látky ve výtěžku 87 %.

¹H NMR (400 MHz, CF₃COOD) δ ppm: 2.52 (s, 3H, -SCH₃), 7.45 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.66 (t, J = 7.3 Hz, 4H, *m*-Ph), 7.75 (t, J = 7.3 Hz, 2H, *p*-Ph), 8.03 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.21 (d, J = 7.7 Hz, 4H, *o*-Ph), 8.44 (s, 2H, pyryl.); ¹³C NMR (100 MHz, CF₃COOD) δ ppm: 11.97 (CH₃), 109.56, 112.37, 115.19, 118.00, 125.43, 126.93, 127.85, 128.22, 129.45, 134.95, 152.85 (*m*-C, pyryl), 164.78 (*p*-C, pyryl.), 170.36 (*o*-C, pyryl.); IR (ATR) ν cm⁻¹ 3074 a 3065 (bw, ν(C-H), pyryl a arom), 1625, 1585 a 1577 (vs, ν(C-C), pyryl a arom.), 1492 (s, ν(C-C), arom.), 1460 (m, ν(C-C), pyryl.), 1255 (vs, ν_{as}(SO₃⁻)), 1149 (m, ν(C-F)), 1095 (m), 1032 (s, ν_s(SO₃⁻)), 998 (w, ν(C-C), pyryl.), 821 (w), 777 a 680 (w, γ(CH), Ph), 638 (m); ESI MS *m/z* (%) 355.5 (100, [M-A]⁺). Pro C₂₅H₁₉F₃O₄S (504.54) bylo vypočteno 59.50 % C, 3.80 % H a nalezeno 59.87 % C, 3.52 % H.

4-[4-(Ethylsulfanyl)fenyl]-2,6-difenylpyrylium-trifluormethansulfonát (15)

Připraven dle obecného předpisu D z chalkonu **11** (5.2 g, 13.4 mmol), TrOH (5.2 g, 20.0 mmol), TfOH (3.6 g, 24.0 mmol) a Ac₂O (38 mL, 400 mmol). Takto bylo získáno 6.2 g červené amorfnní látky ve výtěžku 90 %.

¹H NMR (400 MHz, CF₃COOD) δ ppm: 1.39 (t, J = 7.4 Hz, 3H, -CH₃), 3.07 (q, J = 7.3 Hz, 2H, -SCH₂-), 7.47 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.67 (t, J = 7.6 Hz, 4H, *m*-Ph), 7.76 (t, J = 7.4 Hz, 2H, *p*-Ph), 8.03 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.21 (d, J = 7.6 Hz, 4H, *o*-Ph), 8.45 (s, 2H, pyryl); ¹³C NMR (100 MHz, CF₃COOD) δ ppm: 10.89 (CH₃), 24.25 (-SCH₂-), 109.38, 112.19, 115.01, 117.82, 125.98, 126.75, 127.68, 128.08, 129.27, 134.78, 151.79 (*m*-C, pyryl), 164.58 (*p*-C, pyryl), 170.18 (*o*-C, pyryl); IR (ATR) ν cm⁻¹ 3106 (bw), 3076 a 3062 (bw, ν(C-H), pyryl a arom.), 1625, 1585 a 1578 (vs, ν(C-C), pyryl a arom.), 1494 (vs, ν(C-C), arom.), 1440 (w, ν(C-C), pyryl.), 1253 (vs, ν_{as}(SO₃⁻)), 1159 (m, ν(C-F)), 1095 (m), 1030 (s, ν_s(SO₃⁻)), 999 (w, ν(C-C), pyryl), 826 (w), 779 a 685 (m, γ(CH), Ph), 638 (m); ESI MS *m/z* (%) 355.5 (100, [M-A]⁺). Pro C₂₇H₂₁F₃O₄S (518.57) bylo vypočteno 60.22 % C, 4.08 % H a nalezeno 60.47 % C, 3.86 % H.

4-[4-(*tert*-Butylsulfanyl)fenyl]-2,6-difenylpyrylium-trifluormethansulfonát (16)

Připraven dle obecného předpisu D z chalkonu **12** (4.2 g, 10 mmol), TrOH (3.9 g, 15 mmol), TfOH (2.7 g, 18 mmol) a Ac₂O (28 mL, 300 mmol). Míchání reakční směsi při 0 °C po dobu 8 h. Takto bylo získáno 3.9 g žluté amorfnní látky ve výtěžku 71 %.

¹H NMR (400 MHz, CF₃COOD) δ ppm: 1.39 (s, 9H, -CH₃), 7.68 (t, J = 7.6 Hz, 4H, *m*-Ph), 7.78 (t, J = 7.6 Hz, 2H, *p*-Ph), 7.83 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.05 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.25 (d, J = 8.0 Hz, 4H, *o*-Ph), 8.52 (s, 2H, pyryl); ¹³C NMR (100 MHz, CF₃COOD) δ ppm: 28.93 (-CH₃), 46.53 (-C-), 109.38, 112.19, 115.01, 117.82, 125.98, 126.75, 127.68, 128.08, 129.27, 134.78, 151.79 (*m*-C, pyryl), 164.58 (*p*-C, pyryl), 170.18 (*o*-C, pyryl); IR (ATR) ν 3070 (bw, ν(C-H), pyryl a arom), 1622, 1585 a 1578 (vs, ν(C-C), pyryl a arom), 1492 (vs, ν(C-C), arom), 1436 (w, ν(C-C), pyryl), 1255 (vs, ν_{as}(SO₃⁻)), 1157 (m, ν(C-F)), 1089 (m), 1031 (s, ν_s(SO₃⁻)), 997 (w, ν(C-C), pyryl), 842 (w), 779 a 684 (m, γ(CH), Ph), 639 (m); ESI MS *m/z* (%) 397.6 (100, [M-A]⁺). Pro C₂₈H₂₅F₃O₄S (546.62) bylo vypočteno 61.52 % C, 4.61 % H a nalezeno 61.98 % C, 5.01 % H.

4-[4-(Acetylsulfanyl)fenyl]-2,6-difenylpyrylium-trifluormethansulfonát (17)

Připraven dle obecného předpisu D z chalkonu **13** (1.0 g, 2.48 mmol), TrOH (0.96 g, 3.72 mmol), TfOH (0.66 g, 4.46 mmol) a Ac₂O (7 mL, 74 mmol). Míchání reakční směsi při 0 °C po dobu 6 h pod přetlakem Ar. Produkt byl následně přesrážen z roztoku přidáním nadbytku suchého Et₂O (70 mL). Vyloučená sraženina produktu byla následně odfiltrována, promyta postupně toluenem (20 mL), Et₂O (3 × 50 mL) a dosušena na vysokém vakuu (100 Pa) při cca 100 °C. Takto bylo získáno 1.08 g oranžové amorfnní látky ve výtěžku 82 %.

¹H NMR (600 MHz, CF₃COOD) δ ppm: 2.66 (s, 3H, CH₃CO), 7.82 (m, 4H, *m*-Ph), 7.89 (m, 2H, *m*-Phe), 7.93 (m, 2H, *p*-Ph), 8.26 (m, 2H, *o*-Phe), 8.40 (m, 4H, *o*-Ph), 8.68 (s, 2H, pyryl); ¹³C NMR (151 MHz, CF₃COOD) δ ppm: 30.82 (CH₃CO), 116.67 (*m*-Pyryl), 130.17 (*o*-Ph), 130.25 (*i*-Ph), 131.36 (*o*-Phe), 132.45 (*m*-Ph), 136.45 (*i*-Phe), 137.65 (*p*-Phe), 138.04 (*m*-Phe), 138.53 (*p*-Ph), 168.53 (*p*-Pyryl), 174.67 (*o*-Pyryl), 204.73 (CO); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3068 (bw, ν(C-H), pyryl a arom), 1708 (m, ν(CO)), 1621 (vs, ν(C-C), pyryl), 1590 a 1579 (s, ν(C-C), arom), 1513 (s, ν(C-C), Phe a pyryl), 1492 (vs, ν(C-C), Ph a pyryl), 1465 a 1437 (m, ν(C-C), Ph), 1403 (w, ν(C-C), Phe), 1357 (w, δ_s(CH₃), SAc), 1281, 1256 a 1223 (vs, ν_{as}(SO₃⁻), ν_s(CF₃)), 1156 (s, ν_{as}(CF₃)), 1116 (m, ν(C-C) SAc), 1089 (m, ν(C-C), Phe), 1030 (s, ν_s(SO₃⁻)), 955 (w, ν(C-S), SAc), 894 (w, pyryl), 755 (w, ν(C-S), TfO), 779 a 685 (m, γ(CH), Ph), 638 (s,

$\delta_s(\text{CF}_3)$), 572 (w, $\delta_s(\text{SO}_3^-)$), 517 (w, $\delta_{as}(\text{CF}_3)$); ESI-MS m/z (%) 383.11 (100, $[\text{M-A}]^+$). Pro $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}_5\text{S}_2$ (532.55) bylo vypočteno 58.64 % C, 3.60 % H a nalezeno 58.86 % C, 3.76 % H.

Obecná metoda E pro přípravu oligomerů

Příslušný diamin (1 mmol) a substituované pyrylium **14-17** (2.2 mmol) byly rozpuštěny v bezvodém DMF (10-20 mL) a následně zahřívány při 60 °C po dobu 2 h, poté byl přilít toluen a azeotropicky oddestilována voda při cca 120 °C po dobu 18 h. Po ochlazení na l.t. byl DMF oddestilován na vysokém vakuu (200 Pa), zbytky DMF byly odstraněny oddestilováním s toluenem. Surový produkt extrahován postupně vodou, EtOH a Et₂O. Po rekrystalizaci z EtOH resp. MeCN byl získán produkt jako žlutá amorfni látka. Vzorky na elementární analýzu byly opakovaně krystalizovány z rozpouštědel EtOH, MeOH, MeCN, případně přesráženy pomocí CHCl₃ resp. Et₂O.

α -[4-(Methylsulfanyl)fenyl]- ω -methylsulfanyl-mono[(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] bis(trifluormethansulfonát) (10[0])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí *p*-fenylendiaminu (108 mg, 1 mmol) s pyryliem **14** (1.1 g, 2.2 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 960 mg žluté látky ve výtěžku 89 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 2.57 (s, 6H, -SMe), 7.20-7.28 (m, 16H, Ar), 7.43 (d, J=8.8 Hz, 4H, MeSAr), 7.49-7.55 (m, 8H, Ar), 8.26 (d, J=8.8 Hz, 4H, MeSAr), 8.41 (s, 4H, pyrid.); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 13.87 (-SMe), 124.50, 125.83, 128.42, 128.88, 129.19, 129.26, 130.83, 132.37, 140.11, 145.90, 154.37, 156.14; IR (KBr) v cm⁻¹ 3100 a 3061 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 1619 a 1588 (s, $\nu(\text{C-C})$, pyrid. a arom.), 1496 (m, $\nu(\text{C-C})$, arom.), 1265 (bs, $\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$), 1154 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1029 (m, $\nu_s(\text{SO}_3^-)$), 832 a 819 (w, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 759 a 699 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph), 637 (m, $\delta_s(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 391.5 (100, $[\text{M-2A}]^{2+}$). Pro $\text{C}_{56}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4$ (1081.20) bylo vypočteno 62.21 % C, 3.92 % H, 2.59 % N a nalezeno: 62.32 % C, 3.98 % H, 2.65 % N.

α -[4-(Ethylsulfanyl)fenyl]- ω -ethylsulfanyl-mono[(2,6-difenylypyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenylypyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] bis(trifluormethansulfonát) (11[0])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí *p*-fenylendiaminu (108 mg, 1 mmol) s pyryliem **15** (1.14 g, 2.2 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 940 mg žluté látky ve výtěžku 85 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.29 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, -CH₃), 3.11 (q, *J*₁ = 14.8 Hz, *J*₂ = 7.4 Hz, 4H, -SCH₂-), 7.20-7.28 (m, 16H, Ar), 7.45 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, EtSAr), 7.49-7.55 (m, 8H, Ar), 8.25 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, EtSAr), 8.40 (s, 4H, pyrid.); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 13.75 (-CH₃), 24.71 (-SCH₂-), 124.58, 126.69, 128.39, 128.75, 128.86, 129.24, 129.30, 130.80, 132.34, 140.09, 144.43, 154.36, 156.13; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3096 a 3059 (bw, ν (CH), pyrid. a arom.), 1619 a 1589 (s, ν (C-C), pyrid. a arom.), 1498 (m, ν (C-C), arom.), 1272 (bs, ν_{as} (SO₃⁻)), 1153 (bm, ν (CF₃)), 1030 (s, ν_s (SO₃⁻)), 835 a 819 (w, γ (CH), Phe), 753 a 699 (m, γ (CH), Ph), 636 (m, δ_s (CF₃)), 516 (w, δ_{as} (CF₃)); ESI MS *m/z* (%) 405.5 (100, [M-2A]²⁺). Pro C₅₈H₄₆F₆N₂O₆S₄ (1109.25) bylo vypočteno 62.80 % C, 4.18 % H, 2.53 % N a nalezeno: 62.69 % C, 4.11 % H, 2.45 % N.

α -[4-(*tert*-Butylsulfanyl)fenyl]- ω -*tert*-butylsulfanyl-mono[(2,6-difenylypyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenylypyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] bis(trifluormethansulfonát) (12[0])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí *p*-fenylendiaminu (108 mg, 1 mmol) s pyryliem **16** (1.2 g, 2.2 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 850 mg žluté látky ve výtěžku 73 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.31 (s, 18H, *tert*-Bu), 7.21-7.29 (m, 16H, Ar), 7.50-7.57 (m, 8H, Ar), 7.68 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, *tert*-BuSAr), 8.28 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, *tert*-BuSAr), 8.46 (s, 4H, pyrid.); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 30.78 (-CH₃), 46.94 (-C-), 125.62, 128.42, 128.90, 129.10, 129.24, 130.89, 132.22, 132.82, 136.81, 138.37, 140.14, 154.38, 156.39; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3100 a 3062 (bw, ν (CH), pyrid. a arom.), 1619 (s, ν (C-C), pyrid. a arom.), 1497 (m, ν (C-C), arom.), 1271 (bs, ν_{as} (SO₃⁻)), 1156 (bm, ν (CF₃)), 1032 (s, ν_s (SO₃⁻)), 824 (bw, γ (CH), Phe), 756 a 699 (bm, γ (CH), Ph), 639 (s, δ_s (CF₃)), 517 (w, δ_{as} (CF₃)); ESI MS *m/z* (%) 433.5 (100, [M-2A]²⁺), 1015.5 (5, [M-A]⁺). Pro C₆₂H₅₄F₆N₂O₆S₄ (1165.36) bylo vypočteno 63.90 % C, 4.67 % H, 2.40 % N a nalezeno: 63.78 % C, 4.81 % H, 2.57 % N.

α -[4-(Acetylsulfanyl)fenyl]- ω -acetylsulfanyl-mono[(2,6-difenyropyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenyropyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] bis(trifluormethansulfonát) (13[0])

Metoda I. Látka **12[0]**-triflát (150 mg, 129 μ mol) byla suspendována v suchém toluenu (5 mL), následně byl přikapán AcCl (5 mL) a roztok BBr₃ (2.58 mL, 2.58 mmol, 1M roztok v DCM), čímž došlo k rozpuštění reaktantu. Tento roztok byl pod přetlakem Ar míchán po dobu 20 h. Průběh reakce byl sledován na ESI(+) MS. Poté byla rozpouštědla oddestilována na RVO a produkt byl přesrážen vodou (10 mL). Po odfiltrování byl surový produkt postupně extrahován vodou (3 \times 20 mL), EtOH (2 mL) a Et₂O (2 \times 20 mL). Po dosušení na vysokém vakuu (200 Pa) bylo získáno 122 mg světle žlutého produktu ve výtěžku 83 %.

Metoda II. Připraven dle obecného předpisu E reakcí *p*-fenylendiaminu (100 mg, 0.9 mmol) s pyryliem **17** (1.3 g, 2.5 mmol) v DMF (10 mL) při l.t. až 60 °C. Takto bylo získáno 660 mg žluté látky ve výtěžku 65 %.

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ ppm: 2.46 (s, 6H, -SAc), 7.22-7.36 (m, 16H, Ar), 7.41 (s, 4H, Phe), 7.50-7.58 (m, 4H, Ar), 7.67 (d, J = 8.8 Hz, 4H, AcSAr), 8.11 (d, J = 8.4 Hz, 4H, AcSAr), 8.34 (s, 4H, pyrid.); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃CN) δ ppm: 31.20 (-COCH₃), 128.43, 129.09, 130.83, 130.95, 131.04, 131.60, 133.03, 134.35, 136.04, 137.18, 142.44, 158.00, 159.09, 194.82 (CO); IR (ATR) ν cm⁻¹ 3054 (bw, ν (CH), pyrid. a arom.), 1709 (m, CO), 1623 a 1597 (s, ν (C-C), pyrid. a arom.), 1495 (m, ν (C-C), arom.), 1261 (bs, ν_{as} (SO₃⁻)), 1151 (bm, ν (CF₃)), 1094 (s), 1031 (s, ν_s (SO₃⁻)), 839 a 821 (s, γ (CH), Phe), 760 a 699 (m, γ (CH), Ph), 638 (m, δ_s (CF₃)); ESI MS *m/z* (%) 420.0 ([M-2A]²⁺). Pro C₅₈H₄₂F₆N₄O₈S₂ (1137.22) bylo vypočteno 61.26 % C, 3.72 % H, 2.46 % N a nalezeno: 61.50 % C, 3.86 % H, 2.27 % N.

α -[4-(Methylsulfanyl)fenyl]- ω -methylsulfanyl-di[(2,6-difenyropyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenyropyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] tetrakis(trifluormethansulfonát) (10[1])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí monomeru **2[1]**-triflátu (510 mg, 0.5 mmol) s pyryliem **14** (0.55 g, 1.1 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 915 mg žluté látky ve výtěžku 92 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 2.58 (s, 6H, -SMe), 7.20-7.28 (m, 32H), 7.43 (d, J = 8.8 Hz, 4H, MeSAr), 7.47-7.58 (m, 16H, Phe, Ph), 8.26 (d, J = 8.8 Hz, 4H, MeSAr), 8.41 (s, 4H, pyrid.), 8.50 (s, 4H, Phe), 8.57 (s, 4H, pyrid.); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm:

13.92 (-SMe), 124.57, 125.88, 126.15, 128.49, 128.95, 129.23, 129.38, 129.99, 130.90, 131.02, 132.22, 132.43, 136.42, 140.12, 140.28, 145.95, 153.73, 154.46, 156.18, 156.62; IR (KBr) v cm^{-1} 3100 a 3064 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 1618 a 1586 (s, $\nu(\text{C-C})$, pyrid. a arom.), 1497 (m, $\nu(\text{C-C})$, arom.), 1265 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1155 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1030 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 845 a 824 (w, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 759 a 700 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph), 638 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 517 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 847.0 (100, $[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$), 515.0 (33, $[\text{M}-3\text{A}]^{3+}$), 349.0 (7, $[\text{M}-4\text{A}]^{4+}$). Pro $\text{C}_{104}\text{H}_{74}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_6$ (1992.10) bylo vypočteno 62.70 % C, 3.74 % H, 2.81 % N a nalezeno: 62.93 % C, 3.93 % H, 2.96 % N.

α -[4-(Ethylsulfanyl)fenyl]- ω -ethylsulfanyl-di[(2,6-difenylypyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenylypyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen]-tetrakis(trifluormethansulfonát) (11[1])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí monomeru **2[1]**-triflátu (510 mg, 0.5 mmol) s pyryliem **15** (0.57 g, 1.1 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 909 mg žluté látky ve výtěžku 90 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 1.29 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.12 (q, $J_1 = 14.8$ Hz, $J_2 = 7.4$ Hz, 4H, $-\text{SCH}_2-$), 7.20-7.29 (m, 32H), 7.45 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, EtSAr), 7.47-7.58 (m, 16H, Phe, Ph), 8.25 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, EtSAr), 8.41 (s, 4H, pyrid.), 8.50 (s, 4H, Phe), 8.57 (s, 4H, pyrid.); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 13.78 ($-\text{CH}_3$), 24.74 ($-\text{SCH}_2-$), 124.62, 126.10, 126.72, 128.44, 128.75, 128.92, 129.16, 129.33, 129.95, 130.84, 130.97, 132.17, 132.37, 136.38, 140.07, 140.24, 144.49, 153.66, 154.41, 156.15, 156.58; IR (KBr) v cm^{-1} 3106 a 3061 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 1619 a 1590 (m, $\nu(\text{C-C})$, pyrid. a arom.), 1496 (m, $\nu(\text{C-C})$, arom.), 1263 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1153 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1031 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 846 a 823 (w, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 758 a 700 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph), 639 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 517 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 861.0 (100, $[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$), 524.2 (46, $[\text{M}-3\text{A}]^{3+}$). Pro $\text{C}_{106}\text{H}_{78}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_6$ (2020.15) bylo vypočteno 63.02 % C, 3.89 % H, 2.77 % N a nalezeno: 63.21 % C, 4.13 % H, 2.89 % N.

α -[4-(*tert*-Butylsulfanyl)fenyl]- ω -*tert*-butylsulfanyl-di[(2,6-difenylypyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenylypyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] tetrakis(trifluormethansulfonát) (12[1])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí monomeru **2[1]**-triflátu (510 mg, 0.5 mmol) s pyryliem **16** (0.6 g, 1.1 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 800 mg žluté látky ve výtěžku 77 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 1.31 (s, 18H, *terc*-Bu), 7.21-7.30 (m, 32H), 7.50-7.58 (m, 16H, Phe, Ph), 7.68 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, *terc*-BuSAr) 8.28 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, *terc*-BuSAr), 8.46 (s, 4H, pyrid.), 8.51 (s, 4H, Phe), 8.58 (s, 4H, pyrid.); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 30.81 (-CH₃), 47.00 (-C-), 24.74 (-SCH₂-), 125.67, 126.12, 128.48, 128.95, 129.13, 129.22, 129.30, 129.98, 130.95, 131.01, 132.19, 132.27, 132.83, 136.40, 136.85, 138.45, 140.16, 140.24, 153.68, 154.44, 156.42, 156.60; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3103 a 3064 (bw, ν (CH), pyrid. a arom.), 1619 a 1597 (s, ν (C-C), pyrid. a arom.), 1496 (m, ν (C-C), arom.), 1271 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1158 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1032 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 841 a 824 (w, γ (CH), Phe), 759 a 702 (m, γ (CH), Ph), 640 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 517 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$). ESI MS m/z (%) 889.0 (100, $[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$). Pro C₁₁₀H₈₆F₁₂N₄O₁₂S₆ (2076.26) bylo vypočteno 63.63 % C, 4.17 % H, 2.70 % N a nalezeno: 63.85 % C, 4.27 % H, 2.84 % N.

α -[4-(Methylsulfanyl)fenyl]- ω -methylsulfanyl-tri[(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] hexakis(trifluormethansulfonát) (10[2])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí dimeru **2[2]**-triflátu (578 mg, 0.3 mmol) s pyryliem **14** (0.33 g, 0.66 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 783 mg žluté látky ve výtěžku 90 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 2.58 (s, 6H, -SMe), 7.19-7.30 (m, 48H), 7.43 (d, $J = 8$ Hz, 4H, MeSAr), 7.47-7.60 (m, 24H, Phe, Ph), 8.26 (d, $J = 8$ Hz, 4H, MeSAr), 8.41 (s, 4H, pyrid.), 8.50 (s, 8H, Phe), 8.57 (s, 8H, pyrid.); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 13.93 (-SMe), 119.10, 122.31, 124.59, 125.90, 126.18, 128.51, 128.99, 129.25, 129.39, 130.00, 130.92, 131.05, 132.24, 132.44, 136.43, 140.14, 140.21, 140.26, 145.97, 153.76, 154.48, 156.19, 156.63; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3101 a 3063 (bw, ν (CH), pyrid. a arom.), 1618 a 1587 (s, ν (C-C), pyrid. a arom.), 1498 (m, ν (C-C), arom.), 1265 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1159 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1031 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 846 a 825 (w, γ (CH), Phe), 757 a 703 (m, γ (CH), Ph), 638 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 516 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 1302.0 (64, $[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$), 819.5 (100, $[\text{M}-3\text{A}]^{3+}$). Pro C₁₅₂H₁₀₆F₁₈N₆O₁₈S₈ (2903.00) bylo vypočteno 62.89 % C, 3.68 % H, 2.89 % N a nalezeno: 62.64 % C, 3.86 % H, 2.71 % N.

α -[4-(Ethylsulfanyl)fenyl]- ω -ethylsulfanyl-tri[(2,6-difenylypyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenylypyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] hexakis(trifluormethansulfonát) (11[2])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí dimeru **2[2]**-triflátu (578 mg, 0.3 mmol) s pyryliem **15** (0.34 g, 0.66 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 756 mg žluté látky ve výtěžku 86 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 1.29 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.12 (q, $J_1 = 14.8$ Hz, $J_2 = 7.4$ Hz, 4H, $-\text{SCH}_2-$), 7.19-7.30 (m, 48H), 7.45 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, EtSAr), 7.49-7.60 (m, 24H, Phe, Ph), 8.25 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, EtSAr), 8.41 (s, 4H, pyrid.), 8.50 (s, 8H, Phe), 8.57 (s, 8H, pyrid.); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 13.80 ($-\text{CH}_3$), 24.77 ($-\text{SCH}_2-$), 119.08, 122.28, 124.64, 126.13, 126.74, 128.47, 128.78, 128.95, 129.18, 129.25, 129.34, 129.97, 130.87, 131.00, 132.19, 132.39, 136.40, 140.09, 140.25, 144.51, 153.69, 154.43, 156.17, 156.59; IR (KBr) ν cm^{-1} 3103 a 3064 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 1620 a 1589 (m, $\nu(\text{C}-\text{C})$, pyrid. a arom.), 1495 (m, $\nu(\text{C}-\text{C})$, arom.), 1265 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1157 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1031 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 846 a 823 (w, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 759 a 701 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph), 638 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 516 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 1315.5 (56, $[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$), 828.5 (100, $[\text{M}-3\text{A}]^{3+}$). Pro $\text{C}_{154}\text{H}_{110}\text{F}_{18}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{S}_8$ (2931.05) bylo vypočteno 63.11 % C, 3.78 % H, 2.87 % N a nalezeno: 63.34 % C, 3.92 % H, 2.75 % N.

α -[4-(*tert*-Butylsulfanyl)fenyl]- ω -*tert*-butylsulfanyl-tri[(2,6-difenylypyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenylypyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] hexakis(trifluormethansulfonát) (12[2])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí dimeru **2[2]**-triflátu (578 mg, 0.3 mmol) s pyryliem **16** (0.36 g, 0.66 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 743 mg žluté látky ve výtěžku 83 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 1.31 (s, 18H, *tert*-Bu), 7.20-7.30 (m, 48H), 7.50-7.59 (m, 24H, Phe, Ph), 7.68 (d, $J = 8$ Hz, 4H, *tert*-BuSAr), 8.28 (d, $J = 8$ Hz, 4H, *tert*-BuSAr), 8.46 (s, 4H, pyrid.), 8.50 (s, 8H, Phe), 8.58 (s, 8H, pyrid.); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 30.83 ($-\text{CH}_3$), 47.00 ($-\text{C}-$), 125.69, 126.15, 128.36, 128.50, 128.75, 128.97, 129.14, 129.25, 129.56, 129.97, 131.03, 132.21, 132.28, 132.87, 136.42, 136.87, 138.44, 140.24, 153.73, 154.46, 156.44, 156.60; IR (KBr) ν cm^{-1} 3103 a 3064 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 1620 a 1589 (m, $\nu(\text{C}-\text{C})$, pyrid. a arom.), 1495 (m, $\nu(\text{C}-\text{C})$, arom.), 1265 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1157

(bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1031 (s, $\nu_s(\text{SO}_3^-)$), 846 a 823 (w, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 759 a 701 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph), 638 (s, $\delta_s(\text{CF}_3)$), 516 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 1344.0 (100, $[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$), 847.0 (33, $[\text{M}-3\text{A}]^{3+}$). Pro $\text{C}_{158}\text{H}_{118}\text{F}_{18}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{S}_8$ (2987.16) bylo vypočteno 63.53 % C, 3.98 % H, 2.81 % N a nalezeno: 63.67 % C, 3.85 % H, 2.69 % N.

α -[4-(Methylsulfanyl)fenyl]- ω -methylsulfanyl-tetra[(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] oktakis(trifluormethansulfonát) (10[3])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí trimeru **2[3]**-triflátu (568 mg, 0.2 mmol) s pyryliem **14** (0.22 g, 0.44 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 717 mg žluté látky ve výtěžku 94 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 2.57 (s, 6H, -SMe), 7.20-7.31 (m, 64H), 7.43 (d, $J=8.4$ Hz, 4H, MeSAr), 7.48-7.60 (m, 32H, Phe, Ph), 8.26 (d, $J=8.4$ Hz, 4H, MeSAr), 8.41 (s, 4H, pyrid.), 8.50 (s, 12H, Phe), 8.58 (s, 12H, pyrid.); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 14.00 (-SMe), 119.26, 122.47, 124.73, 125.67, 126.05, 126.32, 128.65, 129.15, 129.40, 130.14, 131.17, 132.39, 132.58, 136.58, 140.42, 146.08, 153.90, 154.61, 156.34, 156.77; IR (KBr) ν cm^{-1} 3099 a 3064 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 1619 a 1594 (s, $\nu(\text{C}-\text{C})$, pyrid. a arom.), 1496 (m, $\nu(\text{C}-\text{C})$, arom.), 1265 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1157 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1032 (m, $\nu_s(\text{SO}_3^-)$), 849 a 824 (w, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 759 a 700 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph), 640 (s, $\delta_s(\text{CF}_3)$), 519 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 1757.5 (68, $[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$), 1122.0 (100, $[\text{M}-3\text{A}]^{3+}$). Pro $\text{C}_{200}\text{H}_{138}\text{F}_{24}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{S}_{10}$ (3813.90) bylo vypočteno 62.98 % C, 3.65 % H, 2.94 % N a nalezeno: 63.21 % C, 3.78 % H, 2.89 % N.

α -[4-(Ethylsulfanyl)fenyl]- ω -ethylsulfanyl-tetra[(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] oktakis(trifluormethansulfonát) (11[3])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí trimeru **2[3]**-triflátu (568 mg, 0.2 mmol) s pyryliem **15** (0.23 g, 0.44 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 707 mg žluté látky ve výtěžku 92 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 1.29 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, -CH₃), 3.12 (q, $J_1 = 14.8$ Hz, $J_1 = 7.4$ Hz, 4H, -SCH₂-), 7.20-7.31 (m, 64H), 7.44 (d, $J=8.8$ Hz, 4H, EtSAr), 7.48-7.60 (m, 32H, Phe, Ph), 8.24 (d, $J=8.8$ Hz, 4H, EtSAr), 8.41 (s, 4H, pyrid.), 8.50 (s, 12H, Phe), 8.58 (s,

12H, pyrid.); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 13.98 (-CH₃), 25.00 (-SCH₂-), 119.26, 122.47, 124.85, 125.67, 126.35, 126.95, 128.65, 129.15, 129.44, 129.51, 130.14, 131.16, 132.40, 132.58, 136.60, 140.43, 144.63, 153.95, 154.64, 156.36, 156.77; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3096 a 3056 (bw, ν (CH), pyrid. a arom.), 1619 a 1594 (s, ν (C-C), pyrid. a arom.), 1496 (m, ν (C-C), arom.), 1267 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1157 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1030 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 849 a 824 (w, γ (CH), Phe), 758 a 701 (m, γ (CH), Ph), 637 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 518 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 1771.5 (100, [M-2A]²⁺), 1131.5 (53, [M-3A]³⁺). Pro C₂₀₂H₁₄₂F₂₄N₈O₂₄S₁₀ (3841.95) bylo vypočteno 63.15 % C, 3.73 % H, 2.92 % N a nalezeno: 63.01 % C, 3.90 % H, 3.08 % N.

α -[4-(*tert*-Butylsulfanyl)fenyl]- ω -*tert*-butylsulfanyl-tetra[(2,6-difenyropyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenyropyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] oktakis(trifluormethansulfonát) (12[3])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí trimeru **2[3]**-triflátu (568 mg, 0.2 mmol) s pyryliem **16** (0.24 g, 0.44 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 654 mg žluté látky ve výtěžku 84 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 1.31 (s, 18H, *tert*-Bu), 7.20-7.31 (m, 64H), 7.48-7.60 (m, 32H, Phe, Ph), 7.67 (d, J=8.8 Hz, 4H, *tert*-BuSAr), 8.28 (d, J=8.4 Hz, 4H, *tert*-BuSAr), 8.46 (s, 4H, pyrid.), 8.50 (s, 12H, Phe), 8.58 (s, 12H, pyrid.); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 30.91 (-CH₃), 47.15 (-C-), 119.26, 122.47, 125.67, 125.87, 126.34, 128.65, 129.15, 129.30, 129.42, 130.15, 131.15, 132.40, 133.07, 136.60, 137.03, 138.57, 140.39, 153.94, 154.63, 156.61, 156.77; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3100 a 3063 (bw, ν (CH), pyrid. a arom.), 1618 a 1598 (s, ν (C-C), pyrid. a arom.), 1496 (m, ν (C-C), arom.), 1261 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1157 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1031 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 844 a 825 (w, γ (CH), Phe), 759 a 700 (m, γ (CH), Ph), 638 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 517 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 1800.3 (100, [M-2A]²⁺), 1150.0 (21, [M-3A]³⁺). Pro C₂₀₂H₁₄₂F₂₄N₈O₂₄S₁₀ (3898.06) bylo vypočteno 63.47 % C, 3.88 % H, 2.87 % N a nalezeno: 63.72 % C, 4.10 % H, 2.68 % N.

α -[4-(Methylsulfanyl)fenyl]- ω -methylsulfanyl-penta[(2,6-difenyropyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenyropyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] dekakakis(trifluormethansulfonát) (10[4])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí tetrameru **2[4]**-triflátu (562 mg, 0.15 mmol) s pyryliem **14** (0.17 g, 0.33 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 588 mg žluté látky ve výtěžku 83 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 2.57 (s, 6H, -SMe), 7.19-7.33 (m, 80H), 7.43 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, MeSAr), 7.49-7.62 (m, 40H, Phe, Ph), 8.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, MeSAr), 8.41 (s, 4H, pyrid.), 8.50 (s, 16H, Phe), 8.58 (s, 16H, pyrid.); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 14.13 (-SMe), 119.30, 122.50, 124.81, 126.11, 126.39, 128.74, 129.20, 129.49, 130.21, 130.93, 131.26, 131.86, 132.44, 132.65, 132.82, 136.64, 140.45, 146.18, 153.97, 156.39, 156.83; IR (KBr) ν cm^{-1} 3103 a 3064 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 1620 a 1594 (m, $\nu(\text{C-C})$, pyrid. a arom.), 1496 (m, $\nu(\text{C-C})$, arom.), 1263 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1156 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1027 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 848 a 825 (w, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 758 a 700 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph), 639 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 518 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 2213.5 (63, $[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$), 1425.5 (100, $[\text{M}-3\text{A}]^{3+}$), 1032.0 (31, $[\text{M}-4\text{A}]^{4+}$). Pro $\text{C}_{248}\text{H}_{170}\text{F}_{30}\text{N}_{10}\text{O}_{30}\text{S}_{12}$ (4724.80) bylo vypočteno 63.04 % C, 3.63 % H, 2.96 % N a nalezeno: 63.40 % C, 3.96 % H, 2.71 % N.

α -[4-(Ethylsulfanyl)fenyl]- ω -ethylsulfanyl-penta[(2,6-difenylpyridinium-4,1-diy)-1,4-fenylen-(2,6-difenylpyridinium-1,4-diy)-1,4-fenylen] dekakis(trifluormethansulfonát) (11[4])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí tetrameru **2[4]**-triflátu (562 mg, 0.15 mmol) s pyryliem **15** (0.17 g, 0.33 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 612 mg žluté látky ve výtěžku 86 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 1.29 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, -CH₃), 3.12 (q, $J_1 = 14.8$ Hz, $J_2 = 7.4$ Hz, 4H, -SCH₂-), 7.19-7.32 (m, 80H), 7.45 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, EtSAr), 7.50-7.62 (m, 40H, Phe, Ph), 8.24 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, EtSAr), 8.41 (s, 4H, pyrid.), 8.50 (s, 16H, Phe), 8.58 (s, 16H, pyrid.); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 14.07 (-CH₃), 25.08 (-SCH₂-), 119.33, 122.53, 124.91, 126.42, 127.05, 128.78, 129.23, 129.55, 130.22, 131.29, 132.45, 136.66, 140.52, 146.12, 154.00, 156.43, 156.86; IR (KBr) ν cm^{-1} 3100 a 3062 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 1620 a 1596 (m, $\nu(\text{C-C})$, pyrid. a arom.), 1496 (m, $\nu(\text{C-C})$, arom.), 1262 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1157 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1030 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 845 a 824 (w, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 759 a 698 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph), 638 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 518 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 2227.0 (100, $[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$), 1435.0 (52, $[\text{M}-3\text{A}]^{3+}$), 1039.0 (15, $[\text{M}-4\text{A}]^{4+}$). Pro $\text{C}_{250}\text{H}_{174}\text{F}_{30}\text{N}_{10}\text{O}_{30}\text{S}_{12}$ (4752.85) bylo vypočteno 63.18 % C, 3.69 % H, 2.95 % N a nalezeno: 63.52 % C, 4.05 % H, 3.21 % N.

α -[4-(*tert*-Butylsulfanyl)fenyl]- ω -*tert*-butylsulfanyl -penta[(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] dodekakis(trifluormethansulfonát) (12[4])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí tetrameru **2[4]**-triflátu (562 mg, 0.15 mmol) s pyryliem **16** (0.18 g, 0.33 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 570 mg žluté látky ve výtěžku 79 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 1.31 (s, 18H, *tert*-Bu), 7.20-7.33 (m, 80H), 7.49-7.62 (m, 40H, Phe, Ph), 7.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, *tert*-BuSAr), 8.28 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, *tert*-BuSAr), 8.41 (s, 4H, pyrid.), 8.50 (s, 16H, Phe), 8.58 (s, 16H, pyrid.); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 31.07 (-CH₃), 47.27 (-C-), 119.32, 122.52, 126.42, 128.77, 129.23, 129.51, 130.22, 131.28, 132.46, 133.08, 136.66, 137.11, 138.72, 140.50, 154.06, 156.68, 156.85; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3103 a 3062 (bw, ν (CH), pyrid. a arom.), 1619 a 1597 (m, ν (C-C), pyrid. a arom.), 1498 (m, ν (C-C), arom.), 1268 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1158 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1032 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 849 a 824 (w, γ (CH), Phe), 760 a 703 (m, γ (CH), Ph), 640 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 517 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 2255.5 (100, [M-2A]²⁺), 1454.0 (35, [M-3A]³⁺), 1053.0 (11, [M-4A]⁴⁺). Pro C₂₅₄H₁₈₂F₃₀N₁₀O₃₀S₁₂ (4808.96) bylo vypočteno 63.44 % C, 3.81 % H, 2.91 % N a nalezeno: 63.23 % C, 3.98 % H, 3.17 % N.

α -[4-(Methylsulfanyl)fenyl]- ω -methylsulfanyl-hexa[(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] dodekakis(trifluormethansulfonát) (10[5])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí pentameru **2[5]**-triflátu (466 mg, 0.10 mmol) s pyryliem **14** (111 mg, 0.22 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 476 mg žluté látky ve výtěžku 84 %.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 2.57 (s, 6H, -SMe), 7.20-7.33 (m, 96H), 7.43 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, MeSAr), 7.49-7.61 (m, 48H, Phe, Ph), 8.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, MeSAr), 8.42 (s, 4H, pyrid.), 8.50 (s, 20H, Phe), 8.58 (s, 20H, pyrid.); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 14.05 (-SMe), 119.25, 122.45, 125.65, 126.09, 126.28, 128.63, 129.11, 129.38, 130.13, 130.40, 131.14, 132.35, 132.63, 136.56, 140.43, 153.85, 156.31, 156.76; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3103 a 3061 (bw, ν (CH), pyrid. a arom.), 1620 a 1594 (m, ν (C-C), pyrid. a arom.), 1496 (m, ν (C-C), arom.), 1264 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1157 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1031 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 848 a 825 (w, γ (CH), Phe), 757 a 700 (m, γ (CH), Ph), 639 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 517 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%)

2669.0 (46, [M-2A]²⁺), 1730.0 (100, [M-3A]³⁺), 1260.0 (27, [M-4A]⁴⁺). Pro C₂₉₆H₂₀₂F₃₆N₁₂O₃₆S₁₄ (5635.70) bylo vypočteno 63.08 % C, 3.61 % H, 2.98 % N a nalezeno: 63.50 % C, 3.86 % H, 3.29 % N.

α -[4-(Ethylsulfanyl)fenyl]- ω -ethylsulfanyl-hexa[(2,6-difenylypyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenylypyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] dodekakis(trifluormethansulfonát) (11[5])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí pentameru **2[5]**-triflátu (466 mg, 0.10 mmol) s pyryliem **15** (114 mg, 0.22 mmol) v DMF (10 mL). Takto bylo získáno 451 mg žluté látky ve výtěžku 80 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.29 (t, J = 7.4 Hz, 6H, -CH₃), 3.12 (q, J₁ = 14.8 Hz, J₂ = 7.4 Hz, 4H, -SCH₂-), 7.20-7.33 (m, 96H), 7.44 (d, J=8.8 Hz, 4H, EtSAr), 7.49-7.61 (m, 48H, Phe, Ph), 8.25 (d, J = 8.8 Hz, 4H, EtSAr), 8.41 (s, 4H, pyrid.), 8.50 (s, 20H, Phe), 8.58 (s, 20H, pyrid.); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 14.07 (-CH₃), 25.07 (-SCH₂-), 119.33, 122.53, 126.41, 127.05, 128.75, 129.23, 129.53, 130.24, 131.29, 132.45, 132.60, 136.53, 140.38, 154.02, 156.43, 156.86; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3099 a 3066 (bw, ν (CH), pyrid. a arom.), 1619 a 1596 (m, ν (C-C), pyrid. a arom.), 1497 (m, ν (C-C), arom.), 1265 (bs, ν_{as} (SO₃⁻)), 1157 (bm, ν (CF₃)), 1030 (s, ν_s (SO₃⁻)), 849 a 825 (w, γ (CH), Phe), 758 a 700 (m, γ (CH), Ph), 639 (s, δ_s (CF₃)), 517 (m, δ_{as} (CF₃)); ESI MS *m/z* (%) 2669.0 (46, [M-2A]²⁺), 1730.0 (100, [M-3A]³⁺), 1260.0 (27, [M-4A]⁴⁺). Pro C₂₉₈H₂₀₆F₃₆N₁₂O₃₆S₁₄ (5663.75) bylo vypočteno 63.19 % C, 3.67 % H, 2.97 % N a nalezeno: 63.39 % C, 3.93 % H, 2.68 % N.

α -{4-(*terc*-Butylsulfanyl)fenyl]- ω -*terc*-butylsulfanylfenyl-hexa[(2,6-difenylypyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen-(2,6-difenylypyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen] dodekakis(trifluormethansulfonát) (12[5])

Připraven dle obecného předpisu E reakcí pentameru **2[5]**-triflátu (466 mg, 0.10 mmol) s pyryliem **16** (120 mg, 0.22 mmol) v DMF (8 mL). Takto bylo získáno 410 mg žluté látky ve výtěžku 72 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.31 (s, 18H, *terc*-Bu), 7.20-7.33 (m, 96H), 7.49-7.62 (m, 48H, Phe, Ph), 7.67 (d, J = 8.4 Hz, 4H, *terc*-BuSAr), 8.28 (d, J = 8.4 Hz, 4H, *terc*-BuSAr), 8.46 (s, 4H, pyrid.), 8.50 (s, 20H, Phe), 8.57 (s, 20H, pyrid.); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 31.09 (-CH₃), 47.29 (-C-), 119.33, 122.53, 126.43, 128.79, 129.25, 129.55,

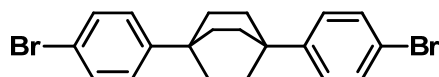
130.24, 131.31, 132.45, 133.03, 136.11, 136.65, 137.32, 140.48, 154.03, 156.62, 156.87; IR (KBr) v cm^{-1} 3097 a 3062 (bw, $\nu(\text{CH})$, pyrid. a arom.), 1619 a 1597 (m, $\nu(\text{C-C})$, pyrid. a arom.), 1497 (m, $\nu(\text{C-C})$, arom.), 1264 (bs, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$), 1157 (bm, $\nu(\text{CF}_3)$), 1032 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 846 a 825 (w, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 758 a 699 (m, $\gamma(\text{CH})$, Ph), 638 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 516 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 2711.0 (100, $[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$), 1758.0 (35, $[\text{M}-3\text{A}]^{3+}$), 1281.0 (9, $[\text{M}-4\text{A}]^{4+}$). Pro $\text{C}_{302}\text{H}_{214}\text{F}_{36}\text{N}_{12}\text{O}_{36}\text{S}_{14}$ (5719.86) bylo vypočteno 63.41 % C, 3.77 % H, 2.94 % N a nalezeno: 63.75 % C, 4.02 % H, 2.66 % N.

1-Jod-4-trimethylsilylbenzen (18)⁵⁰⁶

K roztoku 1,4-dijodbenzenu (15 g, 45 mmol), rozpuštěném pod argonem v suchém THF (160 mL), byl po ochlazení na $-78\text{ }^\circ\text{C}$ postupně přidán roztok *tert*-BuLi (1.7 M roztok v pentanu) (53 mL, 90 mmol). Vzniklá žlutá suspenze byla ponechána míchat při $-78\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 h a poté 1 h při l.t.. Po ochlazení na $-78\text{ }^\circ\text{C}$ byl k této suspenzi přidán trimethylsilylchlorid (7.3 g, 67 mmol). Po 30 min míchání při $-78\text{ }^\circ\text{C}$ byla žlutá suspenze ponechána míchat 12 h při l.t., poté byla do reakční směsi přidána voda (50 mL) a organická rozpouštědla byla oddestilována na RVO, poté byla suspenze extrahována Et_2O ($3 \times 80\text{ mL}$). Spojené organické frakce byly postupně extrahovány Na_2SO_3 (60 mL, 10 % roztok) a solankou (60 mL), vysušeny MgSO_4 , a odpařeny na RVO. Surová směs byla čištěna chromatograficky na SiO_2 (100 g) v mobilní fázi hexanu. Vzniklý produkt jako čirá kapalina byl následně ochlazen na $-20\text{ }^\circ\text{C}$, kdy po několika dnech vykrytalizuje zbytkový 1,4-bis(trimethylsilyl)benzen. Následnou filtrací při nízké teplotě získáme čistý produkt jako bezbarvou kapalinu (11.1 g, 90 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.25 (s, 9H, TMS), 7.23 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H), 7.68 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: -1.00 (TMS), 95.74 (C-I), 135.19 (CH), 137.00 (CH), 139.95 (C-TMS); EI MS m/z (%) 278 (10), 277 (37), 276 (100), 263 (31), 262 (65), 261 (92), 134 (74), 119 (68), 105 (22), 93 (23), 91 (26), 73 (34), 53 (29), 43 (42).

1,4-Bis(4-bromfenyl)bicyklo[2.2.2]oktan (20)



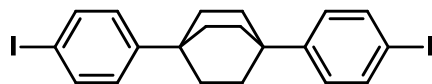
Metoda I. 1,4-Difenylbicyklo[2.2.2]oktan **19** (500 mg, 1.9 mmol) byl rozpuštěn v CCl_4 (25 mL) za l.t. a následně byl přisypán TfOAg (540 mg, 2.1 mmol) pod argonem. Nakonec byl při $0\text{ }^\circ\text{C}$ přikapán během 30 min roztok bromu (0.61 g, 3.8 mmol) v CCl_4 (15 mL). Reakce

byla refluxována 3 h a po ochlazení byl vyloučený AgBr odfiltrován, promyt CHCl₃ (2 × 50 mL) a přebytečný brom byl odstraněn thiosíranem sodným (10 mL, 20 % roztok). Po extrakci chloroformem (2 × 50 mL), byly spojené organické fáze dosušeny MgSO₄. Po filtraci a oddestilování rozpouštědel na RVO byl surový produkt rekrystalizován z chloroformu, čímž bylo po dosušení získáno 665 mg produktu ve formě bílé amorfnní látky ve výtěžku 88 %.

Metoda II. 1,4-Difenylobicyklo[2.2.2]oktan **19** (500 mg, 1.9 mmol) byl rozpuštěn v CCl₄ (25 mL) za l.t. a následně byl přisypán železný prach (21 mg, 0.38 mmol). Nakonec byl přikapán roztok bromu (0.61 g, 3.8 mmol) v CCl₄ (15 mL). Reakce byla refluxována 2 h a po ochlazení byl přebytečný brom odstraněn thiosíranem sodným (10 mL, 20 % roztok). Po extrakci chloroformem (3 × 50 mL), byly spojené organické fáze dosušeny MgSO₄. Po filtraci a oddestilování rozpouštědel na RVO byl surový produkt rekrystalizován z chloroformu, čímž bylo po dosušení získáno 590 mg produktu ve formě bílé amorfnní látky ve výtěžku 74 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 1.93 (s, 12H, BCO), 7.23 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.42 (d, J = 8.8 Hz, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 32.58 (CH₂), 34.82 (C), 119.51 (C), 127.40, 131.14, 148.60 (C); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3080 (vw, 20a), 3055 (vw, 2) a 3030 (vw, ν(=CH), Phe, 7b, 20b), 2938 (s) a 2909 (m, ν_{as}(CH₂), BCO), 2860 (s, ν_s(CH₂), BCO), 1582 (vw, Phe, 8a), 1473 (m) a 1453 (m, β_s(CH₂), BCO), 1490 (vs, 19a) a 1394 (m, ν(CC), Phe, 19b), 1357 (m, γ_s(CH₂), BCO), 1296 (m, ν(CC), Phe, 3), 1120 a 1105 (w, ν(CC), Phe, 18b), 1074 (m, 1) a 1010 (s, ν(CC), Phe, 18a), 993 (vs, BCO), 815 (vs) a 825 (s, Phe, 17b), 702 (m, Phe, 4), 631 (vw, Phe, 6b), 530 (s, BCO); EI MS *m/z* (%) 422.0 (9), 420.0 (21), 418.0 (10), 212.0 (68), 210.0 (100), 171.0 (10), 169.0 (12), 129.1 (83), 115.1 (28); EI HRMS pro C₂₀H₂₀Br₂ (417.9932) bylo nalezeno *m/z* 417.9922. Pro C₂₀H₂₀Br₂ (420.18) bylo vypočteno 57.17 % C, 4.80 % H a nalezeno 57.39 % C a 4.71 % H.

1,4-Bis(4-jodfenyl)bicyklo[2.2.2]oktan (**21**)

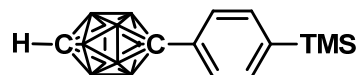


1,4-Difenylobicyklo[2.2.2]oktan **19** (1 g, 3.8 mmol) byl rozpuštěn ve směsi AcOH (50 mL) a vody (5 mL). Za chlazení v ledové lázni byl přisypán peroxidisíran draselný (4.1 g, 15.2 mmol), přikapána konc. kyselina sírová (0.5 mL) a nakonec byl přidán jod (3.9 g, 15.2 mmol). Reakční směs byla ponechána míchat při 80 °C po dobu 24 h a po ochlazení na l.t. byla zneutralizována roztokem NH₄OH (10 % ve vodě). Po odpaření rozpouštědel na RVO byl do surové směsi přilít CHCl₃ (150 mL). Roztok byl extrahován postupně roztokem Na₂SO₃ (50

mL, 20 %), NaHCO₃ (50 mL, 10 %), vodou (30 mL) a solankou (50 mL). Spojené vodné fáze byly extrahovány CHCl₃ (2 × 50 mL) a spojené organické fáze byly dosušeny MgSO₄ a odpařeny do sucha na RVO. Surový produkt byl dále buď přečištěn krystalizací z CHCl₃ nebo sloupcovou chromatografií na SiO₂ (100 g) v mobilní fázi Hex : DCM (10-5:1). Takto bylo získáno 1.4 g bílé amorfni látky ve výtěžku 72 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 1.91 (s, 12H, CH₂), 7.10 (d, J = 8,8 Hz, 4H), 7.62 (d, J = 8.8 Hz, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: δ 32.62 (CH₂), 34.88 (C, BCO), 90,94 (C-I), 127.76, 137.14, 149.32 (Phe); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3079 (vw, 20a), 3051 (vw, 2) a 3025 (vw, ν(=CH), Phe, 7b, 20b), 2938 (m) a 2908 (m, ν_{as}(CH₂), BCO), 2859 (m, ν_s(CH₂), BCO), 1579 (vw, Phe, 8a), 1470 (w) a 1452 (m, β_s(CH₂), BCO), 1486 (s, 19a) a 1391 (m, ν(CC), Phe, 19b), 1358 (vw, γ_s(CH₂), BCO), 1297 (w, ν(CC), Phe, 3), 1119 a 1104 (w, ν(CC), Phe, 18b), 1057 (w, 1) a 1006 (m, ν(CC), Phe, 18a), 991 (vs, BCO), 812 (s) a 825 (w, Phe, 17b), 698 a 692 (w, Phe, 4), 627 (vw, Phe, 6b), 529 (m, BCO); EI MS *m/z* (%) 514.0 (5), 420.0 (8), 418.0 (6), 212.0 (5), 210.0 (6), 129.1 (9), 101.1 (18), 86.1 (100), 58.1 (38). EI HRMS pro C₂₀H₂₀I₂ (513.9655) bylo nalezeno *m/z* 513.9644. Pro C₂₀H₂₀I₂ (514.18) bylo vypočteno 46.72 % C, 3.92 % H a nalezeno 46.80 % C a 3.98 % H.

1-[(4-Trimethylsilyl)fenyl]-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboran (22)



Ve 150 mL Schlenkově baňce pod přetlakem Ar byl rozpuštěn 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboran (1.44 g, 10 mmol) v suchém DME (42 mL). Následně byl roztok ochlazen v ledové lázni na cca 0 °C a při této teplotě přikapán roztok *n*-BuLi (6.9 mL, 11 mmol, 1.6 M v hex.). Po 30 min míchání při l.t. byl přidán CuCl (1.19 g, 12 mmol, bezvodý) a bezvodý pyridin (5.7 mL, 70 mmol). Tento hnědý roztok byl následně refluxován 90 min. Po ochlazení na l.t. byl přikapán 1-jod-4-trimethylsilylbenzen **18** (3.1 g, 11 mmol) a tento roztok byl ponechán míchat 2 h při 50 °C a poté refluxován dalších 40 h. Po ochlazení byl roztok přelit do baňky s Et₂O (300 mL), kde byl intenzivně míchán 2 h, zelená suspenze byla přefiltrována přes směs křemelinu (2 g) s SiO₂ (10 g) a eluována Et₂O (2 × 50 mL) a hexanem (2 × 50 mL). Po oddestilování rozpouštědel na RVO byl surový produkt rozpuštěn v Et₂O (50 mL) a postupně extrahován HCl (50 mL), vodou (50 mL) a solankou (50 mL), po dosušení pomocí MgSO₄ a oddestilování rozpouštědel na RVO, byl tento produkt sublimován na „Kugel-rohr

aparatuře“ při 120 °C a 190 Pa, takto bylo získáno 1.75 g produktu ve formě bílé amorfnní látky ve výtěžku 60 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.21 (s, 9H, CH_3), 1.35-3.50 (m, 10H, BH), 2.76 (s, 1H, CH), 7.18 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: -1.27 (CH_3), 59.82 (CB-H), 86.43 (CB), 126.22, 133.10, 137.13 (C), 140.75 (C); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128 MHz, CDCl_3) δ ppm: -14.19 (s, 5B), -11.54 (s, 5B); EI MS m/z (%) 294.3 (4), 293.3 (7), 292.3 (8), 291.3 (5), 290.3 (2), 280.3 (9), 279.3 (50), 278.3 (98), 277.3 (100), 276.3 (66), 275.3 (29), 274.3 (9), 138.8 (4), 137.6 (23), 136.7 (16), 135.6 (13), 134.7 (10), 133.7 (8), 133.6 (6), 73.0 (17), 59.1 (14), 43.0 (13); IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3081 a 3023 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe), 2958 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, TMS), 2898 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, TMS), 2613 (vs, $\nu(\text{B-H})$, CB), 1597 (m), 1502 (w) a 1419 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe), 1406 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, TMS), 1390 (m, $\nu(\text{B-H})$, CB), 1250 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, TMS), 1131 (m, $\delta(\text{BH})$, CB), 1117 (s, $\delta(\text{BH})$, CB), 1086 (m) a 1018 (w, Phe), 850 a 841 (vs, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, TMS), 707 (m, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 694 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$, TMS), 618 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$, TMS), 509 (m, CB). Pro $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{Si}$ (292.50) bylo vypočteno 45.17 % C, 8.27 % H a nalezeno 45.50 % C a 8.49 % H.

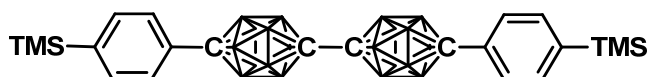
1,12-Bis[(4-trimethylsilyl)fenyl]-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboran (23)



Ve 100 mL Schlenkově baňce pod přetlakem Ar byl rozpuštěn derivát **22** (600 mg, 2.05 mmol) v suchém DME (22 mL) a při -78 °C byl do roztoku během 15 min přikapán roztok *n*-BuLi (1.35 mL, 2.15 mmol, 1.6 M v hexanu). Po 30 min byl do reakční směsi přidán pyridin (1.3 mL, 15.82 mmol) a CuCl (224 mg, 2.26 mmol, bezvodý) a tato suspenze byla refluxována 80 min. Po ochlazení na l.t. byl do směsi přikapán 1-jod-4-trimethylsilylbenzen **18** (663 mg, 2.4 mmol). Po 20 h refluxu a vychladnutí na l.t. byl do reakční směsi přilít Et_2O (40 mL). Po 3 h intenzivního míchání byla směs přefiltrována přes směs křemeliny (2 g) s SiO_2 (10 g), promyta postupně Et_2O (3×30 mL) a hexanem (3×50 mL). Oddestilováním rozpouštědel na RVO byl získán žlutohnědý produkt, který byl rozpuštěn v Et_2O (50 mL) a postupně extrahován HCl (50 mL), vodou (50 mL) a solankou (50 mL), po dosušení pomocí MgSO_4 a oddestilování rozpouštědel na RVO, byl surový produkt dočistěn sublimací na „Kugel-rohr aparatuře“ při 240 °C a 190 Pa, takto bylo získáno 591 mg produktu ve formě bílé amorfnní látky ve výtěžku 65 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.20 (s, 18H, CH_3), 1.60-3.60 (m, 10H, BH), 7.20 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: -1.27 (CH_3), 82.86 (CB), 126.33, 133.14, 136.69 (C), 140.84 (C); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128 MHz, CDCl_3) δ ppm: -11.62 (s, 10B); EI MS m/z (%) 443.4 (3), 442.4 (9), 441.4 (15), 440.4 (15), 439.4 (9), 438.4 (4), 429.4 (5), 428.4 (18), 427.4 (58), 426.4 (100), 425.4 (95), 424.4 (60), 423.4 (27), 422.4 (8), 207.2 (2), 206.2 (19), 205.3 (41), 204.5 (19), 203.5 (3), 73.0 (45), 59.0 (13), 45.0 (6), 44.0 (2), 43.0 (4); IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3109, 3082 a 3024 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe), 2958 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, TMS), 2898 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, TMS), 2613 (s, $\nu(\text{B-H})$, CB), 1598 (m), 1504 (w) a 1420 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe), 1407 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, TMS), 1391 (w, $\nu(\text{B-H})$, CB), 1250 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, TMS), 1124 (m, $\delta(\text{BH})$, CB), 1077 a 1022 (w, Phe), 843 (ν_{s} , $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, TMS), 703 (m, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 694 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$, TMS), 624 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$, TMS), 508 (w, CB). Pro $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{B}_{10}\text{Si}_2$ (440.78) bylo vypočteno 54.50 % C, 8.23 % H a nalezeno 54.66 % C a 8.12 % H.

12,12'-Bis(4-trimethylsilylphenyl)-1,1'-bis(1,12-dikarba-kloso-dodekaboran) (24)



Ve 150 mL Schlenkově baňce pod přetlakem Ar byl rozpuštěn derivát **22** (1.2 g, 4.1 mmol) v suchém Et_2O (60 mL) a při -78 °C byl do tohoto roztoku během 10 min přikapán roztok *tert*-BuLi (2.4 mL, 4.1 mmol, 1.7 M v pentanu). Tato bílá suspenze byla míchána 1 h při l.t., poté znovu ochlazena na -78 °C a pod proudem Ar byl přisypán CuCl_2 (650 mg, 4.8 mmol, bezvodý). Tato suspenze byla míchána při l.t. po dobu 5 dní. Po ochlazení na l.t. byl do této hnědé suspenze přilít hexan (60 mL). Po 2 h intenzivního míchání byla směs přefiltrována přes směs křemeliny (2 g) s SiO_2 (10 g), promyta postupně hexanem (3×50 mL), Et_2O (3×50 mL) a CHCl_3 (3×50 mL). Oddestilováním rozpouštědel na RVO byl získán surový produkt, který po rekrystalizaci z toluenu (80 mL) poskytl 0.78 g bílé amorfnní látky ve výtěžku 67 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.18 (s, 18H, TMS), 1.60-3.50 (m, 20H, BH), 7.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.27 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: -1.33 (CH_3), 80.06 (CB), 126.13 (CH), 133.11 (CH), 135.97 (C), 141.08 (C); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128 MHz, CDCl_3) δ ppm: -12.26 (s, 5B), -11.40 (s, 5B); EI MS m/z (%) 586.5 (1), 585.6 (5), 584.5 (5), 583.5 (8), 582.6 (8), 581.5 (6), 580.5 (4), 579.6 (2), 572.5 (5), 571.5 (18), 570.5 (45), 569.5 (81), 568.5 (100), 567.5 (97), 566.5 (73), 565.6 (44), 564.6 (22), 563.6 (9), 562.5 (4), 561.6 (1), 278.2 (5), 277.6 (30), 276.3 (24), 275.3 (11), 274.3 (3), 269.7 (1), 268.6 (2), 268.4 (2), 267.4 (1), 73.0 (13), 59.0 (3), 43.0 (1); IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3081 a 3022 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe), 2956 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$,

TMS), 2898 (w, $\nu_s(\text{CH}_3)$, TMS), 2627 a 2616 (s, $\nu(\text{B-H})$, CB), 1598 a 1502 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe), 1408 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, TMS), 1390 (w, $\nu(\text{B-H})$, CB), 1249 (m, $\delta_s(\text{CH}_3)$, TMS), 1119 (s, $\delta(\text{BH})$, CB), 1082 a 1019 (w, Phe), 843 (ν_s , $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, TMS), 815 a 708 (m, $\gamma(\text{CH})$, Phe), 695 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$, TMS), 619 (w, $\nu_s(\text{SiC}_3)$, TMS), 510 (w, CB). Pro $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{B}_{20}\text{Si}_2$ (582.99) bylo vypočteno 45.32 % C, 7.95 % H a nalezeno 45.68 % C a 8.20 % H.

1,12-Bis(4-bromfenyl)-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboran (25)



Ve 150 mL Schlenkově baňce pod přetlakem Ar byl rozpuštěn 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboran (0.5 g, 3.5 mmol) v suchém DME (20 mL). Následně byl roztok ochlazen v ledové lázni na cca 0 °C a při této teplotě přikapán roztok *n*-BuLi (4.6 mL, 7.4 mmol, 1.6 M v hex.). Po 1 h míchání při l.t. byl přidán CuCl (743 mg, 7.5 mmol, bezvodý) a bezvodý pyridin (2.1 mL, 26 mmol). Tento hnědý roztok byl následně refluxován 1 h. Po ochlazení na l.t. byl přikapán 1-brom-4-jodbenzen (2.2 g, 7.8 mmol) a tento roztok byl ponechán míchat 30 min při 50 °C a poté refluxován dalších 62 h. Po ochlazení byl roztok přelit do baňky s Et₂O (100 mL), kde byl intenzivně míchán 2 h, zelená suspenze byla přefiltrována přes směs křemeliny (2 g) s SiO₂ (10 g) a eluována Et₂O (2 × 50 mL) a hexanem (2 × 50 mL). Po oddestilování rozpouštědel na RVO byl surový produkt rozpuštěn v Et₂O (50 mL) a postupně extrahován HCl (50 mL), vodou (50 mL) a solankou (50 mL), po dosušení pomocí MgSO₄ a oddestilování rozpouštědel na RVO, byl surový produkt sublimován na „Kugel-rohr aparatuře“ při 250 °C a 150 Pa, takto bylo získáno 0.56 g produktu ve formě bílé amorfnní látky ve výtěžku 35 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 1.50-3.50 (m, 10H, BH), 7.09 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.32 (d, J = 8.8 Hz, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 81.96 (CB), 123.01 (C), 128.77, 131.25, 135.23 (C); ¹¹B{¹H} NMR (128 MHz, CDCl₃) δ ppm: -11.58 (s, 10B); IR (KBr) ν cm⁻¹: 3090 (vw, 20a), 3063 (w, 2) a 3040 (w, $\nu(=\text{CH})$, Phe, 20b), 2611 a 2602 (vs, $\nu(\text{B-H})$, CB), 1586 (w, 8a), 1490 (s, 19a) a 1396 (m, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19b), 1305 (vw, Phe, 3), 1271 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, 14), 1120 (w, Phe, 18b), 1072 (m, 1) a 1013 (m, $\nu(\text{CC})$, Phe, 18a), 915 (m, $\delta(\text{BH})$, CB), 833 (s, Phe, 17b), 740 (w, CB), 701 (w, Phe, 4), 631 (vw, Phe, 6b), 600 (w, CB), 493 (m, CB), 427 (w, CB); EI MS *m/z* (%) 459.1 (2), 458.1 (17), 457.1 (39), 456.1 (70), 455.1 (95), 454.2 (100), 453.1 (86), 452.2 (59), 451.1 (31), 450.2 (12), 449.2 (4), 377.2 (3), 376.2 (7), 375.2 (10), 374.2 (13), 373.2 (13), 372.2 (12), 371.2 (11), 370.2 (9), 369.2 (8), 368.2 (7),

367.2 (6), 296.3 (3), 295.3 (7), 294.3 (9), 293.3 (12), 292.3 (13), 291.3 (12), 290.3 (10), 289.3 (7), 288.3 (6), 287.3 (5), 286.2 (4), 229.0 (3), 228.1 (10), 227.1 (15), 226.2 (11), 225.2 (5), 224.1 (3), 188.1 (4), 187.2 (7), 186.3 (8), 185.2 (8), 184.3 (6), 183.3 (4), 182.3 (2), 147.7 (3), 146.7 (8), 145.7 (16), 145.4 (22), 144.5 (15), 143.5 (11), 142.5 (7), 141.3 (4), 140.2 (3). Pro $C_{14}H_{18}B_{10}Br_2$ (454.21) bylo vypočteno 37.02 % C, 3.99 % H a nalezeno 36.89 % C a 4.20 % H.

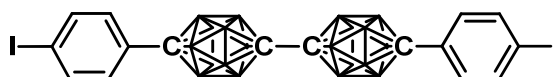
1,12-Bis(4-jodfenyl)-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboran (26)



Derivát **23** (550 mg, 1.25 mmol) byl rozpuštěn pod přetlakem Ar v suchém DCM (30 mL). Do tohoto roztoku byl za chlazení v ledové lázni přikapán roztok ICl (2.7 mL, 2.7 mmol, 1M v DCM). Poté byl červenohnědý roztok ponechán míchat při l.t. po dobu 12 h. Reakce byla sledována na GC-MS. Následně byl přilít roztok $Na_2S_2O_3$ (20 mL, 20 %) k odstranění přebytečného ICl. Po extrakci postupně roztokem $Na_2S_2O_3$ (20 mL, 20 %), vodou (20 mL) a solankou (20 mL) byla organická fáze dosušena $MgSO_4$ a přefiltrována přes SiO_2 (10 g, eluce hexan a $CHCl_3$). Oddestilováním rozpouštědel na RVO bylo získáno 665 mg bílé amorfnní látky ve výtěžku 97 %.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 1.50-3.60 (m, 10H, BH), 6.94 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.50 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 82.04 (CB), 94.73 (C), 128.95, 135.94 (C), 137.25; $^{11}B\{^1H\}$ NMR (128 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -11.54 (s, 10B); IR (KBr) ν cm^{-1} 2617 a 2596 (vs, $\nu(B-H)$, CB), 1577 (w, 8a), 1487 (vs, 19a) a 1390 (s, $\nu(CC)$, Phe, 19b), 1245 (w, CB), 1266 (w, $\nu(CC)$, Phe, 14), 1121 (w, Phe, 18b), 1084 (w, CB), 1059 (s, 1) a 1005 (s, $\nu(CC)$, Phe, 18a), 912 (s, $\delta(BH)$, CB), 818 a 811 (s, Phe, 17b), 755 a 743 (m, CB), 694 (w, Phe, 4), 632 (vw, Phe, 6b), 602 (w, CB), 496 (m, CB); EI MS m/z (%) 424.1 (4), 423.0 (20), 422.0 (33), 421.0 (41), 420.0 (34), 419.0 (26), 418.0 (17), 417.0 (12), 416.0 (7), 415.0 (5), 414.0 (4), 296.2 (8), 295.2 (16), 294.2 (27), 293.2 (45), 292.1 (55), 291.1 (58), 290.1 (49), 289.2 (38), 288.1 (30), 287.1 (24), 286.1 (19), 285.1 (15), 284.1 (10), 283.1 (7), 282.0 (5), 276.1 (8), 275.0 (23), 274.1 (45), 273.2 (23), 272.0 (7), 267.2 (5), 266.1 (7), 265.1 (10), 264.1 (11), 263.1 (10), 262.1 (10), 261.1 (7), 260.1 (6), 259.1 (4), 149.1 (3), 147.7 (25), 146.7 (61), 145.7 (72), 145.4 (75), 144.5 (51), 143.5 (40), 142.4 (27), 141.5 (13), 44.0 (100), 43.1 (30), 42.1 (20), 41.0 (32), 40.0 (14). Pro $C_{14}H_{18}B_{10}I_2$ (548,21) bylo vypočteno 30.67 % C, 3.31 % H a nalezeno 30.40 % C a 3.17 % H.

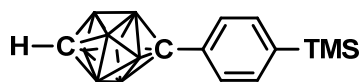
12,12'-Bis(4-jodfenyl)-1,1'-bis(1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboran) (27)



Připraven stejným postupem jako **26** a to reakcí derivátu **24** (0.6 g, 1 mmol) v suchém DCM (100 mL) s ICl (2.2 mL, 2.2 mmol, 1M v DCM). Takto bylo po 24 h míchání při l.t. získáno 653 mg bílé amorfnní látky ve výtěžku 95 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 1.50-3.50 (m, 20H, BH), 6.84 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.48 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 80.12 (CB), 83.58 (CB), 94.82 (C), 128.78, 135.39 (C), 137.23; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128 MHz, CDCl_3) δ ppm: -12.26 (s, 10B), -11.28 (s, 10B); IR (KBr) ν cm^{-1} 2630 (s), 2621 (s), 2611 (vs) a 2593 (s, $\nu(\text{B-H})$, CB), 1583 (vw, 8a), 1486 (s, 19a) a 1391 (m, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19b), 1249 (w, CB), 1264 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, 14), 1121 (w, Phe, 18b), 1087 (m, CB), 1061 (s, 1) a 1007 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 18a), 892 (s, $\delta(\text{BH})$, CB), 845 (m, CB-CB), 817 (vw) a 798 (m, Phe, 17b), 747 a 735 (m, CB), 691 (w, Phe, 4), 635 (w, Phe, 6b), 604 (w, CB), 492 (m, CB); EI MS m/z (%) 694.3 (9), 693.3 (35), 692.3 (68), 691.3 (100), 690.3 (96), 689.3 (80), 688.3 (48), 687.3 (24), 686.3 (10), 685.3 (4), 566.4 (5), 565.4 (9), 564.4 (12), 563.4 (12), 562.4 (11), 561.4 (8), 560.4 (7), 559.3 (7), 558.3 (7), 557.3 (7), 556.4 (6), 555.3 (6), 554.4 (5), 553.3 (3), 552.3 (2), 433.4 (2), 432.4 (2), 431.4 (3), 430.4 (3), 429.4 (4), 428.4 (4), 427.4 (4), 426.4 (3), 425.4 (3), 424.4 (3), 423.3 (2), 422.3 (2), 347.1 (1), 346.1 (7), 345.2 (10), 344.4 (6), 343.3 (2), 218.8 (3), 217.8 (5), 216.8 (6), 215.8 (8), 215.4 (8), 214.4 (8), 213.4 (7), 212.4 (7), 211.1 (6), 210.5 (4), 209.5 (3), 208.4 (2), 207.4 (2), 206.1 (2), 205.0 (2), 204.1 (3), 202.9 (3), 202.1 (3), 201.2 (3), 200.4 (3), 199.1 (3), 198.5 (2), 197.5 (2). Pro $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{B}_{20}\text{I}_2$ (690.42) bylo vypočteno 27.83 % C, 4.09 % H a nalezeno 27.49 % C a 3.81 % H.

1-[4-(Trimethylsilyl)fenyl]-1,10-dikarba-*kloso*-dekaboran (28)



Ve 100 mL Schlenkově baňce pod přetlakem Ar byl rozpuštěn 1,10-dikarba-*kloso*-dekaboran (870 mg, 7.21 mmol) v suchém THF (35 mL) a při -45 °C byl do roztoku během 10 min přikapán roztok *n*-BuLi (4.7 mL, 7.57 mmol, 1.6 M v hexanu). Roztok byl posléze míchán 2 h při l.t., poté byl přidán CuCl (928 mg, 9.37 mmol, bezvodý), suspenze byla ponechána míchat 2 h při l.t. a následně refluxována 12 h. Po ochlazení na l.t. byl přidán 1-jod-4-trimethylsilylbenzen **18** (2.09 g, 7.57 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ (606 mg, 0.86 mmol) a suspenze byla dále refluxována po dobu 32 h. Poté byla po ochlazení oddestilována

rozpouštědla na RVO, vzniklá černá látka byla míchána s Et₂O (80 mL), suspenze byla chromatografována na směsi křemeliny (2 g) s SiO₂ (10 g) a promyta ještě Et₂O (3 × 50 mL). Oddestilováním rozpouštědel na RVO byl získán produkt, který byl dále dočistěn sublimací na „Kugel-rohr aparatuře“ při 130 °C a 400 Pa, takto bylo získáno 1.07 g produktu ve formě bílé amorfni látky ve výtěžku 55 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0.32 (s, 9H, TMS), 1.90-2.55 (m, 8H, CB), 6.90 (m, J = 4.8 Hz, 1H, CH), 7.61 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.79 (d, J = 8.4 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0.89 (CH₃, TMS), 96.95 (CB), 128.43 (CH, Phe), 133.64 (CH, Phe), 139.29 (C, Phe), 141.44 (C, Phe); ¹¹B{¹H} NMR (128 MHz, CDCl₃) δ ppm: -12.07 (s, 4B), -9.57 (s, 4B); IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3114, 3072 a 3023 (w, ν(=CH), Phe, 20a, 2, 20b), 2958 (s, ν_{as}(CH₃), TMS), 2898 (m, ν_s(CH₃), TMS), 2600 (vs, ν(B-H), CB), 1601 (m, 8a), 1552 (w, 8b), 1421 (w, 19b) a 1500 (w, ν(CC), Phe, 19b), 1404 (m, δ_{as}(CH₃), TMS), 1389 (s, ν(B-H), CB), 1311 (w, Ph), 1262 (s, ν(CC), Phe, 14), 1250 (vs, δ_s(CH₃), TMS), 1123 (s, ν(CC), Phe), 1107 (s, 18b), 1083 (m, 1) a 1022 (w, ν(CC), Phe, 18a), 905 a 894 (m, CB), 860 a 845 (vs, r(CH₃), TMS), 818 (s, Phe, 17b), 720 (m, CB), 692 (s, 4), 677 (s, 12), 638 (w, Phe, 6b), 622 (m, ν_s(SiC₃), TMS), 558 a 516 (m, CB), 427 (m, CB), 482 (w, Phe, 16b); EI MS *m/z* (%) 271.0 (5), 270.0 (30), 269.0 (50), 268.0 (40), 267.0 (18), 266.0 (5), 257.0 (14), 256.0 (79), 255.0 (64), 254.0 (40), 253.0 (62), 252.0 (100), 251.0 (62), 250.0 (15), 127.0 (10), 126.0 (50), 125.0 (37), 123.0 (32), 73.0 (40), 59.0 (29), 43.0 (34); T.t. = 81-83 °C. Pro C₁₁H₂₂B₈Si (268.87) bylo vypočteno 49.14 % C, 8.25 % H a nalezeno 49.09 % C a 8.29 % H.

1,10-Bis[4-(trimethylsilyl)fenyl]-1,10-dikarba-*kloso*-dekaboran (29)

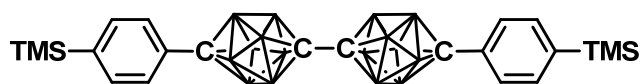


Ve 100 mL Schlenkově baňce pod přetlakem Ar byl rozpuštěn derivát **28** (400 mg, 1.49 mmol) v suchém DME (20 mL) a při -78 °C byl do roztoku přikapán roztok *n*-BuLi (975 μL, 1.56 mmol, 1.6 M v hexanu). Po 30 min. byl do reakční směsi přidán pyridin (930 μL, 11.48 mmol) a CuCl (162 mg, 1.64 mmol, bezvodý) a tmavě hnědá reakční směs byla refluxována 90 min. Po ochlazení na l.t. byl do směsi přikapán 1-jod-4-trimethylsilylbenzen **18** (456 mg, 1.65 mmol). Po 18 h refluxu a vychladnutí na l.t. byl do reakční směsi přilít Et₂O (30 mL). Po 1 h intenzivního míchání byla směs přefiltrována přes křemelinu (2 g) s SiO₂ (10 g), promyta postupně Et₂O (3 × 20 mL) a hexanem (3 × 50 mL). Oddestilováním rozpouštědel na RVO byl získán žlutý produkt, který byl znovu chromatografován přes SiO₂ (20 g) a eluován

hexanem. Po oddestilování rozpouštědel byl produkt dočistěn sublimací na „Kugel-rohr aparatuře“ při 200 °C a 200 Pa, takto bylo získáno 439 mg produktu ve formě bílé amorfni látky ve výtěžku 71 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.32 (s, 18H, TMS), 2.20-2.65 (m, 8H, CB), 7.62 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: -0.88 (CH_3 , TMS), 120.41 (CB), 128.49 (CH, Phe), 133.66 (CH, Phe), 139.00 (C, Phe), 141.51 (C, Phe); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128 MHz, CDCl_3) δ ppm: -9.62 (s, 8B); IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3110 (vw, 20a), 3071 (w, 2) a 3023 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, 20b), 2958 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, TMS), 2899 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, TMS), 2599 (s, $\nu(\text{B-H})$, CB), 1601 (w, 8a), 1552 (vw, 8b), 1507 (w, 19a) a 1420 (vw, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19b), 1408 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, TMS), 1393 a 1383 (w, $\nu(\text{B-H})$, CB), 1312 (w, Phe, 3), 1262 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, 14), 1250 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, TMS), 1127 (w, Ph-Si, 18b), 1090 (w, 1) a 1022 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, 18a), 905 (w, $\delta(\text{BH})$, CB), 817 (m, Phe, 17b), 848 a 842 (vs, $r(\text{CH}_3)$, TMS), 720 a 712 (w, CB), 702 (w, Phe, 4), 693 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$, TMS), 636 (vw, Phe, 6b), 625 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$, TMS), 545 (w, CB), 486 (w, Phe, 16b), 454 (w, CB); EI MS m/z (%) 419.3 (2), 418.3 (4), 417.3 (6), 416.3 (5), 415.3 (3), 404.3 (9), 403.3 (53), 402.3 (100), 401.3 (79), 400.3 (23), 399.3 (6), 194.1 (9), 193.6 (12), 193.1 (10); EI HRMS pro $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{B}_8\text{Si}_2$ (418.2944) bylo nalezeno m/z 418.2943; T.t. = 231-232 °C. Pro $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{B}_8\text{Si}_2$ (417.14) bylo vypočteno 57.59 % C, 8.22 % H a nalezeno 57.47 % C a 8.34 % H.

10,10'-Bis[4-(trimethylsilyl)fenyl]-1,1'-bis(1,10-dikarba-kloso-dekaboran) (30)



Ve 100 mL Schlenkově baňce pod přetlakem Ar byl rozpuštěn derivát **28** (450 mg, 1.67 mmol) v suchém Et_2O (20 mL) a při -78 °C byl do roztoku během 15 min přikapán roztok *tert*-BuLi (1.0 mL, 1.7 mmol, 1.7 M v pentanu). Roztok byl posléze míchán 2 h při l.t., poté byl ochlazen na -78 °C a přidán CuCl_2 (337 mg, 2.51 mmol, bezvodý), zelená suspenze byla ponechána míchat 18 h při l.t.. Poté byl přilít do reakční směsi Et_2O (60 mL). Po 1 h míchání byla směs přefiltrována přes SiO_2 (3 g), promyta hexanem (3×60 mL) a DCM (2×60 mL). Oddestilováním rozpouštědel na RVO byl získán produkt, který byl dále dočistěn sublimací na „Kugel-rohr aparatuře“ při 280 °C a 60 Pa, takto bylo získáno 363 mg produktu ve formě bílé amorfni látky ve výtěžku 81 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.32 (s, 18H, TMS), 2.30-2.85 (m, 16H, CB), 7.62 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.82 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.89 (CH_3 , TMS),

128.48 (CH, Phe), 133.71 (CH, Phe), 138.69 (C, Phe), 141.78 (C, Phe); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128 MHz, CDCl_3) δ ppm: -9.46 (s, 8B), -8.06 (s, 8B); IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3110 (vw, 20a), 3072 (w, 2) a 3023 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, 20b), 2958 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, TMS), 2899 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, TMS), 2603 (vs, $\nu(\text{B-H})$, CB), 1600 (w, 8a), 1552 (vw, 8b), 1502 (w, 19b) a 1421 (vw, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19b), 1408 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, TMS), 1391 (w, $\nu(\text{B-H})$, CB), 1311 (w), 1262 (m, $\nu(\text{CC})$, Phe, 14), 1250 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, TMS), 1128 (w, Ph-Si), 1116 (m, Ph-Si), 1105 (w, 18b), 1081 (w, 1) a 1022 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, 18a), 906 (w, $\delta(\text{BH})$, CB), 817 (m, Phe, 17b), 847 (vs, $\nu(\text{CH}_3)$, TMS), 720 (w, CB), 699 (m, Phe, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$, 4), 679 (w, Phe, 12), 638 (vw, Phe, 6b), 622 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$, TMS), 561 (w, CB), 520 (w, CB), 486 (vw, Phe, 16b), 427 (w, CB); EI MS m/z (%) 537.4 (4), 536.4 (6), 535.4 (7), 534.4 (5), 523.4 (27), 522.4 (78), 521.4 (100), 520.4 (92), 519.4 (87), 518.4 (62), 517.4 (21), 253.7 (9), 252.7 (17), 251.7 (6); EI HRMS pro $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{B}_{16}\text{Si}_2$ (538.4314) bylo nalezeno m/z 538.4301. T.t. = 360-361 °C. Pro $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{B}_{16}\text{Si}_2$ (535.72) bylo vypočteno 49.32 % C, 7.90 % H a nalezeno 49.21 % C a 8.06 % H.

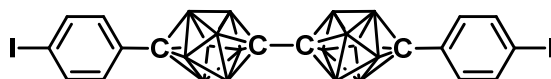
1,10-Bis(4-jodfenyl)-1,10-dikarba-kloso-dekaboran (31)



Připravena stejným postupem jako derivát **26** a to reakcí **29** (400 mg, 0.96 mmol) v suchém DCM (40 mL) s ICl (2.2 mL, 2.2 mmol, 1M v DCM). Takto bylo po 8 h míchání při l.t. a chromatografií na SiO_2 (20 g, eluce hexan) získáno 492 mg bílé amorfnní látky ve výtěžku 98 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 1.90-2.65 (m, 8H, CB), 7.53 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 94.75 (C, Phe), 119.38 (CB), 130.88 (CH, Phe), 137.79 (CH, Phe), 137.99 (C, Phe); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128 MHz, CDCl_3) δ ppm: -9.54 (s, 8B); IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3078 (vw, 20a), 3060 (w, 2) a 3036 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, 20b), 2600 (vs, $\nu(\text{B-H})$, CB), 1586 (vw, 8a), 1491 (vs, 19a) a 1393 (m, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19b), 1303 (vw, Phe, 3), 1264 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, 14), 1118 (w, Phe, 18b), 1060 (m, 1) a 1008 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 18a), 903 (s, $\delta(\text{BH})$, CB), 817 (s, Phe, 17b), 690 (w, Phe, 4), 536 (m, CB), 477 (w, Phe, 16b); EI MS m/z (%) 527.0 (5), 526.0 (43), 525.0 (100), 524.0 (76), 523.0 (25), 522.0 (7), 398.1 (8), 268.2 (8), 267.2 (9), 266.2 (7). EI HRMS pro $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{B}_8\text{I}_2$ (526.0086) bylo nalezeno m/z 526.0084; T.t. = 218-220 °C. Pro $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{B}_8\text{I}_2$ (524.57) bylo vypočteno 32.05 % C, 3.07 % H a nalezeno 32.29 % C a 3.24 % H.

10,10'-Bis(4-jodfenyl)-1,1'-bis(1,10-dikarba-kloso-dekaboran) (32)



Připravena stejným postupem jako derivát **26** a to reakcí **30** (300 mg, 0.56 mmol) v suchém DCM (20 mL) s ICl (1.3 mL, 1.3 mmol, 1M v DCM). Takto bylo po 12 h míchání při l.t. a chromatografií na SiO₂ (20 g, eluce hexan) získáno 331 mg bílé amorfni látky ve výtěžku 92 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 2.10-2.89 (m, 16H, CB), 7.56 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.80 (d, J = 8.4 Hz, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 94.87 (C, Phe), 130.92 (CH, Phe), 137.86 (CH, Ph); ¹¹B{¹H} NMR (128 MHz, CDCl₃) δ ppm: -9.46 (s, 8B), -8.03 (s, 8B); IR (KBr) ν cm⁻¹ 2599 (vs, ν(B-H), CB), 1586 (w, 8a), 1487 (w, 19a) a 1392 (w, ν(CC), Phe, 19b), 1302 (vw, Phe, 3), 1262 (vw, ν(CC), Phe, 14), 1107 (vw, Phe, 18b), 1057 (w, 1) a 1007 (s, ν(CC), Phe, 18a), 905 (w, δ(BH), CB), 856 (m, CB-CB), 814 (s, Phe, 17b), 702(w, CB), 694 (w, Phe, 4), 559 (w, CB), 536 (vw, CB), 514 (w, CB), 478 (vw, Phe, 16b); EI MS *m/z* (%) 646.1 (2), 645.1 (6), 644.1 (12), 643.1 (15), 642.1 (10), 641.1 (5), 527.0 (11), 526.0 (84), 525.0 (100), 524.0 (78), 523.0 (53), 522.0 (16), 403.3 (12), 402.3 (27), 401.3 (20), 268.2 (13), 267.2 (14), 266.2 (11); EI HRMS pro C₁₆H₂₄B₁₆I₂ (646.1456) bylo nalezeno *m/z* 646.1453. T.t. = 299-301 °C. Pro C₁₆H₂₄B₁₆I₂ (643.15) bylo vypočteno 29.88 % C, 3.76 % H a nalezeno 30.17 % C a 3.56 % H.

N-(4-Jodfenyl)-piperidin (33)

p-Jodanilin (50 g, 228 mmol), 1,5-dibrompentan (52.4 g, 228 mmol), K₂CO₃ (94.5 g, 684 mmol), tetrabutylammonium-jodid (4.4 g, 12 mmol) byly rozpuštěny ve směsi toluenu (250 mL) a vody (150 mL). Reakční směs byla za intenzivního míchání ponechána refluxovat 12 h. Po ochlazení na l.t. byl přidán toluen (250 mL) a voda (150 mL). Organická fáze byla promyta vodou (3 × 300 mL) a dosušena MgSO₄. Toluén byl odpařen na RVO. Surový produkt byl rekrystalizován z MeOH (cca. 500 mL) čímž bylo po dosušení získáno 51.8 g bíložedé krystalické látky ve výtěžku 79 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 1.54–1.60 (m, 2H, CH₂), 1.68 (m, 4H, CH₂), 3.12 (t, J = 5.6 Hz, 4H, CH₂-N), 6.68 (d, 2H, J = 9.2 Hz, Ph), 7.48 (d, J = 9.2 Hz, 2H, Ph); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 24.11, 25.52 (CH₂), 50.11 (CH₂-N), 80.51 (C-I), 118.40 (CH, Ph), 137.58 (CH-Ph), 151.63 (C-N); EI MS *m/z* (%) 287 (100, M⁺), 231 (18), 77 (30), 44 (34); IR

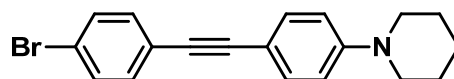
(CCl₄) v cm⁻¹ 3086 (w, 20a) a 3035 (vw, v(=CH), Phe, 20b), 2939 (s, v_{as}(CH₂), pip), 2857, 2810 a 2796 (m, v_s(CH₂), pip), 2754 (w) a 2707 (w, pip), 1586 (s, 8a) a 1561(s, v(CC), Phe, 8b), 1491 (vs, Phe, 19a), 1466 (w), 1452 (m) a 1445 (m, β_s(CH₂), pip), 1402 (w, v(CC), Phe, 19b), 1385 a 1339 (m, γ_s(CH₂), pip), 1278 (w, pip), 1264 (vw, v(CC), Phe, 14), 1235 (vs, pip), 1222 (s, pip), 1194 a 1157 (w, pip), 1129 (m, pip), 1104 (w, Phe, 18b), 1069 (w, Phe, 1), 1028 (w, pip, Phe), 996 (w, 18a), 953 (vw, 5), 920 (m, pip), 860 (w, β_{as}(CH₂), pip), 815 (m, 17b), 701 (w, 4), 633 (w, 6b); UV-VIS (λ_{max}/nm, ε, MeOH) 260 (14 868); T.t. = 76 °C. Pro C₁₁H₁₄Ni (287.14) bylo vypočteno 46.01 % C, 4.91 % H, 4.88 % N a nalezeno 46.10 % C, 4.79 % H, 4.86 % N.

1-Brom-4-ethynylbenzen (34)

(4-Bromfenylethynyl)trimethylsilan (15 g, 60 mmol) a K₂CO₃ (16 g, 120 mmol) byly suspendovány v MeOH (150 mL). Vzniklá směs byla míchána při l.t. 24 hodin. Poté byl MeOH odpařen na RVO při 35 °C, Vzniklý surový produkt byl rozpuštěn v Et₂O (100 mL) a extrahován vodou (3 × 60 mL). Organická fáze byla dosušena MgSO₄ a odpařena na RVO za laboratorní teploty. Takto bylo získáno 9.26 g bílé amorfnní látky ve výtěžku 99 %.

T.t. = 65-66 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 3.12 (s, 1H, CH≡C), 7.35 (d, J=8.8 Hz, 2H, CH-Ph), 7.46 (d, J=8.8 Hz, 2H, CH-Ph); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm 82.55 (-C≡), 121.02 (C-C≡), 123.13 (C-Br), 131.58 (CH-Ph), 133.53 (CH-Ph).

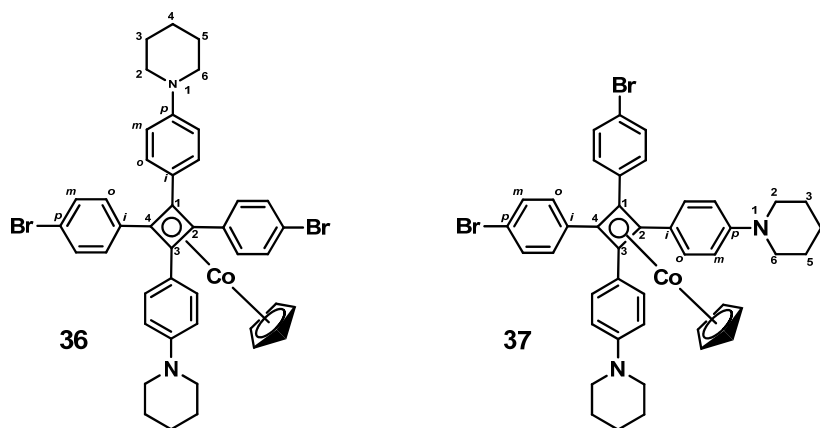
1-{4-[(4-Bromfenyl)ethynyl]fenyl}piperidin (35)



N-(4-Jodfenyl)-piperidin **33** (22.4 g, 78 mmol), CuI (298 mg, 1.56 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (547 mg, 0.78 mmol) byly rozpuštěny v suchém Et₃N (220 mL) v 500 mL Schlenkově baňce pod argonem. Poté byl přisypán 1-brom-4-ethynylbenzen **34** (14.1 g, 78 mmol). Reakční směs byla ponechána míchat v atmosféře Ar při l.t. po dobu 2 dnů. Do reakční směsi byl následně přidán Et₂O (250 mL) a poté byla směs zfiltrována přes směs křemeliny (5 g) a SiO₂ (15 g) a promyta nadbytkem Et₂O (cca. 400 mL). Filtrát byl následně odpařen do sucha na RVO. Vzniklá surová směs byla dělena sloupcovou chromatografií na SiO₂ (120 g) v mobilní fázi Hex:DCM (3-1:1). Po dosušení bylo získáno 23.8 g světle žlutého produktu ve výtěžku 90 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 1.54-1.63 (m, 2H, CH_2), 1.65-1.74 (m, 4H, CH_2), 3.23 (t, $J = 5,2$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 6.86 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, Ph), 7.30-7.48 (m, 6H, Ph); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 24.53 (pip), 25.76 (pip), 49.73 (pip), 86.83 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 91.76 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 112.09 (C), 115.40 (CH), 121.84 (C), 123.25 (C), 131.69 (CH), 132.87 (CH), 132.96 (CH, Ph), 151.85 (C, Ph-N); EI MS m/z (%) 341 (90), 340 (56, M^+), 339 (100), 285 (14), 284 (12), 283 (14), 176 (51), 150 (13), 142 (12), 141 (11), 88 (19), 44 (13), 41 (12); IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3095 a 3080 (vw, 20a) a 3044 (vw, $\nu(\text{=CH})$, Phe, 20b), 2939 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 2857, 2812 a 2798 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 2755 (vw) a 2708 (vw, pip), 2214 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1607 (s, $\nu(\text{CC})$, PipPhe, 8a), 1586 (w, $\nu(\text{CC})$, BrPhe, 8a), 1515 (vs, $\nu(\text{CC})$, BrPhe, 19a), 1486 (w, $\nu(\text{CC})$, PipPh, 19a), 1465 (w), 1453 (m) a 1445 (w, $\beta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1435 (vw, $\nu(\text{CC})$, PipPhe, 19b), 1396 (w, $\nu(\text{CC})$, BrPhe, 19b), 1385 (m) a 1344 (w, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1313 (vw, $\nu(\text{CC})$, PipPhe, 14), 1277 (w, pip), 1268 (vw, $\nu(\text{CC})$, BrPhe, 14), 1239 (s, pip), 1225 (m, pip), 1195 a 1157 (vw, pip), 1128 (m, pip a Phe, 18b), 1070 (w, Phe, 1), 1026 (w, pip), 1011 (m, Phe, 18a), 920 (w, pip), 860 (w, $\beta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 815 (s, 17b), 703 (w, 4), 636 (w, 6b), 546 (w, 12); T.t. = 180 °C. Pro $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NBr}$ (340.26) bylo vypočteno 67.07 % C, 5.33 % H, 4.12 % N a nalezeno 66.90 % C, 5.39 % H, 4.07 % N.

Komplexy (36) a (37)



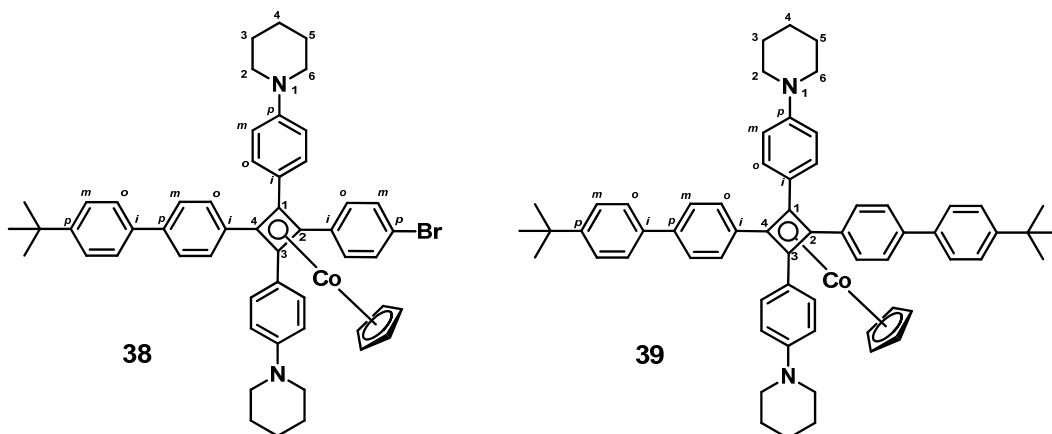
1-{4-[(4-bromfenyl)ethynyl]fenyl}piperidin **35** (24 g, 70.5 mmol) byl rozpuštěn pod argonem v 500 mL Schlenkově baňce v suchém *o*-xylenu (160 mL). Po rozpuštění byl přidán $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ (6.5 g, 36.1 mmol). Baňka byla obalena alobalem a reakční směs byla ponechána míchat při 140 °C po dobu 36 h. Po ochlazení byla surová směs přefiltrována přes SiO_2 (30 g) a promyta suchým toluenem (3×200 mL) a DCM (3×100 mL). Po odpaření rozpouštědel na RVO byla surová směs čištěna chromatograficky na SiO_2 (300 g) v mobilní fázi DCM:Hex

(1:20-10). Takto byl nejprve izolován 1,2-izomer **37** (3.1 g, 11 %) a poté 1,3-izomer **36** (12.9 g, 45 %) ve formě žluté amorfni látky.

Pro komplex **36**: ^1H NMR (500.0 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 1.59 (m, 4H, H-4-pip), 1.70 (m, 8H, H-3,5-pip), 3.18 (m, 8H, H-2,6-pip), 4.57 (s, 5H, H-Cp), 6.78 (m, 4H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.287 (m, 4H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.294 (m, 8H, H-*o,m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); ^{13}C NMR (125.7 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 24.83 (CH_2 -4-pip), 26.43 (CH_2 -3,5-pip), 50.43 (CH_2 -2,6-pip), 73.04 (C-2,4-cbd), 76.25 (C-1,3-cbd), 83.39 (CH-Cp), 115.89 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 119.59 (C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 125.30 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 130.30, 130.41 (CH-*o,m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 131.46 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 137.21 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 151.15 (C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$); IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3088 (w, ν (=CH), Phe, Cp, 6r, 20a), 3039 (w, ν (=CH), Phe, 20b), 2938 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 2856, 2809 a 2796 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 2752 (vw) a 2705 (vw, pip), 1609 (s, $\nu(\text{CC})$, PipPhe, 8a), 1592 (w, $\nu(\text{CC})$, BrPhe, 8a), 1560 a 1545 (w, $\nu(\text{CC})$, Cb), 1518 a 1506 (s, $\nu(\text{CC})$, PipPhe, 19a), 1492 (m, $\nu(\text{CC})$, PipPh, 19a), 1465 (w), 1452 (m) a 1445 (w, $\beta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip a Phe, 19b), 1423 (w, $\nu(\text{CC})$, Cp), 1404 (w, $\nu(\text{CC})$, BrPhe, 19b), 1386 (m) a 1342 (w, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1312 (vw, $\nu(\text{CC})$, PipPhe, 14), 1266 (vw, $\nu(\text{CC})$, BrPhe, 14), 1275 (w, pip), 1237 (vs, pip), 1223 (m, pip), 1195 a 1157 (w, pip), 1132 (m) a 1121 (w, pip a Phe, 18b), 1109 (w, Cp), 1078 a 1071 (m, Phe, 1), 1027 (w, pip), 1010 (m, Phe a pip, 18a), 1003 (w, β (=CH), Cp), 921 (w, pip), 860 (w, $\beta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 833 (m, Phe, 17b), 636 (vw, Phe, 6b), 551 (w, Phe, 12), 510 a 501 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp), 467 (w, Phe, 16b); ESI MS: m/z (%) 805.4 (100, M^+). Pro $\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{CoN}_2$ (804.54) bylo vypočteno 64.19 % C, 5.14 % H, 3.48 % N a nalezeno 64.27 % C, 5.20 % H, 3.44 % N.

Pro komplex **37**: ^1H NMR (500.0 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 1.60 (m, 4H, H-4-pip), 1.71 (m, 8H, H-3,5-pip), 3.18 (m, 8H, H-2,6-pip), 4.59 (s, 5H, H-Cp), 6.77 (m, 4H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.29 (m, 4H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.33 (m, 8H, H-*o,m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); ^{13}C NMR (125.7 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 24.85 (CH_2 -4-pip), 26.44 (CH_2 -3,5-pip), 50.43 (CH_2 -2,6-pip), 72.72 (C-1,4-cbd), 76.25 (C-2,3-cbd), 83.39 (CH-Cp), 115.85 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 119.76 (C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 125.55 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 129.99 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 130.74, 131.54 (CH-*o,m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 137.03 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 151.06 (C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$).

Komplexy (38) a (39)



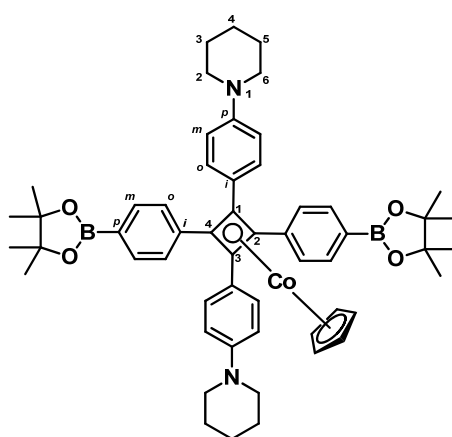
Komplex **36** (1.0 g, 1.24 mmol) a 4-(*tert*-butyl)fenylboronová kyselina (221 mg, 1.24 mmol) byly rozpuštěny v toluenu (70 mL) pod argonem. Poté byl přidán roztok uhličitanu draselný (857 mg, 6.2 mmol) ve vodě (6 mL) a po odvodušnění (vakuum × argon) následně PdCl₂(dppf).CH₂Cl₂ (51 mg, 62 μmol). Směs byla zahřáta na 80 °C a míchána v atmosféře argonu 3 hodiny. Reakce může být prováděna v mikrovlnném reaktoru (CEM S-class system v „open vessel modu“), kdy je reakce dokončena při 75 °C za 45 min. Průběh reakce byl sledován na TLC (Hex:EtOAc = 15:1). Po ochlazení byla reakční směs zfiltrována přes sloupec silikagelu (15 g) a promyta DCM. Rozpouštědla byla odpařena na RVO a směs produktů byla opakovaně dělena chromatograficky na silikagelu (250 g) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 50-15:1. Nejprve byl eluován výchozí komplex **36** (156 mg), poté produkt **38** (639 mg) a následně disubstituovaný komplex **39** (102 mg, 11 %). Po chromatografii bylo získáno 639 mg tmavě žluté amorfnní látky **38** (71 %).

Pro komplex **38**: ¹H NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 1.35 (s, 9H, (CH₃)₃C), 1.59 (m, 4H, H-4-pip), 1.70 (m, 8H, H-3,5-pip), 3.18 (m, 8H, H-2,6-pip), 4.60 (s, 5H, H-Cp), 6.80 (m, 4H, H-*m*-C₆H₄N), 7.30 (m, 2H, H-*o*-C₆H₄Br), 7.32 (m, 2H, H-*m*-C₆H₄Br), 7.34 (m, 4H, H-*o*-C₆H₄N), 7.42 (m, 2H, H-*m*-C₆H₄), 7.46 (m, 2H, H-*m*-C₆H₄-*tert*-Bu), 7.47 (m, 2H, H-*o*-C₆H₄), 7.56 (m, 2H, H-*o*-C₆H₄-*tert*-Bu); ¹³C NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 24.77 (CH₂-4-pip), 26.40 (CH₂-3,5-pip), 31.54 ((CH₃)₃C), 34.91 (C(CH₃)₃), 50.42 (CH₂-2,6-pip), 72.83 (C-2-cbd), 74.08 (C-4-cbd), 76.15 (C-1,3-cbd), 83.31 (CH-Cp), 115.85 (CH-*m*-C₆H₄N), 119.40 (C-*p*-C₆H₄Br), 125.68 (C-*i*-C₆H₄N), 126.30 (CH-*m*-C₆H₄-*tert*-Bu), 126.64 (CH-*o*-C₆H₄-*tert*-Bu), 126.72 (CH-*m*-C₆H₄), 129.15 (CH-*o*-C₆H₄), 130.28 (CH-*o*-C₆H₄N), 130.40 (CH-*m*-C₆H₄Br), 131.37 (CH-*m*-C₆H₄Br), 136.62 (C-*i*-C₆H₄), 137.43 (C-*i*-C₆H₄Br), 138.32 (C-*i*-C₆H₄-*tert*-Bu), 138.56 (C-*p*-C₆H₄), 150.68 (C-*p*-C₆H₄-*tert*-Bu), 151.04 (C-*p*-C₆H₄N); IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3084 (w, ν(=CH), Phe, Cp, 6r, 20a), 3032 (w, ν(=CH), Phe, 20b), 2963 (m, ν_{as}(CH₃), Bu), 2938 (s,

$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 2857, 2809 a 2796 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 2752 (vw) a 2706 (vw, pip), 1607 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 8a), 1590 (w, $\nu(\text{CC})$, BrPhe, 8a), 1558 a 1550 (w, $\nu(\text{CC})$, Cb), 1518 a 1496 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19a), 1465 (w), 1452 (m) a 1444 (w, $\beta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip a Phe, 19b), 1423 (w, $\nu(\text{CC})$, Cp), 1395 a 1363 (w, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Bu), 1386 (m) a 1341 (w, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1312 (vw, $\nu(\text{CC})$, Phe, 14), 1271 (w, pip), 1236 (vs, pip), 1222 (m, pip), 1195 a 1157 (w, pip), 1132 (m) a 1122 (w, pip a Phe, 18b), 1110 (w, Cp), 1078 a 1068 (w, Phe, 1), 1027 (w, pip), 1009 (m, Phe a pip, 18a), 1003 (w, $\beta(=\text{CH})$, Cp), 920 (m, pip), 859 (w, $\beta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 828 (m, Phe, 17b), 635 (vw, Phe, 6b), 506 a 407 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp); ESI MS: m/z (%) 856.8 (100, M^+). Pro $\text{C}_{53}\text{H}_{54}\text{BrCoN}_2$ (857,85) bylo vypočteno 74.21 % C, 6.34 % H, 3.27 % N a nalezeno 74.05 % C, 6.42 % H, 3.36 % N.

Pro komplex **39**: ^1H NMR (500.0 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 1.38 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.60 (m, 4H, H-4-pip), 1.72 (m, 8H, H-3,5-pip), 3.21 (m, 8H, H-2,6-pip), 4.65 (s, 5H, H-Cp), 6.83 (m, 4H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.43 (m, 4H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.44 (m, 4H, H-*m*- C_6H_4), 7.49 (m, 4H, H-*m*- C_6H_4 -*terc*-Bu), 7.52 (m, 4H, H-*o*- C_6H_4), 7.59 (m, 4H, H-*o*- C_6H_4 -*terc*-Bu); ^{13}C NMR (125.7 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 24.80 (CH_2 -4-pip), 26.50 (CH_2 -3,5-pip), 31.58 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.92 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.44 (CH_2 -2,6-pip), 73.94 (C-2,4-cbd), 76.47 (C-1,3-cbd), 83.33 (CH-Cp), 115.91 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 126.23 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 126.31 (CH-*m*- C_6H_4 -*terc*-Bu), 126.66 (CH-*o*- C_6H_4 -*terc*-Bu), 126.72 (CH-*m*- C_6H_4), 129.21 (CH-*o*- C_6H_4), 130.35 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 136.95 (C-*i*- C_6H_4), 138.39 (C-*i*- C_6H_4 -*terc*-Bu), 138.47 (C-*p*- C_6H_4), 150.65 (C-*p*- C_6H_4 -*terc*-Bu), 150.95 (C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$); ESI MS: m/z (%) 911.2 (100, M^+).

Komplex (40)



Komplex **36** (2.00 g, 2.49 mmol), bispinakoldiboron (1.58 g, 6.23 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (98 mg, 0.12 mmol) a AcOK (0.73 g, 7.47 mmol, sušený ve vakuu při 140 °C/0.1 mbar) byly rozpuštěny v dioxanu (120 mL, sušený) a ponechány míchat pod argonem při 80 °C po dobu 20 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi

Hex:EtOAc = 20:1. Vzniklá směs byla následně přefiltrována přes směs křemeliny (5 g) a silikagelu (15 g) a promyta nadbytkem DCM (3 × 80 mL). Po odpaření rozpouštědel byla surová směs dělena chromatograficky (350 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 20-10:1. Takto bylo po chromatografii získáno 1.95 g žluté amorfnní látky **40** (87 %).

^1H NMR (500.0 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 1.33 (s, 24H, $\text{CH}_3\text{-Bpin}$), 1.58 (m, 4H, H-4-pip), 1.71 (m, 8H, H-3,5-pip), 3.17 (m, 8H, H-2,6-pip), 4.56 (s, 5H, H-Cp), 6.79 (m, 4H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.30 (m, 4H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.43 (m, 4H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 7.56 (m, 4H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$); ^{13}C NMR (125.7 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 24.78 ($\text{CH}_2\text{-4-pip}$), 25.15 ($\text{CH}_3\text{-Bpin}$), 26.40 ($\text{CH}_2\text{-3,5-pip}$), 50.41 ($\text{CH}_2\text{-2,6-pip}$), 73.82 (C-2,4-cbd), 76.42 (C-1,3-cbd), 83.39 (CH-Cp), 84.17 (C-Bpin), 115.77 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 125.30 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 126.92 (C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 128.21 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 130.23 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 134.52 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 141.35 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 150.98 (C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$); IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3094 a 3077 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, Cp, 6r, 20a), 3038 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, 20b), 2998 (m) a 2980 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, Bpin), 2937 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 2856, 2808 a 2796 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 2752 (vw) a 2705 (vw, pip), 1606 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 8a), 1557 a 1546 (w, $\nu(\text{CC})$, Cb), 1518 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19a), 1479 (s, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, Bpin), 1466 (m), 1452 (m) a 1445 (m, $\beta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip a Phe, 19b), 1422 (w, $\nu(\text{CC})$, Cp), 1397, 1389, 1380 a 1370 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Bpin), 1389 (s, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1359 (vs) a 1318 (s, $\nu(\text{CC})$, Bpin), 1272 (m, pip), 1236 (s, pip), 1221 (m, pip), 1146 (vs), 1094 (m) a 1079 (m, $\nu(\text{CC})$, Bpin), 1133 a 1121 (w, pip a Phe, 18b), 1105 (w, Cp), 1028 (w, pip), 1020 (m, Phe a pip, 18a), 1005 (w, $\beta(\text{=CH})$, Cp), 963 (m, Bpin), 921 (m, pip), 861 (s, $\beta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip, Bpin), 831 (m, Phe, 17b), 704 (w, Phe, 4), 657 (s, Bpin), 504 a 405 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp); ESI MS: m/z (%) 898,1 (7, M^+); 684,5 (46); 647,3 (100). Pro $\text{C}_{55}\text{H}_{65}\text{B}_2\text{CoN}_2\text{O}_4$ (898,67) bylo vypočteno 73.51 % C, 7.29 % H, 3.12 % N a nalezeno 73.74 % C, 7.11 % H, 3.20 % N.

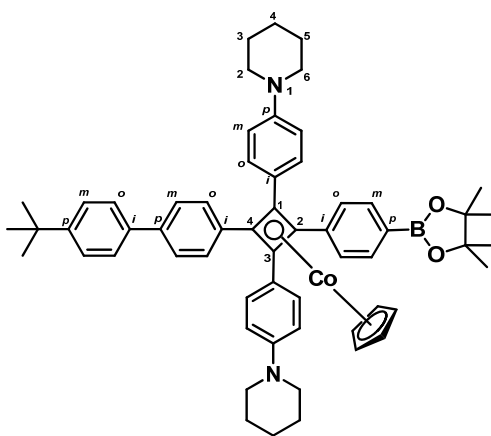
4-*terc*-Butyl-1-jodbenzen (41)

terc-Butylbenzen (5 g, 37 mmol) byl rozpuštěn ve směsi AcOH (40 mL) a vody (8 mL). Poté byl za stálého míchání v ledové lázni do roztoku postupně přisypán $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (6 g, 22 mmol), přikapána konc. H_2SO_4 (3.3 mL) a nakonec byl přidán jod (4.8 g, 19 mol). Reakční směs byla po pozvolném ohřátí na l.t. zahřívána 4 h při 80 °C. Po ochlazení na l.t. byla reakční směs zneutralizována NH_4OH (20 %). Produkt byl extrahován DCM (3 × 50 mL) a spojené organické fáze byly postupně extrahovány vodou (60 mL), roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (60 mL, 20 %) a solankou (60 mL). Po vysušení pomocí MgSO_4 a odpaření rozpouštědel byla surová žlutá

kapalina predestilována za sníženého tlaku (cca 2.5 kPa) při teplotě 145 °C. Takto bylo získáno 7.8 g bezbarvé kapaliny ve výtěžku 81%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 1.29 (s, 9H, CH_3), 7.13 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 31.14 (CH_3), 34.57 ($\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$), 90.60 (C-I), 127.55 (CH-Phe), 137.04 (CH, Phe), 150.84 (CH, Phe); EI MS m/z (%) 260 (50, M^+); 245 (100); 118 (50); IR (ATR) ν cm^{-1} 3075 (w, $\nu(\text{CH})$, arom.); 2958 (vs, $\nu(\text{CH})$); 2901; 2866 (m, $\nu(\text{CH})$); 1898 (bw, $\nu(\text{CH})$, arom.); 1477 (s, $\nu(\text{CC})$, *terc*-Bu a arom.); 1391 (s, $\nu(\text{CC})$); 1363 (m); 1106 (s, $\delta(\text{CH})$); 1004 (vs); 818 (vs, $\gamma(\text{CH})$, arom.); 717 (m, $\gamma(\text{CH})$, arom.).

Komplex (42)



Metoda I. Komplex **38** (3.00 g, 3.50 mmol), bis(pinakolát)diboron (1.78 g, 7.00 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (147 mg, 0.18 mmol) a AcOK (1.72 g, 17.50 mmol, sušený ve vakuu při 140 °C / 0.1 mbar) byly rozpuštěny v dioxanu (150 mL, sušený) a ponechány míchat pod argonem při 80 °C po dobu 24 h. Průběh reakce byl sledován na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 20:1. Vzniklá směs byla následně přefiltrována přes směs křemeliny (5 g) a silikagelu (15 g) a promyta nadbytkem DCM (3 × 80 mL). Po odpaření rozpouštědel byla surová směs dělena chromatograficky (150 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 20-10:1. Takto bylo po chromatografii získáno 2.76 g žluté amorfni látky **42** (86 %).

Metoda II. Komplex **40** (1.0 g, 1.12 mmol), 4-(*terc*-butyl)-1-jodbenzen **41** (0.2 mL, 1.12 mmol), K_2CO_3 (0.77 g, 5.6 mmol) a $\text{PdCl}_2(\text{dppf})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (46 mg, 56 μmol) byly pod argonem rozpuštěny v odvzdušněné směsi dioxanu (60 mL) a vody (1 mL). Reakční směs byla zahřívána při 80 °C po dobu 14 h. Průběh reakce byl sledován na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 20:1. Vzniklá směs byla následně přefiltrována přes směs křemeliny (5 g) a silikagelu (15 g) a promyta nadbytkem DCM (3 × 80 mL). Po odpaření rozpouštědel na RVO

byla surová směs dělena chromatograficky (100 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 20-10:1. Nejprve byl eluován disubstituovaný komplex **39** (180 mg, 23 %) poté produkt **42** (340 mg) jako žlutá amorfnní látka ve výtěžku 43 % a nakonec výchozí komplex **40** (215 mg).

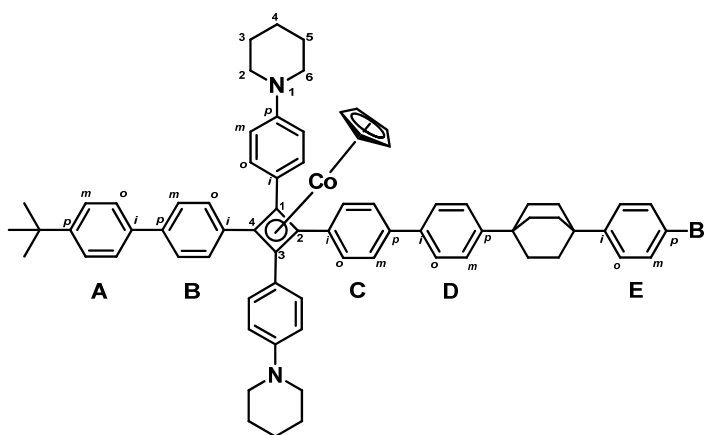
^1H NMR (500.0 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 1.34 (s, 12H, CH_3 -Bpin), 1.36 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.59 (m, 4H, H-4-pip), 1.71 (m, 8H, H-3,5-pip), 3.18 (m, 8H, H-2,6-pip), 4.60 (s, 5H, H-Cp), 6.80 (m, 4H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.36 (m, 4H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.43 (m, 2H, H-*m*- C_6H_4), 7.45 (m, 2H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 7.47 (m, 2H, H-*m*- C_6H_4 -*terc*-Bu), 7.49 (m, 2H, H-*o*- C_6H_4), 7.57 (m, 4H, H-*o*- C_6H_4 -*terc*-Bu a H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$); ^{13}C NMR (125.7 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 24.78 (CH_2 -4-pip), 25.15 (CH_3 -Bpin), 26.41 (CH_2 -3,5-pip), 31.56 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.91 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.44 (CH_2 -2,6-pip), 73.57 (C-2-cbd), 74.25 (C-4-cbd), 76.31 (C-1,3-cbd), 83.34 (CH-Cp), 84.16 (C-Bpin), 115.82 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 125.97 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 126.30 (CH-*m*- C_6H_4 -*terc*-Bu), 126.66 (CH-*o*- C_6H_4 -*terc*-Bu), 126.70 (CH-*m*- C_6H_4), 127.89 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 128.15 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 129.27 (CH-*o*- C_6H_4), 130.28 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 134.53 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 136.72 (C-*i*- C_6H_4), 138.35 (C-*i*- C_6H_4 -*terc*-Bu), 138.52 (C-*p*- C_6H_4), 141.55 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 150.65 (C-*p*- C_6H_4 -*terc*-Bu), 150.98 (C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$); IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3082 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, Cp, 6r, 20a), 3032 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, 20b), 2998 (m) a 2980 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, Bpin), 2966 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, Bu), 2938 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 2857, 2808 a 2796 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 2752 (vw) a 2706 (vw, pip), 1607 (vs, $\nu(\text{CC})$, Phe, 8a), 1556 (w, $\nu(\text{CC})$, Cb), 1518 (s) a 1504 (m, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19a), 1479 (s, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, Bpin, Bu), 1466 (m), 1452 (m) a 1444 (m, $\beta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip a Phe, 19b), 1423 (w, $\nu(\text{CC})$, Cp), 1396, 1389, 1380 a 1371 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Bpin, Bu), 1389 (s, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1360 (vs) a 1318 (ms, $\nu(\text{CC})$, Bpin, Bu), 1236 (s, pip), 1221 (m, pip), 1146 (s), 1089 (m, $\nu(\text{CC})$, Bpin), 1126 (w, pip a Phe, 18b), 1108 (m, Cp), 1026 (w, pip), 1021 (m, Phe a pip, 18a), 1004 (w, $\beta(\text{=CH})$, Cp), 962 (m, Bpin), 921 (m, pip), 861 (m, $\beta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip, Bpin), 827 (m, Phe, 17b), 703 (w, Phe, 4), 657 (m, Bpin), 509 a 405 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp); ESI(+) MS m/z (%) 907.4 (18), 906.4 (58), 905.4 (100), 904.4 (24), 773.3 (9), 453.7 (29), 453.2 (47), 277.1 (32), 276.1 (17); ESI(+) HRMS pro $\text{C}_{59}\text{H}_{67}\text{BCoN}_2\text{O}_2$ (MH^+ , 905.4622) bylo nalezeno m/z 905.4625. Pro $\text{C}_{59}\text{H}_{66}\text{BCoN}_2\text{O}_2$ (904.91) bylo vypočteno 78.31 % C, 7.35 % H, 3.10 % N a nalezeno 78.20 % C, 7.48 % H, 3.18 % N.

Obecná metoda F pro Suzukiho coupling

Co-komplex **42** (1 ekv.), izolátor (2-3 ekv.), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5-10 mol. %) a K_2CO_3 (5 ekv.) byly v suché Schlenkově baňce (50-100 mL) pod argonem rozpuštěny ve směsi

odvzdušněného dioxanu nebo toluenu (20 mL) a vody (1 mL). Vzniklý roztok byl ještě odvzdušněn (3 × vakuum-argon) a poté ponechán míchat pod argonem při 70-85 °C po dobu 16-32 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 15:1. Vzniklá směs byla následně přefiltrována přes směs křemeliny (1 g) a silikagelu (5 g) a promyta nadbytkem dioxanu (100 mL) a Et₂O (2 × 80 mL). Po odpaření rozpouštědel byla surová směs dělena chromatograficky (sušený silikagel) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 20-10:1. Takto byl po chromatografii a dosušení (100 °C / 0.1 mbar) získán produkt jako žlutá amorfnní látka.

Komplex (43)

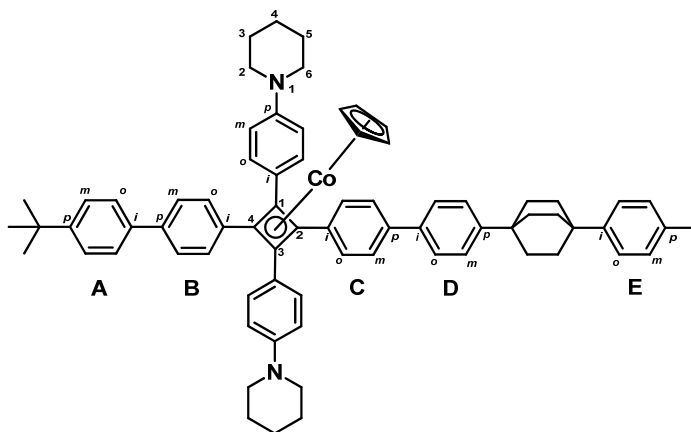


Byl připraven dle obecné metody F z komplexu **42** (200 mg, 220 μmol), 1,4-bis(4-bromfenyl)bicyklo[2.2.2]oktanu **20** (280 mg, 660 μmol), PdCl₂(dppf).CH₂Cl₂ (9 mg, 11 μmol) a K₂CO₃ (152 mg, 1.1 mmol) ve směsi odvzdušněného toluenu (20 mL) a vody (1 mL). Vzniklý roztok byl po odvzdušnění míchán pod argonem při 80 °C po dobu 16 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 15:1. Surová směs byla dělena chromatograficky (80 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 20-15:1. Takto bylo po chromatografii a dosušení (100 °C / 0.1 mbar) získáno 186 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 76 %.

¹H NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 1.36 (s, 9H, (CH₃)₃C), 1.60 (bm, 4H, H-4-pip), 1.71 (bm, 8H, H-3,5-pip), 1.96, 2.01 (2 × m, 2 × 6H, H-BCO), 3.20 (bm, 8H, H-2,6-pip), 4.63 (s, 5H, H-Cp), 6.82 (bm, 4H, H-*m*-C₆H₄N), 7.28 (m, 2H, H-*o*-E), 7.42 (bm, 4H, H-*o*-C₆H₄N), 7.44 (m, 8H, H-*m*-B,C,D,E), 7.47 (m, 2H, H-*m*-A), 7.51 (m, 4H, H-*o*-B,C), 7.57 (m, 2H, H-*o*-A), 7.59 (m, 2H, H-*o*-D); ¹³C NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 24.82 (CH₂-4-pip), 26.48 (CH₂-3,5-pip), 31.60 ((CH₃)₃C), 33.16, 33.18 (CH₂-BCO), 34.96 (C(CH₃)₃), 35.33, 35.43 (C-BCO), 50.54 (CH₂-2,6-pip), 74.13 (C-2,4-cbd), 76.60 (C-1,3-cbd), 83.37 (CH-Cp), 115.93 (CH-*m*-C₆H₄N), 119.72 (C-*p*-E), 126.20 (C-*i*-C₆H₄N), 126.34 (CH-*m*-A), 126.58, 126.71,

126.77 (CH-*o*-A,D, CH-*m*-B,C,D), 128.11 (CH-*o*-E), 129.29 (CH-*o*-B,C), 130.43 (CH-*o*-C₆H₄N), 131.53 (CH-*m*-E), 136.94, 137.03 (C-*i*-B,C), 138.44, 138.50, 138.58, 138.65 (C-*i*-A,D, C-*p*-B,C), 149.33 (C-*p*-D), 149.69 (C-*i*-E), 150.74 (C-*p*-A), 151.06 (C-*p*-C₆H₄N); IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3085 (w, ν (=CH), Phe, Cp, 6r, 20a), 3031 (w, ν (=CH), Phe, 20b), 2965 (s, ν_{as} (CH₃), Bu), 2939 (vs, ν_{as} (CH₂), pip, BCO), 2906 (m, ν_{as} (CH₂), BCO), 2863 (s, ν_s (CH₂), BCO, pip), 2808 a 2798 (w, ν_s (CH₂), pip), 2751 (vw) a 2705 (vw, pip), 1607 (s, ν (CC), Phe, 8a), 1555 (w, ν (CC), Cb), 1517 a 1499 (vs, ν (CC), Phe, 19a), 1495 (s, ν (CC), BrPhe, 19a), 1465 (m), 1453 (m) a 1444 (w, β_s (CH₂), pip a BCO), 1425 (w, ν (CC), Cp), 1394 (m, Bu a BrPhe) a 1363 (m, γ_s (CH₃), Bu, BCO), 1386 (m) a 1341 (w, γ_s (CH₂), pip), 1236 (vs, pip), 1223 (m, pip), 1132 a 1122 (m, pip a Phe, 18b), 1109 (w, Cp), 1081 (w, BrPhe, 1), 1027 (w, pip a Phe, 18a), 1011 (w, BrPhe, 18a), 1004 (w, β (=CH), Cp), 997 (m, BCO), 921 (m, pip), 855 (w, β_{as} (CH₂), pip), 826 a 816 (m, Phe, 17b), 698 (vw, Phe, 4), 629 (vw, Phe, 6b), 531 (w, BCO), 510 a 406 (w, δ (CC), Cp); ESI(+) MS m/z (%) 1121.8 (19), 1120.8 (63), 1119.8 (100), 1118.8 (69), 1117.8 (83), 987.6 (9), 560.4 (22); ESI(+) HRMS pro C₇₃H₇₅BrCoN₂ (MH⁺, 1117.4440) bylo nalezeno m/z 1117.4450. Pro C₇₃H₇₄BrCoN₂ (1118.22) bylo vypočteno 78.41 % C, 6.67 % H, 2.51 % N a nalezeno 78.18 % C, 6.72 % H, 2.60 % N.

Komplex (44)



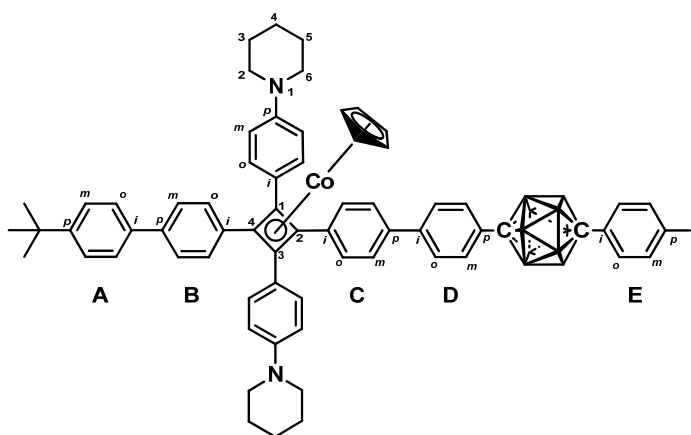
Byl připraven dle obecné metody F z komplexu **42** (100 mg, 110 μ mol), 1,4-bis(4-jodfenyl)bicyklo[2.2.2]oktanu **22** (143 mg, 280 μ mol), PdCl₂(dppf).CH₂Cl₂ (5 mg, 6 μ mol) a K₂CO₃ (77 mg, 0.56 mmol) ve směsi degasovaného dioxanu (40 mL) a vody (1 mL). Vzniklý roztok byl po degasování míchán pod argonem při 75 °C po dobu 18 h. Průběh reakce byl sledován na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 10:1. Surová směs byla dělena chromatograficky (70 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 20-15:1.

Takto bylo po chromatografii a dosušení (100 °C / 0.1 mbar) získáno 98 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 77 %.

^1H NMR (500.0 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 1.36 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.60 (bm, 4H, H-4-pip), 1.71 (bm, 8H, H-3,5-pip), 1.96 a 2.01 ($2 \times \text{m}$, $2 \times 6\text{H}$, H-BCO), 3.19 (bm, 8H, H-2,6-pip), 4.63 (s, 5H, H-Cp), 6.82 (bm, 4H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.16 (m, 2H, H-*o*-E), 7.41 (bm, 4H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.43 (m, 6H, H-*m*-B,C,D), 7.47 (m, 2H, H-*m*-A), 7.50 (m, 4H, H-*o*-B,C), 7.57 (m, 2H, H-*o*-A), 7.58 (m, 2H, H-*o*-D), 7.64 (m, 2H, H-*m*-E); ^{13}C NMR (125.7 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 24.89 (CH_2 -4-pip), 26.52 (CH_2 -3,5-pip), 31.63 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 33.17, 33.20 (CH_2 -BCO), 34.99 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.37, 35.53 (C-BCO), 50.57 (CH_2 -2,6-pip), 74.20, 74.25 (C-2,4-cbd), 76.44 (C-1,3-cbd), 83.36 (CH-Cp), 91.14 (C-*p*-E), 115.92 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 126.23 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 126.36 (CH-*m*-A), 126.60, 126.72, 126.76, 126.79 (CH-*o*-A,D, CH-*m*-B,C), 128.48 (CH-*o*-E), 129.31 (CH-*o*-B,C), 130.48 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 137.03, 137.12 (C-*i*-B,C), 137.62 (CH-*m*-E), 138.48, 138.52, 138.60, 138.70 (C-*i*-A,D, C-*p*-B,C), 149.34 (C-*p*-D), 150.42 (C-*i*-E), 150.77 (C-*p*-A), 151.10 (C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$); IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3083 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, Cp, 6r, 20a), 3031 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, 20b), 2965 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, Bu), 2938 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip, BCO), 2906 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, BCO), 2862 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, BCO, pip), 2808 a 2796 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 2751 (vw) a 2705 (vw, pip), 1607 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 8a), 1555 (w, $\nu(\text{CC})$, Cb), 1518 a 1500 (vs, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19a), 1490 (m, $\nu(\text{CC})$, IPhe, 19a), 1465 (m), 1453 (m) a 1444 (w, $\beta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip a BCO), 1424 (w, $\nu(\text{CC})$, Cp), 1387 (m, Bu a IPhe) a 1363 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Bu), 1341 (m) a 1307 (w, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1236 (vs, pip), 1222 (m, pip), 1194 a 1157 (w, pip), 1132 a 1122 (m, pip a Phe, 18b), 1109 (w, Cp), 1059 a 1070 (vw, IPhe, 1), 1027 (w, pip a Phe, 18a), 1004 (w, IPhe, 18a, $\beta(\text{=CH})$, Cp), 995 (m, BCO), 921 (m, pip), 859 (w, $\beta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 827 a 816 (m, Phe, 17b), 697 (w, IPhe, 4), 630 (w, Phe, 6b), 530 (w, BCO), 509 a 405 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp); ESI(+) MS m/z (%) 1167.8 (27), 1166.4 (68), 1165.4 (100). ESI(+) HRMS pro $\text{C}_{73}\text{H}_{75}\text{CoIN}_2$ (M^+ , 1165.4301) bylo nalezeno m/z 1165.4281. Pro $\text{C}_{73}\text{H}_{74}\text{CoIN}_2$ (1165,22) bylo vypočteno 75.25 % C, 6.40 % H, 2.40 % N a nalezeno 75.35 % C, 6.49 % H, 2.36 % N.

(w), 1452 (m) a 1444 (w, $\beta_s(\text{CH}_2)$, pip), 1425 (w, $\nu(\text{CC})$, Cp), 1395 (m, Bu a BrPhe) a 1364 (w, $\gamma_s(\text{CH}_3)$, Bu), 1388 (m) a 1341 (w, $\gamma_s(\text{CH}_2)$, pip), 1271 (w, pip), 1236 (vs, pip), 1222, 1194 a 1156 (m, pip), 1132 a 1122 (m, pip a Phe, 18b), 1109 (w, Cp), 1088 (w, CB), 1075 (m, BrPhe, 1), 1026 (w, pip a Phe, 18a), 1011 (w, BrPhe, 18a), 1004 (m, $\beta(=\text{CH})$, Cp), 918 (m) a 859 (w, $\beta_{as}(\text{CH})$, pip a CB), 829 (s, Phe, 17b), 629 (vw, Phe, 6b), 603 a 500 (w, CB), 513 a 405 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp); ESI(+) MS m/z (%) 1156.7 (19), 1155.7 (48), 1154.7 (81), 1153.7 (100), 1152.7 (98), 1151.7 (74), 1150.7 (42), 1149.7 (26); ESI(+) HRMS pro $\text{C}_{67}\text{H}_{73}\text{B}_{10}\text{BrCoN}_2$ (MH^+ , 1153.5214) bylo nalezeno m/z 1153.5225. Pro $\text{C}_{67}\text{H}_{72}\text{B}_{10}\text{BrCoN}_2$ (1152,25) bylo vypočteno 69.84 % C, 6.30 % H, 2.43 % N a nalezeno 69.97 % C, 6.37 % H, 2.40 % N.

Komplex (46)

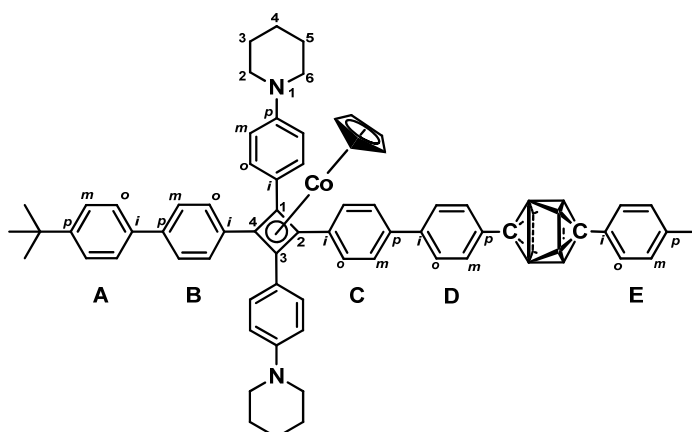


Připraven dle obecné metody F z komplexu **42** (100 mg, 110 μmol), 1,12-bis(4-jodfenyl)-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranu **26** (180 mg, 330 μmol), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5 mg, 6 μmol) a K_2CO_3 (76 mg, 550 μmol) ve směsi odvzdušněného dioxanu (40 mL), toluenu (40 mL) a vody (2 mL). Vzniklý roztok byl po odvzdušnění míchán pod argonem při 75 °C po dobu 18 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 20:1. Surová směs byla dělena chromatograficky (80 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 20-15:1. Takto bylo po chromatografii a dosušení (100 °C / 0.1 mbar) získáno 86 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 65 %.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (499.8 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 1.36 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.60 (bm, 4H, H-4-pip), 1.71 (bm, 8H, H-3,5-pip), 2.61, 2.68 ($2 \times$ bs, $2 \times$ 5H, H-CB), 3.19 (bm, 8H, H-2,6-pip), 4.63 (s, 5H, H-Cp), 6.82 (bm, 4H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.02 (m, 2H, H-*o*-E), 7.32 (m, 2H, H-*m*-D), 7.37 (m, 2H, H-*m*-C), 7.41 (bm, 4H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.43 (m, 2H, H-*m*-B), 7.47 (m, 2H, H-*o*-D), 7.48 (m, 2H, H-*m*-A), 7.51 (m, 4H, H-*o*-B,C), 7.56 (m, 2H, H-*m*-E), 7.58 (m, 2H, H-*o*-A); ^{13}C NMR (125.7 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 24.88 (CH_2 -4-pip), 26.50 (CH_2 -3,5-pip), 31.64

((CH₃)₃C), 34.98 (C(CH₃)₃), 50.54 (CH₂-2,6-pip), 73.77, 74.38 (C-2,4-cbd), 76.50 (C-1,3-cbd), 82.32 (C-CB), 83.37 (CH-Cp), 83.50 (C-CB), 95.11 (C-*p*-E), 115.91 (CH-*m*-C₆H₄N), 126.09 (C-*i*-C₆H₄N), 126.36 (CH-*m*-A), 126.772 (CH-*o*-A), 126.77 (CH-*m*-B), 126.78 (CH-*o*-D), 126.85 (CH-*m*-C), 128.15 (CH-*m*-D), 129.27, 129.30 (CH-*o*-B,C), 129.59 (CH-*o*-E), 130.50 (CH-*o*-C₆H₄N), 135.45 (C-*p*-D), 136.66 (C-*i*-E), 136.93 (C-*i*-B), 137.25 (C-*p*-C), 137.82 (CH-*m*-E), 138.12 (C-*i*-C), 138.45 (C-*i*-A), 138.61 (C-*p*-B), 141.73 (C-*i*-D), 150.75 (C-*p*-A), 151.09 (C-*p*-C₆H₄N); ¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: -12.52; IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3084 (vw, ν(=CH), Phe, Cp, 20a), 3033 (vw, ν(=CH), Phe, 20b), 2959 (s, ν_{as}(CH₃), Bu), 2929 (vs, ν_{as}(CH₂), pip), 2856 (s, ν_s(CH₂), pip), 2810 (w, pip), 2706 (vw, pip), 2614 (m, ν(BH), CB), 1607 (m, ν(CC), Phe, 8a), 1551 (vw, ν(CC), Cb), 1517 (m) a 1500 (m, ν(CC), Phe, 19a), 1489 (w, ν(CC), IPhe, 19a), 1465 (w), 1452 (m) a 1441 (w, β_s(CH₂), pip), 1426 (vw, ν(CC), Cp), 1390 (w, Bu a IPhe, 19b) a 1364 (w, δ_s(CH₃), Bu), 1381 (w) a 1342 (m, γ_s(CH₂), pip), 1277 (m, pip), 1262 (w, ν(CC), IPhe, 14), 1236 (m, pip), 1222 (w), 1195 (w), 1157 (vw) 1132 (w) a 1121 (w, pip a Phe, 18b), 1108 (w, Cp), 1088 (w, CB), 1068 (w, IPhe, 1), 1025 (w, pip a Phe, 18a), 1006 (w, IPhe, 18a, β(=CH), Cp), 917 (w, β_{as}(CH), pip, CB), 859 (w, pip), 826 (m, Phe, 17b), 701 (w, Phe, 4), 629 (vw, Phe, 6b), 604 (w, CB), 511 a 405 (w, δ(CC), Cp); ESI(+) MS *m/z* (%) 1202.5 (27), 1201.6 (59), 1200.5 (100), 1199.5 (65), 1198.6 (38), 1197.5 (21); ESI(+) HRMS pro C₆₇H₇₃B₁₀CoIN₂ (MH⁺, 1201.5075) bylo nalezeno *m/z* 1201.5122. Pro C₆₇H₇₂B₁₀CoIN₂ (1199.25) bylo vypočteno 67.10 % C, 6.05 % H, 2.34 % N a nalezeno 67.31 % C, 5.89 % H, 2.45 % N.

Komplex (47)

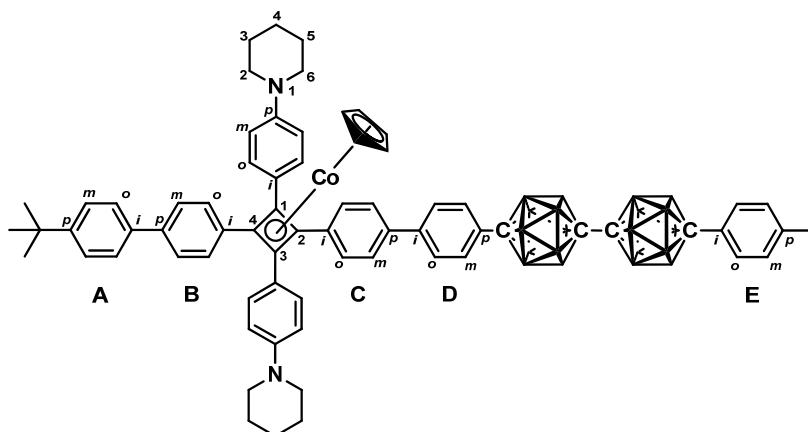


Připraven dle obecné metody F z komplexu **42** (180 mg, 200 μmol), 1,10-bis(4-jodfenyl)-1,10-dikarba-*kloso*-dekaboranu **31** (315 mg, 600 μmol), PdCl₂(dppf).CH₂Cl₂ (9 mg, 11 μmol) a K₂CO₃ (138 mg, 1.0 mmol) ve směsi odvdzdušněného dioxanu (50 mL) a vody (1 mL).

Vzniklý roztok byl po odvzdušnění míchán pod argonem při 75 °C po dobu 30 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 10:1. Surová směs byla dělena chromatograficky (100 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 20-10:1. Takto bylo po chromatografii a dosušení (100 °C / 0.1 mbar) získáno 154 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 63 %.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (499.8 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 1.36 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.60 (bm, 4H, H-4-pip), 1.72 (bm, 8H, H-3,5-pip), 2.44, 2.49 ($2 \times$ bs, $2 \times$ 4H, H-CB), 3.20 (bm, 8H, H-2,6-pip), 4.65 (s, 5H, H-Cp), 6.84 (bm, 4H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.43 (bm, 4H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.46 (m, 4H, H-*m*-B,C), 7.47 (m, 2H, H-*m*-A), 7.51 (m, 2H, H-*o*-C), 7.56 (m, 2H, H-*o*-B), 7.58 (m, 2H, H-*o*-A), 7.60 (m, 2H, H-*o*-E), 7.68- 7.75 (m, 2H, H-*o*-D), 7.83 (m, 2H, H-*m*-E), 7.90 (m, 2H, H-*m*-D); ^{13}C NMR (125.7 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 24.90 (CH_2 -4-pip), 26.53 (CH_2 -3,5-pip), 31.64 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 35.00 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.57 (CH_2 -2,6-pip), 73.92 (C-4-cbd), 74.41 (C-2-cbd), 76.56 (C-1,3-cbd), 83.41 (CH-Cp), 94.86 (C-*p*-E), 115.94 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 119.00, 121.20 (C-CB), 126.15 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 126.37 (CH-*m*-A), 126.74, 126.79, 126.96 (CH-*o*-A, CH-*m*-B,C), 127.13 (CH-*o*-D), 129.31, 129.41 (CH-*o*-B,C), 129.91 (CH-*m*-D), 130.53 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 131.30 (CH-*o*-E), 136.97 (C-*i*-A), 137.58 (C-*p*-D), 137.85, 138.02 (C-*i*-B,C), 138.14 (CH-*m*-E), 138.49, 138.55 (C-*p*-B,C), 138.65 (C-*i*-E), 142.11 (C-*i*-D), 150.79 (C-*p*-A), 151.14 (C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.4 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: -9.63; IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3082 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, Cp, 6r, 20a), 3034 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, 20b), 2963 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, Bu), 2938 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 2857 (m), 2809 (w) a 2796 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 2751 a 2705 (vw, pip), 2599 (s, $\nu(\text{BH})$, CB), 1607 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 8a), 1554 (w, $\nu(\text{CC})$, Cb), 1518 a 1501 (vs, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19a), 1490 (m, $\nu(\text{CC})$, IPhe, 19a), 1465 (m), 1452 (m) a 1444 (w, $\beta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1425 (w, $\nu(\text{CC})$, Cp), 1389 (m, Bu a IPhe) a 1364 (w, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Bu), 1389 (m) a 1340 (w, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1271 (w, pip), 1236 (vs, pip), 1222, 1132 a 1122 (m, pip a Phe, 18b), 1107 (w, Cp), 1059 (w, IPhe, 1), 1027 (w, pip a Phe, 18a), 1007 (m, IPhe, 18a, $\beta(\text{=CH})$, Cp), 921 (m, $\beta_{\text{as}}(\text{CH})$, pip), 904 (m) a 856 (w, CB), 826 (s, Phe, 17b), 694 (w, IPhe), 630 (vw, Phe, 6b), 558 a 516 (w, CB), 405 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp); ESI(+) MS m/z (%) 1178.6 (38), 1177.6 (84), 1176.6 (100), 1175.6 (68), 1174.6 (32), 857.5 (19), 856.5 (62), 855.5 (100); ESI(+) HRMS pro $\text{C}_{67}\text{H}_{71}\text{B}_8\text{CoIN}_2$ (MH^+ , 1177.4733) bylo nalezeno m/z 1177.4763. Pro $\text{C}_{67}\text{H}_{70}\text{B}_8\text{CoIN}_2$ (1175.61) bylo vypočteno 68.45 % C, 6.00 % H, 2.38 % N a nalezeno 68.66 % C, 6.18 % H, 2.50 % N.

Komplex (48)

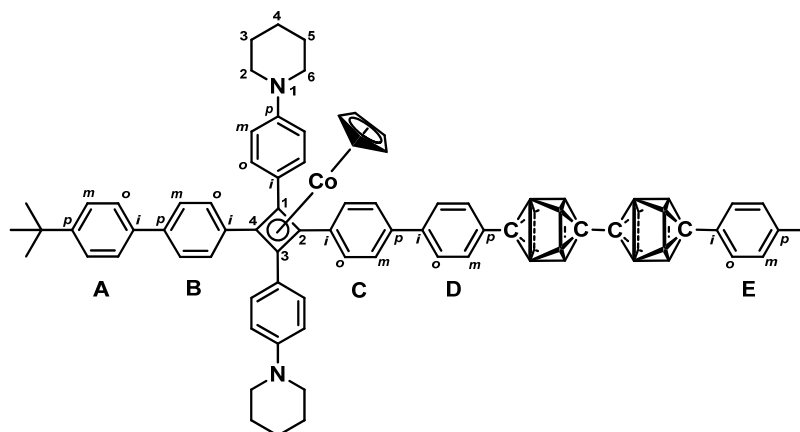


Připraven dle obecné metody F z komplexu **42** (220 mg, 240 μmol), 12,12'-bis(4-jodfenyl)-1,1'-bis(1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranu) **27** (410 mg, 590 μmol), PdCl₂(dppf).CH₂Cl₂ (10 mg, 12 μmol) a K₂CO₃ (166 mg, 1.2 mmol) ve směsi odvzdušněného dioxanu (40 mL), toluenu (20 mL) a vody (2 mL). Vzniklý roztok byl po odvzdušnění míchán pod argonem při 80 °C po dobu 32 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 10:1. Surová směs byla dělena chromatograficky (120 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 20-10:1. Takto bylo po chromatografii a dosušení (100 °C / 0.1 mbar) získáno 231 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 72 %.

¹H{¹¹B} NMR (499.8 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 1.36 (s, 9H, (CH₃)₃C), 1.59 (bm, 4H, H-4-pip), 1.71 (bm, 8H, H-3,5-pip), 2.34 (bs, 10H, H-CB), 2.43, 2.51 (2 \times bs, 2 \times 5H, H-CB), 3.18 (bm, 8H, H-2,6-pip), 4.62 (s, 5H, H-Cp), 6.81 (bm, 4H, H-*m*-C₆H₄N), 6.88 (m, 2H, H-*o*-E), 7.20 (m, 2H, H-*m*-D), 7.34 (m, 2H, H-*m*-C), 7.39 (m, 4H, H-*o*-C₆H₄N), 7.42 (m, 2H, H-*o*-D), 7.43 (m, 2H, H-*m*-B), 7.47 (m, 2H, H-*m*-A), 7.48 (m, 2H, H-*o*-C), 7.49 (m, 2H, H-*o*-B), 7.51 (m, 2H, H-*m*-E), 7.56 (m, 2H, H-*o*-A); ¹³C NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 24.85 (CH₂-4-pip), 26.47 (CH₂-3,5-pip), 31.62 ((CH₃)₃C), 34.97 (C(CH₃)₃), 50.52 (CH₂-2,6-pip), 73.72 (C-2-cbd), 74.35 (C-4-cbd), 76.46 (C-1,3-cbd), 80.30, 80.74 (C-CB), 83.55 (CH-Cp), 84.14, 85.04 (C-CB), 95.25 (C-*p*-E), 115.89 (CH-*m*-C₆H₄N), 126.05 (C-*i*-C₆H₄N), 126.34 (CH-*m*-A), 126.70 (CH-*o*-A), 126.74 (CH-*o*-D), 126.76 (CH-*m*-B), 126.82 (CH-*m*-C), 127.97 (CH-*m*-D), 129.24, 129.26 (CH-*o*-B,C), 129.36 (CH-*o*-E), 130.46 (CH-*o*-C₆H₄N), 134.85 (C-*p*-D), 135.94 (C-*i*-E), 136.88 (C-*i*-B), 137.16 (C-*i*-A), 137.80 (CH-*m*-E), 138.11 (C-*i*-C), 138.43 (C-*p*-C), 138.60 (C-*p*-B), 141.80 (C-*i*-D), 150.74 (C-*p*-A), 151.07 (C-*p*-C₆H₄N); ¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: -13.21, -12.28; IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3085 (w, ν (=CH), Phe, Cp, 20a), 3033 (m, ν (=CH), Phe, 20b), 2962 (s, ν_{as} (CH₃), Bu), 2937 (s, ν_{as} (CH₂), pip), 2856 (m), 2809 (m) a 2796 (m, ν_{s} (CH₂), pip), 2751 a 2705 (w, pip), 2619 (vs, ν (BH), CB), 1607 (s) a

1585 (vw, v(CC), Phe, 8a), 1555 (w, v(CC), Cb), 1518 (vs) a 1501 (s, v(CC), Phe, 19a), 1490 (s, v(CC), IPhe, 19a), 1478 (m, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, Bu), 1465 (m), 1452 (m) a 1444 (m, $\beta_s(\text{CH}_2)$, pip), 1425 (w, v(CC), Cp), 1391 (s, Bu a IPhe, 19b) a 1364 (w, $\delta_s(\text{CH}_3)$, Bu), 1385 (s) a 1341 (m, $\gamma_s(\text{CH}_2)$, pip), 1312 (w, v(CC), Phe, 14), 1271 (m, pip), 1236 (vs, pip), 1222 (s), 1195 (m), 1157 (w) 1132 (m) a 1122 (m, pip a Phe, 18b), 1086 (s, CB), 1109 (w, Cp), 1064 (m, IPhe, 1), 1026 (m, pip a Phe, 18a), 1006 (s, IPhe, 18a, $\beta(=\text{CH})$, Cp), 921 (m, $\beta_{as}(\text{CH})$, pip), 895 (s) a 843 (m, CB), 859 (m, pip), 827 (s) a 814 (m, Phe, 17b), 704 (w, Phe, 4), 692 (w, IPhe, 4), 629 (w, Phe, 6b), 604 (w, CB), 513 a 405 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp), 481 (vw, Phe, 16b); ESI(+) MS m/z (%) 1345.8 (25), 1344.8 (48), 1343.8 (71), 1342.8 (100), 1341.8 (63), 1340.8 (53), 1339.8 (38), 1338.8 (13); ESI(+) HRMS pro $\text{C}_{69}\text{H}_{83}\text{B}_{20}\text{CoIN}_2$ (MH^+ , 1345.6789) bylo nalezeno m/z 1345.6839. Pro $\text{C}_{69}\text{H}_{82}\text{B}_{20}\text{CoIN}_2$ (1341.46) bylo vypočteno 61.78 % C, 6.16 % H, 2.09 % N a nalezeno 62.05 % C, 6.31 % H, 1.93 % N.

Komplex (49)



Připraven dle obecné metody F z komplexu **42** (170 mg, 188 μmol), 10,10'-bis(4-jodfenyl)-1,1'-bis(1,10-dikarba-*kloso*-dekaboranu) **32** (363 mg, 564 μmol), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (7 mg, 9 μmol) a K_2CO_3 (130 mg, 0.94 mmol) ve směsi odvzdušněného dioxanu (40 mL), toluenu (30 mL) a vody (2 mL). Vzniklý roztok byl po odvzdušnění míchán pod argonem při 80 °C po dobu 20 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 20:1. Surová směs byla dělena chromatograficky (150 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 20-15:1. Takto bylo po chromatografii a dosušení (100 °C / 0.1 mbar) získáno 179 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 74 %.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (499.8 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 1.38 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.61 (bm, 4H, H-4-pip), 1.73 (bm, 8H, H-3,5-pip), 2.51, 2.57 (2 \times bs, 2 \times 4H, H-CB), 2.71 (bs, 8H, H-CB), 3.21 (bm, 8H, H-2,6-pip), 4.67 (s, 5H, H-Cp), 6.85 (m, 4H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.45 (m, 4H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$),

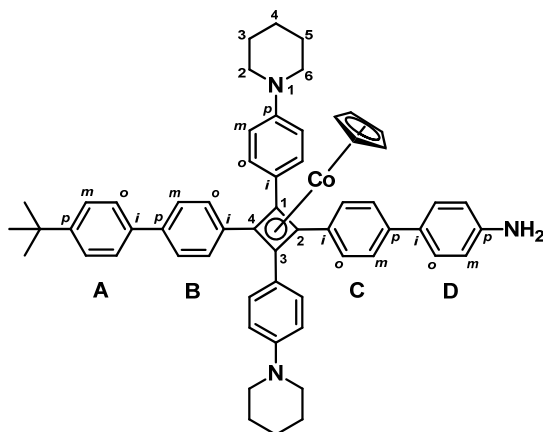
7.43 (m, 2H, H-*m*-A), 7.53 (m, 2H, H-*o*-B), 7.54 (m, 2H, H-*m*-C), 7.57 (m, 4H, H-*o*-A,C), 7.62 (m, 2H, H-*o*-E), 7.77 (m, 2H, H-*o*-D), 7.85 (m, 2H, H-*m*-E), 7.94 (m, 2H, H-*m*-D); ¹³C NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 24.90 (CH₂-4-pip), 26.52 (CH₂-3,5-pip), 31.65 ((CH₃)₃C), 34.99 (C(CH₃)₃), 50.56 (CH₂-2,6-pip), 73.88 (C-2-cbd), 74.39 (C-4-cbd), 76.53 (C-1,3-cbd), 83.41 (CH-Cp), 95.09 (C-*p*-E), 115.68 (C-CB), 115.94 (CH-*m*-C₆H₄N), 116.77, 120.48, 121.94 (C-CB), 126.15 (C-*i*-C₆H₄N), 126.37 (CH-*m*-A), 126.73 (CH-*o*-A), 126.79 (CH-*m*-B), 126.97 (CH-*m*-C), 127.16 (CH-*o*-D), 129.3 (CH-*o*-B), 129.41 (CH-*o*-C), 129.92 (CH-*m*-D), 130.53 (CH-*o*-C₆H₄N), 131.26 (CH-*o*-E), 136.97 (C-*i*-B), 137.37 (C-*p*-D), 137.80 (C-*p*-C), 138.05 (C-*i*-C), 138.19 (CH-*m*-E), 138.22 (C-*i*-E), 138.47 (C-*i*-A), 138.63 (C-*p*-B), 142.20 (C-*i*-D), 150.77 (C-*p*-A), 151.12 (C-*p*-C₆H₄N); ¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: -10.31, -8.97; IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3084 (w, ν(=CH), Phe, Cp, 20a), 3034 (w, ν(=CH), Phe, 20b), 2962 (m, ν_{as}(CH₃), Bu), 2937 (s, ν_{as}(CH₂), pip), 2857 (m), 2809 (w) a 2796 (w, ν_s(CH₂), pip), 2751 a 2705 (vw, pip), 2603 (vs, ν(BH), CB), 1607 (s, ν(CC), Phe, 8a), 1555 (w, ν(CC), Cb), 1517 a 1501 (s, ν(CC), Phe, 19a), 1491 (m, ν(CC), IPhe, 19a), 1465 (w), 1452 (m) a 1444 (w, β_s(CH₂), pip), 1425 (w, ν(CC), Cp), 1388 (m, Bu a IPhe, 19b) a 1364 (w, δ_s(CH₃), Bu), 1388 (m) a 1341 (w, γ_s(CH₂), pip), 1272 (w, pip), 1236 (vs, pip), 1222 (m), 1194 (w), 1156 (w) 1132 (m) a 1122 (m, pip a Phe, 18b), 1109 (w, Cp), 1059 (vw, IPhe, 1), 1027 (w, pip a Phe, 18a), 1008 (m, IPhe, 18a, β(=CH), Cp), 921 (m, β_{as}(CH), pip), 905 (w) a 858 (m, CB), 826 a 817 (m, Phe, 17b), 699 (w, IPhe), 629 (vw, Phe, 6b), 560 a 515 (w, CB), 405 (w, δ(CC), Cp); APCI(+) MS *m/z* (%) 1298.5 (14), 1297.5 (39), 1296.5 (72), 1295.5 (98), 1294.6 (100), 1293.5 (86), 1292.7 (29), 1291.8 (16). APCI(+) HRMS pro C₆₉H₇₉B₁₆CoIN₂ (MH⁺, 1297.6103) bylo nalezeno *m/z* 1297.6157. Pro C₆₉H₇₈B₁₆CoIN₂ (1294.18) bylo vypočteno 64.04 % C, 6.07 % H, 2.16 % N a nalezeno 64.27 % C, 5.90 % H, 2.25 % N.

Obecná metoda G pro Suzukiho coupling

Komplex **38**, **43-49** (1 ekv.), 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilin (2 ekv.), PdCl₂(dppf).CH₂Cl₂ (5-10 mol %) a K₂CO₃ (5 ekv.) byly v suché Schlenkově baňce pod argonem rozpuštěny ve směsi odvzdušněného dioxanu a vody. Vzniklý roztok byl ještě odvzdušněn (3 × vakuum-argon) a poté ponechán míchat pod argonem při 70-85 °C po dobu 6-26 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc=20:1 a 5:1. Vzniklá směs byla následně přefiltrována přes směs křemeliny (1 g) a silikagelu (5 g) a promyta nadbytkem CH₂Cl₂ a Et₂O. Po odpaření rozpouštědel byla surová směs dělena

chromatograficky (sušený silikagel) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 15-5:1. Takto byl po chromatografii a dosušení (100 °C / 0.1 mbar) získán produkt jako žlutá amorfnní látka.

Komplex (50)



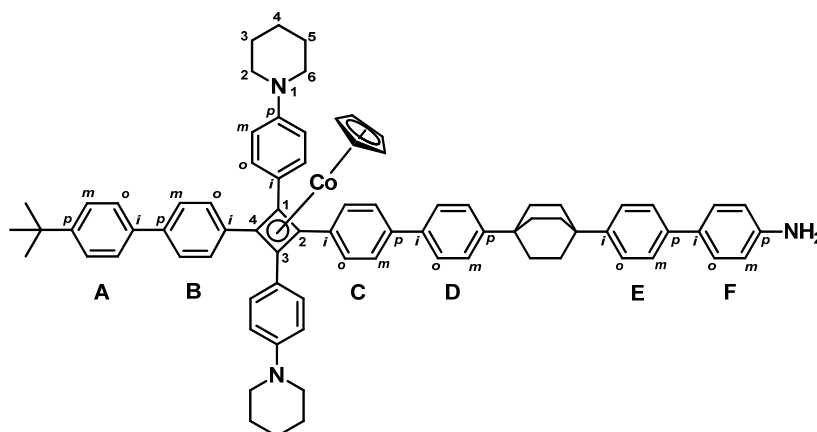
Metoda I. Co-komplex **42** (100 mg, 110 μ mol), 4-bromanilin (57 mg, 330 μ mol), PdCl₂(dppf).CH₂Cl₂ (5 mg, 6 μ mol) a K₂CO₃ (76 mg, 0.55 mmol) byly rozpuštěny v suché Schlenkově baňce (20 mL) pod argonem ve směsi odvzdušněného dioxanu (10 mL) a vody (0.5 mL). Vzniklý roztok byl ještě odvzdušněn (3 \times vakuum-argon) a poté ponechán míchat pod argonem při 75 °C po dobu 2 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 10:1. Vzniklá směs byla následně přefiltrována přes směs křemeliny (1 g) a silikagelu (5 g) a promyta nadbytkem Et₂O (3 \times 60 mL). Po odpaření rozpouštědel byla surová směs dělena chromatograficky (70 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 15-5:1. Takto bylo po chromatografii a dosušení (100 °C / 0.1 mbar) získáno 70 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 73 %.

Metoda II. Připraven dle obecné metody G z Co-komplexu **38** (95 mg, 110 μ mol), 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilinu (72 mg, 330 μ mol), PdCl₂(dppf).CH₂Cl₂ (5 mg, 6 μ mol) a K₂CO₃ (76 mg, 0.55 mmol) v suché Schlenkově baňce (20 mL) pod argonem ve směsi odvzdušněného dioxanu (10 mL) a vody (0.5 mL). Reakční směs byla míchána 75 °C po dobu 10 h. Po filtraci a odpaření rozpouštědel byla surová směs dělena chromatograficky (70 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 15-5:1. Takto bylo po chromatografii a dosušení (100 °C / 0.1 mbar) získáno 85 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 89 %.

¹H NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 1.36 (s, 9H, (CH₃)₃C), 1.59 (bm, 4H, H-4-pip), 1.71 (bm, 8H, H-3,5-pip), 3.19 (bm, 8H, H-2,6-pip), 3.80 (bs, 2H, NH₂), 4.63 (s, 5H, H-Cp), 6.75 (m, 2H, H-m-D), 6.81 (b, 4H, H-*m*-C₆H₄N), 7.37 (m, 2H, H-*m*-C), 7.40 (b, 4H, H-*o*-C₆H₄N),

7.43 (m, 2H, H-*m*-B), 7.44 (m, 2H, H-*o*-D), 7.45 (m, 4H, H-*o*-C, H-*m*-A), 7.51 (m, 2H, H-*o*-B), 7.57 (m, 2H, H-*o*-A); ^{13}C NMR (125.7 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 24.90 (CH_2 -4-pip), 26.52 (CH_2 -3,5-pip), 31.63 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.99 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.58 (CH_2 -2,6-pip), 74.10 (C-4-cbd), 74.53 (C-2-cbd), 76.33 (C-1,3-cbd), 83.34 (CH-Cp), 115.77 (CH-*m*-D), 115.92 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 126.00 (CH-*m*-C), 126.36 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$, CH-*m*-A), 126.73 (CH-*o*-A), 126.75 (CH-*m*-B), 127.94 (CH-*o*-D), 129.34 (CH-*o*-B,C), 130.42 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 131.34 (C-*i*-D), 135.92 (C-*i*-C), 137.11 (C-*i*-B), 138.50, 138.57, 138.80 (C-*i*-D, C-*p*-B,C), 146.76 (C-*p*-D), 150.76 (C-*p*-A), 151.07 (C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$); IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3484 (vw, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$), 3397 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$), 3085 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, Cp, 20a), 3032 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, 20b), 2963 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, Bu), 2937 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 2857 (m), 2808 a 2796 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 2751 (vw) a 2705 (vw, pip), 1621 (m, $\beta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$), 1608 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 8a), 1555 (w, $\nu(\text{CC})$, Cb), 1517 (vs) a 1501 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19a), 1465 (m), 1452 (m) a 1444 (w, $\beta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip a Phe, 19b), 1422 (w, $\nu(\text{CC})$, Cp), 1387 a 1361 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Bu), 1387 (m) a 1341 (w, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1313 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, 14), 1236 (vs, pip), 1220 (m, pip), 1193 a 1156 (w, pip), 1179 (w, NH_2 Phe, 9a), 1132 (m) a 1122 (m, pip a Phe, 18b), 1109 (w, Cp), 1027 a 1003 (w, Phe, 18a, pip, $\beta(\text{=CH})$, Cp), 921 (m, pip), 859 (w, $\beta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 826 (m, Phe, 17b), 512 a 405 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp); ESI(+) MS m/z (%) 872.4 (18), 871.4 (62), 870.4 (100). ESI(+) HRMS pro $\text{C}_{59}\text{H}_{61}\text{CoN}_3$ (MH^+ , 870.4192) bylo nalezeno m/z 870.4202. Pro $\text{C}_{59}\text{H}_{60}\text{CoN}_3$ (870.06) bylo vypočteno 81.45 % C, 6.95 % H, 4.83 % N a nalezeno 81.26 % C, 7.12 % H, 4.97 % N.

Komplex (51)



Metoda I. Připraven dle obecné metody G z Co-komplexu **43** (140 mg, 125 μmol), 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilinu (55 mg, 250 μmol), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (6 mg, 7 μmol) a K_2CO_3 (87 mg, 0.63 mmol) v suché Schlenkově baňce (100 mL) pod

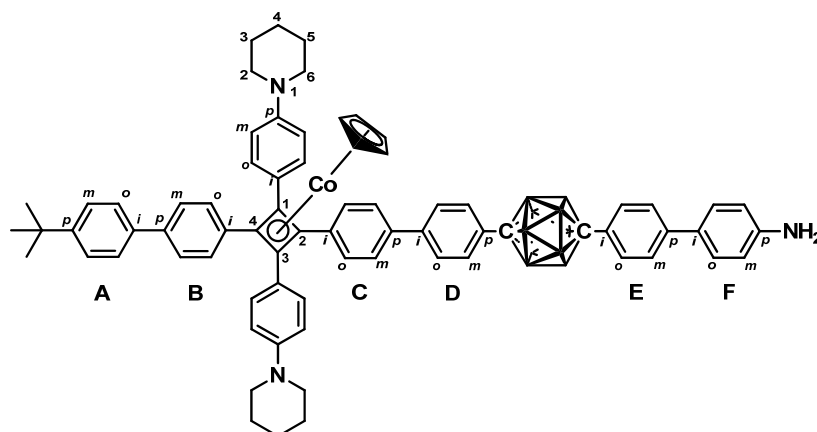
argonem ve směsi odvzdušněného dioxanu (25 mL) a vody (1.5 mL). Reakční směs byla míchána při 75 °C po dobu 8 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 20:1 a 5:1. Po filtraci a odpaření rozpouštědel byla surová směs dělena chromatograficky (80 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:DCM = 10-3:1. Takto bylo po chromatografii a dosušení (100 °C / 0.1 mbar) získáno 121 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 86 %.

Metoda II. Připraven dle obecné metody G z Co-komplexu **44** (100 mg, 86 μmol), 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilinu (38 mg, 172 μmol), PdCl₂(dppf).CH₂Cl₂ (4 mg, 5 μmol) a K₂CO₃ (59 mg, 0.43 mmol) v suché Schlenkově baňce (100 mL) pod argonem ve směsi odvzdušněného dioxanu (20 mL) a vody (1 mL). Vzniklý roztok byl ještě odvzdušněn (3 × vakuum-argon) a poté ponechán míchat pod argonem při 75 °C po dobu 6 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 20:1 a 5:1. Vzniklá směs byla následně zpracována jako metoda I., což po chromatografii a dosušení (100 °C / 0.1 mbar) poskytlo 80 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 80 %.

¹H NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 1.36 (s, 9H, (CH₃)₃C), 1.60 (bm, 4H, H-4-pip), 1.72 (bm, 8H, H-3,5-pip), 2.03 (m, 12H, H-BCO), 3.20 (bm, 8H, H-2,6-pip), 3.78 (bs, 2H, NH₂), 4.64 (s, 5H, H-Cp), 6.74 (m, 2H, H-*m*-F), 6.82 (bm, 4H, H-*m*-C₆H₄N), 7.407 (m, 2H, H-*o*-F), 7.413 (m, 2H, H-*o*-E), 7.42 (bm, 4H, H-*o*-C₆H₄N), 7.44 (m, 4H, H-*m*-B,C), 7.45 (m, 2H, H-*m*-D), 7.47 (m, 2H, H-*m*-A), 7.49 (m, 2H, H-*m*-E), 7.51 (m, 4H, H-*o*-B,C), 7.57 (m, 2H, H-*o*-A), 7.59 (m, 2H, H-*o*-D); ¹³C NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 24.90 (CH₂-4-pip), 26.52 (CH₂-3,5-pip), 31.64 ((CH₃)₃C), 33.37, 33.38 (CH₂-BCO), 34.99 (C(CH₃)₃), 35.31, 35.44 (C-BCO), 50.58 (CH₂-2,6-pip), 74.23, 74.25 (C-2,4-cbd), 76.46 (C-1,3-cbd), 83.37 (CH-Cp), 115.70 (CH-*m*-F), 115.93 (CH-*m*-C₆H₄N), 126.26 (C-*i*-C₆H₄N), 126.36, 126.38, 126.44, 126.64, 126.73, 126.78 (CH-*o,m*-A,D,E, CH-*m*-B,C,F), 128.20 (CH-*o*-F), 129.32 (CH-*o*-B,C), 130.49 (CH-*o*-C₆H₄N), 131.42 (C-*i*-F), 137.05, 137.09 (C-*i*-B,C), 138.49, 138.58, 138.60, 138.64 (C-*i*-A,D, C-*p*-B,C), 138.86 (C-*p*-E), 146.68 (C-*p*-F), 148.57 (C-*i*-E), 149.62 (C-*p*-D), 150.77 (C-*p*-A), 151.10 (C-*p*-C₆H₄N); IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3485 (vw, ν_{as}(NH₂)), 3397 (w, ν_s(NH₂)), 3085 (w, ν(=CH), Phe, Cp, 20a), 3031 (w, ν(=CH), Phe, 20b), 2964 (s, ν_{as}(CH₃), Bu), 2938 (vs, ν_{as}(CH₂), pip, BCO), 2906 (m, ν_{as}(CH₂), BCO), 2861 (m, ν_s(CH₂), BCO, pip), 2809 a 2797 (w, ν_s(CH₂), pip), 2752 (vw) a 2706 (vw, pip), 1626 (w, ν(CC), Cp), 1620 (m, β_s(NH₂)), 1608 (s, ν(CC), Phe, 8a), 1555 (w, ν(CC), Cb), 1518 a 1500 (vs, ν(CC), Phe, 19a), 1465 (w), 1453 (m) a 1444 (w, β_s(CH₂), pip a BCO), 1387 (m) a 1342 (w, γ_s(CH₂), pip, δ_s(CH₃), Bu), 1362 (m, γ_s(CH₂), BCO), 1313 (w, Phe, 14), 1276 (m, ν(CN)), 1236 (vs, pip), 1222 (m, pip), 1181 (w, NH₂Phe, 9a), 1195 a 1155 (w, pip), 1132 a 1122 (m, pip a Phe, 18b),

1109 (w, Cp), 1027 (w, pip a Phe, 18a), 1004 (w, $\beta(=CH)$, Cp), 998 (w, BCO), 921 (m, pip), 860 (w, $\beta_{as}(CH_2)$, pip), 826 a 816 (m, Phe, 17b), 629 (vw, Phe, 6b), 525 (w, BCO), 510 a 405 (w, $\delta(CC)$, Cp); ESI(+) MS m/z (%) 1133.6 (11), 1132.6 (35), 1131.6 (87), 1130.6 (100), 566.8 (18), 566.3 (42), 565.8 (50). ESI(+) HRMS pro $C_{79}H_{81}CoN_3$ (MH^+ , 1130.5757) bylo nalezeno m/z 1130.5746. Pro $C_{79}H_{80}CoN_3$ (1130.43) bylo vypočteno 83.94 % C, 7.13 % H, 3.72 % N a nalezeno 84.19 % C, 7.21 % H, 3.64 % N.

Komplex (52)

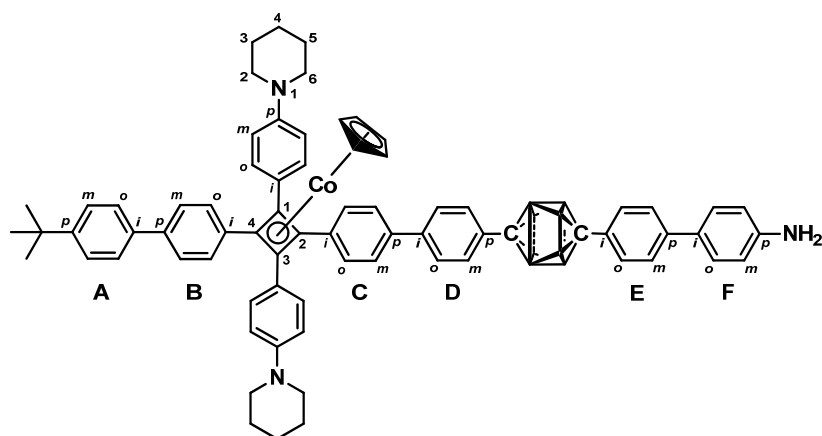


Metoda I. Připraven dle obecné metody G z Co-komplexu **45** (150 mg, 130 μ mol), 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilinu (57 mg, 260 μ mol), $PdCl_2(dppf).CH_2Cl_2$ (6 mg, 8 μ mol) a K_2CO_3 (91 mg, 0.66 mmol) v suché Schlenkově baňce (100 mL) pod argonem ve směsi odvzdušněného dioxanu (20 mL) a vody (1.5 mL). Vzniklý roztok byl po odvzdušnění ($3 \times$ vakuum-argon) ponechán míchat pod argonem při 75 °C po dobu 16 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 20:1 a 5:1. Po filtraci a odpaření rozpouštědel byla surová směs dělena chromatograficky (80 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 10-4:1. Takto bylo po chromatografii a dosušení (100 °C / 0.1 mbar) získáno 136 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 90 %.

Metoda II. Připraven dle obecné metody G z Co-komplexu **46** (100 mg, 83 μ mol), 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilinu (36 mg, 166 μ mol), $PdCl_2(dppf).CH_2Cl_2$ (3 mg, 4 μ mol) a K_2CO_3 (58 mg, 0.42 mmol) v suché Schlenkově baňce (100 mL) pod argonem ve směsi d odvzdušněného dioxanu (20 mL) a vody (1 mL). Vzniklý roztok byl ještě odvzdušněn ($3 \times$ vakuum-argon) a poté ponechán míchat pod argonem při 75 °C po dobu 12 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 20:1 a 5:1. Vzniklá směs byla následně zpracována jako metoda A, což po chromatografii a dosušení (100 °C / 0.1 mbar) poskytlo 82 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 85 %.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (499.8 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 1.37 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.60 (bm, 4H, H-4-pip), 1.71 (bm, 8H, H-3,5-pip), 2.68 (bs, 10H, H-CB), 3.19 (bm, 8H, H-2,6-pip), 3.81 (bs, 2H, NH_2), 4.63 (s, 5H, H-Cp), 6.72 (m, 2H, H-*m*-F), 6.82 (m, 4H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.29 (m, 2H, H-*o*-E), 7.34 (m, 2H, H-*m*-D), 7.36 (m, 2H, H-*o*-F), 7.37 (m, 2H, H-*m*-C), 7.38 (m, 2H, H-*m*-E), 7.41 (m, 4H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.43 (m, 2H, H-*m*-B), 7.48 (m, 4H, H-*m*-A, H-*o*-D), 7.51 (m, 4H, H-*o*-B,C), 7.57 (m, 2H, H-*o*-A); ^{13}C NMR (125.7 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 24.90 (CH_2 -4-pip), 26.51 (CH_2 -3,5-pip), 31.65 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.99 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.56 (CH_2 -2,6-pip), 73.84, 74.41 (C-2,4-cbd), 76.54 (C-1,3-cbd), 83.08, 83.35 (C-CB), 83.39 (CH-Cp), 115.65 (CH-*m*-F), 115.92 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 126.11 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 126.28 (CH-*m*-E), 126.37, 126.73, 126.78, 126.87 (CH-*o*-A,D, CH-*m*-A,B,C), 128.03 (CH-*o*-E), 128.22 (CH-*m*-D), 128.33 (CH-*o*-F), 129.29, 129.31 (CH-*o*-B,C), 130.07 (C-*i*-F), 130.49 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 134.72 (C-*i*-E), 135.67 (C-*p*-D), 136.96 (C-*i*-B), 137.34 (C-*i*-A), 138.09 (C-*i*-C), 138.48 (C-*p*-C), 138.64 (C-*p*-B), 141.68 (C-*i*-D), 141.86 (C-*p*-E), 147.30 (C-*p*-F), 150.78 (C-*p*-A), 151.12 (C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.4 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: -12.46; IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3487 (vw, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$), 3400 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$), 3084 (w, $\nu(=\text{CH})$, Phe, Cp, 20a), 3034 (w, $\nu(=\text{CH})$, Phe, 20b), 2964 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, Bu), 2937 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 2856 (m), 2809 (w) a 2795 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 2751 a 2705 (vw, pip), 2613 (s, $\nu(\text{BH})$, CB), 1621 (m, $\beta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$), 1607 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 8a), 1555 (w, $\nu(\text{CC})$, Cb), 1518 a 1501 (vs, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19a), 1465 (m), 1452 (m) a 1444 (w, $\beta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1426 (w, $\nu(\text{CC})$, Cp), 1404 (w, Phe, 19b), 1387 (m) a 1341 (w, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Bu, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1283 (m, $\nu(\text{CN})$), 1272 (w, pip), 1236 (s, pip), 1182 (w, NH_2Phe , 9a), 1222 (m), 1198 (w), 1156 (w), 1132 (m) a 1122 (m, pip a Phe, 18b), 1109 (w, Cp), 1087 (m, CB), 1027 (w, pip a Phe, 18a), 1004 (m, Phe, 18a, $\beta(=\text{CH})$, Cp), 920 (m, $\beta_{\text{as}}(\text{CH})$, pip, CB), 859 (w, CB, pip), 826 (s, Phe, 17b), 629 (vw, Phe, 6b), 605 a 495 (w, CB), 513 (m) a 405 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp); ESI(+) MS m/z (%) 1168.8 (10), 1167.8 (31), 1166.8 (74), 1165.8 (100), 1164.8 (83), 1163.8 (49), 1162.8 (23). ESI(+) HRMS pro $\text{C}_{73}\text{H}_{80}\text{B}_{10}\text{CoN}_3$ (1167.6609) bylo nalezeno m/z 1167.6579. Pro $\text{C}_{73}\text{H}_{78}\text{B}_{10}\text{CoN}_3$ (1164.46) bylo vypočteno 75.29 % C, 6.75 % H, 3.61 % N a nalezeno 75.48 % C, 6.60 % H, 3.69 % N.

Komplex (53)

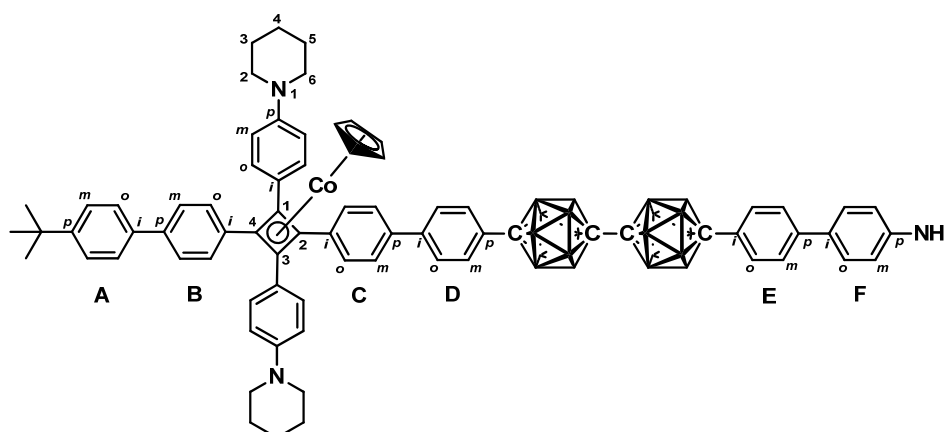


Připraven dle obecné metody G z Co-komplexu **47** (110 mg, 94 μ mol), 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilinu (44 mg, 200 μ mol), PdCl₂(dppf).CH₂Cl₂ (4 mg, 5 μ mol) a K₂CO₃ (65 mg, 0.47 mmol) v suché Schlenkově baňce (100 mL) pod argonem ve směsi odvzdušněného dioxanu (20 mL) a vody (1 mL). Vzniklý roztok byl po odvzdušnění (3 \times vakuum-argon) ponechán míchat pod argonem při 75 $^{\circ}$ C po dobu 26 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 20:1 a 5:1. Po filtraci a odpaření rozpouštědel byla surová směs dělena chromatograficky (100 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 10-4:1. Takto bylo po chromatografii a dosušení (100 $^{\circ}$ C / 0.1 mbar) získáno 93 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 87 %.

¹H{¹¹B} NMR (499.8 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 1.37 (s, 9H, (CH₃)₃C), 1.61 (bm, 4H, H-4-pip), 1.72 (bm, 8H, H-3,5-pip), 2.50 (bs, 8H, H-CB), 3.21 (bm, 8H, H-2,6-pip), 3.85 (bs, 2H, NH₂), 4.66 (s, 5H, H-Cp), 6.79 (m, 2H, H-*m*-F), 6.84 (m, 4H, H-*m*-C₆H₄N), 7.44 (m, 4H, H-*o*-C₆H₄N), 7.45 (m, 2H, H-*m*-B), 7.48 (m, 2H, H-*m*-A), 7.50 (m, 2H, H-*o*-F), 7.52 (m, 2H, H-*o*-B), 7.53 (m, 2H, H-*m*-C), 7.57 (m, 2H, H-*o*-C), 7.58 (m, 2H, H-*o*-A), 7.66 (m, 2H, H-*m*-E), 7.75 (m, 2H, H-*o*-D), 7.87 (m, 2H, H-*o*-E), 7.92 (m, 2H, H-*m*-D); ¹³C NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 24.89 (CH₂-4-pip), 26.52 (CH₂-3,5-pip), 31.64 ((CH₃)₃C), 34.99 (C(CH₃)₃), 50.56 (CH₂-2,6-pip), 73.93 (C-2-cbd), 74.38 (C-4-cbd), 76.53 (C-1,3-cbd), 83.40 (CH-Cp), 115.73 (CH-*m*-F), 115.94 (CH-*m*-C₆H₄N), 119.75, 120.43 (C-CB), 126.15 (C-*i*-C₆H₄N), 126.37 (CH-*m*-A), 126.62 (CH-*m*-E), 126.73 (CH-*o*-A), 126.79 (CH-*m*-B), 126.96 (CH-*m*-C), 127.11 (CH-*o*-D), 128.41 (CH-*o*-F), 129.30 (CH-*o*-B), 129.40 (CH-*o*-C), 129.76 (CH-*o*-E), 129.95 (CH-*m*-D), 130.52 (CH-*o*-C₆H₄N), 130.66 (C-*i*-F), 136.79 (C-*i*-E), 136.98 (C-*i*-B), 137.73 (C-*p*-D), 137.89, 137.96 (C-*i*-C, C-*p*-B), 138.48, 138.63 (C-*i*-A, C-*p*-C), 141.99 (C-*i*-D), 142.21 (C-*p*-E), 147.24 (C-*p*-F), 150.77 (C-*p*-A), 151.13 (C-*p*-C₆H₄N); ¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: -10.55; IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3487 (w, ν_{as} (NH₂)), 3399 (w, ν_s (NH₂)),

3084 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, Cp, 20a), 3034 (w, $\nu(\text{=CH})$, Phe, 20b), 2964 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, Bu), 2935 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 2856 (m), 2809 (w) a 2795 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 2751 a 2706 (vw, pip), 2598 (s, $\nu(\text{BH})$, CB), 1622 (m, $\beta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$), 1607 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 8a), 1555 (w, $\nu(\text{CC})$, Cb), 1517 a 1502 (vs, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19a), 1465 (m), 1453 (m) a 1444 (w, $\beta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1426 (w, $\nu(\text{CC})$, Cp), 1387 (m) a 1341 (w, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Bu, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1312 (vw, Phe, 14), 1280 (m, $\nu(\text{CN})$), 1236 (vs), 1222 (m), 1193 (m), 1156 (w), 1132 (m) a 1122 (m, pip a Phe, 18b), 1181 (w, NH_2Phe , 9a), 1110 (w, Cp), 1027 (w, pip a Phe, 18a), 1004 (m, Phe, 18a, $\beta(\text{=CH})$, Cp), 921 (m, $\beta_{\text{as}}(\text{CH})$, pip), 906 (m) a 855 (w, CB), 825 (s) a 818 (m, Phe, 17b), 629 (vw, Phe, 6b), 558 a 524 (w, CB), 506 (m) a 405 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp); ESI(+) MS m/z (%) 1144.7 (13), 1143.7 (41), 1142.6 (83), 1141.6 (100), 1140.6 (72), 1139.7 (34), 1138.7 (11). ESI(+) HRMS pro $\text{C}_{73}\text{H}_{77}\text{B}_8\text{CoN}_3$ (MH^+ , 1142.6188) bylo nalezeno m/z 1142.6228. Pro $\text{C}_{73}\text{H}_{76}\text{B}_8\text{CoN}_3$ (1140.83) bylo vypočteno 76.85 % C, 6.71 % H, 3.68 % N a nalezeno 76.92 % C, 6.68 % H, 3.70 % N.

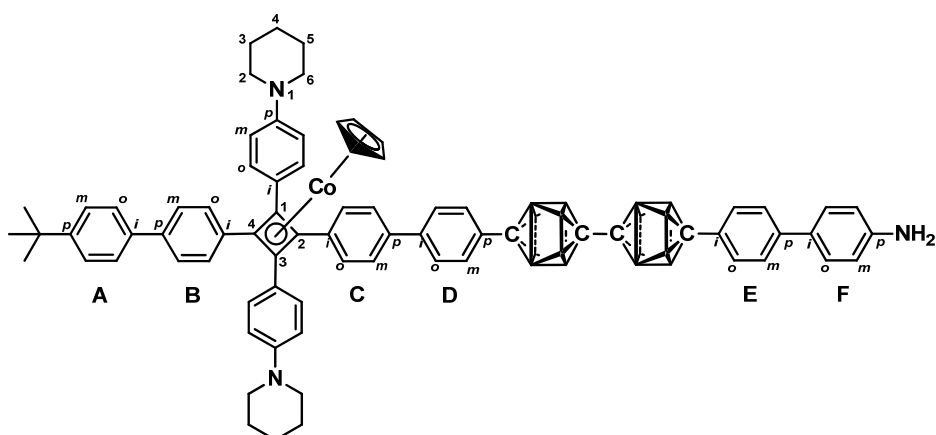
Komplex (54)



Připraven dle obecné metody G z Co-komplexu **48** (105 mg, 78 μmol), 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilinu (34 mg, 156 μmol), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3 mg, 4 μmol) a K_2CO_3 (54 mg, 0,39 mmol) v suché Schlenkově baňce (100 mL) pod argonem ve směsi odvzdušněného dioxanu (20 mL) a vody (1 mL). Vzniklý roztok byl po odvzdušnění (3 \times vakuum-argon) ponechán míchat pod argonem při 75 $^\circ\text{C}$ po dobu 20 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 20:1 a 5:1. Po filtraci a odpaření rozpouštědel byla surová směs dělena chromatograficky (80 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 15-5:1. Takto bylo po chromatografii a dosušení (100 $^\circ\text{C}$ / 0.1 mbar) získáno 90 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 88 %.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (499.8 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 1.36 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.59 (bm, 4H, H-4-pip), 1.71 (bm, 8H, H-3,5-pip), 2.36 (bs, 10H, H-CB), 2.50, 2.52 ($2 \times$ bs, $2 \times$ 5H, H-CB), 3.19 (bm, 8H, H-2,6-pip), 3.78 (bs, 2H, NH_2), 4.62 (s, 5H, H-Cp), 6.70 (m, 2H, H-*m*-F), 6.81 (m, 4H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.15 (m, 2H, H-*o*-E), 7.21 (m, 2H, H-*m*-D), 7.32 (m, 2H, H-*o*-F), 7.33 (m, 2H, H-*m*-E), 7.34 (m, 2H, H-*m*-C), 7.39 (m, 4H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.42 (m, 4H, H-*m*-B, H-*o*-D), 7.47 (m, 2H, H-*m*-A), 7.48 (m, 2H, H-*o*-C), 7.49 (m, 2H, H-*o*-B), 7.57 (m, 2H, H-*o*-A); ^{13}C NMR (125.7 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 24.88 (CH_2 -4-pip), 26.50 (CH_2 -3,5-pip), 31.63 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.98 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.54 (CH_2 -2,6-pip), 73.77 (C-4-cbd), 74.38 (C-2-cbd), 76.51 (C-1,3-cbd), 80.31, 80.51 (C-CB), 83.37 (CH-Cp), 85.03, 85.19 (C-CB), 115.64 (CH-*m*-F), 115.91 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 126.08 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 126.23 (CH-*m*-E), 126.36 (CH-*m*-A), 126.72 (CH-*o*-A), 126.75 (CH-*m*-B, CH-*o*-D), 126.84 (CH-*m*-C), 127.81 (CH-*o*-E), 128.00 (CH-*m*-D), 128.28 (CH-*o*-F), 129.28 (CH-*o*-B,C), 129.95 (C-*i*-F), 130.49 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 134.00 (C-*i*-E), 134.92 (C-*p*-D), 136.92 (C-*i*-B), 137.21 (C-*p*-C), 138.13 (C-*i*-C), 138.46 (C-*i*-A), 138.62 (C-*p*-B), 141.81 (C-*i*-D), 141.96 (C-*p*-E), 147.29 (C-*p*-F), 150.77 (C-*p*-A), 151.10 (C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.4 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: -13.15, -12.26; IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3488 (vw, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$), 3400 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$), 3086 (w, $\nu(=\text{CH})$, Phe, Cp, 20a), 3034 (w, $\nu(=\text{CH})$, Phe, 20b), 2963 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, Bu), 2935 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 2856 (m), 2809 (w) a 2796 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 2751 a 2705 (vw, pip), 2619 (s, $\nu(\text{BH})$, CB), 1622 (m, $\beta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$), 1607 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 8a), 1554 (w, $\nu(\text{CC})$, Cb), 1518 a 1503 (ν_{s} , $\nu(\text{CC})$, Phe, 19a), 1465 (m), 1453 (m) a 1444 (w, $\beta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1426 (w, $\nu(\text{CC})$, Cp), 1387 (m) a 1341 (w, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Bu, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, pip), 1313 (vw, Phe, 14), 1283 (w, $\nu(\text{CN})$), 1236 (s), 1222 (m), 1198 (m), 1156 (w), 1132 (m) a 1123 (w, pip a Phe, 18b), 1182 (w, NH_2 Phe, 9a), 1109 (w, Cp), 1027 (w, pip a Phe, 18a), 1004 (m, Phe, 18a, $\beta(=\text{CH})$, Cp), 921 (w, $\beta_{\text{as}}(\text{CH})$, pip), 897 (m) a 860 (w, pip, CB), 827 (m, Phe, 17b), 629 (vw, Phe, 6b), 604 a 515 (w, CB), 504 (m) a 405 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp); ESI(+) MS m/z (%) 1311.8 (9), 1310.8 (23), 1309.8 (54), 1308.8 (87), 1307.8 (100), 1306.8 (96), 1305.8 (60), 1304.8 (35), 1303.8 (16). ESI(+) HRMS pro $\text{C}_{75}\text{H}_{89}\text{B}_{20}\text{CoN}_3$ (MH^+ , 1310.8244) bylo nalezeno m/z 1310.8268. Pro $\text{C}_{75}\text{H}_{88}\text{B}_{20}\text{CoN}_3$ (1306.67) bylo vypočteno 76.85 % C, 6.71 % H, 3.68 % N a nalezeno 76.92 % C, 6.68 % H, 3.70 % N.

Komplex (55)



Přípraven dle obecné metody G z Co-komplexu **49** (130 mg, 100 μmol), 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilinu (44 mg, 200 μmol), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4 mg, 5 μmol) a K_2CO_3 (69 mg, 0,50 mmol) v suché Schlenkově baňce (100 mL) pod argonem ve směsi odvzdušněného dioxanu (20 mL) a vody (1 mL). Vzniklý roztok byl po odvzdušnění (3 \times vakuum-argon) ponechán míchat pod argonem při 75 $^\circ\text{C}$ po dobu 14 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 20:1 a 5:1. Po filtraci a odpaření rozpouštědel byla surová směs dělena chromatograficky (120 g sušeného silikagelu) v gradientu mobilní fáze Hex:EtOAc = 15-5:1. Takto bylo po chromatografii a dosušení (100 $^\circ\text{C}$ / 0.1 mbar) získáno 101 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 80 %.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (499.8 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 1.38 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.61 (bm, 4H, H-4-pip), 1.73 (bm, 8H, H-3,5-pip), 2.56, 2.57 (2 \times bs, 2 \times 4H, H-CB), 2.72 (bs, 8H, H-CB), 3.21 (bm, 8H, H-2,6-pip), 3.86 (bs, 2H, NH_2), 4.67 (s, 5H, H-Cp), 6.79 (m, 2H, H-*m*-F), 6.85 (m, 4H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.45 (m, 4H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.46 (m, 2H, H-*m*-B), 7.48 (m, 2H, H-*m*-A), 7.51 (m, 2H, H-*o*-F), 7.53 (m, 2H, H-*o*-B), 7.54 (m, 2H, H-*m*-C), 7.59 (m, 4H, H-*o*-A,C), 7.67 (m, 2H, H-*m*-E), 7.77 (m, 2H, H-*o*-D), 7.89 (m, 2H, H-*o*-E), 7.94 (m, 2H, H-*m*-D); ^{13}C NMR (125.7 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 24.90 (CH_2 -4-pip), 26.52 (CH_2 -3,5-pip), 31.64 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.99 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.56 (CH_2 -2,6-pip), 73.90 (C-2-cbd), 74.39 (C-4-cbd), 76.54 (C-1,3-cbd), 83.41 (CH-Cp), 115.72 (CH-*m*-F), 115.94 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 121.80, 122.10 (C-CB), 126.14 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 126.37 (CH-*m*-A), 126.65 (CH-*m*-E), 126.73 (CH-*o*-A), 126.79 (CH-*m*-B), 126.97 (CH-*m*-C), 127.16 (CH-*o*-D), 128.42 (CH-*o*-F), 129.30 (CH-*o*-B), 129.41 (CH-*o*-C), 129.74 (CH-*o*-E), 129.93 (CH-*m*-D), 130.53 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$, C-*i*-F), 136.48 (C-*i*-E), 136.97 (C-*i*-B), 137.41 (C-*p*-D), 137.82 (C-*p*-C), 138.04 (C-*i*-C), 138.47 (C-*i*-A), 138.63 (C-*p*-B), 142.18 (C-*i*-D), 142.38 (C-*p*-E), 147.32 (C-*p*-F), 150.77 (C-*p*-A), 151.13 (C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.4 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: -10.35, -9.01; IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3486 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$), 3392 (w,

$\nu_s(\text{NH}_2)$), 3085 (w, $\nu(=\text{CH})$, Phe, Cp, 20a), 3034 (w, $\nu(=\text{CH})$, Phe, 20b), 2964 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, Bu), 2937 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, pip), 2856 (m), 2809 (w) a 2796 (w, $\nu_s(\text{CH}_2)$, pip), 2753 a 2705 (vw, pip), 2603 (s, $\nu(\text{BH})$, CB), 1622 (m, $\beta_s(\text{NH}_2)$), 1607 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 8a), 1554 (w, $\nu(\text{CC})$, Cb), 1517 a 1502 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19a), 1465 (w), 1453 (m) a 1444 (w, $\beta_s(\text{CH}_2)$, pip), 1426 (w, $\nu(\text{CC})$, Cp), 1385 (m) a 1342 (w, $\gamma_s(\text{CH}_3)$, Bu, $\gamma_s(\text{CH}_2)$, pip), 1313 (vw, Phe, 14), 1279 (m, $\nu(\text{CN})$), 1236 (s), 1222 (m), 1194 (w), 1154 (w), 1132 (m) a 1122 (w, pip a Phe, 18b), 1181 (w, NH_2Phe , 9a), 1122 (w, Phe, 18b), 1109 (w, Cp), 1027 (w, pip a Phe, 18a), 1086 (m, CB), 1004 (m, Phe, 18a, $\beta(=\text{CH})$, Cp), 921 (w, $\beta_{\text{as}}(\text{CH})$, pip), 907 (w) a 858 (m, pip, CB), 825 (m, Phe, 17b), 629 (vw, Phe, 6b), 567 a 517 (w, CB), 405 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp); ESI(+) MS m/z (%) 1263.6 (17), 1262.7 (42), 1261.6 (74), 1260.6 (100), 1259.6 (94), 1258.7 (68), 1257.7 (39), 1256.7 (18). ESI(+) HRMS pro $\text{C}_{75}\text{H}_{85}\text{B}_{16}\text{CoN}_3$ (MH^+ , 1262.7559) bylo nalezeno m/z 1262.7601. Pro $\text{C}_{75}\text{H}_{84}\text{B}_{16}\text{CoN}_3$ (1259.40) bylo vypočteno 71.53 % C, 6.72 % H, 3.34 % N a nalezeno 71.82 % C, 6.56 % H, 3.45 % N.

α -[4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)fenyl]- ω -acetaminomono[(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen]-bis(trifluormethansulfonát) (5[1])

V suché baňce bylo rozpuštěno pyrylium-pyridinium **4** (1 g, 1 mmol) a 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilin (438 mg, 2 mmol) v suchém DMF (25 mL). Tento roztok byl ponechán míchat při 80 °C po dobu 24 h a dále pak při 100 °C další 2 h. Průběh reakce byl monitorován na ESI(+) MS. Po ochlazení byl DMF oddestilován (40-60 °C, 0.1 mbar). Surový produkt byl refluxován v toluenu (60 mL) po dobu 1 h a odfiltrován, totéž bylo opakováno ještě jednou, poté byl produkt promyt nadbytkem Et_2O (2 × 60 mL) a dosušen na vakuu (120 °C / 0.01 mbar). Takto bylo získáno 1.1 g žlutohnědé látky ve výtěžku 94 %.

^1H NMR (500.0 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 1.26 (s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 1.97 (s, 3H, CH_3CO), 7.35 (m, 2H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.37 (m, 2H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.38-7.43 (m, 12H, H-*m,p*-Ph), 7.45 (m, 2H, H-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 7.46-7.49 (m, 8H, H-*o*-Ph), 7.50 (m, 2H, H-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 8.66 (s, 4H, H-*o,m*-Phe), 8.84, 8.86 (2 × s, 2 × 2H, H-3,5-Py), 10.03 (s, 1H, NH); ^{13}C NMR (125.7 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 24.28 (CH_3CO), 24.91 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 84.42 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 118.00 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 120.88 (q, $J_{\text{C,F}} = 322.2$, CF_3), 125.86, 125.93 (CH-3,5-Py), 128.33 (CH-*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 128.39 (CH-*m*-Ph, C-*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 129.30 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 129.98 (CH-*o*-Ph), 130.17, 130.21, 130.36 (CH-*p*-Ph, CH-*o,m*-Phe), 133.15, 133.34 (C-*i*-Ph), 133.69 (C-*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 134.65 (CH-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{B}$), 136.81,

136.98 (C-*i*-Phe), 140.36 (C-*p*-C₆H₄N), 141.72 (C-*i*-C₆H₄B), 154.01, 154.19 (C-4-Py), 156.53, 156.96 (C-2,6-Py), 169.05 (CO); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3062 (bw, ν (CH), Py⁺ a Phe), 2980 (w, ν_{as} (CH₃), Bpin), 1697 (w, Amid I), 1620 a 1600 (s, ν (CC), Py⁺, Ph, 8a), 1577 (m, ν (CC), Py⁺, Ph, 8b), 1551 (m, Amid II a Py⁺), 1511 (m, ν (CC), Ph, Phe, Py⁺, 8b), 1496 (m, ν (CC), Ph, Py⁺, 19a), 1453 (w, ν (CC), Ph, 19b), 1441 (w, ν (CC), Py⁺, 19b), 1408 (w, ν (CC), Phe, 19b), 1396 a 1372 (m, δ_s (CH₃), Bpin), 1361 a 1327 (m, ν (BO), Bpin), 1273 (vs), 1261 (vs) a 1224 (s, ν_{as} (SO₃⁻), ν_s (CF₃)), 1156 (s, ν_{as} (CF₃)), 1145 (s) a 1093 (w, ν (CO), Bpin), 1030 (vs, ν_s (SO₃⁻)), 1076 (w, Ph, 18b), 1012 (w, Py⁺, 18a), 1000 (w, Ph, 12), 963 a 853 (w, Bpin), 907 a 896 (vw), 847 (w, Phe, 17b), 826 (w, Py⁺, 17b), 762 (m, Ph, 11), 699 (m, Ph, 4), 663 (w, Bpin), 638 (s, δ_s (CF₃)), 609 (w, Ph, 6b), 573 (w, δ_s (SO₃⁻)), 544 (vw, Ph, 16b), 517 (w, δ_{as} (CF₃)); ESI MS m/z (%) 1022.4 (23, [M-A]⁺), 436.7 (100, [M-2A]²⁺). ESI(+) HRMS pro C₆₁H₅₂BF₃N₃O₆S (M-A⁺, 1022.3616) bylo nalezeno m/z 1022.3628. Pro C₆₂H₅₂BF₆N₃O₉S₂ (1172.02) bylo vypočteno 63.54 % C, 4.47 % H, 3.59 % N a nalezeno 63.89 % C, 4.68 % H, 3.42 % N.

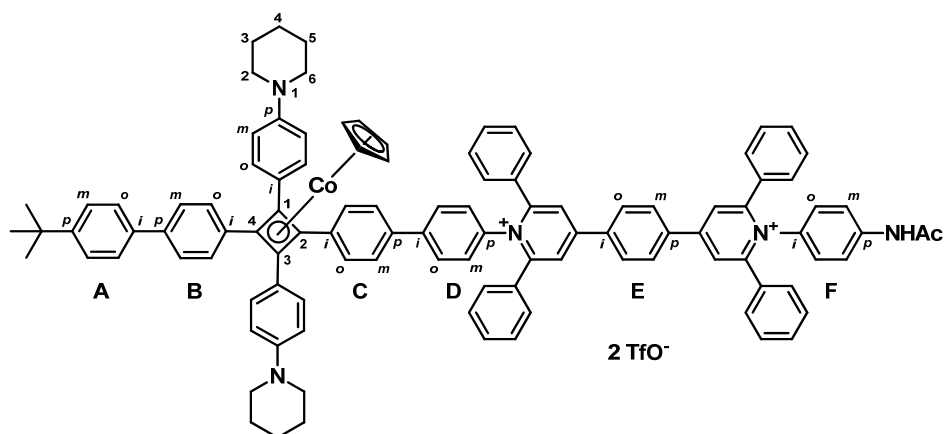
α -(4-Jodfenyl)- ω -acetaminomono[(2,6-difenylpyridinium-1,4-diyl)-1,4-fenylen(2,6-difenylpyridinium-4,1-diyl)-1,4-fenylen]-bis(trifluormethansulfonát) (8[1])

Monomer 4[1] (2 g, 1.88 mmol) byl suspendován ve vodě (15 mL) v ledové lázni. Poté byl pomalu přikapán roztok HCl (8 mL) ve vodě (35 mL) a dále roztok NaNO₂ (143 mg, 2.07 mmol) ve vodě (20 mL). Vzniklý roztok byl míchán při 0 °C po dobu 3 h a potom za chlazení byl pomalu přikapán roztok KI (349 mg, 2.10 mmol) ve vodě (8 mL). Po 2 h míchání byla reakční směs zneutralizována NH₄OH (20 %), vzniklá sraženina byla zfiltrována a promyta roztokem Na₂S₂O₃ (20 mL), vodou (3 × 20 mL) a Et₂O (50 mL). Vzniklý tmavý produkt byl dále refluxován v EtOH (200 mL) s aktivním uhlím (cca 200 mg), poté za horka zfiltrován a promyt pomocí EtOH (2 × 50 mL). Takto bylo po oddestilování EtOH a dosušení (120 °C / 0.01 mbar) získáno 1.94 g produktu ve formě žluto červené látky ve výtěžku 88 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.96 (s, 3H, CH₃), 7.29 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Ph), 7.37-7.49 (m, 26H, Ph), 7.60 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Ph), 8.65 (s, 4H, pyrid.), 8.85 (d, J = 11.2 Hz, 4H, Ph), 10.08 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 24.04 (CH₃), 96.97 (C-I), 117.77 (CH, acetanilid), 125.64 (CH, pyrid.), 128.15, 128.25, 129.05, 129.76, 129.95, 130.20, 130.48, 132.86, 133.10, 133.44, 136.57, 137.41, 140.17, 153.75, 156.33, 156.73 (C, pyrid.), 168.83 (CO); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3058 (bw, ν (CH), Py⁺ a Phe), 1693 (m, Amid I), 1619 a 1599 (s, ν (CC), Py⁺, Ph, 8a), 1577 (w, ν (CC), Py⁺, Ph, 8b), 1548 (m, Amid II a Py⁺), 1510 (s,

v(CC), Phe, 19a), 1495 (m, v(CC), Ph, Py⁺, 19a), 1481 (w, v(CC), IPhe, 19a), 1453 (w, v(CC), Ph, 19b), 1441 (w, v(CC), AcNHPhe, 19b), 1411 (w, v(CC), Phe, 19b), 1396 (w, IPhe, 19b), 1368 (w, $\delta_s(\text{CH}_3)$, Ac), 1275 (s), 1260 (vs) a 1224 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$, $\nu_s(\text{CF}_3)$), 1155 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$), 1030 (s, $\nu_s(\text{SO}_3^-)$), 1078 (vw, Ph, 18b), 1012 (w, Py⁺, 18a), 1003 (m, Ph, Phe, 12), 927 a 895 (vw), 843 (m, Phe, 17b), 823 (w, Py⁺, 17b), 762 (m, Ph, 11), 699 (m, Ph, 4), 637 (s, $\delta_s(\text{CF}_3)$), 608 (w, Ph, 6b), 573 (w, $\delta_s(\text{SO}_3^-)$), 543 (vw, Ph, 16b), 517 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$); ESI MS m/z (%) 436.3 (100, $[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$). Pro $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_2\text{I}$ (1171.96) bylo vypočteno 57.39 % C, 3.44 % H, 3.59 % N a nalezeno 57.12 % C, 3.60 % H, 3.71 % N.

Komplex (56)



Metoda I. Co-komplex **50** (90 mg, 104 μmol) a pyrylium-pyridinium **4** (106 mg, 109 μmol) byly rozpuštěny v suché Schlenkově baňce (50 mL) v DMF (15 mL, bezvodý). Vzniklý roztok byl ještě odvzdušněn (3 \times vakuum-argon) a poté ponechán míchat pod argonem při 60 $^\circ\text{C}$ po dobu 4 h a dále při 80 $^\circ\text{C}$ po dobu 6 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 2:1 do vymizení výchozího Co-komplexu. Po ochlazení na l.t. byl DMF oddestilován (40-60 $^\circ\text{C}$, 0.1 mbar). Surový produkt byl dále čištěn krystalizací z EtOH (abs., 20 mL) a přesrážením pomocí Et₂O. Takto byl po filtraci, promytí Et₂O (2 \times 20 mL) a dosušení (120 $^\circ\text{C}$ / 0.1 mbar) získán produkt ve formě světle hnědé amorfnní látky. Tímto bylo získáno 150 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 79 %. Analyticky čistý produkt byl získán dalším dočištěním produktu na PTLC (SiO₂) v mobilní fázi CHCl₃:MeOH (20-5:1).

Metoda II. Co-komplex **38** (60 mg, 70 μmol), monomer **5[1]** (90 mg, 77 μmol), Pd(OAc)₂ (2 mg, 9 μmol) a KF (20 mg, 0.35 mmol) byly rozpuštěny v suché Schlenkově baňce (50 mL) pod argonem ve směsi MeOH (15 mL), dioxanu (5 mL) a vody (0.2 mL). Vzniklý roztok byl ještě odvzdušněn (3 \times vakuum-argon) a poté ponechán míchat pod argonem při 75 $^\circ\text{C}$ po dobu 18 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi

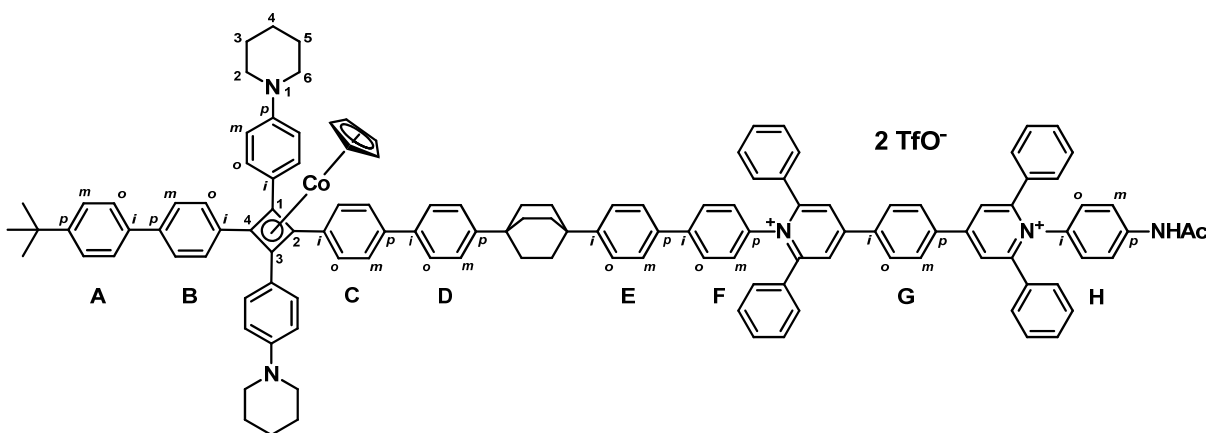
Hex:EtOAc = 10:1 do vymizení výchozího Co-komplexu. Vzniklá směs byla následně přefiltrována přes křemelinu (1 g) a promyta nadbytkem DCM (3 × 80 mL). Po odpaření rozpouštědel byla surová směs čištěna stejně jako v Metodě I. Takto bylo získáno 35 mg žlutohnědého produktu ve výtěžku 27 %.

Metoda III. Co-komplex **42** (60 mg, 66 μmol), monomer **8[1]** (81 mg, 69 μmol), Pd(OAc)₂ (2 mg, 9 μmol) a KF (19 mg, 0.33 mmol) byly rozpuštěny v suché Schlenkově baňce (50 mL) pod argonem ve směsi MeOH (10 mL) a vody (0.2 mL). Vzniklý roztok byl ještě odvzdušněn (3 × vakuum-argon) a poté ponechán míchat pod argonem při 75 °C po dobu 24 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 10:1 do vymizení výchozího Co-komplexu. Vzniklá směs byla následně přefiltrována přes křemelinu (1 g) a promyta nadbytkem DCM (3 × 80 mL). Po odpaření rozpouštědel byla surová směs čištěna stejně jako v Metodě I. Takto bylo získáno 35 mg žlutohnědého produktu ve výtěžku 35 %.

¹H NMR (499.8 MHz, *d*₆-DMSO, t = 100 °C) δ ppm: 1.34 (s, 9H, (CH₃)₃C), 1.60 (bm, 4H, H-4-pip), 1.68 (bm, 8H, H-3,5-pip), 1.98 (s, 3H, CH₃N), 3.23 (bm, 8H, H-2,6-pip), 4.64 (s, 5H, H-Cp), 6.89 (m, 4H, H-*m*-C₆H₄N), 7.31 (m, 2H, H-*o*-F), 7.36 (m, 4H, H-*o*-C₆H₄N), 7.37-7.58 (m, 26H, H-*m*-A, H-*o,m*-B,C,D, H-*m*-F, H-*o,m,p*-Ph), 7.60 (m, 2H, H-*o*-A), 8.57 (m, 4H, H-*o,m*-E), 8.72, 8.77 (2 × s, 2 × 2H, H-3,5-Py), 9.72 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (125.7 MHz, *d*₆-DMSO, t = 100 °C) δ ppm: 23.12 (CH₂-4-pip), 23.44 (CH₃N), 24.69 (CH₂-3,5-pip), 30.69 ((CH₃)₃C), 33.82 (C(CH₃)₃), 49.36 (CH₂-2,6-pip), 72.87 (C-4-cbd), 73.89 (C-2-cbd), 75.68 (C-1,3-cbd), 82.19 (CH-Cp), 115.10 (CH-*m*-C₆H₄N), 117.88 (CH-*m*-F), 120.58 (q, *J*_{C,F} = 323.6, CF₃), 125.20, 125.33, 125.45, 125.47, 125.52, 125.54, 125.63 (CH-3,5-Py, C-*i*-C₆H₄N, CH-*m*-A,B,C, CH-*o*-A), 127.73, 128.12, 128.23, 128.60, 128.83, 129.27, 129.36, 129.43, 129.47, 129.67, 129.76 (CH-*o,m,p*-Ph, CH-*o*-B,C,F, CH-*o*-C₆H₄N, CH-*o,m*-D,E), 132.54, 132.62 (C-*i*-Ph), 133.00 (C-*i*-F), 134.34 (C-*i*-A), 135.22 (C-*i*-C), 136.44, 136.53 (C-*i,p*-E), 136.61 (C-*i*-B), 137.27, 137.56 (C-*i*-D, C-*p*-B,C), 140.01 (C-*p*-F), 140.00 (C-*p*-D), 148.49 (C-*p*-C₆H₄N), 149.58 (C-*p*-A), 153.86, 154.02 (C-4-Py), 156.41, 156.61 (C-2,6-Py), 168.25 (CO); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3060 (w, ν(=CH), Py⁺ a Phe, 2), 3031 (w, ν(=CH), Phe, 20b), 2960 (vw, ν_{as}(CH₃), Bu), 2940 (w, ν_{as}(CH₂), pip), 2865, 2843 a 2793 (vw, ν_s(CH₂), pip), 2695 (vw, pip), 1699 (w, Amid I), 1619 (s, ν(CC), Py⁺ a Phe, 8a), 1605 (s, ν(CC), Phe, 8a), 1599 (m, ν(CC), Ph, 8a), 1577 (w, ν(CC), Ph, Phe, 8b), 1557 (m, ν(CC), Cb), 1550 (m, Amid II), 1542 (m, ν(CC), Py⁺), 1519 a 1510 (m, ν(CC), Phe, 19a), 1497 (m, ν(CC), Ph a Py⁺, 19a), 1455 (w, β_s(CH₂), pip a Ph, 19b), 1439 (w, ν(CC), Phe a Py⁺, 19b), 1419 (w, ν(CC), Cp), 1410 (w, ν(CC), Phe, 19b), 1396 a 1362 (w, δ_s(CH₃), Bu), 1373 (w, δ_s(CH₃), Ac), 1388 (w) a 1339 (w, γ_s(CH₂), pip), 1274 (s), 1260 (s) a 1224 (m, ν_{as}(SO₃⁻), ν_s(CF₃)), 1239 (s, pip), 1224 (m, pip a

TfO⁻), 1158 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$), 1132 (m, pip), 1115 (w, Phe a Cp, 18b), 1077 (vw, Ph, 18b), 1030 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 1015 (vw, Phe, 18a), 1003 (w, $\beta(=\text{CH})$, Cp), 920 (vw, pip), 840 a 824 (w, Phe, 17b), 760 (w, Ph, 11), 700 (w, Ph, 4), 638 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$), 610 (vw, Ph, 6b), 573 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 543 (vw, Ph, 16b), 517 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$), 504 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp); ESI(+) MS m/z (%) 763.9 (7), 763.4 (23), 762.9 (56), 762.3 (100), 761.9 ($[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$, 91); ESI(+) HRMS pro $\text{C}_{107}\text{H}_{94}\text{CoN}_5\text{O}$ ($[\text{M}-2\text{A}]^{2+}$, 761.8390) bylo nalezeno m/z 761.8380. Pro $\text{C}_{109}\text{H}_{94}\text{CoF}_6\text{N}_5\text{O}_7\text{S}_2$ (1823.00) bylo vypočteno 71.81 % C, 5.20 % H, 3.84 % N a nalezeno 72.05 % C, 5.34 % H, 3.72 % N.

Komplex (57)

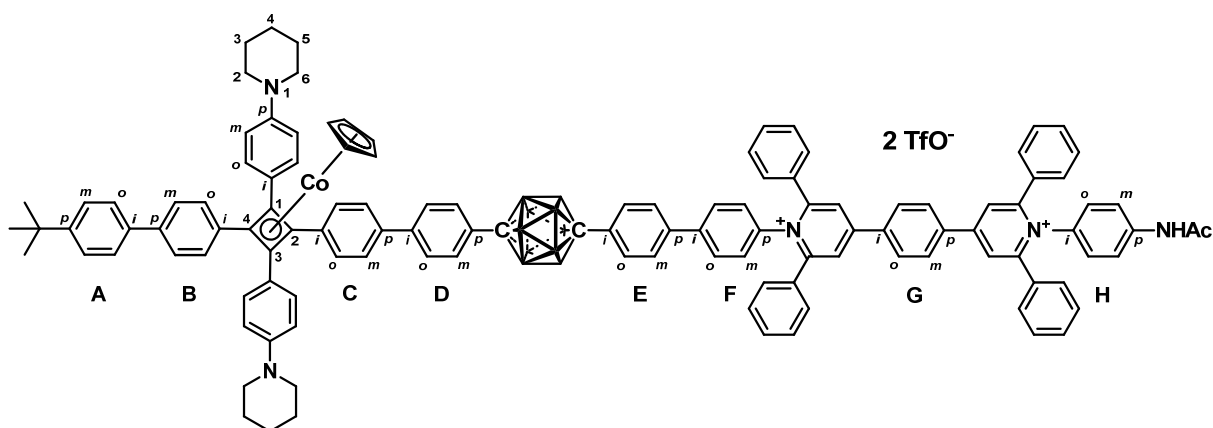


Co-komplex **51** (75 mg, 66 μmol) a pyrylium-pyridinium **4** (66 mg, 68 μmol) byly rozpuštěny v suché baňce (25 mL) v DMF (8 mL, bezvodý). Vzniklý roztok byl ještě odvzdušněn (3 \times vakuum-argon) a poté ponechán míchat pod argonem při 60 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 4 h a dále při 80 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 6 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 2:1 do vymizení výchozího Co-komplexu. Po ochlazení na l.t. byl DMF oddestilován (40-60 $^{\circ}\text{C}$, 0.1 mbar). Surový produkt byl dále čištěn krystalizací z EtOH (abs., 15 mL) a přesrážen pomocí Et₂O. Takto byl po filtraci, promytí Et₂O (2 \times 20 mL) a dosušení (120 $^{\circ}\text{C}$ / 0.1 mbar) získán produkt ve formě světle hnědé amorfnní látky. Tímto bylo získáno 113 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 82 %. Analyticky čistý produkt byl získán dalším dočištěním produktu na PTLC (SiO₂) v mobilní fázi CHCl₃:MeOH (15-3:1).

¹H NMR (499.8 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.29 (bs, 9H, (CH₃)₃C), 1.53 (bm, 4H, H-4-pip), 1.60 (bm, 8H, H-3,5-pip), 1.90 (bm, 12H, H-BCO), 1.97 (bs, 3H, CH₃N), 3.15 (bm, 8H, H-2,6-pip), 4.61 (s, 5H, H-Cp), 6.83 (bm, 4H, H-*m*-C₆H₄N), 7.11-7.94 (bm, 52H, H-*o,m,p*-Ph, H-*o,m*-A,B,C,D,E,F,H, H-*o*-C₆H₄N), 8.67 (bm, 4H, H-*o,m*-E), 8.84, 8.88 (2 \times bs, 2 \times 2H, H-3,5-Py), 10.04 (bs, 1H, NH); ¹³C NMR (125.7 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 23.94 (CH₂-4-pip), 24.12 (CH₃N), 25.44 (CH₂-3,5-pip), 31.17 ((CH₃)₃C), 32.27 (CH₂-BCO), 34.33 (C(CH₃)₃),

34.52 (C-BCO), 48.94 (CH₂-2,6-pip), 73.24 (C-2,4-cbd), 75.76 (C-1,3-cbd), 82.61 (CH-Cp), 114.98 (CH-*m*-C₆H₄N), 117.88 (CH-*m*-H), 120.75 (q, $J_{C,F} = 322.4$, CF₃), 124.47 (C-*i*-C₆H₄N), 125.72, 125.80 (CH-3,5-Py), 126.02, 126.08, 126.20, 126.42, 128.24, 129.15, 129.19 129.82, 129.87, 130.03, 130.09 (CH-*o,m,p*-Ph, CH-*o,m*-A,B,C,D,E,F,G, CH-*o*-H), 133.12, 133.17 (C-*i*-Ph), 133.50 (C-*i*-H), 134.88 (C-*i*-A), 136.16, 136.76, 136.82, 137.05, 137.32, 138.15 (C-*i,p*-B,C,D,E,G, C-*i*-F), 140.24, 140.75 (C-*p*-F,H), 149.75 (C-*p*-C₆H₄N), 149.90 (C-*p*-A), 153.88, 153.99 (C-4-Py), 156.68, 156.84 (C-2,6-Py), 168.91 (CO); IR (KBr) ν cm⁻¹ 3059 (w, ν (=CH), Py⁺ a Phe, 2), 3030 (w, ν (=CH), Phe, 20b), 2928 (m, ν_{as} (CH₂), pip, BCO), 2858 (m, ν_s (CH₂), pip, BCO), 1698 (w, Amid I), 1619 (vs, ν (CC), Py⁺ a Phe, 8a), 1606 (s, ν (CC), Phe, 8a), 1599 (s, ν (CC), Ph, 8a), 1578 (w, ν (CC), Ph, Phe, 8b), 1557 (m, ν (CC), Cb), 1545 (m, Amid II, ν (CC), Py⁺, 8b), 1517 a 1510 (s, ν (CC), Phe, 19a), 1496 (s, ν (CC), Ph a Py⁺, 19a), 1464 (w, pip), 1452 (m, β_s (CH₂), pip, BCO, Ph, 19b), 1441 (w, pip, Phe a Py⁺, 19b), 1419 (vw, ν (CC), Cp), 1410 (w, ν (CC), Phe, 19b), 1395 a 1362 (w, δ_s (CH₃), Bu), 1389 (w) a 1340 (vw, γ_s (CH₂), pip), 1275 (s), 1260 (vs) a 1223 (s, ν_{as} (SO₃⁻), ν_s (CF₃)), 1238 (s, pip), 1223 (s, pip a TfO⁻), 1155 (s, ν_{as} (CF₃)), 1132 (m, pip), 1117 (m, Phe a Cp, 18b), 1077 (vw, Ph, 18b), 1030 (vs, ν_s (SO₃⁻)), 1015 (vw, Phe, 18a), 1003 (m, β (=CH), Cp), 998 (m, BCO), 920 (w, pip), 841 a 818 (m, Phe, 17b), 757 (w, Ph, 11), 698 (w, Ph, 4), 637 (s, δ_s (CF₃)), 608 (w, Ph, 6b), 572 (w, δ_s (SO₃⁻)), 542 (w, Ph, 16b), 517 (m, δ_{as} (CF₃)), 503 (vw, δ (CC), Cp); ESI(+) MS m/z (%) 894.1 (10), 893.6 (32), 893.1 (70), 892.6 (100), 892.1 ([M-2A]²⁺, 77). ESI(+) HRMS pro C₁₂₇H₁₁₄CoN₅O ([M-2A]²⁺, 891.9172) bylo nalezeno m/z 891.9176. Pro C₁₂₉H₁₁₄CoF₆N₅O₇S₂ (2083.37) bylo vypočteno 74.37 % C, 5.52 % H, 3.36 % N a nalezeno 74.89 % C, 5.78 % H, 3.52 % N.

Komplex (58)

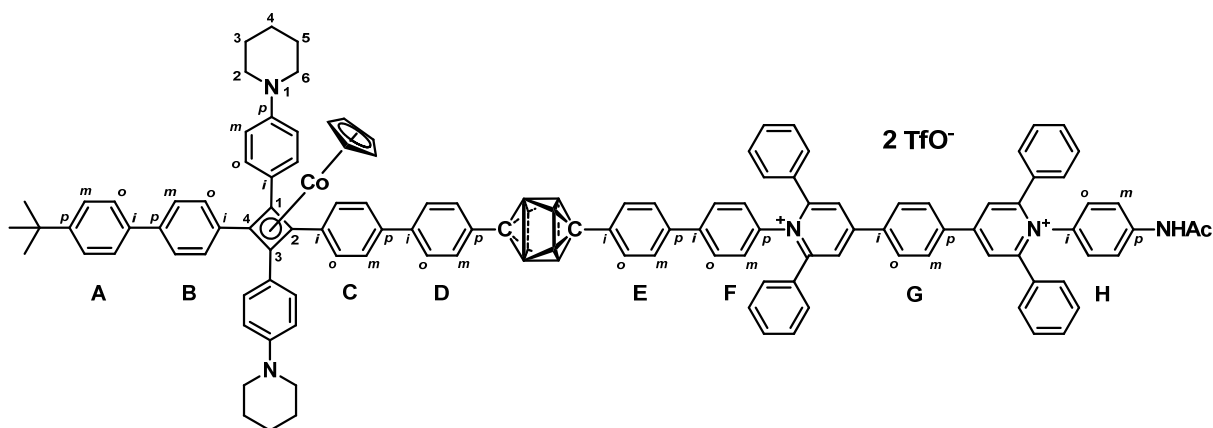


Co-komplex **52** (90 mg, 77 μmol) a pyrylium-pyridinium **4** (82 mg, 80 μmol) byly rozpuštěny v suché baňce (25 mL) v DMF (10 mL, bezvodý). Vzniklý roztok byl ještě odvdzdušněn ($3 \times$ vakuum-argon) a poté ponechán míchat pod argonem při 60 °C po dobu 4 h a dále při 80 °C po dobu 6 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc=2:1 do vymizení výchozího Co-komplexu. Po ochlazení na l.t. byl DMF oddestilován (40-60 °C, 0.1 mbar). Surový produkt byl dále čištěn krystalizací z EtOH (abs., 20 mL) a přesrážen pomocí Et₂O. Takto byl po filtraci, promytí Et₂O (2×20 mL) a dosušení (120 °C / 0.1 mbar) získán produkt ve formě světle hnědé amorfni látky, který byl dále čištěn na PTLC. Tímto bylo získáno 122 mg žluté amorfni látky ve výtěžku 75 %. Analyticky čistý produkt byl získán dalším dočištěním produktu na PTLC (SiO₂) v mobilní fázi CHCl₃:MeOH (15-3:1).

¹H{¹¹B} NMR (499.8 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.30 (bs, 9H, (CH₃)₃C), 1.53 (bm, 4H, H-4-pip), 1.60 (bm, 8H, H-3,5-pip), 1.98 (s, 3H, CH₃N), 2.59, 2.62 ($2 \times$ bs, $2 \times$ 5H, H-CB), 3.17 (bm, 8H, H-2,6-pip), 4.61 (s, 5H, H-Cp), 6.86 (bm, 4H, H-*m*-C₆H₄N), 7.17-7.67 (bm, 52H, H-*o,m,p*-Ph, H-*o,m*-A,B,C,D,E,F,H, H-*o*-C₆H₄N), 8.66 (bm, 4H, H-*o,m*-E), 8.83, 8.87 ($2 \times$ bs, $2 \times$ 2H, H-3,5-Py), 10.01 (bs, 1H, NH); ¹³C NMR (125.7 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 23.86 (CH₂-4-pip), 24.21 (CH₃N), 25.38 (CH₂-3,5-pip), 31.24 ((CH₃)₃C), 34.41 (C(CH₃)₃), 49.21 (CH₂-2,6-pip), 73.01, 73.61 (C-2,4-cbd), 76.05 (C-1,3-cbd), 82.19 (C-CB), 82.75 (CH-Cp, C-CB), 1115.15 (CH-*m*-C₆H₄N), 117.96 (CH-*m*-H), 120.83 (q, *J*_{C,F} = 322.3, CF₃), 125.80, 125.88 (C-*i*-C₆H₄N, CH-3,5-Py), 126.08, 126.18, 126.47, 126.97, 127.53, 127.64, 128.32, 128.40, 129.23, 129.42, 129.90, 130.11 (CH-*o,m,p*-Ph, CH-*o,m*-A,B,C,D,E,F,G, CH-*o*-H), 133.13, 133.25 (C-*i*-Ph), 133.60 (C-*i*-H), 134.23 (C-*i*-A), 135.44, 136.08, 136.81, 136.92, 137.09, 137.52, 138.30, 138.87, 139.64, 140.32, 140.51 (C-*i,p*-B,C,D,E,F,G, C-*p*-H), 149.85 (C-*p*-C₆H₄N, C-*p*-A), 153.95, 154.16 (C-4-Py), 156.69, 156.92 (C-2,6-Py), 168.98 (CO); ¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: -11.89; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3059 (w, ν (=CH), Py⁺ a Phe, 2), 3037 (w, ν (=CH), Phe, 20b), 2934 (w, ν_{as} (CH₂), pip), 2861 a 2806 (w, ν_{s} (CH₂), pip), 2618 a 2603 (w, ν (BH), CB), 1699 (w, Amid I), 1618 (vs, ν (CC), Py⁺ a Phe, 8a), 1607 (s, ν (CC), Phe, 8a), 1600 (s, ν (CC), Ph, 8a), 1578 (w, ν (CC), Ph, Phe, 8b), 1557 (m, ν (CC), Cb), 1546 (m, Amid II, ν (CC), Py⁺, 8b), 1512 (s, ν (CC), Phe, 19a), 1497 (s, ν (CC), Ph a Py⁺, 19a), 1465 (vw, pip) a 1452 (m, β_{s} (CH₂), pip, Ph, 19b), 1441 (w, pip, Phe a Py⁺, 19b), 1410 (w, ν (CC), Phe, 19b), 1395 a 1362 (w, δ_{s} (CH₃), Bu), 1389 (w) a 1340 (vw, γ_{s} (CH₂), pip), 1274 (s), 1260 (vs) a 1223 (s, ν_{as} (SO₃⁻), ν_{s} (CF₃)), 1237 (s, pip), 1223 (s, pip a TfO⁻), 1156 (s, ν_{as} (CF₃)), 1132 (m, pip), 1116 (w, Phe a Cp, 18b), 1111 (w, Cp), 1086 (w, CB), 1073 (w, Ph, 18b), 1030 (vs, ν_{s} (SO₃⁻)), 1004 (m, β (=CH), Cp), 918 (w, pip, CB), 842 (w) a 824 (m, Phe, 17b), 754 (w, Ph, 11), 637 (s, δ_{s} (CF₃)), 605 (w, CB, Ph, 6b), 573 (w, δ_{s} (SO₃⁻)), 543 (vw, Ph, 16b), 517 (m,

$\delta_{as}(CF_3)$); ESI(+) MS m/z (%) 911.4 (9), 911.0 (23), 910.5 (62), 909.9 ($[M-2A]^{2+}$, 91), 909.4 (100), 908.9 (72), 908.4 (41), 907.9 (10). ESI(+) HRMS pro $C_{121}H_{112}B_{10}CoN_5O$ ($[M-2A]^{2+}$, 909.9559) bylo nalezeno m/z 909.9581. Pro $C_{123}H_{112}B_{10}CoF_6N_5O_7S_2$ (2117.40) bylo vypočteno 69.77 % C, 5.33 % H, 3.31 % N a nalezeno 70.42 % C, 5.64 % H, 3.55 % N.

Komplex (59)

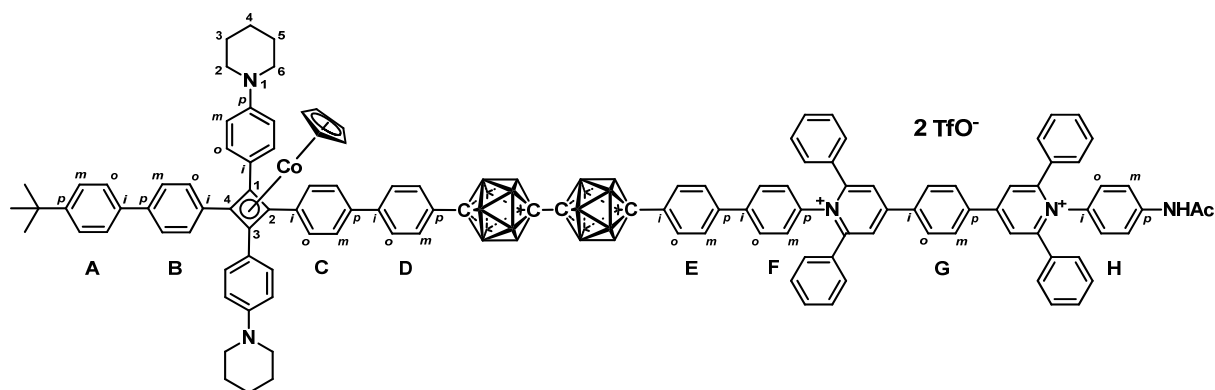


Co-komplex **53** (100 mg, 88 μ mol) a pyrylium-pyridinium **4** (87 mg, 90 μ mol) byly rozpuštěny v suché baňce (25 mL) v DMF (10 mL, bezvodý). Vzniklý roztok byl ještě odvdzdušněn (3 \times vakuum-argon) a poté ponechán míchat pod argonem při 60 $^{\circ}C$ po dobu 4 h a dále při 80 $^{\circ}C$ po dobu 6 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 2:1 do vymizení výchozího Co-komplexu. Po ochlazení na l.t. byl DMF oddestilován (40-60 $^{\circ}C$; 0.1 mbar). Surový produkt byl dále čištěn krystalizací z EtOH (abs., 20 mL) a přesrážen pomocí Et₂O. Takto byl po filtraci, promytí Et₂O (2 \times 20 mL) a dosušení (120 $^{\circ}C$ / 0.1 mbar) získán produkt ve formě světle hnědé amorfnní latky, který byl dále čištěn na PTLC. Tímto bylo získáno 155 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 84 %. Analyticky čistý produkt byl získán dalším dočištěním produktu na PTLC (SiO₂) v mobilní fázi CHCl₃:MeOH (15-3:1).

$^1H\{^{11}B\}$ NMR (499.8 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 1.31 (bs, 9H, (CH₃)₃C), 1.55 (bm, 4H, H-4-pip), 1.63 (bm, 8H, H-3,5-pip), 1.98 (s, 3H, CH₃N), 2.42, 2.44 (2 \times bs, 2 \times 4H, H-CB), 3.19 (bm, 8H, H-2,6-pip), 4.64 (s, 5H, H-Cp), 6.89 (bm, 4H, H-*m*-C₆H₄N), 7.29-7.94 (bm, 52H, H-*o,m,p*-Ph, H-*o,m*-A,B,C,D,E,F,H, H-*o*-C₆H₄N), 8.67 (bm, 4H, H-*o,m*-E), 8.84, 8.90 (2 \times bs, 2 \times 2H, H-3,5-Py), 10.01 (bs, 1H, NH); ^{13}C NMR (125.7 MHz, d_6 -DMSO) δ ppm: 23.88 (CH₂-4-pip), 24.22 (CH₃N), 25.43 (CH₂-3,5-pip), 31.26 ((CH₃)₃C), 34.43 (C(CH₃)₃), 49.29 (CH₂-2,6-pip), 73.11, 73.60 (C-2,4-cbd), 75.91 (C-1,3-cbd), 82.79 (CH-Cp), 115.30 (CH-*m*-C₆H₄N), 117.97 (CH-*m*-H), 118.86, 119.85 (C-CB), 120.86 (q, $J_{C,F}$ = 322.2, CF₃), 125.84,

125.90 (C-*i*-C₆H₄N, CH-3,5-Py), 126.10, 126.21, 126.49, 126.65, 126.75, 127.29, 128.36, 128.43, 128.51, 129.24, 129.37 129.46, 129.92, 129.99, 130.14, 130.28 (CH-*o,m,p*-Ph, CH-*o,m*-A,B,C,D,E,F,G, CH-*o*-H), 133.20, 133.26 (C-*i*-Ph), 133.61 (C-*i*-H), 136.04, 136.30, 136.63, 136.86, 136.93, 137.12, 137.45, 137.53, 138.70, 138.82, 140.25, 140.33, 140.88 (C-*i,p*-B,C,D,E,F,G, C-*i*-A, C-*p*-H), 149.87 (C-*p*-C₆H₄N, C-*p*-A), 153.96, 154.16 (C-4-Py), 156.76, 156.93 (C-2,6-Py), 168.99 (CO); ¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: -10.27; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3060 (w, ν(=CH), Py⁺ a Phe, 2), 3033 (w, ν(=CH), Phe, 20b), 2934 (m, ν_{as}(CH₂), pip), 2858 a 2806 (w, ν_s(CH₂), pip), 2617 a 2596 (w, ν(BH), CB), 1698 (w, Amid I), 1618 (vs, ν(CC), Py⁺ a Phe, 8a), 1605 (s, ν(CC), Phe, 8a), 1599 (s, ν(CC), Ph, 8a), 1578 (w, ν(CC), Ph, Phe, 8b), 1556 (m, ν(CC), Cb), 1548 (m, Amid II, ν(CC), Py⁺, 8b), 1514 a 1510 (s, ν(CC), Phe, 19a), 1497 (s, ν(CC), Ph a Py⁺, 19a), 1464 (vw, pip) a 1452 (w, β_s(CH₂), pip, Ph, 19b), 1442 (w, pip, Phe a Py⁺, 19b), 1410 (w, ν(CC), Phe, 19b), 1390 a 1362 (w, δ_s(CH₃), Bu), 1389 (w) a 1340 (vw, γ_s(CH₂), pip), 1275 (s), 1260 (vs) a 1223 (s, ν_{as}(SO₃⁻), ν_s(CF₃)), 1237 (s, pip), 1223 (s, pip a TfO⁻), 1156 (m, ν_{as}(CF₃)), 1132 (m, pip), 1120 (w, Phe, 18b), 1110 (w, Cp), 1077 (vw, Ph, 18b), 1030 (s, ν_s(SO₃⁻)), 1004 (m, β(=CH), Cp), 920 (w, pip), 905 a 855 (w, CB), 842 (w) a 822 (m, Phe, 17b), 760 (w, Ph, 11), 699 (m, Ph, 4), 638 (s, δ_s(CF₃)), 608 (w, CB, Ph, 6b), 573 (w, δ_s(SO₃⁻)), 545 (vw, Ph, 16b), 556 (vw, CB), 517 (w, δ_{as}(CF₃), CB); ESI(+) MS *m/z* (%) 899.6 (12), 899.1 (31), 898.6 (72), 898.1 ([M-2A]²⁺, 100), 897.6 (96), 897.1 (57), 896.6 (22), 896.1 (6). ESI(+) HRMS pro C₁₂₁H₁₁₀B₈CoN₅O ([M-2A]²⁺, 897.9388) bylo nalezeno *m/z* 897.9406. Pro C₁₂₃H₁₁₀B₈CoF₆N₅O₇S₂ (2093.76) bylo vypočteno 70.56 % C, 5.30 % H, 3.34 % N a nalezeno 71.08 % C, 5.61 % H, 3.59 % N.

Komplex (60)



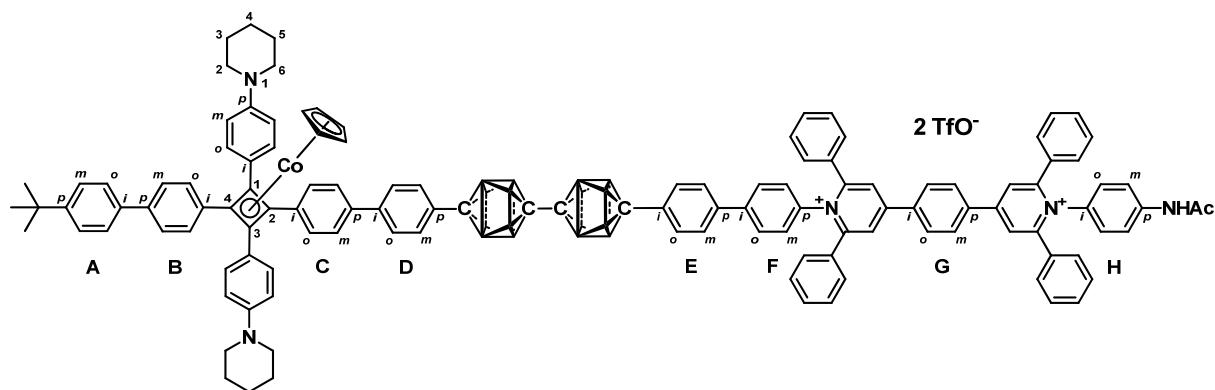
Co-komplex **54** (90 mg, 69 μmol) a pyrylium-pyridinium **4** (69 mg, 71 μmol) byly rozpuštěny v suché baňce (25 mL) v DMF (10 mL, bezvodý). Vzniklý roztok byl ještě odvdzdušen (3 × vakuum-argon) a poté ponechán míchat pod argonem při 60 °C po dobu 4 h a dále při 80 °C

po dobu 6 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 2:1 do vymizení výchozího Co-komplexu. Po ochlazení na l.t. byl DMF oddestilován (40-60 °C, 0.1 mbar). Surový produkt byl dále čištěn krystalizací z EtOH (abs., 20 mL) a přesrážen pomocí Et₂O. Takto byl po filtraci, promytí Et₂O (2 × 20 mL) a dosušení (120 °C / 0.1 mbar) získán produkt ve formě hnědé amorfnní latky, který byl dále čištěn na PTLC. Tímto bylo získáno 105 mg žluté amorfnní látky ve výtěžku 67 %. Analyticky čistý produkt byl získán dalším dočištěním produktu na PTLC (SiO₂) v mobilní fázi CHCl₃:MeOH (15-3:1).

¹H{¹¹B} NMR (499.8 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.29 (bs, 9H, (CH₃)₃C), 1.53 (bm, 4H, H-4-pip), 1.60 (bm, 8H, H-3,5-pip), 1.97 (bs, 3H, CH₃N), 2.27 (bs, 10H, H-CB), 2.43, 2.46 (2 × bs, 2 × 5H, H-CB), 3.15 (bm, 8H, H-2,6-pip), 4.59 (s, 5H, H-Cp), 6.82 (bm, 4H, H-*m*-C₆H₄N), 7.06-7.73 (bm, 52H, H-*o,m,p*-Ph, H-*o,m*-A,B,C,D,E,F,H, H-*o*-C₆H₄N), 8.65 (bm, 4H, H-*o,m*-E), 8.83, 8.87 (2 × bs, 2 × 2H, H-3,5-Py), 10.03 (bs, 1H, NH); ¹³C NMR (125.7 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 23.97 (CH₂-4-pip), 24.15 (CH₃N), 25.47 (CH₂-3,5-pip), 31.19 ((CH₃)₃C), 34.37 (C(CH₃)₃), 48.96 (CH₂-2,6-pip), 72.83, 73.46 (C-2,4-cbd), 75.89 (C-1,3-cbd), 79.33, 79.51 (C-CB), 82.65 (CH-Cp), 84.19, 84.60 (C-CB), 114.98 (CH-*m*-C₆H₄N), 117.90 (CH-*m*-H), 124.33 (C-*i*-C₆H₄N), 125.74, 125.81 (CH-3,5-Py), 126.04, 126.48, 126.92, 127.29, 127.41, 128.27, 129.17, 129.36 129.86, 130.06 (CH-*o,m,p*-Ph, CH-*o,m*-A,B,C,D,E,F,G, CH-*o*-H), 133.05, 133.19 (C-*i*-Ph), 133.53 (C-*i*-H), 134.59 (C-*i*-A), 136.77, 137.02, 137.40, 138.46, 139.49 (C-*i,p*-B,C,D,E,G, C-*i*-F), 140.00, 140.29 (C-*p*-F,H), 149.83 (C-*p*-C₆H₄N), 149.95 (C-*p*-A), 153.87, 154.11 (C-4-Py), 156.63, 156.87 (C-2,6-Py), 168.94 (CO), CF₃ nenalezen. ¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: -12.36; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3060 (w, ν(=CH), Py⁺ a Phe, 2), 3036 (w, ν(=CH), Phe, 20b), 2933 (w, ν_{as}(CH₂), pip), 2859 a 2807 (w, ν_s(CH₂), pip), 2618 a 2607 (m, ν(BH), CB), 1698 (w, Amid I), 1618 (vs, ν(CC), Py⁺ a Phe, 8a), 1608 (vs, ν(CC), Phe, 8a), 1598 (s, ν(CC), Ph, 8a), 1578 (m, ν(CC), Ph, Phe, 8b), 1557 (m, ν(CC), Cb), 1547 (m, Amid II, ν(CC), Py⁺, 8b), 1517 a 1511 (s, ν(CC), Phe, 19a), 1497 (s, ν(CC), Ph a Py⁺, 19a), 1464 (vw, pip) a 1451 (w, β_s(CH₂), pip, Ph, 19b), 1442 (w, pip, Phe a Py⁺, 19b), 1409 (w, ν(CC), Phe, 19b), 1395 a 1362 (w, δ_s(CH₃), Bu), 1389 (w) a 1340 (vw, γ_s(CH₂), pip), 1275 (s), 1259 (vs) a 1223 (s, ν_{as}(SO₃⁻), ν_s(CF₃)), 1238 (s, pip), 1223 (s, pip a TfO⁻), 1157 (s, ν_{as}(CF₃)), 1131 (m, pip), 1111 (w, Phe a Cp, 18b), 1085 (m, CB), 1073 (w, Ph, 18b), 1030 (vs, ν_s(SO₃⁻)), 1004 (m, β(=CH), Cp), 920 (w, pip), 896 (w, pip, CB), 842 (w) a 823 (m, Phe, 17b), 757 (w, Ph, 11), 699 (m, Ph, 4), 638 (s, δ_s(CF₃)), 607 (w, CB, Ph, 6b), 573 (w, δ_s(SO₃⁻)), 542 (vw, Ph, 16b), 517 (m, δ_{as}(CF₃)); ESI(+) MS *m/z* (%) 983.2 (6), 982.6 (19), 982.1 ([M-2A]²⁺, 43), 981.6 (72), 981.1 (92), 980.6 (100), 980.1 (72), 979.6 (53), 979.1 (23), 978.6 (12). ESI(+) HRMS pro C₁₂₃H₁₂₂B₂₀CoN₅O ([M-2A]²⁺, 982.0416) bylo nalezeno *m/z*

982.0437. Pro $C_{125}H_{122}B_{20}CoF_6N_5O_7S_2$ (2259.61) bylo vypočteno 66.44 % C, 5.44 % H, 3.10 % N a nalezeno 66.89 % C, 5.75 % H, 3.37 % N.

Komplex (61)



Co-komplex **55** (105 mg; 83 μ mol) a pyrylium-pyridinium **4** (83 mg; 85 μ mol) byly rozpuštěny v suché baňce (25 mL) v DMF (10 mL, bezvodý). Vzniklý roztok byl ještě odvdzdušněn (3 \times vakuum-argon) a poté ponechán míchat pod argonem při 60 $^{\circ}$ C po dobu 4 h a dále při 80 $^{\circ}$ C po dobu 6 h. Průběh reakce byl sledová na TLC v mobilní fázi Hex:EtOAc = 2:1 do vymizení výchozího Co-komplexu. Po ochlazení na l.t. byl DMF oddestilován (40-60 $^{\circ}$ C; 0.1 mbar). Surový produkt byl dále čištěn krystalizací z EtOH (abs., 20 mL) a přesrážen pomocí Et₂O. Takto byl po filtraci, promytí Et₂O (2 \times 20 mL) a dosušení (120 $^{\circ}$ C / 0.1 mbar) získán produkt ve formě hnědé amorfnní latky, který byl dále čištěn na PTLC. Tímto bylo získáno 129 mg hnědé amorfnní látky ve výtěžku 70 %. Analyticky čistý produkt byl získán dalším dočištěním produktu na PTLC (SiO₂) v mobilní fázi CHCl₃:MeOH (15-3:1).

$^1H\{^{11}B\}$ NMR (499.8 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.29 (bs, 9H, (CH₃)₃C), 1.54 (bm, 4H, H-4-pip), 1.65 (bm, 8H, H-3,5-pip), 1.98 (bs, 3H, CH₃N), 2.48, 2.63 (2 \times bs, 2 \times 8H, H-CB), 3.22 (bm, 8H, H-2,6-pip), 4.64 (s, 5H, H-Cp), 6.96 (bm, 4H, H-*m*-C₆H₄N), 7.28-7.97 (bm, 52H, H-*o,m,p*-Ph, H-*o,m*-A,B,C,D,E,F,H, H-*o*-C₆H₄N), 8.67 (bm, 4H, H-*o,m*-E), 8.84, 8.90 (2 \times bs, 2 \times 2H, H-3,5-Py), 10.02 (bs, 1H, NH); ^{13}C NMR (125.7 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 23.55 (CH₂-4-pip), 24.13 (CH₃N), 25.12 (CH₂-3,5-pip), 31.17 ((CH₃)₃C), 34.34 (C(CH₃)₃), 49.79 (CH₂-2,6-pip), 73.21, 73.72 (C-2,4-cbd), 75.72 (C-1,3-cbd), 82.78 (CH-Cp), 114.25, 114.76 (C-CB), 115.70 (CH-*m*-C₆H₄N), 117.90 (CH-*m*-H), 120.78 (q, $J_{C,F}$ = 321.5, CF₃), 121.00, 121.55 (C-CB), 125.81 (C-*i*-C₆H₄N, CH-3,5-Py), 126.02, 126.13, 126.43, 126.69, 127.24, 127.41, 128.26, 128.50, 129.17, 129.31, 129.36, 129.84, 130.06 (CH-*o,m,p*-Ph, CH-*o,m*-A,B,C,D,E,F,G, CH-*o*-H), 133.14, 133.20 (C-*i*-Ph), 133.55 (C-*i*-H), 135.72, 135.91, 136.64, 136.87, 137.00, 137.57, 138.81, 140.18, 140.26, 140.95 (C-*i,p*-B,C,D,E,F,G, C-*i*-A, C-*p*-H),

149.26 (C-*p*-C₆H₄N), 149.84 (C-*p*-A), 153.93, 154.13 (C-4-Py), 156.68, 156.86 (C-2,6-Py), 168.92 (CO); ¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: -10.05, -8.89; IR (KBr) ν cm⁻¹ 3060 (w, ν(=CH), Py⁺ a Phe, 2), 3034 (w, ν(=CH), Phe, 20b), 2935 (w, ν_{as}(CH₂), pip), 2864 a 2806 (w, ν_s(CH₂), pip), 2618 a 2598 (m, ν(BH), CB), 1699 (w, Amid I), 1619 (vs, ν(CC), Py⁺ a Phe, 8a), 1607 (s, ν(CC), Phe, 8a), 1599 (s, ν(CC), Ph, 8a), 1578 (w, ν(CC), Ph, Phe, 8b), 1557 (m, ν(CC), Cb), 1548 (m, Amid II, ν(CC), Py⁺, 8b), 1512 (s, ν(CC), Phe, 19a), 1497 (m, ν(CC), Ph a Py⁺, 19a), 1465 (vw, pip) a 1452 (w, β_s(CH₂), pip, Ph, 19b), 1441 (w, pip, Phe a Py⁺, 19b), 1410 (w, ν(CC), Phe, 19b), 1394 a 1362 (w, δ_s(CH₃), Bu), 1388 (w) a 1340 (vw, γ_s(CH₂), pip), 1275 (s), 1260 (vs) a 1223 (s, ν_{as}(SO₃⁻), ν_s(CF₃)), 1237 (s, pip), 1223 (s, pip a TfO⁻), 1157 (s, ν_{as}(CF₃)), 1132 (m, pip), 1118 (w, Phe, 18b), 1111 (w, Cp), 1076 (vw, Ph, 18b), 1030 (vs, ν_s(SO₃⁻)), 1004 (m, β(=CH), Cp), 920 (w, pip), 906 a 857 (w, CB), 842 (w) a 821 (m, Phe, 17b), 758 (w, Ph, 11), 699 (m, Ph, 4), 638 (s, δ_s(CF₃)), 608 (w, CB, Ph, 6b), 572 (m, δ_s(SO₃⁻)), 543 (vw, Ph, 16b), 559 (w, CB), 517 (m, δ_{as}(CF₃), CB); ESI(+) MS *m/z* (%) 959.5 (4), 959.0 (12), 958.5 (34), 958.0 ([M-2A]²⁺, 61), 957.5 (97), 957.0 (100), 956.5 (82), 956.0 (53), 955.5 (27), 955.0 (11). ESI(+) HRMS pro C₁₂₃H₁₁₈B₁₆CoN₅O ([M-2A]²⁺, 958.0073) bylo nalezeno *m/z* 958.0091. Pro C₁₂₅H₁₁₈B₁₆CoF₆N₅O₇S₂ (2212.33) bylo vypočteno 67.86 % C, 5.38 % H, 3.17 % N a nalezeno 68.30 % C, 5.57 % H, 3.32 % N.

3,8-Dibrom-1,10-fenanthrolin (62)⁴⁸⁴

Ve 2 L sulfonační baňce, opatřené mechanickým míchadlem a chladičem, byl rozpuštěn 1,10-fenanthrolin (20 g, 111 mmol) v butylchloridu (700 mL), poté byl přilít chlorid siřný (46.5 g, 344 mmol) a suchý pyridin (27.2 g, 344 mmol). Za intenzivního míchání byl posléze přilít brom (55 g, 344 mmol) a reakční směs byla poté refluxována 24 h (při vyšší teplotě došlo k rozpuštění vzniklé hnědé komplexní sraženiny). Po ochlazení na l.t. byla vzniklá pevná látka odfiltrována, následně suspendována s CHCl₃ (3 × 200 mL) a znovu odfiltrována. Organické fáze byly extrahovány postupně Na₂S₂O₃ (100 mL, 20 %), vodou (100 mL) a solankou (100 mL), dosušeny MgSO₄ a přefiltrovány přes 50 g SiO₂. Po oddestlování rozpouštědel na RVO byl surový produkt rekrystalizován z 1,2-dichlorethanu, čímž bylo získáno 24.6 g bílé látky ve výtěžku 66 %.

¹H NMR (299.9 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7.69 (s, 2H), 7.34 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 9.14 (d, J = 2.4 Hz, 2H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃) δ ppm: 120.09 (C-Br), 126.74 (CH, Phe), 129.43 (*m*-C-phen), 137.41 (*p*-CH-phen), 143.96 (*o*-C-phen), 151.46 (*o*-CH-phen); EI MS *m/z* (%) 341

(9), 340 (48), 338 (100), 336 (52), 259 (43), 257 (45), 178 (38), 151 (37), 124 (14). EI HRMS pro $C_{12}H_6N_2Br_2$ (335.8898) bylo nalezeno m/z 335.8905.

4-Jod-1-(*tert*-butylsulfanyl)benzen (66)

V 500 mL Schlenkově baňce pod přetlakem Ar byl rozpuštěn 4-brom-1-(*tert*-butylsulfanyl)benzen **65** (10 g, 34.2 mmol) v suchém Et_2O (50 mL), do tohoto roztoku byl po ochlazení na $-78\text{ }^\circ\text{C}$ a za intenzivního míchání přikapán během 30 min. roztok *tert*-BuLi (44 mL, 71 mmol, 1.6 M v pentanu). Po 1 h míchání při $-78\text{ }^\circ\text{C}$ byl do reakční směsi během 40 min přikapán roztok I_2 (11.4 g, 45 mmol) v bezvodém Et_2O (150 mL) z 250 mL Schlenkovy baňky. Tento hnědý roztok byl ponechán míchat 30 min při $-78\text{ }^\circ\text{C}$ a poté ještě 1 h při l.t.. Nadbytek jodu byl odstraněn přidáním $Na_2S_2O_3$ (80 mL, 20 %), následně byla organická fáze extrahována NH_4Cl (50 mL, 20 %), vodou (50 mL), solankou (50 mL) a dosušena $MgSO_4$. Po odpaření na RVO bylo získáno 11.6 g bílé látky ve výtěžku 97 %.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 1.28 (s, 9H, *tert*-Bu), 7.24 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 30.87 (CH_3), 46.08 (C), 95.24 (C), 132.58 (C), 137.57, 139.02; EI MS m/z (%) 292 (14), 236 (78), 235 (15), 109 (24), 108 (25), 57 (53), 44 (100), 41 (36). EI HRMS pro $C_{10}H_{13}SI$ (291.9783) bylo nalezeno m/z 291.9787.

4-(Methylsulfanyl)difenylacetylen (68)

Ve 250 mL Schlenkově baňce byl pod přetlakem Ar rozpuštěn 4-jod-1-(methylsulfanyl)benzen **64** (5 g, 20 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_4$ (147 mg, 0.21 mmol) a CuI (80 mg, 0.42 mmol) v suchém Et_3N (60 mL), do tohoto roztoku byl za intenzivního míchání přikapán fenylacetylen (2.14 g, 21 mmol). Po několika minutách byla pozorována iniciace exotermní reakce, indikovaná vylučováním světle hnědé sraženiny triethylammonium-jodidu. Následně byl do husté suspenze přidán ještě suchý Et_3N (20 mL) a reakce ponechána míchat 24 h při l.t.. Sraženina byla poté přefiltrována přes křemelinu a promyta Et_2O (3×40 mL). Po oddestilování rozpouštědel na RVO byl získán surový produkt, který byl chromatografován na SiO_2 (60 g, v mobilní fázi Hexan:DCM = 12:1, R_f (produktu) = 0.21). Tím bylo získáno 4.1 g bílé látky ve výtěžku 91 %.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.49 (s, 3H, CH_3), 7.20 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.30-7.36 (m, 3H), 7.44 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.49-7.54 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 15.34

(CH₃), 89.17 (C), 89.43 (C), 119.50 (C), 123.26 (C), 125.82, 128.16, 128.31, 131.50, 131.84, 139.28 (C); IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3082 (m, ν (=CH), Ph, 20a, Phe, 2), 3065 (m, ν (=CH), Ph, 2), 3035 (m, ν (=CH), Ph, 20b), 3021 (w, ν (=CH), Phe, 20b), 2989 (w, ν_{as} (CH₃)), 2924 (m, ν_s (CH₃)), 2217 (w, ν (C \equiv C)), 1601 (m, ν (CC), Ph, 8a), 1590 (s, ν (CC), Phe, 8a), 1574 (w, ν (CC), Phe, Ph, 8b), 1498 (vs, ν (CC), Ph, Phe, 19a), 1430 (m, δ_{as} (CH₃)), 1441 (s, ν (CC), Ph, 19b), 1400 (m, ν (CC), Phe, 19b), 1320 (w, δ_s (CH₃)), 1312 (w, ν (CC), Ph, 14), 1299 (w, ν (CC), Phe, 14, Ph, 3), 1222 (vw, Phe, 13), 1187 (w, Ph, Phe, 9a), 1092 (vs, SPhe, 1), 1070 (m, Ph, 18b), 1028 (w, Ph, 18a), 1015 (m, Phe, 18a), 999 (vw, Ph, 12), 968 (m, r (CH₃)), 913 (w, Ph, 17b), 819 (s, Phe, 17b), 709 (w, ν (C-S)), 689 (vs, Ph, 4), 641 (w, Phe, 12), 475 (w, Ph, 6a); EI MS m/z (%) 226 (6), 225 (18), 224 (100), 210 (8), 209 (46), 208 (15), 176 (6), 165 (12), 164 (6), 163 (5), 112 (8). Pro C₁₅H₁₂S (224.32) bylo vypočteno 80.31 % C, 5.39 % H a nalezeno 80.28 % C a 5.40 % H.

4-(*tert*-Butylsulfanyl)difenylacetylen (69)

V 500 mL Schlenkově baňce byl pod přetlakem Ar rozpuštěn 1-(*tert*-butylsulfanyl)-4-jodbenzen **66** (11 g, 37.6 mmol), PdCl₂(PPh₃)₄ (277 mg, 0.40 mmol) a CuI (150 mg, 0.79 mmol) v suchém Et₃N (180 mL), do tohoto roztoku byl za intenzivního míchání přikapán fenylacetylen (4.04 g, 39.5 mmol). Dále byl zpracován dle postupu uvedeného u látky **68**. Surový produkt byl chromatografován na SiO₂ (150 g, v mobilní fázi Hexan:DCM = 15:1, R_f (produktu) = 0.24). Tím bylo získáno 9.7 g bílé látky ve výtěžku 97 %.

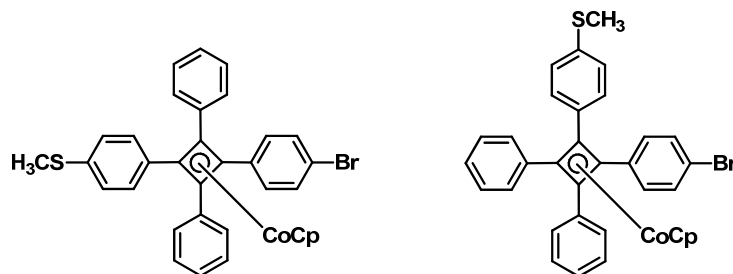
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 1.30 (s, 9H, *tert*-Bu), 7.33-7.37 (m, 3H), 7.46-7.56 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 30.94 (CH₃), 46.38 (C), 88.80 (C), 90.85 (C), 123.00 (C), 123.60 (C), 128.33, 128.39 (C), 131.44, 131.58, 133.18 (C), 137.18; IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3077 (m, ν (=CH), Ph, 20a, Phe, 2), 3066 (m, ν (=CH), Ph, 2), 3035 (w, ν (=CH), Ph, 20b), 3021 (w, ν (=CH), Phe, 20b), 2974 a 2963 (s, ν_{as} (CH₃)), 2219 (w, ν (C \equiv C)), 1609 (w, ν (CC), Ph, 8a), 1597 (m, ν (CC), Phe, 8a), 1574 (w, ν (CC), Phe, Ph, 8b), 1493 (vs, ν (CC), Ph, Phe, 19a), 1472 a 1457 (m, δ_{as} (CH₃)), 1443 (m, ν (CC), Ph, 19b), 1395 (m, ν (CC), Phe, 19b, δ_s (CH₃)), 1364 (s, δ_s (CH₃)), 1310 (w, ν (CC), Ph, 14), 1294 (w, ν (CC), Phe, 14, Ph, 3), 1168 (s, ν_{as} (CC₃), r (CH₃)), 1124 (w, Phe, 18b), 1097 (m, SPhe, 1), 1070 (w, Ph, 18b), 1027 (w, Ph, 18a), 1018 (w, Phe, 18a), 1000 (vw, Ph, 12), 913 (w, Ph, 17b), 835 (vs, Phe, 17b), 700 (m, Phe, 4), 689 (vs, Ph, 4), 641 (vw, Phe, 12), 472 (w, Ph, 6a); EI MS m/z (%) 267 (6), 266 (21), 212 (6), 211 (17), 210 (100), 209 (18), 208 (14), 178 (9), 166 (4), 165 (21), 164 (6), 163 (4),

57 (20), 41 (15). Pro $C_{18}H_{18}S$ (266.40) bylo vypočteno 81.15 % C, 6.81 % H a nalezeno 81.17 % C a 6.80 % H.

(4-Bromfenyltrifenylcyklobutadien)cyklopentadienylkobalt (70)

Byl připraven a izolován upraveným postupem literatury⁴⁰⁰ ve 150 mL Schlenkové baňce pod přetlakem Ar z 4-bromdifenylacetylenu **67** (4.00 g, 15.6 mmol), difenylacetylen (2.77 g, 15.6 mmol) a $CoCp(CO)_2$ (3.36 g, 18.7 mmol) v suchém *o*-xylenu (80 mL). Průběh reakce byl sledován na TLC v mobilní fázi Hexan:DCM=10:1. Reakce byla zahřívána při 140-150 °C po dobu 20 h. Poté přefiltrována přes SiO_2 (10 g, eluce DCM), po oddestilování rozpouštědel byla surová směs nasorbována na SiO_2 (10 g, sušený) a chromatografována na SiO_2 (500 g, sušený) v mobilní fázi PE:Benzen = 10:1. Nejprve byla eluována směs komplexů polohových izomerů mající dvě 4-bromfenylové skupiny, poté byl eluován kýžený produkt **70** a nakonec tetrafenylový komplex. Takto bylo získáno 2.44 g žlutého produktu ve výtěžku 28 %. NMR data jsou v souladu s literaturou.

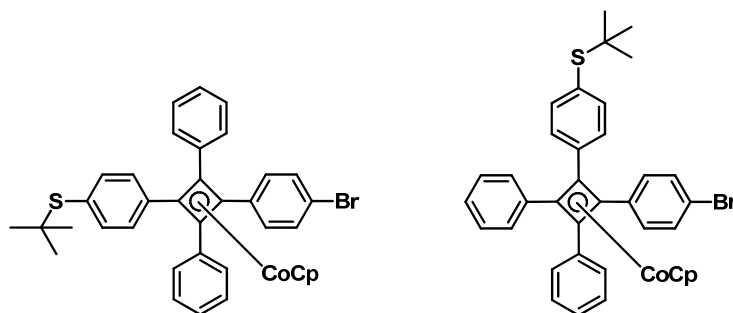
Směs polohových izomerů komplexu (71)



Ve 150 mL Schlenkové baňce byl pod přetlakem Ar rozpuštěn 4-bromdifenylacetylen **67** (4.01 g, 15.6 mmol) a 4-(methylsulfanyl)difenylacetylen **68** (3.50 g, 15.6 mmol) v suchém *o*-xylenu (70 mL). Poté byl 3 × vyměněn Ar za vakuum a baňka byla obalena hliníkovou fólií. Do roztoku byl přidán čerstvě předestilovaný $CoCp(CO)_2$ (3.09 g, 17.2 mmol) a tato reakční směs byla za intenzivního míchání zahřívána při 140-150 °C po dobu 32 h. Průběh reakce byl sledován na TLC v mobilní fázi Hexan:DCM = 10:1. Po ochlazení na l.t. byla tato směs přefiltrována přes SiO_2 (10 g, eluce DCM) a po oddestilování rozpouštědel bylo získáno cca. 8 g surové směsi, která byla po nasorbování na SiO_2 (10 g), chromatografována na SiO_2 (350 g) v gradientu mobilní fáze Hexan:DCM = 10:1 až 3:1. Takto bylo získáno 2.42 g žlutého produktu směsi polohových izomerů ve výtěžku 26 %.

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ ppm: 2.46 a 2.47 (s, 3H, CH_3), 4.66 (s, 5H, Cp), 7.10-7.16 ($2 \times \text{d}$, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.24-7.31 (m, 10H), 7.34-7.40 (m, 4H), 7.41-7.46 ($2 \times \text{d}$, $J = 8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO) δ ppm: 14.33 (CH_3), 72.79, 72.81, 74.25, 74.46, 74.66 (vše Cb), 83.05 (Cp), 119.14, 125.41, 125.46, 126.46, 126.50, 128.20, 128.24, 128.27, 128.32, 128.42, 128.47, 128.67, 128.83, 130.13, 130.20, 131.15, 131.68, 131.83, 135.41, 135.45, 135.53, 136.24, 136.32; IR (CCl_4) $\nu \text{ cm}^{-1}$ 3102 (w, $\nu(\text{=CH})$, PheSMe, 20a), 3082 (w, $\nu(\text{=CH})$, Ph, PheBr, 20a, Cp), 3061 (w, $\nu(\text{=CH})$, Ph, PheBr, 2), 3039 (w, $\nu(\text{=CH})$, Ph, PheSMe, 20b), 2987 (vw, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, SMe), 2924 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, SMe), 1600 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph, PheSMe, 8a), 1590 (w, $\nu(\text{CC})$, PheBr, 8a), 1577 (vw, $\nu(\text{CC})$, Ph, PheSMe, 8b), 1538 (w, $\nu(\text{CC})$, Cb), 1498 (s, $\nu(\text{CC})$, Ph, Phe, 19a), 1443 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph, 19b), 1427 (vw, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, SMe), 1408 (w, $\nu(\text{CC})$, PheSMe, 19b), 1388 (w, $\nu(\text{CC})$, PheBr, 19b), 1320 (vw, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, SMe), 1262 (vw, $\nu(\text{CC})$, PheBr, 14), 1216 (w, $\nu(\text{CC})$, PheSMe, 13), 1180 (vw, $\nu(\text{CC})$, Phe, 9a), 1119 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, 18b), 1109 (w, Cp), 1094 (w, $\nu(\text{CC})$, PheSMe, 1), 1073 (m, $\nu(\text{CC})$, PheBr, 1), 1028 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph, 18a), 1012 (m, $\nu(\text{CC})$, PheBr, 18a), 1003 (m, $\beta(\text{=CH})$, Cp), 968 (w, $\nu(\text{CH}_3)$, SMe), 944 (vw, $\nu(\text{CC})$, PheBr, 5), 829 (m, $\nu(\text{CC})$, PheBr, 17b), 729 (w, $\nu(\text{S-Me})$), 699 (vs, $\nu(\text{CC})$, Ph, Phe, 4), 618 (vw, $\nu(\text{CC})$, Ph, 6b), 589 a 565 (w, Ar_4Cb), 407 (m, $\delta(\text{CC})$, Cp); ESI MS m/z (%) 604.0 (97), 605.0 (39), 606.0 (100, M^+), 607.0 (35), 608.0 (12).

Směs polohových izomerů komplexu (72)



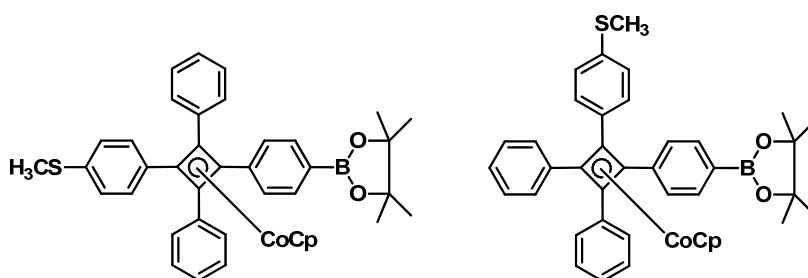
Byla připravena dle postupu uvedeného pro komplex **71** ve 150 mL Schlenkové baňce ze 4-bromdifenylacetyleny **67** (5 g, 19.5 mmol), 4-(*tert*-butylsulfanyl)difenylacetyleny **69** (5.2 g, 19.5 mmol) a $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ (4 g, 22 mmol) v suchém *o*-xylenu (80 mL). Průběh reakce sledován na TLC v mobilní fázi Hexan:DCM = 5:1. Po 20 h zahřívání při 140-150 °C byla reakční směs analogicky zpracována a cca. 12 g surové směsi bylo po nasorbování na SiO_2 (15 g), chromatografováno na SiO_2 (500 g) v gradientu mobilní fáze Hexan:DCM = 10:1 až 3:1. Takto bylo získáno 2.9 g žlutého produktu směsi polohových izomerů ve výtěžku 23 %.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 1.31 a 1.32 (s, 9H, *terc*-Bu, poměr 48:52), 4.64 (s, 5H, Cp), 7.19-7.49 (m, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 31.10 (CH_3), 46.10 (C), 46.13 (C), 74.04, 74.18, 74.35, 75.69, 75.81, 75.88 (vše Cb), 83.53 (Cp), 119.88, 119.99, 126.70, 126.78, 128.32, 128.33, 128.35, 128.38, 128.39, 128.40, 128.63, 128.80, 129.09, 129.21, 129.36, 129.38, 130.45, 130.73, 130.77, 130.89, 131.37, 131.38, 131.42, 131.44, 136.03, 136.11, 136.13, 136.20, 136.23, 137.17, 137.18, 137.23, 137.40, 137.54; IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3098 (w, $\nu(\text{=CH})$, PheSR, 20a), 3079 (w, $\nu(\text{=CH})$, Ph, PheBr, 20a, Cp), 3056 (w, $\nu(\text{=CH})$, Ph, PheBr, 2), 3026 (w, $\nu(\text{=CH})$, Ph, PheSR, 20b), 2972 a 2959 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, SR), 1598 (m, $\nu(\text{CC})$, Ph, PheSR, 8a), 1592 (m, $\nu(\text{CC})$, PheBr, 8a), 1573 (vw, $\nu(\text{CC})$, Ph, PheSR, 8b), 1560 (vw, $\nu(\text{CC})$, PheBr, 8b), 1537 (w, $\nu(\text{CC})$, Cb), 1496 (s, $\nu(\text{CC})$, Ph, Phe, 19a), 1471 a 1456 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, SR), 1445 (m, $\nu(\text{CC})$, Ph, 19b), 1421 (vw, $\nu(\text{CC})$, Cp), 1411 (w, $\nu(\text{CC})$, PheSR, 19b), 1390 (w, $\nu(\text{CC})$, PheBr, 19b), 1390 (w) a 1363 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, SR), 1260 (vw, $\nu(\text{CC})$, PheBr, 14), 1216 (w, $\nu(\text{CC})$, PheSR, 13), 1167 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CC}_3)$, $\nu(\text{CH}_3)$, SR), 1117 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, 18b), 1109 (w, Cp), 1092 (w, $\nu(\text{CC})$, PheSR, 1), 1074 a 1067 (m, $\nu(\text{CC})$, PheBr, 1, Ph, 18b), 1026 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph, 18a), 1009 (m, $\nu(\text{CC})$, Phe, 18a), 1002 (m, $\beta(\text{=CH})$, Cp), 830 (m, $\nu(\text{CC})$, PheBr, 17b), 811 (s, $\nu(\text{CC})$, PheSR, 17b), 753 (m, $\nu(\text{CC})$, Ph, 11), 698 (s, $\nu(\text{CC})$, Ph, Phe, 4), 618 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph, 6b), 590, 582 a 565 (m, Ar_4Cb), 513 a 408 (w, $\delta(\text{CC})$, Cp); ESI MS m/z (%) 647.9 (100, M^+), 646.9 (46), 645.9 (91).

{4-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1',2',3'-dioxoborolan-2'-yl)fenyl-2,3,4-trifenylcyklobutadien};cyklopentadienylkobalt (73)

Byl připraven a izolován upraveným postupem literatury.⁴⁰⁰ Ve 150 mL Schlenkově baňce pod přetlakem Ar byl rozpuštěn komplex **70** (3.8 g, 6.8 mmol), B_2pin_2 (1.9 g, 7.5 mmol), bezvodý AcOK (2 g, 20.4 mmol) a po výměně Ar za vakuum (3 \times) i $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (280 mg, 0.34 mmol) v dioxanu (100 mL, suchý). Průběh reakce byl sledován na TLC v mobilní fázi Hexan:DCM = 2:1. Reakce byla zahřívána při 80 °C po dobu 24 h. Poté přefiltrována přes SiO_2 (10 g, eluce DCM), po oddestilování rozpouštědel byla surová směs nasorbována na SiO_2 (10 g, sušený) a chromatografována na SiO_2 (200 g, sušený) v gradientu mobilní fáze Hex:DCM = 5-1:1. Takto bylo získáno 3.9 g žlutého produktu ve výtěžku 95 %. NMR data jsou v souladu s literaturou.⁴⁰⁰

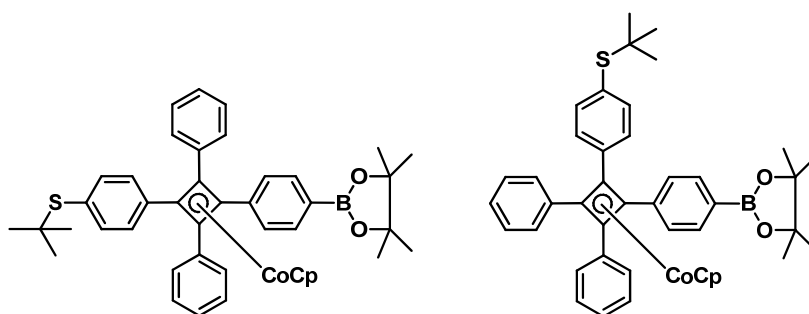
Směs polohových izomerů komplexu (74)



Směs polohových izomerů komplexu **71** (1.4 g, 2.3 mmol) byla rozpuštěna ve 100 mL Schlenkově baňce pod Ar v suchém DMSO (50 mL). K tomuto roztoku byl postupně přisypán B₂pin₂ (642 mg, 2.5 mmol), bezvodý AcOK (677 mg, 6.9 mmol) a po výměně Ar za vakuum (3 ×) i PdCl₂(dppf) (94 mg, 0.12 mmol). Tato reakční směs byla zahřívána při 80 °C po dobu 14 h, průběh reakce byl sledován na TLC v mobilní fázi Hexan:DCM = 1:1 [*R_f* (produktu)= 0.39]. Po oddestilování DMSO na vysokém vakuu (200 Pa, 80 °C) byla surová směs extrahována DCM (50 mL) a přefiltrována přes směs křemeliny (2 g) a SiO₂ (5 g, sušený). Po oddestilování rozpouštědel na RVO a chromatografii na SiO₂ (80 g, sušený) v mobilní fázi Hex:DCM = 2:1 bylo získáno 1.41 g žlutého produktu směsi polohových izomerů ve výtěžku 94 %.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm: 1.35 a 1.36 (s, 12H, Bpin), 2.49 (s, 3H, CH₃), 4.60 (s, 5H, Cp), 7.07 a 7.09 (2 × d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.15-7.24 (m, 6H), 7.36 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.40-7.48 (m, 6H), 7.64 a 7.65 (2 × d, *J* = 8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃) δ ppm: 15.59 (CH₃), 24.90 (Bpin), 74.13, 74.60, 74.84, 74.93, 75.01, 75.17 (vše Cb), 83.22 (Cp), 83.77 (Cp), 125.90, 126.23, 127.92, 128.03, 128.09, 128.80, 128.86, 129.13, 129.16, 133.05, 133.08, 134.24, 134.22, 136.02, 136.27, 139.97, 140.00; IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3098 (vw, ν(=CH), PheSMe, 20a), 3078 (w, ν(=CH), Ph, 20a, Cp), 3058 (w, ν(=CH), Ph, 2), 3027 (w, ν(=CH), Ph, PheSMe, 20b), 2995 a 2976 (w, Bpin, ν_{as}(CH₃), SMe), 2920 (w, ν_s(CH₃), SMe), 1605 (m, ν(CC), Ph, PheSMe, 8a), 1574 (vw, ν(CC), Ph, PheSMe, 8b), 1544 (w, ν(CC), Cb), 1515 (vw, ν(CC), PheBpin), 1498 (m, ν(CC), Ph, PheSMe, 19a), 1445 (w, ν(CC), Ph, 19b), 1411 (w, ν(CC), PheSMe, 19b), 1397, 1389, 1380 a 1370 (m, Bpin), 1359 (vs) a 1319 (m, Bpin), 1214 (w, ν(CC), PheSMe, 13), 1144 (s) a 1087 (m, Bpin), 1119 (w, ν(CC), PheSMe, 18b), 1108 (w, Cp), 1100 (w, ν(CC), PheSMe, 1), 1027 (w, ν(CC), Ph, 18a), 1018 (w, ν(CC), PheSMe, 18a), 1003 (w, β(=CH), Cp), 963 a 860 (w, Bpin), 828 (w, ν(CC), PheBpin, 17b), 810 (m, ν(CC), PheSMe, 17b), 723 (w, ν(S-Me)), 699 (vs, ν(CC), Ph, PheSMe, 4), 656 (m, Bpin), 619 (vw, ν(CC), Ph, 6b), 589, 577 a 566 (w, Ar₄Cb); ESI MS *m/z* (%) 652.3 (100, M⁺), 653.3 (52), 651.3 (27).

Směs polohových izomerů komplexu (75)



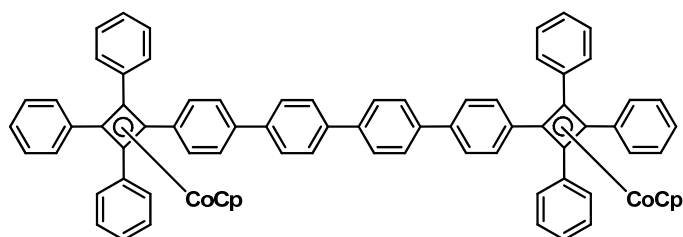
Směs polohových izomerů komplexu **72** (0.5 g, 0.77 mmol) byla rozpuštěna ve 25 mL Schlenkově baňce pod Ar v bezvodém DMSO (15 mL). Roztokem byl probubláván 20 min Ar, poté byl přidán B₂pin₂ (0.22 mg, 0.85 mmol), bezvodý AcOK (0.23 mg, 2.31 mmol) a PdCl₂(dppf) (33 mg, 0.04 mmol). Reakční směs byla ponechána míchat při 80 °C po dobu 20 h. Poté byl DMSO oddestilován na vysokém vakuu (200 Pa, 80 °C), surová směs byla rozpuštěna v DCM (80 mL) a postupně extrahována vodou (2 × 50 mL), solankou (50 mL), dosušena MgSO₄, přefiltrována přes směs křemelin (2 g) a SiO₂ (6 g, sušený). Po oddestilování rozpouštědel na RVO byl surový produkt dočištěn chromatografií na SiO₂ (80 g, sušený) v mobilní fázi Hexan:DCM = 2 : 1. Takto bylo získáno 473 mg žluté látky ve výtěžku 88 %.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm: 1.32 (s, 9H, *tert*-Bu), 1.35 a 1.36 (s, 12H, Bpin), 4.61 (s, 5H, Cp), 7.17-7.26 (m, 6H), 7.31-7.49 (m, 10H), 7.64 a 7.67 (2 × d, J = 8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃) δ ppm: 24.99 (Bpin), 31.02 (CH₃), 45.92 (C), 73.82, 74.03, 74.38, 74.57, 75.32, 75.46, 75.53 (vše Cb), 83.27 (Cp), 83.74 (Cp), 83.78 (Cp), 126.25, 126.34, 127.94, 128.17, 128.46, 128.49, 128.74, 129.00, 130.18, 134.24, 134.26, 136.05, 136.11, 136.85, 137.41, 139.78, 139.81; IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3100 (vw, ν(=CH), PheSR, 20a), 3080 (w, ν(=CH), Ph, 20a, Cp), 3058 (w, ν(=CH), Ph, 2), 3027 (w, ν(=CH), Ph, PheSR, 20b), 2992 (w) a 2974 (m, Bpin, ν_{as}(CH₃), SR), 1606 (s, ν(CC), Ph, PheSR, 8a), 1574 (w, ν(CC), Ph, PheSR, 8b), 1544 (w, ν(CC), Cb), 1513 (vw, ν(CC), PheBpin), 1497 (m, ν(CC), Ph, PheSR, 19a), 1470 a 1458 (w, δ_{as}(CH₃), SR), 1446 (w, ν(CC), Ph, 19b), 1410 (w, ν(CC), PheSR, 19b), 1397, 1390, 1378 a 1371 (m, Bpin), 1360 (vs) a 1319 (m, Bpin), 1214 (w, ν(CC), PheSR, 13), 1166 (m, ν_{as}(CC₃), r(CH₃), SR), 1144 (s) a 1087 (m, Bpin), 1117 (w, ν(CC), PheSR, 18b), 1109 (m, Cp), 1096 (m, ν(CC), PheSR, 1), 1027 (w, ν(CC), Ph, 18a), 1018 (m, ν(CC), PheSR, 18a), 1003 (w, β(=CH), Cp), 962 (w) a 860 (m, Bpin), 823 (w, ν(CC), PheBpin, 17b), 810 (m, ν(CC), PheSR, 17b), 704 a 697 (m, ν(CC), Ph, PheSR, 4), 656 (m, Bpin), 619 (vw, ν(CC), Ph, 6b), 591 (m), 578 a 566 (w, Ar₄Cb); ESI MS *m/z* (%) 694.0 (100, M⁺), 695.0 (55), 693.0 (33).

Obecný předpis H pro Suzukiho coupling

Ve 100 mL Schlenkově baňce pod Ar byl rozpuštěn příslušný dibromderivát (0.2 mmol) a pinakolboronový ester příslušného kobaltového komplexu **73-75** (0.5 mmol) v suchém toluenu (20 mL), dále byl přidán roztok Na₂CO₃ (10 mL, 2M) a po výměně Ar za vakuum (3 ×) i Pd(PPh₃)₄ (0.05 mmol). Následně byl roztok za intenzivního míchání refluxován při cca 100 °C po dobu 24-72 h. Průběh reakce byl sledován na TLC. Po ochlazení následovala extrakce, vodné fáze extrahovány ještě DCM. Po dosušení pomocí MgSO₄, filtraci přes sloupec směsi křemeliny (2 g) + SiO₂ (5 g) a oddestilování rozpouštědel na RVO byl získán surový produkt, který byl dále chromatografován. Takto byl získán produkt jako žlutá až žlutočervená amorfni látka.

Komplex dimeru (76)

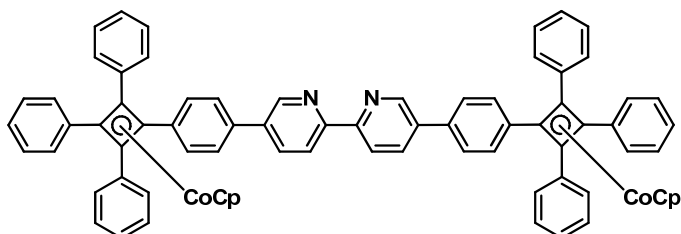


Přípraven dle obecného předpisu H reakcí 4,4'-dibrombifenyly **85** (62 mg, 0.2 mmol), komplexu **73** (0.3 g, 0.5 mmol) a Pd(PPh₃)₄ (58 mg, 0.05 mmol) ve směsi toluenu (20 mL, suchý) a Na₂CO₃ (10 mL, 2M) zahříváním při 100 °C po dobu 36 h. Takto bylo po chromatografii na SiO₂ (30 g) v mobilní fázi Hex:DCM = 2:1 získáno 198 mg žluté látky ve výtěžku 89 %.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ ppm: 4.69 (bs, 10H, H-Cp), 7.19-7.30 (bm, 18H), 7.46 (d, J = 6.0 Hz, 4H), 7.48-7.58 (m, 16H), 7.70-7.79 (m, 8H); ¹³C NMR (150.9 MHz, CDCl₃) δ ppm: 74.23, 74.96, 75.06 (vše C-Cb), 83.23 (CH-Cp), 126.17, 126.22, 126.40, 127.10, 127.33, 127.95, 128.79, 128.97, 129.11 (vše CH-*o,m*-Phe, CH-*o,m,p*-Ph), 135.92, 136.40, 138.03, 139.34, 139.78 (vše C-*i,p*-Phe, C-*i*-Ph); IR (CHCl₃) ν cm⁻¹ 3081 (w, ν(=CH), Ph, 20a, Cp), 3062 (w, ν(=CH), Ph, 2), 3015 (w, ν(=CH), Ph, 20b), 1599 (m, ν(CC), Ph, 8a), 1574 (w, ν(CC), Ph, 8b), 1544 (w, ν(CC), Cb), 1516 (w) a 1491 (s, ν(CC), Phe, 19a), 1498 (vs, ν(CC), Ph, 19a), 1446 (w, ν(CC), Ph, 19b), 1411 a 1392 (w, ν(CC), Phe, 19b), 1179 (vw, ν(CC), Ph, 9a), 1121 (w, ν(CC), Phe, 18b), 1108 (w, Cp), 1070 (w, ν(CC), Ph, 18b), 1026 (w, ν(CC), Ph, 18a), 1004 (m, β(=CH), Cp, Phe a Ph, 12), 914 (w, ν(CC), Ph, 17b), 818 (vs, ν(CC), Phe,

17b), 703 a 700 (s, $\nu(\text{CC})$, Ph, 4), 618 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph, 6b), 591 a 569 (m, Ar_4Cb), 543 a 537 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph, 16b), 504 (vw) a 405 (m, $\delta(\text{CC})$, Cp); APCI MS m/z (%) 1112.1 (25), 1110.9 (M^+ , 100). APCI(+) HRMS pro $\text{C}_{78}\text{H}_{57}\text{Co}_2$ (MH^+ , 1111.3119) bylo nalezeno m/z 1111.3114.

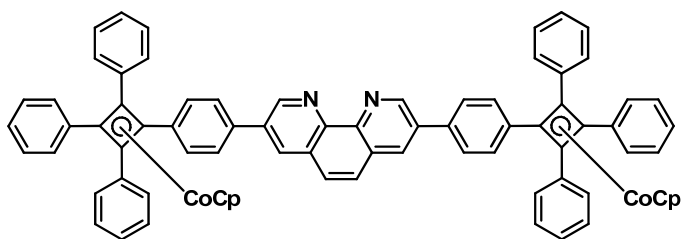
Komplex dimeru (77)



Připraven dle obecného předpisu H reakcí 5,5'-dibrom-2,2'-bipyridinu **63** (31 mg, 0.1 mmol), komplexu **73** (0.15 g, 0.25 mmol) a $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (23 mg, 0.02 mmol) ve směsi toluenu (20 mL, suchý) a Na_2CO_3 (10 mL, 2M) zahříváním při 100 °C po dobu 65 h. Takto bylo po chromatografii na SiO_2 (30 g) v mobilní fázi CHCl_3 získáno 92 mg žlutočervené látky ve výtěžku 83 %.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 4.67 (s, 10H, H-Cp), 7.19-7.30 (m, 18H), 7.43-7.48 (m, 4H), 7.49-7.55 (m, 12H), 7.57 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 8.09 (bdd, $J_{4,3} = 8.4$ Hz, $J_{4,6} = 1.6$ Hz, 2H, H-4-bipy), 8.53 (bd, $J_{3,4} = 8.4$ Hz, 2H, H-3-bipy), 9.00 (bs, 2H, H-6-bipy); ^{13}C NMR (125.7 MHz, CDCl_3) δ ppm: 73.59, 75.08, 75.21 (vše C-Cb), 83.18 (CH-Cp), 121.06 (CH-3-bipy), 126.15, 126.26, 126.39, 126.47, 127.93, 128.65, 128.95, 129.19 (vše CH-*o,m*-Phe, CH-*o,m,p*-Ph), 134.73 (C-*i*-Phe), 134.80 (CH-4-bipy), 136.13, 136.20 (C-*i*-Ph, C-5-bipy), 137.23 (C-*p*-Phe), 147.16 (CH-6-bipy), 154.16 (C-2-bipy); IR (CHCl_3) ν cm^{-1} 3081 (w, $\nu(\text{=CH})$, Ph, 20a, Cp), 3062 (w, $\nu(\text{=CH})$, Ph a bipy, 2), 3032 (w, $\nu(\text{=CH})$, Ph, 20b), 1599 (s, $\nu(\text{CC})$, Ph a bipy, 8a), 1574 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph, 8b), 1563 (vw, $\nu(\text{CC})$, bipy), 1544 a 1534 (w, $\nu(\text{CC})$, Cb), 1513 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19a), 1499 (vs, $\nu(\text{CC})$, Ph, 19a), 1469 (s) a 1460 (m, $\nu(\text{CC})$, bipy), 1447 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph, 19b), 1421 (vw, $\nu(\text{CC})$, Cp), 1413 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, 19b), 1309 (vw, $\nu(\text{CC})$, Phe, 14), 1247 (w) a 1134 (vw, $\beta(\text{=CH})$, bipy), 1178 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, 9a), 1120 (w, $\nu(\text{CC})$, Phe, 18b), 1108 (w, Cp), 1069 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph, 18b), 1027 (m, $\nu(\text{CC})$, Ph a bipy, 18a), 1002 (m, $\beta(\text{=CH})$, Cp, Phe a Ph, 12), 911 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph, 17b), 815 (s, $\nu(\text{CC})$, Phe, 17b), 704 a 700 (vs, $\nu(\text{CC})$, Ph, 4), 619 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph a bipy, 6b), 591, 574 a 568 (m, Ar_4Cb), 544 (w, $\nu(\text{CC})$, Ph, 16b), 405 (m, $\delta(\text{CC})$, Cp); APCI MS m/z (%) 1116.3 (8), 1115.3 (30), 1114.4 (72), 1113.5 (M^+ , 100), 1112.9 (9). APCI(+) HRMS pro $\text{C}_{76}\text{H}_{55}\text{Co}_2\text{N}_2$ (MH^+ , 1113.3024) bylo nalezeno m/z 1113.3017.

Komplex dimeru (78)



Připraven dle obecného předpisu H reakcí 3,8-dibrom-1,10-fenanthrolinu **62** (67 mg, 0.2 mmol), komplexu **73** (0.3 g, 0.5 mmol) a Pd(PPh₃)₄ (58 mg, 0.05 mmol) ve směsi toluenu (30 mL, suchý) a Na₂CO₃ (15 mL, 2M) zahříváním při 100 °C po dobu 70 h. Takto bylo po chromatografii na SiO₂ (50 g) v mobilní fázi CHCl₃ získáno 198 mg žluté látky ve výtěžku 87 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 4.68 (s, 10H, Cp), 7.19-7.32 (m, 18H), 7.42-7.49 (m, 4H), 7.51-7.59 (m, 16H), 7.90 (s, 2H), 8.46 (s, 2H), 9.52 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 73.54, 75.23, 75.35 (vše Cb), 83.26 (Cp), 126.22, 126.36, 126.95, 127.15, 127.94, 128.02, 128.39, 128.51, 128.69, 129.04, 129.34, 131.86, 131.88, 132.01, 132.11, 132.96, 133.08, 134.72, 135.54, 136.16, 136.24, 137.62, 144.62, 149.14; IR (CHCl₃) v cm⁻¹ 3081 (w, ν(=CH), Ph, 20a, Cp), 3062 (w, ν(=CH), Ph, 2), 3024 (w, ν(=CH), Ph, 20b), 1600 (s, ν(CC), Ph, 8a), 1574 (vw, ν(CC), Ph, 8b), 1545 (w, ν(CC), Cb), 1514 (w, ν(CC), Phe, 19a), 1499 (m, ν(CC), Ph a phen, 19a), 1485 (w), 1438 (m) a 1438 (w, ν(CC), bipy), 1447 (w, ν(CC), Ph, 19b), 1430 (w, ν(CC), Cp), 1412 (vw, ν(CC), Phe, 19b), 1310 (vw, ν(CC), Phe, 14), 1177 (m, ν(CC), Ph, 9a), 1120 (w, ν(CC), Phe, 18b, β(=CH), phen), 1110 (w, Cp), 1096 a 1082 (w, β(=CH), phen), 1071 (w, ν(CC), Ph, 18b), 1027 (w, ν(CC), Ph, 18a), 1017 (ν(CC), Phe, 18a), 1002 (m, β(=CH), Cp, Phe a Ph, 12), 915 (w, ν(CC), Ph, 17b), 843 (w, phen), 814 (m, ν(CC), Phe, 17b), 705 a 696 (s, ν(CC), Ph, 4), 619 (w, ν(CC), Ph, 6b), 592, 573 a 567 (w, Ar₄Cb), 542 (vs, ν(CC), phen, Ph, 16b), 505 (vw, δ(CC), Cp); APCI MS *m/z* (%) 1140.3 (9), 1139.3 (33), 1138.3 (73), 1137.4 (M⁺, 100). APCI(+) HRMS pro C₇₈H₅₅N₂Co₂ (MH⁺, 1137.3024) bylo nalezeno *m/z* 1137.3011.

Směs polohových izomerů dimeru (79)

Připraven dle obecného předpisu H reakcí 4,4'-dibrombifenyly **85** (31 mg, 0.1 mmol), směsi polohových izomerů komplexu **74** (163 mg, 0.25 mmol) a Pd(PPh₃)₄ (23 mg, 0.02 mmol) ve směsi toluenu (10 mL, suchý) a Na₂CO₃ (5 mL, 2M) zahříváním při 100 °C po dobu 50 h.

Takto bylo po chromatografii na SiO₂ (60 g) v mobilní fázi Hexan:DCM = 2:1 získáno 90 mg žluté látky ve výtěžku 75 %.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm: 2.50 (s, 6H, CH₃), 4.65 (s, 10H, Cp), 7.04-7.16 (2 × d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.17-7.31 (m, 12H), 7.34-7.58 (m, 20H), 7.68-7.80 (m, 8H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃) δ ppm: 15.59 (CH₃), 74.18, 74.25, 74.55, 74.66, 74.89, 74.98 (vše Cb), 83.21 (Cp), 125.93, 126.07, 126.26, 126.41, 127.10, 127.32, 127.96, 128.80, 128.93, 128.98, 129.07, 129.13, 129.24, 133.17, 135.90, 136.00, 136.07, 136.36, 138.05, 138.09, 139.35, 139.76. APCI(+) HRMS pro C₈₀H₆₁Co₂S₂ (MH⁺, 1203.2879) bylo nalezeno m/z 1203.2887.

Směs polohových izomerů dimeru (80)

Připraven dle obecného předpisu H reakcí 4,4'-dibrombifenyly **85** (31 mg, 0.1 mmol), směsi polohových izomerů komplexu **75** (174 mg, 0.25 mmol) a Pd(PPh₃)₄ (23 mg, 0.02 mmol) ve směsi toluenu (10 mL, suchý) a Na₂CO₃ (5 mL, 2M) zahříváním při 100 °C po dobu 50 h. Takto bylo po chromatografii na SiO₂ (60 g) v mobilní fázi Hexan:DCM = 2:1 získáno 94 mg žluté látky ve výtěžku 73 %.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm: 1.32 a 1.33 (s, 18H, *tert*-Bu), 4.65 (s, 10H, Cp), 7.17-7.29 (m, 12H), 7.34-7.58 (m, 28H), 7.59-7.67 (m, 4H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃) δ ppm: 31.03 (CH₃), 45.93 (C), 73.72, 73.79, 74.62, 74.79, 75.26, 75.34, 75.40 (vše Cb), 83.26 (Cp), 126.26, 126.31, 126.36, 126.56, 126.58, 126.69, 126.72, 127.17, 127.21, 127.97, 127.99, 128.36, 128.52, 128.80, 128.94, 128.97, 129.02, 129.13, 129.25, 130.12, 130.18, 131.91, 132.00, 135.43, 135.53, 136.15, 136.23, 136.88, 137.54, 137.57, 138.70, 138.81, 140.75, 140.77. APCI(+) HRMS pro C₈₆H₇₃Co₂S₂ (MH⁺, 1287.3818) bylo nalezeno m/z 1287.3812.

Směs polohových izomerů dimeru (81)

Připraven dle obecného předpisu H reakcí 5,5'-dibrom-2,2'-bipyridinu **63** (60 mg, 0.19 mmol), směsi polohových izomerů komplexu **74** (0.3 g, 0.46 mmol) a Pd(PPh₃)₄ (53 mg, 0.046 mmol) ve směsi toluenu (20 mL, suchý) a Na₂CO₃ (10 mL, 2M) zahříváním při 100 °C po dobu 48 h. Takto bylo po chromatografii na SiO₂ (80 g) v mobilní fázi CHCl₃ získáno 192 mg žlutočervené látky ve výtěžku 84 %.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm: 2.49 a 2.51 (s, 6H, CH₃), 4.65 (s, 10H, Cp), 7.04-7.18 (2 × d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.18-7.31 (m, 12H), 7.39-7.60 (m, 20H), 8.07 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.52 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.99 (s, 2H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃) δ ppm: 15.53 (CH₃), 73.56,

73.64, 74.67, 74.82, 75.00, 75.08, 75.14 (vše Cb), 83.19 (Cp), 120.99, 125.89, 126.34, 126.43, 128.00, 128.36, 128.52, 128.69, 128.98, 129.16, 129.24, 131.85, 131.88, 131.97, 132.10, 132.87, 132.96, 133.20, 134.72, 134.82, 136.06, 136.13, 136.19, 137.15, 147.25, 154.36. APCI(+) HRMS pro $C_{78}H_{59}Co_2N_2S_2$ (MH^+ , 1205.2784) bylo nalezeno m/z 1205.2770.

Směs polohových izomerů dimeru (82)

Připraven dle obecného předpisu H reakcí 5,5'-dibrom-2,2'-bipyridinu **63** (54 mg, 0.17 mmol), směsi polohových izomerů komplexu **75** (0.3 g, 0.43 mmol) a $Pd(PPh_3)_4$ (50 mg, 0.043 mmol) ve směsi toluenu (10 mL, suchý) a Na_2CO_3 (5 mL, 2M) zahříváním při 100 °C po dobu 72 h. Takto bylo po chromatografii na SiO_2 (60 g) v mobilní fázi $CHCl_3$ získáno 149 mg žlutočervené látky ve výtěžku 68 %.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 1.32 a 1.34 (s, 18H, *terc*-Bu), 4.67 (s, 10H, Cp), 7.21-7.32 (m, 12H), 7.33-7.42 (m, 4H), 7.43-7.63 (m, 20H), 8.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.53 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.99 (s, 2H); ^{13}C NMR (75.4 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 31.05 (CH_3), 45.95 (C), 73.92, 73.97, 74.06, 74.15, 75.48, 75.60 (vše Cb), 83.29 (Cp), 121.08, 126.40, 126.52, 128.03, 128.07, 128.28, 128.60, 128.90, 129.12, 129.21, 129.43, 130.23, 130.39, 134.84, 135.02, 135.95, 136.02, 136.13, 136.90, 136.93, 137.09, 137.32, 137.41, 147.26, 154.30. APCI(+) HRMS pro $C_{84}H_{71}Co_2N_2S_2$ (MH^+ , 1289.3723) bylo nalezeno m/z 1289.3709.

Směs polohových izomerů dimeru (83)

Připraven dle obecného předpisu H reakcí 3,8-dibrom-1,10-fenanthrolinu **62** (65 mg, 0.19 mmol), směsi polohových izomerů komplexu **74** (0.3 g, 0.46 mmol) a $Pd(PPh_3)_4$ (53 mg, 0.046 mmol) ve směsi toluenu (20 mL, suchý) a Na_2CO_3 (10 mL, 2M) zahříváním při 100 °C po dobu 46 h. Takto bylo po chromatografii na SiO_2 (80 g) v mobilní fázi $CHCl_3$ získáno 210 mg žluté látky ve výtěžku 90 %.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.49 a 2.51 (s, 6H, CH_3), 4.67 (s, 10H, Cp), 7.05-7.18 (2 \times d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.18-7.31 (m, 12H), 7.40-7.61 (m, 20H), 7.89 (s, 2H), 8.45 (s, 2H), 9.50 (s, 2H); ^{13}C NMR (75.4 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 15.51 (CH_3), 73.42, 73.49, 74.73, 74.87, 75.05, 75.14, 75.18 (vše Cb), 83.19 (Cp), 125.87, 126.36, 126.91, 127.11, 127.94, 128.01, 128.34, 128.50, 128.65, 128.93, 128.99, 129.25, 129.30, 131.83, 131.87, 131.95, 132.07, 132.84, 132.92, 133.17, 134.73, 135.40, 135.75, 136.08, 136.15, 136.26, 137.45, 144.70, 149.12. APCI(+) HRMS pro $C_{80}H_{59}Co_2N_2S_2$ (MH^+ , 1229.2784) bylo nalezeno m/z 1229.2796.

Směs polohových izomerů dimeru (84)

Připraven dle obecného předpisu H reakcí 3,8-dibrom-1,10-fenanthrolinu **62** (58 mg, 0.17 mmol), směsi polohových izomerů komplexu **75** (0.3 g, 0.43 mmol) a Pd(PPh₃)₄ (50 mg, 0.043 mmol) ve směsi toluenu (20 mL, suchý) a Na₂CO₃ (10 mL, 2M) zahříváním při 100 °C po dobu 50 h. Takto bylo po chromatografii na SiO₂ (80 g) v mobilní fázi CHCl₃ získáno 208 mg žluté látky ve výtěžku 93 %.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm 1.33 a 1.35 (s, 18H, *terc*-Bu), 4.69 (s, 10H, Cp), 7.21-7.32 (m, 12H), 7.33-7.43 (m, 4H), 7.44-7.66 (m, 20H), 7.89 (s, 2H), 8.44 (s, 2H), 9.50 (s, 2H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃) δ ppm: 31.01 (CH₃), 45.93 (C), 73.82, 73.92, 74.00, 74.06, 74.10, 75.50, 75.60 (vše Cb), 83.27 (Cp), 126.39, 126.50, 126.94, 126.97, 127.12, 127.98, 128.02, 128.06, 128.22, 128.52, 128.57, 128.86, 129.19, 129.49, 130.20, 130.38, 132.81, 132.87, 134.82, 134.95, 135.39, 135.87, 135.94, 136.86, 136.90, 137.22, 137.26, 137.31, 144.82, 149.15. APCI(+) HRMS pro C₈₆H₇₁Co₂N₂S₂ (MH⁺, 1312.3644) bylo nalezeno *m/z* 1312.3628.

2-(Trimethylsilyl)ethyl-4-jodbenzoát (86)

Ve 100 mL Schlenkově baňce byla pod přetlakem Ar rozpuštěna *p*-jodbenzoová kyselina (5 g, 20.2 mmol) v suchém DCM (40 mL), dále byl přidán oxalylchlorid (7.7 g, 60.6 mmol) a poté bylo pomalu přikapáno cca 5 kapek suchého DMF. Reakční směs byla ponechána míchat přes noc, poté byl DCM a přebytek oxalylchloridu oddestilován na RVO a zbytky DMF na vysokém vakuu (60 °C, 2 mbar). Takto získaný světle hnědý *p*-jodbenzoylchlorid byl rozpuštěn v suchém DCM (30 mL) do kterého byl posléze přilít 2-trimethylsilylethanol (3.0 g, 25.3 mmol) a reakční směs ochlazena v ledové lázni na -5 °C. Do tohoto roztoku byl pomalu přikapán během 20 min suchý pyridin (2.4 g, 30.3 mmol). Reakce byla ponechána míchat přes noc, v průběhu bylo pozorováno vylučování pyridinium-chloridu. Poté byl DCM odestilován na RVO, do vzniklé suspenze byl přilít Et₂O (100 mL) a bílá sraženina pyridinium-chloridu byla následně odfiltrována a promyta Et₂O (3 × 20 mL). Organické fáze byly dále postupně extrahovány HCl (2 × 40 mL, 2M), vodou (2 × 40 mL), solankou (2 × 40 mL), dosušeny MgSO₄ a po odpaření na RVO byl získán hnědý olej, který byl dále flash chromatografován na SiO₂ (20 g) s elucí EtOAc:Hexan = 1:5. Takto bylo po odpaření získáno 6.9 g čirého oleje, který při ochlazení na cca 5 °C krystalizuje na bezbarvou látku ve výtěžku 98 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0.05 (s, 9H, TMS), 1.10 (m, 2H), 4.38 (m, 2H), 7.71 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.76 (d, J = 7.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: -1.23 (TMS),

17.62 (CH₂TMS), 63.70 (CH₂), 100.63 (C), 130.37 (C), 131.15 (CH), 137.85 (CH), 166.38 (CO); IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3073 (w, ν (=CH, Phe, 20a), 3037 (w, ν (=CH, Phe, 20b), 2956 (s, ν_{as} (CH₃, CH₂, TMSE)), 2900 (m, ν_s (CH₃, TMSE)), 1722(vs, ν (C=O)), 1588 (s, ν (Phe, 8a)), 1568 (w, ν (Phe, 8b)), 1481 (m, ν (Phe, 19a)), 1470 a 1454 (w, β_s (CH₂, TMSE)), 1415 (w, δ_{as} (CH₃, TMSE)), 1393 (s, ν (Phe, 19b)), 1379 a 1360 (m, γ_s (CH₂, TMSE)), 1306 (m, ν (Phe, 3)), 1276 (vs, ν_{as} (COCC)), 1268 (vs, ν (Phe, 14)), 1252 (vs, δ_s (CH₃)), 1218 (w, ν (Phe, 13)), 1176 (s, ν (Phe, 9a)), 1113 (vs, ν (Phe, 18b)), 1100 (vs), 1083 (m, ν (Phe)), 1009 (s, ν (Phe)), 947 a 935 (m, TMSE), 863 a 841 (vs, ν (CH₃, TMSE)), 695 (m, ν_{as} (SiC₄)), 683 (m, ν (Phe, 4)), 627 (w, ν (Phe, 6b)); EI MS m/z (%) 347.0 (3), 305.9 (12), 304.9 (100), 260.9 (76), 230.9 (92), 202.9 (33), 76.0 (24), 74.0 (43). EI HRMS pro C₁₂H₁₆IO₂Si (346.9964) bylo nalezeno m/z 364.9957. Pro C₁₂H₁₇IO₂Si (348.25) bylo vypočteno 41.39 % C, 4.92 % H a nalezeno 41.46 % C a 4.98 % H.

2-(Trimethylsilyl)ethyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)benzoát (87)

V 250 mL Schlenkově baňce pod přetlakem Ar byl rozpuštěn 2-(trimethylsilyl)ethyl-4-jodbenzoát **86** (4 g, 11.5 mmol), PdCl₂(PPh₃)₄ (81 mg, 0.115 mmol) a CuI (44 mg, 0.23 mmol) v suchém Et₃N (100 mL), do tohoto roztoku byl za intenzivního míchání a chlazení v ledové lázni přikapán trimethylsilylacetylen (1.8 mL, 12.6 mmol). Po několika minutách byla pozorována iniciace exotermní reakce, indikovaná vylučováním světla hnědé sraženiny triethylammonium-jodidu. Tato hnědá suspenze byla ponechána míchat 20 h při l.t.. Sraženina byla následně přefiltrována přes křemelinu a promyta Et₂O (3 × 30 mL). Po oddestilování rozpouštědel na RVO byl získán surový hnědý produkt, který byl flash chromatografován na SiO₂ (20 g, v mobilní fázi Hex:Et₂O = 20:1, R_f (produktu, 10:1) = 0.55). Tím bylo po odpaření na RVO získáno 3.6 g světle žluté látky ve výtěžku 98 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 0.05 (s, 9H, TMS), 0.24 (s, 9H, TMS), 1.08 (t, J = 8.4 Hz, 2H), 4.37 (t, J = 8.4 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.92 (d, J = 8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: -1.46 (TMS), -0.29 (TMS), 16.82 (CH₂), 63.04 (CH₂), 97.65 (C), 104.04 (C), 126.67 (C), 129.22, 129.94 (C), 131.89, 165.05 (CO); IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 2958 (s, ν_{as} (CH₃, CH₂, TMSE)), 2900 (m, ν_s (CH₃, TMSE)), 2160 (m, ν (C≡C)), 1721 (vs, ν (C=O)), 1606 (m, ν (Phe, 8a)), 1562 (w, ν (Phe, 8b)), 1505 (w, ν (Phe, 19a)), 1469 a 1454 (w, β_s (CH₂, TMSE)), 1422 (w, ν (Phe, 19b)), 1406 (m, δ_{as} (CH₃, TMSE)), 1379 (m, γ_s (CH₂, TMSE)), 1307 (m, ν (Phe, 14)), 1286 (s, ν (Phe, 3)), 1271 (vs, ν_{as} (COCC)), 1241 (s, ν (Phe, 13)), 1252 (vs, δ_s (CH₃), TMS), 1218 (m, ν (Phe, 7a)), 1174 (s, ν (Phe, 9a)), 1115 (s, ν (Phe, 18b)), 1104 a 1095

(s, TMSE), 1062 a 1040 (m, TMSE), 1019 (m, $\nu(\text{Phe})$, 18a), 947 a 936 (m, TMSE), 866, 861 a 845 (vs, $r(\text{CH}_3)$, TMSE), 696 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_4)$), 642 (w, $\nu(\text{Phe})$, 6b), 536 (w, $\nu(\text{Phe})$, 16b)); EI MS m/z (%) 318.1 (2), 276.1 (43), 275.1 (100), 231.1 (21), 203.1 (19), 201.1 (58), 158.1 (30), 143.0 (11), 73.0 (42). EI HRMS pro $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$ (318.1471) bylo nalezeno m/z 318.1476.

2-(Trimethylsilyl)ethyl-4-ethynylbenzoát (88)

Ve 100 mL Schlenkově baňce pod přetlakem Ar byl rozpuštěn 2-(trimethylsilyl)ethyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)benzoát **87** (3.5 g, 11 mmol) ve směsi MeOH (30 mL, bezvodý) a DCM (15 mL, bezvodý). Následně byl přidán K_2CO_3 (84 mg, 0.6 mmol, bezvodý), tato suspenze byla ponechána míchat při l.t. 2 h, poté byl K_2CO_3 odfiltrován, promyt DCM (20 mL) a rozpouštědla byla oddestilována na RVO (teplota vodní lázně byla 25 °C). Získaný surový produkt byl rozpuštěn v DCM (100 mL) a extrahován postupně roztokem NaHCO_3 (2 \times 40 mL, 5 %), vodou (50 mL), solankou (50 mL) a dosušen MgSO_4 . Po oddestilování rozpouštědel na RVO byl získán hnědý olej, který byl dále dočistěn chromatografií na SiO_2 (90 g, v mobilní fázi Hexan: Et_2O = 10:1, R_f (produktu) = 0.53). Takto bylo připraveno 2.2 g produktu ve formě světle žlutého oleje ve výtěžku 81 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.08 (s, 9H, TMS), 1.13 (t, J = 8.4 Hz, 2H), 3.22 (s, 1H), 4.42 (t, J = 8.4 Hz, 2H), 7.55 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.99 (d, J = 8.4 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: -1.46 (TMS), 17.38 (CH_2), 63.49 (CH_2), 79.90 (C), 82.83 (C), 126.51 (C), 129.35, 130.64 (C), 132.02, 166.05 (CO); IR (CCl_4) ν cm^{-1} 3314 a 3303 (m, $\nu(\equiv\text{CH})$), 2956 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, TMSE), 2900 (w, $\nu_s(\text{CH}_3)$, TMSE), 2111 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1721 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$), 1608 (w, $\nu(\text{Phe})$, 8a), 1563 (vw, $\nu(\text{Phe})$, 8b), 1504 (vw, $\nu(\text{Phe})$, 19a), 1469 a 1453 (vw, $\beta_s(\text{CH}_2)$, TMSE), 1425 (vw, $\nu(\text{Phe})$, 19b), 1405 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, TMSE), 1379 (w, $\gamma_s(\text{CH}_2)$, TMSE), 1307 (w, $\nu(\text{Phe})$, 14), 1286 (m, $\nu(\text{Phe})$, 3), 1272 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{COCC})$), 1241 (m, $\nu(\text{Phe})$, 13), 1252 (m, $\delta_s(\text{CH}_3)$, TMS), 1218 (vw, $\nu(\text{Phe})$, 7a), 1174 (m, $\nu(\text{Phe})$, 9a), 1114 (m, $\nu(\text{Phe})$, 18b), 1104 a 1095 (s, TMSE), 1063 a 1041 (w, TMSE), 1019 (w, $\nu(\text{Phe})$, 18a), 947 a 936 (w, TMSE), 859 a 840 (s, $r(\text{CH}_3)$, TMSE), 696 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_4)$), 642 (w, $\nu(\text{Phe})$, 6b), 652 (w, $\beta(\equiv\text{C}-\text{H})$), 623 (w, $\gamma(\equiv\text{C}-\text{H})$), 531 (vw, $\nu(\text{Phe})$, 16b)); EI MS m/z (%) 246 (3.7), 295 (5.9), 218 (4.6), 205 (5.0), 204 (17.4), 203 (100), 160 (8.3), 159 (53.0), 146 (6.4), 130 (8.5), 129 (86.7), 102 (9.8), 101 (64.6), 85 (11.9), 75 (26.7), 74 (12.1), 73 (73.9), 72 (3.7), 59 (11.9), 58 (5.7), 51 (8.5), 45 (17.1), 44 (4.8), 43 (8.6). HR EI-MS pro $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ (246.1076) bylo nalezeno m/z 246.1079.

Bis(2-(trimethylsilyl)ethyl)-4,4'-(ethyn-1,2-diyl)dibenzoát (89)

Ve 150 mL Schlenkově baňce pod přetlakem Ar byl rozpuštěn 2-(trimethylsilyl)ethyl-4-jodbenzoát **86** (2.61 g, 7.5 mmol), PdCl₂(PPh₃)₄ (57 mg, 81 μmol) a CuI (31 mg, 162 μmol) v suchém Et₃N (60 mL), do tohoto roztoku byl za intenzivního míchání přikapán 2-(trimethylsilyl)ethyl-4-ethynylbenzoát **88** (1.85 g, 7.5 mmol). Po několika minutách byla pozorována iniciace exotermní reakce, indikovaná pomalým vylučováním světle hnědé sraženiny triethylammonium-jodidu a produktu. Tato světle hnědá suspenze byla ponechána míchat 16 h při l.t.. Sraženina byla následně odfiltrována a promyta Et₂O (3 × 50 mL). Vyloučená bílá sraženina byla rozpuštěna v DCM a flash chromatografována na SiO₂ (25 g, v mobilní fázi DCM). Tím bylo po odpaření na RVO získáno 3.15 g bílé látky ve výtěžku 90 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0.09 (s, 16H, TMS), 1.15 (t, J = 8.4 Hz, 4H), 4.43 (t, J = 8.4 Hz, 4H), 7.60 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 8.03 (d, J = 8.4 Hz, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: -1.45 (TMS), 17.41 (CH₂), 63.51 (CH₂), 91.31 (C), 127.17 (C), 129.48, 130.44 (C), 131.59, 166.12 (CO); IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 2956 a 2927 (m, ν_{as}(CH₃, CH₂, TMSE)), 2900 (w, ν_s(CH₃, TMSE)), 2856 (w, ν_s(CH₂, TMSE)), 1719 (vs, ν(C=O)), 1609 (w, ν(Phe, 8a)), 1562 (w, ν(Phe, 8b)), 1516 (w, ν(Phe, 19a)), 1468 a 1454 (w, β_s(CH₂, TMSE)), 1425 (vw, ν(Phe, 19b)), 1406 (m, δ_{as}(CH₃, TMSE)), 1379 (w, γ_s(CH₂, TMSE)), 1307 (m, ν(Phe, 14)), 1284 (s, ν(Phe, 3)), 1270 (vs, ν_{as}(COCC)), 1240 (m, ν(Phe, 13)), 1252 (s, δ_s(CH₃), TMS), 1218 (w, ν(Phe, 7a)), 1175 (s, ν(Phe, 9a)), 1114 (s, ν(Phe, 18b)), 1104 a 1095 (s, TMSE), 1062 a 1041 (w, TMSE), 1018 (m, ν(Phe, 18a)), 947 a 936 (m, TMSE), 859 a 839 (s, r(CH₃, TMSE)), 695 (m, ν_{as}(SiC₄)), 641 (vw, ν(Phe, 6b)), 544 a 516 (vw, ν(Phe, 16b)); EI MS *m/z* (%) 466.2 (4), 424.1 (12), 423.1 (71), 396.1 (20), 395.1 (100), 351.1 (16), 323.1 (13), 321.1 (27), 204.1 (22), 176.1 (16), 73.0 (41). EI HRMS pro C₂₆H₃₄O₄Si₂ (466.1996) bylo nalezeno *m/z* 466.1992. Pro C₂₆H₃₄O₄Si₂ (466.20) bylo vypočteno 66.91 % C, 7.34 % H a nalezeno 67.04 % C a 7.40 % H.

Komplex (90)

Ve 200 mL Schlenkově baňce byl rozpuštěn tolanový derivát **89** (2 g, 4.3 mmol) v suchém *o*-xylynu (60 mL) pod Ar. Dále bylo vyměněno vakuum za Ar (3 ×) a následně přidán CoCp(CO)₂ (0.4 g, 2.3 mmol). Baňka byla poté zabalena do alobalu a ponechána míchat při 150 °C po dobu 22 h, reakce byla sledována na TLC. Xylen byl oddestilován a surový

produkt rozpuštěn ve směsi Hex:DCM = 1:1 a vakuově přefiltrován přes SiO₂ (20 g), eluován Hex:DCM = 1:1 (200 mL) a poté Et₂O (200 mL). Po oddestilování rozpouštědel na RVO, byl surový produkt chromatografován na SiO₂ (120 g) v gradientu mobilní fáze Hex:DCM = 3-1:1. Takto bylo získáno 1.47 g žlutého produktu ve výtěžku 65 %. Dále byl izolován vedlejší produkt jako cyklopentadionový derivát (560 mg, červená látka) ve výtěžku 25 %.

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 0.09 (s, 36H, TMS), 1.12 (t, J = 8.4 Hz, 8H), 4.40 (t, J = 8.4 Hz, 8H), 4.66 (s, 5H), 7.47 (d, J = 8.4 Hz, 8H), 7.87 (d, J = 8.8 Hz, 8H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: -1.52 (TMS), 17.56 (CH₂), 63.48 (CH₂), 75.11 (Cb), 83.91 (Cp), 128.84, 129.05 (C), 129.47, 141.19 (C), 166.60 (CO); IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3090 (w, ν(=CH, Cp)), 2956 (m, ν_a(CH₃, CH₂, TMSE)), 2899 (w, ν_s(CH₃, TMSE)), 1717 (s, ν(C=O)), 1605 (m, ν(Phe, 8a)), 1564 (w, ν(Phe, 8b)), 1552 (vw, ν(Cb)), 1512 (w, ν(Phe, 19a)), 1469 a 1453 (w, β_s(CH₂, TMSE)), 1417 (w, ν(Phe, Cb, 19b)), 1408 (w, δ_{as}(CH₃, TMSE)), 1379 (w, γ_s(CH₂, TMSE)), 1309 (w, ν(Phe,14)), 1287 (m, ν(Phe, 3)), 1271 (vs, ν_{as}(COCC)), 1252 (s, δ_s(CH₃)), 1218 (w, ν(Phe, 7a)), 1177 (m, ν(Phe, 9a)), 1111 (s, ν(Phe, Cp, 18b)), 1100 (m), 1087 (m), 1061 (w), 1040 (w), 1018 (w, ν(Phe), 18a), 1007 (w, β(=CH, Cp)), 947 (w), 936 (m), 862 a 840 (s, r(CH₃, TMSE)), 698 (w, ν_{as}(SiC₄)), 643 (vw, ν(Phe,6b)), 505 (vw, δ(Cp)); APCI(+) MS *m/z* (%) 948.0 (14), 947.0 (34), 946.0 (57), 945.2 (100). APCI(+) HRMS pro C₅₇H₇₃O₈CoSi₄ (1056.3709) bylo nalezeno *m/z* 1056.3701. Pro C₅₇H₇₃CoO₈Si₄ (1057.46) bylo vypočteno 64.74 % C, 6.96 % H a nalezeno 64.79 % C, 6.94 % H.

Komplex (91)

V suché Schlenkově baňce (50 mL) byl pod argonem rozpuštěn komplex **90** (100 mg, 95 μmol) v suchém DCE (20 mL), poté byl přidán 2,6-di-*terc*-butyl-4-methylpyridin (110 mg, 536 μmol) a přisypán Hg(OCOFCF₃)₂ (213 mg, 500 μmol). Reakční směs byla míchána při 70 °C po dobu 18 h. Průběh reakce byl sledován na TLC (do vymizení výchozí látky). Rozpouštědla byla poté odpařena na RVO a surový produkt následně extrahován s Et₂O (5 mL), vodou (20 mL) a pentanem (100 mL). Produkt byl odfiltrován a promyt vodou (10 mL) a pentanem (2 × 20 mL), následně rozpuštěn v Et₂O a přesrážen pentanem. Produkt byl odfiltrován a opět promyt pentanem (20 mL). Takto bylo po dosušení (80 °C, 10⁻² mbar) získáno 184 mg žluté látky ve výtěžku 74 %.

¹H NMR (500 MHz, *d*₈-THF) δ ppm: 0.10 (s, 36H, TMS), 1.12 (t, J = 10 Hz, 8H), 4.40 (t, J = 10 Hz, 8H), 7.65-8.10 (bm, 8H); ¹³C NMR (125 MHz, *d*₈-THF) δ ppm: -1.45, 0.82 (TMS), 18.12, 19.98 (CH₂), 62.90, 63.48 (CH₂), 75.72 (b, Cb), 129.65 (CH), 130.49 (CH), 130.72

(CH), 130.97 (CH), 141.31 (C), 166.13 (CO); ^{19}F NMR (125 MHz, d_8 -THF) δ ppm: -72.8 (CF₃); IR (KBr) ν cm⁻¹ 2956 (w, ν_{as} (CH₃, CH₂), TMSE), 2898 (w, ν_{s} (CH₃), TMSE), 2830 (vw, ν_{s} (CH₂), TMSE), 1720 a 1698 (s, ν (C=O), TMSE), 1680 (vs) a 1645 (m, ν_{as} (CF₃COO)), 1607 (m, ν (CC), Phe, 8a)), 1563 (w, ν (CC), Phe, 8b, Cb), 1513 (vw, ν (CC), Phe, 19a), 1453 (vw, ν_{s} (CF₃COO)), 1407 (w, δ_{as} (CH₃), TMSE, ν (CC), Phe, 19b), 1381 (w, γ_{s} (CH₂), TMSE), 1312 (w, ν (CC), Phe, 14), 1275 (s, ν_{as} (COCC), TMSE), 1253 (m, δ_{s} (CH₃), TMSE), 1204 (s) a 1186 (vs, ν_{s} (CF₃)), 1155 (s) a 1128 (m, ν_{as} (CF₃)), 1087, 1063 a 1039 (w, TMSE), 1017 (w, ν (CC), Phe, 18a), 946 (w), 932 (w), 855 a 838 (m, ν (CH₃)), TMSE), 803 (w, β_{s} (CF₃COO)), 788 (w, ν (CC), Phe, 1), 723 (m, δ_{s} (CF₃)), 694 (w, ν_{as} (SiC₄)), 609 (w, δ (F-CF₂)), 523 (w, δ_{as} (CF₃)); Pro C₆₇H₆₈CoF₁₅Hg₅O₁₈Si₄ (2620.45) bylo vypočteno 30.71 % C, 2.62 % H a nalezeno 31.27 % C, 2.38 % H.

Komplex (97)

Ve 150 mL Schlenkově baňce byl rozpuštěn tolanový derivát dimethyl-4,4'-(ethyn-1,2-diyl)dibenzoát **96** (1 g, 3.4 mmol) v suchém *o*-xylenu (50 mL) pod Ar. Dále bylo vyměněno vakuum za Ar (3 ×) a následně přidán CoCpMe₅(CO)₂ **94** (0.43 g, 1.7 mmol). Baňka byla poté zabalena do alobalu a ponechána míchat při 140 °C po dobu 18 h, průběh reakce byl sledován na TLC. Poté byl xylen oddestilován, surový produkt rozpuštěn v chloroformu a chromatografován na SiO₂ (30 g). Po oddestilování rozpouštědel na RVO, byl surový produkt chromatografován na SiO₂ (60 g) v mobilní fázi chloroformu. Takto bylo získáno 890 mg žlutého produktu ve výtěžku 67 %. Dále byl izolován produkt [2+2+2] cykloadice 230 mg (bílá látka) ve výtěžku 23 %.

^1H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 1.39 (s, 15H, CH₃), 3.88 (s, 12H, CH₃), 7.30 (d, J = 8.8 Hz, 8H), 7.89 (d, J = 8.4 Hz, 8H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 8.82 (CH₃), 52.25 (CH₃), 72.88 (Cb), 90.22 (Cp), 127.75 (C), 128.37, 129.50, 141.41 (C), 167.13 (CO); IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 2968 a 2952 (vw, ν_{a} (CH₃)), 2907 a 2856 (vw, ν_{s} (CH₃)), 1727 (vs, ν (C=O)), 1604 (m, ν (Phe, 8a)), 1563 (vw, ν (Phe, 8b)), 1553 (vw, ν (Cb)), 1512 (vw, ν (Phe, 18a)), 1480 a 1418 (vw, ν (CC, CpMe)), 1459 (vw, δ_{as} (CH₃, CpMe)), 1436 (m, δ_{as} (CH₃, COOMe)), 1407 (vw, ν (Phe, 19b)), 1381 (vw, δ_{s} (CH₃, CpMe)), 1311 (w, ν (Phe, 14)), 1276 (vs, ν_{as} (COC)), 1261 (m, ν (Phe, 13)), 1179 (w, ν (Phe, 9a)), 1114 (m, ν_{s} (COC)), 1105 (m, CpMe), 1018 (m, ν (Phe)), 862 (w, ν (Phe, 10a)), 822 (w, ν (Phe, 17b)), 705 (w, ν (Phe, 4)); APCI(+) MS m/z (%) 782.8 (44), 751.3 (100). APCI(+) HRMS pro C₄₆H₄₄CoO₈ (MH⁺, 783.2363) bylo nalezeno

m/z 783.2361. Pro $C_{46}H_{43}CoO_8$ (782.76) bylo vypočteno 70.58 % C, 5.54 % H a nalezeno 70.64 % C, 5.52 % H.

Komplex (99)

Komplex **97** (200 mg, 256 μ mol) byl rozpuštěn ve směsi MeOH (50 mL) a THF (50 mL), poté byla přilita voda (5 mL) a přisypán LiOH.H₂O (200 mg, 4.76 mmol). Reakční směs byla refluxována 4 h. Reakce byla sledována na TLC (do vymizení výchozí látky). Rozpouštědla byla poté odpařena na RVO a vodný roztok byl následně okyselen roztokem HCl (10 %). Vzniklá sraženina byla odfiltrována, promyta H₂O (2 \times 40 mL). Surový produkt byl rekrystalizován z vodného EtOH (50 %), čímž po dosušení (80 °C, 10⁻² mbar) bylo získáno 153 mg žluté látky ve výtěžku 82 %.

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 1.36 (s, 15H, CH₃), 7.27 (d, *J* = 8.8 Hz, 8H), 7.89 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H), 12.91 (s, 4H, COOH); ¹³C NMR (100 MHz, *d*₆-DMSO) δ ppm: 8.35 (CH₃), 72.09 (Cb), 89.47 (Cp), 127.70, 127.85 (C), 129.27, 140.12 (C), 167.12 (CO); IR (KBr) ν cm⁻¹ 2976 a 2950 (m, ν_{as} (CH₃)), 2907 a 2860 (m, ν_s (CH₃)), 2663 a 2537 (w, ν (OH)), 1727 (m, monomer) a 1687 (vs, dimer, ν (C=O)), 1602 (vs, ν (CC), Phe, 8a), 1560 (w, ν (CC), Phe, 8b), 1541 (w, ν (CC), Cb), 1516 a 1509 (w, ν (CC), Phe, 19a), 1473 (vw, ν (CC), CpMe), 1457 (vw, δ_{as} (CH₃), CpMe), 1421 a 1278 (m, ν (CO), β (COH), COOH), 1381 (m, δ_s (CH₃), CpMe), 1314 (m, ν (CC), Phe, 14), 1178 (m, ν (CC), Phe, 9a), 1110 (w, CpMe), 1016 (w, ν (CC), Phe, 18a), 809 (vw, ν (CC), Phe, 17b), 775 (w, ν (CC), Phe, 1), 704 (vw, ν (CC), Phe, 4); ESI(-) MS m/z (%) 726.1 (27), 725.1 (54), 593.1 (41), 592.1 (100), 549.2 (33), 548.2 (89). ESI(-) HRMS pro $C_{42}H_{34}CoO_8$ (M-H, 725.1591) bylo nalezeno m/z 725.1588. Pro $C_{42}H_{35}CoO_8$ (726.66) bylo vypočteno 69.42 % C, 4.85 % H a nalezeno 69.87 % C, 4.64 % H.

6. Závěr

Tato disertační práce se zabývá problematikou přípravy molekulárních modulů a to molekulových vodičů, izolátorů, diod, senzorů a samoskladných prvků, které mohou nalézt uplatnění v molekulové elektronice.

V první části práce (kapitola 4.1) byla vypracována metodika přípravy „molekulových vodičů“, založených na oligomerech pyridinových solí. Využitá strategie vychází z elegantního prodlužování pyridinového řetězce o jednu nebo dvě jednotky pomocí reakce koncové amino skupiny s monofunkční pyrylium-pyridinovou jednotkou **4** nebo **6**. Takto byly připraveny série pyridinových oligomerů **2[n]** a **3[n]** (kde $n=1-5$) přesně definované délky bez nutnosti složité separace směsi oligomerů. Mimo takto připravené oligomery zakončené amino nebo acetamino skupinou, byla připravena i řada substituovaných monomerů zakončených různými funkčními skupinami **0[1]**, **1[1]**, **4[1]** a **5-9[1]**, které pak sloužily k připojování k dalším funkčním prvkům pomocí Suzukiho couplingu (**5[1]** a **8[1]**), a nebo k dalším elektrochemickým studiím vlivu koncových skupin nebo různé substituce na oxidačně redukční vlastnosti pyridinových jednotek (**0,1,4,6,7,8,9[1]**).

V další části práce (kapitola 4.2) byl vypracován vhodný postup pro přípravu pyridinových oligomerů zakončených alkylsulfanylovými skupinami **10-12[n]** nebo také acetylsulfanylovou skupinou **13[n]**. Příprava jednotlivých oligomerů vycházela z různých substituovaných pyryliových solí **14-17**, které byly zreagovány s amino skupinou na obou koncích již dříve připravených pyridinových oligomerů **2[n]**. Tyto sloučeniny dále slouží ke studiu vodivosti těmito konjugovanými oligomery v závislosti na délce řetězce a to po předchozím zakotvení mezi kovové elektrody.

Následující část (kapitola 4.3) se zabývá přípravou „molekulových izolátorů“ založených na rigidních bicyklo[2.2.2]oktanových (**20,21**), 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranových (**25-27**) a 1,10-dikarba-*kloso*-dekaboranových (**31,32**) jednotkách zakončených na obou koncích 4-jod nebo 4-bromfenylem. V případě *p*-dikarba-*kloso*-karboranových jednotek byly připraveny jak jejich monomery, tak i dimery a to pro další studium elektronového přenosu molekulovými izolátory.

Další část (kapitola 4.4) pojednává o přípravě série pěti „molekulových diod“ **57-61**, ve kterých je akceptorní část, tvořená pyridinovým oligomerem a donorní část, tvořená (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl)kobaltovým komplexem, vzájemně oddělena sérií „molekulových izolátorů“. Nejprve byl připraven vhodně substituovaný izomer (η^4 -*trans*-tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl)kobaltového komplex **42**, který byl

následně spojen s různými molekulovými izolátory (**20,21,25-27,31,32**), pro další spojení s pyridinovou jednotkou bylo vyzkoušeno několik reakčních cest, z nichž však nejlepší metoda vychází z dalšího Suzukiho couplingu a následné reakce koncové amino skupiny s pyrylium-pyridiniovou jednotkou **4**.

Dále (kapitola 4.5) bylo připraveno několik derivátů čtvercově symetrických (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl)kobaltových komplexů **73-75**, které byly spojeny přes senzoricou část, kterou byla buď 1,10-fenanthrolinová **62** nebo 2,2'-bipyridylová **63** jednotka. Takto byla připravena série molekulárních senzorů **76-84**, z nichž se však podařilo připravit izomerně čisté jen nesubstituované deriváty **76-78**. V případě zbylých sérií látek **79-84**, funkcionalizovaných alkylsulfanyly, se i přes velké úsilí nepodařilo jednotlivé směsi polohových izomerů separovat.

V poslední části (kapitola 4.6) je pojednáváno o přípravě samoskladných derivátů čtvercově symetrických komplexů (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl)kobaltových komplexů **91, 97, 99**, a dále tu jsou diskutovány možnosti substituce cyklopentadienylového kruhu.

V samostatné části jsou pak diskutovány fyzikálně chemické vlastnosti některých připravených látek. Detailně však byly zatím prostudovány jen některé pyridinové oligomery a to pomocí řady spektroskopických (pulzní radiolýzy, UV, NIR, EPS) a elektrochemických metod. Dle dosavadních výsledků měření se ukazuje, že tyto pyridiniové oligomery jsou vhodné jako elektronakceptorní molekulové vodiče, což je v souladu s naším původním očekáváním. Veškeré další připravené deriváty však zatím čekají na spolupracujících pracovištích (Boulder, Brookhaven) na změření a detailnější studium jejich vlastností.

Celkově bylo připraveno 121 nových sloučenin v několika sériích, z nichž byla většina plně charakterizována, a jejich struktura byla prokázána hlavně kombinací NMR, hmotnostní a infračervené spektroskopie a elementární analýzou. Některé výsledky již byly publikovány.^{460,459,489,490,491}

7. Seznam zkratek a použitých symbolů

A	anion
Ac	acetyl
Ac ₂ O	anhydrid kyseliny octové
AFM	Atomic Force Microscopy (<i>angl.</i>)
All	allyl
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization (<i>angl.</i>)
Ar	aryl
ATR	Attenuated Total Reflection (<i>angl.</i>)
b	rozšířený pás v IR a NMR spektru
BCO	bicyklo[2.2.2]oktan
bipy	2,2'-bipyridyl
bispyrylium	Sloučenina 2 obecného vzorce uvedeného na str. 41
BNCT	Boronová neutronová záchytná terapie
Bpin	pinakol-boronát
B ₂ pin ₂	bis(pinakolát)diboron
B3LYP/6-31G(d)	výměnnýfunkcionál hustoty
Cb, cbd	cyklobutadienyl
CB	karboran
CMOS	Complementary Metal-Oxide Semiconductor (<i>angl.</i>)
CoCp(CO) ₂	η ⁵ -cyklopentadienylkobaltdikarbonyl
COD	cyklookta-1,5-dien
COT	cyklookta-1,3,5-trien
Cyklofán	cyclophane (<i>angl.</i>)
dba	dibenzylidenaceton
DCE	1,2-dichlorethan
DCM	dichlormethan
DFT	Density Functional Theory (<i>angl.</i>)
D-I-A	Donor-Izolátor-Akceptor
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
Dppf	1,1'-bis(difenylfosfino)ferocen

DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (<i>angl.</i>)
DTBMP	2,6-di- <i>terc</i> -butyl-4-methylpyridin
EI	electron impact (<i>angl.</i>)
ESI	electrospray ionisation (<i>angl.</i>)
EPR (ESR)	Electron Paramagnetic Resonance (<i>angl.</i>)
Et	ethyl
Et ₂ O	diethylether
FAB	Fast Atom Bombardment (<i>angl.</i>)
GPC	Gelová Permeační Chromatografie
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation (<i>angl.</i>)
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence (<i>angl.</i>)
HRMS	Hmotová spektroskopie s vysokým rozlišením
Hünigova baza	diisopropylethylamin
INDO/S	Intermediate Neglect of Differential Overlap/Screened Approximation (<i>angl.</i>)
Iony	lineární kationtové polyelektrolyty obsahující kvarterní dusík v hlavním řetězci
L	ligand
LAH	tetrahydridohlinitan lithný
LB	Langmuir-Blodgett
LC	kapalný krystal
LC-MS	kapalinová chromatografie-hmotnostní spektroskopie
LDA	lithiumdiisopropylamid
LED	Light-emitting diode (<i>angl.</i>)
l.t.	laboratorní teplota
m	středně intenzivní pás (v IR spektru)
M	kov
MCBJ	Mechanical Controllable Break Junction (<i>angl.</i>)
Me	methyl
NBS	<i>N</i> -bromsukcinimid
NIR	blízká infračervená oblast
OLED	Organic light-emitting diode (<i>angl.</i>)
OPE	oligofenylethyleny

PAH	polyaromatický uhlovodík
Ph	fenyl
Phe	fenylen
Phen	1,10-fenanthrolin
pin	pinakol
pip	piperidin
PPh ₃	trifenylfosfin
PPS	poly(pyridiniové soli)
PTC	katalýza fázového přenosu
PTLC	preparativní tenkovrstvá chromatografie
Py	pyridine
Pyrid.	pyridinium
pyrylium-diketon	sloučenina 3 se strukturou uvedenou na str.41
pyrylium-pyridinium	sloučenina 4 nebo 6 se strukturou uvedenou na str.41
Pyryl., py ⁺	pyrylium
R _f	retenční faktor
RVO	rotační vakuová odparka
s	intenzivní pás (v IR spektru)
SAM	Self-Assembled Monolayer (<i>angl.</i>)
STM	Scanning Tunneling Microscope (<i>angl.</i>)
Superfán	Superphane (<i>angl.</i>)
SWCT	Single-Wall Carbon Nanotube (<i>angl.</i>)
TBAF	tetrabutylammonium-fluorid
TBAI	tetrabutylammonium-jodid
TCNQ	7,7',8,8'-tetrakyanochinondimethan
TFA	kyselina trifluoroctová
TGA	termogravimetrická analýza
THF	tetrahydrofuran
TIPS	triisopropylsilyl
TLC	tenkovrstvá chromatografie
TMS	tetramethylsilan, trimethylsilyl
TMSE	trimethylsilylethyl
tolan	difenylacetylen

Tr	trifenylmethyl (trityl)
Ts	tosyl, <i>p</i> -toluensulfonyl
TsOH	<i>p</i> -toluensulfonová kyselina
T.t.	teplota tání
UHV	ultravysoké vakuum
Xantphos	4,5-bis(difenylfosfino)-9,9-dimethylxanthen

8. Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval všem, kdo jakkoli přispěli k vytvoření a dokončení této práce. Je mi ctí, že mohu poděkovat svému školiteli, Doc. RNDr. Václavu Všetečkovi, CSc. a konzultantovi RNDr. Jaroslavu Peckovi za vedení, vytvoření výborných pracovních podmínek a za cenné rady při vypracování této disertační práce. Zejména pak děkuji RNDr. Jaroslavu Peckovi za ochotu, s níž mi předával své odborné zkušenosti, pomáhal mi při řešení vzniklých problémů a za řadu inspirativních diskuzí nejenom z oblasti chemie. Velmi děkuji také Prof. Josefu Michlovi za dlouholetou a velmi přínosnou spolupráci.

Můj velký dík patří Doc. RNDr. Janu Sejbaloovi, CSc. za zasvěcení do tajů NMR spektroskopie, dále pak RNDr. Ivě Tišlerové, PhD. a Ing. Radku Pohlovi, PhD. za pomoc při měření a interpretaci NMR spekter. RNDr. Stanislavu Hilgardovi CSc. a Ing. Pavlu Fiedlerovi za pomoc při měření a interpretaci FTIR spekter. RNDr. Martinu Štíchovi za pomoc při měření hmotnostních spekter. Velký dík též patří analytickým laboratořím ÚOCHB AV ČR za změření elementárních analýz a hmotnostních spekter s vysokým rozlišením.

Dále bych chtěl poděkovat svým spolupracovníkům a kolegům za všestrannou pomoc, cenné rady a za vytvoření příjemného pracovního prostředí. Zejména pak RNDr. Jiřímu Kroutilovi, PhD., RNDr. Tomáši Trtkovi, PhD. a studentům Mgr. Robertu Betíkovi, Mgr. Ivaně Nouzové a Mgr. Michaele Radové. Můj dík také patří kolegům z laboratoří katedry organické chemie PřF UK za všestrannou pomoc, cenné rady, podnětné diskuse a vytvoření příjemného pracovního prostředí, především pak Doc. RNDr. Jindřichovi Jindřichovi, CSc. za spolupráci na projektech, dále Prof. RNDr. Tomáši Trnkovi, CSc., Prof. RNDr. Martinu Kotorovi, CSc. a Prof. RNDr. Miloslavu Černému, DrSc. za podnětné diskuse a odborné konzultace z organické syntézy, paní Mgr. Bohuně Šperlichové za příkladné vedení grantové agendy, dále pak Mgr. Karlu Zelenkovi, PhD. a RNDr. Janu Veselému, PhD. za podnětné diskuse.

Zvlášť významné poděkování patří mé manželce a dětem za nesmírnou dávku tolerance a také za podporu při řešení této práce. V neposlední řadě chci poděkovat rodičům a všem známým, kteří mi byli v průběhu studia na katedře organické chemie nesmírnou oporou.

Tato práce byla podporována grantovými projekty GAČR 203/04/0921, MŠMT 0021620857 a GAUK 417/2004/B-CH/PrF.

9. Literatura

- ¹ Feynman, R. P. In *Miniaturization*; Gilbert, H. D., Ed.; Reinthodt: New York, **1961**, 282.
- ² Moor, G. E. *Electronics* **1965**, 38, 114.
- ³ The International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), San Jose, CA:
<http://www.itrs.net>
- ⁴ *Modular Chemistry*; Michl, J., Ed.; NATO-ASI-Series, Kluwert, Amsterdam **1996**.
- ⁵ Stoddard, J. F. *Chem. Ber.* **1988**, 24, 1203.
- ⁶ Michl, J.; Magnera, T. F. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, 99, 4788.
- ⁷ Timmerman, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2382.
- ⁸ Raymo, F. M.; Stoddard, J. F. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1643.
- ⁹ Lehn J. M. *Supramolecular Chemistry*, VCH Weinheim **1995**.
- ¹⁰ Rowan S. J.; Stoddart J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 898.
- ¹¹ *Electronic Materials*, Wegner, G.; Müllen, K., Eds.; Wiley-VHC: Weinheim, **1998**.
- ¹² Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791.
- ¹³ Roncali, J. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 147.
- ¹⁴ Segura, J. L.; Martín, N. J. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2403.
- ¹⁵ Carroll, R. L.; Gorman, C. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4378.
- ¹⁶ Tour, J. M. *Molecular electronics*, World Scientific Publishing Co., River Edge, NJ **2003**.
- ¹⁷ Troisi, A.; Ratner, M. A. *Small.* **2006**, 2, 172.
- ¹⁸ Weibel, N.; Grunder, S.; Mayor, M. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 2343.
- ¹⁹ Metzger, R. M. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 4364.
- ²⁰ Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, 408, 541.
- ²¹ Heath, J. R.; Ratner, M. A. *Physics Today* **2003**, 43.
- ²² Meindl, J. D.; Chen, Q.; Davis, J. A. *Science* **2001**, 293, 2044.
- ²³ Thompson, S. E.; Parthasarathy, S. *Materialstoday* **2006**, 9, 20.
- ²⁴ Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265.
- ²⁵ Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966.
- ²⁶ Reimers, J. R.; Hall, L. E.; Crossley, M. J.; Hush, N. S. *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 4385.
- ²⁷ Chen, F.; Tao, N. J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 429.
- ²⁸ Moser, C. C.; Keske, J. M.; Warncke, K.; Farid, R. S.; Dutton, P. L. *Nature* **1992**, 355, 796.
- ²⁹ Tombros, N.; Jozsa, C.; Popinciuc, M.; Jonkman, H. T.; van Wees, B. J. *Nature* **2007**, 448, 571.
- ³⁰ *Electron Transfer in Chemistry*; Balzani, V., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2001**.
- ³¹ Nitzan, A.; Ratner, A. *Science* **2003**, 300, 1384.
- ³² Tao, N. J. *Nature Nanotechnology* **2006**, 1, 173.
- ³³ McCreery, R. L.; Bergen, A. J. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4303.

-
- ³⁴ Lindsay, S. M.; Ratner, M. A. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 23.
- ³⁵ Bumm, L. A. *ACS Nano* **2008**, *2*, 403.
- ³⁶ Holmlin, R. E.; Ismagilov, R. F.; Haag, R.; Mujica, V.; Ratner, M. A.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2316.
- ³⁷ Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M. *Science* **1997**, *278*, 252.
- ³⁸ Gonzales, M. T.; Wu, S. M.; Huber, R.; van der Molen, S. J.; Schönenberger, C.; Calame, M. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2238.
- ³⁹ Reichert, J.; Ochs, R.; Beckmann, D.; Weber, H. B.; Mayor, M.; von Lohneyson, H. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 176804.
- ⁴⁰ Chen, J.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M. *Science* **1999**, *286*, 1550.
- ⁴¹ Park, J.; Pasupathy, A. N.; Goldsmith, J. I.; Chang, C.; Yaish, Y.; Petta, J. R.; Rinkoski, M.; Sethna, J. P.; Abruna, H. D.; McEuen, P. L.; Ralph, D. C. *Nature* **2002**, *417*, 722.
- ⁴² Seferos, D. S.; Trammel, S. A.; Bazan, G. C.; Kushmerick, J. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 8821.
- ⁴³ Bumm, L. A.; Arnold, J. J.; Cygan, M. T.; Dunbar, T. D.; Burgin, T. P.; Jones II, L.; Allara, D. L.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. *Science* **1996**, *271*, 1705.
- ⁴⁴ Yazdani, A.; Eigler, D. M.; Lang, N. D. *Science* **1996**, *272*, 1921.
- ⁴⁵ Xu, B. Q.; Tao, N. J. *Science* **2003**, *301*, 1221.
- ⁴⁶ Venkataranam, L.; Klarke, J. E.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Nature* **2006**, *442*, 904.
- ⁴⁷ Li, C.; Pobelov, I.; Wandlowski, T.; Bagrets, A.; Arnold, A.; Evers, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 318.
- ⁴⁸ McCarty, G. S.; Weiss, P. S. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1983.
- ⁴⁹ Cui, X. D.; Primak, A.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. *Science* **2001**, *294*, 571.
- ⁵⁰ Wold, D. J.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5549.
- ⁵¹ Pecchia, A.; Di Carlo, A. *Rep. Prog. Phys.* **2004**, *67*, 1497.
- ⁵² Engelkes, V. B.; Beebe, J. M.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14287.
- ⁵³ McCreery, R. L.; Viswanathan, U.; Kalakodiam, R. P.; Nowak, A. M. *Faraday Discuss.* **2006**, *131*, 33.
- ⁵⁴ Martín, S.; Manrique, D. Z.; García-Suárez, V. M.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Lambert, C. J.; Nichols, R. J. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 125203.
- ⁵⁵ Ke, S. H.; Yang, W. T.; Baraanger, H. U. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3257.
- ⁵⁶ Haiss, W.; van Zalinge, H.; Bethell, D.; Ulstrup, J.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J. *Faraday Discuss.* **2006**, *131*, 253.
- ⁵⁷ Jones, D. R.; Troisi, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14567.

-
- ⁵⁸ Long, D. P.; Lazorcik, J. L.; Moore, M. H.; Ratner, M. A.; Troisi, A.; Tour, J. M.; Shashidhar, R. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 901.
- ⁵⁹ Cao, H.; Jiang, J.; Ma, J.; Luo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6674.
- ⁶⁰ Liu, H. M.; Li, P.; Zhao, J. W.; Yin, X.; Zhang, H. L. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 224704.
- ⁶¹ Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evail, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321.
- ⁶² Huang, Z.; Chen, F.; Bennett, P.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13225.
- ⁶³ Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481.
- ⁶⁴ Love, J. Ch.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- ⁶⁵ Chen, F.; Li, X.; Hihath, J.; Hunag, Z.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15874.
- ⁶⁶ Park, Y. S.; Whalley, A. C.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Hyberntsen, M. S.; Nuckolls, C.; Venkataraman, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15768.
- ⁶⁷ Kiguchi, M.; Miura, S.; Hara, K.; Sawamura, M.; Murakoshi, K. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 213104.
- ⁶⁸ Seminario, J. M.; Zacarias, A. G.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 411.
- ⁶⁹ Xu, B.; Tao, N. *J. Science* **2003**, *301*, 1221.
- ⁷⁰ Visoly-Fisher, I.; Daie, K.; Terazono, Y.; Herrero, C.; Fungo, F.; Otero, L.; Durantini, E.; Silber, J. J.; Sereno, L.; Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Lindsay, S. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 8686.
- ⁷¹ Zhao, Y.; Perez-Segarra, W.; Shi, Q.; Wei, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7328.
- ⁷² Yamada, R.; Kumazawa, H.; Noutoshi, T.; Tanaka, S.; Tada, H. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1237.
- ⁷³ Yin, C.; Hunag, G. C.; Kuo, C. K.; Fu, M. D.; Lu, H. C.; Ke, J. H.; Shih, K. N.; Hunag, Y. L.; Lee, G. H.; Chen, C. H.; Peng, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10090.
- ⁷⁴ Blodgett, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007.
- ⁷⁵ Blodgett, K. B.; Langmuir, I. *Phys. Rev.* **1937**, *51*, 964.
- ⁷⁶ Mann, B.; Kuhn, H. *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 4398.
- ⁷⁷ Zikovsky, J.; Dogel, S. A.; Haider, M. B.; DiLabio, G. A.; Wolkow, R. A. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 12257.
- ⁷⁸ A. Scott, D. B. Janes, C. Risko, M. A. Ratner, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 033508.
- ⁷⁹ Wang, W.; Scott, A.; Gergel-Hackett, N.; Hacker, C. A.; Janes, D. B.; Richter, C. A. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 478.
- ⁸⁰ Anariba, F.; Tiznado, H.; Diers, J. R.; Schmidt, I.; Muresan, A. Z.; Lindsey, J. S.; Zaera, F.; Bocian, D. F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9474.
- ⁸¹ McCreery, R.; Wu, J.; Kalakodimi, R. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2572.
- ⁸² Pitters, J. L.; Dogel, I.; DiLabio, G. A.; Wolkow, R. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2159.
- ⁸³ Guisinger, N. P.; Greene, M. E.; Basu, R.; Baluch, R. S.; Hersam, M. C. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 55.

-
- ⁸⁴ Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 201.
- ⁸⁵ Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Wang, Z.; Wang, F. *ACS. Nano.* **2009**, *3*, 3861.
- ⁸⁶ Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1881.
- ⁸⁷ Vuillaume, D. *C. R. Physique* **2008**, *9*, 78.
- ⁸⁸ Davis, W. B.; Svec, W. A.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R. *Nature* **1998**, *60*, 396.
- ⁸⁹ Tour, J. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537.
- ⁹⁰ Robertson, N.; McGowan, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 96.
- ⁹¹ Kuhn, R. *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 703.
- ⁹² Dembinski, R.; Bartik, B.; Bartik, M.; Jaeger, M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *112*, 810.
- ⁹³ Garcia-Suarez, V. M.; Lambert, C. J. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 455203.
- ⁹⁴ Boldi, A. M.; Anthony, J.; Gramlich, V.; Knobler, C. B.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.; Gross, M.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 779.
- ⁹⁵ Kern, W.; Seibel, M.; Wirth, H. O. *Makromol. Chem.* **1959**, *29*, 164.
- ⁹⁶ Steinkopf, W.; Leistmann, R.; Hofmann, K. H. *Lieb. Ann. Chem.* **1941**, *546*, 180.
- ⁹⁷ Drefahl, G.; Plotner, G. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 907.
- ⁹⁸ Drefahl, G.; Plotner, G. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1274.
- ⁹⁹ Tans, S. J.; Devoret, M. H.; Dai, H.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Geerligs, L. J.; Dekker, C. *Nature* **1998**, *391*, 62.
- ¹⁰⁰ Anderson, H. L. *Chem. Comm.* **1999**, 2323.
- ¹⁰¹ Müllen, K. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *99*, 1863.
- ¹⁰² Martin, R. M.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350.
- ¹⁰³ Inger, E.; Paynter, O. I.; Simmons, D. J.; Whitting, M. C. *J. Chem. Soc. Perkin I.* **1987**, *29*, 2447.
- ¹⁰⁴ Xu, Z.; Moore, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *105*, 1394.
- ¹⁰⁵ Young, J. K.; Nelson, J. C.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10841.
- ¹⁰⁶ Martin, R. E.; Gubler, U.; Boudon, C.; Gramlich, V.; Günter, P.; Gross, M.; Diederich, F. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1505.
- ¹⁰⁷ Altmann, M.; Enkelmann, V.; Beer, F.; Bunz, U. H. F. *Organometallics* **1996**, *15*, 394.
- ¹⁰⁸ Mayor, M.; von Hänisch, C.; Weber, H. B.; Reichert, J.; Beckmann, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1183.
- ¹⁰⁹ Uno, M.; Dixneuf, P. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1714.
- ¹¹⁰ Mayor, M.; Lehn, J. -M.; Fromm, K. M.; Fenske, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2370.
- ¹¹¹ Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- ¹¹² Metzger, R. M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3803.
- ¹¹³ Martin, A. S.; Sables, J. R.; Ashwell, G. J. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 218.

-
- ¹¹⁴ Chabinye, M. L.; Chen, X. X.; Holmlin, R. E.; Jacobs, H.; Skulason, H.; Frisbie, C. D.; Mujica, V.; Ratner, M. A.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11730.
- ¹¹⁵ Elbing, M.; Ochs, R.; Fischer, M.; von Hänisch, C.; Weigend, F.; Evers, F.; Weber, H. B.; Mayor, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 8815.
- ¹¹⁶ Diéz-Pérez, I.; Hihath, J.; Lee, Y.; Yu, L.; Adamska, L.; Kozhushner, M. A.; Oleynik, I. I.; Tao, N. *Nature Chem.* **2009**, *1*, 635.
- ¹¹⁷ Metzger, R. M.; Xu, T.; Peterson, I. R. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7280.
- ¹¹⁸ Metzger, R. M.; Chen, B.; Hopfner, U.; Lakshmikantham, M. V.; Vuillaume, D.; kaeai, T.; Wu, X. L.; Tachibana, H.; Hughes, T. V.; Sakurai, H.; Baldwin, J. W.; Hosch, C.; Cava, M. P.; Brehmer, L.; Ashwell, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10455.
- ¹¹⁹ Xu, R.; Peterson, I. R.; Lakshmikantham, M. V.; Metzger, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1749.
- ¹²⁰ Ashwell, G. J.; Hamilton, R.; High, L. R. H. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1501.
- ¹²¹ Ashwell, G. J.; Tyrrell, W. D.; Whittam, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7102.
- ¹²² Yiang, P.; Morales, G. M.; You, W.; Yu, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4471.
- ¹²³ Ho, G.; Heath, J. R.; Kondratenko, M.; Perepichka, D. F.; Arseneault, K.; Pézolet, M.; Bryce, M. R. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2914.
- ¹²⁴ Geddes, N. J.; Sambles, J. R.; Jarvis, D. J.; Parker, W. G. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 1916.
- ¹²⁵ Metzger, R. M.; Baldwin, J. W.; Shumate, W. J.; Peterson, I. R.; Mani, P.; Mankey, G. J.; Morris, T.; Szulczewski, G.; Bosi, S.; Prato, M.; Comito, A.; Rubin, Y. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1021.
- ¹²⁶ Krzeminsky, C.; Delece, C.; Allan, G.; Vuillaume, D.; Metzger, R. M. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 85405.
- ¹²⁷ Stokbro, K.; Taylor, J.; Brandbye, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3674.
- ¹²⁸ Ng, M. -K.; Yu, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3598.
- ¹²⁹ Kushmerick, J. G.; Whitaker, C. M.; Pollack, S. K.; Schull, T. L.; Shashidar, R. *Nanotechnology* **2004**, *15*, S489.
- ¹³⁰ Reichert, J.; Ochs, R.; Beckmann, D.; Weber, B.; Mayor, M.; von Löhneysen, H. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 176804/176801.
- ¹³¹ Lee, Y.; Carsten, B.; Yu, L. *Langmuir* **2009**, *25*, 1495.
- ¹³² Ashwell, G. J.; Urasinska, B.; Tyrrell, W. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3314.
- ¹³³ Tour, J. M.; Kozaki, M.; Seminario, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8486.
- ¹³⁴ Friedman, O. M.; Pollak, K.; Khedouri, E. *J. Med. Chem.* **1963**, *6*, 462.
- ¹³⁵ Fox, H. H. *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 547.
- ¹³⁶ Iliés, M. A.; Seitz, W. A.; Johnson, B. H.; Ezel, E. L.; Miller, A. L.; Thompson, E. B.; Balaban, A. T. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 3872.
- ¹³⁷ Wang, C.; Killitziraki, M.; MacBride, J. A. H.; Bryce, M. R.; Horsburgh, L. E.; Sheridan, A. K.;

-
- Monkman, A. P.; Samuel, I. D. W. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 217.
- ¹³⁸ Wang, Y. Z.; Epstein, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 217.
- ¹³⁹ Wu, D.; Zhi, L.; Bodwell, G. J.; Cui, G.; Tsao, N.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5417.
- ¹⁴⁰ Baeyer, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 2337.
- ¹⁴¹ Katritzky, A. R.; Czerney, P. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2623.
- ¹⁴² Katritzky, A. R.; Brownlee, R. T. C.; Musamarra, G. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1643.
- ¹⁴³ Katritzky, A. R.; Manzo, R. H.; Lloyd, J. M.; Patel, R. C. *Angew. Chem.* **1980**, *19*, 306.
- ¹⁴⁴ Monk, P. M. S. *The Vilogens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*; Wiley: Chichester, **2001**.
- ¹⁴⁵ Michaelis, L.; Hill, E. S. *J. Gen. Physiol.* **1933**, *16*, 859.
- ¹⁴⁶ Michaelis, L. *Chem. Rev.* **1935**, *16*, 243.
- ¹⁴⁷ Summers, L. A. *The Bipyridinium Herbicides*; Academic Press: London, **1980**.
- ¹⁴⁸ Darwent, J. R.; Douglas, P.; Harriman, A.; Porter, G.; Richoux, M. C. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 83.
- ¹⁴⁹ Yonemoto, E. H.; Riley, R. L.; Kim, Y. L.; Atherton, S. J.; Schmehl, R. H.; Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8081.
- ¹⁵⁰ Slamaschwok, A.; Ottolenghi, M.; Avnir, D. *Nature* **1992**, *355*, 240.
- ¹⁵¹ Yonemoto, E. H.; Saupe, G. B.; Schmehl, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4786.
- ¹⁵² Amao, Y.; Kamachi, T.; Okura, I. *J. Photochem. Photobiol.* **1996**, *98*, 59.
- ¹⁵³ Hu, Y.-Z.; Tsukiji, S.; Shinkai, S.; Oishia, S.; Hamachi, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 241.
- ¹⁵⁴ *Photocatalysis*, Kaneko, M.; Okura, I., Eds.; Springer: Berlin, **2002**.
- ¹⁵⁵ Bookbinder, D. C.; Lewis, N. S.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7656.
- ¹⁵⁶ Lyman, S. V.; Hurst, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9498.
- ¹⁵⁷ Hiraishi, T.; Kamachi, T.; Okura, I. *J. Mol. Catal.* **1999**, *138*, 107.
- ¹⁵⁸ Tatsumi, H.; Takagi, K.; Fujita, M.; Kano, K.; Ikeda, T. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1753.
- ¹⁵⁹ Graetzel, M. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 376.
- ¹⁶⁰ Saha, S.; Stoddart, J. F. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 79.
- ¹⁶¹ Anderson, H. L. *Nature Chem.* **2010**, *2*, 12.
- ¹⁶² Bissell, R. A.; Cordova, E.; Kaifer, A. E.; Stoddart, J. F. *Nature* **1994**, *369*, 133.
- ¹⁶³ Benninston, A. C.; Harriman, A.; Lynch, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5275.
- ¹⁶⁴ Liu, Y.; Flood, A. H.; Bonvallett, P. A.; Vignon, S. A.; Northroo, B. H.; Tseng, H. R.; Jeppesen, J. O.; Huang, T. J.; Brough, B.; Baller, M.; Magonov, S.; Solares, S. D.; Goddard, W. A.; Ho, C. M.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9745.
- ¹⁶⁵ Ashton P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Baxter, I.; Credi, A.; Fyfe, M. C. T.; Gandolfi, M. T.; Gomez-Lopez, M.; Martinez-Diaz, M. V.; Piersanti, A.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Venturi, M.;

-
- White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11932.
- ¹⁶⁶ Benniston, A. C.; Mackie, P. R.; Harriman, A. *Angew. Chem.* **1998** *110*, 376.
- ¹⁶⁷ Vignon, S. A.; Stoddart, J. F. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2005**, *70*, 1493.
- ¹⁶⁸ Benniston, A. C.; Harriman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11531.
- ¹⁶⁹ Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 313.
- ¹⁷⁰ Gittins, D. I.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J. *Nature* **2000**, *408*, 67.
- ¹⁷¹ Gittins, D. I.; Bethell, D.; Nichols, R. J.; Schiffrin, D. J.; *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 737.
- ¹⁷² Xu, B.; Tao, N. J. *Science* **2003**, *301*, 1221.
- ¹⁷³ Haiss, W.; van Zalinge, H.; Higgins, S. J.; Bethell, D.; Höbenreich, H.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15294.
- ¹⁷⁴ Bagrets, A.; Arnold, A.; Evers, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9013.
- ¹⁷⁵ Li, Z.; Pobelov, I.; Han, B.; Wandlowski, T.; Błaszcyk, A.; Mayor, M. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 044018.
- ¹⁷⁶ Bird, C. L.; Kuhn, A. T. *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49.
- ¹⁷⁷ Jones, G. II.; Malba, V. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5776.
- ¹⁷⁸ Benniston, A. C.; Harriman, A.; Li, P.; Rostron, J. P.; Harrington, R. W.; Clegg, W. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7839.
- ¹⁷⁹ Thummel, R. P.; Lefoulon, F.; Chirayil, S.; Gouille, V. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4745.
- ¹⁸⁰ Takahashi, K.; Nihira, T.; Ajiyama, K.; Ikegami, Y.; Fukuyo, E. *Chem. Commun.* **1992**, 620.
- ¹⁸¹ Kelly, C. J.; Ansu, K.; Budisusetyo, W.; Ghiorghis, A.; Qin, Y.; Kauffman, J. M. *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, *38*, 11.
- ¹⁸² Porter, W. W. III.; Vaid, T. P.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16559.
- ¹⁸³ Nakajima, R.; Iida, H.; Hara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 636.
- ¹⁸⁴ Alberts, W. M.; Canters, G. W.; Reedijk, J. *Tetrahedron.* **1995**, *51*, 3895.
- ¹⁸⁵ Happ, J. W.; Ferguson, J. A.; Whitten, D. G. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1485.
- ¹⁸⁶ Arrhenius, T. S.; Blanchard-Desce, M.; Dvolaitzky, M.; Lehn, J. -M.; Malthete, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1986**, *83*, 5355.
- ¹⁸⁷ Lehn, J. M. *Science* **1985**, *227*, 849.
- ¹⁸⁸ Nanasawa, M.; Miwa, M.; Hirai, M.; Kuwabara, T. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 593.
- ¹⁸⁹ Čičibabin, A. E. *Chem. Ber.* **1907**, *40*, 1810.
- ¹⁹⁰ Montgomery, L. K.; Huffman, J. C.; Jurczak, E. A.; Grendze, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6004.
- ¹⁹¹ Casado, J.; Patchkovskii, S.; Zgierski, M. Z.; Hermosilla, L.; Sieiro, C.; Oliva, M. M.; Navarrete, J. T. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1443.
- ¹⁹² Jenekhe, S. A. *Nature* **1986**, *322*, 845.
- ¹⁹³ Kertesz, M.; Ashertehrani, A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 940.

-
- ¹⁹⁴ Hoogmartens, I.; Adriaensens, P.; Vanderzande, D.; Gelan, J.; Quattrocchi, C.; Lazzaroni, R.; Bredas, J. L. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2347.
- ¹⁹⁵ Meth, J. S.; Vanherzeele, H.; Chen, W. C.; Jenekhe, S. A. *Synth. Met.* **1992**, *49-50*, 59.
- ¹⁹⁶ Chen, W. –Ch.; Jenekhe, S. A. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 655.
- ¹⁹⁷ Kubo, T.; Shimizu, M.; Sakamoto, M.; Uruichi, K.; Yakushi, M.; Nakano, D.; Shiomi, K.; Sato, T.; Morita, K.; Nakasuji, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6564.
- ¹⁹⁸ Kikuchi, A.; Iwahori, F.; Abe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6526.
- ¹⁹⁹ Cassidy, H. G.; Kun, K. A. *Oxidation-Reduction polymers*; Interscience: New York, **1965**.
- ²⁰⁰ Wear, T. J.; Moore, C. P.; Beer, P. D.; Wheeler, J. W. *US Patent*, US 5541330, **1996**.
- ²⁰¹ Sata, T. *J. Membrane Sci.* **1996**, *118*, 121.
- ²⁰² Anzai, H.; Tokomoto, M.; Ishiguto, T. *J. Phys. Colloq.* **1983**, *C3*, 1229.
- ²⁰³ Mertz, A.; Reitmeier, S. *Angew. Chem.* **1989**, *28*, 807.
- ²⁰⁴ Simon, M. S.; Moore, P. T. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13*, 1.
- ²⁰⁵ Lainté, P. P.; Campagna, S.; Loiseau, F. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2552.
- ²⁰⁶ Nanasawa, M.; Miwa, M.; Hirai, M.; Kuwabara, T. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 593.
- ²⁰⁷ Moore, P. T.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1815.
- ²⁰⁸ Bhowmik, P. K.; Molla, A. H.; Han, H.; Gangoda, M. E.; Bose, R. N. *Macromolecules* **1998**, *31*, 621.
- ²⁰⁹ Bhowmik, P. K.; Han, H.; Nedeltchev, A. K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1028.
- ²¹⁰ Bhowmik, P. K.; Kamatam, S.; Han, H.; Nedeltchev, A. K. *Polymer* **2008**, *49*, 1748.
- ²¹¹ Berlin, A. A.; Zhrebtsova, L. V.; Razvodovskii, Y. F. *Polym. Sci. USSR* **1964**, *6*, 67.
- ²¹² Berlin, A. A.; Razvodovskii, Y. F. *J. Polym. Sci. Part C.* **1967**, *16*, 369.
- ²¹³ Ohono, H.; Hosoda, N.; Tsuchida, E. *Makromol. Chem.* **1983**, *184*, 1061.
- ²¹⁴ Berlin, A. A.; Zaikov, G. Y.; Kuzina, V. V.; Markova, N. A. *Vysokomol. Soedi. Ser. A* **1973**, *15*, 527.
- ²¹⁵ Simon, M. S.; Moore, P. T. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13*, 1.
- ²¹⁶ Hashimoto, T.; Kohjiya, S.; Yamashita, S.; Irie, M. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1991**, *29*, 651.
- ²¹⁷ Okawara, M.; Hirose, T.; Kamiya, N. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 927.
- ²¹⁸ Kamogawa, H.; Kikushima, K.; Nanasawa, M. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1989**, *27*, 393.
- ²¹⁹ Dzavaeva, L. B.; Klimov, E. S.; Bumber, A. A.; Bergus, E. K.; Berberova, N. T.; Okhlobystin, O. *Y. Khim. Geterotsykl. Soedi.* **1985**, *9*, 1268.
- ²²⁰ Katritzky, A. R.; Tarr, R. D.; Heilmann, S. M.; Rasmussen, J. K.; Krepski, L. R. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1988**, *26*, 3323.
- ²²¹ Katritzky, A. R.; Krepski, L. R.; Rasmussen, J. K.; Heilmann, S. M.; Tarr, R. D. *Eur. Pat. Appl.:* USA, **1988**; Vol. EP 319156 A1, p 14.

-
- ²²² Katritzky, A. R.; Manzo, R. H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1981**, 571.
- ²²³ Harriss, F. W.; Chuang, C. K.; Huang, X.; Janimak, J. J.; Cheng, S. Z. D. *Polymer* **1994**, *35*, 4940.
- ²²⁴ Huang, S. A. X.; Chuang, C. K.; Cheng, S. Z. D.; Harriss, F. W. *Polymer* **2000**, *41*, 5001.
- ²²⁵ Chuang, C. H.; *PhD. Dissertation*, The University of Akron: Akron, **1990**.
- ²²⁶ Lin, F.; Cheng, S. Z. D.; Harris, F. W. *Polymer* **2002**, *43*, 3421.
- ²²⁷ Bhowmik, P. K.; Han, H.; Nedeltchev, A. K.; Mandal, H. D.; Jimenez-Hernandez, J. A.; McGannon, P. M. *Polymer* **2009**, *50*, 3128.
- ²²⁸ Balaban, A. T.; Dinculescu, A.; Dorofeenko, G. N.; Fischer, G. W.; Koblik, A. V.; Mezheritskii, V. V.; Schroth, W. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., Ed.; Academic Press: New York, **1982**.
- ²²⁹ Haugland, R. P. *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*; 6 ed.; Molecular Probes: Eugene, **1996**.
- ²³⁰ Czerney, P.; Graness, G.; Birckner, E.; Vollmer, F.; Rettig, W. *J. Photochem. Photobiol.* **1995**, *A89*, 31.
- ²³¹ Miranda, M. A.; García, H. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1063.
- ²³² Miranda, M. A.; Izquierdo, M. A.; Galindo, F. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1965.
- ²³³ Clennan, E. L.; Liao, Ch.; Ayokosok, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7556.
- ²³⁴ Álvaro, M.; Aprile, C.; Carbonell, E.; Ferrer, B.; García, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2644.
- ²³⁵ Khairutdinov, R. F.; Hurst, J. K. *Nature* **1999**, *402*, 509.
- ²³⁶ Khairutdinov, R. F.; Hurst, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7352.
- ²³⁷ Mikroyannidis, J. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9289.
- ²³⁸ Veber, M.; Berruyer, G. *Liquid Crystals* **2000**, *27*, 671.
- ²³⁹ Balaban, A. T.; Lesko, M. J.; Seitz, W. A. *Abst. Pap. Am. Chem. Soc.* **2001**, *1*, 221.
- ²⁴⁰ Jakeway, S. C.; Krull, U. J. *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 2083.
- ²⁴¹ Hofmann, K.; Mix, R.; Resch-Genger, U.; Friedrich, J. F. *Langmuir* **2007**, *23*, 8411.
- ²⁴² Wetzl, B. K.; Yarmolouk, S. M.; Craig, D. B.; Wolfbeis, O. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5400.
- ²⁴³ García, F.; García, J. M.; García-Acosta, B.; Martínez-Mañez, R.; Sancenón, F.; Soto, J. *Chem. Commun.* **2005**, 2790.
- ²⁴⁴ García-Acosta, B.; García, F.; García, J. M.; Martínez-Mañez, R.; Sancenón, F.; San-José, N.; Soto, J. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2429.
- ²⁴⁵ Breskin, A. P.; Dmitrieva, E. N.; Zhukovskii, I. G.; Safonova, A. A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, *293*, 1499.
- ²⁴⁶ Scozzafava, A.; Briganti, F.; Supuran, C. T. *Eur. J. Med. Chem.* **1999**, *34*, 939.
- ²⁴⁷ Detty, M. R.; Merkel, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3845.
- ²⁴⁸ Okamoto, T.; Yamamoto, N.; Kawaguchi, M.: *Eur. Pat. Appl.*, **1994**; Vol. EP 659407 A1, p 48.

-
- ²⁴⁹ Uncuta, C.; Tudose, A.; Balaban, A. T. *J. Chem. Research Syn.* **2001**, 170.
- ²⁵⁰ Balaban, A. T.; Nenitzescu, C. D. *J. Chem. Soc.* **1961**, 3566.
- ²⁵¹ Balaban, A. T.; Dinculescu, A.; Dorofeenko, G. N.; Fischer, G. W.; Koblik, A. V.; Mezheritskii, V. V.; Schroth, W. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., Ed.; Academic Press: New York, **1982**.
- ²⁵² Dimroth, K. *Angew. Chem.* **1960**, 72, 331.
- ²⁵³ Baeyer, A.; Piccard, J. *Liebigs Ann. Chem.* **1911**, 384, 208.
- ²⁵⁴ Baeyer, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 2337.
- ²⁵⁵ Dilthey, W. *J. Prakt. Chem.* **1916**, 94, 53.
- ²⁵⁶ Dilthey, W. *J. Prakt. Chem.* **1917**, 95, 107.
- ²⁵⁷ Dilthey, W.; Böttler, T. *Ber. Dtsch. Chem. Gesl.* **1919**, 52, 2040.
- ²⁵⁸ Dilthey, W.; Floret, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1924**, 440, 89.
- ²⁵⁹ Dimroth, K.; Reichardt, C. *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 727, 93.
- ²⁶⁰ Katritzky, A. R.; Horrath, K.; Plau, B. *Synthesis* **1979**, 437.
- ²⁶¹ Lombard, R.; Stephan, J. P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1958**, 1458.
- ²⁶² Schneider, W.; Sack, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, 56, 1786.
- ²⁶³ Diels, O.; Alder, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, 60, 722.
- ²⁶⁴ Krivum, S. V.; Dorofeenko, G. N. *Khim. Geterotsikl. Soedi.* **1966**, 2, 656.
- ²⁶⁵ Lombard, R.; Stephan, J. P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1958**, 1458.
- ²⁶⁶ Strzelecka, H.; Simalty, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 4122.
- ²⁶⁷ Schwab, P. F. H.; Levin, M. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1863.
- ²⁶⁸ Alder, K.; Stein, G. *Liebigs Ann.* **1934**, 514, 1.
- ²⁶⁹ Kauer, J. C. (*E. I. du Pont de Nemours and Company*) US patent, **1963**, US 3 081 334.
- ²⁷⁰ Kauer, J. C. (*E. I. du Pont de Nemours and Company*) US patent, **1963**, US 3 071 597.
- ²⁷¹ Zimmerman, H. E.; McKalvey, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3638.
- ²⁷² Roberts, J. D.; Moreland, W. D.; Frazier, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 637.
- ²⁷³ Wiberg, K. B.; Epling, G. A.; Jason, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 912.
- ²⁷⁴ Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2500.
- ²⁷⁵ Roedig, A.; Märkl, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 1, 636.
- ²⁷⁶ Kauer, J. C. (*E. I. du Pont de Nemours and Company*) US patent, **1966**, US 3 256 329.
- ²⁷⁷ Kauer, J. C. (*E. I. du Pont de Nemours and Company*) US patent, **1968**, US 3 419 598.
- ²⁷⁸ Goldsmith, R. H.; Vura-Weiss, J.; Scott, A. M.; Borkar, S.; Sen, A.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7659.
- ²⁷⁹ Roberts, J. D.; Moreland jr., W. T.; Frazer, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 637.
- ²⁸⁰ Zimmerman, H. E.; Goldman, T. D.; Hirzel, T. K.; Schmidt, S. P. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3933.
- ²⁸¹ Zimmerman, H. E.; King, R. K.; Meinhardt, M. B. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5484.

-
- ²⁸² Nuding, G.; Vögtle, F.; Danielmeier, K.; Steckhan, E. *Synthesis* **1996**, 71.
- ²⁸³ Schleyer, P. V.; Najafian, K. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3454.
- ²⁸⁴ Olah, G. A.; Wade, K.; Williams, R. E. *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*; Wiley: New York, **1990**.
- ²⁸⁵ Grimes, R. N. *Carboranes*; Academic Press: New York, **1970**.
- ²⁸⁶ Bregadze, V. I. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 209.
- ²⁸⁷ Štíbr, B. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 225.
- ²⁸⁸ Muetterties, E. L.; Knoth, W. H. *Polyhedral Boranes*; Dekker: New York, **1968**.
- ²⁸⁹ Kaszynski, P. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1999**, 64, 895.
- ²⁹⁰ Kaszynski, P.; Pakhomov, S.; Tesh, K. F. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6622.
- ²⁹¹ Jankowiak, A.; Kaszynski, P.; Tilford, W. R.; Ohta, K.; Januszko, A.; Nagamine, T.; Endo, Y. *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, 5(83), 1.
- ²⁹² Yang, X.; Jiang, W.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9718.
- ²⁹³ Herzog, A.; Jalisatgi, S. S.; Knobler, C. B.; Wedge, T. J.; Hawthorne, M. F. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 7155.
- ²⁹⁴ Vicente, J.; Chicote, M. -T.; Alvaréz-Falcón, M. M. *Organometallics* **2003**, 22, 4792.
- ²⁹⁵ Pospíšil, L.; Heyrovský, M.; Pecka, J.; Michl, J. *Langmuir* **1997**, 13, 6294.
- ²⁹⁶ Taylor, J.; Caruso, J.; newlon, A.; English, U.; Ruhland-Senge, K.; Spencer, J. T. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3381.
- ²⁹⁷ Allis, D. G.; Spencer, J. T. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3373.
- ²⁹⁸ Abe, J.; Nemoto, N.; Nagase, Y.; Shirai, Y.; Iyoda, T. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 172.
- ²⁹⁹ Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7477.
- ³⁰⁰ Vives, G.; Kang, J.; Kelly, K. F.; Tour, J. M. *Org. Lett.* **2009**, 11, 5602.
- ³⁰¹ Fox, M. A.; Wade, K. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1301.
- ³⁰² Colquhoun, M. H.; Lewis, D. F.; Herbertson, P. L.; Wade, K. *Polymer* **1997**, 38, 4539.
- ³⁰³ Peterson, J. J.; Simon, Y. C.; Coughlin, E. B.; Carter, K. R. *Chem. Comm.* **2009**, 4950.
- ³⁰⁴ Ito, M.; Wei, T. X.; Chen, P. -L.; Akiyama, H.; Matsumoto, M.; Tamada, K.; Yamamoto, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 478.
- ³⁰⁵ Jude, H.; Disteldorf, H.; Fischer, S.; Wedge, T.; Hawkrigde, A. M.; Arif, A. M.; Hawthorne, M. F.; Muddiman, D. C.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12131.
- ³⁰⁶ Mirkin, Ch. A.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Spokoyny, A. M.; Mulfort, K. L. US patent, **2009**, US 2009/0025556 A1.
- ³⁰⁷ Clegg, W.; Gill, W. R.; McBride, J. A. H.; Wade, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1328.
- ³⁰⁸ Hawthorn, M. F.; Maderna, A. *Chem. Rev.* **1999**, 74, 3421.
- ³⁰⁹ Endo, Y.; Yoshimi, T.; Miyaura, Ch. *Pure Appl. Chem.* **2003**, 9, 1197.
- ³¹⁰ Valliani, J. F.; Guenther, K. J.; King, A. S.; Morel, P.; Schaffer, P.; Sogbein, O. O.; Stephenson, K.

-
- A. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 232, 173.
- ³¹¹ Ogawa, T.; Ohta, K.; Iijima, T.; Suzuki, T.; Ohta, S.; Endo, Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, 17, 1109.
- ³¹² Sivaev, I. B.; Bregadze, V. V. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1433.
- ³¹³ Heying, T. L.; Ager, J. W.; Clark, S. L.; Mangold, D. L.; Goldstein, H. L.; Hillerman, M.; Polak, R. J.; Szymanski, J. W. *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 1089.
- ³¹⁴ Zakharkin, L. I.; Stanko, V. I.; Brattsev, V. A.; Chapovsky, Yu, A.; Struchkov, Yu. T. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1963**, 2069.
- ³¹⁵ Tebbe, F. N.; Garrett, P. M.; Hawthorne, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 869.
- ³¹⁶ Garrett, P. M.; Smart, J. C.; Ditta, G. S.; Hawthorne, M. F. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1907.
- ³¹⁷ Holub, J.; Jelínek, T.; Janoušek, Z. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **2002**, 67, 949.
- ³¹⁸ Mortimer, M. D.; Hawthorne, M. F. *Chem. Brit.* **1996**, 32, 32.
- ³¹⁹ Herzog, A.; Maderna, A.; Harakas, G. N.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1212.
- ³²⁰ Herzog, A.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12791.
- ³²¹ Pakhomov, S.; Kaszynski, P.; Young, Jr. V. G. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2243.
- ³²² Fox, M. A.; Cameron, A. M.; Low, P. J.; Paterson, M. A. J.; Batsanov, A. S.; Goeta, A. E.; Rankin, D. W. H.; Robertson, H. E.; Schirlin, J. T. *Dalton Trans.* **2006**, 3544.
- ³²³ Zakharkin, L. I.; Kalinin, V. N.; Podvisotskaya, L. S. *Bull. Akad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1968**, 2532.
- ³²⁴ Mair, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 309.
- ³²⁵ Masamune, S.; Souto-Bachiller, F. A.; Machiguchi, T.; Bertie, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4889.
- ³²⁶ Roberts, J. D.; Streitwieser, A.; Regan, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4579.
- ³²⁷ Dewar, M. J. S.; Gleicher, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3255.
- ³²⁸ Watts, L.; Fitzpatrick, J. D.; Petit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3253.
- ³²⁹ Emerson, G. F.; Watts, L.; Petit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 131.
- ³³⁰ Lin, C. Y.; Krantz, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1111.
- ³³¹ Chapman, O. L.; McIntosh, C. L.; Pacansky, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 94, 614.
- ³³² Longuet-Higgins, H. C.; Orgel, L. E. *J. Chem. Soc.* **1956**, 1969.
- ³³³ Fitzpatrick, J. D.; Watts, L.; Emerson, G. F.; Petit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3254.
- ³³⁴ Hübel, W.; Braye, E. H. Clauss, A.; Weiss, E.; Kruerke, U.; Brown, D. A.; King, G. S. D.; Hoogzand, C. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, 9, 204.
- ³³⁵ Dodge, R. P.; Schomaker, V. *Nature* **1960**, 186, 798.
- ³³⁶ Hübel, W.; Braye, E. H. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, 10, 250.
- ³³⁷ Bunz, U. H. F. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 269.
- ³³⁸ Seyferth, D. *Organometallics* **2003**, 22, 2.

-
- ³³⁹ Efraty, A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 691.
- ³⁴⁰ Nakamura, A.; Hagihara, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, 34, 452.
- ³⁴¹ Howard, J. A.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1060.
- ³⁴² Cash, G. G.; Helling, J. F.; Mathew, M.; Palenik, G. J. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 227.
- ³⁴³ Hübel, W.; Merényi, R. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 213.
- ³⁴⁴ Nesmeyanov, A. N.; Anisimov, K. N.; Kolobova, N. E.; Pasynskii, A. A. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* **1968**, 182, 112.
- ³⁴⁵ Canziani, F.; Chini, P.; Quarta, A.; Dimartin, A. *J. Organomet. Chem.* **1971**, 26, 285.
- ³⁴⁶ Pollock, D. F.; Maitlis, P. M. *J. Organomet. Chem.* **1971**, 26, 407.
- ³⁴⁷ Van Oven, H. O. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 55, 309.
- ³⁴⁸ Maitlis, P. M.; Games, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1887.
- ³⁴⁹ Nakamura, A.; Hagihara, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, 34, 452.
- ³⁵⁰ Rausch, M. D.; Genetti, R. A. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3888.
- ³⁵¹ Rausch, M. D.; Higbie, F. A.; Westover, G. F.; Clearfield, A.; Gopal, R.; Troup, J. M.; Bernal, I. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 149, 245.
- ³⁵² Rausch, M. D.; Westover, G. F.; Mintz, E.; Reisner, G. M.; Bernal, I.; Clearfield, A.; Troup, J. M. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2605.
- ³⁵³ Villa, A. C.; Coghi, L.; Manfredotti, A. G.; Guastini, C. *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2101.
- ³⁵⁴ Scheuermann-Taylor, C. J.; Ward, B. D. *New. J. Chem.* **2008**, 32, 1850.
- ³⁵⁵ Gleiter, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1992**, 104, 27.
- ³⁵⁶ Dickson, R. S.; Fraser, P. J. *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, 12, 323.
- ³⁵⁷ Omae, I. *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, 21, 318.
- ³⁵⁸ Rausch, M. D.; Genetti, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5502.
- ³⁵⁹ Sakurai, H.; Hayashi, J. *J. Organomet. Chem.* **1972**, 39, 365.
- ³⁶⁰ Hellig, J. F.; Rennison, S. C.; Merijan, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7140.
- ³⁶¹ Boston, J. L.; Sharpe, D. W.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1962**, 3488.
- ³⁶² Stevens, A. M.; Richards, C. J. *Organometallics* **1999**, 18, 1346.
- ³⁶³ Rozhanskii, I. L.; Tomita, I.; Endo, T. *Polymer* **1999**, 40, 1581.
- ³⁶⁴ Song, L. Ch.; Liu, P. Ch.; Hu, Q. M.; Lu, G. L.; Wang, G. F. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 681, 264.
- ³⁶⁵ Evitt, E. R.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7003.
- ³⁶⁶ Uhm, J. K.; An, H. W.; Chung, Ch.; Kim, H. R. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, 15, 1124.
- ³⁶⁷ Dosa, P. I.; Whitener, G. D.; Vollhardt, K. P. C.; Bond, A. D.; Teat, S. J. *Org. Lett.* **2002**, 4, 2075.
- ³⁶⁸ Gleiter, R.; Merger, R.; Irgartinger, H.; Nuber, B. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2025.
- ³⁶⁹ Schmidt, G.; Schuetz, M. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 492, 185.
- ³⁷⁰ Lee, W. S.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, 93.
- ³⁷¹ Staeb, T. H.; Chávez, J.; Gleiter, R.; Nuber, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4090.

-
- ³⁷² Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 539.
- ³⁷³ Ville, G. A.; Vollhardt, K. P. C.; Winter, M. J. *Organometallics* **1984**, *3*, 1177.
- ³⁷⁴ Drage, J. S.; Vollhardt, K. P. C. *Organometallics* **1985**, *4*, 389.
- ³⁷⁵ Schaefer, C.; Wertz, D. B.; Staeb, T. H.; Gleiter, R.; Rominger, F. *Organometallics* **2005**, *24*, 2106.
- ³⁷⁶ Hardsy, J. H.; Koerner, J.B.; Albright, T. A.; Lee, G. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6055.
- ³⁷⁷ Veiros, L. F.; Dazinger, G.; Kirchner, K.; Calhorda, M. J.; Schmid, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5860.
- ³⁷⁸ Xu, R.; Winger, P.; Clark, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2874.
- ³⁷⁹ Krebs, A.; Wilke, J. *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 189.
- ³⁸⁰ Benisch, C.; Chávez, J.; Gleiter, R.; Nuber, B.; Irngartinger, H.; Oeser, T.; Pritzkow, H.; Rominger, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 629.
- ³⁸¹ Wakatsuki, Y.; Nomura, O.; Kitaura, K.; Morokuma, K.; Yamazaki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *89*, 5502.
- ³⁸² Rüba, E.; Mereitner, K.; Schmid, R.; Sapunov, V. N.; Kirchner, K.; Schottenberger, H.; Calhorda, M. J.; Veiros, L. F. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3948.
- ³⁸³ Harcourt, E. M.; Zonis, S. R.; Lynch, D. E.; Hamilton, D. G. *Organometallics* **2008**, *27*, 1653.
- ³⁸⁴ Gleiter, R.; Merger, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1997**, *36*, 2426.
- ³⁸⁵ Gleiter, R.; Roers, R. *Modern Cyclophane Chemistry*, Gleiter, R.; Hopf, H. Eds.; Wiley-VCH, Weinheim 2004, 105-129.
- ³⁸⁶ Gleiter, R.; Hellbach, B.; Gath, S.; Schaller, R. *J. Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 699.
- ³⁸⁷ Kornmayer, S. C.; Hellbach, B.; Rominger, F.; Gleiter, R. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3380.
- ³⁸⁸ Gleiter, R.; Esser, B.; Kornmayer, S. C. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1108.
- ³⁸⁹ Steffen, W.; Köhler, B.; Altmann, M.; Scherf, U.; Stitzer, K.; zur Loye, H. C.; Bunz, U. H. F. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 117.
- ³⁹⁰ Weibright, S. M.; Singleton, Ch. P.; Wachter, K.; Murphy, C. J.; Bunz, U. H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1828.
- ³⁹¹ Bunz, U. H. F.; Roidl, G.; Altmann, M.; Enkelmann, V.; Shimizu, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10719.
- ³⁹² Laskotski, M.; Steffen, W.; Morton, J. G. M.; Smith, M. D.; Bunz, U. H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2378.
- ³⁹³ Bunz, U. H. F.; Rubin, Y.; Tobe, Y. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 107.
- ³⁹⁴ Weibright, S. M.; McAlpine, K.; Laskotski, M.; Smith, M. D.; Bunz, U. H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8661.
- ³⁹⁵ Laskotski, M.; Morton, J. G. M.; Smith, M. D.; Bunz, U. H. F. *Chem. Commun.* **2003**, 1628.
- ³⁹⁶ Tomita, I.; Nishio, A.; Endo, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3042.
- ³⁹⁷ Lee, J. Ch.; Nishio, A.; Tomita, I.; Endo, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5205.

-
- ³⁹⁸ Harrison, R. M.; Brotin, T.; Noll, B. C.; Michl, J. *Organometallics* **1997**, *16*, 3401.
- ³⁹⁹ Kottas, G. S.; Clarke, L. I.; Horinek, D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1281.
- ⁴⁰⁰ Zheng, X.; Mulcahy, M. E.; Horinek, D.; Galeotti, F.; Magnera, T. F.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4540.
- ⁴⁰¹ Caskey, D. C.; Yamamoto, T.; Addicott, C.; Shoemaker, R. K.; Vacek, J.; Hawkridge, A. M.; Muddiman, D. C.; Kottas, G. S.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7620.
- ⁴⁰² Kirsch, S. F.; Overman, L. E. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2859.
- ⁴⁰³ Anderson, C. E.; Kirsch, S. F.; Overman, L. E.; Richards, C. J.; Watson, M. P. *Org. Synth.* **2007**, *84*, 148.
- ⁴⁰⁴ Nguyen, H. V.; Butler, D. C. D.; Richards, C., J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 769.
- ⁴⁰⁵ Virtue, G. A.; Coyne, N. E.; Hamilton, D. G. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6856.
- ⁴⁰⁶ Johannessen, S. C.; Brisbois, R. G.; Fischer, J. P.; Grieco, P. A.; Counterman, A. E.; Clemmer, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3818.
- ⁴⁰⁷ Byrne, P. D.; Lee, D.; Müller, P.; Swager, T. M. *Synthetic Metals.* **2006**, *156*, 784.
- ⁴⁰⁸ Ito, S.; Inabe, H.; Okujima, T.; Morita, N.; Watanebe, M.; Harada, N.; Imafuku, K. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7090.
- ⁴⁰⁹ Nakaya, T.; Namiki, K.; Murata, M.; Kanaizuka, K.; Kurashina, M.; Fujita, T.; Nishihara, H. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2008**, *18*, 124.
- ⁴¹⁰ Winter, C. H.; Han, Y.; Heeg, M. J. *Organometallics* **1992**, *11*, 3169.
- ⁴¹¹ Winter, C. H.; Han, Y.; Ostrander, R. L.; Rheingold, A. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1161.
- ⁴¹² Boev, V. I.; Dombrovskii, A. V. *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, *47*, 728.
- ⁴¹³ Brotin, T.; Pospíšil, L.; Fiedler, J.; King, B. T.; Michl, J. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 10062.
- ⁴¹⁴ Pospíšil, L.; Varaksa, N.; Magnera, T. F.; Brotin, T.; Michl, J. *Langmuir* **2007**, *23*, 930.
- ⁴¹⁵ King, R. B.; Efraty, A.; Douglas, W. M. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 345.
- ⁴¹⁶ Gleiter, r.; Roers, R.; Classen, J.; Jacobi, A.; Huttner, G.; Oeser, T. *Organometallics* **2000**, *19*, 147.
- ⁴¹⁷ Frith, S. A.; Spencer, J. L. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 273.
- ⁴¹⁸ Nicholls, J. C.; Spencer, J. L. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 278.
- ⁴¹⁹ *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reaction*, Diederich, F.; Stang, P. J., Eds.; Wiley-VCH, Weinheim 1998.
- ⁴²⁰ *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reaction, de Meijere, A.*; Diederich, F., Eds.; Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- ⁴²¹ *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science*, Diederich, F.; Stang, P. J.; Tykwinski, R. R., Eds.; Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- ⁴²² Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- ⁴²³ Sonogashira, K. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Negishi, E., Eds.; Wiley, New York 2002, 493-529.

-
- ⁴²⁴ Thorand, S.; Krause, N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551.
- ⁴²⁵ Garcia, D.; Cuadro, A. N.; Alvarez-Builla, J.; Vaquero, J. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4175.
- ⁴²⁶ Takahashi, S.; Kuroyama, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Synthesis* **1980**, 627.
- ⁴²⁷ Müller, T. J. J.; Ansorge, M.; Lindner, H. J. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1433.
- ⁴²⁸ Eberhard, M. R.; Wang, Z.; Jensen, C. M. *Chem. Comm.* **2002**, 818.
- ⁴²⁹ Mio, M. J.; Koperl, L. C.; Braun, J. B.; Gadzikawa, T. L.; Hull, K. L.; Brisbois, R. G.; Markworth, C. J.; Grieco, P. A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3199.
- ⁴³⁰ Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *Synlett* **1991**, 845.
- ⁴³¹ Nishihara, Y.; Ikegashira, K.; Hirabayashi, K.; Ando, J. I.; Mori, A.; Hiyama, T. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1780.
- ⁴³² Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 10927.
- ⁴³³ Gelman, D.; Tsevelikhovsky, D.; Molander, G. A.; Blum, J. J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6287.
- ⁴³⁴ Molander, G. A.; Katona, B. W.; Machrouhi, F. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8416.
- ⁴³⁵ Stephens, R. D.; Castro, C. D. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2163.
- ⁴³⁶ Coleman, R. S.; Garg, R. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3487.
- ⁴³⁷ Solooki, D.; Ferrara, J. D.; Malaba, D.; Bradshaw, J. D.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Inorg. Synth.* **1997**, *31*, 122.
- ⁴³⁸ Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.
- ⁴³⁹ Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508.
- ⁴⁴⁰ Shirakawa, E.; Yoshida, H.; Takaya, H. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3759.
- ⁴⁴¹ Sakamoto, T.; Shiga, F.; Yasuhara, A.; Uchiyama, D.; Kondo, Y.; Yamanaka, H. *Synthesis* **1992**, 746.
- ⁴⁴² Bunz, U. H. F.; Enkelmann, V.; Räder, J. *Organometallics* **1993**, *12*, 4745.
- ⁴⁴³ Negishi, E. *Organozinc Reagents: A Practical Approach*, Knochel, P.; Jones, P., Eds.; Oxford University Press, Oxford 1999, 213-243.
- ⁴⁴⁴ Sonoda, M.; Inaba, A.; Itahashi, K.; Tobe, Y. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2419.
- ⁴⁴⁵ King, A. O.; Negishi, E.; Villani Jr., F. J.; Silveira Jr., A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 358.
- ⁴⁴⁶ Smith, L. I.; Hoehn, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1180.
- ⁴⁴⁷ Cope, A. C.; Smith, D. S.; Cotter, R. J. *Org. Synth.* **1963**, *4*, 377.
- ⁴⁴⁸ Fritsch, P. *Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *279*, 319.
- ⁴⁴⁹ Buttenberg, W. P. *Liebigs. Ann. Chem.* **1894**, *279*, 324.
- ⁴⁵⁰ Iyoda, M.; Otani, H.; Oda, M.; Kai, Y.; Baba, Y.; Kasai, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5371.
- ⁴⁵¹ Kirmse, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1164.
- ⁴⁵² Mouries, V.; Waschbusch, R.; Carran, J.; Savignac, P. *Synthesis* **1998**, *3*, 271.
- ⁴⁵³ Coleman, G. H.; Maxwell, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 132.
- ⁴⁵⁴ Zimmer, H.; Bercz, P. J.; Maltenieks, O. J.; Moore, M. W. **1965**, *87*, 2777.

-
- 455 Colvin, E. W.; Hamill, B. J. *J. Chem. Soc. Perkin I.* **1977**, 8, 869.
- 456 Blackwell, J. M.; Figeroa, J. S.; Stephens, F. H.; Cummins, C. C. *Organometallics* **2003**, 22, 3351.
- 457 Brizius, G.; Bunz, U. H. F. *Org. Lett.* **2002**, 4, 2829.
- 458 Zhang, W.; Kraft, S.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 329
- 459 Pumera, M.; Jindřich, J.; Valášek, M.; Pecka, J. *Electrophoresis* **2005**, 26, 4465.
- 460 Valášek, M.; Pecka, J.; Jindřich, J.; Calleja, G.; Craig, P. R.; Michl, J. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 405.
- 461 Krivum, S. V.; Dorofeenko, G. N. *Khim. Geterotsykl. Soedi.* **1966**, 2, 656.
- 462 Valášek, M. *Diplomová práce*; Univerzita Karlova, **2002**.
- 463 Detzer, N.; Burkhard, O.; Schaffrin, H.; Liptay, W. *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 1129.
- 464 Zimmerman, H. E.; McKelvey, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3638.
- 465 Nouzová, I. *Diplomová práce*; Univerzita Karlova, **2006**.
- 466 Zakharkin, L. I.; Kovredov, A. I. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1974**, 710.
- 467 Coult, R.; Fox, M. A.; Gill, W. R.; Helbertson, P. L.; MacBride J. A. H.; Wade, K. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 19.
- 468 Suponitsky, K. Y.; Timsfeeva, T. V.; Allinger, N. L. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3140.
- 469 Zakharkin, L. I.; Kovredov, A. I. *Zh. Obshch. Khim.* **1974**, 44, 1840.
- 470 Zakharkin, L. I.; Kovredov, A. I. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1973**, 1428.
- 471 Yang, X. G.; Jiang, W.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9719.
- 472 Müller, J.; Baše, K.; Magnera, T. F.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9721.
- 473 Schöberl, U.; Magnera, T. F.; Harrison, R. M.; Fleischer, F.; Pflug, J. L.; Schwab, P. F. H.; Meng, X.; Lipiak, D.; Noll, B. C.; Allured V. S.; Rudalevige, T.; Lee, S.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3907.
- 474 Fox, M. A.; MacBride J. A. H.; Peace, R. J.; Wade, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 401.
- 475 Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866.
- 476 *Pulse Radiolysis of Irradiated Systems*, Tabata, Y.; Eds.; CRC Press, Boca Raton 1991.
- 477 Grozema, F. C.; Houarner-Rassin, C.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 13370.
- 478 Wishart, J. F.; Cook, A. R.; Miller, J. R. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, 75, 4359.
- 479 Leininger, S.; Oleniuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853.
- 480 Swiegers, G. F.; Malefets, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3483.
- 481 Chang, E. L.; Singh, A.; Lu, Q.; Hartshorn, Ch. *U.S. Patent*, US **2003/0054949 A1**.
- 482 Murray, G. M. *U.S. Patent*, US **2003/129092 A1**.
- 483 Betík, R. *Diplomová práce*; Univerzita Karlova, **2007**.
- 484 Saitoh, Y.; Koizumi, T.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 1336.
- 485 Schwab, P., F. H.; Fleischer, F.; Michl, J. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 443.
- 486 Deprèle, S.; Montschamp, J. -L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9386.

-
- ⁴⁸⁷ Raman, A.; Dubey, M.; Gouzman, I.; Gewalt, E. S. *Langmuir* **2006**, *22*, 6469.
- ⁴⁸⁸ Berlin, Y. A.; Hutchinson, G. R.; Rempala, P.; Ratner, M.A.; Michl, J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3970.
- ⁴⁸⁹ Funston, A.; Kirby, J. P.; Miller, J. R.; Pospíšil, L.; Fiedler, J.; Hromadová, M.; Gál, M.; Valášek, M.; Zawada, Z.; Rempala, P.; Michl, J. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10862.
- ⁴⁹⁰ Pospíšil, L.; Fiedler, J.; Hromadová, M.; Gál, M.; Valášek, M.; Pecka, J.; Michl, J. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, E179.
- ⁴⁹¹ Pospíšil, L.; Hromadová, M.; Gál, M.; Valášek, M.; Fanelli, N.; Kolivoška, V. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2009**, *74*, 1559.
- ⁴⁹² Harriss, F. W.; Chuang, C. K.; Huang, X.; Janimak, J. J.; Cheng, S. Z. D. *Polymer* **1994**, *35*, 4940.
- ⁴⁹³ Huang, S. A. X.; Chuang, C. K.; Cheng, S. Z. D.; Harriss, F. W. *Polymer* **2000**, *41*, 5001.
- ⁴⁹⁴ Chehade, K. A. H.; Spielmann, H. P. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4949.
- ⁴⁹⁵ Stuhr-Hansen, N. *Synthetic Comm.*, **2003**, *33*, 641.
- ⁴⁹⁶ Clayton, J. R.; King, B. T.; Zharov, I.; Fete, M. G.; Volkis, V.; Douvris, Ch.; Valášek, M.; Michl, J. *Inorg. Syn.* *36*, v tisku.
- ⁴⁹⁷ King, B. T.; Janoušek, Z.; Grüner, B.; Trammell, M.; Noll, B. C.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3313.
- ⁴⁹⁸ Liu, S. -J.; Zhao, Q.; Chen, R. -F.; Deng, Y.; Fan, Q. -L.; Li, F. -Y.; Wang, L. -H.; Huang, Ch. -H.; Huang, W. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4351.
- ⁴⁹⁹ Hsung, R. P.; Chidsey, Ch. E. D.; Sita, T. R. *Organometallics* **1995**, *14*, 4808.
- ⁵⁰⁰ Touaibia, M.; Desjardins, M. -A.; Provençal, A.; Audet, D.; Médard, Ch.; Morin, M.; Breau, L. *Synthesis* **2004**, *14*, 2283.
- ⁵⁰¹ Tunney, S. E.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 748.
- ⁵⁰² Ito, S.; Nishide, K.; Yoshifuji, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 1424.
- ⁵⁰³ Fasina, T. M.; Collings, J. C.; Burke, J. M.; Batsanov, A. S.; Ward, R. M.; Albesa-Jové, D.; Porrès, L.; Howard, J. A. K.; Scott, A. J.; Clegg, W.; Watt, S. W.; Viney, Ch.; Marder, T. B. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 690.
- ⁵⁰⁴ Batz, C.; Jutzi, P. *Synthesis* **1996**, 1296.
- ⁵⁰⁵ Frith, S. A.; Spencer, J. L. *Inorg. Syn.* **1990**, *28*, 273.
- ⁵⁰⁶ Stephens, E., B.; Kinsey, K., E.; Davis, J., F.; Tour, J., M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3519.