

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Organická chemie



Bc. Jindřich Nejedlý

SYNTÉZA A STUDIUM VLASTNOSTÍ DERIVÁTŮ
TETRATHIAFULVALENU

Derivatives of tetrathiafulvalene: Synthesis and study of their properties

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Ivo Starý, CSc.

Konzultant diplomové práce: Ing. Petr Holý, CSc.

Praha 2012

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru podporovaného GA AV ČR (IAA400550704).

Prohlášení

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

V Praze, 15. května 2012

.....

podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval svému školiteli RNDr. Ivu Starému, CSc. za odborné vedení mé práce. Velký dík patří mému konzultantovi Ing. Petru Holému, CSc. za mnoho rad, věcných připomínek, kterých se mi od něj dostalo, a také za přívětivou a přátelskou atmosféru v laboratoři. Mé poděkování patří i RNDr. Miloši Buděšínskému, CSc. za měření a interpretaci NMR spekter, RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za provedení rentgenové strukturní analýzy a Doc. RNDr. Lubomíru Pospíšilovi, CSc. za provedení elektrochemických měření.

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

Souhrn

Cílem diplomové práce bylo připravit spektrum elektronově bohatých cyklických derivátů tetrathiafulvalenu (TTF), které by měly sloužit jako donory při interakci s elektronově deficitními akceptorovými molekulami. Pro jejich přípravu byla použita cesta dvoustupňové syntézy. V ní byl nejprve připravován necyklický trojčlankový prekurzor reakcí thiolátu TTF stavebního bloku s bis(brommethyl)-aromátem. Následnou reakcí tohoto prekurzoru s další molekulou bis(brommethyl)-derivátu docházelo k uzavření makrocyklu. Při této syntéze vznikaly převážně [2+2] makrocykly obsahující 2 TTF a 2 aromatické jednotky. V menší míře docházelo i k tvorbě makrocyklů [4+4], které byly ve většině případů také z reakční směsi izolovány.

Kromě TTF stavebního prvku byly pro syntézu makrocyklů analogicky použity rozšířená TTF jednotka („extended TTF“) a komponenta s trithiafulvenovým jádrem. Kombinací těchto tří sirných stavebních bloků a pěti bis(brommethyl)aromátů bylo připraveno 11 tříčlankových komponent a z nich následně 11 strukturních typů makrocyklů s [2+2] stavebními bloky a 7 makrocyklů typu [4+4]. Výsledné makrocykly byly charakterizovány ^1H a ^{13}C NMR spektroskopii a analyzovány gelovou permeační chromatografií. Jejich struktury byly rovněž potvrzeny hmotností spektroskopii s vysokým rozlišením.

Interakce makrocyklů s modelovými akceptorovými molekulami TCNQ, oktafluornaftalenem a C_{60} byla zkoumána UV-Vis a NMR spektroskopii. U zkoumaných derivátů nebyly za koncentračních podmínek měření pozorovány významné spektrální změny, které by poskytly jednoznačný důkaz očekávané donor-akceptorové interakce.

Summary

The goal of the diploma thesis was to prepare a spectrum of electron-rich macrocyclic derivatives of tetrathiafulvalene (TTF), which should serve as electron donors in interactions with electron-deficient acceptor molecules. A two-step synthesis was used for their preparation. First, a non-cyclic three-segment precursor was prepared by a reaction of a thiolate TTF construction block with a bis(bromomethyl)aromate. Then, a reaction of this precursor with another molecule of bis(bromomethyl)derivative closed the macrocycle. The latter reaction produced mainly [2+2] macrocycles containing two TTF and two aromatic units. In most cases, larger [4+4] macrocycles were also isolated from the reaction mixture.

Besides thiolate TTF unit two other thiolate units, one with extended TTF core and other with smaller trithiafulvene ring, were used analogically in synthesis. By a combination of three thiolate blocks and five bis(bromomethyl)aromates 11 three-segment components were prepared and these were converted to 11 structural types of macrocycles with [2+2] and 7 macrocycles with [4+4] stoichiometry. The resulting macrocycles were characterized by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and analyzed by a gel permeation chromatography. Their structures were also confirmed by high-resolution mass spectroscopy.

Interaction of the macrocycles with model acceptor molecules such as TCNQ, octafluoronaphthalene and fullerene C_{60} was examined by UV-Vis and NMR spectroscopy. No significant spectral changes that would confirm clearly the expected donor-acceptor interactions were observed within the range of concentrations defined by the limited solubility of both partners.

Obsah

Současný stav řešené problematiky	7
Výsledky a diskuse	19
Aromatické stavební bloky	21
Sírné stavební bloky.....	23
Postupná výstavba makrocyclů	26
Syntéza acyklických modelů	31
UV-Vis spektroskopické měření.....	36
Elektrochemie	46
Experimentální část.....	49
Závěr.....	77
Použitá literatura.....	79

Současný stav řešené problematiky

Jedním z donorů široce využívaným v supramolekulární chemii je tetrathiafulvalen (TTF). Strukturně jednoduchá molekula TTF je již od první přípravy v roce 1970¹ v popředí zájmu zejména kvůli jejím unikátním π -donorovým vlastnostem. TTF se chová jako silný elektron-donor v důsledku přechodu na aromatický systém ztrátou elektronů. Molekula TTF, která je v nenabitém stavu nearomatický systém 14 π -elektronů, je totiž schopna se ve dvou elektrochemicky definovaných krocích reverzibilně přeměnit nejprve na radikál-kation, a následně na dikation (Schéma I).

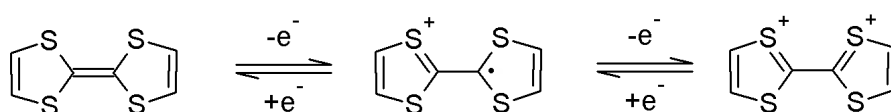
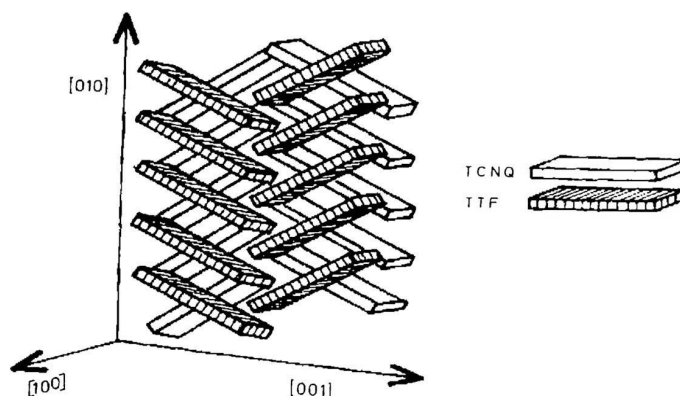


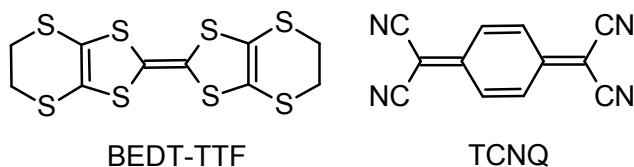
Schéma I

Dva roky po publikování syntézy TTF byl poprvé připraven² kokrystal obsahující jako akceptorovou molekulu tetrakyanochinondimethan (TCNQ) a jako donor TTF, který vykazoval kovovou vodivost. Tento objev podnítil výzkum vodivých CT („charge-transfer“) solí a materiálů, v nichž TTF struktury vystupují jako π -elektronové donory. Hlavními důvody, proč může TTF v krystalu vést elektrony, je vysoká symetrie této molekuly a vysoká míra polarizovatelnosti, která je důsledkem přítomnosti síry v molekule. Repulze s elektrony sousední molekuly TCNQ je mnohem nižší, než je tomu u analogických heteroaromatických molekul stejné velikosti obsahujících dusík². Rentgenovou strukturální analýzou bylo zjištěno, že molekuly TTF a TCNQ jsou sestaveny do sloupců (Obr. I)³.



Obr. I: Schématické zobrazení molekul TTF a TCNQ v kokrystalu

V následujícím desetiletí byla zjištěna supravodivost i u kokystalů obsahujících TCNQ a bis(ethyldithio)tetrathiafulvalen (BEDT-TTF) (Obr. II).



Obr. II: Struktury BEDT-TTF a TCNQ

Jak již bylo zmíněno, je TTF silný elektron-donor. Důležité pro širší využití je, že si TTF tuto schopnost zachovává i při zabudování do složitějších struktur⁴. Tyto struktury, ať už se jedná o lineární oligomery, dendrimery nebo makrocykly, mají široké využití v materiálové chemii. Jedním z perspektivních směrů využití TTF derivátů jsou jejich aplikace v molekulární elektronice (OFETs – organic field-effect transistors). O tyto látky je v poslední době značný zájem z důvodu relativně nízké ceny a široké oblasti využití v elektronických aplikacích jako jsou ploché obrazovky⁵. Využitelnost TTF jako polovodiče je kromě jeho elektron-donorových vlastností dána také dobrou rozpustností v různých rozpouštědlech a snadnou chemickou modifikovatelností pro konkrétní využití⁶. TTF jednotky mají například potenciální využití jako součásti fotovoltaických článků⁷.

Aby mohla být TTF jednotka zabudována do složitějších struktur, je třeba ji vhodně substituovat. Nejpoužívanější postup při syntéze TTF derivátů vychází ze dvou monocyklických jednotek, které jsou spojeny couplingovou reakcí (Schéma II).

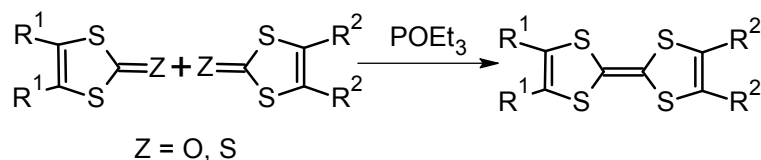
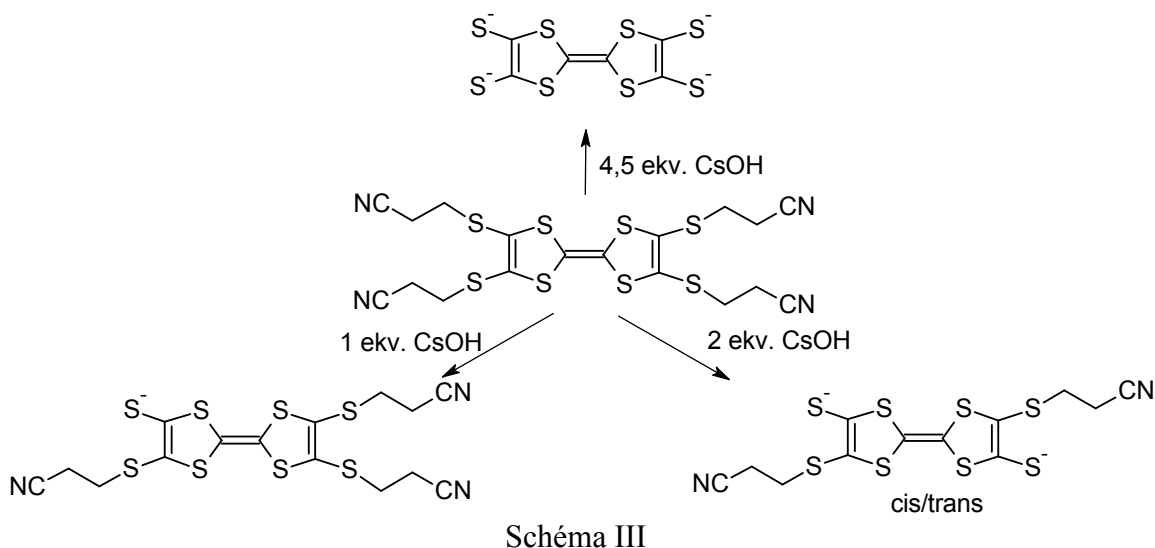


Schéma II

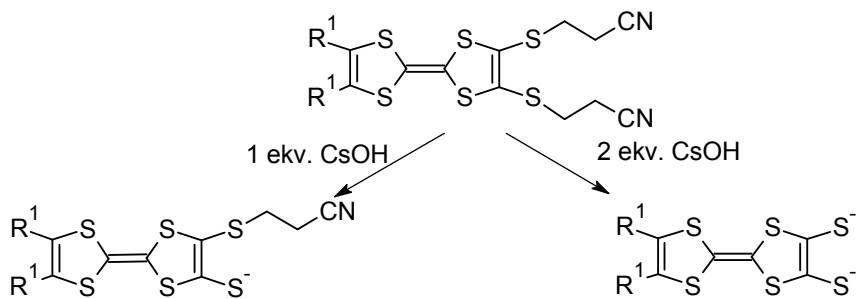
Výhodou této syntetické strategie je, že vhodně substituované thionové prekurzory se dají snadno připravit alkylacemi stabilního komplexního tetrathiolátu (bis(tetraethylamonium)bis-(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithioláto)zinečnatanu), který lze syntetizovat v multigramových šaržích⁸.

Jak je vidět ze schématu, může být TTF jednotka substituovaná symetricky ($R^1=R^2$) nebo nesymetricky ($R^1\neq R^2$). Kyanoethylová chránící skupina se ukázala jako vhodná při dalších syntézách donorů na bázi TTF pro možnost vhodným množstvím báze odchránit pouze definovaný počet thiolátových skupin. Z tetrakis(kyanoethyl) derivátu lze tedy generovat mono-, bis- i (tetrakis)thiolát⁹ (Schéma III).



Nevýhodou postupu znázorněného ve schématu III je nemožnost ovlivnit geometrii jednotlivých generovaných thiolátových skupin u dithiolátu a z toho vyplývající vznik směsi cis a trans izomerů, jako je tomu v případě cyklofanu¹¹.

U nesymetricky substituovaného jádra TTF s kyanoethylovými skupinami na jednom z jader odpadá komplikace s cis/trans izomerií. Kyanoethylové skupiny lze zde také postupně odchránovat (Schéma IV)⁹.

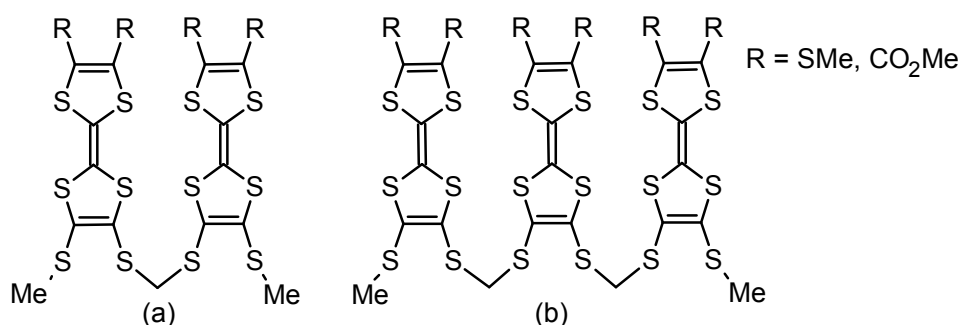


Je-li použit jeden molární ekvivalent báze s rozměrným kationtem (cesným nebo tetraalkylamoniovým), dochází přednostně k odštěpení pouze jedné kyanoethylové skupiny, protože po odstranění obou dochází u dithiolátu k nábojové a sterické repulzi.

S použitím dvou molárních ekvivalentů báze lze v jednom reakčním kroku generovat dithiolát. Generované thioláty je tak možno dvojnásobně alkylovat v jednom stupni, nebo různě ve dvou krocích¹¹.

Jedním z možných způsobů zapojení TTF do větších celků je spojení těchto jednotek pouze σ vazbami. Takto spojené TTF deriváty mají určitou míru flexibility a v závislosti na náboji jednotlivých TTF jednotek mění svou konformaci, která je ještě navíc ovlivnitelná délkou spojovacího článku¹².

TTF jednotky mohou být například spojeny pouze lineárním řetězcem do di- a trimerů přes methylenový můstek (Obr. III). V molekule dimerů a trimerů dochází k silné intramolekulární coulombické repulzi jednotlivých nabitých částí molekuly, což ovlivňuje elektrochemické chování molekuly jako celku. Rentgenová strukturní analýza prokázala strukturu, ve které jsou TTF jednotky v molekule skládány „face-to-face“¹³.

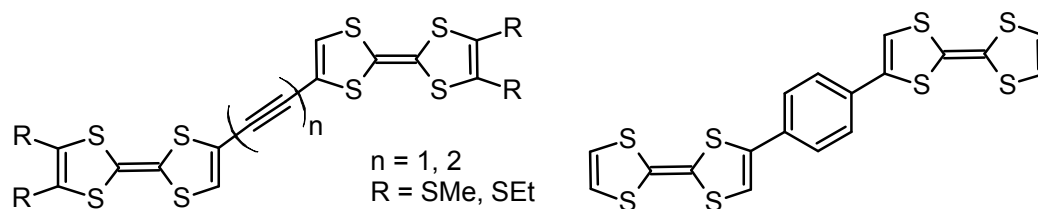


Obr. III: Struktura dimeru (a) a trimeru (b) TTF

Molekuly TTF derivátů mohou tvořit organizované monovrstvy spolu s akceptorovými molekulami TCNQ. Po zakotvení TTF jednotek na zlatém povrchu se mezi ně samoskladbou vsunou molekuly TCNQ. Takto přesně definované monovrstvy vykazují vlastnosti 2D charge-transfer (CT) komplexů¹⁴.

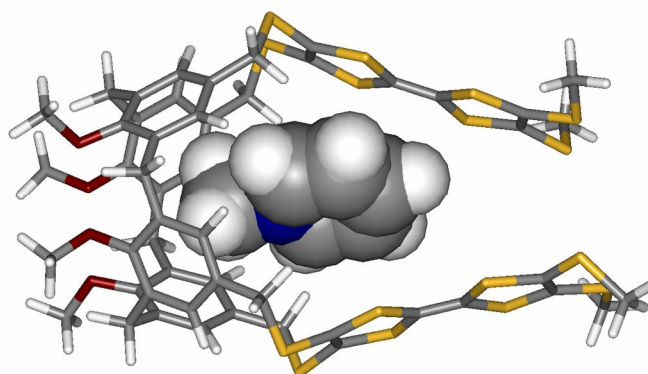
TTF jednotky je také možno spojovat π -konjugovaným systémem. Příkladem jsou alkylové, nebo aromatické jednotky, které spojují dvě TTF jádra. V základním stavu je konjugace dvou neutrálních TTF jen velmi slabá. Výsledné vlastnosti takovýchto molekul jako je elektrická vodivost, ferromagnetismus, elektrochromismus (schopnost látky měnit zabarvení v závislosti na vnějším elektrickém poli), solvatochromismus (schopnost látky měnit zabarvení roztoku v závislosti na jeho

polaritě), nebo optická nelinearita, pak mohou být velmi neobvyklé¹². Příklady TTF jednotek spojených π -konjugovaným systémem jsou znázorněny v obrázku IV.



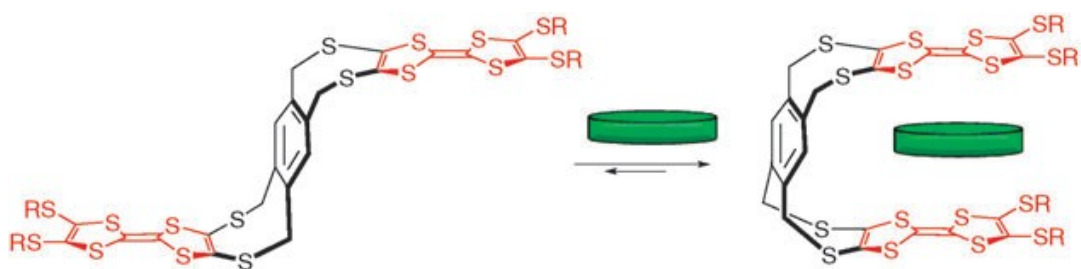
Obr. IV: Příklady struktur π -konjugovaných systémů s TTF jednotkami

Deriváty TTF mohou být také začleňovány do molekulových pinzet, které mohou sloužit pro komplexaci elektronově chudých molekul. Následující obrázek V ukazuje kalix[4]arenovou jednotku, na kterou byla připojena dvě substituovaná TTF jádra v komplexu s methylpyridiniovým kationtem¹⁵. Znázorněná struktura byla optimalizována metodou PM3. U této molekulární pinzety byla prokázána interakce s malými elektronově chudými molekulami N-methylpyridinium-jodidu a 1-methyl-4-(methoxykarbonyl)pyridinium-jodidu.



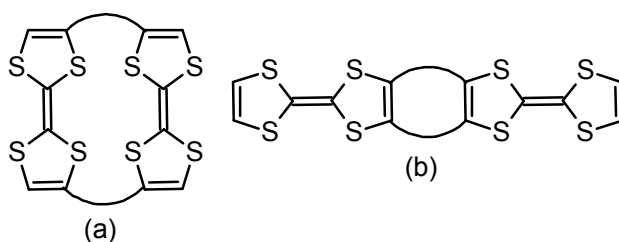
Obr. V: Inkluzní komplex kalix[4]arenové pinzety s methylpyridiniovým kationtem

U molekulárních pinzet obsahujících dvě TTF jádra byla prokázána interakce i pro akceptorové molekuly jako TCNQ a 1,2,4,5-tetracyanobenzen. V tomto případě byla struktura pinzety vytvořena přítomností molekuly akceptoru, který ovlivňoval konformaci donorové molekuly (Obr. VI)¹⁶.



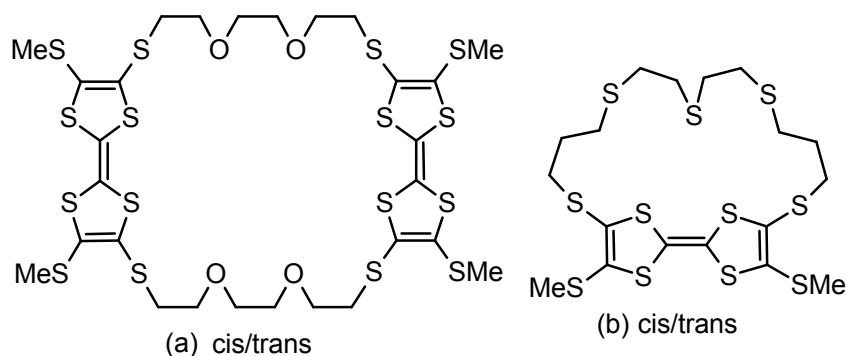
Obr. VI: Interakce molekulární pinzety s hostující molekulou akceptoru

Vlastnosti TTF a jeho derivátů, které jsou stabilními dvouelektronovými donory, činí z těchto látek vhodné kandidáty pro začlenění do makrocyclických systémů, které by měly interagovat s elektronově chudými molekulami¹⁷. Makrocikly mohou být rozděleny podle způsobu zapojení TTF jednotek na cyklofanů a *o*-cyklofanů¹⁸ (Obr. VII).



Obr. VII: Schématické znázornění zapojení TTF jednotek do struktur cyklofanů (a) a *o*-cyklofanů (b)

Syntéza cyklofanů bývá ve většině případů spojována s problematickou až nemožnou separací produktů¹⁸, protože v reakční směsi se vyskytují cis/trans izomery jako je tomu v případě crownových struktur (Obr. VIII).



Obr. VIII: Příklady cyklofanů (a)¹⁹ a (b)¹⁸

Komplexační vlastnosti¹⁹ cyklofanů i *o*-cyklofanů mají využití v materiálové chemii jako tzv. molekulární senzory. Možnost tohoto využití je dána tím, že v přítomnosti určitého iontu (např. K^+ , Li^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Hg^{2+}) mění ligand své fyzikální vlastnosti jako je absorpční spektrum nebo redoxní potenciál. Selektivita pro určitý ion se dá navíc řídit velikostí crownového kruhu. Cyklofan obsahující thioetherový řetězec (Obr. VIII b) se ukázal jako vhodný ligand pro kationt Ag^+ .

Kromě výše zmíněných cyklofanů obsahujících TTF jednotky spojené alifatickým řetězcem byly publikovány i práce popisující vznik TTF makrocyklů obsahujících aromatickou spojku²⁰ (Schéma V).

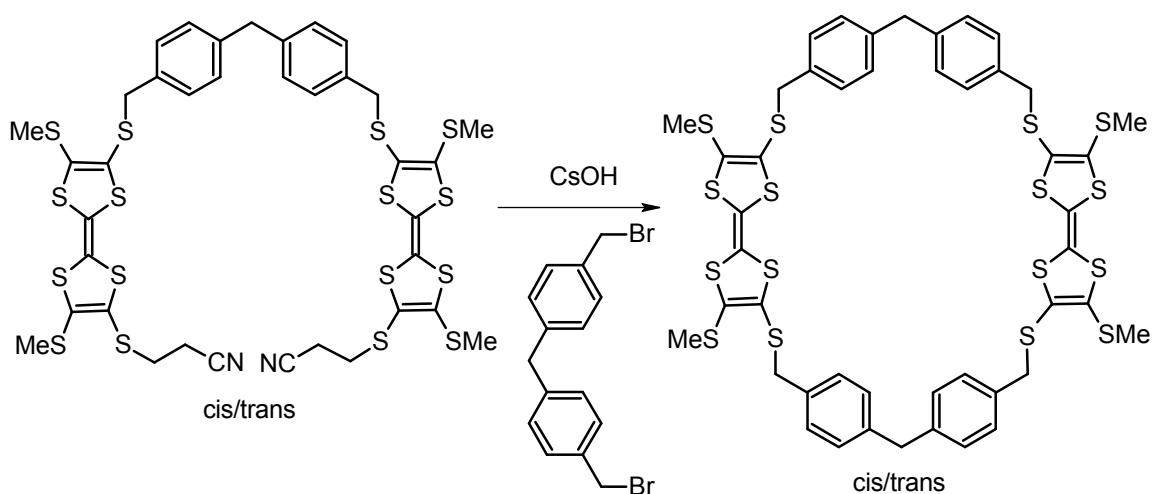
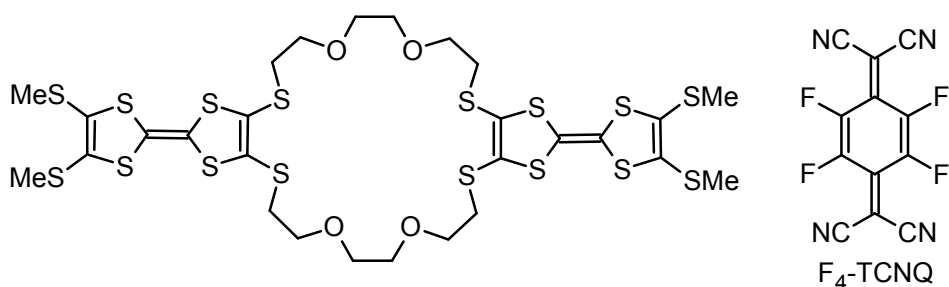


Schéma V: Výstavba cyklofanového makrocyklu

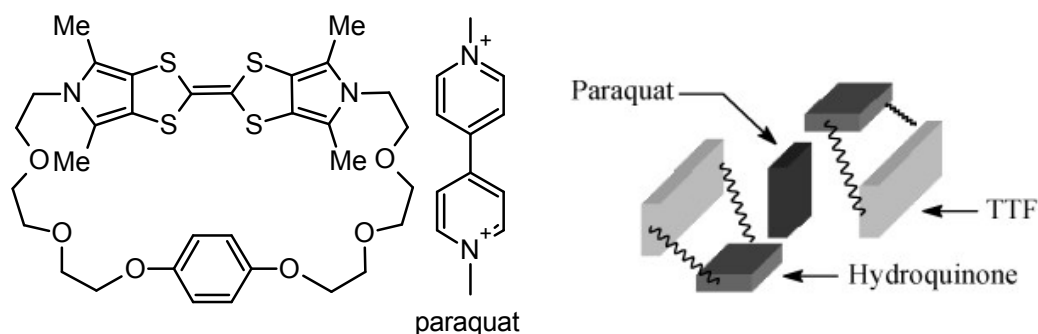
Cyklofany s touto aromatickou spojkou byly připraveny z trojčlankové komponenty, jak ukazuje schéma V. Problém *cis/trans* izomerie do struktury makrocyklu vnáší již v prvním kroku nesymetricky substituované TTF jednotky v trojčlankovém prekurzoru.

U *o*-cyklofanové struktury (obr. IX), v níž jsou TTF jednotky spojeny oligoetherovým řetězcem, byla UV-Vis spektroskopickým měřením prokázána interakce s malými akceptorovými molekulami jako TCNQ a tetrafluor-TCNQ (F_4 -TCNQ) a dalšími podobnými halogenovými deriváty TCNQ. Interakce byla navíc potvrzena ještě rentgenovou strukturní analýzou kokrystalu tohoto makrocyklu s akceptorem²¹.



Obr. IX: *o*-Cyklofanová struktura makrocyklu a akceptorová molekula F₄-TCNQ

Cyklofanové struktury (Obr. X), v nichž byly TTF jednotky pozměněny tvorbou dimethylpyrrolových jader (a u nichž mizí problém *cis/trans* izomerie), tvoří stabilní inkluzní komplexy s elektronově velice chudou molekulou paraquat. Tento inkluzní komplex má v roztoku stechiometrický poměr 1:1. V pevné fázi byl zjištěn komplex tvořený dvěma molekulami donoru s jednou molekulou akceptoru, ve kterém byly jednotky TTF a molekula paraquat téměř koplánární¹⁹.

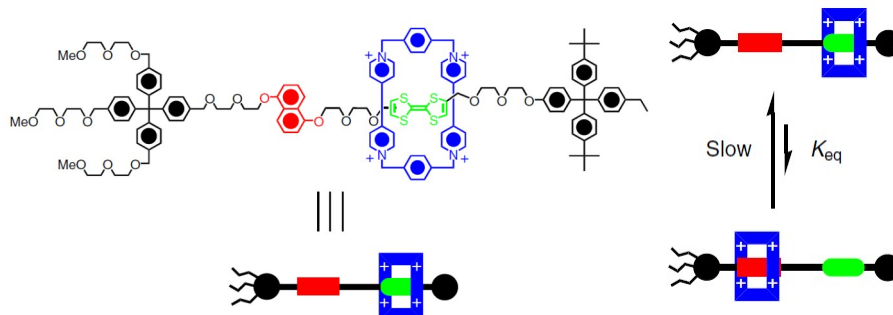


Obr. X: Cyklofanová struktura makrocyklu, paraquat a jejich uspořádání v krystalu

Elektron-donorové vlastnosti molekuly TTF a schopnost jejich derivátů tvořit inkluzní komplexy umožnily syntézu sofistikovaných nadmolekulových struktur, jako jsou rotaxany a katenany²².

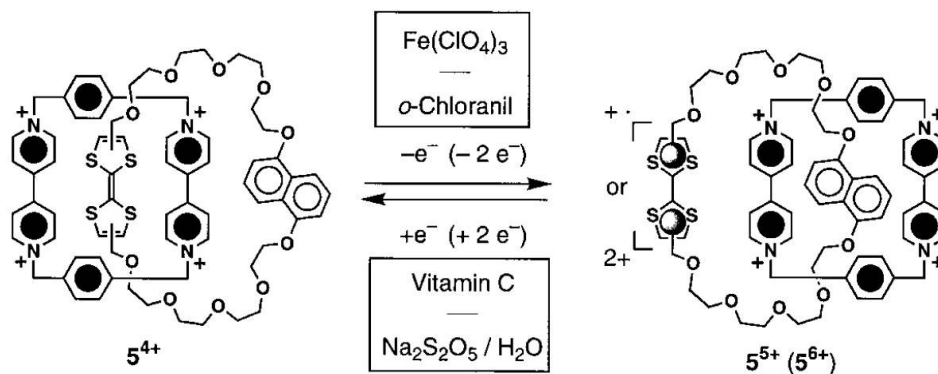
Při syntéze rotaxanů byl jako akceptorový partner zvolen cyklobis(paraquat-*p*-fenylen) (CBPQT⁴⁺), který tvoří s TTF silný sytý zelený komplex. Druhým elektronově bohatým partnerem na lineární části molekuly byl 1,5-dioxynaftalen, který s CBPQT⁴⁺ tvoří rovněž stabilní komplex, ovšem červené barvy. Navíc je tato molekula zakončena jednou hydrofobní a jednou hydrofilní objemnou funkční skupinou, což jí propůjčuje

amfifilní vlastnosti. Elektrochemicky lze ovlivnit přesouvání jednotek CBPQT⁴⁺ mezi donorovými místy, které je indikováno barevnou změnou²³ (obr. XI).

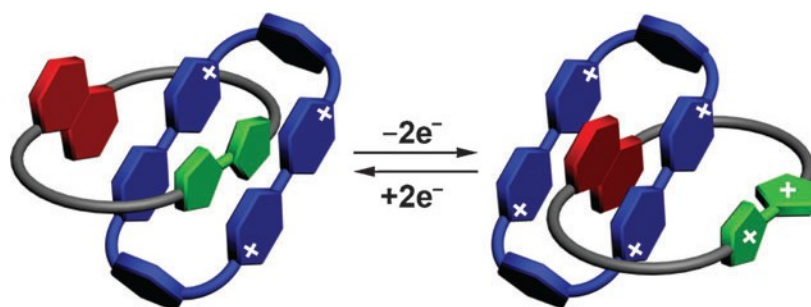


Obr. XI: Schématické znázornění dvou možných stavů rotaxanu²⁴

Katenany mají strukturu dvou do sebe uzamčených kruhů, které nejde od sebe oddělit, aniž by došlo k přerušení kovalentní vazby. U některých katenanů je možno chemicky nebo elektrochemicky přepínat mezi dvěma stavy (obr. XII), které se od sebe liší fyzikálními vlastnostmi. Příkladem je katenan obsahující dva kruhy, přičemž jeden je tvořen dvěma elektronově bohatými jednotkami (TTF a 1,5-dihydroxynaftalen), které jsou spojeny polyetherovými spojkami. Druhý kruh je tvořen elektronově deficitním cyklobis(paraquat-*p*-fenylenem). Kladný náboj elektron deficitního kruhu je kompenzován čtyřmi hexafluorofosfátovými anionty. Při oxidaci TTF jednotky vzniká silná repulze s kladně nabitým kruhem obsahujícím paraquat, což vede k „otočení“ elektronově bohatého kruhu. Následnou redukcí se katenan vrátí do výchozího stavu²⁵ (Obr. XIII).

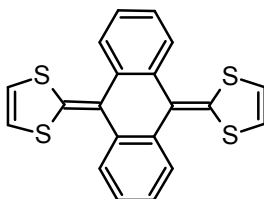


Obr. XII: Elektrochemicky řízené přepínání stavů katenanu²⁵



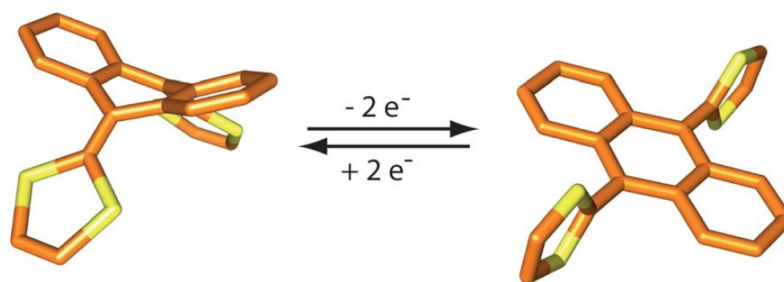
Obr. XIII: Schématické znázornění dvou možných stavů katananu²⁶

V posledním desetiletí se výzkumná snaha zaměřila i na syntézu rozměrnějších analogů tetrathiafulvalenu, u kterých je mezi dva heteroaromatické kruhy vmezeřen π -konjugovaný systém. Donorové molekuly rozšířené π -konjugovanou spojkou navíc vykazují snížení oxidačního potenciálu díky delokalizaci náboje a snížení coulombické repulze dikationického stavu²⁷. Příkladem těchto látek je struktura exTTF (Obr. XIV), v níž je zabudován antracenový π -system²⁸.



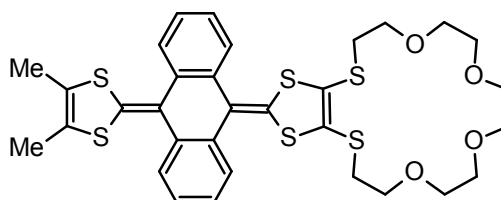
Obr. XIV: Molekula exTTF

I když se jedná o jednotku velice podobnou tetrathiafulvalenu, jsou její redoxní vlastnosti vzhledem ke struktuře a delokalizaci náboje jiné²⁹. Rentgenostrukturní analýzy potvrdily, že přenos elektronů je doprovázen konformační změnou (Obr. XV). Zatímco v nenabitěm stavu má tato molekula tvar „otevřené knihy“, je v exTTF^{2+} středová antracenová část planární a plně aromatická, zatímco heteroaromatické kruhy jsou ortogonálně orientované vzhledem k této rovině³⁰. Dikation je energeticky stálejší než radikál-kation, proto nelze při elektrochemické oxidaci zaznamenat první jednoelektronový krok.



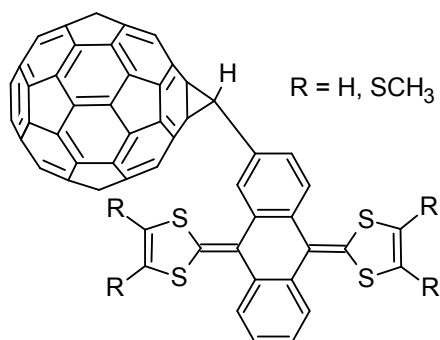
Obr. XV: Změna konformace molekuly exTTF³¹

Jednotka exTTF může být zakomponována do molekulárních senzorů, které změnou svých redoxní vlastností indikují přítomnost některého z kovů. Struktura na obrázku XVI je vhodným ligandem pro kation Ag^+ , v jehož přítomnosti dochází ke změnám pozorovatelným kromě cyklické voltametrie i UV-Vis měřením³².



Obr. XVI: Příklad molekulového senzoru obsahujícího jednotku exTTF

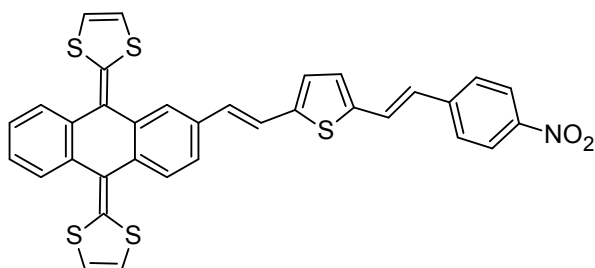
Další oblastí materiálové chemie, v níž nachází jednotka exTTF využití, je fotovoltaika. Donorové vlastnosti i možnosti další chemické substituce slouží k přípravě kovalentních donor-akceptorových struktur pro zvýšení účinnosti energetické konverze³³. Příkladem možného syntetického přístupu je připojení redoxně aktivního chromoforu na fotoaktivní kostru. V takové struktuře dochází ke světlem indukované separaci náboje. Na obrázku XVII je znázorněn jeden ze skeletů, jehož základem je fulleren C_{60} interagující s připojenou exTTF jednotkou³⁴.



Obr. XVII: Dyada složená z fullerenu C_{60} a exTTF

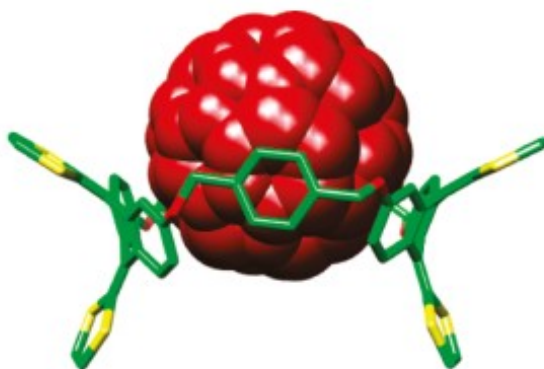
Separovaný náboj vzniká v tomto systému ze singletového stavu fullerénové jednotky následnou sérií intramolekulárních přenosů elektronu na krátkou vzdálenost.

Molekuly obsahující elektronově bohatou jednotku exTTF spojenou konjugovanou středovou částí s *p*-nitrofenylem, který má elektron-akceptorové vlastnosti, jsou jednou ze struktur s vhodným chováním, použitelných při zabudování do nelineárních optických polymerů³⁵ (obr. XVIII).



Obr. XVIII

Jednotky exTTF jsou zabudovávány i do molekulových pinzet³⁶, cyklofanových struktur³⁰ a makrocyclů³⁷ (obr. XIX). Tyto struktury interagují s elektronově chudými molekulami za tvorby inkluzních komplexů.



Obr. XIX: Inkluzní komplex makrocyclu obsahujícího exTTF jednotku a fulleren C₆₀

Výsledky a diskuse

Tato diplomová práce je součástí řešení grantového projektu, podporovaného GA AV ČR (IAA400550704), jehož hlavním záměrem byla příprava ligandů pro komplexaci fullerenu. Hlavní pozornost při řešení grantového projektu byla věnována syntéze elektronově bohatých makrocyklů, u nichž byla předpokládána π - π interakce s elektronově deficitními planárními aromatickými systémy a případně i s elektronově chudými sférickými molekulami fullerenu.

V první fázi řešení grantového projektu byl jako sirmá spojka použit 4,5-bis(kyanoethylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-thion (**1**) a 1,4-bis(brommethyl)benzen (**2**), respektive 1,4-bis(brommethyl)-2,5-dibutoxybenzen (**3**). Z těchto prvků byly postupnou výstavbou úspěšně připraveny [4+4] makrocykly tvořené 4 sirmými a 4 benzenovými články (Schéma 1)³⁸. Tyto makrocykly mají vnitřní dutinu odpovídající velikostí „nejmenšímu“ fullerenu C₆₀.

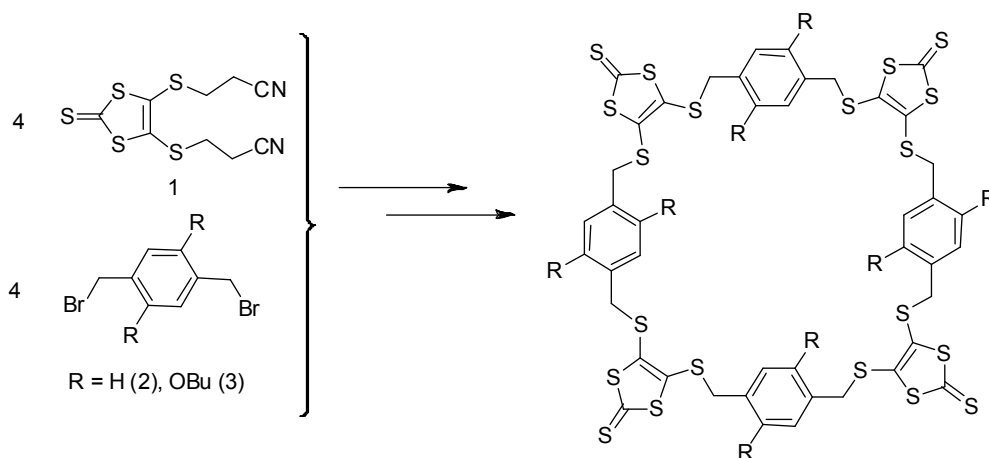
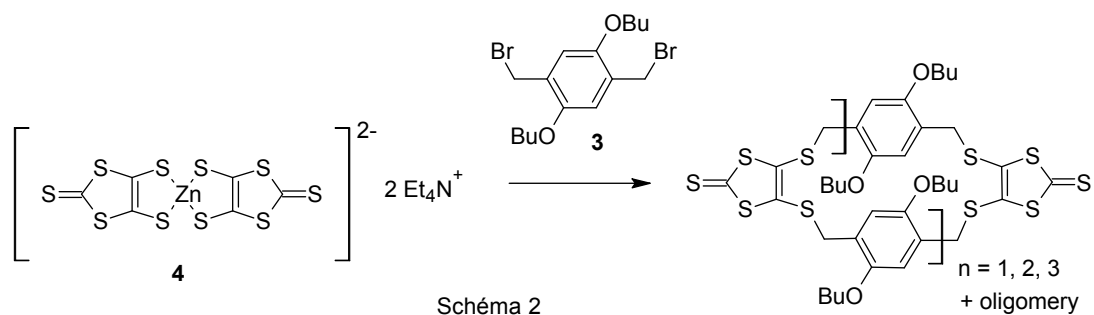


Schéma 1

Ukázalo se, že postupná výstavba je velice pracná a celkový výtěžek nízký. Přímá alkylace stabilního zinečnatého bis(dithiolátu) (**4**) 1,4-bis(brommethyl)-2,5-dibutoxybenzenem (**3**) poskytla složitou směs cyklických i acyklických produktů (Schéma 2), ale jednotlivé cyklické produkty bylo možno ze směsi izolovat a charakterizovat.



V rámci mé bakalářské práce byla studována přímá reakce bis(brommethyl)aromátů s analogickým TTF dithiolátem. Bylo zjištěno, že v tomto případě vedle oligomerů vzniká jen malé množství obtížně separovatelných cyklických produktů.

Proto byla zvolena v této diplomové práci synteticky delší cesta. V ní byly v prvním stupni reakcí dvou molekul monothiolátu s bis(brommethyl)aromátem připravovány trojčlankové komponenty, obsahující jednu aromatickou a dvě sirné části, přičemž každá ze sirných částí trojčlankové komponenty obsahuje jednu maskovanou thiolovou skupinu (analogicky k lit.²⁰). První zkušenosti ukázaly, že tyto trojčlankové meziproducty lze připravovat v dobrých výtěžcích. Po odchránění thiolových skupin může docházet reakcí s další molekulou bis(brommethyl)aromátu k uzavření [2+2] makrocyklu, reakcí 4 molekul k tvorbě [4+4] makrocyklu, analogicky i k tvorbě vyšších makrocyklů, vedle určitého podílu oligomerních produktů. Okolnost, že z cyklických produktů mohou vznikat jen makrocykly se sudým počtem stavebních článků, zvyšuje separovatelnost jednotlivých makrocyklů. Vzhledem k očekávané převaze [2+2] makrocyklů ve výsledné reakční směsi byly jako bifunkční alkylační komponenty voleny „delší“ bis(brommethyl)aromáty s cílem dosáhnout rozměrnějších makrocyklů.

Aromatické stavební bloky

Bylo použito pět aromatických bis(brommethyl)derivátů, a to:

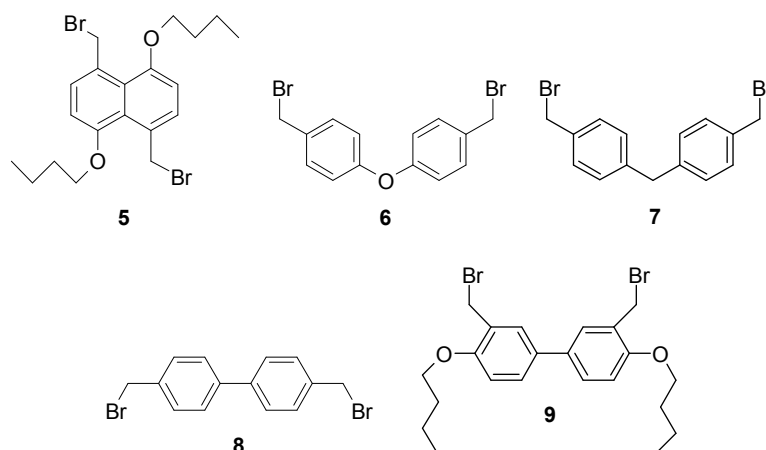
1,5-bis(brommethyl)-4,8-dibutoxynaftalen (**5**),

di(4-brommethylfenyl)ether (**6**),

bis[4-(brommethyl)fenyl]methan (**7**),

4,4'-bis(brommethyl)bifenyl (**8**),

3,3'-bis(brommethyl)-4,4'-bis(butoxy)bifenyl (**9**).



Aromatické bis(bromomethyl)deriváty byly buď komerční (jako je tomu v případě 4,4'-bis(bromomethyl)bifenylu od firmy TCI Fine Chemicals, který byl používán v deklarované kvalitě (>95%) bez dalšího čištění), nebo byly synteticky snadno dostupné.

Pro přípravu bis(bromomethyl)derivátu naftalenu **5** se vycházelo z komerčního 1,5-dihydroxynaftalenu (**10**)³⁹, který byl O-alkylován 1-brombutanem v bazickém prostředí uhličitanu draselného. 1,5-Bis(butoxy)naftalen (**11**) byl brommetylován směsí paraformaldehydu a bromovodíku v kyselině octové podle upraveného postupu z lit.⁴⁰, (Schéma 3).

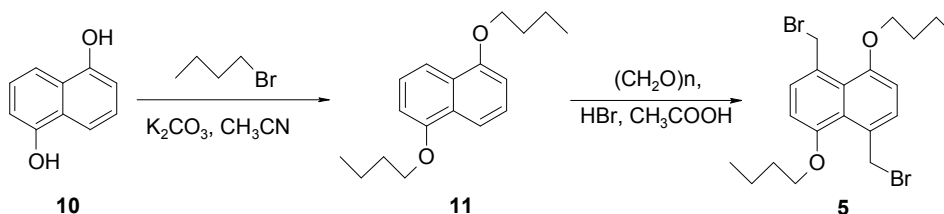


Schéma 3

Di(4-bromomethylfenyl)ether (**6**) byl připraven brommethylací difenyletheru (**12**) směsí paraformaldehydu, bromovodíku v kyselině octové a kyseliny sírové

v provedení podle patentu⁴¹, (Schéma 4). Tato reakce neposkytla jednotný produkt, který ale bylo možno podle předpisu opakovanou krystalizací dokonale vyčistit i za cenu nízkého výtěžku (14%).

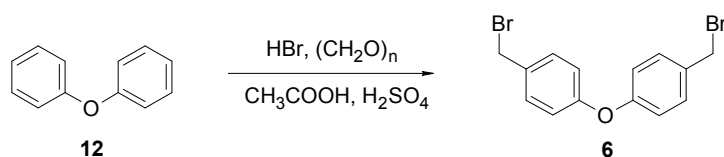


Schéma 4

4,4'- Bis(bromomethyl)difenylmethan (**7**) byl připraven brommethylací difenylmethanu (**13**) směsí paraformaldehydu a bromovodíku v kyselině octové v upraveném provedení podle lit.⁴², (Schéma 5). Po opakované krystalizaci byl získán jednotný produkt ve výtěžku 58%.

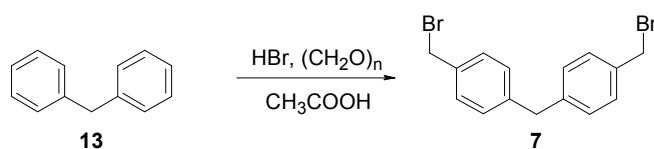


Schéma 5

Butoxylovaný bis(bromomethyl)derivát odvozený od bifenyly **9** byl syntetizován z komerčního 4,4'-dihydroxybifenyly (**14**), který byl převeden na dibutylether (**15**) reakcí s 1-brombutanem v bazickém prostředí uhličitanu draselného v acetonitrilu⁴³. V dalším kroku byl tento 4,4'-bis(butoxy)bifenylyl (**15**) brommethylován směsí paraformaldehydu a kyseliny bromovodíkové v kyselině octové analogicky podle lit.⁴⁴, (Schéma 6).

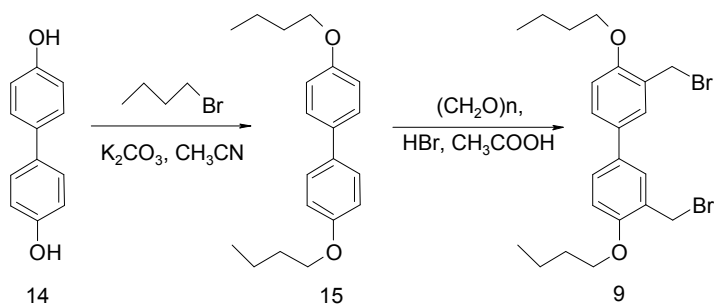
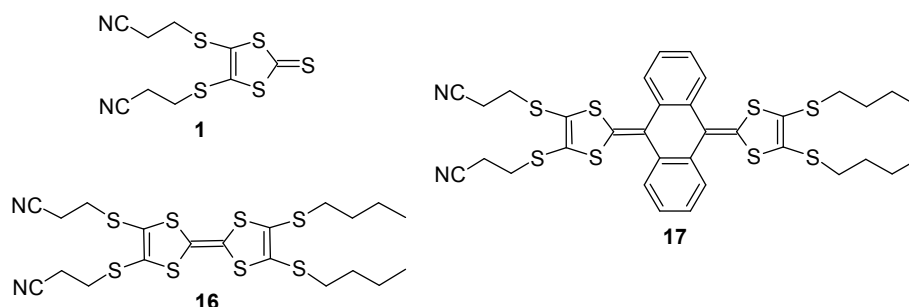


Schéma 6

Sírné stavební bloky

Výchozí látkou pro syntézu všech tří sírných stavebních bloků trithiafulvenového (TT) **1**, tetrathiafulvalenového (TTF) **16** i π -extended-tetrathiafulvalenového (exTTF) **17** byla stabilní zinečnatanová sůl - bis(tetraethylamonium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithioláto)zinečnatan (**4**).



K její přípravě byl využit popsáný způsob⁸, při kterém byl ke chlazené směsi sirouhlíku a bezvodého DMF přidáván jemně nakrájený sodík. Následně přidávkem amoniakálního roztoku chloridu zinečnatého a vodného roztoku tetraethylamonium-bromidu krystalovala krvavě červená zinečnatanová sůl **4**, která byla po důkladném promytí a vysušení dostatečně stálá. Tímto postupem se podařilo připravit 88 g zinečnatanové soli (výtěžek 77%), (Schéma 7).

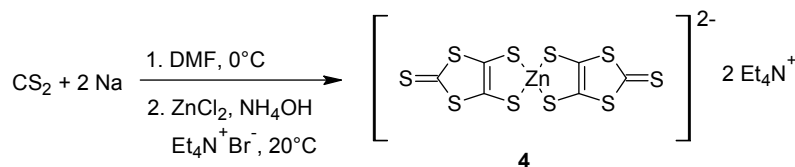


Schéma 7

Zinečnatanová sůl **4** reakcí s 3-brompropannitrem v acetonitrilu poskytla bis(kyanoethyl)derivát⁴⁵ **1**, který byl izolován krystalizací, (Schéma 8). Tato alkylační reakce proběhla se 73% výtěžkem.

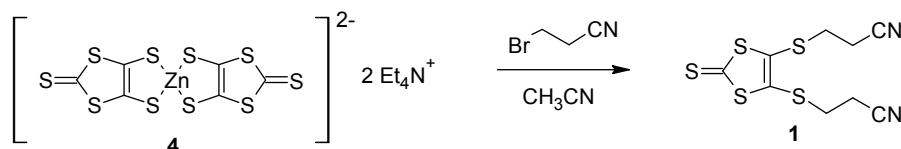
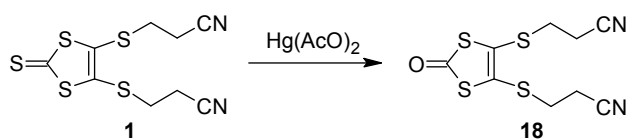
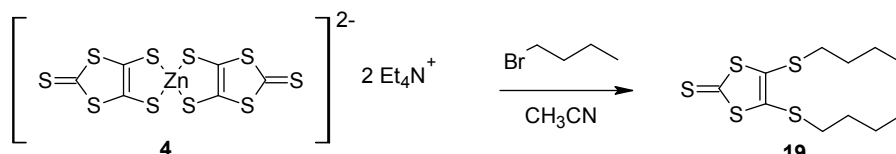


Schéma 8

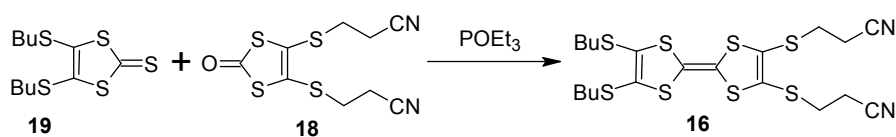
Pro zvýšení výtěžku následné couplingové reakce byl tento bis(kyanoethyl)derivát **1** převeden reakcí s octanem rtuťnatým v kyselině octové na 4,5-bis(kyanoethylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-on⁴⁶ (**18**), (Schéma 9).



Ze zinečnatanové soli **4** byla reakcí s 1-brombutanem syntetizována druhá komponenta pro couplingovou reakci - (4,5-bis(butylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-thion)⁴⁵ (**19**). Po chromatografii na sloupci silikagelu byl dibutylderivát **19** získán jako červenohnědý olej s výtěžkem 84%, (Schéma 10).



Následnou reakcí obou komponent **18** a **19** v triethylfosfitu byla získána vhodně substituovaná jednotka TTF, [2,3-bis(butylsulfanyl)-6,7-bis(2-kyanoethylsulfanyl)-tetrathiafulvalen]⁴⁵ (**16**), (Schéma 11).



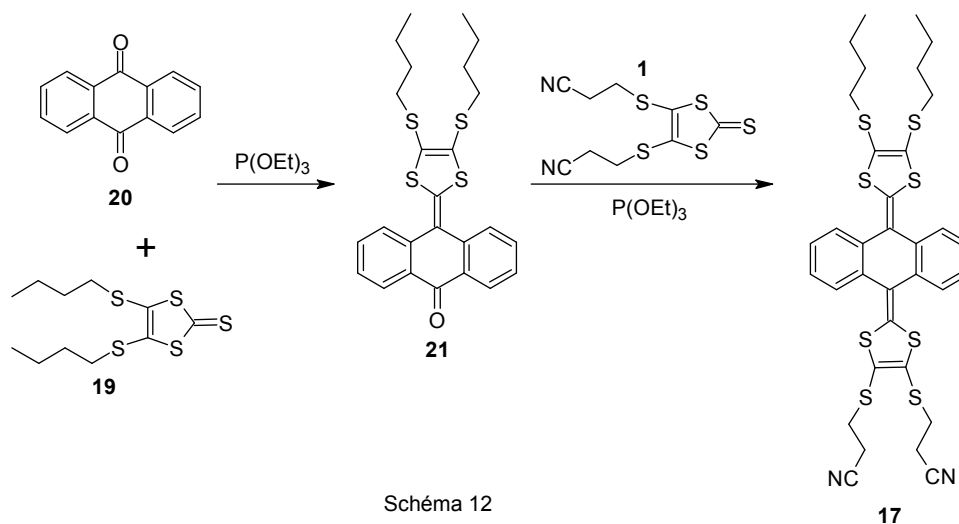
I když byla tato reakce navržena tak, aby vznikal požadovaný produkt TTF **16**, docházelo v nezanedbatelné míře k homocouplingu obou komponent za vzniku symetricky tetrasubstituovaných derivátů TTF. Polarita jednotlivých produktů je vlivem odlišné substituce velmi rozdílná, a proto je lze snadno chromatograficky rozdělit.

Bis(kyanoethyl)derivát TTF **16** byl sirným spojkovým článkem pro přípravu TTF makrocyclů. Pro porovnání vlastností makrocyclických produktů byl jako další sirný článek použit i jednodušší monocyclický bis(kyanoethyl)derivát **1**.

V poslední době se objevily v literatuře práce²⁷⁻³⁷, které popisují donorové molekuly, v jejichž struktuře hrají hlavní roli sirné struktury označované jako “extended-TTF” jednotky. Proto byl jako další spojkový prvek zařazen bis(kyanoethyl)derivát této rozšířené TTF jednotky bis(kyanoethyl)exTTF **17**.

Spojkový prvek exTTF **17** byl připraven ve dvou navazujících krocích analogicky k postupu v lit.³⁰. Prvním krokem byla reakce antrachinonu (**20**) s dibutylderivátem **19** v odplyněném triethylfosfitu. Produktem této reakce byl

10-[4,5-bis(butylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-yliden]antracen-9(10H)-on (**21**). Tato červená krystalická látka byla získána po chromatografii s výtěžkem 76%. V druhém kroku byl reakcí tohoto substituovaného antrachinonu **21** s pěti ekvivalenty bis(kyanoethyl)derivátu **1** v odplyněném triethylfosfitu připraven spojkový prvek bis(kyanoethyl)exTTF **17** jako žlutá krystalická látka s výtěžkem 77%, (Schéma 12).



Přestože byla tato sekvence reakcí sestavena tak, aby byl preferován vznik produktu podle schématu 12, tedy substituovaného antrachinonu **21** a následně pak bis(kyanoethyl)exTTF derivátu **17**, dochází v jednotlivých krocích k homocouplingu trithiafulvenových derivátů (**19**, resp. **1**). Proto byl nutný nadbytek těchto reakčních komponent pro dosažení dobrého výtěžku žádaného exTTF derivátu. Naštěstí v důsledku velmi rozdílné polaritě jednotlivých produktů bylo v obou krocích chromatografické dělení snadné.

Postupná výstavba makrocyclů

Příprava tříčlankových komponent

Pro reakce všech bis(brommethyl)derivátů byl při syntéze trojčlankové komponenty použit stejný postup analogický k lit.²⁰, (Schéma 13).

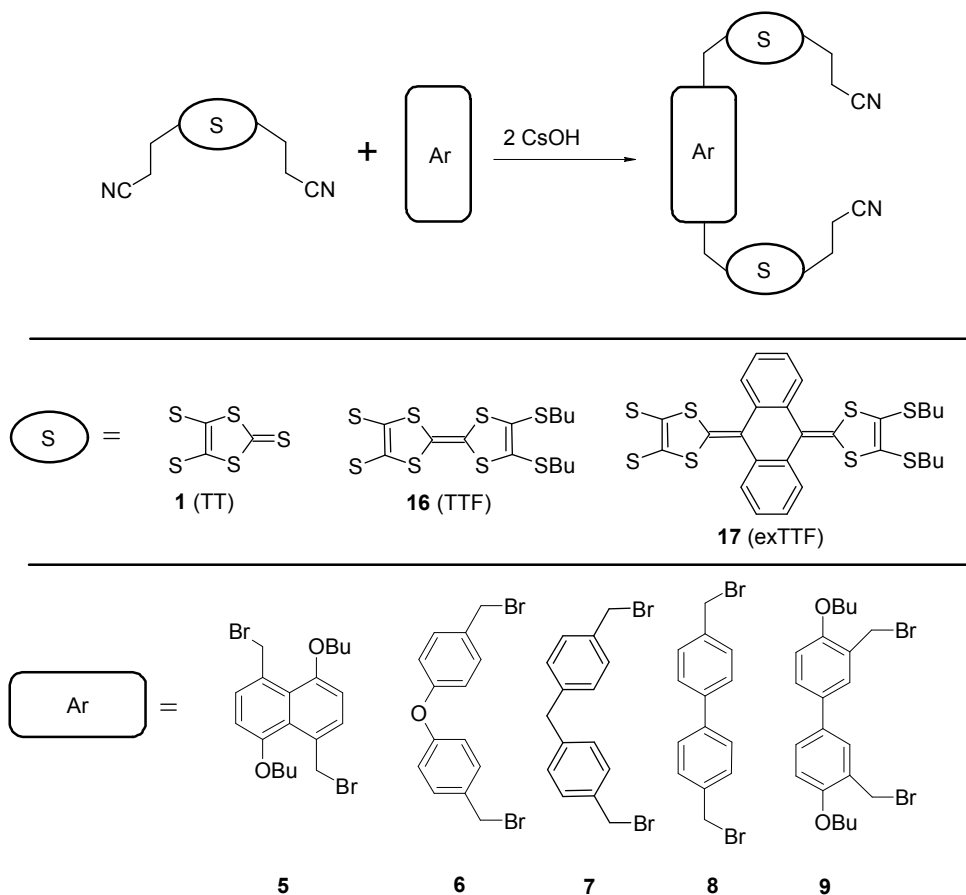


Schéma 13

Nejprve byl ze 2 ekvivalentů bis(kyanoethyl)derivátu **1** (TT), resp. **16** (TTF) nebo **17** (exTTF) generován hydroxidem cesným monothiolát. K roztoku monothiolátu byl následně přidán roztok bis(brommethyl)derivátu (1 ekvivalent). Všechny roztoky bylo nutno odplynit a reakce musely být prováděny v inertní argonové atmosféře, aby nedocházelo k oxidativní degradaci thiolátu. Surový produkt byl izolován, nejlépe vysrážením po zředění roztoku v DMF destilovanou vodou, promyt destilovanou vodou a po vysušení zpracován sloupcovou chromatografií. V případech, kdy vznikla špatně filtrovatelná sraženina, byla rozpouštědla odpařena a odparek byl přímo nanesen na sloupec silikagelu. Pro dělení jednotlivých produktů se nejlépe osvědčila eluce směsí dichlormethanu a hexanové frakce. Tříčlankové komponenty byly získány v dobrých

výtěžcích (přibližně 80%). Čistota izolovaných produktů byla kontrolována TLC. Rovněž byla měřena ^1H NMR spektra a hmotnostní spektra s vysokým rozlišením. Signály v ^1H NMR spektrech a hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením (HRMS) potvrzovaly předpokládanou strukturu jednotlivých trojčlankových komponent.

V tabulce 1 jsou uvedena čísla označující struktury připravených tříčlankových komponent:

Tabulka 1: Číslování připravených trojčlankových komponent

Ar \ S	5	6	7	8	9
TT (1)	22	-- ^a	-- ^a	-- ^a	-- ^a
TTF (16)	23	24	25	26	27
exTTF (17)	28	29	30	31	32

^a tyto látky byly po orientačních pokusech ze souboru vyloučeny pro malou rozpustnost a tudíž obtížnou charakterizaci

Cyklizační reakce tříčlankových komponent

Pro cyklizační reakce všech bis(brommethyl)derivátů byl při syntéze použit stejný postup analogický k lit.²⁰, (Schéma 14). Nejprve byl z jednotlivých tříčlankových komponent generován hydroxidem cesným bis(monothiolát). K roztoku bis(monothiolátu) byl následně přidán roztok bis(brommethyl)derivátu (shodného s aromatickou spojkou, kterou obsahovala tříčlanková komponenta) v DMF. Všechny roztoky bylo nutno odplynit a reakce musely opět být prováděny v inertní argonové atmosféře.

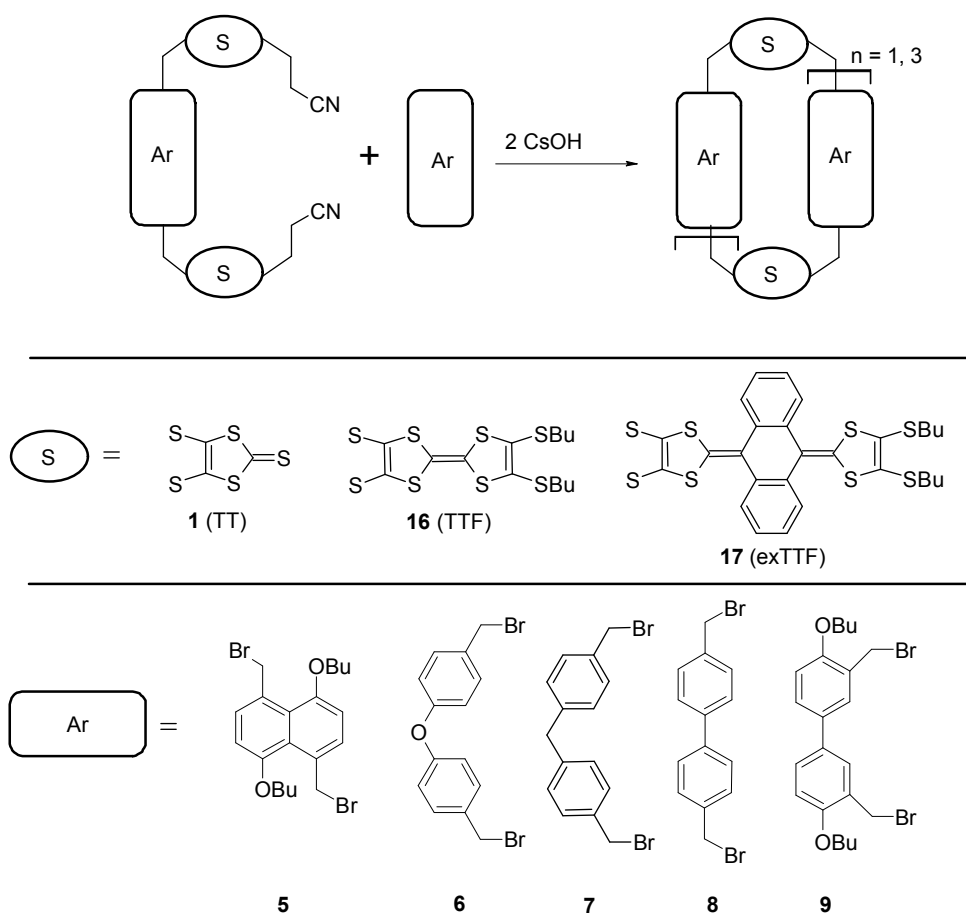


Schéma 14

Reakční směs byla zpracovávána různými způsoby: (i) Reakční směs byla zředěna destilovanou vodou a vzniklá sraženina byla odfiltrována, promyta destilovanou vodou a vysušena. (ii) Dalším použitým postupem bylo zředění reakční směsi destilovanou vodou a následná extrakce dichlormethanem. Dichlormethanový roztok byl následně sušen síranem hořečnatým, zfiltrován a odpařen. (iii) Nejjednodušším postupem bylo odpaření reakční směsi, kdy však polární rozpouštědla musela být dokonale odstraněna, aby neovlivňovala následné chromatografické čištění. Surové produkty z postupů (i), (ii) i (iii) byly následně zpracovávány sloupcovou chromatografií. Pro dělení jednotlivých produktů se nejlépe osvědčila eluce směsí dichlormethanu a hexanové frakce v různých poměrech.

V souladu se syntetickou strategií nebyl v reakční směsi detekován makrocyklus typu [3+3]. Ve všech reakčních směsích byl převážně zastoupen makrocyklus typu [2+2] a zastoupení vyšších makrocyklů rychle klesalo. Makrocykly obsahující více než [4+4] jednotky ani vyšší oligomery nebyly z reakční směsi izolovány.

V tabulce 2 jsou uvedena čísla označující jednotlivé makrocykly podle typu obsažených sirných a aromatických jednotek. Rozlišení velikosti makrocyklů stejného typu je v textu řešeno dodatkem [2+2], resp. [4+4], u jednotlivých látek.

Tabulka 2: Číslování typů připravených makrocyklů

	5 	6 	7 	8 	9
TT (1)	33	-- ^a	-- ^a	-- ^a	-- ^a
TTF (16)	34	35	36	37	38
exTTF (17)	39	40	41	42	43

^a tyto látky nebyly syntetizovány, viz poznámka u tříčlankových komponent

Výtěžky izolovaných cyklických produktů jsou uvedeny v tabulkách 3 a 4.

Tabulka 3: Výtěžky makrocyklů s TTF jednotkami

makrocyklus	34	35	36	37	38
[2+2]	30%	39%	60%	46%	55%
[4+4]	11%	5%	3%	7%	-- ^a

^a [4+4] makrocyklus nebyl z reakční směsi izolován

Tabulka 4: Výtěžky makrocyklů s exTTF jednotkami

makrocyklus	39	40	41	42	43
[2+2]	52%;12% ^a	32%	74%	39%	66%
[4+4]	-- ^b	8%	7%	21%	-- ^b

^a ze směsi byly izolovány dva izomery; ^b[4+4] makrocyklus nebyl z reakční směsi izolován

Čistota produktů byla kontrolována TLC a gelovou permeační chromatografií (GPC). Metoda GPC je pro kontrolu čistoty separovaných makrocyclů výhodná, protože retenční časy [2+2] a [4+4] makrocyclů se výrazně liší (Tabulky 5 a 6).

Tabulka 5: Retenční časy makrocyclů s TTF jednotkami (GPC)^a [minuty]

makrocyclus	34	35	36	37	38
[2+2]	25,7	25,6	26,2	27,1	25,6
[4+4]	23,7	23,1	23,6	24,4	-- ^b

^a podmínky GPC viz experimentální část; ^b [4+4] makrocyclus nebyl z reakční směsi izolován

Tabulka 6: Retenční časy makrocyclů s exTTF jednotkami (GPC)^a [minuty]

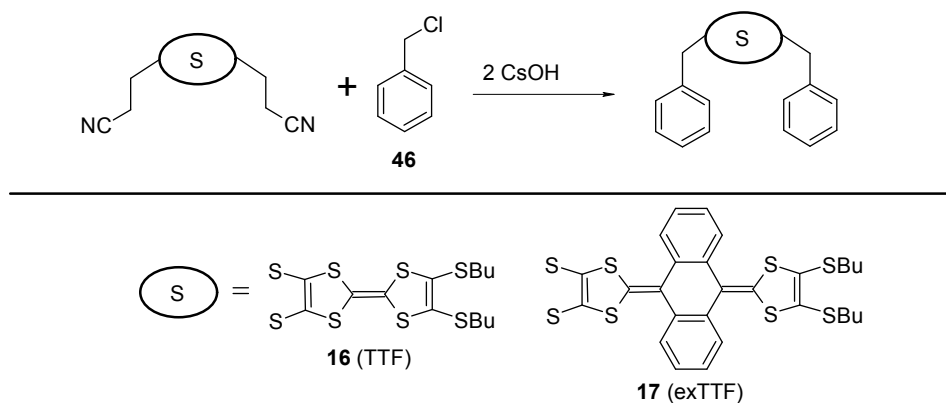
makrocyclus	39	40	41	42	43
[2+2]	25,8 ^b	25,8	25,7	26,4	24,7
[4+4]	-- ^c	23,4	23,3	23,9	-- ^c

^a podmínky GPC viz experimentální část; ^b retenční čas shodný pro oba izomery; ^c [4+4] makrocyclus nebyl z reakční směsi izolován

U makrocyclů byla měřena ¹H a ¹³C NMR spektra a hmotnostní spektra s vysokým rozlišením. Charakter NMR spekter a výsledky HRMS potvrzovaly předpokládanou strukturu jednotlivých makrocyclů. I při neservisním měření ¹³C NMR za optimálních podmínek ve spektrech absentovaly signály některých kvarterních aromatických a heteroaromatických C-atomů z důvodů extrémně dlouhých relaxačních časů.

Syntéza acyklických modelů

Pro UV-Vis spektroskopii a elektrochemická měření byly syntetizovány acyklické srovnávací struktury. Syntéza acyklických modelů obsahujících TTF (**44**), resp. exTTF (**45**) jednotku, byla provedena jednostupňově (Schéma 15).

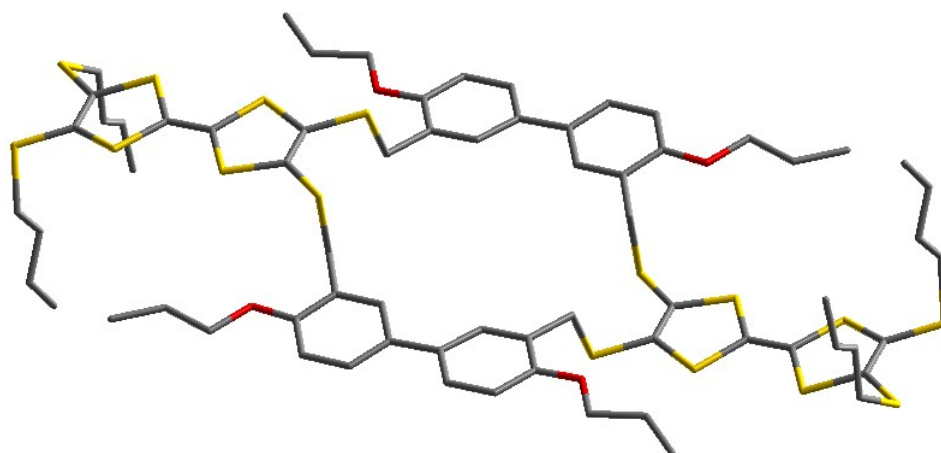


Z bis(kyanoethyl)derivátu TTF **16**, resp. bis(kyanoethyl)derivátu exTTF **17**, rozpuštěného v odplyněném DMF byl generován hydroxidem cesným dithiolát. K roztoku dithiolátu byl následně přidán roztok benzylchloridu (**46**).

Pro oba modely byla změřena ^1H , ^{13}C NMR spektra a hmotnostní spektra s vysokým rozlišením. Při měření ^{13}C NMR spekter se vyskytly stejné potíže jako u makrocyclických produktů.

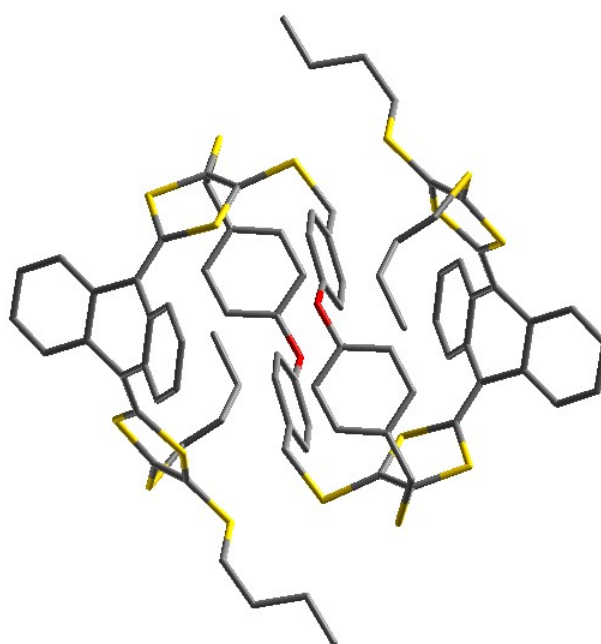
Nezávisle byla struktura některých makrocyclů potvrzena výsledky rentgenové strukturní analýzy. Rentgenovou strukturní analýzu prováděla RNDr. Ivana Císařová, CSc., na katedře anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze.

Obrázek 1 dokládá kostru struktury TTF makrocyclu **38** [2+2] s dibutoxybifenylovou spojkou. Pro přehlednost nejsou zobrazeny vodíkové atomy a také terminální C-atomy butoxylových skupin. Vzhledem ke značnému disorderu butoxylových skupin nebyly zatím upřesněny polohy těchto koncových uhlíkových atomů. TTF články jsou téměř planární. Bifenylová jádra jsou téměř ideálně planární a obě leží ve stejné rovině.



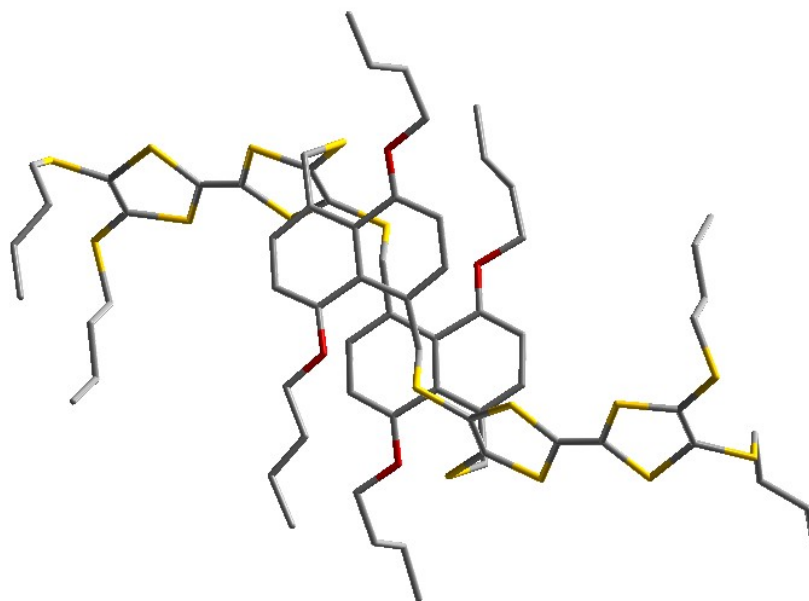
Obr. 1: Struktura makrocyklu **38** [2+2]

Obrázek 2 ukazuje sbalenou strukturu molekuly **40** [2+2] v krystalu. Na rozdíl od téměř planárních TTF jednotek v předchozí struktuře jsou zde patrná zalomení článků exTTF. Benzenová jádra obou difenyletherových spojek jsou vůči sobě výrazně vytočená do úhlu přibližně 75°.



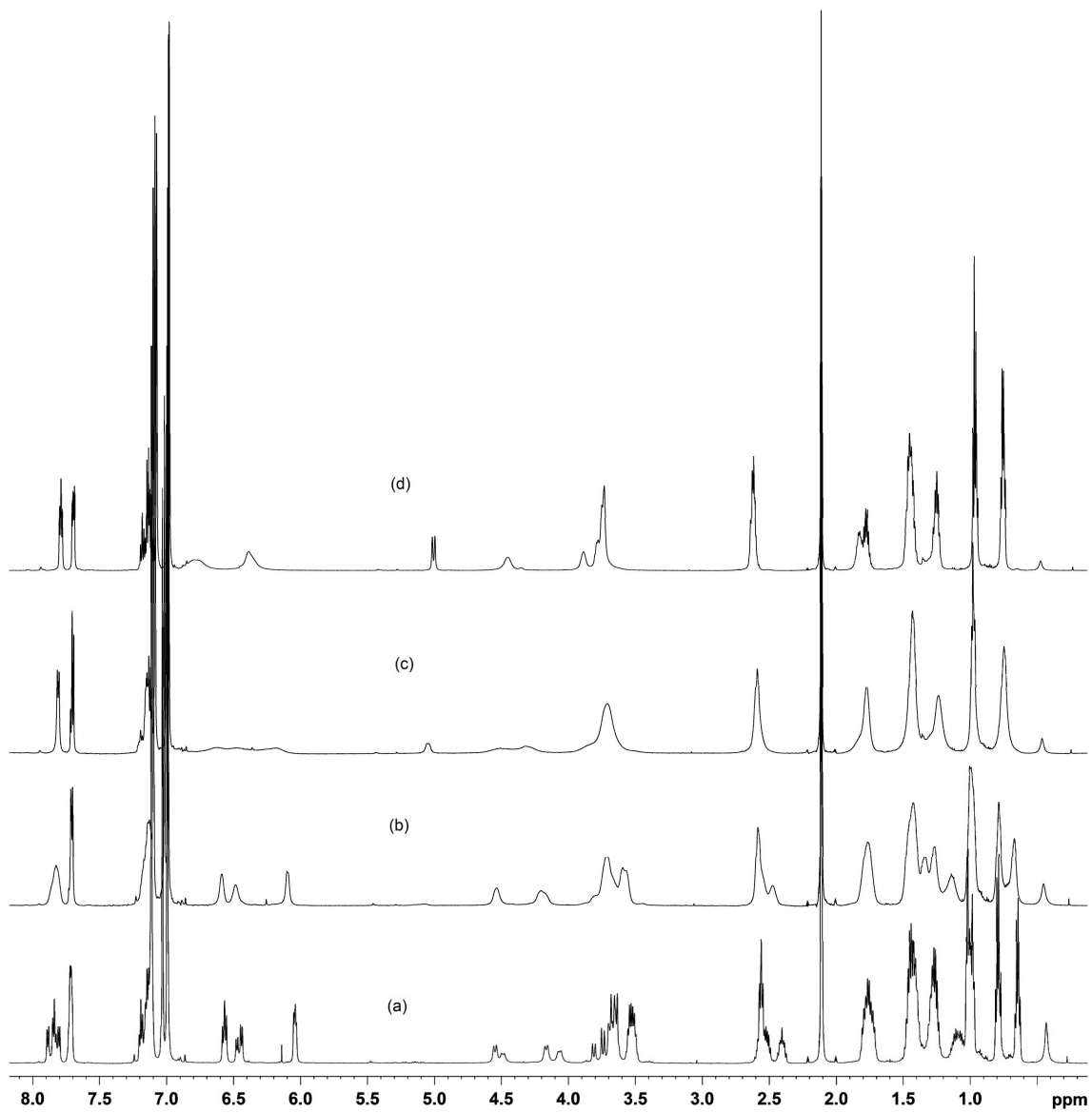
Obr. 2: Struktura makrocyklu **40** [2+2]

U [2+2] makrocyklů obsahujících bis(butoxy)naftalenovou aromatickou spojku byla v některých případech prokázána existence dvou izomerů. V případě tohoto aromatického článku a TTF jednotky byl z reakční směsi izolován pouze jeden izomer makrocyklu **34** [2+2]. Rentgenová strukturní analýza určila strukturu, ve které jsou dibutoxylovaná naftalenová jádra v zákrytové konformaci (Obr. 3).

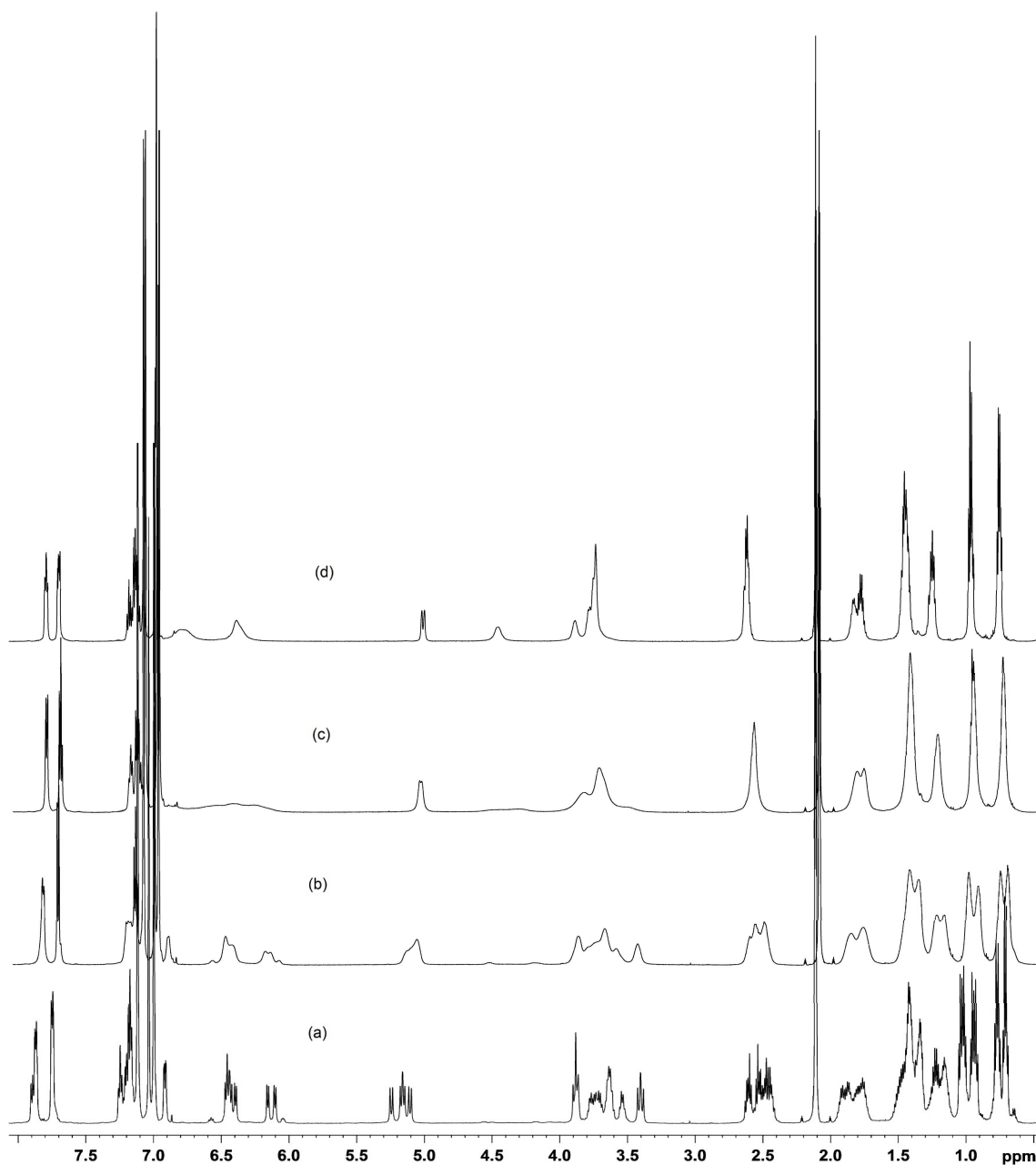


Obr. 3: Struktura makrocyklu **34** [2+2]

V případě makrocyklu **39** obsahujícího bis(butoxy)naftalenovou spojku a jednotku exTTF byly ze směsi izolovány dva izomery, které vznikají v přibližném poměru 4:1. Ze složitosti NMR spekter vyplývá, že každý z těchto izomerů se v roztoku vyskytuje jako směs konformerů. To bylo prokázáno NMR studií (Obr. 4 pro izomer 1; Obr. 5 pro izomer 2), kdy při zahřívání roztoků docházelo k postupné koalescenci jednotlivých píků. Spektra při teplotě 100°C byla pro oba izomery totožná, to znamená, že i oba izolované izomery jsou rotamery s vyšší energetickou bariérou, která umožňuje jejich separaci za laboratorní teploty.



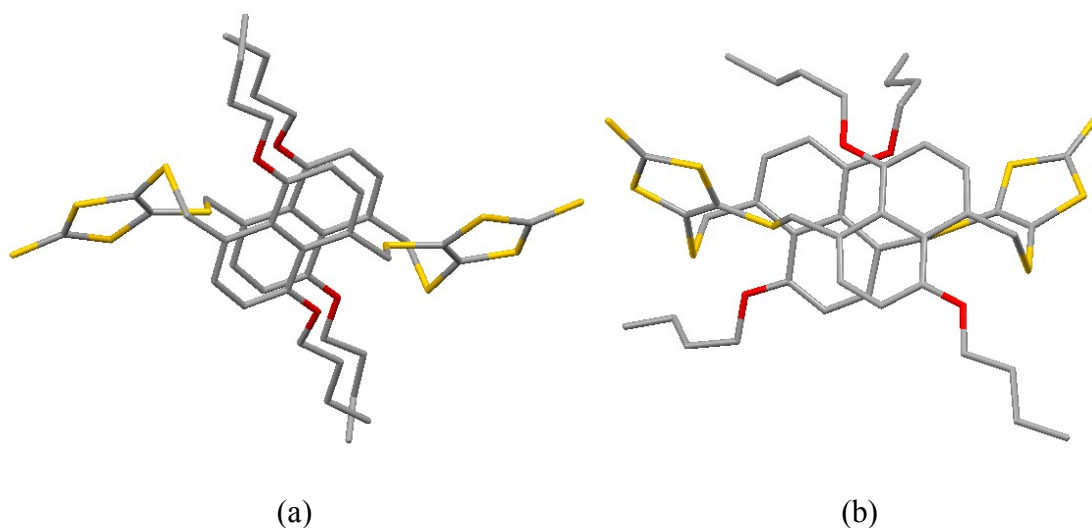
Obr. 4: ^1H NMR spektrum látky **39** (izomer 1) v d_8 -toluenu při teplotách 25°C (a), 50°C (b), 75°C (c) a 100°C (d)



Obr. 5: ^1H NMR spektrum látky **39** (izomer 2) v d_8 -toluenu při teplotách 25°C (a), 50°C (b), 75°C (c) a 100°C (d)

V případě makrocyklu **33**, kdy byl jako sirná spojka použit trithiafulvenový derivát (TT), byly izolovány z reakční směsi dva izomery (Obr. 6). Jejich poměr v reakční směsi je přibližně 6 : 1. Jejich NMR spektra obsahovala velmi podobný soubor signálů. Izolované izomery byly za normálních podmínek stabilní, ale

dlouhodobým zahříváním roztoků se vytvořila jejich rovnovážná směs. Z toho bylo usouzeno, že jde o rotamery, které vznikají v důsledku bráněné rotace. Rentgenostrukturní analýza tento předpoklad potvrdila. Ukázalo se, že převažující izomer má, stejně jako v případě jediného izolovaného izomeru **34** [2+2] makrocyclu s TTF sirnou spojkou, zákrytovou konformaci dibutoxynaftalenových spojek (Obr. 6).

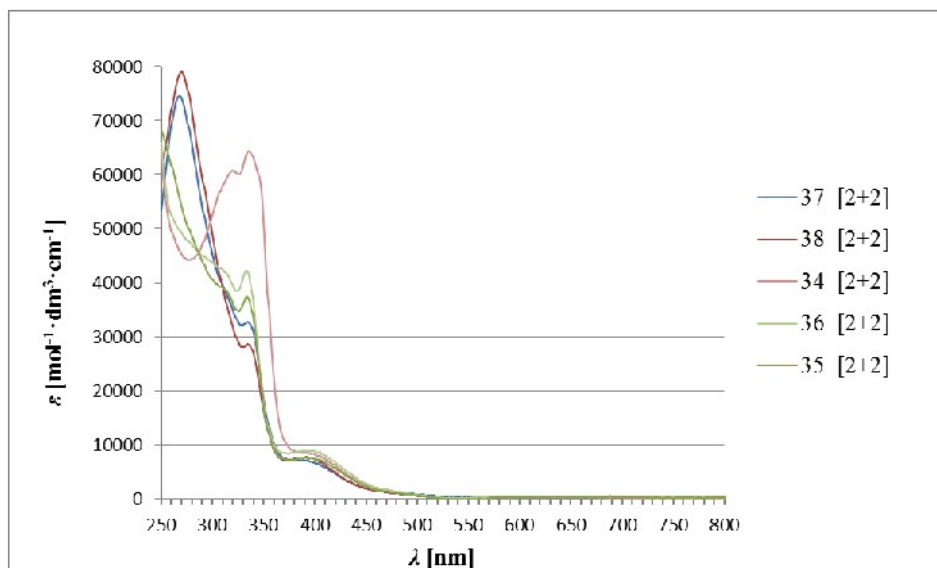


Obr. 6: Struktura izomerů makrocyclu **33** [2+2], zákrytová konformace naftalenových jader majoritního izomeru (a); nezákrytová konformace naftalenových jader minoritního izomeru (b)

UV-Vis spektroskopické měření

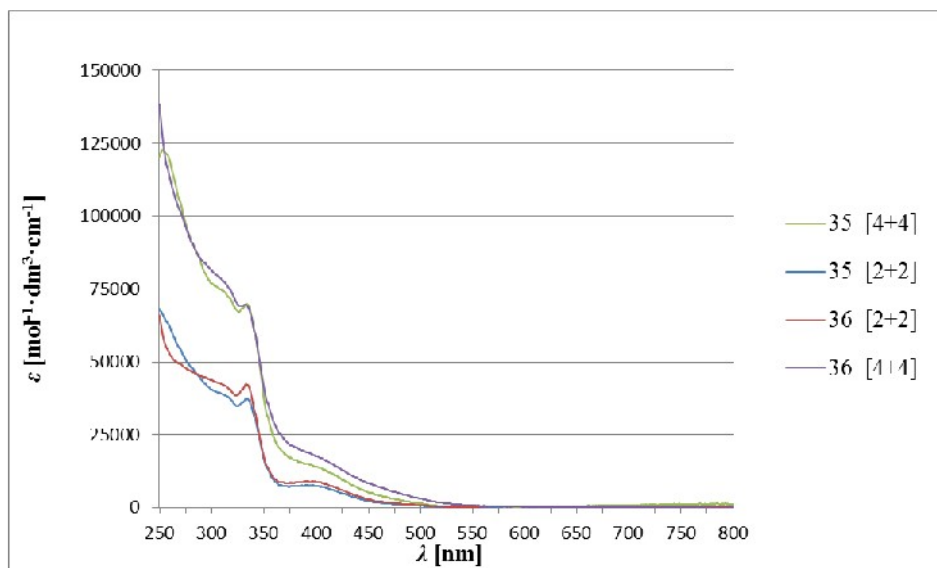
Měření absorpčních UV-Vis spekter bylo prováděno na přístroji VARIAN Cary 5000. Pro měření byla použita 1 mm křemenná cela a roztoky byly připravovány v chloroformu deklarovaném pro UV-Vis měření. Následné zpracování naměřených dat bylo provedeno v aplikaci Microsoft Excel 2010.

Nejprve byla změřena absorpční spektra jednotlivých makrocyclů při koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ M. V grafu 1 jsou znázorněny extinkční koeficienty jednotlivých makrocyclů [2+2] obsahujících TTF jednotky.

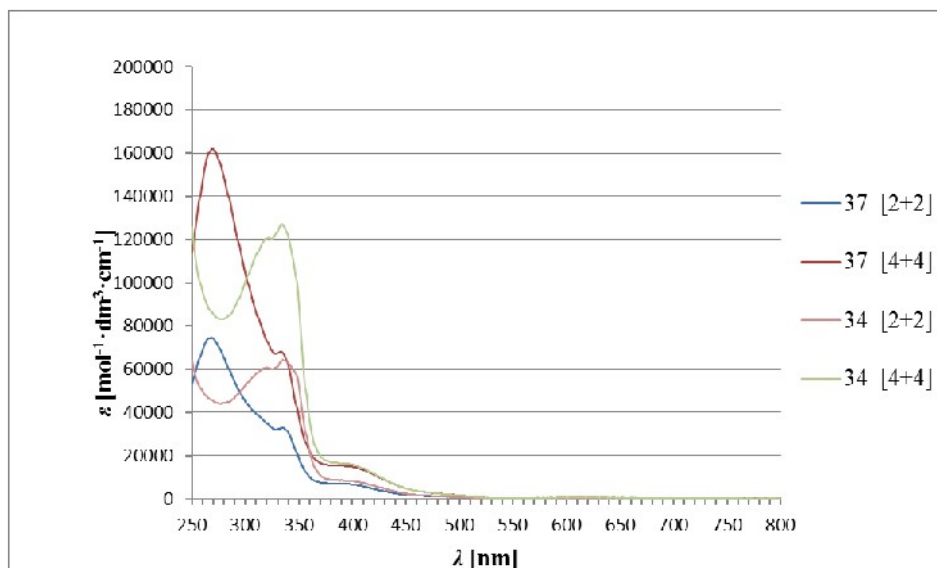


Graf 1: Extinkční koeficienty TTF makrocyklů [2+2]

V grafech 2 a 3 jsou vyneseny molární extinkční koeficienty makrocyklů [2+2] a [4+4], jejichž porovnání potvrzuje předpoklad, že makrocykly [4+4] s dvojnásobným obsahem chromoforů mají i přibližně dvojnásobné extinkční koeficienty. Jednotlivá maxima spekter makrocyklů [4+4] vykazují mírný posun k vyšším vlnovým délkám.

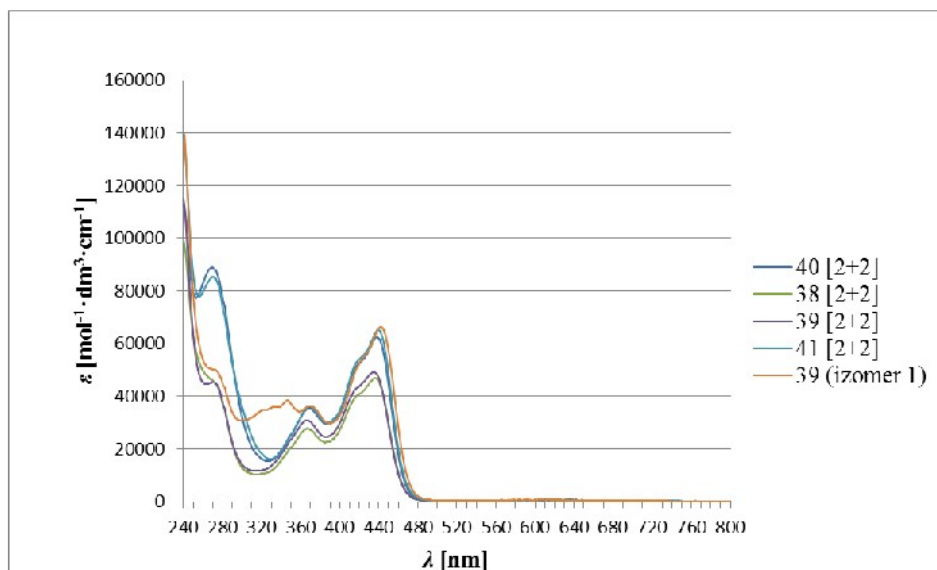


Graf 2: Porovnání extinkčních koeficientů TTF makrocyklů [2+2] a [4+4] pro makrocykly **35** a **36**



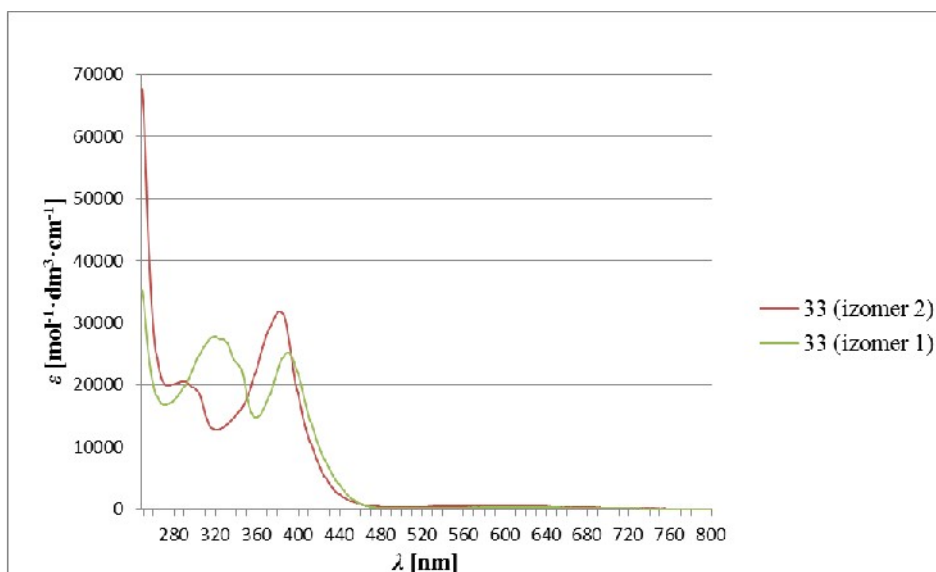
Graf 3: Porovnání extinkčních koeficientů TTF makrocyclů [2+2] a [4+4] pro struktury 34 a 37

Molární extinkční koeficienty makrocyclů [2+2] obsahujících exTTF jednotku jsou vyneseny v grafu 4. V grafu je patrný dominantní pás jednotky exTTF v oblasti 440 nm.



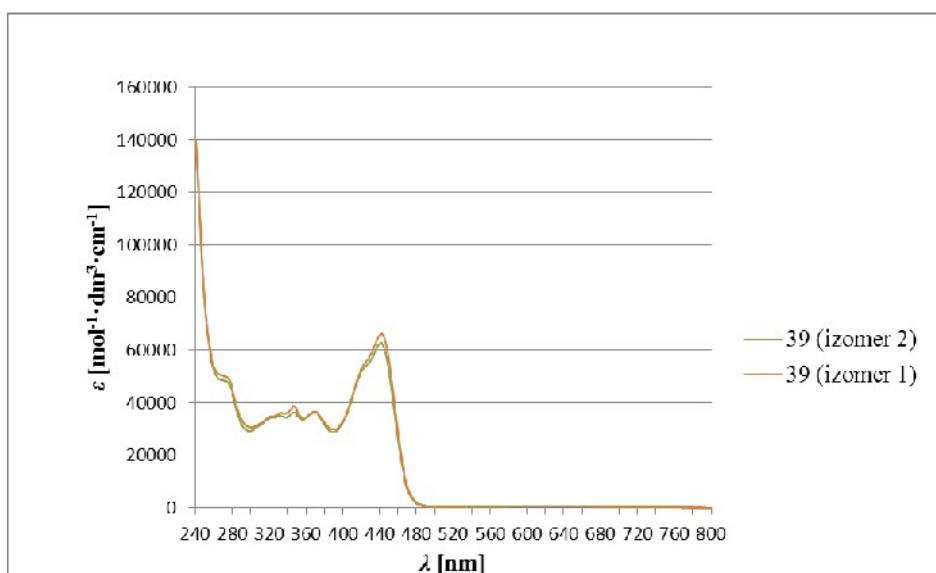
Graf 4: Extinkční koeficienty exTTF makrocyclů [2+2]

V grafu 5 jsou vyneseny molární extinkční koeficienty makrocyclů obsahujících trithiafulvenovou sírnou jednotku. Z grafu je patrný výrazný rozdíl v absorpci obou izomerů.



Graf 5: Extinkční koeficienty makrocyclů **33** [2+2] izomerů 1 a 2

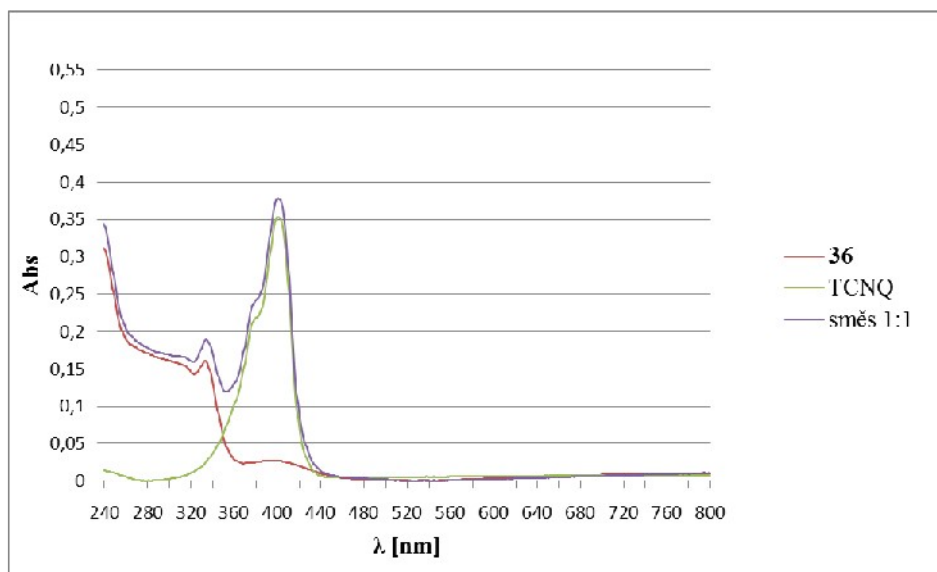
V grafu 6 je zobrazeno srovnání molárních absorpčních koeficientů izomerů makrocyclu **39** [2+2], které obsahují exTTF jednotku. Rozdíl jednotlivých izomerů makrocyclu **39** není tak patrný jako u izomerů makrocyclu **33** [2+2].



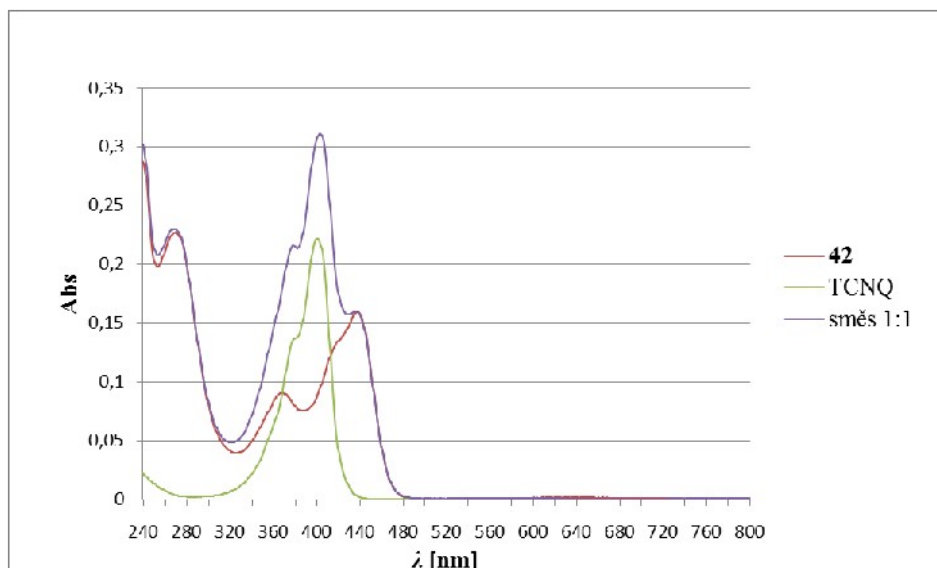
Graf 6: Extinkční koeficienty makrocyclu **39** [2+2] izomerů 1 a 2

Pro studium interakce ligandů s elektronově chudým partnerem bylo proměřeno absorpční spektrum roztoku akceptoru TCNQ. Následně byly změřeny směsné roztoky jednotlivých makrocyclů a TCNQ. Byla provedena série měření při koncentracích

od $3 \cdot 10^{-5}$ M do $1 \cdot 10^{-3}$ M při molárním poměru ligandu a TCNQ 1 : 1. Z měření vyplývá, že absorpční pásy makrocyclických ligandů a TCNQ leží ve stejné spektrální oblasti, což ztěžuje vyhodnocení spekter směsných roztoků. Matematickým odečtením byla získána rozdílová spektra, ve kterých se však neprojeví žádné patrné změny pásů ligandů, respektive TCNQ. Proto byla podrobně zkoumána oblast od 450 do 800 nm, ve které by měly být pozorovány CT pásy. Ani ve směsi 1:1 ligandů a TCNQ při koncentracích $1 \cdot 10^{-3}$ M nebyl v této oblasti zaznamenán patrný nárůst absorpce, který by indikoval vznik málo intenzivních CT pásů. Graf 7 je ilustrativním grafem pro TTF makrocycly (makrocycklus **36** [2+2]). Graf 8 je ilustrativním grafem pro exTTF makrocycly (makrocycklus **42** [2+2]). Pro všechny zmíněné experimenty byla proměřena i oblast NIR (800-1200 nm). Ani v této oblasti nebyl pozorován CT pás. Podle poznámky v literatuře⁴⁷ o významu měření v bezvodých a odplyněných rozpouštědlech byla měření opakována i v takto upraveném chloroformu, ale k měřitelné změně ve spektrech nedošlo.



Graf 7: Absorpční spektrum roztoků **36** [2+2], TCNQ a jejich směsi, při koncentraci obou složek $3 \cdot 10^{-5}$ M

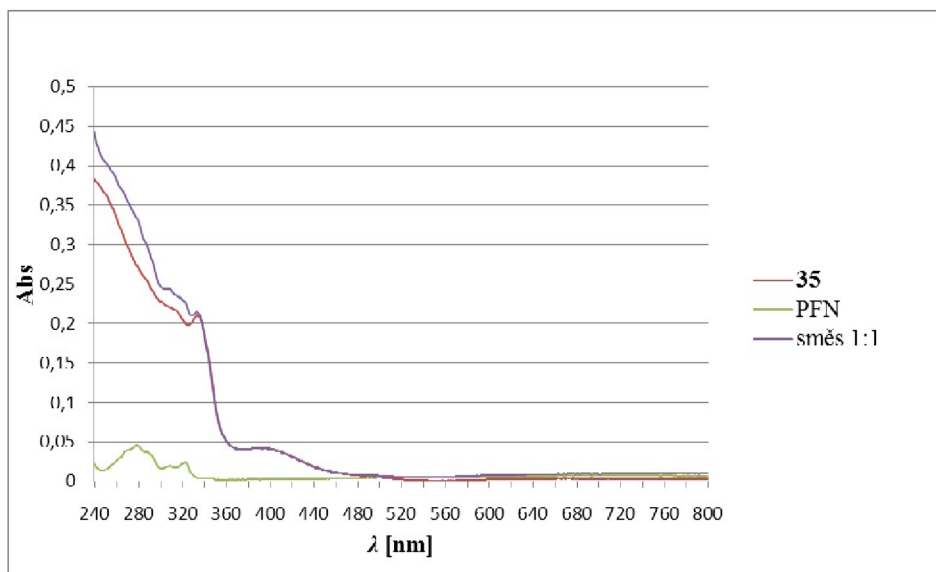


Graf 8: Absorpční spektrum roztoku makrocyklu **42** [2+2], TCNQ a jejich směsi při koncentraci obou složek $3 \cdot 10^{-5}$ M

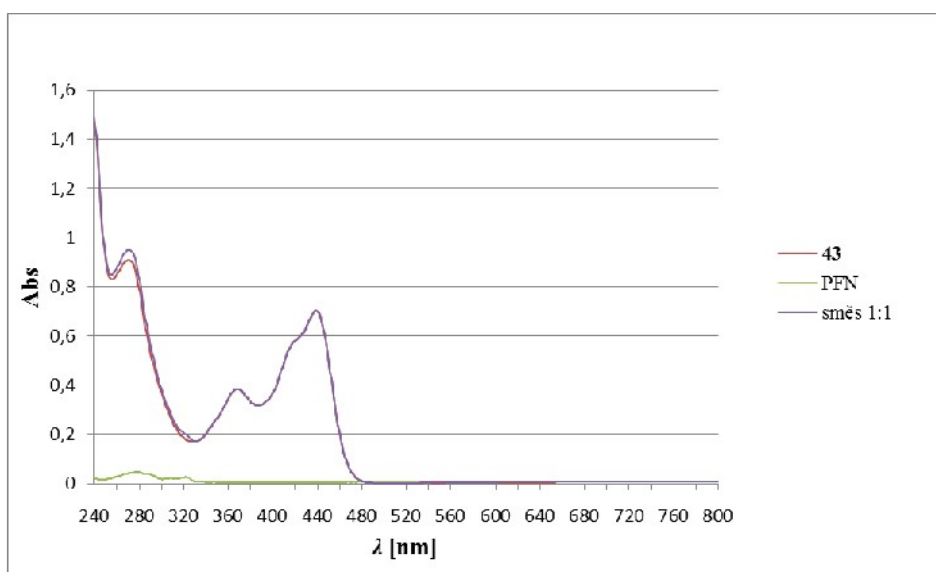
Rovněž byla provedena série titračních měření při konstantní koncentraci donorů ($3 \cdot 10^{-5}$ M), ke kterým byl přidáván akceptor tak, že ve výsledných roztocích byl poměr donor : akceptor 1:1, 1:2, 1:4 a 1:5, ale ani toto měření neukázalo žádnou pozorovatelnou změnu ve spektrech.

Byl tedy vybrán další akceptor – oktafluornaftalen (PFN). Absorpční spektra směsných roztoků byla měřena při koncentracích roztoků od $3 \cdot 10^{-5}$ M do $5 \cdot 10^{-4}$ M. Situaci ilustruje graf 9 pro TTF makrocykly a graf 10 pro exTTF makrocykly. Ani s tímto akceptorem nebyly pozorovány žádné změny v absorpčních spektrech jednotlivých makrocyklů.

I s oktafluornaftalenem byla provedena série titračních měření při konstantní koncentraci donorů a až pětinasobným molárním přebytkem akceptoru PFN. Ani za těchto podmínek nebyly pozorovány změny absorpčních spekter makrocyklických ligandů.

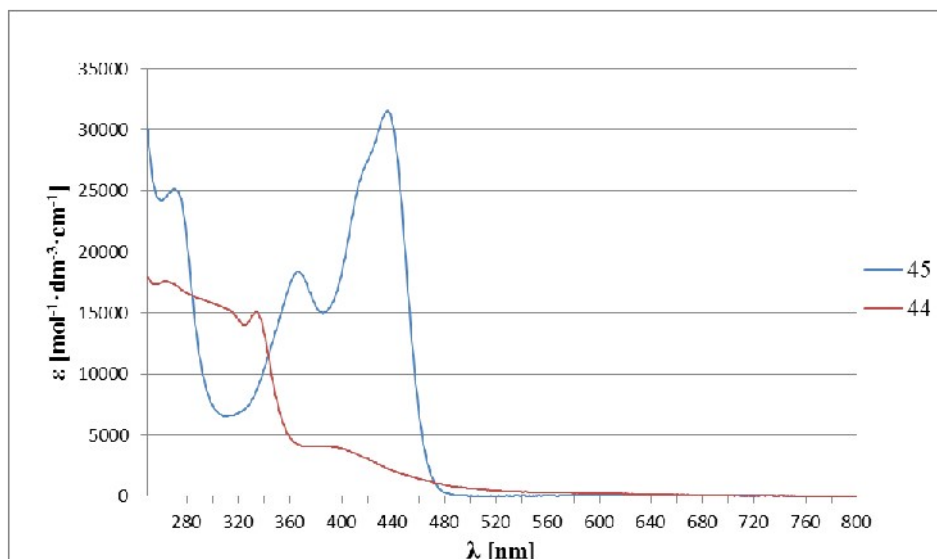


Graf 9: Absorpční spektrum roztoku makrocyklu **35** [2+2], PFN a jejich směsi při koncentraci obou složek $1,1 \cdot 10^{-4}$ M



Graf 10: Absorpční spektrum roztoku makrocyklu **43** [2+2], PFN a jejich směsi při koncentraci obou složek $1,1 \cdot 10^{-4}$ M

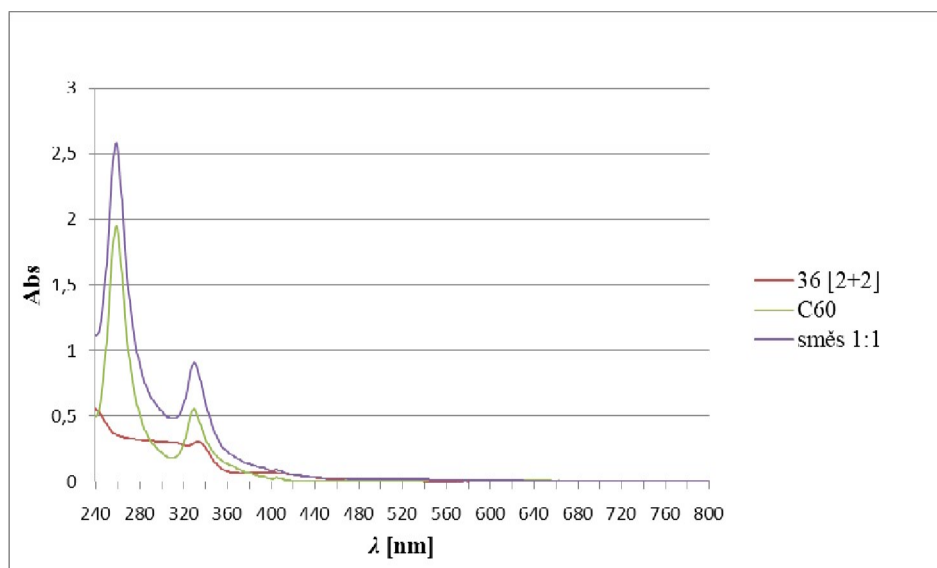
Pro posouzení možného sterického bránění při zapojení TTF, resp. exTTF jednotek do makrocyklu byly připraveny ještě necyklické modelové sloučeniny obsahující TTF **44**, resp. exTTF **45** jednotku se dvěma benzylovými substituenty, aby jejich struktura byla podobná příslušnému segmentu makrocyklů. Absorpce derivátů **44** a **45** (Graf 11) odpovídají absorpčním křivkám makrocyklů se stejnými heterocyklickými jednotkami.



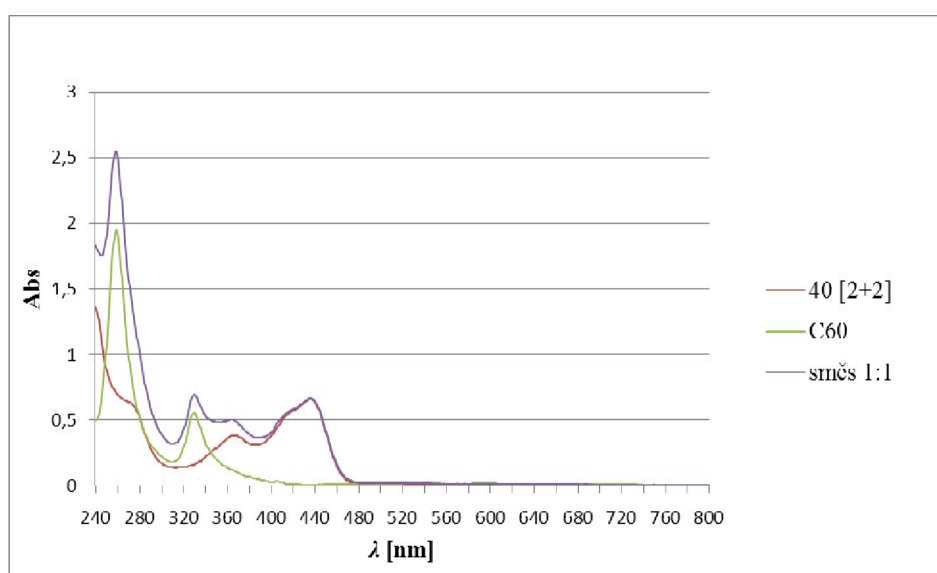
Graf 11: Molární extinkční koeficienty modelových sloučenin **44** a **45**

Také u těchto modelových látek nebyla pozorovatelná změna ve spektrech v přítomnosti modelových akceptorů TCNQ nebo oktafluoronaftalenu.

Vedle jednoduchých akceptorů TCNQ a PFN byl pro spektroskopická UV-Vis měření vybrán i sféricky objemnější akceptor - fullerén C_{60} . Toto měření bylo prováděno při koncentraci $1,1 \cdot 10^{-4}$ M a při molárním poměru donor : akceptor 1:1. V grafu 12 (ilustrativní případ pro TTF makrocikly) jsou znázorněna absorpční spektra makrociklu **36** [2+2], fullerenu C_{60} a jejich směsi. Graf 13 ilustruje chování makrocyklů obsahujících jednotku exTTF (konkrétně makrociklus **40** [2+2]). Pro žádný z makrocyklů s TTF, resp. exTTF skupinami, nebyl pozorován ani v tomto měření patrný CT pás v oblasti mezi 500 a 800 nm.



Graf 12: Absorpční spektrum roztoku makrocyklu **36** [2+2], fullerenu C_{60} a jejich směsi při koncentraci $1,1 \cdot 10^{-4}$ M



Graf 13: Absorpční spektrum roztoku makrocyklu **40** [2+2], fullerenu C_{60} a jejich směsi při koncentraci $1,1 \cdot 10^{-4}$ M

Interakce donorových makrocyklů s akceptory byla také zkoumána pomocí 1H NMR spekter. Byl vyšetřován chemický posun singletu H-atomů ve struktuře TCNQ (v $CDCl_3$ bez ligandu při 7,564 ppm) při několikanásobném molárním přebytku jednotlivých ligandů. Posuny tohoto singletu ve směsných spektrech udávají tabulky 7 a 8. Naměřené posuny se od hodnoty změřené pro čistý roztok TCNQ (stejně

koncentrace) liší zanedbatelně, takže z rozdílů nelze vyhodnotit žádný efekt donor-akceptorové interakce.

Tabulka 7: Posuny δ v ppm signálu H-atomů ve struktuře TCNQ ve směsných roztocích s TTF makrocykly

Makrocyklus	34 [2+2]	35 [2+2]	36 [2+2]	37 [2+2]	38 [2+2]
δ [ppm]	7,550	7,563	7,560	7,562	7,557

Tabulka 8: Posuny δ v ppm signálu H-atomů ve struktuře TCNQ ve směsných roztocích s exTTF makrocykly

Makrocyklus	39 [2+2]	40 [2+2]	41 [2+2]	42 [2+2]	43 [2+2]
δ [ppm]	7,547 (1. izomer) 7,551 (2. izomer)	7,560	7,560	7,557	7,550

Ze skutečnosti, že UV-Vis spektroskopií ani NMR spektry se nepodařilo prokázat interakci připravených makrocyclů s elektron-akceptorovými molekulami, přímo nevyplývá, že připravené makrocykly (tvořené z elektronově bohatých stavebních článků) by neměly elektron-donorový charakter. V interakci s akceptory bez náboje jsou patrně slabými donory, takže efekt by byl snáze pozorovatelný ve větších koncentracích, které však byly prakticky limitovány rozpustností partnerů.

Elektrochemie

Donorový charakter syntetizovaných derivátů TTF a exTTF byl ověřen proměřením základních elektrochemických charakteristik vybraných syntetizovaných TTF a exTTF derivátů*. Vzhledem k omezeným časovým možnostem byli pro tato měření vybráni pouze zástupci, charakterizující jednotlivé strukturní skupiny připravených látek: modelové necyklické deriváty **44** a **45**, a dále **36** [2+2] a [4+4] makrocykly obsahující difenylmethanovou spojku a TTF jednotky, k tomu analogický [2+2] makrocyklus s exTTF články **41** [2+2], a konečně makrocyklus **34** [2+2] s TTF jednotkami a dibutoxynaftalenovými spojkami. Naměřené redox-potenciály těchto derivátů jsou uvedeny v tabulce 9.

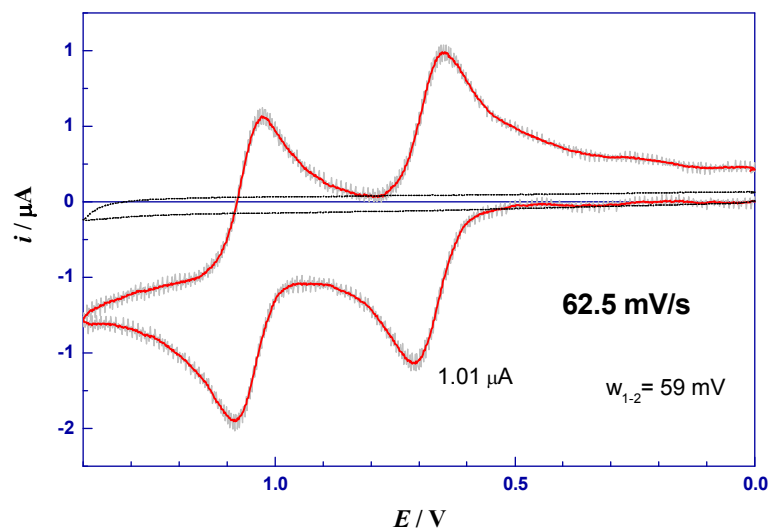
Tabulka 9: Redox potenciály^a vybraných látek

látka	E^0_1 [V] ^b	E^0_1 [V] ^c	E^0_1 [V] ^b	E^0_2 [V] ^c
44	0,064	0,068	0,424	0,428
36 [2+2]	0,061	0,068	0,438	0,448
36 [4+4]	0,073	0,078	0,423	0,428
41 [2+2]	0,087	0,066	--	--
45	-0,012 ir.	0,049 ir.	--	--
34 [2+2]	0,032	--	0,403	--
	0,853	--	1,039	--

^a redoxní potenciály byly vztaženy k páru ferrocen/ferrocenium (Fc/Fc⁺; $E^0=0,617$ V); ^bredox potenciály naměřené v dichlorethanových roztocích ($c=0,5$ mM) v 0,1 M TBAPF₆ na skelné grafitové elektrodě (GCE) cyklickou voltametrií při rychlosti polarizace 62,5 mV/s; ^c hodnoty získané AC polarografií při frekvenci 16 Hz.

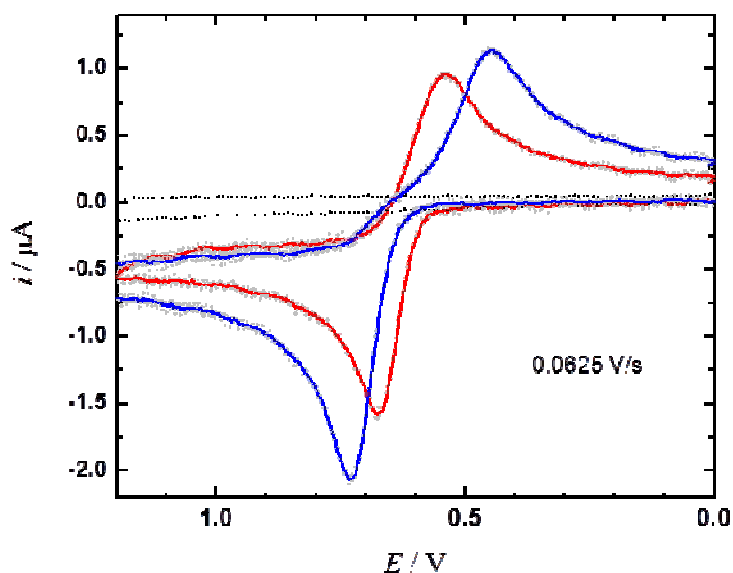
Deriváty s TTF skupinami mají prakticky identické cyklické voltamogramy vykazující dva reverzibilní redox-páry s potenciály E^0 přibližně 0,07 V a 0,43 V (Obr. 7). Vyšší proudová maxima u cyklických derivátů se dvěma, resp. čtyřmi TTF jednotkami odpovídají přítomnosti více nekomunikujících redox-center.

*Tato měření provedl Doc. RNDr. Lubomír Pospíšil, CSc. na Ústavu fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského AV ČR.



Obr. 7: Cyklický voltamogram roztoku 0,5 mM makrocyklu **36** [2+2] v 0,1 M TBAPF₆ v dichlorethanu při rychlosti polarizace 62,5 mV/s. $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 0,617$ V. Tečkovaná čára je záznam základního elektrolytu.

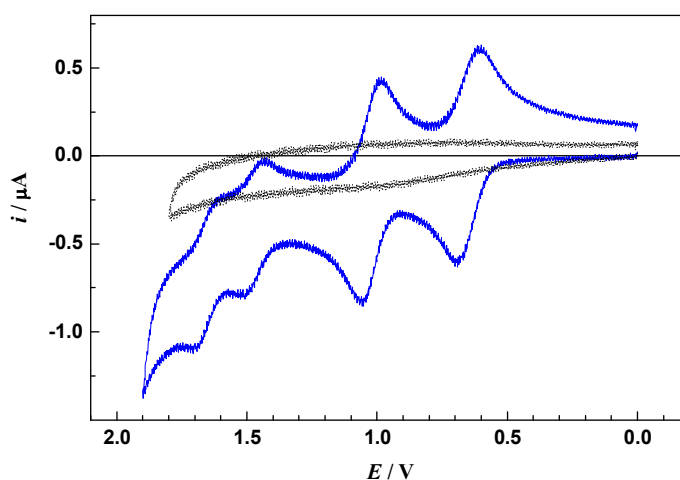
Oxidačně-redukční vlastnosti derivátů s exTTF jednotkami se ve shodě s literárními údaji³⁰ od předchozích derivátů výrazně odlišují. Jejich cyklické voltamogramy ukazují pouze pár proudových maxim ireversibilního dvouelektronového oxidoredukčního děje (maxima oxidačních a redukčních píků se výrazně liší a píkové potenciály jsou posunuty o 0,27 V, resp. 0,127 V (Obr. 8)).



Obr. 8: Cyklické voltamogramy roztoků 0,5 mM v 0,1 M TBAPF₆ v dichlorethanu při rychlosti polarizace 62,5 mV/s. Modrá křivka pro makrocyklus **41** [2+2], červená křivka pro modelová látka **45**. $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 0,617$ V. Tečkovaná čára je záznam základního elektrolytu.

To indikuje malou rychlost přenosu elektronu, způsobenou nutnou vnitřní reorganizací molekuly (posun píkových potenciálů je vyšší u “těsnějšího” **41** [2+2] makrocyclu). Vyšší proudové maximum u **41** [2+2] makrocyclu je opět v důsledku dvojnásobného obsahu redox-aktivních prvků v molekule.

Poslední ze studovaných derivátů **34** [2+2] má složitější chování. V cyklickém voltamogramu se objevují dva reversibilní redoxní páry s potenciály v přibližné shodě s ostatními TTF deriváty, při vyšším potenciálu vykazuje voltamogram další píky (Obr. 9) odpovídající patrně oxidaci dibutoxynaftalenové části. Toto chování bude ještě podrobněji zkoumáno.



Obr. 9: Cyklický voltamogram roztoku 0,5 mM makrocyclu **34** [2+2] v roztoku 0,1 M TBAPF₆ v dichlorethanu při rychlosti polarizace 62,5 mV/s. $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 0,617$ V. Tečkovaná čára je záznam základního elektrolytu.

Na základě měření provedených u vybraných vzorků by bylo možno podat detailnější charakteristiku zaznamenaných elektrochemických dějů. Do této práce byly vybrány jen nejzákladnější rysy. I na této bázi lze však učinit závěr, že naměřené oxidační potenciály jak TTF makrocyclů, tak i cyklických ligandů s exTTF jednotkami korespondují s hodnotami v lit.²⁷. Jen nepatrné rozdíly potenciálů makrocyclických ligandů a strukturně podobných necyklických modelových sloučenin ukazují, že donorové vlastnosti TTF a exTTF jednotek se zabudováním do makrocyclu zásadně nemění.

Experimentální část

Body tání byly stanoveny na přístroji Mikro-Heiztisch Polytherm A (Hund, Wetzlar, Německo). Teplotní údaje nebyly korigovány. NMR spektra byla měřena na FT NMR spektrometru Bruker 400 (^1H NMR při 399,9 MHz a ^{13}C NMR při 100,6 MHz) při laboratorní teplotě. Chemické posuny byly vztaženy k posunu TMS (tetramethylsilan; $\delta = 0$ ppm) nebo ke zbytkovým signálům rozpouštědel (CDCl_3 : $\delta_{\text{H}} = 7,26$ ppm a $\delta_{\text{C}} = 77,00$ ppm). Hodnoty spin-spinových konstant J jsou uvedeny v Hz. ^1H a ^{13}C NMR spektra makrocyclů byla měřena na přístroji Bruker Avance 600 (^1H na 600,13 a ^{13}C na 150,9 MHz). Základní spektra byla měřena jako roztoky v CDCl_3 při teplotě 27°C a posuny signálů vztaženy k TMS. Pokud spektra v CDCl_3 ukazovala výrazné rozšíření, anebo zdvojení signálů, byl vzorek měřen ještě v d_8 -toluenu (vztažen k signálům methylové skupiny rozpouštědla a hodnoty přepočteny k TMS použitím vztahů $\delta(\text{H}) = 2,11$ a $\delta(\text{C}) = 21,34$) při teplotě 27°C, případně měřena teplotní závislost spekter při 50°C, 75°C a 100°C. Ke strukturnímu přiřazení signálů byla dále měřena dvourozměrná korelační spektra 2D- $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY, 2D- $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC případně 2D- $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC. Signály ^1H a ^{13}C NMR jsou u jednodušších struktur uvedeny přímo u jednotlivých látek, pro makrocycly jsou pak signály s jejich přiřazením pro přehlednost zpracovány do tabulek, které jsou uvedeny na konci experimentální části.

Gelová permeační chromatografie (GPC) byla měřena na přístroji HPLC (Knauer) s tandemem kolon Eurocel SEG100 a TSK gel G2000 a mobilní fází tetrahydrofuran při průtoku 0,5 ml/min s UV detekcí při 254 nm.

RTG strukturní analýza byla měřena na difraktometru Nonius KappaCCD s grafitovým monochromátorem při vlnové délce $\lambda = 0,71073$ Å.

Hmotnostní spektra byla měřena v Centrální laboratoři hmotnostní spektrometrie ÚOCHB AV ČR na přístrojích LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) metodou APCI a MALDI.

Charakterizační UV-Vis spektra byla měřena na přístroji VARIAN Cary 5000 na ÚOCHB AV ČR v 1 mm křemenné cele, při koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ M v chloroformu a teplotě $19,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

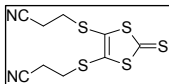
TLC analýzy byly prováděny na komerčních hliníkových fóliích Silikagel 60 F₂₅₄ (Merck). Zóny byly detekovány pod UV výbojkou ($\lambda = 254$ nm). Pro sloupcové chromatografie byl použit komerční Silikagel 60 (40-63 μm ; Fluka).

Elektrochemická měření byla prováděna s použitím nekomerčního potenciostatu s fázově citlivým zesilovačem firmy Stanford Research, model SRS830, a s analyzátozem Stanford Research, model SRS760. Třielektrodová elektrochemická cela obsahovala pracovní elektrodu ze skelného grafitu o průměru 1 mm ve skleněné kapiláře a drátovou platinovou pomocnou elektrodu. Referenční elektroda ($\text{Ag}|\text{AgCl}|1\text{M LiCl}$), byla spojena s měřeným roztokem nevodným solným můstkem. Potenciál páru ferrocen/ferrocenium (Fc/Fc^+) byl 0,617 V. Kyslík byl z roztoků odstraněn probubláváním argonem nasyceným parami rozpouštědla. Měření byla prováděna při $25 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Ze vzorků byly připraveny roztoky o koncentraci $5 \cdot 10^{-4}$ M v dichlorethanu s 0,1 M tetrabutylammonium-hexafluorofosfátem (TBAPF_6) jako základním elektrolytem. TBAPF_6 byl po rekrystalizaci z ethanolu sušen ve vakuu.

Komerční chemikálie (Aldrich, Fluka) byly používány v deklarované čistotě bez dalšího čištění.

Názvy jednotlivých látek jsou uvedeny až po trojčlankové komponenty (včetně). Názvy [2+2] a [4+4] makrocyklů byly také generovány programem ACD-Name, ale získané názvy jsou velice dlouhé a nepřehledné, proto nejsou uváděny.

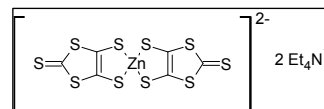
4,5-Bis(kyanoethylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-thion⁴⁶ (1)

K suspenzi bis(tetraethylamonium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithioláto)zinečnatu (**4**) (13,92 g; 0,02 mol) v bezvodém acetonitrilu  (240 ml) byl pod argonem za stálého míchání přikapán 3-brompropionitril (8,10 ml; 0,10 mol) a reakční směs byla zahřívána k varu pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin. Po vychladnutí na laboratorní teplotu byla reakční směs odpařena do sucha. Surový produkt byl rozpuštěn v dichlormethanu (300 ml) a roztok byl protřepán s destilovanou vodou (3×100 ml). Dichlormethanový roztok byl sušen síranem hořečnatým, přefiltrován přes skládaný filtr a odpařen do sucha. Odparek byl krystalizován ze směsi toluenu a hexanové frakce. Produkt byl získán ve formě

žlutohnědé krystalické látky, b. t. 80-81°C, lit.⁴⁶ 83°C. Výtěžek byl 8,60 g (73%).
¹H NMR ve shodě s lit.⁴⁶.

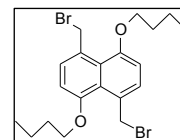
Bis(tetraethylamonium)bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithioláto)-zinečnatán⁸ (4)

K bezvodému odplyněnému DMF (480 ml) byl přidán CS₂ (240 ml) a směs byla pod argonem ochlazena na teplotu 0°C. Za intenzivního míchání byl přidán velmi jemně nakrájený sodík (14,50 g) a směs byla míchána po dobu 8 hodin při teplotě 0°C. Nadbytek sodíku byl zlikvidován opatrným přidavkem methanolu (50 ml). Separátně byly připraveny roztoky ZnCl₂ (21,30 g) ve směsi NH₃OH (360 ml; 35%) a destilované vody (100 ml) a Et₄NBr (66,00 g) v destilované vodě (500 ml). Oba roztoky byly střídavě přidávány do reakční směsi během 30 minut. Po stání přes noc byla vzniklá sraženina odfiltrována a promyta *i*-PrOH (500 ml) a Et₂O (900 ml). Produkt byl získán ve formě červené pevné látky, b. t. 204-206°C (lit.⁸ 205-207°C). Výtěžek byl 88,00 g (77%).



1,5-Bis(brommethyl)-4,8-dibutoxynaftalen (5)

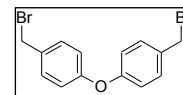
Ke směsi 1,5-bis(butoxy)naftalenu (**11**) (18,92 g, 70 mmol) a paraformaldehydu (4,40 g, 150 mmol) v kyselině octové (230 ml) byla přidána HBr (35 ml; 33% v kyselině octové) a reakční směs byla míchána 72 hodin za laboratorní teploty. Sraženina byla odsáta na fritě a promyta kyselinou octovou (45 ml) a následně překrystalizována z hexanové frakce. Produkt byl získán ve formě šedomodré krystalické látky, b. t. 125-128°C. Výtěžek byl 16,62 g (52%).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1,04 (t, 6 H, J = 7,2); 1,53-1,65 (m, 4 H); 1,94-2,04 (m, 4 H); 4,14 (t, 4 H, J = 6,4); 5,32 (s, 4 H); 6,85 (d, 2 H, J = 8,0); 7,38 (d, 2 H, J = 8,0) ppm.

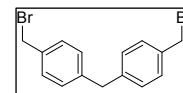
¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃): δ = 13,95; 19,69; 31,05; 39,10; 68,89; 106,89; 125,72; 126,50; 131,34; 157,12 ppm.

Di(4-brommethylfenyl)ether⁴¹ (6)



Směs difenyletheru (**12**) (10,10 g; 60 mmol), paraformaldehydu (5,40 g; 180 mmol), HBr (23 ml; 33% v kyselině octové), kyseliny sírové (9 ml; 96%) a koncentrované kyseliny octové (15 ml) byla zahřívána k varu 1 hodinu pod zpětným chladičem. Po ochlazení byla spodní organická vrstva oddělena a protřepána s destilovanou vodou (2×100 ml). Získaný olej byl postupně 3× rozmíchán za horka s celkem 300 ml hexanové frakce. Ze spojených extraktů se stáním v lednici přes noc vyloučily rozplývavé bílé krystaly, které byly odděleny a znovu krystalovány z hexanové frakce (200 ml), b. t. 90-93°C. Výtěžek byl 4,86 g (14%). ¹H NMR a ¹³C NMR spektra se shodovala s údaji v lit.⁴⁰.

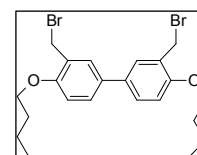
Bis[4-(brommethyl)fenyl]methan (7)



Směs difenylmethanu (**13**) (8,4 g; 50 mmol), paraformaldehydu (6,0 g; 200 mmol), HBr (25 ml; 33% v kyselině octové) byla zahřívána na teplotu 100°C pod zpětným chladičem po dobu 12 hodin. Po vychladnutí na laboratorní teplotu byla reakční směs naředěna destilovanou vodou (100 ml) a extrahována dichlormethanem (2×150 ml). Spojené extrakty byly promyty destilovanou vodou (100 ml), nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného (50 ml) a opětovně destilovanou vodou (2×150 ml). Extrakt byl sušen síranem hořečnatým, zfiltrován přes skládaný filtr a odpařen. Odparek byl rozpuštěn ve směsi dichlormethan : hexanová frakce (1 : 1; 200 ml) a míchán se silikagelem (5 g). Roztok byl zfiltrován přes skládaný filtr a odpařen. Odparek byl krystalizován z toluenu a produkt byl získán ve formě bílé krystalické látky, b. t. 157–159°C. Výtěžek byl 5,27 g (58%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3,96 (s, 4 H); 4,48 (s, 4 H); 7,15 (d, 4 H, J = 8,4); 7,31 (d, 4 H, J = 8,4) ppm.

3,3'-Bis(brommethyl)-4,4'-bis(butoxy)bifenyl (9)



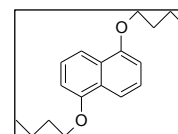
Ke směsi 4,4'-bis(butoxy)bifenylu (**15**) (2,65 g, 8,88 mmol) a paraformaldehydu (1,33 g, 44,4 mmol) v kyselině octové (50 ml) byla přidána HBr (6 ml; 33% v kyselině octové) a reakční směs byla míchána po dobu

3 hodin za teploty 80°C. Po zchladnutí ze směsi vykrytalizoval produkt, který byl následně překrytalizován z *n*-heptanu. Produkt byl získán ve formě krytalické látky, b. t. 98-103°C. Výtěžek byl 3,46 g (81%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1,01 (t, 6 H, *J* = 7,4); 1,52-1,63 (m, 4 H); 1,80-1,89 (m, 4 H); 4,07 (t, 4 H, *J* = 6,4); 4,62 (s, 4 H); 6,91 (d, 2 H, *J* = 8,4); 7,44 (d, 2 H *J* = 8,4); 7,5 (s, 2 H) ppm.

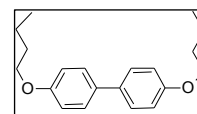
¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃): δ = 13,85; 19,41; 29,09; 31,36; 68,16; 112,12; 123,55; 128,21; 129,13; 132,79; 156,23 ppm.

1,5-Bis(butoxy)naftalen³⁹ (11)



Směs 1,5-dihydroxynaftalenu (10) (4,50 g, 28 mmol), brombutanu (7,70 g, 56 mmol) a uhličitanu draselného (8,00 g) byla za stálého míchání zahřívána v acetonitrilu (300 ml) po dobu 3×8 hodin pod zpětným chladičem při teplotě 95°C. Reakční směs byla odpařena, odparek byl rozpuštěn v dichlormethanu a odsát na fritě s vrstvou silikagelu, který byl následně promyt dichlormethanem. Filtrát byl protřepán 10% roztokem uhličitanu draselného, sušen síranem hořečnatým, zfiltrován přes skládaný filtr a odpařen. Surový produkt byl rozpuštěn ve směsi toluen : hexanová frakce (1 : 1) a vzniklý roztok byl odbarven přidáním silikagelu. Roztok byl zfiltrován přes skládaný filtr a odpařen. Produkt byl krytalován z hexanové frakce a získán ve formě bezbarvých krytalů, b. t. 110-112 °C. Výtěžek byl 6,22 g (82 %). ¹H a ¹³C NMR data ve shodě s údaji v lit.³⁹ pro spektra v nižším rozlišení.

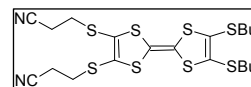
4,4'-Bis(butoxy)bifeny⁴³ (15)



Směs 4,4'-dihydroxybifeny⁴³ (14) (9,31 g, 50 mmol), 1-brombutanu (16,44 g, 120 mmol) a uhličitanu draselného (12,00 g) byla zahřívána v acetonitrilu (300 ml) 5×8 hodin při teplotě 85°C. Reakční směs byla odpařena, k odparku byla přidána destilovaná voda (200 ml) a organické podíly byly extrahovány toluenem (3×150 ml). Extrakt byl sušen síranem hořečnatým, zfiltrován přes skládaný filtr, odpařen na polovinu původního objemu (asi 275 ml) a produkt byl z roztoku krytalován přídavkem hexanové frakce (cca 250 ml). Produkt byl získán ve formě bezbarvých krytalů, b. t. 149-151°C (lit.³⁵ 145-146 °C). Výtěžek byl 12,62 g (85%). ¹H NMR ve shodě s lit.³⁵.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3): $\delta = 13,85; 19,28; 31,40; 67,82; 114,78; 127,65; 133,38; 158,27$ ppm.

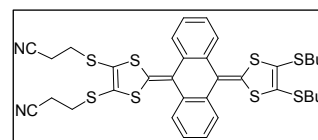
2,3-Bis(butylsulfanyl)-6,7-bis(2-kyanoethylsulfanyl)-tetrathiafulvalen⁴⁵ (**16**)



Směs 4,5-bis(kyanoethylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-onu (**18**) (4,89 g; 0,02 mol), 4,5-bis(butylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-thionu (**19**) (5,27 g; 0,02 mol) a triethylfosfitu (15 ml) byla odplyněna a následně zahřívána pod argonem při teplotě 120°C po dobu 2 hodin. Po vychladnutí reakční směsi na laboratorní teplotu byl přidán methanol (20 ml). Sraženina byla odsáta na fritě, promyta methanolem (3×20 ml) a chromatografována na sloupci silikagelu. Jako mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexanová frakce (60 : 40→100 : 0). Produkt byl získán ve formě oranžového prášku, b. t. 97 - 98°C (lit.⁴⁵ uvádí 94-95°C). Výtěžek byl 5,00 g (53%). ^1H a ^{13}C NMR data ve shodě s údaji v lit.³⁹ pro spektra v nižším rozlišení.

9-[4,5-bis(butylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-yliden]-10-[4,5-bis(kyanoethylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-yliden]-antracen-9,10-dihydroantracen (**17**)

Derivát antrachinonu (**21**) (2,33 g; 4,95 mmol) byl rozpuštěn v triethylfosfitu (130 ml), vzniklý roztok byl odplyněn a zahřát na teplotu 125°C. V přetlaku argonu byl postupně v průběhu 3 hodin přidán bis(kyanoethyl)derivát **1** (7,07 g; 23,26 mmol). Reakční směs byla zahřívána na 125°C ještě 30 minut. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatograficky přečištěna na silikagelu. Jakožto mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexan (85 : 15). Produkt byl získán ve formě žluté pevné látky, b. t. 152-153°C. Výtěžek byl 2,78 g (77%).

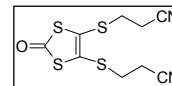


HRMS (APCI+): $[\text{M} + \text{H}]^+$ pro $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{S}_8^+$ vypočteno m/z 727,05604; nalezeno 727,05562.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,92$ (t, 6 H, $J = 7,6$); 1,43 (m; 4 H); 1,62 (m, 4 H); 2,83 (t, 4 H); 3,00 (m, 2 H); 3,11 (m, 2 H); 7,31 (m, 2 H); 7,34 (m, 2 H); 7,50 (m, 2 H); 7,64 (m, 2 H) ppm.

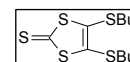
^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3) δ = 13,57; 18,93; 21,65; 31,18; 31,70; 35,82; 117,38; 122,20; 125,12; 125,26; 125,40; 126,09; 126,26; 126,29; 126,80; 128,12; 132,28; 134,20; 134,77 ppm.

4,5-Bis(kyanoethylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-on⁴⁶ (18)



4,5-Bis(kyanoethylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-thion (1) (5,80 g; 0,02 mol) byl rozpuštěn ve směsi chloroformu (120 ml) a koncentrované kyseliny octové (40 ml). Za stálého míchání pod argonem byl přidán octan rtuťnatý (16,24 g; 0,05 mol) a reakční směs byla míchána 24 hodin. Vzniklá suspenze byla odsáta na fritě s vrstvou Celitu, která byla následně promyta chloroformem. Filtrát byl pro odbarvení 30 minut míchán s karborafinem, který byl odfiltrován přes skládaný filtr. Vzniklý roztok byl neutralizován nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného (650 ml). Chloroformová fáze byla oddělena a protřepána destilovanou vodou (2×100 ml), vysušena síranem hořečnatým a odpařena do sucha. Produkt byl získán ve formě žluté pevné látky s b. t. 81-85°C (lit.³¹ 64-65°C). Výtěžek byl 4,89 g (87%). ^1H -NMR přes rozdílný b. t. ve shodě s lit.³¹.

4,5-Bis(butylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-thion⁴⁵ (19)

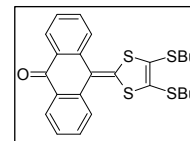


Bis(tetraethylamonium)bis(2-thio-1,3-dithiol-4,5-dithioláto)-zinečnatán (4) (7,18 g; 0,01 mol) byl vsypán do acetonitrilu (125 ml) a pod argonem byl za stálého míchání přikapán 1-brombutan (5,4 ml; 0,05 mol). Reakční směs byla zahřívána pod zpětným chladičem k varu po dobu 4 hodin. Po vychladnutí na laboratorní teplotu byla reakční směs odsáta na fritě a vysušena. Sraženina byla chromatografována na sloupci silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexanová frakce (30 : 70). Produkt byl získán ve formě červeného oleje. Výtěžek byl 5,27 g (84%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 0,94 (t, 6 H, J = 7,3); 1,45 (m, 4 H); 1,65 (m, 4 H); 2,88 (t, 4 H, J = 7,3) ppm.

10-[4,5-bis(butylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-yliden]antracen-9(10H)-on (21)

Triethylfosfit (40 ml) byl odplyněn a zahřát na teplotu 125°C. V přetlaku argonu byl přisypán první díl antrachinonu (**20**) (600 mg; 2,88 mmol). 4,5-Bis(butylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-thion (**19**) (497 mg; 1,60 mmol) byl rozpuštěn v xylenu (5 ml) a v průběhu 1 hodiny byla přikapána první polovina roztoku látky **19**. Následně byl přidán druhý díl antrachinonu (200 mg; 0,96 mmol) a byla přikapána druhá polovina roztoku sloučeniny **19**. Reakční směs byla zahřívána na 125°C ještě 30 minut. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována na silikagelu. Jako mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexan (20 : 80). Produkt byl získán ve formě červené pevné látky, b. t. 73-75°C. Výtěžek byl 575 mg (76%).



HRMS (APCI+): pro $[M + H]^+$ $C_{25}H_{27}OS_4^+$ vypočteno m/z 471,09392; nalezeno 471,09341.

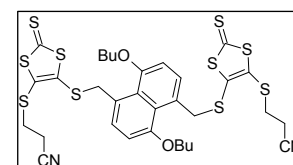
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,89 (t, 6 H, J = 7,2); 1,36-1,46 (m, 8 H); 1,55-1,62 (m, 8 H); 2,82 (t, 6 H, J = 7,6); 7,44 (m, 2 H); 7,65 (m, 2 H); 7,79 (d, 2 H, J = 8,0); 8,28 (dd, 2 H, $J_{1,2}$ = 8,0, $J_{1,3}$ = 1,6) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) δ = 13,55; 21,62; 31,71; 36,19; 110,00; 126,21; 126,75; 127,25; 127,36; 130,76; 131,82; 138,76 ppm.

Tříčlávková komponenta 22

(3,3'-{(4,8-dibutoxynaftalen-1,5-diyl)bis[methandiylsulfandiyl(2-thioxo-1,3-dithiol-5,4-diyl)sulfandiyl]} dipropannitril)

Monohydrát hydroxidu cesného (850 mg; 5,06 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (25 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku 4,5-bis(kyanoethylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-thionu (**1**) (1,52 g; 5,00 mmol) v odplyněném DMF (50 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán 1,5-bis(brommethyl)-4,8-dibutoxynaftalen (**5**) (1,15 g; 2,50 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (50 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla vlita do směsi destilované vody (300 ml) a nasyceného roztoku chloridu amonného (25 ml). Vzniklá sraženina byla odsáta na fritě, rozpuštěna v dichlormethanu a vysrážena methanolem. Produkt byl získán ve formě hnědého prášku, b. t. 145-146°C. Výtěžek byl 1,67 g (86%).



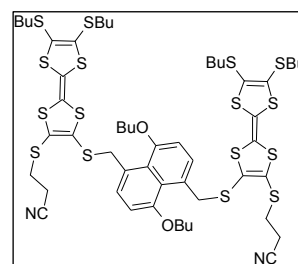
HRMS (APCI+): pro $[M + H]^+$ $C_{32}H_{35}N_2O_2S_{10}^+$ vypočteno m/z 798,99001; nalezeno 798,98959.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1,05$ (t, 6 H, $J = 7,6$); 1,54-1,65 (m, 4 H); 1,92-2,02 (m, 4 H); 2,21 (t, 4 H, $J = 7,6$); 2,72 (t, 4 H, $J = 7,2$); 4,14 (t, 4 H, $J = 6,8$); 4,74 (s, 4 H); 6,82 (d, 2 H, $J = 8,0$); 7,10 (t, 2 H, $J = 8,0$) ppm.

Tříčlanková komponenta 23

(3,3'-[(4,8-dibutoxynaftalen-1,5-diyl)bis{methandiylsulfandiyl}[4',5'-bis(butylsulfanyl)-2,2'-bi-1,3-dithiol-5,4-diyl]sulfandiyl}]dipropannitril)

Monohydrát hydroxidu cesného (84 mg; 0,50 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (2 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku TTF derivátu **16** (275 mg; 0,50 mmol) v odplyněném DMF (5 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán 1,5-bis(brommethyl)-4,8-dibutoxynaftalen (**5**) (115 mg; 0,25 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (5 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla vлита do destilované vody, sraženina byla promyta destilovanou vodou a methanolem. Sraženina byla rozpuštěna v dichlormethanu (5 ml) a vysrážena methanolem. Produkt byl získán ve formě oranžovohnědé krystalické látky, b. t. 140-142°C. Výtěžek byl 287 mg (89%).



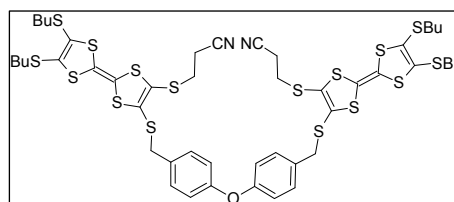
HRMS (APCI+): pro $[M + H]^+$ $C_{54}H_{71}O_2N_2S_{16}^+$ vypočteno m/z 1291,10414; nalezeno 1291,10356.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0,92$ -0,98 (m, 12 H); 1,03 (t, 6 H, $J = 7,6$); 1,43-1,50 (m, 8 H); 1,51-1,56 (m, 4 H); 1,61-1,68 (m, 8 H); 1,92-2,00 (m, 8 H); 2,59 (t, 4 H, $J = 8,0$); 2,83-2,88 (m, 8 H); 4,12 (t, 4 H, $J = 6,8$); 4,70 (s, 4 H); 6,80 (d, 2 H; $J = 8,4$); 7,13 (d, 2 H, $J = 8,0$) ppm.

Tříčlanková komponenta 24

(3,3'-(oxybis{benzene-4,1-diylmethandiylsulfanediyl}[4',5'-bis(butylsulfanyl)-2,2'-bi-1,3-dithiol-5,4-diyl]sulfanediyl})-dipropannitril)

Monohydrát hydroxidu cesného (185 mg; 1,10 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (5 ml)



a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku bis(kyanoethyl)derivátu **16** (551 mg; 1,00 mmol) v odplyněném DMF (10 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán di(4-brommethylfenyl)ether (**6**) (178 mg; 0,50 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (10 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována na sloupci silikagelu. Jako mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexanová frakce (70 : 30). Produkt byl získán ve formě oranžové pevné látky, b. t. 111-115°C. Výtěžek byl 459 mg (77%).

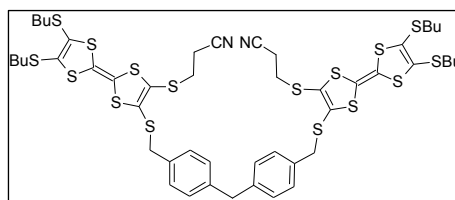
HRMS (MALDI): pro $[M]^+$ $C_{48}H_{56}N_2OS_{16}^+$ vypočteno m/z 1187,992384; nalezeno 1187,9918.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,93 (t, 12 H, J = 7,6); 1,40-1,50 (m, 8 H); 1,58-1,66 (m, 8 H); 2,43 (t, 4 H, J = 8,2); 2,83 (bs, 8 H); 2,89 (t, 4 H, J = 7,6); 4,03 (s, 4 H); 6,96 (d, 4 H, J = 8,8); 7,29 (d, 4 H, J = 8,8) ppm.

Tříčlanková komponenta 25

(3,3'-(methandiylbis{benzen-4,1-diylmethandiylsulfandiyl}[4',5'-bis(butylsulfanyl)-2,2'-bi-1,3-dithiol-5,4-diyl]sulfandiyl})dipropannitril)

Monohydrát hydroxidu cesného (185 mg; 1,10 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (5 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku bis(kyanoethyl)derivátu **16**



(551 mg; 1,00 mmol) v odplyněném DMF (10 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán bis(bromomethyl)derivát **7** (177 mg; 0,50 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (10 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována na sloupci silikagelu. Jako mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexanová frakce (75 : 25). Produkt byl získán ve formě oranžové pevné látky, b. t. 87-90°C. Výtěžek byl 486 mg (82%).

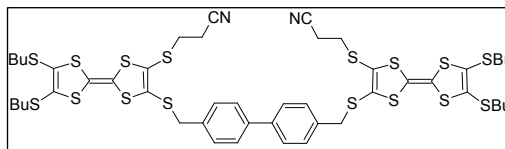
HRMS (APCI+): pro $[M + H]^+$ $C_{49}H_{59}N_2S_{16}^+$ vypočteno m/z 1187,02041; nalezeno 1187,02013.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,93 (t, 12 H, J = 7,6); 1,40-1,50 (m, 8 H); 1,59-1,67 (m, 8 H); 2,22 (t, 4 H, J = 7,6); 2,75 (t, 4 H, J = 7,2); 2,84 (t, 4 H, J = 7,2); 3,97 (s, 2 H); 4,01 (s, 4 H); 7,14 (d, 4 H, J = 8,0); 7,23 (d, 4 H, J = 8,2) ppm.

Tříčlanková komponenta 26

(3,3'-{(5,5'-([1,1'-bifenyl]-4,4'-diylbis(methylen))bis(sulfandiyl))bis(4',5'-bis(butylsulfanyl)-[2,2'-bi(1,3-disulfanylidén)]-5,4-diyl)}bis(sulfandiyl))-dipropannitril

Monohydrát hydroxidu cesného (185 mg; 1,10 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (5 ml) a roztok byl postupně



přikapán v argonové atmosféře do roztoku bis(kyanoethyl)TTF **16** (551 mg; 1,00 mmol) v odplyněném DMF (10 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán 4,4'-bis(brommethyl)bifenyl (**8**) (170 mg; 0,50 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (10 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována na sloupci silikagelu. Jako mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexanová frakce (70 : 30). Produkt byl získán ve formě oranžové pevné látky, b. t. 112-114°C. Výtěžek byl 490 mg (83%).

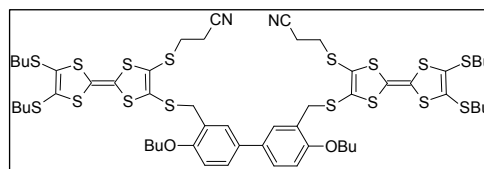
HRMS (APCI+): pro $[M + H]^+$ $C_{48}H_{57}N_2S_{16}^+$ vypočteno m/z 1173,00476; nalezeno 1173,00396.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,93 (t, 12 H, J = 7,6); 1,40-1,50 (mp, 8 H); 1,59-1,69 (mp, 8 H); 2,32 (t, 4 H, J = 7,6); 2,82 (t, 12 H, J = 7,6); 4,01 (s, 4 H); 7,39 (d, 4 H, J = 7,6); 7,56 (d, 4 H, J = 7,6) ppm.

Tříčlanková komponenta 27

(3,3'-[(4,4'-dibutoxybifenyl-3,3'-diyl)bis{methandiylsulfandiyl}[4',5'-bis(butylsulfanyl)-2,2'-bi-1,3-dithiol-5,4-diyl]sulfandiyl]}dipropannitril)

Monohydrát hydroxidu cesného (186 mg; 1,10 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (5 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku



bis(kyanoethyl)TTF **16** (551 mg; 1,00 mmol) v odplyněném DMF (10 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán 3,3'-bis(brommethyl)-4,4'-bis(butoxy)bifenyl (**9**) (242 mg; 0,50 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (10 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována na sloupci silikagelu. Jako mobilní fáze byla použita směs

dichlormethan : hexanová frakce (70 : 30). Produkt byl získán ve formě oranžové pevné látky, b. t. 132-134°C. Výtěžek byl 510 mg (77%).

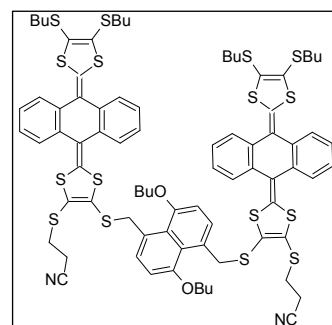
HRMS (MALDI): pro $[M]^+$ $C_{56}H_{72}N_2O_2S_{16}^+$ vypočteno m/z 1316,1120; nalezeno 1316,1120.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,90 (t, 6 H, J = 7,2); 0,94 (t, 6 H, J = 7,6); 1,01 (t, 6 H, J = 7,6); 1,40-1,50 (m, 8 H); 1,59-1,67 (m, 8 H); 2,22 (m, 4 H); 2,17 (t, 4 H, J = 7,6); 2,72 (t, 4 H, J = 7,6); 2,80-2,88 (m, 8 H); 4,06 (t, 4 H, J = 6,0); 4,09 (s, 4 H); 6,87 (d, 4 H, J = 8,4); 7,38 (m, 4 H); 7,39 (s, 2 H) ppm.

Tříčlanková komponenta 28

(3,3'-{(4,8-dibutoxynaftalen-1,5-diyl)bis[methandiylsulfandiyl(2-{10-[4,5-bis(butylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-yliden]anthracen-9(10*H*)-yliden}-1,3-dithiol-5,4-diyl)sulfandiyl]}dipropannitril)

Monohydrát hydroxidu cesného (168 mg; 1,00 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (4 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku bis(kyanoethyl)exTTF **17** (727 mg; 1,00 mmol) v odplyněném DMF (10 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán 1,5-bis(brommethyl)-4,8-dibutoxynaftalen (**5**)



(230 mg; 0,50 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (10 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována na sloupci silikagelu. Jako mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexan (70 : 30). Produkt byl získán ve formě žluté pevné látky, b. t. 109–113°C. Výtěžek byl 695 mg (42%).

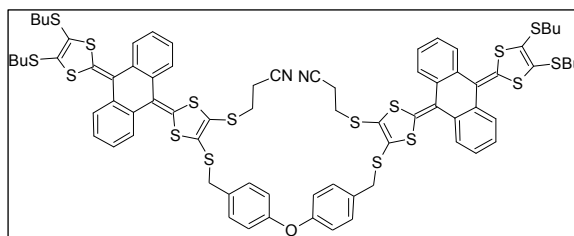
HRMS (APCI+): pro $[M + H]^+$ $C_{82}H_{87}N_2O_4S_{16}^+$ vypočteno m/z 1643,22934; nalezeno 1643,22808.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,89-0,95 (m, 12 H); 1,00 (t, 6 H, J = 7,6); 1,38-1,48 (m, 8 H); 1,49-1,56 (m, 4 H); 1,59-1,68 (m, 8 H); 1,91-1,99 (m, 4 H); 2,04-2,15 (m, 4 H); 2,49-2,57 (m, 2 H); 2,59-2,68 (m, 2 H); 2,79-2,87 (m, 8 H); 4,07 (t, 4 H, J = 6,8); 4,55 (bt, 2 H, J = 12,8); 4,79 (m; 2 H); 6,76 (m; 2 H); 7,12 (m, 2 H); 7,28-7,35 (m, 8 H); 7,54-7,56 (m, 2 H); 7,57-7,60 (m, 2 H); 7,61-7,66 (m, 4 H) ppm.

Tříčlanková komponenta 29

(3,3'-{oxybis[benzen-4,1-diylmethandiylsulfandiyl(2-{10-[4,5-bis(butylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-yliden]anthracen-9(10H)-yliden}-1,3-dithiol-5,4-diyl)sulfandiyl]}dipropannitril)

Monohdrát hydroxidu cesného (84 mg; 0,50 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (2 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku bis(kyanoethyl)derivátu **17**



(364 mg; 0,50 mmol) v odplyněném DMF (5 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán di(4-brommethylfenyl)ether (**6**) (89 mg; 0,25 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (5 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována na sloupci silikagelu. Jako mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexanová frakce (80 : 20). Produkt byl získán ve formě žluté pevné látky, b. t. 108-115°C. Výtěžek byl 308 mg (80%).

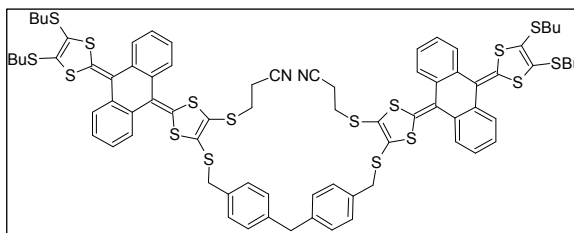
HRMS (APCI+): pro $[M + H]^+$ $C_{76}H_{73}N_2S_{16}^+$ vypočteno m/z 1541,12487; nalezeno 1541,12353.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,85-0,93 (m, 12 H); 1,34-1,46 (m, 8 H); 1,55-1,65 (m, 8 H); 2,40-2,55 (m, 4 H); 2,70-2,87 (m, 2 H); 2,89-2,98 (m, 2 H); 3,98 (s, 4 H); 4,02 (d, 2 H, $J = 4,4$); 6,88 (d, 2 H, $J = 8,4$); 6,92 (d, 2 H, $J = 8,4$); 7,15 (d, 4 H, $J = 8,4$); 7,24 (d, 4 H, $J = 8,4$); 7,29-7,35 (m, 8 H); 7,46-7,65 (m, 8 H) ppm.

Tříčlanková komponenta 30

(3,3'-{methanediylbis[benzen-4,1-diylmethandiylsulfandiyl(2-{10-[4,5-bis(butylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-yliden]anthracen-9(10H)-yliden}-1,3-dithiol-5,4-diyl)sulfandiyl]}dipropannitril)

Monohdrát hydroxidu cesného (93 mg; 0,55 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (2 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku bis(kyanoethyl)exTTF derivátu



17 (364 mg; 0,50 mmol) v odplyněném DMF (5 ml). Po 20 minutách byl do roztoku

přidán bis[4-(brommethyl)fenyl]methan (**7**) (95 mg; 0,27 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (5 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována na sloupci silikagelu. Jako mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexanová frakce (70 : 30). Produkt byl získán ve formě žluté pevné látky, b. t. 108-110°C. Výtěžek byl 181 mg (47%).

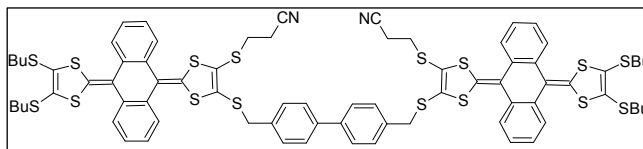
HRMS (APCI+): pro $[M + H]^+$ $C_{77}H_{75}N_2S_{16}^+$ vypočteno m/z 1539,14561; nalezeno 1539,14460.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,85-0,93 (m, 12 H); 1,34-1,47 (m, 8 H); 1,56-1,65 (m, 8 H); 2,19-2,36 (m, 4 H); 2,59-2,67 (m, 2 H); 2,69-2,75 (m, 2 H); 2,77-2,82 (m, 8 H); 3,85 (s, 2 H); 3,95 (s, 4 H); 7,03 (bt, 4 H, J = 8,0); 7,11 (bt, 4 H, J = 8,0); 7,28-7,36 (m, 8 H); 7,47-7,51 (m, 2 H); 7,52-7,55 (m, 2 H); 7,59-7,65 (m, 4 H) ppm.

Tříčlávková komponenta 31

(3,3'-{bifenyl-4,4'-diylbis[methandiylsulfandiyl(2-{10-[4,5-bis(butylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-yliden]anthracen-9(10H)-yliden})-1,3-dithiol-5,4-diyl)sulfandiyl]}-dipropannitril)

Monohydrát hydroxidu cesného (84 mg; 0,50 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (2 ml) a



roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku bis(kyanoethyl)exTTF **17** (364 mg; 0,50 mmol) v odplyněném DMF (5 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán 4,4'-bis(brommethyl)bifenyl (**8**) (85 mg; 0,25 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (5 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována na sloupci silikagelu. Jako mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexanová frakce (70 : 30). Produkt byl získán ve formě žluté pevné látky, b. t. 112-118°C. Výtěžek byl 340 mg (89%).

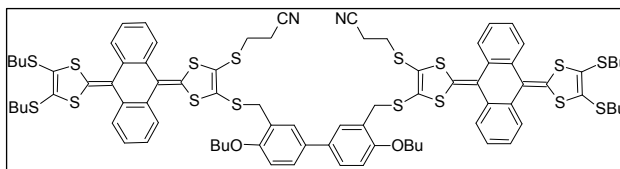
HRMS (+APCI): pro $[M + H]^+$ $C_{76}H_{73}N_2S_{16}^+$ vypočteno m/z 1525,12996; nalezeno 1525,12839.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,86-0,93 (m, 12 H); 1,38-1,45 (m, 8 H); 1,58-1,64 (m, 8 H); 2,32-2,50 (m, 4 H); 2,71-2,91 (m, 12 H); 4,06 (s, 4 H); 7,29-7,38 (m, 12 H); 7,48-7,55 (m, 8 H); 7,59-7,64 (m, 4 H) ppm.

Tříčlanková komponenta 32

(3,3'-{(4,4'-dibutoxybifenyl-3,3'-diyl)bis[methandiylsulfandiyl(2-{10-[4,5-bis(butylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-yliden]anthracen-9(10H)-yliden}-1,3-dithiol-5,4-diyl)sulfandiyl]}dipropannitril)

Monohdrát hydroxidu
cesného (84 mg; 0,50 mmol) byl
rozpuštěn v methanolu (2 ml)
a roztok byl postupně přikapán



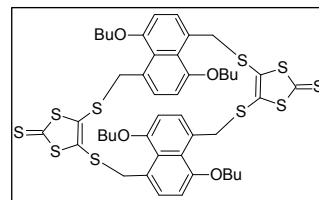
v argonové atmosféře do roztoku bis(kyanoethyl)exTTF **17** (364 mg; 0,50 mmol) v odplyněném DMF (5 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán 3,3'-bis(brommethyl)-4,4'-bis(butoxy)bifenyl (**9**) (121 mg; 0,25 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (5 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována na sloupci silikagelu. Jako mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexanová frakce (75 : 25). Produkt byl získán ve formě žluté pevné látky, b. t. 104-111°C. Výtěžek byl 251 mg (60%).

HRMS (APCI+): pro $[M + H]^+$ $C_{84}H_{89}O_2N_2S_{16}^+$ vypočteno m/z 1669,24499; nalezeno 1669,24349.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,86-0,96 (m, 18 H); 1,34-1,52 (m, 12 H); 1,56-1,63 (m, 8 H); 1,71-1,78 (m, 4 H); 2,42-2,47 (m, 4 H); 2,71-2,87 (m, 12 H); 3,91-3,95 (m, 4 H); 4,02-4,14 (m, 4 H); 6,80 (d, 2 H, $J = 8,8$); 7,20-7,33 (m, 8 H); 7,37-7,39 (m, 2 H); 7,46-7,52 (m, 6 H); 7,61 (m, 4 H) ppm.

Makrocyklus 33

Monohdrát hydroxidu cesného (195 mg; 1,16 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (5 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku tříčlankové komponenty **22** (420 mg; 0,53 mmol) v odplyněném DMF



(30 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán 1,5-bis(brommethyl)-4,8-dibutoxynaftalen (**5**) (241 mg; 0,53 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (30 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla vlita do směsi destilované vody (300 ml) a nasyceného roztoku chloridu amonného (25 ml). Vzniklá sraženina byla odsáta na fritě a promyta destilovanou vodou. Surový produkt

byl chromatografován na sloupci silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexan (40 : 60). Byly získány frakce [2+2] makrocyklu jako směsi dvou izomerů. Izomer 1 byl z obohacené frakce následně krystalizován ze směsi chloroformu a hexanu a byl izolován ve formě žluté krystalické látky, r. t. (GPC) 28,5 min, b. t. 267-269°C. Výtěžek byl 203 mg (39%). Krystaly pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány pomalým odpařováním ze směsi dichlorethanu a *n*-hexanu.

HRMS (APCI+): pro $[M + H]^+$ $C_{46}H_{53}O_4S_{10}^+$ vypočteno m/z 989,11454; nalezeno 989,11459.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1,03 (t, 12 H, J = 7,6); 1,51 (m; 8 H); 1,89 (m, 8 H); 3,71(d; 4 H, J = 13,1); 3,94 (m, 4 H); 3,99 (dt, 4 H); 4,44 (bd, 4 H, J = 13,1); 6,64 (d, 4 H, J = 8,1); 6,77 (d, 4 H, J = 8,1) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) δ = 14,01; 19,72; 31,05; 45,47; 68,64; 105,84; 125,85; 126,11; 129,14; 139,24; 156,25; 212,39 ppm.

$$\epsilon_{390} = 25200 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}; \epsilon_{319} = 27800 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Frakce s převahou izomeru 2 byla znovu chromatografována na silikagelu, jako mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexan (40 : 60). Izomer 2 byl následně krystalizován ze směsi chloroformu a hexanu a byl izolován ve formě žluté krystalické látky, r. t. (GPC) 28,5 min, při tání přechází na izomer 1. Výtěžek byl 30 mg (5%). Krystaly pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány pomalým odpařováním ze směsi dichlorethanu a *n*-hexanu.

HRMS (APCI+): pro $[M + H]^+$ $C_{46}H_{53}O_4S_{10}^+$ vypočteno m/z 989,11454; nalezeno 989,11397.

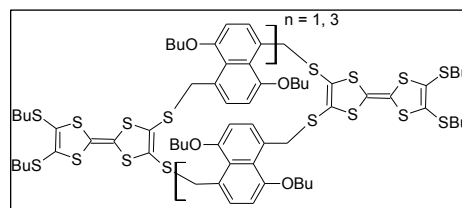
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1,06 (t, 12 H, J = 7,6); 1,56 (m; 8 H); 1,95 (m, 8 H); 3,73(d; 4 H, J = 11,7); 3,99 (m, 4 H); 4,08 (m, 4 H); 5,14 (d, 4 H, J = 11,7); 6,635 (d, 4 H, J = 8,2); 6,87 (d, 4 H, J = 8,2) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) δ = 14,04; 19,74; 31,27; 44,68; 68,69; 106,22; 124,68; 125,96; 129,79; 139,00; 156,37; 212,84 ppm.

$$\epsilon_{378} = 31100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}; \epsilon_{289} = 20600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Makrocyklus 34

Monohydrát hydroxidu cesného (155 mg; 0,92 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (5 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku tříčlankové komponenty **23**



(589 mg; 0,46 mmol) v odplyněném DMF (30 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán 1,5-bis(brommethyl)-4,8-dibutoxynaftalen (**5**) (209 mg; 0,46 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (15 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha. Surový produkt byl chromatografován na sloupci silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs chloroform : hexan (45 : 55). [2+2] Makrocyklus (n=1) byl izolován ve formě oranžové pevné látky, r. t. (GPC) 25,7 min, b. t. 160-163°C. Výtěžek byl 210 mg (30%). Krystaly pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány pomalým odpařováním ze směsi chloroformu a acetonitrilu. [4+4] Makrocyklus (n=3) byl izolován ve formě oranžové pevné látky, r. t. (GPC) 23,7 min, b. t. 114-115°C. Výtěžek byl 80 mg (11%).

[2+2] Makrocyklus (n=1): HRMS (APCI+) pro $[M + H]^+$ $C_{68}H_{89}O_4S_{16}^+$ vypočteno m/z 1481,22867; nalezeno 1481,22638.

$$\varepsilon_{334} = 64100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}; \varepsilon_{322} = 60600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

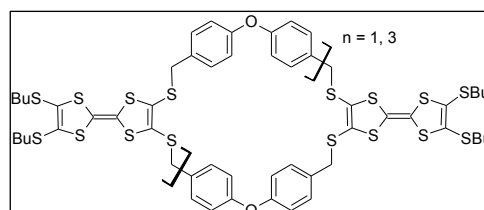
[4+4] Makrocyklus (n=3): HRMS (APCI+) pro $[M + H]^+$ $C_{136}H_{187}O_8S_{32}^+$ vypočteno m/z 2961,45006; nalezeno. 2961,46284.

$$\varepsilon_{334} = 127000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}; \varepsilon_{322} = 121000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

NMR spektra viz tabulky 10 a 11 na konci experimentální části.

Makrocyklus 35

Monohydrát hydroxidu cesného (114 mg; 0,68 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (5 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku tříčlankové



komponenty **24** (360 mg; 0,30 mmol) v odplyněném DMF (20 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán di(4-brommethylfenyl)ether (**6**) (121 mg; 0,34 mmol) rozpuštěný

v odplyněném DMF (10 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs zředěna destilovanou vodou (150 ml). Vzniklá sraženina byla odfiltrována, promyta destilovanou vodou a vysušena. Surový produkt byl chromatografován na sloupci silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs hexan : dichlormethan (60 : 40). První frakce byl čistý [2+2] makrocyklus (n=1) izolovaný ve formě oranžového prášku, r. t. (GPC) 25,6 min, b. t. 249-253°C. Výtěžek byl 153 mg (39%). Druhá frakce obsahující převážně makrocyklus [4+4] byla chromatograficky přečištěna na silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs hexan : dichlormethan (40 : 60). [4+4] Makrocyklus (n=3) byl izolován ve formě oranžové pevné látky, r. t. (GPC) 23,1 min. Výtěžek byl 20 mg (5%).

[2+2] Makrocyklus (n=1): HRMS (+APCI) pro $[M + H]^+$ $C_{56}H_{61}O_2S_{16}^+$ vypočteno m/z 1277,01973; nalezeno 1277,01974.

$$\varepsilon_{334} = 37300 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

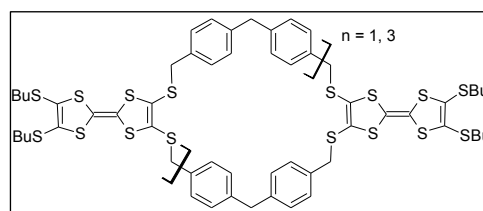
[4+4] Makrocyklus (n=3): HRMS (MALDI) pro $[M]^+$ $C_{112}H_{120}O_4S_{32}^+$ vypočteno m/z 2552,0244; nalezeno 2552,0244.

$$\varepsilon_{333} = 69900 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}; \varepsilon_{253} = 123000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

NMR spektra viz tabulky 10 a 11 na konci experimentální části.

Makrocyklus 36

Monohdrát hydroxidu cesného (144 mg; 0,86 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (5 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku tříčlankové komponenty **25** (460 mg; 0,39 mmol) v odplyněném DMF (20 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán bis[4-(brommethyl)fenyl]methan (**7**) (150 mg; 0,42 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (10 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs zředěna destilovanou vodou (200 ml). Vzniklá sraženina byla odfiltrována, promyta destilovanou vodou a vysušena. Surový produkt byl chromatografován na sloupci silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs hexan : dichlormethan (60 : 40). [2+2] Makrocyklus (n=1) byl izolován ve formě oranžového prášku, r. t. (GPC) 26,2 min, b. t. 219-220°C. Výtěžek byl 320 mg (60%).



[4+4] Makrocyklus (n=3) byl izolován ve formě oranžové pevné látky, r. t. (GPC) 23,6 min. Výtěžek byl 16 mg (3%).

[2+2] Makrocyklus (n=1): HRMS (+APCI): pro $[M + H]^+ C_{58}H_{65}S_{16}^+$ vypočteno m/z 1273,06121; nalezeno 1273,05969.

$$\varepsilon_{333} = 42300 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

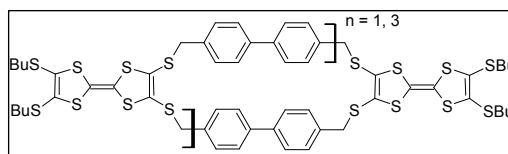
[4+4] Makrocyklus (n=3): HRMS (+APCI): pro $[M + H]^+ C_{116}H_{129}S_{32}^+$ vypočteno m/z 2545,11514; nalezeno 2545,10937.

$$\varepsilon_{332} = 69700 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

NMR spektra viz tabulky 10 a 11 na konci experimentální části.

Makrocyklus 37

Monohydrát hydroxidu cesného (114 mg; 0,67 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (5 ml) a roztok byl postupně



přikapán v argonové atmosféře do roztoku tříčlankové komponenty **26** (360 mg; 0,31 mmol) v odplyněném DMF (20 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán 4,4'-bis(bromomethyl)bifenyl (**8**) (114 mg; 0,36 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (10 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs zředěna destilovanou vodou (150 ml). Vzniklá sraženina byla odfiltrována, promyta destilovanou vodou a vysušena. Surový produkt byl chromatografován na sloupci silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs hexanová frakce : dichlormethan (50 : 50). První frakce byla chromatograficky přečištěna na silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs hexanová frakce : 1,4-dioxan (70 : 30). [4+4] Makrocyklus (n=3) byl izolován ve formě oranžové pevné látky, r. t. (GPC) 23,8 min. Výtěžek byl 26 mg (7%). Druhá frakce byl čistý [2+2] makrocyklus (n=3) izolovaný ve formě oranžového prášku, r. t. (GPC) 26,4 min, b. t. 265-266°C. Výtěžek byl 100 mg (26%).

[2+2] Makrocyklus (n=1): HRMS (APCI) pro $[M + H]^+ C_{56}H_{61}S_{16}^+$ vypočteno m/z 1245,02991; nalezeno 1245,02748.

$$\varepsilon_{335} = 32800 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}; \varepsilon_{268} = 74600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

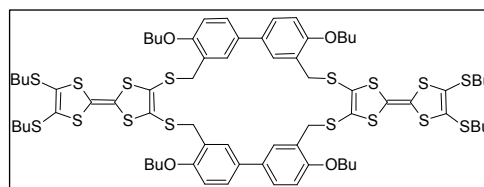
[4+4] Makrocyklus (n=3): HRMS (MALDI) pro $[M]^+ C_{112}H_{122}S_{32}^+$ vypočteno m/z 2488,045244; nalezeno 2488,0477.

$$\epsilon_{333} = 68100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}; \epsilon_{269} = 162000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

NMR spektra viz tabulky 10 a 11 na konci experimentální části.

Makrocyklus 38

Monohydrát hydroxidu cesného (113 mg; 0,67 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (5 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku tříčlankové



komponenty **27** (409 mg; 0,31 mmol) v odplyněném DMF (20 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán 3,3'-bis(brommethyl)-4,4'-bis(butoxy)bifenyl (**9**) (165 mg; 0,34 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (10 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha a chromatografována na sloupci silikagelu. Jako mobilní fáze byla použita směs hexan : dichlormethan (55 : 45). [2+2] Makrocyklus byl izolován ve formě oranžového prášku, r. t. (GPC) 25,6 min, b. t. 209-211°C. Výtěžek byl 260 mg (55%). Krystaly pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány pomalým odpařováním ze směsi chloroformu a acetonitrilu.

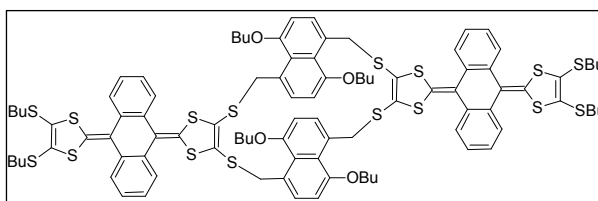
HRMS (+APCI): pro $[M + H]^+ C_{72}H_{93}O_4S_{16}^+$ vypočteno m/z 1533,25997; nalezeno 1533,25753.

$$\epsilon_{335} = 28600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}; \epsilon_{270} = 79000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

NMR spektra viz tabulky 10 a 11 na konci experimentální části.

Makrocyklus 39

Monohydrát hydroxidu cesného (132 mg; 0,79 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (5 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové



atmosféře do roztoku tříčlankové komponenty **28** (650 mg; 0,39 mmol) v odplyněném DMF (25 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán 1,5-bis(brommethyl)-4,8-dibutoxy-naftalen (**5**) (181 mg; 0,39 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (12,5 ml)

a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha. Surový produkt byl chromatografován na sloupci silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs chloroform : hexan (50 : 50). [2+2] Makrocyklus (izomer 1) byl izolován ve formě žluté pevné látky, r. t. (GPC) 25,8 min, b. t. 255-259°C. Výtěžek byl 380 mg (52%). [2+2] Makrocyklus (izomer 2) byl izolován ve formě žluté pevné látky, r. t. (GPC) 25,8 min, při tání přecházel v izomer 1. Výtěžek byl 90 mg (12%).

Izomer 1: HRMS (MALDI) pro $[M]^+ C_{96}H_{104}O_4S_{16}^+$ vypočteno m/z 1832,3460; nalezeno 1832,3460.

$\epsilon_{441} = 66300 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{370} = 36400 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{347} = 38600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$.

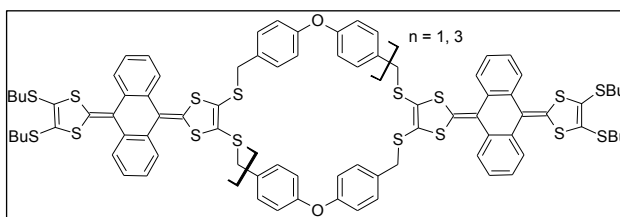
Izomer 2 :HRMS (MALDI) pro $[M]^+ C_{96}H_{104}O_4S_{16}^+$ vypočteno m/z 1832,3460; nalezeno 1832,3460.

$\epsilon_{441} = 62900 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{368} = 36500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{346} = 36300 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$.

NMR spektra viz tabulky 12 a 13 na konci experimentální části.

Makrocyklus 40

Monohydrát hydroxidu cesného (39 mg; 0,23 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (1 ml) a roztok byl postupně přikapán



v argonové atmosféře do roztoku tříčlankové komponenty **29** (160 mg; 0,10 mmol) v odplyněném DMF (7 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán di(4-brommethylfenyl)ether (**6**) (39 mg; 0,11 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (3 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha. Surový produkt byl chromatografován na sloupci silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs hexan : dichlormethan (55 : 45). [2+2] Makrocyklus (n=1) byl izolován ve formě žluté pevné látky, r. t. (GPC) 25,8 min, b. t. 152-156°C. Výtěžek byl 100 mg (61%). Krystaly pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány pomalým odpařováním ze směsného roztoku dichlormethanu

a acetonitrilu. [4+4] Makrocyklus (n=3) byl izolován ve formě žluté pevné látky, r. t. (GPC) 23,5 min. Výtěžek byl 27 mg (16%).

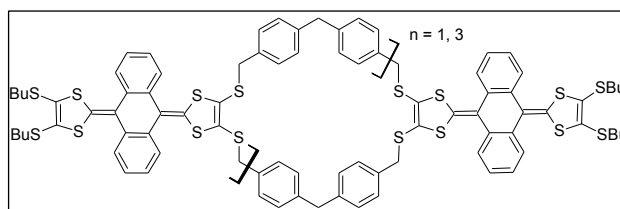
[2+2] Makrocyklus (n=1): HRMS (APCI+): pro $[M + H]^+$ $C_{84}H_{77}O_2S_{16}^+$ vypočteno m/z 1629,14494; nalezeno 1629,14309.

$$\varepsilon_{436} = 47000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}; \varepsilon_{367} = 27700 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

NMR spektra viz tabulky 12 a 13 na konci experimentální části.

Makrocyklus 41

Monohydrát hydroxidu cesného (31 mg; 0,18 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (1 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku



tříčlankové komponenty **30** (127 mg; 0,080 mmol) v odplyněném DMF (5 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán bis[4-(brommethyl)fenyl]methan (**7**) (33 mg; 0,090 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (2 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha. Surový produkt byl chromatografován na sloupci silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs hexan : dichlormethan (60 : 40). [2+2] Makrocyklus (n=1) byl izolován ve formě žlutého prášku, r. t. (GPC) 25,9 min, b. t. 138-142°C. Výtěžek byl 100 mg (73%). [4+4] Makrocyklus (n=3) byl izolován ve formě žluté pevné látky, r. t. (GPC) 23,4 min. Výtěžek byl 20 mg (14%).

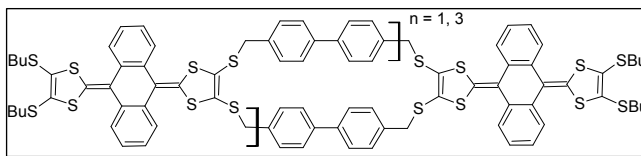
[2+2] Makrocyklus (n=1): HRMS (+APCI) pro $[M + H]^+$ $C_{86}H_{81}S_{16}^+$ vypočteno m/z 1625,18641; nalezeno 1625,18236.

$$\varepsilon_{435} = 49100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}; \varepsilon_{367} = 30800 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}; \varepsilon_{271} = 45300 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

NMR spektra viz tabulky 12 a 13 na konci experimentální části.

Makrocyklus 42

Monohydrát hydroxidu cesného (68 mg; 0,40 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (3 ml)



a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku tříčlankové komponenty **31** (305 mg; 0,20 mmol) v odplyněném DMF (16 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán 4,4'-bis(brommethyl)bifenyl (**8**) (68 mg; 0,20 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (6 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha. Surový produkt byl chromatografován na sloupci silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs hexan : dichlormethan (55 : 45). [2+2] Makrocyklus (n=1) byl izolován ve formě žluté pevné látky, r. t. (GPC) 26,4 min, b. t. 161-165°C. Výtěžek byl 125 mg (40%). [4+4] Makrocyklus (n=3) byl izolován ve formě žluté pevné látky r. t. (GPC) 23,9 min. Výtěžek byl 67 mg (21%).

[2+2] Makrocyklus (n=1): HRMS (APCI+) pro $[M + H]^+ C_{84}H_{77}S_{16}^+$ vypočteno m/z 1597,15511; nalezeno 1597,15321.

$\varepsilon_{438} = 62500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$; $\varepsilon_{368} = 35400 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$; $\varepsilon_{270} = 88800 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$.

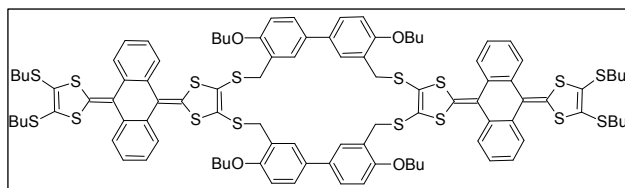
[4+4] Makrocyklus (n=3): HRMS (APCI+) pro $[M + H]^+ C_{168}H_{153}S_{32}^+$ vypočteno m/z 3193,30294; nalezeno 3193,29615.

$\varepsilon_{437} = 10800 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$; $\varepsilon_{368} = 64000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$; $\varepsilon_{270} = 165000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$.

NMR spektra viz tabulky 12 a 13 na konci experimentální části.

Makrocyklus 43

Monohydrát hydroxidu cesného (41 mg; 0,24 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (2,5 ml) a roztok byl postupně přikapán



v argonové atmosféře do roztoku tříčlankové komponenty (**32**) (227 mg; 0,14 mmol) v odplyněném DMF (10 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán

3,3'-bis(brommethyl)-4,4'-bis(butoxy)bifenyl (**9**) (67 mg; 0,14 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (5 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha. Surový produkt byl chromatografován na sloupci silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs hexan : dichlormethan (60 : 40). [2+2] Makrocyclus byl izolován ve formě žluté pevné látky, r. t. (GPC) 25,1 min, b. t. 133–135°C. Výtěžek byl 150 mg (66%).

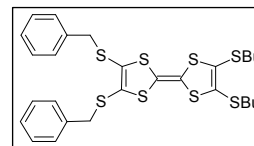
HRMS (+APCI): pro $[M + H]^+$ $C_{100}H_{108}O_4S_{16}^+$ vypočteno m/z 1885,38517; nalezeno 1885,38246.

$\varepsilon_{439} = 65200 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$; $\varepsilon_{368} = 36300 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$; $\varepsilon_{270} = 85200 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$.

NMR spektra viz tabulky 12 a 13 na konci experimentální části.

4,5-bis(benzylsulfanyl)-4',5'-bis(butylsulfanyl)-2,2'-bi-1,3-dithiol (**44**)

Monohydrát hydroxidu cesného (185 mg; 1,1 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (4 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku 2,3-bis(butylsulfanyl)-6,7-bis(2-kyanoethylsulfanyl)-tetrathiafulvalenu (**16**) (271 mg; 0,5 mmol) v odplyněném DMF (10 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán benzylchlorid (**46**) (140 mg; 1,1 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (10 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha. Surový produkt byl chromatografován na sloupci silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs chloroform : hexan (35 : 65). Produkt byl izolován ve formě oranžové pevné látky, b. t. 54 - 55°C. Výtěžek byl 150 mg (48%).



HRMS (APCI+): pro $[M + H]^+$ $C_{28}H_{23}S_8^+$ vypočteno m/z 625,03424; nalezeno 625,03409.

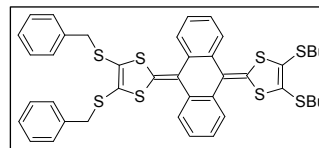
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,94$ (t, 6 H, $J = 7,3$); 1,46 (m; 4 H); 1,68 (m, 4 H); 2,86 (bs; 4 H); 3,95 (bs, 4 H); 7,24-7,30 (m, 10 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3) $\delta = 13,62$; 21,76; 29,68; 35,56; 40,00; 127,59; 128,59; 129,14; 136,74 ppm.

$\varepsilon_{334} = 15100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$.

4,5-bis(benzylsulfanyl)-2-{10-[4,5-bis(butylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-yliden]anthracen-9(10*H*)-yliden}-1,3-dithiol (45)

Monohydrát hydroxidu cesného (185 mg; 1,1 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (4 ml) a roztok byl postupně přikapán v argonové atmosféře do roztoku bis(kyanoethyl)-exTTF **17** (364 mg; 0,5 mmol) v odplyněném DMF (10 ml). Po 20 minutách byl do roztoku přidán benzylchlorid (**46**) (140 mg; 1,1 mmol) rozpuštěný v odplyněném DMF (10 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs byla odpařena do sucha. Surový produkt byl chromatografován na sloupci silikagelu a jako mobilní fáze byla použita směs dichlormethan : hexan (35 : 65). Produkt byl izolován ve formě žluté pevné látky, b. t. 95-97°C. Výtěžek byl 278 mg (69%).



HRMS (APCI+): pro $[M + H]^+$ $C_{42}H_{41}S_8^+$ vypočteno m/z 801,09684; nalezeno 801,09742.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,88 (t, 6 H, J = 7,4); 1,40 (m, 4 H); 1,58 (m, 4 H); 2,78 (dt, 2 H, J = 12,5, J = 7,4); 2,83 (dt, 2 H, J = 12,5, J = 7,2); 3,81 (d, 2 H, J = 12,5); 3,86 (d, 2 H, J = 12,5); 7,19 (m, 2 H); 7,22 (m, 4 H); 7,25 (m, 4 H); 7,29 (m, 2 H); 7,32 (m, 2 H); 7,50 (m, 2 H); 7,60 (m, 2 H) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) δ = 13,57; 21,62; 31,69; 35,91; 40,65; 125,31; 125,46; 126,16; 126,30; 127,40; 127,50; 128,52; 129,14; 130,82; 131,39; 134,52; 134,68; 136,56 ppm.

$\epsilon_{435} = 31500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{367} = 18400 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{271} = 25200 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$.

Tabulka 10: Chemické posuny atomů vodíků TTF makrocyklů v CDCl₃ při 27°C; δ [ppm]

Fragment	H	34 [2+2]	34 [4+4]	35 [2+2]	35 [4+4]	36 [2+2]	36 [4+4]	37 [2+2]	37 [4+4]	38 [2+2]
$\begin{array}{c} \text{---S---CH}_2 \text{ (a)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (b)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (c)} \\ \\ \text{CH}_3 \text{ (d)} \end{array}$	(a)	2,90 b	2,85 m	2,83 m	2,81 m	2,86 m	2,82 m	2,84 b	2,84 b	2,85 b
	(b)	1,66 m	1,65 m	1,62 m	1,61 m	1,65 m	1,62 m	1,63 m	1,62 m	1,63 m
	(c)	1,46 m	1,46 m	1,44 m	1,43 m	1,46 m	1,43 m	1,45 m	1,44 m	1,43 m
	(d)	0,94 t	0,94 t	0,92 t	0,91 t	0,94 t	0,92 t	0,93 t	0,93 t	0,91 t
$\begin{array}{c} \text{---O---CH}_2 \text{ (e)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (f)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (g)} \\ \\ \text{CH}_3 \text{ (h)} \end{array}$	(e)	3,96; 3,87	4,08; 4,00	--	--	--	--	--	--	3,99 t
	(f)	1,85 m	1,95 m	--	--	--	--	--	--	1,81 m
	(g)	1,48 m	1,55 m	--	--	--	--	--	--	1,56 m
	(h)	1,01 t	1,05 t	--	--	--	--	--	--	1,02 t
Ar-CH ₂ -S		- ^a	- ^a	3,81 s	3,81 s	3,35 s	3,70 s	3,97 b	3,82 b	- ^a
Ar-CH ₂ -Ar		--	--	--	--	3,82 s	3,85 s	--	--	--
Ar-H		6,89 m	6,86 m	7,17 m	7,16 m	7,08 m	7,07 m	7,24 m	7,37 m	7,21 d
		6,64 m	6,61 m	6,90 m	6,86 m	6,94 m	7,02 m	7,14 m	7,19 m	7,19 dd 6,69 d

^a posuny se nepodařilo naměřit

Tabulka 11: Chemické posuny atomů uhlíků TTF makrocyklů v CDCl₃ při 27°C; δ [ppm].

Fragment	C	34 [2+2]	34 [4+4]	35 [2+2]	35 [4+4]	36 [2+2]	36 [4+4]	37 [2+2]	37 [4+4]	38 [2+2]
$\begin{array}{c} \text{---S---CH}_2 \text{ (a)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (b)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (c)} \\ \\ \text{CH}_3 \text{ (d)} \end{array}$	(a)	~36,04	- ^a	35,96	35,96	35,91	35,97	- ^a	- ^a	- ^a
	(b)	~31,84	31,84	31,76	31,75	31,79	31,77	~31,86	29,69	31,59
	(c)	~21,73	21,69	21,64	21,64	21,66	21,66	21,67	21,70	21,72
	(d)	13,60	13,60	13,60	13,62	13,63	13,63	13,63	13,63	13,56
$\begin{array}{c} \text{---O---CH}_2 \text{ (e)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (f)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (g)} \\ \\ \text{CH}_3 \text{ (h)} \end{array}$	(e)	68,65	68,74	--	--	--	--	--	--	68,04
	(f)	31,12	31,34	--	--	--	--	--	--	31,59
	(g)	19,75	19,76	--	--	--	--	--	--	19,49
	(h)	14,00	14,07	--	--	--	--	--	--	14,02
	(i)	- ^a	- ^a	127,75	127,75	127,65	127,74	- ^a	- ^a	- ^a
	(j)	- ^a	- ^a	109,24	109,23	109,42	109,62	- ^a	- ^a	- ^a
	(k)	- ^a	- ^a	110,91	110,93	111,05	110,69	- ^a	- ^a	- ^a
	(l)	- ^a	- ^a	129,60	129,57	130,74	129,55	- ^a	- ^a	- ^a
Ar-CH ₂ -S		- ^a	- ^a	40,01	40,17	40,42	40,45	- ^a	- ^a	- ^a
Ar-CH ₂ -Ar		--	--	--	--	41,69	41,23	--	--	--
Ar [-CH=]		~129,12 105,99	129,49 106,25	130,60 118,96	130,58 118,97	128,72 129,27	129,11 129,22	129,02 127,09	129,49 127,13	129,10 126,91 111,65
		156,25 - ^a	156,30 - ^a	156,48 131,70	156,55 131,54	140,23 134,55	104,24 134,39	139,57	139,74	155,62 132,45

^a posuny se nepodařilo naměřit

Tabulka 12 Chemické posuny atomů vodíků exTTF makrocyklů v CDCl₃ při 27°C; δ [ppm].

Fragment	H	39 [2+2] (izomer 1)	39 [2+2] (izomer 2)	40 [2+2]	40 [4+4]	41 [2+2] ^b	41 [4+4]	42 [2+2] ^a	42 [4+4]	43 [2+2]
$\begin{array}{c} \text{---S---CH}_2 \text{ (a)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (b)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (c)} \\ \\ \text{CH}_3 \text{ (d)} \end{array}$	(a)	2,75-2,88 m	2,75-2,85 m	2,79 m	2,77 m; 2,72 m	2,78 m; 2,74 t	2,735 m	2,80 m	2,75 m	2,76 m
	(b)	1,56-1,66 m	1,56-1,64 m	1,58 m	1,55 m	1,55 m	1,54 m	1,60 m	1,55 m	1,55 m
	(c)	1,38-1,48 m	1,36-1,44 m	1,39 m	1,36 m	1,37 m; 1,32 m	1,355 m	1,41 m	1,37 m	1,37 m
	(d)	0,88-0,92 t	0,85-0,90 t	0,85 t; 0,87 t	0,86 m	0,86 t; 0,83 t	0,85 t	0,89 t	0,86 t	0,86 t; 0,85 t
$\begin{array}{c} \text{---O---CH}_2 \text{ (e)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (f)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (g)} \\ \\ \text{CH}_3 \text{ (h)} \end{array}$	(e)	3,75-4,00 m	3,88-4,16 m	--	--	--	--	--	--	3,87 m
	(f)	1,74-1,93 m	1,80-2,03 m	--	--	--	--	--	--	1,73 m
	(g)	1,44-1,55 m	1,53-1,63 m	--	--	--	--	--	--	1,47 m
	(h)	0,92-1,06 t	0,92-1,09 t	--	--	--	--	--	--	0,92 t; 0,925 t
Ar-CH ₂ -S		4,40 d; 3,81 d 4,38 d; 3,75 d 4,20 d; 3,68 d 4,17 d; 3,62 d	5,06 d; 3,83 d 4,97 d; 3,62 d 4,94 d; 3,60 d 4,93 d; 3,84 d	3,84 d; 3,75 d 3,82 d; 3,73 d	3,82-3,62 m	3,24 d +3,15 d 3,29 s	3,63; 3,54	3,93; 3,86 3,92; 3,84	3,84; 3,76 3,83; 3,75	3,983 d; ~3,85 3,977 d; ~3,85
Ar-CH ₂ -Ar		--	--	--	--	3,655 dd; 3,72 s	3,74 s	--	--	--
Ar-H		7,00 m; 6,85 m	6,99 m; 6,92 m	7,12 m; 7,08 m	7,07 m; 6,99 m	6,87 d; 6,94 d	6,90 m	7,61 m	7,23 m	6,68; 6,73
		6,72 m; 6,65 m	6,69 m; 6,56 m	6,86 m; 6,83 m	6,79 m; 6,71 m	6,76 d; 6,83 d	6,94 m	7,32 m	7,18 m	7,23; 7,30 7,33; 7,36
	(i)	7,74 m [2H]	7,59-7,65 m	7,60 m	7,58 m	7,665 m; 7,63 m	7,595 m	7,20 d	7,59 m	7,56 d; 7,54 d
	(j)	7,63 m [4H]	7,29 m	7,31 m	7,30 m	7,38 m	7,30 m	7,11 t	7,28 m	7,26 td
	(k)	7,57 m [2H]	7,29 m	7,31 m	7,30 m	7,34 m	7,28 m	7,11 t	7,26 m	7,20 t; 7,17 t
	(l)	7,30 m [8H]	7,59-7,67 m	7,56 m	7,53 m	7,545 m; 7,53 m	7,52 m	7,235 d	7,53 m	7,49 d; 7,41 d

^a 2 konformery [~1:1]; ^b 2 konformery [~2:1]; ^c směs konformerů.

Tabulka 13 Chemické posuny atomů uhlíků exTTF makrocyclů v CDCl₃ při 27°C; δ [ppm].

Fragment	C	39 [2+2] ^c (izomer 1)	39 [2+2] ^c (izomer 2)	40 [2+2]	40 [4+4]	41 [2+2] ^b	41 [4+4]	42 [2+2] ^a	42 [4+4]	43 [2+2]
$\begin{array}{c} \text{---S---CH}_2 \text{ (a)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (b)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (c)} \\ \\ \text{CH}_3 \text{ (d)} \end{array}$	(a)	36,01	35,92	35,90	35,86	35,77; 35,80	35,80	35,89	35,80	35,95
	(b)	31,71; 31,78	31,77	31,66	31,63	31,67	31,67	31,71	31,67	31,70
	(c)	21,63; 21,70	21,67	21,63	21,64	21,60	21,63	21,64	21,62	21,61
	(d)	13,56; 13,60	13,59	13,58	13,58	13,54; 13,56	13,59	13,59	13,59	13,55
$\begin{array}{c} \text{---O---CH}_2 \text{ (e)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (f)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (g)} \\ \\ \text{CH}_3 \text{ (h)} \end{array}$	(e)	68,65	68,61	--	--	--	--	--	--	67,99
	(f)	31,13	31,29; 31,34	--	--	--	--	--	--	31,38
	(g)	19,74	19,76; 19,71	--	--	--	--	--	--	19,40
	(h)	13,98; 14,04	13,88	--	--	--	--	--	--	13,89
	(i)	125,21	124,92	125,44; 125,38	~125,39	125,85; 125,67	125,54	127,12	125,36	125,57; 125,37
	(j)	125,36	125,28	126,44	126,39	126,37; 126,19	126,22	129,15	126,38	126,21
	(k)	125,45	125,33	126,16	126,39	126,53; 126,43	126,36	129,06	126,21	126,02; 125,97
	(l)	125,98	125,39	125,34	126,19	125,34; 125,30	125,31	127,12	125,36	125,24
	(m)	126,09	125,54	126,21	126,07		125,94	_d	_d	127,13; 127,00
	(n)	126,24	125,97	127,78; 127,67	126,07		131,60	_d	_d	_d
	(o)	126,40	126,14	122,54; 122,43	122,29; 122,15		122,69	_d	_d	_d
	(p)	126,63	126,20	134,54	134,53		134,57	_d	_d	_d
	(q)	126,74		134,79	134,75		134,70	_d	_d	_d
	(r)			124,27; 124,05	124,02		124,09	_d	_d	_d
	(s)			130,49; 130,38	130,56		130,90	_d	_d	_d
Ar-CH ₂ -S		35,84; 44,24	35,92	39,97	40,06; 40,00	40,45; 40,28	40,33	40,08	40,33	35,38; 35,23
Ar-CH ₂ -Ar		--	--	--	--	41,72; 41,60	41,25	--	--	--
Ar [-CH=]		129,34 106,96; 106,01	128,46 106,17	130,61; 130,56 118,90	130,64; 130,60 118,90; 118,84	129,31 128,47; 128,62	129,28 128,95	126,36; 125,38 126,22; 125,35	129,53 127,08	129,51; 129,41 111,62
Ar [>C=]		134,80 156,29; 156,12	134,73 156,41; 156,23	131,66; 131,58 156,42	131,39; 139,31 156,46; 156,41		134,07 140,19; 140,13	_d		_d 156,21; 156,13

^a 2 konformery [~1:1]; ^b 2 konformery [~2:1]; ^c směs konformerů; ^d posuny se nepodařilo naměřit

Závěr

Na základě předchozích zkušeností pracoviště byla navržena struktura elektronově bohatých makrocyclů obsahující sírné a aromatické jednotky. Pro jejich přípravu byla použita cesta dvoustupňové syntézy. V ní byl nejprve připravován necyklický trojčlankový prekurzor reakcí thiolátu sírného stavebního bloku s bis(brommethyl)aromátem. Následnou reakcí tohoto prekurzoru s další molekulou bis(brommethyl)derivátu docházelo k uzavření makrocyclu. Při této syntéze vznikaly převážně [2+2] makrocyclky obsahující 2 sírné a 2 aromatické jednotky. V menší míře docházelo i k tvorbě makrocyclů [4+4], které byly ve většině případů také z reakční směsi izolovány.

Kombinací tří sírných stavebních bloků a pěti bis(brommethyl)aromátů bylo připraveno 11 tříčlankových komponent a z nich následně 11 strukturních typů makrocyclů s [2+2] stavebními bloky a 7 makrocyclů typu [4+4].

Výsledné makrocyclky byly charakterizovány ^1H a ^{13}C NMR spektroskopií. Rozlišení a čistota separovaných [2+2] a [4+4] makrocyclů byla kontrolována gelovou permeační chromatografií. Jejich struktury byly rovněž potvrzeny hmotnostní spektroskopií s vysokým rozlišením. Nezávislý důkaz konstituce a konformace u některých makrocyclů podala i rentgenostrukturní analýza.

Byla změřena UV-Vis spektra jednotlivých makrocyclů. UV-Vis spektroskopií byla také zkoumána interakce makrocyclů a modelových necyklických derivátů s akceptorovými molekulami TCNQ, oktafluornaftalenem a C_{60} . U zkoumaných derivátů nebyly za koncentračních podmínek měření pozorovány významné spektrální změny, které by poskytly jednoznačný důkaz očekávané donor-akceptorové interakce.

U vybraných látek byly zkoumány elektrochemické redoxní vlastnosti. Zjištěné redoxní potenciály vybraných makrocyclů odpovídaly hodnotám známým z literatury pro deriváty TTF, respektive exTTF, z čehož lze usoudit, že zabudováním TTF a exTTF článků do makrocyclů nedošlo k výraznějšímu ovlivnění jejich elektrondonorových vlastností.

Seznam použitých symbolů a zkratek

bs	široký singlet
b. t.	bod tání
Bu	butyl
CBPQT ⁴⁺	cyklobis(paraquat- <i>p</i> -fenylen)
CT-pás	pás přenosu náboje
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
d	dublet
dd	dublet-dubletu
exTTF	9,10-bis(1,3-dithiol-2-yliden)-9,10-dihydroantracen
F ₄ -TCNQ	2,3,5,6-tetrafluor-7,7,8,8-tetrakyanochinodimethan
GCE	skelná grafitová elektroda
GPC	gelová permeační chromatografie
HPLC	vysoko účinná kapalinová chromatografie
m	multiplet
NMR	nukleární magnetická rezonance
PFN	oktafluornaftalen
r. t.	retenční čas
s	singlet
t	triplet
TBAPF ₆	tetrabutylammonium-hexafluorofosfát
td	triplet-dubletu
TLC	chromatografie na tenké vrstvě
TCNQ	Tetrakyanochinodimethan
TMS	tetramethylsilan
TTF	1,4,5,8-tetrahydro-1,4,5,8-tetrathiafulvalen
TT	trithiafulven
UV-Vis	spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti

Použitá literatura

1. Wudl F., Smith G. M., Hufnagel E. J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1453.
2. Ferraris J., Cowan D. O., Walatka V., Perlstein J. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
3. Jérôme D.: *Solid State Sci.* **2008**, 1692.
4. Canevet D., Sallé M., Zhang G., Zhang D., Zhu D.: *Chem. Commun.* **2009**, 2245.
5. Katsuhara M., Aoyagi I., Nakajima H., Mori T., Kambayashi T., Ofuji M., Takanishi Y., Ishikawa K., Takezoe H., Hosono H.: *Synth. Met.* **2005**, *149*, 219.
6. Mas-Torrent M., Rovira C.: *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 827.
7. Martín N., Sánchez L., Herranz M. Á., Illescas B., Guldi D. M.: *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1015.
8. Wang C., Batsanov A. S., Bryce M. R., Howard A. K.: *Synthesis* **1998**, 1615.
9. Becher J., Li Z.-T., Blanchard P., Svenstrup N., Lau J., Nielsen M. B., Leriche P.: *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 465.
10. Simonsen K. B., Thorup N., Becher J.: *Synthesis* **1997**, 1399.
11. Simonsen K. B., Svenstrup N., Lau J., Simonsen O., Mørk P., Kristensen G. J.: *Synthesis* **1996**, 407.
12. Iyoda M., Hasegawa M., Yoshihiro M.: *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5085.
13. Nakamura K., Takashinma T., Shirahat T.: *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3122.
14. Yuge R., Miyazaki A., Enoki T., Tamada K., Nakamura F., Hara M.: *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 6894.
15. Düker M. H., Gómez R., Vande Velde C. M. L., Azov V. A.: *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2881.
16. Azov V. A., Gómez R., Stelten J.: *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1909.
17. Lau J., Becher J.: *Synthesis* **1997**, 1015.
18. Becher J., Garín J., Orduna J.: *Chem. Commun.* **1999**, 1417.
19. Nielsen M. B., Li Z., Becher J.: *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1175.
20. Lau J., Blanchard P., Riou A., Jubault M., Cava M. P., Becher J.: *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4936.

21. Abe Y., Akutagawa T., Hasegawa T., Nakamura T., Sugiura K., Sakata Y., Inabe T., Christensen C. A., Becher J.: *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1599.
22. Nielsen M. B., Lomholt Ch., Becher J.: *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 153.
23. Jeppesen J., Perkins J., Becher J., Stoddart J. F.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1216.
24. Flood A. H., Wong E. W., Stoddart J. F.: *Chem. Phys.* **2006**, *324*, 280.
25. Asakawa M., Ashton P. R., Balzani V., Credi A., Hamers Ch., Matterstei G.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 333.
26. Zhao Y., Trabolsi A., Stoddart J. F.: *Chem. Commun.* **2009**, 4844.
27. Martín N., Sánchez L., Seoane C.: *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1268.
28. Yamashita Y., Tanka S., Imaeda K., Inokuchi H., Sano M.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1132.
29. Evans D. H., Hu K.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3983.
30. Christensen C. A., Batsanov A. S., Bryce M. R.: *J. Am. Soc.* **2006**, *128*, 10484.
31. Brunetti F. G., Lopez J. L., Atienza C., Martin N.: *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4188.
32. Bryce M. R., Batsanov A. S., Finn T., Hansen T. K., Howard J. A. K., Kamenjicki M., Lednev I. K., Asher S. A.: *Chem. Commun.* **2000**, 295.
33. Delgado J. L., Bouit P.-A., Filippone S., Herranz M. Á., Martín N.: *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4853.
34. Martín N., Sánchez L., Guldi D. M.: *Chem. Commun.* **2000**, 113.
35. Otero M., Herranz M. Á., Seoane C., Martín N., Garín J., Orduna J., Alcalá R., Villacampa B.: *Tetrahedron* **2002**, *58*, 7463.
36. Hardouin-Lerouge M., Hudhomme P., Salle M.: *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 30.
37. Canevet D., Gallego M., Isla H., de Juan A., Perez E. M., Martin N.: *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3184.
38. Tsierkezos N. G., Buchta M., Holý P., Schroeder D.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2009**, *23*, 1550.
39. Hunter C. A., Tregonning R.: *Tetrahedron* **2002**, *58*, 691.
40. Eldo J., Arunkumar E., Ajayaghosh A.: *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6241
41. Doedens J. D., Rosenbrock E. H. (Dow Chemicals Co.): US 3,004,072 (**1959**).
42. Peng K.-Y., Chen S.-A., Fann W.-S.: *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11388.
43. Takahashi H., Ohe K., Uemura S., Sugita N.: *J. Organomet. Chem.* **1988**, *52*, 227.

44. Weng X., Ren L., Weng L., Huang J., Yhu S., Zhou X., Weng L.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8020.
45. Le Navor N., Robertson N., Wallace E., Kilburn J. D., Underhill A. E., Bartlet P. N., Webster M.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1* **1996**, 823.
46. Svenstrup N., Rasmussen K. M., Hansen T. K., Becher J.: *Synthesis* **1994**, 809.
47. Yuge R., Miyazaki A., Enoki T., Tamada K., Nakamura F., Hara M.: *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6894.