

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**  
**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**  
**KATEDRA ORGANICKÉ A JADERNÉ CHEMIE**

**SYNTÉZA NOVÉHO TYPU MOLEKULOVÝCH DIOD**  
**PRO MOLEKULOVOU ELEKTRONIKU**

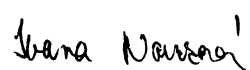
**IVANA NOUZOVÁ**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**  
**PRAHA 2006**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně pod odborným vedením Mgr. Michala Valáška a RNDr. Jaroslava Pecky, a že řádně cituji všechna převzatá data a skutečnosti.

V Praze dne .....

Ivana Nouzová + podpis



# OBSAH

<b>1. Úvod</b>	4
<b>2. Cíle diplomové práce</b>	6
<b>3. Přehled současného stavu problematiky</b>	7
3.1. Pyridiniové soli	7
3.2. Bicyklo[2.2.2]oktany	8
3.3. Cyklobutadienové komplexy kobaltu	10
3.3.1. Diarylacetyleny	12
3.3.1. a) Cross-couplingové reakce	12
3.3.1. b) Eliminační reakce	15
3.3.1. c) Přesmyky	17
3.3.1. d) Metathese	19
3.3.2. [2+2] cykloadice	19
3.4. Suzukiho coupling	20
<b>4. Diskuse a výsledky</b>	22
4.1. Syntéza elektronového akceptoru	22
4.2. Syntéza elektronového donoru	24
4.3. Syntéza „izolátoru“	27
4.4. Spojení D-A a D-I-A	29
<b>5. Experimentální část</b>	30
5.1. Syntéza elektronového akceptoru	32
5.2. Syntéza elektronového donoru	37
5.3. Syntéza „izolátoru“	43
5.4. Spojení D-A	51
<b>6. Závěr</b>	53
<b>7. Seznam zkratk</b>	54
<b>8. Literatura</b>	56
<b>9. Poděkování</b>	61

# 1. ÚVOD

Molekulová elektronika je sice poměrně mladé odvětví, ale velice rychle se rozvíjí. Tento rozvoj je důsledkem tendencí moderní společnosti. Zrychlený způsob života vyžaduje rychlejší přístup k informacím a tím pádem i rychlejší zpracování stále většího množství dat. Zvyšují se tím nároky na informační i výpočetní techniku, která při složitých výpočtech mnohdy notně zaostává.

V druhé polovině 20. století způsobil obrovský rozmach elektroniky nástup křemíkové technologie. Stejně jako byl přechod z makro-měřítko do mikro-měřítko tehdy nevyhnutelný, objevuje se v současné době nutnost přechodu ještě dál do nano-oblastí (tedy do rozměrů pod 100 nm). Požadavek výpočetních a informačních společností na zrychlování počítačových procesorů a zvyšování paměťové kapacity vede k neustálému zmenšování elektronických součástek až za hranice možností současných křemíkových mikročipů, tj. na molekulovou úroveň.

Vzniká tak nové odvětví, tzv. modulární (stavebnicová) chemie,<sup>1</sup> které zavedl prof. Josef Michl z Coloradské univerzity. Zabývá se strukturami jednotlivých modulů a způsobem, jakým budou vzájemně spojovány do neměnných bloků.

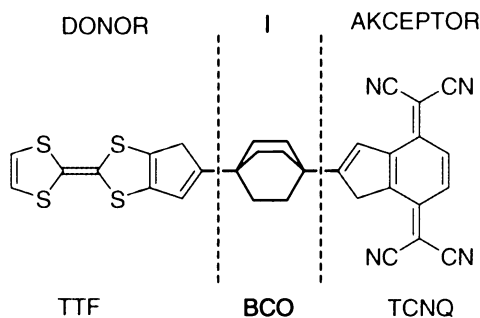
Přesné struktury rigidních molekul, které budou nahrazovat klasické makroskopické součástky (tranzistory, diody, rezistory, logické a paměťové sítě, optické články...), jsou středem pozornosti stále většího počtu chemických výzkumných týmů po celém světě.<sup>2,3,4</sup>

Velká pozornost je věnována výzkumu molekulových diod. Klasická polovodičová dioda je složena z polovodičů typu N (negativní - elektronová vodivost) a typu P (pozitivní - děrová vodivost). Význam diody tkví v tom, že vede elektrický proud pouze v propustném směru (PN), zatímco v závěrném směru se chová jako nevodič.

V molekulovém měřítku bylo tedy obdobně využito molekul s polovodičovými vlastnostmi. Polovodič typu P je nahrazen elektron-akceptorní molekulou a polovodič typu N molekulou elektron-donorní. Pro zajištění lepší funkce diody je třeba donorovou stranu od akceptorové oddělit molekulovým „izolátorem.“

První donor-izolátor-akceptorovou (D-I-A) diodu navrhli v roce 1974 Aviram s Ratnerem<sup>5</sup> (Obr. 1). Použitím bicyklo[2.2.2.]oktanu se nejen lépe zabrání interakci mezi elektronovým donorem a akceptorem, ale také se tím zvýší rigidita molekuly.

Obr. 1



Elektronový donor má vysokou hodnotu energie HOMO a relativně nízký ionizační potenciál i elektronovou afinitu, zatímco elektronový akceptor se vyznačuje relativně vysokým ionizačním potenciálem i elektronovou afinitou a nízkou energií orbitalu LUMO. „Izolátor“ je nasycený uhlovodík, který obtížně vede elektrický proud.

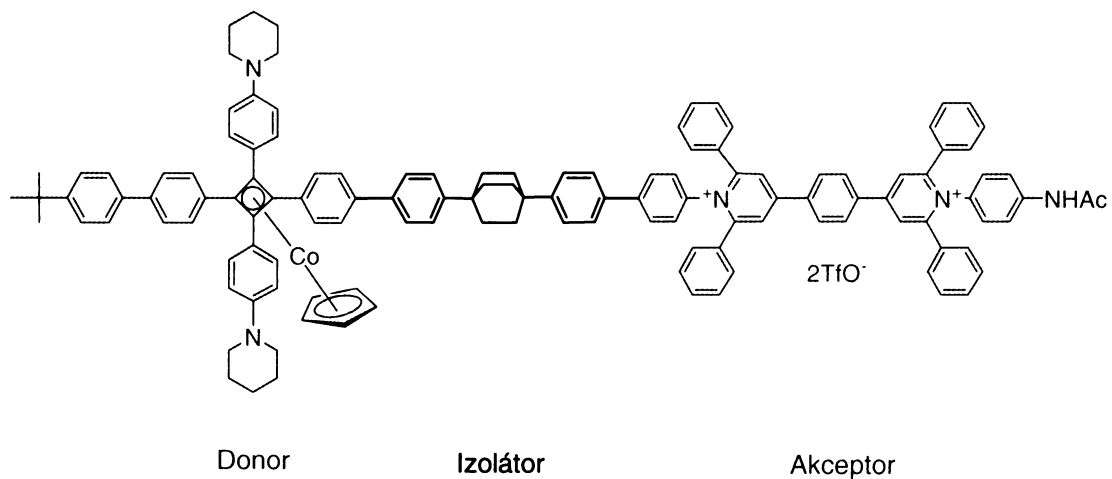
Vloží-li se na „donorní“ stranu kladné napětí, dioda je v propustném směru a vede elektrický proud. Naopak vloží-li se „plus“ na „akceptor,“ dioda je v závěrném směru a elektrický proud nevede. K překonání energetického prahu je zapotřebí vyšší napětí, pak dojde k průtoku elektrického proudu, čímž se ovšem vlastnosti diody ztratí.

Vzhledem k širokému využití diod je „objev“ molekulové diody zásadním krokem k vývoji a rozvoji molekulové elektroniky a není proto pochyb, že se jejich návrhem, syntézou a vlastnostmi zabývá stále větší množství chemiků, fyziků i matematiků.<sup>6,7,8,9</sup>

## 2. CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

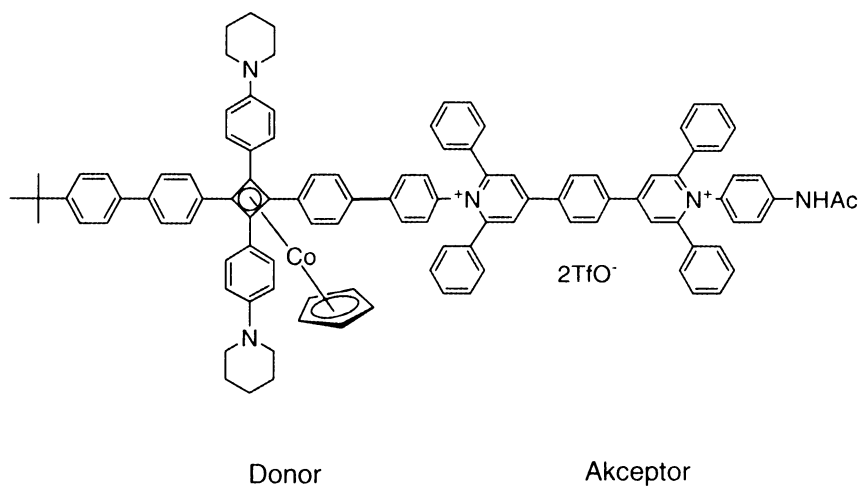
- **Syntéza komponent molekulové diody: „donoru“, „izolátoru“ a „akceptoru“**
- **Syntéza Donor – Izolátor – Akceptoru (Obr. 2)**

Obr. 2



- **Syntéza Donor – Akceptoru (Obr. 3)**

Obr. 3



### 3. PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU PROBLEMATIKY

#### 3.1. Pyridiniové soli

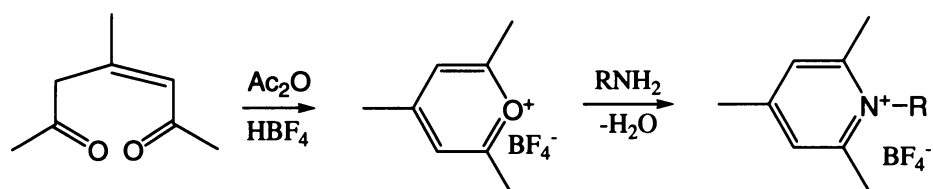
Pyridiniové soli jsou velice důležité přírodní látky. Účastní se mnoha biologických procesů. Jsou hlavní složkou koenzymů  $\text{NAD}^+$  a  $\text{NADP}^+$ , které přenášejí vodík a elektrony, čímž hrají významnou roli v procesech fotosyntézy, dýchání, oxidační dekarboxylace, odbourávání pyrimidinových bází, glykolýzy, citrátového cyklu a jiných. Další významnou sloučeninou je pyridoxin (vitamín  $\text{B}_6$ ), účastní se transaminace aminokyselin.

Pyridiniový skelet je obsažen i v celé řadě léčiv jako jsou antibiotika<sup>10</sup>, antirevmatika, analgetika a tuberkulostatika<sup>11</sup>. Své uplatnění nacházejí i v oblasti pesticidů, například insekticidy nikotinového typu<sup>12</sup>, nebo herbicidy, které mají bipyridiniový základ.

Pyridiniové soli mají významné elektron-akceptorní vlastnosti a mohou tedy vést elektrický proud, z toho vyplývá i jejich využití jako polovodičů v molekulové elektronice.

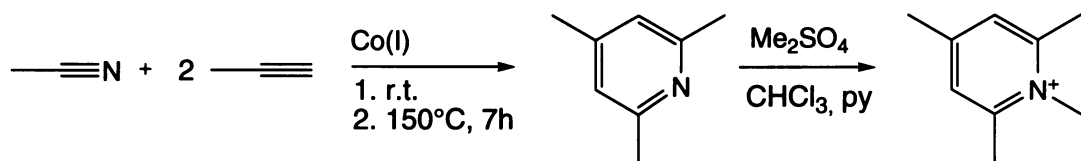
Pyridiniové soli se obvykle připravují z pyryliových solí, reakcí s primárními aminy<sup>13,14</sup> (Obr. 4). Tato reakce byla poprvé popsána v roce 1910<sup>15</sup> A. Baeyerem.

Obr. 4



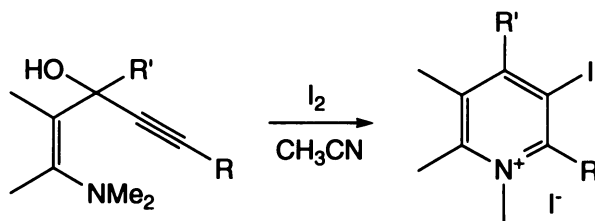
Kromě cyklokondenzačních reakcí lze na přípravu pyridiniových solí použít i *N*-alkylace pyridinů.<sup>16</sup> Pyridinový skelet je možno připravit například cykloadičními reakcemi. Příkladem je [2+2+2] cykloadice alkinů s nitrily za katalýzy komplexu  $\text{Co(I)}$ <sup>17,18</sup> nebo  $\text{Fe(0)}$ <sup>19</sup> (Obr. 5).

Obr. 5



Další metodou je oxidační cyklizace<sup>20</sup> (Obr. 6). Používá se při syntéze heterocyklických sloučenin, a to nejenom dusíkatých, ale i kyslíkatých či sirných (furany, pyroly, thiofeny, indoly, chinoliny a mnoho dalších).

Obr. 6



### 3.2. Bicyklo[2.2.2]oktany

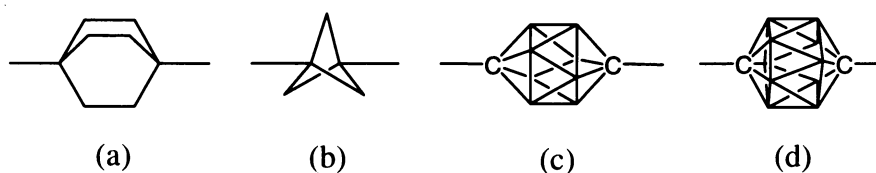
Bicyklo[2.2.2]oktanový skelet je součástí mnoha důležitých látek. Vlastnosti různých bicyklooktanových derivátů jsou zkoumány již několik desítek let. V posledních letech je velká pozornost věnována enaminovým derivátům [2.2.2]bicyklooktanů, u kterých je zkoumána aktivita proti všem kmenům *Trypanosoma brucei rhodesiense* a *Plasmodium falciparum*,<sup>21</sup> které způsobují spavou nemoc a malárii. Tyto sloučeniny by tedy mohly sloužit jako účinné léky proti těmto chorobám.

Jiné výzkumné skupiny se zabývají optickými vlastnostmi těchto sloučenin. Velký zájem je také věnován studiu excitačních vlastností a elektronového přenosu a jejich využití jako „molekulových tyčí.“<sup>22,23,24,25</sup>

Plně nasycený skelet (absence  $\pi$ -elektronů) dělá z bicyklo[2.2.2]oktanu „elektronový izolátor“, který jen velmi málo vede elektrický proud. Vložení takového  $\sigma$ -můstku mezi  $\pi$ -donorní a  $\pi$ -akceptorní jednotku, vzniká molekula s vlastnostmi diody.<sup>5</sup>

Místo bicyklo[2.2.2]oktanu (a) se jako izolátory používají i monomery a oligomery bicyklo[1.1.1]pentanu (staffany) (b), 1,10-dikarba-*closo*-dekaborany (c), či 1,12-dikarba-*closo*-dodekaborany (d). (Obr. 7).<sup>24,26,27</sup>

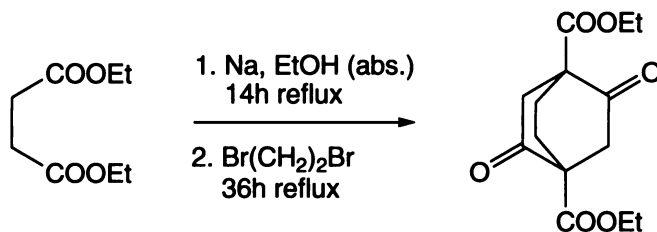
Obr. 7





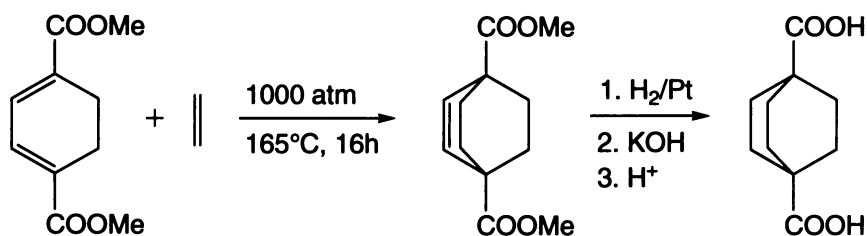
Bylo navrženo několik metod na přípravu bicyklo[2.2.2]oktanového skeletu. Jedna z prvních byla publikována Johnem D. Robertsem<sup>28</sup> v roce 1953 (*Obr. 8*).

*Obr. 8*



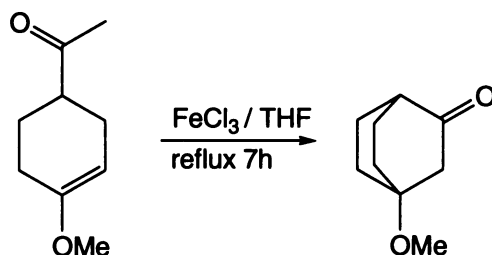
Několik syntéz 1,4-disubstituovaných bicyklo[2.2.2]oktanů si nechal v roce 1963 patentovat James C. Kauer.<sup>29</sup> Jde například o tlakovou Diels - Alderovu reakci dimethyl-2,3-dihydrotereftalátu s ethylenem (*Obr. 9*). Další Kauerovou patentovanou syntézou je Diels - Alderova reakce 1,4-disubstituovaného cyklohexa-1,3-dienu s maleinanhydridem, kterou následuje sekvence degradativních reakcí (otevření anhydridového kruhu, oxidativní dekarboxylace octanem olovičitým a katalytická hydrogenace) za vzniku 1,4-disubstituovaného bicyklo[2.2.2]oktanu.<sup>30</sup>

*Obr. 9*



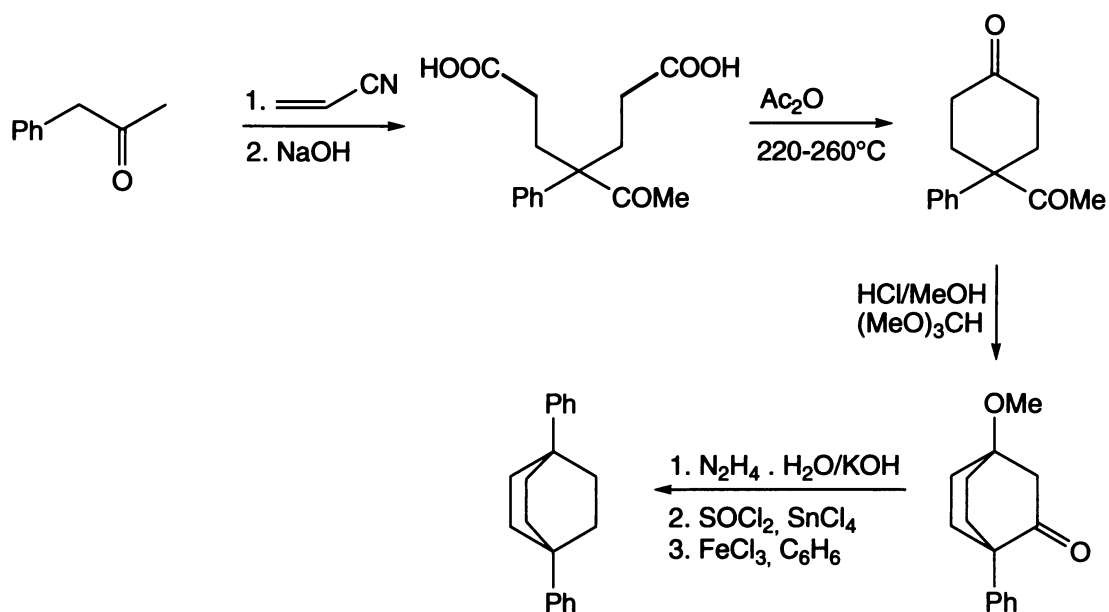
Další syntézu bicyklo[2.2.2]oktanového skeletu publikovali v roce 1966 Morita a Kobayashi. Jde o intramolekulární cyklizaci 4-acetyl-1-methoxy-cyklohex-1-enu s chloridem železitým v tetrahydrofuranu<sup>31</sup> (*Obr. 10*).

*Obr. 10*



Syntéz derivátů bicyklo[2.2.2]oktanu bylo navrženo mnoho, dlouho se však nedařilo připravit jeho 1,4-difenylový derivát. Velkou pozornost syntéze bicyklo[2.2.2]oktanů<sup>32</sup> věnoval ve svých publikacích Howard E. Zimmerman, který 1,4-difenylobicyklo[2.2.2]oktan připravil sedmikrokou syntézou (Obr. 11) v roce 1970 ve výtěžku 1,6 %.

Obr. 11



### 3.3 Cyklobutadienové komplexy kobaltu

Cyklobutadien je nearomatická chemická sloučenina. Jako samostatný je cyklobutadien velice reaktivní a nestabilní, a proto i nepoužitelný pro syntézu molekulových komponent. Jeho existence byla prokázána pouze spektroskopicky za nízkých teplot.

Je však několik možností, jak jej stabilizovat. Jednou z nich, a také nejčastější, je  $\pi$ -komplexace cyklobutadienu s atomem přechodného kovu, který odstraňuje biradikální povahu kruhu,<sup>24</sup> dodává  $\pi$ -elektrony do konjugace a komplex se pak svými vlastnostmi velmi blíží aromatickým látkám. Nejčastější je komplexace pomocí kobaltu<sup>33</sup> (jako cyklopentadienyl kobalt), železa<sup>34,35</sup> (jako trikarbonyl železo), niklu<sup>36</sup> (jako dichlornikelnatý komplex). Jsou známy i způsoby komplexace pomocí komplexů chromu, molybdenu, wolframu, ruthenia,<sup>36,37</sup> platiny,<sup>36,38</sup> titanu<sup>36,39</sup> a dalších.

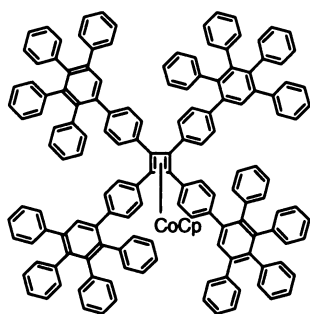
Takto stabilizované cyklobutadienové komplexy jsou převážně stabilní na vzduchu i vůči termickému rozkladu.

Využití cyklobutadienových komplexů kobaltu je poměrně široké, a proto se přípravě různých derivátů věnuje velká pozornost.

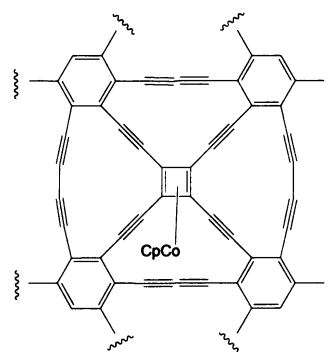
Skupina okolo Josefa Michla využívá tyto deriváty v molekulové elektronice.<sup>40</sup>

Uwe H. F. Bunz se zabývá organometalickými dendrimery<sup>41</sup> (Obr. 12) a uhlíkovými sítěmi,<sup>34,42</sup> ve kterých jsou cyklobutadienové jednotky spojeny přes acetylenové můstky (Obr. 13).

Obr. 12

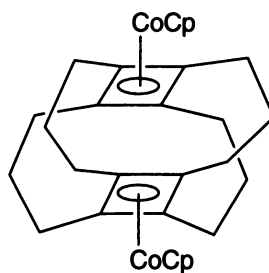


Obr. 13



Rolf Gleiter se věnuje syntéze a vlastnostem „superfánů“<sup>43</sup> (Obr. 14).

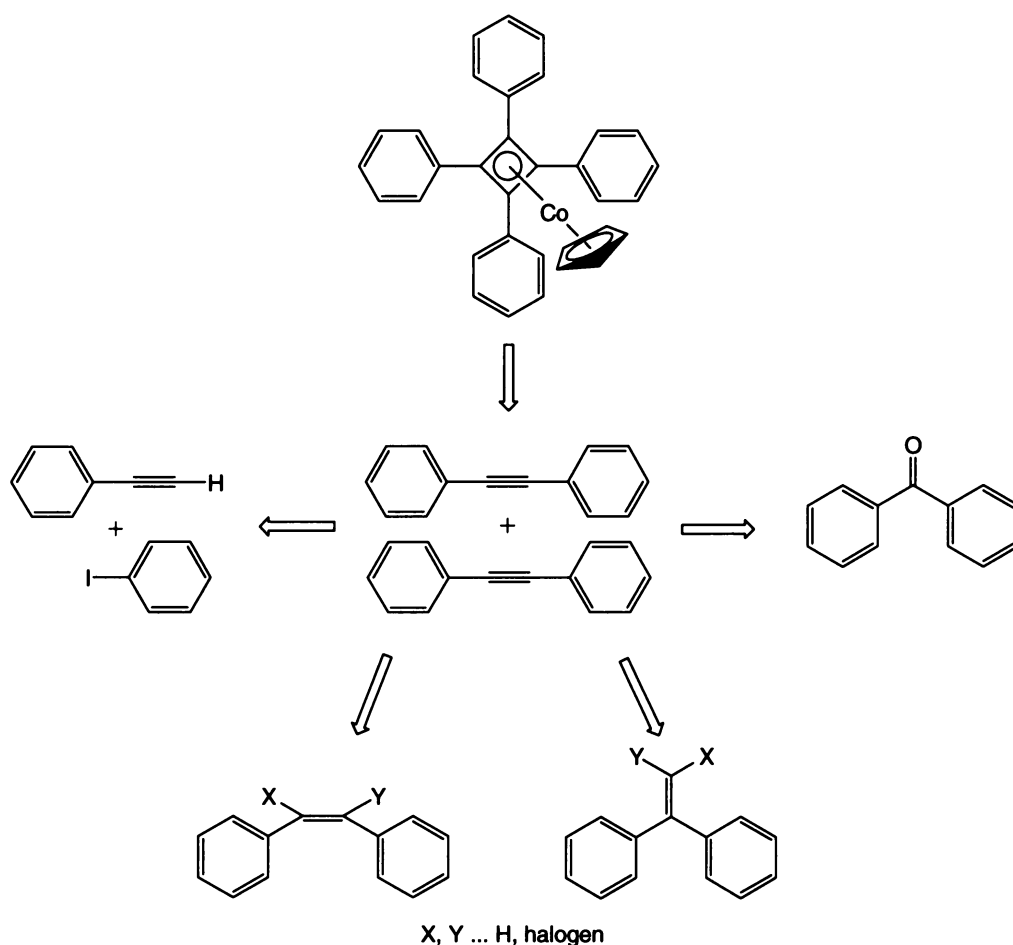
Obr. 14



K. Peter C. Vollhardt se zabývá polycyklickými „benzocyklobutadienoidy“, u kterých studuje jejich aromatické vlastnosti<sup>44</sup> a karcinogenitu.

Syntéza cyklobutadienových komplexů kobaltu se skládá ze dvou hlavních kroků, přípravy diarylacetylenů a jejich následné spojení [2+2] cykloadicí, jak je naznačeno v retrosyntetické analýze (Obr. 15).

Obr. 15



### 3.3.1 Diarylacetyleny

Diarylacetyleny (tolany) jsou významnými intermediáty mnoha syntéz přírodních i syntetických látek využitelných ve všech oblastech chemie, v medicíně (antibiotika, vitamín E,<sup>45</sup> léky proti HIV<sup>46</sup>), v potravinářství...<sup>47</sup>

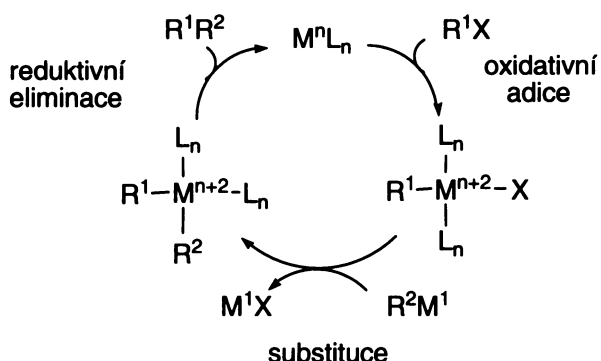
#### a) *Cross-couplingové reakce:*

Cross-couplingové reakce jsou v současné době nejběžněji používanými metodami pro přípravu disubstituovaných acetylenů. Nejvýznamnější je Sonogashirův coupling<sup>48</sup> katalyzovaný palladiem v přítomnosti měďných solí a báze. Dále je to pak Stephensova - Castrova reakce,<sup>49</sup> což je reakce organoměďných sloučenin s arylhalogenidy.

Cross-couplingové reakce jsou obvykle katalyzované Pd nebo Ni komplexy. Obecný mechanismus cross-couplingových reakcí probíhá ve třech základních

krocích: Oxidativní adice organohalogenidu na katalyzátor, substituce organokovu a reductivní eliminace za vzniku produktu (*Obr. 16*).

*Obr. 16*



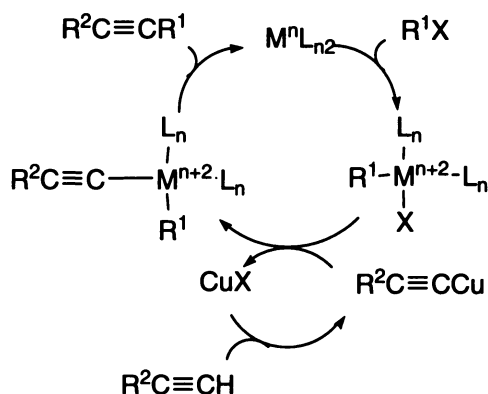
### *Sonogashirův coupling:*

Sonogashirův coupling se obvykle provádí v triethylaminu (který slouží jako rozpouštědlo a zároveň i jako báze), za katalýzy tetrakis(trifenylfosfin)palladiem, za přítomnosti jodidu měďného při laboratorní teplotě nebo jen za mírného zahřátí.<sup>48,50,51</sup>

Jako katalyzátor lze použít i dichlor-bis(trifenylfosfin)palladium, který často poskytuje lepší výsledky, a jiné palladiové katalyzátory. K reakcím se využívá široké spektrum bází i rozpouštědel.<sup>52</sup>

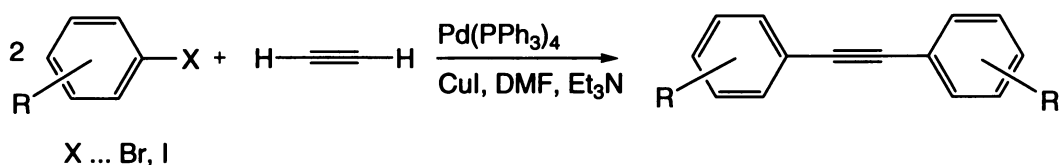
Mechanismus reakce je naznačen na *Obr. 17*.

*Obr. 17*



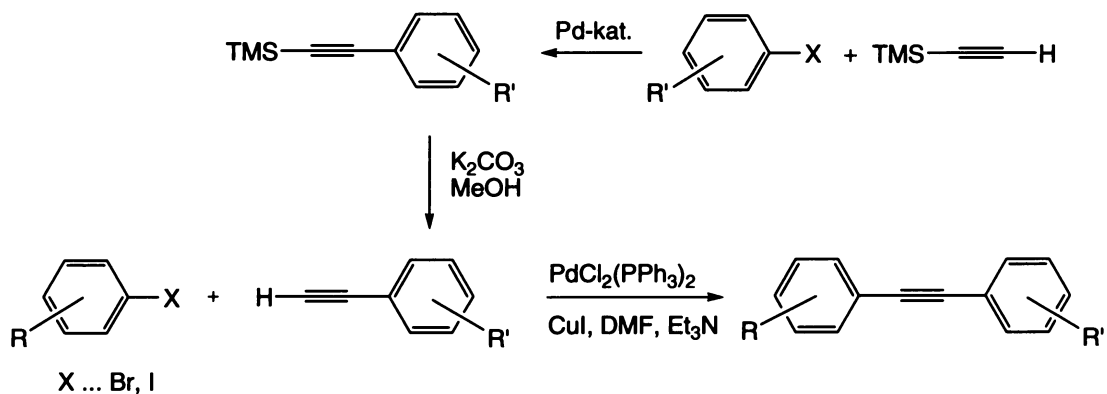
Symetricky substituovaný acetylen lze připravit reakcí plynného acetylenu s arylhalogenidem (*Obr. 18*).

Obr. 18



Možností, jak připravit nesymetricky substituovaný tolan Sonogashirovým couplingem, je použít jako výchozí látku arylacetylen (Obr. 19) namísto acetylenu, čímž odpadá práce s plynným acetylenem. Arylacetylen lze nejnáze získat ochráněním trimetylsilylderivátu, který je buď komerčně dostupný, nebo jej lze připravit reakcí halogenderivátu s trimethylsilylacetylenem.

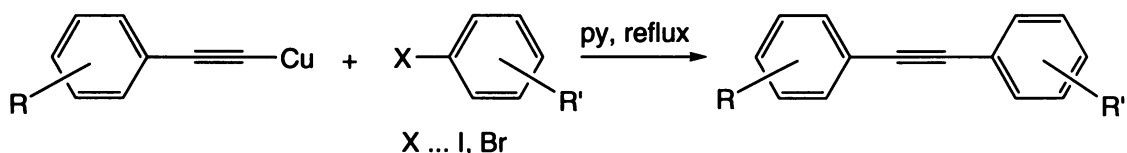
Obr. 19



#### Stephensova – Castrova reakce:

Metodou, která předcházela Sonogashirův coupling, je Stephensova – Castrova reakce.<sup>49</sup> (Obr. 20) Původně se reakce prováděla stechiometricky ve vřoucím pyridinu. V současné době se přidává katalytické množství trifenylofosfinu v přítomnosti báze.<sup>53</sup>

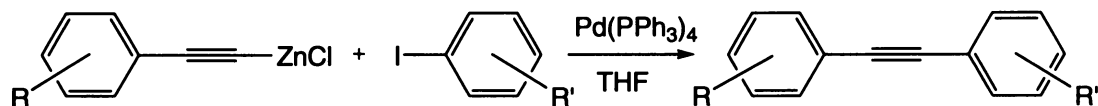
Obr. 20



### Negishiho coupling:

Negishiho coupling<sup>54</sup> (Obr. 21) je další cross-couplingovou reakcí, která může poskytovat diarylacetyleny. Obvykle je katalyzován komplexy palladia nebo řidčeji komplexy niklu.

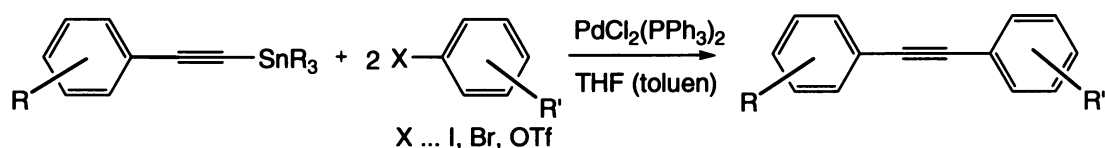
Obr. 21



### Stilleho coupling:

Další z reakcí organokovových sloučenin, jejichž produktem mohou být diarylacetyleny je Stilleho coupling<sup>55</sup> (Obr. 22), který je katalyzován také palladiovými komplexy.

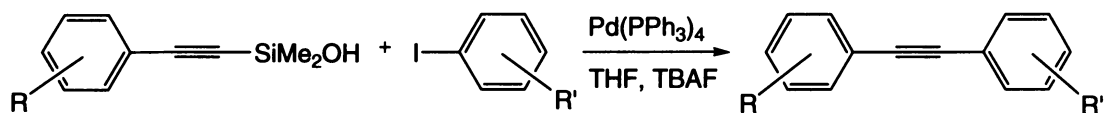
Obr. 22



### Alkynylace $RC\equiv CSiX_2OH$ :

Tato metoda umožňuje ochránění arylacetylenů i coupling v jednom kroku<sup>56,57</sup> (Obr. 23).

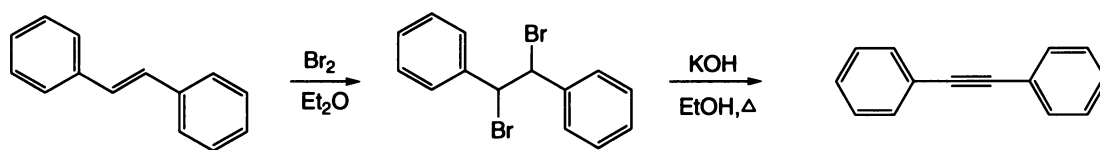
Obr. 23



### b) *Eliminační reakce:*

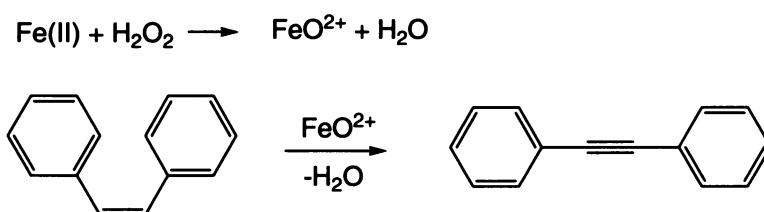
Eliminační reakce jsou další způsob, jak připravit diarylacetyleny. V roce 1941 byla publikována příprava difenylacetyleny Smithem a Hoehnem.<sup>58</sup> Tato reakce vychází z *trans*-stilbenu (1,2-difenylethylenu), který je nabromován a následně eliminován hydroxidem draselným<sup>59</sup> (Obr. 24).

Obr. 24



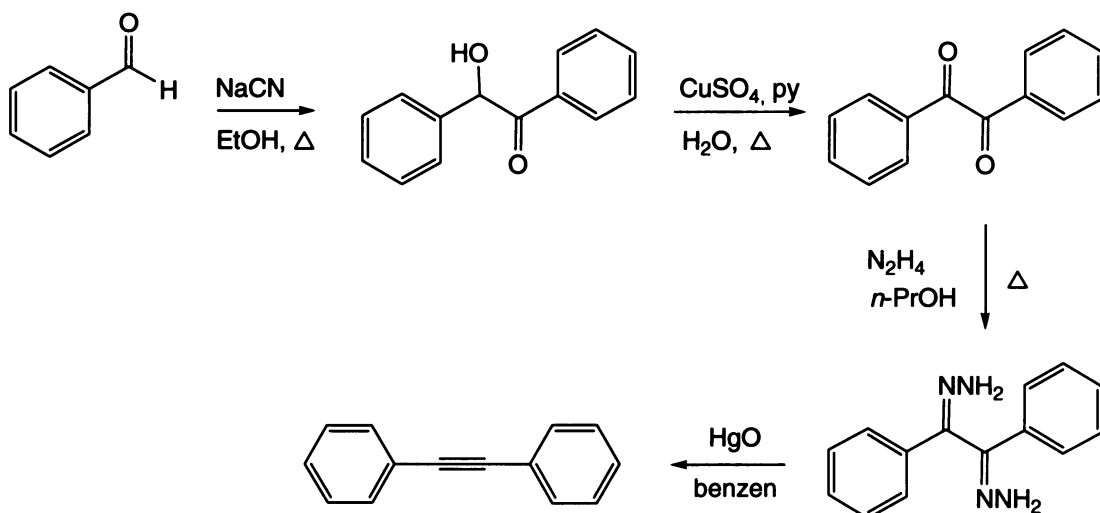
Dále byla publikována eliminace *cis*-stilbenu peroxidem vodíku aktivovaným železnatými ionty<sup>60</sup> (Obr. 25).

Obr. 25



Další způsob přípravy difenylacetyleny vychází z benzaldehydu (Obr. 26). Kondenzací benzaldehydu vzniká benzoin,<sup>61</sup> který je oxidován na benzil,<sup>62</sup> ten je převeden na dihydrazonový derivát, který je eliminován na difenylacetylen.<sup>63</sup>

Obr. 26

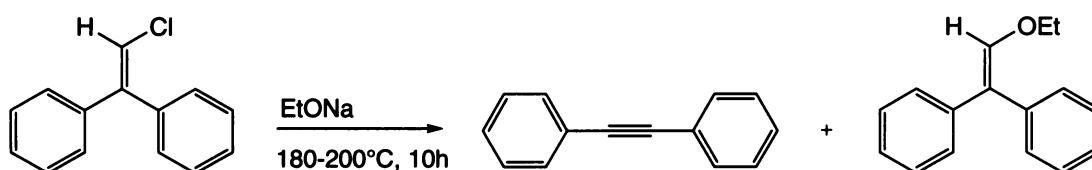




c) **Přesmyky:**

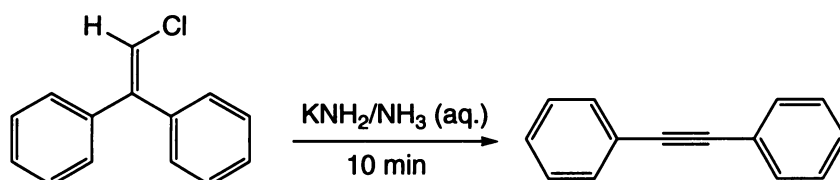
Příprava diarylacetylenů Fritschovým – Buttenbergovým přesmykem je známa již od konce 19. století. Prof. Buttenberg<sup>64</sup> v roce 1894 publikoval reakci 1-chlor-2,2-difenylethylenu s ethoxidem sodným (Obr. 27). Reakce však vyžadovala poměrně tvrdé podmínky a vzniklý tolan byl „znečištěn“ vedlejším produktem 1-ethoxy-2,2-difenylethylenem.

Obr. 27



Tuto metodu vylepšili o 40 let později v roce 1934 George H. Coleman a Roy D. Maxwell,<sup>65</sup> kteří stejnou výchozí látku nechali reagovat s amidem draselným. Tato reakce dávala kýžený difenylacetylen v relativně dobrých výtěžcích (kolem 90 % surového produktu a 60 % po rekrystalizaci) již za 10 až 15 minut (Obr. 28).

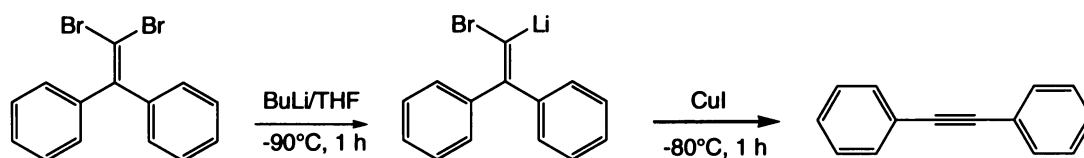
Obr. 28



Namísto amidu draselného se může použít i amid sodný, ale výtěžky pak nejsou tak vysoké.<sup>66</sup> Kromě chlorderivátů reagují i bromderiváty.<sup>67</sup>

Jinou možností jak připravit diarylacetyleny je reakce 1,1-dihalo-2,2-diarylalkenů, jak v roce 1986 popsala skupina M. Iyody<sup>68</sup> (Obr. 29).

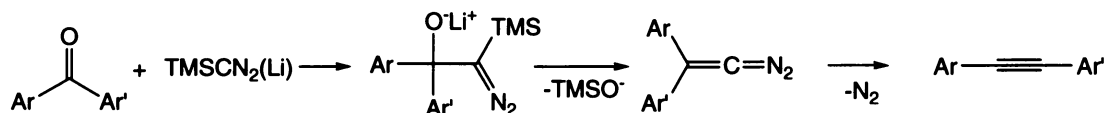
Obr. 29



Diarylacetyleny mohou být připraveny i Colvinovým přesmykem<sup>69</sup> (Obr. 30). Tato metoda byla použita například při syntéze benzofuranového skeletu neolignanů,

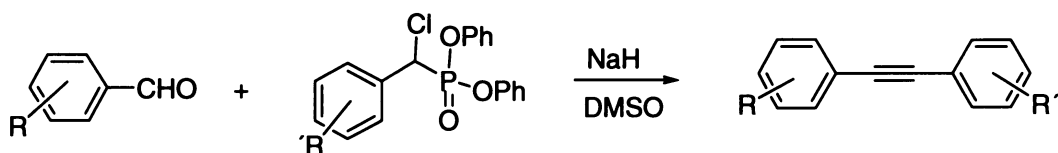
což je rozšířená skupina přírodních látek rozmanitých struktur vykazujících biologickou aktivitu. Zvýšená pozornost je jim věnována především díky aktivitě vůči rakovinotvorným buňkám a virům. Dále slouží jako antioxidanty, insekticidy, fungicidy, významný zdroj fytoestrogenů a jiné.<sup>70</sup>

Obr. 30



Dalším způsobem přípravy tolanů je reakce benzofenonu s fosfonáty (Obr. 31), která byla poprvé publikována v roce 1965.<sup>71</sup>

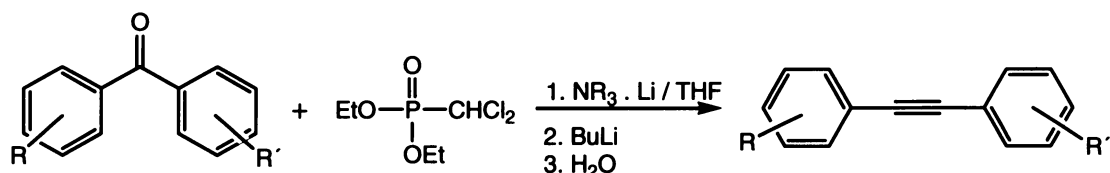
Obr. 31



Jiné využití fosfonátů v syntéze arylacetylenů navrhl v roce 1977 E. W. Colvin. Reakce probíhá Colvinovým přesmykem (viz výše), ale namísto trimethylsilylové skupiny je použit příslušný diethylfosfonátový derivát.<sup>69</sup> Reakce probíhá ve výtěžcích nad 95 %.

V. Mouriesová pro přípravu symetricky i nesymetricky substituovaných tolanů ve stejně vysokých výtěžcích (nad 95 %) použila diethyl-dichlormethyl-fosfonát.<sup>72</sup> V prvním kroku jde o Wittigovu reakci a v druhém vzniká diarylacetylen Fritschovým – Buttenbergovým přesmykem (Obr. 32).

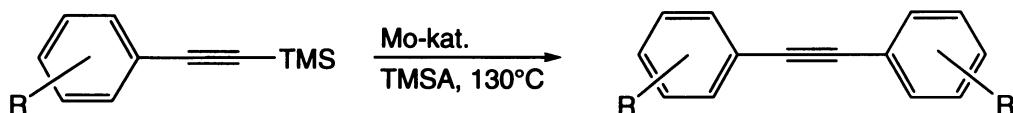
Obr. 32



d) **Methatese:**

Dalším způsobem přípravy tolanů je metathese<sup>73</sup> (Obr. 33). Za rozvoj v oblasti metathese byla v roce 2005 udělena Nobelova cena za chemii americkým vědcům Robertu Grubbsovi a Richardu Schrockovi.

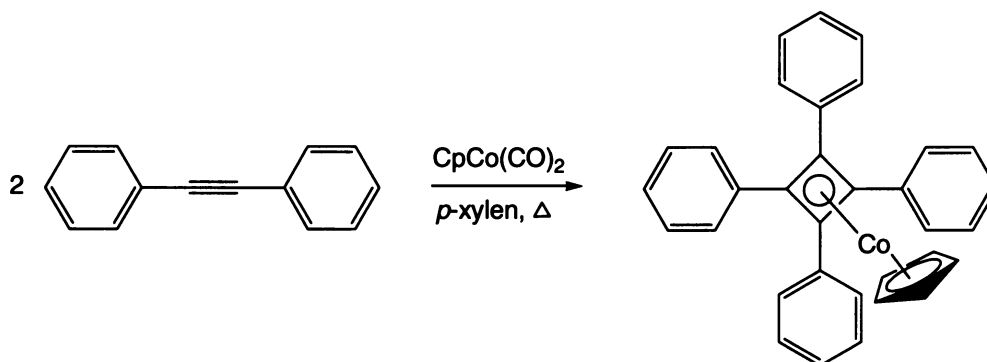
Obr. 33



### 3.3.2 [2+2]cykloadice

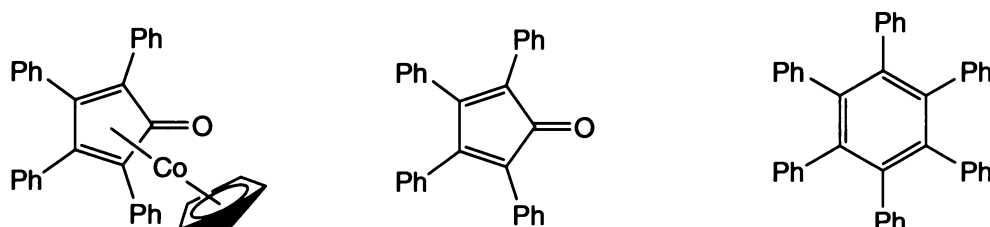
[2+2]cykloadice jsou nejvýznamnější metodou přípravy cyklobutadienů. V roce 1970 připravil M. D. Rausch a R. A. Genetti cyklopentadienyl-tetrafenyl-cyklobutadien-kobaltový komplex v 50 % výtěžku<sup>33</sup> (Obr. 34).

Obr. 34



V menší míře byly získány i vedlejší produkty (Obr. 35).

Obr. 35



Při reakci nesymetricky substituovaných acetylenů vzniká [2+2] cykloadicí směs 1,2- a 1,3-izomeru.<sup>74</sup>

Aktivace kobaltového komplexu probíhá za teploty kolem 130 °C, a proto jsou pro průběh reakce zapotřebí vysokovroucí rozpouštědla jako xylen, dekalín,<sup>75</sup> cyklooktan<sup>43</sup> a další.

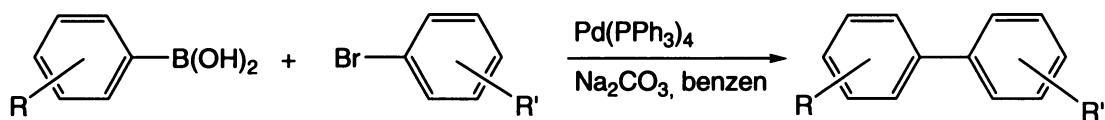
### 3.4 Suzukiho coupling

Suzukiho coupling je oblíbenou metodou pro tvorbu C-C vazeb. Jde o reakci organoboronových sloučenin s alkyl nebo arylhalogenderiváty katalyzovanou komplexy palladia v přítomnosti báze.<sup>76</sup> Kromě halogenderivátů reagují i trifláty a další.<sup>77,78</sup>

Obecný mechanismus Suzukiho couplingu je naznačen na *Obr. 16 (str. 13)*.

Na *Obr. 36* je ukázáno spojení dvou arylových jednotek pomocí Suzukiho couplingu.<sup>79,80</sup>

*Obr. 36*



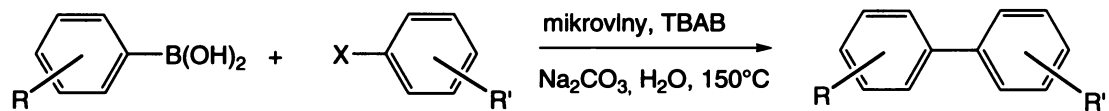
Reakci je možné katalyzovat různými palladiovými komplexy.<sup>81</sup> Nejčastěji používanými jsou fosfinové komplexy palladia, tetrakis(trifenylfosfin)palladium, dichlor-bis(trifenylfosfin)palladium, a ferrocenové komplexy palladia<sup>82</sup>.

Používají se i rozličné báze, na kterých často závisí i průběh reakce. K nejběžnějším patří fosforečnany a uhličitany. Reakce se obvykle provádí v tetrahydrofuranu nebo v dimethylformamidu, ale je možné použít i jiná rozpouštědla.

V posledních letech bylo zjištěno, že Suzukiho coupling může probíhat i ve vodném prostředí. V přítomnosti vody a palladiové černi (nebo  $\text{Pd(OAc)}_2$  ...) jako katalyzátoru probíhá Suzukiho coupling ve vysokých výtěžcích.<sup>83</sup> Jsou-li spojované sloučeniny rozpustné ve vodě, je možné vodu použít i jako rozpouštědlo.<sup>84</sup>

Suzukiho coupling může probíhat i v nekatalyzované podobě. Tuto modifikaci Suzukiho couplingu probíhající při mikrovlnném záření publikoval v roce 2003 N. E. Leadbeater<sup>85,86</sup> (Obr. 37).

Obr. 37



X ... halogen

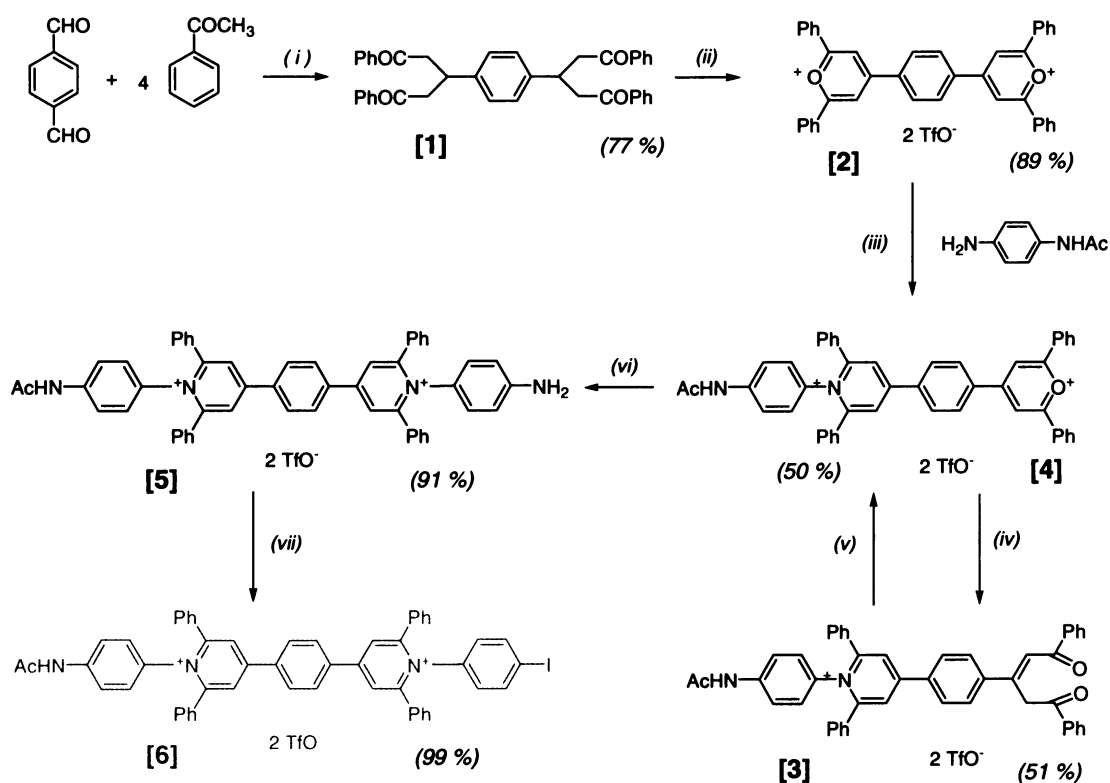
## 4. DISKUSE A VÝSLEDKY

### 4.1 Syntéza elektronového akceptoru:

Elektronový akceptor [6] byl připraven sedmistupňovou syntézou, která vychází z tereftaldehydu a acetofenonu (Obr. 38).

Bispyryliová sůl [2] byla připravena aldolovou kondenzací tereftaldehydu s acetofenonem a následnou Michaelovou adicí acetofenonu na dvojnou vazbu diketonu za vzniku tetraketonu [1]<sup>87</sup>.

Obr. 38



(i) ... KOH, EtOH, reflux, 5h

(ii) ... Ph<sub>3</sub>COH, TfOH / H<sub>2</sub>O, Ac<sub>2</sub>O, 3h

(iii) ... DMF, 50° C, 12h

(iv) ... AcONa / H<sub>2</sub>O, MeCN

(v) ... TfOH / Ac<sub>2</sub>O, CHCl<sub>3</sub>

(vi) ... p-fenyldiamin, DMF, 45° C

(vii) ... a) NaNO<sub>2</sub>, HCl, KI, 1h

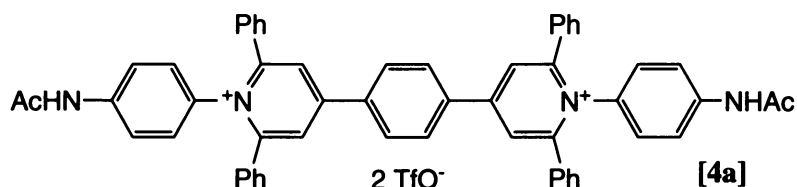
b) neutralizace NH<sub>3</sub> (aq.)

V druhém kroku probíhá intramolekulární cyklizace tetraketonu [1] za vzniku bispyryliové soli [2].

Nesymetrický pyridiniový monomer [5] byl připraven z bispyryliové soli [2] ve čtyřech krocích.<sup>88</sup>

V prvním kroku reaguje bispyryliová sůl [2] s ekvivalentem *p*-aminoacetanilidu za vzniku směsi produktů, která obsahuje nezreagovanou bispyryliovou sůl [2], produkt [4] a symetrický pyridiniový monomer [4a] (Obr. 39).

Obr. 39



Pyryliové soli jsou však v průběhu chromatografie na silikagelu nestabilní. Proto byla směs bez dělení podrobena další reakci, hydrolytickému otevření pyryliového kruhu vodným roztokem octanu sodného v acetonitrilu. Z nezreagované bispyryliové soli vznikl tetraketon [1], který se z reakční směsi částečně vyloučil a byl odstraněn filtrací. Z „pyrylia-pyridinia“ [4] vznikl „pyridinium-diketon“ [3] a pyridiniový monomer [4a] nezreagoval.

Tato směs již byla dělitelná sloupcovou chromatografií na silikagelu v mobilní fázi chloroform : methanol (50 až 10 : 1), kdy byl nejprve eluován zbylý tetraketon [1] (50 : 1), poté produkt [3] (30 : 1) a nakonec pyridiniový monomer [4a] (10 : 1).

„Pyridinium-diketon“ [3] byl poté cyklizován zpět na „pyrylium-pyridinium“ [4] reakcí s acetanhydridem v trifluormethansulfonové kyselině.

Nesymetricky substituovaný pyridiniový monomer [5] byl připraven reakcí [4] s mírným nadbytkem *p*-fenylendiaminu v DMF. Nadbytečný *p*-fenylendiamin byl odstraněn extrakcí s etherem a dichlormethanem. Extrakce byla prováděna tak dlouho, dokud byly etherické a dichlormethanové fáze zbarveny *p*-fenylendiaminem do růžova.

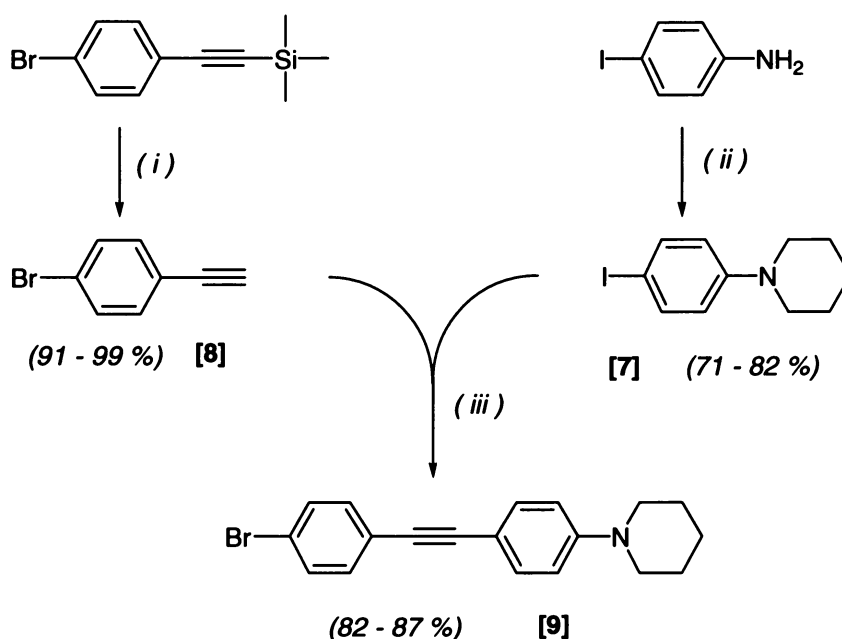
Posledním krokem syntézy byla jodace. Reakcí [5] s kyselinou chlorovodíkovou a dusitanem sodným vznikla diazoniová sůl, která podlehlá reakci s vodným roztokem jodidu draselného za vzniku jodovaného pyridiniového monomeru [6].

Celkový výtěžek pyridiniového monomeru [6] připraveného sedmistupňovou syntézou byl 33 %.

## 4.2 Syntéza elektronového donoru:

Výchozími látkami pro syntézu elektronového donoru byly 1-(4-bromfenyl)-2-trimethylsilylacetylen a *p*-jodanilin. V první fázi byl připraven nesymetricky substituovaný tolarový derivát [9] (Obr. 40).

Obr. 40



(i) ...  $K_2CO_3$ , MeOH

(ii) ... 1,5-dibromopentan,  $K_2CO_3$ ,  $Bu_4N^+I^-$ , reflux

(iii) ... CuI,  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ ,  $Et_3N$

*p*-jodanilin zreagoval v přítomnosti tetrabutylamonium-jodidu a uhličitanu draselného nukleofilní substitucí s 1,5-dibrompentanem za vzniku *N*-(4-jodfenyl)-piperidinu [7].

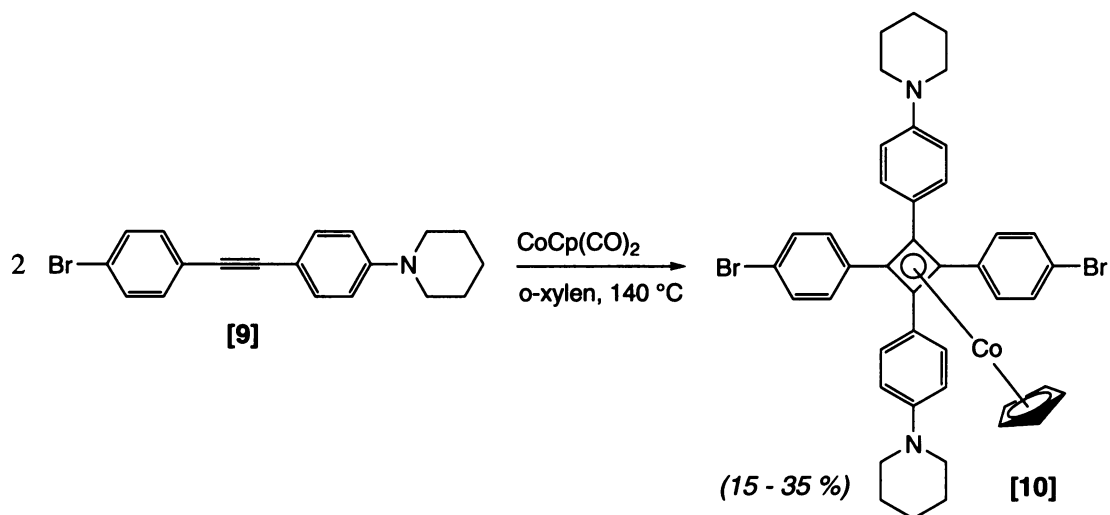
1-(4-bromfenyl)-2-trimethylsilylacetylen byl ochráněn mícháním s uhličitarem draselným v methanolu. Odchráněný 1-brom-4-ethynylbenzen [8] byl získán kvantitativně.

Z rozličných metod přípravy diarylacetylenů popsanych v kapitole 3.3.1. byl vybrán Sonogashirův coupling<sup>48</sup>. Jde o snadnou a rychlou metodu, při které vzniká produkt ve vysokém výtěžku. Sonogashirův coupling byl proveden v triethylaminu s dichlor-bis(trifenylfosfin)palladiem a CuI ve výtěžku [9] kolem 85 %.



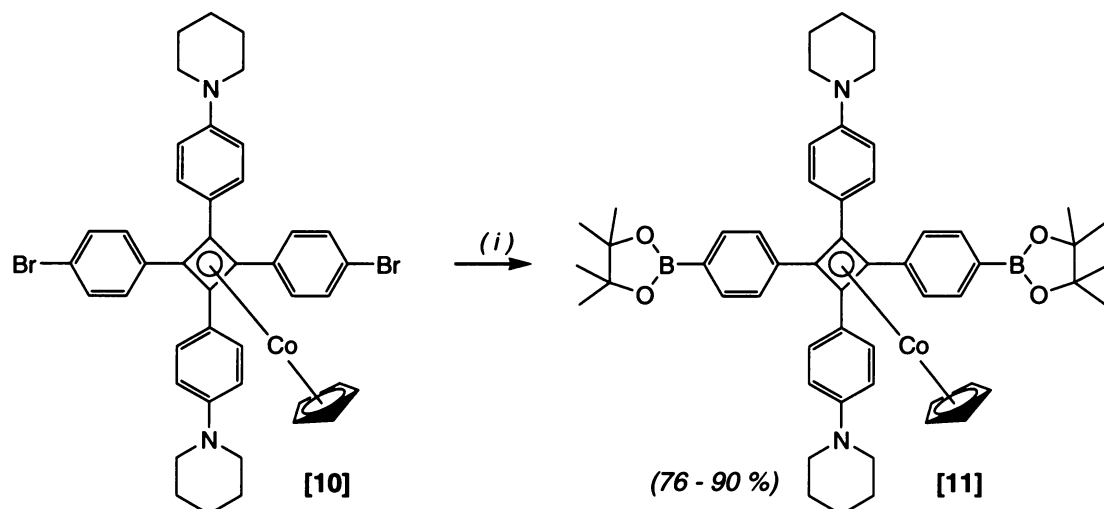
V druhé fázi byla použita [2+2] cykloadice podle M. Rausche<sup>33</sup> (Obr. 41). Tolarový derivát [9] byl míchán při teplotě nad 140 °C s CoCp(CO)<sub>2</sub> v nepřítomnosti světla. Vznikl sendvičový komplex kobaltu, a to směs 1,2- a 1,3-izomeru, které byly odděleny sloupcovou chromatografií.

Obr. 41



Kobaltový komplex [10] byl reagován s bispinakolátdiboronem v přítomnosti Pd (II) katalyzátoru (Obr. 42). Opět vznikla směs produktů, boronát [11] a v menší míře boronát, který zreagoval pouze na jedné straně. Zprvu se ve směsi vyskytoval i nezreagovaný kobaltový komplex [10] a kýžený produkt nevznikal buď vůbec, nebo v nízkých výtěžcích kolem 20 %. Bylo to způsobeno nefunkčním palladiovým katalyzátorem. Po výměně katalyzátoru za nový se výtěžky produktu [11] zvedly nad 80 %. Směs byla následně dělena sloupcovou chromatografií.

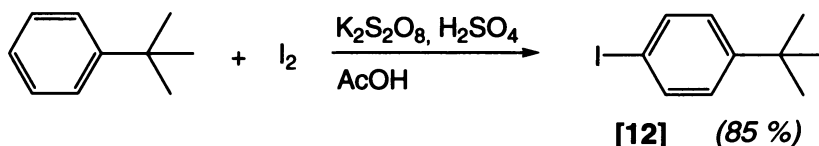
Obr. 42



(i) ... bispinakolátdiboron, AcOK, Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, DMSO, 80 °C

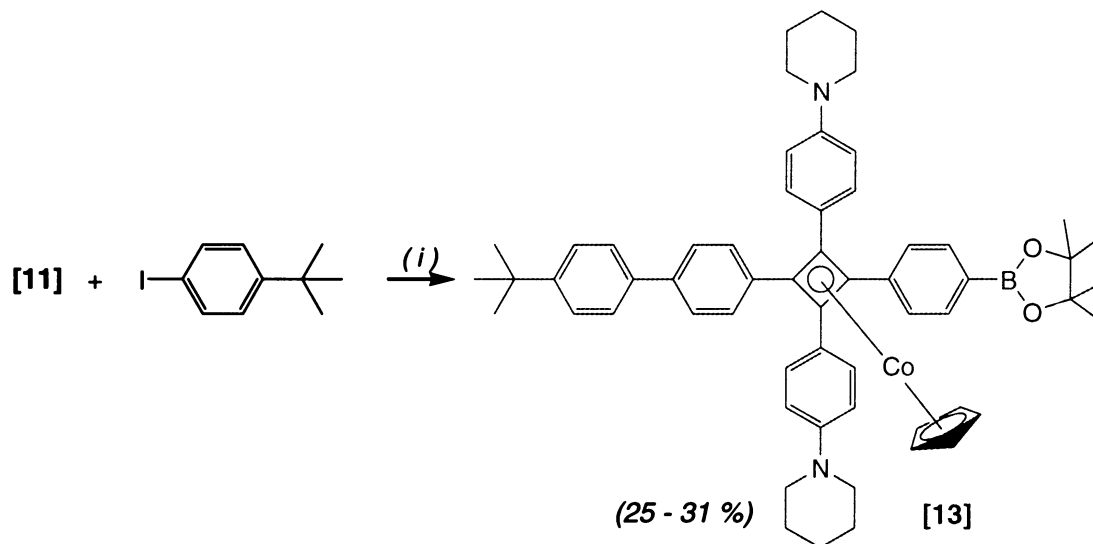
4-*tert*-butyl-1-jodbenzen [12] potřebný pro syntézu koncové struktury elektronového donoru [13] je sice komerčně dostupný, ale vzhledem k vysoké ceně byl připraven jodací cenově příznivějšího *tert*-butylbenzenu (Obr. 43) v 85 % výtěžku.

Obr. 43



Elektronový donor [13] byl připraven Suzukiho couplingem 4-*tert*-butyl-1-jodbenzenu [12] a boronátu [11] v methanolu s dioxanem v přítomnosti vody a palladiové čerňi jako katalyzátoru<sup>83</sup> (Obr. 44). Reakcí vznikla směs produktů: nezreagovaný boronát [11], produkt zreagovaný na jedné straně [12] a vedlejší produkt, který podlehl couplingu na obou stranách. Tato směs byla dělena sloupcovou chromatografií v mobilní fázi 0,5 % až 5 % ethylacetát v toluenu.

Obr. 44



(i) ... KF, Pd-černě, MeOH, dioxan, H<sub>2</sub>O, 80 °C

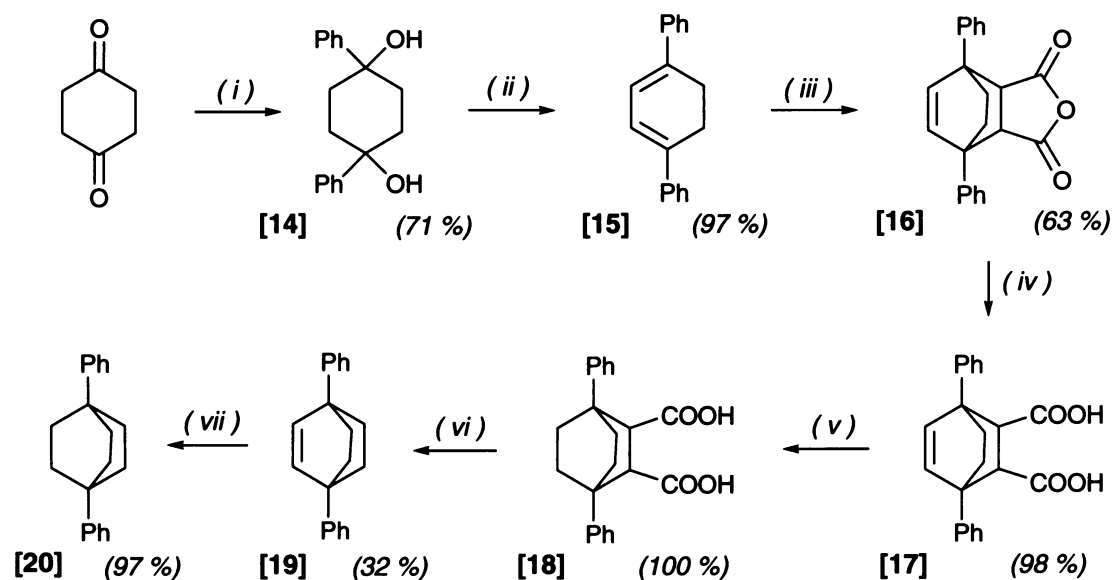
Celkový výtěžek syntézy elektronového donoru byl 4 % - 8 %.

### 4.3 Syntéza „izolátoru“:

1,4-difenylobicyklo[2.2.2]oktan byl připraven metodou podle N. Detzera<sup>89</sup> (Obr. 45). H. E. Zimmerman připravil 1,4-difenylobicyklo[2.2.2]oktan sedmikrokovou syntézou, ale pouze v 1,6 % výtěžku.<sup>32</sup> Výtěžek Detzerovi syntézy byl 12 %, a proto byla také tato metoda přípravy 1,4-difenylobicyklo[2.2.2]oktanu upřednostněna.

Jedná se o sedmistupňovou syntézu vycházející z cyklohexa-1,4-dionu, který v prvním kroku reagoval s fenyllithiem v etheru. Cyklohexadion je však v etheru špatně rozpustný, a proto byl umístěn do extraktoru, do kterého stékal ether ze zpětného chladiče. Ether byl v extraktoru zahříván horkovzdušnou pistolí, čímž se cyklohexadion pomalu rozpouštěl. Po okyselení kyselinou sírovou vznikla směs *cis* a *trans* izomeru diolu [14].

Obr. 45



( i ) ... a)  $PhLi / Bu_2O, Et_2O, reflux$

b)  $H_2SO_4$

( iii ) ... maleinanhydrid, mesitylen, reflux, 4 h

( v ) ...  $H_2, 10\% Pd-C, THF, 7,5 atm., 3 h$

( vii ) ...  $H_2, 10\% Pd-C, THF, 5 atm., 5 h$

( ii ) ...  $HBr, \Delta, 4 h$

( iv ) ... a)  $20\% KOH, 90\text{ }^\circ C, 2 h$

b)  $HCl$

( vi ) ...  $Pb(OAc)_4, DMSO, py$

Směs *cis* a *trans* diolu byla dále eliminována kyselinou bromovodíkovou. Vznikla směs 1,3- a 1,4-dienů [15] a terfenylu, která nebyla dělena.

V dalším kroku byla provedena Diels-Alderova reakce [15] s maleinanhydridem. 1,3-dien reagoval na anhydrid [16], 1,4-dien a terfenyl nereagovaly. Narozdíl od literatury,<sup>89</sup> kde byl produkt přečištěn rekrystalizací z kyseliny octové s vodou, byla směs dělena chromatograficky v mobilní fázi dichlormethan : hexan (5 : 2), kdy byl eluován terfenyl a 1,4-dien, a poté dichlormethan : hexan (10 : 1) pro eluci anhydridu [16].

Dalším krokem bylo otevření anhydridového kruhu zahříváním v roztoku hydroxidu draselného. Po okyselení vznikla dikyselina [17], která byla opět přečištěna chromatograficky v chloroformu jako mobilní fázi (oproti literatuře<sup>89</sup>, kde byla dikyselina rekrystalována z methanolu).

Tato dikyselina byla hydrogenována v autoklávu při přetlaku vodíku 7,5 atm na dikyselinu [18]. Reakce proběhla kvantitativně (literatura uvádí výtěžek 88 %).

Nejslabším krokem syntézy (co se výtěžku týče) byla oxidativní dekarboxylace kyseliny [18] na difenyl-bicyklookten [19] octanem olovičitým. Vzniklá směs byla dělena chromatograficky v mobilní fázi DCM. Takto bylo získáno jen 28 – 32 % produktu [19] (literatura<sup>89</sup> uvádí 48 % po rekrystalizaci z ledové kyseliny octové).

Posledním krokem syntézy 1,4-difenylobicyklo[2.2.2]oktanu byla tlaková hydrogenace v přetlaku vodíku 5 atm.

Produkt [20] byl připraven sedmistupňovou syntézou v 13 % výtěžku.

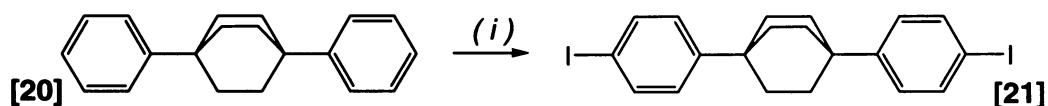
Závěrečným krokem přípravy „izolátoru“ [21] byla selektivní jodace [20] do *p*-polohy.

Byly vyzkoušeny jodace v přítomnosti triflátu stříbrného se 4 a 2 ekvivalenty jodu, ale vždy vznikala nedělitelná směs produktů.

Byla vyzkoušena i jodace v přítomnosti trifluoroctanu thalitého,<sup>90,91</sup> ale ani touto metodou nebyl dijodovaný bicyklooktan [21] získán. Vznikal pouze monojodovaný derivát.

Jako nejlepší se ukázala jodace v přítomnosti peroxodisíranu draselného v kyselině octové (*Obr. 46*), kdy vznikal produkt [21] v dobrých výtěžcích 75 – 86 % po chromatografii.

Obr. 46



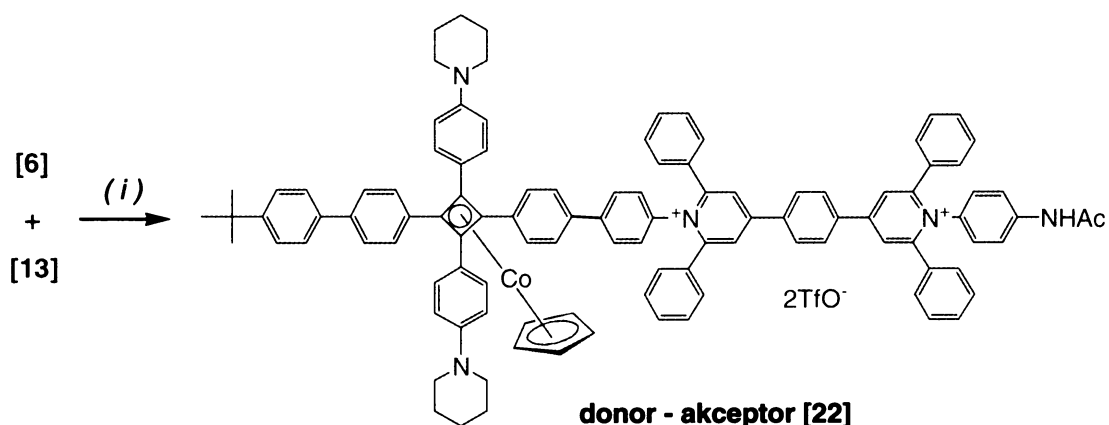
(i) ...  $I_2, K_2S_2O_8, H_2SO_4, AcOH/H_2O$

Reakce však takto probíhá jen v malém množství (cca 50 mg) výchozí látky [20], ve větším měřítku vzniká těžko dělitelná směs produktů.

#### 4.4 Spojení D-A a D-I-A:

Donor s akceptorem byl spojen pomocí Suzukiho couplingu v přítomnosti vody za katalýzy palladiovou černí (Obr. 47). Nejprve byla vyzkoušena reakce pyridiniového monomeru [6] s ekvivalentem komplexu [13], ale ve vzniklé směsi zůstávala stále výchozí látka [6], která je velmi obtížně oddělitelná od produktu [22]. V dalších pokusech reagoval proto pyridiniový monomer [6] s nadbytkem komplexu [13]. Takto vznikla směs nezreagovaného komplexu [13] a produktu [22] bez výchozího monomeru [6], která je snadno separovatelná sloupcovou chromatografií.

Obr. 47



Coupling byl vyzkoušen i ve směsi methanolu s dioxanem, ale produkt nevznikl. Vznikla jen směs výchozích látek, ze kterých opadaly boronát a jod.

Bylo vyzkoušeno i spojení donoru s „izolátorem“ Suzukiho couplingem s palladiovou černí i s  $Pd(PPh_3)_4$ , ale v případě použití palladiové černí vznikalo jen malé procento produktu v nedělitelné směsi, a při použití  $Pd(PPh_3)_4$  nevznikal produkt vůbec.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Průběh reakcí byl sledován tenkovrstvou chromatografií (TLC) na foliích Kiesegel 60 F<sub>254</sub> od firmy Merck. Detekce byla prováděna UV zářením při 254 nm nebo případně při 366 nm. Ze stejných TLC folií byly odečteny retenční faktory (R<sub>F</sub>) jednotlivých látek.

Pro sloupcové chromatografie byl použit Silica gel 60 (40 – 63 μm) od firmy Fluka, nebo Kiesegel 60 (63 – 200 μm) od firmy Merck, a to v desetinásobku hmotnosti dělené směsi (pokud není uvedeno jinak).

Všechna použitá rozpouštědla byla předem predestilována a dosušena. Dichlormethan a chloroform byly dosušeny destilací z hydridu vápenatého. Toluén, *o*-xylen, hexan a ether byly dosušeny nad sodíkem. Kyselina octová byla vydestilována z manganistanu draselného. Triethylamin byl dosušen destilací z hydridu vápenatého a tetrahydrofuran byl vydestilován z LiAlH<sub>4</sub>. Dimethylsulfoxid, dimethylformamid, dioxan a methanol byly použity komerčně dostupné HPLC čistoty. Ve všech reakcích, ve kterých se vyskytovala voda, byla použita destilovaná voda.

Body tání byly stanoveny na přístroji Büchi B 545 a mikrobodotávku Boëtius a nejsou korigovány.

NMR spektra byla naměřena na přístroji Varian <sup>UNITY</sup>INOVA-400. <sup>1</sup>H NMR (399,95 MHz) spektra byla měřena za použití tetramethylsilanu jako vnitřního standardu. <sup>13</sup>C NMR spektra (100,58 MHz) byla měřena za stejných podmínek s úplným dekaplingem protonů.

GC-MS hmotnostní spektra byla měřena na přístroji SHIMADZU QP 2010 s EI ionizací. ESI hmotnostní spektra byla měřena v pozitivním módu na přístroji Esquire 3000 od firmy Bruker.

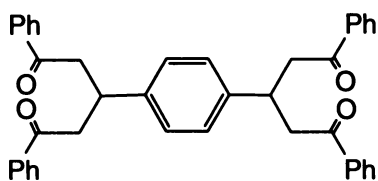
Infračervená spektra byla měřena na přístroji AVATAR 370 FT-IR od firmy Nicolet, a to difuzní odrazovou technikou (DRIFT) v matici KBr za laboratorní teploty, nebo technikou zeslabeného totálního odrazu (ATR) také za laboratorní teploty.

UV-VIS spektra byla měřena na přístroji Hellios od firmy Finnigen při laboratorní teplotě v roztoku methanolu, dimethylformamidu, nebo případně v chloroformu.

Elementární analýza C, H, a N byla prováděna na analyzátoru PE 2400 Serie II od firmy Perkin Elmer.

## 5.1. Syntéza elektronového akceptoru

### *p*-fenylen-bis-3,3'-(1,5-difenylpentan-1,5-dion) [1]



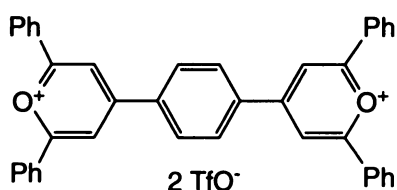
Tereftaldehyd (15 g; 112 mmol) byl rozpuštěn v ethanolu (300 ml) při 50 °C. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl přidán acetofenon (70 ml; 600 mmol). Za stálého míchání byl pomalu přikapán roztok hydroxidu draselného (14 g) ve vodě (15 ml). Začala se vylučovat žlutá sraženina meziprojektu. Směs byla nechána ještě 5h refluxovat. Získaný produkt byl odfiltrován, promyt ethanolom, vodou a etherem a překrystalován z toluenu. Vzniklo 49,9 g (77,1 %) bílé krystalické látky [1].

<sup>1</sup>H NMR: (d<sup>6</sup>-DMSO) δ 3,39 (d, J = 6,8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,85 (p, J = 6,8 Hz, 2H, CH); 7,19 (s, 4H, fenylen); 7,47 (t, J = 7,6 Hz, 8H, *m*-Ph); 7,57 – 7,61 (m, 4H, *p*-Ph); 7,89 – 7,91 (m, 8H, *o*-Ph)

<sup>13</sup>C NMR: (d<sup>6</sup>-DMSO) δ 35,88 (CH); 44,33 (CH<sub>2</sub>); 127,90 ; 128,63; 133,09; 136,70 (arom.); 142,08 (C, fenylen); 198,64 (C=O)

Naměřená spektra jsou v souladu s literaturou.<sup>87</sup>

### *p*-fenylen-bis-4,4'-(2,6-difenyropyrylium-trifluormetansulfonát) [2]



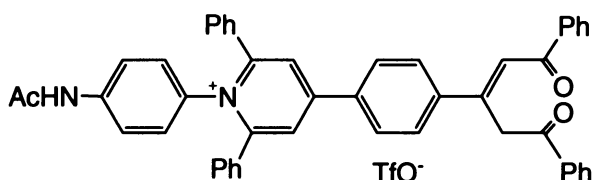
K trifenylmetanolu (6,4 g; 25 mmol) rozpuštěnému v acetanhydridu (60 ml) byl za intenzivního míchání a chlazení v ledové lázni pozvolna přikapán roztok kyseliny trifluormethansulfonové (2,8 ml) ve vodě (4 ml). Tento roztok byl míchán 15 minut v atmosféře argonu a poté byl přidán tetraketon [1] (6 g, 10 mmol). Po rozpuštění se okamžitě začal vylučovat produkt v podobě žluté amorfni látky. Směs byla míchána 12 h, produkt byl odsán, promyt acetanhydridem a dosušen za vysokého vakua. Bylo získáno 7,8 g (89,7 %) látky [2].



**<sup>1</sup>H NMR:** (CF<sub>3</sub>COOD, ref = 11,5 ppm) δ 7,73 (t, J = 7,8 Hz, 8H, *m*-Ph); 7,84 (t, J = 7,6 Hz, 4H, *p*-Ph); 8,35 (d, J = 8,0 Hz, 8H, *o*-Ph); 8,49 (s, 4H)

Naměřená spektra jsou v souladu s literaturou.<sup>87</sup>

### 3-{4-[1-(4-acetamidofenyl)-2,6-difenylypyridinium-4-yl]-fenyl}-1,5-difenylypent-2-en-1,5-dion trifluormetansulfonát [3]



Látka [2] (7,7 g; 7,9 mmol) byla rozpuštěna v bezvodém DMF (60 ml). Tato směs byla chvíli ponechána míchat v atmosféře argonu a teprve po rozpuštění byl přidán *p*-aminoacetanilid (1,2 g; 7,9 mmol). Směs byla zahřána na 50 °C. Po 12 hodinách míchání byl za vysokého vakua oddestilován DMF. Vzniklá směs produktů byla rozpuštěna v acetonitrilu (300 ml). Za stálého míchání byl přikapán roztok octanu sodného (6,35 g) ve vodě (30 ml) a další dvě hodiny byl ponechán míchat za laboratorní teploty. Reakční směs byla zfiltrována pro odstranění tetraketonu [1] a acetonitril byl odpařen. Vodná fáze byla extrahována chloroformem (3 × 150 ml). Organická fáze byla dosušena síranem hořečnatým a chloroform odpařen na RVO. Směs produktů spolu s nerozpuštěným pevným zbytkem z extrakce (7,2 g) byla dělena sloupcovou chromatografií (300 g silikagelu) za použití gradientu chloroform : methanol 50 : 1 (eluce tetraketonu [1]), 30 : 1 (eluce diketonu [3]), 10 : 1 (eluce pyridiniového monomeru [4a] (*Obr.* 39)). Bylo získáno 3,9 g žluté amorfnní látky [3] (50,6 %).

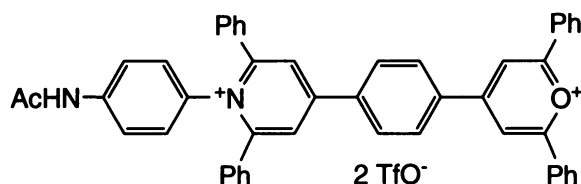
**<sup>1</sup>H NMR:** (d<sup>6</sup>-DMSO) δ 1,98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 4,97 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 7,35 (s, 4H, acetanilid); 7,37 – 7,40 (m, 6H, *m,p*-Ph); 7,44 – 7,47 (m, 4H, *o*-Ph); 7,57 (p, J = 7,2 Hz, 4H, *m*-Ph); 7,65 – 7,71 (m, 2H, *p*-Ph); 7,80 (s, 1H, CH=C); 8,02 (d, J = 4 Hz, fenylen); 8,07 – 8,10 (m, 4H, *o*-Ph); 8,44 (d, J = 8,4 Hz, 4H, fenylen); 8,72 (s, 2H, pyridinium); 10,00 (s, 1H, NH)

**<sup>13</sup>C NMR:** (d<sup>6</sup>-DMSO) δ 24,04 (CH<sub>3</sub>); 41,80 (CH<sub>2</sub>); 117,74 (*o*-acetanilid); 124,59 (CH=C); 125,08 (CH, pyridinium); 128,15; 128,24; 128,43; 128,80; 129,10 (Ph, fenylen, acetanilid); 129,70; 133,18; 133,25; 133,40;

134,01 (arom.); 140,07 (C, acetanilid); 144,68 (C, fenylen); 150,83 (=C);  
154,47; 156,59 (pyridinium); 168,78 (C=O, acetanilid); 190,37;  
196,18 (C=O)

Naměřená spektra jsou v souladu s literaturou.<sup>88</sup>

**1-[(4-acetamidofenyl)-2,6-difenylypyridinium-4-yl]-4-(2,6-difenylypyrylium-4-yl)  
benzen di(trifluormetansulfonát) [4]**



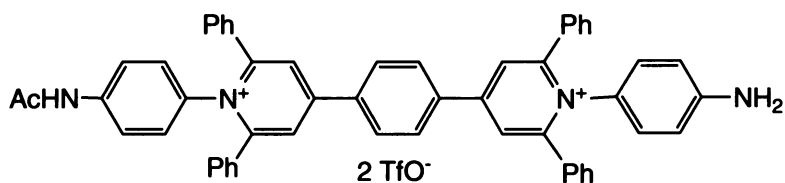
Látka [3] (1,5 g; 1,8 mmol) byla rozpuštěna v suchém chloroformu (150 ml). Za intenzivního míchání byl pomalu přikapán roztok kyseliny trifluormethansulfonové (0,3 ml) v acetanhydridu (6 ml). Směs byla ponechána míchat 2 hodiny. Vzniklý žlutý produkt byl odsán a promyt chloroformem, etherem a dosušen (100 °C, 1,4 Pa). Vzniklo 1,4 g žluté látky [4] (97,3 %).

**<sup>1</sup>H NMR:** (d<sup>6</sup>-DMSO) δ 1,98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 6,28 (d, J = 8,0 Hz, 1H, *o*-acetanilid); 7,01 (d, J = 8,0 Hz, 1H, *o*-acetanilid); 7,36 (d, J = 1,2 Hz, 2H, *m*-acetanilid); 7,41 – 7,45 (m, 6H, *m,p*-Ph); 7,45 – 7,50 (m, 4H, *o*-Ph); 7,81 – 7,85 (m, 4H, *m*-Ph); 7,89 – 7,93 (m, 2H, *p*-Ph); 8,64 (d, J = 8,0 Hz, 4H); 8,75 (t, J = 8,0 Hz, 2H); 8,89 (s, 2H, pyrylium); 9,31 (s, 2H, pyridinium); 10,02 (s, 1H, NH)

**<sup>13</sup>C NMR:** (d<sup>6</sup>-DMSO) δ 24,02 (CH<sub>3</sub>); 115,85; 117,78 (acetanilid); 125,86; 128,11; 128,19; 129,00; 129,11; 129,69; 129,73; 129,82; 129,94; 130,04; 131,01; 133,07; 135,27; 135,45; 138,85; 140,17 (Ph); 153,43; 156,90 (pyridinium); 163,65; 168,79; 170,47 (C=O)

Naměřená spektra jsou v souladu s literaturou.<sup>88</sup>

**1-[(4-acetamidofenyl)-2,6-difenylpyridinium-4-yl]-4-[(4-aminofenyl)-2,6-difenylpyridinium-4-yl]benzen di(trifluormetansulfonát) [5]**



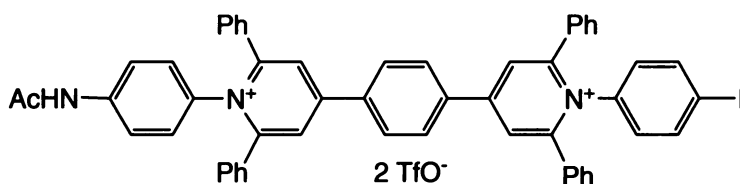
Látka [4] (5,1 g; 4,8 mmol) byla rozpuštěna v suchém DMF (30 ml). Byl přidán *p*-fenyldiamin (1,25 g; 11,6 mmol). Reakční směs byla zahřána na 45 °C a míchána přes noc. DMF byl oddestilován na vysokém vakuu (1,4 Pa). K pevnému zbytku v baňce byl přidán toluen (2×100 ml) a směs byla ponechána 10 minut míchat. Poté byl toluen odpařen na RVO pro odtažení zbylého DMF. Surový produkt byl extrahován etherem (2×200 ml) a dichlormethanem (3×200 ml) pro odstranění nadbytečného *p*-fenyldiaminu. Bylo získáno 6,0 g hnědé amorfnní látky [5] (98,1 %).

**<sup>1</sup>H NMR:** (d<sup>6</sup>-DMSO) δ 1,97 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3,78 (s, 2H, NH<sub>2</sub>); 6,29 (d, J = 8,8 Hz, 2H, *o*-acetanilid); 7,00 (d, J = 8,8 Hz, 2H, *m*-anilin); 7,36 (d, J = 8,0 Hz, 2H, *o*-acetanilid); 7,33 – 7,48 (m, 22H, Ph, acetanilid); 8,62 (s, 4H, fenylen); 8,77 (s, 2H), 8,82 (s, 2H); 10,08 (s, 1H, NH)

**<sup>13</sup>C NMR:** (d<sup>6</sup>-DMSO) δ 24,04 (CH<sub>3</sub>); 117,78 (*o*-acetanilid); 125,31; 128,08; 129,04; 129,70; 129,74; 129,88; 129,99 (Ph); 133,10; 133,42; 133,47; 136,54; 140,17 (C, Ph); 153,28; 153,80; 156,74; 157,07 (C, pyridinium); 168,82 (C=O)

Naměřená spektra jsou v souladu s literaturou.<sup>88</sup>

**1-[(4-acetamidofenyl)-2,6-difenylpyridinium-4-yl]-4-[(4-jodfenyl)-2,6-difenylpyridinium-4-yl]benzen di(trifluormetansulfonát) [6]**



Pyridinová sůl [5] (0,66 g; 0,62 mmol) suspenzována ve vodě (5 ml) byla ochlazeno v ledové lázni. Pomalu byla přikapána kyselina chlorovodíková (2,6 ml) ve vodě (13 ml) a roztok dusitanu sodného (0,046 g; 0,67 mmol) ve vodě (6,6 ml). Roztok byl míchán 2 hodiny a potom (stále za chlazení) byl přikapán roztok jodidu draselného (0,11 g; 0,67 mmol) ve vodě (2,6 ml). Po hodině míchání byla reakční směs zneutralizována amoniakem, zfiltrována a promyta roztokem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaCl a vodou. Vzniklo 0,72 g hnědého produktu [6] (98,7 %).

$t_f > 200\text{ }^\circ\text{C}$  (rozkládá se)

$R_F = 0,39$  (MeCN : TFA; 100 : 1)

<sup>1</sup>H NMR: (d<sup>6</sup>-DMSO)  $\delta$  1,96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 7,29 (d, J = 8,4 Hz; 2H, Ph); 7,37 – 7,49 (m, 26H, Ph); 7,60 (d, J = 8,4 Hz; 2H, Ph); 8,65 (s, 4H, pyridinium); 8,85 (d, J = 11,2 Hz, 4H, Ph); 10,08 (s, 1H, NH)

<sup>13</sup>C NMR: (d<sup>6</sup>-DMSO)  $\delta$  24,04 (CH<sub>3</sub>); 96,97 (C-I); 117,77 (CH, acetanilid); 125,64 (CH, pyridinium) ; 128,15; 128,25; 129,05; 129,76; 129,95; 130,20; 130,48; 132,86; 133,10; 133,44; 136,57; 137,41; 140,17 (arom.); 153,75; 156,33; 156,73 (C, pyridinium); 168,83 (CO)

MS EI:  $m/z$  (%) 436,6 (100, [M-2A]<sup>2+</sup>)

IČ: (ATR ZnSe)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3455; 3307 (bw,  $\nu$ (NH)); 3054; 2969 (bw,  $\nu$ (CH), arom., pyrid.); 2924; 2865 (w,  $\nu$ (CH), alif.); 1690 (w, amid I); 1619 (s,  $\nu$ (CC), arom., pyrid.); 1557 (m, amid II); 1507 (m,  $\nu$ (CC), arom.); 1251 (vs,  $\nu_{as}$ (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)); 1154 (m,  $\nu$ (CF<sub>3</sub>)); 1027 (vs,  $\nu_s$ (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)); 821 (m,  $\gamma$ (CH), fenylen); 762; 700 (m,  $\gamma$ (CH), Ph)

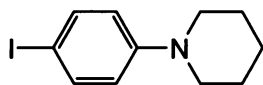
Elementární analýza: C<sub>56</sub>H<sub>40</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>N<sub>3</sub>F<sub>6</sub>I (1171,96),

spočteno: C: 57,39 %; H: 3,44 %; N: 3,59 %

nalezeno: C: 57,18 %; H: 3,45 %; N: 3,53 %

## 5.2. Syntéza elektronového donoru

### *N*-(4-jodfenyl)-piperidin [7]



*p*-jodanilin (15 g; 68 mmol), 1,5-dibrompentan (9,1 ml; 68 mmol), uhličitán draselný (29,2 g; 208 mmol), tetrabutylamonium-jodid (1,4 g; 3,8 mmol) byly rozpuštěny v toluenu (60 ml) a vodě (35 ml). Reakční směs byla ponechána refluxovat 12 hodin. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl přidán toluen (60 ml) a voda (45 ml). Vodná vrstva byla odstraněna. Organická fáze byla promyta vodou (2×100 ml) a dosušena MgSO<sub>4</sub>. Toluén byl odpařen na RVO. Produkt byl rekrystalován z methanolu. Bylo získáno 16,1 g bílé krystalické látky [7] (82,1 %).

$t_f = 75\text{ }^\circ\text{C}$

$R_F = 0,43$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : hexan, 2 : 1)

<sup>1</sup>H NMR: (CDCl<sub>3</sub>) δ 1,56 – 1,60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,70 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,14 (t, J = 5,6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-N); 6,72 (s, 2H, Ph); 7,49 (d, J = 7,4 Hz, 2H (Ph)

<sup>13</sup>C NMR: (CDCl<sub>3</sub>) δ 24,05; 25,45 (CH<sub>2</sub>); 50,27 (CH<sub>2</sub>-N); 80,51 (C-I); 118,55 (CH, Ph); 137,69 (CH-Ph); 151,63 (C-N)

MS-EI: *m/z* (%) 287 (100, M<sup>+</sup>); 231 (18); 77 (30); 44 (34)

IČ: (DRIFT KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 2962 (w,  $\nu$ (CH), arom.); 2937; 2920 (vs,  $\nu$ (CH), CH<sub>2</sub>); 2850 (w,  $\nu$ (CH), arom.); 2812 (s,  $\nu$ (CH), CH<sub>2</sub>); 1585 (w,  $\nu$ (C-C), arom.); 1486 (m,  $\nu$ (C-C), arom.); 1237 (vs,  $\nu$ (CN)); 1126 (s,  $\delta$ (CH), CH<sub>2</sub>); 821 (vs,  $\gamma$ (CH), arom.)

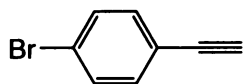
UV-VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  (ε) (MeOH) 260 nm (14 868)

Elementární analýza: C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>NI (287,14)

spočteno: C: 46,01 %; H: 4,91 %; N: 4,88 %

nalezeno: C: 46,08 %; H: 4,85 %; N: 4,83 %

### 1-brom-4-ethynylbenzen [8]



(4-bromfenylethynyl)trimethylsilan (15 g; 60 mmol) a uhlíčan draselný (16 g; 120 mmol) byly rozpuštěny v methanolu (150 ml) s vodou (1 ml). Směs byla míchána při laboratorní teplotě 20 hodin. Poté byl methanol odpařen na RVO, suchý zbytek rozpuštěn v etheru (60 ml) a extrahován vodou (3×60 ml). Organická fáze byla dosušena MgSO<sub>4</sub> a odpařena na RVO za laboratorní teploty. Bylo získáno 9,26 g bílé látky [8] (98,7 %).

$t_f = 65 - 66 \text{ }^\circ\text{C}$

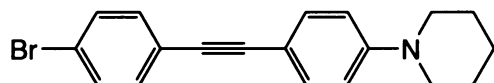
$R_F = 0,61$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : hexan, 2 : 1)

<sup>1</sup>H NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  3,12 (s, 1H, CH≡C); 7,35 (d, J = 8,8 Hz, 2H, CH-Ph); 7,46 (d, J = 8,8 Hz, 2H, CH-Ph)

<sup>13</sup>C NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  78,34 (CH≡); 82,55 (-C≡); 121,02 (C-C≡); 123,13 (C-Br); 131,58 (CH-Ph); 133,53 (CH-Ph)

Teplota tání je v souladu s katalogem (Sigma-Aldrich [97 % [8]  $t_f$  ...65 – 67 °C])

### 1-{4-[(4-bromfenyl)ethynyl]fenyl}piperidin [9]



Látka [7] (5,0 g; 17,5 mmol), jodid měďný (0,2 g; 1 mmol) a PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,27 g; 0,4 mmol) byly rozpuštěny v triethylaminu (30 ml). Potom byla přidána látka [8] (3,2 g; 17,5 mmol). Reakční směs byla míchána v atmosféře argonu při laboratorní teplotě 1 den. Po této době byl přidán ether (25 ml) a poté byla směs zfiltrována. Filtrát byl odpařen do sucha, rozpuštěn v chloroformu a extrahován roztokem thiosíranu sodného, vodou a roztokem chloridu sodného. Organická fáze byla dosušena MgSO<sub>4</sub> a odpařena na RVO. Zbytek na fritě byl rozpuštěn v chloroformu, přefiltrován a extrahován (viz výše). Vzniklo 6,1 g směsi, která byla dále dělena chromatograficky na koloně (70 g silikagelu) v mobilní fázi hexan : DCM (1 : 2). Po chromatografii bylo získáno 5,1 g slabě nažloutlého produktu [9] (86,4 %).

$t_f = 180 \text{ }^\circ\text{C}$

$R_F = 0,62$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : hexan, 2 : 1)

**<sup>1</sup>H NMR:** (CDCl<sub>3</sub>) δ 1,61 (d, J = 4,0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,7 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,23 (t, J = 4,4 Hz; 4H, CH<sub>2</sub>); 6,88 (s, 2H, Ph); 7,33 – 7,46 (m, 6H, Ph)

**<sup>13</sup>C NMR:** (CDCl<sub>3</sub>) δ 24,19; 25,42; 49,54 (piperidin); 86,68; 91,38 (acetylen); 111,84; 115,25; 121,67; 122,89 (CH, Ph); 131,47; 132,66; 132,74 (CH, Ph); 151,58 (Ph-N)

**MS-EI:** *m/z* (%) 340 (99, M<sup>+</sup>); 339 (100); 178 (50); 88 (65); 44 (72)

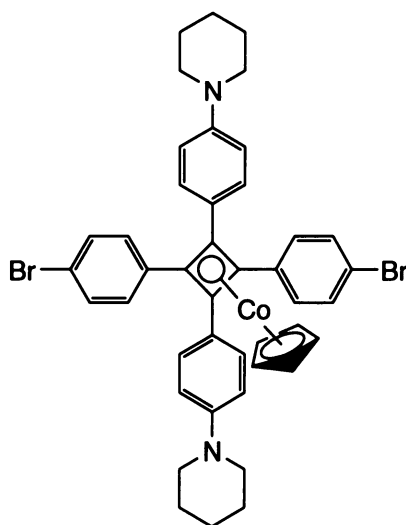
**IČ:** (DRIFT KBr) *v* cm<sup>-1</sup> 3045; 2983 (bw, *v*(CH), arom.); 2931 (s, *v*(CH), CH<sub>2</sub>); 2850 (m, *v*(CH), arom.); 2812 (m, *v*(CH), CH<sub>2</sub>); 2215 (m, *v*(C≡C)); 1904 (bw, *v*(CH), arom.); 1602 (w, *v*(CC), arom.); 1515 (s, *v*(CC), arom); 1385 (m, *δ*(CC), CH<sub>2</sub>); 1242 (*vs*, *v*(CN)); 1126 (s, *δ*(CH), CH<sub>2</sub>); 825 (*vs*, *γ*(CH), arom.)

**Elementární analýza:** C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>NBr (340,26)

spočteno: C: 67,07 %; H: 5,33 %; N: 4,12 %

nalezeno: C: 66,95 %; H: 5,36 %; N: 4,09 %

### Komplex [10]



Tolanový derivát [9] (6,7 g; 19,6 mmol) byl rozpuštěn v suchém *o*-xylenu (30 ml) v tříhrdlé baňce pod argonem. Po rozpuštění byl přidán dikarbonylcyklopentadienylkobalt (1,7 ml; 11,8 mmol). Baňka byla obalena alobalem a reakční směs byla ponechána míchat při 140 °C 24 hodin. Po ochlazení byla směs přefiltrována přes sloupec silikagelu a promyta suchým toluenem. Toluén byl odpařen na RVO. Vzniklo 6,7 g směsi, která byla čištěna chromatograficky (200 g silikagelu) v mobilní fázi toluenu. Bylo získáno 1,4 g žlutého amorfního produktu (35 %).

$t_d > 200\text{ }^\circ\text{C}$  (rozkládá se)

$R_F = 0,59$  (Toluen : EtOAc; 20 : 1)

$^1\text{H NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1,59 – 1,63 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 1,70 – 1,76 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 3,20 (t,  $J = 3,2$  Hz, 8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 4,56 (s, 5H, Cp); 6,79 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, CH-arom.); 7,26 – 7,31 (m, 12H, arom.)

$^{13}\text{C NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  24,18; 25,82 ( $\text{CH}_2$ ); 49,91 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 72,52; 75,43 (Cb); 82,94 (Cp); 115,38 (CH-arom.); 119,22 (C-Br); 125,14 (C-arom.); 129,82; 131,02 (CH-arom.); 136,41 (C-arom.); 150,32 (C-N)

$\text{MS}$ :  $m/z$  (%) 805,4 (100,  $\text{M}^+$ )

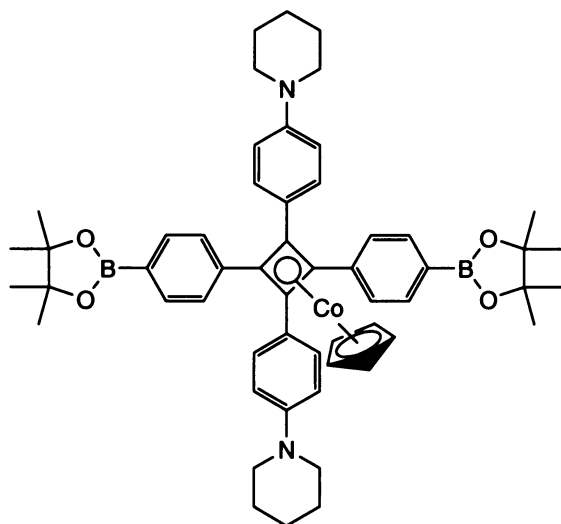
$\text{I}\check{\text{C}}$ : (DRIFT KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3088; 3030 (bw,  $\nu(\text{CH})$ , arom.); 2934 (bm,  $\nu(\text{CH})$ ,  $\text{CH}_2$ ); 2850 (w,  $\nu(\text{CH})$ ,  $\text{CH}_2$ ); 1608 (w,  $\nu(\text{CC})$ , Cp); 1518 (m,  $\nu(\text{CC})$ , arom.); 1492 (m,  $\nu(\text{CC})$ , alif.); 1237 (vs,  $\nu(\text{CN})$ ); 833 (m,  $\gamma(\text{CH})$ , arom.)

**Elementární analýza:**  $\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{Br}_2\text{Co}$

spočteno: C: 64,19 %; H: 5,14 %; N: 3,48 %

nalezeno: C: 63,92 %; H: 5,18 %; N: 3,30 %

### Komplex [11]



Co-komplex [10] (1,00 g; 1,11 mmol), bis(pinakolát)diboron (0,68 g; 1,34 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$  (0,10 g; 0,12 mmol) a AcOK (0,73 g; 7,44 mmol, sušený ve vakuu při  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ) byly rozpuštěny v DMSO (15 ml) a ponechány míchat pod argonem při  $80\text{ }^\circ\text{C}$  jeden den. DMSO byl odpařen na vysokém vakuu a vzniklá směs byla dělena chromatograficky (30 g sušeného silikagelu) v mobilní fázi toluen (eluze



výchozí látky[10]), pak 5 % EtOAc v toluenu (eluce produktu [11]). Po chromatografii bylo získáno 0,98 g žluté amorfnní látky [11] (89,2 %).

$t_f > 200$  °C (rozkládá se)

$R_F = 0,45$  (Toluen : EtOAc; 20 : 1)

$^1\text{H NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1,35 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ); 1,56 – 1,62 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 1,70 – 1,75 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 3,18 (t,  $J = 5,6$  Hz, 8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 4,54 (s, 5H, Cp); 6,75 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, CH-arom.); 7,32 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, CH-arom.); 7,46 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, CH-arom.); 7,61 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, CH-arom.);

$^{13}\text{C NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  24,27 ( $\text{CH}_2$ ); 24,87 ( $\text{CH}_3$ ); 25,78 ( $\text{CH}_2$ ); 49,97 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 83,01 (Cb); 83,67 (Cp); 115,33 (CH-arom.); 125,25 (C-arom.); 127,95 (CH-arom.); 128,99 (C-arom.); 129,75; 134,11 (CH-arom.)

**MS ESI**:  $m/z$  (%) 898,1 (7,  $\text{M}^+$ ); 684,5 (46); 647,3 (100)

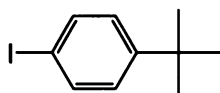
**IC**: (DRIFT KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3036 (bw,  $\nu(\text{CH})$ , arom.); 2975 (w,  $\nu(\text{CH})$ , arom.); 2928 (m,  $\nu(\text{CH})$ , alif.); 2853; 2795 (bw,  $\nu(\text{CH})$ , alif.); 1605 (m,  $\nu(\text{CC})$ , Cp); 1515 (m,  $\nu(\text{CC})$ , arom.); 1358 (vs,  $\nu(\text{CC})$ , alif.); 1236 (s,  $\nu(\text{CN})$ ); 1147 (s,  $\delta(\text{CH})$ , alif.); 859 (m,  $\gamma(\text{CH})$ , arom.); 656 (w,  $\gamma(\text{CH})$ , arom.)

**Elementární analýza**:  $\text{C}_{55}\text{H}_{65}\text{O}_4\text{N}_2\text{B}_2\text{Co}$  (898,67)

spočteno: C: 73,51 %; H: 7,29 %; N: 3,12 %

nalezeno: C: 73,81 %; H: 7,24 %; N: 3,07 %

#### 4-*tert*-butyl-1-jodbenzen [12]



*tert*-butylbenzen (20 ml; 129 mmol) byl rozpuštěn ve směsi kyseliny octové (160 ml) a vody (35 ml). Za stálého míchání a chlazení (voda - led) byl přisypán  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (21,8 g; 81 mmol), pak byla přikapána konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (13 ml) a nakonec byl přidán jod (16,8 g; 66 mol). Směs byla chvíli míchána při laboratorní teplotě, a pak byla 5 hodin zahřívána na 80 °C. Roztok zesvětlal. Po ochlazení byla reakční směs zneutralizována amoniakem. Byl přidán dichlormethan a směs byla extrahována vodou, roztokem thiosíranu sodného, roztokem chloridu sodného, vysušena síranem hořečnatým a odpařena. Vzniklá žlutá kapalina byla předestilována za sníženého tlaku (cca 2,5 kPa) při teplotě 145 °C. Reakcí vzniklo 28,5 g bezbarvé kapaliny [12] (84,9 %).

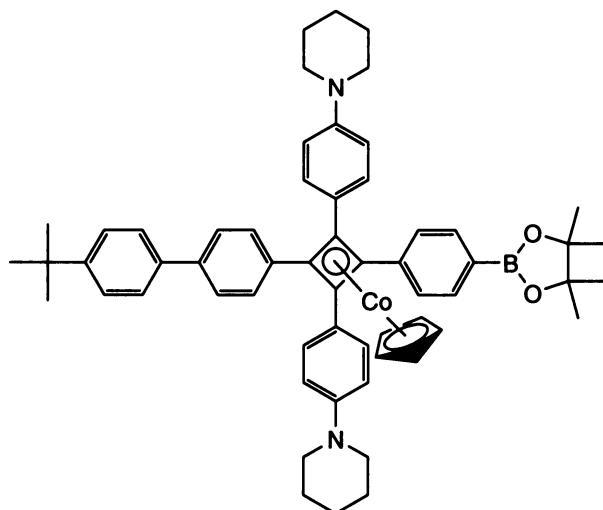
**<sup>1</sup>H NMR:** (CDCl<sub>3</sub>) δ 1,29 (s, 9H, CH<sub>3</sub>); 7,13 (d, J = 8,8 Hz, 2H, fenylene); 7,60 (d, J = 8,8 Hz, 2H, fenylene)

**<sup>13</sup>C NMR:** (CDCl<sub>3</sub>) δ 31,14 (CH<sub>3</sub>); 34,57 (C-CH<sub>3</sub>); 90,60 (C-I); 127,55 (CH-fenylene); 137,04 (CH, fenylene); 150,84 (arom.)

**MS:** *m/z* (%) 260 (50, M<sup>+</sup>); 245 (100); 118 (50)

**IČ:** (ATR ZnSe) v cm<sup>-1</sup> 3075 (w, ν(CH), arom.); 2958 (vs, ν(CH)); 2901; 2866 (m, ν(CH), alif.); 1898 (bw, ν(CH), arom.); 1477 (s, ν(CC), *tert*-Bu + arom.); 1391 (s, ν(CC)); 1363 (m); 1106 (s, δ(CH)); 1004 (vs); 818 (vs, γ(CH), arom.); 717 (m, γ(CH), arom.)

### Komplex [13]



Boronát [11] (1,0 g; 1,12 mmol) a 4-(*tert*-butyl)-1-jodbenzen [12] (0,2 ml; 1,12 mmol) byly rozpuštěny v methanolu (15 ml). Byl přidán fluorid draselný (0,45 g; 7,75 mmol) a palladiová černě (0,06 g; 0,57 mmol). Do směsi byl přilít dioxan (10 ml) a voda (0,1 ml). Směs byla zahřána na 80 °C a míchána v atmosféře argonu 2 hodiny. Poté byla reakční směs zfiltrována přes sloupec silikagelu a promyta chloroformem. Rozpouštědlo bylo odpařeno na RVO a směs produktů dělena chromatograficky (30 g sušeného silikagelu). Mobilní fází byl nejprve toluen (eluce disubstituovaného produktu), poté 0,5 % EtOAc v toluenu (eluce produktu [13]) a nakonec 5 % EtOAc v toluenu (eluce výchozího komplexu [12]). Po chromatografii bylo získáno 0,31 g tmavě žluté až hnědé amorfnní látky [13] (30,7 %).

$t_f = 204\text{ °C}$

$R_F = 0,47$  (toluen : EtOAc; 20 : 1)

**<sup>1</sup>H NMR:** (CDCl<sub>3</sub>) δ 1,36 (d, J = 5,5 Hz, 21H, CH<sub>3</sub>); 1,59 - 1,73 (m, 12H, CH<sub>2</sub>); 3,19 (t, J = 5,6 Hz; 8H, CH<sub>2</sub>); 4,58 (s, 5H, Cp); 6,79 (d, J = 8,8 Hz; 4H, Ph); 7,38 (t, J = 7,2 Hz; 8H, Ph); 7,44 - 7,51 (m, 4H, Ph); 7,59 (dd, J<sub>2</sub> = 8,0 Hz; 4H, Ph).

**<sup>13</sup>C NMR:** (CDCl<sub>3</sub>) δ 24,30 (CH<sub>3</sub>); 24,89; 25,92 (CH<sub>2</sub>, piperidin); 31,35 (CH<sub>3</sub>, *terc*Bu); 50,02 (CH<sub>2</sub>, piperidin); 73,16; 73,82; 75,65; 76,48 (Cb); 82,92; 83,66 (Cp); 115,36 (Ph); 134,07; 136,17; 138,06; 149,97 (C, Ph-*terc*Bu); 150,74 (C-N)

**MS (EI):** *m/z* (%) 905,3 (100, M<sup>+</sup>); 773,0 (20)

**IČ:** (DRIFT KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3015 (bw,  $\nu$ (CH), arom.); 2931 (s,  $\nu$ (CH), alif.); 2851; 2791 (bw,  $\nu$ (CH), alif.); 1606 (m,  $\nu$ (CC), Cp); 1515 (m,  $\nu$ (CC), arom.); 1356 (vs,  $\nu$ (CC), alif.); 1236 (s,  $\nu$ (CN)); 1144 (m,  $\nu$ (CO)); 823 (w,  $\gamma$ (CH), arom.)

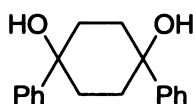
**Elementární analýza:** C<sub>59</sub>H<sub>66</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>BCo (904,91)

spočteno: C: 78,31 %; H: 7,35 %; N: 3,10 %

nalezeno: C: 78,42 %; H: 7,31 %; N: 3,01 %

### 5.3. Syntéza „izolátoru“

#### 1,4-difenylocyclohexan-1,4-diol [14]



Fenyllithium (1,9 M v Bu<sub>2</sub>O, 300 ml) a ether (300 ml) byly smíseny v trojhrdlé baňce, do které byl přiveden argon. Cyklohexa-1,4-dion (16,5 g; 0,147 mol) byl vložen do extraktoru nad baňkou. Nad extraktorem byl dále umístěn zpětný chladič. Ether byl přiveden k varu a ze zpětného chladiče stékal do extraktoru, kde byl zahříván horkovzdušnou pistolí a pozvolna rozpouštěl cyklohexadion. Po rozpuštění veškerého cyklohexadionu se ether nechal ještě hodinu refluxovat. Po ochlazení byla směs nalita na led a okyselena kyselinou sírovou na pH 2-3. Produkt byl odsán a sušen v exsikátoru za sníženého tlaku. Vodná fáze byla extrahována etherem, vysušena MgSO<sub>4</sub> a odpařena. Zbýlý Bu<sub>2</sub>O byl odpařen na vysokém vakuu, čímž byl získán druhý podíl produktu. Rekrystalováno z toluenu. Bylo získáno 24,8 g bílého diolu [14] (70,5 %).

$t_f > 170\text{ }^\circ\text{C}$  (rozkládá se)

**$^1\text{H NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1,78 (d,  $J = 9,2\text{ Hz}$ ; 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2,29 (d,  $J = 9,6\text{ Hz}$ ; 4H,  $\text{CH}_2$ ); 7,25 – 7,30 (m, 4H, Ph); 7,33 – 7,41 (m, 2H, Ph); 7,48 (d,  $J = 7,2\text{ Hz}$ ; 2H, Ph); 7,61 (d,  $J = 7,2\text{ Hz}$ ; 2H, Ph)

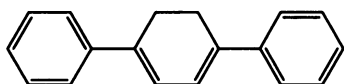
**$^{13}\text{C NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  34,50; 35,31 ( $\text{CH}_2$ ); 72,49 (C-OH); 124,48; 125,29; 126,91; 127,37; 128,31; 128,51 (arom.); 149,22 (C, Ph)

**EI-MS:**  $m/z$  (%) 134 (100,  $\text{M}/2^+$ ), 120 (40), 105 (91), 91 (22), 77 (38), 57 (16)

**IR:** (DRIFT KBr)  $\nu\text{ cm}^{-1}$  3025 (bw,  $\nu(\text{CH})$ , arom.); 2953 (m,  $\nu(\text{CH})$ , alif.); 2926 (s,  $\nu(\text{CH})$ , alif.); 1493 (s,  $\nu(\text{CC})$ ); 1443 (s,  $\nu(\text{CC})$ , arom.); 1260 (m,  $\nu(\text{CC})$ , cyklooktan); 1000 (s,  $\nu(\text{C-OH})$ ); 752 (s,  $\gamma(\text{CH})$ , arom.); 698 (vs,  $\gamma(\text{CH})$ , arom.)

**UV-VIS:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) (MeOH) 257 nm (529)

#### 1,4-difenylocyklohexa-1,3-dien [15]



K diolu [14] (19,9 g; 741 mmol) byla přilita 47 % kyselina bromovodíková (150 ml). Směs byla ponechána refluxovat 4 hodiny. Po ochlazení byl roztok zfiltrován přes fritu a získaný produkt sušen prosáváním vzduchu. Reakcí vzniklo 14,6 g směsi nažloutlého 1,3-dienu [15] a 1,4-dienu (97,0 %).

$t_f = 184\text{ }^\circ\text{C}$

$R_F = 0,53$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : Hexan; 2 : 1)

**$^1\text{H NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2,79 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 6,53 (s, 2H, CH); 7,25 (t,  $J = 5,2\text{ Hz}$ ; 2H, Ph); 7,36 (t,  $J = 7,2\text{ Hz}$ ; 4H, Ph); 7,46 (d,  $J = 7,2\text{ Hz}$ ; 2H, Ph); 7,50 (d,  $J = 7,2\text{ Hz}$ ; 2H, Ph)

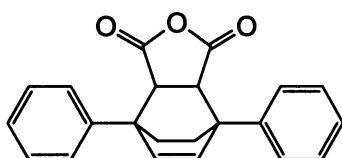
**$^{13}\text{C NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  26,10 ( $\text{CH}_2$ ); 121,62 (CH, cyklohexadien); 124,89; 125,00 (arom.); 127,06; 127,33 (arom.); 128,33; 128,43 (arom.); 135,91 (C, cyklohexadien); 140,67 (C, Ph)

**MS-EI:**  $m/z$  (%) 232 (100,  $\text{M}^+$ ); 215 (20), 202 (14), 154 (18), 141 (35), 128 (20), 115 (20), 91 (52), 77 (13)

**IČ:** (DRIFT KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3055; 3034 (bw,  $\nu(\text{CH})$ , arom.); 2875; 2854 (bw,  $\nu(\text{CH})$ , alif.); 1491 (m,  $\nu(\text{CC})$ , arom.); 1443 (m,  $\nu(\text{CC})$ , alif.); 860 (w,  $\gamma(\text{CH})$ , arom.); 740 (vs,  $\gamma(\text{CH})$ , arom.); 686 (s,  $\gamma(\text{CH})$ , arom.)

$^1\text{H}$  NMR spektra jsou v souladu s literaturou.<sup>89</sup>

### Anhydrid 1,4-difenyl-bicyklo[2.2.2]okt-2-en-5,6-dikarboxylové kyseliny [16]



Maleinanhydrid (6,5 g; 66,2 mmol) a 1,4-difenylycyklohexadien (5 g; 21,5 mmol) byly rozpuštěny v mesitylenu (17 ml). 2 hodiny byla směs míchána při 130 °C a potom byla teplota zvýšena a směs refluxovala další 4 hodiny. Mesitylen byl odpařen na vysokém vakuu. Směs byla promyta ledovou kyselinou octovou (30 ml), zfiltrována a sušena v exsikátoru nad KOH. Směs produktů byla čištěna chromatograficky v mobilní fázi hexan : DCM (2 : 5) (eluce tertfenylu a 1,4-dienu) a (1 : 10) (eluce produktu [16]). Po chromatografii bylo získáno 4,45 g anhydridu [16] (62,7 %).

$t_f = 243 - 244$  °C

$R_F = 0,55$  ( $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H}$  NMR: ( $d^6$ -DMSO)  $\delta$  1,34 (d,  $J = 7,6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2,12 (d,  $J = 8,0$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 4,11 (s, 2H, CH); 6,98 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 7,31 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H,  $p$ -Ph); 7,43 (t,  $J = 7,2$  Hz, 4H,  $o$ -Ph); 7,61 (d,  $J = 7,2$  Hz,  $m$ -Ph)

$^{13}\text{C}$  NMR: ( $d^6$ -DMSO)  $\delta$  36,08 (C-Ph); 44,64 ( $\text{CH}_2$ ); 49,27 (CH); 126,56 ( $p$ -Ph); 126,82 ; 128,26 (arom.); 134,73 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ); 142,11 (Ph); 171,17 (C=O)

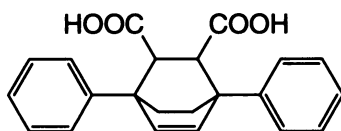
**MS:**  $m/z$  (%) 330 (2,  $M^+$ ), 232 (100, retro Diels-Alder), 115 (15), 91 (17)

**IČ:** (ATR Ge)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3055; 3033 (bw,  $\nu(\text{CH})$ , arom.); 2959; 2935; 2870 (bw,  $\nu(\text{CH})$ , alif.); 1857 (wb,  $\nu(\text{CO})$ , aldehyd); 1777 (s,  $\nu(\text{CO})$ , aldehyd); 1598 (bw); 1497 (w,  $\nu(\text{CC})$ , arom.); 1445 (w,  $\nu(\text{CC})$ , alif.); 1251; 1208 (m,  $\nu(\text{CC})$ , BCO); 1075 (m,  $\delta(\text{CH})$ ); 924 (s,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ); 755; 693 (vs,  $\gamma(\text{CH})$ , arom.)

**UV-VIS:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) (DMF) 283 nm (2281)

$^1\text{H}$  NMR spektra jsou v souladu s literaturou.<sup>89</sup>

### 1,4-difenyl-bicyklo[2.2.2]okt-2-en-5,6-dikarboxylová kyselina [17]



K anhydridu [16] (13,3 g; 40,3 mmol) byl přilít 10 % roztok hydroxidu draselného (160 ml). Směs byla 2 hodiny míchána při 90 °C. Po ochlazení byla směs za chlazení v ledové lázni okyselena cca 18 % kyselinou chlorovodíkovou a zfiltrována. Vzniklá sraženina byla přečištěna chromatograficky v chloroformu jako mobilní fázi. Reakcí vzniklo 13,7 g bílé krystalické dikyseliny [17] (98,2 %).

$t_f = 235\text{ }^\circ\text{C}$

$R_F = 0,53$  ( $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H NMR}$ : ( $d^6$ -aceton)  $\delta$  1,39 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2,09 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 3,98 (s, 2H, CH); 6,94 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 7,21 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H,  $p$ -Ph); 7,35 (t,  $J = 8,4$  Hz, 4H,  $o$ -Ph); 7,55 (d,  $J = 7,2$  Hz, 4H,  $m$ -Ph); 11,72 (s, 2H, COOH)

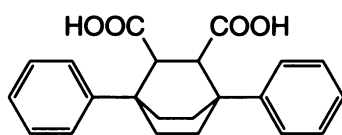
$^{13}\text{C NMR}$ : ( $d^6$ -aceton)  $\delta$  25,39; 38,39 ( $\text{CH}_2$ ); 46,03 (C-Ph); 55,85 (CH-COOH); 127,43; 127,67; 129,76 (arom.); 135,21 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ); 141,61 (C, Ph); 173,17 (COOH)

**MS**:  $m/z$  (%) 330 (4,  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ); 293 (20); 232 (100, retro Diels-Alder); 115 (12); 91 (18)

**IČ**: (DRIFT KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3058 (bw,  $\nu(\text{CH})$ , arom.); 2940 (bw,  $\nu(\text{CH})$ , alif.); 1777 (m); 1742 (s,  $\nu(\text{COOH})$ ); 1498 (m,  $\nu(\text{CC})$ , arom.); 1445 (m,  $\nu(\text{CC})$ , alif.); 1211 (m), 1080 (w,  $\nu(\text{CC})$ , BCO); 927 (w); 755; 699 (vs,  $\gamma(\text{CH})$ , arom.)

$^1\text{H NMR}$  spektra jsou v souladu s literaturou.<sup>89</sup>

### 1,4-difenyl-bicyklo[2.2.2]oktan-5,6-dikarboxyllová kyselina [18]



Látka [17] (7,30 g; 21,0 mmol) byla spolu s THF (75 ml) a 10 % Pd/C (0,73 g) vložena do autoklávu a byla míchána v přetlaku vodíku (5 atm). Po 2 hodinách byla reakce přerušena, roztok byl přefiltrován přes křemelinu, promyt etherem a odpařen do sucha. Vzniklo 7,33 g látky [18] (100 %).

$t_f = 224\text{ }^\circ\text{C}$

$R_F = 0,53$  ( $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H NMR}$ : ( $d^6$ -DMSO)  $\delta$  1,76 (t,  $J = 7,2$  Hz, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 3,57 – 3,63 (m, 2H, CH); 7,15 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H, *p*-Ph); 7,28 (t,  $J = 8,0$  Hz, 4H, *o*-Ph); 7,33 – 7,43 (m, 4H, *m*-Ph); 11,61 (s, 2H, COOH)

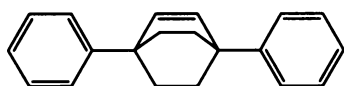
$^{13}\text{C NMR}$ : ( $d^6$ -DMSO)  $\delta$  26,14; 29,34 ( $\text{CH}_2$ ); 48,12 (C-Ph); 55,66 (CH-COOH); 128,76; 128,98; 131,52; 146,99 (arom.); 173,35 (COOH)

**MS-EI**:  $m/z$  (%) 332 (50,  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ ); 232 (77); 129 (100); 115 (45); 91 (83); 66 (57)

**IČ**: (ATR Ge)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3053 (w,  $\nu(\text{CH})$ , arom.); 2927; 2860 (w,  $\nu(\text{CH})$ , alif.); 1727 (vs,  $\nu(\text{COOH})$ ); 1493 (w,  $\nu(\text{CC})$ , arom.); 1444 (w,  $\nu(\text{CC})$ , alif.); 1236 (s,  $\nu(\text{CC})$ , BCO); 755 (s); 698 (vs,  $\gamma(\text{CH})$ , arom.)

$^1\text{H NMR}$  a  $^{13}\text{C NMR}$  spektra jsou v souladu s literaturou.<sup>89</sup>

### 1,4-difenylobicyclo[2.2.2]okt-2-en [19]



Dikyselina [18] (18 g; 51,4 mmol) byla rozpuštěna ve směsi DMSO (100 ml) a pyridinu (50 ml). Byl přidán octan olovičitý (24,4 g; 55,0 mmol, rekrystalovaný z ledové AcOH) a směs byla ponechána míchat 5 hodin při 65 °C. Potom byla přidána voda (400 ml) a toluen (200 ml). Vodná fáze byla extrahována toluenem a spojené organické fáze byly extrahovány 5 % roztokem hydroxidu sodného, vodou a roztokem chloridu sodného. Toluén byl dosušen síranem hořečnatým a odpařen. Vzniklá směs byla dělena chromatograficky v mobilní fázi CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Produkt byl eluován jako 1. frakce. Bylo získáno 3,7 g bílé krystalické látky (28 %).

$t_f = 158\text{ }^\circ\text{C}$

$R_F = 0,56$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : hexan; 2 : 1)

<sup>1</sup>H NMR: (CDCl<sub>3</sub>) δ 1,69 (d, J = 7,2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,03 (d, J = 7,6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 6,50 (s, 2H, CH=CH); 7,25 (dt, J = 1,2 Hz, 2H, *p*-Ph); 7,38 (dt, J = 1,6 Hz, 4H, *o*-Ph); 7,34 – 7,46 (m, 4H, *m*-Ph)

<sup>13</sup>C NMR: (CDCl<sub>3</sub>) δ 28,35 (CH<sub>2</sub>); 42,82 (C-Ph); 124,71; 126,54; 129,16 (arom.); 135,23 (CH=CH); 146,38 (C, Ph)

EI-MS: *m/z* (%) 260 (M<sup>+</sup>, 30), 232 (100), 215 (13), 156 (17), 141 (32), 128 (27), 115 (30), 91 (65), 77 (17)

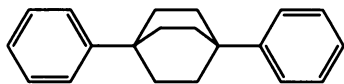
IČ: (ATR Ge)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3079; 3055 (w,  $\nu$ (CH), arom.); 2928; 2861 (m,  $\nu$ (CH), alif.); 1494 (s,  $\nu$ (CC), arom.); 1445 (m,  $\nu$ (CC), alif.); 1257 (w,  $\nu$ (CC), BCO); 1078 (w); 1007 (m,  $\delta$ (CH)); 755; 693 (vs,  $\gamma$ (CH), arom.)

UV-VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  (ε) (DMF) 278 nm (276)

<sup>1</sup>H NMR spektra jsou v souladu s literaturou.<sup>89</sup>



### 1,4-difenylobicyclo[2.2.2]oktan [20]



Látka [19] (3.7 g; 14.2 mmol) byla spolu s THF (70 ml) a 10 % Pd/C (0.19 g) vložena do autoklávu a míchána v přetlaku vodíku (5 atm). Po 5 hodinách byla reakce přerušena, roztok byl přefiltrován přes křemelinu, promyt etherem a odpařen do sucha. Vzniklo 3.60 g bílé krystalické látky [20] (97,2 %).

$t_f = 205\text{ }^\circ\text{C}$

$R_F = 0,64$  (Hexan :  $\text{CHCl}_3$ ; 5 : 2)

$^1\text{H NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1,98 (s, 12H,  $\text{CH}_2$ ); 7,19 (t,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $p$ -Ph); 7,31 (t,  $J = 4,2$  Hz, 4H,  $o$ -Ph); 7,36 – 7,39 (m, 4H,  $m$ -Ph)

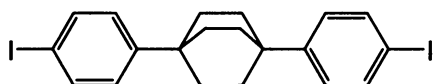
$^{13}\text{C NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  33,15 ( $\text{CH}_2$ ); 35,28 (C-Ph); 125,43; 125,98; 128,10 (arom.); 150,38 (C, Ph)

**MS**:  $m/z$  (%) 262 ( $\text{M}^+$ , 36), 233 (7), 158 (12), 132 (100), 117 (38), 115 (35), 91 (40), 77 (10)

**IČ**: (ATR Ge)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3079; 3051(bw,  $\nu(\text{CH})$ , arom.); 2925 (bs); 2858 (m,  $\nu(\text{CH})$ , alif.); 1494 (s,  $\nu(\text{CC})$ , arom.); 1445 (m,  $\nu(\text{CC})$ , alif.); 1260 (m,  $\nu(\text{CC})$ , BCO); 1081, 1018 (m,  $\delta(\text{CH})$ ); 795 (m); 758 (s); 693 (vs,  $\gamma(\text{CH})$ , arom.)

$^1\text{H NMR}$  spektra jsou v souladu s literaturou.<sup>89</sup>

## 1,4-bis(4-jodfenyl)bicyklo[2.2.2]oktan [21]



Difenyl-bicyklooktan [21] (50 mg; 0,097 mmol) byl rozpuštěn v kyselině octové (4 ml) s vodou (0,5 ml). Za chlazení v ledové lázni byl přisypán peroxidisíran draselný (110 mg; 0,407 mmol), přikapána konc. kyselina sírová (0,03 ml) a nakonec byl přidán jod (120 mg; 0,470 mmol). Reakce byla chvíli ponechána míchat při laboratorní teplotě, a pak byla 24 hodin míchána při 80 °C. Roztok zesvětlal a po ochlazení byl zneutralizován amoniakem. Byl přidán chloroform (30 ml) a roztok byl extrahován roztokem thiosíranu sodného (20 ml), roztokem chloridu sodného (20 ml) a vodou (20 ml). Spojené vodné fáze byly extrahovány chloroformem (20 ml) a spojené chloroformové fáze byly dosušeny síranem hořečnatým a odpařeny do sucha na RVO. Produkt byl dále přečištěn sloupcovou chromatografií (15 g silikagelu) v mobilní fázi hexan : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 : 1). Takto bylo získáno 75 mg bílého diiodovaného derivátu [21] (76,5 %).

$t_f > 250$  °C (rozkládá se)

$R_F = 0,67$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : hexan; 2 : 1)

<sup>1</sup>H NMR: (CDCl<sub>3</sub>) δ 1,91 (s, 12H, CH<sub>2</sub>); 7,10 (d, J = 8,8 Hz, 4H, CH-arom.); 7,62 (d, J = 8,8 Hz, 4H, CH-arom.)

<sup>13</sup>C NMR: (CDCl<sub>3</sub>) δ 32,62 (CH<sub>2</sub>); 34,88 (C, BCO); 90,94 (C-I); 127,76; 137,14; 149,32 (fenylen)

MS:  $m/z$  (%) 514 (68, M<sup>+</sup>); 388 (14); 269 (100); 217 (15); 129 (96); 115 (53); 91 (30); 44 (30)

IČ: (ATR Ge)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3075; 3047 (bw,  $\nu$ (CH), arom.); 2923 (vs,  $\nu_{as}$ (CH), alif.); 2854 (s,  $\nu_s$ (CH), alif.); 1483 (m,  $\nu$ (CC), arom.); 1451 (m,  $\nu$ (CC), alif.); 1391 (w,  $\nu$ (CC)); 1258 (bw,  $\nu$ (CC), BCO); 992 (s,  $\nu$ (CC), BCO); 811 (s); 760(w); 698 (m); 527 (m,  $\gamma$ (CH), arom.)

UV-VIS:

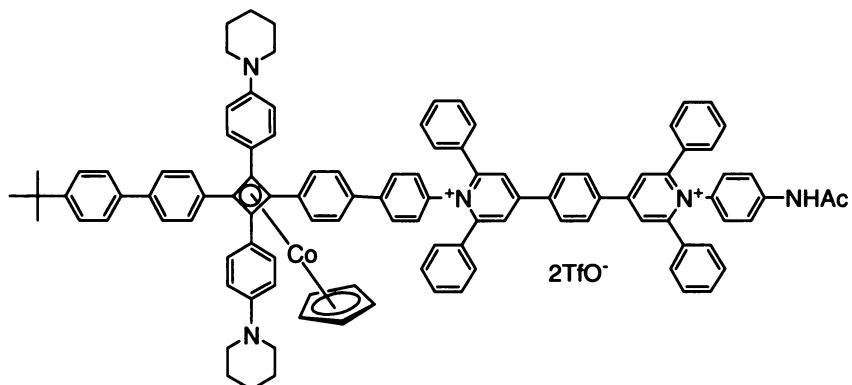
Elementární analýza: C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>I<sub>2</sub> (514,18)

Spočteno: C: 46,72 %; H: 3,92 %

Nalezeno: C: 46,61 %; H: 3,95 %

## 5.4. Spojení D-A:

### Donor - akceptor [22]



Boronát [13] (50 mg; 0,055 mmol), pyridiniový monomer [6] (40 mg; 0,034 mmol) a fluorid draselný (20 mg; 0,340 mmol) byly rozpuštěny v methanolu (7 ml) a potom byla přidána palladiová čerň (18 mg; 0,165 mmol). Směs byla míchána a zahřávána na 80 °C na vzduchu po dobu 12 hodin. Průběh reakce byl sledován na TLC. Po ochlazení na laboratorní teplotu byla směs přefiltrována přes malý sloupec silikagelu a promyta směsí chloroform : methanol (1 : 1). Chloroform s methanolem byly odpařeny na RVO. Vzniklá směs byla dělena sloupcovou chromatografií, Mobilní fází byl nejprve chloroform (pro vymytí nezreagovaného výchozí boronátu [13]) a poté směs chloroform : methanol (8 : 1) pro vymytí produktu [22]. Po chromatografii bylo získáno 26 mg světle hnědého amorfního donor – akceptoru [22] (41,9 %).

$t_f > 240$  °C (rozkládá se)

$R_F = 0,31$  (CHCl<sub>3</sub> : MeOH; 8 : 1)

<sup>1</sup>H NMR: (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 1,35 (s, 9H, *tert*-Bu); 1,58 – 1,70 (m, 12H, CH<sub>2</sub>); 2,03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3,18 (t, J = 5,2 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>); 4,59 (s, 5H, Cp); 6,79 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ph); 7,16 (d, J = 8,8 Hz, 2H, pyridinium); 7,27 – 7,47 (m, 38H, arom.); 7,54 (d, J = 13,2 Hz, 4H, arom.); 8,09 – 8,20 (m, 8H, arom.); 8,89 (s, 1H, NH)

<sup>13</sup>C NMR: (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 24,61; 24,93; 26,14; 31,37; 34,71 (C, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 50,31 (CH<sub>2</sub>, piperidin); 75,12; 76,35 (Cb); 83,13 (Cp); 115, 66 (Ph); 126,10; 126,45; 126,53; 126,93; 127,21; 128,85; 128,98; 129,08; 129,14; 129,94; 129,99; 130,19; 130,22; 130,79; 130,87; 133,05; 138,15; 139,00; 141,20; 142,68 (arom.); 157,34; 157,60 (C, pyrid.); 169,81 (C=O)

**MS:**  $m/z$  (%) 1825 ( $M^+$ ); 1676 ( $[M-A]^+$ ); 1525 ( $[M-2A]^+$ ); 670

**IČ:** (ATR Ge)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3452 (bw,  $\nu(\text{NH})$ ); 3060 (bw,  $\nu(\text{CH})$ , arom.); 2933 (bw,  $\nu(\text{CH})$ , alif.); 2860 (bw,  $\nu(\text{CH})$ , alif.); 1689 (bw, amid I); 1619; 1603 (m,  $\nu(\text{CC})$ , arom. + pyrid.); 1556 (m, amid II); 1511 (m,  $\nu(\text{CC})$ , Cp); 1496 (w,  $\nu(\text{CC})$ , arom.); 1451; 1388 (w,  $\nu(\text{CC})$ , alif.); 1255 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$ ); 1231 (s,  $\nu(\text{CN})$ ); 1157 (m,  $\nu(\text{CF}_3)$ ); 1030 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$ ); 821 (s,  $\gamma(\text{CH})$ , fenylen); 698; 637 (vs,  $\gamma(\text{CH})$ , Ph)

**Elementární analýza:**  $\text{C}_{109}\text{H}_{94}\text{O}_7\text{S}_2\text{N}_5\text{F}_6\text{Co}$  (1825,03)

Spočteno: C: 71,81 %; H: 5,20 %; N: 3,84 %

Nalezeno: C: 72,37 %; H: 5,14 %; N: 3,91 %

## 6. ZÁVĚR

V této diplomové práci byly představeny syntetické cesty k přípravě komponent nového typu molekulových diod. Elektronový akceptor [6] byl připraven sedmistupňovou syntézou vycházející z tereftaldehydu a acetofenonu ve výtěžku 33 %.

Klíčovým krokem syntézy elektronového donoru [13] byla příprava arylacetylenů Sonogashirovým couplingem a následná termicky probíhající [2+2] cykloadice.

Syntézou podle Detzera byl připraven 1,4-difenylobicyklo[2.2.2]oktan, který byl jodací převeden na „izolátor“ [21].

Dále bylo provedeno spojení elektronového akceptoru [6] s elektronovým donorem [13] za vzniku donor-akceptoru [22] Suzukiho couplingem v přítomnosti vody. Byly provedeny i pokusy o spojení „donoru“ s „izolátorem“, ale bohužel bez úspěchu.

Celkem bylo v této diplomové práci připraveno sedm doposud nepopsaných látek.

## 7. SEZNAM ZKRATEK

A	Elektronový akceptor
Ac	Acetyl
Ar, Ar'	Aryl
b	Rozšířený signál (IČ)
BCO	Bicyklooktan
Bu	Butyl
Cb	Cyklobutadien
Cp	Cyklopentadien
$\delta$	Chemický posun (v ppm)
d	Dublet
D	Elektronový donor
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	Difenylfosfinferrocen
$\epsilon$	molární extinkční koeficient ( $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
Et	Ethyl
Hex	Hexan
HOMO	Nejvyšší obsazený molekulový orbital
I	„izolátor“
IČ	Infračervené spektrum
J	Interakční konstanta (v Hz)
$\lambda$	vlnová délka (v nm)
LUMO	Nejnižší neobsazený molekulový orbital
m	Multiplet (NMR), středně silný signál (IČ)
Me	Methyl
$m/z$	Podíl molekulové hmotnosti a náboje (MS)
$\nu$	Vlnočet (v $cm^{-1}$ )
NAD <sup>+</sup>	Nikotinamidadeninukleotid

NADP <sup>+</sup>	Nikotinamidadenindinukleotid fosfát
p	Pentet
Ph	Fenyl
Pr	Propyl
py	Pyridin
R <sub>F</sub>	Retenční faktor
RVO	Rotační vakuová odparka
s	Singlet (NMR), silný signál (IČ)
t	Triplet
TBAB	Tetrabutylamonium-bromid
TBAF	Tetrabutylamonium-fluorid
TCNQ	Tetrakyanochinodimetan
TFA	Trifluoroctová kyselina
TfO <sup>-</sup>	Trifluormetansulfonát
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen
tolan	Difenylacetylen
t <sub>i</sub>	Teplota tání
TTF	Tetrathiofulvalen
w	Slabý signál (IČ)

## 8. LITERATURA

- (1) Michl, J. *Modular Chemistry*; Kluwer Academic Publisher: Nizozemsko, **1997**.
- (2) www.nanotechnology.com; 25.7. 2006.
- (3) Korkusinski, M.; Klimeck, G. *J. Phys. (Conference Series)* **2006**, 38, 75.
- (4) Blanchet, G. B.; Fincher, C. R.; Lefenfeld, M. *App. Phys. Lett.* **2004**, 84, 296.
- (5) Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277.
- (6) Gao, H., J.; Sohlberg, K.; Xue, Z. Q.; Chen, H. Y.; Hou, S. M.; Ma, L., P.; Fang, X. W.; Pang, S. J.; Pennycook, S. J. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 1780.
- (7) Liu, R.; Ke, S.-H.; Yang, W.; Baranger, H. U. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 1.
- (8) Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791.
- (9) Brady, A. C.; Hodder, B.; Martin, A. S.; Sambles, J. R.; Ewels, C. P.; Jones, R.; Briddon, P. R.; Musa, A. M.; Panetta, C. A.; Mattern, D. L. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2271.
- (10) Friedman, O. M.; Pollak, K.; Khedouri, E. *J. Med. Chem.* **1963**, 6, 462.
- (11) Fox, H. H. *J. Org. Chem.* **1952**, 17, 547.
- (12) Casanova, H.; Ortiz, C.; Peleaz, C.; Vallejo, A.; Moreno, M. E.; Acevedo, M. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 6389.
- (13) Dimroth, K. *Angew. Chem.* **1960**, 72, 331.
- (14) Nesvadba, P.; Kuthan, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1982**, 47, 1494.
- (15) Baeyer, A. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **1910**, 43, 2337.
- (16) Traber, W.; Karrer, P. *Helv. Chim. Acta* **1958**, 41, 2066.
- (17) Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H. *Synthesis* **1976**, (1), 26.
- (18) Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 14, 3383.
- (19) Knoch, F.; Kremer, F.; Schmidt, U.; Zenneck, U. *Organometallics* **1996**, 15, 2713.
- (20) Hessian, K. O.; Flynn, B. L. *Org. Lett.* **2006**, 8, 243.
- (21) Seebacher, W.; Kaiser, M.; Brun, R.; Saf, R.; Weis, R. *Monatsh. Chem.* **2005**, 136, 625.



- (22) Zimmerman, H. E.; Goldman, T. D.; Hirzel, T. K.; Schmidt, S. P. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3933.
- (23) Zimmerman, H. E.; Lapin, Y. A.; Nesterov, E. E.; Sereda, G. A. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7740.
- (24) Schwab, P. F. H.; Levin, M. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863.
- (25) Zimmerman, H. E.; King, R. K.; Meinhardt, M. B. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5484.
- (26) Michl, J.; Müller, J.; Baše, K.; Magnera, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9721.
- (27) Levin, M. D.; Kaszynski, P.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 169.
- (28) Roberts, J. D.; Moreland jr., W. T.; Frazer, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 637.
- (29) Kauer, J. C. (*E. I. du Pont de Nemours and Company*) **1963**, US 3 081 334.
- (30) Kauer, J. C. (*E. I. du Pont de Nemours and Company*) **1963**, US 3 071 597.
- (31) Morita, K.-I.; Kobayashi, T. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 229.
- (32) Zimmerman, H. E.; McKelvey, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3638.
- (33) Rausch, M. D.; Genetti *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3888.
- (34) Bunz, U. H. F. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 269.
- (35) Berris, B. C.; Hovakeemian, G. H.; Lai, Y.-H.; Mestdagh, H.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5670.
- (36) Efrati, A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 691.
- (37) Amiet, R. G.; Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1059.
- (38) Chisholm, M. H.; Clark, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1532.
- (39) Van Oven, H. D. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, 309.
- (40) Harrison, R. M.; Brotin, T.; Noll, B. C.; Michl, J. *Organomet.* **1997**, *16*, 3401.
- (41) Waybright, S. M.; McAlpine, K.; Laskoski, M.; Smith, M. D.; Bunz, U. H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8661.
- (42) Laskoski, M.; Roidl, G.; Smith, M. D.; Bunz, U. H. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2001**, *40*, 1460.
- (43) Gleiter, R.; Langer, H.; Schelmann, V.; Nuber, B. *Organomet.* **1995**, *14*, 975.

- (44) Hillard, R. L.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4058.
- (45) Tietze, L. F.; Görlitzer, J. *Synthesis* **1997**, 877.
- (46) Reich, S. H.; Melnick, M.; Pino, M. J.; Fuhry, M. A. M.; Trippe, A. J.; Appelt, K.; Davies, J. F.; Wu, B.-W.; Musick, L. *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 2781.
- (47) Wu, D.; Nair, M. G.; DeWitt, D. L. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 701.
- (48) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- (49) Stephens, R. D.; Castro, C. D. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2163.
- (50) Cassar, L. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253.
- (51) Garcia, D.; Cuadro, A. N.; Alvarez-Builla, J.; Vaquero, J. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4175.
- (52) Negishi, E.-I.; Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979.
- (53) Okuro, K.; Furuune, M.; Enna, M.; Nomura, M. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5363.
- (54) Negishi, E.-I.; King, A. O.; Okukado, N. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821.
- (55) Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.
- (56) Chang, S.; Yang, S. H.; Lee, P. H. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4833.
- (57) Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *Synlett* **1991**, 845.
- (58) Smith, L. I.; Hoehn, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1180.
- (59) Smith, L. I.; Falkof, M. M. *Org. Syntheses* **1955**, *Coll. Vol. 3*, 350.
- (60) Sugimoto, H.; Sawyer, D. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4283.
- (61) Adams, R.; Marvel, C. S. *Org. Syntheses* **1941**, *Coll. Vol. 1*, 94.
- (62) Clarke, H. T.; Dreger, E. E. *Org. Syntheses* **1941**, *Coll. Vol. 1*, 87.
- (63) Cope, A. C.; Smith, D. S.; Cotter, R. J. *Org. Syntheses* **1963**, *Coll. Vol. 4*, 377.
- (64) Buttenberg *Liebigs. Ann. Chem.* **1894**, 279, 327.
- (65) Coleman, G. H.; Maxwell, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 132.
- (66) Bergstrom, F. W.; Fernelius, W. C. *Chem. Rev.* **1937**, *20*, 413.
- (67) Coleman, G. H.; Holst, W. H.; Maxwell, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2310.

- (68) Iyoda, M.; Otani, H.; Oda, M.; Kai, Y.; Baba, Y.; Kasai, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5371.
- (69) Colvin, E. W.; Hamill, B. J. *J. Chem. Soc. Perkin I.* **1977**, *8*, 869.
- (70) Kao, C.-L.; Chern, J.-W. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6772.
- (71) Zimmer, H.; Bercz, P. J.; Maltenieks, O. J.; Moore, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2777.
- (72) Mouries, V.; Waschbuesch, R.; Carran, J.; Savignac, P. *Synthesis* **1998**, (3), 271.
- (73) Brizius, G.; Bunz, U. H. F. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2829.
- (74) Rausch, M. D.; Westover, G. F.; Mintz, E.; Reisner, G. M.; Bernal, I.; Clearfield, A.; Troup, J. M. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2605.
- (75) Gleiter, R.; Roers, R.; Classen, J.; Jacobi, A.; Huttner, G.; Oeser, T. *Organomet.* **2000**, *19*, 147.
- (76) Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866.
- (77) Oh-e, t.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Synlett* **1990**, 221.
- (78) Oh-e, t.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2201.
- (79) Suzuki, A. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 178.
- (80) Yanagi, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.
- (81) Bellina, F.; Carpita, A.; Rossi, R. *Synthesis* **2004**, *15*, 2419.
- (82) Franzén, R. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 957.
- (83) Kabalka, W.; Namboodiri, V.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2001**, 775.
- (84) Kuznetsov, A. G.; Korolev, D. N.; Bumagin, N. A. *Russ. Chem. Bull. (Inter. Ed.)* **2003**, *52*, 1882.
- (85) Leadbeater, N. E.; Marco, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5660.
- (86) Yan, J.; Jin, H.; Shan, S. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5603.
- (87) Valášek, M. *Diplomová práce; Univerzita Karlova*, **2002**.
- (88) Valášek, M.; Pecka, J.; Jindřich, J.; Calleja, G.; Craig, P. R.; Michl, J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 405.
- (89) Detzer, N.; Burkhard, O.; Schaffrin, H.; Liptay, W. *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 1129.

- (90) McKillop, A.; Hunt, J. D.; Zelesko, M. J.; Fowler, J. S.; Taylor, E. C.; McGillivray, G.; Kienzle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4841.
- (91) Taylor, E. C.; Kienzle, F.; McKillop, A. *Org. Syntheses* **1988**, *Coll. Vol. 6*, 709.

## 9. PODĚKOVÁNÍ

Na závěr bych ráda poděkovala oběma svým školitelům RNDr. Jaroslavu Peckovi a Mgr. Michalu Valáškovvi za pomoc při řešení vzniklých problémů a za vytvoření příjemného pracovního prostředí, a to i po dobu probíhající rekonstrukce, která mnohdy pracovní podmínky v laboratoři velmi komplikovala a ztěžovala.

Dále bych ráda poděkovala Mgr. Ivě Tišlerové za měření NMR spekter, RNDr. Stanislavu Hilgardovi, CSc. za měření IČ a UV-VIS spekter a dále Mgr. Michalu Valáškovvi a RNDr. Martinu Štíchovi za měření GC-MS a ESI hmotnostních spekter a Mgr. Bohuně Šperlichové za měření bodů tání.

Zvláštní poděkování patří i grantovým agenturám GAČR 203/04/0921 a GA UK 417/2004 za finanční podporu.

A v neposlední řadě musím poděkovat svým rodičům i celé rodině, kteří mě po celou dobu studia podporovali a byli mi velkou oporou.

V Praze dne 26.8. 2006