

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Polarizace push-pull systémů pentafluorsulfanylovou skupinou

Bc. Michaela Fecková

Diplomová práce

2017

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2016/2017

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michaela Fecková**  
Osobní číslo: **C15592**  
Studijní program: **N1407 Chemie**  
Studijní obor: **Organická chemie**  
Název tématu: **Polarizace push-pull molekul prostřednictvím  
pentafluorsulfanylové skupiny**  
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte literární rešerši příprav a využití  $\pi$ -konjugovaných systémů nesoucích pentafluorsulfanyl skupinu.
2. Připravte alespoň pět push-pull molekul s pentafluorsulfanyl skupinou jako elektron akceptorem a amin donorem lišící se v délce a rozložení  $\pi$ -můstku jakožto počtem/polohou pentafluorsulfanyl skupin.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Všechna dostupná chemická literatura.**

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Ing. Filip Bureš, Ph.D.**

Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání diplomové práce:

**28. února 2017**

Termín odevzdání diplomové práce:

**10. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitalní knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 12. 5. 2017

Michaela Fecková

#### Poděkování:

Na tomto místě bych chtěla poděkovat doc. Ing. Filipu Burešovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady při tvorbě této diplomové práce. Dále děkuji svým kolegům a přátelům z Oddělení organických materiálů, Ústavu organické chemie a technologie, Univerzity Pardubice za všestrannou pomoc. Děkuji Ing. Petru Beierovi, Ph. D. (ÚOCHB AV ČR, Praha) za poskytnutí výchozích sloučenin nesoucích pentafluorsulfanylovou skupinu. V neposlední řadě velké díky patří mé rodině za podporu v průběhu mého vysokoškolského studia.

## ANOTACE

Byla provedena literární rešerše zaměřená na zavedení pentafluorsulfanylové ( $\text{SF}_5$ ) skupiny do struktury (hetero)aromatických systémů a jejich využití v materiálové chemii. Byly nalezeny tři obecné postupy jejich příprav. Vedle medicínálního a agrochemického využití  $\text{SF}_5$  derivátů jsou jejich optoelektronické aplikace limitovány na tekuté krystaly, luminiscenční materiály, spínače a push-pull chromofory. V experimentální části byly syntetizovány dvě D- $\pi$ -A a čtyři D(- $\pi$ -A)<sub>3</sub> push-pull molekuly s pentafluorsulfanylovou akceptorní jednotkou a aminoskupinu jako elektrondonorní částí. Vlastnosti cílových chromoforů byly modulovány změnou  $\pi$ -konjugované cesty sestávající z kombinace 1,4-fenylových a acetylenických jednotek, polohou a počtem  $\text{SF}_5$  skupin a celkovým rozložením chromoforu (lineární a tripodální). Všechny molekuly byly charakterizovány sérií analytických měření (NMR, IČ, MS spektroskopie a RTG analýza) a byla měřena jejich UV-Vis spektra a termické chování. Z výsledků analýz byly vyvozeny základní vztahy typu struktura-vlastnosti.

## KLÍČOVÁ SLOVA

pentafluorsulfanylová skupina, push-pull chromofor, intramolekulární přenos náboje, polarizace molekul, elektrondonor/akceptor

## TITLE

Polarization of push-pull systems through pentafluorosulfanyl group

## ANNOTATION

A literature search focusing on introducing pentafluorosulfanyl ( $\text{SF}_5$ ) group into a structure of (hetero)aromatic systems and their utilization in material chemistry has been carried out. Three general synthetic methods leading to these compounds have been identified. Besides medicinal chemistry and agrochemical use of  $\text{SF}_5$  derivatives, their optoelectronic applications are limited to liquid crystals, luminescent materials, switches and push-pull chromophores. In the experimental part, two D- $\pi$ -A and four D-( $\pi$ -A)<sub>3</sub> push-pull molecules bearing pentafluorosulfanyl acceptor(s) and amino donor were prepared. Properties of target chromophores were modulated by changing the  $\pi$ -conjugated path consisting of a combination of 1,4-phenylene and acetylenic units, position and number of  $\text{SF}_5$  groups, and chromophore overall arrangement (linear and tripodal). All target derivatives were characterized by a series of analytical tools (such as NMR, IR, mass spectroscopy and X-ray analysis) as well as by UV-Vis absorption spectra and differential scanning calorimetry. Fundamental structure property relationships were elucidated from the obtained results.

## KEYWORDS

pentafluorosulfanyl group, push-pull chromophore, intramolecular charge-transfer, polarization of molecules, electron donor/acceptor

# OBSAH

SEZNAM ISLUSTRACÍ A TABULEK .....	11
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK .....	16
ÚVOD .....	18
1 TEORETICKÁ ČÁST .....	20
1.1 Vlastnosti pentafluorsulfanylové skupiny .....	20
1.2 Syntéza aromatických sloučenin nesoucích pentafluorsulfanylovou skupinu .....	22
1.2.1 Oxidativní fluorace .....	22
1.2.2 Cykloadiční reakce .....	23
1.2.3 Využití pentafluorsulfanylačních činidel .....	23
1.2.4 Umemotova metoda .....	25
1.3 Syntéza pětičlenných heteroaromatických sloučenin nesoucích SF <sub>5</sub> skupinu .....	27
1.3.1 Deriváty furanu .....	28
1.3.2 Deriváty thiofenu .....	29
1.3.3 Deriváty pyrrolu .....	30
1.3.4 Deriváty pyrazolu .....	31
1.3.5 Deriváty isoxazolu .....	32
1.3.6 Deriváty triazolu .....	34
1.4 Syntéza šestičlenných heteroaromatických sloučenin nesoucích SF <sub>5</sub> skupinu .....	35
1.4.1 Deriváty pyridinu .....	35
1.5 Syntéza heteroaromatických sloučenin s SF <sub>5</sub> skupinou na přikondenzovaném benzenovém jádře .....	37
1.5.1 Deriváty benzothiofenu .....	37
1.5.2 Deriváty dibenzothiofenu .....	38
1.5.3 Deriváty indolu .....	38
1.5.4 Deriváty benzisoxazolu .....	42
1.5.5 Substituované benzothiazoly .....	43



1.5.6	Deriváty benzimidazolu .....	43
1.5.7	Deriváty benzotriazolu .....	45
1.5.8	Deriváty benzopyranu .....	45
1.5.9	Deriváty chinolinu.....	46
1.5.10	Derivát fenothiazinu.....	48
1.5.11	Deriváty chinoxalinu .....	49
1.5.12	Derivát chinazolinu .....	49
1.6	Aplikace SF <sub>5</sub> -substituovaných aromátů v materiálových vědách.....	50
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	53
2.1	Obecné metody .....	53
2.2	Syntéza trifenylaminových prekurzorů.....	54
2.2.1	Tris(4-jodfenyl)amin <b>141</b> .....	54
2.2.2	Tris(4-ethynylfenyl)amin <b>142</b> .....	54
2.3	Obecná metoda syntézy boronesterů.....	55
2.3.1	4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-pentafluorsulfanylbenzen <b>145</b> ...	55
2.3.2	3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-pentafluorsulfanylbenzen <b>146</b> ...	56
2.3.3	5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,3-bispentafluorsulfanylbenzen <b>149</b> .....	56
2.4	Obecná metoda pro Sonogashirův cross-coupling.....	56
2.4.1	N,N-Dimethyl-4- {[3,5-bis(pentafluorsulfanyl)fenyl]ethynyl}benzenamin <b>140</b> .....	57
2.4.2	Tris[4-(4-pentafluorsulfanylfenyl)ethynylfenyl]amin <b>143</b> .....	57
2.4.3	Tris[4-(3-pentafluorsulfanylfenylethynyl)fenyl]amin <b>144</b> .....	58
2.5	Obecná metoda pro Suzukiho-Miyaurův cross-coupling.....	58
2.5.1	4-N,N-Dimethyl-3',5'-bis(pentafluorsulfanyl)bifenylamin <b>139</b> .....	59
2.5.2	Tris-(4-pentafluorsulfanyl)bifenyl)amin <b>147</b> .....	59
2.5.3	Tris-(3-pentafluorsulfanyl)bifenyl)amin <b>148</b> .....	60
2.6	Pokus o přípravu sloučeniny <b>150</b> .....	61

2.7 Pokusy o přípravu sloučeniny <b>151</b> .....	61
5-Ethynyl-1,3-bispentafluorsulfanylbenzen <b>152</b> .....	62
3 VÝSLEDKY A DISKUZE .....	63
3.1 Syntéza cílových chromoforů .....	64
3.2 Strukturní analýza .....	67
3.2.1 Nukleární magnetická rezonance .....	67
3.2.2 HR-MALDI-MS .....	70
3.2.3 Rentgenostrukturní analýza .....	71
3.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie .....	72
3.4 UV-Vis spektroskopie .....	74
4 ZÁVĚR .....	80
5 LITERATURA .....	82
PŘÍLOHY .....	87

# SEZNAM ISLUSTRACÍ A TABULEK

## Obrázky

<b>Obrázek 1.</b> Obecná struktura D- $\pi$ -A systému.....	18
<b>Obrázek 2.</b> Stereochemické uspořádání CF <sub>3</sub> a SF <sub>5</sub> skupiny. ....	20
<b>Obrázek 3.</b> Prostorové znázornění sterické náročnosti SF <sub>5</sub> a CF <sub>3</sub> skupiny. ....	20
<b>Obrázek 4.</b> Mapa elektrostatického potenciálu sloučeniny <b>1</b> a <b>2</b> . <sup>[11]</sup> .....	21
<b>Obrázek 5.</b> Příklady Umemotových solí. ....	38
<b>Obrázek 6.</b> Derivát indolu <b>81</b> – potenciální lék neurologických poruch.....	41
<b>Obrázek 7.</b> Meflochin a jeho pentafluorsulfanylové deriváty. ....	46
<b>Obrázek 8.</b> Trifluormethylované a pentafluorsulfanylové deriváty <b>122–124</b> , součásti matrice v LCD technologiích.....	50
<b>Obrázek 9.</b> Deriváty ftalimidu <b>125</b> a <b>126</b> vykazující tribolumiscenci.....	51
<b>Obrázek 10.</b> Push-pull molekuly <b>129–132</b> s pentafluorsulfanylovou akceptorní jednotkou. .52	
<b>Obrázek 11.</b> Přehled cílových chromoforů.....	63
<b>Obrázek 12.</b> Struktura a číslování modelového chromoforu <b>143</b> pro strukturní analýzu. ....	67
<b>Obrázek 13.</b> <sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, 500 MHz) spektrum sloučeniny <b>143</b> . ....	68
<b>Obrázek 14.</b> <sup>13</sup> C NMR (CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, 125 MHz) spektrum sloučeniny <b>143</b> . ....	69
<b>Obrázek 15.</b> <sup>19</sup> F NMR (CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, 376 MHz) spektrum sloučeniny <b>143</b> .....	70
<b>Obrázek 16.</b> HR-MALDI-MS spektra sloučeniny <b>143</b> : experimentální (nahore), predikované (dole).....	71
<b>Obrázek 17.</b> Výsledky rentgenostrukturní analýzy sloučenin <b>131</b> , <b>132</b> a <b>143</b> . ....	72
<b>Obrázek 18.</b> Termogram vybraných sloučenin <b>138</b> , <b>139</b> , <b>141</b> a <b>142</b> .....	74
<b>Obrázek 19.</b> UV-Vis spektra sloučenin série <b>A</b> měřené v DCM $c = 2 \times 10^{-5}$ mol.l <sup>-1</sup> .....	76
<b>Obrázek 20.</b> UV-Vis spektra sloučenin série <b>B</b> měřené v DCM $c = 2 \times 10^{-5}$ mol.l <sup>-1</sup> .....	76
<b>Obrázek 21.</b> Demonstrační UV-Vis absorpční spektra. ....	78
<b>Obrázek 22.</b> Protonační test sloučeniny <b>140</b> . ....	79

## Schémata

<b>Schéma 1.</b> Bazická a kyselá hydrolyza SF <sub>5</sub> - a CF <sub>3</sub> -derivátů.....	21
<b>Schéma 2.</b> Obecná rovnice oxidativní fluorace difenyldisulfidů. ....	22
<b>Schéma 3.</b> Cykloadiční reakce. ....	23
<b>Schéma 4.</b> Syntéza sloučeniny <b>2</b> s využitím pentafluorsulfanylačních činidel.....	24
<b>Schéma 5.</b> Syntéza 2-pentafluorsulfanylnaftalenu. ....	25
<b>Schéma 6.</b> První krok Umemotovy metody. ....	25
<b>Schéma 7.</b> Předpokládaný mechanismus Umemotovy metody. ....	26
<b>Schéma 8.</b> Druhý krok Umemotovy metody.....	26
<b>Schéma 9.</b> Syntéza pentafluorsulfanylacetylenů <b>19a–d</b> .....	28
<b>Schéma 10.</b> Syntéza 3-pentafluorsulfanylfuranů <b>21a,b</b> . ....	28
<b>Schéma 11.</b> Syntéza 3-pentafluorsulfanylfuranu <b>23</b> . ....	29
<b>Schéma 12.</b> Syntéza 3-pentafluorsulfanylthiofenů <b>26a–c</b> .....	29
<b>Schéma 13.</b> Syntéza 2-pentafluorsulfanylthieno[3,4- <i>b</i> ]thiofenu <b>27</b> . ....	30
<b>Schéma 14.</b> Syntéza pentafluorsulfanylpyrrolů <b>34a–d</b> a odstranění chránicí skupiny ze sloučeniny <b>34a</b> .....	30
<b>Schéma 15.</b> Syntéza pentafluorsulfanylpyrrolů <b>37a–e</b> a odstranění silylové skupiny ze sloučeniny <b>37e</b> .....	31
<b>Schéma 16.</b> Syntéza pentafluorsulfanylpyrrolu <b>37</b> . ....	31
<b>Schéma 17.</b> Syntéza pentafluorsulfanylpyrazolů <b>40, 41 a 44</b> . ....	32
<b>Schéma 18.</b> Obecné schéma syntézy pentafluorsulfanylisoxazolů. ....	33
<b>Schéma 19.</b> Demonstrace rozdílné reaktivity sloučenin <b>44</b> a <b>19b</b> při syntéze pentafluorsulfanylisoxazolů.....	33
<b>Schéma 20.</b> Syntéza 4-pentafluorsulfanylisoxazolů <b>45a–g</b> . ....	33
<b>Schéma 21.</b> Syntéza <i>N</i> -substituovaných 4-pentafluorsulfanyl-1,2,3-triazolů <b>46a–i</b> .....	34
<b>Schéma 22.</b> Syntéza 4-pentafluorsulfanylpyridinu <b>47</b> oxidativní fluorací pomocí IF <sub>5</sub> .....	35
<b>Schéma 23.</b> Syntéza 2-pentafluorsulfanylpyridinu <b>49</b> oxidativní fluorací pomocí AgF <sub>2</sub> . ....	35
<b>Schéma 24.</b> Syntéza 2-chlortetrafluorsulfanylpyridinů <b>52a–k</b> . ....	36
<b>Schéma 25.</b> Převedení 2-chlorptetrafluorsulfanylpyridinů <b>52a–i</b> na odpovídající 2-pentafluorsulfanylpyridiny <b>53a–i</b> . ....	36
<b>Schéma 26.</b> Syntéza pentafluorsulfanylbenzo[ <i>b</i> ]thiofenů <b>60a</b> a <b>60b</b> .....	37
<b>Schéma 27.</b> Syntéza dibenzothiofenu <b>61</b> jako analogie Umemotovy soli. ....	38
<b>Schéma 28.</b> Syntéza pentafluorsulfanylindolu <b>70</b> Jappovou-Klingmannovou reakcí. ....	39

<b>Schéma 29.</b> Syntéza 6-pentafluorsulfanyl-1 <i>H</i> -indolu <b>74</b> .....	39
<b>Schéma 30.</b> Syntéza pentafluorsulfanyl-1 <i>H</i> -indolů <b>74</b> a <b>76</b> .....	40
<b>Schéma 31.</b> Palladiem katalyzovaná oxidativní cyklizace vedoucí k pentafluorsulfanyl-indolům <b>77</b> , <b>78</b> a <b>79a–ch</b> . ....	41
<b>Schéma 32.</b> Obecné schéma syntézy benzisoxazolů <b>82a–n</b> .....	42
<b>Schéma 33.</b> Syntéza sloučeniny <b>85</b> . ....	43
<b>Schéma 34.</b> Syntéza SF <sub>5</sub> -substituovaných benzimidazolů <b>92</b> a <b>93a–e</b> . ....	44
<b>Schéma 35.</b> Syntéza benzimidazolu <b>94</b> , potenciálního antiparazitika pro domácí mazlíčky...44	
<b>Schéma 36.</b> Syntéza pentafluorsulfanylbenzotriazolů <b>98</b> a <b>99</b> .....	45
<b>Schéma 37.</b> Syntéza 6-pentafluorsulfanyl-2 <i>H</i> -benzopyranů <b>104a–c</b> .....	46
<b>Schéma 38.</b> Syntéza benzopyranu <b>105</b> . ....	46
<b>Schéma 39.</b> Syntéza derivátů Meflochinu <b>107a</b> a <b>107b</b> s SF <sub>5</sub> skupinou.....	47
<b>Schéma 40.</b> Syntéza sloučeniny <b>107c</b> . ....	48
<b>Schéma 41.</b> Friedländerova anelační reakce vedoucí k chinolinu <b>115</b> . ....	48
<b>Schéma 42.</b> Syntéza 2-pentafluorsulfanylfenathiazinu <b>118</b> . ....	49
<b>Schéma 43.</b> Syntéza 6-pentafluorsulfanylchinoxalinů <b>119</b> , <b>120a</b> a <b>120b</b> .....	49
<b>Schéma 44.</b> Syntéza 5-pentafluorsulfanylchinazolinu <b>121</b> . ....	49
<b>Schéma 45.</b> Molekulární fotorelé na bázi dithienylcyklopentenů <b>127a–c</b> . ....	51
<b>Schéma 46.</b> Syntéza cílových chromoforů <b>139</b> a <b>140</b> . ....	64
<b>Schéma 47.</b> Syntéza cílových sloučenin <b>143</b> a <b>144</b> .....	65
<b>Schéma 48.</b> Syntéza cílových derivátů <b>147</b> a <b>148</b> . ....	66
<b>Schéma 49.</b> Pokusy o přípravu sloučenin <b>150</b> a <b>151</b> .....	67
<b>Schéma 50.</b> Vypnutí/zapnutí ICT v molekule <b>140</b> .....	79

## Tabulky

<b>Tabulka 1.</b> Příklady akceptorních a donorních skupin s jejich Hammettovými substitučními konstantami $\sigma_p$ . <sup>[2]</sup> .....	18
<b>Tabulka 2.</b> Příklady substrátů a výtěžků Umemotovy metody.....	27
<b>Tabulka 3.</b> Výchozí látky, reakční doba a výtěžky syntézy benzisoxazolů <b>82a–n</b> . ....	42
<b>Tabulka 4.</b> HR-MALDI-MS data cílových sloučenin. ....	71
<b>Tabulka 5.</b> Teploty tání, dekompozice, odpaření a jiné termické jevy cílových sloučenin a sloučenin <b>129–132</b> . ....	73

<b>Tabulka 6.</b> Absorpční maxima a molární absorpční koeficienty sloučenin <b>129–132, 139, 140, 143, 144, 147 a 148</b> .....	74
--	----

## Přílohy

<b>Příloha 1.</b> $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 500 MHz) spektrum chromoforu <b>139</b> .....	87
<b>Příloha 2.</b> $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 125 MHz) spektrum chromoforu <b>139</b> .....	87
<b>Příloha 3.</b> $^{19}\text{F}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 376 MHz) spektrum chromoforu <b>139</b> .....	88
<b>Příloha 4.</b> GC-MS spektrum chromoforu <b>139</b> .....	88
<b>Příloha 5.</b> HR-MALDI-MS spektrum chromoforu <b>139</b> , nalezené pro $\text{M}^+$ (nahore), kalkulované pro $\text{M}^+$ (uprostřed), kalkulované pro $[\text{M}-\text{H}]^+$ (dole).....	89
<b>Příloha 6.</b> Termogram chromoforu <b>139</b> .....	89
<b>Příloha 7.</b> IČ spektrum chromoforu <b>139</b> .....	90
<b>Příloha 8.</b> $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 500 MHz) spektrum chromoforu <b>140</b> .....	91
<b>Příloha 9.</b> $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 125 MHz) spektrum chromoforu <b>140</b> .....	91
<b>Příloha 10.</b> $^{19}\text{F}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 376 MHz) spektrum chromoforu <b>140</b> .....	92
<b>Příloha 11.</b> GC-MS spektrum chromoforu <b>140</b> .....	92
<b>Příloha 12.</b> HR-MALDI-MS spektrum chromoforu <b>140</b> , nalezené pro $\text{M}^+$ (nahore), kalkulované pro $\text{M}^+$ (dole).....	93
<b>Příloha 13.</b> Termogram chromoforu <b>140</b> .....	93
<b>Příloha 14.</b> IČ spektrum chromoforu <b>140</b> .....	94
<b>Příloha 15.</b> $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz) NMR spektrum chromoforu <b>143</b> .....	95
<b>Příloha 16.</b> $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 100 MHz) NMR spektrum chromoforu <b>143</b> .....	95
<b>Příloha 17.</b> $^{19}\text{F}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 376 MHz) spektrum chromoforu <b>143</b> .....	96
<b>Příloha 18.</b> HR-MALDI-MS spektrum chromoforu <b>143</b> , nalezené pro $\text{M}^+$ (nahore), kalkulované pro $\text{M}^+$ (dole).....	96
<b>Příloha 19.</b> Termogram chromoforu <b>143</b> .....	97
<b>Příloha 20.</b> IČ spektrum chromoforu <b>143</b> .....	98
<b>Příloha 21.</b> $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz) spektrum chromoforu <b>144</b> .....	99
<b>Příloha 22.</b> $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 100 MHz) spektrum chromoforu <b>144</b> .....	99
<b>Příloha 23.</b> $^{19}\text{F}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 376 MHz) spektrum chromoforu <b>144</b> .....	100
<b>Příloha 24.</b> HR-MALDI-MS spektrum chromoforu <b>144</b> , nalezené pro $\text{M}^+$ (nahore), kalkulované pro $\text{M}^+$ (dole).....	100

<b>Příloha 25.</b> Termogram chromoforu <b>144</b> .....	101
<b>Příloha 26.</b> IČ spektrum chromoforu <b>144</b> .....	102
<b>Příloha 27.</b> <sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, 400 MHz) spektrum chromoforu <b>147</b> .....	103
<b>Příloha 28.</b> <sup>13</sup> C NMR (CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, 125 MHz) spektrum chromoforu <b>147</b> .....	103
<b>Příloha 29.</b> <sup>19</sup> F NMR (CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, 376 MHz) spektrum chromoforu <b>147</b> . ....	104
<b>Příloha 30.</b> HR-MALDI-MS spektrum chromoforu <b>147</b> , nalezené pro M <sup>+</sup> (nahore), kalkulované pro M <sup>+</sup> (dole).....	104
<b>Příloha 31.</b> Termogram chromoforu <b>147</b> .....	105
<b>Příloha 32.</b> IČ spektrum chromoforu <b>147</b> .....	106
<b>Příloha 33.</b> <sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, 500 MHz) spektrum chromoforu <b>148</b> .....	107
<b>Příloha 34.</b> <sup>13</sup> C NMR (CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, 125 MHz) spektrum chromoforu <b>148</b> .....	107
<b>Příloha 35.</b> <sup>19</sup> F NMR (CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, 376 MHz) spektrum chromoforu <b>148</b> .....	108
<b>Příloha 36.</b> HR-MALDI-MS spektrum chromoforu <b>148</b> , nalezené pro M <sup>+</sup> (nahore), kalkulované pro M <sup>+</sup> (dole) .....	108
<b>Příloha 37.</b> Termogram chromoforu <b>148</b> .....	109
<b>Příloha 38.</b> IČ spektrum chromoforu <b>148</b> .....	110

# SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

**Ac** – acetylová skupina

**Bu** – butylová skupina

**CAN** – hexanitrátoceřičitan amonný

**CFC 113** – 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluorethan, chlor-fluorovaný uhlovodík, freon 113

**DCM** – dichlormethan

**DDQ** – 2,3-dichlor-5,6-dikyano-1,4-benzochinon

**DEAD** – diethyl azidokarboxylát

**DHB** – 2,5-dihydroxybenzoová kyselina

**DMF** – *N,N*-dimethylformamid

**DMSO** – dimethylsulfoxid

**DSC** – diferenční kompenzační kalorimetrie (z angl. differential scanning calorimetry)

**Et** – ethylová skupina

**Fc** – ferrocen

**GC-MS** – plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem (z angl. gas chromatography-mass spectrometry)

**HEX** – hexan

**HR-MALDI-MS** – ionizační technika v hmotnostní spektrometrii (z angl. high-resolution matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry)

**ICT** – vnitřní přenos náboje (z angl. intramolecular charge-transfer)

**IČ (IR)** – infračervená (angl. infrared)

**LCD** – displej z tekutých krystalů (z angl. liquid crystal display)

**MCPBA** – 3-chlorperoxybenzoová kyselina

**Me** – methylová skupina

**NBS** – *N*-bromsukcinimid

**NMP** – *N*-methyl-2-pyrrolidon

**NMR** – nukleární magnetická rezonance

**PABA** – kyselina 4-aminobenzoová

**PFA** – perfluoralkoxy, kopolymer

**Ph** – fenylová skupina

**PPA** – polyfosforečná kyselina

**Pr** – propylová skupina

**Pyr** – pyridylová skupina



**RTG** – rentgen

**S<sub>E</sub>Ar** – elektrofilní aromatická substituce

**S<sub>N</sub>Ar** – nukleofilní aromatická substituce

**TBAF** – tetra-*n*-butylamonnium fluorid

**TEA** – *N,N*-dimethylethanamin

**TFA** – trifluoroctová kyselina

**TfOH** – kyselina trifluormethansulfonová

**THF** – tetrahydrofuran

**TIPS** – triisopropylsilyl

**TMS** – trimethylsilyl

**TMSA** – trimethylsilylacetylen

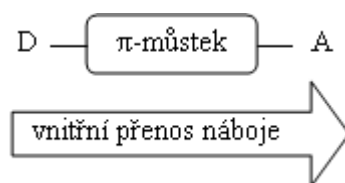
**UV-Vis** – ultrafialovo-viditelný

**VNS** – zástupná nukleofilní substituce

# ÚVOD

Cílem této diplomové práce je představit pentafluorsulfanylovou skupinu ( $\text{SF}_5$ ) jako elektronakceptorní část push-pull chromoforů.

Obecně push-pull chromofor sestává ze dvou terminálních jednotek, které jsou spojeny systémem  $\pi$ -konjugovaných vazeb. Jedna z koncových jednotek do systému elektrony poskytuje, mluvíme o donorní jednotce (D), druhá část ze systému elektrony odčerpává (akceptorní jednotka A). Obě jednotky disponují elektronickými efekty – jednotka donorní +I, +M, akceptorní pak -I, -M (příklady donorů a akceptorů viz *Tabulka 1*). Díky těmto efektům dochází v molekule k vnitřnímu přenosu vnitřního (ICT) a molekula se polarizuje (*Obr.1*). Míru přenosu náboje lze ovlivňovat změnou donorních či akceptorních skupin nebo délkou  $\pi$ -můstku.<sup>[1][2]</sup>



**Obrázek 1.** Obecná struktura D- $\pi$ -A systému.

$\text{SF}_5$  skupina nevykazuje žádný mezomerní efekt, ale velmi silný záporný induktivní efekt. To znamená, že molekulu nepolarizuje pomocí  $\pi$ -vazeb, ale prostřednictvím  $\sigma$ -vazeb. Z toho vyplývá, že její akceptorní vlastnosti slábnou se vzdáleností, což je celkem atypické pro molekuly s uspořádáním D- $\pi$ -A. Její silný induktivní efekt ji řadí mezi akceptory typu kyan-, nebo nitroskupina, na což lze do jisté míry usuzovat z jejich  $\sigma_p$  Hammettových substitučních konstant (*Tabulka 1*). Více o elektronických vlastnostech pentafluorsulfanylové skupiny bude diskutováno dále.<sup>[2]</sup>

**Tabulka 1.** Příklady akceptorních a donorních skupin s jejich Hammettovými substitučními konstantami  $\sigma_p$ .<sup>[2]</sup>

Akceptor		Donor	
	$\sigma_p$		$\sigma_p$
$\text{NO}_2$	0,78	$\text{NMe}_2$	-0,83
CN	0,66	$\text{NH}_2$	-0,66
COPh	0,43	OMe	-0,27
$\text{SF}_5$	0,68	OH	-0,37
Pyridin-4-yl	0,44	Fc	-0,18

Mezi **hlavní cíle** této diplomové práce lze zahrnout následující:

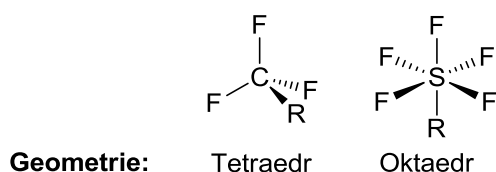
- současný stav poznání v oblasti (hetero)aromatických sloučenin nesoucích pentafluorsulfanylovou skupinu
- experimentální ověření polarizace vybraných push-pull sloučenin prostřednictvím SF<sub>5</sub> skupin(y)
- ověření struktury a čistoty cílových derivátů dostupnými analytickými metodami, studium strukturních vlivů ovlivňujících fundamentální vlastnosti těchto molekul (pozice a počet SF<sub>5</sub> substituentů, délka  $\pi$ -konjugovaného můstku, rozložení chromoforu atd.) prostřednictvím vhodných fyzikálně-chemických metod (UV-Vis spektroskopie, DSC)

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Vlastnosti pentafluorsulfanylové skupiny

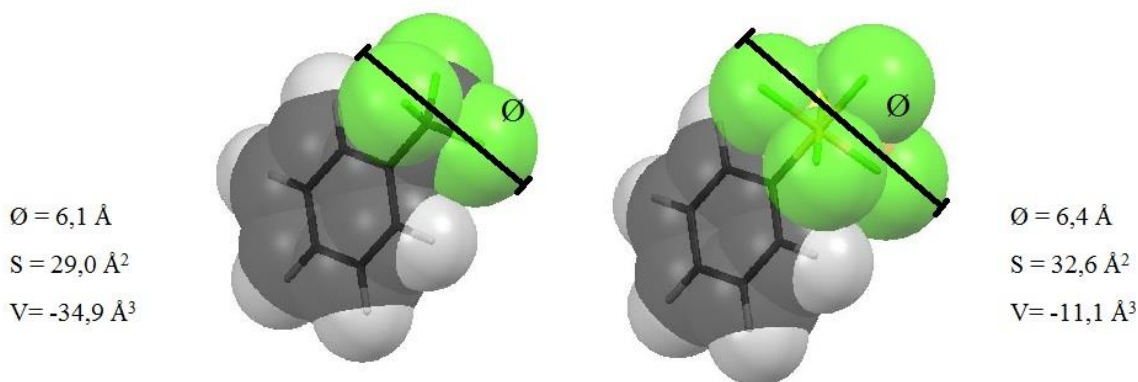
SF<sub>5</sub> skupina je někdy označována též jako „super-trifluormethyl“ skupina. Svými vlastnostmi jsou si tyto dvě skupiny velice blízké.<sup>[3]</sup>

Přítomnost hypervalentního, hexakoordinujícího atomu síry vynucuje oktaedrální uspořádání u sloučenin typu R-SF<sub>5</sub>, zatímco uspořádání R-CF<sub>3</sub> sloučenin je tetraedrální.<sup>[4]</sup> Na rozdíl od fluoridu sírového (SF<sub>6</sub>), od kterého jsou R-SF<sub>5</sub> sloučeniny formálně odvozeny, nejsou atomy fluoru magneticky ekvivalentní. SF<sub>5</sub> skupina obsahuje dva typy fluorů – čtyři ekvatoriální a jeden axiální (Obr. 2) – což ji řadí mezi AB<sub>4</sub> systémy.



**Obrázek 2.** Stereochemické uspořádání CF<sub>3</sub> a SF<sub>5</sub> skupiny.

Pentafluorsulfanylová skupina je oproti trifluormethylové skupině signifikantně větší (Obr.3).<sup>[5]</sup> Průměr SF<sub>5</sub>-skupiny je 6,4 Å, zatímco CF<sub>3</sub>-skupina má průměr 6,1 Å, což odpovídá kruhu o obsahu 32,6 Å<sup>2</sup> pro SF<sub>5</sub>- a 29,0 Å<sup>2</sup> pro CF<sub>3</sub>-skupinu.<sup>[6]</sup> Objem skupin se často udává jako rozdíl vůči objemu *t*-butylové skupiny ( $\Delta V = V_{\text{subst.}} - V_{t\text{-Bu}}$ ), tedy  $\Delta V(\text{CF}_3) = -34,9 \text{ \AA}^3 \ll \Delta V(\text{SF}_5) = -11,1 \text{ \AA}^3 < \Delta V(t\text{-Bu}) = 0$ .

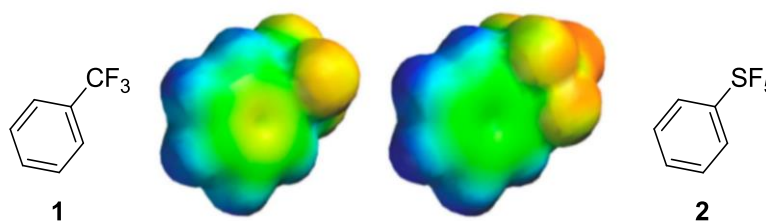


**Obrázek 3.** Prostorové znázornění sterické náročnosti SF<sub>5</sub> a CF<sub>3</sub> skupiny.

Zavedení SF<sub>5</sub>- či CF<sub>3</sub>-skupiny do organických molekul vede ke zvýšení jejich lipofility. To vyplývá z výsledku Hanschovi studie<sup>[7]</sup>, který stanovoval rozdělovací koeficient látek ve dvoufázovém systému voda–oktanol. Příspěvek substituentu k celkové lipofilitě látky se vyjadřuje pomocí rozdílů logaritmů rozdělovacích koeficientů nesubstituovaných a 4-substituovaných fenoxyoctových kyselin (Hanschova konstanta:  $\pi(X) = \log P_x - \log P_H$ ).

Pentafluorsulfanylová skupina ( $\pi(\text{SF}_5) = 1,51$ ) zvyšuje lipofilitu látek více než trifluormethylová ( $\pi(\text{CF}_3) = 1,09$ ).

Z mapy elektrostatického potenciálu  $\text{SF}_5$ - a  $\text{CF}_3$ -substituovaného benzenu (Obr. 4) lze usuzovat na obdobnou elektronovou distribuci u obou fenyl derivátů **1** a **2**. Avšak je prokázáno, že pentafluorsulfanylová skupina má větší vliv na kyselost molekuly než  $\text{CF}_3$  (pro 4- substituované benzoové kyseliny:  $\text{pK}_a(\text{CF}_3) = 4,95$ ;  $\text{pK}_a(\text{SF}_5) = 4,70$ ).<sup>[8]</sup> Z nižší hodnoty  $\text{pK}_a$  a srovnání Hamettových sigma konstant ( $\sigma_p(\text{CF}_3) = 0,53$ ;  $\sigma_p(\text{SF}_5) = 0,69$ ) vyplývá, že  $\text{SF}_5$ - vykazuje větší elektronakceptorní schopnosti než  $\text{CF}_3$ -skupina. Rovněž byla stanovena elektronegativita obou skupin, pro  $\text{CF}_3$  3,36 a pro  $\text{SF}_5$  3,65.<sup>[9]</sup> Přítomnost dvou dalších fluorů v  $\text{SF}_5$ -skupině zvyšuje také dipólový moment molekuly ( $\mu(\mathbf{1}) = 2,60$  D;  $\mu(\mathbf{2}) = 3,44$  D).<sup>[10]</sup>



Obrázek 4. Mapa elektrostatického potenciálu sloučeniny **1** a **2**.<sup>[11]</sup>

$\text{SF}_5$  skupina je označována za chemicky a termicky stabilní. Termická stabilita  $\text{SF}_5$  skupiny byla testována ohříváním pentafluorsulfanylbenzenu na  $400\text{ }^\circ\text{C}$  v uzavřené zkumavce více než hodinu, kdy rozklad vzorku byl minimální. Za laboratorní teploty je pentafluorsulfanylbenzen stabilní v koncentrované kyselině sírové. K hydrolyze na benzensulfonylfluorid dochází až při zahřívání na  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Trifluortoluen hydrolyzuje na kyselinu benzoovou už při  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Aminopentafluorsulfanylbenzen **4** nehydrolyzuje v 2M NaOH ani po dvou dnech, na rozdíl od sloučeniny **3**, která za stejných podmínek hydrolyzuje již po dvou hodinách na kyselinu 4-aminobenzoovou (Schéma 1).<sup>[12][13]</sup>

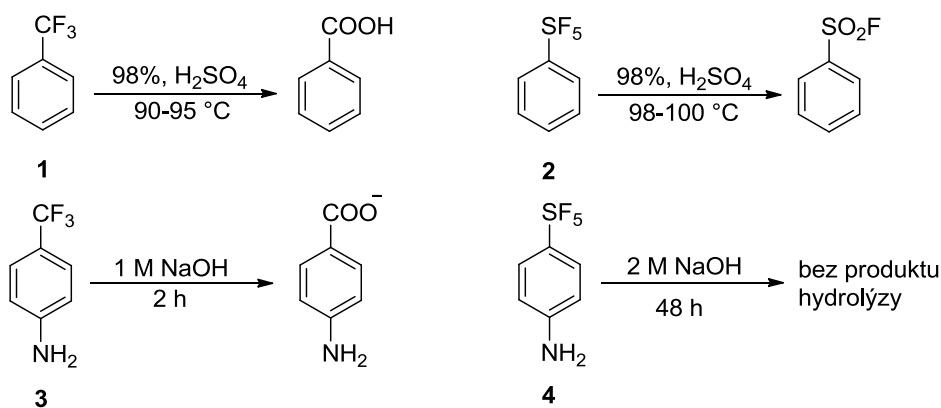


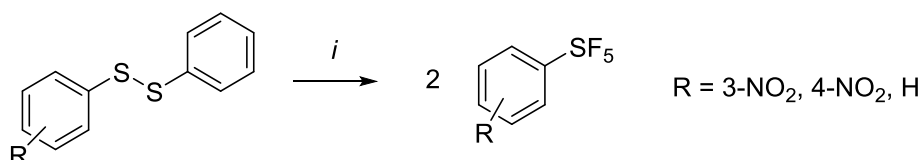
Schéma 1. Bazická a kyselá hydrolyza  $\text{SF}_5$ - a  $\text{CF}_3$ -derivátů.

## 1.2 Syntéza aromatických sloučenin nesoucích pentafluorsulfanylovou skupinu

V této kapitole jsou uvedeny možnosti zavedení pentafluorsulfanylové skupiny na aromatická jádra. Principiálně jsou možné tři způsoby, a to oxidativní fluorace, cykloadiční reakce následovaná aromatizací systému a adice pentafluorsulfanylačních činidel na násobné vazby. Poslední část kapitoly pojednává o Umemotově metodě, která sice formálně patří mezi oxidativní fluorace, ale pro svoji významnost je uvedena zvlášť.

### 1.2.1 Oxidativní fluorace

Oxidativní fluoraci obecně znázorňuje *Schéma 2*, kde *i* značí podmínky uvedené dále v textu a substituent R (vodík nebo nitro skupina v poloze 3, příp. 4) slouží k ochraně benzenového jádra před přímou fluorací.<sup>[14]</sup>



**Schéma 2.** Obecná rovnice oxidativní fluorace difenyldisulfidů.

Po neúspěšném pokusu syntetizovat aromatickou sloučeninu nesoucí pentafluorsulfanylovou skupinu Emeleusem a kol.<sup>[15]</sup> v roce 1946 byla první aryl-SF<sub>5</sub> sloučenina syntetizována roku 1960 Sheppardem.<sup>[16]</sup> Působení fluoridu stříbrnatého na difenyldisulfid v prostředí Freonu CFC 113 poskytuje jako intermediát trifluorid, který je převeden na pentafluorid postupným zahříváním reakční směsi na 130 °C. Výtěžek této reakce je v teflonovém reaktoru 5–14 %, v měděném 15–30 %. Touto reakcí byla syntetizována i první aromatická sloučeniny nesoucí dvě SF<sub>5</sub> skupiny (bis-3,5-pentafluorsulfanyl nitrobenzen).<sup>[12]</sup> 5-Nitrobenzen-1,3-disulfonylchlorid je převeden působením jodovodíku na polymerní bisulfid, který za výše uvedených podmínek, byť v nízkém výtěžku, poskytuje bis-pentafluorsulfanylovou sloučeninu.

Pokud se využije zcela bezvodé reakční prostředí, jako je např. oktan, který má bod varu v rozmezí reakční teploty (120–140 °C) zvýší se výtěžek reakce až na 78 %.<sup>[17]</sup> Oktan je navíc stabilní, nepodléhá fluoraci, netvoří s disulfidy ani s AgF<sub>2</sub> intermediáty a rozpouští všechny reaktanty. Nevýhodou tohoto uspořádání je nutnost použití vysokých nadbytků drahého AgF<sub>2</sub>. Jako výchozí disulfid se využívají 3- příp. 4-substituované nitrodifenyldisulfidy.

Využití XeF<sub>2</sub> jako fluoračního činidla za katalýzy Et<sub>4</sub>NCl v prostředí deuterovaného dichlormethanu umožňuje provádět reakci za laboratorní teploty a v krátké reakční době (10 až 30 minut) s výtěžkem 25 %.<sup>[18]</sup>

Další možností uspořádání oxidativní fluorace je využití elementárního fluoru v prostředí plynného dusíku (fluorační směs: F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/9).<sup>[13][19][20]</sup> Nevýhodou tohoto postupu je omezení reakce pouze na silně elektronefektivní substráty (substráty nesoucí elektronakceptorní skupiny, např. nitroskupinu). Reakce probíhá v bezvodém acetonitrilu při teplotě -8 až -4 °C s výtěžky okolo 40 %. Problémem fluorace elementárním fluorem je silně exotermický průběh reakce. Proto byly navrženy speciální mikroreaktory, ve kterých je možné řídit teplotu reakce i průtok fluorační směsi. Takto byl syntetizován i první 2-substituovaný SF<sub>5</sub>-derivát.

### 1.2.2 Cykloadiční reakce

Cykloadiční reakce je jednoduchá dvoukroková syntéza, kdy v prvním kroku reaguje pentafluorsulfanylethyn s but-1,3-dienem nebo 2,3-dimethylbut-1,3-dienem ve smyslu Dielsovy-Alderovy reakce (Schéma 3) za vzniku sloučeniny **5** (výtěžek 78 %) nebo sloučeniny **6** (výtěžek 51 %).<sup>[21]</sup> Sloučenina **5** je dehydrogenací na platině převedena na sloučeninu **2**. Dihydrobenzen **6** lze aromatizovat chloranilinem na sloučeninu **7**. Výtěžky následné dehydrogenace/oxidace nebyly v publikaci uvedeny.

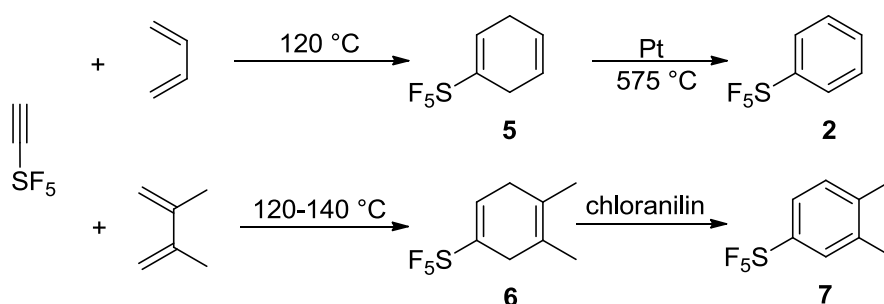


Schéma 3. Cykloadiční reakce.

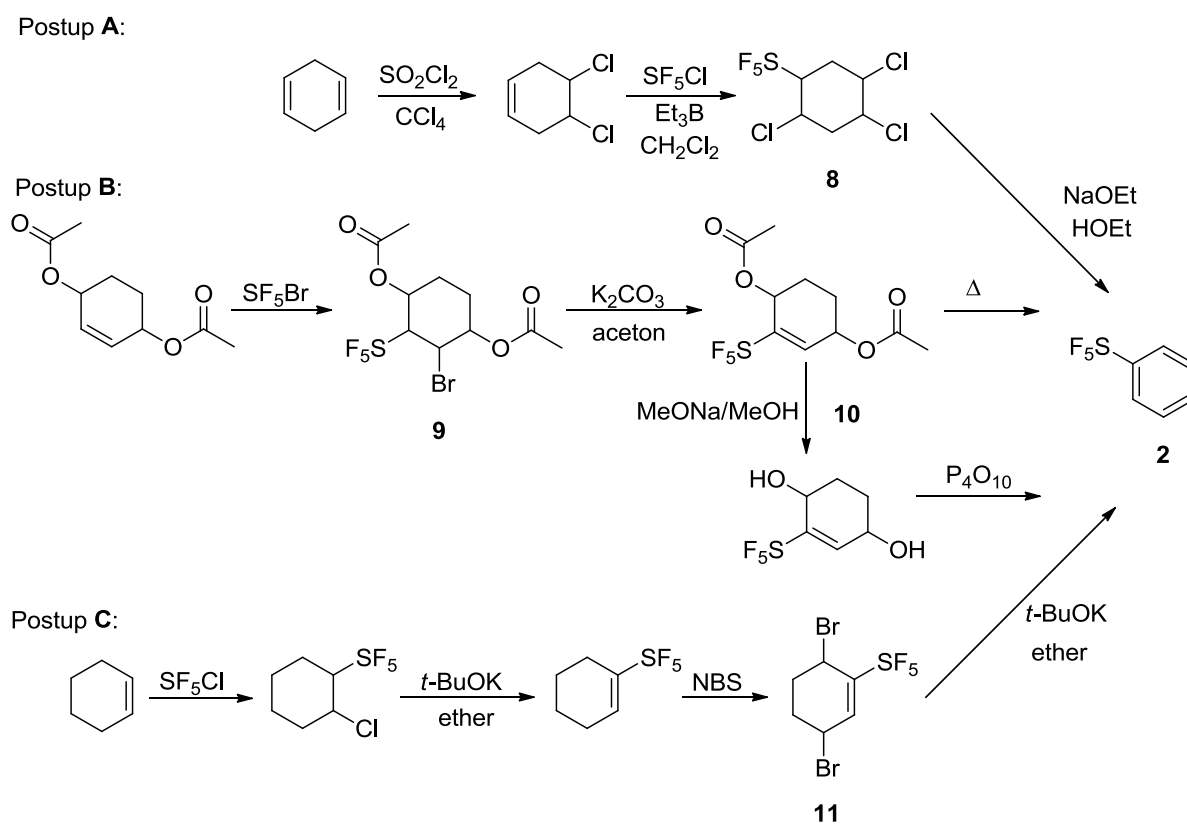
### 1.2.3 Využití pentafluorsulfanylačních činidel

Pentafluorsulfanylační činidlo je sloučenina obecného vzorce SF<sub>5</sub>-X, kde X je halogen, povětšinou Cl nebo Br.<sup>[22]</sup> Tyto činidla se používají především v syntéze alifatických SF<sub>5</sub>-sloučenin. V roce 2004 nezávisle na sobě publikovali Winter a Dolbier možné způsoby využití těchto činidel v syntéze aromatických SF<sub>5</sub>-derivátů.

Dolbier a kolektiv<sup>[23]</sup> vycházeli z cyklohex-1,4-dienu, který lze kvantitativně převést na 4,5-dichlorcyklohexen reakcí s  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  v  $\text{CCl}_4$  za laboratorní teploty. Ten v druhém kroku reaguje s  $\text{SF}_5\text{Cl}$  za katalýzy  $\text{Et}_3\text{B}$  v dichlormethanu při  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  za vzniku meziprojektu **8**, ze kterého lze prostřednictvím báze  $\text{EtONa}$  eliminovat tři molekuly  $\text{HCl}$ . Touto reakční sekvencí vzniká sloučenina **2** v celkovém výtěžku více než 70 % (*Schéma 4*, Postup A).

Winter a kol.<sup>[24]</sup> objevili syntézu sloučeniny **2**, která vychází z 1,4-diacetoxycyklohex-2-enu, na který se kvantitativně aduje molekula  $\text{SF}_5\text{Br}$ . Vzniklá sloučenina **9** postupně eliminuje v prvním kroku jednu molekulu  $\text{HBr}$  a ve druhé kroku dvě molekuly  $\text{CH}_3\text{COOH}$  za vzniku sloučeniny **2** ve výtěžku 40 %. Alternativně lze převést meziprodukt **10** na odpovídající diol a ten následně dehydratovat pomocí  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  za vyšší teploty na sloučeninu **2** (výtěžek 88 %, *Schéma 4*, Postup B).

Stejní autoři také popsali syntézu vycházející z Dolbierova experimentu.<sup>[24]</sup> Adicí  $\text{SF}_5\text{Cl}$  na cyklohexen a poté eliminací  $\text{HCl}$  vzniká 1-pentafluorsulfanylcyklohexen, který je dibromován NBS v allylových polohách. Dibromderivát **11** vlivem *t*-butylalkoholátu eliminuje dvě molekuly  $\text{HBr}$  za vzniku sloučeniny **2** s výtěžkem 68 % (*Schéma 4*, Postup C).



**Schéma 4.** Syntéza sloučeniny **2** s využitím pentafluorsulfanylačních činidel.



Adicí SF<sub>5</sub>Cl byl syntetizován první SF<sub>5</sub>-substituovaný naftalen.<sup>[25]</sup> Benzobarralen podléhá monoadici SF<sub>5</sub>Cl na jednu ze svých dvojných vazeb. Adice probíhá za nízké teploty a je iniciována Et<sub>3</sub>B. Vzniká směs izomerů, které jsou bez čištění použity do následujícího eliminačního kroku. Eliminace probíhá působením báze MeONa při 50 °C a poskytuje 2-pentafluorsulfanylbenzobarralen **12**. Ethylenový můstek je eliminován reakcí s tetrazinem **13** prostřednictvím tandemové cykloadice, eliminací molekuly dusíku a retro-cykloadicí, za vzniku 2-pentafluorsulfanyl-naftalenu ve výtěžku 65 % (Schéma 5).

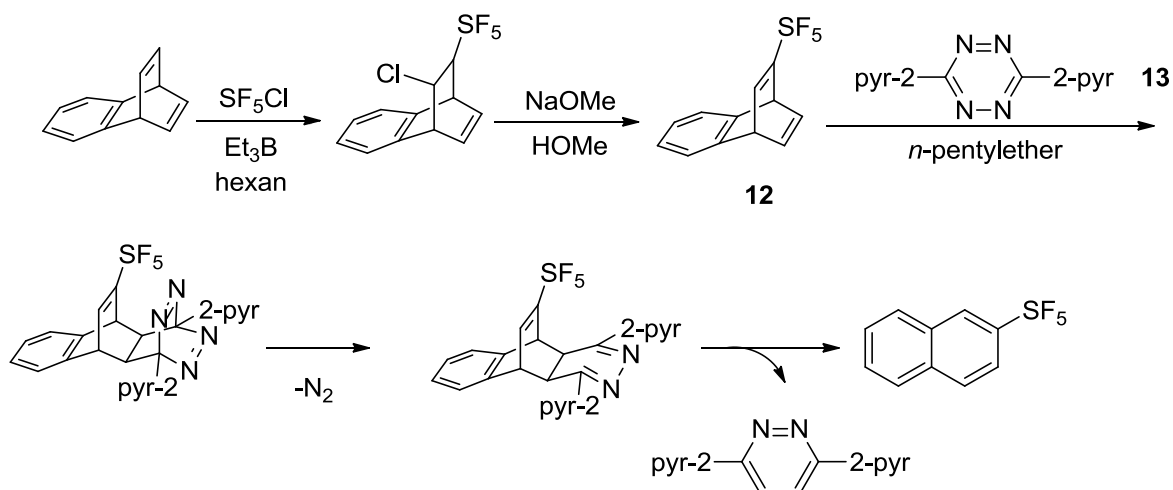


Schéma 5. Syntéza 2-pentafluorsulfanyl-naftalenu.

#### 1.2.4 Umemotova metoda

Umemotova metoda přípravy SF<sub>5</sub>-substituovaných arenů je založena na dvou krocích. V prvním kroku jsou disulfidy **14 a–r** postupně oxidovány chlorem v přítomnosti fluoridu draselného nebo cesného na SF<sub>4</sub>Cl deriváty v suchém acetonitrilu. Takto lze připravit mnoho různě substituovaných aromatických SF<sub>4</sub>Cl derivátů **15 a–r** s výtěžkem 60–97 % (Schéma 6, Tabulka 2). Jako výchozí látky lze využít i aromatické thioly, které poskytují mono-, bis-, příp. i trispentafluorsulfanyl deriváty ve výtěžku 52–98 %.

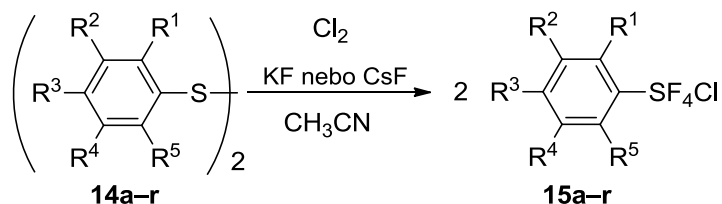


Schéma 6. První krok Umemotovy metody.

Z výsledků měření <sup>19</sup>F NMR reakční směsi byl navržen šestikrokový reakční mechanismus přeměny disulfidu na SF<sub>4</sub>Cl derivát (Schéma 7). Kroky 1 až 4 vedoucí

k SF<sub>3</sub>-derivátu jsou rychlé, kdežto kroky 5 a 6 jsou pomalé, což je nejspíš způsobeno rovnovážnou reakcí mezi sloučeninou **16** a **17** (krok 5).

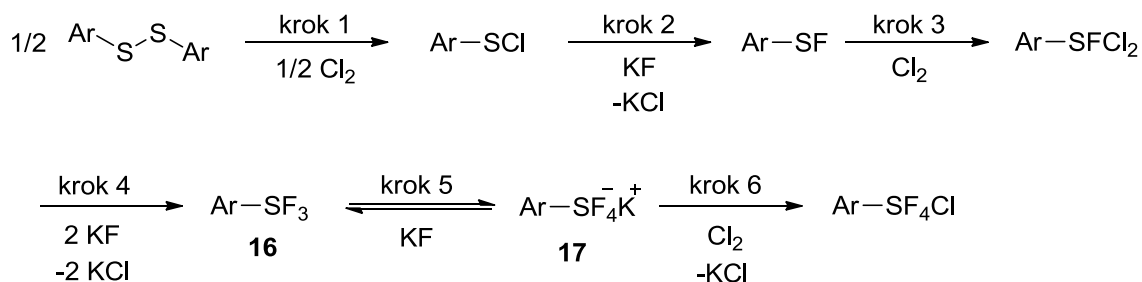


Schéma 7. Předpokládaný mechanismus Umemotovy metody.

V druhém kroku je pak chlor zaměněn za fluor pomocí řady činidel jako je např. relativně levný ZnF<sub>2</sub> (výtěžky 36–79 %, Schéma 8).<sup>[26][27]</sup> Byl pozorován vliv elektronických efektů substituentů na reaktivitu SF<sub>4</sub>Cl derivátů – elektrondonorní substituenty reaktivitu zvyšují, elektronakceptorní naopak reaktivitu snižují. Jako další činidlo lze využít i fluorovodík. Nevýhodou je nesnadná manipulace s HF v laboratorních podmínkách, naopak se HF jeví jako vhodný v průmyslovém měřítku. Možností je rovněž využít adiční sloučeninu HF-pyridin. Pro polyfluorované benzenthiooly a deriváty nesoucí více SH skupin lze s výhodou použít SbF<sub>3</sub> v kombinaci se silnou Lewisovou kyselinou (SbF<sub>5</sub> nebo SbCl<sub>5</sub>).

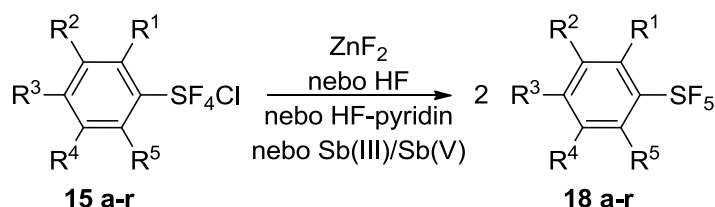


Schéma 8. Druhý krok Umemotovy metody.

Příklady substrátů, výtěžků jednotlivých kroků a použitých činidel jsou souhrnně uvedeny v *Tabulce 2* na další stránce.

**Tabulka 2.** Příklady substrátů a výtěžků Umemotovy metody.

14	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	15 výtěžek [%]	18 výtěžek [%]	Činidlo
<b>a</b>	H	H	H	H	H	88	75	ZnF <sub>2</sub>
<b>b</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	73	71	ZnF <sub>2</sub>
<b>c</b>	H	H	F	H	H	67	62	ZnF <sub>2</sub>
<b>d</b>	F	H	H	H	H	80	59	ZnF <sub>2</sub>
<b>e</b>	H	H	Cl	H	H	88	73	ZnF <sub>2</sub>
<b>f</b>	H	H	Br	H	H	77	79	ZnF <sub>2</sub>
<b>g</b>	H	Br	H	H	H	86	78	ZnF <sub>2</sub>
<b>h</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	60	36	ZnF <sub>2</sub>
<b>ch</b>	F	H	H	H	F	82	71	Sb <sup>III</sup> , Sb <sup>V</sup>
<b>i</b>	F	F	H	H	F	80	70	Sb <sup>III</sup> , Sb <sup>V</sup>
<b>j</b>	F	H	F	H	F	87	77	Sb <sup>III</sup> , Sb <sup>V</sup>
<b>k</b>	F	F	F	H	F	83	61	Sb <sup>III</sup> , Sb <sup>V</sup>
<b>l</b>	F	F	F	F	F	86	71	Sb <sup>III</sup> , Sb <sup>V</sup>
<b>m</b>	H	SH	H	H	H	56	57	Sb <sup>V</sup>
<b>n</b>	H	H	SH	H	H	74	71	Sb <sup>V</sup>
<b>o</b>	H	SH	H	Br	H	96	66	Sb <sup>V</sup>
<b>p</b>	F	H	SH	F	H	52	52	Sb <sup>V</sup>
<b>q</b>	F	F	SH	F	F	79	67	Sb <sup>V</sup>
<b>r</b>	H	SH	H	SH	H	98	55	Sb <sup>V</sup>

### 1.3 Syntéza pětičlenných heteroaromatických sloučenin nesoucích SF<sub>5</sub> skupinu

Aromatické heterocyklické sloučeniny nesoucí pentafluorsulfanylovou skupinu lze rozdělit do dvou skupin. První skupinu tvoří sloučeniny s SF<sub>5</sub> skupinou přímo na heteroaromatickém jádře. Druhá skupina je pak tvořena sloučeninami s SF<sub>5</sub> skupinou na benzenovém jádře, které je spojeno přímo s heteroaromatickým kruhem. Syntézy sloučenin obou dvou skupin budou diskutovány v následujících kapitolách 1.3–1.6.

Sloučeniny z první skupiny jsou nejčastěji syntetizovány cykloadičními reakcemi pentafluorsulfanylacetylenů, proto byla jejich příprava limitována objevením jejich syntézy.<sup>[28][29][30][31]</sup> Jednou z možností syntézy pentafluorsulfanylacetylenů je reakce ethynu s SF<sub>5</sub>Br za vzniku alkenů a následná eliminační reakce působením hydroxidu sodného. Další možnost je principiálně obdobná. Jedná se radikálovou adicí SF<sub>5</sub>Cl na terminální acetyleny katalyzovanou Et<sub>3</sub>B. Následuje eliminace pomocí LiOH v DMSO (*Schéma 9*). Méně běžné způsoby příprav pentafluorsulfanylheteroaromatů jsou adice pentafluorsulfanylačního činidla na dvojnou vazbu a následná aromatizace systému (viz furan) nebo oxidativní fluorace thiolů nebo disulfidů (syntéza pentafluorsulfanylpyridinů).

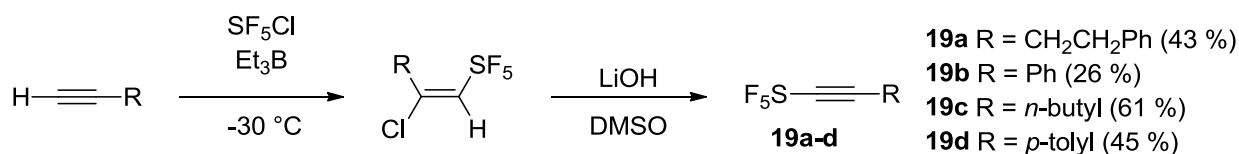


Schéma 9. Syntéza pentafluorsulfanylacetylenů **19a–d**.

V dalším textu bude pojednáno o přípravách heterocyklických derivátů nesoucích SF<sub>5</sub> skupiny rozdělených dle samotné centrální heterocyklické jednotky.

### 1.3.1 Deriváty furanu

Dolbier a kolektiv<sup>[32]</sup> publikovali dva způsoby přípravy SF<sub>5</sub>-substituovaného furanu. Prvním způsobem se pentafluorsulfanylfuran syntetizuje z bicyklické sloučeniny **20a** s využitím pentafluorsulfanylačního činidla SF<sub>5</sub>Cl za iniciace Et<sub>3</sub>B. Touto reakcí vznikají formálně dva regioizomery. Oba dva polohové izomery jsou v následujícím kroku dehydrohalogenovány. Ve finálním kroku je z meziproduktů odštěpena molekula akrylonitrilu retro-Dielsovou-Alderovou reakcí. 4-Pentafluorsulfanylfuran **21a** vzniká v celkovém výtěžku 59 %. Stejným sledem reakcí lze ze sloučeniny **20b** připravit i 2-methyl-4-pentafluorsulfanylfuran **21b** v celkovém výtěžku 67 % (Schéma 10).

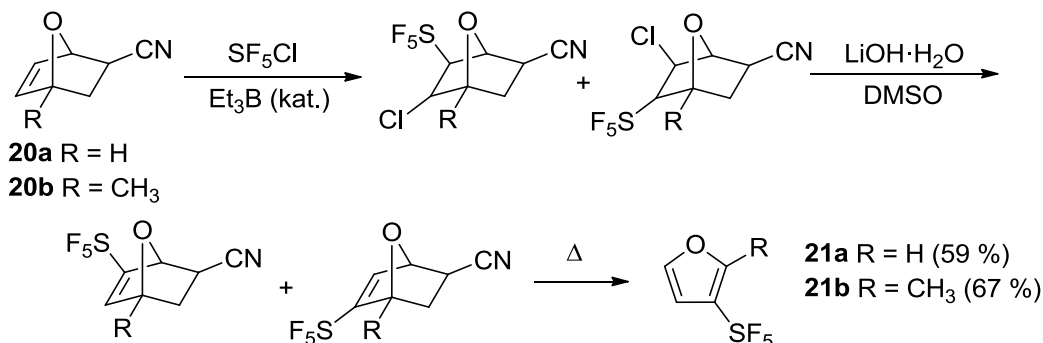


Schéma 10. Syntéza 3-pentafluorsulfanylfuranů **21a,b**.

Druhý způsob zahrnuje Dielsovou-Alderovu reakci následovanou *retro*-Dielsovou-Alderovou reakcí. 1-Pentafluorsulfanylhex-1-yn **19c** jako dienofil je zahříván s 4-fenyloxazolem za vzniku odpovídajícího cykloaduktu **22**. Retrocykloadicí vzniká sloučenina **23** ve výtěžku 69% (Schéma 11).

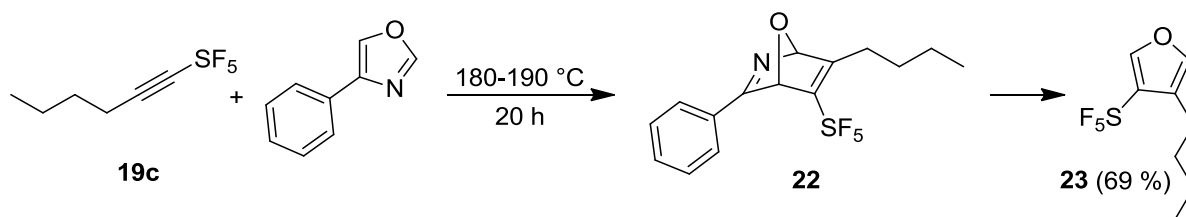


Schéma 11. Syntéza 3-pentafluorsulfanylthiofenu **23**.

### 1.3.2 Deriváty thiofenu

Chlormethyl trimethylsilylmethyl sulfidy se využívají jako činidla pro *in situ* generaci thiokarbonylidů.<sup>[33]</sup> Ty následně podléhají 1,3-dipolární cykloadici se substituovanými pentafluorsulfanylacetyleny (**19b**, **19d** a **24**) za vzniku 2,5-dihydrothiofenů **25a–c** s výtěžkem 67–71 %. Alkyl substituenty na trojně vazbě se ukázaly jako nevhodné, na rozdíl od arylů. 2,5-Dihydrothiofeny následně podléhají reakci se sulfuryl chloridem v DCM za vzniku odpovídajících 3-pentafluorsulfanylthiofenů **26a–c** ve výtěžku 64–83 % (Schéma 12).

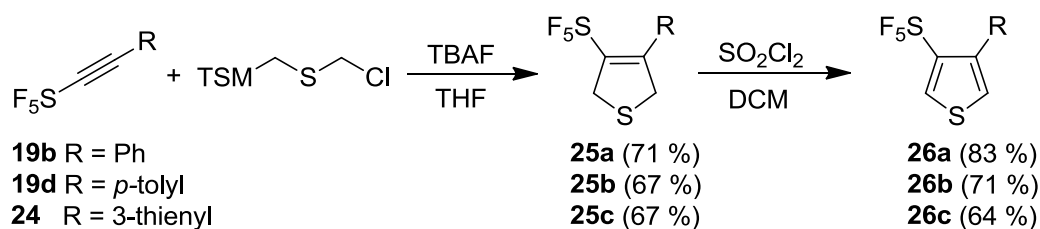


Schéma 12. Syntéza 3-pentafluorsulfanylthiofenů **26a–c**.

V patentové literatuře<sup>[34]</sup> je popsána syntéza vedoucí k 2-pentafluorsulfanylthieno[3,4-*b*]thiofenu **27**. Reakční sekvence se skládá z pěti dílčích kroků. První krok je příprava sloučeniny **28** Sonogashirovou cross-couplingovou reakcí mezi 3,4-dibromthiofenem a TMSA. TMS skupina v meziprojektu **28** byla bez izolace štepena pomocí TBAF v THF za vzniku terminálního acetyleny **29** ve výtěžku 92 %. Následuje adice SF<sub>5</sub>Br (nebo SF<sub>5</sub>Cl) na trojnou vazbu v pentanu za vzniku sloučeniny **30**. Ve čtvrtém kroku eliminací molekuly HBr vlivem hydroxidu sodného vzniká sloučenina **31** s výtěžkem 78%. Závěrečným krokem je substituce bromu lithiem pomocí *n*-Buli. Vznikající organolithný derivát reaguje se sírou na odpovídající thiolát a ten následně cyklizuje na produkt **27**. Poslední krok reakce je téměř kvantitativní a celkový výtěžek reakční sekvence je 72 % (Schéma 13).

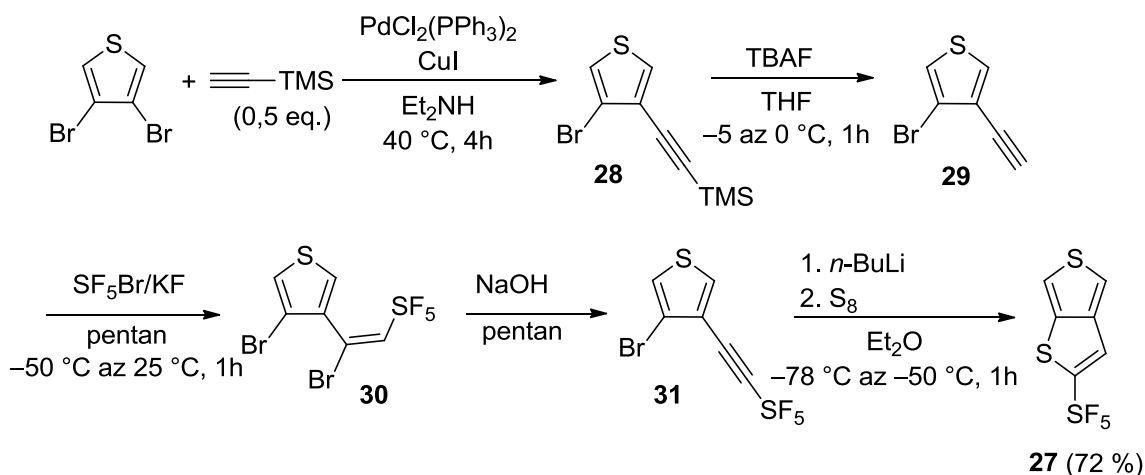


Schéma 13. Syntéza 2-pentafluorsulfanylthieno[3,4-*b*]thiofenu **27**.

### 1.3.3 Deriváty pyrrolu

Při syntéze pentafluorsulfanylpyrrolu se využívá dvou prekurzorů azomethynylidu, a to sloučeniny akridinu **32** (Schéma 14) a *N*-benzyl-*N*-(methoxymethyl)-*N*-[(trimethylsilyl)methyl]aminu **33** (Schéma 15).

Syntéza SF<sub>5</sub>-substituovaných pyrrolů vychází z reakce aziridinu a substituovaných pentafluorsulfanylacetylenů **19a–d**.<sup>[29]</sup> Reakce se provádí záhřevem v xylynu na 135 °C. Vzniklé meziprodukty jsou oxidovány na odpovídající pyrroly **34a–d** pomocí DDQ s výtěžky v rozmezí 53–78 %. Pyrrol **34a**, kde R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph, je katalytickým množstvím TfOH zbaven *tert*-butylové chránicí skupiny za vzniku sloučeniny **35** s výtěžkem 78 % (Schéma 14).

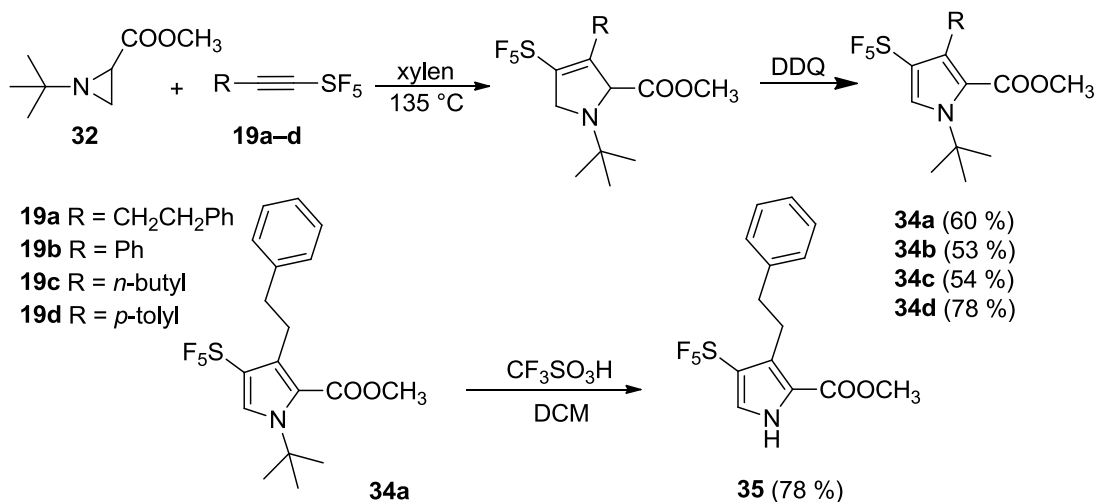


Schéma 14. Syntéza pentafluorsulfanylpyrrolů **34a–d** a odstranění chránicí skupiny ze sloučeniny **34a**.

Použití sloučeniny **33** umožňuje přípravu ylidu při nižší teplotě.<sup>[33]</sup> Pentafluorsulfanylacetyleny reagují s generovaným ylidem za vzniku dihydropyrrolů, které

jsou pomocí DDQ převedeny na odpovídající pyrroly **37a–e**. Reakce se provádí bez izolace dihydropyrrolů, tzv. one-pot. TIPS skupinu sloučeniny **37e** lze odstranit pomocí TBAF v THF (Schéma 15). Pokusy o odstranění benzylové chránicí skupiny pomocí Pd/C nebo Pd(OH)<sub>2</sub>/C byly neúspěšné. Nechráněný pyrrol **38** byl připraven změnou reakčních kroků. Dihydropyrrol **39** byl izolován, benzylová skupina byla odstraněna působením 1-chlorethylchlorformiátu a pomocí DDQ převeden na pyrrol **38** (Schéma 16).

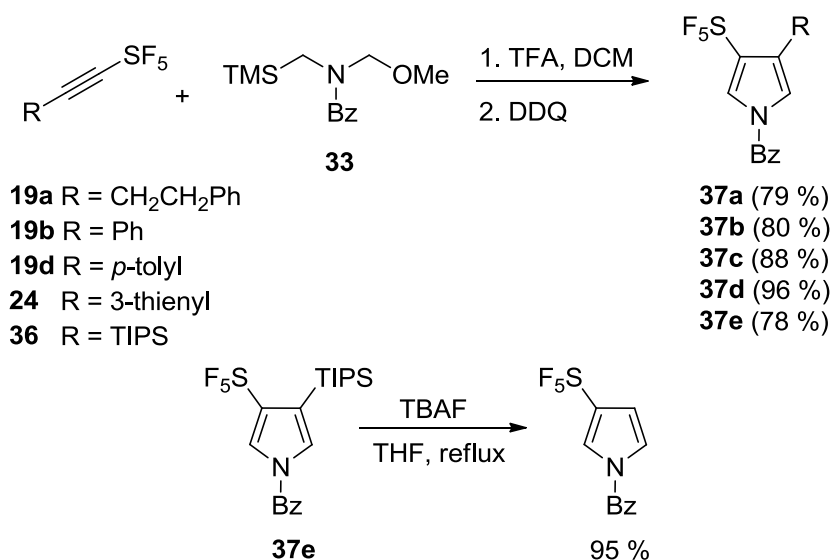


Schéma 15. Syntéza pentafluorsulfanylpyrrolů **37a–e** a odstranění silylové skupiny ze sloučeniny **37e**.

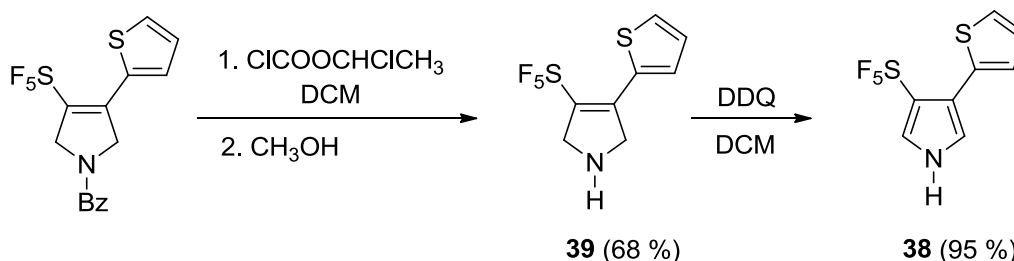
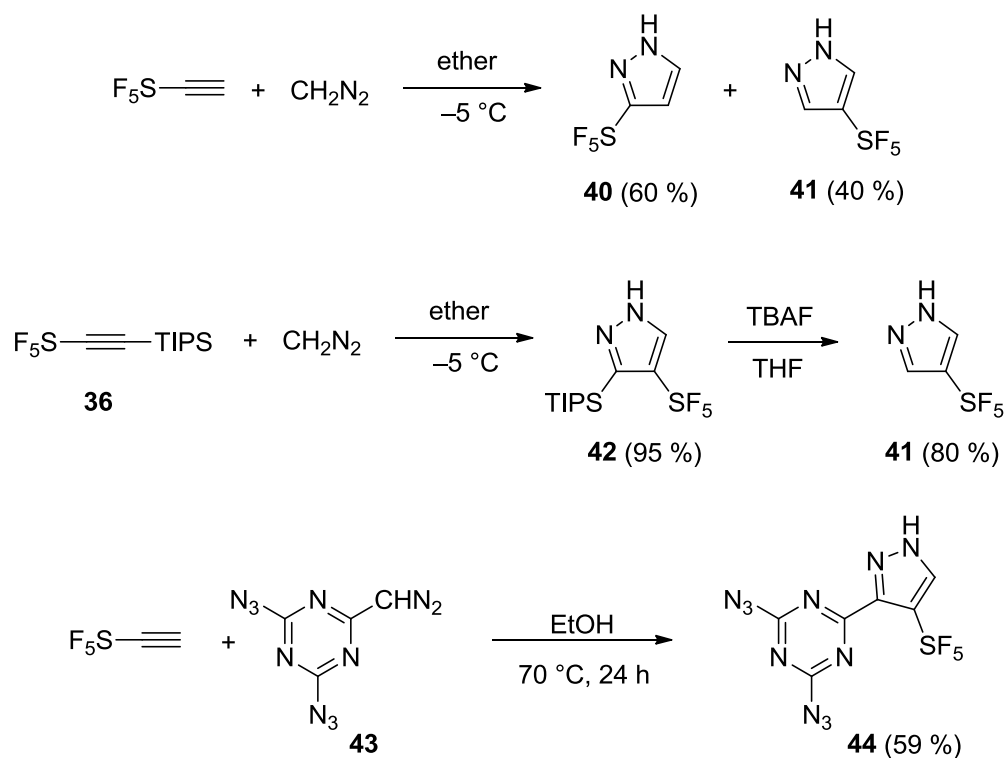


Schéma 16. Syntéza pentafluorsulfanylpyrrolu **38**.

### 1.3.4 Deriváty pyrazolu

První pentafluorsulfanylpyrazol byl syntetizován Hooverem a Coffmanem roku 1964.<sup>[21]</sup> Reakcí pentafluorsulfanylacetylenu s diazomethanem v etheru při 0°C vzniká nedělitelná směs izomerů **40** a **41** v poměru 60:40 (stanoveno dle <sup>1</sup>H NMR analýzy). V roce 2007 Shreeve a kolektiv<sup>[35]</sup> přezkoumali výše uvedenou reakci a potvrdili zastoupení izomerů a jejich nedělitelnost. Rovněž zjistili, že reakcí silylovaného pentafluorsulfanylacetylenu **36** s diazomethanem vzniká pouze jeden izomer **42** (výtěžek 95 %). Reakce se provádí při –5°C, v krátké reakční době a s vysokým výtěžkem a selektivitou. Pyrazol **41** byl izolován po odstranění silylové skupiny pomocí TBAF

a opakované rekrystalizaci z chloroformu. Stejně tak cykloadiční reakce pentafluorsulfanylacetylenu s objemným bis(azido)diazomethanem **43** poskytuje pyrazol **44** jako jediný izomer (*Schéma 17*).



*Schéma 17.* Syntéza pentafluorsulfanylpyrazolů **40**, **41** a **44**.

### 1.3.5 Deriváty isoxazolu

1,3-Dipolární cykloadice benzohydroxyiminoylchloridu s 1-pentafluorsulfanyl-(2-fenyl)-acetylenem poskytuje SF<sub>5</sub>-substituované isoxazoly.<sup>[36]</sup> Z benzohydroxyiminoylchloridu se bází (zde triethylamin) generuje fenylnitriloxid *in situ*, který podléhá reakci s daným acetylenem a poskytuje požadovaný isoxazol. Protože *in situ* generované nitriloxidy kompetitivně dimerují, do reakce se přidává hydroxyiminoylchlorid i báze ve velkém nadbytku, aby se dosáhlo co nejvyšších výtěžků (*Schéma 18*).



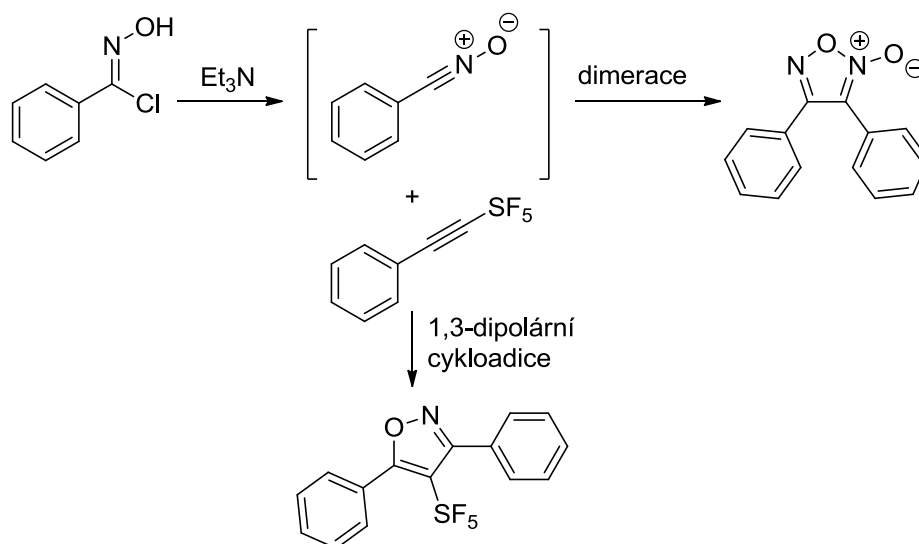


Schéma 18. Obecné schéma syntézy pentafluorsulfanylisoxazolů.

Z experimentu Mitaniho a Dolbiera bylo zjištěno, že pentafluorsulfanylacetylen substituovaný *t*-butyl skupinou **44** je mnohem méně reaktivní, vyžaduje větší množství prekursoru nitriloxidu a delší reakční čas, než fenyl substituovaný pentafluorsulfanylacetylen **19b** (Schéma 19). Lopez, Dolbier a kolektiv<sup>[31]</sup> publikovali sérii isoxazolů **45a–g**. Kombinací tří substituovaných pentafluorsulfanylacetylenů a čtyř *N*-hydroxybenzimidoylchloridů za výše uvedených podmínek syntetizovali celkem sedm 4-pentafluorsulfanyl-3,5-diaryl substituovaných isoxazolů **45a–g** s 50–59% výtěžky (Schéma 20).

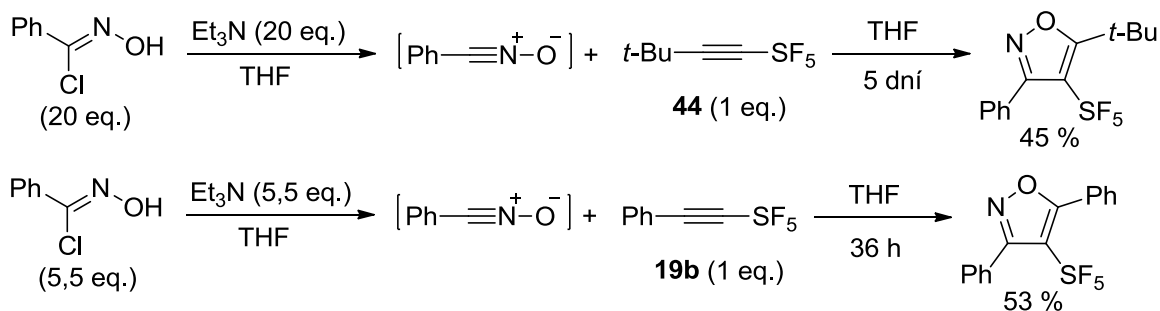


Schéma 19. Demonstrace rozdílné reaktivity sloučenin **44** a **19b** při syntéze pentafluorsulfanylisoxazolů.

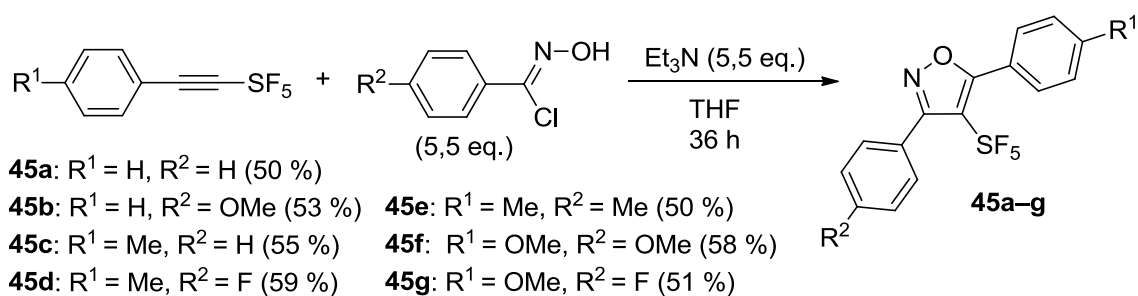


Schéma 20. Syntéza 4-pentafluorsulfanylisoxazolů **45a–g**.

### 1.3.6 Deriváty triazolu

Tzv. „click“ reakcí pentafluorsulfanylacetylenu se substituovanými azidy za katalýzy  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ionty, které jsou generovány *in situ* z  $\text{CuSO}_4$  a askorbanu sodného (Postup D), vznikají *N*-substituované 4-pentafluorsulfanyl-1,2,3-triazoly **46a–e** ve výtěžku 37–83%.<sup>[35][37][38]</sup> Vyšších výtěžků lze dosáhnout použitím  $\text{CuI}$  a 2,6-lutidinu (Postup E). Postupem E byly syntetizovány triazoly **46d–i** s výtěžky 48–73 % (Schéma 21). Tyto *N*-substituované 4-pentafluorsulfanyl-1,2,3-triazoly byly syntetizovány jako součásti sofistikovanějších molekul a bylo studováno jejich termální chování s předpokladem uplatnění v rámci vysokoenergetických materiálů.

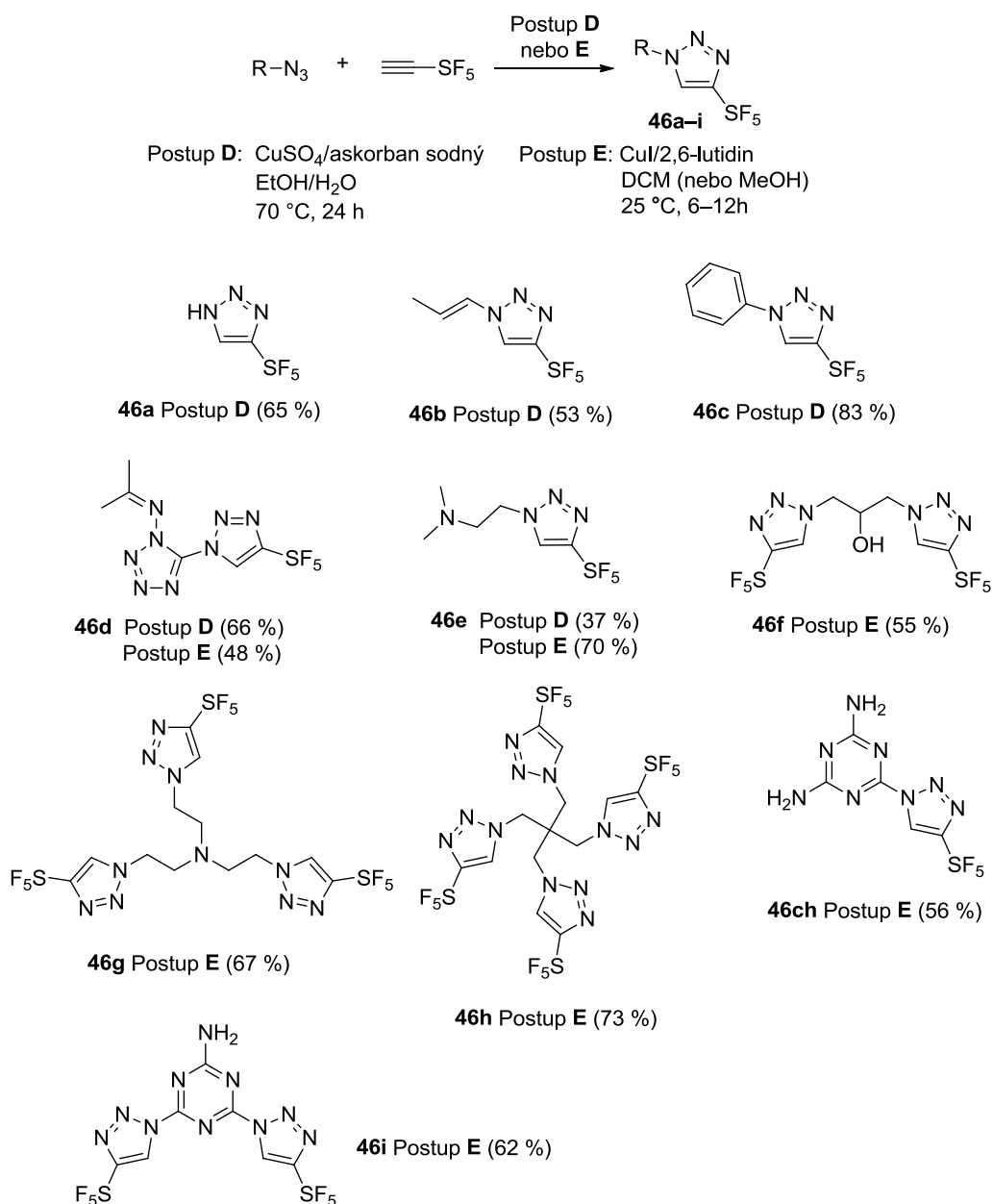


Schéma 21. Syntéza *N*-substituovaných 4-pentafluorsulfanyl-1,2,3-triazolů **46a–i**.

## 1.4 Syntéza šestičlenných heteroaromatických sloučenin nesoucích SF<sub>5</sub> skupinu

### 1.4.1 Deriváty pyridinu

První 4-pentafluorsulfanylpyridin **47** byl syntetizován oxidativní fluorací polychlorovaného thiolu **48** zahříváním s IF<sub>5</sub> ve výtěžku 30–40% (Schéma 22).<sup>[39]</sup> Bylo zjištěno, že SF<sub>5</sub>-skupina sloučeniny **47** může být jednoduše nahrazena *O*- nebo *S*-nukleofily, zatímco k *N*-nukleofilům je tato skupina inertní.

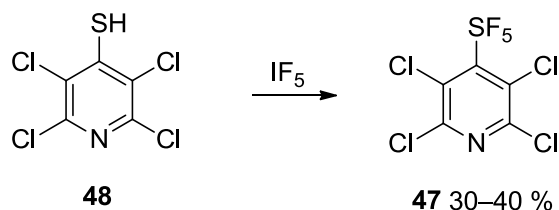


Schéma 22. Syntéza 4-pentafluorsulfanylpyridinu **47** oxidativní fluorací pomocí IF<sub>5</sub>.

2-Pentafluorsulfanylpyridin **49** byl poprvé připraven taktéž oxidativní fluorací analogickou Sheppardově reakci (viz Kapitola 1.2.1).<sup>[40]</sup> 2,2'-Pyridyl disulfid je zahříván s velkým přebytkem AgF<sub>2</sub> v nonanu na 120°C po dobu pěti hodin. Výtěžek reakce je 68 % (Schéma 23).

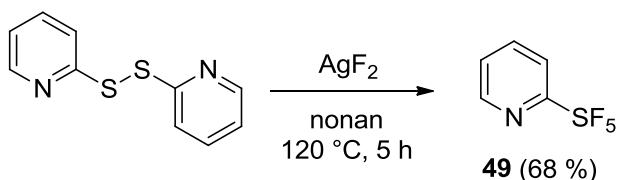


Schéma 23. Syntéza 2-pentafluorsulfanylpyridinu **49** oxidativní fluorací pomocí AgF<sub>2</sub>.

Nejrozsáhlejší syntézu a charakterizaci 2-pentafluorsulfanylpyridinů provedli Kanishchev a Dolbier.<sup>[41]</sup> Připravili sérii 2-pentafluorsulfanylpyridinů **50a–i** dvoukrokovou reakcí podobnou Umemotově metodě (viz Kapitola 1.2.1) s celkovými výtěžky 38–69 %. Prvním krokem je přeměna výchozích disulfidů **51a–k** na 2-chlortetrafluorsulfanylpyridiny **52a–k** v acetonitrilu a přebytku KF a Cl<sub>2</sub>. Velký vliv na výtěžek této reakce má velikost substituentů v poloze 3. Čím větší je sterická zábrana substituentu, tím víc vzniká SF<sub>3</sub>-derivátu na úkor požadovaného SF<sub>4</sub>Cl (Schéma 24).

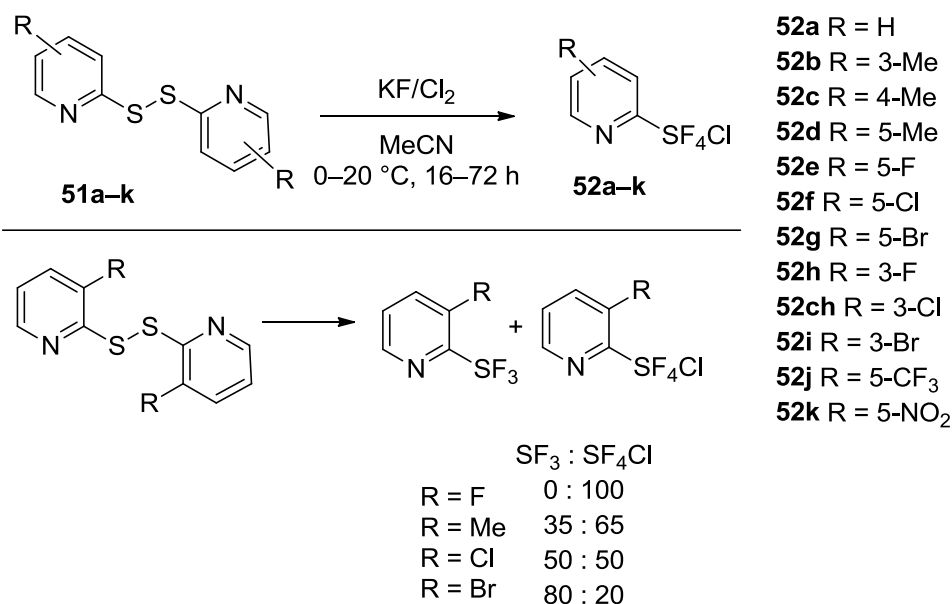


Schéma 24. Syntéza 2-chlorotetrafluorsulfanylpyridinů **52a-k**.

Druhým krokem je výměna chloru SF<sub>4</sub>Cl skupiny za fluor. Většina fluoračních činidel použitých Umemotem (bezvodá HF, SbF<sub>3</sub> apod.) vedla k rozkladu SF<sub>4</sub>Cl-derivátů. Nejvýhodnějším fluoračním činidlem se ukázal být AgF. Reakce se provádí v inertní atmosféře se dvěma ekvivalenty AgF v PFA (perfluoralkoxylový kopolymer) baňkách při 60–70 °C bez rozpouštědel. SF<sub>4</sub>Cl-deriváty **52j** a **52k**, které nesou silně elektronakceptorní skupiny v poloze 5 (CF<sub>3</sub> a NO<sub>2</sub>), jsou aktivovány pro S<sub>N</sub>Ar reakci. Kompetitivně k přeměně SF<sub>4</sub>Cl skupiny na SF<sub>5</sub> probíhá její substituce fluorem, a tedy výtěžky odpovídajících SF<sub>5</sub>-derivátů jsou minimální nebo žádné (Schéma 25).

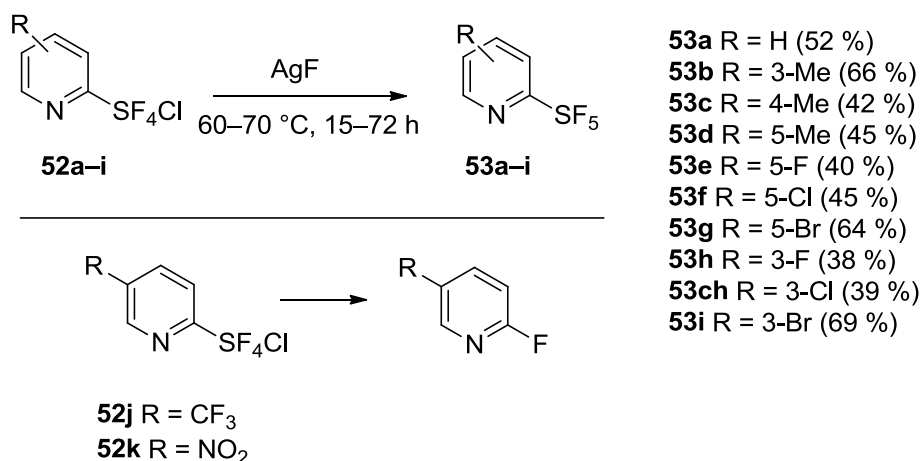


Schéma 25. Převedení 2-chlorptetrafluorsulfanylpyridinů **52a-i** na odpovídající 2-pentafluorsulfanylpyridiny **53a-i**.

## 1.5 Syntéza heteroaromatických sloučenin s SF<sub>5</sub> skupinou na přikondenzovaném benzenovém jádře

Syntéza sloučenin z druhé skupiny (rozdělení bylo uvedeno na začátku kapitoly 1.3.) vychází z komerčně dostupných SF<sub>5</sub>-substituovaných benzenů, které jsou přeměňovány v komplexnější sloučeniny využitím jednoduché aromatické nukleofilní substituce (S<sub>N</sub>Ar) nebo aromatické elektrofilní substituce (S<sub>E</sub>Ar).<sup>[42]</sup> Atraktivita těchto SF<sub>5</sub>-heteroarenů vyplývá nejen z jejich jednoduché syntézy, ale i teoretického využití v medicíně, kde jsou testovány jako analogy CF<sub>3</sub>-substituovaných sloučenin s dobrou biologickou aktivitou.

### 1.5.1 Deriváty benzothiofenu

SF<sub>5</sub>-funkcionalizovaný benzo[*b*]thiofen lze připravit intramolekulární mědi katalyzovanou karbomagneziací alkynyl(aryl)sulfidů.<sup>[43]</sup> Výchozí sloučenina **54** je přeměněna na odpovídající disulfid **55** výměnou jodu za hořčík pomocí *i*-PrMgCl·LiCl při -80 °C, následnou transmetalací s ZnCl<sub>2</sub> a reakcí s S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Disulfid **55** lze oxidovat pomocí jodu a PhSO<sub>2</sub>Na na sloučeninu **56**. Ta reaguje s trimethylsilylethynylmagnesium chloridem za vzniku alkynyl(aryl)thioetheru **57**. V následujícím kroku je brom substituován hořčíkem (opět pomocí *i*-PrMgCl·LiCl) a vzniklá organohořečnatá sloučenina **58** cyklizuje za vzniku organokuprátu **59** v přítomnosti stechiometrického množství CuCN·LiCl. Organokuprát **59** může být dále podroben reakcí s elektrofilu za vzniku různě substituovaných derivátů benzo[*b*]thiofenu **60a–b** (Schéma 26).

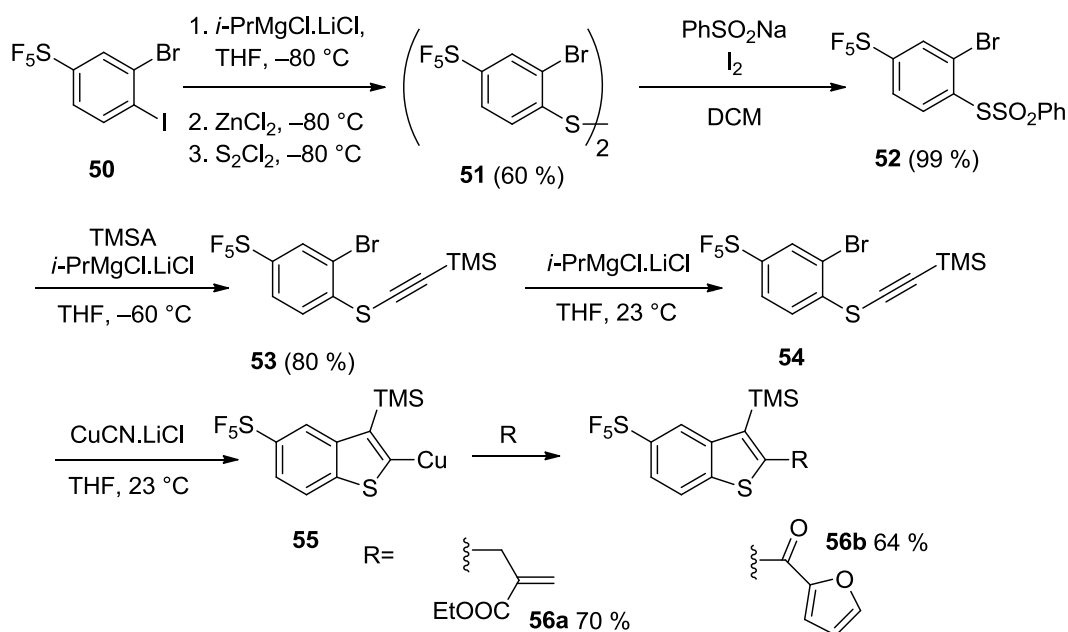
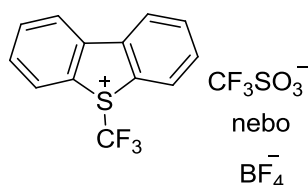


Schéma 26. Syntéza pentafluorsulfanylbenzo[*b*]thiofenů **60a** a **60b**.

Benzo[*b*]thiofeny jsou zajímavé sloučeniny, protože se jedná o potencionální kandidáty na léčiva a své uplatnění nacházejí i v materiálové chemii.

### 1.5.2 Deriváty dibenzothiofenu

Dibenzenzothiofen **61** byl syntetizován jako analogie k Umemotově solím (Obrázek 5), což jsou sloučeniny využívané k elektrofilní trifluormethylaci.<sup>[44]</sup> Jeho syntéza vychází z diazoniové soli **62**, která podléhá Suzukiho cross-couplingové reakci se boronovou kyselinou **63** za katalýzy Pd(OAc)<sub>2</sub> v 95% ethanolu. Vzniká bifenyl **64** ve výtěžku 59 %. Následujícím krokem je reakce za podmínek vynalezených Magnierem a kol., kdy bifenyl **64** reaguje s (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O a CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Na po dobu pěti dní v prostředí bez rozpouštědel. Poté je přidán suchý DCM a reakční směs je zpracována. Dibenzothiofen **61** je izolován po čištění sloupcovou chromatografií ve výtěžku 55 % (Schéma 27).



Obrázek 5. Příklady Umemotových solí.

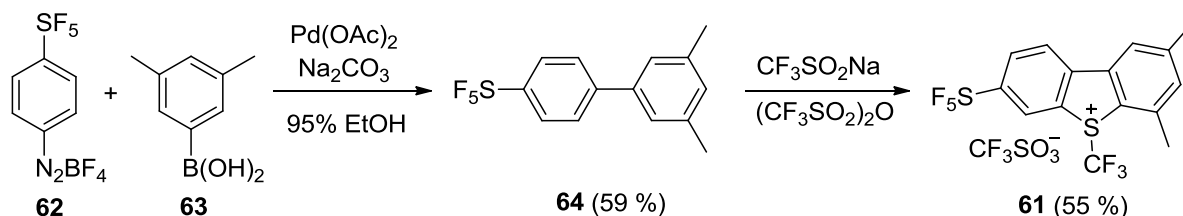


Schéma 27. Syntéza dibenzothiofenu **61** jako analogie Umemotovy soli.

### 1.5.3 Deriváty indolu

První popsaná syntéza pentafluorsulfanylindolu v dostupné literatuře byla provedena za podmínek Jappovy–Klingmannovy reakce (Schéma 28).<sup>[45]</sup> Nitroskupina 4-nitropentafluorsulfanylbenzenu **18h** je redukována Fe/HCl na amino skupinu a vzniká amin **4**. Amino skupina sloučeniny **4** je diazotována NaNO<sub>2</sub>/HCl na sloučeninu **65**, která reaguje s 2-oxopiperidin-3-karboxylovou kyselinou **66** v roztoku octanu sodného za vzniku sloučeniny **67** (88 %). Sloučenina **67** cyklizuje ve vodném roztoku kyseliny mravenčí na laktam **68** (27 %), který se otevírá působením KOH v ethanolu na karboxylovou kyselinu **69** (58 %). Závěrečným krokem je dekarboxylace v chinolinu za přítomnosti měďného prachu na požadovaný 5-pentafluorsulfanyltryptamin **70**. Reakce je celkem neefektivní (celkový

výtěžek tryptaminu **72** jsou 3 %), obzvláště pak její poslední krok, kdy je dekarboxylací na produkt převedeno pouhých 21 % meziprojektu.

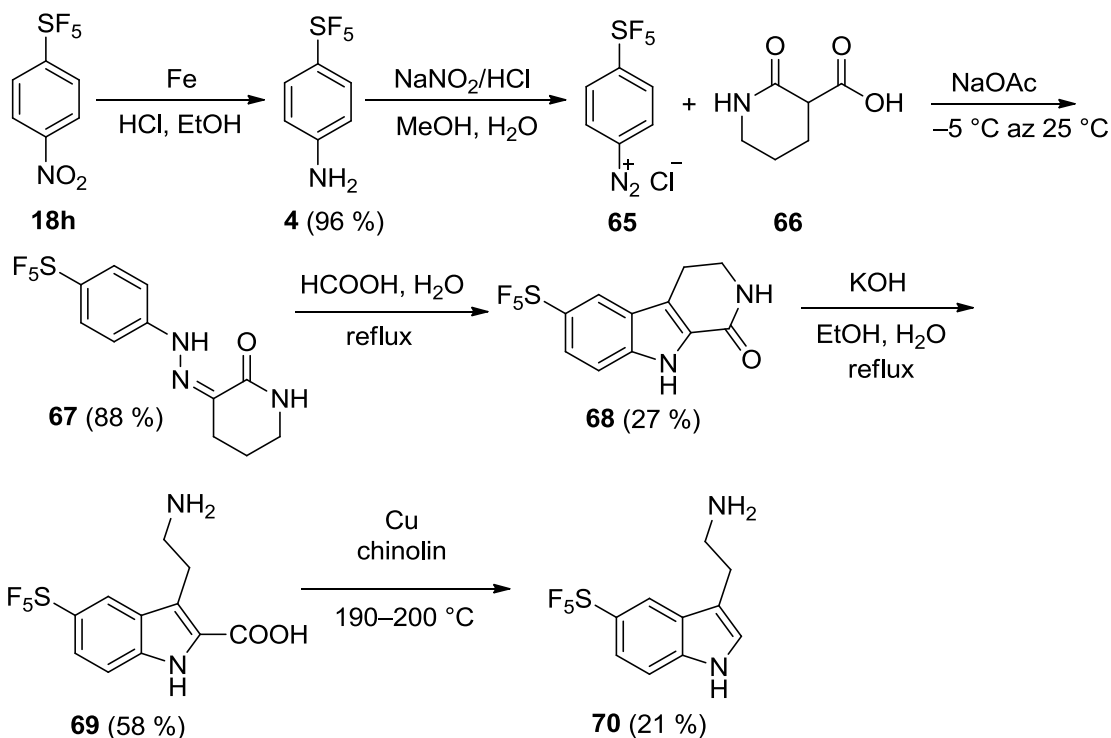


Schéma 28. Syntéza pentafluorsulfanylidolu **70** Jappovou-Klingmannovou reakcí.

Druhou možností je čtyřkroková syntéza (Schéma 29) vycházející z 3-nitro-1-pentafluorsulfanylbenzenu **71**, který je redukcí Fe/HCl převeden na SF<sub>5</sub>-substituovaný anilin **72** (výtěžek 91 %).<sup>[43]</sup> Anilin je následně bromován *N*-bromosukcinimidem v dioxanu za vzniku brom derivátu **73** (79 %). V dalším kroku je Sonogashirovou cross-couplingovou reakcí s TMSA zavedena trojná vazba. Posledním krokem syntézy je cyklizace v přítomnosti hydridu draselného a *N*-methylpyrrolidinu (NMP). 6-Pentafluorsulfanyl-1*H*-indol **74** byl získán s celkovým výtěžkem 67 %.

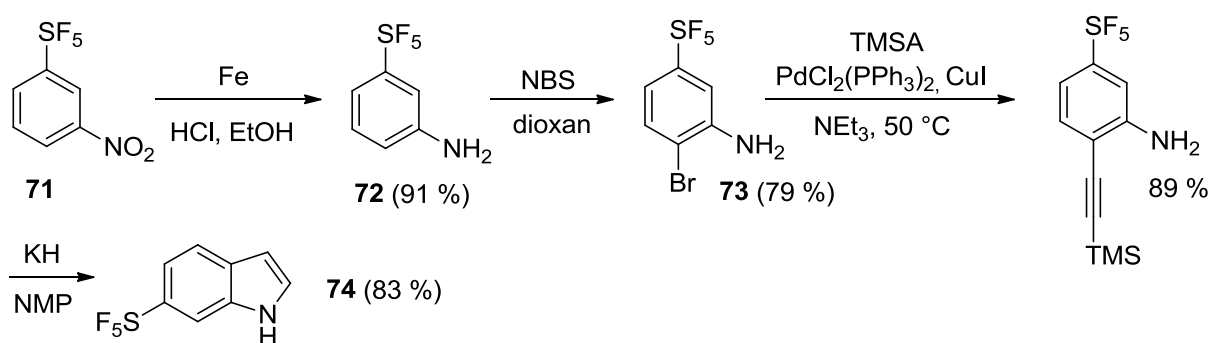


Schéma 29. Syntéza 6-pentafluorsulfanyl-1*H*-indolu **74**.

Další možnost je dvoukroková a vede buď k 6- nebo 5-pentafluorsulfanyl-1*H*-indolu (Schéma 30).<sup>[46]</sup> Prvním krokem je VNS reakce nitropentafluorsulfanylbenzenu s ekvimolárním množstvím fenoxycetonitrilu v přebytku *t*-butoxidu draselného. Reakce vycházející z 3-nitropentafluorsulfanylbenzenu **71** poskytuje směs dvou izomerů **75a–b** nitrofenylacetonitrilů, které jsou odděleny chromatograficky. Pokud se vychází ze 4-nitropentafluorsulfanylbenzenu **18h** k tvorbě izomerů nedochází, protože poloha čtyři vůči nitro skupině je blokována SF<sub>5</sub> skupinou. Požadovaný nitrofenylacetonitril je katalyticky hydrogenován vodíkem pomocí 10% Pd/C a kyseliny octové v ethanolu. Z výchozí látky **71** vzniká 6-pentyfluorsulfanyl-1*H*-indol **74** ve výtěžku 36 % a z výchozího látky **18h** 5-pentafluorsulfanyl-1*H*-indol **76** ve výtěžku 51 %.

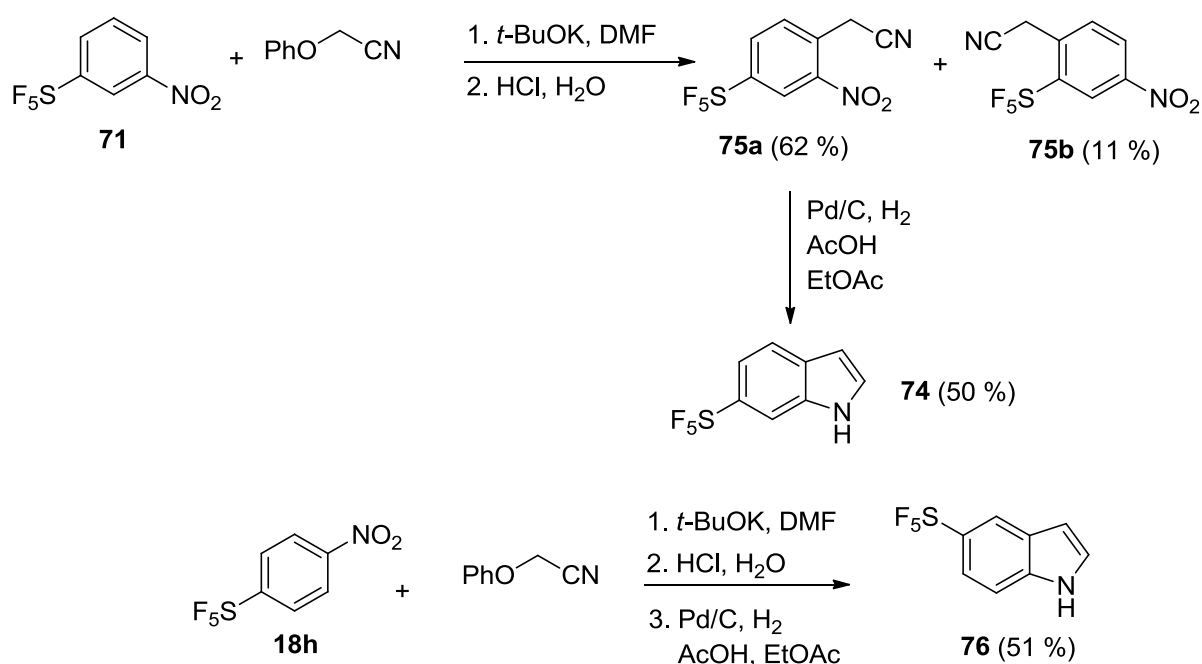
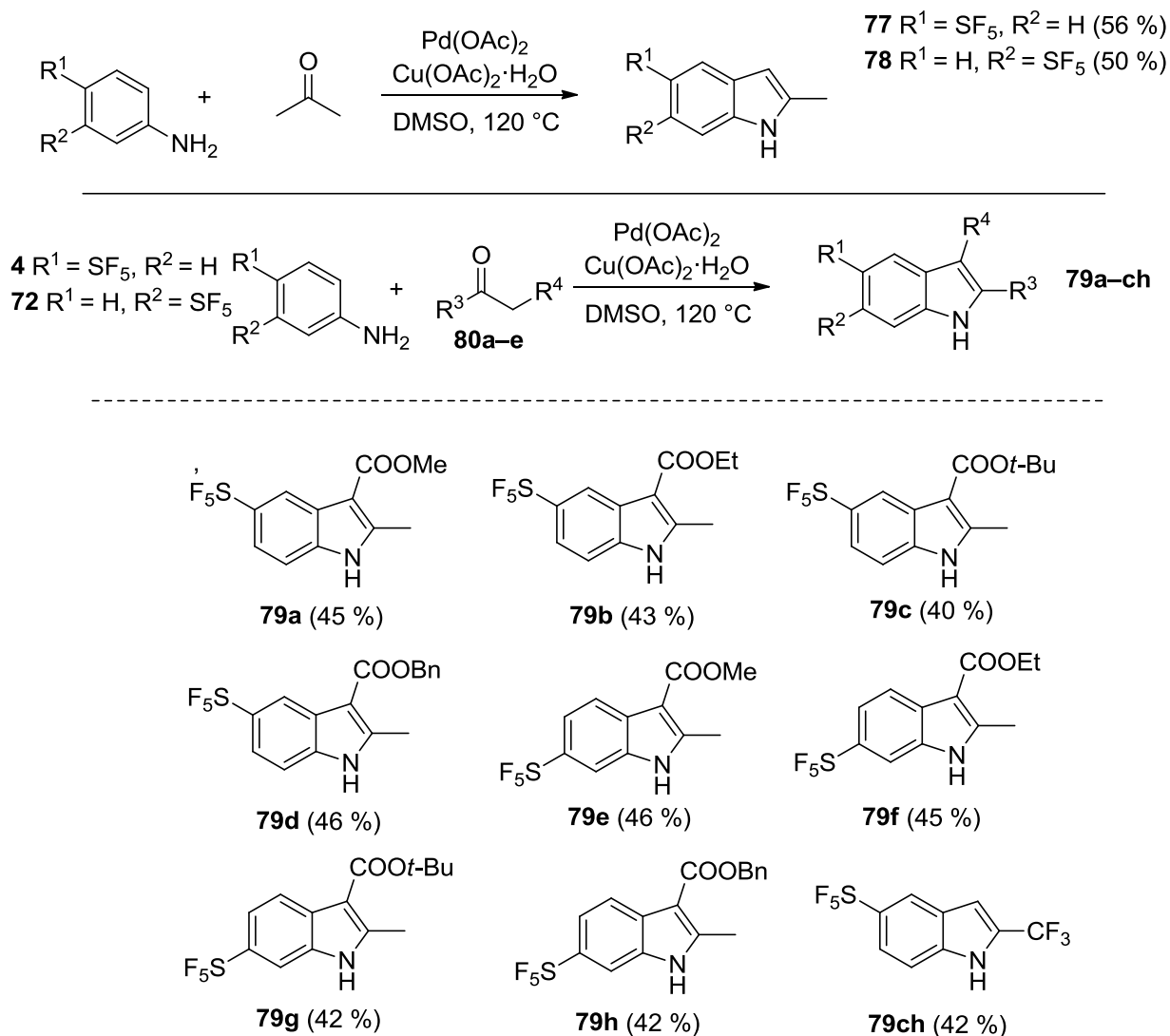


Schéma 30. Syntéza pentafluorsulfanyl-1*H*-indolů **74** a **76**.

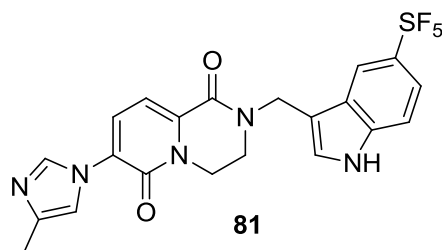
Jednou z možností je i palladiem katalyzovaná oxidativní cyklizace (Schéma 31).<sup>[47]</sup> Reakce vychází ze 4(3)-pentafluorsulfanylanilinů **4** resp. **72**, které jednodokově reagují s acetonem a za vzniku indolů **77** a **78** ve výtěžcích 56 a 50 %. Nejvýhodnější podmínky pro reakci jsou Pd(OAc)<sub>2</sub> jako katalyzátor, Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O jako oxidační činidlo a DMSO jako rozpouštědlo. Změna palladiového katalyzátoru vede ke snížení výtěžků, zatímco při změně oxidačního činidla nebo rozpouštědla reakce vůbec neprobíhá. Různě substituované pentafluorsulfanylinoly **79a–ch** se syntetizují dvoukrokovou one-pot procedurou. Nejdříve kondenzuje anilin **4** nebo **68** s β-ketoestery **80a–e** v přítomnosti InBr<sub>3</sub>, tím se *in situ* generuje enamín karboxylátu, který je převeden na indol za obdobných podmínek jako sloučeniny **77** a **78**.





**Schéma 31.** Palladiem katalyzovaná oxidativní cyklizace vedoucí k pentafluorsulfanylindolům **77**, **78** a **79a–ch**.

Indoly mají široké uplatnění v medicíně, farmakochemii apod. Jeden z příkladů teoretického využití pentafluosulfanylindolů je sloučenina **81** (Obr. 6), která je potenciálním léčivem neurodegenerativních a neurologických poruch, jako např. Alzheimerova choroba nebo Downův syndrom.<sup>[48]</sup>



**Obrázek 6.** Derivát indolu **81** – potenciální lék neurologických poruch.

### 1.5.4 Deriváty benzisoxazolu

Benzisoxazoly substituované pentafluorsulfanylovou skupinou **82a–m** je možné syntetizovat Davisovou reakcí nitrobenzenů **71** a **18h** s aromatickými acetonitrily **83a–ch** (Schéma 32).<sup>[49]</sup> Reakce se provádí v roztoku hydroxidu v alkoholu, a to NaOH v ethanolu nebo KOH v methanolu. Elektronakceptorní vlastnosti SF<sub>5</sub> skupiny podporují reaktivitu výchozího nitrobenzenu. NO<sub>2</sub>-substituované aromáty s elektrondonorními skupinami jsou nereaktivní. Pro výchozí acetonitrily je vhodná substituce elektrondonorními nebo elektronneutrálními skupinami. Acetonitrily s elektronakceptorními skupinami poskytují minimální výtěžky. Je zajímavé, že nitrobenzen **84** s CF<sub>3</sub>-skupinou reaguje s acetonitrilem s elektronakceptorní skupinou na rozdíl od SF<sub>5</sub> derivátu, obzvláště vzhledem k podobnosti mezi oběma skupinami. Výchozí reaktanty a výtěžky reakcí jsou uvedeny v Tabulce 3.

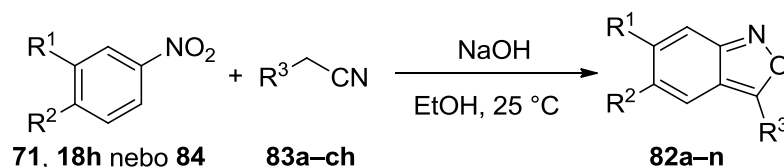


Schéma 32. Obecné schéma syntézy benzisoxazolů **82a–n**.

Tabulka 3. Výchozí látky, reakční doba a výtěžky syntézy benzisoxazolů **82a–n**.

Výchozí látka	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Reakční čas [h]	Produkt a výtěžek [%]
<b>71</b>	SF <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	<b>82a</b> 66
<b>71</b>	SF <sub>5</sub>	H	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48	<b>82b</b> stopy
<b>71</b>	SF <sub>5</sub>	H	3-MeOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	<b>82c</b> 65
<b>71</b>	SF <sub>5</sub>	H	3,4-(MeO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	1	<b>82d</b> 50
<b>71</b>	SF <sub>5</sub>	H	3,4,5-(MeO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	1	<b>82e</b> 54
<b>71</b>	SF <sub>5</sub>	H	4-PhC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	<b>82f</b> 83
<b>18h</b>	H	SF <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	<b>82g</b> 83
<b>18h</b>	H	SF <sub>5</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48	<b>82h</b> stopy
<b>18h</b>	H	SF <sub>5</sub>	3-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	<b>82ch</b> 59
<b>18h</b>	H	SF <sub>5</sub>	3,4-(MeO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	1,5	<b>82i</b> 55
<b>18h</b>	H	SF <sub>5</sub>	3,4,5-(MeO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	1	<b>82j</b> 57
<b>18h</b>	H	SF <sub>5</sub>	3-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48	<b>82k</b> 0
<b>18h</b>	H	SF <sub>5</sub>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	168	<b>82l</b> 0
<b>18h</b>	H	SF <sub>5</sub>	2-F-6-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	120	<b>82m</b> 0
<b>84</b>	H	CF <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	<b>82n</b> 58

### 1.5.5 Substituované benzothiazoly

V dostupné literatuře je popsána syntéza vedoucí k 5-pentafluorsulfanyl substituovanému benzothiazol-*N*-oxidu **85**.<sup>[50]</sup> Disulfid **86** je oxidativně fluorován za podmínek Sheppardovi reakce (velký přebytek AgF<sub>2</sub>, Cu, CFC-113) na SF<sub>5</sub>-derivát ve výtěžku 43 %. Pentafluorsulfanylový derivát **87** reaguje s ethylthioglykolátem v prostředí triethylaminu za vzniku sloučeniny **88**, která v prostředí Et<sub>3</sub>N podléhá intramolekulární cyklizaci za vzniku benzothiazolu **85** v celkovém výtěžku 10 % (Schéma 33).

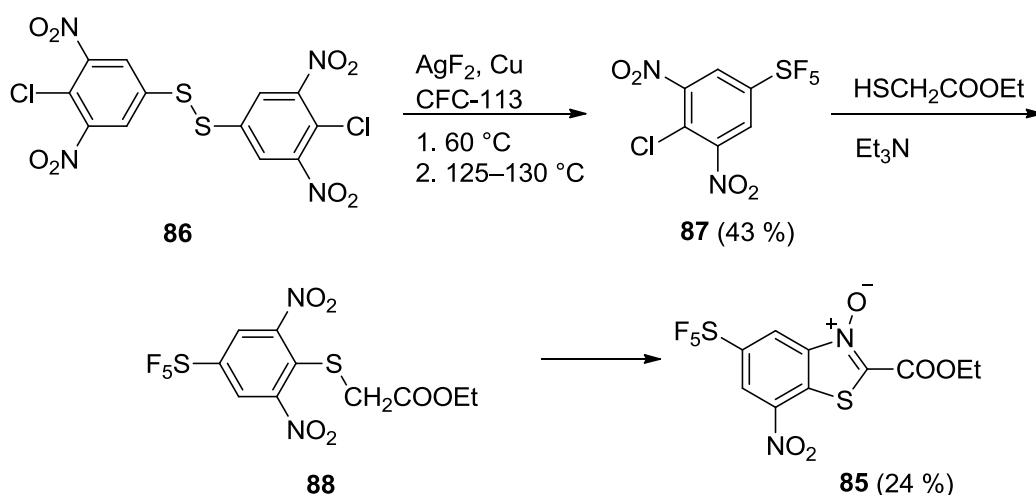


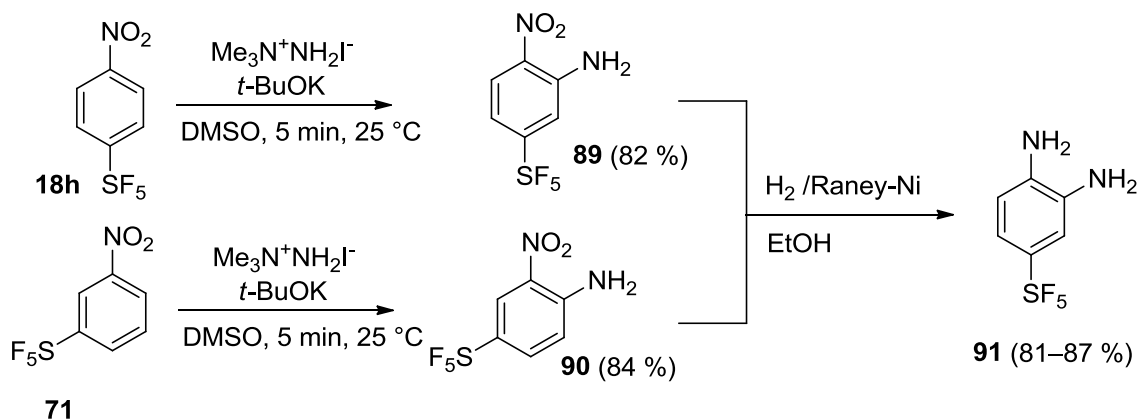
Schéma 33. Syntéza sloučeniny **85**.

### 1.5.6 Deriváty benzimidazolu

Prvním krokem syntézy vedoucí k pentafluorsulfanyl substituovaným benzimidazolům je přímá aminace sloučenin **18h** nebo **71** poskytující nitropentafluorsulfanylaniliny **89** a **90** ve výtěžcích přes 80 %.<sup>[51]</sup> Obě sloučeniny lze redukcí nitro skupiny vodíkem na Raneyově niklu přeměnit na diamin **91** v dobrém výtěžku. Reakcí diaminu **91** s trimethylorthoformiátem za katalýzy kyselinou chlorovodíku vzniká nesubstituovaný pentafluorsulfanylbenzimidazol **92** ve výtěžku 90 %. 2-Substituované benzimidazoly **93a–e** lze připravit reakcí diaminu **91** s aldehydy v přítomnosti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl v acetonitrilu s výtěžky 76–97 % (Schéma 34).

Benzimidazolový derivát **94** byl syntetizován a testován jako antiparazitikum pro domácí mazlíčky.<sup>[52]</sup> Jeho syntéza začíná nitrací anilinu **4** na sloučeninu **90** (výtěžek 83 %). Aminoskupina je následně methylována pomocí hydridu sodného a jodmethanu. Vzniká anilin **95** ve výtěžku 95 %. Nitroskupina anilinu **95** je redukována a poté reaguje s 3-chlor-pyridin-2-karboxylovou kyselinou za vzniku amidu **96** (výtěžek nebyl uveden),

který reaguje s ethanthiolátem sodným v DMF za vzniku benzimidalu **97** v 99% výtěžku. Jeho oxidací pomocí MCPBA v chloroformu je získán požadovaný produkt (*Schéma 35*).



71

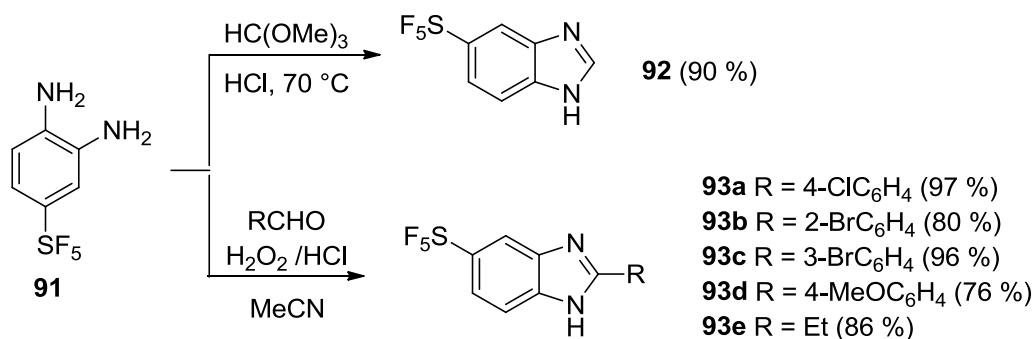


Schéma 34. Syntéza SF<sub>5</sub>-substituovaných benzimidazolů **92** a **93a–e**.

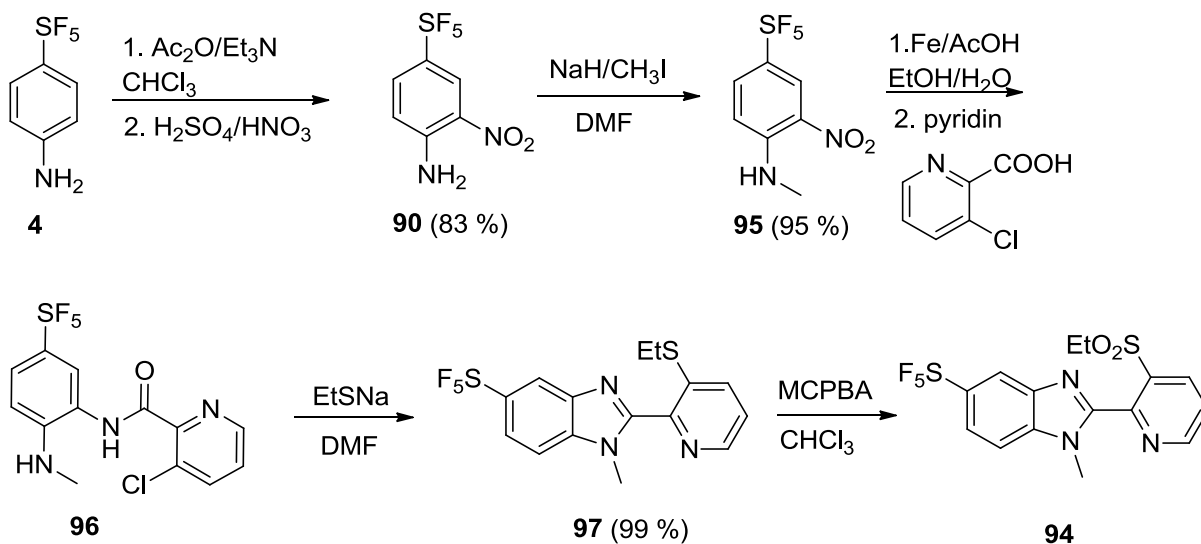


Schéma 35. Syntéza benzimidazolu **94**, potenciálního antiparazitika pro domácí mazlíčky.

### 1.5.7 Deriváty benzotriazolu

SF<sub>5</sub>-substituované benzotriazoly lze syntetizovat z diaminu **91**, jehož syntéza je popsána v předchozí kapitole. Diamin **91** spontánně cyklizuje na pentafluorsulfanylbenzotriazol **98** diazotací. Výtěžek reakce je 85 % (Schéma 36).<sup>[51]</sup> *N*-Substituovaný pentafluorsulfanylbenzotriazol lze připravit ze stejného diaminu **91** oxidací pomocí octanu olovičitého v toluenu a methanolu.<sup>[53]</sup> Benzotriazol **99** vzniká jako hlavní produkt s výtěžkem 42 % (Schéma 36).

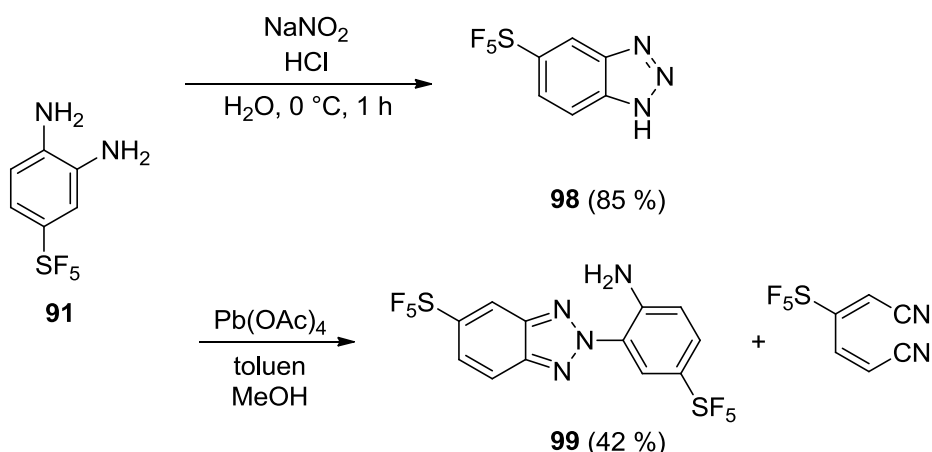


Schéma 36. Syntéza pentafluorsulfanylbenzotriazolů **98** a **99**.

### 1.5.8 Deriváty benzopyranu

6-Pentafluorsulfanyl-2*H*-chromeny jsou součástí NO-uvolňujících guanidin-chromen konjugátů.<sup>[54]</sup> Jejich syntéza vychází z fenolů **100a–c**, které jsou formylovány na aldehydy **101a–c** pomocí urotropinu v kyselině methansulfonové při 100 °C (Duffova reakce). V dalším kroku stereoselektivně reagují aldehydy s 4,4,4-trifluorbut-2-enalem v přítomnosti prolinu **102** a 2-nitrobenzoové kyseliny za vzniku derivátů **103a–c**. Tyto lze následně oxidovat hydrogenperoxosíranem na odpovídající kyseliny **104a–c** (Schéma 37).

6-Pentafluorsulfanyl-2*H*-benzopyran **105** je intermediátem pro syntézu cyklopropachromen pyridopyrazindionu, sloučeniny vhodné k léčení neurogenerativních onemocnění jako je Alzheimerova choroba nebo Downův syndrom.<sup>[55]</sup> Benzopyran **105** je syntetizován dvoustupňově. V prvním kroku reaguje sloučenina **100a** s but-2-yn-1,4-diolem v přítomnosti PPh<sub>3</sub> a diethyl azidokarboxylát (DEAD). Vzniká sloučeniny **106**, která za katalýzy InI<sub>3</sub> cyklizuje na benzopyran **105** (Schéma 38).

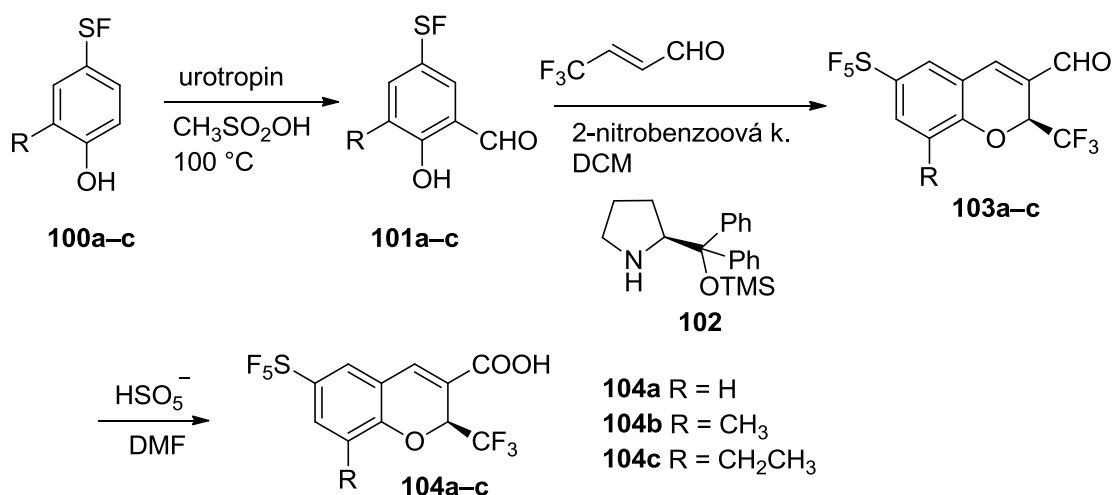


Schéma 37. Syntéza 6-pentafluorsulfanyl-2*H*-benzopyranů **104a-c**.

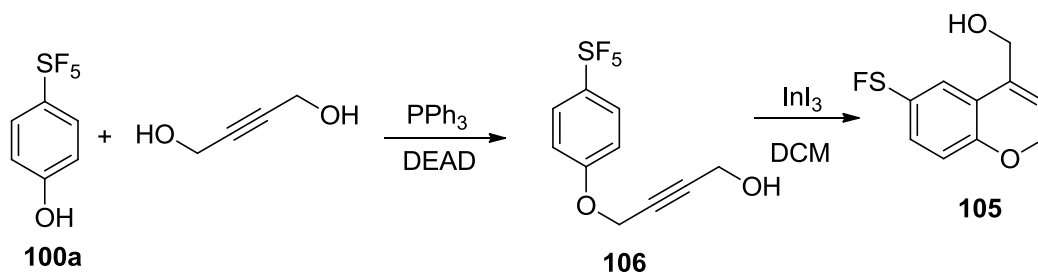
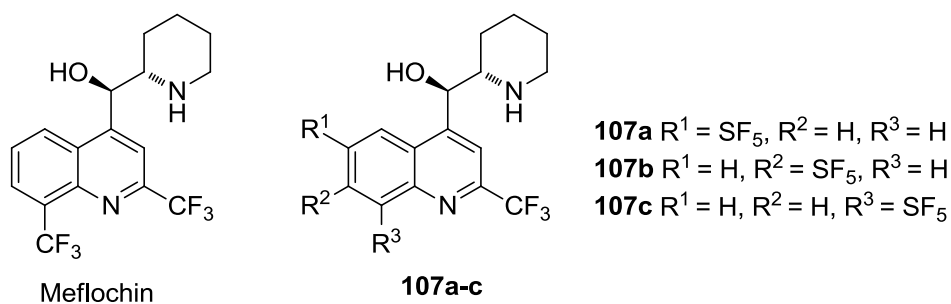


Schéma 38. Syntéza benzopyranu **105**.

### 1.5.9 Deriváty chinolinu

Nejvýznamnějšími pentafluorsulfanylchinoliny jsou deriváty **107a-c** odvozené od tzv. Meflochinu, běžně dostupného antimalarika (*Obr. 7*).



Obrázek 7. Meflochin a jeho pentafluorsulfanylové deriváty.

Syntéza sloučenin **107a** a **107b** (*Schéma 39*) vychází ze sloučenin **4** resp. **72**, které kondenzují s 4,4,4-trifluoracetoacetát za přítomnosti polyfosforečné kyseliny (PPA) na hydroxysloučeniny **108a-b** ve 44 a 75% výtěžcích.<sup>[56]</sup> Fenolická OH skupina v **108a-b** je následně nahrazena za chlor pomocí POCl<sub>3</sub> za vzniku derivátů **109a-b** ve výtěžcích 77 a 78 %. Jejich S<sub>N</sub>Ar reakce s pyridin-2-ylacetonitrilem vede ke sloučeninám **110a-b**

a následná oxidace peroxidem vodíku pak poskytuje ketony **111a–b** ve výtěžcích 85 a 92 %. Redukci keto skupiny a pyridinového jádra lze provést hydrogenací vodíkem v kyselém prostředí za vzniku cílových derivátů Meflochinu.

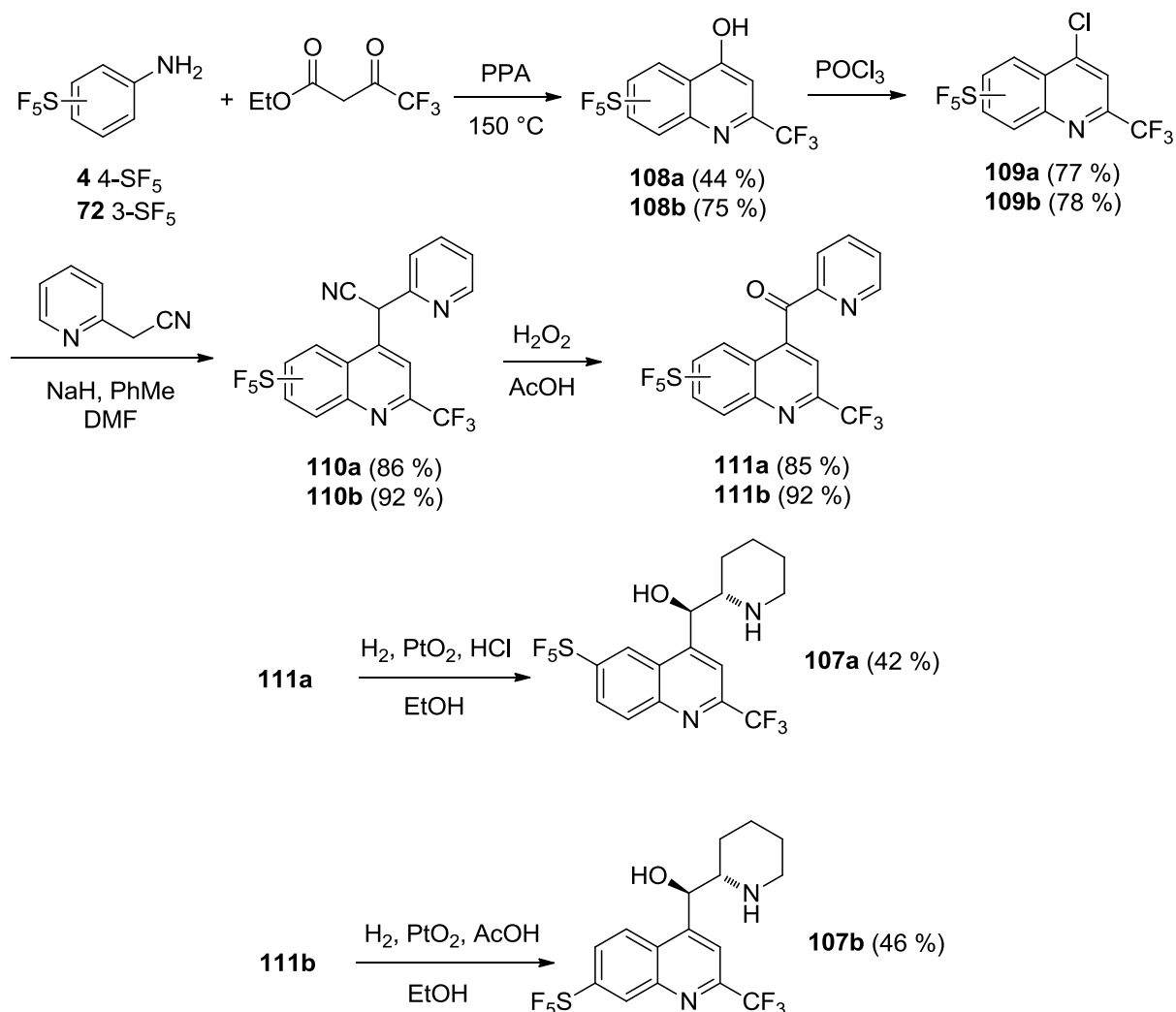


Schéma 39. Syntéza derivátů Meflochinu **107a** a **107b** s SF<sub>5</sub> skupinou.

Derivát **107c** se syntetizuje z 3-pentafluorsulfanylfenolu, který je nejdříve ochráněn, nitrován do polohy čtyři, redukován na amin **112** a OTf skupina je následně odstraněna za vzniku 2-pentafluorsulfanylanilinu ve výtěžku 83 %.<sup>[57]</sup> Tento derivát je analogicky cyklizován na chinolin **113** ve výtěžku 70 %, halogenován SOCl<sub>2</sub>, podroben reakci s pyridin-2-ylacetonitrilem na sloučeninu **114** (69 %), oxidován na keton a následně hydrogenován za vzniku cílového derivátu **107c** (Schéma 40).

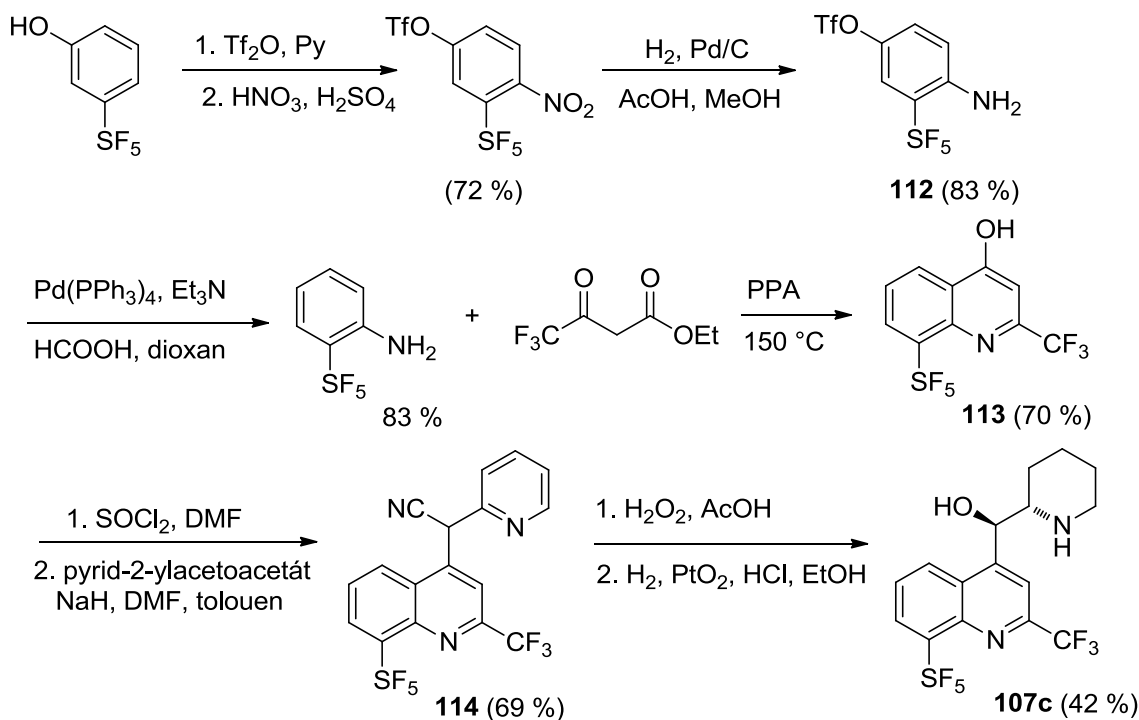


Schéma 40. Syntéza sloučeniny **107c**.

Pentafluorsulfanyl substituovaný chinolin **115** lze syntetizovat ve vysokém výtěžku i Friedländerovou anelační reakcí benzofenonu **116** s velkým přebytkem ethylacetoacetátu v přítomnosti katalytického množství hexanitrátoceřičitanu amonného, CAN (Schéma 41).<sup>[49]</sup>

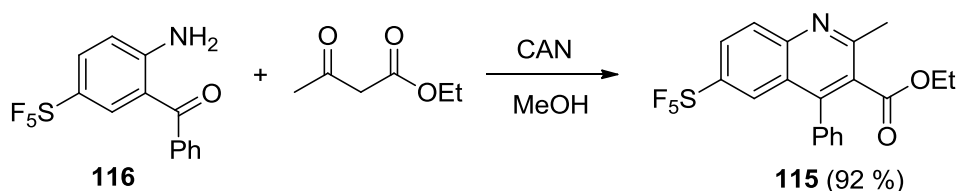


Schéma 41. Friedländerova anelační reakce vedoucí k chinolinu **115**.

### 1.5.10 Derivát fenothiazinu

Pentafluorsulfanyl substituované fenothiaziny byly syntetizovány již roku 1963.<sup>[58]</sup> Jejich syntéza zahrnuje acylaci výchozího 3-pentafluorsulfanylanilinu, mědi katalyzovanou C-N cross-coupling reakci, hydrolýzu koncentrovanou minerální kyselinou za vzniku difenylaminu **117**. Ten kondenzuje se sírou za katalýzy jodem na fenothiazin **118** (Schéma 42). Výtěžky reakcí nebyly uvedeny.



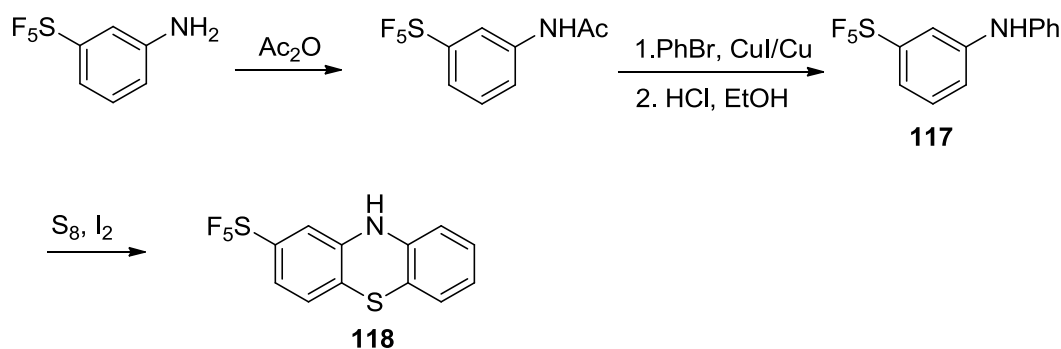


Schéma 42. Syntéza 2-pentafluorsulfanylfenathiazinu **118**.

### 1.5.11 Deriváty chinoxalinu

Chinoxaliny substituované pentafluorsulfanylovou skupinou lze připravit z diaminu **91** reakcí s 1,2-dikarbonylovými sloučeninami jako je např. vodný roztok glyoxalu, butandion nebo benzil (Schéma 43).<sup>[51]</sup> Reakce se provádí v acetonitrilu za laboratorní teploty a po již dvaceti minutách poskytuje cílové chinoxaliny **119** a **120a–b** ve vysokých výtěžcích.

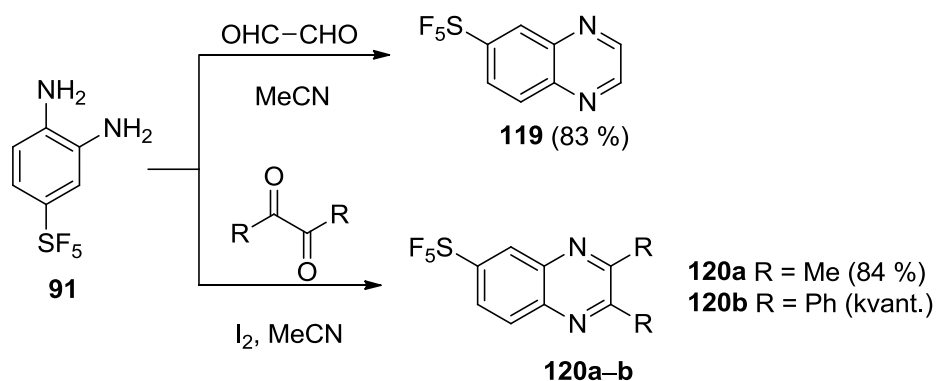


Schéma 43. Syntéza 6-pentafluorsulfanylchinoxalinů **119**, **120a** a **120b**.

### 1.5.12 Derivát chinazolinu

5-Pentafluorsulfanylchinazolin **121** lze připravit reakcí benzofenonu **116** s nadbytkem benzylaminu v přítomnosti *t*-BuOOH a jodu.<sup>[49]</sup> Výtěžek chinazolinu **121** je 66 % (Schéma 44).

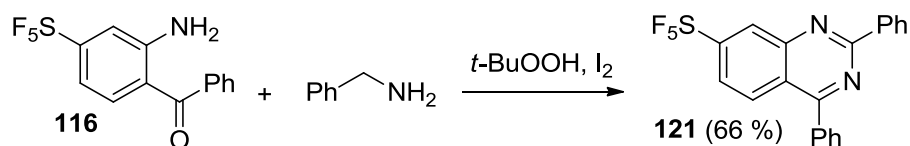
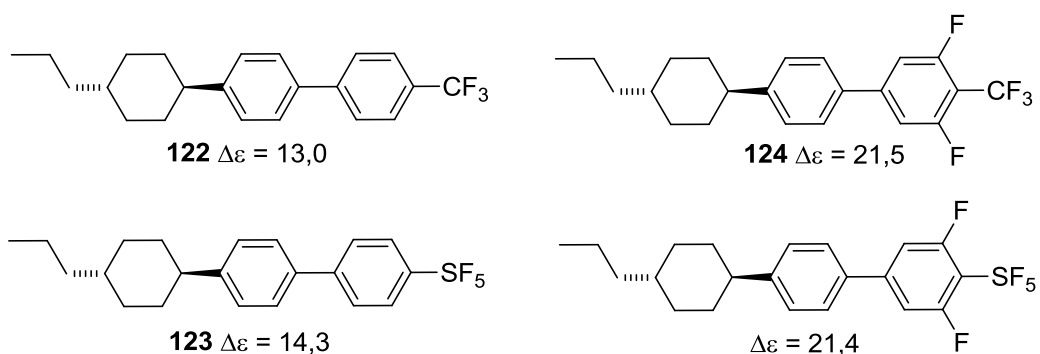


Schéma 44. Syntéza 5-pentafluorsulfanylchinazolinu **121**.

## 1.6 Aplikace SF<sub>5</sub>-substituovaných aromátů v materiálových vědách

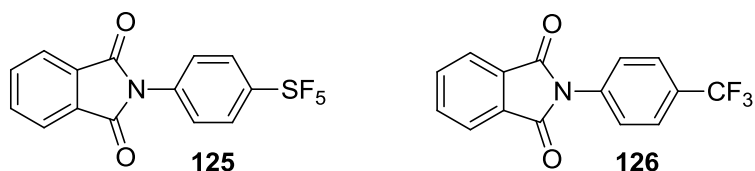
Lze konstatovat, že na rozdíl od medicínální chemie (viz několik příkladů výše), SF<sub>5</sub>-substituované aromáty v materiálových vědách prozatím zásadnější využití nenašly. Nicméně pár zajímavých aplikací lze nalézt v tekutých krystalech, luminiscenčních materiálech, spínačích a rovněž jako push-pull sloučeniny.

Pentafluorsulfanylová skupina je nejpolárnější skupinou stále ještě kompatibilní s aktivní maticí LCD technologií.<sup>[20]</sup> Dipólový moment molekuly a dielektrická anizotropie kapalných krystalů se zpravidla zvyšuje substitucí molekul v polohách dva a šest vůči terminální skupině. Pro kapalný krystal substituovaný trifluormethylovou skupinou **122** se dielektrická anizotropie po přidání dvou atomů fluoru (**124**) zvýší o 8,5 jednotek. Rozdíl v dielektrických anizotropiích derivátů **122** a **123** s trifluormethylovou a pentafluorsulfanylovou skupinou činí 1,3 jednotky. Z výsledků kvantově chemických výpočtů vyplývá, že zavedení jednoho atomu fluoru do polohy dvě vůči pentafluorsulfanylové skupině v molekule **123** vede ke zvýšení polaritu molekuly. Avšak zavedení druhého atomu fluoru do polohy šest má za následek stericky indukovanou deformaci pentafluorsulfanylové skupiny, která snižuje její polaritu a dielektrickou anizotropii na přibližně stejnou hodnotu jako u trifluomethylovaného derivátu **124** (Obr. 8).



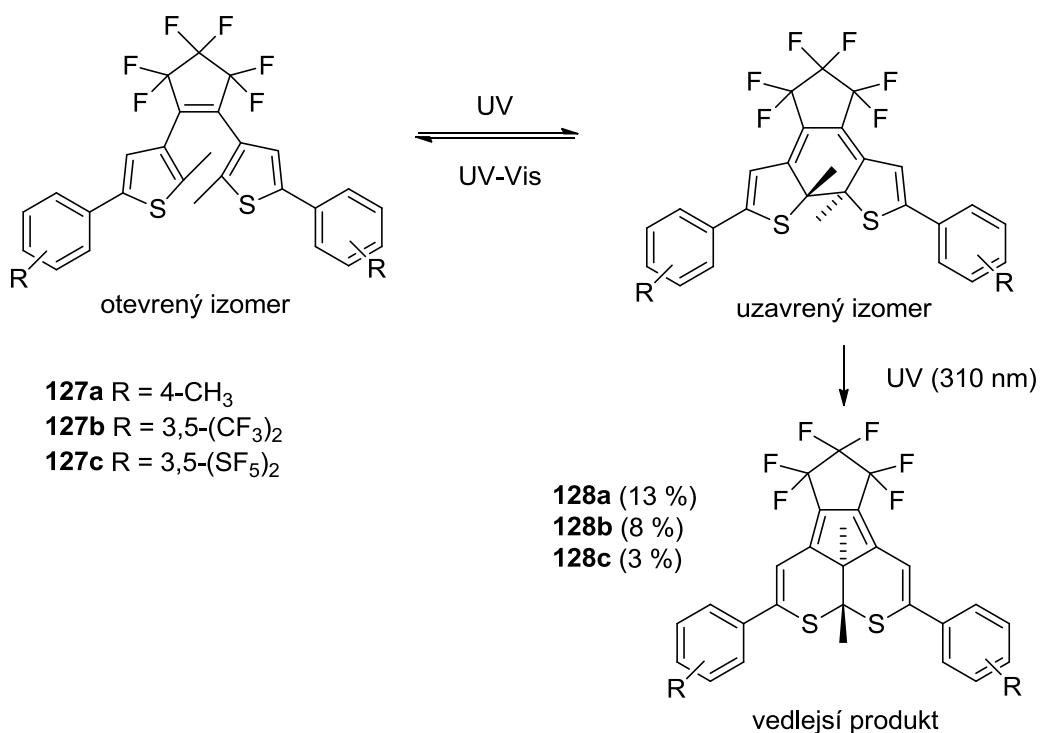
**Obrázek 8.** Trifluormethylované a pentafluorsulfanylové deriváty **122–124**, součásti matrice v LCD technologiích.

Asymetrické *N*-fenylimidy **125** a **126** vykazují triboluminiscenci (Obr. 9).<sup>[59]</sup> Oba deriváty mají obdobné optické a elektrochemické vlastnosti, zvyšují dipólový moment molekul a napomáhají k tvorbě vrstevnaté nadmolekulární struktury. Triboluminiscence, někdy též označována jako mechanoluminiscence, je emise světla způsobená uvolněním energie lámáním krystalické mřížky tuhých látek působením mechanické síly. Materiály s triboluminiscenčními vlastnostmi se využívají v senzorech indikujících mechanický stres, strukturální poškození a rovněž jako zdroje X-ray záření.



**Obrázek 9.** Deriváty ftalimidu **125** a **126** vykazující tribolumiscenci.

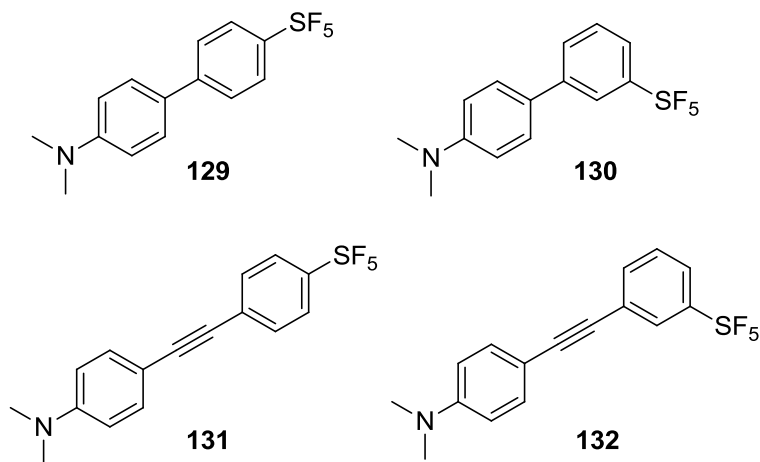
Ve *Schématu 45* jsou uvedeny tři deriváty dithienylcyklopentenu **127a–c**, které lze využít v molekulárních fotorelé.<sup>[60]</sup> Ideální sloučenina pro fotorelé by měla podstoupit neomezené množství „spínacích a vypínacích cyklů“ a být odolná proti únavě během fotoizomerizace, resp. proti ireverzibilní tvorbě vedlejších produktů. Míra odolnosti daných derivátů byla testována vystavením roztoků sloučenin **127–129** záření xenonové lampy o vlnové délce 310 nm po dobu 30 minut a následně analyzována přítomnost vedlejšího produktu. Methylovaný derivát **127a** poskytl 13 % nežádoucího produktu **128a**, trifluormethylovaný derivát **127b** 8 % sloučeniny **128b** a pentafluorsulfanylová sloučenina **127c** pouhá 3 % derivátu **128c**.



**Schéma 45.** Molekulární fotorelé na bázi dithienylcyklopentenu **127a–c**.

Součástí mé bakalářské práce byla syntéza čtyř push-pull molekul **129–132** s pentafluorsulfanylovou skupinou jako elektronakceptorní jednotkou (*Obr. 10*).<sup>[61]</sup> Přestože se jednalo o dipolární sloučeniny, které jsou obecně málo rozpustné v běžných organických rozpouštědlech, chromofory s SF<sub>5</sub>-skupinou byly naopak velice dobře rozpustné. Optické

vlastnosti těchto push-pull systémů byly dominovány vznikem CT pásu, jehož pozice byla ovlivňována především délkou  $\pi$ -systému.



**Obrázek 10.** Push-pull molekuly **129–132** s pentafluorsulfanylovou akceptorní jednotkou.

Tyto čtyři deriváty jsou rovněž jakýmsi odrazovým můstkem pro mou následnou diplomovou práci, která téma polarizace push-pull molekul prostřednictvím pentafluorsulfanylové skupiny dále rozpracovává.

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

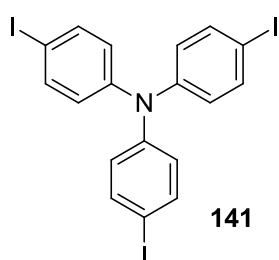
### 2.1 Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Suchý THF byl vždy čerstvě destilován z Na/K slitiny a difenylmethanonu pod inertní atmosférou argonu. Použitá rozpouštědla byla odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Cross-coupling reakce byly prováděny na vakuum-inertní lince ve Schlenkových baňkách. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO<sub>2</sub> 60, velikost částic 0,040-0,063 mm, Merck) a za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem SiO<sub>2</sub> 60 F<sub>254</sub> (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm). Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Buchi B-540. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C a <sup>19</sup>F NMR spektra byla měřena v CDCl<sub>3</sub> při 25 °C na přístroji *Bruker AVANCE III* při frekvencích 400/100/376 MHz a *Bruker Ascend<sup>TM</sup>* při frekvencích 500/125/470 MHz pro <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C resp. <sup>19</sup>F spektra. <sup>19</sup>F NMR spektra byla měřena za použití vnitřního standardu hexafluorbenzen s chemickým posunem -164,9 ppm. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me<sub>4</sub>Si. Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (CDCl<sub>3</sub> - 7,25 a 77,23 ppm pro <sup>1</sup>H- resp. <sup>13</sup>C-NMR spektra). Interakční konstanty (*J*) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), br s (široký singlet), d (dublet), t (triplet), q (quintet) a m (multiplet). IČ spektra byla měřena na FT-IR spektrometru Nicolet iS50 s diamantovým ATR nástavcem. Hmotová spektra byla měřena na GC/EIMS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent Technologies 6890N (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0.25 mm, film 0.25 μm) opatřeného hmotovým detektorem Network MS detector 5973 (EI 70 eV, rozsah 33-550 Da). Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena metodou „dried droplet“ pomocí MALDI hmotnostního spektrometru *LTQ Orbitrap XL* (Thermo Fisher Scientific) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů, v normálním hmotnostním rozsahu s rozlišením 100 000 při *m/z* = 400. Jako matrice byla použita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB). UV/Vis spektra byla měřena na spektrofotometru Hewlett-Packard 8453 v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Elementární analýzy byly prováděny na přístroji EA 1108 Fisons. Termální vlastnosti cílových molekul byly měřeny diferenční skenovací kalorimetrií DSC na přístroji Mettler-Toledo STARE System DSC 2/700 opatřeným keramickým senzorem FRS 6 a chladicím systémem HUBERT TC100-MT RC 23.

Termální chování cílových molekul bylo měřeno v otevřených hliníkových kelímcích pod atmosférou N<sub>2</sub>. DSC křivky byly stanoveny při skenovací rychlosti 3 °C/min v rozmezí 25 až 500 °C. RTG analýza byla prováděna při 150 K za použití nízkoteplotního zařízení Oxford Cryostream na Nonius KappaCCD difraktometru s Mo K<sub>α</sub> zářením ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) opatřeným grafitovým monochromátorem a  $\phi/\chi$  skenovacím modelem.

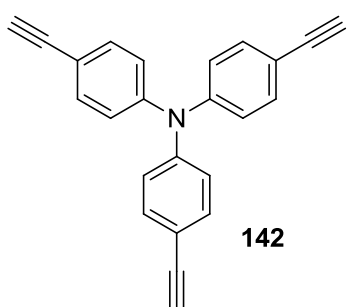
## 2.2 Syntéza trifenylaminových prekurzorů

### 2.2.1 Tris(4-jodfenyl)amin **141**



Trifenylamin **136** (10 g, 39,23 mmol), jod (51 g, 200,95 mmol, 5 ekvivalentů) a oxid rtuťnatý (41g, 156,73 mmol, 4 ekvivalenty) byly míchány ve 200 ml ethanolu přes noc. Roztok byl odpařen a extrahován vroucím toluenem. Extrakt byl filtrován přes vrstvu oxidu hlinitého a následně srážen methanolem. Sraženina byla odfiltrována a zbylá rozpouštědla byla odpařena na vakuové odparce. Poté byla provedena krystalizace odparku z vroucího toluenu s následným srážením methanolem. Sraženina byla odfiltrována a spolu s předchozí sraženinou byla čištěna sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:3). Bylo získáno 12,44 g (51 %) bílé krystalické látky. B. t. = 166,1–167,0 °C (lit.<sup>[62]</sup> 167 °C).  $R_f$  (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:3) = 0,6. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz):  $\delta$  = 6.79–6.81 (m, 6H, Ar), 7.51–7.53 (m, 6H, Ar) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 100 MHz):  $\delta$  = 86.78, 126.26, 138.67, 146.79 ppm. MS-EI (70 eV):  $m/z$  = 496 ([M-I]<sup>+</sup>, 12 %), 369 ([M-2I]<sup>2+</sup>, 27), 241 ([M-3I]<sup>3+</sup>, 100), 121 (56), 76 (32). UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 317 nm (32700 mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>). HR-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : kalkulováno pro C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>I<sub>3</sub>N ([M<sup>+</sup>]): 622,80983; nalezeno: 622,81127 ( $\Delta$  = 2,3 ppm).

### 2.2.2 Tris(4-ethynylfenyl)amin **142**



Ve vysekurované Schlenkově baňce byl smíchán tris(4-jodfenyl)amin **141** (1 g, 1,6051 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (45 mg, 0,0642 mmol, 0,04 ekvivalentu) a CuI (12 mg, 0,0642 mmol, 0,04 ekvivalentu). Následně byl přidán suchý THF (90 ml) a TEA (30 ml). Poté byla směs zbavena zbytkového kyslíku probubláním argonem po dobu zhruba 10 minut. Dále byl po kapkách přidán trimethylsilylacetylen (1,13 ml, 788 mg, 8,0256 mmol, 5 ekvivalentů). Po přidání acetyleny byla reakční směs zahřívána na 60 °C po dobu 36 h. Reakční směs byla

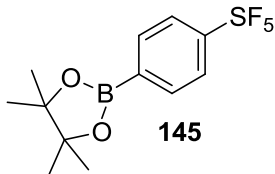
odpařena na vakuové odparce a surový produkt byl zbaven katalyzátorů čištěním sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:3). Směs meziproduktů byla rozpuštěna v DCM (50 ml) a smíchána s roztokem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,78 g, 12,9 mmol, 8 ekvivalentů) v methanolu (50 ml). Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě dvě hodiny. Reakce byla zastavena přidáním nasyceného vodného roztoku NH<sub>4</sub>Cl a extrahována DCM (3 × 25 ml). Spojené organické extrakty byly vysušeny bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrovány a odpařeny na vakuové odparce. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:4). Bylo získáno 434 mg (85 %) žluté krystalické látky. B. t. = 111,5 – 112,9 °C (lit.<sup>[63]</sup> 111–113 °C). *R<sub>f</sub>* (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:4) = 0,3. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz): δ = 3,05 (s, 3H, ethynyl), 6,99-7,01 (m, 6H, Ar), 7,36-7,38 (m, 6H, Ar) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 100 MHz): δ = 83.65, 117.11, 124.19, 133.62, 147.82 ppm. MS-EI (70 eV): *m/z* = 317 ([M<sup>+</sup>], 100 %), 214 (7), 189 (8), 101 (3), 75 (7). UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 343 nm (34400 mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>). HR-MALDI-MS (DHB) *m/z*: kalkulováno pro C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>N ([M<sup>+</sup>]): 317,11990; nalezeno: 317,12016 (Δ = 0,8 ppm).

### 2.3 Obecná metoda syntézy boronesterů

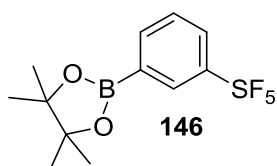
Do vysekurované Schlenkovy baňky byl předložen halogenovaný pentafluorsulfanylbenzen **137/138** nebo **133** (100 nebo 124 mg, 0,3030 mmol) v THF (10 ml) a roztok byl ochlazen na –78 °C. Směs byla probublávána argonem pro zbavení kyslíku po dobu 10 minut. Poté byl po kapkách přidán 1,73M roztok *i*-PrMgCl v hexanu (193 μl, 0,3333 mmol) a reakce byla míchána při –78 °C. Po jedné hodině byl přidán 2-*isopropoxy*-4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolan, reakční směs byla ohřáta na 25 °C a míchána přes noc. Poté byla reakční směs nalita na vodu (15 ml), extrahována DCM (3 × 15 ml), spojené organické extrakty byly protřepány nasyceným roztokem NH<sub>4</sub>Cl, vysušeny bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zfiltrány a odpařeny na vakuové odparce. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:4).

#### 2.3.1 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-pentafluorsulfanylbenzen **145**

Sloučenina **145** byla připravena dle obecné metody ze 4-jodpentafluorsulfanylbenzenu **137**. Bylo získáno 91 mg (91 %) sloučeniny **145** jako bílé krystalické látky. B. t. = 88,5–88,9 °C (lit.<sup>[64]</sup> 85–89 °C). *R<sub>f</sub>* = 0,3 (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:4). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 500 MHz): δ = 1,34 (s, 12H, 4 × CH<sub>3</sub>), 7,71–7,73 (m, 2H, Ar), 7,86–7,88 (m, 2H, Ar) ppm. MS-EI (70 eV): *m/z* = 315 [(M-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 100 %, 244 (61), 231 (39), 85 (6), 43 (8).

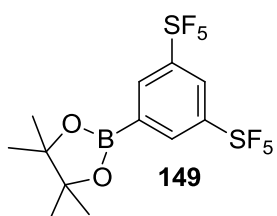


### 2.3.2 3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-pentafluorsulfanylbenzen 146



Sloučenina **146** byla připravena dle obecné metody ze 3-jodpentafluorsulfanylbenzenu **138**. Bylo získáno 80 mg (80 %) sloučeniny **146** jako bílé krystalické látky. B. t. = 69,8–72,2 °C (lit.<sup>[64]</sup> 72–74 °C).  $R_f = 0,3$  (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:4). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 500 MHz):  $\delta = 1,34$  (s, 12H, 4 × CH<sub>3</sub>), 7,43–7,46 (m, 1H, Ar), 7,81–7,82 (m, 1H, Ar), 7,90–7,92 (m, 1H, Ar), 8,15 (s, 1H, Ar) ppm. MS-EI (70 eV):  $m/z = 315$  ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100 %), 231 (80), 131 (29), 103 (14), 43 (33).

### 2.3.3 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,3-bis(pentafluorsulfanyl)benzen 149



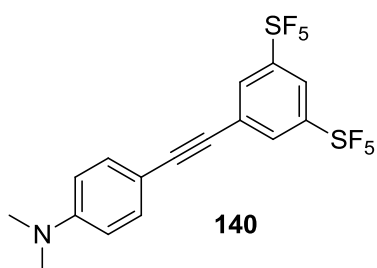
Sloučenina **149** byla připravena dle obecné metody z 1,3-bis(pentafluorosulfanyl)-5-bromobenzenu **133**. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>, DCM:HEX, 1:4). Bylo získáno 120 mg (87 %) sloučeniny **149** jako bílé krystalické látky. B. t. = 142,2–143,4 °C.  $R_f = 0,3$  (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:4). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz):  $\delta = 1,36$  (s, 12H, 4 × CH<sub>3</sub>), 8,18–8,20 (m, H, Ar), 8,27–8,28 (m, 2H, Ar) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 500 MHz):  $\delta = 25,13, 85,50, 126,46, 134,99, 153,58$  (m). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 376 MHz):  $\delta = 59,76$  (d, 4F,  $J = 150$  Hz), 78,83 (q, 1H,  $J = 150$  Hz) ppm. MS-EI (70 eV):  $m/z = 441$  ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100 %), 357 (11), 131 (47), 58 (48), 43 (78).

## 2.4 Obecná metoda pro Sonogashirův cross-coupling

Do vysekurované Schlenkovy baňky byl předložen halogenderivát **133** nebo **137/138** (1 nebo 4 ekvivalenty), příslušný terminální acetylen **135** nebo **142** (1,1 nebo 1 ekvivalent), suchý THF (15 ml) a TEA (5 ml). Roztok byl probubláván argonem pro zbavení kyslíku po dobu 10 minut. Poté byl přidán CuI (0,04 ekvivalentu) a PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,04 ekvivalentu). Reakční směs byla míchána při 25 °C přes noc. Reakce byla zastavena přidáním nasyceného vodného roztoku NH<sub>4</sub>Cl (15 mmol), extrahována DCM (3 × 15 ml). Spojené organické extrakty byly vysušeny bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zfiltrány a odpařeny na vakuové odparce. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; uvedený systém rozpouštědel).



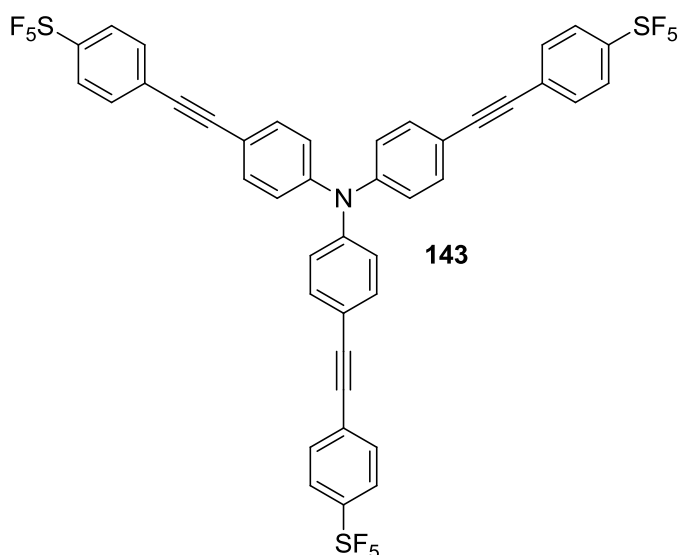
#### 2.4.1 *N,N*-Dimethyl-4-[[3,5-bis(pentafluorsulfanyl)fenyl]ethynyl]benzenamin 140



Sloučenina **140** byla připravena dle obecné metody z 1,3-bis(pentafluorsulfanyl)-5-bromobenzenu **133** (200 mg, 0,4889 mmol) a 4-ethynyl-*N,N*-dimethylanilinu **135** (79 mg, 0,5378 mmol, 1,1 ekvivalentu). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; HEX:EtOAc, 39:1). Bylo získáno 184 mg (78 %) žluté krystalické látky. B. t. = 221 °C.

$R_f = 0,2$  (SiO<sub>2</sub>; HEX:EtOAc, 39:1). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 500 MHz):  $\delta = 3,02$  (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6,65–6,67 (m, 2H, DMA), 7,41–7,43 (m, 2H, DMA), 7,97 (s, 1H, Ar(SF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 125 MHz):  $\delta = 40,33, 84,65, 95,82, 111,87, 122,32, 126,86, 131,41, 133,38, 149,97, 153,52$  (m). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 376 MHz):  $\delta = 59,66$  (d, 4F,  $J = 150$  Hz), 78,34 (q, 1F,  $J = 150$  Hz) ppm. MS-EI (70 eV):  $m/z = 473$  ([M<sup>+</sup>], 100 %), 364 (9), 346 (20), 219 (16), 12 (10). UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 366$  nm (31100 mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>). HR-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : kalkulováno pro C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>F<sub>15</sub>NS<sub>3</sub> ([M<sup>+</sup>]): 473,03242; nalezeno: 473,03279 ( $\Delta = 0,5$  ppm). IR (HATR):  $\nu = 2919, 2853, 2198, 1588, 1528, 1447, 1369, 1234, 1201, 1151, 934, 841, 808, 764, 721, 652, 592, 566, 525$  cm<sup>-1</sup>. Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>F<sub>15</sub>NS<sub>3</sub> (473,395): C 40,59, H 2,77, N 2,96, S 13,55, nalezeno C 41,26, H 2,79, N 2,57, S 13,26.

#### 2.4.2 *Tris*[4-(4-pentafluorsulfanyl)fenyl]ethynyl]amin 143

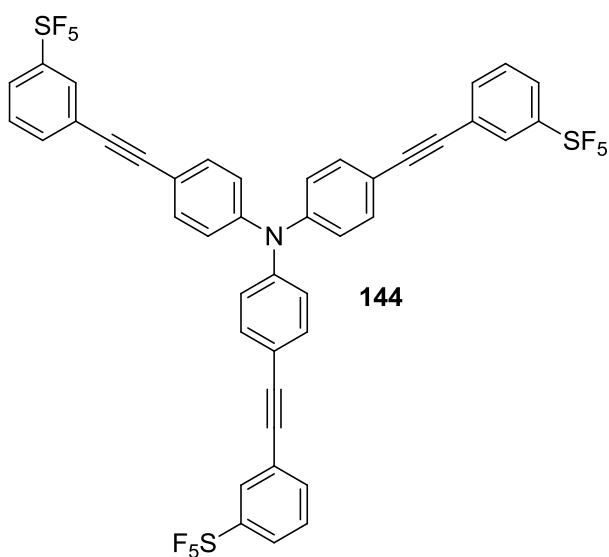


Sloučenina **143** byla připravena dle obecné metody ze 4-jodpentafluorsulfanylbenzenem **137** (208 mg, 0,6309 mmol, 4 ekvivalenty) a sloučeniny **142** (50 mg, 0,1577 mmol, 1 ekvivalent). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:5). Bylo získáno 80 mg (55 %) žluté krystalické látky. B. t. = 252 °C.  $R_f = 0,4$  (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:5). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25

°C, 400 MHz):  $\delta = 7,09$ –7,10 (m, 2H, TPA), 7,45–7,47 (m, 2H, TPA), 7,56–7,58 (m, 2H, ArSF<sub>5</sub>), 7,71–7,73 (m, 2H, ArSF<sub>5</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 100 MHz):  $\delta = 87,81,$

92,49, 117,53, 124,43, 126,37 (m), 127,38, 131,81, 133,42, 147,36, 153,18(m) ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 376 MHz):  $\delta = 59,4$  (d, 4F,  $J = 150$  Hz), 80,90 (q, 1F,  $J = 150$  Hz) ppm. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 382 nm ( $80600 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ). HR-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : kalkulováno pro  $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{F}_{15}\text{NS}_3$  ( $[\text{M}^+]$ ): 923,08259; nalezeno: 923,08234 ( $\Delta = 0,3$  ppm). IR (HATR):  $\nu = 2923, 2212, 1586, 1504, 1402, 1315, 1281, 1180, 1138, 1094, 807, 663, 578, 536, 406 \text{ cm}^{-1}$ . Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{F}_{15}\text{NS}_3$  (923,818): C 54,60, H 2,62, N 1,52, S 10,41, nalezeno C 54,99, H 2,71, N 1,50, S 10,10.

### 2.4.3 Tris[4-(3-pentafluorsulfanylphenylethynyl)fenyl]amin 144



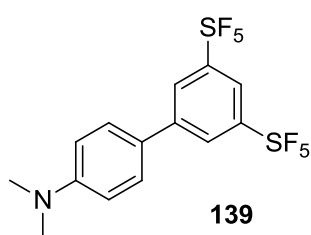
Sloučenina **144** byla připravena dle obecné metody z 3-jodpentafluorsulfanylbenzenu **138** (208 mg, 0,6309 mmol, 4 ekvivalenty) a sloučeniny **142** (50 mg, 0,1577 mmol, 1 ekvivalent). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií ( $\text{SiO}_2$ ; DCM:HEX, 1:8). Bylo získáno 86 mg (59 %) žluté krystalické látky. B. t. = 154 °C.  $R_f = 0,4$  ( $\text{SiO}_2$ ; DCM:HEX, 1:8).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz):  $\delta = 7,10$ – $7,12$  (m, 2H, TPA), 7,42–7,48 (m, 3H, TPA+ArSF<sub>5</sub>), 7,62–7,64 (m, 1H, ArSF<sub>5</sub>), 7,69–7,71 (m, 1H, ArSF<sub>5</sub>), 7,91–7,92 (m, 1H, ArSF<sub>5</sub>) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 100 MHz):  $\delta = 87,69, 91,30, 117,48, 124,35, 124,74, 125,60, 128,94, 129,19$  (m), 133,27, 134,47, 147,26, 154,04 (m) ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 376 MHz):  $\delta = 59,4$  (d, 4F,  $J = 150$  Hz), 80,54 (q, 1F,  $J = 150$  Hz) ppm. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 376 nm ( $81800 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ). HR-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : kalkulováno pro  $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{F}_{15}\text{NS}_3$  ( $[\text{M}^+]$ ): 923,08259; nalezeno: 923,08134 ( $\Delta = 1,3$  ppm). IR (HATR):  $\nu = 2924, 2204, 1590, 1502, 1420, 1319, 1273, 1181, 1150, 1104, 900, 813, 731, 679, 645, 594, 524 \text{ cm}^{-1}$ . Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{F}_{15}\text{NS}_3$  (923,818): C 54,60, H 2,62, N 1,52, S 10,41, nalezeno C 55,48, H 2,87, N 1,21, S 9,84.

## 2.5 Obecná metoda pro Suzukiho-Miyaurův cross-coupling

Do vysekurované Schlenkovy baňky byl předložen halogenderivát **133** nebo **141** (1 ekvivalent) a odpovídající pinakolester boronové kyseliny **134** nebo **145/146** (1,1 nebo 4 ekvivalenty), THF (20 ml) a voda (5 ml). Roztok byl probubláván argonem pro zbavení

kyslíku po dobu 10 minut. Poté byl přidán Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,1 nebo 4 ekvivalenty) a PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,04 ekvivalentu). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 60 °C přes noc. Reakce byla ukončena přidávkem nasyceného vodného roztoku NH<sub>4</sub>Cl (15 ml), extrahována DCM (3 × 15 ml), spojené organické extrakty byly vysušeny bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zfiltrovány a odpařeny na vakuové odparce. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; uvedený systém rozpouštědel).

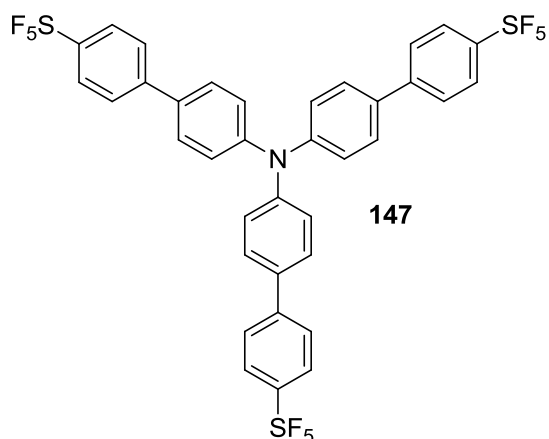
### 2.5.1 4-*N,N*-Dimethyl-3',5'-bis(pentafluorsulfanyl)bifenylamin 139



Sloučenina **139** byla připravena dle obecné metody z 1,3-bis(pentafluorosulfonyl)-5-bromobenzenu **133** (100 mg, 0,2444 mmol) a 4-(*N,N*-dimethylamino)fenyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanu **134** (67 mg, 0,2688 mmol, 1,1 ekvivalentu). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; HEX:EtOAc, 39:1). Bylo získáno 83 mg (76 %) bílé krystalické látky. B. t. = 131 °C. *R<sub>f</sub>* = 0,4 (SiO<sub>2</sub>; HEX:EtOAc, 39:1). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 500 MHz): δ = 3,03 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6,79–6,80 (m, 2H, DMA), 7,45–7,47 (m, 2H, DMA), 7,96 (s, 1H, Ar(SF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 8,02 (s, 2H, Ar(SF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 125 MHz): δ = 40,52; 112,77; 121,00; 124,97; 126,55 (m); 128,19; 143,73; 151,19; 154,12 (m) ppm. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 376 MHz): δ = 59,72 (d, 4F, *J* = 150 Hz), 79,29 (q, 1F, *J* = 150 Hz) ppm. MS-EI (70 eV): *m/z* = 449 ([M<sup>+</sup>], 100 %), 340 (16), 322 (25), 194 (18), 170 (17). UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 334 nm (21000 mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>). HR-MALDI-MS (DHB) *m/z*: kalkulováno pro C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>F<sub>10</sub>NS<sub>2</sub> ([M<sup>+</sup>]): 449,03242; nalezeno: 449,03271 (Δ = 0,6 ppm). IR (HATR): ν = 3112, 2892, 1607, 1526, 1483, 1442, 1359, 1232, 1202, 1134, 1068, 853, 817, 726, 690, 656, 592, 567, 507, 419 cm<sup>-1</sup>. Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>F<sub>10</sub>NS<sub>2</sub> (449,374): C 37,42, H 2,92, N 3,12, S 14,27, nalezeno C 37,90, H 3,01, N 2,92, S 13,63.

### 2.5.2 Tris-(4-pentafluorsulfanyl)bifenylamin 147

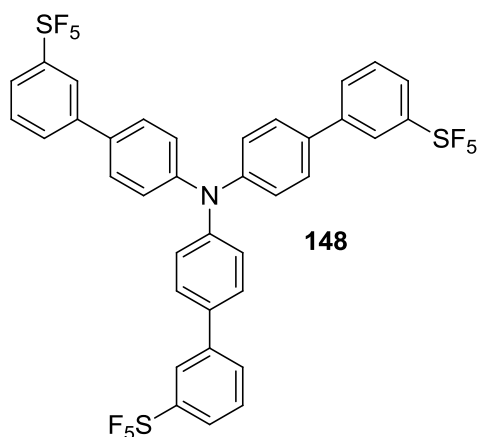
Sloučenina **147** byla připravena dle obecné metody z tris(4-jodfenyl)aminu **141** (212 mg, 0,3409 mmol) a sloučeniny **145** (450 mg, 1,3636 mmol, 4 ekvivalenty). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:9). Bylo získáno 124 mg (43 %) bílé krystalické látky. B. t. = 266 °C. *R<sub>f</sub>* = 0,4 (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:9). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz): δ = 7,27 (m, 2H, TPA), 7,52–7,54 (m, 2H, TPA), 7,63–7,65 (m, 2H, ArSF<sub>5</sub>), 7,80–7,82 (m, 2H, ArSF<sub>5</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 125 MHz): δ = 124,85, 126,69, 126,1, 128,51, 134,01, 143,87, 147,60, 152,7(m). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 376 MHz): δ = 60,04 (d,



4F,  $J = 147$  Hz), 81,69 (q, 1F,  $J = 150$  Hz) ppm. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 361 nm (53800 mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>). HR-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : kalkulováno pro C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>F<sub>15</sub>NS<sub>3</sub> ([M<sup>+</sup>]): 851,08259; nalezeno: 851,08484 ( $\Delta = 2,6$  ppm). IR (HATR):  $\nu = 2922, 1595, 1517, 1484, 1325, 1282, 1194, 1097, 803, 668, 634, 584, 531$  cm<sup>-1</sup>. Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>F<sub>15</sub>NS<sub>3</sub> (851,754): C 50,76, H 2,84, N 1,64,

S 11,29, nalezeno C 52,03, H 3,19, N 1,61, S 10,17.

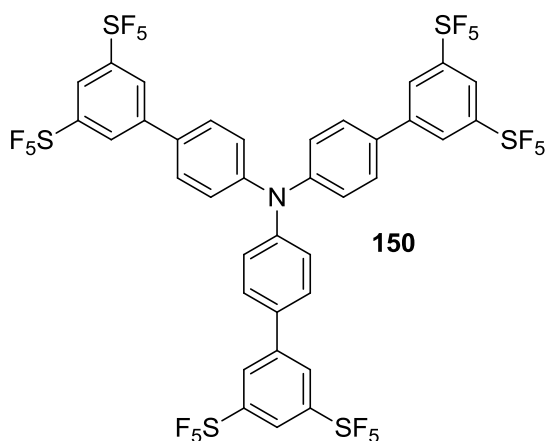
### 2.5.3 Tris-(3-pentafluorsulfanylphenyl)amin 148



Sloučenina **148** byla připravena dle obecné metody z tris(4-jodfenyl)amin **141** (188 mg, 0,3030 mmol) a sloučeniny **146** (400 mg, 1,2121 mmol, 4 ekvivalenty). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:5). Bylo získáno 183 mg (71 %) bílé krystalické látky. B. t. = 180 °C.  $R_f = 0,25$  (SiO<sub>2</sub>; DCM:HEX, 1:5). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 500 MHz):  $\delta = 7,25-7,27$  (m, 1H, TPA), 7,50–7,54 (m, 3H, TPA+ArSF<sub>5</sub>), 7,70–7,71 (m, 2H, ArSF<sub>5</sub>), 7,94 (s, 1H,

ArSF<sub>5</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 125 MHz):  $\delta = 124,52, 124,86, 128,48, 129,35, 129,94, 134,36, 141,77, 147,49, 154,72$  (m) ppm. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 376 MHz):  $\delta = 59,58$  (d, 4F,  $J = 150$  Hz), 81,38 (q, 1F,  $J = 150$  Hz) ppm. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 353 nm (55500 mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>). HR-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : kalkulováno pro C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>F<sub>15</sub>NS<sub>3</sub> ([M<sup>+</sup>]): 851,08259; nalezeno: 851,08286 ( $\Delta = 0,3$  ppm). IR (HATR):  $\nu = 1599, 1513, 1475, 1437, 1324, 1278, 1187, 1112, 826, 786, 756, 689, 646, 593, 537$  cm<sup>-1</sup>. Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>F<sub>15</sub>NS<sub>3</sub> (851,754): C 50,76, H 2,84, N 1,64, S 11,29, nalezeno C 51,78, H 3,00, N 1,58, S 10,76.

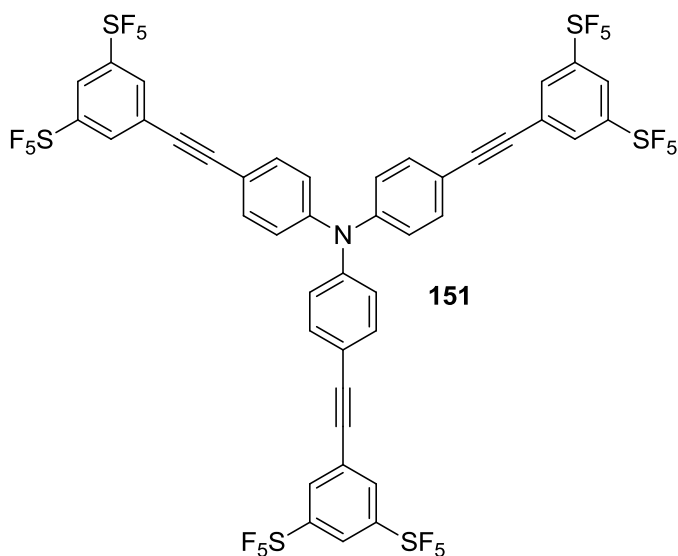
## 2.6 Pokus o přípravu sloučeniny 150



k účinné separaci od produktů jedno- a dvojnásobného cross-couplingu.

Pokus o syntézu sloučeniny **150** byl proveden dle obecné metody pro Suzukiho cross-coupling ze sloučeniny **141** (41 mg, 0,0658 mmol) a **149** (120 mg, 0,2632, 4 ekvivalenty). Přítomnost sloučeniny **150** byla v surové směsi potvrzena pomocí HR-MALDI-MS, avšak pokusy o její izolaci sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; HEX; DCM:HEX, 1:9; HEX:EtOAc, 300:1) nevedly

## 2.7 Pokusy o přípravu sloučeniny 151

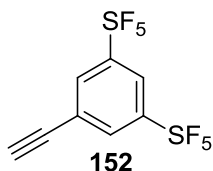


- Pokusy o syntézu sloučeniny **151** byly provedeny následujícími postupy:
1. Dle obecné metody pro Sonogashirův cross-coupling z 1,3-bis-pentafluorosulfanyl-5-brombenzenu **133** (260 mg, 0,6349 mmol, 4 ekvivalenty) a sloučeniny **142** (50 mg, 0,1587 mmol).
  2. Reakcí 1,3-bis-pentafluorsulfanyl-5-brombenzenu **133** (232 mg, 0,5678 mmol, 3,6 ekvivalentu) a sloučeniny **142** (50 mg, 0,1577), za katalýzy Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (18 mg, 0,0158 mmol, 0,1 ekvivalentu) a CuI (6 mg, 0,0315 mmol, 0,2 ekvivalentu) v 1,4-dioxanu a TEA (4:1) pod inertní atmosférou při 92 °C.
  3. Z 5-ethynyl-1,3-bis-pentafluorsulfanylbenzenu **152** (40 mg, 0,1129 mmol, 4 ekvivalenty) a sloučeniny **141** (17 mg, 0,0282 mmol) podle obecné metody pro Sonogashirův cross-coupling.

Přítomnost sloučeniny **151** v surových směsích byla potvrzena pomocí HR-MALDI-MS a <sup>1</sup>H NMR spektroskopie. Sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; HEX; DCM:HEX, 1:6; HEX:EtOAc, 39:1) byly odděleny pouze produkty cross-couplingu od zbytku reakčních nečistot. Směs produktů izolovaná ze sloupcové chromatografie byla

dále čištěna pomocí krystalizace s využitím několika rozpouštědlových systémů jako jsou MeOH/H<sub>2</sub>O, EtOAc/HEX, DCM/HEX. Dle <sup>1</sup>H NMR analýzy ani jedna z uvedených krystalizací nevedla k separaci produktu, spektra před a po krystalizaci byla vždy totožná.

### **5-Ethynyl-1,3-bis(pentafluorosulfanyl)benzen 152**

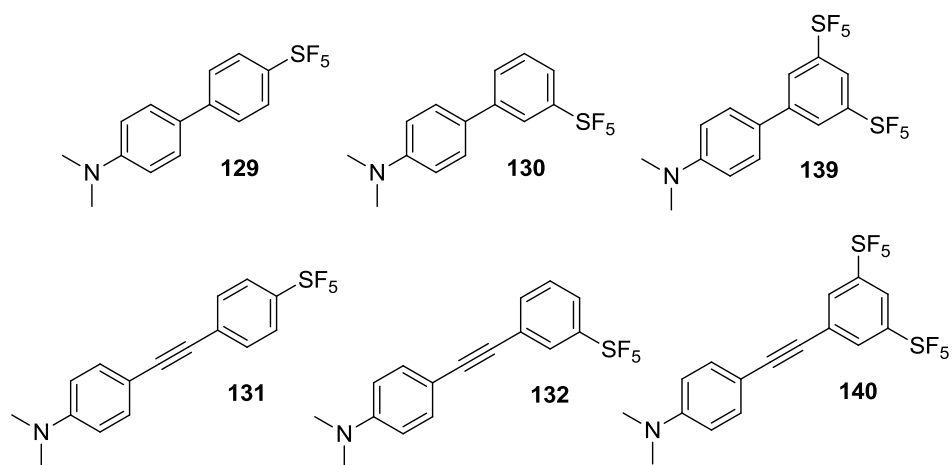


Ve vysekurované Schlenkově baňce byl smíchán 1,3-bis(pentafluorosulfanyl)-5-brombenzen **133** (100 mg, 0,2444 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7 mg, 0,0098 mmol, 0,04 ekvivalentu) a CuI (1 mg, 0,0049 mmol, 0,02 ekvivalentu). Následně byl přidán suchý THF (10 ml) a TEA (10 ml), směs byla zbavena zbytkového kyslíku probubláním argonem po dobu zhruba 10 min a dále byl po kapkách přidán trimethylsilylacetylen (51 μl, 99 mg, 0,3666 mmol, 1,5 ekvivalentu). Po přidání acetyleny byla reakční směs zahřívána na 60 °C přes noc. Rozpouštědla byla odpařena na vakuové odparce a surový produkt byl zbaven katalyzátorů čištěním sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; HEX). Meziprodukt byl rozpuštěn v DCM (20 ml) a smíchán s roztokem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (68 mg, 0,4888 mmol, 2 ekvivalenty) v methanolu (20 ml). Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě dvě hodiny. Reakce byla zastavena přidáním nasyceného vodného roztoku NH<sub>4</sub>Cl, extrahována DCM (3×25 ml). Spojené organické extrakty byly vysušeny bezvodým síranem sodným, filtrovány a odpařeny na vakuové odparce. Surový produkt byl použit bez dalšího čištění. MS-EI (70 eV): *m/z* = 354 ([M<sup>+</sup>], 100 %), 138 (100), 119 (73), 99 (64), 89 (41).

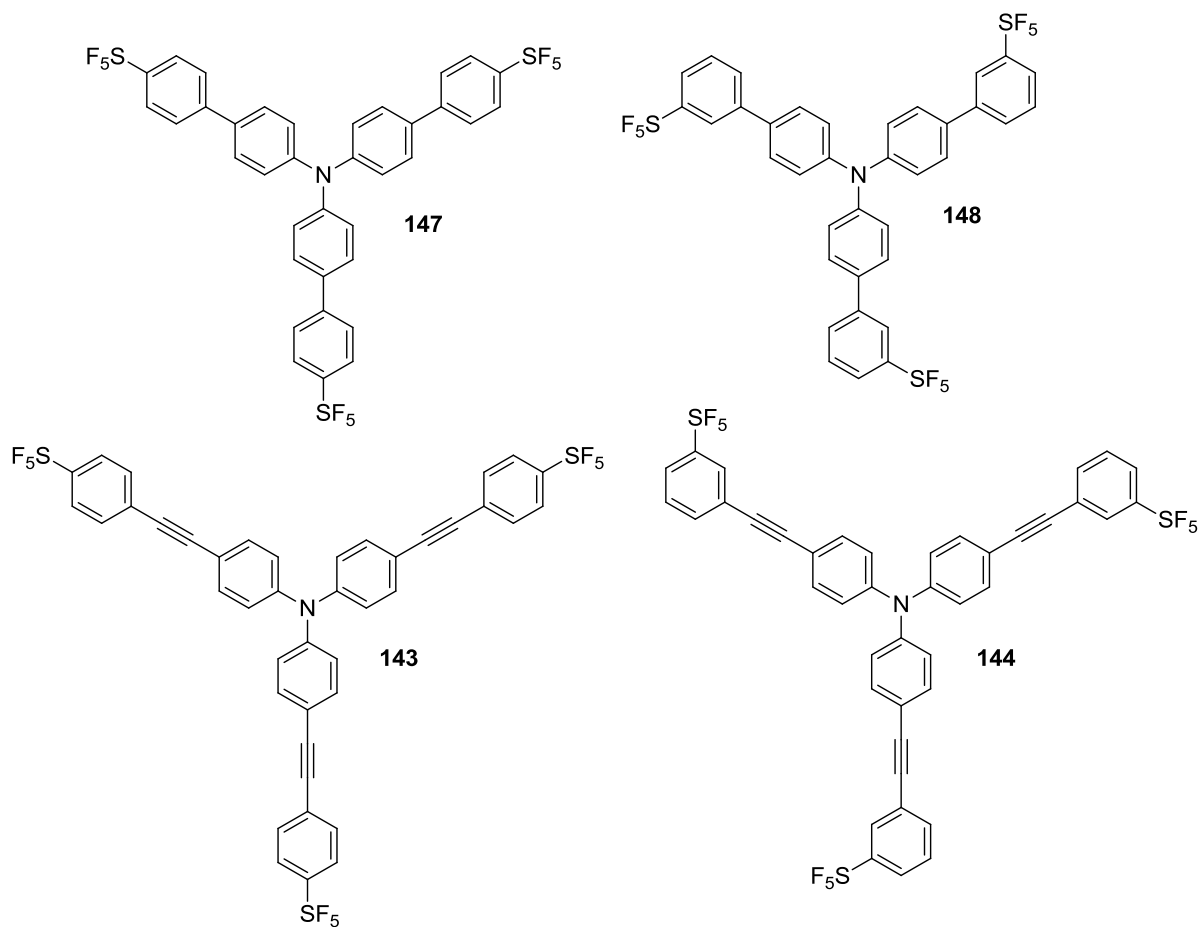
### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílové chromofory lze obecně rozdělit do dvou sérií na základě celkového rozložení jejich  $\pi$ -konjugovaného systému (*Obr. 11*). Série **A** sestává z lineárních derivátů **129–132** připravených v rámci mé bakalářské práce a je rozšířena o dvě nové sloučeniny **139** a **140**. Série **B** pak zahrnuje všechny nové tripodální deriváty **143–144** a **147–148**.

Série A



Série B



Obrázek 11. Přehled cílových chromoforů.

### 3.1 Syntéza cílových chromoforů

Lineární cílové chromofory **139** a **140** byly připraveny z 1,3-bis(pentafluorsulfanyl)-5-brombenzenu **133** cross-couplingovými reakcemi (Schéma 46). Bifenyl **139** byl syntetizován Suzukiho-Miyaurovou reakcí s 4-(*N,N*-dimethylamino)fenyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanem **134**. Difenylethyln **140** byl připraven Sonogashirovou reakcí s 4-ethynyl-*N,N*-dimethylanilinem **135**. Oba deriváty byly připraveny ve výtěžku přesahujícím 75 %. Obě reakce probíhaly velice hladce, bez významné tvorby vedlejších produktů (jako je např. produkt homo-couplingu), při laboratorní či jen mírně zvýšené teplotě. Sloučeniny byly čištěny sloupcovou chromatografií a vzhledem k jejich vysoké rozpustnosti byl jako mobilní fáze využit hexan s malým množstvím ethylacetátu

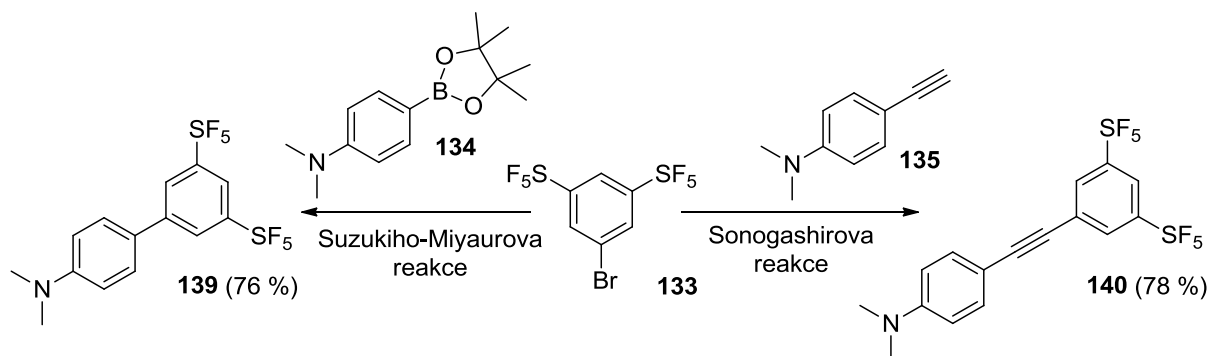


Schéma 46. Syntéza cílových chromoforů **139** a **140**.

Prvním krokem vedoucím k tripodálním chromoforům byla jodace trifenylaminu molekulárním jodem v přítomnosti oxidu rtuťnatého za vzniku tris(4-jodfenyl)amin **141**.<sup>[65]</sup> Sonogashirovou reakcí s TMSA a následnou deprotekcí terminální acetylenové skupiny pomocí uhličitanu draselného byla připravena sloučenina **142**.<sup>[66]</sup> Z ní byly trojnásobnou Sonogashirovu cross-coupling reakcí s 3- nebo 4-pentafluorsulfanylbenzenem **137** nebo **138** syntetizovány cílové chromofory **143** a **144** ve výtěžcích 55 a 59 % (Schéma 47). Oba deriváty byly čištěny sloupcovou chromatografií, kde byla jako mobilní fáze využita směs dichlormethanu a hexanu.

Pro syntézu chromoforů **147** a **148** bez vložené trojné vazby byla zamýšlena Suzukiho-Miyaurova reakce a bylo tedy zapotřebí připravit odpovídající estery boronových kyselin **145** a **146** (Schéma 48). Prvním pokusem byla výměna jódu v derivátech **137** a **138** za lithium reakcí s *n*-BuLi, která se však ani při nízké teplotě nezdařila a docházelo k ataku SF<sub>5</sub> skupiny. Použitím méně reaktivního Grignardova činidla *i*-PrMgCl docházelo k hladké výměně jódu za hořčík i k následné reakci s *i*-PrOBpin. Estery **145** a **146**, připravené



ve výtěžcích 91 a 80 %, byly dále využity v trojnásobné cross-couplingové reakci s tris(4-jodfenyl)aminem **141** vedoucí k cílovým chromoforům **147** a **148** ve výtěžcích 43 a 71 %. Tyto tripodální chromofory byly čištěny sloupcovou chromatografií, kde jako mobilní fáze byla využita směs hexanu a dichlormethanu v objemových poměrech od pěti ku jedné až po devět ku jedné. Již po první sloupcové chromatografii byly oba chromofory získány v dostatečně čistotě.

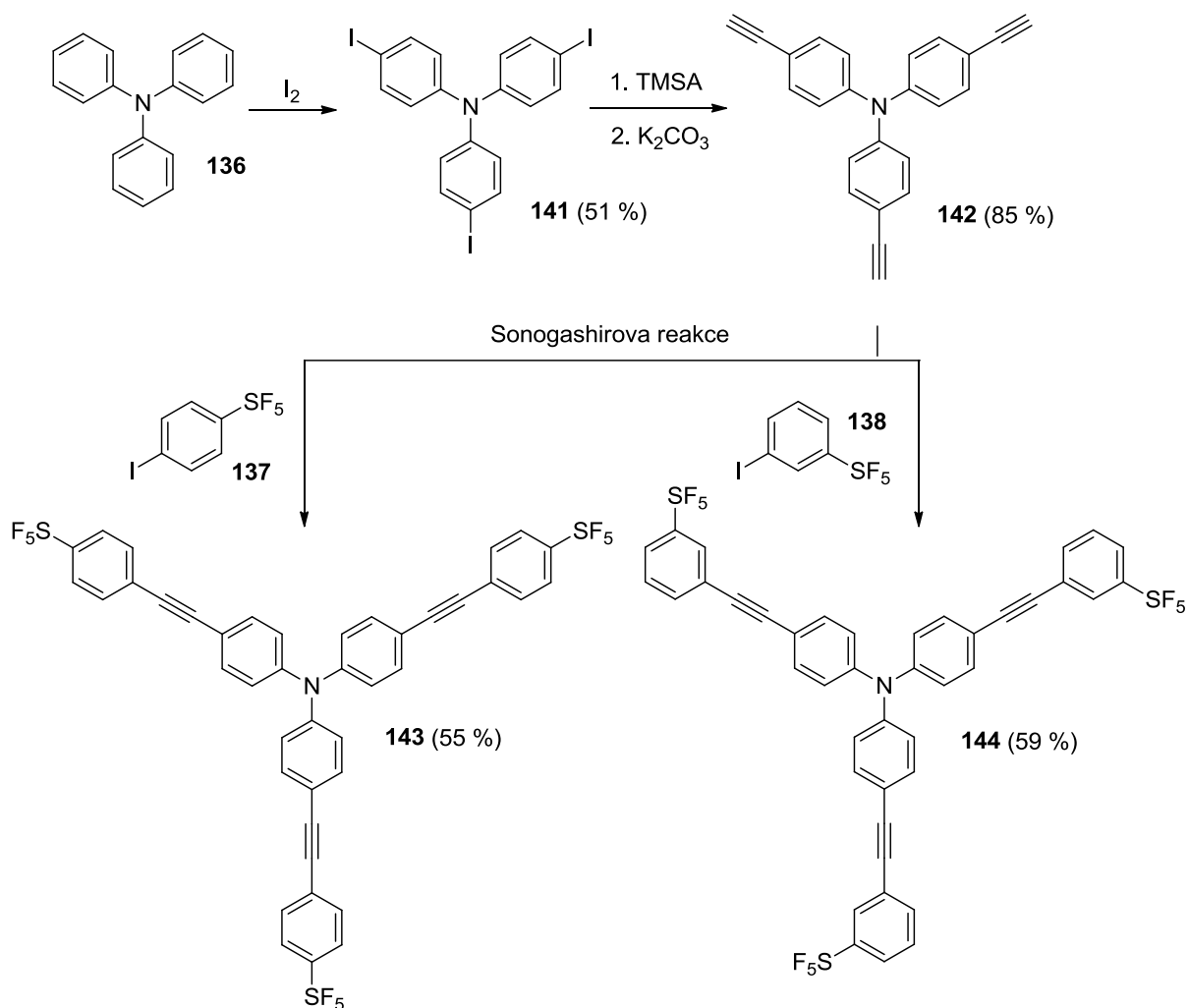


Schéma 47. Syntéza cílových sloučenin **143** a **144**.

Problematickým se ukázalo být čištění reakčních směsí tripodálních chromoforů **150** a **151** nesoucích dvě pentafluorsulfanylové skupiny na fenylové jednotce v polohách 3 a 5 (Schéma 49). Reakce byly provedeny Suzukiho-Miyaurovou a Sonogashirovou reakcí derivátů **141** a **142** s komerčně dostupným brom derivátem **133**, resp. boronesterem **149**, který byl připraven stejně jako výše zmíněné estery **145** a **146**. Vzniklé reakční směsi obsahovaly produkty jedno-, dvoj- a trojnásobného couplingu s velice blízkými retenčními faktory a to i přesto, že byl použit nadbytek derivátů **133** a **149**. Sloupcovou chromatografií byly odděleny

tyto produkty pouze od zbytků katalyzátorů. Jako mobilní fáze byl využit buď samotný hexan, nebo jeho směs jen s velmi malým množstvím ethylacetátu nebo dichlormethanu. Proto byly provedeny další pokusy o čištění krystalizacemi s využitím rozpouštědel, jako jsou metanol/voda, EtOAc/HEX nebo DCM/HEX. Dle provedených  $^1\text{H}$  NMR analýz ani jedna z uvedených krystalizací nebyla úspěšná, spektra před a po krystalizaci byla téměř totožná. Přítomnost produktů **150** a **151** byla v surových reakčních směsích prokázána rovněž pomocí HR-MALDI-MS analýz.

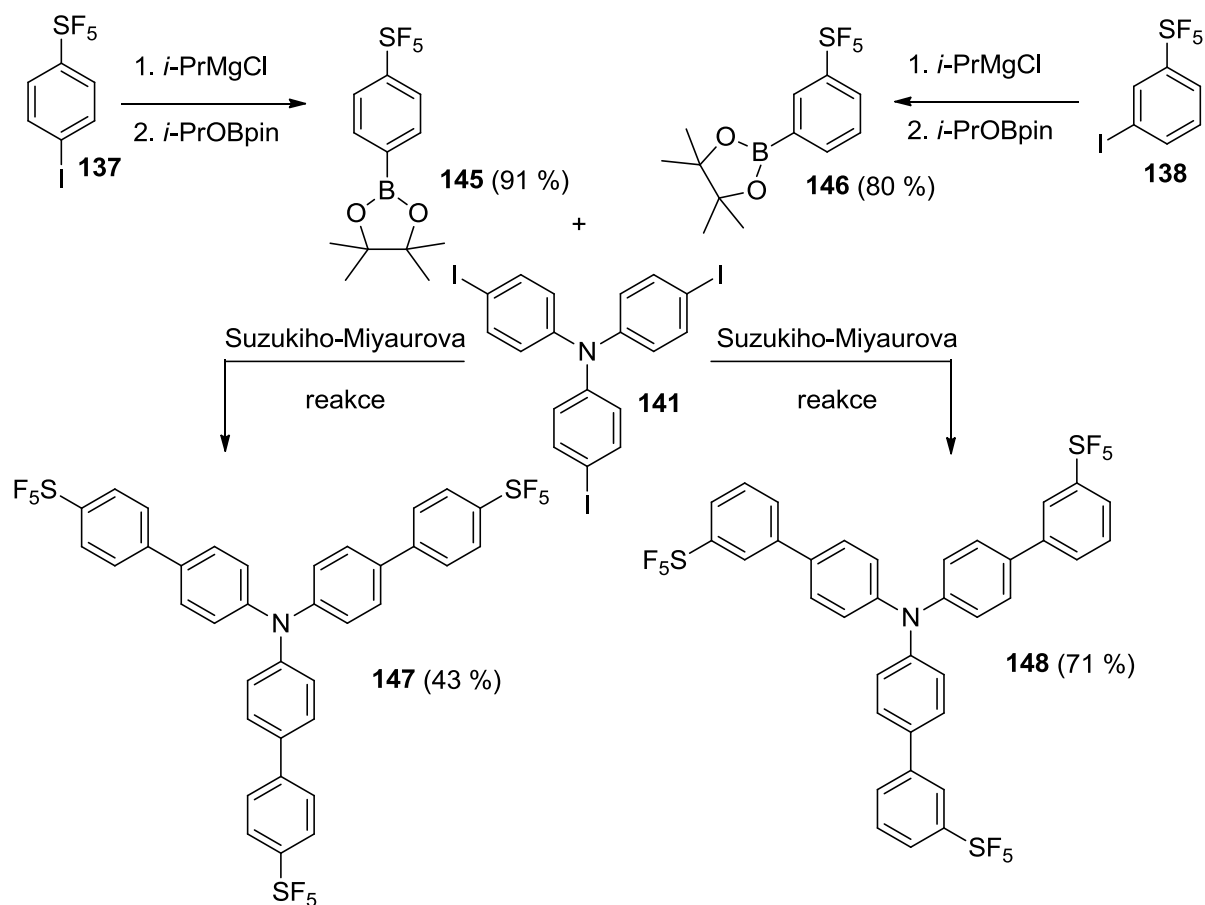


Schéma 48. Syntéza cílových derivátů **147** a **148**.

Postup přípravy derivátu **151** byl také obrácen. Nejdříve byl připraven terminální acetylen **152** (Schéma 49) reakcí bromderivátu **133** s TMSA a následným štěpením silylové chránicí skupiny. Avšak i jeho reakce s tris(4-jodfenyl)aminem **142** se ukázala analogicky problematická.

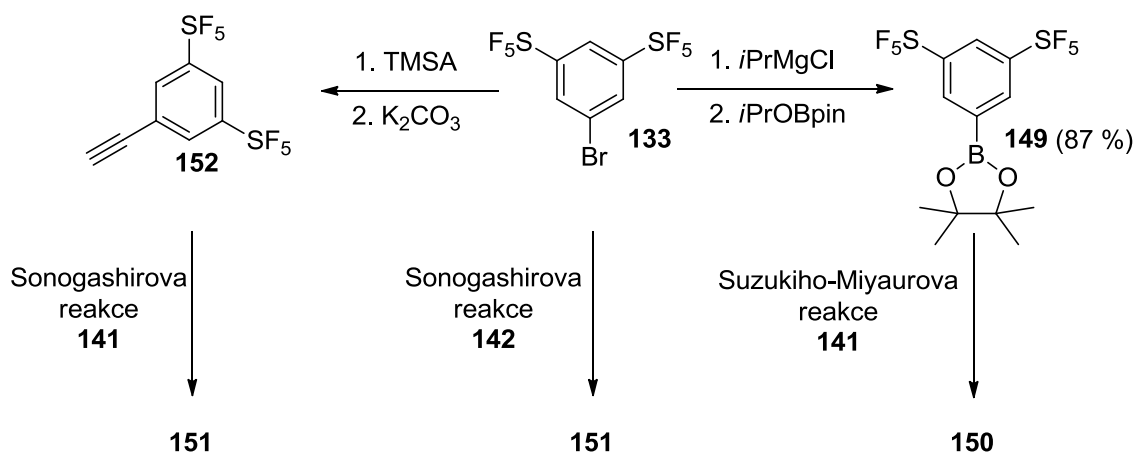
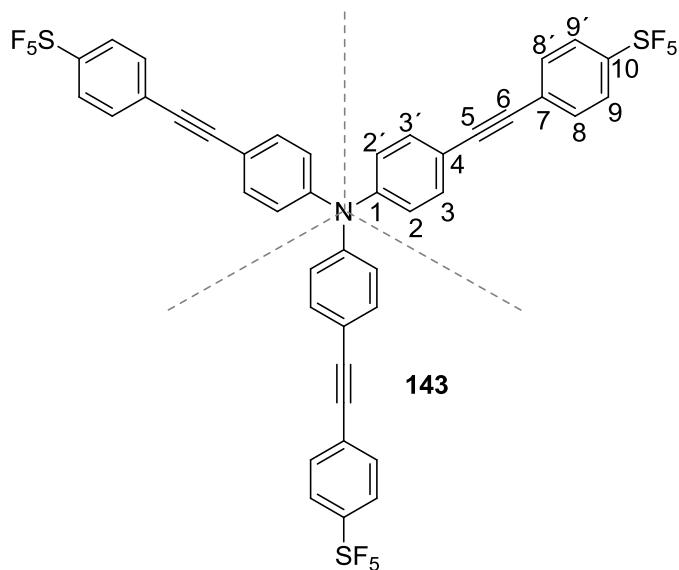


Schéma 49. Pokusy o přípravu sloučenin **150** a **151**.

### 3.2 Strukturní analýza

Struktury a čistota cílových derivátů **139**, **140**, **143**, **144**, **147** a **148** byly ověřeny pomocí tenkovrstvé chromatografie,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{19}\text{F}$  NMR spektroskopie, IČ spektroskopie, GC-MS analýzy, HR-MALDI-MS spektry, elementární analýzou a RTG analýzou. Výsledky analýz vybraného cílového chromoforu **143** (Obr. 12) budou diskutovány níže. Spektra všech cílových sloučenin jsou rovněž uvedeny v přílohách.

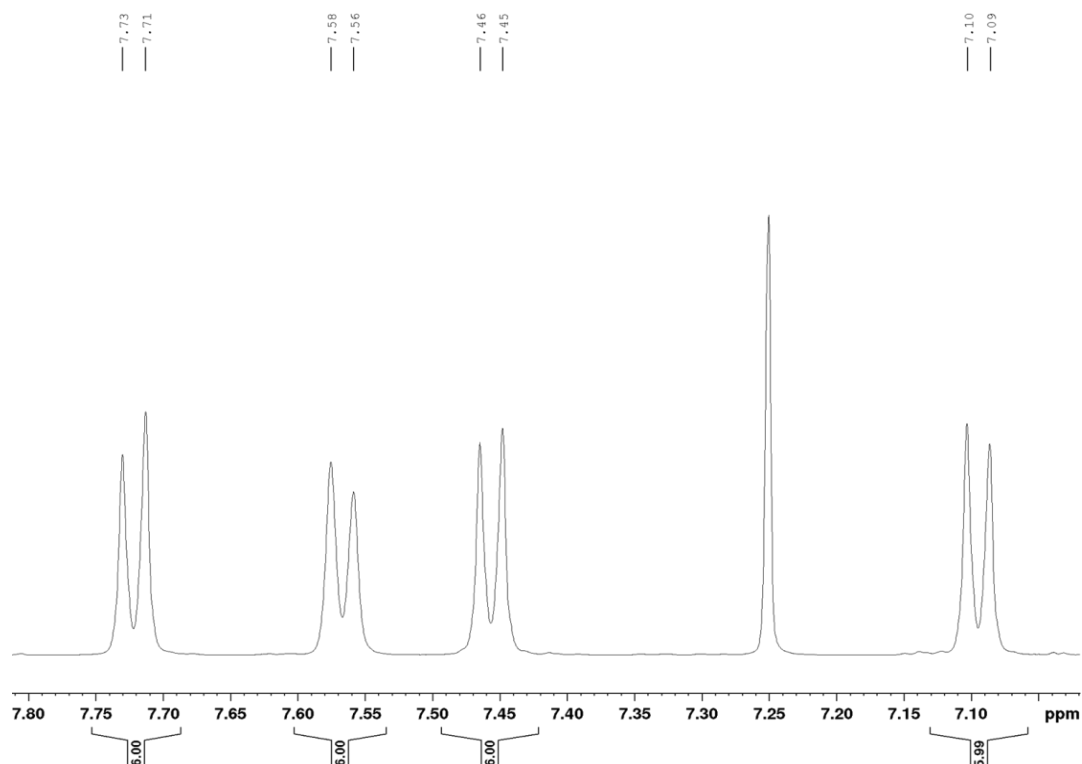


Obrázek 12. Struktura a číslování modelového chromoforu **143** pro strukturní analýzu.

#### 3.2.1 Nukleární magnetická rezonance

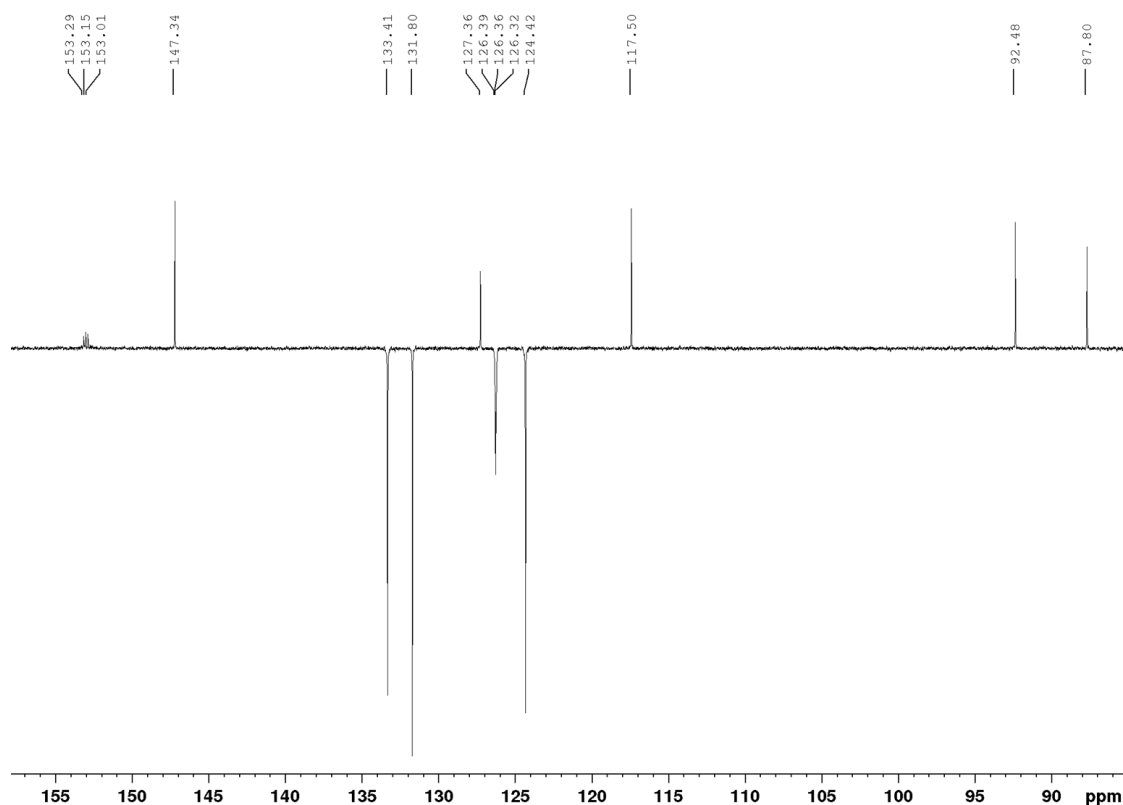
NMR spektra byla měřena při 25 °C v  $\text{CDCl}_3$  na přístrojích Bruker AVANCE 500 a 400. Pro demonstraci výsledků strukturní analýzy byla zvolena sloučenina **143** (Obr. 12) obsahující trojčetnou osu symetrie, kvůli níž jsou integrální intenzity v  $^1\text{H}$  NMR spektru

trojnásobné a ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektru je počet signálů třetinový oproti počtu uhlíků v molekule.  $^1\text{H}$  NMR spektrum (Obr. 13) sloučeniny **143** obsahuje dvě sady signálů typické pro nesymetrickou 1,4-disubstituci benzenového jádra. Multiplety 7,09–7,10 a 7,45–7,46 ppm s nižšími chemickými posuny v důsledku elektronových vlivů aminoskupiny odpovídají dvakrát šesti vodíkům benzenových jader centrálního z trifenylaminu (2/2' a 3/3'). Zbylé dva multiplety s posuny 7,56–7,68 a 7,71–7,73 náleží vždy šesti vodíkům (8/8' a 9/9') benzenových jader nesoucích pentafluorsulfanylové skupiny.



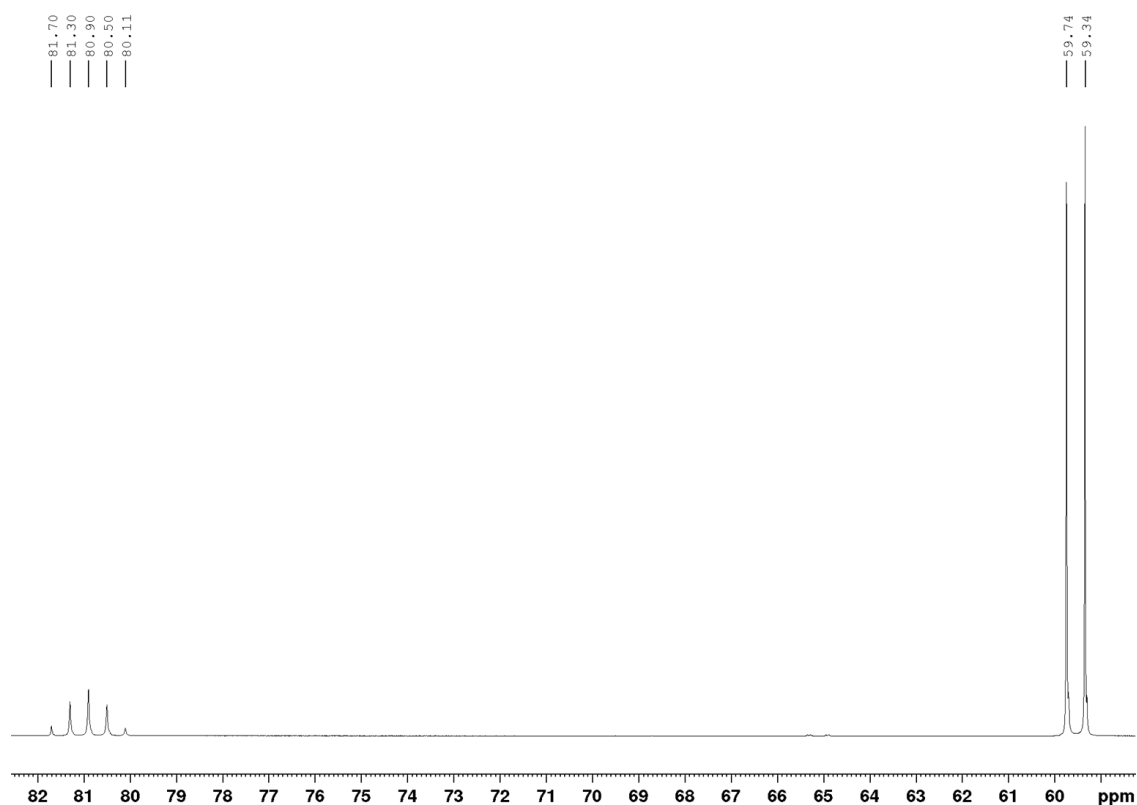
**Obrázek 13.**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 500 MHz) spektrum sloučeniny **143**.

$^{13}\text{C}$  NMR spektrum modelového chromoforu **143** (Obr. 14) bylo měřeno metodikou APT (attached proton test), která dovoluje rozlišit primární a terciární typy uhlíků od sekundární a kvartérních. Dle Obr. 12 lze pro sloučeninu **143** očekávat deset signálů. Spektrum obsahuje šest signálů směřujících na stejnou stranu od základní linie jako signál rozpouštědla a čtyři signály směřující na opačnou stranu. Píky s chemickými posuny 87,80 a 92,48 ppm lze jednoznačně přiřadit acetylenovým uhlíkům 5 a 6. Multiplet při 153,15 ppm odpovídá kvartérním uhlíkům 10 nesoucím pentafluorsulfanylovou skupinu (C-F interakce s  $^2J_{\text{CF}} = 17,5$  Hz). Signál při 147,36 ppm náleží uhlíkům 1 připojeným na elektronegativní dusík. Opačně orientované signály přísluší uhlíkům všech CH skupin 2, 3, 8 a 9, CH skupiny 9 s chemickým posunem 126,36 ppm sousedící s pentafluorsulfanylovou skupinou jsou opět vlivem C-F interakce štěpeny na multiplet s  $^3J_{\text{CF}} = 5$  Hz.



**Obrázek 14.**  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 125 MHz) spektrum sloučeniny **143**.

V souladu s literaturou obsahuje  $^{19}\text{F}$  NMR spektrum sloučeniny **143** dva signály, a to dublet a kvintet s chemickými posuny 80,90 a 59,54 ppm (*Obr. 15*). Vzhledem k faktu, že pentafluorsulfanylová skupina zaujímá pseudooktahedrání uspořádání,<sup>[4]</sup> odpovídá dublet interakci čtyř fluorů ležících v rovině kolmé na rovinu aromátů s jedním fluorem nacházejícím se v prostoru nad touto rovinou. Vrcholový atom fluoru je pak štěpen čtyřmi fluory ležícími ve stejné rovině na kvintet. C-F interakce nebyly pozorovány.

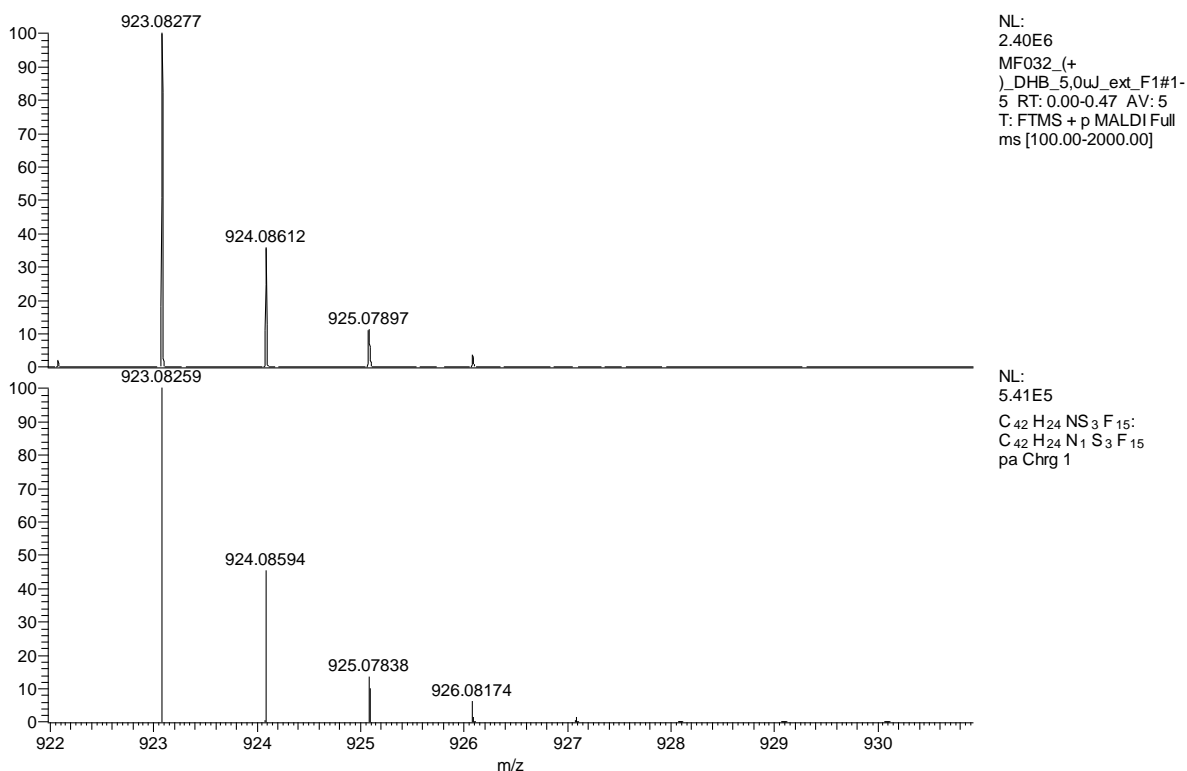


**Obrázek 15.**  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 376 MHz) spektrum sloučeniny **143**.

### 3.2.2 HR-MALDI-MS

HR-MALDI-MS spektra byla měřena na přístroji ThermoFisher s použitím iontové pasti Orbitrap pracující v režimu s vysokým rozlišením. Jako matrice byla použita kyselina dihydroxybenzoová (DHB). *Obrázek 16* ukazuje spektrum sloučeniny **143** včetně srovnání se spektrem predikovaným v programu Excalibur.<sup>[67]</sup> Obě spektra vykazují shodu izotopového paternu píku, který odpovídá svojí  $m/z$  hodnotou  $\text{M}^+$  hodnotě sloučeniny **143**. U všech cílových derivátů byl detekován výhradně  $\text{M}^+$  iont. Výjimku tvoří sloučenina **139**, u které byl detekován také  $[\text{M}-\text{H}]^+$  iont.

*Tabulka 4* srovnává kalkulované a nalezené  $m/z$  hodnoty pro všechny cílové sloučeniny a jak je vidět všechny nalezené hodnoty souhlasí s kalkulovanými v limitu 4 ppm, čtyři z nich vykazují shodu dokonce pod 1 ppm. Z pohledu HR-MALDI-MS analýzy lze strukturu a čistotu cílových sloučenin považovat za prokázanou.



**Obrázek 16.** HR-MALDI-MS spektra sloučeniny **143**: experimentální (nahore), predikované (dole).

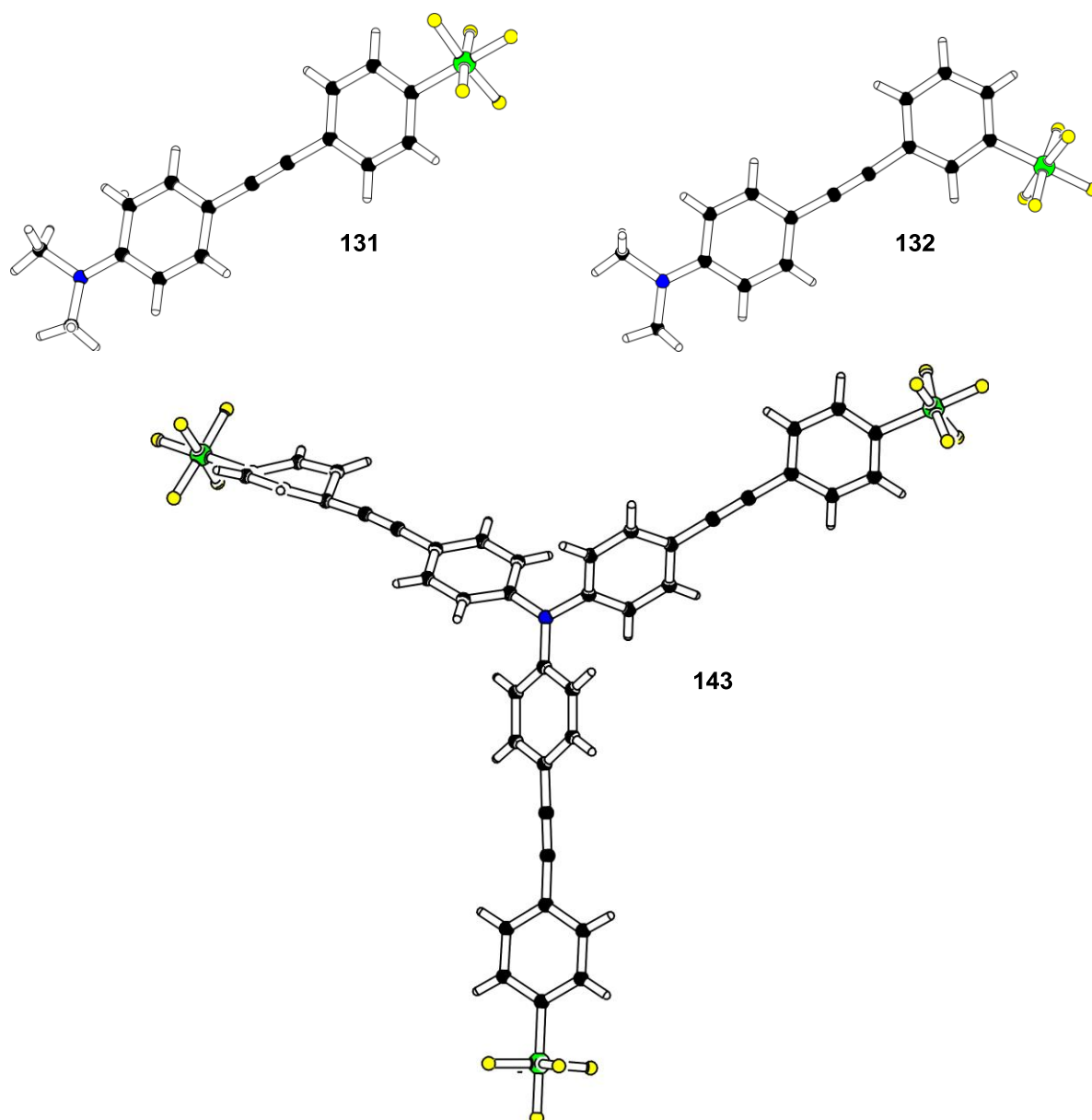
**Tabulka 4.** HR-MALDI-MS data cílových sloučenin.

Sloučenina	Kalkulováno pro $M^+$ [Da]	Nalezeno pro $M^+$ [Da]	Odchyka [ppm]
<b>139</b>	449,03242	449,03271	0,65
<b>140</b>	473,03242	473,03238	0,08
<b>143</b>	923,08259	923,08234	0,27
<b>144</b>	923,08259	923,08134	1,35
<b>147</b>	851,08259	851,08484	2,64
<b>148</b>	851,08259	851,08286	0,32

### 3.2.3 Rentgenostrukturní analýza

Monokrystaly sloučenin **131** a **132** byly získány pomalou difúzí hexanu do roztoku sloučeniny v DCM, monokrystal sloučeniny **143** byl získán pomalým odpařováním jejího roztoku v DCM. *Obrázek 17* ukazuje výsledky rentgenostrukturní analýzy provedené při 150 K, která totálně potvrdila předpokládanou molekulovou strukturu všech tří chromoforů. Pseudooktahedrálního uspořádání pentafluorsulfanylové skupiny a tudíž i přítomnost dvou magneticky neekvivalentních typů fluorů byly potvrzeny. Zatímco fenylethynylfenyl  $\pi$ -systém lineárních derivátů **131** a **132** je téměř dokonale planární, roviny benzenových jader tripodálního chromoforu **143** svírají torzní úhel o velikosti 20–27° v závislosti na větvi. Toto neplanární uspořádání je nejspíše způsobeno dynamickou rotací

1,4-fenylenových jednotek kolem trojné vazby, což má za následek výraznou deformaci jednoho z terminálních benzenových kruhů. Je zjevné, že struktura tohoto derivátu není rigidní v krystalickém stavu ani při 150 K. Uspořádání centrálního trifenylaminového donoru je vrtulovitě v souladu s rentgenostrukturními analýzami publikovanými v literatuře.<sup>[68] [69] [70]</sup>



Obrázek 17. Výsledky rentgenostrukturní analýzy sloučenin 131, 132 a 143.

### 3.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Tepelné chování nových cílových chromoforů 139, 140, 143, 144, 147, 148 a cílových derivátů 129–132 připravených v rámci bakalářské práce bylo studováno pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie. Měřená látka byla umístěna v hliníkových kelímcích v inertní atmosféře N<sub>2</sub>, rychlost záhřevu a chlazení probíhala rychlostí 3 °C za minutu.



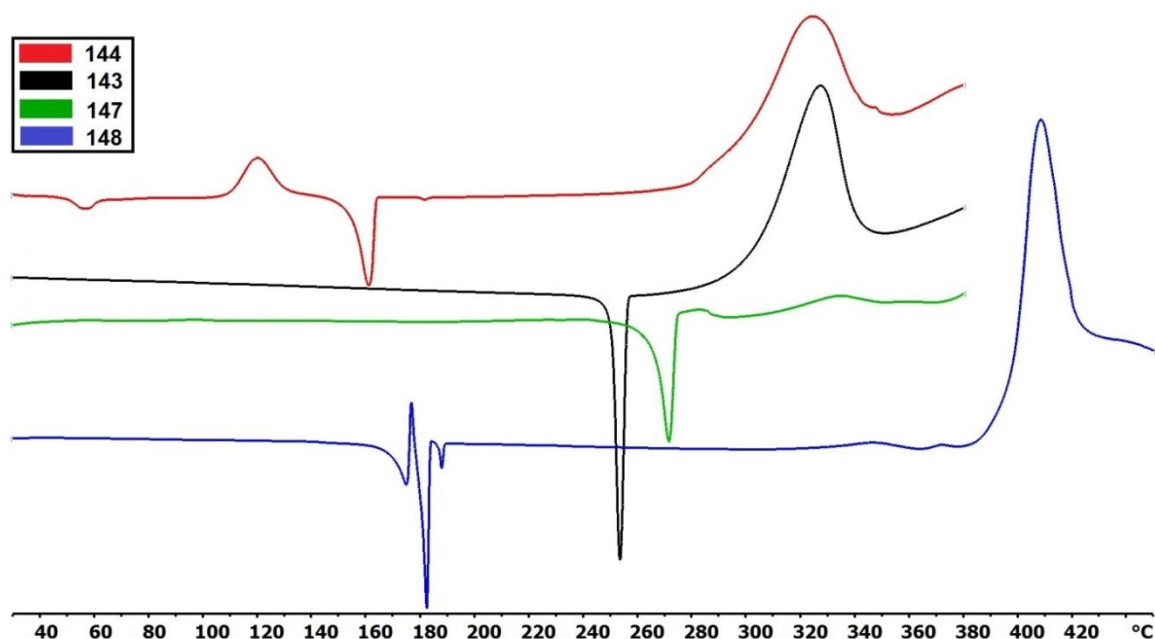
**Tabulka 5.** Teploty tání, dekompozice, odpaření a jiné termické jevy cílových sloučenin a sloučenin **129–132**.

Sloučenina	$T_t$ [°C]	$T_D$ [°C]	$T_O$ [°C]	Další procesy [°C]
<b>129</b>	212	225	~ 255	–
<b>130</b>	122	265	~ 210	–
<b>131</b>	165	210	–	–
<b>132</b>	114	209	–	–
<b>139</b>	131	265	~ 220	–
<b>140</b>	221	223	–	–
<b>143</b>	252	304	–	–
<b>144</b>	154	280	–	50–60; 110–130
<b>147</b>	266	275/306	–	–
<b>148</b>	169/180	388	–	175; 187; 330

Tabulka 5 obsahuje hodnoty teplot tání ( $T_t$ ), dekompozice ( $T_D$ ), odpaření ( $T_O$ ) a další termické děje všech studovaných sloučenin, na *Obrázku 18* jsou zobrazeny termogramy vybraných sloučenin **143**, **144**, **147** a **148**. Endotermní děje směřují od základní linie dolů, exotermní děje naopak nahoru. Body tání všech sloučenin leží v rozmezí 114–266 °C a body dekompozice mezi 209 až 388 °C. Nejnižším bodem tání a současně i dekompozice disponuje sloučenina **132**, nejvyšší bod tání má chromofor **147**, jeho případný majoritní dekompoziční pík však leží mimo měřenou oblast. Nejstabilnější v kapalně fázi se jeví chromofor **148**. Tripodální deriváty s pentafluorsulfanylovou skupinou v poloze tři vykazují monotropní solid-solid přechod z metastabilní krystalové formy  $\alpha'$  do stabilní formy  $\alpha$ . U lineárních bifenylových derivátů **129–130** a **139** docházelo jak k pozvolnému odpařování, tak i současně k částečné dekompozici vzorku. Z naměřených dat lze vyvodit následující vztahy:

- Poloha pentafluorsulfanylové skupiny má významný vliv na bod tání. Deriváty s pentafluorsulfanylovou skupinou v poloze čtyři mají body tání až o 100 °C větší než deriváty s touto skupinou v poloze tři.
- Vliv pozice pentafluorsulfanylové skupiny na teplotu dekompozice je u bifenylových derivátů **131/132** a **143/144** minimální, na rozdíl od derivátů s vloženou trojnou vazbou **129/130** a **147/148**, kde sloučeniny s pentafluorsulfanylovou skupinou v poloze tři mají vyšší hodnoty teploty dekompozice až o 113 °C.
- Vliv počtu pentafluorsulfanylových skupin na termické chování látek nevykazuje žádný trend.
- Zavedení trojné vazby mezi fenylové jednotky má za následek snížení bodu tání o 8–47 °C. Výjimku tvoří deriváty se dvěma pentafluorsulfanylovými skupinami, kde sloučenina **140** s trojnou vazbou má bod tání o 90 °C vyšší.

- Trojná vazba má vliv i na teplotu dekompozice, kde její zavedení snižuje tuto teplotu o 2–108 °C.
- Teplotu tání a dekompozice ovlivňuje i větvení chromoforu. Tripodální deriváty jsou stabilnější než lineární deriváty se stejným složením  $\pi$ -systému a pozicí pentafluorsulfanylové skupiny. Rozdíly teplot tání se pohybují v rozmezí 40 až 87 °C a teplot dekompozice v rozmezí 50 až 123 °C.



Obrázek 18. Termogram vybraných sloučenin 138, 139, 141 a 142.

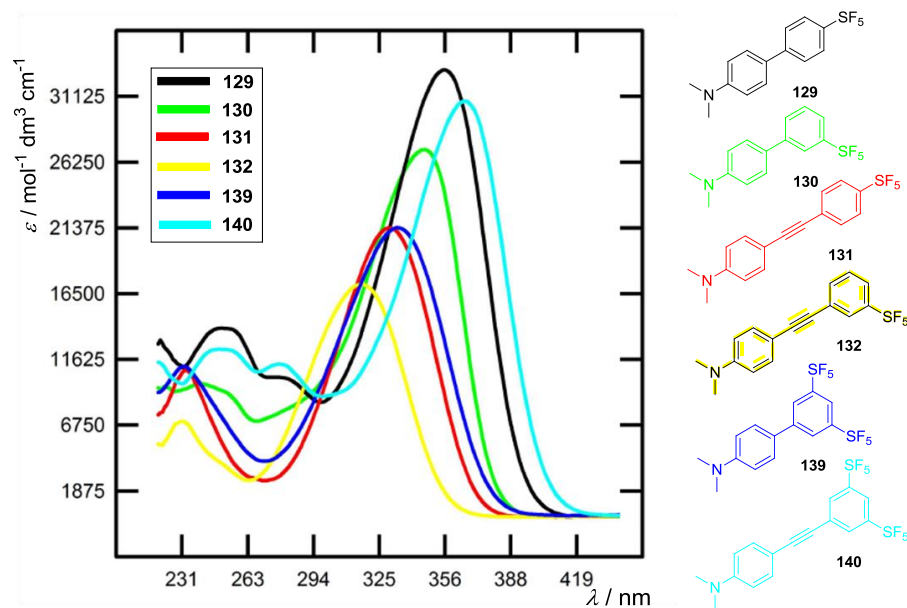
### 3.4 UV-Vis spektroskopie

Pro měření UV-Vis absorpčních spekter byly připraveny roztoky o přibližné koncentraci  $2 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  v DCM všech cílových chromoforů **139**, **140**, **143**, **144**, **147**, **148** a sloučenin **129–132** připravených v rámci mé bakalářské práce. Výsledky měření, absorpční maxima  $\lambda_{\text{max}}$  a k nim odpovídající molární absorpční koeficienty  $\epsilon_{\text{max}}$ , jsou uvedeny v *Tabulce 6*. UV-Vis spektra jako závislost absorpčních koeficientů na vlnové délce jsou vykreslena pro sérii **A** na *Obrázku 19* a pro sérii **B** na *Obrázku 20*.

**Tabulka 6.** Absorpční maxima a molární absorpční koeficienty sloučenin **129–132**, **139**, **140**, **143**, **144**, **147** a **148**.

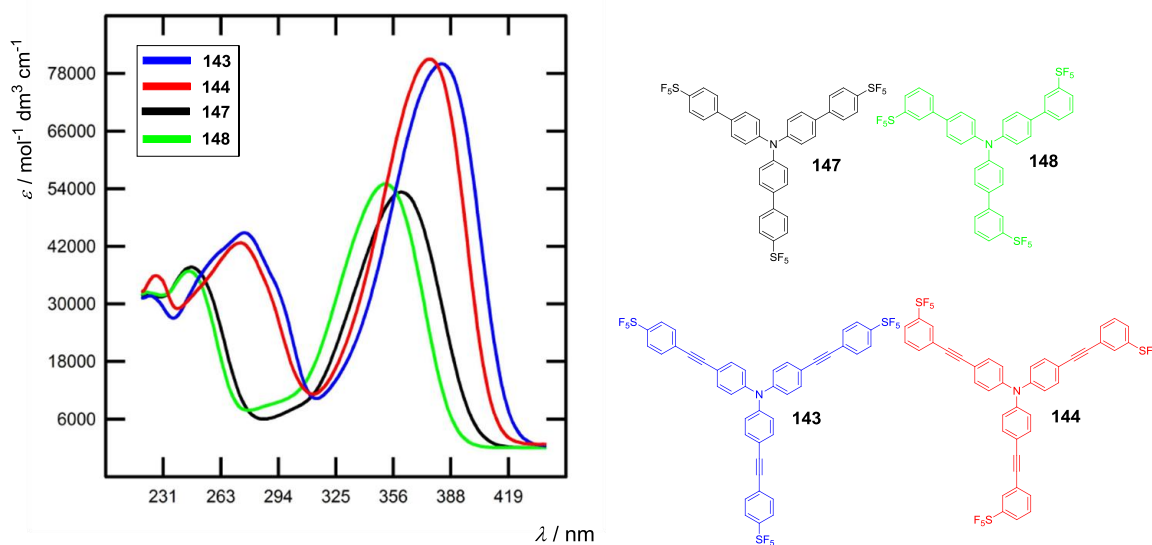
Sloučenina	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [dm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ]
<b>129</b>	330	23700
<b>130</b>	317	20200
<b>131</b>	357	30500
<b>132</b>	347	27400
<b>139</b>	334	21000
<b>140</b>	366	31100
<b>143</b>	382	80600
<b>144</b>	376	81800
<b>147</b>	361	53800
<b>148</b>	353	55500

Ze změřených UV-Vis spekter lze vyvodit jakým způsobem změna uspořádání a rozložení  $\pi$ -systému, počet a poloha pentafluorsulfanylových skupin ovlivňuje optické vlastnosti molekuly. V sérii **A**, tedy v sérii lineárních derivátů, má nejvíce hypsochromně posunutý CT pás derivát **130** s SF<sub>5</sub>-skupinou v poloze 3 vůči zbylému  $\pi$ -systému. Změna pozice pentafluorsulfanylové skupiny do polohy čtyři, jak je tomu u derivátu **130**, má za následek posun nejdélnějšího absorpčního pásu o 13 nm bathochromně. Zavedení další pentafluorsulfanylové skupiny (sloučenina **139**) způsobí bathochromní posun o 17 nm vůči derivátu **129**. Obdobný trend vykazují i deriváty s ethynylovou spojkou. Derivát **131** má CT pás posunut o 10 nm bathochromně vůči derivátu **132** a derivát s dvěma pentafluorsulfanylovými skupinami o 19 nm. Vložení trojné vazby má za následek nejen prodloužení  $\pi$ -konjugovaného systému, ale i planarizaci vytočeného bifenylové skeletu. Tomu odpovídá i posun CT pásu v průměru o 20 nm k vyšším vlnovým délkám. Za zmínku stojí, že jediná sloučenina **140** s  $\lambda_{\max} = 366$  nm je kanárkově žlutá. Ostatní deriváty z této série jsou bílé krystalické látky.



**Obrázek 19.** UV-Vis spektra sloučenin série **A** měřené v DCM  $c = 2 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ .

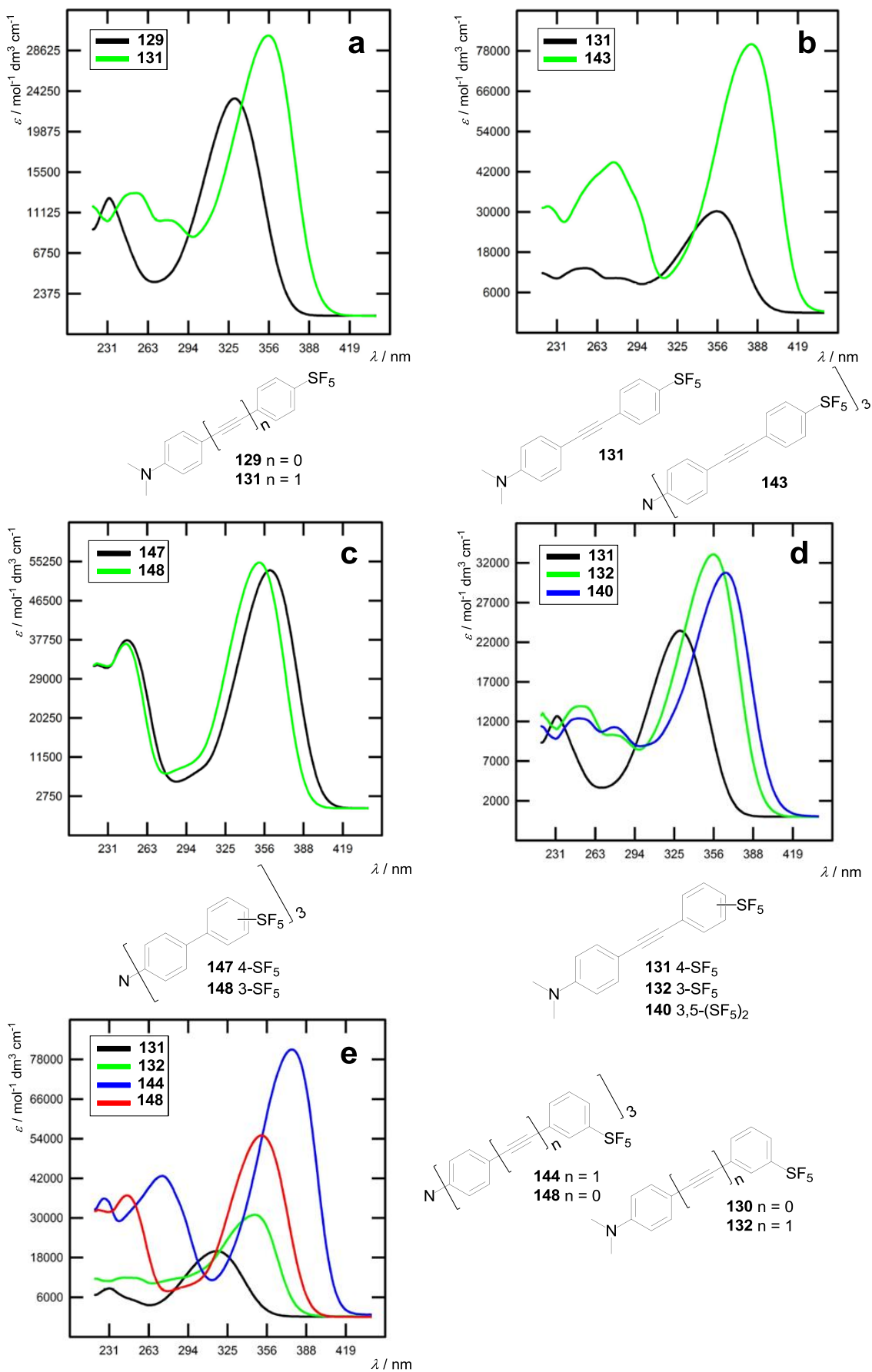
Poloha nejdélnějších absorpčních maxim tripodálních derivátů ze série **B** se pohybuje v rozmezí 353 až 382 nm. Změna polohy pentafluorsulfanylové skupiny a vložení trojné vazby mají stejný vliv na polohu CT pásu jako u chromoforů série **A**. Nicméně CT pás tripodálních chromoforů je posunut zhruba o 30 nm bathochromně v porovnání s lineárními analogy, např. **129** ( $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$ ) vs. **147** ( $\lambda_{\text{max}} = 361 \text{ nm}$ ). Rozdíl v molárních absorpčních koeficientech činí přes  $30000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$  pro bifenylové deriváty, např. **129** ( $\epsilon_{\text{max}} = 23700 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ ) vs. **147** ( $\epsilon_{\text{max}} = 53800 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ ), a více jak  $50000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$  pro deriváty s vloženou trojnou vazbou, např. **131** ( $\epsilon_{\text{max}} = 30500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ ) vs. **143** ( $\epsilon_{\text{max}} = 80600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ ).



**Obrázek 20.** UV-Vis spektra sloučenin série **B** měřené v DCM  $c = 2 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ .

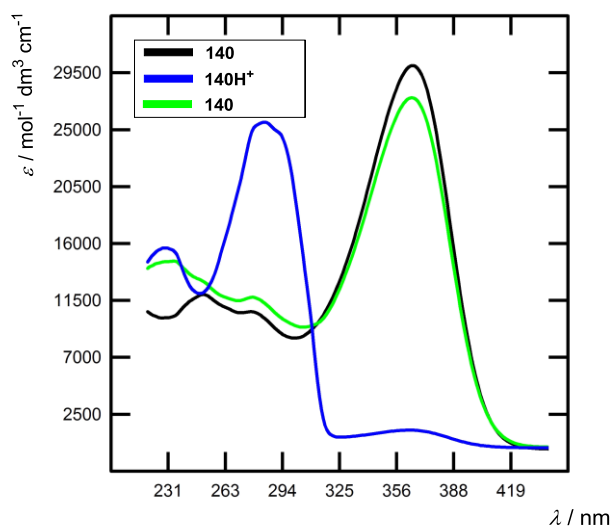
Pro ucelenější představu vlivu jednotlivých změn byl zkonstruován *Obrázek 21*, ve kterém jsou tyto vlivy demonstrovány na vybraných chromoforech. Z provedených měření vyplývá, že optické vlastnosti jsou ovlivňovány následujícími strukturními aspekty:

- Planarizace a prodloužení  $\pi$ -systému prostřednictvím vložené trojné vazby (*Obr. 21a*).
- Celkové rozložení  $\pi$ -systému – lineární vs. tripodální (*Obr. 21b*).
- Orientace SF<sub>5</sub> skupiny – poloha 4 nebo 3 (*Obr. 21c*).
- Počet SF<sub>5</sub> skupin – jedna nebo dvě (*Obr. 21d*).
- Molární absorpční koeficient je ovlivňován zejména rozložením  $\pi$ -systému (*Obr. 21e*).



Obrázek 21. Demonstráčnı UV-Vis absorpční spektra.

Pro potvrzení charakteru nejdélouhovějšího pásu byl proveden protonační test pro modelový chromofor **140** s *N,N*-dimethylaminovou skupinou (Obr. 22, Schéma 50). Byl připraven roztok sloučeniny **140** o přibližné koncentraci  $2 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  a bylo změřeno jeho absorpční spektrum (černá křivka). Poté bylo do roztoku přidáno nepatrné množství trifluoroctové kyseliny (TFA) a opět změřeno absorpční spektrum (modrá křivka). Následně byl do roztoku přidán triethylamin (TEA) a opět změřeno absorpční spektrum (zelená křivka). Protonací *N,N*-dimethylaminové skupiny trifluoroctovou kyselinou došlo ke vzniku **140H<sup>+</sup>**, přerušení ICT a výraznému hypsochromnímu posunu nejdélouhovějšího absorpčního pásu. Po neutralizaci **140H<sup>+</sup>** pomocí TEA se poloha absorpčního maxima vrátila do původní pozice. Nejdélouhovější pás v UV-Vis spektru tak odpovídá předpokládanému CT-pásu.



Obrázek 22. Protonační test sloučeniny **140**.

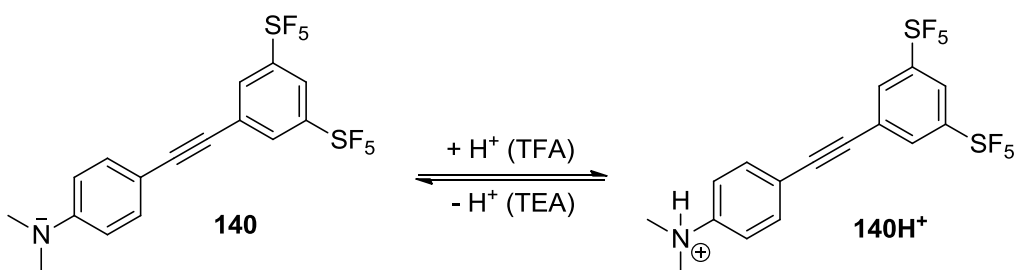


Schéma 50. Vypnutí/zapnutí ICT v molekule **140**.

## 4 ZÁVĚR

Byla provedena literární rešerše zabývající se zavedením pentafluorsulfanylové skupiny do (hetero)aromatických molekul. Formálně existují tři metody využitelné k SF<sub>5</sub>-funkcionalizaci aromatických sloučenin. Jejich historický vývoj byl podnícen dosažením vyšších výtěžků a současně snížením nákladů na zavedení SF<sub>5</sub> skupiny. Vyvinuté metody lze využít i při syntéze heteroaromatických sloučenin, nicméně nejzásadnějším objevem v této oblasti byla syntéza pentafluorsulfanylacetylenů, které se využívají v cykloadičních reakcích. V závěru rešerše byly uvedeny vybrané aplikace aromatických sloučenin nesoucích pentafluorsulfanylovou skupinu v materiálových vědách, a to součást matrice LCD technologií, luminiscenční vlastnosti, spínače a push-pull chromofory

Experimentální část navázala na mojí bakalářskou práci a dále ji rozvíjí. Lineární deriváty **129–132** připravené v rámci bakalářské práce byly rozšířeny o sloučeniny se dvěma SF<sub>5</sub>-skupinami. Cílový chromofor **139** byl připraven Suzukiho-Miyaurovou reakcí a derivát **140** Sonogashirovou cross-couplingovou reakcí s 1,3-bis(pentafluorsulfanyl)-5-brombenzenem **133**. Dále byly připraveny tripodální analogy lineárních derivátů. Sloučeniny **143–144** byly připraveny trojnásobnou Sonogashirovou reakcí s tris(4-ethynylfenyl)aminu **142**. Pro přípravu cílových chromoforů **147–148** bylo zapotřebí syntetizovat boronesterové meziprodukty pro následnou Suzukiho-Miyaurovu reakci. Tripodální deriváty **150–151** se prozatím nepodařilo připravit v dostatečné čistotě.

Struktura a čistota cílových derivátů byla ověřena pomocí TLC, GC-MS analýzy, HR-MALDI-MS, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C a <sup>19</sup>F NMR spekter, elementární analýzy a RTG analýzy. Termické chování bylo zkoumáno diferenční kompenzační kalorimetrií. Optické vlastnosti byly studovány pomocí UV-Vis spektroskopie. Výsledky DSC analýz ukázaly, že zavedení trojné vazby snižuje body tání u všech derivátů, vyjma bispentafluorsulfanylových chromoforů **139** a **140**. Termicky nejstabilnějšími se jeví být tripodální deriváty **147–148** s bifenylovými π-můstky. Velký vliv na tepelnou stabilitu má pozice pentafluorsulfanylové skupiny. Deriváty s SF<sub>5</sub>-skupinou v poloze čtyři mají až o 100 °C vyšší body tání než deriváty s touto skupinou v poloze tři. UV-Vis spektroskopie potvrdila závěr bakalářské práce, že optické vlastnosti push-pull systémů s pentafluorsulfanylovou skupinou jsou dominovány vznikem CT pásu, jehož pozice je ovlivňována především délkou π-systému. Pozice absorpčních maxim se pohybovala v rozmezí 317–382 nm, kdy největší bathochromní posun vykazovaly tripodální deriváty s ethynylovou spojkou **143–144**, které jsou spolu se sloučeninou **140** jediné žluté



krystalické látky. Z faktu, že cílové sloučeniny **139** a **140** s dvěma SF<sub>5</sub>-skupinami mají bathochromněji posunutý CT pás než odpovídající deriváty s jednou SF<sub>5</sub>-skupinou, vyplývá, že na optické vlastnosti push-pull molekul s pentafluorsulfanylovou má vliv nejen složení a větvení  $\pi$ -konjugovaného systému, ale i počet pentafluorsulfanylových skupin.

## 5 LITERATURA

1. Bureš, F.: *Chem. Listy*, **2013**, *107*, 834–842.
2. Bureš, F.: *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 58826–58851.
3. Umemoto, T.; Garrick, L. M.; Saitos, N.: *Beilstein J. Org. Chem.*, **2012**, *8*, 461–471.
4. Dolbier, W. R.: *Guide to Fluorine NMR for Organic Chemists*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, **2009**.
5. Nixon, P. G.; Winter, R.; Castner, D. G.; Holcomb, N. R.; Grainger, D. W.; Gard, G. L.: *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 3108–3112.
6. Westphal, M. V.; Wolfstädter, B. T.; Plancher, J.-M.; Gatfield, J.; Carreira, E. M. *ChemMedChem*, **2015**, *10*, 461–469.
7. Hansch, C.; Muir, R. M.; Fujita, T.; Maloney, P. M.; Geiger, F.; Streich, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2817–2824.
8. Shorter, J.: *Pure & Appl.*, **1997**, *12*, 2497–2510.
9. Saethre, L. J.; Berrah, N.; Bozek, J. D.; Boerve, K. J.; Carroll, T. X.; Kukk, E.; Gard, G. L.; Winter, R.; Thomas, T. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 10729–10737.
10. Sheppard, W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 3072–3076.
11. Matsuzaki, K.; Okuyama, K.; Tokunaga, E.; Saito, N.; Shiro, M.; Shibata, N.: *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 3038–3041.
12. Sheppard, W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 3064–3072.
13. Bowden, R. D.; Comina, P. J.; Greenhall, M. P.; Kariuki, B. M.; Loveday, A.; Philp, D.: *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 3399–3408.
14. Beier P.; Pastýříková T.; Vida N.; Iakobson G.: *Org. Lett.*, **2011**, *6*, 1466–1469.
15. Emeléus, H. J.; Heal, H. G.: *J. Chem. Soc.*, **1946**, 1126–1131.
16. Winter, R.; Thomas, T. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 10729–10737.
17. Williams, A. G.; Foster, N. R.: WO9422817, **1994**, 3–6.

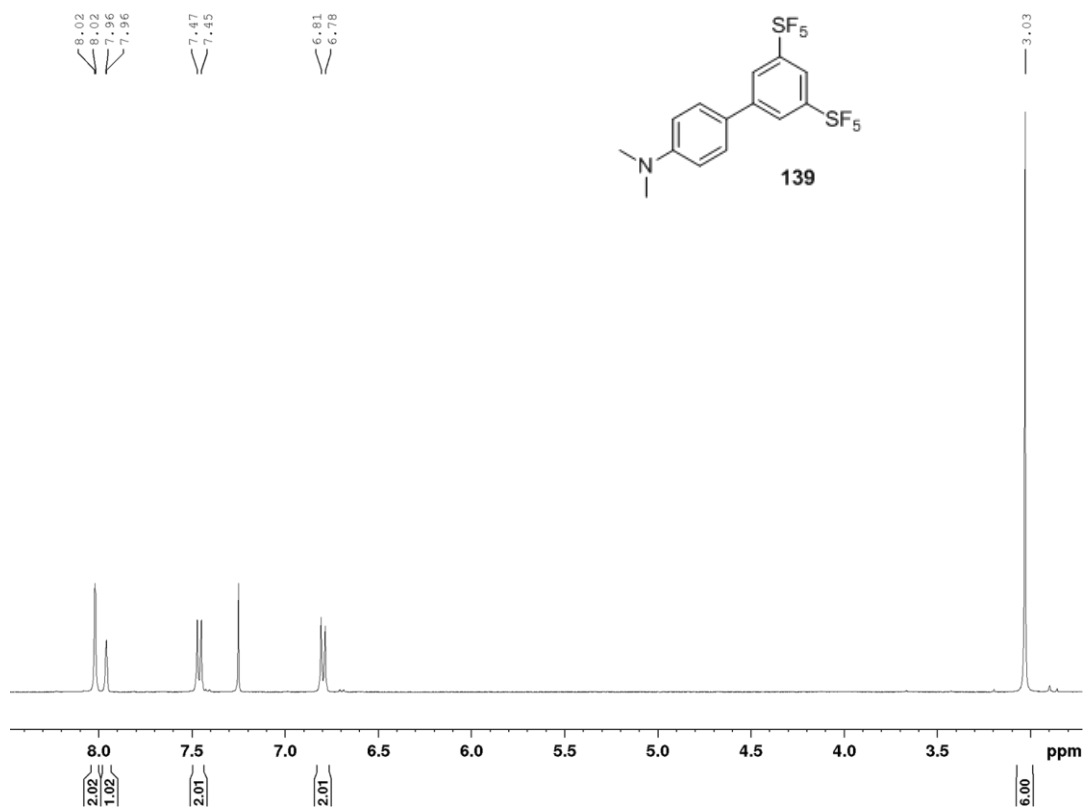
18. Ou, X.; Janzen, A. F.: *J. Fluorine Chem.*, **2000**, *101*, 279–283.
19. Chambers, R. D.; Spink, R. C. H.: *Chem. Commun.*, **1999**, 883–884.
20. Kirsch, P.; Hahn, A.: *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 3095–3100.
21. Hoover, F. W.; Coffman, D. D.: *J. Org. Chem.*, **1964**, *29*, 3567–3570.
22. Altomonte, S.; Zanda, M.: *J. Fluorine Chem.*, **2012**, *143*, 57–93.
23. Sergeeva, T. A.; Dolbier, W. R.: *Org. Lett.*, **2004**, *14*, 2417–2419.
24. Winter, R. W.; Gard, G. L.: *J. Fluorine Chem.*, **2004**, *125*, 549–552.
25. Dolbier, W. R.; Mitani, A.; Warren, R. D.: *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 1325–1326.
26. Umemoto, T.; Garrick, L. M.; Saito, N.: *Beilstein J. Org. Chem.*, **2012**, *8*, 461–471.
27. Umemoto, T.: US Patent, US 20100130790, **2010**, 9–12.
28. Berry, A. D.; De Marco, R. A.; Fox, W. B.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 737–738.
29. Dolbier, W. R.; Zheng, Z.: *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 5626–5628.
30. Dolbier, W. R.; Ait-Mohand, S.; Schertz, T. D.; Sergeeva, T. A.; Cradlebaugh, J. A.; Mitani, A.; Gard, G. L.; Winter, R. W.; Thrasher, J. S.: *J. Fluorine Chem.*, **2006**, *127*, 1302–1310.
31. Lopez, S. E.; Mitani, A.; Pena, P.; Ghiviriga, I.; Dolbier, W. R.: *J. Fluorine Chem.*, **2015**, *176*, 121–126.
32. Dolbier, W. R.; Mitani, A.; Xu, W.; Ghiviriga, I.: *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 5573–5575.
33. Dolbier, W. R.; Zheng, Z.: *J. Fluorine Chem.*, **2011**, *132*, 389–393.
34. Zahn, S.; Nordquist, A. F.; Minnich, K. E.; Lal, G. S.; Burgoyne, W. F.; Klauck-Jacobs, A.: US7060846 B2, **2006**, 2–3.
35. Ye, C.; Gard, G. R.; Winter, R. W.; Syvret, R. G.; Twamley, B.; Shreeve, J. M.: *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 3841–3844.
36. Dolbier, W. R.; Mitani, A.: US20090093641 A1, **2009**, 11–12.

37. Abe, T.; Tao, G.-H.; Joo, Y.-H.; Winter, R. W.; Gard, G. L.; Shreeve, J. M.: *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 9897–9904.
38. Garg, S.; Shreeve, J. M.: *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 4787–4795.
39. Sipyagin, A. M.; Pomytkin, I. A.; Paltsun, S.V.; Aleinikov, N. N.; Kartsev, V. G.: *J. Fluorine Chem.*, **1991**, *54*, 115.
40. Williams, A. G.; Foster, N. R.: WO9422817, **1994**, 10.
41. Kanishchev, O.S.; Dolbier, W. R.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 280–284.
42. Kanishchev, O. S.; Dolbier, W. R.: *Adv. Heterocyc.Chem.*, **2016**, *120*, 1–42.
43. Frischmuth, A.; Unsinn, A.; Groll, K.; Stadtmüller, H.; Knochel, P.: *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 10234–10238.
44. Okazaki, T.; Laali, K. K.; Reddy, A. S.: *J. Fluorine Chem.*, **2014**, *165*, 91–95.
45. Welch, J. T.; Lim, D.: *ACS Symp. Ser.*, **2009**, *1003*, 165–181.
46. Iakobson, G.; Pošta, M.; Beier, P.: *Synlett*, **2013**, *24*, 855–859.
47. Chen, J.; Xu, L.; Xueling, M.: *Tetrahedron Lett.*, **2015**, *56*, 4204–4206.
48. Pettersson, M. Y.; Johnson, D. S.; Subramanyam, C.; O'Donnell, C. J.; Am Ende, C. W.; Green, M. E.; Patel, N. C.; Stiff, C. M.; Tran, T. P.; Kauffman, G. W.; Stepan, A. F.; Verhoest, P. R.: WO2015049616 A1, **2015**, 61.
49. Beier, P.; Pastyříková, T.: *Beilstein J. Org. Chem.*, **2013**, *9*, 411–416.
50. Sipyagin, A. M.; Enshov, S.; Kashtanov, S. A.; Bateman, C. P.; Mullen, B. D.; Tan, Y.-T.; Thrasher, J. S.: *J. Fluorine Chem.*, **2004**, *125*, 1305–1316.
51. Pastyříková, T.; Iakobson, G.; Vida, N.; Pohl, R.; Beier, P.: *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 2123–2126.
52. Takahashi, M.; Tanabe, T.; Nokura, T.: US 20160159743 A1, **2016**, 85–86.
53. Vida, N.; Pastyříková, T.; Klepetářová, B.; Beier, P.: *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, 8906–8911.
54. Talley, J. J.; Martinez, E. J.; Jerome, K. D.: US20150197500 A1, **2015**, 22–24.

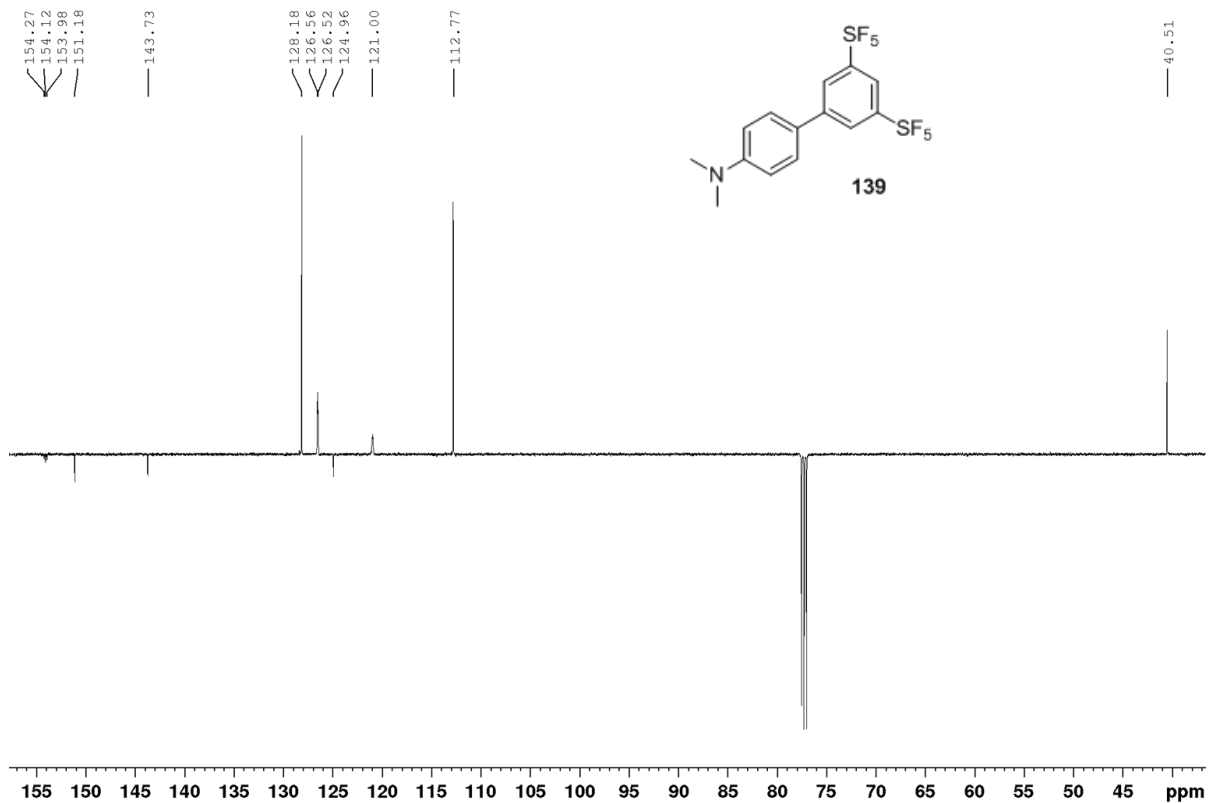
55. Pettersson, M. Y.; Am Ende, C. W.; Humphrey, J. M.; Johnson, S.; Kauffman, G. W.; Rankic, D. A.; Stepan, A. F.; Verhoest, P. R.: US20150274721 A1, **2015**, 44–46.
56. Wipf, P.; Mo, T.; Geib, S. J.; Caridha, D.; Dow, G. S.; Gerena, L.; Roncal, N.; Milner, E. E.: *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, 7, 4163–4165.
57. Mo, T.; Mi, X.; Milner, E. E.; Dow, G. S.; Wipf, P.: *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 5137–5140.
58. Paul, C.: US3107242, **1963**, 1–2.
59. Nakayama, H.; Nishida, J.; Takada, N.; Sato, H.; Yamashita, Y.: *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 671–676.
60. Herder, M.; Schimdt, B.M.; Grubert, L.; Pätzelt, M.; Schwarz, J.; Hecht, S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 2738–2747.
61. Fecková M.: Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, **2015**.
62. Palai, A. K.; Mishra, S. P.; Kumar, A.; Srivastava, R.; Kamalasanan, M. N.; Patri, M.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2011**, 49, 832–841.
63. Li, P.-Z.; Wang, X.-J.; Tan, S. Y.; Ang, C. Y.; Chen, H.; Liu, J.; Zou, R.; Zhao, Y.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 12748–12752.
64. Iakobson, G.; Du, J.; Slawin, A. M.; Beier, P.: *Beilstein J. Org. Chem.*, **2015**, 11, 1494–1502.
65. Cvejn, D.: Disertační práce, Univerzita Pardubice, **2016**.
66. Hrobárik, P.; Hrobáriková, V.; Sigmundová, I.; Zahradník, P.; Fakis, M.; Polyzos, I.; Persephonis, P.: *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 8726–8736.
67. Thermo Xcalibur 2.1.0 SP1.1160, Copyright 1998-2009 Thermo Fisher Scientific Inc., 2011.
68. Bureš, F.; Cvejn, D.; Melánová, K.; Beneš, L.; Svoboda, J.; Zima, V.; Pytela, O.; Mikysek, T.; Ružičková, Z.; Kityk, I. V.; Wojciechowski, A.; AlZayed, N.: *J. Mater. Chem.*, **2016**, 4, 468–478.

69. Kato, S.; Matsumoto, T.; Shigeiwa, M.; Gorohmaru, H.; Maeda, S.; Ishi-i, T.; Mataka, S.: *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 2303–2317.
70. Tian, Y-P.; Li, L.; Zhang, J.-Z.; Yang, J.-X.; Zhou, H.; Wu, J.; Sun, P.; Tao, L.; Wang, C.-K.; Xing, H.; Huang, W.; Tao, X.; Jiang, M.: *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 3646–3654.

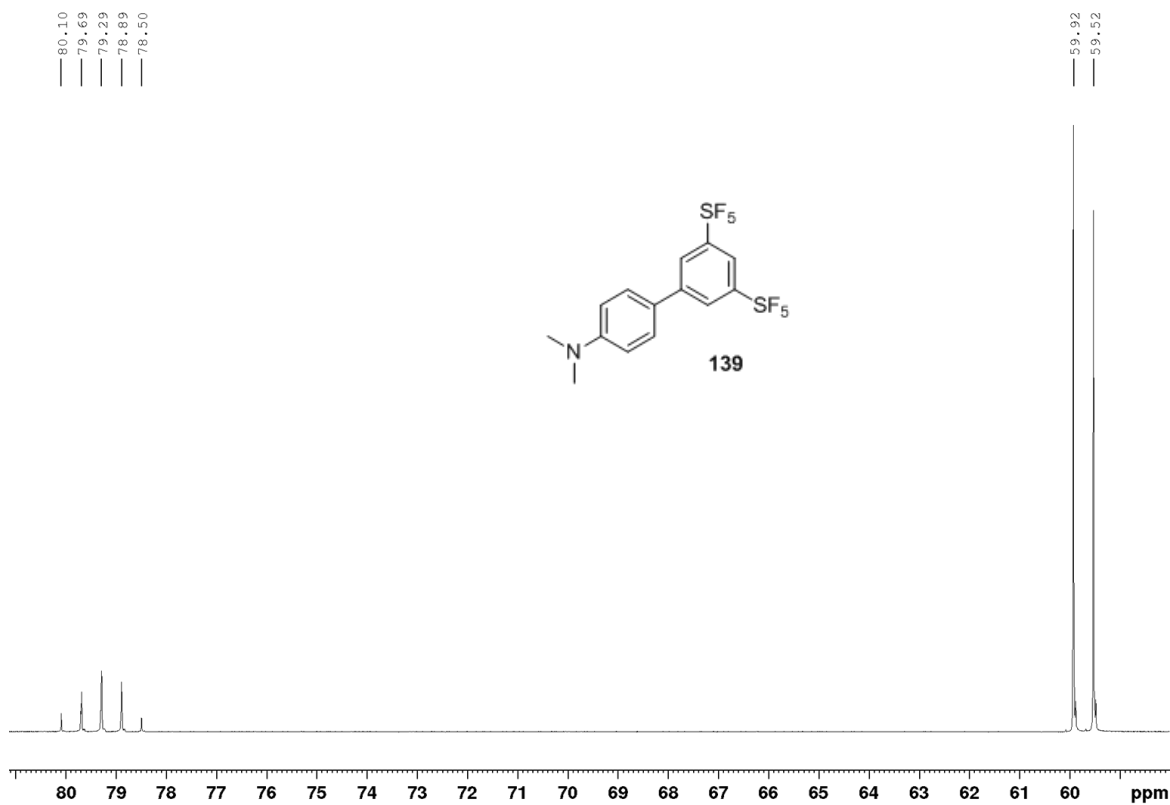
# PŘÍLOHY



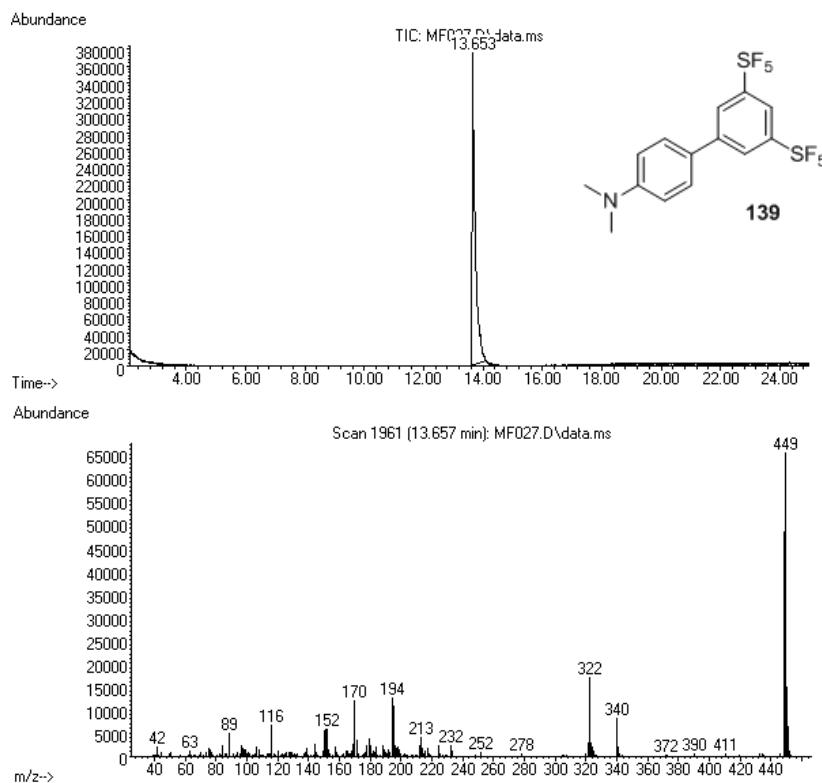
**Příloha 1.** <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 500 MHz) spektrum chromoforu **139**.



**Příloha 2.** <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 125 MHz) spektrum chromoforu **139**.

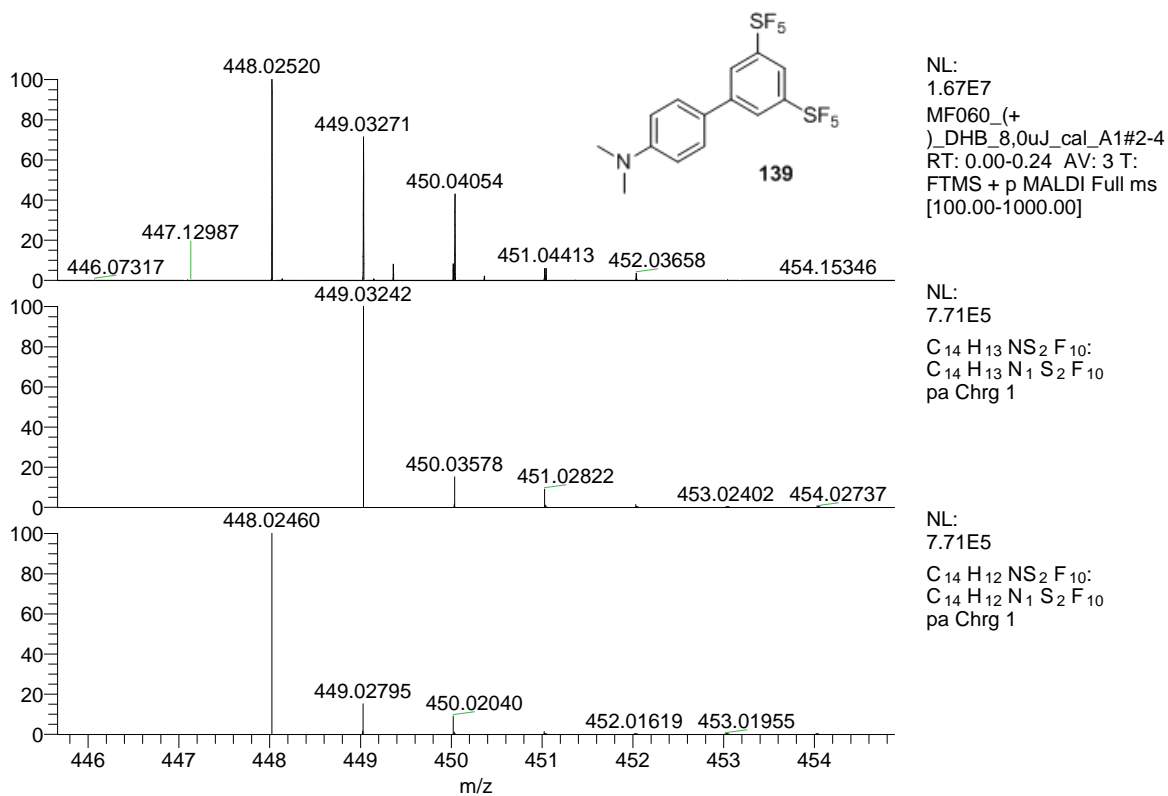


**Příloha 3.**  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 376 MHz) spektrum chromoforu **139**.

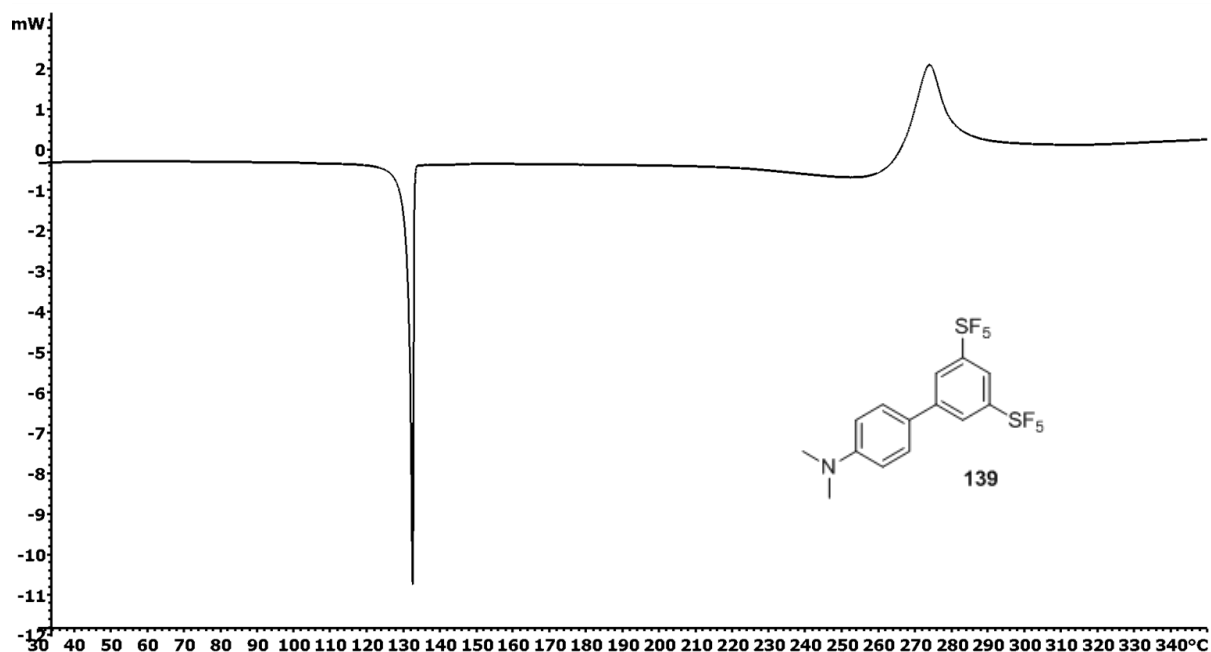


**Příloha 4.** GC-MS spektrum chromoforu **139**.

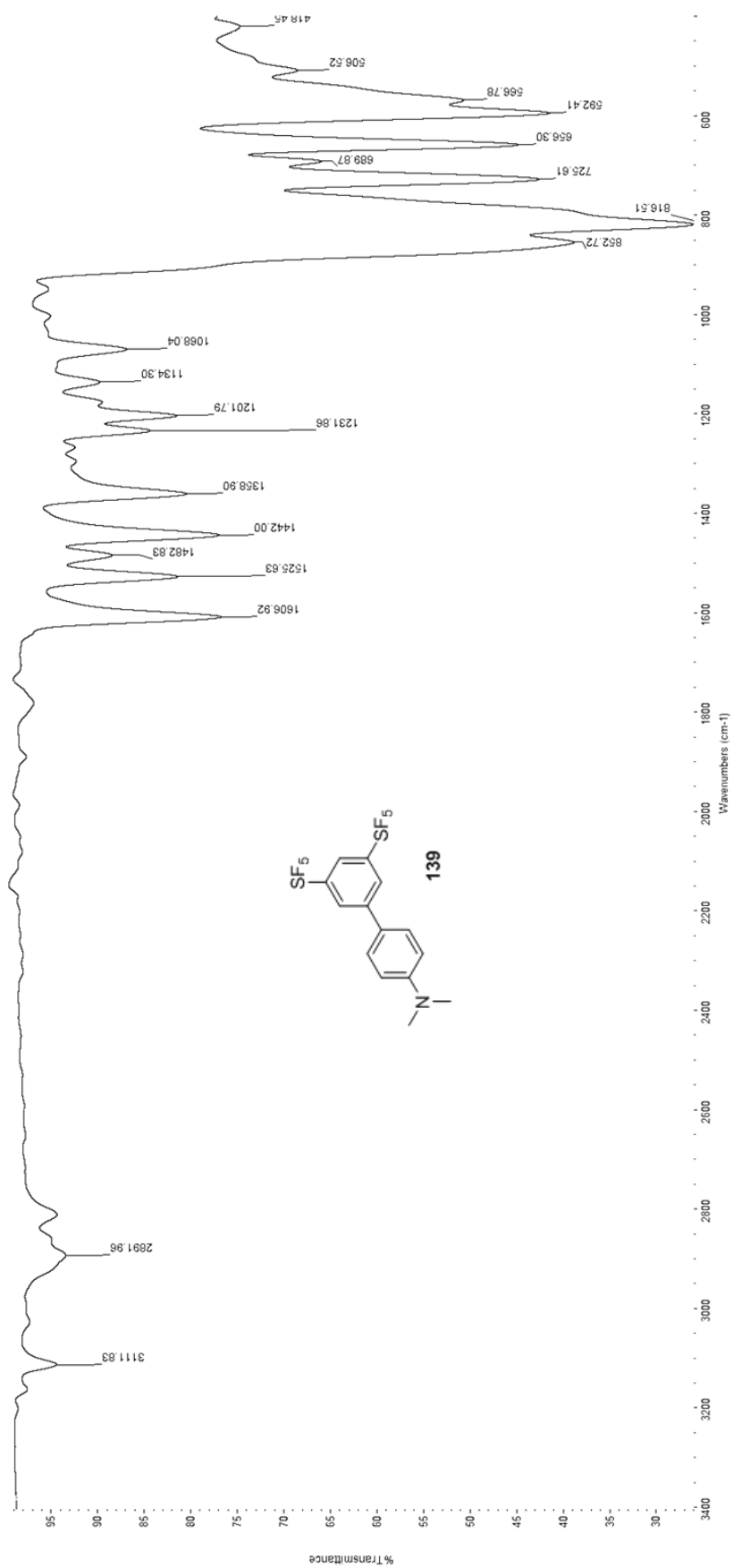




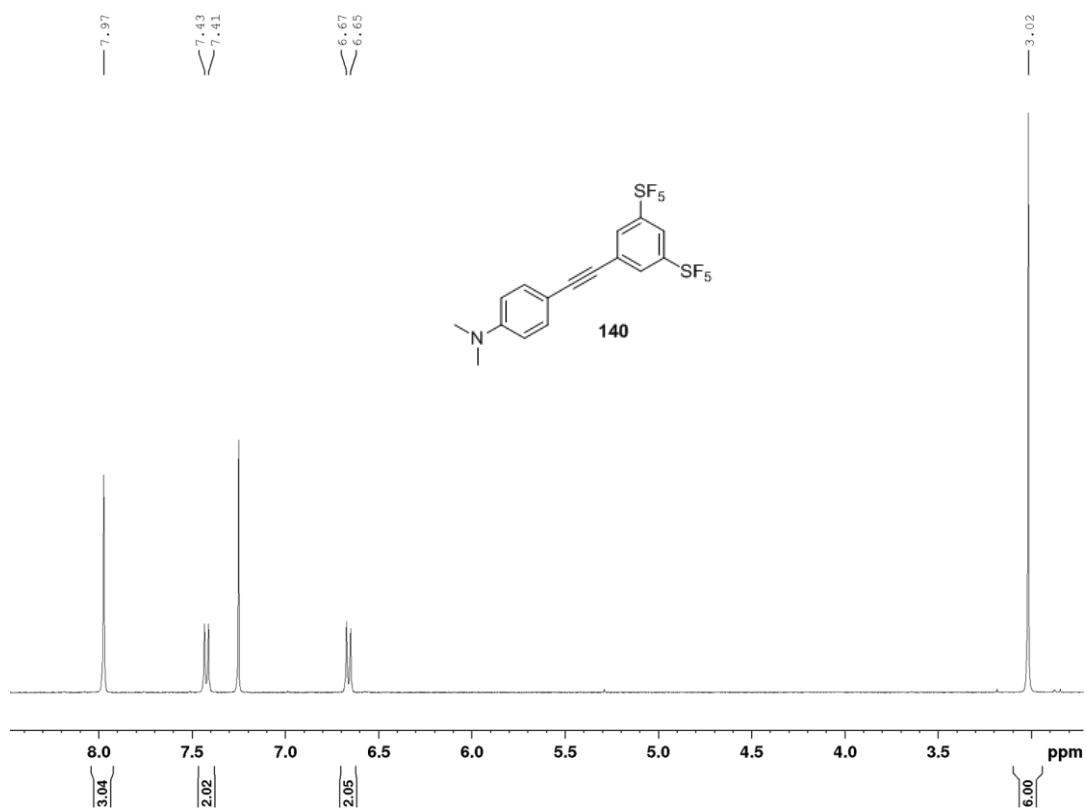
**Příloha 5.** HR-MALDI-MS spektrum chromoforu **139**, nalezené pro  $M^+$  (nahore), kalkulované pro  $M^+$  (uprostřed), kalkulované pro  $[M-H]^+$  (dole).



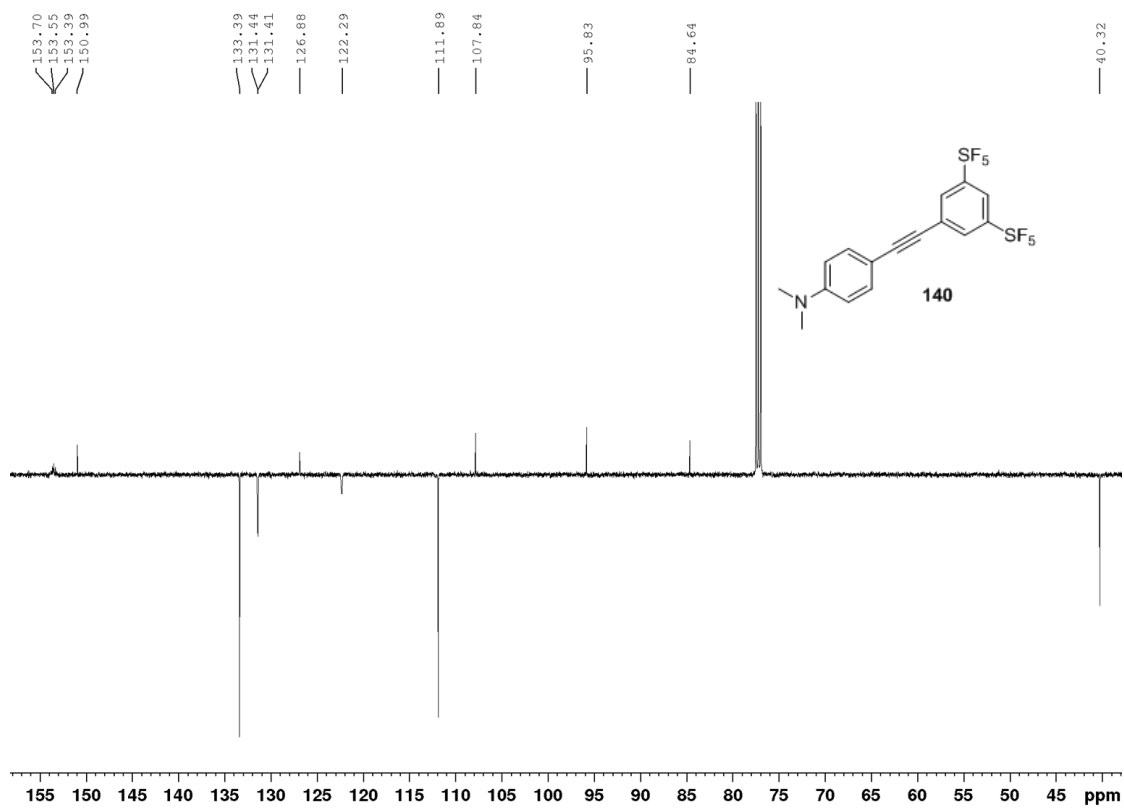
**Příloha 6.** Termogram chromoforu **139**.



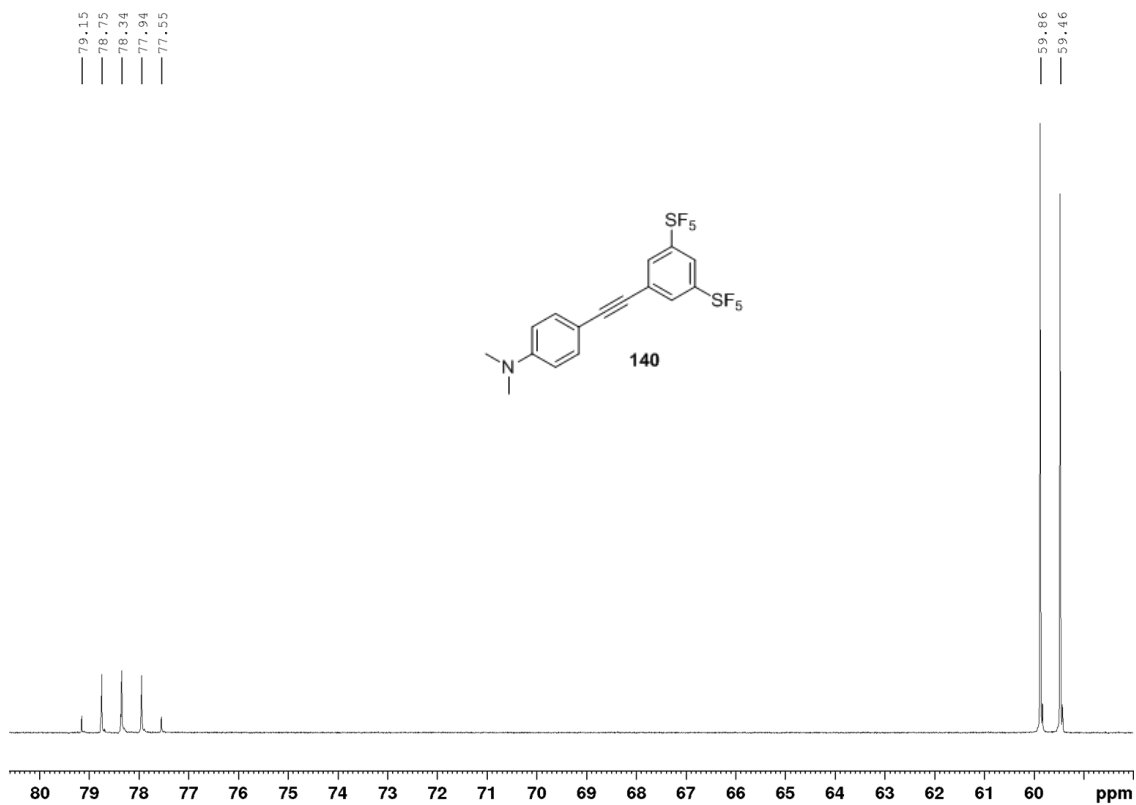
Příloha 7. IČ spektrum chromoforu 139.



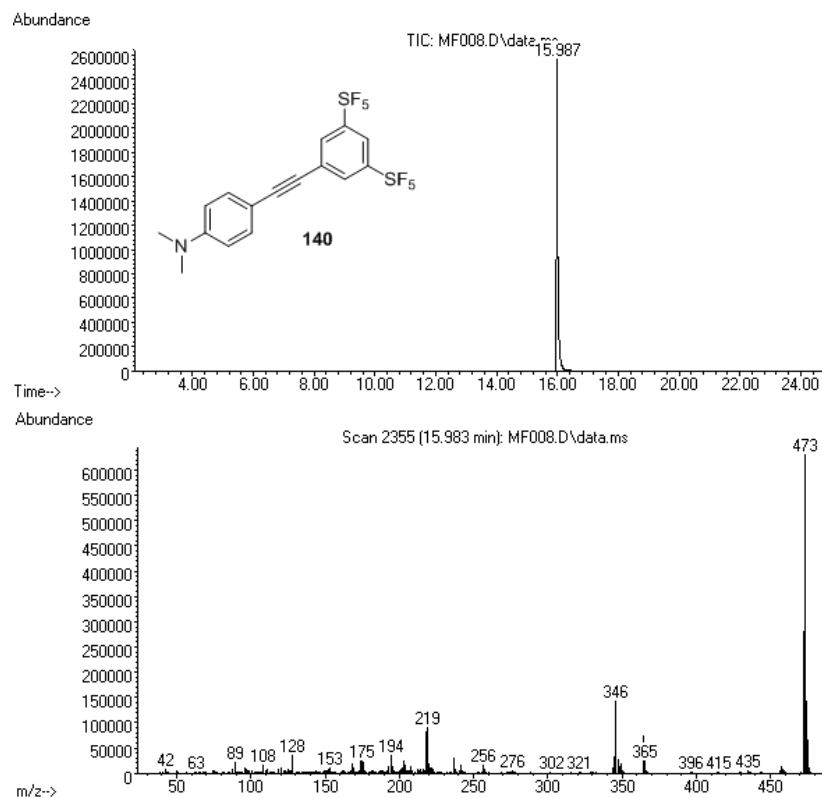
**Příloha 8.**  $^1\text{H NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 500 MHz) spektrum chromoforu **140**.



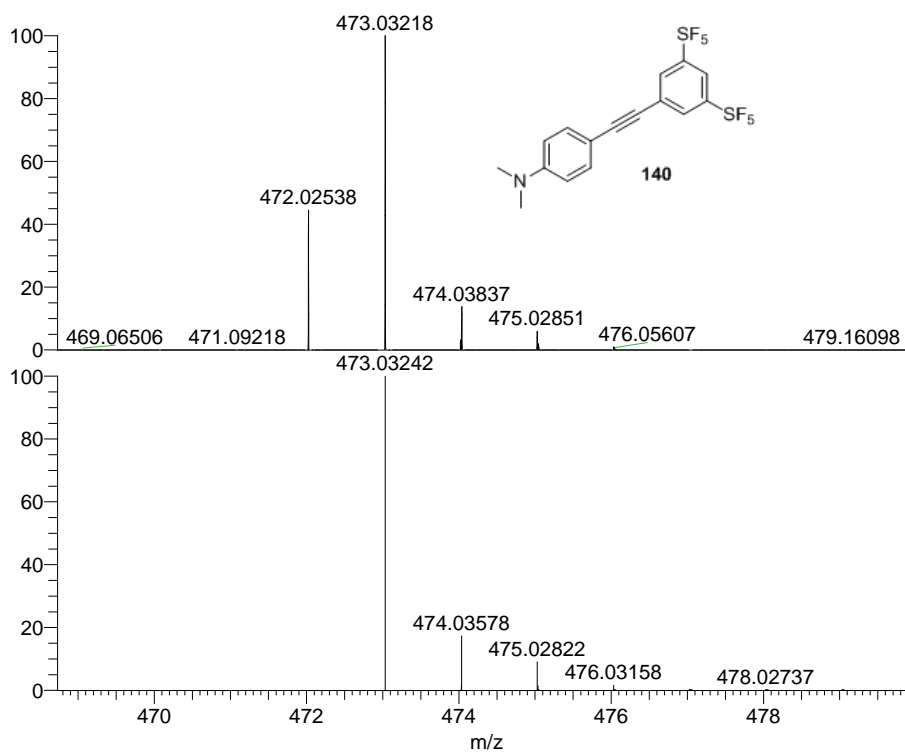
**Příloha 9.**  $^{13}\text{C NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 125 MHz) spektrum chromoforu **140**.



**Příloha 10.** <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 376 MHz) spektrum chromoforu **140**.



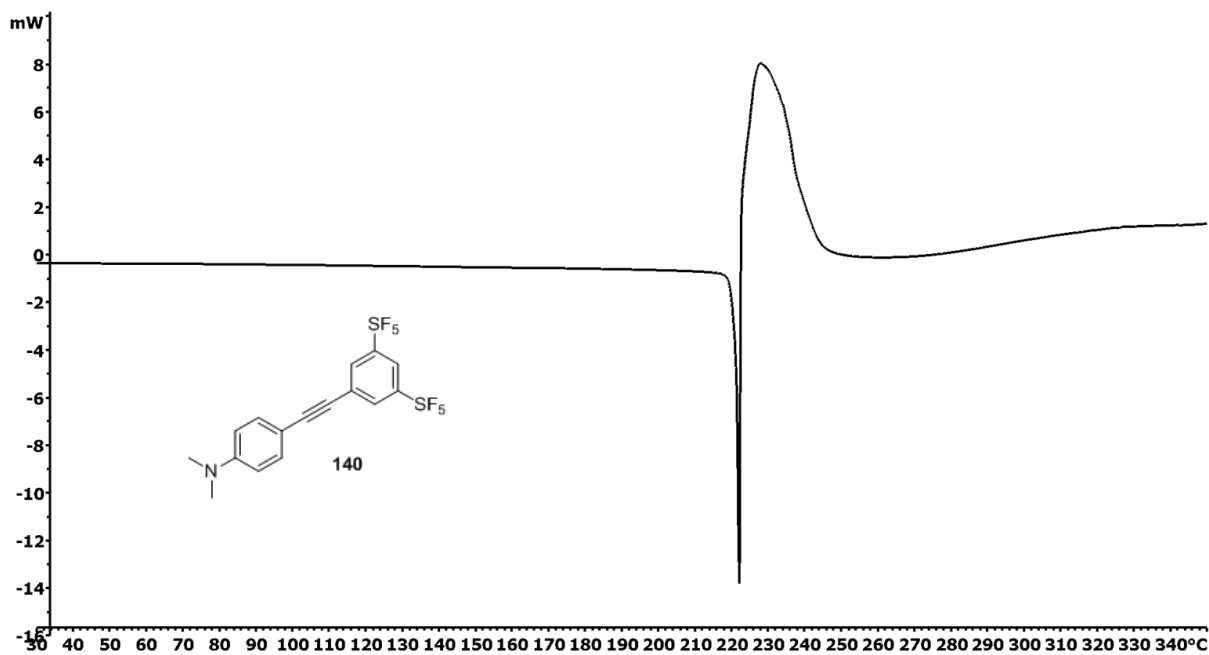
**Příloha 11.** GC-MS spektrum chromoforu **140**.



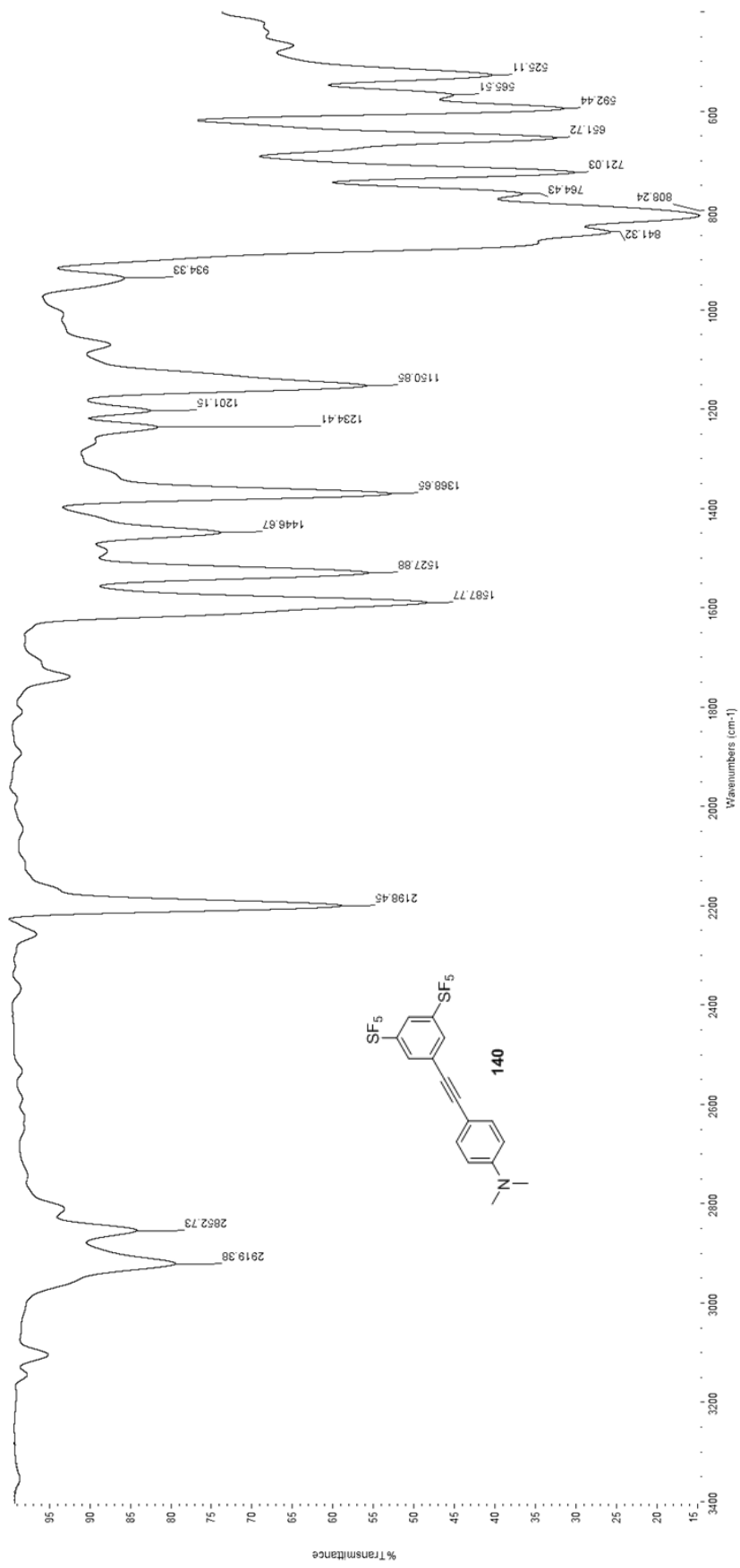
NL:  
4.47E7  
MF061\_(+)  
)\_DHB\_8,0uJ\_cal\_A4#1-  
3 RT: 0.00-0.24 AV: 3  
T: FTMS + p MALDI Full  
ms [100.00-1100.00]

NL:  
7.55E5  
C<sub>16</sub> H<sub>13</sub> NS<sub>2</sub> F<sub>10</sub>:  
C<sub>16</sub> H<sub>13</sub> N<sub>1</sub> S<sub>2</sub> F<sub>10</sub>  
pa Chrg 1

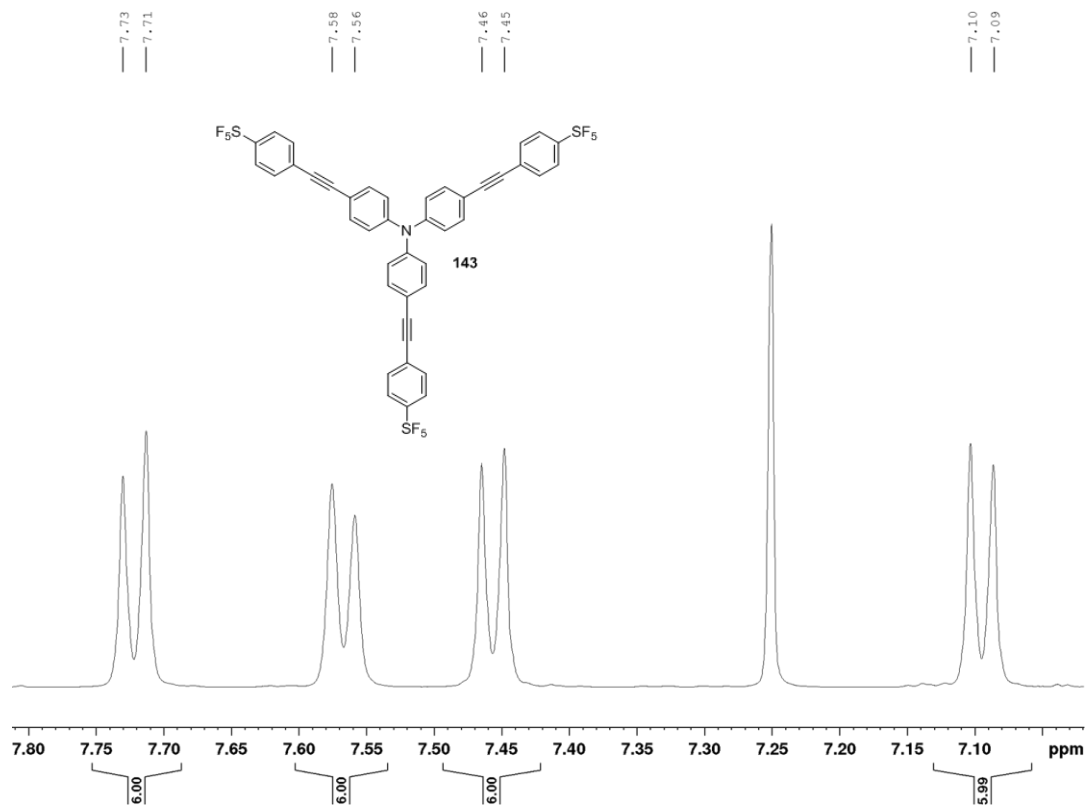
**Příloha 12.** HR-MALDI-MS spektrum chromoforu **140**, nalezené pro M<sup>+</sup> (nahore), kalkulované pro M<sup>+</sup> (dole).



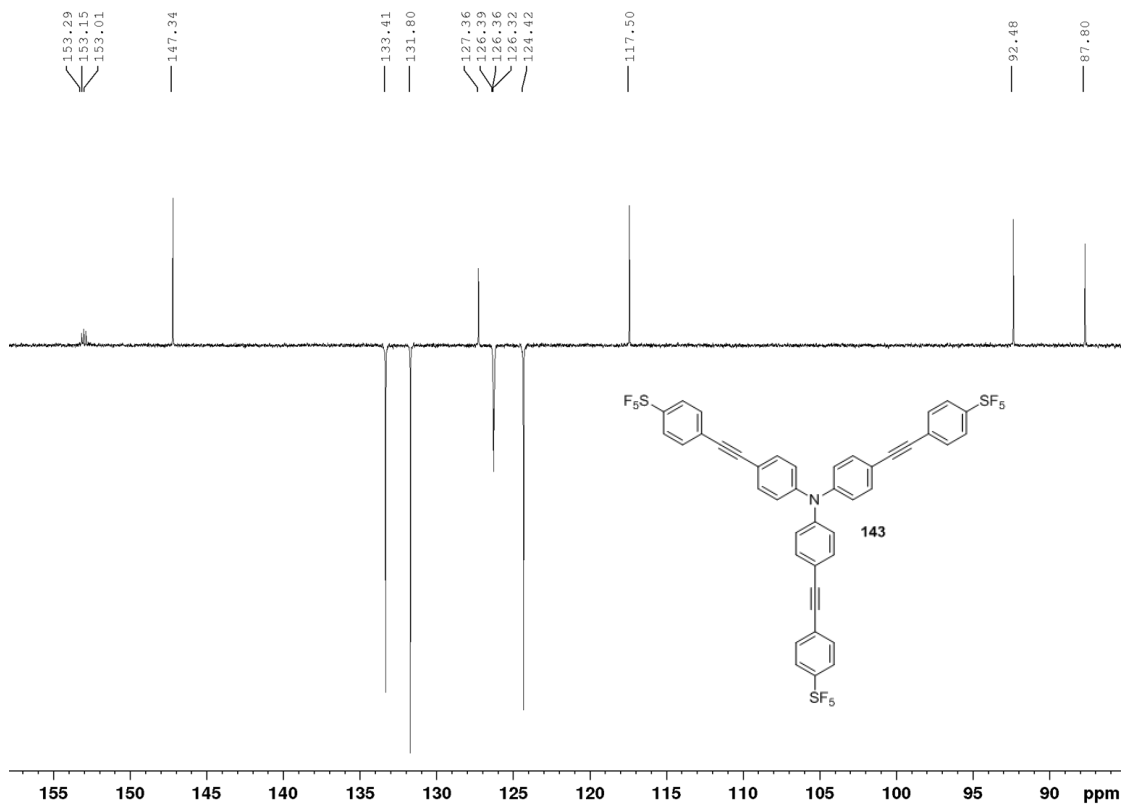
**Příloha 13.** Termogram chromoforu **140**.



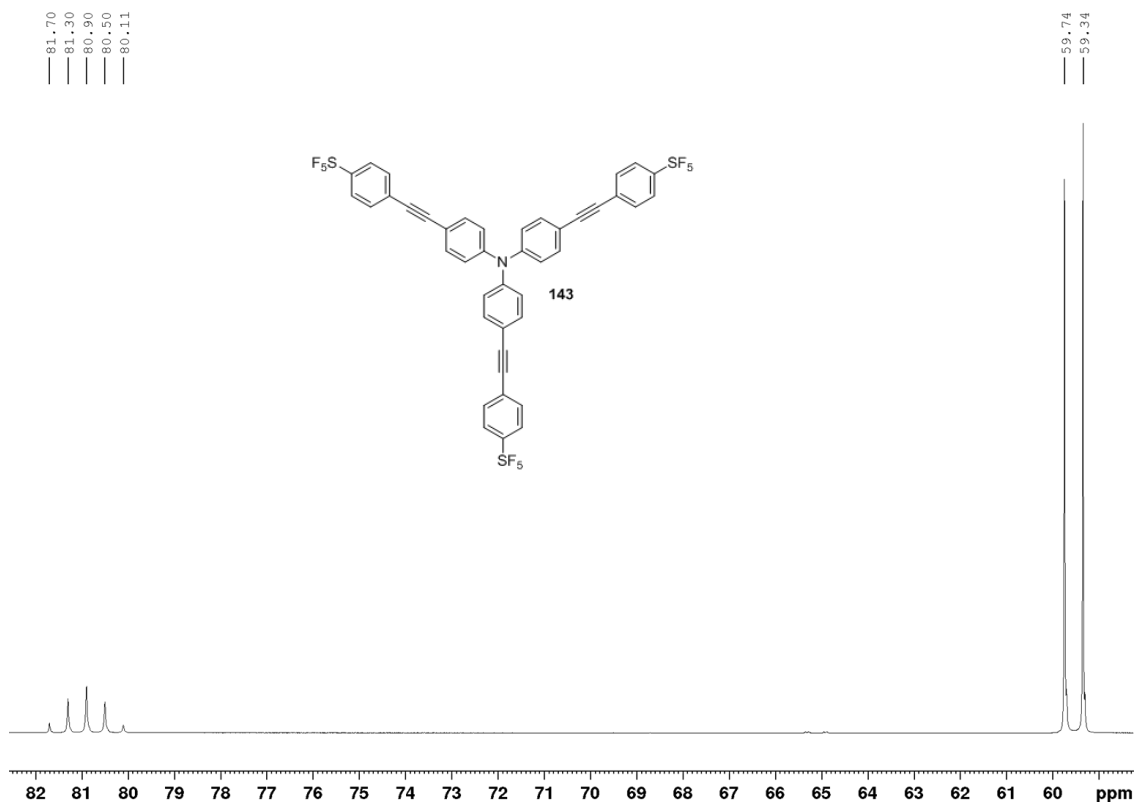
**Příloha 14.** IČ spektrum chromoforu **140**.



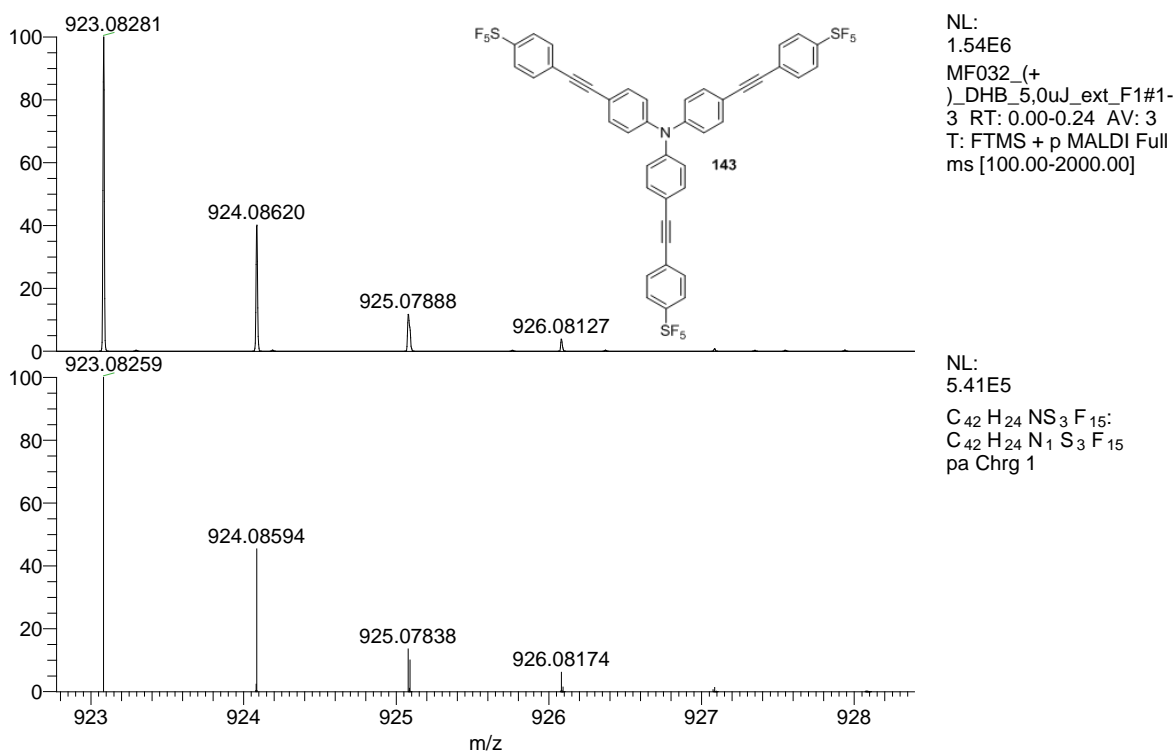
**Příloha 15.**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz) NMR spektrum chromoforu **143**.



**Příloha 16.**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 100 MHz) NMR spektrum chromoforu **143**.

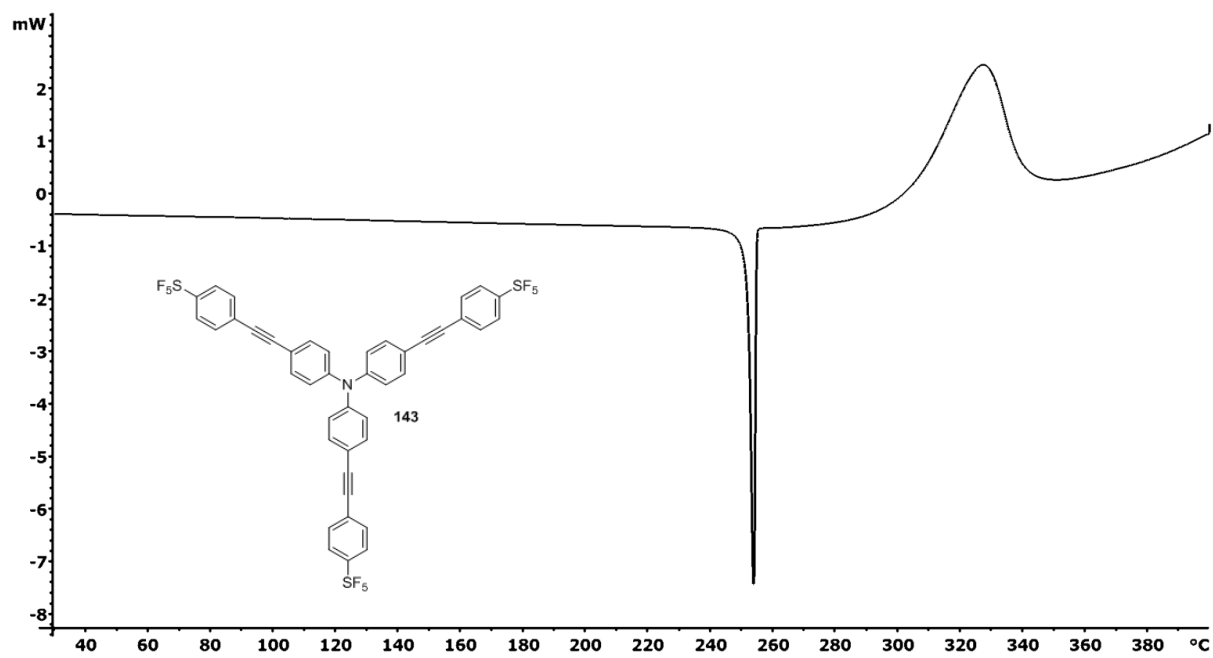


**Příloha 17.**  $^{19}\text{F}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 376 MHz) spektrum chromoforu **143**.

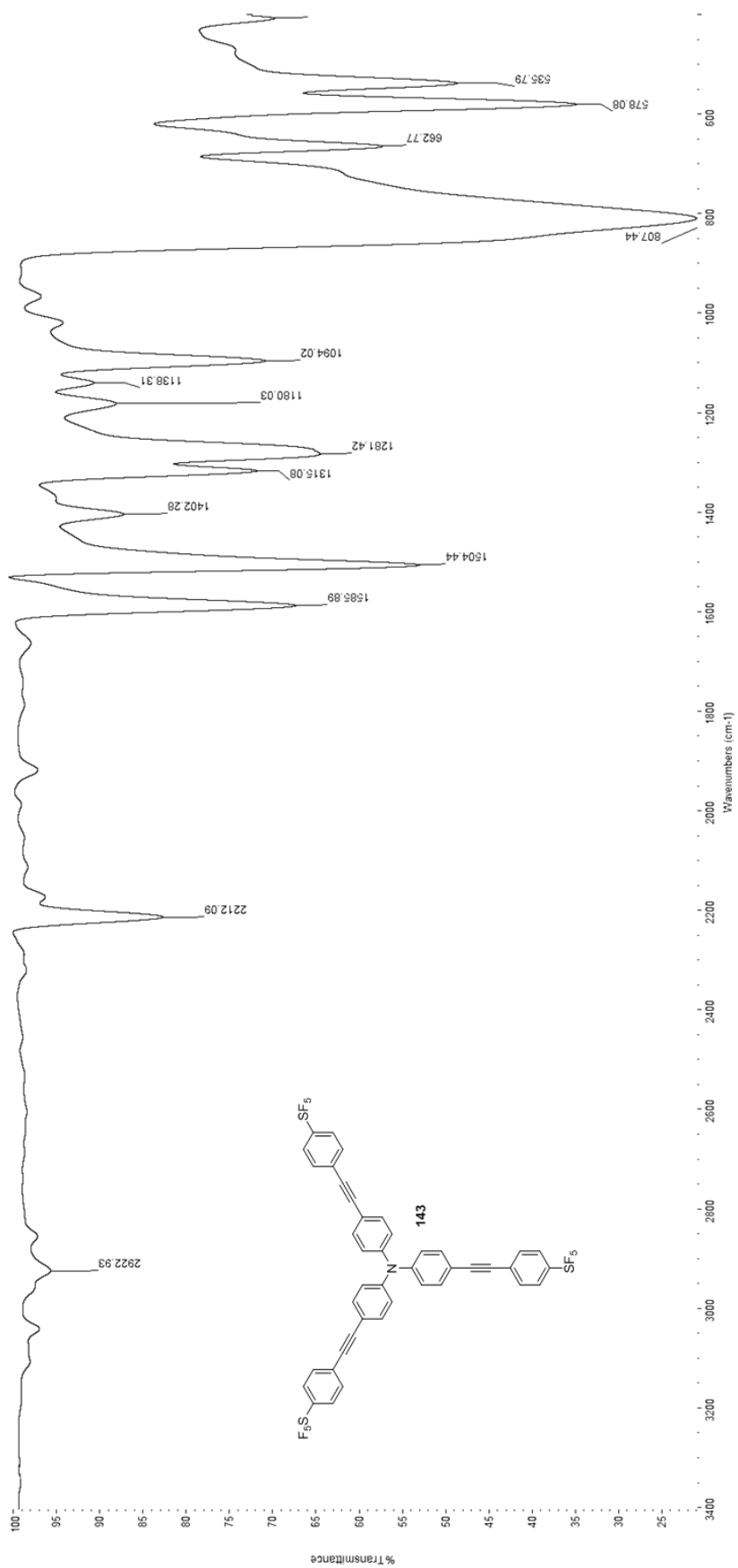


**Příloha 18.** HR-MALDI-MS spektrum chromoforu **143**, nalezené pro M<sup>+</sup> (nahore), kalkulované pro M<sup>+</sup> (dole).

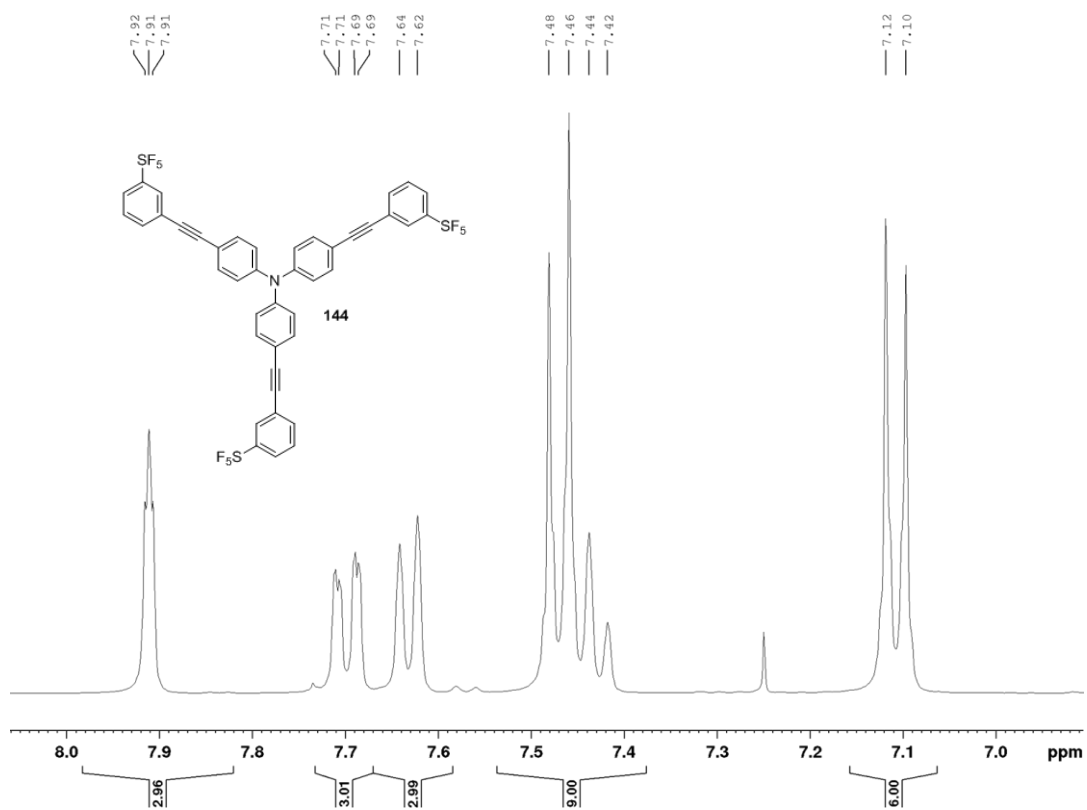




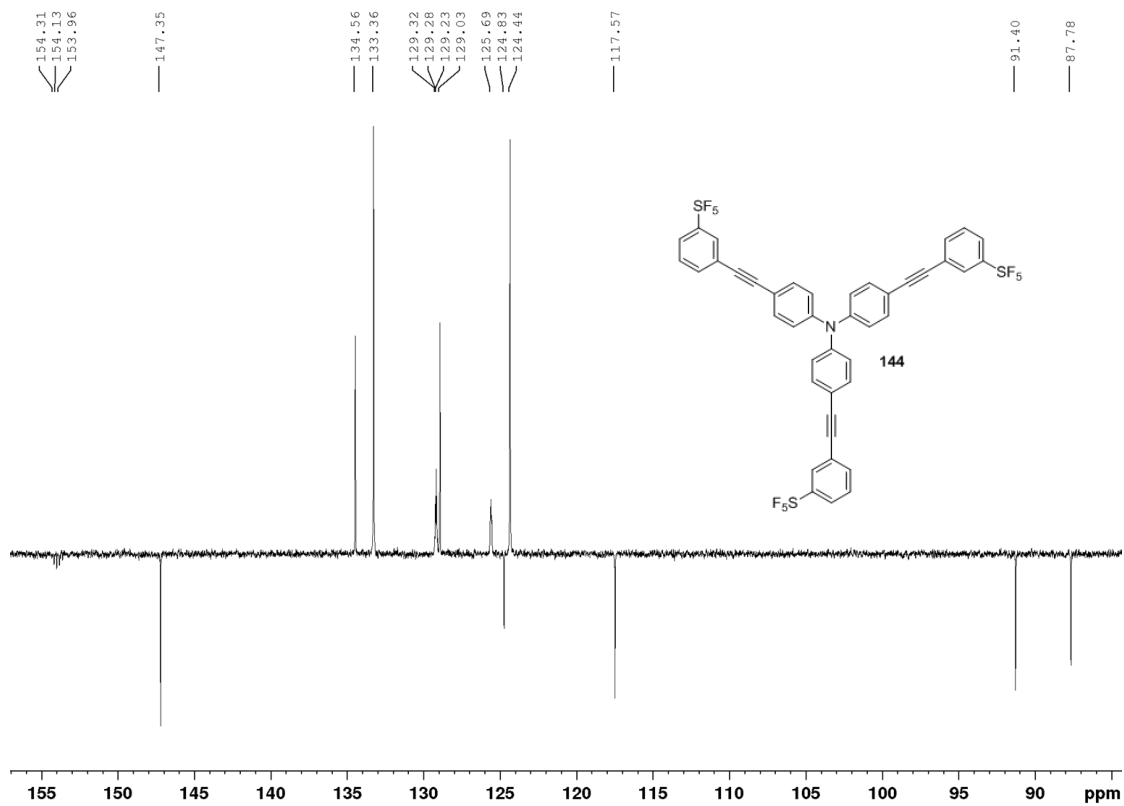
Příloha 19. Termogram chromoforu 143.



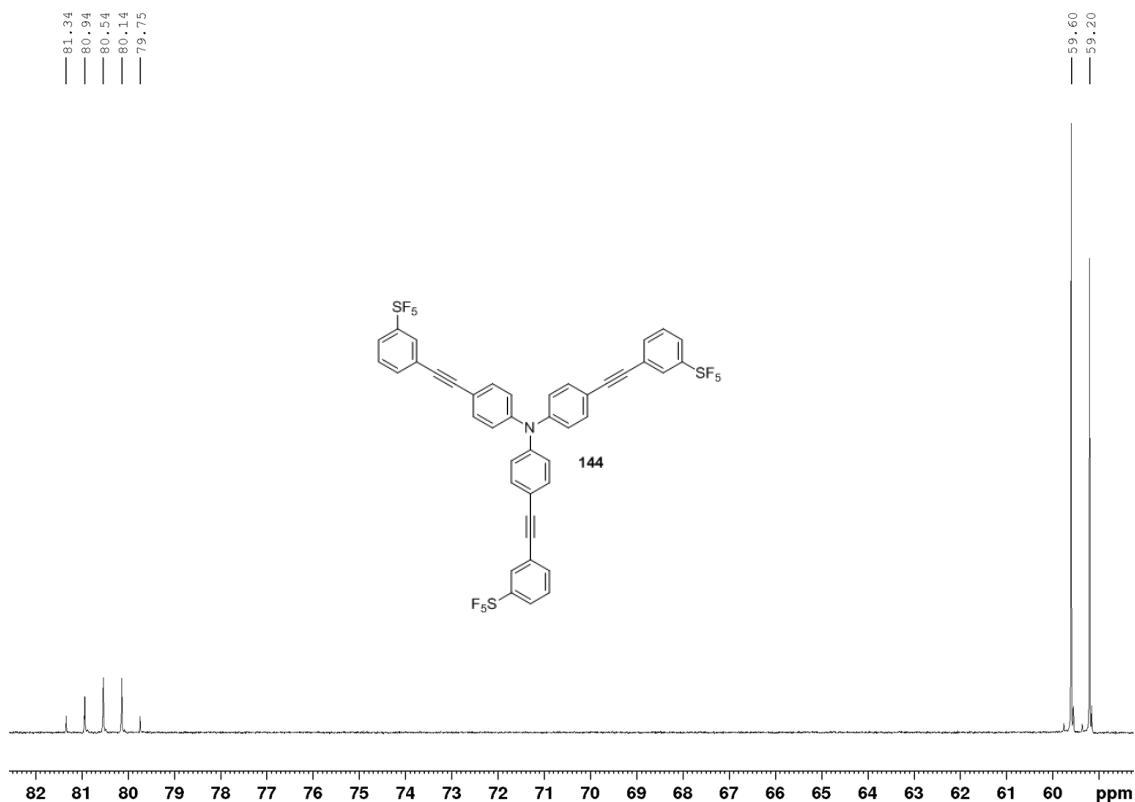
**Příloha 20.** IČ spektrum chromoforu **143**.



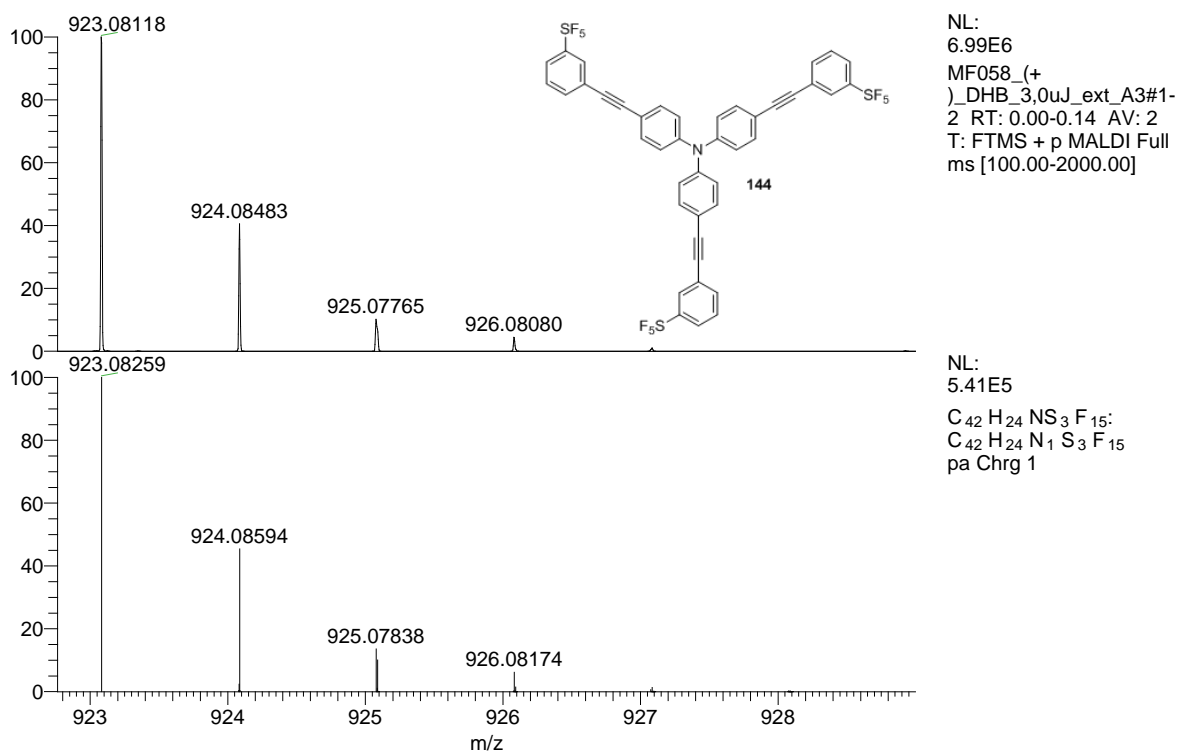
**Příloha 21.** <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz) spektrum chromoforu **144**.



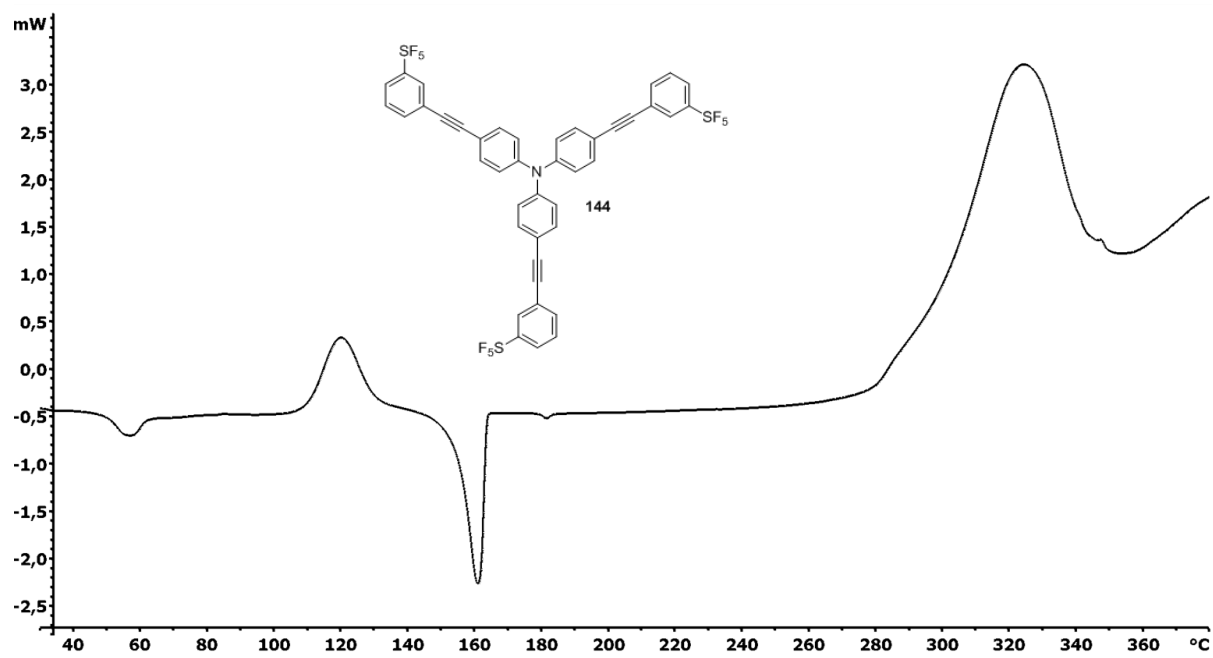
**Příloha 22.** <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 100 MHz) spektrum chromoforu **144**.



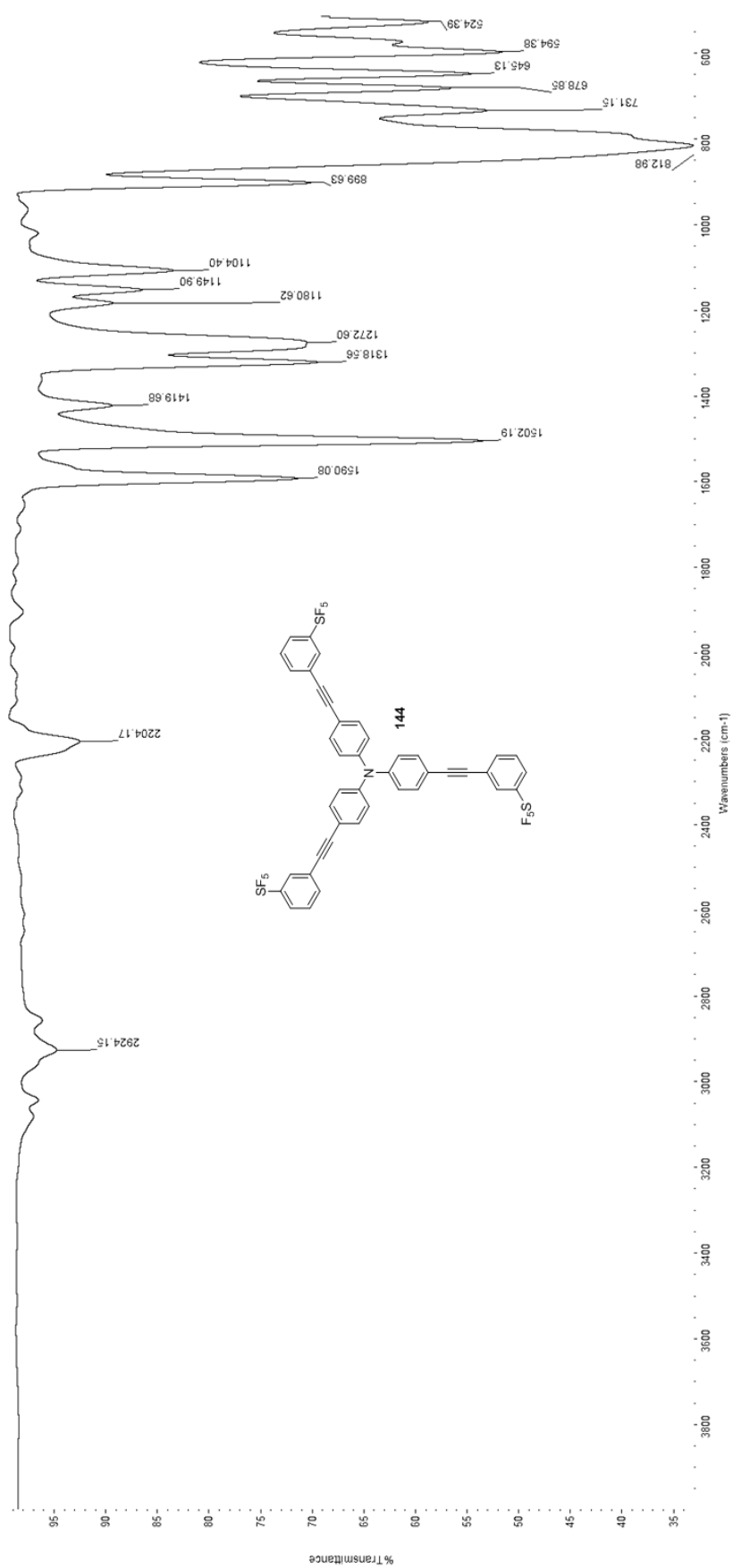
**Příloha 23.**  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 376 MHz) spektrum chromoforu **144**.



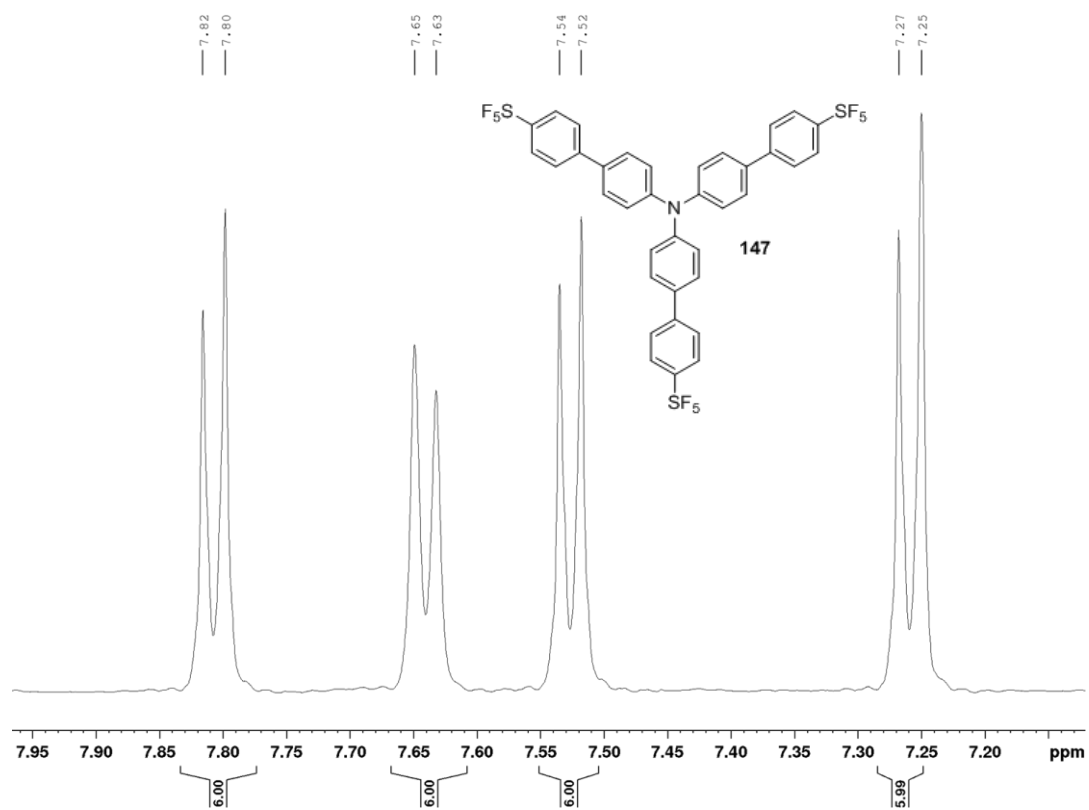
**Příloha 24.** HR-MALDI-MS spektrum chromoforu **144**, nalezené pro  $\text{M}^+$  (nahore), kalkulované pro  $\text{M}^+$  (dole).



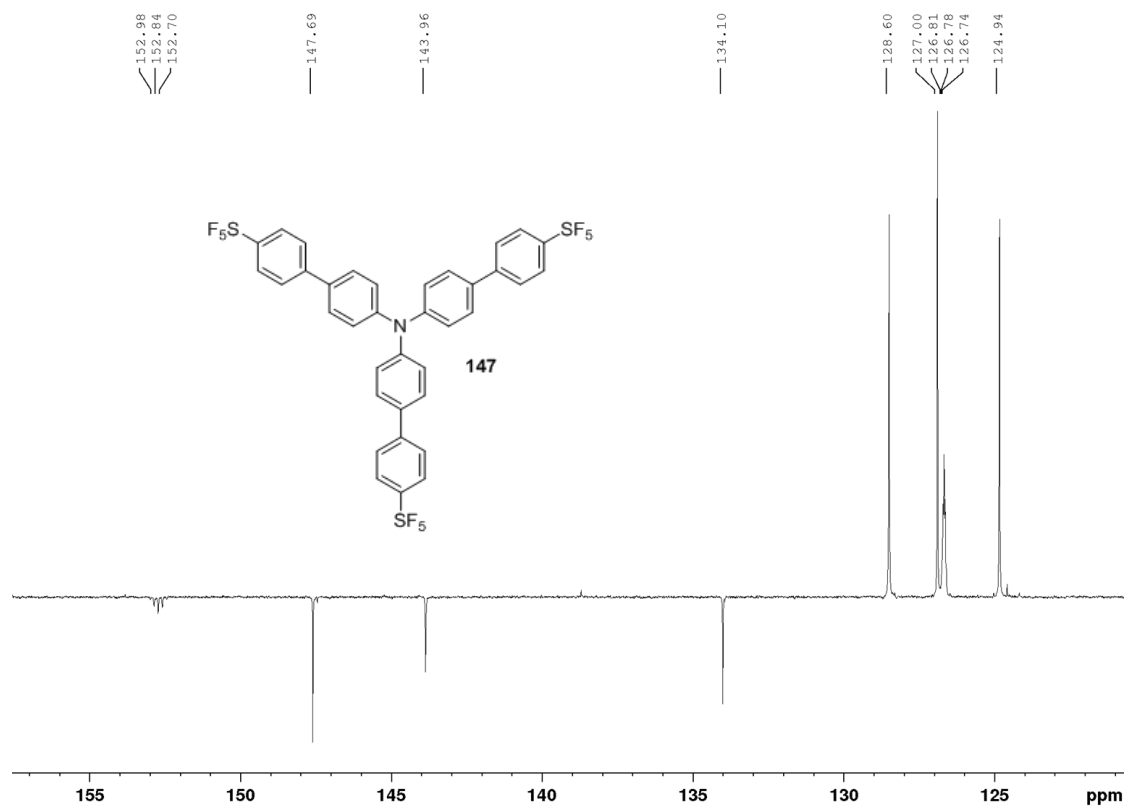
Příloha 25. Termogram chromoforu 144.



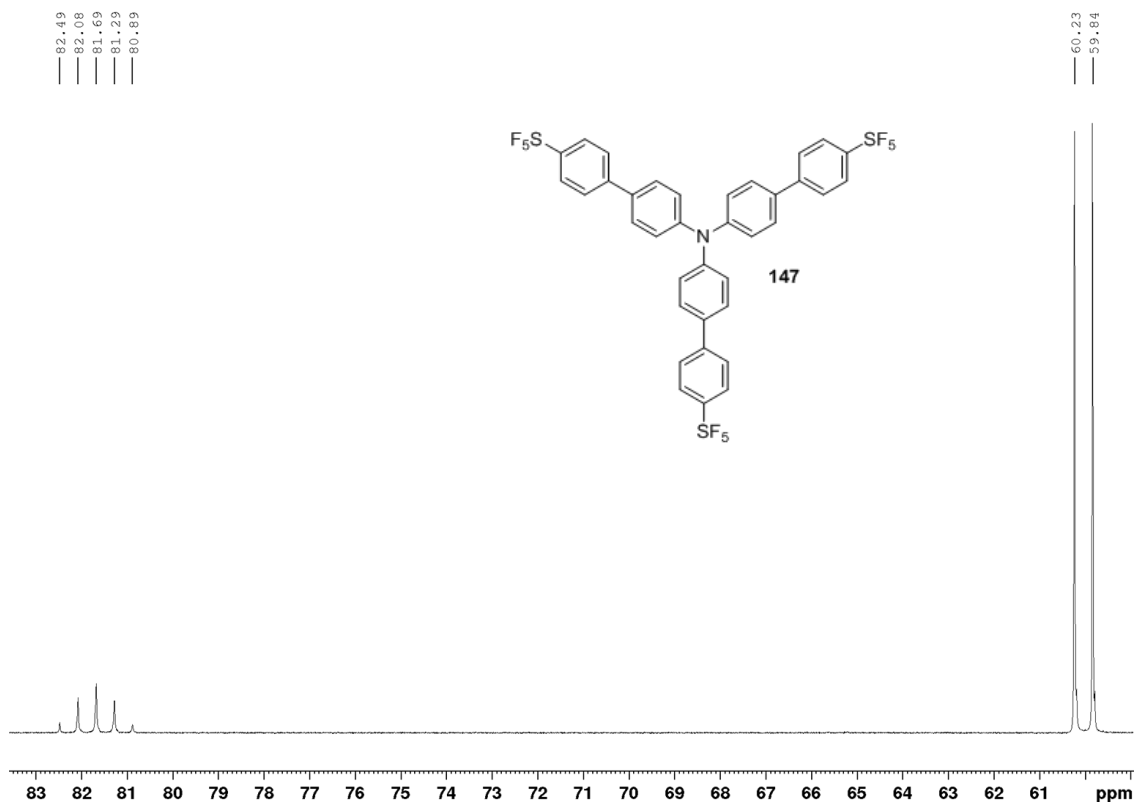
**Příloha 26.** IČ spektrum chromoforu **144**.



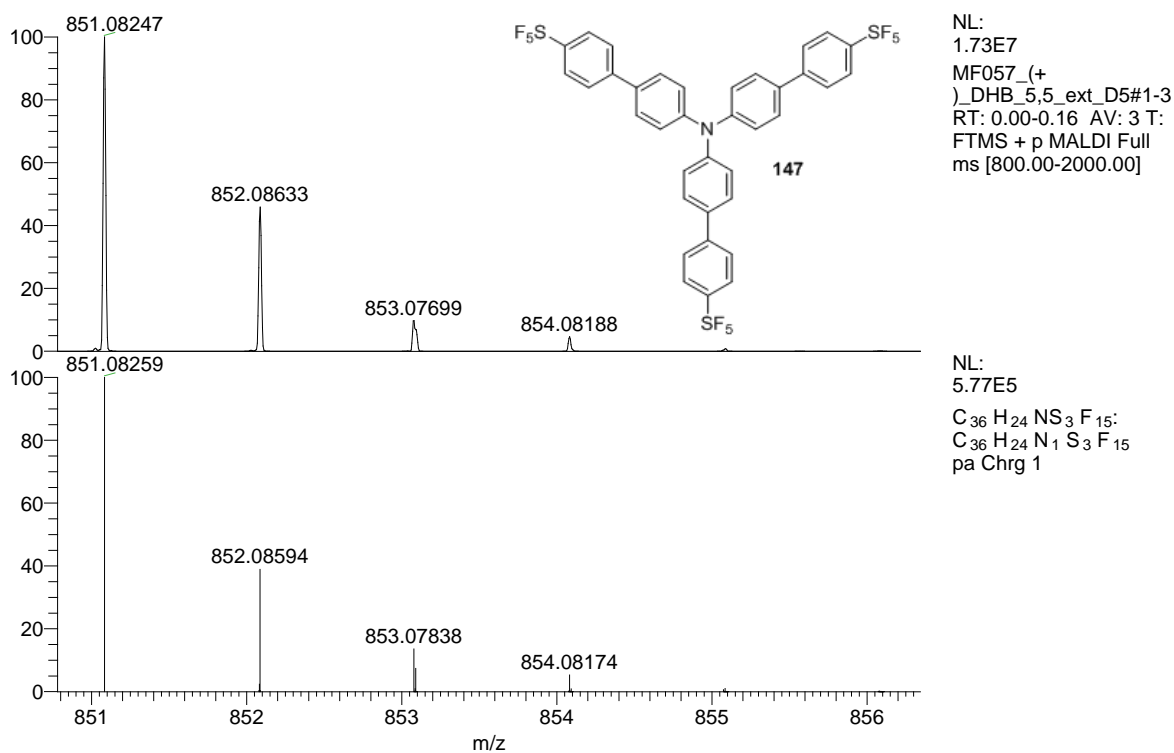
**Příloha 27.**  $^1\text{H NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz) spektrum chromoforu **147**.



**Příloha 28.**  $^{13}\text{C NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 125 MHz) spektrum chromoforu **147**.

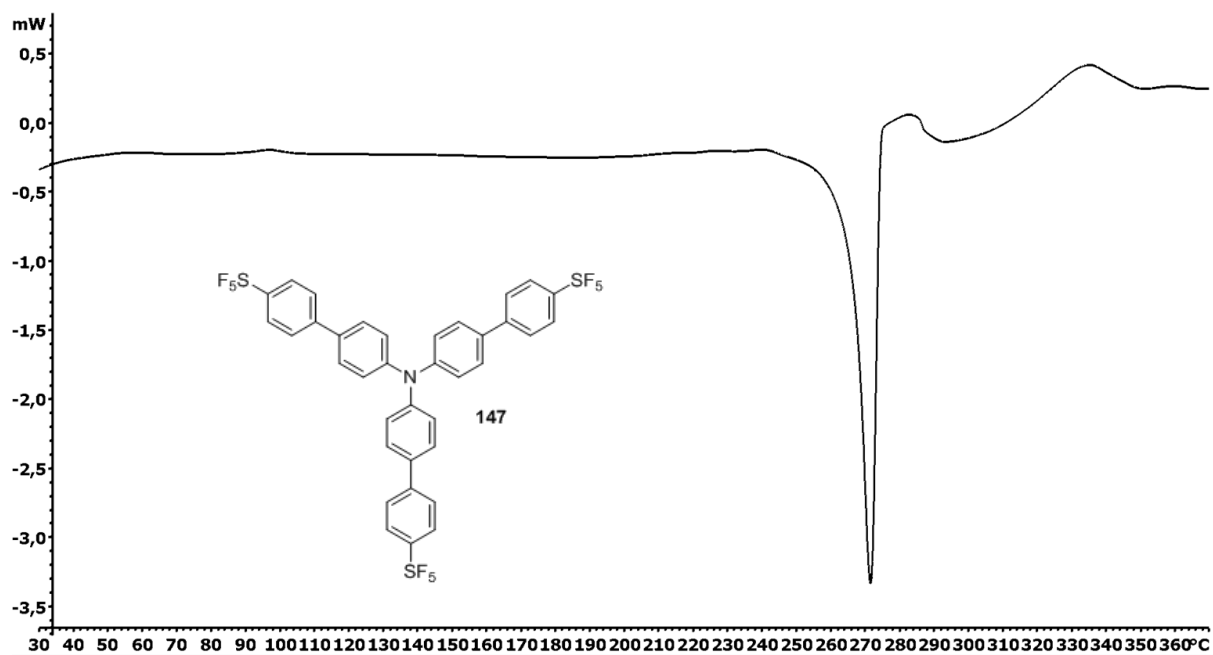


**Příloha 29.**  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 376 MHz) spektrum chromoforu **147**.

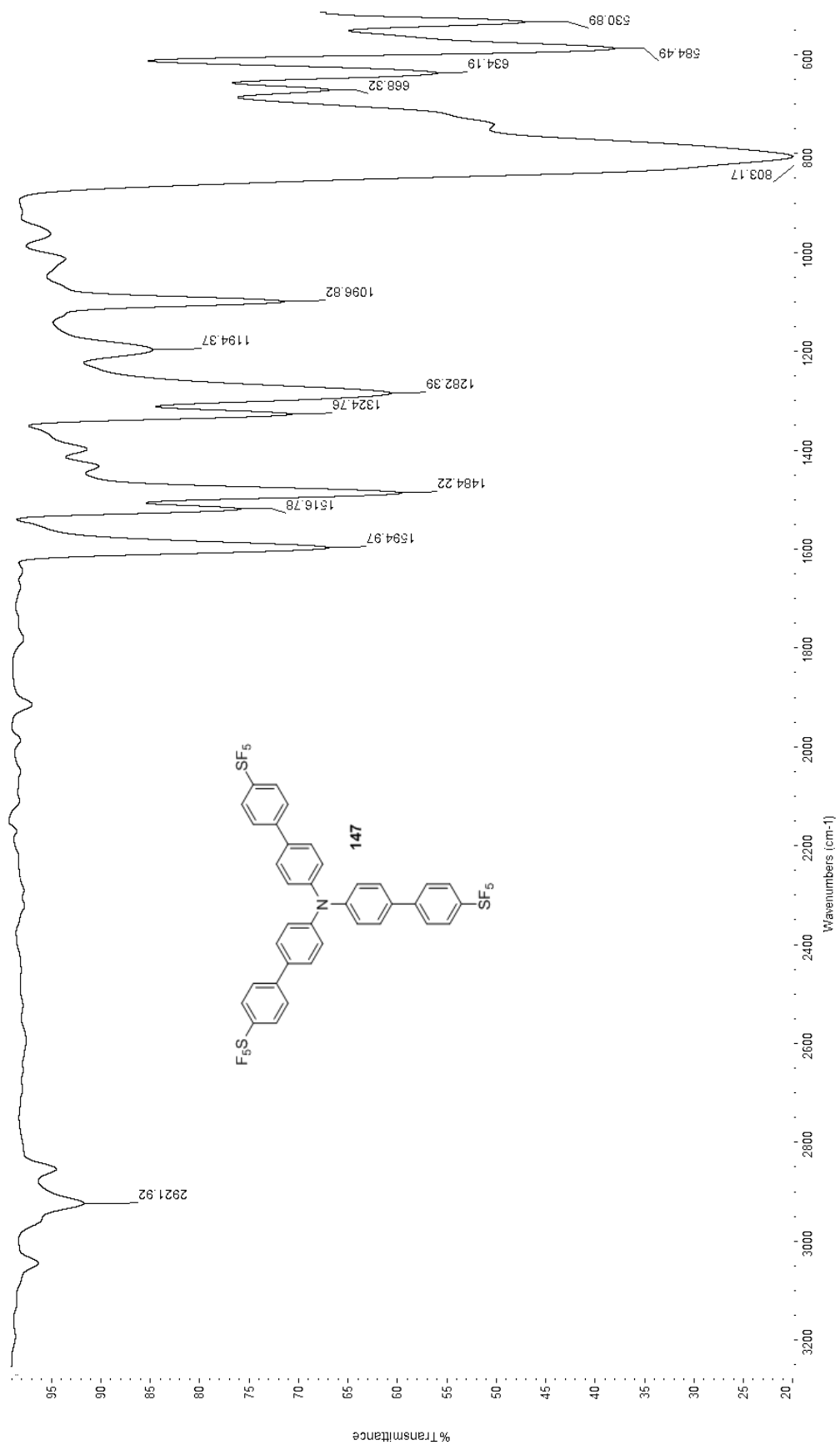


**Příloha 30.** HR-MALDI-MS spektrum chromoforu **147**, nalezené pro  $\text{M}^+$  (nahore), kalkulované pro  $\text{M}^+$  (dole).

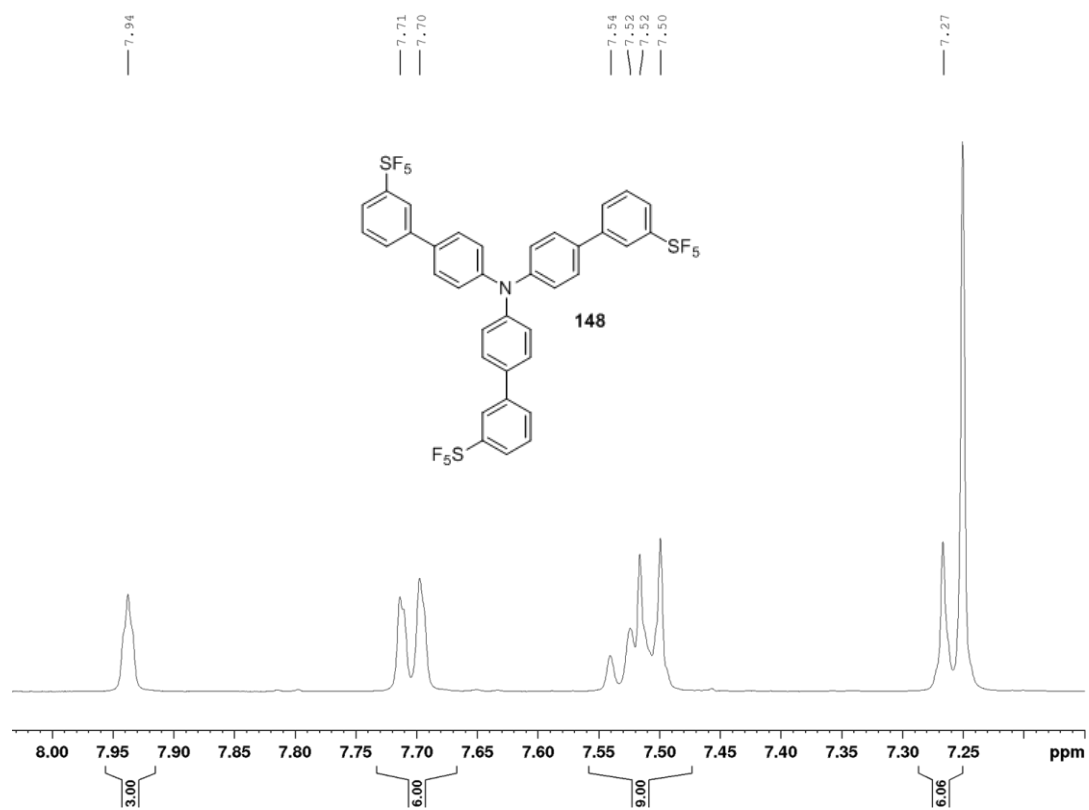




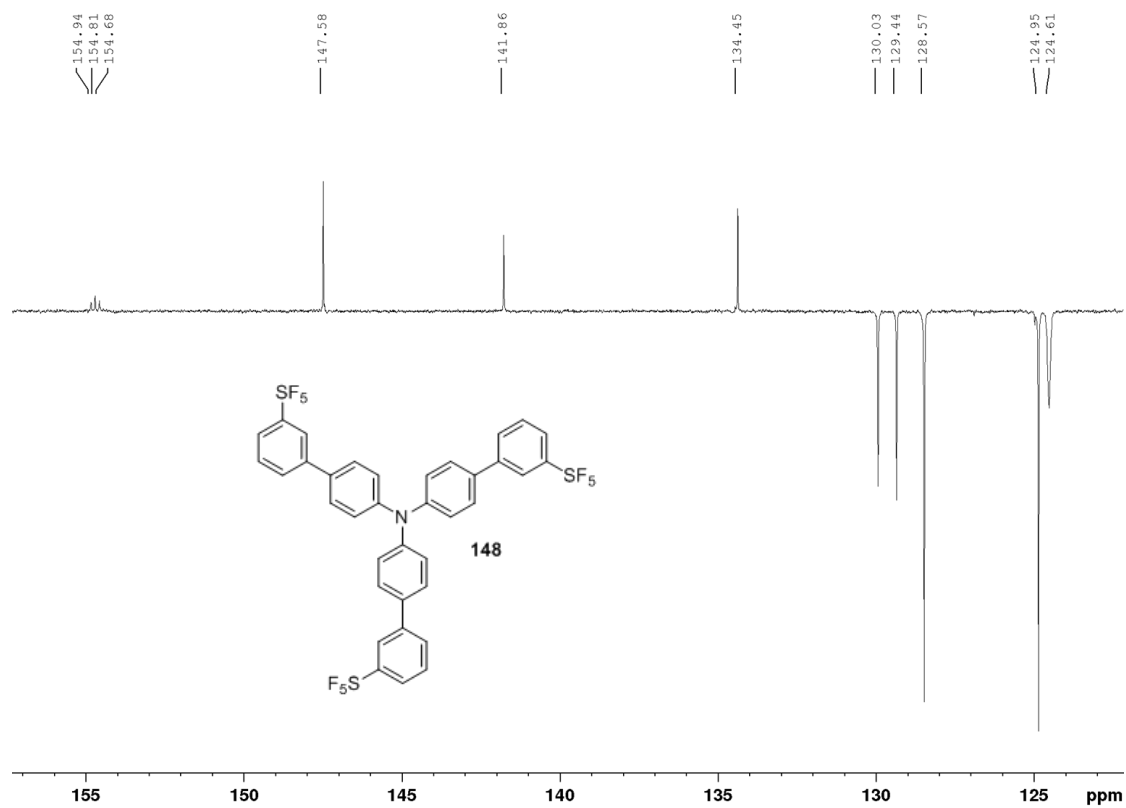
Příloha 31. Termogram chromoforu 147.



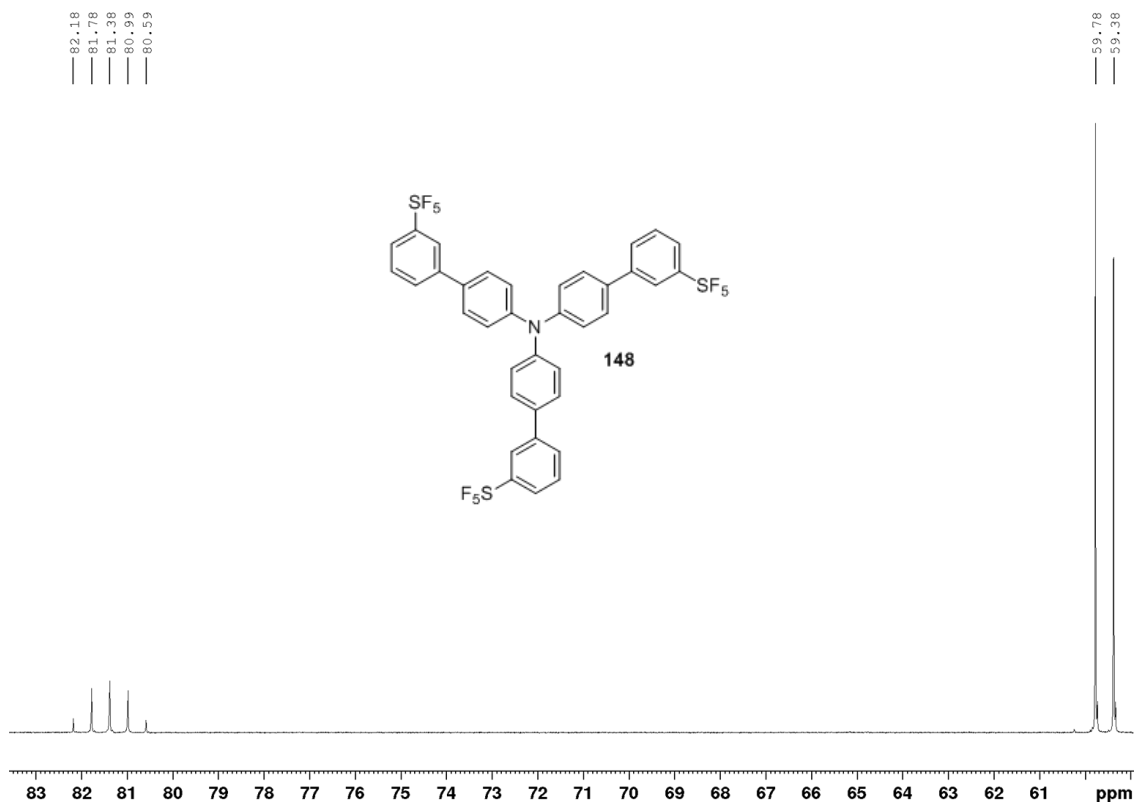
**Příloha 32.** IČ spektrum chromoforu 147.



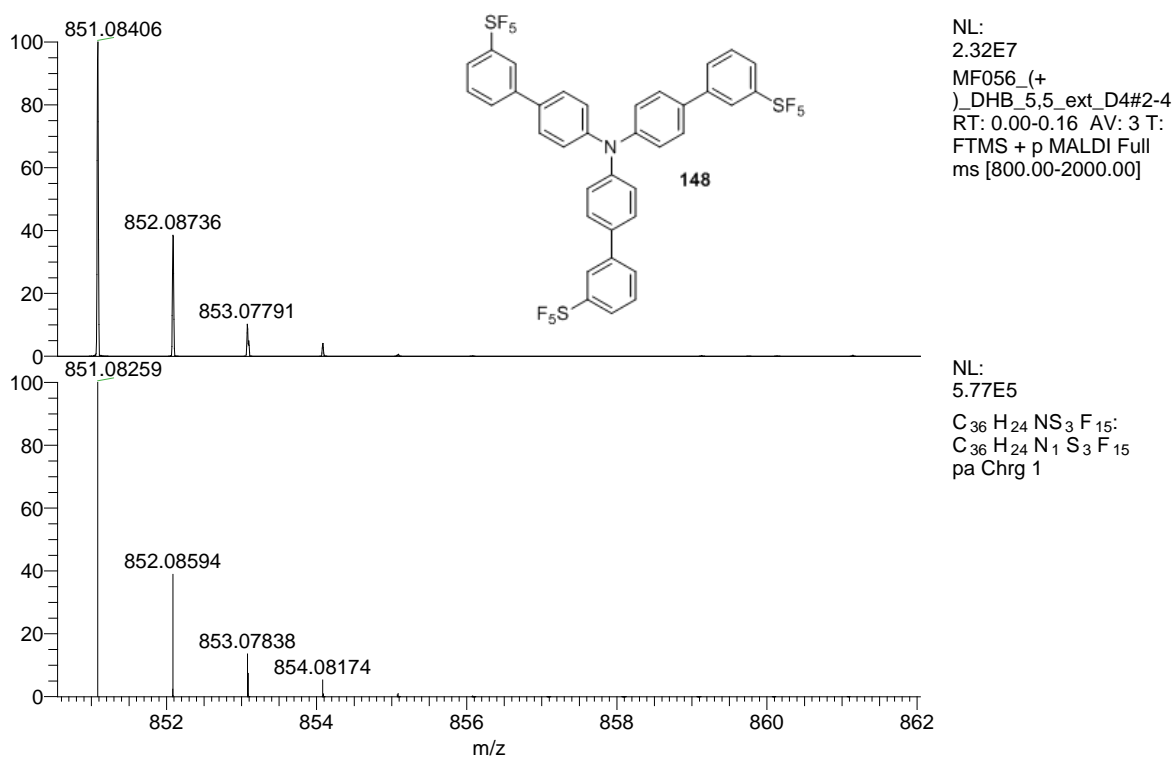
**Příloha 33.** <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 500 MHz) spektrum chromoforu **148**.



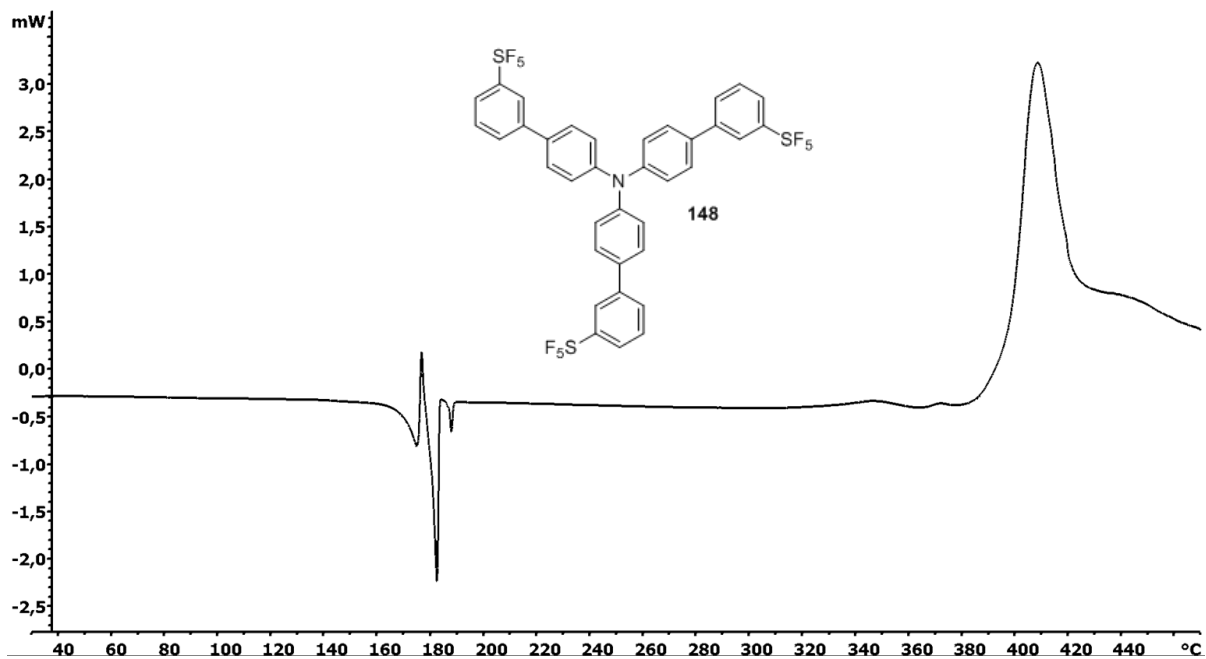
**Příloha 34.** <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 125 MHz) spektrum chromoforu **148**.



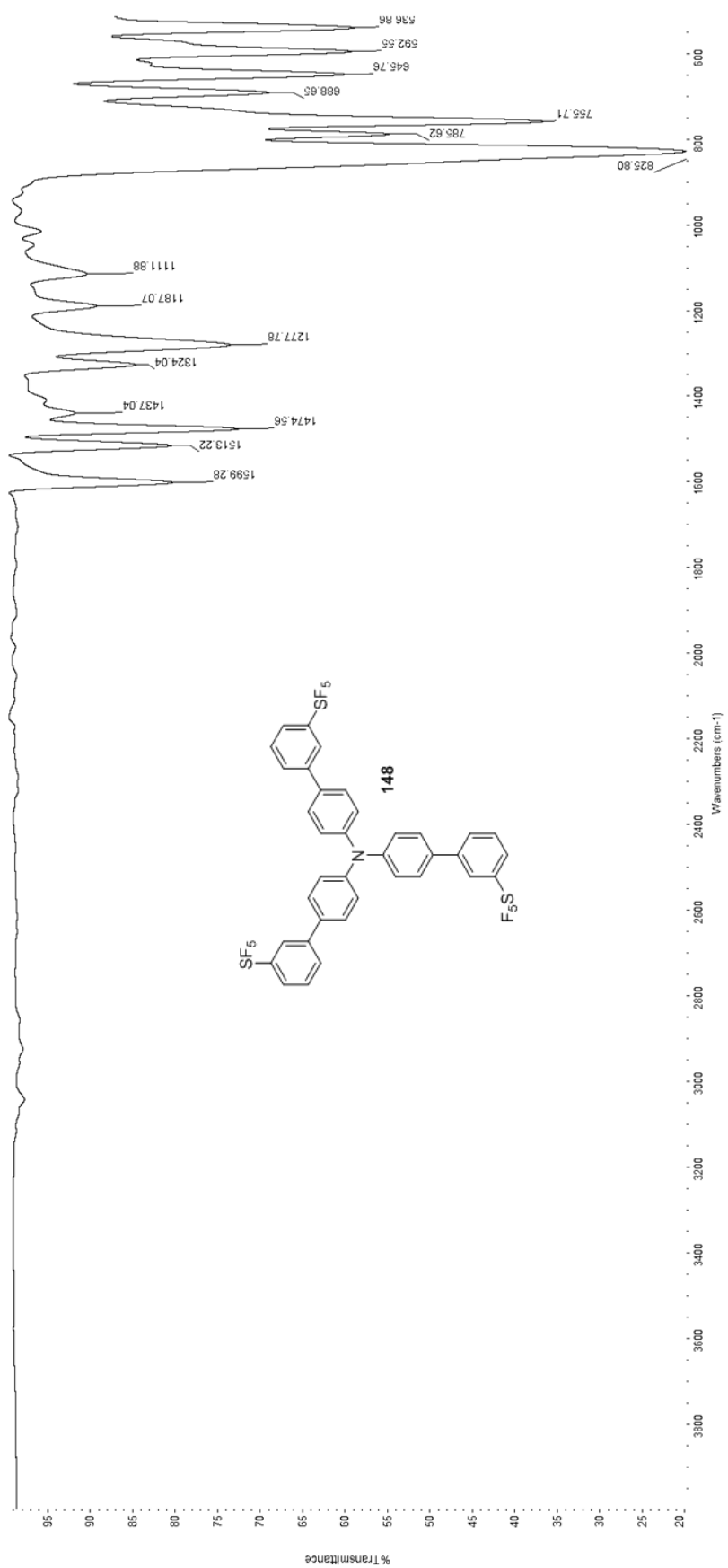
**Příloha 35.**  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 376 MHz) spektrum chromoforu **148**.



**Příloha 36.** HR-MALDI-MS spektrum chromoforu **148**, nalezené pro  $\text{M}^+$  (nahore), kalkulované pro  $\text{M}^+$  (dole).



Příloha 37. Termogram chromoforu 148.



**Příloha 38.** IČ spektrum chromoforu **148**.

## ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Polarizace push-pull systémů pentafluorsulfanylovou skupinou
Autor práce	Bc. Michaela Fecková
Obor	Organická chemie
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	Doc. Ing. Filip Bureš, Ph.D.
Anotace	<p>Byla provedena literární rešerše zaměřená na zavedení pentafluorsulfanylové (<math>\text{SF}_5</math>) skupiny do struktury (hetero)aromatických systémů a jejich využití v materiálové chemii. Byly nalezeny tři obecné postupy jejich příprav. Vedle medicijního a agrochemického využití <math>\text{SF}_5</math> derivátů jsou jejich optoelektronické aplikace limitovány na tekuté krystaly, luminiscenční materiály, spínače a push-pull chromofory. V experimentální části byly syntetizovány dvě D-<math>\pi</math>-A a čtyři D(-<math>\pi</math>-A)<sub>3</sub> push-pull molekuly s pentafluorsulfanylovou akceptorní jednotkou a aminoskupinu jako elektrondonorní částí. Vlastnosti cílových chromoforů byly modulovány změnou <math>\pi</math>-konjugované cesty sestávající z kombinace 1,4-fenylových a acetylenických jednotek, polohou a počtem <math>\text{SF}_5</math> skupin a celkovým rozložením chromoforu (lineární a tripodální). Všechny molekuly byly charakterizovány sérií analytických měření (NMR, IČ, MS spektroskopie a RTG analýza) a byla měřena jejich UV-Vis spektra a termické chování. Z výsledků analýz byly vyvozeny základní vztahy typu struktura-vlastnosti.</p>
Klíčová slova	pentafluorsulfanylová skupina, push-pull chromofor, intramolekulární přenos náboje, polarizace molekul, elektrondonor/akceptor