

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Ústav organické chemie a technologie

Prekurzory kovalentních organických sítí

Kristýna Havelková

Bakalářská práce

2021

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Institute of Organic Chemistry and Technology

Precursors of covalent organic frameworks

Kristýna Havelková

Bachelor thesis

2021

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Kristýna Havelková**
Osobní číslo: **C18349**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Téma práce: **Prekurzory kovalentních organických sítí**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši vlastností a příprav acetonitrilů a karbaldehydů vhodných pro budování dvourozměrných konjugovaných kovalentních organických sítí.
2. Připravte benzen-1,3,5-triacetonitril a alespoň tři aromatické karbaldehydy, studujte jejich vzájemné kondenzace.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:
Veškerá dostupná odborná literatura.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Patrik Pařík, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání bakalářské práce: **26. února 2021**
Termín odevzdání bakalářské práce: **2. července 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlášení

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 Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Kristýna Havelková

Poděkování

Na tomto místě bych velmi ráda poděkovala Ing. Patrikovi Paříkovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, vstřícnost při konzultacích, podnětné rady a všestrannou pomoc při vypracování bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Janu Bartáčkovi, Ph.D. za předané zkušenosti v oblasti flash chromatografie. V neposlední řadě bych ráda poděkovala celému kolektivu Oddělení organických materiálů za ochotu, výpomoc kdykoli bylo třeba a přátelskou atmosféru. Nakonec bych chtěla poděkovat mé matce a příteli za podporu, trpělivost a zázemí, které mi při studiu poskytli.

ANOTACE

Byla provedena literární rešerše zabývající se možnostmi příprav (benzen-1,3,5-triyl)-triacetonitrilu a karbaldehydů, které se využívají k přípravě modelových látek. Dále byla představena problematika kovalentních organických sítí (COFs), které jsou v současné době intenzivně zkoumány. V rámci experimentální části byl připraven (benzen-1,3,5-triyl)-triacetonitril a tři diarylkarbaldehydy. Tyto a další dostupné prekurzory byly použity k přípravě pěti modelových látek, které nebyly dosud publikovány. Cílové látky byly identifikovány prostřednictvím bodu tání a ^1H a ^{13}C NMR. Modelové sloučeniny byly charakterizovány prostřednictvím bodu tání a technikami ^1H a ^{13}C NMR, IČ, UV a HR-MALDI MS.

KLÍČOVÁ SLOVA

(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril, karbaldehyd, kovalentní organické sítě, cross-coupling

ANNOTATION

A literary review focused on preparations options of (benzene-1,3,5-triyl)triacetonitrile and carbaldehydes, which are used for the preparation of model compounds, was compiled. Furthermore, the issue of covalent organic frameworks (COFs) was introduced. Currently, these compounds are researched very intensively. (Benzene-1,3,5-triyl)triacetonitrile and three diarylcarbaldehydes were prepared in the experimental part. These and other available precursors were used to prepare five model substances, which have not been published yet. Target compounds were identified by melting point and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. Model compounds were described by melting point, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, IR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy and HR-MALDI mass spectrometry.

KEYWORDS

(benzene-1,3,5-triyl)triacetonitrile, carbaldehyde, covalent organic frameworks, cross-coupling

Obsah

Seznam schémat, obrázků, tabulek a příloh.....	10
Seznam zkratk ^a	13
ÚVOD.....	14
1 TEORETICKÁ ČÁST	15
1.1 Příprava (benzen-1,3,5-triyl) triacetonitrilu	15
1.2 Možnosti přípravy karbaldehydů	16
1.2.1 Suzukiho-Miyaurův cross-coupling.....	16
1.2.2 Stilleho cross-coupling	18
1.2.3 Sonogashirův-Hagiharův cross-coupling.....	19
1.2.4 Formylace	19
1.3 Knoevenagelova kondenzace	20
1.4 Kovalentní organické sítě.....	21
1.4.1 Boritanové kovalentní organické sítě	21
1.4.2 Iminové kovalentní organické sítě.....	22
1.4.3 sp ² C Kovalentní organické sítě	24
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
2.1 Obecné metody.....	26
2.2 Příprava (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu II	27
2.3 Příprava karbaldehydů	27
2.3.1 Příprava 5-fenylthiofen-2-karbaldehydu V.....	27
2.3.2 Příprava 4-(thiofen-2-yl)benzaldehydu VIII.....	28
2.3.3 Příprava 5-(4-formylfenyl)thiofen-2-karbaldehydu X.....	29
2.4 Příprava modelových látek.....	30
2.4.1 Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(naftalen-1-yl)propennitrilu] XII ...	30
2.4.2 Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(naftalen-2-yl)propennitrilu] XIV ..	31

2.4.3	Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(4-methoxyfenyl)propennitrilu] XVI.....	32
2.4.4	Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(5-fenylthiofen-2-yl)propennitrilu] XVII.....	32
2.4.5	Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris{3-[4-(thiofen-2-yl)fenyl]propennitrilu} XVIII.....	33
3	VÝSLEDKY A DISKUSE	35
3.1	Zhodnocení provedených syntéz.....	35
3.1.1	Zhodnocení přípravy (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu II.....	35
3.1.2	Zhodnocení přípravy 5-fenylthiofen-2-karbaldehydu V.....	35
3.1.3	Zhodnocení přípravy 4-(thiofen-2-yl)benzaldehydu VIII.....	35
3.1.4	Zhodnocení přípravy 5-(4-formylfenyl)thiofen-2-karbaldehydu X.....	35
3.1.5	Zhodnocení přípravy modelových látek	36
3.2	Strukturní analýza	36
3.2.1	¹ H a ¹³ C NMR spektroskopie.....	36
3.2.2	Infračervená (IR) spektroskopie	37
3.2.3	UV-Vis spektroskopie.....	37
4	ZÁVĚR	39
	Literatura.....	40
	Přílohy.....	42

Seznam schémat, obrázků, tabulek a příloh

Schémat

Schéma 1: Příprava (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu	16
Schéma 2: Příprava aromatických (di)karbaldehydů Suzukiho-Miyaurovým cross-couplingem	17
Schéma 3: Příprava 4-(thiofen-2-yl)benzaldehydu Suzukiho-Miyaurovým cross-couplingem	18
Schéma 4: Příprava biarylkarbaldehydů Stilleho cross-couplingem	18
Schéma 5: Příprava 4-(thiofen-2-yl) benzaldehydu Silleho cross-couplingem	19
Schéma 6: Příprava biarylkarbaldehydů Sonogashirovým-Hagiharovým cross-couplingem ..	19
Schéma 7: Příprava 4,4'-(ethyn-1,2-diyl)dibenzaldehydu Sonogashirovým-Hagiharovým cross-couplingem.....	19
Schéma 8: Příprava 2,4-dihydroxybenzen-1,3,5-trikarbaldehydu formylací	20
Schéma 9: Reakční mechanismus Knoevenagelovy kondenzace.....	20
Schéma 10: Příprava (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu II	27
Schéma 11: Příprava 5-fenylthiofen-2-karbaldehydu V	27
Schéma 12: Příprava 4-(thiofen-2-yl)benzaldehydu VIII.....	28
Schéma 13: Příprava 5-(4-formylfenyl)thiofen-2-karbaldehydu X	29
Schéma 14: Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(naftalen-1-yl)propennitrilu]XII.....	30
Schéma 15: Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(naftalen-2-yl)propennitrilu] XIV	31
Schéma 16: Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(4-methoxyfenyl)propennitrilu] XVI	32
Schéma 17: Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(5-fenylthiofen-2-yl)propennitrilu] XVII.....	32
Schéma 18: Příprava 2,2',2''(benzen-1,3,5-triyl)tris{3-[4-(thiofen-2-yl)fenyl]propennitrilu} XVIII.....	33

Obrázky

Obrázek 1: Chronologický vývoj COFs od roku 2005 do roku 2020 ^[1]	14
Obrázek 2: Přehled reaktantů účastnících se Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu a jejich produktů.....	17
Obrázek 3: Struktura COF-1	22
Obrázek 4: Struktura COF-LZU1	23

Obrázek 5: Struktura sp^2C -COF	24
Obrázek 6: Struktura NDA-TN-AO COF.....	25
Obrázek 7: Absorpční spektra připravených modelových látek.....	38

Tabulky

Tabulka 1: Absorpční maxima a molární absorpční koeficienty zkoumaných modelových látek	37
---	----

Přílohy

Příloha 1: Přehled připravených sloučenin	42
Příloha 2: HR-MALDI hmotností spektrum sloučeniny XII	43
Příloha 3: HR-MALDI hmotností spektrum sloučeniny XIV	43
Příloha 4: HR-MALDI hmotností spektrum sloučeniny XVI	44
Příloha 5: HR-MALDI hmotností spektrum sloučeniny XVII	44
Příloha 6: HR-MALDI hmotností spektrum sloučeniny XVIII.....	45
Příloha 7: 1H NMR spektrum sloučeniny II.....	45
Příloha 8: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny II.....	46
Příloha 9: 1H NMR spektrum sloučeniny V.....	46
Příloha 10: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny V.....	47
Příloha 11: 1H NMR spektrum sloučeniny VIII.....	47
Příloha 12: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny VIII.....	48
Příloha 13: 1H NMR spektrum sloučeniny X.....	48
Příloha 14: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny X.....	49
Příloha 15: 1H NMR spektrum sloučeniny XII	49
Příloha 16: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny XII.....	50
Příloha 17: 1H NMR spektrum sloučeniny XIV	50
Příloha 18: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny XIV	51
Příloha 19: 1H NMR spektrum sloučeniny XVI	51
Příloha 20: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny XVI	52
Příloha 21: 1H NMR spektrum sloučeniny XVII	52
Příloha 22: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny XVII	53
Příloha 23: 1H NMR spektrum sloučeniny XVIII.....	53
Příloha 24: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny XVIII.....	54
Příloha 25: IR spektrum sloučeniny XII.....	54
Příloha 26: IR spektrum sloučeniny XIV	55

Příloha 27: IR spektrum sloučeniny XVI	55
Příloha 28: IR spektrum sloučeniny XVII	56
Příloha 29: IR spektrum sloučeniny XVIII.....	56

Seznam zkratek^a

Ar	aryl
b.t.	bod tání
DME	1,2-dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
EtOH	ethanol
NMR	nukleární magnetická resonance (Nuclear Magnetic Resonance)
MeOH	methanol
Pd ₂ (dba) ₃	tris(dibenzylidenaceton)dipalladium
Pd(dppf)Cl ₂	[1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen]chlorid palladnatý
Pd(OAc) ₂	octan palladnatý
PPh ₃	trifenylfosfin
<i>R_f</i>	retenční faktor
lab. t.	laboratorní teplota
THF	tetrahydrofuran

^anevysvětlené v textu

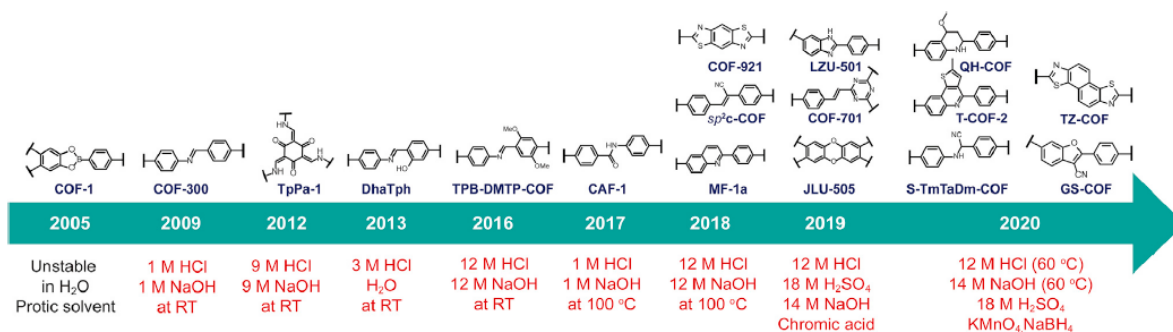
ÚVOD

Tato práce se zaměřuje na vlastnosti a možnostmi příprav acetonitrilů a karbaldehydů vhodných pro budování dvourozměrných konjugovaných kovalentních organických sítí (COFs). Dále je zde stručně objasněna problematika COFs.

Aktuálně nejvyužívanějšími acetonitrily k syntéze COFs jsou (benzen-1,4-diyl)diacetonitril a (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril. Jeho kondenzací s karbaldehydy vznikají produkty, které se mohou využívat například proti biologickému znečištění.

Aromatické aldehydy se vyznačují vynikající reaktivitou vůči nukleofilům a redoxním činidlům. Snadná aktivace aldehydické skupiny umožňuje jejich všestranné využití například ve farmaceutických a biologických systémech nebo při syntéze kovalentních organických sítí. Tato univerzálnost má však svou cenu, protože jejich příprava je často komplikovaná.

Od roku 2005, kdy byla syntetizována první kovalentní organická síť, stoupá zájem o tyto sloučeniny a jejich vývoj jde kupředu (*Obrázek 1*). COFs na sebe přitahují pozornost především pro své zajímavé vlastnosti, které je činí oproti konvenčním polymerům atraktivnějšími. Jediná nevýhoda je omezená chemická stabilita, jejíž zlepšení by představovalo důležitý pokrok k plnému využití jejich potenciálu např. pro (složitou) energii. [1]



Obrázek 1: Chronologický vývoj COFs od roku 2005 do roku 2020 [1]

Cílem této práce je syntéza benzen-1,3,5-triacetonitrilu a aromatických karbaldehydů, které jsou následně použity k syntéze tzv. modelových látek, tedy nízkomolekulárních analogů kovalentních organických sítí.

1 TEORETICKÁ ČÁST

Vzhledem k tomu, že jsou výchozími látkami pro přípravu modelových sloučenin triacetonitrily a karbaldehydy, budou v této části uvedeny příklady jejich syntéz nalezené v literatuře. Další prostor bude věnován vlastnostem, syntéze a využití kovalentních organických sítí (Covalent organic frameworks – COFs).

1.1 Příprava (benzen-1,3,5-triyl) triacetonitrilu

(Benzen-1,3,5-triyl) triacetonitril **1** je často využívaným prekurzorem k přípravě COFs. Jako příklad lze uvést jeho reakci s benzen-1,4-dikarbaldehydem, při níž vzniká COP-100, který prvně syntetizovali Özdemir a kol. v roce 2015. [2]

Nejvyužívanější syntéza tohoto triacetonitrilu vychází z kyseliny benzen-1,3,5-trikarboxylové (*Schéma 1*). V posledním kroku vzniká (benzen-1,3,5-triyl) triacetonitril substitucí halogenů 1,3,5-tris-(brommethyl)-benzenu za nitrilovou skupinu. Polyhalogenované sloučeniny reagují s anorganickými kyanidy v prostředí polárního aprotického rozpouštědla. [2,3]

Další procedura popsaná v čínském patentu, využívá amonolýzu téže trikarboxylové kyseliny a následnou dehydrataci vzniklého triamidu. [4]

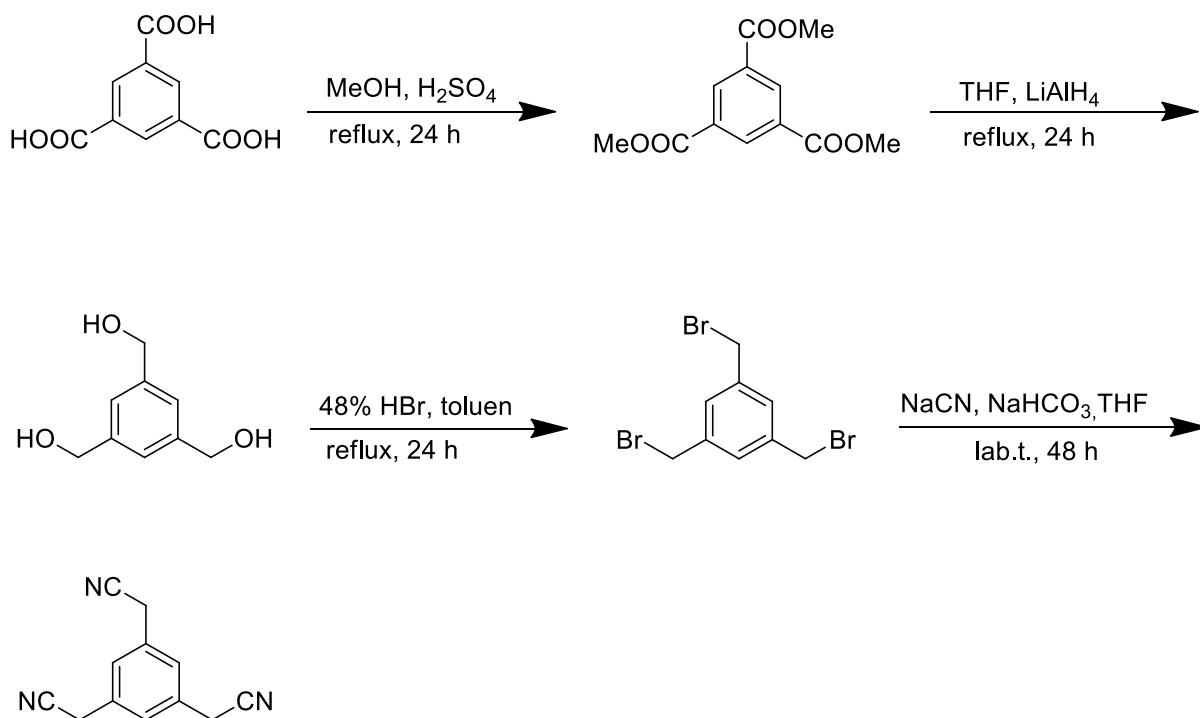


Schéma 1: Příprava (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu

1.2 Možnosti přípravy karbaldehydů

K syntéze kovalentních organických sítí se jako monomery často využívají aldehydy se dvěma i více formylovými skupinami. Karbaldehydy lze připravit relativně mnoha způsoby jako jsou oxidace alkoholů, Friedel-Craftsova acylace, hydrolyza geminálních dihalogenderivátů, redukce karboxylových kyselin a jejich derivátů a spousta dalších. V této práci byla pozornost zaměřena na přípravy aldehydů vhodných právě k syntéze materiálů COFs. Vzhledem k tomu, že jejich skelety jsou typické řetězenými nebo kondenzovanými aromáty s rozsáhlou delokalizací π elektronů, typickými způsoby syntéz takových látek jsou rozmanité cross-couplingové reakce. V tom případě jsou pak obvykle aldehydicke skupiny přítomné již ve struktuře výchozích stavebních látek.

1.2.1 Suzukiho-Miyaurův cross-coupling

Pevné aromatické karbaldehydy a dikarbaldehydy, které tvoří cenné stavební kameny v polymerní a makrocyclické chemii, lze připravit Suzukiho-Miyaurovým cross-couplingem.^[5,6] Tato syntéza se řadí k nejvýznamnějším cross-couplingovým reakcím moderní organické chemie. Výchozím reaktantem je organoboronová sloučenina, která reaguje s arylhalogenidem v přítomnosti palladiového katalyzátoru, nejčastěji je používán tetrakis(trifenylfosfin)palladium, a zásady (methoxid, ethoxid, octan nebo hydroxid sodný)

(Schéma 2). Dochází k selektivní konstrukci vazby uhlík-uhlík, která je hojně využívána k syntéze biarylů. [7-9]

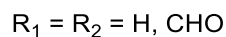
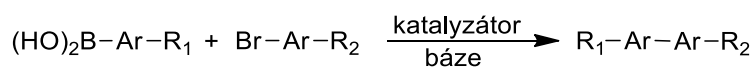
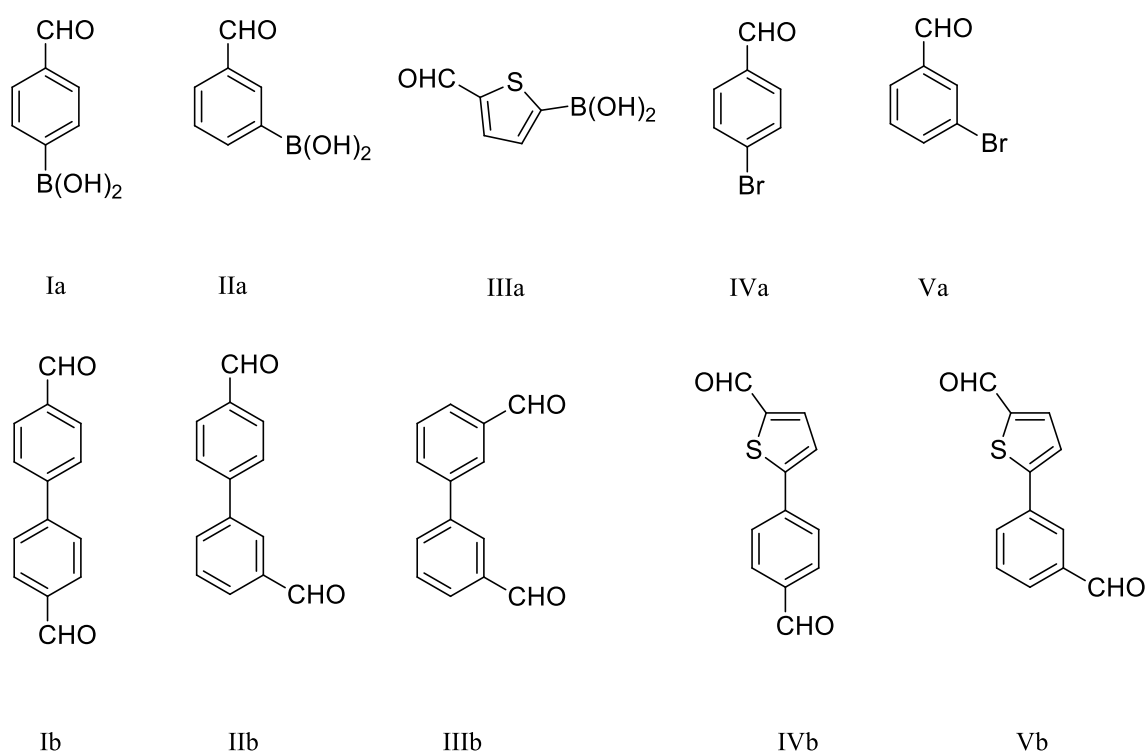


Schéma 2: Příprava aromatických (di)karbaldehydů Suzukiho-Miyaurovým cross-couplingem

Suzukiho cross-coupling patří mezi nejčastěji citované metody syntézy především biaryldikarbaldehydů. Přehled některých reaktantů (Ia-Va) a jejich produktů (Ib-Vb) je uveden na následujícím obrázku. [5]



Obrázek 2: Přehled reaktantů účastnících se Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu a jejich produktů

Jako konkrétní příklad lze uvést syntézu 4-(thiopen-2-yl)benzaldehydu, přičemž v literatuře jsou uvedeny dvě obdobné cesty, lišící se v lokaci halogenu a boronové funkční skupiny (Schéma 3). Reakce je jednostupňová a reagují při ní 5-bromthiopen-2-karbaldehyd se 4-formylfenylboronovou kyselinou nebo 5-formylthiopen-2-ylboronová kyselina se 4-brombenzaldehydem. [5,10]

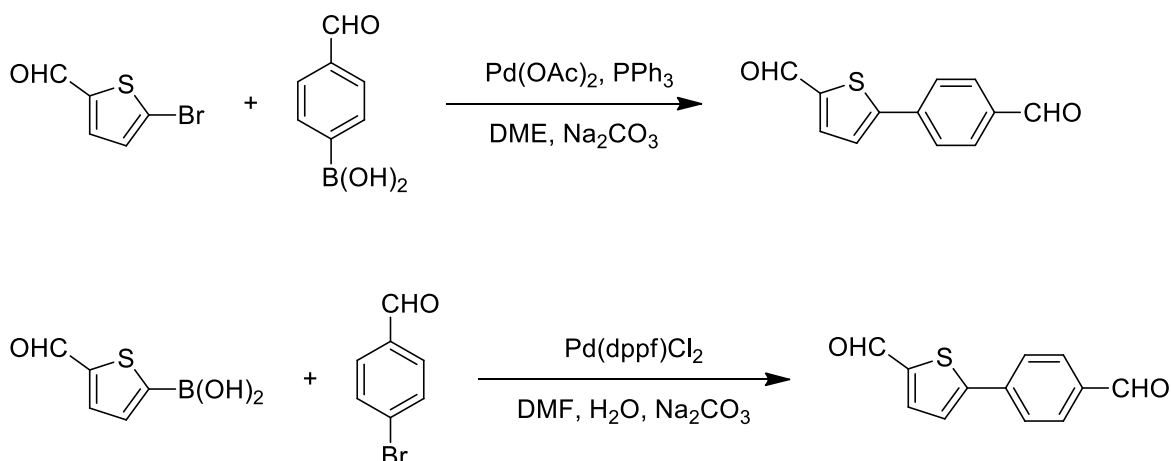
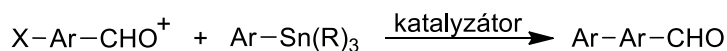


Schéma 3: Příprava 4-(thiofen-2-yl)benzaldehydu Suzukiho-Miyaurovým cross-couplingem

1.2.2 Stilleho cross-coupling

Jinou syntetickou strategií přípravy biarylkarbaldehydů je Stilleho cross-coupling. Jedná se o chemický pochod, při kterém prostřednictvím reakce organocíníčitě sloučeniny s halogenderivátem vzniká nová vazba uhlík-uhlík (*Schéma 4*). Tato syntéza je katalyzována palladiem, které zahajuje chemickou reakci oxidativní adicí organohalogenidu. Ačkoliv jsou organostannany odolné vůči vzduchu a vlhkosti, uplatnění Stilleho cross-couplingu značně znevýhodňuje vysoká toxicita činidel na bázi cínu.^[11,12]



X = Cl, Br

R = alkyl

Schéma 4: Příprava biarylkarbaldehydů Stilleho cross-couplingem

Stilleho cross-couplingem lze připravit kupříkladu 4-(thiofen-2-yl)benzaldehyd, který byl syntetizován Scraseiou a kol. (*Schéma 5*). Tato metoda vychází ze 4-brombenzaldehydu, který je kondenzován s 2-(tributylstannyl)thiofenem za přítomnosti katalyzátoru. Reakční doba je 20 hodin při zahřívání reaktantů při bodu varu.^[13]

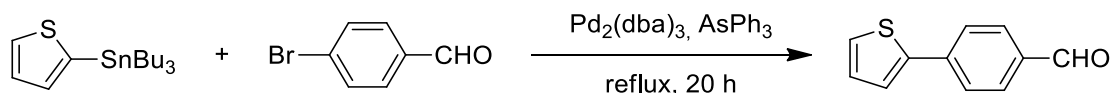
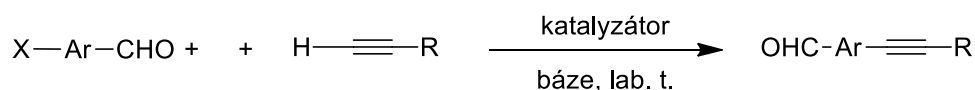


Schéma 5: Příprava 4-(thiopen-2-yl) benzaldehydu Silleho cross-couplingem

1.2.3 Sonogashirův-Hagiharův cross-coupling

Zajímavou metodou přípravy biarylkarbaldehydů s aromatickými jádry navzájem spojenými trojnou vazbou je Sonogashirův-Hagiharův cross-coupling (*Schéma 6*). Výchozími látkami jsou arylhalogenid a terminální alkyne. Reakce typicky probíhá v přítomnosti katalyzátoru na bázi palladia, kokatalyzátoru na bázi mědi a iminové báze. ^[14]



X = Cl, Br

R = aryl nebo vinyl

Schéma 6: Příprava biarylkarbaldehydů Sonogashirovým-Hagiharovým cross-couplingem

Sonogashirovým-Hagiharovým cross-couplingem 4-ethynylbenzaldehydu a 4-brombenzaldehydu byl připraven Borozdinovou a kol. 4,4'-(ethyn-1,2-diyl)dibenzaldehyd (*Schéma 7*). Reakce probíhala za účasti katalyzátoru v přítomnosti báze triethylaminu. Produkt byl izolován s výtěžkem 70 %. ^[15]

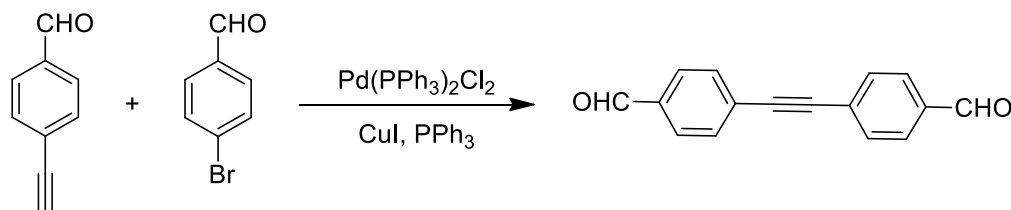


Schéma 7: Příprava 4,4'-(ethyn-1,2-diyl)dibenzaldehydu Sonogashirovým-Hagiharovým cross-couplingem

1.2.4 Formylace

Hessam a kol. v roce 2017 připravili z resorcinolu 2,4-dihydroxybenzen-1,3,5-trikarbaldehyd a představili tím novou metodu formylace fenolů za použití formamidin-acetátu a anhydridu kyseliny octové (*Schéma 8*). Oproti ostatním metodám nevyžaduje tento způsob

vysoké teploty a přítomnost silné kyseliny nebo zásady. V závislosti na použitém substrátu a podmínkách lze získat mono-, di- a triformylovaný produkt.^[16]

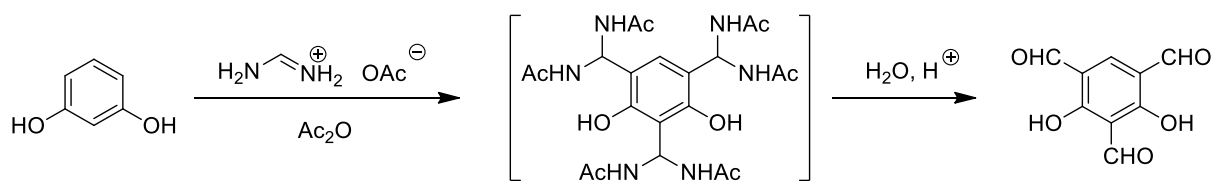


Schéma 8: Příprava 2,4-dihydroxybenzen-1,3,5-trikarbaldehydu formylací

1.3 Knoevenagelova kondenzace

Knoevenagelova kondenzace je jedním z klíčových nástrojů budování kovalentních organických sítí. Je založena na reakci aldehydů a ketonů se sloučeninami s aktivovanou methylenovou skupinou nesoucí kyselé atomy vodíku, avšak použití ketonů je omezeno kvůli jejich nižší reaktivitě. Dochází k nukleofilní adici, po níž následuje bazicky katalyzovaná eliminace jedné molekuly vody.^[17,18] Vzhledem k tomu, že jediným vedlejším produktem Knoevenagelovy kondenzace je voda, řadí se k nejdůležitějším ekologicky neškodným reakcím tvorby vazeb uhlík-uhlík.^[19]

Reakční mechanismus je identický s aldolovou kondenzací s tím rozdílem, že v tomto případě je katalyzátorem slabá báze např. piperidin. Ta působí jako akceptor protonů z methylenového reaktantu a přeměňuje ho na karbanion, který poté provede nukleofilní atak na parciálně kladně nabitý atom uhlíku karbonylové skupiny. Výsledný adukt podléhá dehydrataci a konečným produktem je α,β -nenasycená sloučenina. Analogicky probíhá kondenzace, pokud je namísto esteru kyseliny malonové použit kyanoctan nebo třeba nitril.^[20]

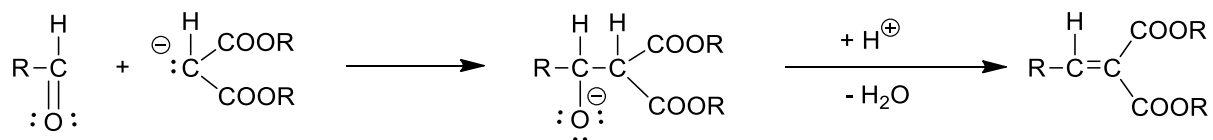


Schéma 9: Reakční mechanismus Knoevenagelovy kondenzace

1.4 Kovalentní organické sítě

Kovalentní organické sítě jsou poměrně novým druhem krystalických polymerů s mimořádnými chemickými vlastnostmi. Jsou navrhovány a připravovány tak, aby měly vysokou a trvalou pórovitost (500-10 000 m²/g), nízkou hustotu, vysokou tepelnou stabilitu (300-500 °C) a mimořádnou chemickou stálost ve vodně organických roztocích, kyselinách a zásadách. Skládají se převážně z lehkých prvků periodické tabulky (H, B, C, N, Si, O), které jsou vázané prostřednictvím kovalentních vazeb. Vzhledem k tomu, že jsou COFs schopny zachovat svou geometrii, je možné předvídat jejich tvar a vlastnosti. Vytvářejí robustní a pevné kovalentně vázané krystalické sítě tvořené pravidelně uspořádanými vrcholy (uzly) a hranami (linkery).^[21-23] Geometrie stavebních bloků předurčuje uspořádání základních polygonových sítí, což vede k vytvoření COFs s 3D nebo 2D strukturou. Materiály mají tedy buďto trojrozměrnou strukturu nebo jsou tvořeny dvojrozměrnými sítěmi, které jsou na sebe vrstveny zákrytově nebo střídavě.^[24]

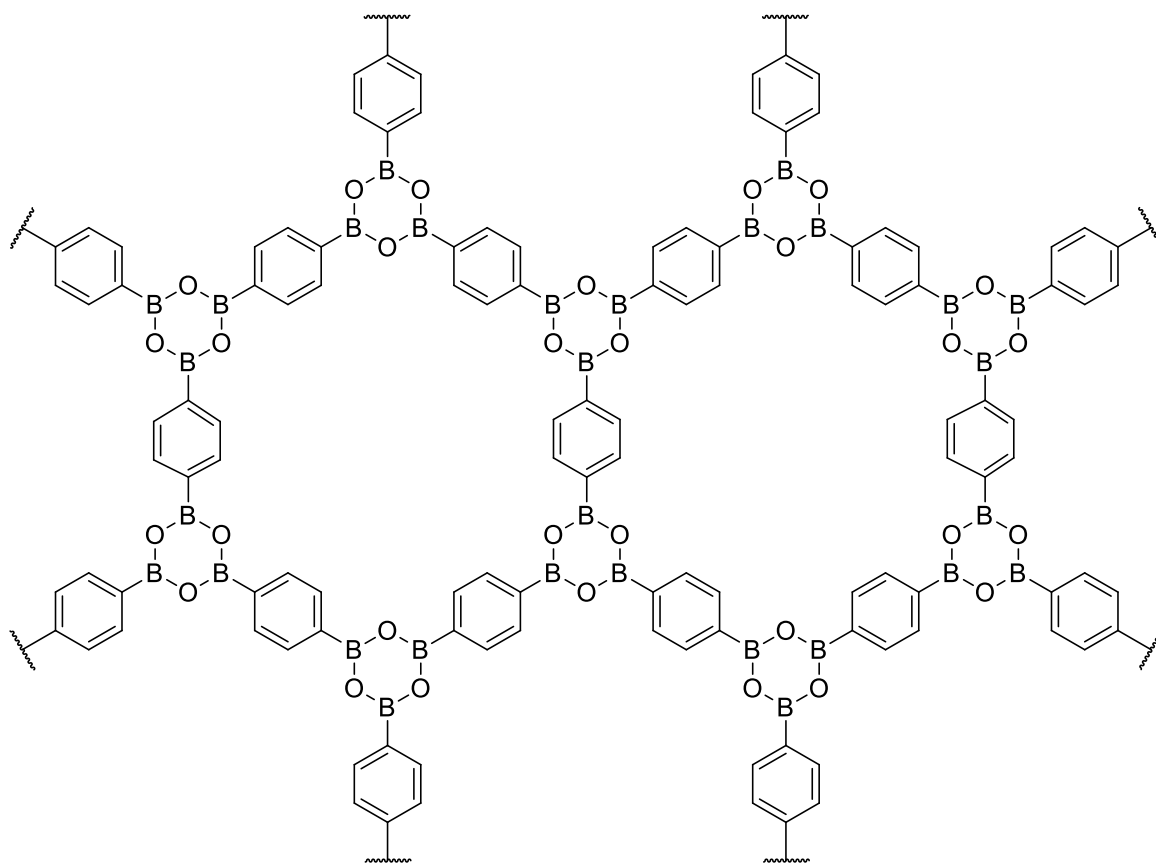
Díky těmto vlastnostem se mohou výsledné materiály uplatnit například při skladování a separaci plynů, jako pevné nosiče pro katalýzu a začleňují se mezi kandidáty na aplikace, při nichž je limitující transport nosiče náboje včetně optoelektroniky a elektrochemického skladování energie.^[22,25]

V následujícím textu budou představeny nejvýznamnější zástupci kovalentních organických sítí.

1.4.1 Boritanové kovalentní organické sítě

V roce 2005 Yaghi a kol. prvně připravili dva materiály (COF-1 a COF-5) s vrstevnatou 2D strukturou a vyřešili tím problém obtížné krystalizace, která znesnadňovala přípravu organických sítí spojených silnými kovalentními vazbami.^[26]

Syntéza COF-1 je založena na kondenzaci benzen-1,4-diborité kyseliny, při které se odštěpuje voda a v uzlových bodech sítě vzniknou šestičlenné kruhy B₃O₃. Reakce probíhala 72 hodin v uzavřené ampuli při teplotě 120 °C ve směsi mesitylen-dioxan. Po filtraci a promytí acetonem byl získán produkt COF-1 ve formě bílého prášku s výtěžkem 71 %.^[26]



Obrázek 3: Struktura COF-1

COF-5 byl připraven analogickou reakcí jako COF-1. Vznikl kondenzací benzen-1,4-diborité kyseliny s 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytrifenylenem (HHTP) v poměru 3:2. Stejně jako u COF-1 trvala reakce 72 hodin, avšak probíhala při teplotě 100 °C. Po filtraci a promytí acetonem byl získán produkt COF-5 ve formě šedo-fialové pevné látky s výtěžkem 73 %.^[26]

Nevýhodou obou popsaných syntéz je dlouhé trvání reakce, a proto v roce 2012 Yaghi a kol. zveřejnili novou studii, ve které byla popsána příprava COFs za použití sonochemické metody, využívající ultrazvuk. Tato technika je ekonomičtější a energeticky méně náročná než původní solvotermální syntéza. Doba reakce klesla ze 72 hodin na pouhou hodinu a byly získány významně menší krystaly (50-250 nm), jejichž fyzikálně-chemické vlastnosti byly podobné ba i lepší než u COFs syntetizovaných solvotermálním způsobem za vakua.^[27]

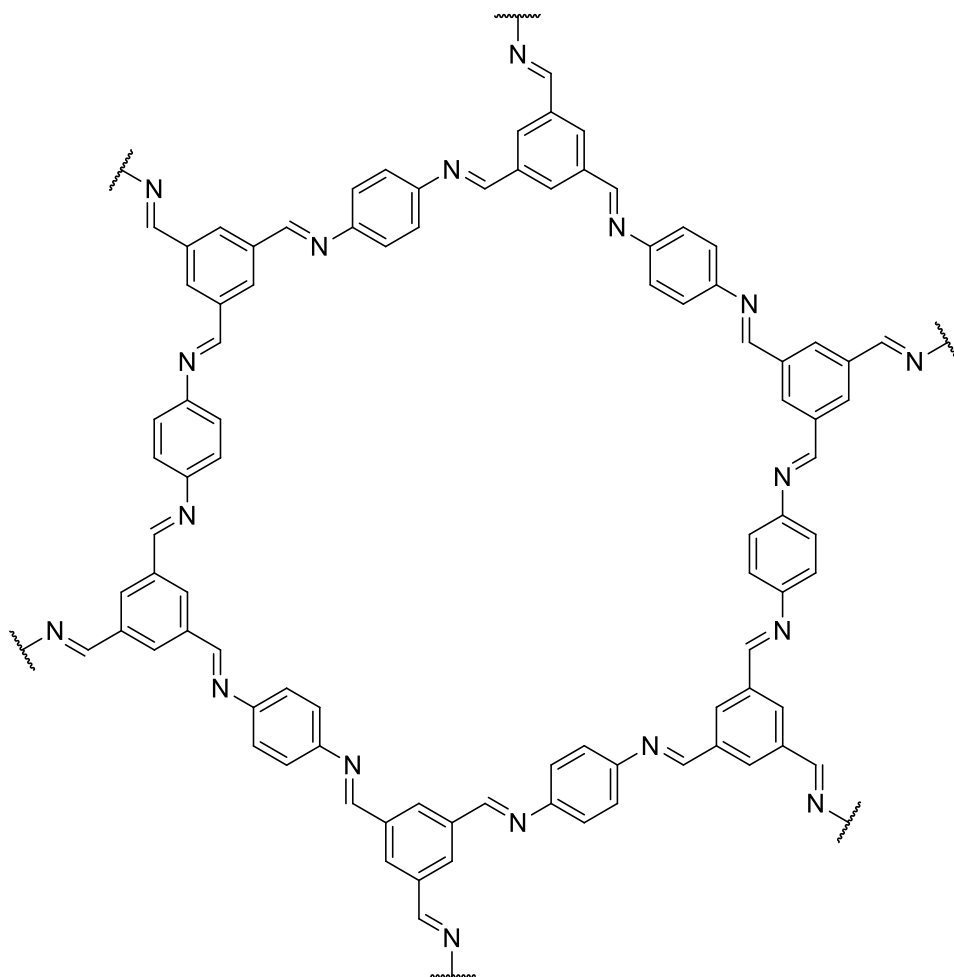
1.4.2 Iminové kovalentní organické sítě

Reakcí aldehydů s aminy vznikají iminy. Ty jsou oproti boronovým esterům, které jsou poměrně citlivé na hydrolýzu, stabilnější. Kondenzací vícefunkčních aldehydů s vícefunkčními aminy vznikají iminové typy COFs, které mají širší využití.^[25] Letos tým vedený Zhangem,

navrhuje iminové COFs k detekci a odstraňování ozonu. Tyto materiály reagují na přítomnost ozonu změnou barvy ze žluté na oranžovou až červenou.^[28]

V roce 2009 připravili Yaghi a kol. první 3D materiál tohoto typu COF-300. Syntéza byla provedena solvotermolýzou suspenze tetrakis(4-aminofenyl)methanu a tereftaldehydu ve směsi 1,4-dioxanu a vodné kyseliny octové. Termogravimetrickou analýzou bylo zjištěno, že tento produkt je stabilní až do 490°C a nerozpustný ve vodě a běžných organických rozpouštědlech.^[29]

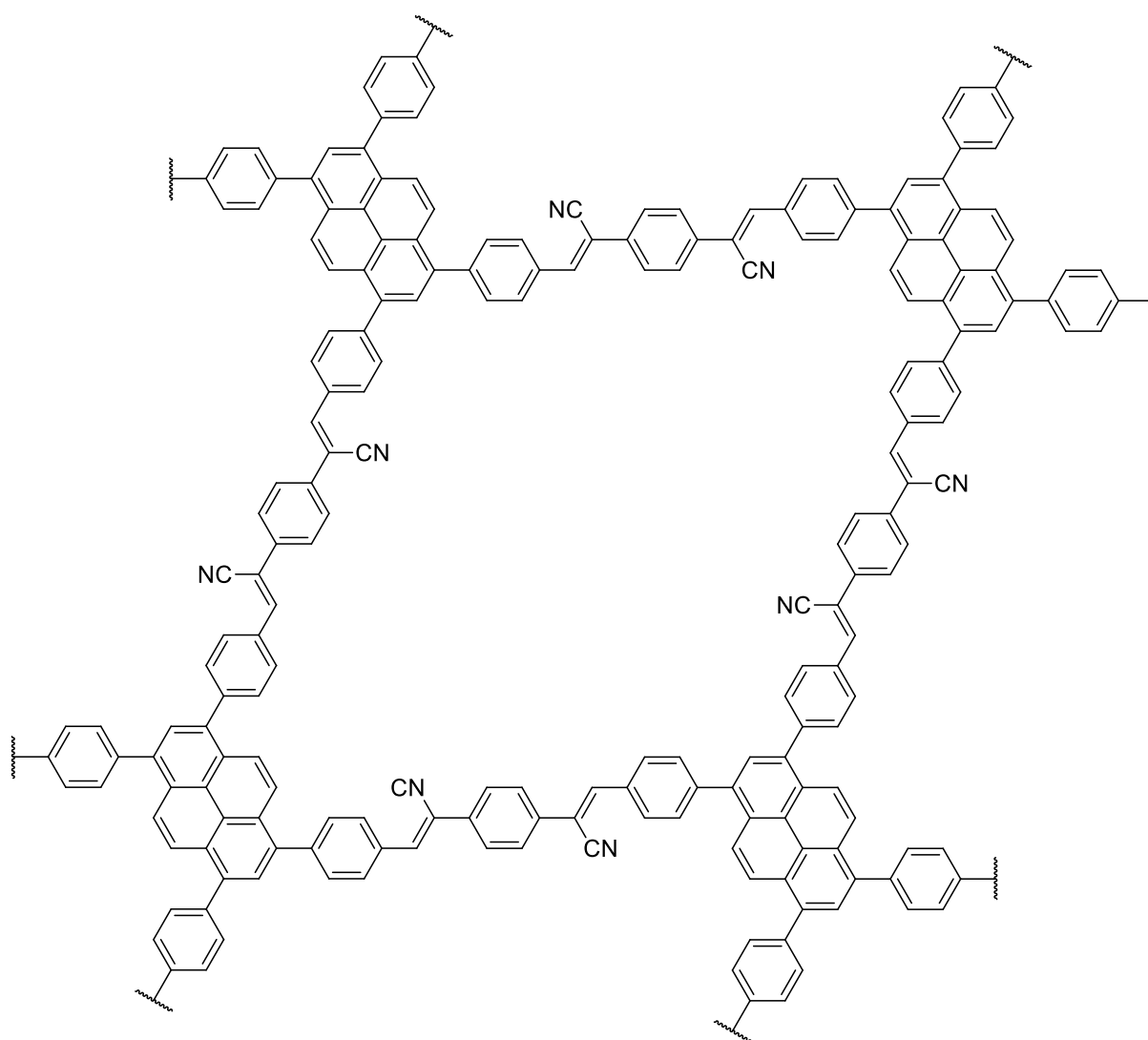
První 2D COF na bázi iminu připravili Wang a kol. kondenzací benzen-1,3,5-trikarbaldehydu a 1,4-fenylendiaminu ve vodném prostředí kyseliny octové. Vzniklý COF-LZU1 byl získán ve formě žlutě zbarveného prášku a stal se díky své dvourozměrné vrstevnaté struktuře ideálním adeptem pro koordinování iontů různých kovů.^[30]



Obrázek 4: Struktura COF-LZU1

1.4.3 sp^2 C Kovalentní organické sítě

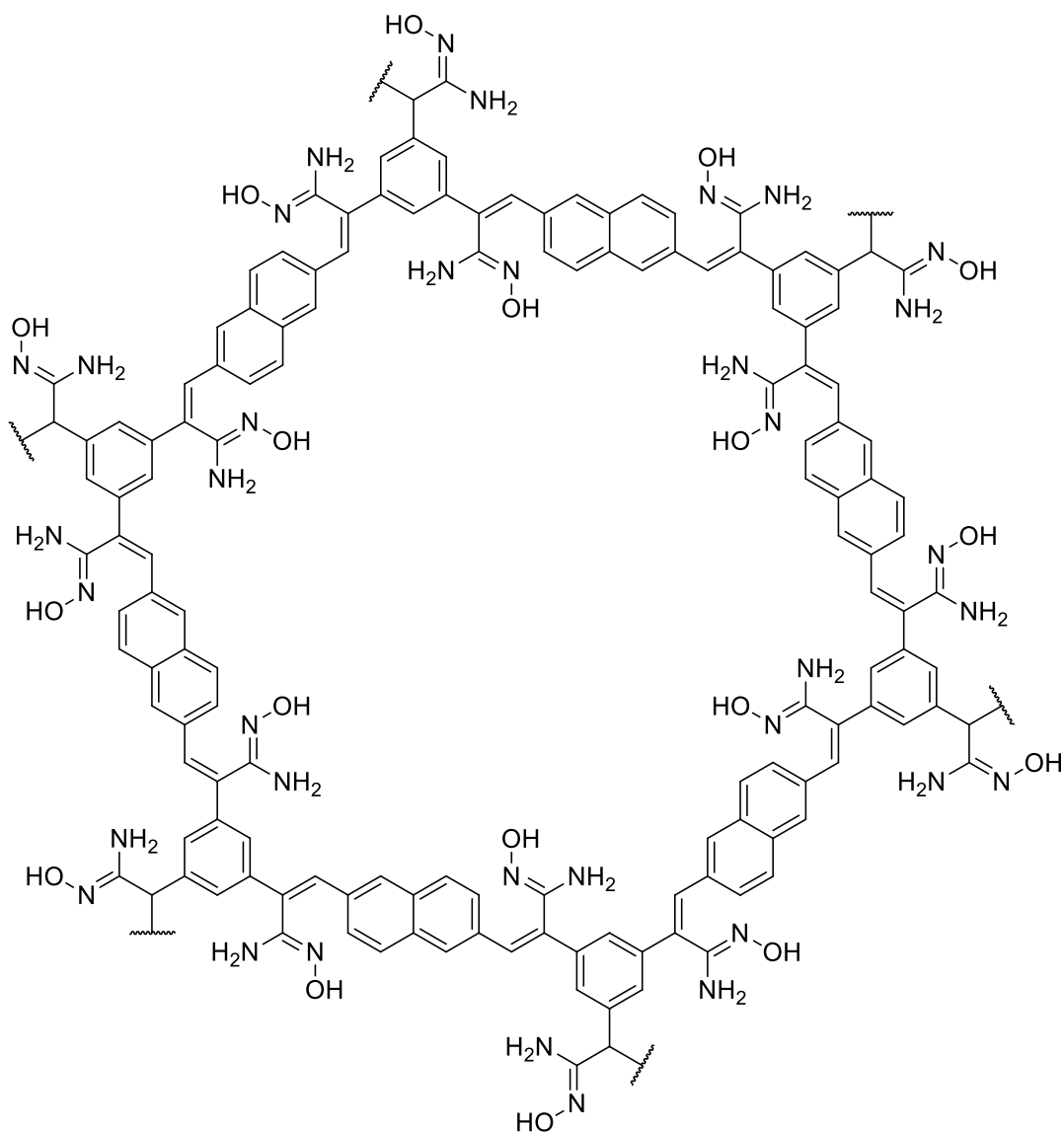
Vzhledem k tomu, že se COFs ukázaly jako nový druh velmi dobře uspořádaných porézních materiálů, s možností přesného síťování organických monomerů, navíc s výbornými vlastnostmi, dostaly se poměrně rychle do popředí výzkumu. Ve snaze rozšířit tuto třídu polymerů a přijít s materiály nové generace, byl Knoevenagelovou syntézou Jinem a kol. v roce 2017 připraven nový druh COF, tzv. sp^2 C-COF. Na vzniku polymerních sítí se v nich na rozdíl od předchozích materiálů neuplatňují heteroatomy. Síťování monomerů zajišťují výhradně vazby C=C. Syntéza spočívala v kaskádě reakcí 1,3,6,8-tetrakis(4-formylfenyl)pyrenu s 1,4-benzendiacetonitrilem za solvotermálních podmínek.^[31,32]



Obrázek 5: Struktura sp^2 C-COF

V roce 2020 byly Wei-Rongem a kol. Knoevenagelovou syntézou připraveny sítě NDA-TN-AO a BDA-TN-AO. Jejich příprava spočívala v reakci (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu

s naftalen-2,6-dikarbaldehydem (NDA) nebo 4,4'-bifenyldikarboxaldehydem (BDA). Oba polymery vykazovaly výbornou stabilitu i za drsných podmínek jako jsou silné záření, kyseliny, zásady a nasycené roztoky chloridu sodného. [33]



Obrázek 6: Struktura NDA-TN-AO COF

sp²C COFs vykazují vysokou schopnost krystalizace, permanentní pórovitost, mimořádné optoelektrické vlastnosti a vynikající chemickou stabilitu. Nacházejí své uplatnění jako fotokatalyzátory v mnoha fotokatalytických aplikacích jako je štěpení vody, redukce CO₂, regenerace nikotinamidu aj. Mimo to se využívají i v konvenčních heterogenních organokatalýzách a elektrokatalýzách, zkoumá se jejich použití jako katod v lithium-iontových bateriích, zásobníků elektrické energie, tzv. superkondenzátory, velký potenciál je vkládán do optoelektronických zařízení a chemosenzorů. [34]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použítá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Použitá rozpouštědla byla odpařována na odparkách Heidolph Laborota 4000 a 4001. Cross-couplingové reakce byly prováděny na lince vakuum-inert ve Schlenkových baňkách. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO₂ 60, velikost částic 0,04 – 0,063 mm, Merck) a za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem (SiO₂ 60 F₂₅₄, Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm). Flash chromatografie byla prováděna na přístroji Reveleris[®] X2 na kolonách naplněných silikagelem.

Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Büchi B-540. Hmotnostní spektra byla měřena na GC/EI-MS konfiguraci setrvávající z plynového chromatografu Agilent Technologies 6890N (HP-5MS, délka kolony 30 m, I.D. 0,25 mm, film 0,25 μm) opatřeného hmotnostním detektorem Network MS Detector 5973 (EI 70 eV, rozsah 33 – 550 Da) a GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent 7890B Series GC Custom (HP-5MS, délka kolony 30 m, I.D. 0,25 mm, film 0,25 μm) opatřeného hmotnostním detektorem 5977B EI MSD Bundle (EI 70 eV, rozsah 50 – 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 100000 při $m/z = 400$. Jako matrice byly použity 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DBH) nebo *trans*-2-[3-(4-*terc*-butylfenyl)-2-methyl-2-propenyliden]propandinitril (DCTB). ¹H a ¹³C NMR spektra byla měřena v CDCl₃ nebo DMSO-d₆ při 25 °C na přístroji Bruker Ascend[™] při frekvencích 500, resp. 125 MHz pro ¹H, resp. ¹³C spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu (CH₃)₄Si. Reziduální signál rozpouštědla je použit jako vnitřní standard (CDCl₃ – 7,24, resp. 77,23; d₆ DMSO 2,55 a 39,51 ppm pro ¹H, resp. ¹³C spektra). Interakční konstanty *J* jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), d (dublet), t (triplet) a m (multiplet). IČ spektra byla měřena na FT-IR spektrometru Nicolet iS50 s diamantovým ATR nástavcem. UV-Vis spektra byla měřena na spektrofotometru Hewlett-Packard 8453 v CH₂Cl₂.

2.2 Příprava (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu II

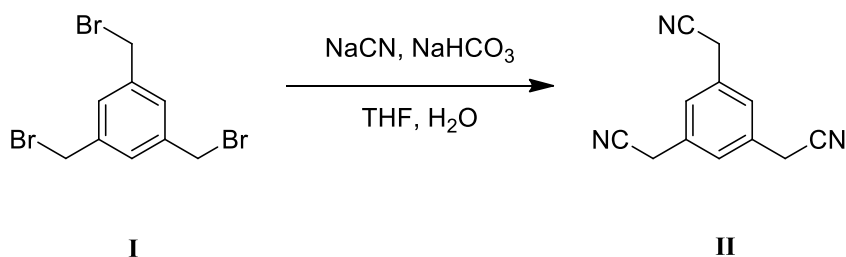


Schéma 10: Příprava (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu II

V Erlenmeyerově baňce o objemu 250 ml byl rozpuštěn 1,3,5-tris(bromomethyl)benzen (2 g, 357 mmol) ve 20 ml tetrahydrofuranu. Bylo přidáno 20 ml nasyceného roztoku hydrogenuhličitanu sodného, ke vzniklé emulzi byl vnesen kyanid draselný (2,78 g, 49 mmol) a bylo přilito 20 ml vody. Směs byla míchána za laboratorní teploty 48 hodin a poté byla neutralizována 25 ml kyseliny chlorovodíkové (1 mol/dm³). Došlo k vyloučení béžové sraženiny, která byla zfiltrována, promyta destilovanou vodou a výsledný produkt byl sušen ve vakuové pídce. Bylo připraveno 0,85 g (78 %) světle žluté krystalické látky II. B.t. 125-128 °C (lit.^[35] 123-125 °C). ¹H NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 7,29 (s, 3H, C₆H₃), 3,78 (s, 6H, CH₂) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 132,5; 127,6; 117,1; 23,6 ppm.

2.3 Příprava karbaldehydů

2.3.1 Příprava 5-fenylthiofen-2-karbaldehydu V

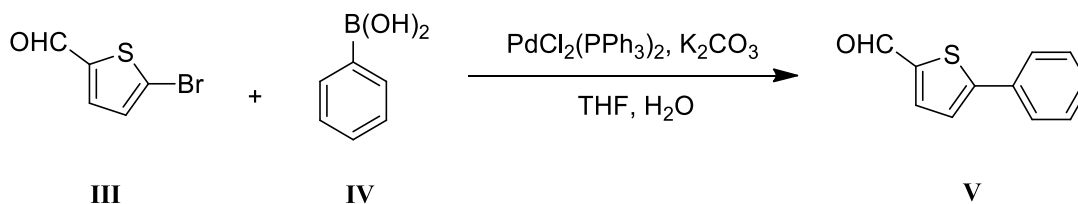


Schéma 11: Příprava 5-fenylthiofen-2-karbaldehydu V

Ve vysekurované Schlenkově baňce o objemu 100 ml byl rozpuštěn 5-bromthiofen-2-karbaldehyd (0,75 g, 3,9 mmol) a kyselina benzenboronová (0,59 g, 4,8 mmol) ve směsi 50 ml tetrahydrofuranu a 10 ml vody. Roztok byl 15 minut probubláván argonem. Následně byl přidán uhličitán draselný (0,82 g, 5,933 mmol) a katalyzátor $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,015 g, 0,013 mmol). Reakční směs byla 5 minut probublávána argonem a poté byla zahřáta a přes noc pod septem zahřívána na 70 °C. Došlo ke změně barvy ze žluté na hnědou. Po ochlazení na laboratorní teplotu bylo přidáno 40 ml vody a směs byla extrahována třikrát 50 ml dichlormethanu. Získaný extrakt byl vysušen síranem sodným a rozpouštědlo bylo oddestilováno. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO_2 , hexan/dichlormethan 1:1). Bylo připraveno 0,652 g (88 %) světle žluté krystalické látky V.B.t. 91,5-93 °C (lit.^[36] 90-91 °C). $R_f = 0,24$ (SiO_2 ; hexan/ CH_2Cl_2 1:1). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 9,87$ (s, 1H, CHO), 7,73-7,72 (m, 1H, Ph), 7,67-7,65 (m, 2H, Ph), 7,44-7,41 (m, 2H, Ph), 7,39-7,36 (m, 2H, Th+Ph) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 183,1$; 154,5; 142,6; 137,7; 133,2; 129,7; 129,4; 126,6; 124,3 ppm.

2.3.2 Příprava 4-(thiofen-2-yl)benzaldehydu VIII

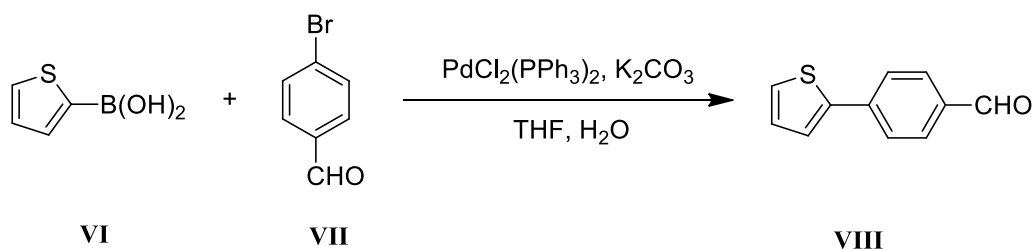


Schéma 12: Příprava 4-(thiofen-2-yl)benzaldehydu VIII

Ve vysekurované Schlenkově baňce o objemu 100 ml byl rozpuštěn 4-brombenzaldehyd (0,73 g, 3,9 mmol) a thiofen-2-ylboronová kyselina (0,62 g, 4,8 mmol) ve směsi 50 ml tetrahydrofuranu a 10 ml vody. Roztok byl 15 minut probubláván argonem. Následně byl přidán uhličitán draselný (0,82 g, 5,933 mmol) a katalyzátor $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,015 g, 0,013 mmol). Reakční směs byla 5 minut probublávána argonem a poté byla zahřáta a přes noc pod septem zahřívána na 70 °C. Došlo ke změně barvy ze žluté na hnědou. Po ochlazení na laboratorní teplotu bylo přidáno 40 ml vody a směs byla extrahována třikrát 50 ml dichlormethanu. Získaný extrakt byl vysušen síranem sodným a rozpouštědlo bylo oddestilováno. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO_2 , hexan/dichlormethan 1:1). Bylo připraveno 0,584 g (79 %) světle žluté krystalické látky VIII. B.t. 68-69,5 °C (lit.^[37] 68-69 °C). $R_f = 0,26$ (SiO_2 ; H/ CH_2Cl_2 1:1). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 9,97$ (s, 1H, CHO), 7,87-7,85 (m, 2H,

Ph), 7,75-7,73 (m, 2H, Ph), 7,44-7,43 (m, 1H, Th), 7,38-7,37 (m, 1H, Th), 7,12-7,10 (m, 1H, Th) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 191,7; 142,9; 140,3; 135,3; 130,7; 128,7; 127,2; 126,2; 125,3$ ppm.

2.3.3 Příprava 5-(4-formylfenyl)thiofen-2-karbaldehydu X

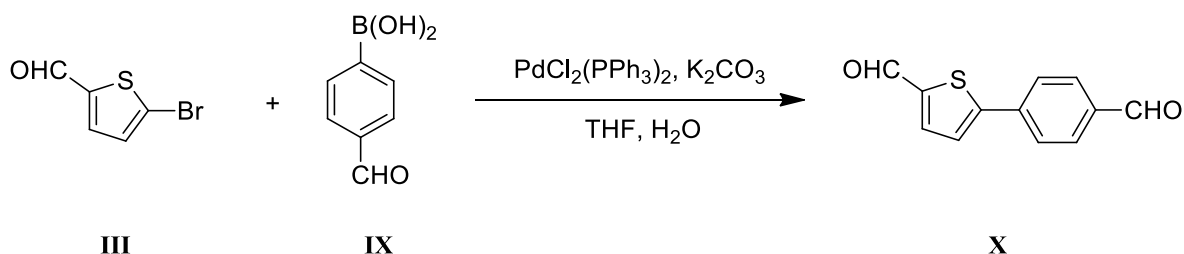


Schéma 13: Příprava 5-(4-formylfenyl)thiofen-2-karbaldehydu X

Ve vysekurované Schlenkově baňce o objemu 100 ml byly rozpuštěny 5-bromthiofen-2-karbaldehyd (0,75 g, 3,9 mmol) a 4-formylfenylboronová kyselina (0,726 g, 4,8 mmol) ve směsi 50 ml tetrahydrofuranu a 10 ml vody. Roztok byl 15 minut probubláván argonem. Následně byl přidán uhličitan draselný (0,82 g, 5,933 mmol) a katalyzátor $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,015 g, 0,013 mmol). Reakční směs byla 5 minut probublávána argonem a poté byla zahřata a přes noc pod septem zahřívána na 70 °C. Došlo ke změně barvy ze žluté na hnědou. Po ochlazení na laboratorní teplotu bylo přidáno 40 ml vody a směs byla extrahována třikrát 50 ml dichlormethanu. Získaný extrakt byl vysušen síranem sodným a rozpouštědlo bylo oddestilováno. Bylo připraveno 0,82 g (97 %) surového produktu, který byl čištěn flash chromatografií. Čištěním 0,18 g surového produktu bylo získáno 39 % čisté látky X. B.t. 144,5-145,5 °C (lit.^[38] 145,3-146,1 °C). ^1H NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 10,03$ (s, 1H, CHO), 9,92 (s, 1H, CHO), 7,94-7,93 (m, 2H, Ar), 7,83-7,81 (m, 2H, Ar), 7,77 (d, $J=4$, 1H, Th), 7,52 (d, $J=4$, 1H Th) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 191,5; 183,0; 152,1; 144,1; 138,7; 137,4; 136,7; 130,8; 127,1; 126,0$ ppm.

2.4 Příprava modelových látek

2.4.1 Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(naftalen-1-yl)propennitrilu] XII

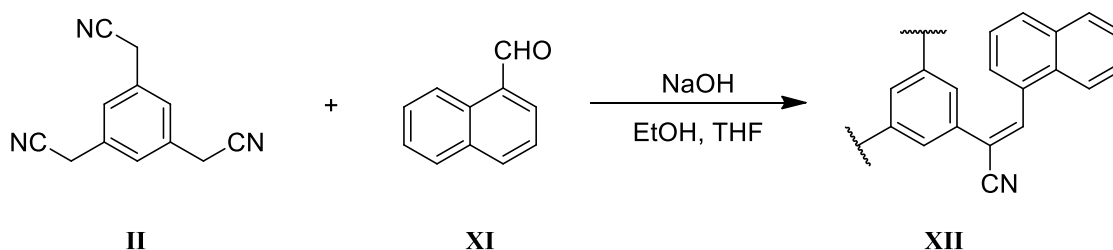


Schéma 14: Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(naftalen-1-yl)propennitrilu]XII

Ve 100 ml jednohrdlé baňce bylo smícháno 30 ml ethanolu, 3 ml tetrahydrofuranu, (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril (0,1 g, 0,5 mmol) a naftalen-1-karbaldehyd (0,24 g, 1,5 mmol). Suspenze byla krátce zahřáta a po rozpuštění byl při laboratorní teplotě během 10 minut přidán roztok hydroxidu sodného (0,123 g, 3 mmol) v 10 ml ethanolu. Reakční směs byla míchána 24 hodin při teplotě 40 °C. Následně byla vyloučená sraženina zfiltrována a promyta třikrát 10 ml ethanolu a dvakrát 10 ml směsi tetrahydrofuranu a ethanolu (1:2). Bylo připraveno 0,309 g (99 %) surového produktu. Ten byl následně přečištěn frakční krystalizací z tetrahydrofuranu. Bylo získáno 0,198 g (63 %) žlutého produktu **XII**. $R_f = 0,96$ (CH_2Cl_2). B.t. 297-298 °C. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 25 °C, DMSO-d_6): $\delta = 9,08$ (s, 3H, C_6H_3), 8,40 (s, 3H, $\text{C}=\text{CH}$), 8,28-8,26 (m, 3H, Ar), 8,14-8,10 (m, 6H, Ar), 8,08-8,06 (m, 3H, Ar), 7,73-7,70 (m, 3H, Ar), 7,68-7,65 (m, 6H, Ar) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, 25 °C, DMSO-d_6): $\delta = 144,5$; 135,4; 133,1; 131,5; 131,0; 130,9; 128,7; 127,2; 127,1; 126,8; 125,6; 125,0; 124,4; 124,1; 117,5; 113,5 ppm. UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 343$ nm (29 248 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{45}\text{H}_{28}\text{N}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 610,22777, nalezeno 610,22805 ($\Delta = 0,46$ ppm); vypočteno pro $\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Na}^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 632,20972, nalezeno 632,21066 ($\Delta = 1,49$ ppm).

2.4.2 Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(naftalen-2-yl)propennitrilu] XIV

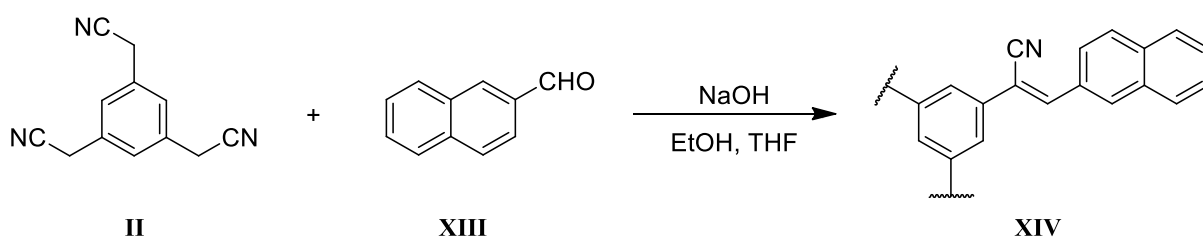


Schéma 15: Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(naftalen-2-yl)propennitrilu] XIV

Ve 100 ml jednohrdlé baňce bylo smícháno 30 ml ethanolu, 3 ml tetrahydrofuranu, (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril (0,1 g, 0,5 mmol) a naftalen-2-karbaldehyd (0,24 g, 1,5 mmol). Suspenze byla krátce zahřáta a po rozpuštění byl při laboratorní teplotě během 10 minut přidán roztok hydroxidu sodného (0,123 g, 3 mmol) v 10 ml ethanolu. Reakční směs byla míchána 3 hodiny při teplotě 40 °C. Následně byla vyloučená sraženina zfiltrována a promyta třikrát 10 ml ethanolu a dvakrát 10 ml směsi tetrahydrofuranu a ethanolu (1:2). Bylo připraveno 0,232 g (74 %) žlutého produktu **XIV**. B.t. 244-247 °C. $R_f = 0,82$ (CH_2Cl_2). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 8,32$ (s, 3H,), 8,15-8,13 (m, 3H, Ar), 7,96 (s, 3H, C_6H_3), 7,91-7,89 (m, 6H, Ar), 7,85-7,82 (m, 6H, Ar + $\text{C}=\text{CH}$), 7,56-7,52 (m, 6H, Ar) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 144,6$; 136,8; 134,6; 133,2; 130,8; 129,2; 129,1; 128,3; 128; 127,2; 125,2; 124; 118,1; 109,9 ppm. UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 328 nm (62 527 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{45}\text{H}_{28}\text{N}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 610,22777, nalezeno 610,22881 ($\Delta = 1,70$ ppm); vypočteno pro $\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Na}^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 632,20972, nalezeno 632,21073 ($\Delta = 1,59$ ppm).

2.4.3 Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(4-methoxyfenyl)propennitrilu] XVI

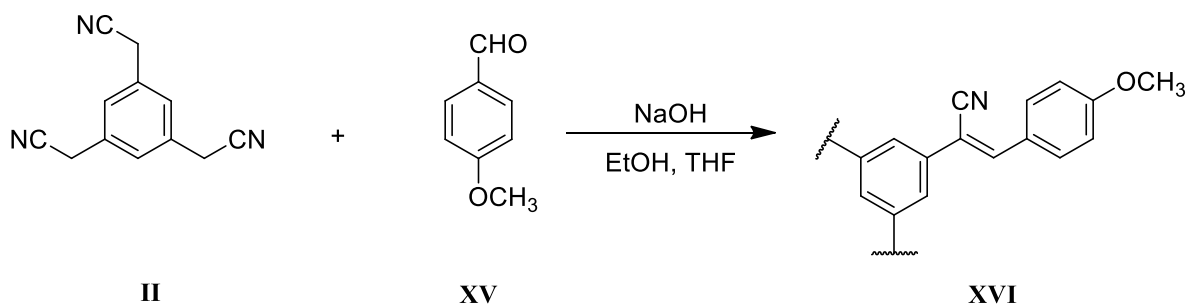


Schéma 16: Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(4-methoxyfenyl)propennitrilu] XVI

Ve 100 ml jednohrdlé baňce bylo smícháno 30 ml ethanolu, 3 ml tetrahydrofuranu, (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril (0,1 g, 0,5 mmol) a 4-methoxykarbaldehyd (0,24 g, 1,5 mmol). Suspenze byla krátce zahřáta a po rozpuštění byl při laboratorní teplotě během 10 minut přidán roztok hydroxidu sodného (0,123 g, 3 mmol) v 10 ml ethanolu. Reakční směs byla míchána 3 hodiny při teplotě 40 °C. Následně byla vyloučená sraženina zfiltrována a promyta třikrát 10 ml ethanolu a dvakrát 10 ml směsi tetrahydrofuranu a ethanolu (1:2). Bylo připraveno 0,22 g (78 %) žlutého produktu XVI. B.t. 197-199 °C. $R_f = 0,94$ (CH_2Cl_2). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 7,93\text{-}7,91$ (m, 6H, C_6H_4), 7,80 (s, 3H, C_6H_3), 7,56 (s, 3H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,98-6,96 (m, 6H, C_6H_4), 3,86 (s, 9H, OCH_3) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 162,1$; 144,0; 136,9; 131,8; 126,1; 123,2; 118,5; 114,7; 107,1; 55,7 ppm. UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 334 nm (49 024 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3\text{Na}^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 572,19446 nalezeno 572,19544 ($\Delta = 1,71$ ppm).

2.4.4 Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(5-fenylthiofen-2-yl)propennitrilu] XVII

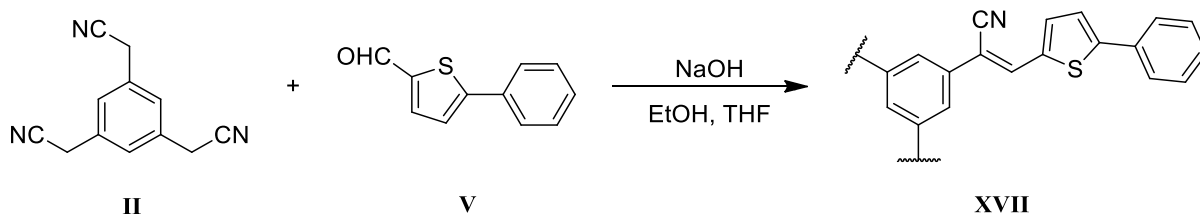
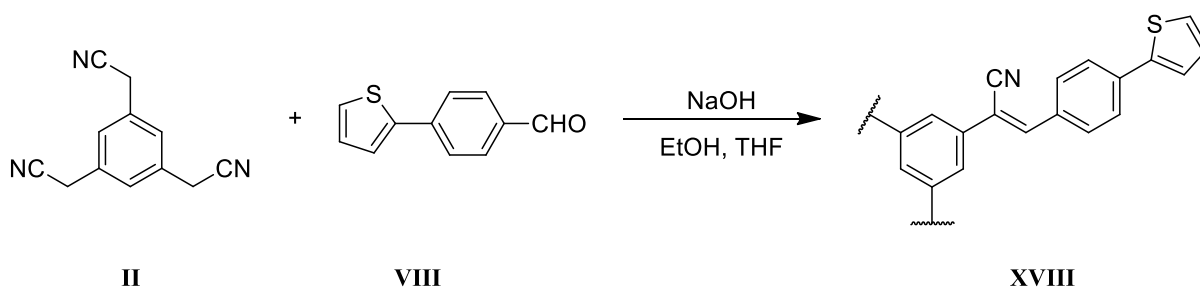


Schéma 17: Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(5-fenylthiofen-2-yl)propennitrilu] XVII

Ve 100 ml jednohrdlé baňce bylo smícháno 30 ml ethanolu, 3 ml tetrahydrofuranu, (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril (0,1 g, 0,5 mmol) a 5-fenylthiofen-2-karbaldehyd (0,29 g, 1,5

mmol). Suspenze byla krátce zahřáta a po rozpuštění byl při laboratorní teplotě během 10 minut přidán roztok hydroxidu sodného (0,123 g, 3 mmol) v 10 ml ethanolu. Reakční směs byla míchána 3 hodiny při laboratorní teplotě. Následně byla vyloučená sraženina zfiltrována a promyta třikrát 10 ml ethanolu a dvakrát 10 ml směsi tetrahydrofuranu a ethanolu (1:2). Bylo připraveno 0,322 g (89 %) naoranžovělého produktu **XVII**. B.t. 230,5-232 °C. ^1H NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 7,74\text{-}7,73$ (m, 6H), 7,66-7,64 (m, 9H), 7,41-7,38 (m, 6H), 7,35-7,32 (m, 6H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 150,3$; 136,6; 136,3; 136,0; 135,8; 133,1; 129,1; 129,0; 126,3; 123,8; 122,5; 118,3; 105,3 ppm. UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 369 nm (61 981 $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}_3^+$ ($[\text{M}]^+$) 705,13616 nalezeno 705,13701 ($\Delta = 1,21$ ppm); vypočteno pro $\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}_3\text{Na}^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 728,12593, nalezeno 728,12667 ($\Delta = 1,02$ ppm).

2.4.5 Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris{3-[4-(thiofen-2-yl)fenyl]propennitrilu} **XVIII**



*Schéma 18: Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris{3-[4-(thiofen-2-yl)fenyl]propennitrilu} **XVIII***

Ve 100 ml jednohrdlé baňce bylo smícháno 30 ml ethanolu, 3 ml tetrahydrofuranu, (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril (0,1 g, 0,5 mmol) a 4-(thiofen-2-yl)benzaldehyd (0,29 g, 1,5 mmol). Suspenze byla krátce zahřáta a po rozpuštění byl při laboratorní teplotě během 10 minut přidán roztok hydroxidu sodného (0,123 g, 3 mmol) v 10 ml ethanolu. Reakční směs byla míchána 3 hodiny při laboratorní teplotě. Následně byla vyloučená sraženina zfiltrována a promyta třikrát 10 ml ethanolu a dvakrát 10 ml směsi tetrahydrofuranu a ethanolu (1:2). Bylo připraveno 0,28 g (78 %) žlutého produktu **XVIII**. B.t. 140-142 °C. ^1H NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 7,97\text{-}7,95$ (m, 6H, C_6H_4), 7,90 (s, 3H, C_6H_3), 7,72-7,70 (m, 6H, C_6H_4), 7,64 (s, 3H, $\text{C}=\text{CH}$), 7,42-7,41 (m, 3H, Th), 7,36-7,35 (m, 3H, Th), 7,12-7,10 (m, 3H, Th) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 143,8$; 143,1; 137,1; 136,6; 131,9; 130,4; 128,4; 126,3; 126,2; 124,5; 123,8; 117,9; 109,3 ppm. UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 359 nm (64 189 $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{45}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{S}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 706,14399 nalezeno

706,14404 ($\Delta = 0,07$ ppm); vypočteno pro $C_{45}H_{27}N_3S_3Na^+$ ($[M+Na]^+$) 728,12593, nalezeno 728,12699 ($\Delta = 1,46$ ppm).

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

V první části této kapitoly budou zhodnoceny prováděné syntézy, druhá bude věnována strukturní analýze připravených látek.

3.1 Zhodnocení provedených syntéz

3.1.1 Zhodnocení přípravy (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu II

Triacetonitril byl připraven nukleofilní substitucí na aromatickém skeletu. Touto již klasickou a spolehlivou metodou bylo dosaženo 78 % teoretického výtěžku. Použitý literární zdroj uvádí výtěžek 93 %. Ke ztrátám došlo pravděpodobně při promývání filtračního koláče.

3.1.2 Zhodnocení přípravy 5-fenylthiofen-2-karbaldehydu V

K syntéze této sloučeniny byl využit Suzukiho-Miyaurův cross-coupling. Výsledný produkt byl následně čištěn sloupcovou chromatografií, kde byla jako mobilní fáze využita směs hexanu a dichlormethanu v poměru 1:1. Bylo dosaženo 88 % teoretického výtěžku. Použitý literární zdroj uvádí výtěžek 99 %. Ke ztrátám došlo pravděpodobně při čištění produktu.

3.1.3 Zhodnocení přípravy 4-(thiofen-2-yl)benzaldehydu VIII

Tento karbaldehyd byl také připraven Suzukiho-Miyaurovým cross-couplingem. Výsledný produkt byl následně čištěn sloupcovou chromatografií, kde byla jako mobilní fáze využita směs hexanu a dichlormethanu v poměru 1:1. Bylo dosaženo 79 % teoretického výtěžku. Použitý literární zdroj uvádí výtěžek 97 %. Ke ztrátám došlo pravděpodobně při čištění produktu.

3.1.4 Zhodnocení přípravy 5-(4-formylfenyl)thiofen-2-karbaldehydu X

Dikarbaldehyd byl stejně jako výše uvedené karbaldehydy syntetizován Suzukiho-Miyaurovým cross-couplingem. Výsledný produkt byl následně čištěn sloupcovou chromatografií, kde byla jako mobilní fáze využita směs hexanu, dichlormethanu a ethylacetátu v poměru 2:2:1. Produkt se však vyčistit nepodařilo, proto byla provedena flash chromatografie na přístroji Reveleris X2. Jako mobilní fáze byly použity hexan a ethylacetát v poměru 6:1. Tímto způsobem byl dikarbaldehyd vyčištěn od dvou vedlejších produktů vzniklých homo-couplingem 4,4'-bifenyldikarbaldehydu a 2,2'-bithiofen-5,5'-dikarbaldehydu. Bylo připraveno 39 % teoretického výtěžku. Použitý literární zdroj uvádí výtěžek 96 %.

3.1.5 Zhodnocení přípravy modelových látek

Všechny modelové látky **XII**, **XIV**, **XVI**, **XVII** a **XVIII** byly připraveny dle stejného postupu popsaného v kapitolách 2.4.1–2.4.5. Výchozí triacetonitril **II** byl společně s odpovídajícím karbaldehydem a rozpouštědly předložen do reakční baňky. Byl přikapán roztok báze, přičemž už po prvních přídavcích roztoku bylo pozorováno srážení produktu. Reakční směs byla následně míchána po dobu 3 hodin při laboratorní teplotě (modelové látky **XVII** a **XVIII**) nebo při teplotě 40 °C (modelové látky **XIV** a **XVI**), pouze v případě derivátu **XII** bylo nutno zahřívat reakční směs na 40 °C po dobu 24 hodin. Vyloučené produkty byly po ukončené reakci opakovaně promývány ethanolem a tetrahydrofuranem a byly tak získány v požadované čistotě kromě derivátu **XII**, který bylo nutno čistit frakční krystalizací. Dle výsledků NMR analýz je nutno konstatovat, že v tomto produktu je stále obsaženo určité malé množství nečistot. Ty se nepodařilo odstranit použitím čerstvě predestilovaného výchozího naftalen-1-karbaldehydu, opakovaně prováděnou syntézou ani veškerými použitými čisticími operacemi. Produkty byly získány jako žluté krystalické látky v uspokojivých až dobrých výtěžcích 63–89 %.

3.2 Strukturní analýza

Identifikace všech připravených látek byla provedena změřením bodu tání. Modelové látky byly charakterizovány kombinací IR spektroskopie, UV-Vis spektroskopie, NMR spektroskopie a HR-MALDI hmotnostní spektrometrie.

3.2.1 ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie

Signály aromatických atomů vodíku modelových látek se v ^1H NMR spektrech nacházejí v rozmezí 8,3 – 7,1 ppm. Ve všech spektrech se objevuje singlet tří chemicky ekvivalentních atomů vodíku na dvojných vazbách a singlet tří chemicky ekvivalentních atomů vodíku 1,3,5-trisubstituovaného benzenového jádra. Ostatní multiplety odpovídají atomům vodíku aromatických ramen. Pro modelovou látku **XVI** je typický rovněž singlet vodíků methoxyskupin při 3,86 ppm s integrální intenzitou odpovídající devíti atomům vodíku.

V souladu se strukturou připravených sloučenin jsou ^{13}C NMR spektra měřená metodou APT. Signály se nacházejí v rozmezí 162 – 105 ppm s výjimkou uhlíku methoxyskupin látky **XVI**, jehož signál se nachází při 56 ppm. Typickým signálem spektech všech látek je signál kvartérních uhlíků kyanskupin s chemickým posunem v oblasti 144 – 162 ppm.

3.2.2 Infračervená (IR) spektroskopie

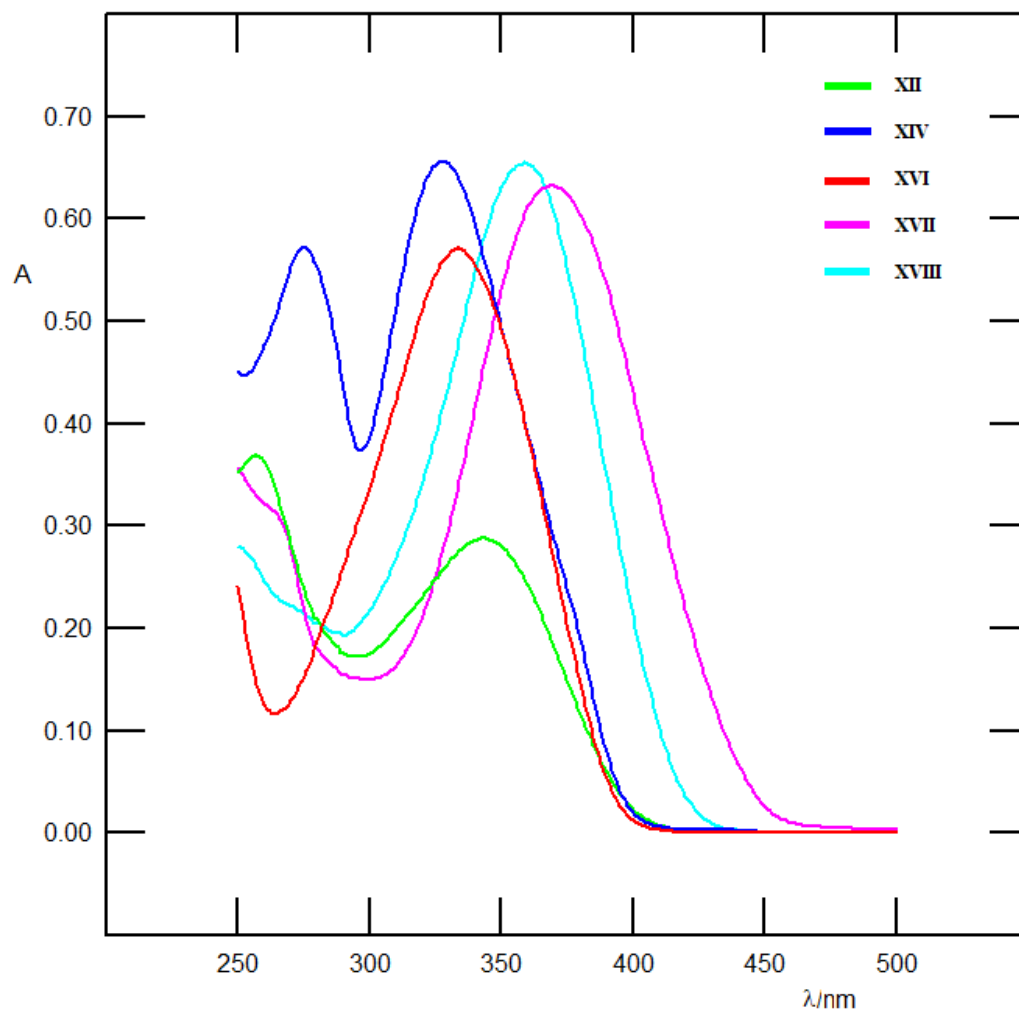
S použitím IR spektroskopie byla naměřena infračervená spektra modelových látek **XII**, **XIV**, **XVI**, **XVII** a **XVIII**. Charakteristickým pásem ve spektrech modelových látek je středně silný pás valenčních vibrací nitrilových skupin v intervalu 2214 – 2207 cm^{-1} . Další relativně silný pás valenčních vibrací alifatických konjugovaných C=C vazeb se objevuje v rozmezí 1592 – 1577 cm^{-1} . Rovněž lze ve spektrech pozorovat pásy valenčních vibrací C(sp²)-H vazeb při vlnočtech 3068 – 2938 cm^{-1} . Oba posledně zmiňované pásy náleží strukturnímu motivu budovanému při realizované Knoevenagelově kondenzaci. Ve spektru sloučeniny **XVI** lze nalézt pás valeční vibrace etheru Ar–O–C při 1219 cm^{-1} .

3.2.3 UV-Vis spektroskopie

Absorpční spektra měřená v dichlormethanu při přibližných koncentracích $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ vykazovala absorpční maxima v intervalu 328–369 nm. Absorpční maxima nejdélnějších pásů jednotlivých modelových látek a odpovídající molární absorpční koeficienty jsou uvedeny níže (*Tabulka 1*). Absorpční maximum nejdélnějšího pásu bylo pro sloučeninu **XVII** pozorováno u nejvyšší vlnové délky, naopak pro sloučeninu **XIV** u nejnižší vlnové délky. Nejvyšší hodnota molárního absorpčního koeficientu byla zjištěna pro derivát **XVIII**, více než dvakrát nižší hodnota pak byla zjištěna u derivátu **XII**.

Tabulka 1: Absorpční maxima a molární absorpční koeficienty zkoumaných modelových látek

Sloučenina	Substituent	λ_{max} [nm]	ε [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
XII	naftalen-1-yl	343	29 248
XIV	naftalen-2-yl	328	62 527
XVI	4-methoxyfenyl	334	49 024
XVII	5-fenylthiofen-2-yl	369	61 981
XVIII	4-thiofen-2-ylfenyl	359	64 189



Obrázek 7: Absorpční spektra připravených modelových látek

4 ZÁVĚR

Byla vypracována literární rešerše zaměřená na problematiku kovalentních organických sítí a syntézu (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu a karbaldehydů. S využitím známých literárních postupů byly připraveny (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril, dva karbaldehydy a jeden dikarbaldehyd. Syntéza triacetonitrilu spočívala v nukleofilní substituci na aromatickém skeletu. Karbaldehydy byly připraveny Suzukiho-Miyaurovým cross-couplingem. Všechny čtyři prekurzory byly identifikovány prostřednictvím bodu tání a ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie. Takto připravené a další tři běžně dostupné prekurzory byly dále využity k syntéze modelových sloučenin.

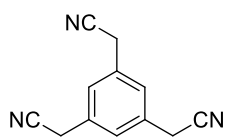
Knoevenagelovou kondenzací (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu s pěti různými aromatickými karbaldehydy bylo připraveno pět dosud nepublikovaných modelových látek, které byly dále studovány z hlediska svých fyzikálně-chemických vlastností. Všechny tyto látky byly identifikovány prostřednictvím bodu tání a HR-MALDI hmotnostní spektrometrie a na základě ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, IR spektroskopie a UV-Vis spektroskopie. Modelové látky budou sloužit jako nízkomolekulární strukturní analogy budoucích kovalentních organických sítí. K syntéze zamýšlených sítí budou využity také připravený (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril a 5-(4-formylfenyl)thiofen-2-karbaldehyd, což bude předmětem dalšího výzkumu.

Literatura

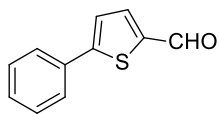
- [1] Li, X., Cai, S., Sun, B., Yang, C., Zhang, J., Liu, Y., *Matter* **2020**, *3*, 1507–1540.
- [2] Özdemir, E., Thirion, D., Yavuz, C. T., *RSC Adv.* **2015**, *5*, 69010–69015.
- [3] Langer, P., Anders, J. T., *European J. Org. Chem.* **2002**, *4*, 686–691.
- [4] Hailong, S., Yilong, G., Yanyu, W., Xinhua, C., Jun, M., Li, N., Lin, K., Jiye, B., Shaohui, C., Aiwu, Y., Yuexing, X., Patent: *CN105001033*, **2015**.
- [5] Kuhnert, N., Patel, C., Jami, F., *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7575–7579.
- [6] Roger, J., Požgan, F., Doucet, H., *Green Chem.* **2009**, *11*, 425–43.
- [7] Keyhaniyan, M., Khojastehnezhad, A., Eshghi, H., Shiri, A., *Appl. Organomet. Chem.* **2021**, *35*, 1–12.
- [8] Miyaura, N., Yamada, K., Suzuki, A., *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440.
- [9] Leadbeater, N. E., Marco, M., *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 888–892.
- [10] Ajdačić, V., Senerovic, L., Vranić, M., Pekmezovic, M., Arsic-Arsnijevic, V., Veselinovic, A., Veselinovic, J., Šolaja, B. A., Nikodinovic-Runic, J., Opsenica, I. M., *Bioorganic Med. Chem.* **2016**, *24*, 1277–1291.
- [11] Khandaka, H., Sharma, K. N., Joshi, R. K., *Tetrahedron Lett.* **2021**, *67*, 152844.
- [12] Saha, D., Sen, R., Maity, T., Koner, S., *Langmuir* **2013**, *29*, 3140–3151.
- [13] Scrascia, A., De Marco, L., Laricchia, S., Picca, R. A., Carlucci, C., Fabiano, E., Capodilupo, A. L., Della Sala, F., Gigli, G., Ciccarella, G., *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11909–11921.
- [14] Chinchilla, R., Nájera, C., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
- [15] Borozdina, Y. B., Mostovich, E., Enkelmann, V., Wolf, B., Cong, P. T., Tutsch, U., Lang, M., Baumgarten, M., *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6618–6629.
- [16] Mehr, S. H. M., Depmeier, H., Fukuyama, K., Maghami, M., MacLachlan, M. J., *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 581–583.
- [17] Kalsi, P. S., V knize: *Organic Reactions and Their Mechanisms*, London, **2010**.
- [18] Ballini, R., V knize: *Eco-Friendly Synthesis of Fine Chemicals*, Department Of Chemical Scienc, Cambridge, **2009**.
- [19] Pal, N., Bhaumik, A., Kapitola v knize: in *Sustain. Catal. Process.* (Eds.: S. Basudeb, F. Maohong, W. Jianji), Elsevier, Amsterdam, **2015**, pp. 23–60.
- [20] Beyer, H., Walter, W., V knize: *Organic Chemistry - A Comprehensive Degree Text and Source Book*, Albion Publishing Limite, Chicheste, **1997**.
- [21] Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15507–15509.
- [22] Waller, P. J., Gándara, F., Yaghi, O. M., *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 3053–3063.
- [23] Geng, K., He, T., Liu, R., Dalapati, S., Tan, K. T., Li, Z., Tao, S., Gong, Y., Jiang, Q., Jiang, D., *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814–8933.

- [24] Huang, N., Wang, P., Jiang, D., *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 1705553.
- [25] Lohse, M. S., Bein, T., *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1-19.
- [26] Ockwig, N. W., Co, A. P., Keeffe, M. O., Matzger, A. J., Yaghi, O. M., **2005**, *310*, 1166–1171.
- [27] Yang, S. T., Kim, J., Cho, H. Y., Kim, S., Ahn, W. S., *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10179–10181.
- [28] Yan, D., Wang, Z., Cheng, P., Chen, Y., Zhang, Z., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2021**, *60*, 6055–6060.
- [29] Uribe-Romo, F. J., Hunt, J. R., Furukawa, H., Klöck, C., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570–4571.
- [30] Ding, S. Y., Gao, J., Wang, Q., Zhang, Y., Song, W. G., Su, C. Y., Wang, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816–19822.
- [31] Zhao, Y., Liu, H., Wu, C., Zhang, Z., Pan, Q., Hu, F., Wang, R., Li, P., Huang, X., Li, Z., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58*, 5376–5381.
- [32] Jin, E., Asada, M., Xu, Q., Dalapati, S., Addicoat, M. A., Brady, M. A., Xu, H., Nakamura, T., Heine, T., Chen, Q., Jiang, D., **2017**, *676*, 673–676.
- [33] Cui, W. R., Li, F. F., Xu, R. H., Zhang, C. R., Chen, X. R., Yan, R. H., Liang, R. P., Qiu, J. D., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 17684–17690.
- [34] Li, X., *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 2931–2949.
- [35] Kanishi, M., Kunizaki, J., Inanaga, J., Yamaguchi, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3828–3831.
- [36] Elghamry, I., Abdelsalam, M., Al-Faiyz, Y., Al-Gadry, M., Al-Taysan, N., *Arkivoc* **2021**, *2020*, 322–337.
- [37] Wei, J., Liu, K. M., Duan, X. F., *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1291–1300.
- [38] Mancilha, F. S., DaSilveira Neto, B. A., Lopes, A. S., Moreira, P. F., Quina, F. H., Gonçalves, R. S., Dupont, J., *European J. Org. Chem.* **2006**, 4924–4933.

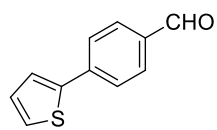
Přílohy



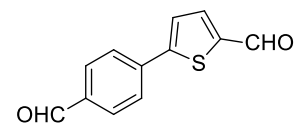
II



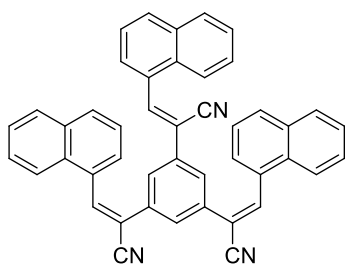
V



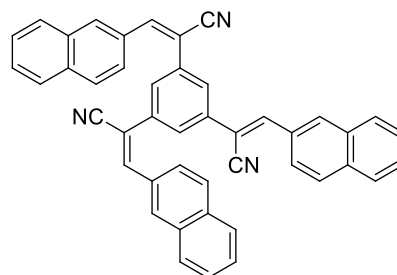
VIII



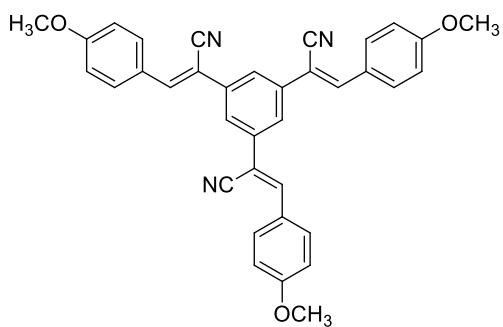
X



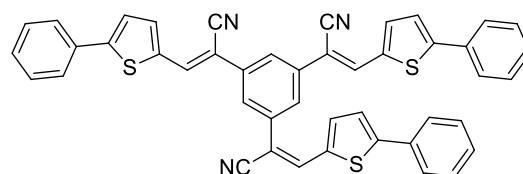
XII



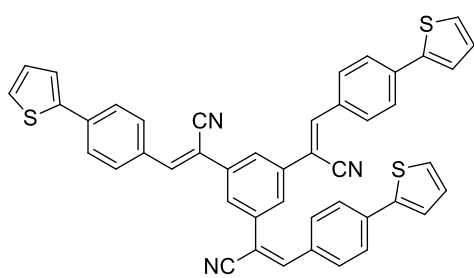
XIV



XVI

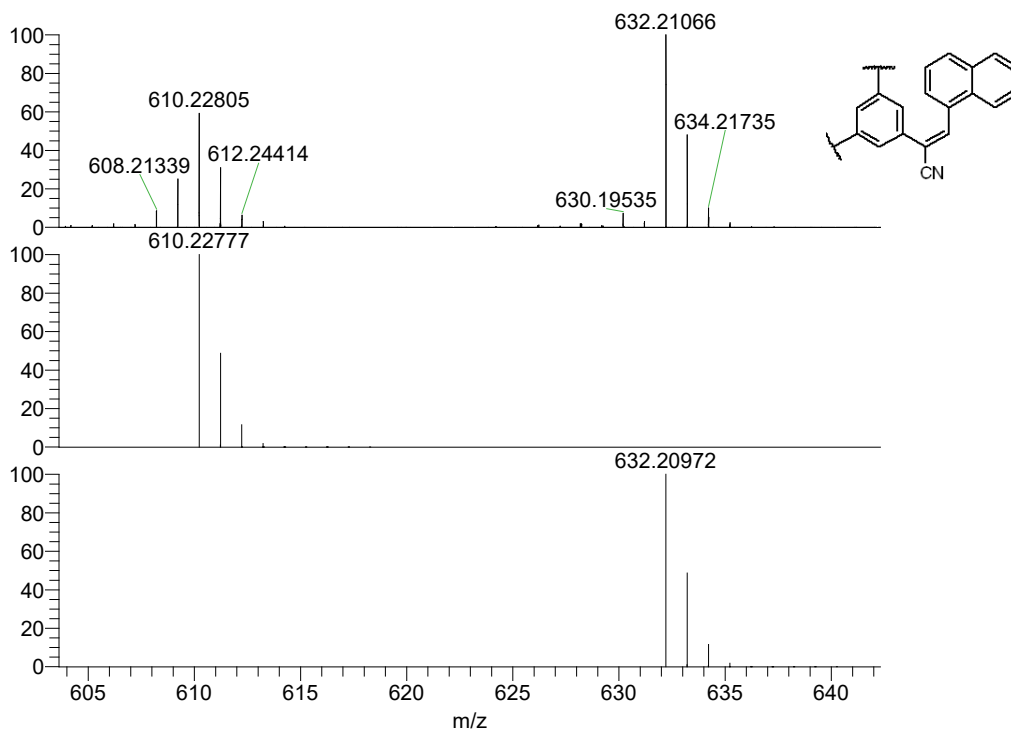


XVII

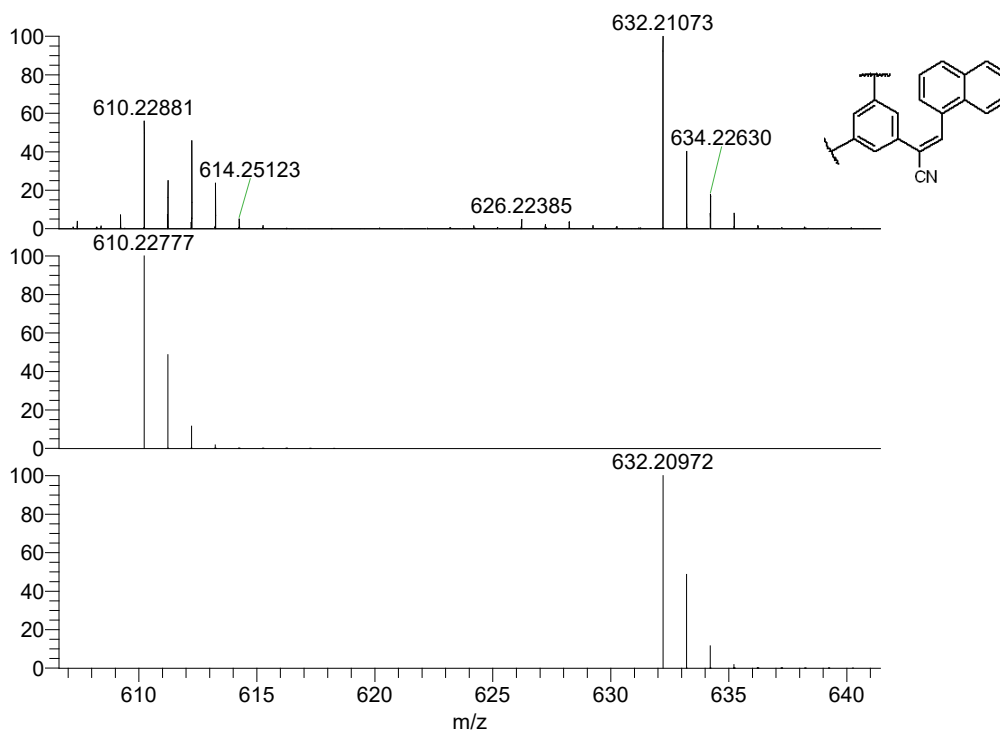


XVIII

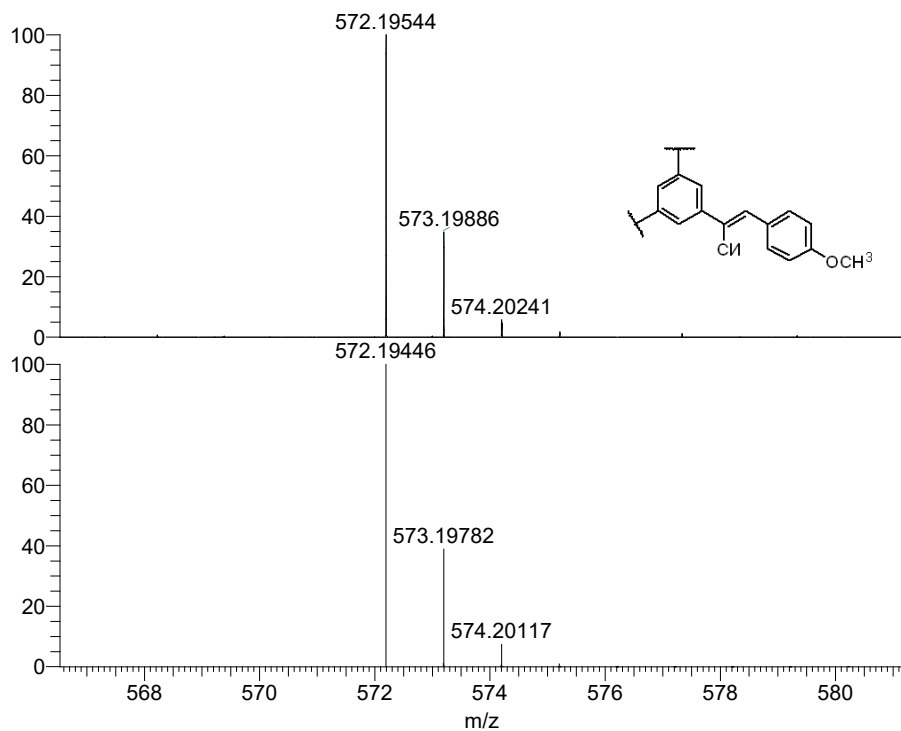
Příloha 1: Přehled připravených sloučenin



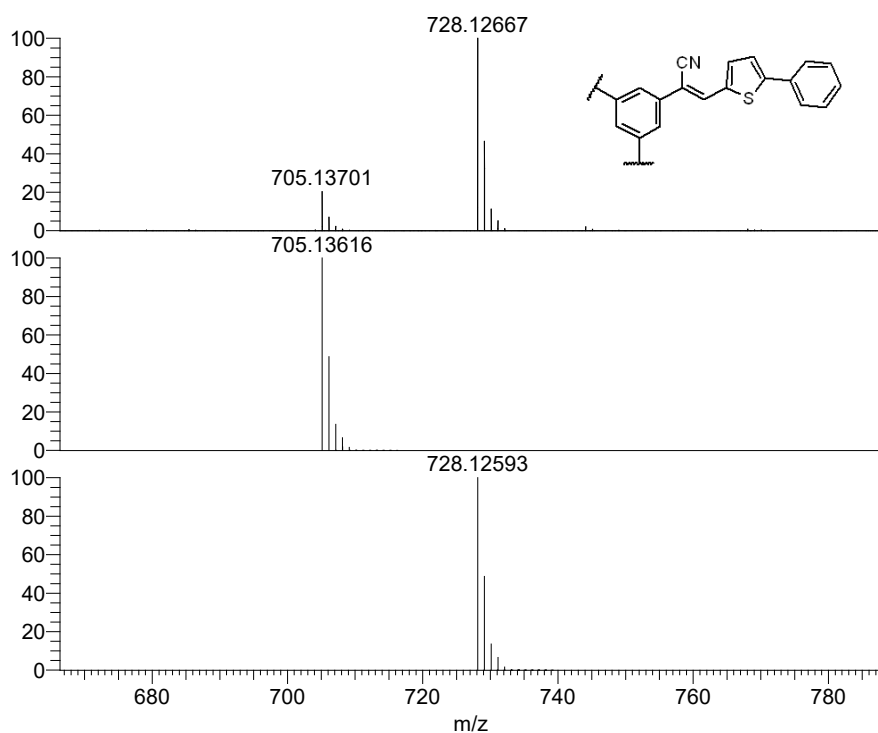
Příloha 2: HR-MALDI hmotností spektrum sloučeniny XII



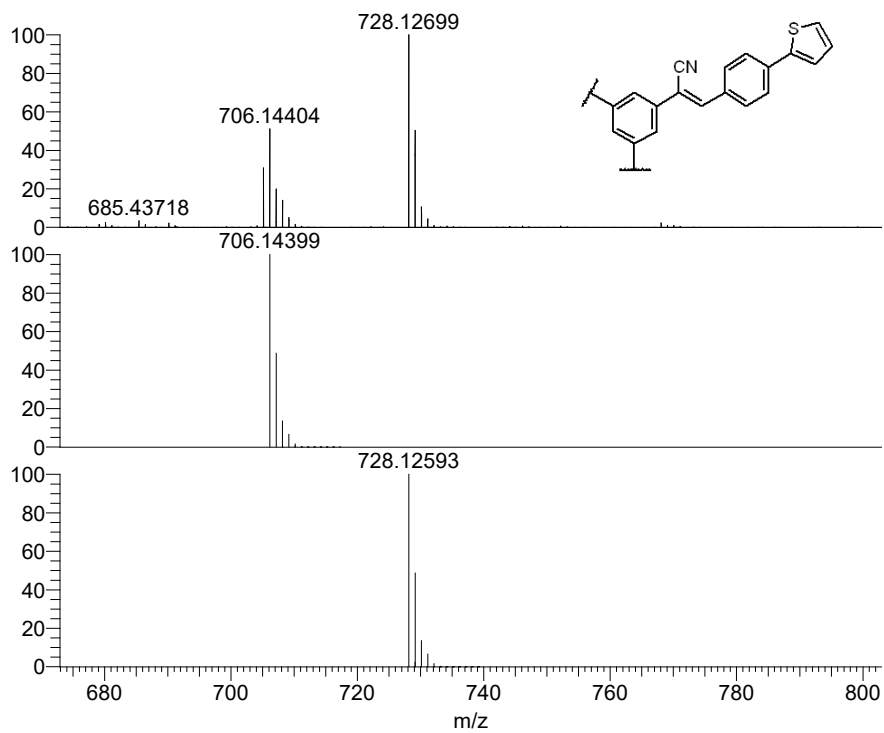
Příloha 3: HR-MALDI hmotností spektrum sloučeniny XIV



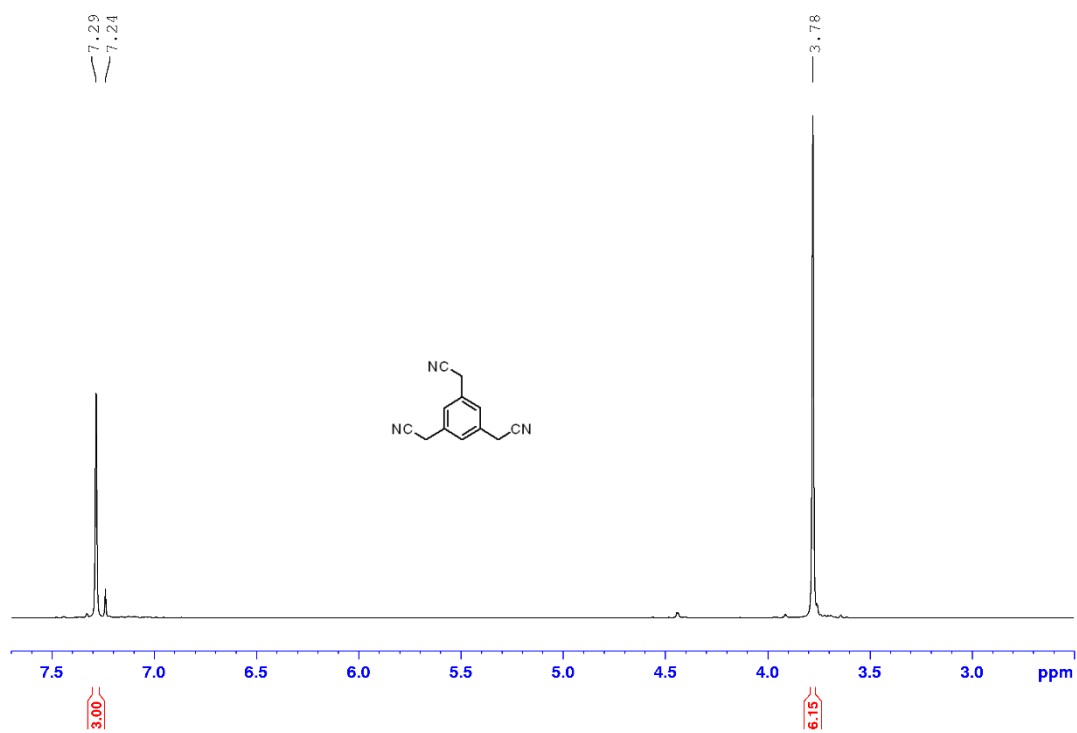
Příloha 4: HR-MALDI hmotností spektrum sloučeniny XVI



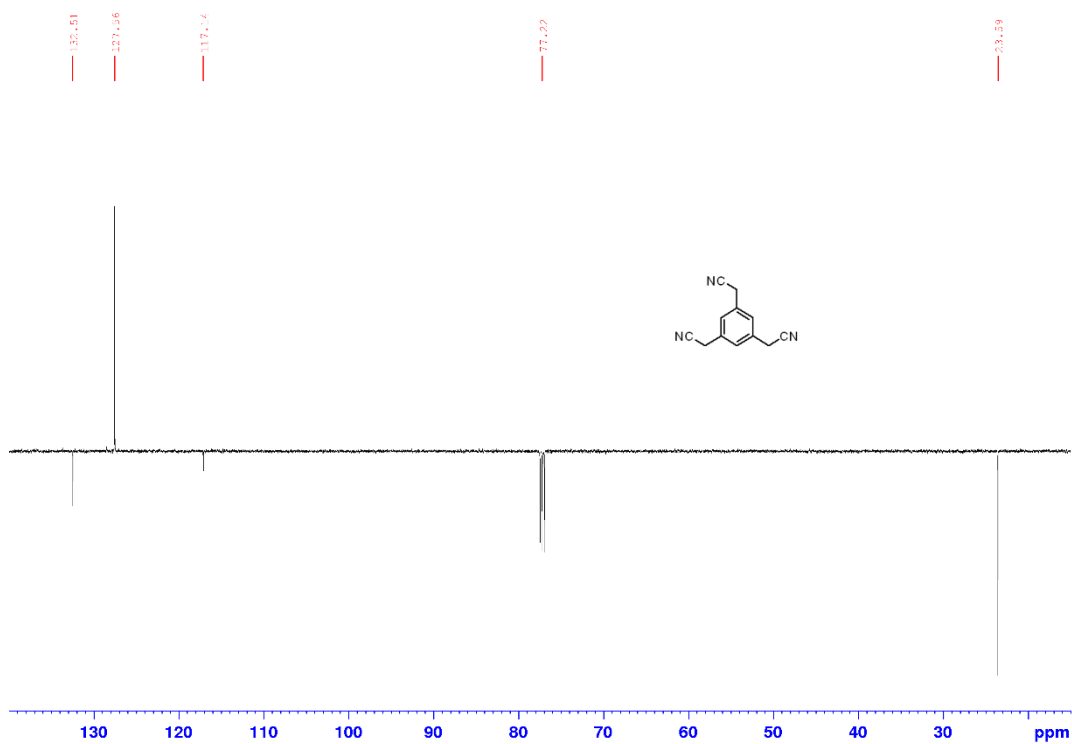
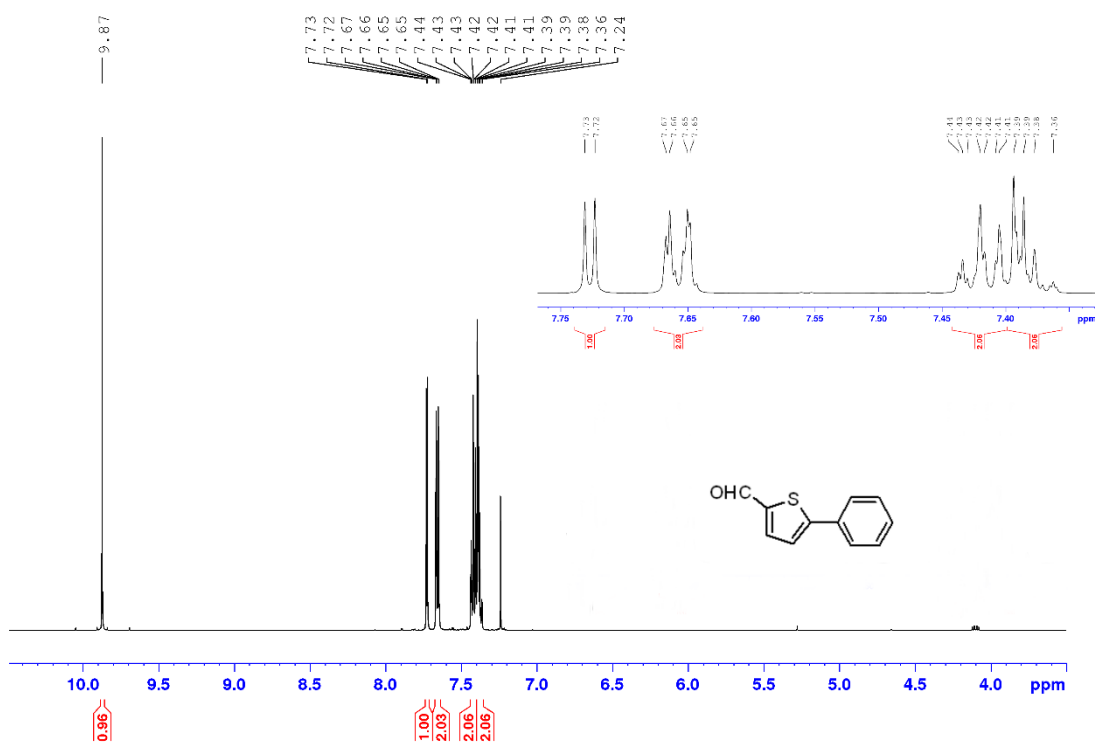
Příloha 5: HR-MALDI hmotností spektrum sloučeniny XVII

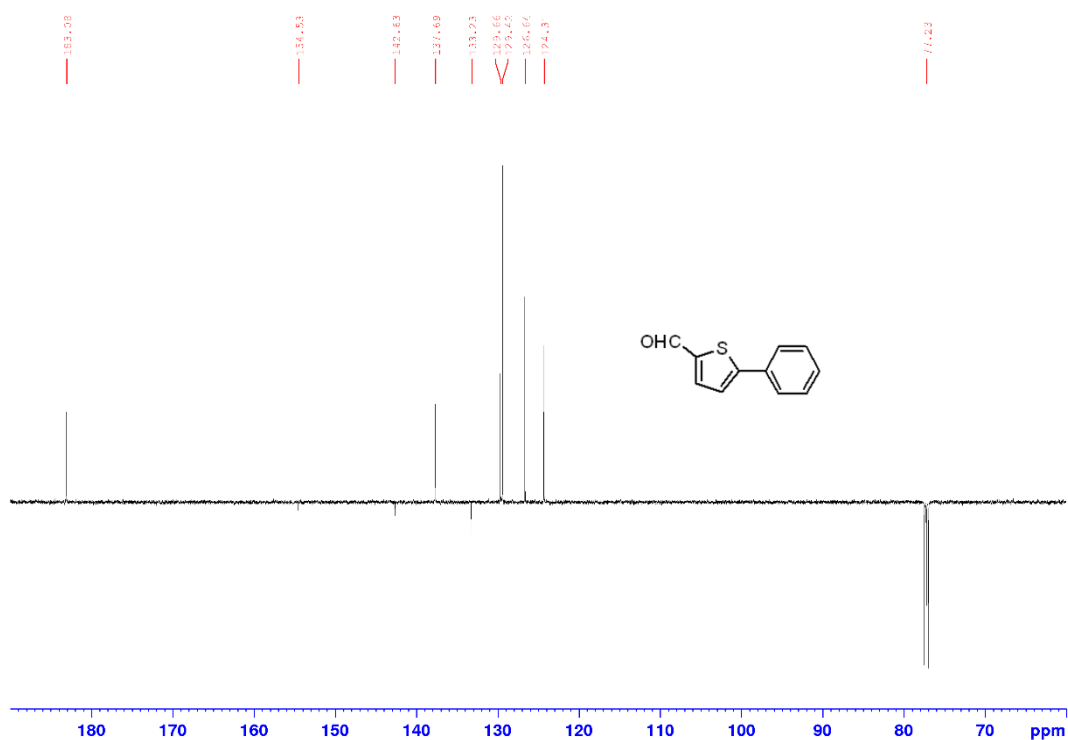
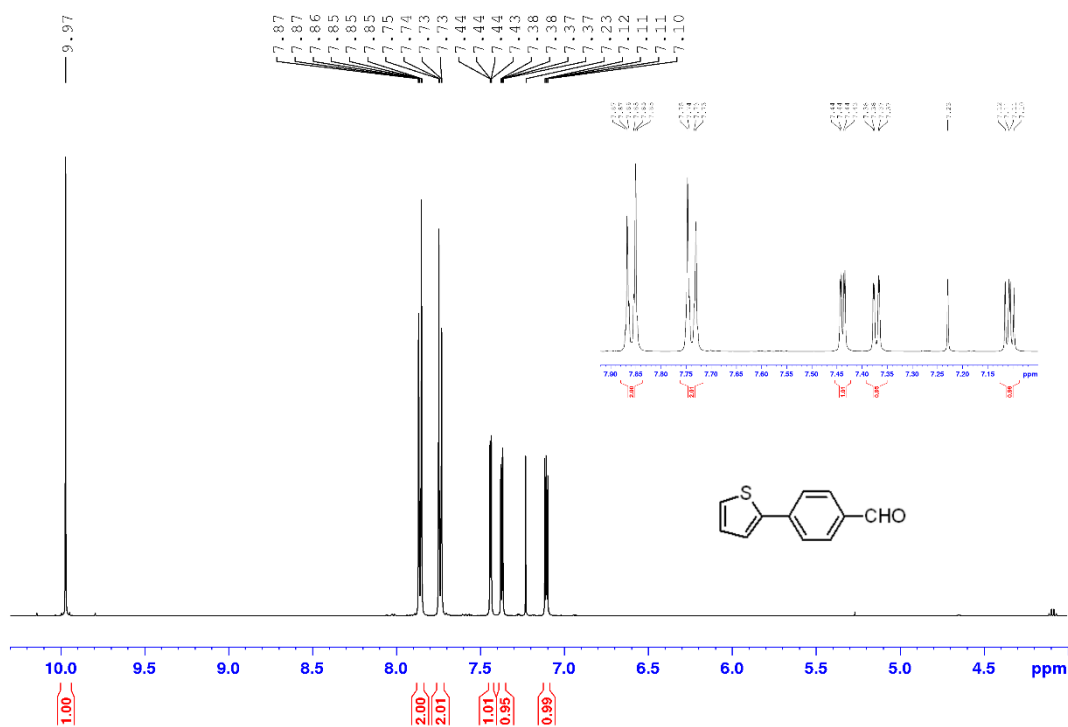


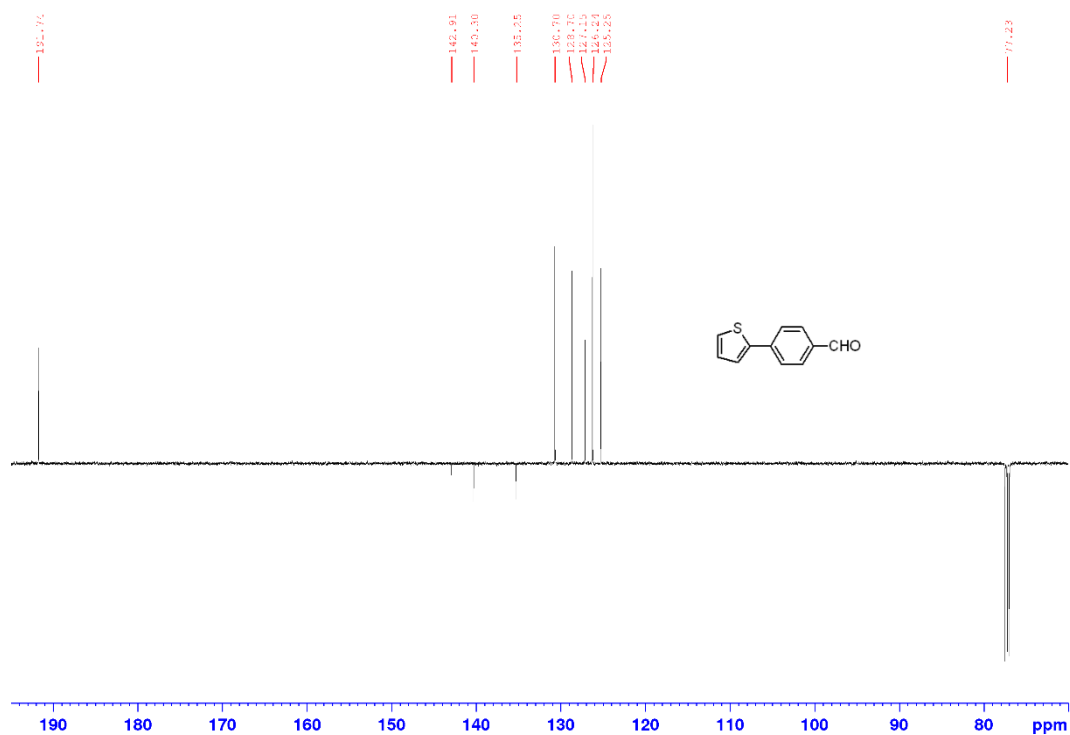
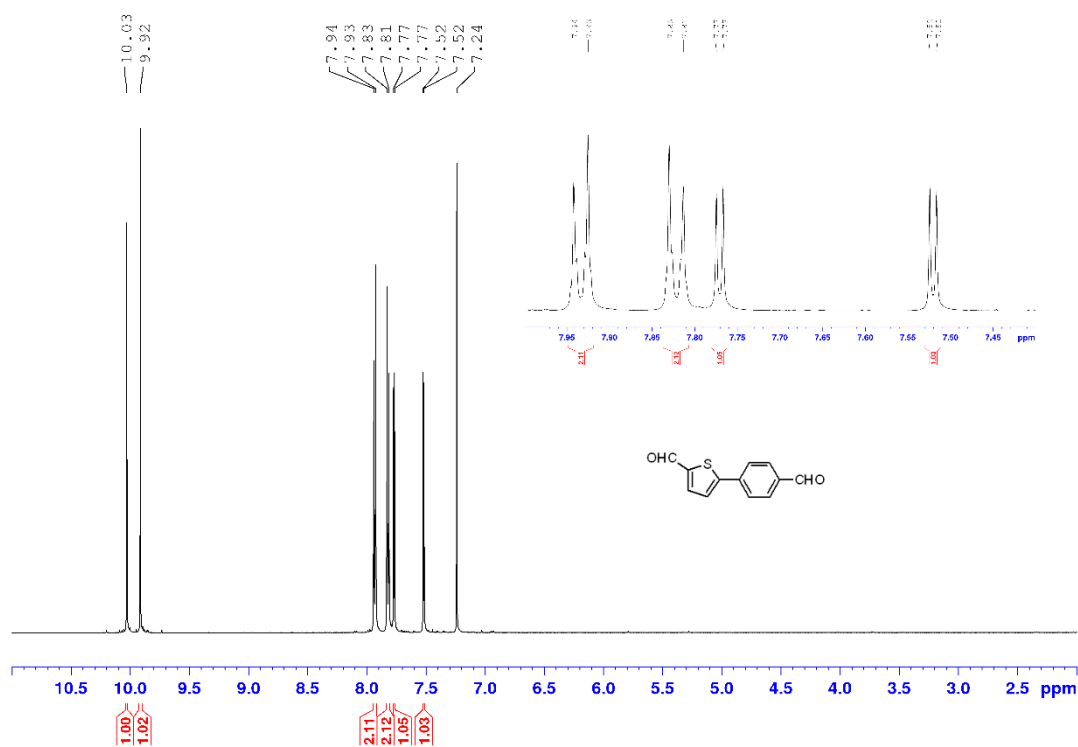
Příloha 6: HR-MALDI hmotností spektrum sloučeniny XVIII

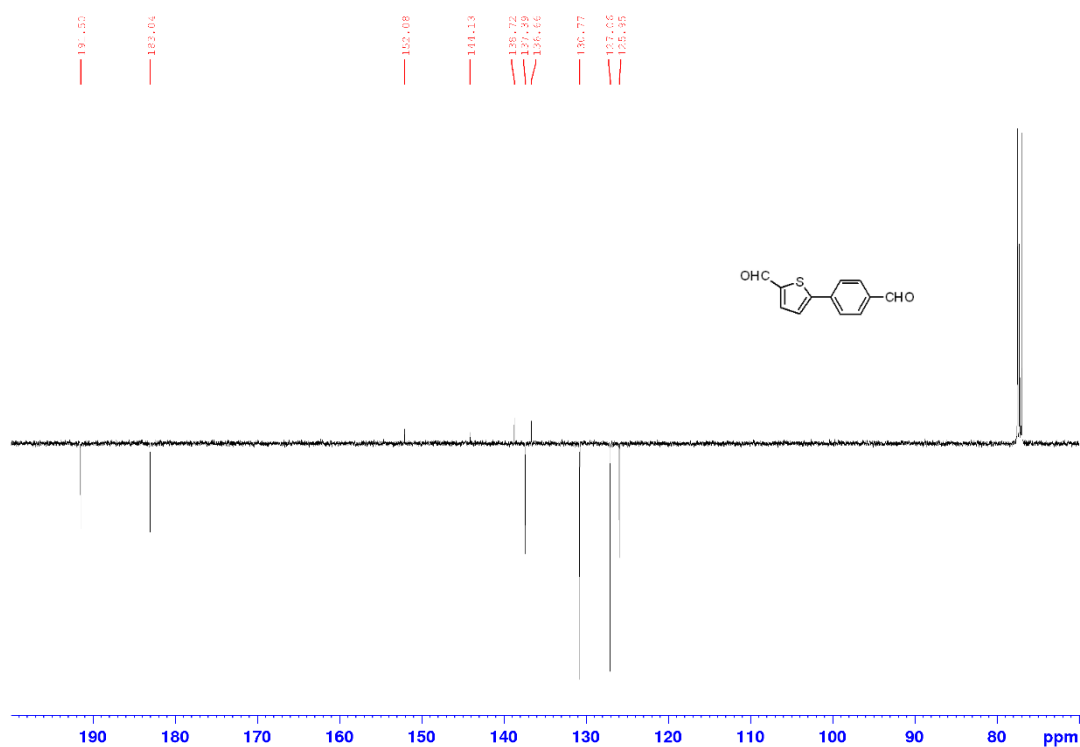
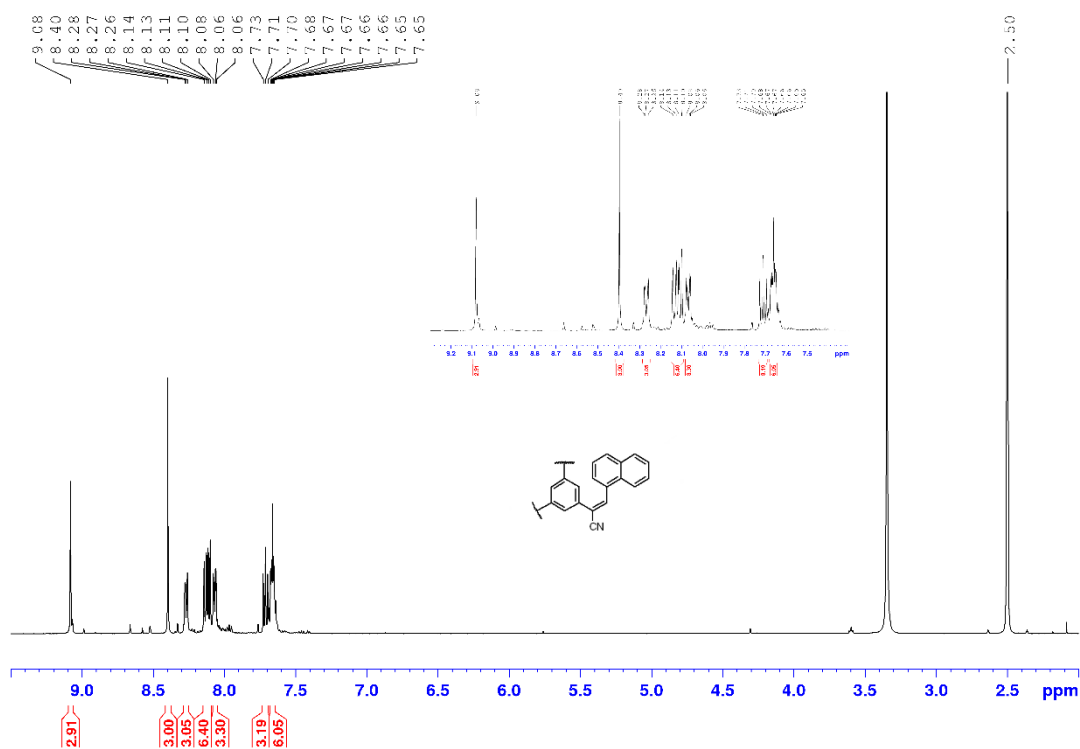


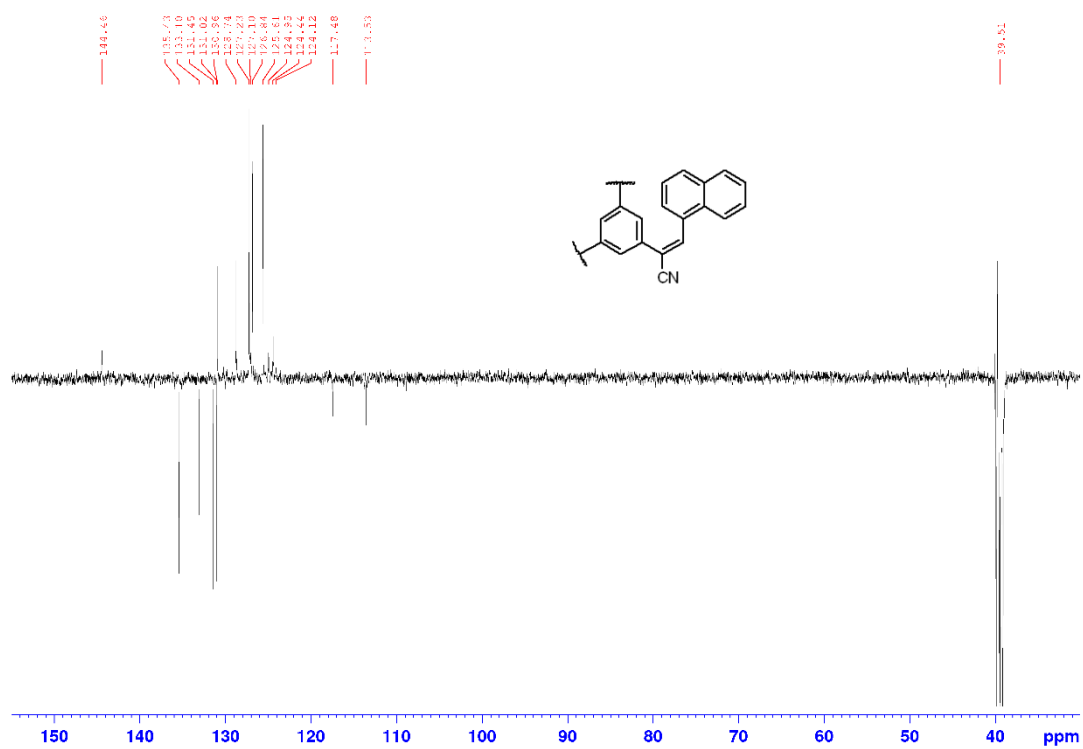
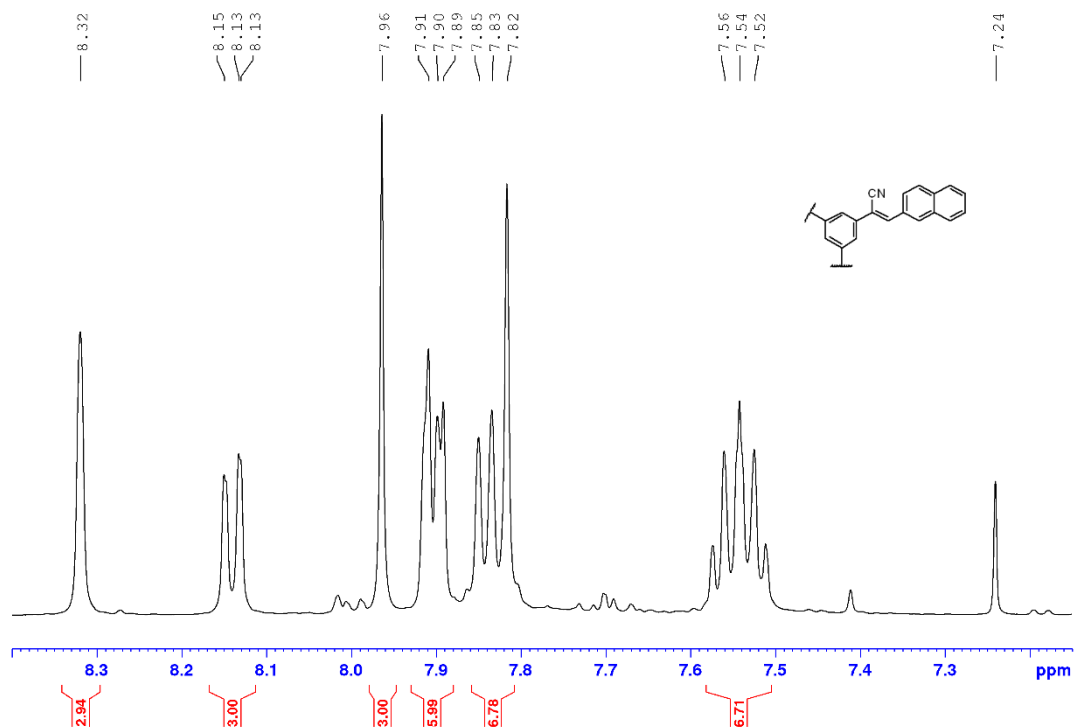
Příloha 7: ¹H NMR spektrum sloučeniny II

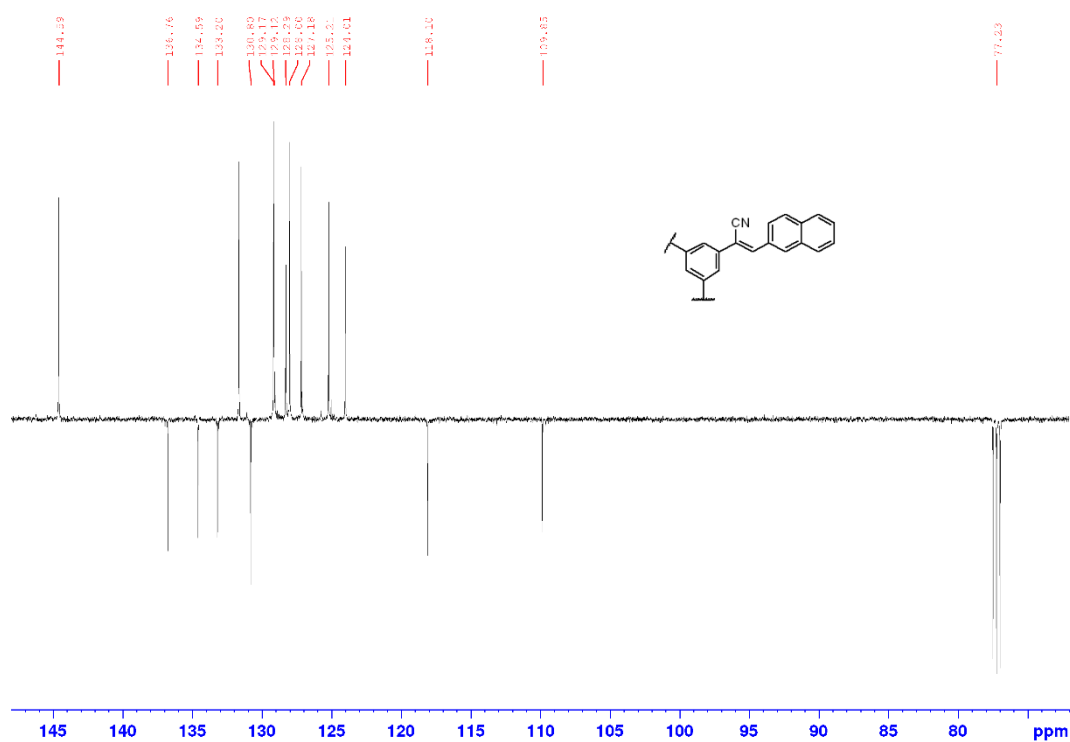
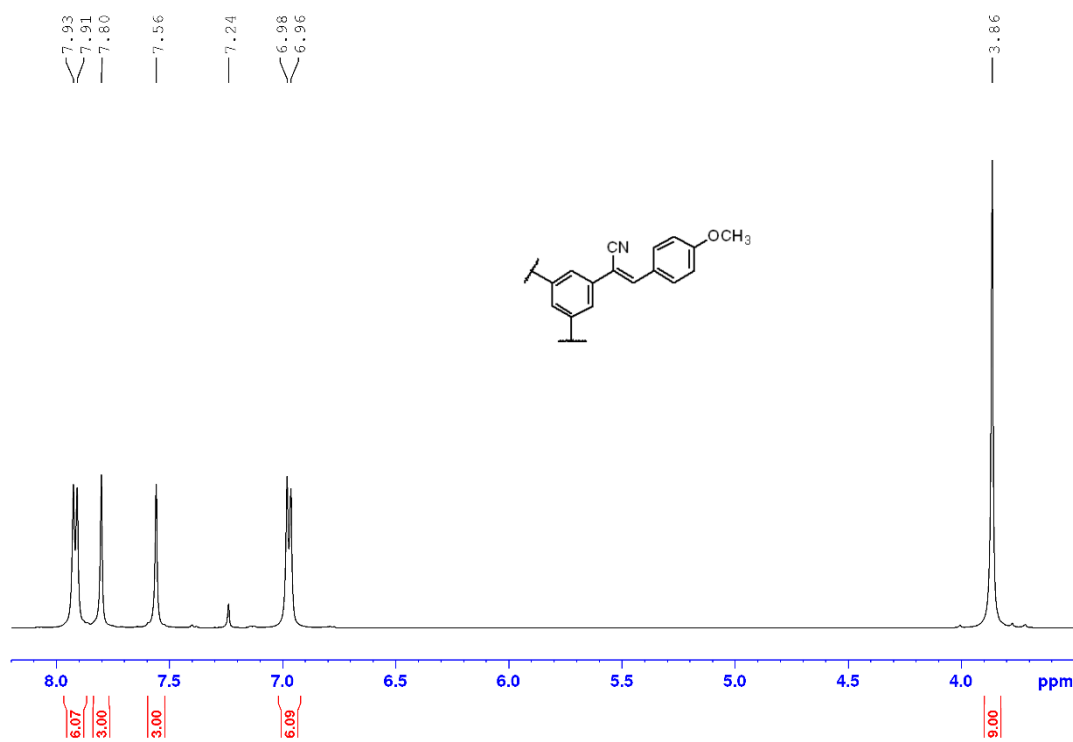
Příloha 8: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny IIPříloha 9: ^1H NMR spektrum sloučeniny V

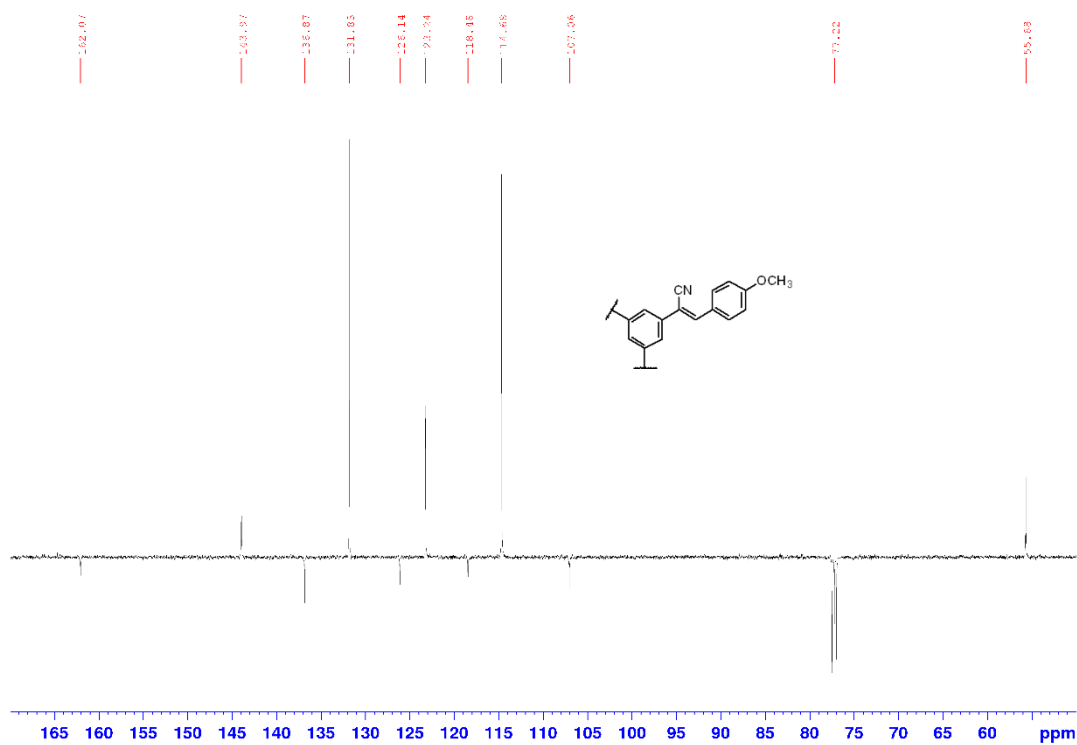
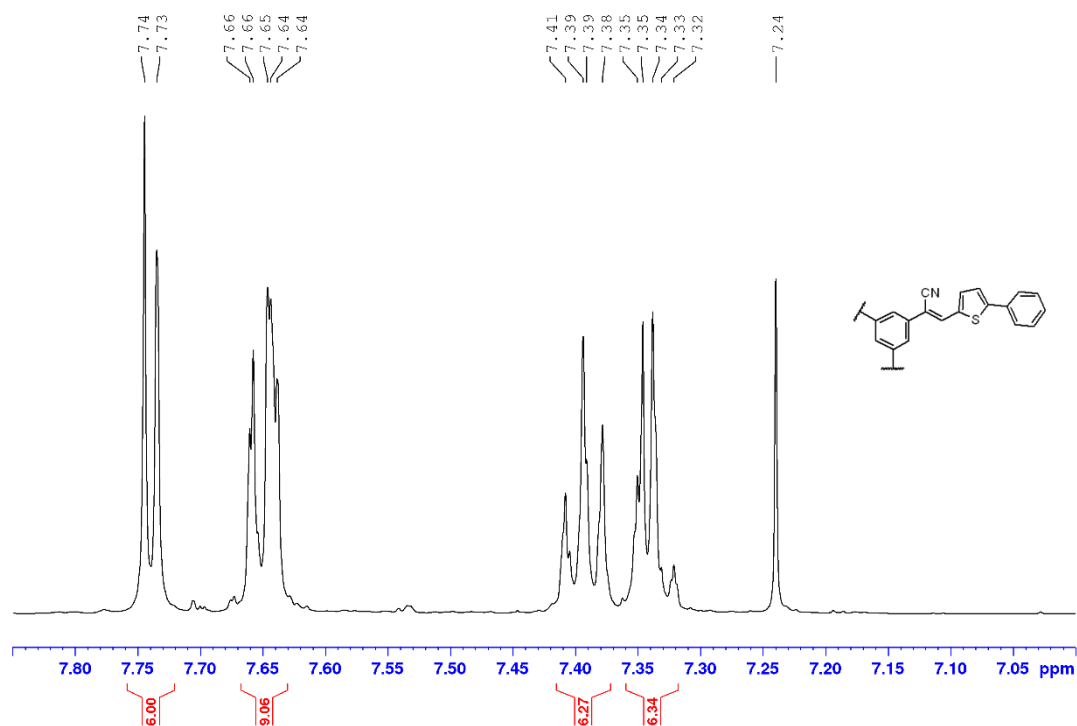
Příloha 10: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny VPříloha 11: ^1H NMR spektrum sloučeniny VIII

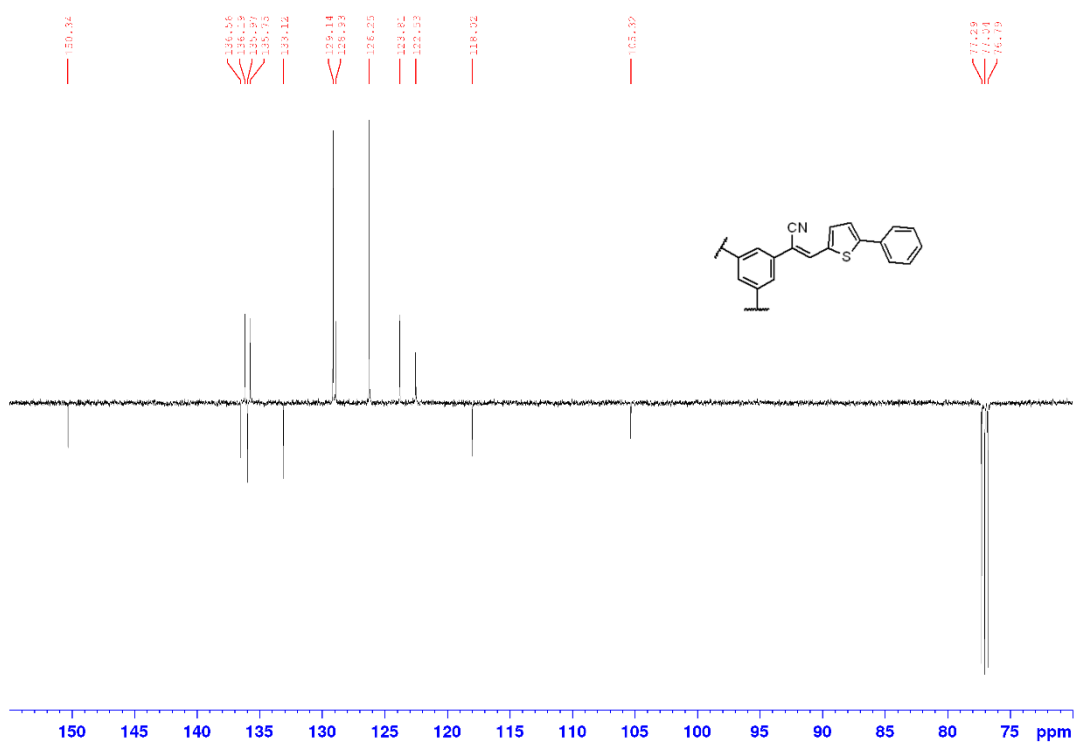
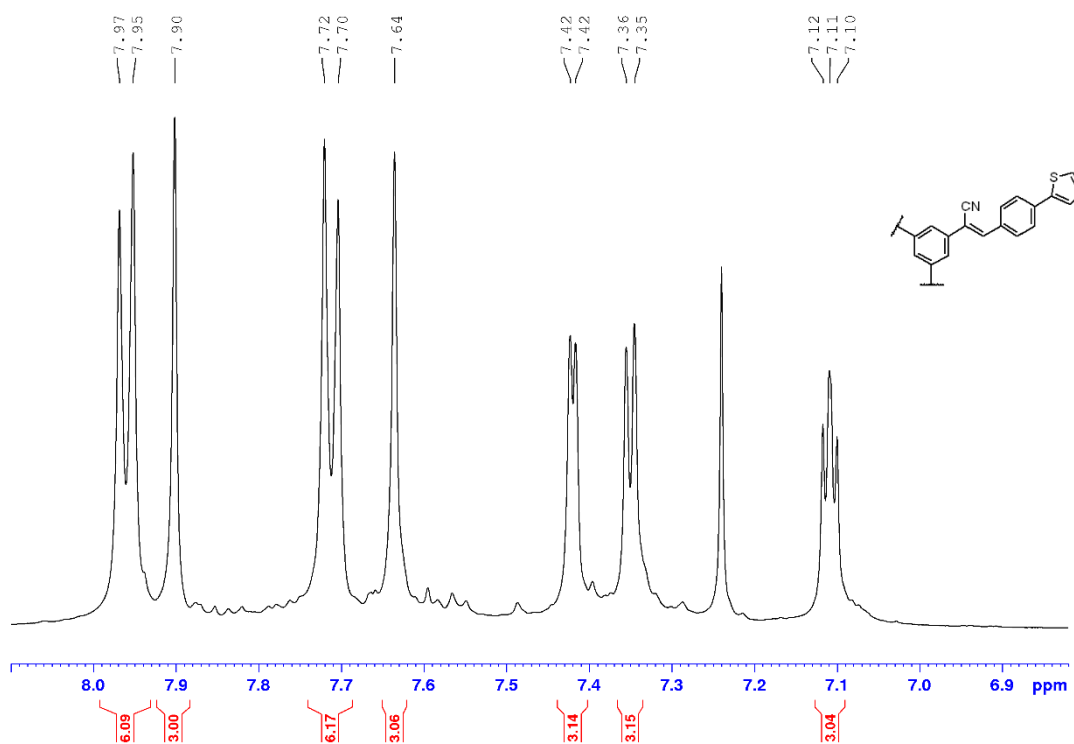
Příloha 12: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny VIIIPříloha 13: ^1H NMR spektrum sloučeniny X

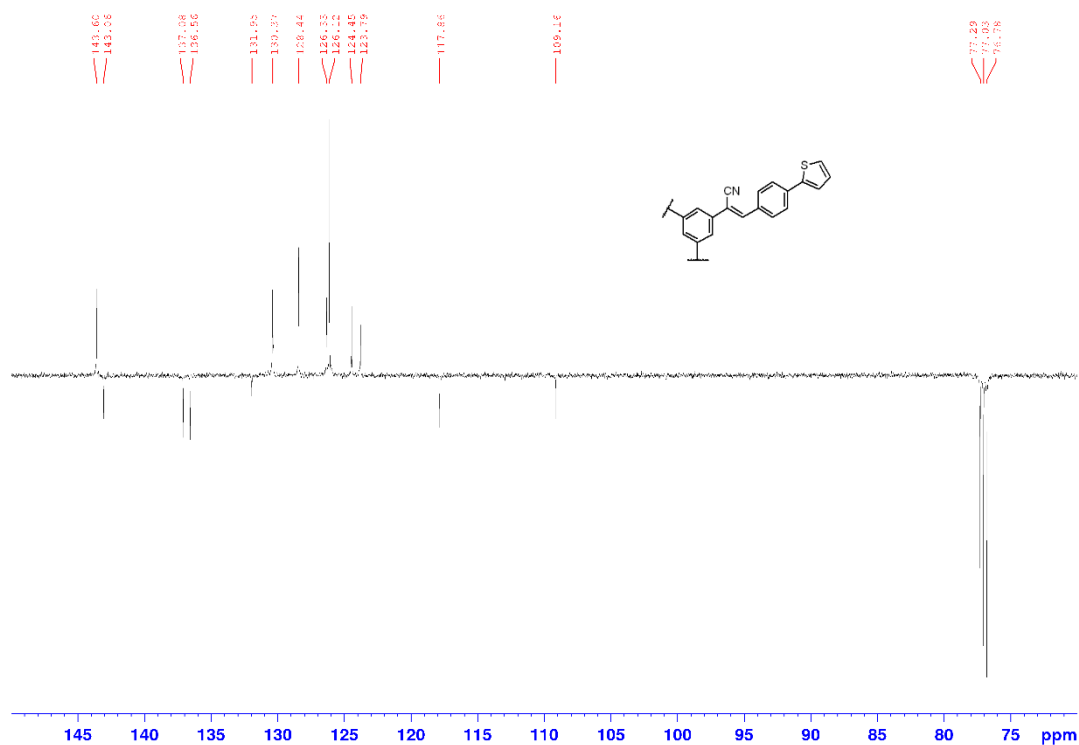
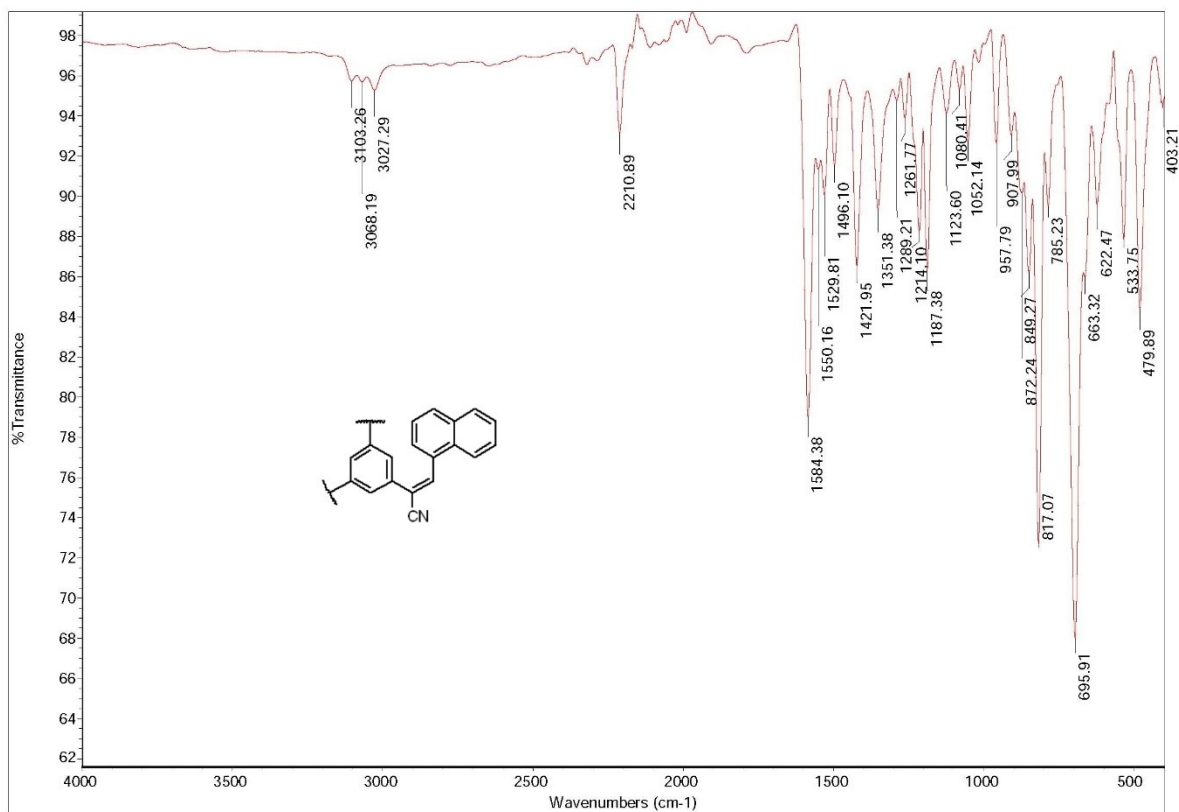
Příloha 14: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny XPříloha 15: ^1H NMR spektrum sloučeniny XII

Příloha 16: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny XIIPříloha 17: ^1H NMR spektrum sloučeniny XIV

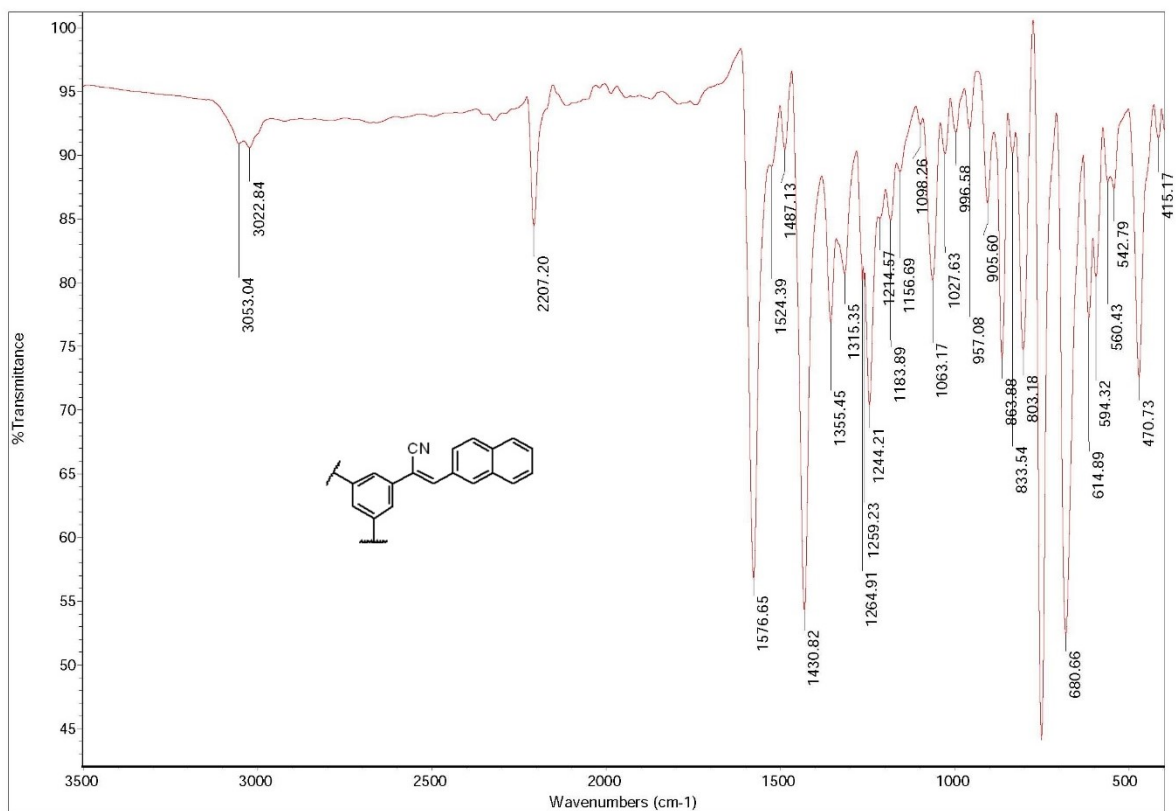
Příloha 18: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny XIVPříloha 19: ^1H NMR spektrum sloučeniny XVI

Příloha 20: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny XVIPříloha 21: ^1H NMR spektrum sloučeniny XVII

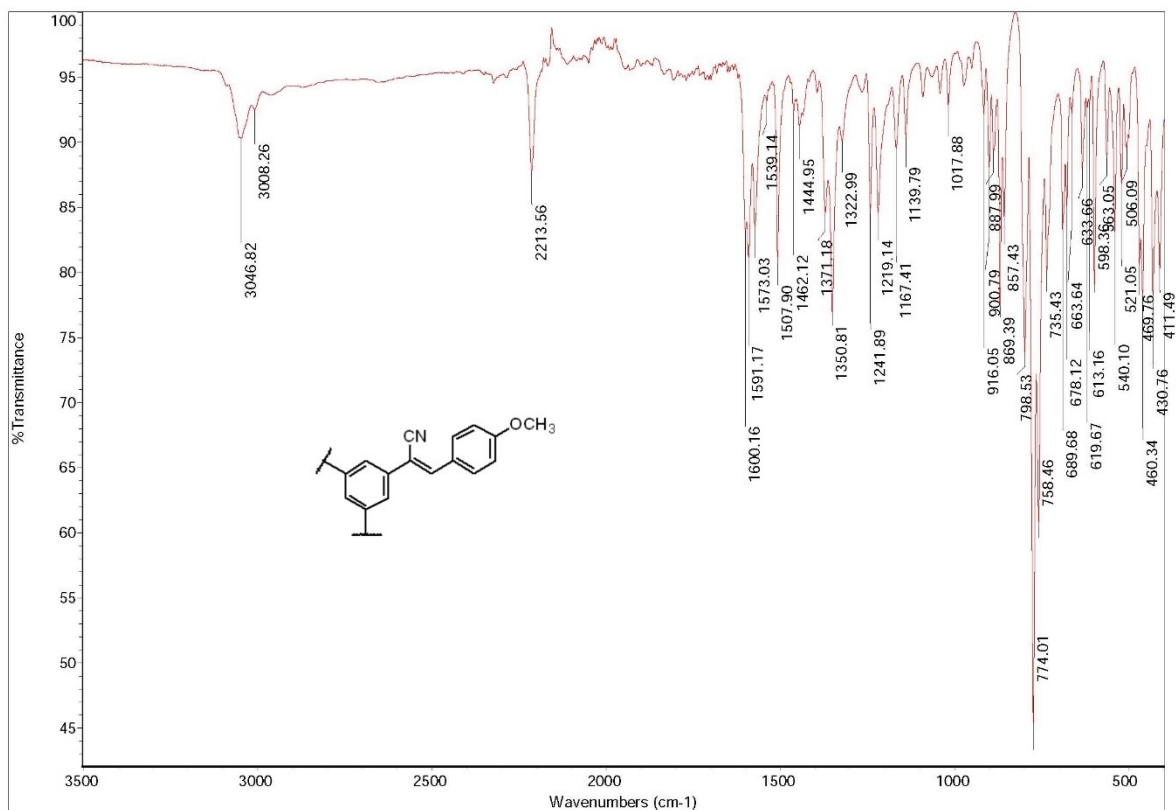
Příloha 22: ¹³C NMR spektrum sloučeniny XVIIPříloha 23: ¹H NMR spektrum sloučeniny XVIII

Příloha 24: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny XVIII

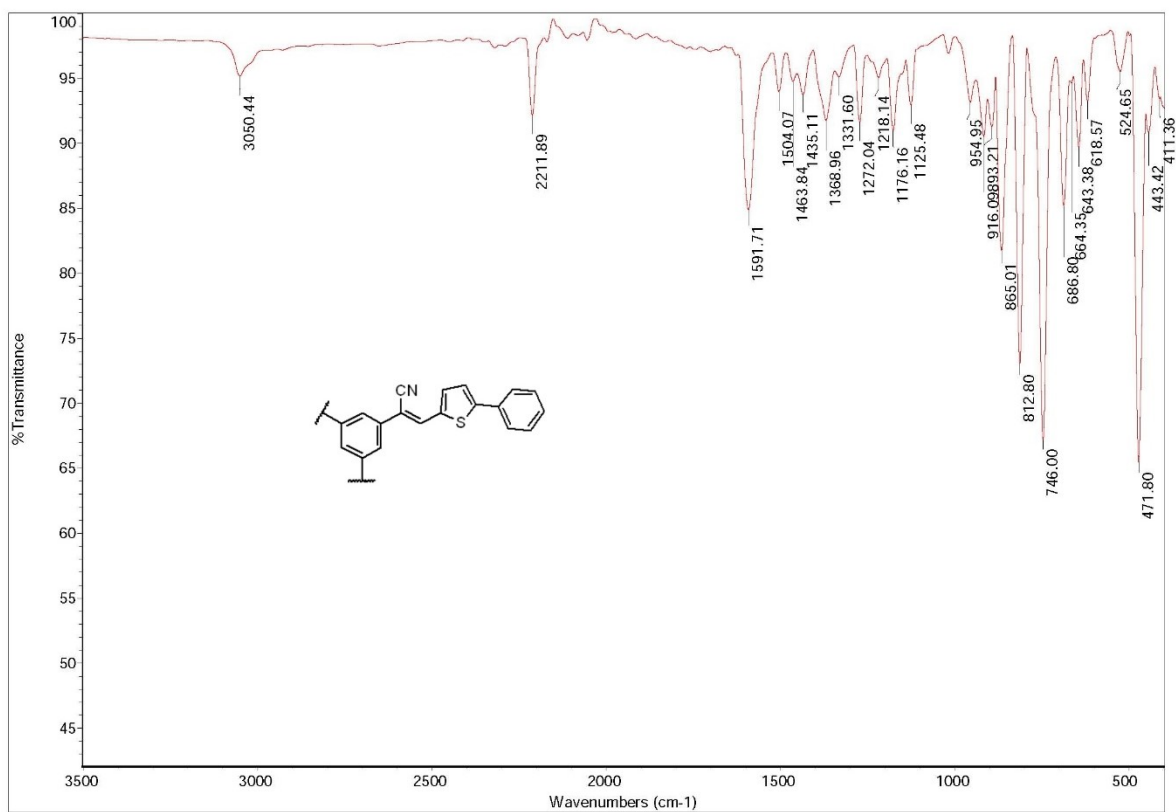
Příloha 25: IR spektrum sloučeniny XII



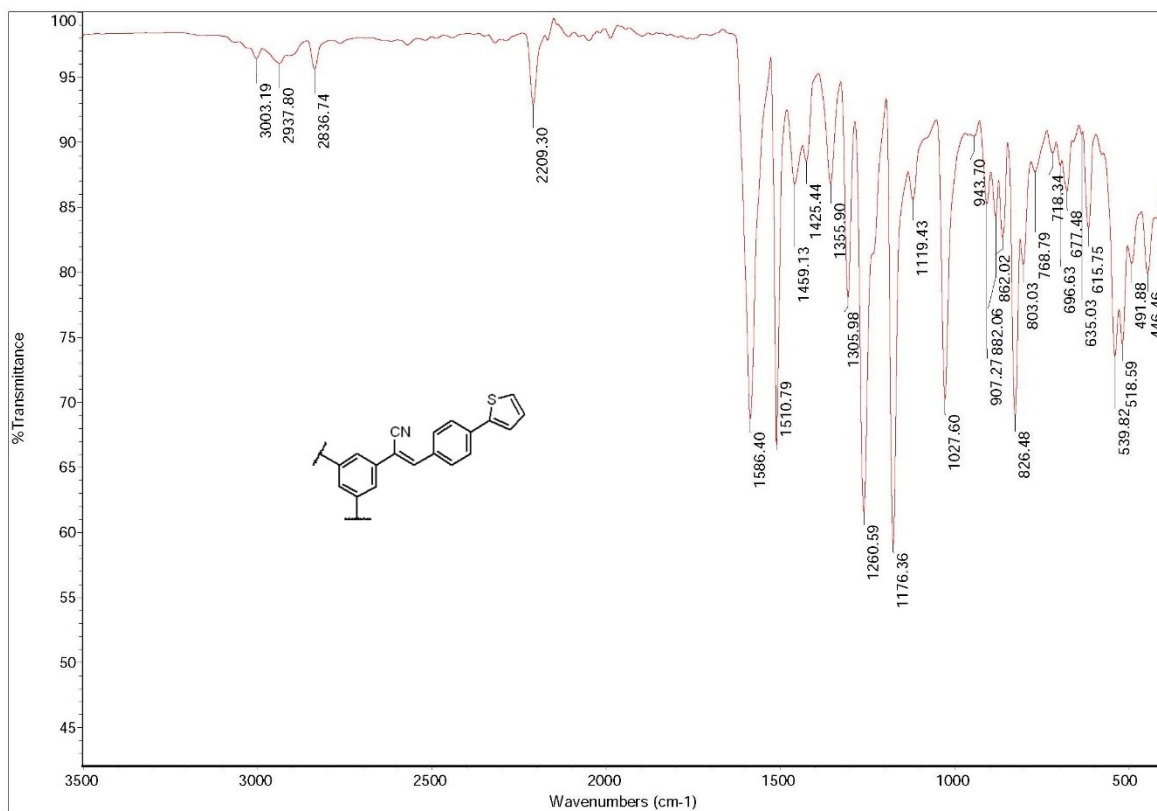
Příloha 26: IR spektrum sloučeniny XIV



Příloha 27: IR spektrum sloučeniny XVI



Příloha 28: IR spektrum sloučeniny XVII



Příloha 29: IR spektrum sloučeniny XVIII

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Prekurzory kovalentních organických sítí
Autor práce	Kristýna Havelková
Obor	Farmakochemie a medicínální materiály
Rok obhajoby	2022
Vedoucí práce	Ing. Patrik Pařík, Ph.D.
Anotace	Byla provedena literární rešerše zabývající se možnostmi příprav (benzen-1,3,5-triyl) triacetonitrilu a karbaldehydů, které se využívají k přípravě modelových látek. Dále byla představena problematika kovalentních organických sítí (COFs), které jsou v současné době intenzivně zkoumány. V rámci experimentální části byl připraven (benzen-1,3,5-triyl) triacetonitril a tři diarylkarbaldehydy. Tyto a další dostupné prekurzory byly použity k přípravě pěti modelových látek, které nebyly dosud publikovány. Cílové látky byly identifikovány prostřednictvím bodu tání, ^1H a ^{13}C NMR, IČ a UV. Modelové sloučeniny byly charakterizovány prostřednictvím bodu tání a technikami ^1H a ^{13}C NMR, IČ, UV a HR-MALDI MS.
Klíčová slova	(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril, karbaldehyd, kovalentní organické sítě, cross-coupling