

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Ústav organické chemie a technologie

**Příprava a charakterizace rozdílných forem grafitického nitridu uhlíku**  
Bakalářská práce

2023

Matouš Balda

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

**Synthesis and characterization of various forms of graphitic carbon nitride**  
Bachelor Thesis

2023

Matouš Balda

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2022/2023

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Matouš Balda**  
Osobní číslo: **C20102**  
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**  
Téma práce: **Příprava a charakterizace rozdílných forem grafitického nitridu uhlíku**  
Téma práce anglicky: **Synthesis and characterization of various forms of graphitic carbon nitride**  
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

## Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši týkající se grafitického nitridu uhlíku a jeho forem.
2. Připravte nejméně dvě rozdílné formy grafitického nitridu uhlíku ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ).
3. Připravené formy  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  charakterizujte dostupnými fyzikálně-chemickými metodami.
4. Ověřte katalytickou účinnost jednotlivých forem  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  pro fotochemickou cyklizační reakci *N*-fenylothiobenzamidu.
5. Výsledky zpracujte formou závěrečné práce v souladu se Směrnicí UPCE č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy: **doporučený rozsah 35 stran**  
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:  
veškerá dostupná odborná literatura

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.**  
Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2023**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.** v.r.  
děkan

L.S.

**prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.** v.r.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem *Příprava a charakterizace rozdílných forem grafitického nitridu uhlíku* jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne .....

Matouš Balda

Chtěl bych na tomto místě poděkovat vedoucímu mé práce, prof. Ing. Miloši Sedlákoví, DrSc., za vedení a korigování práce, Ing. Jaroslavu Pochobradskému za trpělivou pomoc, praktické rady v laboratoři a rozbor analýz, Ing. Martinu Kocúrikovi za spolupráci v laboratoři, Ing. Janu Bartáčkovi, Ph.D., za měření NMR spekter, a také dalším pracovníkům Ústavu organické chemie a technologie. V neposlední řadě patří srdečný dík mé rodině, od níž se mi dostává všestranné podpory.

## **Anotace**

Byla provedena podrobná literární rešerše týkající se grafitického nitridu uhlíku (g-CN) a jeho forem pro možné aplikace v chemických technologiích. Termickými metodami byly připraveny a charakterizovány čtyři rozdílné formy g-CN. Jako prekurzorů bylo využito melaminu (g-CN-Mel), močoviny (g-CN-U), 2,4,6-trichlortriazinu, dikyandiamidu a aminopolyethylenglykolu (g-CN-PEG) nebo melaminu a chloridu draselného (K-PHI). Připravené formy g-CN byly charakterizovány dostupnými fyzikálně-chemickými metodami (FT-IR, elementární analýza, rentgenová prášková difrakce). Připravené formy g-CN byly následně testovány jako katalyzátory pro fotochemickou cyklizační reakci *N*-fenylthiobenzamidu (**1**) na 2-fenylbenzothiazol (**2**). Bylo zjištěno, že kromě cyklizace významnou měrou probíhá i vedlejší desulfurizační reakce *N*-fenylthiobenzamidu (**1**) na *N*-fenylbenzamid (**3**). Vedlejší reakce se uplatňuje u všech forem g-CN. Byl vysvětlen chemický princip a důvod probíhající desulfurizace, kterou se ani optimalizací reakčních podmínek nepodařilo potlačit, což tak otevírá cestu pro další výzkum.

## **Klíčová slova**

grafitický nitrid uhlíku; *N*-fenylthiobenzamid; 2-fenylbenzothiazol; fotochemie; fotokatalyzátor; vlnová délka; cyklizace

## **Annotation**

A detailed literature research on graphitic carbon nitride (g-CN) and its forms for potential applications in the chemical technologies has been performed. Four various forms of g-CN were prepared and characterized using thermal methods. As precursors, melamine (g-CN-Mel), urea (g-CN-U), 2,4,6 trichlorotriazine, dicyanamide and aminopolyethylene glycol (g-CN-PEG) and mixture of melamine and potassium chloride (K-PHI) were used. The prepared forms of g-CN were characterized using available physical and chemical methods such as FT-IR, elementary analysis, X-ray powder diffraction. The prepared forms of g-CN were subsequently tested as catalysts for photochemical cyclization reaction of *N*-phenylthiobenzamide (**1**) to 2-phenylbenzothiazole (**2**). It was found that besides cyclization, a simultaneous reaction of desulfurization of *N*-phenylthiobenzamide (**1**) to *N*-phenylbenzamide (**3**) also occurs. The side reaction occurs in all forms of g-CN. The chemical principle and its reason for the ongoing desulfurization, which could not be suppressed even by optimizing the reaction conditions, were explained. However, this uncovers potential ground for further research.

## **Keywords**

graphitic carbon nitride; *N*-phenylthiobenzamide; 2-phenylbenzothiazole; photochemistry; photocatalyst; wavelength; cyclization



## Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část .....</b>	<b>15</b>
2.1	Grafitický nitrid uhlíku .....	15
2.1.1	Historie nitridu uhlíku.....	15
2.1.2	Syntéza nitridu uhlíku.....	16
2.2	Využití nitridu uhlíku a jeho vlastností.....	17
2.2.1	Katalýza rozkladných reakcí.....	18
2.2.2	Rozklad vody .....	19
2.2.3	Nanokatalýza .....	20
2.2.4	Aplikace g-CN pro fotokatalýzu.....	20
2.2.5	Dezinfekce .....	21
2.3	Formy nitridu uhlíku .....	21
2.3.1	g-CN s přídavkem palladia .....	21
2.3.2	g-CN s přídavkem niklu.....	22
2.3.3	g-CN s přídavkem draslíku .....	23
2.3.4	g-CN obsahující síru .....	23
2.3.5	Příprava 2-fenyl-benzothiazolu.....	24
<b>3</b>	<b>Cíle bakalářské práce .....</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>Experimentální část .....</b>	<b>29</b>
4.1	Instrumentace k analýze připravených látek .....	29
4.1.1	Nukleární magnetická rezonance (NMR).....	29
4.1.2	IČ spektrometrie .....	29
4.1.3	Plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií.....	29
4.2	Hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením.....	29
4.3	Elementární analýza .....	30
4.3.1	Tenkvrstvá chromatografie .....	30
4.3.2	Stanovení bodu tání .....	30
4.3.3	Prášková difrakce.....	30
4.4	Příprava sloučenin.....	30

4.4.1	Příprava g-CN-U .....	30
4.4.2	Příprava g-CN-Mel .....	30
4.4.3	Příprava g-CN-PEG .....	31
4.4.4	Příprava K-PHI .....	31
4.4.5	Rentgenová prášková difrakce .....	31
4.4.6	Příprava <i>N</i> -fenylbenzamidů .....	32
4.4.7	Příprava <i>N</i> -fenylthiobenzamidů .....	32
4.4.8	Postup fotochemicky katalyzované cyklizace <i>N</i> -fenylthiobenzamidů na 2-fenylbenzthiazol .....	33
4.4.9	Desulfurizační experiment .....	34
<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuze .....</b>	<b>35</b>
<b>6</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>43</b>
<b>7</b>	<b>Použitá literatura .....</b>	<b>44</b>
<b>8</b>	<b>Přílohy .....</b>	<b>49</b>

## SEZNAM SCHÉMÁT

Schéma 1: Vznik g-CN z kyanamidu přes melamin a melem. ....	16
Schéma 2: Reakce 4-nitrofenyljodidu s tributyl-(thiofeny-2-yl)-stannanem.....	22
Schéma 3 Zjednodušené znázornění přípravy S-g-CN z dikyanamidu .....	24
Schéma 4 Reakce 4-nitrobenzaldehydu s malondinitrilem za katalýzy S-g-CN .....	24
Schéma 5: Intermolekulární metody přípravy 2-fenylbenzothiazolu. ....	25
Schéma 6: Intramolekulární metody přípravy 2-fenylbenzothiazolu .....	25
Schéma 7: Intramolekulární metoda přípravy 2-fenylbenzothiazolu využívající katalytického g-CN.....	27
Schéma 8 Reakce <i>N</i> -fenylthiobenzamidu (1) vedoucí na 2-fenylbenzothiazol (2) .....	39
Schéma 9 Mechanismus cyklizační reakce <i>N</i> -fenylthiobenzamidu na 2-fenylbenzothiazol s využitím g-CN .....	40
Schéma 10 Adičně-eliminační mechanismus desulfurizace [33] .....	41
Schéma 11 Mechanismus desulfurizace katalyzované peroxidem vodíku [34] .....	41

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Struktura grafitického nitridu uhlíku.....	15
Obrázek 2: Příklady léčiv na bázi benzothiazolu.....	24
Obrázek 3 Práškové rentgenové difraktogramy připravených g-CN a K-PHI .....	35
Obrázek 4 Fotoluminiscenční emisní spektrum g-CN-PEG při excitaci 370 nm.....	36
Obrázek 5 NMR spektra 2-fenylbenzothiazolu, <i>N</i> -fenylbenzamidu a <i>N</i> -fenylthiobenzamidu společně s reakční směsí .....	37

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Výtěžky u různých způsobů přípravy 2-fenylbenzothiazolu.....	27
Tabulka 2 Teplotní režimy pro jednotlivé g-CN .....	35
Tabulka 3 Výtěžky reakce podle <sup>1</sup> H NMR spektroskopie s podíly jednotlivých produktů – <i>N</i> -fenylthiobenzamidu (1), 2-fenylbenzothiazolu (2) a <i>N</i> -fenylbenzamidu (3). Reakční čas 24 h., osvit a katalyzátor definován v tabulce.....	38
Tabulka 4 Stanovený obsah <i>N</i> -fenylthiobenzamidu (1), 2-fenylbenzothiazolu (2) a <i>N</i> -fenylbenzamidu (3) v reakční směsi za podmínek ozařování bez katalyzátoru nebo v přítomnosti g-CN-Mel při vlnové délce 385 nm při 25 °C v závislosti na čase. ....	42

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Výtěžky reakce podle GC-MS techniky s podíly jednotlivých produktů – <i>N</i> -fenylothiobenzamidu (1), 2-fenylbenthiazolu (2) a <i>N</i> -fenylobenzamidu (3). Reakční čas 24 h., osvit a katalyzátor definován v tabulce.....	49
Příloha 2: Výtěžky experimentů dle GC-MS techniky s upravenými podmínkami - typem g-CN a reakčním časem za vlnové délky 385 nm. ....	49
Příloha 3: GC-MS chromatogram reakční směsi cyklizace.....	49
Příloha 4: <sup>1</sup> H NMR spektrum <i>N</i> -fenylobenzamidu.....	50
Příloha 5: <sup>13</sup> C NMR spektrum <i>N</i> -fenylobenzamidu .....	50
Příloha 6: FT-IR spektrum <i>N</i> -fenylobenzamidu.....	51
Příloha 7: HR/MS spektrum <i>N</i> -fenylobenzamidu .....	51
Příloha 8: <sup>1</sup> H NMR spektrum <i>N</i> -fenylothiobenzamidu .....	52
Příloha 9: <sup>13</sup> C NMR spektrum <i>N</i> -fenylothiobenzamidu .....	52
Příloha 10: FT-IR spektrum <i>N</i> -fenylothiobenzamidu.....	53
Příloha 11: HR-MS spektrum <i>N</i> -fenylothiobenzamidu .....	53
Příloha 12: <sup>1</sup> H NMR spektrum 2-fenylbenthiazolu.....	54
Příloha 13: <sup>13</sup> C NMR spektrum 2-fenylbenthiazolu .....	54
Příloha 14: FT-IR spektrum 2-fenylbenthiazolu.....	55
Příloha 15: HR-MS spektrum 2-fenylbenthiazolu .....	55
Příloha 16: FT-IR spektrum g-CN-U.....	55
Příloha 17: FT-IR spektrum g-CN-Mel. ....	56
Příloha 18: FT-IR spektrum g-CN-PEG .....	56
Příloha 19: FT-IR spektrum K-PHI .....	57
Příloha 20: Práškový difraktogram g-CN-U.....	57
Příloha 21: Práškový difraktogram g-CN-Mel. ....	58
Příloha 22: Práškový difraktogram g-CN-PEG .....	58
Příloha 23: Práškový difraktogram K-PHI .....	59

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AcN	acetonitril
Acr <sup>+</sup> -Mes	9-mesityl-10-methylakridinium kation
b. t.	bod tání
BTB	boran <i>terc</i> -butylaminový komplex
CFL	kompaktní fluoreskující lampa
DCM	dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
DMP	dimethyl-ftalát
DMSO	dimethylsulfoxid
FT-IR	infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací
GC-MS	plynová chromatografie s hmotn. spektrometrem
g-CN	grafitický nitrid uhlíku, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
g-CN-mel	g-CN připravený z melaminu
g-CN-PEG	g-CN modifikovaný polyethylenglykolem (PEG)
g-CN-U	g-CN připravený z močoviny
GndCl	Guanidinium hydrochlorid
HPLC	vysoce účinná kapalinová chromatografie
K-PHI	g-CN modifikovaný KCl
M-g-CN	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> modifikovaný prvkem/sloučeninou M
MeCN	methylnitril
mpg-CN	mezoporézní g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
NMR	nukleární magnetická rezonance
PEDOT	poly(3,4-ethylen-dioxythiofen)
XRD	rentgenová krystalografie

# 1 Úvod

Současné trendy v oblasti katalýzy jsou založeny mj. na hledání nových katalyzátorů, které nejsou toxické, drahé ani založené na přechodných ani jiných kovech, zejm. vzácných (jako je např.: platina, iridium, ruthenium). Jedním z takových nových katalyzátorů je i grafitický nitrid uhlíku, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (zkr. g-CN).

Grafitický nitrid uhlíku byl objeven již v 19. stol., ovšem nikoliv jako katalyzátor, ale jako produkt termické kondenzace močoviny. Dlouhou dobu stál mimo pozadí zájmu a až na konci minulého století se opět začalo s g-CN pracovat, především jako s novým katalyzátorem fotochemických reakcí. Za krátkou dobu bylo vypracováno značné množství prací s g-CN, v nichž je tento katalyzátor různými způsoby modifikován, do jeho struktury jsou zanášeny různé kovy a jejich sloučeniny (nebo např. síra). g-CN je také aplikován na různé nosiče (zeolity, polyethylenglykol).

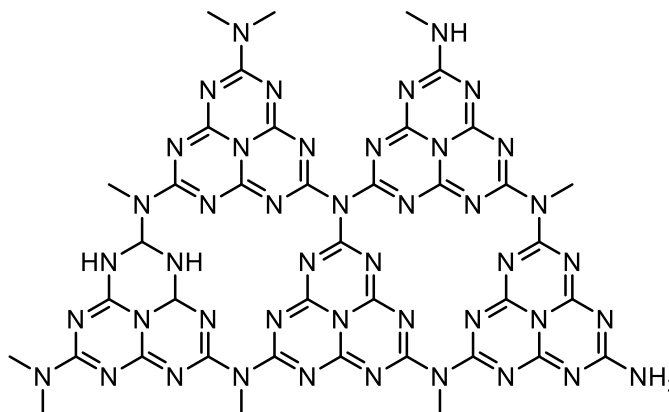
Oblasti využití tohoto materiálu jsou široké. Hledají se nejen cesty pro využití v organické syntéze, ale s g-CN byly sledovány i pokusy pro rozkladné reakce anorganických látek, byla studována nanokatalýza či využití g-CN při přípravě vodíku.

Jednou z mnoha publikovaných fotochemických reakcí katalyzovaných g-CN je cyklizace *N*-fenylthiobenzamidu na 2-fenylbenzothiazol. Tato reakce je snadno realizovatelná, popsána je s rutheniem, palladiem a dalšími drahými katalyzátory na kovové bázi, a to jak fotochemicky, tak C–H aktivací. Tuto reakci je však možné realizovat fotochemicky i s využitím výrazně levnějšího g-CN, což bylo předmětem dalšího studia této bakalářské práce.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Grafitický nitrid uhlíku

Grafitický nitrid uhlíku –  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ( $g\text{-CN}$ ) je vrstevnatým planárním polymerem s řadou specifických vlastností (Obrázek 1). Studium vlastností a užití tohoto materiálu je spjato s rozvojem fotochemických reakcí prováděných zejména za využití vlnových délek spadajících do ultrafialové části spektra. Pro toto užití byly již studovány různé katalyzátory, ovšem obvykle na bázi ruthenia či iridia, které jsou v organických rozpouštědlech dobře rozpustné.



Obrázek 1 Struktura grafitického nitridu uhlíku

Grafitický nitrid uhlíku představuje nejstabilnější formu nitridů. Při výčtu jeho předností je nutno zdůraznit zejména jeho vysoce specifický povrch, což lze s úspěchem aplikovat na řadu syntéz, kde může nitrid vystupovat jako cenný katalyzátor.

V ideálním případě se  $g\text{-CN}$  skládá výhradně z vazeb C–N. Obvykle ale materiály obsahují malé množství aminoskupin (to je způsobeno zejména při přípravě polykondenzací kyanamidu). [1] Různé povrchové defekty, které se přirozeně na materiálech vyskytují, lze využít při katalýze, podporují delokalizaci elektronů na povrchu. Nitridy uhlíku svým výborným katalytickým vlastnostem vděčí i absenci jednoho elektronu na uhlíku oproti dusíku, vysoké teplotní (do 600 °C) i chemické stabilitě (nejsou rozpustné ani v silně kyselém, ani v silně zásaditém prostředí). Stabilita pak umožňuje i širší možnosti užití v heterogenně katalyzovaných reakcích, a to jak v plynné, tak i v kapalně fázi. [1] [2]

#### 2.1.1 Historie nitridu uhlíku

Za zásadní mezník vedoucí až k současné chemii nitridů uhlíku lze považovat rok 1834, kdy německý chemik Berzelius připravil lineární polymer s třemi spojenými triazinovými kruhy, tzv. „melon“. V roce 1922 byla Franklinem navržena koncepce nitridu uhlíku, ten jej koncipoval jako produkt deaminace řady aminokyselin. Pauling a Sturdivant následně upřesnili

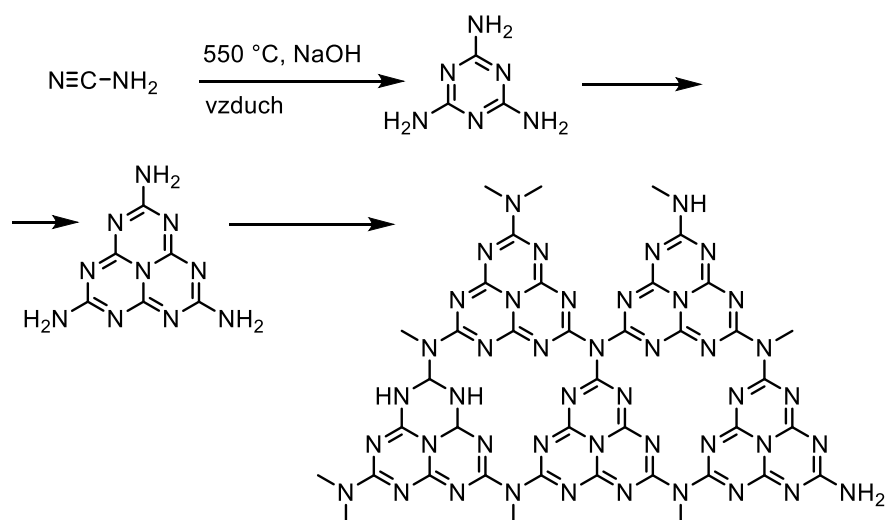
strukturu g-CN a představili jej jako vrstevnatý planární polymer tri-*s*-triazinu. Dalším výzkumem bylo zjištěno, že g-CN je do určité míry podobný vrstevnaté struktuře grafitu. [1] Redmann a Lucas vyvodili, že Franklinův nitrid uhlíku lze popsat jako oligomerní produkt kondenzační reakce 2,5,8-tris-amino-tri-*s*-triazinu s empirickým vzorcem C<sub>126</sub>H<sub>21</sub>N<sub>175</sub>. Zároveň dovozují, že berzeliovský „melon“ není označení jen pro jednu strukturu. Dodnes trvající rozpory o přesné a skutečné struktuře těchto látek jsou způsobeny jejich špatnou rozpustností v organických rozpouštědlech, a tím i omezením využití spektrálních metod pro jejich charakterizaci. [1]

Zájem o nitridy uhlíku se vrátil v 90. letech minulého století, a to proto, že existovaly hypotézy, že nitridy uhlíku mají mimořádně velký specifický povrch (pro nemodifikovaný g-CN činí zhruba 2 500 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), a také dosahují extrémní tvrdosti srovnatelné s diamantem. [3]

Při dalších výzkumech se inspirací pro g-CN stal grafit. Nejnovější poznatky ukazují, že pyrolýzou kyanamidu, diacyanamidu či melaminu lze získat nitrid uhlíku v „melonové podobě“. Pyrolýza těchto látek je považována za dobrou syntetickou strategii k přípravě g-CN. [1]

### 2.1.2 Syntéza nitridu uhlíku

Syntéza nitridu uhlíku musí vycházet z látek bohatých na dusík a uhlík. Jako ideální by se mohl jevit triazin, popř. heptazin, ty jsou ale toxické a výbušné. Byly proto hledány jiné látky, které by umožnily bezpečnější syntézu. Mezi vhodné látky proto řadíme melamin a diacyanamid (*Schéma 1*). Melamin je důležitou výchozí látkou i historicky. Rozdílné výchozí látky vyžadují odlišné prostředí, především rozdílné teploty. Reakce lze realizovat v běžném prostředí jak na vzduchu, tak i pod inertním plynem.



**Schéma 1:** Vznik g-CN z kyanamidu přes melamin a melem



Z chemického hlediska představuje syntéza nitridu uhlíku polykondenzační reakci prekurzorů, kdy vznikají oligomery a polymery g-CN a vedlejší plynné produkty, jakými jsou zejména amoniak, popř. oxid uhličitý či voda. Jako první prekursor byl zvolen kyanamid, reakce probíhala za běžných laboratorních podmínek.

Bylo zjištěno, že teplota kondenzační reakce hraje zásadní význam pro výsledné vlastnosti produktu. Snížením reakční teploty bylo dosaženo omezení tvorby agregátů a zvýšení specifického povrchu připraveného materiálu. Ale i v tomto případě kondenzace kyanamidu vyžaduje teplotu 550 °C. [2] Volba kyanamidu jako výchozí látky však neřeší problém s toxicitou a explozivností. Ani deriváty kyanamidu by nebyly vhodnou volbou, neboť jsou špatně rozpustné a drahé. [2]

K řešení problému s toxicitou, cenou a rozpustností byla navržena syntéza z guanidinium hydrochloridu (GndCl), který je dobře rozpustný ve vodě, není toxický, ani drahý. Kondenzace v prostředí argonu byla provedena za teploty 550 °C po dobu 3 hodin. Mechanismus polykondenzační reakce GndCl, poskytující požadovaný g-CN, je srovnatelný s použitím kyanamidu. Nejprve se přechází na melamin, pak na melem, ten polymerizuje a přechází na výsledný grafitický nitrid. V konečné fázi se uvolňuje amoniak (*Schéma 1*). [2]

Wang a kol. [4] popsal i případy, kdy g-CN byl nanesen na povrch zeolitu, čímž byla vytvořena filmová vrstva. Tato modifikace byla použita pro fotokatalytickou oxidaci benzenu na fenol pomocí peroxidu vodíku (15 h, 25 °C). [4] Mezi jiné strategie patří syntéza g-CN s vyšší porozitou. [1] Další metoda využívá TiO<sub>2</sub> jako katalyzátor při současném užití močoviny jako prekursoru. Za takových okolností může být teplota snížena na 300 °C (což může být v řadě případů žádoucí ke snížení agregace). [5]

## 2.2 Využití nitridu uhlíku a jeho vlastností

Jak již bylo uvedeno, g-CN je známý již dlouho, ale k prostudování jeho fotokatalytických vlastností došlo teprve nedávno. [3] Z toho vyplývá, že se využití g-CN neustále vyvíjí a objevují se nové možnosti využití tohoto materiálu nejen v organické syntéze.

Mezi vlastnosti, které přispívají k využití g-CN v chemické praxi, patří zejména velmi dobrá dostupnost výchozích látek a jednoduchost provedení syntézy. Rovněž formy g-CN představují materiály velmi odolné, a to jak chemicky, tak termicky. Z chemické stability je nutné zdůraznit především jejich vysokou odolnost vůči kyselému i bazickému prostředí či odolnost vůči vzdušnému kyslíku.

V poslední době jsou g-CN a jeho formy využívány především jako fotochemické katalyzátory. Uvedme několik oblastí, které zatím g-CN využívají:

- a) katalýza rozkladu jednoduchých anorganických látek;
- b) rozklad vody – vývin vodíku;
- c) nanokatalýza;
- d) organická fotokatalýza;
- e) fotokatalytická dezinfekce.

### 2.2.1 Katalýza rozkladných reakcí

Využití g-CN pro rozkladné reakce může mít velký ekologický význam, protože by se tak našel vhodný způsob, jak bez použití drahých kovů likvidovat různé polutanty. Především z dopravy, ale také z provozů na výrobu čpavku, kyseliny dusičné a řady dalších dusíkatých látek, pochází různé oxidy dusíku, zejména však oxid dusnatý. Působením katalyzátoru je možné dosáhnout jeho rozkladu na neškodný dusík ve smyslu reakce:  $2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ . V průmyslu se tento rozklad provádí buď termicky, při teplotách přesahujících 1 000 °C, anebo na katalyzátorech z drahých kovů, a to za nižších teplot pohybujících se mezi 170–600 °C. Oba způsoby jsou ekonomicky nákladné. [6]

Mimo vysoké ceny drahých kovů spočívá další problém heterogenní katalýzy v krátké životnosti těchto katalyzátorů, což bývá způsobeno potlačením desorpce atomárního kyslíku atmosférickým kyslíkem, katalyzátor se tak pomalu stává neaktivním (otráveným). Pro katalýzu rozkladu oxidu dusného by bylo vhodné najít katalyzátor, který bude vůči působení vzdušného kyslíku odolný. Zároveň by měl být elektronově bohatý. [2] Právě g-CN takové podmínky splňuje, zejména je nutné vyzdvihnout jeho odolnost vůči kyslíku. Navíc polární vazby C-N-C jsou vhodné pro adsorpci NO. Autoři studovali několik forem g-CN, kromě klasické, nedopované formy byla využita i forma syntetizovaná v bazickém prostředí, dále pak g-CN s přídavkem zinku, platiny a zlata. Reakce byly provedeny při různých teplotách, a to při 400, 450, 475 a 500 °C. Nejvyšší konverze (69 %) byla dosažena pro Zn-g-CN při 500 °C, naopak nejnižší konverzi vykazala reakce s nedopovaným g-CN při 400 °C. Významnou roli tedy hraje i teplota, při níž je rozklad proveden.

Dále je nutné zdůraznit, že právě Zn-g-CN vykázal nejvyšší konverzi rozkladu NO, a to ve srovnání platinou dopovaným g-CN. Toto zjištění má zejména ekonomický význam pro možnost realizace v průmyslovém měřítku. [2]

Jiná práce [3] uvádí, že dobrých výsledků rozkladu NO bylo dosaženo použitím g-CN s přídavkem zlata či stříbra. Zároveň tento článek pojednává o degradacích rhodamidu (RhB), 2,4-dichlorfenolu či acetaldehydu. Podle autorů je činidlem hydroxylový či kyslíkový radikál. Tito autoři použili k degradaci acetaldehydu g-CN s  $\text{WO}_3$  a  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{S-TiO}_2$ . [3] Další

látkou, ke které bylo použito K-g-CN, byl dimethyl-ftalát, ten je diskutován v kapitole 2.3.3 u formy tohoto g-CN. [7]

Další experimenty s rozklady polutantů nebyly omezeny pouze na NO a několik organických sloučenin. Například fotokatalytické reakce oxidu uhličitého na povrchu g-CN vedly na jeho přeměnu methanol nebo ethanol. Autoři uvádí, že bylo vhodnější použití g-CN připravené z močoviny více než melaminové. U močovinného g-CN byl produktem především ethanol, u melaminového vznikala směs methanolu a ethanolu. Pokusy s g-CN dopovaným neušlechtilými kovy nevedly k úspěchu. [3]

K likvidaci látek znečišťujících životní prostředí jsou také využívány rozkladné reakce založené na oxidacích. Pro řadu oxidačních reakcí je využitelný samotný všudypřítomný vzdušný kyslík, přičemž jeho dvouatomová molekula v základním stavu je však pro některé reakce málo reaktivní. Ke zvýšení reaktivity molekulární kyslíku se často používá jeho fotoexcitace pomocí světelného záření a vhodných senzibilizátorů, kterými mohou být některá organická barviva, komplexy kovů nebo g-CN. V případě použití g-CN dochází působením světelného záření k přechodu kyslíku ( $^3\text{O}_2$ ) z tripletového základního stavu (2 valenční elektrony ve valenčním  $\pi$  orbitalu mají opačné spiny) do singletového stavu ( $^1\text{O}_2$ ) o vyšší energii (2 valenční elektrony ve valenčním  $\pi$  orbitalu mají stejné spiny). Singletový kyslík pak představuje mnohem reaktivnější formu kyslíku využitelnou pro řadu oxidačních reakcí vedoucích k destrukci molekul polutantů. [3]

## 2.2.2 Rozklad vody

Rozklad vody na vodík a kyslík je v současnosti intenzivně řešeným výzkumným tématem. Klasické elektrochemické způsoby jsou technologicky zvládnuté, jsou však velmi energeticky náročné a drahé. Jiné, levnější způsoby (ze syntézního plynu, krakováním ropy atp.) neposkytují dostatečně čistý vodík, což u některých aplikací může být problém. [8]

Aktivita čistého g-CN pro vývoj vodíku bez osvitů byla dle očekávání nulová. Následné experimenty s různými formami g-CN při vlnové délce 400 nm zjistili, že nejvyššího výtěžku (26,5 %) bylo dosaženo při použití g-CN připraveného z močoviny. [3] Dalším studiem reakce bylo zjištěno, že přidavek grafenu ke g-CN způsobil až trojnásobné urychlení fotokatalytické reakce ve srovnání se samostatným g-CN. Jako nejlepší modifikace pro tuto reakci se ukázalo použití g-CN s přidavkem poly(3,4-ethylen-dioxothiofenu) (PEDOT) a platiny. V tomto případě PEDOT sloužil jako zprostředkovatel přenosu elektronových děr a platina působila jako iontová past. To znamená, že platina reaguje jako kokatalyzátor a umožňuje vznik vazby Pt–H, čímž zvýší fotoaktivitu, neboť je kineticky stabilnější než vazba N–H v g-CN. Nalezené

optimální hodnoty byly 2 hm. % pro PEDOT a pro platinu 1 hm. % se světlem o vlnové délce překračující 400 nm. [3]

### 2.2.3 Nanokatalýza

V současnosti nanokatalýza představuje intenzivně studovanou oblast v oboru aplikačního využití nanomateriálů. Výsledky probíhajícího intenzivního výzkumu dokládají, že katalyzátory, které jsou v nano-měřítku, mají lepší katalytické vlastnosti než klasické rozměrné heterogenní katalyzátory. [2] Na druhou stranu, příprava katalyzátorů v nano-měřítku může být komplikovaná, neboť řada nanočástic má tendenci agregovat a tvořit aglomeráty. Rovněž izolace nanokatalyzátorů z reakční směsi může být problematická, neboť vyžaduje např. nanofiltraci, v lepším případě magnetickou separaci při užití magnetických nanočástic.[2] Hlavní požadavek kladený na heterogenní katalyzátory představuje požadavek na co největší měrný povrch, což bývá u nanokatalyzátorů splněno. Katalyzátory bývají často zakotveny na inertních nosičích, tj. např. na mesoporézním  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ . Tyto nosiče se zakotveným katalytickým agens ale ne vždy tvoří zcela vyhovující katalytický systém. V případě použití exfoliovaného g-CN, jako heterogenního katalyzátoru, většinou dosáhneme jak vysokého měrného povrchu, tak i vysoké teplotní stability (až do 600 °C) a stability v kyslíkové atmosféře, s možností zakotvení katalyticky účinných kovů. [2]

### 2.2.4 Aplikace g-CN pro fotokatalýzu

Nyní se dostáváme k aplikacím g-CN při fotochemických reakcích, využitelných v organické syntéze. Fotokatalytická účinnost g-CN je však omezena příliš velkou pásovou mezerou (2,7 eV), rychle probíhající rekombinací fotogenerovaných elektronových děr (mezer) a elektronových párů. V současnosti je v této oblasti řešen problém zefektivnění využití energie světelného záření a omezení rychlé rekombinace pólů elektron–mezera. Jako u všech heterogenních katalyzátorů, hraje i ve fotokatalýze velikost měrného povrchu katalyzátoru klíčovou roli. Zvýšení měrného povrchu lze například dosáhnout nanosením vrstvy g-CN na povrch porézního oxidu křemičitého. Při této metodě byl zdrojem g-CN kyanamid jako prekursor, přičemž nosičem (a zároveň templátem) byl mezoporezní oxid křemičitý v poměru maximálně 1:1,5. [2] Zvýšení katalytické účinnosti lze dosáhnout ale i jinými metodami, a to zejména přidávkem dalších komponent vedoucích k chemickým modifikacím g-CN. Některé zdroje uvádějí např. přípravu g-CN s přidávkem síry. Síra zvyšuje fotokatalytickou aktivitu, a to díky příznivému ovlivnění optických a fotochemických vlastností vlivem změny textury g-CN. [9] Mezi jiné modifikace patří dopování g-CN kyslíkem, zdrojem kyslíku byl v tomto případě  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dopování kyslíkem vede k rozšíření absorpčního pásu až k hodnotě 498 nm,

zároveň se také zvyšuje separační účinnost fotoindukovaných děr na vzduchu. V rozsáhlé práci [2] byla sledována inkorporace iontů  $\text{Fe}^{3+}$  nebo  $\text{Zn}^{2+}$  do struktury g-CN, čímž byly připraveny kompozitní anorganicko-organické materiály. Takto modifikované g-CN představují účinné katalyzátory, které jsou schopny fotochemicky degradovat organická barviva, např. rhodamin B [2] nebo fotokatalyticky oxidovat benzen na fenol. [3]

V současnosti se připravují rozdílné formy a kompozity g-CN. Některé formy budou popsány v kapitole 2.3. Na závěr této kapitoly lze ještě uvést experimentální příklad rozkladu methyloranže, která byla podrobena rozkladu fotochemickému v přítomnosti g-CN modifikovaného  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Slepými testy byla zjišťována i fotoaktivita při samostatném užití těchto složek. U fosforečnanu byla aktivita jen  $3,5 \times$  menší, avšak u samostatného klasického g-CN až  $5 \times$  menší. Kombinace obou látek v heterogenní fotokatalýze má tedy jednoznačné opodstatnění. [2]

### 2.2.5 Dezinfekce

Podle výsledků práce [3] lze aplikovat g-CN i na fotokatalytický rozklad bakterií. Pokusy byly provedeny na hojně se vyskytující bakterii *Escherichia coli*. Povrch, na který byla tato bakterie nanesena, byl tvořen grafenem s přídavkem g-CN, který byl modifikován sírou. Princip likvidace těchto bakterií byl vysvětlen účinkem vznikajících hydroxylových a kyslíkatých radikálů. [3]

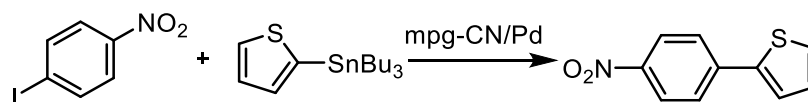
## 2.3 Formy nitridu uhlíku

Grafitický nitrid uhlíku může být rozdílně modifikován s podstatným vlivem na jeho vlastnosti. Za základní g-CN lze považovat nitrid vzniklý termickou kondenzací močoviny. Přípravy modifikovaných g-CN bývají založeny na využití jiných prekurzorů než je močovina, nebo jsou založeny na přídavku dalších komponent k základnímu nitridu. Grafitický nitrid uhlíku modifikovaný draslíkem (K-g-CN) lze připravit jednoduchou metodou spočívající v přídavku hydroxidu draselného k výchozím sloučeninám před vlastní syntézou. V některých případech vybraných iontů kovů bývá jejich inkorporace do struktury g-CN náročnější. Například metodou následné modifikace g-CN (*post-syntézy*) bylo vysušené g-CN dispergováno ve vodném roztoku soli s požadovaným iontem. Po odpaření vody byl takto upravený g-CN zahřát na  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , čímž byla modifikace dokončena. [2]

### 2.3.1 g-CN s přídavkem palladia

Jednou z popsaných modifikovaných variant g-CN byl mezoporézní nitrid uhlíku dopovaný přídavkem  $\text{Pd}^0$ . [10] Palladium je přechodný kov, velmi často používaný v katalýze,

at' už ve formě komplexů Pd<sup>0</sup> nebo Pd<sup>2+</sup>, popřípadě palladia v kovové formě. Práce z roku 2020 [10] uvádí přípravu g-CN modifikovaného Pd<sup>0</sup>, kterého bylo využito pro syntézy arylovaných thiofenů z halogenaromátů a substituovaných thiofenů. Syntéza katalyzátoru byla provedena „one-pot“ metodou a mezoporézní g-CN byl dispergován sonikací v dimethylformamidu. Následně byl k připravenému g-CN přidán acetylacetonát palladnatý (Pd(acac)<sub>2</sub>). Poté následovala redukce Pd<sup>2+</sup> na Pd<sup>0</sup> boran-*tert*-butylaminovým komplexem (BTB) rozpuštěným v dimethylformamidu (110 °C). Reakční směs díky redukci Pd<sup>2+</sup> na Pd<sup>0</sup> změnila barvu ze žluté na hnědou. Takto připravený materiál byl charakterizován pomocí techniky XRD a následně využit pro *Migitaov-Stilleho-Kosugiho* reakci derivátů halogenbenzenu s deriváty thiofenu. Reakce byla detailně studována a optimalizována především pro reakci 4-nitrofenyljodidu s tributyl-(thiofenyl-2-yl)-stannanem. Nejvyššího výtěžku (94 %) bylo dosaženo při použití 1-methyl-2-pyrrolidinu jako rozpouštědla (90°C/12 h) (Schéma 2) [10]



**Schéma 2:** Reakce 4-nitrofenyljodidu s tributyl-(thiofeny-2-yl)-stannanem.

Volba směsi methanol/voda (1:1) jako rozpouštědla a použití KOH jako báze nevedly k úspěchu, a to ani při změnách teplotního režimu. Při reakci jodbenzenu a 2-fenylthiofenu vznikl bifenyly (97 %). Bifenyly vznikaly i v dalších případech, protože všechny užití thiofeny nesly fenyl, popř. substituovaný fenyl, v poloze 2. Výtěžky bifenyly se pohybovaly v rozmezí od 90 do 50 % v závislosti na substituci. Bylo zjištěno, že přítomnost elektronakceptorních skupin příznivě ovlivňuje celkové výtěžky 2-fenylthiofenů. Výtěžky reakcí u substrátů nesoucí elektrondonorní skupiny byly však kolísavé a nízké. [10]

### 2.3.2 g-CN s přidavkem niklu

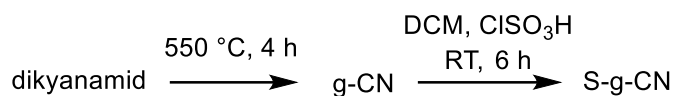
Nikl byl dalším prvkem, kterým byl dopován g-CN, přičemž připravený materiál byl využit jako katalyzátor *couplingových* reakcí [11]. Zdrojem niklu byl hexahydrát chloridu nikelnatého, který byl zahříván se suspenzí g-CN v *N,N*-dimethylacetamidu po dobu 6 hodin. Takto připravený katalyzátor byl použit pro reakce halogenaromátů s primárními alkoholy za vzniku etherů. Tato práce mj. jako příklad uvádí reakci 4-bromacetofenonu s methanolem poskytující 4-methoxyacetofenon. Reakce byla testována i pro reakce dalších halogenaromátů s řadou primárních alkoholů: methanol, ethanol, 2,2,2-trifluorethanol, benzylalkohol. Při použití furfurylalkoholu reakce neproběhla. Izolované výtěžky aryetherů se pohybovaly mezi 80-92 % (při použití světla o vlnové délce 400 nm, za teploty 25 °C, za 12 h) [11]

### 2.3.3 g-CN s přidavkem draslíku

Zatímco v předchozích případech byl g-CN dopován prvky přechodných kovů často používaných v katalýze, v následující práci bylo využito draslíku. [7] Autoři hned v úvodu uvádí, že g-CN dopované fosforem či draslíkem, má být fotochemicky aktivnější než samotný g-CN připravený například z močoviny. Syntéza draslíkem dopovaného g-CN (K-g-CN) může vycházet ze tří výchozích látek (močoviny, dikyanamidu, melaminu), které jsou schopné kondenzace na g-CN. Syntéza takto modifikovaného g-CN spočívá v tom, že jeden z výše jmenovaných prekurzorů byl 4 h míchán s vodným roztokem hydroxidu draselného, následně vysušen ve vakuové sušárně při 80 °C a zahříván v elektrické keramické pídce rychlostí 5 °C·min<sup>-1</sup> na 550 °C 4 h. Po ochlazení byl surový produkt promyt vodou a po vysušení byl získaný produkt charakterizován XRD analýzou. Autoři zjistili, že k odstranění řady vedlejších nízkomolekulárních nečistot bylo nezbytné důkladně promýt surový K-g-CN vodou. Takto připravený K-g-CN byl testován k likvidaci organických polutantů, konkrétně na fotochemickém rozkladu modelového dimethyl-ftalátu. Reakce byla testována v křemenném trubkovém reaktoru v souproutém uspořádání. Reaktorem byl veden vodný roztok sycený vzduchem obsahující 20 ppm dimethyl-ftalátu při současném ozařování světelným zdrojem o vlnové délce > 420 nm. Na základě HPLC analýzy bylo zjištěno, že při této reakci však vzniká značné množství vedlejších organických látek. Z tohoto důvodu se tato metoda ukázala jako nevhodná k odstraňování organických polutantů. [7]

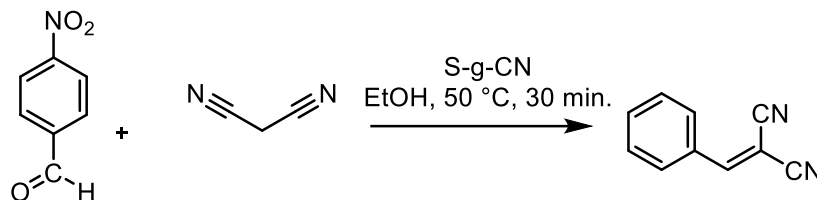
### 2.3.4 g-CN obsahující síru

V předchozí části byly popsány formy g-CN modifikované některými kovy (Ni, Pd, Pt, K). V dalším textu bude pozornost zaměřena na formy g-CN obsahující síru (S-g-CN). Práce [12] z roku 2021 popisuje přípravu a aplikaci S-g-CN pro *Knoevenagelovu* syntézu. V tomto případě je však nutné zdůraznit, že autoři využívají jiného mechanismu, než jakým je fotokatalýza. Reakce je založena na tom, že aktivní katalytické centrum působí jako duální acidobazický systém na povrchu S-g-CN. Bazická místa se chovají jako nukleofily, které atakují karbonylové sloučeniny. S-g-CN bylo zvoleno proto, že klasické provedení *Knoevenagelovy* reakce často vyžaduje použití toxických a špatně izolovatelných bazických katalyzátorů, jakými jsou např. piperidin a další aminy. Výchozí g-CN byl připraven z dikyanamidu (550 °C, 4 h) a následně podroben reakci s kyselinou chlorsulfonovou v dichlormethanu při laboratorní teplotě 6 h (*Schéma 3*).



**Schéma 3** Zjednodušené znázornění přípravy S-g-CN z dikyanamidu

Získaný S-g-CN byl využit pro reakci ve smyslu Knoevenagelovské kondenzace pro 4-nitrobenzaldehyd s malondinitrilem.

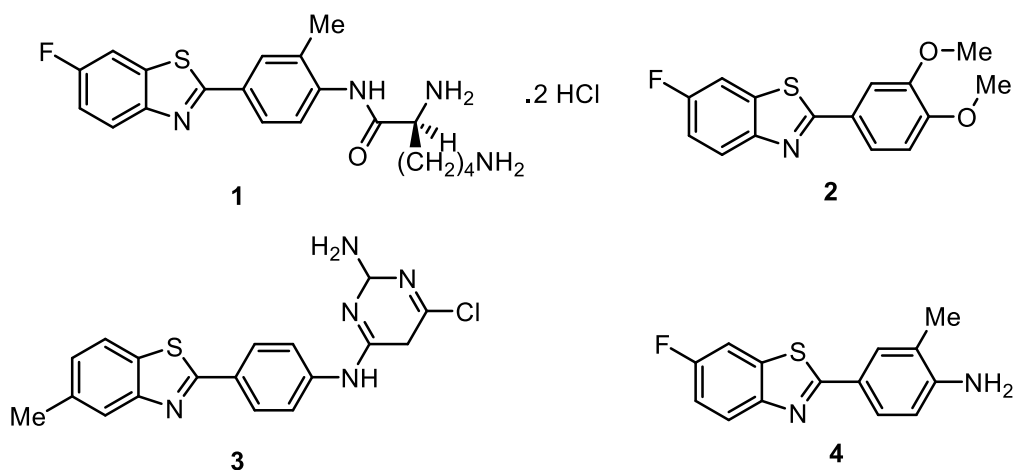


**Schéma 4** Reakce 4-nitrobenzaldehydu s malondinitrilem za katalýzy S-g-CN

Reakce byla optimalizována z hlediska použití rozdílných rozpouštědel, délky reakčního času a teploty. Nejvyššího výtěžku benzylidenmalondinitrilu (94 %) bylo dosaženo za podmínek reakce: ethanol, 50 °C, 30 min. Experiment s klasickým g-CN poskytoval pouze 27% výtěžek, bez katalýzy reakce neproběhla vůbec. Zjištěné optimální podmínky byly využity při syntéze dalších na benzenovém jádře substituovaných benzylidenmalondinitrilů. [12]

### 2.3.5 Příprava 2-fenyl-benzothiazolu

2-Fenyl-benzothiazol reprezentuje heterocyklickou strukturní jednotku, která se nalézá u řady organických molekul, jakými jsou například léčiva, barviva nebo další technicky významné sloučeniny. [13] U některých jeho derivátů byly nedávno zjištěny významné farmakologické účinky, např. účinky protinádorové a antivirové. [13]

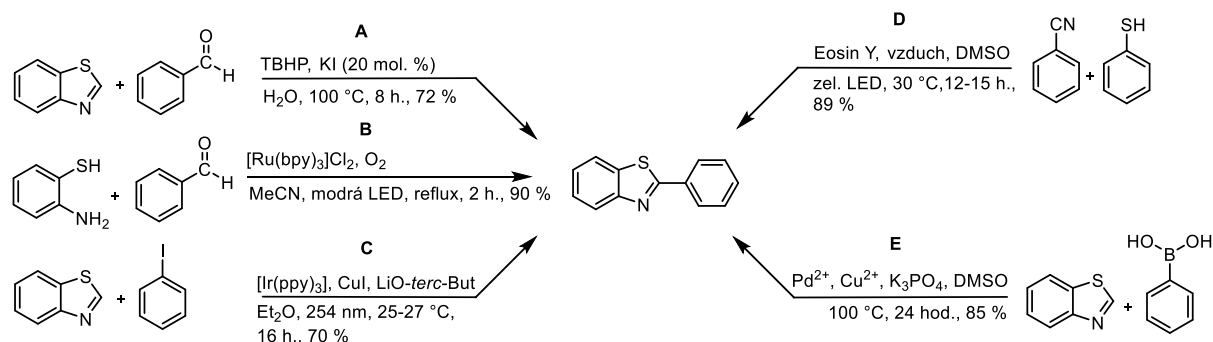


**Obrázek 2:** Příklady léčiv na bázi benzothiazolu

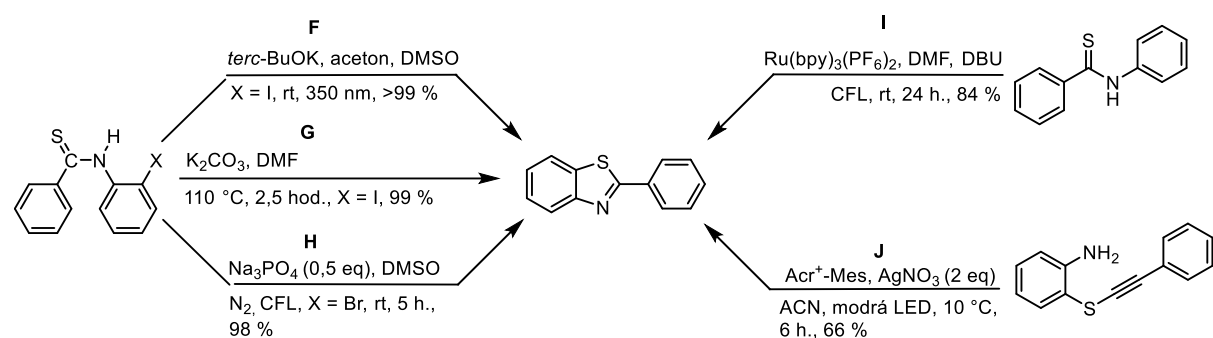


Obrázek 2 znázorňuje příklady léčiv z článku [13], které mají strukturu postavenou na benzothiazolu. Látka **1** (známá pod triviálním názvem *Phortress*) je společně s látkami **2** (*PMX 610*) a **3** (*5F203*) protinádorovým léčivem. Pouze látka **3** je antibiotikem. [13]

Syntéza 2-fenyl-benzothiazolu a jeho derivátů může být obecně realizována buď reakcemi intermolekulárními (*Schéma 5*), anebo intramolekulárními (*Schéma 6*).



**Schéma 5:** Intermolekulární metody přípravy 2-fenylbenzothiazolu.



**Schéma 6:** Intramolekulární metody přípravy 2-fenylbenzothiazolu

*Schéma 5* uvádí rozdílné způsoby syntézy 2-fenylbenzothiazolu metodami **A-E**. Metoda **A** vychází z benzothiazolu, který za katalýzy jodidem draselným reaguje ve vodném prostředí s benzaldehydem za přítomnosti *tert*-butylhydroperoxidu při 100 °C (výt. 72 %). [13] Další metody **B-D** byly založeny na fotochemických reakcích provedených v přítomnosti fotosenzibilizátorů, těmi byly komplexy iridia, ruthenia nebo *Eosinu Y*. Metoda **B** spočívala v reakci benzaldehydu s 2-sulfanylanilem v přítomnosti ruthenatého komplexu a kyslíku při ozařování LED-diodou v oblasti viditelného záření (výt. 90 %). [14] Metoda **C** využívá reakce benzothiazolu s jodbenzem v přítomnosti iridiového komplexu a jodidu měďného v přítomnosti *tert*-butylalkoholátu lithného při ozařování LED diodou v oblasti modrého světla (výt. 70 %). [15] Poslední metoda využívající fotochemické reakce ze skupiny intermolekulárních syntéz benzothiazolu je metoda **D**. Ta byla založena na reakci benzonitrilu s thiofenolem v přítomnosti fotosenzibilizátoru *Eosinu Y* při ozařování zeleným světlem světla LED diody na vzduchu (výt. 89 %). [16] Následuje metoda **E**, která fotochemické reakce nevyužívá (stejně jako metoda **A**).

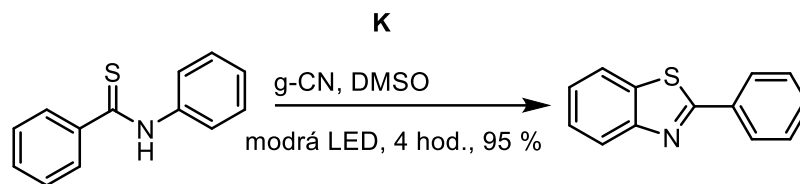
Tato metoda je založena na C–H aktivaci pomocí octanu palladnatého, společně s octanem měďnatým a bází (výt. 85 %). [17]

*Schéma 6* uvádí naopak intramolekulární metody přípravy 2-fenylbenzothiazolu **F–J**, které jsou založeny na intramolekulárních cyklizačních reakcích. V tomto schématu není uvedena metoda **K**, využívající g-CN jako fotosenzibilizátoru, která bude diskutována samostatně. Metody **F–H** byly založeny na intramolekulární nukleofilní substituci odpovídajících *N*-(2-halogenfenyl)thiobenzamidů. V případě metod **F** a **G** se jednalo o 2-jodderivát [18] [19] a v případě metody **H** o 2-bromderivát. [20] U metody **F** byla reakce bazicky katalyzována *tert*-butylalkoholátem draselným v prostředí dimethylsulfoxidu při laboratorní teplotě s kvantitativním výtěžkem (>99 %). Reakční čas přímo pro tuto reakci autoři přesněji nespécifikovali. [18] V metodě **G** bylo použito uhličitanu draselného v DMF při teplotě 110 °C s výtěžkem 99 %. [19] Metody **H–J** náleží opět do skupiny reakcí fotochemických. Cyklizace využitím metody **H** proběhla v dimethylsulfoxidu s přidavkem fosforečnanu sodného, v inertní atmosféře s osvitom LED-diodou v oblasti viditelného světla. [20] 2-fenylbenzothiazol lze připravit fotochemicky (v kompaktní fluoreskující lampě – CFL) také metodou **I** za katalýzy rutheničitým komplexem společně s bází (DBU) v dimethylformamidu. [21]. Poslední metoda (**J**) vychází z 2-((fenylethynyl)thio)anilinu za katalýzy dusičnanem stříbrným v přítomnosti organického fotosenzibilizátoru, kterým byl 9-mesityl-10-methylacridiniový kation (Acr<sup>+</sup>-Mes), a to při ozařování LED-diodou v oblasti modrého spektra (tj. v rozmezí 450–480 nm). [22]

Zhodnotíme-li všechny metody příprav 2-fenylbenzothiazolu, je nejlepší volbou metoda **F**, kde výtěžek činil 100,1 %, taková hodnota by ale měla být prezentována spíše jako výtěžek kvantitativní, přesahující 99 %. [18] Slušné výsledky obecně poskytují všechny cyklizace z *N*-(2-halogenfenyl)thiobenzamidu. Velmi dobré výtěžky byly pozorovány i při použití *Eosinu Y* jako senzibilizátoru (91 %, met. **D**). [16] Naproti tomu reakce benzothiazolu s jodbenzenem metodou **C** již tolik úspěšná (výt. 70 %) nebyla. [15] Nejnižší výtěžek (65 %) poskytla metoda **J** využívající cyklizační reakce nesymetricky substituovaného ethynu. [22] Vezmeme-li v úvahu složitější strukturu výchozí látky či použití drahých a nezvyklých činidel, jeví se tato metoda jako nejméně vhodná.

Metoda **K** (*Schéma 7*) je založena na užití g-CN (připraveného termickou kondenzací močoviny) jako fotosenzibilizátoru. Reakce byla provedena v dimethylsulfoxidu jako rozpouštědle a byla osvětlována LED diodou v modrém spektru (410 nm). Přinesla, i ve srovnání se předchozími reakcemi, poměrně vysoký výtěžek (96 %). [23] Od předchozích

metod se liší především použitím zcela jiného typu katalyzátoru, v němž nehraje roli žádný přechodný ani jiný kov, jinak ovšem zapadá svým provedením do metod fotochemických.



**Schéma 7:** Intramolekulární metoda přípravy 2-fenylbenzothiazolu využívající katalytického g-CN

**Tabulka 1:** Výtěžky u různých způsobů přípravy 2-fenylbenzothiazolu.

Met.	Výtěžek [%]	Fotosenzibilizátor	Rozpouštědlo	Fotochemické podmínky	Teplota [°C]	Čas [hod]	Lit.
A	72	KI	H <sub>2</sub> O	<i>nejsou</i>	100	8	[13]
B	90	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	AcN (0,2M)	modrá LED	reflux	2	[14]
C	70	[Ir(ppy) <sub>3</sub> ]	Et <sub>2</sub> O	254 nm	25-27	16	[15]
D	89	Eosin Y	DMSO	zelená LED	30	12-15	[16]
E	85	Pd(acc) <sub>2</sub>	DMSO	<i>nejsou</i>	100	24	[17]
F	>99	<i>tert</i> -BuOK	DMSO	350 nm, 25 W	rt	neuveden	[18]
G	99	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	<i>nejsou</i>	110	2,5	[19]
H	98	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	DMSO	CFL, 45 W	rt	5	[20]
I	84	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	DMF, DBU	CFL, 14 W	rt	24	[21]
J	66	Acr <sup>+</sup> -Mes-AgNO <sub>3</sub>	AcN	modrá LED	10	6	[22]
K	95	močovinnové g-CN	DMSO	410 nm, 10 W	25	4	[23]

### **3 Cíle bakalářské práce**

Cílem bakalářské práce bylo zpracovat literární rešerši týkající se přípravy a vlastností grafitického nitridu uhlíku a jeho forem, experimentálně připravit a charakterizovat nejméně dvě rozdílné formy g-CN. Připravené formy g-CN otestovat jako fotokatalyzátory pro fotochemickou cyklizační reakci *N*-fenylthiobenzamidu.

## 4 Experimentální část

### 4.1 Instrumentace k analýze připravených látek

#### 4.1.1 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

$^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spektra byla měřena v  $\text{CDCl}_3$  a DMSO- $d_6$  při 25 °C na přístroji *Bruker AVANCE III* při frekvencích 400/100 MHz a *Bruker Ascend<sup>TM</sup>* při frekvencích 500/125 MHz pro  $^1\text{H}$ , resp.  $^{13}\text{C}$  spektra.  $^1\text{H}$  NMR spektra byla pro roztoky v  $\text{CDCl}_3$  kalibrována na signál  $\text{Me}_4\text{Si}$  ( $\delta = 0,00$  ppm).  $^{13}\text{C}$  NMR spektra byla kalibrována na středový signál rozpouštědla ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 77,16$  ppm; DMSO- $d_6$ :  $\delta = 39,52$  ppm). Interakční konstanty ( $J$ ) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), br s (široký singlet), d (dublet), dd (dublet dubletu), t (triplet), q (kvartet) a m (multiplet).

#### 4.1.2 IČ spektrometrie

Spektra v infračervené oblasti byla měřena na přístroji FT-IR Nicolet iS50, technikou zeslabené úplné reflektance (ATR) na jednodrazovém diamantovém krystalu, ve střední infračervené oblasti, v rozsahu vlnočtů 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  se spektrálním rozlišením 4  $\text{cm}^{-1}$ . Oblast absorpce diamantového krystalu (1900–2400  $\text{cm}^{-1}$ ) byla, v případě absence charakteristických pásů v této oblasti, ze spekter odstraněna.

#### 4.1.3 Plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií

Hmotová spektra byla měřena na GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent Technologies 6890N (HP-5MS: délka kolony 30 m, I.D. 0,25 mm, film 0,25  $\mu\text{m}$ ) opatřeného hmotovým detektorem Network MS detector 5973 (EI 70 eV, rozsah 33–550 Da).

Zároveň byla hmotová spektra měřena na 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  $\mu\text{m}$ ).

### 4.2 Hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením

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).

### 4.3 Elementární analýza

Elementární analýzy byly provedeny na přístroji Flash 2000 CHNS Analyzer (ThermoFisher Scientific).

#### 4.3.1 Tenkovrstvá chromatografie

Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem SiO<sub>2</sub> 60 F<sub>254</sub> (Macherey-Nagel) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm).

#### 4.3.2 Stanovení bodu tání

Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Büchi B-540.

#### 4.3.3 Prášková difrakce

Měření práškové difrakce bylo prováděno na rentgenovém difraktometru D8 ADVANCE (Bruker), který pro měření využívá záření CuK $\alpha$ . Detektor LYNXEYE XE R eliminuje záření CuK $\beta$  a fluorescenční záření vznikající ve vzorku.

### 4.4 Příprava sloučenin

Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka, Fluorochem, TCI Chemicals, Acros nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Použitá rozpouštědla byla odpařována na odparkách Heideloph Laborota 4001 a Büchi Rotavapor R-J.

#### 4.4.1 Příprava g-CN-U

Do široké zkumavky opatřené víčkem byla předložena krystalická močovina (10 g; 0,17 mol). Tato zkumavka byla následně zasunuta do skleněného prstu elektricky vyhřívané odporové pece. Nejprve došlo k roztavení močoviny na kondenzační teplotu (teplota pod 200 °C), vznikající amoniak byl indikován v promývačce se silikonovým olejem. Po vzniku bílého prášku byla teplota postupně zvyšována na 550 °C po dobu 2 h (za stálého vývoje amoniaku), na této teplotě byl prst držen po dobu 4 h, následovalo pomalé ochlazení přes noc za inertního prostředí. Po vychladnutí byl prst 3× evakuován a zaplněn Ar. Hmotnost vzniklého produktu g-CN-U činila 2,0 g. Pevná látka bílé barvy. [23]

Elementární analýza: 34,01 % C; 4,71 % H; 59,23 % N

FT-IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3349; 3192; 1628; 1407; 1240; 807; 526.

#### 4.4.2 Příprava g-CN-Mel

Do široké zkumavky se skleněným víčkem byl předložen melamin (10 g; 0,08 mol) a zkumavka byla vsunuta do skleněného prstu elektricky vyhřívané odporové pece. Po vysušení melaminu (za sníženého tlaku při 200 °C) byl prst zaplněn inertním prostředím argonu a zahříván postupně

na 600 °C po dobu 2 h. Vznikající amoniak byl kontinuálně odváděn z reakční nádoby do promývačky se silikonovým olejem (pro vizuální sledování polymerizace) a teplota 600 °C byla držena po dobu 4 h. Po vypnutí ohřevu se nechal vzniklý nitrid chladit přes noc za stálého inertního prostředí, po vychladnutí byl prst 3 × evakuován a zaplněn Ar. Bylo připraveno 2,5 g g-CN-Mel. Prášková látka nažloutlé barvy. [24]

Elementární analýza: 33,48 % C; 2,07 % H; 58,42 % N

FT-IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3250; 3173; 1629; 1543; 1398; 1228; 805; 494.

#### 4.4.3 Příprava g-CN-PEG

Do 60 ml acetonitrilu v teflonovém autoklávu byl předložen trichlortriazin (2,766 g; 15 mmol), dikyandiamid (925 mg; 11 mmol) a PEG-NH<sub>2</sub> (8,612 g; 70 hm. %). Směs byla míchána nejprve ultrazvukem po dobu 15 min., následně magneticky 12 h. Po homogenizaci směsi se autokláv po dobu 2 h vyhříval na 180 °C, tato teplota se následně držela 12 h, po uplynutí času byl autokláv ochlazen na laboratorní teplotu. Vzniklá směs byla dialyzována přes membránu 10 000, následně zamrazena a podrobena lyofilizaci. Bylo připraveno 3,084 g g-CN-PEG. Jemný prášek žluté barvy. [25]

Elementární analýza: 28,37 % C. 3,31 % H; 44,51 % N

FT-IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3347; 3158; 2786; 1616; 1428; 1266; 802; 666; 426.

#### 4.4.4 Příprava K-PHI

Nejprve byl v porcelánové třecí misce rozetřena směs melaminu (1 g; 7,9 mmol) s KCl (10 g; 0,13 mol). Za občasného propláchnutí čistým argonem byla směs pod argonem zahřívána na 600 °C (s gradientem cca 2 °C·min<sup>-1</sup>) a na této teplotě byla udržována po dobu 4 h, následně byla zchlazena přes noc a po vychladnutí byl produkt ještě promyt demineralizovanou vodou, zfiltrován a znovu důkladně promyt. Po vysušení ve vakuové sušárně (při 50 °C po dobu 16 h) bylo získáno 250 mg produktu. Prášková látka žluté barvy. Syntéza tohoto g-CN vycházela ze syntézy Na-PHI. [26]

Elementární analýza: 30,36 % C; 2,83 % H; 57,09 % N

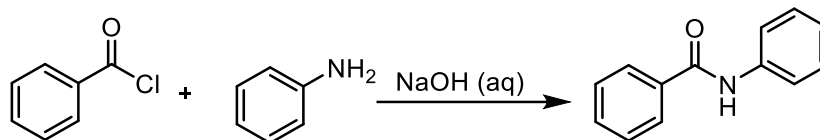
FT-IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3335; 3084; 2778; 1608; 1465; 1239; 794; 589; 458.

#### 4.4.5 Rentgenová prášková difrakce

Metodou práškové rentgenové difrakce byla provede analýza všech čtyř připravených g-CN. Příslušné difraktogramy jsou uvedeny v obrázcích příloh (16–19). V difraktogramech jsou červeně vyznačeny reflexe odpovídající konkrétním *h*, *k*, *l* z krystalografické databáze pro

g-CN. Porovnání difraktogramů připravených g-CN s literaturou rovněž potvrzuje přítomnost g-CN v připravených vzorcích. [23]

#### 4.4.6 Příprava *N*-fenylobenzamidu



Do 500 ml Erlenmayerovy baňky obsahující 10% roztok NaOH (30 ml; 0,075 mmol) byl předložen anilin (3,3 ml; 36,2 mmol) a dále postupně přidán benzoylchlorid (4,2 ml; 36,2 mmol). Po uzavření baňky zátkou byla reakční směs třepána 5 min do vymizení bílých par uvnitř baňky. Následně byla provedena kontrola pH a při mírně alkalické reakci (pH ~ 9) byl produkt odsát a promyt vodou na Büchnerově nálevce. Surový produkt byl překrystalován z ethanolu. Bylo připraveno 4,053 g *N*-fenylobenzamidu (57 %), bílá krystalická látka o b. t. 163-165 °C (lit. 162 °C). [27]).

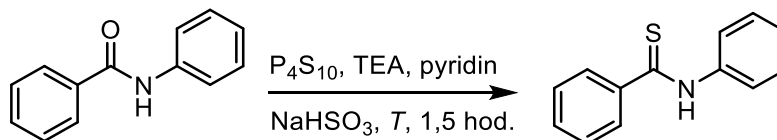
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) = 10,28 (s, 1H), 8,00 – 7,94 (m, 2H), 7,83 – 7,77 (m, 2H), 7,62 – 7,56 (m, 1H), 7,56 – 7,50 (m, 2H), 7,39 – 7,32 (m, 2H), 7,10 (tt,  $J = 7,4, 1,2$  Hz, 1H). (V souladu s lit. [28])

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) = 165,61; 139,22; 135,02; 131,58; 128,64; 128,42; 127,70; 123,69; 120,40. (V souladu s lit. [28])

FT-IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3342; 3051; 1791; 1653; 1523; 1434; 1315; 1074; 883; 686; 506.

HR-MS (MALDI)  $m/z$ : Vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  198,09134; nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  198,0915 ( $\Delta = -0,81$  ppm). Vypočteno  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  220,07328; nalezeno  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  220,07351 ( $\Delta = -1,03$  ppm).

#### 4.4.7 Příprava *N*-fenylothiobenzamidu



Syntéza byla provedena v dusíkové atmosféře ve 3-hrdlé 100 ml baňce opatřené zpětným chladičem a napojené na linku vakuum-inert. K předloženému  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (1,7 g; 3,80 mmol) byl přidán suchý acetonitril (15 ml) a suchý predestilovaný pyridin (0,9 ml; 10,7 mmol). Vzniklá suspenze byla zahřívána do teploty 50 °C, kdy byl najednou přidán trimethylamin (1,0 ml; 7,6 mmol). Směs byla refluxována do vzniku homogenního červeného roztoku (cca 30 minut). Po snížení teploty o 10 °C byl najednou přidán *N*-fenylobenzamid (3,0 g; 15,2 mmol) a směs byla dále refluxována do doby vymizení výchozího *N*-fenylobenzamidu a prokázání produktu



pomocí GC-MS-chromatografie (> 1,5 h). Po ukončení refluxu byla směs ochlazena na 20 °C, zavzdušněna a do reakční směsi byla přidána voda (1,7 ml). Po zahuštění směsi na cca 2/3 původního objemu odpařením části rozpouštědel na vakuové odparce byl přidán další podíl vody (20 ml). Za intenzivního míchání byl po dávkách přidán pevný NaHCO<sub>3</sub> (2,3 g; 27,2 mmol), přičemž surový olejovitý produkt postupně ztuhnul (cca 5 min). Po 20 min byl na vakuové odparce odpařen další podíl rozpouštědel a vzniklá suspenze byla převedena na fritu a odfiltrována. Pevný podíl byl promyt 20% vodným methanolem (50 ml) a následně promyt 3 × 50 ml vody. Odsátý surový produkt byl rozdělen sloupcovou chromatografií na koloně s náplní silikagelu, a to směsí hexan/ethyl-acetát/dichlormethan (6:1:1), *R<sub>f</sub>* = 0,4. Takto bylo připraveno 1,57 g *N*-fenylothiobenzamidu (48 %), žluté krystalické látky s b. t. 101-102 °C. (lit. [29] 101-103 °C). [30]

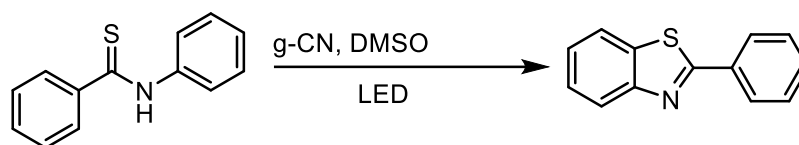
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 9,03 (s, 1H), 7,85 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 7,77 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H), 7,51 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H), 7,44 (q, *J* = 6,9, 6,4 Hz, 4H), 7,30 (t, *J* = 7,2 Hz, 1H). (V souladu s lit. [31])

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 198,62; 143,33; 139,12; 131,44; 129,21; 128,80; 127,16; 126,81; 123,85. (V souladu s lit. [31])

FT-IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3159; 3002; 1531; 1443; 1367; 1205; 982; 684; 499.

HR-MS (MALDI) *m/z*: Vypočteno [M+H]<sup>+</sup> 214,06850 ; nalezeno [M+H]<sup>+</sup> 214,06854 (Δ = -0,2 ppm)

#### 4.4.8 Postup fotochemicky katalyzované cyklizace *N*-fenylothiobenzamidu na 2-fenylbenzthiazol



Do vialky byl naváženo g-CN (10 mg), přidán dimethylsulfoxid (3 ml) a vzniklá směs byla sonikována ultrazvukem 30 min. K suspenzi exfoliovaného g-CN byl přidán *N*-fenylothiobenzamid (21,3 mg; 0,10 mmol) a lékovka byla vložena do Peltierova chladicího článku umístěného na elektromagnetické míchačce. Pod lékovku byla umístěna LED dioda o definované vlnové délce (

Tabulka 1). Ozařování probíhalo bez uzavření lékovky za přístupu vzduchu při teplotě 25 °C po stanovenou dobu. Po skončení ozařování byl pevný g-CN odfiltrován přes vrstvu křemeliny v injekční stříkačce. Vrstva křemeliny byla dále promyta ethyl-acetátem a spojena s filtrátem. Směs byla oddělena v dělicí nálevce a organická fáze byla promyta vodou (3×20 ml) a na závěr

solankou (10 ml). Extrakt vysušený Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byl vakuově odpařen. Ke stanovení konverze byla pomocí <sup>1</sup>H NMR spektroskopie změřena odpařená reakční směs rozpuštěná v CDCl<sub>3</sub>. Stejně tak byl vzorek reakční směsi rozpuštěn v dichlormethanu a analyzován GC-MS technikou. K získání izolovaného výtěžku byla odpařená reakční směs čištěna chromatograficky s mobilní fází hexan/diethylether (1:1, R<sub>f</sub> = 0,3) a následně krystalována z ethanolu, suspenze odsáta na fritě a vysušena ve vakuové sušárně. Tento izolovaný výtěžek byl podroben analýze <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektroskopii.

K izolovanému výtěžku byl vybrán experiment s g-CN-Mel (osvit 24 h. při 385 nm v prostředí DMSO). Výtěžek bílého krystalického produktu činil 6,5 mg (31 %), b. t. 109-111 °C (lit. 110-112 °C [32]), (hexan:diethylether 1:1).

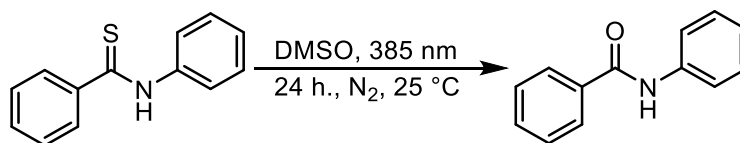
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8,13 – 8,06 (m, 3H), 7,92 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 7,54 – 7,48 (m, 4H), 7,42 – 7,37 (m, 1H). (V souladu s lit. [23])

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 168,25; 154,29; 135,21; 133,77; 131,14; 129,19; 127,72; 126,48; 125,35; 123,39; 121,78. (V souladu s lit. [23])

FT-IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3064, 2924, 1717, 1478, 1314, 1225, 1072, 963, 764, 504.

HR-MS (MALDI) *m/z*: Vypočteno [M+H]<sup>+</sup> 212,05285 ; nalezeno [M+H]<sup>+</sup> 212,05291 (Δ = -0,3 ppm)

#### 4.4.9 Desulfurizační experiment



Ke stanovení míry desulfurizace byl proveden experiment s výchozí látkou. Navážka *N*-fenylothiobenzamidu (21,3 mg; 0,1 mmol) byla předložena do vialky a rozpuštěna v dimethylsulfoxidu (3 ml) a celá směs intenzivně probublána dusíkem k odstranění zbylého vzduchu. Následně byla vialka uzavřena a umístěna do Peltierova chladicího článku, kde byla při teplotě 25 °C osvětlována LED-diodou o vlnové délce 385 nm po dobu 24 h. Po ukončení reakce byla reakční směs extrahována vodou (3 × 20 ml), promyta solankou (20 ml) a vakuově odpařena. Ke stanovení konverze byla využita <sup>1</sup>H NMR spektroskopie.

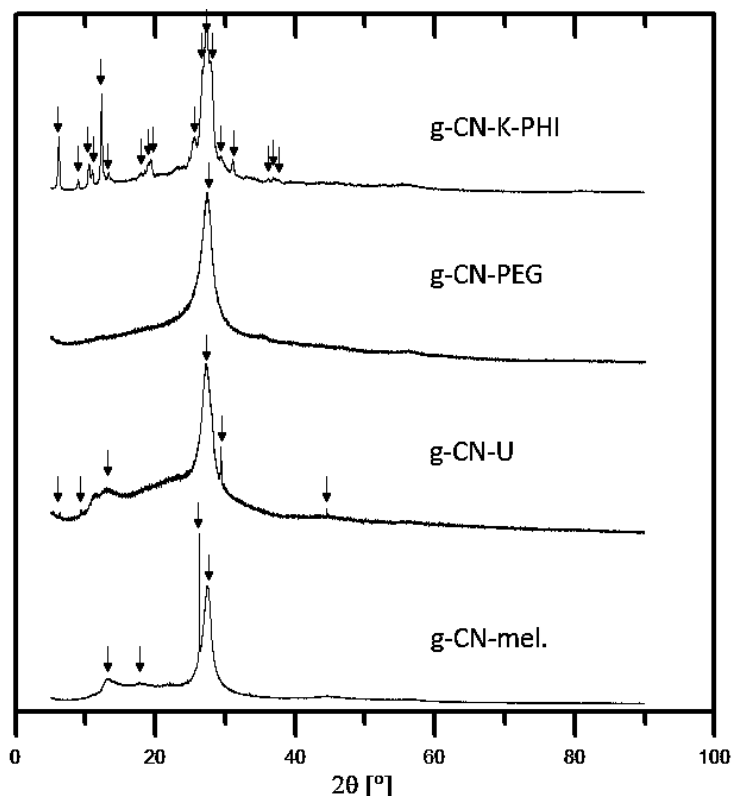
## 5 Výsledky a diskuze

Nejprve byly připraveny a charakterizovány čtyři rozdílné formy g-CN, tj. g-CN připravené z melaminu (g-CN-Mel) anebo močoviny (g-CN-U). Dále pak modifikované formy g-CN připravené ze směsi 2,4,6-trichlortriazinu, dikyandiamidu a  $\alpha$ -aminopolyethylenglykolu (g-CN-PEG) a K-PHI připravené ze směsi melaminu a chloridu draselného. Syntéza jednotlivých forem g-CN spočívala v tavení příslušných složek v inertním prostředí ve skleněném prstu elektricky vyhřívané odporové pece. Délka záhřevu a teplota byla proměnlivá v závislosti na typu g-CN, jak uvádí následující tabulka:

**Tabulka 2** Teplotní režimy pro jednotlivé g-CN

Typ g-CN	vyhřívání $t$ [h]	teplota $t$ [°C]	délka záhřevu $t$ [h]
g-CN-U	2	600	4
g-CN-Mel		550	4
g-CN-PEG		180 (autokláv)	12
K-PHI		550	4

Připravené formy g-CN byly následně charakterizovány pomocí elementární analýzy, FT-IR a pomocí rentgenové práškové difrakce. Difraktogramy jsou uvedeny jako v přílohách (Přílohy



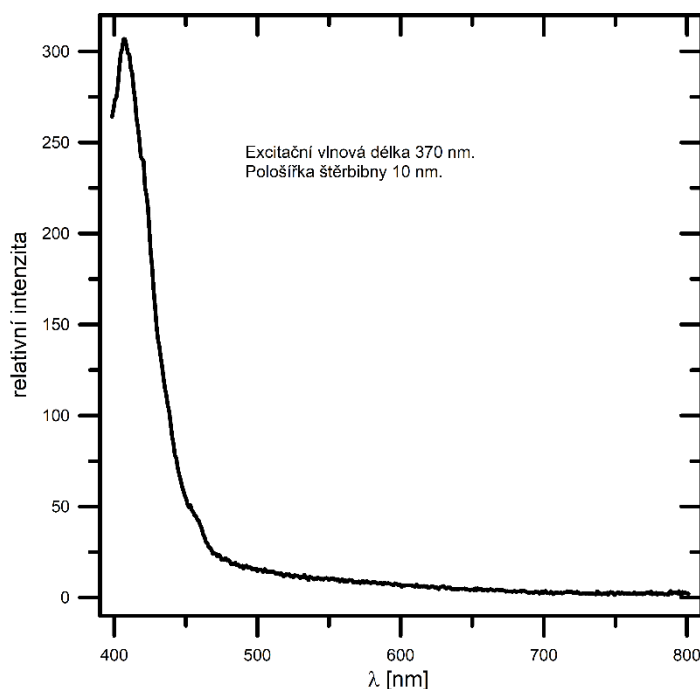
**Obrázek 3** Práškové rentgenové difraktogramy připravených g-CN a K-PHI

16 – 19), souhrnný difraktogram pak uvádí *Obrázek 3*. g-CN-Mel odpovídá literatuře. [24]

V difraktogramu je patrná přítomnost polyheptazin imidu (pík zhruba u  $13^\circ 2\theta$ ), ten odpovídá mezirovinné vzdálenosti 6,74 Å. Dále je zde reflexe kolem  $27^\circ 2\theta$  odpovídající mezirovinné vzdálenosti 3,25 Å. To lze přisoudit g-CN. Ostrá intenzivní difrakční čára odpovídá grafitu, který pravděpodobně vznikl pyrolýzou. g-CN-PEG pak odpovídá převážně grafitickému nitridu uhlíku. Přítomnost krystalické formy polyheptazinimidu nebyla v tomto vzorku pozorována.

Nižší výtěžek g-CN-PEG byl pravděpodobně způsoben neúplnou konverzí  $\alpha$ -aminopolyethylenglykolu, který byl odstraněn dialýzou. Dialýza se ukazuje jako velmi vhodná metoda purifikace připravených forem g-CN pro odstranění ve vodě rozpustných látek s nižší molekulovou hmotností. Difrakční píky přítomné v K-PHI ukazují na přítomnost neznámých, neidentifikovaných krystalických nečistot.

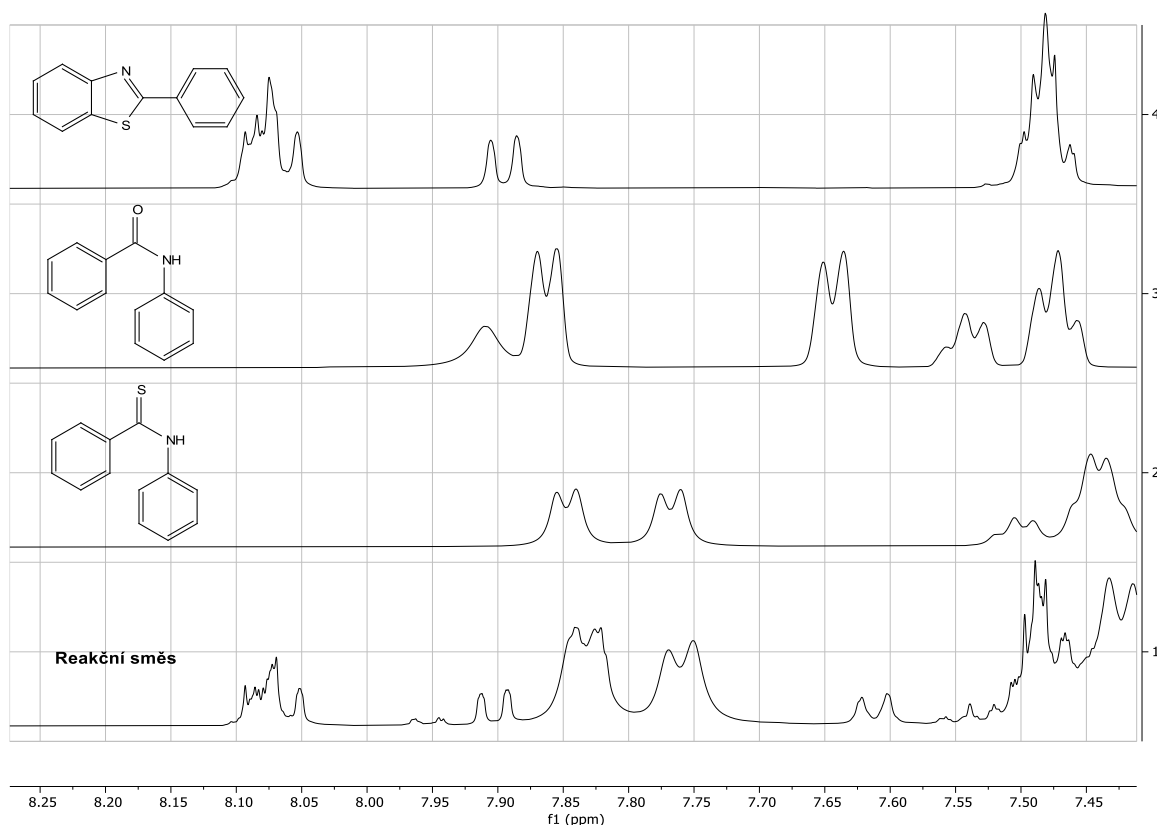
U g-CN-PEG bylo orientačně změřeno fotoluminiscenční emisní spektrum (*Obrázek 4*). Excitační vlnová délka byla proto pokusně určena na základě literatury. [25] Ze čtyř excitačních vlnových délek měla fotoluminiscence nejvyšší intenzitu při hodnotě excitační vlnové délky 370 nm s pološířkou štěrbinou 10 nm. Absorpční maximum je při 406 nm.



**Obrázek 4** Fotoluminiscenční emisní spektrum g-CN-PEG při excitaci 370 nm

V další části práce byly připravené formy g-CN testovány pro fotochemickou cyklizační reakci *N*-fenylothiobenzamidu (**1**) na 2-fenylbenzothiazol (**2**), která byla studována v roztocích dimethylsulfoxidu při koncentraci thioamidu ( $0,33 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) za přístupu vzduchu ve vialkách umístěných v temperovaném Peltierově bloku při  $25^\circ\text{C}$  po dobu 24, 48 a 70 h. Jako zdroje záření byly použity diody Optosuply LED o výkonu 3 W při vlnových délkách 365 nm, 385 nm a 405 nm. Reakce byla ukončena přerušением osvitů. Reakční směs byla následně zpracována

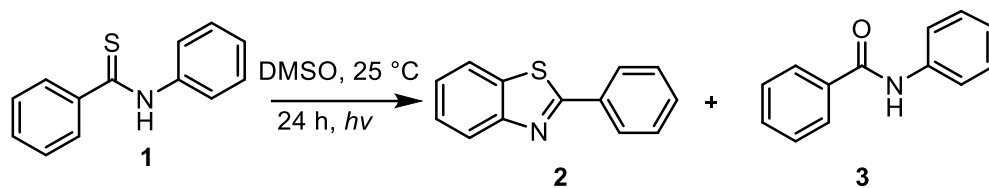
extrakci sulfoxidového roztoku ethyl-acetátem. Po vysušení extraktu síranem sodným byl tento vakuově odpařen a analyzován. Složení reakční směsi bylo vyhodnoceno pomocí  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie. Kombinace plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC-MS) se z hlediska kvantitativního vyhodnocení ukázala jako nespolehlivá. *Obrázek 5* uvádí spektra čistého výchozího *N*-fenylthiobenzamidu (**1**), čistého 2-fenylbenzothiazolu (**2**), čistého vedlejšího produktu *N*-fenylbenzamidu (**3**) a příklad reálné reakční směsi (g-CN-U, 385 nm, 25 °C, 24 h osvit).



**Obrázek 5** NMR spektra 2-fenylbenzothiazolu, *N*-fenylbenzamidu a *N*-fenylthiobenzamidu společně s reakční směsí

Poměrná zastoupení všech tří sledovaných komponent **1–3** v reakční směsi byla stanovena porovnáním integrálních intenzit signálů 2-fenylbenzothiazolu (**2**) 3H (8,07 ppm), *N*-fenylthiobenzamidu (**1**) 2H (7,76 ppm) *N*-fenylbenzamidu (**3**) 2H (7,61 ppm) (*Tabulka 3*).

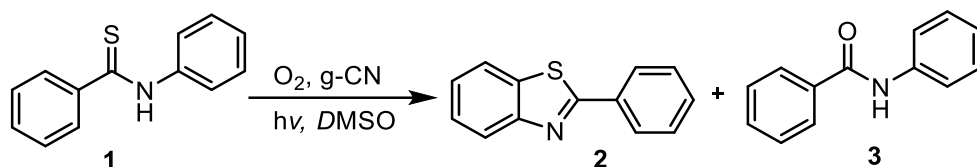
**Tabulka 3** Výtěžky reakce podle  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie s podíly jednotlivých produktů – *N*-fenylothiobenzamidu (**1**), 2-fenylbenzthiazolu (**2**) a *N*-fenylobenzamidu (**3**). Reakční čas 24 h., osvit a katalyzátor definován v tabulce.



Katalyzátor	$\lambda$ [nm]	Složení reakční směsi [%]			Poměr 3/2
		1	2	3	
g-CN-U (10 h, blue LED 10 W) [23]	410	4	96	0 [23]	
g-CN-Mel	405	64	21	15	0,7
	385	48	33	19	0,6
	365	59	26	15	0,6
g-CN-U	405	76	15	9	0,6
	385	63	21	16	0,8
	365	68	19	13	0,7
g-CN-PEG	405	44	34	22	0,7
	385	50	34	16	0,5
	365	62	25	13	0,4
K-PHI	405	73	15	13	0,9
	385	85	6	9	1,5
	365	86	5	9	1,8

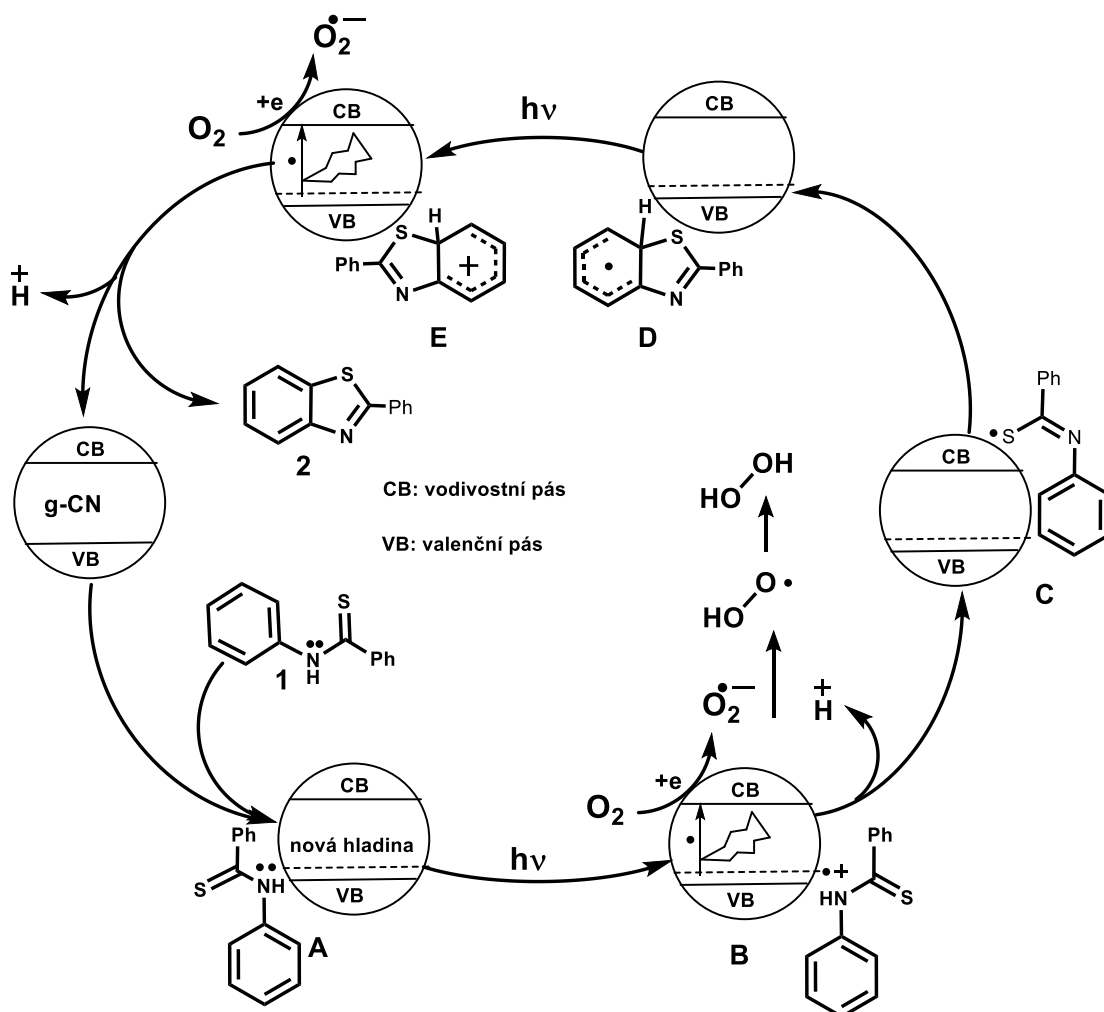
Z výsledků, které udává *Tabulka 3*, vyplývá, že cyklizační reakce *N*-fenylothiobenzamidu (**1**) na 2-fenylbenzthiazol (**2**) byla v našem případě vždy doprovázena desulfurizační reakcí za vzniku *N*-fenylobenzamidu (**3**) (*Schéma 8*). Nález produktu desulfurizace **3** je v rozporu s dříve publikovanými výsledky, kdy za stejných reakčních podmínek vznik tohoto vedlejšího nebyl pozorován. [23]

Nejlépeších výsledků ve smyslu cyklizační reakce bylo za 24 h osvit dosaženo použitím g-CN-PEG. To znamená, že bylo dosaženo 50% konverze látky **1** a za vzniku cyklizátu **2** (34 %) a amidu **3** (16 %), a to při použití LED diody o vlnové délce 385 nm. Srovnatelného výsledku bylo dosaženo i při vlnové délce 405 nm. Analogického výsledku bylo dosaženo i při použití g-CN-Mel při 385 nm (48 % konverze, 33 % látky cyklizátu **2** a 19 % amidu **3**) (*Tabulka 4*).



**Schéma 8** Reakce *N*-fenylthiobenzamidu (1) vedoucí na 2-fenylbenzothiazol (2) a *N*-fenylbenzamid (3)

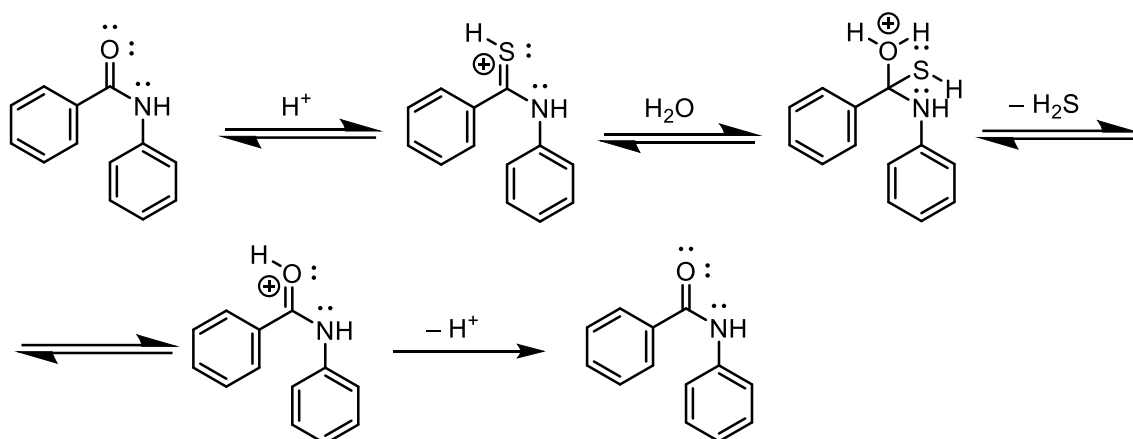
Podle dříve publikované práce [23] probíhá reakce následujícím mechanismem (*Schéma 9*): nejprve dochází k adsorpci *N*-fenylthiobenzamidu **1** na povrch g-CN za vzniku komplexu **A**, čímž vzniká nová energeticky vyšší hladina donorního valenčního pásu (VB). Ozařování komplexu **A** způsobí přesun elektronu z elektronového páru atomu dusíku amidu do vodivostního pásu CB g-CN za vzniku komplexu radikalkationtu **B**. Z vodivostního pásu CB se nepárový elektron dále přenáší na molekulu kyslíku, přičemž zároveň dochází k odštěpení protonu za vzniku radikálového komplexu **C**. Nepárový elektron lokalizovaný na atomu síry v komplexu **C** intramolekulárně atakuje benzenové jádro za vzniku arylradikálu **D**. Ozařováním komplexu **D** ztrácí komplex elektron, který se dále přesouvá na molekulu kyslíku za vzniku kladně nabitého komplexu **E**. Odštěpením protonu z komplexu **E** následně vzniká 2-fenylbenzothiazol **2**. Přítomný molekulární kyslík v tomto případě působí jako lapač elektronů, přičemž vzniklý radikalanion  $\cdot\text{O}_2^-$  reakcí s protonem poskytuje radikál  $\text{HOO}\cdot$ , který dále vede až ke vzniku peroxidu vodíku (*Schéma 9*).



**Schéma 9** Mechanismus cyklizační reakce *N*-fenylthiobenzamidu na 2-fenylbenzothiazol s využitím g-CN

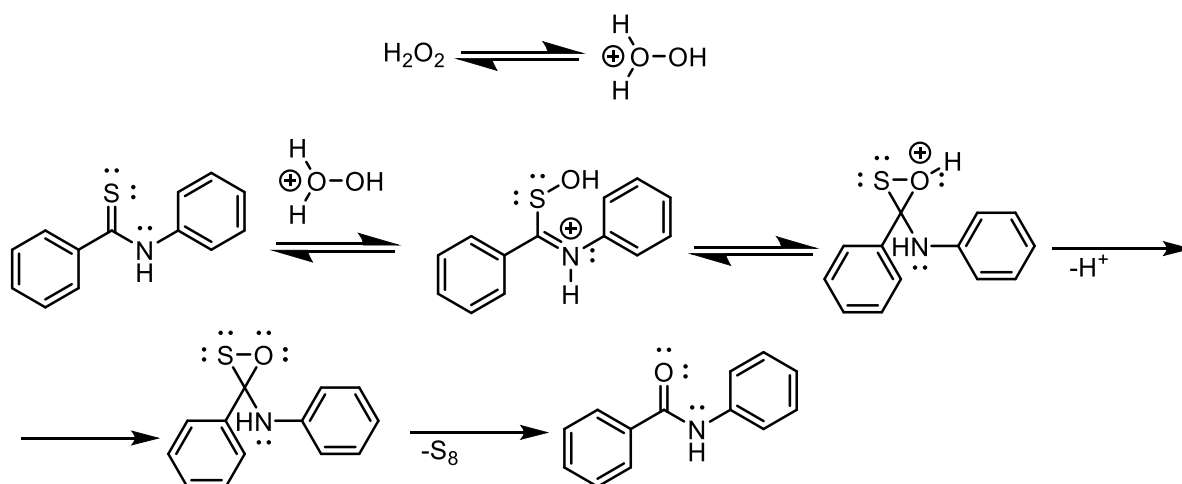
Vznik *N*-fenylbenzamidu (**3**) desulfurizační reakcí *N*-fenylthiobenzamidu (**1**) může podle literatury probíhat buďto adičně-eliminačním mechanismem (*Schéma 10*), nebo mechanismem při uplatnění peroxidu vodíku (*Schéma 11*). V případě adičně-eliminačního mechanismu v prvním kroku dochází rovnovážně k protonaci na síře a přítomná voda dále reaguje jako nukleofil, který se aduje na elektron-deficitní atom uhlíku thiokarbonylové skupiny, přičemž následuje proton-transfer s následným odštěpením sulfanu za vzniku protonovaného amidu, který je rovnovážně deprotonován. Pokud bychom chtěli tento mechanismus ověřit, bylo by možné měnit koncentraci vody v reakčním prostředí a sledovat poměrné zastoupení produktů **2** a **3**. Nebo použít izotopově značené vody  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  s sledovat inkorporaci izotopu  $^{18}\text{O}$  do molekuly amidu **3**. [33]





**Schéma 10** Adičně-eliminační mechanismus desulfurizace [33]

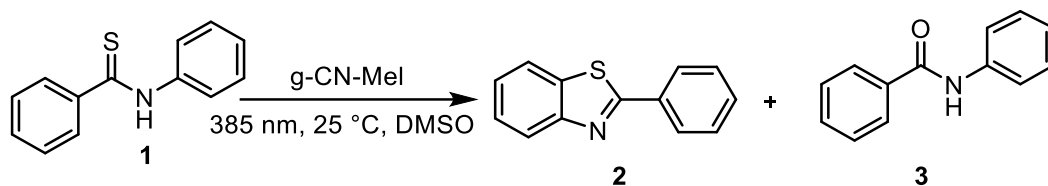
Jiným možným mechanismem desulfurizace je kyselé katalyzovaná reakce thioamidu **1** s peroxidem vodíku, přičemž vzniká intermediát s HO-skupinou vázanou na atomu síry. Tento intermediát velmi rychle cyklizuje na protonovaný thiooxiran, který se dále rozpadá na amid **3** a oktamer síry (Schéma 11).



**Schéma 11** Mechanismus desulfurizace katalyzované peroxidem vodíku [34]

Z výsledků (Tabulka 4) vyplývá, že při osvětlení bez přítomnosti katalyzátoru dochází k cyklizační reakci jen v nepatrné míře (2 %, 24 h), přičemž produkt desulfurizace **3** vzniká ve 12 %. Prodloužení reakční doby na z 24 h na 48 h vede ke zvýšení konverze výchozího thioamidu **1** z 52 % na 75 %, přičemž další prodloužení reakční doby na celkem 72 h již nevede k dalšímu zvýšení konverze, která zůstala v mezích stanovení konstantní (76 %). Rovněž tak poměr vedlejšího produktu **3** k cyklizátu **2** zůstává v závislosti na čase prakticky konstantní.

**Tabulka 4** Stanovený obsah *N*-fenylothiobenzamidů (**1**), 2-fenylbenthiazolu (**2**) a *N*-fenzylbenzamidů (**3**) v reakční směsi za podmínek ozařování bez katalyzátoru nebo v přítomnosti g-CN-Mel při vlnové délce 385 nm při 25 °C v závislosti na čase.



Katalyzátor	reakční čas	Složení reakční směsi [%]			Poměr 3/2
	[h]	1	2	3	
–	24	86	2	12	6,0
g-CN-Mel	24	48	33	19	0,6
g-CN-Mel	48	25	46	29	0,6
g-CN-Mel	72	24	50	26	0,5

Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že námi pozorovaná vedlejší desulfurizační reakce probíhá jako reakce následná, a to reakcí vzniklého peroxidu vodíku s výchozím thioamidem **1** nejpravděpodobněji podle dříve publikovaného mechanismu (*Schéma 11*).

To, že se uplatňuje vedlejší desulfurizace, lze vysvětlit tím, že žádoucí cyklizační reakce neprobíhá dostatečně rychle a přítomný volný výchozí thioamid **1** může reagovat s následně vznikajícím peroxidem vodíku nežádoucím směrem za vzniku amidu **3**. Významné zpomalení cyklizační reakce ve srovnání s dříve publikovanými výsledky (**2**: 96 %; 25 °C, 10h [23]) lze vysvětlit sníženou katalytickou účinností námi připravených katalyzátorů nejpravděpodobněji způsobenou nižším stupněm exfoliace katalyzátorů a tím i menším specifickým povrchem. Námi připravené katalyzátory založené na g-CN byly syntetizovány shodnými metodami v souladu s dříve publikovanou prací a měli shodné fyzikálně-chemické charakteristiky (FT-IR, prášková difrakce). V uvedené práci [23] však nebyl specifický povrch charakterizován, to znamená, že chybí porovnávací parametr.

## 6 Závěr

V souladu se zadáním bakalářské práce byla provedena podrobná literární rešerše týkající se grafitického nitridu uhlíku (g-CN) a jeho forem. Rešeršní část byla zaměřena zejména pro možné aplikace g-CN a jeho forem v chemických technologiích, zejména při použití jako fotokatalyzátorů v organické syntéze. S využitím termických metod byly připraveny a charakterizovány čtyři rozdílné formy g-CN. Jako prekurzorů bylo využito melaminu (g-CN-Mel), močoviny (g-CN-U), 2,4,6-trichlortriazinu, dikyandiamidu a aminopolyethylenglykolu (g-CN-PEG) nebo melaminu a chloridu draselného (K-PHI). Připravené formy g-CN byly charakterizovány dostupnými fyzikálně-chemickými metodami jakými byla FT-IR, elementární analýza a rentgenová prášková difrakce. Stanovené fyzikálně-chemické charakteristiky se shodovaly s dříve publikovanými výsledky. [23-26] Připravené formy g-CN byly následně testovány jako katalyzátory pro fotochemickou cyklizační reakci *N*-fenylothiobenzamidů (**1**) na 2-fenylbenzothiazol (**2**). Bylo zjištěno, že kromě cyklizace významnou měrou probíhá i vedlejší desulfurizační reakce *N*-fenylothiobenzamidů (**1**) na *N*-fenylbenzamid (**3**). Vedlejší reakce se srovnatelně uplatňuje u všech forem g-CN. Z hlediska studované cyklizační reakce se jako nejméně vhodný katalyzátor ukázal K-PHI. Příčinou uplatnění vedlejší desulfurizační reakce je ta skutečnost, že žádoucí cyklizační reakce neprobíhá dostatečně rychle. Přítomný volný výchozí thioamid **1** může tak reagovat se vznikajícím peroxidem vodíku nežádoucím směrem za vzniku amidu **3**. Významné zpomalení cyklizační reakce ve srovnání s dříve publikovanými výsledky (**2**: 96 %; 25 °C, 10 h [23]) bylo vysvětleno sníženou katalytickou účinností námi připravených katalyzátorů nejpravděpodobněji způsobenou nižším stupněm exfoliace katalyzátorů, a tím i menším specifickým povrchem. Z tohoto důvodu se ani optimalizací reakčních podmínek se nepodařilo potlačit vedlejší desulfurizaci, což však může otevřít cestu pro další výzkum.

## 7 Použitá literatura

- [1] WANG, Xincheng, Siegfried BLECHERT a Markus ANTONIETTI. Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis. *ACS Catalysis* [online]. 2012, **2**(8), 1596-1606 [cit. 2023-03-09]. ISSN 2155-5435. Dostupné z: doi:10.1021/cs300240x
- [2] ZHU, Junjiang, Ping XIAO, Hailong LI a Sónia CARABINEIRO. Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2014, **6**(19), 16449-16465 [cit. 2023-03-17]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/am502925j
- [3] CAO, Shaowen, Jingxiang LOW, Jianguo YU a Mietek JARONIEC. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. *Advanced Materials* [online]. 2015, **27**(13), 2150-2176 [cit. 2023-03-17]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201500033
- [4] YE, Xiangju, Yanjuan CUI, Xiaoqing QIU a Xincheng WANG. Selective oxidation of benzene to phenol by Fe-CN/TS-1 catalysts under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2014, **152-153**, 383-389 [cit. 2023-03-09]. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2014.01.050
- [5] ZOU, Xiao-Xin, Guo-Dong LI, Yu-Ning WANG, Jun ZHAO, Chang YAN, Ming-Yi GUO, Lu LI a Jie-Sheng CHEN. Direct conversion of urea into graphitic carbon nitride over mesoporous TiO<sub>2</sub> spheres under mild condition. *Chem. Commun* [online]. 2011, **47**(3), 1066-1068 [cit. 2023-03-09]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/C0CC03530K
- [6] BÜCHNER, Werner. *Průmyslová anorganická chemie: důležité suroviny a meziprodukty*. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1991. ISBN 80-03-00638-4.
- [7] LIU, Binyao, Xiaoqin NIE, Yi TANG et al. Objective Findings on the K-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photocatalysts: The Presence and Influence of Organic Byproducts on K-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photocatalysis. *Langmuir* [online]. 2021, **37**(16), 4859-4868 [cit. 2023-03-09]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/acs.langmuir.1c00044
- [8] WEISSERMEL, Klaus a Hans-Jürgen ARPE. *Průmyslová organická chemie*. 2. Praha: SNTL, 1984.
- [9] ZHANG, Jinshui, Jianhua SUN, Kazuhiko MAEDA, Kazunari DOMEN, Ping LIU, Markus ANTONIETTI, Xianzhi FU a Xincheng WANG. Sulfur-mediated synthesis of

- carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis. *Energy Environ. Sci* [online]. 2011, **4**(3), 675-678 [cit. 2023-03-17]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C0EE00418A
- [10] KALAY, Erbay, Sultan CETIN, Safacan KOLEMEN a Önder METIN. A facile synthesis of mesoporous graphitic carbon nitride supported palladium nanoparticles as highly effective and reusable catalysts for Stille coupling reactions under mild conditions. *New Journal of Chemistry* [online]. 2020, **44**(17), 6714-6723 [cit. 2023-03-09]. ISSN 1144-0546. Dostupné z: doi:10.1039/D0NJ00546K
- [11] ZHAO, Xin, Chaoyuan DENG, Di MENG, Hongwei JI, Chuncheng CHEN, Wenjing SONG a Jincai ZHAO. Nickel-Coordinated Carbon Nitride as a Metallaphotoredox Platform for the Cross-Coupling of Aryl Halides with Alcohols. *ACS Catalysis* [online]. 2020, **10**(24), 15178-15185 [cit. 2023-03-09]. ISSN 2155-5435. Dostupné z: doi:10.1021/acscatal.0c04725
- [12] CHOUDHARY, Priyanka, Arghya SEN, Ajay KUMAR, Suman DHINGRA, C. NAGARAJA a Venkata KRISHNAN. Sulfonic acid functionalized graphitic carbon nitride as solid acid–base bifunctional catalyst for Knoevenagel condensation and multicomponent tandem reactions. *Materials Chemistry Frontiers* [online]. 2021, **5**(16), 6265-6278 [cit. 2023-03-19]. ISSN 2052-1537. Dostupné z: doi:10.1039/D1QM00650A
- [13] GAO, Yuyu, Qiuling SONG, Guolin CHENG a Xiuling CUI. KI-catalyzed arylation of benzothiazoles from the coupling of aryl aldehydes with benzothiazoles in neat water. *Org. Biomol. Chem* [online]. 2014, **12**(7), 1044-1047 [cit. 2023-03-30]. ISSN 1477-0520. Dostupné z: doi:10.1039/C3OB42318B
- [14] YU, Chunghyeon, Kyungyub LEE, Youngmin YOU a Eun CHO. Synthesis of 2-Substituted Benzothiazoles by Visible Light-Driven Photoredox Catalysis. *Advanced Synthesis & Catalysis* [online]. 2013, **355**(8), 1471-1476 [cit. 2023-03-30]. ISSN 16154150. Dostupné z: doi:10.1002/adsc.201300376
- [15] YANG, Fanzhi, Julian KOELLER a Lutz ACKERMANN. Photoinduced Copper-Catalyzed C–H Arylation at Room Temperature. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2016, **55**(15), 4759-4762 [cit. 2023-03-30]. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201512027
- [16] NATARAJAN, Palani, Manjeet MANJEET, Muskan MUSKAN, Navpreet BRAR a Jaskamal JOT KAUR. Visible light photoredox catalysis: conversion of a mixture of

- thiophenols and nitriles into 2-substituted benzothiazoles via consecutive C–S and C–N bond formation reactions. *Organic Chemistry Frontiers* [online]. 2018, **5**(9), 1527-1531 [cit. 2023-03-30]. ISSN 2052-4129. Dostupné z: doi:10.1039/C8QO00219C
- [17] RANJIT, Sadananda a Xiaogang LIU. Direct Arylation of Benzothiazoles and Benzoxazoles with Aryl Boronic Acids. *Chemistry - A European Journal* [online]. 2011, **17**(4), 1105-1108 [cit. 2023-05-06]. ISSN 09476539. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201002787
- [18] BOWMAN, Russel, Harry HEANEY a Philip SMITH. Intramolekular aromatic substitution (SRN1) reactions, use of entrainment for the preparation of benzothiazoles. *Tetrahedrons Letters*. Great Britain: Pergamon Press Ltd., 1982, **23**(48), 5093-5096.
- [19] URZÚA, Julio, Renato CONTRERAS, Cristian SALAS a Ricardo TAPIA. N-Heterocyclic carbene copper( i ) complex-catalyzed synthesis of 2-aryl benzoxazoles and benzothiazoles. *RSC Advances* [online]. 2016, **6**(85), 82401-82408 [cit. 2023-03-30]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA18510J
- [20] WANG, Hao, Qi WU, Jian-Dong ZHANG, Hai-Yan LI a Hong-Xi LI. Photocatalyst- and Transition-Metal-Free Visible-Light-Promoted Intramolecular C(sp<sup>2</sup>)–S Formation. *Organic Letters* [online]. 2021, **23**(6), 2078-2083 [cit. 2023-03-30]. ISSN 1523-7060. Dostupné z: doi:10.1021/acs.orglett.1c00235
- [21] CHENG, Yannan, Jun YANG, Yue QU a Pixu LI. Aerobic Visible-Light Photoredox Radical C–H Functionalization: Catalytic Synthesis of 2-Substituted Benzothiazoles. *Organic Letters* [online]. 2012, **14**(1), 98-101 [cit. 2023-03-30]. ISSN 1523-7060. Dostupné z: doi:10.1021/ol2028866
- [22] REDDY, Mandapati a Ramasamy ANANDHAN. Visible light initiated amino group ortho -directed copper( i )-catalysed aerobic oxidative C(sp)<sup>2</sup>–S coupling reaction: synthesis of substituted 2-phenylbenzothiazoles via thia-Wolff rearrangement. *Chemical Communications* [online]. 2020, **56**(26), 3781-3784 [cit. 2023-03-30]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/D0CC00815J
- [23] BAI, Jin, Sijia YAN, Zhuxia ZHANG, Zhen GUO a Cong-Ying ZHOU. Visible-Light Carbon Nitride-Catalyzed Aerobic Cyclization of Thiobenzanilides under Ambient Air Conditions. *Organic Letters* [online]. 2021, **23**(12), 4843-4848 [cit. 2023-03-18]. ISSN 1523-7060. Dostupné z: doi:10.1021/acs.orglett.1c01571

- [24] HOANG, Lan-Anh, Nhat LE, Trinh NGUYEN a Taeyoon LEE. One-Step Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets with Enhanced Photocatalytic Performance for Organic Pollutants Degradation Under Visible Light Irradiation. *Topics in Catalysis* [online]. 2023, **66**(1-4), 194-204 [cit. 2023-06-09]. ISSN 1022-5528. Dostupné z: doi:10.1007/s11244-022-01734-y
- [25] SHAO, Boyu, Junyan WANG, Yizhong ZHANG, Xin TAN, Wei ZHOU, Yiliang CHEN, Tao XIE a Tao YU. Construction of a 3D/2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> hollow spherical heterostructure for efficient CO<sub>2</sub> photoreduction under visible light. *Catalysis Science & Technology* [online]. 2021, **11**(4), 1282-1291 [cit. 2023-06-09]. ISSN 2044-4753. Dostupné z: doi:10.1039/D0CY01890B
- [26] MARKUSHYNA, Yevheniia, Markus ANTONIETTI a Aleksandr SAVATEEV. Synthesis of Sulfonyl Chlorides from Aryldiazonium Salts Mediated by a Heterogeneous Potassium Poly(heptazine imide) Photocatalyst. *ACS Organic & Inorganic Au* [online]. 2022, **2**(2), 153-158 [cit. 2023-06-09]. ISSN 2694-247X. Dostupné z: doi:10.1021/acscorginorgau.1c00038
- [27] VEČEŘA, Miroslav a Josef PANCHARTEK. *Laboratorní příručka organické chemie: Organická syntéza v otázkách a odpovědích*. 1. Praha: SNTL, 1987.
- [28] BAI, Jin, Shangzhang LI, Riqian ZHU, Yang LI a Wanfang LI. B<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>-Mediated Reductive Transamidation of N-Acyl Benzotriazoles with Nitro Compounds En Route to Aqueous Amide Synthesis. *The Journal of Organic Chemistry* [online]. 2023, **88**(6), 3714-3723 [cit. 2023-06-18]. ISSN 0022-3263. Dostupné z: doi:10.1021/acs.joc.2c02995
- [29] WAISSER, Karel, Nestor HOUNGBEDJI, Miloš MACHÁČEK, Miroslav SEKERA, Josef URBAN a Želmíra ODLEROVÁ. Antimycobacterial thiobenzanilides. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* [online]. 1990, **55**(1), 307-316 [cit. 2023-06-10]. ISSN 0010-0765. Dostupné z: doi:10.1135/cccc19900307
- [30] BERGMAN, Jan, Birgitta PETTERSSON, Vedran HASIMBEGOVIC a Per SVENSSON. Thionations Using a P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>-Pyridine Complex in Solvents Such as Acetonitrile and Dimethyl Sulfone. *The Journal of Organic Chemistry* [online]. 2011, **76**(6), 1546-1553 [cit. 2023-06-10]. ISSN 0022-3263. Dostupné z: doi:10.1021/jo101865y
- [31] LI, Guangchen, Yangyang XING, Hui ZHAO, Jin ZHANG, Xin HONG a Michal SZOSTAK. Chemoselective Transamidation of Thioamides by Transition-Metal-Free

- N–C(S) Transacylation. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2022, **61**(16) [cit. 2023-06-18]. ISSN 1433-7851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.202200144
- [32] TEIMOURI, Abbas, Alireza CHERMAHINI, Hossien SALAVATI a Leila GHORBANIAN. An efficient and one-pot synthesis of benzimidazoles, benzoxazoles, benzothiazoles and quinoxalines catalyzed via nano-solid acid catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2013, **373**, 38-45 [cit. 2023-06-06]. ISSN 13811169. Dostupné z: doi:10.1016/j.molcata.2013.02.030
- [33] XU, Ning, Xiongjie JIN, Kosuke SUZUKI, Kazuya YAMAGUCHI a Noritaka MIZUNO. Phosphovanadomolybdic acid catalyzed desulfurization–oxygenation of secondary and tertiary thioamides into amides using molecular oxygen as the terminal oxidant. *New Journal of Chemistry* [online]. 2016, **40**(6), 4865-4869 [cit. 2023-05-31]. ISSN 1144-0546. Dostupné z: doi:10.1039/C5NJ03579A
- [34] BAHRAMI, Kiumars, Mohammad KHODAEI a Yeganeh TIRANDAZ. Desulfurization of Thioamides into Amides with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZrCl<sub>4</sub> Reagent System. *Synthesis* [online]. 2009, **2009**(03), 369-371 [cit. 2023-05-31]. ISSN 0039-7881. Dostupné z: doi:10.1055/s-0028-1083314



## 8 Přílohy

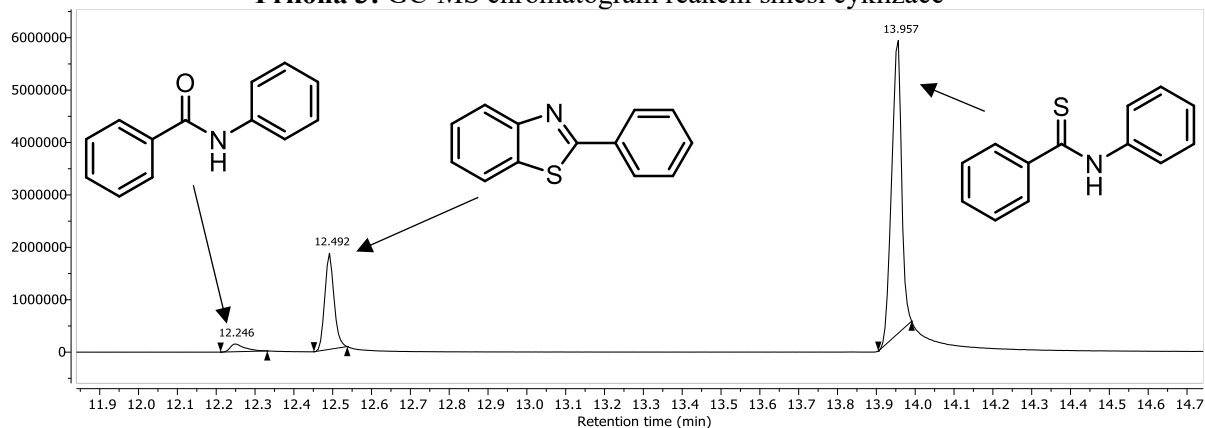
**Příloha 1:** Výtěžky reakce podle GC-MS techniky s podíly jednotlivých produktů – *N*-fenylthiobenzamidu (1), 2-fenylbentiazolu (2) a *N*-fenylbenzamidu (3). Reakční čas 24 h., osvit a katalyzátor definován v tabulce.

Typ g-CN	$\lambda$ [nm]	Produkt [%]		
		1	2	3
g-CN-mel	405	58	36	6
	385	37	54	9
	365	53	41	7
g-CN-U	405	74	23	3
	385	57	33	10
	365	57	37	6
g-CN-PEG	405	29	57	14
	385	37	55	8
	365	56	38	6
K-PHI	405	72	21	7
	385	93	7	1
	365	88	9	3

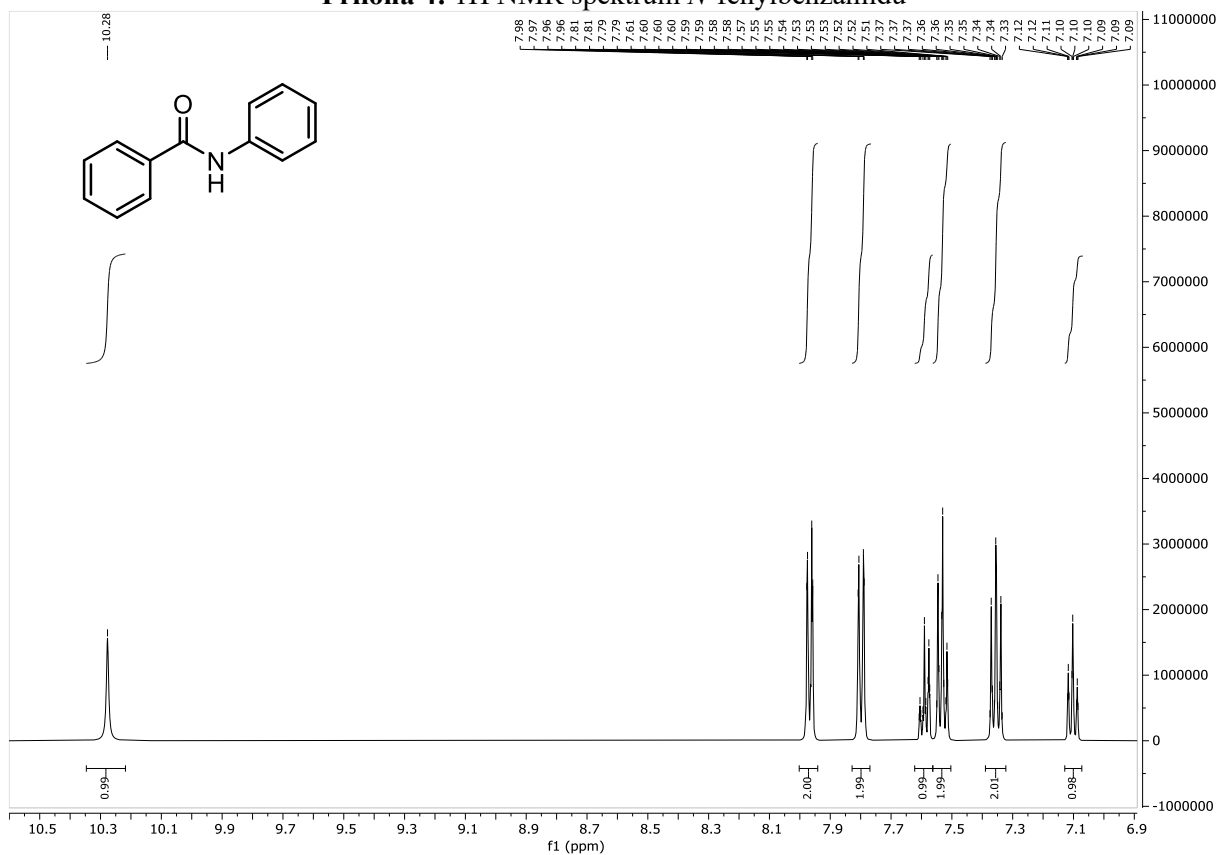
**Příloha 2:** Výtěžky experimentů dle GC-MS techniky s upravenými podmínkami - typem g-CN a reakčním časem za vlnové délky 385 nm.

typ g-CN	reakční čas [h]	Produkt [%]		
		1	2	3
bez g-CN	24	92,0	7,0	0,1
g-CN-Mel.	48	3,0	81,0	16,7
g-CN-Mel.	72	7,1	80,0	13,4

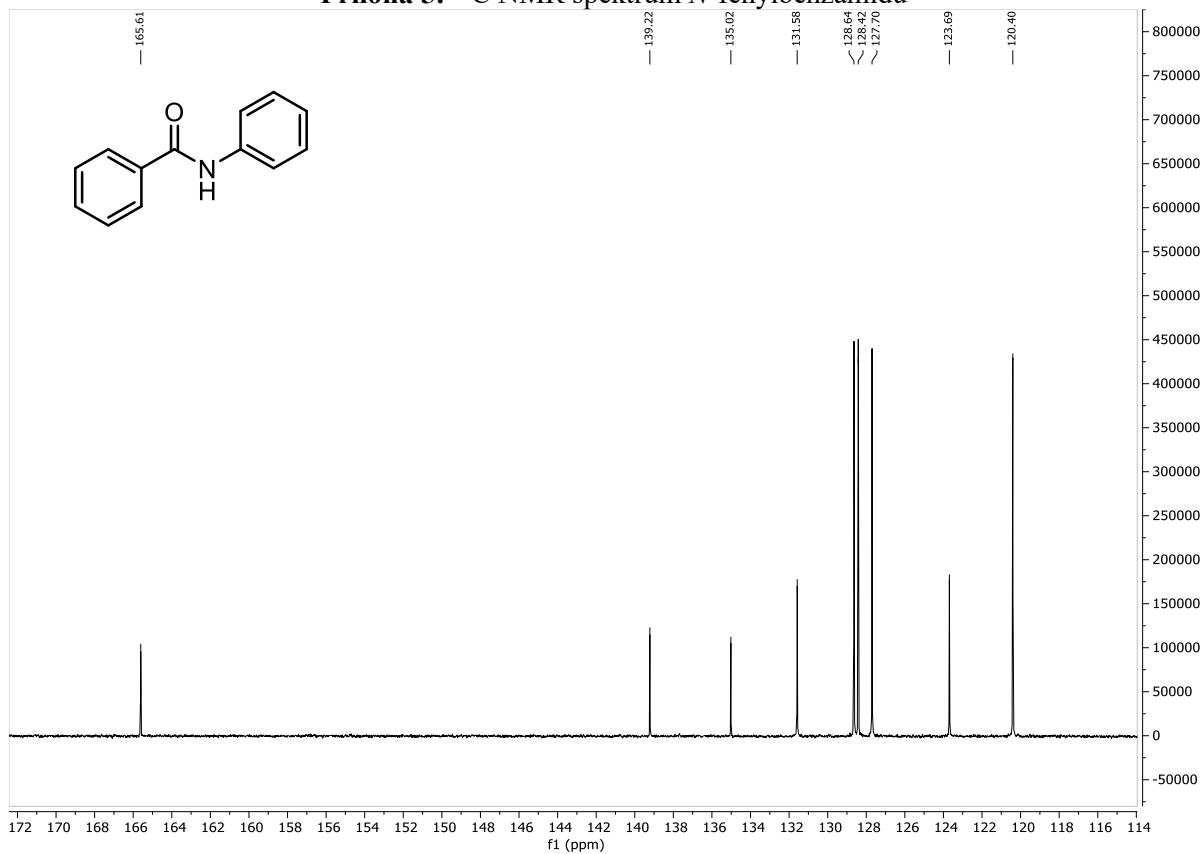
**Příloha 3:** GC-MS chromatogram reakční směsi cyklizace



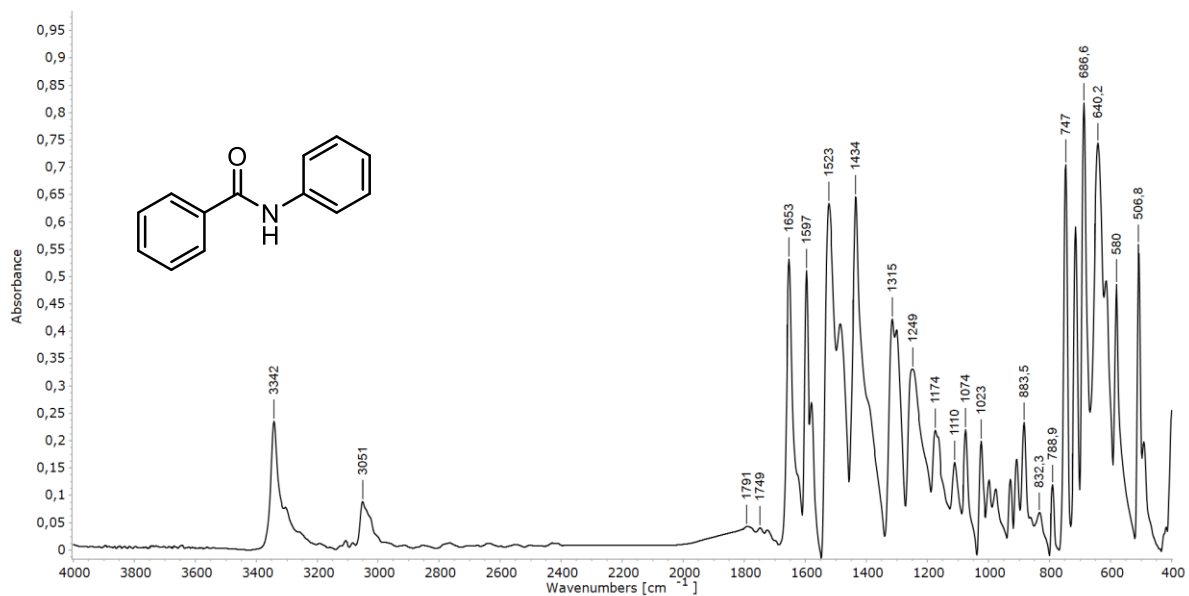
**Příloha 4: <sup>1</sup>H NMR spektrum *N*-fenylbenzamidu**



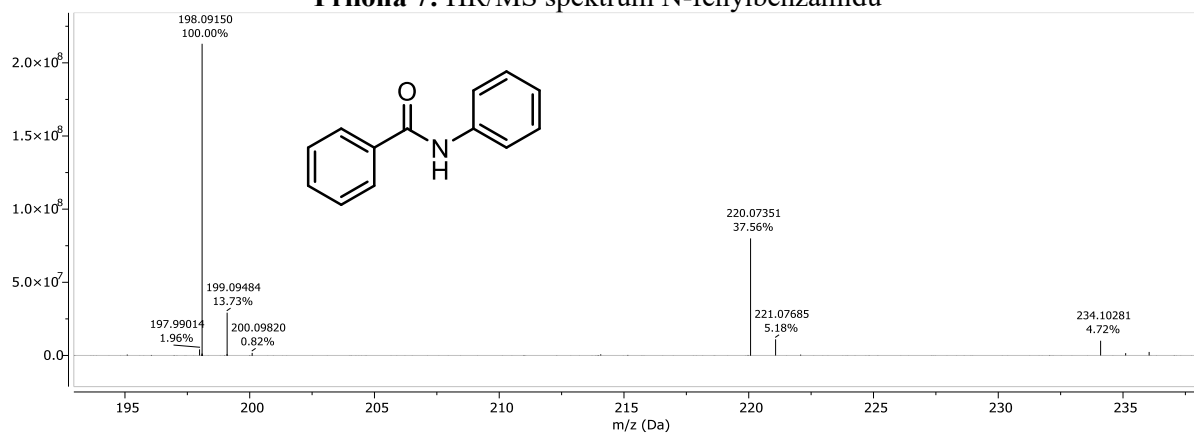
**Příloha 5: <sup>13</sup>C NMR spektrum *N*-fenylbenzamidu**



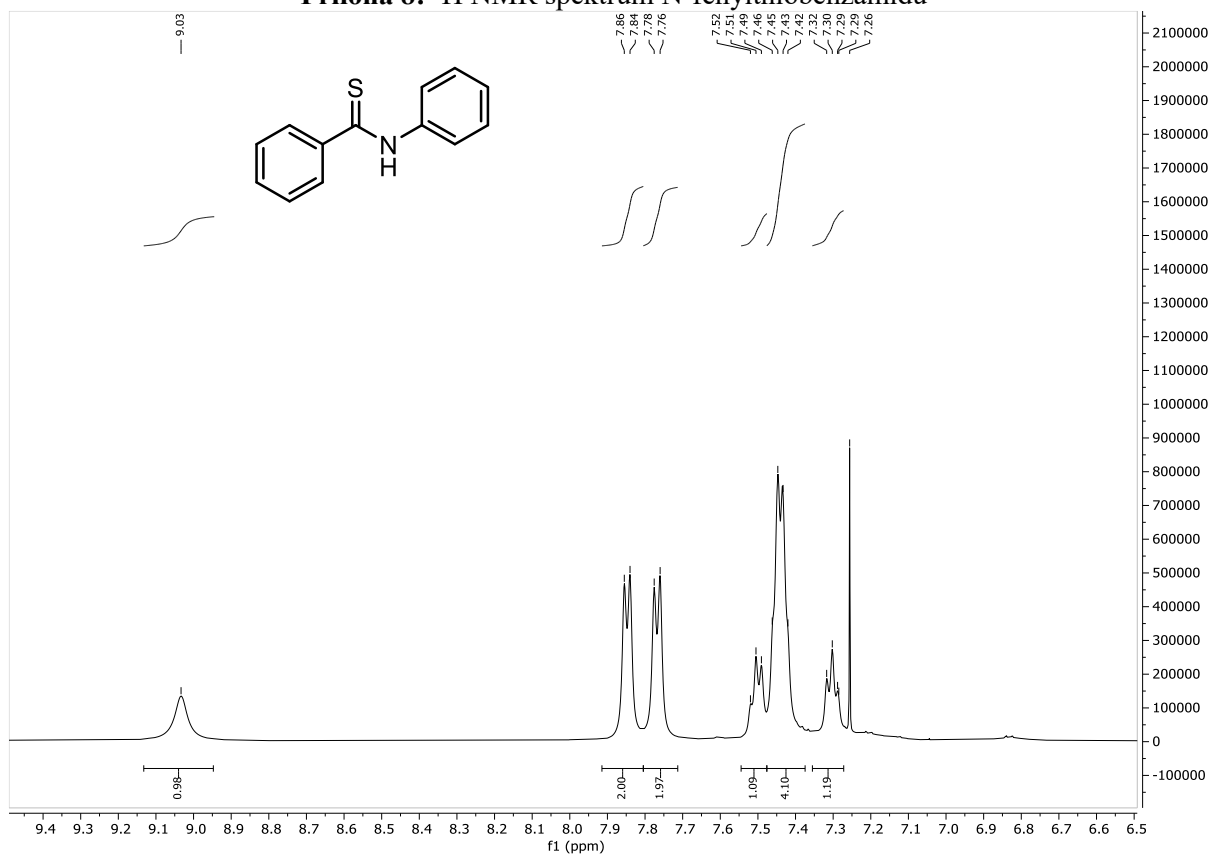
### Příloha 6: FT-IR spektrum *N*-fenybenzamidů



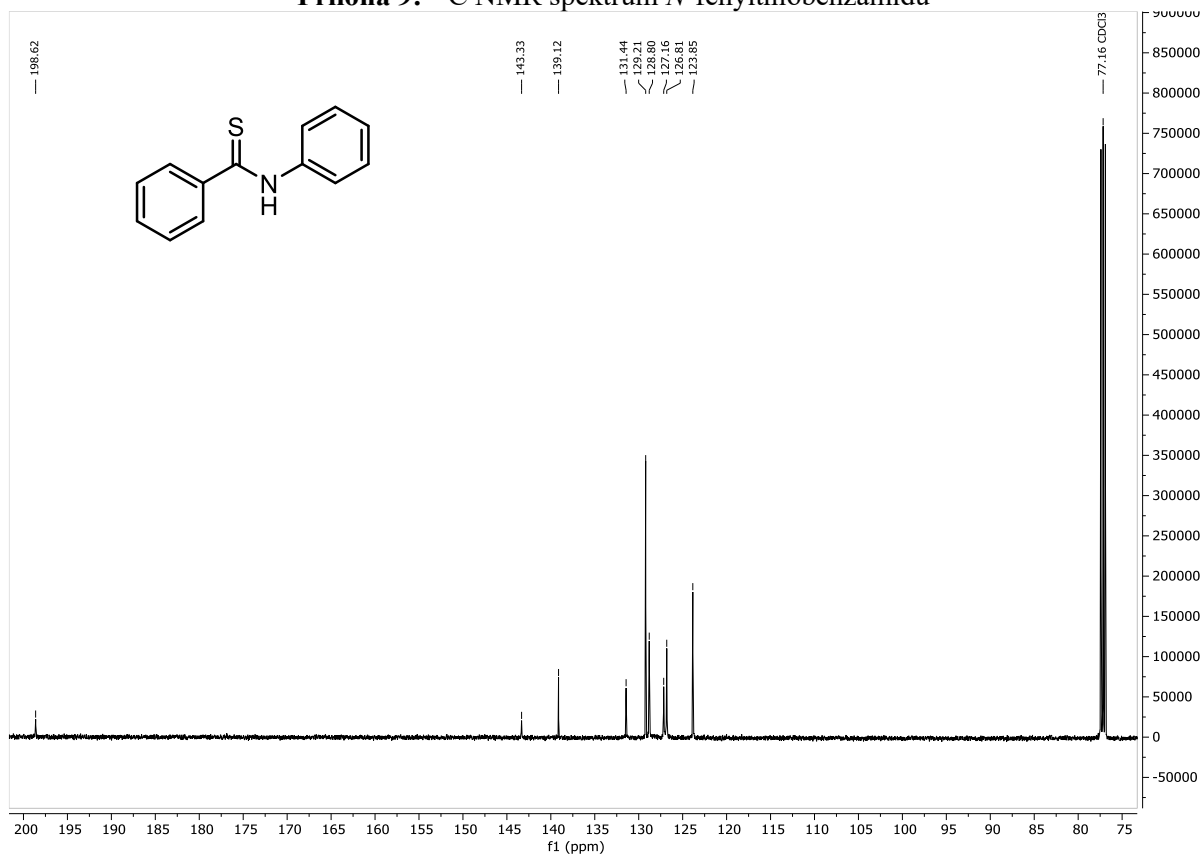
### Příloha 7: HR/MS spektrum *N*-fenybenzamidů



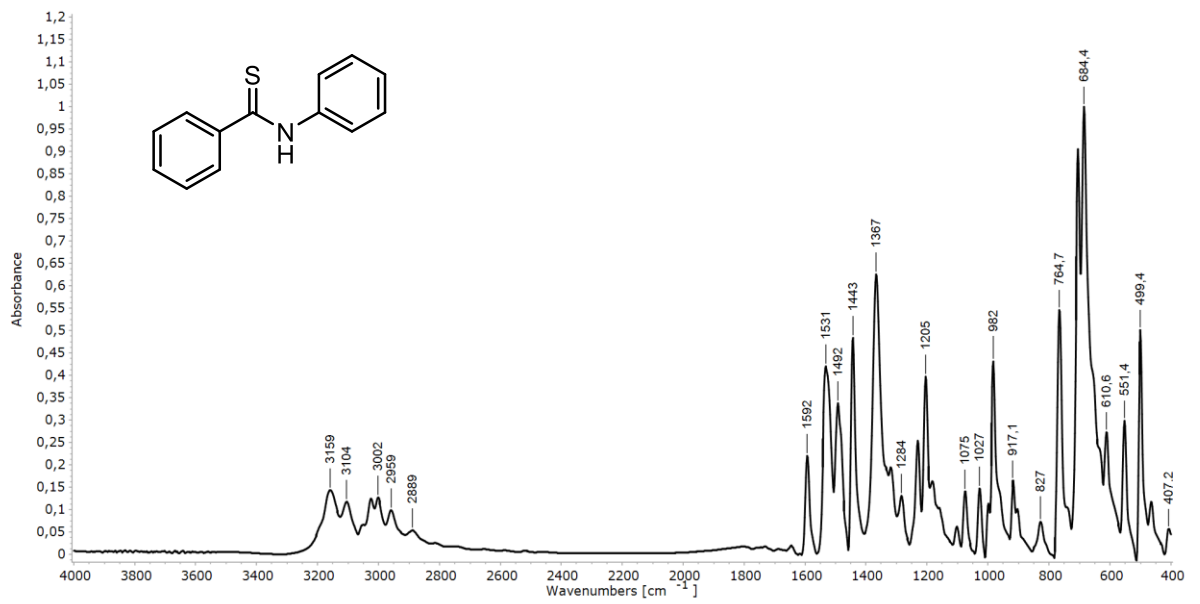
**Příloha 8:  $^1\text{H}$  NMR spektrum *N*-fenylthiobenzamidu**



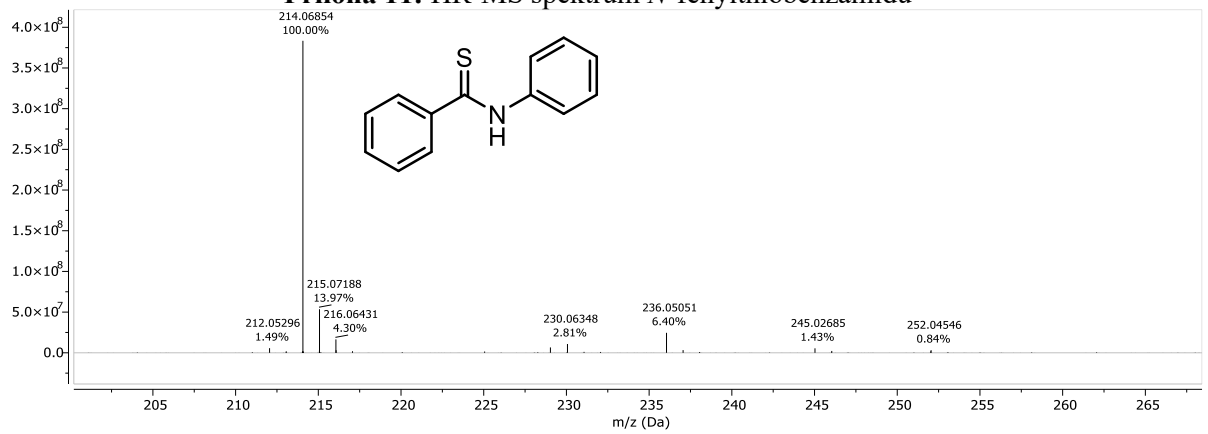
**Příloha 9:  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum *N*-fenylthiobenzamidu**



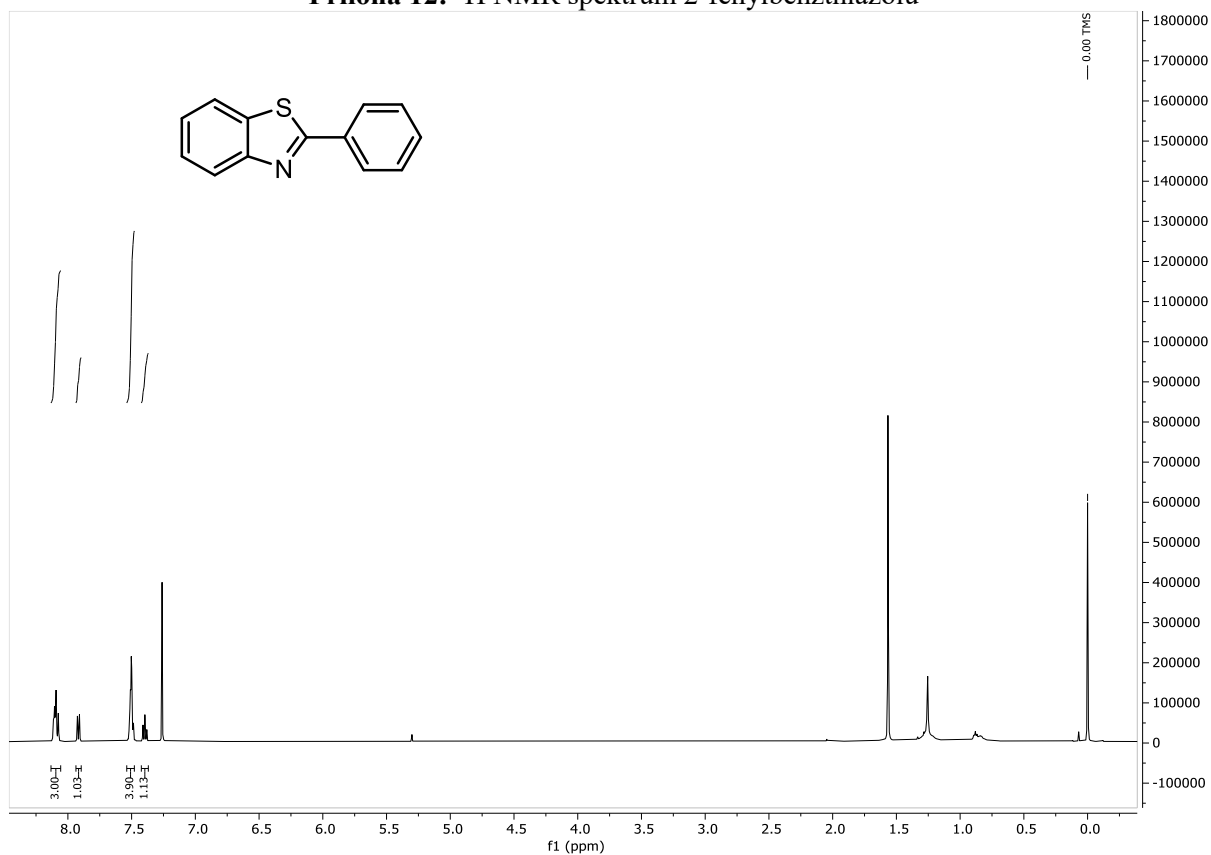
### Příloha 10: FT-IR spektrum *N*-fenylothiobenzamidu



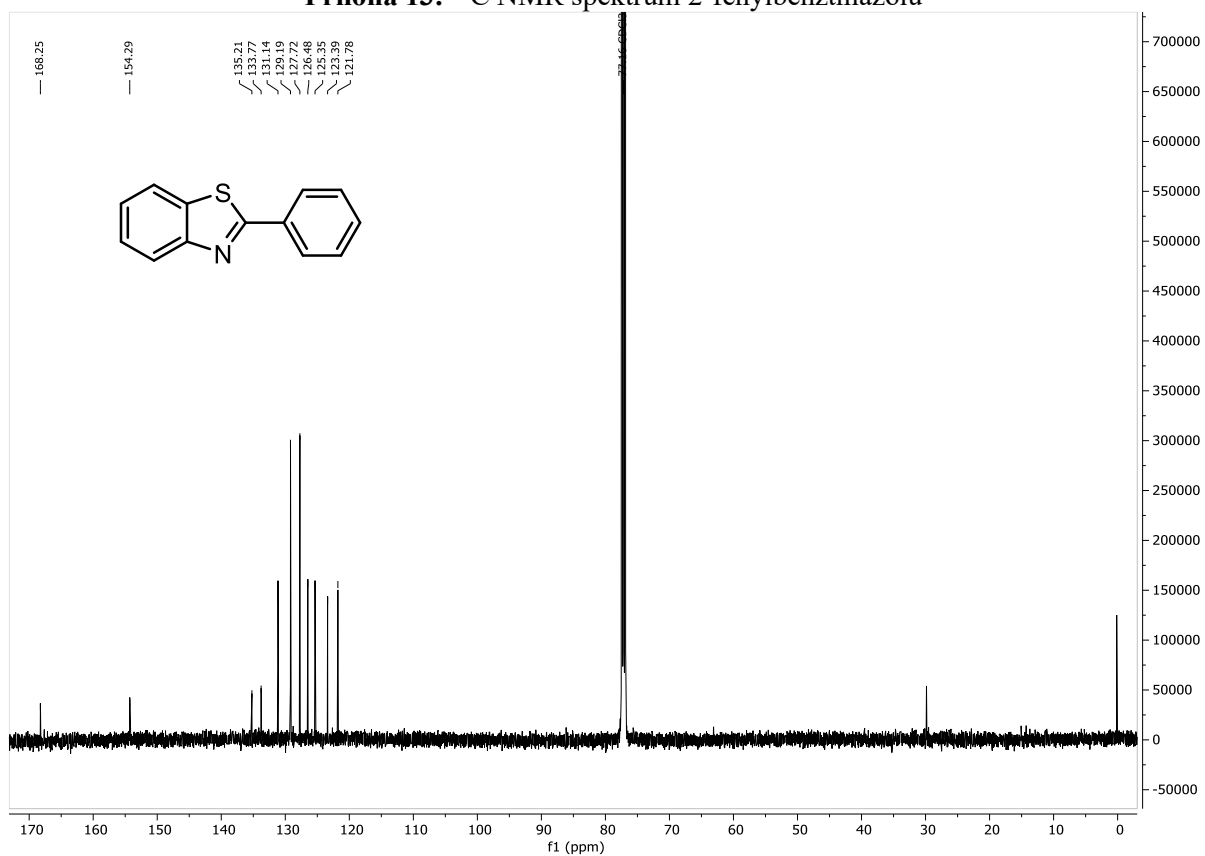
### Příloha 11: HR-MS spektrum *N*-fenylothiobenzamidu



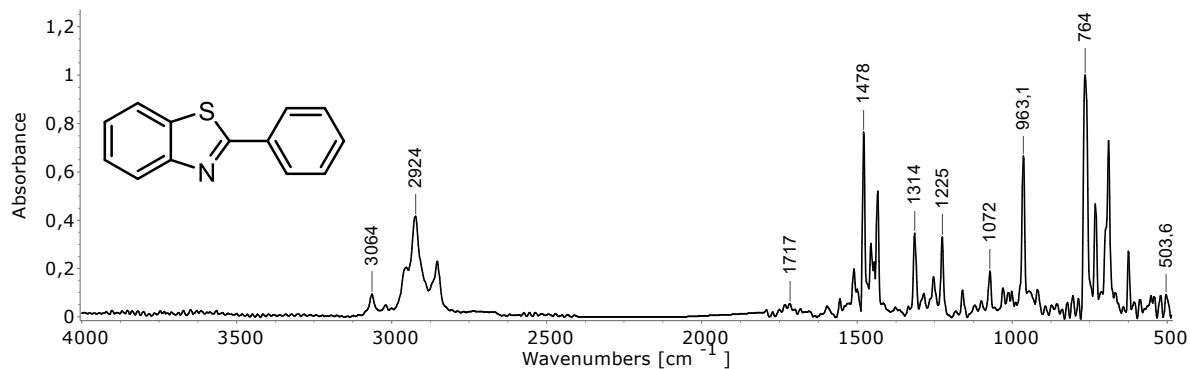
Příloha 12:  $^1\text{H}$  NMR spektrum 2-fenylbenzthiazolu



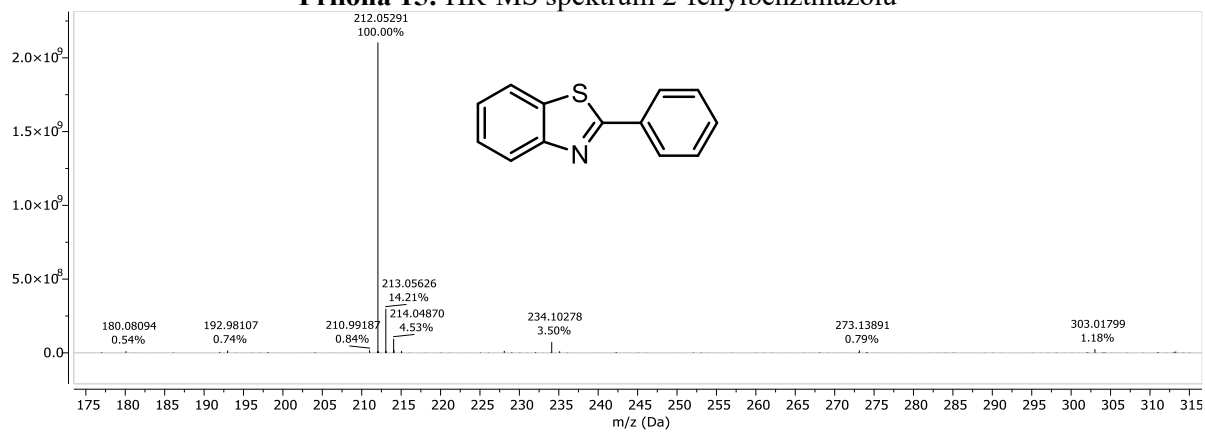
Příloha 13:  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum 2-fenylbenzthiazolu



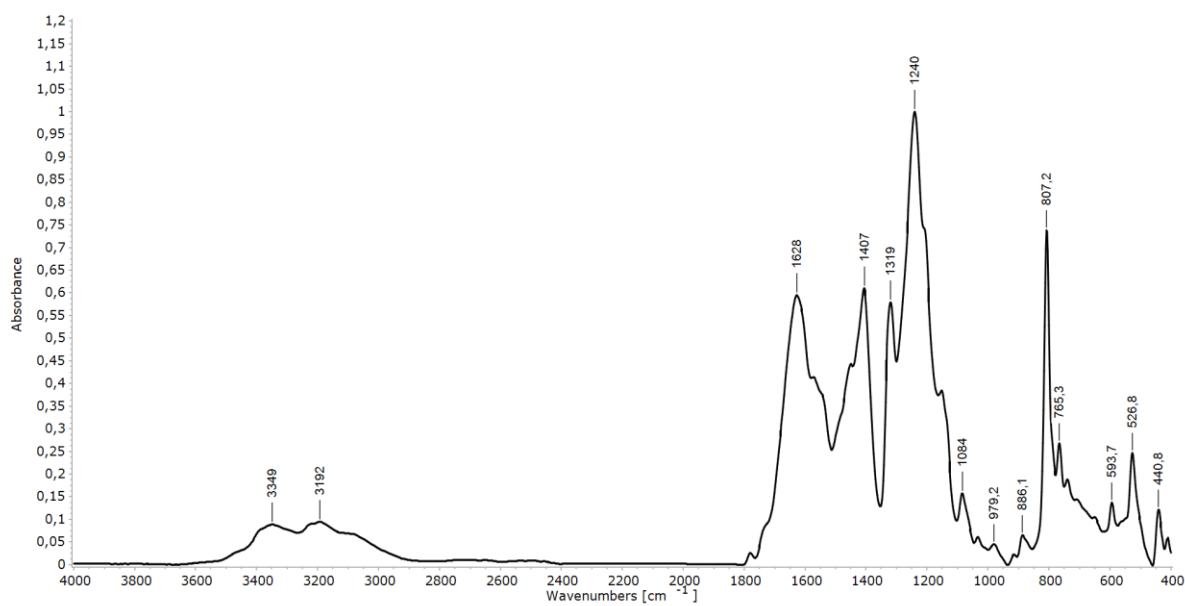
**Příloha 14: FT-IR spektrum 2-fenylbenzthiazolu**



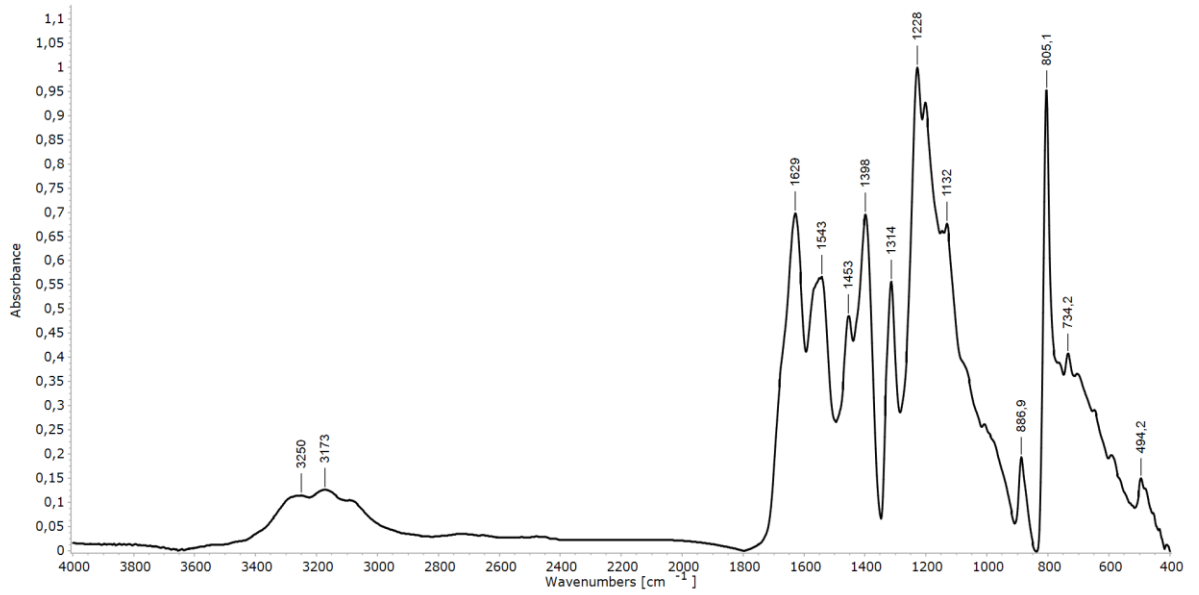
**Příloha 15: HR-MS spektrum 2-fenylbenzthiazolu**



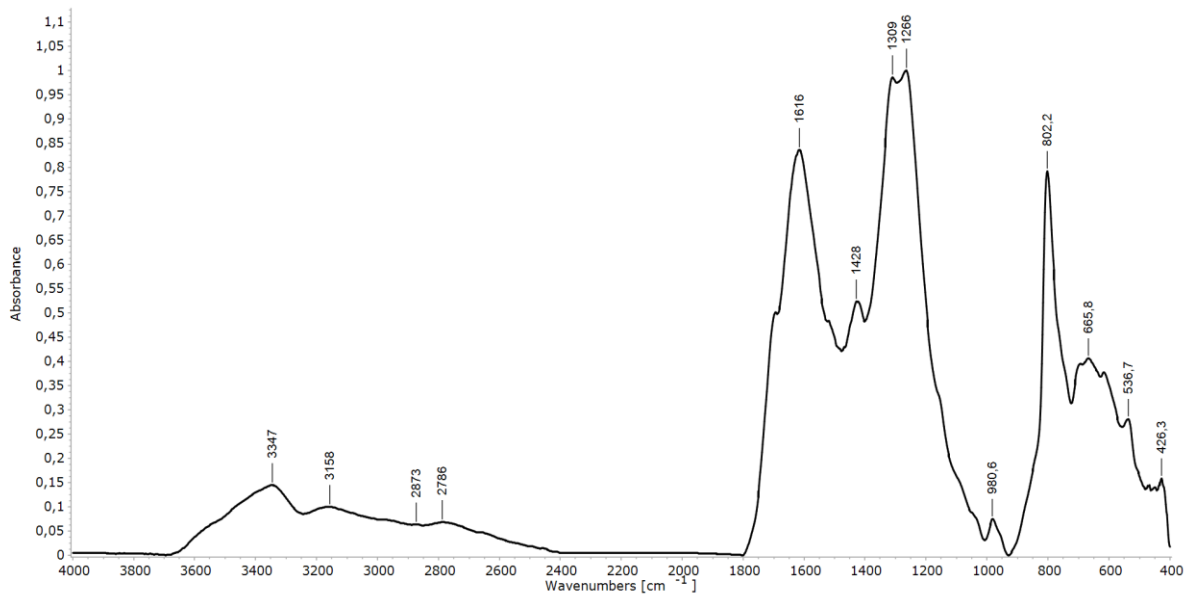
**Příloha 16: FT-IR spektrum g-CN-U**



**Příloha 17: FT-IR spektrum g-CN-Mel.**

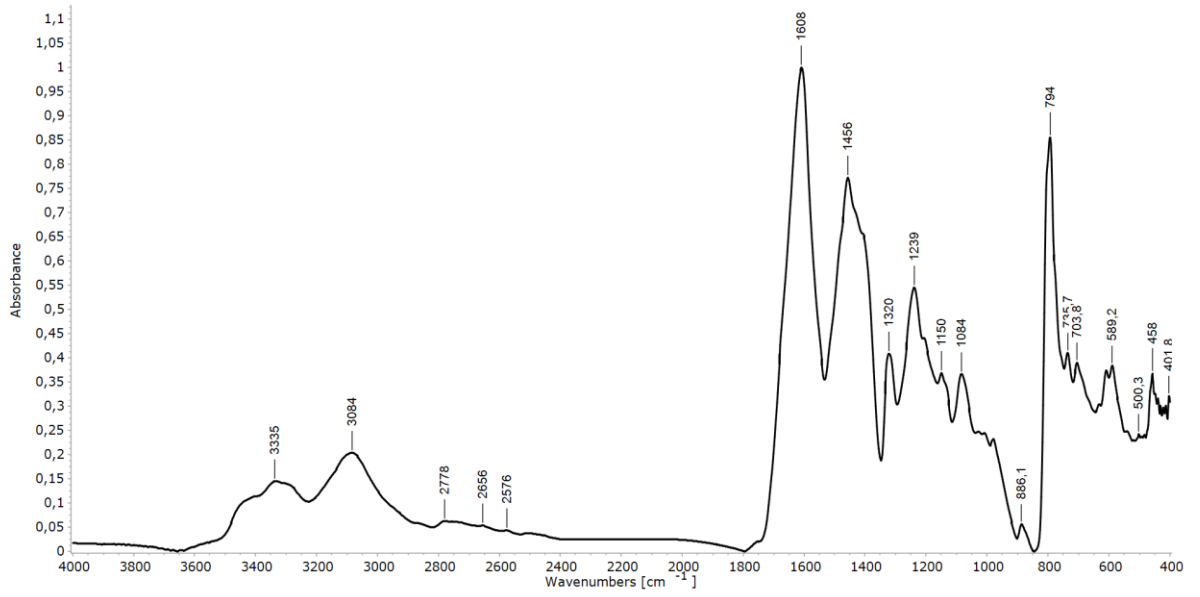


**Příloha 18: FT-IR spektrum g-CN-PEG**



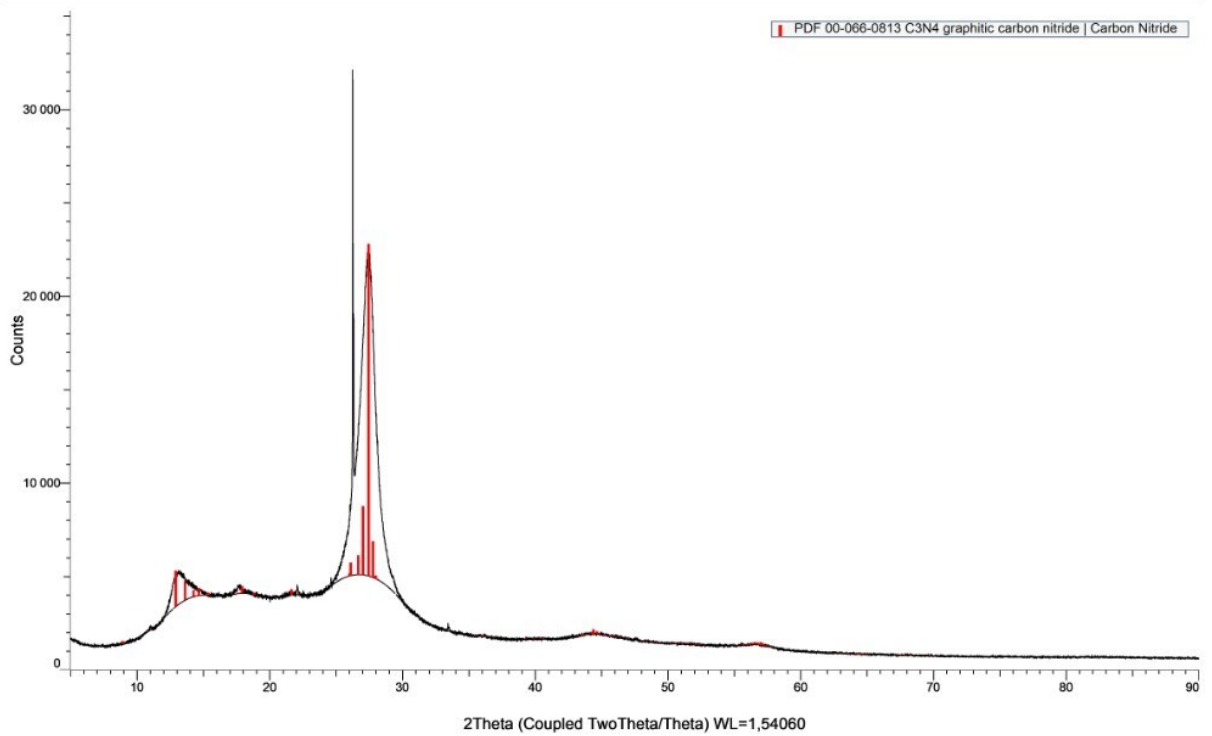


### Příloha 19: FT-IR spektrum K-PHI



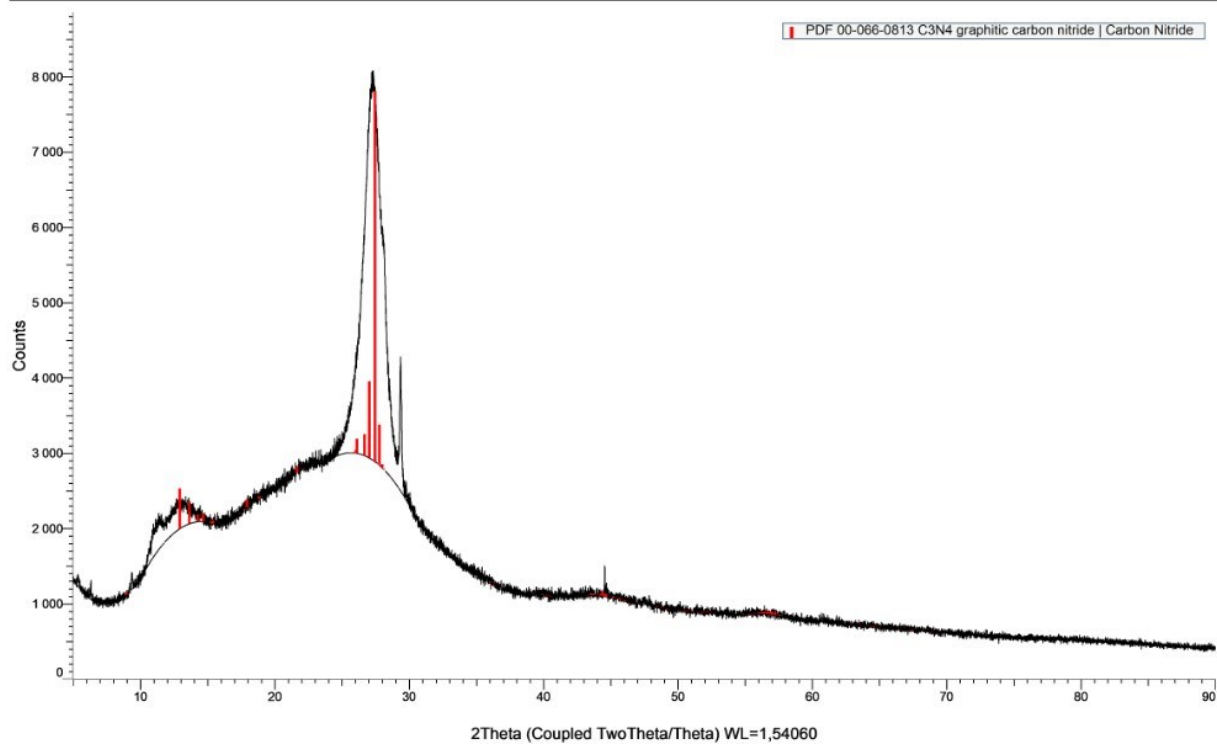
### Příloha 20: Práškový difraktogram g-CN-U

#### A melaminove g-CN13 (Coupled TwoTheta/Theta)



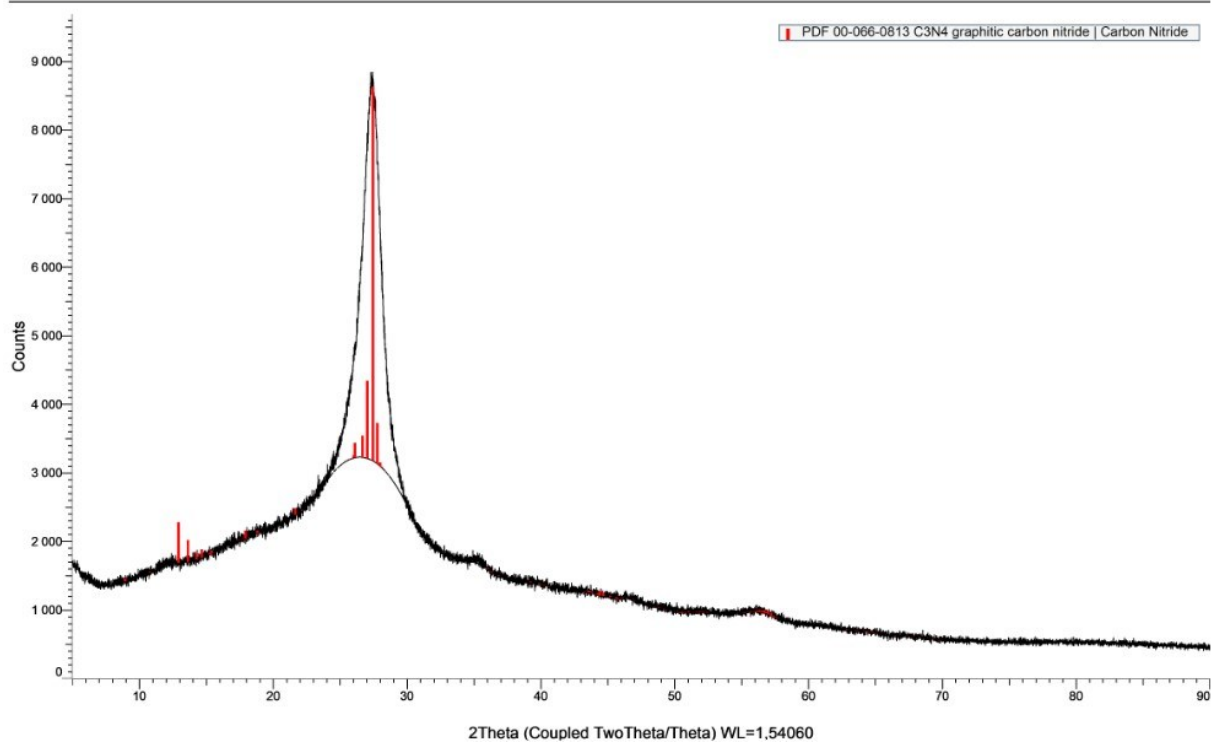
## Příloha 21: Práškový difraktogram g-CN-Mel

### A melaminove g-CN13 (Coupled TwoTheta/Theta)



## Příloha 22: Práškový difraktogram g-CN-PEG

### C PEG g-CN21 (Coupled TwoTheta/Theta)



### Příloha 23: Práškový difraktogram K-PHI

D K g-CN8 (Coupled TwoTheta/Theta)

