
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B3942 Nanotechnologie
Studijní obor: Nanomateriály

Vybrané aromatické sulfonanilidy

Selected aromatic sulfonyl anilides

Bakalářská práce

Autor:	Tomáš Thoř
Vedoucí práce:	RNDr. Michal Řezanka, Ph.D.
Konzultant:	prof. Ing. Ivan Stibor, CSc.

V Liberci 17. 5. 2013

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Touto cestou bych chtěl poděkovat svému vedoucímu práce RNDr. Michalu Řezankovi, Ph.D. a svému konzultantovi prof. Ing. Ivanu Stiborovi, CSc. za jejich rady, instrukce a čas, který mi věnovali.

Poděkování patří i všem ostatním, se kterými jsem měl tu možnost při práci na tomto projektu spolupracovat.

V neposlední řadě bych rád poděkoval také rodině a přátelům, bez jejichž podpory by tato práce nemohla vzniknout.

Abstrakt

Amidy karboxylových kyselin jsou látky, o nichž je známo, že disponují schopností vázat anionty prostřednictvím vodíkových vazeb. V návaznosti na toto jsou v této práci studovány strukturně podobné aromatické sulfonanilidy. Několik vybraných sloučenin je syntetizováno a charakterizováno spektrálními metodami nukleární magnetické resonance a infračervené spektroskopie. Experimentálně získaná data jsou doplněna o výsledky teoretických metod. Orientačními testy na schopnost komplexovat anionty byla potvrzena existence této schopnosti u sulfonanilidů.

Klíčová slova: sulfonamidy, spektrální analýza, optimalizace struktury, komplexace aniontů.

Abstract

It is known that carboxyl amides are capable of binding anions through hydrogen bonds. In response to this, structurally similar sulfonanilides are studied. Several compounds are synthesized and characterized via spectral methods of nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy. Data collected experimentally are supplemented with data collected from theoretical methods. Tentative tests of the ability to create anion complexes confirmed the existence of such ability for sulfonanilides.

Keywords: sulfonamides, spectral analysis, structure optimization, anion complexation.

Obsah

Abstrakt	5
Seznam obrázků	7
Seznam symbolů, zkratk a termínů.....	8
1 Úvod	9
2 Zkoumané látky	13
2.1 Příprava.....	13
2.1.1 Syntéza substituovaných benzensulfonanilidů z anilinů.....	14
2.1.2 <i>N</i> -arylace sulfonamidů katalyzovaná octanem měďnatým	15
2.2 Struktura	16
2.2.1 Benzensulfonanilid.....	16
3 Experimentální část	18
3.1 Příprava.....	18
3.1.1 Benzensulfonanilid.....	19
3.1.2 4-Nitrobenzensulfonanilid.....	20
3.1.3 4-Trifluormethylbenzensulfonanilid	21
3.1.4 <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamid	22
3.1.5 <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-nitrobenzensulfonamid	23
3.1.6 <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-trifluormethylbenzensulfonamid .	24
3.2 Spektrální analýza.....	25
3.3 Výpočty pomocí teoretických metod.....	26
4 Výsledky a diskuze	27
4.1 Benzensulfonanilid	27
4.2 4-Nitrobenzensulfonanilid	29
4.3 4-Trifluormethylbenzensulfonanilid.....	30
4.4 <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamid	32
4.5 <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-nitrobenzensulfonamid	36
4.6 <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-trifluormethylbenzen–sulfonamid	38
5 Závěr	40
Literatura	41

Seznam obrázků

Obr. 1.1: Prontosil, sulfanilamid a <i>p</i> -aminobenzoová kyselina.....	9
Obr. 1.2: Komplex dusíkatého makrobicyklu s chloridovým aniontem.....	10
Obr. 1.3: Zleva Sulfonamid, komplex s aniontem, amid karboxylové kyseliny, komplex s iontem.....	11
Obr. 1.4: Komplex aniont-anilid substituované karboxylové kyseliny.	12
Obr. 2.1: Reakční schéma syntézy sulfonanilidů z anilinů.....	14
Obr. 2.2: Schéma $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ katalyzované <i>N</i> -arylace sulfonanilidů kyselinou arylboritou	15
Obr. 2.3: Krystalová buňka benzensulfonanilidu a detail dvou sousedních molekul....	17
Obr. 3.1: ^1H -NMR spektrum benzensulfonanilidu	19
Obr. 3.2: ^1H -NMR spektrum 4-nitrobenzensulfonanilidu	20
Obr. 3.3: ^1H -NMR spektrum 4-trifluormethylbenzensulfonanilidu	21
Obr. 3.4: ^1H -NMR spektrum <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu.....	22
Obr. 3.5: ^1H -NMR spektrum <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-nitrobenzen- sulfonamidu.....	24
Obr. 3.6: ^1H -NMR spektrum <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-trifluormethyl- benzensulfonamidu	25
Obr. 4.1: IČ spektra benzensulfonanilidu	28
Obr. 4.2: Struktura benzensulfonanilidu.....	28
Obr. 4.3: IČ spektra 4-nitrobenzensulfonanilidu	29
Obr. 4.4: Struktura 4-nitrobenzensulfonanilidu.....	30
Obr. 4.5: IČ spektra 4-trifluormethylbenzensulfonanilidu	31
Obr. 4.6: Struktura 4-trifluormethylbenzensulfonanilidu.....	31
Obr. 4.7: ^1H -NMR spektrum <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu bez TBAB a s TBAB	32
Obr. 4.8: ^{19}F -NMR spektrum <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu	33
Obr. 4.9: ^{13}C -NMR spektrum <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamid.....	34
Obr. 4.10: IČ spektra <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu	35
Obr. 4.11: Struktura <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamid	35
Obr. 4.12: Krystaly <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu	36
Obr. 4.13: IČ spektra <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-nitrobenzensulfonamidu	37

Obr. 4.14: Struktura <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-nitrobenzensulfonamidu.....	37
Obr. 4.15: IČ spektra <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-trifluormethylbenzen- sulfonamidu.....	38
Obr. 4.16: Struktura <i>N</i> -(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-trifluormethylbenzen- sulfonamidu.....	39

Seznam symbolů, zkratek a termínů

Ar – Aryl

DFT – Density functional theory

EtOAc – Ethyl-acetát

IČ – Infračervená spektroskopie

i-PrOH – Isopropylalkohol

MS – Hmotnostní spektrometrie

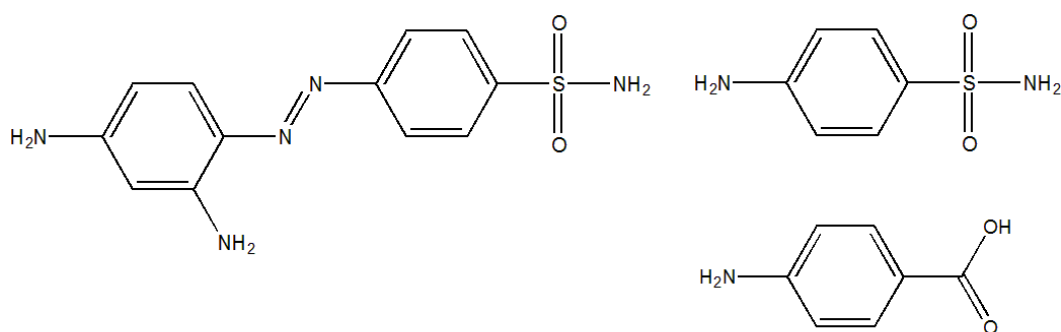
NMR – Nukleární magnetická resonance

TBAB – Tetrabutylamonium bromid

THF – Tetrahydrofuran

1 Úvod

Sulfonamidy, často označované jako „sulfa drugs“, byly poprvé světu představeny ve třicátých letech 20. století [1]. Jedná se o vůbec první synteticky vytvořená antibiotika, používaná k léčbě bakteriálních infekcí u lidí [2]. Jako první byla jejich antibakteriální aktivita objevena u azobarviva prontosilu v roce 1932 německým bakteriologem Gerhardem Domagkem, když zkoumal jeho účinky na streptokokových infekcích u myší. Později se ukázalo, že aktivní složkou prontosilu je sulfanilamid (para-aminobenzensulfonamid), který je produktem metabolismu prontosilu v těle. Díky tomuto poznatku se ze sulfanilamidu stalo široce využívané léčivo a ve 2. světové válce nechyběl jako součást každé lékárničky. Vzhledem k často se vyskytujícím vedlejším účinkům, mezi které patřily například alergické reakce, nevolnost, či horečka, jeho použití nakonec pokleslo. Počínaje čtyřicátými léty 20. století bylo připraveno velké množství derivátů sulfanilamidu, například sulfathiazol, sulfamethazin [2], či populárnější léčiva Viagra a Celebrex [1]. Používány byly pro léčbu širokého spektra bakteriálních onemocnění [3]. Z důvodů vyvolávání vedlejších účinků [2], rychlého vývoje resistantních kmenů bakterií a vývoje silnějších léčiv [3], bylo jejich klinické využití následně omezeno.



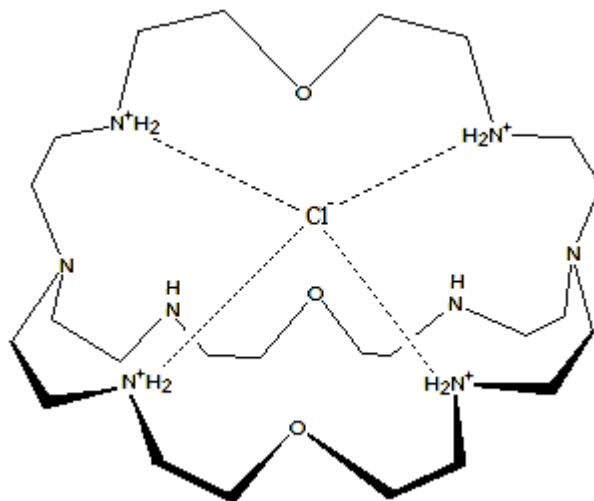
Obr. 1.1: Prontosil (vlevo), sulfanilamid (vpravo) a *p*-aminobenzoová kyselina (vpravo dole) [1].

Antibakteriální účinek sulfonamidů se projevuje tak, že kompetitivně inhibují enzym dihydropteroát syntázu (DHPS) [3], který katalyzuje v prokaryotických a některých eukaryotických buňkách syntézu kyseliny listové ze strukturně podobné

p-aminobenzoové kyseliny [1]. Díky tomu, že v lidských buňkách se tento enzym nevyskytuje (kyselina listová je přijímána z potravy), je tento bakteriostatický účinek selektivní.

Sulfonamidy však nalézají využití i v jiných oblastech než je medicína. Mohou být použity například i jako chránící skupina pro aminy, odstupující skupina, či jako halofilní oxidační a halogenační činidlo [1].

Tématem této práce jsou právě sulfonamidy, na nichž nás v dlouhodobé perspektivě zajímá zvláště jejich schopnost vázat anionty. Obvykle v takovém případě hovoříme o „komplexaci aniontů“, neboť výsledkem jsou nepříliš stálé komplexy tvořené ligandem (nejčastěji organickou syntetickou sloučeninou) a aniontem, tedy záporně nabitou částicí. Celý děj se odehrává většinou v roztoku a přítomen je pochopitelně i opačně nabitý iont, který s aniontem tvoří iontovou sloučeninu. Stabilita jednotlivých vazeb se mění ve velmi širokých mezích a závisí do značné míry na struktuře jednotlivých částic. Na obrázku 1.2 je ukázán makrobicyklický komplex chloridového aniontu, jehož vznik je umožněn výskytem kladně nabitých N^+ ve struktuře, při vhodném pH.

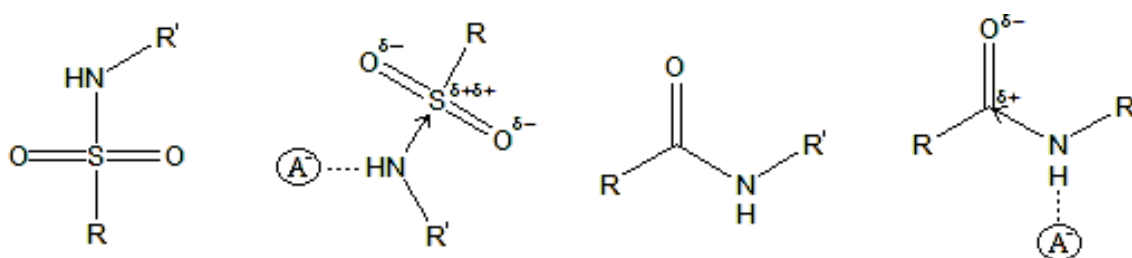


Obr. 1.2: Komplex dusíkatého makrobicyklu s chloridovým aniontem.

Komplexace aniontů, jak samotných, tak ve formě celých iontových párů přitahuje pozornost chemiků již dlouhou dobu [4–13]. Anionty hrají velmi důležitou roli ve všech živých organismech, buňkou počínaje a člověkem konče. Neméně důležité

jsou v chemickém průmyslu, ale i v životním prostředí. Tím zdůvodňujeme také velké úsilí, jež chemici vynaložili pro pochopení celého procesu komplexace i pro navrzení vhodné struktury molekul, které by byly schopny komplexovat anionty s určitou selektivitou. Nejjednodušší přístup je využít kladně nabitých struktur – kationů. Takové látky byly mnohokrát popsány a zahrnují sloučeniny typu polyamoniových, či guanidiniových solí, popřípadě látek obsahujících struktury Lewisových kyselin. Vedle toho existuje řada nenabitých sloučenin, nejčastěji neutrálních organických sloučenin, které jsou také schopny tvořit komplexy s anionty, většinou prostřednictvím vodíkových vazeb. Syntézy a vlastnosti těchto látek byly také souborně shrnuty [14–17]. Jedním ze strukturních motivů, využívaných ke komplexaci anionů jsou sulfonamidy.

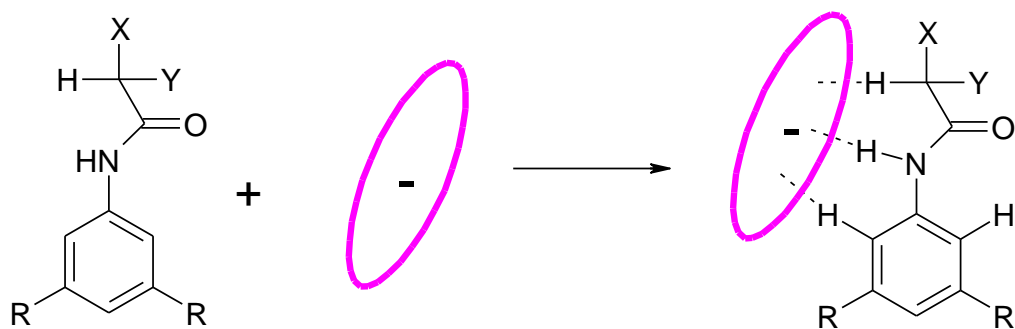
Vodík na amidovém dusíku je schopen tvořit orientovanou vodíkovou vazbu k anionu a tím ho vázat. Je to analogie známé a potvrzené schopnosti amidů karboxylových kyselin takové komplexy tvořit. Schematicky je struktura sulfonamidu znázorněna na obrázku 1.3, kde je naznačena i struktura komplexu. To vše se opakuje pro amid karboxylové kyseliny. Vliv protiiontu je zanedbán.



Obr. 1.3: Zleva Sulfonamid, komplex s anionem, amid karboxylové kyseliny, komplex s iontem.

Z tohoto jednoduchého nákresu je zřejmé, že okolo anionu „se vejde“ i několik amidů. To je ale v příkrém rozporu s pozorovanou skutečností, že amidy tvoří téměř výhradně komplexy stechiometrie 1 : 1 [18].

Zdálo se, že amidy mají schopnost tvořit i jiné vodíkové vazby než typu N-H-aniont. Pro potvrzení této skutečnosti byla připravena série anilinů aromatických kyselin, kde se tato skutečnost prokázala. Navíc bylo zjištěno, že komplexy mají strukturu, obsahující několik (dvě až tři) vodíkových vazeb [19]. Na obrázku 1.4 je znázorněna struktura amidu i předpokládaná struktura komplexu.

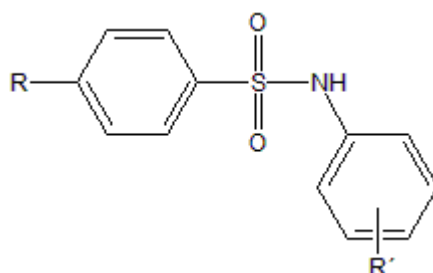


Obr. 1.4: Komplex aniont-anilid substituované karboxylové kyseliny.

Na základě tohoto zjištění jsme se rozhodli prozkoumat, zda i podobné sulfonanilidy mají takovou schopnost. Rozhodli jsme se, že se pokusíme dozvědět více o rozložení elektronů v molekule pomocí teoretických výpočtů i spekter. Navíc se chceme pokusit získat monokrystal, který by nám poskytl přesná data o struktuře molekuly.

2 Zkoumané látky

Tato práce se zabývá celkem šesti látkami, které spadají do kategorie sulfonamidů. Názorně jsou ukázány v tabulce 1.



R	R'	Název
H	H	Benzensulfonamid
NO ₂	H	4-Nitrobenzensulfonamid
CF ₃	H	4-Trifluormethylbenzensulfonamid
H	3,5-bisCF ₃	<i>N</i> -(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)benzensulfonamid
NO ₂	3,5-bisCF ₃	<i>N</i> -(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)-4-nitrobenzensulfonamid
CF ₃	3,5-bisCF ₃	<i>N</i> -(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)-4-trifluormethylbenzensulfonamid

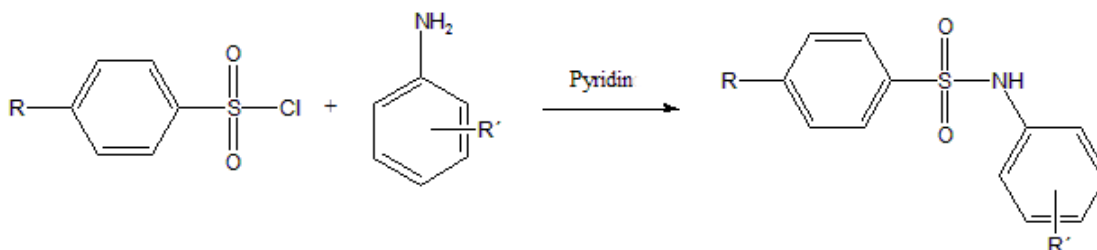
Tabulka 1: Vybrané aromatické sulfonamidy.

2.1 Příprava

Syntéza substituovaných benzensulfonamidů může být provedena hned několika způsoby. Podle literatury však žádný postup nebyl testován na všech látkách, které jsou předmětem zájmu této práce.

2.1.1 Syntéza substituovaných benzensulfonanilidů z anilinů

Tato metoda syntézy je založena na principu reakce ekvimolárního množství substituovaného benzensulfonyl chloridu s anilinem ve vhodném rozpouštědle. Podle literatury [20] je jako báze při této syntéze, jejíž schéma je uvedeno na obrázku 2.1, použit pyridin. Benzensulfonyl chlorid a anilin spolu vytvoří benzensulfonanilid, zatímco pyridin bude reagovat se vznikajícím chlorovodíkem na pyridinium chlorid. Reakce je zahájena smícháním reaktantů v prostředí pyridinu při snížené teplotě 0 °C. Proces syntézy dále pokračuje tak, že se reakční směs ponechá při pokojové teplotě přes noc za stálého míchání. Následně je směs okyselena 2M HCl a extrahována EtOAc. Organická fáze je dále promyta vodou a vysušena bezvodým MgSO₄. Odpařením rozpouštědla a přečištěním produktu pomocí sloupcové chromatografie, nebo rekrystalizace z vhodného rozpouštědla je získán substituovaný benzensulfonanilid.



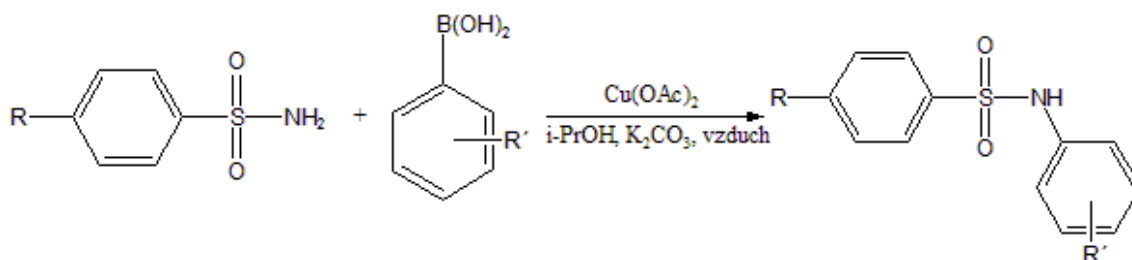
Obr. 2.1: Reakční schéma syntézy sulfonanilidů z anilinů [20].

Obdobná reakce je popsána dle [21] jako reakce aromatických aminů s 4-acetylaminobenzensulfonylchloridem. Reakce je prováděna opět v pyridinu. Zásadně se liší však tím, že obsahuje krok navíc, který spočívá v hydrolytické deacetylaci pomocí zásaditého roztoku NaOH.

Za zmínku stojí i modifikace této metody syntézy, která využívá polymerem vázaný pyridin [22]. Opět spolu reagují substituovaný sulfonylchlorid a amin. Jako rozpouštědlo je použit sušený chloroform či dichlormethan, do kterého je přidán poly(4-vinylpyridin). Polymerem vázaný pyridin je po dokončení reakce odfiltrován a z filtrátu je izolován produkt.

2.1.2 *N*-arylace sulfonamidů katalyzovaná octanem měďnatým

Jak je vidět na obrázku 2.2, metoda je založena na reakci sulfonamidů s arylboritou kyselinou, která je katalyzována $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ [23]. Za přístupu vzduchu jsou smíchány sulfonamid, arylboritá kyselina, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 v isopropylalkoholu. Následně je směs zahřívána na $90\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 12 hodin. Nakonec je odpařeno rozpouštědlo a produkt přečištěn pomocí sloupcové chromatografie.



Obr. 2.2: Schéma $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ katalyzované *N*-arylace sulfonamidů kyselinou arylboritou [23].

Reakce může rovněž probíhat s použitím jiných rozpouštědel než isopropylalkoholu, či jiných bází než K_2CO_3 . Jmenovitě například v ethanolu, CH_2Cl_2 nebo THF a s použitím bází jako jsou NaOH , Na_2CO_3 . Kombinace isopropylalkoholu a K_2CO_3 však poskytuje nevyšší výtěžek.

Dle [23] byla rovněž popsána analogická reakce, kde sulfonamid reaguje s trimethoxy(fenyl)silanem, namísto arylborité kyseliny. Podmínky takovéto reakce se liší pouze v nahrazení báze K_2CO_3 aditivem trihydrátem tetrabutylamoniumfluoridu. Ačkoliv takováto reakce probíhá stejně dobře, jako při $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ katalyzované *N*-arylaci fenylboritou kyselinou, dosahuje o něco nižších výtěžků. Pro modelovou reakci syntézy 4-methylbenzensulfonanilidu je rozdíl výtěžků 5 %.

2.2 Struktura

Struktura organických látek je obvykle popisována pomocí spektrálních metod [24]. Nejčastěji užívanými metodami jsou infračervená spektroskopie, nukleární magnetická resonance a hmotnostní spektrometrie. Kombinací těchto metod je možné určit strukturu i velmi složitých sloučenin.

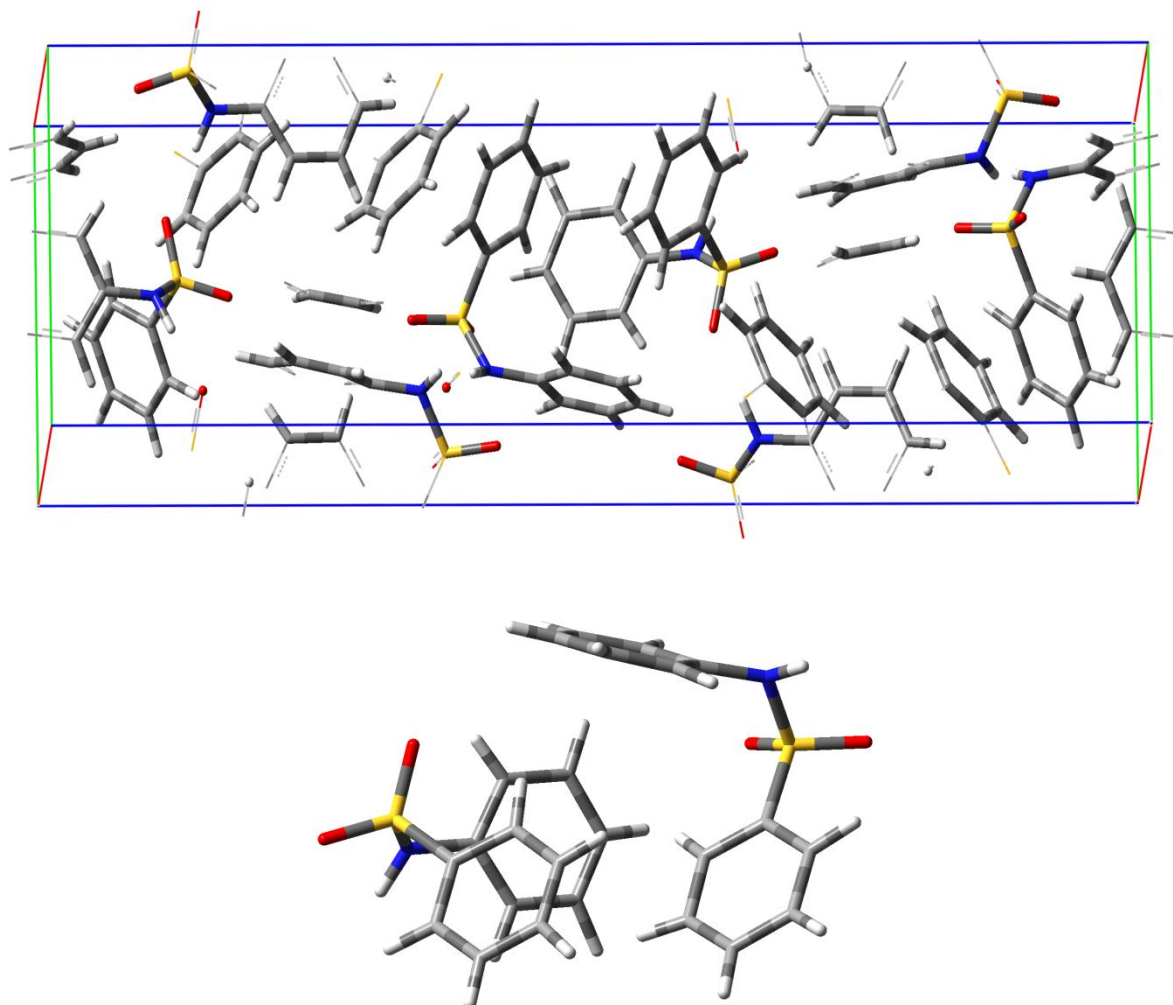
Infračervená spektroskopie je metoda založená na interakci elektromagnetického záření s molekulou zkoumané látky. Při ozáření infračerveným zářením dojde k absorpci určitých frekvencí, které odpovídají frekvencím pohybů uvnitř molekuly (tzv. vibracím). Výsledkem je, že dojde ke změně amplitudy těchto vibrací. Díky tomu, že určitá frekvence odpovídá určitému typu vibrace, můžeme interpretací infračervených spekter určit typy vazeb, které jsou v molekule obsaženy a získat tak informace o funkčních skupinách v molekule [24].

Nukleární magnetická resonance je založena na tom, že vložení atomových jader (nejčastěji ^1H a ^{13}C) do vnějšího magnetického pole dojde k tomu, že vnitřní momenty jader (spiny) zaujmou jednu ze dvou možných orientací. Orientaci ve směru vnějšího magnetického pole, nebo orientaci proti směru vnějšího magnetického pole, která má nepatrně vyšší energii. Ozáření těchto jader radiofrekvenčním elektromagnetickým zářením dojde k absorpci energie a jádra změní orientaci spinů přechodem do stavu s vyšší energií, tzv. rezonují. Absorpce se deteguje a zaznamenává jako NMR spektrum, jehož interpretací můžeme získat informace o uhlíkatém skeletu a typu vodíkových atomů [24].

2.2.1 Benzensulfonanilid

Na obrázku 2.3 je zobrazena krystalová struktura benzensulfonanilidu, stanovená rentgenovou difrakcí [21]. Při bližším pohledu na sulfonamidovou skupinu si můžeme všimnout odlišnosti struktury benzensulfonanilidu od jinak velmi podobných amidů karboxylových kyselin. Pro amidy karboxylových kyselin platí, že jejich funkční skupina $-\text{CONH}-$ je planární, tedy leží v jedné rovině. Z obrázku 2.3 je ale vidět, že pro

sulfonanilidy to samé tvrzení platit nebude. Když se také zaměříme na dvě sousední molekuly, tak z jejich vzájemné prostorové orientace lze usoudit, že mezi nimi existují mezimolekulární interakce, s největší pravděpodobností $\pi - \pi$ interakce.



Obr. 2.3: Krystalová buňka benzensulfonanilidu (nahore) a detail dvou sousedních molekul (dole) [21].

3 Experimentální část

Všechny zkoumané látky byly připraveny v laboratoři a byly podrobeny částečné spektrální analýze. Ta zahrnovala měření IČ spekter a ^1H -NMR spekter pro každou látku. Větší pozornost pak byla věnována *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)benzensulfonamidu, který není popsán v literatuře. Proto byla navíc pro tuto látku naměřena i spektra ^{13}C -NMR a ^{19}F -NMR. Pro stanovení absolutní krystalové struktury této látky pomocí rentgenové difrakce byl rovněž vypěstován monokrystal. V neposlední řadě byly pro *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)benzensulfonamid provedeny orientační zkoušky na schopnost komplexovat anionty.

Krom experimentálních metod byly všechny látky zkoumány rovněž i metodami teoretickými. Pomocí kvantově chemických výpočtů byla určena struktura každé látky a u všech struktur bylo poté vypočteno vibrační (IČ) spektrum a rozložení náboje v molekule. Nevýhodou těchto výpočtů prováděných pomocí komerčního výpočetního softwaru je, že jsou prováděny za podmínek plynné fáze. To znamená, že je uvažována pouze jedna molekula látky, kolem které není nic, co by ji ovlivňovalo. V praxi však tyto látky tvoří krystalovou strukturu, ve které je kolem každé molekuly rozmístěno několik dalších.

3.1 Příprava

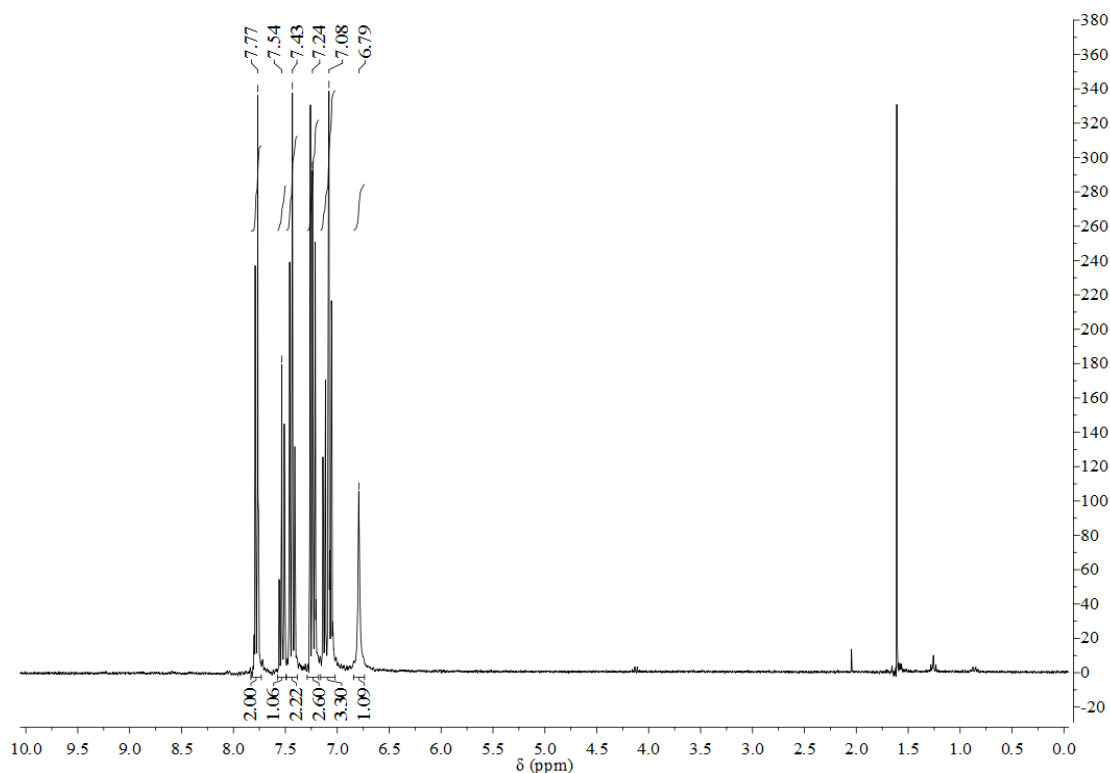
Všeobecný postup, který byl použit pro přípravu vybraných aromatických sulfonanilidů, vychází z metody syntézy substituovaných benzensulfonanilidů z anilinů, již popsané v kapitole 2.1.1.

K roztoku anilinu v pyridinu je přidán odpovídající benzensulfonylchlorid při teplotě 0 °C. Reakční směs je míchána při pokojové teplotě do druhého dne. Následně je směs okyselena nadbytkem 2M HCl (60 ml) a extrahována vytřepáváním v dělicí nálevce s ethylacetátem (50 ml). Organická fáze je promyta vodou (50 ml) a vysušena pomocí bezvodého MgSO_4 . Ve formě hydrátu je MgSO_4 odfiltrován přes smotek vaty a odpařením filtrátu za sníženého tlaku je získán surový produkt. Ten je přečištěn

rekrytalizací. Surový produkt je tedy rozpuštěn za zvýšené teploty v co nejmenším množství vhodného rozpouštědla. Vniklá směs je ochlazená a vyloučené krystaly produktu jsou odsáty, promyty na fritě a vysušeny na vzduchu.

3.1.1 Benzonsulfonanilid

Benzonsulfonanilid byl připraven podle všeobecného postupu reakcí anilinu (0,455 ml; 4,98 mmol) s benzonsulfonylchloridem (0,635 ml; 4,99 mmol) v pyridinu (10 ml). Smíchání reaktantů bylo doprovázeno zbarvením reakční směsi do oranžova. Surový produkt byl rekrystalován ze směsi EtOAc/hexan 1:1. Ze směsi rozpouštědel s rozpuštěným surovým produktem, která zbyla po první rekrystalizaci, byla za sníženého tlaku odpařena rozpouštědla a odparek byl použit pro druhou rekrystalizaci, jež byla provedena ze směsi EtOAc/hexan 1:3. Čistota produktu byla ověřena $^1\text{H-NMR}$ spektrem (obrázek 3.1). Toto spektrum zároveň sloužilo pro potvrzení struktury při porovnání s referenčním spektrem v literatuře [22].

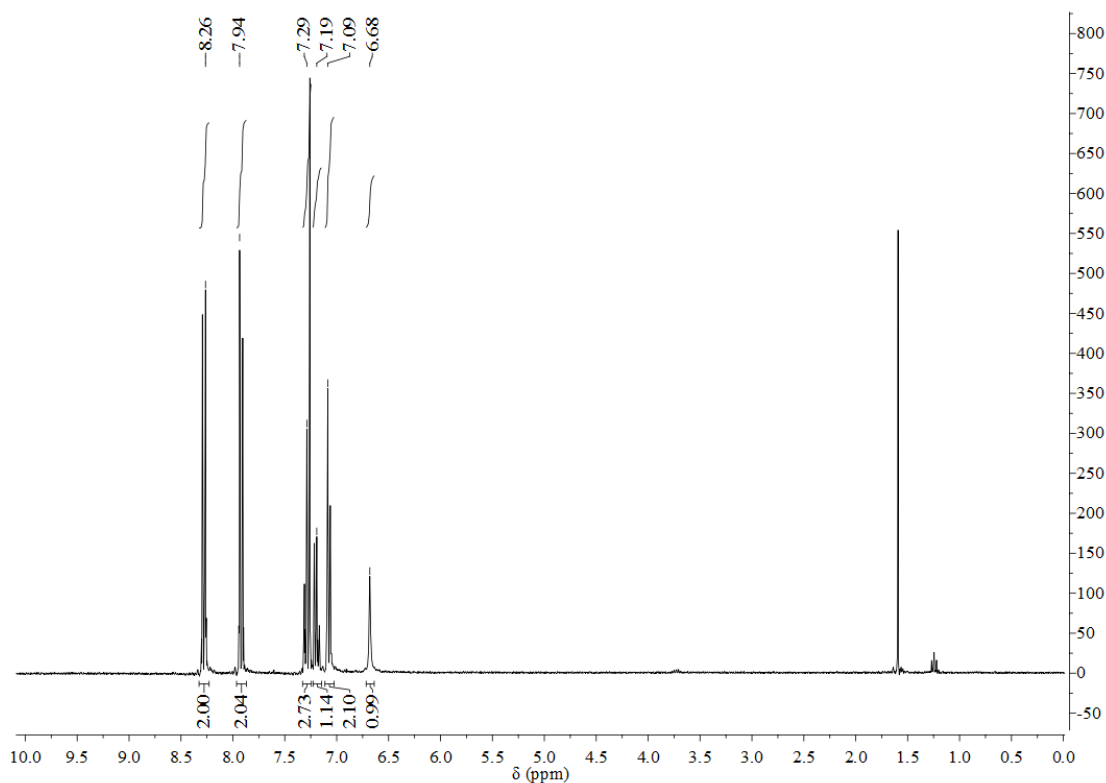


Obr. 3.1: $^1\text{H-NMR}$ spektrum benzonsulfonanilidu.

Výsledný výtěžek benzensulfonanilidu, ve formě krystalů světle oranžové barvy, činil 862,6 mg, tedy asi 74 %.

3.1.2 4-Nitrobenzensulfonanilid

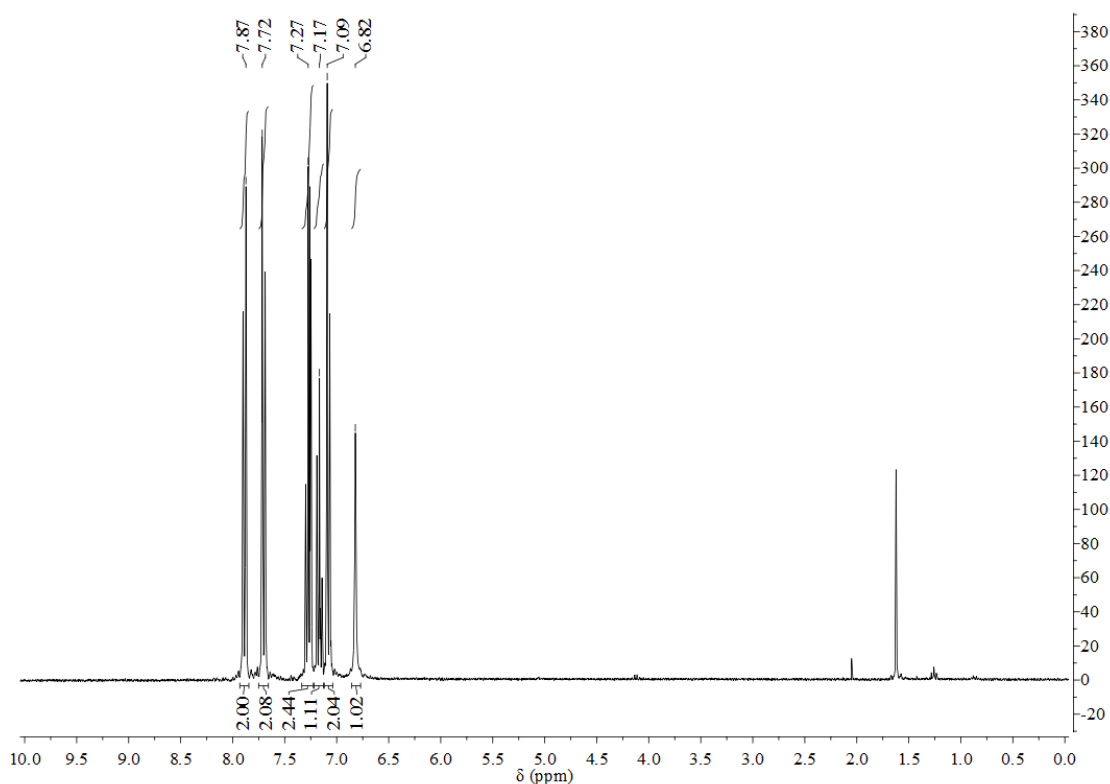
Podle všeobecného postupu byl 4-nitrobenzensulfonanilid připraven reakcí anilinu (0,2 ml; 2,19 mmol) s 4-nitrobenzensulfonylchloridem (500,7 mg; 2,19 mmol) v pyridinu (5 ml). Smícháním došlo ke zbarvení reakční směsi na malinově červenou. Surový produkt ve formě žlutých krystalů byl rekrystalován z ethanolu. Při promývání již přečištěných krystalů produktu došlo k jejich odbarvení. Čistota produktu byla ověřena $^1\text{H-NMR}$ spektrem (obrázek 3.2) a zároveň porovnáním tohoto spektra s referenčním spektrem v literatuře [25] byla potvrzena struktura. Výtěžek 4-nitrobenzensulfonanilidu, ve formě krystalů světle žluté barvy, činil 179,1 mg, tedy 29 %.



Obr. 3.2: $^1\text{H-NMR}$ spektrum 4-nitrobenzensulfonanilidu.

3.1.3 4-Trifluormethylbenzensulfonanilid

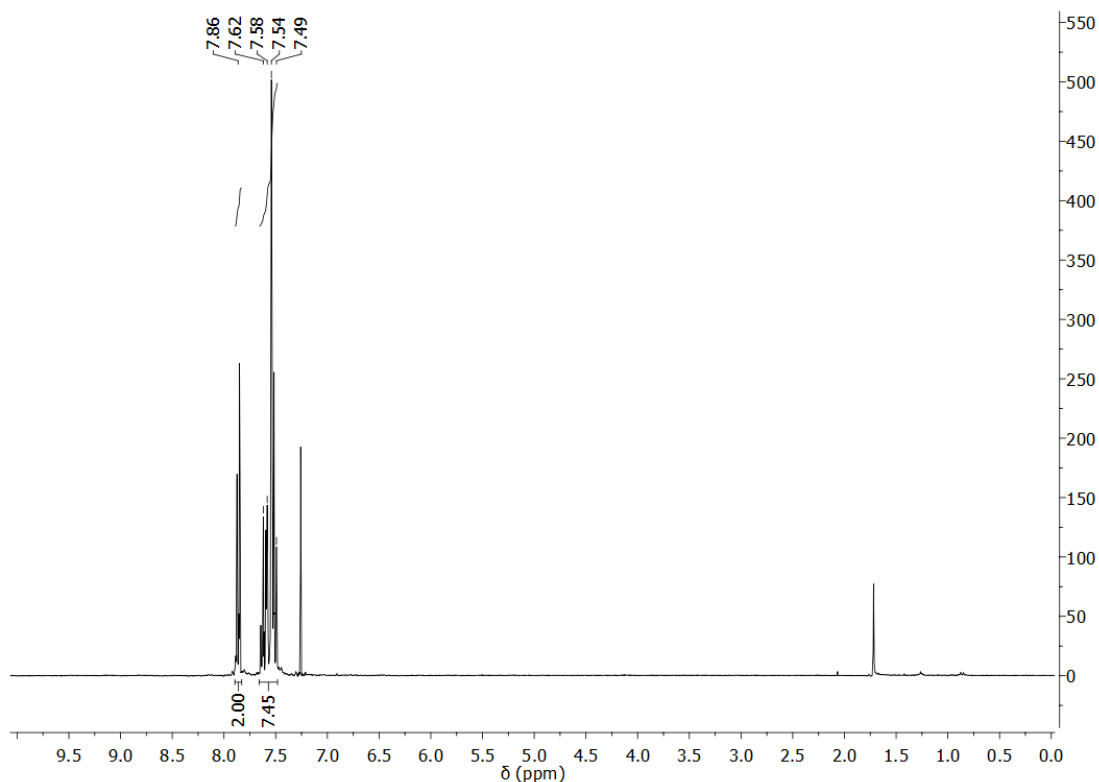
Podle všeobecného postupu byl 4-trifluormethylbenzensulfonanilid připraven reakcí anilinu (0,145 ml; 1,59 mmol) s 4-trifluormethylbenzensulfonylchloridem (400 mg; 1,59mmol) v pyridinu (3,2 ml). Smícháním došlo k zabarvení reakční směsi do červena. Surový produkt byl nejprve rekrystalován ze směsi EtOAc/hexan 1:10, ale krystaly se nepodařilo rozpustit. Směs rozpouštědel byla tedy odpařena do sucha a pro rozpuštění krystalů byl zvolen jiný postup. Za zvýšené teploty byl surový produkt rozpuštěn v co nejmenším množství ethyl-acetátu. K tomuto roztoku byl přidáván hexan, dokud nevznikla taková směs rozpouštědel, ve které se produkt již zcela nerozpustil. Směs se zakalila srážejícími se krystaly. Do této směsi byl nakonec přidáván po kapkách EtOAc, dokud nedošlo k vyčeření. Čistota výsledného produktu byla ověřena $^1\text{H-NMR}$ spektrem (obrázek 3.3). Porovnáním naměřeného $^1\text{H-NMR}$ spektra produktu s referenčním spektrem v literatuře [23] byla také potvrzena struktura. Výtěžek 3-trifluormethylbenzensulfonanilidu, ve formě krystalů světle šedé barvy, činil 213,1 mg, tedy 44,6 %.



Obr. 3.3: $^1\text{H-NMR}$ spektrum 4-trifluormethylbenzensulfonanilidu.

3.1.4 *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamid

N-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamid byl připraven podle všeobecného postupu reakcí 3,5-bistrifluormethylanilinu (0,455 ml; 2,83 mmol) s benzensulfonylchloridem (0,36 ml; 2,82 mmol) v pyridinu (5,7 ml). Při smíchání došlo ke změně barvy reakční směsi na žlutou. Krystaly surového produktu byly přečištěny rekrystalizací ze směsi EtOAc/hexan 1:10. Při odsávání krystalů vyloučených po rekrystalizaci však došlo k jejich obarvení rhodaminem B. Jeho zbytky byly nalezeny na použité špachtli, kterou někdo zapomněl umýt, nebo neumyl vůbec. Krystaly byly tedy několikrát promyty směsí ethylacetátu/hexanu 1:1, čímž byly opět odbarveny. Čistota produktu byla ověřena pomocí $^1\text{H-NMR}$ spektra (obrázek 3.4). Výsledný výtěžek *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu, ve formě krystalů bílé barvy, činil 332,3 mg, tedy asi 32 %.



Obr. 3.4: $^1\text{H-NMR}$ spektrum *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu.

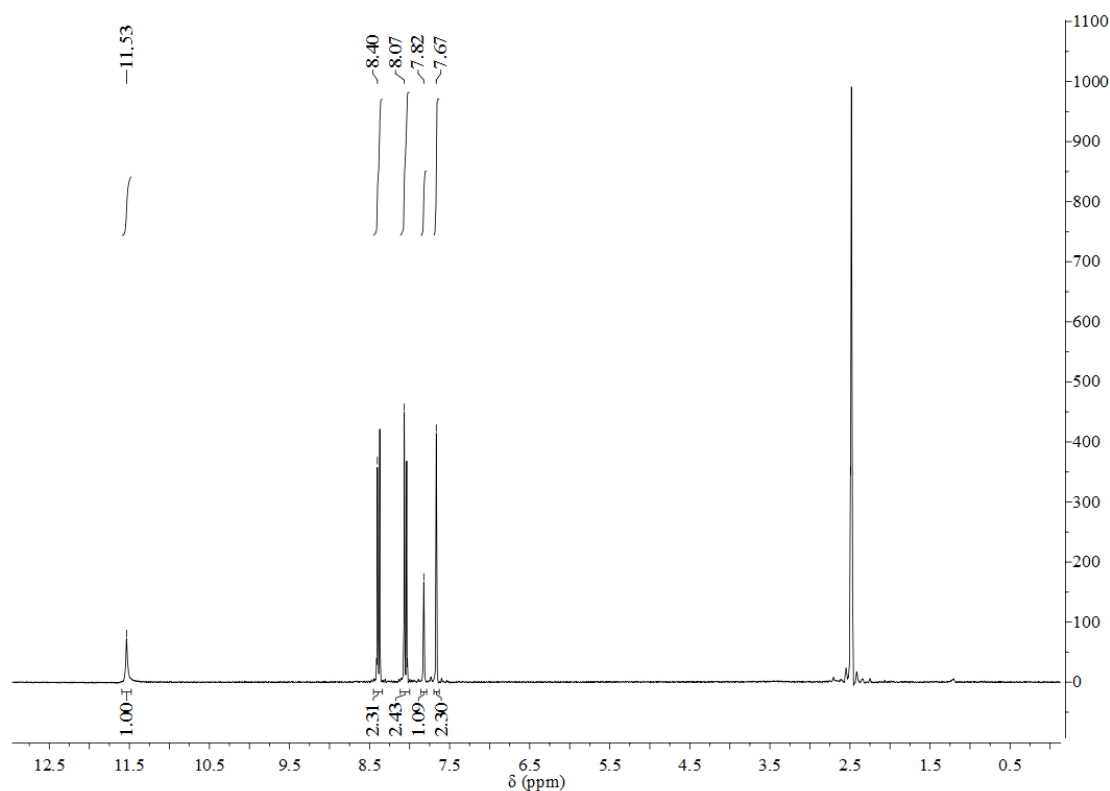
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7,86 (d, $J = 6$ Hz, 2H); 7,64-7,49 (m, 7H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 138,4; 138,23; 134,2; 133,1 (q, $J = 33,6$ Hz); 129,77; 127,44; 122,9 (q, $J = 271$ Hz); 120,28 (q, $J = 3,75$ Hz); 118,69 (m, $J = 4,05$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3): δ -63,59 (s).

3.1.5 *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)-4-nitrobenzensulfonamid

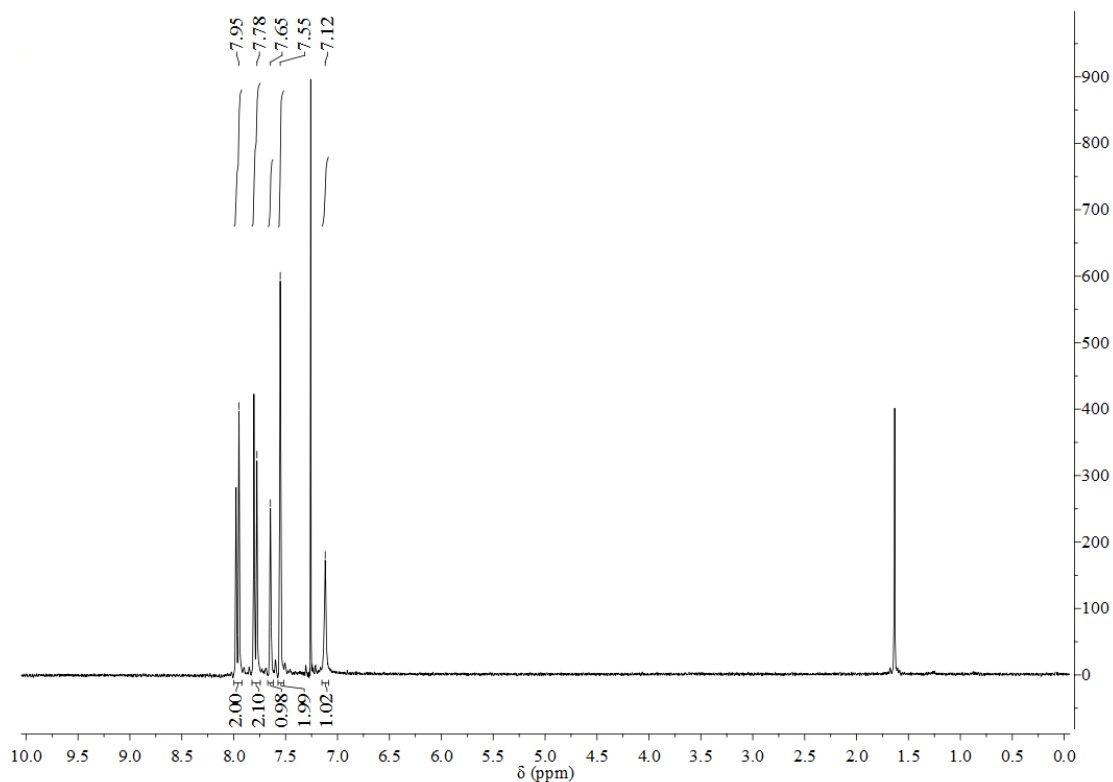
N-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)-4-nitrobenzensulfonamid byl připraven podle všeobecného postupu reakcí 3,5-bis(trifluormethyl)anilinu (0,355 ml; 2,2 mmol) s 4-nitrobenzensulfonylchloridem (500,8 g; 2,19 mmol) v pyridinu (4,5 ml). Smíchání bylo doprovázeno změnou barvy reakční směsi do oranžova. Surový produkt byl třikrát neúspěšně přečišťován rekrystalizací ze směsi EtOAc/hexan 1:1. Pro rekrystalizaci byla tedy zvolena směs v jiném poměru, a to směs EtOAc/hexan 1:5. Protože výtěžek po první rekrystalizaci činil pouhých 5,3 %, ze směsi rozpouštědla a rozpuštěných krystalů surového produktu, zbylé po první rekrystalizaci, byla odpařena rozpouštědla a výsledný odparek byl použit pro druhou rekrystalizaci. Čistota produktu byla ověřena $^1\text{H-NMR}$ spektrem (obrázek 3.5) a zároveň porovnáním téhož spektra se spektrem referenčním v literatuře [20] byla potvrzena struktura. Výsledný výtěžek *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)-4-nitrobenzensulfonamidu, ve formě krystalů světle žluté barvy, činil 70,3 mg, tedy 8 %.



Obr. 3.5: ¹H-NMR spektrum *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)-4-nitrobenzensulfonamidu.

3.1.6 *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)-4-trifluormethylbenzensulfonamid

N-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)-4-trifluormethylbenzensulfonamid byl připraven podle všeobecného postupu reakcí 3,5-bis(trifluormethyl)anilinu (0,255 ml; 1,58 mmol) s 4-trifluormethylbenzensulfonylchloridem (400 mg; 1,59 mmol) v pyridinu (3,2 ml). Smíchání bylo doprovázeno zabarvením reakční směsi do oranžova. Krystaly surového produktu byly rekrystalizovány ze směsi EtOAc/hexan 1:10. Čistota produktu byla ověřena ¹H-NMR spektrem (obrázek 3.6). Porovnáním naměřeného spektra s referenčním ¹H-NMR spektrem v literatuře [20] byla potvrzena struktura. Výtěžek *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)-4-trifluormethylbenzensulfonamidu, ve formě krystalů bílé barvy, činil 169,6 mg, tedy 25 %.



Obr. 3.6: ^1H -NMR spektrum *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)-4-trifluormethylbenzensulfonamidu.

3.2 Spektrální analýza

^1H -, ^{13}C - a ^{19}F -NMR spektra byla měřena na přístroji Varian Gemini 300 HC s pracovními frekvencemi 300 MHz pro ^1H -NMR, 75 MHz pro ^{13}C -NMR a 282 MHz pro ^{19}F -NMR. Jako rozpouštědlo byl použit CDCl_3 pro všechny látky až na *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)-4-nitrobenzensulfonamid, pro který byl použit $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

IČ spektra byla měřena na FTIR spektrometru iZ10 od firmy Nicolet reflexní technikou na ATR s krystalem z Ge. Byla provedena korekce na atmosféru.

3.3 Výpočty pomocí teoretických metod

Kvantově chemické výpočty byly provedeny pomocí výpočetního softwaru Gaussian 03W. Celkem byly pro výpočty použity dvě různé metody. První z nich je semiempirická metoda AM1, která využívá parametrů pro zjednodušení nejnáročnějších částí ab initio výpočtů. Výsledky této metody byly použity jako vstupní informace pro výpočet pomocí druhé metody, kterou byla metoda DFT. Tato metoda se liší tím, že neprovádí výpočet vlnové funkce, ale vypočítává hustotu elektronů. Zvolený funkcionál a sada bazových funkcí pro tuto metodu jsou b3lyp/6-31+g*.

V případě obou dvou metod byla nejprve provedena geometrická optimalizace, tedy výpočet struktury molekuly s minimální energií. Ze znalosti takovéto struktury je potom možné odhadnout některé vlastnosti dané látky. Konkrétně bylo předmětem zájmu rozložení náboje v molekule a výpočet vibračního spektra (IČ).

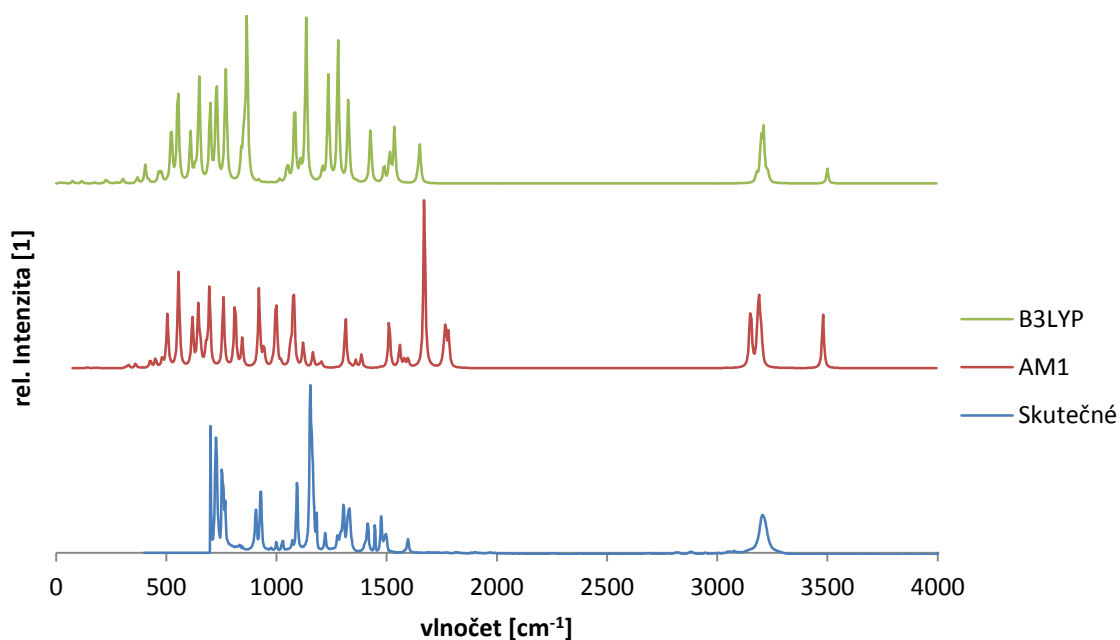
4 Výsledky a diskuze

IČ spektra stanovená výpočetními metodami byla porovnána se spektry experimentálně skutečně naměřenými. Porovnání ukázalo, že spektra se zásadně liší strukturou oblasti otisku prstu a výskytem absorpčních pásů v oblasti absorpcí dvojných vazeb. Jediná podobnost mezi spektry byla pozorována v oblasti kolem 3200 cm^{-1} . Molekuly studovaných látek jsou tedy příliš složité pro výpočet IČ spekter pomocí teoretických metod. Spektra takto stanovená jsou zatížena příliš velkou chybou, než aby mohla být interpretována.

Výsledky rozložení náboje v molekulách zkoumaných látek ukázaly, že atomy vodíku v ortho polohách aromatických cyklů vázaných na atom dusíku nesou odlišný parciální náboj. Tento rozdíl je pozorován navzdory tomu, že se jedná o chemicky ekvivalentní atomy vodíku. Stejný, však slabší, byl tento jev pozorován i na druhém aromátu v molekulách. Rozdíl parciálních nábojů výše zmiňovaných vodíků byl pak dominantnější pro ty sloučeniny, jejichž anilinový cyklus byl substituován trifluormethyly v meta polohách. Možným vysvětlením tohoto jevu by mohlo být takové natočení aromátu, že jeden z ortho uhlíků se ocitá blíže sulfonamidové skupině. Aby pak nedošlo k vyrovnání, aromát by nesměl rotovat kolem jednoduché vazby.

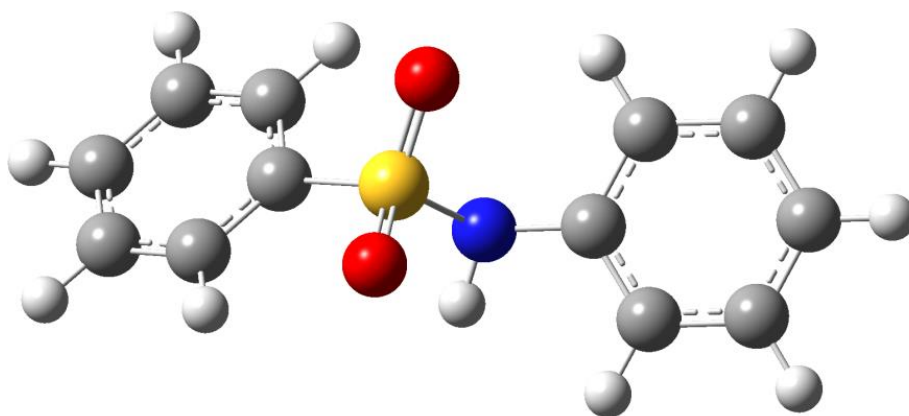
4.1 Benzensulfonanilid

IČ spektra benzensulfonanilidu nalezneme na obrázku 4.1. Vyobrazena jsou celkem tři spektra – skutečně naměřené spektrum spolu se dvěma spektry vypočítanými pomocí teoretických metod AM1 a DFT B3LYP. Ve skutečném spektru je možné nalézt několik charakteristických absorpčních pásů funkčních skupin, zejména v oblasti otisku prstu. Jedná se o absorpční pásy monosubstituovaného benzenu v oblasti $700\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ [26]. Dále dva absorpční pásy sulfonamidové skupiny na 1150 a 1320 cm^{-1} [26]. Absorpční pásy aromatického cyklu v oblastech 1500 a 1600 cm^{-1} [26]. Mimo oblast otisku prstu pak nalézáme absorpční pás N-H vazby na 3205 cm^{-1} [26].



Obr. 4.1: IČ spektra benzonsulfonamilidu.

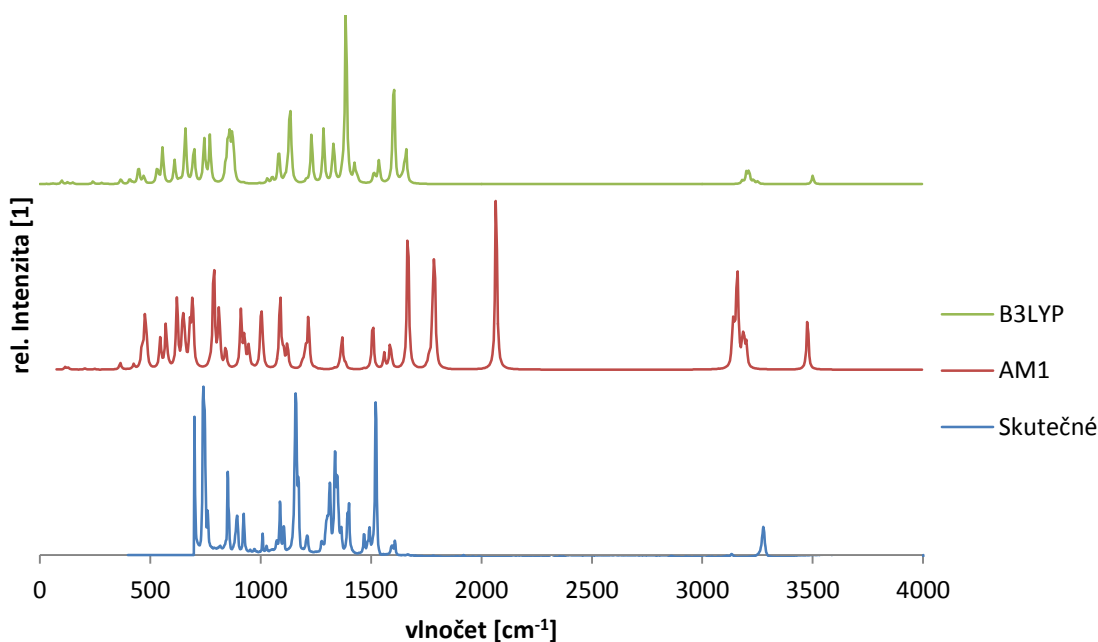
Struktura benzonsulfonamilidu stanovená výpočetní metodou DFT B3LYP je ukázána na obrázku 4.2. Parciální náboje atomů sulfonamidové skupiny, vyjádřené formou Mullikenových nábojů, jsou: S = 0,937; O = -0,501 a -0,465; N = -0,717 a H = 0,412.



Obr. 4.2: Struktura benzonsulfonamilidu.

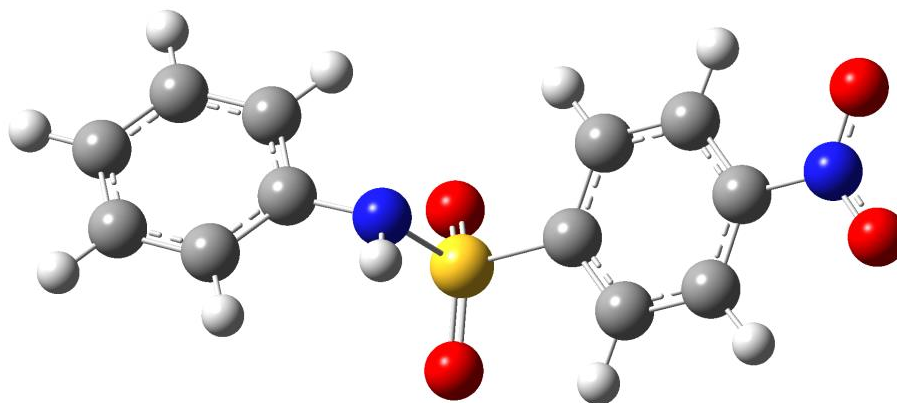
4.2 4-Nitrobenzensulfonanilid

Na obrázku 4.3 jsou uvedena IČ spektra 4-nitrobenzensulfonanilidu. Vyobrazeno je spektrum experimentálně skutečně naměřené spolu se dvěma spektry vypočtenými pomocí teoretických metod AM1 a DFT B3LYP. Při bližším průzkumu skutečného spektra v něm můžeme najít několik charakteristických absorpčních pásů. Dva absorpční pásy monosubstituovaného benzenového jádra na 700 a 740 cm^{-1} , jeden absorpční pás 1,4-disubstituovaného benzenového jádra na 850 cm^{-1} , dva absorpční pásy sulfonamidové skupiny na 1160 a 1336 cm^{-1} , dva absorpční pásy nitro skupiny na 1350 a 1520 cm^{-1} [26]. Mimo oblast otisku prstu pak najdeme absorpční pás N-H vazby na 3275 cm^{-1} [26].



Obr. 4.3: IČ spektra 4-nitrobenzensulfonanilidu.

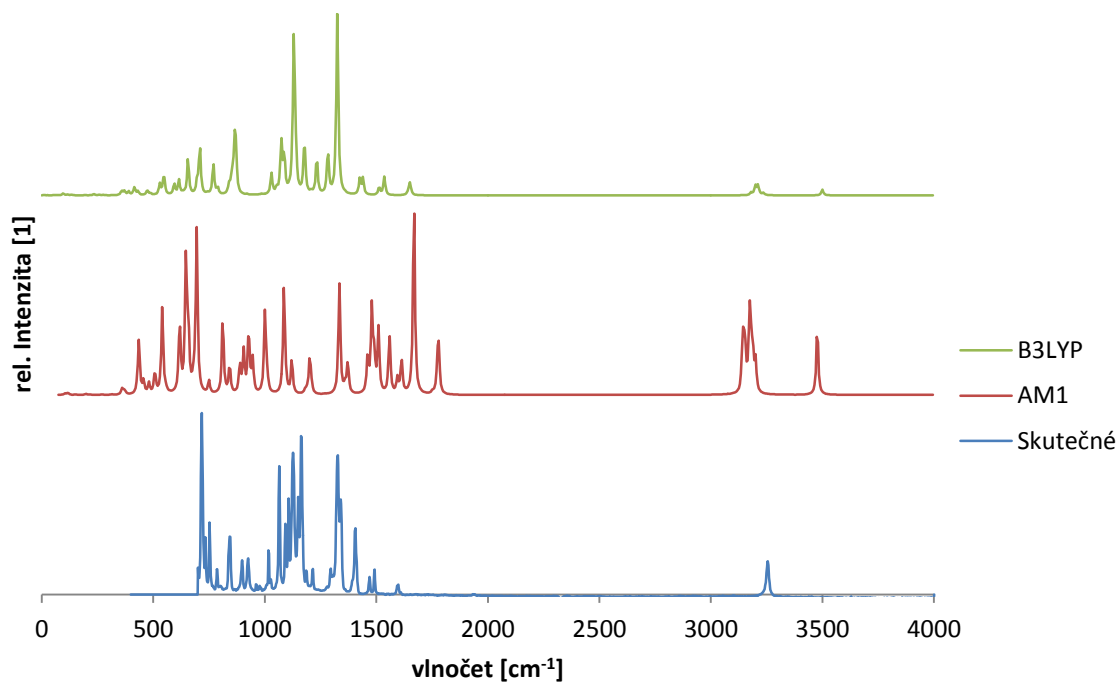
Na obrázku 4.4 je zobrazena struktura 4-nitrobenzensulfonanilidu, stanovená pomocí výpočetní metody DFT B3LYP. Parciální náboje atomů sulfonamidové skupiny vyjádřené Mullikenovými náboji jsou: S = 1,135; O = -0,449 a -0,474; N = -0,745 a H = 0,417.



Obr. 4.4: Struktura 4-nitrobenzensulfonanilidu.

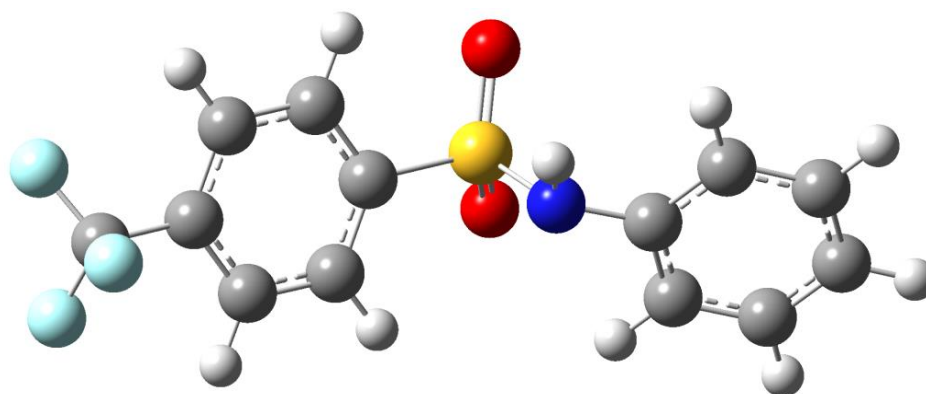
4.3 4-Trifluormethylbenzensulfonanilid

IČ spektra 4-trifluormethylbenzensulfonanilidu jsou uvedena na obrázku 4.5. Zobrazena jsou dohromady tři spektra, z čehož jedno je experimentálně skutečně naměřené a zbylá dvě byla určena za pomoci výpočetních metod AM1 a DFT B3LYP. Analýzou skutečného spektra byly objeveny některé charakteristické absorpční pásy. Konkrétně se jedná o absorpční pásy pro monosubstituované benzenové jádro na 717 cm^{-1} , 1,4-disubstituovaný benzen na 840 cm^{-1} , jednoduchou vazbu C-F na 1124 cm^{-1} , sulfonamidovou skupinu na 1162 a 1324 cm^{-1} , vazbu N-H na 3250 cm^{-1} [26].



Obr. 4.5: IČ spektra 4-trifluormethylbenzensulfonanilidu.

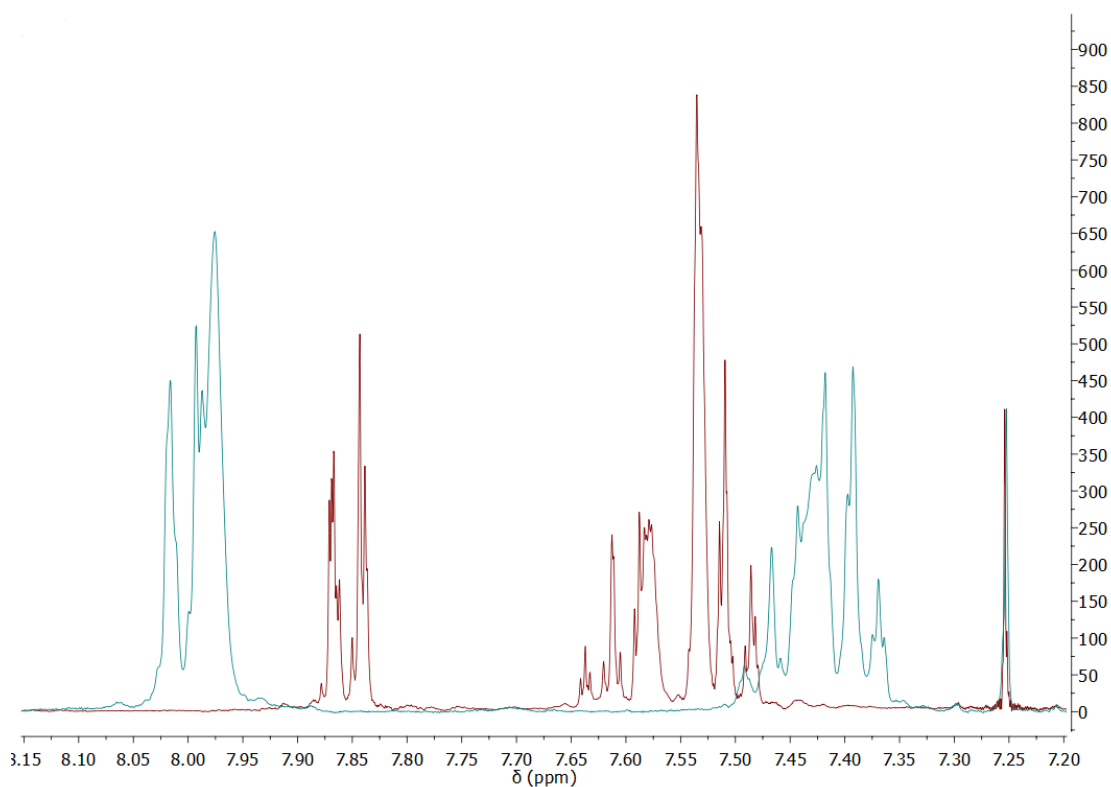
Struktura 4-trifluormethylbenzensulfonanilidu, stanovená pomocí výpočetní metody DFT B3LYP, je ukázána na obrázku 4.6. Parciální náboje atomů sulfonamidové skupiny vyjádřené ve formě Mullikenových nábojů jsou: S = 1,089; O = -0,455 a - 0,501; N = -0,731 a H = 0,416.



Obr. 4.6: Struktura 4-trifluormethylbenzensulfonanilidu.

4.4 *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamid

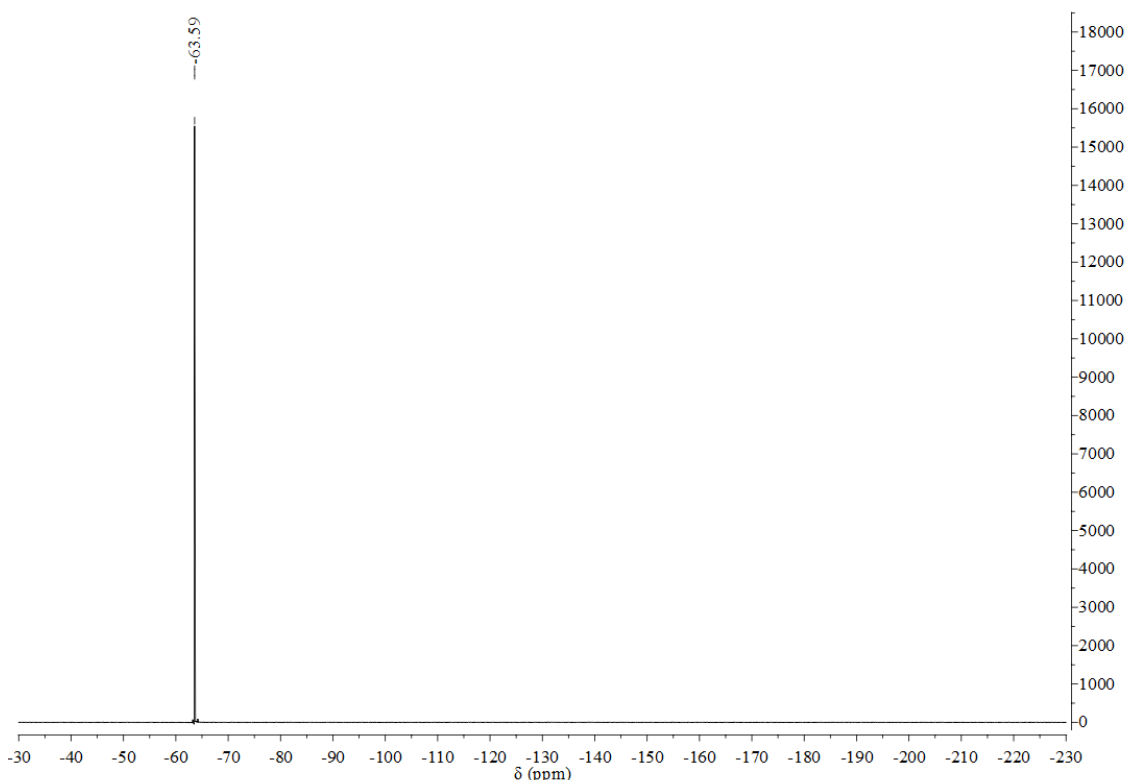
Orientační zkouška schopnosti *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu komplexovat anionty byla provedena přidáním TBAB do roztoku *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu v chloroformu a naměřením nového ^1H -NMR spektra, obrázek 4.7. Při komplexaci prostřednictvím vodíkových vazeb dojde ke změně elektronového okolí atomů vodíku. Tato změna se pak projeví ve změně chemického posuvu signálů těchto vodíků. Změna chemického posuvu signálů, kterou můžeme vidět ve spektru na obrázku 3.11, odpovídá zhruba až 0,13 ppm (39 Hz). Nemůžeme to ovšem určit s naprostou přesností, neboť neznáme posunutí jednotlivých signálů.



Obr. 4.7: ^1H -NMR spektrum *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu bez TBAB (červeně) a s TBAB (modře).

^{19}F -NMR spektrum *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu je zobrazeno na obrázku 4.8. V tomto spektru nalézáme pouze jediný signál pro všechny

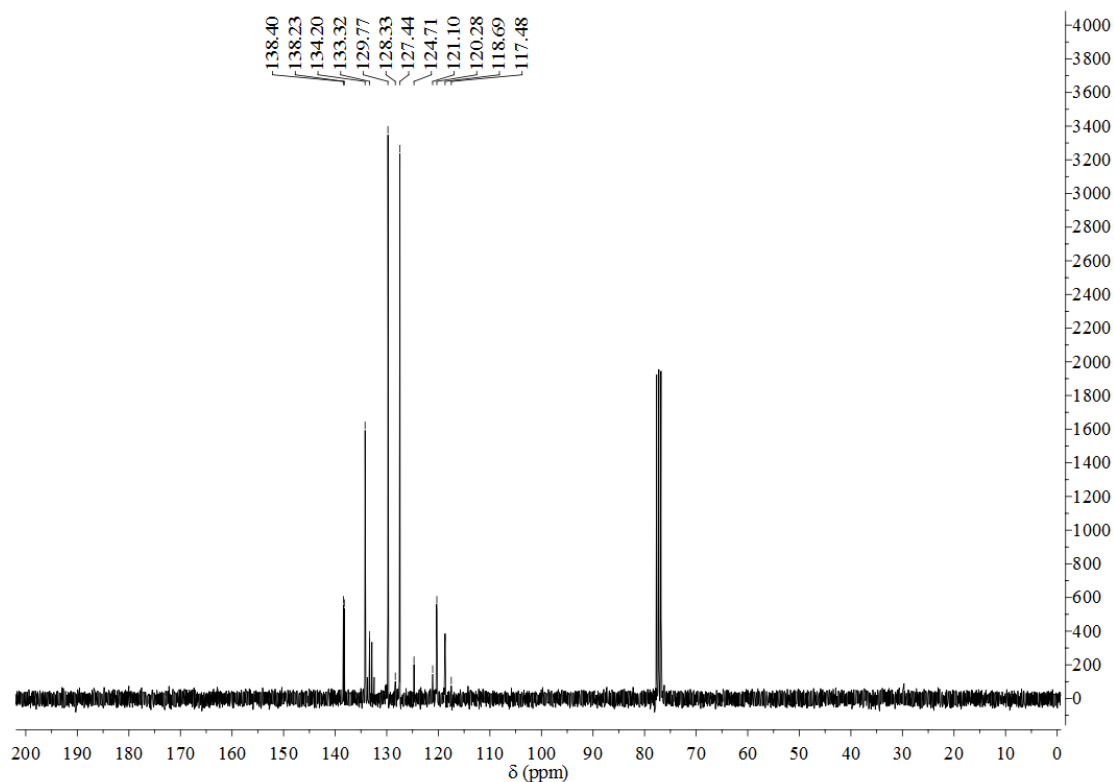
atomy fluoru v molekule. Z toho plyne, že atomy fluoru obou trifluormethylových skupin jsou chemicky ekvivalentní.



Obr. 4.8: ^{19}F -NMR spektrum *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu.

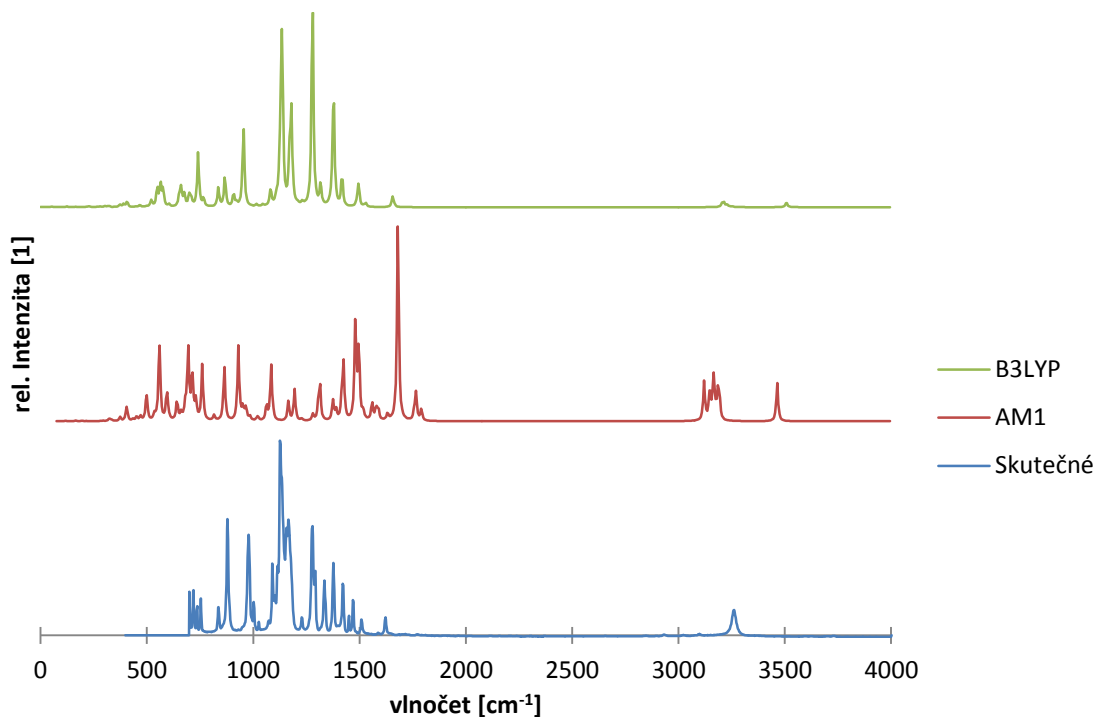
Spektrum ^{13}C -NMR, které je zobrazeno na obrázku 4.9, se skládá z devíti signálů. V molekule bychom tedy měli nalézt devět různých druhů chemicky neekvivalentních atomů uhlíku. Signály uhlíků nacházejících se v blízkém okolí atomů fluoru budou štěpeny v důsledku spin-spinové interakce jader C a F. V našem případě se toto štěpení bude týkat atomů uhlíku aromatického cyklu vázaného na atom dusíku. Dle [26] je interakční konstanta pro uhlík bezprostředně vázaný na fluor $J_1 = 272$ Hz, pro další vázaný uhlík $J_2 = 32$ Hz a pro třetí uhlík v řadě $J_3 = 4$ Hz. Ve spektru na obrázku 4.9 skutečně nalzáme v oblasti $\delta = 120,27$ kvartet o interakční konstantě $J = 3,75$ Hz, který by tedy měl odpovídat ortho uhlíkům. Další multiplet, o interakční konstantě $J = 4,05$ Hz, nalzáme při $\delta = 118,69$ a měl by patřit uhlíku v para poloze. Kvartet, o interakční konstantě $J = 33,6$ Hz, v oblasti $\delta = 133,77 - 132,43$ by dle [26] měl příslušet uhlíkům v meta polohách. Pro zbývající signály uhlíků $-\text{CF}_3$ skupin, které by rovněž měli být štěpeny na kvartet, byly nalezeny pouze tři ze čtyř linií kvartetu, a to při $\delta = 128,33; 124,71$ a $121,09$. Interakční konstanta mezi liniemi je rovna $271,5$ Hz, což

odpovídá literatuře [26]. Čtvrtá linie kvartetu by se tedy měla nacházet, vzhledem k poměru intenzit linií, v oblasti $\delta = 117,47$, její intenzita je však velmi nízká. Zbylé singlety ve spektru by pak měly patřit uhlíkům druhého aromátu v molekule a uhlíku vázanému na atom dusíku. Ověření takto navrhované interpretace by ale bylo možné jen prostřednictvím 2D NMR, které poskytují detailnější popis struktury.



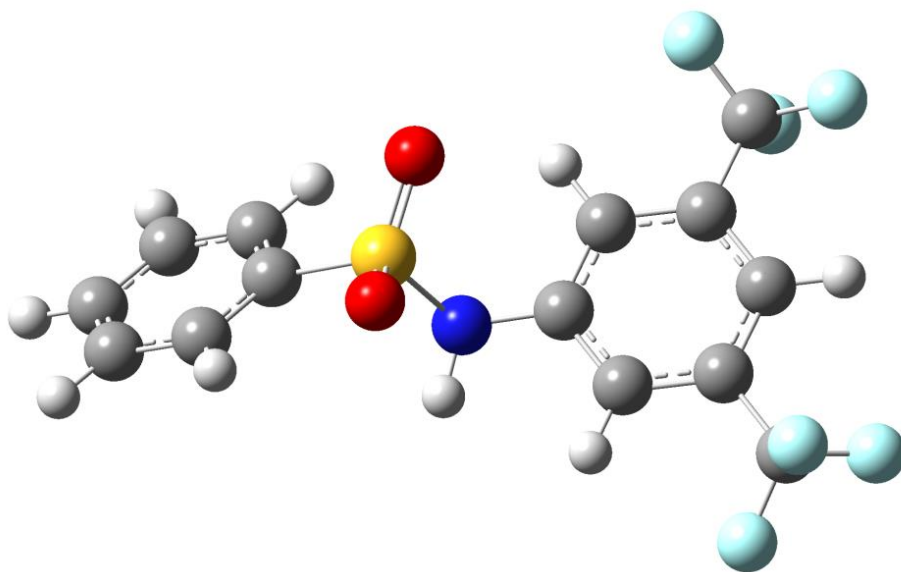
Obr. 4.9: ^{13}C -NMR spektrum *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)benzensulfonamid.

IČ spektra *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)benzensulfonamidu jsou uvedena na obrázku 4.10. Vyobrazeno je experimentálně skutečně naměřené spektrum spolu se dvěma spektry vypočtenými pomocí teoretických metod AM1 a DFT B3LYP. Ve skutečně naměřeném spektru byly nalezeny některé charakteristické absorpční pásy. Konkrétně byly nalezeny dva absorpční pásy pro monosubstituovaný benzen na 700 a 754 cm^{-1} , jeden absorpční pás pro trisubstituovaný benzen na 879 cm^{-1} , absorpční pás vazby C-F na 1126 cm^{-1} a dva absorpční pásy sulfonamidové skupiny na 1166 a 1376 cm^{-1} [26]. Mimo oblast otisku prstu byl také nalezen absorpční pás vazby N-H na 3257 cm^{-1} a absorpční pás vazby C=C aromatického cyklu na 1621 cm^{-1} [26].



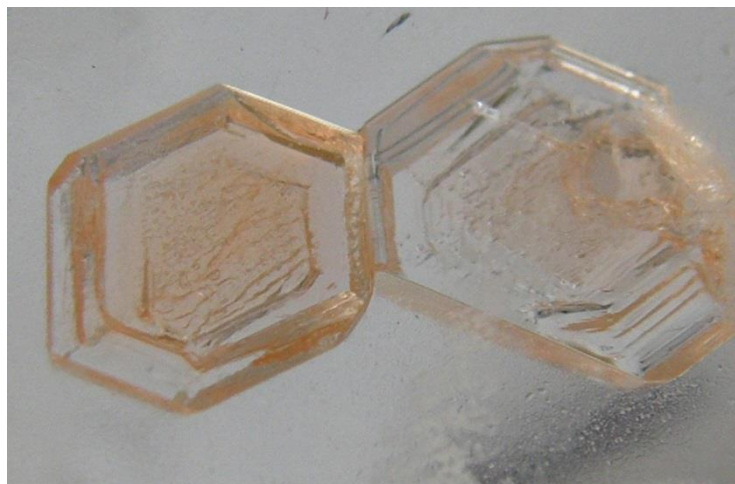
Obr. 4.10: IČ spektra *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu.

Struktura *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu, vypočtená metódou DFT B3LYP, je ukázána na obrázku 4.11. Parciální náboje atomů sulfonamidové skupiny vyjádřené pomocí Mullikenových nábojů jsou: S = 0,779; O = -0,486 a -0,430; N = -0,703; H = 0,421.



Obr. 4.11: Struktura *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamid.

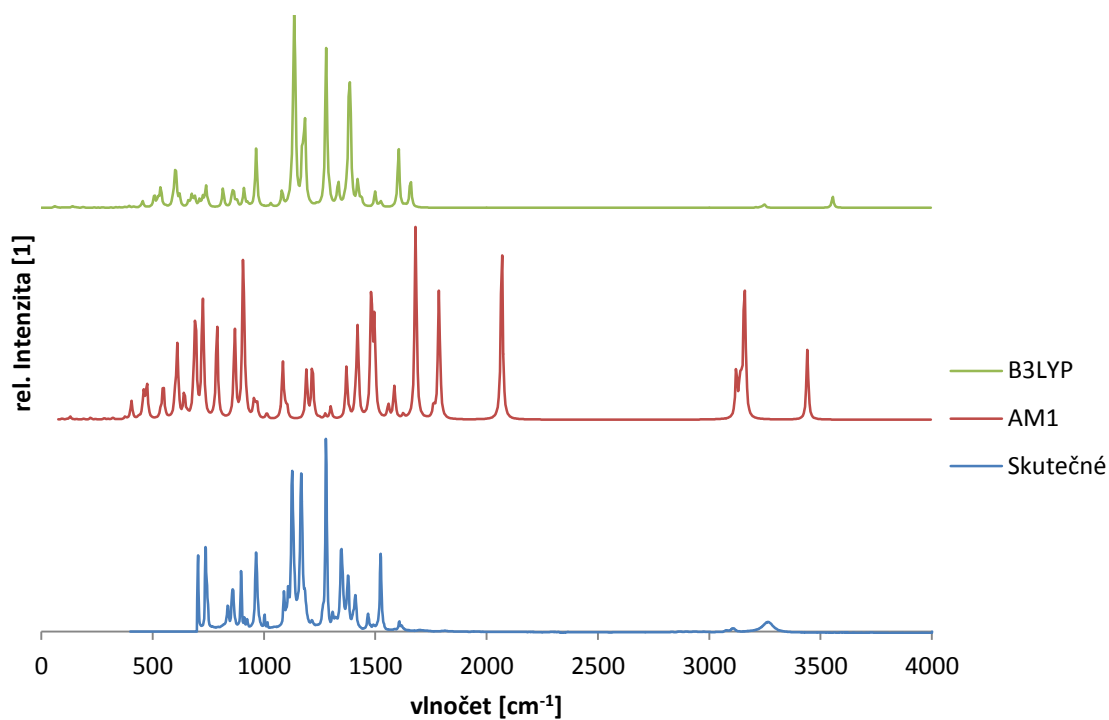
Za účelem stanovení absolutní krystalové struktury metodou rentgenové difrakce, byl rovněž vypěstován krystal *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu, obrázek 4.12.



Obr. 4.12: Krystaly *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamidu.

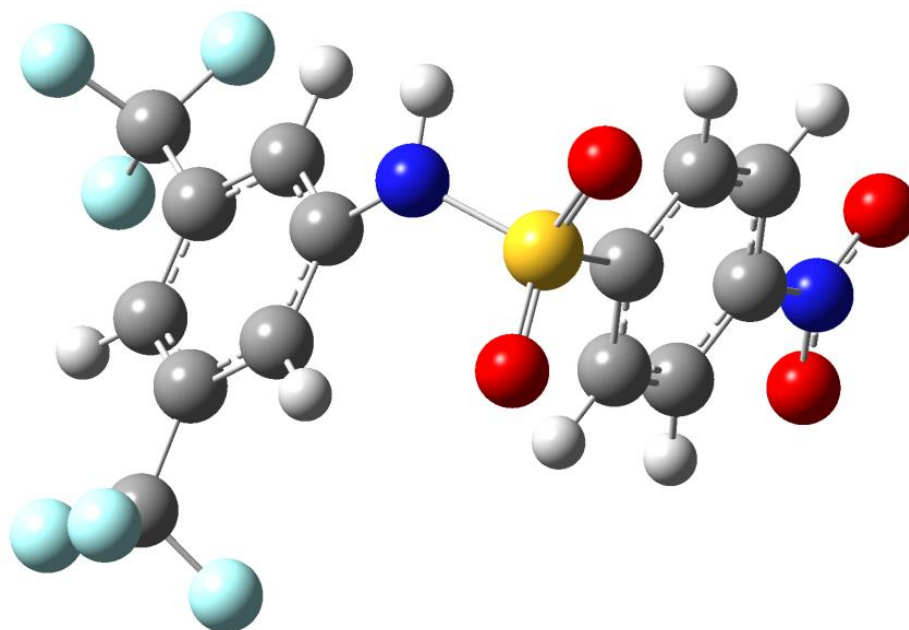
4.5 *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-nitrobenzensulfonamid

IČ spektra *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-nitrobenzensulfonamidu jsou uvedena na obrázku 4.13. Vyobrazeno je spektrum experimentálně skutečně naměřené a dvě spektra vypočtená pomocí teoretických metod AM1 a DFT B3LYP. Při bližším pohledu na skutečné spektrum v něm nalezneme některé charakteristické absorpční pásy. Jmenovitě dva absorpční pásy pro 1,4-disubstituovaný benzen na 703 a 736 cm^{-1} , jeden absorpční pás pro trisubstituovaný benzen na 896 cm^{-1} , jeden absorpční pás pro sulfonamidovou skupinu na 1166 cm^{-1} , jeden absorpční pás pro jednoduchou vazbu C-F na 1278 cm^{-1} a dva absorpční pásy pro nitro skupinu na 1346 a 1523 cm^{-1} [26]. Mimo oblast otisku prstu pak můžeme najít ještě absorpční pás vazby N-H na 3270 cm^{-1} [26].



Obr. 4.13: IČ spektra *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)-4-nitrobenzensulfonamidu.

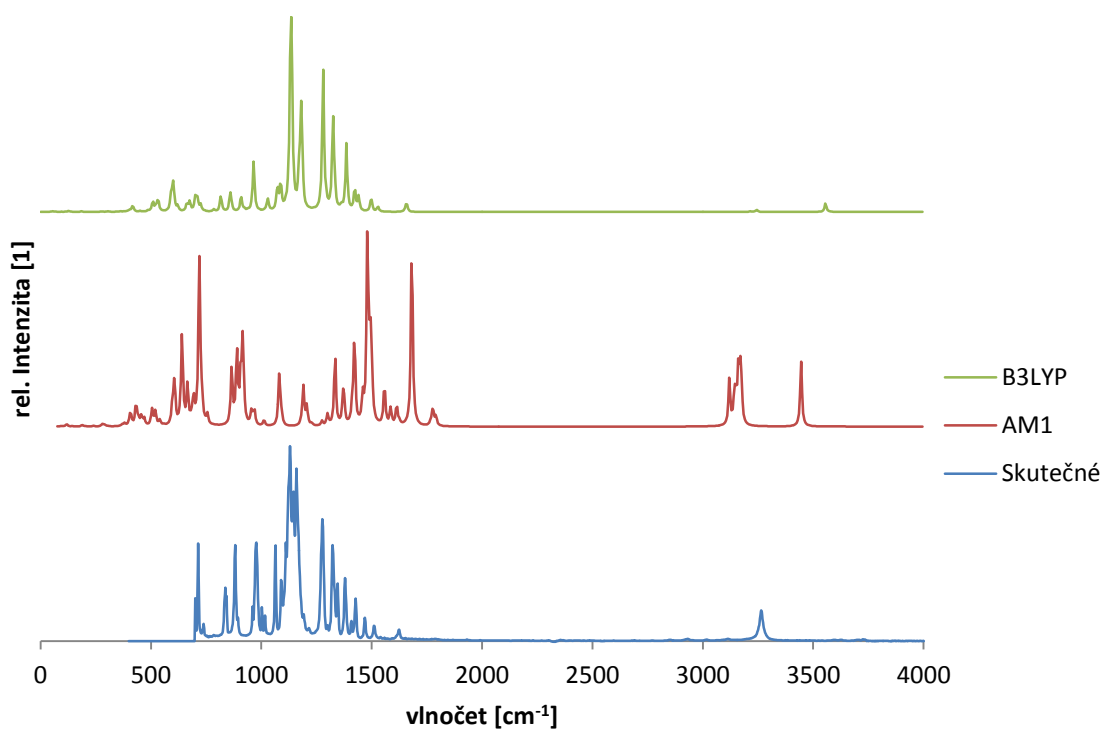
Struktura *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)-4-nitrobenzensulfonamidu vypočtená metodou DFT B3LYP je zobrazena na obrázku 4.14. Parciální náboje atomů sulfonamidové skupiny vyjádřené formou Mullikenových nábojů jsou: S = 1,380; O = -0,486 a -0,497; N = -0,842; H = 0,442.



Obr. 4.14: Struktura *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)fenyl)-4-nitrobenzensulfonamidu.

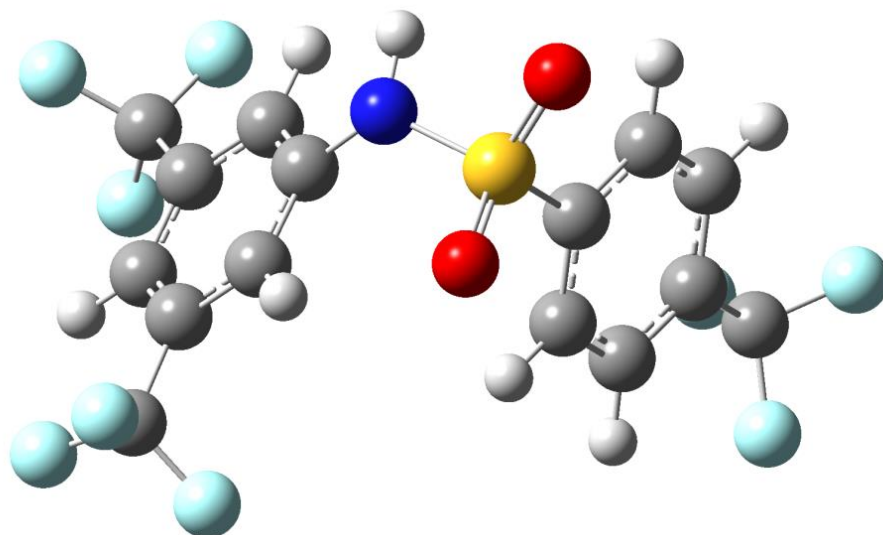
4.6 *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-trifluormethylbenzen-sulfonamid

IČ spektra *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-trifluormethylbenzensulfonamidu, mezi nimiž je experimentálně skutečně naměřené spektrum spolu se dvěma spektry vypočtenými pomocí teoretických metod AM1 a DFT B3LYP, jsou zobrazena na obrázku 4.15. Ve skutečném spektru můžeme najít několik charakteristických absorpčních pásů. V oblasti otisku prstů to jsou: jeden absorpční pás 1,4-disubstituovaného benzenu na 713 cm^{-1} , jeden absorpční pás trisubstituovaného benzenu na 881 cm^{-1} , absorpční pás vazby C-F na 1130 cm^{-1} a absorpční pás sulfonamidové skupiny na 1160 cm^{-1} [26]. Mimo oblast otisku prstu pak můžeme nalézt absorpční pás jednoduché vazby N-H na 3261 cm^{-1} [26].



Obr. 4.15: IČ spektra *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-trifluormethylbenzensulfonamidu.

Struktura *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-trifluormethylbenzensulfonamidu, stanovená výpočetní metodou DFT B3LYP, je ukázána na obrázku 4.16. Parciální náboje atomů sulfonamidové skupiny vyjádřené Mullikenovými náboji jsou: S = 1,455; O = -0,497 a -0,503; N = -0,840; H = 0,442.



Obr. 4.16: Struktura *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenyl-4-trifluormethylbenzensulfonamidu.

5 Závěr

Bylo vybráno šest látek z řad aromatických sulfonanilidů. Tyto látky byly připraveny v laboratorním prostředí z odpovídajících benzensulfonylchloridů a anilinů. Připravené látky byly podrobeny spektrální analýze, která zahrnovala studium látek metodami infračervené spektroskopie a nukleární magnetické resonance protonů. Protože jedna ze zkoumaných látek zůstává v literatuře nepopsána, byla pro důkladnější popis naměřena rovněž spektra ^{13}C -NMR a ^{19}F -NMR. Zároveň byl vypěstován krystal této sloučeniny pro krystalografické studie. Nezávisle na tom, byla každá ze zkoumaných látek studována také pomocí metod teoretických. S využitím kvantově-chemických výpočtů byla určena jejich struktura, rozložení náboje v molekule a odpovídající infračervené spektrum. Z analýzy spektrálních dat vyplynulo, že výpočetní metody použité pro výpočet spekter jsou zatíženy příliš velkou chybou a neposkytují dostatečně přesné výsledky.

V literatuře nepopsaný *N*-(3,5-bistrifluormethyl)fenylbenzensulfonamid byl podroben orientačnímu testu na komplexaci aniontů. Na základě obdržených výsledků se jeví představa o komplexaci aniontů prostřednictvím sulfonanilidů správná. Zdá se býti analogií již známé schopnosti amidů karboxylových kyselin komplexovat anionty. V budoucnu by pak tato vlastnost mohla sloužit například pro recyklaci fosfátů v životním prostředí, či výrobu speciálních nanočástic.

Literatura

- [1] WILDEN, Jonathan D. The sulfonamide motif as a synthetic tool. *Journal of Chemical Research*. 2010-10-01, vol. 34, issue 10, s. 541–548. ISSN: 1747-5198. DOI: 10.3184/030823410X12857514635822.
- [2] Sulfa drug (medicine). *Encyclopedia Britannica* [online]. [vid. 19. duben 2013]. Dostupné z: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/572427/sulfa-drug>
- [3] ALSUGHAYER, Abdulhakeem. Synthesis, Structure Analysis and Antibacterial Activity of New Potent Sulfonamide Derivatives. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 2011, vol. 02, issue 02, s. 143–148. ISSN: 2158-7027, 2158-7043. DOI: 10.4236/jbnb.2011.22018.
- [4] VILAR, Ramon. Anion Templates in Synthesis and Dynamic Combinatorial Libraries. In: Ramón VILAR, ed. *Recognition of Anions*. S.l.: Springer Berlin Heidelberg, 2008. Structure and Bonding. s. 175–206. ISBN 978-3-540-79091-4. DOI: 10.1007/430_2008_083.
- [5] SESSLER, Jonathan L, Philip A GALE a Won-Seob CHO. *Anion receptor chemistry*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, c2006, xv, 413 p. ISBN 978-085-4049-745.
- [6] STIBOR, Ivan a Eric V. ANSLYN. *Anion sensing*. New York: Springer, 2005. ISBN: 9783540232476.
- [7] GALE, Philip A., Sergio E. GARCÍA-GARRIDO a Joachim GARRIC. Anion receptors based on organic frameworks: highlights from 2005 and 2006. *Chemical Society Reviews*. 2007, vol. 37, issue 1, s. 151–190. ISSN: 1460-4744. DOI: 10.1039/B715825D.
- [8] GALE, Philip A. a Roberto QUESADA. Anion coordination and anion-templated assembly: Highlights from 2002 to 2004. *Coordination Chemistry Reviews*. 2006, vol. 250, issue 23–24, s. 3219–3244. ISSN: 0010-8545. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.05.020.
- [9] GALE, Philip A. Structural and Molecular Recognition Studies with Acyclic Anion Receptors. *Accounts of Chemical Research*. 2006, vol. 39, issue 7, s. 465–475. ISSN: 0001-4842. DOI: 10.1021/ar040237q.
- [10] SCHMIDTCHEN, Franz P. Reflections on the construction of anion receptors: Is there a sign to resign from design? *Coordination Chemistry Reviews*. 2006, vol. 250, issue 23–24, s. 2918–2928. ISSN: 0010-8545. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.07.009.
- [11] GALE, Philip A. Anion receptor chemistry: highlights from 1999. *Coordination Chemistry Reviews*. 2001, vol. 213, issue 1, s. 79–128. ISSN: 0010-8545. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00364-7.

- [12] GALE, Philip A. Anion coordination and anion-directed assembly: highlights from 1997 and 1998. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000, vol. 199, issue 1, s. 181–233. ISSN: 0010-8545. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00149-6.
- [13] BEER, Paul D. a Elizabeth J. HAYES. Transition metal and organometallic anion complexation agents. *Coordination Chemistry Reviews*. 2003, vol. 240, issue 1–2, s. 167–189. ISSN: 0010-8545. DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00303-X.
- [14] FITZMAURICE, Richard J., Graham M. KYNE, David DOUHERET a Jeremy D. KILBURN. Synthetic receptors for carboxylic acids and carboxylates. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. 2002, issue 7, s. 841–864. ISSN: 1364-5463. DOI: 10.1039/B009041G.
- [15] BEER, Paul D. a Philip A. GALE. Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives. *Angewandte Chemie International Edition*. 2001, vol. 40, issue 3, s. 486–516. ISSN: 1521-3773. DOI: 10.1002/1521-3773(20010202)40:3<486::AID-ANIE486>3.0.CO;2-P.
- [16] BONDY, Chantelle R. a Stephen J. LOEB. Amide based receptors for anions. *Coordination Chemistry Reviews*. 2003, vol. 240, issue 1–2, s. 77–99. ISSN: 0010-8545. DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00304-1.
- [17] CHOI, Kihang a Andrew D. HAMILTON. Macrocyclic anion receptors based on directed hydrogen bonding interactions. *Coordination Chemistry Reviews*. 2003, vol. 240, issue 1–2, s. 101–110. ISSN: 0010-8545. DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00305-3.
- [18] STIBOR, Ivan. Nепublikované pozorování.
- [19] MÜLLEROVÁ, Jana, V. ZAJÍCOVÁ, P. MATĚJKA, K. VOLKA, M. ČAJAN, R. HOLAKOVSKÝ a Ivan STIBOR. Nепublikováno.
- [20] NAMBA, Kensuke, Xiaoxia ZHENG, Kazunori MOTOSHIMA, Hidetomo KOBAYASHI, Akihiro TAI, Eizo TAKAHASHI, Kenji SASAKI, Keinosuke OKAMOTO a Hiroki KAKUTA. Design and synthesis of benzenesulfonanilides active against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* and vancomycin-resistant *Enterococcus*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2008, vol. 16, issue 11, s. 6131–6144. ISSN: 09680896. DOI: 10.1016/j.bmc.2008.04.040.
- [21] PERLOVICH, German L., Alex M. RYZHAKOV, Valery V. TKACHEV a Lars Kr. HANSEN. Sulfonamide Molecular Crystals: Thermodynamic and Structural Aspects. *Crystal Growth & Design*. 2011-04-06, vol. 11, issue 4, s. 1067–1081. ISSN: 1528-7483, 1528-7505. DOI: 10.1021/cg1012389.
- [22] KATO, Takako, Iwao OKAMOTO, Aya TANATANI, Terutaka HATANO, Masanobu UCHIYAMA, Hiroyuki KAGECHIKA, Hyuma MASU, Kosuke KATAGIRI, Masahide TOMINAGA, Kentaro YAMAGUCHI a Isao AZUMAYA. Spontaneous Resolution of Aromatic Sulfonamides: Effective Screening Method and Discrimination of Absolute Structure. *Organic Letters*. 2006, vol. 8, issue 22, s. 5017–5020. ISSN: 1523-7060, 1523-7052. DOI: 10.1021/ol061731s.
- [23] PAN, Changduo, Jiang CHENG, Huayue WU, Jinchang DING a Miaochang LIU. Cu(OAc)₂-Catalyzed *N*-Arylation of Sulfonamides with Arylboronic Acids or

Trimethoxy(phenyl)silane. *Synthetic Communications*. 2009-05-22, vol. 39, issue 12, s. 2082–2092. ISSN: 0039-7911, 1532-2432. DOI: 10.1080/00397910802638495.

[24] MCMURRY, John. *Organická chemie*. Vyd. 1. Brno, Praha: VUTIUM, VŠCHT, 2007, 1176 s. ISBN: 978-80-214-3291-8 (VUT v Brně); 978-80-7080-637-1 (VŠCHT Praha).

[25] LAWRENCE, Harshani R., Aslamuzzaman KAZI, Yunting LUO, Robert KENDIG, Yiyu GE, Sanjula JAIN, Kenyon DANIEL, Daniel SANTIAGO, Wayne C. GUIDA a Saïd M. SEBTI. Synthesis and biological evaluation of naphthoquinone analogs as a novel class of proteasome inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2010, vol. 18, issue 15, s. 5576–5592. ISSN: 09680896. DOI: 10.1016/j.bmc.2010.06.038.

[26] HESSE, Manfred, Herbert MEIER a Bernd ZEEH. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 2., erweiterte u. verb. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1984, 453 s. ISBN: 3-13-576102-9.