

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

**Imidazol jako základní strukturní motiv v
materiálech s užitnými vlastnostmi**

HABILITAČNÍ PRÁCE

Autor práce: Ing. Filip Bureš, Ph.D.

2009

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

**Imidazole as main structural motive in applied
materials**

HABILITATION

Author: Filip Bureš, Ph.D.

2009

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Práce byla vypracována na Ústavu organické chemie a technologie, Fakulty chemicko-technologické, Univerzity Pardubice a částečně na ETH Zurich. Některé výstupy této práce byly řešeny za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (MSM 00216275001) a Grantové agentury České republiky (granty č. 203/02/0750, 203/07/P013 a 203/08/0076).

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o jejím použití 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 její skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 02.10.2009

Ing. Filip Bureš, Ph.D.

Rád bych poděkoval svým kolegům, školitelům a spolupracovníkům F. Diederichovi, J. Kulhánkovi, M. Ludwigovi, A. Markovi, O. Pytelovi, R. Sívkovi a T. Szotkowskému za pomoc při vypracování této práce.

Velké poděkování za trpělivost, ochotu a podporu v soukromí patří mé manželce Marcele a synovi Vojtěchovi.

OBSAH

Souhrn	
Summary	
Zkratky	
1. Úvod	10
2. Chirální deriváty imidazolu	11
2.1. Koordinační sloučeniny imidazolu	11
2.2. Dusíkaté ligandy na bázi imidazolu vycházející z α-aminokyselin	12
2.2.1. Ligandy s chirálním centrem vzdáleným od imidazolu	12
2.2.2. Henryho reakce	14
2.2.3. Ligandy s chirálním centrem v těsném sousedství imidazolu	15
2.2.4. Modifikace imidazolu cross-coupling reakcemi	19
2.3. Dusíkaté ligandy na bázi imidazolu vycházející z terpenů	22
2.4. Dusíkaté ligandy na bázi imidazolinu vycházející z terpenů	26
2.4. Další program a doposud nepublikované výsledky	30
3. Chromofory na bázi imidazolu	32
3.1. Úvod do problematiky chromoforů pro nelineární optiku	32
3.2. A-π-D chromofory na bázi imidazolu	38
3.3. Další program	46
4. Závěr	47
5. Literatura	49
6. Přílohy	

Souhrn

Předmětem této práce jsou deriváty imidazolu jako katalyzátory asymetrických reakcí a polární push-pull chromofory.

První skupina derivátů imidazolu byla aplikována jako opticky aktivní dusíkaté ligandy v asymetrické katalýze. Byly studovány celkem dvě základní třídy ligandů odvozených od α -aminokyselin a terpenů jako dostupných a levných zdrojů chiralit. α -Aminokyseliny byly kondenzovány se synteticky jednoduše dostupnými nechirálními deriváty imidazolu za vzniku chirálních amidů a aminů, nebo byl imidazolový kruh z α -aminokyselin budován postupnými reakcemi. Druhou třídu ligandů tvoří deriváty imidazolu a imidazolinu s anelovanými terpeny. Poloha a substituce chirálního centra byly v ligandech postupně měněny s cílem zvýšit dosažené enantiomerní přebytky v modelové asymetrické verzi Henryho reakce. Nejvyšších enantiomerních přebytků bylo dosaženo za použití elektronově bohatých kafr-anelovaných imidazolinů.

Druhou skupinu derivátů tvořily donor/akceptor substituované imidazoly jako potenciálně NLO-aktivní sloučeniny. Během mého postdoktorského působení na ETH Zurich byly syntetizovány chromofory s kyan a *N,N*-dimethylaminoskupinou. Struktura a vlastnosti připravených chromoforů byly studovány pomocí NMR, rentgenostrukturní analýzy, UV/Vis spektroskopie, elektrochemie a hyperpolarizabilit třetího řádu. Na tento projekt navazovala syntéza obdobných A- π -D chromoforů na bázi imidazolu jako aromatické sloučeniny. Byly syntetizovány tři typy chromoforů. Zatímco první typ chromoforů zahrnoval především donor/akceptor substituované 2,4,5-trifenylimidazoly, druhý a třetí typ chromoforů využíval imidazol-4,5-dikarbonitril jako základní akceptorní jednotku. Provedené studie prokázaly, že optoelektronické vlastnosti chromoforů pro NLO lze velice efektivně modulovat silou použitého donoru resp. akceptoru, a rovněž délkou π -konjugovaného systému propojujícího donorní a akceptorní část. Chromofory nesoucí ve své molekule heterocyklickou sloučeninu navíc vykázaly velice dobrou chemickou i termickou odolnost.

Summary

Imidazole derivatives have been studied as catalysts for asymmetric reactions as well as polar push-pull chromophores.

The first class of derivatives bearing chiral center has been applied as optically active nitrogen ligands in asymmetric catalysis. Overall two ligand classes derived from α -amino acids and terpenes as readily available and inexpensive chiral precursors have been investigated. Imidazole-derived chiral amides and amines were prepared by the condensation of α -amino acids with synthetically easily available imidazole derivatives. Second imidazole ligands were synthesized from various α -amino acids or terpenes in a stepwise manner. The position and substitution of the chiral center have been systematically varied in order to improve enantioselectivity of the ligand in the model asymmetric Henry reaction. The highest enantiomeric excesses have been achieved for the electron-rich camphor-annulated imidazolines.

The second class of molecules comprises donor-acceptor substituted imidazole derivatives as potentially NLO-active compounds. Such chromophores bearing cyano and *N,N*-dimethylamino groups as acceptors and respective donors have been investigated during my postdoctoral studies at ETH Zurich. The prepared chromophores were investigated by means of NMR, X-ray analysis, UV/Vis spectroscopy, electrochemistry and third-order hyperpolarizabilities. This project has been continued and includes now imidazole as aromatic compounds. There have been synthesized three types of chromophores. Whereas the first type includes mainly donor-acceptor substituted 2,4,5-triphenylimidazoles, the second and third chromophore series have been based on imidazole-4,5-dicarbonitrile as an acceptor unit. The performed studies showed that optoelectronic properties of the NLO-phore can be effectively modulated by the strength of the used acceptors and donors as well as by the length of the π -conjugated system in between. Moreover, the chromophores bearing heterocyclic moieties showed good chemical and thermal robustness.

Zkratky

AcOH – kyselina octová
Ala – alanin
*i*AmONO – 3-methylbutylnitrit
bipy – 2,2'-bipyridin
*n*BuLi – butyllithium
*t*BuOK – *terc*-butylalkoholát draselný
Cbz – benzyloxykarbonyl
CDI – karbonyldiimidazol
DCM – dichlormethan
DCC – dicyklohexylkarbodiimid
DMA – *N,N*-dimethylanilino
DMSO – dimethylsulfoxid
ee – enantiomerní přebytek (enantiomeric excess)
Fur – furan-2-yl
*i*Le – isoleucin
LHMDS – bis(trimethylsilyl)amid lithný
Leu – leucin
MeOH – methanol
Naf – naftalen-1-yl
NLO – nelineární optika
OLED – organic light-emitting diodes
PDC – pyridinium dichromát
Pdz – pyridazin-3-yl
PG – chránicí skupina (protecting group)
Ph - fenyl
Phe – fenylalanin
PheGly – fenylglycin
phen – 1,10-fenantrolin
pin – pinacol
Pro – prolin
Prz – pyrazin-2-yl
Py – pyridin-2-yl

Pym – pyrimidin-2-yl

Qun – chinolin-8-yl

SHG – second harmonic generation

TCAQ – 11,11,12,12-tetrakyan-9,10-anthrachinodimethan

Th – thiofen-2-yl

THF – tetrahydrofuran

TEA – triethylamin

TMS – trimethylsilyl

Val – valin

1. Úvod

Imidazol, pětičlenný heterocyklický systém se dvěma dusíky v polohách 1 a 3 (1*H*-1,3-diazol, 1*H*-imidazol, glyoxalin), může být v dnešní době s lehkou nadsázkou označen jako velice atraktivní molekula. Imidazol vykazuje celou řadu unikátních vlastností, jako jsou aromaticita, acido-bázické vlastnosti, tautomerie, tvorba asociátů vodíkovou vazbou, nukleofilita, koordinační schopnosti či biologická a farmakologická aktivita.¹ Více či méně modifikovaný imidazolový kruh lze nalézt např. v iontových kapalinách,² dusíkatých ligandech schopných koordinovat přechodné kovy,³ aktivujících činidlech (CDI apod.),⁴ esenciální aminokyselině histidinu a v produktu její dekarboxylace – histaminu, purinových derivátech, chromoforech, push-pull systémech, barvivech nebo polymerech⁵ a v mnohých dalších přírodních produktech či léčivech. Od dob první syntézy glyoxalinu publikované v roce 1858 H. Debusem⁶ zažívá chemie imidazolu trvalý rozmach a imidazol nachází stále širší uplatnění v moderní organické, anorganické, bioorganické a materiálové chemii. Vzhledem k vědeckému zájmu o imidazol daného počtem publikovaných vědeckých prací na toto téma lze

- iontové kapaliny
- modifikované purinové deriváty
- imidazolová léčiva
- *dusíkaté ligandy*
- *nové materiály na bázi imidazolu*

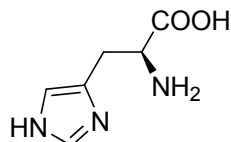
označit jako pět současných vůdčích vědecko-výzkumných směrů chemie imidazolu. Databáze Web Of Science poskytuje cca 9500 záznamů při vyhledávání klíčového slova: *imidazole* v letech 2000-2009 (stav k 24. 8. 2009). Toto číslo odpovídá zhruba jednomu tisíci publikací zabývajících se imidazolem uveřejněných každý rok.

Tato práce se zabývá posledními dvěma uvedenými aplikacemi derivátů imidazolu. Zatímco první část zahrnuje především chirální deriváty imidazolu jako dusíkaté ligandy a studium jejich katalytické aktivity v asymetrických reakcích, druhá část je věnována využití imidazolového kruhu jako aromatické sloučeniny pro přípravu a studium push-pull systémů/chromoforů s intramolekulárním přenosem náboje.

2. Chirální deriváty imidazolu

2.1. Koordinační sloučeniny imidazolu

Jak již bylo zmíněno v úvodní části, nejběžněji se vyskytující chirální derivát imidazolu je bezesporu esenciální aminokyselina histidin (*Obr. 1*).



Obr. 1. Histidin.

Je dobře známo, že imidazol je schopen díky přítomnosti dvou atomů dusíku koordinovat přechodné kovy (hlavně Cu, Zn, Pd nebo Pt).⁷ Pokud bude ke komplexaci využít opticky aktivní derivát imidazolu, lze koordinační sloučeninu využít v asymetrické katalýze. Obecně mohou chirální deriváty imidazolu obsahovat chirální centrum v řetězci v polohách N1, C2, C4 (viz histidin) a C5 (lit.⁸) nebo se chirální centrum může stát součástí kruhu, pokud bude imidazolový kruh částečně nasycen, jak je tomu v imidazolinu.⁹ Chirální uhlík nesoucí další acido-bázické substituenty (např. NH₂ resp. COOH skupina v molekule histidinu) v blízkosti koordinovaného přechodného kovu pak vytváří celkově asymetrické uspořádání komplexu. Organokovové sloučeniny přechodných kovů komplexované opticky aktivními ligandy jsou poté schopny katalyzovat celou řadu asymetrických reakcí, jako jsou redukce, oxidace, allylace, epoxidace, (nitro)aldolové kondenzace a mnohé další.¹⁰ Při syntéze výše uvedených koordinačních sloučenin/katalyzátorů je nejčastěji limitujícím prvkem právě vhodný chirální ligand. Především je kladen velký důraz na jeho design, strukturu, optickou čistotu, snadnou dostupnost a případnou modifikaci s cílem dosažení co nejvyšší chemo- i enantioselektivity ve vybrané asymetrické reakci.

Design a syntéza opticky aktivních derivátů imidazolu využívá prakticky tři základní syntetické postupy:

- první postup vychází z vhodné a dostupné (nejlépe komerčně) sloučeniny imidazolu a pokusu o její transformaci na opticky aktivní derivát – tzv. asymetrická indukce.

- druhý postup vychází rovněž ze synteticky dostupné nechirální sloučeniny imidazolu a její funkcionalizace pomocí komerčně dostupných a opticky čistých prekurzorů, jako jsou např. α -aminokyseliny, terpeny, chirální aminy apod. (tzv. chiral pool).

- třetí postup zahrnuje postupné budování imidazolového kruhu s využitím opticky aktivních prekurzorů jako výchozích sloučenin (chiral pool).

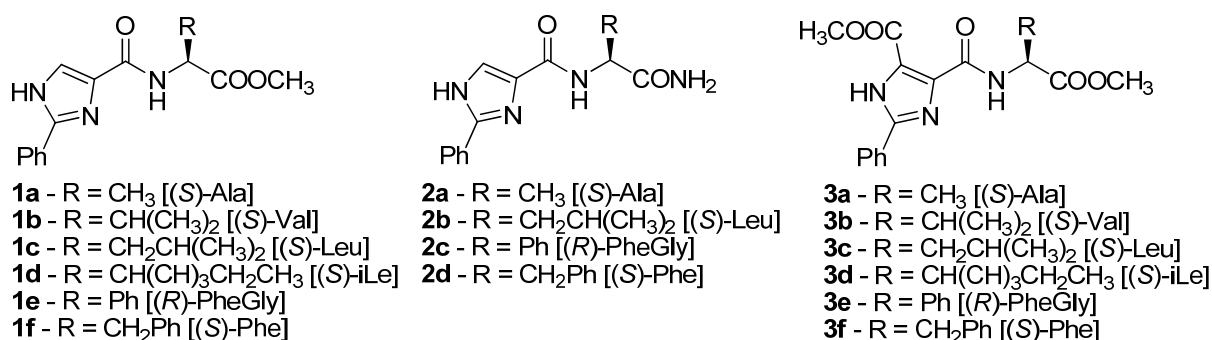
První postup přípravy opticky čistých derivátů imidazolu se jeví problematický, jelikož již sama syntéza ligandu vyžaduje přítomnost chirálního katalyzátoru (tzn. je nutný chirální katalyzátor pro přípravu chirálního katalyzátoru). Druhý a třetí postup jsou synteticky přístupnější. Zatímco druhý postup je omezen dostupností vhodné nechirální a modifikovatelné sloučeniny imidazolu, třetí postup vycházející z komerčně dostupných opticky aktivních sloučenin (chiral pool) je limitován proveditelností chemických transformací vedoucích k imidazolovému kruhu.

Poslední dva uvedené syntetické přístupy s využitím komerčně dostupných, opticky čistých zdrojů chiraloty jako jsou α -aminokyseliny a terpeny byly aplikovány v následujících syntézách.

2.2. Deriváty imidazolu vycházející z α -aminokyselin

2.2.1. Ligandy s chirálním centrem vzdáleným od imidazolu

S využitím druhého syntetického přístupu bylo navrženo několik ligandů na bázi 2-fenylimidazolu a α -aminokyselin strukturně podobných molekule histidinu (Příloha 1).¹¹ Chirální centrum v ligandech **1-3** bylo lokalizováno vždy na třetím atomu v řetězci v poloze C4 resp. C5 (dle imidazolové tautomerie, *Obr. 2*).



Obr. 2. Chirální 2-fenylimidazolkarboxamidy s motivem α -aminokyselin.

Syntéza 2-fenylimidazolkarboxamidů **1-3** vycházela z 2-fenylimidazol-4-karboxylové a 2-fenylimidazol-4,5-dikarboxylové kyseliny. Prvně zmíněná kyselina byla připravena oxidací 2-fenyl-4-hydroxymethylimidazolu,¹² druhá kyselina byla získána reakcí kyseliny vinné s benzaldehydem.¹³ Obě výchozí karboxylové kyseliny byly nejprve aktivovány pro nukleofilní substituci. Překvapivě ani jednu karboxylovou skupinu nebylo možno aktivovat

běžnými způsoby (DCC, CDI, ester apod.). Jako schůdná se ukázala pouze *in situ* aktivace pomocí tvorby směsného anhydridu nebo transformace na chlorid kyseliny. Takto aktivovaná karboxylová skupina již reagovala s estery resp. amidy α -aminokyselin za vzniku požadovaných karboxamidů **1-3** (Schéma 1).

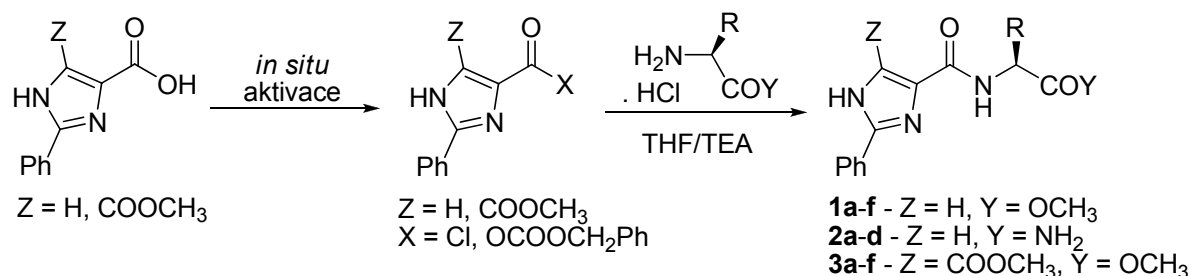
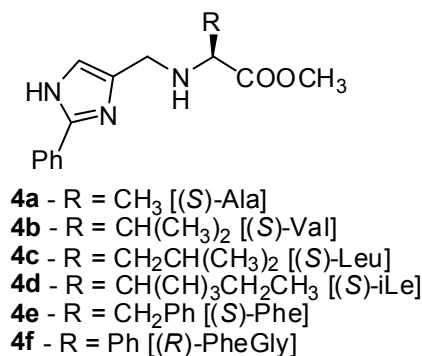


Schéma 1. Syntéza jednoduchých ligandů z 2-fenylimidazol-4(5)-(di)karboxylové kyseliny a α -aminokyselin.

Dalšími studovanými sloučeninami byly ligandy **4** (Obr. 3, Příloha 2).¹⁴ Aminy **4** byly připraveny kondenzací esterů α -aminokyselin s 2-fenylimidazol-4-karbaldehydem, který byl připraven řízenou oxidací 2-fenyl-4-hydroxymethylimidazolu.¹² Vznikající nestabilní iminy bylo nutno redukovat *in situ* na příslušné aminy a proto byla reakční směs sycena vodíkem v přítomnosti palladia. Tímto způsobem byly připraveny ligandy **4e-f** ve výtěžcích 23-73% (Schéma 2).



Obr. 3. Chirální aminy jako bidentátní ligandy **4**.

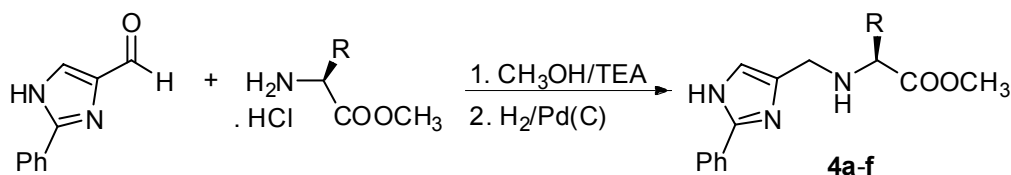


Schéma 2. Syntéza bidentátních ligandů **4**.

2.2.2. Henryho reakce

Imidazol a jeho deriváty jsou využívány pro koordinaci především měďnatých iontů.^{3a,7a,8c,8f} Základní katalytické vlastnosti připravených ligandů byly proto studovány v Cu^{II+}-katalyzované asymetrické verzi nitroaldolové kondenzace, tzv. Henryho reakci.¹⁵ Jedná se o nukleofilní adici nitroalkanů na aromatické karbaldehydy za vzniku nitroaldolu (Schéma 3).

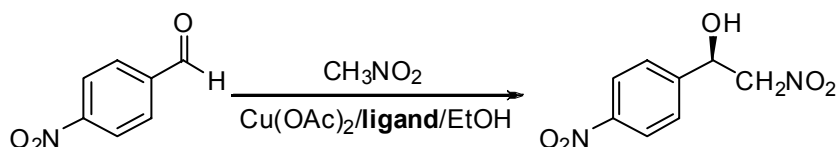


Schéma 3. Henryho reakce.

Henryho reakce je obecně bázičky katalyzovaná reakce. Využití běžných bází typu hydroxidového aniontu vede vždy k následné eliminaci vody a vzniku derivátů styrenu. V roce 2003 publikoval Evans a spol. enantioselektivní Henryho reakci katalyzovanou měďnatými kationty koordinovanými opticky aktivními ligandy.¹⁶ Funkce komplexního katalyzátoru v této reakci jsou následující:

- měď je schopna koordinovat nitroalkan i karbaldehyd,
- bazicita ligandu a octanového aniontu napomáhá deprotonaci nitroalkanu v rychlost limitujícím stupni reakce,
- vytváří asymetrické prostředí a tím diskriminuje atak C-nukleofilu na karbaldehyd z jedné strany, což vede k enantiomernímu přebytku,
- jelikož reakce probíhá za mírných podmínek (zejména pH), nedochází ke vzniku následných derivátů styrenu eliminací vody.

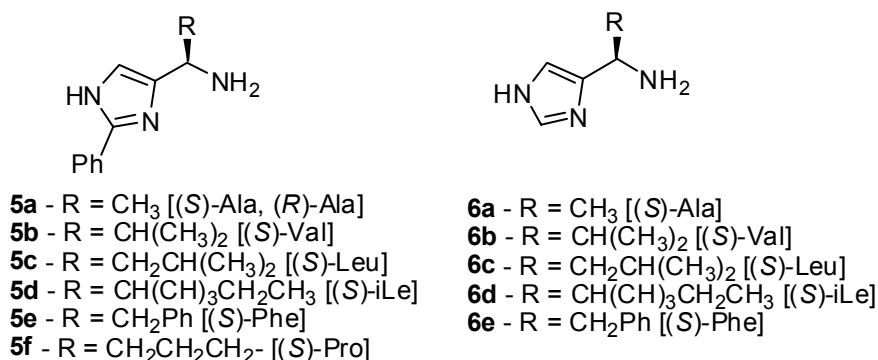
Aplikace Cu^{II+}-komplexů ligandů **1-3** v asymetrické verzi Henryho reakce poskytla chemické výtěžky v rozmezí 70-95% a enantiomerními přebytky 1-13% ee (Příloha 1),¹¹ což potvrzuje, že uvedené ligandy byly jako báze schopny katalyzovat Henryho reakci. Nízké hodnoty dosažených enantiomerních přebytků byly s největší pravděpodobností způsobeny větší vzdáleností chirálního centra od imidazolu jako koordinujícího místa.

Aminy **4a-f** jako ligandy v Henryho reakci poskytovaly velice dobré chemické výtěžky v rozsahu 93-98%. Toto pozorování potvrzuje, že vyšší bazicita ligandu (amino vs. amidoskupina, srovnej ligandy **4** a **1**) vedla k rychlejší reakci s vyššími chemickými výtěžky. Dosažené enantiomerní přebytky se pro ligandy **4e-f** nicméně stále pohybovaly v rozmezí

9-15% ee. Důvodem je zřejmě poloha a přístupnost chirálního centra. Zajímavé je např. srovnání enantiomerních přebytků dosažených pro ligandy **4** se stericky přístupnější aminoskupinou (6-15% ee) a pro ligandy **1** se stericky méně přístupnou amidoskupinou (1-8% ee), jako *N,O*-koordinující částí.

2.2.3. Ligandy s chirálním centrem v těsném sousedství imidazolu

V ligandech **1-4** je chirální centrum lokalizováno vždy na třetím atomu v řetězci v poloze C4(5) výchozího imidazolového kruhu. Na těchto synteticky jednoduchých ligandech byla především ověřena schopnost bázičky katalyzovat Henryho reakci, nicméně dosažené enantiomerní přebytky byly nízké. Řešení se proto naskytá v posunutí chirálního centra blíže ke koordinačnímu místu – dusíku imidazolu. Byly proto navrženy ligandy **5** a **6**, kde je chirální centrum lokalizováno v těsném sousedství imidazolového kruhu (*Obr. 4*, Přílohy 3 a 4).^{17,18}



Obr. 4. Ligandy s chirálním centrem v těsném sousedství imidazolu.

Při syntéze tohoto typu ligandů byl využit třetí syntetický přístup (viz str. 11) vycházející z chirálních prekurzorů – α -aminokyselin a postupného budování imidazolového skeletu. Jako nejpřístupnější a nejreaktivnější místo α -aminokyseliny pro vybudování imidazolového kruhu se jevila karboxylová skupina. Nejvhodnější diskonekce navržené struktury ligandu na *Obr. 4* ve smyslu tvorby vazeb 1-5 a 3-4 imidazolu^{1c} vedly k syntonům jako jsou 1,2-difunkční elektrofil a 1,3-difunkční *N*-nukleofil. Zatímco 1,3-difunkční *N*-nukleofily jsou běžně dostupné jako amidiny (v našem případě benzamidin a formamidin), 1,2-difunkční elektrofil je nutno generovat z α -aminokyselin. Na první pohled je zřejmé, že výchozí α -aminokyselinu je nutno prodloužit o jeden uhlík. Nezbytné homologizace lze docílit Arndtovou-Eistertovou reakcí¹⁹ využívající reakce aktivované karboxylové kyseliny s diazomethanem. Klasická Arndtova-Eistertova reakce však využívá reakci chloridu kyseliny,

který je v případě α -aminokyselin poměrně nestabilní. Jako elegantní řešení vedoucí k α -diazoketonům se ukázalo *in situ* převedení *N*-Cbz chráněné α -aminokyseliny na směsný anhydrid a následná reakce s diazomethanem. α -Diazoketony jako stabilní, nicméně reaktivní chirální sloučeniny, bylo možno transformovat na α -bromketony, které kondenzovaly s amidiny za vzniku imidazolu. Kondenzaci α -bromketonu s benzamidinem hydrochloridem bylo možno provést v prostředí K_2CO_3 a v systému rozpouštědel THF/voda,²⁰ který rozpouštěl α -bromketon i volný benzamidin. Naproti tomu obdobná reakce s formamidinem acetátem neposkytovala žádný produkt. Až reakce α -bromketonu s formamidinem acetátem za zvýšené teploty a tlaku v kapalném amoniaku vedla k požadovaným derivátům imidazolu bez substituentu v poloze C2. Finální odstranění Cbz chránicí funkční skupiny vodíkem vedlo hladce k žadáným ligandům **5** a **6** (Schéma 4).

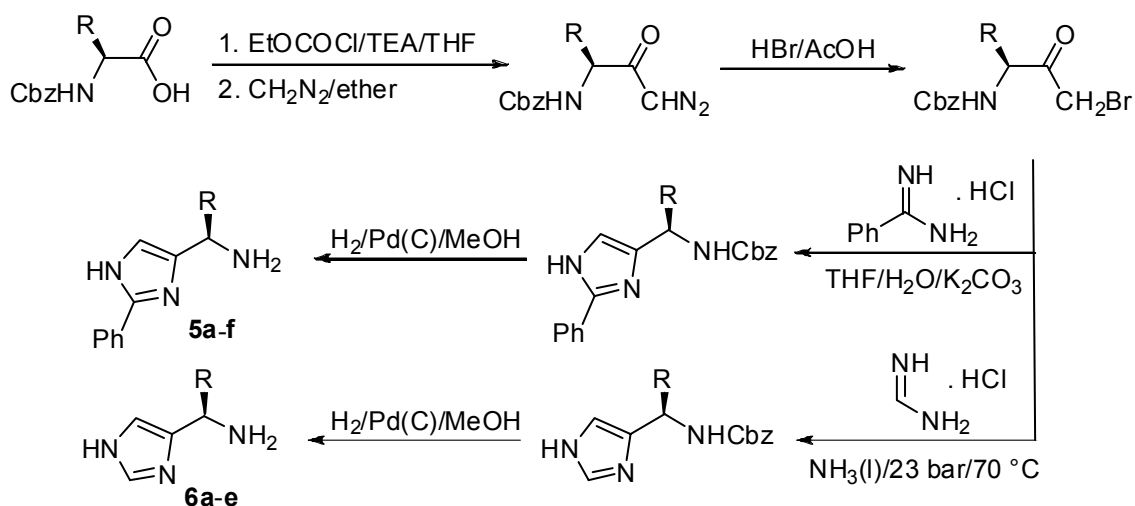


Schéma 4. Sekvenční syntéza ligandů **5** a **6**.

Katalytická aktivita komplexů ligandů **5a-f** (lit.²¹, Příloha 5) byla rozsáhle testována v Henryho reakci. Připravené komplexy s octanem měďnatým vykazovaly krátké reakční časy (12 hod), chemické výtěžky až do 98% a enantiomerní přebytky v rozsahu 5-28% ee. Posunutím chirálního centra blíže k imidazolovému kruhu se začal projevovat vliv sterické náročnosti jednotlivých substituentů na enantiomerní přebytek, kdy objemnější substituenty R (zejména fenyl, butyl a isobutyl) vykazovaly nejvyšší hodnoty ee (asymetrická indukce). Rovněž byl studován vliv aniontu na rychlost reakce. Jako modelové báze byly vybrány různě substituované benzoáty měďnaté. Zatímco 4-nitrobenzoát měďnatý katalyzoval reakci 240 hod s chemickým výtěžkem 48% a 16% ee, elektronově bohatý (bázičtější)

4-methoxybenzoát měďnatý poskytl žádaný nitroaldol již za 3 hod v chemickém výtěžku 97% a 28% ee.

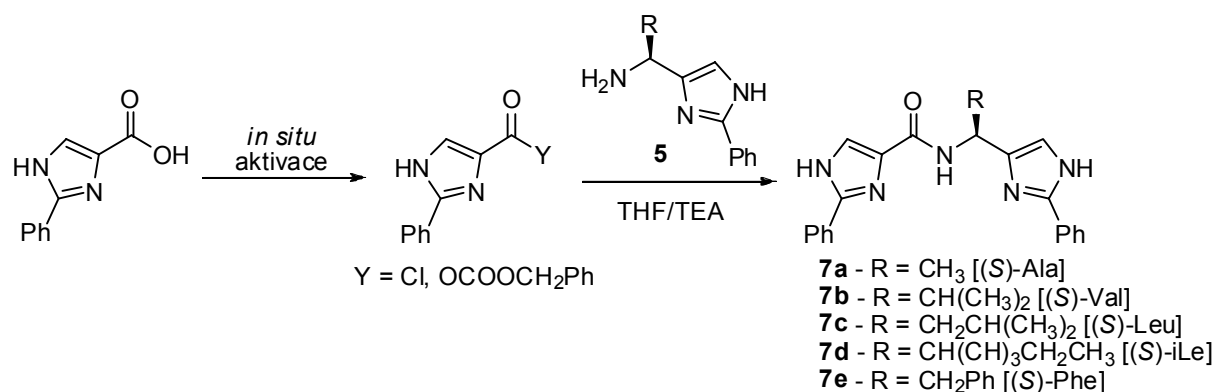


Schéma 5. Syntéza karboxamidů 7a-e.

Ligandy 5 a 6 se rovněž ukázaly jako vhodné opticky čisté výchozí látky pro další syntézy. Chirální aminy 5 bylo možno kondenzovat s 2-fenylimidazol-4-karboxylovou kyselinou obdobně jako v případě ligandů 1-3. Aktivace karboxylové skupiny a následná reakce s aminy 5 v prostředí triethylaminu tak vedly ke karboxamidům 7a-e se dvěma imidazolovými kruhy (Schéma 5, Příloha 2).¹⁴

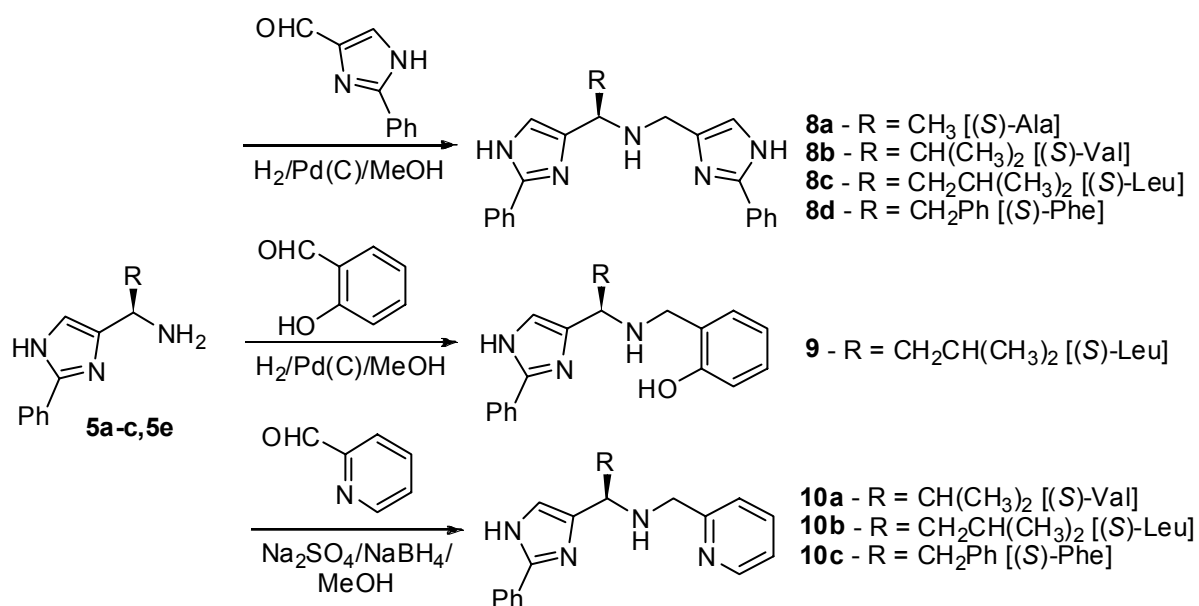
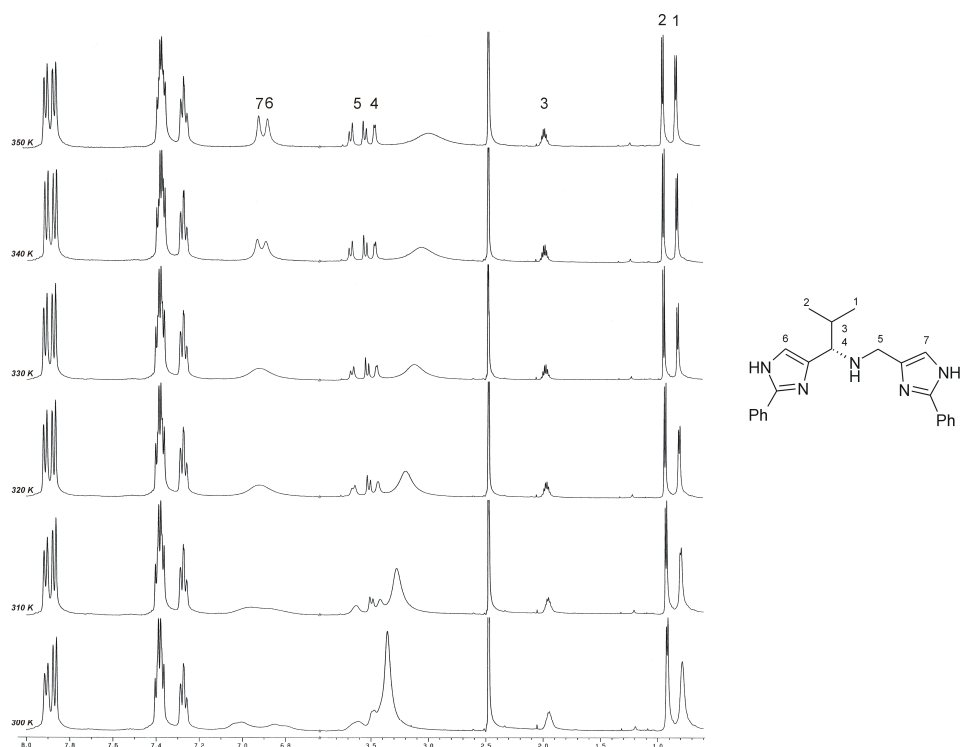


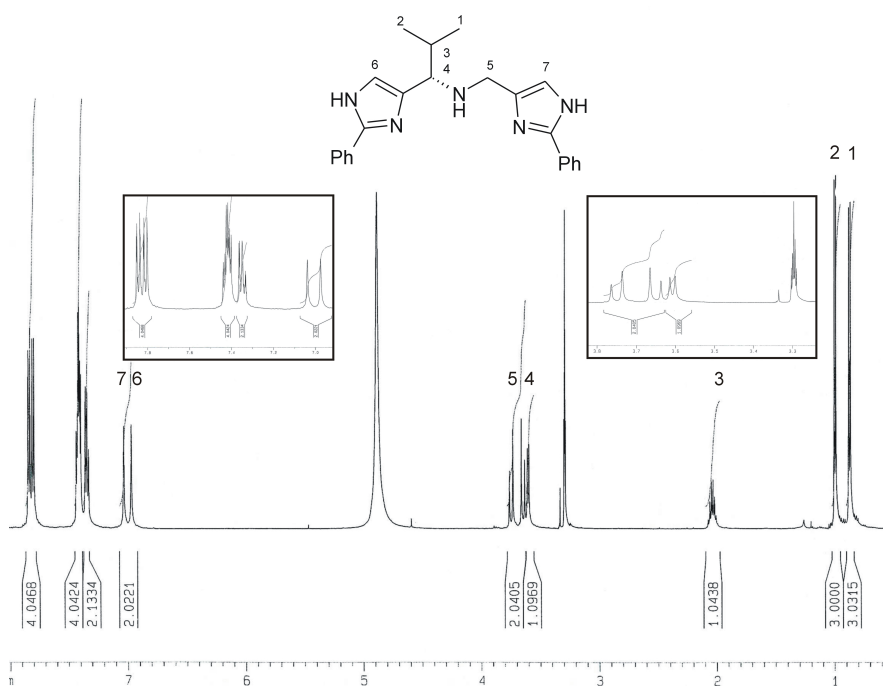
Schéma 6. Reduktivní aminace vedoucí k tridentátním ligandům.

Aminy 5 byly dále kondenzovány s (hetero)aromatickými karbaldehydy za podmínek reduktivní aminace s cílem podpořit komplexační schopnosti zavedením dalšího (hetero)cyklu (Schéma 6, Příloha 5).²¹ Uvedené aminy byly kondenzovány s 2-fenylimidazol-4-karbaldehydem, 2-hydroxybenzaldehydem a pyridin-2-karbaldehydem. Zatímco první dva

vznikající nestabilní iminy bylo možno katalyticky redukovat *in situ* na tridentátní ligandy **8a-d** a **9**, imin vznikající kondenzací s pyridin-2-karbaldehydem bylo nutno redukovat tetrahydridboritanem sodným za vzniku ligandů **10a-c**.



Obr. 5. Teplotní závislost ^1H NMR spektra ligandu **8b** (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).



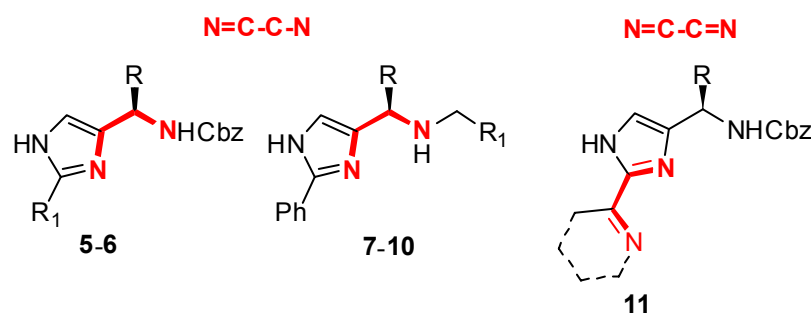
Obr. 6. ^1H NMR spektrum ligandu **8b** při laboratorní teplotě (500 MHz, CD_3OD).

Vzniklé tridentální ligandy vykazovaly v DMSO- d_6 silně bráněnou imidazolovou tautomerii závislou na teplotě (Obr. 5, ligand **8b**). Zatímco při laboratorní teplotě vykazovalo ^1H NMR spektrum široké signály bez očekávané spin-spinové interakce, zahřáním na 350 K bylo získáno očekávané ^1H NMR spektrum. Pozorovanou asociaci vodíkovou vazbou bylo možno potlačit použitím „protického“ rozpouštědla CD_3OD , kdy bylo získáno očekávané spektrum již při laboratorní teplotě (Obr. 6, ligand **8b**).

Jako zajímavé se jeví srovnání katalytické aktivity strukturálně podobných tridentálních ligandů **7** a **8** se dvěma imidazolovými kruhy (amidy vs. aminy). Měďnaté komplexy N,O -koordinujících karboxamidů **7a-e** aplikované jako katalyzátory v Henryho reakci poskytovaly nitroaldol s chemickými výtěžky v rozsahu 91-99% a enantiomerními přebytky 6-15% ee. Obdobné katalyzátory na bázi N,N -koordinujících ligandů **8** poskytly v Henryho reakci chemické výtěžky 94-96% a enantiomerní přebytky 13-32% ee. Zatímco chemické výtěžky jsou pro oba typy ligandů srovnatelné, vyšších enantiomerních přebytků bylo dosaženo s ligandy **8a-d**. Rovněž byl pozorován vliv objemnosti substituentu R na míru asymetrické indukce, kdy nejvyšších ee bylo dosaženo pro ligandy **8d** a **8c** se substituenty benzyl a isobutyl.

2.2.4. Modifikace imidazolu cross-coupling reakcemi

Zatímco ligandy **5-10** komplexují měďnaté ionty ve smyslu $\text{N}=\text{C}-\text{C}-\text{N}$ koordinační sféry, zavedením dalšího (hetero)aromátu do polohy C2 imidazolu lze změnit koordinační sféru na planární $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$, známou např. z 2,2'-bipyridinu (bipy) nebo 1,10-fenantrolinu (phen) – Obr. 7.²²



Obr. 7. Ligandy s $\text{N}=\text{C}-\text{C}-\text{N}$ nebo $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ koordinační sférou.

Obecně lze imidazoly velice efektivně modifikovat v poloze C2 cross-coupling reakcemi,²³ zejména pak s využitím Negishiho²⁴ nebo Suzukiova-Miyauraova protokolu.²⁵

Z tohoto důvodu byly *N*-Cbz aminy typu **6** dále ochráněny v poloze N1 imidazolu zavedením ethoxymethylové chránicí skupiny. Dva regioisomery vzniklé v poměru zhruba 1:1 bylo možno rozdělit sloupcovou chromatografií a pro další syntézu byl využit pouze regioisomer, který vykazoval *trans* uspořádání ethoxymethylové chránicí skupiny a řetězce s chirálním centrem. *N*-Chráněný imidazol bylo možno při nízkých teplotách selektivně lithiovat v poloze C2 a vzniklou organolithnou sloučeninu využít jednak v Negishiho reakci nebo pro přípravu jod derivátů vhodných pro Suzukiovu-Miyaurovu reakci. Samotná Negishiho reakce zahrnovala selektivní lithiaci v poloze C2 imidazolu, transmetalaci na bromid zinečnatý následovanou Pd-katalyzovanou reakcí s vhodným halogen(hetero)aromátem (*Schéma 7*, ligandy **11a-g**). Suzukiova-Miyaurova reakce vycházela z připravených jod derivátů a jejich reakce s boronovými kyselinami (*Schéma 7*, ligandy **11h-i**). Kombinací organozinečnaté sloučeniny generované při Negishiho reakci a jod derivátu generovaného pro Suzukiovu-Miyaurovu reakci bylo možno připravit i bisimidazol **11j**, který nebylo možno připravit žádným jiným homo-couplingem. Dosažené výtěžky se v obou cross-coupling reakcích pohybovaly v rozmezí 34-88% (Příloha 6).²⁶

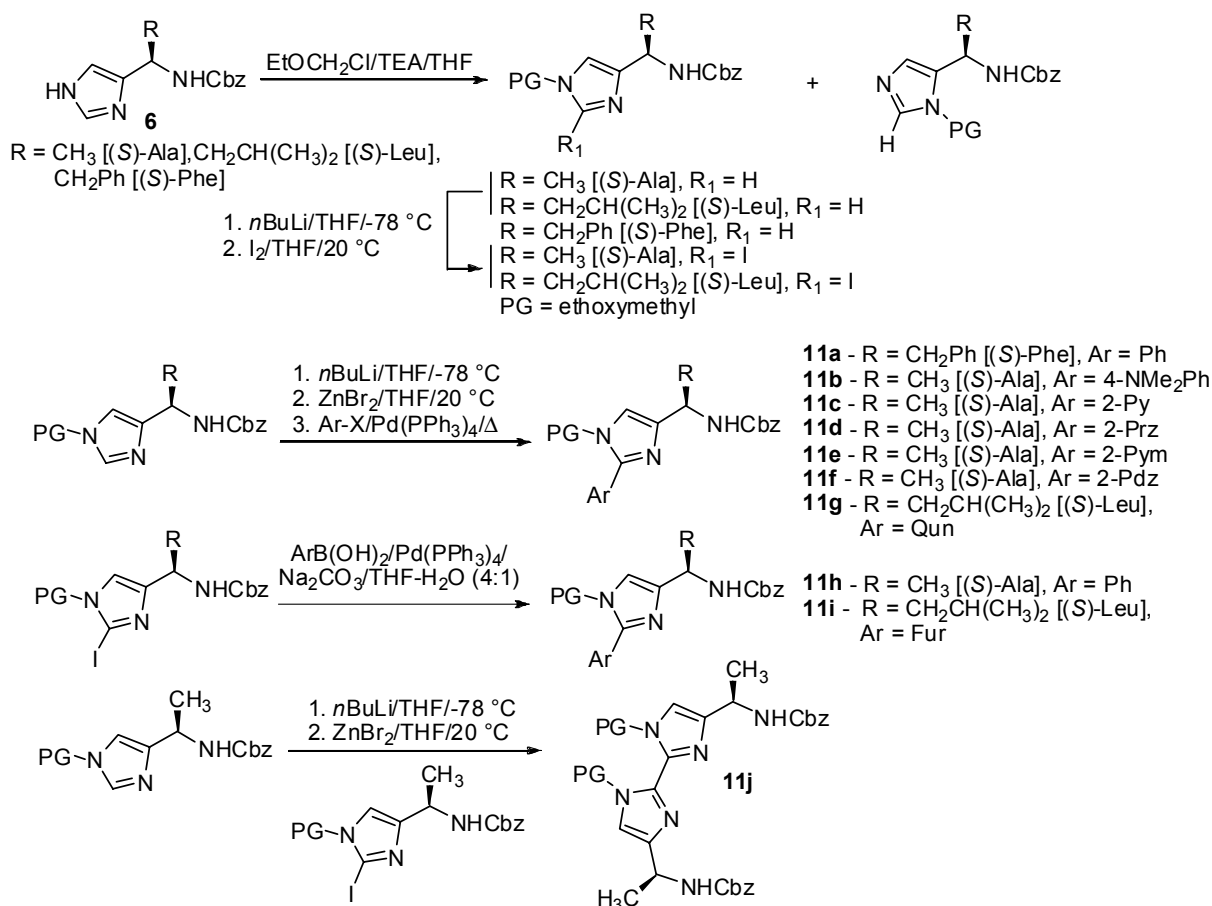
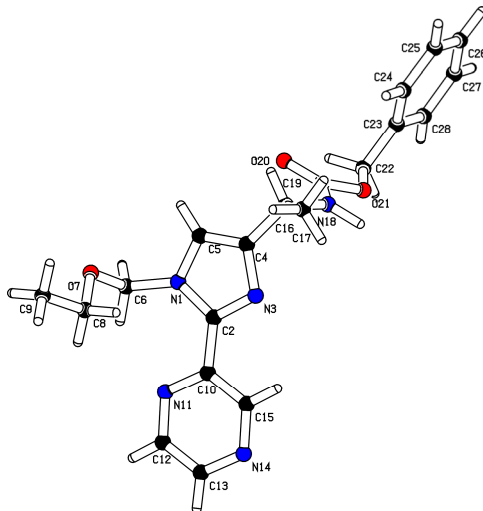


Schéma 7. Modifikace imidazolových ligandů v poloze C2 cross-coupling reakcemi.

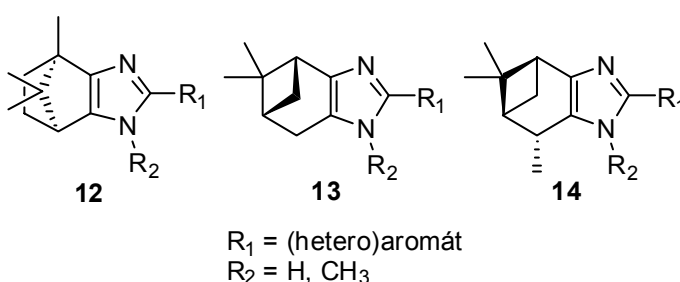
Pomalým odpařováním roztoku ligandu **11d** v methanolu byly získány monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu, která potvrdila jejich strukturu a rovněž absolutní konfiguraci (*Obr. 8*). Ligandy **11** a jejich katalytická aktivita v asymetrických reakcích prozatím nebyly podrobně studovány.



Obr. 8. Molekulová struktura ligandu **11d** zjištěná rentgenostrukturní analýzou (173 K).

2.3. Dusíkaté ligandy na bázi imidazolu vycházející z terpenů

Nejen α -aminokyseliny, ale i přírodní terpeny jsou komerčně dostupné chirální prekurzory, které lze využít v syntézách derivátů imidazolu. Mezi nejznámější terpeny lze zařadit monocyklický menthan nebo bicyklické caran, pinan, bornan nebo norbornan. Zatímco syntéza a aplikace terpenů pro přípravu šestičlenných heterocyklů je již poměrně značně probádána, pětičlenné heterocyklické sloučeniny na bázi terpenů jsou vzácné. Byly proto navrženy a syntetizovány ligandy **12-14**, které obsahují anelovaný terpenový kruh k uhlíkům C4 a C5 imidazolu (*Obr. 9*, Příloha 7).²⁷



Obr. 9. Ligandy na bázi imidazolu s anelovanými terpeny.

Ligandy na *Obr. 9* obsahují zbytky následujících terpenů:

- ligandy **12** obsahují motiv (1*R*)-(+)-kafru,
- ligandy **13** motiv (1*S*)-(-)- β -pinenu,
- ligandy typu **14** obsahují motiv (1*S*,2*S*,3*S*,5*R*)-(+)-isopinocampheolu neboli (-)-pinan-3-olu.

Imidazoly **12-14** byly syntetizovány z uvedených opticky čistých a komerčně dostupných terpenů postupnými transformacemi, jak je znázorněno na *Schématu 8*. Již první publikovaná syntéza samotného imidazolu vycházela z 1,2-diketosloučeniny glyoxalu a její kondenzace s aldehydy v prostředí amoniaku (tzv. Debuseho metoda).⁶ Výchozí tři terpeny byly proto transformovány na odpovídající 1,2-diketosloučeniny. Zatímco (+)-kafr bylo možno jednoduše oxidovat pomocí oxidu seleničitého na tzv. kafrchinon, (-)- β -pinen byl nejprve ozonolyzován a vzniklý ozonid rozložen za vzniku tzv. (+)-nopinonu. Následná formylace a redukce poskytly α,β -nenasycenou sloučeninu, kterou bylo možno znovu podrobit ozonolýze a redukci za vzniku požadovaného 1,2-diketonu tzv. PinDionu.²⁸ Obdobná reakční sekvence aplikovaná na (+)-isopinocampheon získaný oxidací komerčně dostupného (+)-isopinocampheolu poskytla třetí 1,2-diketon - iPinDion (*Schéma 8*).

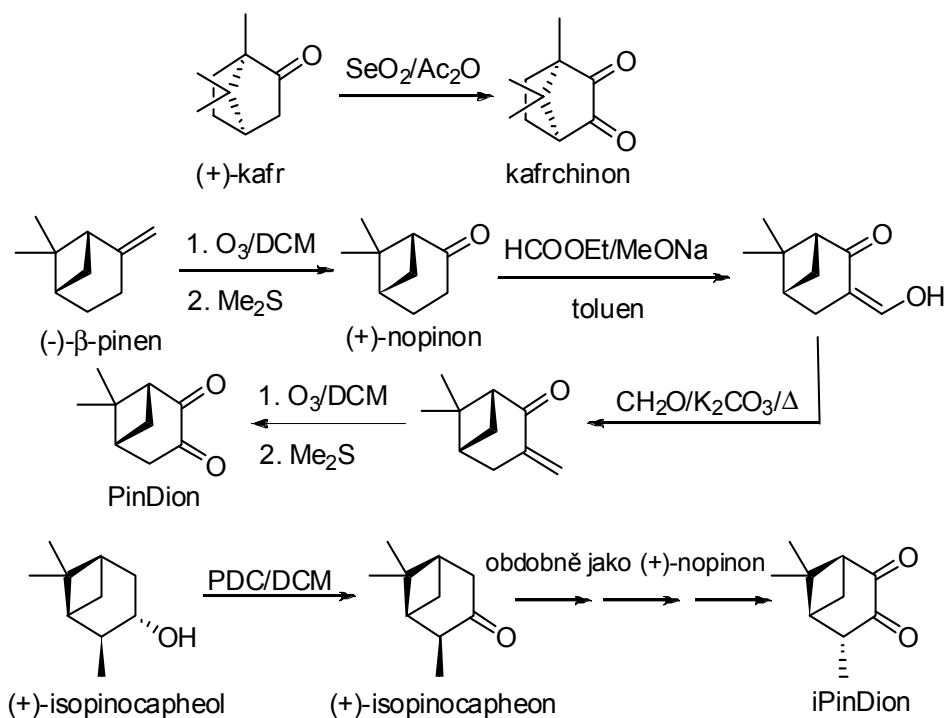


Schéma 8. Transformace komerčně dostupných terpenů na 1,2-diketosloučeniny.

V souladu s Debuseho metodou byly připravené dikarbonylové sloučeniny kondenzovány s benzaldehydem a pyridin-2-karbaldehydem. Reakce byla prováděna v dimethylsulfoxidu nebo propan-2-olu v přítomnosti octanu amonného (Schéma 9, metoda A). Ligandy **12a-b**, **13a-b** a **14a-b** byly připraveny v nízkých výtěžcích 7-38%, jelikož výchozí terpenové diketony kondenzovaly za podmínek metody A rovněž na deriváty pyrazinu **15**. V případě pyridin-2-karbaldehydu jako výchozí sloučeniny byl rovněž pozorován vznik vedlejšího produktu **16** vznikajícího kondenzací tří molekul pyridin-2-karbaldehydu. Struktura ligandu **12a**, pyrazinu **15** a imidazo[1,5-*a*]pyridinu **16** byla potvrzena rentgenostrukturní analýzou (Obr. 10).

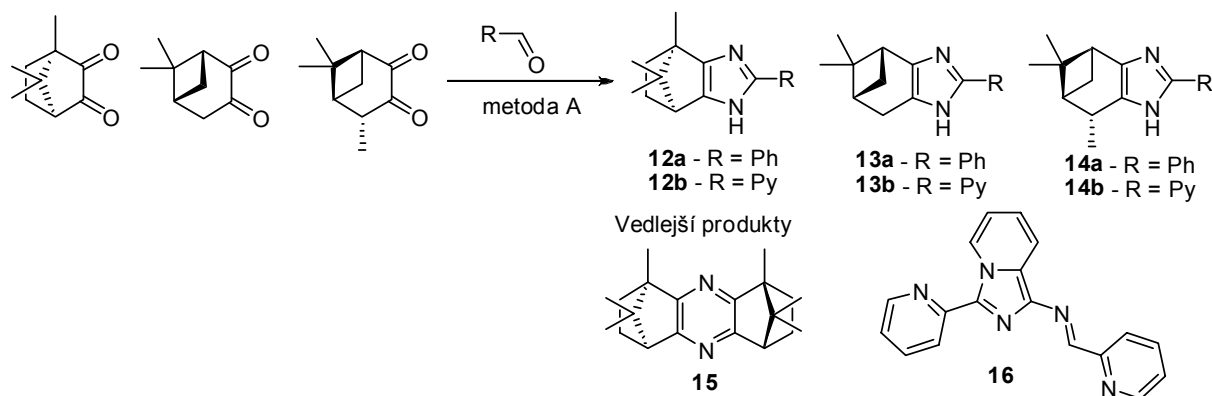


Schéma 9. Kondenzační metoda A.

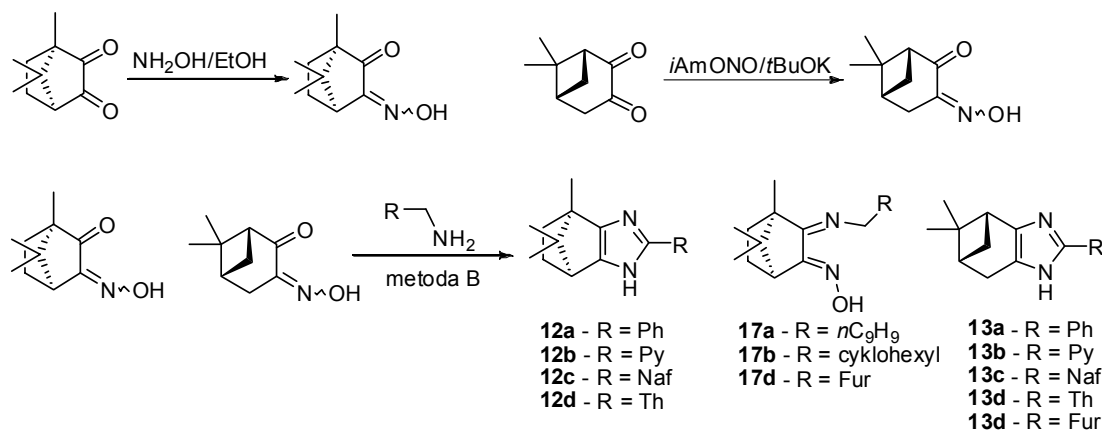


Schéma 10. Příprava monoximů a kondenzace vedoucí k ligandům 12 a 13 (metoda B).

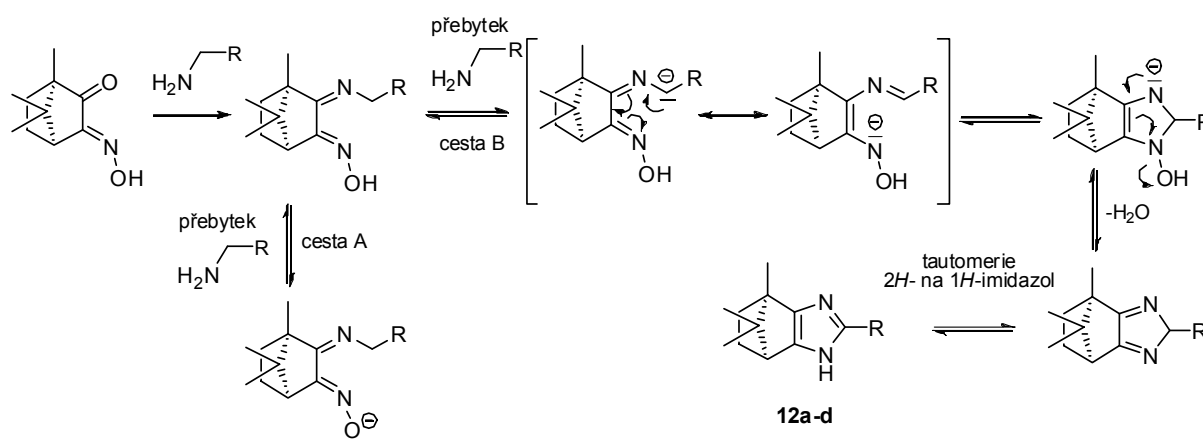


Schéma 11. Navržený mechanismus reakce alifatického aminu s monoximy.

Byl pozorován významný vliv substituentu R na celkový průběh reakce. Zatímco aminy s alkylovými substituenty R poskytovaly pouze imino-oximy, aminy s aromatickými substituenty R podléhaly následné cyklizaci na deriváty imidazolu, jak je znázorněno na Schématu 11. Reakce byla zahajována atakem alifatického aminu na karbonylovou skupinu za vzniku imino-oximu. Amin použitý v přebytku sloužil jako báze deprotonující jednak OH (cesta A) tak i $-\text{CH}_2-$ skupinu (cesta B) vznikajícího imino-oximu. Jako nejpravděpodobnější se jeví cesta A, nicméně s narůstající aciditou $-\text{CH}_2-$ skupiny (vliv substituentu R) se cesta B stává rovněž možná. Následná intramolekulární cyklizace s eliminací vody poskytly 2H-imidazol a finální 2H→1H-imidazolová tautomerie vedla k produktům 12a-d.

Ligand 12a (R = fenyl) byl dále modifikován zavedením difenylfosfinové skupiny s cílem podpořit jeho komplexační vlastnosti. Ligand byl nejprve N-methylován za vzniku výhradně méně stericky náročného regioisomeru s *anti*-uspořádáním methylskupin kafru a imidazolu. Následná *ortho*-lithiace a reakce s difenylfosfinchloridem vedla k N,P-chelatujícímu ligandu 18 (Schéma 12).

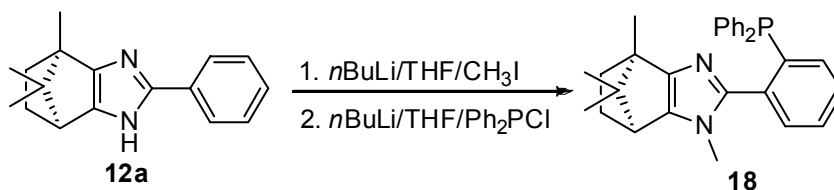
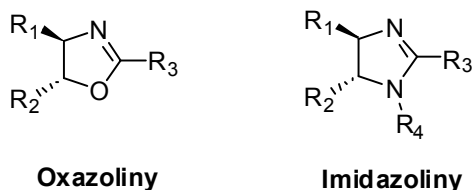


Schéma 12. Modifikace ligandu **12a** na *N,P*-chelataující ligand **18**.

Připravené imidazoly **12a-d**, **13a-e**, **14a-b** a **18** byly testovány jako chirální ligandy v Henryho reakci (Příloha 7).²⁷ Bylo dosaženo chemických výtěžků 61-98% a reakčních časů 24-72 hod. Jako nejefektivnější ligandy se ukázaly sloučeniny s pyridin-2-yl substituentem R (série **b**), které vykazují N=C-C=N koordinační sféru (obdobně jako ligandy **11**). Tyto ligandy díky své bazicitě nejvíce usnadňovaly deprotonaci nitromethanu v rychlost limitujícím stupni Henryho reakce, a bylo tak dosaženo chemických výtěžků v rozsahu 85-98% a enantiomerních přebytků 27-32% ee během 24 hodin. Rovněž *N,P*-chelataující ligand **18** vykázal dobrý chemický výtěžek 89% s 29% ee.

2.4. Dusíkaté ligandy na bázi imidazolinu vycházející z terpenů

Aplikace opticky aktivních derivátů imidazolu **1-18** s chirálním centrem v postranním řetězci jako ligandů v Henryho reakci poskytovala nitroaldoly v enantiomerním přebytku maximálně do 35% ee. Byl pozorován vliv polohy chirálního centra na míru asymetrické indukce, kdy posunem chirálního centra blíže ke koordinující části ligandu – imidazolu, byly naměřeny obecně vyšší hodnoty ee (srovnej ligandy **1-5** a **6-11**). Rovněž studium strukturně analogických ligandů lišících se substitucí R (zbytky α -aminokyselin) prokázalo vliv objemnosti substituentu R na míru asymetrické indukce, nicméně dosahované enantiomerní přebytky byly v porovnání s literaturou stále nízké. S využitím strukturních motivů anelovaných terpen-imidazolů **12** bylo možno enantioselektivitu ligandu dále zvýšit posunutím chirálního centra do těsné blízkosti koordinujících atomů dusíku vytvořením imidazolinového kruhu. Imidazolin, neboli 4,5-dihydroimidazoly, jsou strukturně analogické oxazolinům, které našly široké uplatnění jako ligandy v asymetrické katalýze (Obr. 11).³⁰



Obr. 11. Oxazoliny a imidazoliny – srovnání.

Ve srovnání s oxazoliny jsou imidazoliny více bážické a jejich bážicitu a elektronické vlastnosti lze dále modifikovat *N*-substitucí.³¹ Chirální imidazoliny jsou v současnosti jedny z nejčastěji aplikovaných opticky aktivních ligandů v celé řadě asymetrických reakcí, jako jsou allylace, epoxidace, kopolymerizace, hydrogenace, adice dialkylzinku na aldehydy, Dielsova-Alderova reakce, Heckova reakce, Baylisova-Hillmanova reakce, Friedlova-Craftsova alkylace nebo Henryho reakce.³² Přestože syntéza chirálních derivátů imidazolinu zaznamenala v poslední době značný pokrok,³³ imidazoliny jsou nejčastěji syntetizovány kondenzací 1,2-diaminů s imidoestery. V roce 2000 publikoval Busacca a spol. stereoselektivní syntézu (1*R*,2*S*,3*R*)-kafrdiaminu.³⁴ Reakce vycházela z kafrchinonu a jeho převedení na směs dvou diastereoisomerů kafr-bisiminu reakcí s (*rac*)-1,2-difenylethylendiaminem (DPEDA). Následná redukce tetrahydridoboritanem sodným vedla k exkluzivnímu ataku hydridového iontu z méně stericky náročné α -strany a kafr-bisimin tak byl redukován stereoselektivně. Zatímco Busacca potvrdil stereochemický výsledek této redukce pouze na základě NOESY experimentů, nám se podařilo připravit monokrystal směsi obou redukováných diastereoisomerů a rentgenostrukturní analýza stereoselektivitu zcela potvrdila. Finální odstranění DPEDA zbytku vedlo k žádanému kafrdiaminu dihydrochloridu v celkovém výtěžku 61% (Schéma 13).

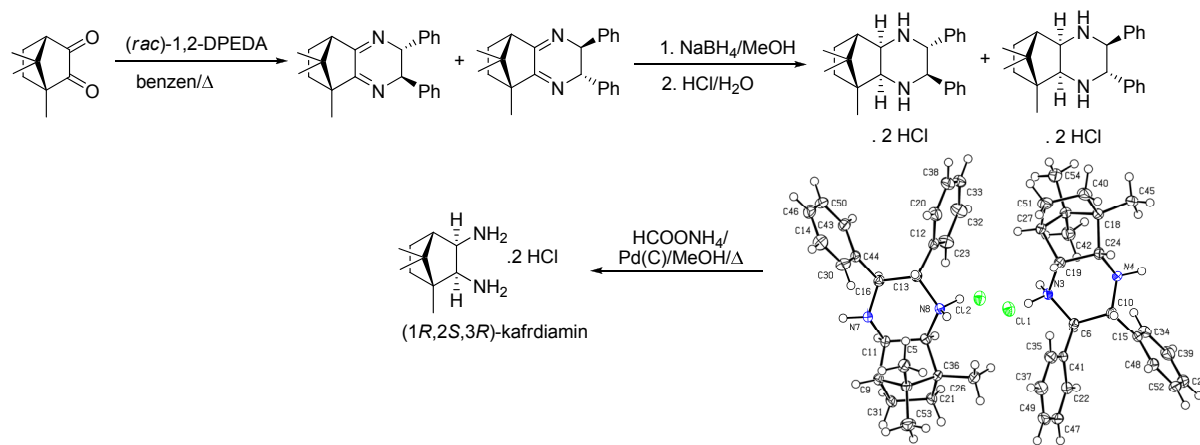


Schéma 13. Stereoselektivní syntéza kafrdiaminu a ORTEP diagram směsi dvou diastereoisomerů potvrzující exkluzivní atak hydridového iontu na kafr-bisimin z méně stericky bráněné strany.

Opticky čistý kafrdiamin byl kondenzován s imidoesterem generovaným *in situ* z pyridin-2-karbaldehydu bážicky katalyzovanou reakcí s methanolem (Schéma 14, Příloha 8).³⁵ Struktura vzniklého *N*-nesubstituovaného ligand **19** byla potvrzena rentgenostrukturní analýzou (Obr. 12). S cílem zabránit imidazolinové tautomerii a dále modifikovat elektronové vlastnosti ligandu **19** byl tento *N*-substituován ve smyslu alkylace,

acylace, benzoylace a sulfonylace. Jelikož byla výchozí sloučenina **19** nesymetrická, byla získána směs regioisomerů **a** a **b** v poměrech závislých na sterické náročnosti jednotlivých substituentů R. Zatímco alkylace poskytovala oba regioisomery v poměru cca 1:1, acylace nebo benzoylace poskytovala vždy více stericky méně náročného regioisomeru **b** s *anti*-uspořádáním skupiny R a 1-methylskupiny kafru (Schéma 14, Tabulka I). U *N*-sulfonylovaných imidazolinů **26b-28b** byl při sloupcové chromatografii nebo po jejich okyselení pozorován rozklad imidazolinového kruhu na *N,N'*-disubstituované kafrdiaminy **29-31**.³⁵

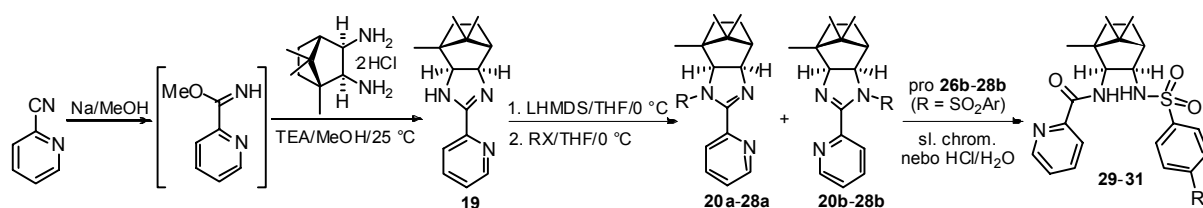
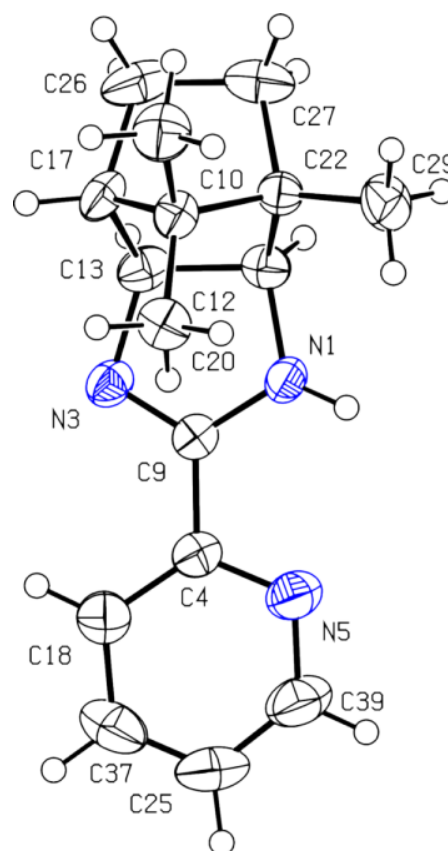


Schéma 14. Syntéza a *N*-modifikace kafri-imidazolinových ligandů.

Tabulka I. Struktura, výtěžky a poměry regioisomerů **a** a **b**.

Ligand	RX/R ¹	Výtěžek (%)	poměr a : b
20a/20b	CH ₃ I	95	1:1
21a/21b		91	1:1
22a/22b		89	0:1
23a/23b		78	0:1
24a/24b		90	1:3
25a/25b		98	1:4
26a/26b		53	1:1
27a/27b		51	1:1
28a/28b		41	1:1
29	R ¹ = Me	43	-
30	R ¹ = OMe	46	-
31	R ¹ = NO ₂	39	-



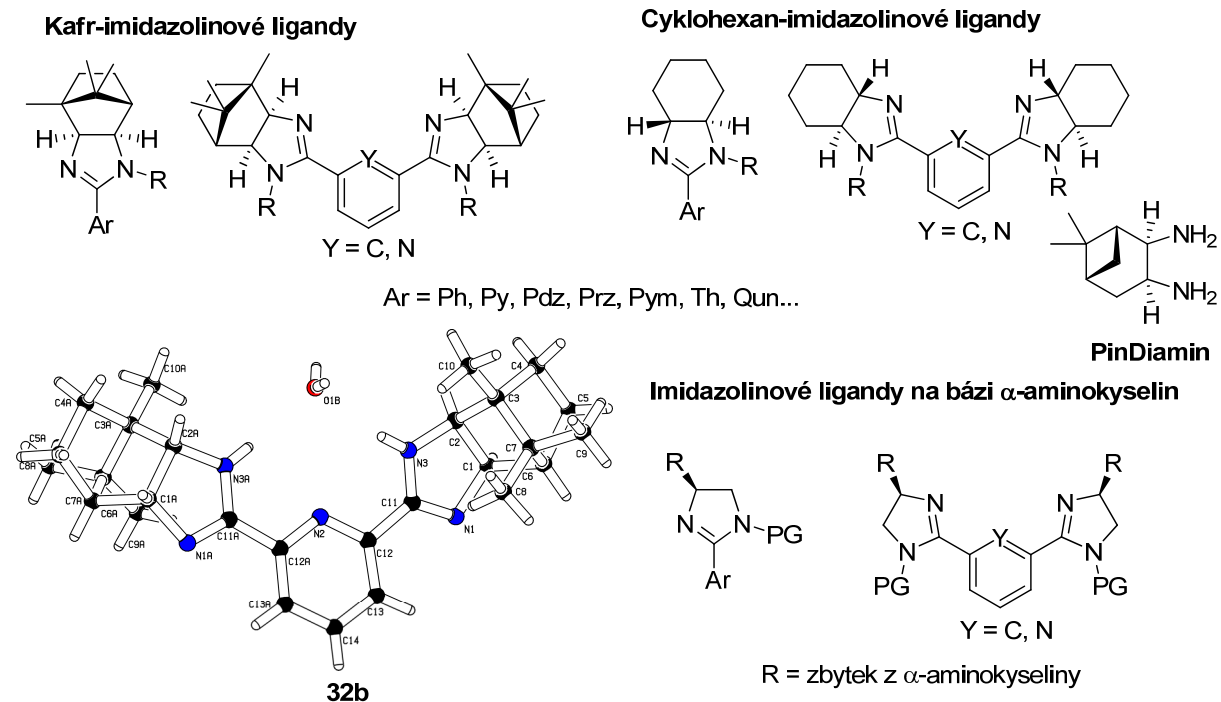
Obr. 12. ORTEP diagram sloučeniny **19** (150 K, elipsoidy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností).

Imidazoliny **19**, **20-28** v obou sériích regioisomerů **a** i **b** byly aplikovány jako ligandy v asymetrické verzi Henryho reakce. Všechny komplexy imidazolinů poskytly nitroaldol téměř kvantitativně v časech 24-54 hod. Zatímco *N*-nesubstituovaný imidazolin **19** katalyzoval reakci pouze s 8% ee, *N*-substituované regioisomery **a** a **b** poskytovaly produkt reakce v konfiguraci (*R*) resp. (*S*) s enantiomerními přebytky 21-67% ee (Tabulka II). S rostoucím donorním charakterem substituentu R (srovnej např. ligandy **25** se 4-nitrobenzoyl, **23** s benzoyl a **24** s 4-methoxybenzoylskupinami) byla pozorována rychlejší reakce (54, 36 resp. 24 hod) i nárůst enantiomerního přebytku až k 67% ee (ligand **24b**). Jednoduchou volbou regioisomeru **a** nebo **b** bylo tedy možno kontrolovat absolutní konfiguraci vznikajícího nitroaldolu, zatímco charakter substituentu R ovlivňoval rychlost a enantiomerní přebytek reakce. Alkylované a benzoylované imidazolinové ligandy s anelovaným motivem kafry se proto ukázaly jako velice slibné ligandy pro katalýzu Henryho reakce.

Tabulka II. Henryho reakce katalyzovaná ligandy **19-28**.

Ligand	Čas (hod)	Výtěžek (%)	ee (%) konfigurace
19	24	90	8 (<i>R</i>)
20a/20b	36/36	92/94	21 (<i>R</i>)/46 (<i>S</i>)
21a/21b	36/36	94/92	43 (<i>R</i>)/51 (<i>S</i>)
22b	36	87	45 (<i>S</i>)
23b	36	90	60 (<i>S</i>)
24a/24b	24/24	92/89	41 (<i>R</i>)/67 (<i>S</i>)
25a/25b	54/54	81/76	29 (<i>R</i>)/46 (<i>S</i>)
26a	36	92	17 (<i>R</i>)
27a	24	89	18 (<i>R</i>)
28a	48	87	17 (<i>R</i>)

byla již prokázána rentgenostrukturní analýzou. Imidazolinové ligandy vycházející z *trans*-cyklohexan-1,2-diaminu, jako komerčně dostupného diaminu nebo 1,2-diaminů z α -aminokyselin jakožto pokusy o transformaci PinDionu na 1,2-diamin (PinDiamin) analogický kafrdiaminu jsou v současné době intenzivně zkoumány (Obr. 14).

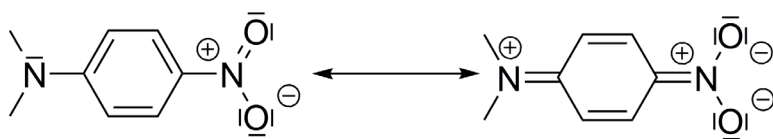


Obr. 14. Syntetizované a nově navržené imidazolinoly jako opticky aktivní ligandy.

3. Chromofory na bázi imidazolu

3.1. Úvod do problematiky chromoforů pro nelineární optiku

Typický polární push-pull A- π -D systém, neboli chromofor, sestává ze silného elektronakceptoru A (nejčastěji NO₂ nebo CN skupiny) a silného elektrondonoru D (NR₂ nebo OR skupiny) spojených π -konjugovaným systémem, který je nejčastěji tvořen dvojnými nebo trojnými vazbami anebo (hetero)aromáty. Taková sloučenina vykazuje intramolekulární přenos elektronů spojený s přenosem náboje z donorní do akceptorní části, a lze ji popsat rezonančními strukturami (viz Obr. 15, *N,N*-dimethyl-4-nitroanilin jako příklad).



Obr. 15. Vybrané rezonanční struktury *N,N*-dimethyl-4-nitroanilinu jako A- π -D push-pull systému s přenosem náboje.

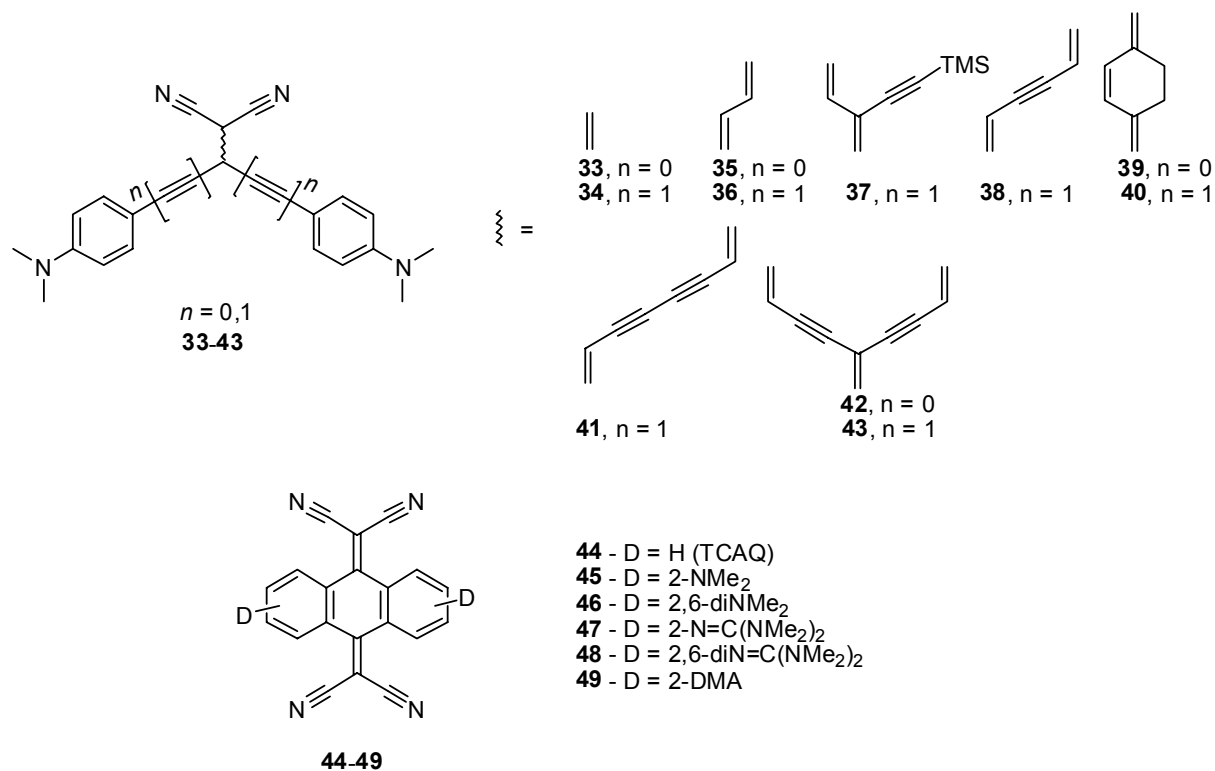
Různé push-pull molekuly s intramolekulárním přenosem náboje byly v posledních letech rozsáhle studovány zejména pro jejich NLO-aktivitu (NLO = nelineární optika). Nelineární optika je část optiky, která se zabývá interakcí elektromagnetického pole s látkou za vzniku dalšího elektromagnetického pole s jinou frekvencí, fází nebo amplitudou. Pokud světlo (typicky laser) prochází molekulárním médiem, dochází k polarizaci molekul média vlivem oscilujícího elektrického pole procházejícího světla. Zatímco v běžných materiálech je tato polarizace přímo úměrná síle elektrického pole, v NLO-aktivních materiálech je indukovaná polarizace nelineární funkcí tohoto elektrického pole. Indukovanou polarizaci molekul P elektrickým polem E lze popsat následující mocninnou řadou elektrického pole

$$P = \epsilon^0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots), \quad (\text{rovnice 1})$$

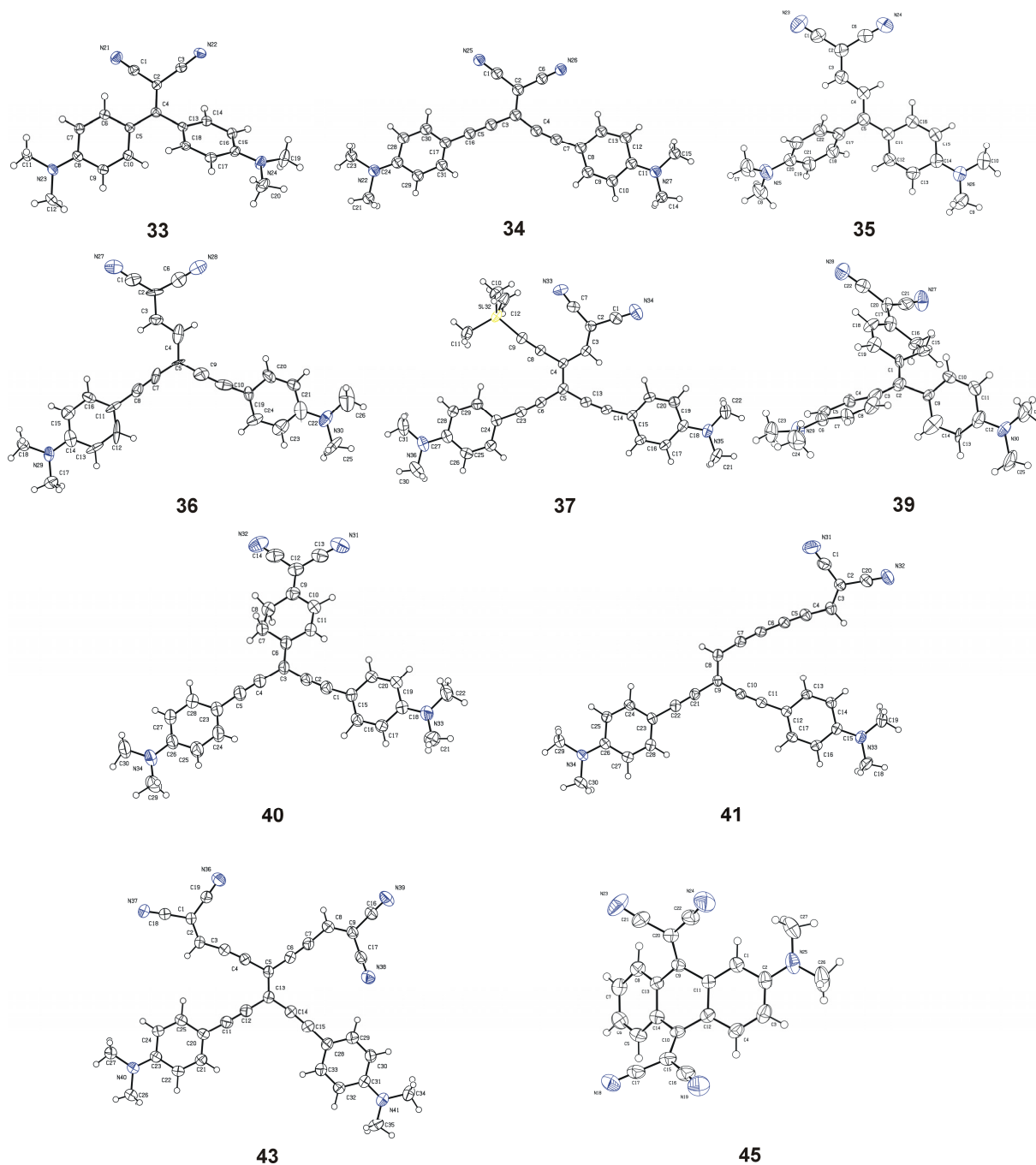
kde koeficienty $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ a $\chi^{(3)} \dots \chi^{(n)}$ jsou susceptibility prvního (lineární), druhého, třetího resp. vyššího řádu (nelineární). Obecně lze říci, že interakce všech médií se světlem je více či méně nelineární, nicméně tyto interakce jsou většinou velice slabé a tudíž se nelineární členy v rovnici 1 prakticky neprojevují. Typickými příklady NLO procesů jsou například SHG (second harmonic generation) nebo elektrooptický efekt. V případě SHG dochází vlivem

průchodu koherentního světla NLO-aktivním materiálem ke zdvojení frekvence tohoto světla, čehož lze např. využít při konverzi světla levného infračerveného laseru na světlo méně levného viditelného laseru. Elektrooptický efekt umožňuje změnu indexu lomu NLO-aktivního materiálu pomocí stejnosměrného napětí, tzn. modulací elektrického pole lze (de)aktivovat optický přepínač.³⁶ NLO-aktivní molekuly tak našly rozsáhlé aplikace jako materiály pro optoelektronická zařízení jako jsou např. optický záznam dat, organické diody (OLED), přepínače či modulátory.³⁷

Během mého postdoktorského studia na ETH Zurich bylo pod vedením prof. F. Diedericha započato studium NLO-aktivních chromoforů. Byly syntetizovány dvě série polárních push-pull A- π -D systémů. Zatímco v první sérii byl π -konjugovaný systém chromoforu systematicky prodlužován kombinacemi dvojných a trojných vazeb, druhá série chromoforů vycházela z 11,11,12,12-tetrakyan-9,10-anthrachinodimethanu (TCAQ) a jeho modifikace donory (*Obr. 16*, Přílohy 9 a 10).³⁸ Uvedené chromofory jsou synteticky přístupné postupnými cross-coupling reakcemi (zejména Suzukiova-Miyaurova a Sonogashirova) a finální Knoevenagelovou kondenzační reakcí s dinitrilem kyseliny malonové (lit.³⁸). Molekulární struktura chromoforů **33-37**, **39-41**, **43** a **45** byla prokázána pomocí rentgenostrukturní analýzy (*Obr. 17*).



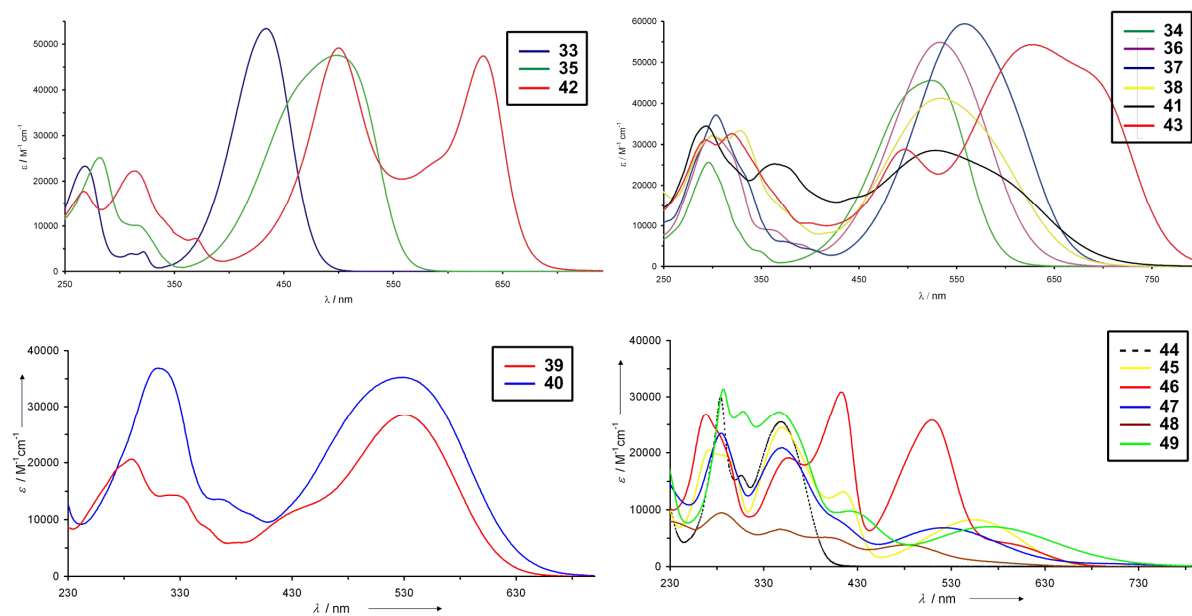
Obr. 16. Chromofory se systematicky prodlužovaným π -konjugovaným systémem (**33-43**) a chromofory na bázi TCAQ (**44-49**).



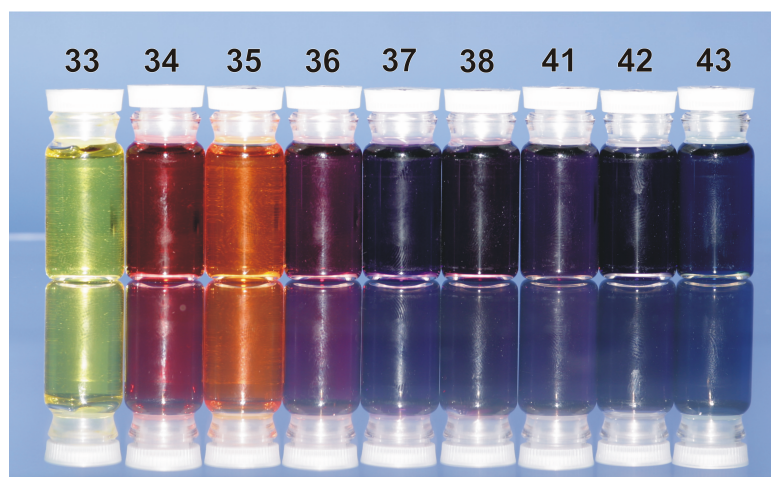
Obr. 17. ORTEP diagramy syntetizovaných chromoforů během postdoktorského studia na ETH Zurich.

Nelineárně optické vlastnosti A- π -D chromoforů mohou být z chemického hlediska modulovány především dvěma způsoby. Prvním způsobem je záměna jednoho akceptoru/donoru za jiný, a druhou možností je změna nebo prodloužení π -konjugovaného systému separující akceptor a donor. K největšímu intramolekulárnímu přenosu náboje, a tudíž i nejsnazší polarizaci chromoforu, bude docházet tehdy, pokud k jeho konstrukci

využijeme skupiny se silně donorními a akceptorními vlastnostmi a propojíme je planárním π -konjugovaným systémem. Jako nejvýhodnější akceptor se během studia NLO chromoforů ukázala kyanskupina, která má dostatečně silný $-M$ efekt a je rovněž lineární a tedy stericky nenáročná. Naopak, *N,N*-dimethylamino- resp. *N,N*-dimethylanilino- (DMA) skupiny byly využity jako silné donory.



Obr. 18. UV/Vis spektra chromoforů 33-49, měřeno v DCM (10^{-5} M).



Obr. 19. Změna barvy chromoforů 33-43 v závislosti na délce π -konjugovaného systému (DCM).

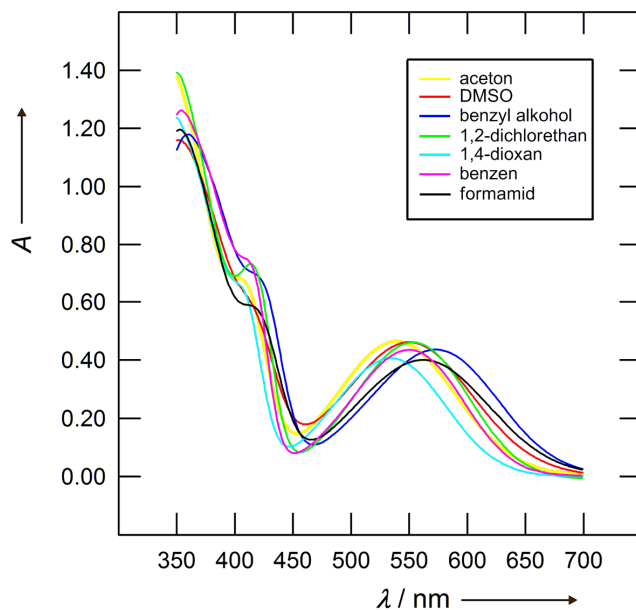
π -Konjugovaný systém v chromoforech 33-43 byl systematicky prodlužován s cílem studovat vliv jeho délky na optoelektronické vlastnosti. Jeho prodlužováním docházelo k větší izolaci akceptorové (LUMO) a donorové (HOMO) části chromoforu a redukcí D-A

konjugace, což mělo za následek bathochromní posun nejdélnějšího pásu absorpčního maxima (λ_{\max}) v UV/Vis spektru (*Obr. 18 a 19*, Tabulka III) a snižování rozdílů elektrochemických potenciálů první oxidace a redukce (Tabulka III). Pro chromofory **33-43** byl rovněž změřen rotační průměr polarizabilit třetího řádu γ_{rot} pomocí metody degenerativního směšování čtyř vln (DFWM, Příloha 11).³⁹ Byl pozorován obdobný trend v závislosti γ_{rot} na délce π -konjugovaného systému jako v případě UV/Vis spektroskopie nebo elektrochemických měření, tzn. že s jeho rostoucí délkou roste i polarizabilita třetího řádu (Příloha 12).⁴⁰

Tabulka III. Optické a elektrochemické vlastnosti chromoforů **33-49**.

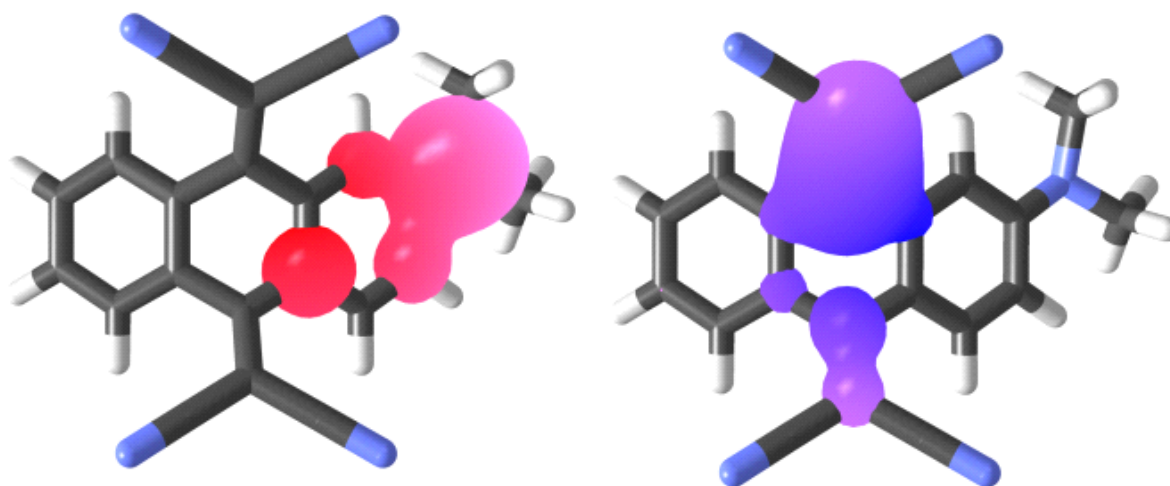
Chromofor	λ_{\max} [nm (eV)]	$E_{\text{ox},1}$ [V]	$E_{\text{red},1}$ [V]	$\Delta(E_{\text{ox},1}-E_{\text{red},1})$ [V]	$\gamma_{\text{rot}} \times 10^{-48}$ [m ⁵ V ⁻²]
33	434 (2.88)	+0.65	-1.90	2.55	2+2
34	524 (2.37)	+0.60	-1.34	1.94	14±3
35	498 (2.49)	+0.52	-1.71	2.23	4+3
36	534 (2.32)	+0.53	-1.25	1.78	18±5
37	559 (2.22)	+0.55	-1.26	1.81	25±3
38	534 (2.32)	+0.40	-1.18	1.58	13±3
39	531 (2.33)	+0.32	-1.71	2.03	-
40	528 (2.35)	+0.48	-1.75	2.23	-
41	530 (2.34)	+0.46	-1.07	1.53	33±15
42	632 (1.96)	+0.51	-1.38	1.89	8+4
43	629 (1.97)	+0.53	-0.96	1.49	47±20
44	347 (3.57)	-	-0.84	-	-
45	553 (2.24)	+0.92	-0.97	1.89	-
46	588 (2.11)	+0.85	-1.00	1.85	-
47	524 (2.37)	+0.44	-0.80	1.24	-
48	480 (2.58)		inhibice elektrody		-
49	571 (2.17)	+0.52	-0.85	1.37	-

U TCAQ chromoforů **45**, **46** a **49** byl rovněž studován vliv rozpouštědel na elektronová absorpční spektra. UV/Vis spektra byla změřena v celkem 32 typově rozdílných rozpouštědlech (*Obr. 20*).



Obr. 20. Příklad UV/Vis spekter chromoforu **45** v typově rozdílných rozpouštědlech.

Naměřená data byla statisticky zpracována pomocí teoretických a (semi)empirických modelů zahrnujících fyzikální vlastnosti rozpouštědel (Příloha 13).⁴¹ Bylo zjištěno, že rozpouštědlové efekty na polární A- π -D systémech závisejí především na délce π -konjugovaného systému a nikoliv na orientaci akceptoru a donoru (lokalizaci HOMO a LUMO, *Obr. 21*).



Obr. 21. HOMO (vlevo) a LUMO (vpravo) lokalizace v chromoforu **45**.

Jako nejdůležitější faktory ovlivňují pozici nejdouhovělnějšího pásu absorpčního maxima se ukázaly polarizabilita, permanentní dipólmoment a molární objem rozpouštědla.

Vliv polaritý rozpouštědla byl nejlépe popsán jednoduchou Bornovou funkcí. S rostoucí polaritou rozpouštědla se absorpční maximum nejdélnějšího pásu posouvalo k vyšším hodnotám vlnových délek. Závislost na permanentním dipólmomentu rozpouštědla byla interpretována jako stabilizující interakce typu dipól-dipól. Kladného znaménko u této veličiny ukazovalo na vyšší stabilizaci základního stavu a absorpční maximum nejdélnějšího pásu se tak posouvalo k nižším hodnotám vlnových délek. Vyšší polarizabilita rozpouštědla posouvala nejdélnější pás absorpčního maxima bathochromně s rostoucí délkou π -konjugovaného systému, což nejlépe popisovala Onsagerova funkce indukované polarizability rozpouštědla. Molární objem rozpouštědla se projevoval pouze tehdy, pokud byla velikost chromoforu (solutu) a rozpouštědla přibližně srovnatelná. Pokud byla velikost chromoforu výrazně větší než molekul rozpouštědla, rozpouštědlo se chovalo jako „tvarové kontinuum“.

3.2. A- π -D chromofory na bázi imidazolu

Imidazol jako sloučeninu se dvěma dvojnými vazbami a jedním volným elektronovým párem lze rovněž využít jako planární aromatický systém v syntéze push-pull molekul, a tak donor-akceptor substituované imidazoly⁴² nebo benzimidazoly⁴³ našly rovněž uplatnění jako NLO-aktivní chromofory. Zavedení heteroaromatické molekuly imidazolu navíc zvyšuje chemickou a termickou stabilitu chromoforu. Imidazol může být substituován nejen na uhlících C2, C4 a C5 za tvorby chromoforu ve tvaru písmene Y, ale rovněž na dusíku N1. Obecně je hledána taková molekula, která vykazuje vysokou hyperpolarizabilitu, dobré optické vlastnosti, rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech a termickou stabilitu nutnou pro výrobní zpracování (tzv. nonlinearity-transparency-solubility-thermal stability trade-off).

Vzhledem ke studiu A- π -D chromoforů během mého postdoktorského studia na ETH Zurich a rovněž zkušenostem s přípravou různě substituovaných imidazolů byl na našem pracovišti zahájen nový program s cílem syntetizovat push-pull systémy na bázi imidazolu. Prvotní syntetický přístup zahrnoval jednoduchou kondenzační reakci mezi různě substituovanými benzily a (hetero)aromatickými aldehydy v přítomnosti octanu amonného – tzv. Radziszewskiho syntéza.⁴⁴ S využitím 4,4'-bis(*N,N*-dimethylamino)benzilu, 4,4'-dimethoxybenzilu, 4,4'-dinitrobenzilu a donor/akceptor substituovanými benzaldehydy ($n = 0$), skořicovými aldehydy ($n = 1$) a thiofen-2-karbaldehydy byly syntetizovány

chromofory **50-71** ve tvaru písmene Y (*Schéma 15*, Tabulka IV, Příloha 14).⁴⁵ Molekulová struktura C2-nesubstituovaného imidazolu **50** byla prokázána rentgenostrukturální analýzou (viz *Schéma 15*).

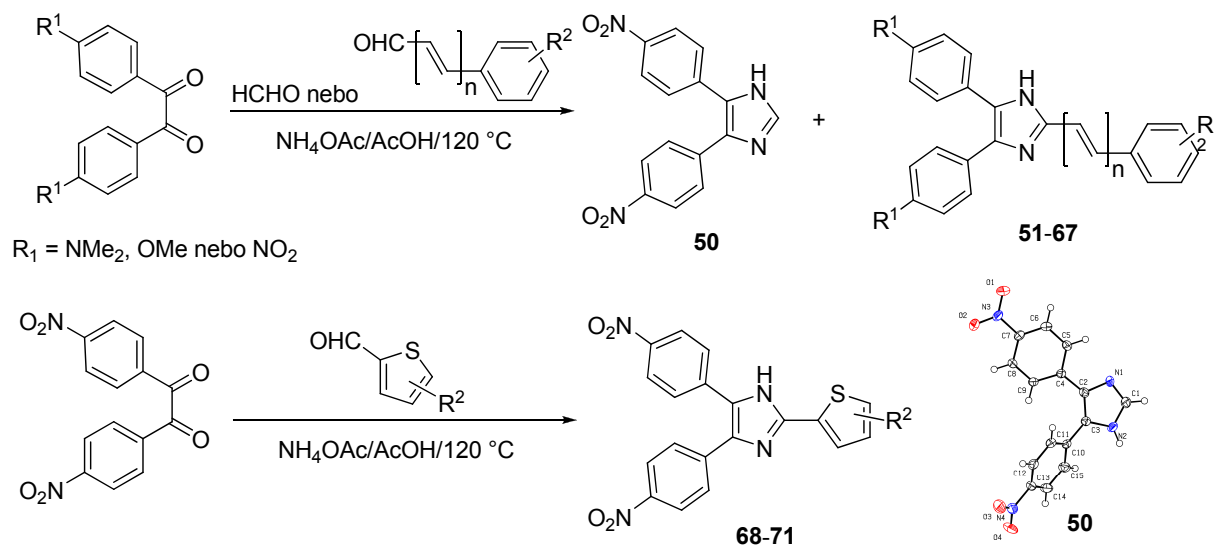
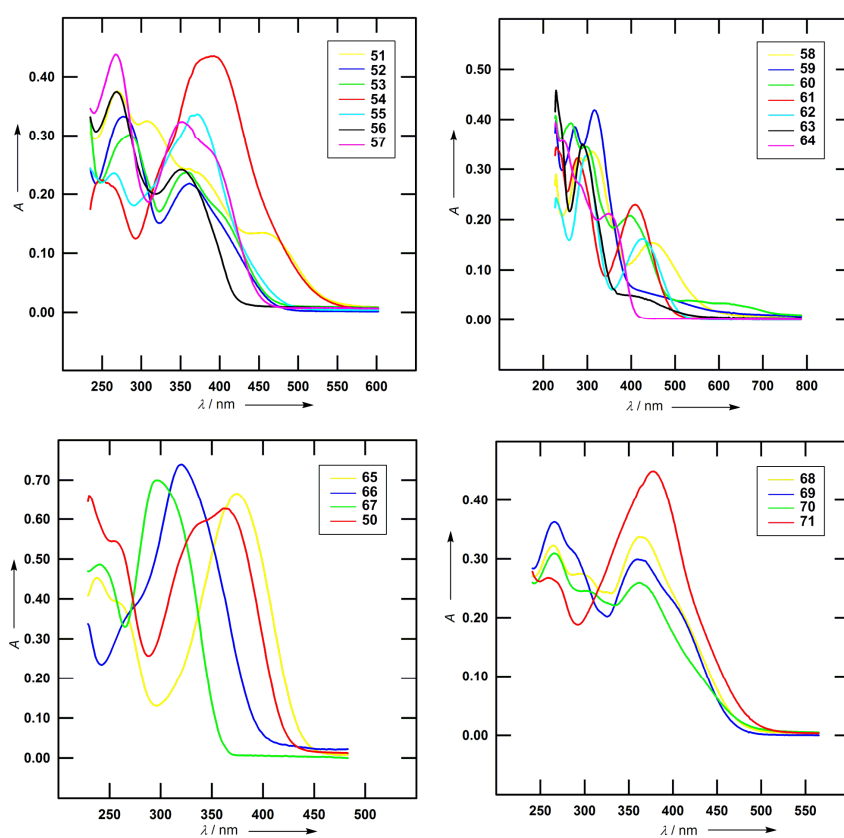


Schéma 15. Syntéza chromoforů ve tvaru písmene Y na bázi imidazolu.

Tabulka IV. Struktura, výtěžky a optické vlastnosti chromoforů **50-71**.

Chromofor	R ¹ (benzil)	R ² (aldehyd)	n	Výtěžek [%]	λ_{max} [nm (eV)]	Barva
50	NO ₂	HCHO	-	75	362 (3.42)	nažloutlá
51	NO ₂	4-NMe ₂	0	35	459 (2.70)	červená
52	NO ₂	4-NMe ₂	1	55	363 (3.41)	temně červená
53	NO ₂	4-OMe	0	48	362 (3.42)	oranžová
54	NO ₂	4-OMe	1	52	393 (3.15)	oranžová
55	NO ₂	3,4,5-triOMe	0	57	373 (3.32)	oranžová
56	NO ₂	4-Me	0	42	353 (3.51)	žlutá
57	NO ₂	2-Me	0	41	353 (3.51)	žlutá
58	NMe ₂	4-NO ₂	0	55	449 (2.76)	temně červená
59	NMe ₂	2-NO ₂	0	60	316 (3.92)	červená
60	NMe ₂	4-CN	0	71	401 (3.09)	žlutá
61	OMe	4-NO ₂	0	91	411 (3.02)	oranžová
62	OMe	4-NO ₂	1	61	428 (2.90)	červená
63	OMe	2-NO ₂	0	85	288 (4.30)	nažloutlá
64	OMe	4-CN	0	93	352 (3.52)	oranžová
65	NO ₂	4-NO ₂	0	84	376 (3.30)	žlutá
66	NMe ₂	4-NMe ₂	0	61	321 (3.86)	nazelenalá
67	OMe	4-OMe	0	92	297 (4.17)	bílá
68	NO ₂	5-Me	-	54	362 (3.42)	oranžová
69	NO ₂	3-Me	-	60	363 (3.41)	žlutá
70	NO ₂	4,5-diMe	-	56	363 (3.41)	oranžová
71	NO ₂	5-(4-MeOC ₆ H ₄)	-	58	378 (3.28)	červená

Připravené deriváty imidazolu představují jednak A- π -D push-pull sloučeniny (**51-64**), tak i A- π -A pull-pull systém **65** (pouze NO₂ substituenty) a D- π -D push-push systémy **66** a **67** (pouze NMe₂ resp. OMe substituenty). A- π -D chromofory **51-64** byly připraveny v obou orientacích, tzn. s akceptorními substituenty v polohách C4 a C5 a donorem v poloze C2 (chromofory **51-57**) a naopak (chromofory **58-64**). Řada chromoforů byla doplněna o chromofory **68-71**, kde bylo benzenové jádro nahrazeno jádrem thiofenovým jako pomocným donorem elektronů.^{42f,h,i} Jelikož všechny připravené chromofory byly látky barevné, byly studovány pomocí UV/Vis spektroskopie (Obr. 22, Tabulka IV).

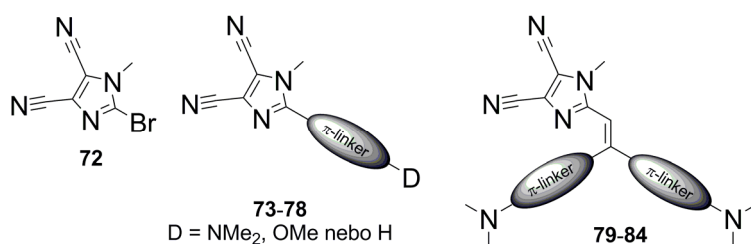


Obr. 22. UV/Vis spektra imidazolů **50-71** (DCM, 10⁻⁵ M).

Zatímco se vlnová délka nejdélnějšího pásu absorpčního maxima (λ_{\max}) v sérii chromoforů **51-57** s elektronakceptorními substituenty v polohách C4 a C5 posouvala bathochromně s rostoucí silou připojeného donoru na C2, v sérii chromoforů **58-64** s elektrondonory v polohách C4 a C5 tomu bylo naopak. Nejvíce bathochromně posunutý pás byl dle očekávání naměřen pro chromofory **51** a **58** kombinující silně donorní *N,N*-dimethylamino- a silně akceptorní nitroskupiny. V porovnání s C2-nesubstituovaným imidazolem **50**, byl nejdélnější pás absorpčního maxima pull-pull systému **65** posunut

bathochromně o 14 nm. Naopak λ_{\max} push-push systémů **66** a **67** byly v porovnání s **50** posunuty hypsochromně. Z výše uvedeného vyplývá, že spektrální vlastnosti chromoforů ve tvaru písmene Y s imidazolem jako centrálním π -konjugovaným můstkem jsou ovlivňovány především mírou polarizace imidazolu a substituentu v poloze C2. Chromofory obsahující thiofenový můstek vykazovaly λ_{\max} v rozmezí 362 až 368 nm s největším posunem pro chromofor **71** s 5-(4-methoxyfenylthiofen-2-yl) donorem na C2. Tento pás byl posunut více bathochromně, než pás analogického chromoforu **53** bez thiofenového můstku. To dokládá, že prodlužováním π -konjugovaného systému lze efektivně modifikovat optické vlastnosti chromoforů.

Přestože jsou chromofory **51-71** synteticky jednoduše dostupné, nebylo možno jejich strukturu systematicky modifikovat a prodlužovat. Byly proto navrženy chromofory na bázi imidazol-4,5-dikarbonitrilu, který bylo možno jednoduše připravit z 2,3-diaminodinitrilu kyseliny maleinové.⁴⁶ Imidazol-4,5-dikarbonitril jako akceptor našel své uplatnění při syntéze celé řady různých chromoforů.⁴⁷ Jeho bromace a *N*-methylace vedla k 2-brom-1-methylimidazol-4,5-dikarbonitrilu **72**, který byl využit jako základní akceptorní část pro syntézu „lineárních“ chromoforů **73-78** a „rozvětvených“ chromoforů **79-84** (Obr. 23).



Obr. 23. Struktura chromoforů na bázi imidazol-4,5-dikarbonitrilu.

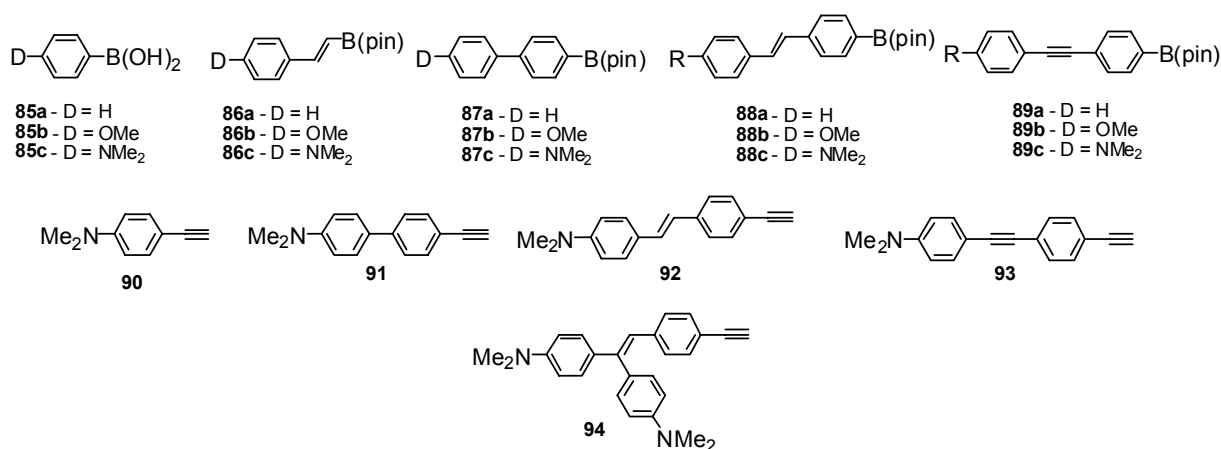


Schéma 16. Syntetizované π -konjugované můstky pro Suzukiovu-Miyaurovu a Sonogashirovu reakci.

Uvedený prekurzor **72** by bylo možno pravděpodobně velice efektivně modifikovat cross-coupling reakcemi, ale literatura bohužel nenabízí ucelený soubor donor substituovaných boronových kyselin nebo terminálních acetylenů se systematicky prodlužovaným π -konjugovaným systémem (tzv. π -linker) vhodných pro Suzukiovu-Miyaurovu nebo Sonogashirovu reakci. Byla proto připravena série vhodně funkcionalizovaných π -konjugovaných linkerů **85-94** (Schéma 16, Příloha 15),⁴⁸ které bylo možno využít přímo v syntéze výše uvedených chromoforů **73-78** a **79-84** (Schéma 17 a 18, Přílohy 16 a 17).^{49,50} 2-Bromimidazol **72** reagoval hladce s boronovými kyselinami resp. estery boronových kyselin **85-89** ve smyslu Suzukiovy-Miyaurovy reakce za vzniku lineárních chromoforů **74-78** (Schéma 17). Produkty Sonogashirovy reakce s terminálními acetyleny **90-94** podléhaly okamžité polymeraci, a proto analogické chromofory s trojnou vazbou vycházející z C2 nebyly syntetizovány. Chromofory **73-78** byly připraveny s *N,N*-dimethylamino- (**c**) a methoxy- (**b**) donorem D a rovněž jako nesubstituované (série **a**).

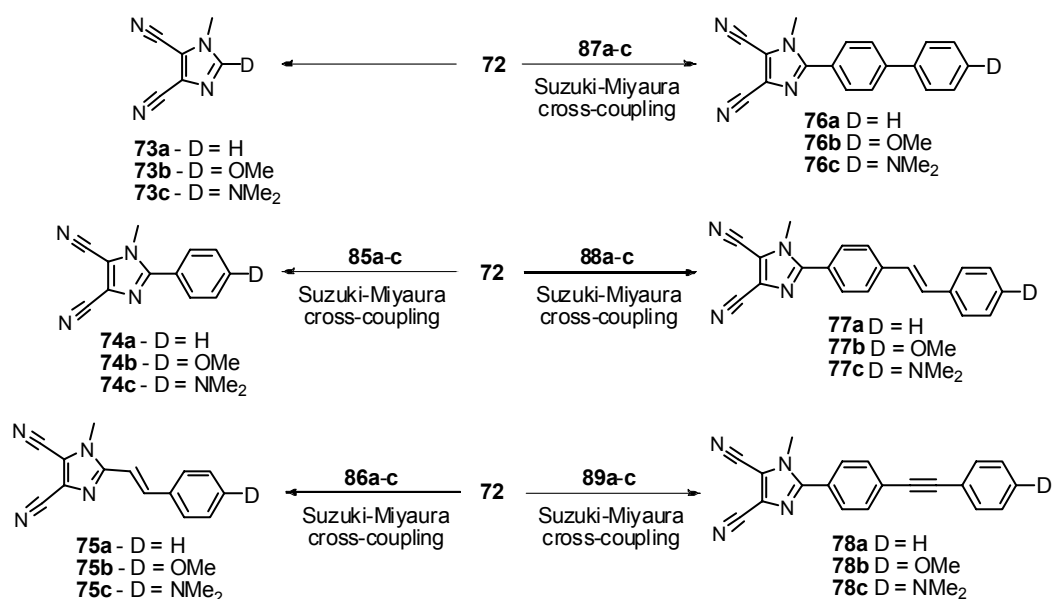


Schéma 17. Syntéza „lineárních“ chromoforů **73-78**.

Na rozdíl od chromoforu **75**, donorní část v chromoforech **74** a **76-78** byla k imidazol-4,5-dikarbonitrilu připojena na C2 vždy přes 1,4-fenylenový můstek. Je známo,⁵¹ že benzenové jádro v 2-fenylimidazolech je vychýleno o cca 30° a míra konjugace je tak výrazně snížena. Vzhledem k nemožnosti zavedení trojné vazby a s cílem planarizovat molekulu chromoforu bylo navrženo prodloužení konjugované cesty dvojnou vazbou obdobně jako je tomu v chromoforu **75**. 2-Bromimidazol **72** byl za nízké teploty lithiován a formylován a následně byla provedena Corey-Fuchsova reakce⁵² za vzniku dibromolefinu **95** (Schéma 18).

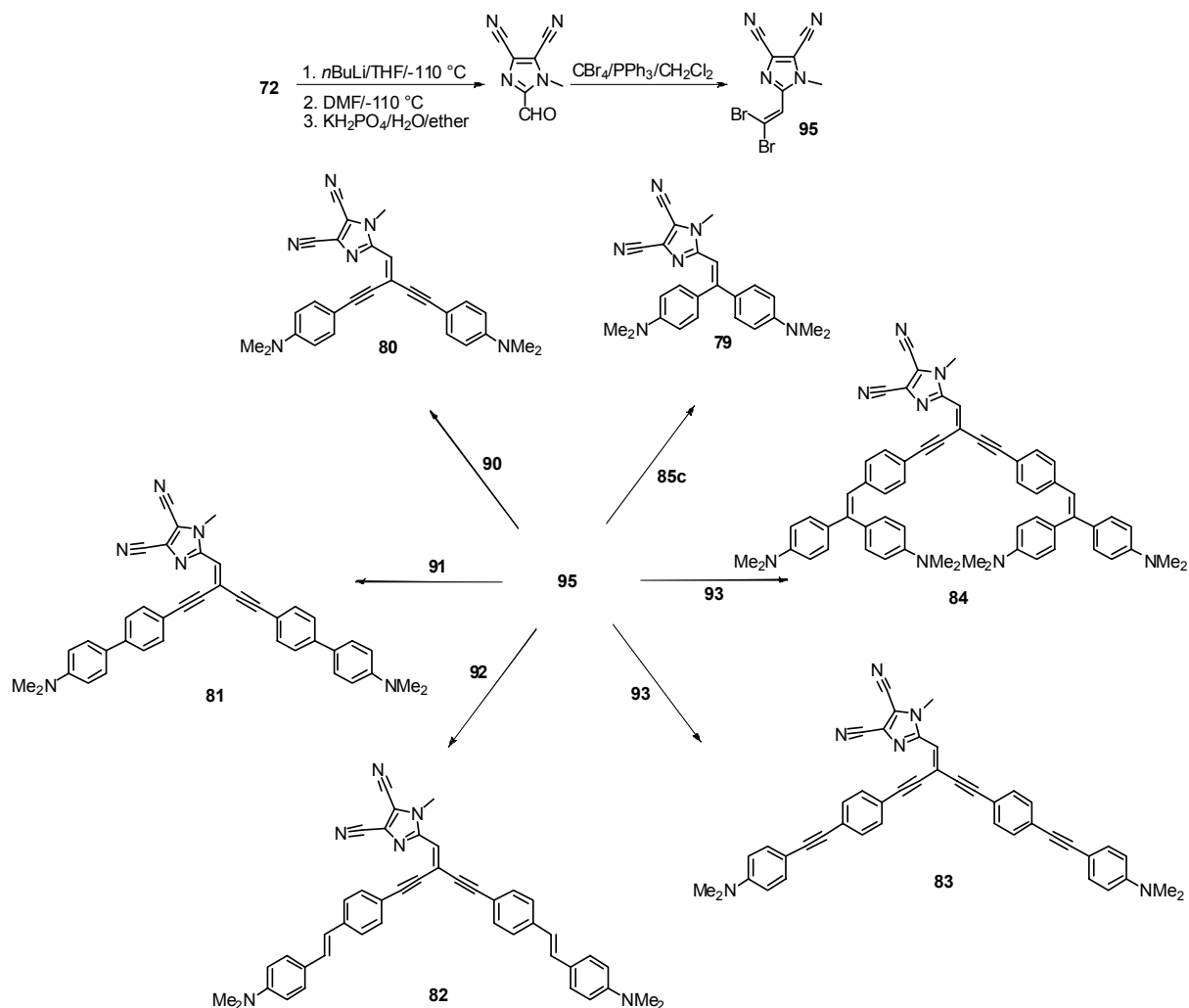
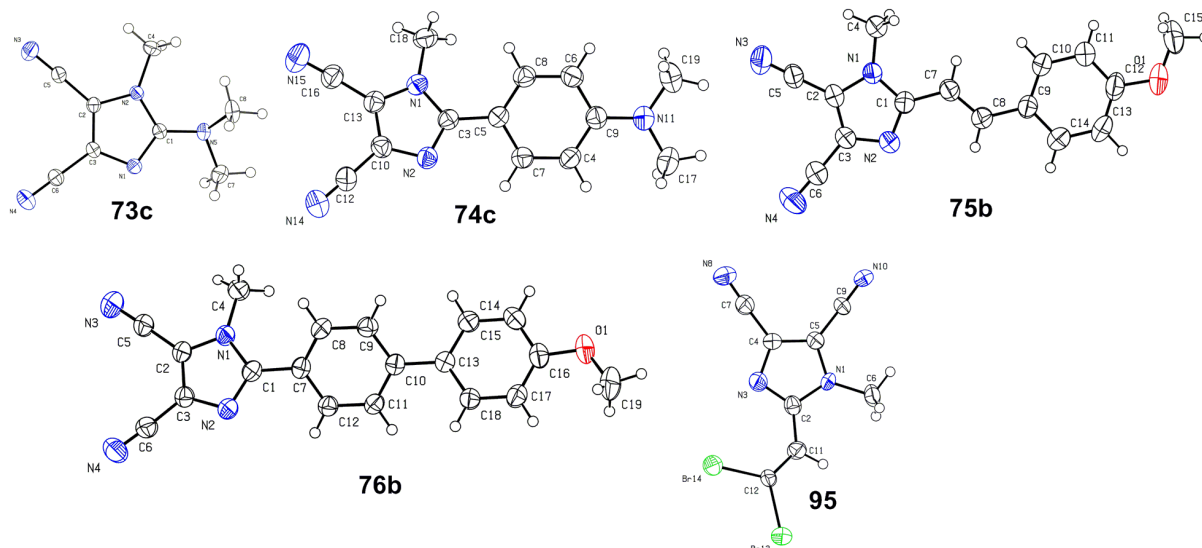


Schéma 18. Syntéza „rozvětvených“ chromoforů **79-84**.

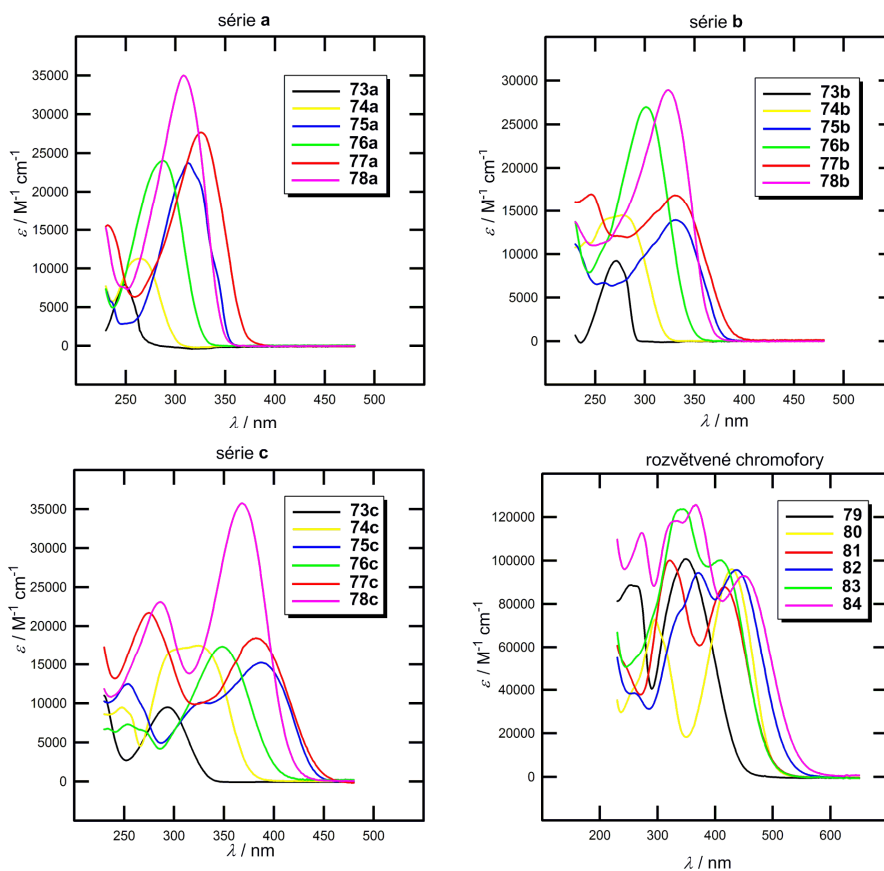
Připravený dibromolefin **95** již podléhal hladce Suzukiově-Miyaurově i Sonogashirově reakci za vzniku chromoforů **79-84** (Schéma 18). Molekulová struktura chromoforů **73c**, **74c**, **75b** a **76b** a dibromolefinu **95** byla potvrzena rentgenostrukturní analýzou (Obr. 24).

Syntetizované chromofory na bázi imidazol-4,5-dikarbonitrilu **73-84** byly dále studovány pomocí UV/Vis spektroskopie, elektrochemie a kvantově-chemickými výpočty. Absorpční spektra chromoforů vykazovala intenzivní pás s bathochromním posunem v pořadí sérií chromoforů $\mathbf{a} > \mathbf{b} > \mathbf{c}$ dle rostoucí síly připojeného donoru D (Obr. 25, Tabulka V). Ze statistického zpracování naměřených (λ_{max} , $E_{\text{ox},1}$, $E_{\text{red},1}$) a vypočtených dat (E_{HOMO} , E_{LUMO} , β , metoda MOPAC2009) vyplývá, že optoelektronické vlastnosti chromoforů jsou především ovlivňovány silou připojeného donoru a v rámci každé série délkou a prostorovou strukturou

použitého π -konjugovaného můstku. Z tohoto pohledu se tedy jako nejvhodnější chromofor jevila sloučenina **73c** s *N,N*-dimethylaminoskupinou jako donorem a planárním styryl konjugovaným můstkem ($\lambda_{\max} = 381 \text{ nm}$, $\Delta(E_{\text{ox},1} - E_{\text{red},1}) = 2.50 \text{ V}$).



Obr. 24. Molekulová struktura chromoforů **73c**, **74c**, **75b**, **76b** a dibromofluorenu **95** zjištěná rentgenostrukturní analýzou.

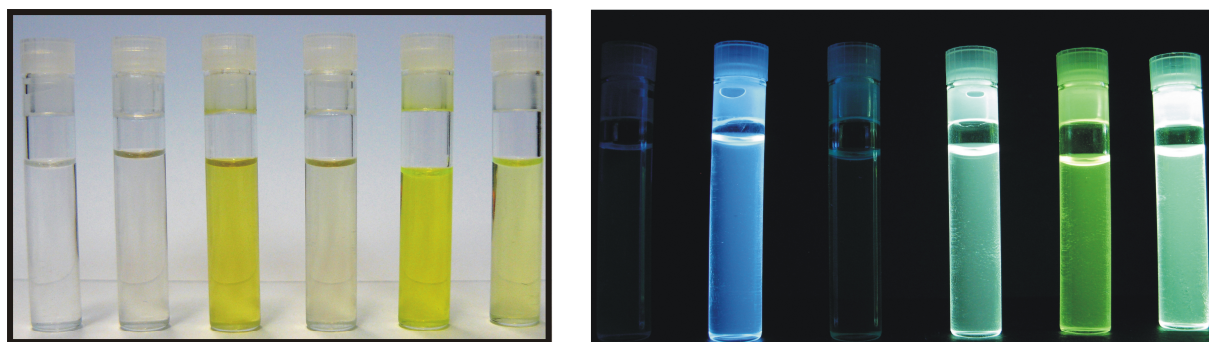


Obr. 25. UV/Vis spektra chromoforů na bázi imidazol-4,5-dikarbonitrilu (DCM, 10^{-5} M).

Tabulka V. Vlastnosti chromoforů **73-84**.

Chromofor	λ_{max} [nm (eV)]	$E_{\text{red},1}$ [V]	$E_{\text{ox},1}$ [V]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	β [esu]
73a	244 (5.08)	-1.90	-	-10.42	-1.23	1.50×10^{-30}
73b	271 (4.58)	-1.91	2.18	-9.74	-1.11	3.52×10^{-30}
73c	293 (4.23)	-1.96	1.38	-9.50	-0.99	2.71×10^{-30}
74a	264 (4.70)	-1.86	2.20	-9.87	-1.18	2.63×10^{-30}
74b	275 (4.51)	-1.89	1.76	-9.37	-1.07	8.31×10^{-30}
74c	316 (3.92)	-1.92	0.93	-8.67	-0.94	1.46×10^{-29}
75a	313 (3.96)	-1.65	1.72	-9.31	-1.33	5.27×10^{-30}
75b	331 (3.75)	-1.75	1.33	-8.89	-1.20	1.82×10^{-29}
75c	381 (3.25)	-1.81	0.69	-8.35	-1.08	3.27×10^{-29}
76a	286 (4.34)	-1.82	1.88	-9.57	-1.19	5.17×10^{-30}
76b	301 (4.12)	-1.84	1.50	-9.03	-1.13	1.30×10^{-29}
76c	346 (3.58)	-1.85	0.79	-8.38	-1.07	2.19×10^{-29}
77a	325 (3.82)	-1.75	1.55	-9.07	-1.29	1.32×10^{-29}
77b	331 (3.75)	-1.78	1.25	-8.67	-1.20	3.07×10^{-29}
77c	380 (3.26)	-1.81	0.58	-8.19	-1.12	4.91×10^{-29}
78a	308 (4.03)	-1.74	1.89	-9.27	-1.31	9.30×10^{-30}
78b	323 (3.84)	-1.78	1.47	-8.84	-1.21	2.28×10^{-29}
78c	364 (3.41)	-1.78	0.72	-8.31	-1.14	3.71×10^{-29}
79	349 (3.55)	-1.96	+0.84	-8.25	-0.77	1.83×10^{-29}
80	429 (2.90)	-1.45	+0.90	-8.00	-1.15	3.12×10^{-29}
81	416 (2.98)	-1.23	+0.87	-8.04	-1.36	3.31×10^{-29}
82	437 (2.84)	-1.19	+0.65	-7.88	-1.40	7.02×10^{-29}
83	407 (3.05)	-1.16	+0.94	-7.99	-1.38	4.90×10^{-29}
84	450 (2.76)	-1.25	+0.75	-7.87	-1.23	3.26×10^{-29}

Chromofory **73c-78c** vykazovaly rovněž výraznou fluorescenci po ozáření UV-zářením (254 nm) a proto je fluorescenční chování těchto sloučenin nyní intenzivně zkoumáno (*Obr. 26*).

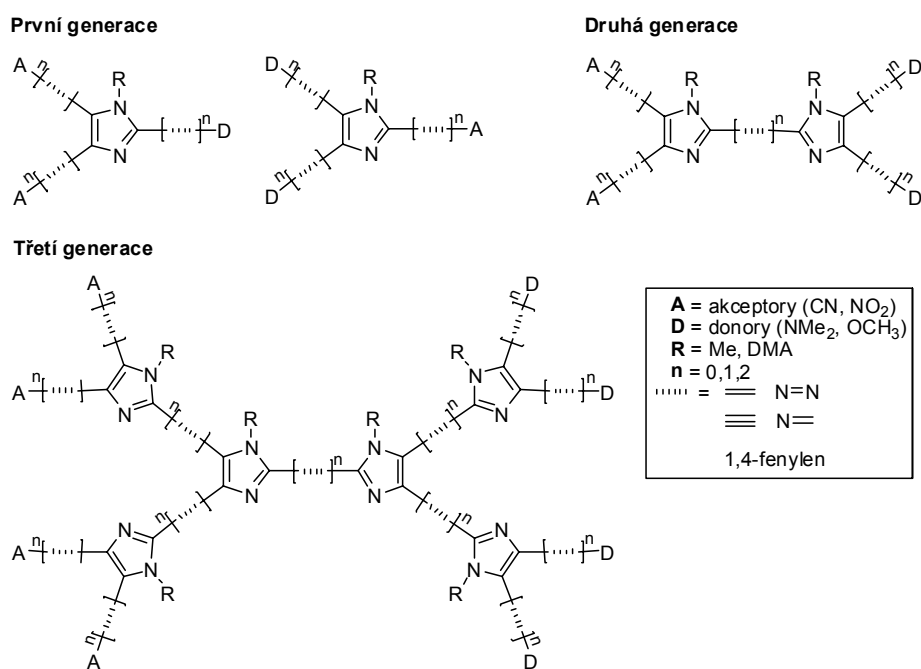


Obr. 26. DCM roztoky chromoforů **73c-78c** (zleva doprava) pod viditelným světlem (vlevo) a po ozáření UV lampou 254 nm (vpravo)

V syntéze rozvětvených chromoforů **79-84** bylo využito pouze *N,N*-dimethylaminoskupiny jako nejsilnějšího donoru a rovněž pro tyto látky byla změřena absorpční spektra a cyklická voltametrie (*Obr. 25*, Tabulka V). Naměřená data opět potvrzují závěry, které byly učiněny již v předchozích sériích chromoforů. V rámci této studované série se jako nejefektivnější chromofor ukázala sloučenina **82** ($\lambda_{\max} = 437$ nm) s (*E*)-fenylethenylfenyl π -konjugovaným systémem, která, přestože nevykazovala nejvyšší hodnotu λ_{\max} jako chromofor **84** ($\lambda_{\max} = 450$ nm) se čtyřmi donory, zabezpečovala díky svému planárnímu uspořádání nejlepší přenos náboje mezi donorní a akceptorní částí. Chromofor **82** rovněž vykázal nejnižší rozdíl elektrochemických potenciálů $\Delta(E_{\text{ox},1} - E_{\text{red},1}) = 1.84$ V a nejvyšší hodnotu vypočtené hyperpolarizability druhého řádu $\beta = 7.02 \times 10^{-29}$ esu.

3.3. Další program

Imidazolové push-pull systémy a jejich nelineárně optické vlastnosti jsou a i nadále budou na našem pracovišti studovány. Vzhledem k množství již syntetizovaných prekurzorů v naší laboratoři se bude další syntéza ubírat směrem k systémům se dvěma či více imidazolovými kruhy v rámci jednoho chromoforu – tzv. chromofory druhého a vyššího řádu (*Obr. 25*) s cílem zjištění limitů struktury a prodlužování konjugovaného systému a jeho vlivu na optoelektronické vlastnosti.



Obr. 27. Navrhované A- π -D push-pull systémy vyšších řádů na bázi imidazolu.

4. Závěr

Strukturální motiv imidazolu bylo možno využít v syntéze celé řady zajímavých a potenciálně aplikovatelných sloučenin. Zatímco první připravenou skupinou sloučenin na bázi imidazolu byly dusíkaté ligandy, druhá skupina byla tvořena chromofory s imidazolem jako heteroaromatickou sloučeninou. Imidazolové opticky aktivní ligandy byly syntetizovány s využitím dostupných chirálních prekurzorů jako jsou α -aminokyseliny a terpeny. V těchto sloučeninách vystupoval imidazol jako koordinující část molekuly, zatímco substituenty v poloze C4/C5 byly nositeli chirálního centra. S posunem chirálního centra blíže k jádru imidazolu a s rostoucím objemem substituentů na chirálním uhlíku (dle zbytku α -aminokyseliny) byla pozorována rostoucí míra asymetrické indukce v Henryho nitroaldolové kondenzaci. Deriváty imidazolu s anelovaným terpenovým kruhem se rovněž ukázaly jako slibné ligandy, nicméně nejvyšších enantiomerních přebytků bylo dosaženo v případě elektronově bohatých kafr-anelovaných imidazolinů s N=C-C=N koordinační sférou. Tyto ligandy bylo možno připravit jako dva regioisomery a aplikace každého z regioisomerů poskytovala v Henryho reakci nitroaldol v opačné konfiguraci. Volbou *N*-substituce bylo naopak možno modifikovat elektronové/koordinační vlastnosti ligandů.

Imidazol byl rovněž aplikován jako základní π -konjugovaný systém při přípravě polárních A- π -D chromoforů s vnitřním přenosem náboje. Toto téma navazovalo na moje postdoktorské studium a kombinuje znalosti získané jednak při syntézách předchozích derivátů imidazolu, tak i o NLO-aktivních chromoforech. Byly syntetizovány tři skupiny chromoforů. První skupina zahrnuje chromofory ve tvaru písmene Y založené zejména na 2,4,5-trifenyylimidazolu. Ve druhé a třetí skupině je využito imidazol-4,5-dikarbonitrilu jako základní akceptorní jednotky chromoforu. Rovněž byla vypracována jednoduchá metodika syntézy π -konjugovaných můstků pro systematické variace/prodlužování konjugované cesty chromoforů. Bylo zjištěno, že optoelektronické vlastnosti chromoforů bylo možno velice efektivně modifikovat charakterem použitého donoru resp. akceptoru. Push-pull deriváty imidazolu nesoucí *N,N*-dimethylamino resp. kyanskupiny se ukázaly jako slibné chromofory. Dále bylo zjištěno, že vlastnosti NLO chromoforů bylo možno modifikovat délkou a charakterem použitého π -konjugovaného systému. S jeho rostoucí délkou docházelo k redukcí D-A konjugace a tím pádem k bathochromnímu posunu v absorpčním spektru, zároveň byl snižován HOMO-LUMO elektrochemický přechod a rostla polarizabilita chromoforu. Značný vliv na způsob konjugace mělo rovněž prostorové uspořádání π -konjugovaného skeletu

(planarita). Chromofory se silným donorem a akceptorem, separovaným dlouhým a planárním π -konjugovaným systémem vykazovaly nejvyšší hyperpolarizabilitu a rovněž dobré optické vlastnosti a rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech. Imidazolový skelet zároveň vnáší do molekuly chromoforu chemickou a termickou stabilitu vyžadovanou ve výrobních procesech.

5. Literatura

- ¹ a) Kováč, J.; Krutošíková, A.; Kada, R. *Chémia heterocyklických zlúčenín*, Veda – vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, Bratislava, **1982**; b) Katritzky, R. A.; Pozharskii, A. F. *Handbook of Heterocyclic Chemistry, 2nd edition*, Pergamon Press, Oxford, **2000**; c) Grimmett, M. R. *Imidazole and Benzimidazole Synthesis*, Academic Press, New Zealand, **1997**; c) Fox, S. W. *Chem. Rev.* **1943**, *32*, 47–71; d) Boiani, M.; Gonzáles, M. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2005**, *5*, 409–424; e) Jin, Z. *Nat. Prod. Rep.* **2009**, *26*, 382–445.
- ² a) Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264; b) Gu, Y.; Li, G. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 817–847.
- ³ a) Kamaraj, K.; Kim, E.; Galliker, B.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Zuberbühler, A. D.; Karlin, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6028–6029; b) Moore, L. R.; Cooks, S. M.; Anderson, M. S.; Schanz, H.-J.; Griffin, S. T.; Rogers, R. D.; Kirk, M. C.; Shaughnessy, K. H. *Organometallics* **2006**, *25*, 5151–5158.
- ⁴ Bhattacharya, A.; Williams, J. M.; Amato, J. S.; Dolling, U.-H.; Grabowski, E. J. J. *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 2683–2690.
- ⁵ a) Sun, Y.-F.; Huang, W.; Lu, C.-G.; Cui, Y.-P. *Dyes Pigments* **2009**, *81*, 10–17; b) Shin, R. Y. C.; Sonar, P.; Siew, P. S.; Chen, Z.-K.; Sellinger, A. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3293–3298; c) Carella, A.; Centore, R.; Sirigu, A.; Tuzi, A.; Quatela, A.; Schutzmann, S.; Casalboni, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1948–1954.
- ⁶ Debusse, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1858**, *107*, 199–208.
- ⁷ a) Deschamps, P.; Kulkarni, P. P.; Gautam-Basak, M.; Sarkar, B. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 895–909; b) Ye, Q.-S.; Xie, M.-J.; Liu, W.-P.; Chen, X.-Z.; Yu, Y.; Chang, Q.-W.; Hou, S.-Q. *Chem. Pharm. Bull.* **2009**, *57*, 424–427.
- ⁸ a) Goarke, M.; McKervey, M. A.; Nieuwenhuyzen, M. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1275–1278; b) Kaukoranta, P.; Engman, M.; Hedberg, C.; Bergquist, J.; Andersson, P. G. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1168–1176; c) Tolman, W. B.; Rardin, R. L.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4533–4535; d) You, J.-S.; Yu, X.-Q.; Zhang, G.-L.; Xiang, Q.-X.; Lan, J.-B.; Xie, R.-G. *Chem. Commun.* **2001**, 1816–1817; e) Suwiński, J.; Szczepankiewicz, W.; Świerczek, K.; Walczak, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1080–1084; f) Santagostini, L.; Gullotti, M.; Pagliarin, R.; Bianchi, E.; Casella, L.; Monzani, E. *Tetrahedron:Asymmetry* **1999**, *10*, 281–295; g) Breslow, R.; Hunt, J. T.; Smiley, R.; Tarnowski, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5337–5342.
- ⁹ Ferm, R. J.; Riebsomer, J. L. *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 593–613.
- ¹⁰ Speciální vydání na téma “Enantioselective Catalysis“, Ed. Bolm, C.; Gladysz, J. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2761–3400.
- ¹¹ Sívek, R.; Bureš, F.; Pytela, O. *J. Heterocyclic Chem.* **2008**, *45*, 1621–1627.
- ¹² Paul, R.; Brockman, J. A.; Hallett, W. A.; Hanifin, J. W.; Tarrant, M. E.; Torley, L. W.; Callahan, F. M.; Fabio, P. F.; Johnson, B. D.; Lenhard, R. H.; Schaub, R. E.; Wissner, A. J. *J. Med. Chem.* **1985**, *28*, 1704–1716.
- ¹³ Meth-Cohn, O.; Williams, N. J. R.; MacKinnon, A.; Howard, J. A. K. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 9873–9848.
- ¹⁴ Sívek, R.; Bureš, F.; Pytela, O.; Kulhánek, J. *Molecules* **2008**, *13*, 2326–2339.

-
- ¹⁵ a) Henry, L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1895**, *13*, 999–1003; b) Boruwa, J.; Gogoi, N.; Saikia, P. P.; Barua, N. C. *Tetrahedron:Asymmetry* **2006**, *17*, 3315–3326; c) Luzzio, F. A. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 915–945; d) Palomo, C.; Oiarbide, M.; Laso, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2561–2574.
- ¹⁶ Evans, D. A.; Seidel, D.; Rueping, M.; Lam, H. W.; Shaw, J. T.; Downey, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12692–12693.
- ¹⁷ Bureš, F.; Kulhánek, J. *Tetrahedron:Asymmetry* **2005**, *16*, 1347–1354.
- ¹⁸ Marek, A.; Kulhánek, J.; Ludwig, M.; Bureš, F. *Molecules* **2007**, *12*, 1183–1190.
- ¹⁹ a) Arndt, F.; Eistert, B. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, *68*, 200–208; b) Kirmse, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2193–2256; c) McKervey, M. A.; Ye, T. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091–1160.
- ²⁰ Li, B.; Chiu, C. K.-F.; Hank, R. F.; Murry, J.; Roth, J.; Tobiassen, H. *Org. Process Res. Dev.* **2002**, *6*, 682–683.
- ²¹ Bureš, F.; Szotkowski, T.; Kulhánek, J.; Pytela, O.; Ludwig, M.; Holčapek, M. *Tetrahedron:Asymmetry* **2006**, *17*, 900–907.
- ²² Chelucci, G.; Thummel, R. P. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3129–3170.
- ²³ a) Schnürch, M.; Flasič, R.; Khan, A. F.; Spina, M.; Mihovilovic, M. D.; Stanetty, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3283–3307; b) Zifficak, C. A.; Hlasta, D. J. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 8991–9016.
- ²⁴ a) Prasad, A. S. B.; Stevenson, T. M.; Citineni, J. R.; Nyzam, V.; Knochel, P. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7237–7254; b) Bell, A. S.; Roberts, D. A.; Ruddock, K. S. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5013–5016; c) Evans, D. A.; Bach, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1326–1327; d) Havez, S.; Begtrup, M.; Vedsø, P.; Andersen, K.; Ruhland, T. *Synthesis* **2001**, 909–913; e) Utas, J. E.; Olofsson, B.; Åkerman, B. *Synlett* **2006**, 1965–1967.
- ²⁵ a) Bellina, F.; Cauteruccio, S.; Rossi, R. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8543–8546; b) Cerezo, V.; Afonso, A.; Planas, M.; Feliu, L. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10445–10453; c) Wei, H.; Sudini, R.; Yin, H. *Org. Process Res. Dev.* **2004**, *8*, 955–957; d) Primas, N.; Mahatsekake, C.; Bouillon, A.; Lancelot, J.-C.; Santos, J. S. O.; Lohier, J.-F.; Rault, S. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4596–4601.
- ²⁶ Marek, A.; Kulhánek, J.; Bureš, F. *Synthesis* **2009**, 325–331.
- ²⁷ Kulhánek, J.; Bureš, F.; Šimon, P.; Schweizer, W. B. *Tetrahedron:Asymmetry* **2008**, *19*, 2462–2469.
- ²⁸ a) Hon, Y.-S.; Lin, S.-W.; Chen, Y.-C. *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 1543–1553; b) Bishop, A. W.; Claisen, L.; Sinclair, W. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *281*, 314–398; c) Chen, C.; Tagami, K.; Kishi, Y. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5386–5387; d) Michon, C.; Djukic, J.-P.; Ratkovic, Z.; Pfeffer, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5241–5243; e) Höld, K. M.; Sirisoma, N. S.; Sparks, S. E.; Casida, J. E. *Xenobiotica* **2002**, *32*, 251–265.
- ²⁹ a) Veronese, A. C.; Cavicchioni, G.; Servadio, G.; Vecchiati, G. *J. Heterocyclic Chem.* **1980**, *17*, 1723–1725; b) Veronese, A. C.; Vecchiati, G.; Sferra, S.; Orlandini, P. *Synthesis* **1985**, *3*, 300–302; c) Baldwin, J. J.; Christy, M. E.; Denny, G. H.; Habecker, C. N.; Freedman, M. B.; Lyle, P. A.; Ponticello, G. S.; Varga, S. L.; Gross, D. M.; Sweet, C. S. *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 1065–1080.
- ³⁰ a) Desimoni, G.; Faita, G.; Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3561–3651; b) McManus, H. A.; Guiry, P. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4151–4202; c) Jönsson, C.; Hallman, K.; Andersson, H.; Stemme, G.; Malkoch, M.; Malmström, E.; Hult, A.; Moberg, C. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1857–1861; d) Gómez, M.; Muller, G.; Rocamora, C. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *193–195*, 769–835.
- ³¹ a) Flanagan, S. P.; Guiry, P. J. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2125–2154; b) Arai, T.; Yokoyama, N.; Yanagisawa, A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2052–2059.

- ³² a) Bastero, A.; Bella, A. F.; Fernández, F.; Jansat, S.; Claver, C.; Gómez, M.; Muller, G.; Ruiz, A.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 132–139; b) Anilkumar, G.; Bhor, S.; Tse, M. K.; Klawonn, M.; Bitterlich, B.; Beller, M. *Tetrahedron:Asymmetry* **2005**, *16*, 3536–3561; c) Bastero, A.; Ruiz, A.; Claver, C.; Castellón, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3009–3011; d) Guiu, E.; Claver, C.; Benet-Buchholz, J.; Castellón, S. *Tetrahedron:Asymmetry* **2004**, *15*, 3365–3373; e) Casey, M.; Smyth, M. P. *Synlett* **2003**, 102–106; f) Davenport, A. J.; Davies, D. L.; Fawcett, J.; Russell, D. R. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3445–3450; g) Busacca, C. A.; Grossbach, D.; So, R. C.; O'Brien, E. M.; Spinelli, E. M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 595–598; h) Xu, J.; Guan, Y.; Yang, S.; Ng, Y.; Peh, G.; Tan, C.-H. *Chem. Asian. J.* **2006**, *1*, 724–729; i) Nakamura, S.; Hyodo, K.; Nakamura, Y.; Shibata, N.; Toru, T. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1443–1448; j) Ma, K.; You, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1863–1871.
- ³³ a) Boland, N. A.; Casey, M.; Hynes, S. J.; Matthews, J. W.; Smyth, M. P. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3919–3922; b) Concellón, J. M.; Riego, E.; Suárez, J. R.; García-Granda, S.; Díaz, M. R. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4499–4501; c) Fujioka, H.; Murai, K.; Kubo, O.; Ohba, Y.; Kita, Y. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 638–643; d) You, S.-L.; Kelly, J. W. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1681–1683; e) Halland, N.; Hazell, R. G.; Jørgensen, K. A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8331–8338; f) Peddibhotla, S.; Jayakumar, S.; Tepe, J. J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3533–3535; g) Sharma, V.; Tepe, J. J. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5091–5094; h) Thomas, P. J.; Axtell, A. T.; Klosin, J.; Peng, W.; Rand, C. L.; Clark, T. P.; Landis, C. R.; Abboud, K. A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2665–2668; i) Arai, T.; Mizukami, T.; Yokoyama, N.; Nakazato, D.; Yanagisawa, A. *Synlett* **2005**, 2670–2672; j) Peters, R.; Fischer, D. F. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4173–4140.
- ³⁴ Busacca, C. A.; Campbell, S.; Dong, Y.; Grossbach, D.; Ridges, M.; Smith, L.; Spinelli, E. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4753–4755.
- ³⁵ Bureš, F.; Kulhánek, J.; Růžička, A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3042–3045.
- ³⁶ Prasad, P.N.; Williams, D. J. *Nonlinear optical effects in molecules & polymers*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1991**.
- ³⁷ a) Speciální vydání na téma: “Organic electronic and optoelectronics”, Ed. Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 923–1386; b) Ohmori, Y. *Laser Photonics Rev.* **2009**. doi: 10.1002/lpor.200810059; c) Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070–4098; d) He, G. S.; Tan, L.-S.; Zheng, Q.; Prasad, P. N. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1245–1330; e) Delaire, J. A.; Nakatani, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817–1845; f) Kivala, M.; Diederich, F. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 235–248; g) Marder, S. R. *Chem. Commun.* **2006**, 131–134.
- ³⁸ a) Bureš, F.; Schweizer, W. B.; May, J. C.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Biaggio, I.; Diederich, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5378–5387; b) Bureš, F.; Schweizer, W. B.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Diederich, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 994–1004.
- ³⁹ May, J. C.; LaPorta, P. R.; Esembeson, B.; Biaggio, I.; Michinobu, T.; Bureš, F.; Diederich, F. *Proc. of SPIE* **2006**, *6331*, 633101.
- ⁴⁰ May, J. C.; Biaggio, I.; Bureš, F.; Diederich, F. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 251106.
- ⁴¹ Bureš, F.; Pytela, O.; Diederich, F. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 155–162.
- ⁴² a) Miller, R. D.; Lee, V. Y.; Moylan, C. R. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1023–1032; b) Moylan, C. R.; Miller, R. D.; Twieg, R. J.; Betterton, K. M.; Lee, V. Y.; Matray, T. J.; Nguyen, C. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1499–1508; c) Wang, S.; Zhao, L.; Xu, Z.; Wu, C.; Cheng, S. *Mater. Lett.* **2002**, *56*, 1035–1038; d) Feng, K.; De Boni,

-
- L.; Misoguti, L.; Meador, M.; Hsu, F.-L.; Bu, X. R. *Chem. Commun.* **2004**, 1178–1180; e) Ren, J.; Wang, S.-M.; Wu, L.-F.; Xu, Z.-X.; Dong, B.-H. *Dyes Pigm.* **2008**, *76*, 310–314; f) Santos, J.; Mintz, E. A.; Zehnder, O.; Bosshard, C.; Bu, X. R.; Günter, P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 805–808; g) Wu, W.; Zhang, Z.; Zhang, X. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **2005**, *14*, 61–65; h) Wu, W.; Zhang, Z.; Zhang, X. *J. Chem. Res.* **2004**, *9*, 617–619; i) Bu, X. R.; Li, H.; Van Derveer, D.; Mintz, E. A. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7331–7334; j) Wu, W.; Ye, C.; Wang, D. *Arkivoc* **2003**, 59–69; k) Fang, Z.; Wang, S.; Zhao, L.; Xu, Z.; Ren, J.; Wang, X.; Yang, Q. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4803–4806.
- ⁴³ a) Carella, A.; Centore, R.; Fort, A.; Peluso, A.; Sirigu, A.; Tuzi, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2620–2626; b) Carella, A.; Centore, R.; Sirigu, A.; Tuzi, A.; Quatela, A.; Schutzmann, S.; Casalboni, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1948–1954; c) Batista, R. M. F.; Costa, S. P. G.; Belsley, M.; Raposo, M. M. M. *Dyes Pigm.* **2009**, *80*, 329–336; d) Batista, R. M. F.; Costa, S. P. G.; Belsley, M.; Raposo, M. M. M. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9842–9849; e) Sun, Y.-F.; Huang, W.; Lu, C.-G.; Cui, Y.-P. *Dyes Pigm.* **2009**, *81*, 10–17.
- ⁴⁴ Radziszewski, B. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, *15*, 1493–1496.
- ⁴⁵ Patel, A.; Bureš, F.; Ludwig, M.; Kulhánek, J.; Pytela, O.; Růžička, A. *Heterocycles* **2009**, *78*, 999–1013.
- ⁴⁶ a) Woodward, D. W. U.S. Patent 1950:2534331; b) O’Connell, J.F.; Parquette, J.; Yelle, W. E.; Wang, W.; Rapoport, H. *Synthesis* **1988**, 767–771.
- ⁴⁷ a) Allan, D. S.; Bergstrom, D. F.; Rasmussen, P. G. *Synth. Met.* **1988**, *25*, 139–155; b) Apen, P. G.; Rasmussen, P. G. *Heterocycles* **1989**, *29*, 1325–1329; c) Apen, P. G.; Rasmussen, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6178–6187; d) Apen, P. G.; Rasmussen, P. G. *J. Heterocyclic Chem.* **1992**, *29*, 1091–1095; e) Subrayan, R. P.; Kampf, J. W.; Rasmussen, P. G. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4341–4345; f) Densmore, C. G.; Rasmussen, P. G. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5900–5910; g) Shin, R. Y. C.; Sonar, P.; Siew, P. S.; Chen, Z.-K.; Sellinger, A. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3293–3298; h) Carella, A.; Centore, R.; Sirigu, A.; Tuzi, A.; Quatela, A.; Schutzman, S.; Casalboni, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1948–1954; i) Carella, A.; Centore, R.; Riccio, P.; Sirigu, A.; Quatela, A.; Palazzesi, C.; Casalboni, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1399–1404
- ⁴⁸ Kulhánek, J.; Bureš, F.; Ludwig, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5*, No.11.
- ⁴⁹ Kulhánek, J.; Bureš, F.; Pytela, O.; Mikysek, T.; Ludvík, J.; Růžička, A. *Dyes Pigm.* **2009**, v tisku.
- ⁵⁰ Bureš, F.; Kulhánek, J.; Mikysek, T.; Ludvík, J.; Schweizer, W. B. *Tetrahedron Lett.* **2009**, zasláno.
- ⁵¹ Sztokowski, T.; Bureš, F.; Pytela, O.; Kulhánek, J.; Trávníček, Z. *J. Heterocyclic Chem.* **2006**, *43*, 1583–1589.
- ⁵² Corey, E. J.; Fuchs, P. L. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *36*, 3769–3772.

6. Přílohy

1. Sívek, R.; Bureš, F.; Pytela, O. *J. Heterocyclic Chem.* **2008**, *45*, 1621–1627.
2. Sívek, R.; Bureš, F.; Pytela, O.; Kulhánek, J. *Molecules* **2008**, *13*, 2326–2339.
3. Bureš, F.; Kulhánek, J. *Tetrahedron:Asymmetry* **2005**, *16*, 1347–1354.
4. Marek, A.; Kulhánek, J.; Ludwig, M.; Bureš, F. *Molecules* **2007**, *12*, 1183–1190.
5. Bureš, F.; Szotkowski, T.; Kulhánek, J.; Pytela, O.; Ludwig, M.; Holčápek, M. *Tetrahedron:Asymmetry* **2006**, *17*, 900–907.
6. Marek, A.; Kulhánek, J.; Bureš, F. *Synthesis* **2009**, 325–331.
7. Kulhánek, J.; Bureš, F.; Šimon, P.; Schweizer, W. B. *Tetrahedron:Asymmetry* **2008**, *19*, 2462–2469.
8. Bureš, F.; Kulhánek, J.; Růžička, A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3042–3045.
9. Bureš, F.; Schweizer, W. B.; May, J. C.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Biaggio, I.; Diederich, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5378–5387.
10. Bureš, F.; Schweizer, W. B.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Diederich, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 994–1004.
11. May, J. C.; LaPorta, P. R.; Esembeson, B.; Biaggio, I.; Michinobu, T.; Bureš, F.; Diederich, F. *Proc. of SPIE* **2006**, *6331*, 633101.
12. May, J. C.; Biaggio, I.; Bureš, F.; Diederich, F. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 251106.
13. Bureš, F.; Pytela, O.; Diederich, F. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 155–162.
14. Patel, A.; Bureš, F.; Ludwig, M.; Kulhánek, J.; Pytela, O.; Růžička, A. *Heterocycles* **2009**, *78*, 999–1013.
15. Kulhánek, J.; Bureš, F.; Ludwig, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5*, No. 11.
16. Kulhánek, J.; Bureš, F.; Pytela, O.; Mikysek, T.; Ludvík, J.; Růžička, A. *Dyes Pigm.* **2009**, v tisku.
17. Bureš, F.; Kulhánek, J.; Mikysek, T.; Ludvík, J.; Schweizer, W. B. *Tetrahedron Lett.* **2009**, zasláno.