

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017

Bc. Pavel Šimon

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Ústav organické chemie a technologie

2017

DIPLOMOVÁ PRÁCE

1,3,5-Triazin jako elektronakceptorní část push-pull systémů.

AUTOR PRÁCE: Bc. Pavel Šimon

VEDOUCÍ PRÁCE: Prof. Ing. Jiří Kulhánek, Ph.D.

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Pavel Šimon**
Osobní číslo: **C15596**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Organická chemie**
Název tématu: **1,3,5-Triazin jako elektronakceptorní část push-pull systémů**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

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

1. Provedte literární rešerši syntézy push-pull molekul s deriváty 1,3,5-triazinu jako elektronakceptorní částí a využití takových sloučenin v optoelektronice.
2. Syntetizujte alespoň 7 derivátů s výše uvedeným systémem.
3. Prostudujte fyzikálně chemické vlastnosti syntetizovaných sloučenin.
4. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Jiří Kulhánek, Ph.D.

Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání diplomové práce:

28. února 2017

Termín odevzdání diplomové práce:

10. května 2017



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlášení

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem k práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne

Bc. Pavel Šimon

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval svému školiteli prof. Ing. Jiřímu Kulhánkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, vstřícnost a všestrannou pomoc při řešení experimentální části a při vypracování této práce. Rád bych také poděkoval Ing. Jiřímu Tydlitátovi, Ph.D. za cenné rady a pomoc s RTG analýzou, prof. Ing. Oldřichovi Pytelovi, DrSc. za výpočetní metody, Ing. Milanu Klikarovi za DSC analýzu, prof. Ing. Alešovi Růžičkovi, Ph.D. za RTG analýzu a Ing. Tomášovi Mikyskovi, Ph.D. za změření elektrochemie.

Dále bych rád poděkoval kolektivu organických materiálů za ochotu, všestrannou pomoc a přátelské prostředí.

Velké poděkování patří i mé rodině a přátelům za trpělivost a podporu během mého studia na vysoké škole.

Anotace

Předmětem této práce je syntéza a studie fyzikálně chemických vlastností nových push-pull chromoforů s 1,3,5-triazinovým skeletem. S využitím crosscouplingových reakcí a Knoevenagelovy kondenzace bylo připraveno 9 nových sloučenin, z toho 8 literárně dosud nepopsaných, s 1,3,5-triazinem jako elektronakceptorem a dimethylamino skupinou jako elektrondonorem. U připravených chromoforů byly studovány elektronakceptorní vlastnosti 1,3,5-triazinu a fyzikálně chemické vlastnosti připravených sloučenin v závislosti na konjugovaném systému mezi elektronakceptorem a elektrondonorem. Konjugovaný systém byl tvořen 1,4-fenylem, ethynylfenylem, bifenylem, fenylethynylfenylem, styrylem, styrylfenylem, styrylethynylfenylem nebo ethenylstyrylem. Všechny připravené sloučeniny byly charakterizovány všemi dostupnými analytickými metodami (^1H a ^{13}C NMR, HR-MALDI-MS, IČ spektroskopie) a u pěti sloučenin byla struktura ověřena RTG analýzou. Fyzikálně chemické vlastnosti byly zkoumány cyklickou voltametrií, UV/Vis spektroskopii, diferenční skenovací kalorimetrií a semimpirickými výpočetními metodami.

Klíčová slova

1,3,5-triazin, push-pull chromofor, crosscouplingové reakce, Knoevenagelova kondenzace, optoelektronika.

Annotation

This work deals with the synthesis and study properties of new derivatives of 1,3,5-triazine. The 1,3,5-triazine was used as an acceptor of electrons in push-pull chromophores. For preparation were used of crosscoupling reactions and Knoevenagel condensation. Nine new push-pull chromophores (8 compounds have not been described in the literature yet) were prepared with 1,3,5-triazene as an acceptor of electrons and dimethyl amino group as a donor of electrons. In the prepared chromophores were studied character of 1,3,5-triazine as electron withdrawing group in push-pull systems and physicochemical properties depending on the conjugated system between donor and acceptor. Conjugated system was formed by 1,4-phenyle, ethylphenyle, biphenyle, phenylethylphenyle, styrene, styrenphenyle, styrenethylphenyle or ethylstyrene. Chromospheres were identified by ^1H and ^{13}C NMR, IR and MALDI (and 5 chromospheres were identified by RTG analysis). Chromospheres properties were investigated by cyclic voltammetry, UV/Vis spectroscopy, differential scanning calorimetry, and by the calculations.

Keywords

1,3,5-triazine, push-pull chromophores, crosscoupling reaction, Knoevenagel condensation, optoelectronic.

Obsah

Obsah.....	7
Seznam obrázků, schémat a příloh.....	9
Seznam zkratek	13
Úvod.....	14
1 Teoretická část	16
1.1 Push-pull chromofory.....	16
1.2 Nelineární optika (NLO)	17
1.3 Organické solární články (OPVC).....	18
1.4 Chromofory s di/triazinovou částí	19
1.4.1 Diaziny v push-pull systémech.....	19
1.4.2 Tripodální push-pull sloučeniny 1,3,5-triazinu	22
1.5 Další využití 1,3,5-triazinu	24
1.6 Syntéza modelových sloučenin	25
1.6.1 Příprava 2,4-difenyl-1,3,5-triazinů	25
1.6.2 Crosscouplingové reakce	27
1.6.3 Knoevenagelova kondenzace	31
2 Experimentální část.....	34
2.1 Obecné metody	34
2.2 Syntéza meziproductů	35
2.2.1 Syntéza meziproductu M 1	35
2.2.2 Syntéza meziproductu M 2 (Sonogashira crosscoupling)	36
2.2.3 Syntéza meziproductu M 3 (Knoevenagelova kondenzace)	36
2.3 Syntéza cílových chromoforů.....	37
2.3.1 Syntéza chromoforu CH 1	37
2.3.2 Syntéza chromoforu CH 2 (Suzuki-Miyaura crosscoupling)	38
2.3.3 Syntéza chromoforu CH 3 (Sonogashira crosscoupling)	39

2.3.4	Syntéza chromoforu CH 4 (Suzuki-Miyaura crosscoupling)	40
2.3.5	Syntéza chromoforu CH 5 (Sonogashira crosscoupling)	41
2.3.6	Syntéza chromoforu CH 6 (Knoevenagelova kondenzace).....	42
2.3.7	Syntéza chromoforu CH 7 (Suzuki-Miyaura crosscoupling)	43
2.3.8	Syntéza chromoforu CH 8 (Knoevenagelova kondenzace).....	44
2.3.9	Syntéza chromoforu CH 9 (Knoevenagelova kondenzace).....	45
3	Výsledky a diskuse	46
3.1	Zhodnocení syntézy	47
3.2	Strukturní analýza.....	50
3.3	DSC analýza	56
3.4	Elektrochemické vlastnosti.....	58
3.5	UV/VIS spektroskopie	63
3.6	Výpočetní metody	66
3.7	Srovnání elektronakceptorních vlastností	69
4	Závěr	73
5	Seznam použité literatury	75
6	Přílohy.....	78
7	Údaje pro knihovnickou databázy	102

Seznam obrázků, schémat a příloh

Obrázky

Obrázek 1	Obecná struktura 2,4-difenyl-1,3,5-triazinu	14
Obrázek 2	Obecný push-pull systém.....	14
Obrázek 3	Obecná struktura tripodálního push-pull chromoforu s 1,3,5-triazinem jako centrálním akceptotrm.....	19
Obrázek 4	Sloučeniny 1a-e a 2a-e.....	21
Obrázek 5	Sloučeniny 3a-d a 4a-d	22
Obrázek 6	Sloučeniny 5a-d a 6a-c	23
Obrázek 7	Sloučenina 7a-d	24
Obrázek 8	Sloučeniny K1 a K2 a meziprodukty M 1, M 2 a M 3	48
Obrázek 9	^1H NMR spektrum (CDCl_3 , 400 MHz) sloučeniny CH 6 s přiblížením aromatické oblasti	52
Obrázek 10	^{13}C NMR spektrum (CDCl_3 , 125 MHz) sloučeniny CH 6	54
Obrázek 11	MALDI spektrum chromoforu CH 6.....	55
Obrázek 12	ORTEP diagram chromoforu CH 6 (150 K, 50%, R = 0,05)	56
Obrázek 13	Termograf chromoforů 5,6 a 9	57
Obrázek 14	Cyklický voltamogram chromoforu CH 2.....	59
Obrázek 15	Graf znázorňující hodnoty hladin HOMO a LUMO připravených chromoforů.....	60
Obrázek 16	Graf znázorňující hodnoty rozdílů hladin HOMO a LUMO připravených chromoforů.....	61
Obrázek 17	Graf HOMO a LUMO energetických hladin série a	62
Obrázek 18	Graf HOMO a LUMO energetických hladin série b1	62
Obrázek 19	Graf HOMO a LUMO energetických hladin série b2	63
Obrázek 20	UV/VIS absorbní spektrum chromoforů CH 1-8 (DCM , 2×10^{-5} M)	64
Obrázek 21	UV/VIS absorbní spektrum chromoforů série b (DCM , 2×10^{-5} M)	65
Obrázek 22	Roztoky připravených chromoforů (DCM, 2×10^{-5}) CH 1-8 z leva do prava.....	66

Obrázek 23 Ozáření roztoků chromoforů CH 1-8 UV lampou (vlevo 254 nm, vpravo 360 nm, DCM, 2 × 10 ⁻⁵) z leva do prava.....	66
Obrázek 24 Ozáření roztoků chromoforu CH 8 v různých rozpouštědlech UV lampou (vlevo 254 nm, vpravo 360 nm).....	66
Obrázek 25 Lineární korelace mezi experimentálními a vypočtenými hodnotami HOMO	68
Obrázek 26 Lineární korelace mezi experimentálními a vypočtenými hodnotami LUMO	68
Obrázek 27 Orbitaly HOMO a LUMO pro chromofory CH 1-3 a CH 8.....	69
Obrázek 28 Obecná struktura srovnávaných chromoforů.....	70
Obrázek 29 Struktúra sloučenin 13–16.....	71
Obrázek 30 Graf poloh HOMO a LUMO sloučenin 8-9 a CH 2.....	72

Schémata

Schéma 1 Limitní rezonanční struktury 4-nitroanilinu znázorňující ICT	15
Schéma 2 Limitní rezonanční struktury 4- <i>N,N</i> -dimethylaminobenzenkarbonitrilu...	17
Schéma 3 Reakce celulózy s reaktivním barvivem.....	25
Schéma 4 Příprava 1,3,5-triazinů z primárních alkoholů.....	26
Schéma 5 Příprava 1,3,5-triazinů z terciálních aminů	27
Schéma 6 Syntéza trisubstituovaných 1,3,5-triazinů	27
Schéma 7 Obecná Crosscoupling reakce	28
Schéma 8 Obecný Heckův a Sonogashirův crosscoupling	28
Schéma 9 Obecná Suzuki-Miyauraova reakce s 2-chlor-4,6-difenyl-1,3,5-triazinem (K 1)	29
Schéma 10 Příprava esteru bornové kyseliny s K 1 a využití v Suzuki-Miyaura crosscouplingu	31
Schéma 12 Obecná Knoevenagelova kondenzace	31
Schéma 13 Obecná Knoevenagelova kondenzace s 2-methyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazinem.....	32
Schéma 14 Obecná Knoevenagelova kondenzace s 2,4,6-trimethyl-1,3,5-triazinem	32
Schéma 15 Syntéza 2-methyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazinu M 1	35
Schéma 16 Syntéza 4-{[4-(dimethylamino)fenyl]ethynyl}benzaldehydu M 2	36
Schéma 17 Syntéza 2-[(E)-2-(4-bromofenyl)ethenyl]-4,6-difenyl-1,3,5-triazinu M 3	36

Schéma 18	Syntéza <i>N,N</i> -dimethyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-aminu	CH 1	37
Schéma 19	Syntéza 4-(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)- <i>N,N</i> -dimethylanilinu	CH 2	38
Schéma 20	Syntéza 4-[(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)ethynyl]- <i>N,N</i> -dimethylanilinu	CH 3	39
Schéma 21	Syntéza 4-(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)- <i>N,N</i> -dimethyldefenyl-4-aminu	CH 4	40
Schéma 22	Syntéza 4-(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)- <i>N,N</i> -dimethyl-4-fenylethynylanilinu	CH 5	41
Schéma 23	Syntéza 4-[(<i>E</i>)(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)ethenyl]- <i>N,N</i> -dimethylanilinu	CH 6	42
Schéma 24	Syntéza 4-[(<i>E</i>)(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)ethenyl]- <i>N,N</i> -dimethyl-difeny-4-aminu	CH 7	43
Schéma 25	Syntéza 4-[(<i>E</i>)(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)ethenyl]- <i>N,N</i> -dimethyl-4-fenylethynylanilinu	CH 8	44
Schéma 26	Syntéza 4-[(<i>E</i>)(<i>E</i> ')(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)but-1,3-dien-1,4-diy]- <i>N,N</i> -dimethylanilinu	CH 9	45
Schéma 27	Syntéza chromoforu	CH 1	48
Schéma 28	Syntéza chromoforů	CH 2–5	49
Schéma 29	Syntéza chromoforů	CH 6–8	49

Přílohy

Příloha 1	GC/MS spektrum meziprojektu M 1	78
Příloha 2	¹ H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl ₃) chromoforu CH 1	79
Příloha 3	¹³ C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl ₃) chromoforu CH 1	79
Příloha 4	MALDI spektrum chromoforu CH 1	80
Příloha 5	MALDI spektrum chromoforu CH 1	81
Příloha 6	ORTEP diagram chromoforu CH 1 (150 K, 50%, R = 0,05)	81
Příloha 7	¹ H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl ₃) chromoforu CH 2	82
Příloha 8	¹³ C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl ₃) chromoforu CH 2	82
Příloha 9	MALDI spektrum chromoforu CH 2	83
Příloha 10	MALDI spektrum chromoforu CH 2	84
Příloha 11	¹ H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl ₃) chromoforu CH 3	84
Příloha 12	¹³ C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl ₃) chromoforu CH 3	85
Příloha 13	MALDI spektrum chromoforu CH 3	86

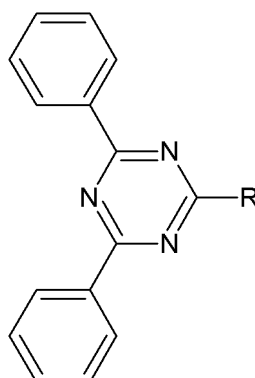
Příloha 14 MALDI spektrum chromoforu CH 3.....	87
Příloha 15 ORTEP diagram chromoforu CH 3 (150 K, 50%, R = 0,05).....	87
Příloha 16 ¹ H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl ₃) chromoforu CH 4.....	88
Příloha 17 ¹³ C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl ₃) chromoforu CH 4.....	88
Příloha 18 MALDI spektrum chromoforu CH 4.....	89
Příloha 19 MALDI spektrum chromoforu CH 4.....	90
Příloha 20 ¹ H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl ₃) chromoforu CH 5.....	90
Příloha 21 ¹³ C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl ₃) chromoforu CH 5.....	91
Příloha 22 MALDI spektrum chromoforu CH 5.....	92
Příloha 23 MALDI spektrum chromoforu CH 5.....	93
Příloha 24 ORTEP diagram chromoforu CH 5 (150 K, 50%, R = 0,05).....	93
Příloha 25 ¹ H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl ₃) chromoforu CH 7.....	94
Příloha 26 ¹³ C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl ₃) chromoforu CH 7.....	95
Příloha 27 MALDI spektrum chromoforu CH 7.....	96
Příloha 28 MALDI spektrum chromoforu CH 7.....	97
Příloha 29 ORTEP diagram chromoforu CH 7 (150 K, 50%, R = 0,05).....	97
Příloha 30 ¹ H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl ₃) chromoforu CH 8.....	98
Příloha 31 ¹³ C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl ₃) chromoforu CH 8.....	98
Příloha 32 MALDI spektrum chromoforu CH 8.....	99
Příloha 33 IR spektrum chromoforu CH 8.....	100
Příloha 34 MALDI spektrum chromoforu CH 9.....	101

Seznam zkratek

+/- I	induktivní efekt
+/- M	mezomerní efekt
A	akceptor (příjemce) elektronu
D	donor (dárce) elektronu
APT	attached proton test
CV	cyklická voltametrie
GC/MS	plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem
ICT	intramolekulárnímu přenosu náboje (intramolecular charge transfer)
MALDI	matrixassisted laser desorption/ionization
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
RTG	rentgenu strukturní analýza
DCM	dichlormethan
TEA	triethylamin
DMF	dimethylformamid
H	hexan
Ph	fenyl
DHB	2,5-dihydroxybenzeová kyselina
K	komerčně dostupná sloučenina s 1,3,5-triazinovým skeletem
M	meziprodukt
CH	chromofor
NMR	nukleární magnetická rezonance
J	interakční konstanta
s	singlet
d	dublet
m	multiplet
IČ (IR)	infra červená (spektroskopie)
OLED	světlo emitující diody
OFET	polem řízené tranzistory
OPVC	fotovoltaické články
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
OAc	acetát
X	halogen (OTf nebo OTs)
OTf	triflát
OTs	tosilát
THF	tetrahydrofuran
Bpin	pinakol ester kyseliny borité
UV	ultrafialová oblast světla
RT	laboratorní teplota
TPA	dvoufotonová absorpce
TPEF	dvoufotonově excitační fluorescence

Úvod

Tato diplomová práce se zabývá syntézou a studií fyzikálně chemických vlastností push-pull chromoforů s 1,3,5-triazinem, jako elektronakceptorní částí. Vzhledem k dostupnosti a možnosti dalších substitucí na přilehlých fenylových jádrech byly pro syntézu a studie zvoleny deriváty 2,4-difenyl-1,3,5-triazinu (Obrázek 1).



Obrázek 1 Obecná struktura 2,4-difenyl-1,3,5-triazinu

Chromofor je molekula, která se při absorpci elektromagnetického záření v UV/VIS oblastí projevuje svojí barevností. Push-pull chromofor je molekula, která obsahuje silný elektronakceptorem (A) a silný elektrondonorem (D) vzájemně propojený konjugovaným systémem vazeb. U těchto molekul dochází k intramolekulárnímu přenosu náboje (*intramolekular charge transfer ICT*) z elektrondonoru na elektronakceptor viz Obrázek 2 a Schéma 1.^[1]



Obrázek 2 Obecný push-pull systém

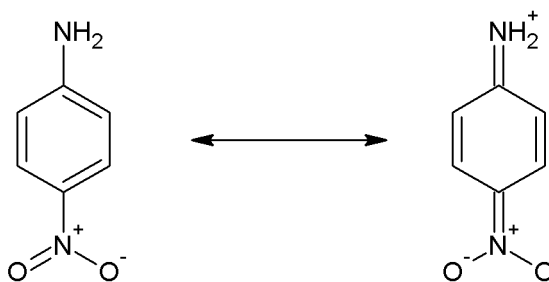


Schéma 1 Limitní rezonanční struktury 4-nitroanilinu znázorňující ICT

Typickým elektrondonorem jsou substituenty s +M/+I efektem, jako je například OH, NH₂, OR, NR₂ skupiny, některé heterocyklické molekuly (tiofen)^[2] a metaloceny (ferrocen)^[3]. Jako elektronakceptor se využívá substituentů, které vykazují -M/-I efekt což je například NO₂, CN, CHO a elektron deficitní heterocyklické molekuly (diaziny^[4-5], imidazol^[1] atd.). Konjugovaný systém může být tvořen dvojnými vazbami, trojnými vazbami nebo (hetero)aromáty.^[6]

Push-pull molekuly díky své jednoduché přípravě a rozsáhlým možnostem modifikací nalézají významné uplatnění v optoelektronice^[6], světlo emitujících diodách (OLED)^[7], polem řízených tranzistorech (OFET)^[8], fotovoltaických článcích (OPVC)^[9], polovodičích, přepínačích a kondenzátorech.^[6]

1 Teoretická část

1.1 Push-pull chromofory

Jak již bylo popsáno v úvodu, organická látka označena jako push-pull chromofor je sloučenina, která ve své molekule obsahuje elektronakceptor (A) a elektrondonor (D) vzájemně propojený konjugovaným systémem vazeb. Elektronové vlastnosti elektrondonorů a elektronakceptorů lze vyjádřit pomocí Hammettových substitučních konstant. Tabulka 1 a Tabulka 2 uvádí srovnání vybraných elektronakceptorů a elektrondonorů pomocí konstant σ_I a σ_p . Konstanta σ_I vyjadřuje indukční efekt substituentu. Je-li znaménko σ_I kladné, jedná se o substituent, který elektrony přitahuje ve srovnání s vodíkem. Konstanty σ_p vyjadřují mezomerní efekt substituentu.^[6,10]

Tabulka 1 Srovnání hodnot σ_I a σ_R^- elektronakceptorů skupin

Elektronakceptorní skupiny		
Substituent	σ_I	σ_p
NO ₂	0.67	0.78
CN	0.57	0.66
CHO	0.25	0.42
COMe	0.30	0.50
COPh	0.27	0.43
COOH	0.30	0.45
CF ₃	0.40	0.54

Tabulka 2 Srovnání hodnot σ_I a σ_R^+ elektrondonorních skupin

Elektrondonorní skupiny		
Substituent	σ_I	σ_p
NH ₂	0.17	-0.66
NMe ₂	0.17	-0.83
OH (v nepolárních rozp.)	0.25	-0.37
OMe	0.30	-0.27
OPh	0.40	-0.03
SMe	0.30	0.0

Struktura chromoforu může být lineární, rozvětvená nebo ve tvaru písmen H, L, T, V, X a Y.^[11] V molekule D- π -A probíhá interakce mezi A a D a dochází k intramolekulárnímu přenosu náboje z D na A. Vlivem ICT interakce dochází v molekule ke vzniku dvou limitních rezonančních struktur (aromatické a chinoidní uspořádání), které jsou znázorněny u chromoforu 4-*N,N*-dimethylaminobenzonitrilu (Schéma 2).

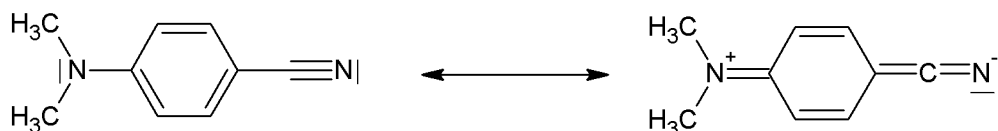


Schéma 2 Limitní rezonanční struktury 4-*N,N*-dimethylaminobenzonitrilu

Vlivem přenosu elektronu z elektrodonoru na elektronakceptor dochází k polarizaci π -systému a vzniku nového nízkoenergetického molekulového orbitálu s jednoduchou excitací elektronů ve viditelné oblasti spektra, a proto jsou push-pull chromofory (z lat. *Chroma*, barva a *phorein*, nést) barevné. Limitní rezonanční struktury (aromatická a chinoidní) mají za následek separaci nejvyššího obsazeného (HOMO) a nejnižšího neobsazeného molekulového orbitálu (LUMO).^[12]

Výše zmíněné vlastnosti dávají široké uplatnění push-pull chromoforů v mnoha odvětví dnešních moderních materiálů. Tyto organické látky mají velkou výhodu, oproti anorganickým materiálům, především z důvodů snadné modifikace a rychlé přípravy. Rozvoj palladiem katalyzovaných crosscouplingových reakcí a velkého množství elektronakceptorů a elektrodonorů dává velmi dobré předpoklady pro přípravu chromoforů o požadovaných vlastnostech. Důležitou vlastností push-pull sloučenin pro uplatnitelnost v nelineární optice je termická stálost a rozpustnost v běžných rozpouštědlech.^[12]

1.2 Nelineární optika (NLO)

Nelineární optika je část optiky, která se zabývá interakcí elektromagnetického záření s látkou/materiálem za vzniku nového elektromagnetického záření s rozdílnou frekvencí, fází nebo amplitudou. U obecného média lze interakce s elektrickou složkou elektromagnetického záření běžnou intenzitou popsat lineárním vztahem (1).

$$P = \chi^{(1)} \cdot E \quad (1)$$

U vysokých intenzit elektromagnetického pole ($E \geq 10^{11}$ V/m), což splňuje např. laserový paprsek, je závislost nelineární a lze ji vyjádřit mocninou řadou (2).

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 + \chi^{(3)} \cdot E^3 + \dots \quad (2)$$

Kde $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ a $\chi^{(3)}$ jsou susceptibilitaty prvního, druhého a třetího řádu.

Pro interakci elektromagnetického záření s organickými push-pull chromofory obsahující π a n elektrony lze rovnice (2) přepsat do tvaru (3).

$$P = \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \dots \quad (3)$$

Kde koeficienty α , β a γ znázorňují molekulovou polarizabilitu prvního, druhého a třetího řádu. Lze tedy říct, že pole o intenzitě E interaguje s chromoforem nelineárně a jedná se o nelineárně optické procesy druhého a třetího řádu.^[12]

1.3 Organické solární články (OPVC)

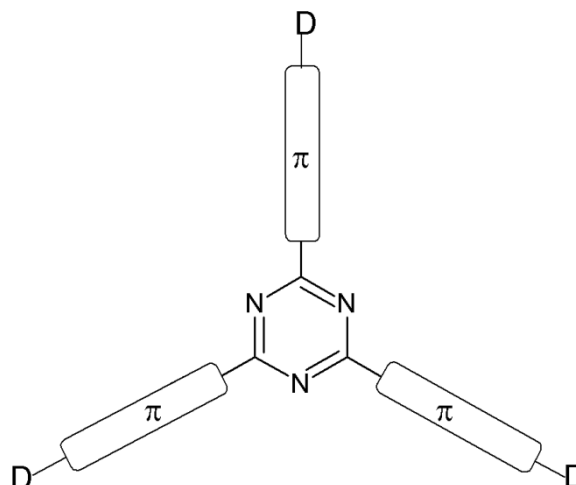
V současné době s rozvojem vědy a techniky stoupá poptávka po elektrické energii. Jelikož fosilní zdroje jsou omezené a jejich přeměna na elektrickou energii (z pravidla spalování) má negativní vliv na životní prostředí, je snaha nalézt alternativní zdroj elektrické energie. Jednou z možností je využití energie slunečního záření, která lze přeměnit na energii elektrickou čehož využívají tzv. solární články. V současné době jsou hojně využívány solární články I. a II. generace, které jsou založeny na bázi křemíku. I. Generace dosahují účinnosti 16–24 % a II. generace dosahuje účinnosti 20–30 %. Vzhledem k problémům s recyklací, vysokých nákladů na výrobu a neforemností byla vyvinuta III. generace solárních článků, která dosahuje účinnosti okolo 10 %. Nízká účinnost III. generace je kompenzována vyřešením nedostatků předchozí generací (recyklace atd.) a lze předpokládat, že tato účinnost s rostoucím zájmem a výzkumem těchto zařízení poroste.^[13-14]

K sloučeninám využívaným v III. generaci solárních článků patří také push-pull chromofory. Princip přeměny sluneční energie na elektrickou spočívá v excitaci elektronu z energetické hladiny molekuly HOMO do hladiny LUMO. Organický polovodivý materiál je umístěn mezi dvěma opačně nabytými elektrodami. Při dopadu fotonu dochází k excitaci elektronu z energetické hladiny HOMO do hladiny LUMO a následné přenesení elektronu ke kladné elektrodě. V HOMO hladině dochází k vzniku elektronové díry, která směřuje k anodě. Tímto

mechanizmem dochází ke vzniku elektrické energie. Čím menší energetický rozdíl mezi hladinami HOMO a LUMO je, tím je excitace elektronu snazší. Rozdíl těchto hladin lze modifikovat právě změnou elektrondonoru^[15], elektronakceptoru^[16] nebo konjugovaného systému^[17].

1.4 Chromofory s di/triazinovou částí

V odborné literatuře dosud nebyla 1,3,5-triazinu, jako elektronakceptoru v D- π -A systémech, věnována velká pozornost. V literatuře je dostupné využití 1,3,5-triazinu^[18-23] jako centrální elektronakceptorní jednotky v tripodálních push-pull chromoforech (Obrázek 3). Pro srovnání fyzikálně chemických vlastností 1,3,5-triazinu lze také využít strukturně a chemicky podobného diazinu, který byl poměrně rozsáhle studován S. Ashellem a kol.^[24-30]



Obrázek 3 Obecná struktura tripodálního push-pull chromoforu s 1,3,5-triazinem jako centrálním akceptotrm

1.4.1 Diaziny v push-pull systémech

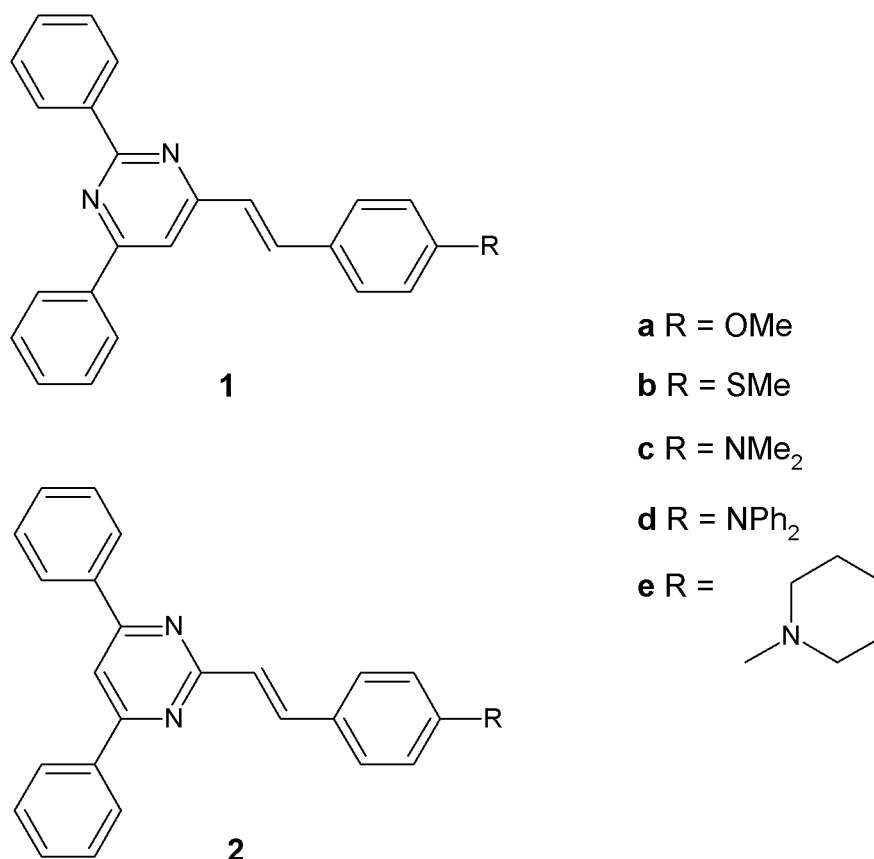
Diaziny jako část push-pull systémů nacházejí v literatuře oproti 1,3,5-triazinům rozsáhlejší zastoupení. Vzhledem k tomu, že strukturně nejpodobnější k 1,3,5-triazinu je 1,3-diazin neboli pyrimidin, bude tato kapitola směřována výhradně k derivátům pyrimidinu.

Z dosud připravených a popsanych push-pull chromoforů je sloučenina **1** a sloučenina **2** chemicky a strukturně nejpodobnější chromoforům s 2,4-difenyl-1,3,5-triazinovým motivem.^[4] Obrázek 4 znázorňuje připravené sloučeniny **1a-e** a **2a-e**, u kterých byly studovány vlastnosti rozdílných

elektronodonorů. Pro studie byly zvoleny 2 izomery pyrimidinu. Tabulka 3 uvádí polohu CT-pásu připravených sloučenin **1a-e** a **2a-e**. Z těchto hodnot je zřejmé, že s rostoucí „sílou“ elektronodonoru dochází k bathochromním posunům. Dále je patrné, že pozice dusíku v pyrimidinovém kruhu má významný vliv na polohu CT-pásu např. **1a** vs. **2a** je rozdíl λ_{\max} o 25 nm. Tyto sloučeniny vykazovaly emisi světla při ozáření UV zářením a laditelnost λ_{\max} v závislosti na rozpouštědle. Tyto sloučeniny mají významný předpoklad pro využití v luminiscenčních barvivech, NLO materiálech druhého řádu a pro dvoufotonově absorpční sloučeniny (TPA).

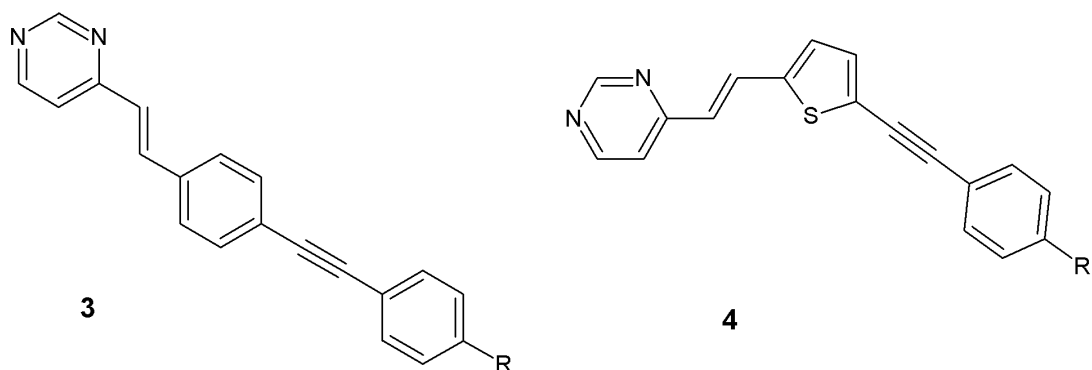
Tabulka 3 Poloha CT-pásu sloučenin **1a-e** a **2a-e**

Sloučenina	λ_{\max} [nm]
1a	326
1b	337
1c	383
1d	395
1e	376
2a	351
2b	359
2c	406
2d	411
2e	397



Obrázek 4 Sloučeniny 1a-e a 2a-e

Sloučeniny **3** a **4**^[5] s elektronakceptorem pyrimidin-4-ylem znázorňují vliv heteroaromatického pětičlenného cyklu (thiofenu) na vlastnosti chromoforů. Z hodnot λ_{\max} vyplývá, že thiofen v push-pull systémech částečně zapojuje svůj volný elektronový pár do konjugace a chová se jako elektrondonor což způsobuje bathochromní posun CT-pásu. Na Obrázku 5 jsou uvedeny struktury sloučenin **3** a **4**, Tabulka 4 udává polohu CT-pásů těchto sloučenin. Sloučeniny **3** a **4** mají velký předpoklad pro využití v světlo emitujících diodách (OLED).



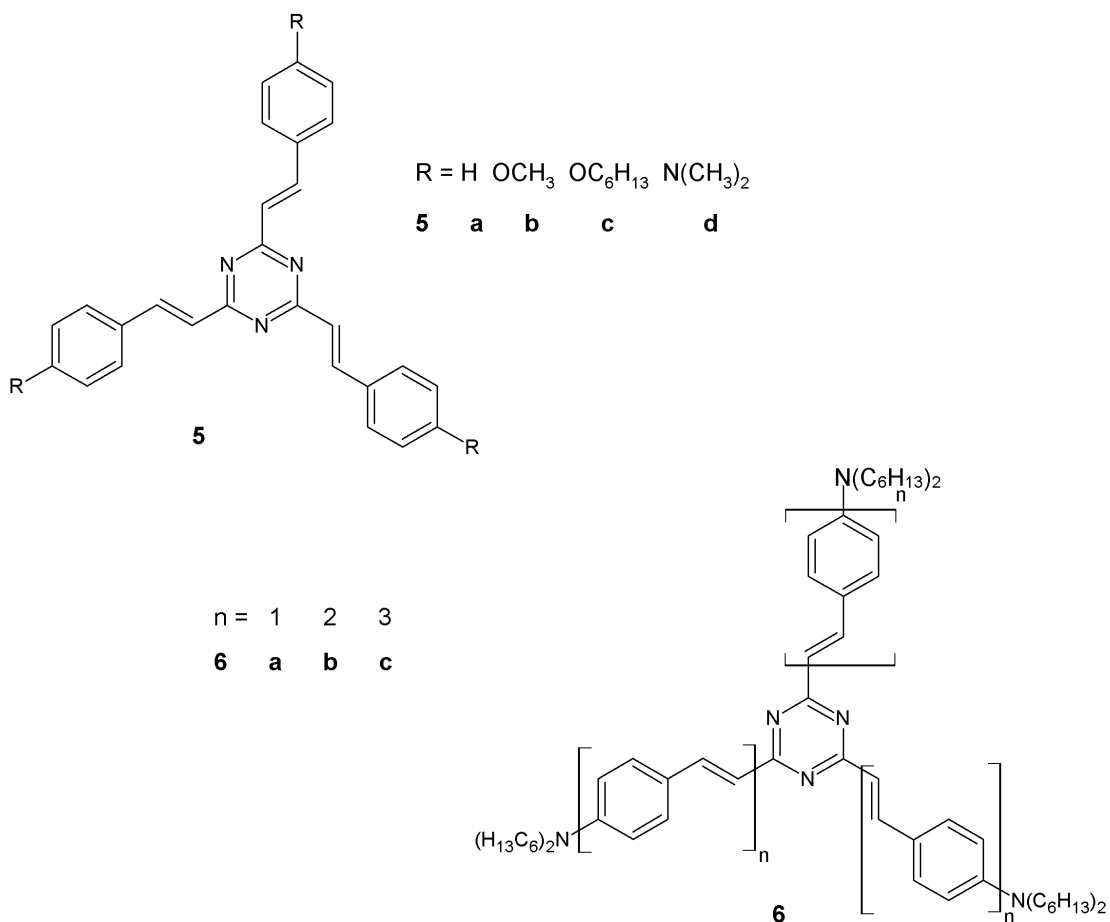
- a** R = H
b R = OMe
c R = NMe₂
d R = NPh₂

Obrázek 5 Sloučeniny **3a-d** a **4a-d**Tabulka 4 Poloha CT-pásu sloučenin **3a-d** a **4a-d**

Sloučenina	λ_{\max} [nm]
3a	347
3b	355
3c	391
3d	394
4a	383
4b	383
4c	419
4d	416

1.4.2 Tripodální push-pull sloučeniny 1,3,5-triazinu

Push-pull molekuly s 1,3,5-triazinovým motivem, které obsahují dvojnou vazbu, znázorňuje Obrázek 6. Sloučeniny **6a-c** vykazují dobré vlastnosti v nelineární optice (NLO), dvoufotonově excitační fluorescenci (TPEF) a mají velké předpoklady pro využití v dvoufotonově absorpčních materiálech (TPA). Tabulka 5 uvádí polohy absorpčních CT-pásů, které znázorňují, že u sloučenin **5a-d**^[18] s rostoucí silou elektrondonoru dochází k bathochromnímu posunu. Z hodnot CT-pásů pro sloučeniny **6a-c**^[19] vyplývá, že s přirůstajícím počtem styrenových můstků nedochází k výrazným posunům.



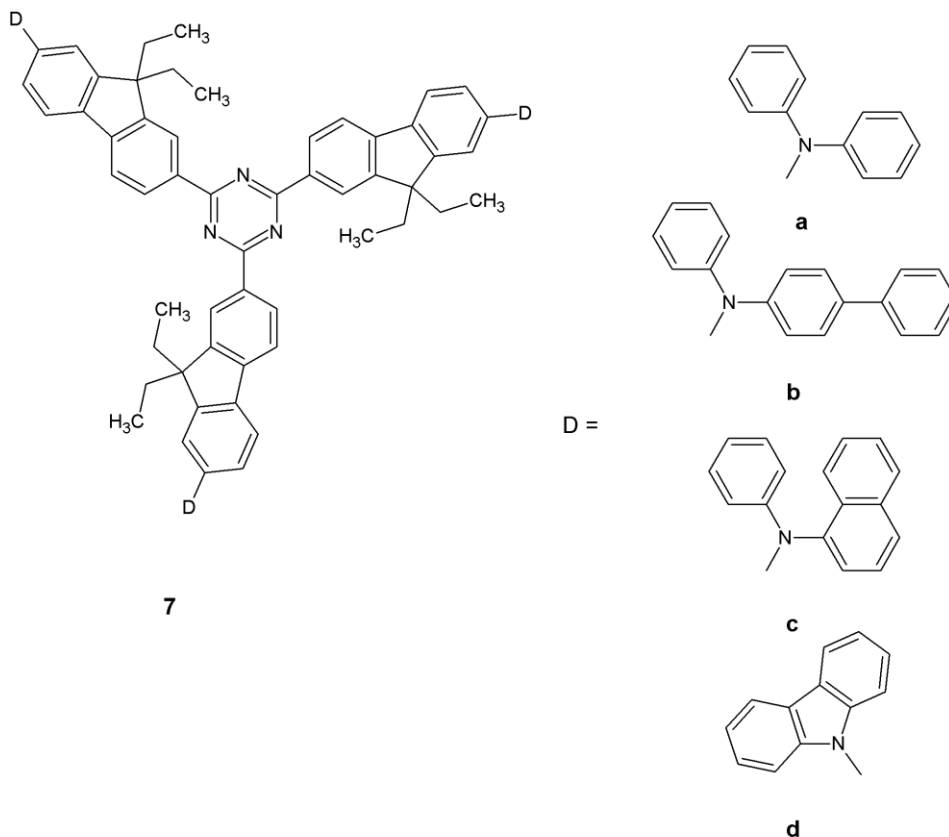
Obrázek 6 Sloučeniny 5a-d a 6a-c

Tabulka 5 Poloha CT-pásu sloučenin 5a-d a 6a-c

Sloučenina	λ_{max} [nm]
1a	327
1b	356
1c	361
1d	425
2a	442
2b	457
2c	442

Další chromofory s 1,3,5-triazinovým motivem jsou znázorněny na Obrázku 7. Sloučeniny **7a-d**^[20] vykazují dobré vlastnosti v nelineární optice (NLO), dvoufotonově excitační fluorescenci (TPEF) a mají velké předpoklady pro využití v dvoufotonově absorpčních materiálech (TPA). Tabulka 6 uvádí hodnoty elektrochemických potenciálů sloučenin **7a-d** (E_{HOMO} a E_{LUMO}). Z těchto hodnot je

patrné, že sloučeniny **7** s elektrondonory **a–c** jsou velmi podobné na rozdíl od elektrondonoru **d**.



Obrázek 7 Sloučenina **7a–d**

Tabulka 6 Hodnoty E_{HOMO} a E_{LUMO} sloučeniny **7a–d**

Sloučenina	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
7a	-5,27	-2,67
7b	-5,27	-2,67
7c	-5,23	-2,67
7d	-5,63	-2,71

1.5 Další využití 1,3,5-triazinu

Mnoha způsoby substituovaný 1,3,5-triazin nachází uplatnění v řadě chemických, ale i nechemických oborech. Průmyslové využití nachází ve formě melaminu (plasty, polymery, hnojiva) a chlorkyanu (herbicid). 1,3,5-Triazinový skelet je také používán v mnoha dalších biologicky aktivních sloučeninách, jako jsou herbicidy, insekticidy a fungicidy.^[31] V medicíně nachází uplatnění jako analog

purinu^[32] a jako antivirotikum^[31]. Významné zastoupení nachází jako spojovací můstek v reaktivních barvivech. Využití 1,3,5-triazinů je velké množství až nad rámec této diplomové práce.

Reaktivní barviva slouží k barvení a potisku textilií, které obsahují celulózu. 1,3,5-Triazin slouží v reaktivních barvivech jako spojovací můstek mezi chromoforem (barevnou částí molekuly) a celulózou. „Spojení“ neboli reakce mezi celulózou a triazinovým jádrem, probíhá v alkalickém prostředí za zvýšených teplot (Schéma 3). Vznik kovalentní vazby zajišťuje vysokou odolnost a stálost vůči praní a ostatním vnějším vlivům.

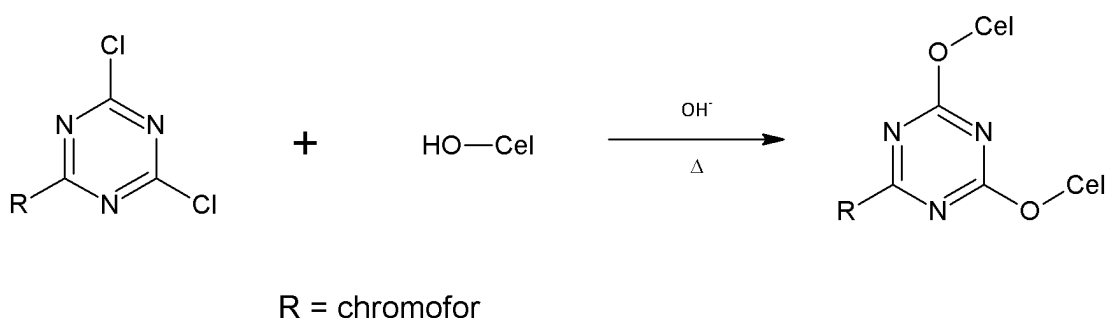


Schéma 3 Reakce celulózy s reaktivním barvivem

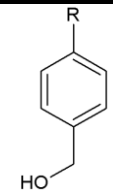
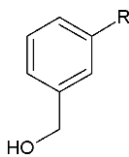
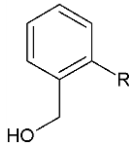
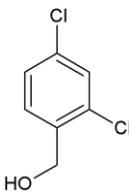
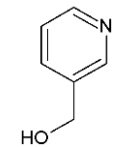
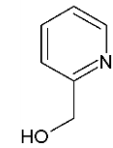
1.6 Syntéza modelových sloučenin

1.6.1 Příprava 2,4-difenyl-1,3,5-triazinů

Syntetických postupů vedoucích k substituovaným 1,3,5-triazinům lze v literatuře nalézt velké množství. Pro přípravu 2,4-difenyl-1,3,5-triazinů vychází převážná většina příprav z benzamidin hydrochloridů.

Jednou z možností je reakce s primárním alkoholem a benzamidinem za katalýzy $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ a Na_2CO_3 (Schéma 4). Úspěšně provedené syntézy uvádí Tabulka 7. Stejným postupem také s úspěchem reagují 4- substituované benzamidiny skupinou CH_3 , CF_3 a Br .^[31]

Tabulka 7 Přehled připravených 1,3,5-triazinů reakcí primárního alkoholu s benzamidinem^[31]

Alkohol	R	Výtěžek [%]
	H, Cl, CH ₃ , iPr, F, CF ₃ , Br, OCH ₃ , NO ₂	45-95
	Cl, CH ₃	55-85
	Cl, CH ₃	47-85
	-	90
	-	97
	-	97
Metanol	-	75
Etanol	-	86
<i>n</i> -Butanol	-	75
2-metylbutanol	-	70

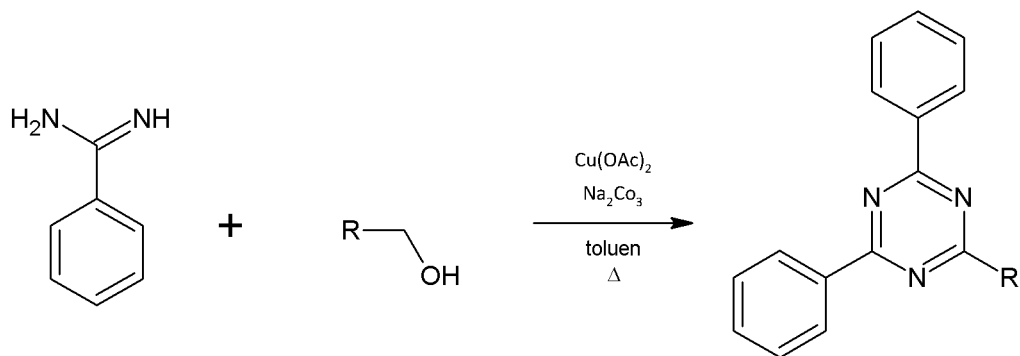


Schéma 4 Příprava 1,3,5-triazinů z primárních alkoholů

Dalším možným postupem je reakce benzamidinu s terciálním aminem za katalýzy $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ a K_3PO_4 (Schéma 5).^[33-34] Úspěšně provedené syntézy znázorňuje Tabulka 8. Za stejných reakčních podmínek lze z dvou různých amidinů připravit 2,4,6-trisubstituovaný-1,3,5-triazin s třemi rozdílnými substituenty (Schéma 6).

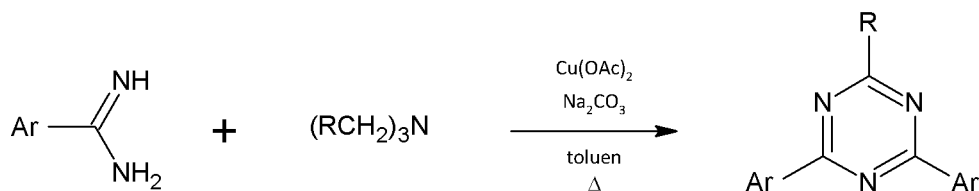


Schéma 5 Příprava 1,3,5-triazinů z terciálních aminů

Tabulka 8 Přehled připravených 1,3,5-triazinů reakcí primárního terciálních aminů s benzamidiny^[34]

Ar	R	Výtěžek [%]
Ph	Me	85
4-MeC ₆ H ₄	Me	81
4-ClC ₆ H ₄	Me	62
4-CF ₃ C ₆ H ₄	Me	65
3-OMeC ₆ H ₄	Me	69
Pyridin-3-yl	Me	52
Pyridin-4-yl	Me	61
Ph	Ph	73
Ph	4-MeC ₆ H ₄	68
4-ClC ₆ H ₄	Ph	46
4-CF ₃ C ₆ H ₄	Ph	54
3-OMeC ₆ H ₄	Ph	71

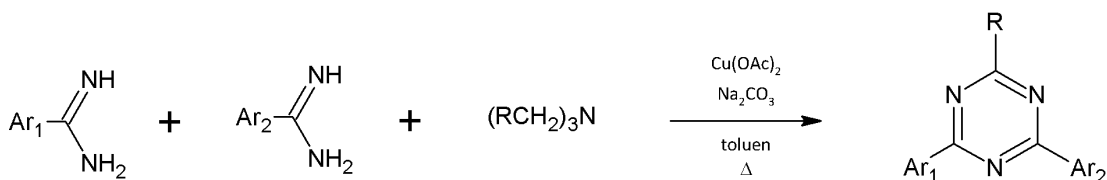


Schéma 6 Syntéza trisubstituovaných 1,3,5-triazinů

1.6.2 Crosscouplingové reakce

V současné době, při syntéze nových molekul, jsou hojně používány moderní crosscouplingové reakce. Při crosscouplingových reakcích se tvoří nová vazba C-C

(C-N, C-O nebo C-S) za mírných reakčních podmínek s tolerancí mnoha funkčních skupin a s řízenou selektivitou. Tyto skutečnosti dávají velké předpoklady pro úspěšné využití crosscouplingových reakcí při syntéze push-pull chromoforů.

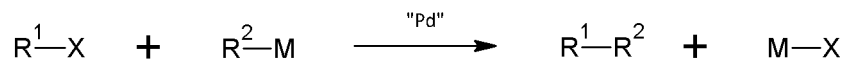


Schéma 7 Obecná Crosscoupling reakce

Tyto reakce jsou nejčastěji katalyzovány komplexy palladia. Jako odstupující skupinou X jsou nejčastěji používány I, Br, Cl, OTf nebo OTs. V závislosti na skupině M, kterou může být derivát B, Sn, Zn, Si nebo Mg se jedná o Suzuki-Miyaura, Migita-Stille, Negeshi, Hiyama nebo Kumada-Corriu crosscoupling (Schéma 7). Sloučenina R¹-X také úspěšně reaguje za katalýzy palladia s terminálním alkenem nebo alkynem, poté se jedná o Heckův nebo Sonogashirův crosscoupling^[35] (Schéma 8).

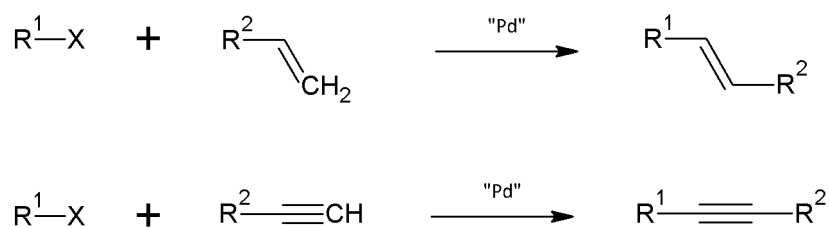


Schéma 8 Obecný Heckův a Sonogashirův crosscoupling

Pro přípravu push-pull chromoforů s 1,3,5-triazinovým skeletem jsou jako prekurzory pro crosscouplingové reakce vhodnými kandidáty komerčně dostupné sloučeniny **K 1** 2-chlor-4,6-difenyl-1,3,5-triazin a **K 2** 2-(4-bromofenyl)-4,6-difenyl-1,3,5-triazin. V literatuře je zejména znám Suzuki-Miyaura crosscoupling těchto sloučenin.

Suzuki-Miyaura crosscoupling je reakce mezi halogenderivátem (OTs, OTf) a boronovou kyselinou nebo jejími estery za vzniku nové kovalentní vazby. Syntéza probíhá za katalýzy komplexními sloučeninami palladia nejčastěji PdCl₂(PPh₃)₃ nebo [Pd(PPh₃)₄]. Jako nejběžnější rozpouštědla jsou aplikovány THF nebo toluen ve směsi s vodou. Pro Suzuki-Miyaura crosscoupling je nezbytná přítomnost vodných roztoků bází jako jsou např. Na₂CO₃, Cs₂CO₃, K₂CO₃. Schéma 9 znázorňuje obecnou

reakci 2-chlor-4,6-difenyl-1,3,5-triazinu (**K 1**) s obecnou (hetero)aryl boronovou kyselinou.

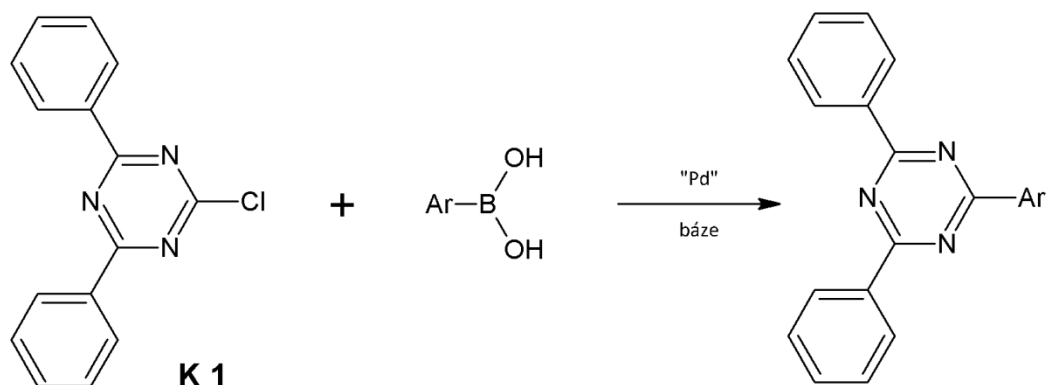
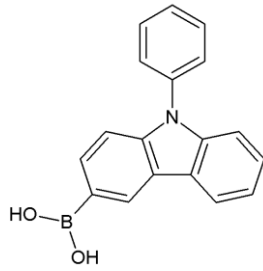
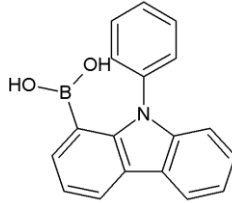
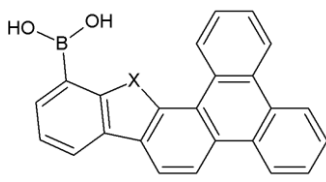
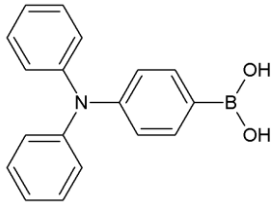
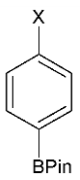
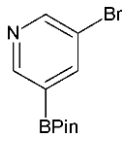
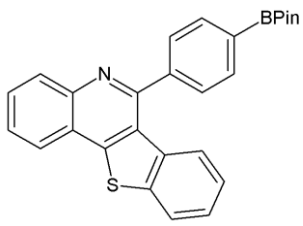


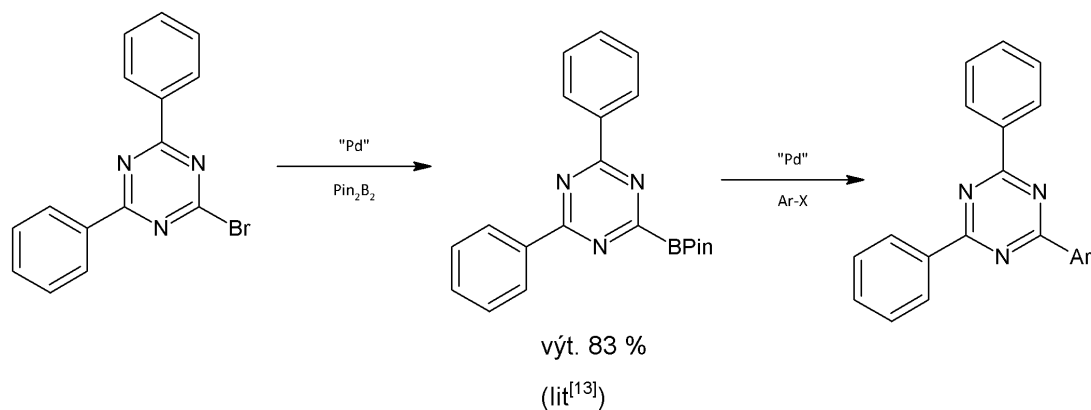
Schéma 9 Obecná Suzuki-Miyauraova reakce s 2-chlor-4,6-difenyl-1,3,5-triazinem (**K 1**)

Přehled (hetero)aromatických boronových kyselin a esterů užitých k reakci s **K 1** uvádí Tabulka 9. Suzuki-Miyaura crosscoupling lze také s úspěchem provést, pokud zavedeme BPin-skupinu na triazinový skelet^[46] a vzniklý pinakol ester ochotně reaguje s (hetero)aromatickými halogen deriváty^[47-48] Schéma 10.

Tabulka 9 Přehled reaktantů pro Suzuki-Miyaura crosscoupling

Ar	X	Výtěžek [%]
	Cl, Br	60-92 ^[36]
	Cl, Br	66-95 ^[36]
	-	45 ^[37]
	-	70 ^[38]

Ar	X	Výtěžek [%]
	-	90 ^[39]
	-	89 ^[40]
	O, S	81-89 ^[41]
	-	26 ^[38]
3-nitrofenylbornová kyselina	-	88 ^[42]
	NH ₂ , BPin	41-71 ^[43-44]
	-	41 ^[37]
	-	87 ^[45]

Schéma 10 Příprava esteru bornové kyseliny s **K 1** a využití v Suzuki-Miyaura crosscouplingu

1.6.3 Knoevenagelova kondenzace

Knoevenagelova kondenzace je reakce mezi karbonylovou skupinou jedné molekuly a molekulou obsahující kyselý vodík. Knoevenagelova kondenzace probíhá v bazickém prostředí. Při syntéze dochází k odštěpení vody za vzniku dvojné vazby mezi molekulami (Schéma 11)

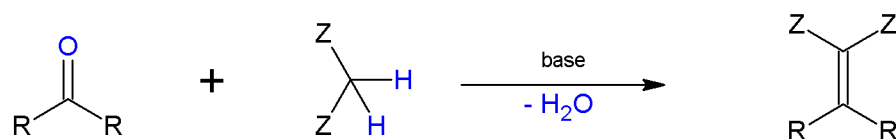


Schéma 11 Obecná Knoevenagelova kondenzace

Aby byly vodíky kyselý, musí být skupina Z silná elektronakceptorní skupina např. NO₂, CN skupina apod., která zvyšuje kyselost vodíků. Vliv triazinového jádra v 2-methyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazinu způsobuje zvýšenou kyselost methylové skupiny a řadí tím tuto molekulu jako vhodného kandidáta pro Knoevenagelovu kondenzaci. To dokazuje i skutečnost, že (di)methyldiaziny^[4] a 2,4,6-trimethyl-1,3,5-triazin^[18-19,22-23] byly s úspěchem využity ve zmíněných reakcích. Schéma 12 znázorňuje obecnou Knoevenagelovu kondenzaci mezi 2-methyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazinem a aldehydem. Schéma 13 znázorňuje úspěšnou syntézu mezi 2,4,6-trimethyl-1,3,5-triazinem a aldehydem. Úspěšně využitě aldehydy pro reakci, kterou znázorňuje Schéma 13, udává Tabulka 10.

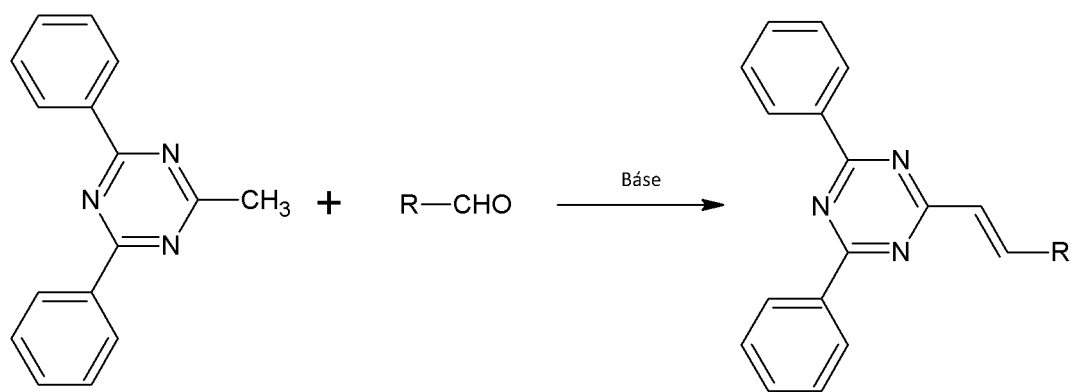


Schéma 12 Obecná Knoevenagelova kondenzace s 2-methyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazinem

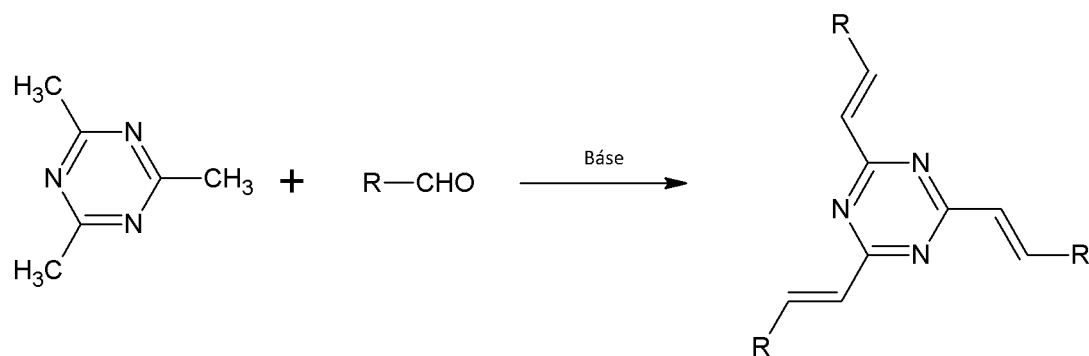
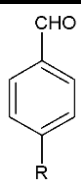
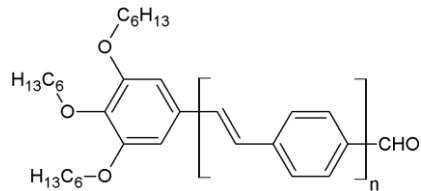
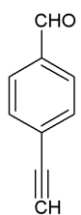
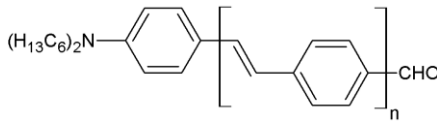
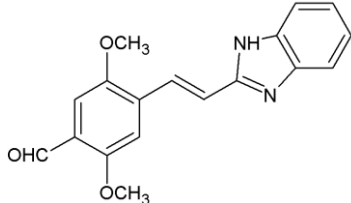


Schéma 13 Obecná Knoevenagelova kondenzace s 2,4,6-trimethyl-1,3,5-triazinem

Tabulka 10 Přehled reaktantů pro Knoevenagelovu kondenzaci

Aldehyd	R	n	Výtěžek [%]
	H, OCH ₃ , OC ₆ H ₁₃ , N(CH ₃) ₂ , CH ₃	-	39-96 ^[19]
	-	0-3	15-79 ^[19]
	-	-	50 ^[22]
	-	0-2	3-79 ^[18]
	-	-	38 ^[23]

2 Experimentální část

2.1 Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Suchý THF byl vždy čerstvě destilován z Na/K slitiny a difenylmethanonu pod inertní atmosférou argonu. Použitá rozpouštědla byla odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Crosscouplingové reakce byly prováděny na vakuum-inertní lince ve Schlenkových baňkách. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO_2 60, velikost částic 0,040-0,063 mm, Merck) a za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem SiO_2 60 F_{254} (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm). Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Buchi B-540. ^1H a ^{13}C NMR spektra byla měřena v CDCl_3 při 25 °C na přístroji *Bruker AVANCE III* při frekvencích 400/100 MHz a *Bruker AscendTM* při frekvencích 500/125 MHz pro ^1H resp. ^{13}C spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me_4Si . Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (CDCl_3 – 7,25 a 77,23; pro ^1H - resp. ^{13}C -NMR spektra). Interakční konstanty (J) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), d (dublet) a m (multiplet). IČ spektra byla měřena na FT-IR spektrometru Nicolet iS50 s diamantovým ATR nástavcem. Hmotová spektra byla měřena na GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent Technologies 6890N (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0.25 mm, film 0.25 μm) opatřeného hmotovým detektorem Network MS detector 5973 (EI 70 eV, rozsah 33-550 Da). Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena metodou „dried droplet“ pomocí MALDI hmotnostního spektrometru *LTQ Orbitrap XL* (Thermo Fisher Scientific) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů, v normálním hmotnostním rozsahu s rozlišením 100 000 při $m/z = 400$. Jako matrice byla použita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB). UV/Vis spektra byla měřena na spektrofotometru Hewlett-Packard 8453 v CH_2Cl_2 . Elementární analýzy byly prováděny na přístroji EA 1108 Fisons. Termální vlastnosti cílových molekul byly měřeny diferenční skenovací kalorimetrií DSC na přístroji Mettler-Toledo STARe System DSC 2/700 opatřeným keramickým

senzorem FRS 6 a chladicím systémem HUBERT TC100-MT RC 23. Termální chování cílových molekul bylo měřeno v otevřených hliníkových kelímcích pod atmosférou N_2 . DSC křivky byly stanoveny při skenovací rychlosti $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ v rozmezí 25 až $500\text{ }^\circ\text{C}$. RTG analýza byla prováděna při 150 K na nízko teplotním zařízení Oxford Cryostream s Nonius KappaCCD difraktometrem s $Mo\ K_\alpha$ zářením ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$), uhlíkovým monochromátorem φ a χ skenovacími módy.

2.2 Syntéza meziproductů

2.2.1 Syntéza meziproductu M 1

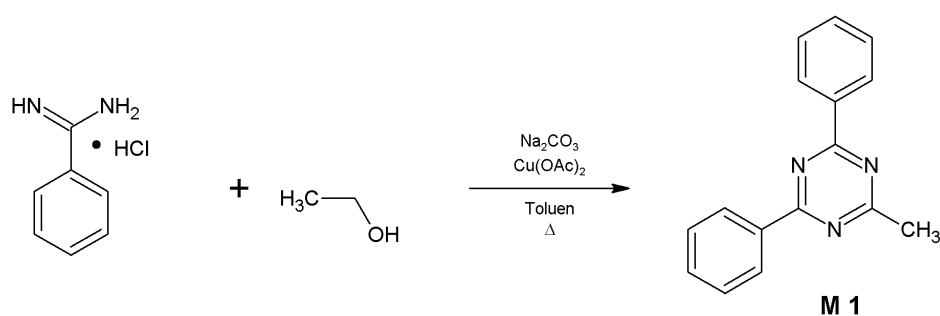


Schéma 14 Syntéza 2-methyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazinu **M 1**

V baňce bylo rozpuštěno $3,9\text{ g}$ benzamidin hydrochloridu (25 mmol), $0,85\text{ ml}$ ethanolu (15 mmol), $3,18\text{ g}$ Na_2CO_3 (30 mmol) a 450 mg $Cu(OAc)_2$ ($2,5\text{ mmol}$) v 70 ml toluenu. Reakční směs byla refluxována 24 h . Po uplynutí reakční doby byla směs rozložena 100 ml H_2O a extrahována $3 \times 100\text{ ml}$ DCM. Spojené organické fáze byly promyty vodou a solankou. Organická vrstva byla vysušena Na_2SO_4 a odpařena na vakuové odparce. Produkt byl čištěn filtrací přes vrstvu silikagelu s mobilní fází DCM. Bylo získáno 653 mg (21%) bílé krystalické látky s b.t. $104\text{--}106\text{ }^\circ\text{C}$ (b.t.lit. = $109\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$)^[49]. $R_f = 0.75$ (SiO_2 ; DCM). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , $25\text{ }^\circ\text{C}$, $CDCl_3$): $\delta = 2.79$ (s, 3H , CH_3), $7.52\text{--}7.60$ (m, 6H , Ar), $8.63\text{--}8.65$ (m, 4H , Ar) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz , $25\text{ }^\circ\text{C}$, $CDCl_3$): $\delta = 26.3$, 128.8 , 129.1 , 132.7 , 136.1 , 171.4 , 177.3 ppm, EI-MS: m/z (%) = 247 (100 , $[M^+]$), 103 (100), 76 (25).

2.2.2 Syntéza meziprojektu M 2 (Sonogashira crosscoupling)

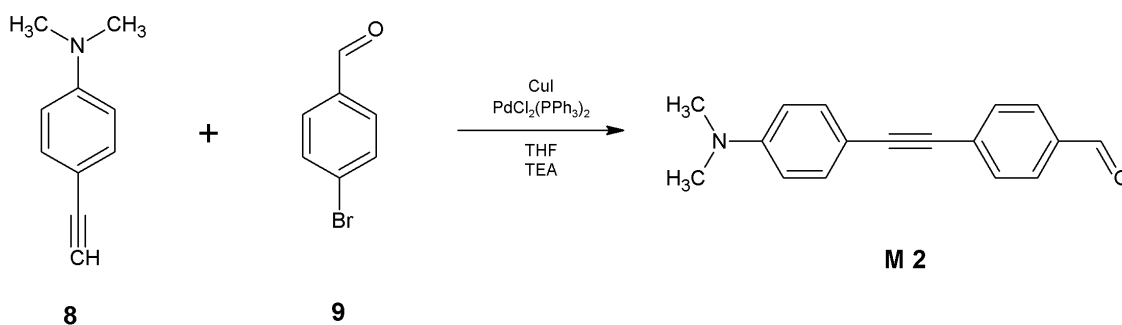


Schéma 15 Syntéza 4-[[4-(dimethylamino)fenyl]ethynyl]benzaldehydu M 2

Ve Shlenkově baňce zbavené vlhkosti a kyslíku s inertní atmosférou Ar bylo rozpuštěno 555 mg sloučeniny **9** (3 mmol) a 290 mg sloučeniny **8** (2 mmol) v 40 ml THF a 10 ml TEA. Roztok byl 10 minut probubláván argonem. Následně byly přidány katalyzátory 42 mg $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ a 12 mg CuI. Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě 24 h. Poté byla směs rozložena 50 ml H_2O a extrahována 3×50 ml DCM. Spojené organické fáze byly promyty vodou a solankou. Organická vrstva byla vysušena Na_2SO_4 a odpařena na vakuové odparce. Produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií s mobilní fází DCM/H 2:1. Bylo získáno 276 mg (56 %) sytě žluté krystalické látky s b.t. 166-167 °C (b.t.lit. = 150–152 °C)^[50]. $R_f = 0.45$ (SiO_2 ; DCM/H 2:1), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 3.0$ (s, 6H, CH_3), 6.67 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz, Ar), 7.43 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz, Ar), 7.62 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz, Ar), 7.83 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz, Ar), 9.98 (s, 1H, CHO) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 40.4, 87.3, 95.8, 109.1, 111.9, 129.8, 130.9, 131.8, 133.3, 134.8, 150.7, 191.8$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : kalkul. pro $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{BrN}_3^+$: 249.11482, nalezeno 249.11510 ($[\text{M}^+]$).

2.2.3 Syntéza meziprojektu M 3 (Knoevenagelova kondenzace)

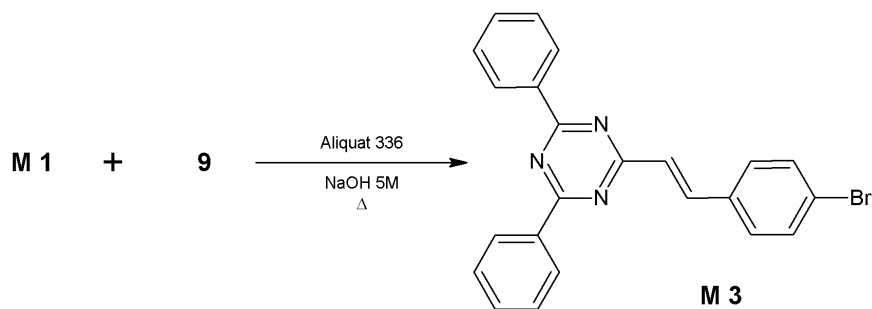


Schéma 16 Syntéza 2-[(E)-2-(4-bromofenyl)ethenyl]-4,6-difeny-1,3,5-triazinu M 3

V baňce bylo smícháno 741 mg meziprojektu **M 1** (3 mmol), 611 mg sloučeniny **9** (3,3 mmol) a 30 ml 5 M NaOH. K suspenzi bylo přidáno 6 kapek Aliquatu 336 a vzniklá směs byla refluxována 3 h při 100 °C. Po uplynutí reakční doby byla reakční směs rozložena 100 ml H₂O, neutralizována zředěnou HCl, extrahována 3 × 50 ml DCM. Spojené organické frakce byly vysušeny Na₂SO₄ a organická rozpouštědla byla odpařena na vakuové odparce. Produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií s mobilní fází DCM/H 1:1. Bylo získáno 456 mg (37 %) bílé krystalické látky s b.t. 151-152 °C. R_f = 0.60 (SiO₂; DCM/H 1:1), ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 7.28 (d, 1H, *J* = 15.9 Hz, CH), 7.54-7.62 (m, 10 H, Ar), 8,34 (d, 1H, *J* = 16 Hz, CH), 8.68-8.7 (m, 4H, Ar) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 124.2, 127.5, 128.9, 129.1, 129.7, 132.3, 132.7, 134.6, 136.2, 140.5, 171.6, 171.9 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: kalkul. pro C₂₃H₁₆BrN₃⁺: 413.05221, nalezeno 413.04832 ([M⁺]).

2.3 Syntéza cílových chromoforů

2.3.1 Syntéza chromoforu CH 1

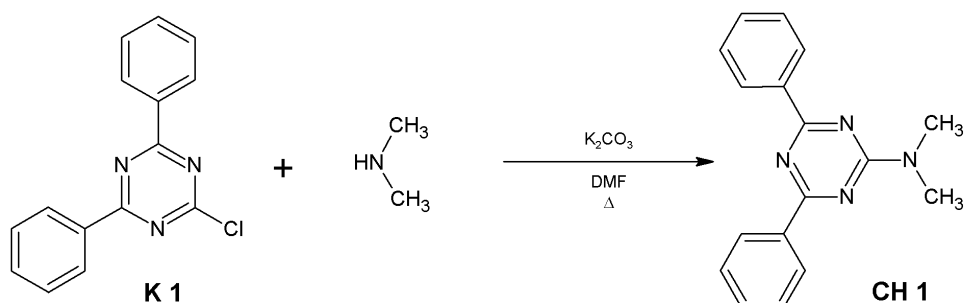


Schéma 17 Syntéza *N,N*-dimethyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-aminu **CH 1**

V baňce opatřené zpětným chladičem bylo smícháno 268 mg (1 mmol) sloučeniny **K 1**, 2,15 ml 40% roztoku dimethylaminu a 10 ml DMF. K roztoku bylo přidáno 140 mg K₂CO₃ a reakční směs byla refluxována 24 h. Poté byla směs rozložena 50 ml H₂O a extrahována 3 × 50 ml DCM. Spojené organické fáze byly promyty vodou a solankou. Organická vrstva byla vysušena Na₂SO₄ a odpařena na vakuové odparce. Syntéza proběhla kvantitativně (≈100 %). Byla získána bílá krystalická látka s b.t. 169 °C. ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 3.35 (s, 6H, CH₃) 7.52 (m, 6H, Ar), 8.6 (dd, 4H, *J*¹ = 7.6 Hz, *J*² = 1.8 Hz, Ar) ppm.

^{13}C -NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 36.5, 128.5, 128.8, 131.8, 137.3, 165.8, 170.8$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : kalkul. pro $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4^+$: 276.13695, nalezeno 276.13659 ($[\text{M}^+]$). IR (neat) $\nu = 641, 686, 707, 767, 999, 1160, 1214, 1364, 1390, 1505$ cm^{-1} .

2.3.2 Syntéza chromoforu CH 2 (Suzuki-Miyaura crosscoupling)

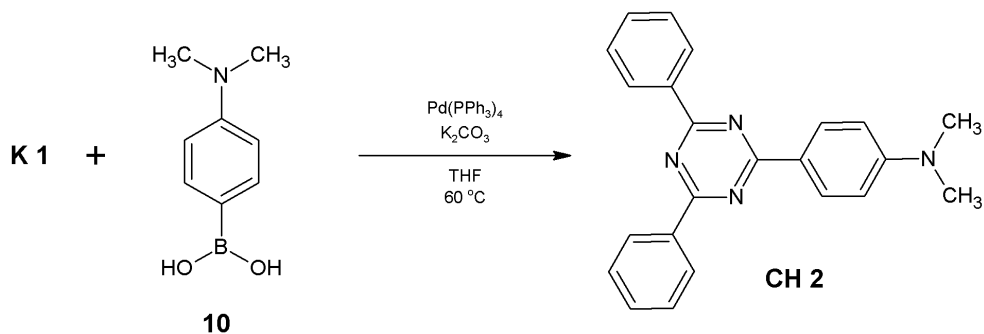


Schéma 18 Syntéza 4-(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-*N,N*-dimethylanilinu **CH 2**

Ve Shlenkově baňce zbavené vlhkosti a kyslíku s inertní atmosférou Ar bylo rozpuštěno 268 mg (1 mmol) sloučeniny **K 1** a 198 mg (1.2 mmol) sloučeniny **10** v 20 ml THF a 5 ml H_2O . Roztok byl 10 minut probubláván argonem. Následně byly přidány katalyzátory 60 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 270 mg K_2CO_3 a reakční směs byla zahřívána a míchána 24 h při 60°C . Poté byla směs rozložena 50 ml H_2O a extrahována 3×50 ml DCM. Spojené organické fáze byly promyty vodou a solankou. Organická vrstva byla vysušena Na_2SO_4 a odpařena na vakuové odparce. Produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií s mobilní fází DCM/H 1:1. Bylo získáno 220 mg (63 %) žluté krystalické látky s b.t. 219°C . $R_f = 0.5$ (SiO_2 ; DCM/H 1:1), ^1H -NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 3.08$ (s, 6H, CH_3), 6.78 (d, 2H, $J = 9.1$ Hz, Ar), 7.56 (m, 6H, Ar), 8.64 (d, 2H, $J = 9.1$ Hz, Ar), 8.75 (m, 4H, Ar) ppm. ^{13}C -NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 40.4, 111.5, 123.5, 128.7, 129, 130.8, 132.3, 137, 153.6, 171.2, 171.6$ ppm. Elementární analýza: kalkul. (%) pro $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4$: C 78.38, H 5.72, N 15.9; nalezeno C 78.0, H 5.73, N 15.59. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : kalkul. pro $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4^+$: 352.16825, nalezeno 352.16850 ($[\text{M}^+]$). IR (neat) $\nu = 693, 766, 1132, 1188, 1297, 1359, 1438, 1494$ cm^{-1} .

2.3.3 Syntéza chromoforu CH 3 (Sonogashira crosscoupling)

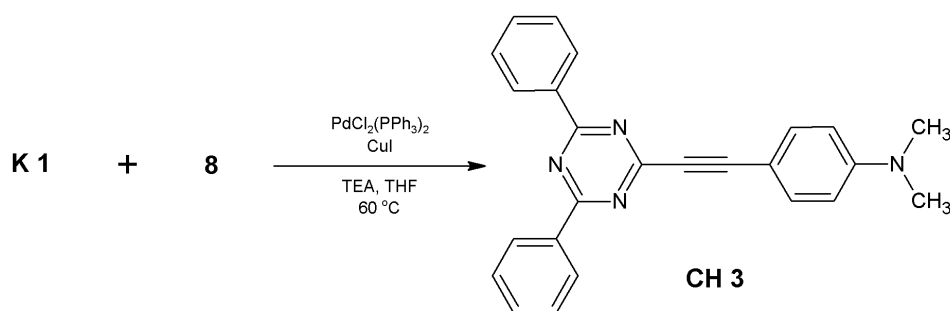
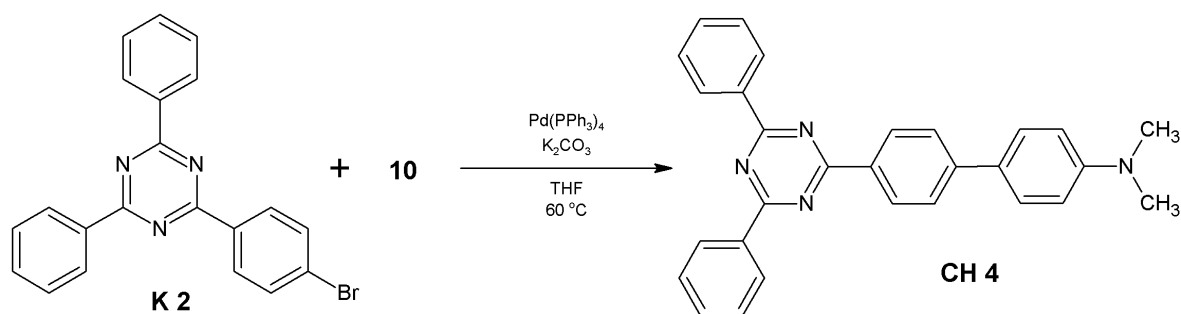


Schéma 19 Syntéza 4-[(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)ethynyl]-*N,N*-dimethylanilinu **CH 3**

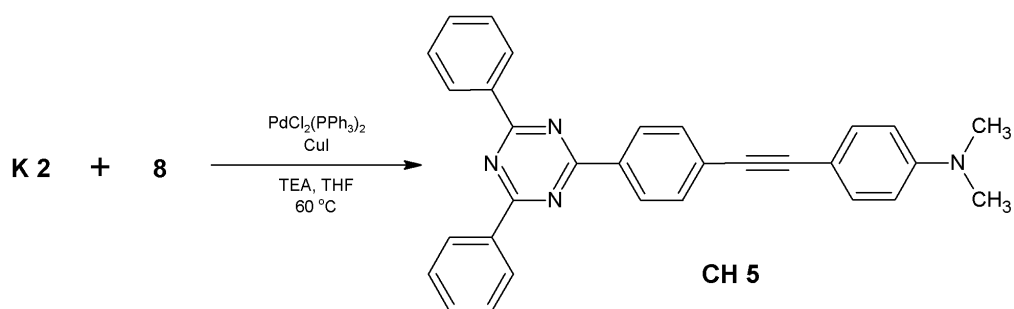
Ve Shlenkově baňce zbavené vlhkosti a kyslíku s inertní atmosférou Ar bylo rozpuštěno 298 mg (1 mmol) sloučeniny **K 1** a 174 mg sloučeniny **8** (1.2 mmol) v 30 ml THF a 10 ml TEA. Roztok byl 10 minut probubláván argonem. Následně byly přidány katalyzátory 40 mg $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 20 mg CuI a reakční směs byla zahřívána a míchána 24 h při 60 °C. Poté byla směs rozložena 50 ml H_2O a extrahována 3 × 50 ml DCM. Spojené organické fáze byly promyty vodou a solankou. Organická vrstva byla vysušena Na_2SO_4 a odpařena na vakuové odparce. Produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií s mobilní fází DCM/H 2:1. Bylo získáno 72 mg (20 %) červenožluté krystalické látky s b.t. 183 °C. $R_f = 0.5$ (SiO_2 ; DCM/H 2:1), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 3.04$ (s, 6H, CH_3), 6.67 (d, 2H, $J = 9$ Hz, Ar), 7.54 (m, 6H, Ar), 7.64 (d, 2H, $J = 9$, Ar), 8.66 (d, 4H, $J = 6,8$ Hz, Ar) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 40.2, 87.7, 94.9, 107, 111.7, 128.8, 129.3, 132.9, 135, 135.8, 151.6, 161.7, 171.6$ ppm. Elementární analýza: kalk. (%) pro $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4$: C 79.76, H 5.35, N 14.88; nalezeno C 78.83, H 5.35, N 14.41. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : kalkul. pro $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4^+$: 376.16825, nalezeno 376.16854 ($[\text{M}^+]$). IR (neat) $\nu = 527, 642, 693, 761, 808, 1173, 1230, 1354, 1439, 1495, 1602, 2190$ cm^{-1} .

2.3.4 Syntéza chromoforu CH 4 (Suzuki-Miyaura crosscoupling)

Schéma 20 Syntéza 4-(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-*N,N*-dimethyldefenyl-4-aninu CH 4

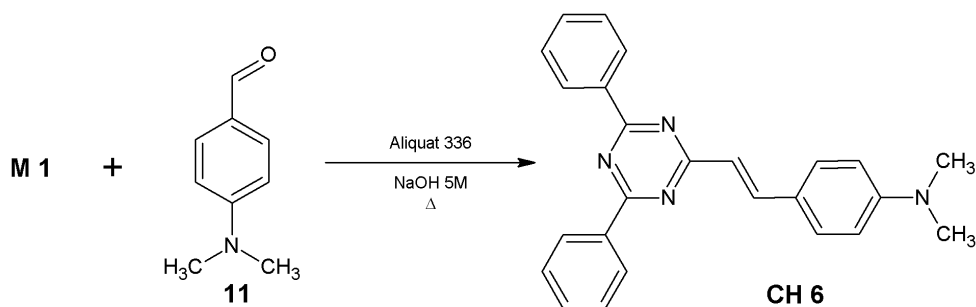
Ve Shlenkově baňce zbavené vlhkosti a kyslíku s inertní atmosférou Ar baňce bylo rozpuštěno 195 mg (0.5 mmol) sloučeniny **K 2** a 99 mg (0.6 mmol) sloučeniny **10** v 16 ml THF a 4 ml H₂O. Roztok byl 10 minut probubláván argonem. Následně byly přidány katalyzátory 30 mg Pd(PPh₃)₄, 135 mg K₂CO₃ a reakční směs byla zahřívána a míchána 24 h při 60 °C. Poté byla směs rozložena 50 ml H₂O a extrahována 3 × 50 ml DCM. Spojené organické fáze byly promyty vodou a solankou. Organická vrstva byla vysušena Na₂SO₄ a odpařena na vakuové odparce. Produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií s mobilní fází DCM/H 1:1. Bylo získáno 28 mg (14 %) zelenožluté krystalické látky s b.t. 260 °C. R_f = 0.4 (SiO₂; DCM/H 1:1), ¹H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 3.03 (s, 6H, CH₃), 6.83 (d, 2H, *J* = 9 Hz, Ar), 7.57 (m, 4H, Ar), 7.6 (d, 2H, *J* = 6.5 Hz, Ar), 7.63 (d, 2H, *J* = 9 Hz, Ar), 7.76 (d, 2H, *J* = 8 Hz, Ar), 8.78 (dd, 6H, *J*¹ = 6.8 Hz, *J*² = 1.3 Hz, Ar) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 40.71, 112.8, 126.3, 128.8, 128.1, 128.8, 129.1, 129.6, 132.6, 133.9, 136.6, 145.4, 150.6, 171.7, 171.7 ppm. Elementární analýza: kalk. (%) pro C₂₉H₂₄N₄: C 81.28, H 5.65, N 13.07; nalezeno C 80.30, H 6.04, N 11.78. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: kalkul. pro C₂₉H₂₄N₄⁺: 428.19955, nalezeno 428.20013 ([M⁺]). IR (neat) ν = 513, 644, 687, 738, 768, 812, 839, 943, 1024, 1061, 1143, 1168, 1207, 1295, 1361, 1440, 1509, 1596, 2851, 2920 cm⁻¹.

2.3.5 Syntéza chromoforu CH 5 (Sonogashira crosscoupling)

Schéma 21 Syntéza 4-(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-*N,N*-dimethyl-4-fenylethynylanilinu **CH 5**

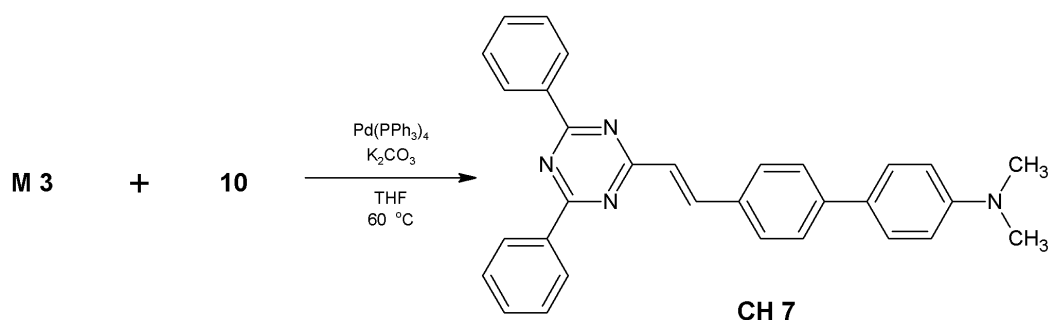
Ve Shlenkově baňce zbavené vlhkosti a kyslíku s inertní atmosférou Ar baňce bylo rozpuštěno 195 mg (0.5 mmol) sloučeniny **K 2** a 90 mg sloučeniny **8** (0.6 mmol) v 15 ml THF a 5 ml TEA. Roztok byl 10 minut probubláván argonem. Následně byly přidány katalyzátory 20 mg PdCl₂(PPh₃)₂, 10 mg CuI a reakční směs byla zahřívána a míchána 24 h při 60 °C. Poté byla směs rozložena 50 ml H₂O a extrahována 3 × 50 ml DCM. Spojené organické fáze byly promyty vodou a solankou. Organická vrstva byla vysušena Na₂SO₄ a odpařena na vakuové odparce. Produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií s mobilní fází DCM/H 1:1. Bylo získáno 138 mg (61 %) zelenožluté krystalické látky s b.t. 216 °C. R_f = 0.45 (SiO₂; DCM/H 1:1), ¹H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 3.01 (s, 6H, CH₃), 6.67 (d, 2H, *J* = 9 Hz, Ar), 7.45 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, Ar), 7.58 (m, 6H, Ar), 7.7 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, Ar), 8.73 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, Ar), 8.77 (d, 4H, *J* = 7 Hz, Ar) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 40.4, 87.8, 94.2, 109.7, 112, 128.7, 128.9, 129, 129.2, 131.6, 132.8, 133.2, 135.1, 136.4, 150.5, 171.3, 171.8 ppm. Elementární analýza: kalk. (%) pro C₃₁H₂₄N₄: C 82.27, H 5.35, N 12.38; nalezeno C 80.69, H 5.22, N 11.82. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: kalkul. pro C₃₁H₂₄N₄⁺: 452.19955, nalezeno 452.19974 ([M⁺]). IR (neat) ν = 522, 643, 686, 733, 765, 816, 1063, 1127, 1172, 1358, 1440, 1508 cm⁻¹.

2.3.6 Syntéza chromoforu CH 6 (Knoevenagelova kondenzace)

Schéma 22 Syntéza 4-[(E)(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)ethenyl]-*N,N*-dimethylanilinu CH 6

V baňce bylo smícháno 50 mg meziprojektu **M 1** (0,2 mmol), 50 mg sloučeniny **11** (0,35 mmol) a 2 ml 5 M NaOH. K suspenzi byla přidána kapka Aliquatu 336 a vzniklá směs byla refluxována 3 h při 100 °C. Po uplynutí reakční doby byla reakční směs rozložena 50 ml H₂O, neutralizována zředěnou HCl, extrahována 3 × 50 ml DCM. Spojené organické frakce byly vysušeny Na₂SO₄ a organická rozpouštědla byla odpařena na vakuové odparce. Produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií s mobilní fází DCM/H 1:1. Bylo získáno 49 mg (65 %) zelenožluté krystalické látky s b.t. 185 °C. $R_f = 0.45$ (SiO₂; DCM/H 1:1), ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 3.05$ (s, 6H, CH₃), 6.73 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, Ar), 7.06 (d, 1H, $J = 15.7$ Hz, CH), 7.55 (m, 6H, Ar), 7.61 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, Ar), 8.35 (d, 1H, $J = 15.8$ Hz, CH), 8.68 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, Ar) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 40.4, 112.1, 121.3, 123.5, 128.7, 128.9, 130.1, 132.3, 136.6, 142.7, 151.7, 171.2, 172.7$ ppm. Elementární analýza: kalk. (%) pro C₂₅H₂₂N₄: C 79.34, H 5.86, N 14.8; nalezeno C 78.62, H 6.27, N 13.62. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : kalkul. pro C₂₅H₂₂N₄⁺: 378.18390, nalezeno 378.18442 ([M⁺]). IR (neat) $\nu = 686, 799, 978, 1168, 1252, 1359, 1437, 1503, 1602$ cm⁻¹.

2.3.7 Syntéza chromoforu CH 7 (Suzuki-Miyaura crosscoupling)

Schéma 23 Syntéza 4-[(E)(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)ethenyl]-*N,N*-dimethyldifeny-4-aminu **CH 7**

Ve Shlenkově baňce zbavené vlhkosti a kyslíku s inertní atmosférou Ar bylo rozpuštěno 107 mg (0,5 mmol) meziprojektu **M 3** a 99 mg (0,6 mmol) sloučeniny **10** v 16 ml THF a 4 ml H₂O. Roztok byl 10 minut probubláván argonem. Následně byly přidány katalyzátory 30 mg Pd(PPh₃)₄, 135 mg K₂CO₃ a reakční směs byla zahřívána a míchána 24 h při 60 °C. Poté byla směs rozložena 50 ml H₂O a extrahována 3 × 50 ml DCM. Spojené organické fáze byly promyty vodou a solankou. Organická vrstva byla vysušena Na₂SO₄ a odpařena na vakuové odparce. Produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií s mobilní fází DCM/H 4:1. Bylo získáno 110 mg (48 %) žluté krystalické látky s b.t. 268 °C. R_f = 0.7 (SiO₂; DCM/H 4:1), ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 3.02 (s, 6H, CH₃), 6.82 (d, 2H, J = 8.8 Hz, Ar), 7.3 (d, 1H, J = 15.8 Hz, CH), 7.54-7.6 (m, 8H, Ar), 7.66 (d, 2H, J = 8.2 Hz, Ar), 7.76 (d, 2H, J = 8.2 Hz, Ar), 8.46 (d, 1H, J = 15.7 Hz, CH), 8.7-8.72 (m, 4H, Ar) ppm. ¹³C-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 40.7, 112.8, 125.7, 126.6, 127.9, 128.1, 128.8, 129, 129.1, 132.6, 133.3, 136.5, 141.9, 142.9, 150.5, 171.5, 172.3 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z: kalkul. pro C₃₁H₂₆N₄⁺: 454.2152, nalezeno 454.21574 ([M⁺]). IR (neat) ν = 635, 685, 761, 803, 988, 1228, 1362, 1439, 1501 cm⁻¹.

2.3.8 Syntéza chromoforu CH 8 (Knoevenagelova kondenzace)

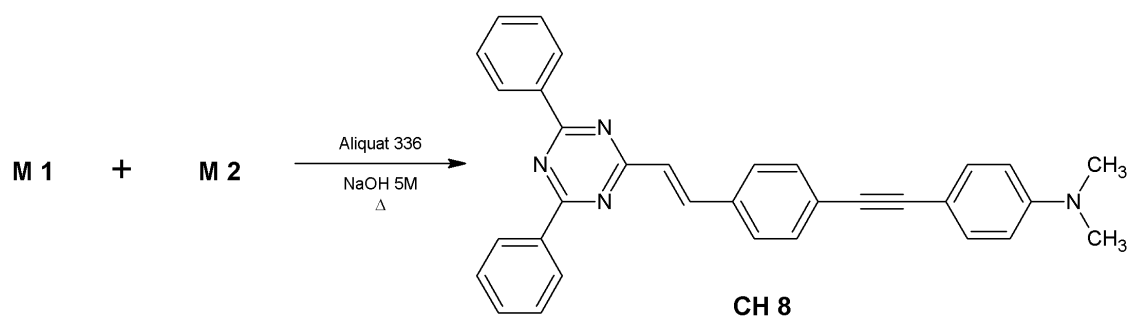


Schéma 24 Syntéza 4-[(E)(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)ethenyl]-*N,N*-dimethyl-4-fenylethynylanilinu **CH 8**

V baňce bylo smícháno 125 mg meziprojektu **M 1** (0,5 mmol), 150 mg meziprojektu **M 2** (0,6 mmol) a 5 ml 5 M NaOH. K suspenzi byla přidána kapka Aliquatu 336 a vzniklá směs byla refluxována 3 h při 100 °C. Po uplynutí reakční doby byla reakční směs rozložena 50 ml H₂O, neutralizována zředěnou HCl, extrahována 3 × 50 ml DCM. Spojené organické frakce byly vysušeny Na₂SO₄ a organická rozpouštědla byla odpařena na vakuové odparce. Produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií s mobilní fází DCM/H 4:1. Bylo získáno 56 mg (23 %) zelenožluté krystalické látky s b.t. 241 °C. $R_f = 0.8$ (SiO₂; DCM/H 4:1), ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 3.00$ (s, 6H, CH₃), 6.65 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, Ar), 7.26 (d, 1H, $J = 15.9$ Hz, CH), 7.41 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, Ar), 7.54 (m, 6H, Ar), 7.59 (m, 2H, Ar), 7.66 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz, Ar), 8.36 (d, 1H, $J = 15.9$ Hz, CH), 8.71 (d, 4H, $J = 6.6$ Hz, Ar) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 40.4, 87.7, 93.4, 109.9, 112, 126, 127, 128.3, 128.8, 129.1, 131.9, 132.6, 133.1, 134.7, 136.4, 141.3, 150.5, 171.6, 172.1$ ppm. Elementární analýza: kalk. (%) pro C₂₇H₂₄N₄: C 82.82, H 5.48, N 11.71; nalezeno C 80.30, H 5.44, N 10.6. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : kalkul. pro C₂₇H₂₄N₄⁺: 478.2152, nalezeno 478.21569 ([M⁺]). IR (neat) $\nu = 640, 684, 758, 806, 840, 986, 1128, 1361, 1441, 1503$ cm⁻¹.

2.3.9 Syntéza chromoforu CH 9 (Knoevenagelova kondenzace)

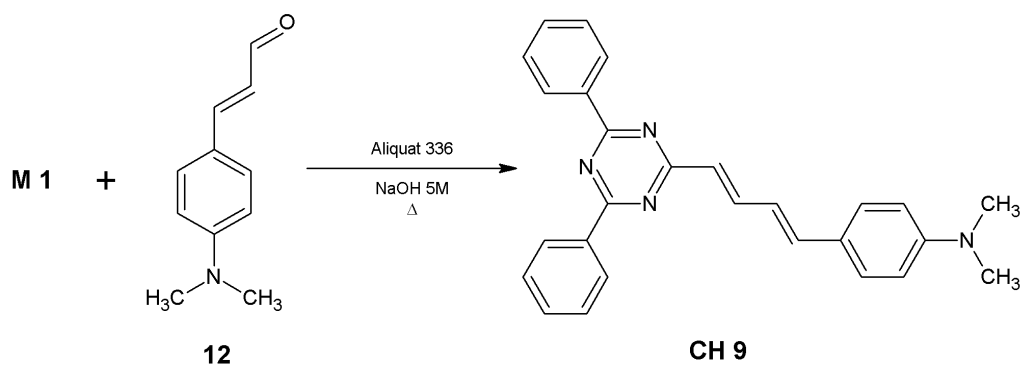


Schéma 25 Syntéza 4-[(E)(E)'(4,6-difeny-1,3,5-triazin-2-yl)but-1,3-dien-1,4-diy]-N,N-dimethylanilinu **CH 9**

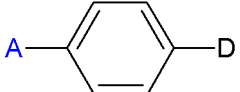
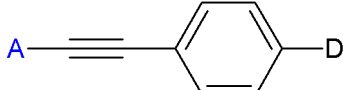
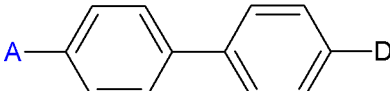
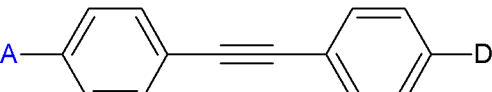
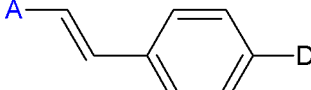
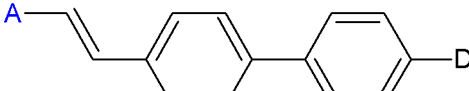
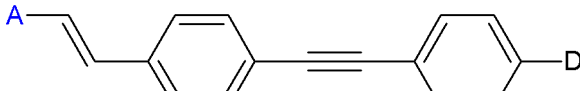
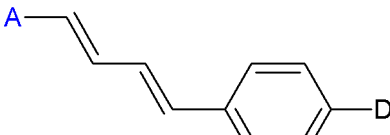
V baňce bylo smícháno 247 mg meziprojektu **M 1** (1 mmol), 248 mg sloučeniny **12** (1,4 mmol) a 10 ml 5M NaOH. K suspenzi byly přidány 2 kapky Aliquatu 336 a vzniklá směs byla refluxována 3 h při 100 °C. Po uplynutí reakční doby byla reakční směs rozložena 50 ml H₂O, neutralizována zředěnou HCl, extrahována 3 × 50 ml DCM. Spojené organické frakce byly vysušeny Na₂SO₄ a organická rozpouštědla byla odpařena na vakuové odparce. Produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií s mobilní fází DCM/H 4:1. Bylo získáno ≈10 mg sytě červené amorfni látky. R_f = 0.45 (SiO₂; DCM/H 1:1). Z NMR analýzy vyplývá, že produkt je stále znečištěn. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: kalkul. pro C₂₇H₂₄N₄⁺: 404.19955, nalezeno 404.2002 ([M⁺]).

3 Výsledky a diskuse

Cílem této práce bylo připravit a charakterizovat chromofory s 1,3,5-triazinovým skeletem jako elektronakceptorní částí push-pull systémů. Celkem bylo připraveno 9 push-pull sloučenin z toho 8 nových literárně dosud nepopsaných s rozdílným konjugovaným systémem (1,4-fenyl, ethynylfenyl, bifenyl, fenylethynylfenyl, styryl, styrylfenyl, styrylethynylfenyl a ethenylstyryl) mezi 2,4-difenyl-1,3,5-triazinem (A) a dimethylamino skupinou (D). Úspěšně připravené chromofory jsou uvedeny v Tabulce 11. Výtěžky připravených chromoforů se pohybují v rozmezí 14–65 %. Chromofor **CH 9** byl připraven a identifikován pomocí techniky MALDI-MS ovšem z NMR analýzy vyplývá, že nebyl získán v požadované čistotě. Vzhledem k neúplné identifikaci a znečištění sloučeniny **CH 9** byla tato látka vyřazena z měření fyzikálně chemických vlastností. Studie a měření byly tedy prováděny u chromoforů **CH 1–8**.

Připravené sloučeniny lze rozdělit na dvě série **a** a **b**. Sérii **a** tvoří chromofory, které obsahovaly pouze fenylová jádra (**CH 1**, **CH 2** a **CH 4**). Sérii **b** tvoří chromofory, které obsahují dvojnou nebo trojnou vazbu (**CH 3** a **CH 5–8**). Obsah násobných vazeb v sérii **b** vede k významnému zvýšení planarity π -systému. Sérii **b** je možné rozdělit na dvě části a to na část **b1** a část **b2**. Do části **b1** patří chromofory, které obsahují pouze trojnou vazbu (**CH 3** a **CH 5**) a do **b2** patří chromofory s dvojnou vazbou (**CH 6–8**). Sloučeniny **CH 1–8** byly charakterizovány všemi dostupnými analytickými metodami a jejich fyzikálně chemické vlastnosti byly dále studovány UV/VIS spektroskopií, DSC analýzou, cyklickou voltametrií a výpočetními semiempirickými metodami.

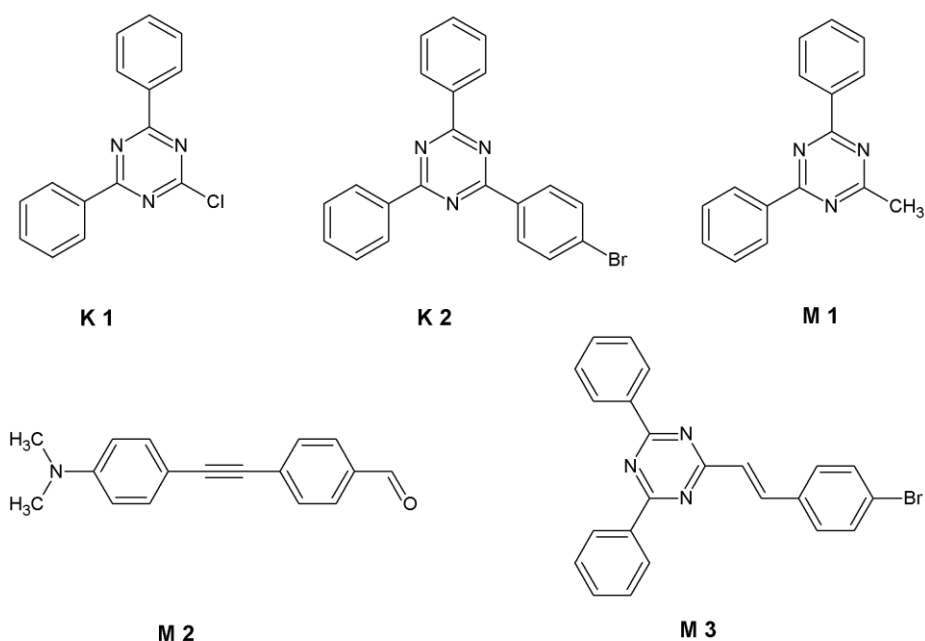
Tabulka 11 Přehled úspěšně připravených chromoforů

Chromofor	Série	Konjugovaný systém	Výtěžek [%]
CH 1	a	A—D	Kvant.
CH 2	a		63
CH 3	b1		20
CH 4	a		14
CH 5	b1		61
CH 6	b2		65
CH 7	b2		48
CH 8	b2		23
CH 9	b2		xxx

3.1 Zhodnocení syntézy

Syntéza cílových chromoforů vycházela ze dvou komerčně dostupných sloučenin **K 1**, **K 2** a třech meziproductů **M 1**, **M 2** a **M 3** (Obrázek 8). Meziproduct **M 1** byl připraven podle literárně dostupného postupu z benzamidin hydrochloridu a etanolu za katalýzy $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ a Na_2CO_3 s výtěžkem 21 % (lit^[31] 86 %). Syntéza meziproductu **M 1** byla prováděna i jinými postupy, ale vždy bylo dosaženo výtěžků nižších než 20 %. Nižší výtěžek této syntézy může být způsoben znečištěním výchozího benzamidin hydrochloridu. Je teoreticky možné, že vliv nečistot

podporoval boční reakci, jelikož v produktu bylo pozorováno významné množství nežádoucího 2,4,6-trifenyl-1,3,5-triazinu. Nižší výtěžek oproti literárním údajům může být také způsoben z důvodů, že syntéza byla prováděna v 25× větším množství. Příprava meziprojektu **M 2** byla provedena Sonogashirovým crosscouplingem z 4-brombenzaldehydu a 4-ethynyl-*N,N*-demthylanilinu za katalýzy $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ a CuI s výtěžkem 56 % (lit.^[51] 82 %). Meziprojekt **M 3** byl připraven z meziprojektu **M 2** a 4-brombenzaldehydu Knoevenagelovou kondenzací za katalýzy Aliquat 336 v 5 M NaOH s výtěžkem 37 %. Meziprojekt **M 3** nebyl dosud v literatuře popsán.



Obrázek 8 Sloučeniny **K 1** a **K 2** a meziprojekt **M 1**, **M 2** a **M 3**

Syntéza nejjednoduššího chromoforu **CH 1** vycházela ze sloučeniny **K 1** a dimethylaminu. Příprava **CH 1** probíhala mechanismem $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ za katalýzy K_2CO_3 v DMF. Průběh reakce byl téměř kvantitativní. (Schéma 26)

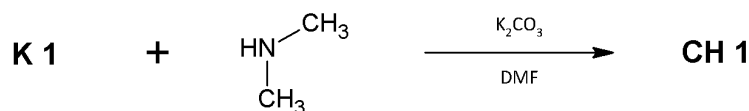


Schéma 26 Syntéza chromoforu **CH 1**

Syntéza finálních chromoforů **CH 2** a **CH 4** probíhala Suzuki-Miyaurovým crosscouplingem mezi sloučeninami **K 1** resp. **K 2** a 4-*N,N*-dimethylaminofenylboronovou kyselinou. Reakce byla katalyzována

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ a K_2CO_3 a probíhala s výtěžkem 63 % resp. 14 %. Chromofory **CH 3** a **CH 5** byly připraveny Sonogashirovým crosscouplingem mezi sloučeninami **K 1** resp. **K 2** a 4-ethynyl-*N,N*-dimethylanilinem. Syntéza probíhala za katalýzy $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ a CuI s výtěžkem 20 % resp. 61 %. (Schéma 27)

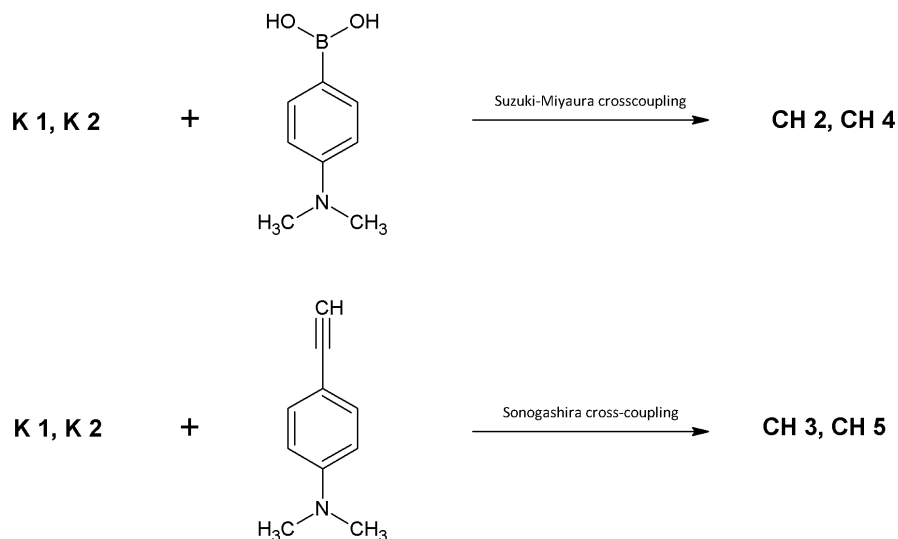


Schéma 27 Syntéza chromoforů **CH 2-5**

Syntéza chromoforů **CH 6-8** vycházela z meziprojektu **M 1** (resp. **M 3**). Příprava těchto chromoforů byla prováděna analogickým postupem popsaným S. Ashelem a kol.^[24-30] pro 2-metyl-4,6-difenylypyrimidín. Reakce probíhala Knoevenagelovou kondenzací s příslušným aldehydem za katalýzy Aliquatu 336 v 5 M NaOH . Výtěžky kondenzací se pohybovaly v rozmezí 23–65 %. Následný Suzuki-Miyaura crosscoupling pro syntézu **CH 7** probíhal s výtěžkem 48 %. (Schéma 28)

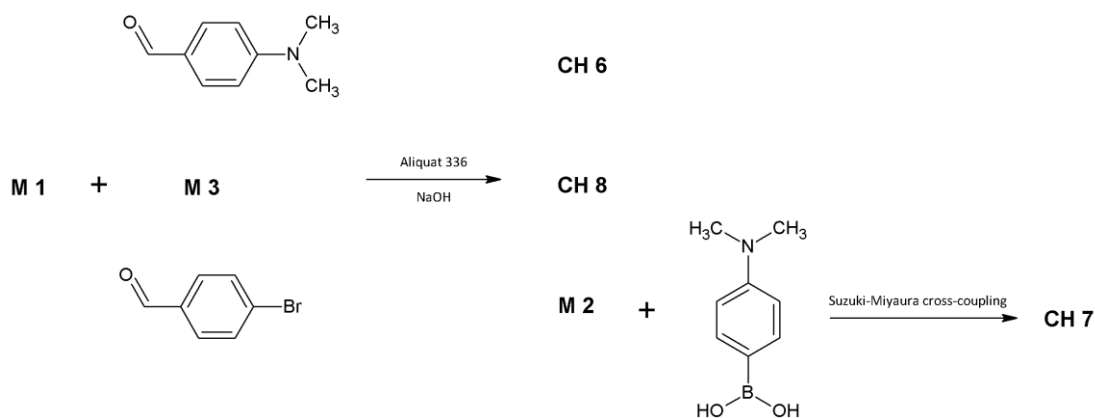


Schéma 28 Syntéza chromoforů **CH 6-8**

Výtěžky připravených chromoforů lze zhodnotit podle typu posledního syntetického kroku. Pokud se jednalo o Suzuki-Miyaura crosscoupling, dochází s rostoucím řetězcem k poklesu výtěžku (**CH 2** vs. **CH 4**, **CH 7**). Toto je pravděpodobně způsobeno sterickým pnutím sousedících aromatických kruhů, čímž dochází ke zkroucení molekuly a porušení planarity (dochází k energeticky nevýhodnému uspořádání). Tento předpoklad dokazuje i srovnání výtěžků **CH 4** vs. **CH 7**, kde vyšší výtěžek **CH 7** je pravděpodobně způsoben přítomností vinylového můstku, který zvyšuje planaritu systému a nedochází k tak velkému pnutí. V případě Sonogashirova crosscouplingu je výtěžek vyšší u **CH 5**, což je pravděpodobně způsobeno typem odstupující skupiny u výchozích látek **K1** a **K2** (Cl vs. Br), kde brom se jednoznačně chová jako lepší odstupující skupina. U Knoevenágelovy kondenzace byl pozorován pokles výtěžků s rostoucím řetězcem (**CH 6** vs. **CH 8**). Lze předpokládat, že tento pokles je způsoben sterickou objemností vznikajícího karbaniontu z **M1**, který ochotněji reaguje s méně stericky náročnými aldehydy.

3.2 Strukturní analýza

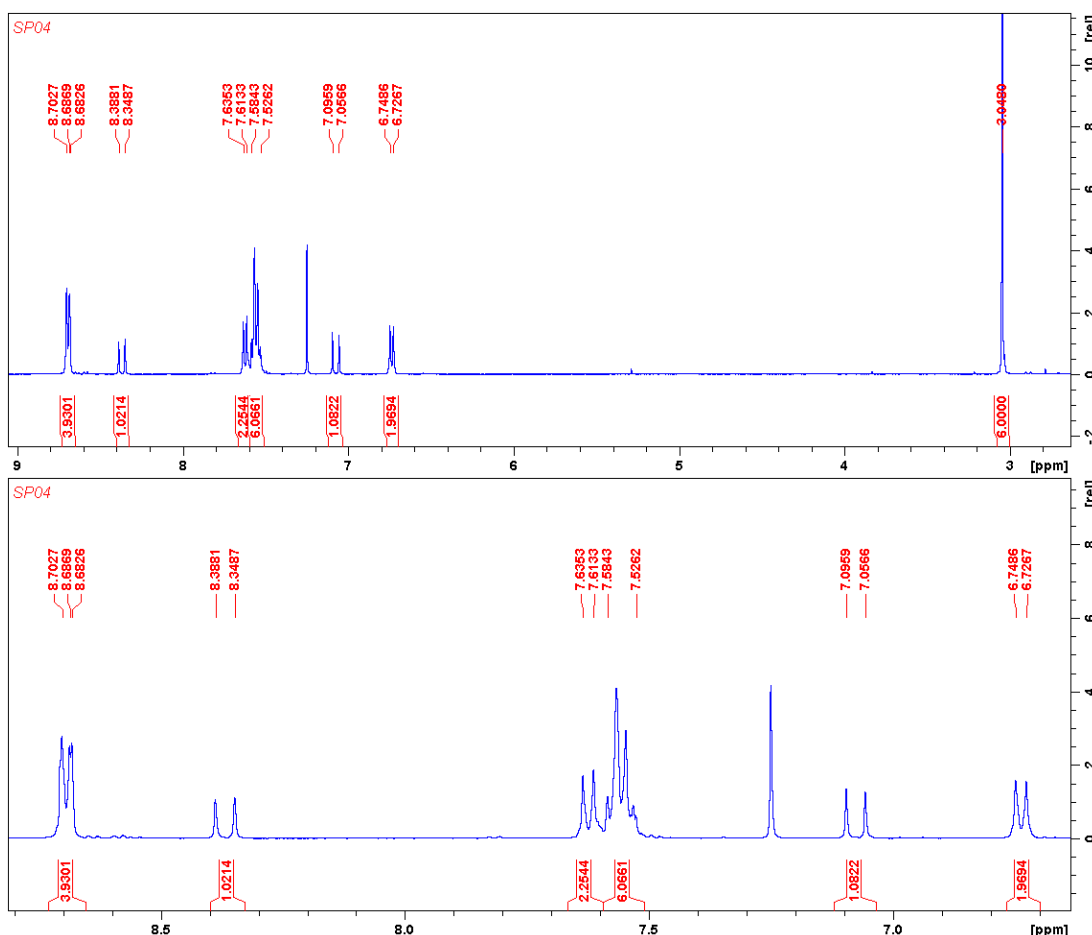
U všech připravených chromoforů (mimo chromofor **CH 9**) bylo změřeno ^1H a ^{13}C NMR spektrum, provedena MALDI-MS analýza a elementární analýza. U chromoforů **CH 1**, **CH 3** a **CH 5–7** byly vypěstovány monokrystaly, na kterých byla provedena RTG analýza.

Společný strukturální motiv všech chromoforů je dimethylamino skupina, která se v ^1H NMR spektrum nachází vždy s nejnižším posunem ppm v rozmezí 3.0–3.1 ppm (u chromoforu **CH 1** je posun 3.35 ppm zřejmě z důvodů těsné blízkosti 1,3,5-triazinového jádra). V ^{13}C NMR spektrum je dimethylamino skupina také vždy s nejnižším posunem ppm v rozmezí 40–41 ppm. Druhým společným motivem je 2,4-difenyl-1,3,5-triazinový skelet, který se v ^1H NMR spektrum nachází v aromatické oblasti. U všech připravených chromoforů je 1,3,5-triazin trisubstituovaný a neobsahuje žádný vodík vázaný na jádro, z tohoto důvodu v ^1H NMR spektru nevykazuje žádný signál. Přilehlá fenylová jádra, vzhledem k rovinné symetrii 1,3,5-triazinu, jsou ekvivalentní. U všech chromoforů tyto fenylová jádra vykazovaly 2 typy signálu. První signál měl vždy tvar multipletu a nacházel se v rozmezí 7.5–7.7 ppm s integrální intenzitou 6 (mimo chromofor **CH 7** u kterého je tato hodnota 8, což je pravděpodobně z důvodu „spojení“ signálu

se signálem přilehlého řetězce) jednalo se tedy o signály vodíků v poloze *m* a *p* vůči 1,3,5-triazinu. Druhý signál měl vždy tvar multipletu (dubletdubletu) a nacházel se v rozmezí 8.6–8.8 ppm s integrální intenzitou 4 (mimo chromofor **CH 4** u kterého je tato hodnota 6, což je pravděpodobně z důvodu „spojení“ signálu se signálem přilehlého fenylového jádra) jednalo se tedy o signály vodíků v poloze *o* vůči 1,3,5-triazinu. V ^{13}C NMR spektru jsou 2 charakteristické signály 1,3,5-triazinu vždy s největším chemickým posunem a to v rozmezí 171–172 ppm. Tyto signály mají přibližný poměr velikosti 2:1 a leží v těsné blízkosti cca 1 ppm vedle sebe. Výjimkou je chromofor **CH 3**, u kterého mají tyto signály hodnotu 171.6 a 161.6 ppm (poměr velikostí 2:1). Posun 161.6 ppm nejspíše náleží uhlíku, ke kterému je napojen acetylenový můstek, který pravděpodobně způsobuje posun k nižší hodnotě tohoto uhlíku.

Jako modelový chromofor pro demonstraci strukturní analýzy byl vybrán chromofor **CH 6**. Signál ^1H NMR spektra s nejnižším chemickým posunem 3.05 ppm a integrální intenzitou 6, jak již byl diskutováno, jednoznačně náleží dimethylamino skupině. Druhým signálem je dublet s chemickým posunem 6.74 ppm a integrální intenzitou 2 s interakční konstantou 8.8 Hz, náleží vodíkům v *o*- poloze vůči dimethylamino skupině. Následující dublet s chemickým posunem 7.08 ppm a integrální intenzitou 1 s interakční konstantou 15.7 Hz, náleží vodíku dvojně vazby, který je v *cis* poloze vůči 1,3,5-triazinu. Z této hodnoty iterační konstanty lze jednoznačně říct, že izomerie dvojně vazby u chromoforu **CH 6** je *trans*. Dále následuje multiplet s chemickým posunem 7.53-7.58 ppm a integrální intenzitou 6, který náleží *p*- a *m*- vodíkům z přilehlých fenylových jader k 1,3,5-triazinu. Následuje dublet s chemickým posunem 7.64 ppm a integrální intenzitou 2 s interakční konstantou 8.8 Hz, náleží vodíkům v *m*- poloze vůči dimethylamino skupině. Stejně hodnoty interakčních konstant pro dublety s chemickým posunem 6.74 a 7.64 ppm dokazují, že se signály vodíků štěpí navzájem. Polohy vodíků na tomto fenylovém jádře byly určeny na základě rozdílných chemických posunů, vodík s nižším chemickým posunem (6.74 ppm) je blíže k elektrondonorní dimethylamino skupině a opačně. Předposlední signál s chemickým posunem 8.37 ppm a integrální intenzitou 1 s interakční konstantou 15.8 Hz, náleží vodíku dvojně vazby, který je blíže k 1,3,5-triazinu. Stejně hodnoty interakčních konstant pro dublety s posunem 7.8 a 8.37 ppm prokazují, že se signály

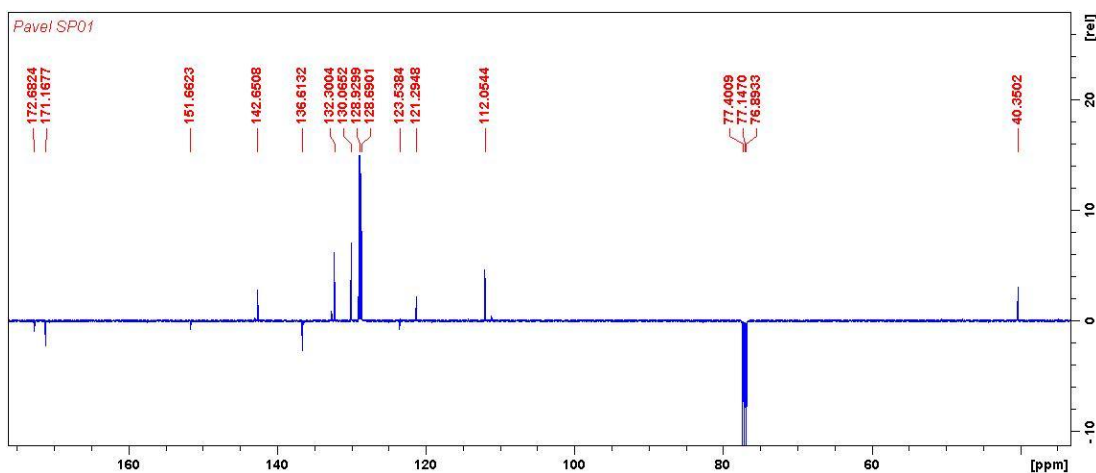
štěpí navzájem a jejich integrální intenzity 1 dokazuje, že se jedná o signály vodíků dvojné vazby. Signály vodíků na této dvojné vazbě byly přiřazeny na základě rozdílných chemických posunů, signál s vyšším chemickým posunem (8.37 ppm) náleží vodíku blíže k elektronakceptornímu 1,3,5-triazinu. Poslední signál je multiplet s chemickým posunem 8.68–8.7 ppm s integrální intenzitou 4, náleží vodíkům v *o*- polohách přilehlých fenylových jader k 1,3,5-triazinu. (Obrázek 9)



Obrázek 9 ^1H NMR spektrum (CDCl_3 , 400 MHz) sloučeniny **CH 6** s přiblížením aromatické oblasti

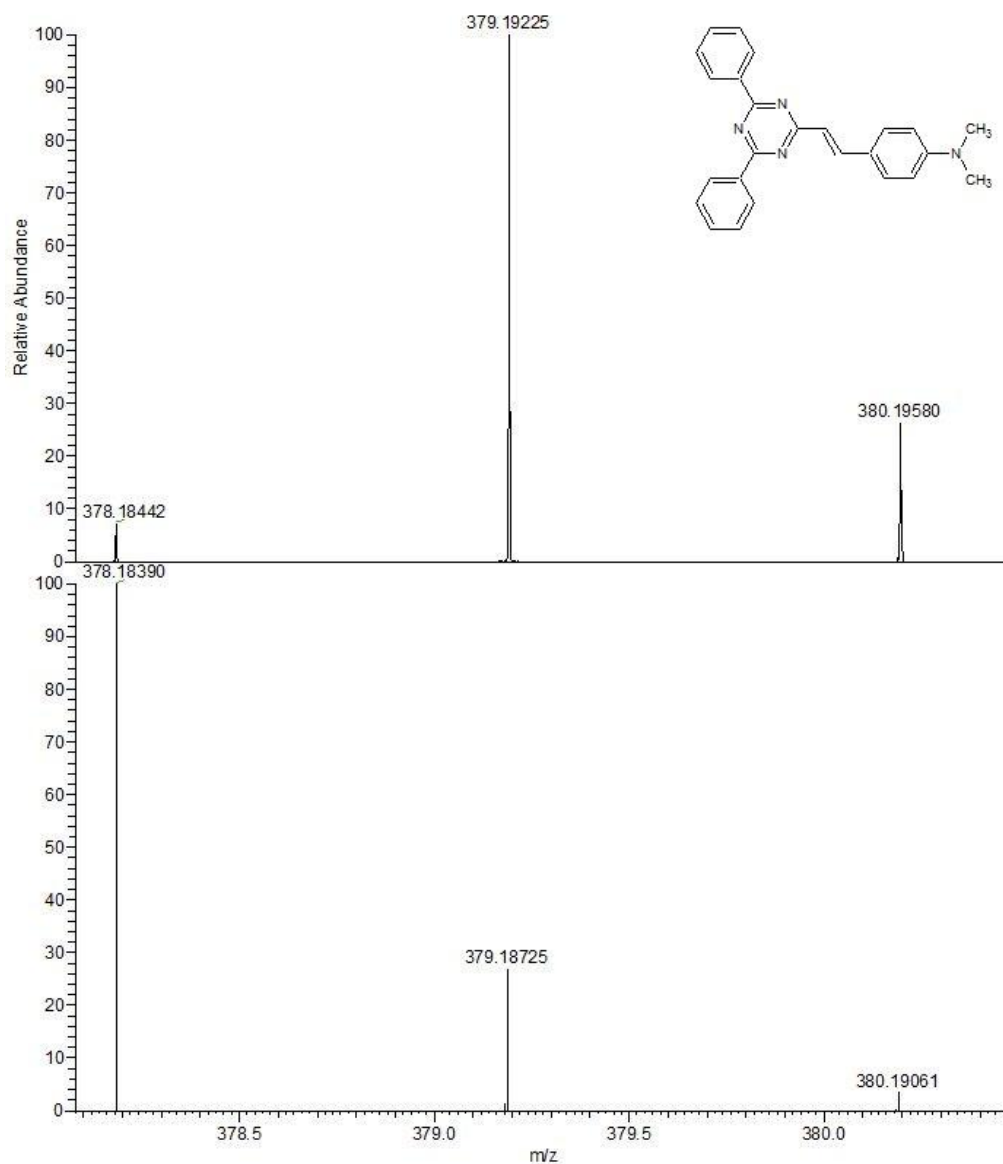
Pro všechny chromofory bylo změřeno APT (Attached proton test) ^{13}C NMR spektrum, které umožňuje odlišit kvarterní a sekundární uhlíky od primárních a terciálních. Typ uhlíku lze odhadnout podle směru signálu od základní linie v závislosti na směru signálu rozpouštědla. U chromoforu **CH 6** signály směřující dolů od základní linie náleží kvarterním (sekundárním) uhlíkům a signály směřující nahoru patří primárním a terciálním uhlíkům. Signál s nejnižším chemickým posunem 40.6 ppm jednoznačně náleží dimethylamino skupině. Následující signály spadají do aromatické oblasti, kam spadají i signály dvojné vazby. Interpretace těchto

signálů je velice náročná, vzhledem k počtu uhlíků a málo informací, na rozdíl od ^1H NMR, při přiřazování signálů se tedy bude jednat o hrubý odhad. Signál s chemickým posunem 112.1 ppm směřující nahoru, vzhledem k velikosti a nižšímu posunu pravděpodobně náleží uhlíku v poloze 2- vůči dimethylamino skupině. Následuje signál s chemickým posunem 121.3 ppm s orientací signálu nahoru, tento signál je vůči ostatním nejmenší, tak lze předpokládat, že náleží uhlíku dvojné vazby a vzhledem k nižšímu posunu oproti signálu s chemickým posunem 142.7 ppm (který má stejnou velikost), bude nejspíše náležet vzdálenějšímu uhlíku od 1,3,5-triazinového kruhu. Lze tedy předpokládat, že signál s posunem 142.7 ppm náleží uhlíku dvojné vazby blíže k 1,3,5-triazinu. Další „dvojice“ signálu jsou signály s chemickým posunem 123.5 a 151.7 ppm směřující dolů. Tyto signály jsou menší oproti ostatním a lze tedy předpokládat, že náleží pouze jednomu uhlíku, což odpovídá kvarterním uhlíkům 1,4-fenylového můstku. Signál s nižším chemickým posunem (123.5 ppm) náleží uhlíku, ke kterému je připojena dvojná vazba a signál s vyšším chemickým posunem (151.7 ppm) náleží uhlíku, ke kterému je připojena dimethylamino skupina. Signály s chemickým posunem 128.7 a 128.9 ppm směřující nahoru jsou největší ze všech signálů, což odpovídá signálům přilehlých fenylových jader k 1,3,5-triazinu v polohách 3- a 2- vůči 1,3,5-triazinu. Signály s chemickým posunem 130 a 132.3 ppm směřující nahoru náleží uhlíkům 1,4-fenylového můstku v poloze 3- vůči dimethylamino skupině a přilehlých fenylových jader k 1,3,5-triazinu v poloze 4- vůči 1,3,5-triazinu. Vzhledem k velké podobnosti nelze s jistotou tyto signály od sebe odlišit. Signály s chemickým posunem 171.2 a 172.7 ppm směřující dolu jednoznačně náleží uhlíkům 1,3,5-triazinového jádra. (Obrázek 10)



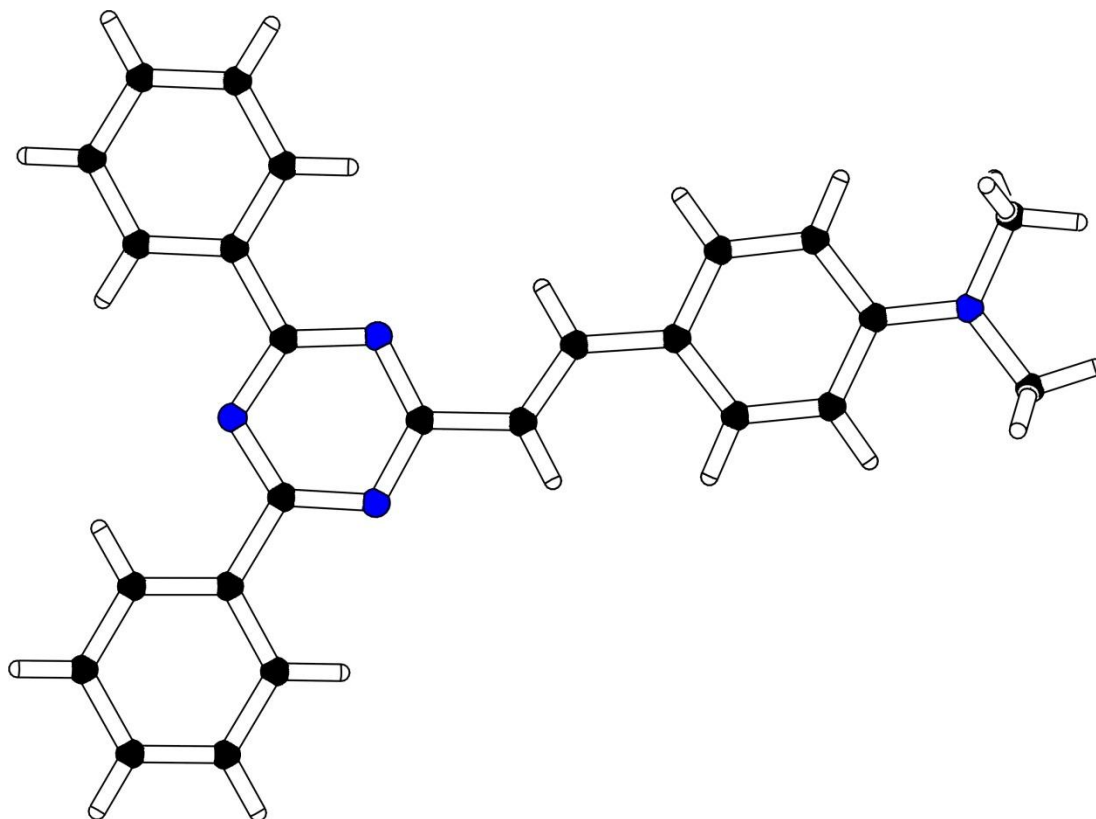
Obrázek 10 ^{13}C NMR spektrum (CDCl_3 , 125 MHz) sloučeniny **CH 6**

Další analýza, která byla provedena u všech připravených chromoforů (i chromofor **CH 9**) je MALDI-MS, která slouží k potvrzení přesné molekulové hmotnosti. Naměřená spektra byla vždy srovnávána s vypočtenými spektry v programu Thermo Scientific Xcalibur. Obrázek 11 znázorňuje naměřené spektrum chromoforu **CH 6** (horní část) a vypočtené spektrum (dolní část). Z Obrázku 11 je patrné, že se obě spektra shodují a struktura analyzovaného chromoforu je potvrzena.



Obrázek 11 MALDI spektrum chromoforu CH 6

Pro úplné ověření struktury byla u chromoforu **CH 6** provedena RTG analýza, která jednoznačně potvrzuje strukturu připraveného chromoforu. RTG analýza také potvrzuje, že se jedná o *trans*- izomer. (Obrázek 12)



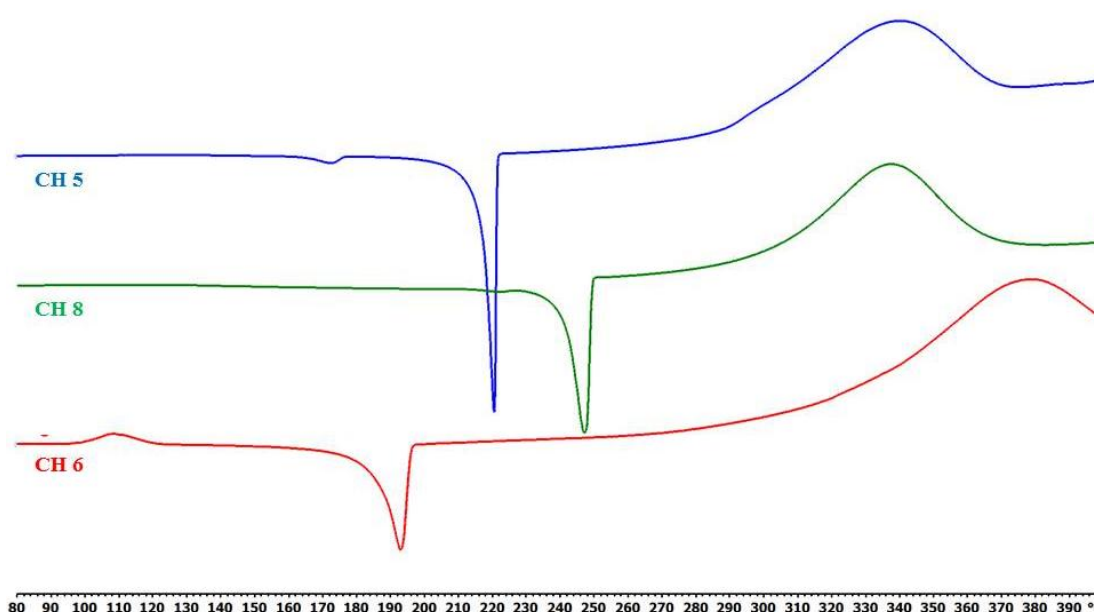
Obrázek 12 ORTEP diagram chromoforu **CH 6** (150 K, 50%, R = 0,05)

3.3 DSC analýza

Tepelná odolnost push-pull sloučenin je velice významná v mnoha aplikacích. Termické chování cílových chromoforů bylo studováno diferenční skenovací kalorimetrií s využitím přístroje Mettler-Toledo STARe System DSC 2/700 vybaveného FRS 6 keramickým senzorem a chladicím systémem HUBERT TC100-MT RC 23. Rychlost záhřevu probíhala rychlostí 3 °C/min. Měření probíhalo v Al kelímcích pod inertní atmosférou N₂ v rozmezí teplot 25–400 °C. Na Obrázku 13 je zobrazen termogram reprezentativních chromoforů **CH 5**, **CH 6** a **CH 8**, v Tabulce 12 jsou shrnuty hodnoty bodů tání (*b.t.*) a teplot dekompozice (T_d) všech finálních sloučenin. Změřené body tání leží v rozmezí 168–268 °C a teploty rozkladu mezi 206–335 °C. U sloučeniny **CH 1** došlo k odpaření vzorku z měrného kelímku přibližně při 320 °C, nebylo tak možno detekovat jeho dekompozici. Ač byl vzorek sloučeniny **CH 2** po změření očividně rozložen (rezidua uhelnatění), rozklad byl velmi pozvolný a exotermně nevýrazný, obtížně detekovatelný na DSC křivce (hrubý odhad 295 °C).

Tabulka 12 Body tání a body dekompozice chromoforů

Chromofor	<i>b.t.</i> (°C)	T_d (°C)
CH 1	168	/
CH 2	219	≈295
CH 3	183	206
CH 4	260	≈335
CH 5	216	288
CH 6	185	315
CH 7	268	≈280
CH 8	241	302



Obrázek 13 Termograf chromoforů 5,6 a 9

U sloučeniny **CH 6** byl detekován monotropní solid-solid přechod metastabilních krystalů v rozmezí 100–120 °C. Nejnižší bod tání byl změřen u strukturně nejjednodušší sloučeniny **CH 1** bez π -můstku, naopak nejvyšší teplotu tání vykazoval chromofor **CH 7** s vinylbifenylovou π -páteří. Mimo chromoforu **CH 3** s fenylacetylenovou π -spojkou ($T_d = 206$ °C) vykazaly všechny chromofory vysoké teploty rozkladu nad 280 °C. Chromofory se základním vinyl/ethynylfenylovým π -můstkem **CH 6/3** mají v celé sérii D- π -A molekul nejnížší body tání (*b.t.* = 185/183 °C), avšak přítomnost trojné vazby výrazně termálně destabilizuje sloučeninu **CH 3** a k jejímu rozkladu dochází téměř okamžitě po jejím roztání. Naopak chromofor **CH 6** je při zahřívání stabilní v kapalném

fázi více než 100 °C od jeho rozpuštění. Navyšování počtu fenylových jednotek v π -páteři vede k nárůstu termální odolnosti (**CH 2** vs. **CH 4**), chromofor **CH 4** s π -můstkem založeným na bifenylové jednotce pak vykazoval velmi vysoký bod tání (*b.t.* = 260 °C) a nejvyšší dekompoziční teplotu z celé série (T_d = 335 °C). Vložení trojné vazby do π -systému termálně destabilizuje danou molekulu (**CH 5** vs. **CH 4**). Porovnáním sloučenin **CH 6**, **CH 7** a **CH 8** s vinylovou π -spojkou lze tvrdit, že navýšení počtu fenylových jader vede opět k výraznému nárůstu bodu tání (**CH 6** vs. **CH 7-8**). Naopak dle předpokladu další prodloužení π -systému o acetylenový můstek vede ke snížení bodů tání o cca 30 °C (**CH 7** vs. **CH 8**). Avšak tyto chromofory současně vykazují podobné teploty rozkladu v rozmezí 280–315 °C. Obecně lze tedy říci, že navyšující počet fenylových jednotek vede k nárůstu tepelné odolnosti finálních chromoforů. Proto nejvyšší tepelná stabilita (*b.t.* = 260 °C; T_d = 335 °C) byla stanovena pro chromofor **CH 4** s bifenylovým π -můstkem. Naopak připojení elektrondonoru k triazenovému elektronoakceptoru skrze acetylenový můstek způsobuje termální destabilizaci chromoforu **CH 3** (*b.t.* = 183 °C; T_d = 206 °C). Obecně pak celá série molekul vykazovala velmi dobrou tepelnou odolnost a to zejména díky robustní triazenové elektronoakceptorní jednotce.

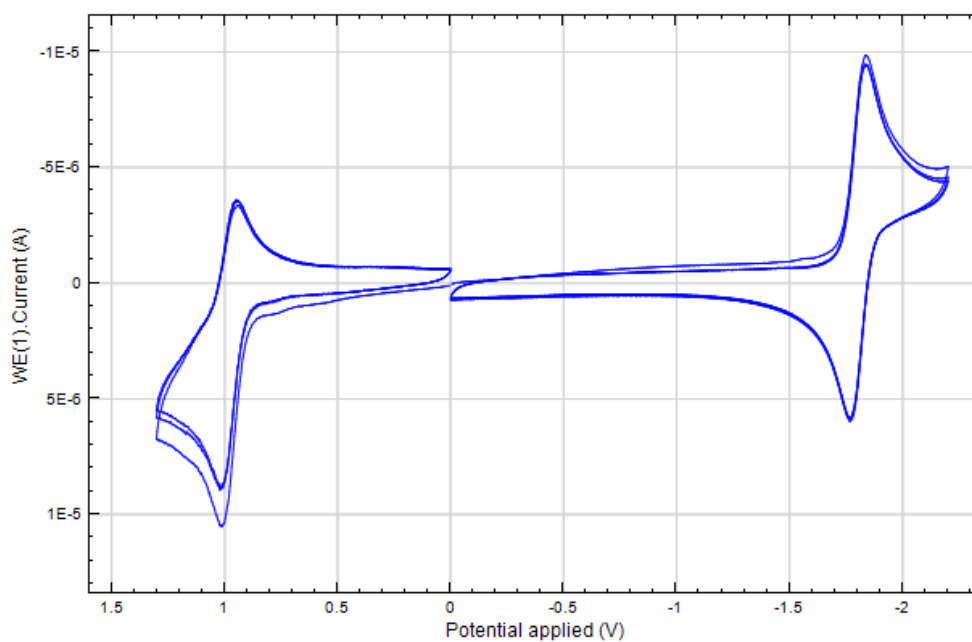
3.4 Elektrochemické vlastnosti

Znalost elektrochemických vlastností chromoforů je velmi důležitá pro uplatnitelnost v optoelektronice. Požadavky v různých aplikacích jsou rozdílné. Nejčastěji využívanou hodnotou je elektrochemický potenciál mezi HOMO a LUMO hladinou molekulového orbitalu, který vyjadřuje hodnotu energie mezi nejvyšším neobsazeným a nejnižším obsazeným molekulovým orbitalem. Např. pro využití v solárních článcích je žádoucí, aby tato hodnota byla co nejmenší. Pro elektrochemické studium připravených chromoforů (mimo chromofor **CH 9**) bylo jako základního elektrolytu použito Bu_4NPF_6 o koncentraci 0,1 M rozpuštěného v bezvodém acetonitrilu. Všechna elektrochemická měření byla prováděna na přístroji AUTOLAB (model "PGSTAT-128"; Metrohm - Autolab B.V., Utrecht, Nizozemí), ke kterému byla připojena měřicí cela s tří-elektrodovým systémem, který obsahoval diskovou elektrodu ze skelného uhlíku (průměr 2 mm) jako pracovní elektrodu, dále pak kalomelovou referenční elektrodu $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{sat. KCl}$ oddělenou můstkem obsahujícím roztok základního elektrolytu v acetonitrilu a pomocnou elektrodu (platinový plíšek). Na Obrázku 14 je zobrazen záznam cyklické

volatametrie (CV) pro chromofor **CH 2**. Hodnoty prvních oxidačních (E_{ox1}) a redukčních potenciálů (E_{red1}) jsou uvedeny v Tabulce 13.

Tabulka 13 Hodnoty elektrochemických vlastností připravených chromoforů

Chromofor	E_{ox1} [V]	E_{red1} [V]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]
CH 1	1.69	-1.96	-6.12	-2.47	3.65
CH 2	0.97	-1.81	-5.40	-2.62	2.78
CH 3	0.95	-1.61	-5.37	-2.82	2.55
CH 4	0.78	-1.71	-5.21	-2.72	2.49
CH 5	0.80	-1.58	-5.23	-2.85	2.39
CH 6	0.80	-1.62	-5.23	-2.81	2.43
CH 7	0.80	-1.41	-5.23	-3.02	2.21
CH 8	0.84	-1.08	-5.27	-3.35	1.92

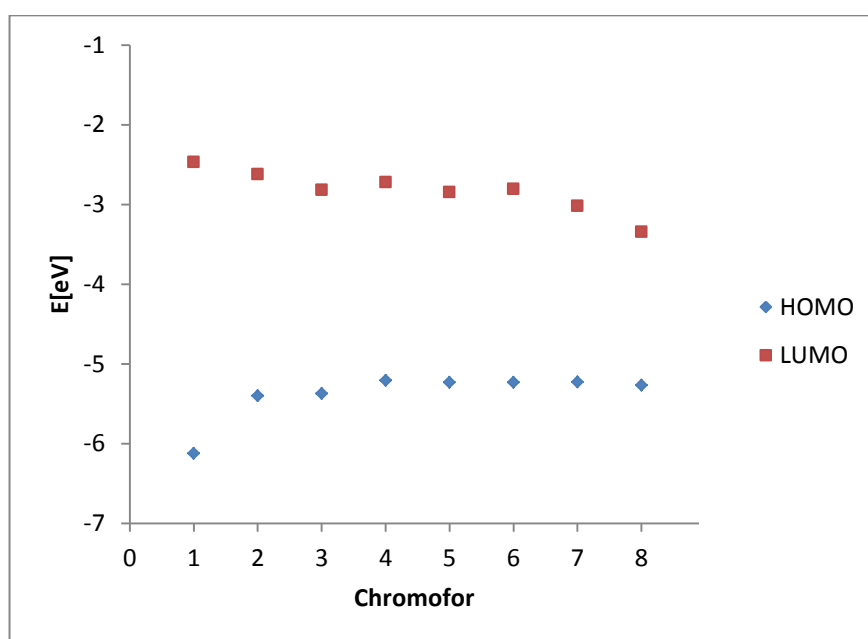


Obrázek 14 Cyklický voltamogram chromoforu **CH 2**

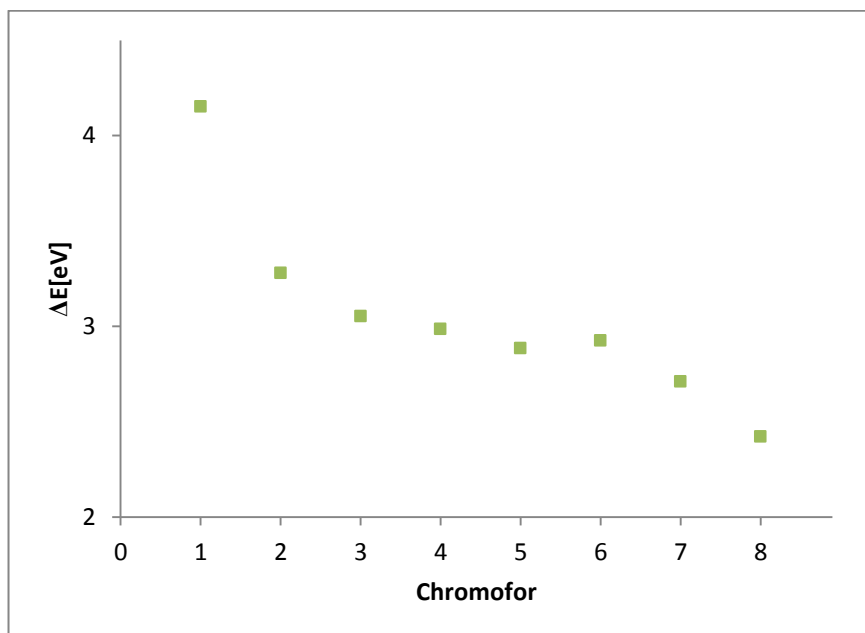
Naměřené hodnoty E_{ox1} a E_{red1} byly přepočítány na hodnoty energetických hladin HOMO a LUMO hladin podle rovnice (4)^[52].

$$-E_{HOMO/LUMO} = E_{ox1/red1} + 4,529 \quad (4)$$

Z naměřených hodnot E_{HOMO} a E_{LUMO} vyplývá, že s prodlužujícím se konjugovaným systémem vazeb mezi dimethylamino skupinou a 1,3,5-triazinovým skeletem dochází k poklesu rozdílu elektrochemického potenciálu ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$). Vliv π -systému na hodnoty energetických hladin HOMO a LUMO, respektive rozdíl těchto hladin, je graficky znázorněn na Obrázku 15 a Obrázku 16. Na osách x jsou chromofory řazeny vzestupně **CH 1** až **CH 8**, je tedy zřejmé, že chromofor **CH 6** by měl vzhledem k délce π -systému (styrylu) teoreticky ležet mezi chromoforem **CH 3** a **CH 4**. Ovšem hodnoty rozdílů $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ **CH 3-6** jsou podobné a pro interpretaci vlivu π -systému je možné využít toto řazení.

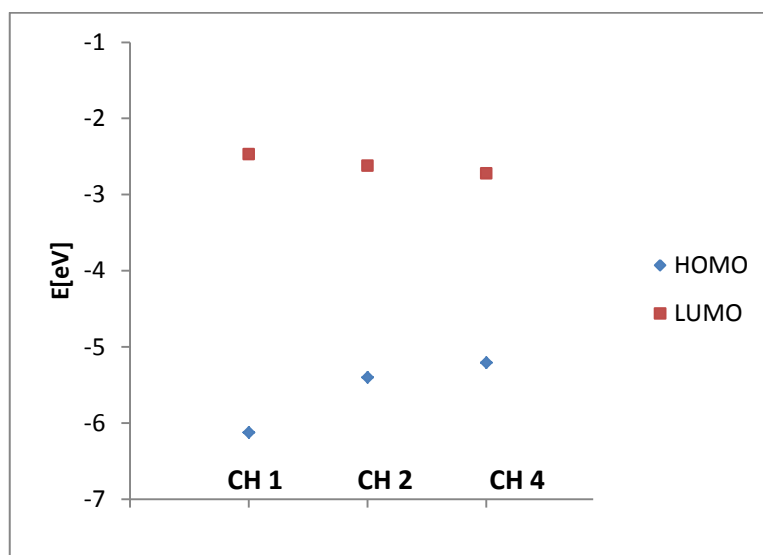


Obrázek 15 Graf znázorňující hodnoty hladin HOMO a LUMO připravených chromoforů



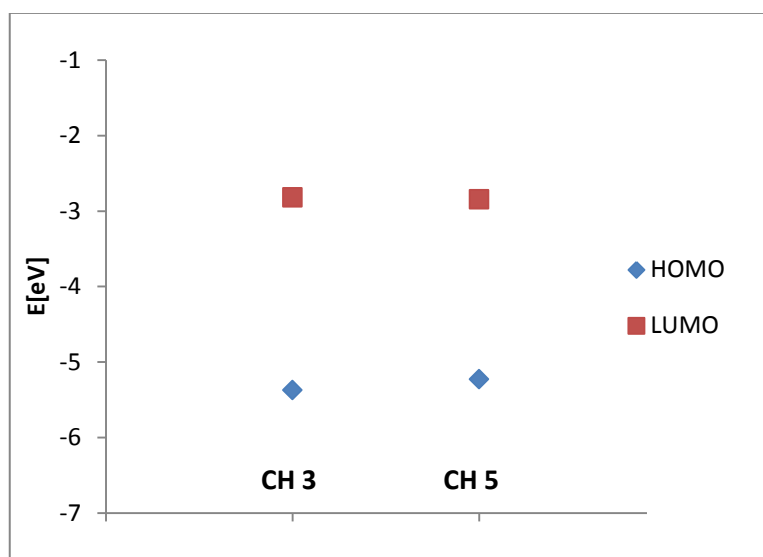
Obrázek 16 Graf znázorňující hodnoty rozdílů hladin HOMO a LUMO připravených chromoforů

Série chromoforů **a**, která obsahuje pouze 1,4-fenylové můstky vykazuje pokles energetických hodnot LUMO hladiny v závislosti s rostoucím řetězcem z -2.47 eV (**CH 1**) na -2.72 eV (**CH 4**) a zároveň růst energetických hodnot HOMO hladiny z -6.12 eV (**CH 1**) na -5.21 eV (**CH 4**). Vlivem poklesu LUMO, a růstu HOMO energetických hladin, dochází k výraznému poklesu $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Velký pokles $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ u dvojice chromoforů **CH 1** a **CH 2** $\Delta \Delta E = 0,87$ eV je pravděpodobně způsobena skutečností, že u CH 1 je mezi A a D „pouze“ jednoduchá σ vazby. Zavedením π -systému (1,4-fenylu) vede k výraznému poklesu rozdílu elektrochemického potenciálu. Vložení dalšího 1,4-fenylu mezi A a D už nezpůsobuje tak velký pokles (1,4-fenyl vs. bifenyl) $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, ovšem je také významný. Lze tedy předpokládat, že s rostoucím počtem fenylových jader bude klesat rozdíl energetických hladin HOMO a LUMO, ovšem s klesající intenzitou. (Obrázek 17)



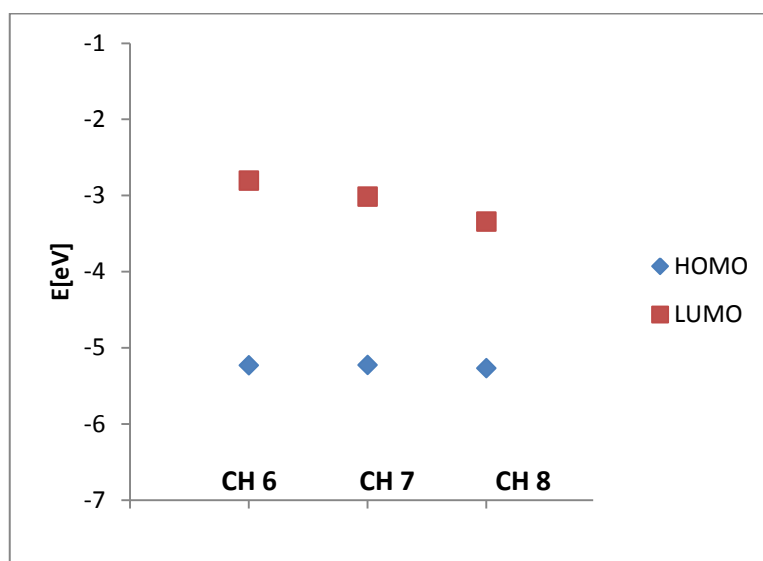
Obrázek 17 Graf HOMO a LUMO energetických hladin série a

Série chromoforů **b1** také vykazuje pokles rozdílu energetických hladin s rostoucím řetězcem, ovšem ne tak významný jako u série **a**. Z naměřených hodnot elektrochemických potenciálů je zřejmé, že zavedení acetylenového můstku způsobuje významný pokles $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (CH 2 vs. CH 3, CH 4 vs. CH 5 a CH 7 vs. CH 8). Tuto skutečnost lze vysvětlit jednak částečným elektronakceptorním účinkem trojné vazby, ale především zvýšením planarity π -systému. Planarita chromoforů je důležitá z důvodů jednoduššího přesunu elektronové hustoty z elektrondonoru na elektronakceptor. (Obrázek 18)



Obrázek 18 Graf HOMO a LUMO energetických hladin série b1

Série chromoforů **b2**, také vykazuje pokles $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ s rostoucím řetězcem. Zavedení vinylové π -spojky do konjugovaného systému mezi A a D způsobuje ještě významnější snížení $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (**CH 2** vs. **CH 6**, **CH 4** vs. **CH 7** a **CH 5** vs. **CH 8**), než zavedení acetylenového můstku. Dvojná vazba také významně přispívá k zvýšení planarity π -systému, ale pravděpodobně hybridizace vazby způsobuje tak významný pokles $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Hybridizace sp^2 je v push-pull systémech velice výhodná, jelikož všechny aromatické kruhy jsou v této hybridizaci a dochází tak k výhodnému překryvu orbitalů. (Obrázek 19)



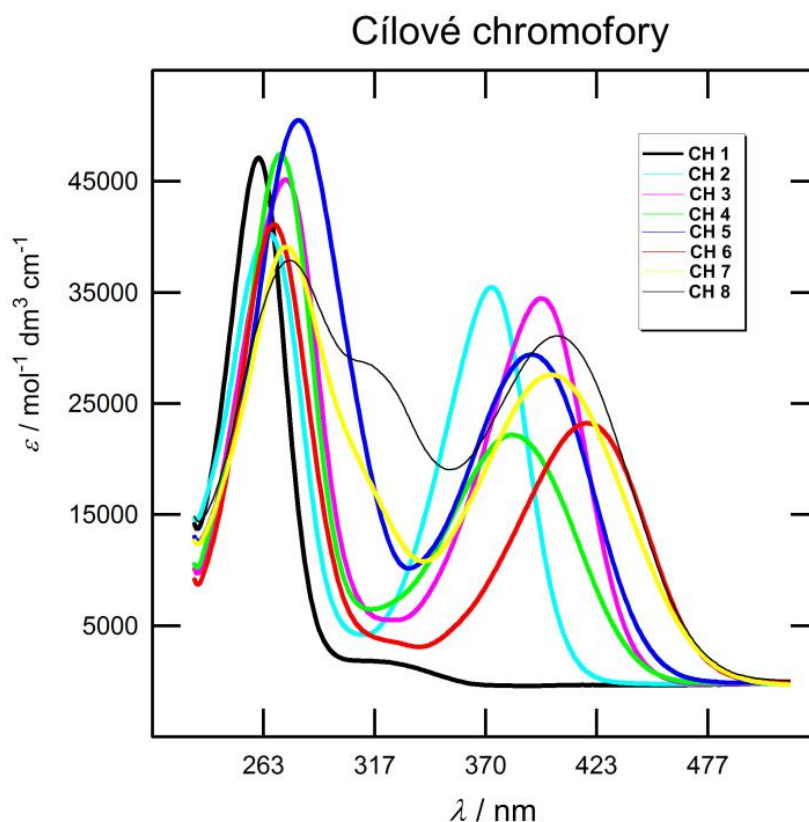
Obrázek 19 Graf HOMO a LUMO energetických hladin série **b2**

3.5 UV/VIS spektroskopie

Optické vlastnosti a míra přenosu vnitřního náboje připravených sloučenin byly studovány pomocí elektronové absorpční spektroskopie. Absorpční spektra připravených chromoforů byla měřena v DCM při koncentracích 2×10^{-5} M. Spektra chromoforů **CH 1-8** jsou znázorněna na Obrázku 20 jako závislost molárního absorpčního koeficientu (ϵ) na vlnové délce (λ). Pozice absorpčních CT-pásů (λ_{max}) jsou uvedeny v Tabulce 14.

Tabulka 14 Optická data chromoforů CH 1–8

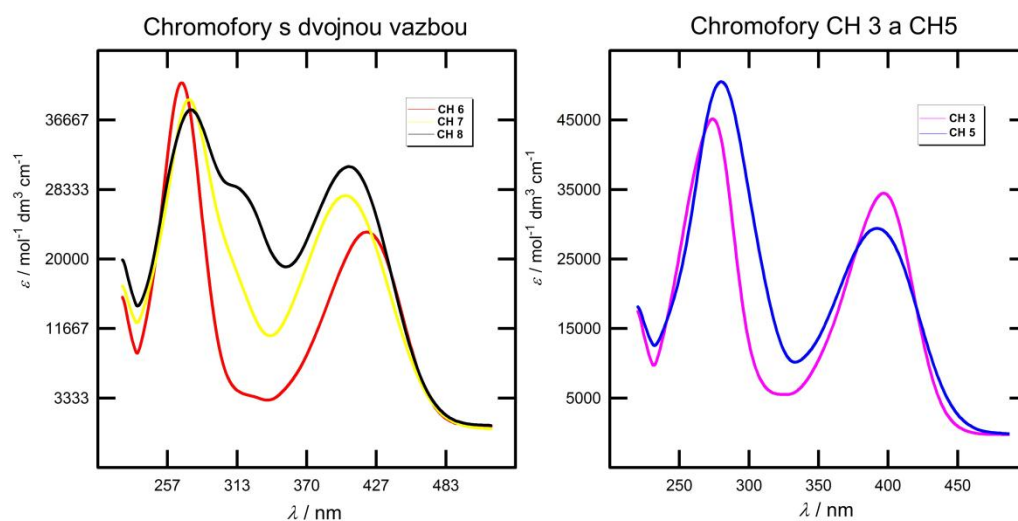
Chromofor	λ_{\max} [nm]	ε [$\text{mol}^{-1}\text{dm}^{-3}\text{cm}^{-1}$]
CH 1	261 (shoulder 324)	48 600 (shoulder 17 000)
CH 2	373	36 000
CH 3	397	34 900
CH 4	382	22 300
CH 5	392	29 700
CH 6	420	23 400
CH 7	403	27 700
CH 8	405	31 200

Obrázek 20 UV/VIS absorbční spektrum chromoforů CH 1–8 (DCM, 2×10^{-5} M)

Rozsah pozic absorpčních CT-pásů 324–420 nm dokazuje významný vliv π -systému na optické vlastnosti. V případě série **a** dochází k bathochromnímu posunu s rostoucím konjugovaným systémem. Značný bathochromní posun (49 nm) je v případě porovnání **CH 1** a **CH 2**, kde dochází k zavedení 1,4-fenylu mezi A a D. Následné prodloužení o další 1,4-fenyl (**CH 4**) vede také k bathochromnímu posunu,

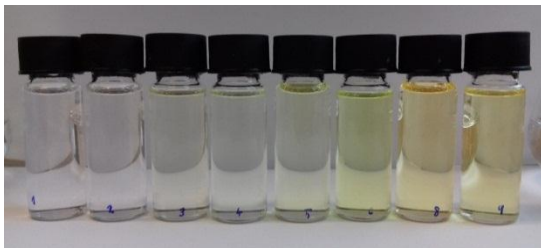
ovšem již ne tak významnému (9 nm). Zde je pozorován podobný trend jako v případě elektrochemického měření

U série **b1** dochází k hypsochromnímu posunu nejdouhovějšího CT-pásu o 5 nm v závislosti na délce π -systému. Ovšem zavedením ethynylového můstku do π -systému vždy vedlo k bathochromnímu posunu (**CH 2** vs. **CH 3**, **CH 4** vs. **CH 5** a **CH 7** vs. **CH 8**) CT-pásů o 10–24 nm. Série **b2** vykazuje také s rostoucím konjugovaným systémem hypsochromní posun (2–17 nm). Ovšem přítomnost vinylového můstku vždy způsobovalo bathochromní posun. Významný bathochromní posunu (47 nm) vlivem vinylového můstku byl zaznamenán při porovnání chromoforů **CH 2** a **CH 6**. Všeobecně lze říci, že zavedením vinylového/ethynylového můstku dochází k bathochromnímu posunu, pravděpodobně z důvodu zvýšení planarity systému. Je zde pozorován podobný trend, jako u elektrochemického měření, což dokazuje diskutované důvody. (Obrázek 21)



Obrázek 21 UV/VIS absorbní spektrum chromoforů série **b** (DCM, 2×10^{-5} M)

Připravené chromofory vykazují při absorpci UV záření emisi světla. Emitované světlo se mění v závislosti na π -systému. Na Obrázku 23 je znázorněna emise připravených chromoforů při ozáření UV lampou o vlnových délkách 254 a 360 nm. Na Obrázku 22 je vidět zbarvení roztoků připravených chromoforů na denním světle. Všechny uvedené 3 absorpce byly u roztoků DCM o koncentraci 2×10^{-5} .

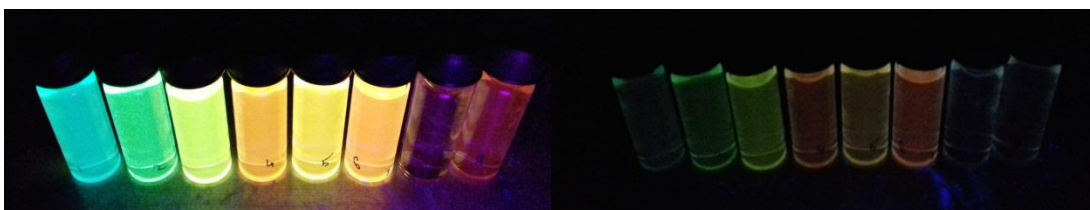


Obrázek 22 Roztoky připravených chromoforů (DCM, 2×10^{-5}) CH 1-8 zleva do prava



Obrázek 23 Ozáření roztoků chromoforů CH 1-8 UV lampou (vlevo 254 nm, vpravo 360 nm, DCM, 2×10^{-5}) zleva do prava

Na chromoforu **CH 8** byl demonstrován vliv polaritě rozpouštědla na emisi světla. **CH 8** byl rozpuštěn v 8 různých rozpouštědlech o různé polaritě. Rozpouštědla jsou na Obrázku 24 v pořadí zleva hexan, toluen, dioxan, THF, chloroform, DCM, acetonitril a aceton. Přibližná koncentrace **CH 8** byla $2,5 \times 10^{-6}$. Z Obrázku 24 je patrné, že rozpouštědlo má významný vliv na emisi světla. Byl pozorován trend v závislosti na polaritě rozpouštědla. Roztoky byly osvětleny UV lampou o vlnových délkách 254 a 360 nm.



Obrázek 24 Ozáření roztoků chromoforu **CH 8** v různých rozpouštědlech UV lampou (vlevo 254 nm, vpravo 360 nm)

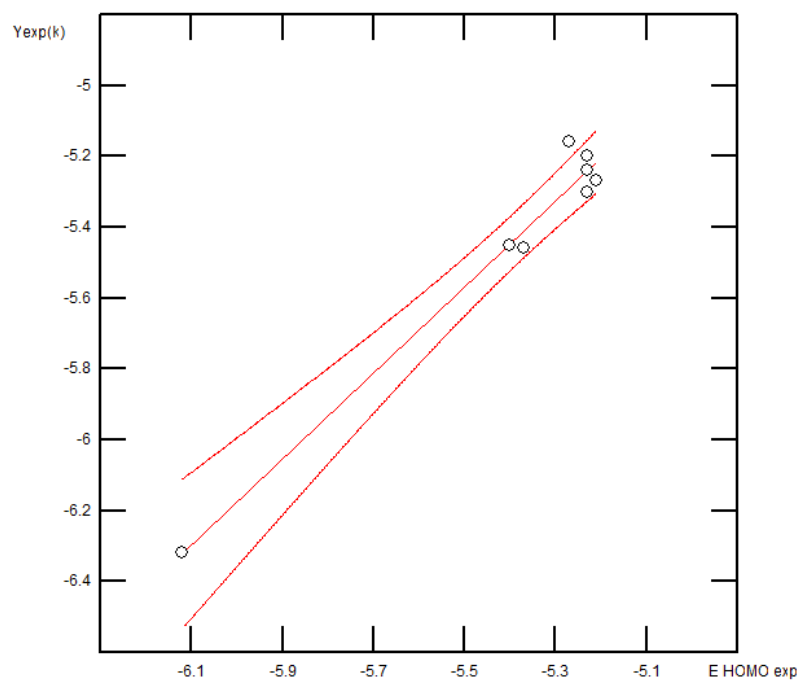
3.6 Výpočetní metody

Cílové chromofory byly rovněž zkoumány pomocí semiempirických výpočetních metod 311G2dp a 2P311G2dp implementovaných v softwaru OPgauss. Pro nejstabilnější rovinné konformery byly vypočteny hodnoty dipólového momentu μ a energie HOMO a LUMO (Tabulka 15). Zatímco u vypočtených hodnot E_{HOMO}

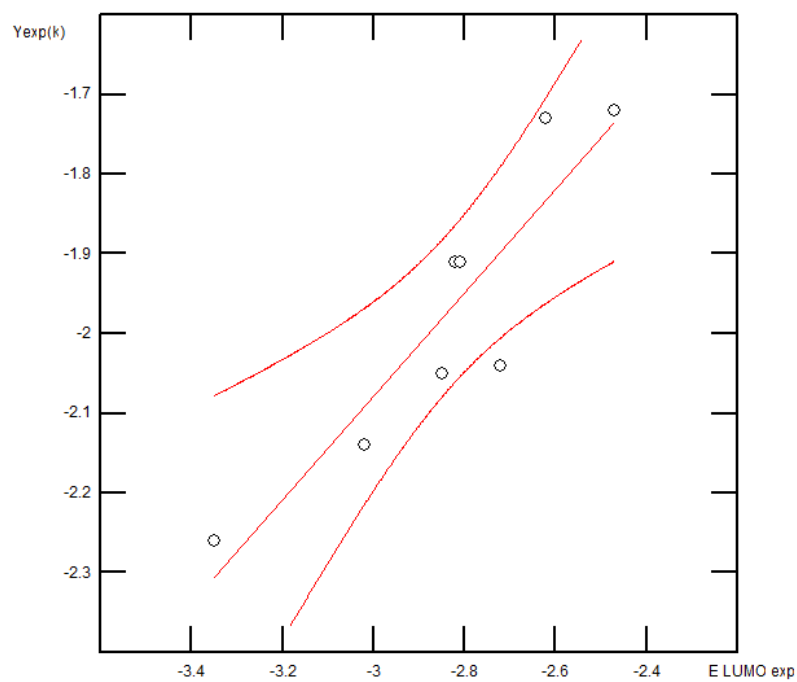
dochází k nárůstu v závislosti na velikosti π -systému, u E_{LUMO} dochází k poklesu. Toto pozorování je ve shodě s předchozí diskusí elektrochemického chování chromoforů. Hodnoty elektrochemických potenciálů HOMO a LUMO hladin, získané cyklickou voltametrií, mají stejný trend s kalkulovanými hodnoty. Lineární korelace mezi naměřenými a vypočtenými hodnotami znázorňuje Obrázek 25 a Obrázek 26.

Tabulka 15 Vypočtená data pro chromofory **CH 1–8**

Chromofor	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	μ [D]	Grupy symetrie
CH 1	-6.32	-1.72	4.57	1.75	C2v
CH 2	-5.45	-1.73	3.72	4.23	C2v
CH 3	-5.46	-1.91	3.55	5.51	C2v
CH 4	-5.27	-2.04	3.23	3.92	-
CH 5	-5.20	-2.05	3.15	4.86	Cs
CH 6	-5.30	-1.91	3.40	5.66	Cs
CH 7	-5.24	-2.14	3.11	5.22	-
CH 8	-5.16	-2.26	2.90	6.47	Cs
CH 9	-5.16	-2.09	3.07	6.63	Cs

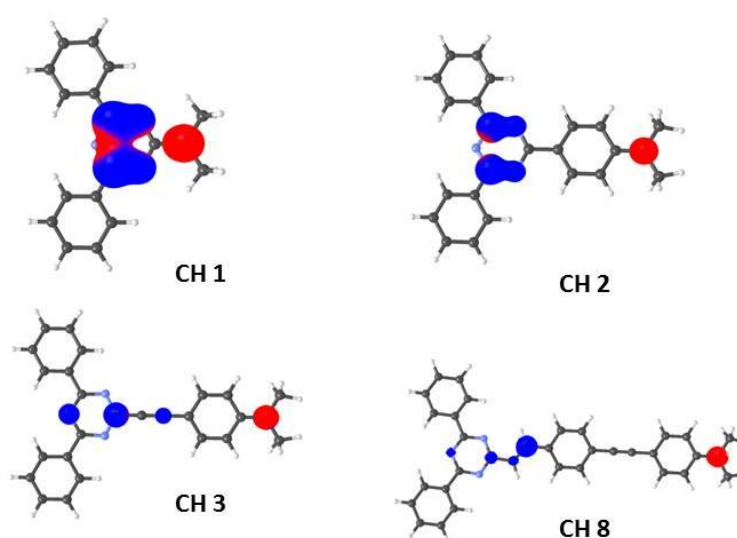


Obrázek 25 Lineární korelace mezi experimentálními a vypočtenými hodnotami HOMO



Obrázek 26 Lineární korelace mezi experimentálními a vypočtenými hodnotami LUMO

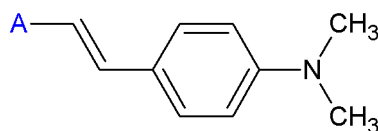
Pozice HOMO a LUMO orbitalu pro reprezentativní chromofory jsou znázorněny na Obrázku 27. Pozice HOMO orbitalu je znázorněna červeně a nachází se na elektrondonorní části molekul (dimethylamino skupině). Pozice LUMO orbitalu je znázorněna modře a je lokalizována na elektronakceptorní části molekuly. Rozložení LUMO na chromoforu **CH 3** a **CH 8** dokazují diskutované předpoklady. Uhlík hybridizace sp (ethynylový můstek) se chová částečně jako elektronakceptor. U chromoforu **CH 8** je vidět oblak LUMO na vinylovém můstku, to je pravděpodobně způsobeno překryvem orbitalů s 1,3,5-triazinem. (Obrázek 27)



Obrázek 27 Orbitaly HOMO a LUMO pro chromofory **CH 1-3** a **CH 8**

3.7 Srovnání elektronakceptorních vlastností

Vlastnost („síla“) elektronakceptorů lze odhadnout pomocí Hamettových substitučních konstant, které nejsilnější elektronakceptorní skupiny řadí $-\text{NO}_2 > -\text{CN} > -\text{CHO}$. Ovšem pro zkoumaný 1,3,5-triazinový skelet nejsou tyto hodnoty v literatuře dostupné. Odhad elektronakceptorních vlastností lze na základě polohy nejdélhovějšího CT-pásu (λ_{max}) v UV/VIS spektru a hodnot energií E_{HOMO} , E_{LUMO} a $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Pro srovnání těchto hodnotu musí být srovnávány pouze chromofory se stejným π -systémem a stejným elektrondonorem. Pro demonstraci elektronakceptorních vlastností v závislosti na λ_{max} byl vybrán chromofor **CH 6**. Obrázek 28 znázorňuje strukturu požadovaných chromoforů a Tabulka 16 udává hodnoty λ_{max} .



Obrázek 28 Obecná struktura srovnávaných chromoforů

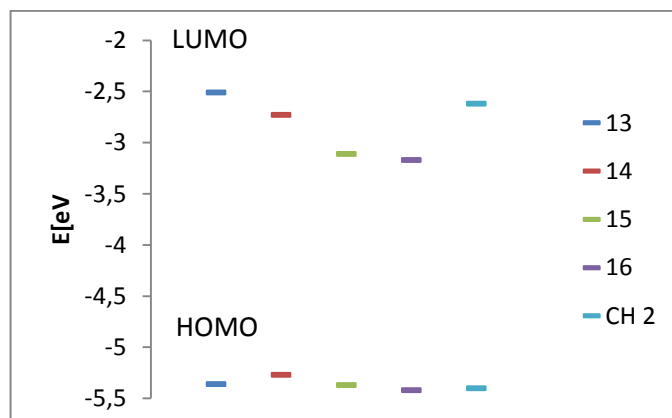
Tabulka 16 Hodnoty λ_{\max} chromorů s rozdílným akceptorem. Hodnoty pro A = CN, CHO a NO₂ jsou měřeny v chloroformu, **CH 6** v DCM.

A	λ_{\max} [nm]
CN	364
CHO	384
NO ₂	438
2,4-difenyyl-1,3,5-triazin	420

Z hodnot λ_{\max} je patrné, že poloha nejdélnějšího CT-pásu je v rozmezí poloh CT-pásů silných elektronakceptorních skupin. λ_{\max} chromoforu **CH 6** je hypsochromně posunuta o 18 nm od analogického chromoforu s nitroskupinou. Lze tedy říct, že chromofory s 1,3,5-triazinovým skeletem patří k silným elektronakceptorům. Lze také konstatovat, že zavedením atomu dusíku do 1,3-diazinového skeletu vedlo k bathochromním posunům (**1c**, **2c** vs. **CH 6**), což lze považovat za zvýšení elektronakceptorních vlastností.

Pro srovnání elektronakceptorních vlastností v závislosti na elektrochemických potenciálech je nejvhodnější srovnávat $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, jelikož tato hodnota udává separaci elektornakceptoru (LUMO orbitalu) a elektrondonoru (HOMO orbitalu). Pro interpretaci je opět nezbytné srovnávat chromofory se stejným π -systémem a stejným elektrondonorem. Pro demonstraci byl zvolen chromofor **CH 2**. Struktury srovnávaných sloučenin uvádí Obrázek 29 a hodnoty elektrochemických potenciálů udává Tabulka 17.

a předpokladů lze říci, že 1,3,5-triazinový skelet patří k silným elektronakceptorům. (Obrázek 30)



Obrázek 30 Graf poloh HOMO a LUMO hladin sloučenin **13-16** a **CH 2**

4 Závěr

Strukturní motiv 1,3,5-triazinu byl využit v syntéze 9 chromoforů, z toho 8 dosud v literatuře nepopsaných, kde vystupoval jako elektronakceptorní část push-pull systémů. Připravené sloučeniny měly různé konjugované systémy (1,4-fenyl, ethynylfenyl, bifenyl, fenylethynylfenyl, styryl, styrylfenyl, styrylethynylfenyl a ethenylstyryl) zakončené dimethylamino skupinou jako elektrondonorní částí. Připravené sloučeniny byly charakterizovány všemi dostupnými analytickými metodami a jejich fyzikálně chemické vlastnosti byly dále studovány UV/VIS spektroskopií, DSC analýzou, cyklickou voltametrií a výpočetními semiempirickými metodami.

U připravených push-pull molekul byl studován vliv konjugovaného systému na optické a elektrochemické vlastnosti. Bylo zjištěno, že π -systém mezi elektronakceptorem a elektrondonorem má významný vliv na fyzikálně chemické vlastnosti chromoforů. Modifikací tohoto systému lze tedy docílit požadovaných vlastností. U cílových molekul bylo zjištěno, že přítomnost vinylového můstku je velmi výhodná a velmi pozitivně ovlivňuje fyzikálně chemické vlastnosti chromoforů pro využití v optoelektronických zařízeních. Dále byly studovány elektronakceptorní vlastnosti 1,3,5-triazinového skeletu. Porovnáním naměřených fyzikálně chemických vlastností připravených chromoforů a literárních údajů bylo zjištěno, že 2,4-difenyl-1,3,5-triazin má srovnatelné vlastnosti se silnými elektronakceptory (NO_2 , CN a CHO) i s moderními hojně využívanými elektronakceptory. Velkou výhodou zařazení 1,3,5-triazinového skeletu do chromoforů je dobrá termická odolnost, chemická stálost a dobrá rozpustnost získaných molekul v běžných rozpouštědlech. Připravené sloučeniny rovněž vykazovaly zajímavé optické vlastnosti. Při ozáření chromoforů světlem v UV oblasti docházelo k emisi záření, které záviselo na konjugovaném systému mezi elektronakceptorem a elektron donorem. Emise chromoforů byla také závislá na použitém rozpouštědle.

Z výše uvedených skutečností lze připravené chromofory označit jako slibné kandidáty pro optoelektronické aplikace. U připravených chromoforů lze díky přilehlým fenylovým jádrům k 1,3,5-triazinu uvažovat o širším využití. Fenylová

jádra mohou být vhodně substituována a dále modifikována pro různé aplikace. Je teoreticky možné např. navázání na polymer nebo léčivo.

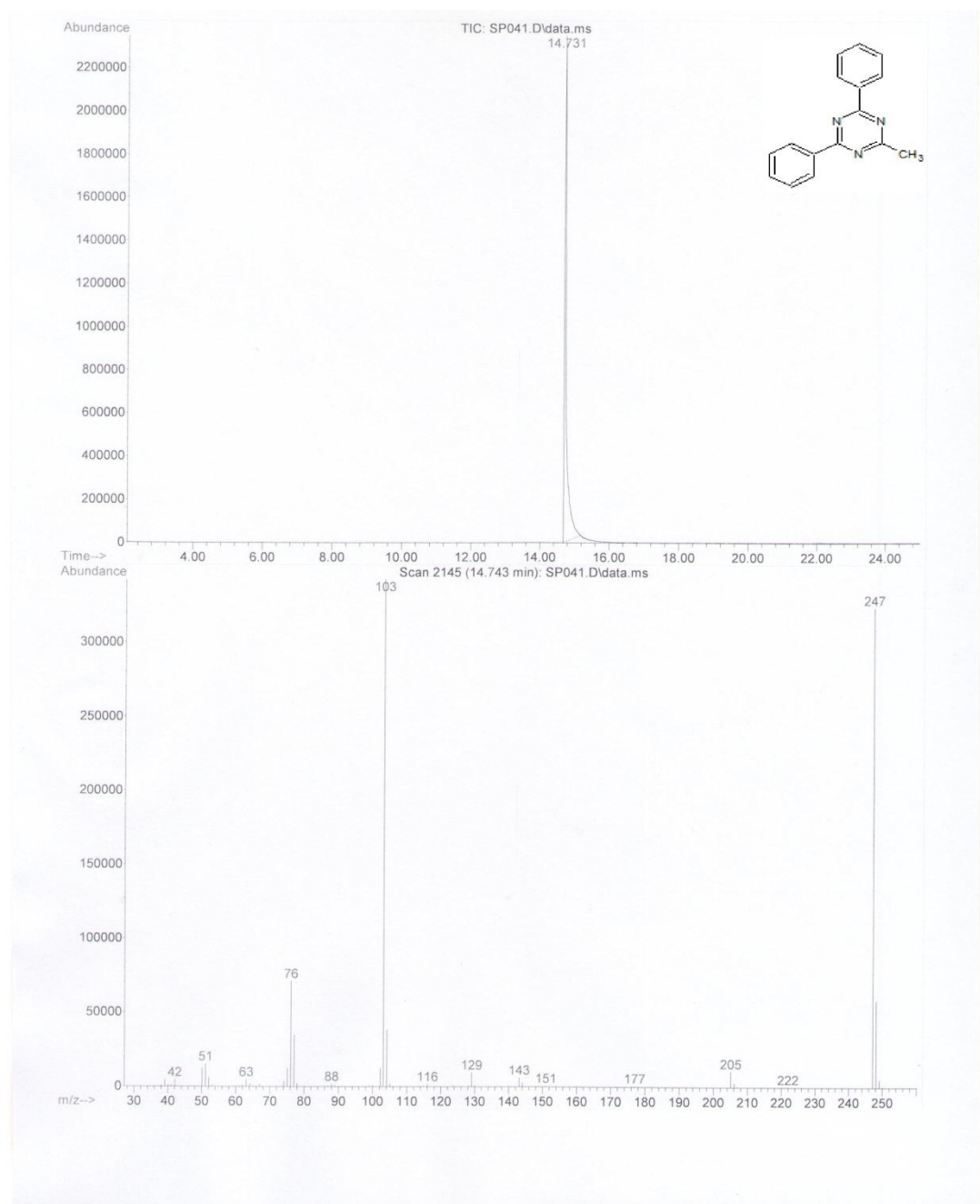
5 Seznam použité literatury

- [1] Kulhánek J., Bureš F.: *Beilstein J. Org. Chem.*, **2012**, 8, 25-49.
- [2] I. F. Perepichk at. all. *Handbook of thiophene-based materials, applications in organic electronics and photonic*. Wiley, Chicester. **2009**.
- [3] Kulhánek J., Bureš F., Kuznik W., Kityk I. V., Mikysek T., Růžička A.: *Chem.-Asian J.*, **2013**, 8, 465-475.
- [4] Achelle S., Guen F. R.: *Tetrahedron Let.*, **2013**, 54, 4491–4496.
- [5] Achelle S., Barsella A., Caroa B., Guen F. R.: *RSC Adv.*, **2015**, 5, 39218–39227.
- [6] Bureš F.: *RCS Adv.*, **2014**, 4, 58826–58851
- [7] Ohmori Y.: *Laser Photonic Rev.*, **2010**, 4, 300–310
- [8] Allard S., Forster M., Souharce B., Thiem H., Sherf U.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 4070–4098.
- [9] Hains A. W., Liang Z., Woodhouse M. A., Gregg B. A.: *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6689-6735.
- [10] Exner O. *Korelační vztahy v organické chemii*. SNTL, Praha **1981**.
- [11] Klikar M., Solanke P., Tydlitát J., Bureš F.: *The Chem. Rec.*, **2016**, 16, 1886-1905.
- [12] Bureš F.: *Chem. Listy*, **2013**, 107, 834-842.
- [13] O'Regan B., Gratzel M. *Nature*. **1991**, 353, 737–740.
- [14] Methew S., Yeall Y., Gao P.; Humphry-Barek R., Curchod B. F., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Nazeeruddin M. K., Gratzel M. *Nat. Chem.* **2014**, 6, 242–247.
- [15] Ooyama Y., Inoue S., Asada R., Ito G., Kushimoto K., Komugachi K., Imae I., Harima Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 92–100.
- [16] Cheng M., Yang X.; Li J., Cahn C., Zhao J., Wang Y., Sun L. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 16196–16202.
- [17] Zhao J.; Yang X.; Cheng M.; Li S., Sun L. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2013**, 5, 5227–5231.
- [18] Meier H., Karpuk E., Holst H. Ch.: *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2609–2614.
- [19] Meier H., Holst H. Ch., Oehlhof A.: *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 4173–4180.
- [20] Khalid M. O., Sung-Yu K., Yu-Chen Ch., Ken-Tsung W., Allen J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 10944–10952.

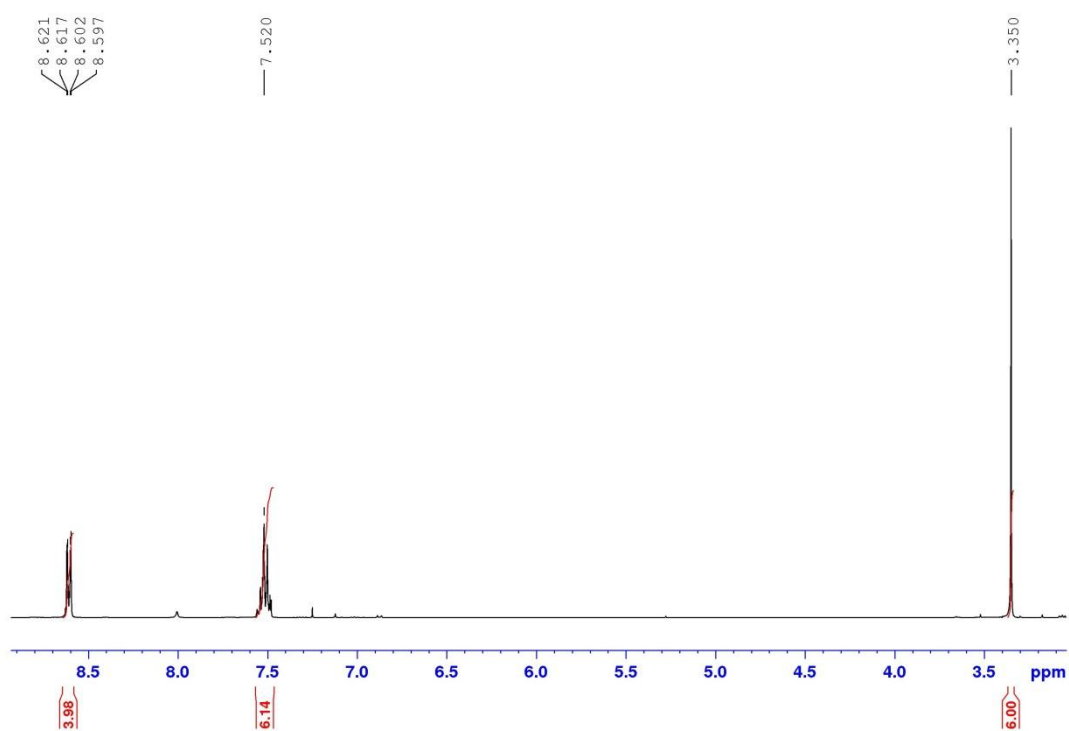
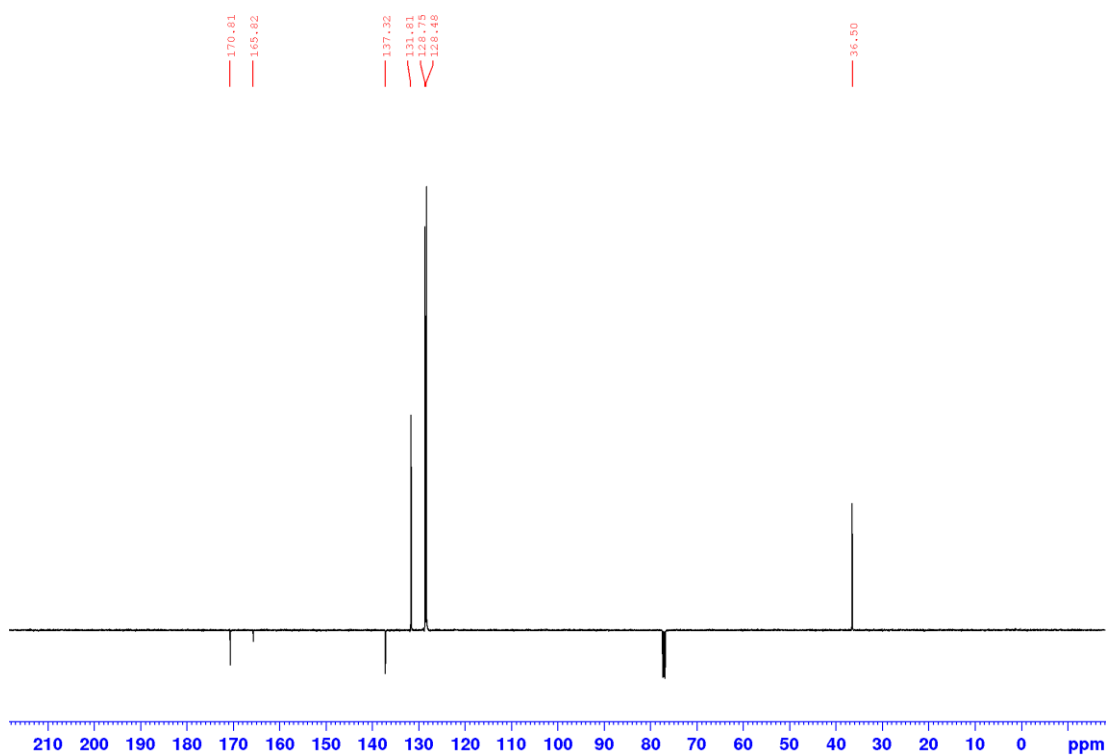
- [21] Pieterse K., Lauritsen A., Schenning A., Vekemans J., Meijer E. W.: *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 5597–5604.
- [22] Guo J., Huang Z., Wand T., Zhang L., Shao J., Guo F.: *Lett. In Org. Chem.*, **2013**, *10*, 22–26.
- [23] Zhibin C., Mao Z., Bo L., Ye Ch., Fan J., Jiuqiang H.: *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 3042–3049.
- [24] Achelle S., Ramondens Y., Dupas G., Plé N.: *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 2783–2791.
- [25] Aranda A. I. a kol.: *Dyes and Pigments*, **2012**, *95*, 400–407.
- [26] Achelle S. a kol.: *Dyes and Pigments*, **2015**, *113*, 562–570.
- [27] Achelle S. a kol.: *Eur. J. Org. Chem*, **2008**, 3129–3140.
- [28] Hadad C. a kol.: *The J. of org. Chem.*, **2011**, *76*, 3837–3845.
- [29] Achelle S. a kol.: *J. org. Chem.*, **2009**, *74*, 3711–3717.
- [30] Achelle S. a kol.: *The J. of org. Chem.*, **2012**, *77*, 4087–4096.
- [31] Qing Y., Fei W., Chaoting W. Tianchao S., Dewen M., Huajun Ch., Wu Z.: **2015**, *13*, 6723–6727.
- [32] Lim F., Dolzhenko A.: *Europ. J. of Med. Chem.*, **2014**, *85*, 371–390.
- [33] Debnath P., Majumdar K. C.: *Tetrahedron lett.*, **2014**, *55*, 6976–6978.
- [34] Huawen H., Wie G., Wanqing W., Chao-Jun L., Huanfeng J.: *Organic lett.*, **2015**, *17*, 2894–2897.
- [35] Bureš F.: *Organokovy v organické syntéze, Přednášky a studijní materiály*, Univerzita Pardubice **2003**.
- [36] Han I., Lee S., Han Y., Kim E., YU H. K. J.: KR2015/117173 A, **2015**.
- [37] Lim Y., Lee S., Kang H., Kim Ch.: WO2016/186321 A1, **2016**
- [38] Park, Jong Wook; Ahn, Byung Kwan; Kim, Jung Han; Kim, Bum Jin; Sin, Hwan Kyu; Jung, Hyo Chul: KR2016/39492 A, **2016**.
- [39] Min S., Yu E., Lee H., Kim H., Kim Y., Kang E., Lee N., Park Y., Chea M.: US2012/267620 A1, **2012**.
- [40] Kang J., Lee J., Ahn D., Lee D., Sau J., Ahn J., Han S., Kim J., Lee J. S., Lee Y., Park Y., Han K., Lee K. T., Hyun S., Bae H., Ahn J., Park N., Moon B.: KR2016/70295 A, **2016**.
- [41] Lee H., Sin J., Yu D., YU U., Han S., Hong J.: KR2015/7139 A, **2015**.
- [42] Hatta T., Kuwahara R., Hirao Y., Balaganesan B., Huang Heh.: US9559312 B1, **2017**

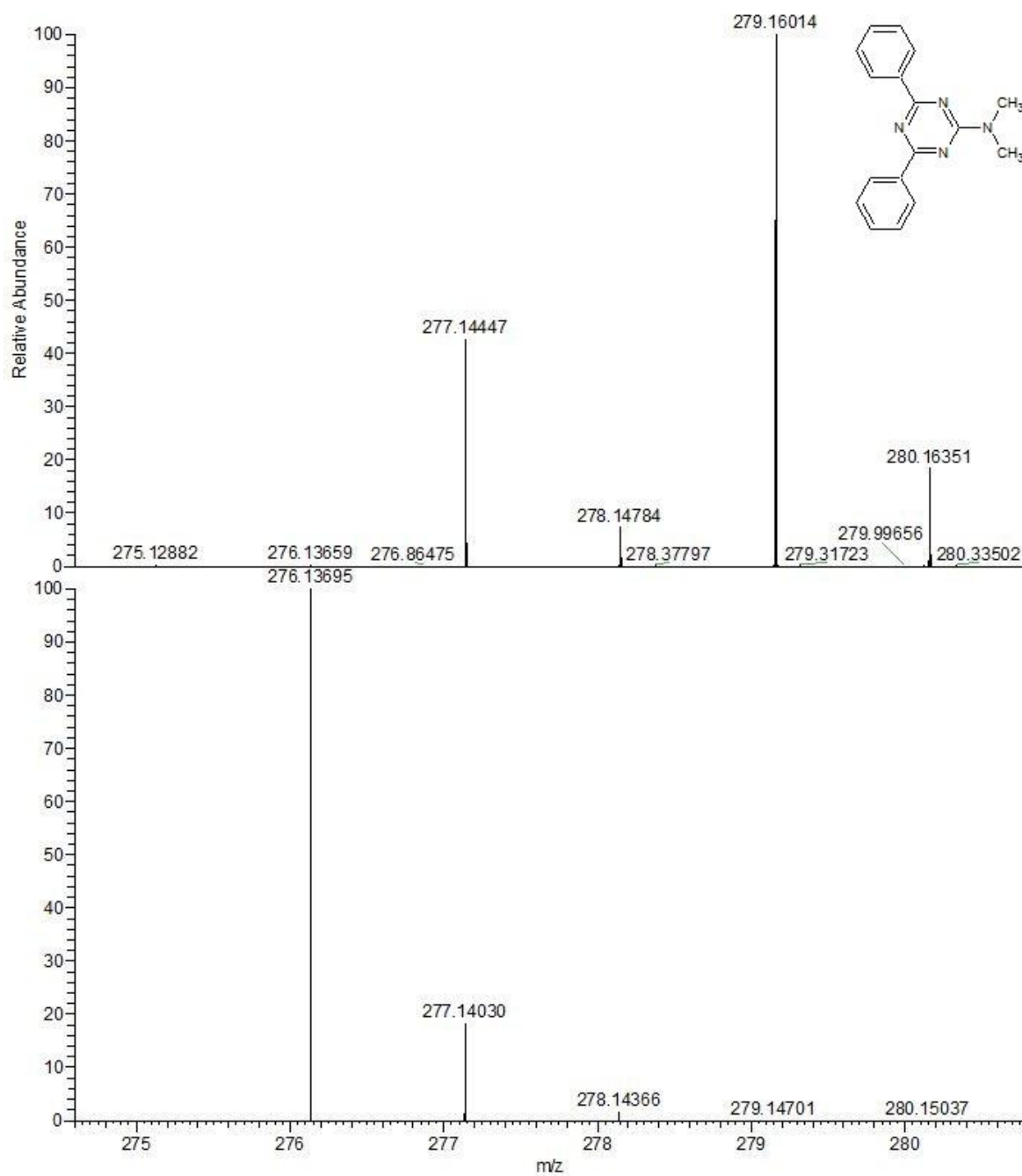
- [43] Shizu K., Tanaka H., Nakanotani H., Adachi Ch.: EP2808323 A1, **2014**
- [44] Park J., Oem G., Park H., Cho H., Lee D. W., Park J.H., Chae Y.H., Yeon S. W.: KR2015/136942 A, **2015**
- [45] Lee J.H., Noh Y., Park G.Y., Kim D., Kim G.Y., Choe J.S., Choe D.H., Um S.J., Lee J.D.: KR2016/1702 A, **2016**
- [46] Lee J.H., Kim K.Y., Ahn Y.H., Choi J.S., Choi D.H., Eum S.J., Lee J.D.: KR2015/132019 A, **2015**
- [47] Hyun S.Y., Jung S.O., Lee R.N.: KR2015/124637 A, **2015**
- [48] Cho H.M., Lee S.H., Park H.G., Park J.K., Lee D.W., Moon S.Y., Hwang S.P.: KR2015/134923 A, **2015**
- [49] Huang H., Gue W., Wu W., Li Ch., Jiang Ch.: *Organ.lett.*, **2015**, *17*, 2894–2897.
- [50] Niammont N., Promchat A., Siangma Ch., Pramaulpornsatit Ch., Sukwattanasinitt M.: *RSC Advances*, **2015**, *5*, 64736–64768.
- [51] Klikar M., Bureš F., Pytela O., Mikysek T., Padělková Z., Barsella A., Dorkenoo K., Ashelle S.: **2013**, *37*, 4230–4240.
- [52] Isse A. A., Gennaro A.: *J. phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7894–7899.

6 Přílohy

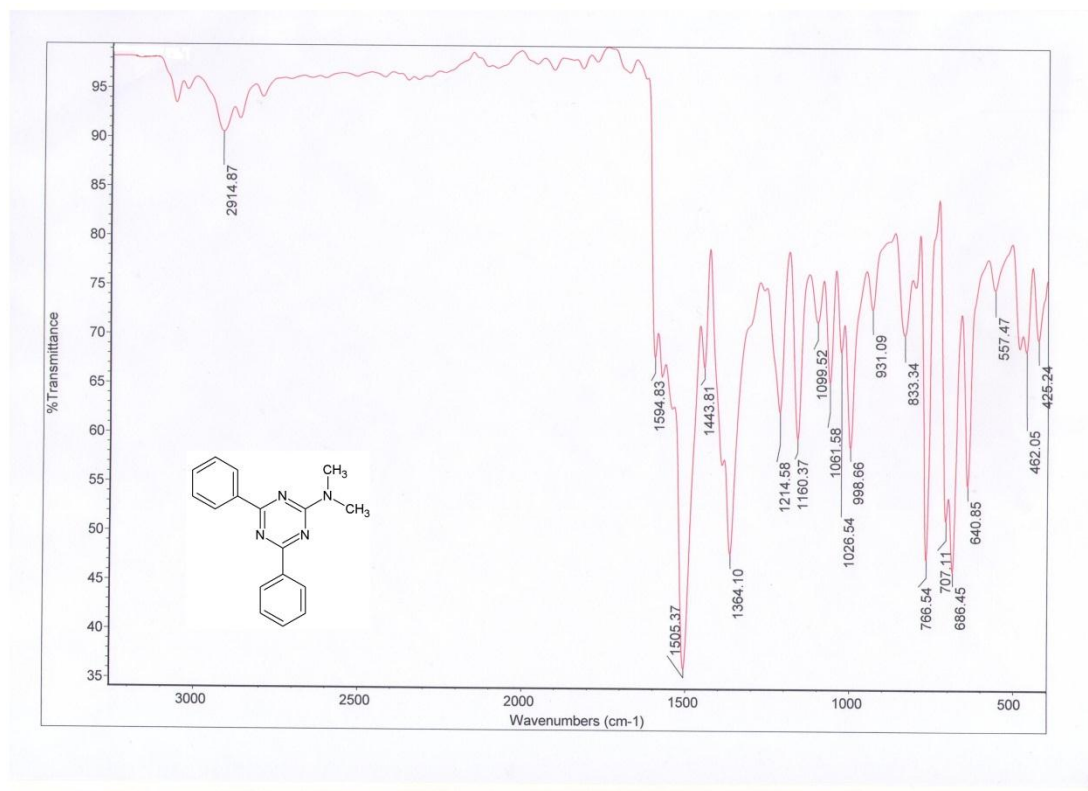


Příloha 1 GC/MS spektrum meziprojektu M 1

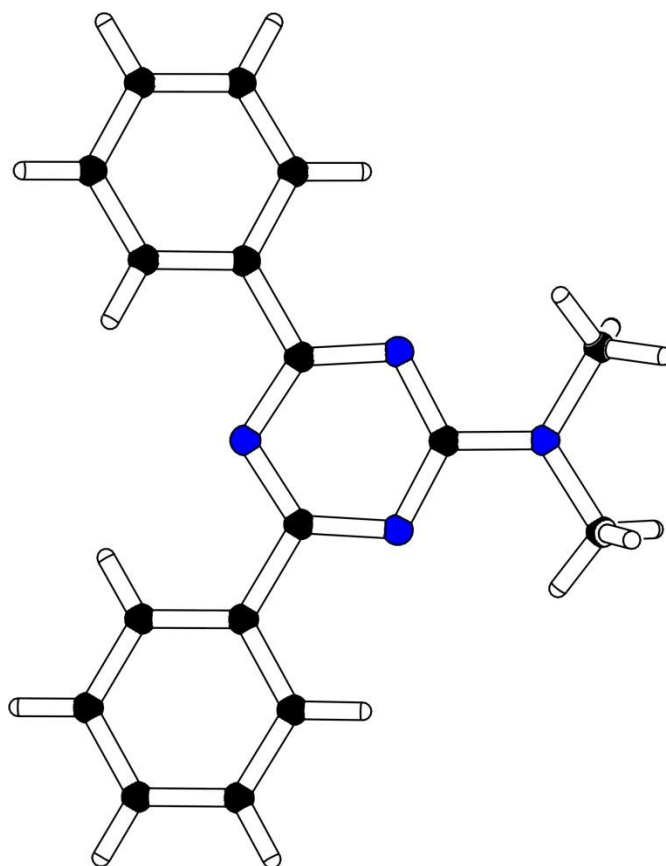
Příloha 2 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3) chromoforu CH 1Příloha 3 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, CDCl_3) chromoforu CH 1



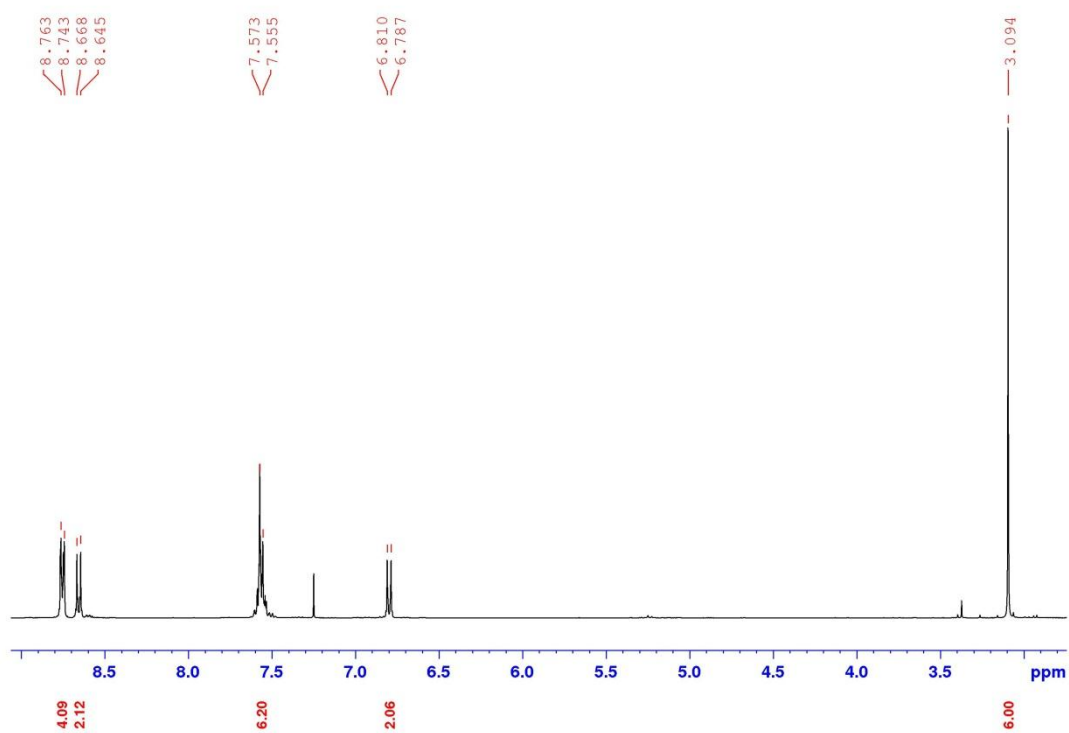
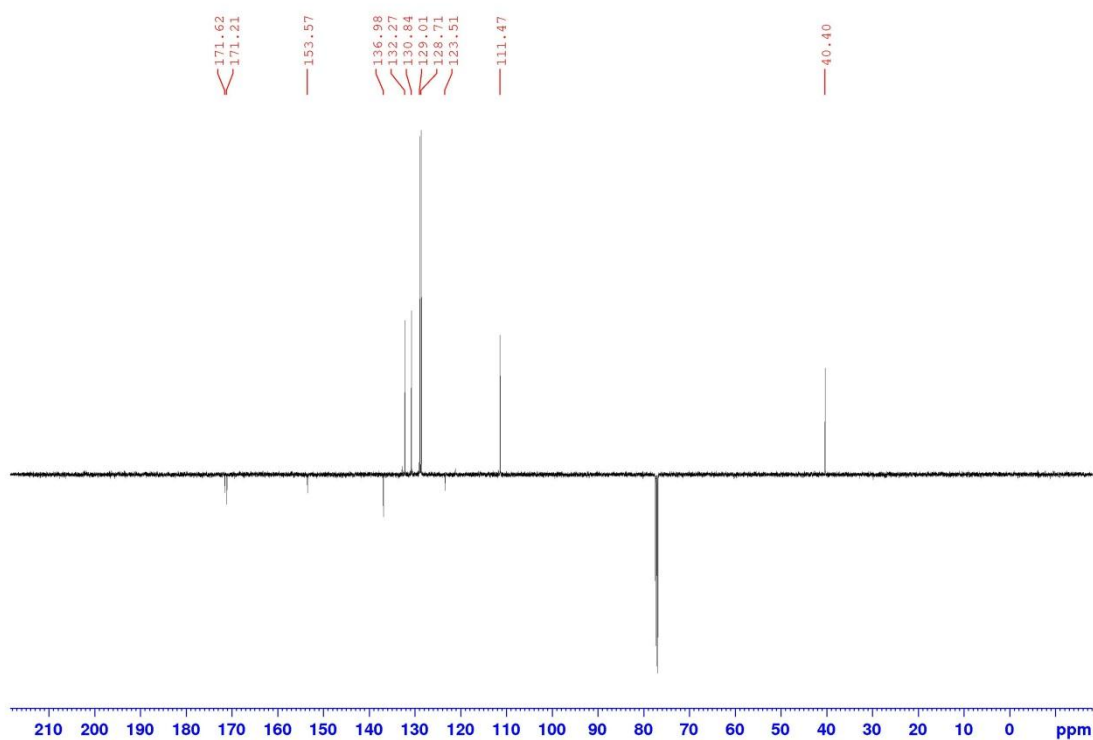
Příloha 4 MALDI spektrum chromoforu CH 1

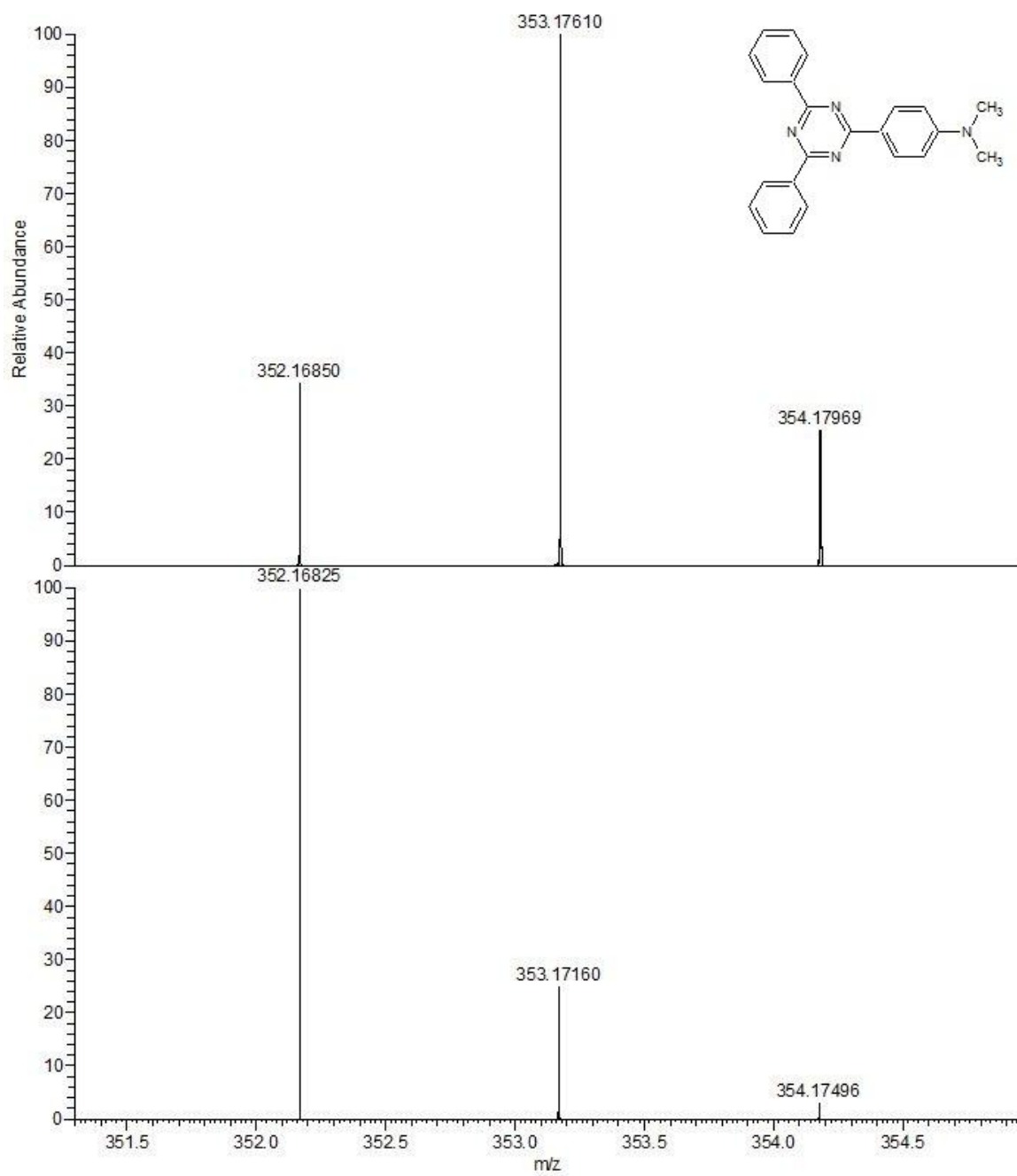


Příloha 5 MALDI spektrum chromoforu CH 1

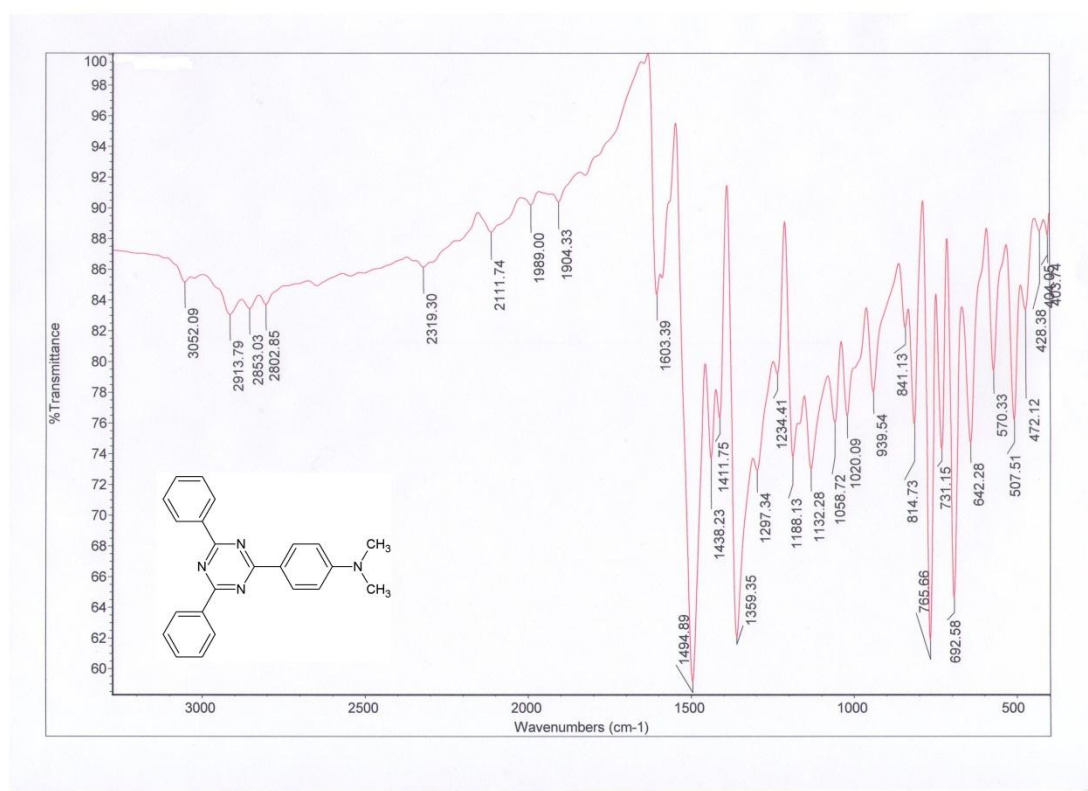


Příloha 6 ORTEP diagram chromoforu CH 1 (150 K, 50%, R = 0,05)

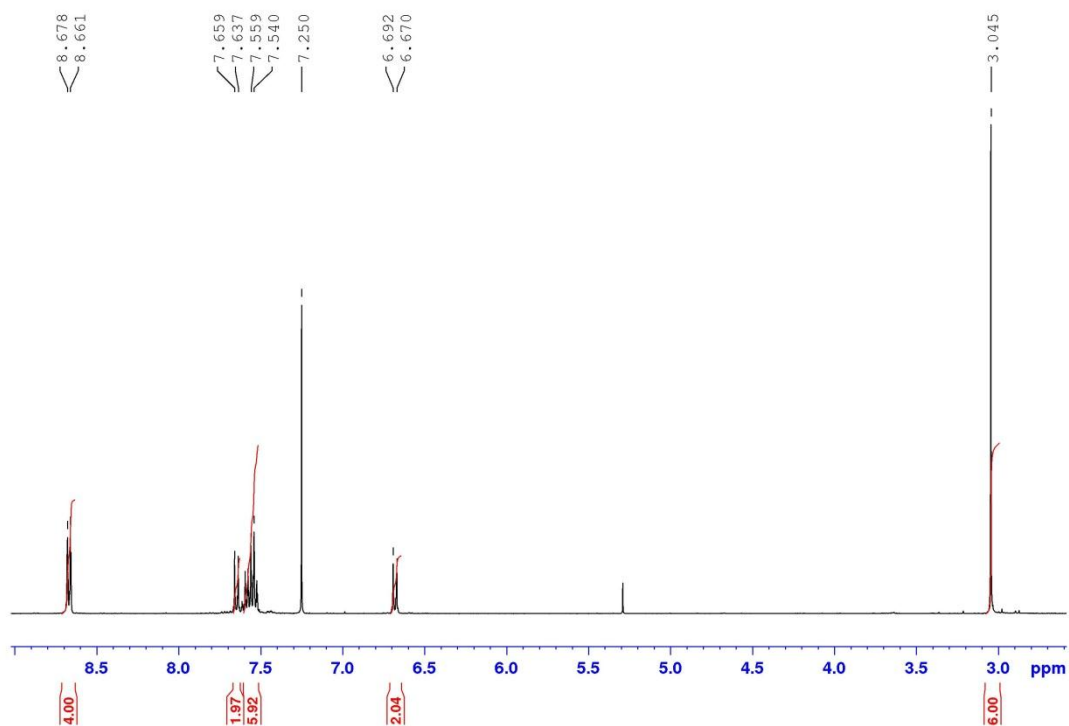
Příloha 7 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3) chromoforu CH 2Příloha 8 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, CDCl_3) chromoforu CH 2

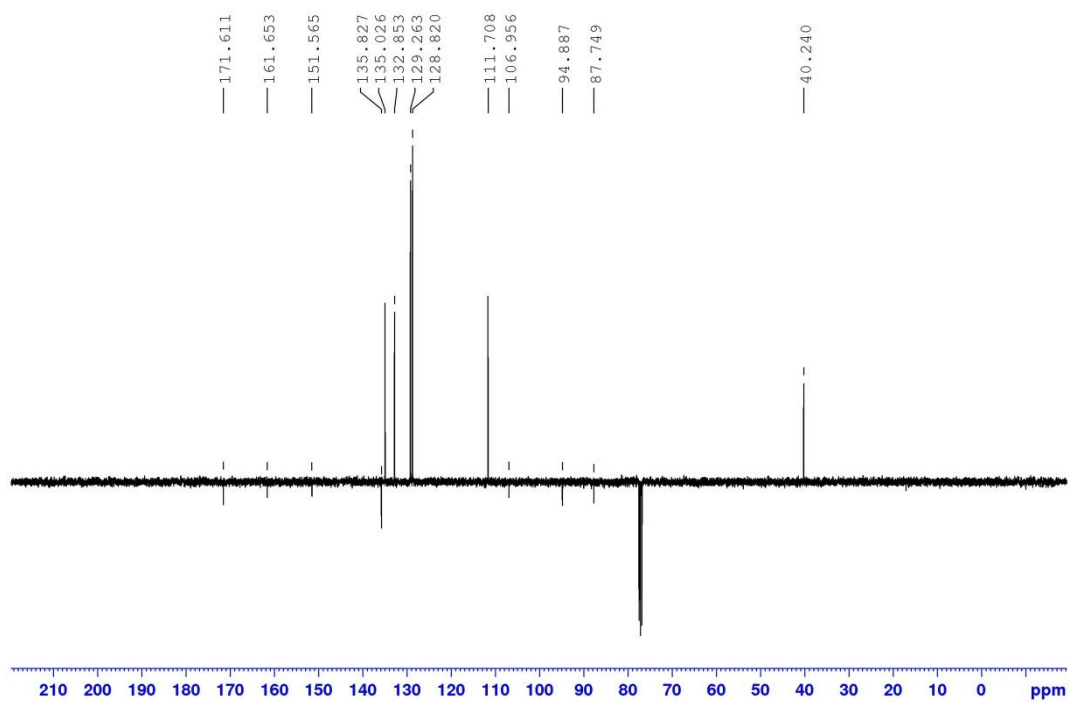


Příloha 9 MALDI spektrum chromoforu CH 2

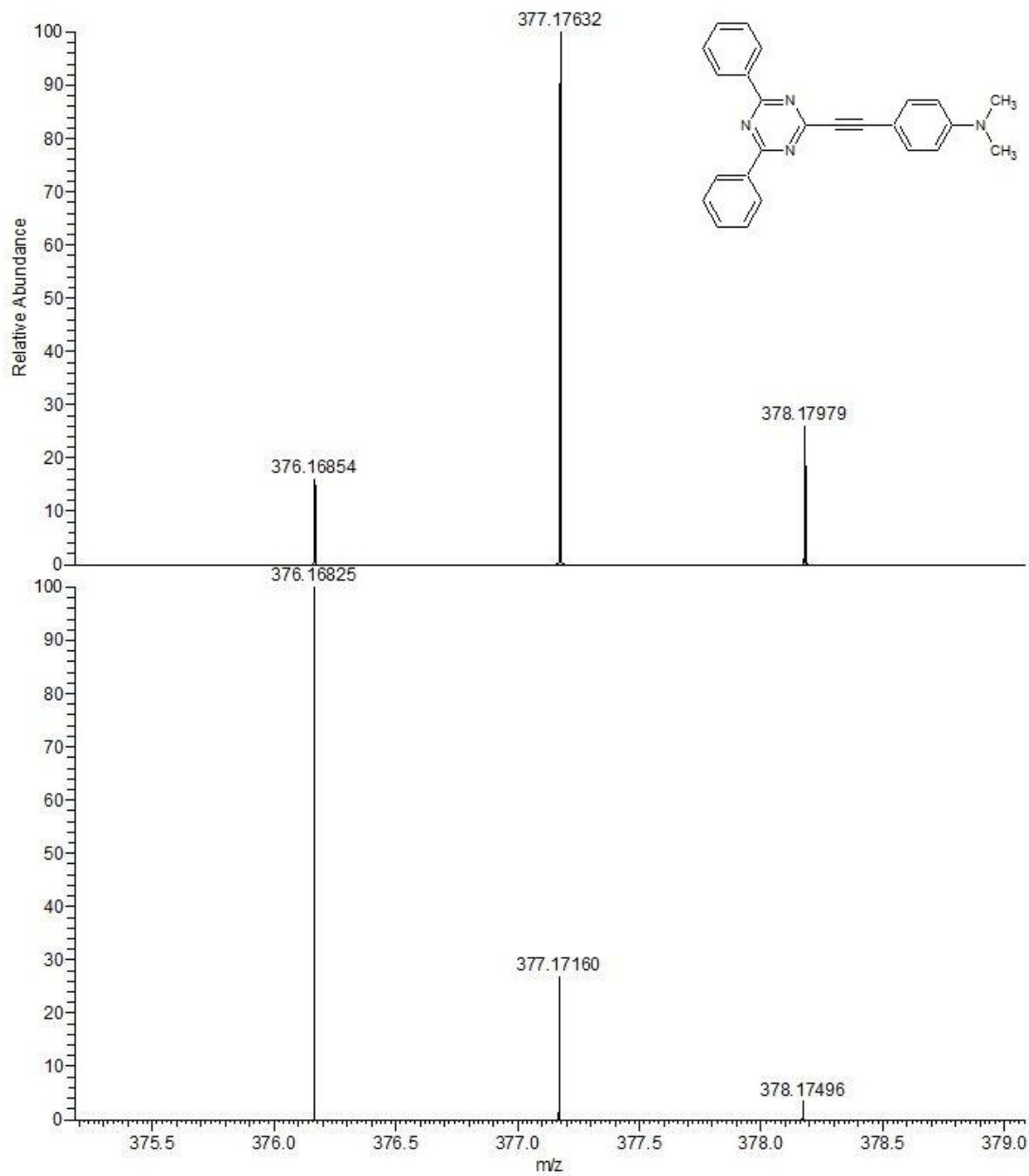


Příloha 10 MALDI spektrum chromoforu CH 2

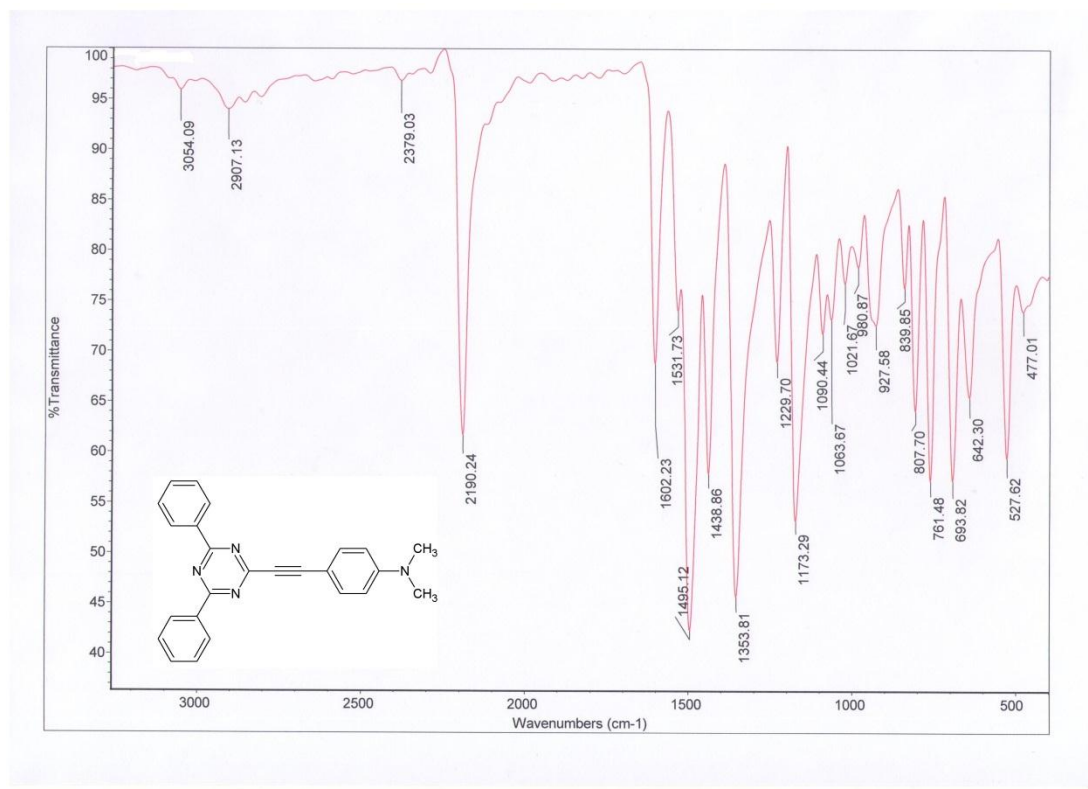
Příloha 11 ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃) chromoforu CH 3



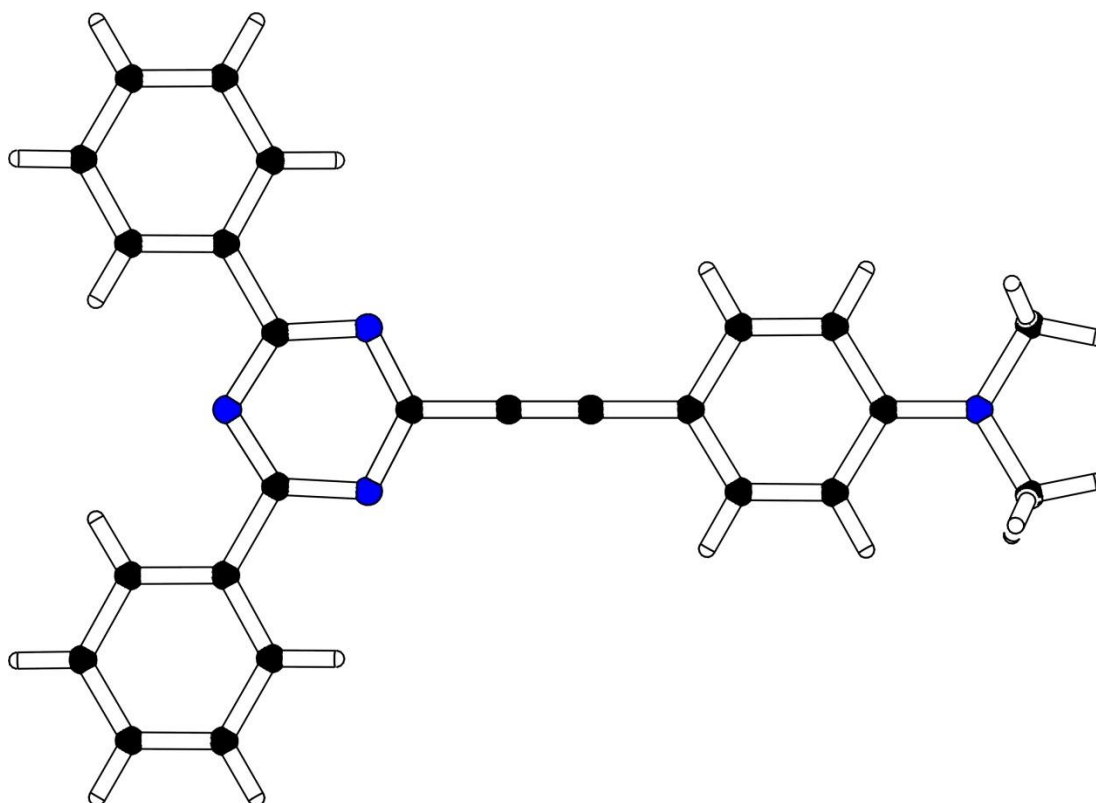
Příloha 12 ^{13}C -NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl_3) chromoforu **CH 3**



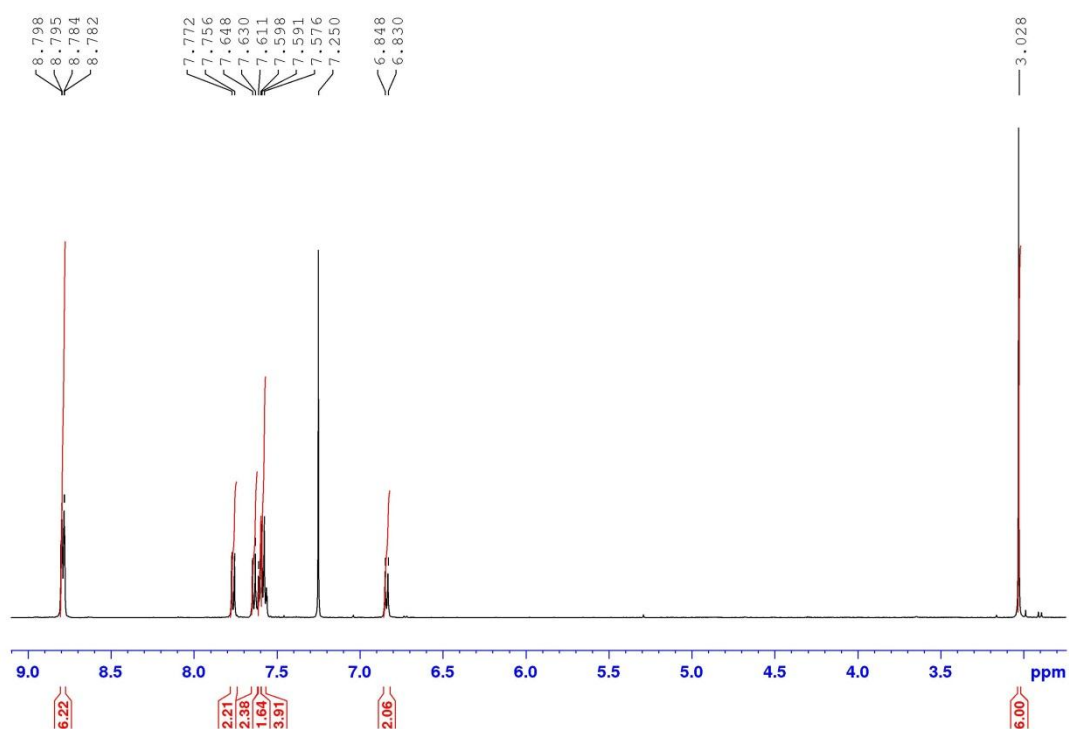
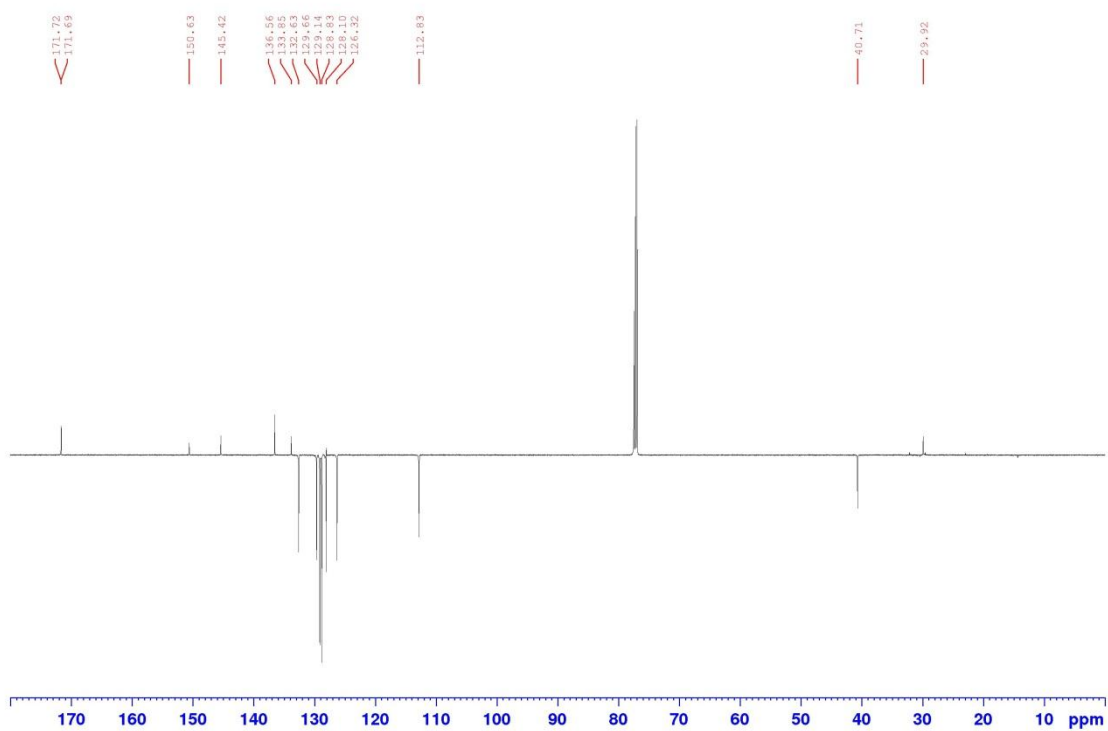
Příloha 13 MALDI spektrum chromoforu CH 3

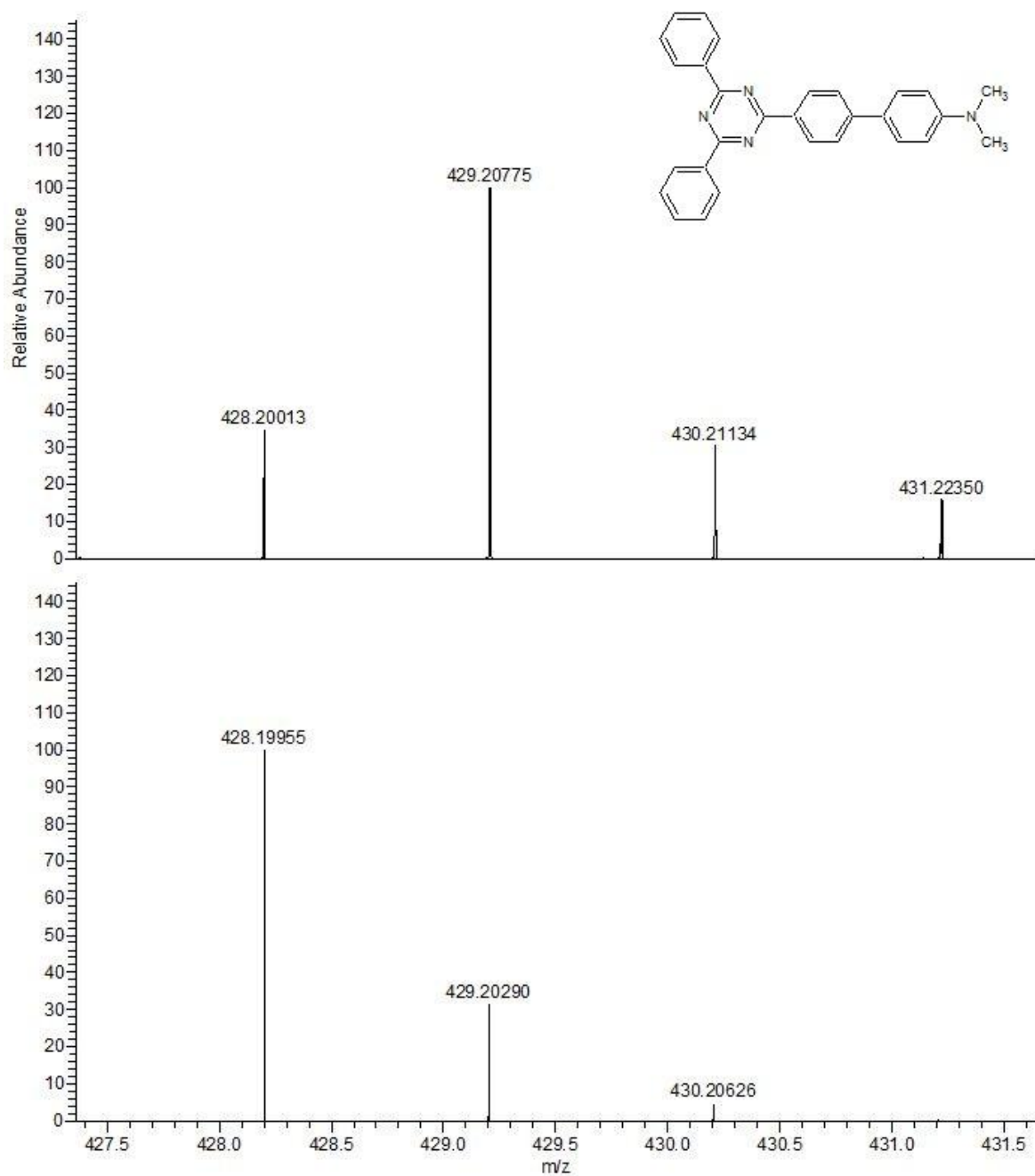


Příloha 14 MALDI spektrum chromoforu CH 3

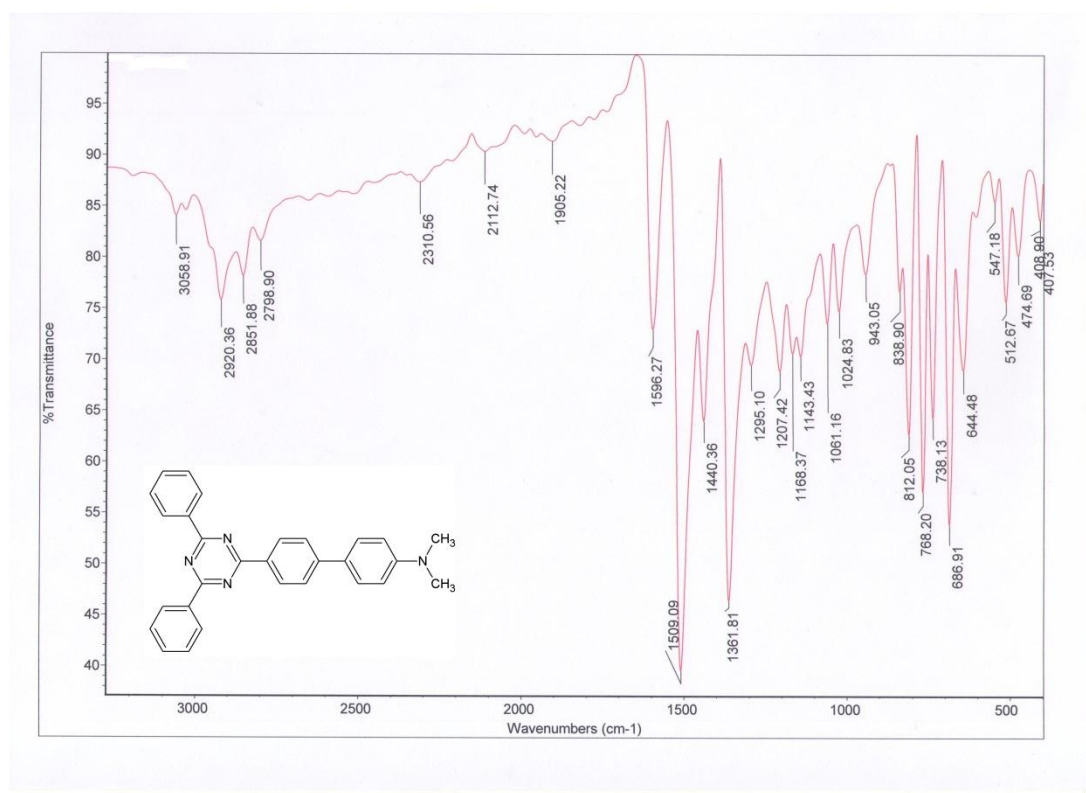


Příloha 15 ORTEP diagram chromoforu CH 3 (150 K, 50%, R = 0,05)

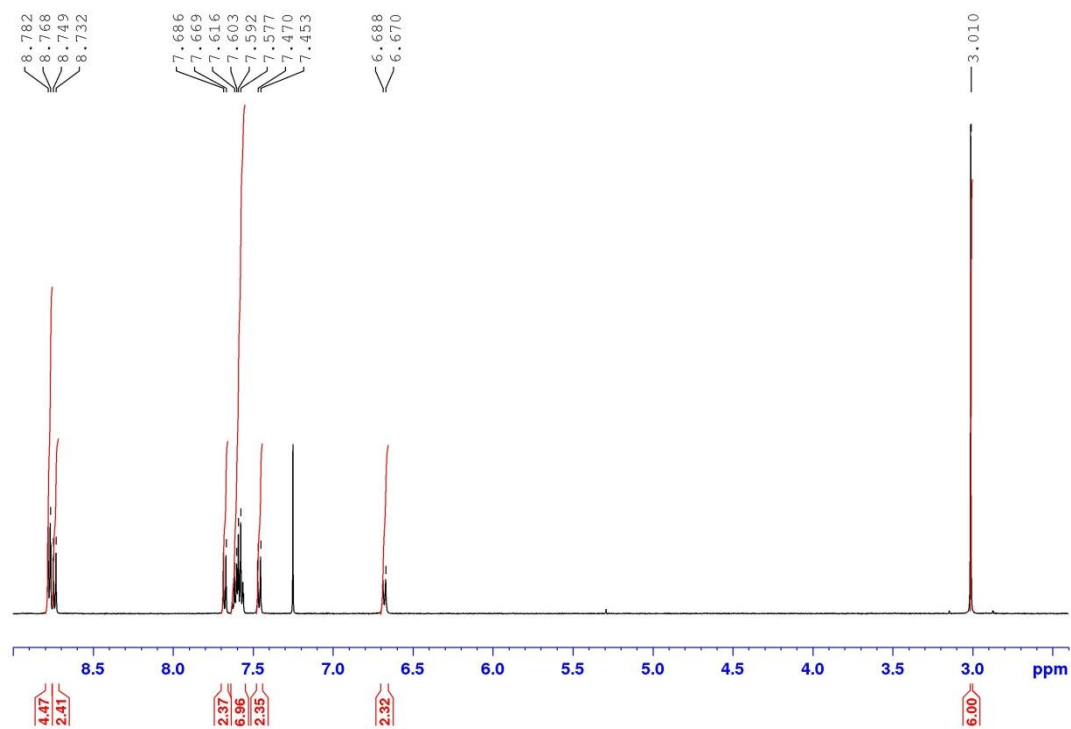
Příloha 16 ¹H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃) chromoforu CH 4Příloha 17 ¹³C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl₃) chromoforu CH 4



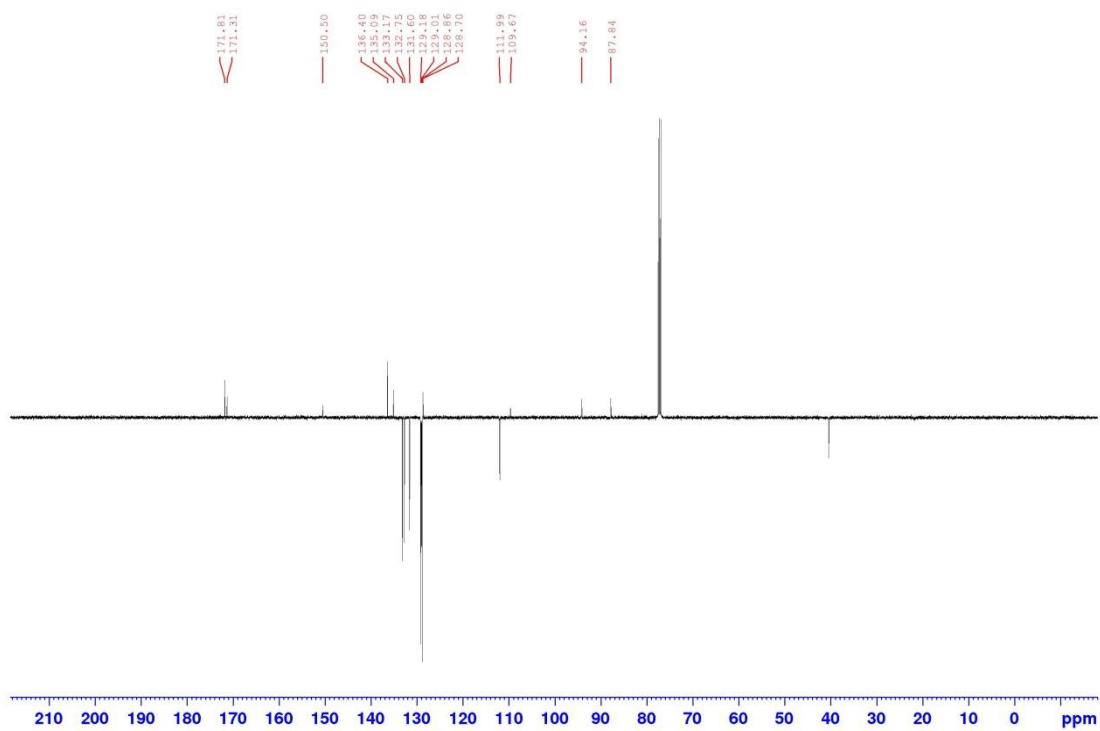
Příloha 18 MALDI spektrum chromoforu CH 4



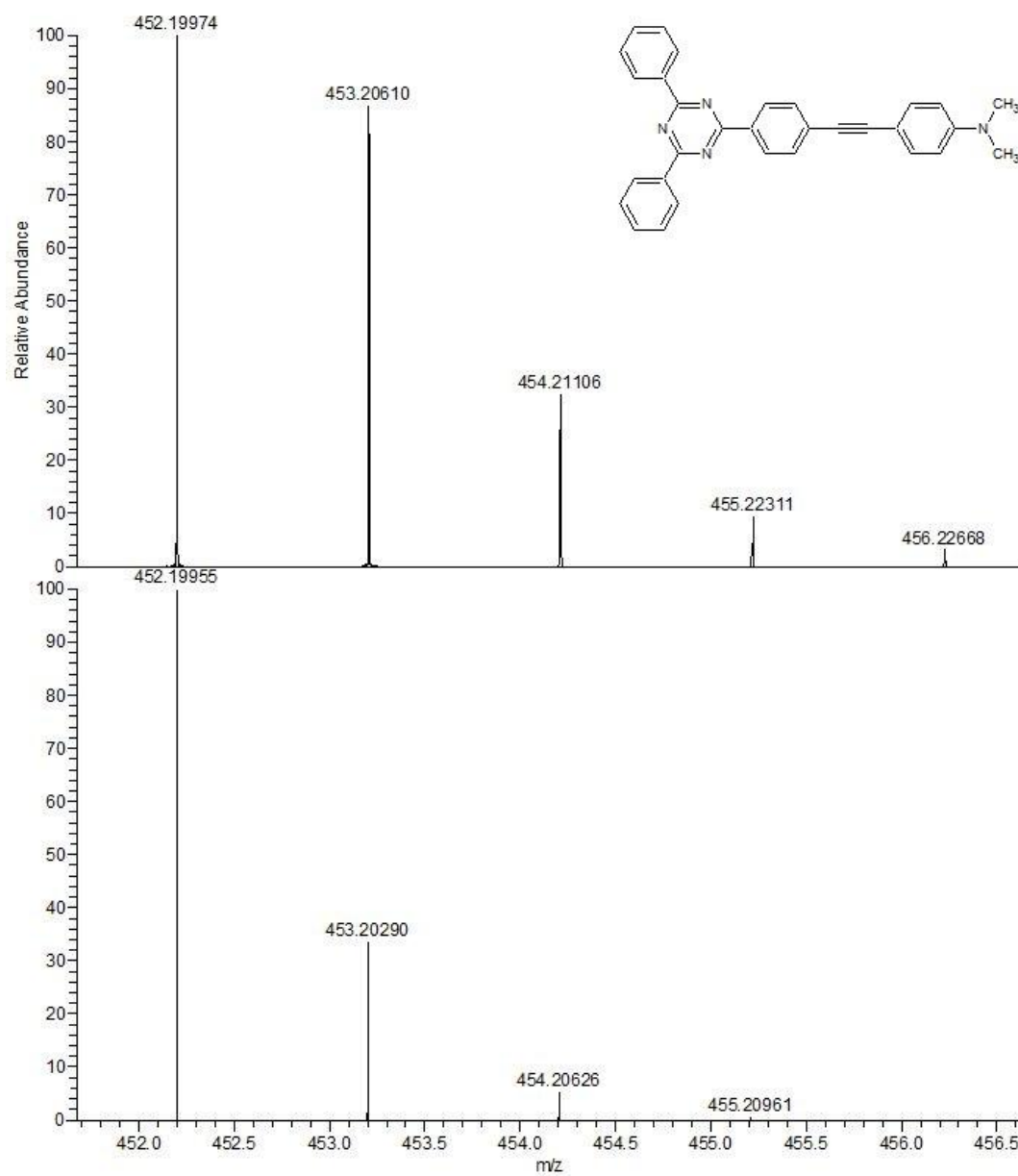
Příloha 19 MALDI spektrum chromoforu CH 4



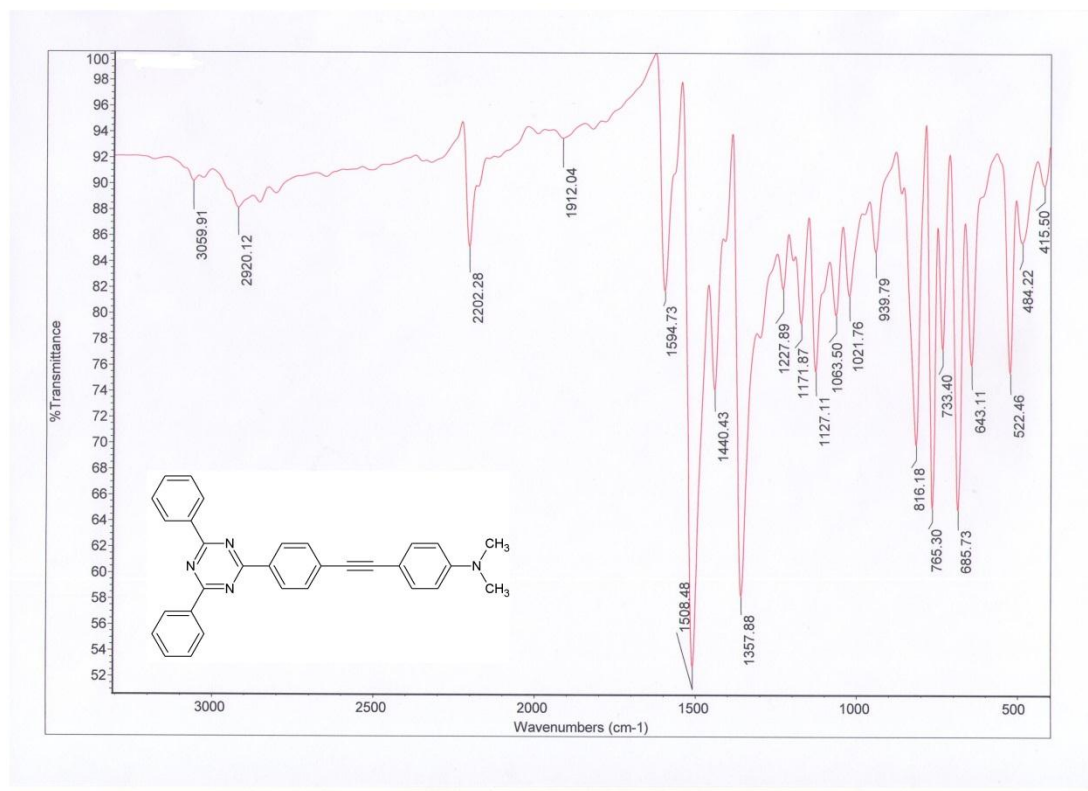
Příloha 20 ¹H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃) chromoforu CH 5



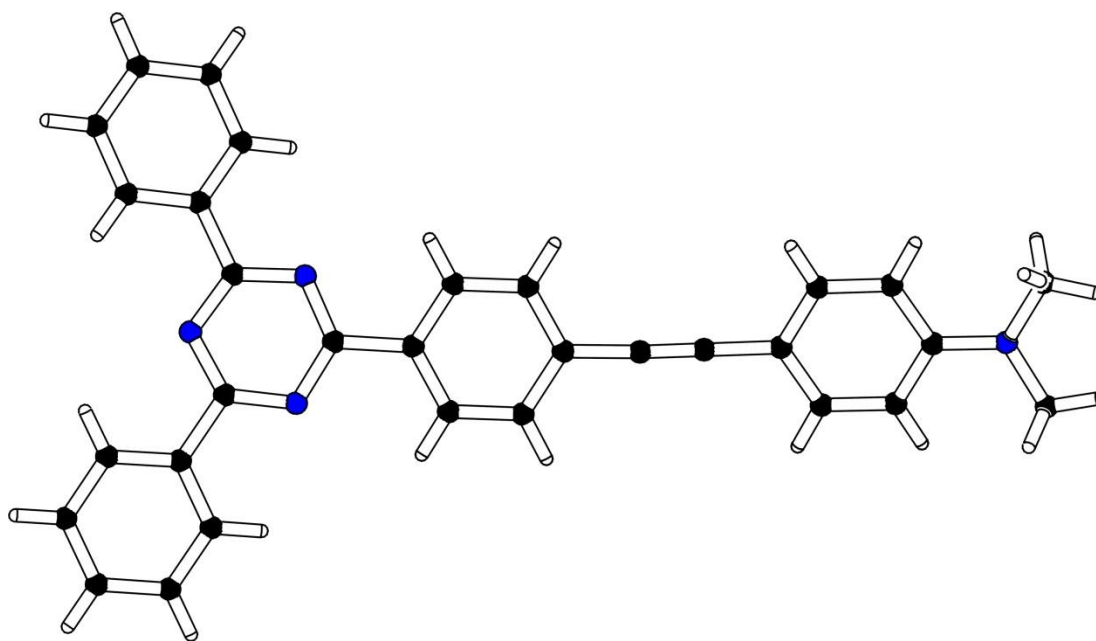
Příloha 21 ¹³C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl₃) chromoforu **CH 5**



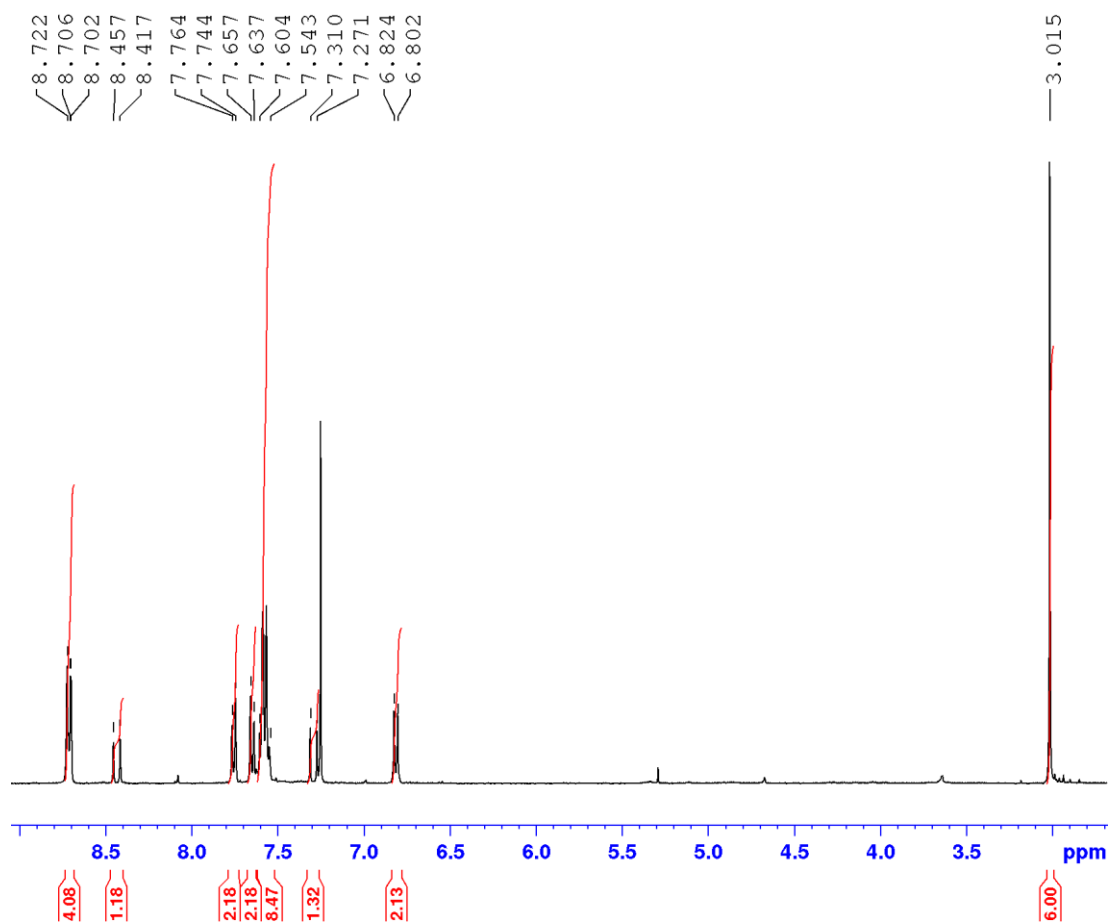
Příloha 22 MALDI spektrum chromoforu CH 5

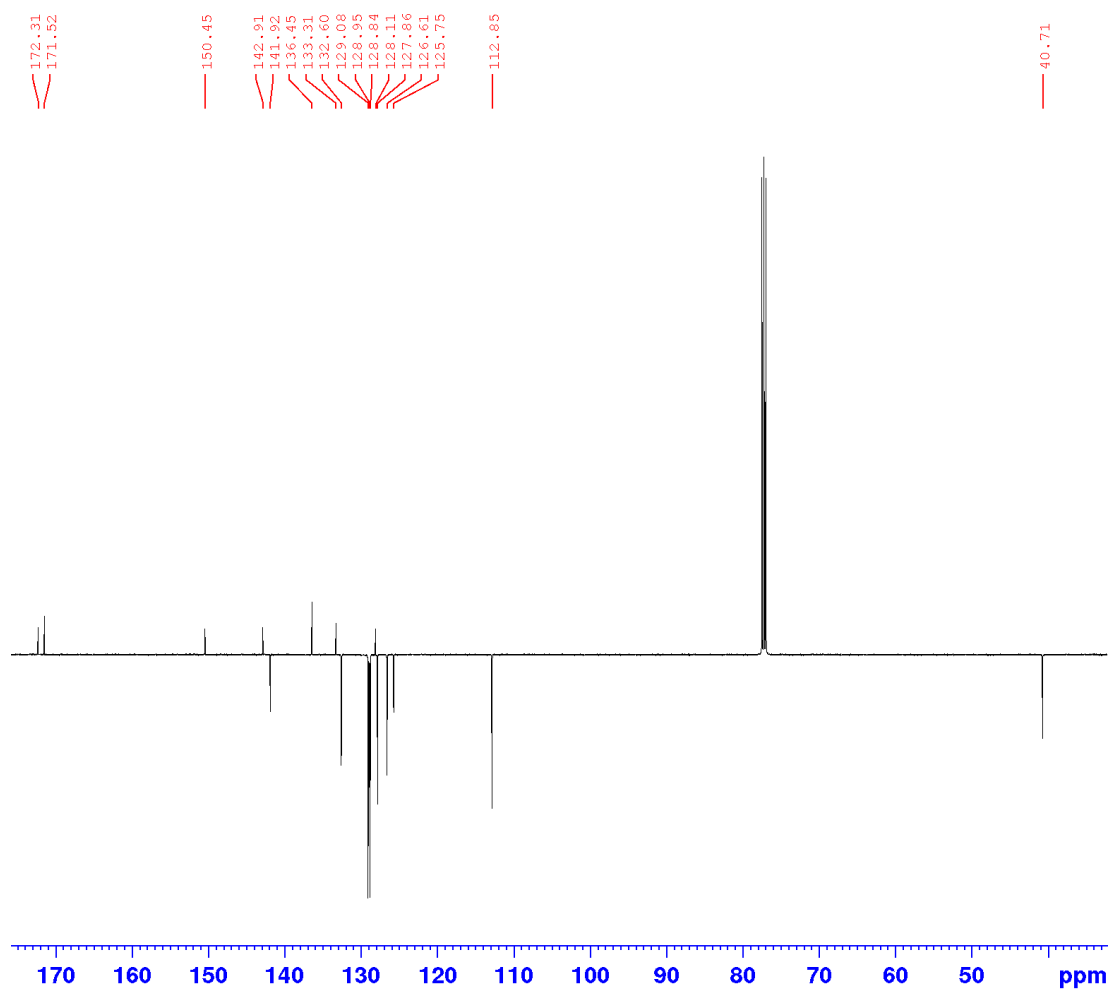


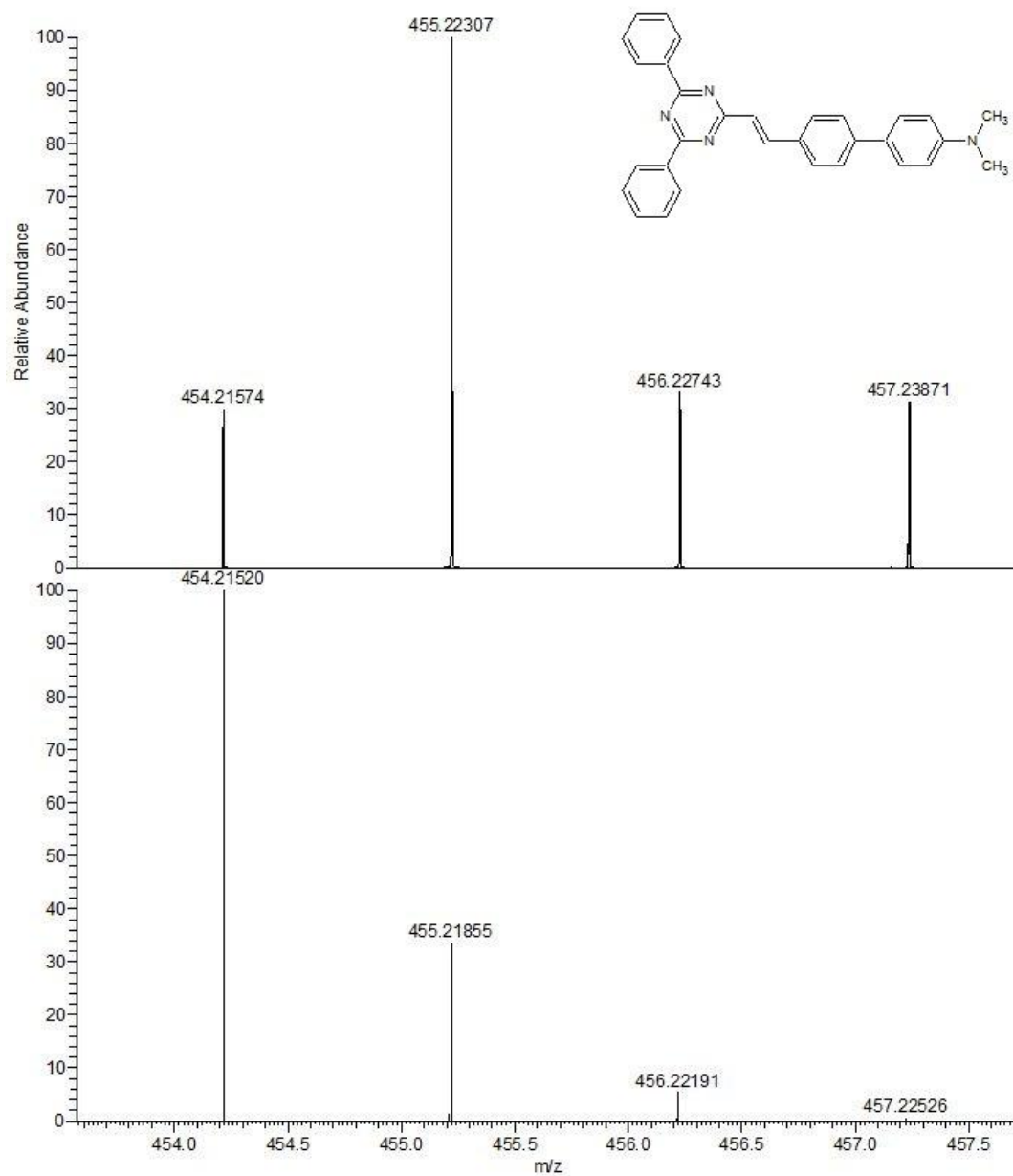
Příloha 23 MALDI spektrum chromoforu CH 5



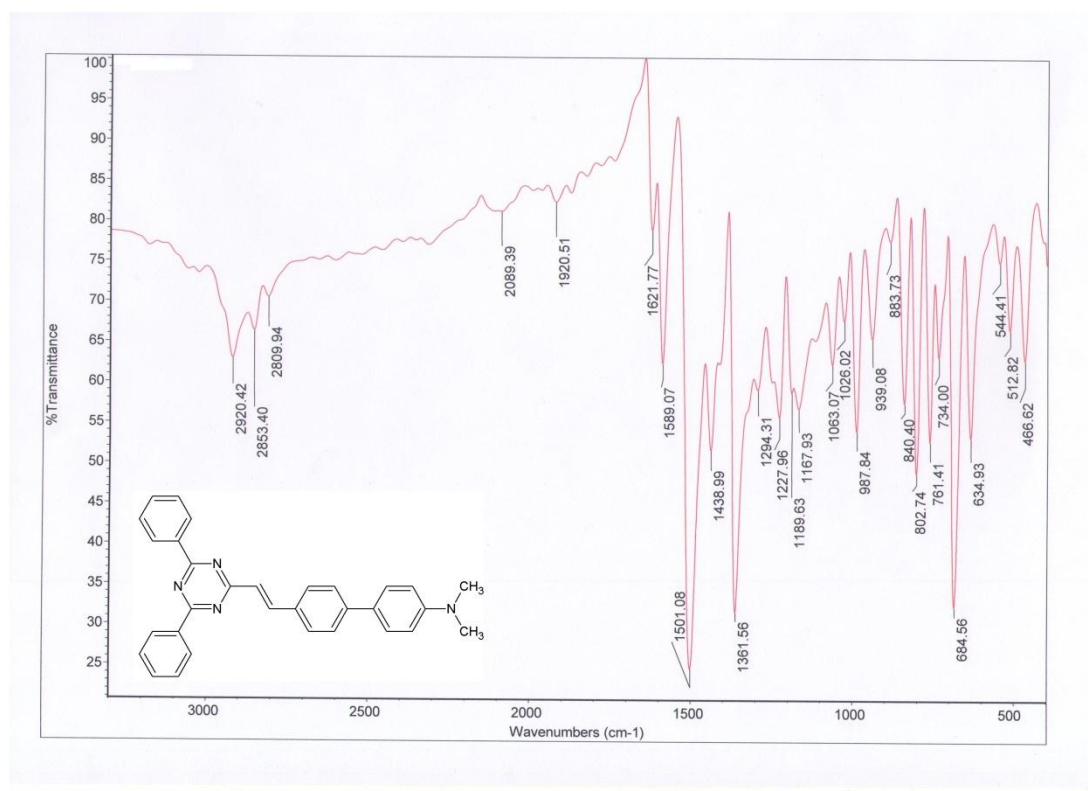
Příloha 24 ORTEP diagram chromoforu CH 5 (150 K, 50%, R = 0,05)

Příloha 25 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3) chromoforu CH 7

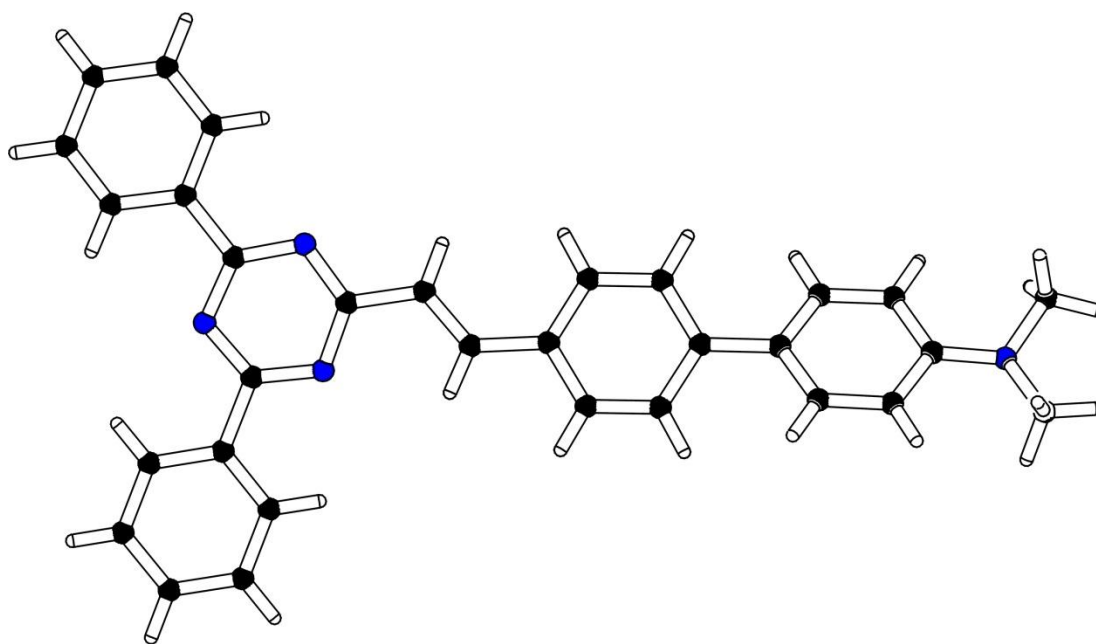
Příloha 26 ^{13}C -NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl_3) chromoforu CH 7



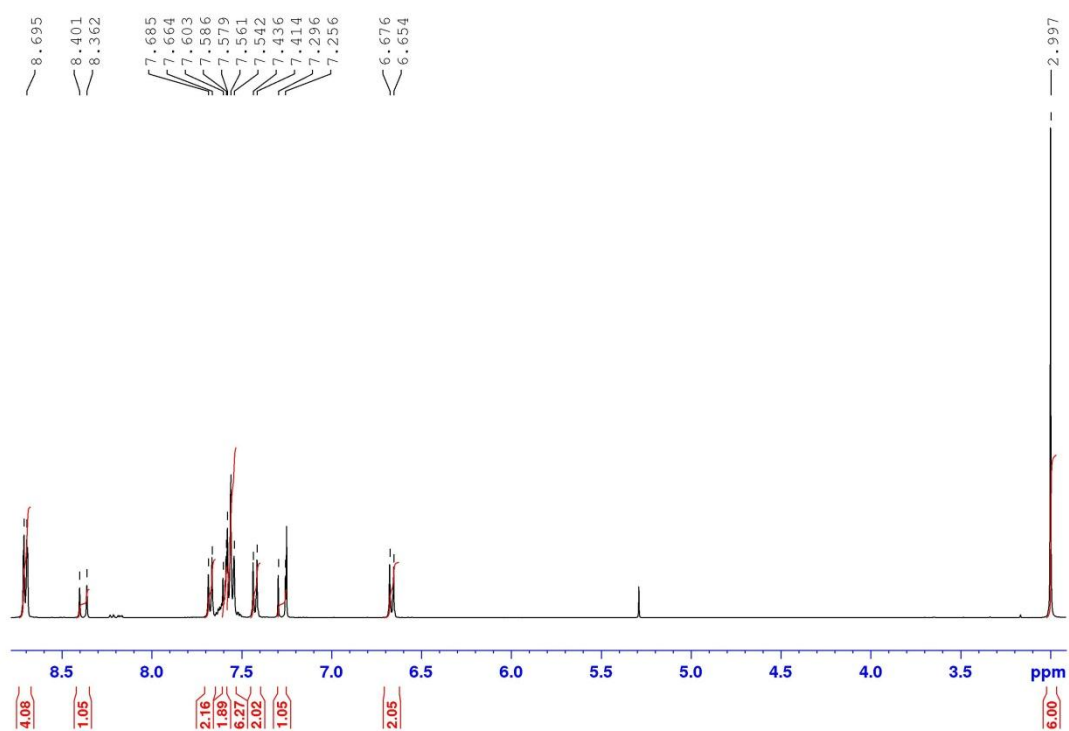
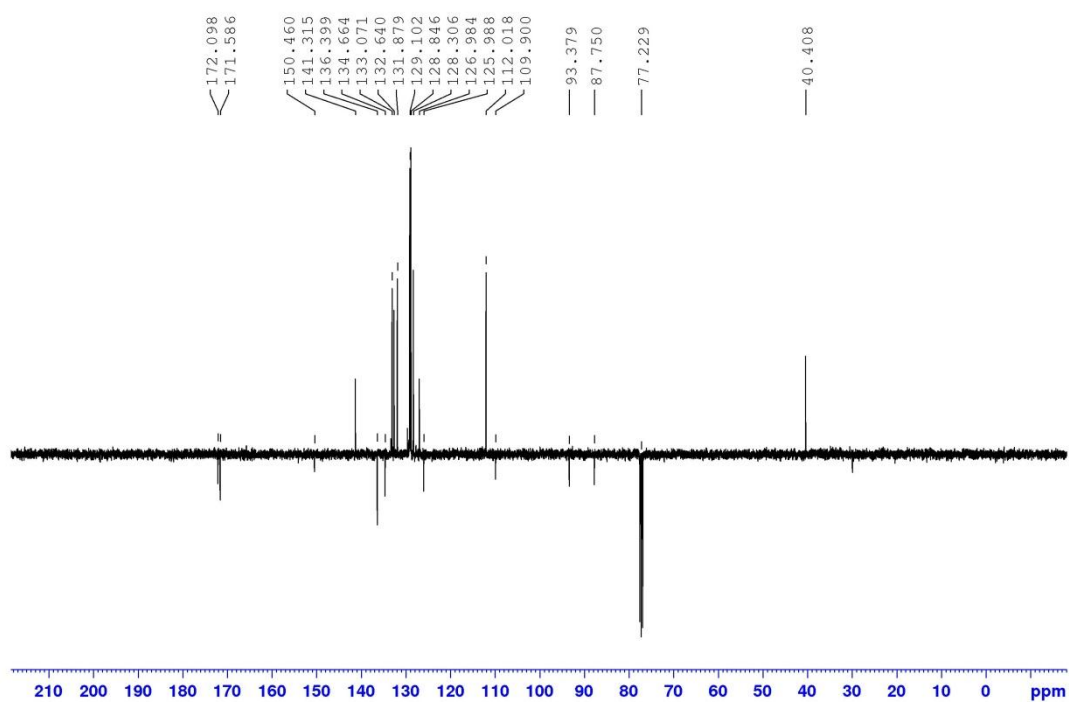
Příloha 27 MALDI spektrum chromoforu CH 7

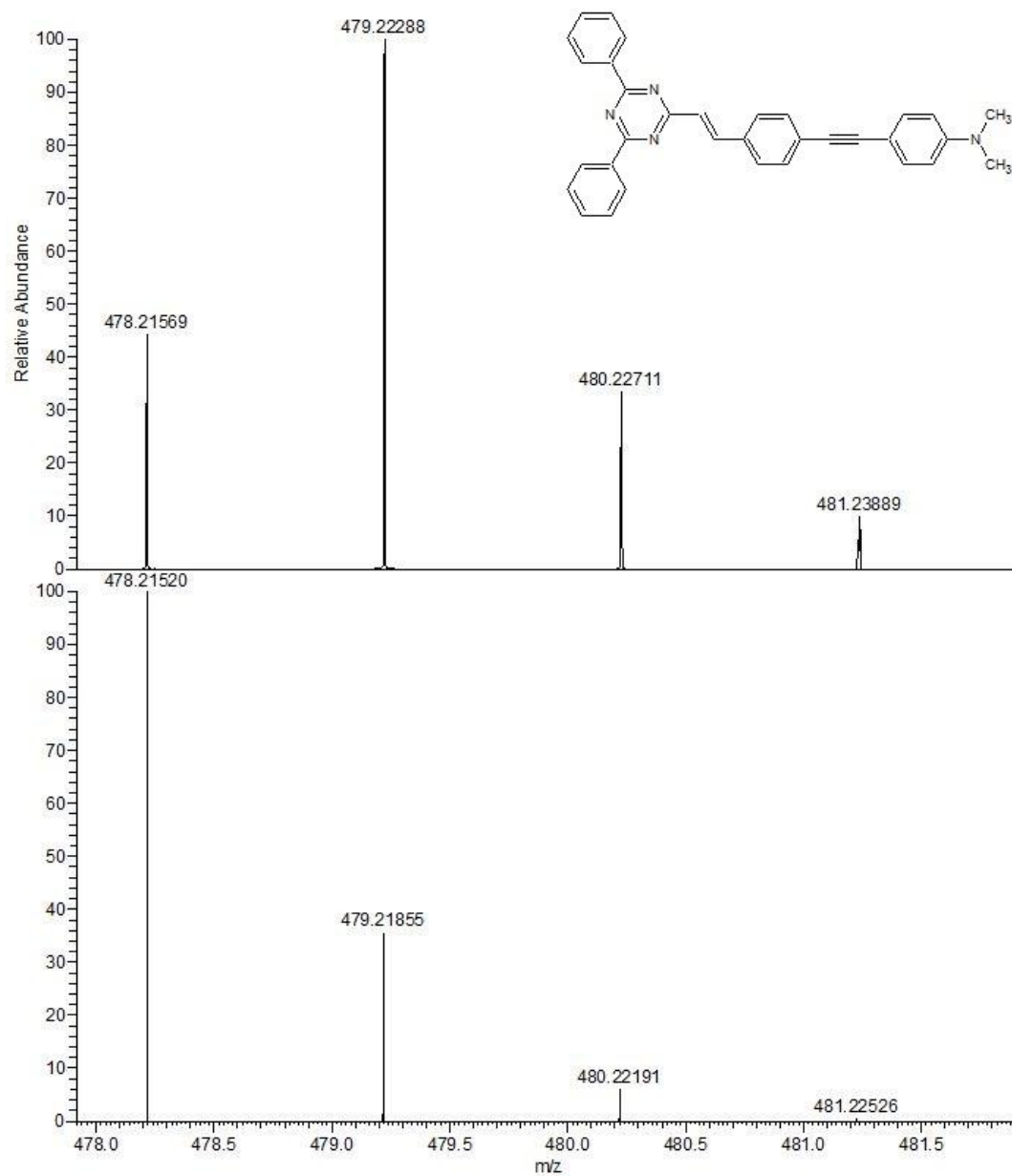


Příloha 28 MALDI spektrum chromoforu CH 7

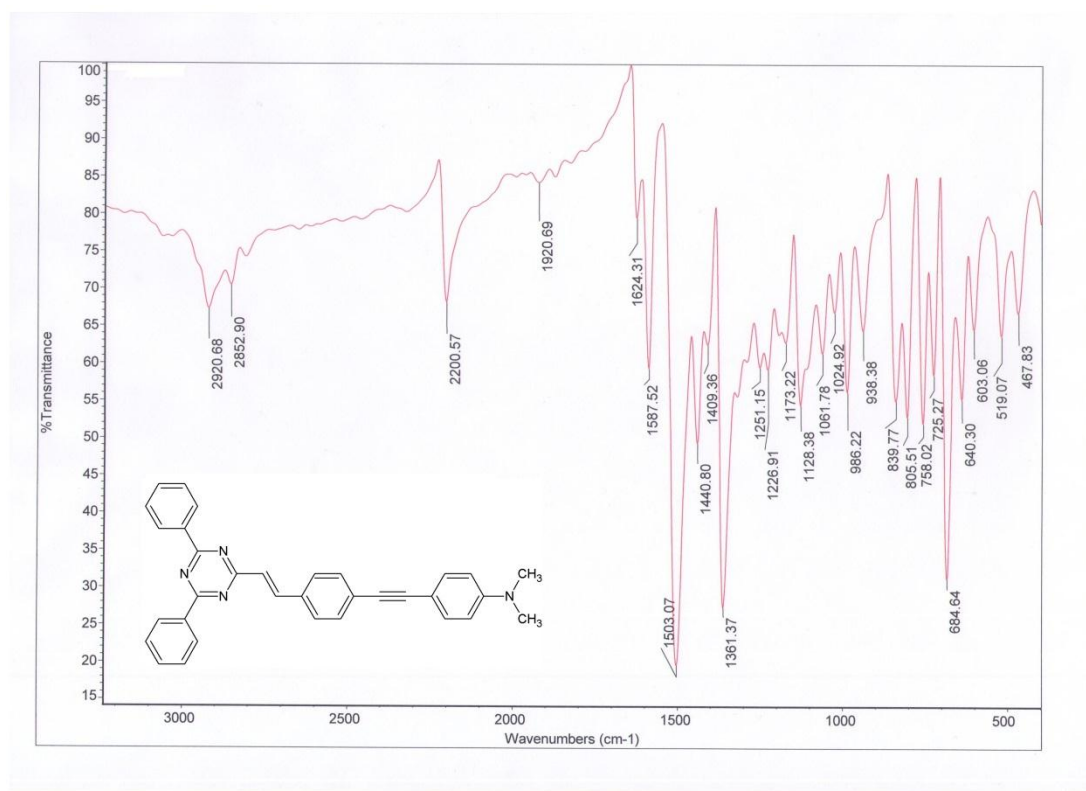


Příloha 29 ORTEP diagram chromoforu CH 7 (150 K, 50%, R = 0,05)

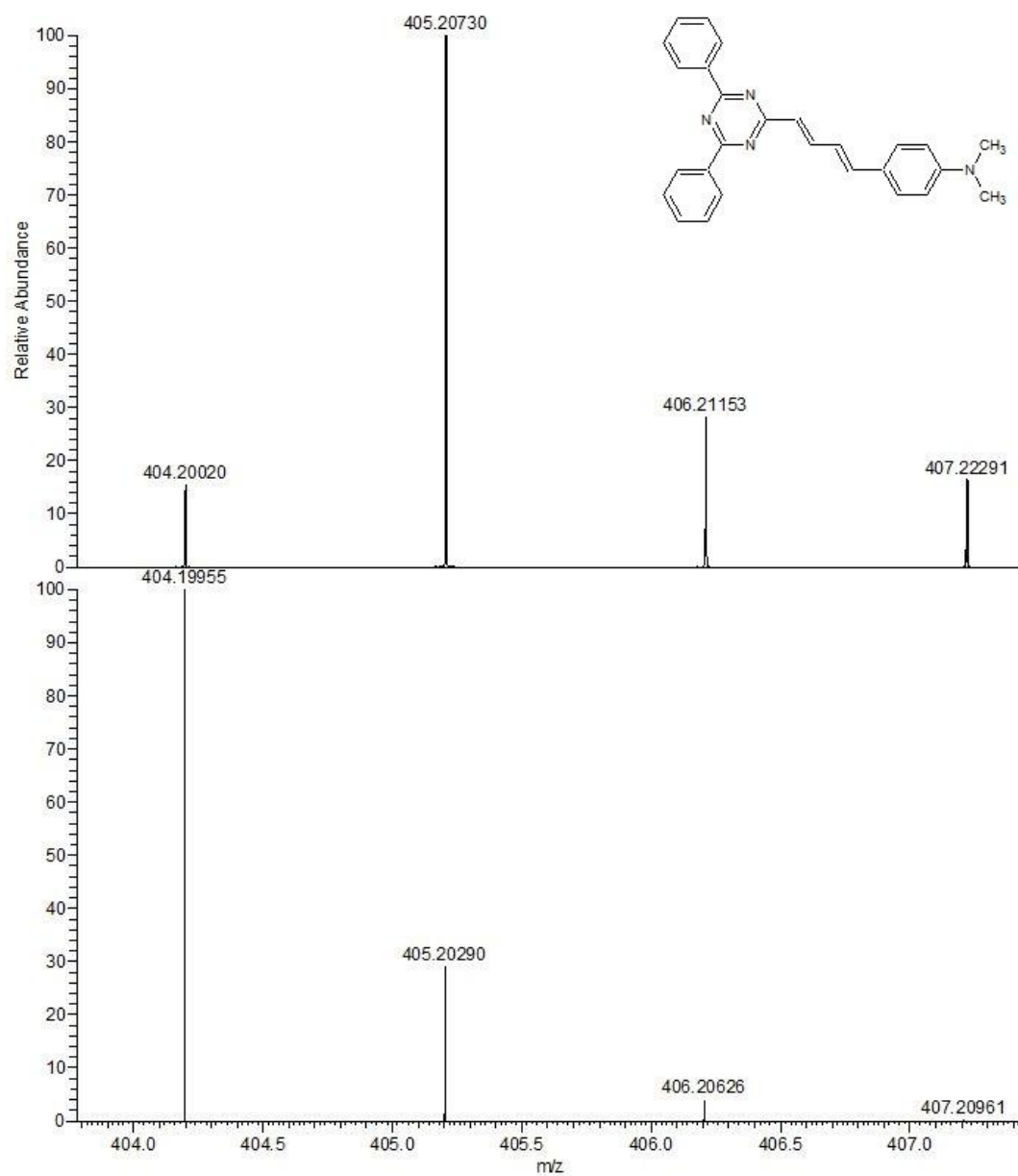
Příloha 30 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3) chromoforu CH 8Příloha 31 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, CDCl_3) chromoforu CH 8



Příloha 32 MALDI spektrum chromoforu CH 8



Příloha 33 IR spektrum chromoforu CH 8



Příloha 34 MALDI spektrum chromoforu CH 9

7 Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	1,3,5-Triazin jako elektronakceptorní část push-pull systémů
Autor práce	Bc. Pavel Šimon
Obor	Organická chemie
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	Prof. Ing. Jiří Kulhánek, Ph.D.
Anotace	<p>Předmětem této práce je syntéza a studie fyzikálně chemických vlastností nových push-pull chromoforů s 1,3,5-triazinovým skeletem. S využitím crosscouplingových reakcí a Knoevenagelovy kondenzace bylo připraveno 9 nových sloučenin, z toho 8 literárně dosud nepopsaných, s 1,3,5-triazinem jako elektronakceptorem a dimethylamino skupinou jako elektrondonorem. U připravených chromoforů byly studovány elektronakceptorní vlastnosti 1,3,5-triazinu a fyzikálně chemické vlastnosti připravených sloučenin v závislosti na konjugovaném systému mezi elektronakceptorem a elektrondonorem. Konjugovaný systém byl tvořen 1,4-fenylem, ethynylfenylem, bifenylem, fenylethynylfenylem, styrylem, styrylfenylem, styrylethynylfenylem nebo ethenylstyrylem. Všechny připravené sloučeniny byly charakterizovány všemi dostupnými analytickými metodami (^1H a ^{13}C NMR, HR-MALDI-MS, IČ spektroskopie) a u pěti sloučenin byla struktura ověřena RTG analýzou. Fyzikálně chemické vlastnosti byly zkoumány cyklickou voltametrií, UV/Vis spektroskopii, diferenční skenovací kalorimetrií a semimpirickými výpočetními metodami.</p>
Klíčová slova	1,3,5-triazin, push-pull chromofor, crosscouplingové reakce, Knoevenagelova kondenzace, optoelektronika.