

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Příprava tetrapodálních π -konjugovaných systémů
na bázi pyrenu

David Tichý

Diplomová práce

2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. David Tichý**
Osobní číslo: **C15597**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Organická chemie**
Název tématu: **Příprava tetrapodálních π -konjugovaných systémů na bázi pyrenu**
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. Proveďte literární rešerši syntéz a využití substituovaných pyrenů jako součástí π -konjugovaných systémů.
2. Připravte z vhodného substrátu sérii pěti π -konjugovaných systémů na bázi 1,3,6,8-tetrasubstituovaného pyrenu s elektron akceptorními jednotkami.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jiří Tydlitát, 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

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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 18. května 2018

David Tichý

Chtěl bych poděkovat svému školiteli, Ing. Jiřímu Tydlitátovi, Ph.D., za ochotu a trpělivost, kterou projevil při řešení mých syntetických problémů, a za cenné rady a připomínky k mé diplomové práci.

Anotace

Byla provedena literární rešerše syntézy sloučenin pyrenu se zaměřením na symetrické π -konjugované 1,3,6,8-tetrasubstituované deriváty. Rešerše byla doplněna stručným přehledem syntéz řady bromderivátů pyrenu, které slouží jako klíčové prekurzory pro cross-couplingové reakce. Bylo syntetizováno šest symetrických 1,3,6,8-tetrasubstituovaných chromoforů na bázi pyrenu s využitím čtyř různých heterocyklických elektronakceptorů a čtyř různých π -linkerů. Úspěšná syntéza všech cílových sloučenin byla potvrzena hmotnostní spektrometrií s vysokým rozlišením.

Klíčová slova

pyren, push-pull chromofor, bromace, Sonogashirův coupling, Suzukiho coupling

Title

Preparation of Tetrapodal π -Conjugated Systems Based on Pyrene

Annotation

Literature research regarding pyrene derivatives has been performed with focus on symmetrical π -conjugated 1,3,6,8-tetrasubstituted derivatives. A brief overview of syntheses of various brominated pyrene derivatives has been added because of their importance as key precursors for cross-coupling reactions. Six symmetrical 1,3,6,8-tetrasubstituted pyrene-based chromophores have been synthesised with usage of four different heterocyclic electronacceptors and four different π -linkers. Successful synthesis of all target compounds has been confirmed by high resolution mass spectrometry.

Keywords

pyrene, push-pull chromophore, bromination, Sonogashira coupling, Suzuki coupling

Obsah

Obsah	7
Seznam použitých zkratk.....	9
Úvod	10
1 Teoretická část	11
1.1 Push-pull chromofory.....	11
1.2 Absorpce a emise fotonu	12
1.2.1 Fluorescence	13
1.3 Pyren a jeho deriváty	13
1.4 Bromderiváty pyrenu jako hlavní syntetické prekurzory	15
1.4.1 Monobromderiváty pyrenu.....	15
1.4.2 Dibromderiváty pyrenu	16
1.4.3 Tetrabromderiváty pyrenu.....	18
1.4.4 Pentabromderiváty pyrenu	19
1.5 Syntézy derivátů pyrenu	20
1.5.1 Chromofory s jedním typem substituentu.....	20
1.5.2 Chromofory se dvěma typy substituentů	28
1.5.3 Chromofory se třemi typy substituentů.....	30
2 Experimentální část.....	32
2.1 Obecné metody.....	32
2.2 Elektronakceptory a π -linkery.....	33
2.2.1 1-Methylbenzimidazol (25)	33
2.2.2 2-Brom-1-methylbenzimidazol (26)	33
2.2.3 2-Jodbenzthiazol (27)	34
2.2.4 2-Jod-3,4-dipentoxythiofen (28)	34
2.2.5 2-(Trimethylsilylethynyl)-3,4-dipentoxythiofen (29).....	35
2.2.6 2-(Trimethylsilylethynyl)-5-jod-3,4-dipentoxythiofen (30)	35
2.2.7 4-(2-Thienyl)pyridin (31)	36
2.2.8 2-[5-(Pyridin-4-yl)-(2-thienyl)]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (32).....	36
2.2.9 2-(3,4-Dipentoxythiofen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (33)	37
2.2.10 4-(3,4-Dipentoxythiofen-2-yl)-pyridin (34)	37
2.2.11 2-[5-(Pyridin-4-yl)-3,4-Dipentoxythiofen-2-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (35)	38

2.3 Pyrenové prekurzory	38
2.3.1 1,3,6,8-Tetrabrompyren (1)	38
2.3.2 1,3,6,8-Tetrakis(trimethylsilylethynyl)pyren (10)	39
2.3.3 1,3,6,8-Tetraethynylpyren (11)	39
2.3.4 Sloučenina (36).....	40
2.3.10 Sloučenina (37).....	41
2.4 Cílové chromofory	41
2.4.1 Obecná metoda pro Sonogashirův coupling	41
2.4.2 Obecná metoda pro Suzukiho coupling	42
2.4.1 Sloučenina (38).....	42
2.4.2 Sloučenina (39).....	42
2.4.3 Sloučenina (40).....	43
2.4.4 Sloučenina (41).....	44
2.4.5 Sloučenina (42).....	45
2.4.6 Sloučenina (43).....	45
3 Výsledky a diskuze.....	46
3.1 Problematika syntézy a reaktivity prekurzorů	46
3.1.1 Elektronakceptory a π -linkery	46
3.1.2 Pyrenové prekurzory	51
3.2 Cílové chromofory a strategie jejich syntézy	54
3.3 NMR charakteristika.....	58
3.3.1 Prekurzory	58
3.3.2 Cílové chromofory	61
3.4. Hmotnostní spektrometrie	62
3.4.1 Plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií.....	62
3.4.2 Hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením.....	63
4 Závěr.....	64
5 Seznam použité literatury	65
6 Přílohy	67

Seznam použitých zkratek

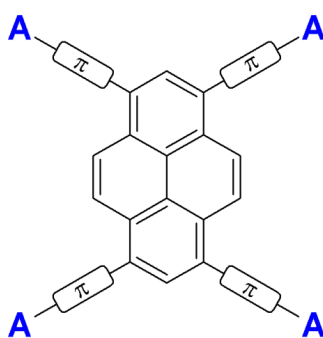
BTMABr ₃	<i>N</i> -benzyl- <i>N,N,N</i> -trimethylamoniumtribromid
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
DIEA	diizopropylethylamin
DMF	dimethylformamid
HOMO	highest occupied molecular orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
NBS	<i>N</i> -bromsukcinimid
NIS	<i>N</i> -jodsukcinimid
NLO	non-linear optics
OLED	organic light-emitting diode
<i>n</i> -Pent	<i>n</i> -pentyl
<i>i</i> -PrOBPin	2-(isopropoxy)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
PTSA	<i>para</i> -toluenesulfonic acid
TCNQ	tetracyanoquinodimethane
TEA	triethylamin
THF	tetrahydrofuran
TLC	thin layer chromatography

Úvod

S rozvojem elektroniky a elektrotechniky narůstá potřeba nových materiálů vhodných ke konstrukci součástek moderních přístrojů. Využít lze buď anorganické sloučeniny, nebo snadno polarizovatelné organické sloučeniny – takzvané push-pull systémy. Tyto sloučeniny jsou obvykle velmi intenzivně zbarvené, a bývají tedy označovány také jako push-pull chromofory.

Pyren je sloučenina známá téměř 150 let. I v dnešní době jsou však deriváty pyrenu intenzivně zkoumány, a to především jako slibné fluorescenční chromofory či elektrofony. Tyto sloučeniny by mohly najít využití mimo jiné i v optoelektronice jako fluorescenční složka pro organické světlo emitující diody (OLED). V současné době je největší poptávka po modrých fluorescenčních chromoforech, protože momentálně využívané modré chromofory mají relativně nízkou stabilitu, a tedy i trvanlivost diod z nich vyrobených.

Tato diplomová práce je zaměřena na pyren, jeho vlastnosti a reaktivitu, push-pull chromofory z něj připravené a jejich využití. Ve většině případů pyren vystupuje v roli elektronakceptoru, eventuálně π -linkeru. Experimentální část této práce je tedy zaměřena na syntézu chromoforů s pyrenem v roli elektrondonoru, symetricky substituovaným v polohách 1, 3, 6 a 8 (tvar písmene X). Jako elektronakceptory byly využity heterocyklické sloučeniny s atomem dusíku, který lze případně vhodným činidlem kvarternizovat. Cílem je syntetizovat alespoň 5 chromoforů (Obrázek 1).

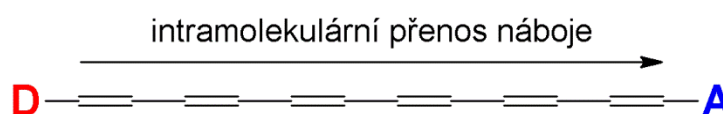


Obrázek 1: Obecná struktura cílových chromoforů

1 Teoretická část

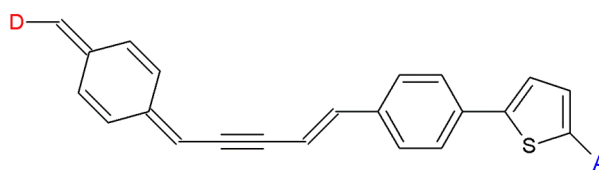
1.1 Push-pull chromofory

Push-pull systém je molekula, která je složena z jedné či více elektrondonorních funkčních skupin, jedné či více elektronakceptorních funkčních skupin a organického řetězce s konjugovaným systémem násobných vazeb (tzv. π -linker), který celý systém propojuje (*Obrázek 2*). Propojení elektrondonoru s elektronakceptorem umožňuje přenos náboje mezi těmito funkčními skupinami. Výsledná molekula je vysoce polární a snadno polarizovatelná (hyperpolarizovatelná).



Obrázek 2: Obecný push-pull systém

Jako elektronakceptorní skupina může v push-pull systémech sloužit například karboxyl a jeho funkční deriváty ($-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CN}\dots$), nitroskupina, karbonyl, elektrondeficitní (hetero)aromáty, případně halogeny ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$). Elektrondonorní skupinou mohou být například různě substituované aminoskupiny, alkoxykupiny nebo elektronově bohaté (hetero)aromáty. Obě části pak propojuje π -linker, který může obsahovat dvojně a trojně vazby, aromatické cykly, proaromatické struktury (např. chinoidní) i heteroatomy (*Obrázek 3*).

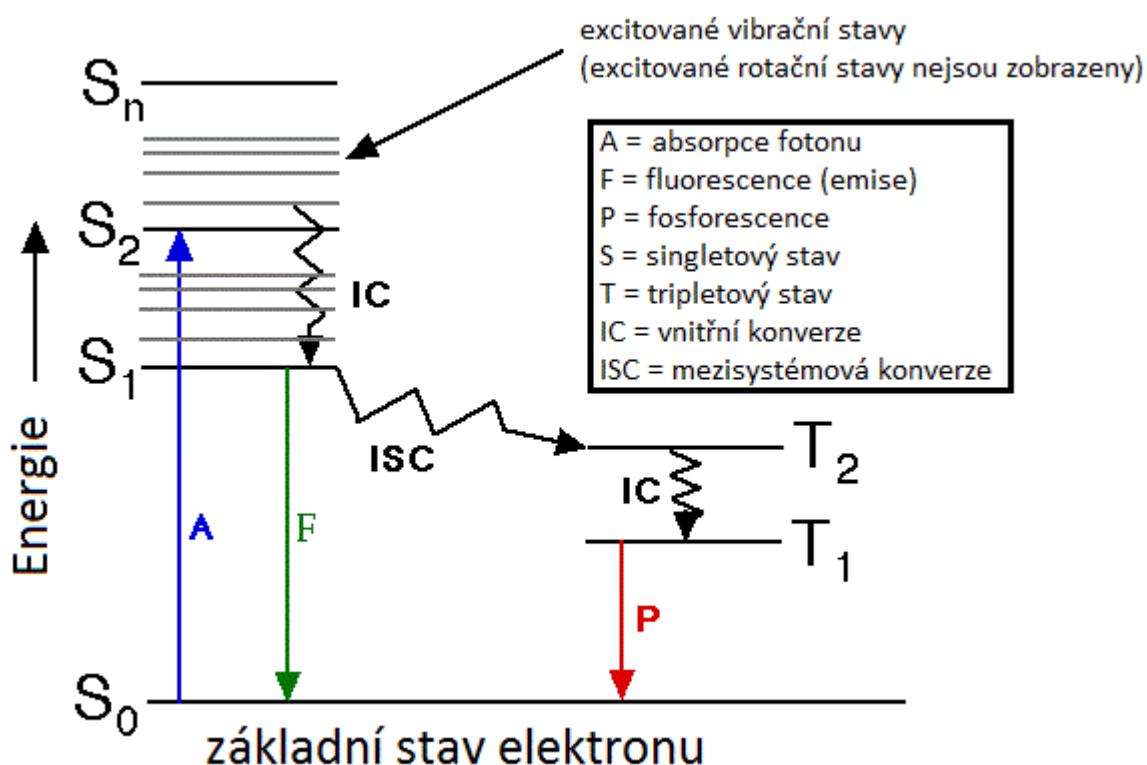


Obrázek 3: Ilustrativní π -linker

Velkou výhodou organických chromoforů oproti anorganickým analogům je možnost strukturními obměnami jemně modifikovat a ladit vlastnosti sloučeniny. Lze tedy připravit sloučeniny „na míru“ k požadované aplikaci. Vlastnosti lze ovlivňovat použitým elektrondonorem, elektronakceptorem, složkami π -linkeru i vhodnými substitucemi na skeletu chromoforu. Vlastnosti sloučeniny může ovlivnit i celkový tvar a větvení molekuly.^{1,2}

1.2 Absorpce a emise fotonu

Absorpcí elektromagnetického záření může být elektron v molekule excitován na vyšší energetickou hladinu. Energie fotonu tohoto záření musí být shodná s energií vyšší energetické hladiny elektronu. Při návratu elektronu do základního stavu může být energie uvolněna zářivými či nezářivými procesy. Mezi nezářivé procesy patří například vibrace, rotace či změna izomeru. Mezi zářivé procesy patří fluorescence a fosforescence. Procesy lze demonstrovat na Jablonského diagramu (Obrázek 4).³



Obrázek 4: Jablonského diagram (autorský překlad)

Základní stav molekuly je obvykle singletový (S_0), nicméně existují i výjimky (molekula kyslíku), kdy je základní stav tripletový (T_0). Po absorpci fotonu elektronem dojde k přechodu ze základního stavu S_0 do excitovaného stavu (S_1). Molekula poté může přejít do tripletového stavu (T_1). Ze singletového i tripletového stavu může dojít k návratu do základního stavu zářivými přechody. V případě přechodu $S_1 \rightarrow S_0$ se jedná o fluorescenci, zatímco v případě přechodu $T_1 \rightarrow S_0$ se jedná o fosforescenci.

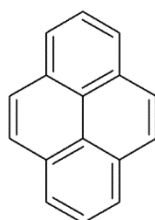
1.2.1 Fluorescence

Fluorescence je jev, kdy sloučenina po absorpci fotonu elektromagnetického záření vyzáří foton s obvykle nižší energií (vyšší vlnovou délkou). Fluorescence se od fosforescence liší nižším relaxačním časem. Fluoreskující materiály přestanou zářit téměř okamžitě po odstranění zdroje excitujícího záření (nanosekundy), zatímco fosforeskující materiály mohou zářit i s odstupem několika hodin. Absorpční i emisní spektra fluoreskujících sloučenin jsou pásová.

V praxi se člověk nejčastěji s fluorescencí setká u zářivek a rtuťových výbojek. Primární zdroj světla produkuje ultrafialové záření, které je pohlceno a následně vyzářeno luminoforem ve formě bílého světla. Fluorescenci lze využít ke kvalitativním i kvantitativním analýzám celé řady fluoreskujících látek. Uplatnění nachází také v mineralogii. Některé bezpečnostní prvky na bankovkách, jízdenkách a dokladech taktéž fungují na principu fluorescence.

1.3 Pyren a jeho deriváty

Pyren je polycyklický aromatický uhlovodík objevený v roce 1871 v černouhelném dehtu (*Obrázek 5*).⁴ Díky jeho vysoké stabilitě může vznikat i při nedokonalém spalování uhlíkatých sloučenin. Jedná se o bezbarvou, pevnou látku.



Obrázek 5: Molekula pyrenu

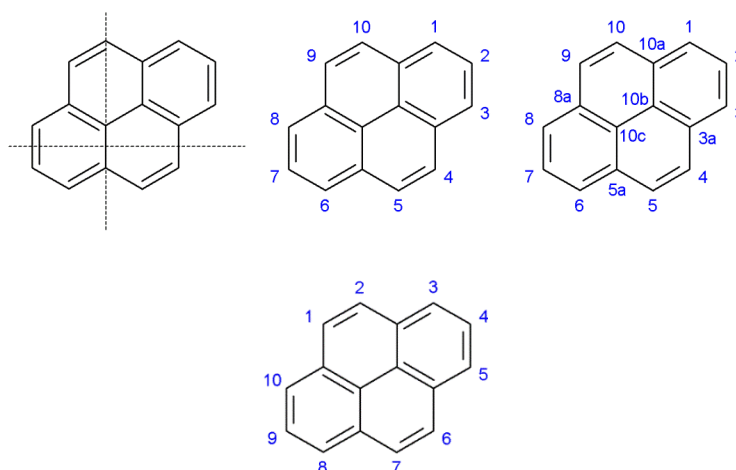
Pyren a hlavně jeho deriváty v roztoku obvykle intenzivně fluoreskují s vysokým kvantovým výtěžkem. Fluorescence silně závisí na polaritě rozpouštědla a také na koncentraci chromoforu. Často lze u těchto sloučenin pozorovat solvatochromní posun. Některé deriváty pyrenu fluoreskují i jako pevné látky.

Pro sloučeniny pyrenu je typický π -stacking. Jedná se o jev, kdy jednotlivé molekuly sloučeniny interagují mezi sebou pomocí delokalizovaných π -elektronů a skládají se na sebe za vzniku větších agregátů. Zpravidla se jedná o nežádoucí jev, který má negativní vliv

na kvantový výtěžek fluorescence a komplikuje přečišťování a charakterizaci sloučenin výrazně sníženou rozpustností. Na druhou stranu může tento jev pozitivně ovlivňovat nelineární optické vlastnosti třetího řádu.⁵

Ner rozpustnost sloučenin lze řešit zavedením objemných substituentů do molekuly, izolací pyrenového skeletu od okolí uzavřením do takzvaných dendrimerů, zavedením náboje do molekuly, případně zavedením dlouhých alifatických řetězců do molekuly. Objemné substituenty a dendrimery stericky brání vzniku agregátů v roztoku, a tak příznivě ovlivňují kvantový výtěžek fluorescence.⁶

Číslování poloh na pyrenovém skeletu je určeno dle doporučení IUPAC, nicméně ve starší literatuře se lze setkat i s číslováním podle M. Richtera (*Obrázek 6*).⁴



Obrázek 6: Číslování pyrenu dle IUPAC (nahore) a podle Richtera (dole)

Chemie pyrenu je poměrně bohatá. Na pyrenu probíhá většina známých substitučních reakcí typických pro aromáty. Příkladem mohou být halogenace, nitrace, sulfonace, alkylace i acylace. Volbou vhodných reakčních podmínek a činidel lze substituenty zavádět do libovolných poloh na pyrenovém skeletu. Za použití vhodných katalyzátorů a činidel probíhají i oxidace a redukce. I tyto reakce mohou volbou podmínek, činidel a katalyzátorů probíhat regioselektivně. Pro pyren jsou popsány i některé komplexotvorné reakce. Vollmann, Becker, Corell a Streeck v roce 1937 shrnuli do té doby známé reakce na pyrenovém skeletu v obsáhlém review. Pyren je v tomto review číslován podle Richtera.⁴

Do dnešní doby již byla připravena celá řada chromoforů na bázi pyrenu. Lze mezi nimi najít symetrické i asymetrické molekuly. Pomocí π -linkerů mohou být vázány různé substituenty v různém počtu do různých poloh na pyrenovém skeletu. Jejich praktické využití

je rozmanité. Ve většině případů se využívá fluorescenčních vlastností daného chromoforu. Příkladem mohou být (modré) chromofory pro OLED displeje,^{6,7} selektivní indikátory pro kovové ionty,⁸ selektivní indikátory nitrolátek (výbušnin),⁹ nebo třeba materiály pro nelineární optiku druhého a třetího řádu.⁵

1.4 Bromderiváty pyrenu jako hlavní syntetické prekurzory

Pro přípravu chromoforů na bázi pyrenu slouží jako prekurzory v naprosté většině případů bromderiváty. Jejich příprava je zpravidla dobře propracovaná a umožňuje syntézu celé řady chromoforů rozmanitých struktur. Kromě bromderivátů se v některých případech využívají také jodderiváty, tosylované deriváty, organoborité a organocíníčitě sloučeniny. I tyto prekurzory však velice často bývají syntetizovány právě z bromderivátů.

1.4.1 Monobromderiváty pyrenu

Bromaci do polohy 1 lze provést poměrně snadno. Nejčastěji byla využívána metoda, kdy byl ke směsi pyrenu a 40% kyselině bromovodíkové postupně přidáván 30% peroxid vodíku. Reakce byla provedena ve směsi methanolu a diethyletheru při teplotě 15 °C s výtěžkem 96 % (Schéma 1).¹⁰

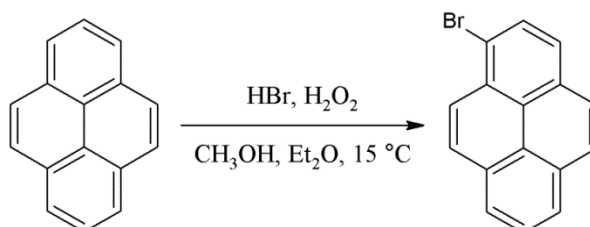


Schéma 1: Syntéza 1-brompyrenu

2-Brompyren nelze z pyrenu získat přímo. Nejprve byl pyren redukován na 4,5,9,10-tetrahydropyren. 4,5,9,10-Tetrahydropyren byl bromován do polohy 2 pomocí bromu v dimethylformamidu s výtěžkem 90 %. 2-Brompyren byl nakonec získán oxidací pomocí *o*-chloranilu s výtěžkem 93 % (Schéma 2).¹¹

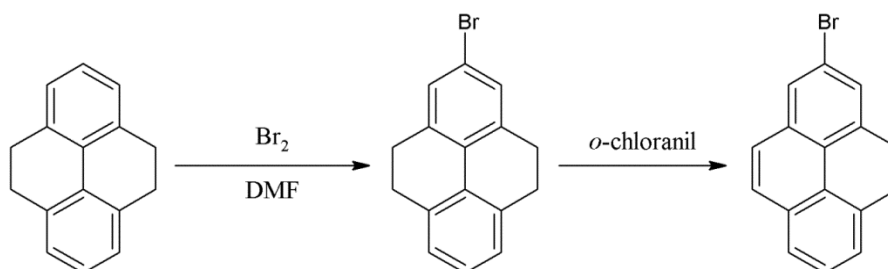


Schéma 2: Syntéza 2-brompyrenu

4-Bromopyren také nelze získat přímou bromací pyrenu. V praxi byla používána převážně syntetická cesta vedoucí přes 1,2,3,6,7,8-hexahydropyren. Tato sloučenina byla bromována do polohy 4 pomocí elementárního bromu v ledové kyselině octové. 1,2,3,6,7,8-Hexahydro-4-bromopyren byl získán s výtěžkem 96 %. Oxidace na 4-bromopyren byla provedena pomocí DDQ v benzenu, kdy byla reakční směs refluxována 3 hodiny pod inertní atmosférou (Schéma 3). Výtěžek oxidace byl 80 %.¹²

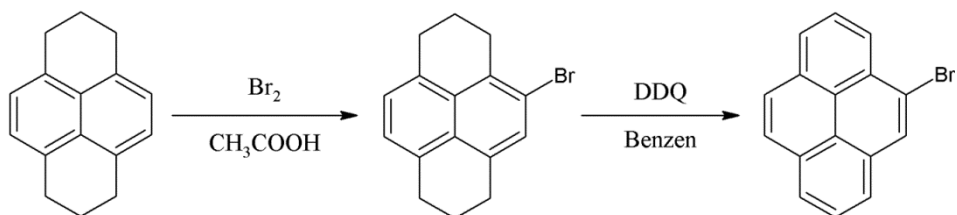


Schéma 3: Syntéza 4-bromopyrenu

1.4.2 Dibromderiváty pyrenu

Selektivní zavedení bromu do poloh 1 a 3 bylo provedeno bromací 2-*terc*-butylpyrenu za pomoci BTMABr₃. Reakce byla míchána v dichlormethanu při 0 °C pod atmosférou argonu (Schéma 4). Výtěžek reakce byl 76 %. Elementární brom byl popisován jako nevhodné činidlo, protože při reakci vznikala celá řada vedlejších produktů.¹³

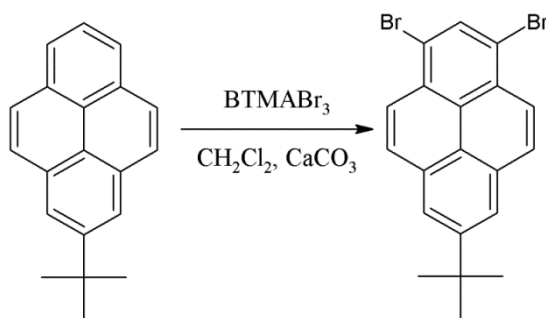


Schéma 4: Syntéza 1,3-dibrom-7-*terc*-butylpyrenu

1,6-Dibrompyren i 1,8-dibrompyren byly připraveny totožnými reakcemi. Dělení izomerů bylo v literatuře popsáno rekrystalizací,¹⁴ nicméně oba izomery se od sebe obtížně dělí.¹⁵ V mnoha případech byly do následující reakce nasazeny společně a až produkty této následující reakce byly rozděleny. V literatuře byla popsána například dibromace pomocí bromovodíku a 30% peroxidu vodíku ve směsi diethyletheru a methanolu (Schéma 5). Výtěžek reakce byl 87 %.¹⁶

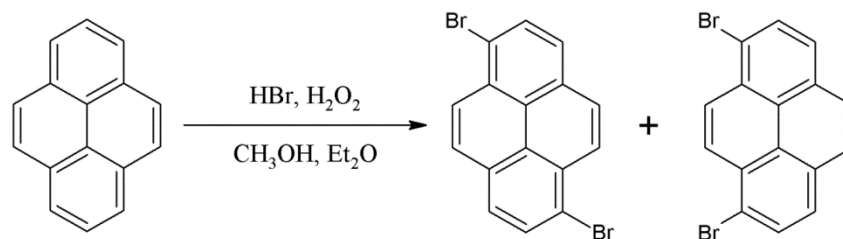


Schéma 5: Syntéza 1,6- a 1,8-dibromopyrenu

Pro syntézu 2,7-dibromopyrenu byly využity podobné reakce, jako v případě syntézy 2-bromopyrenu. 4,5,9,10-Tetrahydropyren byl kvantitativně bromován elementárním bromem ve vodě za katalýzy chloridem železitým. Vzniklý 2,7-dibrom-4,5,9,10-tetrahydropyren byl poté oxidován bromem v sirouhlíku na 2,7-dibrompyren (Schéma 6). Výtěžek oxidace byl 99 %.¹⁷

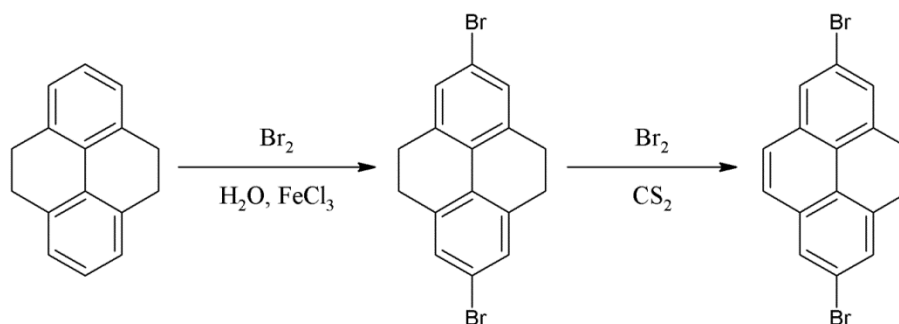


Schéma 6: Syntéza 2,7-dibromopyrenu

Analogicky ke 4-bromopyrenu byl 1,2,3,6,7,8-hexahydropyren použit i k syntéze 4,9-dibromopyrenu. V literatuře byla popsána prakticky jediná reakční cesta, a to bromace bromem v dichlormethanu s výtěžkem 32 %. Následovala oxidace na 4,9-dibromopyren pomocí DDQ nebo *o*-chloranilu s výtěžkem 38 % (Schéma 7).¹⁸

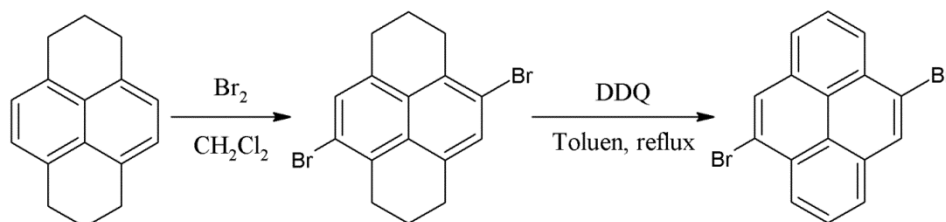


Schéma 7: Syntéza 4,9-dibromopyrenu

1.4.3 Tetrabromderiváty pyrenu

V naprosté většině případů byl 1,3,6,8-tetrabrompyren syntetizován bromací pyrenu elementárním bromem v nitrobenzenu při teplotách od 100 do 160 °C. Výtěžek reakce obvykle převyšoval 95 % (Schéma 8).¹⁹⁻²³ Totožná reakce byla popsána i v trichlorbenzenu (kvantitativní výtěžek).⁴ Bromace bromem byla provedena i v níže vroucích rozpouštědlech, jako je chloroform, nicméně výtěžek byl nižší (76 %).²⁴

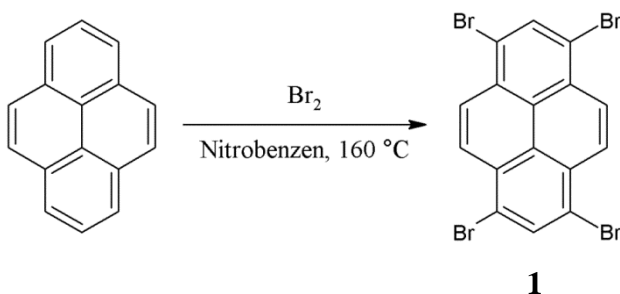


Schéma 8: Syntéza 1,3,6,8-tetrabrompyrenu

V roce 1987 byla patentována bromace vodné suspenze pyrenu pro průmyslovou výrobu 1,3,6,8-tetrabrompyrenu. Bromace byla provedena elementárním bromem na pyrenu technické kvality (cca 90%). Bromovodík vznikající při reakci byl reoxidován zpět na brom, takže pro bromaci nebyly potřeba 4 ekvivalenty bromu. Syntéza a izolace produktu byly navrženy s ohledem na požadavky průmyslové výroby, ochranu životního prostředí a bezpečnost práce.²⁵

Syntéza 1,3,5,9-tetrabromovaných derivátů vyžadovala zavedení *terc*-butyl skupiny do polohy 7. 2-*Terc*-butylpyren byl poté bromován elementárním bromem v dichlormethanu. Reakce byla provedena za přítomnosti bromidu železitého při laboratorní teplotě za vzniku 1,3,5,9-tetrabrom-7-*terc*-butylpyrenu (Schéma 9). Výtěžek reakce byl 84 %.²⁶

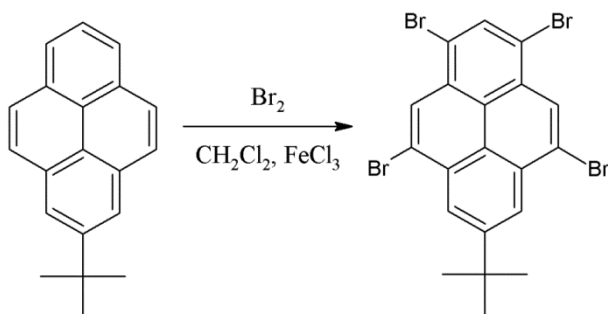


Schéma 9: Syntéza 1,3,5,9-tetrabrom-7-*terc*-butylpyrenu

Pro bromaci do poloh 4, 5, 9 a 10 byly opět využity stericky náročné *tert*-butyl skupiny. 2,7-Di-*tert*-butylpyren byl bromován elementárním bromem za katalýzy bromidem železitým a vznikl 4,5,9,10-tetrabrom-2,7-di-*tert*-butylpyren (Schéma 10). Reakce byla provedena za laboratorní teploty v tetrachlormethanu s výtěžkem 86 %²⁷ nebo dichlormethanu s výtěžkem 90 %.²⁸

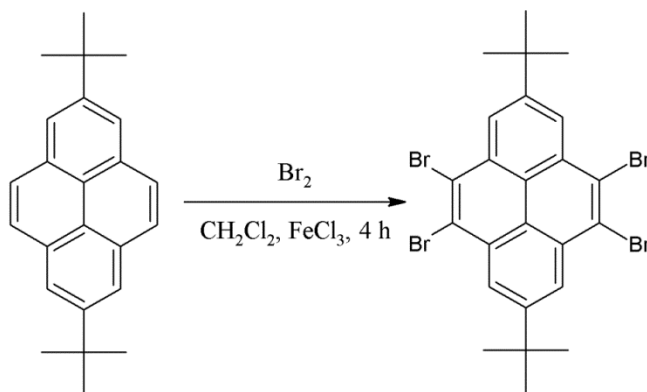


Schéma 10: Syntéza 4,5,9,10-tetrabrom-2,7-di-*tert*-butylpyrenu

1.4.4 Pentabromderiváty pyrenu

2,4,5,9,10-Pentabrom-7-*tert*-butylpyren byl syntetizován z 2,7-di-*tert*-butylpyrenu. Pro reakci byly použity totožné reakční podmínky, jako v případě syntézy 4,5,9,10-tetrabrom-2,7-di-*tert*-butylpyrenu.²⁸ Při prodloužení reakční doby ze 4 na 8 hodin došlo k substituci jedné z *tert*-butyl skupin za brom (Schéma 11). Výtěžek reakce byl 85 %. Substituce druhé *tert*-butyl skupiny nebyla popsána.²⁹

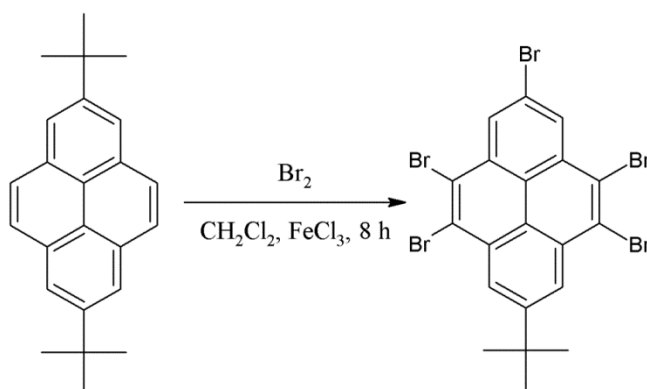


Schéma 11: Syntéza 2,4,5,9,10-pentabrom-7-*tert*-butylpyrenu

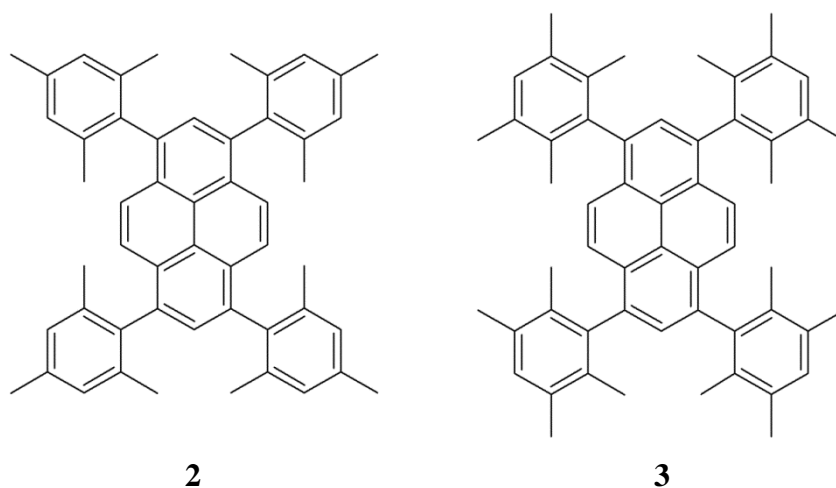
1.5 Syntézy derivátů pyrenu

Jak již bylo uvedeno v podkapitole 1.4, bromderiváty slouží jako hlavní syntetické prekurzory pro syntézu pyrenových chromoforů. Tyto bromderiváty podléhají cross-couplingovým reakcím, jako je Sonogashirův coupling, Suzukiho coupling nebo třeba Stilleho coupling. Nezbytnou součástí většiny těchto sloučenin jsou solubilizující funkční skupiny. Těmito skupinami mohou být dlouhé alkyly, vysoce polární funkční skupiny nebo objemné funkční skupiny, které brání π -stackingu.

Následující přehled chromoforů není vyčerpávající. Vzhledem k velkému množství doposud připravených sloučenin pyrenu jsou v této kapitole uvedeny pouze některé vybrané sloučeniny. Výběr byl zaměřen především na chromofory symetricky substituované v polohách 1, 3, 6 a 8.

1.5.1 Chromofory s jedním typem substituentu

Potřeba modrých fluorescenčních chromoforů je asi nejčastějším důvodem pro syntézu sloučenin na bázi pyrenu. Mnoho těchto chromoforů neobsahuje příliš polární substituenty. Modré fluorescence je dosaženo prostým zvětšováním konjugovaného π -systému, kdy dochází k bathochromnímu posunu absorpčních a emisních pásů pyrenu. Dobrým příkladem mohou být 1,3,6,8-tetraaryl substituované deriváty pyrenu s methylskupinami (Obrázek 7).



Obrázek 7: Nepochární chromofory se stericky náročnými substituenty

Tyto sloučeniny byly syntetizovány Suzukiho reakcí 1,3,6,8-tetrabrompyrenu s příslušnými boronovými kyselinami za katalýzy $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Reakce byla provedena ve směsi toluenu a 20% roztoku NaOH při teplotě 110 °C (Schéma 12). Sloučenina **2** byla připravena s výtěžkem 78 %, sloučenina **3** s výtěžkem 75 %.¹⁹

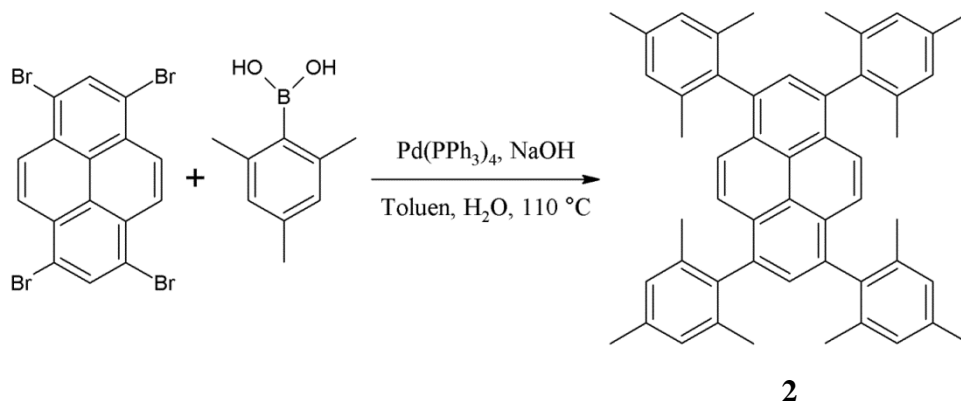
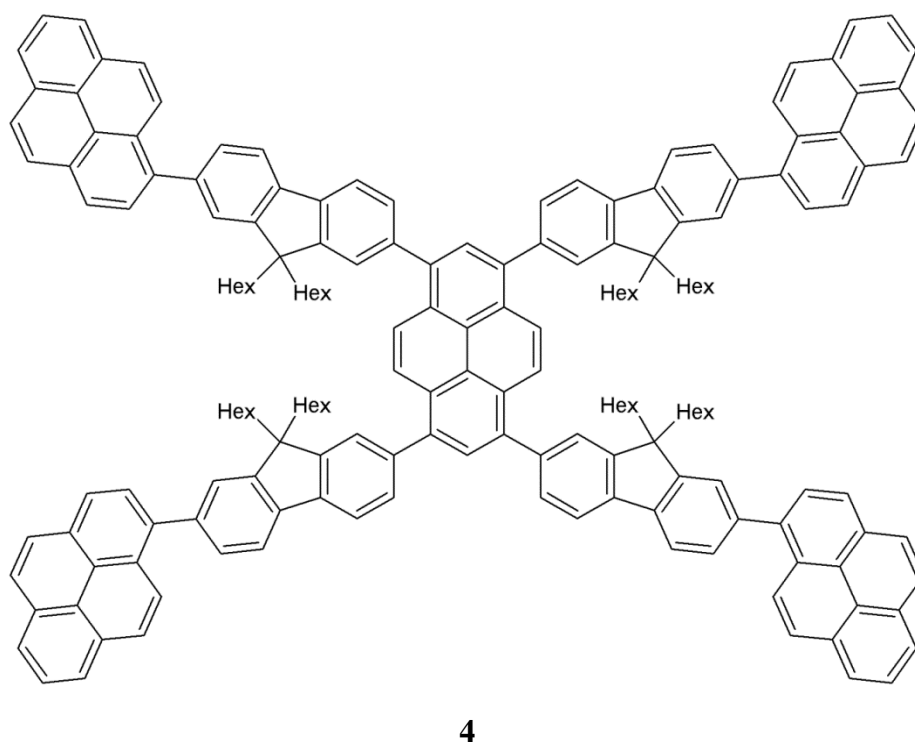


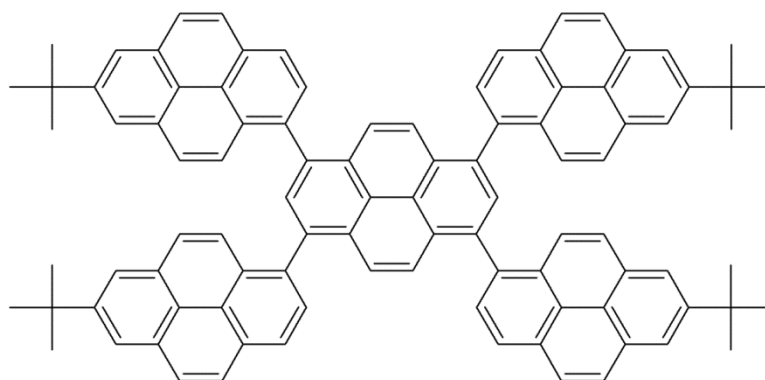
Schéma 12: Syntéza chromoforu **2** pomocí Suzukiho couplingu

Byly syntetizovány i nepolární chromofory kombinující fluorescenční vlastnosti pyrenu a fluorenu (Obrázek 8). Sloučenina **4** byla syntetizována s využitím Suzukiho couplingu z 1,3,6,8-tetrabrompyrenu a odpovídajícího pinakolesteru boronové kyseliny. Reakce byla provedena ve směsi toluenu a roztoku uhličitanu draselného při teplotě 95 °C. Katalyzátorem reakce byl $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Udávaný výtěžek reakce byl 23,7 %.²³



Obrázek 8: Sloučenina **4** kombinující vlastnosti pyrenu a fluorenu

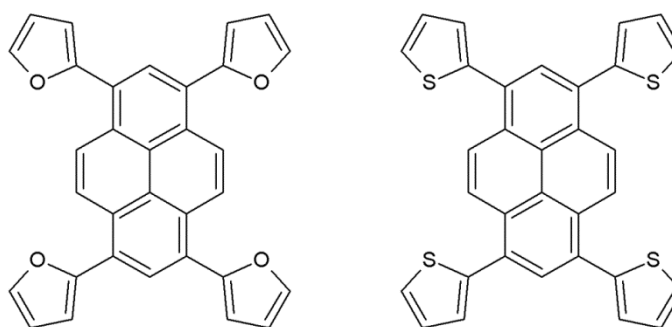
S mnohem lepším výtěžkem byla syntetizována sloučenina **5**, kde funkci objemné funkční skupiny zastával 7-*tert*-butylpyren-1-yl (*Obrázek 9*). Chromofor byl připraven Suzukiho reakcí 1,3,6,8-tetrabrompyrenu a příslušného pinakolesteru boronové kyseliny. Reakce byla provedena ve směsi toluenu a vodného roztoku uhličitanu draselného při teplotě 90 °C po dobu 2 dní. Jako katalyzátor reakce byl použit Pd(PPh₃)₄. Udávaný výtěžek reakce byl 66 %.³⁰



5

Obrázek 9: Pyrenový chromofor **5**

Sloučeniny **6** a **7** jsou příkladem mírně polárních pyrenových chromoforů (*Obrázek 10*). Syntetizovány byly s využitím Stilleho couplingu reakcí 1,3,6,8-tetrabrompyrenu s 2-(tributylcín)furanem respektive 2-(tributylcín)thiofenem za katalýzy Pd(PPh₃)₄. Reakce byly provedeny v suchém toluenu pod atmosférou dusíku při teplotě 110 °C po dobu 4 dní (*Schéma 13*). Sloučenina **6** byla připravena s výtěžkem 65 %, sloučenina **7** s výtěžkem 80 %.^(31,32)



6

7

Obrázek 10: Mírně polární chromofory **6** a **7**

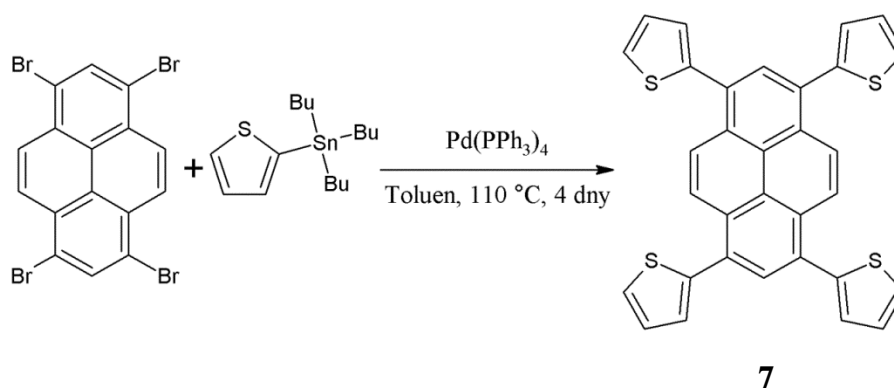
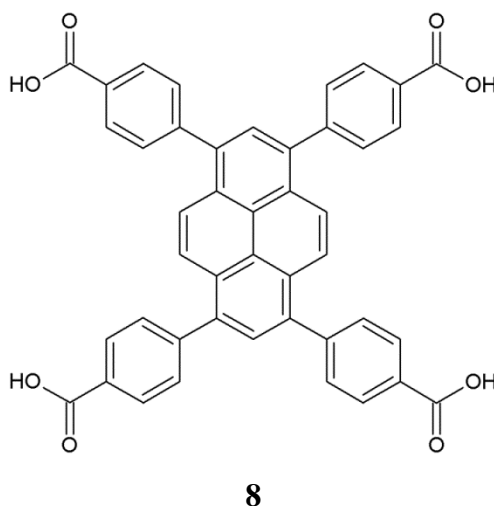


Schéma 13: Syntéza chromoforu **7** s využitím Stille couplingu

Sloučenina **7** byla také syntetizována pomocí Suzukihovo cross-couplingu s thiofen-2-ylboronovou kyselinou a 1,3,6,8-tetrabromopyrenem ve směsi ethoxyethanolu a vody. Optimalizovaná reakce byla provedena ve směsi diglymu, ethoxyethanolu a vody při 160 °C. Reakce byla katalyzována pomocí Pd(PPh₃)₄ a jako báze byl použit uhličitan draselný. Reakční doba byla zkrácena na 6 hodin s udávaným výtěžkem 98 %.³³

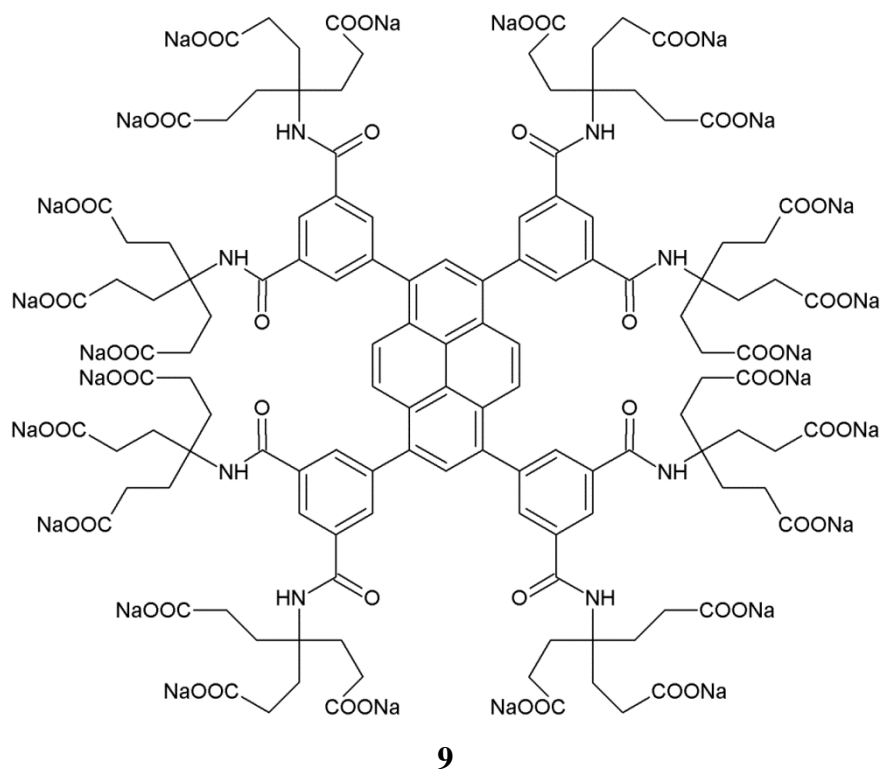
Reakcí 1,3,6,8-tetrabromopyrenu s 4-(methoxykarbonyl)fenylboronovou kyselinou byl získán tetramethylester chromoforu **8**. Reakce byla provedena v suchém dioxanu při teplotě 85 °C po dobu 3 dní. Jako katalyzátor byl použit Pd(PPh₃)₄ a jako báze byl použit uhličitan draselný. Udávaný výtěžek reakce je 84 %. Ester byl hydrolyzován hydroxidem sodným ve směsi tetrahydrofuranu, dioxanu a vody při teplotě 85 °C. Chromofor **8** ve formě kyseliny byl uvolněn kyselinou chlorovodíkovou (Obrázek 11). Výtěžek hydrolyzy byl 97 %.³⁴



Obrázek 11: Chromofor **8** ve formě volné kyseliny

Pokud je u chromoforu žádoucí dobrá rozpustnost ve vodě, lze využít vysoce polárních substituentů. Chromofor **9** byl syntetizován v esterifikované formě (terminální *tert*-butyl ester) z 1,3,6,8-tetrabromopyrenu a odpovídajícího pinakolesteru boronové kyseliny. Reakce

byla provedena ve směsi dioxanu a vody při teplotě 90 °C po dobu 4 dní. Reakce byla katalyzována pomocí Pd(dppf)Cl₂. Jako báze byl použit uhličitán cesný. Udávaný výtěžek reakce byl 53 %. Periferní *tert*-butylesterové funkční skupiny byly odstraněny ve směsi dichlormethanu a trifluoroctové kyseliny. Požadovaná sodná sůl (Obrázek 12) byla získána neutralizací hydroxidem sodným s kvantitativním výtěžkem.³⁵



Obrázek 12: Ve vodě rozpustný chromofor **9** ve formě sodné soli

S využitím Sonogashirova couplingu lze syntetizovat celou řadu derivátů s acetylenovými π -linkery. 1,3,6,8-Tetrakis(trimethylsilylethynyl)pyren (sloučenina **10**) je základním prekurzorem. Tato sloučeninu byla připravena reakcí 1,3,6,8-tetrabrompyrenu s trimethylsilylacetylenem. Reakce byla provedena ve směsi triethylaminu a toluenu při teplotě 80 °C. Katalyzátory reakce byly (PPh₃)₂PdCl₂ a jodid měďný (Schéma 14). Sloučenina **10** byla izolována s výtěžkem 83 %.²²

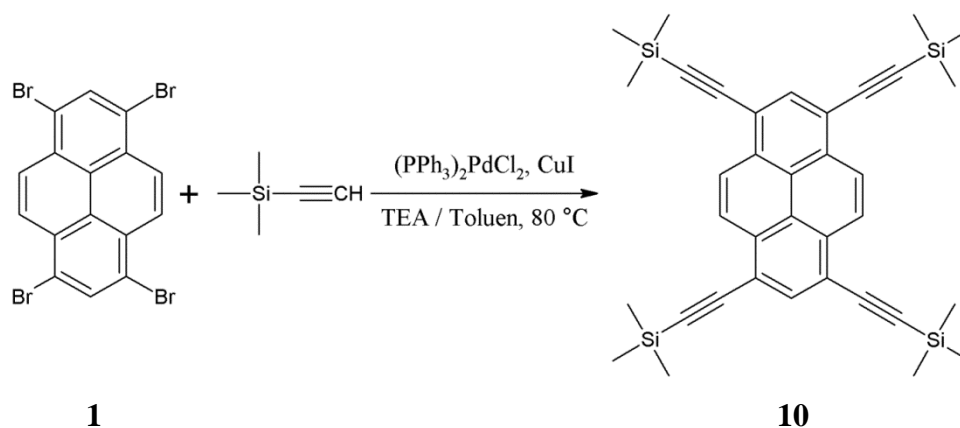


Schéma 14: Syntéza sloučeniny **10** pomocí Sonogashirova couplingu

Sloučenina **10** je intenzivně fluoreskující pevná látka rozpustná v celé řadě organických rozpouštědel, nicméně jako chromofor se běžně nevyužívá. Trimethylsilyl skupiny byly odstraněny pomocí uhličitanu draselného v methanolu (*Schéma 15*). Byla izolována nerozpustná sloučenina **11** s výtěžkem 95 %.²²

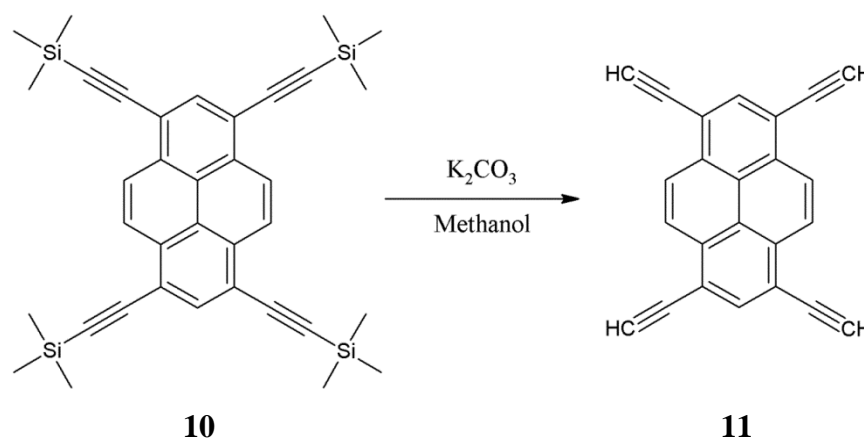
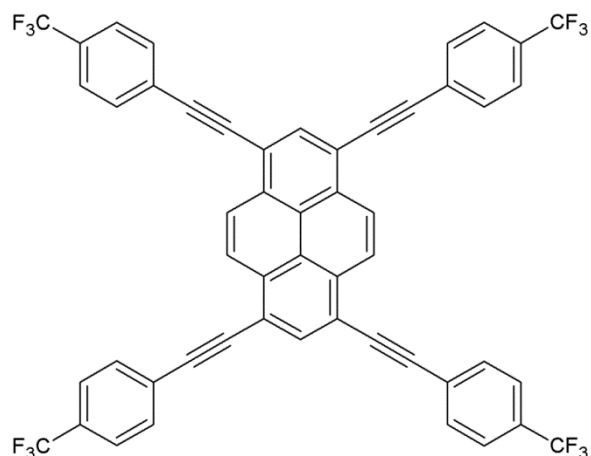


Schéma 15: Odstranění trimethylsilyl skupin

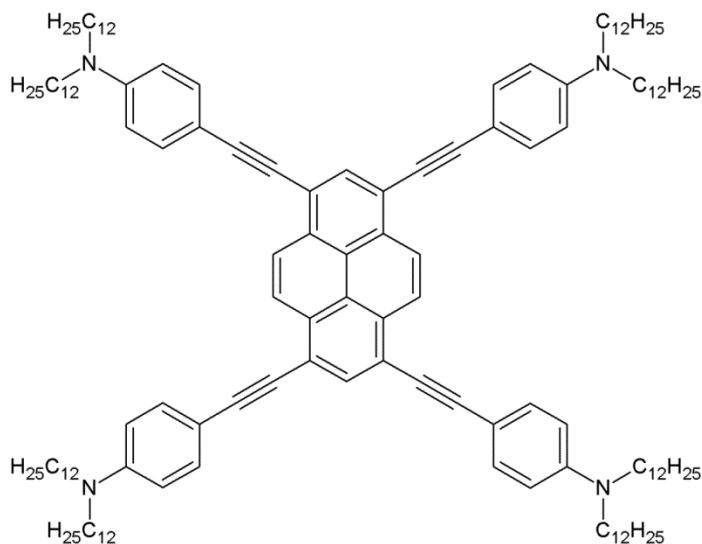
Příkladem nerozpustného pyrenového chromoforu s acetylenovými můstky je sloučenina **12** (*Obrázek 13*). Chromofor byl připraven reakcí 1,3,6,8-tetrabromopyrenu s 4-(trifluormethyl)ethynylbenzenem. Reakce byla provedena v triethylaminu při teplotě 70 °C za katalýzy $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$, jodidem měďným a trifenylofosfinem. Chromofor byl izolován s výtěžkem 92 %.³⁶



12

Obrázek 13: Nerozpustný chromofor **12**

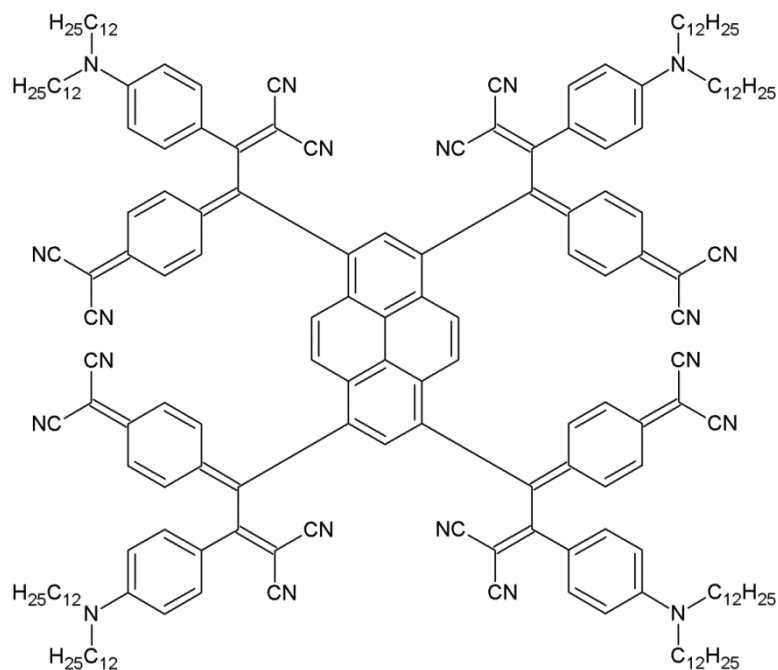
Zavedením dlouhých alkylů do molekuly lze rozpustnost chromoforů podstatně zvýšit. V případě chromoforu **13** byly použity dodecylы navázané na aminoskupiny chromoforu (*Obrázek 14*). Chromofor byl připraven s využitím Sonogashirova couplingu reakcí 1,3,6,8-tetrabrompyrenu s *N,N*-didodecyl-4-ethynylanilinem. Reakce byla provedena ve směsi triethylaminu a tetrahydrofuranu při teplotě 80 °C. Jako katalyzátory byly použity $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ a jodid měďný. Chromofor byl izolován s výtěžkem 68 %.⁵



13

Obrázek 14: Rozpustný chromofor **13**

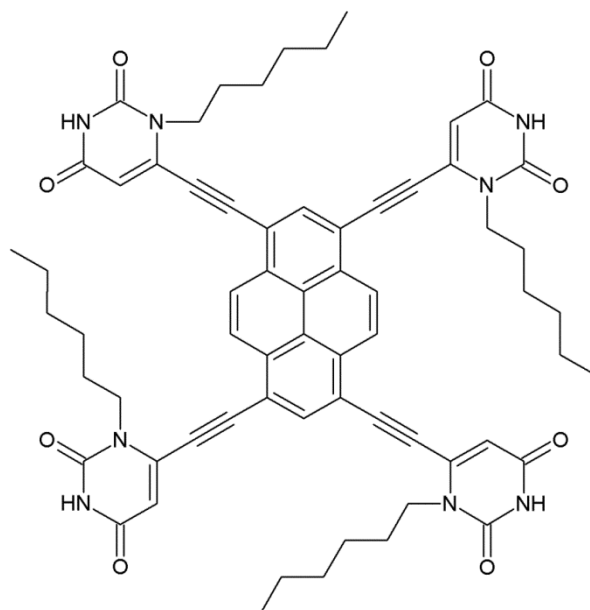
Chromofor **13** byl totožnými autory dále modifikován elektronakceptorními skupinami za vzniku neplanárních push-pull chromoforů. Chromofor **14** (*Obrázek 15*) s chinoidními strukturami byl syntetizován reakcí chromoforu **13** s TCNQ v dichlorbenzenu při teplotě 100 °C. Udávaný výtěžek reakce byl 94 %.⁵



14

Obrázek 15: Chromofor **14** s chinoidními strukturami

V některých případech nemusí dlouhé alkyly zaručit dostatečnou rozpustnost chromoforu. Příkladem může být chromofor **15** s 1-hexyluracilovými substituenty (*Obrázek 16*). Nerozpustnost je dána tvorbou vodíkových můstků, protože analogický derivát s 1-hexyl-3-methyluracily je dobře rozpustný. Chromofor **15** byl syntetizován ze sloučeniny **11** a 1-hexyl-6-joduracilu. Reakce byla provedena ve směsi THF a TEA při teplotě 45 °C. Reakce byla katalyzována Pd(PPh₃)₄ a CuI. Chromofor byl izolován s výtěžkem 46 %.³⁷



15

Obrázek 16: Omezeně rozpustný chromofor **15**

Na bromovaných derivátech pyrenu probíhá i Buchwaldova-Hartwigova reakce. Sloučenina **16** byla syntetizována reakcí 1,3,6,8-tetrabrompyrenu s difenylaminem. Reakce byla provedena v *o*-xylenu při teplotě 160 °C po dobu 2 dní. Jako katalyzátor byla použita směs octanu palladnatého a tri-*tert*-butylfosfinu. Jako báze byl použit uhličitan cesný (Schéma 16). Sloučenina **16** byla izolována s výtěžkem 72 %.³⁸

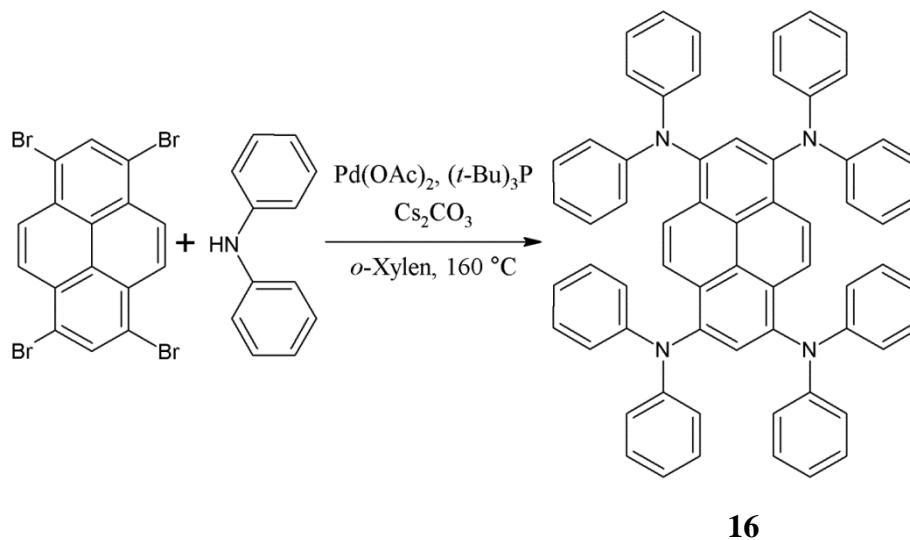


Schéma 16: Syntéza sloučeniny **16** pomocí Buchwaldovy-Hartwigovy reakce

1.5.2 Chromofory se dvěma typy substituentů

Příkladem tetrapodálního chromoforu se dvěma typy substituentů je například chromofor **19**. Nejprve byla syntetizována sloučenina **17** reakcí 1,8-dibrompyrenu s 4-*tert*-butylbenzenboronovou kyselinou. Reakce byla provedena ve směsi toluenu a vodného roztoku uhličitanu draselného. Směs byla refluxována v inertní atmosféře dusíku. Reakce byla katalyzována Pd(PPh₃)₄. Sloučenina **17** byla izolována s výtěžkem 73 %. Sloučenina **17** byla bromována do poloh 3 a 6 elementárním bromem. Reakce byla provedena v dimethylformamidu za laboratorní teploty. Vysrážená sloučenina **18** byla nasazena do následující reakce bez přečišťování (Schéma 17).

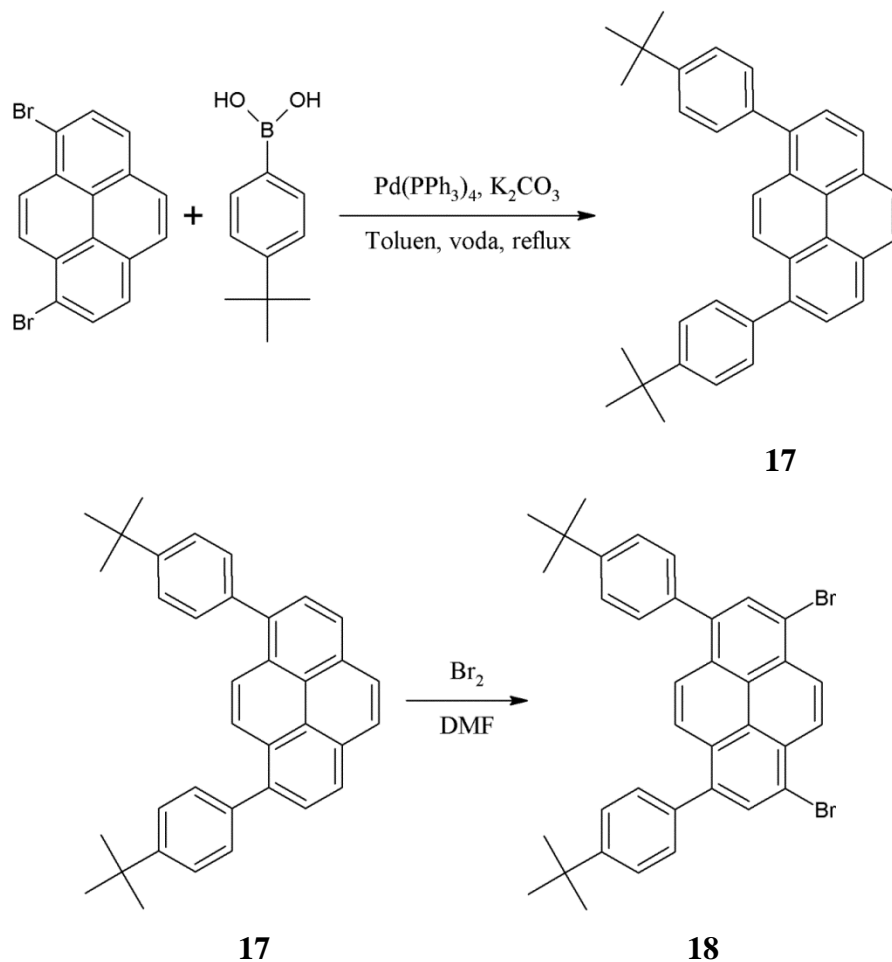
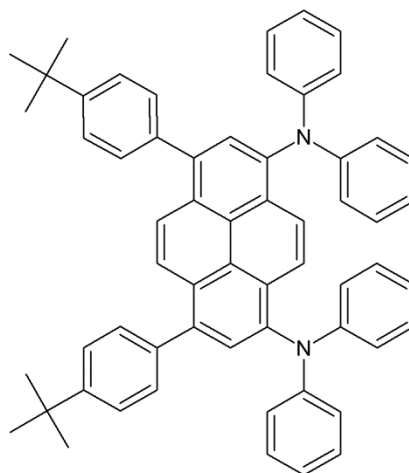


Schéma 17: Syntéza prekurzorů **17** a **18**

Finální chromofor **19** (Obrázek 17) byl připraven Buchwaldovou-Hartwigovou reakcí sloučeniny **18** s difenylaminem. Reakce byla provedena v toluenu při teplotě 80 °C. Reakce byla katalyzována směsí Pd(dba)₂ a tri-*tert*-butylfosfinu. Jako báze byl použit *tert*-butylalkoholát sodný. Chromofor **19** byl izolován s výtěžkem 81 %.³⁹

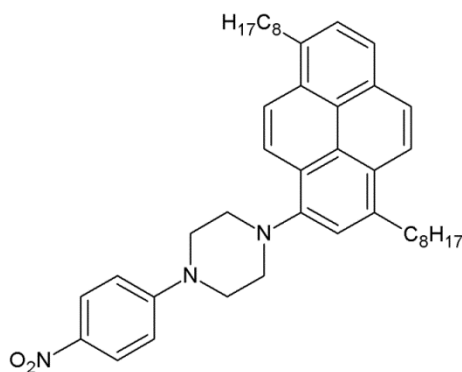


19

Obrázek 17: Chromofor **19**

1.5.3 Chromofory se třemi typy substituentů

Příkladem tetrapodální sloučeniny pyrenu se třemi typy substituentů může být sloučenina **24** (Obrázek 19). 1,6-Dioktylpyren byl bromován *N*-bromsukcinimidem v chloroformu při teplotě 0 °C. Vzniklý 3-brom-1,6-dioktylpyren byl izolován s výtěžkem 90 %. Bromderivát byl nasazen do couplingové reakce s 1-(4-nitrofenyl)piperazinem ve vroucím toluenu. Reakce byla katalyzována směsí Pd₂(dba)₃ a tri-*tert*-butylfosfinu. Jako báze byl použit *tert*-butylalkoholát sodný. Sloučenina **20** (Obrázek 18) vznikla s výtěžkem 59 %.



20

Obrázek 18: Sloučenina **20**

Sloučenina **20** byla bromována *N*-bromsukcinimidem v chloroformu. Sloučenina **21** byla izolována s výtěžkem 89 %. Nitroskupina sloučeniny **21** byla redukována hydrazinem ve vroucím ethanolu za přítomnosti grafitu. Redukce proběhla kvantitativně. Aminoskupina sloučeniny **22** byla následně alkylována 1-bromhexadkanem. Reakce byla provedena v dimethylformamidu za přítomnosti diizopropylethylaminu při teplotě 110 °C. Sloučenina **23** byla izolována s výtěžkem 50 % (Schéma 18).

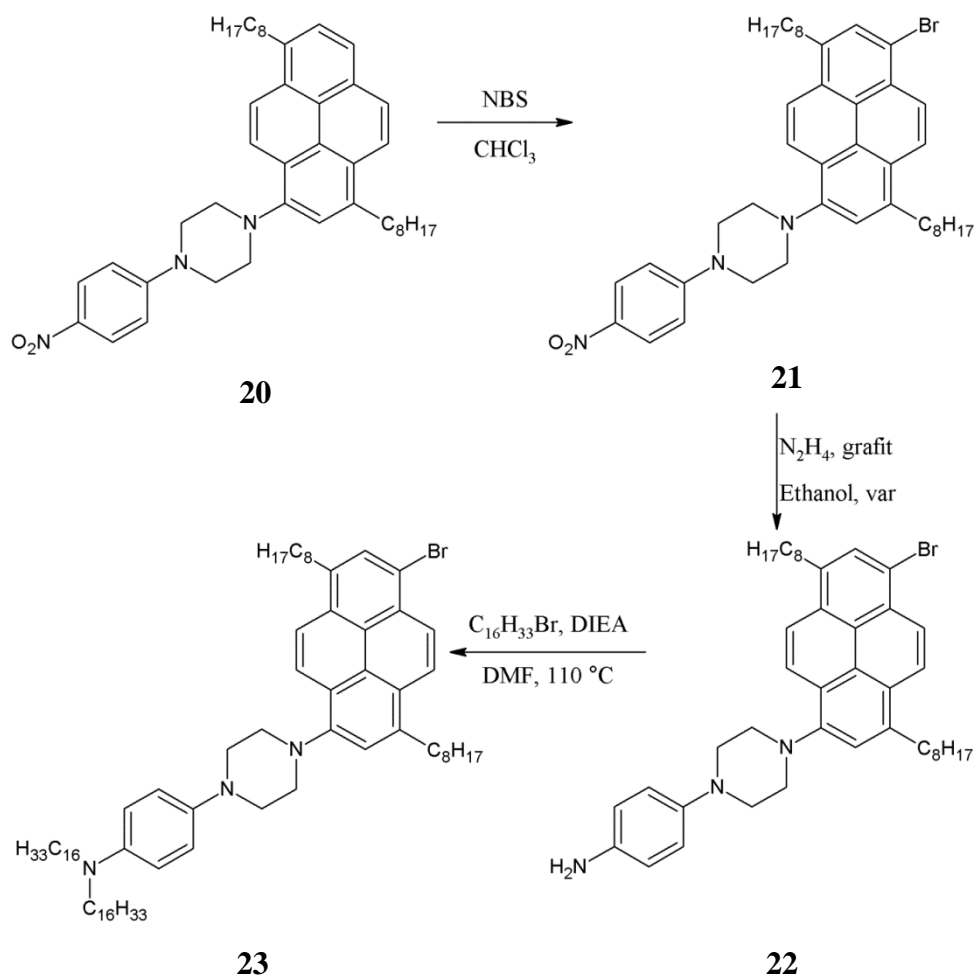
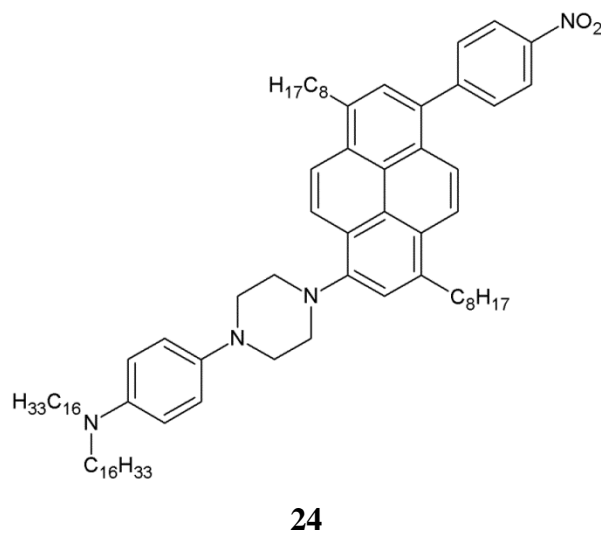


Schéma 18: Syntéza prekurzorů sloučeniny **24**

Sloučenina **24** (Obrázek 19) byla syntetizována reakcí sloučeniny **23** s pinakolesterem 4-nitrofenylboronové kyseliny. Reakce byla provedena v refluxované směsi toluenu a vodného roztoku uhličitanu sodného. Reakce byla katalyzována Pd(PPh₃)₄. Výtěžek reakce byl 68 %.⁴⁰



Obrázek 19: Sloučenina **24**

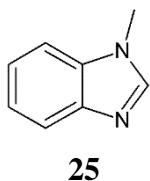
2 Experimentální část

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. Cross-couplingové reakce byly prováděny na vakuum-inertní lince ve Schlenkových baňkách. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO₂ 60, velikost částic 0,040-0,063 mm, Merck) a za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem SiO₂ 60 F₂₅₄ (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm). Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Buchi B-540. ¹H a ¹³C NMR spektra byla měřena při 25 °C na přístroji *Bruker AVANCE III* při frekvencích 400/100 MHz a *Bruker Ascend*TM při frekvencích 500/125 MHz pro ¹H respektive ¹³C spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me₄Si. Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (CDCl₃ – 7,25 a 77,23; *d*₆-DMSO – 2,55 a 39,51 pro ¹H- resp. ¹³C-NMR spektra). Interakční konstanty (*J*) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), br s (široký singlet), d (dublet), dd (dublet dubletu), t (triplet), q (kvartet) a m (multiplet). 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) nebo trans-2-[3-(4-*tert*-butylfenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (DCBT).

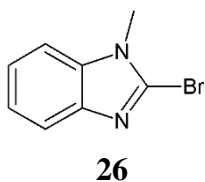
2.2 Elektronakceptory a π -linkery

2.2.1 1-Methylbenzimidazol (25)



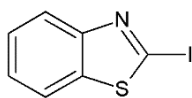
V dimethylformamidu (10 ml) byl rozpuštěn benzimidazol (1 g; 8,480 mmol) a k roztoku byl přidán hydroxid draselný (0,96 g; 16,560 mmol). Suspenze byla míchána 15 minut a poté byl do směsi postupně přikapán jodmethan (0,54 ml; 8,660 mmol). Reakční směs byla míchána 3 hodiny při 25 °C a poté byla zředěna vodou (25 ml). Směs byla extrahována 6 × 10 ml chloroformu. Spojené organické frakce byly extrahovány 30 × vodou. Organická fáze byla poté vysušena síranem sodným, zfiltrována a odpařena na vakuové odparce. Kapalný produkt byl ponechán 1 hodinu v lednici. Bylo získáno 0,995 g *N*-methylbenzimidazolu v podobě pevné béžové látky s výtěžkem 89 %. B.t. = 52,4 – 55,5 °C (lit. = 59 – 62 °C).⁴¹ NMR ¹H (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 3,56 (s, 3H, CH₃); 7,14 – 7,23 (m, 3H); 7,66 (br s, 1H); 7,69 – 7,74 (m, 1H). NMR ¹³C APT (125 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 30,97; 109,57; 120,16; 122,13; 122,97; 134,62; 143,71; 143,74. GC/EI-MS *m/z* (%): 132 (100, [M]⁺), 104 (30), 77 (15).

2.2.2 2-Brom-1-methylbenzimidazol (26)



Ve Schlenkově baňce, pod inertní atmosférou argonu byl v suchém THF (40 ml) rozpuštěn *N*-methylbenzimidazol (1 g; 7,580 mmol). K roztoku byl přidán NBS (1,35 g, 7,580 mmol). Červená reakční směs byla míchána při teplotě 50 °C po dobu 2 dní. Rozpouštědlo bylo odpařeno na vakuové odparce. Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie. R_f = 0,56 (SiO₂; CH₂Cl₂:EtOAc = 5:1). Bylo izolováno 0,56 g produktu v podobě bílé pevné látky s výtěžkem 35 %. B.t. = 104,4 – 105,3 °C (lit. = 103 – 104 °C).⁴² NMR ¹H (400 MHz, 25 °C, DMSO-*d*₆): δ = 3,83 (s, 3H, CH₃); 7,23 – 7,29 (m, 1H, Ph); 7,29 – 7,36 (m, 1H, Ph); 7,58 – 7,69 (m, 2H, Ph). NMR ¹³C APT (100 MHz, 25 °C, DMSO-*d*₆): δ = 31,62; 110,50; 118,38; 122,15; 122,76; 130,65; 136,04; 142,47. GC/EI-MS *m/z* (%): 212 (98), 210 (100, [M]⁺), 129 (13), 77 (24). HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: vypočteno pro C₈H₈BrN₂⁺ ([M + H]⁺): 210,98654; nalezeno: 210,98673.

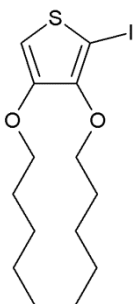
2.2.3 2-Jodbenzthiazol (27)



27

Do acetonitrilu (25 ml) byl přidán 2-aminobenzthiazol (1 g, 6,658 mmol) a PTSA (3,8 g, 19,974 mmol). K této suspenzi ochlazené na 0 °C byl postupně přikapáván roztok dusitanu sodného (0,919 g; 13,316 mmol) a jodidu draselného (2,874 g; 17,311 mmol) ve vodě (4 ml) ochlazený na 0 °C. Směs byla následně míchána 2 hodiny při 0 °C a poté přes noc při 25 °C. Reakční směs byla zředěna vodou (100 ml) a poté byl přidán hydrogenuhličitan sodný (1,8 g; 21,400 mmol). Ke směsi byl přidáván thiosíran sodný, dokud se reakční směs nepřestala odbarvovat. Surový produkt byl odfiltrován a poté byl k roztoku přisypán chlorid sodný pro vyloučení dalšího podílu produktu. Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie. $R_f = 0,53$ (SiO_2 ; Hex:EtOAc = 1:1). Bylo izolováno 0,82 g produktu ve formě žlutooranžové pevné látky s výtěžkem 47 %. B.t. = 71,4 – 74,0 °C (lit. = 78 – 80 °C).⁴² NMR ^1H (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 7,36 - 7,47$ (m, 2H, Ph); 7,81 – 7,88 (m, 1H, Ph); 7,99 – 8,07 (m, 1H, Ph). NMR ^{13}C APT (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 105,84$; 120,59; 122,71; 125,76; 126,52; 139,29; 154,38. GC/EI-MS m/z (%): 261 (100, $[\text{M}]^+$), 134 (29), 127 (6).

2.2.4 2-Jod-3,4-dipentoxythiofen (28)

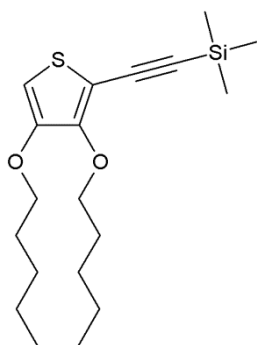


28

Ve Schlenkově baňce v suchém THF (20 ml) byl pod inertní atmosférou argonu rozpuštěn 3,4-dipentoxythiofen (1 g; 3,900 mmol). Roztok byl ochlazen na –78 °C a poté bylo postupně přikapáno *n*-BuLi (1,56 ml; 2,5 M; 3,900 mmol). Reakční směs byla míchána 30 minut při –78 °C a poté byl přidán roztok elementárního jodu (0,99 g; 3,900 mmol) v suchém THF (3 ml). Směs byla ohřáta na laboratorní teplotu a míchána 30 minut. Reakční směs byla zředěna 50 ml vody a poté byla extrahována 3 × 20 ml diethyletheru. Organické frakce byly spojeny a poté extrahovány 1 × 20 ml roztoku siřičitanu sodného, 1 × 20 ml roztoku hydrogenuhličitanu sodného, 1 × 20 ml vody a nakonec 1 × 20 ml solanky. Organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a odpařena na vakuové odparce. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií. $R_f = 0,42$ (SiO_2 ; CH_2Cl_2 :Hex = 1:2). Bylo izolováno 1,148 g produktu ve formě nažloutlé kapaliny s výtěžkem 77 %. Sloučenina byla skladována v lednici. NMR ^1H (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,89 - 0,97$ (m, 6H, CH_3); 1,32 – 1,52 (m, 8H, CH_2); 1,69 – 1,83 (m, 4H, CH_2); 3,91 (t, 2H, CH_2O); 4,04 (t, 2H, CH_2O); 6,33 (s, 1H, Th). NMR ^{13}C APT (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 14,15$; 14, 20; 22,50; 22,57; 28,22; 28,33;

28,86; 29,83; 61,47; 70,18; 73,36; 101,58; 149,11; 149,51. GC/EI-MS m/z (%): 382 (23, $[M]^+$), 242 (100), 294 (8).

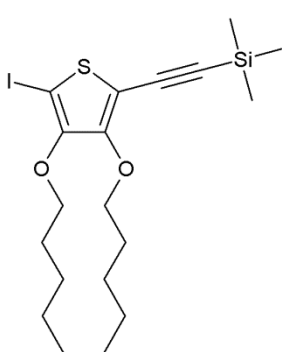
2.2.5 2-(Trimethylsilylethynyl)-3,4-dipentoxythiofen (29)



29

Ve Schlenkově baňce, pod inertní atmosférou argonu byl ve směsi suchého THF (10 ml) a triethylaminu (10 ml) rozpuštěn 2-jod-3,4-dipentoxythiofen (1 g; 2,616 mmol). K roztoku byl přidán $(PPh_3)_2PdCl_2$ (55 mg, 0,078 mmol), trifenylfosfin (20 mg, 0,076 mmol) a jodid měďný (15 mg, 0,079 mmol). Poté byl ke směsi přikapán trimethylsilylacetylen (0,74 ml, 5,232 mmol) a reakční směs byla míchána přes noc při teplotě 60 °C. Rozpouštědla byla odpařena na vakuové odparce a surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií. $R_f = 0,48$ (SiO_2 ; CH_2Cl_2 :Hex = 1:2). Bylo izolováno 0,835 g požadovaného produktu ve formě žlutého oleje s výtěžkem 90 %. Sloučenina byla skladována v lednici. NMR 1H (400 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): $\delta = 0,20 - 0,24$ (m, 9H, TMS); 0,88 – 0,97 (m, 6H, CH_3); 1,31 – 1,50 (m, 8H, CH_2); 1,70 – 1,84 (m, 4H, CH_2); 3,92 (t, 2H, CH_2O); 4,36 (t, 2H, CH_2O); 6,05 (s, 1H, Th). NMR ^{13}C APT (125 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): $\delta = -0,08$; 14,12; 14,17; 22,51; 22,57; 27,95; 28,23; 28,78; 29,65; 70,41; 72,38; 96,89; 98,13; 100,59; 102,27; 148,20; 149,64. GC/EI-MS m/z (%): 352 (37, $[M]^+$), 212 (21) 196 (100), 181 (36).

2.2.6 2-(Trimethylsilylethynyl)-5-jod-3,4-dipentoxythiofen (30)

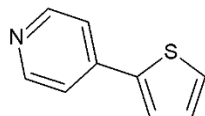


30

Ve Schlenkově baňce, ve 20 ml suchého THF byl pod atmosférou argonu rozpuštěn 2-(trimethylsilylethynyl)-3,4-dipentoxythiofen (1 g; 2,836 mmol). Roztok byl ochlazen na -78 °C a poté bylo postupně přikapáno *n*-BuLi (1,2 ml; 2,5 M; 3,000 mmol). Reakční směs byla míchána 30 minut při -78 °C a poté byl přidán roztok elementárního jodu (0,76 g; 3,000 mmol) v suchém THF (3 ml). Směs byla ohřáta na laboratorní teplotu a míchána 30 minut. Reakční směs byla zředěna 50 ml vody a poté byla extrahována 3 × 20 ml diethyletheru. Spojené organické frakce byly poté extrahovány 1 × 20 ml roztoku siřičitanu sodného, 1 × 20 ml nasyceného roztoku hydrogenuhličitanu sodného, 1 × 20 ml vody a nakonec 1 × 20 ml solanky. Organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a odpařena na vakuové odparce. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií. $R_f = 0,56$ (SiO_2 ; CH_2Cl_2 :Hex = 1:2). Bylo izolováno 0,974 g produktu ve formě žlutého oleje s výtěžkem

71 %. Sloučenina byla skladována v lednici. NMR ^1H (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,19 - 0,24$ (m, 9H, TMS); 0,89 – 0,97 (m, 6H, CH_3); 1,31 – 1,51 (m, 8H, CH_2); 1,67 – 1,80 (m, 4H, CH_2); 3,98 (t, 2H, CH_2O); 4,38 (t, 2H, CH_2O). NMR ^{13}C APT (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = -0,15$; 14,17; 14,19; 22,53; 22,56; 28,01; 28,20; 29,63; 29,78; 63,19; 72,60; 73,75; 96,29; 102,42; 106,99; 150,45; 151,29. GC/EI-MS m/z (%): 478 (43, $[\text{M}]^+$), 322 (56), 43 (100).

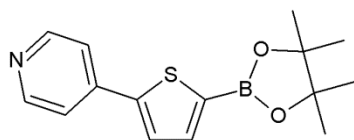
2.2.7 4-(2-Thienyl)pyridin (31)



31

Ve Schlenkově baňce byla směs dioxanu (8 ml) a vody (2 ml) 5 minut probublávána argonem. Pod atmosférou argonu byla poté přidána kyselina 2-thienylboronová (190 mg; 1,485 mmol), dále 4-jodpyridin (255 mg; 1,339 mmol), uhličitan sodný (132 mg; 1,245 mmol) a $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (17 mg; 0,024 mmol). Směs byla míchána přes noc při teplotě 90 °C. Po vychladnutí reakční směsi byl dioxan odpařen na vakuové odparce. Surový produkt byl rozpuštěn v chloroformu (20 ml) a poté extrahován 3 × 20 ml vody a 1 × 20 ml solanky. Organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a poté odpařena na vakuové odparce. Surový produkt byl čištěn na krátkém sloupci silikagelu, na němž byly chloroformem vyplaveny nečistoty, a produkt byl poté vymyt pomocí ethyl-acetátu. $R_f = 0,44$ (SiO_2 ; EtOAc). Bylo izolováno 180 mg produktu ve formě béžové pevné látky. Výtěžek reakce byl 83 %. B.t. = 91,7 – 93,0 °C (lit. = 92 – 94 °C).⁴³ NMR ^1H (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 7,12 - 7,17$ (m, 1H); 7,41 – 7,45 (m, 1H); 7,48 – 7,55 (m, 3H); 8,55 – 8,64 (m, 2H). NMR ^{13}C APT (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 120,12$; 125,75; 127,68; 128,68; 141,09; 141,96; 150,02. GC/EI-MS m/z (%): 161 (100, $[\text{M}]^+$), 134 (11), 117 (12).

2.2.8 2-[5-(Pyridin-4-yl)-(2-thienyl)]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (32)

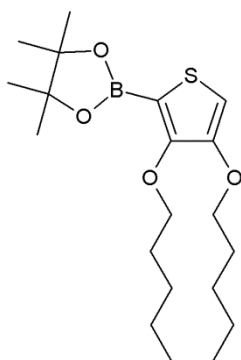


32

Ve Schlenkově baňce v suchém THF (10 ml) byl rozpuštěn 2-thienylpyridin (100 mg, 0,620 mmol). Roztok byl ochlazen na –118 °C a poté bylo přikapáno *n*-BuLi (0,28 ml; 2,24 M; 0,620 mmol). Směs byla míchána 15 minut při –118 °C a poté byl přikapán *i*-PrOBPin (0,13 ml; 0,637 mmol). Reakční směs byla míchána 30 minut při –118 °C a poté dalších 30 minut při 25 °C. Reakční směs byla zředěna roztokem chloridu amonného (40 ml) a extrahována 3 × 20 ml dichlormethanu. Spojené organické frakce byly poté extrahovány 1 × 20 ml solanky. Organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a odpařena na vakuové odparce. Bylo získáno 139 mg surového produktu

ve formě světle hnědé pevné látky. Sloučenina **32** byla použita do následující reakce bez dalšího přečišťování. B.t. = 146 – 149,4 °C. NMR ¹H (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 1,36 (s, 12H, CH₃); 7,49 – 7,54 (m, 2H); 7,54 – 7,58 (m, 1H); 7,60 – 7,65 (m, 1H); 8,54 – 8,66 (m, 2H). GC/EI-MS m/z (%): 287 (100, [M]⁺), 272 (33), 201 (71), 187 (99).

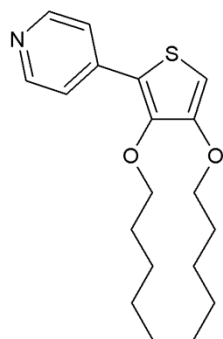
2.2.9 2-(3,4-Dipentoxythiopen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (33)



33

Ve Schlenkově baňce v suchém THF (20 ml) byl rozpuštěn 3,4-dipentoxythiopen (482 mg; 1,880 mmol). Roztok byl ochlazen na –110 °C a poté bylo přikapáno *n*-BuLi (0,86 ml; 2,2 M; 1,892 mmol). Směs byla míchána 10 minut při –110 °C a poté byl přikapán *i*-PrOBPin (0,39 ml; 1,912 mmol). Reakční směs byla míchána 30 minut při –110 °C a poté dalších 30 minut při 25 °C. Reakční směs byla zředěna roztokem chloridu amonného (60 ml) a extrahována 3 × 20 ml dichlormethanu. Spojené organické frakce byly extrahovány 1 × 20 ml solanky. Organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a odpařena na vakuové odparce. Bylo získáno 640 mg surového produktu ve formě nažloutlé kapaliny. Sloučenina **33** byla skladována v lednici a byla používána v následujících reakcích bez dalšího přečišťování. NMR ¹H (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 0,84 – 0,97 (m, 6H, CH₃); 1,31 (s, 12H, CH₃); 1,34 – 1,50 (m, 8H, CH₂); 1,68 – 1,80 (m, 4H, CH₂); 3,94 (t, 2H, CH₂O); 4,12 (t, 2H, CH₂O); 6,45 (s, 1H, Th). NMR ¹³C APT (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 14,11; 14,19; 22,49; 22,61; 24,80; 28,17; 28,30; 28,81; 28,92; 29,71; 70,63; 74,03; 83,77; 104,25; 150,80; 154,87. GC/EI-MS m/z (%): 382 (20, [M]⁺), 255 (100), 185 (94).

2.2.10 4-(3,4-Dipentoxythiopen-2-yl)-pyridin (34)

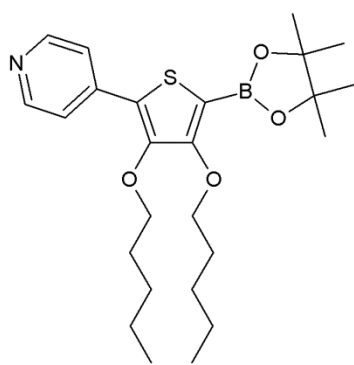


34

Ve Schlenkově baňce byla směs dioxanu (20 ml) a vody (5 ml) 5 minut probublávána argonem. Pod atmosférou argonu byla poté přidána sloučenina **33** (100 mg; 0,262 mmol), dále 4-jodpyridin (50 mg; 0,263 mmol), uhličitan sodný (31 mg; 0,292 mmol) a (PPh₃)₂PdCl₂ (6 mg; 0,0085 mmol). Směs byla míchána přes noc při teplotě 90 °C. Po vychladnutí reakční směsi byl dioxan odpařen na vakuové odparce. Surový produkt byl rozpuštěn v dichlormethanu (20 ml) a extrahován 3 × 20 ml vody a 1 × 20 ml solanky. Organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a poté odpařena na vakuové odparce. Surový produkt byl dále čištěn na sloupci silikagelu, na němž byly dichlormethanem vyplaveny nečistoty, a produkt byl poté

vymyt směsí ethyl-acetátu a dichlormethanu. $R_f = 0,51$ (SiO_2 ; $\text{EtOAc}:\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3:2$). Bylo izolováno 57 mg produktu ve formě žlutého oleje. Výtěžek reakce byl 65 %. Sloučenina byla skladována v lednici. NMR ^1H (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,85 - 0,97$ (m, 6H, CH_3); 1,28 – 1,50 (m, 8H, CH_2); 1,68 – 1,77 (m, CH_2); 1,77 – 1,86 (m, CH_2); 3,97 (t, 2H, CH_2O); 4,09 (t, 2H, CH_2O); 6,23 (s, 1H, Th); 7,59 – 7,71 (m, 2H, Py); 8,56 (br s, 2H, Py). NMR ^{13}C APT (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 14,14$; 14,15; 22,50; 22,52; 28,17; 28,40; 28,94; 29,91; 70,24; 73,12; 97,02; 120,62; 121,87; 141,12; 145,65; 149,90; 151,03. GC/EI-MS m/z (%): 333 (14, $[\text{M}]^+$), 245 (7), 193 (100).

2.2.11 2-[5-(Pyridin-4-yl)-3,4-Dipentoxythiopen-2-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (35)



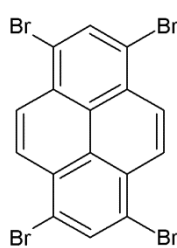
35

Ve Schlenkové baňce v suchém THF (20 ml) byla rozpuštěna sloučenina **34** (57 mg; 0,171 mmol). Roztok byl ochlazen na -110 °C a poté bylo přikapáno *n*-BuLi (0,08 ml; 2,2 M; 0,176 mmol). Směs byla míchána 10 minut při -110 °C a poté byl přikapán *i*-PrOBPin (0,04 ml; 0,196 mmol). Reakční směs byla míchána 30 minut při -110 °C a poté dalších 30 minut při 25 °C. Reakční směs byla zředěna roztokem chloridu amonného (60 ml) a poté byla extrahována 3×20 ml dichlormethanu.

Spojené organické frakce byly extrahovány 1×20 ml solanky. Organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a odpařena na vakuové odparce. Bylo získáno 78 mg surového produktu ve formě žluté, velmi pomalu krystalizující kapaliny. Sloučenina **35** byla použita do následující reakce bez dalšího přečišťování. GC/EI-MS m/z (%): 459 (12, $[\text{M}]^+$), 332 (11), 289 (17), 262 (100).

2.3 Pyrenové prekurzory

2.3.1 1,3,6,8-Tetrabrompyren (1)

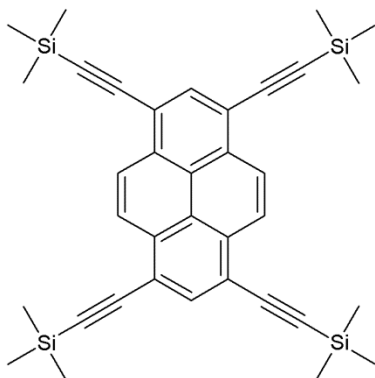


1

V nitrobenzenu (30 ml) byl rozpuštěn pyren (1 g; 4,944 mmol). Za intenzivního míchání byl k roztoku přikapán elementární brom (1,1 ml; 21,357 mmol). Směs byla zahřívána pod zpětným chladičem při teplotě 160 °C po dobu 3 hodin. Po ochlazení byla vzniklá suspenze převedena do 50 ml acetonu a zfiltrována. Filtrační koláč byl promyt acetonem a dichlormethanem.

Po důkladném vysušení bylo získáno 2,5 g produktu ve formě bledě žluté nerozpustné pevné látky. Výtěžek reakce byl 98 %. B.t. > 410 °C (lit. = 399 - 404 °C).⁴⁴ HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{16}H_6Br_4^+$ ($[M]^+$): 517,71566; nalezeno: 517,71657.

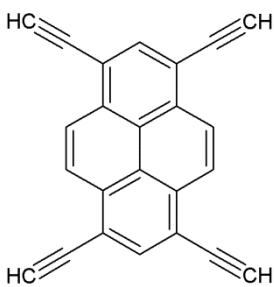
2.3.2 1,3,6,8-Tetrakis(trimethylsilylethynyl)pyren (10)



10

Pro reakci byl použit optimalizovaný postup podle literatury.²² Ve Schlenkově baňce, ve směsi toluenu (3 ml) a triethylaminu (20 ml) byl pod inertní atmosférou argonu suspendován 1,3,6,8-tetrabrompyren (500 mg; 0,966 mmol). K suspenzi byl přidán $(PPh_3)_2PdCl_2$ (136 mg; 0,194 mmol), jodid měďný (73 mg; 0,383 mmol) a trifenylofosfin (101 mg; 0,385 mmol). Směs byla ohřata na 60 °C a za míchání byl přikapán trimethylsilylacetylen (0,82 ml; 0,58 mmol). Po 15 minutách byla teplota zvýšena na 80 °C a směs byla míchána do druhého dne. Po vychladnutí směsi bylo rozpouštědlo odpařeno na vakuové odparce. Surový produkt byl rozpuštěn v dichlormethanu (30 ml) a extrahován 3 × 10 ml vody a 1 × 10 ml solanky. Organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a odpařena na vakuové odparce. Finální čištění produktu bylo provedeno pomocí sloupcové chromatografie. $R_f = 0,66$ (SiO_2 ; petrolether: $CH_2Cl_2 = 10:1$). Bylo izolováno 490 mg sloučeniny **10** ve formě zářivě oranžové fluoreskující pevné látky. Výtěžek reakce byl 86 %. B.t. = 325,3 °C - rozklad (lit. = 325 °C - rozklad).³⁶ NMR 1H (500 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): $\delta = 0,38$ (s, 36H, TMS); 8,31 (s, 2H); 8,60 (s, 4H). NMR ^{13}C APT (125 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): $\delta = 0,10$; 101,46; 102,78; 118,64; 123,61; 127,01; 132,04; 134,54. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{36}H_{42}Si_4^+$ ($[M]^+$): 586,23581; nalezeno: 586,23678.

2.3.3 1,3,6,8-Tetraethynylpyren (11)

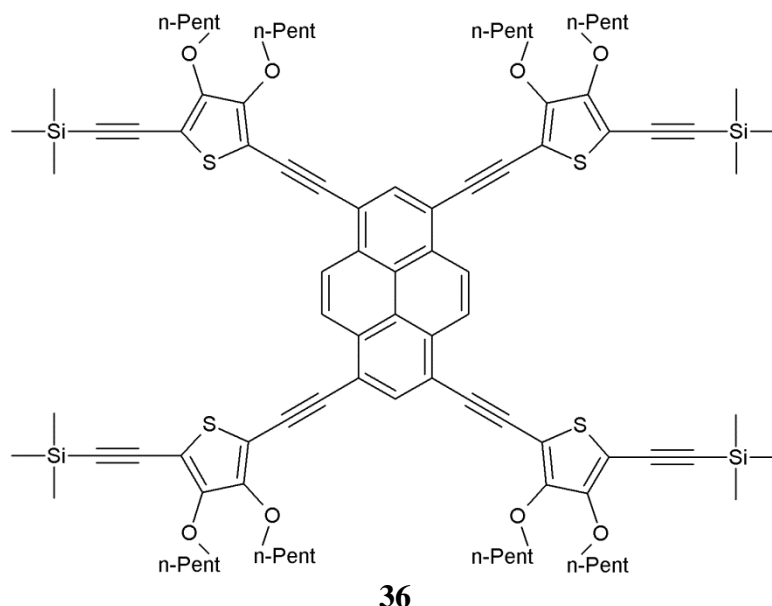


11

V methanolu (50 ml) byla suspendována sloučenina **10** (500 mg; 0,852 mmol) a uhličitan draselný (1 g; 7,236 mmol). Směs byla ponechána 15 minut na ultrazvuku a poté byla míchána přes noc při 25 °C. Žlutá suspenze byla nalita do 250 ml vody a poté zfiltrována. Filtrační koláč byl promýván vodou tak dlouho, dokud pH filtrátu nebylo neutrální. Po vysušení bylo získáno 240 mg sloučeniny **11** ve formě žluté nerozpustné pevné látky. Výtěžek reakce byl 94 %.

B.t. = 146 °C - rozklad (lit. = 350 °C - rozklad).³⁶ HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{24}H_{10}^+$ ($[M]^+$): 298,07770; nalezeno: 298,07794.

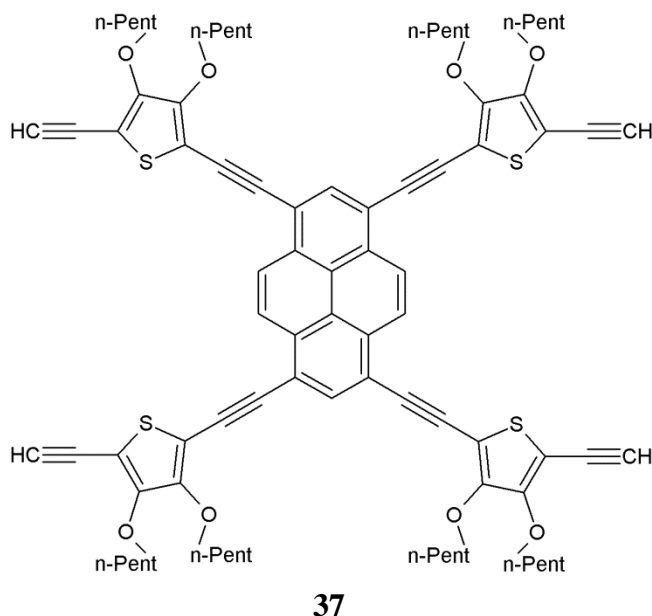
2.3.4 Sloučenina (36)



Ve Schlenkově baňce byla pod inertní atmosférou argonu do směsi suchého THF (10 ml) a triethylaminu (10 ml) přidána sloučenina **11** (400 mg; 1,341 mmol), $(PPh_3)_2PdCl_2$ (113 mg; 0,161 mmol), jodid měďný (31 mg; 0,163 mmol) a trifenyfosfin (42 mg; 0,160 mmol). K suspenzi byla přidána sloučenina **32** (2,566 g; 5,363 mmol) a směs byla dána

na 5 minut na ultrazvuk. Poté byla reakční směs ohřáta na 60 °C a míchána přes noc. Po vychladnutí byla rozpouštědla odpařena na vakuové odparce. Surový produkt byl přečištěn pomocí sloupcové chromatografie ve směsi hexanu a dichlormethanu. $R_{f1} = 0,08$ (SiO_2 ; Hex: $CH_2Cl_2 = 3:1$). Kolona byla monitorována pomocí tenkovrstvé chromatografie. $R_{f2} = 0,59$ (SiO_2 ; Hex: $CH_2Cl_2 = 3:2$). Bylo izolováno 671 mg sloučeniny **36** ve formě zářivě červené slabě fluoreskující pevné látky. Výtěžek reakce byl 29 %. NMR 1H (500 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): $\delta = 0,28$ (s, 36H, TMS); 0,90 (t, 12H, CH_3); 0,97 (t, 12H, CH_3); 1,37 – 1,59 (m, 32H, CH_2); 1,76 – 1,84 (m, 8H, CH_2); 1,84 – 1,93 (m, 8H, CH_2); 4,42 (t, 8H, CH_2O); 4,48 (t, 8H, CH_2O); 8,25 (s, 2H); 8,59 (s, 4H). NMR ^{13}C APT (125 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): $\delta = -0,10$; 14,22; 14,26; 22,61; 22,66; 28,07; 28,23; 29,74; 29,90; 72,85; 73,34; 88,36; 94,20; 96,19; 102,79; 104,17; 104,43; 118,85; 124,13; 126,95; 131,63; 132,76; 150,58; 151,11. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{100}H_{131}O_8S_4Si_4^+$ ($[M + H]^+$): 1699,77984; nalezeno: 1699,77278.

2.3.10 Sloučenina (37)



V methanolu (50 ml) byla suspendována sloučenina **36** (500 mg; 0,294 mmol) a uhličitan draselný (346 mg; 2,504 mmol). Směs byla ponechána 15 minut na ultrazvuku a poté byla míchána přes noc při 25 °C. Červená suspenze byla nalita do vody (250 ml) a poté zfiltrována. Filtrační koláč byl promýván vodou tak dlouho, dokud pH filtrátu nebylo neutrální. Produkt byl poté přečištěn pomocí sloupcové chromatografie. $R_f = 0,51$ (SiO₂;

Hex:CH₂Cl₂ = 1:1). Bylo izolováno 140 mg sloučeniny **37** v podobě červené pevné látky s výtěžkem 34 %. B.t. = 139,6 °C - rozklad. NMR ¹H (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 0,90 (t, 12H, CH₃); 0,96 (t, 12H, CH₃); 1,35 – 1,58 (m, 32H, CH₂); 1,74 – 1,95 (m, 16H, CH₂), 3,50 (s, 4H, CH); 4,39 (t, 8H, CH₂O); 4,49 (t, 8H, CH₂O); 8,16 (s, 2H); 8,47 (s, 4H). NMR ¹³C APT (125 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 14,23; 14,27; 22,60; 22,68; 28,08; 28,24; 29,72; 29,91; 73,02; 73,31; 75,72; 84,66; 88,20; 94,11; 103,24; 104,20; 118,72; 123,90; 126,80; 131,50; 132,70; 150,49; 151,44. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: vypočteno pro C₈₈H₉₉O₈S₄⁺ ([M + H]⁺): 1411,62173; nalezeno: 1441,62030.

2.4 Cílové chromofory

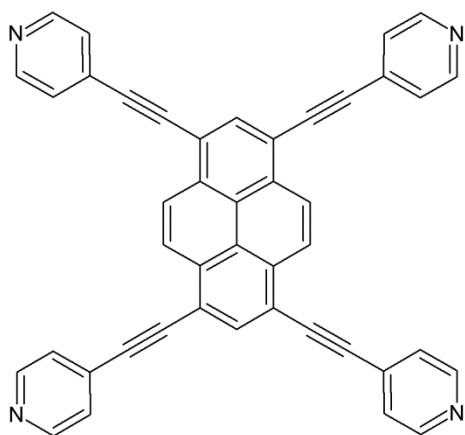
2.4.1 Obecná metoda pro Sonogashirův coupling

Ve Schlenkově baňce pod inertní atmosférou argonu byla do směsi suchého tetrahydrofuranu (5 ml) a triethylaminu (5 ml) byla přidána sloučenina **38** (20 mg; 0,0141 mmol) nebo sloučenina **11** (100 mg; 0,3351 mmol) a příslušný halogenderivát (0,0635 mmol nebo 1,508 mmol). Ke směsi byl přidán (PPh₃)₂PdCl₂ (0,0017 mmol nebo 0,0402 mmol), jodid měďný (0,0017 mmol nebo 0,0402 mmol) a trifenyfosfin (0,0034 mmol nebo 0,0804 mmol). Směs byla míchána přes noc při teplotě 60 °C. Po ochlazení směsi byla rozpouštědla odpařena na vakuové odparce.

2.4.2 Obecná metoda pro Suzukiho coupling

Ve Schlenkově baňce byla směs dioxanu (10 ml) a vody (2,5 ml) 5 minut probublávána argonem. Pod atmosférou argonu byl poté přidán 1,3,6,8-tetrabrompyren (15 mg; 0,029 mmol), příslušný pinakolester boronové kyseliny (0,131 mmol), uhličitan sodný (14 mg; 0,132 mmol) a $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (1,6 mg; 2,32 μmol). Reakční směs byla míchána do druhého dne při teplotě 90 °C. Po ochlazení směsi byla rozpouštědla odpařena na vakuové odparce.

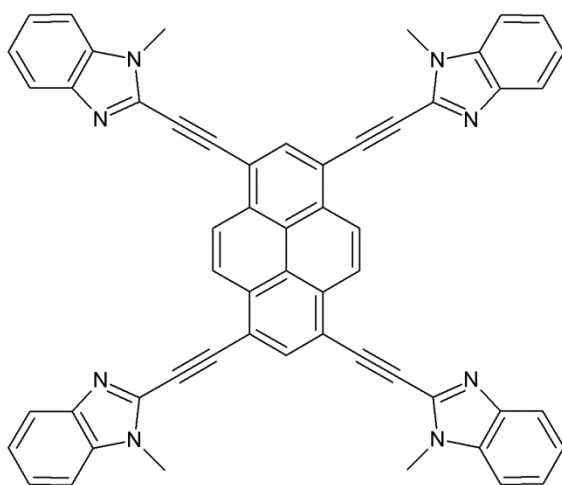
2.4.1 Sloučenina (38)



38

Sloučenina **38** byla syntetizována reakcí sloučeniny **11** (100 mg) a 4-jodpyridinu (287 mg) podle obecné metody pro Sonogashirův coupling. Nerozpustný produkt byl podroben opakované čistící operaci, kdy byl suspendován v rozpouštědle (30 ml), ultrazvukován 15 minut a poté zfiltrován. Použitými rozpouštědly byla voda, poté aceton a nakonec dichlormethan. Po vysušení bylo získáno 24 mg sloučeniny **38** v podobě černohnědé nerozpustné pevné látky. Výtěžek reakce byl 12 %. B.t. = 317,6 °C - rozklad. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{44}\text{H}_{23}\text{N}_4^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 607,19173; nalezeno: 607,19270.

2.4.2 Sloučenina (39)

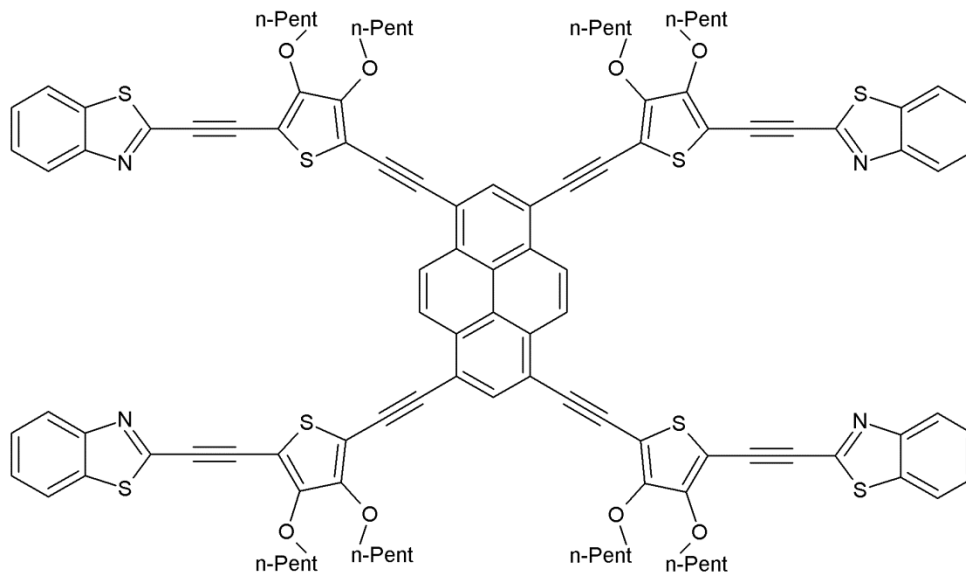


39

Sloučenina **39** byla syntetizována reakcí 2-brom-1-methylbenzimidazolu (318 mg) a sloučeniny **11** (100 mg) podle obecné metody pro Sonogashirův coupling. Nerozpustný produkt byl podroben opakované čistící operaci, kdy byl suspendován v rozpouštědle (30 ml), ultrazvukován 15 minut a poté zfiltrován. Použitými rozpouštědly byla voda, poté aceton a nakonec dichlormethan. Po vysušení bylo získáno 219 mg sloučeniny **39** v podobě černohnědé nerozpustné pevné látky. Výtěžek reakce byl

80 %. B.t. = 289,8 °C - rozklad. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{56}H_{34}N_8^+$ ($[M]^+$): 818,29009; nalezeno: 818,29056.

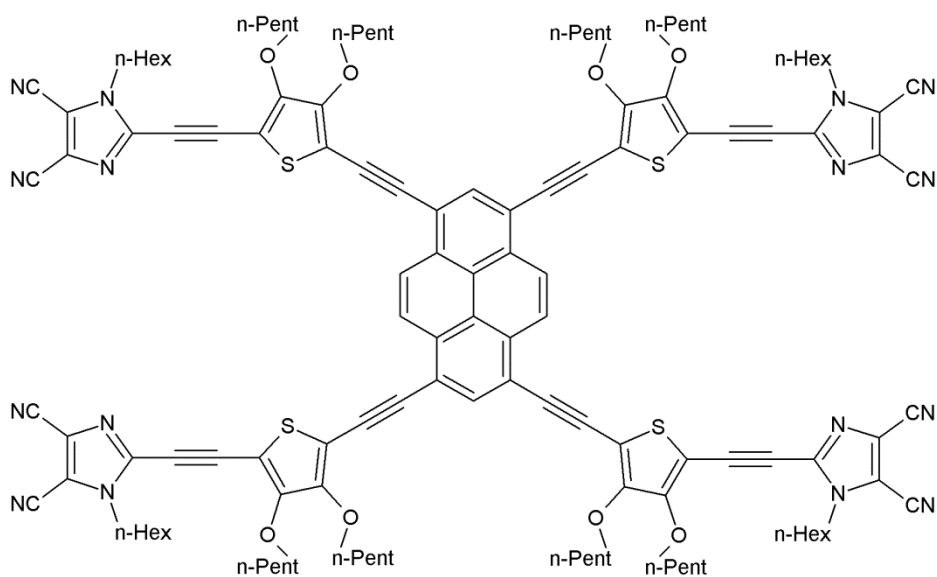
2.4.3 Sloučenina (40)



40

Sloučenina **40** byla syntetizována reakcí sloučeniny **37** (20 mg) a 2-jodbenzthiazolu (17 mg) podle obecné metody pro Sonogashirův coupling. Surový produkt byl rozpuštěn v ethyl-acetátu (20 ml) a zfiltrován. Bylo získáno 21 mg produktu v podobě temně červené pevné látky. Nepodařilo se nalézt čistící operaci vedoucí k získání čistého produktu. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{116}H_{111}N_4O_8S_8^+$ ($[M + H]^+$): 1944,61174; nalezeno: 1944,61964.

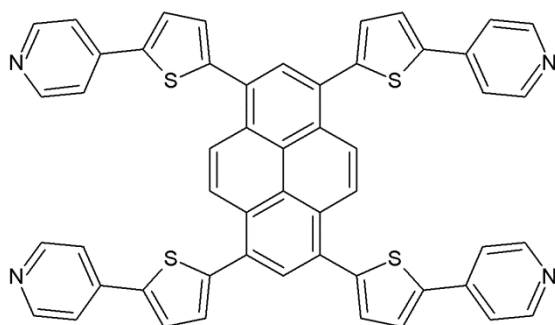
2.4.4 Sloučenina (41)



41

Sloučenina **41** byla syntetizována reakcí 2-brom-1-hexylimidazol-4,5-dikarbonitrilu (18 mg) a sloučeniny **37** (20 mg) podle obecné metody pro Sonogashirův coupling. Surový produkt byl rozpuštěn v ethyl-acetátu (20 ml) a zfiltrován. Bylo získáno 29 mg produktu v podobě temně červené pevné látky. Nepodařilo se nalézt čistící operaci vedoucí k získání čistého produktu. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{132}H_{147}N_{16}O_8S_4^+$ ($[M + H]^+$): 2213,04540; nalezeno: 2213,06025.

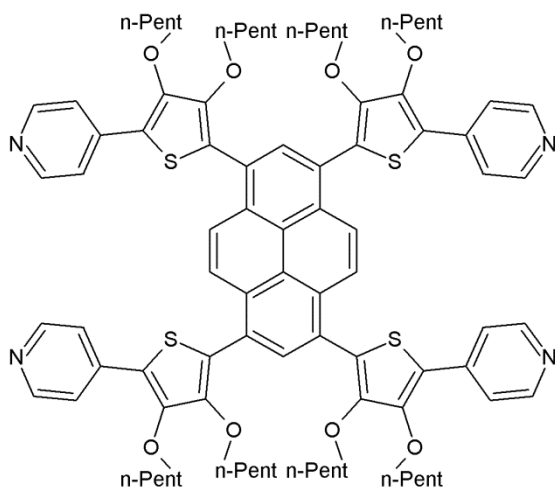
2.4.5 Sloučenina (42)



42

Sloučenina byla syntetizována reakcí sloučeniny **32** (38 mg) a 1,3,6,8-tetrabrompyrenu (15 mg) podle obecné metody pro Suzukiho coupling. Nerozpustný produkt byl podroben opakované čistící operaci, kdy byl suspendován v rozpouštědle (30 ml), ultrazvukován 15 minut a poté zfiltrován. Použitými rozpouštědly byla vroucí voda, poté aceton a nakonec dichlormethan. Po vysušení bylo získáno 20 mg sloučeniny **42** v podobě rezavě hnědé nerozpustné pevné látky. Výtěžek reakce byl 83 %. B.t. = 341,8 °C - rozklad. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: vypočteno pro C₅₂H₃₁N₄S₄⁺ ([M + H]⁺): 839,14261; nalezeno: 839,14215.

2.4.6 Sloučenina (43)



43

Sloučenina **43** byla syntetizována reakcí 1,3,6,8-tetrabrompyrenu (15 mg) a sloučeniny **35** (60 mg) podle obecné metody pro Suzukiho coupling. Surový produkt byl rozpuštěn v chloroformu (10 ml) a extrahován 3 × 10 ml vody a 1 × 10 ml solanky. Organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a poté odpařena na vakuové odparce. Sloučenina byla dále čistěna sloupcovou chromatografií. *R_f* = 0,61 (SiO₂; THF:Hex = 1:1). Byly získány 2 mg produktu v podobě žluté kapaliny. Sloučeninu **43** se nepodařilo dokonale vyčistit. HR-FT-MALDI-MS (DCTB) *m/z*: vypočteno pro C₉₂H₁₁₁N₄O₈S₄⁺ ([M + H]⁺): 1528,72681; nalezeno: 1528,72864.

Sloučenina byla syntetizována reakcí sloučeniny **32** (38 mg) a 1,3,6,8-tetrabrompyrenu (15 mg) podle obecné metody pro Suzukiho coupling. Nerozpustný produkt byl podroben opakované čistící operaci, kdy byl suspendován v rozpouštědle (30 ml), ultrazvukován 15 minut a poté zfiltrován. Použitými rozpouštědly byla vroucí voda, poté aceton a nakonec

Sloučenina **43** byla syntetizována reakcí 1,3,6,8-tetrabrompyrenu (15 mg) a sloučeniny **35** (60 mg) podle obecné metody pro Suzukiho coupling. Surový produkt byl rozpuštěn v chloroformu (10 ml) a extrahován 3 × 10 ml vody a 1 × 10 ml solanky. Organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a poté odpařena na vakuové odparce. Sloučenina byla dále čistěna sloupcovou chromatografií. *R_f* = 0,61 (SiO₂; THF:Hex = 1:1). Byly získány

3 Výsledky a diskuze

3.1 Problematika syntézy a reaktivity prekurzorů

V rámci experimentální části diplomové práce bylo připraveno 16 různých prekurzorů, z toho 9 sloučenin je nových, v literatuře dosud nepopsaných. Syntéza prekurzorů je dále popsána pomocí reakčních schémat a komentována. Sloučeniny byly ve většině případů charakterizovány pomocí hmotnostní spektrometrie, ^1H a ^{13}C APT NMR spektrometrie. Výjimkou byl pinakolborát **32**, kde nebylo měřeno ^{13}C APT NMR, a pinakolborát **35**, který byl potvrzen pouze pomocí GC/EI-MS. U pinakolborátů **32**, **33** a **35** nebyla prováděna žádná sloupcová chromatografie z důvodů možného rozkladu na silikagelu.

3.1.1 Elektronakceptory a π -linkery

Pro syntézu 2-brom-1-methylbenzimidazolu byl k dispozici jako výchozí látka benzimidazol. Nabízely se 2 reakční cesty, kterými bylo možné se k požadovanému produktu dostat. První cesta zahrnovala bromaci benzimidazolu do polohy 2 a následnou metylaci. Druhá reakční cesta vedla přes metylaci benzimidazolu a následnou bromaci do polohy 2 (Schéma 19).

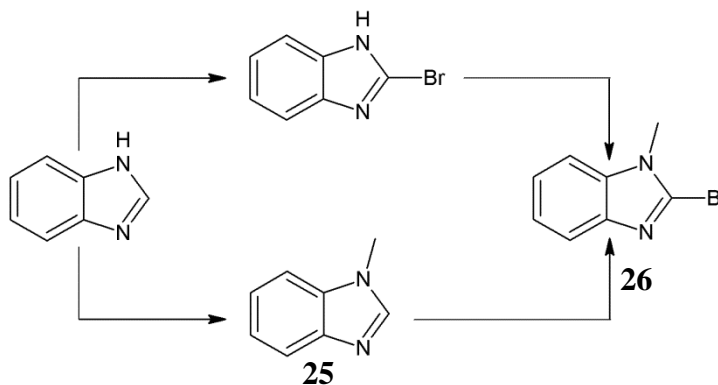


Schéma 19: Syntetické cesty vedoucí ke sloučenině **26**

Při pokusu o bromaci benzimidazolu pomocí elementárního bromu i NBS byla získána směs mono-, di- a tribromderivátů, která se velmi obtížně dělí. V literatuře byl později nalezen článek, který na problematiku specifické bromace derivátů benzimidazolu upozorňoval. Podle článku bylo možné sloučeninu **26** připravit selektivní bromací 1-methylbenzimidazolu v tetrahydrofuranu.⁴⁵

Syntéza 1-methylbenzimidazolu proběhla bez problému reakcí benzimidazolu a jodmethanu v DMF s hydroxidem draselným jako bází (Schéma 20). Pouze odstranění DMF

extrakcí bylo pracné a časově náročné. Pro odstranění DMF nebylo možné využít vysrážení produktu z roztoku změnou složení rozpouštědla. Produkt se vylučoval ve formě nemísitelné kapaliny a ani při dlouhodobějším uchovávání nekrystalizoval.

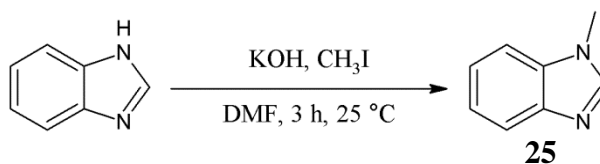


Schéma 20: Syntéza sloučeniny **25**

Bromací 1-methylbenzimidazolu pomocí 3 ekvivalentů NBS ve vroucím THF uvedenou v článku⁴⁵ se nepodařilo reprodukovat. Ve velkém množství se s roztoku vyloučila neznámá sloučenina rozpustná ve vodě, dimethylformamidu a dimethylsulfoxidu. Sloučeninu se nepodařilo identifikovat a požadovaný produkt nebyl ve směsi identifikován. Syntetický postup byl několikrát modifikován (*Tabulka 1*) a nakonec byla sloučenina **26** získána reakcí 1-methylbenzimidazolu s 1 ekvivalentem NBS v THF při teplotě 50 °C pod atmosférou argonu (*Schéma 21*).

Tabulka 1: Optimalizace syntézy sloučeniny **26**

Ekvivalentů NBS	Atmosféra	Kvalita THF	Teplota [°C]	Reakční doba [h]	Výtěžek [%]
3	vzduch	p.a.	var	1 h	0
2,4	vzduch	p.a.	70 / 85	0,5 / 0,5	0
2,4	vzduch	p.a.	80	1 h	0
3	argon	p.a.	80	1 h	0
3	argon	sušené Na/K	100 (autoklav)	1 h	0
1	argon	sušené Na/K	70	24	stopy
1	argon	sušené Na/K	50	48	36 %

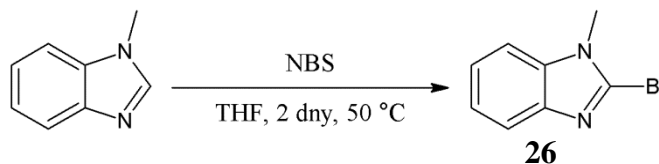


Schéma 21: Syntéza sloučeniny **26**

Syntéza 2-jodbenzthiazolu proběhla bez problémů reakcí 2-aminobenzthiazolu ve směsi PTSA, NaNO₂ a KI v acetonitrilu (Schéma 22).

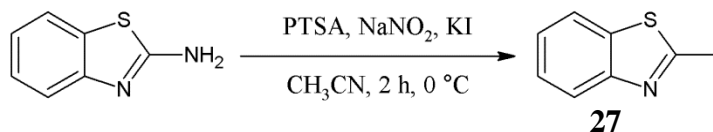


Schéma 22: Syntéza sloučeniny 27

2-Jod-3,4-dipentoxythiofen byl syntetizován lithiací a následnou jodací 3,4-dipentoxythiofenu (Schéma 23). 3,4-Dipentoxythiofen se ukázal být výborně aktivovaný pro lithiaci. Ačkoliv byl použit 1 ekvivalent *n*-BuLi, bylo kromě hlavního produktu izolováno i malé množství méně stabilního 2,5-dijod-3,4-dipentoxythiofenu. Vedlejší produkt nebyl synteticky využíván.

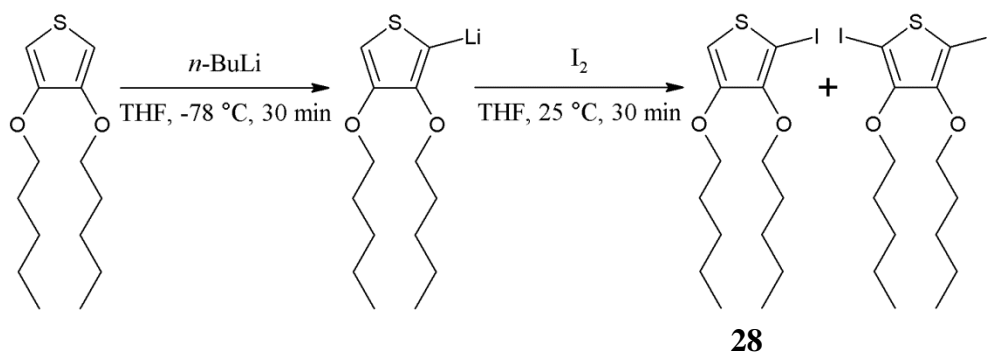


Schéma 23: Syntéza sloučeniny 28

Syntéza sloučeniny 29 byla provedena s využitím Sonogashirova couplingu reakcí sloučeniny 28 s TMSA ve směsi THF:TEA = 1:1 (Schéma 24).

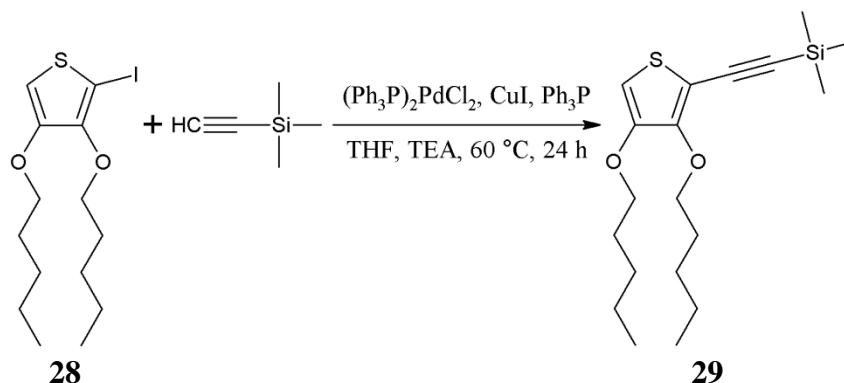


Schéma 24: Syntéza sloučeniny 29

Sloučenina 30 byla syntetizována lithiací sloučeniny 29 a následnou jodací (Schéma 25). I tato sloučenina byla syntetizována a izolována bez problému.

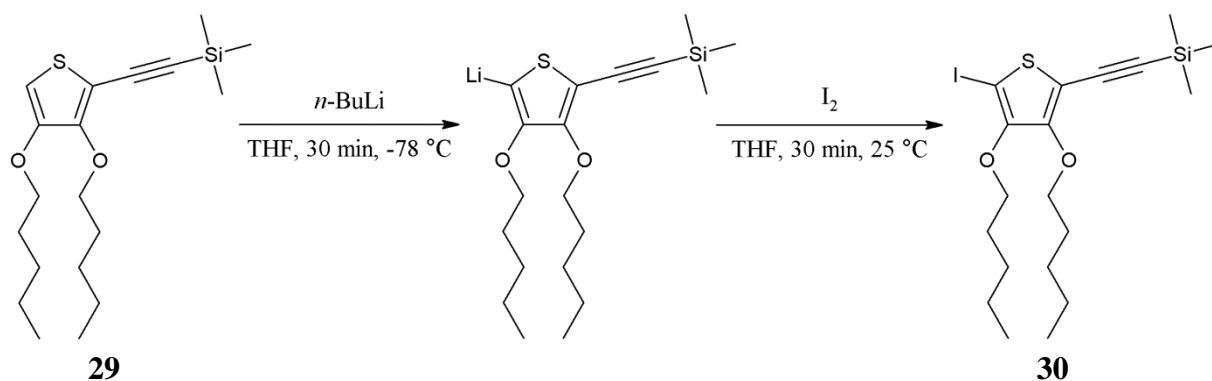


Schéma 25: Syntéza sloučeniny **30**

Sloučenina **31** byla syntetizována s využitím Suzukiho couplingu reakcí 2-thienyboronové kyseliny a 4-jodpyridinu. Tato i všechny další Suzukiho reakce byly provedeny ve směsi dioxan:voda = 4:1 při teplotě 90 °C (*Schéma 26*). Izolace sloučeniny byla značně zjednodušena, protože mohla být provedena na krátkém sloupci silikagelu vhodně zvolenými rozpouštědly prostým vymytím nečistot a následně i produktu.

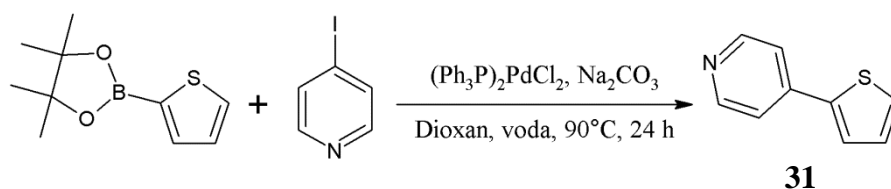


Schéma 26: Syntéza sloučeniny **31**

Sloučenina **31** byla lithiována při -118 °C a následně byla provedena reakce s *i*-PrOBPin za vzniku sloučeniny **32** (*Schéma 27*). Nižší teplota pro lithiaci byla zvolena kvůli ochraně pyridinového kruhu, který by byl při -78 °C *n*-BuLi atakován přednostně za vzniku nežádoucích produktů.

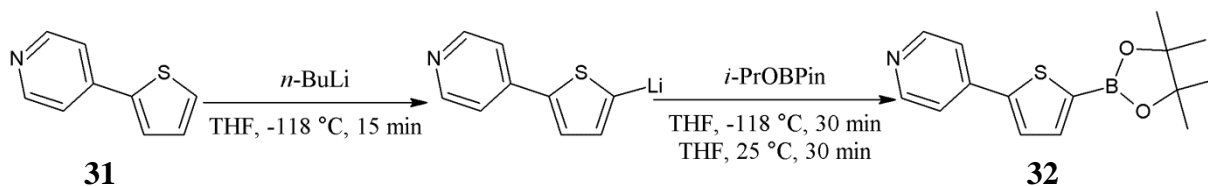


Schéma 27: Syntéza sloučeniny **32**

Sloučenina **33** byla syntetizována lithiací 3,4-dipentoxythiofenu při -110 °C a následnou reakcí s *i*-PrOBPin (*Schéma 28*). Nižší teplota byla zvolena ve snaze zabránit vzniku dvojnásobně lithiovaného intermediátu. Analýzou na GC/EI-MS nebyl nalezen žádný vedlejší produkt.

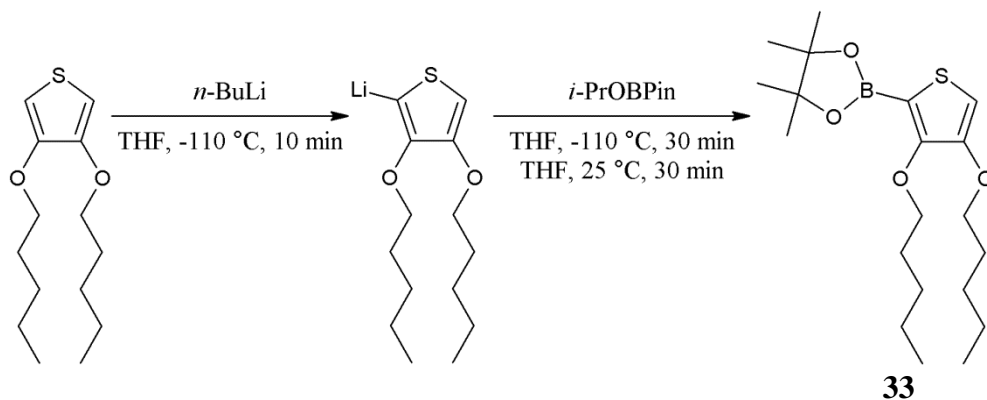


Schéma 28: Syntéza sloučeniny **33**

Sloučenina **33** byla podrobena Suzukiho reakci s 4-jodpyridinem (*Schéma 29*). Na rozdíl od strukturně podobné sloučeniny **31** je sloučenina **34** sytě žlutě zbarvená. Zbarvení je pravděpodobně způsobeno interakcí elektrondonorních pentoxy skupin s elektronakceptorním dusíkem pyridinu.

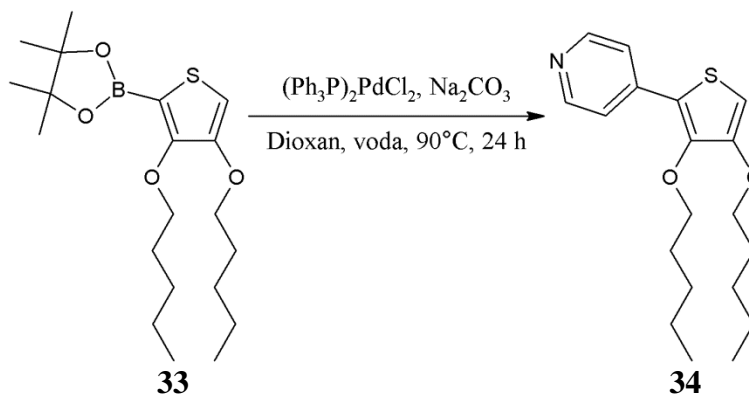


Schéma 29: Syntéza sloučeniny **34**

Sloučenina **34** byla lithiována při -110 °C a následně reagovala s *i*-PrOBPin za vzniku sloučeniny **35** (*Schéma 30*). Sloučenina **35** jako jediný rozpustný prekurzor nebyla připravena v čistotě dostačující pro potřeby NMR.

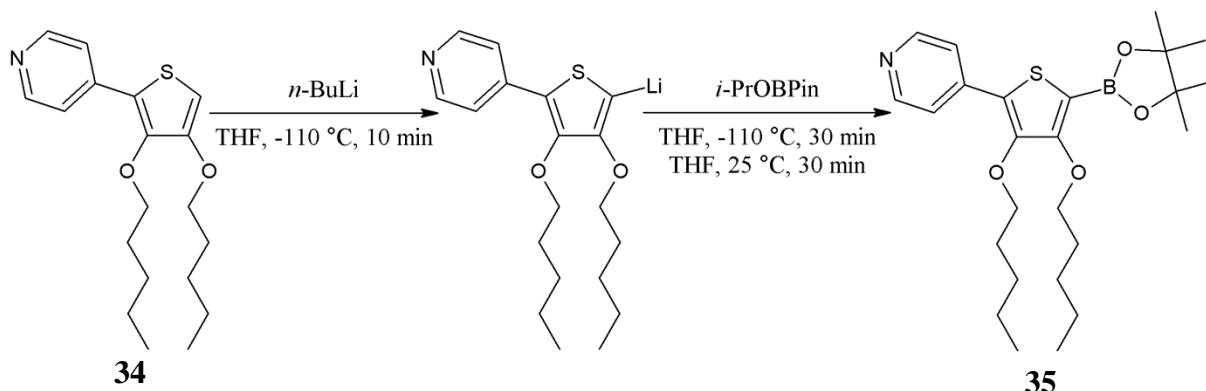


Schéma 30: Syntéza sloučeniny **35**

3.1.2 Pyrenové prekurzory

Na rozdíl od předchozích sloučenin, pyrenové prekurzory mají příliš velkou molekulovou hmotnost, aby mohly být měřeny pomocí GC/EI-MS. Prekurzory **1** a **11** jsou navíc nerozpustné, takže u nich nebylo možné měřit ani NMR. U všech pevných derivátů pyrenu byl pokus o změření bodu tání doprovázen pozvolným rozkladem. Změření přesného intervalu bodu rozkladu bylo velmi obtížné a i v literatuře³⁶ byla vždy uvedena místo intervalu pouze jedna hodnota teploty, kdy rozklad nabírá na rychlosti.

1,3,6,8-Tetrabrompyren byl syntetizován reakcí pyrenu s elementárním bromem v nitrobenzenu (Schéma 31). Reakce proběhla s vynikajícím výtěžkem 98 %. Čištění této sloučeniny také bylo relativně snadné, protože produkt je nerozpustný a lze ho promývat libovolnými rozpouštědly.

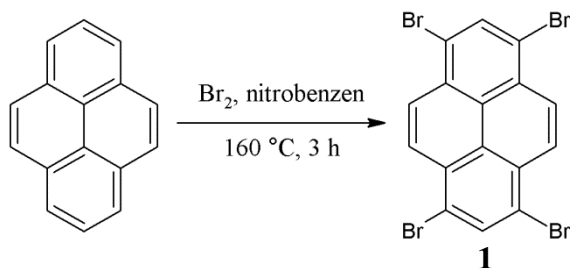


Schéma 31: Syntéza sloučeniny **1**

Sloučenina **10** byla syntetizována bez větších problémů reakcí 1,3,6,8-tetrabrompyrenu a TMSA s využitím Sonogashirova couplingu. Pro syntézu byl zvolen optimalizovaný postup podle literatury (Schéma 32).²² Syntézu sloučeniny se podařilo reprodukovat se srovnatelnými výsledky. Sloučenina silně fluoreskuje v roztoku i v pevné fázi. Jako pevná látka má charakteristickou zářivě oranžovou barvu.

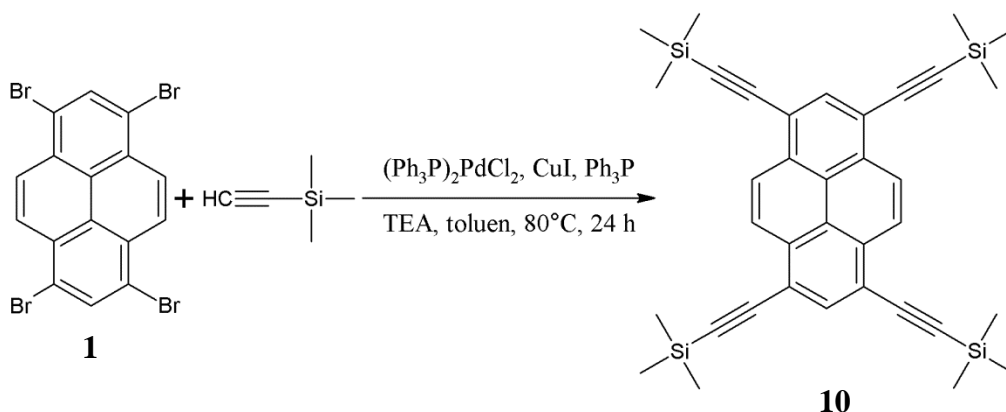


Schéma 32: Syntéza sloučeniny **10**

Trimethylsilylskupiny sloučeniny **10** byly odstraněny pomocí uhličitanu draselného v methanolu za vzniku žluté sloučeniny **11** (Schéma 33). Reakce obvykle běží bezproblémově s prakticky kvantitativním výtěžkem.

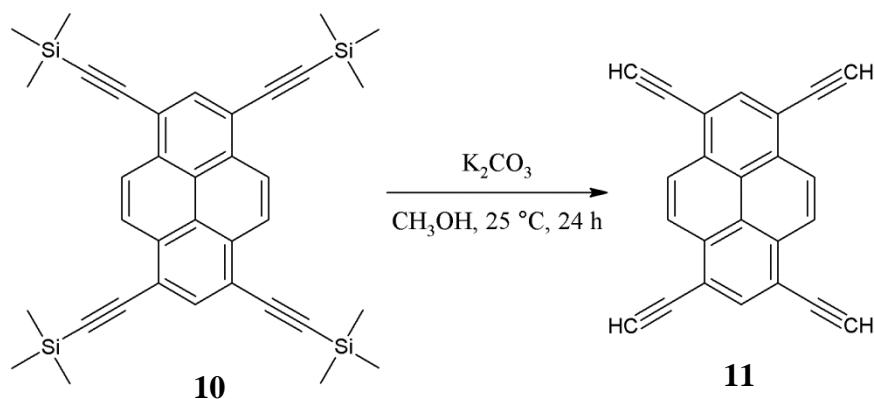


Schéma 33: Syntéza sloučeniny **11**

Sloučenina **36** byla syntetizována reakcí sloučeniny **11** a sloučeniny **30** za pomoci Sonogashirova couplingu (Schéma 34). Produkt byl izolován s nepříliš uspokojivým výtěžkem 29 %. Výtěžek reakce by mohl být zvýšen větším nadbytkem 2-(trimethylsilylethynyl)-5-jod-3,4-dipentoxythiofenu. Při izolaci sloučeniny **36** byl pozorován zajímavý jev. I přes dobrou separaci na TLC v mobilní fázi hexan:CH₂Cl₂ = 3:2 bylo potřeba pro úspěšnou separaci během sloupcové chromatografie použít méně polární mobilní fázi hexan:CH₂Cl₂ = 3:1.

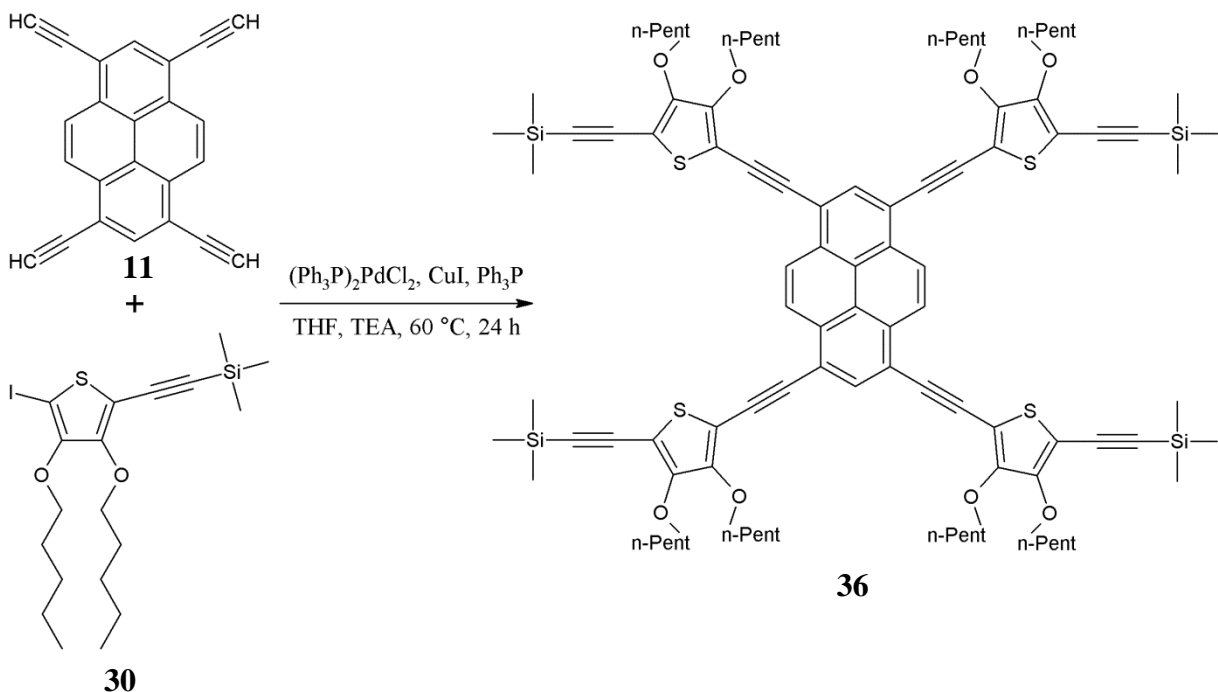


Schéma 34: Syntéza sloučeniny **36**

Sloučenina **37** byla syntetizována analogicky ke sloučenině **11** reakcí sloučeniny **36** s uhličitanem draselným v methanolu (*Schéma 35*). Syntézu sloučeniny **37** také doprovázel špatný výtěžek (34 %). Pro odstranění trimethylsilyl skupin by možná bylo vhodné využít jiné činidlo, než je uhličitan draselný v methanolu. Vzhledem k tomu, že byla veškerá sloučenina **36** nasazena do této reakce, nebyly žádné alternativní metody vyzkoušeny. Další pokusy také nebyly prováděny s ohledem na komplikované čištění chromoforů vycházejících z tohoto prekurzoru.

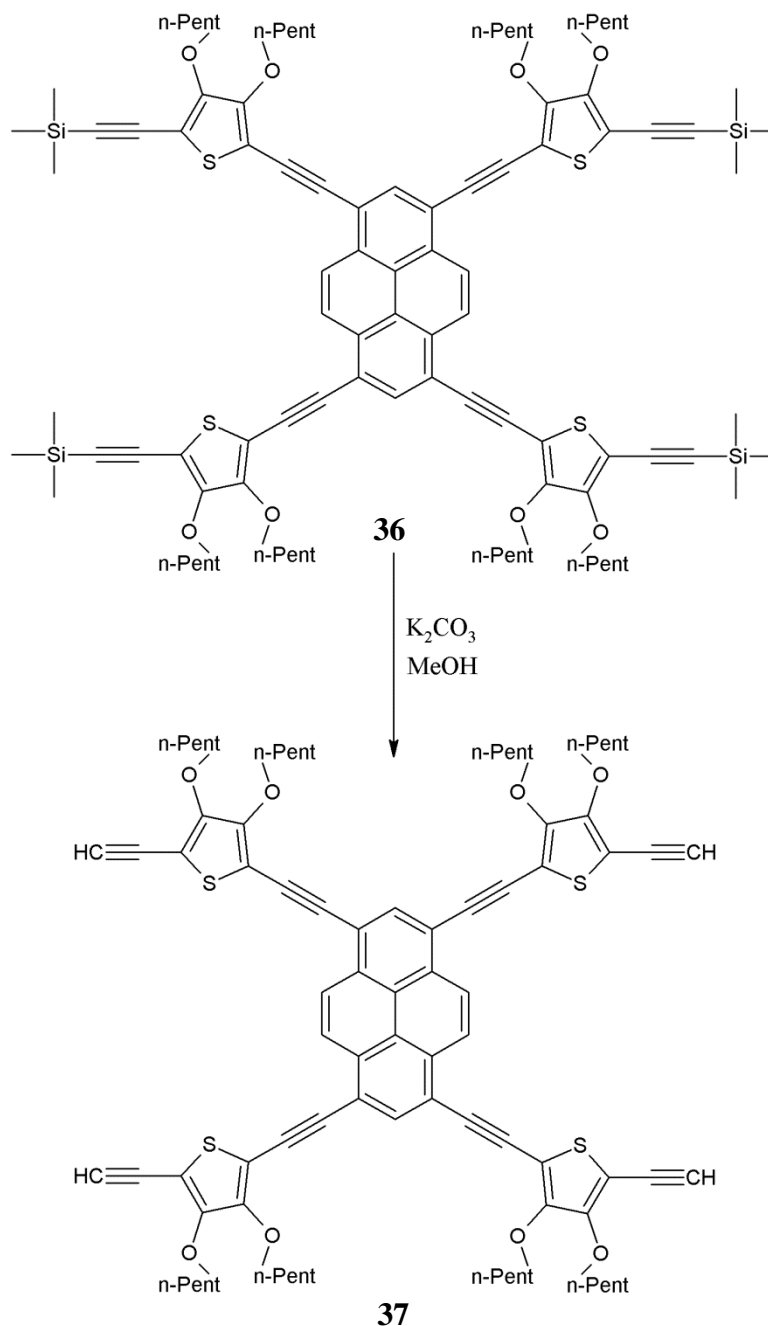


Schéma 35: Syntéza sloučeniny 37

3.2 Cílové chromofory a strategie jejich syntézy

Celkem bylo syntetizováno 6 cílových chromoforů. K jejich konstrukci bylo použito 4 různých elektronakceptorů a 4 různých π -linkerů. Úspěšná syntéza všech 6 chromoforů byla potvrzena pomocí hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením. Chromofory **38**, **39** a **42** jsou téměř nerozpustné v běžných organických rozpouštědlech.

Sloučeniny **38** a **39** byly první dva syntetizované chromofory. Strukturně se značně podobají některým sloučeninám popsaným v literatuře.³⁶ Každá větev chromoforu je tvořena π -linkerem z ethynylového můstku a elektronakceptorem. Ethynylový můstek umožňuje molekule dosáhnout planárního tvaru. Planární tvar molekuly usnadňuje konjugaci, a zesiluje tak interakci mezi elektrondonorem a elektronakceptorem. Na druhou stranu, planární tvar velice usnadňuje π -stacking. Vzhledem k absenci objemných funkčních skupin či dlouhých alkylů na pyrenu, π -linkeru i elektronakceptoru jsou sloučeniny **38** a **39** velmi špatně rozpustné. Tato vlastnost tak značně limituje využití některých analytických metod. U nerozpustných sloučenin navíc hrozí kontaminace palladiem, které není v běžných rozpouštědlech rozpustné.

Obě sloučeniny byly syntetizovány pomocí Sonogashirova couplingu ze sloučeniny **11**. Halogenderivátem pro syntézu chromoforu **38** byl 4-jodpyridin (*Schéma 36*). Halogenderivátem pro syntézu chromoforu **39** byl 2-brom-1-methylbenzimidazol (*Schéma 37*).

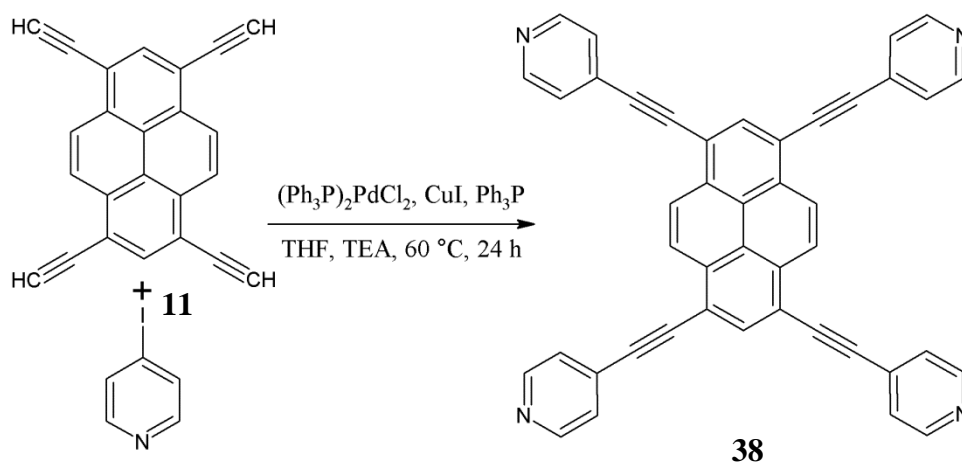


Schéma 36: Syntéza chromoforu **38**

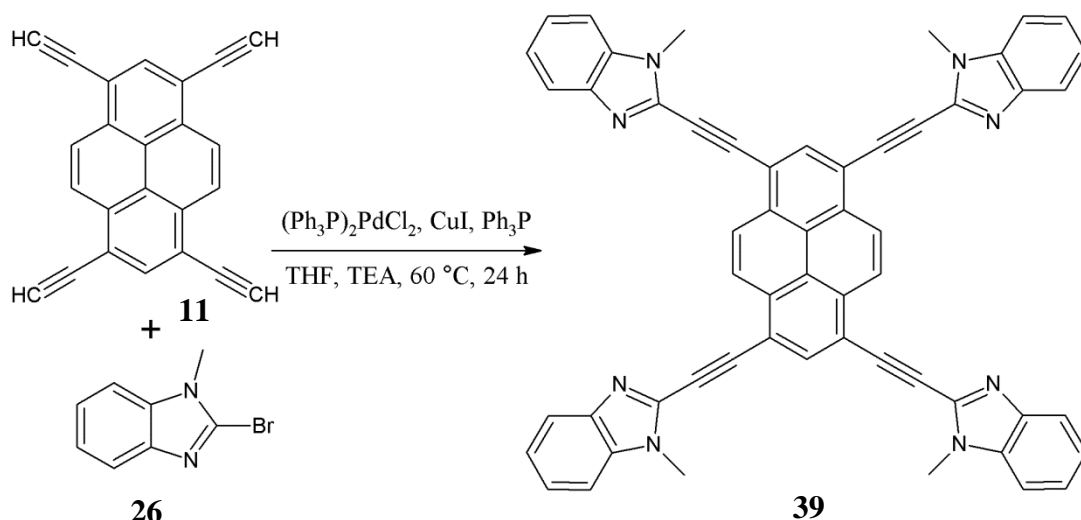


Schéma 37: Syntéza chromoforu **39**

Sloučeniny **40** a **41** (*Schéma 38*) byly designovány s π -linkerem rozšířeným o 2-ethynyl-3,4-dipentoxythiofen-5-yl. Tento π -linker dosud nebyl v literatuře u pyrenu popsán. Ethynyly měly zajistit planární tvar molekuly a pentoxy skupiny měly zajistit rozpustnost chromoforů v běžných organických rozpouštědlech. Očekávané skupenství chromoforů bylo kapalné, přičemž u sloučenin byla předpokládána možnost čištění sloupcovou chromatografií. Ve skutečnosti byly chromofory **40** i **41** pevné látky. Oba chromofory byly rozpustné, ale bohužel měly tendenci se usazovat na povrchu různých materiálů. Mezi takové materiály patřil například silikagel, filtrační papír, vata a dokonce i hladké sklo. Pokud se sloučenina na nějakém materiálu usadila, nešlo ji už z materiálu vymýt žádným rozpouštědlem. Chromofory se nepodařilo vyčistit ani vysrážením z chloroformového roztoku pomocí hexanu, acetonu ani methanolu. Vždy vznikala velice jemná sraženina, která procházela filtrem.

Obě sloučeniny byly syntetizovány pomocí Sonogashirova couplingu reakcí sloučeniny **37**. Halogenderivátem pro syntézu chromoforu **40** byl 2-jodbenzthiazol. Halogenderivátem pro syntézu chromoforu **41** byl 2-brom-1-hexylimidazol-4,5-dikarbonitril. Chromofory **40** a **41** byly syntetizovány stejným způsobem, jako předchozí chromofory **38** a **39**.

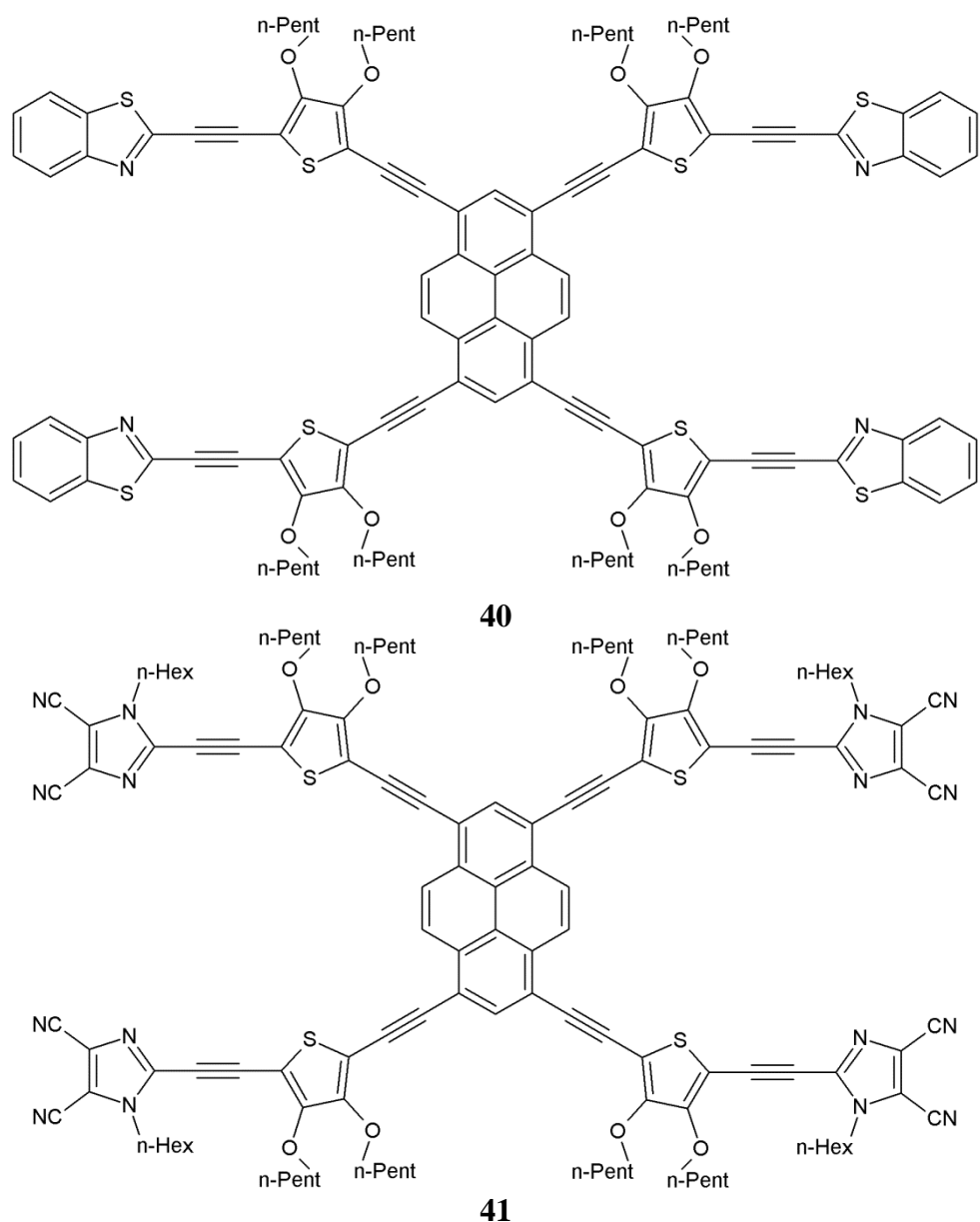


Schéma 38: Chromofory **40** a **41**

S ohledem na dlouhou reakční sekvenci, a také vzhledem ke komplikacím při čištění chromoforů **40** a **41**, byla navržena další strukturní obměna. Z π -linkeru byly vynechány trojné vazby. Touto změnou bylo dosaženo snížení molekulové hmotnosti a navíc molekuly chromoforů již nebyly planární. Zánik planárního tvaru molekuly znesnadnil π -stacking, nicméně také omezil interakci elektronakceptorů s pyrenem.

Chromofor **42** byl syntetizován za účelem otestování plánovaných lithiací a Suzukiho couplingů při syntéze chromoforů s thiofenovými můstky na místo acetylenových. Chromofor **42** byl syntetizován reakcí 1,3,6,8-tetrabrompyrenu a prekursoru **32** (Schéma 39). Chromofor **42** používá π -linker, který již byl na pyrenu popsán v literatuře.³³ Tento chromofor je nerozpustný stejně jako chromofory **38** a **39**. Oproti chromoforům **38**, **39**, **40** a **41** má

chromofor **42** výrazně světlejší barvu, což naznačuje sníženou interakci elektronakceptoru s pyrenem. Chromofor **42** byl připraven s pomocí Suzukiho reakce z 1,3,6,8-tetrabrompyrenu a prekursoru **32**.

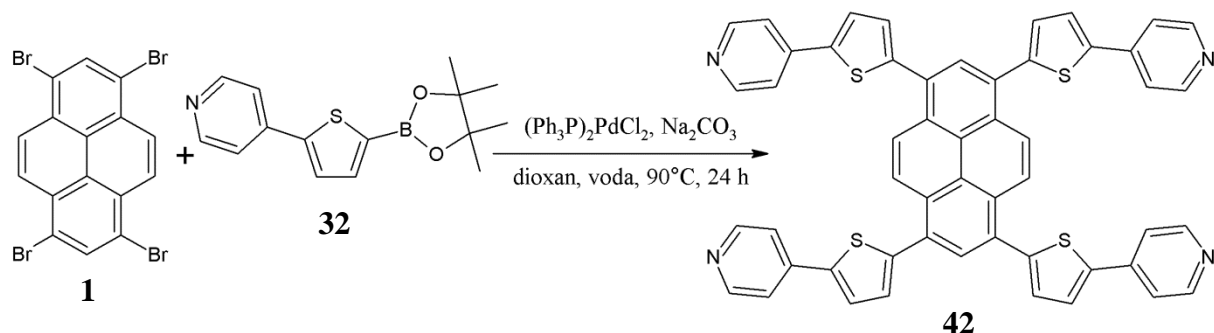


Schéma 39: Syntéza chromoforu **42**

Finální chromofor **43** byl syntetizován s π -linkerem tvořeným 3,4-dipentoxythiofenem, který dosud nebyl na pyrenu popsán v literatuře. Oproti chromoforu **42** se jednalo o rozpustnou žlutou kapalinu. Barvou je sloučenina velice podobná výchozí látce **35**, což indikuje silné znesnadnění konjugace, a tedy neplanární tvar molekuly.

Sloučenina byla syntetizována s využitím Suzukiho couplingu reakcí 1,3,6,8-tetrabrompyrenu s prekurzorem **35** (*Schéma 40*). Chromofor byl čištěn sloupcovou chromatografií. Chromofor **43** však nebyl získán čistý. Buďto došlo ke kontaminaci frakcí při jejich odebrání a zpracování, nebo nebyl chromofor na koloně dostatečně oddělen od nečistot.

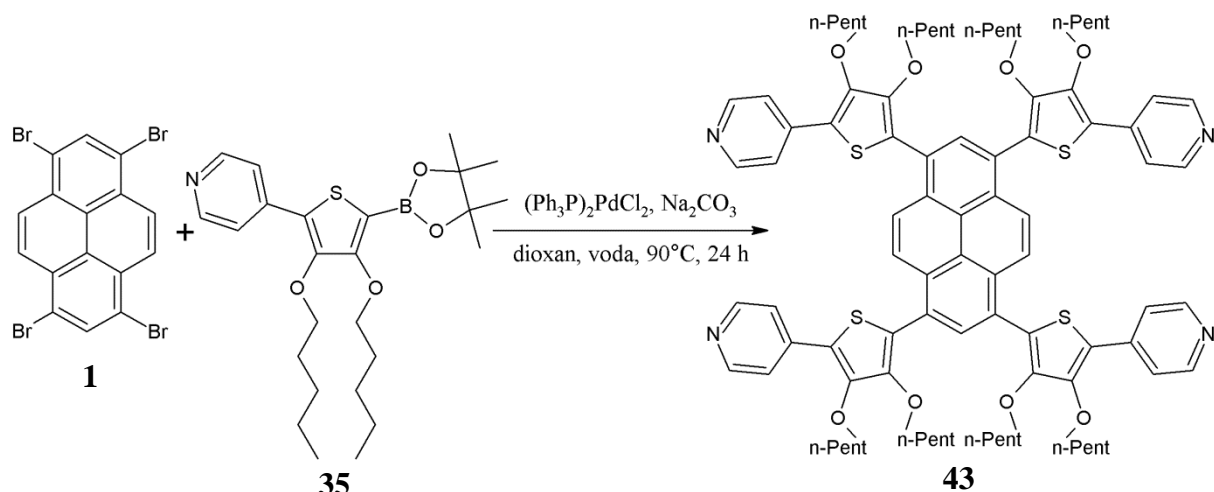


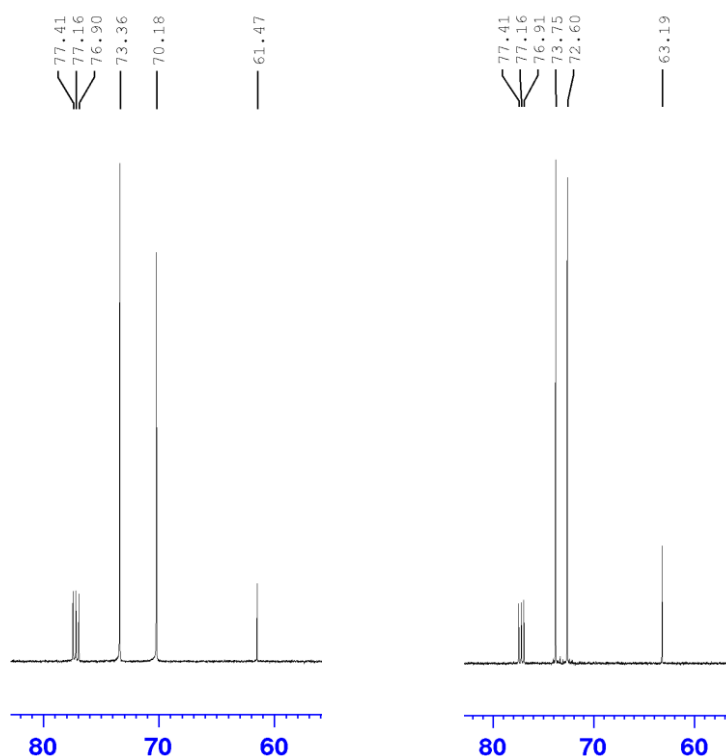
Schéma 40: Syntéza chromoforu **43**

3.3 NMR charakteristika

3.3.1 Prekurzory

NMR spektra přijatelné podoby byla získána pouze v případě prekurzorů. Singlety *N*-methyl skupiny *N*-methylbenzimidazolů **25** a **26** mají poměrně vysoké chemické posuny. V případě sloučeniny **25** je to chemický posun 3,56 ppm a v případě sloučeniny **26** je chemický posun dokonce 3,83 ppm. Taková hodnota by spíše odpovídala vazbě na kyslík, než na dusík a je zřejmě způsobena umocněním elektronakceptorních vlastností imidazolového kruhu atomem bromu.

V ^{13}C APT NMR spektrech sloučenin **28** a **30** lze dobře pozorovat efekt těžkých atomů. Signál aromatického uhlíku nesoucí jod se zobrazuje jako osamělý signál v oblasti polarizované alifatiky. Chemické posuny těchto signálů jsou 61,47 ppm pro sloučeninu **28**; respektive 63,19 ppm pro sloučeninu **30** (Obrázek 20).

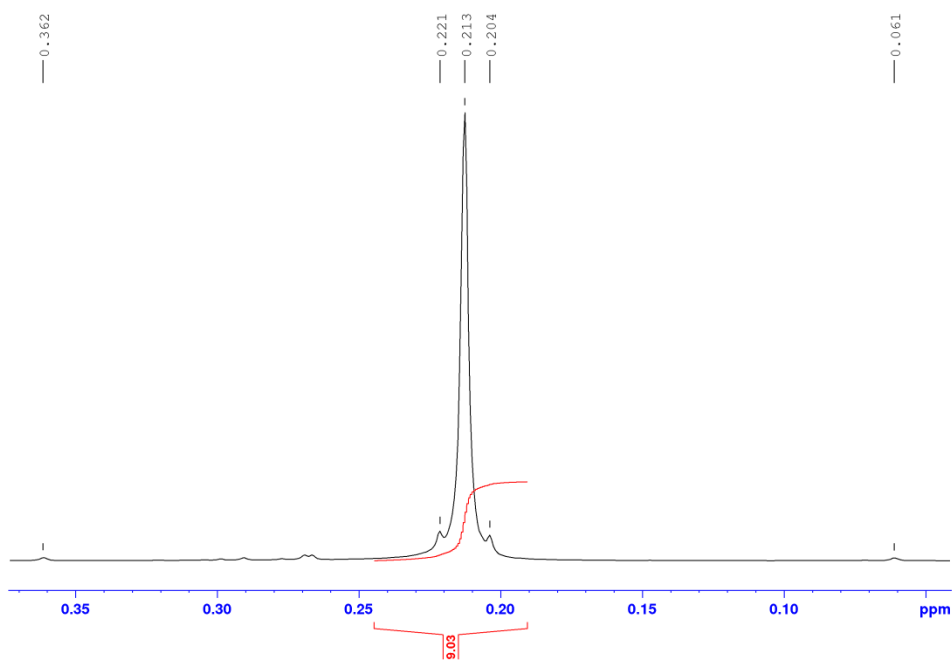


Obrázek 20: Výřezy ^{13}C APT NMR spekter sloučenin **28** (vlevo) a **30** (vpravo)

^1H NMR spektra pentoxy skupin sloučenin **28**, **29**, **30**, **33**, **34**, **35**, **36** a **37** tvořila podle očekávání komplikované multiplety. Vzhledem k tomu, že často splývaly signály neekvivalentních vodíků, nebyly odečítány interakční konstanty. Ve ^{13}C APT NMR spektrech byly naopak uhlíky pentoxy skupin vždy dobře rozlišitelné, včetně signálů methyl skupin.

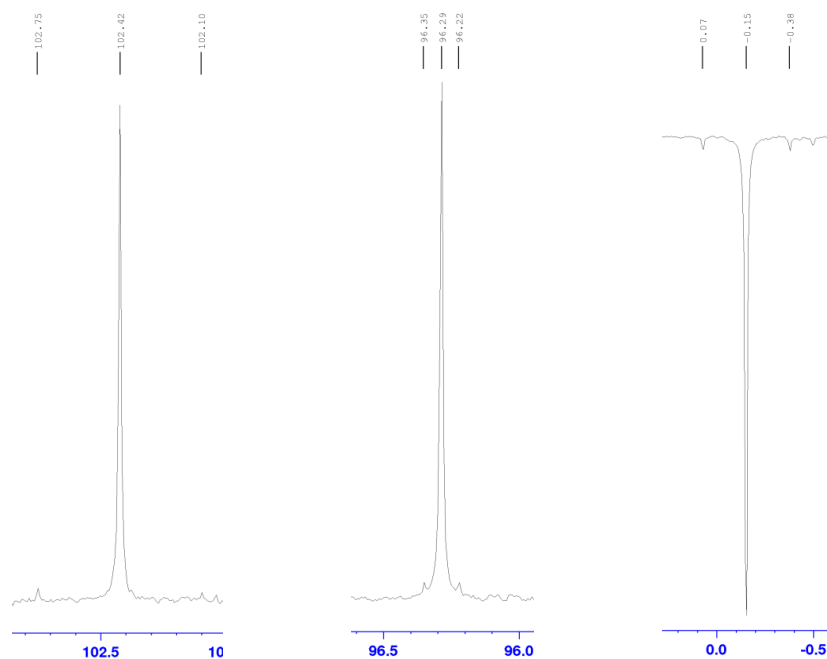
Signály uhlíků neekvivalentních pentoxyskupin, které byly totožně vzdáleny od kyslíku, tvořily dobře identifikovatelné páry.

U sloučenin **29** a **30** lze v ^1H NMR spektrech dobře pozorovat uhlíkové a křemíkové satelity vzniklé interakcí ^1H - ^{13}C , respektive ^1H - ^{29}Si . Interakce byla pozorována na signálu trimethylsilyl skupiny (*Obrázek 21*). Při bližším průzkumu uhlíkových satelitů lze i na nich nalézt dobře vyvinuté křemíkové satelity.



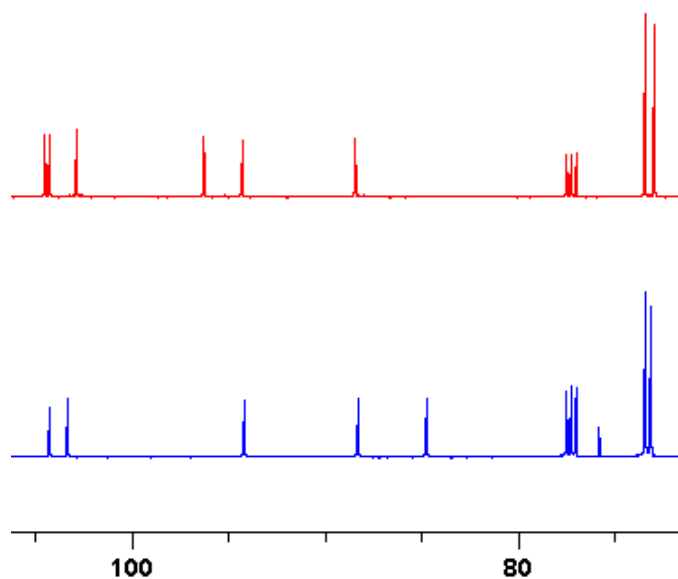
Obrázek 21: Uhlíkové a křemíkové satelity signálu TMS skupiny sloučeniny **30**

Po tomto zjištění byla prozkoumána také ^{13}C APT NMR spektra těchto sloučenin. V případě sloučeniny **30** bylo dobře pozorováno štěpení signálu uhlíků trimethylsilyl skupiny. Překvapivě byla interakce nalezena také u dvou dalších, kvarterních uhlíků, které pravděpodobně náleží ethynyl skupině (*Obrázek 22*). Detekce těchto interakcí byla umožněna velmi vysokou koncentrací sloučeniny ve vzorku. U sloučeniny **36** interakce s křemíkem nebyla pozorována v ^1H NMR ani v ^{13}C APT NMR spektru.



Obrázek 22: Křemíkové satelity v ^{13}C APT NMR spektru sloučeniny **30**

V ^{13}C APT NMR spektru sloučeniny **37** byl pozorovat zajímavý jev. Orientace jednoho ze signálů byla opačná, než by měla podle zákonitostí APT spekter být. Při porovnání ^{13}C APT NMR spekter sloučeniny **37** se sloučeninou **36** mohlo být posouzeno, které signály se mění. V pravé části spektra chyběl signál trimethylsilyl skupiny, ale ostatní signály nezměnily dramaticky ani chemický posun, ani orientaci. V levé části spektra také nedošlo k významným změnám. Uprostřed spektra se však dramaticky změnila pozice dvou signálů, které by mohly odpovídat signálům terminální ethynylskupiny (*Obrázek 22*). Díky zisku atomu vodíku by měl terminální uhlík ethynyl skupiny změnit orientaci. K tomu však nedošlo a uhlík se stále tvářil jako kvarterní. ^1H NMR spektrum sloučeniny **37** vypadá standardně.

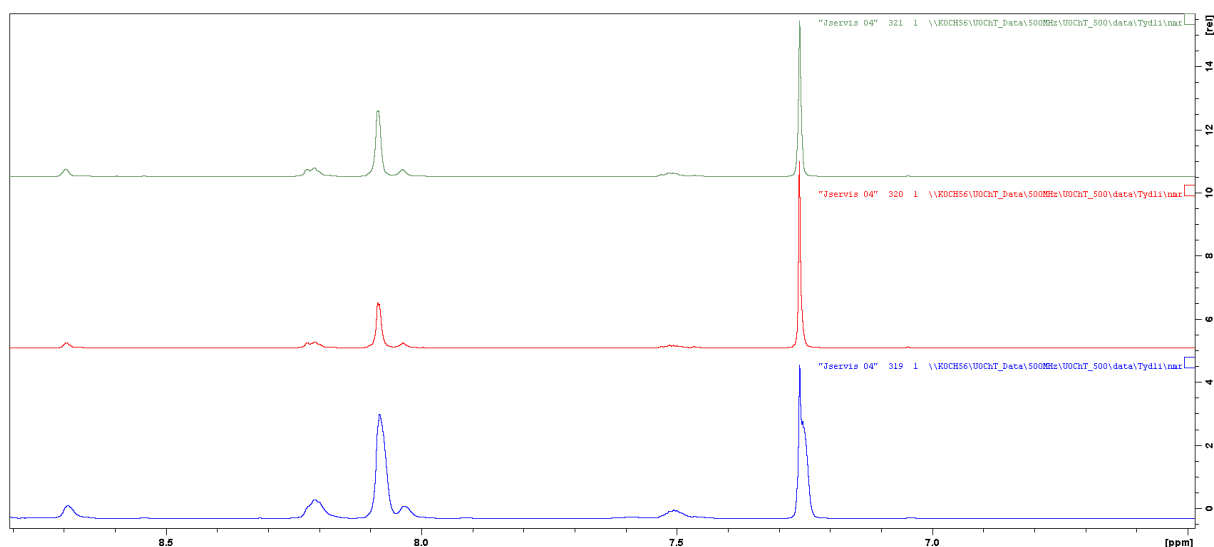


Obrázek 23: Výřezy ^{13}C APT NMR spekter sloučenin **36** (nahore) a **37** (dole)

3.3.2 Cílové chromofory

Vzhledem k tomu, že nebyl nalezen vhodný postup pro úspěšné čištění rozpustných chromoforů **40**, **41** a **43**, nepodařilo se naměřit reprezentativní spektra. NMR spektra rozpustných chromoforů jsou z důvodu velkého množství nečistot nečitelná. U nerozpustných chromoforů mohlo během promývání rozpouštědly dojít k odstranění většiny nečistot. Na druhou stranu i malé množství dobře rozpustných nečistot silně ovlivňuje výsledný vzhled ^1H NMR spekter. Vzhledem k tomu, že tyto chromofory nejsou absolutně nerozpustné, se lze domnívat, že dostatečně vysoký počet pulsů dokáže zobrazit čitelné ^1H NMR spektrum.

Od sloučenin **38**, **39** a **42** byly s pomocí ultrazvuku namíchány nasycené roztoky v CDCl_3 , které byly po filtraci podrobeny ^1H NMR analýze 16 000 skeny. Při srovnání všech tří spekter však bohužel vyplynulo, že téměř všechny multiplety lze pozorovat ve všech třech spektrech se stejnými chemickými posuny (*Obrázek 23*). Toto platí při i velkém vertikálním roztáhnutí spektra, kdy jsou vidět i drobné multiplety. Přiřazovat signály ke chromoforům tedy není možné.



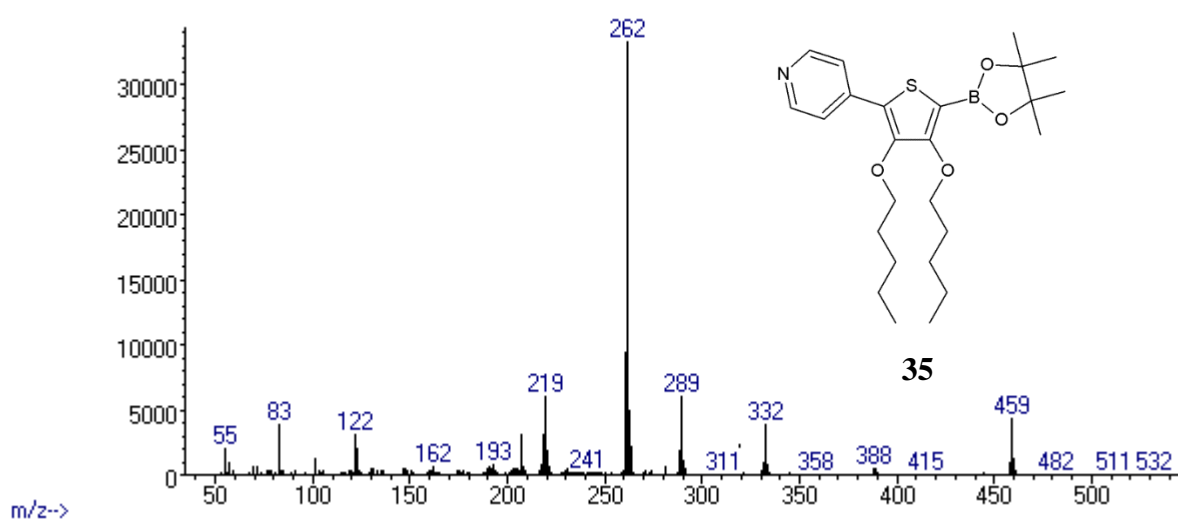
Obrázek 24: Srovnání ^1H NMR spekter sloučenin **38**, **39** a **42** (řazeno vzestupně)

3.4. Hmotnostní spektrometrie

3.4.1 Plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií

Rozpustné sloučeniny s molekulovou hmotností pod 550 Da byly analyzovány pomocí GC/EI-MS. Kromě sloučenin **1**, **10**, **11**, **36** a **37** byly touto metodou analyzovány všechny prekurzory. U sloučenin **28**, **29**, **30**, **33**, **34** a **35** během tvrdé ionizace docházelo k částečné destrukci pentoxy skupin a také BPin skupin. Molekulární píky těchto sloučenin tedy obvykle patřily k méně intenzivním signálům v hmotnostním spektru. Jako příklad může posloužit třeba sloučenina **35**. Molekulární pík 459 má relativní intenzitu 12 %. Pík 262 s relativní intenzitou 100 % odpovídá fragmentu, kterému chybí BPin a jeden pentyl.

Abundance

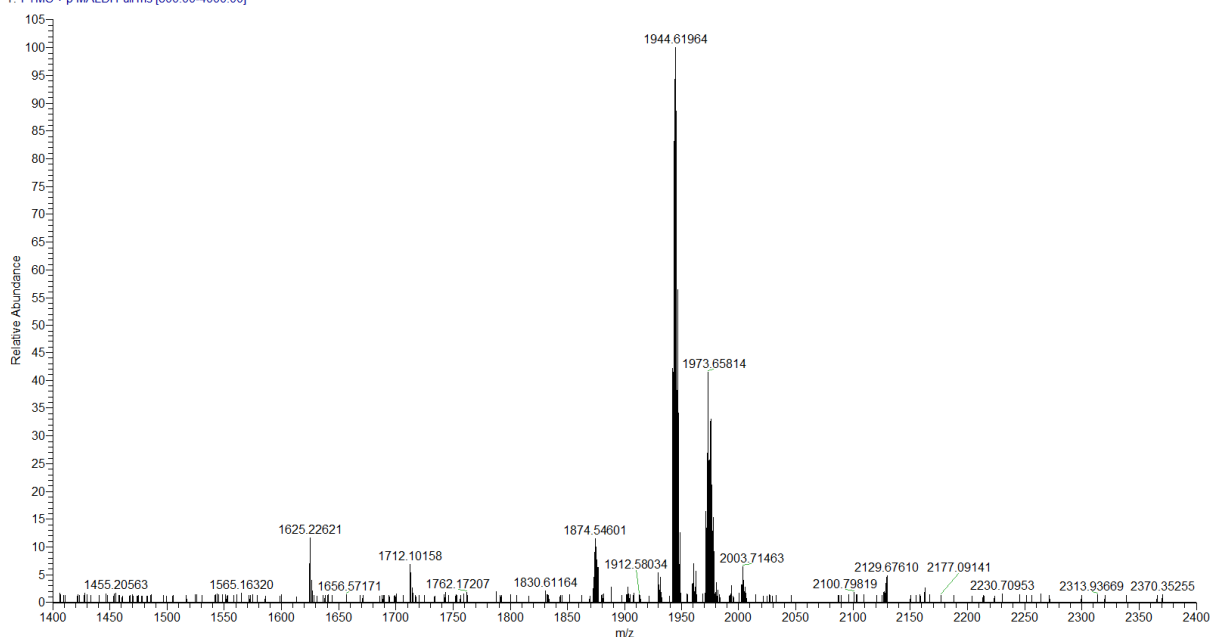


Obrázek 25: Hmotnostní spektrum sloučeniny **35**

3,4.2 Hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením

Všechny prekurzory obsahující pyrenový skelet a také všechny cílové chromofory byly analyzovány pomocí HR-FT-MALDI-MS. Tato metoda využívá měkkou ionizaci molekul, takže molekulární pík byl obvykle velmi výrazný. U rozměrných molekul už se výrazněji projevily izotopy prvků, a signály byly sdružené do skupin. Jako příklad může posloužit spektrum sloučeniny **42**. Tato analytická technika byla dostatečně citlivá i pro detekci nerozpustných sloučenin **38**, **39** a **42**.

TD026 (+)_DHB_12.0uJ_cal_E11 #1-11 RT: 0.00-0.66 AV: 11 NL: 1.59E5
T: FTMS + p.MALDI Full ms [800.00-4000.00]



Obrázek 26: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **42**

4 Závěr

Byla provedena literární rešerše syntetických postupů a využití derivátů pyrenu, se zaměřením na symetrické, 1,3,6,8-tetrasubstituované deriváty a jejich syntézu. V teoretické části byla věnována významná pasáž rešerši syntetických postupů vedoucích ke známým bromovaným derivátům pyrenu jakožto klíčových výchozích látek pro další reakce na tomto skeletu. Byly také uvedeny základní informace o push-pull chromoforech, absorpci a emisi fotonu. V závěru teoretické části byly pro doplnění uvedeny příklady méně symetrických derivátů pyrenu.

V *Experimentální části* byly popsány přípravy a analýzy prekurzorů využitých při syntéze cílových chromoforů i přípravy a analýzy samotných chromoforů. V rámci experimentální části diplomové práce tak bylo připraveno 16 různých prekurzorů, z toho 9 sloučenin je nových, v literatuře dosud nepopsaných. Dále bylo syntetizováno šest 1,3,6,8-tetrasubstituovaných chromoforů na bázi pyrenu s elektronakceptorními substituenty, kdy cílem bylo syntetizovat alespoň 5 chromoforů. Chromofory byly připraveny s využitím Sonogashirova couplingu a Suzukiho couplingu. Úspěšná syntéza všech chromoforů byla potvrzena pomocí hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením. Ani jeden z cílových chromoforů se bohužel nepodařilo izolovat v takové čistotě, aby mohly být efektivně využity další analytické metody.

Na základě výsledků mé práce usuzuji, že je možné připravit a úspěšně izolovat symetrické 1,3,6,8-tetrasubstituované chromofory na bázi pyrenu, které budou rozpustné v běžných organických rozpouštědlech. Volba π -linkerů a solubilizujících funkčních skupin se ukázala jako stěžejní faktor ovlivňující vlastnosti připravených chromoforů na bázi pyrenu.

Finální chromofor **43** vykazoval dobrou rozpustnost v běžných rozpouštědlech a bylo ho možné čistit sloupcovou chromatografií. V budoucnu by mohla být připravena série strukturně obdobných chromoforů pro výzkum jejich optických vlastností.

5 Seznam použité literatury

1. Bureš, F.: *RSC Adv.*, **2014**, 4, 58826-58851
2. Klikar, M.; Kityk, I. V.; Kulwas, D.; Mikysek, T.; Pytela, O.: *New J. Chem.*, **2017**, 41, 1459-1472
3. http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/Kap_I/jablonsk.htm (22. 4. 2018)
4. Vollmann, H.; Becker, H.; Corell, M.; Streeck, H.: *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1937**, 531, 1-159
5. Jin, Z.; Wang, D.; Wang, X.; Liang, P.; Mi, Y.; Yang, H.: *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, 4859-4864
6. You, J.; Li, G.; Wang, Z.: *Polymer*, **2012**, 53, 5116-5123
7. Yang, X.; Xu, X.; Zhou, G.: *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 913-944
8. Wang, L.; Yu, M.; Liu, Z.; Zhao, W.; Li, Z.; Ni, Z.; Li, C.; Wei, L.: *New J. Chem.*, **2012**, 36, 2176-2179
9. Venkatramaiah, N.; Firmino, A. D. G.; Almeida Paz, F. A.: *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 9683-9686
10. He, C.; He, Q.; Chen, Q.; Shi, L.; Cao, H.: *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 1317-1321
11. Harvey, R. G.; Schmolka, S.; Cortez, C.; Lee, H.: *Synth. Commun.*, **1988**, 18, 2207-2209
12. Konieczny, M.; Harvey, R. G.: *J. Org. Chem.*, **1979**, 43, 2158-2160
13. Feng, X.; Hu, J. Y.; Yi, L.; Seto, N.; Tao, Z.; Redshaw, C.: *Chem. Asian J.*, **2012**, 7, 2854-2863
14. Grimshaw, J.; Trocha-Grimshaw, J.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 0, 1622-1623
15. Hu, J. Y.; Feng, X.; Seto, N.; Do, J. H.; Zeng, X.: *J. Mol. Struct.*, **2013**, 1035, 19-26
16. Huang, C. B.; Chen, L. J.; Huang, J.; Xu, L.: *RSC Adv.*, **2014**, 4, 19538-19549
17. Lee, H.; Harvey, R. G.: *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 2847-2848
18. Lee, J.; Park, J.: *Org. Lett.*, **2015**, 17, 3960-3963
19. Moorthy, J. N.; Natarajan, P.; Venkatakrisnan, P.: *Org. Lett.*, **2007**, 9, 5215-5218
20. Xu, Y.; Chang, D.; Feng, S.; Zhang, C.; Jiang, J. X.: *New J. Chem.*, **2016**, 40, 9415-9423
21. Moorthy, J. N.; Natarajan, P.; Venugopalan, P.: *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 8566-8577
22. Bernhardt, S.; Kastler, M.; Enkelmann, V.; Baumgarten, M.: *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 6117-6128
23. Yi, J. P.; Zhao, L.; Xu, W.; Liu, C. F.; Lai, W. Y.; Huang, W.: *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 7546-7553
24. SFC CO., LTD.; Samsung Display CO., LTD.; US 20130175509 A1, 2013
25. Hoechst Aktiengesellschaft; 4,684,753, 1987
26. Feng, X.; Hu, J. Y.; Tomiyasu, H.; Tao, Z.; Redshaw, C.: *RSC Adv.*, **2015**, 5, 8835-8848

27. Yamato, T.; Fujimoto, M.; Miyazawa, A.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 0, 1201–1208
28. Hu, J. Y.; Era, M.; Elsegood, M. R. J.; Yamato, T.: *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 72–79
29. Hu, J. Y.; Ni, X. L.; Feng, X.; Era, M.; Elsegood, M. R. J.: *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 2255–2262
30. Hu, J. Y.; Feng, X.; Tomiyasu, H.; Seto, N.; Rayhan, U.: *J. Mol. Struct.*, **2013**, 1047, 194–203
31. Idzik, K. R.; Ledwon, P.; Licha, T.; Kuznik, W.: *Dyes Pigm.*, **2014**, 103, 55–61
32. Idzik, K. R.; Licha, T.; Lukeš, V.; Rapta, P.; Frydel, J.: *J. Fluoresc.*, **2014**, 24, 153–160
33. Hemgesberg, M.; Ohlmann, D. M.; Schmitt, Y.; Wolfe, M. R.: *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 2142–2151
34. Stylianou, K. C.; Heck, R.; Chong, S. Y.; Bacsá, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 4119–4130
35. Carter, T. S.; Mooibroek, T. J.; Stewart, P. F. N.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 9311–9315
36. Venkataramana, G.; Sankararaman, S.: *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 4162–4166
37. Llanes-Pallas, A.; Palma, C. A.; Piot, L.; Belbakra, A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 509–520
38. Hu, J. Y.; Feng, X.; Seto, N.; Do, J. H.; Zeng, X.; Tao, Z.: *J. Mol. Struct.*, **2013**, 1035, 19–26
39. Zhang, R.; Zhao, Y.; Zhang, T.; Xu, L.; Ni, Z.: *Dyes Pigm.*, **2016**, 130, 106–115
40. Bullock, J. E.; Carmieli, R.; Mickley, S. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 11919–11929
41. Aksenov, A. V.; Smirnov, A. N.; Aksenov, N. A.: *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, 13, 4289–4295
42. Liu, X.; Zhao, X.; Liang, F.; Ren, B.: *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, 16, 886–890
43. Kumar, M. R.; Park, K.; Lee, S.: *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, 352, 3255–3266
44. Kyohei, O.; Satoshi, I.; Hiroo, I.; Yoshiya, H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1965**, 38, 473–477
45. Martin, A. D.; Siamaki, A. R.; Belecki, K.; Gupton, B. F.: *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 1915–1919

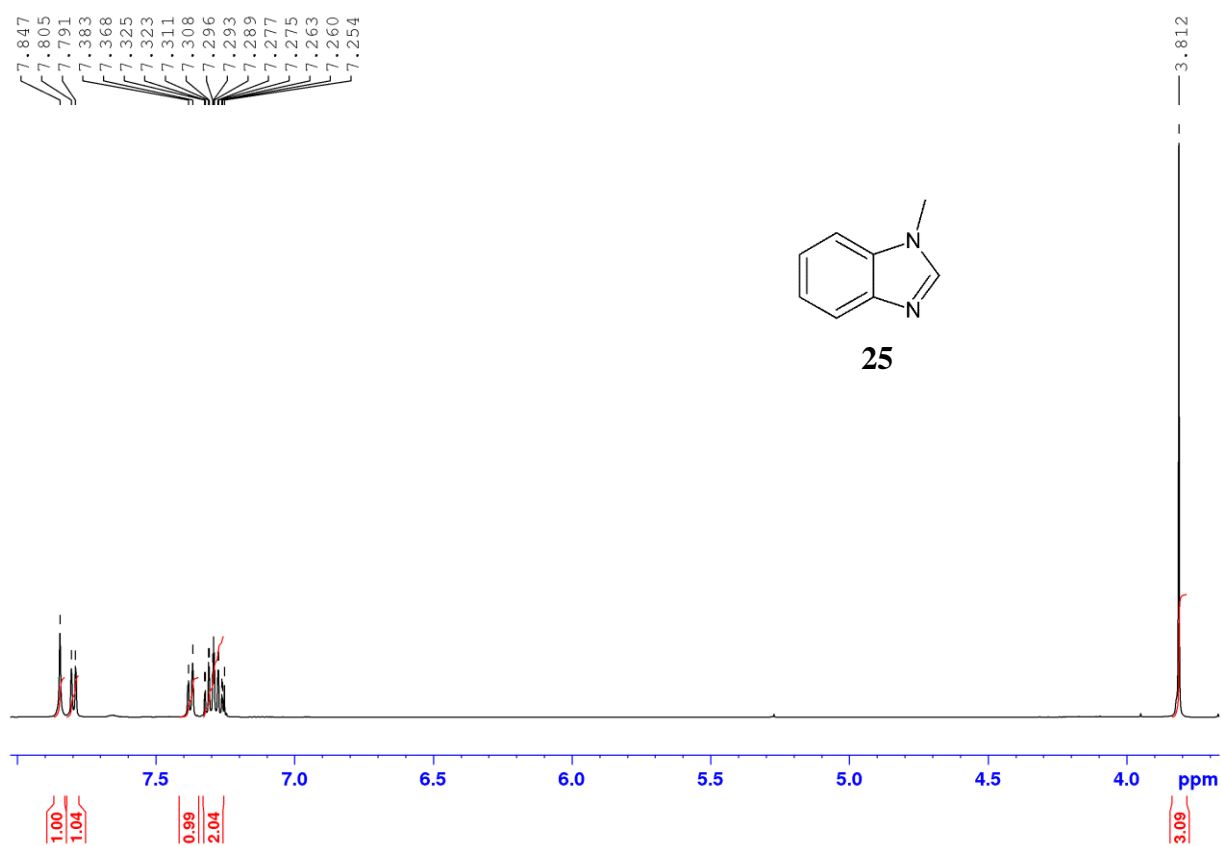
6 Přílohy

Příloha P1. <i>¹H NMR spektrum sloučeniny 25</i>	70
Příloha P2. <i>¹³C APT NMR spektrum sloučeniny 25</i>	70
Příloha P3. <i>¹H NMR spektrum sloučeniny 26</i>	71
Příloha P4. <i>¹³C APT NMR spektrum sloučeniny 26</i>	71
Příloha P5. <i>¹H NMR spektrum sloučeniny 27</i>	72
Příloha P6. <i>¹³C APT NMR spektrum sloučeniny 27</i>	72
Příloha P7. <i>¹H NMR spektrum sloučeniny 28</i>	73
Příloha P8. <i>¹³C APT NMR spektrum sloučeniny 28</i>	73
Příloha P9. <i>¹H NMR spektrum sloučeniny 29</i>	74
Příloha P10. <i>¹³C APT NMR spektrum sloučeniny 29</i>	74
Příloha P11. <i>¹H NMR spektrum sloučeniny 30</i>	75
Příloha P12. <i>¹³C APT NMR spektrum sloučeniny 30</i>	75
Příloha P13. <i>¹H NMR spektrum sloučeniny 31</i>	76
Příloha P14. <i>¹³C APT NMR spektrum sloučeniny 31</i>	76
Příloha P15. <i>¹H NMR spektrum sloučeniny 32</i>	77
Příloha P16. <i>¹H NMR spektrum sloučeniny 33</i>	78
Příloha P17. <i>¹³C APT NMR spektrum sloučeniny 33</i>	78
Příloha P18. <i>¹H NMR spektrum sloučeniny 34</i>	79
Příloha P19. <i>¹³C APT NMR spektrum sloučeniny 34</i>	79
Příloha P20. <i>¹H NMR spektrum sloučeniny 10</i>	80
Příloha P21. <i>¹³C APT NMR spektrum sloučeniny 10</i>	80
Příloha P22. <i>¹H NMR spektrum sloučeniny 36</i>	81

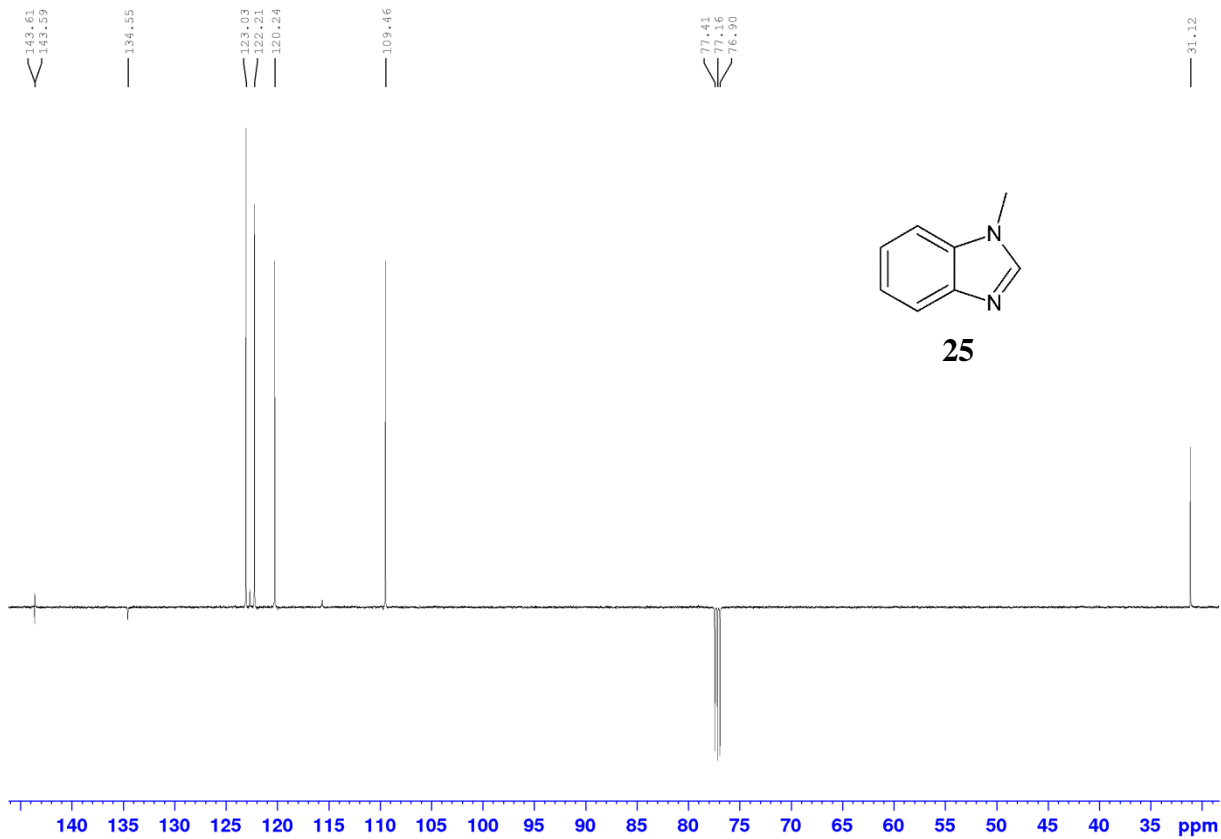
Příloha P23. <i>¹³C APT NMR spektrum sloučeniny 36</i>	81
Příloha P24. <i>¹H NMR spektrum sloučeniny 37</i>	82
Příloha P25. <i>¹³C APT NMR spektrum sloučeniny 37</i>	82
Příloha P26. <i>HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 26</i>	83
Příloha P27. <i>HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 1</i>	83
Příloha P28. <i>HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 10</i>	84
Příloha P29. <i>HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 11</i>	84
Příloha P30. <i>HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 36</i>	85
Příloha P31. <i>HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 37</i>	85
Příloha P32. <i>HR-FT-MALDI-MS spektrum chromoforu 38</i>	86
Příloha P33. <i>HR-FT-MALDI-MS spektrum chromoforu 39</i>	86
Příloha P34. <i>HR-FT-MALDI-MS spektrum chromoforu 40</i>	87
Příloha P35. <i>HR-FT-MALDI-MS spektrum chromoforu 41</i>	87
Příloha P36. <i>HR-FT-MALDI-MS spektrum chromoforu 42</i>	88
Příloha P37. <i>HR-FT-MALDI-MS spektrum chromoforu 43</i>	88
Příloha P38. <i>GC/EI-MS sloučeniny 25</i>	89
Příloha P39. <i>GC/EI-MS sloučeniny 26</i>	90
Příloha P40. <i>GC/EI-MS sloučeniny 27</i>	91
Příloha P41. <i>GC/EI-MS sloučeniny 28</i>	92
Příloha P42. <i>GC/EI-MS sloučeniny 29</i>	93
Příloha P43. <i>GC/EI-MS sloučeniny 30</i>	94
Příloha P44. <i>GC/EI-MS sloučeniny 31</i>	95
Příloha P45. <i>GC/EI-MS sloučeniny 32</i>	96

Příloha P46. GC/EI-MS sloučeniny 33	97
Příloha P47. GC/EI-MS sloučeniny 34	98
Příloha P48. GC/EI-MS sloučeniny 35	99

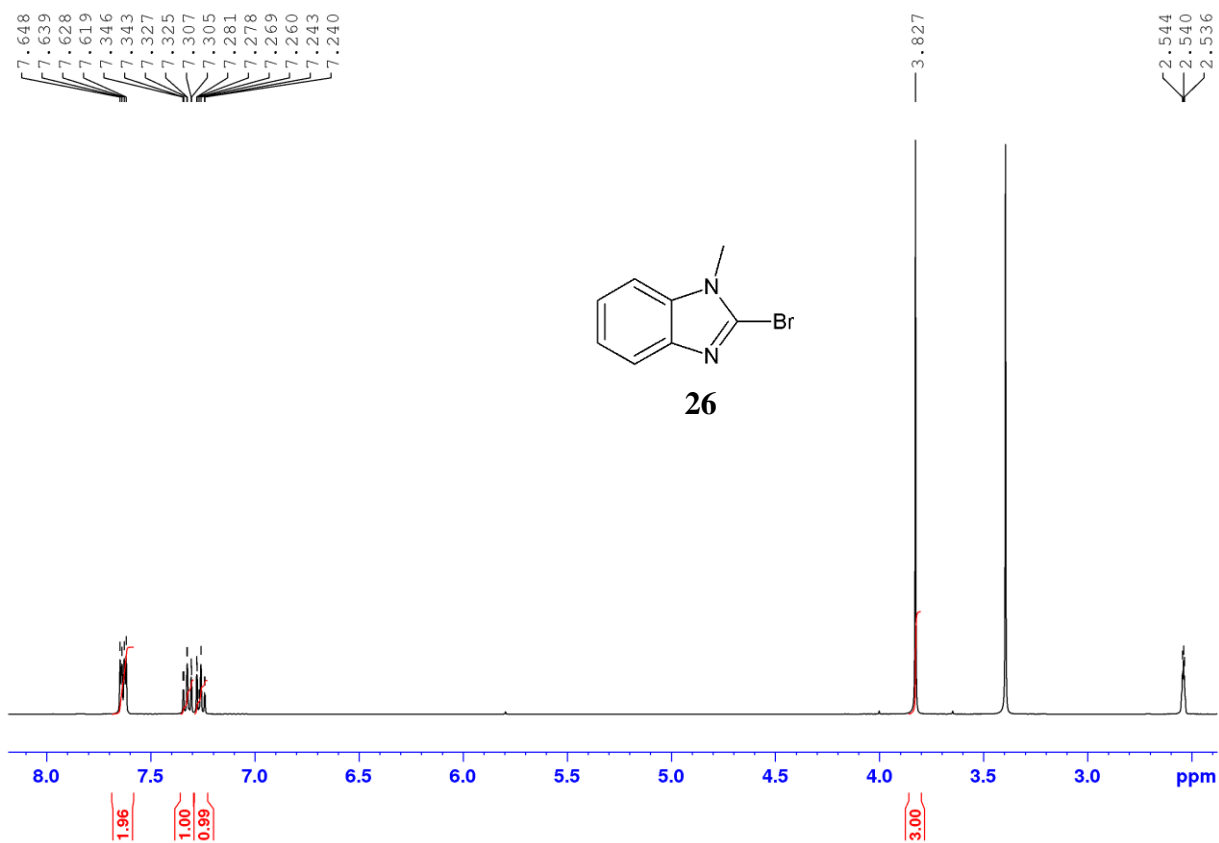
Příloha P1. ^1H NMR spektrum sloučeniny 25



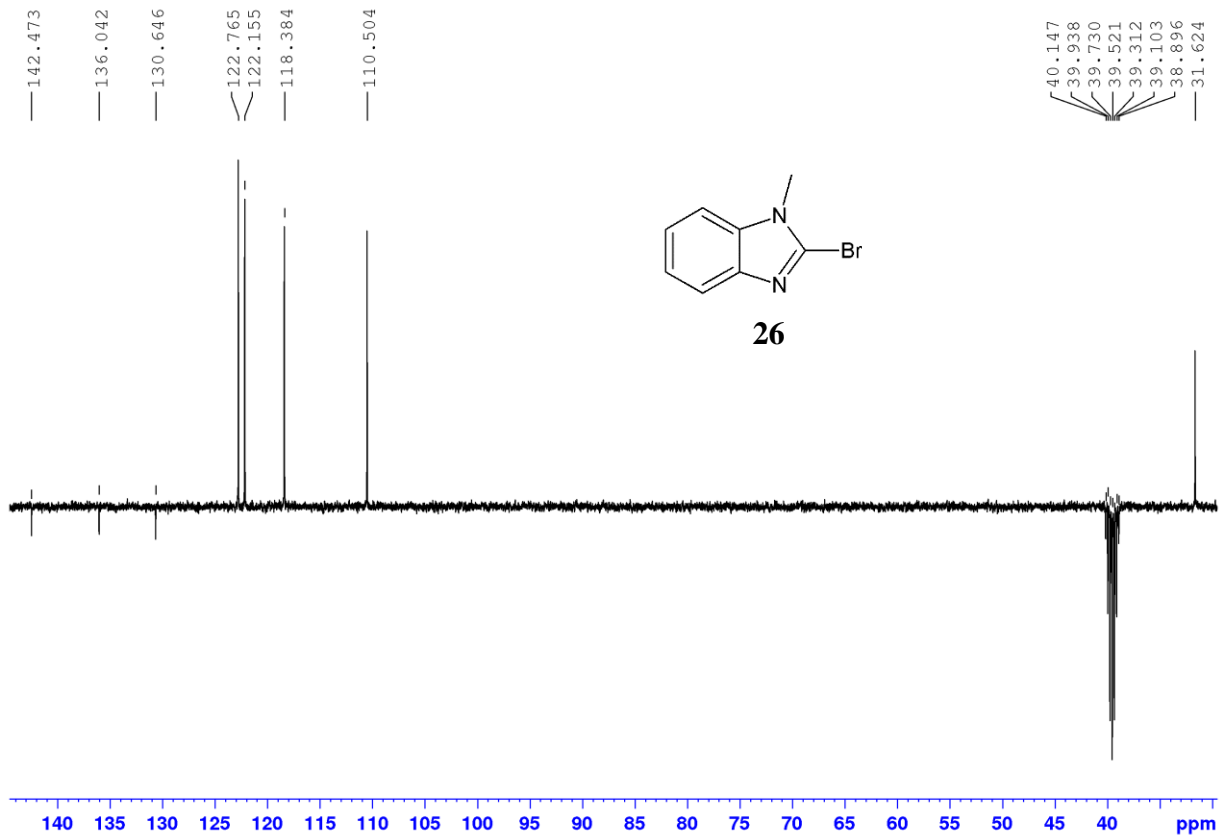
Příloha P2. ^{13}C APT NMR spektrum sloučeniny 25



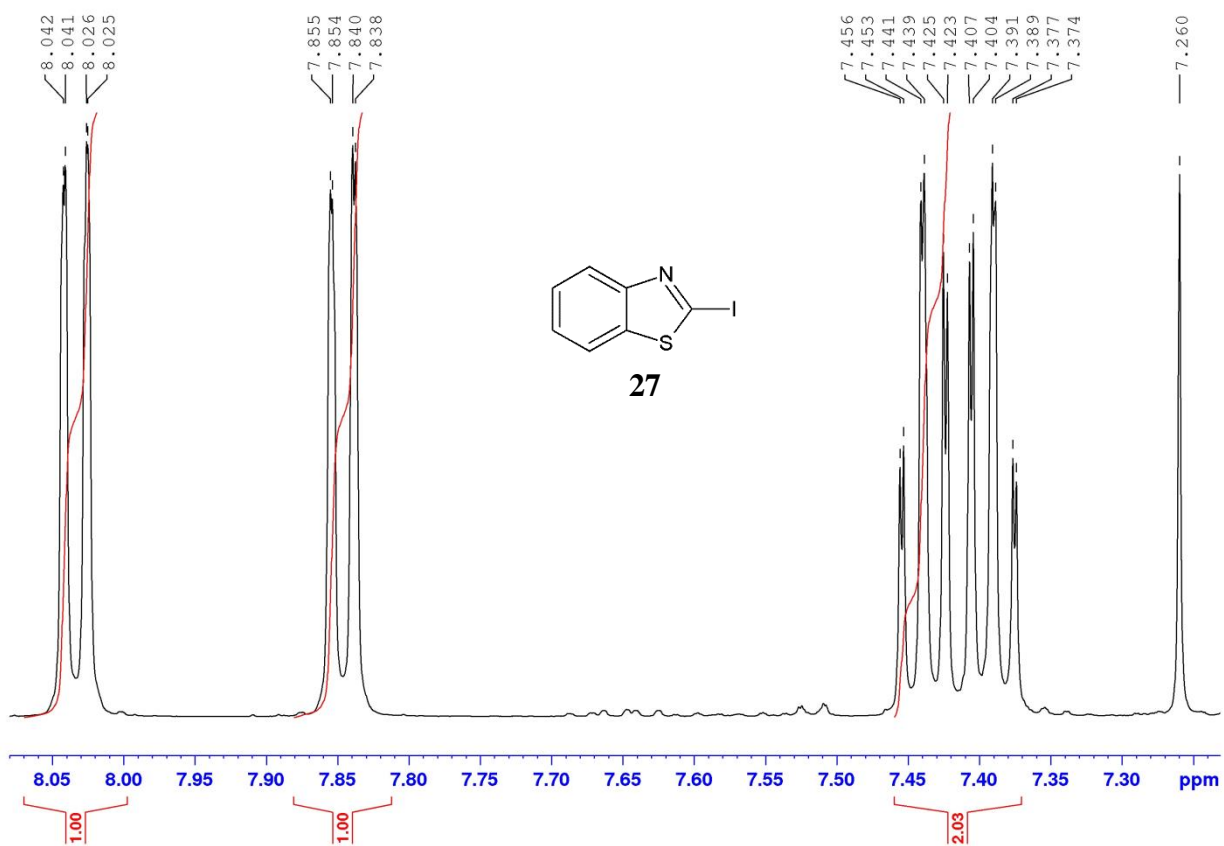
Příloha P3. ^1H NMR spektrum sloučeniny **26**



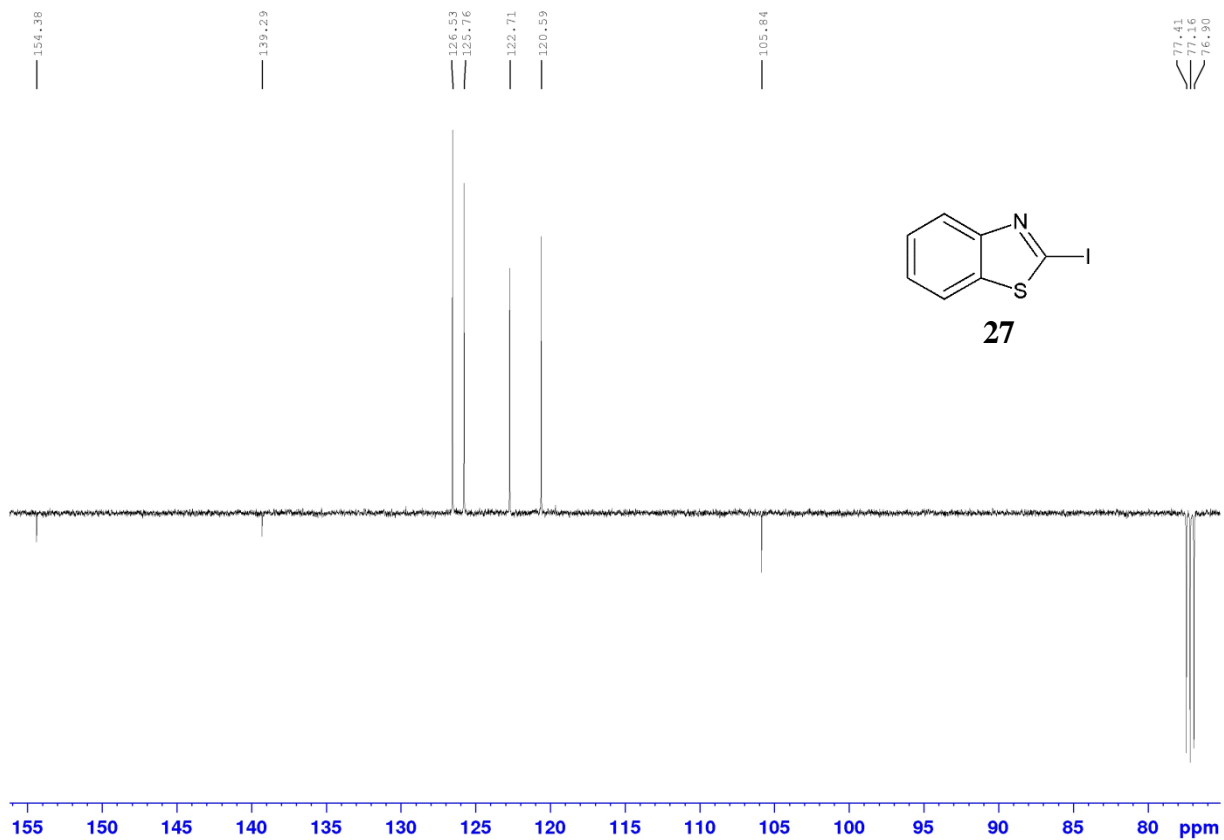
Příloha P4. ^{13}C APT NMR spektrum sloučeniny **26**



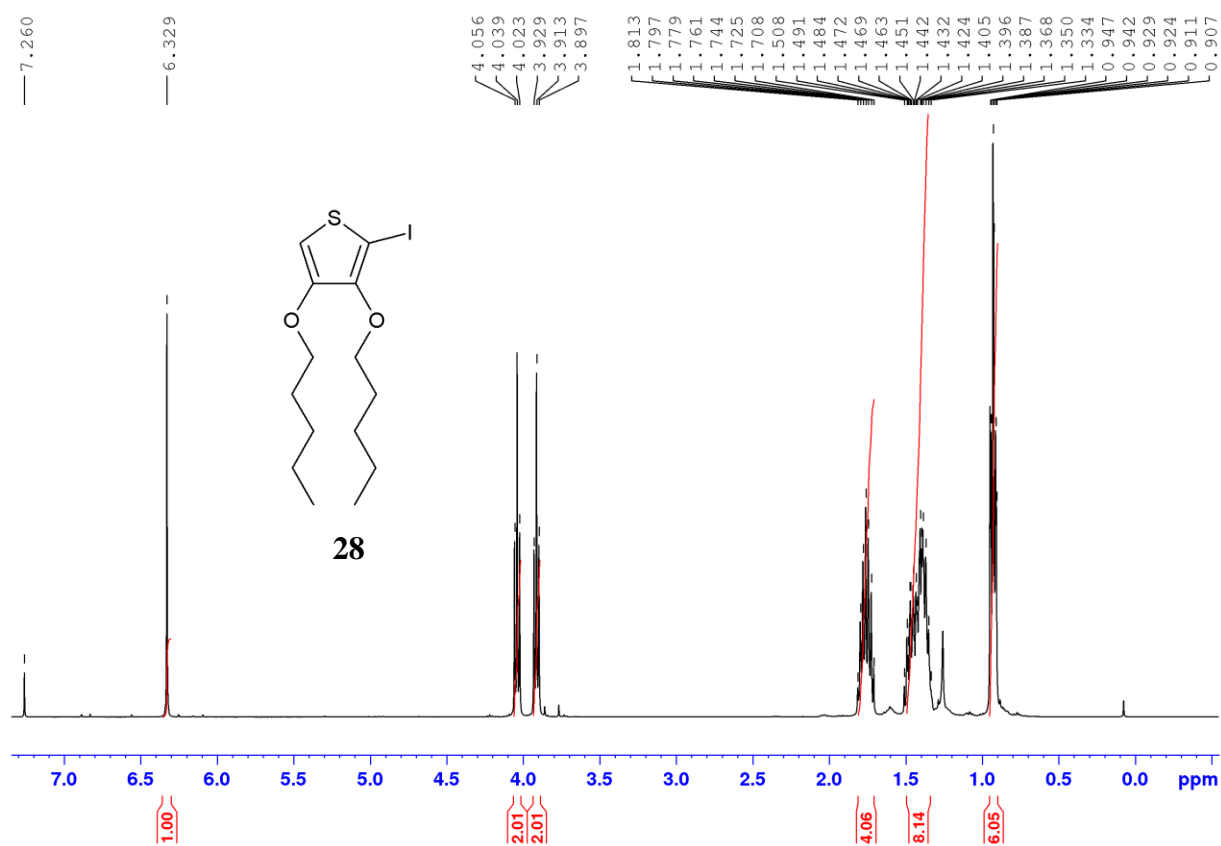
Příloha P5. ^1H NMR spektrum sloučeniny **27**



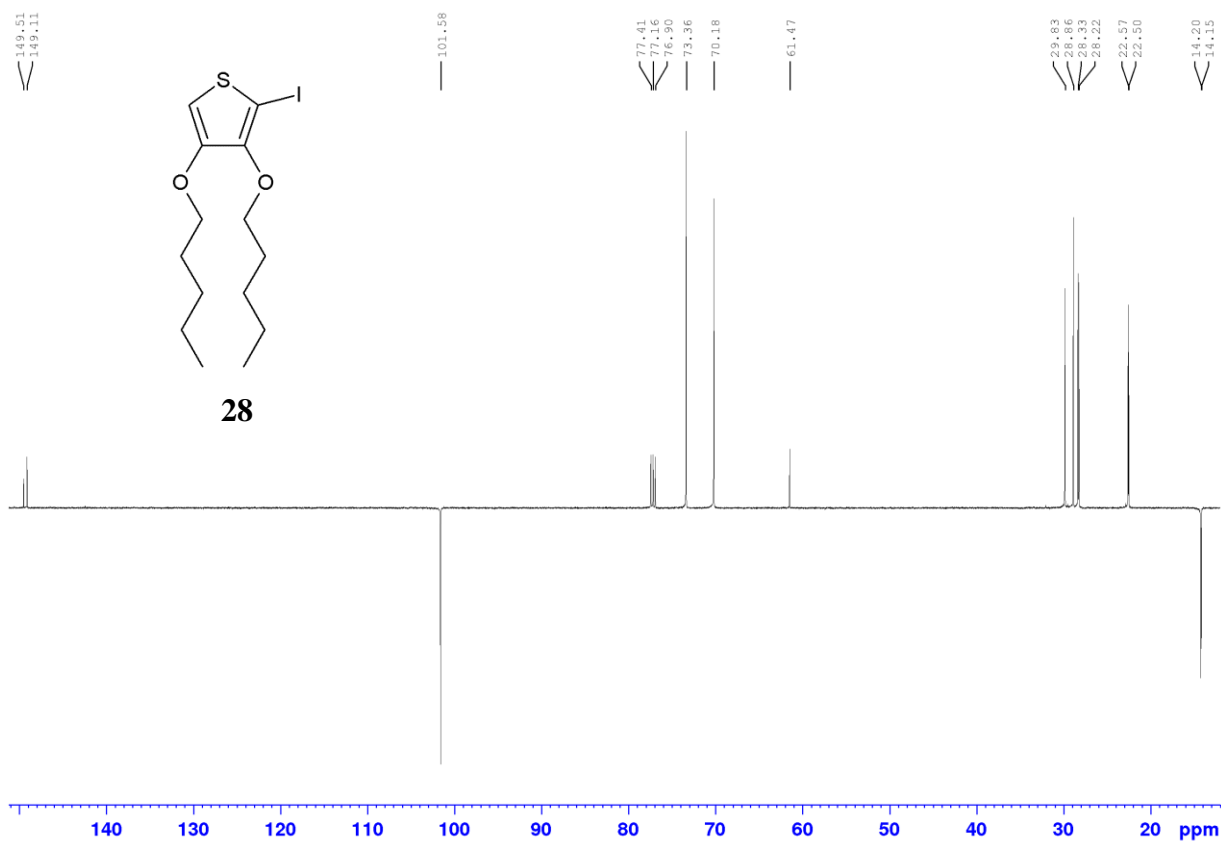
Příloha P6. ^{13}C APT NMR spektrum sloučeniny **27**



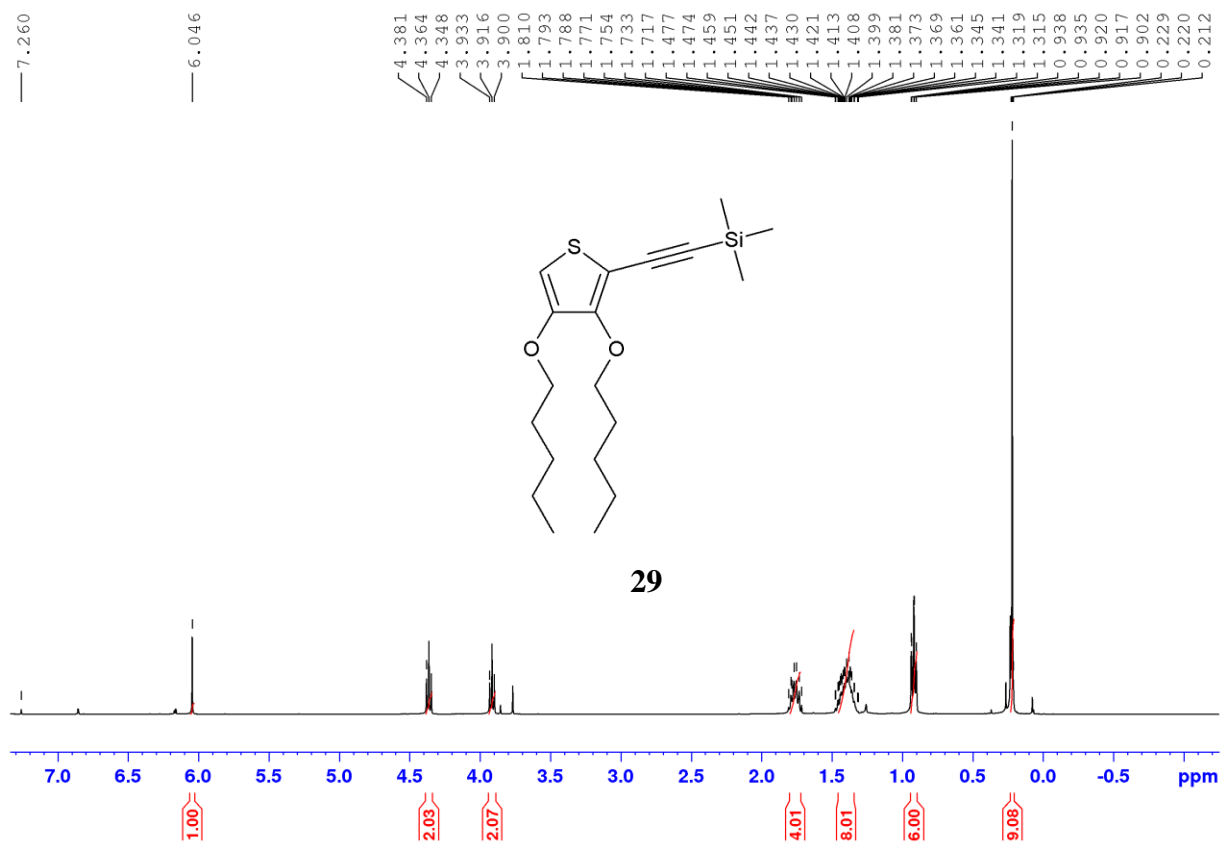
Příloha P7. ^1H NMR spektrum sloučeniny **28**



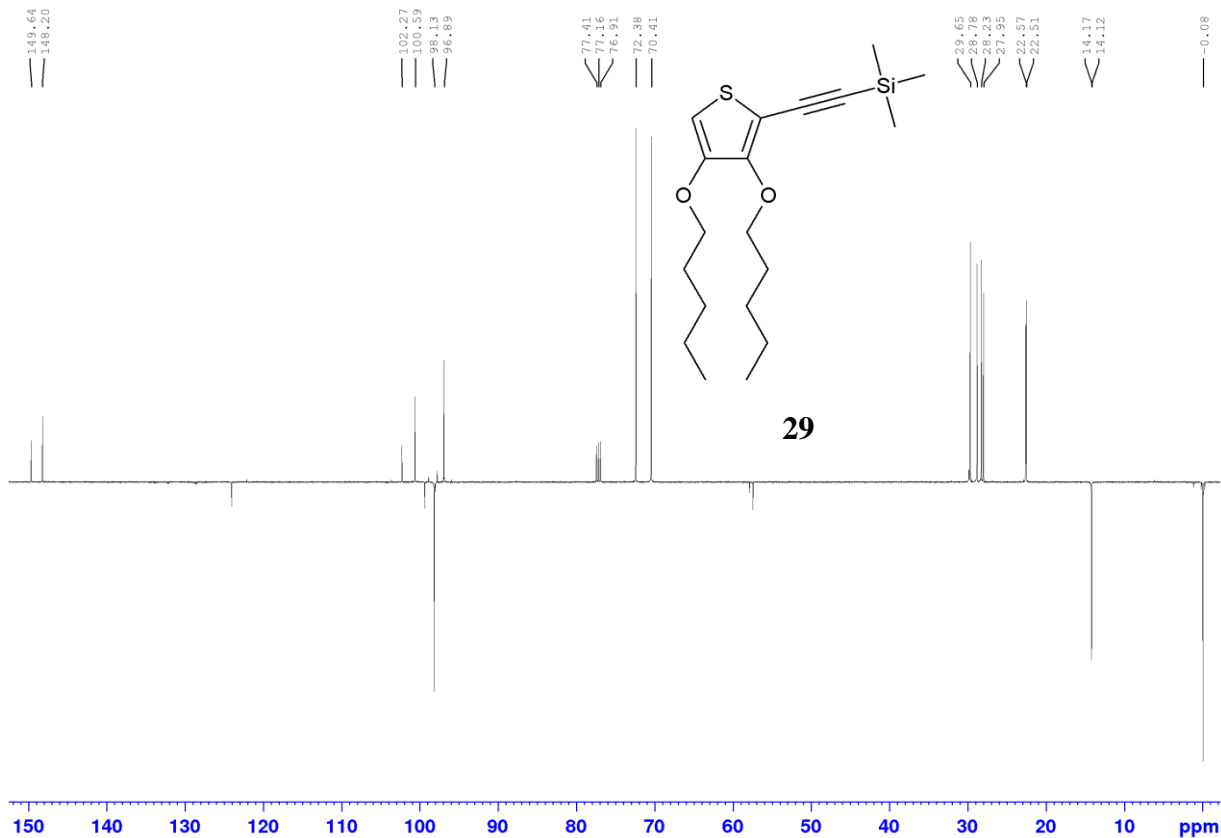
Příloha P8. ^{13}C APT NMR spektrum sloučeniny **28**



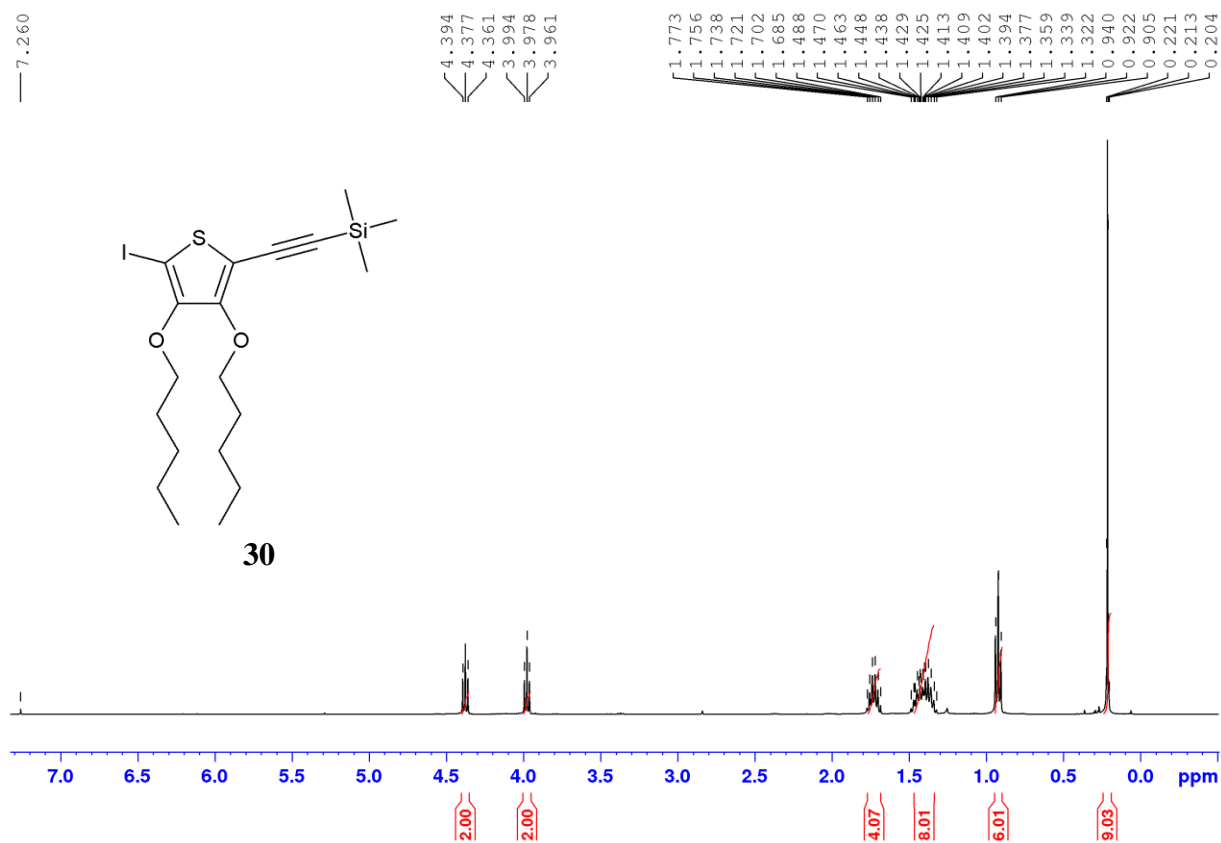
Příloha P9. ^1H NMR spektrum sloučeniny **29**



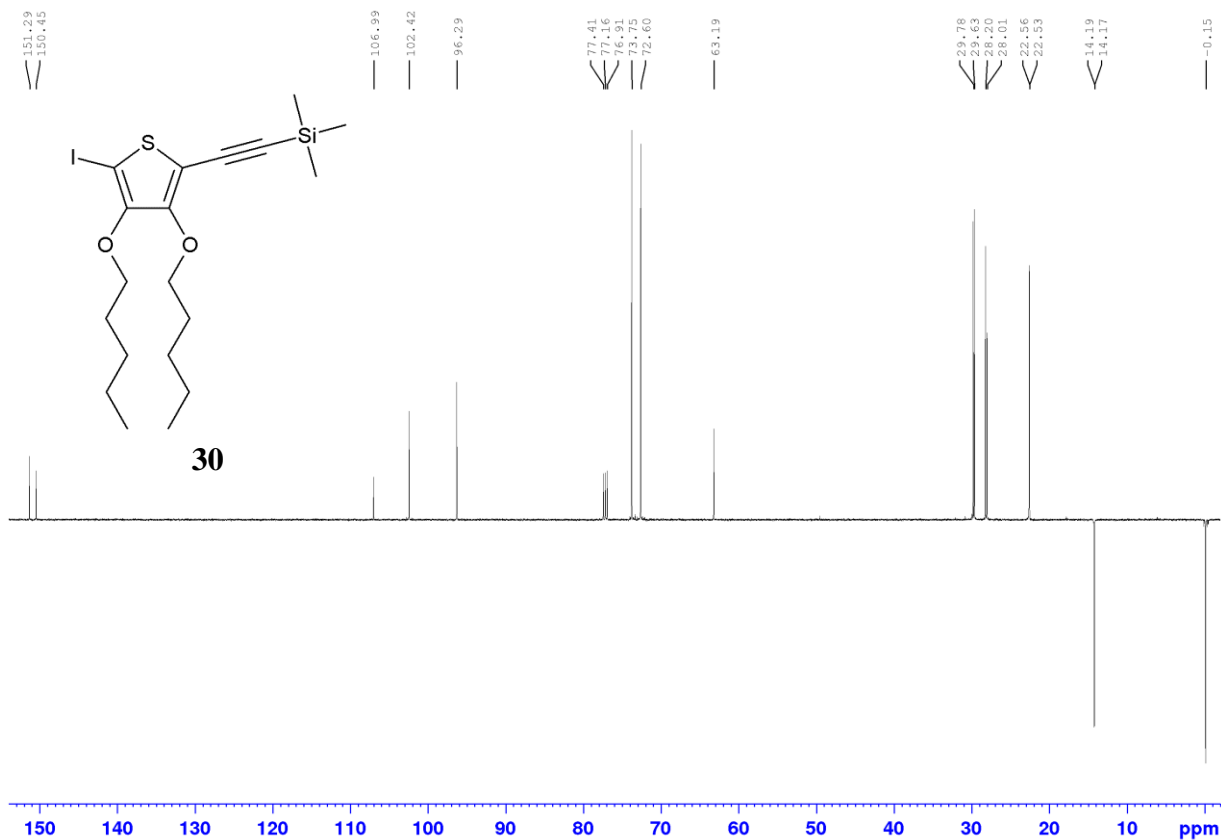
Příloha P10. ^{13}C APT NMR spektrum sloučeniny **29**



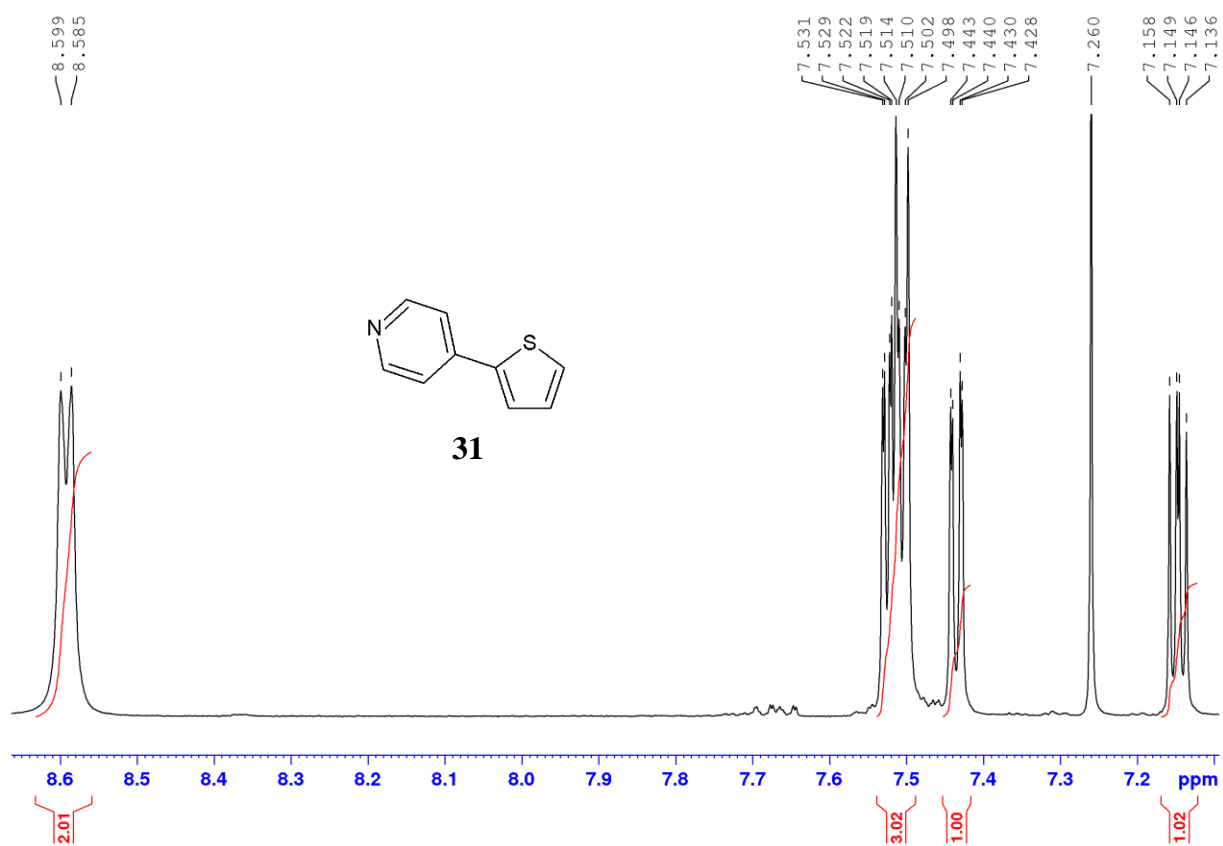
Příloha P11. ^1H NMR spektrum sloučeniny **30**



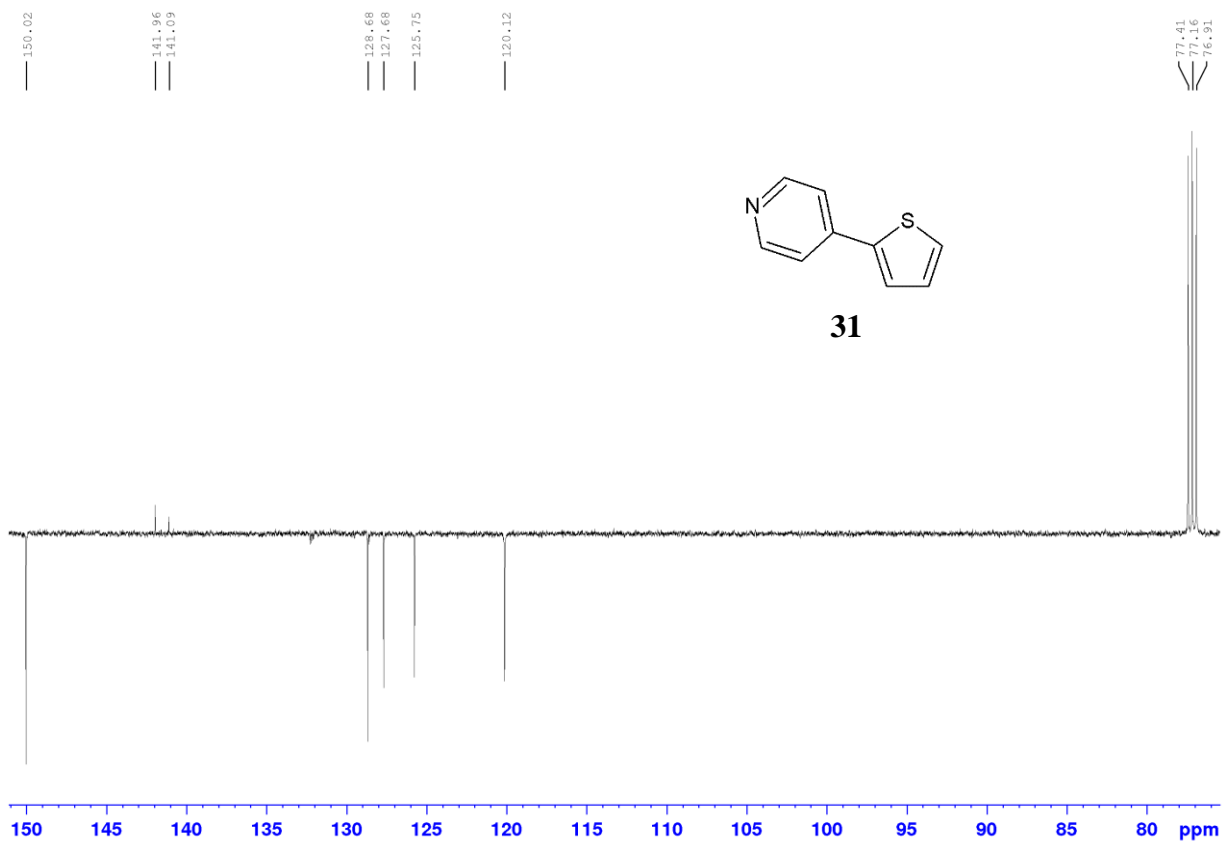
Příloha P12. ^{13}C APT NMR spektrum sloučeniny **30**



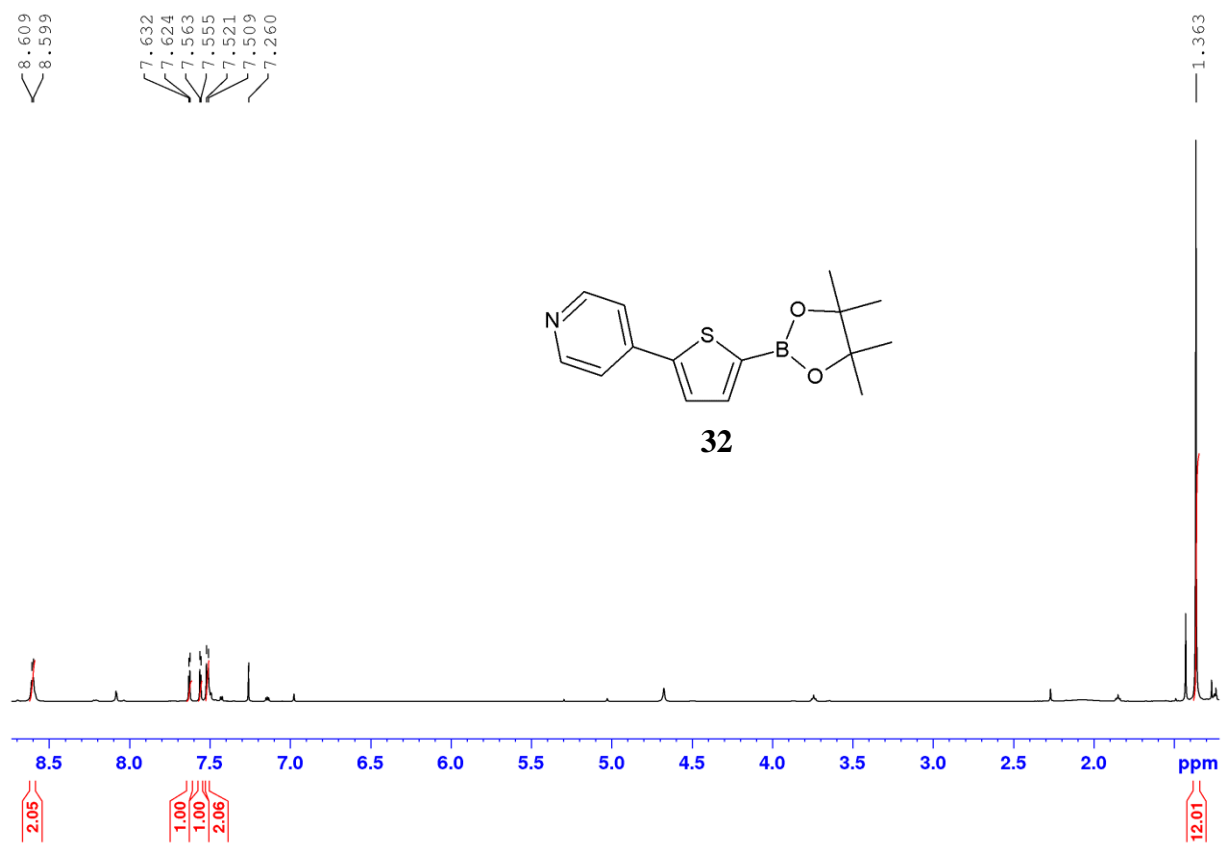
Příloha P13. ^1H NMR spektrum sloučeniny **31**



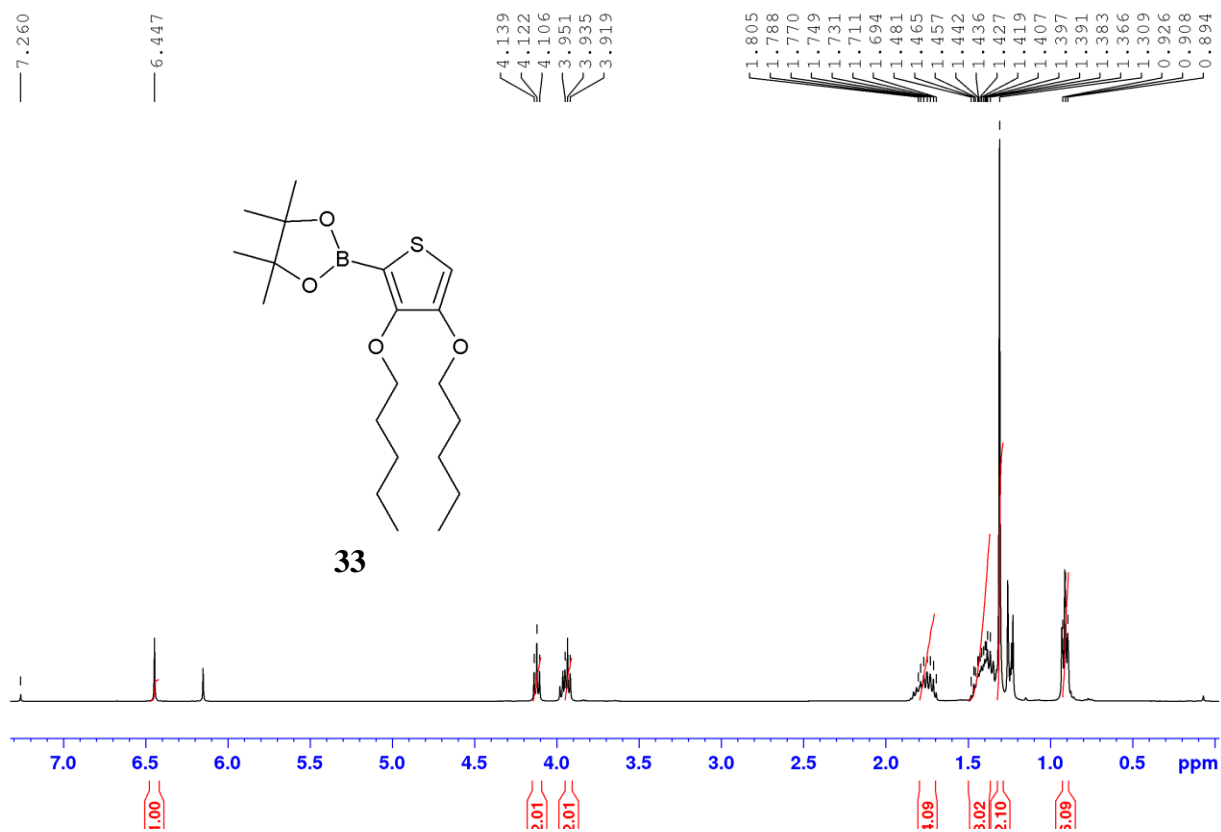
Příloha P14. ^{13}C APT NMR spektrum sloučeniny **31**



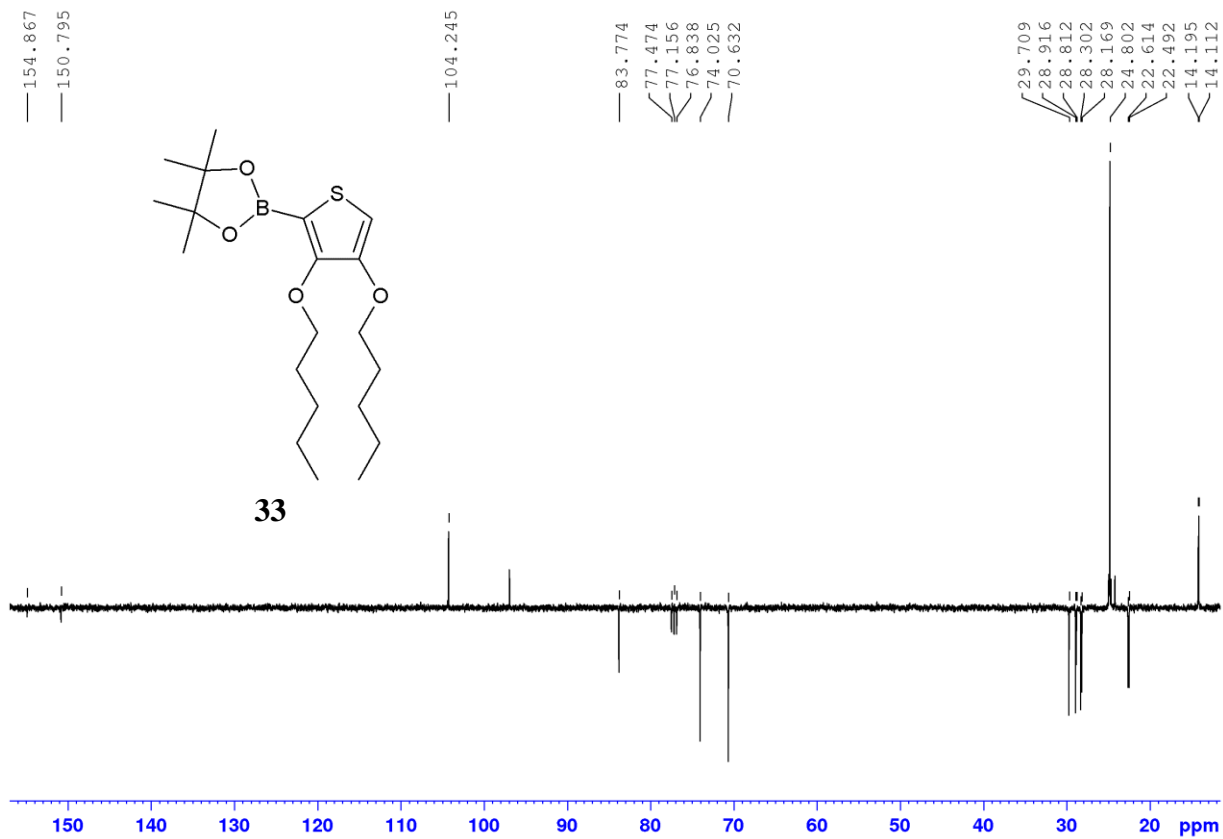
Příloha P15. ^1H NMR spektrum sloučeniny **32**



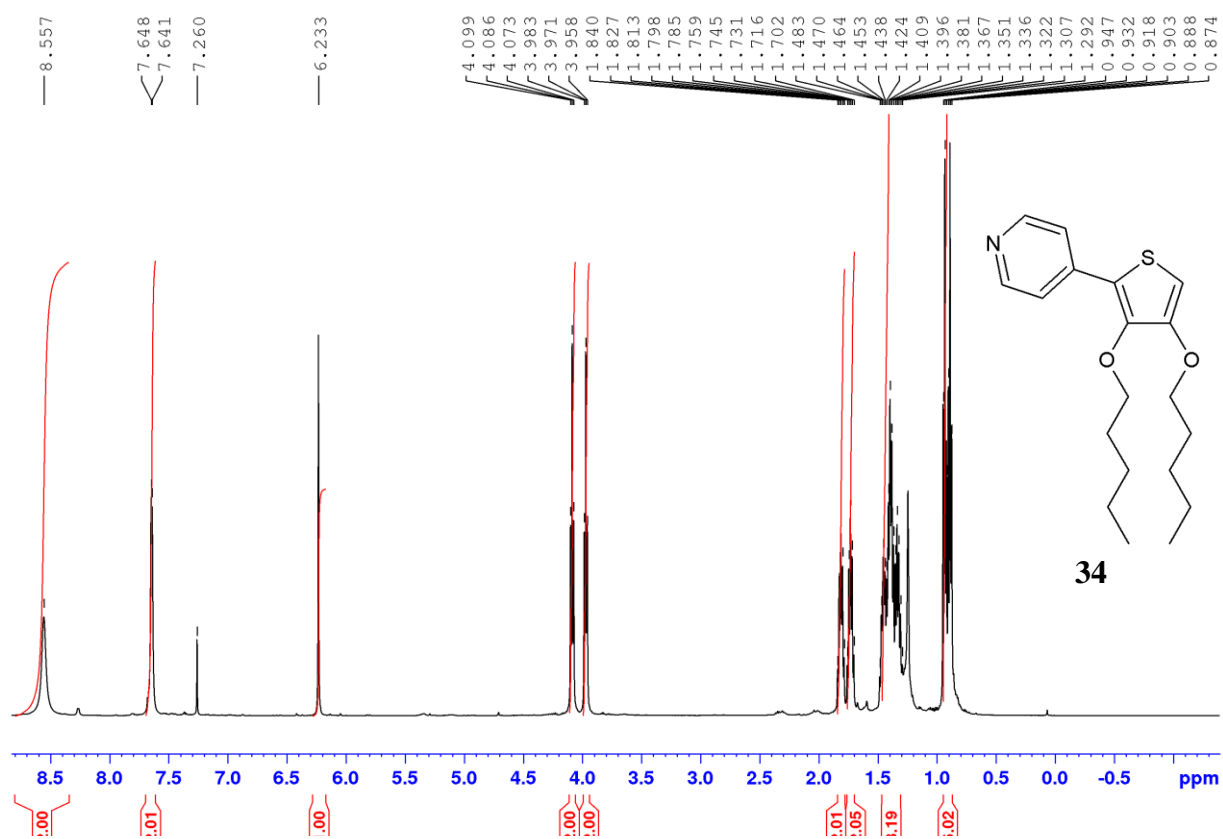
Příloha P16. ^1H NMR spektrum sloučeniny **33**



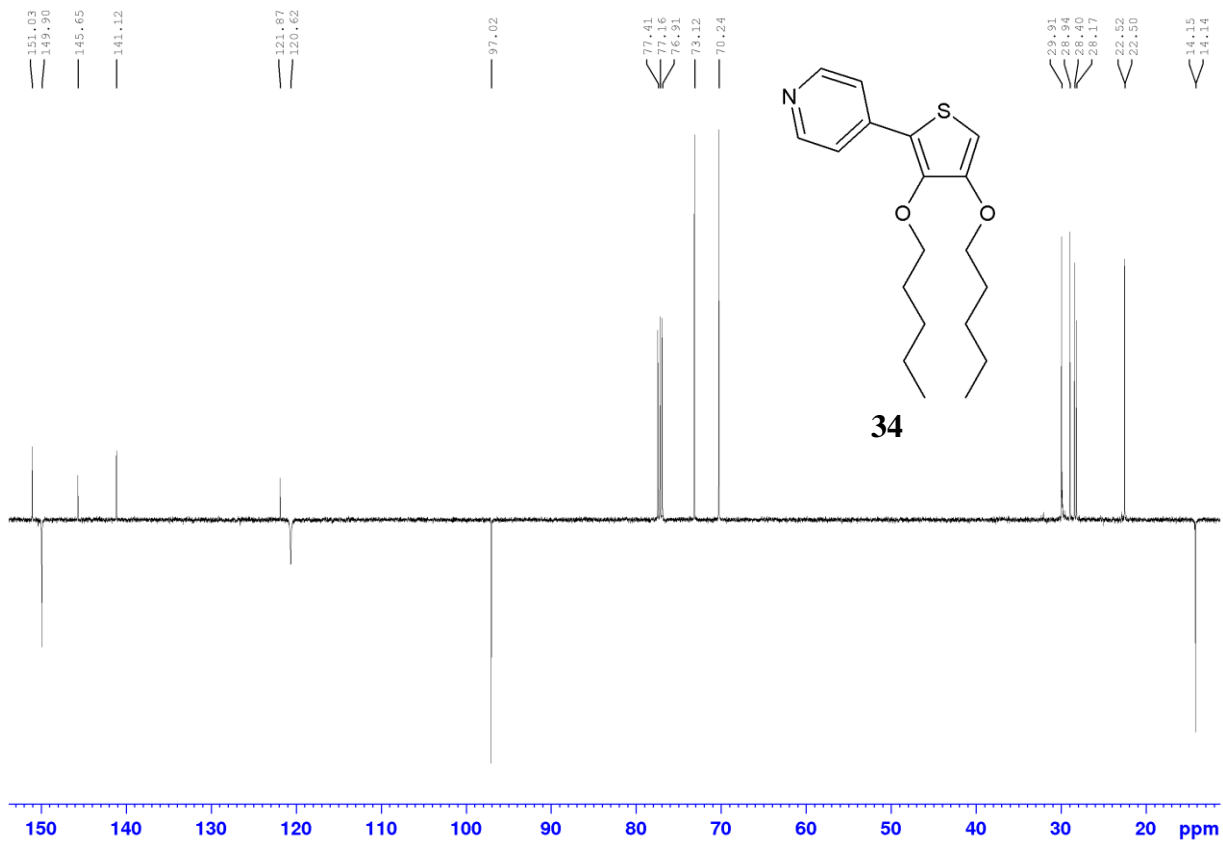
Příloha P17. ^{13}C APT NMR spektrum sloučeniny **33**



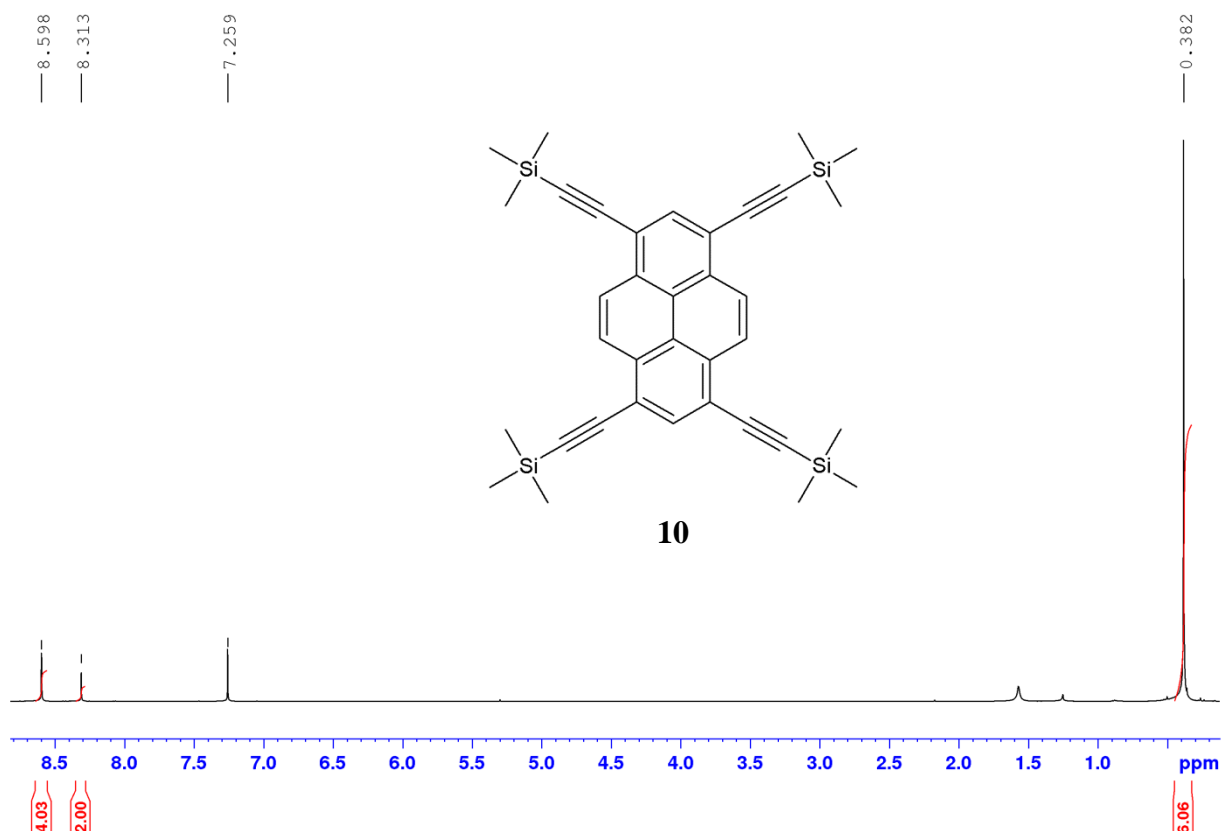
Příloha P18. ^1H NMR spektrum sloučeniny **34**



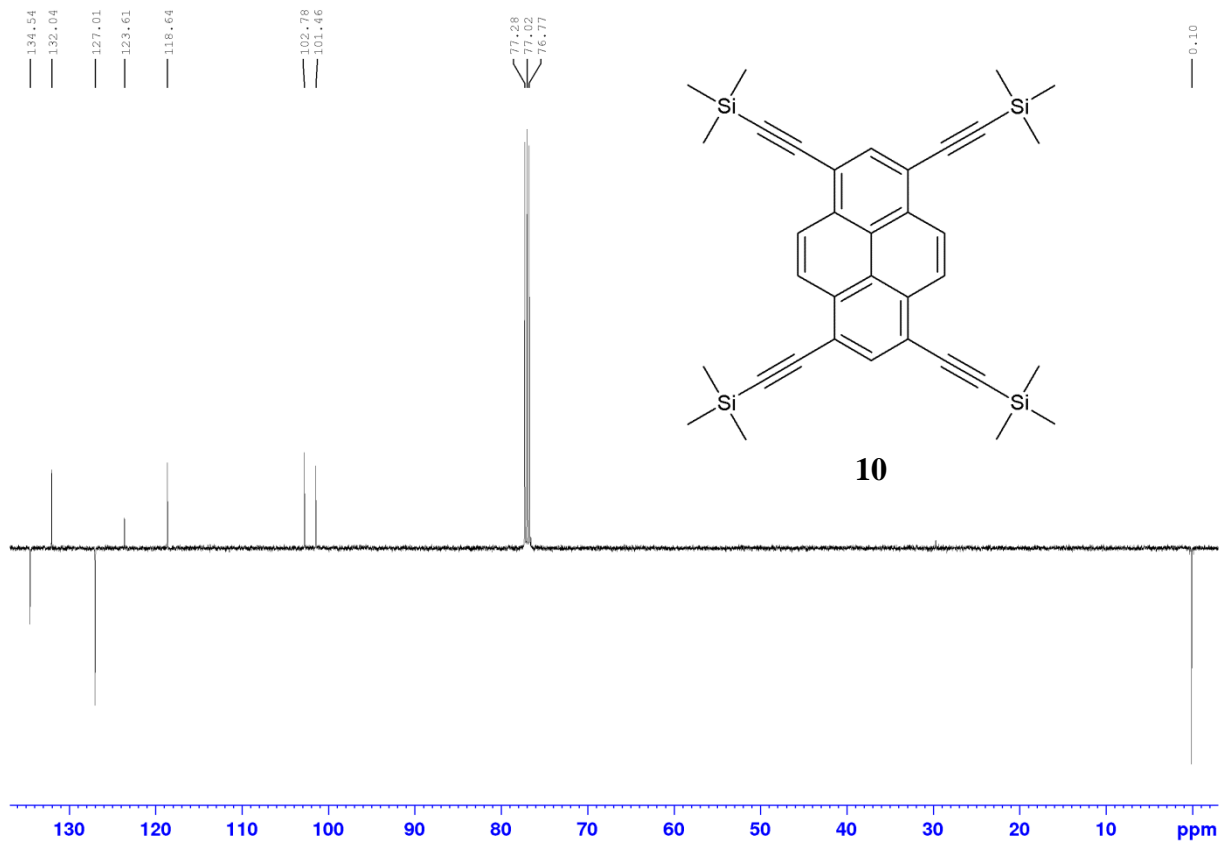
Příloha P19. ^{13}C APT NMR spektrum sloučeniny **34**



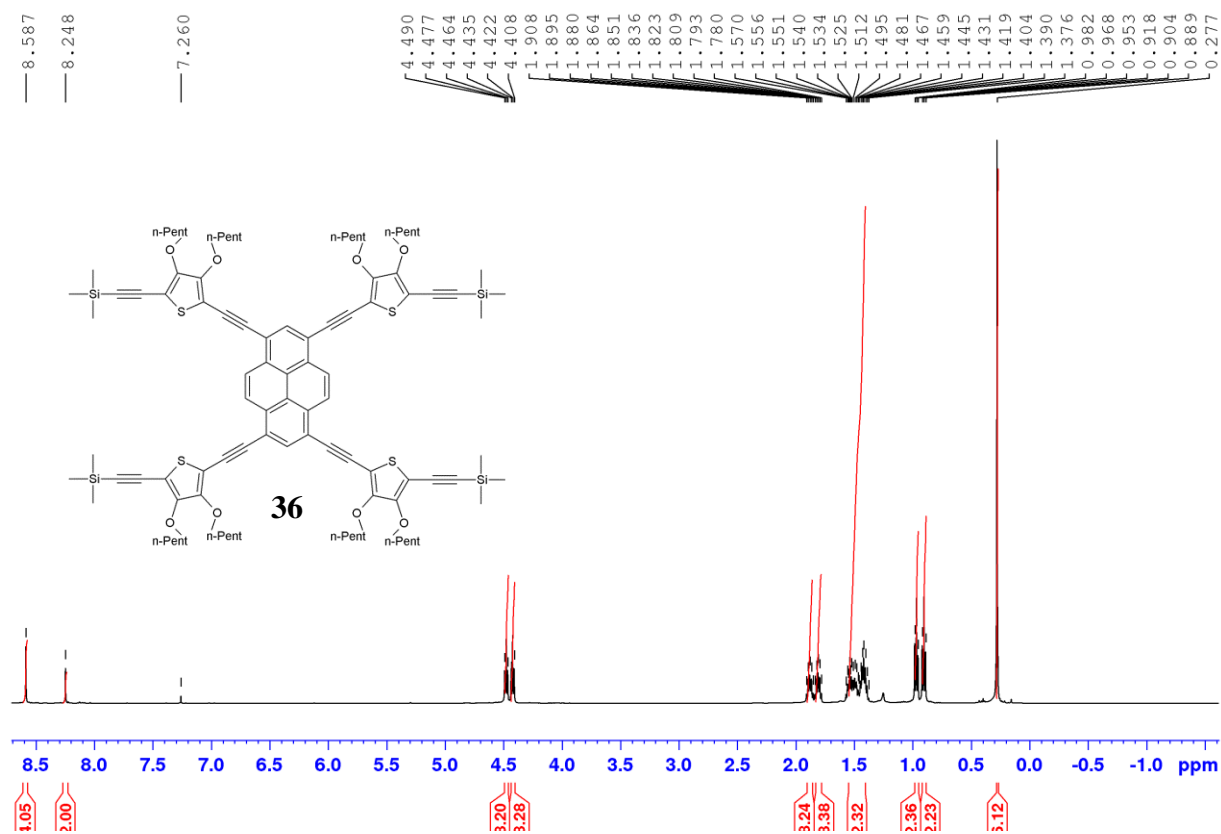
Příloha P20. ^1H NMR spektrum sloučeniny **10**



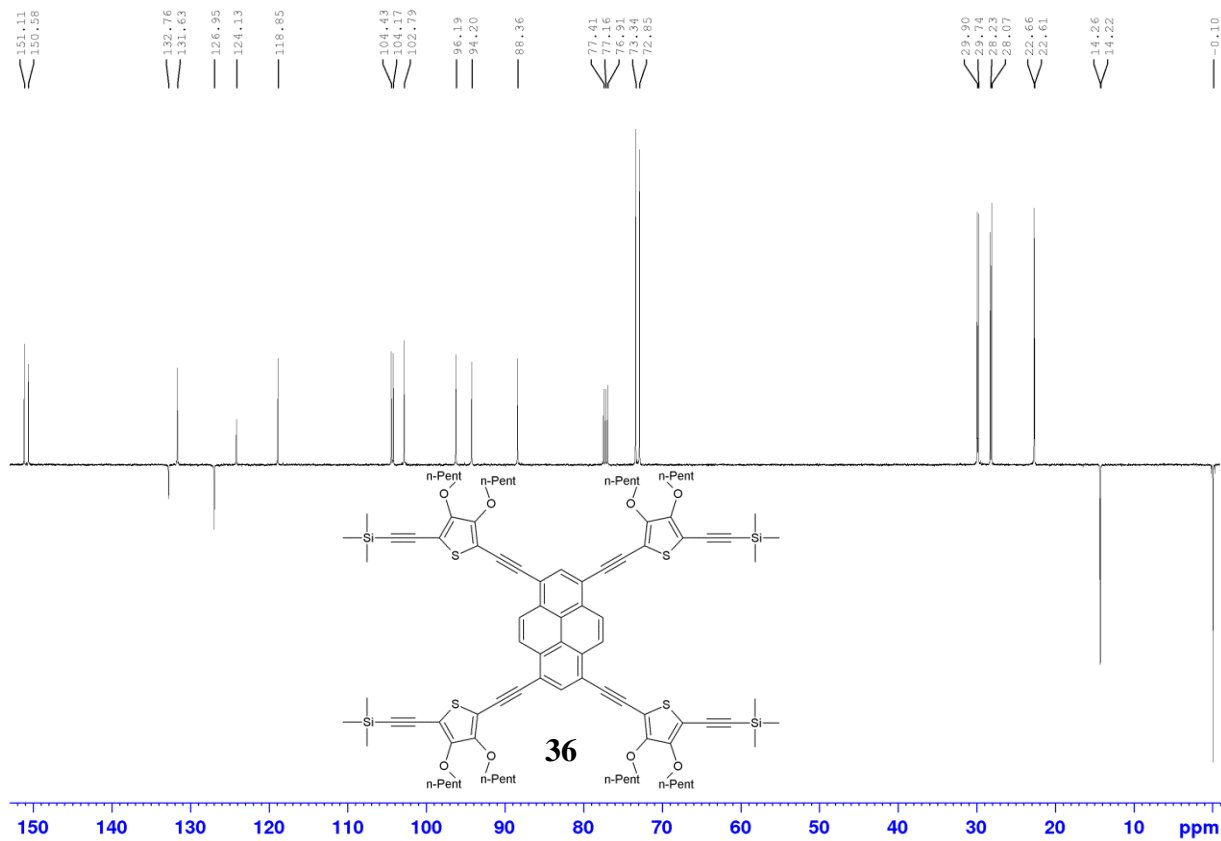
Příloha P21. ^{13}C APT NMR spektrum sloučeniny **10**



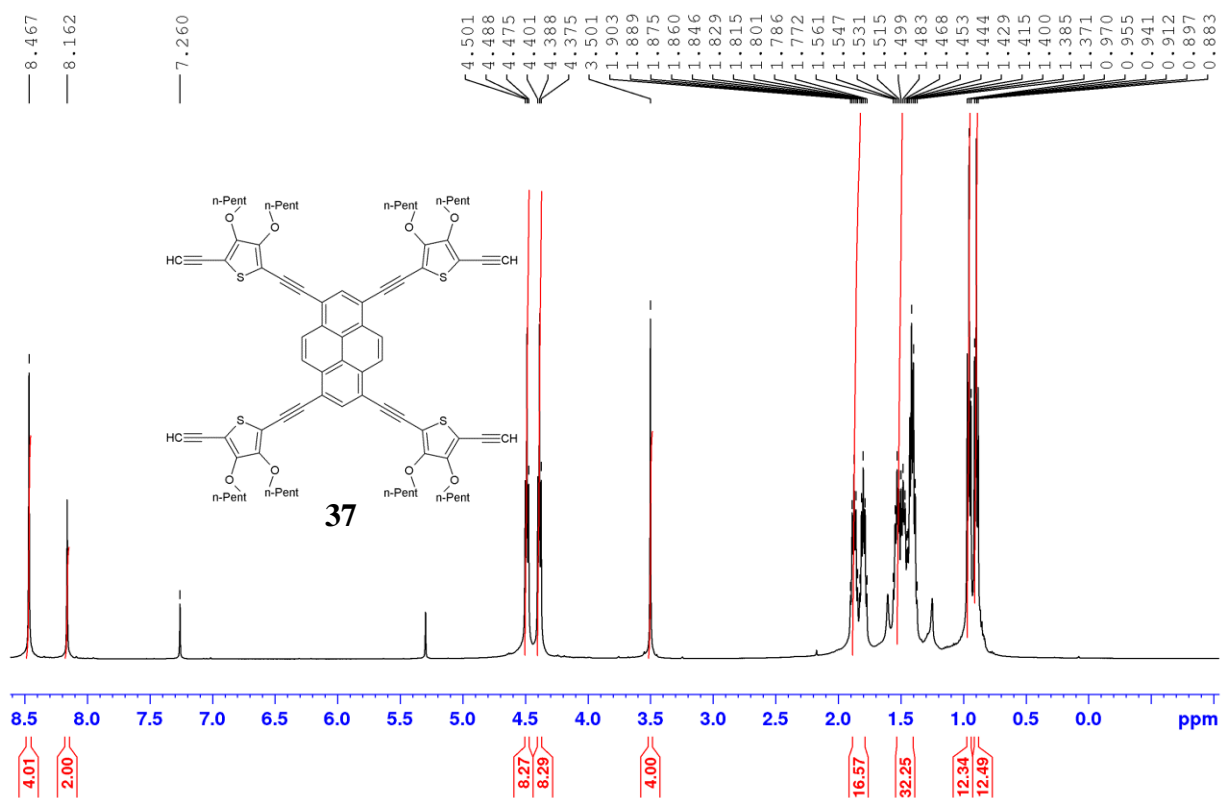
Příloha P22. ^1H NMR spektrum sloučeniny **36**



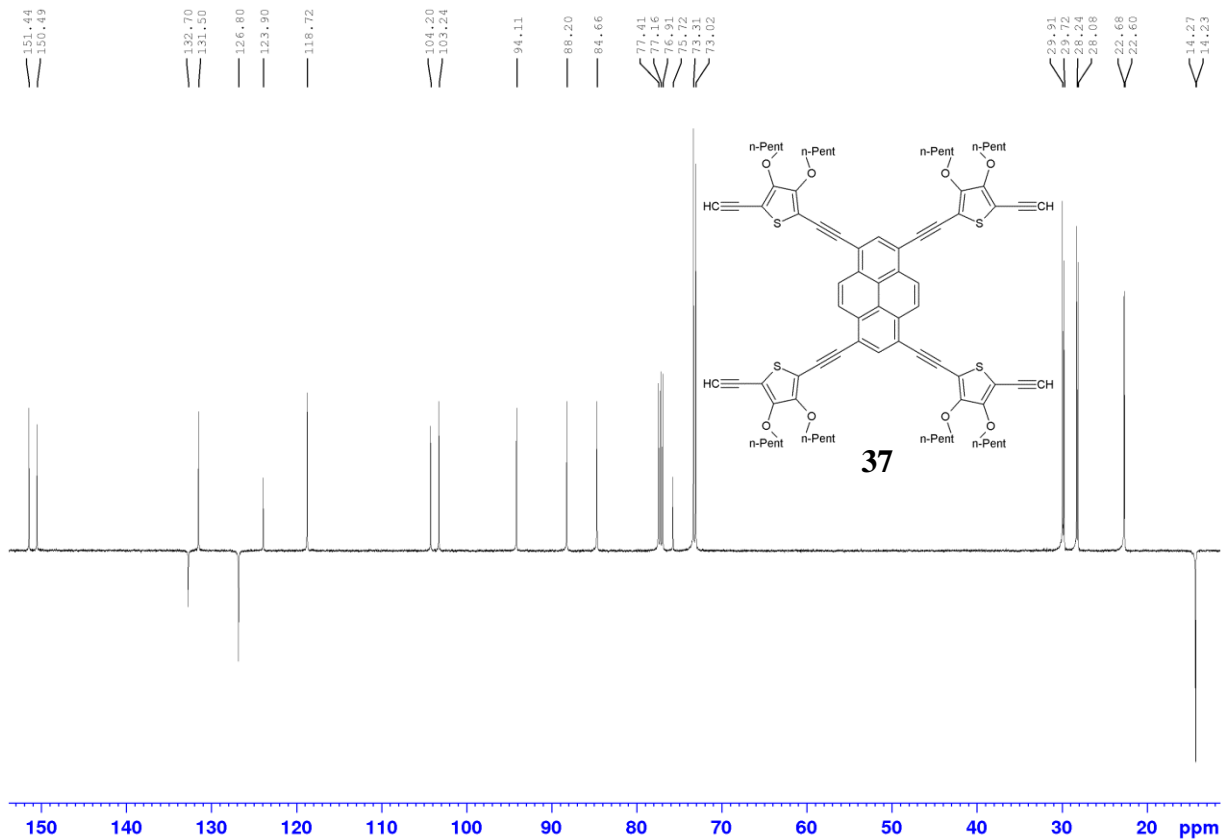
Příloha P23. ^{13}C APT NMR spektrum sloučeniny **36**



Příloha P24. ^1H NMR spektrum sloučeniny **37**



Příloha P25. ^{13}C APT NMR spektrum sloučeniny **37**



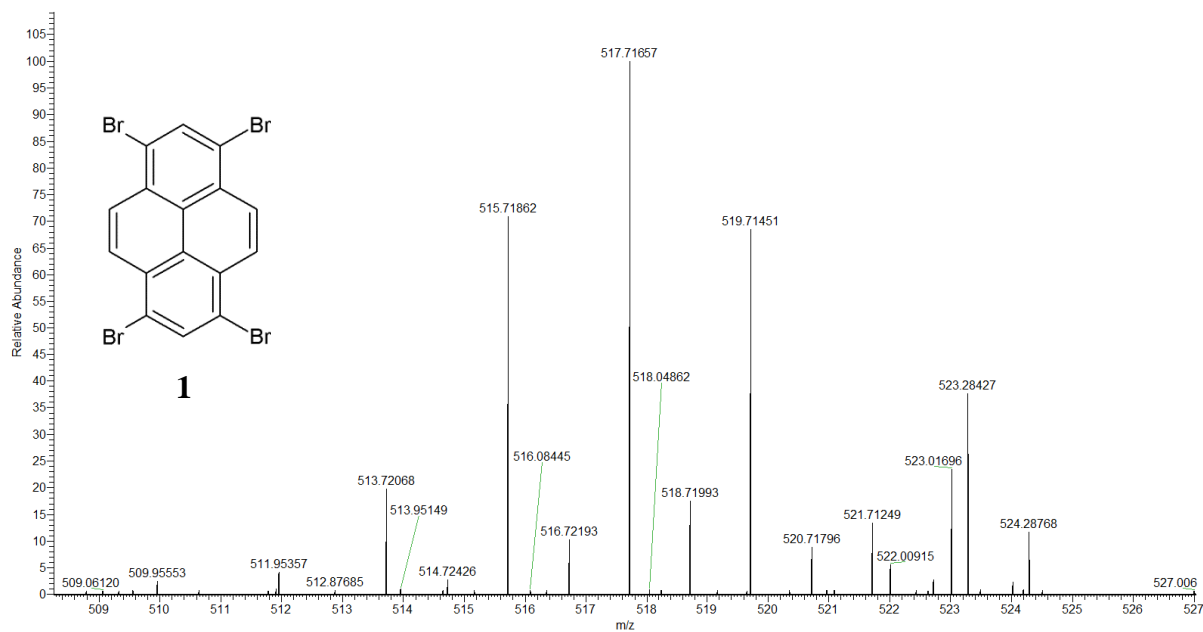
Příloha P26. HR-FT-MALDI-MS (DHB) spektrum sloučeniny 26

TD022_(+)_DHB_9.0uJ_cal_B6 #1-6 RT: 0.00-0.62 AV: 6 NL: 6.78E6
T: FTMS + p MALDI Full ms [100.00-600.00]



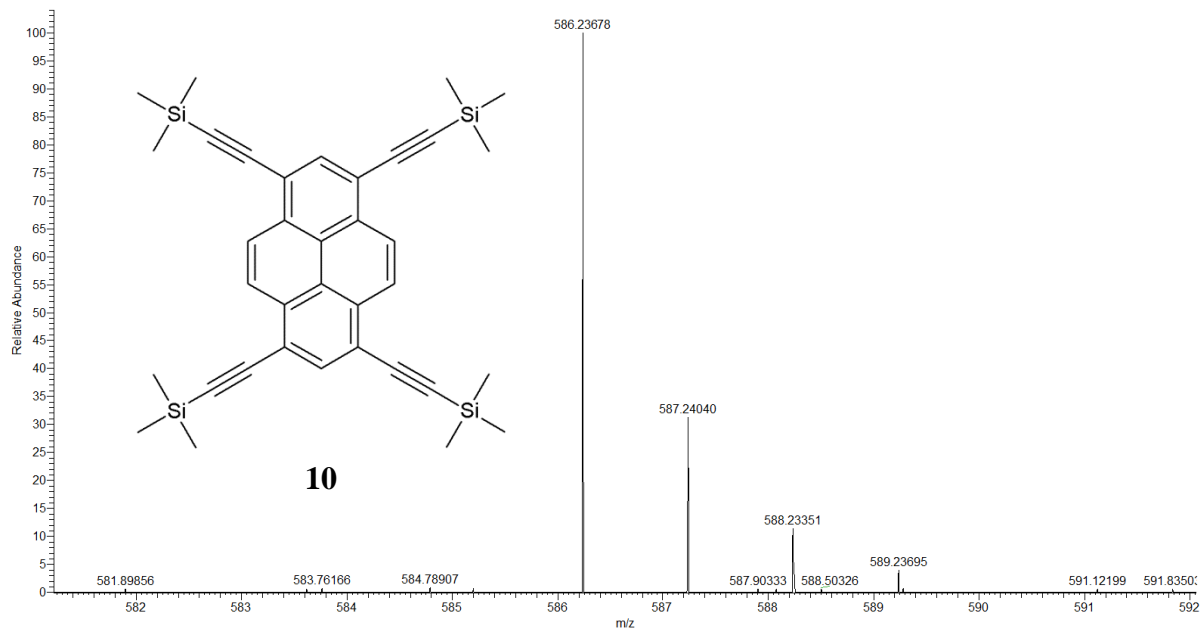
Příloha P27. HR-FT-MALDI-MS (DHB) spektrum sloučeniny 1

TD023_(+)_DHB_9.0uJ_cal_C2 #1-6 RT: 0.00-0.63 AV: 6 NL: 3.24E5
T: FTMS + p MALDI Full ms [100.00-900.00]



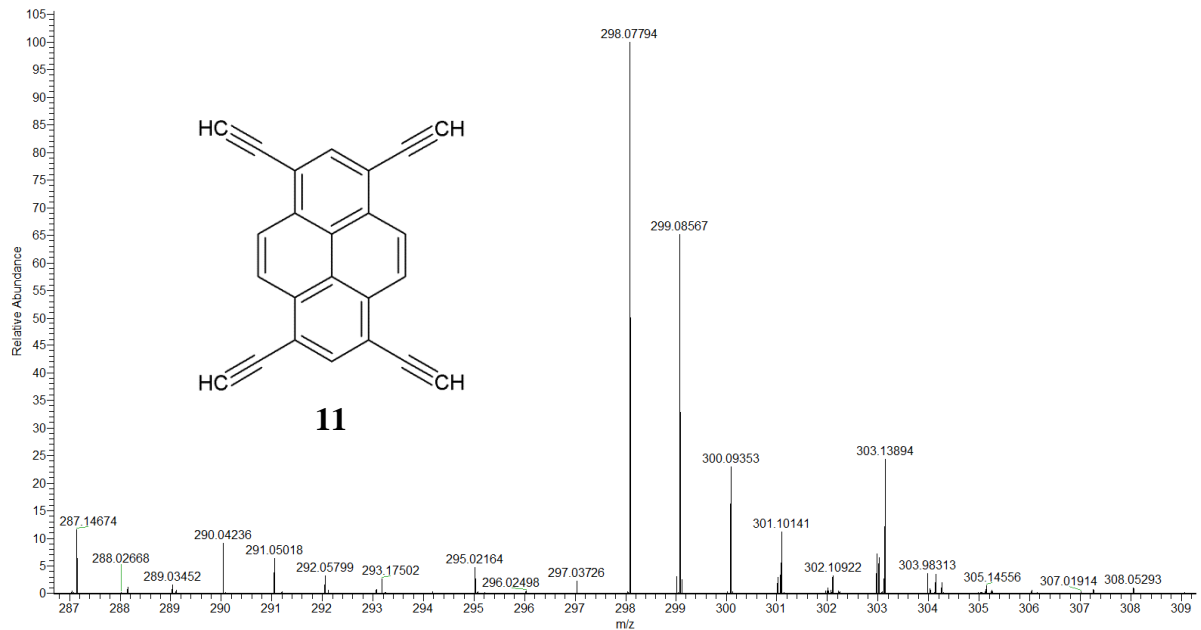
Příloha P28. HR-FT-MALDI-MS (DHB) spektrum sloučeniny **10**

TD012_(+)_DHB_10.0uJ_cal_nove_B3 #1-5 RT: 0.00-0.50 AV: 5 NL: 4.35E5
T: FTMS + p MALDI Full ms [100.00-1200.00]



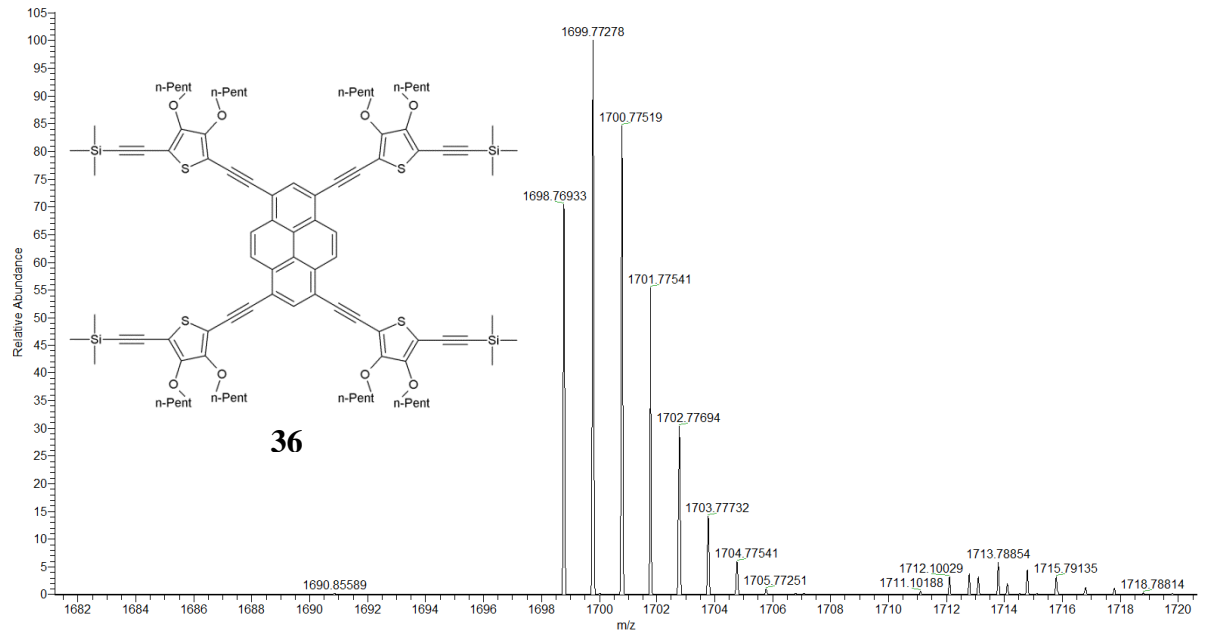
Příloha P29. HR-FT-MALDI-MS (DHB) spektrum sloučeniny **11**

TD015_(+)_DHB_10.0uJ_cal_Scan2_B7 #1-6 RT: 0.00-0.47 AV: 6 NL: 7.10E6
T: FTMS + p MALDI Full ms [100.00-800.00]



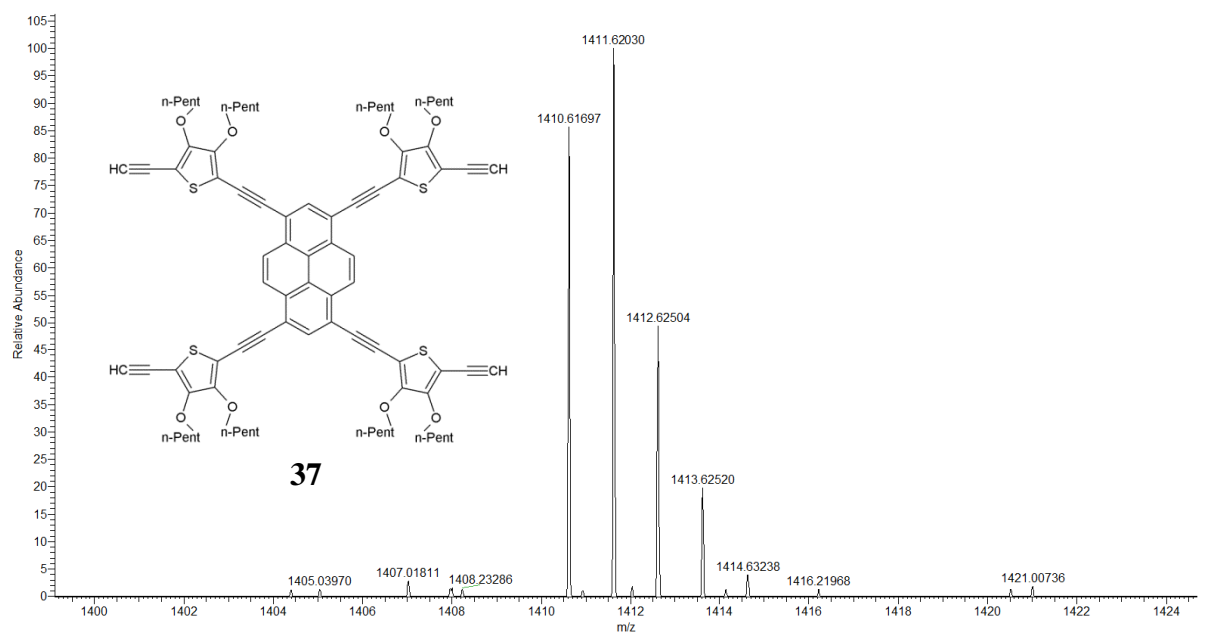
Příloha P30. HR-FT-MALDI-MS (DHB) spektrum sloučeniny 36

TD024 (+)_DHB_10.0uJ_cal_E7 #1-5 RT: 0.00-0.29 AV: 5 NL: 2.12E6
T: FTMS + p MALDI Full ms [500.00-4000.00]



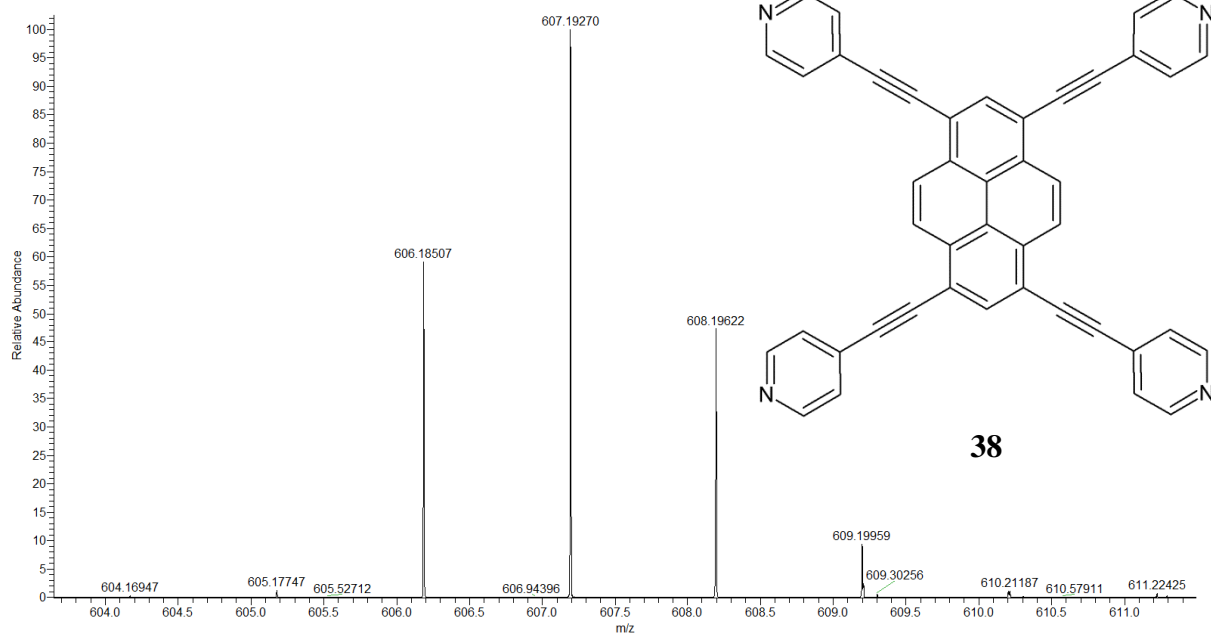
Příloha P31. HR-FT-MALDI-MS (DHB) spektrum sloučeniny 37

TD025 (+)_DHB_12.0uJ_cal_E9 #1-10 RT: 0.00-0.69 AV: 10 NL: 1.88E5
T: FTMS + p MALDI Full ms [800.00-4000.00]



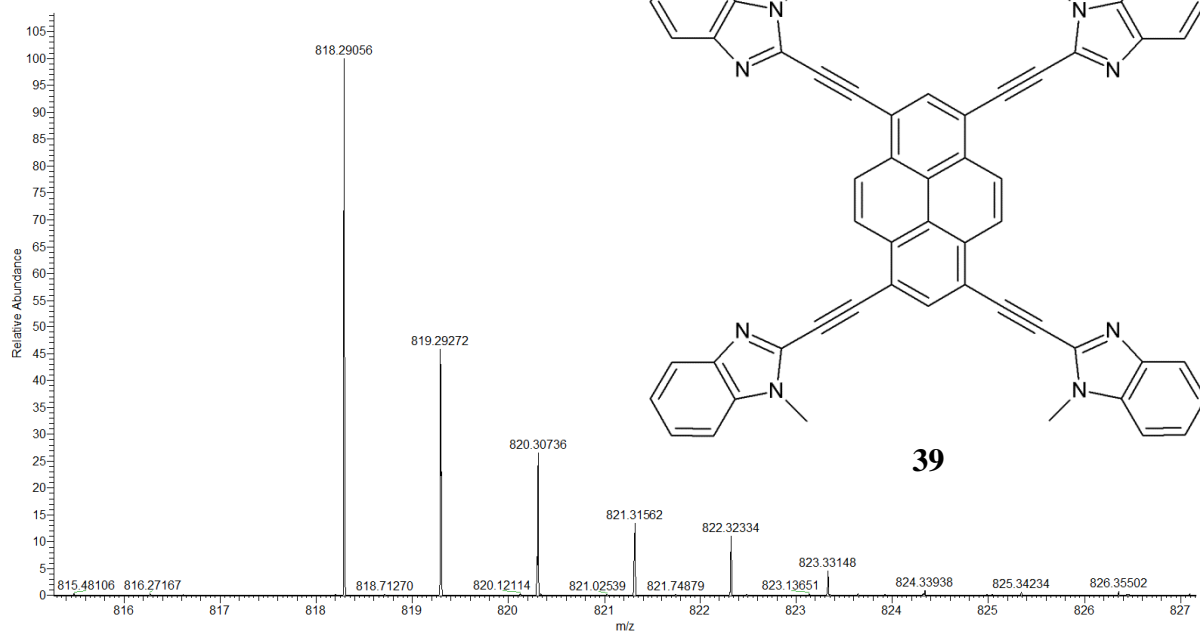
Příloha P32. HR-FT-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu **38**

TD010 (+)_DHB_9.0uJ_cal_H3 #1-6 RT: 0.00-0.47 AV: 6 NL: 1.03E7
T: FTMS + p MALDI Full ms [100.00-1000.00]



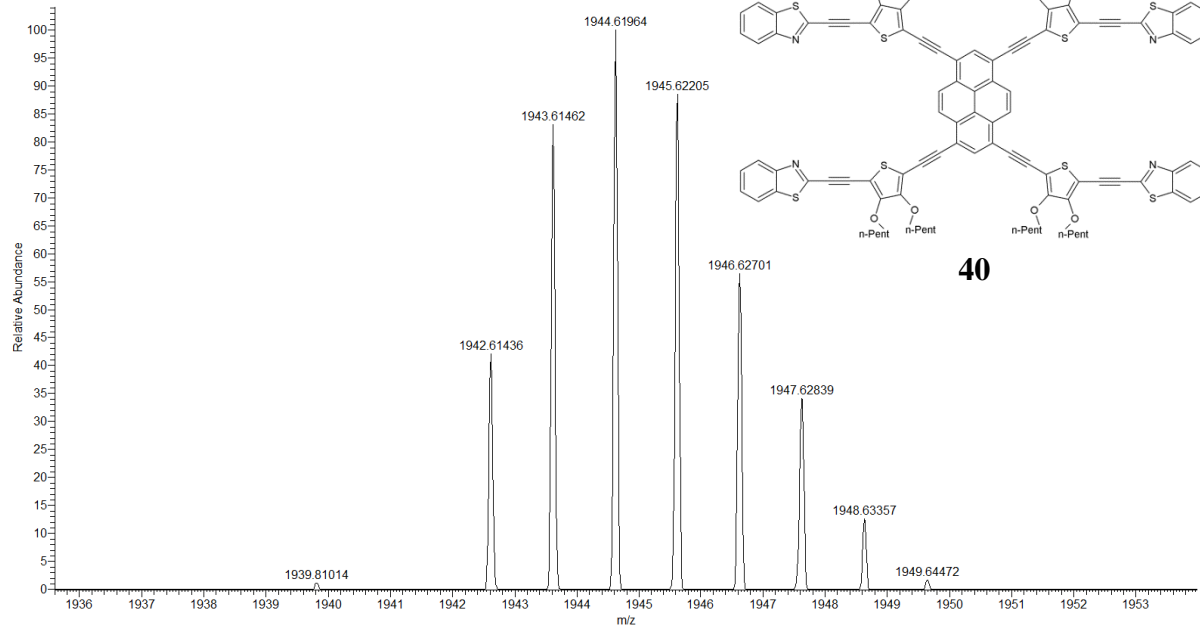
Příloha P33. HR-FT-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu **39**

TD019 (+)_DHB_9.7uJ_cal_F4 #1-11 RT: 0.00-1.11 AV: 11 NL: 5.10E5
T: FTMS + p MALDI Full ms [100.00-1000.00]



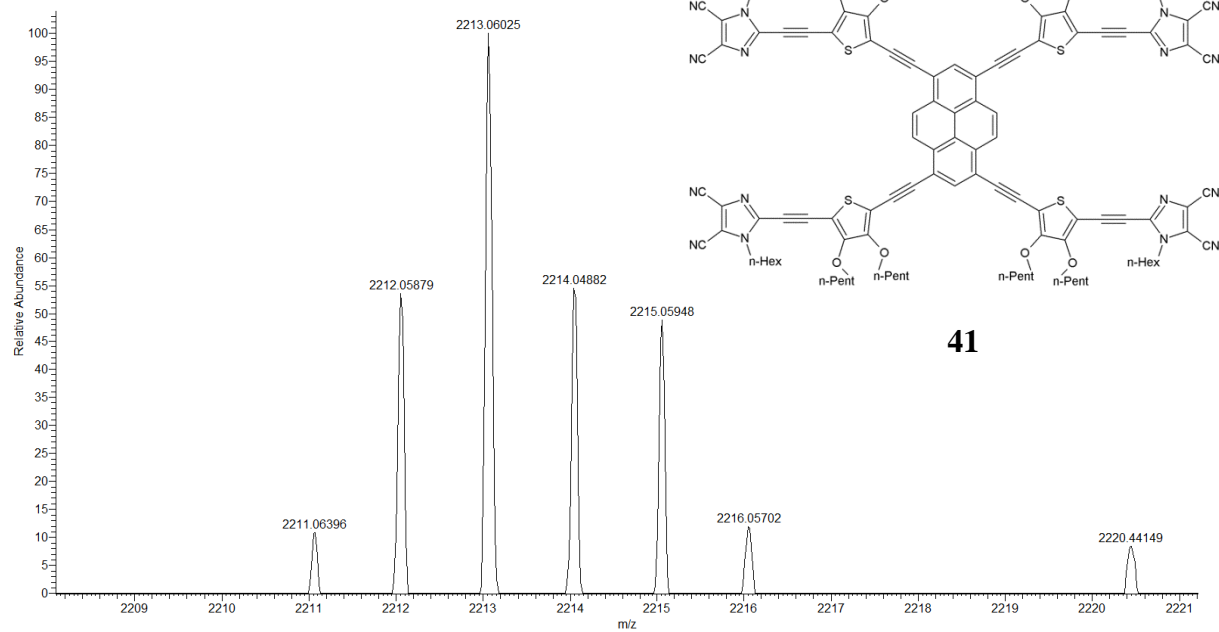
Příloha P34. HR-FT-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu 40

TD026 (+)_DHB_12.0uJ_cal_E11 #1-11 RT: 0.00-0.66 AV: 11 NL: 1.59E5
T: FTMS + p MALDI Full ms [800.00-4000.00]



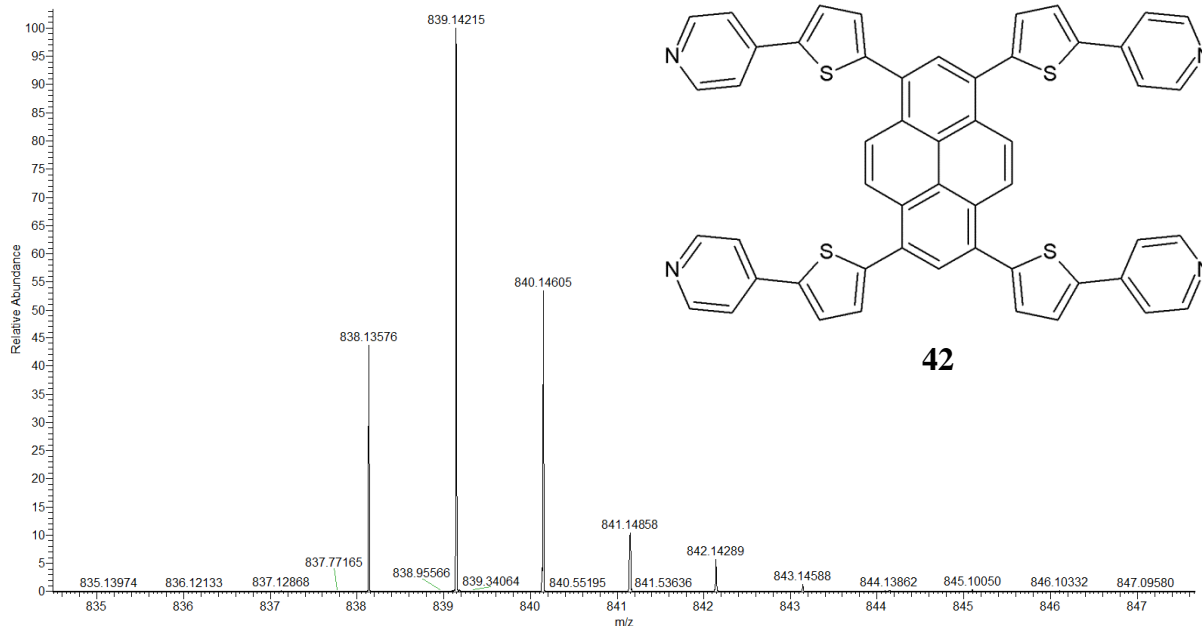
Příloha P35. HR-FT-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu 41

TD032 (+)_DHB_18.0uJ_cal_B5 #1-5 RT: 0.00-0.30 AV: 5 NL: 5.88E4
T: FTMS + p MALDI Full ms [1000.00-4000.00]



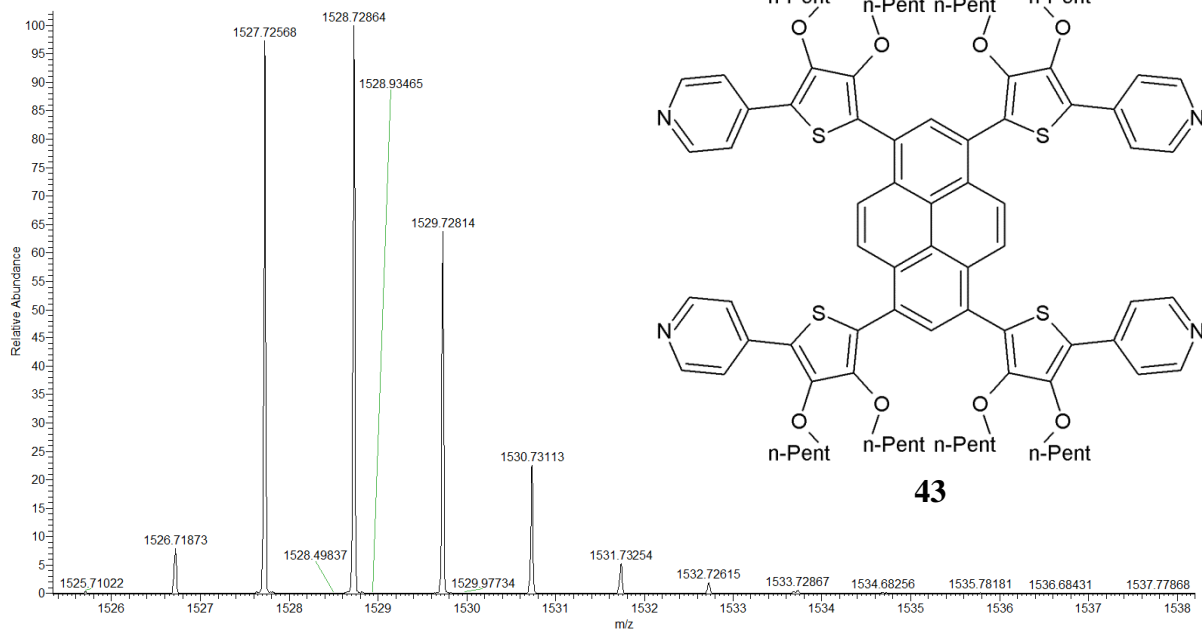
Příloha P36. HR-FT-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu 42

TD038_(+)_DHB_8.0uJ_cal_B3 #1-6 RT: 0.00-0.47 AV: 6 NL: 3.09E7
T: FTMS + p MALDI Full ms [100.00-1800.00]



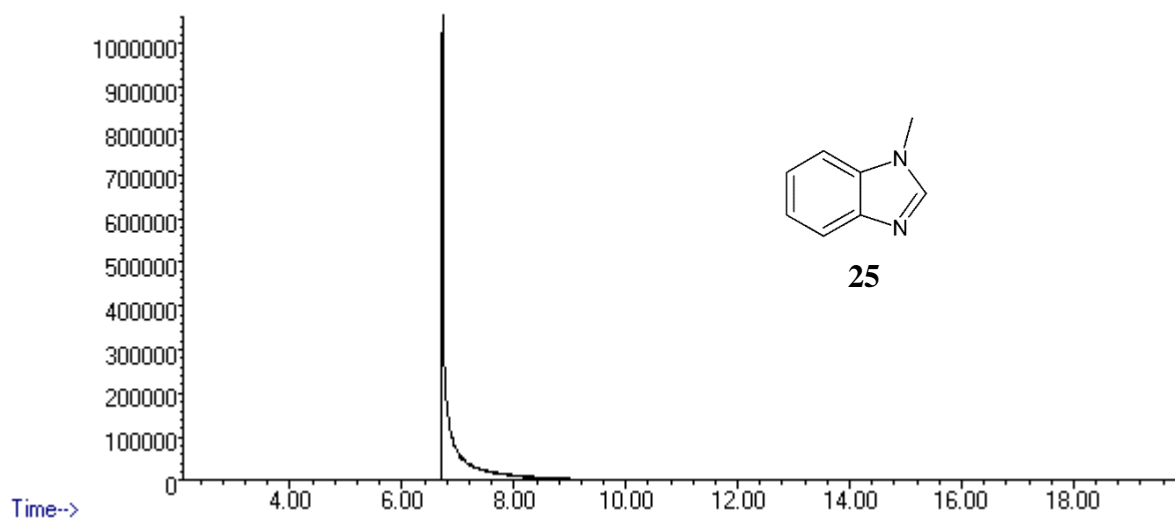
Příloha P37. HR-FT-MALDI-MS (DCTB) spektrum chromoforu 43

TD046_(+)_DCTB_6.0uJ_cal_A9 #1-5 RT: 0.00-0.52 AV: 5 NL: 1.20E7
T: FTMS + p MALDI Full ms [400.00-2000.00]

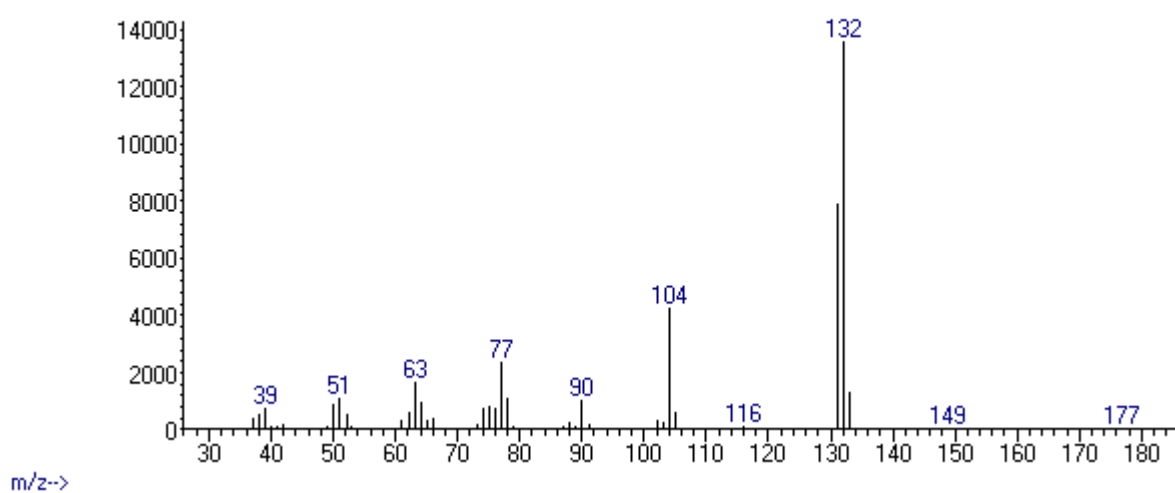


Příloha P27. GC/EI-MS sloučeniny 25

Abundance

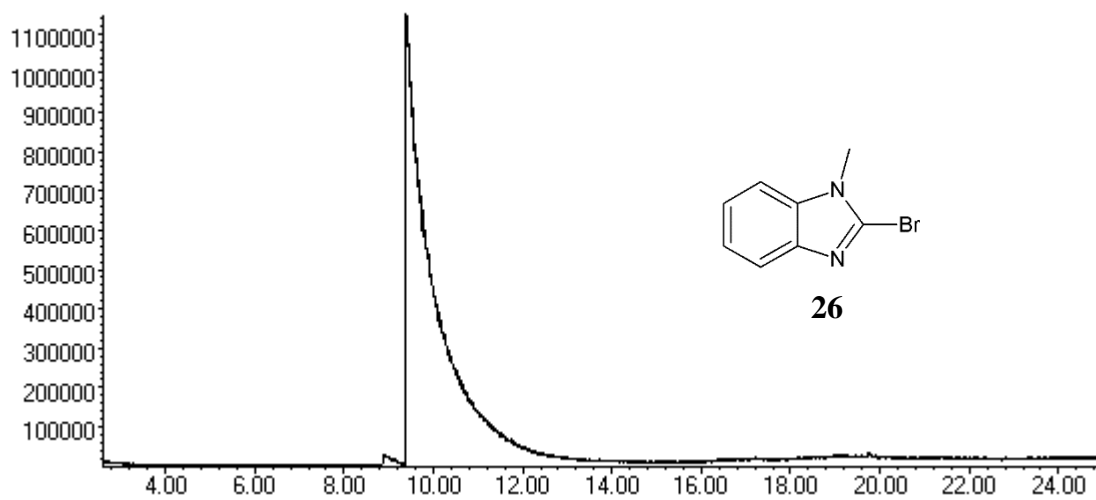


Abundance

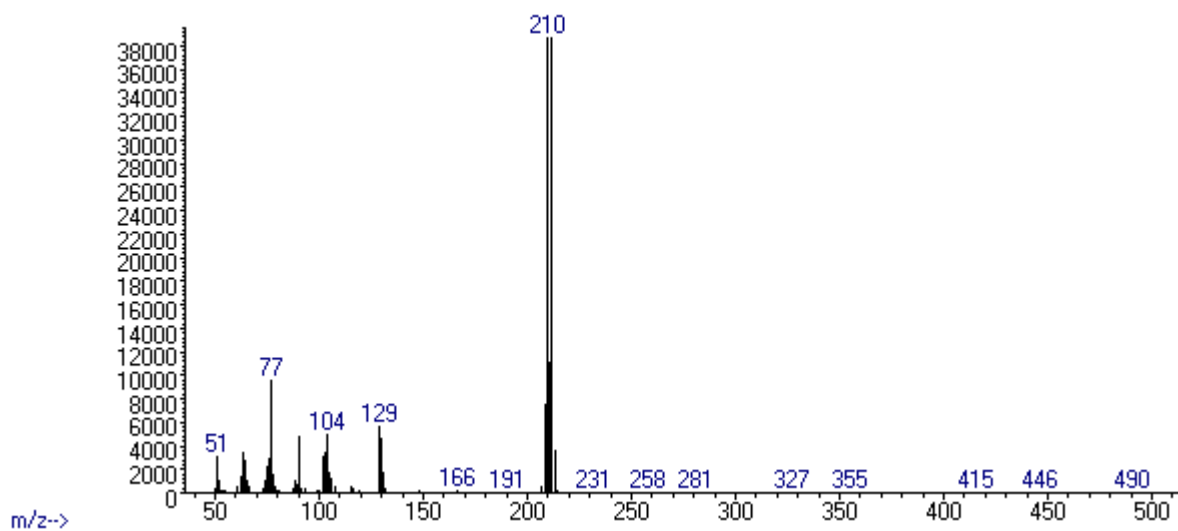


Příloha P27. GC/EI-MS sloučeniny 26

Abundance

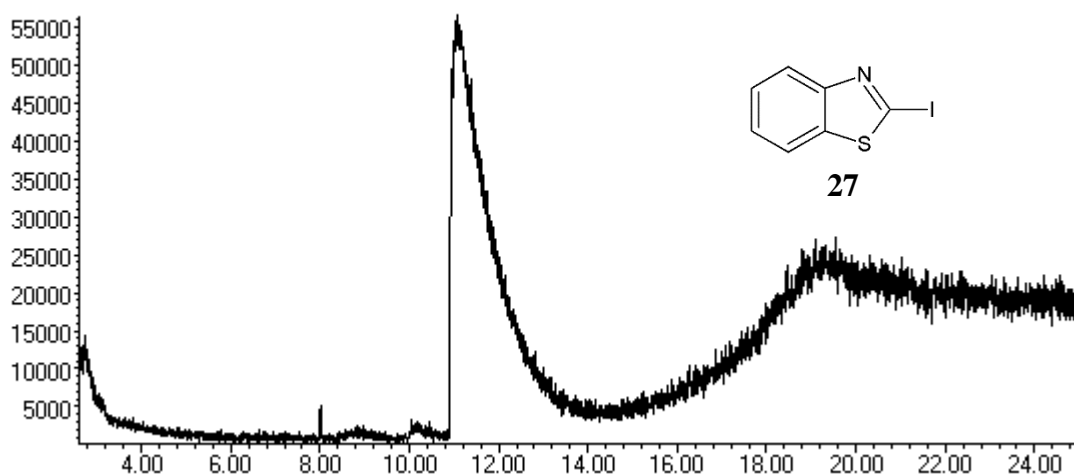


Abundance

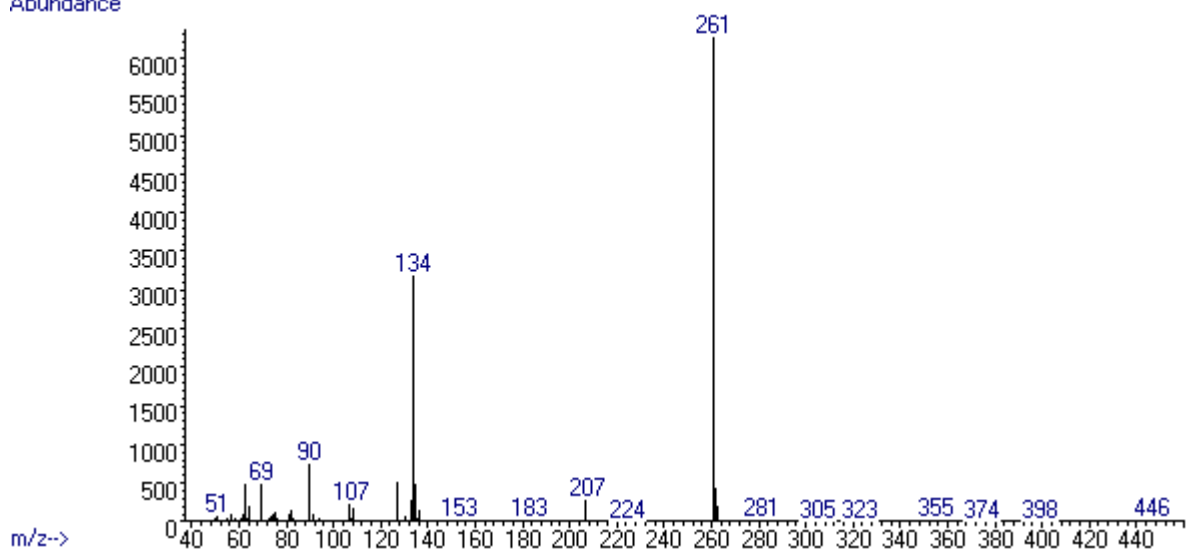


Příloha P27. GC/EI-MS sloučeniny 27

Abundance

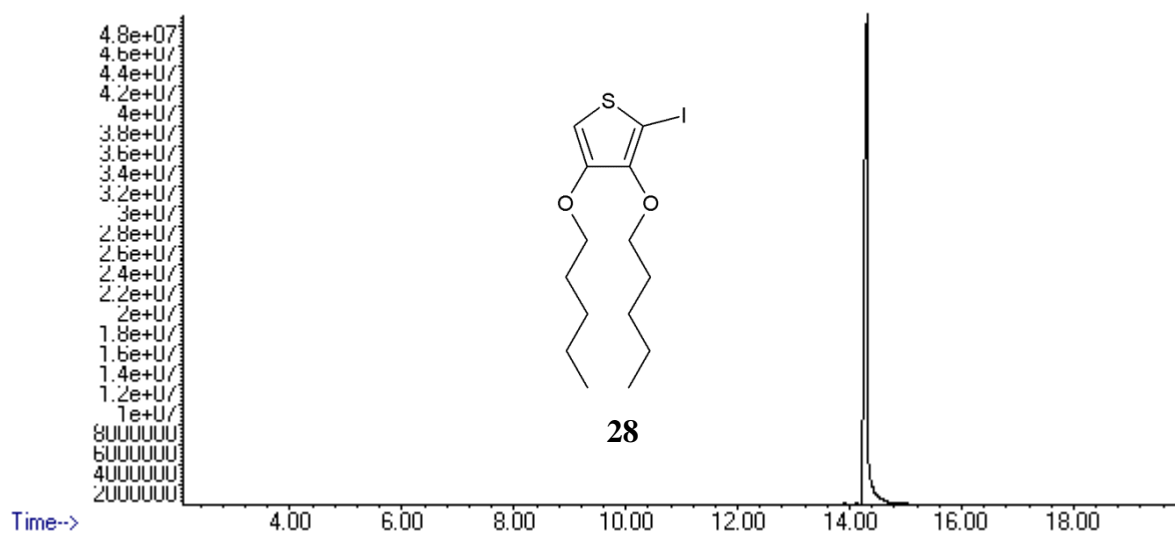


Abundance

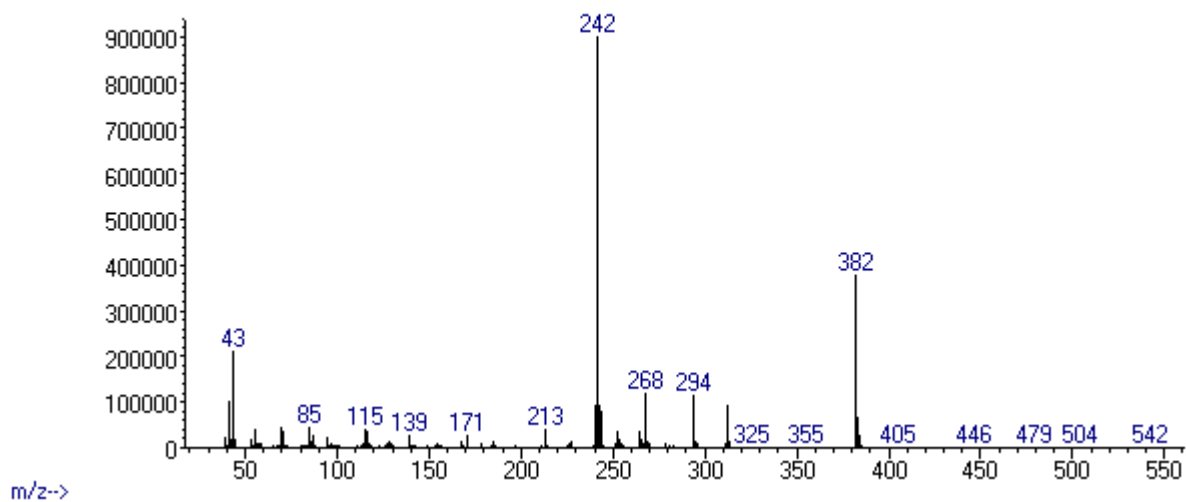


Příloha P27. GC/EI-MS sloučeniny 28

Abundance

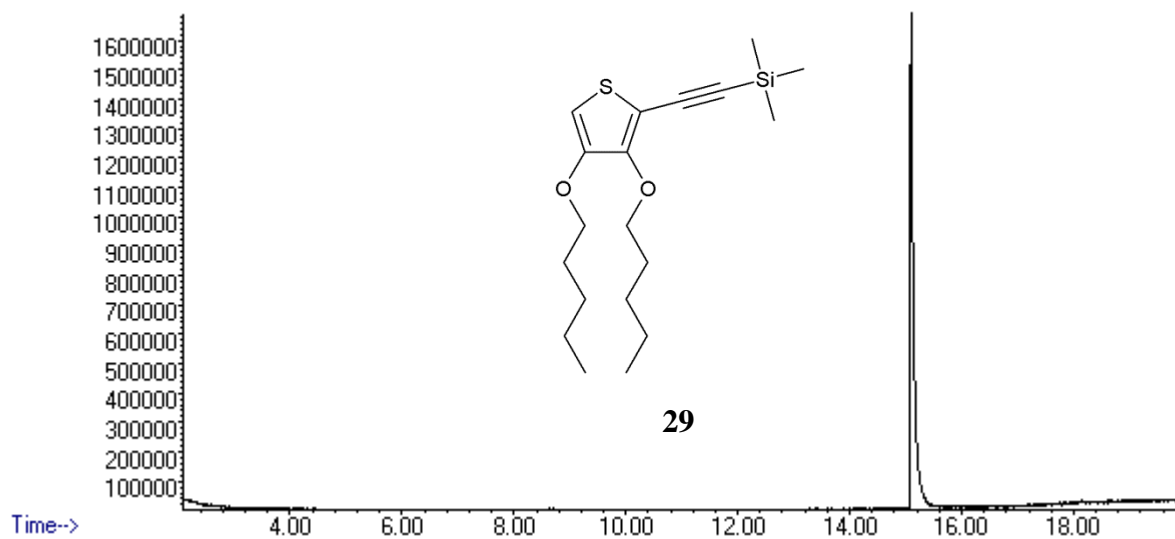


Abundance

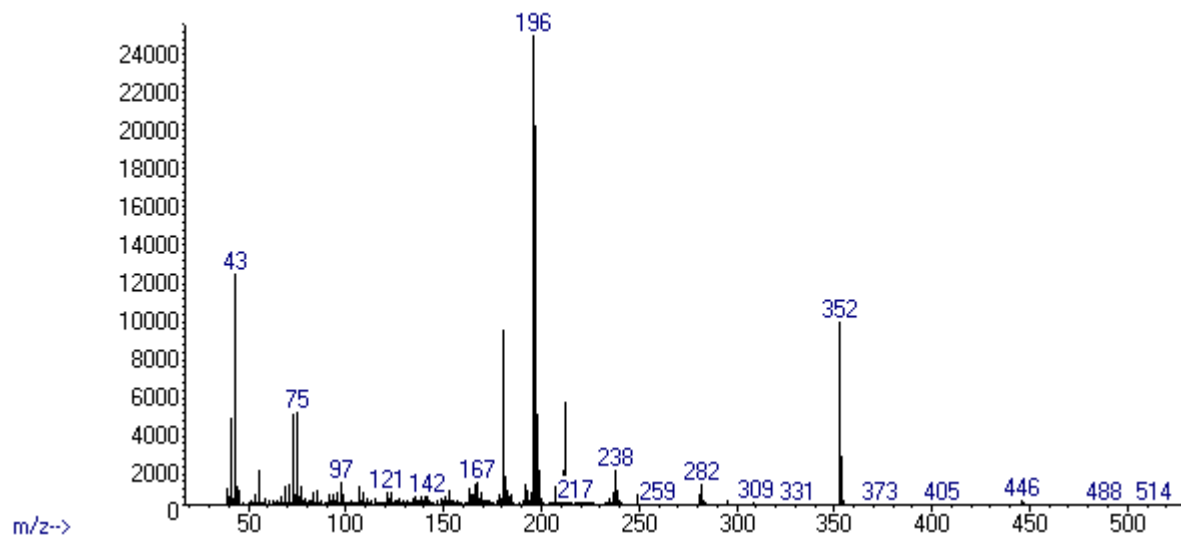


Příloha P27. GC/EI-MS sloučeniny 29

Abundance

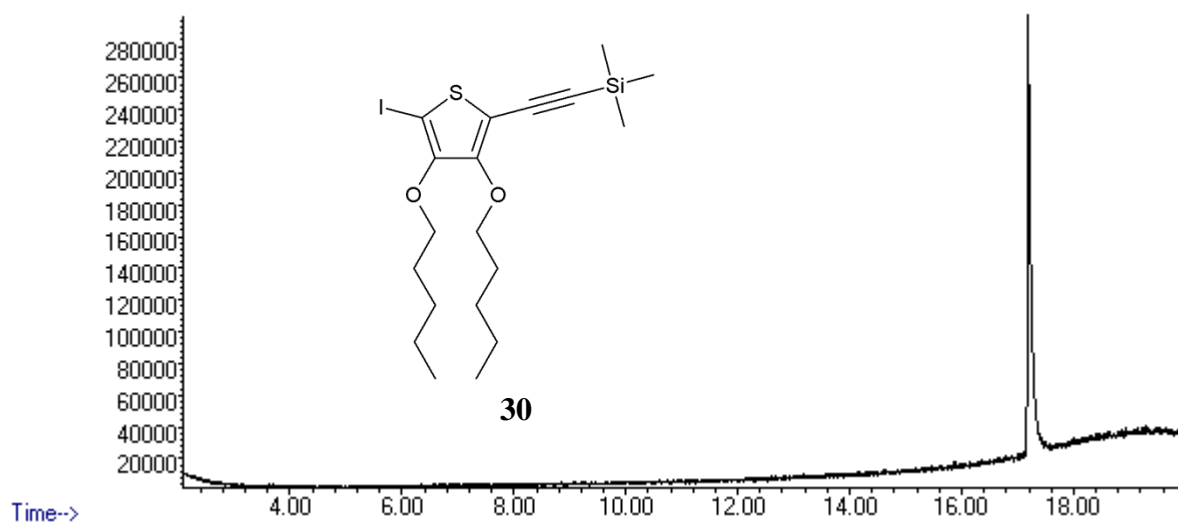


Abundance

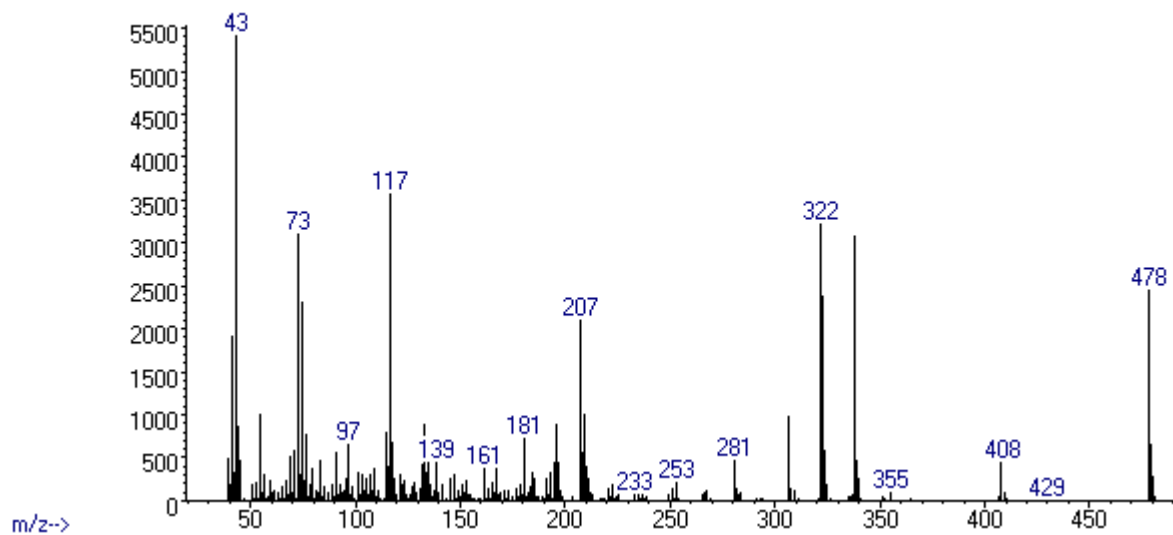


Příloha P27. GC/EI-MS sloučeniny 30

Abundance

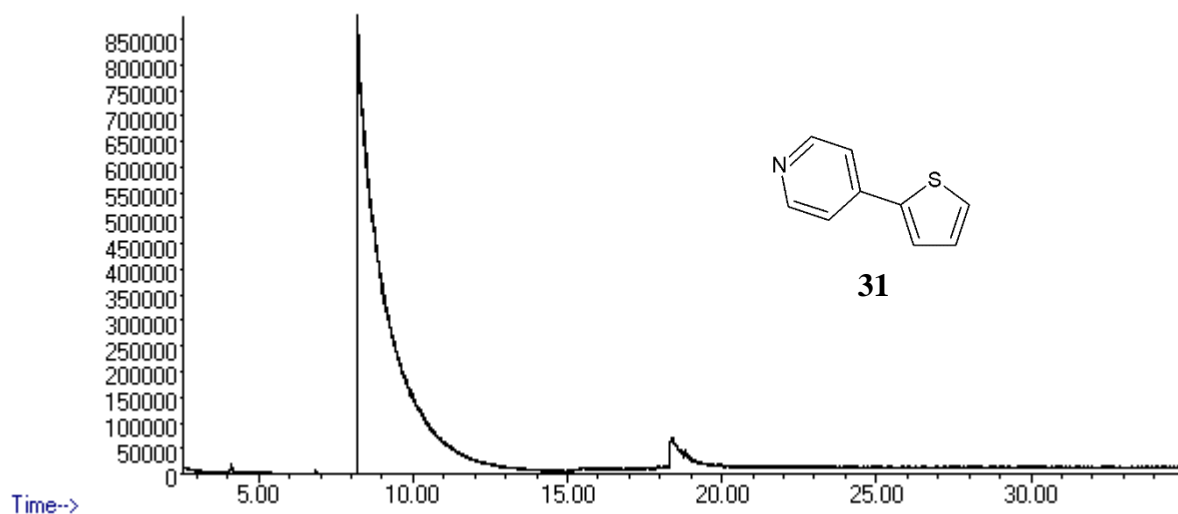


Abundance

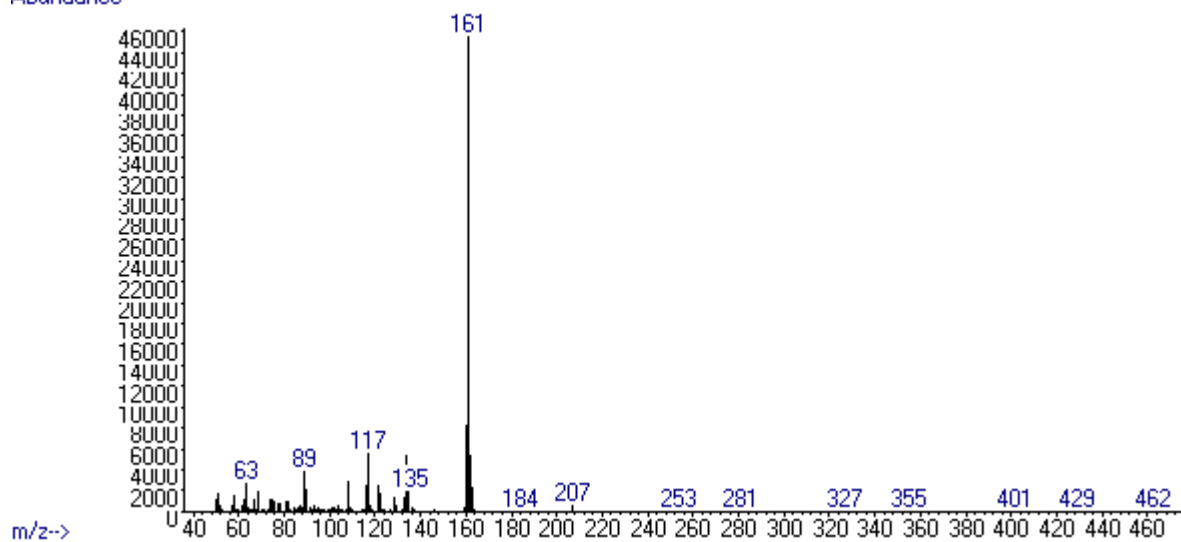


Příloha P27. GC/EI-MS sloučeniny 31

Abundance

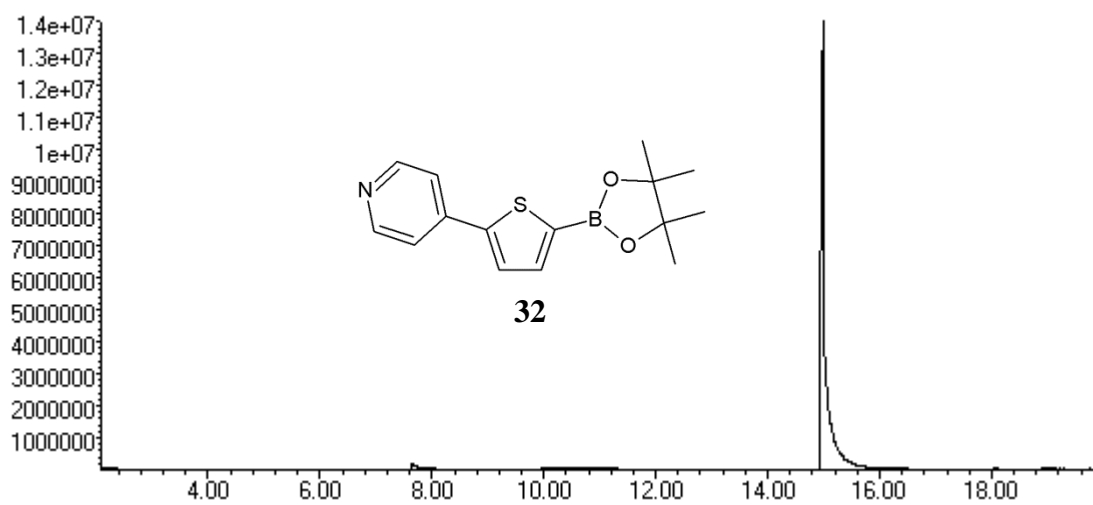


Abundance

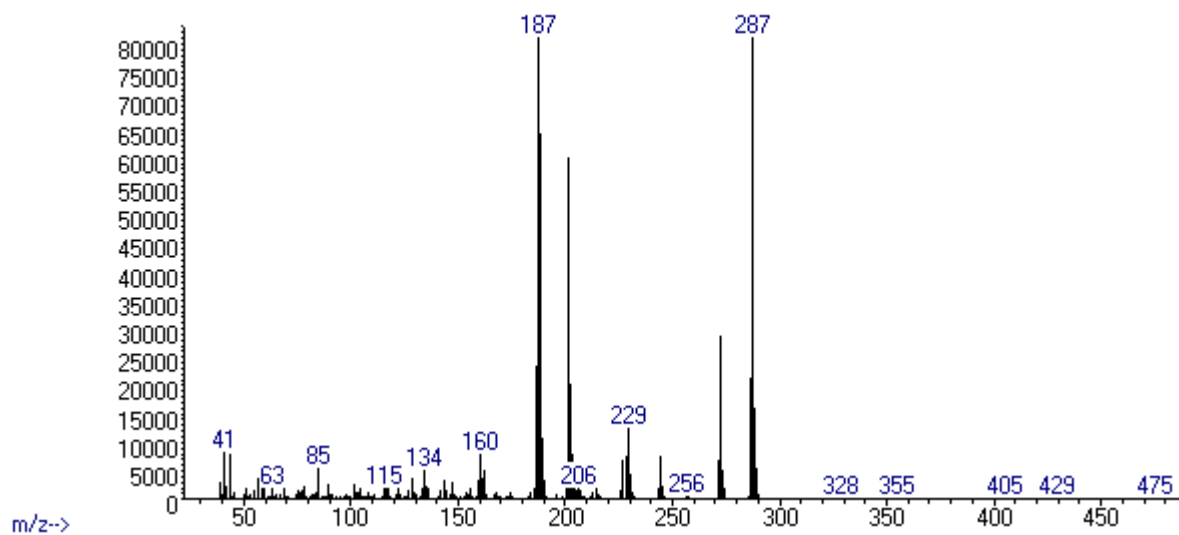


Příloha P27. GC/EI-MS sloučeniny 32

Abundance

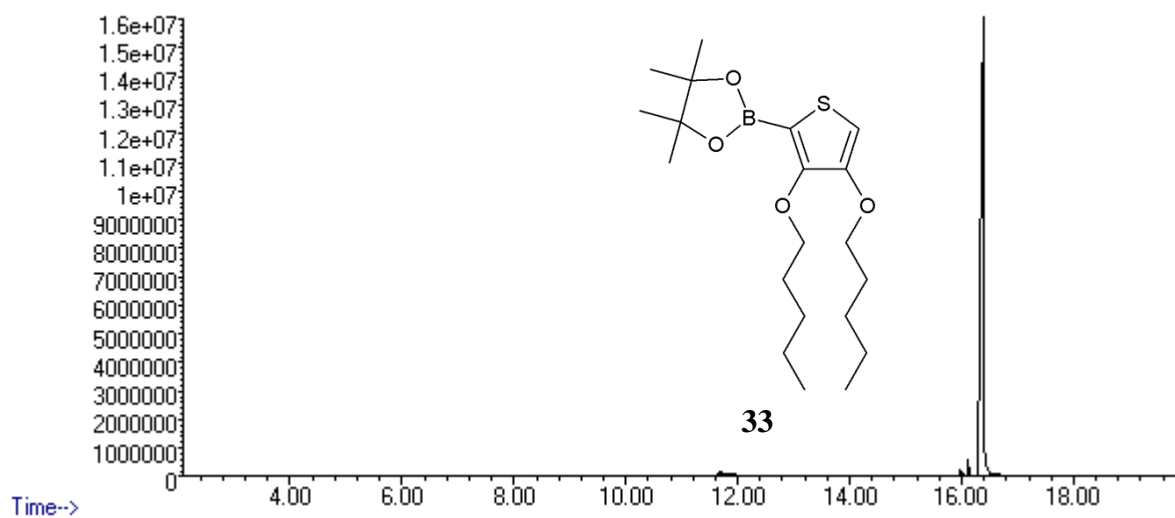


Abundance

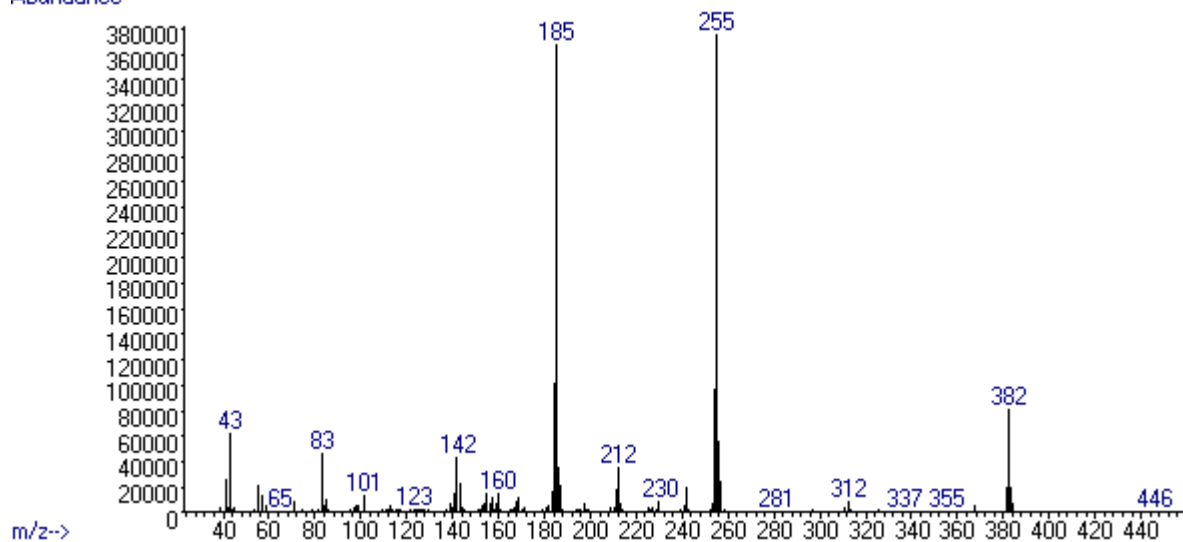


Příloha P27. GC/EI-MS sloučeniny 33

Abundance

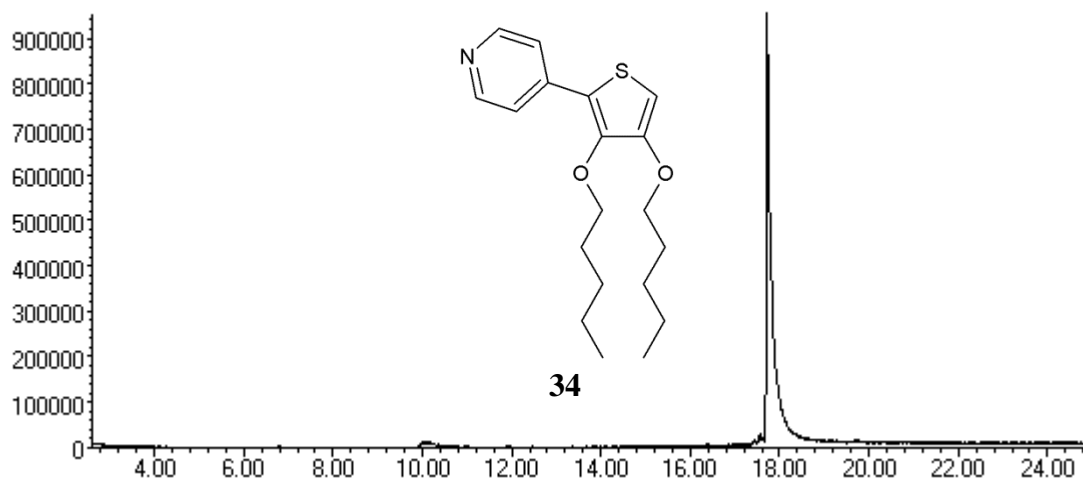


Abundance

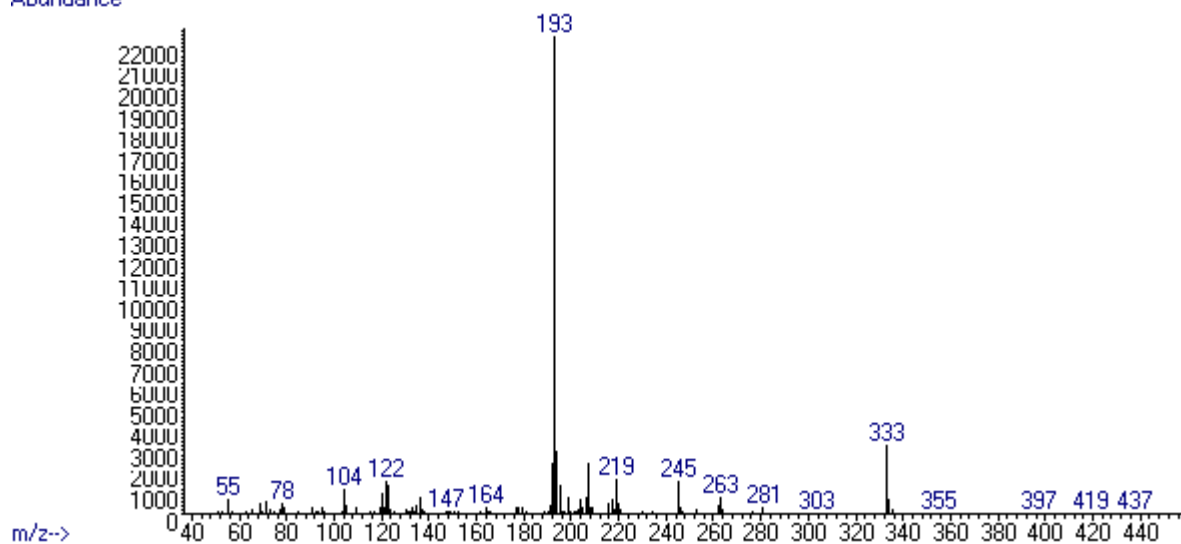


Příloha P27. GC/EI-MS sloučeniny 34

Abundance

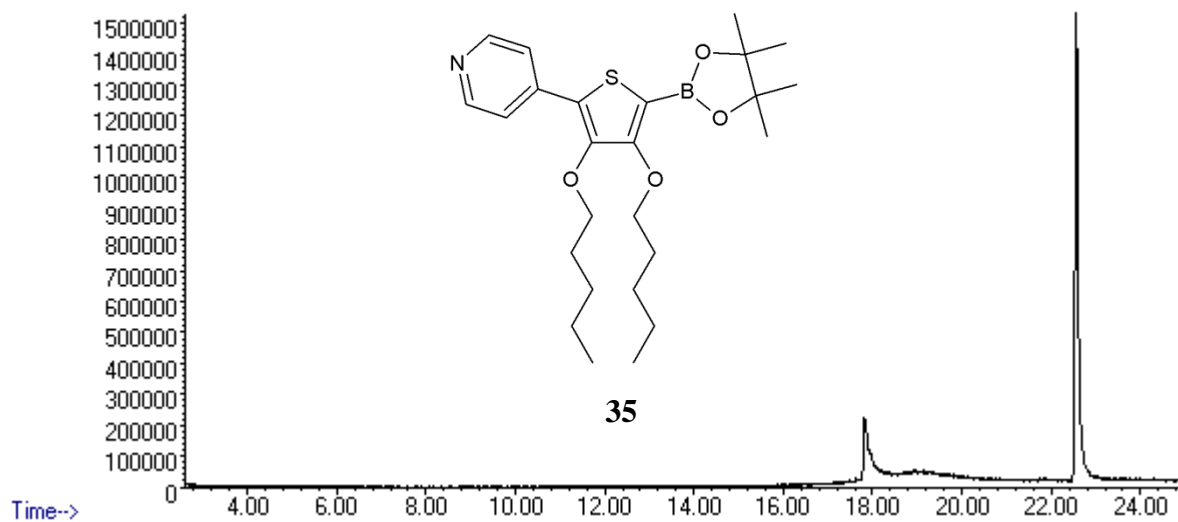


Abundance

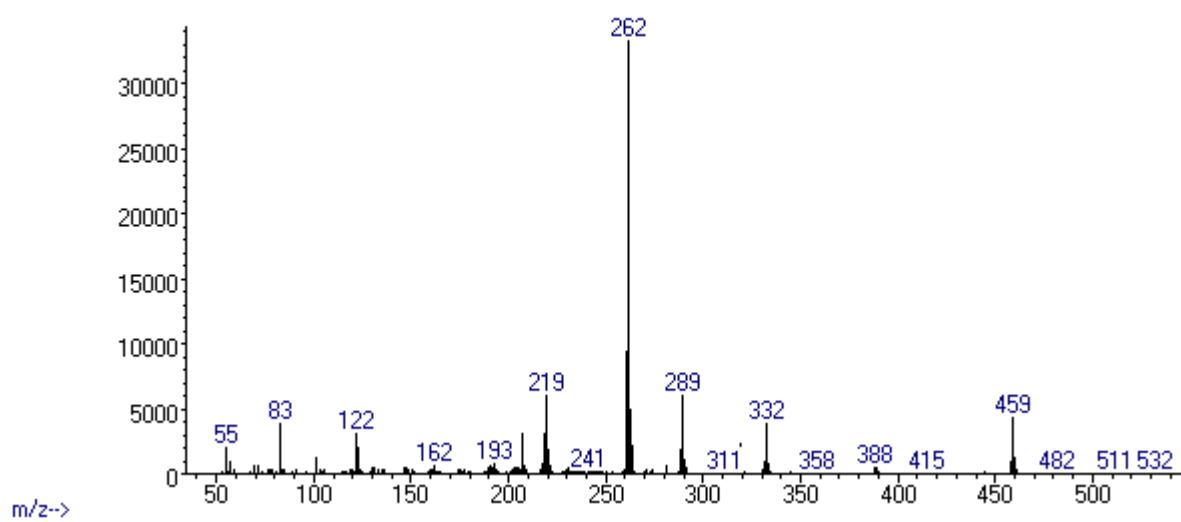


Příloha P27. GC/EI-MS sloučeniny 35

Abundance



Abundance



Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Příprava tetrapodálních π -konjugovaných systémů na bázi pyrenu
Autor práce	Bc. David Tichý
Obor	Organická chemie
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	Ing. Jiří Tydlitát, Ph.D.
Anotace	Byla provedena literární rešerše syntézy sloučenin pyrenu se zaměřením na symetrické π -konjugované 1,3,6,8-tetrasubstituované deriváty. Rešerše byla doplněna stručným přehledem syntéz řady bromderivátů pyrenu, které slouží jako klíčové prekurzory pro cross-couplingové reakce. Bylo syntetizováno 6 symetrických 1,3,6,8-tetrasubstituovaných pyrenových chromoforů na bázi pyrenu s využitím 4 různých heterocyklických elektronakceptorů a 4 různých π -linkerů. Úspěšná syntéza všech cílových sloučenin byla potvrzena hmotnostní spektrometrií s vysokým rozlišením.
Klíčová slova	pyren, push-pull chromofor, bromace, Sonogashirův coupling, Suzukiho coupling