

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

OBN chromofory s kondenzovaným aromatickým motivem

Martina Žabenská

Bakalářská práce

2019

University of Pardubice  
Faculty of Chemical-Technology

OBN chromophores with condensed aromatic motif

Martina Žabenská

Bachelor thesis

2019

**ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**  
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martina Žabenská**  
Osobní číslo: **C16057**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Název tématu: **OBN chromofory s kondenzovaným aromatickým motivem**  
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. Stručně popište Suzukiho cross-couplingovou reakci.
2. Proveďte literární rešerši týkající se syntézy primárních arylanilinů nesoucích naftalenový, anthracenový, fenanthrenový a pyrenový zbytek s využitím Suzukiho cross-couplingu. Z výsledků vylučte patenty.
3. Stručně popište AIE/AIEE efekt a shrňte co je známo o oxazaborinech vykazujících tento efekt.
4. Připravte alespoň tři boron ketimináty substituované na atomu dusíku fenylskupinou substituovanou naftalenovým, anthracenovým, fenanthrenovým nebo pyrenovým zbytkem.
5. Připravené sloučeniny charakterizujte dostupnými metodami.
6. Proveďte předběžný průzkum jejich luminiscenčních vlastností.
7. Získané výsledky vyhodnoťte a sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Veškerá dostupná odborná literatura.**

Vedoucí bakalářské práce:

**doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D.**

Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 2. 7. 2019

Martina Žabenská

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala především vedoucímu mé bakalářské práce doc. Ing. Petru Šimůnkovi, Ph.D. za spoustu nových znalostí, rad a dovedností, které mi v rámci společně stráveného času v laboratoři předal. Velice si vážím jeho přátelského přístupu, času a trpělivosti, kterou mi během konzultací a zpracovávání bakalářské práce věnoval. Poděkování také patří kolektivu ÚOCHT, který mi pomohl s charakterizací a celkově utvářel příjemné prostředí pro práci.

## **ANOTACE**

Bakalářská práce se zabývá několikastupňovou syntézou chromoforů 1,3,2-oxazaborinů s kondenzovaným aromatickým motivem. První část syntézy využívá Suzukiho cross-couplingovou reakci k přípravě arylanilinů nesoucích právě naftalenový, anthracenový a fenantrenový zbytek. Bylo tak připraveno pět cílových chromoforů a provedena jejich charakterizace pomocí NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením, infračervené spektrometrie, UV/VIS. Dále byla změřena fluorescenční spektra v pevné fázi a prokázán jejich AIE efekt. U dvou sloučenin byla provedena strukturní analýza v krystalu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Cross-coupling, Suzukiho cross-coupling, fluorescence, AIE/ACQ efekt, oxazaboriny, boron-ketimináty

## **NÁZEV**

OBN chromofory s kondenzovaným aromatickým motivem

## **ANNOTATION**

This bachelor thesis deals with multi-step synthesis of chromophores of 1,3,2-oxazaborines with condensed aromatic motif. The first part of the synthesis uses a Suzuki cross-coupling reaction to prepare arylanilines carrying just the naphthalene, anthracene, phenanthrene or pyrene moiety. Thus five target compounds were prepared and their characterization was done by NMR spectroscopy, high resolution mass spectrometry, infrared and UV/VIS spectrometry. Then solid-phase fluorescence was studied and AIE effect of target compounds was verified. Two compounds were studied by X-ray crystallography.

## **KEY WORDS**

Cross-coupling, Suzuki cross-coupling, fluorescence, AIE/ACQ effect, oxazaborines, boron-ketoimines

## **TITLE**

OBN chromophores with condensed aromatic motif

## Seznam zkratek

CC = cross-coupling

Cy = cyklohexyl

API = aktivní farmaceutická složka

RIM = omezení intramolekulárního pohybu (restriction of intramolecular motion)

RIR = omezení intramolekulární rotace (restriction of intramolecular rotation)

RIV = omezení intramolekulární vibrace (restriction of intramolecular vibration)

HPS = hexafenylsilol

TPE = tetrafenylethylen

THBA = 10,10',11,11'-tetrahydro-5,5'-bidibenzo[a,d][7]annulenylyden

ACQ = aggregation caused quenching

AIE = aggregation-induced emission

ESIPT = excited state intramolecular proton transfer

TPA = trifenylamin

DMF = dimethylformamid

*n*-BuLi = *n*-butyllithium

THF = tetrahydrofuran

B<sub>2</sub>Pin<sub>2</sub> = bis(pinakolato)diboron

DCM = dichlormethan

Naft = naftalen

NMR = Nuclear Magnetic Resonance

HMRS = High Resolution Mass Spectrometry

PdG<sub>2</sub>XPhos = chlor(2-dicyklohexylfosfino-2',4',6'-triisopropyl-1,1'-bifenyl)[2-(2'-amino-1,1'-bifenyl)]palladium

PTSA = *p*-toluensulfonová kyselina

TEA = triethylamin

DME = dimethoxyethan

Pd-PEPSI IPent = [1,3-Bis(2,6-Diisopropylfenyl)imidazol-2-yliden](3-chlorpyridyl)palladium dichlorid



## OBSAH

<b>1. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>14</b>
1.1. Cross-couplingové reakce .....	14
1.1.1. Historie cross-couplingových reakcí .....	14
1.1.2. Suzukiho cross-couplingová reakce.....	17
1.1.3. Mechanismus reakce .....	18
1.1.4. Palladiové katalyzátory .....	19
1.1.5. Výhody reakce .....	22
1.1.6. Průmyslové aplikace reakce.....	22
1.1.7. Vybrané příklady aplikace Suzukiho CC reakce na syntézu anilinů nesoucích naftalenový, anthracenový, fenanthrenový a pyrenový zbytek .....	23
1.2. Luminiscence .....	25
1.2.1. Podstata fotoluminiscence .....	25
1.2.2. Souvislost chemické struktury s fluorescencí .....	26
1.2.3. ACQ a AIE efekty.....	26
1.2.4. Omezení intramolekulárního pohybu (RIM) .....	27
1.2.5. AIE efekt oxazaborinů .....	29
<b>2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>32</b>
2.1. Charakterizace, rozpouštědla a činidla.....	32
2.2. 9-Bromanthracen (2) .....	35
2.3. 9-Bromfenanthren (5).....	35
2.4. Obecný postup přípravy boronových kyselin .....	36
2.5. 2-Anthracen-9-yl-4, 4', 5, 5'-tetramethyl-[1,3,2]dioxoborolan (10) .....	37
2.6. Obecný postup přípravy naftylanilinů (13).....	38
2.7. Metody přípravy 4-(anthracen-9-yl)anilinu .....	41
2.8. Příprava 4-(anthracen-9-yl)anilinu (13f) z (anthracen-9-yl)BPIn (10) .....	42
2.9. Metody přípravy 4-(fenanthren-9-yl)anilinu (13g) .....	43
2.10. Obecný postup přípravy enaminonů (15) .....	44
2.11. Obecný postup přípravy BF <sub>2</sub> derivátů (16) .....	48
<b>3. VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>53</b>
3.1. Syntéza .....	53
3.1.1. Příprava výchozích sloučenin .....	53
3.1.2. Syntéza arylanilinů .....	54
3.1.3. Syntéza enaminonů .....	56
3.1.4. Syntéza oxazaborinů .....	57

3.2.	Elektrochemické studie .....	57
3.3.	Diferenciální skenovací kalorimetrie .....	58
3.4.	UV/VIS spektra .....	59
3.5.	IČ spektra .....	61
3.6.	Strukturní analýza v krystalu .....	62
3.7.	Teoretické studie .....	68
3.8.	NMR Studium struktury oxazaborinů .....	70
3.9.	Fluorescence a AIE efekt .....	74
<b>4.</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>79</b>

## Seznam ilustrací a tabulek

<b>Obrázek 1</b> Obecná struktura dialkylbiarylfosfinů .....	20
<b>Obrázek 2</b> Příklady dialkylbiarylfosfinových ligandů .....	20
<b>Obrázek 3</b> Čtyři generace Buchwald-Hartwigových palladacyklů .....	21
<b>Obrázek 4</b> Spojení palladacyklu 2. generace s ligandem (PdG <sub>2</sub> XPhos) .....	22
<b>Obrázek 5</b> Příklad aplikace Suzukiho CC reakce na syntézu naftylanilinu .....	23
<b>Obrázek 6</b> Příklad aplikace Suzukiho CC reakce na syntézu anthrylanilinu .....	24
<b>Obrázek 7</b> Příklad aplikace Suzukiho CC reakce na syntézu fenanthrylanilinu .....	24
<b>Obrázek 8</b> Příklad aplikace Suzukiho CC reakce na syntézu pyrenanilinu.....	24
<b>Obrázek 9</b> Jablonskiho diagram, kde <b>E</b> – energetické hladiny, <b>S<sub>0</sub></b> – základní singletový stav, <b>S<sub>1</sub></b> – první excitovaný singletový stav, <b>S<sub>2</sub></b> – druhý excitovaný singletový stav, <b>T<sub>1</sub></b> – první excitovaný tripletový stav, <b>IC</b> – vnitřní konverze, <b>ISC</b> – mezisystémový pochod.....	25
<b>Obrázek 10</b> ACQ vs AIE efekty, fotografie roztoků a suspenzí, zleva fluorescein (15 μM) ve směsích voda/acetone se zvyšujícími se frakcemi acetone (f <sub>a</sub> ) a HPS (20 uM) ve směsi THF/voda se zvyšujícími se frakcemi vody (f <sub>w</sub> ).....	27
<b>Obrázek 11</b> RIR proces molekuly TPE a RIV proces molekuly THBA .....	28
<b>Obrázek 12</b> Obecné struktury oxazaborinů .....	29
<b>Obrázek 13</b> Spojení OBN s TPE (vlevo) a spojení OBN s TPA (vpravo) .....	30
<b>Obrázek 14</b> Příklad polymeru vykazující AIE efekt [29].....	30
<b>Obrázek 15</b> cyklický voltamogram sloučeniny <b>16a</b> ; koncentrace 5 · 10 <sup>-4</sup> M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.....	58
<b>Obrázek 16</b> DSC křivky cílových sloučenin <b>16a–c</b> , <b>16f</b> , <b>16g</b> v teplotním rozsahu 25–480 °C .....	59
<b>Obrázek 17</b> UV/VIS spektrum cílových sloučenin v CH <sub>3</sub> CN, konc. roztoku 10 <sup>-5</sup> M .....	60
<b>Obrázek 18</b> UV/VIS spektrum cílových sloučenin v DCM, konc. roztoku 10 <sup>-5</sup> M.....	61
<b>Obrázek 19</b> IČ spektrum sloučeniny <b>16a</b> .....	62
<b>Obrázek 20</b> ORTEP diagram sloučeniny <b>16a</b> (elipsoidy zobrazeny s 50% hladinou pravděpodobnosti) .....	63
<b>Obrázek 21</b> Krystalová buňka sloučeniny <b>16a</b> .....	63
<b>Obrázek 22</b> ORTEP diagram sloučeniny <b>16b</b> (elipsoidy zobrazeny s 50% hladinou pravděpodobnosti) .....	64
<b>Obrázek 23</b> Krystalová mřížka sloučeniny <b>16b</b> .....	65
<b>Obrázek 24</b> Nekovalentní aromatické interakce u molekuly <b>16b</b> (interagující jádra zvýrazněna modře).....	66
<b>Obrázek 25</b> Vzájemná poloha aromatických jader u nekovalentní aromatické interakce v molekule <b>16b</b> (interagující jádra zvýrazněna modře) .....	67
<b>Obrázek 26</b> Vypočtené rozdíly v energiích hraničních orbitalů sloučenin <b>16</b> .....	68
<b>Obrázek 27</b> Rezonanční struktury oxazaborinů.....	70
<b>Obrázek 28</b> <sup>19</sup> F a <sup>11</sup> B NMR spektra sloučeniny <b>16b</b> .....	71
<b>Obrázek 29</b> <sup>19</sup> F a <sup>11</sup> B NMR spektra sloučeniny <b>16a</b> .....	72
<b>Obrázek 30</b> Vysvětlení neekvivalence atomů fluoru sloučeniny <b>16a</b> (nahore) a ekvivalence atomů fluoru sloučeniny <b>16b</b> (dole).....	73
<b>Obrázek 31</b> X-ray analýza distorze OBN cyklu sloučenin <b>16a</b> (vlevo) a <b>16b</b> (vpravo) .....	73
<b>Obrázek 32</b> Fluorescenční spektra cílových sloučenin v pevném skupenství.....	74
<b>Obrázek 33</b> Roztok sloučeniny <b>16a</b> , konc. 10 <sup>-5</sup> M ve směsi THF/voda, zleva rostoucí objemové množství H <sub>2</sub> O: 0 %, 50 %, 75 %, 90 %, 95 %, 99 %.....	75

<b>Obrázek 34</b> Roztok sloučeniny <b>16b</b> , konc. $10^{-5}$ M ve směsi THF/voda, zleva rostoucí objemové množství $H_2O$ : 0 %, 50 %, 75 %, 90 %, 95 %, 99 %.....	75
<b>Obrázek 35</b> Roztok sloučeniny <b>16c</b> , konc. $10^{-5}$ M ve směsi THF/voda, zleva rostoucí objemové množství $H_2O$ : 0 %, 50 %, 75 %, 90 %, 95 %, 99 %.....	76
<b>Obrázek 36</b> Roztok sloučeniny <b>16f</b> , konc. $10^{-5}$ M ve směsi THF/voda, zleva rostoucí objemové množství $H_2O$ : 0 %, 50 %, 75 %, 90 %, 95 %, 99 %.....	76
<b>Obrázek 37</b> Roztok sloučeniny <b>16g</b> , konc. $10^{-5}$ M ve směsi THF/voda, zleva rostoucí objemové množství $H_2O$ : 0 %, 50 %, 75 %, 90 %, 95 %, 99 %.....	77
<b>Obrázek 38</b> Roztoky sloučenin, zleva <b>16a–c</b> , <b>16f</b> a <b>16g</b> , konc. $10^{-5}$ M, 99 obj. % $H_2O$ v popředí pevná fáze.....	77
<b>Obrázek 39</b> Krystaly cílových sloučenin <b>16a</b> a <b>16b</b> , za denního světla (vlevo) a pod UV světlem (vpravo).....	78

<b>Obrázek P 1</b> cyklický voltamogram sloučeniny <b>16b</b> ; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.....	1
<b>Obrázek P 2</b> cyklický voltamogram sloučeniny <b>16c</b> ; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.....	1
<b>Obrázek P 3</b> cyklický voltamogram sloučeniny <b>16f</b> ; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.....	2
<b>Obrázek P 4</b> cyklický voltamogram sloučeniny <b>16g</b> ; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.....	2
<b>Obrázek P 5</b> IČ spektrum sloučeniny <b>16b</b> .....	6
<b>Obrázek P 6</b> IČ spektrum sloučeniny <b>16c</b> .....	6
<b>Obrázek P 7</b> IČ spektrum sloučeniny <b>16f</b> .....	7
<b>Obrázek P 8</b> IČ spektrum sloučeniny <b>16g</b> .....	7
<b>Obrázek P 9</b> IČ spektrum sloučeniny <b>15g</b> .....	8

<b>Tabulka 1</b> Metody přípravy 4-(anthracen-9-yl)anilinu.....	55
<b>Tabulka 2</b> Metody přípravy 4-(fenanthren-9-yl)anilinu.....	56
<b>Tabulka 3</b> Elektrochemické studie cílových chromoforů.....	58
<b>Tabulka 4</b> Termické vlastnosti produktů.....	58
<b>Tabulka 5</b> UV/VIS charakteristika cílových sloučenin v $CH_3CN$ a DCM.....	59
<b>Tabulka 6</b> Vybraná krystalická data sloučenin <b>16a</b> a <b>16b</b> a experimentální parametry.....	62
<b>Tabulka 7</b> Hraniční orbitály sloučenin <b>16</b> a jejich optimalizovaná geometrie v základním stavu.....	69
<b>Tabulka 8</b> Změna klíčových chemických posunů při tvorbě OBN cyklu.....	70

<b>Tabulka P1</b> Vazebné délky (Å) pro <b>16a</b> .....	3
<b>Tabulka P2</b> Vazebné úhly ( $^{\circ}$ ) pro <b>16a</b> .....	3
<b>Tabulka P3</b> Vazebné délky (Å) pro sloučeninu <b>16b</b> .....	4
<b>Tabulka P4</b> Vazebné úhly ( $^{\circ}$ ) pro sloučeninu <b>16b</b> .....	4
<b>Tabulka P5</b> Vazebné úhly ( $^{\circ}$ ) pro sloučeninu <b>16b</b> .....	5

## ÚVOD

Budování vazeb mezi atomy uhlíku je jeden z nejdůležitějších předmětů organické syntézy, protože se uplatňuje v přípravě mnoha složitějších organických molekul. Reakce založené právě na tvorbě vazby uhlík-uhlík se v češtině označují jako kopulační reakce, avšak mnohem používanější je anglický výraz „cross-couplings“ [1]. Cross-couplingové (CC) reakce mezi dvěma sloučeninami, obvykle alkyl/aryl halogenidem a organokovovou sloučeninou, se neobejdou bez účinné katalýzy přechodnými kovy, historicky nejpoužívanější Cu, dále Pd, Ni, Fe, Zn, atd.

Už od 19. století se chemikové zabývali tvorbou vazeb C–C, avšak jejich experimenty nevedly ke vzniku obecně použitelných metodik. Až druhá polovina dvacátého století s sebou přinesla účinné katalytické komplexy přechodných kovů s vhodnými ligandy, které v katalytickém (malém oproti stechiometrii) množství umožňují selektivní cross-couplingové reakce prováděné za mírných podmínek s ohledem na jiné funkční skupiny.

# 1. TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1. Cross-couplingové reakce

### 1.1.1. Historie cross-couplingových reakcí

Glaserova reakce (Schéma 1) je historicky první popsanou reakcí katalyzovanou mědí, resp. CuCl. Jedná se o homocoupling fenylacetylenů přes jeho mědnatou sůl za vzniku difenyldiacetylenů. Tuto reakci v roce 1882 využil chemik Baeyer na přípravu syntetického indiga. [1]

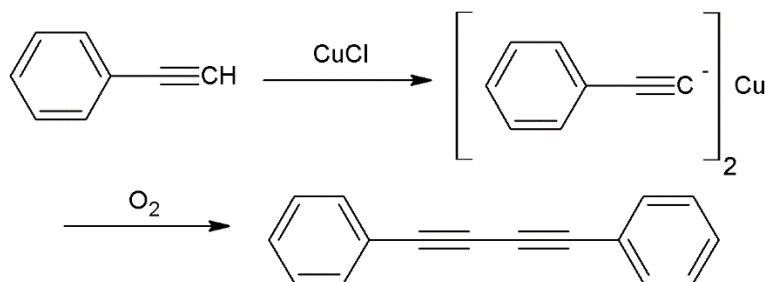
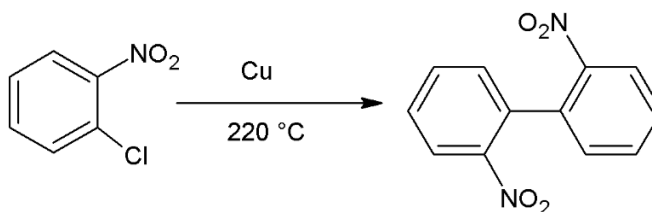


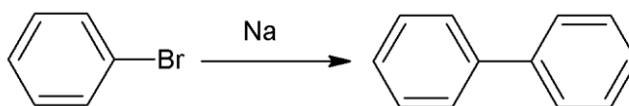
Schéma 1 Příklad Glaserovy reakce

Na začátku dvacátého století chemik Ullmann publikoval homocouplingovou reakci mezi dvěma molekulami 2-chlornitrobenzenu za katalýzy práškovou mědí při 220 °C (Schéma 1). Nevýhoda této reakce spočívala až ve 4× větším množství mědi oproti stechiometrii reakce a vysoké teplotě, která v jiných případech zapříčinila rozklad výchozích látek. Tato reakce však vedla k přesvědčení, že spojování molekul s atomy halogenu je výhodnější než molekul nesubstituovaných. [1]



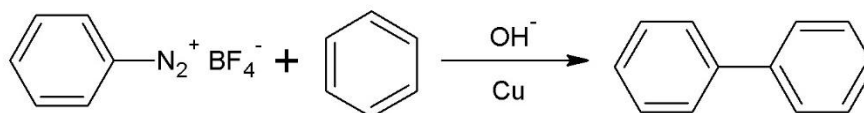
Rovnice 1 Příklad Ullmannovy reakce

Kromě mědi byly použity i alkalické kovy jako draslík či sodík, na jehož katalýze je založena např. Wurtz-Fittigova syntéza bifenylyů (Rovnice 2). Vlastnosti těchto kovů ale limitují jejich použití, proto se další výzkum zaměřil na aplikaci mírnějších podmínek, a sice využití Grignardových činidel k dimerizaci fenylmagnesiumbromidu za použití CrCl<sub>3</sub> či CuCl<sub>2</sub>. [1]



**Rovnice 2** Příklad Wurtzovy-Fittigovy reakce

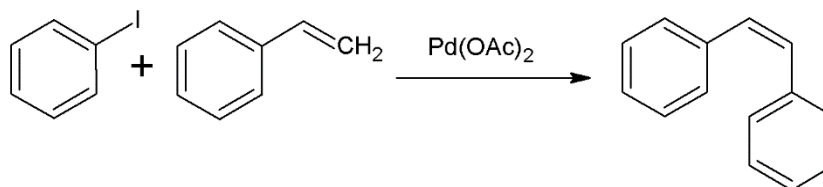
Další reakcí vedoucí k substituovaným bifenylym je Gomberg-Bachmannova reakce využívající zahřívání diazoniových solí (tetrafluoroborátů) s práškovou mědí (Rovnice 3).



**Rovnice 3** Příklad Gombergovy-Bachmannovy reakce

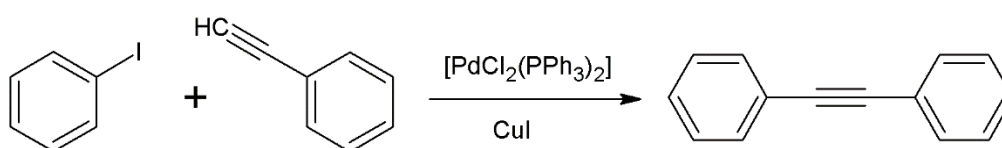
Všechny tyto reakce se potýkaly s podobnými problémy, a sice malou rozpustností anorganických kovových katalyzátorů, jejich stechiometrickými nekatalytickými množstvími, malou selektivitou a malými výtěžky. [1] Od druhé poloviny 20. století se začaly rozvíjet moderní, selektivní a vysoce účinné katalytické metody CC reakcí.

Historicky první moderní CC reakce byla objevena Heckem a současně nezávisle Mizorokim v roce 1972 (Rovnice 4). Spočívá v inserci dvojné vazby alkenu na atom Pd katalyzátoru. Tato metoda usnadnila přípravu různě substituovaných alkenů a dienů, nedosažitelných klasickými metodami organické syntézy. [2]



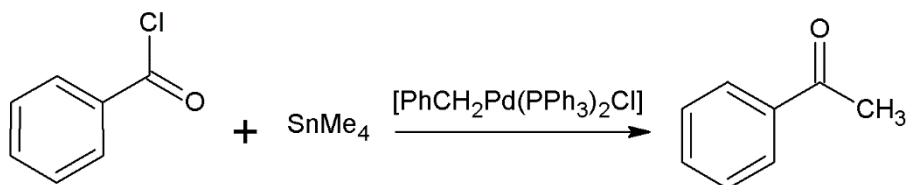
**Rovnice 4** Příklad Heckovy reakce

V roce 1975 byla objevena Sonogashirova CC reakce mezi terminálními alkyny a aryl- či alkenylhalogenidy pro přípravu arylalkynů (Rovnice 5). Reakce probíhá v přítomnosti mědných solí jakožto ko-katalyzátoru, ze kterých se *in situ* tvoří alkynylkupraťy vstupující do palladiem katalyzované reakce. Připravené aryl- či alkenylacetyleny jsou výchozími látkami pro mnoho dalších reakcí. [3]



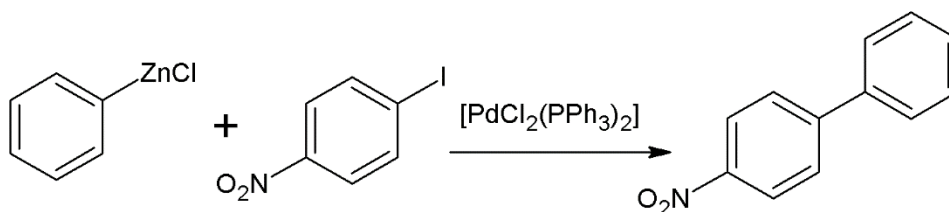
**Rovnice 5** Příklad Sonogashirovy reakce

V 80. letech byla objevena Stilleho CC reakce mezi aryl- či alkenylstannany s arylhalogenidy (Rovnice 6). Přítomný cín neumožňuje rychlý průběh transmetalačního kroku, čehož se záměrně využívá k selektivnímu zavedení aryl či alkenyl skupin. Použití této reakce však velice limituje toxicita organických sloučenin cínu. [1]



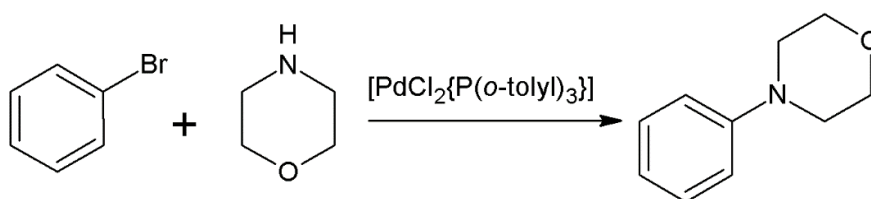
Rovnice 6 Příklad Stilleho reakce

Další možnou CC reakcí se stala Negishiho spojující arylhalogenidy s organozinečnatými sloučeninami za katalýzy komplexy palladia nebo niklu (Rovnice 7). [3]



Rovnice 7 Příklad Negishiho reakce

Jednou z nejmladších CC reakcí je Buchwald-Hartwigova (Rovnice 8), která umožňuje jinak velice obtížnou aromatickou nukleofilní substituci neaktivovaných arylhalogenidů. Je použitelná na tvorbu vazeb C–O, C–S a hlavně C–N, a to např. za katalýzy čtyřmi novými generacemi Buchwald-Hartwigových prekatalyzátorů (palladacyklů) s vhodnými elektronově bohatými stericky objemnými ligandy. [3]



Rovnice 8 Příklad Buchwald-Hartwigovy reakce

Ke konci 20. století se studium moderních CC reakcí stalo novým trendem organické syntézy. To umožnilo rychlý rozvoj nových postupů přípravy látek, v minulosti jen těžko dosažitelných. Skutečný přínos objevu CC reakcí katalyzovaných palladiem, resp. vysoce účinnými komplexy palladia potvrzuje udělení Nobelovy ceny za chemii v roce 2010 skupině vědců, a sice Američanům Richardu F. Heckovi, Ei-ichi Negishimu a Japonci Akira Suzukimu. [4]



### 1.1.2. Suzukiho cross-couplingová reakce

Suzukiho cross-couplingová reakce, také Suzuki-Miyaurova reakce, publikovaná v roce 1979, je jedna z nejznámějších a nejpoužívanějších CC reakcí vhodných pro spojování  $sp^2$  hybridizovaných center. Je typicky katalyzována palladiem, respektive jeho komplexy, za přítomnosti báze. [5]

Reakce se uskutečňuje mezi alkenyl, alkynyl či arylsubstituovanými sloučeninami boru, a sice boronovými kyselinami, jejich estery či aryltrifluoroboráty, a alkenyl, alkynyl, allyl, benzyl, aryl či heteroaryl halogenidy nebo trifláty (Schéma 2).

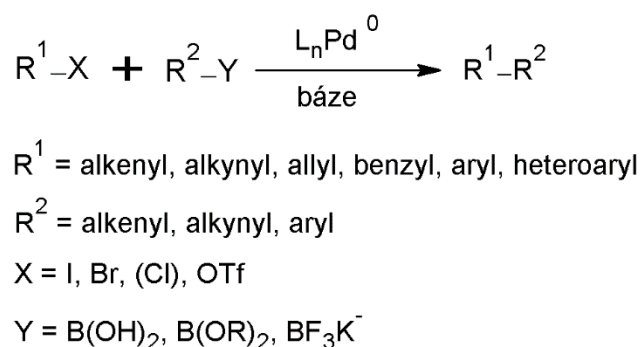
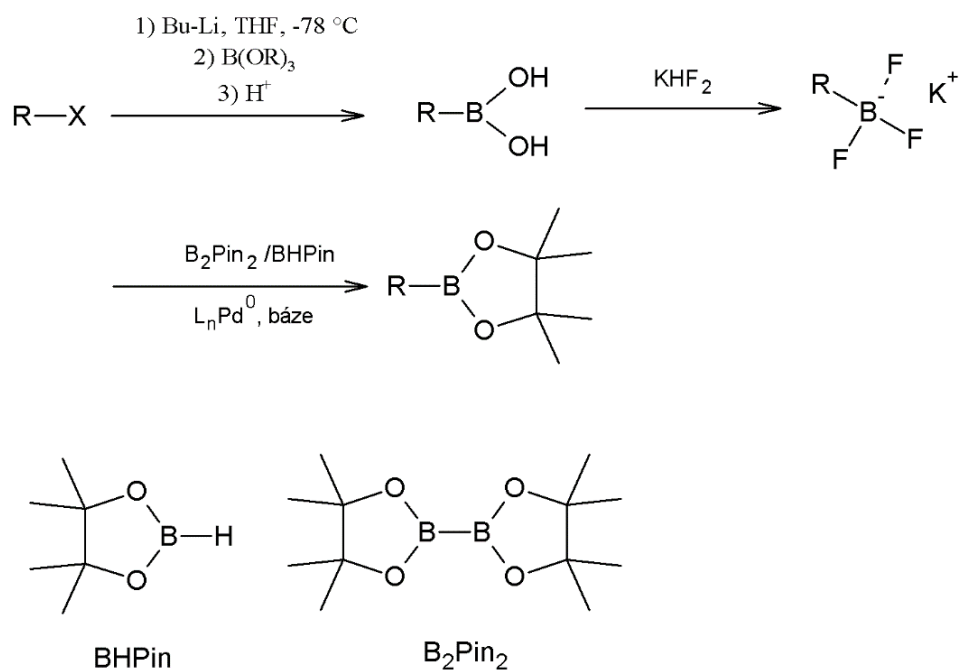


Schéma 2 Obecné reakční schéma Suzukiho CC reakce

Pořadí reaktivity halogenderivátů je dáno typem odstupující skupiny, ta je tím lepší, čím silnější je jejich konjugovaná kyselina (čím je nižší  $pK_a$ ). Reaktivita tak klesá v pořadí: I >> Br > OTf >> Cl. Chlorderiváty jsou nejméně reaktivní, takové reakce jsou uskutečnitelné pouze s použitím objemných, elektronově bohatých fosfinových ligandů na Pd katalyzátoru a za přítomnosti silnějších bází. Arylhalogenidy aktivované elektron-akceptorními skupinami (EWG) v polohách *ortho* a *para* obecně vykazují vyšší reaktivitu. [6]

Jedna z možných metod přípravy výchozích boronových kyselin pro Suzukiho CC reakce spočívá v lithiaci halogenderivátu a následné borylaci (Schéma 3). Připravené boronové kyseliny se často převádějí na příslušné trifluoroboráty, které jsou méně náchylné k protodeboronaci na rozdíl od boronových kyselin. Jako výchozí látky se také dají použít estery boronových kyselin, nejčastěji pinakol estery, připravené reakcí halogenderivátu s bis(pinakolato)diboronem (B<sub>2</sub>Pin<sub>2</sub>) či pinakolboranem (BHPin). [3]



**Schéma 3** Vybrané metody přípravy boronových kyselin a jejich derivátů používaných pro Suzukiho CC reakci

### 1.1.3. Mechanismus reakce

Mechanismus Suzukiho cross-couplingové reakce (Schéma 4) sestává ze tří stěžejních kroků. Prvním krokem je oxidativní adice na palladiový katalyzátor  $\text{L}_n\text{Pd}^0$ , který buď již obsahuje Pd v oxidačním stavu 0, nebo je generován *in situ* z komplexu o oxidačním stavu 2+. [3] Adice probíhá se substráty typu alkenyl, alkynyl, allyl, benzyl či arylhalogenid, kdy Pd přechází z mocenství 0 na 2+, a poskytuje tak organopalladnatý komplex. Oxidativní adice je ve většině případů rychlost určujícím krokem reakce. [7]

Následujícím krokem je transmetalace, které předchází aktivace organické sloučeniny bóru použitou bází. Při transmetalaci dochází k výměně ligandů mezi aktivovanou sloučeninou bóru a intermediátem organopalladnatého komplexu s bází. Odštěpuje se tak kyselina boritá, která je bází neutralizována. Organické sloučeniny bóru bez aktivace bází nepodléhají transmetalaci, proto se předpokládá, že hlavní úlohou báze je právě tato aktivace. [6]

Posledním krokem ukončujícím celou reakci je reduktivní eliminace. Z *cis*-organopalladnatého komplexu je odštěpován produkt za současné regenerace katalyzátoru.

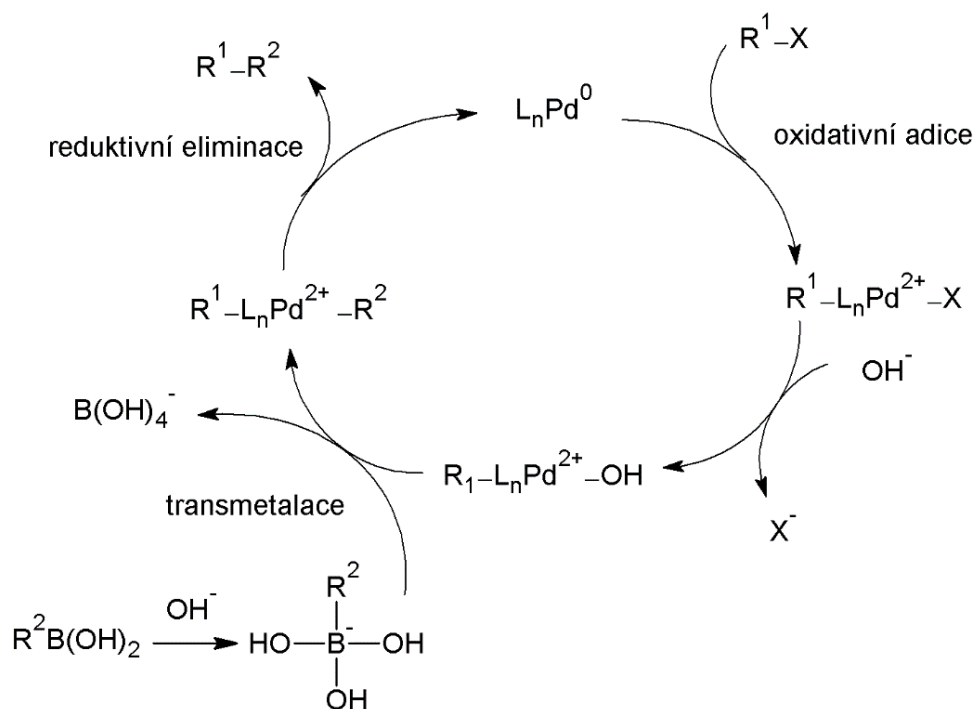


Schéma 4 Mechanismus Suzukiho CC

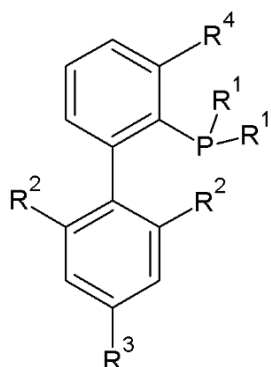
#### 1.1.4. Palladiové katalyzátory

Nejčastěji používané katalyzátory pro Suzukiho CC reakci jsou založeny na komplexech přechodných kovů, a to zejména palladia. Aktivní Pd katalyzátor se obvykle skládá z ligandu a palladia v oxidačním stavu 0 tj.  $L_nPd^0$ . Ten se buď vytváří *in situ* z prekurzoru, obvykle z  $Pd^{2+}$  např.  $Pd(OAc)_2$  a ligandu nebo se využívá komplexů  $Pd^0$  např.  $Pd(PPh_3)_4$  nebo  $Pd_2(dba)_3$ . Současným trendem jsou prekatalyzátory, které v sobě obsahují palladium i ligand a aktivují se *in situ* bází.

Některé prekurzory, zejména ty s oxidačním stavem  $Pd^0$ , vykazují nestálost na vzduchu, např.  $Pd(PPh_3)_4$ . Pro zvýšení reaktivity a stability katalyzátoru byly vyvinuty nové funkcionalizované ligandy. Elektronově bohaté ligandy usnadňují oxidativní adici a prostorově objemné ligandy mají větší překryv s orbitaly palladia, což umožňuje lepší průběh reaktivní eliminace. Na základě toho, který atom je koordinován s kovem, jsou ligandy klasifikovány jako fosfinové, uhlíkaté a dusíkaté. [8]

$PPh_3$  je nejstarší a nejrozšířenější monodentátní fosfinový ligand využívaný pro Suzukiho reakce. Jeho struktura byla obměňována elektronově bohatými alkylovými skupinami, jako jsou  $PCy_3$ ,  $P(i-Pr)_3$ ,  $P(O-i-Pr)_3$ . Díky jejich elektronové bohatosti usnadňují oxidativní adici. Jako ligand se používá i  $P(o-tolyl)_3$ , který je elektronově bohatší a zároveň stericky náročnější, proto usnadňuje i průběh reaktivní eliminace. [5]

Nevýhodou alkylfosfinů však je nízká stabilita vůči kyslíku a vlhkosti. Díky své elektronové bohatosti jsou reaktivní, *t*-Bu<sub>3</sub>P je dokonce na vzduchu pyroforický. Alkylované fosfinové katalyzátory nebyly dostatečně silné na méně reaktivní substráty, zejména na arylchloridy. [9]



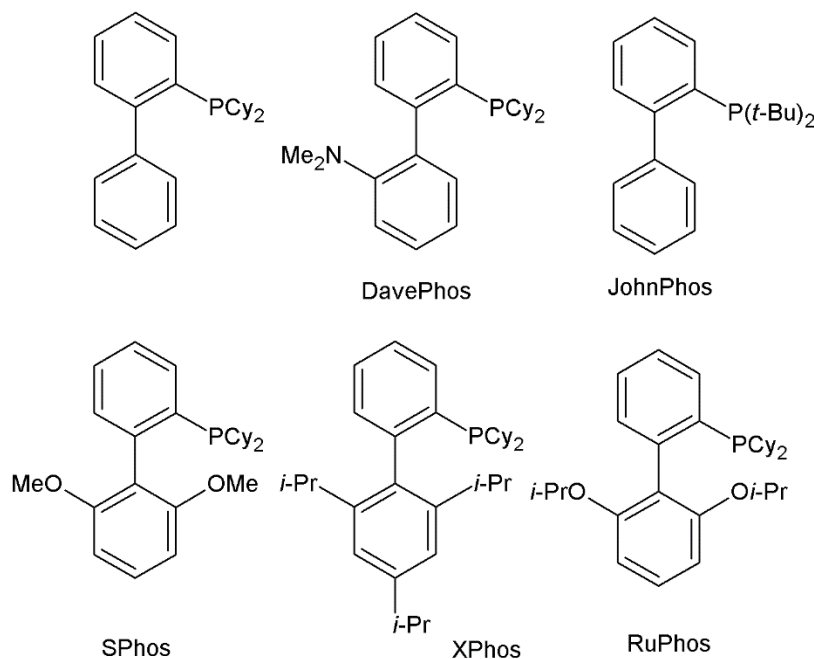
**Obrázek 1**  
Obecná struktura  
dialkylbiarylfosfinů

Koncem 90. let představil Buchwald a spol. nové elektronově bohaté a objemné fosfinové ligandy založené na struktuře dialkylbiarylfosfinů s vylepšenými vlastnostmi (Obrázek 1).

Alkylové skupiny R<sup>1</sup> zvyšují svým kladným indukčním efektem elektronovou hustotu na atomu fosforu, čímž se zvyšuje rychlost oxidativní adice, zatímco jejich rozvětvenost a velikost zlepšují průběh redukční eliminace, např. R<sup>1</sup> = *t*-Bu je lepší než R<sup>1</sup> = Cy.

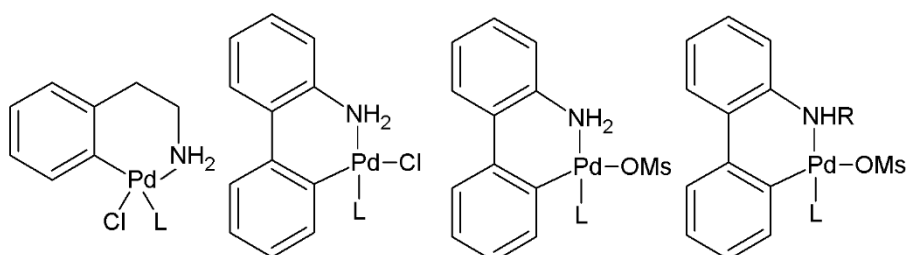
Spodní kruh biarylu výrazně přispěl ke stabilitě ligandu tím, že zpomaluje oxidaci vzdušným kyslíkem. Substituenty R<sup>2</sup> jiné než H zabraňují případné cyklometalaci a zvyšují stabilitu. Objemnější alkyly jako R<sup>2</sup> = *i*-Pr zvyšují rychlost vzniku aktivního katalyzátoru [L<sub>n</sub>Pd<sup>0</sup>]. Úloha substituentu R<sup>4</sup> tkví v znemožnění otáčení vazeb mezi R<sup>1</sup> a P, tím vylepšují míru redukční eliminace. [10]

Znamé, běžně používané ligandy tohoto typu jsou uvedeny na obrázku (Obrázek 2).



**Obrázek 2** Příklady dialkylbiarylfosfinových ligandů

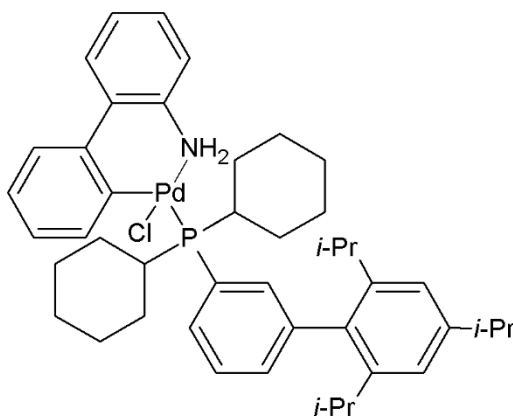
Zmíněné dialkylbiarylfosfinové ligandy jsou součástí tzv. palladiových prekatalyzátorů. Palladium je v těchto komplexech přítomné v jeho běžném oxidačním stavu +2, proto jsou na rozdíl od komplexů Pd<sup>0</sup> stabilní na vzduchu i vůči vlhkosti. Pro generaci aktivní formy katalyzátoru [L<sub>n</sub>Pd<sup>0</sup>] se používá báze. Během několika let byly vyvinuty čtyři generace Buchwald-Hartwigových palladiových prekatalyzátorů, tzv. palladacyklů (Obrázek 3), které s každou generací nabývají na unikátních vlastnostech. [9]



**Obrázek 3** Čtyři generace Buchwald-Hartwigových palladacyklů

Syntéza první generace prekatalyzátorů vyžaduje tři reakční kroky a výsledný palladacyklus vyžadoval náročnou aktivaci za vzniku [L<sub>n</sub>Pd<sup>0</sup>], na kterou laboratorní teplota a slabá báze nestačily. To vše byly výrazné nedostatky, které vedly k vývoji druhé generace. Ta přinesla výhodu z hlediska jejich jednoduché jednokrokové syntézy. Skelet fenethylaminu byl nahrazen 2-aminobifenylem s předpokladem, že NH<sub>2</sub> skupina je méně bazická než u předešlé generace, a tak aktivace bude probíhat snadněji již za laboratorní teploty pomocí bazických uhličitánů a fosforečnanů. Nevýhodami palladacyklů této generace je jednak špatná rozpustnost a jejich krátká životnost v roztoku, jednak omezení z hlediska rostoucí sterické náročnosti použitých ligandů. Tento problém vyřešila třetí generace náhradou chloridového ligandu za méně koordinující a elektronově chudší methansulfonátový ligand. Jeho další výhodou je možnost přípravy *in situ* a dlouhá životnost v roztoku (více než měsíc). [10]

U čtvrté generace došlo pouze k alkylní NH<sub>2</sub> skupiny, aby po reakci prekatalyzátoru s bází nevznikal karbazol, který by se případně mohl účastnit nežádoucích CC reakcí. [9] Tyto prekatalyzátory se používají spolu s ligandy (Obrázek 4) a jsou běžně komerčně dostupné.



Obrázek 4 Spojení palladacyklu 2. generace s ligandem (PdG<sub>2</sub>XPhos)

### 1.1.5. Výhody reakce

Suzukiho CC reakce disponuje kromě své vysoké účinnosti řadou dalších výhod, díky kterým se stala oblíbenou a široce používanou. Obecně vyžaduje mírné reakční podmínky, a sice běžná snadno dostupná rozpouštědla a anorganické báze. Výchozí organické sloučeniny bóru jsou netoxické, obvykle stálé na vzduchu a odolné proti vlhkosti, dovolují tak jednoduchou manipulaci a nevyžadují speciální vybavení laboratoře. Palladium, respektive organopalladnaté komplexy se napříč historií CC reakcí řadí mezi nejúčinnější, méně toxické a ekologičtější na rozdíl od sloučenin cínu a jiných těžkých kovů. Nové moderní prekatalyzátory vykazují vyšší dobu životnosti v pevném stavu i v roztoku a odolnost proti vlhkosti a kyslíku. Všechny tyto kladné aspekty vedly k využívání reakce i v průmyslovém měřítku. [8]

Jistou nevýhodou je náchylnost některých boronových kyselin k tzv. protoboronaci (hydrolyze vazby C–B), a to zejména při vyšších teplotách. Např. *ortho* substituované a elektronově chudé aryl a zejména heteroaryl boronové kyseliny mají velký sklon k deprotoboronaci za bazických vodných podmínek. Obecně lze říci, že průběh reakce ovlivňují použítá báze/kyselina, teplota a substituce kruhu arylboronových kyselin. [11]

### 1.1.6. Průmyslové aplikace reakce

Výše zmíněné výhody umožnily reakci převést do průmyslového měřítku. Nicméně i tak není reakce vždy použitelná, a to zejména z důvodu vysoké ceny moderních Pd katalyzátorů, které se do reakce přidávají v množství až 5 mol. %. To však kompenzují vysoké výtěžky reakcí, které žádný jiný katalyzátor na bázi přechodného kovu neposkytne, a kratší doba reakce neumožňující vznik velkého množství vedlejších produktů. Ve farmaceutickém průmyslu je použití omezenější z důvodu kontaminace léčiva stopami Pd. Léčivo proto musí být kontrolované na obsah Pd přítomném v aktivní farmaceutické složce (API), a to tak, aby jeho množství bylo menší než 10 ppm. [12]

Příkladem průmyslové aplikace je syntéza fungicidu Boscalid (*Schéma 5*), kterého se vyrobí více než 1000 tun ročně. V prvním kroku syntézy dochází právě k Suzukiho CC reakci mezi 2-chlornitrobenzenem a 4-chlorfenylboronovou kyselinou katalyzované jednoduchým komplexem Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. [13]

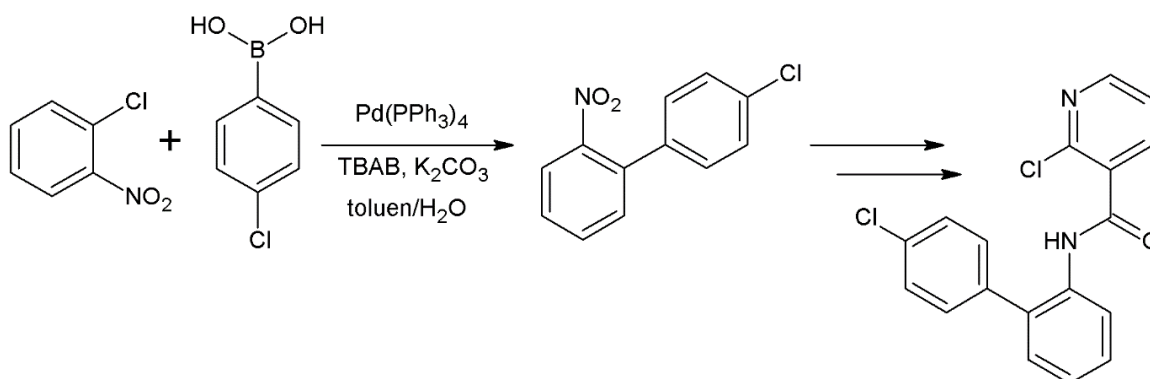
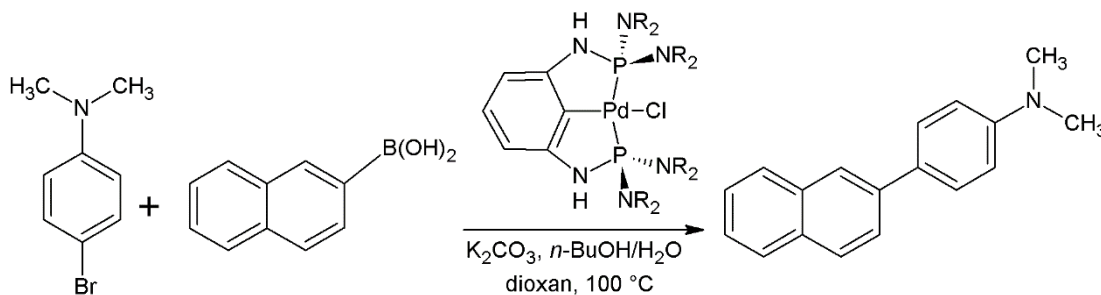


Schéma 5 Syntéza fungicidu Boscalid

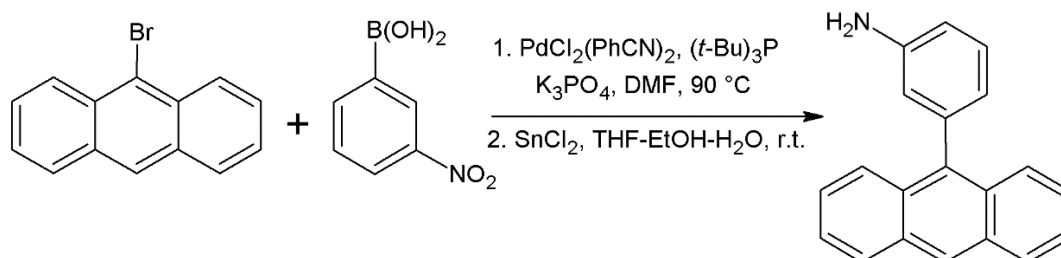
### 1.1.7. Vybrané příklady aplikace Suzukiho CC reakce na syntézu anilinů nesoucích naftalenový, anthracenový, fenanthrenový a pyrenový zbytek

Obecným trendem v přípravě arylanilinů, nesoucích naftalenový, anthracenový, fenanthrenový a pyrenový zbytek, Suzukiho CC reakcí jsou stále nejběžnější typy palladiových katalyzátorů, a sice Pd(OAc)<sub>2</sub> Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> a Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Používají se však i sofistikovanější katalyzátory s vylepšenými vlastnostmi. Tak třeba Bolliger a Frech připravili vysoce účinný katalyzátor {C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[NHP(piperidinyl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Pd(Cl)}, který je tolerantní k různým funkčním skupinám a dochází s ním k minimální možnosti vedlejších reakcí jako jsou homocoupling, debromace nebo protodeboronace. Lze ho používat v malém množství, a to už 0,05 mol. %. V publikaci z roku 2010 uvedli Suzukiho CC naftalen-2-ylboronové kyseliny s 4-bromanilinem, *N,N*-dimethyl-4-bromanilinem a *N,N*-dimethyl-2-bromanilinem s výtěžky nad 95 % (Obrázek 5). [14]



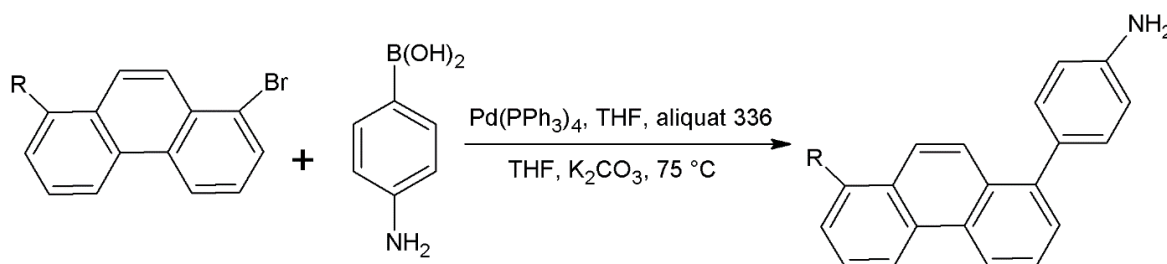
Obrázek 5 Příklad aplikace Suzukiho CC reakce na syntézu naftylanilinu

Příprava 3-(antracen-9-yl)anilinu sestává podle Zhiou Li a spol. ze dvou dílčích kroků, a sice nejprve Suzukiho CC mezi 9-bromanthracenem a 3-nitrofenylboronovou kyselinou za katalýzy  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  a  $(t\text{-Bu})_3\text{P}$  jakožto ligandu s výtěžkem 89 %. Vzniklý 3-(antracen-9-yl)nitrobenzen byl podroben redukcí pomocí  $\text{SnCl}_2$  za vzniku 3-(antracen-9-yl)anilinu v kvantitativním výtěžku (Obrázek 6). [15]



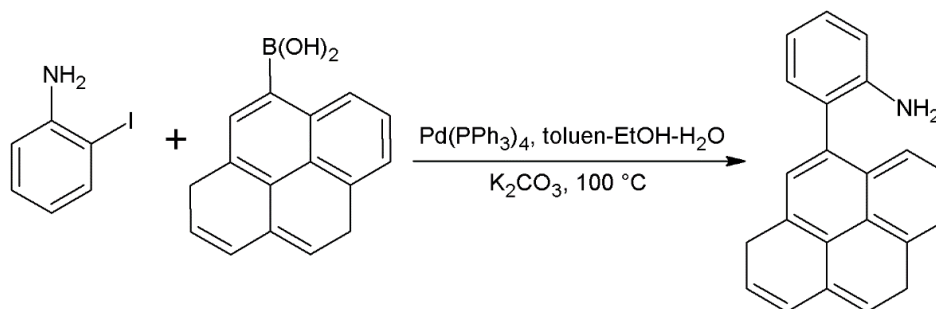
**Obrázek 6** Příklad aplikace Suzukiho CC reakce na syntézu anthrylanilinu

Tan Jinghua a spol. syntetizovali derivát 4-(fenanthren-1-yl)anilinu ze 4-aminofenylboronové kyseliny a příslušného derivátu 1-bromfenantrenu v 75% výtěžku. Jako katalyzátor byl použit nejběžnější  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  a iontová kapalina Aliquat 336 jako fázový katalyzátor (Obrázek 7).



**Obrázek 7** Příklad aplikace Suzukiho CC reakce na syntézu fenanthrylanilinu

2-(Pyren-1-yl)anilin byl podle Choie a spol. připraven Suzukiho CC mezi 2-jodanilinem a pyren-1-ylboronovou kyselinou opět s použitím katalyzátoru  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (5 mol. %) ve směsi toluen-ethanol-voda (Obrázek 8). [16]



**Obrázek 8** Příklad aplikace Suzukiho CC reakce na syntézu pyrenanilinu

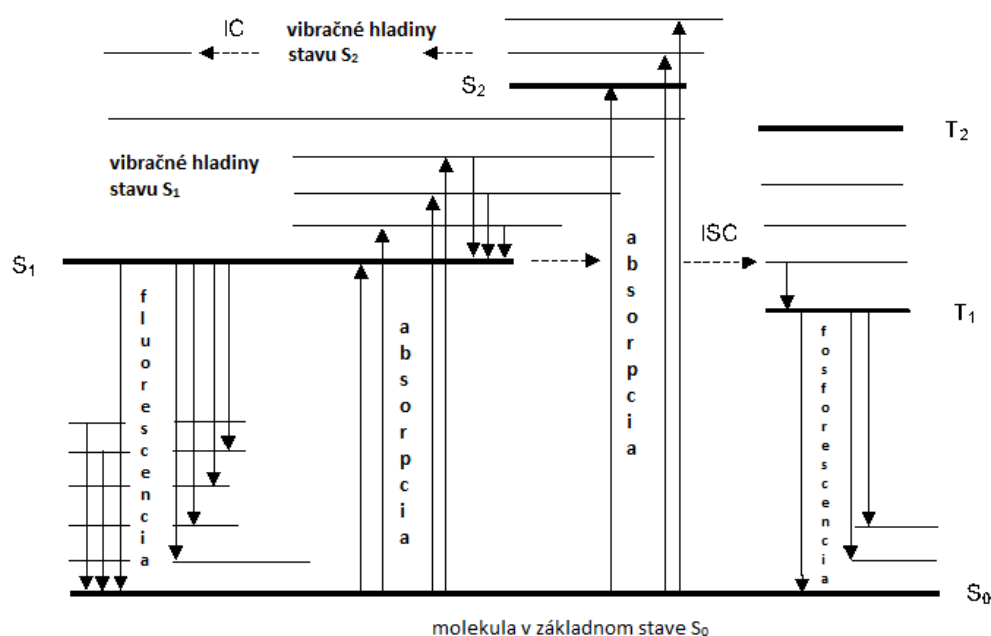


## 1.2. Luminiscence

### 1.2.1. Podstata fotoluminiscence

Fotoluminiscence je druhotné záření emitované molekulami po absorpci primárního (budícího) záření z viditelné nebo ultrafialové oblasti spektra. Na základě doby dosvitu se fotoluminiscence rozděluje na fluorescenci ( $10^{-9}$ – $10^{-6}$  s) a fosforescenci ( $10^{-6}$ – $10^{-2}$  s). Fotoluminiscence je jednou z možností, jak se excitované molekuly přechodem z vyšších energetických hladin do základních hladin zbavují své energie. Molekula se však dodané energie může zbavovat i nezářivě, a sice vnitřní konverzí (mezi stavy o stejné multiplicitě) nebo mezisystémovými přechody (mezi stavy různé multiplicity). [17]

Všechny tyto pochody vyjadřuje Jablonskiho diagram (Obrázek 9).



**Obrázek 9** Jablonskiho diagram, kde E – energetické hladiny,  $S_0$  – základní singletový stav,  $S_1$  – první excitovaný singletový stav,  $S_2$  – druhý excitovaný singletový stav,  $T_1$  – první excitovaný tripletový stav, IC – vnitřní konverze, ISC – mezisystémový pochod

Převzato z literatury [18]

Základním stavem molekuly je singletový stav  $S_0$ . Excitované stavy molekuly disponují dvěma orbitálními, přičemž každý obsahuje jeden nespárovaný elektron. Jsou-li opačného spinu (spinové kvantové číslo  $S = 0$ ), nazývají se singletové  $S_1$ ,  $S_2$  atd., mají-li spin stejný ( $S = 1$ ) označují se jako tripletové  $T_1$ ,  $T_2$  atd. a mají nižší energii než stavy singletové. Zářivé přechody (naznačeny plnou šipkou) souvisejí s přechody mezi stavy o stejné multiplicitě, kdežto přechody mezi stavy o různé multiplicity zářivé nejsou (čárkovaná šipka). Fluorescence je zářivým přechodem mezi singletovými stavy  $S_1 \rightarrow S_0$ , fosforescence se uplatňuje mezi stavy  $T_1 \rightarrow S_0$  a je pomalejší,

protože proces je spinově zakázaný. Vnitřní konverzí (IC) se rozumí nezářivý přechod spojený s uvolněním tepla, kdy excitované molekuly přechází z vyššího singletového stavu, než je  $S_1$  do stavu  $S_1$  s nejnižší energií. V molekulách malých energetických rozdílů mezi singletovým a tripletovým stavem může molekula ze stavu  $S_1$  přejít do  $T_1$  stavu tzv. mezisystémovým nezářivým pochodem (ISC). [18]

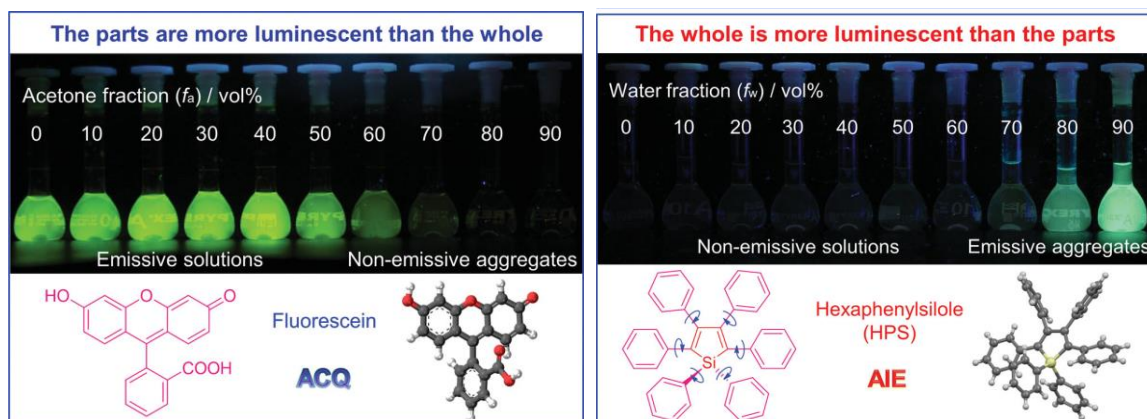
### 1.2.2. Souvislost chemické struktury s fluorescence

Předpokladem pro vznik fluorescence je možnost delokalizace elektronů molekuly, tzn. vznik konjugovaného systému  $\pi$ -elektronů. Pro hrubý odhad, zda bude látka fluoreskovat, slouží následující pravidla. Organické molekuly, které nejsou schopny silné absorpce v energetické oblasti nad 250 nm, pravděpodobně nebudou fluoreskovat. Základním předpokladem je tak široký absorpční pás, který odpovídá přechodům  $S_0 \rightarrow S_1$ , a to charakteru  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Intenzita fluorescence souvisí s vysokým molárním absorpčním koeficientem ( $\epsilon_{\max}$ ), čím vyšší (absorpční pás posunut k vyšším vlnovým délkám), tím intenzivnější je emise záření. Rozšiřováním konjugovaného systému  $\pi$ -elektronů (substituce aryle) dochází k prohloubení fluorescence. Podstatnou roli hrají i substituenty přítomné na aromatickém jádře zodpovědné za posuny v absorpčním spektru. Substituenty poskytující své elektrony do konjugace způsobují hyperchromní posun (zvýšení  $\epsilon_{\max}$ ) a bathochromní posun (také červený posun,  $\lambda_{\max}$  posunuta k delším vlnovým délkám) což vede ke zvýšení intenzity fluorescence, a to v řadě:  $CR_3 < CH_3 < SR < SH < NH_2 < OR < OH$ . Na intenzitu mají naopak negativní vliv substituenty se skupinami:  $CH=O, Cl, Br, I, NO_2$ . [17]

### 1.2.3. ACQ a AIE efekty

Fluorescence velmi zředěných roztoků fluoroforů je běžně známým a prozkoumaným jevem. S rostoucí koncentrací fluoroforu v roztoku dochází k tzv. koncentračnímu zhášení z důvodu agregace chromoforů (ACQ efekt) a v pevném stavu není takový fluorofor vůbec fluorescence schopný. Typickým příkladem ACQ fluoroforu je barvivo fluorescein, který ve vodném roztoku vyzařuje intenzivní žlutozelené světlo, ale v pevném stavu tuto vlastnost nevykazuje. S přidávkem zrášedel – špatných rozpouštědel (aceton) do jeho vodného roztoku dochází ke zmíněné agregaci molekul fluoresceinu. Tento jev začíná být pozorovatelný dosažením koncentrace 60 obj. %, s dalším zvyšováním koncentrace dochází k výraznému zhoršení solvatačních vlastností směsi aceton/voda, až se jednotlivé planární molekuly fluoresceinu shluknou v agregáty (Obrázek 10). Tento shluk způsobí četné srážky molekul v excitovaném stavu, což vede k nezářivému přechodu do základního stavu, a fluorescence roztoku zanikne.

Agregace molekul fluoroforů jiných vlastností může mít i opačný vliv na výsledný efekt. Opakem ACQ efektu je agregací indukovaná emise (AIE efekt), kdy naopak fluorescenci vykazují látky v pevném stavu jako agregáty a rozpuštěné v dobrých rozpouštědlech žádné světlo neemitují. Důkazem je opět pokus na roztoku fluoroforu hexafenylsilolu (HPS) se zvyšující se koncentrací vody. Při koncentraci nad 80 obj. % dochází ke vzniku agregátů, tudíž k emisi záření (Obrázek 10). [19]



**Obrázek 10** ACQ vs AIE efekty, fotografie roztoků a suspenzí, zleva fluorescein (15  $\mu\text{M}$ ) ve směsích voda/aceton se zvyšujícími se frakcemi acetonu ( $f_a$ ) a HPS (20  $\mu\text{M}$ ) ve směsi THF/voda se zvyšujícími se frakcemi vody ( $f_w$ )

Převzato z literatury [19]

ACQ efekt běžných fluoroforů je nevýhodou pro jejich aplikaci, a to zejména pro optoelektronická zařízení jako jsou diody pracující s tenkou vrstvou pevných fluoroforů. Naopak AIE je konstruktivní efekt z hlediska aplikace, protože umožňuje využití a vylepšování procesu agregace místo jeho potlačování, jako tomu je u fluoroforů s ACQ efektem.

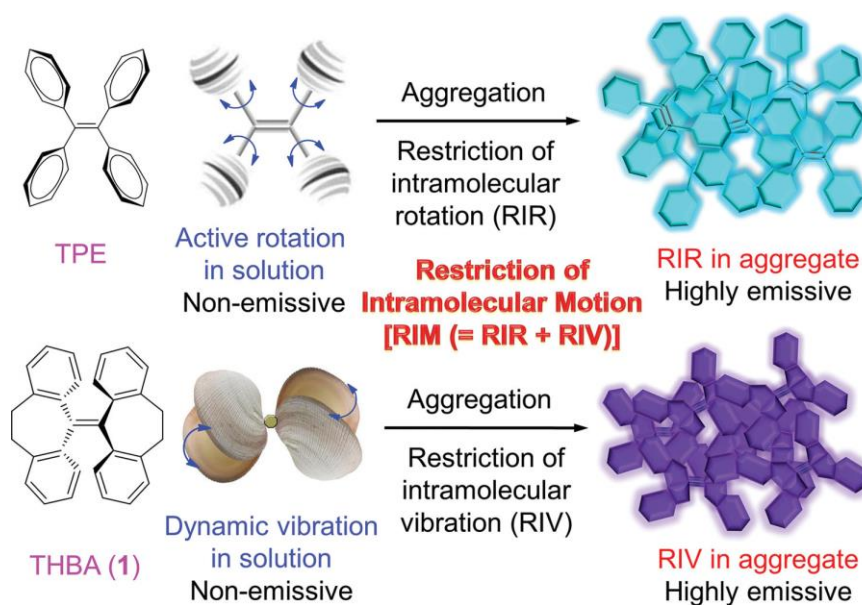
Studium AIE efektu je založeno na nových poznatcích ve fotofyzikálních procesech odehrávajících se v excitovaných molekulách, např. příčiny zářivých přechodů. Objevení a pochopení faktorů způsobující AIE efekt je klíčové pro cílené budování nových AIE genů.

#### 1.2.4. Omezení intramolekulárního pohybu (RIM)

AIE efekt vychází z rozličných strukturních, konformačních a morfologických vlastností molekul, které především stojí za omezením intramolekulárního pohybu (RIM). To zahrnuje omezení rotací (RIR) a vibrací (RIV) molekuly. Omezení rotace bylo zkoumáno na molekule HPS. Její nepohyblivá část – stator tvoří silolový kruh vůči kterému stojí rotory – šest fenylových kruhů. Z analýzy krystalové struktury bylo zjištěno, že HPS je neplanární molekula, fenyly v poloze 2 a 5 s kruhem silolu svírají  $30^\circ$  a fenyly v poloze 3 a 4  $70^\circ$ . [20] Tato stočená konformace na rozdíl od planárního fluoresceinu zabraňuje silným  $\pi$  interakcím, a tím i

možnosti nezářivého transferu energie mezi molekulami. HPS, tetrafenylethylen (TPE) a jim podobné molekuly proto v roztoku uvolňují prostřednictvím volně rotujících fenylů dodanou energii nezářivě, zatímco v agregované formě je rotace omezena, a je tak zvýšena možnost zářivého uvolnění přebytečné energie. Experimenty založené na omezení možnosti rotace za cílem emise záření, a sice snižování teploty, zvyšování viskozity roztoku nebo zvýšený tlak, potvrdily hypotézu RIR. Intenzitu fluorescence také vylepšily strukturální modifikace fenylů objemnými substituenty. [20]

Některé prokazatelné AIE geny ale nelze kompletně popsat RIR procesem. Molekula 10,10',11,11'-tetrahydro-5,5'-bidibenzo[a,d][7]annulenylidenu (THBA), analog TPE, kde jsou fenylskupiny navzájem vázány uhlíkatými můstky, nemá možnost volné rotace. Proto se předpokládalo, že molekula THBA by měla být klasickým fluoroforem v roztoku, ale místo toho vykazovala AIE efekt i přesto, že nemá žádné volné rotující části jako HPS. Studium struktury THBA bylo zjištěno, že sestává ze dvou nekoplanárních částí. Flexibilita ethylových můstků dovoluje molekule v roztoku se dynamicky ohýbat a vibrovat, čímž uvolní dodanou energii. Po agregaci molekul dochází k omezení prostoru pro ohyby a vibrace a výsledkem je uvolnění dodané energie prostřednictvím záření (Obrázek 11). [19]



**Obrázek 11** RIR proces molekuly TPE a RIV proces molekuly THBA

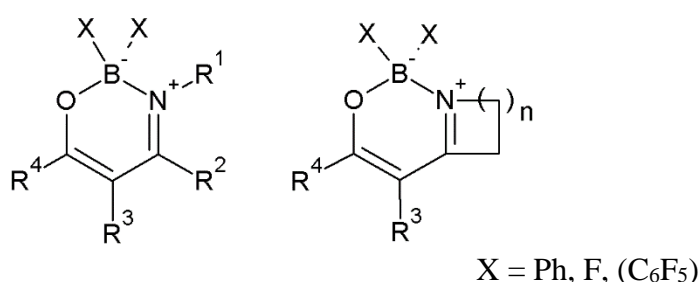
Převzato z literatury [19]

Další vliv na vlastnosti AIE genů má i tvorba tzv. J-agregátů molekul, což vede k posunu absorpčního pásu k nižším vlnovým délkám (bathochromní posun) a ke zvýšení intenzity fluorescence (vyšší absorpční koeficient). [19] Vlastnosti v agregovaném stavu vylepšuje také

jev intramolekulárního přenosu protonu v excitovaném stavu (ESIPT), kdy je část energie využita na tautomerizaci přenosem protonu. To se opět projeví posunem absorpčního pásu nebo molekula může dokonce vykazovat dvojí fluorescenci, jednu o kratší vlnové délce pocházejícího z původního tautomeru a druhou o delší vlnové délce z tautomeru vzniklého přenosem protonu. [21]

### 1.2.5. AIE efekt oxazaborinů

Jedním z typů sloučenin vykazujících AIE efekt jsou oxazaboriny (boron ketimináty, také boron imino-enoláty), tj. šestičlenné nenasycené OBN heterocykly, kde atom dusíku nejčastěji pochází z enamionů nebo heterocyklů, substitované na atomu boru, dle literatury nejčastěji jako  $\text{BF}_2$ ,  $\text{BPh}_2$  nebo i bis(pentafluorfenyl) (Obrázek 12). [22]



Obrázek 12 Obecné struktury oxazaborinů

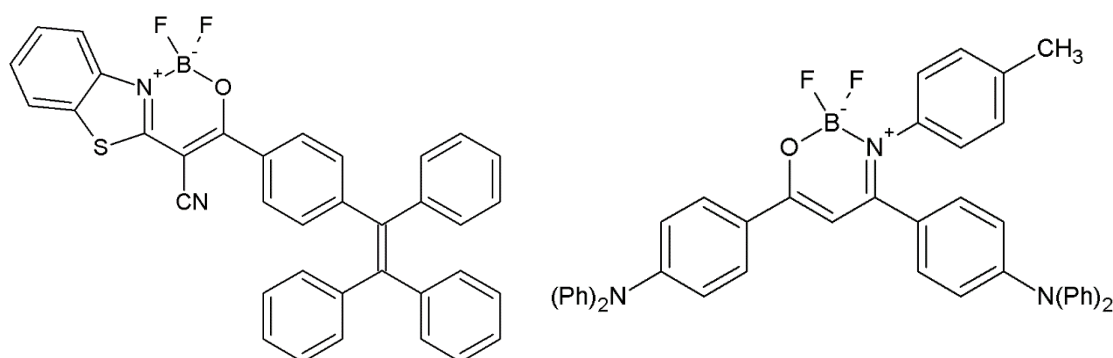
V roce 2013 byly poprvé deriváty boron ketiminátů, odvozeny od již studovaných boron diketonátů, uvedeny jako nová skupina fluoroforů vykazující silnou emisi v agregovaném stavu. [23]. V současné době databáze Web of Science registruje 17 odkazů na boron ketimináty, jejich AIE efekt i další podobné vlastnosti (např. mechanofluorochromismus) a jejich využití v praxi jakožto fotoluminiscenčních materiálů.

Za AIE efekt derivátů oxazaborinů je podle analýzy krystalových struktur zodpovědný neplanární OBN heterocyklus v obávkové konformaci, kdy substituenty na atomu boru mohou vystupovat jako ekvatoriální nebo axiální. OBN heterocyklus je díky své konformaci schopný molekulárních vibrací (v agregovaném stavu dochází k RIV procesu), zatímco jeho substituenty se mohou v prostoru volně otáčet (RIR proces). Tato stočená konformace neumožňuje rozsáhlou konjugaci  $\pi$ -elektronů, proto se dodaná energie uvolňuje formou emise záření. [20]

V literatuře jsou hojně popsány oxazaboriny substituované heterocykly jako jsou pyraziny, chinoliny, pyridiny, pyrimidiny, a to s vylepšenými vlastnostmi [24], např. OBN s kostrou benzothiazolu ve spojení s TPE (Obrázek 13). U něho dochází v agregovaném stavu k restrikci volně rotujících fenylů, tedy vzniku AIE jevu. V tomto uskupení je TPE elektron-donorní částí molekuly, zatímco boron  $\beta$ -iminoenolát v molekule vystupuje jako elektron akceptorní část.

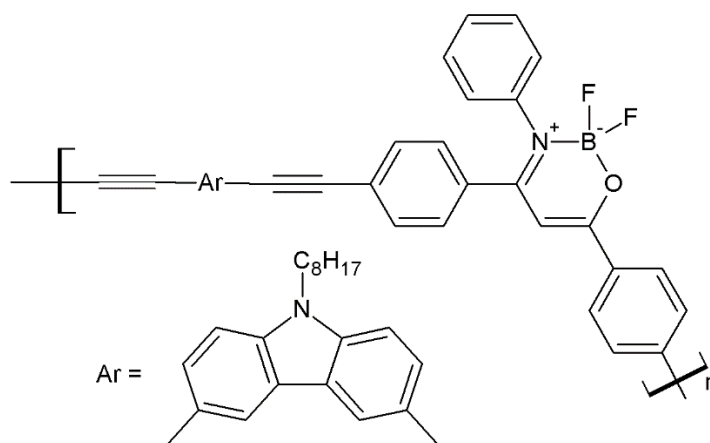
Díky tomu může docházet i k intramolekulárnímu přenosu náboje, což vede k absorpčním maximům až kolem 400 nm. Funkční CN skupina stericky vylepšuje AIE efekt a modifikuje molekuly pro využití do moderních optoelektronických materiálů. [25]

Další popsanou strukturou je spojení OBN s TPA (trifenylaminy) (Obrázek 13). Takové sloučeniny vykazují jak AIE efekt, tak i mechanofluorochromismus (od jasně žluté po oranžovou emisi). AIE je dále podpořen sterickou zábranou tolylu na atomu dusíku OBN. [26]



**Obrázek 13** Spojení OBN s TPE (vlevo) a spojení OBN s TPA (vpravo)

Boron ketimináty také slouží jako monomery pro přípravu polymerů vykazujících AIE efekt (Obrázek 14), které nacházejí možné uplatnění v biologických aplikacích jako fluorescenční sondy s nízkou cytotoxicitou a vysokou fotostabilitou, např. pro zobrazování proteinů, hormonů, DNA či zobrazování buněk karcinomů. [27]



**Obrázek 14** Příklad polymeru vykazující AIE efekt [29]

## CÍL PRÁCE

Tato bakalářská práce vznikla za účelem syntézy chromoforů 1,3,2-oxazaborinů s kondenzovaným aromatickým motivem. Oxazaboriny jako takové jsou velice perspektivními strukturami z hlediska materiálové organické chemie díky jejich luminiscenci v pevné fázi a vykazovaném AIE efektu (agregací indukovaná emise). Kondenzované substituenty přítomné na oxazaborinovém skeletu podporují jednak AIE efekt díky své sterické náročnosti, jednak rozšiřují konjugovaný systém  $\pi$  elektronů podporující delokalizaci, čímž mění barvu fluorescence a snižují energetický rozdíl mezi orbitaly HOMO-LUMO.

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1. Charakterizace, rozpouštědla a činidla

NMR spektra byla měřena při laboratorní teplotě na přístrojích Bruker AVANCE III s frekvencí 400,13 MHz ( $^1\text{H}$ ), 376,5 MHz ( $^{19}\text{F}$ ), 128,4 MHz ( $^{11}\text{B}$ ) a 100,6 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) a Bruker Ascend™ s frekvencí 500,13 MHz ( $^1\text{H}$ ), 160,5 MHz ( $^{11}\text{B}$ ) a 125,8 MHz ( $^{13}\text{C}$ ). NMR spektra byla měřena v deuteriochloroformu ( $\text{CDCl}_3$ ).  $^1\text{H}$  NMR spektra byla kalibrována v  $\text{CDCl}_3$  na interní tetramethylsilan ( $\delta = 0,00$ ) a v DMSO- $d_6$  na středový signál multipletu rozpouštědla ( $\delta = 2,50$ ). Uhlíkové chemické posuny byly kalibrovány ke středovému signálu multipletu rozpouštědla  $\delta = 77,23$  ( $\text{CDCl}_3$ ). Uhlíková NMR spektra byla měřena standardním způsobem s širokopásmovým dekaplinkem protonů. Fluorová NMR spektra byla měřena se širokopásmovým dekaplinkem protonů a kalibrované na  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluortoluen jako sekundární standard ( $\delta = -63,9$ ). Bórová spektra byla kalibrována na trimethoxyboran ( $\delta = 18,1$ ). Tvar signálů je vyjádřen zkratkami, a sice s (singlet), d (dublet), t (triplet), q (kvartet), sp (septet), sx (sextet), kv (kvintet), dd (dublet dubletů), brs (broadened = rozšířený, singlet), m (multiplet).

Body tání byly stanoveny na Koflerově bloku a nebyly korigovány.

Na sloupcovou chromatografii byl použit jako stacionární fáze silikagel 60 (230–400 mesh). Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem  $\text{SiO}_2$  60 F254 (Merck) s detekcí pomocí UV lampy Krüss (254 nebo 360 nm).

Elementární analýzy byly provedeny na automatickém analyzátoru Flash EA 2000 CHNS (ThermoFisher Scientific).

HRMS spektra byla měřena metodou „dried droplet“ na přístroji MALDI LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Jako matrice byly použity 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (pozitivní mód). Spektra byla měřena v normálním hmotnostním rozsahu ( $m/z$  50–2 000) s rozlišením 100 000 při  $m/z = 400$ .

Absorpční UV/VIS spektra byla měřena na spektrofotometru Hewlett-Packard 8453 spektrofotometru. Fluorescenční spektra byla měřena na spektrofluorimetru Perkin Elmer LS 55. Fluorescenční emisní spektra byla měřena při excitační vlnové délce 360 nm a s průměry štěrbin 5nm/5nm. Infračervená spektra byla měřena v pevném stavu na přístroji Nicolet iS50 FT-IR technikou zeslabené úplné reflektance (ATR) na jednodrazovém diamantovém krystalu v rozsahu vlnočtů 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  (střední infračervená oblast). Spektrální rozlišení 4  $\text{cm}^{-1}$ . Intenzita pásů je vyjádřena zkratkami takto: silný (s), střední (m), slabý (w), velmi slabý (vw).



Termické vlastnosti cílových sloučenin byly stanoveny pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) na přístroji Mettler-Toledo STARe System DSC 2/700 vybaveném keramickým senzorem FRS 6 a chladicím systémem HUBER TC100-MT RC 23. Měření probíhalo v hliníkových kelímkách pod inertní atmosférou dusíku. DSC křivky byly zaznamenávány rychlostí skenu 5 °C/min v teplotním rozsahu 25–500 °C. Teploty tání a teploty rozkladu byly stanoveny jako průsečík základní linie a tečny k píku (počáteční bod).

Pro elektrochemická měření v nevodném prostředí byl použit roztok acetonitrilu obsahující 0,1M tetrabutylamonium hexafluorofosfát ( $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ ) (od Sigma-Aldrich). Všechna voltametrická měření byla prováděna v elektrochemické cele s tří-elektrodovým systémem, kde jako pracovní byla použita elektroda ze skelného uhlíku o průměru 3 mm (Metrohm Autolab B.V.), dále nasycená kalomelová elektroda s můstkem jako referentní elektroda, a pomocná elektroda, která byla tvořena platinovým plíškem. Jako měřicí techniky byly použity cyklická voltametrie a voltametrie s rotační diskovou elektrodou. Všechna měření byla prováděna na přístroji PGSTAT 128 N (AUTOLAB, Metrohm Autolab B.V., Utrecht, Nizozemí) ovládaném pomocí softwaru NOVA 1.11

Krystalografická data od monokrystalů sloučenin **16a** a **16b** byla naměřena na difraktometru Nonius Kappa CCD s plošným detektorem,  $\text{MoK}\alpha$  zdrojem a grafitovým monochromátorem, a to na skleněném vlákne v inertním oleji, při vlnové délce 0,71073 Å a 150 K. Redukce dat byla provedena pomocí DENZO-SMN. [28] Korekce na absorpci byly provedeny za použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu. [29] Struktury byly vyřešeny přímými metodami (SIR92 [30]) při upřesňování pomocí metody SHELXL97 [31] ( $F^2$  metodou nejmenších čtverců) byly použity všechny reflexe.

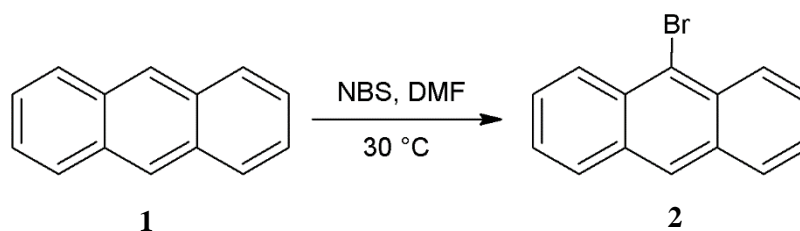
Difrakční záznamy byly integrovány a škálovány pomocí programového balíku Bruker SAINT. Korekce na absorpci byly provedeny použitím metod Multi-Scan (SADABS). Získaná data byla dořešena pomocí programů XT-version 2014/5 a SHELXL-2014/7 implementovaných v systému APEX3 v2016.5-0 (Bruker AXS). [32]

Vodíkové atomy byly většinou lokalizovány na diferenční Fourierově mapě, avšak pro konečné vyřešení krystalové struktury byly všechny vodíkové atomy přepočítány do ideálních pozic (riding model) podle přiřazených teplotních faktorů  $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}$  pro arylové skupiny a  $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}$  pro alifatické skupiny s délkami vazeb C–H = 0,96; 0,97; 0,98 a 0,93 Å pro methyl, methylen, methin a vodíkové atomy aromatických kruhů, respektive 0,86 nebo 0,82 Å pro N–H nebo O–H vazby. Výsledky byly zpracovány pomocí programu Mercury.

DFT výpočty byly provedeny programem Gaussian 09 [33] metodou B3LYP/6-31+G\*.

Použitá rozpouštědla a činidla byla komerční a dále neupravovaná kromě triethylborátu, který byl pro použití čerstvě destilován pod inertní atmosférou.

## 2.2. 9-Bromanthracen (2)

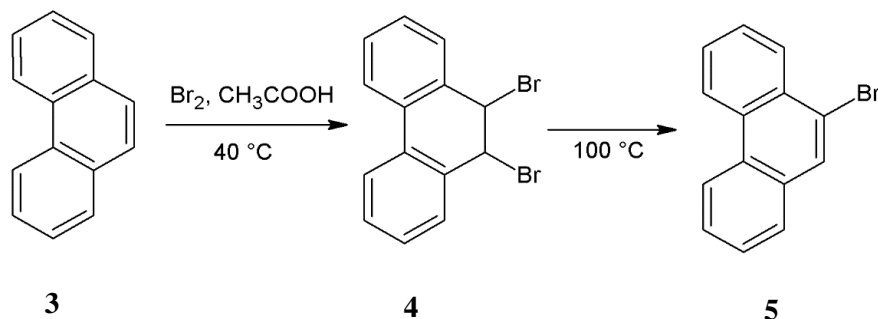


Pro přípravu sloučeniny **2** byl převzat postup z lit. [34]

Ve 100 ml baňce opatřené zpětným chladičem bylo v 50 ml DMF smícháno 4,46 g (25 mmol) anthracenu (**1**) spolu s 4,45 g (25 mmol) *N*-bromsukcinimidu. Směs byla zahřívána 30 min na 30 °C. Poté byla reakční směs vylita do vody a vyloučená žlutá sraženina zfiltrována na Büchnerově nálevce. Produkt byl krystalizován z ethanolu. Reakce poskytla směs 9-bromanthracenu (**2**), 9,10-dibromanthracenu a 9,10-antrachinonu, která se opakovanou rekrystalizací nepodařila rozdělit, proto byla takto použita do dalšího reakčního kroku.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,51$  (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H); 8,44 (s, 1H); 8,00 (d,  $J = 8,1$  Hz); 7,60 (t,  $J = 8,1$  Hz); 7,50 (t,  $J = 7,4$  Hz) ppm.

## 2.3. 9-Bromfenanthren (5)



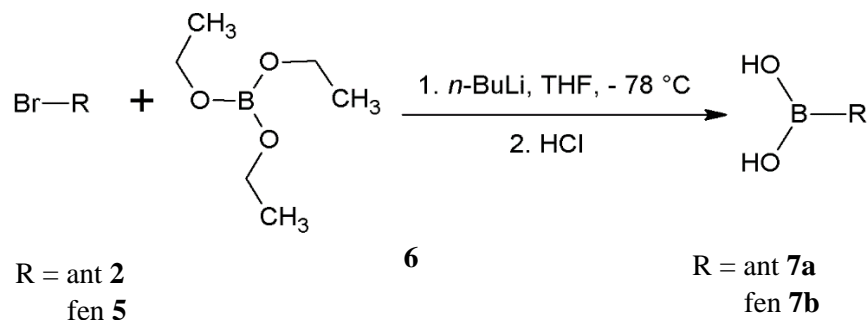
Pro přípravu sloučeniny **5** byl převzat postup z lit. [35]

Ve 1000 ml baňce opatřené zpětným chladičem bylo v 175 ml kyseliny octové při 40 °C rozpuštěno 22 g (0,1234 mol) fenanthrenu (**3**). Do roztoku byl za stálého míchání po kapkách přidáván roztok 7 ml (0,2732 mol) bromu v 12,5 ml kyseliny octové po dobu 30 min. Suspenze byla míchána 1,5 hod. při 40 °C, poté ochlazená na laboratorní teplotu. Pevný podíl byl odsán a promyt petroletherem. Surový meziprodukt (**4**) byl ověřen pomocí NMR spektroskopie a bez čištění použit do dalšího reakčního kroku. Byl předložen do baňky a zahříván na 100 °C, dokud neunikaly páry bromovodíku (5 hod). Surový produkt byl krystalizován z ethanolu. Bylo tak získáno 22 g 9-bromfenanthrenu (**5**) (70 %).

9,10-Dibrom-9,10-dihydrofenanthren (**4**):  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,93$  (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H);  $7,51$  (t,  $J = 7,8$  Hz, 2H);  $7,47$  (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H);  $7,41$  (t,  $J = 7,8$  Hz, 2H);  $5,71$  (s, 2H) ppm.

9-Bromfenanthren (**5**):  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,71$ – $8,65$  (m, 2H);  $8,39$ – $8,36$  (m, 1H);  $8,12$  (s, 1H);  $7,81$  (d,  $J = 7,7$  Hz, 1H);  $7,75$ – $7,59$  (m, 4H) ppm.

## 2.4. Obecný postup přípravy boronových kyselin

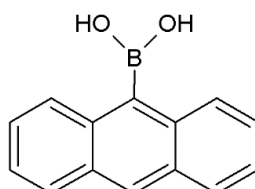


Boronové kyseliny **7a**, **7b** byly získány dle postupu uvedeného v lit. [36]

Čtyřhrdlá baňka s výchozím bromderivátem opatřená chladičem, teploměrem a přikapávací nálevkou byla 3× evakuována a naplněna argonem. Výchozí látka byla rozpuštěna přikapáním suchého THF (3,4 ml/1mmol). Směs byla ochlazená na  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  (lázeň aceton + kapalný dusík). Pod inertem byl přidán po kapkách roztok 2,5M *n*-BuLi (1,5 ekv.) a teplota udržována na stejné teplotě. Po 30 min byl přidán po kapkách čerstvě destilovaný triethylborát (1,4 ekv.), lázeň odstraněna a směs byla míchána 24 hod za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs okyselena 2M kyselinou chlorovodíkovou do kyselého pH, zředěna 20 ml ethyl-acetátu extrahována 2×30 ml vody. Organická vrstva byla vysušena přidávkem síranu sodného a odpařena za vakua.

Tímto způsobem byly připraveny následující produkty:

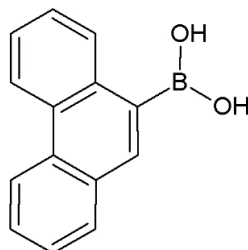
### Anthracen-9-ylboronová kyselina (**7a**)



Výtěžek reakce byl 76 %. Kyselina obsahovala anthracen, který se nepodařilo odstranit. Vzhledem k inertnosti anthracenu vůči dalším plánovaným reakcím byla kyselina použita do

následujícího reakčního kroku bez dalšího čištění. Její identita byla ověřena pomocí  $^1\text{H}$  a  $^{11}\text{B}$  NMR.

### Fenanthren-9-ylboronová kyselina (**7b**)

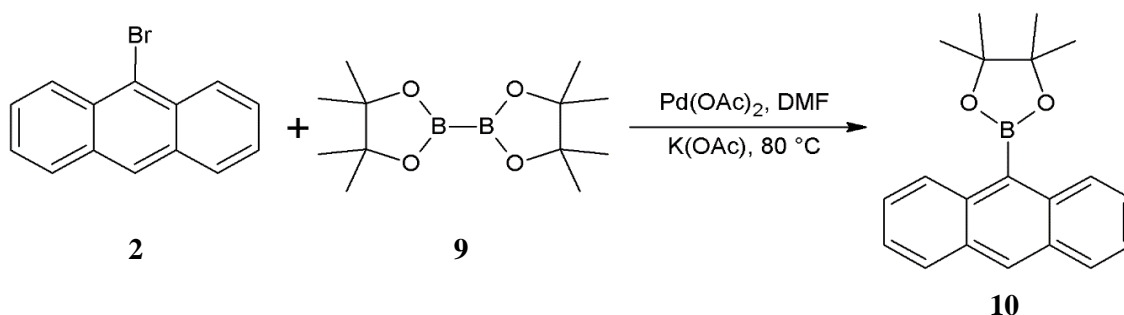


Produkt obsahoval minoritní podíl butylboronové kyseliny (cca 25 mol.%). Použit do dalšího kroku bez čištění.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO):  $\delta = 8,81$  (t,  $J = 8,6$  Hz, 2H); 8,47 (s, 2H); 8,38 (d,  $J = 7,8$  Hz, 1H); 8,03 (s, 1H); 7,96 (d,  $J = 7,8$  Hz, 1H); 7,69–7,62 (m, 4H) ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (128,4 MHz, DMSO):  $\delta = 32,2$  ppm.

### 2.5. 2-Anthracen-9-yl-4, 4', 5, 5'-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan (**10**)

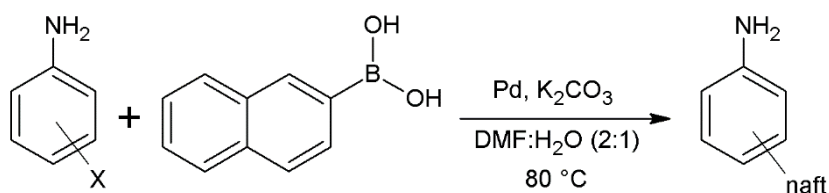


Pro přípravu sloučeniny **10** byl převzat postup z lit. [37]

Do baňky opatřené zpětným chladičem byl předložen 9-bromantracen (**2**),  $\text{B}_2\text{Pin}_2$  (**9**) (1,2 ekv.),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (3 mol. %),  $\text{K}(\text{OAc})$  (3 ekv.) a vše bylo rozpuštěno v DMF (5 ml/mmol). Směs byla míchána 2 dny při teplotě 80 °C. Poté byla reakční směs nalita do 50 ml vody a extrahována 2×20 ml DCM. Organická vrstva byla vysušena síranem sodným a odpařena za vakua. Odparek byl čištěn chromatograficky (silikagel, hexan/DCM 3:2). Bylo tak získáno 0,33 g 2-anthracen-9-yl-4, 4', 5, 5'-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolanu ((anthracen-9-yl)BPIn) (**10**) (29 %).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 8,48$  (s, 1H); 8,44 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H); 7,98 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H); 7,50–7,43 (m, 4H); 1,58 (s, 12H) ppm.

## 2.6. Obecný postup přípravy naftylanilinů (13)



X = 4-brom **11a**

2-jod **11b**

3,5-dibrom **11c**

2,6-dibrom **11d**

**12**

naft = 4-(naftalen-2-yl) **13a**

2-(naftalen-2-yl) **13b**

3,5-bis(naftalen-2-yl) **13c**

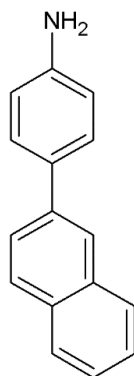
2,6-bis-(naftalen-2-yl) **13d**

Tyto naftylaniliny **13a-d** byly získány dle postupu uvedeného v lit. [38]

V baňce opatřené zpětným chladičem byly ve směsi DMF (3 ml/mmol) a voda (1,5 ml/mmol) v poměru 2:1 rozpuštěny výchozí halogenaniliny (**11a**, **11b**, **11c** nebo **11d**) a naftalen-2-ylboronová kyselina (1,5 ekv. pro **11a**, **11b** nebo 3 ekv. pro **11c**, **11d**), dále  $K_2CO_3$  (2 ekv.) a  $Pd(OAc)_2$  (1 mol. %). Směs byla zahřívána na 80 °C. Po ukončení reakce byla reakční směs nalita do vody a 2× extrahována ethyl-acetátem. Organická vrstva byla střídavě 3× extrahována vodou a solankou, vysušená síranem sodným, zfiltrována a odpařena za vakua. Krystalické naftylaniliny byly získány chromatograficky.

Tímto způsobem byly připraveny následující produkty:

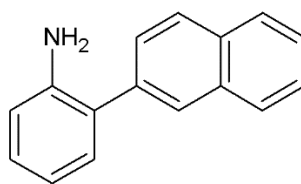
### 4-(Naftalen-2-yl)anilin (**13a**)



Mícháno 2 hod; sloupcová chromatografie (silikagel, DCM:ethyl-acetát 10:1); výtěžek 1,17 g (73 %).

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7,97 (s, 1H); 7,88–7,83 (m, 3H); 7,71 (dd,  $J$  = 8,5 Hz,  $J$  = 1,8 Hz, 1H); 7,56–7,55 (m, 2H); 7,49–7,42 (m, 2H); 6,82–6,80 (m, 2H); 2,76 (brs, 2H) ppm.

### 2-(Naftalen-2-yl)anilin (13b)

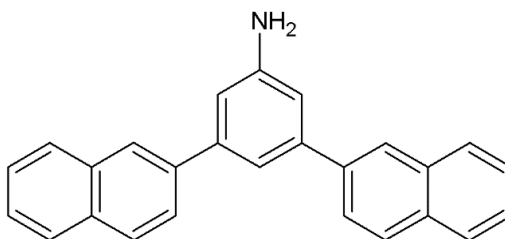


Mícháno 1 den; sloupcová chromatografie (silikagel, DCM); výtěžek 1,22 g (55 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7,92–7,84 (m, 4H); 7,58 (dd,  $J$  = 8,4 Hz,  $J$  = 1,8 Hz, 1H); 7,51–7,48 (m, 2H); 7,23–7,17 (m, 2H); 6,86 (dt,  $J$  = 7,4 Hz,  $J$  = 1,1 Hz, 1H); 6,79 (dd,  $J$  = 8,1 Hz,  $J$  = 1,0 Hz, 1H); 3,79 (brs, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 143,6; 136,9; 133,6; 132,4; 130,6; 128,6; 128,4; 127,9; 127,8; 127,7; 127,5; 127,3; 126,3; 126,0; 118,7; 115,6 ppm.

### 3,5-Bis(naftalen-2-yl)anilin (13c)



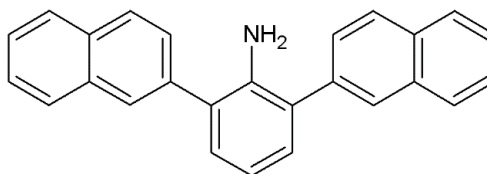
Mícháno 1 den; sloupcová chromatografie (silikagel, DCM); výtěžek 1,66 g (96 %).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8,10 (s, 2H); 7,93–7,88 (m, 4H); 7,80 (dd,  $J$  = 8,6 Hz,  $J$  = 1,7 Hz, 2H); 7,53–7,46 (m, 5H); 7,05 (d,  $J$  = 1,3 Hz, 2H); 3,90 (brs, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 147,2; 142,9; 138,7; 133,6; 132,7; 128,3; 128,2; 127,6; 126,3; 125,9; 125,8; 125,7; 117,5; 113,2 ppm.

HRMS (MALDI,  $m/z$ ): pro  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}$   $[\text{M}]^+$  vypočteno 345,15120;  $[\text{M}+\text{H}]^+$  346,15903; nalezeno  $[\text{M}]^+$  345,15149 ( $\Delta$  = 0,84 ppm);  $[\text{M}+\text{H}]^+$  346,15913 ( $\Delta$  = 0,29 ppm).

### 2,6-Bis(naftalen-2-yl)anilin (13d)



Mícháno 1 den; flash chromatografie (silikagel, hexan); chemické čištění od přítomného naftalenu (HCl); výtěžek 0,54 g (31 %);

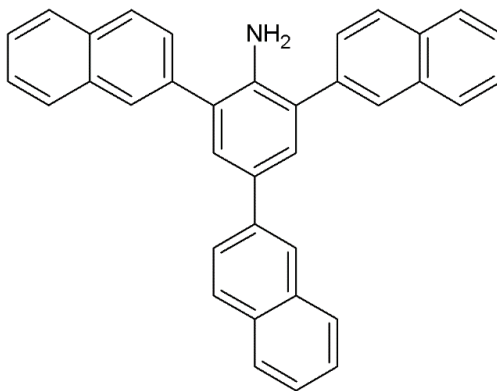
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8,01 (s, 2H); 7,95–7,93 (m, 2H); 7,90–7,87 (m, 4H); 7,67 (dd,  $J$  = 8,5 Hz,  $J$  = 1,7 Hz, 2H); 7,54–7,49 (m, 4H); 7,26 (d,  $J$  = 7,8 Hz, 2H); 6,97 (t,  $J$  = 7,7 Hz, 1H); 3,95 (brs, 2H) ppm.

HRMS (MALDI,  $m/z$ ): pro  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}$  vypočteno  $[\text{M}]^+$  345,15120;  $[\text{M}+\text{H}]^+$  346,15903, nalezeno  $[\text{M}]^+$  345,15083; ( $\Delta$  = -1,07 ppm)  $[\text{M}+\text{H}]^+$  346,15863 ( $\Delta$  = -1,16 ppm).

### 2,4,6-Tris(naftalen-2-yl)anilin (13e)

Sloučenina **13e** byla připravena analogickým způsobem jako sloučeniny **13a–d**.

V baňce opatřené zpětným chladičem byly ve směsi DMF (3 ml/mmol) a voda (1,5 ml/mmol) v poměru 2:1 rozpuštěny výchozí 2,4,6-tribromanilin a naftalen-2-ylboronová kyselina (3,3 ekv.), dále  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2 ekv.),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , (1 mol. %). Směs byla 2 dny zahřívána na 80 °C. Po ukončení reakce byla reakční směs nalita do vody a 2× extrahována ethylacetátem (5 ml/mmol). Organická vrstva byla střídavě 3× extrahována vodou a solankou, vysušená síranem sodným, zfiltrována a odpařena za vakua.



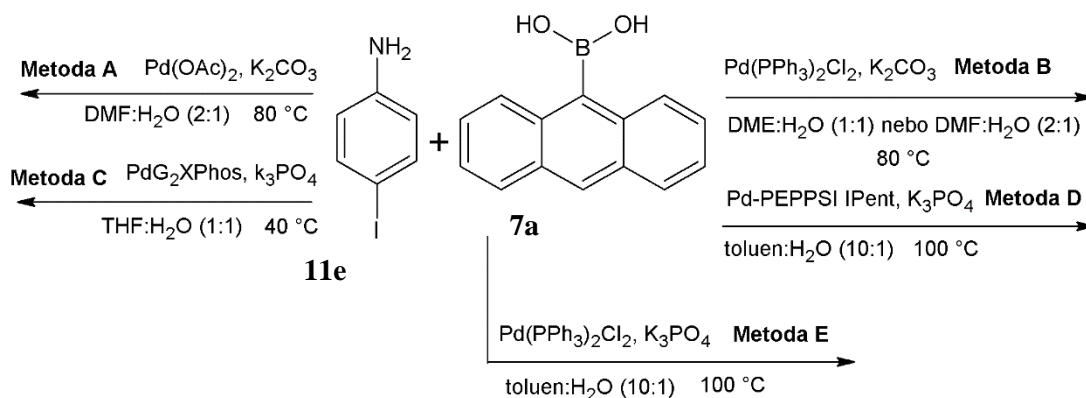
Flash chromatografie (silikagel, DCM:petrolether 4:1); výtěžek 1,18 g (83 %);

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO)  $\delta$  = 8,45 (s, 1H); 8,27 (m, 2H); 8,18 (s, 1H); 8,07–7,85 (m, 11H); 7,78 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 1H); 7,71 (s, 1H); 7,57–7,46 (m, 7H); 4,65 (brs, 1H) ppm.

HRMS (MALDI,  $m/z$ ): pro  $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{N}$  vypočteno  $[\text{M}]^+$  471,19815; nalezeno  $[\text{M}]^+$  471,19815 ( $\Delta$  = -2,48 ppm)



## 2.7. Metody přípravy 4-(anthracen-9-yl)anilinu



**Metoda A** viz 4.4. Obecný postup přípravy naftylanilinů

**Metoda B** Do vialky byly předloženy výchozí 4-jodanilin (**11e**) a anthracen-9-ylboronová kyselina (**7a**) (1,5 ekv.) dále K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 ekv.) a Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mol. %). Vialka byla propláchnuta argonem a byla přidána směs rozpouštědel DMF (5 ml/mmol) a voda (2,5 ml/mmol) nebo směs DME (5 ml/mmol) a voda (5 ml/mmol). Směs byla do dalšího dne zahřívána na 80 °C. Po ukončení reakce byla reakční směs nalitá do vody a 2× extrahována ethyl-acetátem. Organická vrstva byla střídavě 3× extrahována vodou a solankou (v případě DMF), vysušená síranem sodným, zfiltrována a odpařena za vakua.

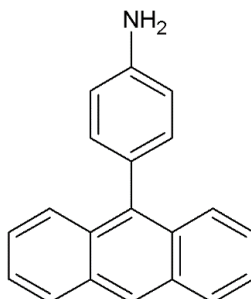
**Metoda C** Do vialky byly předloženy výchozí 4-jodanilin (**11e**) a anthracen-9-ylboronová kyselina (**7a**) (1,5 ekv.) dále K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2 ekv.) a PdG<sub>2</sub>XPhos (2 mol. %). Vialka byla propláchnuta argonem a byla přidána směs rozpouštědel THF (5 ml/mmol) a voda (5 ml/mmol). Směs byla do druhého dne zahřívána na 40 °C. Po ukončení reakce byla reakční směs zfiltrována přes celit a promývána ethyl-acetátem. Vodná vrstva byla oddělena, organická vrstva 2× extrahována vodou, vysušená síranem sodným, zfiltrována a odpařena za vakua.

**Metoda D** Do vialky byly předloženy výchozí 4-jodanilin (**11e**) a anthracen-9-ylboronová kyselina (**7a**) (1,5 ekv.) dále K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2 ekv.) Pd-PEPPSI IPent (3 mol. %). Vialka byla propláchnuta argonem a byla přidána směs rozpouštědel toluen (10 ml/mmol) a voda (1 ml/mmol). Směs byla do druhého dne zahřívána na 100 °C. Po ukončení reakce byla reakční směs zfiltrována přes celit a promývána ethyl-acetátem. Vodná vrstva byla oddělena, organická vrstva 2× extrahována vodou, vysušená síranem sodným, zfiltrována a odpařena za vakua.

**Metoda E** Do vialky byly předloženy výchozí 4-jodanilin (**11e**) a anthracen-9-ylboronová kyselina (**7a**) (1,5 ekv.) dále K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2 ekv.) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mol. %). Vialka byla propláchnuta argonem a byla přidána směs rozpouštědel toluen (10 ml/mmol) a voda (1 ml/mmol). Směs byla

do druhého dne zahřívána na 100 °C. Po ukončení reakce byla reakční směs zfiltrována přes celit a promývána ethyl-acetátem. Vodná vrstva byla oddělena, organická vrstva 2× extrahována vodou, vysušená síranem sodným, zfiltrována a odpařena za vakua.

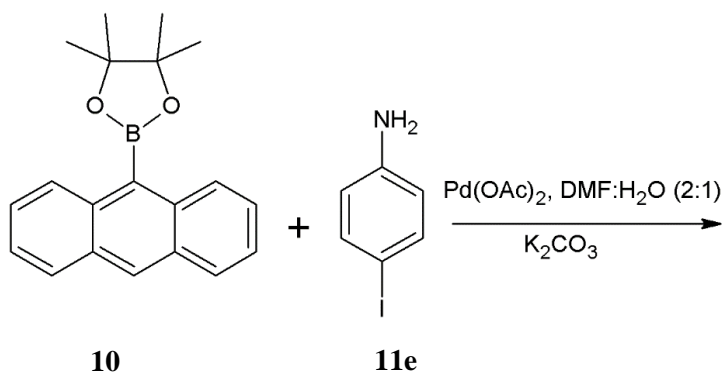
Pouze **metodou C** byl získán **4-(anthracen-9-yl)anilin (13f)**



Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM); výtěžek 0,56 g (69 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8,46 (s 1H); 8,02 (d,  $J$  = 8,5 Hz, 2H); 7,77 (d,  $J$  = 8,9 Hz, 2H); 7,46–7,42 (m, 2H); 7,36–7,32 (m, 2H); 7,22–7,20 (m, 2H); 6,91–6,89 (m, 2H); 3,82 (brs, 2H) ppm.

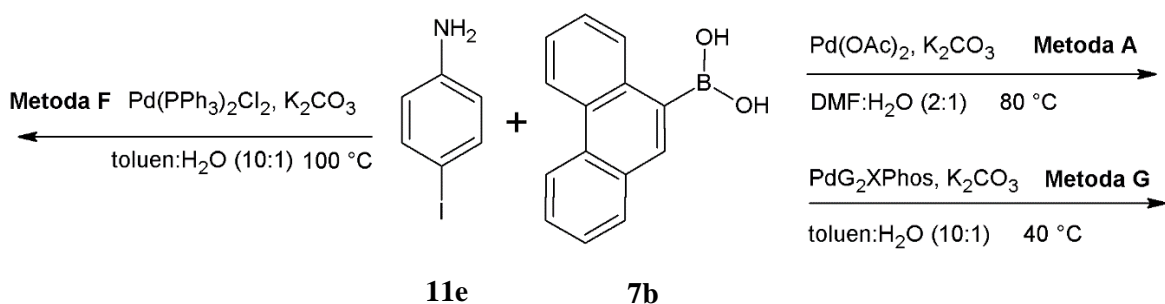
## 2.8. Příprava 4-(anthracen-9-yl)anilinu (13f) z (anthracen-9-yl)BPin (10)



Viz. **Metoda A** viz 4.4. Obecný postup přípravy naftylanilinů

Použitá metoda v tomto případě nevedla ke vzniku produktu. Docházelo nejspíš vlivem vyšší teploty k deboronaci (anthracen-9-yl)BPinu za vzniku antracenu.

## 2.9. Metody přípravy 4-(fenanthren-9-yl)anilinu (13g)



**Metoda A** viz 4.4. Obecný postup přípravy naftylanilinů

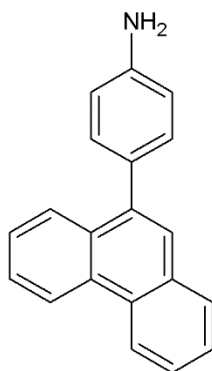
**Metoda F** Do vialky byly předloženy výchozí 4-jodanilin (**11e**) a fenanthren-9-ylboronová kyselina (**7b**) (1,5 ekv.) dále  $K_2CO_3$  (2 ekv.) a  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  (3 mol. %). Vialka byla propláchnuta argonem a byla přidána směs rozpouštědel toluen (10 ml/mmol) a voda (1 ml/mmol). Směs byla do druhého dne zahřívána na 100 °C. Po ukončení reakce byla reakční směs zfiltrována přes celit a promývána ethyl-acetátem. Vodná vrstva byla oddělena, organická vrstva 2× extrahována vodou, vysušená síranem sodným, zfiltrována a odpařena za vakua.

**Metoda G** Do vialky byly předloženy výchozí 4-jodanilin a fenanthren-9-ylboronová kyselina (1,5 ekv.) dále  $K_2CO_3$  (2 ekv.) a  $PdG_2XPhos$  (2 mol. %). Vialka byla propláchnuta argonem a byla přidána směs rozpouštědel toluen (10 ml/mmol) a voda (1 ml/mmol). Směs byla do druhého dne zahřívána na 40 °C. Po ukončení reakce byla reakční směs zfiltrována přes celit a promývána ethyl-acetátem. Vodná vrstva byla oddělena, organická vrstva 2× extrahována vodou, vysušená síranem sodným, zfiltrována a odpařena za vakua. Krystalický produkt byl čištěn chromatograficky.

**Byl získán 4-(fenanthren-9-yl)anilin (13g)**

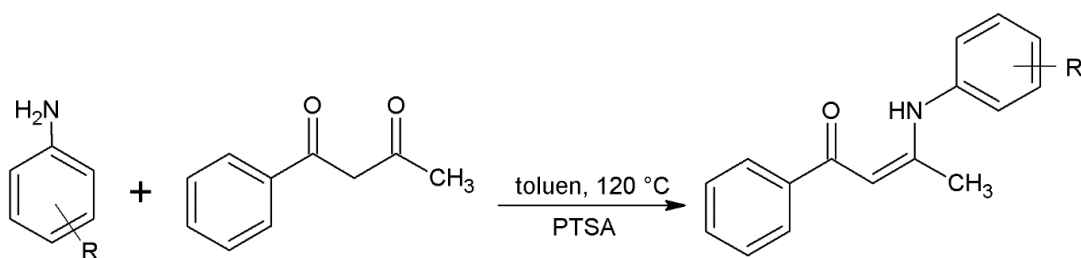
**Metoda A** Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM:ethylacetát 20:1); výtěžek 0,73 g (90 %).

**Metoda G** Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM); výtěžek 1,15 g (85 %).



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8,76 (d,  $J$  = 8,5 Hz, 1H); 8,71 (d,  $J$  = 8,3 Hz, 1H); 8,00 (d,  $J$  = 8,5 Hz, 1H); 7,87 (d,  $J$  = 7,7 Hz, 1H); 7,67–7,51 (m, 5H); 7,36–7,33 (m, 2H); 6,84–6,82 (m, 2H); 3,79 (brs, 2H) ppm.

## 2.10. Obecný postup přípravy enaminonů (15)



R = 4-(naftalen-2-yl) **13a**  
2-(naftalen-2-yl) **13b**  
3,5-bis(naftalen-2-yl) **13c**  
2,6-bis(naftalen-2-yl) **13d**  
2,4,6-tris(naftalen-2-yl) **13e**  
4-(anthracen-9-yl) **13f**  
4-(fenanthren-9-yl) **13g**

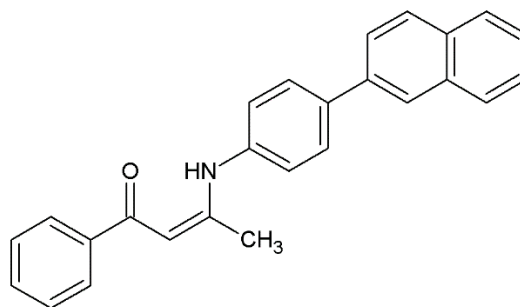
**14**

R = 4-(naftalen-2-yl) **15a**  
2-(naftalen-2-yl) **15b**  
3,5-bis(naftalen-2-yl) **15c**  
2,6-bis(naftalen-2-yl) **15d**  
2,4,6-tris(naftalen-2-yl) **15e**  
4-(anthracen-9-yl) **15f**  
4-(fenanthren-9-yl) **15g**

V baňce opatřené zpětným chladičem byly v toluenu (4 ml/mmol) rozpuštěny výchozí arylanilin, benzoylaceton (1 ekv.) a *p*-toluensulfonová kyselina (5,8 mol. %), směs byla zahřívána k varu 24 hodin. Po ukončení reakce byl toluen odpařen. Krystalické enaminony byly získány chromatograficky.

Tímto způsobem byly připraveny následující produkty:

**(2Z)-3-[4-(Naftalen-2-ylfenyl)amino]-1-fenylbut-2-en-1-on (15a)**



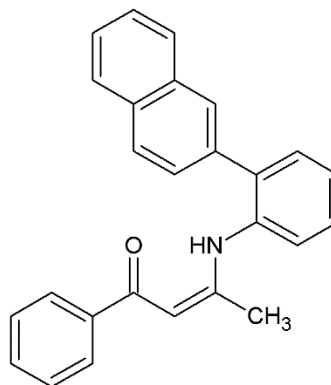
Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM:ethyl-acetát 10:1); výtěžek 1,17 g (73 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 13,22 (s, 1H); 8,05 (s, 1H); 7,96–7,86 (m, 5H); 7,75–7,72 (m, 3H); 7,54–7,43 (m, 5H); 7,30–7,28 (m, 2H), 5,94 (s, 1H); 2,24 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 189,0; 162,2; 140,2; 138,6; 138,2; 137,7; 133,9; 132,85; 131,2; 128,8; 128,5; 128,4; 128,3; 127,9; 127,3; 126,6; 126,3; 125,8; 125,4; 125,1; 94,8; 20,8 ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}$  vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  364,16959,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  386,15154; nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  364,17053 ( $\Delta$  = 2,58 ppm),  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  386,15261 ( $\Delta$  = 2,77 ppm).

**(Z)-3-[2-(Naftalen-2-yl)aminofenyl]-1-fenylbut-2-en-1-on (15b)**



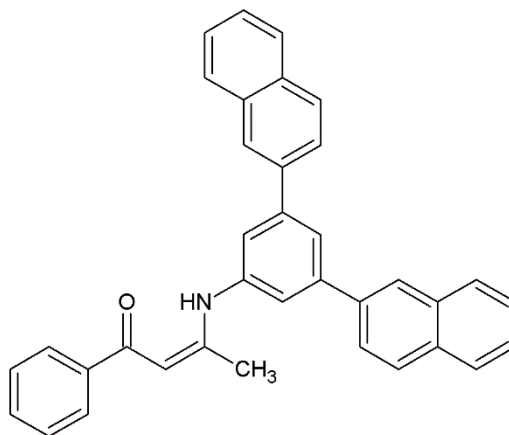
Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM); výtěžek 0,608 g (80 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 12,99 (s, 1H); 7,91 (s, 1H); 7,84–7,79 (m, 5H); 7,57–7,55 (m, 2H); 7,48–7,30 (m, 8H); 5,67 (s, 1H); 1,75 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 188,8; 163,3; 140,3; 138,9; 136,42; 136,38; 132,7; 131,4; 130,9; 128,43; 128,38; 128,36; 128,2; 128,1; 127,8; 127,7; 127,3; 127,2; 126,4; 93,9; 20,3 ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro  $C_{26}H_{21}NO$  vypočteno  $[M+H]^+$  364,16959,  $[M+Na]^+$  386,15154;  $[M+K]^+$  402,12547; nalezeno  $[M+H]^+$  364,17105 ( $\Delta = 4,01$  ppm),  $[M+Na]^+$  386,15310 ( $\Delta = 4,04$  ppm),  $[M+K]^+$  402,12715 ( $\Delta = 4,18$  ppm).

**(2Z)-3-[3,5-Bis(naftalen-2-ylfenyl)amino]-1-fenylbut-2-en-1-on (15c)**



Flash chromatografie (silikagel, DCM); výtěžek 0,78 g (33 %);

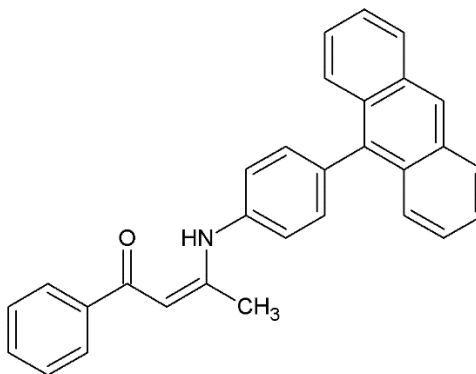
$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 13,37$  (s, 1H); 8,14 (s, 2H); 7,99–7,89 (m, 9H); 7,82 (dd,  $J = 8,5$  Hz,  $J = 1,8$  Hz, 2H); 7,56–7,44 (m, 9H); 5,99 (s, 1H); 2,33 (s, 3H) ppm.

$^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 188,9$ ; 162,1; 142,9; 139,9; 139,8; 137,6; 133,6; 132,9; 131,0; 128,7; 128,32; 128,27; 127,7; 127,1; 126,5; 126,3; 126,1; 125,4; 123,9; 122,5; 94,7; 20,7 ppm.

Elementární analýza pro  $C_{36}H_{27}NO$  (489,61) vypočteno C 88,31; H 5,56; N 2,86; nalezeno C 88,37; H 5,42; N 2,65 %

HRMS (MALDI, m/z): pro  $C_{36}H_{27}NO$  vypočteno  $[M+H]^+$  490,21654,  $[M+Na]^+$  512,19849; nalezeno  $[M+H]^+$  490,21671 ( $\Delta = 0,35$  ppm),  $[M+Na]^+$  512,19869 ( $\Delta = 0,39$  ppm).

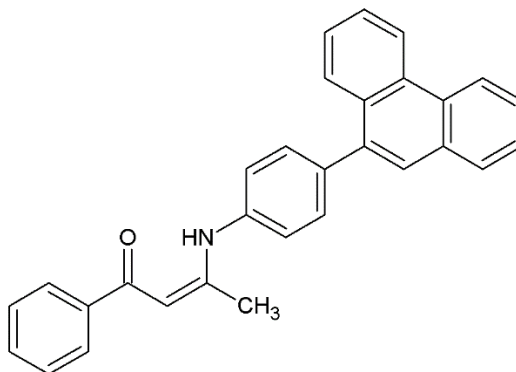
**(2Z)-3-[4-(Antracen-9-ylfenyl)amino]-1-fenylbut-2-en-1-on (15f)**



Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM:ethylacetát 20:1); výtěžek 0,364 g (42 %);

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 13,32 (s, 1H); 8,51 (s, 1H); 8,05 (d,  $J$  = 8,7 Hz, 2H); 7,98–7,96 (m, 2H); 7,67 (d,  $J$  = 8,7 Hz, 2H); 7,49–7,37 (m, 11H); 5,98 (s, 1H); 2,35 (s, 3H) ppm.

**(2Z)-3-[4-(Fenanthren-9-ylfenyl)amino]-1-fenylbut-2-en-1-on (15g)**



Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM:ethylacetát 10:1); výtěžek 0,816 g (66 %);

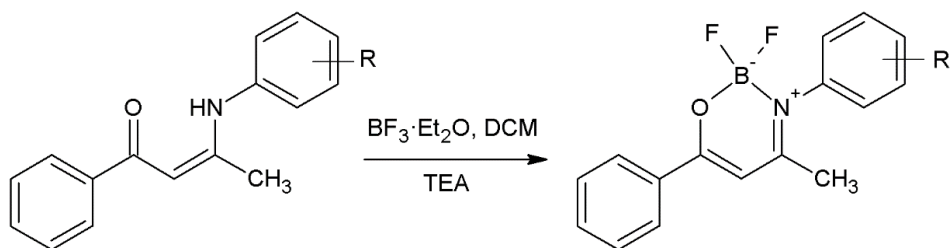
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 13,26 (brs, 1H); 8,79 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 1H); 8,73 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 1H); 7,97–7,90 (m, 4H); 7,71–7,63 (m, 4H); 7,61–7,55 (m, 3H); 7,49–7,46 (m, 3H); 7,35–7,32 (m, 2H); 5,97 (s, 1H); 2,29 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 188,8; 162,0; 140,0; 138,2; 138,0; 137,8; 131,5; 131,0; 130,9; 130,8; 130,7; 130,0; 128,7; 128,3; 127,6; 127,1; 126,9; 126,7; 126,61; 126,56; 124,4; 123,0; 122,5; 94,6; 20,7 ppm.

Elementární analýza pro  $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{NO}$  (413,51) vypočteno C 87,14; H 5,61; N 3,39; nalezeno C 87,04; H 5,43; N 3,03 %

HRMS (MALDI,  $m/z$ ): pro  $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{NO}$  vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  414,18524,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  436,16719 nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  414,18570 ( $\Delta$  = 1,11 ppm),  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  436,16786 ( $\Delta$  = 1,54 ppm).

## 2.11. Obecný postup přípravy BF<sub>2</sub> derivátů (16)

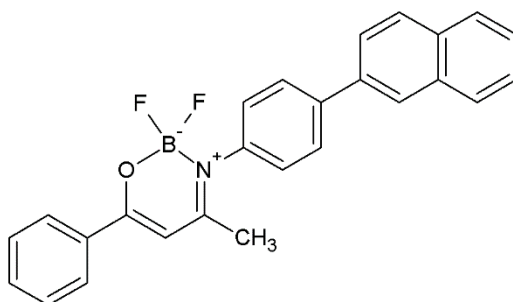


R = 4-(naftalen-2-yl) **15a**  
2-(naftalen-2-yl) **15b**  
3,5-bis(naftalen-2-yl) **15c**  
4-(anthracen-9-yl) **15f**  
4-(fenanthren-9-yl) **15g**

R = 4-(naftalen-2-yl) **16a**  
2-(naftalen-2-yl) **16b**  
3,5-bis(naftalen-2-yl) **16c**  
4-(anthracen-9-yl) **16f**  
4-(fenanthren-9-yl) **16g**

Enaminon byl předložen do baňky a rozpuštěn v DCM (6,3 ml/1 mmol). Baňka byla opatřena septem a propláchnutá proudem argonu. Přes septum byl přidán triethylamin (2 ekv.) a stříkačkou po kapkách 48% roztok etherátu fluoridu boritého (2 ekv.). Směs byla míchána za laboratorní teploty 24 hodin. Po reakci byl DCM odpařen za vakua. Odparek byl rozpuštěný v DCM a extrahován 2× vodou. Organická vrstva byla vysušena přidávkem síranu sodného a odpařena za vakua. Odparek byl čištěn pomocí chromatografie.

### 6-Fenyl-2,2-difluor-4-methyl-3-(4-naftalen-2-ylfenyl)-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborin (15a)



Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM); výtěžek 1 g (76 %); bod tání 205–209 °C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8,06 (s, 1H); 8,02–8,00 (m, 2H); 7,95–7,87 (m, 3H); 7,82–7,79 (m, 2H); 7,74 (dd, *J* = 8,3 Hz, *J* = 1,8 Hz, 2H); 7,56–7,47 (m, 5H); 7,40–7,37 (m, 2H); 6,26 (s, 1H); 2,18 (s, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 171,7; 171,0; 141,2; 139,0; 137,4; 133,6; 133,1; 132,8; 132,5; 128,7; 128,6; 128,3; 128,2; 127,7; 127,5; 126,6; 126,4; 126,2; 126,0; 125,3; 95,7; 22,0 ppm



$^{19}\text{F}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -135,9$  (q,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 14$  Hz) ppm.

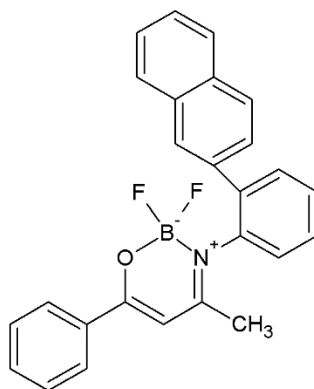
$^{11}\text{B}$  NMR (128,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,79$  (t,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 15$  Hz) ppm.

IČ (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1607 (m, C–O); 1521 (s, C=N); 1490 (s); 1409 (s); 1374 (m; B–O/B–N); 1345 (m, C=C); 1064 (s); 1012 (s); 832 (s); 770 (s); 706 (s); 472 (s).

Elementární analýza pro  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BF}_2\text{NO}$  (411,25) vypočteno C 75,93; H 4,90; N 3,41; nalezeno C 76,19; H 4,89; N 3,27 %

HRMS (MALDI, m/z): pro  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BF}_2\text{NO}$  vypočteno  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  434,14982;  $[\text{M}+\text{K}]^+$  450,12376; nalezeno  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  434,15145 ( $\Delta = 3,75$  ppm),  $[\text{M}+\text{K}]^+$  450,12542 ( $\Delta = 3,69$  ppm).

### 6-Fenyl-2,2-difluor-4-methyl-3-(2-naftalen-2-ylfenyl)-1,3,2 $\lambda^4$ -oxazaborin (15b)



Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM); výtěžek 0,87 g (78 %); bod tání 207–209 °C.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7,96$  (s, 1H); 7,91–7,88 (m, 2H); 7,80–7,77 (m, 3H); 7,68–7,58 (m, 3H); 7,53–7,50 (m, 3H); 7,46–7,41 (m, 4H); 5,83 (s, 1H); 1,68 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 172,0$ ; 170,7; 138,3; 137,7; 136,1; 133,4; 133,0; 132,41; 132,36; 131,3; 128,82; 128,77; 128,6; 128,21; 128,18; 127,54; 127,46; 127,0; 126,8; 126,3; 126,2; 95,9; 21,9 ppm

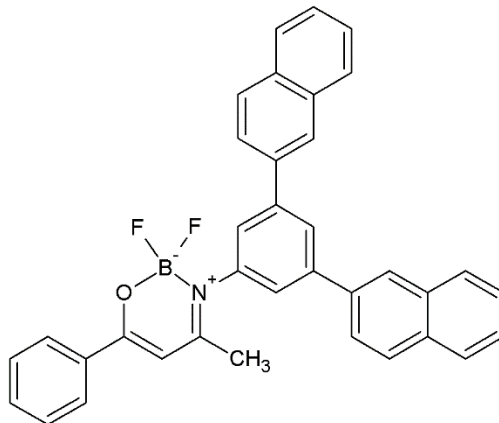
$^{19}\text{F}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -130,3$  (m,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25$  Hz,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 90$  Hz); –145,1 (m,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 5$  Hz,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 90$  Hz) ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (128,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,03$  (dd,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25$  Hz,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 5$  Hz) ppm.

IČ (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1607 (m, C–O); 1510 (s, C=N); 1487 (s); 1413 (m); 1371 (m; B–O/B–N); 1340 (w, C=C); 1140 (s); 1041 (s); 1002 (s); 832 (s); 772 (s); 697 (s); 682 (s); 481 (s).

HRMS (MALDI, m/z): pro  $C_{26}H_{20}BF_2NO$  vypočteno  $[M+Na]^+$  434,14982;  $[M+K]^+$  450,12376; nalezeno  $[M+Na]^+$  434,14661 ( $\Delta = -7,39$  ppm),  $[M+K]^+$  450,12040 ( $\Delta = -7,46$  ppm).

**6-Fenyl-2,2-difluor-4-methyl-3-[3,5-bis(naftalen-2-ylfenyl)]-1,3,2 $\lambda^4$ -oxazaborin (15c)**



Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM); výtěžek 0,453 g (53 %); bod tání 185–189 °C.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 8,16 (s, 2H); 8,10 (t,  $J = 1,3$  Hz, 1H); 8,04–8,02 (m, 2H); 7,98–7,88 (m, 5H); 783 (dd,  $J = 8,6$  Hz,  $J = 1,8$  Hz, 2H); 7,63 (d,  $J = 1,1$  Hz, 2H); 7,57–7,48 (m, 7H); 6,29 (s, 1H); 2,26 (s, 3H) ppm.

$^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 171,9; 171,2; 143,1; 141,0; 137,2; 133,6; 133,1; 132,9; 132,6; 128,73; 128,68; 128,3; 127,7; 127,5; 126,5; 126,31; 126,28; 126,26; 125,4; 123,9; 95,7; 22,1 ppm.

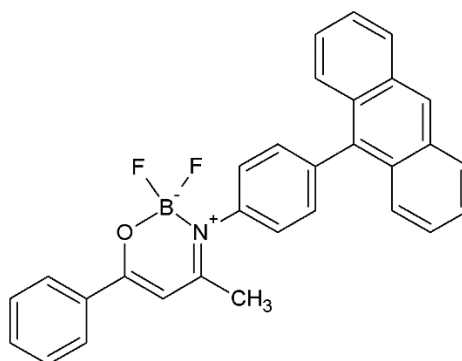
$^{19}F$  NMR (376,5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -135,8 (q,  $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 14$  Hz) ppm.

$^{11}B$  NMR (160,5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0,87 (t,  $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 14,5$  Hz) ppm.

IČ (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 1611 (m, C–O); 1525 (s, C=N); 1491 (s); 1417 (m); 1375 (m; B–O/B–N); 1341 (w, C=C); 1112 (s); 1056 (s); 1012 (s); 857 (m); 817 (s); 759 (s); 703 (s); 475 (s).

HRMS (MALDI, m/z): pro  $C_{36}H_{26}BF_2NO$  vypočteno  $[M+Na]^+$  560,19677; nalezeno  $[M+Na]^+$  560,19721 ( $\Delta = 0,79$  ppm).

**3-(4-Anthracen-9-yl)fenyl-6-fenyl-2,2-difluor-4-methyl-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborin (15f)**



Sloupcová chromatografie (silikagel, hexan:ethyl-acetát 3:1, poté zvýšena polarita čistým ethyl-acetátem); výtěžek 0,19 g (47 %); bod tání 285 – 288 °C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8,53 (s, 1H); 8,08–8,04 (m, 4H); 7,67 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 7,58–7,47 (m, 9H); 7,41–7,37 (m, 2H); 6,32 (s, 1H); 2,31 (s, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 171,9; 171,1; 139,2; 138,9; 135,6; 133,2; 132,6; 132,2; 131,3; 130,1; 128,7; 128,4; 127,6; 127,0; 126,5; 126,2; 125,7; 125,2; 95,7; 22,1 ppm.

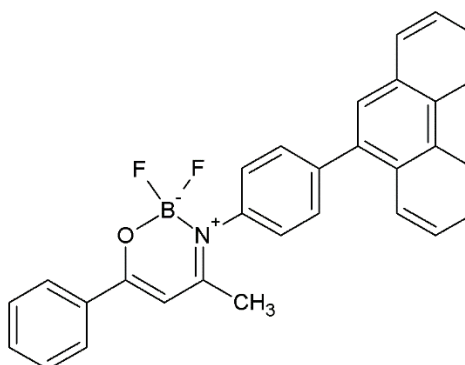
<sup>19</sup>F NMR (376,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -135,7 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B) = 14 Hz) ppm.

<sup>11</sup>B NMR (128,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,89 (t, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B) = 14,5 Hz) ppm.

IČ (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1612 (m, C–O); 1527 (s, C=N); 1376 (w; B–O/B–N); 1345 (w, C=C); 1067 (s); 1010 (s); 734 (s); 705 (s); 626 (m).

HRMS (MALDI, *m/z*): pro C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>BF<sub>2</sub>NO vypočteno [M+Na]<sup>+</sup> 484,16547, nalezeno [M+Na]<sup>+</sup> 484,16641 (Δ = 1,94 ppm).

**3-(4-Fenanthren-9-yl)fenyl-6-fenyl-2,2-difluor-4-methyl-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborin (15g)**



Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM:ethyl-acetát 10:1); výtěžek 0,651 g (72 %); bod tání 304 – 307 °C.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8,80 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 1H); 8,74 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 1H); 8,04–8,02 (m, 2H); 7,95–7,91 (m, 2H); 7,72–7,68 (m, 3H); 7,66–7,62 (m, 3H); 7,60–7,55 (m, 2H); 7,51–7,48 (m, 2H); 7,43–7,42 (m, 2H); 6,29 (s, 1H); 2,25 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 171,8; 171,0; 140,8; 139,0; 137,6; 133,1; 132,5; 131,4; 131,0; 130,7; 130,6; 130,0; 128,7; 127,8; 127,5; 126,9; 126,8; 126,71; 126,66; 126,63; 126,1; 123,0; 122,5; 95,7; 22,1 ppm.

$^{19}\text{F}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -135,6 (q,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$  = 14 Hz) ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (160,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0,83 (t,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$  = 14,5 Hz) ppm.

IČ (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1609 (m, C–O); 1525 (s, C=N); 1430 (m); 1408 (m); 1377 (w; B–O/B–N); 1345 (w, C=C); 1067 (s); 1011 (s); 981 (m); 750 (s); 729 (s); 704 (s).

HRMS (MALDI, m/z): pro  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{BF}_2\text{NO}$  vypočteno  $[\text{M}]^+$  461,17570,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  484,16547, nalezeno  $[\text{M}]^+$  461,17641 ( $\Delta$  = 1,54 ppm),  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  484,16644 ( $\Delta$  = 2,00 ppm).

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

#### 3.1. Syntéza

##### 3.1.1. Příprava výchozích sloučenin

9-Bromantracen byl připraven bromací anthracenu (**1**) pomocí *N*-bromsukcinimidu (NBS) (Schéma 6). Reakce se ukázala jako velice neselektivní, zejména ve větším měřítku, poskytla totiž směs produktů, a sice 9-bromantracen (**2**), 9,10-dibromantracen a dokonce i 9,10-antrachinon. Produkt se rekrystalizací z ethanolu nepodařilo účinně vyčistit. Rekrystalizace z cyklohexanu vedla k povýšení podílu 9,10-antrachinonu. Na základě neúspěšného čištění byl produkt ve formě směsi použit do dalšího reakčního kroku.

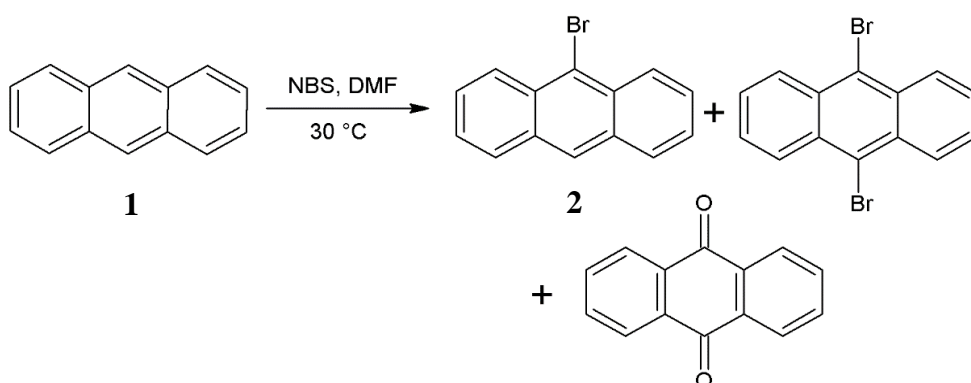


Schéma 6 Syntéza 9-bromantracenu

9-Bromfenanthren (**5**) byl připraven bromací fenanthrenu (**3**) bromem v kyselině octové. Reakce v prvním kroku ochotně probíhá jako adice bromu na dvojnou vazbu C<sub>8</sub>–C<sub>9</sub> fenanthrenu za vzniku meziprojektu 9,10-dibrom-9,10-dihydro-fenanthrenu (**4**) se 100% konverzí. Zahříváním tohoto meziprojektu na 100 °C dochází k dehydrobromaci za vzniku 9-bromfenanthrenu (Schéma 7).

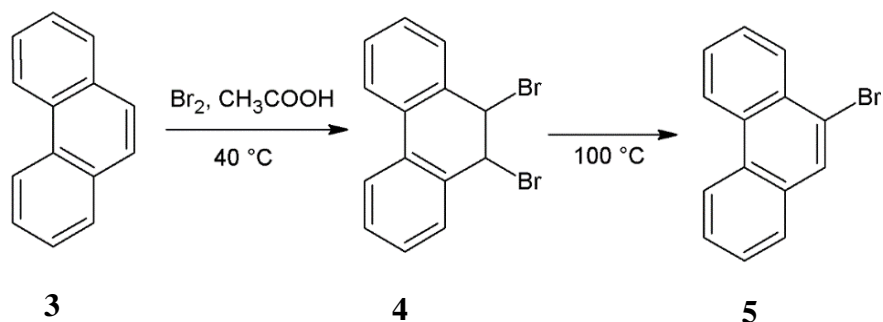


Schéma 7 Syntéza 9-bromfenanthrenu

Příprava boronových kyselin spočívá v lithiaci a následné borylaci. V prvním kroku se jedná o interkonverzi mezi halogenem a kovem, hnací silou této reakce je rozdíl v bazicitě (pK<sub>a</sub>)

výchozí látky a produktu. Aryllithium je méně bazické (stabilnější) než butyllithium. [39] Druhá reakce spočívá v transmetalaci mezi aryllithiem a triethylborátem za vzniku diethylesteru boronové kyseliny. Následnou kyselou hydrolyzou vznikly příslušné boronové kyseliny **7a**, **7b** (Schéma 8).

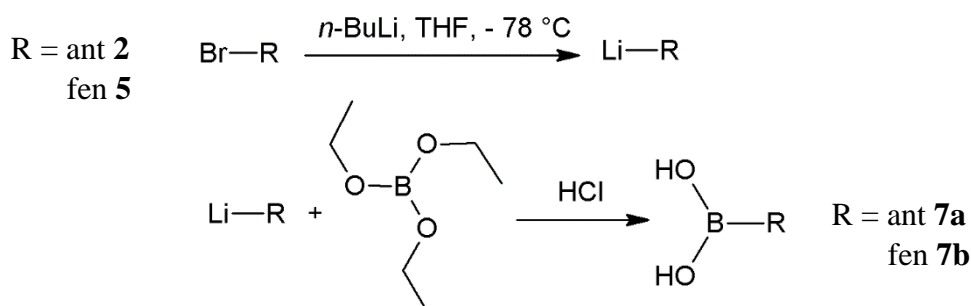
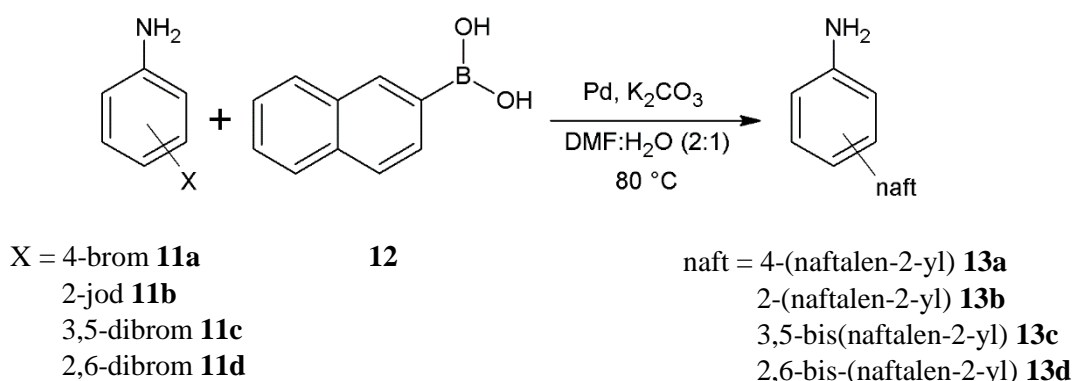


Schéma 8 Syntéza boronových kyselin

### 3.1.2. Syntéza arylanilinů

Arylace halogenovaných anilinů byla provedena Suzukiho cross-couplingem mezi příslušným halogenovaným anilinem a boronovou kyselinou za katalýzy komplexy palladia. Konkrétně sloučeniny **13a–d** (Rovnice 9) byly připraveny **Metodou A** (viz Experimentální část str. 41).

Nejsnadněji a nejrychleji reagovali 4-bromanilin a 3,5-dibromanilin. 2,6-Dibromanilin reagoval z důvodu sterické náročnosti obtížněji (menší výtěžek), docházelo také k deboronaci boronové kyseliny za vzniku naftalenu. Směs byla neúčinně čištěna chromatograficky, podařila se rozdělit až chemickým čištěním reakcí s kyselinou chlorovodíkovou. Pro přípravu sloučeniny **13b** byl použit jako výchozí látka reaktivnější 2-jodanilin. 2,4,6-Tribromanilin za těchto podmínek nereagoval, reakce byla úspěšná až s delší reakční dobou a při použití katalyzátoru Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



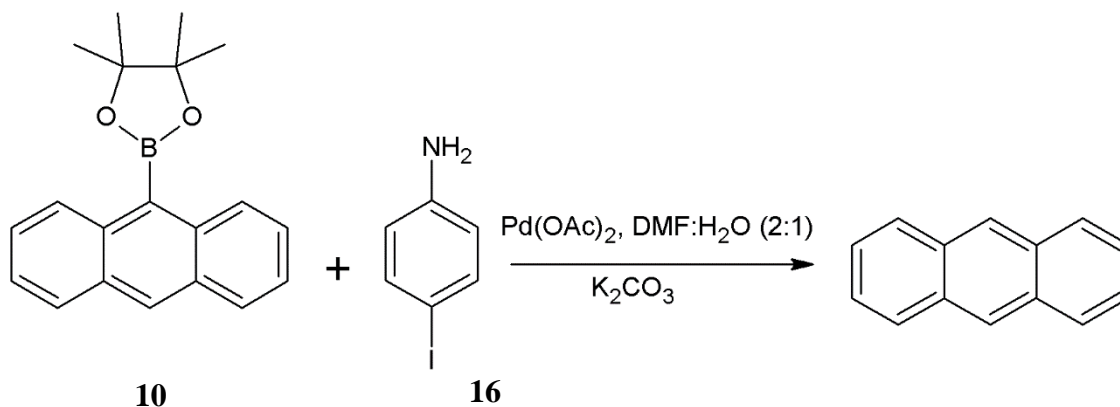
Rovnice 9 Syntéza naftylanilinů

V rámci této práce byla uskutečněna série 6 pokusů o přípravu 4-(anthracen-9-yl)anilinu z anthracen-9-ylboronové kyseliny (**Metoda A-E**) s cílem optimalizace reakčních podmínek

(**Tabulka 1**). Jedině **Metoda C**, realizovaná při 40 °C, poskytla požadovaný produkt. U ostatních docházelo nejspíše vlivem vyšší teploty k deboronaci anthracen-9-ylboronové kyseliny.

Metoda	katalyzátor	báze	rozpouštědlo	teplota [°C]	reakční doba [den]	výsledek
<b>A</b>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF:H <sub>2</sub> O (2:1)	80 °C	1	anthracen
<b>B</b>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF:H <sub>2</sub> O (2:1)	80 °C	1	anthracen
			DME:H <sub>2</sub> O (1:1)	80 °C	1	anthracen
<b>C</b>	PdG <sub>2</sub> XPhos	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	THF:H <sub>2</sub> O (1:1)	40 °C	4	výtěžek 65 %
<b>D</b>	Pd-PEPPSI IPent	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	toluen:H <sub>2</sub> O (10:1)	100 °C	1	anthracen
<b>E</b>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	toluen:H <sub>2</sub> O (10:1)	100 °C	1	anthracen

Dále byl proveden pokus s použitím (anthracen-9-yl)BPIn (**10**). Docházelo však opět k deboronaci (Rovnice 10).



**Rovnice 10** Pokus o syntézu anhrtrylanilinu z (anthracen-9-yl)BPIn

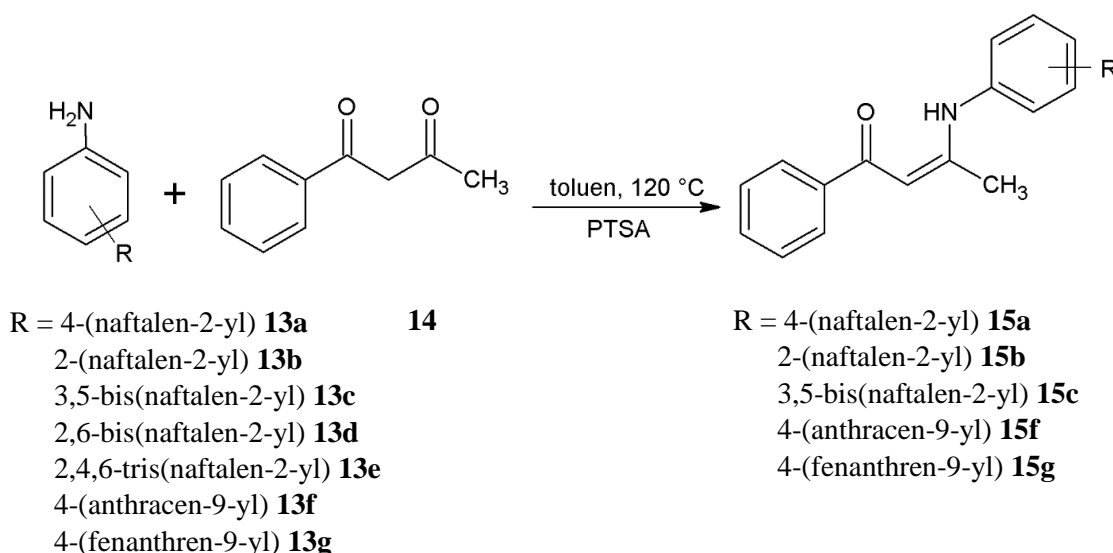
Dále byla uskutečněna série tří pokusů o přípravu 4-(fenanthren-9-yl)anilinu (**Metoda A, F, G**) (viz Experimentální část str. 43). Požadovaný produkt poskytla metoda A a G, metoda F vedla kvůli vysoké teplotě opět k deboronaci (**Tabulka 2**).

Tabulka 2 Metody přípravy 4-(fenanthren-9-yl)anilinu						
Metoda	katalyzátor	báze	rozpouštědlo	teplota [°C]	reakční doba [den]	výsledek
A	Pd(OAc) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF:H <sub>2</sub> O (2:1)	80 °C	1	výtěžek 90 %
F	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	toluen:H <sub>2</sub> O (10:1)	100 °C	1	fenanthren
G	PdG <sub>2</sub> XPhos	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	toluen:H <sub>2</sub> O (10:1)	40 °C	4	výtěžek 65 %

Srovnáme-li přípravu 4-(anthracen-9-yl)anilinu a 4-(fenanthren-9-yl)anilinu, k vyšším výtěžkům 4-(fenanthren-9-yl)anilinu nejspíše docházelo z důvodu menší sterické náročnosti díky dvěma vykloněným benzenovým jádrům fenanthrenu.

### 3.1.3. Syntéza enaminonů

Enaminony **15a–c**, **15f** a **15g** byly připraveny stejným způsobem, a sice kondenzací příslušných arylanilinů s benzoylacetone (Rovnice 11). Regiosektivita reakce je dána vyšší reaktivitou acetylového karbonylu v porovnání s benzoylovým karbonylem. 2,4,6-Tris(naftalen-2-yl)anilin ze sterických důvodů touto metodou nezreagoval. Na základě toho nebyl pokus s 2,6-bis(naftalen-2-yl)anilinem proveden.

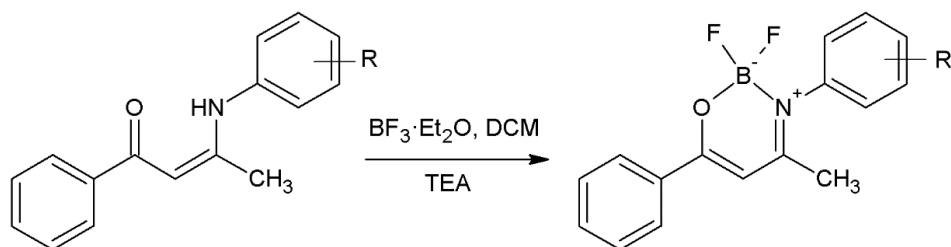


Rovnice 11 Syntéza enaminonů



### 3.1.4. Syntéza oxazaborinů

Připravené enaminony **15a–c**, **15f** a **15g** byly podrobené reakci s etherátem fluoridu boritého za vzniku příslušných oxazaborinů **16a–c**, **16f** a **16g** (Rovnice 12). Reakce se provádí za laboratorní teploty za přítomnosti báze, která neutralizuje odpadající fluorovodík z fluoridu boritého. Pro úspěšný průběh reakce je nutný přebytek etherátu, část ho pravděpodobně zreaguje se vznikajícím fluoridovým iontem na tetrafluoroborát.



R = 4-(naftalen-2-yl) **15a**  
2-(naftalen-2-yl) **15b**  
3,5-bis(naftalen-2-yl) **15c**  
4-(anthracen-9-yl) **15f**  
4-(fenanthren-9-yl) **15g**

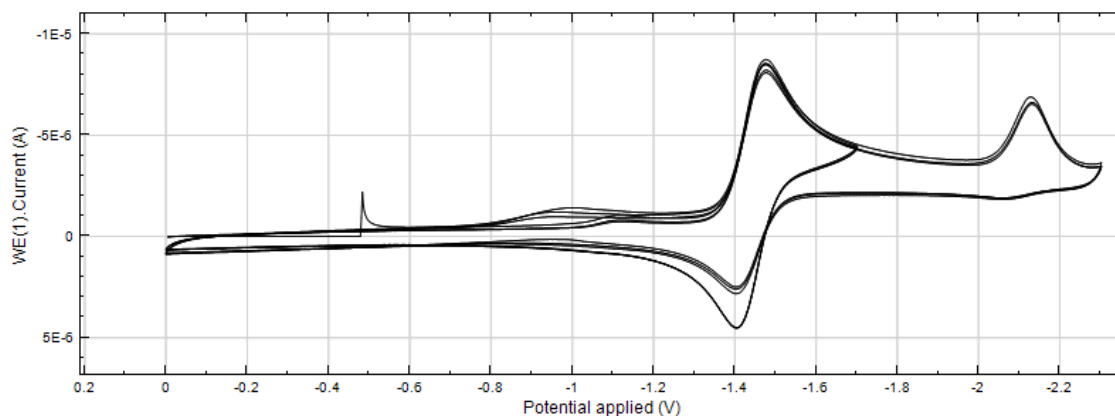
R = 4-(naftalen-2-yl) **16a**  
2-(naftalen-2-yl) **16b**  
3,5-bis(naftalen-2-yl) **16c**  
4-(anthracen-9-yl) **16f**  
4-(fenanthren-9-yl) **16g**

Rovnice 12 Syntéza oxazaborinů

### 3.2. Elektrochemické studie

Všechny studované látky vykazovaly, v rámci dostupného potenciálového okna – daného elektrodou a rozpouštědlem, dva redukční procesy (**Tabulka 3**), z nichž první byl vždy jednoelektronový reverzibilní (s rozdílem potenciálů katodického a anodického píku cca 70 mV) a druhý ireverzibilní s výjimkou u látky **16a** (Obrázek 15**Tabulka 3**), kde druhý redukční proces je reverzibilní. Pokud jde o oxidaci, tak byla pozorována pouze u OZB substituovaných buď fenanthrenem **16g** nebo anthracenem **16f**, u ostatních látek je oxidační proces mimo dostupné potenciálové okno. V případě látky **16g** je oxidace na samé hraně potenciálového okna a vzniklé produkty patrně blokují povrch elektrody. U látky **16f** je situace opačná a při potenciálu +1,29 V byl pozorován jednoelektronový reverzibilní děj, který nejspíš přísluší vzniku radikál kationtu. Rozdíl v hodnotách potenciálů první oxidace a redukce,  $\Delta E$  koreluje s rozdílem energetických hladin HOMO a LUMO, tzv. HOMO-LUMO gap, který dává, mimo jiné, informaci o delokalizaci celého systému.

<b>Tabulka 3</b> Elektrochemické studie cílových chromoforů			
<b>Sloučenina</b>	<b>E<sub>1/2</sub> (ox1) [V]</b>	<b>E<sub>1/2</sub> (red1) [V]</b>	<b>ΔE (E<sub>1/2</sub> (ox1)-E<sub>1/2</sub> (red1) ) [V]</b>
<b>16a</b>	-	-1,44	-
<b>16b</b>	-	-1,48	-
<b>16c</b>	-	-1,42	-
<b>16f</b>	+1,65	-1,42	3,07
<b>16g</b>	+1,29	-1,43	2,72



**Obrázek 15** cyklický voltamogram sloučeniny **16a**; koncentrace  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.

Voltamogramy dalších cílových sloučenin **16b–c**, **16g** a **16f** jsou uvedeny v příloze (Obrázek P 1–4).

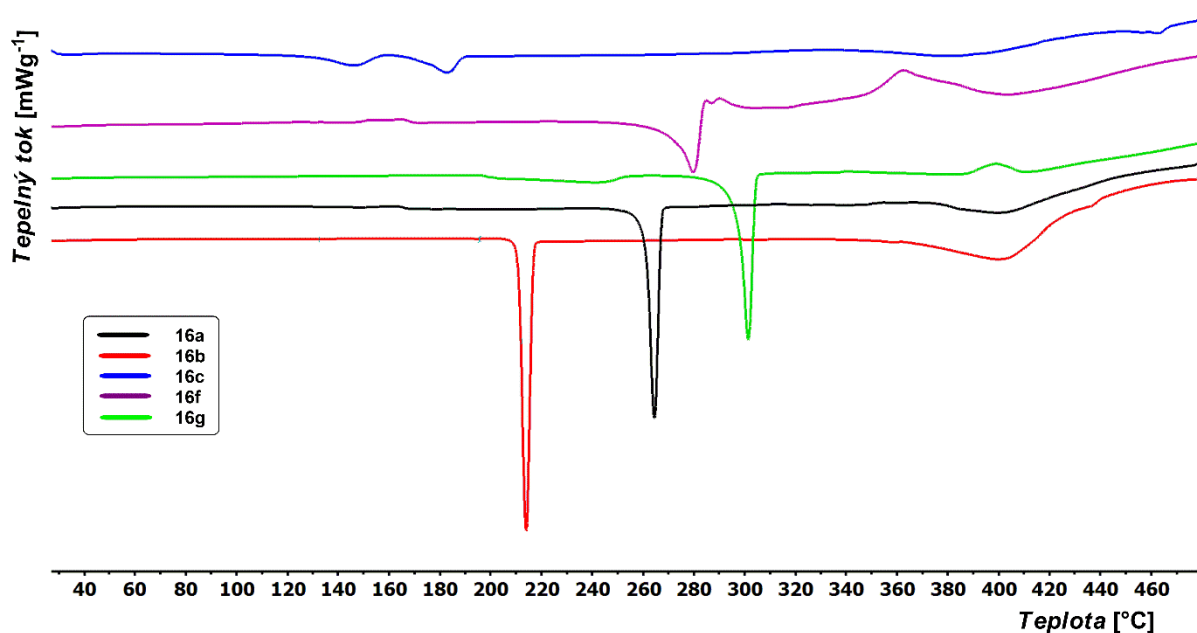
### 3.3. Diferenciální skenovací kalorimetrie

Termické vlastnosti cílových sloučenin **16a–c**, **16f** a **16g** byly studovány prostřednictvím diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Naměřené teploty tání produktů ( $T_m$ ) se pohybují v teplotním rozsahu 212–298 °C, teploty rozkladu ( $T_d$ ) v rozsahu 280–410 °C. Obě charakteristické teploty pro jednotlivé produkty udává Tabulka 4.

<b>Tabulka 4</b> Termické vlastnosti produktů		
<b>Sloučenina</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>T_d</math> (°C)</b>
<b>16a</b>	262	410
<b>16b</b>	212	405
<b>16c</b>	/	300
<b>16f</b>	273	280
<b>16g</b>	298	385

Na základě všech termografů (Obrázek 16) lze obecně říci, že sloučeniny **16a**, **16b** a **16g** vykazují velice podobné tepelné chování. Byly zaznamenány výrazné endotermní píky tání, poté docházelo k odpařování taveniny až do 370 °C. Toto odpařování bylo ukončeno

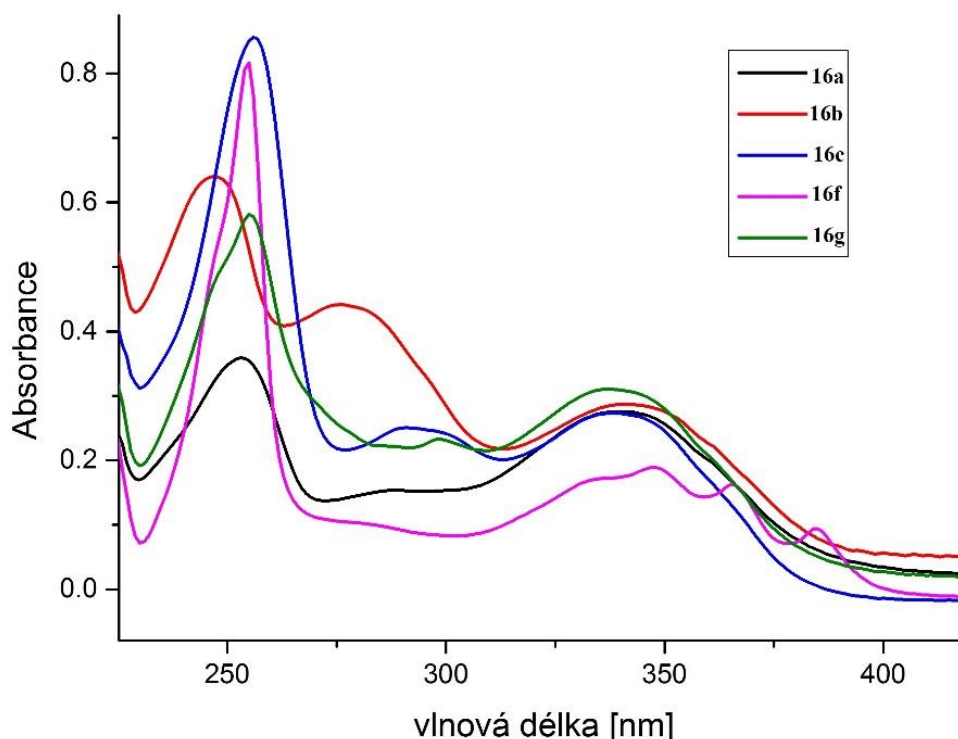
postupným rozkladem kolem teploty 400 °C. Sloučeniny **16a**, **16b** a **16g** jsou tak po roztavení stabilní v kapalně fázi. U sloučeniny **16f**, vykazující jemnější endotermní pík tání, došlo k okamžitému rozkladu (dvojitý exotermní pík). Poté následovaly další tepelné destruktivní přechody. Tepelná stabilita produktu **16f** je tedy o 120 °C nižší ve srovnání s výše uvedenými sloučeninami **16a**, **16b** a **16g** a není stabilní v kapalně fázi. Sloučenina **16c** vykazovala zcela odlišné chování. Byly zaznamenány dva slabé endotermní píky v rozmezí 130–180 °C, které lze připsat dehydrataci/desorpci zbytkového/vázaného rozpouštědla. Proces tání nebyl zaznamenán, proces tepelného rozkladu nebyl ostrý, ale charakterizuje velice pozvolný exotermní pík.



Obrázek 16 DSC křivky cílových sloučenin **16a–c**, **16f**, **16g** v teplotním rozsahu 25–480 °C

### 3.4. UV/VIS spektra

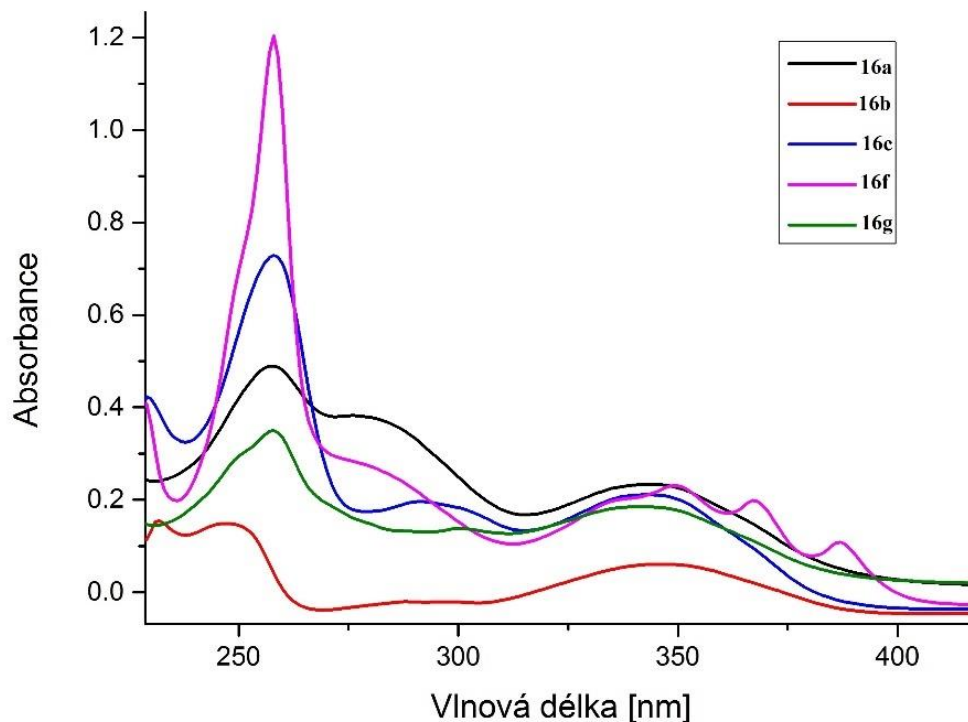
Tabulka 5 UV/VIS charakteristika cílových sloučenin v CH <sub>3</sub> CN a DCM				
Sloučenina	$\lambda_{\max}$ [nm] CH <sub>3</sub> CN	$\epsilon_{\max}$ [dm <sup>3</sup> /mol·cm] CH <sub>3</sub> CN	$\lambda_{\max}$ [nm] DCM	$\epsilon_{\max}$ [dm <sup>3</sup> /mol·cm] DCM
<b>16a</b>	253	35 890	258	48 950
<b>16b</b>	221	52 830	258	14 880
<b>16c</b>	256	85 600	247	72 900
<b>16g</b>	255	81 620	258	35 000
<b>16f</b>	255	58 150	258	120 320



**Obrázek 17** UV/VIS spektrum cílových sloučenin v CH<sub>3</sub>CN, konc. roztoku 10<sup>-5</sup> M

Prakticky všechny připravené oxazaboriny **16** vykazují v UV-vis oblasti v acetonitrilu dva pásy (Obrázek 17). Výjimkou jsou sloučeniny **16b,c** které mají pásy tři. Vlnové délky absorpčních maxim jsou v rozmezí 220–260 nm. Vzhledem k vysokým hodnotám absorpčních koeficientů a vlnovým délkám se jedná buď o  $\pi$ - $\pi^*$  přechody nebo o E1 pásy aromatických sloučenin. Méně intenzivní pásy v oblasti vlnových délek cca 330 nm jsou pravděpodobně tzv. E2 pásy typické pro kondenzované aromatické substituenty. [40] Sloučenina **16f** vykazuje v této oblasti jemnou strukturu pásu typickou pro anthracen. Ze série sloučenin vybočuje sloučenina **16b** tím, že má ještě třetí absorpční pás v oblasti cca 285 nm. Příčinou mohou být odlišné sterické poměry v této molekule a tím i odlišná míra konjugace naftylu do zbytku molekuly. V menší míře toto

platí i pro **16c**, kde příčinou může být horší zapojení naftylů do konjugace vzhledem k jejich poloze vůči akceptornímu atomu dusíku.

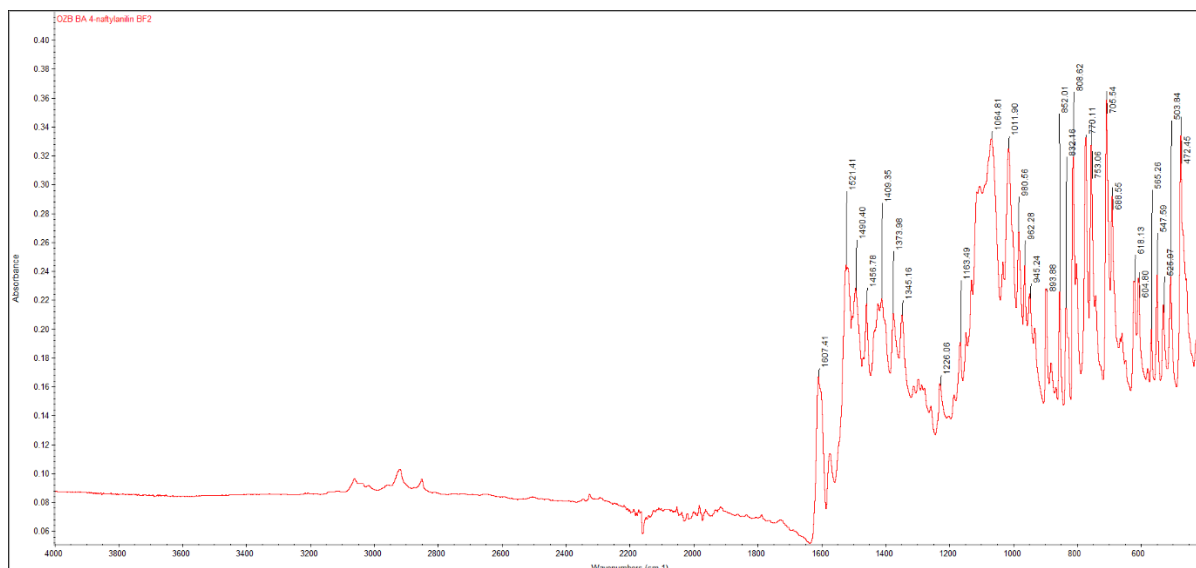


Obrázek 18 UV/VIS spektrum cílových sloučenin v DCM, konc. roztoku  $10^{-5}$  M

Z Obrázek 18 je zřejmé, že některé oxazaboriny **16** vykazují poměrně silnou solvatochromii, neboť jejich UV spektra se v DCM značně odlišují od těch v acetonitrilu. Týká se to sloučenin **16b,g**, kde došlo k citelnému hypochromnímu efektu, hlavně u **16b**. U sloučenin **16a,c,f** naopak došlo k hyperchromnímu efektu, obzvláště výraznému u **16f**. U sloučenin **16a,b** je možno změnou rozpouštědla pozorovat i změnu tvaru spektra.

### 3.5. IČ spektra

V infračervených spektrech můžeme pozorovat intenzivní pás v oblasti vlnočtů  $1510\text{--}1576\text{ cm}^{-1}$  které odpovídají stretching vibraci vazby C=N. Oproti tomu je pás karbonylové skupiny v oblasti  $1607\text{--}1612\text{ cm}^{-1}$  výrazně zeslabený. To odpovídá struktuře enoliminátového typu. Pro OBN heterocykly je typický i slabý pás v oblasti  $1371\text{--}1375\text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá vibraci vazby O–B/N–B. IČ spektrum sloučeniny **16a** je na Obrázek 19.



Obrázek 19 IČ spektrum sloučeniny 16a

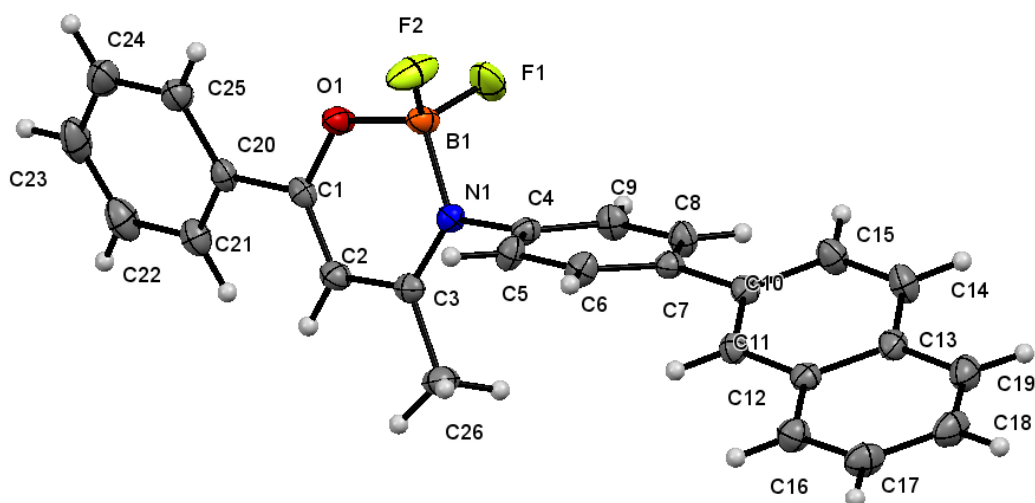
IČ spektra ostatních cílových sloučenin **16b–c**, **16f**, **15 g** a **16g** a jsou uvedena v příloze (Obrázek P 5–Obrázek P 9).

### 3.6. Strukturní analýza v krystalu

Struktura sloučenin **16a,b** byla studována i v krystalickém stavu pomocí rentgenové difrakce. Vybraná krystalická data jsou shrnuta v Tabulka 6.

Tabulka 6 Vybraná krystalická data sloučenin <b>16a</b> a <b>16b</b> a experimentální parametry		
Sloučenina	<b>16a</b>	<b>16b</b>
Sumární vzorec	$C_{26}H_{20}BF_2NO$	$C_{26}H_{20}BF_2NO$
Krystalografická soustava	trojklonná	monoklinická
Grupa symetrie	P-1	P 1 21/c 1
Parametry elementární buňky		
a (Å)	10,4211(4)	9,3765(9)
b (Å)	10,4473(4)	12,4994(12)
c (Å)	10,6908(4)	17,4793(15)
$\alpha$ (°)	104,930(2)	90
$\beta$ (°)	92,236(2)	94,387(3)
$\gamma$ (°)	114,953(2)	90
Objem (Å <sup>3</sup> )	1005,06(7)	2042,6(3)
Z	2	4
Velikost krystalu (mm)	0,164 × 0,422 × 0,593	0,334 × 0,427 × 0,591
Hustota krystalu (vypočtená)	1,359 g·cm <sup>-3</sup>	1,337
Teplota měření (K)	150	150
Počet reflexí	32647	52273
Počet nezávislých reflexí	4635	6427

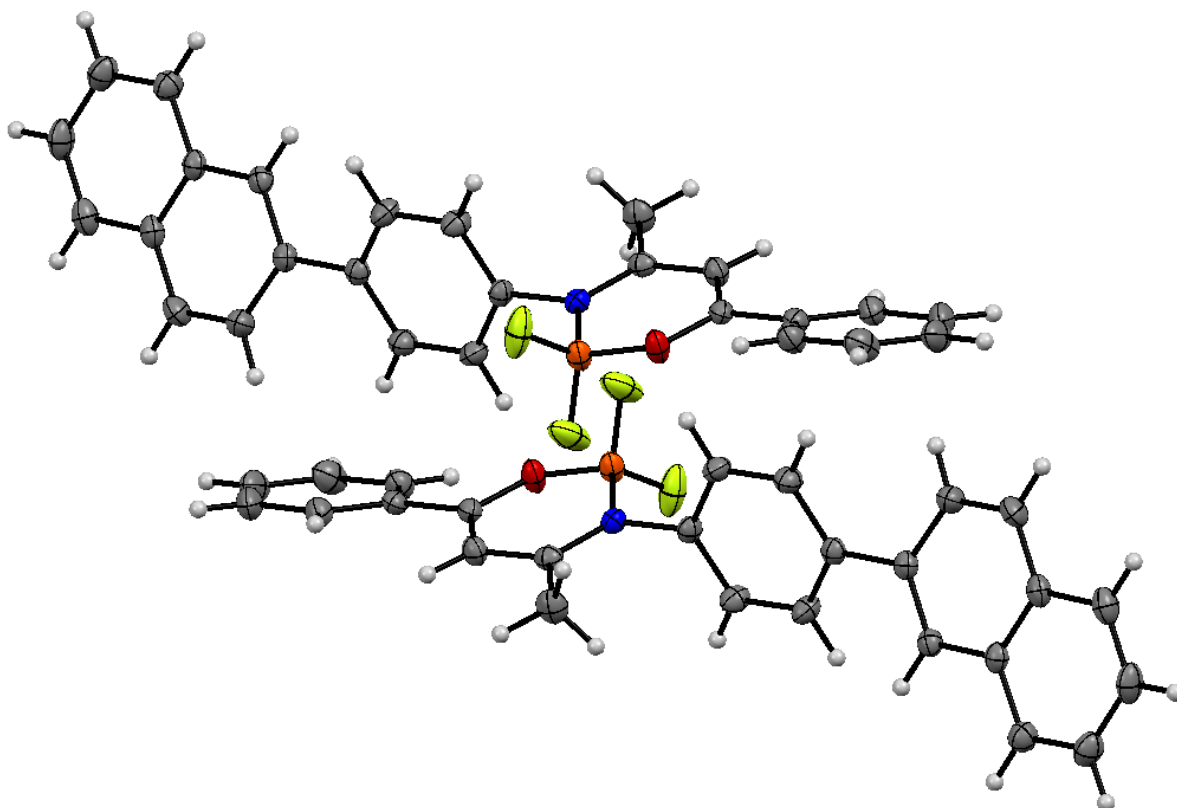
ORTEP diagram sloučeniny **16a** je na Obrázek 20.



**Obrázek 20** ORTEP diagram sloučeniny **16a** (elipsoidy zobrazeny s 50% hladinou pravděpodobnosti)

Centrální oxazaborinový kruh je téměř planární. Odchylka atomů B1 a N1 od roviny definované atomy O1C1C2C3 je 0,214 Å resp. 0,082 Å. Úhel C3N1B1 je 122,50 ° a C1O1B1 je 124,00 °.

V elementární buňce jsou dvě molekuly **16a** (Obrázek 21). Mezi nekovalentními interakcemi lze nalézt F...H<sup>Ar</sup>, B...H<sup>Ar</sup> a C<sup>Ar</sup>...H<sup>Ar</sup>. Vodíkové vazby nebyly nalezeny.

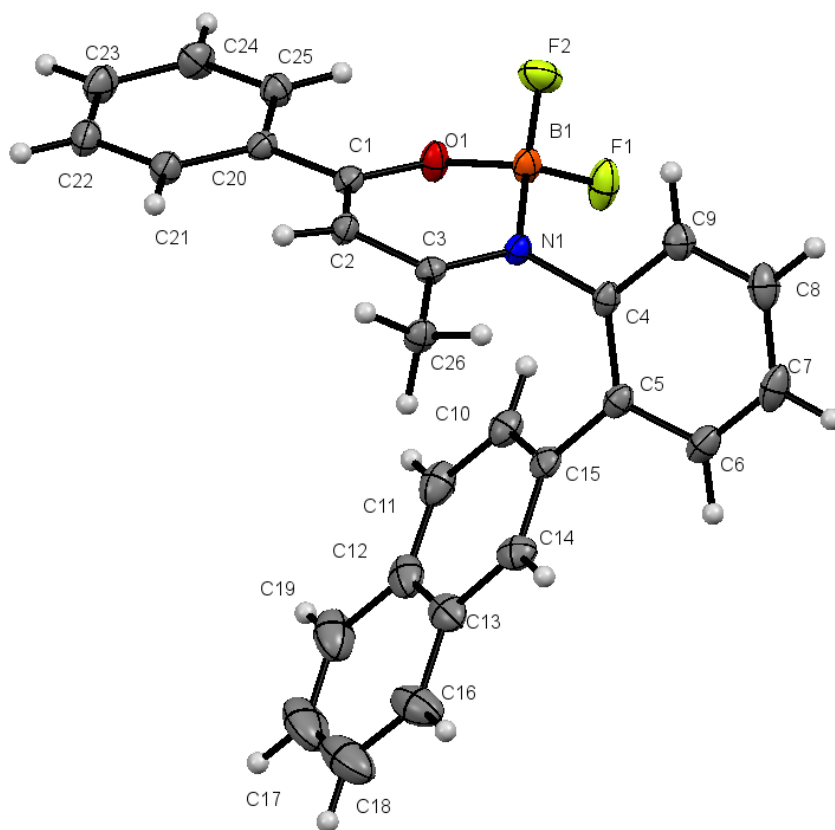


**Obrázek 21** Krystalová buňka sloučeniny **16a**

Pro srovnání vlivu polohy naftylskupiny na strukturu oxazaborinu byla provedena obdobná studie i u sloučeniny **16b**. ORTEP diagram sloučeniny **16b** je na Obrázek 22.

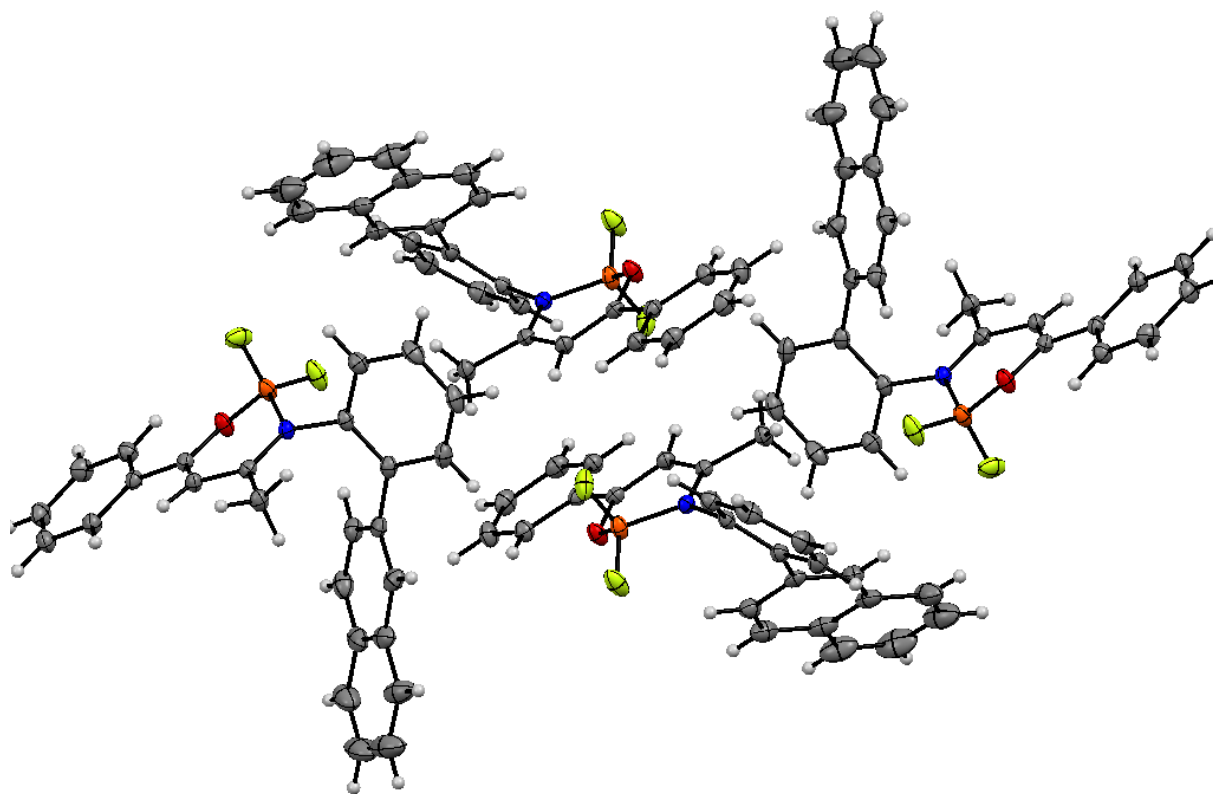
Centrální 1,3,2-oxazaborinový cyklus sloučeniny **16b** tvoří téměř obálkovou konformaci s pouze nepatrnou odchylkou atomů C2 a O1 z roviny tvořené atomy N1, C1 a C3 (0,094 Å pro C2 a 0,058 Å pro O1). Atom B1 se od této roviny odchyluje o 0,375 Å. Úhel C3N1B1 je 119,77 ° a C1O1B1 je 120,28 °. Deformaci oproti téměř planárnímu cyklu OBN u sloučeniny **16a** lze připsat sterickému vlivu naftylskupiny v poloze 2.

V elementární buňce byly nalezeny čtyři molekuly **16b** (Obrázek 23). Významnou část nekovalentních interakcí zprostředkovávají interakce  $F \cdots H^{Ar}$  jejichž vzdálenost je cca 2,5–2,7 Å. Vodíkové vazby nebyly nalezeny.



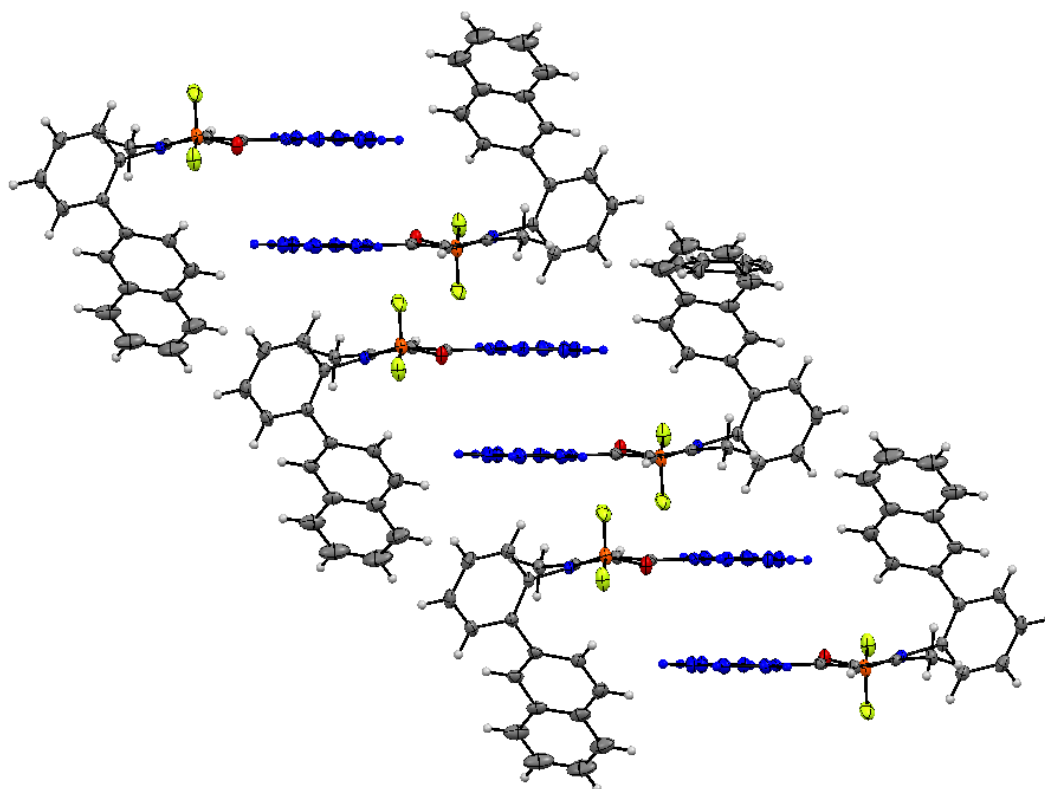
**Obrázek 22** ORTEP diagram sloučeniny **16b** (elipsoidy zobrazeny s 50% hladinou pravděpodobnosti)





Obrázek 23 Krystalová mřížka sloučeniny **16b**

Zajímavý výsledek dostaneme při bližším prozkoumání supramolekulární architektury v krystalu sloučeniny **16b**. Benzenová jádra blízkých molekul vykazují jistou formu aromatické nekovalentní interakce (Obrázek 24). Vzdálenost je vždy stejná, cca 3,4 Å. Překryv jader není úplný, jádra jsou vůči sobě fázově posunutá (Obrázek 25). Interakce je vždy pouze mezi dvěma jádry. Celý jev se schodovitě opakuje a molekuly mají head-to-head uspořádání.



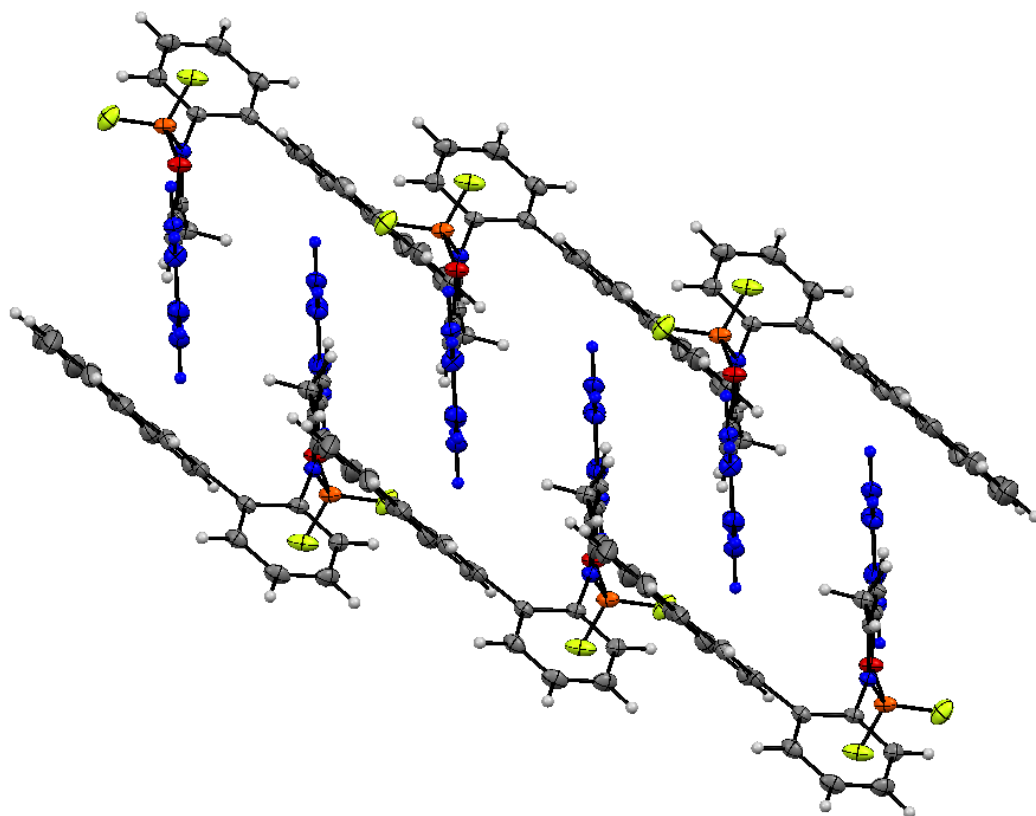
**Obrázek 24** Nekovalentní aromatické interakce u molekuly **16b** (interagující jádra zvýrazněna modře)

Fázové posunutí interagujících jader může být vysvětleno např. tím, že se jedná o systémy se stejným rozložením nábojů. Aby mohlo k elektrostatickým interakcím dojít, musí být jádra vůči sobě posunuta.[41] Výše uvedené uspořádání v krystalové struktuře sloučeniny **16a** nenajdeme. Je tedy možné, že je opět způsobeno sousední objemnou naftylskupinou, která sousední molekuly do výše popsaného uspořádání donutí.

Analýzou vazebných délek oxazaborinového cyklu (Tabulka P1 resp. Tabulka P3) zjistíme u sloučenin **16a,b** následující skutečnosti:

- vazby C1–O1 se blíží svou délkou (1,317 Å (**16a**) a 1,326 Å (**16b**)) k hodnotě typické pro enoly (1,333 Å), délka vazby u ketonů je podstatně kratší (1,222 Å) [42]
- vazba C3–N1 je spíše dvojného charakteru, neboť obvyklá hodnota délky této vazby u enaminů je 1,339 Å, zatímco u **16a** resp. **16b** je 1,317 resp. 1,319 Å
- vazba C1–C2 (1,363 Å (**16a**); 1,365 Å (**16b**)) je téměř shodná s hodnotou délky dvojně vazby u enolů (1,362 Å).

Z výše uvedeného vyplývá, že sloučeniny **16a,b** mají charakter imino-enolátu. To je ve shodě s daty získanými IČ analýzou.



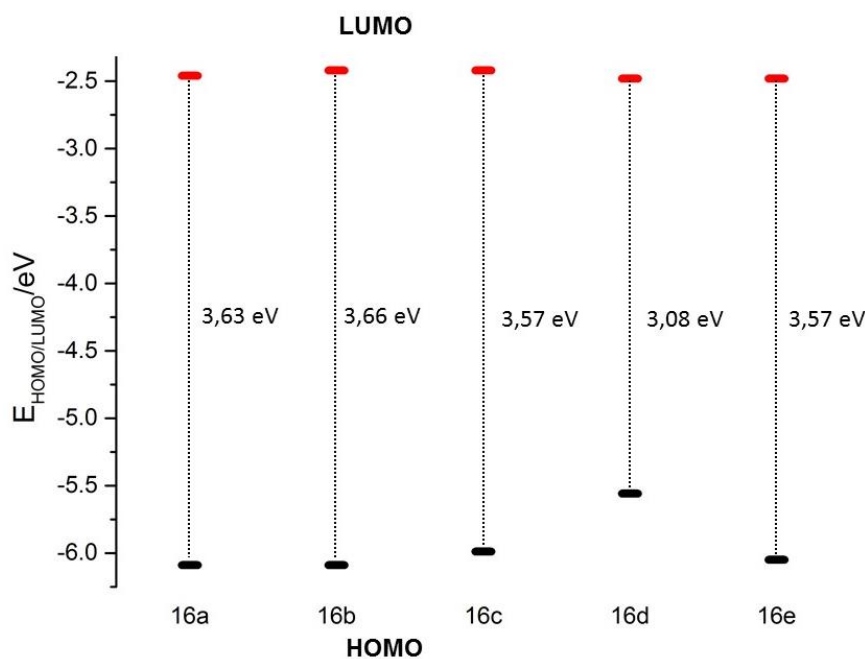
**Obrázek 25** Vzájemná poloha aromatických jader u nekovalentní aromatické interakce v molekule **16b** (interagující jádra zvýrazněna modře)

### 3.7. Teoretické studie

Pro získání lepší představy o elektronické struktuře připravených oxazaborinů byly u nich provedeny DFT výpočty. Výsledkem jsou optimalizované geometrie molekul v základním stavu, rozložení HOMO a LUMO orbitalů a rovněž rozdíly v jejich energiích (tzv. HOMO-LUMO gap).

Z výsledků vyplývá, že LUMO orbital je lokalizovaný převážně na oxazaborinovém cyklu, což znamená, že OBN cyklus je akceptorní částí molekuly. Donorní částí je aromatický substituent (HOMO orbital je lokalizován na něm), viz **Tabulka 7**.

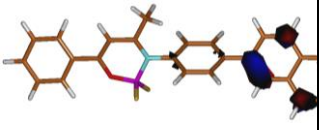
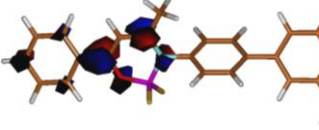
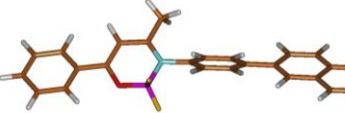
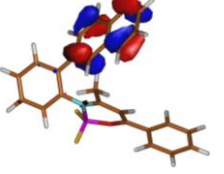
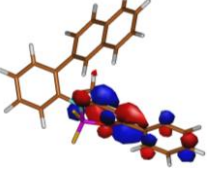
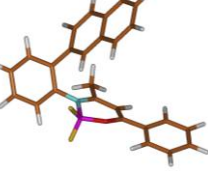
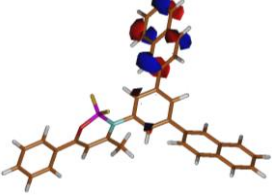
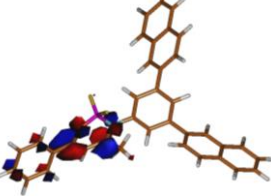
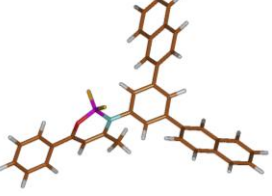
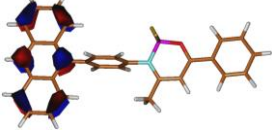
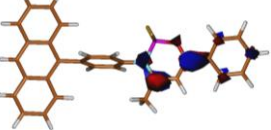
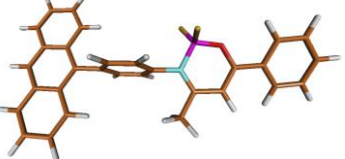
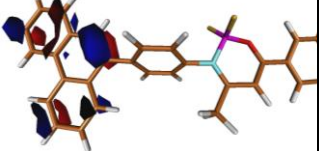
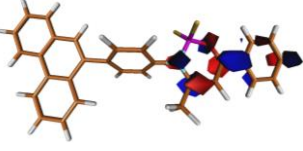
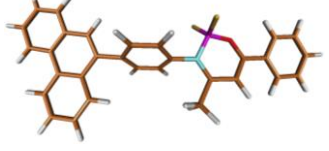
Rozdíly v energiích hraničních orbitalů souvisí s elektronickými a optickými vlastnostmi molekuly. Znalost vztahů mezi strukturou a rozdílem energií HOMO/LUMO má proto velký význam pro ladění vlastností připravovaných molekul. Pro připravené oxazaboriny jsou tyto rozdíly graficky znázorněny na Obrázek 26.



**Obrázek 26** Vypočtené rozdíly v energiích hraničních orbitalů sloučenin **16**

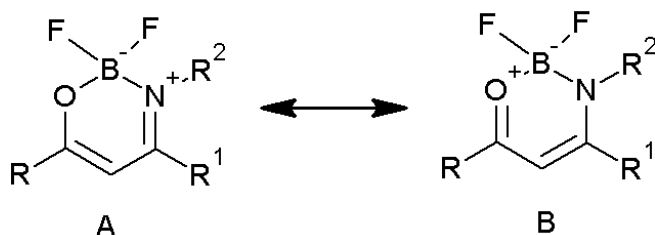
Z výsledků vyplývá, že energetické rozdíly mezi hraničními orbitaly jsou u většiny sloučenin blízké až shodné a jsou relativně vysoké. To znamená, že pro jejich excitaci je potřebné záření o relativně vysoké energii. Pro snížení tohoto rozdílu u molekul **16** bude potřeba další ladění jejich elektronických vlastností vhodnými substituenty.

**Tabulka 7** Hraniční orbitály sloučenin **16** a jejich optimalizovaná geometrie v základním stavu

Sloučenina	HOMO	LUMO	Optimalizovaná geometrie základního stavu
<b>16a</b>	 -6,09 eV	 -2,46 eV	
<b>16b</b>	 -6,09 eV	 -2,42 eV	
<b>16c</b>	 -5,99 eV	 -2,42 eV	
<b>16d</b>	 -5,56 eV	 -2,48 eV	
<b>16e</b>	 -6,05 eV	 -2,48 eV	

### 3.8. NMR Studium struktury oxazaborinů

Oxazaboriny můžeme popsat dvěma rezonančními strukturami (Obrázek 27).



Obrázek 27 Rezonanční struktury oxazaborinů

Protonová a uhlíková NMR spektra nám prozradí řadu informací o struktuře oxazaborinového skeletu. V **Tabulka 8** jsou shrnuté chemické posuny klíčové pro určení struktury OBN cyklu. Z tabulky lze zjistit, k jakým změnám dochází při chelataci fragmentu BF<sub>2</sub> do enaminonu.

<b>Tabulka 8</b> Změna klíčových chemických posunů při tvorbě OBN cyklu						
Sloučenina	$\delta_{\text{H}}$	$\Delta\delta$	$\delta_{\text{C=O}}$	$\Delta\delta$	$\delta_{\text{C=N}}$	$\Delta\delta$
<b>15a</b>	5,94		189,0		162,2	
<b>15b</b>	5,67		188,8		163,3	
<b>15c</b>	5,99		188,9		162,1	
<b>15f</b>	5,98					
<b>15g</b>	5,97		188,8		162,0	
<b>16a</b>	6,26	+0,32	171,7	-17,3	171,0	+8,8
<b>16b</b>	6,26	+0,59	172,0	-16,8	170,7	+7,4
<b>16c</b>	6,29	+0,30	171,9	-17,0	171,2	+9,1
<b>16f</b>	6,32	+0,34	171,9		171,1	
<b>16g</b>	6,29	+0,32	171,8	-17,0	171,0	+9,0

Je možné učinit následující závěry:

Při tvorbě OBN cyklu dochází k výraznému snížení chemického posunu karbonylového uhlíku (cca o 17 ppm), což lze vysvětlit snížením řádu vazby C–O.

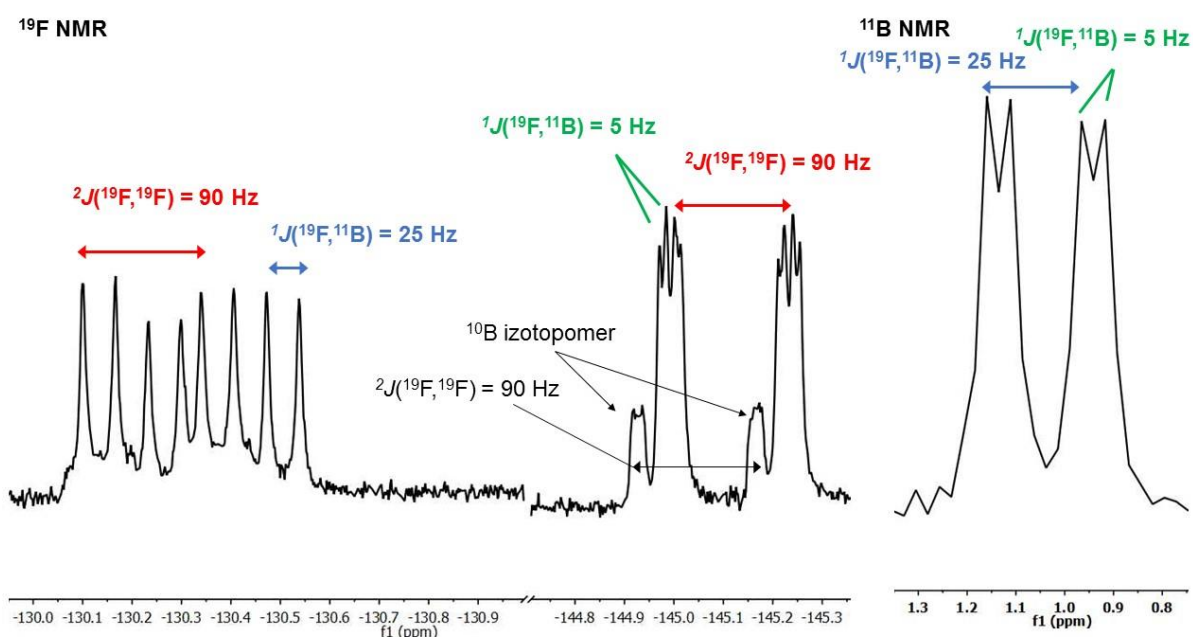
Chemický posun uhlíku =C–N je naopak výrazně zvýšen (cca o 9 ppm) což lze naopak vysvětlit zvýšením řádu vazby C–N.

Konečně, tvorbou OBN dochází k zvýšení chemického posunu =CH protonu v průměru o 0,32 ppm. Výjimkou je sloučenina **16b**, kde je tato změna skoro dvakrát vyšší. Vysvětlení spočívá

ve snížení elektronové hustoty v okolí =CH způsobené přítomností kladně nabitého atomu dusíku.

Z výše uvedeného lze uzavřít, že pro popis struktury oxazaborinů **16** je bližší rezonanční struktura A, tj. oxazaboriny se spíše blíží uspořádání enol-imino. Toto zjištění je v souladu s výsledky IČ a X-ray.

Důležité výsledky byly získány i pomocí  $^{19}\text{F}$  a  $^{11}\text{B}$  NMR spektroskopie. Z dat v experimentální části je zřejmé, že sloučenina **16b** se od ostatních výrazně odlišuje. Její fluorové NMR spektrum obsahuje dva multiplety (Obrázek 28).

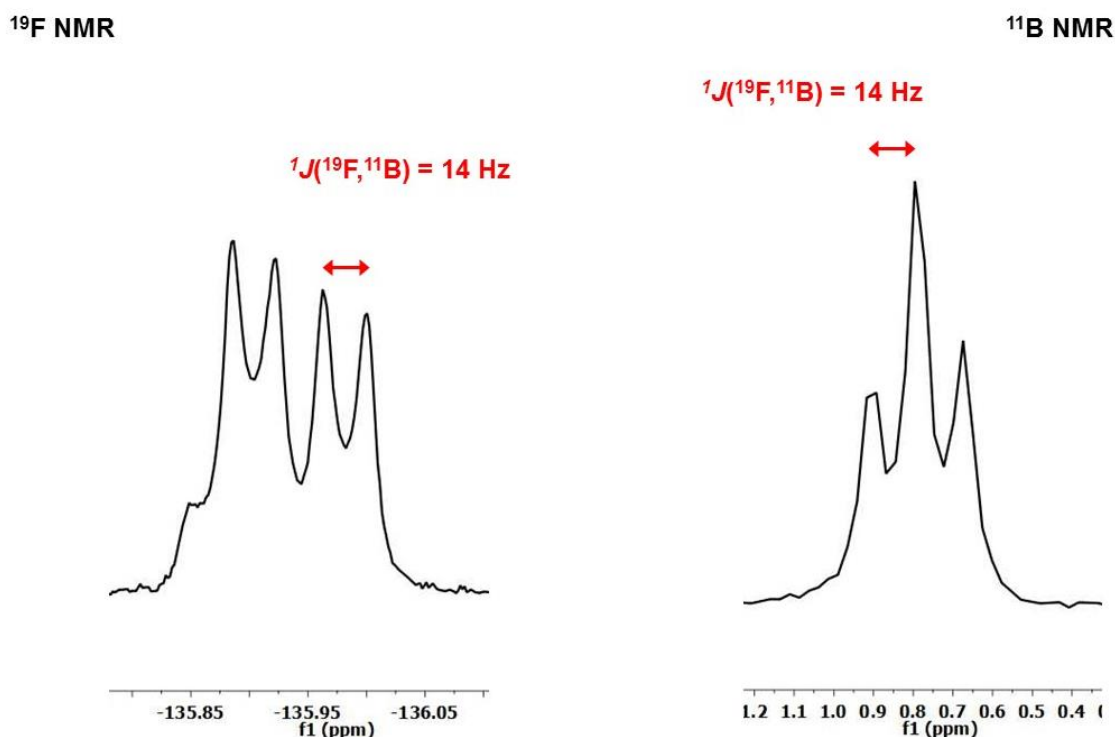


Obrázek 28  $^{19}\text{F}$  a  $^{11}\text{B}$  NMR spektra sloučeniny **16b**

Z Obrázek 28 je zřejmé, že oba atomy fluoru jsou neekvivalentní. Svědčí o tom jednak přítomnost dvou samostatných signálů, každý pro jeden fluor, dále projev interakce mezi oběma fluory a rovněž odlišná interakce bóru s jednotlivými fluory (signál štěpen dvěma neekvivalentním fluory na dd). Štěpení všech signálů je zcela v souladu s NMR vlastnostmi obou izotopů ( $^{19}\text{F}$ :  $I = 1/2$ ;  $^{11}\text{B}$ :  $I = 3/2$ ). Neekvivalenci fluorů je možno vysvětlit následovně: oxazaborinový kruh není planární, zaujímá přibližně obálkovou konformaci. Tím je jeden z fluorů axiální a druhý ekvatoriální. Blízká přítomnost objemné naftylové skupiny způsobí, že vzájemná interkonverze mezi jednotlivými konformacemi je pomalá na časové stupnici NMR a spektrometr oba fluory vnímá jako odlišné. Je to v souladu i se zjištěními učiněnými pomocí rentgenové difrakce (str. 61–66).

Ostatní čtyři oxazaboriny mají podobná fluorová i bórová NMR spektra. Pro případ **16a** viz Obrázek 29.

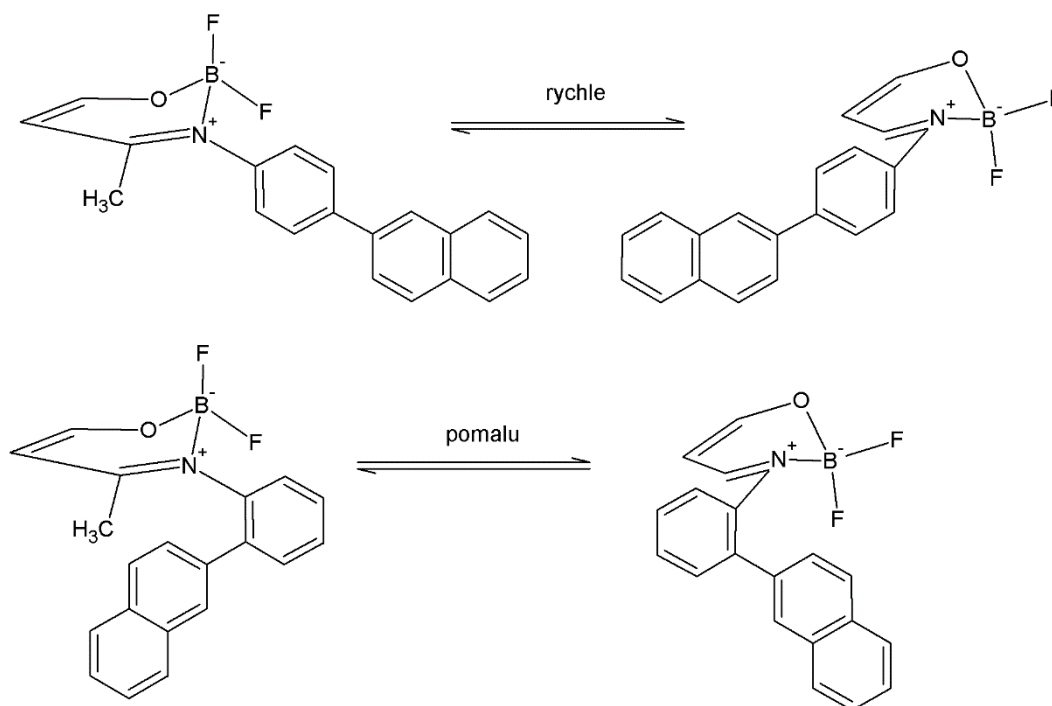
Z něj je zřejmé, že tentokrát jsou oba fluory ekvivalentní (jeden signál v  $^{19}\text{F}$  NMR spektru a jediná interakční konstanta v bórovém spektru). Vysvětlení je následující: oxazaborinový kruh podléhá interkonverzi mezi jednotlivými obálkovými konformacemi, ta je však, vzhledem k nepřítomnosti sterické zábrany, podstatně rychlejší než v případě **16b**. Spektrometr proto zaznamenává nikoli jednotlivé konformace, ale pouze jejich vážený průměr.



Obrázek 29  $^{19}\text{F}$  a  $^{11}\text{B}$  NMR spektra sloučeniny **16a**

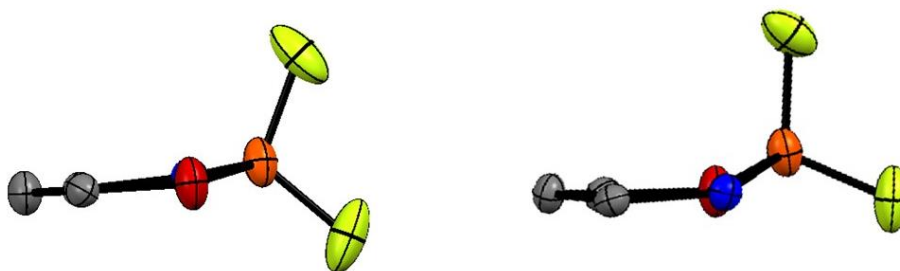


Shrnutí obou případů je znázorněno na Obrázek 30.



**Obrázek 30** Vysvětlení neekvivalence atomů fluoru sloučeniny **16a** (nahore) a ekvivalence atomů fluoru sloučeniny **16b** (dole)

Rozdíl ve sterických poměrech u obou sloučenin je jasně zřetelný z výsledků rentgenové difrakce (Obrázek 31). Distorze oxazaborinového kruhu je u **16b** výrazně vyšší.



**Obrázek 31** X-ray analýza distorze OBN cyklu sloučenin **16a** (vlevo) a **16b** (vpravo)

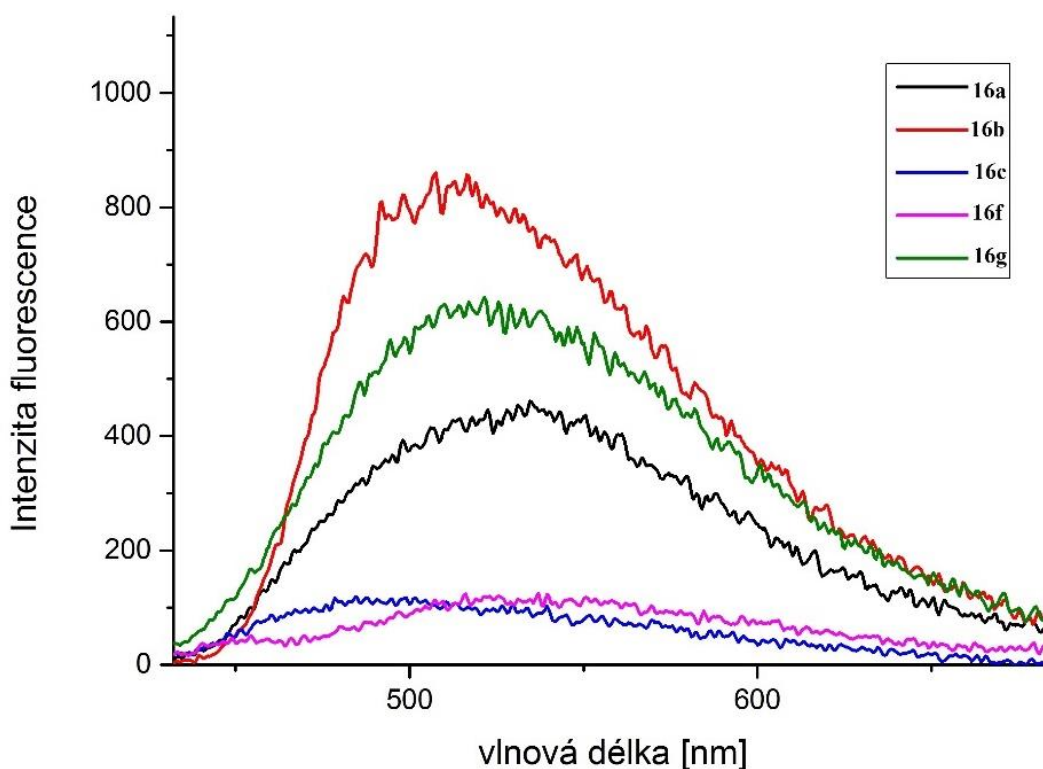
Byly provedeny i VT NMR experimenty pro zjištění, do jaké míry je možno výše popsanou interkonverzi ovlivnit teplotou. U sloučeniny **16a** byla provedena měření za nízkých teplot, u **16b** zase za vyšších. Ani u jedné sloučeniny se v rozmezí teplot od  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$  nepodařilo docílit neekvivalence resp. ekvivalence atomů fluoru. Z toho vyplývá, že bariéra interkonverze je u sloučeniny **16a** příliš nízká a u **16b** zase příliš vysoká aby ji bylo možno v uvedeném rozmezí teplot nějak významně ovlivnit.

### 3.9. Fluorescence a AIE efekt

Všechny připravené oxazaboriny **16** nevykazují ve zředěném roztoku žádnou luminiscenci. Pravděpodobným důvodem je přítomnost molekulárních rotorů (arylskupiny) a vibrujícího OBN cyklu, které způsobují ztrátu energie excitovaného stavu nezářivým způsobem.

Oproti tomu, v pevné fázi vykazují intenzivní luminiscenci v rozmezí 498–545 nm (Obrázek 32). Příčinou je RIM proces, kde rotory se podílí RIR složkou a OBN cyklus přispívá RIV složkou.

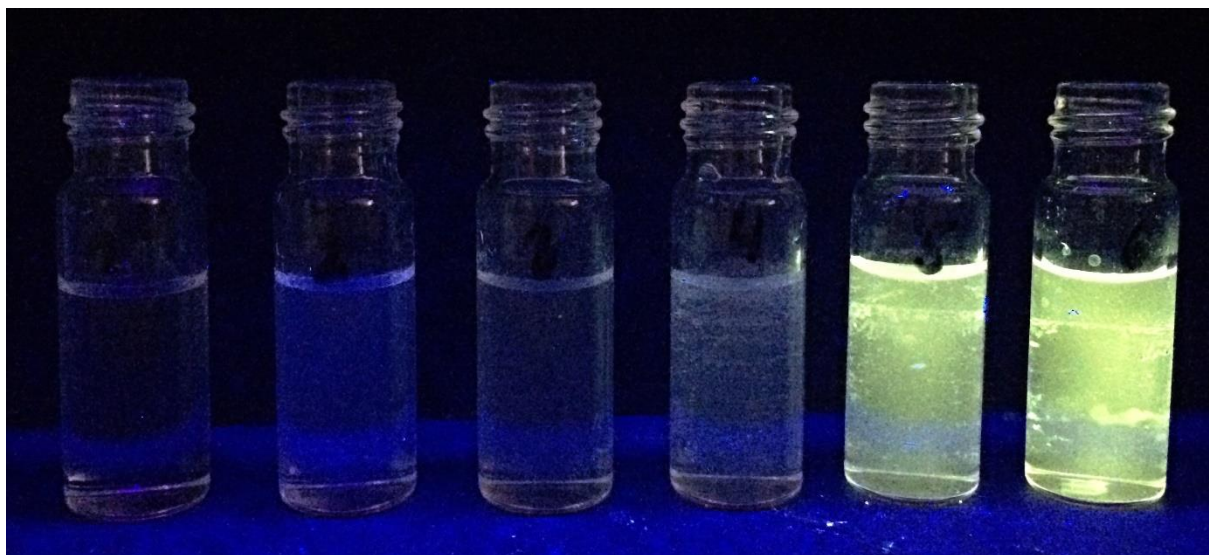
Nejintenzivnějším luminoforem je **16b**, poté následují **16g** a **16a**. Naopak, luminofory **16c,f** fluoreskují s řádově nižší intenzitou. V případě anthracenového derivátu **16f** může být na vině  $\pi$ -stacking anthracenových jader, které umožňují předávání energie mezi sousedními molekulami a tím deexcitaci nezářivým způsobem. Jelikož se doposud nepodařilo připravit monokrystal **16f**, není tato hypotéza zatím prokázána.



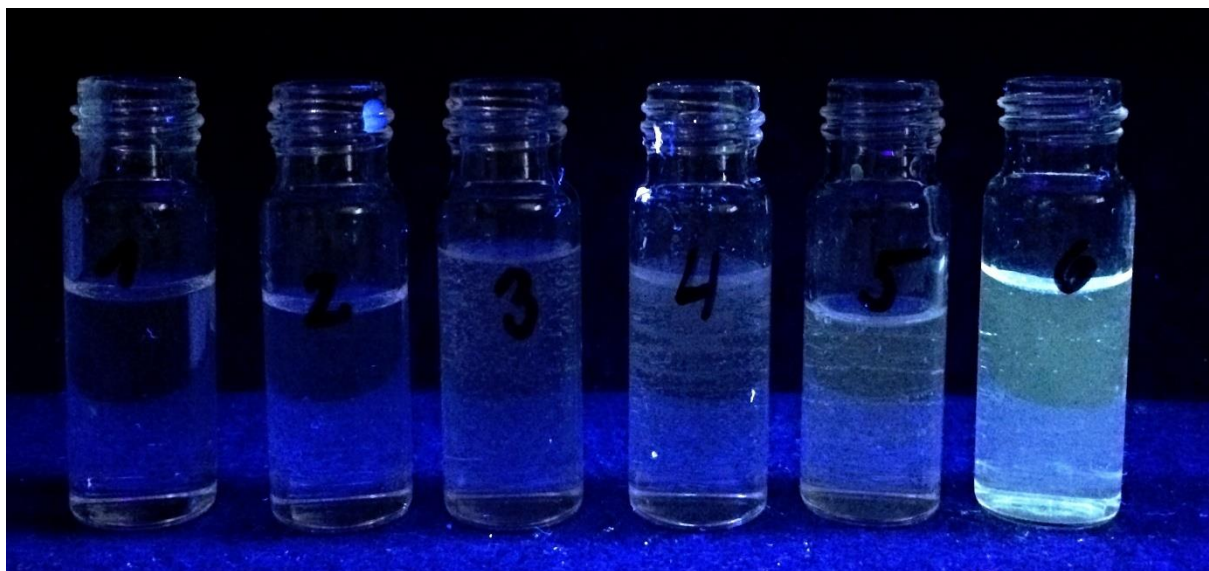
Obrázek 32 Fluorescenční spektra cílových sloučenin v pevném skupenství

Oxazaboriny jsou známy tím, že vykazují AIE efekt (viz AIE efekt oxazaborinů). Lze proto odůvodněně předpokládat, že i sloučeniny **16** budou v agregovaném stavu vykazovat luminiscenci. AIE vlastnosti cílových sloučenin **16a–c**, **16f** a **16g** byly demonstrovány experimentem založeným na rostoucím objemovém množství vody v roztoku daných sloučenin (Obrázek 33–33). Žádná z připravených sloučenin nefluoreskuje ve formě roztoku, avšak

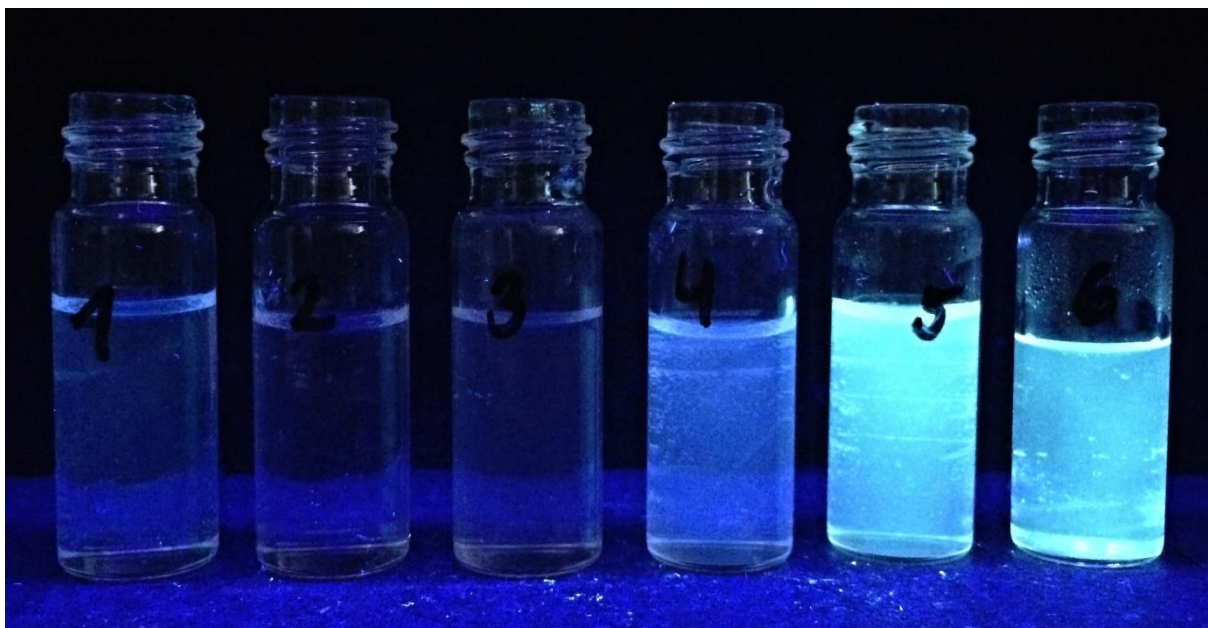
s rostoucí koncentrací vody (od 95 obj. %) docházelo k tvorbě agregátů za vzniku silné fluorescence. Všechny cílové sloučeniny jsou tedy AIE geny. Z fotografií je zřejmé, že sloučenina 16b, která je nejsilnějším luminoforem v pevné fázi (obrázek 32) v agregovaném stavu vykazuje nejslabší luminiscenci. Možná je na vině stacking, popsany v části věnované rentgenostrukturní analýze (str. 61–66).



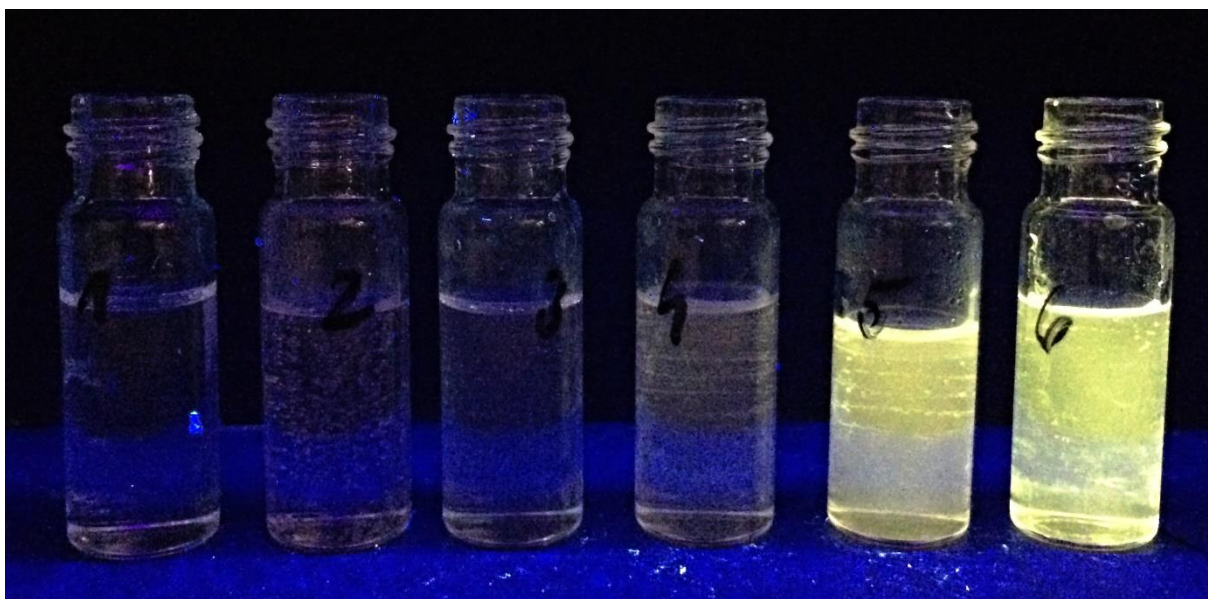
**Obrázek 33** Roztok sloučeniny **16a**, konc.  $10^{-5}$  M ve směsi THF/voda, zleva rostoucí objemové množství  $H_2O$ : 0 %, 50 %, 75 %, 90 %, 95 %, 99 %.



**Obrázek 34** Roztok sloučeniny **16b**, konc.  $10^{-5}$  M ve směsi THF/voda, zleva rostoucí objemové množství  $H_2O$ : 0 %, 50 %, 75 %, 90 %, 95 %, 99 %.



**Obrázek 35** Roztok sloučeniny **16c**, konc.  $10^{-5}$  M ve směsi THF/voda, zleva rostoucí objemové množství  $H_2O$ : 0 %, 50 %, 75 %, 90 %, 95 %, 99 %.

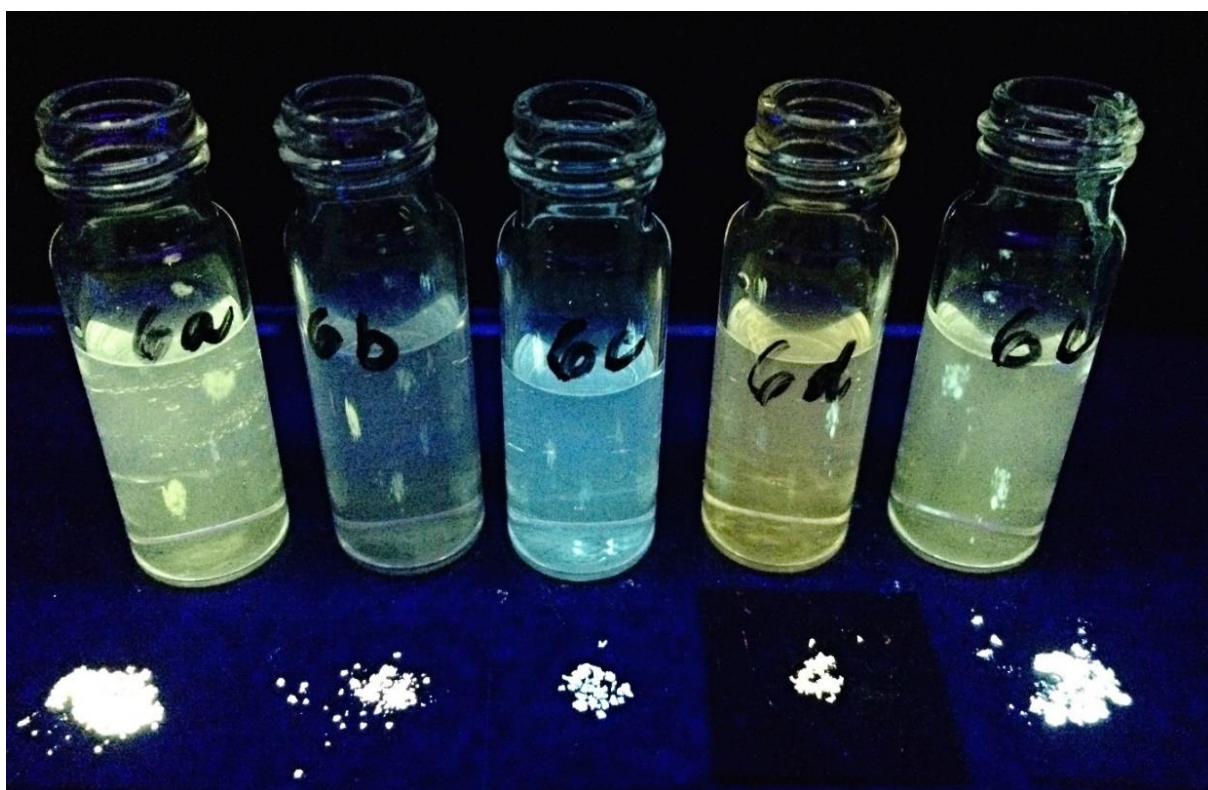


**Obrázek 36** Roztok sloučeniny **16f**, konc.  $10^{-5}$  M ve směsi THF/voda, zleva rostoucí objemové množství  $H_2O$ : 0 %, 50 %, 75 %, 90 %, 95 %, 99 %.



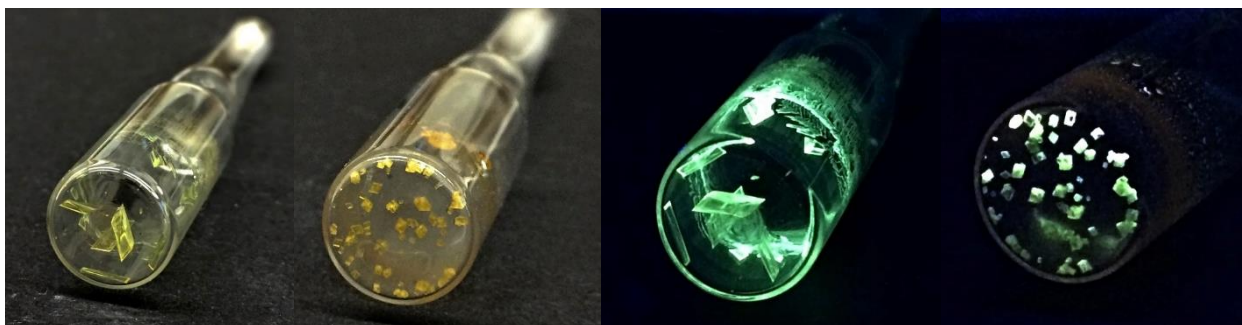
Obrázek 37 Roztok sloučeniny **16g**, konc.  $10^{-5}$  M ve směsi THF/voda, zleva rostoucí objemové množství  $\text{H}_2\text{O}$ : 0 %, 50 %, 75 %, 90 %, 95 %, 99 %.

Pro srovnání barvy a intenzity fluorescence všech připravených sloučenin v agregované formě i pevném stavu slouží Obrázek 38.



Obrázek 38 Roztoky sloučenin, zleva **16a–c**, **16f** a **16g**, konc.  $10^{-5}$  M, 99 obj. %  $\text{H}_2\text{O}$  v popředí pevná fáze

Dále byla pozorována fluorescence sloučenin **16a** a **16b** ve formě krystalů, připravených pomalým odpařováním směsi dobrého a špatného rozpouštědla. Srovnáním fotografií fluorescence sloučenin **16a** a **16b** v agregovaném stavu (Obrázek 38) a ve formě krystalů (Obrázek 39) je očividné, že krystalizací došlo ke změně barvy i intenzity fluorescence. Sloučeniny **16a,b** tedy mohou mít i mechanofluorochromní (MFC) vlastnosti. [43]



**Obrázek 39** Krystaly cílových sloučenin **16a** a **16b**, za denního světla (vlevo) a pod UV světlem (vpravo)

## 4. ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo připravit alespoň tři boron-ketimináty substituované na atomu dusíku fenyl skupinou substituovanou naftalenovým, anthracenovým, fenanthrenovým či pyrenovým zbytkem, charakterizovat je a provést předběžný průzkum jejich luminiscenčních vlastností.

Teoretická část práce se věnuje cross-couplingovým reakcím s podrobnějším zaměřením na Suzukiho cross-couplingovou reakci a jejímu popisu (mechanismus, katalyzátory), dále pojednává o fluorescenci a soustřeďuje se na AIE efekt a jeho příčiny.

Experimentální část se zabývá přípravou výchozích anilinů, substituovaných kondenzovanými aryly, pomocí Suzukiho cross-couplingové reakce katalyzované sloučeninami palladia. V případě 4-(anthracen-9-yl)anilinu a 4-(fenanthren-9-yl)anilinu bylo provedeno několik pokusů s různými katalyzátory, rozpouštědly a bázemi za cílem optimalizace reakčních podmínek a uspokojivých reakčních výtěžků. Bylo tak dohromady připraveno pět boron-ketiminátů, konkrétně nesoucích 4-(naftalen-2-yl), 2-(naftalen-2-yl), 3,5-bis(naftalen-2-yl), 4-(anthracen-9-yl) a 4-(fenanthren-9-yl).

Dále byla provedena jejich rozsáhlá charakterizace, a sice pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  a  $^{11}\text{B}$  NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením a infračervené spektrometrie. Dále byla studována absorpční spektra a fluorescenční spektra v pevné fázi. Na základě pokusů s roztoky chromoforů bylo zjištěno, že se nejedná o běžné fluorofory, ale byl prokázán jejich AIE efekt – agregací indukovaná emise. Byly také studovány elektrochemické vlastnosti cyklickou voltametrií a tepelné vlastnosti (teplota tání, teplota rozkladu) pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie. U dvou cílových sloučenin byla provedena strukturní analýza v krystalu.

Jako nejslibnější fluorofor v pevné fázi se jeví sloučenina **16b**, která rovněž naznačuje, že by mohla být i mechanofluorochromní sloučeninou. Z hlediska AIE však zaostává za ostatními čtyřmi. Jako univerzální se tudíž jeví sloučeniny **16a** a **16f**, které vykazují vysokou luminescenci v pevné fázi a rovněž i výrazný AIE efekt. Data získaná v této práci jsou solidním základem pro další výzkum a ladění vlastností zde zkoumaných sloučenin.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] JOHANSSON SEECHURN C., KITCHING O. M., COLACOT J. T., SNIECKUS V., Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2012, **51**(21), 5062–5085 [vid. 2019-06-15]. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201107017
- [2] Heck Reaction [online]. 2019. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Heck\\_reaction](https://en.wikipedia.org/wiki/Heck_reaction)
- [3] HOCEK M., Tvorba C-C a C-X vazeb cross-coupling reakcemi katalyzovanými komplexy přechodných kovů, *Chemické Listy*. 2003, **97**(12), 1145–1150. ISSN 00092770.
- [4] *The Nobel Prize in Chemistry 2010 - Prize announcement - NobelPrize.org* [online]. [vid. 2019-06-16]. Dostupné z: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/prize-announcement/>
- [5] LEN C., BRUNIAUX S., DELBECQ F., PARMAR V., Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling in Continuous Flow. *Catalysts* [online]. 2017, **7**(5), 146. Dostupné z: doi:10.3390/catal7050146
- [6] SMITH G. B., DEZENY G. C., HUGHES D. L., KING A. O., VERHOEVEN T. R., Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction. *The Journal of Organic Chemistry* [online]. 1994, **59**(26), 8151–8156 [vid. 2019-06-16]. ISSN 0022-3263. Dostupné z: doi:10.1021/jo00105a036
- [7] RIDGWAY B. H., WOERPEL K. A., Transmetalation of Alkylboranes to Palladium in the Suzuki Coupling Reaction Proceeds with Retention of Stereochemistry, *The Journal of Organic Chemistry* [online]. 1998, **63**(3), 458–460 [vid. 2019-06-16]. ISSN 0022-3263. Dostupné z: doi:10.1021/jo970803d
- [8] TCI AMERICA. Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction [online]. 2019. Dostupné z: <https://www.tcichemicals.com/en/us/product/pick/suzuki-miyaura-crosscoupling.html>
- [9] H. DOUŠOVÁ. *Syntéza vybraných dusíkatých heterocyklů z enaminů s využitím intramolekulárního C–N cross-couplingu*, Disertační práce, 2018, Univerzita Pardubice.
- [10] MARTIN R., BUCHWALD S. L. Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions Employing Dialkylbiaryl Phosphine Ligands. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2008, **41**(11), 1461–1473 [vid. 2019-06-16]. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/ar800036s
- [11] HALL D. G., *Structure, Properties, and Preparation of Boronic Acid Derivatives Overview of Their Reactions and Applications*, Medicine and Materials [online]. nedatováno [vid. 2019-06-16]. Dostupné z: [https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527325980\\_c01.pdf](https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527325980_c01.pdf)
- [12] BUDARIN L., SHUTTLEWORTH P. S., CLARK J. H., LUQUE R.. Industrial Applications of C-C Coupling Reactions. *Current Organic Synthesis* [online]. 2010, **7**(6), 614–627 [vid. 2019-06-16]. ISSN 15701794. Dostupné z: doi:10.2174/157017910794328529
- [13] TORBORG C., BELLER M., Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling

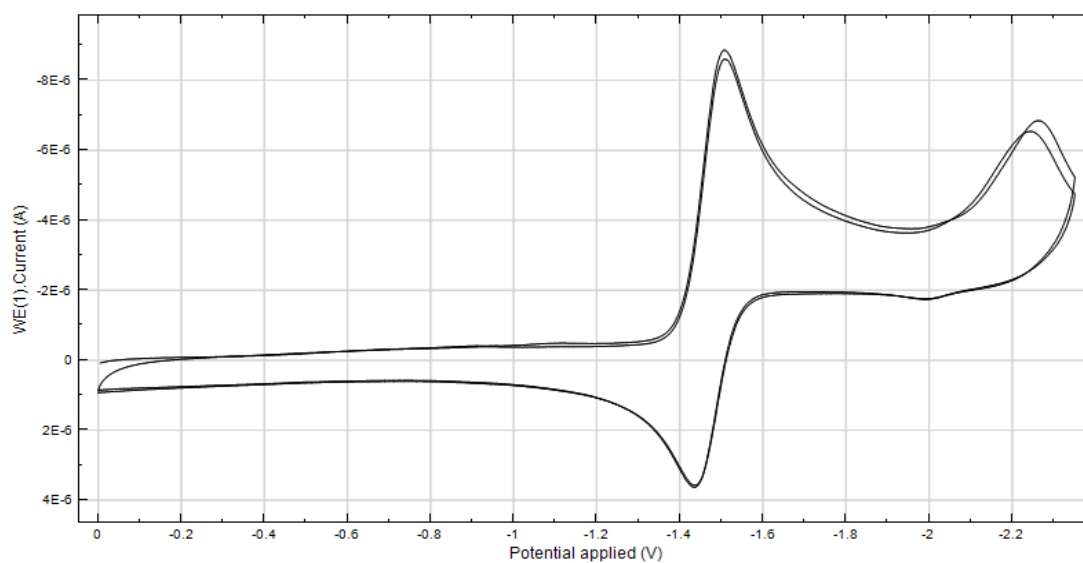


- Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries. *Advanced Synthesis & Catalysis* [online]. 2009, **351**(18), 3027–3043 [vid. 2019-06-16]. ISSN 16154150. Dostupné z: doi:10.1002/adsc.200900587
- [14] BOLLIGER J. L., FRECH C. M., The 1,3-Diaminobenzene-Derived Aminophosphine Palladium Pincer Complex {C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[NHP(piperidinyl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Pd(Cl)} - A Highly Active Suzuki-Miyaura Catalyst with Excellent Functional Group Tolerance. *Advanced Synthesis & Catalysis* [online]. 2010, **352**(6), 1075–1080 [vid. 2019-06-16]. ISSN 16154150. Dostupné z: doi:10.1002/adsc.200900848
- [15] ZHIOU L., ISCHIZUKA H., SEI Y., AKITA M., YOSCHIZAWAM., Extended Fluorochromism of Anthracene Trimers with a meta-Substituted Triphenylamine or Triphenylphosphine Core, Supporting Information [online], *Chem. An Asian Journal*, 2010
- [16] CHOI Y., CHATTERJEE T., KIM J., KIM J. S., CHO J. E., Synthesis of cyclopenta-fused polycyclic aromatic hydrocarbons utilizing aryl-substituted anilines. *Organic and Biomolecular Chemistry* [online]. 2016, **14**(28), 6804–6810. ISSN 14770520. Dostupné z: doi:10.1039/c6ob01235c
- [17] JANDERA P., *Luminiscenční spektroskopie*, Atomová a molekulová spektroskopie, VŠCHT Pardubice, 1984, s. 93–103.
- [18] ČŮTA F., POPL M., *Instrumentální analýza*, 1986, s. 136–153.
- [19] MEI J., HONG Y., LAM J. W. Y., QIN A., TANG Y., TANG B. Z., Aggregation-induced emission: The whole is more brilliant than the parts. *Advanced Materials* [online]. 2014, **26**(31), 5429–5479. ISSN 15214095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201401356
- [20] MEI J., LEUNG N. L. C., KWOK R. T. K., LAM J. W. Y., TANG B. Z., Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chemical Reviews* [online]. 2015, **115**(21), 11718–11940. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.5b00263
- [21] ZHAO J., JI S., CHEN Y., GUO H., YANG P., Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* [online]. 2012, **14**(25), 8803–17 [vid. 2019-06-16]. ISSN 1463-9084. Dostupné z: doi:10.1039/c2cp23144a
- [22] FRATH D., MASSUE J., ULRICH G., ZIESSEL R., Luminescent Materials: Locking  $\pi$ -Conjugated and Heterocyclic Ligands with Boron(III). *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2014, **53**(9), 2290–2310 [vid. 2019-06-15]. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201305554
- [23] YOSHII R., NAGAI A., TANAKA K., CHUJO Y., Highly Emissive Boron Ketoiminate Derivatives as a New Class of Aggregation-Induced Emission Fluorophores. *Chemistry - A European Journal* [online]. 2013, **19**(14), 4506–4512 [vid. 2019-06-13]. ISSN 09476539. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201203703
- [24] ZHOU Y., XIAO Y., LI D., MEIYAN F., QIAN X., Novel Fluorescent Fluorine–Boron Complexes: Synthesis, Crystal Structure, Photoluminescence, and Electrochemistry Properties, *J. Org. Chem.*, 73, 4, 1571–1574 [online]. 2008 [vid. 2019-06-15]. Dostupné z: doi:10.1021/JO702265X

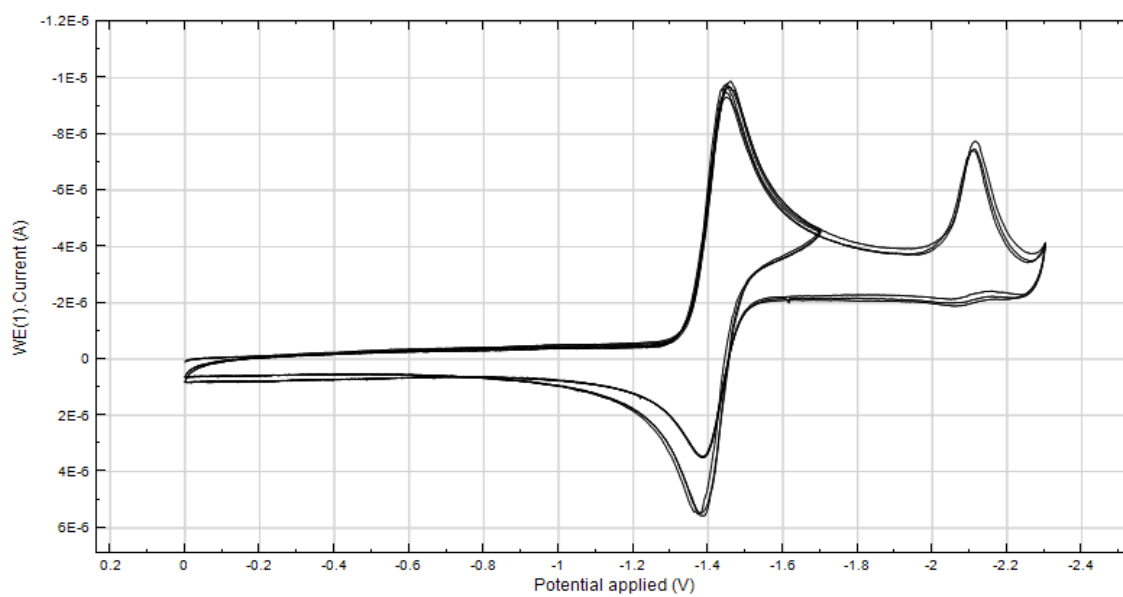
- [25] GAO H., XU D., LIU X., HAN A., ZHOU L., ZHANG C., YANG Y., LI W., Tetraphenylethene modified  $\beta$ -ketoiminate boron complexes bearing aggregation-induced emission and mechanofluorochromism. *RSC Advances* [online]. 2017, **7**(3), 1348–1356. ISSN 20462069. Dostupné z: doi:10.1039/c6ra25871a
- [26] ZHOU, Lin, Defang XU, Huaizhi GAO, Aixia HAN, Xingliang LIU, Chao ZHANG, Zheng LI a Yan YANG. Triphenylamine functionalized  $\beta$ -Ketoiminate boron complex exhibiting aggregation-induced emission and mechanofluorochromism. *Dyes and Pigments* [online]. 2017, **137**, 200–207. ISSN 18733743. Dostupné z: doi:10.1016/j.dyepig.2016.10.019
- [27] DAI C., YANG D., ZHANG W., FU X., CHEN Q., ZHU C., CHENG Y., WANG L., Boron ketoiminate-based conjugated polymers with tunable AIE behaviours and their applications for cell imaging. *Journal of Materials Chemistry B* [online]. 2015, **3**(35), 7030–7036 [vid. 2019-06-15]. ISSN 2050-750X. Dostupné z: doi:10.1039/C5TB01262G
- [28] OTWINOWSKI Z., MINOR W., Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode. *Methods in Enzymology* [online]. 1997, **276**, 307–326 [vid. 2019-06-30]. ISSN 0076-6879. Dostupné z: doi:10.1016/S0076-6879(97)76066-X
- [29] COPPENS P., *Crystallographic Computing*. Eds.: Ahmed F. R., Hall S. R., Huber C. P.), Munksgaard, Copenhagen, 1970, s. 255-270
- [30] ALTOMARE A., CASCARONE G., GIACOVAZZO C., GUAGLIARDI A., BURLA M. C., POLIDORI G., Camalli M. *J. Appl. Crystallogr.* 1994, s. 1045–1050.
- [31] SHELDRIK G. M., Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry* [online]. 2015, **71**(Pt 1), 3–8 [vid. 2019-06-30]. ISSN 2053-2296. Dostupné z: doi:10.1107/S2053229614024218
- [32] SHELDRIK G.M., *Acta Crystallographica*. 2015, **A71**, 3–8.
- [33] FRISCH M. J., TRUCKS G. W., SCHLEGEL H. B., SCUSERIA G. E., MA R., CHEESEMAN P. J. R., SCALMANI G., BARONE V., MENNUCCI B., IZMAYLOV G. A., NAKATSUJI H., CARICATO M., LI X., HRATCHIAN H. P., EHARA M. A. F., BLOINO J., ZHENG G., SONNENBERG J. L., HADA M., TOYOTA K H., FUKUDA R., HASEGAWA J., ISHIDA M., NAKAJIMA T., JE Y. P., KITAO O., NAKAI H., VREVEN T., MONGOMERY JA J. R., STAROVENOV OGLIARO F., BEARPARK M., HEYD J. J., BROTHERS E., KUDIN K. N., RENDELL V. N., KOBAYASHI R., NORMAND J., RAGHAVACHARI K., MILLAM A., BURANT J. C., IYENGAR S. S., TOMASI J., COSSI M., REGA N., JARAMILLO J. M., KLENE M., KNOX J. E., CROSS J. B., BAKKEN V., ADAMO C., Austin A. J. J., GOMPERTS R., STRATMANN R. E. , YAZYEV O., MOROKUMA CAMMI R., POMELLI C., OCHTERSKI J. W., MARTIN R. L., ZAKRZEWSKI V. G., VOTH G. A., SALVADOR P., DANNENBERG J. J., CIOSLOWSKI J. S., DANIELS A. D., FARKAS O., FORESMAN J. B., ORTIZ J. V., a FOX D. J., Gaussian 09. *Gaussian*. 2009.
- [34] DUAN S., TURK J., SPEIGLE J., CORBIN J., MASNOVI J., J BAKER R. J., Halogenations of Anthracenes and Dibenz [ a , c ] anthracene with. *Society*. 2000, (16), 3005–3009.
- [35] RABIDEAU P. W., HARVEY R. G., Metal-ammonia reduction. VII. Stereospecific

- reduction in the phenanthrene series. *The Journal of Organic Chemistry* [online]. 1970, **35**(1), 25–30 [vid. 2019-06-03]. ISSN 0022-3263. Dostupné z: doi:10.1021/jo00826a007
- [36] LEE J., JUNG H., SHIN H., KIM J., YOKOYAMA D., NISHIMURA H., WAKAMIYA A., PARK J.. Excimer emission based on the control of molecular structure and intermolecular interactions. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2016, **4**(14), 2784–2792 [vid. 2019-06-02]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C5TC03289J
- [37] LIU, K., LALANCETTE R. A., JÄKLE F, B–N Lewis Pair Functionalization of Anthracene: Structural Dynamics, Optoelectronic Properties, and O<sub>2</sub> Sensitization. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2017, **139**(50), 18170–18173 [vid. 2019-06-16]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.7b11062
- [38] LIU C., SONG X., NI Q., QIU J., Facile synthesis of mono-, bis- and tris-aryl-substituted aniline derivatives in aqueous DMF. *Arkivoc* [online]. 2012, **2012**(9), 62–75. ISSN 15517004. Dostupné z: doi:10.3998/ark.5550190.0013.906
- [39] CLAYDEN J., GREEVES N., WARREN S., WOTHERS P., Using organometallic reagents to make C–C bonds (9), *Organic Chemistry*, s. 216. 2012, Oxford: Oxford University Press.
- [40] JENNINGS, K. R. Spectrometric identification of organic compounds (Fifth Edition) SILVERSTEIN R. M., BASSLER G. C., MORRILL T. C., Wiley, New York, 1991. No. of pages: 430. ISBN 0471 63404 2. Price: £50.25, \$76.10. *Organic Mass Spectrometry* [online]. 1991, **26**(9), 813–813 [vid. 2019-06-29]. ISSN 0030-493X. Dostupné z: doi:10.1002/oms.1210260923
- [41] MARTINEZ, CHELSEA R., IVERSON B. L., Rethinking the term “pi-stacking”. *Chemical Science* [online]. 2012, **3**(7), 2191 [vid. 2019-06-24]. ISSN 2041-6520. Dostupné z: doi:10.1039/c2sc20045g
- [42] ALLEN, Frank H., Olga KENNARD, David G. WATSON, Lee BRAMMER, A. Guy ORPEN a Robin TAYLOR. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* [online]. 1987, (12), S1 [vid. 2019-06-24]. ISSN 0300-9580. Dostupné z: doi:10.1039/p2987000000s1
- [43] SAGARA Y., YAMANE S., MITANI M., WEDE C.R, KATO T., Mechanoresponsive Luminescent Molecular Assemblies: An Emerging Class of Materials. *Advanced Materials* [online]. 2016, **28**(6), 1073–1095 [vid. 2019-07-01]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201502589

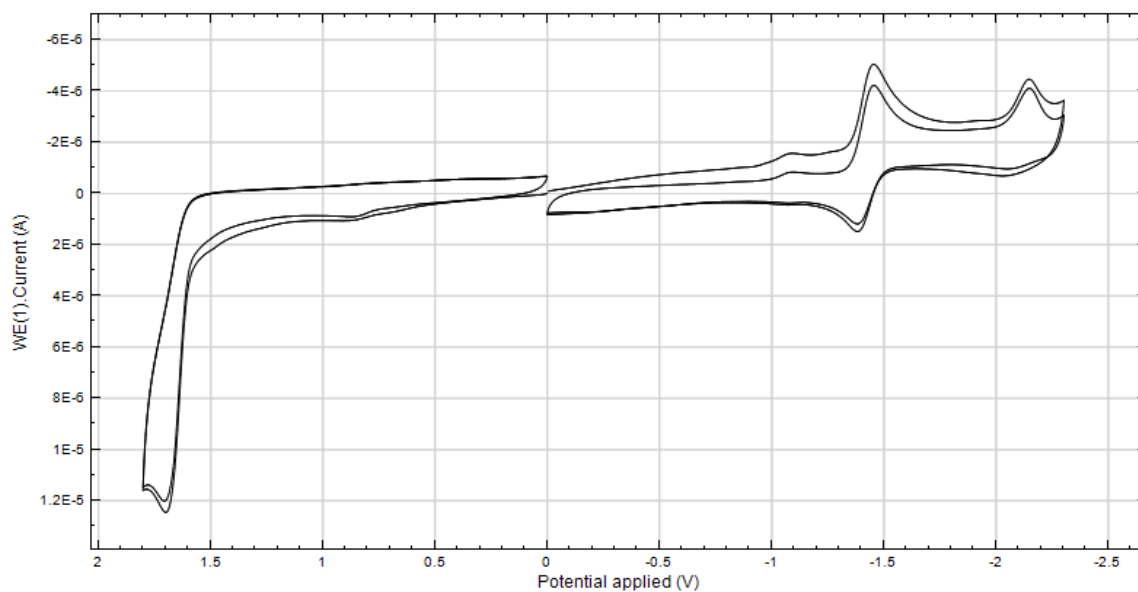
## Příloha



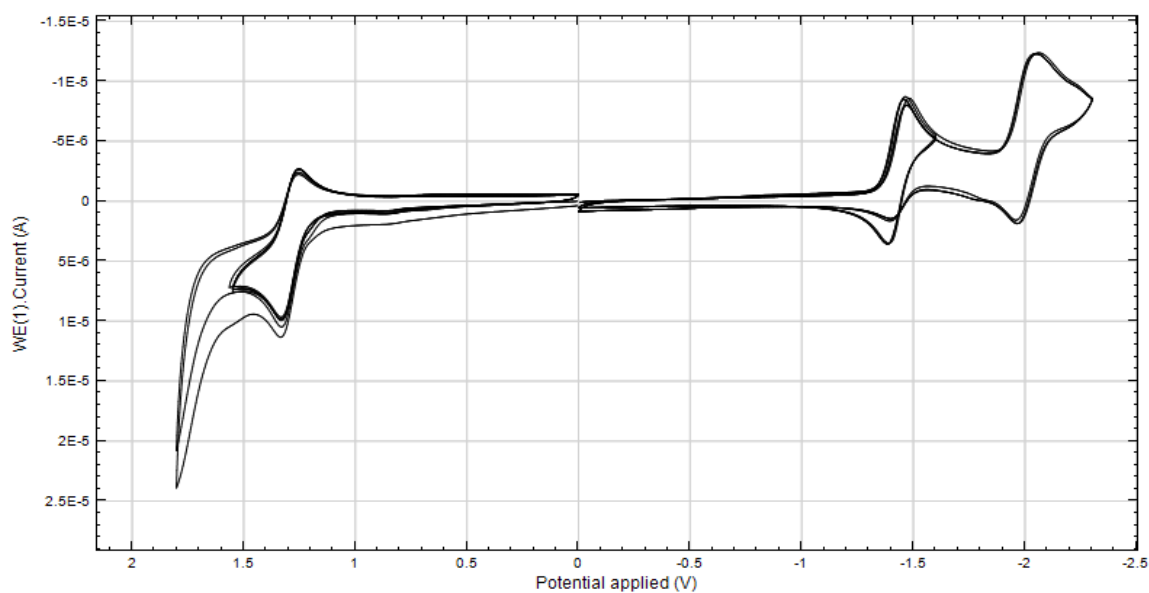
**Obrázek P 1** cyklický voltamogram sloučeniny **16b**; koncentrace  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část



**Obrázek P 2** cyklický voltamogram sloučeniny **16c**; koncentrace  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část



**Obrázek P 3** cyklický voltamogram sloučeniny **16f**; koncentrace  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část



**Obrázek P 4** cyklický voltamogram sloučeniny **16g**; koncentrace  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část

F1-B1	1.3811(17)	C17-C18	1.407(2)	C8-C7	1.3992(17)
O1-B1	1.4655(16)	C18-C19	1.366(2)	C7-C6	1.3950(17)
N1-C4	1.4480(15)	C19-H19	0.95	C6-H6	0.95
C1-C2	1.3626(17)	C20-C21	1.3974(17)	C10-C11	1.3789(16)
B1-F2	1.3741(17)	C21-H21	0.95	C11-C12	1.4154(16)
C2-H2	0.95	C22-H22	0.95	C12-C16	1.4168(17)
C4-C9	1.3824(17)	C23-H23	0.95	C13-C14	1.4176(18)
C5-C6	1.3837(17)	C24-H24	0.95	C14-C15	1.3653(18)
C8-C9	1.3853(17)	C26-H26A	0.98	C15-H15	0.95
C8-H8	0.95	C26-H26C	0.98	C16-H16	0.95
C7-C10	1.4841(16)	O1-C1	1.3169(14)	C17-H17	0.95
C9-H9	0.95	N1-C3	1.3169(15)	C18-H18	0.95
C10-C15	1.4216(17)	N1-B1	1.5605(16)	C20-C25	1.3947(18)
C11-H11	0.95	C1-C20	1.4785(16)	C21-C22	1.3855(19)
C12-C13	1.4219(17)	C2-C3	1.4133(17)	C22-C23	1.382(2)
C13-C19	1.4181(18)	C3-C26	1.4953(17)	C23-C24	1.387(2)
C14-H14	0.95	C4-C5	1.3842(16)	C24-C25	1.3891(19)
C16-C17	1.3672(18)	C5-H5	0.95	C25-H25	0.95
				C26-H26B	0.98

C1-O1-B1	124.00(10)	C19-C18-H18	119.7	C7-C6-H6	119.4
C3-N1-B1	122.50(10)	C18-C19-C13	120.42(12)	C4-C9-H9	120.2
O1-C1-C2	121.57(11)	C13-C19-H19	119.8	C11-C10-C15	118.20(11)
C2-C1-C20	123.79(11)	C25-C20-C1	119.60(11)	C15-C10-C7	120.91(11)
F2-B1-O1	109.26(11)	C22-C21-C20	120.09(13)	C10-C11-H11	119.1
F2-B1-N1	109.68(10)	C20-C21-H21	120.0	C11-C12-C16	122.00(11)
O1-B1-N1	109.83(10)	C23-C22-H22	119.8	C16-C12-C13	118.82(11)
C1-C2-H2	119.4	C22-C23-C24	120.05(13)	C14-C13-C12	118.36(11)
N1-C3-C2	119.68(11)	C24-C23-H23	120.0	C15-C14-C13	120.99(12)
C2-C3-C26	119.50(11)	C23-C24-H24	120.0	C13-C14-H14	119.5
C9-C4-N1	120.59(10)	C24-C25-C20	120.20(12)	C14-C15-H15	119.3
C6-C5-C4	120.14(11)	C20-C25-H25	119.9	C17-C16-C12	120.65(12)
C4-C5-H5	119.9	C3-C26-H26B	109.5	C12-C16-H16	119.7
C9-C8-H8	119.2	C3-C26-H26C	109.5	C16-C17-H17	119.8
C6-C7-C8	117.48(11)	H26B-C26-H26C	109.5	C19-C18-C17	120.59(12)
C8-C7-C10	121.32(11)	C3-N1-C4	119.68(10)	C17-C18-H18	119.7
C5-C6-H6	119.4	C4-N1-B1	117.82(9)		
C4-C9-C8	119.61(11)	O1-C1-C20	114.63(10)	C18-C19-H19	119.8
C8-C9-H9	120.2	F2-B1-F1	110.19(11)	C25-C20-C21	119.27(12)

C11-C10-C7	120.84(11)	F1-B1-O1	108.63(11)	C21-C20-C1	121.13(11)
C10-C11-C12	121.81(11)	F1-B1-N1	109.24(11)	C22-C21-H21	120.0
C12-C11-H11	119.1	C1-C2-C3	121.18(11)	C23-C22-C21	120.35(13)
C11-C12-C13	119.18(11)	C3-C2-H2	119.4	C21-C22-H22	119.8
C14-C13-C19	122.50(12)	N1-C3-C26	120.81(11)	C22-C23-H23	120.0
C19-C13-C12	119.09(12)	C9-C4-C5	119.93(11)	C23-C24-C25	120.02(13)
C15-C14-H14	119.5	C5-C4-N1	119.48(10)	C25-C24-H24	120.0
C14-C15-C10	121.42(12)	C6-C5-H5	119.9	C24-C25-H25	119.9
C10-C15-H15	119.3	C9-C8-C7	121.57(11)	C3-C26-H26A	109.5
C17-C16-H16	119.7	C7-C8-H8	119.2	H26A-C26-H26B	109.5
C16-C17-C18	120.41(13)	C6-C7-C10	121.15(11)	H26A-C26-H26C	109.5
C18-C17-H17	119.8	C5-C6-C7	121.17(11)		

**Tabulka P3** Vazebné délky (Å) pro sloučeninu **16b**

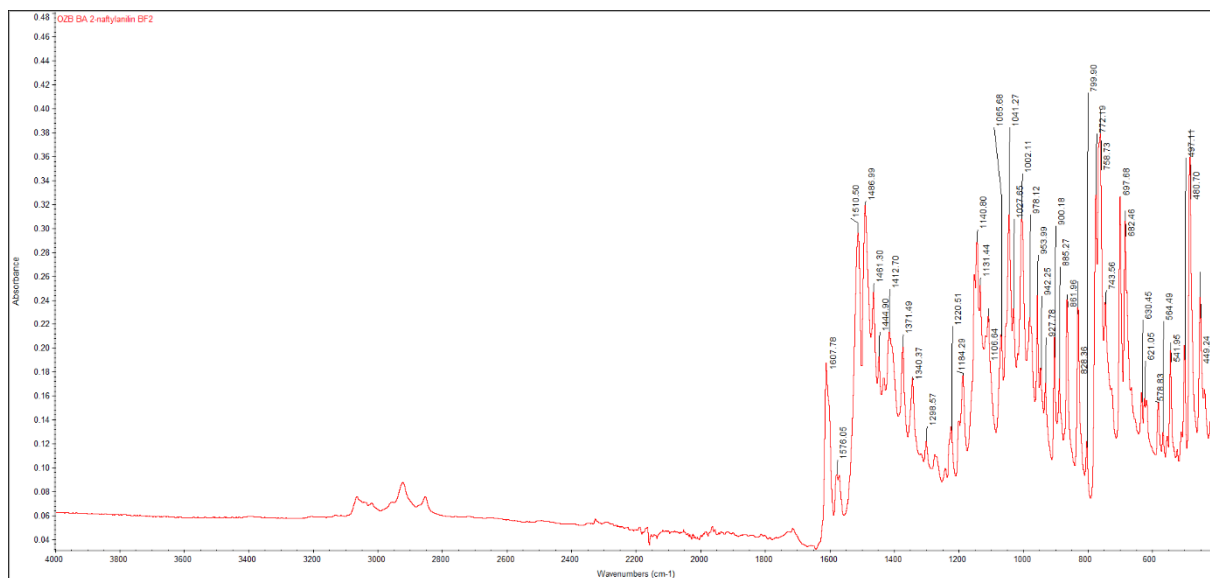
F1-B1	1.369(2)	C17-C18	1.405(4)	C7-C6	1.383(3)
O1-B1	1.468(2)	C18-C19	1.363(4)	C6-C5	1.401(2)
B1-N1	1.564(2)	C19-H19	0.95	C5-C10	1.489(2)
N1-C4	1.4427(19)	C20-C21	1.399(2)	C10-C11	1.374(2)
C1-C20	1.473(2)	C21-H21	0.95	C11-C12	1.416(3)
C2-H2	0.95	C22-H22	0.95	C12-C16	1.415(3)
C4-C9	1.386(2)	C23-H23	0.95	C13-C14	1.408(3)
C8-C7	1.384(3)	C24-H24	0.95	C14-C15	1.368(3)
C8-H8	0.95	C26-H26A	0.98	C15-H15	0.95
C7-H7	0.95	C26-H26C	0.98	C16-H16	0.95
C6-H6	0.95	O1-C1	1.326(2)	C17-H17	0.95
C9-H9	0.95	B1-F2	1.388(2)	C18-H18	0.95
C10-C15	1.420(2)	N1-C3	1.319(2)	C20-C25	1.397(2)
C11-H11	0.95	C1-C2	1.365(2)	C21-C22	1.383(2)
C12-C13	1.421(3)	C2-C3	1.419(2)	C22-C23	1.386(3)
C13-C19	1.428(3)	C3-C26	1.494(2)	C23-C24	1.387(3)
C14-H14	0.95	C4-C5	1.400(2)	C24-C25	1.384(2)
C16-C17	1.361(3)	C8-C9	1.385(2)	C25-H25	0.95
				C26-H26B	0.98

**Tabulka P4** Vazebné úhly (°) pro sloučeninu **16b**

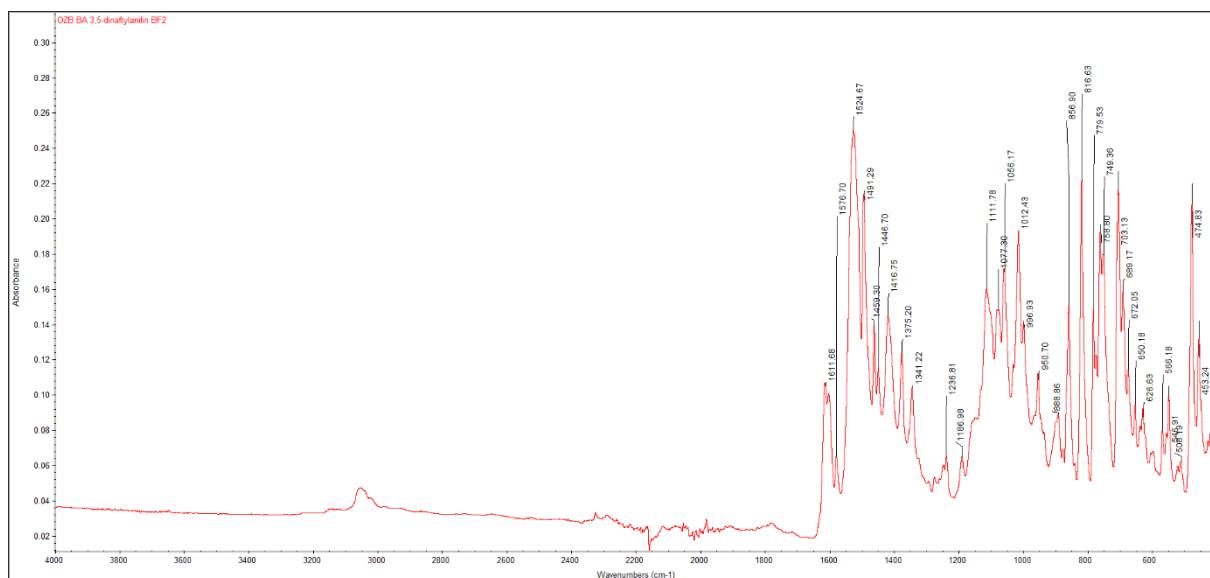
C1-O1-B1	120.28(13)	F1-B1-F2	111.26(15)
F1-B1-O1	108.78(15)	F2-B1-O1	109.07(14)
F1-B1-N1	110.47(13)	F2-B1-N1	108.61(14)
O1-B1-N1	108.61(14)	C3-N1-C4	121.15(13)
C3-N1-B1	119.77(13)	C4-N1-B1	118.97(13)
O1-C1-C2	120.98(14)	O1-C1-C20	114.07(13)

<b>Tabulka P5</b> Vazebné úhly (°) pro sloučeninu <b>16b</b>			
C2-C1-C20	124.92(15)	C1-C2-C3	121.23(15)
C1-C2-H2	119.4	C3-C2-H2	119.4
N1-C3-C2	118.95(14)	N1-C3-C26	122.21(14)
C2-C3-C26	118.83(14)	C9-C4-C5	121.57(15)
C9-C4-N1	117.58(14)	C5-C4-N1	120.84(14)
C7-C8-C9	119.74(17)	C7-C8-H8	120.1
C9-C8-H8	120.1	C6-C7-C8	120.25(16)
C6-C7-H7	119.9	C8-C7-H7	119.9
C7-C6-C5	121.28(16)	C7-C6-H6	119.4
C5-C6-H6	119.4	C4-C5-C6	117.19(15)
C4-C5-C10	122.60(14)	C6-C5-C10	120.20(15)
C8-C9-C4	119.76(16)	C8-C9-H9	120.1
C4-C9-H9	120.1	C11-C10-C15	118.92(16)
C11-C10-C5	120.71(15)	C15-C10-C5	120.37(15)
C10-C11-C12	121.73(17)	C10-C11-H11	119.1
C12-C11-H11	119.1	C16-C12-C11	121.81(19)
C16-C12-C13	119.51(18)	C11-C12-C13	118.67(17)
C14-C13-C12	118.77(17)	C14-C13-C19	122.9(2)
C12-C13-C19	118.4(2)	C15-C14-C13	121.40(17)
C15-C14-H14	119.3	C13-C14-H14	119.3
C14-C15-C10	120.49(17)	C14-C15-H15	119.8
C10-C15-H15	119.8	C17-C16-C12	120.3(2)
C17-C16-H16	119.9	C12-C16-H16	119.9
C16-C17-C18	120.7(2)	C16-C17-H17	119.6
C18-C17-H17	119.6	C19-C18-C17	120.7(2)
C19-C18-H18	119.6	C17-C18-H18	119.6
C18-C19-C13	120.3(2)	C18-C19-H19	119.8
C13-C19-H19	119.8	C25-C20-C21	118.88(14)
C25-C20-C1	119.22(15)	C21-C20-C1	121.90(14)
C22-C21-C20	120.45(16)	C22-C21-H21	119.8
C20-C21-H21	119.8	C21-C22-C23	120.22(16)
C21-C22-H22	119.9	C23-C22-H22	119.9
C22-C23-C24	119.77(16)	C22-C23-H23	120.1
C24-C23-H23	120.1	C25-C24-C23	120.36(16)
C25-C24-H24	119.8	C23-C24-H24	119.8
C24-C25-C20	120.29(16)	C24-C25-H25	119.9
C20-C25-H25	119.9	C3-C26-H26A	109.5
C3-C26-H26B	109.5	H26A-C26-H26B	109.5
C3-C26-H26C	109.5	H26A-C26-H26C	109.5
H26B-C26-H26C	109.5		

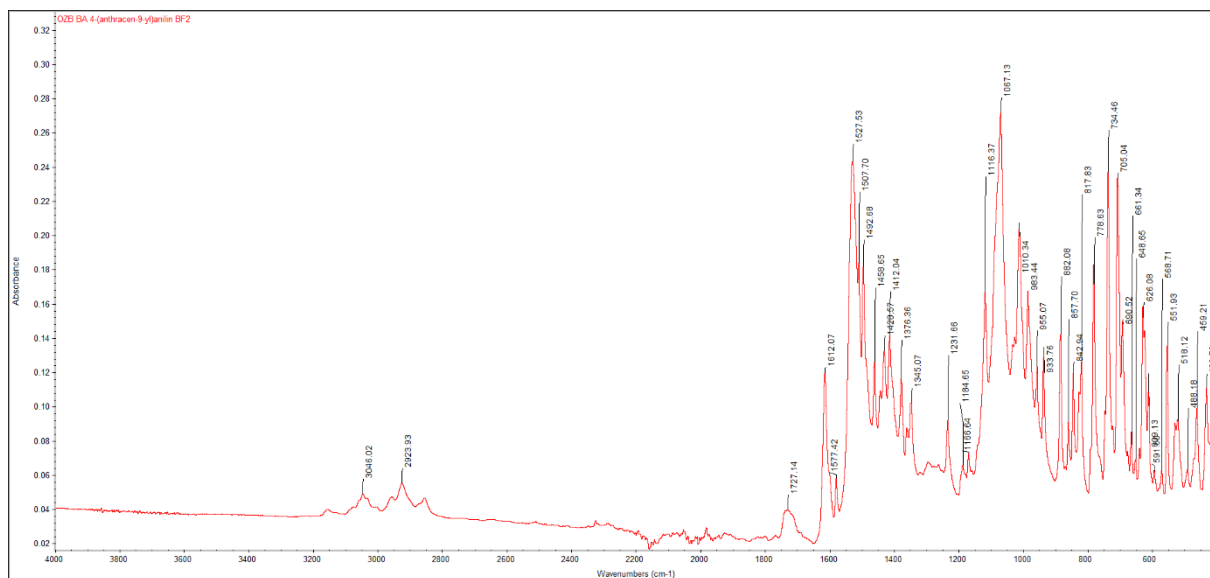




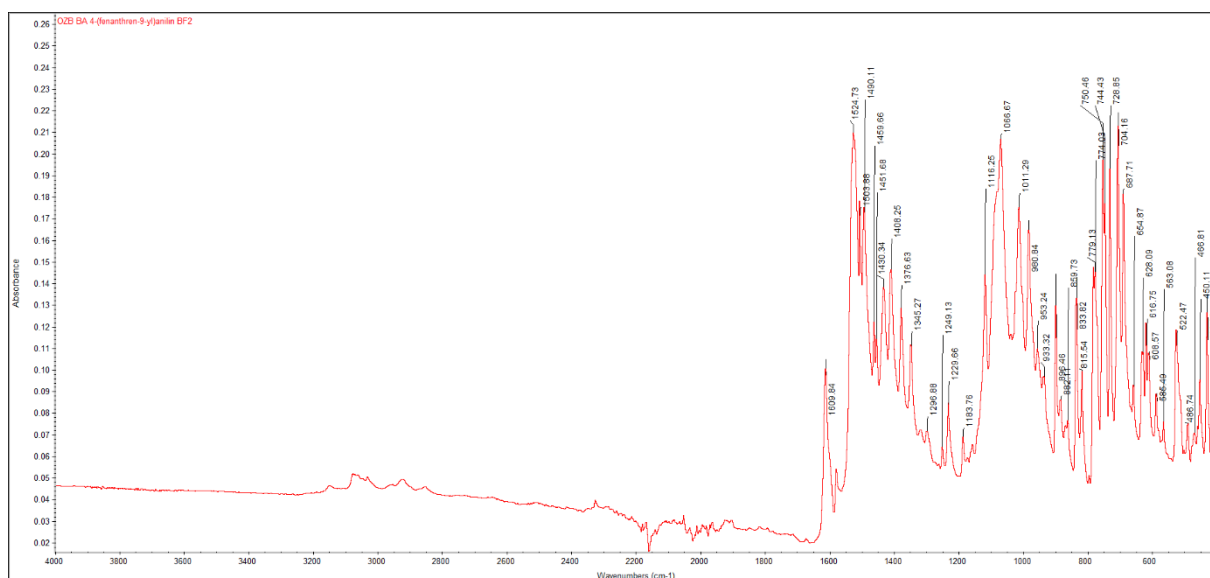
Obrázek P 5 IČ spektrum sloučeniny 16b



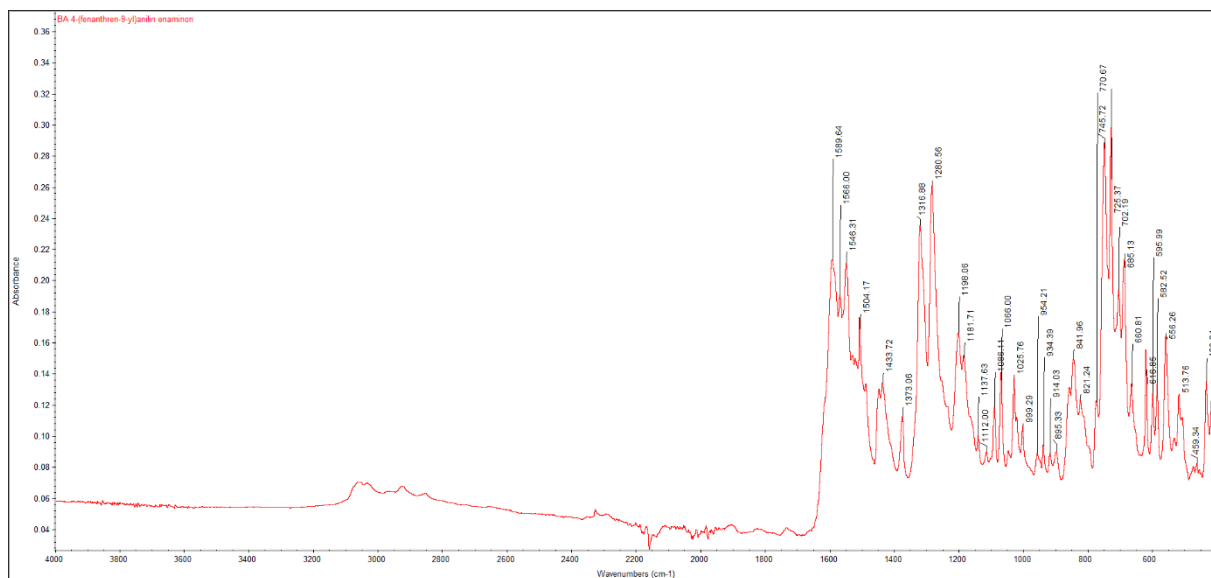
Obrázek P 6 IČ spektrum sloučeniny 16c



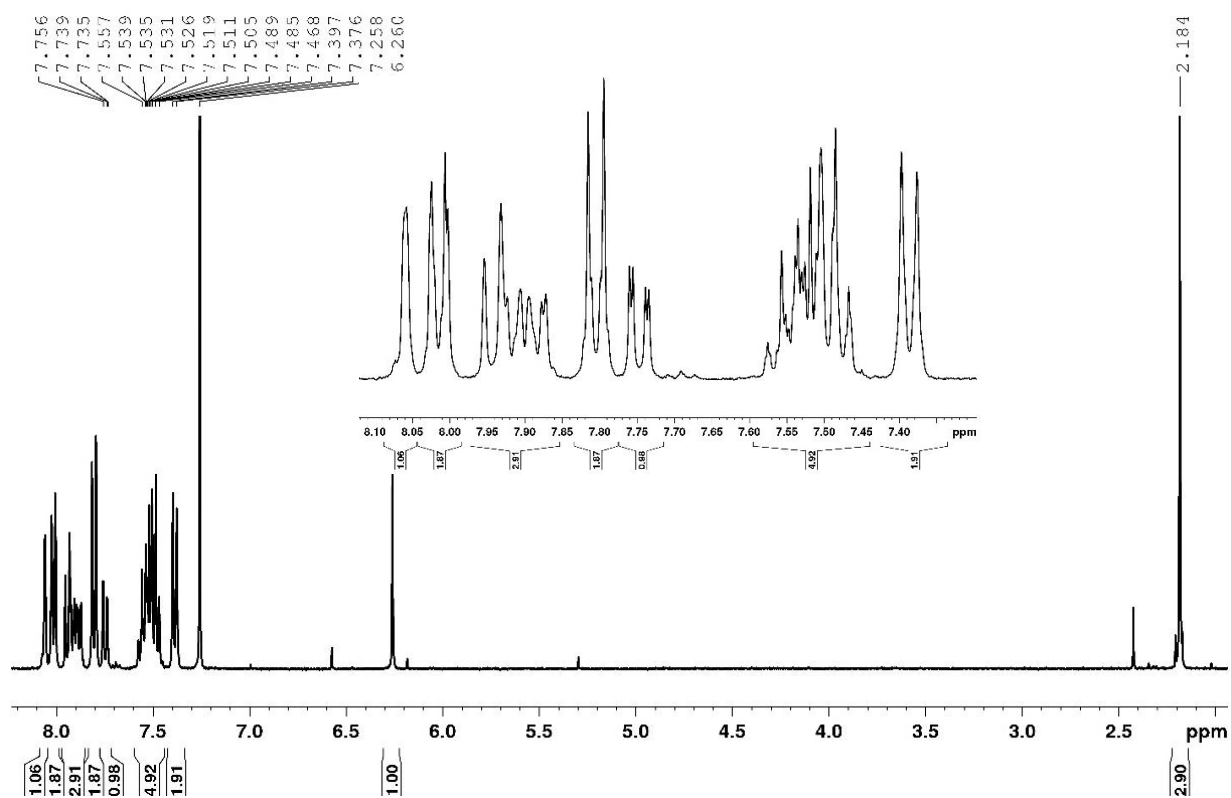
Obrázek P 7 IČ spektrum sloučeniny 16f



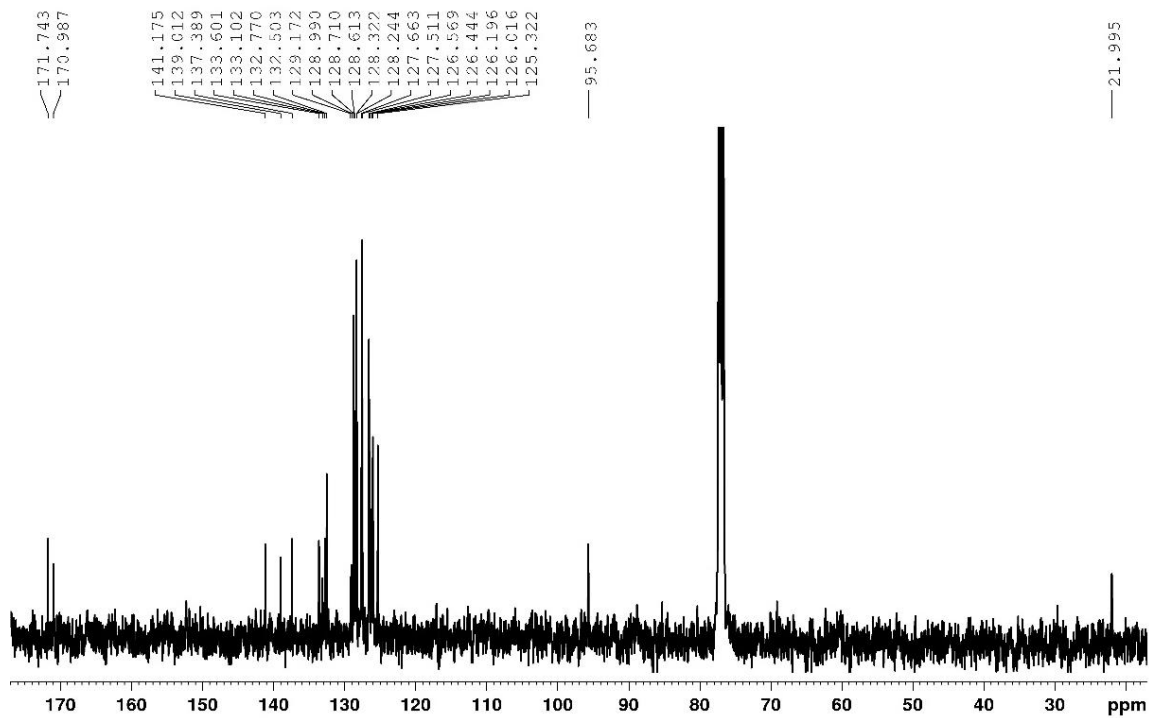
Obrázek P 8 IČ spektrum sloučeniny 16g



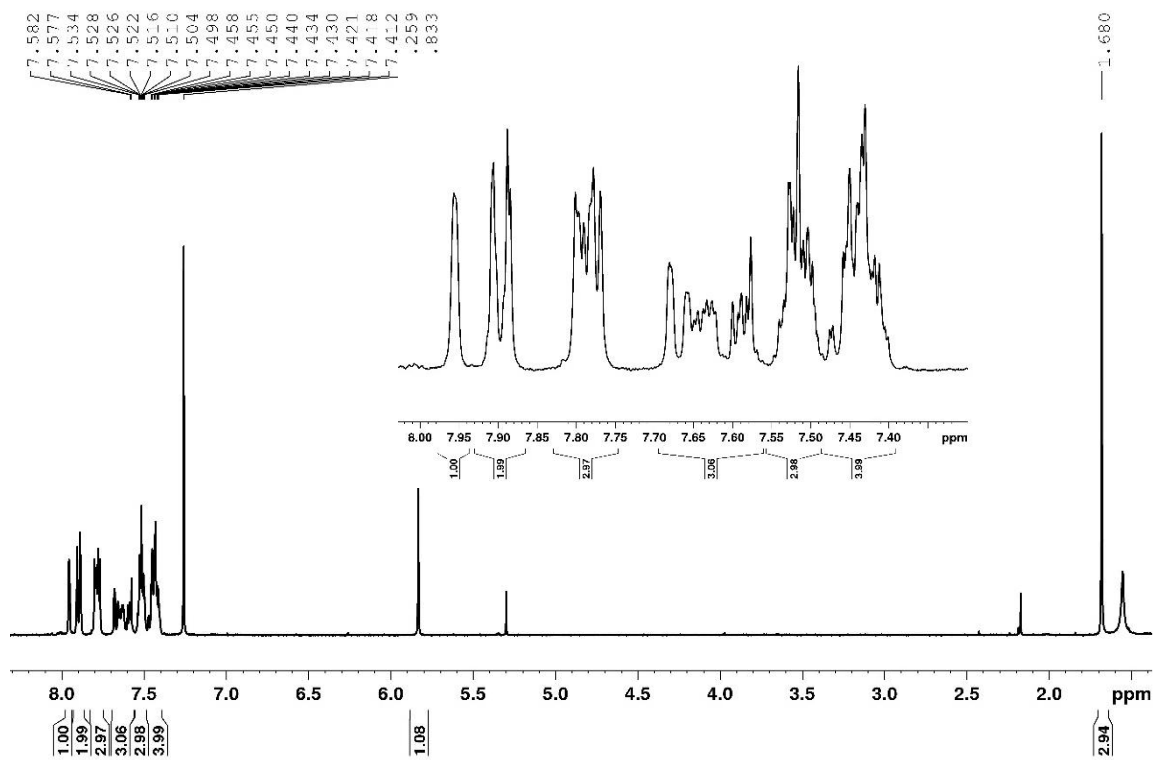
Obrázek P 9 IČ spektrum sloučeniny 15g



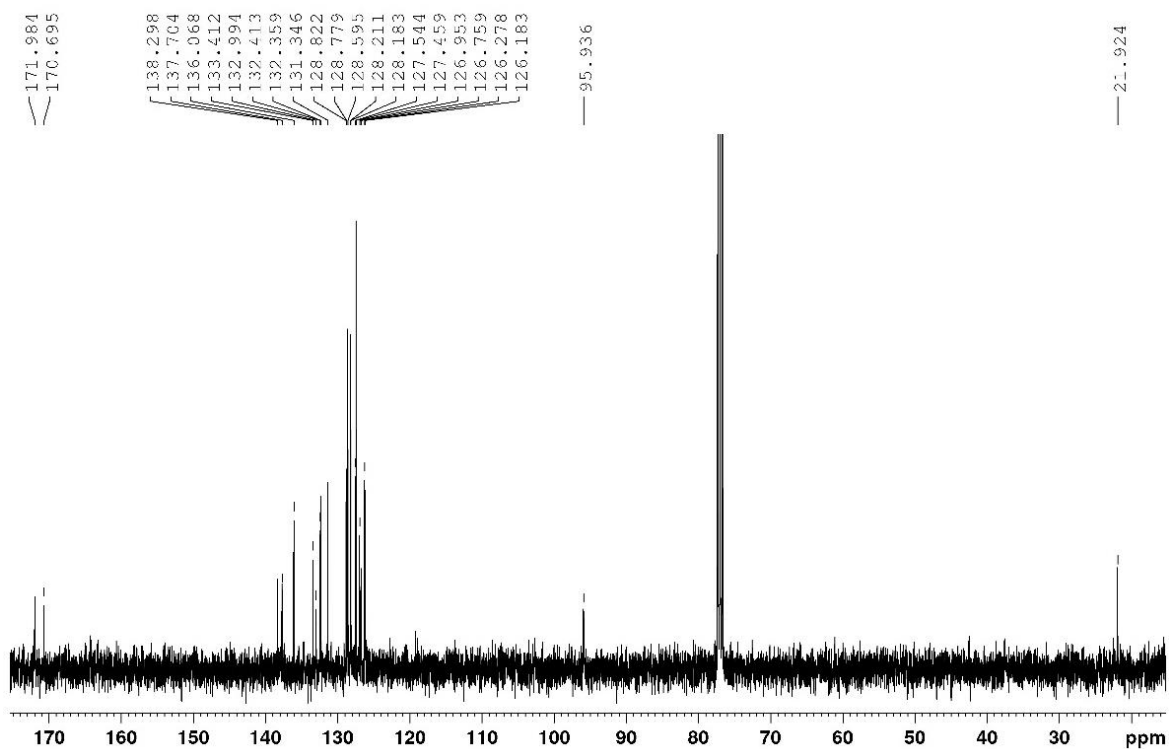
Obrázek P 10 400 MHz <sup>1</sup>H NMR spektrum sloučeniny 16a v CDCl<sub>3</sub>



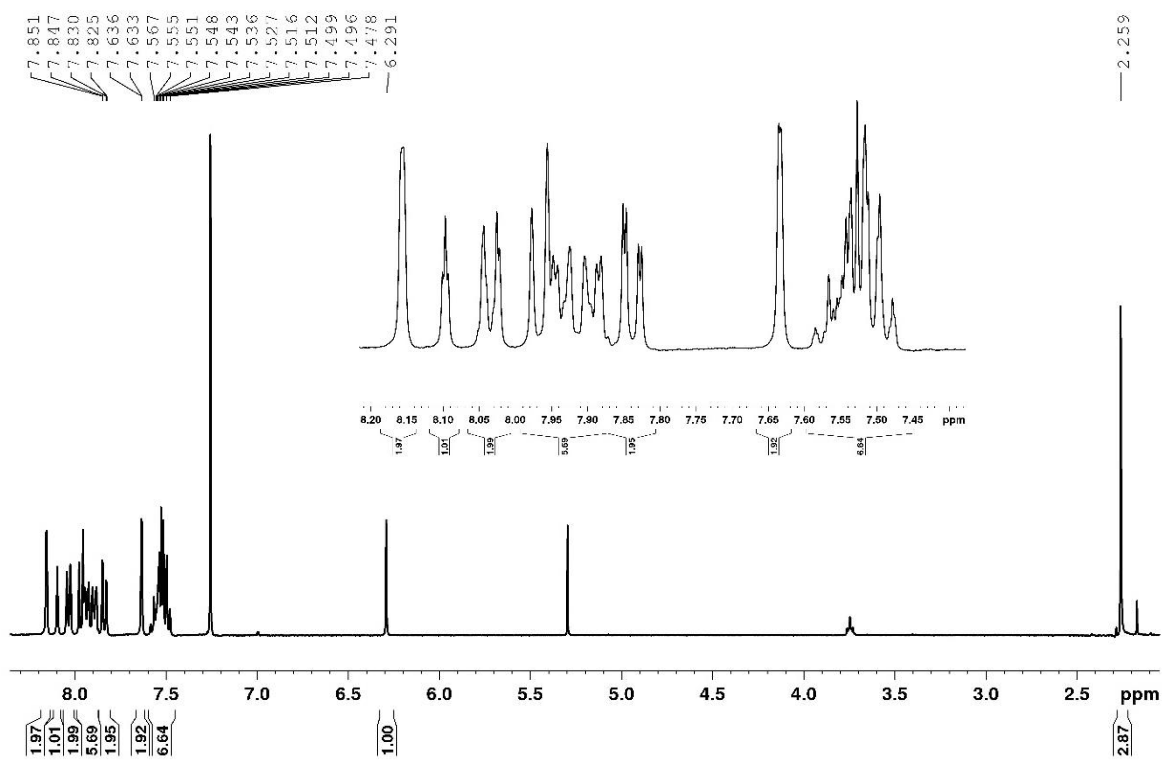
Obrázek P 11 100 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny **16a** v  $\text{CDCl}_3$



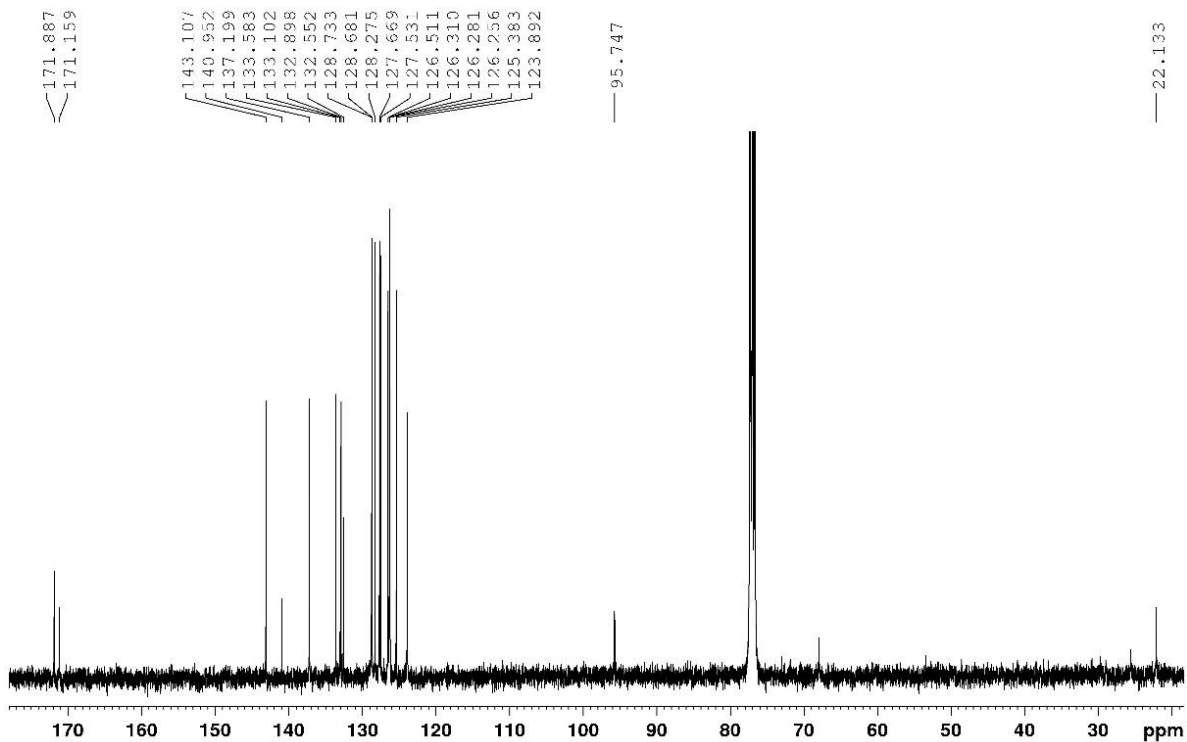
Obrázek P 12 400 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny **16b** v  $\text{CDCl}_3$



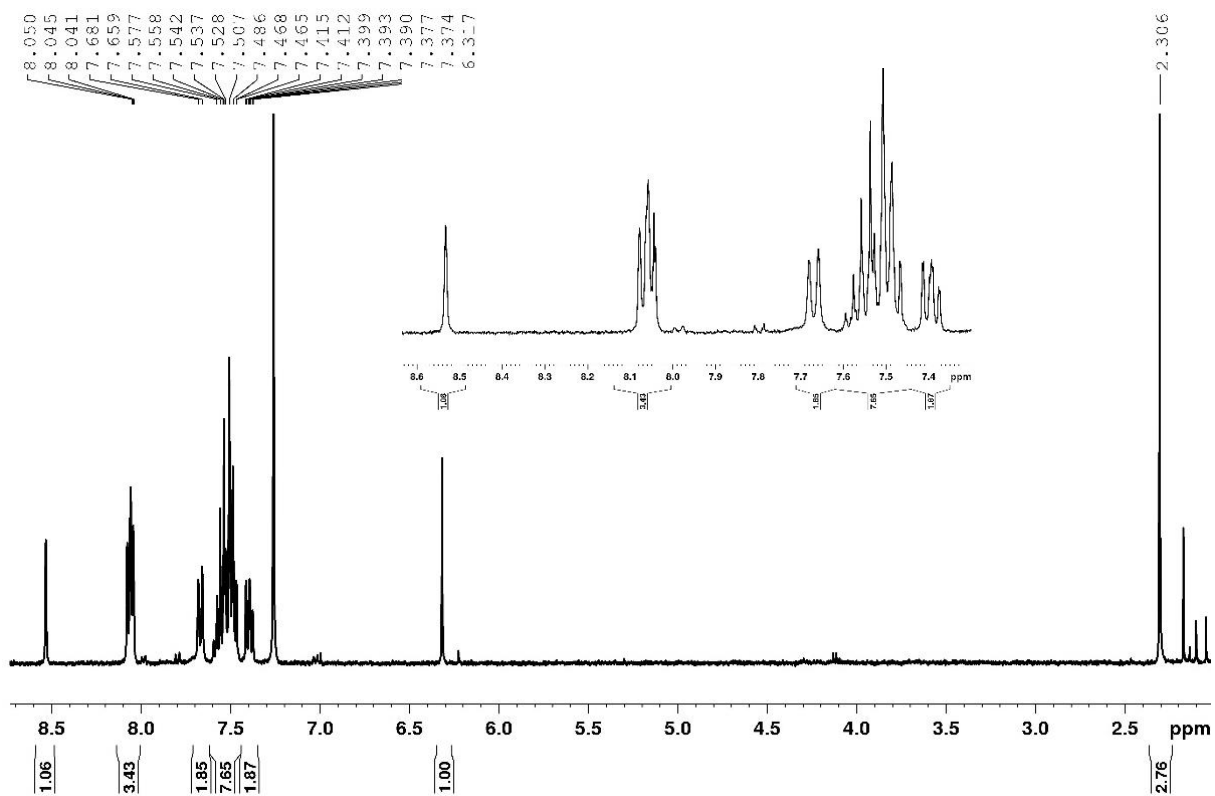
Obrázek P 13 100 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny **16b** v  $\text{CDCl}_3$



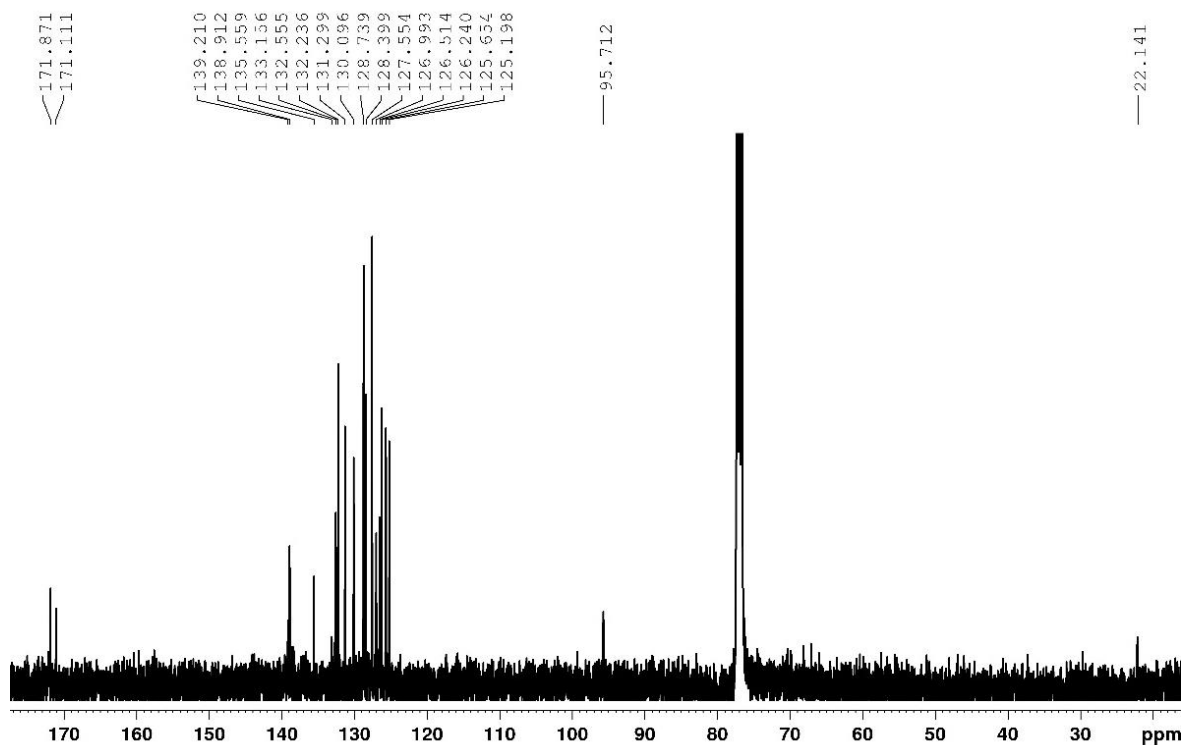
Obrázek P 14 400 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny **16c** v  $\text{CDCl}_3$



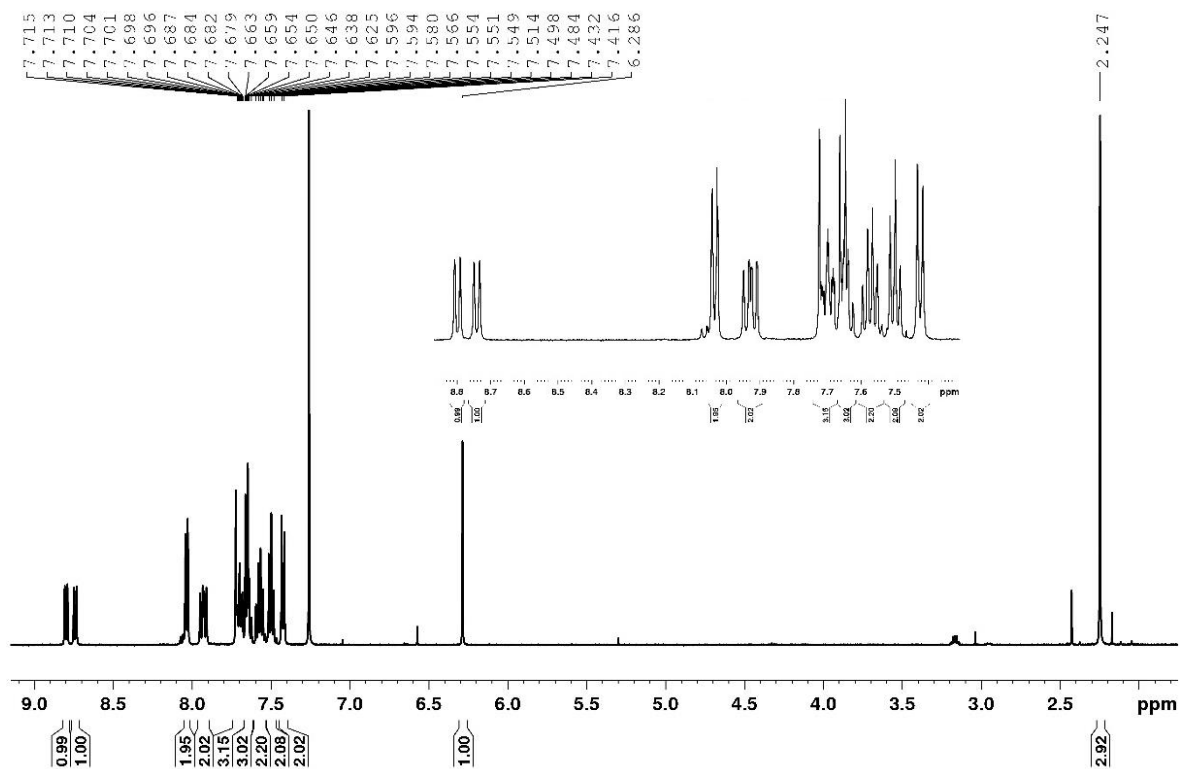
Obrázek P 15 100 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny **16c** v  $\text{CDCl}_3$



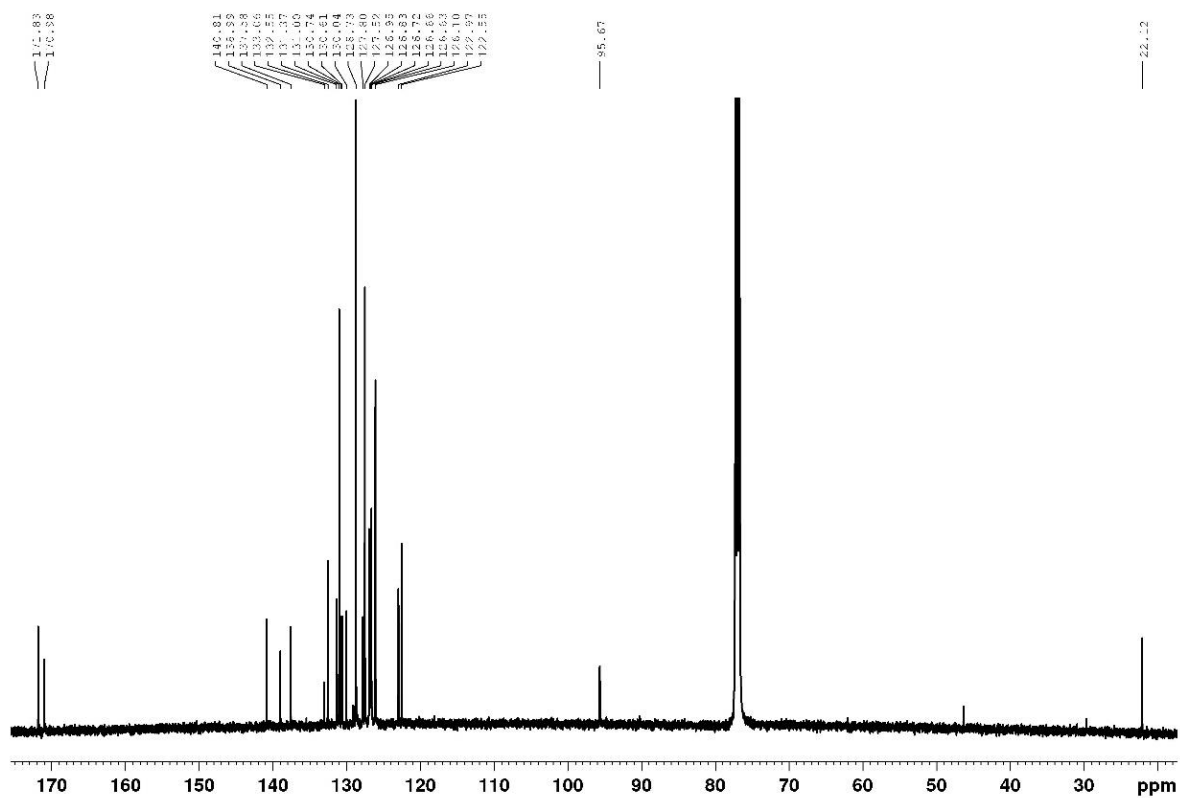
Obrázek P 16 400 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny **16d** v  $\text{CDCl}_3$



Obrázek P 17 100 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny **16d** v  $\text{CDCl}_3$



Obrázek P 18 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny **16e** v  $\text{CDCl}_3$



Obrázek P 19 125 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny **16e** v  $\text{CDCl}_3$