

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Ústav organické chemie a technologie

**Syntéza a základní fluorescenční vlastnosti symetrických D- π -D
bis(difenylamino)-oligofenylenvinylenů**

Bc. Kateřina Teichmanová

Diplomová práce

2021

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Institute of Organic Chemistry and Technology

**Synthesis and fluorescent properties of symmetrical bis(diphenylamino)-
oligophenylenevinylenes**

Bc. Kateřina Teichmanová

Diploma thesis

2021

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Kateřina Teichmanová**
Osobní číslo: **C18548**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Organická chemie**
Téma práce: **Syntéza a základní fluorescenční vlastnosti symetrických D- π -D bis(difenylamino)-oligofenylvinylenu**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Na základě studia odborné literatury popište
 - luminiscenční vlastnosti organických chromoforů se zaměřením na fluorescenci v roztocích a pevné fázi, dvoufotonovou absorpci,
 - uspořádání organických chromoforů s ohledem na přenos náboje v molekule a vliv tohoto efektu na fluorescenční vlastnosti,
 - D- π -D oligofenylvinyleny a jejich fluorescenční vlastnosti, syntetické přístupy k vybraným molekulám,
 - vztahy mezi strukturou a pozorovanými vlastnostmi.
2. Navrhněte nové systémy založené na symetrických bis(difenylamino)-oligofenylvinylech s ohledem na intenzivnější fluorescenční vlastnosti, SSF, případně dvoufotonovou absorpci.
3. Připravte navržené zástupce bis(difenylamino)-oligofenylvinylenu a charakterizujte je jako nové organické entity.
4. Připravené sloučeniny charakterizujte z pohledu dostupných fyzikálních (fluorescenčních) vlastností, případně na externích pracovištích (jako servisní měření).
5. Získané výsledky vyhodnoťte a porovnejte s obdobnými sloučeninami popsány v odborné literatuře.
6. Výsledky sepište formou diplomové práce.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:
Veškerá dostupná odborná literatura.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Aleš Imramovský, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání diplomové práce: **26. února 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlašuji:

Práci s názvem Syntéza a základní fluorescenční vlastnosti symetrických D- π -D bis(difenylamino)-oligofenylenvinylenů 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 15. 7. 2021

Kateřina Teichmanová

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu práce doc. Ing. Aleši Imramovskému, Ph.D. za veškerý čas, pečlivost a vstřícný přístup, které mi věnoval při tvorbě diplomové práce. Dále děkuji Ing. Karlu Paukovi, PhD. za všechny rady a praktické laboratorní zkušenosti, které mi v průběhu let předal. Děkuji také Ing. Monice Kořenkové, PhD. a ostatním pracovníkům za vytváření přátelské atmosféry, která mi zpříjemňovala každodenní, často rutinní práci v laboratoři.

Za ochotné měření DSC křivek a jejich vyhodnocení děkuji Ing. Milanovi Klikarovi, PhD. Dále prof. Ing. Aleši Růžičkovi, Ph.D. za rentgenostrukturní analýzu připravených krystalů a Ing. Oldřichu Machalickému, Dr. za zasvěcení do tajů UV/Vis a fluorescenční spektrometrie. Za veškerá optická měření provedená na VUT Brno patří dík týmu doc. Mgr. Martina Valy, PhD. V neposlední řadě děkuji Bc. Martině Žabenské nejen za asistenci při fotografování připravených látek, ale hlavně za to, že mi byla během inženýrského studia pevnou oporou.

Velké a srdečné poděkování za neuvěřitelnou podporu, optimismus a motivaci patří mým rodičům a blízkým přátelům.

V Pardubicích dne 15. 7. 2021

Kateřina Teichmanová

ANOTACE

Diplomová práce se věnuje přípravě a charakterizaci perspektivních organických materiálů na bázi symetrických oligofenylvinolenů. Teoretická část práce popisuje základní mechanismy a principy absorpce záření a fluorescence jak v roztoku, tak v pevné fázi. Dále je popsán současný stav na poli organických chromoforů využitelných v organické elektronice s ohledem na jejich absorpční vlastnosti a dvoufotonovou absorpci. Následující experimentální část se zabývá syntézou navržených molekul, včetně jejich kompletní charakterizací dostupnými fyzikálními a optickými metodami. Výsledková část zahrnuje přehled okomentovaných syntéz, vyhodnocení termického a optického chování diskutovaných molekul a výsledky rentgenostrukturní analýzy. Na závěr jsou získané údaje kriticky zhodnoceny, diskutovány a porovnány s podobnými látkami, které byly již dříve popsány v literatuře.

KLÍČOVÁ SLOVA

Chromofor, oligofenylvinolen, difenylamin, D- π -D, Horner-Wadsworth-Emmons reakce, dvoufotonová absorpce, fluorescence.

ANNOTATION

The diploma thesis deals with the preparation and characterization of promising organic materials based on symmetrical oligophenylenevinylenes. The theoretical part describes the basic mechanisms and principles of absorption and fluorescence in both solution and solid state. Furthermore, the current state in the field of organic chromophores used in organic electronics is described with respect to their absorption properties and two-photon absorption. The following experimental part summarizes the synthesis of the proposed molecules, including their complete characterization by available physical and optical methods. The resulting part includes an overview of performed syntheses, evaluation of the thermal and optical behavior of the discussed molecules and a description of the crystal structure of the prepared single crystal. Finally, all obtained data are evaluated, discussed and compared with similar substances that have been previously described in the literature.

KEYWORDS

Chromophore, oligo-phenylene vinylene, diphenylamine, D- π -D, Horner-Wadsworth-Emmons reaction, two-photon absorption, fluorescence.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ACE	efekt akumulace tepla (accumulated thermal effect)
acn	acetonitril
ACQ	agregací způsobené zhášení (aggregation caused quenching)
AIE	agregací způsobená emise (aggregation induced emission)
cy	cyklohexan
DCM	dichlormethan
IC	vnitřní konverze (internal conversion)
ICT	intramolekulární přenos náboje (intramolecular charge transfer)
IČ	infračervená oblast
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital (highest occupied molecular orbital)
HWE	Horner-Wadsworth-Emmons reakce
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital (lowest unoccupied molecular orbital)
<i>n</i> -hex	<i>n</i> -hexan
OFET	organické pole řízené tranzistory (organic field-effect transistor)
OLED	organické světlo emitující diody (organic light-emitting diode)
OPA	jednofotonová absorpce (one photon absorption)
OPV	oligo(fenylenvinylen)
PICT	planar intramolecular charge transfer
PPh ₃	trifenylfosfin
PTSA	<i>p</i> -toluensulfonová kyselina
RICT	rehybridized intramolecular charge transfer
RIR	omezení intramolekulární rotace (restriction of intramolecular rotation)
RT	pokožová teplota (room temperature)
RVO	rotační vakuová odparka
SSF	fluorescence v pevné fázi (solid state fluorescence)
<i>t</i> -BuOK	tercbutanolát draselný
TEA	triethylamin
THF	tetrahydrofuran
TITC	twisted intramolecular charge transfer
TLC	chromatografie na tenké vrstvě (thin layer chromatography)
TPA	dvoufotonová absorpce (two photon absorption)
TPP	dvoufotonová polymerace (two photon polymerisation)

UV	ultrafialová oblasť
Vis	viditeľná oblasť
WICT	wagged intramolecular charge transfer

OBSAH

Seznam použitých zkratk	7
Úvod	11
1 Teoretická část	12
1.1 Absorpce elektromagnetického záření	12
1.2 Fluorescence	13
1.2.1. Fluorescenční charakteristiky	14
1.2.2. Vliv rozpouštědla	14
1.3 Fluorescence v pevné fázi	16
1.3.1 Agregací indukované zhasnutí fluorescence (ACQ)	17
1.3.2. Agregací indukovaná emise (AIE)	18
1.4 Dvoufotonová absorpce	19
1.4.1. TPA průřez δ	20
1.4.2. Metody měření TPA	21
1.4.3. Využití TPA	22
1.5 Chromofory a vnitřní přenos náboje	24
1.6 Struktura a stavební bloky chromoforů	26
1.7 Rozdělení chromoforů	28
1.7.1. Dipólové chromofory	28
1.7.2. Kvadrupólové chromofory	28
1.7.3. Oktapólové chromofory	31
1.8 D- π -D oligofenylvinyleny	34
1.8.1. Strategie syntézy oligofenylvinylenů	34
1.8.2. Vliv struktury na fotofyzikální vlastnost	40
1.9 Návrh syntetické cesty D- π -D bis(difenylamino)-oligofenylvinylenů	43
2 Cíl práce	45
3 Experimentální část	46
3.1. Přehled připravených molekul	48
3.1.1. Syntéza chromoforu bDPA-0P-2PV (3)	48

3.1.2. Syntéza chromoforu bDPA-2P-2PV (7)	49
3.1.3. Syntéza chromoforu bDPA-6P-4PV (14)	50
3.1.4. Syntéza chromoforu bDPA-4P-4PV (15)	52
3.1.5. Syntéza chromoforu bDPA-4P-3PV (22)	52
3.1.6. Syntéza chromoforu bDPA-2P-4PV (28)	54
4 Výsledky a diskuze.....	56
4.1. Absorpční a emisní spektroskopie	56
4.2. Fluorescence v pevné fázi	60
4.3. Termální analýza.....	63
4.4. Rentgenostrukturní analýza krystalů	65
5 Charakterizace připravených molekul	68
5.1. Syntéza chromoforu bDPA-0P-2PV (3)	68
5.2. Syntéza chromoforu bDPA-2P-2PV (7)	69
5.3. Syntéza chromoforu bDPA-6P-4PV (14)	72
5.4. Syntéza chromoforu bDPA-4P-4PV (15)	76
5.5. Syntéza chromoforu bDPA-2P-3PV (22)	76
5.6. Syntéza chromoforu bDPA-4P-4PV (28)	80
6 Závěr	83
7 Přílohy.....	84
8 Seznam použité literatury	99

ÚVOD

Spotřeba neobnovitelných zdrojů elektrické energie je v posledních letech již dlouhodobě neudržitelná a enormní poptávka po energii na celém světě klade velký důraz na využití čistých a obnovitelných zdrojů. Jedním z nejdůležitějších dlouhodobých řešení je využití solární energie, která má jakožto obnovitelný zdroj velký potenciál a může se stát energií budoucnosti. Přestože zájem o fotovoltaické technologie dramaticky roste, v kontextu globální spotřeby představuje energie slunečního záření pouze zanedbatelnou část.¹

Společnou výzvou mnoha výzkumných pracovišť je v současné době studium levnějších materiálů, které by bylo možné využívat pro přeměnu solární energie namísto křemíku, který má doposud výhradní postavení. Díky svým polovodičovým vlastnostem a téměř nekonečně velké paletě dosud nepopsaných struktur se jako ideální jeví organické molekuly. Studium nových materiálů pro organickou elektroniku je nelehkým úkolem jak z hlediska výkonnosti budoucích zařízení v praxi a ekonomičnosti procesů, tak z hlediska vlivu jejich používání na životní prostředí. Organické molekuly ve formě vrstev mohou být vytvořeny tiskem na pružný substrát nebo nanášeny přímo z roztoku, a to při pokojové teplotě, což významně snižuje ekonomickou náročnost výrobního procesu. Výroba flexibilních součástek netradičních tvarů rozšiřuje stávající oblasti využití a zároveň potvrzuje, že žádná technika neumožňuje realizovat tolik inovačních úloh jako tištěná elektronika. K nejrozvinutějším aplikačním oblastem patří OLED displeje a solární panely, materiály s nelineární optickou odezvou (NLO, z angl. nonlinear optics), flexibilní fotovoltaické články, inteligentní textilie, biosenzory a oblast biozobrazování.^{2,3,4}

Mezi perspektivní organické materiály se řadí deriváty fenylenvinylenu, které se vyznačují vhodnými optickými vlastnostmi a vysokou fotostabilitou. Strukturální modifikace, úprava délky konjugace, zabudování elektrondonorních a akceptorních skupin či sterické interakce – všechny tyto faktory budou ovlivňovat výsledné optické a fotofyzikální vlastnosti, jako např. vzhled absorpčních spekter, energii elektronických přechodů, energetický rozdíl limitních orbitalů či rychlostní konstanty zářivých přechodů. Strukturální analýza krystalů v kombinaci s molekulovou spektrometrií a kvantovými výpočty umožňuje detailně zkoumat a popsat vztah mezi vlastností a strukturou molekuly, což je klíčem k úspěšnému designování originálních látek, jejichž chování jsme schopni dopředu predikovat.⁵

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 ABSORPCE ELEKTROMAGNETICKÉHO ZÁŘENÍ

Základní vlastností opticky aktivních látek je absorpce elektromagnetického záření v ultrafialové a viditelné oblasti, která vede k excitaci elektronů. Dle Bohrovy rezonanční podmínky musí mít excitující foton dostatečnou energii k přenesení elektronu z HOMO do LUMO orbitalu. Právě energetický rozdíl mezi těmito dvěma limitními orbitaly je nejnižší možné kvantum energie, které musí být při excitaci dodáno.⁶

Aby látka absorbovala záření, musí být splněny dvě následující podmínky. První je dodržení pravidla o spinově zakázaných přechodech, což znamená, že jsou možné jen ty přechody, které probíhají mezi stavy se stejnou multiplicitou a zároveň nesmí dojít ke změně spinu. Takový stav se nazývá singletový (S0, S1 apod.). Toto pravidlo však bývá porušováno a ke změně spinu může za určitých podmínek dojít. Výsledná multiplicita je poté rovna třem, takový stav se označuje jako tripletový (T1). Druhé výběrové pravidlo je definováno na základě symetrie molekulových orbitalů.⁶

Absorpci fotonů řídí také Franck–Condonův princip, jenž je postavený na skutečnosti, že vibrace celé molekuly je mnohem pomalejší děj než přechod elektronu do protivazebného orbitalu (ten trvá řádově 10^{-15} s). Excitace proto proběhne s největší pravděpodobností bez změn pozic jader v molekulách, což se projeví tzv. svislým přechodem, který bude tím intenzivnější, čím více se budou vlnové funkce vibračních stavů překrývat.⁷

Z experimentálního hlediska chápeme absorpční spektrum jako závislost četnosti absorbovaných fotonů na jejich vlnové délce λ . Spektra jsou obvykle tvořena pásy širokými řádově desítky nm s více či méně (vůbec) zdůrazněnou tzv. vibrační strukturou. Absorpce elektromagnetického záření se řídí Lambert-Beerovým zákonem:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (1)$$

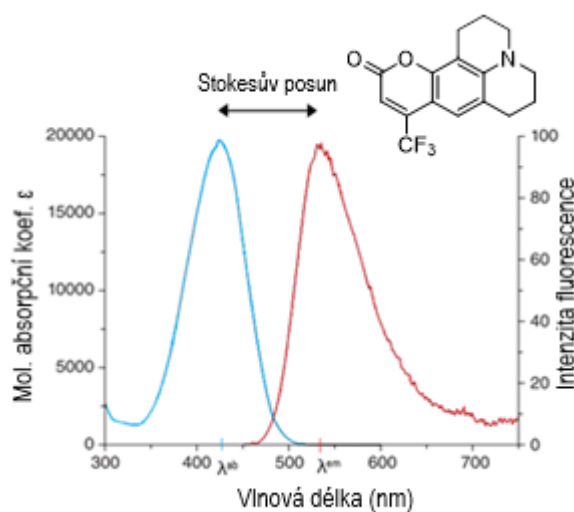
kde A je absorbance, T je transmitance, I_0 je počáteční intenzita záření, I je intenzita prošlého záření, ε je molární absorpční koeficient látky při dané λ , c je látková koncentrace (mol/l) a l je absorpční tloušťka vrstvy (cm).

Vzhledem k nestabilní povaze excitovaného stavu má systém tendenci navrátit se do stavu základního. Deaktivačních procesů je celá řada: emise přebytečné energie ve formě zářivých přechodů: fluorescence, fosforescence či zpožděné fluorescence. Při nezářivých přechodech dochází např. k vnitřní konverzi (IC, z angl. internal conversion), intramolekulárnímu přenosu náboje, nebo k tvorbě excimeru či exciplexu.⁸

1.2 FLUORESCENCE

Při absorpci kvanta energie je molekula excitována do vyšší vibrační hladiny singletového stavu S1 nebo i S2, po níž obvykle nastává rychlá vibrační relaxace na nejnižší hladinu stavu S1. Deexcitací na základní hladinu S0 pak dochází k vyzáření fotonu ve formě fluorescence. Můžeme také uvažovat spinově zakázané přechody, kdy se díky mezisystémovému přechodu změni spin a vzniká tripletový stav T1. Z této hladiny lze relaxovat zářivým procesem fosforescence nebo může dojít k opakované změně spinu, po které systém relaxuje zářivě (zpožděná fluorescence) nebo nezářivě (vnitřní konverze). V případě nezářivých přechodů nastává jev zvaný zhášení fluorescence (quenching). Emitované záření má vyšší vlnovou délku (tj. má nižší energii) než záření absorbované, protože během vibračních relaxací dochází ke ztrátě energie.⁷

Excitační spektrum je závislost toku záření měřeného při konstantní vlnové délce fluorescence na proměnlivé energii, resp. vlnové délce budícího záření. Ve zředěných roztocích platí, že excitační spektrum fluoroforů se shoduje s absorpčním, to znamená, že maxima excitačních pásů se vyskytují v blízkosti maxim absorpčních. Naopak emisní spektrum je závislost toku záření na vlnové délce fluorescence při konstantní energii budícího záření a je charakteristické pro každou látku. Posun mezi vlnovou délkou maxima absorpčního a emisního pásu je udáván jako Stokesův posun. V praxi jsou si excitační a emisní spektra zrcadlově podobná, což je dáno podobným charakterem vibračních hladin S0 a S1 stavu. Běžně se měří v rozsahu 200 – 800 nm (blízká UV, Vis a blízká IČ oblast).⁷ Na **Obrázku 1** je zobrazeno absorpční a emisní spektrum kumarinu 153 s vyznačenými základními charakteristikami:



Obrázek 1 Absorpční a emisní spektrum kumarinu 153 v methanolu při 20 °C. Upraveno z ⁷.

1.2.1. Fluorescenční charakteristiky

Kromě základních fluorescenčních vlastností (viz Kapitola 1.2.), jako je poloha absorpčního a emisního maxima, sledujeme také kinetické aspekty přechodů mezi hladinami, které nám poskytují další důležité informace o kvalitě fluoroforu.

- **Doba života fluorescence** je definována jak čas potřebný k poklesu na $1/e$ hodnotu počáteční intenzity.

$$\tau = \frac{1}{k_e}, \quad (2)$$

kde τ je doba života excitovaného stavu a k_e je rychlostní konstant poklesu emise. Jedná se o průměrnou dobu strávenou v excitovaném stavu vzhledem k rychlosti přechodu do stavu základního. Vyhasínání velké části látek se řídí exponenciálním průběhem, během kterého se 63 % molekul vrátí do základního stavu v čase $t < \tau$ a 37% v čase $t > \tau$.

V praxi lze využít také poločas života excitovaného stavu $\tau_{1/2}$, což je čas potřebný k tomu, aby se intenzita snížila na polovinu své počáteční hodnoty:

$$\tau_{1/2} = \ln \frac{2}{k_e}, \quad (3)$$

- **Kvantový výtěžek** je poměr počtu světelných kvant emitovaných a absorbovaných. Vyjádřit lze následující rovnicí:

$$\phi = \frac{I}{I_s} \cdot \frac{A_s}{A} \cdot \frac{n^2}{n_x^2} \cdot \phi_s, \quad (4)$$

kde I je integrovaná plocha pod fluorescenčním spektrem, A je absorbance při dané vlnové délce, n je index lomu rozpouštědla. Dolní index S reprezentuje standard.

Jak je známo, mezi hlavní zhášedce fluorescence patří molekula kyslíku. Její účinek na kvantové výtěžky a dobu života však silně závisí na povaze chromoforu. Látky s dlouhou dobou života fluorescence, jako je naftalen nebo pyren, jsou na přítomnost O_2 velmi citlivé. Nežádoucímú zhášení lze předejít probubláním roztoku argonem nebo dusíkem.⁷

1.2.2. Vliv rozpouštědla

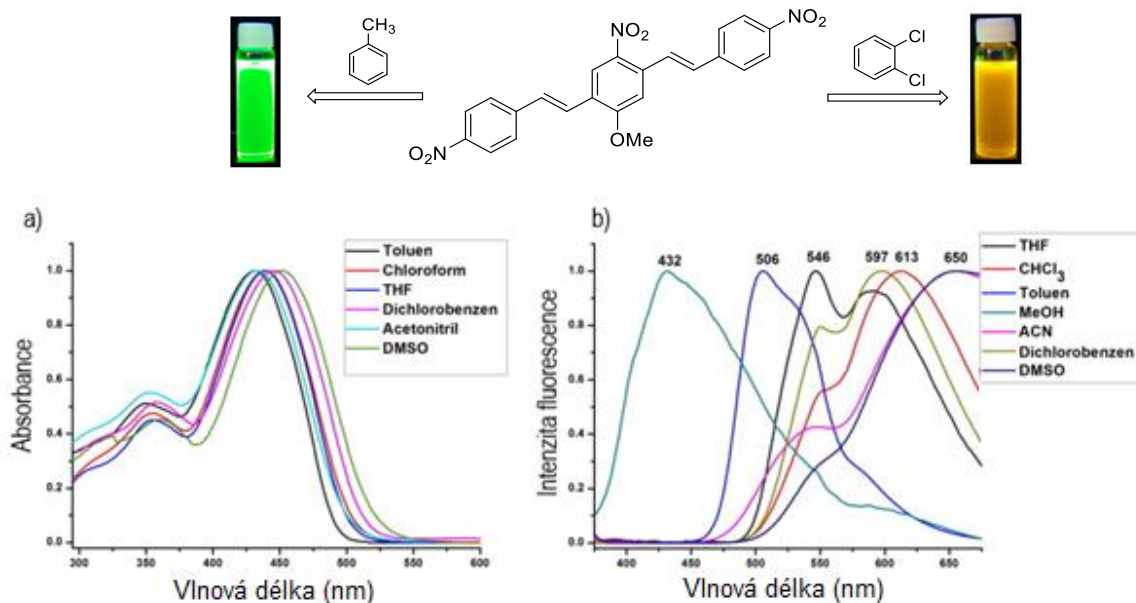
Fluorescenční charakteristiky mohou být ovlivněny prostředím, ve kterém se studovaná látka nachází. Rozpouštědlo i fluorofor v základním stavu mají své dipól momenty, které spolu interagují za vzniku energeticky výhodného systému. Po excitaci z S_0 na S_1 se fluorofor zbaví přebytečné energie pomocí vibračních přechodů (to se děje v řádu pikosekund). Molekuly rozpouštědla stabilizují excitovaný stav tím, že se kolem analytu co nejvýhodněji přeskupují (tzv. rozpouštědlo relaxuje). Tento jev však trvá déle (podle Franck–Condonova

principu) než samotná excitace. Výsledkem je snížení energetického rozdílu mezi základním a excitovaným stavem a ve spektru se projeví posun k vyšším vlnovým délkám. Tento posun se projeví hlavně u polárních rozpouštědel se silným dipólem. Pro úplnost je nutno dodat, že rychlost relaxace rozpouštědla závisí také na jeho viskozitě.^{7,8}

Platí, že čím polárnější rozpouštědlo použijeme, tím intenzivnější posun k vyšším vlnovým délkám budeme pozorovat. Také polarita samotného fluoroforu určuje citlivost excitovaného stavu na změnu rozpouštědla. Polární a nabitě fluorofory vykazují silnější účinek než ty nepolární.⁸

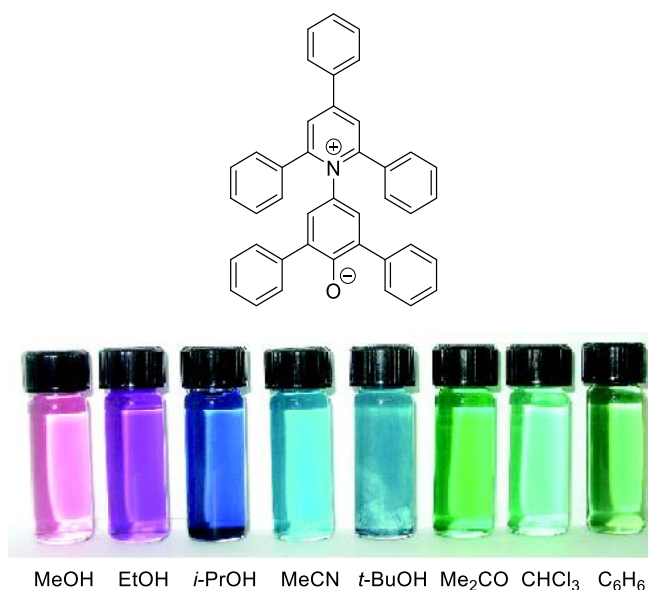
- **Solvatochromismus**

Schopnost okolního média způsobit změnu polohy, intenzity a tvaru absorpčních pásů se nazývá solvatochromismus. Rozlišujeme dva typy – pokud se během elektronového přechodu zvyšuje dipól moment, dochází k tzv. pozitivnímu solvatochromismu (červený posun), v případě poklesu hodnoty hovoříme o solvatochromismu negativním (modrý posun). Na **Obrázku 2** je zobrazena rozdílná emise 4,4'-((2,5-dimethoxy-1,4-fenylen)bis(ethen-2,1-diyl)bis(nitrobenzenu) v toluenu a polárnějším 1,2-dichlorbenzenu.⁹



Obrázek 2 Rozdílná emise 4,4'-((2,5-dimethoxy-1,4-fenylen)bis(ethen-2,1-diyl)bis(nitrobenzenu) v toluenu a 1,2-dichlorbenzenu, rozdíl vlnových délek 91 nm. Absorpční (a) a fluorescenční (b) spektra téže látky v různých rozpouštědlech.⁹

Příkladem molekuly s výrazným solvatochromním posunem je Reichardtovo barvivo (E_T(30)) (**Obrázek 3**), jehož absorpční maximum CT pásu se pohybuje od hodnot 810 nm (difenyl ether) až po 453 nm (voda). To odpovídá rozdílu absorpčních maxim 357 nm pouze změnou rozpouštědla.¹⁰

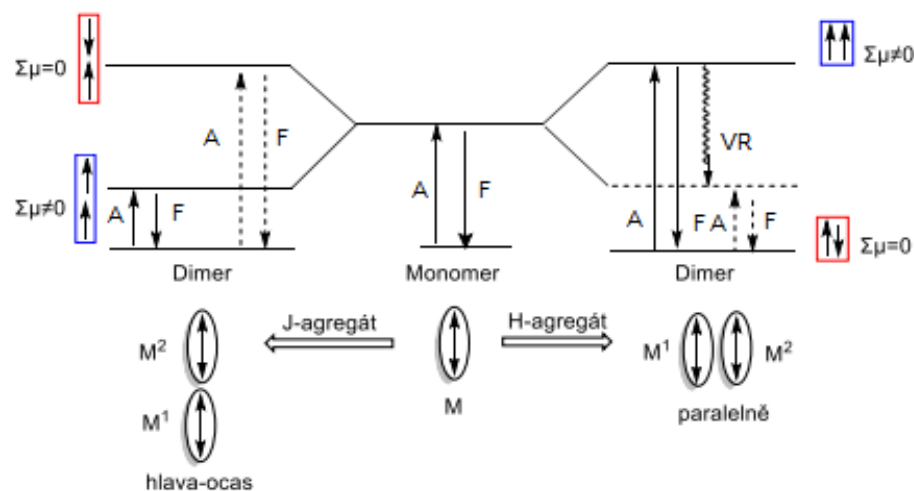


Obrázek 3 Reichardtovo barvivo, molekula s dosud nejvýraznějším naměřeným solvatochromním posunem.¹¹

1.3 FLUORESCENCE V PEVNÉ FÁZI

Organické materiály vykazující fluorescenci v pevné fázi (SSF, z angl. solid state fluorescence) získávají velkou pozornost díky svým optoelektronickým vlastnostem a komerčnímu využití v elektronických zařízeních. Zatímco v roztoku jsou molekuly chromoforu izolovány rozpouštědlem a volně se pohybují, v pevné fázi může docházet ke tvorbě trojrozměrných agregátů, které pak výrazně ovlivní fluorescenční vlastnosti, jako např. emisní maximum nebo kvantový výtěžek. Jedná se o dimery specificky uspořádané v prostoru, aniž by mezi nimi vznikala chemická vazba. Prvním typem je tzv. J-agregát, ve kterém jsou molekuly spojeny ve smyslu „hlava-ocas“. Na druhé straně v H-agregátu se nachází dvě molekuly paralelně vedle sebe.⁸

Tvorba dimeru má za následek rozdělení excitované hladiny na dvě: jednu vyšší a jednu nižší, než je hladina monomeru. Pokud tranzitní molekulové dipóly dvou monomerů směřují do opačných stran, je jejich součet roven nule (**Obrázek 4**, viz šipky v červeném obdélníku) a elektronový přechod je zakázán. Naopak v případě nenulového dipólu je přechod povolen (viz šipky v modrém obdélníku). Pro J-agregát platí, že je povolen přechod na nižší energetickou hladinu, takže fluorescence dimeru je oproti monomeru posunuta do červené oblasti. Situace u H-agregátu je přesně opačná, a sice je zde povolen přechod na vyšší úroveň, a proto vykazuje modrý hypsochromní posun. Účinnost fluorescence zde klesá, protože může současně docházet k vibrační relaxaci na nižší úroveň. Obecně platí, že J-agregát je pro fluorescenci v pevné fázi výhodnější.^{8,12}



Obrázek 4 Rozdělení hladin v J-agregátu a H agregátu; absorpce (A), fluorescence (F), vibrační relaxace (VR). Plné šipky znázorňují povolené přechody, přerušované šipky přechody zakázané.⁸

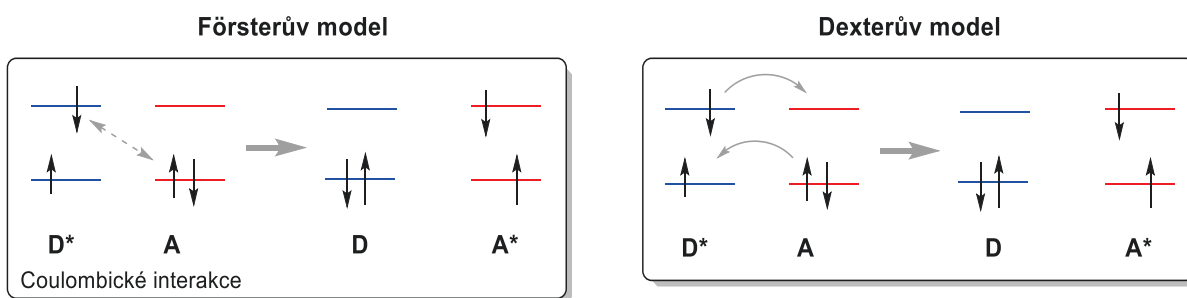
1.3.1 Agregací indukované zhášení fluorescence (ACQ)

Jev částečného nebo úplného zhášení fluorescence v agregovaném stavu se označuje jako ACQ (Aggregation-caused quenching). Jednou z příčin jsou silné interakce aromatických kruhů, tzv. π - π stacking, který vede k nežádoucím přechodům. Typickým ACQ chromoforem je komerční barvivo fluorescein, který v roztoku emituje žlutozelené světlo, avšak v pevném stavu díky π - π interakci fluorescenci nevykazuje. V praxi je ACQ efekt nežádoucí, protože aplikace v OLED či OFET technologiích vyžadují silnou emisi v tenkých filmech či vrstvách.¹³

Další příčinou zhášení jsou intermolekulární interakce sousedních chromoforů. Mezi takové patří tvorba excimeru, což je dimer dvou totožných molekul, z nichž jedna je v základním a druhá v excitovaném stavu. Excimery se často projevují širokým pásem při delších vlnových délkách ve srovnání s monomerem.¹³

Komplex dvou molekul odlišných látek, z nichž pouze jedna je v excitovaném stavu, se nazývá exciplex, který rovněž posouvá spektrum k delším vlnovým délkám.

V neposlední řadě může zhášení fluorescence způsobit přenos elektronů spojený s redoxními ději a také přenos energie mezi donorem a akceptorem. V tomto případě rozlišujeme dva modely: Försterův a Dexterův (**Obrázek 5**). Försterův zahrnuje přenos energie pomocí coulombických interakcí mezi dipóly a je extrémně závislý na vzdálenosti donoru a akceptoru. Běžně se vyskytuje do vzdálenosti 10 – 60 Å. Naopak Dexterův mechanismus se uplatňuje, pokud se fluorofor a zhášeč nachází v takové blízkosti, že dojde k překrytí orbitalů na krátkou vzdálenost cca 10 Å.⁷

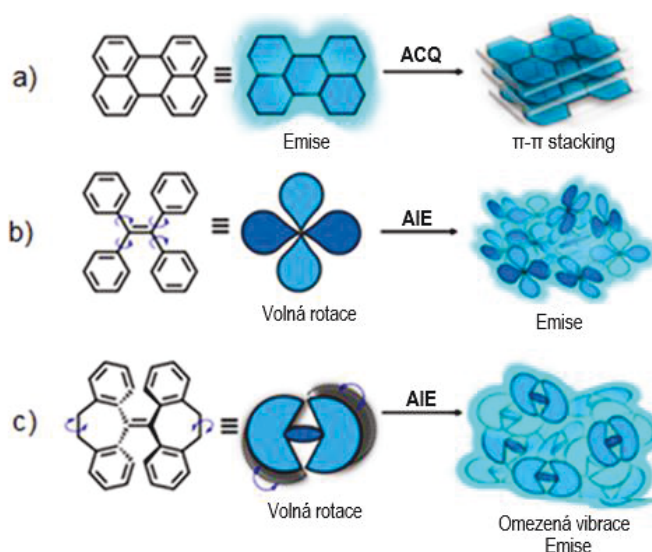


Obrázek 5 Nezářivý přenos energie vyjádřen pomocí Försterova a Dexterova mechanismu; (D) donor, (A) akceptor, * značí excitovaný stav.¹³

1.3.2. Agregací indukovaná emise (AIE)

Existuje mnoho přístupů, kterými lze zabránit zhášení fluorescence v pevném stavu. Jedním z nich je použití zkroucených „twisted“ struktur, ve kterých je omezen rotační pohyb, a tím minimalizován π - π stacking. Příkladem je molekula tetrafenylethenu, která v pevné fázi emituje modré světlo, avšak v případě roztoku dynamická rotace fenylových kruhů vůči statické dvojné vazbě vede k nezářivým přechodům. Stejně tak může dojít k interakci fenylů s molekulami rozpouštědla, což má za následek přeměnu energie na tepelnou. Fluorescence v pevné fázi je tak umožněna díky omezení π - π interakce a intramolekulární rotace (RIR, z angl. restricted intramolecular rotation).¹⁴

Jev, kdy v pevné fázi dochází k silné fluorescenci, se nazývá agregací indukovaná emise AIE (Aggregation-induced emission). Chromofory s těmito vlastnostmi jsou „hot topic“ díky svému potenciálu pro využití v optoelektrických zařízeních. Výše zmíněné efekty jsou ilustrovány na **Obrázku 6**.¹⁴



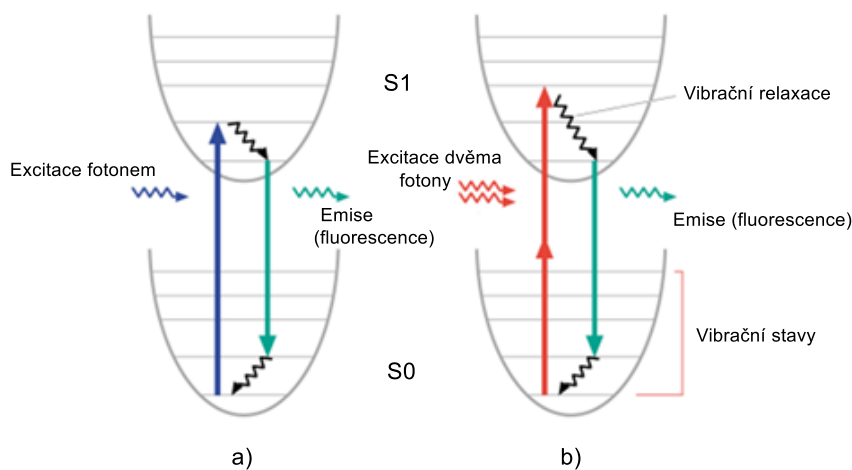
Obrázek 6 Příklady ACQ (a) a AIE (b,c) efektu.¹⁴

1.4 DVOUFOTONOVÁ ABSORPCE

Dvoufotonovou absorpcí (TPA, z angl. two photon absorption) rozumíme nelineární optický jev, při kterém se molekula excituje vlivem dvou dopadajících fotonů zároveň. Teoreticky TPA poprvé předpověděla jaderná fyzička Maria Göppert-Mayer v roce 1931 a první experimentální důkazy přišly o 30 let později, kdy byla dvoufotonová absorpce pozorována dvojicí Kaiser a Garrett v krystalu CaF₂ dopovaném europiem.^{15,16}

Při TPA se účastní excitace elektronu dva fotony, které mají dohromady stejnou energii, jaká je potřeba při absorpci jednofotonové (OPA, z angl. one photon absorption). Z toho vyplývá, že každý foton má poloviční energii a dvojnásobnou vlnovou délku. Při velkých intenzitách světla, jaké generují například pulzní titan-safírové lasery, se v materiálu pohybuje velké množství fotonů a roste pravděpodobnost, že se potkají dva na stejném místě ve stejném okamžiku. Tyto nízkenergetické fotony mají společně dostatečnou energii, kterou mohou předat elektronu v látce a tím dochází k jevu TPA.^{17,18}

Tuto situaci znázorňuje Jablonského diagram na **Obrázku 7**. U jedno- i dvoufotonové absorpce platí, že po excitaci se elektron dostane pomocí vibračních pochodů na nižší úroveň S1. Následná relaxace spojená s emisí fluorescenčního záření na základní hladinu S0 je pro OPA i TPA téměř totožná.¹⁷



Obrázek 7 Jablonského diagram pro jednofotonovou (a) a dvoufotonovou (b) absorpci.¹⁹

Zatímco OPA závisí na intenzitě excitačního zdroje lineárně, TPA je nelineární proces třetího řádu. To znamená, že pravděpodobnost současné absorpce dvou fotonů molekulou je přímo úměrná druhé mocnině intenzity excitačního záření:^{17,20}

$$n_2 = \frac{1}{2} \delta N_g \left(\frac{I}{E_{ph}} \right)^2, \quad (5)$$

kde n_2 je počet molekul excitovaných v jednotce objemu za jednotku času, δ je TPA absorpční průřez, N_g je hustota molekul v základním stavu, I je intenzita excitačního zdroje záření a E_{ph} je energie fotonu. Člen $\frac{1}{2}$ vyjadřuje podmínku dvou fotonů nutných k excitaci.

Jak již bylo řečeno, k excitaci dochází pouze v místech s vysokou hustotou toku fotonů. Intenzita se snižuje se čtvercem vzdálenosti od místa zacílení paprsku, čímž se liší od OPA, která probíhá v celém ozářeném objemu. Toho se využívá například v biologickém zobrazování. Působíme-li světelným paprskem na biologický vzorek ze dvou různých směrů, dojde k absorpci pouze v místě křížení paprsků, což pomáhá odstranit nežádoucí šum na pozadí. Další nespornou výhodou je skutečnost, že použité fotony pocházejí z IČ nebo Vis oblasti, které jsou díky nižší energii kompatibilnější s biologickým materiálem.²¹

1.4.1. TPA průřez δ

Ke stanovení TPA účinnosti v daném materiálu se používá tzv. absorpční účinný TPA průřez δ , anglicky TPA cross section.²² Lze jej definovat pomocí následující rovnice pro paprsek šířící se materiálem ve směru osy z:

$$\frac{d\phi}{dz} = -\delta N_g \phi^2, \quad (6)$$

kde ϕ je světelný tok (počet fotonů na jednotku plochy za jednotku času), δ je TPA absorpční průřez, N_g je hustota molekul v základním stavu.

Pokud v materiálu probíhá také jednofotonová absorpce při stejné excitační vlnové délce, rovnice se rozšíří o lineární člen:

$$\frac{d\phi}{dz} = -\alpha N_g \phi - \delta N_g \phi^2, \quad (7)$$

kde α je absorpční průřez OPA.

Světelný tok ϕ je s intenzitou záření I spojen vztahem $\phi = \frac{I}{E_{ph}}$, čímž po dosazení do rovnice (7) dostaneme:

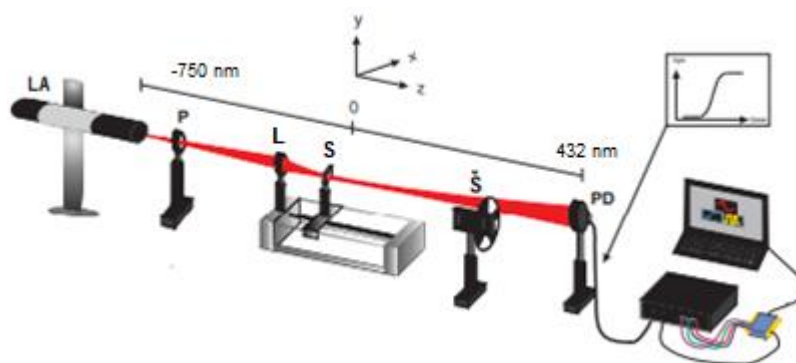
$$\frac{dI}{dz} = -\alpha N_g I - \frac{\delta}{E_{ph}} N_g I^2, \quad (8)$$

Zlomek $\frac{\delta}{E_{ph}}$ vyjadřuje TPA průřez. K počtě objevitelky Göppert Mayer se udává v jednotkách GM, kdy 1 GM odpovídá $10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{foton}^{-1}$. Obvykle se hodnoty TPA průřezů pohybují v rozmezí 1 – 100 GM.²²

1.4.2. Metody měření TPA

- **Z-scan**

Z-scan je metoda, která se běžně využívá k měření optických nelineárních vlastností materiálů pro svou citlivost a jednoduchost (**Obrázek 8**). Paprsek vycházející z femtosekundového laseru prochází čočkou a je soustředěn do ohniska, ze kterého se opět rozbíhá a prochází pohybujícím se vzorkem. Za ním se nachází štěrbinová rovina, která má dvě pozice – zavřená nebo otevřená. V pozici otevřeno jí prochází centrální část paprsku a dopadá na detektor, který zaznamenává intenzitu záření v závislosti na pozici vzorku. Využívané lasery mají frekvenci 1 kHz a výš, která může způsobovat tzv. ACE efekt (Accumulated Thermal Effect), což je tepelná změna indexu lomu vyvolaná předchozím pulzem, která negativně ovlivní měření dalším pulzem.^{23,24}

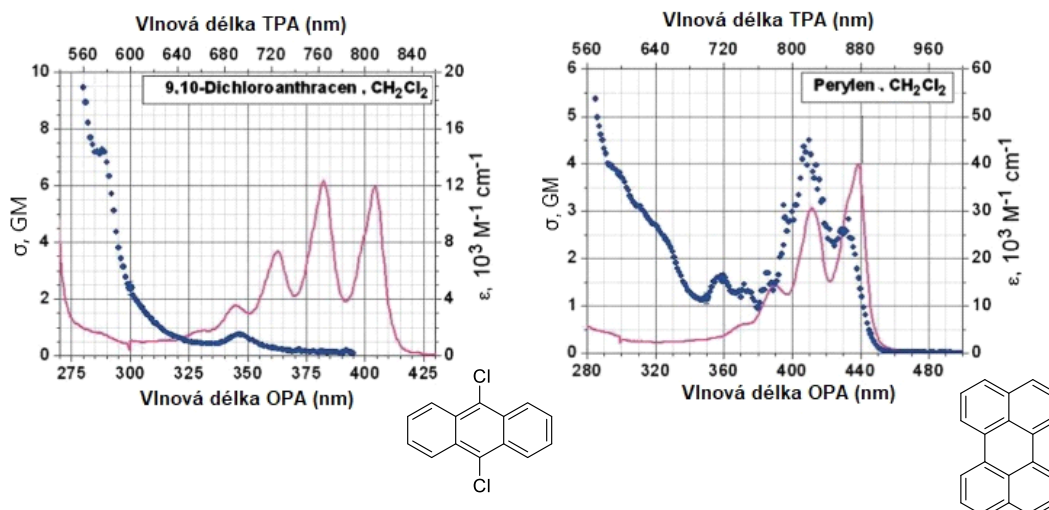


Obrázek 8 Experimentální setup Z-scan techniky; laser (LA), polarizátor (P), čočka (L), vzorek (S), štěrbinová rovina (Š), fotodetektor (PD).²⁵

- **TPEF Metoda měření dvoufotonové fluorescence**

Tuto metodiku poprvé publikovali Xu a Webb v roce 1996.²¹ Spočívá v porovnání spektra vzorku a spektra reference o známé hodnotě TPA průřezu pro více vlnových délek. Měření vzorku a reference musí probíhat za stejných podmínek. Ultrakrátké pulsy jsou směřovány na vzorek, zatímco je monitorována fluorescenční odezva pomocí monochromátoru a fotonásobiče.^{20,24}

V literatuře lze nalézt referenční spektra a průřezy látek pro různé vlnové délky. Vyhodnocení průřezu vyžaduje ve většině případů znalost kvantového výtěžku, jenž není vždy k dispozici a významně navíc závisí na rozpouštědle. Proto se hodnoty uvedené v literatuře často liší. Makarov et. al. publikoval výsledky měření u série komerčně dostupných barviv.^{20,21,26} Dva zástupce s jejich fluorescenčními spektry zobrazuje následující **Obrázek 9**:

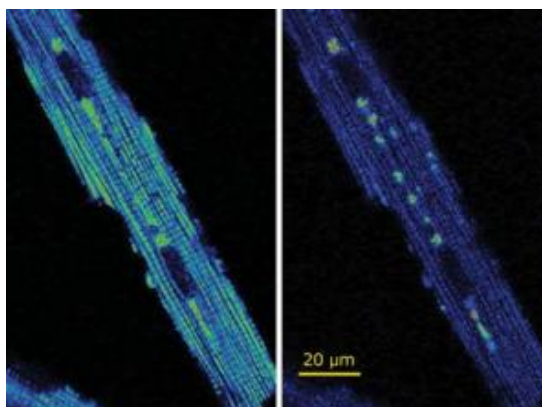


Obrázek 9 Jednofotonová (fialová) a dvoufotonová (modrá) emisní spektra perylenu a 9,10-dichloroantracenu. Měřeno v DCM.²²

1.4.3. Využití TPA

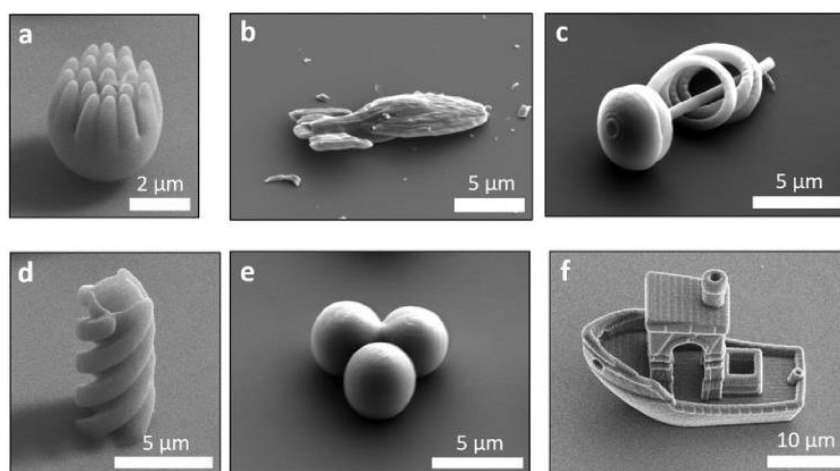
Široké využití našla TPA v zobrazovacích technikách, při tvorbě 3D optické paměti či ve fotodynamické terapii. Atraktivní metodou se stala dvoufotonová polymerace, díky které lze vyrábět 3D mikrostruktury.^{20,21}

V roce 1990 američtí vědci v čele s W. W. Webbem představili dvoufotonový mikroskop, který výrazně rozšířil možnosti pozorování biologických struktur s vysokým rozlišením (**Obrázek 10**).²⁷ Dva fotony nutné k excitaci zajišťuje speciální laser s šířkou pulzu řádově pouhých 100 femtosekund. K TPA pak dochází pouze v ohnisku objektivu, čímž je potlačeno zhášení fluorescenčních barviv v nezaostřených místech vzorku. Mezi další výhody patří větší hloubka proostření, kontrastnější zobrazení v hlubších vrstvách vzorku a snížená fototoxicita, která umožňuje dlouhodobé pozorování živých buněk.⁷



Obrázek 10 Kardiomyocyt nasnímaný dvoufotonovým mikroskopem při 410 – 490 nm (vlevo) a 510 – 650 nm (vpravo). Excitace provedena vlnovou délkou 750 nm.⁶

Technika přímého laserového zápisu, zvaná také jako dvoufotonová polymerace (TPP, z angl. two photon polymerisation), je nelineární optický proces založený na teorii dvoufotonové absorpce. Uplatňuje se pro vytváření mikroobjektů, jako jsou mikrorotory, ventily či pumpy v mikrofluidních systémech. Fokuseovaný laserový svazek se využívá k polymeraci roztoku monomeru, který ztuhne pouze v místech, kde je intenzita fotonů dostatečná k uskutečnění dvoufotonové absorpce. Detaily vznikající struktury pak budou mít menší rozměry, než je vlnová délka použitého světla. Rachel P. Doherty a její kolegové z univerzity v Liedenu publikovali v roce 2020 v rámci výzkumu tzv. *microswimmers*, což jsou mikroskopická zařízení různých tvarů, která jsou vytištěna 3D tiskárnou a dosahují velikosti kolem 5 mikronů (**Obrázek 11**). Na svém povrchu nesou vrstvu platiny, která katalyzuje rozklad peroxidu vodíku, jenž je nosným médiem, a ve kterém dokážou připravené mikrostruktury „plavat“. Do budoucna by podobné systémy měly být využívány v medicíně k cílené distribuci léčiv krevním řečištěm v těle pacienta přímo do místa potřeby.²⁸



Obrázek 11 SEM snímky struktur vytištěných 3D tiskárnou pomocí dvoufotonové polymerace, tzv. *microswimmers*.²⁸

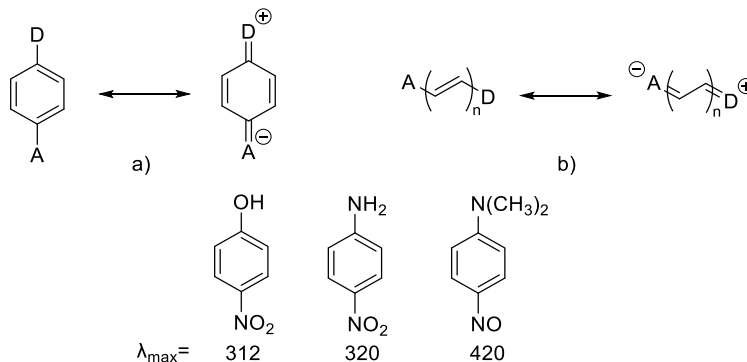
Dvoufotonová absorpce se také využívá v technologii paměťových optických disků. K ukládání a přenosu informací se používají různá datová úložiště, na která se kladou stále vyšší nároky z hlediska kapacit a přenosových rychlostí. Světoví výrobci fotoaparátů a spotřební elektroniky, jako jsou například japonské giganty Panasonic nebo Fujifilm, vyvíjí a patentují technologie optických médií nové generace, které by poskytovaly kapacitu až 15 TB díky oboustrannému zápisu a vysoké hustotě záznamu dat. Tato technologie disponuje laserem, který dokáže zacílit na menší a přesněji definovanou oblast, čímž lze výrazně zvýšit počet vrstev. Výrobci udávají také vysokou životnost zápisu, a to až 50 let.^{29,30}

1.5 CHROMOFORY A VNITŘNÍ PŘENOS NÁBOJE

Pod pojmem chromofor chápeme molekulu nebo její část, která je schopna absorbovat v UV/Vis oblasti spektra a projevit se svojí barevností. Lidské oko je schopno vnímat pouze malou část spektra, a to vlnové délky od 380 do 750 nm. Barevnost molekuly lze vypočítat na základě vyšetření molekulových orbitalů a jejich obsazení, avšak existují i určitá pravidla mezi strukturou a barevností látky, které nám pomáhají předpovídat barevné chování bez složitých kvantově chemických výpočtů. Základní podmínkou je přítomnost určitých prvků ve struktuře chromoforu, které budou absorbovat elektromagnetické záření ve viditelné části spektra. Na aromatické jádro je nejčastěji zavedena donorní skupina (D), která do systému dodává elektrony díky svému +I či +M efektu, nebo akceptorní jednotka (A), která je naopak odčerpává (-I, -M efekt). Právě díky zabudování těchto substituentů dochází v absorpčních spektrech k bathochromnímu (a hyperchromnímu) posunu.

Design chromoforů lze navrhnout různými způsoby, avšak nejvíce pozornosti je v současné době věnováno tzv. push pull molekulám, ve kterých je donorní skupina spojená s akceptorní přes π -konjugovaný systém násobných vazeb. V takových sloučeninách dochází k přímé konjugaci díky vnitřnímu přenosu náboje (ICT, z angl. intramolecular charge transfer), který lze znázornit pomocí limitních rezonančních struktur (**Obrázek 12**).

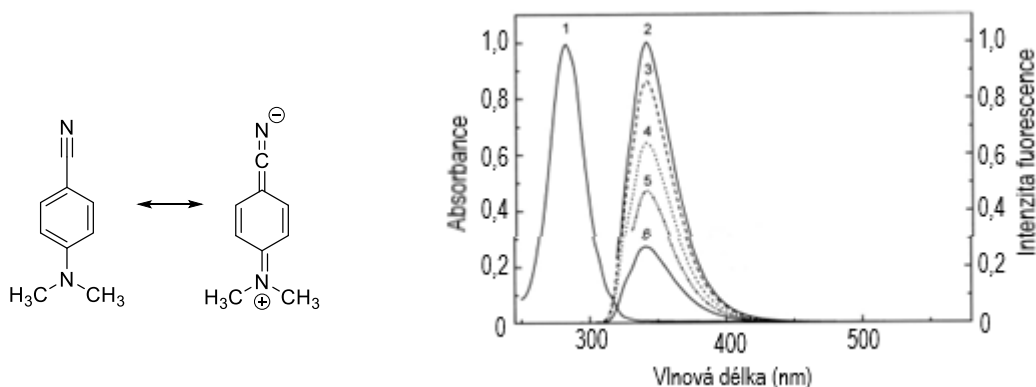
Z chinoidního uspořádání je patrné, že v D- π -A systémech dochází vlivem ICT k polarizaci molekuly. S vyšší mírou ICT se tvoří výraznější dipól. Díky této molekulární komunikaci vzniká nízkoenergetický molekulový orbital HOMO, ve kterém proběhne excitace elektronu ze základního π orbitalu na vyšší hladinu orbitalu LUMO. V absorpčním spektru tento přechod projevuje příslušným pásem „přenosu náboje“ (CT pás, z angl. charge transfer), jehož λ_{\max} je posunuta oproti samostatnému donoru nebo akceptoru. V případě, že donor a akceptor nejsou spojeny vazbami, může se ICT přenášet také přes prostor.³¹



Obrázek 12 Limitní rezonanční struktury v aromatickém (a) a polyenovém (b) systému.

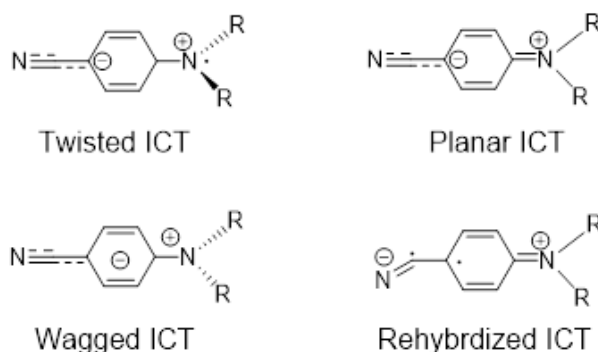
Absorpční maxima vybraných push-pull molekul.³¹

V 60. letech minulého století Lippert jako první studoval ICT efekt 4-*N,N*-dimethylaminobenzonitrilu a jeho spektrální vlastnosti (**Obrázek 13**). Během přechodu ze základního do excitovaného stavu se mění dipólový moment molekuly, čímž se látka stává citlivou na okolní prostředí a může vykazovat spektrální odlišnosti v různých typech rozpouštědel.³²



Obrázek 13 Absorpční (1) a fluorescenční (2-6) spektrum 4-*N,N*-dimethylaminobenzonitrilu v cyklohexanu pro různé vlnové délky excitace; (2) 310 nm, (3) 260 nm, (4) 270 nm, (5) 320 nm, (6) 280 nm.³³

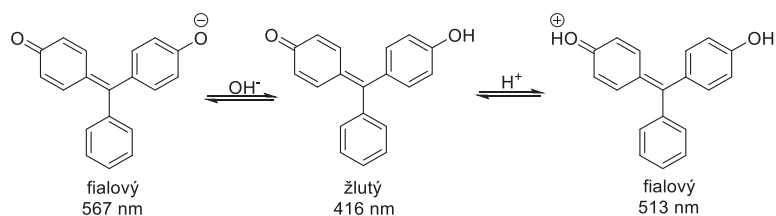
Do dnešní doby se vyvinulo několik teorií popisujících vztah mezi geometrií molekuly a přenosem náboje. Model TICT (Twisted Intramolecular Charge Transfer) předpokládá vytočení $-NMe_2$ z roviny benzenového jádra o 90° , čímž je míra konjugace snížena. Pokud je jádro a $-NMe_2$ v jedné rovině, hovoříme o planárním ICT, který zdůrazňuje rozdíl energií hladin a vibrační interakce. Dále byly navrženy modely WICT (Wagged Intramolecular Charge Transfer), resp. RICT (Rehybridized Intramolecular Charge Transfer), které souvisí se změnou hybridizace dusíku $-NMe_2$, resp. uhlíku v $-CN$ skupině (**Obrázek 14**).³⁴



Obrázek 14 Modely intramolekulárního přenosu náboje.²⁷

Přenos náboje také ovlivňuje charakter prostředí, ve kterém se chromofory nachází. V kyselém nebo naopak zásaditém prostředí může docházet k ionizaci molekul, která bude výrazně ovlivňovat vzhled absorpčních spekter. Jestliže je vznikem iontů zesilován

elektronodonorní nebo elektronakceptorní efekt, dojde k bathochromnímu (a hyperchromnímu) posunu. Naopak, je-li ionizací původní charakter substituentu rušen, dojde k hypsochromnímu (a hypochromnímu) posunu λ_{\max} . Příkladem je molekula benzaurinu, který v závislosti na pH mění absorpční maximum (**Obrázek 15**).³¹

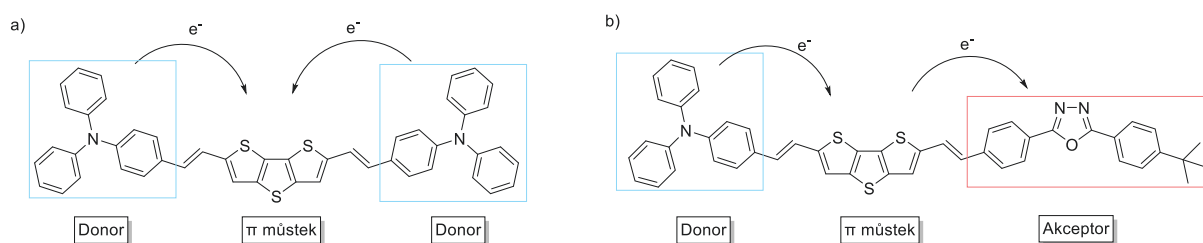


Obrázek 15 Ionizace elektronodonorního barviva benzaurinu vedoucí k bathochromnímu posunu.³¹

Chromofory s ICT jsou v současné době zkoumány pro jejich nelineární optické vlastnosti druhého či třetího řádu. Jejich unikátní dipolární charakter je předurčuje pro aplikace v optoelektrických zařízeních typu OLED, optických pamětích a fotovoltaických článcích.³⁵

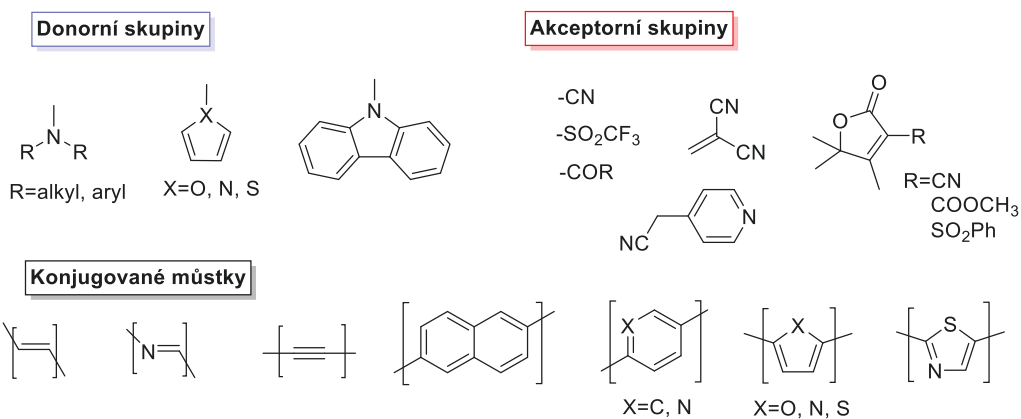
1.6 STRUKTURA A STAVEBNÍ BLOKY CHROMOFORŮ

Existuje mnoho typů a struktur chromoforů, které lze dělit na základě různých kritérií. Mezi základní stavební kameny patří již zmiňovaná donorní a akceptorní jednotka, které jsou spojené můstkem. Z hlediska symetrie molekuly lze chromofory rozdělit na symetrické a nesymetrické. Na **Obrázku 16** je šipkami naznačen tok elektronů konjugovaným systémem, který je základní podmínkou pro fluorescenční a nelineární optické vlastnosti.³⁵



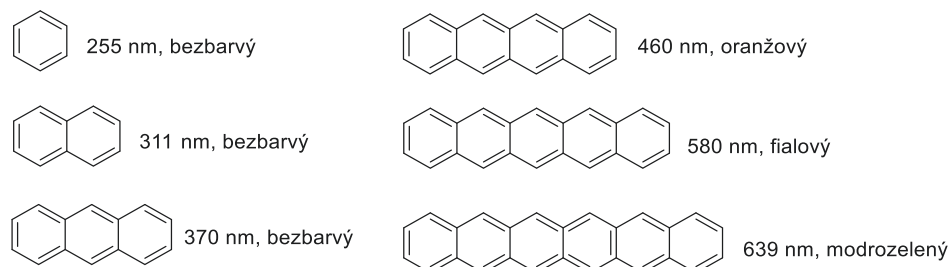
Obrázek 16 Příklady chromoforu symetrického (a) a asymetrického (b).³⁵

Dialkyl- a diarylamino- skupiny jsou nejčastějším typem terminálních donorů, což dokládá i hodnota Hammettovy konstanty pro $-NMe_2$ $\sigma_p^+ = -1,70$ (oproti tomu slabší skupina $-OMe$ $\sigma_p^+ = -0,78$). Další příklady donorních i akceptorních skupin jsou zobrazeny na **Obrázku 17**. Zabudováním stavebních bloků s vhodnými elektronickými efekty lze docílit posunu emisních pásů až do blízké IČ oblasti s maximy vlnových délek kolem 730 – 760 nm.³⁶



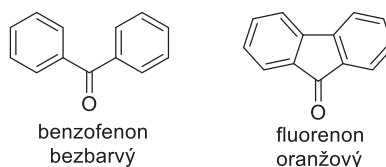
Obrázek 17 Vybrané stavební bloky ve struktuře opticky aktivních chromoforů.^{36,37}

Intramolekulární přenos náboje je zajišťován pomocí spojovacího π -můstku, který je nejčastěji tvořen konjugovanými násobnými vazbami. Prodlužováním systému dochází ve spektrech k bathochromnímu a hypsochromnímu posunu. Faktory, které budou dále ovlivňovat výsledné optické vlastnosti, jsou například typ molekuly v můstku, jeho délka, konformace (rigidní vs. planární) a počet π elektronů. Příkladem konjugace mohou být také lineárně anelované aromatické uhlovodíky, kdy se s prodlužováním řetězce mění barevnost a λ_{\max} (**Obrázek 18**).³¹



Obrázek 18 Změna absorpčních maxim a barvy u lineárních kondenzovaných aromatů.³¹

Zásadní vliv na optické vlastnosti chromoforů má konformace molekuly v prostoru, kdy je vyvíjena snaha systém planarizovat. Interakce π -elektronů je totiž maximální v rovinné struktuře, takže ztráta planarity vede k hypsochromnímu posunu, jak je naznačeno na **Obrázku 19**. Molární absorpční koeficient ϵ_{\max} je na ztrátu planarity mnohem citlivější než λ_{\max} .³⁷



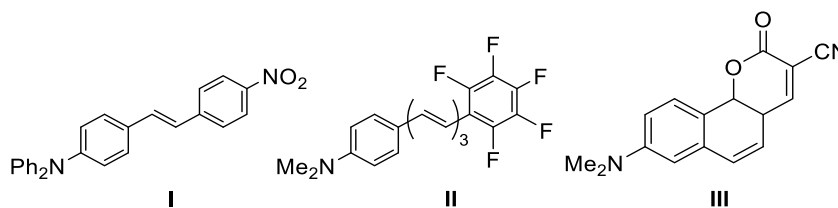
Obrázek 19 Vliv planarity na barevnost chromoforů.

1.7 ROZDĚLENÍ CHROMOFORŮ

He a kol. dělí organické multifotonové absorpční materiály na dipólové, kvadrupólové, oktapólové, dále pak deriváty trifenylaminu, [2.2]paracyklofany, anuleny a porfyriny. Následující výčet zahrnuje různé strukturální motivy s popisem elektronických vlivů na fluorescenční charakteristiky a δ_{\max} .³⁸

1.7.1. Dipólové chromofory

Do této skupiny push pull systémů řadíme strukturální motiv D- π -A. Velmi atraktivní jsou vhodně substituované *trans*-stilbeny (**Obr. 20**). Například pentafluorostilben **II** má oproti nitroderivátu **I** vyšší hodnotu δ_{\max} i emisní λ_{\max} z důvodu snadnějšího ICT přes delší můstek a také díky přítomnosti silně akceptorních fluorů. Jeho kvantový výtěžek však dosahuje velmi nízkých hodnot (**Tabulka 1**). Deriváty benzopyranu **III** jsou pro svou vysokou fotostabilitu a vhodnou rozpustnost ve vodě využívány v biozobrazování.



Obrázek 20 Dipólové chromofory.

Tabulka 1 Fluorescenční vlastnosti a TPA průřez vybraných dipólových chromoforů.

	Rozpouštědlo	δ_{\max} (fs-TPEF) [GM]	λ_{em} [nm]	ϕ [%]
I	THF	125	583	-
II	Toluen	500	525	0,026
III	Voda	470	590	0,050

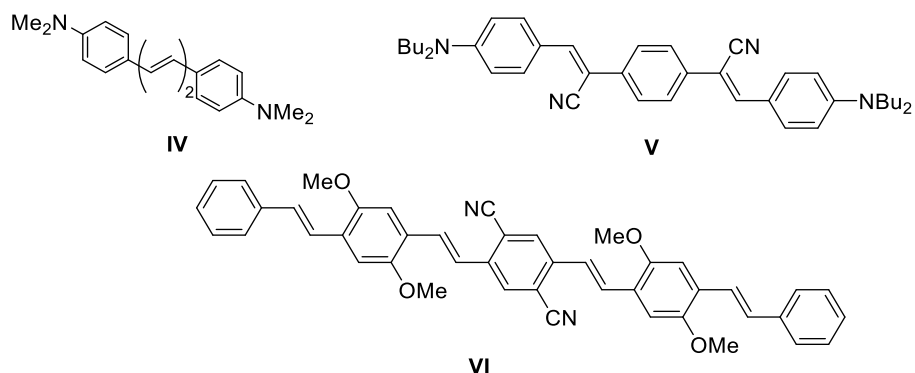
1.7.2. Kvadrupólové chromofory

Typickým uspořádáním kvadrupólů je D- π -D a A- π -A, ale můžeme se setkat i s D-A-D či s prodlouženými A- π -D- π -A a D- π -A- π -D. Do této kategorie lze zařadit deriváty stilbenů, fluorenu, 9,10-didehydrofenantrenu, antracenu a některých heterocyklů.

- **Trans stilbeny**

Zástupci D- π -D motivu jsou donory substituované *trans* stilbeny (**Obr. 21**). Také zde platí, že s prodloužujícím se vinylovým můstkem se zvyšují hodnoty fluorescenčních charakteristik. Můstek lze modifikovat přidáním CN- skupiny do vinylové polohy, jako je tomu

u molekuly **V**. Vysokou hodnotu TPA průřezu má zástupce **VI**, který díky prodlouženému π systému umožňuje vysokou míru přenosu náboje (**Tabulka 2**).



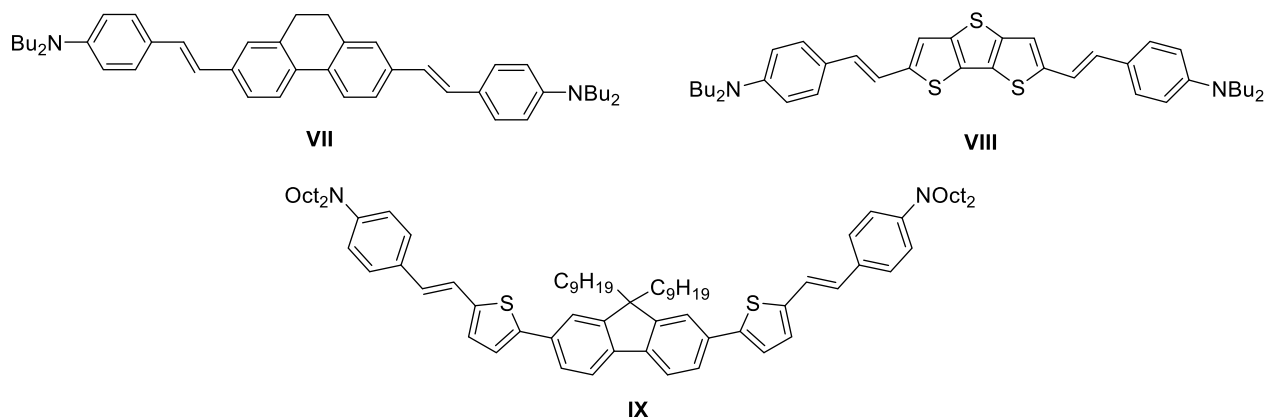
Obrázek 21 *Trans* stilbeny.

Tabulka 2 Fluorescenční vlastnosti a TPA průřez vybraných *trans* stilbenů.

	Rozpouštědlo	δ_{\max} (fs-TPEF) [GM]	λ_{em} [nm]	ϕ [%]
IV	Toluen	260	430	0,80
V	Toluen	890	504	-
VI	Toluen	5300	599	0,71

- **Deriváty fluorenu a 9,10-dihydrofenantrenu**

Deriváty fluorenu a 9,10-dihydrofenantrenu byly také zkoumány pro své optické vlastnosti (**Obr. 22**). Dvoufotonová absorpce fluorenových chromoforů je citlivá také na pH. Důležitým faktorem je zde rigidní centrum (**VII a IX**), které je můstkem fixováno a má omezenou volnou rotaci. Relativní účinnost přenosu náboje přes můstek v D- π -D kvadrupólech je snižován v pořadí fenyl \approx dihydrofenantrenyl \approx fluorenyl $>$ bifenyl $>$ dithienothiofenyl. Pokud v molekule **VII** zaměníme $-\text{NBu}_2$ za $-\text{SO}_2\text{Me}$, sníží se δ_{\max} i $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$, což naznačuje nižší efektivitu A- π -A systémů (**Tabulka 3**).



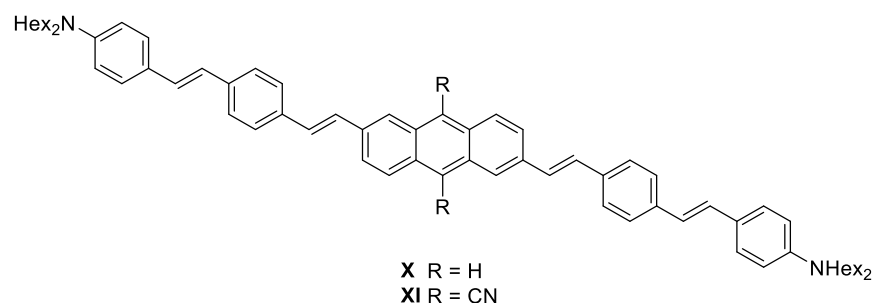
Obrázek 22 Deriváty fluorenu a 9,10-dihydrofenantrenu.

Tabulka 3 Fluorescenční vlastnosti a TPA průřez vybraných derivátů fluorenu a 9,10-dihydrofenantrenu.

	Rozpouštědlo	δ_{\max} (fs-TPEF) [GM]	λ_{em} [nm]	ϕ [%]
VII	DMSO	1200	540	0,77
VIII	Toluen	1260	557	0,79
IX	Toluen	1530	525	0,47

- Deriváty antracenu**

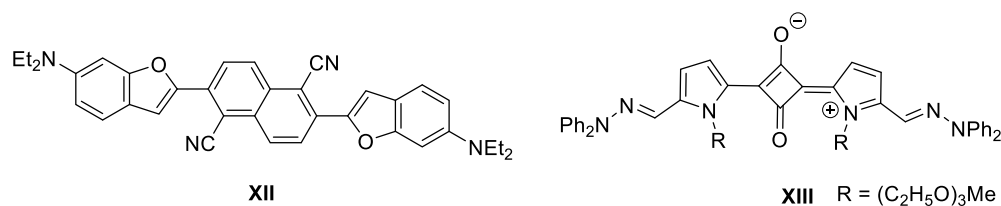
Středový můstek může tvořit také antracen (**Obr. 23, Tabulka 4**). Pokud je na něj zavedena CN- skupina, výrazně se zvýší hodnota TPA průřezu, avšak za cenu nižšího kvantového výtěžku (**X** vs. **XI**).

**Obrázek 23** Deriváty antracenu.**Tabulka 4** Fluorescenční vlastnosti a TPA průřez vybraných derivátů antracenu.

	Rozpouštědlo	δ_{\max} (fs-TPEF) [GM]	λ_{em} [nm]	ϕ [%]
X	Toluen	1140	503	0,64
XI	Toluen	5530	678	0,064

- Heterocyklické deriváty**

Zabudováním heterocyklu jakožto terminální skupiny lze docílit výrazného bathochromního posunu absorpčního pásu. Takto byly použity například indol a benzofuran (**Obr. 24**). Tyto molekuly nevykazují nijak vysoké TPA průřezy a kvantové výtěžky jsou mnohdy nedostačující, avšak možnou výhodou je zvýšená fotostabilita. Jako můstek lze zabudovat thiofen nebo pyrrol. Unikátními sloučeninami jsou squarainová barviva, která ve své struktuře obsahují akceptorní můstek a díky vysokému dipólovému momentu dosahují extrémních hodnot δ_{\max} až 27 000 (**Tabulka 5**).

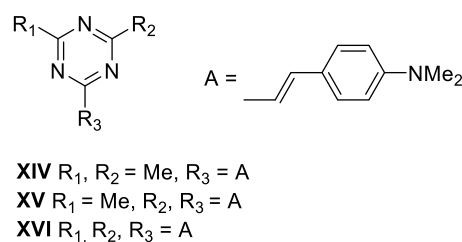
**Obrázek 24** Heterocyklické deriváty.

Tabulka 5 Fluorescenční vlastnosti a TPA průřez vybraných derivátů heterocyklů.

	Rozpouštědlo	δ_{\max} (fs-TPEF) [GM]	λ_{em} [nm]	ϕ [%]
XII	Toluen	1370	579	0,42
XIII	Toluen	9500	-	-

1.7.3. Oktapólové chromofory

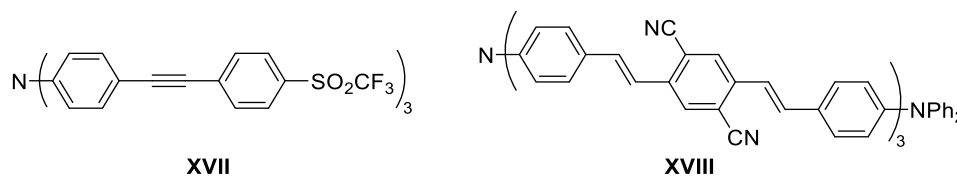
Oktapóly ve své struktuře obsahují centrální jádro (benzen či 1,3,5-triazin), které je často symetricky donorně či akceptorně substituováno přes vinylenový můstek (**Obr. 25**). Molekuly **XIV** až **XVI** vykazují rostoucí TPA průřez v závislosti na rostoucím počtu substituentů (**Tabulka 6**).

**Obrázek 25** Oktapólové chromofory.**Tabulka 6** Fluorescenční vlastnosti a TPA průřez vybraných oktapólových chromoforů.

	Rozpouštědlo	δ_{\max} (fs-TPEF) [GM]	λ_{em} [nm]	ϕ [%]
XIV	THF	343	486	0,024
XV	THF	1140	514	0,045
XVI	THF	2405	516	0,033

- Trifenylaminové deriváty**

Jak již bylo řečeno dříve, vícenásobně rozvětvené struktury jsou vhodné pro měření TPA a dosahují vysokých hodnot δ_{\max} (**Tabulka 7**). Teoretické studie odhalily, že toto navýšení je z důvodu interakce elektronových a jaderných vibračních módů. Na centrální dusík jsou napojeny jedna až tři větve s různými strukturálními motivy, nejčastěji je to D-A-D nebo D- π -A. Náhradou můstkové dvojné vazby za trojnou se spektrální vlastnosti zhorší z důvodu nižší míry přenosu náboje (**Obr. 26**).

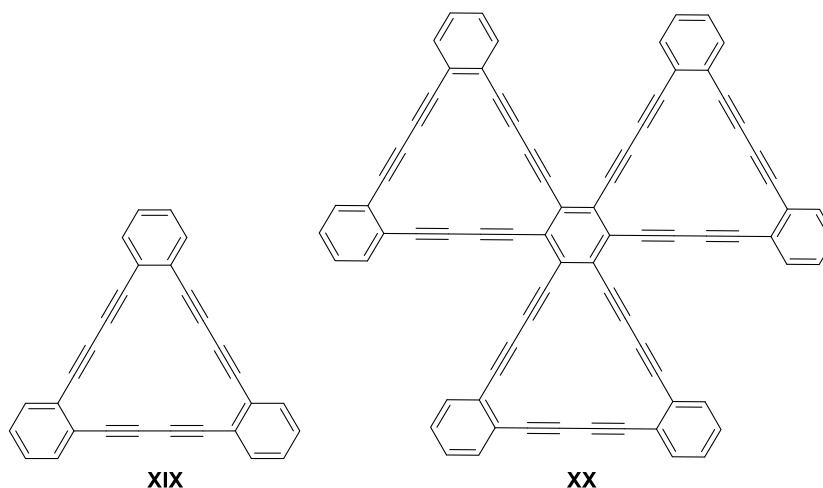
**Obrázek 26** Trifenylaminové chromofory.

Tabulka 7 Fluorescenční vlastnosti a TPA průřez vybraných trifenylaminových chromoforů.

	Rozpouštědlo	δ_{\max} (fs-TPEF) [GM]	λ_{em} [nm]	ϕ [%]
XVII	Toluen	495	450	0,78
XVIII	Toluen	5030	536	0,67

- **Anuleny a [2.2]paracyklofany**

[2.2]paracyklofany jsou planárně chirální látky, jejichž optické vlastnosti studoval Bartholomew a kol.³⁹ Dimery paracyklofanů vykazují vzhledem k monomerům bathochromní posuny absorpčních i emisních maxim. Anuleny jsou cyklické polyeny, které vykazují nárůst v hodnotách TPA průřezu, pokud se spojují do makrostruktur (**Obr. 27**). Díky tomu mají vysoký potenciál coby materiály vhodné pro studium dvoufotonové absorpce (**Tabulka 8**).



Obrázek 27 Anuleny a [2.2]paracyklofanů.

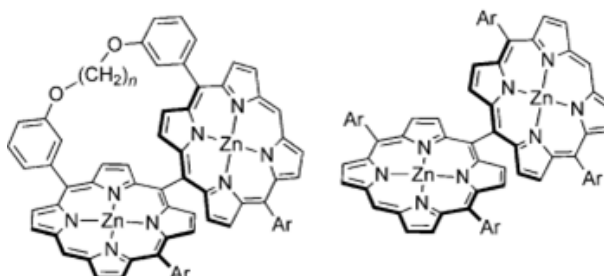
Tabulka 8 Fluorescenční vlastnosti a TPA průřez vybraných anulenů.

	Rozpouštědlo	δ_{\max} (fs-TPEF) [GM]	λ_{em} [nm]	ϕ [%]
XIX	DCM	11	389	-
XX	DCM	1346	500	-

- **Porfyriny**

Porfyriny patří mezi studované TPA materiály díky svému planárnímu skeletu a rozsáhlé π konjugaci (**Obr. 28**). Deriváty se mimo jiné uplatňují ve fotodynamické terapii díky dlouhé životnosti tripletového stavu. U takto objemných molekul je velmi důležité prostorové uspořádání a vzájemné interakce jednotlivých částí molekul. Vliv dihedrálního úhlu θ na dvoufotonovou absorpci byl studován Taem et al.⁴⁰ Dvě molekuly porfyrinu byly spojovány různě dlouhým linkerem a poté byla v závislosti na měnícím se dihedrálním úhlu sledována

hodnota δ_{\max} . Pokud jsou dva makrocykly spojeny napřímo bez můstku, je dihedrální úhel mezi nimi 90° a toto ortogonální uspořádání vykazuje $\delta_{\max} = 100$ GM (**Tabulka 9**). Pomocí UV/Vis spektrofotometrie bylo potvrzeno, že s postupným zkracováním linkeru se zvyšuje planarita a rigidita dimeru, což vede k vyšší konjugaci a vyšším hodnotám δ_{\max} .



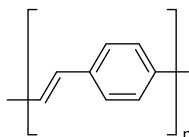
Obrázek 28 Porfyrinové chromofory.

Tabulka 9 Vliv dihedrálního úhlu θ na dvoufotonovou absorpci porfyrinů.

n	θ°	δ_{\max} (fs-z-scan) [GM]
5	77	3900
4	71	4800
3	48	6100
2	42	6300
1	36	7500
0	90	100

1.8 D- π -D OLIGOFENYLENVINYLENY

Fenylvinylénové oligomery (OPV) patří do skupiny π -konjugovaných organických barviv, jejichž skelet se skládá z určitého počtu opakujících se jednotek. Historicky první přípravu OPV publikoval roku 1961 Drefahl a Plötner.⁴¹



Obrázek 29 Poly(fenylvinylén).

Výzkumu těchto sloučenin byla v posledních letech věnována výrazná pozornost, a to především kvůli jejich potenciálnímu využití v dynamicky se rozvíjející oblasti organické elektroniky. Po absorbování sluneční nebo elektrické energie se OPV stávají vodivými, čehož se využívá v organických solárních článcích, fotovoltaických celách, pevnolátkových laserech nebo OLED a OFET technologiích. Strukturně přesně definované oligomery mohou sloužit jako modelové sloučeniny k odhadu chování a vlastností analogických polymerů. Zásadní podmínkou je *trans* uspořádání dvojných vazeb, které zajišťují termodynamickou stabilitu zkoumaných molekul. Nesubstituovaný OPV polymer tvoří žlutě zbarvený materiál, který lze upravovat do tenkých vrstev či modifikovat jeho strukturu, a měnit tak optické a chemicko-fyzikální vlastnosti.⁴²

Není bez zajímavosti, že Nobelovu cenu za chemii v roce 2000 dostali pánové Heeger, MacDiarmid a Shirakawa právě za vývoj π -konjugovaných polymerů, což předznamenalo exponenciální růst zájmu a aplikací těchto perspektivních materiálů.⁴³

1.8.1. Strategie syntézy oligofenylvinylénů

Do současné doby byla v literatuře popsána řada syntetických metodik. Pro tvorbu C=C vazeb jsou využívány reakce Wittigova, Horner-Wadsworth-Emmonsova (HWE)⁴⁴, Gilchova⁴⁵ nebo Knoevenagelova⁴⁶ (Schéma 1). Výsledkem těchto syntéz jsou často směsi *cis* a *trans* isomerů či vznik těžko separovatelných nežádoucích produktů. Vhodně zvolenými podmínkami však lze omezit vznik nežádoucího produktu na minimum. Dalším syntetickým přístupem jsou pak Pd katalyzované cross couplingy (Heck, Suzuki-Miyaura, Stille), které jsou často upřednostňovány kvůli mírným reakčním podmínkám, vysoké stereoselektivitě a kompatibilitě mnoha funkčních skupin.⁴⁷

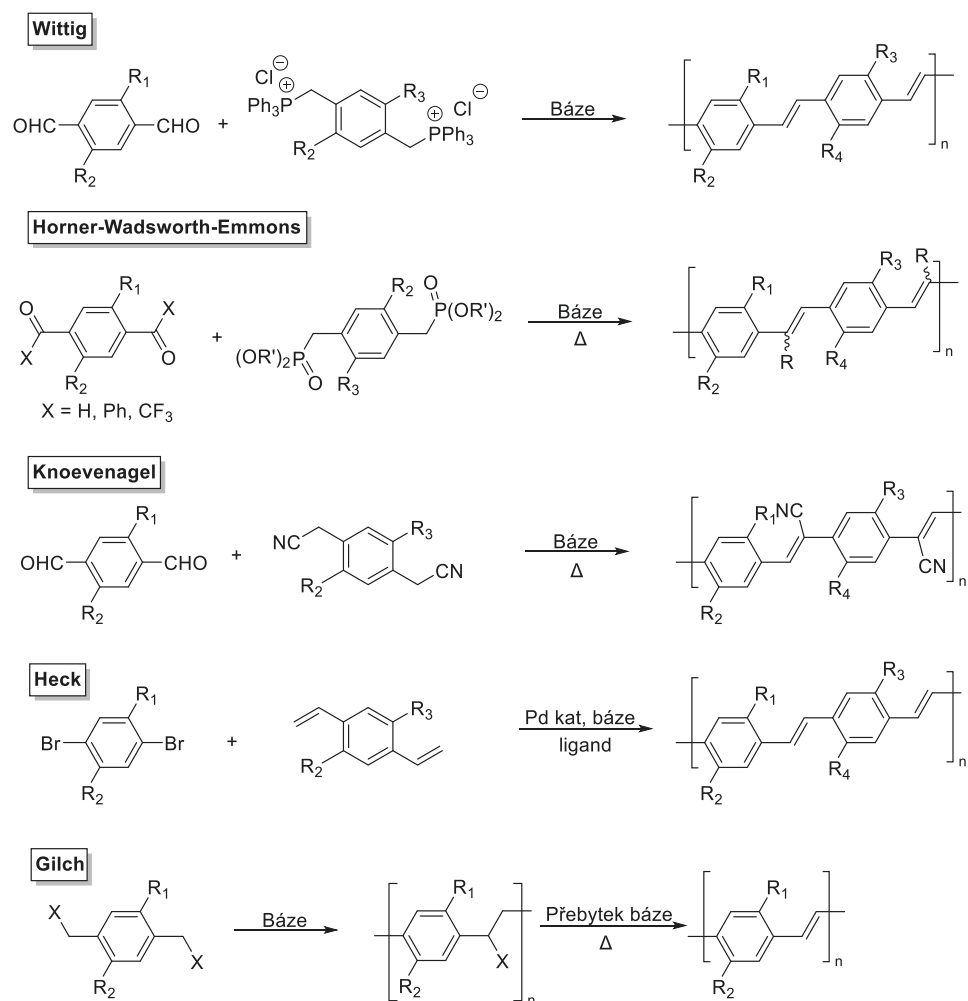


Schéma 1 Důležité syntetické přístupy v syntéze fenylenvinylenů.⁴⁸

V předložené diplomové práci byla pro tvorbu dvojných vazeb využita HWE reakce mezi příslušným fosfonátem a komponentou obsahující aldehydickou skupinu. V přítomnosti silné báze (NaH, *t*-BuOK) tvoří fosfonát karbaniont, tzv. „ylid“, který podléhá nukleofilní adici na karbonylovou skupinu přes stádium oxafosfetanového kruhu za vzniku příslušného olefinu. V závislosti na stabilitě karbaniontu dochází ke tvorbě *cis* i *trans* produktů. Stereoselektivita reakce je výsledkem jak kinetické, tak termodynamické kontroly během reverzibilní tvorby *erythro* a *threo* intermediátu. Typická tvorba *trans* alkenů může být vysvětlena přednostní tvorbou *threo* meziproductu, který je termodynamicky stabilnější. **Schéma 2** zobrazuje předpokládaný mechanismus HWE reakce z hlediska stereoselektivity.⁴⁹

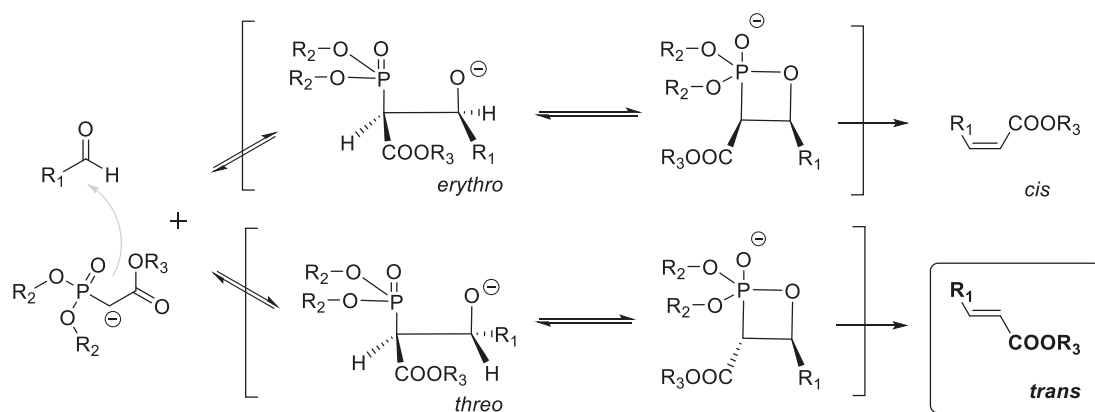


Schéma 2 Mechanismus vzniku *cis* a *trans* produktu Horner-Wadsworth-Emmons reakce.⁴⁹

Mizoroki-Heck cross coupling byl použit v syntéze 1,4-distyrylbenzenových derivátů substituovaných jak donorními, tak akceptorními substituenty.⁵⁰ Výchozí látky (**XXIa-e**) byly připraveny Wittigovou reakcí methyltrifenylfosfonium bromidu a příslušného aldehydu v přítomnosti K_2CO_3 . Dalším krokem byl Mizoroki-Heck coupling, který byl proveden dvěma metodami, které jsou zobrazeny na **Schématu 3**. Molekuly **XXIIe** a **XXIIIe** byly připraveny bazickou hydrolyzou s KOH v MeOH z derivátů **XXIIId**, resp. **XXIIIc**. Stereoselektivní vznik *trans* dvojných vazeb byl potvrzen IČ spektrometrií (přítomen pás odpovídající vibraci *trans* dvojných vazeb od $980 - 958 \text{ cm}^{-1}$, zároveň absence vibrace *cis* dvojných vazeb od $760 - 665 \text{ cm}^{-1}$) a ^1H NMR spektrem (interakční konstanta $J = 8 - 12 \text{ Hz}$ dle typu chromoforu).

Měření absorpčních spekter v DMF potvrdilo bathochromní posun v závislosti na míře přenosu elektronů mezi centrálním řetězcem a terminální donorní, resp. akceptorní skupinou. Přítomnost $-\text{OCH}_3$ skupiny (Série 1) na centrálním fenylenu navíc posunuje absorpční maxima do viditelné části spektra, avšak za cenu nižších kvantových výtěžků v porovnání se Sérií 2.

Syntéza výchozích látek

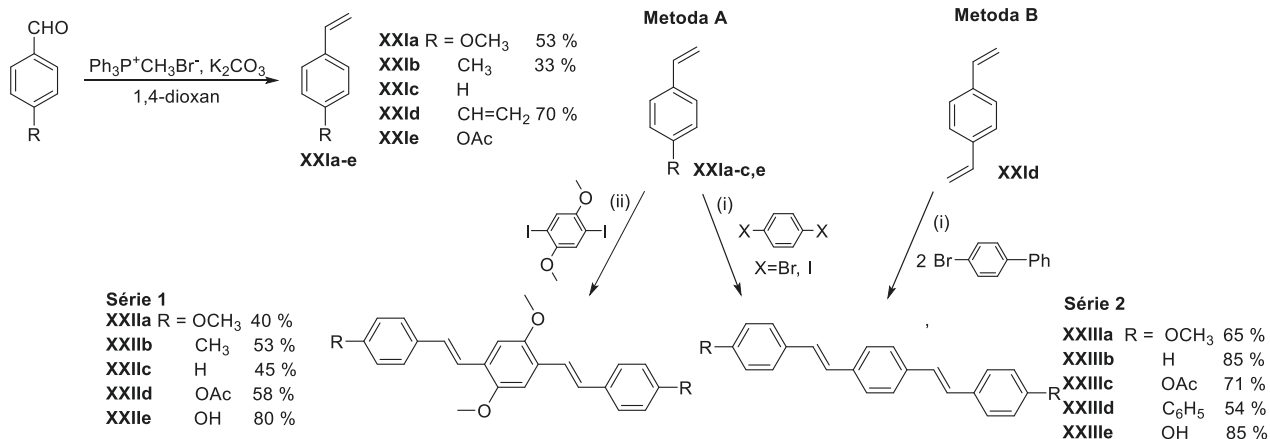


Schéma 3 Mizoroki-Heck coupling, Reakční podmínky: (i) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{P}(\text{OPh})_3$, Et_3N , DMF, $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 48 hod. (ii) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{P}(\text{Ph})_3$, Et_3N , 1,2-dioxan, $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 48 hod.⁵⁰

V praxi vyžadují mnohé aplikace polymerní materiály o přesně definovaném složení, prostorové orientaci a vhodných luminiscenčních vlastnostech. Díaz et al.⁴² představili v roce 2013 syntézu kopolymeru, v jehož struktuře se alternují jednotky 2,5-(fenylvinyleňů) a hexamethylenu (**Schéma 4**). Připravené chromofory absorbují v rozmezí 390 – 397 nm, což je charakteristické pro $\pi \rightarrow \pi^*$ přechod. Látky **XXV** a **XXVIb** dosáhly vysokých kvantových výtěžků 0,69, resp. 0,78. Polymery **XXVIa** a **XXVIb** jsou vysoce termostabilní, jejich teplota rozkladu byla naměřena vyšší než 350 °C a navíc jsou vhodné pro přípravu tenkých filmů, což výrazně rozšiřuje pole jejich potenciálního využití.

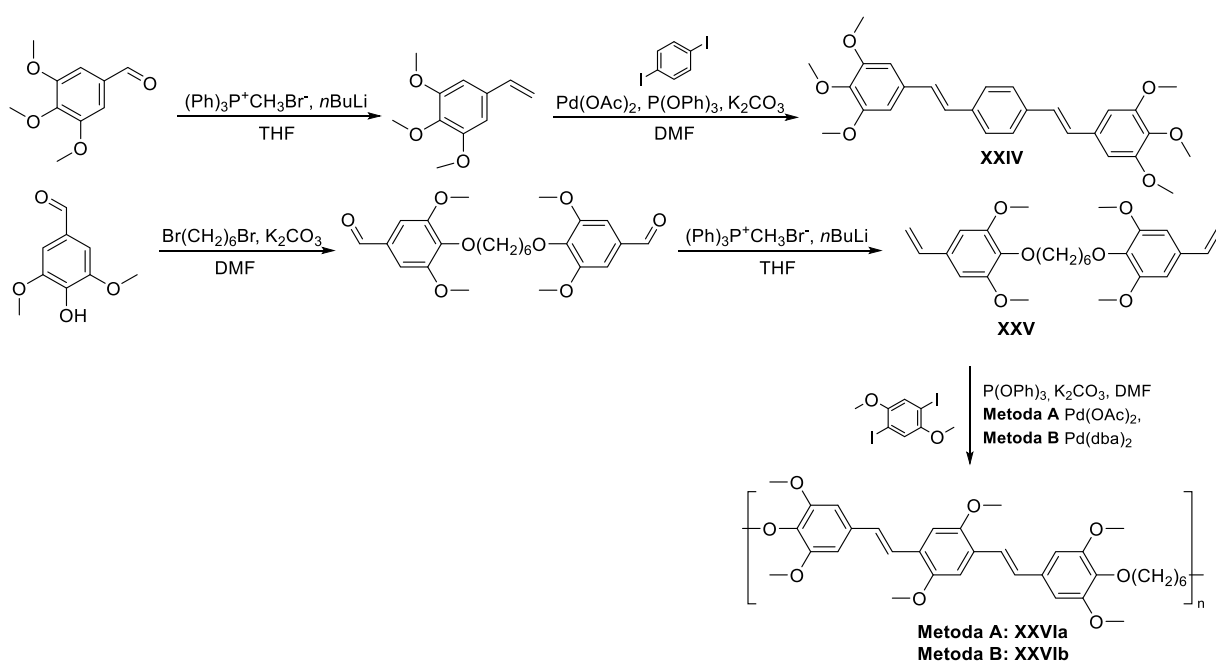


Schéma 4 Syntéza kopolymeru, kterou publikoval v roce 2013 Díaz et al.⁴²

Další metodu přípravy popsal Jiu et. al. v roce 2007.⁵¹ Pomocí Wittigovy reakce spojoval fenylvinyleňové segmenty končící aldehydickou funkcí se segmenty obsahující fosfoniovou sůl, čímž docílil různě dlouhých řetězců (**Schéma 5**). V prvním kroku byl výchozí hydrochinon **XXVII** převeden reakcí s 1-bromdodekanem na ether, na který byly poté zavedeny bromethyl skupiny. Následovala nukleofilní substituce bromů za bisfosfoniovou sůl **XXVIII**, která se již účastní finální Wittigovy reakce. Takto byly připraveny OPV se 3, 5 a 9 fenylóvými jádry různě substituovanými dialkoxy skupinami **XXIX**, které se na řetězec zavádí kvůli lepší rozpustnosti. Stejný tým také publikoval práci zabývající se supramolekulárními systémy na bázi OPV substituovaných porfyrinů.⁵² Připravené oligomery **XXX** a **XXXI** se skládají z OPV-porfyrin-OPV segmentů, ve středu porfyrinového skeletu se nachází dva ionty H^+ nebo Zn^{2+} . Autoři se ve člancích nevyjadřují ke stereoselektivitě, pouze zmiňují fakt, že Wittigovou reakcí vznikají nejčastěji směsi *cis* a *trans* produktů.

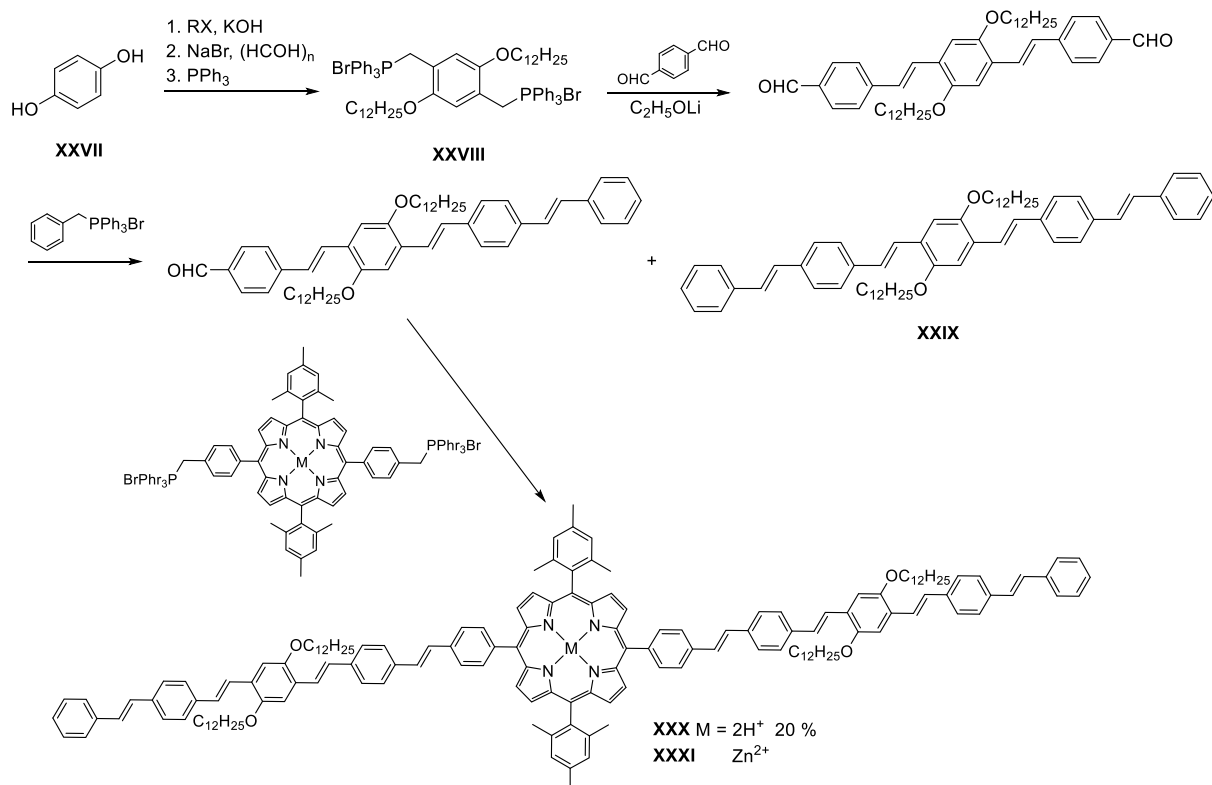


Schéma 5 Reakční sekvence zahrnující Wittigovu reakci pro přípravu OPV supramolekulárních systémů s porfyrinovým skeletem.⁵¹

V roce 2003 uvedl Plater přípravu série diarylaminostyrenů a jejich strukturálních analogů obsahujících hydrazonové či pyrrolové uskupení (**Schéma 6**).⁴⁴ V prvním kroku sekvence proběhla Arbuzova reakce mezi benzylbromidem a P(OEt)₃ za vzniku příslušného tetraethyl-(1,4-fenylenbis(methylen)bis(fosfonátu) **XXXII**. Druhou výchozí komponentou je různě substituovaný aromatický aldehyd **XXXIII**, který byl připraven Vilsmyerovou formylací trifenylaminu s POCl₃ v DMF. Intermediáty **XXXII** a **XXXIIIa-c** spolu reagují ve smyslu Horner-Wadsworth-Emmons kondenzace, v závislosti na substituci ve výtěžcích 66 – 81 %. Přednostně vzniká termodynamicky stabilnější *trans* izomer. Molekula **XXXV** byla připravena jako směs *cis* a *trans* izomerů, které byly úspěšně rozděleny na flash chromatografií. Na první pohled stejné žluté pevné látky se však liší například bodem tání, kdy *cis* izomer taje při 50 °C, *trans* při 70 °C. Látky **XXXVI** a **XXXVII** jsou další příklady publikovaných chromoforů.

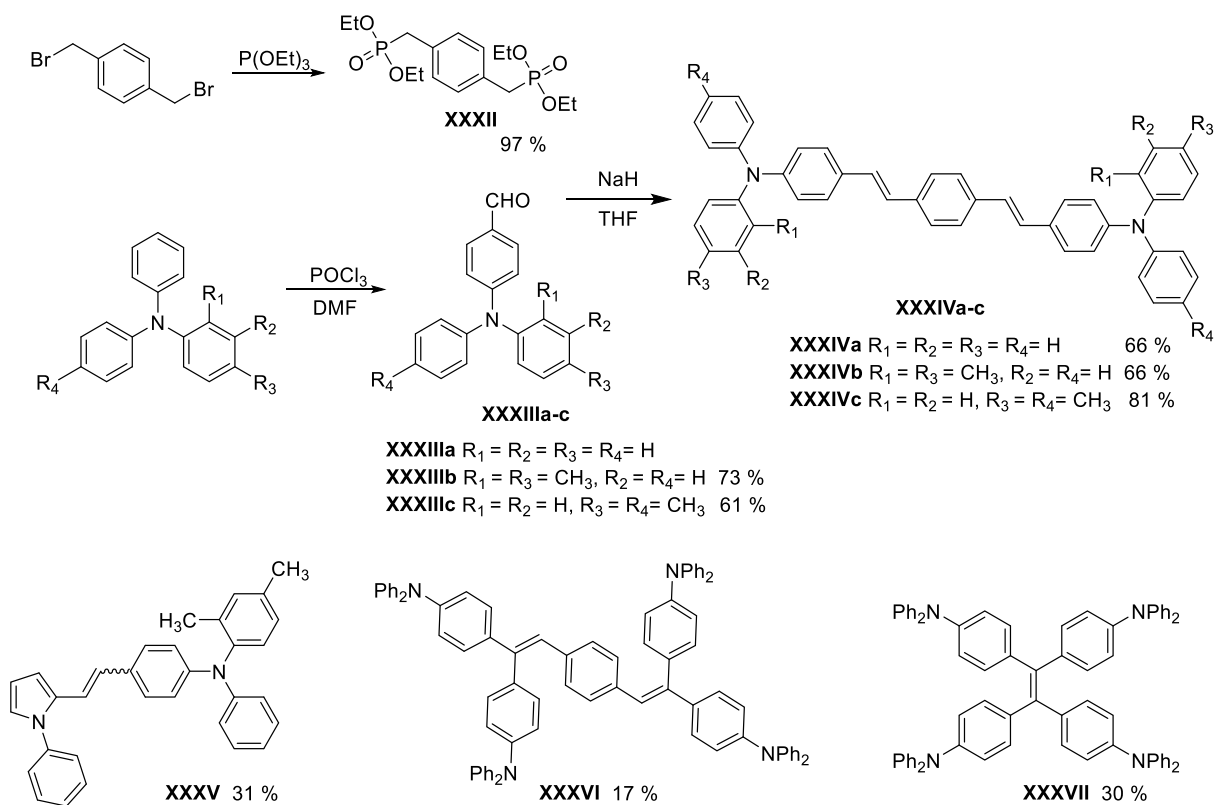
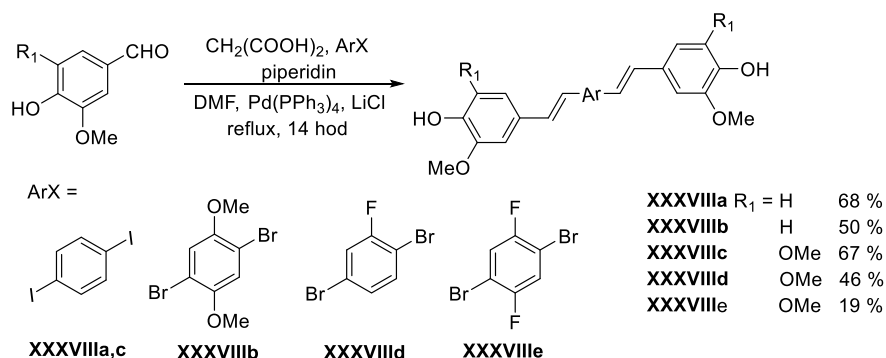


Schéma 6 Horner-Wadsworth-Emmons reakce a příklady dalších připravených chromoforů.⁴⁴

One pot olefinaci benzaldehydů publikoval roce 2010 Sharma a kol.⁵³ V jednom reakčním kroku proběhla kaskádovitá sekvence Knoevenagelovy kondenzace – dekarboxylace – Heckovy reakce za vzniku příslušných hydroxy- substituovaných OPV (**Schéma 7**). Výchozími látkami jsou substituovaný benzaldehyd a dihalogenbenzen (**XXXVIIIa-e**). Tripodální chromofor **XXXIX** vzniká z 1,3,5-tribrombenzenu, na který je vinylenovými můstky připojen 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd.



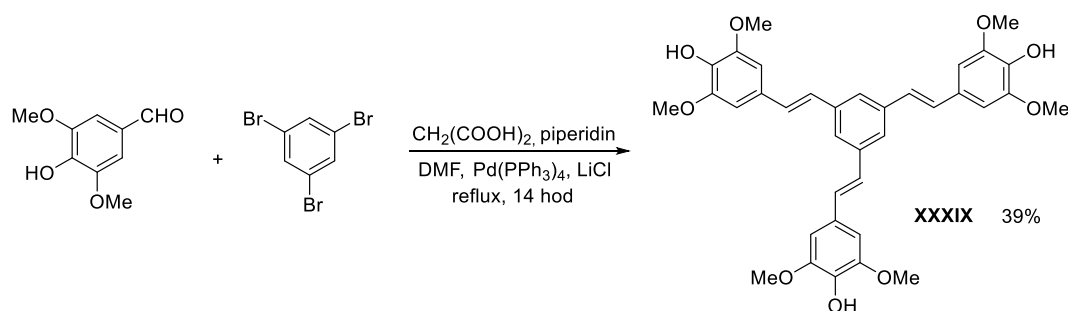
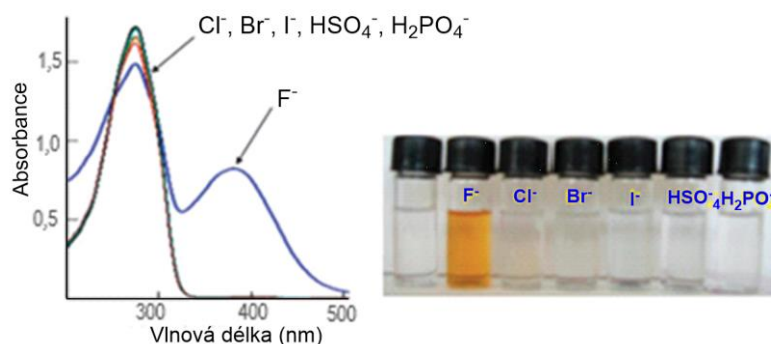


Schéma 7 Kaskádovitá sekvence Knoevenagelovy kondenzace – dekarboxylace – Heckovy reakce.⁵³

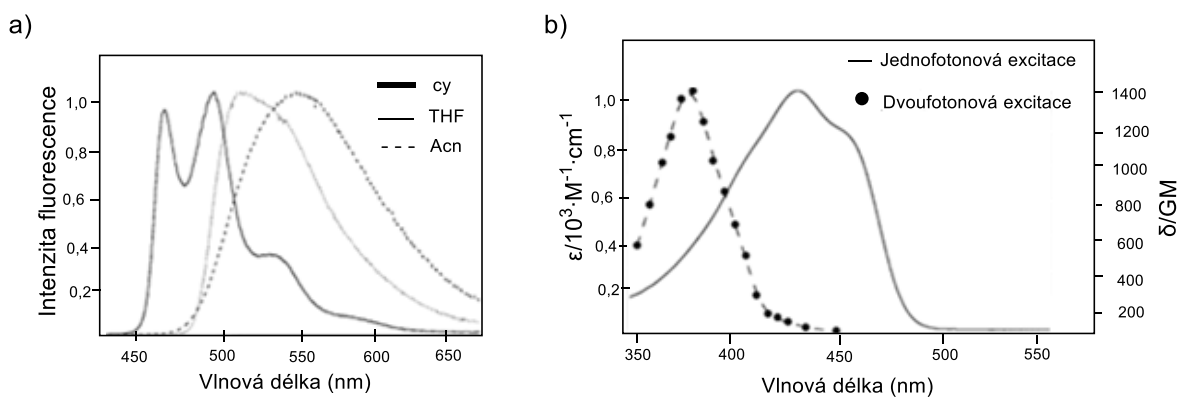
Připravené látky byly dále zkoumány jako potenciální sondy na přítomnost vybraných iontů. Pomocí UV/Vis spektrometrie bylo zkoumáno jejich chování v roztoku s vybranými TBA solemi (tetrabutylammonium halogenidy, hydrogensíran a dihydrogenfosforečnan). K vodným roztokům solí bylo přidáno definované množství studovaných chromoforů. Nejlepších výsledků dosáhl chromofor **XXXVIII**d, který jako jediný zbarvil čirý roztok fluoridových iontů do oranžova (**Obrázek 30**). Vizuální pozorování pak potvrdilo také UV/Vis spektrum, ve kterém po smíchání přibyl nový pás u 455 nm způsobený přenosem náboje mezi fenolickým a centrálním arylovým kruhem. Látky s takovými vlastnostmi mají do budoucna velký potenciál pro využití v detekci neurodegenerativních onemocnění (např. Alzheimerova choroba).⁵³



Obrázek 30 UV/Vis spektrum látky **XXXVIII**d v acetonitrilu po přidavku do roztoků TBA solí. Vizuální důkaz barevné změny roztoku fluoridů.

1.8.2. Vliv struktury na fotofyzikální vlastnosti

Modifikace hlavního uhlíkatého řetězce, délka konjugace, zavedení dalších postranních skupin i sterické faktory, to vše ovlivňuje fotofyzikální vlastnosti v roztoku, rozpustnost, tvary fluorescenčních spekter, energetické hladiny orbitalů či rychlostní konstanty zářivých i nezářivých přechodů. Přítomnost –OR nebo –NR₂ skupiny redukuje oxidační potenciál a způsobuje bathochromní posun, zatímco akceptorní skupiny jako –CN a –NO₂ snižují energii



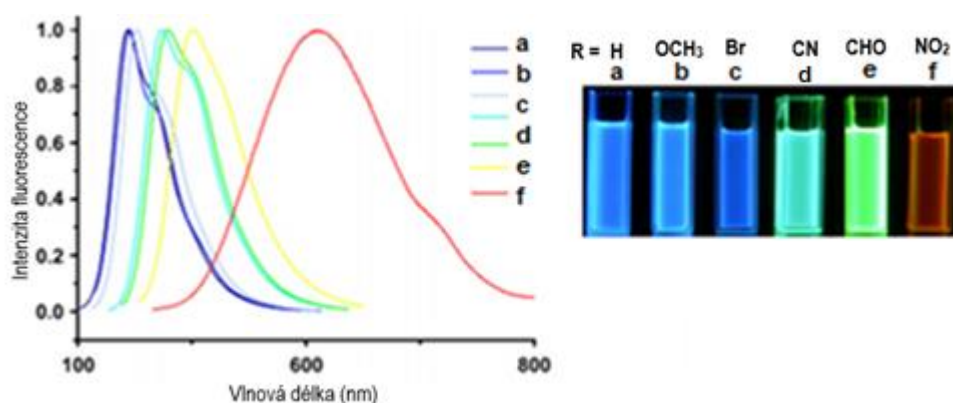
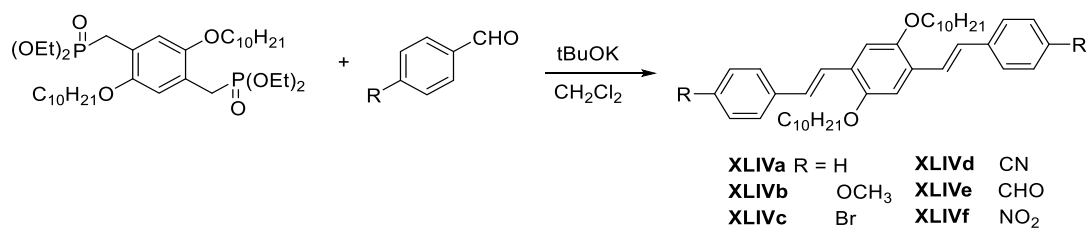
Obrázek 32 a) Dvofotonové emisní spektrum fluorescence chromoforu **XL** v rozpouštědlech s odlišnou polaritou při vlnové délce excitace 780 nm; (Cy) cyklohexan, (THF) tetrahydrofuran, (Acn) acetonitril.

b) Srovnání jedno- a dvofotonového absorpčního spektra chromoforu **XL** v toluenu.⁵⁴

Tabulka 10 Základní fluorescenční vlastnosti chromoforů připravených Strehmelem a kol.⁵⁴

Slouč.	Rozpouštědlo	λ_{ab} [nm]	λ_{fl} [nm]	ϕ [%]	δ_{max} (fs-TPEF) [GM]
XL	Toluen	430	456	0,58	1400
XLI	Toluen	386	445	0,99	600
XLII	Toluen	471	525	0,68	3000
XLIII	Toluen	437	528	0,31	4100

Ladění fluorescenčních vlastností změnou terminálních substituentů na oligomerních jednotkách fenylvinyleňů popsal také Jiu et al. v roce 2007.⁵⁵ Sérii zkoumaných chromoforů **1 – 7** připravil podle Wittigovy reakce v Hornerově uspořádání.



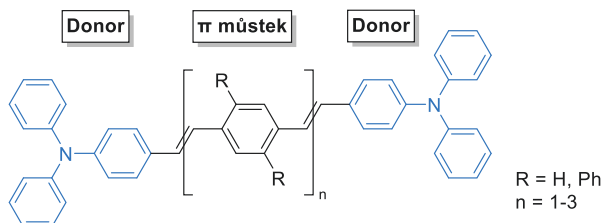
Obrázek 33 Fenylvinilyleny podle Jiu et al. a jejich fluorescenční spektra, vlnová délka excitace 365 nm.⁵⁵

Absorpční a fluorescenční spektra vykazují posun k vyšším vlnovým délkám se zvyšující se akceptorní silou koncového substituentu (**Obrázek 33**). Emisní maxima pokrývají téměř celou část viditelného spektra od modré až po červenou. NO₂⁻ derivát vykazuje oproti CHO⁻ výrazný bathochromní posun a snížený kvantový výtěžek, což vyplývá z nižšího energetického rozdílu mezi HOMO a LUMO orbitaly. Z porovnání fluorescenčních spekter CN⁻ a NO₂⁻ derivátu v různých solventech bylo zjištěno, že pouze u NO₂⁻ se s rozdílnou polaritou rozpouštědla mění kvantový výtěžek a rychlostní konstanta poklesu emise. Naopak u CN⁻ nebyla potvrzena závislost emisního maxima a výtěžku fluorescence na polaritě solventu.

V rámci elektrochemických měření byly měřeny redoxní potenciály oxidace a redukce, ze kterých lze vypočítat energie HOMO a LUMO orbitalů. Bylo zjištěno, že energie LUMO orbitalů přesně koresponduje s Hammettovými konstantami příslušných substituentů, což nám dovoluje předpovídat vlastnosti a chování nově navržených chromoforů.

1.9 NÁVRH SYNTETICKÉ CESTY D- π -D BIS(DIFENYLAMINO)-OLIGOFENYLENVINYLEŇŮ

Oligofenylenvinyleny jsou dlouhodobě zkoumány jako nadějně sloučeniny pro studium fluorescence a nelineárních optických jevů, zejména dvoufotonové absorpce. Při návrhu syntetické cesty bylo postupováno dle návodů známých z literatury, popř. s drobnými úpravami. Připravené molekuly obsahují strukturní motiv D- π -D, kdy jako donorní jednotka vystupuje trifenylamin a konjugovaný můstek je složen z různě dlouhých fenylenvinylenů, které mají na dvojných vazbách konfiguraci *trans* (**Obrázek 34**). Tento centrální řetězec je navíc substituován fenylovými jádry, které v pevném stavu zamezují π - π stackingu, a tím je omezeno zhášení fluorescence v pevném stavu.⁵⁶



Obrázek 34 Obecný návrh struktury D- π -D bis(difenylamino)-oligo(phenyl)vinylenů.

Navržené finální molekuly budou připraveny Horner-Wadsworth-Emmonsovou reakcí, při které vzniká dvojná vazba reakcí příslušné aldehydické skupiny molekuly **XLV** s různě substituovaným fosfonátem **XLVI**. Obecný postup pro přípravu fosfonátů **XLV** a **XLVIIa**

vychází z příslušných aldehydů (**XLVI**), které jsou redukovány na alkohol (**XLVIIc**) pomocí NaBH_4 . Appelovou reakcí s CBr_4 a PPh_3 je alkohol převeden na bromderivát (**XLVIIb**), který následně podléhá Arbuzově reakci využívající trialkylfosfit jako činidlo a rozpouštědlo zároveň.⁵⁷ Vícestupňová syntéza aldehydu **XLVI** byla popsána ve článku z roku 2021 kolegy v rámci naší pracovní skupiny.⁵⁸ Další využívanou reakcí je ochrana jedné aldehydické funkce převedením na acetal pomocí ethylenglykolu (**XLVIIb**), příp. trimethoxymethanu. Dalším typem reakce, která bude použita je parciální redukce dialdehydu za vzniku **XLVIIa** (Schéma 8).

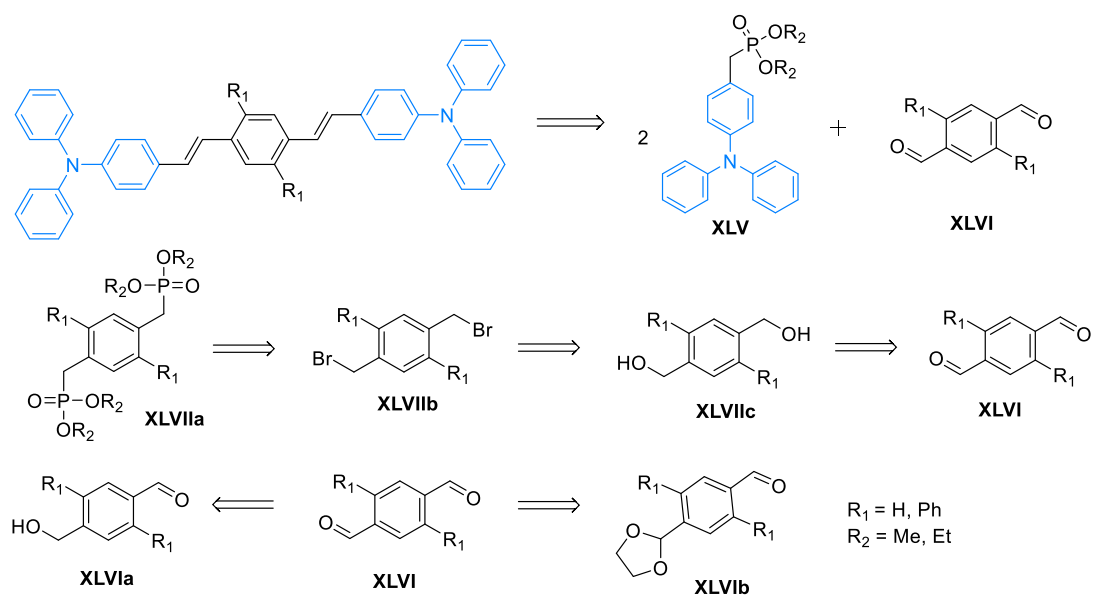


Schéma 8 Návrh syntézy vybraných intermediátů bis(difenylamino)-oligofenylvinulenů.

2 CÍL PRÁCE

Tato diplomová práce si klade za cíl na základě studia odborné literatury popsat luminiscenční vlastnosti organických látek se zaměřením na optické jevy, jako je fluorescence v roztoku, v pevné fázi či dvoufotonová absorpce. Dále je pozornost věnována organickým chromoforům jako takovým, jejich struktuře, možnostem syntézy a optickým vlastnostem. Chromofory jsou s ohledem na přenos náboje v molekule rozděleny do několika skupin. Detailně studovanou skupinou látek jsou pak D- π -D oligofenylenvinyleny a jejich fluorescenční charakteristiky, syntetické přístupy a vztahy mezi strukturou a sledovanými vlastnostmi.

Experimentální část je zaměřena na přípravu navržených zástupců chromoforů a jejich následnou charakterizaci dostupnými fyzikálními metodami. V rámci servisního měření na externím pracovišti jsou provedeny měření dalších optických vlastností, např. fluorescence v roztoku a pevné fázi. Na závěr jsou získané výsledky vyhodnoceny a porovnány s obdobnými sloučeninami již popsány v odborné literatuře.

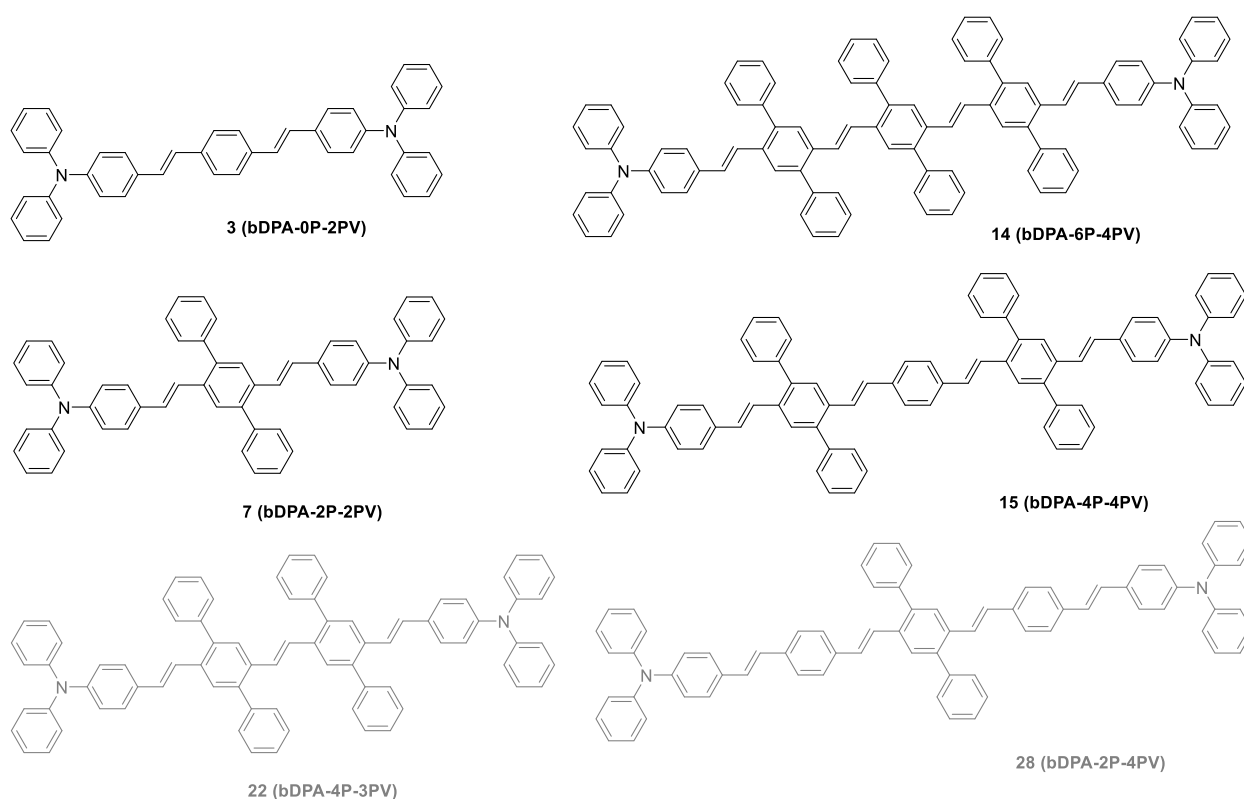
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Komerční chemikálie byly zakoupeny od firem Sigma Aldrich, Acros Organics, Merck, Fluorochem nebo byly použity ze skladu chemikálií Ústavu organické chemie a technologie. Měření ^1H a ^{13}C NMR spekter bylo provedeno při laboratorní teplotě na přístrojích Bruker Avance III 400 MHz nebo Bruker Ascend 500 MHz. Kalibrace získaných spekter byla provedena na tetramethylsilan (0,00 ppm) nebo na středový signál residuálního rozpouštědla. $\delta(\text{DMSO-d}_6) = 2,50 \text{ ppm } (^1\text{H}), 39,6 \text{ ppm } (^{13}\text{C})$. $\delta(\text{CDCl}_3) = 7,26 \text{ ppm } (^1\text{H}), 77,0 \text{ ppm } (^{13}\text{C})$. $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 5,32 \text{ ppm } (^1\text{H}), 53,5 \text{ ppm } (^{13}\text{C})$. $\delta(\text{TDF-d}_8) = 1,73; 3,58 (^1\text{H}), 25,37; 67,57 (^{13}\text{C})$. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), d (dublet), t (triplet) a m (multiplet). Hmotnostní spektroskopie MALDI byla provedena na přístroji MALDI LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) s použitím dusíkového laseru (337 nm, 60 Hz, 8–20 μJ). Spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů s rozlišením 100 000 při $m/z = 400$. Jako matrice byla použita kyselina 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB). Výsledné spektrum tvoří průměr ze všech měření. Elementární analýza byla prováděna na přístroji Flash 2000 CHNS Analyzer (ThermoFisher Scientific). Plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií byla prováděna na přístroji Agilent Technologies – 6890N Gas Chromatograph / Agilent Network 5973 MS detector. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na hliníkových destičkách potažených silikagelem (SiO_2 60 F254 (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 365 nm). Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO_2 60 Å, velikost částic 0,060 – 0,200 mm, Acros Organics) za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Body tání byly měřeny na kapilárním bodotávku Buchi B-545. Spektra v infračervené oblasti byla měřena na přístroji FT-IR Nicolet iS50, technikou zeslabené úplné reflektance (ATR) na jednodrazovém diamantovém krystalu, ve střední infračervené oblasti v rozsahu vlnočtů 4000 – 400 cm^{-1} se spektrálním rozlišením 4 cm^{-1} . Absorpční UV/Vis spektra byla měřena na spektrofotometru Hewlett Packard 8453 v křemenné kyvetě (1 cm) v rozsahu 190 – 800 nm. Optické parametry byly také měřeny na externím pracovišti na VUT Brno týmem pod vedením doc. Mgr. Martina Valy, PhD. Měření absorbance bylo provedeno na přístroji Varian Cary 50, v rozsahu 280 – 800 nm pro koncentrace 1,5 – 15 $\cdot 10^{-6}$ mol/l. Měření fluorescence a kvantových výtěžků bylo provedeno na spektrofluorometru F55 (Edinburgh Instruments) v integrační kouli s označením SC-30 pro koncentrace 2,9 $\cdot 10^{-6}$ mol/l. Termální chování cílových sloučenin bylo zkoumáno pomocí diferenční skenovací kalorimetrie DSC s využitím přístroje Mettler-Toledo STARe System DSC 2/700 vybaveného keramickým senzorem FRS 6 a chladicím systémem HUBER TC100-

MT RC 23. Termální vlastnosti byly měřeny v otevřených hliníkových kelímcích pod inertní atmosférou N₂. DSC křivky byly zaznamenány v rozmezí 25 – 500 °C při skenovací rychlosti 5 °C/min. Body tání a teploty rozkladu byly odečteny v místě průsečíku základní linie DSC křivky a tangenty daného píku (onset bod). Pro monokrystaly látky **3** byla získána kompletní difrakční data při 150(2)K na difraktometru typu Bruker D8-Venture s Cu (Cu/K_α zdroj; $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) a Mo (Mo/K_α zdroj; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) microfokusovaným RTG (I μ S) zdrojem, data byla zaznamenána pomocí Photon CMOS detektoru. Vzorek byl chlazen přístrojem Cryostream 800, firmy Oxford Cryosystems. 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).⁵⁹ Těžké atomy byly upřesněny anizotropicky. 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 arylóvé skupiny a olefinické skupiny s délkami vazeb C-H = 0,93 Å.

3.1. PŘEHLED PŘÍPRAVENÝCH MOLEKUL

V rámci této diplomové práce bylo připraveno a charakterizováno 26 látek, z toho 10 originálních a 4 finální chromofory s periferními trifenyloaminovými jednotkami coby donory elektronů (**Obrázek 35**). Uvedené reakce byly provedeny dle postupů známých z literatury, které byly v případě nutnosti modifikovány. Cílové molekuly byly připraveny Horner-Wadsworth-Emmons reakcí mezi příslušným aromatickým aldehydem a fosfonátem s výtěžky mezi 10 – 53 %. Jednotlivé okomentované syntézy se nachází v následujících kapitolách 3.1.1. až 3.1.6.



Obrázek 35 Přehled D- π -D chromoforů (šedě nedokončené syntézy).

3.1.1. Syntéza chromoforu bDPA-0P-2PV (**3**)

Příprava chromoforu **3** vycházela z komerčního tereftaldehydu a dimethyl [4-(difenyloamino)benzyl]fosfonátu **2**, který byl připraven vícekrokovou syntézou z výchozího 4-(difenyloamino)benzaldehydu (**Schéma 9**).⁶³ Ten byl pomocí NaBH₄ redukován na alkohol **1**, který byl v následujícím kroku převeden na požadovaný fosfonát reakcí s jodem a P(OMe)₃ s výtěžkem 95 %.⁶² Ten poté Horner-Wadsworth-Emmons reakcí za přítomnosti silné báze (*t*-BuOK) poskytl požadovaný produkt **3** v 53% výtěžku. Průběh této reakce lze sledovat vizuálně, kdy se bezbarvá reakční směs barví přidávkem báze nejprve do žluta, což indikuje odštěpení vodíku a vznik ylidu, a poté během přidávání roztoku aldehydu do modrozelená.

Po ukončení reakce byla látka **3** krystalizována ze směsi toluen/ethanol a izolována v dostatečné čistotě.

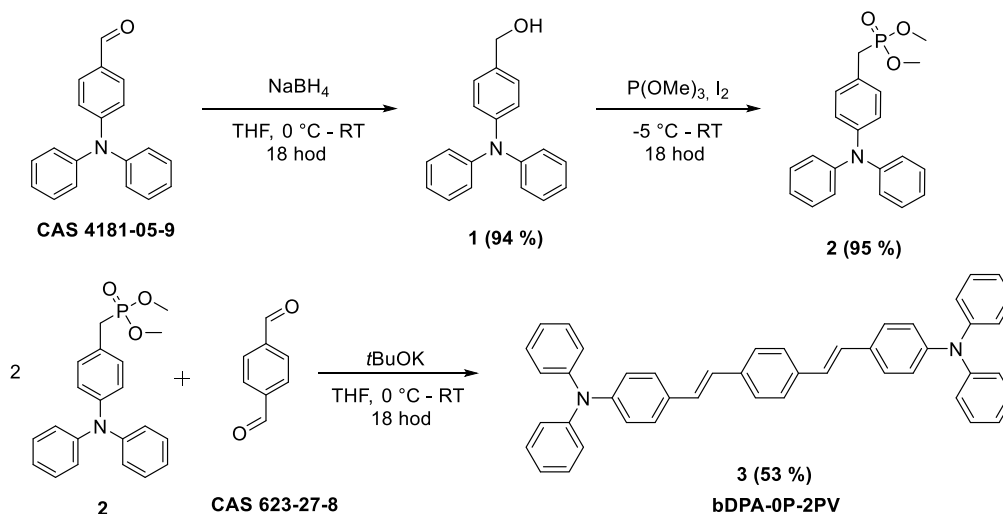
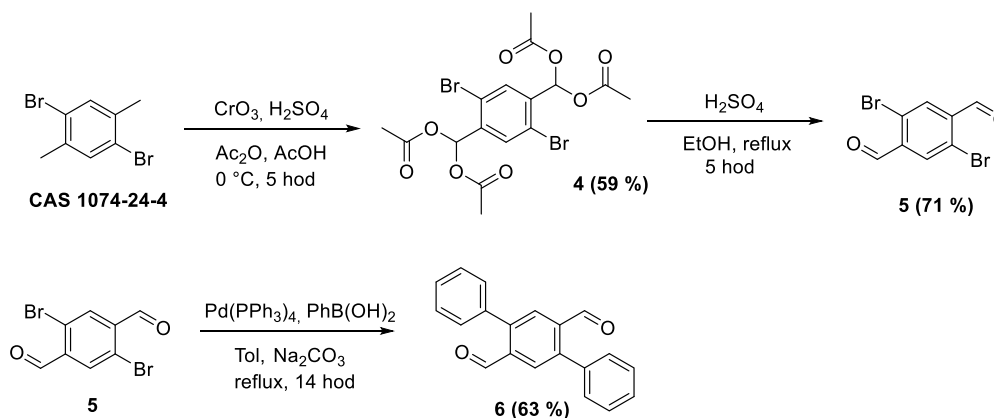


Schéma 9 Syntéza chromoforu **bDPA-0P-2PV**.

3.1.2. Syntéza chromoforu **bDPA-2P-2PV** (**7**)

Pro syntézu chromoforu **bDPA-2P-2PV** byl využit již dříve komentovaný fosfonát **2** a 3,6-difenyl-1,4-benzenedikarbaldehyd **6**, který byl připraven víckrokovou syntézou (Schéma 10). Výchozí komponentou pro jeho přípravu byl komerční 1,4-dibromo-2,5-dimethylbenzen, který byl oxidován pomocí CrO_3 na meziproduct **4**, který po kyselé hydrolyze poskytl bromovaný benzen-1,4-dikarbaldehyd s výtěžkem 71 %. Při práci s CrO_3 bylo postupováno se zvýšenou opatrností z důvodu toxicity šestimocných sloučenin chromu. Následnou reakcí byl Suzukiho coupling s fenylboronovou kyselinou, který poskytl kýžený 3,6-difenyl-1,4-benzendikarbaldehyd **6** po krystalizaci ze směsi ethylacetát/*n*-hex ve výtěžku 63 %. Z důvodu velké spotřeby byla látka **6** připravena ve větším množství v aparatuře s horním mícháním (Obrázek 36). Takto připravený dialdehyd poté reagoval s fosfonátem **2** ve smyslu HWE reakce za vzniku cílové sloučeniny **7**, která byla zkrystalována z DCM s výtěžkem 30 %.



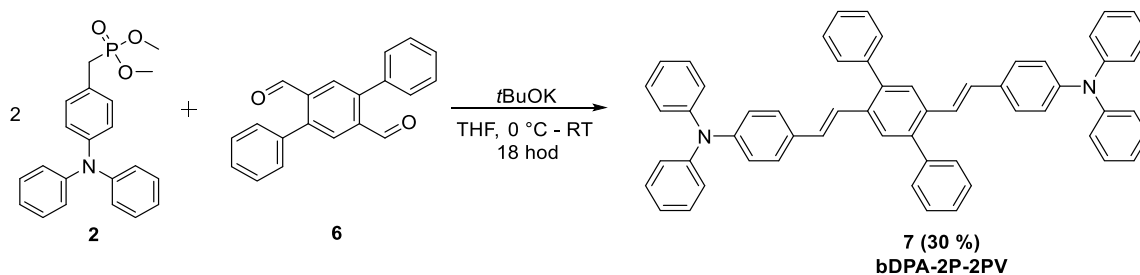


Schéma 10 Syntéza chromoforu **bDPA-2P-2PV**.



Obrázek 36 Aparatura s horním mícháním a kovovým míchadlem.

3.1.3. Syntéza chromoforu **bDPA-6P-4PV** (**14**)

Reakční cesta pro chromofor **bDPA-6P-4PV** vycházela ze dříve připraveného aldehydu **6**, který byl postupně převeden na fosfonát **10**. V prvním kroku byly obě aldehydické funkce zredukovány pomocí nadbytku NaBH_4 na alkohol **8** s téměř kvantitativním výtěžkem 97 %. Reakcí s $\text{P}(\text{OMe})_3$, který slouží zároveň jako rozpouštědlo, byl alkohol převeden na fosfonát **10**. Molekula **11** byla připravena parciální ochranou aldehydu **6** pomocí ethylenglykolu a PTSA jako katalyzátoru. (**Schéma 11**). Výtěžek je ovšem nedostačující (12 %) z důvodu nežádoucích reakcí, kdy kromě mono-ochráněného aldehydu **11** vzniká ochotněji di-ochráněný **11a**, a je třeba reakci ukončit v co nejvhodnějším poměru mono:di ochráněného produktu. Tato směs se navíc problematicky dělí sloupcovou chromatografií, protože v reakční směsi vždy zůstává také výchozí látka **6**. Z důvodu nízkého výtěžku je nutné reakci opakovat či provést ve větším měřítku. Vznikající nežádoucí diacetal **11a** lze ochránit pomocí HCl na výchozí aldehyd **6** a použít jej pro ochranu znovu. Fotografie tenké vrstvy na **Schématu 11** znázorňuje reakční směs se skvrnou výchozí látky **6**, kýženého produktu **11** a di-ochráněného aldehydu **11a**.

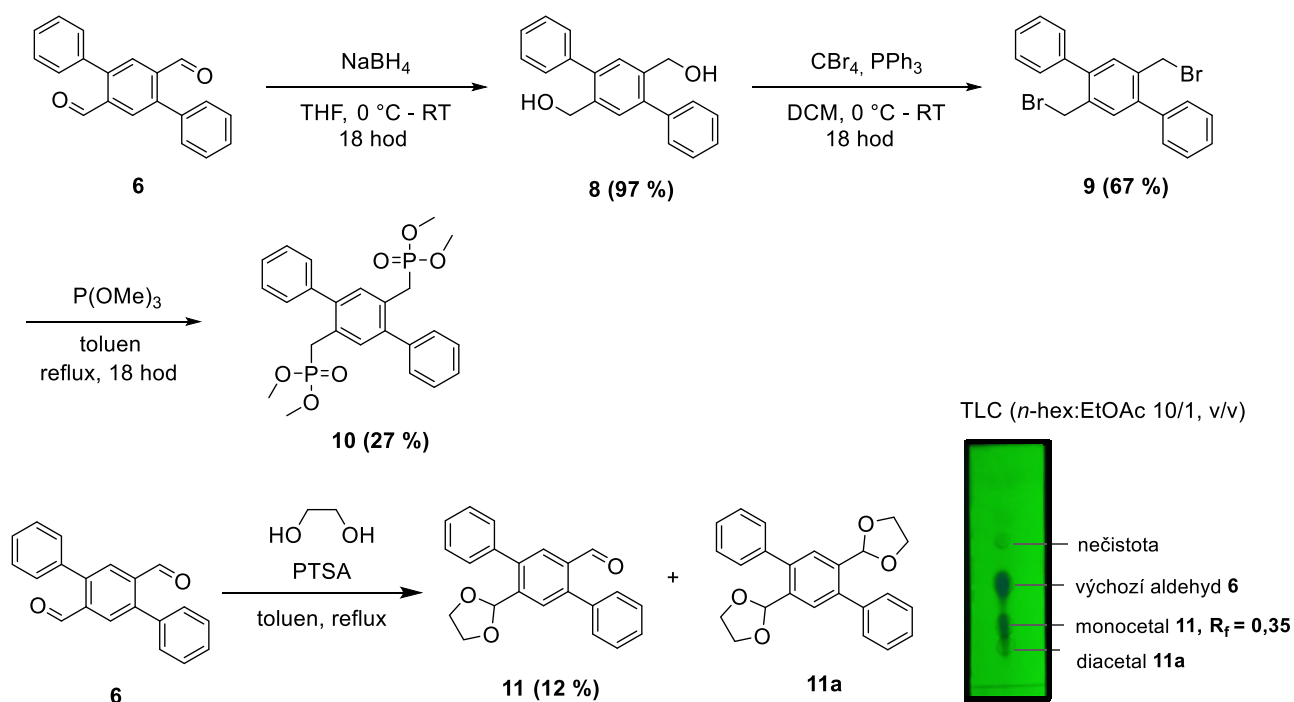
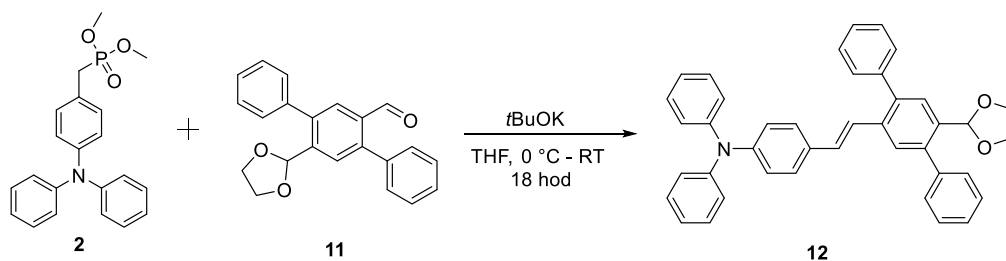


Schéma 11 Syntéza intermediátu pro chromofor **bdPA-6P-4PV**.

Sloučenina **11** byla následně použita ke tvorbě skeletu chromoforu **bdPA-6P-4PV** do HWE reakce s fosfonátem **2**, která poskytla produkt **12** s ochráněnou aldehydickou skupinou (Schéma 12). Tato surová směs byla bez purifikace ihned hydrolyzována HCl za vzniku molekuly **13** s 93% výtěžkem. Tato látka byla již v minulosti syntetizována v naší pracovní skupině, díky čemuž bylo možno porovnat výsledky analýz (např. NMR, bod tání) s již dříve naměřenými hodnotami. Do finální HWE reakce vstupovala látka **13** a fosfonát **10**, kdy byl izolován produkt ve formě žluté amorfnní látky **14** ve výtěžku 13 %. Takto nízké procento je zapříčiněno ztrátami během purifikace, která byla provedena analogicky jako purifikace pigmentů. Při této tzv. kondicionaci byla suspenze látky v acetonitrilu přivedena k varu (pod zpětným chladičem) a za horka filtrována přes Büchnerovu nálevku. Tento postup byl opakován dvakrát s průběžnou kontrolou pomocí TLC.



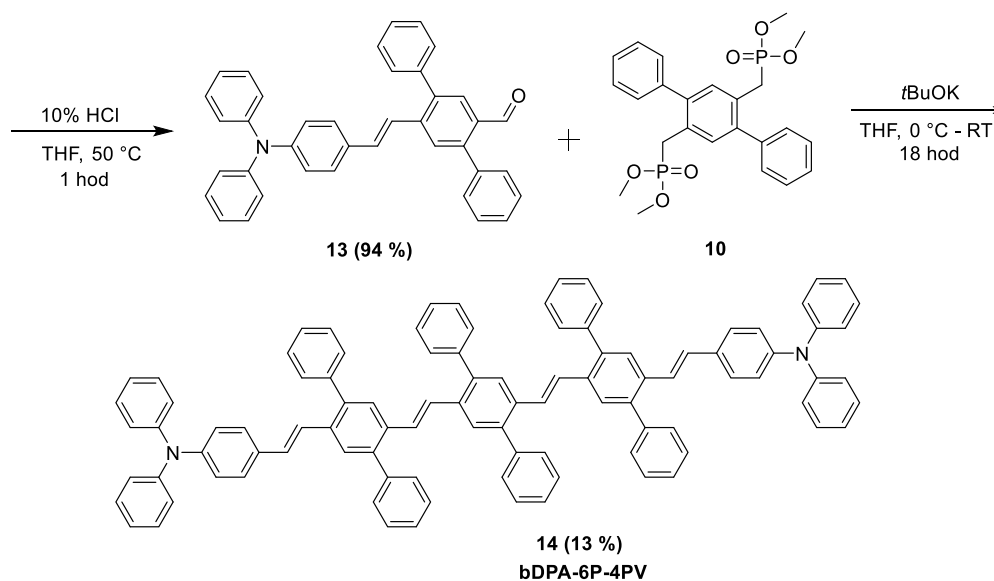


Schéma 12 Syntéza chromoforu **bDPA-6P-4PV**.

3.1.4. Syntéza chromoforu **bDPA-4P-4PV** (**15**)

Aldehyd (**13**) byl rovněž využit při syntéze následujícího chromoforu, kdy byl druhou komponentou vstupující do HWE reakce komerční diethyl fosfonát. Finální **bDPA-4P-4PV** **15** byl z reakční směsi vyloučen přímo při ukončení reakce, bylo však nutno jej přechistit (Schéma 13). Purifikace byla provedena krátkým povařením látky v acetonitrilu a ethanolu a následnou filtrací přes Büchnerovu nálevku. Čistota byla průběžně kontrolována pomocí TLC. Výtěžek reakce po dvounásobné kondicionaci činil 9,5 %.

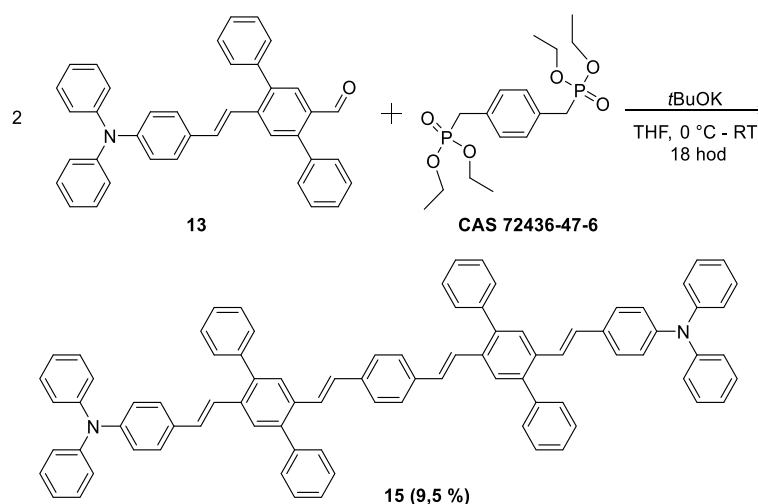


Schéma 13 Syntéza chromoforu **bDPA-4P-4PV**.

3.1.5. Syntéza chromoforu **bDPA-4P-3PV** (**22**)

Chromofor **bDPA-4P-3PV** byl připraven postupným budováním skeletu, kdy byla na začátku celé sekvence provedena parciální redukce jedné formylové skupiny čtvrtinovým

ekvivalentem NaBH_4 (**Schéma 14**). V reakční směsi byla stále přítomna výchozí látka **6**, kterou se podařilo oddělit sloupcovou chromatografií. Aldehyd **16** byl poté převeden na bromderivát v prostředí HBr ve výtěžku 73 %. V průběhu této reakce však vzniká množství nežádoucích produktů a ty musely být odstraněny pomocí opakovaných sloupcových chromatografií. Z důvodu nutnosti protekce aldehydické skupiny byla zvolena reakce s trimethoxymethanem poskytující odpovídající dimethylacetal **18**, který byl izolován sloupcovou chromatografií s mobilní fází ethylacetát:*n*-hexan 1/19, v/v. Kvůli kyselé povaze silikagelu byla kolona dopředu promyta 1% roztokem TEA, aby nedošlo k nechtěnému odstranění acetalové skupiny. Následujícím krokem byla výměna bromu za fosfonát pomocí $\text{P}(\text{OMe})_3$, která poskytla produkt **19** v 76% výtěžku. Analýzou ^1H NMR spektra byla zjištěna přítomnost směsi acetalu a neochráněného aldehydu, a proto byla zopakována jeho protekce pomocí trimethoxymetanu (viz postup látka **18**).

Silikagel použitý pro sloupcovou chromatografii během izolace látky **19** byl opět dopředu neutralizován 1% roztokem TEA.

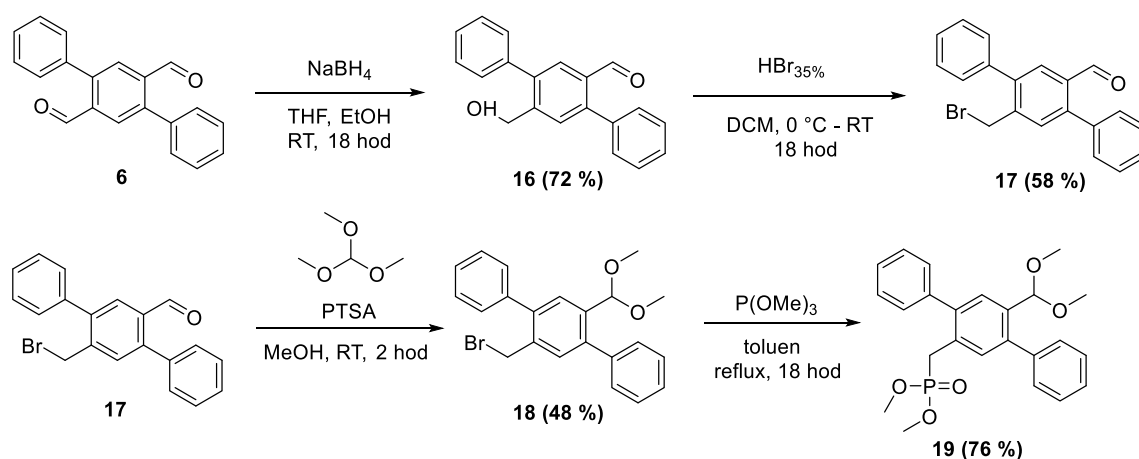


Schéma 14 Syntéza intermediátů pro chromofor **bDPA-4P-3PV**.

Látka **20** vznikla HWE reakcí výchozích komponent **13** a **19** v prostředí silné báze ve formě červeného prášku, který vykazuje fluorescenci pod UV světlem (365 nm). Bez další purifikace byla tato látka **20** kyselě hydrolyzována na aldehyd **21**, který byl čištěn pomocí trojnásobné kondicionace v acetonitrilu. Z důvodu nízkého výtěžku a nedostačující rozpustnosti byla látka charakterizována pouze pomocí MALDI-TOF, která potvrdila přítomnost požadovaného produktu. Závěrečná HWE reakce látek **21** a **2** sice proběhla, v reakční směsi však nebyl pomocí MALDI-TOF detekován kýžený chromofor **22** (spektrum obsahovalo fragmenty odpovídající výchozímu aldehydu **21**), a ačkoli byl izolován produkt ve formě hnědého prášku, lze konstatovat, že syntéza nebyla úspěšná (**Schéma 15**).

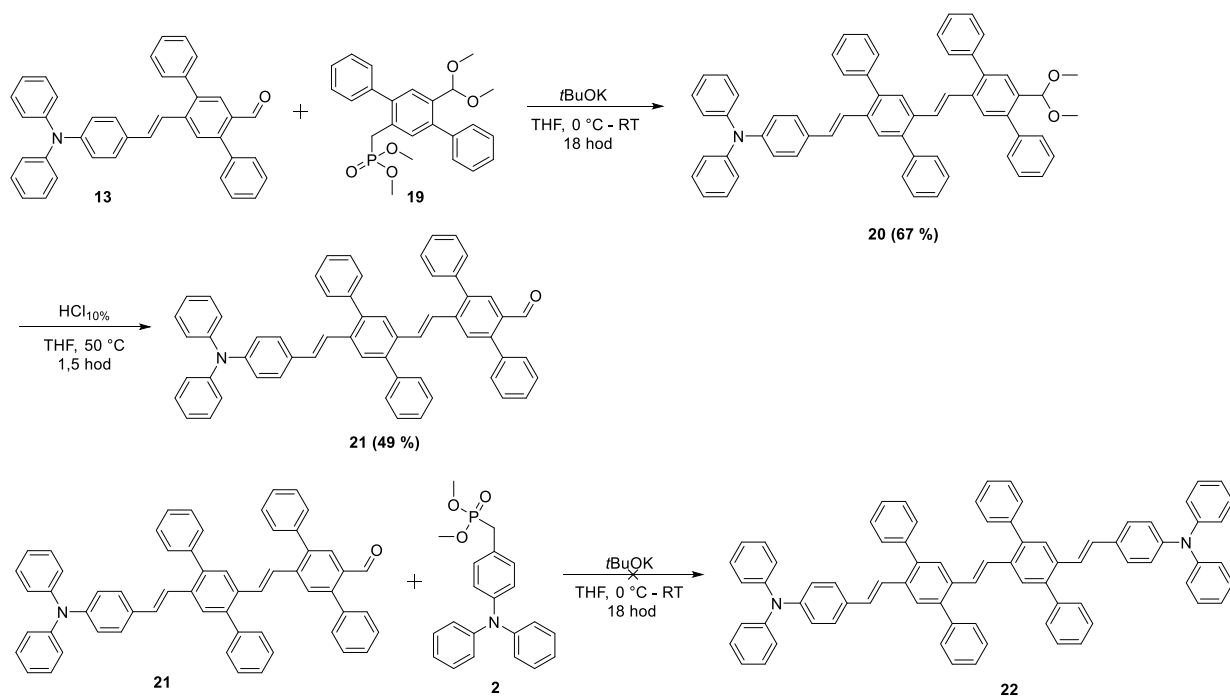


Schéma 15 Syntéza chromoforu **bDPA-4P-3PV**.

3.1.6. Syntéza chromoforu **bDPA-2P-4PV** (**28**)

Posledním navrženým chromoforem je **bDPA-2P-4PV 28**, jehož syntéza vycházela z fosfonátu **2**, který byl spojen s komerčním mono-ochráněným tereftaldehydem ve výtěžku 94 %. Skvrna diethylacetalu **23** na TLC pod UV světlem (365 nm) vykazuje modrou fluorescenci ($R_f = 0,51$). Po hydrolyze a vzniku aldehydu **24** byl na TLC patrný vznik oranžově svítící skvrny ($R_f = 0,42$), avšak z důvodu přítomnosti výchozího diethylacetalu **23** bylo potřeba do reakce přidat další ekvivalent HCl. Sloupcovou chromatografií byly i přesto získány frakce obsahující čistou výchozí látku **23**, produkt **24** a rovněž jejich směs. Frakce obsahující čistý aldehyd **24** byla redukována NaBH_4 na alkohol **25** ve výtěžku 36 %. Následovala substituce OH- skupiny za Br- v přítomnosti HBr. Toto činidlo bylo zvoleno z důvodu vyšších výtěžků v předchozích reakcích, ukázalo se však, že daný substrát by mohl být citlivý na kyselé prostředí, a je proto vhodnější pro tuto reakci zvolit činidla jako CBr_4 a PPh_3 , byť za cenu nižšího výtěžku. Přítomnost alkoholu byla potvrzena pomocí MALDI-TOF, takže byla provedena substituce za fosfonát v prostředí $\text{P}(\text{OMe})_3$. Nízký výtěžek 30 mg surové směsi se nepodařilo rozdělit sloupcovou chromatografií, a proto fosfonát **27** nemohl být charakterizován. Další postup syntézy je nastíněn ve **Schématu 16** a může být předmětem další experimentální činnosti v naší pracovní skupině.

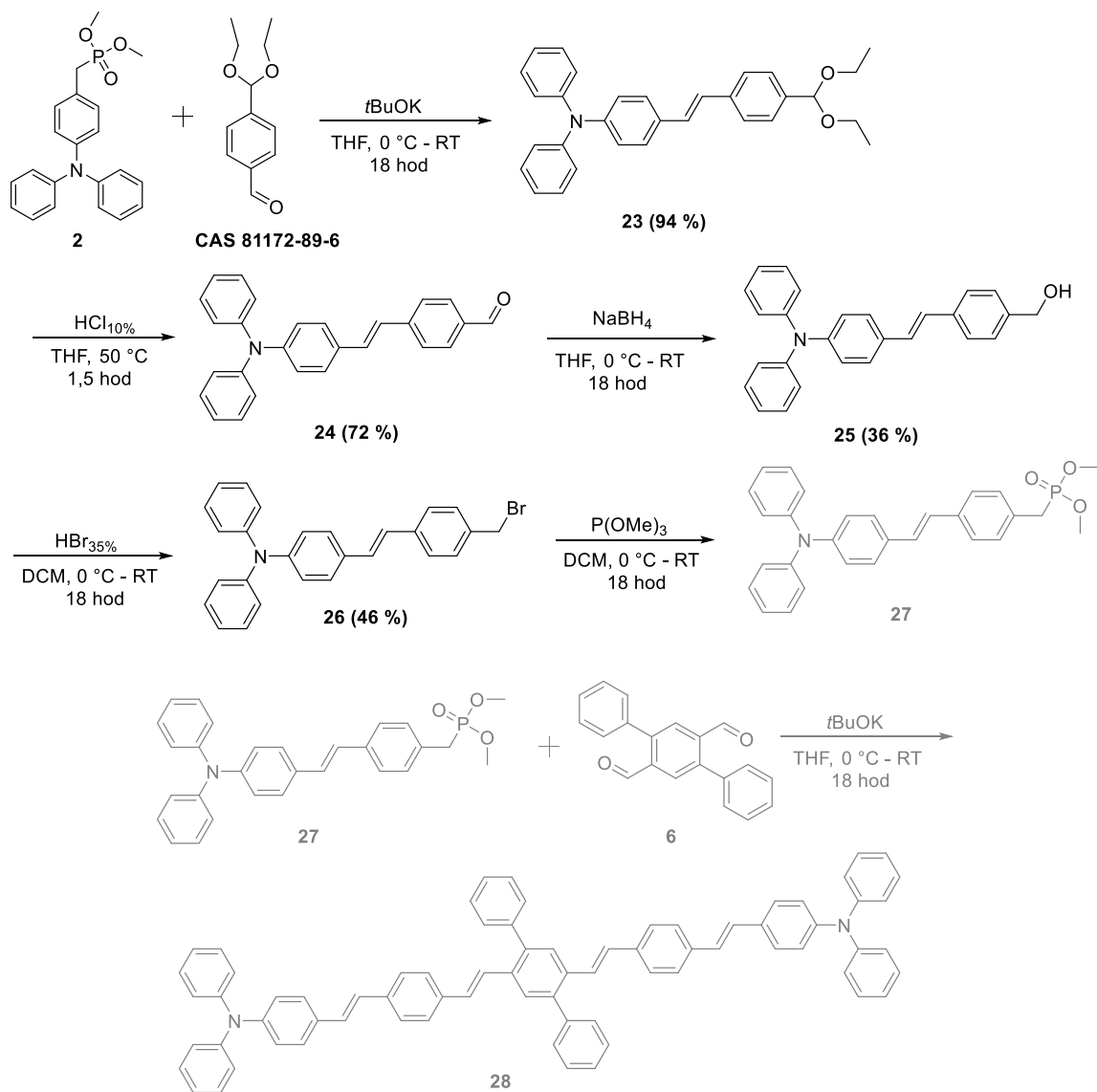


Schéma 16 Syntéza intermediátů pro nedokončený chromofor **bDPA-2P-4PV**.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. ABSORPČNÍ A EMISNÍ SPEKTROSKOPIE

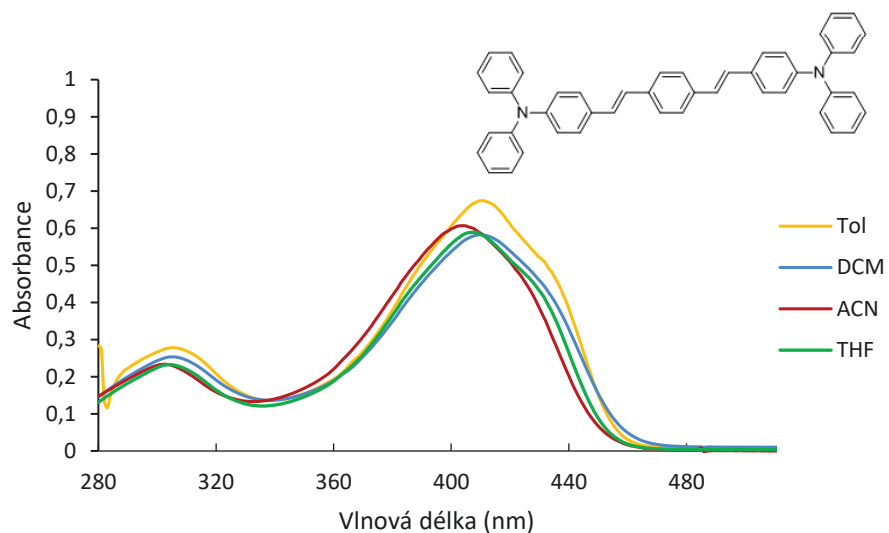
Všechny finální molekuly jsou intenzivně žlutě zbarvené látky vykazující silnou absorpci a fluorescenci jak v roztoku, tak v pevné fázi. Absorpční spektra ve vybraných rozpouštědlech jsou charakteristická dvěma absorpčními pásy s maximy v rozmezí 290 – 310 nm a 404 – 481 nm. Měření absorbance bylo provedeno pro koncentrace 1,5 – 15 $\mu\text{mol/l}$. Molární absorpční koeficient ϵ_{max} byl vyhodnocen pro absorpční pík při vyšší vlnové délce v toluenu, chloroformu a THF. Látka **14** se ukázala jako minimálně rozpustná a připravené roztoky obsahovaly malé částičky, po osvětlení úzkým svazkem světla byl patrný i lehký zákal. Z tohoto důvodu nebylo možné určit molární absorpční koeficient. Nejvyšší absorpci vykazuje látka **15**, a to v polárním acetonitrilu (481 nm). Absorpční maxima jednotlivých chromoforů v dalších rozpouštědlech jsou uvedena v **Tabulce 11** a spektra ve vybraných rozpouštědlech jsou uvedena na **Obrázcích 37 až 40**.

Vliv přítomnosti dvou postranních fenylových skupin na hlavním řetězci není příliš patrný u dvojice látek **3** a **7**, protože absorpční maximum λ_{max} se téměř neliší. U emise lze v závislosti na rozpouštědle pozorovat výraznější rozdíly mezi posuny odpovídajících CT-pásů, např. v THF má vyšší emisní maximum látka **3** (486 nm), v méně polárním toluenu látka **7** (468 nm), nelze tak hledat jednoznačný trend v přítomnosti postranních fenylových substituentů. Absorpční pásy látky **14** vykazují hypsochromní posun oproti chromoforu **15** (rozdíl činí zhruba 10 – 20 nm) z čehož vyplývá, že přílišná sterická náročnost molekuly může snižovat absorpční maximum. Při prodloužení délky centrálního řetězce vkládáním fenylenových jednotek se polohy absorpčních maxim posunují bathochromně, např. pro látku **3** 408 nm a pro látku **15** 423 nm (THF). Molární absorpční koeficient ϵ_{max} leží v rozmezí 75 – 163 $\cdot 10^3 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a roste s prodloužováním délky konjugovaného řetězce.

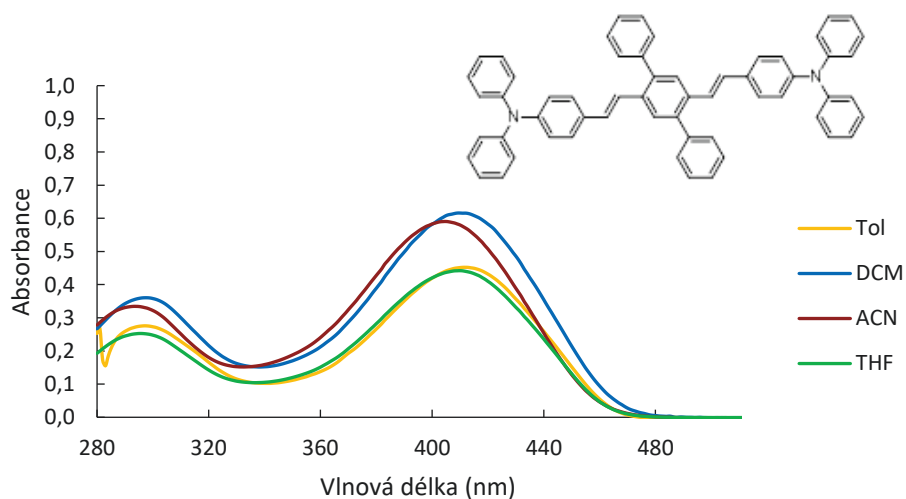
Tabulka 11 UV/Vis absorpční a emisní vlastnosti připravených chromoforů.

	Toluen			CHCl_3			THF			ACN	DCM	DMSO
	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	ϵ_{max} [a]	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	ϵ_{max} [a]	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	ϵ_{max} [a]	λ_{abs} [nm]	λ_{abs} [nm]	λ_{abs} [nm]
3	411	457	75,63	412	474	76,98	408	486	84,50	410	404	412
7	412	468	74,60	411	482	81,00	410	477	74,10	410	405	414
14	405	496	[b]	410	520	[b]	412	534	[b]	389	404	396
15	426	487	142,81	427	520	138,61	423	526	163,20	481	423	429

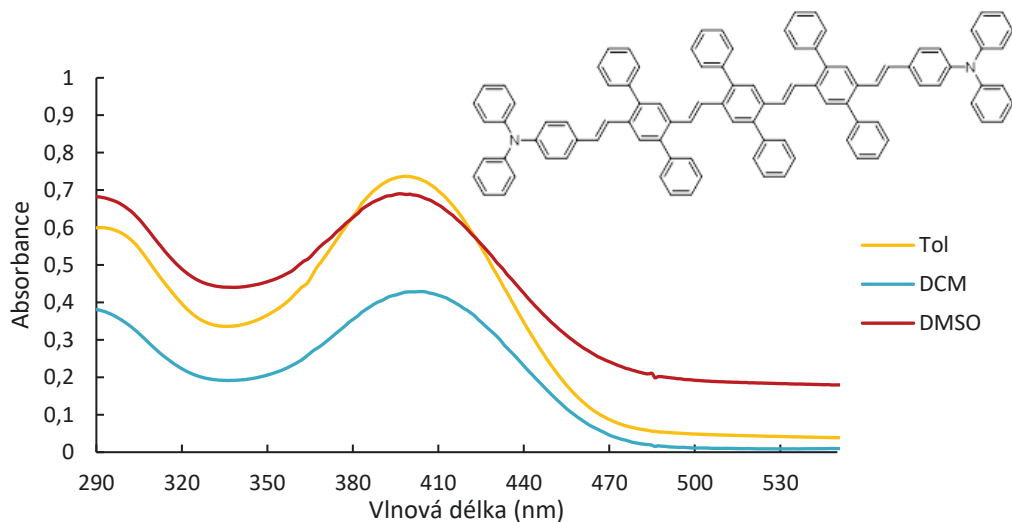
[a] [$10^3 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$], [b] špatná rozpustnost.



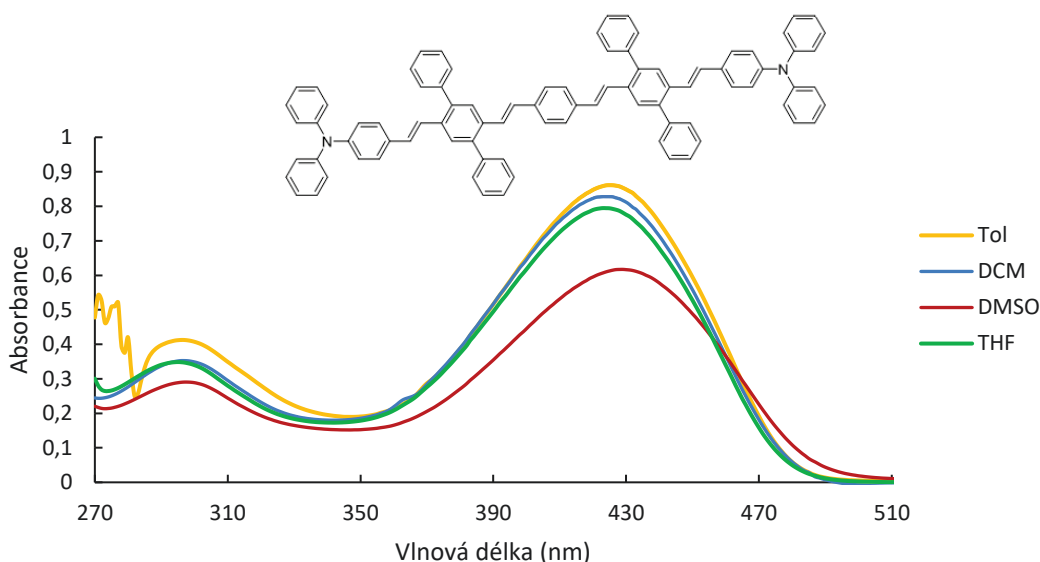
Obrázek 37 UV/Vis spektra **bDPA-0P-2PV (3)** ve vybraných rozpouštědlech.



Obrázek 38 UV/Vis spektra **bDPA-2P-2PV (7)** ve vybraných rozpouštědlech.



Obrázek 39 UV/Vis spektra **bDPA-6P-4PV (14)** ve vybraných rozpouštědlech.



Obrázek 40 UV/Vis spektra **bDPA-4P-4PV (15)** ve vybraných rozpouštědlech.

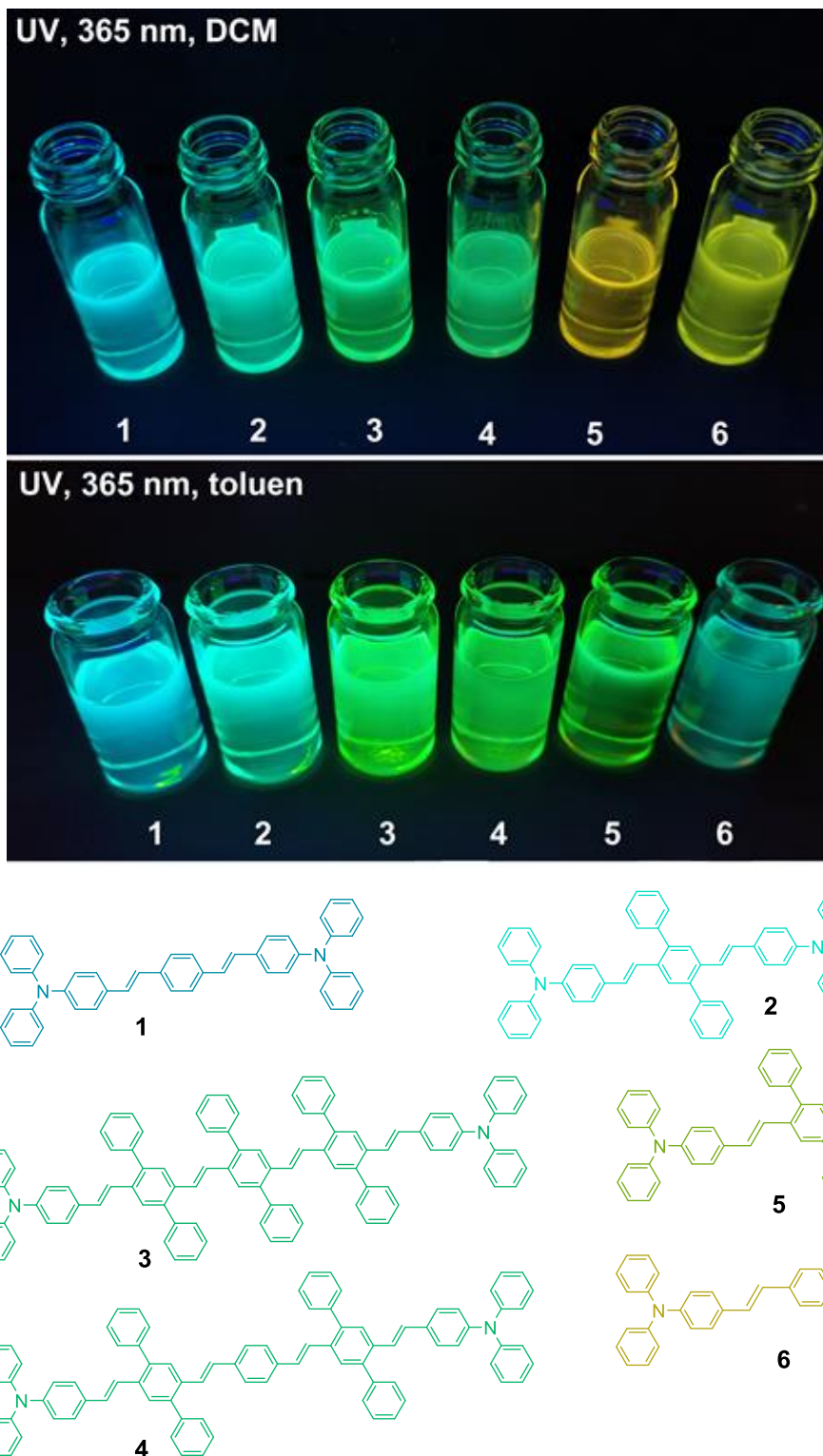
Látka **24** vykazuje solvatochromní chování, které je kvalitativně zachyceno na **Obrázku 41** ve vybraných rozpouštědlech: aceton, ethylacetát a DCM pro vlnovou délku 365 nm. Pro diskutované chromofory byly měřeny také kvantové výtěžky spolu s dobou života fluorescence, která vykazuje jednoduchý exponenciální pokles. Získané výsledky jsou však zatím předběžného charakteru a nejsou součástí této práce.



Obrázek 41 Solvatochromie molekuly **24** v acetonu, ethylacetátu a DCM při vlnové délce 365 nm.

Wang a kol. popsal vlastnosti syntetizovaných poly(diarylamino)styrenů, mezi kterými byla také diskutovaná molekula **3**, a pro kterou byla měřena absorpce v CHCl_3 (411 nm) a emise v rozpouštědlech: toluen (460 nm), CHCl_3 (468 nm), DMF (499 nm) a v pevné fázi (529 nm).⁶⁶ Liu a kol. naopak syntetizoval a publikoval vlastnosti chromoforů na bázi trifenyloaminu, mezi nimiž byla látka **7**. Absorpční λ_{max} v DCM bylo zaznamenáno při 415 nm, pokud byla tato látka **7** upravena do tenkého filmu, maximum se posunulo bathochromně ke 440 nm. Emisní λ_{max} ve stejném roztoku byla změřena při 495 nm, pro film bylo dosaženo hodnoty 502 nm.⁵⁶

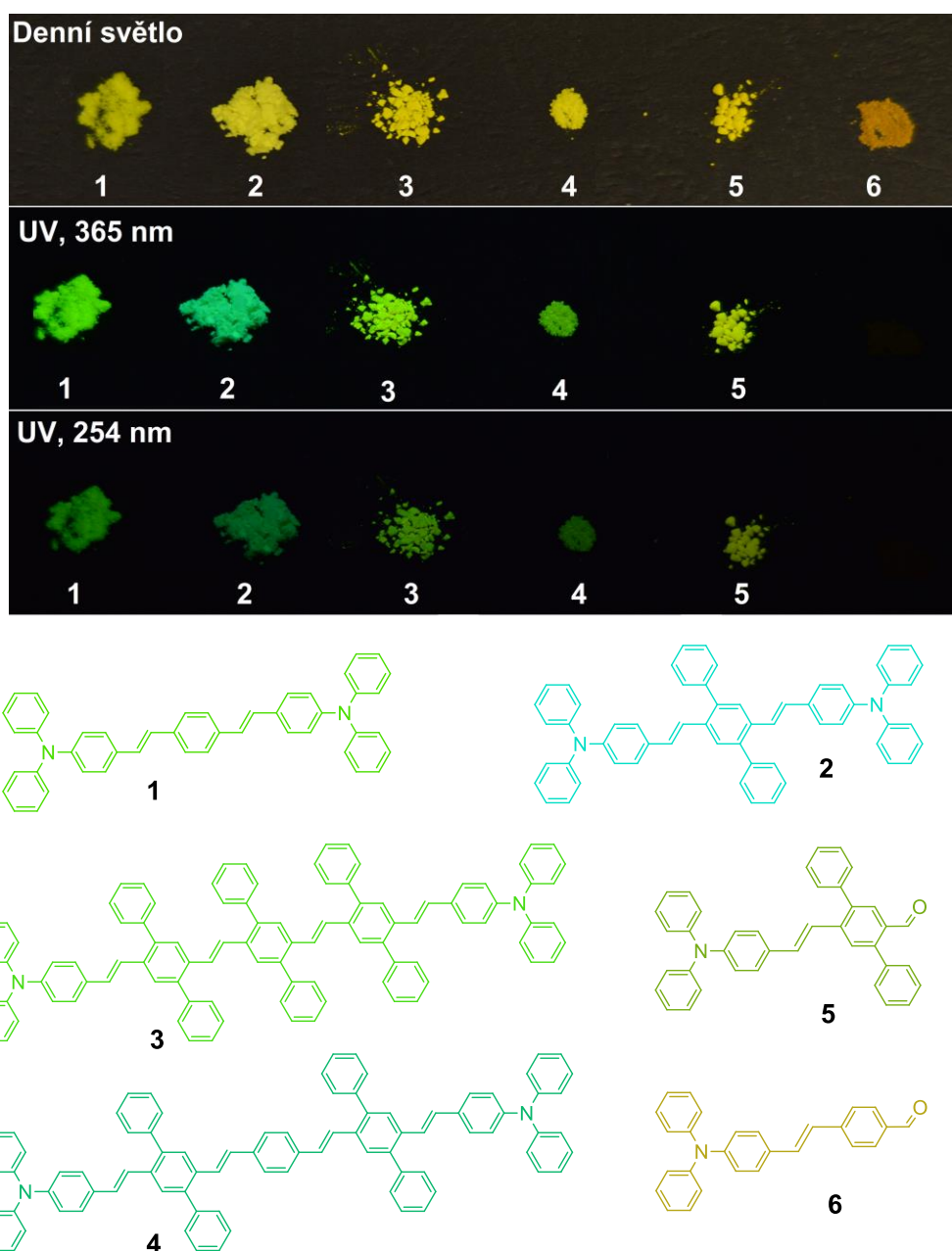
Výsledky publikované oběma týmy jsou ve shodě s naměřenými hodnotami v této diplomové práci. **Obrázek 42** zachycuje barevnou škálu vybraných připravených chromoforů či intermediátů, které byly rozpuštěny v toluenu a DCM a vystaveny UV záření s vlnovou délkou 365 nm:



Obrázek 42 Vybrané látky pod UV světlem v DCM a toluenu, vlnová délka 365 nm.

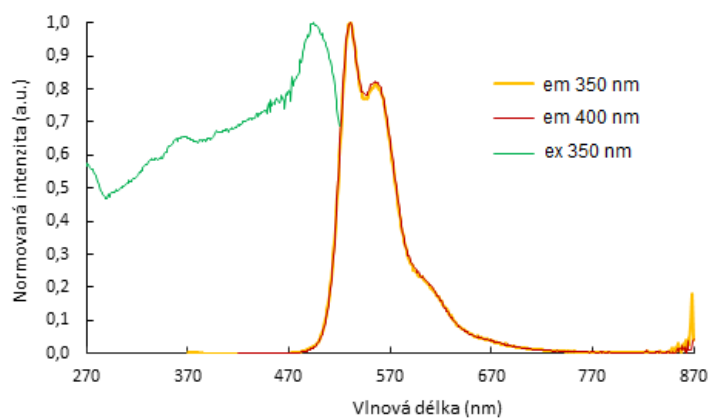
4.2. FLUORESCENCE V PEVNÉ FÁZI

Detailní analýza optických charakteristik byla provedena na externím pracovišti ve spolupráci s týmem doc. Mgr. Martina Valy, PhD. na VUT Brno, kdy byly kromě lineárních optických vlastností (fluorescence v roztoku a pevné fázi) měřeny také nelineární jevy, jako je dvoufotonová absorpce, jejíž předběžné výsledky zatím nejsou součástí této práce. Na základě studia literatury byl chromofor **3** vybrán jako standard pro měření TPA, a to jednak proto, že byla tato látka již v minulosti detailně popsána, a také kvůli její strukturální podobnosti s ostatními navrženými molekulami.⁶³ Diskutované chromofory se vyznačují charakteristickou silnou emisí v pevné fázi, která je znázorněna na **Obrázku 43**.

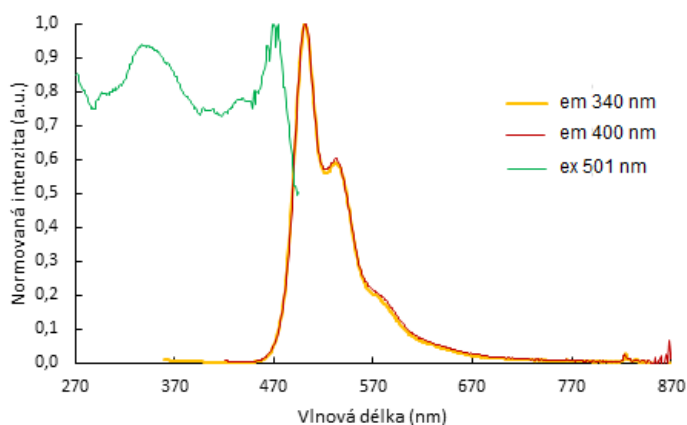


Obrázek 43 Chromofory na denním světle a pod UV (365 a 254 nm).

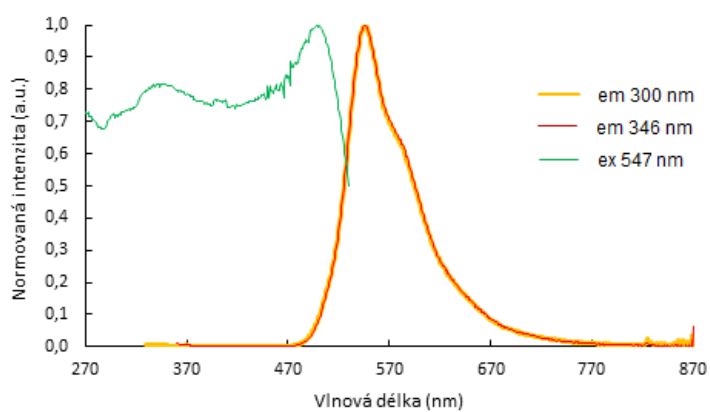
Excitační a emisní spektra v pevné fázi měřená na externím pracovišti jsou uvedena na **Obrázcích 44 až 47**.



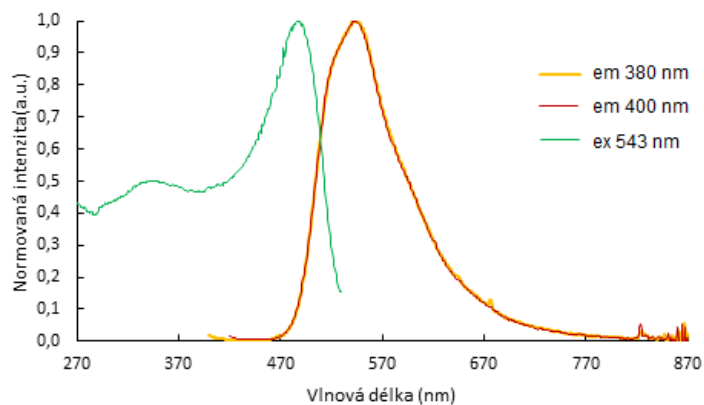
Obrázek 44 Excitační a emisní spektrum v pevné fázi **bDPA-0P-2PV (3)**.



Obrázek 45 Excitační a emisní spektrum v pevné fázi **bDPA-2P-2PV (7)**.



Obrázek 46 Excitační a emisní spektrum v pevné fázi **bDPA-6P-4PV (14)**.



Obrázek 47 Excitační a emisní spektrum v pevné fázi **bDPA-4P-4PV (15)**.

Maximální vlnové délky excitace a emise v pevné fázi spolu s kvantovými výtěžky a dobou života jsou uvedeny v **Tabulce 12**. Emise v pevné fázi je u studovaných derivátů posunuta k vyšším vlnovým délkám oproti roztokům a pohybuje se v modrozelené části spektra od 500 do 547 nm. Nejvyšší hodnota byla naměřena, stejně jako v roztoku, pro látku **15** s λ_{em} 547 nm. Kvantové výtěžky v pevné fázi se nachází v širokém rozmezí od 13 do 42 % a doba života vykazuje monoexponenciální pokles.

Tabulka 12 Excitační a emisní maximum s kvantovými výtěžky v pevné fázi.

Slouč.	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	ϕ [%]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	τ_1 [ns]
3	496	532	42 ± 1	389	530	1,00
7	474	500	10 ± 1	467	501	2,13
14	486	545	32 ± 2	389	547	1,20
15	503	547	13 ± 2	508	545	2,43

4.3. TERMÁLNÍ ANALÝZA

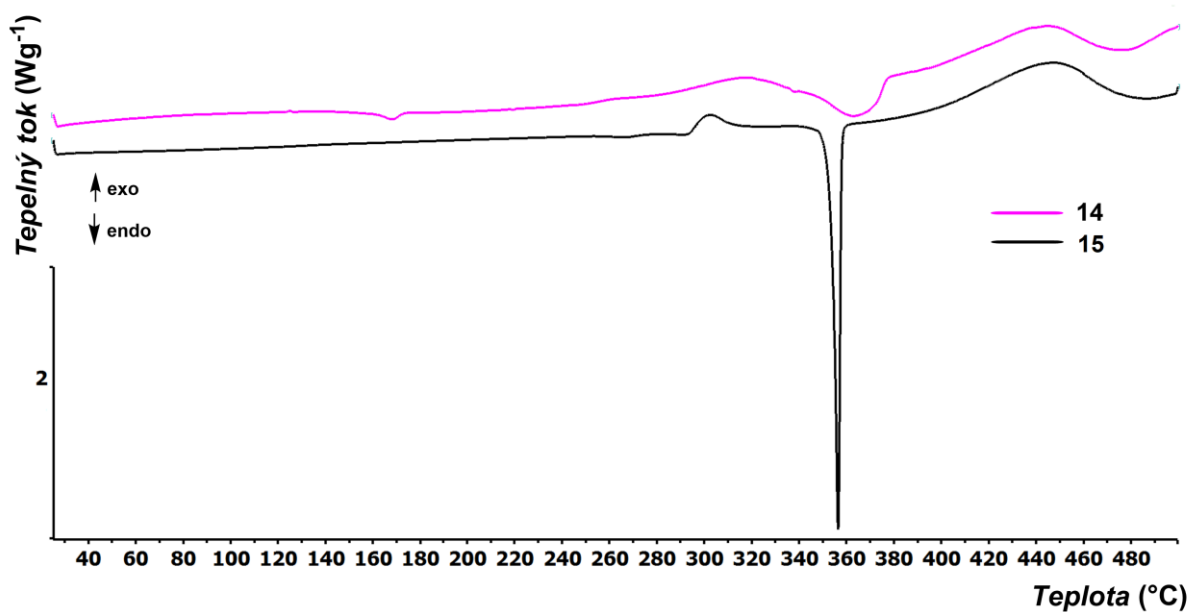
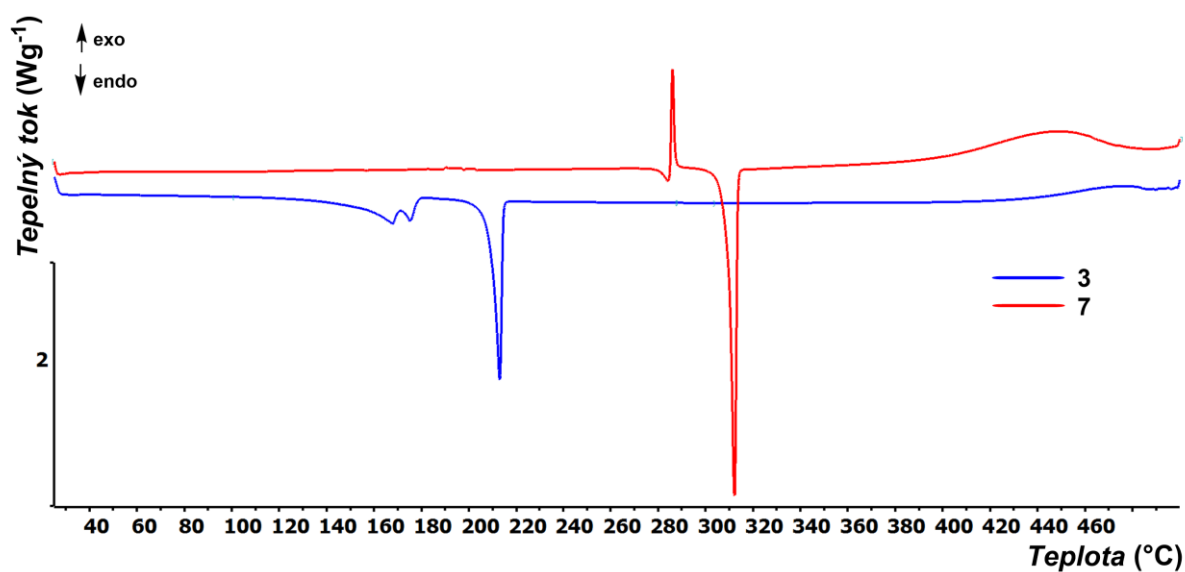
Termické chování cílových sloučenin bylo studováno pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) za laboratorního tlaku. **Obrázek 48** zobrazuje termogramy cílových sloučenin **3**, **7**, **14** a **15** zatímco v **Tabulce 13** jsou uvedeny naměřené body tání T_t a teploty rozkladu T_d . Stanovené body tání se pohybují v rozmezí 210 až 353 °C, k termálnímu rozkladu pak dochází mezi 200–440 °C. Velmi podobné DSC záznamy byly získány pro sloučeniny **3** a **7**. U těchto látek nejprve dochází při postupném zahřívání k monotropnímu přechodu metastabilních krystalů ($\alpha' \rightarrow \alpha$), za tímto ireverzibilním „solid-solid“ přechodem dochází k vlastnímu tání stabilní α formy. Monotropní děje s různou rychlostí přechodu byly detekovány v rozmezí teplot: 150 – 180 °C pro **3**, 280 – 290 °C pro **7**. Tyto sloučeniny jsou obecně tepelně velmi robustní a při pokračujícím záhřevu dochází k jejich pozvolnému, exotermickému rozkladu až při teplotách kolem 400 °C.

Naopak sloučeniny **14** a **15** vykazovaly odlišné termální chování. Při jejich záhřevu dochází přímo k rozkladným dějům bez předchozího tání vzorku. K těmto dekompozičním procesům u látky **14** dochází při teplotách o cca 200 °C nižších, než bylo zaznamenáno pro **3**, **7** a **15**. Tvar DSC křivky látky **14** vykazuje pozvolný exotermní rozklad, který je vzápětí doprovázen endotermním odpařováním dekompozičních produktů. Po jejich odpaření podléhá reziduum následným rozkladným procesům. U sloučeniny **14** je dále pozorována desorpce zbytkových rozpouštědel při teplotě kolem 160 °C. Látka **15** vykazuje ostrý bod tání u 353 °C.

Tabulka 13 Termální vlastnosti připravených chromoforů.

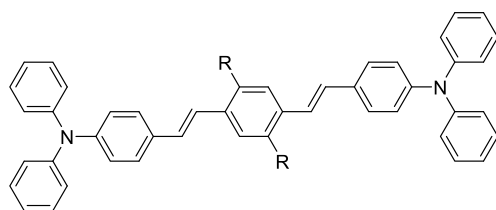
Slouč.	T_t [°C] ^[a]	T_d [°C] ^[b]
3	210	440
7	309	400
14	-	250
15	353	390

^[a] teplota tání (bod průsečíku základní linie a tangenty termálního efektu = onset), ^[b] termální rozklad (pyrolýza v atmosféře N₂).



Obrázek 48 Termální DSC křivky studovaných sloučenin stanovené při skenovací rychlosti 5 °C/min pod inertní atmosférou N₂.

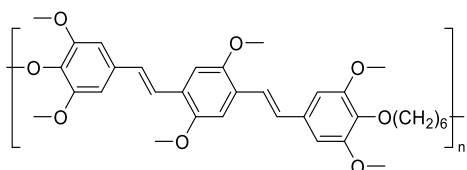
Excelentní termální stabilitu strukturně obdobných látek potvrzují i další autoři, například Liu et. al., který publikoval termální vlastnosti čtyř analogických chromoforů (**Tabulka 14**).⁵⁶ DSC křivky vykazují endotermní skelný přechod T_g od 102 do 132 °C v závislosti na struktuře. Termogravimetrická analýza pak stanovila teploty rozkladu vyšší než 300 °C.



R	T_g [°C]	T_d [°C]
Br	102	334
	129	349
	125	300
	132	306

Tabulka 14 Termální vlastnosti chromoforů publikovaných Liu et. al.⁵⁶

V kapitole 1.8. byla zmíněna syntézu kopolymeru, který se skládá z jednotek 2,5-(fenylenvinylenu) a hexamethylenu. Autoři Díaz et. al. využili Heckův cross coupling a dvoje odlišné reakční podmínky (liší se použitý katalyzátor) za účelem optimalizace výtěžků a stupně polymerace.⁴² Polymery **XXVIa** a **XXVIb** se ukázaly jako vysoce termostabilní a jejich teplota rozkladu byla naměřena vyšší než 350 °C (**Tabulka 15**).



Slouč.	Kat.	T_g [°C]	T_d [°C]
XXVIa	Pd(OAc) ₂	48	350 – 360
XXVIb	Pd(dba) ₂	50	360 – 370

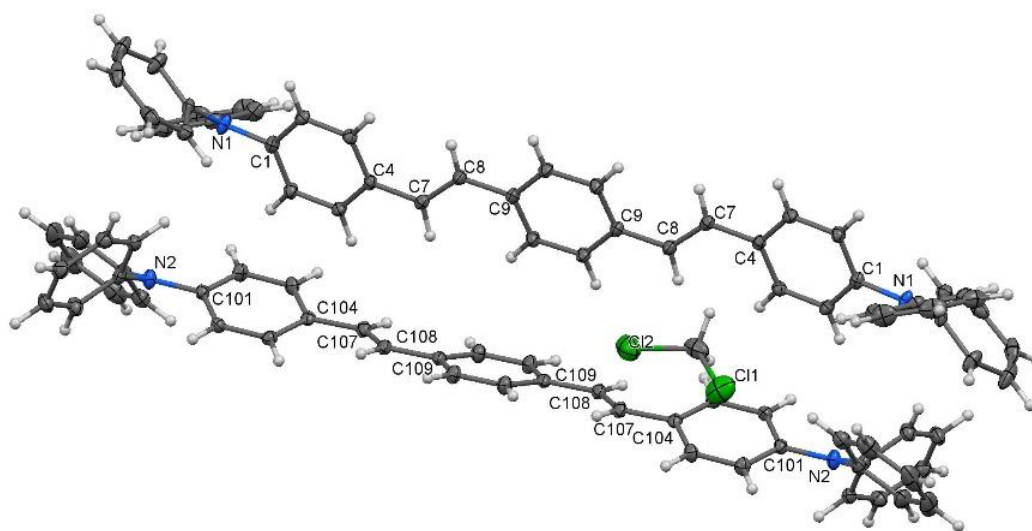
Tabulka 15 Termální vlastnosti kopolymerů publikovaných Díazem et. al.⁴²

4.4. RENTGENOSTRUKTURNÍ ANALÝZA KRYSTALŮ

Pomalým odpařováním z roztoku se podařilo připravit vhodný monokrystalický materiál látky **3**, díky čemuž byla potvrzena molekulová struktura rentgenostrukturní analýzou. Pro přípravu nasyceného roztoku byla použita série různých rozpouštědel, avšak v předložené práci bude diskutována krystalová struktura vzniklá odpařením dichlormethanu. Bylo zjištěno, že dochází ke tvorbě solvátů obsahujících kavity, ve kterých je zakrystalizovaná molekula použitého solventu (DCM). Výsledek rentgenostrukturní analýzy lze považovat za potvrzení *trans* konfigurace na dvojně vazbě. Krystalografické parametry jsou uvedeny v **Tabulce 16** a ORTEP diagram s vyznačenými atomy znázorňuje **Obrázek 49**. Struktura sloučeniny **3** a jejího dimeru byla rovněž analyzována ve článku z roku 2007.⁶²

Tabulka 16 Vybraná krystalografická data solvátu **bdPA-0P-2PV (3)** získaná pomocí rentgenové difrakční analýzy.

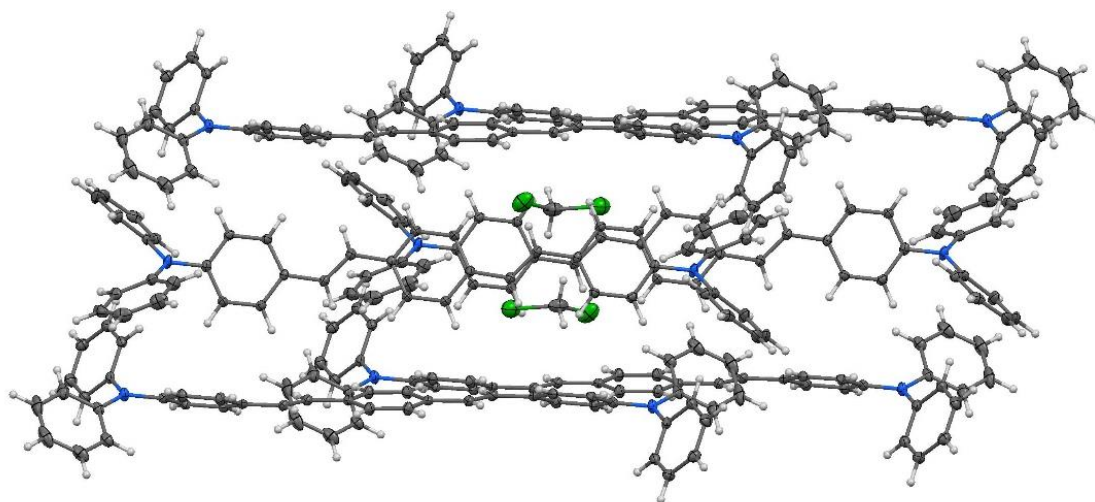
Sumární vzorec	C ₄₇ H ₃₈ Cl ₂ N ₂
Molekulová hmotnost	701,69
Krystalová mřížka	trojklonná
Bodová grupa	<i>P</i> -1
<i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> [Å]	10.0556 (5), 11.6812 (7), 16.1798 (9)
Úhel α, β, γ [°]	80.737 (3), 84.734 (3), 76.694 (2)
Mřížkový objem [Å³]	1822.40 (18)
<i>Z</i>	2
Teplota měření [K]	150
Počet reflexí	8399
Tvar krystalu	jehlice
Barva krystalu	žlutá
Velikost krystalu [mm]	0,21×0,11×0,05
μ [mm⁻¹]	0,22
R faktor	0,084



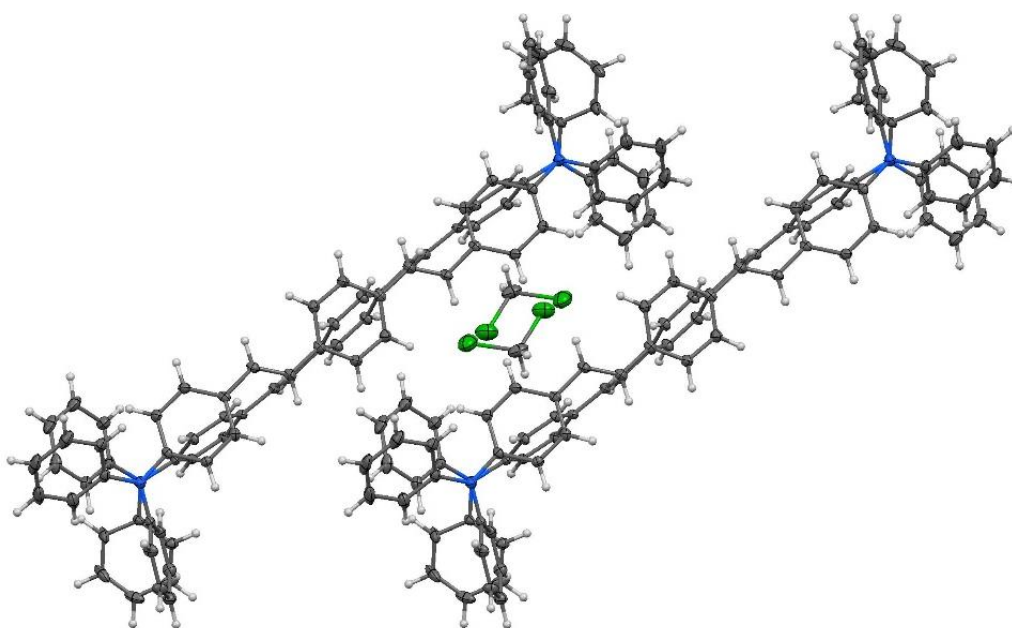
Obrázek 49 Uspořádání **bdPA-0P-2PV** s molekulou DCM v krystalu.

Mezi uhlíky násobné vazby C7–C8, resp. C107–C108 je délka vazby 1,335 Å, resp. 1,340 Å. Jelikož délka C=C vazby je definitivně určena jako 1,34 Å, lze potvrdit charakter dvojných vazby také v molekule **3**. Tyto dvojně vazby jsou v konjugaci se třemi benzenovými

jádry, které jsou vůči sobě téměř koplanární. Střed symetrie molekuly se nachází ve středu centrálního fenylenu a mezivinný úhel definovaný rovinami dvěma sousedními molekul je $65,45^\circ$, čímž je omezena možnost π - π stackingu. V molekule se nachází rovněž dva atomy dusíku N1 a N2, jejichž vazba k atomům C1, resp. C101 dosahuje hodnot 1,416 Å, resp. 1,412 Å, což odpovídá charakteru zkrácené C-N jednoduché vazby s příspěvkem vazby násobné. Z toho plyne, že atom dusíku je svým volným elektronovým párem přímo zapojen do konjugace se zbylými benzenovými jádry. Na **Obrázcích 50** a **51** je znázorněno uspořádání více molekul v prostoru spolu s molekulou DCM jako rozpouštědla.



Obrázek 50 Uspořádání více molekul **bDPA-0P-2PV** s molekulou DCM.

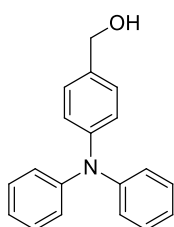


Obrázek 51 Uspořádání více molekul **bDPA-0P-2PV** s molekulami rozpouštědla.

5 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH MOLEKUL

5.1. SYNTÉZA CHROMOFORU bDPA-0P-2PV (3)

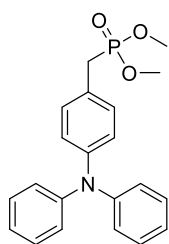
Příprava sloučeniny 1:



4-(difenylamino)benzaldehyd (7 g, 25,61 mmol, 1 ekv.) byl předložen do 250 ml trojhrdlé baňky opatřené teploměrem, magnetickým míchadlem a přívodem dusíku. Pod inertní atmosférou byla látka rozpuštěna v 80 ml bezvodého THF. Roztok byl ochlazen na 0 °C a po částech byl přidán NaBH₄ (1,26 g, 33,29 mmol, 1,3 ekv.). Po 30 min byl průběh reakce zkontrolován pomocí TLC, které potvrdilo úbytek výchozí látky. Reakční směs byla míchána 18 hodin při RT. Reakce byla ukončena přidáním 50 ml vody a 50 ml ethylacetátu. Separovaná organická fáze byla promyta vodou (3x 50 ml), vysušena bezvodým Na₂SO₄ a odpařena na RVO. Produkt byl izolován sloupcovou chromatografií s mobilní fází ethylacetát:*n*-hexan (1:7, v/v) za zisku 6,60 g bílé krystalické látky.

Výtěžek: 6,60 g (94 %), bílá krystalická látka; **b.t.** = 104,0–104,5 °C; **R_f** = 0,15 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/7, v/v). **¹H NMR** (CDCl₃, 500 MHz, ppm): δ 7.04–7.08 (m, 7H), 6.9–6.8 (m, 7H), 4.47 (s, 2H). Elementární analýza pro C₁₉H₁₇NO (275,34) vypočteno: C 82,88; H 6,22; N 5,09. Nalezeno: C 82,47±0,37; H 6,67±0,11; N 4,99±0,34. **MALDI-TOF** vypočteno pro C₁₉H₁₇NO: [M]⁺ 275,13047 Da, nalezeno: 275,13080 Da. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3028, 1588, 1491, 1279, 1176, 1074, 1021, 962, 900, 695. Uvedená data se shodují s literaturou⁶¹.

Příprava sloučeniny 2:

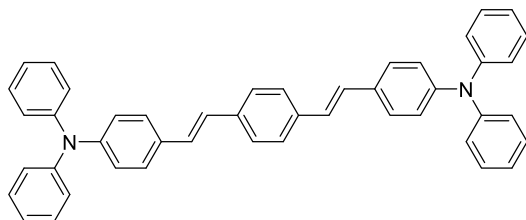


Ve 100 ml baňce byla při -5 °C rozpuštěna látka **1** (3,16 g, 11,47 mmol, 1 ekv.) ve 20 ml P(OMe)₃. Následně byl po částech přidán I₂ (1,84 g, 7,24 mmol, 0,63 ekv.). Po 20 minutách byla ledová lázeň odstraněna a reakční směs míchána při RT 18 hodin. Poté byla směs odpařena se silikagelem na RVO a produkt byl izolován sloupcovou chromatografií s mobilní fází ethylacetát:*n*-hexan (3:1, v/v) za vzniku 4,31 g produktu **2**.

Výtěžek: 4,31 g (95 %), bílá krystalická látka; **b.t.** = 86,0–87,0 °C, **R_f** = 0,32 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 3:1, v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ 7.30–7.26 (m, 4H), 7.21–7.18 (m, 2H), 7.12–7.01 (m, 8H), 3.76–3.73 (d, *J* = 21.4 Hz, 2H), 3.18–3.05 (d, *J* = 10.8 Hz, 6H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ 147.8, 146.9, 130.7, 130.6, 129.5, 124.4, 124.0, 122.9, 53.0, 32.9, 31.5. **³¹P NMR** (162 MHz, CDCl₃, ppm) δ 29.15. Elementární analýza pro C₂₁H₂₂NO₃P (367,38) vypočteno: C 68,66; H 6,04; N 3,81. Nalezeno: C 68,57±0,07;

H 6,54±0,01; N 3,67±0,03. **MALDI-TOF** pro C₂₁H₂₂NO₃P: [M+H]⁺ vypočteno 368,14101 Da, nalezeno: 368,14117 Da. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 2954, 2841, 1582, 1488, 1265, 1240, 1048, 1028, 867, 817, 747, 692, 551. Uvedená data se shodují s literaturou ⁶².

Příprava sloučeniny 3 (bDPA-0P-2PV):

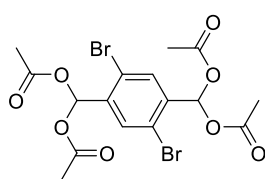


Do 250 ml trojhrdlé baňky opatřené teploměrem a přívodem dusíku byla předložena látka **2** (4,31 g, 11,7 mmol, 2,5 ekv.) spolu s 40 ml bezvodého THF. Směs byla chlazená na -10 °C pomocí kapalného N₂ a ethanolu. Pomocí pumpy byl přidán 1,44M roztok *t*-BuOK (8,8 ml, 12,67 mmol, 2,7 ekv.). Celková doba přidavku činila 30 minut a teplota směsi byla udržována při -10 °C. Po přidavku byla směs 10 min míchána při uvedené teplotě a poté byl během 15 min dávkován roztok tereftaldehydu (0,63 g, 4,68 mmol, 1 ekv) v bezvodém THF (10 ml). Po přidavku byla chladicí lázeň odstraněna a směs míchána 18 hodin při RT. Reakce byla ukončena přidáním 50 ml vody. Vyloučené krystaly látky **3** byly zfiltrány na Büchnerově nálevce. Byla provedena krystalizace z toluenu volným chladnutím, čímž bylo získáno 1,44 g žluté krystalické látky.

Výtěžek: 1,44 g (53 %), žlutá krystalická látka; **b.t.** = 209,5–210,0 °C, **R_f** = 0,61 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 3:1, v/v). **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.50 (s, 4H), 7.42 (d, 4H, *J* = 8,2 Hz), 7.31–7.28 (m, 8H), 7.22–7.00 (m, 20H). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃, ppm): δ 147.6, 147.5, 136.8, 131.6, 129.4, 129.2, 128.4, 128.0, 127.5, 126.8, 124.6, 123.7, 123.1. Elementární analýza pro C₄₆H₃₆N₂ (616,79) vypočteno: C 89,58; H 5,88; N 4,52. Nalezeno: C 90,03±0,02; H 6,08±0,01; N 4,15±0,06. **MALDI-TOF** pro C₄₆H₃₆N₂: [M]⁺ vypočteno: 616,28730 Da, nalezeno: 616,28846 Da. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3020, 1487, 1319, 1270, 1170, 1075, 959, 833, 746, 692, 616, 547, 500. Uvedená data se shodují s literaturou ⁶³.

5.2. SYNTÉZA CHROMOFORU bDPA-2P-2PV (7)

Příprava sloučeniny 4:

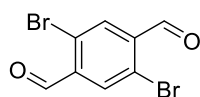


Do 2,5 l sulfonační baňky opatřené horním mícháním s kotvovým míchadlem byl předložen acetanhydrid (700 ml), 2,5-dibromoxylen (70 g, 0,266 mol, 1 ekv.) a ledová kyselina octová (350 ml, 4 ekv.). Směs byla chlazená pomocí suchého ledu v ethanolu na 0 °C. Během jedné hodiny byla přidána H₂SO₄ (247 ml, 1,05 mol, 4 ekv.), teplota byla udržována kolem 0 °C. Poté byl dávkován CrO₃ (105 g, 1,05 mol, 4 ekv.) takovou rychlostí, aby teplota

reakční směsi nepřesáhla 5 °C. Po přidání byla směs 4,5 hodin míchána při RT a poté byla nalita na led. Vyloučený produkt byl zfiltrován přes fritu S3, promyt vodou (300 ml) a methanolem (300 ml) za zisku 77,2 g bílého prášku.

Výtěžek: 77,2 g (59 %), bílý prášek; **b.t.** = 217,0–218,5°C; **R_f** = 0,40 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/2, v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.84–7.71 (d, 2H), 2.15 (s, 12H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ 168.4, 138.1, 131.3, 121.7, 90.1, 77.2, 20.8. Elementární analýza pro C₁₆H₁₆Br₂O₈ (496,01) vypočteno: C 38,74; H 3,25. Nalezeno: C 39,03±0,08; H 3,20±0,02. **MALDI-TOF** pro C₁₆H₁₆Br₂O₈: [M+Na]⁺ vypočteno 518,90837 Da, nalezeno 518,90967 Da. Uvedená data jsou ve shodě s literaturou ⁶⁴.

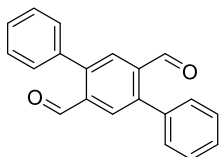
Příprava sloučeniny 5:



Do 2,5l sulfonační baňky opatřené externím mícháním byla předložena látka **4** (179,8 g, 0,36 mol, 1 ekv.) spolu s ethanolem (710 ml) a vodou (710 ml). Směs byla chlazená pomocí kapalného N₂ v ethanolu na 5 °C a během 40 min bylo přikapáno 80 ml konc. H₂SO₄. Poté byla chladicí lázeň vyměněna za topné hnízdo a směs byla refluxována po dobu pět hodin. Průběžně byla prováděna kontrola TLC. Po 5 hodinách byla směs naředěna vodou (1000 ml) a ochlazená na RT. Vyloučený produkt byl zfiltrován přes fritu S3 a usušen na vzduchu za zisku 117,1 g bílého prášku. Z filtrátu bylo vyloučeno 2,5 g druhého podílu. Oba podíly byly spojeny a krystalizovány z ethylacetátu s přídavkem *n*-hex (4x 300 ml).

Výtěžek: 75,52 g (71 %), bílý prášek; **b.t.** = 187,0–188,5°C; **R_f** = 0,33 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/7, v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 10.34 (2H, s), 8.14 (2H, s). **¹³C NMR** (CDCl₃, 101 MHz, ppm): δ 190.0, 135.2, 137.2, 125.7. Elementární analýza pro C₈H₄Br₂O₂ (291,92) vypočteno: C 32,91; H 1,38. Nalezeno: C 33,30±0,09; H 1,37±0,02. Da. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3073, 3006, 2873, 1682, 1578, 1476, 1443, 1339, 1275, 1154, 1054, 912, 807. Uvedená data jsou ve shodě s literaturou ⁵⁸.

Příprava sloučeniny 6:

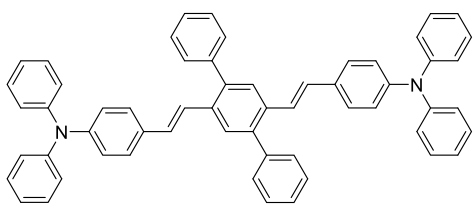


Do 2,5l sulfonační baňky opatřené externím mícháním byl předložen toluen (1000 ml) a po dobu 30 min se nechal probublávat dusíkem. Poté byly předloženy látky **5** (37,8 g, 0,129 mol, 1 ekv.), kyselina fenylylboronová (41,5 g, 0,340 mol, 2,63 ekv.), 2M roztok Na₂CO₃ (20,1 g v 95 ml vody, 0,193 mmol, 1,5 ekv.) a Pd(PPh₃)₄ (7,5 g, 6,5 mmol, 0,05 ekv.) a baňka byla opatřena přívodem dusíku. Reakční směs byla pod inertní atmosférou refluxována 14 hod. Poté byla reakční směs

ochlazena a nalita do vody (300 ml). Směs byla následně extrahována DCM (4x 150 ml). Odpadní zbytky palladia z organické fáze byly odfiltrovány na křemelině. Organická fáze byla vysušena Na₂SO₄ a odpařena na RVO za zisku 48,5 g surové směsi. Ta byla rozdělena na čtyři stejné podíly a následně byla provedena krystalizace z ethylacetátu (4x 200 ml) s přidavkem *n*-hexanu za vzniku 23,31 g produktu **6**.

Výtěžek: 23,31 g (63 %), bílý prášek; **b.t.** = 196,0–196,3 °C; **R_f** = 0,50 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/7, v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃, ppm): 10.08 (s, 2H), 8.11 (s, 2H), 7.55–7.49 (m, 6H), 7.48–7.43 (m, 4H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ 192.0, 144.8, 136.7, 136.4, 130.4, 130.3, 129.0, 128.9. Elementární analýza pro C₂₀H₁₄O₂ (286,32) vypočteno: C 83,90; H 4,93. Nalezeno: C 84,25±0,05; H 4,93±0,01. **MALDI-TOF** pro C₂₀H₁₄O₂: [M+H]⁺ vypočteno 287,10666 Da, nalezeno 287,10712 Da. **IR** (ATR, cm⁻¹): 2892, 1674, 1468, 1446, 1387, 1240, 1146, 1022, 903, 833, 762, 702. Uvedená data jsou ve shodě s literaturou ⁵⁸.

Příprava sloučeniny **7** (bDPA-2P-2PV):



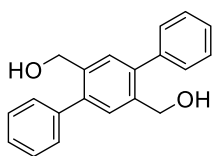
100 ml trojhrdlá baňka opatřená míchadlem byla nad plamenem zbavena vlhkosti a vyfoukána proudem dusíku. Poté byl předložen fosfonát **2** (2,67 g, 7,27 mmol, 2,4 ekv.) a baňka byla vysekurována a připojena na přívod dusíku. Dále bylo přidáno 50 ml suchého THF. Směs byla kapalným N₂ v ethanolu chlazená na -10 °C. Pomocí pumpy byl přidán roztok 1,44M *t*-BuOK (5,25 ml, 7,57 mmol, 2,5 ekv.). Celková doba přidavku činila 30 minut a teplota směsi byla udržována při -10 °C. Během 15 minut byl dávkován roztok **6** (1 g, 3,03 mmol, 1 ekv.) v bezvodém THF (30 ml). Po 20 minutách byla chladicí lázeň odstraněna a reakce míchána při RT 18 hodin. Reakce byla ukončena přidáním 40 ml vody. Vyloučený produkt byl zfiltrován na Büchnerově nálevce a zkrystalizován z DCM za zisku 0,70 g žlutých krystalů látky **7**.

Výtěžek: 0,70 g (30 %), žlutá krystalická látka; **b.t.** = 309,0–310 °C; **R_f** = 0,47 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/7, v/v). **¹H NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ 7.72 (s, 2H), 7.49–7.47 (m, 8H), 7.44–7.39 (m, 3H), 7.27–7.22 (m, 12H), 7.09–7.01 (m, 15H), 6.96–6.94 (m, 4H).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ 147.9, 147.7, 134.8, 132.0, 130.2, 129.6, 129.2, 128.6, 127.7, 127.6, 127.6, 125.5, 124.9, 123.7, 123.5. Elementární analýza pro C₅₈H₄₄N₂ (768,98) vypočteno: C 90,59; H 5,77; N 3,64. Nalezeno: C 90,23±0,17; H 5,77±0,03; N 3,54±0,03. **MALDI-TOF** pro C₅₈H₄₄N₂: [M]⁺ vypočteno 768,34990 Da, nalezeno 768,34906 Da. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3033, 1588, 1490, 1324, 1312, 1266, 1175, 1073, 1023, 962, 857, 761, 749, 700. Uvedená data se shodují s literaturou ⁵⁶.

5.3. SYNTÉZA CHROMOFORU bDPA-6P-4PV (14)

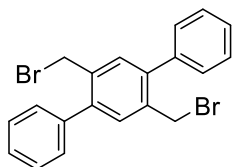
Příprava sloučeniny 8:



250 ml trojhrdlá baňka byla plamenem zbavena vlhkosti a pod inertní atmosférou dusíku do ní byla předložena látka **6** (5 g, 17,5 mmol, 1 ekv.), která byla rozpuštěna v 60 ml bezvodého THF. Směs byla chlazená na 0 °C a po částech byl přidán NaBH₄ (1,8 g, 47,6 mmol, 2,6 ekv.). Po 20 minutách byla ledová lázeň odstraněna a směs byla míchána 18 hodin. Reakce byla ukončena přidáním 50 ml vody a 50 ml ethylacetátu. Organická fáze byla promyta vodou (3x 50 ml), vysušena bezvodým Na₂SO₄ a odpařena na RVO za zisku 4,93 g nazelenalé krystalické látky, která byla dostatečně čistá pro charakterizaci a následný krok syntézy.

Výtěžek: 4,93 g (97 %), bílá krystalická látka; **b.t.** = 184,5–185,0 °C; **R_f** = 0,18 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/3, v/v). **¹H NMR** (400 MHz, DMSO, ppm): 7.49–7.37 (m, 12H), 5.18–5.16 (t, 1H) 4.45–4.44 (d, *J* = 5,4 Hz, 4H). **¹³C NMR** (101 MHz, DMSO, ppm) 140.3, 139.0, 137.7, 129.3, 128.9, 128.3, 127.1, 60.4. Elementární analýza pro C₂₀H₁₈O₂ (290,35) vypočteno: C 82,73; H 6,25. Nalezeno: C 83,21±0,17; H 6,37±0,01. **MALDI-TOF** pro C₂₀H₁₈O₂: [M+Na]⁺ vypočteno: 313,12045 Da, nalezeno 313,12051 Da. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3335, 2931, 1481, 1442, 1345, 1180, 996, 901, 809, 776, 698. Uvedená data se shodují s literaturou ⁶⁵.

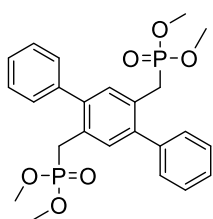
Příprava sloučeniny 9:



Ve 250 ml baňce opatřené míchadlem byla rozpuštěna látka **8** (4,93 g, 16,9 mmol, 1 ekv.) v DCM (80 ml). Ledovou lázní byla směs chlazená na 0 °C a po částech byl přidán CBr₄ (14,56 g, 43,9 mmol, 2,55 ekv.) a poté PPh₃ (11,52 g, 43,9 mmol, 2,55 ekv.). Po 10 minutách byla ledová lázeň odstraněna a směs byla míchána při RT 18 hodin. Vyloučený trifenylofosfinoxid byl odfiltrován na Büchnerově nálevce. K filtrátu byl přidán ethylacetát (30 ml) a silikagel, následně bylo rozpouštědlo odpařeno na RVO. Produkt **9** byl izolován sloupcovou chromatografií s mobilní fází ethylacetát:*n*-hexan (1/7, v/v) za zisku 4,72 g bílé krystalické látky.

Výtěžek: 4,72 g (67 %), bílá krystalická látka; **b.t.** = 178,5–180,0 °C; **R_f** = 0,57 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/7, v/v). **¹H NMR** (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.53–7.44 (m, 12H), 4.47 (s, 4H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ 141.90, 139.51, 135.75, 133.21, 129.21, 128.69, 128.01, 31.63. Elementární analýza pro C₂₀H₁₆Br₂ (416,15) vypočteno: C 57,72; H 3,88. Nalezeno: C 58,14±0,02; H 3,81±0,01. **MALDI-TOF** pro C₂₀H₁₆Br₂: [M-Br₂] vypočteno 256,12465 Da, nalezeno 256,12527 Da. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3024, 1478, 1440, 1392, 1271, 1019, 903, 803, 770, 700. Uvedená data se shodují s literaturou ⁶⁶.

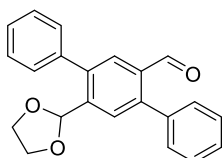
Příprava sloučeniny 10:



Do 250 ml baňky opatřené míchadlem byla předložena látka **9** (4,72 g, 13,34 mmol, 1 ekv.), která byla rozpuštěna v toluenu (100 ml). Po částech bylo přikapáno P(OMe)₃ (6,1 ml, 51,03 mmol, 4,5 ekv.), a směs byla refluxována po dobu 18 hodin. Vymizení výchozí látky na TLC indikovalo ukončení reakce. Po ochlazení baňky bylo rozpouštědlo odpařeno na RVO. Produkt byl rozpuštěn v toluenu (50 ml), následně povařen s karborafinem a přefiltrován za zisku 1,47 g bílé amorfni látky.

Výtěžek: 1,47 g (27 %), bílá amorfni látka; **b.t.** = 133,0–134,5 °C; **R_f** = 0,10 (SiO₂, ethylacetát). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.47–7.35 (m, 6H), 3.59–3.57 (d, *J* = 10.7 Hz, 12H), 3.24–3.19 (d, *J* = 20.9 Hz, 4H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ 141.9, 140.6, 132.7, 129.7, 128.5, 127.5, 52.8, 30.3, 28.5. **³¹P NMR** (162 MHz, CDCl₃) δ 29.07. Elementární analýza pro C₂₄H₂₈O₆P₂ (474,42) vypočteno: C 60,76; H 5,95. Nalezeno: C 61,15±0,10; H 6,08±0,01. **MALDI-TOF** pro C₂₄H₂₈O₆P₂: [M+H]⁺ vypočteno 475,14339 Da, nalezeno 475,14479 Da. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 2951, 1486, 1243, 1181, 1043, 1014, 859, 836, 813, 772, 760, 709, 654.

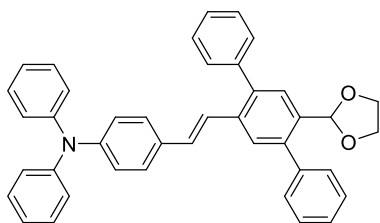
Příprava sloučeniny 11:



Do 1000 ml dvojhrdlé baňky byla předložena látka **6** (4,82 g, 16,8 mmol, 1 ekv.), který byla rozpuštěna v toluenu (200 ml). Dále byl přidán etylenglykol (0,83 ml, 15,12 mmol, 0,9 ekv.) a katalytické množství PTSA. Na baňku byl nasazen Dean-Stark nástavec, který byl obalen alobalem. Směs byla přivedena k varu a průběh byl kontrolován pomocí TLC. Reakce byla zastavena v momentě, kdy byla na TLC patrná skvrna mono-ochráněného a stopy di-ochráněného aldehydu. Po třech hodinách byla reakční směs ochlazená a byl do ní nalit nasycený roztok NaHCO₃ (100 ml). Vodná fáze byla extrahována toluenem (3x 400 ml), organická fáze byla poté vysušena bezvodým Na₂SO₄ a odpařena na RVO. Látka byla izolována sloupcovou chromatografií s mobilní fází ethylacetát:*n*-hexan (1/19, v/v) za zisku 0,64 g produktu **11**.

Výtěžek: 0,63 g (11,5 %), žlutý olej; **R_f** = 0,35 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hex 1:10, v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 10.03 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.51–7.43 (m, 10H), 5.74 (s, 1H), 4.19–4.16 (m, 2H), 3.98–3.95 (m, 2H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ 192.3, 144.9, 141.8, 140.0, 138.6, 137.6, 133.9, 130.3, 129.8, 129.6, 129.5, 128.6, 128.4, 128.3, 127.9, 100.8, 65.8. Elementární analýza pro C₂₂H₁₈O₃ (330,38) vypočteno: C 79,98; H 5,49. Nalezeno: C 79.65±0,22; H 5.50±0,01. Uvedená data jsou ve shodě s literaturou ⁵⁸.

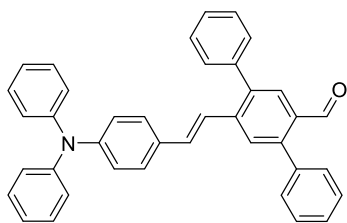
Příprava sloučeniny 12:



250 ml trojhrdlá baňka opatřená míchadlem byla nad plamenem zbavena vlhkosti a vyfoukána proudem dusíku. Následně byla předložena látka **2** (11,52 g, 0,031 mol, 1,2 ekv.), která byla rozpuštěna v bezvodém THF (300 ml). Směs byla chlazena na $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pomocí N_2 v ethanolu. Pomocí stříkačkové pumpy byl přidán roztok 1,44M *t*-BuOK (27,4 ml, 0,039 mol, 1,5 ekv.). Celková doba přidavku činila 30 minut a teplota směsi byla udržována při $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poté byl během 15 minut dávkován roztok aldehydu **11** (8,63 g, 0,026 mol, 1 ekv.) v bezvodém THF (30 ml). Po 20 minutách byla chladicí lázeň odstraněna a reakce míchána při RT 18 hodin. Reakce byla ukončena přidáním 50 ml vody. Produkt byl izolován extrakcí v ethylacetátu (3x150 ml). Organická fáze byla vysušena bezvodým Na_2SO_4 a odpařena na RVO. Bylo získáno 15,33 g surové směsi, která byla bez další purifikace použita do následujícího kroku.

Výtěžek: 15,33 g, žlutý prášek; **b.t.** = $185,5\text{--}186,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; **R_f** = 0,35 (SiO_2 , ethylacetát:*n*-hexan 1:7, v/v). **¹NMR** (400 MHz, TDF-d8, ppm): δ 7.70 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.54–7.66 (m, 10H), 7.26–7.13 (m, 7H), 7.08–6.98 (m, 7H), 6.94 (d, $J = 5.1\text{ Hz}$, 1H), 6.92 (d, $J = 5.3\text{ Hz}$, 1H), 5.61 (s, 1H), 4.08–4.05 (m, 2H), 3.86–3.83 (m, 2H). **¹³C NMR** (TDF-d8, 100 MHz): δ 145.7, 145.6, 139.6, 139.3, 138.2, 138.2, 134.1, 132.7, 130.2, 128.1, 127.9, 127.7, 127.5, 127.1, 126.4, 126.0, 125.5, 125.3, 125.2, 125.1, 123.3, 122.7, 121.5, 121.1, 99.6, 63.5. Elementární analýza pro $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{NO}_2$ (571,71) vypočteno: C 86,13; H 5,82; N 2,45. Nalezeno: C $85,80\pm 0,16$; H $5,90\pm 0,01$; N $2,42\pm 0,04$. **MALDI-TOF** pro $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{NO}_2$: $[\text{M}]^+$ vypočteno: 571,25058 Da, nalezeno 571,25113 Da. **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 3058, 2892, 1586, 1487, 1399, 1265, 1269, 1175, 1073, 963, 905. Uvedená data jsou ve shodě s literaturou ⁵⁸.

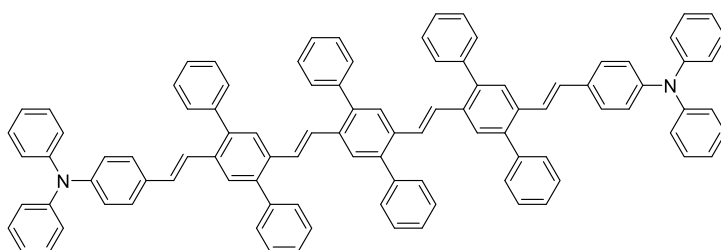
Příprava sloučeniny 13:



Do 500 ml baňky opatřené míchadlem byla předložena látka **12** (15,33 g, 26,8 mmol, 1 ekv.), která byla rozpuštěna v THF (130 ml). Za chlazení ledem bylo přidáno 67 ml vodného roztoku 10% HCl a reakce se nechala 1 hod míchat při $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po 1 hodině byla provedena kontrola TLC, která hydrolyzu acetalu. Reakční směs byla ochlazená a nalita do 100 ml vody a 50 ml nasyceného roztoku NaHCO_3 . Dále byla provedena extrakce ethylacetátem (3x100 ml), spojené organické fáze byly sušeny bezvodým Na_2SO_4 . Po odfiltrování sušidla byl solvent částečně odpařen a směs krystalizována ze směsi ethylacetát:*n*-hexan za zisku 11,33 g žluté krystalické látky **13**.

Výtěžek: 11,33 g (94 %), žlutá krystalická látka; **b.t.** = 187,5–188,5 °C; **R_f** = 0,4 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/7, v/v). **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 10.16 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.69–7.60 (m, 10H), 7.44–7.39 (m, 7H), 7.27–7.20 (m, 7H), 7.16–7.12 (m, 2H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ 192.0, 148.2, 147.4, 145.0, 141.5, 140.5, 139.7, 137.8, 132.2, 132.1 130.8, 130.2, 123.0, 129.8, 129.5, 128.6, 128.5, 128.3, 127.9, 127.8, 127.8, 124.9, 124.7, 123.5, 123.0. Elementární analýza pro C₃₉H₂₉NO (527,65) vypočteno: C 88,77; H 5,45; N 2,65. Nalezeno: C 89,21±0,02; H 5,58±0,02; N 2,52±0,06. **MALDI-TOF** pro C₃₉H₂₉NO: [M]⁺ vypočteno 527,22492 Da, nalezeno 527,22504. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3059, 2847, 2360, 2342, 1734, 1686, 1585, 1509, 1491, 1325, 1285, 1156, 966, 822, 770, 721. Uvedená data jsou ve shodě s literaturou ⁵⁸.

Příprava sloučeniny 14 (bDPA-6P-4PV):

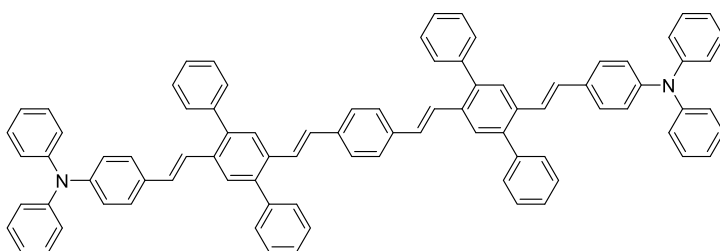


100 ml trojhrdlá baňka opatřená míchadlem byla nad plamenem zbavena vlhkosti a vyfoukána proudem dusíku. Následně do ní byla předložena látka **10** (0,39 g, 0,82 mmol, 1,25 ekv.), která byla rozpuštěna v bezvodém THF (25 ml). Směs byla chlazená na -10 °C pomocí N₂ v ethanolu. Pomocí stříkačkové pumpy byl přidán roztok 1,44M *t*-BuOK (1,14 ml, 1,64 mmol, 2,5 ekv.). Celková doba přidavku činila 30 minut a teplota směsi byla udržována při -10 °C. Poté byl během 15 minut pomocí stříkačkové pumpy dávkován roztok aldehydu **13** (0,69 g, 1,31 mmol, 2 ekv.) v bezvodém THF (15 ml). Po 20 minutách byla chladicí lázeň odstraněna a reakce míchána při RT 18 hodin. Kontrola pomocí TLC indikovala vymizení výchozích komponent. Reakce byla ukončena přidáním 40 ml vody. Vyloučené krystaly byly zfiltrány na Büchnerově nálevce a dále byly převedeny do 250 ml kádinky, bylo přidáno 10 ml acetonitrilu a kádinka byla ponořena do ultrazvukové vany, aby došlo k důkladnému promísení látky s rozpouštědlem. Suspenze byla krátce povařena a krystaly za horka zfiltrány na Büchnerově nálevce za zisku 130 mg žluté krystalické látky.

Výtěžek: 130 mg (13 %), žlutá krystalická látka; **b.t.** > 300 °C; **R_f** = 0,48 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1:7, v/v). Elementární analýza pro C₉₈H₇₂N₂ (1276,47) vypočteno: C 92,13; H 5,68; N 2,41. Nalezeno: C 92,02±0,01; H 5,75±0,01; N 1,95±0,03. **MALDI-TOF** pro C₉₈H₇₂N₂: [M]⁺ vypočteno 1277,57236 Da, nalezeno 1277,57406 Da. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3028, 1588, 1491, 1279, 1176, 1074, 1021, 962, 900, 695.

5.4. SYNTÉZA CHROMOFORU bDPA-4P-4PV (15)

Příprava sloučeniny 15 (bDPA-4P-4PV):

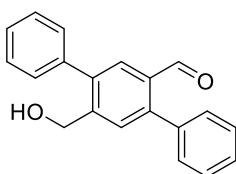


250 ml trojhrdlá baňka opatřená míchadlem byla nad plamenem zbavena vlhkosti a vyfoukána proudem dusíku. Následně do ní byl předložen tetramethyl 1,4-fenylenbis(fosfonát) (1,33 g, 3,52 mmol, 1,25 ekv.), který byl rozpuštěn v bezvodém THF (130 ml). Směs byla chlazená na -10 °C pomocí N₂ v ethanolu. Pomocí stříkačkové pumpy byl přidán roztok 1,44M *t*-BuOK (4,94 ml, 7,11 mmol, 2,5 ekv.). Celková doba přidávky činila 30 minut a teplota směsi byla udržována při -10 °C. Poté byl během 15 minut dávkován roztok aldehydu **13** (3 g, 5,68 mmol, 2 ekv.) v bezvodém THF (20 ml). Po 20 minutách byla chladicí lázeň odstraněna a reakce míchána při RT 18 hodin. Reakce byla ukončena přidáním 40 ml vody. Vyloučené krystaly byly zfiltrány na Büchnerově nálevce. Krystaly byly převedeny do 100 ml kádinky, bylo přidáno 10 ml acetonitrilu a kádinka byla ponořena do ultrazvukové vany, aby došlo k důkladnému promíslení látky s rozpouštědlem. Suspenze byla krátce povařena a vyloučené krystaly za horka zfiltrány na Büchnerově nálevce. Stejný postup byl proveden v ethanolu a poté znovu v acetonitrilu. Čistota látky byla kontrolována pomocí TLC. Celkem bylo získáno 373 mg žluté krystalické látky.

Výtěžek: 373 mg (9,5 %), žlutá krystalická látka; **b.t.** > 300 °C; **R_f** = 0,30 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/12, v/v). Elementární analýza pro C₈₆H₆₄N₂ (1225,44) vypočteno: C 91,78; H 5,73; N 2,49. Nalezeno: C 92,02±0,30; H 5,82±0,03; N 2,41±0,01. **MALDI-TOF** pro C₈₆H₆₄N₂: [M+H]⁺ vypočteno 1125,51423 Da, nalezeno 1125,51599 Da. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3027, 1586, 1488, 1312, 1273, 1074, 1022, 964, 905, 861, 748, 696.

5.5. SYNTÉZA CHROMOFORU bDPA-2P-3PV (22)

Příprava sloučeniny 16:

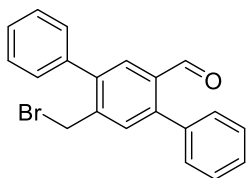


Do 250 ml baňky opatřené míchadlem byla předložena látka **6** (3,0 g, 10,48 mmol, 1 ekv.), která byla rozpuštěna v THF (120 ml). Reakční směs byla chlazená ledovou lázní na 0 °C a poté bylo přikapáno 10 kapek ethanolu. Po částech byl přidán NaBH₄ (100 mg, 2,62 mmol, 0,25 ekv.). Ledová lázeň byla po 15 minutách odstraněna reakce míchána 18 hodin při RT. Průběh reakce byl sledován pomocí TLC. Reakce byla ukončena přidáním 40 ml vody a 40 ml ethylacetátu. Organická fáze byla promyta vodou (3x 50 ml), vysušena bezvodým

Na₂SO₄ a odpařena na RVO). Produkt **16** byl izolován sloupcovou chromatografií s mobilní fází ethylacetát:*n*-hexan (1/3, v/v) za zisku 2,18 g bílé krystalické látky.

Výtěžek: 2,18 g (72 %), bílá krystalická látka; **b.t.** = 120,5–121,0 °C; **R_f** = 0,20 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/3, v/v). **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ 10.00 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.51–5.36 (m, 10H), 4.73 (s, 2H). **¹³C** (126 MHz, CDCl₃, ppm): 192.3, 145.3, 144.1, 140.6, 139.3, 137.7, 132.8, 130.3, 129.1, 128.7, 128.4, 128.0, 62.9. Elementární analýza pro C₂₀H₁₆O₂ (288,33) vypočteno: C 83,31; H 5,59. Nalezeno: C 83,59±0,19; H 5,55±0,13. **MALDI-TOF** pro C₂₀H₁₆O₂: [M-OH]⁺ vypočteno 272,11360 Da, nalezeno 272,11957 Da. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3443, 2859, 1668, 1599, 1444, 1393, 1167, 1148, 1035, 825, 775, 698.

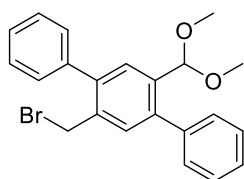
Příprava sloučeniny 17:



Do 500 ml baňky opatřené míchadlem byla předložena látka **16** (2,14 g, 7,42 mmol, 1 ekv.), která byla rozpuštěna v 200 ml DCM. Roztok byl ledovou lázní ochlazen na 0 °C a po částech byl přidán roztok HBr v kyselině octové (10,7 ml). Po 15 minutách intenzivního míchání byla lázeň odstraněna a směs byla míchána při RT 18 hodin. Reakce byla ukončena přidáním 50 ml vody. Byla provedena extrakce DCM (3x 100 ml), spojené organické fáze byly vysušeny bezvodým Na₂SO₄ a odpařeny na RVO. Látka **16** byla izolována sloupcovou chromatografií s mobilní fází ethylacetát:*n*-hexan (1/39, v/v). Dále byla nutno provést krystalizaci ze směsi ethylacetát:*n*-hexan za zisku 1,5 g žluté krystalické látky.

Výtěžek: 1,5 g (58 %), žlutá krystalická látka; **b.t.** = 125,0–125,5 °C; **R_f** = 0,39 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/3, v/v). **¹H NMR** (CDCl₃, 500 MHz, ppm): 10.01 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.52–7.44 (m, 10H), 4.50 (s, 2H). **¹³C NMR** (CDCl₃, 126 MHz, ppm): 191.9, 145.2, 141.7, 140.9, 138.9, 137.0, 133.5, 130.2, 129.8, 129.1, 128.7, 128.6, 128.2, 30.6. **MALDI-TOF** pro C₂₀H₁₅BrO: [MH-Br]⁺ vypočteno 272,11510 Da, nalezeno 272,11978 Da. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3025, 2848, 2747, 1685, 1605, 1474, 1443, 1386, 1216, 1175, 1151, 1075, 1020, 927, 829, 770, 701.

Příprava sloučeniny 18:

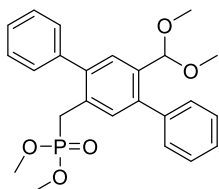


Do 250 ml baňky opatřené míchadlem byla předložena látka **17** (1,47 g, 4,18 mmol, 1 ekv.), která byla rozpuštěna v methanolu (70 ml). Po částech byl přidán trimethoxymetan (0,89 ml, 8,36 mmol, 2 ekv.) a katalytické množství PTSA. Směs byla míchána dvě hodiny při RT a poté byla ukončena přidáním 40 ml nasyceného roztoku NaHCO₃. Byla provedena extrakce s DCM (3x

60 ml), organická fáze byla vysušena bezvodým Na₂SO₄ a odpařena za zisku 0,80 g žluté krystalické látky. Látka byla izolována sloupcovou chromatografií s mobilní fází ethylacetát:*n*-hexan (1/19, v/v), která byla nejdříve neutralizována 1% roztokem triethylaminu. Vzorek byl na sloupec nadávkován na alumině Al₂O₃.

Výtěžek: 0,80 g (48,2 %), bílá amorfnní látka; **R_f** = 0,38 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/7, v/v). **¹H NMR** (CD₂Cl₂, 500 MHz, ppm): δ 7.55–7.38 (m, 12H), 5.17 (s, 1H), 4.5 (d, 2H), 3.24 (s, 6H). **¹³C NMR** (CD₂Cl₂, 126 MHz, ppm): δ 133.8, 133.3, 133.1, 132.7, 130.5, 129.8, 129.5, 129.4, 128.9, 128.7, 128.5, 127.9, 102.6, 53.9, 44.6. **MALDI-TOF** pro C₂₂H₂₁BrO₂: [M-OCH₃]⁺ vypočteno 365,05355 Da, nalezeno 365,05426 Da.

Příprava sloučeniny 19:

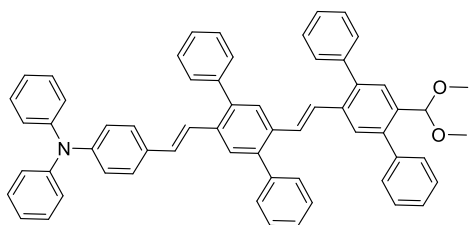


Do 100 ml baňky opatřené míchadlem byla předložena látka **18** (0,65 g, 1,64 mmol, 1 ekv.), která byla rozpuštěna v toluenu (20 ml). Po částech byl přidán P(OMe)₃ (0,93 ml, 7,49 mmol, 4,5 ekv.) a směs byla refluxována při 110 °C 18 hodin. Po ochlazení bylo rozpouštědlo odpařeno na RVO.

Pomocí TLC bylo zjištěno, že vzniká směs produktů. Podle NMR byla potvrzena přítomnost směsi acetalu a neochráněného aldehydu, a proto byla zopakována jeho protekce pomocí trimethoxymetanu. Látka **19** byla izolována sloupcovou chromatografií s mobilní fází ethylacetát:*n*-hexan (4/1, v/v), která byla nejdříve neutralizována 1% roztokem triethylaminu. Vzorek byl na sloupec nadávkován na alumině Al₂O₃.

Výtěžek: 0,44 g (76 %), žlutá amorfnní látka; **R_f** = 0,17 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 3/1, v/v). **¹H NMR** (CD₂Cl₂, 400 MHz, ppm): δ 7.52–7.37 (m, 12 H), 5.18 (s, 1H), 3.59 (s, 2H), 3.57–3.55 (d, *J* = 3.7 Hz, 6H), 3.25 (s, 6H). **MALDI-TOF** pro C₂₄H₂₇O₅P: [M-OCH₃]⁺ vypočteno 395,14070 Da, nalezeno 395,14111 Da.

Příprava sloučeniny 20:

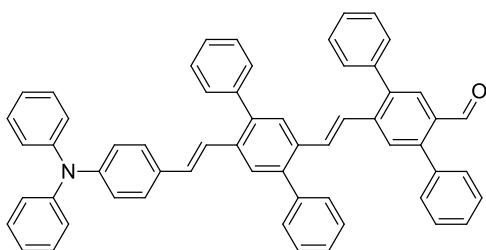


100 ml trojhrdlá baňka opatřená míchadlem byla nad plamenem zbavena vlhkosti a vyfoukána proudem dusíku. Následně do ní byla předložena látka **28** (0,40 g, 0,94 mmol, 1,2 ekv.), která byla rozpuštěna v bezvodém THF (15 ml). Směs byla chlazená na -10 °C pomocí N₂

v ethanolu. Pomocí stříkačkové pumpy byl přidán roztok 1,44M *t*-BuOK (0,82 ml, 1,17 mmol, 1,5 ekv.). Celková doba přidavku činila 30 minut a teplota směsi byla udržována při -10 °C. Poté byl během 15 minut dávkován roztok aldehydu **13** (0,41 g, 0,79 mmol, 1 ekv.) v bezvodém

THF (2 ml). Po 20 minutách byla chladicí lázeň odstraněna a reakce míchána při RT 18 hodin. Reakce byla ukončena přidáním 20 ml vody. Byla provedena extrakce s EtOAc (3x 50 ml), organická fáze byla vysušena bezvodým Na₂SO₄ a odpařena za zisku 0,52 g červeného prášku. **Výtěžek:** 0,52 g (67 %), červený prášek; **R_f** = 0,20 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/7, v/v). **¹H NMR** (CD₂Cl₂, 400 MHz, ppm): δ 8.00–6.6.82 (m, 42 H), 5.15 (m, 1 H), 3.24 (s, 6 H). **MALDI-TOF** pro C₆₁H₄₉O₂: [M-OC₂H₅]⁺ vypočteno 781,33392 Da, nalezeno 781,33636 Da.

Příprava sloučeniny 21:

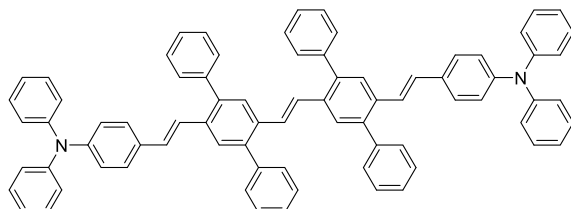


Do 100 ml baňky byla předložena látka **20** (0,52 g, 0,62 mmol, 1 ekv.), která byla rozpuštěna v THF (25 ml). Bylo přidáno 5 ml roztoku HCl a reakce byla 1,5 hod míchána při 50 °C. Reakce byla ukončena přidáním 20 ml H₂O a 10 ml nasyceného roztoku

NaHCO₃. Následně byla provedena extrakce s ethylacetátem (3x 20 ml). Organická fáze byla vysušena Na₂SO₄ a odpařena na RVO. Látka byla převedena do 100 ml kádinky, bylo přidáno 10 ml acetonitrilu a kádinka byla ponořena do ultrazvukové vany, aby došlo k důkladnému promísání látky s rozpouštědlem. Suspenze byla krátce povařena a vyloučené krystaly zfiltrvány na Büchnerově nálevce. Čistota látky kontrolována pomocí TLC. Tento postup byl 2x opakován. Celkem bylo získáno 240 mg hnědé látky.

Výtěžek: 0,24 g (49 %), hnědý prášek; **b.t.** = 284,0–285,0 °C; **R_f** = 0,36 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/7, v/v). **MALDI-TOF** pro C₅₉H₄₃NO: [M]⁺ vypočteno 781,33392 Da, nalezeno 781,33588 Da. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3028, 2323, 1665, 1586, 1490, 1478, 1444, 1274, 1149, 1074, 1020, 961, 764, 701.

Příprava sloučeniny 22 (bDPA-2P-3PV):



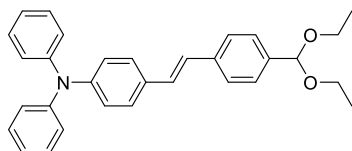
50 ml trojhrdlá baňka opatřená míchadlem byla nad plamenem zbavena vlhkosti a vyfoukána proudem dusíku. Následně do ní byla předložena látka **21** (55 mg, 0,12 mmol, 1,2 ekv.), která byla rozpuštěna v bezvodém THF (15 ml). Směs byla chlazená na -10 °C pomocí N₂ v ethanolu. Pomocí stříkačkové pumpy byl přidán roztok 1,44M *t*-BuOK (0,12 ml, 0,173 mmol, 1,5 ekv.). Celková doba přidavku činila 30 minut a teplota směsi byla udržována při -10 °C. Poté byl během 15 minut dávkován roztok aldehydu **21** (90 mg, 0,115 mmol, 1 ekv.) v bezvodém toluenu (15 ml). Po 20 minutách byla chladicí lázeň odstraněna a reakce míchána

při RT 18 hodin. Reakce byla ukončena přidáním 20 ml vody. Byla provedena extrakce s EtOAc (3x 30 ml), organická fáze byla vysušena bezvodým Na₂SO₄ a odpařena za zisku 0,14 g směsi. Směs byla převedena do 100 ml kádinky a následně bylo přidáno 10 ml ethanolu. Kádinka byla ponořena do ultrazvukové vany, aby došlo k důkladnému promísení látky s rozpouštědlem. Suspenze byla krátce povařena a vyloučené krystaly zfiltrovány na Büchnerově nálevce. Čistota látky byla kontrolována pomocí TLC. Celkem bylo získáno 22 mg žlutého prášku.

Výtěžek: 22 mg (19 %), hnědý prášek; **T_d** = 284,0–285,0 °C; **R_f** = 0,25 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/3, v/v).

5.6. SYNTÉZA CHROMOFORU bDPA-4P-4PV (28)

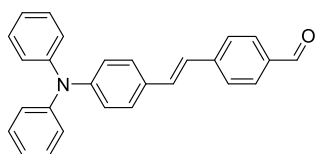
Příprava sloučeniny 23:



250 ml trojhrdlá baňka opatřená míchadlem byla nad plamenem zbavena vlhkosti a vyfoukána proudem dusíku. Následně do ní byla předložena látka **2** (2,50 g, 6,81 mmol, 1,2 ekv.), která byla rozpuštěna v bezvodém THF (90 ml). Směs byla chlazená na -10 °C pomocí N₂ v ethanolu. Pomocí stříkačkové pumpy byl přidán roztok 1,44M *t*-BuOK (5,91 ml, 8,51 mol, 1,5 ekv.). Celková doba přidavku činila 30 minut a teplota směsi byla udržována při -10 °C. Poté byl během 15 minut dávkován roztok monodiethylacetalu tereftaldehydu (1,14 ml, 5,67 mol, 1 ekv.) v bezvodém THF (10 ml). Po 20 minutách byla chladicí lázeň odstraněna a reakce míchána při RT 18 hodin. Reakce byla ukončena přidáním 50 ml vody. Byla provedena extrakce s EtOAc (3x 60 ml), organická fáze byla vysušena bezvodým Na₂SO₄ a odpařena za zisku 2,49 g olejovité látky. Produkt **23** byl krystalován ze směsi EtOAc s přídatkem *n*-hexanu.

Výtěžek: 2,49 g (94 %), žlutý olej; **b.t.** = 121,0–122,0 °C; **R_f** = 0,51 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/7, v/v). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.50–7.48 (m, 2H), 7.42–7.39 (m, 4H), 7.28–7.26 (m, 4H), 7.13–6.96 (m, 10H), 5.46 (s, 1H), 3.68–3.49 (m, 4H), 1.26–1.18 (t, 6H).

Příprava sloučeniny 24:

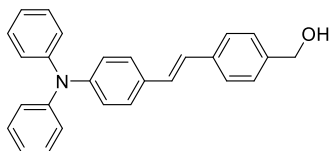


Do 250 ml baňky byla předložena látka **25** (2,49 g, 5,53 mmol, 1 ekv.), která byla rozpuštěna v THF (30 ml). Bylo přidáno 10,85 ml roztoku HCl_{10%} a reakce byla 2 hod míchána při 50 °C. Reakce byla ukončena přidáním 40 ml H₂O a 40 ml nasyceného roztoku NaHCO₃. Následně byla provedena

extrakce s ethylacetátem (3x 50 ml). Organická fáze byla vysušena bezvodým Na₂SO₄ a odpařena na RVO.

Výtěžek: 1,49 g (72 %), žlutá krystalická látka; **b.t.** = 145,7–146,3 °C; **R_f** = 0,42 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/3, v/v). **¹H NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ = 10.00 (s, 1H), 7.85–7.83 (m, 2H), 7.66–7.64 (m, 2H), 7.44–7.21 (m, 2H), 7.30–7.25 (m, 4H), 7.12–7.01 (m, 10H). **¹³C NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ 191.8, 148.6, 147.7, 144.1, 135.5, 131.9, 130.7, 130.5, 129.7, 128.2, 127.0, 125.6, 125.2, 123.8, 123.2. Elementární analýza pro C₂₇H₂₁NO (375,46) vypočteno: C 86,37; H 5,64; N 3,73. Nalezeno: C 89,21±0,02; H 5,73±0,01; N 3,46±0,01. **MALDI-TOF** pro C₂₇H₂₁NO: [M]⁺ vypočteno 375,16176 Da, nalezeno 375,16299. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3059, 2847, 2360, 2342, 1734, 1686, 1585, 1509, 1491, 1325, 1285, 1156, 966, 822, 770, 721. Uvedená data se shodují s literaturou ⁶⁷.

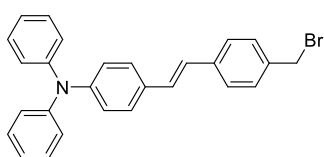
Příprava sloučeniny 25:



50 ml trojhrdlá baňka byla plamenem zbavena vlhkosti a pod inertní atmosférou dusíku do ní byla předložena látka **24** (1,49 g, 3,97 mmol, 1 ekv.), která byla rozpuštěna v 20 ml bezvodého THF. Směs byla chlazená na 0 °C a po částech byl přidán NaBH₄ (0,195 g, 5,16 mmol, 1,3 ekv.). Po 20 minutách byla ledová lázeň odstraněna a směs byla míchána 18 hodin. Reakce byla ukončena přidáním 15 ml vody a 15 ml ethylacetátu. Organická fáze byla promyta vodou (3x 30 ml), vysušena bezvodým Na₂SO₄ a odpařena na RVO za zisku 1 g směsi, která byla rozdělena na sloupcové chromatografii s mobilní fází ethylacetát:*n*-hexan (1/7, v/v) s výtěžkem 0,65 g žlutého prášku.

Výtěžek: 0,65 g (36 %), žlutý prášek; **b.t.** = 164,6–165,3 °C; **R_f** = 0,27 (SiO₂, ethylacetát:*n*-hexan 1/7, v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ 7.51–7.49 (m, 2H), 7.42–7.40 (m, 2H), 7.35–7.33 (m, 2H), 7.29–7.24 (m, 4H), 7.11–7.02 (m, 10 H). Elementární analýza pro C₂₇H₂₃NO (377,18) vypočteno: C 85,91; H 6,14; N 3,71. Nalezeno: C 85,12±0,25; H 6,16±0,01; N 3,44±0,02. **MALDI-TOF** pro C₂₇H₂₃NO: [M]⁺ vypočteno: 377,17742 Da, nalezeno 377,17755. Uvedená data se shodují s literaturou ⁶⁸.

Příprava sloučeniny 26:



Do 50 ml baňky opatřené míchadlem byla předložena látka **25** (0,5 g, 4,42 mmol, 1 ekv.), která byla rozpuštěna v 20 ml DCM. Roztok byl ledovou lázní ochlazen na 0 °C a po částech byl přidán roztok HBr v kyselině octové (3,25 ml). Po 15 minutách intenzivního míchání byla

lázeň odstraněna a směs byla míchána při RT 18 hodin. Reakce byla ukončena přidáním 15 ml vody. Byla provedena extrakce DCM (3x 40 ml), spojené organické fáze byly vysušeny bezvodým Na₂SO₄ a odpařeny na RVO.

Výtěžek: 30 mg. **MALDI-TOF** pro C₂₇H₂₃NO: [M]⁺ vypočteno 439,09301 Da, nalezeno 449,09396. Látka byla dříve popsána v ⁶⁷.

6 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá syntézou a charakterizací centrosymetrických D- π -D oligofenylenvinolenů. V rámci literární rešerše byl vysvětlen jev fluorescence v roztoku a pevné fázi. Pozornost byla věnována rovněž fyzikálnímu principu dvoufotonové absorpce, metodám jejího měření a rozmanitému využití v praxi, ať už v medicíně, či v paměťových discích.

Další kapitola se zabývá významem chromoforů s důrazem na přenos náboje v jejich struktuře. Konkrétní molekuly byly na základě strukturní podobnosti logicky seřazeny do skupin a uvedené optické charakteristiky pomáhají demonstrovat změnu vlastností vlivem provedených strukturálních modifikací.

Experimentální část byla zaměřena na přípravu série chromoforů na bázi oligofenylenvinolenů, které vykazují pozoruhodné optické vlastnosti. Celkově bylo připraveno 26 látek, z toho 10 originálních, dosud v literatuře nepopsaných. Pět sloučenin, které jsou v předložené práci využity jako intermediáty, byly popsány ve článku z roku 2021, který byl publikován v rámci naší pracovní skupiny v *European Journal of Chemistry*.⁵⁸ Podařilo se připravit a charakterizovat čtyři finální D- π -D molekuly obsahující trifenylaminovou terminální skupinu s fenylvinolenovým můstkem, na kterém jsou v různém uspořádání přítomny fenylové skupiny, čímž je ovlivňována konečná rozloha π -systému.

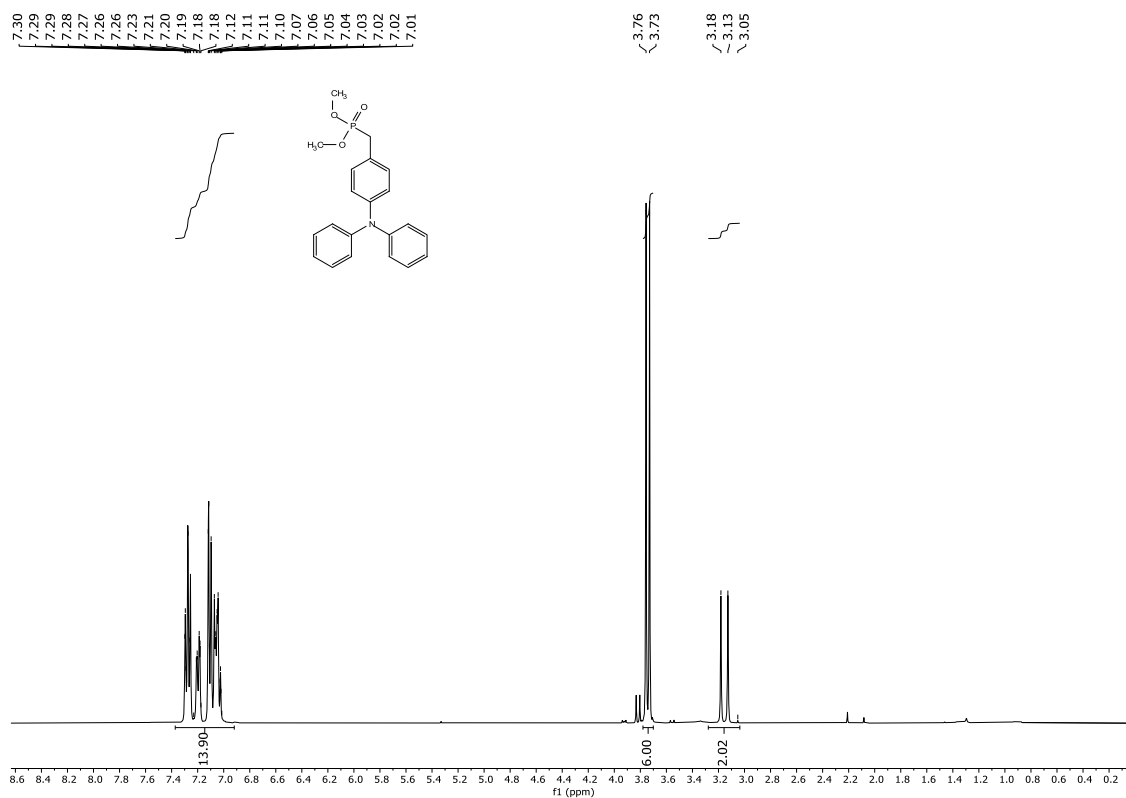
Struktura a čistota cílových molekul a intermediátů byla potvrzena ¹H, ¹³C a ³¹P NMR spektrometrií, hmotnostní spektroskopií s vysokým rozlišením, elementární analýzou, popř. IČ spektroskopií. Jako významná překážka se během charakterizace ukázala nízká, často minimální rozpustnost, která znesnadnila měření jak NMR, tak UV/Vis spekter.

Konfigurace *trans* dvojných vazeb byla potvrzena rentgenostrukturní analýzou u derivátu **3**. Na základě strukturní analogie a jednotného postupu přípravy lze toto uspořádání očekávat rovněž u ostatních finálních molekul.

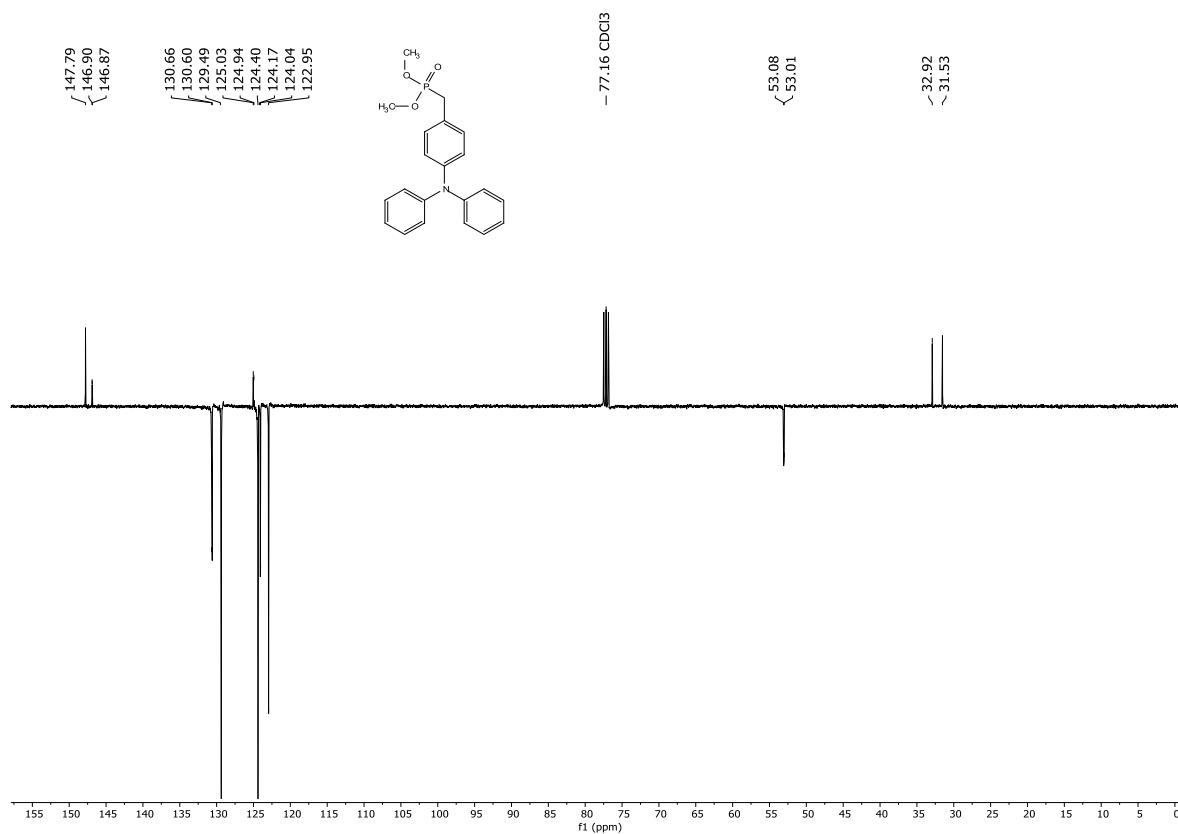
Všechny připravené chromofory jsou termicky stabilní, látky **3** a **7** vykazují teplotu rozkladu nad 400 °C, molekula **16** taje při 390 °C. Při studium optických vlastností bylo zjištěno, že v roztoku látky absorbují v závislosti na rozpouštědle v rozmezí od 405 do 481 nm, v pevné fázi vykazují emisi v žlutozelené části spektra od 500 do 547 nm a jejich kvantové výtěžky se pohybují v rozmezí 13–42 %.

Z provedených experimentů a analýz lze usoudit, že připravené chromofory lze použít jako nadějně kandidáty pro pokročilejší studium optických vlastností a představují tak slibný základ pro další výzkum a ladění vlastností organických materiálů využitelných v oblasti elektroniky.

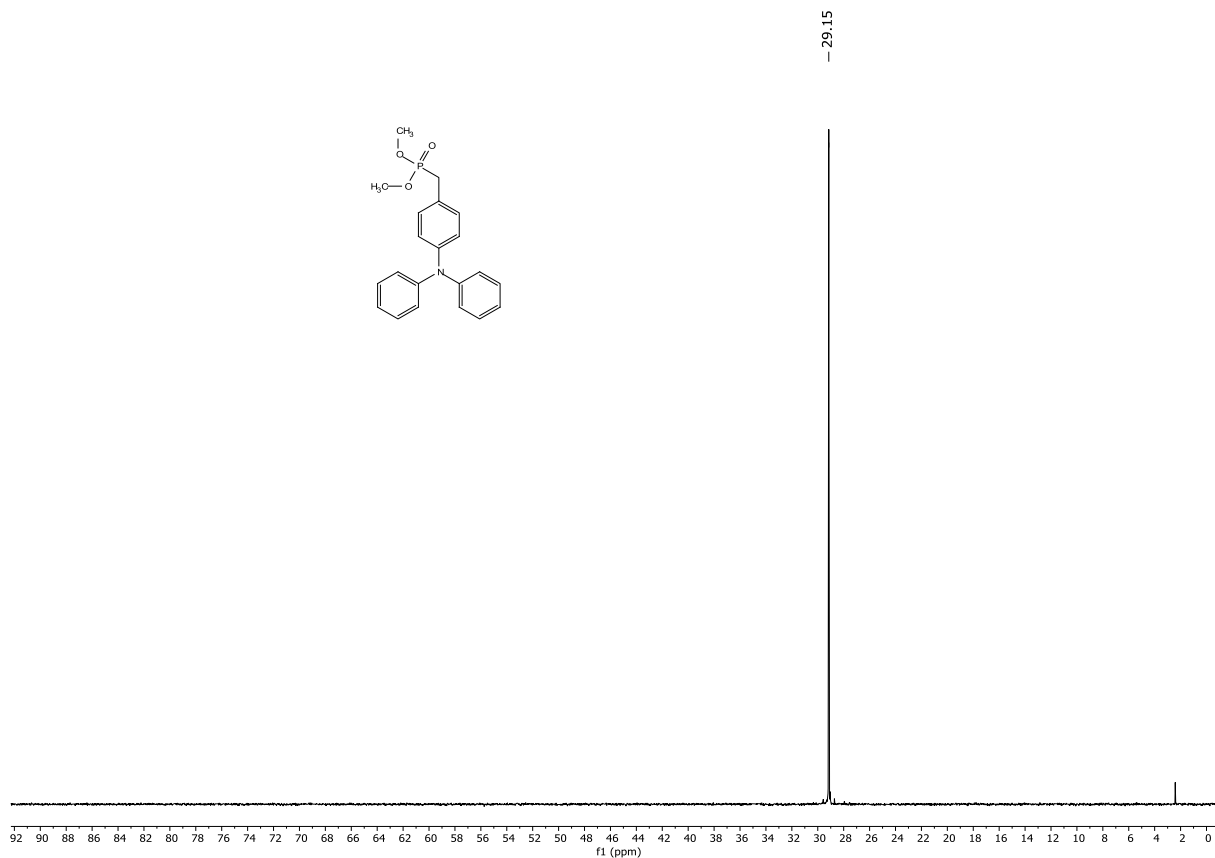
7 PŘÍLOHY



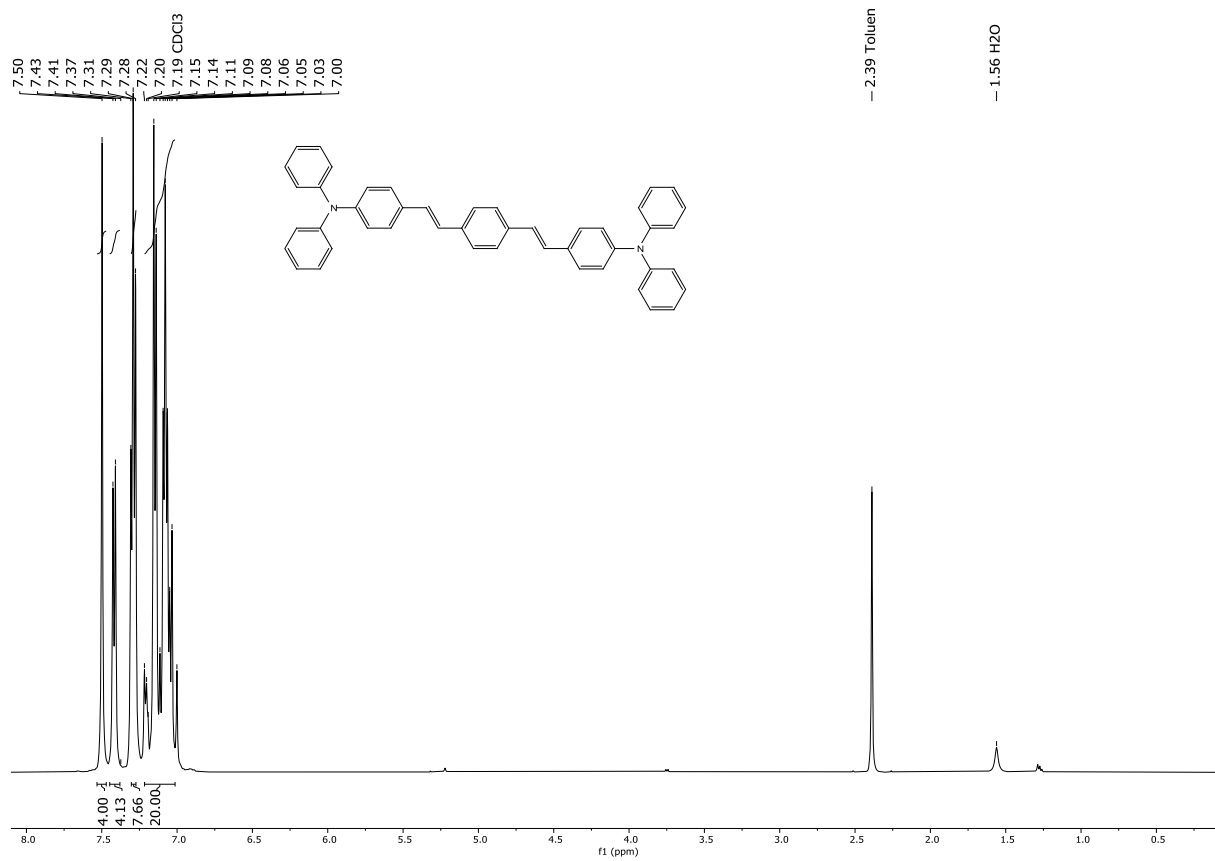
Příloha 1 ^1H NMR spektrum látky **2** v CDCl_3 .



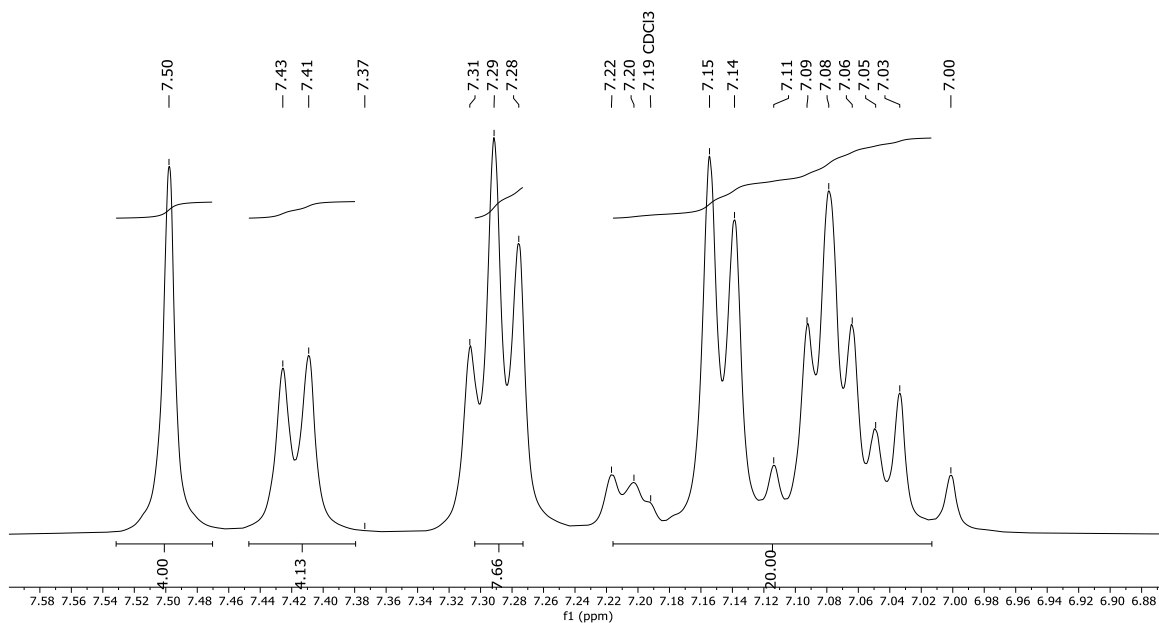
Příloha 2 ^{13}C NMR spektrum látky **2** v CDCl_3 .



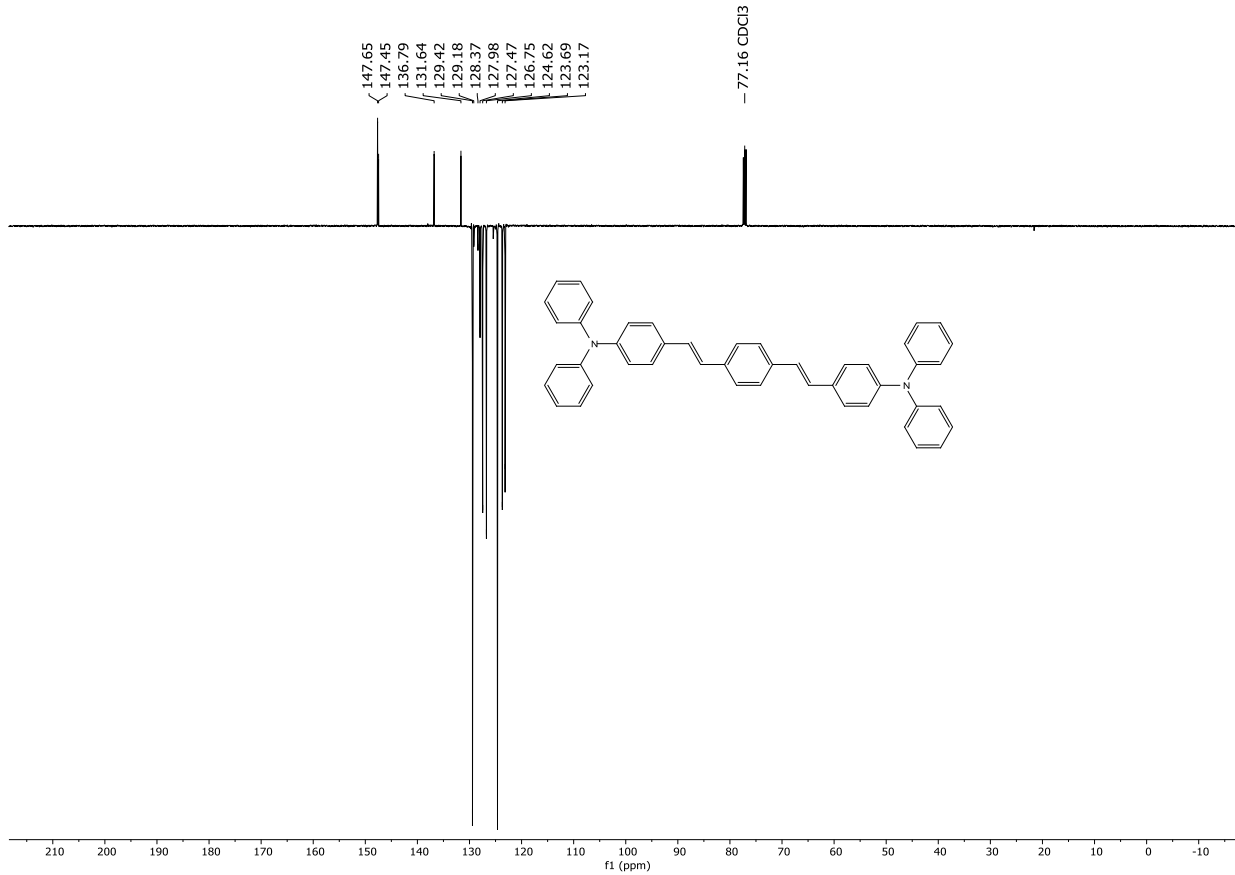
Příloha 3 ^{31}P NMR spektrum látky **2** v CDCl_3 .



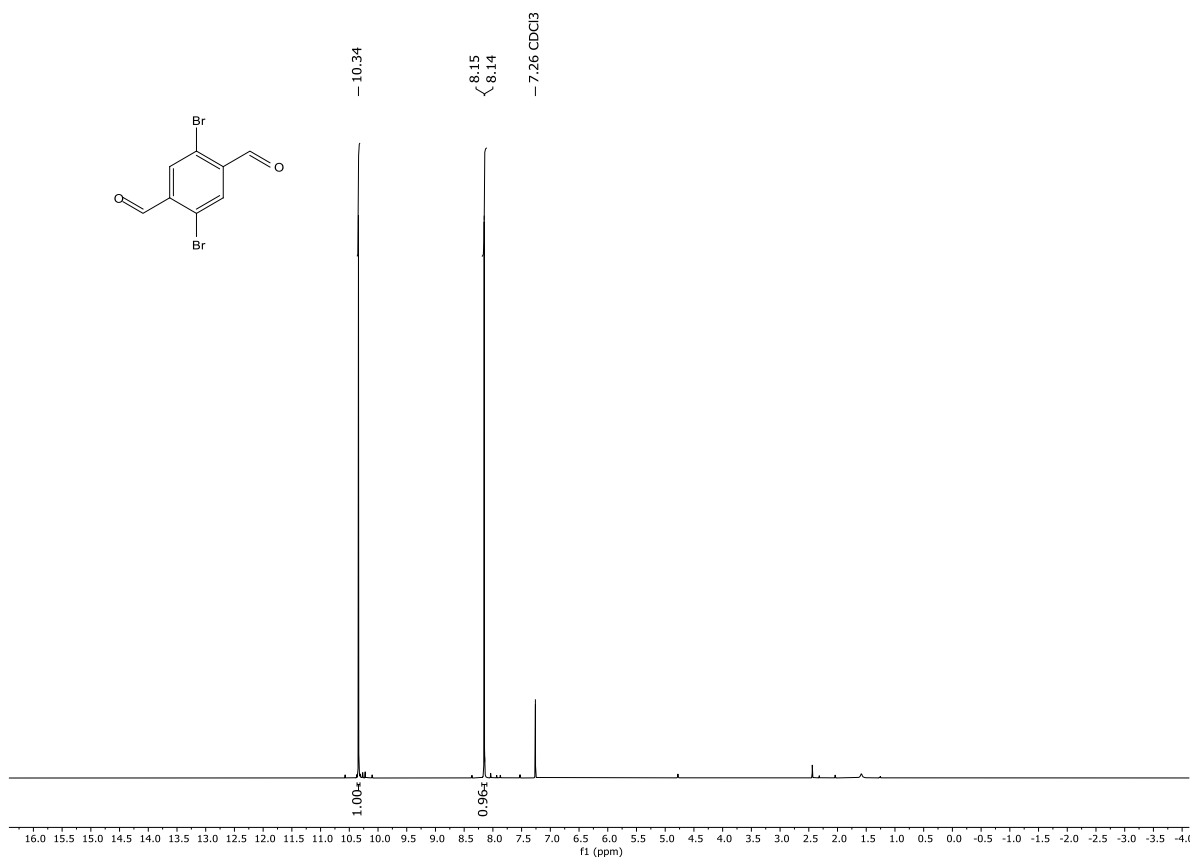
Příloha 4 ^1H NMR spektrum látky **3** v CDCl_3 .



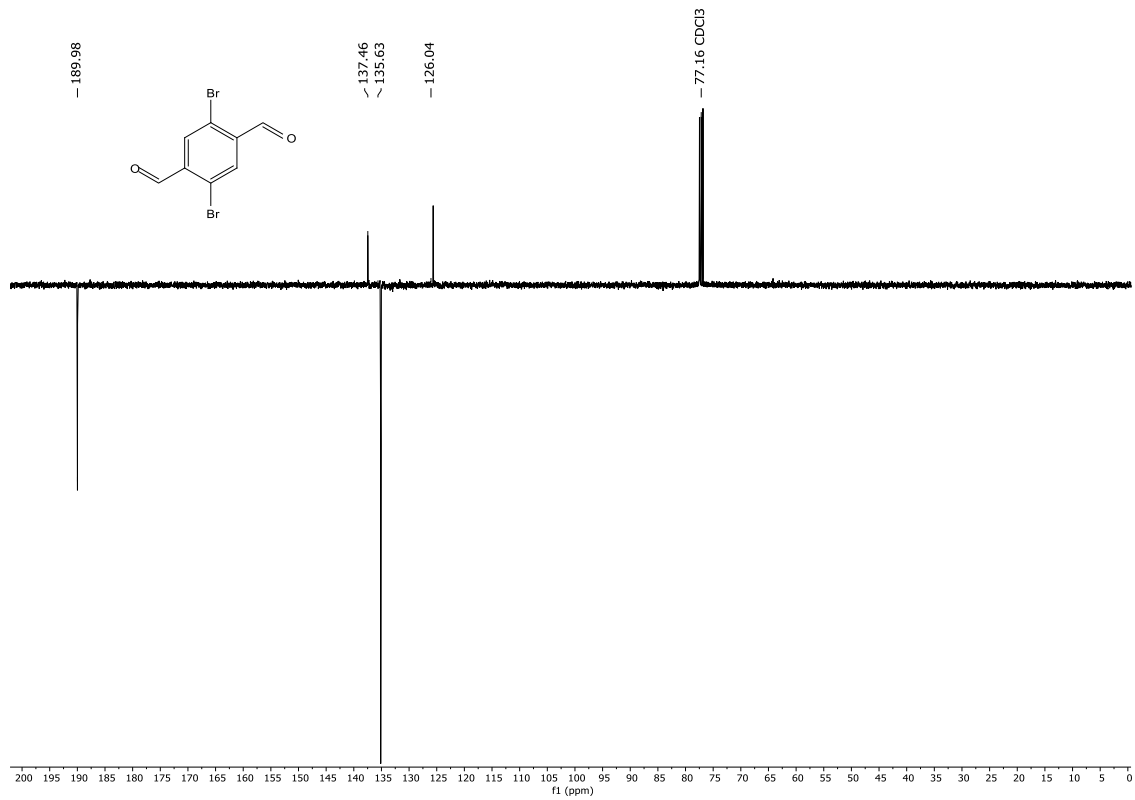
Příloha 5 Detail aromatické oblasti ¹H NMR spektra látky **3** v CDCl₃.



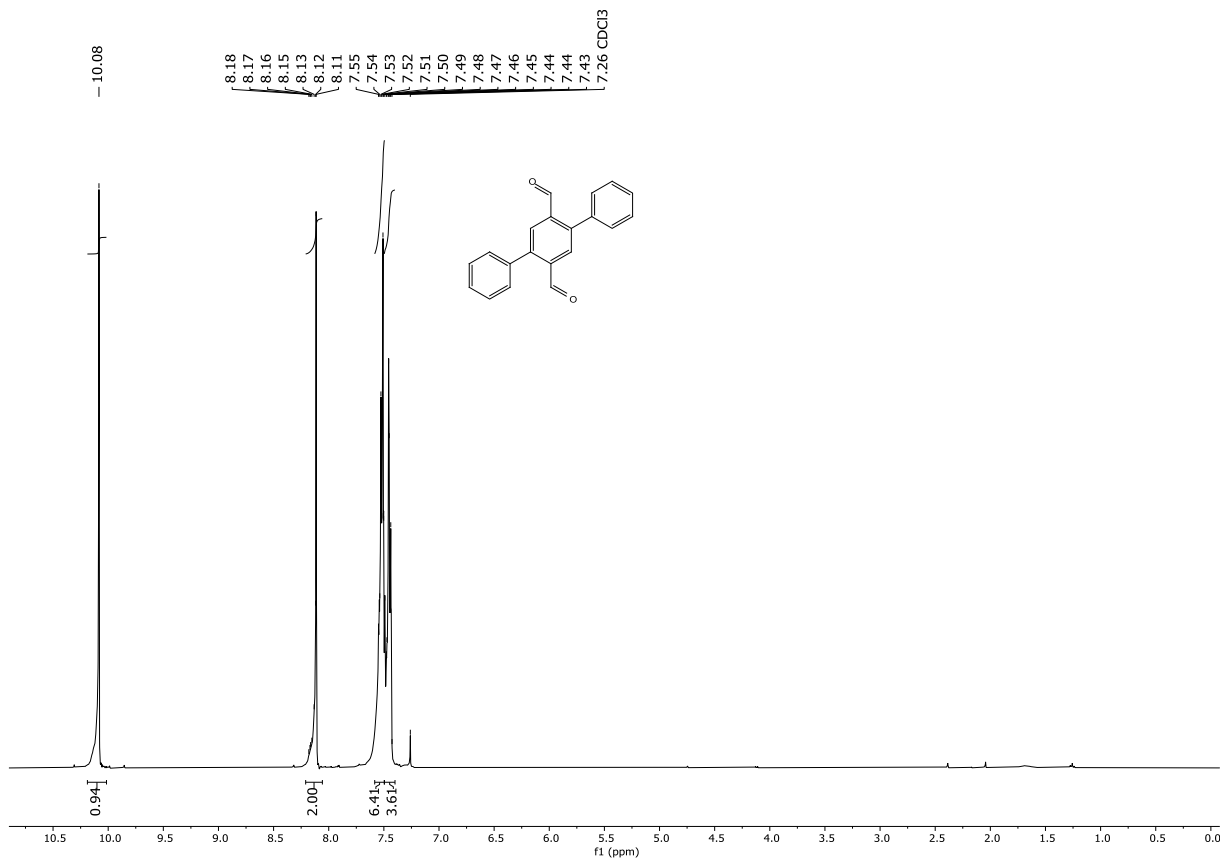
Příloha 6 ¹³C NMR spektrum látky **3** v CDCl₃.



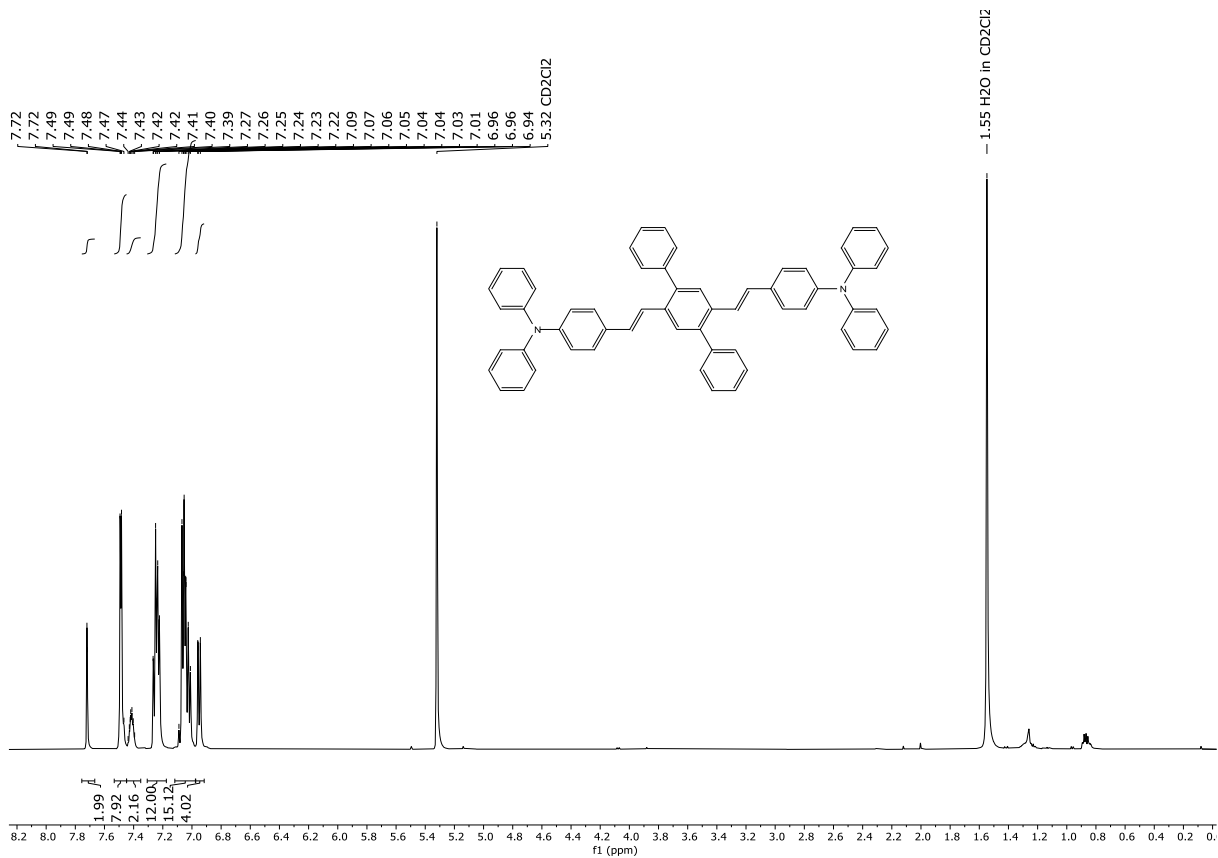
Příloha 7 ^1H NMR spektrum látky **5** v CDCl₃.



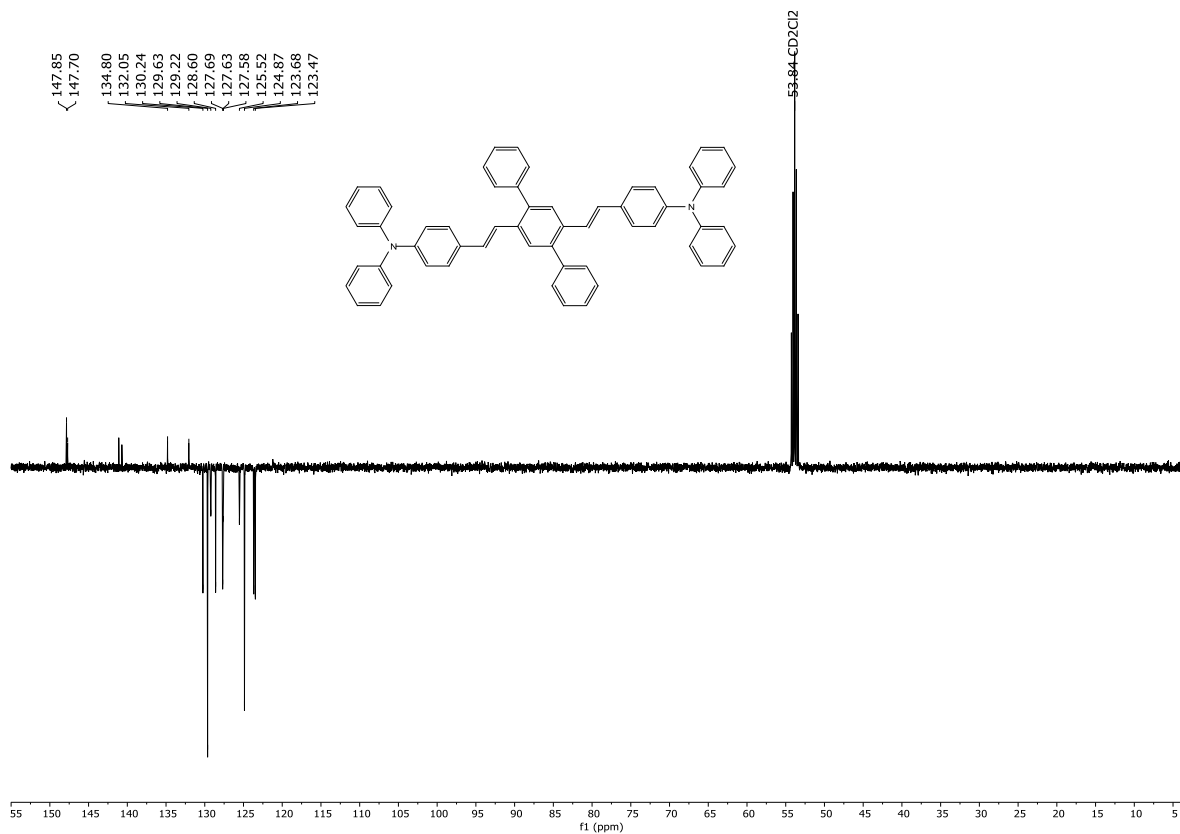
Příloha 8 ^{13}C NMR spektrum látky **5** v CDCl₃.



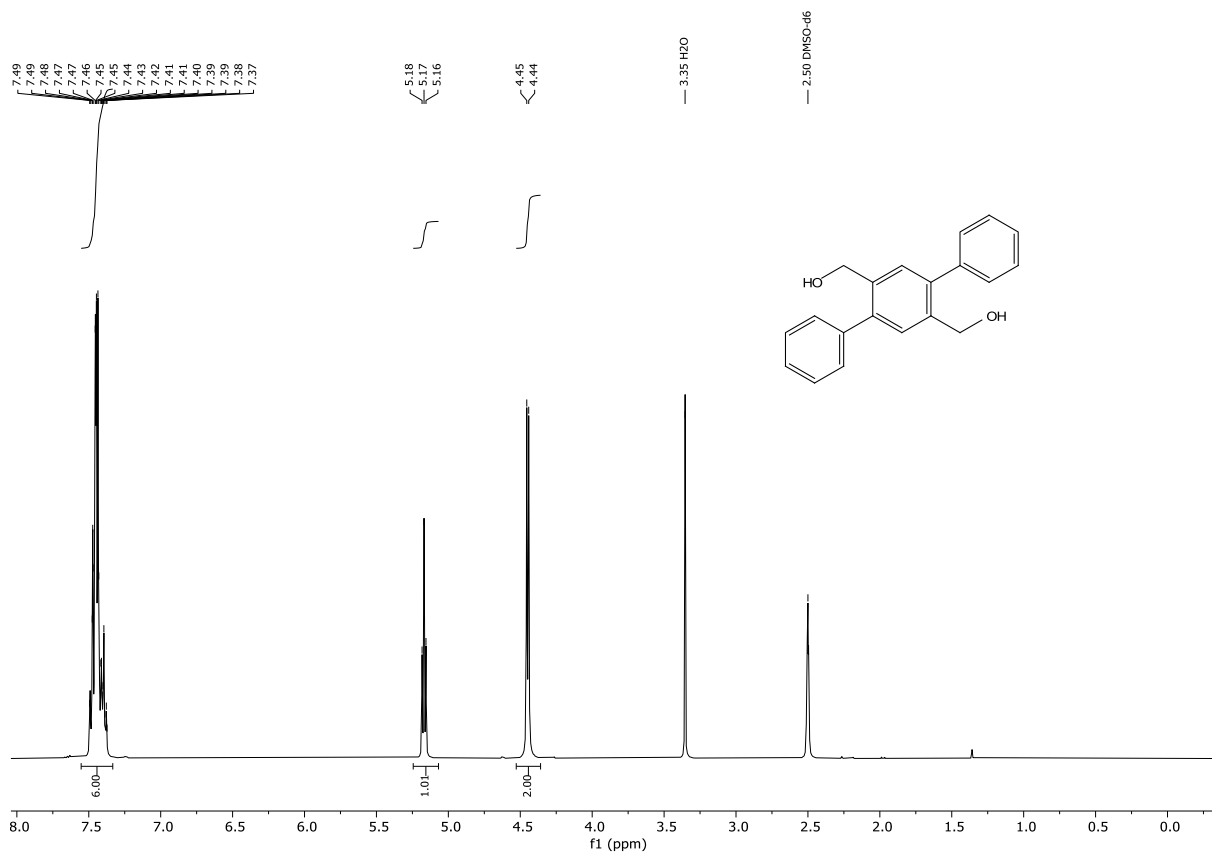
Příloha 9 ^1H NMR spektrum látky 6 v CDCl_3 .



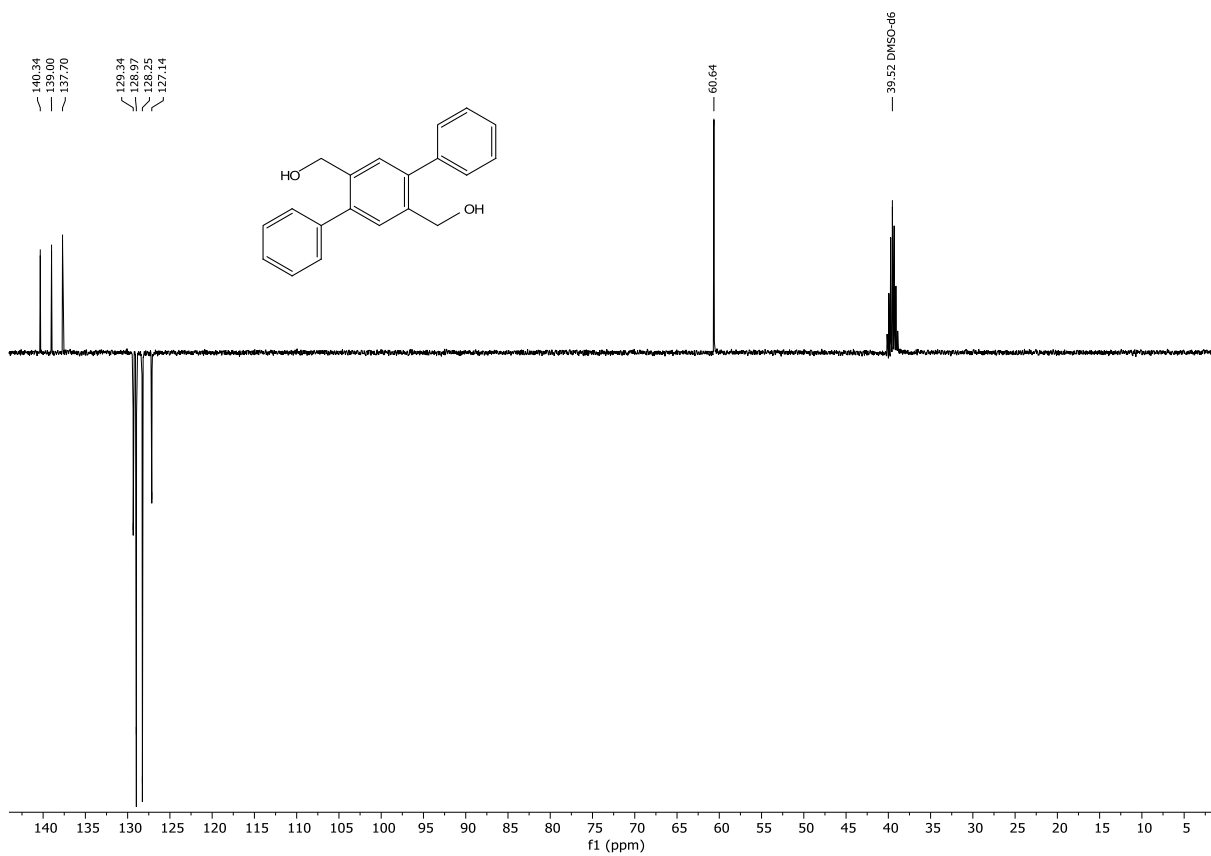
Příloha 10 ^1H NMR spektrum látky 7 v CD_2Cl_2 .



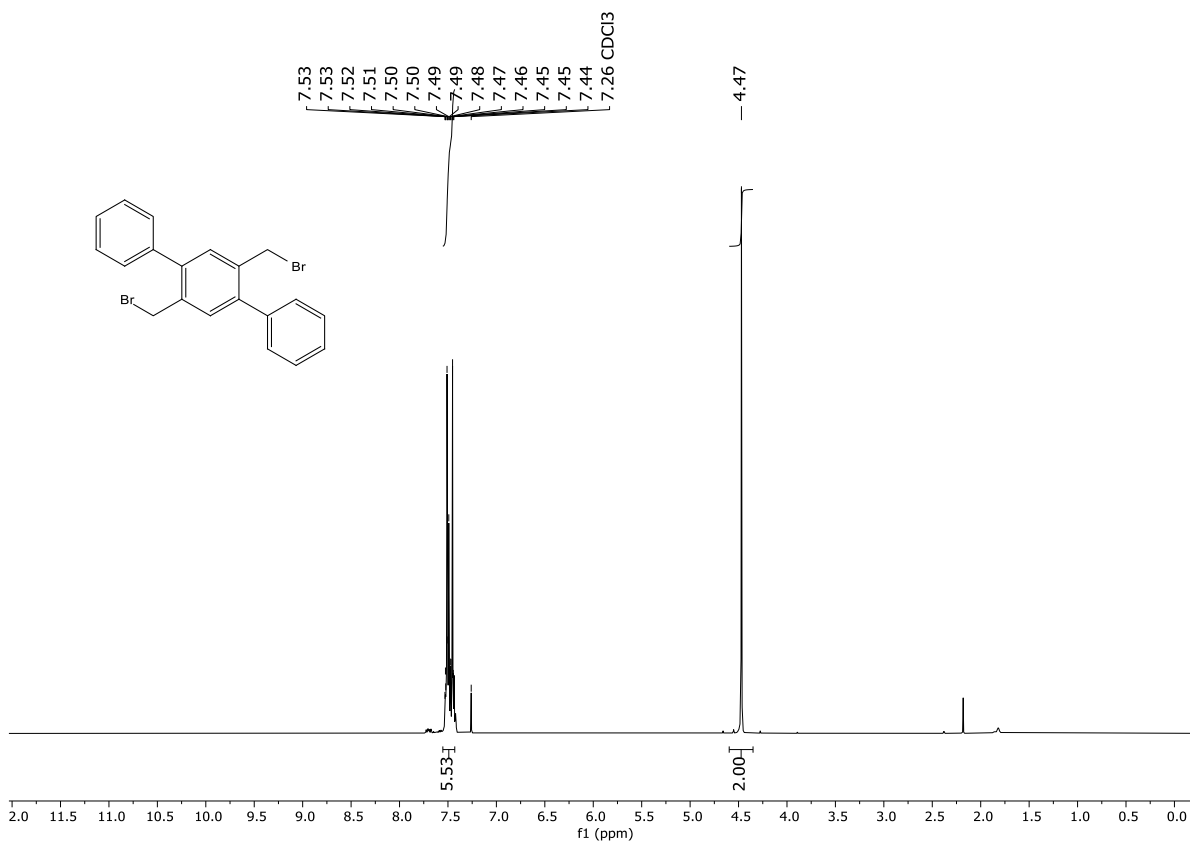
Příloha 11 ^{13}C NMR spektrum látky 7 v CD_2Cl_2 .



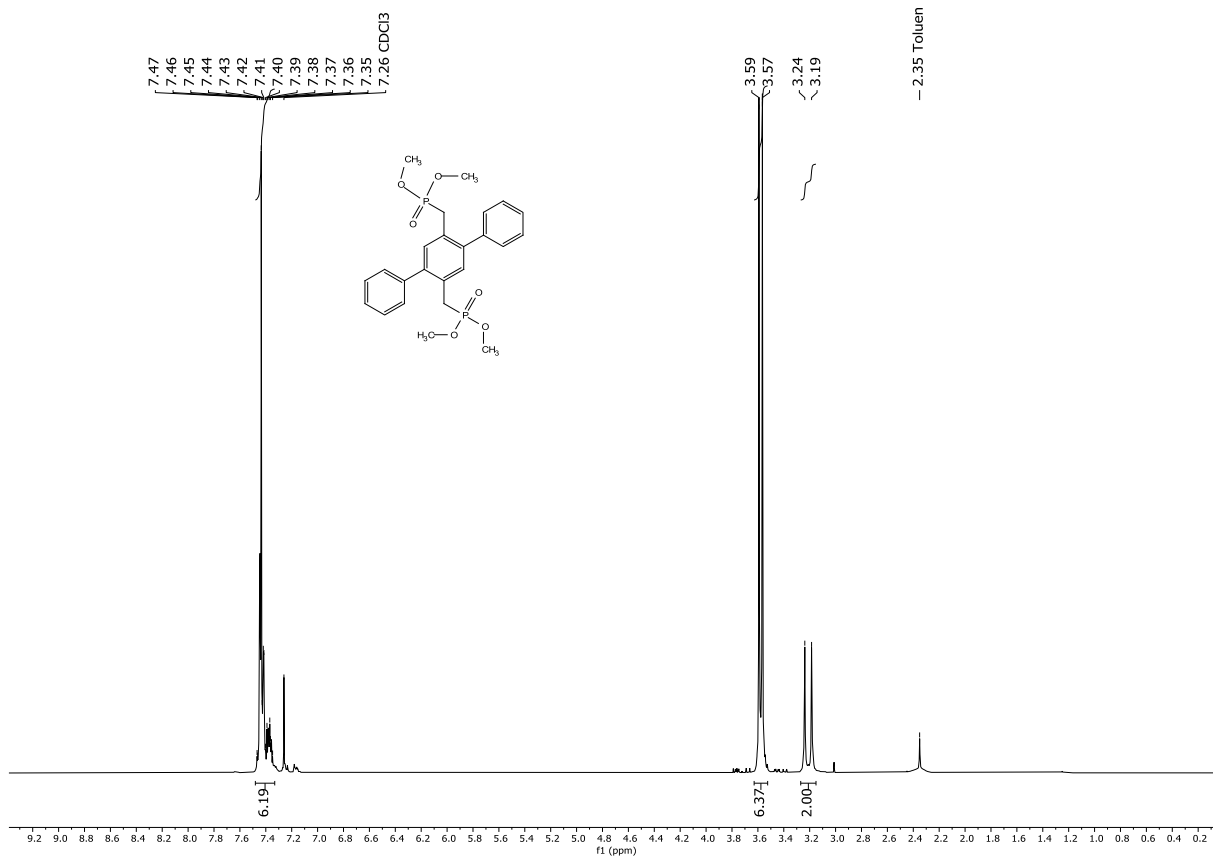
Příloha 12 ^1H NMR spektrum látky 8 v DMSO-d_6 .



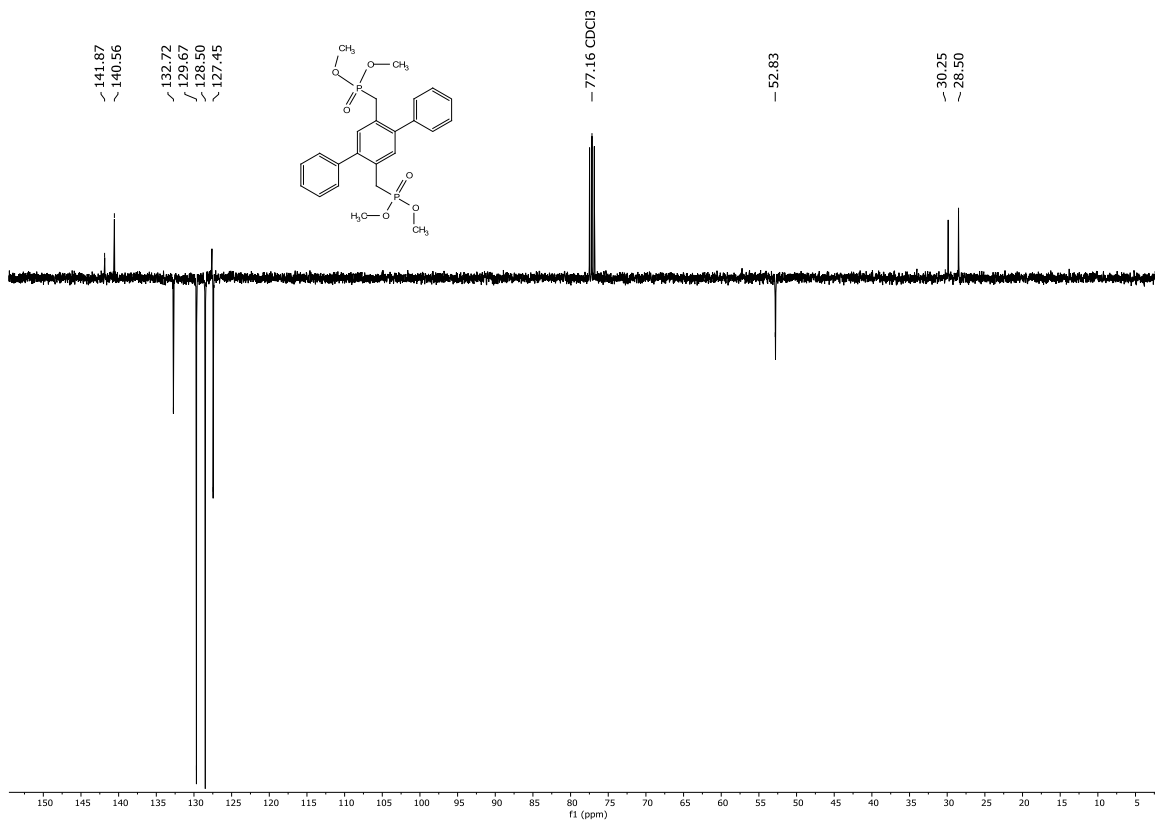
Příloha 13 ^{13}C NMR spektrum látky 8 v DMSO- d_6 .



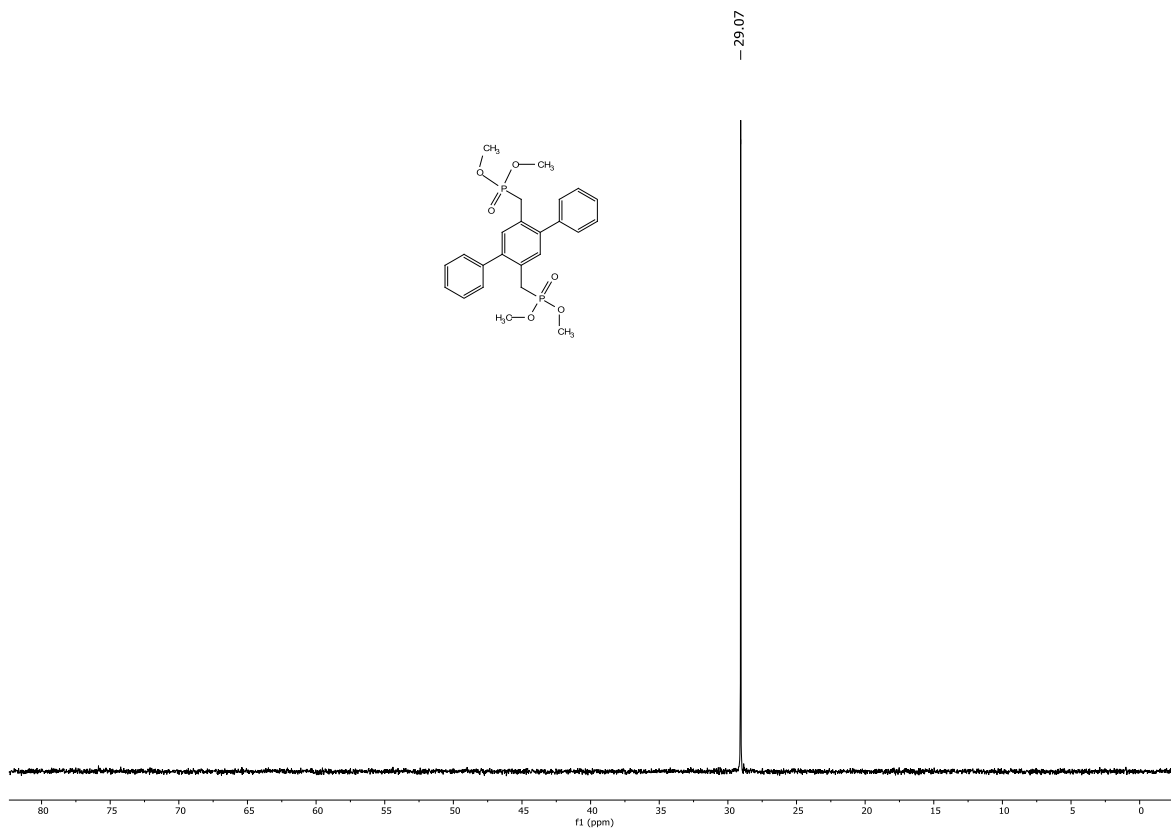
Příloha 14 ^1H NMR spektrum látky 9 v CDCl_3 .



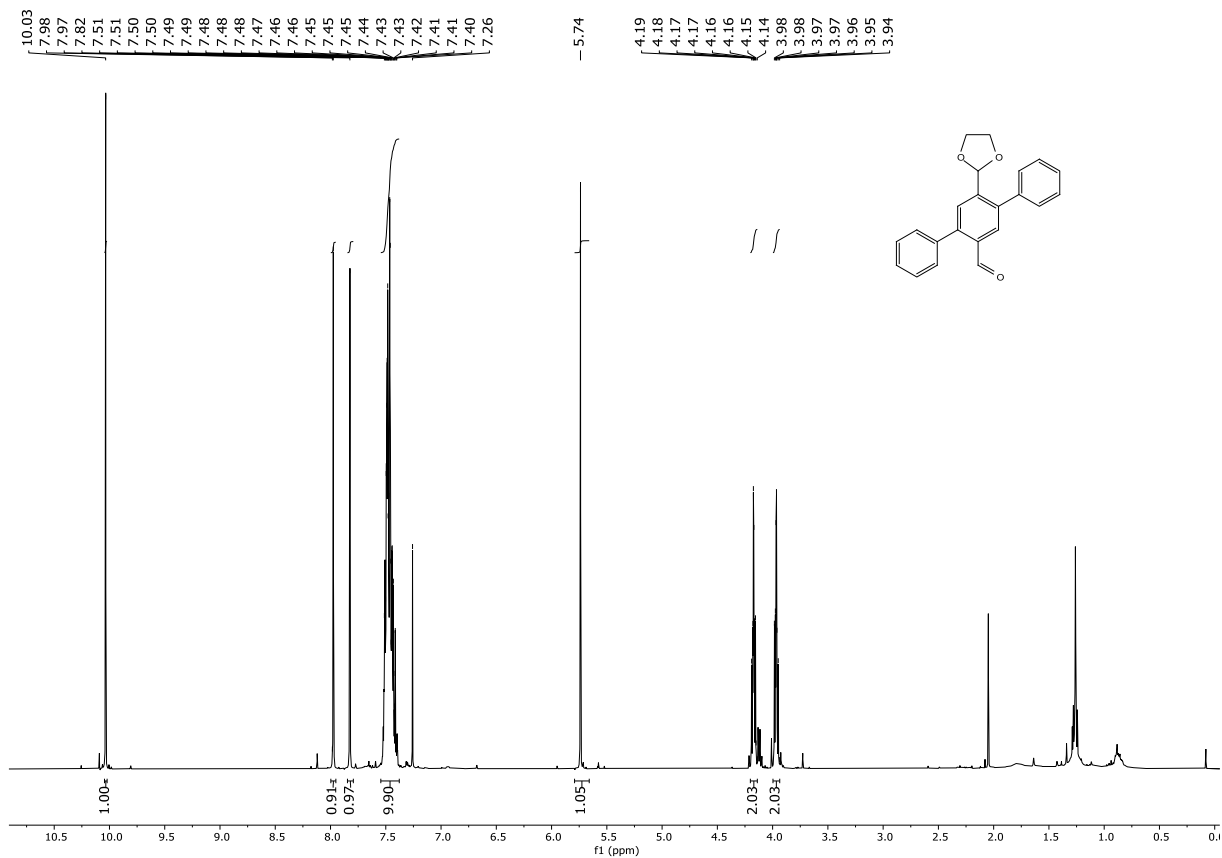
Příloha 15 $^1\text{H NMR}$ spektrum látky 10 v CDCl_3 .



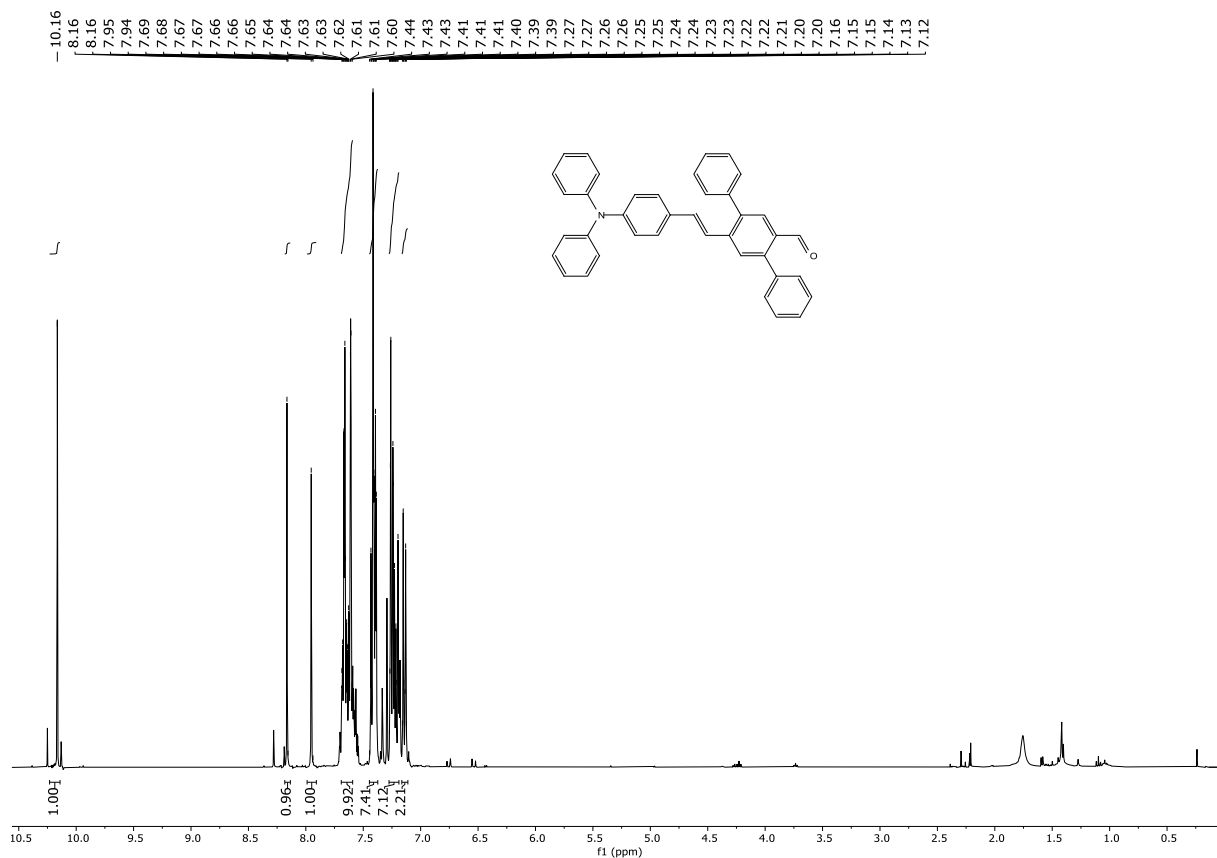
Příloha 16 $^{13}\text{C NMR}$ spektrum látky 10 v CDCl_3 .



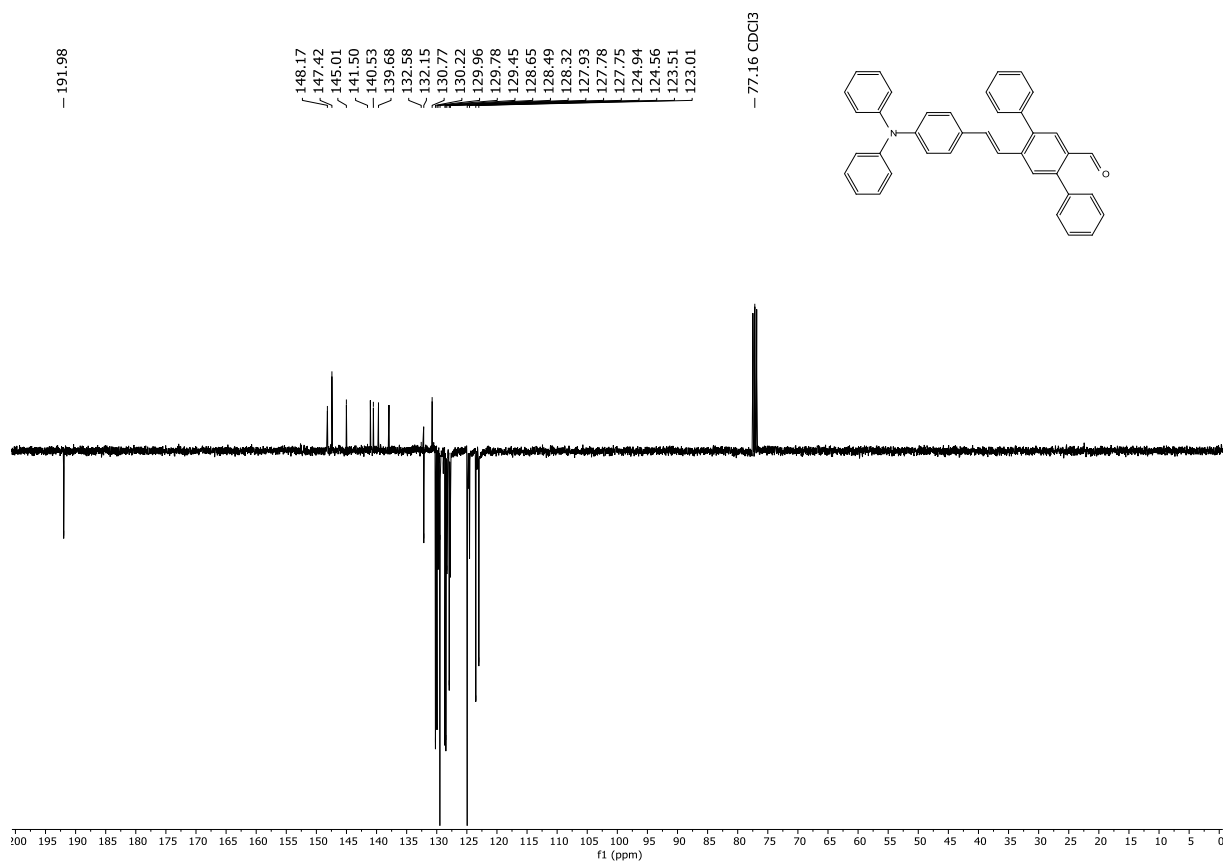
Příloha 17 ^{31}P NMR spektrum látky 10 v CDCl_3 .



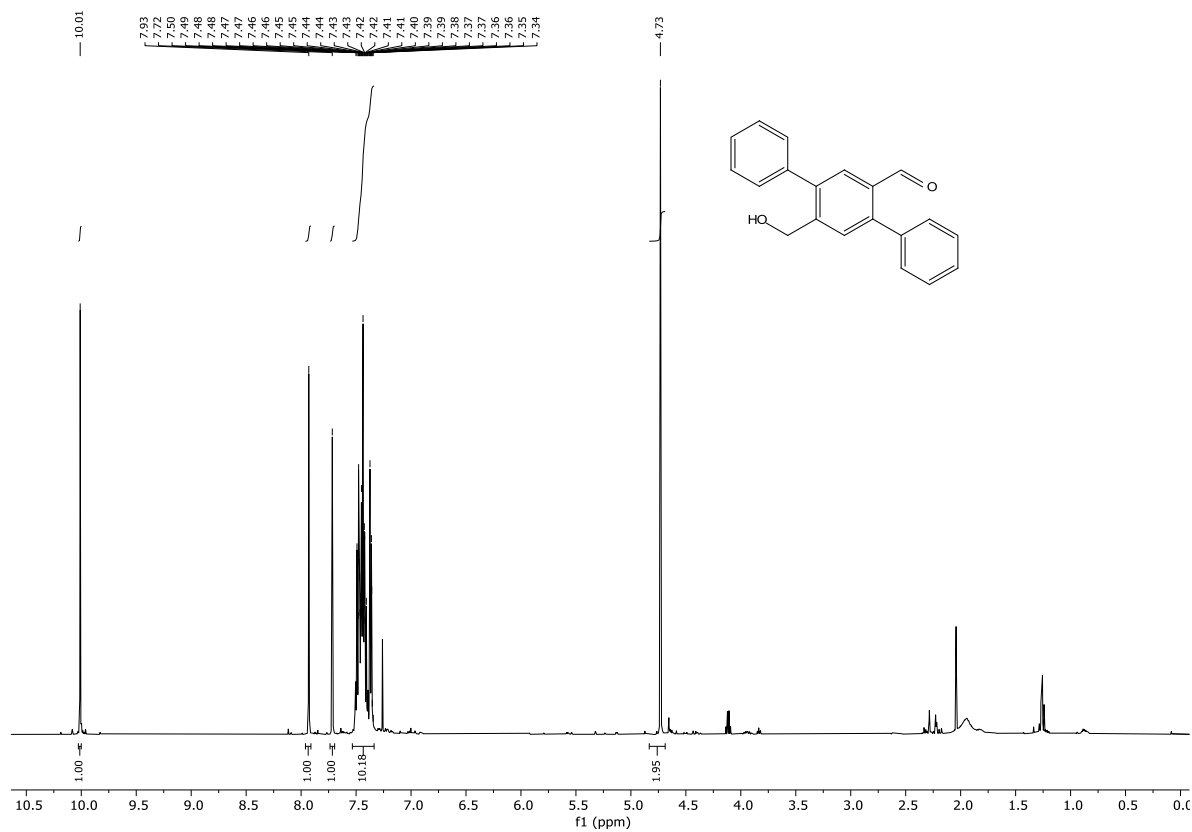
Příloha 18 ^1H NMR spektrum látky 11 v CDCl_3 .



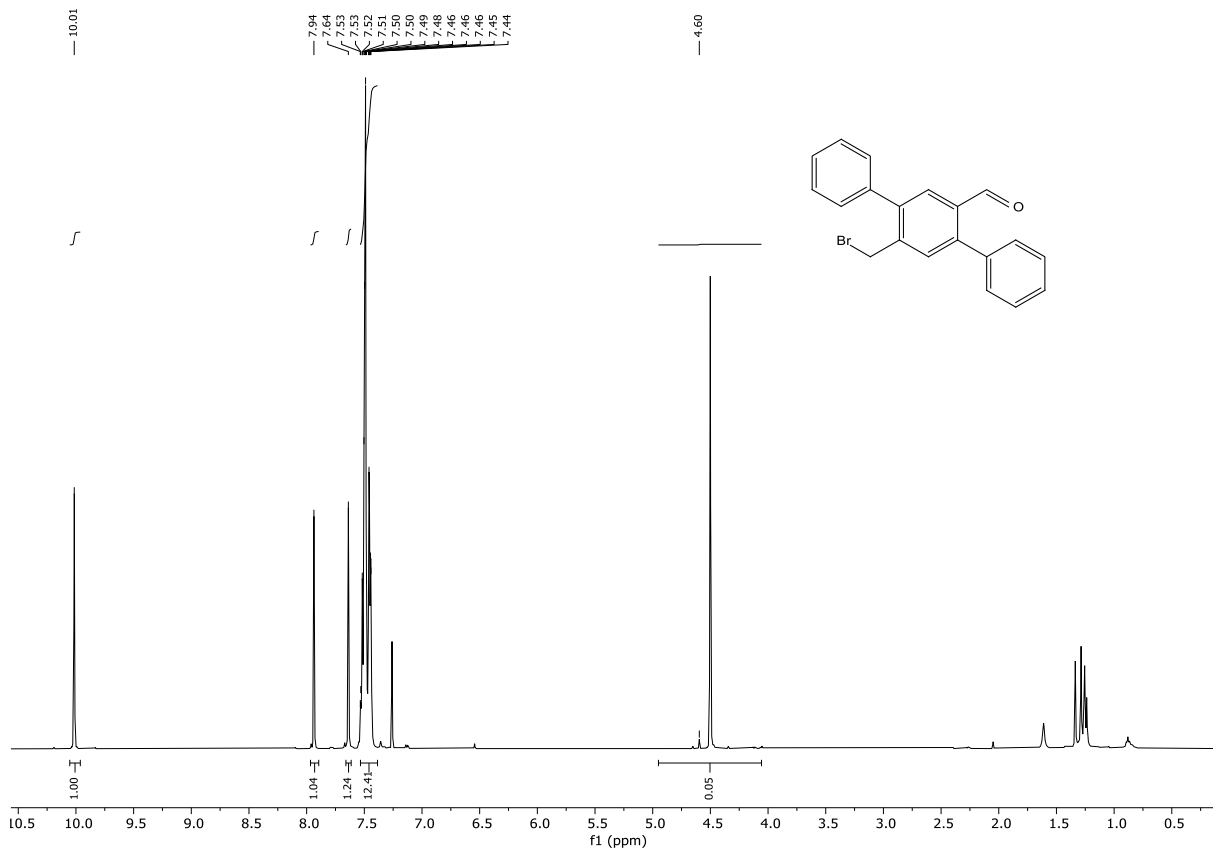
Příloha 19 ^1H NMR spektrum látky 13 v CDCl_3 .



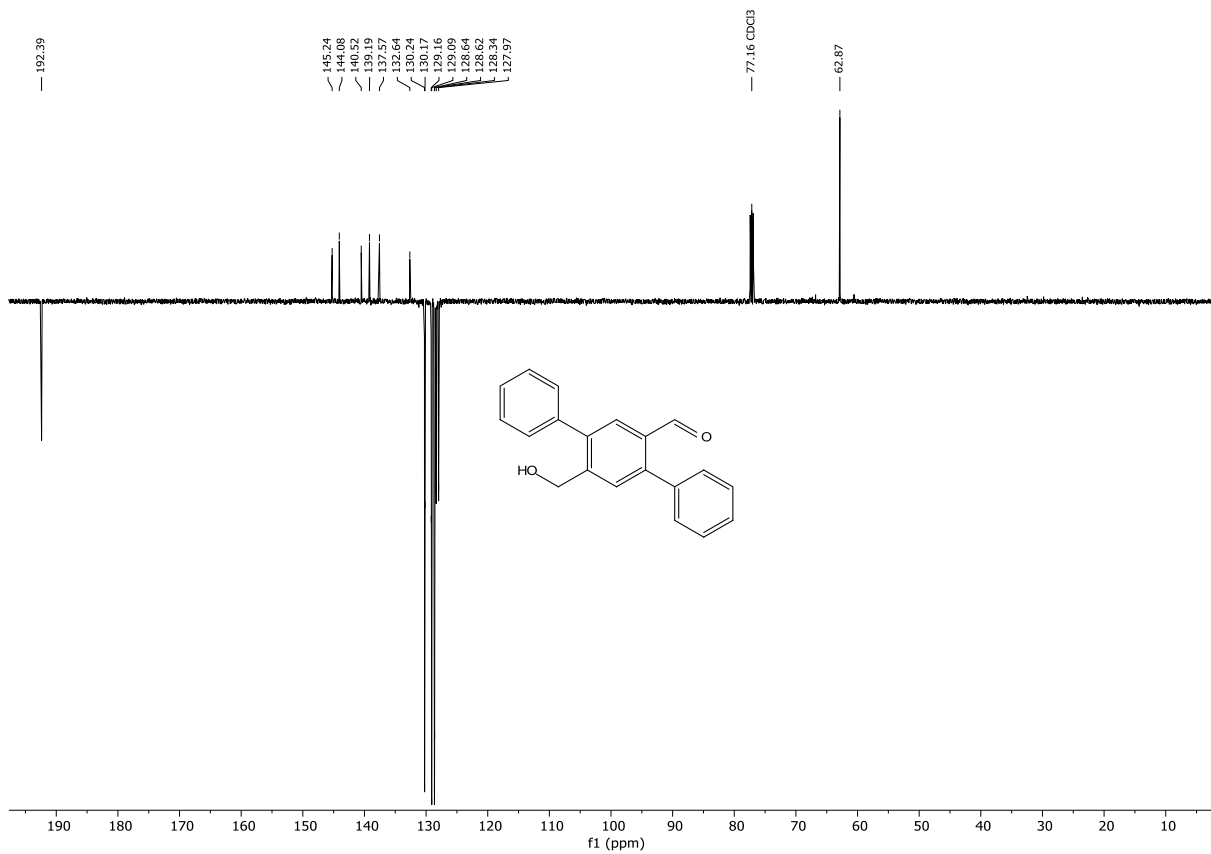
Příloha 20 ^{13}C NMR spektrum látky 13 v CDCl_3 .



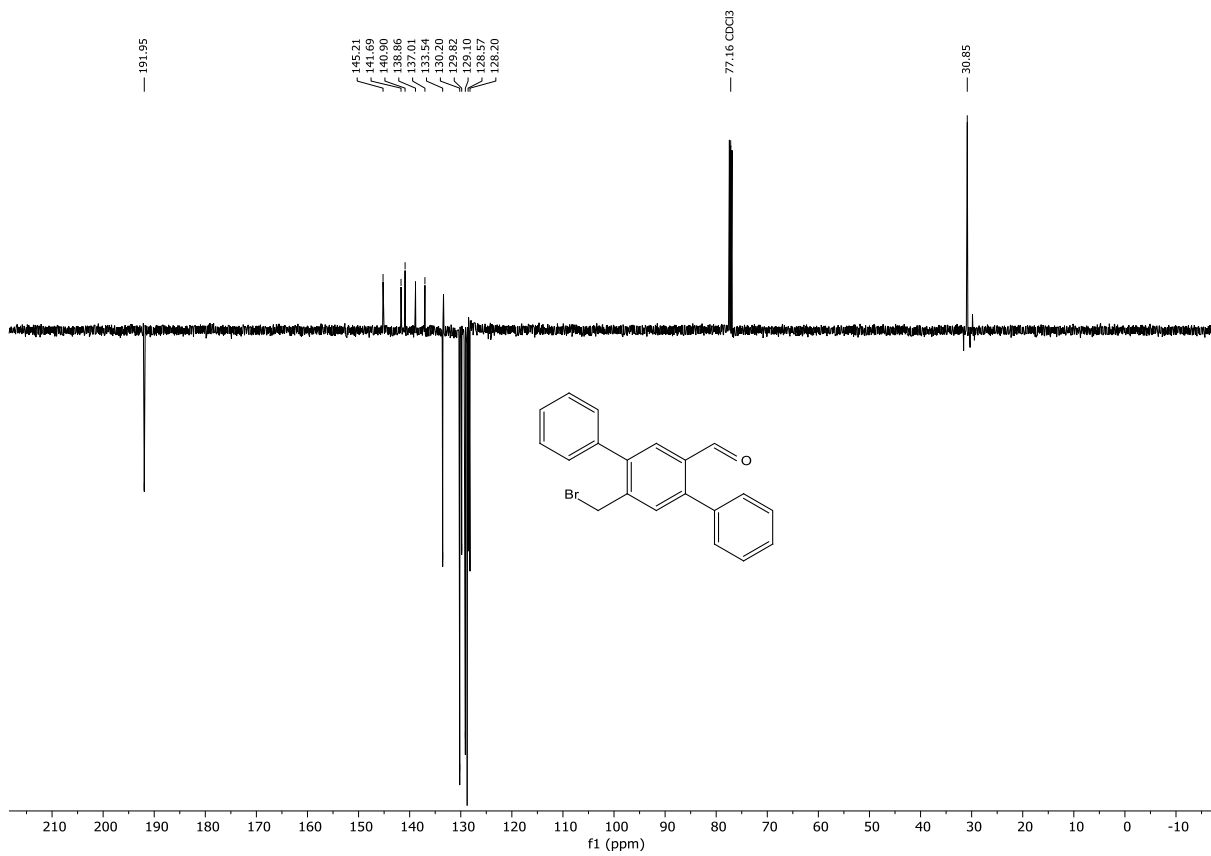
Příloha 21 ^1H NMR spektrum látky **16** v CDCl_3 .



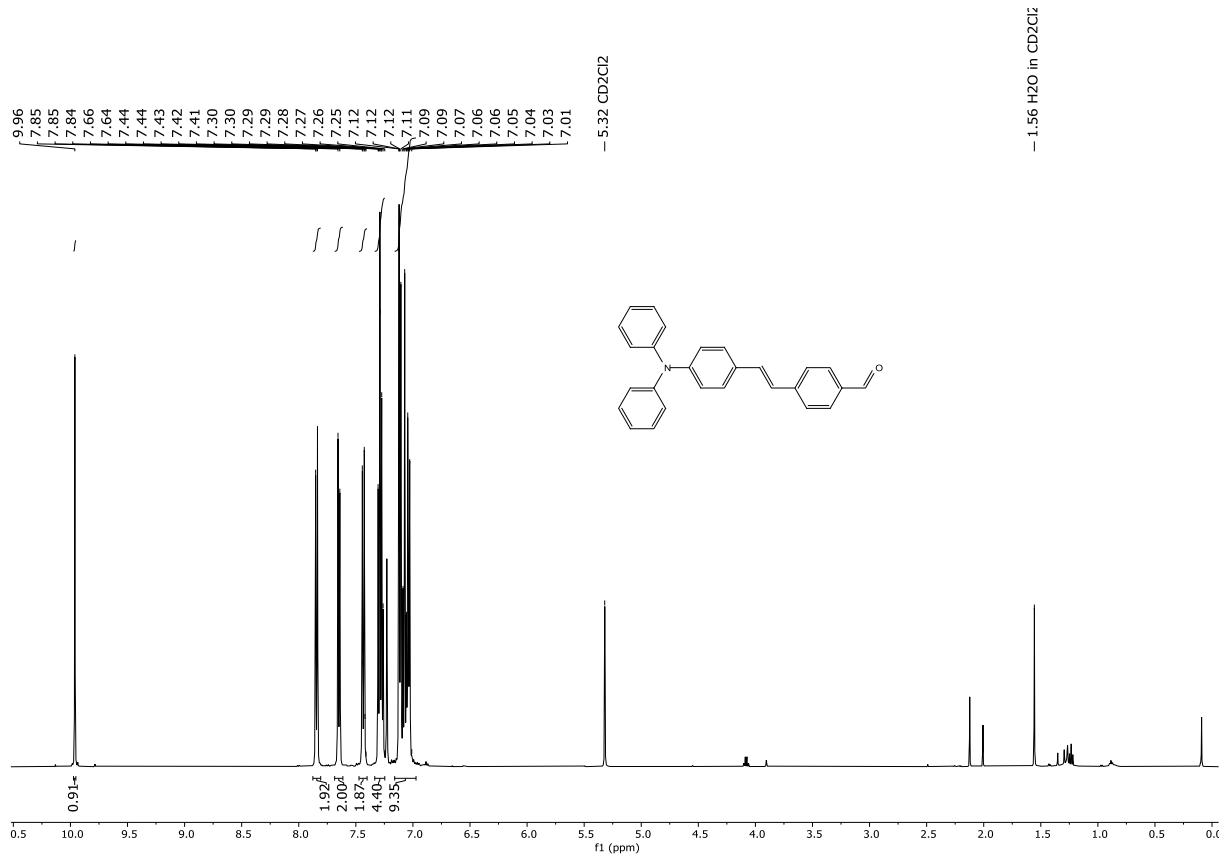
Příloha 22 ^1H NMR spektrum látky **17** v CDCl_3 .



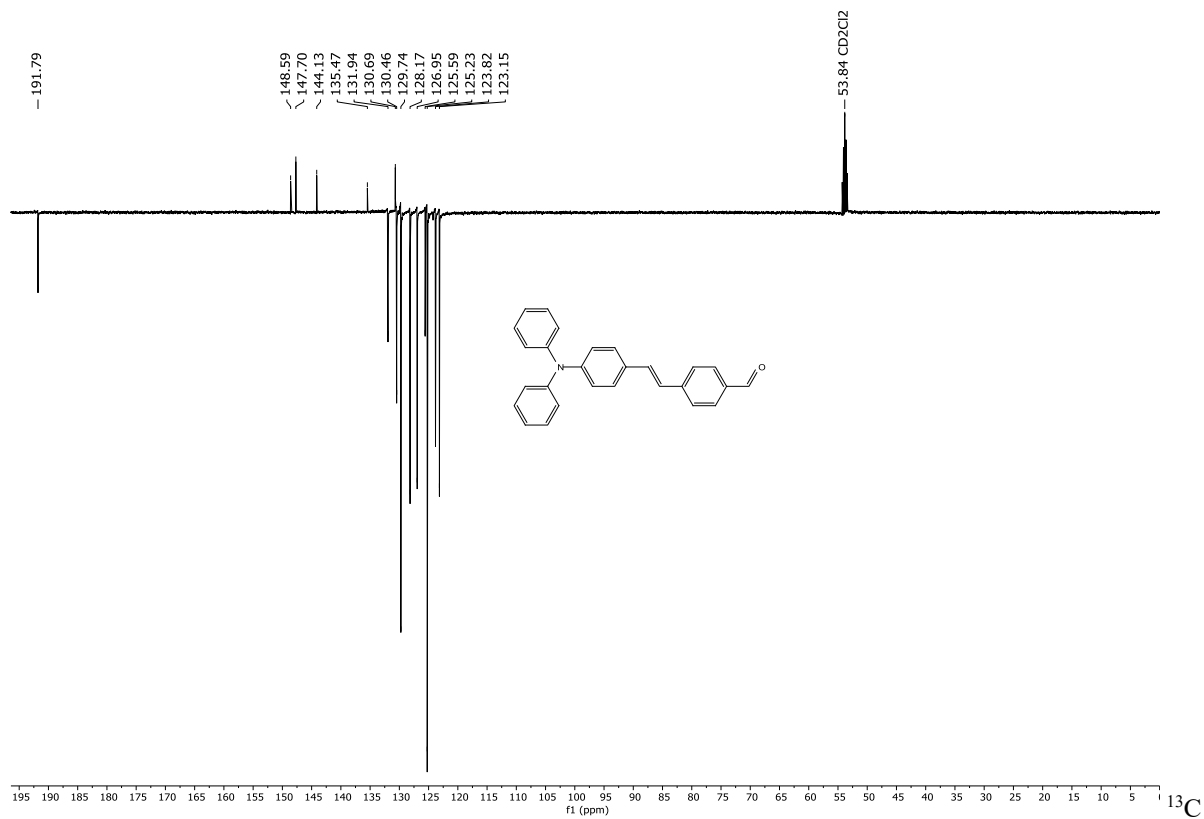
Příloha 23 ^{13}C NMR spektrum látky 17 v CDCl₃.



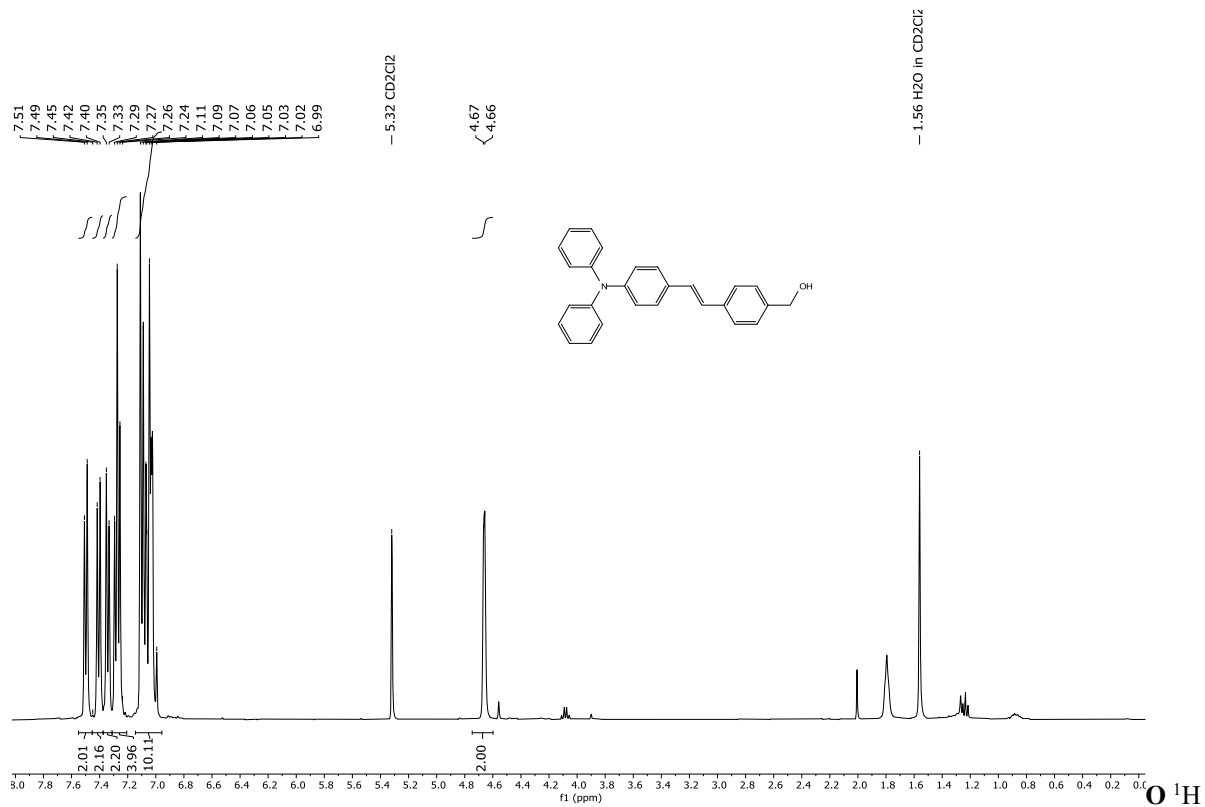
Příloha 24 ^{13}C NMR spektrum látky 17 v CDCl₃.



Příloha 25 ¹H NMR spektrum látky 24 v CD₂Cl₂.



Příloha 26 ¹³C NMR spektrum látky 24 v CD₂Cl₂.



Příloha 27 ¹H NMR spektrum látky **25** v CD₂Cl₂.

Příloha 28 Vybrané vazebné délky pro látku **BDPA-0P-2PV** [Å].

C2—C3	1.378 (3)	C103—C104	1.399 (3)
C3—C4	1.392 (3)	C104—C105	1.398 (3)
C4—C5	1.406 (3)	C104—C107	1.468 (3)
C4—C7	1.455 (3)	C105—C106	1.380 (3)
C5—C6	1.373 (3)	C107—C108	1.340 (3)
C9—C11ⁱ	1.402 (3)	C108—C109	1.463 (3)
C9—C8	1.455 (3)	C109—C111ⁱ	1.401 (3)
C8—C7	1.335 (3)	C11—C9ⁱ	1.402 (3)
C1—N1	1.416 (3)	C101—N2	1.412 (3)

(i) $-x+1, -y+2, -z$;

Příloha 29 Vybrané vazebné úhly pro látku **BDPA-0P-2PV** [°].

C2—C1—N1	120.1 (2)	C106—C101—N2	119.2 (2)
C6—C1—N1	120.84 (19)	C103—C102—C101	120.0 (2)
C2—C3—C4	121.8 (2)	C102—C103—C104	122.5 (2)
C3—C4—C5	117.31 (19)	C105—C104—C103	116.6 (2)
C3—C4—C7	118.97 (19)	C105—C104—C107	122.5 (2)
C5—C4—C7	123.63 (19)	C103—C104—C107	120.9 (2)
C6—C5—C4	121.25 (19)	C106—C105—C104	121.4 (2)
C5—C6—C1	120.48 (19)	C105—C106—C101	121.4 (2)
C7—C8—C9	126.0 (2)	C108—C107—C104	125.6 (2)
C8—C7—C4	127.1 (2)	C107—C108—C109	127.7 (2)

8 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Eurostat - Statistics Explained. Renewable energy statistics. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Renewable_energy_statistics (accessed Apr 20, 2021).
- [2] Chen, G.; Qiu, Z.; Tan, J. H.; Chen, W. C.; Zhou, P.; Xing, L.; Ji, S.; Qin, Y.; Zhao, Z.; Huo, Y. Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Push-Pull π -Extended Imidazole-Fluorene Hybrids. *Dye. Pigment.* **2021**, *184*, 108754. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108754>.
- [3] Castet, F.; Gillet, A.; Bureš, F.; Plaquet, A.; Rodriguez, V.; Champagne, B. Second-Order Nonlinear Optical Properties of Λ -Shaped Pyrazine Derivatives. *Dye. Pigment.* **2021**, *184*, 108850. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108850>.
- [4] Wong, M. Y.; Zysman-Colman, E. Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (22), 1605444. <https://doi.org/10.1002/adma.201605444>.
- [5] Ostroverkhova, O. *Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)Electronic Devices*, 1st ed.; Woodhead Publishing: Oregon, 2013.
- [6] Lakowicz, R. J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed.; Springer, Berlin, Heidelberg: Baltimore, **2006**. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>.
- [7] Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 1st ed.; Wiley-VCH Verlag, **2012**.
- [8] Shimizu, M.; Hiyama, T. Organic Fluorophores Exhibiting Highly Efficient Photoluminescence in the Solid State. *Chem. - An Asian J.* **2010**, *5* (7), 1516–1531. <https://doi.org/10.1002/asia.200900727>
- [9] Patel, K. N.; Bedekar, A. V. One-Pot Synthesis and Study of Spectroscopic Properties of Oligo(Phenylenevinylene)S. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (47), 6617–6621. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.10.033>.
- [10] Wielgus, M.; Zaleśny, R.; Murugan, N. A.; Kongsted, J.; Ågren, H.; Samoc, M.; Bartkowiak, W. Two-Photon Solvatochromism II: Experimental and Theoretical Study of Solvent Effects on the Two-Photon Absorption Spectrum of Reichardt's Dye. *ChemPhysChem* **2013**, *14* (16), 3731–3739. <https://doi.org/10.1002/cphc.201300695>.
- [11] Afri, M.; Gottlieb, H. E.; Frimer, A. A. Reichardt's Dye: The NMR Story of the Solvatochromic Betaine Dye. *Can. J. Chem.* **2014**, *92* (2), 128–134. <https://doi.org/10.1139/cjc-2013-0349>.
- [12] Gierschner, J.; Park, S. Y. Luminescent Distyrylbenzenes: Tailoring Molecular Structure and Crystalline Morphology. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (37), 5809–5992. <https://doi.org/10.1039/c3tc31062k>.
- [13] Praveen, V. K.; Ranjith, C.; Bandini, E.; Ajayaghosh, A.; Armaroli, N. Oligo(Phenylenevinylene) Hybrids and Self-Assemblies: Versatile Materials for Excitation Energy Transfer. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry June 21, **2014**, pp 4222–4242. <https://doi.org/10.1039/c3cs60406c>.
- [14] Chua, M. H.; Shah, K. W.; Zhou, H.; Xu, J. Recent Advances in Aggregation-Induced Emission Chemosensors for Anion Sensing. *Molecules*. **2019**, p 2711. <https://doi.org/10.3390/molecules24152711>.

- [15] Göppert-Mayer, M. Über Elementarakte Mit Zwei Quantensprüngen. *Ann. Phys.* **1931**, 401 (3), 273–294. <https://doi.org/10.1002/andp.19314010303>.
- [16] Kaiser, W.; Garrett, C. G. B. Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7 (6), 229–231. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.229>.
- [17] Rumi, M.; Barlow, S.; Wang, J.; Perry, J. W.; Marder, S. R. Two-Photon Absorbing Materials and Two-Photon-Induced Chemistry. *Advances in Polymer Science*. Springer, Berlin, Heidelberg **2008**, pp 1–95. https://doi.org/10.1007/12_2008_133.
- [18] Wang, J. Y.; Lin, C. S.; Zhang, M. Y.; Chai, G. L.; Cheng, W. D. Theoretical Study of One-and Two-Photon Absorption Properties for Three Series of Diphenylamine and Difluorenylamine Substituted Conjugated Compounds. *J. Theor. Comput. Chem.* **2012**, 11 (5), 1033–1056. <https://doi.org/10.1142/S0219633612500691>.
- [9] Palikaras, K.; Tavernarakis, N. Multiphoton Fluorescence Light Microscopy. In *Encyclopedia of Life Sciences*; John Wiley & Sons, Ltd, **2015**; pp 1–8. <https://doi.org/10.1002/9780470015902.a0002991.pub3>.
- [20] Pawlicki, M.; Collins, H. A.; Denning, R. G.; Anderson, H. L. Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, 48 (18), 3244–3266. <https://doi.org/10.1002/anie.200805257>.
- [2] Xu, L.; Zhang, J.; Yin, L.; Long, X.; Zhang, W.; Zhang, Q. Recent Progress in Efficient Organic Two-Photon Dyes for Fluorescence Imaging and Photodynamic Therapy. *Journal of Materials Chemistry C*. Royal Society of Chemistry May 21, **2020**, pp 6342–6349. <https://doi.org/10.1039/d0tc00563k>.
- [22] Rumi, M.; Perry, J. W. Two-Photon Absorption: An Overview of Measurements and Principles. *Adv. Opt. Photonics* **2010**, 2 (4), 451. <https://doi.org/10.1364/aop.2.000451>.
- [23] Kamada, K.; Matsunaga, K.; Yoshino, A.; Ohta, K. Two-Photon-Absorption-Induced Accumulated Thermal Effect on Femtosecond Z-Scan Experiments Studied with Time-Resolved Thermal-Lens Spectrometry and Its Simulation. *J. Opt. Soc. Am. B* **2003**, 20 (3), 529. <https://doi.org/10.1364/josab.20.000529>.
- [24] Vivas, M. G.; De Boni, L.; Mendonça, C. R. Two-Photon Spectroscopy of Organic Materials. In *Molecular and Laser Spectroscopy: Advances and Applications*; Elsevier Inc., **2018**; pp 165–191. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849883-5.00008-5>.
- [25] Dávila-Pintle, J. A.; Reynoso-Lara, E.; Bravo-García, Y. E. Chopper Z-Scan Technique for Elliptic Gaussian Beams. *Opt. Express* **2016**, 24 (18), 21105. <https://doi.org/10.1364/oe.24.021105>.
- [26] Makarov, N. S.; Drobizhev, M.; Rebane, A. Two-Photon Absorption Standards in the 550-1600 Nm Excitation Wavelength Range. *Opt. Express* **2008**, 16 (6), 4029. <https://doi.org/10.1364/oe.16.004029>.
- [27] Denk, W.; Strickler, J. H.; Webb, W. W. Two-Photon Laser Scanning Fluorescence Microscopy. *Science* (80-.). **1990**, 248 (4951), 73–76. <https://doi.org/10.1126/science.2321027>.
- [28] Doherty, R. P.; Varkevisser, T.; Teunisse, M.; Hoecht, J.; Ketzetzi, S.; Ouhajji, S.; Kraft, D. J. Catalytically Propelled 3D Printed Colloidal Microswimmers. *Soft Matter* **2020**, 16 (46), 10463–10469. <https://doi.org/10.1039/d0sm01320j>.

- [29] Takahashi, E.; Akiba, M.; Tsuyama, H.; Mochizuki, H. Non-Resonant Two-Photon Absorption Recording Material and Non-Resonant Two-Photon Absorption Compound, August 25, **2011**.
- [30] Akiba, M.; Goto-Takahashi, E.; Takizawa, H.; Sasaki, T.; Mochizuki, H.; Mikami, T.; Kitahara, T. Two-Photon Sensitized Recording Materials for Multilayer Optical Disk. In *Optical Data Storage 2010*; SPIE, **2010**; Vol. 7730, p 773018. <https://doi.org/10.1117/12.855795>.
- [31] Ramprasad, M.; Bhattacharyya, S. P. *Intramolecular Charge Transfer: Theory and Applications*, 1st ed.; Wiley-VCH Verlag, **2018**. <https://doi.org/10.1002/9783527801916>.
- [32] Lippert, E.; Lüder, W.; Moll, F.; Nägele, W.; Boos, H.; Prigge, H.; Seibold-Blankenstein, I. Umwandlung von Elektronenanregungsenergie. *Angew. Chemie* **1961**, 73 (21), 695–706. <https://doi.org/10.1002/ange.19610732103>.
- [33] Tomin, V. I.; Hubisz, K.; Mudryk, Z. Anomalous Inhomogeneous Broadening of Electronic Spectra of Molecules with Internal Charge Transfer. *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* **2003**, 58 (9–10), 529–536. <https://doi.org/10.1515/zna-2003-9-1009>
- [34] Catalán, J. On the Dual Emission of P-Dimethylaminobenzonitrile and Its Photophysical Implications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15 (22), 8811–8820. <https://doi.org/10.1039/c3cp44627a>.
- [35] Dudley, C. Chromophore Design for Large Two-Photon Absorption. *Opt. Mater. (Amst)*. **2014**, 37 (C), 750–755. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.08.023>.
- [36] Redon, S.; Eucat, G.; Ipuy, M.; Jeanneau, E.; Gautier-Luneau, I.; Ibanez, A.; Andraud, C.; Bretonnière, Y. Tuning the Solid-State Emission of Small Push-Pull Dipolar Dyes to the Far-Red through Variation of the Electron-Acceptor Group. *Dye. Pigment.* **2018**, 156 (February), 116–132. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.049>.
- [37] Goovaerts, E.; Wenseleers, W. E.; Garcia, M. H.; Cross, G. H. Design and Characterization of Organic and Organometallic Molecules for Second Order Nonlinear Optics. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*; Elsevier, **2001**; pp 127–191. <https://doi.org/10.1016/b978-012513745-4/50074-3>.
- [38] He, G. S.; Tan, L. S.; Zheng, Q.; Prasad, P. N. Multiphoton Absorbing Materials: Molecular Designs, Characterizations, and Applications. *Chemical Reviews*. April **2008**, pp 1245–1330. <https://doi.org/10.1021/cr050054x>.
- [39] Bartholomew, G. P.; Rumi, M.; Pond, S. J. K.; Perry, J. W.; Tretiak, S.; Bazan, G. C. Two-Photon Absorption in Three-Dimensional Chromophores Based on [2.2]-Paracyclophane. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (37), 11529–11542. <https://doi.org/10.1021/ja038743i>.
- [40] Ahn, T. K.; Kim, K. S.; Kim, D. Y.; Noh, S. B.; Aratani, N.; Ikeda, C.; Osuka, A.; Kim, D. Relationship between Two-Photon Absorption and the π -Conjugation Pathway in Porphyrin Arrays through Dihedral Angle Control. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (5), 1700–1704. <https://doi.org/10.1021/ja056773a>.
- [41] Drefahl, G.; Plötner, G. Untersuchungen Über Stilbene, XVIII. Polyphenyl-polyene. *Chem. Ber.* **1958**, 91 (6), 1274–1280. <https://doi.org/10.1002/cber.19580910623>.
- [42] Díaz, C.; Alzate, D.; Rodríguez, R.; Ochoa, C.; Sierra, C. A. High Yield and Stereospecific Synthesis of Segmented Poly (p-Phenylene Vinylene) by the Heck Reaction. *Synth. Met.* **2013**, 172, 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.03.023>.

- [43] Laughlin, B. J.; Smith, R. C. Gilch and Horner-Wittig Routes to Poly(p-Phenylenevinylene) Derivatives Incorporating Monoalkyl Defect-Free 9,9-Dialkyl-1,4-Fluorenylene Units. *Macromolecules* **2010**, *43* (8), 3744–3749. <https://doi.org/10.1021/ma902346w>.
- [44] Plater, M. J.; Jackson, T. Polyaromatic Amines. Part 3: Synthesis of Poly(Diarylamino)Styrenes and Related Compounds. *Tetrahedron* **2003**, *59* (25), 4673–4685. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(03\)00520-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(03)00520-9).
- [45] Mikroyannidis, J. A. Synthesis by the Gilch Method of Blue-Light-Emitting Poly(p-Phenylenevinylene) Derivatives Bearing Highly Phenylated Pendants. **2003**. <https://doi.org/10.1021/cm0209113>.
- [46] Zhang, W.; Zhu, L.; Qin, J.; Yang, C. Novel Water-Soluble Red-Emitting Poly(p-Phenylenevinylene) Derivative: Synthesis, Characterization, and Fluorescent Acetylcholinesterase Assays. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12059–12064. <https://doi.org/10.1021/jp206930v>.
- [47] Meier, H.; Gerold, J.; Kolshorn, H.; Baumann, W.; Bletz, M. Oligo(Phenylenevinylene)s with Terminal Donor-Acceptor Substitution. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, *41* (2), 292–295. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020118\)41:2](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020118)41:2).
- [48] Peng, H.; Sun, X.; Weng, W.; Fang, X. Synthesis and Design of Conjugated Polymers for Organic Electronics. In *Polymer Materials for Energy and Electronic Applications*; Elsevier, **2017**; pp 9–61. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811091-1.00002-1>.
- [49] Pascariu, A.; Ilia, G.; Bora, A.; Bora, A.; Iliescu, S.; Popa, A.; Dehelean, G.; Pacureanu, L. Wittig and Wittig-Horner Reactions under Phase Transfer Catalysis Conditions. *Open Chem.* **2006**, *1* (4), 491–534. <https://doi.org/10.2478/bf02475230>.
- [50] Estrada, S. E.; Ochoa-Puentes, C.; Sierra, C. A. Phenylenevinylene Oligomers by Mizoroki-Heck Cross Coupling Reaction. Structural and Optoelectronic Characterization. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1133*, 448–457. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.12.032>.
- [51] Jiu, T.; Li, Y.; Liu, X.; Liu, H.; Li, C.; Ye, J.; Zhu, D. Molecular Modeling of Poly(p-Phenylenevinylene): Synthesis and Photophysical Properties of Oligomers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45* (5), 911–924. <https://doi.org/10.1002/pola.21862>.
- [52] Jiu, T.; Li, Y.; Gan, H.; Li, Y.; Liu, H.; Wang, S.; Zhou, W.; Wang, C.; Li, X.; Liu, X.; Zhu, D. Synthesis of Oligo(p-Phenylene Vinylene)-Porphyrin-Oligo(p-Phenylene Vinylene) Triads as Antenna Molecules for Energy Transfer. *Tetrahedron* **2007**, *63* (1), 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.10.029>.
- [53] Sharma, A.; Sharma, N.; Kumar, R.; Shard, A.; Sinha, A. K. Direct Olefination of Benzaldehydes into Hydroxy Functionalized Oligo (p-Phenylenevinylene)s via Pd-Catalyzed Heterodominant Knoevenagel- Decarboxylation-Heck Sequence and Its Application for Fluoride Sensing π -Conjugated Units. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (19), 3283–3285. <https://doi.org/10.1039/c001980a>.
- [54] Strehmel, B.; Sarker, A. M.; Detert, H. The Influence of σ and π Acceptors on Two-Photon Absorption and Solvatochromism of Dipolar and Quadrupolar Unsaturated Organic Compounds. *ChemPhysChem* **2003**, *4* (3), 249–259. <https://doi.org/10.1002/cphc.200390041>.
- [55] Jiu, T.; Li, Y.; Liu, H.; Ye, J.; Liu, X.; Jiang, L.; Yuan, M.; Li, J.; Li, C.; Wang, S.; Zhu, D. Brightly Full-Color Emissions of Oligo(p-Phenylenevinylene)s: Substituent Effects on

- Photophysical Properties. *Tetrahedron* **2007**, *63* (15), 3168–3172.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.02.012>.
- [56] Liu, P.; Zhang, P.; Cao, D.; Gan, L.; Li, Y. New Side Groups-Tuned Triphenylamine-Based Chromophores: Synthesis, Morphology, Photophysical Properties and Electronic Structures. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1050*, 151–158.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.07.031>.
- [57] Meier, H.; Karpuk, E.; Holst, H. C. Star-Shaped Push-Pull Compounds Having 1,3,5-Triazine Cores. *European J. Org. Chem.* **2006**, No. 11, 2609–2617.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.200600066>.
- [58] Pauk, K.; Luňák, S.; Růžička, A.; Marková, A.; Mausová, A.; Kratochvíl, M.; Melánová, K.; Weiter, M.; Imramovský, A.; Vala, M. Green-, Red-, and Infrared-Emitting Polymorphs of Sterically Hindered Push–Pull Substituted Stilbenes. *Chem. - A Eur. J.* **2020**. <https://doi.org/10.1002/chem.202004419>.
- [59] Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, *71* (1), 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- [60] Wang, H. Y.; Chen, G.; Xu, X. P.; Chen, H.; Ji, S. J. The Synthesis and Photophysical Properties of Novel Poly(Diarylamino) Styrenes. *Dye. Pigment.* **2011**, *88* (3), 358–365.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.08.003>.
- [61] Brunel, F.; Lautard, C.; Garzino, F.; Giorgio, S.; Raimundo, J. M.; Bolla, J. M.; Camplo, M. Antibacterial Activities of Fluorescent Nano Assembled Triphenylamine Phosphonium Ionic Liquids. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2016**, *26* (15), 3770–3773.
<https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.05.055>.
- [62] Wei, L.; Shi, J. P.; Zhou, Z. Q.; Cui, Y. P.; Hu, H. W.; Lu, G. Y. Photophysical Properties of Octupolar Chromophore Based on Triazine Core and Fluorene Divinylene Conjugated Bridge. *Chinese Chem. Lett.* **2012**, *23* (7), 867–870.
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2012.04.023>.
- [63] He, F.; Tian, L.; Tian, X.; Xu, H.; Wang, Y.; Xie, W. et al. Diphenylamine-Substituted Cruciform Oligo(Phenylene Vinylene)s: Enhanced One- And Two-Photon Excited Fluorescence in the Solid State. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (9), 1551–1557.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200600518>.
- [64] Mikroyannidis, J. A.; Kabanakis, A. N.; Balraju, P.; Sharma, G. D. Enhanced Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells Using Novel Alternating Phenylenevinylene Copolymers of Low Band Gap with Cyanovinylene 4-Nitrophenyls. *Macromolecules* **2010**, *43* (13), 5544–5553. <https://doi.org/10.1021/ma100943t>.
- [65] Platt, K. L.; Setiabudi, F. Photochemical Synthesis of Carbon-1,4-Labelled Dibenz[a,h]anthracene. *J. Chem. Soc. Perkin Trans* **1992**, *1*, 2005–2009
- [66] Wang, X.; Sarycheva, O. V.; Koivisto, B. D.; McKie, A. H.; Hof, F. A Terphenyl Scaffold for π -Stacked Guanidinium Recognition Elements. *Org. Lett.* **2008**, *10* (2), 297–300. <https://doi.org/10.1021/ol7027042>.
- [67] Sivanadanam, J.; Mukkamala, R.; Mandal, S.; Vedarajan, R.; Matsumi, N.; Aidhen, I. S.; Ramanujam, K. Exploring the Role of the Spacers and Acceptors on the Triphenylamine-Based Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43* (9), 4691–4705. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.183>.

- [68] Spangler, C. W.; Starkey, J.; Rebane, A.; Drobizhev, M.; Meng, F.; Gong, A. Synthesis, Characterization and Two-Photon PDT Efficacy Studies of Triads Incorporating Tumor Targeting and Imaging Components. *Opt. Methods Tumor Treat. Detect. Mech. Tech. Photodyn. Ther. XVII* **2008**, 6845, 68450S. <https://doi.org/10.1117/12.763472>.