

## OPONENTSKÝ POSUDEK DIPLOMOVÉ PRÁCE

### Syntéza a charakterizace vybraných D–A hexaarylbenzenů

Autor: Bc. Martina Žabenská

Diplomová práce Bc. Martiny Žabenské se zabývá syntézou, charakterizací a předběžným průzkumem luminiscenčních vlastností hexaarylbenzenů (HAB) nesoucích na sousedních fenylových kruzích elektrondonorní (ED) a elektronakceptorní (EA) substituenty (D–A motiv). Připravené sloučeniny byly studovány pro své potenciální využití jako emitery pro OLED aplikace. Vývoj zobrazovacích technologií využívaných v moderní elektronice je v současné době předmětem intenzivního výzkumu, i proto, že nároky na kvalitu zařízení stále rostou. Téma koncepčně zapadá do oblasti materiálové organické chemie. Předložená diplomová práce je sepsána srozumitelně, obsahuje všechny náležitosti a je členěna standardním způsobem. Rozsah práce je 101 stran a 18 stran tvoří přílohy.

V krátkém úvodu je čtenář seznámen s problematikou organických světlo emitujících diod (OLED).

Na začátku rešeršní části je popsána funkce a vývoj generací OLED zařízení, autorka se zabývá vlastnostmi vyplývajícími ze struktury molekul emiterů, diskutuje jejich ovlivňování volbou ED a EA substituentů a uvádí, které se jeví jako nejslibnější. Další část je věnována popisu struktury HAB a vlastností D–A systémů HAB popsaných v literatuře, konkrétně fluorescenci v roztoku a pevné fázi, TADF a AIE efekty. V poslední části jsou popsány všechny dosud známé syntetické přístupy vedoucí k HAB: cyklotrimerizace, Diels-Alderova cykloadice, postupná arylace cross-couplingovými reakcemi a kombinované přístupy. Teoretická část je zpracována v souladu se zadáním, obsahuje podstatné informace týkající se dané tematiky a je logicky uspořádána. Úprava je konzistentní.

V experimentální části jsou nejprve uvedeny technické parametry, další část je pak věnována vlastním syntetickým postupům. Aspirantka popisuje přípravu výchozích sloučenin pro dvě odlišné syntetické strategie: syntézu dienu a dienofilů, které byly následně podrobeny Diels-Alderově [4+2] cykloadici a postupnou arylací 4-nitroanilinu vedoucí až k cílovým HAB substituovaným akceptorními skupinami fluor/kyano/benzoyl a donorními skupinami 9H-karbazol, 3,6-dimethoxy-9H-karbazol/difenylamino/fenothiazin. Na základě dat z literatury o hodnotách energií HOMO a LUMO byly zvoleny substituenty mající potenciál vykazovat TADF efekt, na kterém je založena funkce moderních OLED zařízení. Celkem bylo několikastupňovou syntézou připraveno šest nových HAB a další dva deriváty připravené C–N cross-couplingovou reakcí byly z časových důvodů získány pouze v surovém stavu. Zde je nutné podotknout, že si diplomantka osvojila nejen základní laboratorní techniky, ale i pokročilé laboratorní operace využívané v organické syntéze a prokázala tak svoji zručnost. V rámci diplomové práce bylo připraveno velké množství sloučenin a aplikováno mnoho syntetických metod, jako jsou např. arylace s využitím různých cross-couplingových reakcí, halogenace, lithiace, borylace, cyklotrimerizace, cykloadice atd. Připravené sloučeniny byly charakterizovány fyzikálně-chemickými metodami (multinukleární NMR spektroskopie, HRMS (MALDI), IČ spektrometrie a elementární analýza).

V kapitole Výsledky a diskuze je diskutována a zhodnocena syntéza všech sloučenin. V několika případech bylo nutné vyzkoušet více syntetických strategií a případně provést optimalizaci reakčních podmínek. Výsledky optimalizačních studií jsou přehledně shrnuty v tabulkách. Autorce se nakonec podařilo volbou vhodné strategie připravit všechny žádané produkty. Postupnou arylací byl např. připraven A–D–A HAB, který nebylo možné syntetizovat Diels-Alderovou cykloadicí. V kapitole jsou dále zhodnoceny a porovnány tři odlišné strategie syntézy vedoucí k HAB, z nichž pouze cyklotrimerizace neposkytovala očekávané produkty. Další část je věnována charakterizaci připravených HAB pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{19}\text{F}$  NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením a infračervené spektrometrie. Struktury izolovaných látek byly jednoznačně potvrzeny. Pomocí DFT výpočtů byla studována elektronová struktura a rozložení hraničních orbitalů v molekulách HAB. Z výsledků této teoretické studie lze usuzovat, že dva HAB mají potenciál vykazovat TADF efekt. Studovány byly také elektrochemické vlastnosti HAB cyklickou voltametrií a tepelné vlastnosti pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie. Závěr kapitoly je věnován studiu fluorescence připravených HAB. Byly prověřeny AIE vlastnosti, změřena emise v pevné fázi a u jedné sloučeniny byla studována i solvatochromie. Bylo zjištěno, že pouze sloučenina nesoucí skupinu benzoyl a karbazol vykazuje AIE efekt. Aspirantka během

své práce prokázala, že je schopna využít velké množství moderních analytických metod pro určení struktury a zkoumání vlastností připravených sloučenin.

V kapitole Závěr jsou stručně shrnuty a zhodnoceny výsledky vlastního bádání. Všechny cíle práce byly zcela naplněny. Diplomantka připravila celkem šest substituovaných HAB, charakterizovala je pomocí dostupných metod a důkladně provedla průzkum jejich vlastností. Kladně hodnotím rozmanitost aplikovaných metod a precizní interpretaci získaných dat. Prezentované výsledky svědčí o vysokém pracovním nasazení a zájmu o studovanou problematiku.

Citace jsou zapisovány ve správném formátu. Příloha obsahuje 1D a 2D NMR spektra, voltamogramy, UV/VIS spektra a regresní závislosti, IČ spektra a fluorescenční spektra sloučenin.

Z hlediska obsahového hodnotím diplomovou práci velice pozitivně. Nicméně bych měla připomínky k formální úpravě textu a také jsem našla několik nepřesností:

- 1) V seznamu zkratk jsou uvedeny pouze zkratky zmiňované v teoretické části. Chybí vysvětlení zkratk používaných ve zbytku práce: DIPA, TBAF, dppf, NBS, NMP, TMSA, DPE, NIS, TPE, THF, DCM, CRT, DFT, dba, Me, Et, Pr, Bu, Am, Ph, Ac, Tf, CPBA, DMF, DMAc, PE, DBU, DMSO atd.
- 2) V Tabulce 2 na str. 9 je chyba v názvu struktury 10*H*-fenoxazinu. Nejedná se o 10*H*-fenothiazin, jak autorka uvádí.
- 3) V Tabulce 1 na str. 8 mají být hodnoty psány s desetinnou čárkou, nikoli s tečkou a 1,4-fenylenbis(fenymethanon) je správně 1,4-fenylenbis(fenylmethanon).
- 4) Na str. 22 autorka zmiňuje 1,3-diarylacetylen, ale jedná se o 1,2-diarylacetylen. Navíc, pokud mají být benzil, 1,3-diarylaceton a 1,2-diarylacetylen asymetricky substituované, ve schématu by bylo vhodné uvést rozdílné substituent u jednotlivých struktur, např. na benzilu jsou dva substituenty R'.
- 5) V některých případech působí rušivým dojmem psaní popisek k obrázkům, tabulkám a schématům bez použití pomlčky nebo dvojtečky za číslem jednotlivých obrázků, tabulek a schémat. Jako příklad uvedu Obrázek 5 na str. 12: *Obrázek 5 1, 3, 5-trifeny-2, 4, 6-tri(4-t-butylfenyl)benzen a jeho ORTEP diagram* a Obrázek 15 na str. 81: *Obrázek 15 2D NOESY*.
- 6) Popisek ke schématu na str. 19 je na str. 20.
- 7) Odkazy na literaturu jsou uváděny formou exponentu s mezerou za tečkou na konci věty, což je nestandardní a v některých případech velmi nešťastné, např. na str. 24 je odkaz na lit. 25 osamocen na začátku nového řádku, obdobně na str. 30 odkaz na lit. 57 atd.
- 8) V celém textu nebyly použity pevné mezery, jednotky začínají v řadě případů na začátku řádku: str. 34, 35, 36, 40, 41, 71, 76, 10 atd.
- 9) Pokud se uvádí celý název sloučeniny, její číslo by mělo být v závorce. V celé experimentální části (nadpisy podkapitol) toto nebylo dodrženo, stejně tak, jako psaní interakčních konstant kurzívou.
- 10) V příloze u Obrázku P 26 není uvedeno, o jakou sloučeninu 46 se jedná.
- 11) U přípravy sloučeniny 36 je chybně uveden název výchozí látky 35a, nejedná se o 4-jod-3,5-difenylnitrobenzen, ale o 3,4,5-trifeny-2-jodanilin (str. 49).
- 12) V obecném postupu přípravy sloučenin 27 jsou u 27c,d prohozeny substituenty R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup> (str. 41) a následně i ve Schématu 21. Ve schématech je pak mírně zavádějící, jaké výchozí látky byly použity. Produkty jsou však symetrické, takže se principiálně o chybu nejedná.
- 13) Ve výpisu některých <sup>1</sup>H NMR spekter jsou špatně uvedeny počty vodíků: ve spektru sloučeniny 46f chybí 9H (str. 61); u sloučeniny 25c chybí 2H, dle literatury by měl být multiplet 6,90–6,83 za 4H, nikoli za 2H (str. 39); obdobně u sloučeniny 27d chybí 2H (str. 43); u sloučeniny 36 jsou 2H navíc (str. 50); u sloučenin 40, 42 a 44a chybí 2H náležící aminoskupině (str. 52, 53) aj.
- 14) U sloučeniny 46g je špatně uveden sumární vzorec C<sub>54</sub>H<sub>36</sub>F<sub>2</sub>N, správně má být C<sub>54</sub>H<sub>35</sub>F<sub>2</sub>N.
- 15) U sloučeniny 21 chybí porovnání <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR s literaturou (str. 37), obdobně u 27a (str. 42), 27d (str. 43).
- 16) Na str. 53 je v textu uveden výtěžek produktu 41a, ale jedná se o 44a, obdobně na str. 54 je místo produktu 44b uveden produkt 41b.
- 17) U sloučeniny 25a chybí výtěžek v procentech a není ani uvedeno množství výchozí látky (str. 38).

- 18) U obecných postupů přípravy sloučenin by bylo vhodné naznačit u substituentů místo jejich navázání vlnovkou.
- 19) V některých případech nebyly použity dolní indexy, např. v sumárním vzorci C<sub>33</sub>H<sub>21</sub>NO (str. 43), obdobně H<sub>2</sub>O (str. 36, 93).
- 20) Sjednocení používaných výrazů v práci: lit. vs. literatura; hex vs. hexan aj.
- 21) Zvláštní formulace, např. „...míchána na dobu 2 h“ (str. 46), „Reakce poskytla 3,5-difenoxy-1-brombenzen (21), jež má sloužit jako prekurzor pro vznik nové akceptorové jednotky založené organických sloučeninách trivalentního boru, navázané na HPB.“ (str. 69) aj.
- 22) Ve Schématu 22 jsou ve vzorci uvedeny substituenty R, u konkrétních sloučenin 26a, b pak R<sup>1</sup> (str. 71).
- 23) Tabulky 3 a 4 přesahují okraje stránky.
- 24) V textu je špatně uvedena jednotka u ΔE, správně jsou V, nikoli eV (str. 84).
- 25) V experimentální části téměř nejsou u pevných látek uvedeny body tání.
- 26) Z fluorescenčního spektra solvatochromie sloučeniny 46c je patrné, že látka vykazuje nejnižší intenzitu fluorescence v chloroformu a cyklohexanu, v textu je nesprávně uvedeno, že v DCM a cyklohexanu (str. 93).
- 27) V textu se objevují gramatické a typografické chyby, překlepy, chybí nebo přebývají interpunkční znaménka, slova ve větě, některé výrazy jsou chybně napsány nebo špatně skloňovány. Pro ilustraci uvádím pár příkladů: „...pro Ac3TRZ3 který...“ chybí čárka před „který“ (str. 16), „samouspořádávání“ se píše dohromady, nikoli „samo uspořádávání“ (str. 11), obdobně „mono benzylbromid“ (str. 23), „tří-elektrodový“ se nepíše s pomlčkou, ale „tříelektrodový“ (str. 30), obdobně „alkoxy– substituované“ (str. 8), „...za katalýzy právě trifenyfosfincyklopentadienylkobaltdijodidu“ má být „...jodidem“ (str. 19), „...měřena na spektrofotometru Hewlett-Packard 8453 spektrofotometru“ (str. 29), „...15 minut při 78 °C“ (str. 31) „...vylita směsi vody a ledu...“ (str. 47), „vyevakuována“ má být „evakuována“ (str. 35), „...při objemovém množství...“ (str. 90), „...bromofenyl...“ má být „...bromfenyl...“ (str. 44), „aryllithium“ se píše bez pomlčky „aryllithium“ a „paladia“ se píše se dvěma „l“ (str. 68), „protodeborace“ je z AJ, správně má být „protodeborace“, dále str. 10, 19, 22, 24, 28, 33, 35, 36, 37, 45, 54, 72, 79, 80, 82, 87, 88, 95 atd.

K oponované diplomové práci mám tyto dotazy:

- Znázorníte a vysvětlíte mechanismus jodace trifenylaminu (4) pomocí NIS a AcOH v CHCl<sub>3</sub>.
- Diazotace 4-(9H-karbazol-9-yl)anilinu (9) byla provedena pomocí NaNO<sub>2</sub> a HCl. Následně byla provedena reakce s KI za vzniku jodderivátu 10 s výtěžkem 43 %. Nepozorovala jste také vznik chlorderivátu? Nevyzkoušela jste místo HCl použít H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?
- Při studiu AIE efektu sloučeniny 46d jste pozorovala vznik odlišně fluoreskujících agregátů při objemovém množství vody 50 % a 70 %. Jak tento jev vysvětlíte.

Vzhledem k vysoké odborné úrovni získaných experimentálních dat předpokládám, že budou výsledky v blízké budoucnosti publikovány v impaktovaném časopise. Celkově považuji diplomovou práci za zdařilé a přínosné dílo, proto ji jednoznačně doporučuji k obhajobě a hodnotím stupněm

**A**

V Pardubicích dne 31. 8. 2021

Posudek vypracovala:

Ing. Hana Doušová, Ph.D.

Univerzita Pardubice