

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

**Syntéza a charakterizace vybraných D–A hexaarylbenzenů**

Martina Žabenská

Diplomová práce

2021

University of Pardubice  
Faculty of Chemical-Technology

**The synthesis and characterization of selected D–A  
hexaarylbenzenes**

Martina Žabenská

Master thesis

2021

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

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

Jméno a příjmení: **Bc. Martina Žabenská**  
Osobní číslo: **C19566**  
Studijní program: **N1407 Chemie**  
Studijní obor: **Organická chemie**  
Téma práce: **Syntéza a charakterizace vybraných D-A hexaarylbenzenů**  
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

### Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši, ve které shrnete syntetické strategie používané pro syntézu hexaarylbenzenů a použití hexaarylbenzenů jako materiálů pro OLED. Rovněž se zaměřte na jejich AIE, TADF a D-A vlastnosti.
2. Připravte alespoň čtyři hexaarylbenzeny substituované na sousedních jádrech donorem a akceptorem.
3. Připravené sloučeniny charakterizujte dostupnými metodami.
4. Získané výsledky vyhodnoťte a sepište závěrečnou zprávu.

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

Seznam doporučené literatury:

Veškerá dostupná odborná literatura.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Petr Šimůnek, 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:

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

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

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

V Pardubicích dne 14. 7. 2021

Martina Žabenská

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala především vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Petru Šimůnkovi, Ph.D. za odborné vedení při práci v laboratoři, předání cenných, teoretických i praktických rad a zkušeností. Největší díky panu docentu však patří za přátelské, citlivé a empatické jednání, psychickou podporu a vytváření uvolněné, přátelské atmosféry.

Poděkování také patří kolektivu ÚOCHT, který mi pomohl s charakterizací a celkově utvářel příjemné prostředí pro práci.

Nakonec bych ráda poděkovala své spolužáky Bc. Kateřině Teichmanové za neutuchající studijní podporu, pomoc a navázání přátelství.

## **ANOTACE**

Diplomová práce se zabývá několikasupňovou syntézou hexaarylbenzenů (HAB) s D–A motivem. Cílové HAB jsou substituovány jednak elektronakceptorními skupinami kyano, benzoyl a fluor, jednak elektrondonorními skupinami difenylamino a 9*H*-karbazol. Stěžejní krokem syntézy, poskytující žadané substituované hexaarylbenzeny je v této práci Diels-Alderova [4+2] cykloadice a postupná arylace cross-couplingovými reakcemi.

Bylo tak připraveno 6 cílových chromoforů a provedena jejich charakterizace pomocí NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením, infračervené spektrometrie a UV/VIS spektroskopie. Dále byly u připravených molekul studovány jejich AIE a elektrochemické vlastnosti

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Hexaarylbenzen, TADF/AIE/AIDF efekt, Diels-Alderova cykloadice, cross-coupling.

## **NÁZEV**

Syntéza a charakterizace vybraných D–A hexaarylbenzenů

## **ANNOTATION**

This master thesis deals with multistep synthesis of hexaarylbenzenes (HAB) having D–A motif. The target HAB are substituted both electronwithdrawing groups (cyano, benzoyl, fluoro) and electrondonating groups (diphenylamino, 9*H*-carbazole). The key reactions of the synthesis giving required HABs are Diels-Alder [4+2] cycloaddition and step-by-step arylation using cross-couplings in this work.

Six target chromophores have been prepared and characterized by means of NMR spectroscopy, high resolution mass spectrometry, infrared spektrometry and UV/VIS spectroscopy. The target molecules have been also studied for AIE and electrochemical properties.

## **KEYWORDS**

Hexaarylbenzene, TADF/AIE/AIDF effect, Diels-Alder cycloaddition, cross-coupling.

## **TITLE**

The synthesis and characterization of selected D–A hexaarylbenzenes

## Obsah

<b>1. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>2</b>
1.1. OLED .....	2
1.1.1. Modifikace OLED .....	5
1.1.2. Spojení TADF a AIE efektů .....	5
1.1.3. Metody výroby OLED .....	6
1.1.4. Donory a akceptory pro TADF .....	7
1.1.5. Efekt multirezonance .....	9
1.2. Struktura a vlastnosti hexaarylbenzenů .....	11
1.2.1. Struktura HAB .....	12
1.2.2. Vlastnosti D–A systémů HAB .....	13
1.2.3. Vlastnosti D–A HAB popsaných literaturou .....	14
1.3. Strategie syntézy hexaarylbenzenů .....	19
1.3.1. Cyklotrimerizace .....	19
1.3.2. Diels-Alderova cykloadice .....	21
1.3.2.1. Nesubstituované HAB .....	21
1.3.2.2. Substituované HAB .....	22
1.3.3. C–C cross–couplingové reakce .....	23
1.3.4. Kombinované přístupy .....	26
<b>2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>29</b>
2.1. Charakterizace, rozpouštědla a činidla .....	29
2.2. Syntéza výchozích sloučenin .....	31
2.2.1. Příprava 2,3,4,5-tetrafenylcyklopenta-2,4-dienonu 3 .....	31
2.2.2. Příprava <i>N,N</i> -difenyl-4-jodanilinu 5 .....	31
2.2.3. Příprava 9-(4-nitrofenyl)-9 <i>H</i> -karbazolu 8 .....	32
2.2.4. Příprava 4-(9 <i>H</i> -karbazol-9-yl)anilinu 9 .....	32
2.2.5. Příprava 9-(4-jodfenyl)-9 <i>H</i> -karbazolu 10 .....	33
2.2.6. Příprava 3,6-dimethoxy-9 <i>H</i> -karbazolu 12 .....	34
2.2.7. Příprava 9-(4-bromfenyl)-3,6-dimethoxy-9 <i>H</i> -karbazolu 14 .....	35
2.2.8. Příprava 4-(3,6-dimethoxy-9 <i>H</i> -karbazol-9-yl)fenylboronové kyseliny 15 .....	35
2.2.9. Příprava 10-(4-bromfenyl)-10 <i>H</i> -fenothiazinu 18 .....	36
2.2.10. Příprava 3,5-difenoxy-1-brombenzenu 21 .....	37
2.2.11. Obecný postup přípravy 4-(trimethylsilyl)ethynylaromátů 25 .....	38
2.2.12. Obecný postup přípravy 4-ethynylaromátů 26 .....	39
2.2.13. Obecný postup přípravy diarylacetylenů 27 .....	41



2.2.14.	Příprava difenylacetylenů 27e.....	43
2.2.15.	Příprava 4-((4-bromofenyl)ethynyl)benzonitril 27f.....	44
2.2.16.	Příprava 2,6-dibrom-4-nitroanilinu 29 .....	44
2.2.17.	Příprava 2,6-difenyl-4-nitroanilinu 31 .....	45
2.2.18.	Příprava 4-jod-3,5-difenylnitrobenzenu 32.....	46
2.2.19.	Příprava 3,4,5-trifenylnitrobenzenu 33 .....	46
2.2.20.	Příprava 3,4,5-trifenylianilinu 34 .....	47
2.2.21.	Příprava monojod/dijodtrifenylianilinů.....	48
2.2.22.	Příprava 2,3,4,5-tetrafenylianilinu 36 .....	49
2.2.23.	Příprava 2-brom-3,4,5,6-tetrafenyl-anilinu 37 .....	50
2.2.24.	Příprava 3,4,5-trifenyl-2-(4-difenyldi-amino)fenylianilinu 39.....	51
2.2.25.	Příprava 3,4,5,6-tetrafenyl-2-jodanilinu 40.....	51
2.2.26.	Příprava 2,3,4,5-tetrafenyl-6-(4-fluorfenyl)anilinu 42.....	52
2.2.27.	Obecný postup přípravy 3,4,5-trifenyl-2,6-bisarylianilinů 44 .....	53
2.2.28.	Obecný postup přípravy 1-brom-3,4,5-trifenyl-2,6-bisarylianilinů 45 .....	54
2.3.	Syntéza hexaarylbenzenů 46 .....	56
2.3.1.	Diels-Alderovou reakcí.....	56
2.3.2.	Postupnou arylací.....	61
2.3.3.	C–N cross-couplingem .....	63
2.3.3.1.	3,4,5,6-tetrafenyl-1-(4-(3,6-dimethoxy-9 <i>H</i> -karbazol-9-yl)fenyl)-2-(4-kyanofenyl)benzen 46i.....	63
2.3.3.2.	3,4,5,6-tetrafenyl-1-(4-(10 <i>H</i> -feno-thiazin-10-yl)fenyl)-2-(4-kyanofenyl)benzen 64	
<b>3.</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>65</b>
3.1.	Syntéza .....	65
3.1.1.	Příprava výchozích sloučenin .....	65
3.1.1.1.	Příprava sloučenin s elektrondonorním působením .....	65
3.1.1.1.	Příprava sloučenin s elektronakceptorním působením.....	69
3.1.1.2.	Příprava dienofilů.....	70
3.1.2.	Strategie syntézy HAB Diels-Alderovou cykloadicí .....	72
3.1.4.	Strategie postupné arylace .....	74
3.1.5.	Strategie syntézy HAB cyklotrimerizací .....	78
3.1.6.	NMR studium struktury hexaarylbenzenů .....	79
3.2.	Teoretické studie .....	81
3.3.	Elektrochemické studie .....	83
3.4.	UV/VIS spektra .....	85

3.5.	IČ spektra .....	87
3.6.	Diferenciální skenovací kalorimetrie .....	88
3.7.	Fluorescence a AIE efekt .....	89
<b>4.</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>95</b>

## **Seznam zkratek**

AIDF = aggregation induced delayed fluorescence

AIE = aggregation induced emission

AIEE = aggregation induced enhanced emission

EQE = external quantum efficiency

FWHM = full width half maximum

HAB = hexaarylbenzen

HPB = hexafenylbenzen

IQE = internal quantum efficiency

MR = multiresonance

OLED = organic light emitting diode

OPVC = organic photovoltaic cells

ORTEP = Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot

PLQY = photoluminescence quantum yield

PVD = physical vapour deposition

RISC = reverse intersystem crossing

RIR = restriction of intramolecular rotation

RIV = restriction of intramolecular vibration

SOC = spin orbit coupling

TADF = thermally activated delayed fluorescence

TBCT = through bond charge transfer

TSCT = through space charge transfer

## ÚVOD

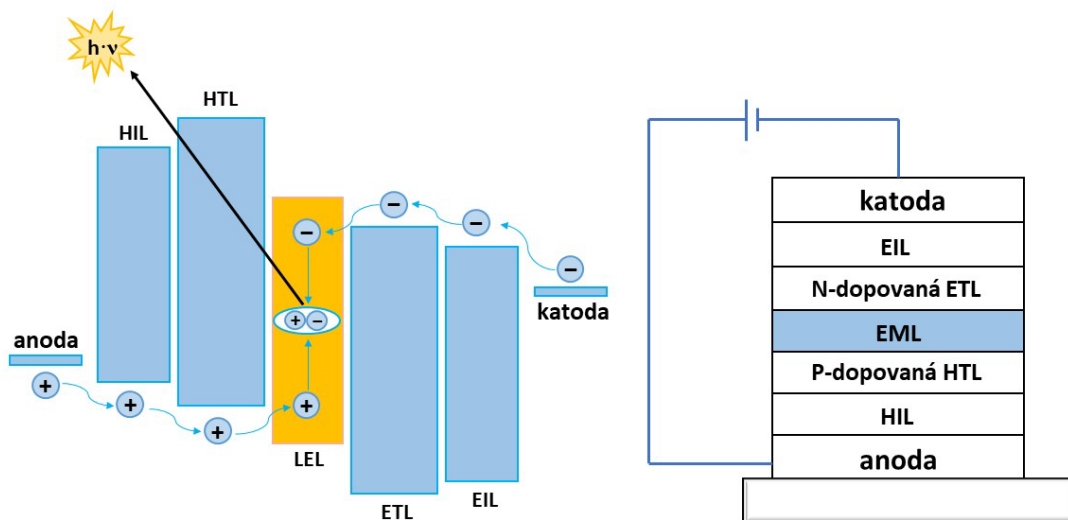
Organická světlo emitující dioda (OLED – organic light emitting diode) je zařízení moderní elektroniky, které skrze vrstvu organického polovodivého materiálu převádí napětí aplikované na elektrody na světlo. OLED je v principu technickým opakem optické fotovoltaické cely (OPVC) převádějící světlo na elektrické napětí.

Historie OLED započala v roce 1987, kdy s prvním zařízením přišli van Slyke a Tang. OLED způsobily revoluci v zobrazovacích technologiích a nahradily tak do té doby používané CRT a plazmové displeje i modernější LED a LCD, mezi jejichž nevýhody patří nízká účinnost, velká tloušťka displeje, malý pozorovací úhel a laditelnost barev. OLED vykazují nižší spotřebu energie, poskytují obraz s vysokým jasem a čistými barvami. Nezanedbatelná výhoda je i jejich nízká hmotnost.

# 1. TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1. OLED

OLED je konstruováno v sendvičovém uspořádání, v němž je mezi katodou a anodou umístěno několik vrstev jednak pro injektáž (EIL = electron injection layer, HIL = hole injection layer), jednak pro přenos vzniklých děr a elektronů (ETL = electron transport layer, HTL = hole transport layer). Uprostřed zařízení leží klíčová, emisivní vrstva (EML = emission layer) tvořená organickým polovodičem.<sup>1</sup> Po aplikaci napětí mezi elektrody dochází k injektáži jednak elektronů z katody do LUMO orbitalu materiálu tvořícího emisivní vrstvu, jednak elektronových děr z anody do HOMO orbitalu. Svázáním uvolněných elektronů a děr vznikají na rozhraní obou vrstev excitony, jejichž energetická relaxace je spojená s vyzářením kvanta energie.<sup>2</sup> (Obrázek 1)

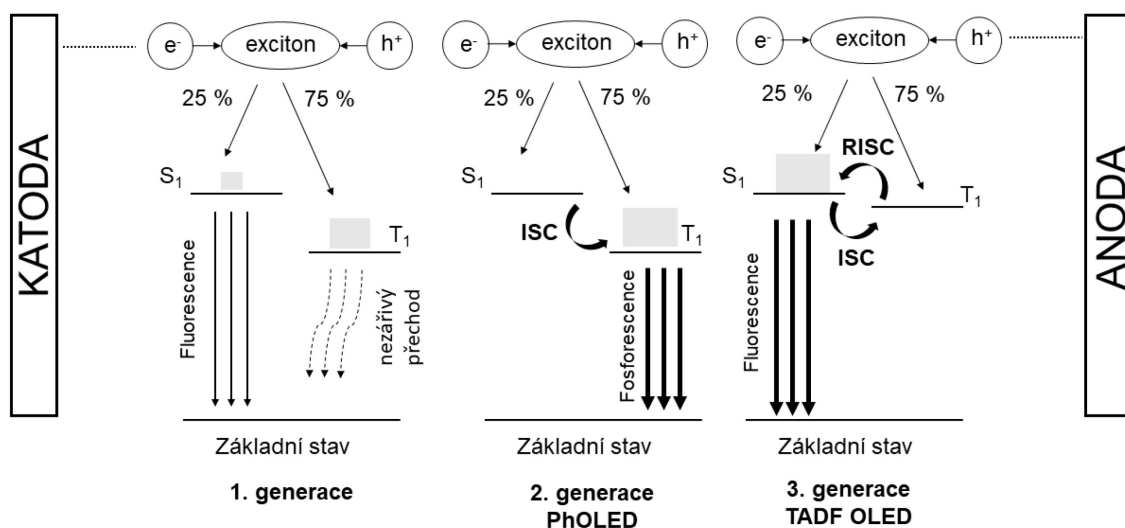


Obrázek 1 Schéma funkce (vlevo) a konstrukce (vpravo) OLED

Ze všech vzniklých excitonů se jich pouze 25 % nachází v tzv. singletovém stavu a uvolňují svou energii zářivě (dovolený přechod  $S_1 \rightarrow S_0$ ). Zbylých 75 % vzniklých excitonů se nachází v tripletovém stavu. Jejich relaxace je doprovázena uvolněním tepla, nikoliv světla (nezářivý přechod), protože přechod elektronu mezi  $T_1$  a  $S_0$  hladinou je spinově zakázaný. (Obrázek 2)

Výše popsané materiály – fluorescenční OLED 1. generace jsou limitovány nízkými hodnotami vnitřní kvantové účinnosti (internal quantum efficiency – IQE), která dosahuje pouze 25 %, a externí kvantové účinnosti (external quantum efficiency – EQE) nepřesahující 5 %. Tyto

klíčové nedostatky vedly k otázce, jak potenciálně využít zbylých 75 % excitonů ke zvýšení účinnosti tohoto zařízení.



Obrázek 2 Generace OLED

Poprvé v roce 1998 Baldo a kol. představili komplex na bázi platiny fungující jako fosforescenční emiter.<sup>3</sup> Emitery na bázi komplexovaných těžkých kovů (OLED 2. generace), jako je právě platina, iridium či osmium disponují silnou spinovou orbitální vazbou (SOC), která jednak podporuje mezisystémovou konverzi (ISC) elektronu z S<sub>1</sub> do T<sub>1</sub>, jednak umožňuje uvolňovat energii skrze jinak zakázaný přechod T<sub>1</sub>→S<sub>0</sub>. Důsledkem tohoto jevu je až 100% vnitřní kvantová účinnost (IQE).<sup>4</sup>

V porovnání s fluorescenčními emitery, fosforescenční PhOLED dostaly jasnou přednost ve výzkumu displejů právě díky nízkému řídicímu napětí, vysoké účinnosti a schopnosti poskytovat živé, kontrastní barvy. Na druhou stranu i emitery druhé generace mají své nevýhody, kterými jsou především vysoké náklady spojené s vysokou cenou používaných vzácných kovů, nemožnost dosažení tmavě modré barvy a také nízká stabilita.<sup>5</sup>

Až emitery OLED 3. generace, založené na tzv. termicky aktivované zpožděné fluorescenci (TADF), vyřešily nedostatky předchozích generací. V roce 2009 pracovní skupina Adachiho představila první TADF OLED materiál tvořený porfyrinem s komplexovaným atomem cínu, jehož EQE přesahovala 20 %.<sup>6</sup>

TADF je založena na možnosti excitonu po tepelné aktivaci přejít z tripletového stavu do singletového díky malé energetické bariéře ( $\Delta E_{ST}$ ) mezi těmito dvěma stavy (méně než 100

meV). Tento nezářivý přechod se nazývá reverzní mezisystémová konverze (RISC). Jakmile jsou excitony ze stavu  $T_1$  převedené do stavu  $S_1$ , vrací se do základního stavu  $S_0$  za současného vyzáření energie – tzv. druhotné fluorescence. RISC proces je ale pomalý, proto k této fluorescenci dochází později. Okamžitá fluorescence excitonů vytvořených přímo ve stavu  $S_1$  trvá řádově stovky nanosekund, zatímco zpožděná může nabývat časů několik mikro až milisekund. Díky RISC je tedy možné využít nejen 25 % excitonů při přechodu  $S_1 \rightarrow S_0$ , ale i zbývajících 75 % při přechodu  $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ .<sup>3</sup>

O tom, zda se RISC proces uplatní či nikoliv, rozhoduje velikost energetické bariéry mezi singletovým a tripletovým stavem  $\Delta E_{ST}$ . Struktura TADF emitterů vyžaduje zkřížené uspořádání elektrondonorů D a elektronakceptorů A přítomných v molekule, tedy velký dihedrální úhel mezi nimi. Takové uspořádání způsobí prostorovou separaci nejvýše obsazeného molekulového orbitalu (HOMO) a prvního neobsazeného molekulového orbitalu (LUMO), což vede k žádoucí minimalizaci hodnot  $\Delta E_{ST}$ .<sup>3</sup>

Rychlost RISC procesu je popsána rychlostní konstantou  $k_{RISC}$ , která je odvozena od Boltzmannovy distribuční konstanty.

$$k_{RISC} = e^{-\frac{\Delta E_{ST}}{T k_b}}$$

Velký energetický rozdíl  $\Delta E_{ST}$  má za následek pomalý RISC proces a vykazuje tak delší zpožděnou fluorescenci. Rychlostní konstanta zpožděné fluorescence  $k_{\tau_d}$  tak klesá s rostoucí rychlostí ISC nebo RISC procesů. Matematicky je vyjádřena následovně:<sup>7</sup>

$$k_{\tau_d} = \frac{1}{\tau_d} = k_{nr}^T + \left(1 - \frac{k_{ISC}}{k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC}}\right) k_{RISC}$$

Kde  $\tau_d$  je doba trvání zpožděné fluorescence;  $k_r^S$  rychlostní konstanta okamžité fluorescence;  $k_{nr}^S$  rychlostní konstanta nezářivého přechodu ze stavu  $S_1$ .

Separace D–A však vede ke snížení kvantových výtěžků fotoluminiscence (photoluminescence quantum yield, PLQY). S cílem vyvážit tyto dva protichůdné jevy, a sice negativní vliv minimalizace  $\Delta E_{ST}$  na PLQY, byl Wangem a jeho pracovní skupinou navržen účinný emitter, založený na přenosu náboje mezi D–A, oddělenými tzv. spacerem na bázi polyethylenu, skrze prostor.<sup>8</sup> Pro účinné TADF emitery je tedy žádoucí, aby k přenosu náboje docházelo skrze prostor, tzv. TSCT přenos (through–space charge transfer), nikoliv skrze kovalentní vazby, tzv. TBCT přenosem (through–bond charge transfer).<sup>9</sup> Obecným klíčem k vyvážení obou sledovaných jevů je takové D–A uspořádání, ve kterém jsou oba fyzicky oddělené, ale

prostorově si vzájemně blízké. Na jedné straně je tedy dosaženo separace HOMO a LUMO orbitalů, vedoucí k minimalizaci  $\Delta E_{ST}$  za vzniku zpožděné fluorescence. Na druhé straně je skrze prostor umožněná interakce elektronových oblaků D a A, urychlující zářivý přechod zvyšující PLQY.<sup>3</sup>

### 1.1.1. Modifikace OLED

I přes výhody 3. generace OLED materiálů se většina známých TADF emiterů, zejména těch s dlouhou životností zpožděné fluorescence, potýká s možností nezářivého zániku excitonu či koncentračního zhasení fluorescence. Se zvýšením jasu totiž klesá účinnost zařízení, což znemožňuje jejich komerční použití ve velkém měřítku. Proto tyto emitery vyžadují do konstrukce OLED zařízení asistenci tzv. dopantu (matrice), právě k potlačení těchto negativních projevů.

Dopant tvoří až 99 % emisivní vrstvy OLED a jeho správný výběr tak hraje klíčovou roli pro dosažení vysokého výkonu zařízení. Nezřídka kdy byla pozorována fázová separace emiteru s dopantem či rozdílná krystalinita. Vzhledem k těmto nedostatkům, snižujícím výkon zařízení, je velmi žádoucí hledat emitery bez potřeby dopantů, tzv. non-doped OLEDs, jejichž výroba je zároveň jednodušší a levnější.<sup>3</sup>

### 1.1.2. Spojení TADF a AIE efektů

Jako perspektivní materiály pro nedopované OLED se ukazují emitery, které zároveň vykazují tzv. agregací indukovanou emisi (AIE efekt).<sup>3</sup> V pevném nebo agregovaném stavu tzv. AIEgeny poskytují silnější fluorescenci než v roztoku (AIEE = aggregation induced enhanced emission) anebo emitují pouze po až vzniku agregátů (AIE).

AIE efekt vychází ze strukturních, konformačních a morfologických vlastností molekul, které stojí především za restrikcí intramolekulárního pohybu (RIM), který zahrnuje omezení rotací (RIR) a vibrací (RIV) molekuly. Obecně neplanární konformace emiterů, na rozdíl od konvenčního, planárního fluoroforu fluoresceinu, zabraňuje silným  $\pi$ - $\pi$  interakcím v pevném stavu. Zatímco v roztoku tyto emitery uvolňují dodanou energii nezářivě prostřednictvím volně rotujících částí molekuly, v agregované formě jsou rotace i dynamické vibrace omezeny.<sup>10</sup> Takové agregáty po dodání energie uvolňují přebytečnou energii zářivě. AIEgeny tak ve spojení s TADF vlastnostmi poskytují tzv. agregací indukovanou zpožděnou fluorescenci (AIDF) bez nežádoucího zhasení.<sup>11</sup> Taková vlastnost molekul je unikátním pokrokem pro konstrukci OLED, protože řada klasických TADF emiterů v pevné fázi světlo neemituje a vyžaduje tak dopant. AIDF molekuly pro OLED vykazují zároveň silnou emisi



v pevném stavu, mají TADF vlastnosti a nepotřebují pro svou účinnost dopant. Jsou proto zvláště výhodné, perspektivní a často diskutované v otázce konstrukce vysoce výkonných, nedopovaných OLED zařízení. Jejich předností je také nízká hodnota tzv. roll-off efektivity OLED.

Jedná se o častý problém doprovázející moderní OLED, kdy jejich výkon rapidně klesá se vzrůstajícím jasem, který je v moderních zařízeních velice žádaný. Toto snížení efektivity lze vyčíslit hustotou kritického proudu, při které EQE klesne na polovinu svého maxima. Zařízení s nízkou hodnotou kritického proudu vykazují tedy vysoké hodnoty roll-off parametru, a nejsou tak vhodné pro praktické aplikace v moderních OLED. Pro porovnání OLED z hlediska roll-off parametru se využívá spíše parametr kritického jasu, např. L90%. To je jas, při kterém hodnota EQE klesne na 90 % svého maxima.<sup>12</sup>

### **1.1.3. Metody výroby OLED**

Výše zmíněné vlastnosti moderních emiterů nejsou jedinými důležitými parametry k dosažení vysoce účinných OLED. Velmi zásadní roli hrají i fyzikální a chemické vlastnosti emiterů (rozpuštnost, tepelná stabilita, molekulová hmotnost), které určují, jakými technikami je možné OLED, respektive jejich emisivní vrstvy, připravovat.<sup>13</sup>

OLED se obvykle vyrábí dvěma způsoby. Převážně se využívá fyzikální depozice z plynné fáze PVD (vakuové napařování) zahrnující metody sítotisku, odstředování (spin-coating), mikrokontaktního tisku atd. Bezkonkurenční výhodou PVD techniky výroby OLED je možnost připravit několikavrstvé struktury bez technických problémů. Jednotlivé vrstvy filmů jsou velice tenké, hladké a vykazují definovanou morfologii částic. Použití techniky je však limitováno molekulovou hmotností emiterů, která by neměla přesáhnout 1000 Da (technicky je preferována hmotnost 600–800 Da).<sup>3</sup> Z tohoto důvodu není možné z dendritických a polymerních TADF materiálů připravit OLED PVD způsobem. Další nevýhodou této techniky je časová a energetická náročnost, nutnost vysokého vakua a prozatím nemožnost připravit velkoplošná flexibilní zařízení (OLED plakáty atd.).

Druhou, méně používanou, avšak do budoucna perspektivní a vyhledávanou, je příprava emisivní OLED vrstvy z roztoku (solution processing). Ve srovnání s technikou vakuového napařování je tato technika technicky jednoduchá, levnější, ekologičtější a také nevyžaduje přítomnost vakua. Pomocí ní je také možné připravit velkoplošná zařízení. Jistým omezením je případná nízká rozpustnost molekul emiterů v běžných organických rozpouštědlech, která by

jinak vyhovovala této technice, a také nemožnost vrstvit dokonale hladké tenké filmy (kombinace dopant–emiter).

Z důvodu nutnosti používání dopantů u většiny emiterů se proto až do dnešní doby i přes vysoké náklady využívalo především fyzikální depozice z plynné fáze. Nyní je kladen velký důraz na přípravu takových emiterů, které nebudou vyžadovat jednak dopant, jednak budou moci být nanášeny ze svých roztoků. Cena takových zařízení by byla nižší a jejich využitelnost a dostupnost tak mnohonásobně vyšší.<sup>3</sup>

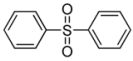


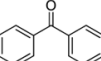


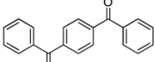





















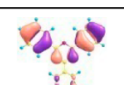
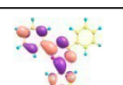






#### **1.1.4. Donory a akceptory pro TADF**

Volba vhodných elektronodonorních a elektronakceptorních substituentů v molekulách emiterů ovlivňuje rovnou několik důležitých parametrů. Nezbytnou vlastností TADF emiterů, jak již bylo zmíněno výše, je prostorová separace HOMO a LUMO orbitalů, vedoucí k minimalizaci hodnot  $\Delta E_{ST}$ . Díky tomu je RISC proces rychlý a kvantový výtěžek maximální. Volba D a A má výrazný vliv i na šířku emisního spektra, která je charakterizována parametrem šířky píku v polovině jeho výšky neboli FWHM parametrem (full width at half maximum). Tato šířka rozhoduje o čistotě barvy a je samozřejmě žádoucí, aby byla co nejnižší. Dvojice D–A také dále rozhoduje o stabilitě materiálu udávající jeho životnost. Významným je vliv na dobu trvání zpožděné fluorescence  $\tau_d$  (řádově mikrosekundy). Její hodnota je požadována co nejnižší, aby se snížila možnost nežádoucích procesů, zániku excitonů a zhasení fluorescence.

Hlavním klíčem pro vzájemnou a úspěšnou minimalizaci  $\Delta E_{ST}$  a  $\tau_d$  je vysoká síla jednotlivých D–A přítomných v molekule. Rostoucí síla D a A zvyšuje CT charakter a stabilizuje singletový stav elektronu s malým vlivem na tripletový stav elektronu. Obecně tedy pro TSCT–TADF emitory platí, že čím silnější D i A jsou, tím lépe dochází k lokalizaci a tím i separaci HOMO a LUMO orbitalů.



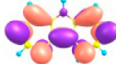
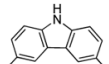


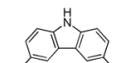


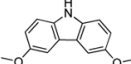

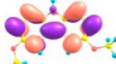


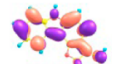





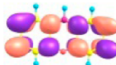


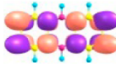





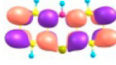






Pro porovnání síly akceptorů slouží hodnoty energií LUMO orbitalu v elektronvoltech. Platí, že čím nižší hodnota to je, tím silnější je akceptor a naopak. Jako slibné a silné elektronakceptorní skupiny se jeví např. difenylsulfon, aromatické ketony, triazin, benzonitril, triazol, oxadiazol, antrachinon atd. Velmi účinné je připojení karbonitrilové funkční skupiny na heteroaromatické kruhy. (Tabulka 1)

Tabulka 1 Síla vybraných elektronakceptorních skupin (tabulka převzata z lit. <sup>14</sup>)

Akceptor	chemická struktura	distribuce molekulových orbitalů		HOMO [eV]	LUMO [eV]	E <sub>s</sub> / E <sub>r</sub> [eV]
		HOMO	LUMO			
difenylsulfon				-7.11	-1.37	4.47 / 3.61
benzofenon				-6.61	-1.70	3.57 / 2.94
1,4-fenylenbis(fenymethanon)				-6.74	-2.23	3.41 / 2.77
benzonitril				-7.26	-1.41	5.05 / 3.44
isonikotinnitril				-7.61	-2.07	4.33 / 3.56
ftalonitril				-7.77	-2.36	4.71 / 3.17
4H-1,2,4-triazol				-6.96	0.43	5.71 / 4.85
1,3,4-oxadiazol				-7.91	-0.55	5.79 / 4.61
9,10-antrachinon				-7.00	-2.79	2.95 / 2.51
2,4,6-trifenyl-1,3,5-triazin				-6.65	-1.80	3.96 / 3.02
pyrazin-1,3-dikarbonitril				-8.30	-3.01	3.94 / 3.18
pyrimidin				-6.93	-1.16	4.36 / 3.78

Naopak, pro srovnání síly donorů slouží hodnoty energií HOMO orbitalu, kdy čím vyšší hodnoty vykazují, tím silnějšími donory jsou a naopak. Často jsou do molekul emiterů voleny elektrondonorní skupiny jako karbazol, alkyl- či alkoxy- substituované karbazoly, benzofurokarbazol, bikarbazol, aminy, diaminy, dihydroakridin, fenoxazin, fenothiazin atd. (Tabulka 2)

Tabulka 2 Síla vybraných elektrondonorních skupin (tabulka převzata z lit. <sup>14</sup>)

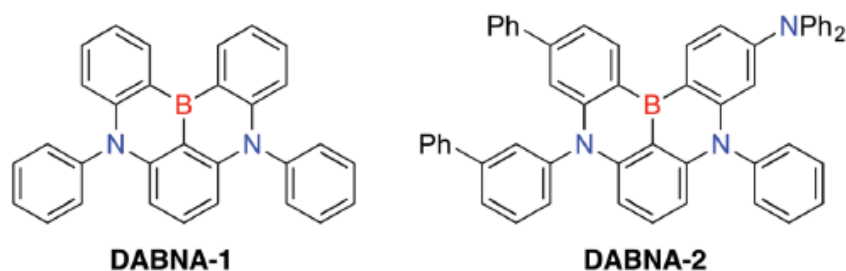
Donor	chemická struktura	distribuce molekulových orbitalů		HOMO [eV]	LUMO [eV]	E <sub>s</sub> / E <sub>T</sub> [eV]
		HOMO	LUMO			
9H-karbazol				-5.44	-0.64	4.15 / 3.19
3,6-dimethyl-9H-karbazol				-5.24	-0.57	4.05 / 3.15
3,6-di- <i>t</i> -butyl-9H-karbazol				-5.22	-0.59	4.01 / 3.17
3,6-dimethoxy-9H-karbazol				-4.87	-0.65	3.69 / 2.88
5H-benzofuro[3,2-c]karbazol				-5.30	-0.80	3.89 / 3.03
9-fenyl-9H,9'H-3,3'-bikarbazol				-4.99	-0.67	3.28 / 3.04
10H-fenothiazin				-4.68	-0.23	3.66 / 2.81
5,10-dihydrofenazin				-4.14	-0.08	3.22 / 2.50
N,N-difenyl-9H-karbazol-3-amin				-4.71	-0.79	3.35 / 2.93
10H-fenothiazin				-4.67	-0.44	3.42 / 2.69
9,9-dimethyl-9,10-dihydroakridin				-4.88	-0.06	3.78 / 3.19
difenylamin				-5.08	-0.12	3.86 / 3.24

### 1.1.5. Efekt multirezonance

Běžné TSCT–TADF emitery, jak již bylo zmíněno výše, se i přes snahu maximalizovat jejich efektivitu, potýkají s řadou nevýhod, které vyplývají především z povahy jejich excitovaného stavu. Žádoucí minimalizace  $\Delta E_{ST}$  vede i u molekul s fyzicky oddělenými D–A ke zvýšenému Stokesovu posunu a rozšíření pološířky píku emise (FWHM). Dochází tak k nežádoucímu snižování fotoluminiscenčních kvantových výtěžků a klesá tak čistota barvy. Dosažení vysoké

hodnoty PLQY u těchto materiálů je možné pouze prostřednictvím účinného potlačení neradiačních rozpadů. Výzkum účinných TADF emiterů tak spočíval až do nedávné doby jen ve vyvažování těchto protichůdných účinků.<sup>15</sup>

V roce 2016 Hatakeyama se svými spolupracovníky představili nový design TADF emiterů, založených na bázi trivalentního atomu boru. Na rozdíl od konvenčních TADF emiterů nemají elektrondonorní a elektronakceptorní skupiny fyzicky oddělené na odlišných částech molekuly. Místo toho jsou D–A umístěny ve stejné části molekuly, která má vysoce rigidní, plně konjugovanou, polycyklickou, aromatickou strukturu. Je tvořena základním trifenylboronovým skeletem, obsahující ve své základní podobě 2, respektive 3 atomy dusíku, jimiž jsou propojeny fenylové kruhy trifenylboranu. Takovými molekulami jsou DABNA 1 a DABNA 2. (Obrázek 3)<sup>16</sup>



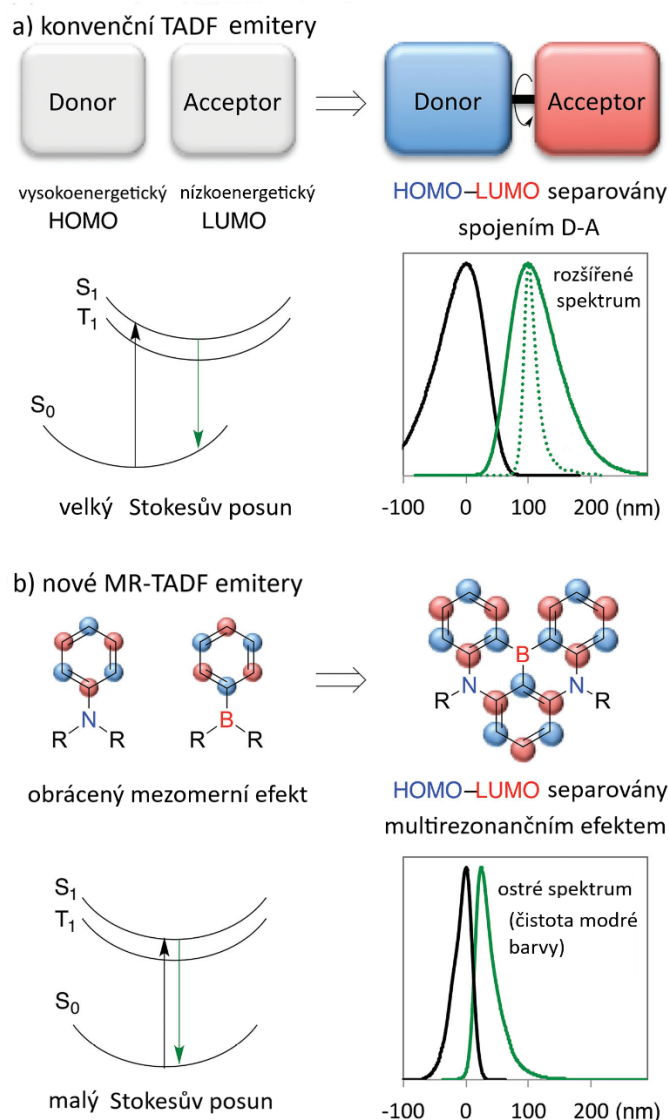
Obrázek 3 Struktury MR–TADF emiterů DABNA 1, 2

obrázek byl převzat lit.<sup>17</sup>

Atomy dusíku a atom bóru vykazují odlišný mezomerní efekt, který je navíc zesílený jejich vzájemnou para polohou vůči sobě – tzv. multirezonance. Tento silný mezomerní efekt v molekule významně odděluje limitní molekulové orbitály, aniž by zde musely být přítomny donorní a akceptorní skupiny fyzicky separované na skeletu molekuly emiteru. LUMO orbitály jsou zde lokalizovány na atomu boru a v relativní poloze ortho a para, zatímco HOMO jsou lokalizovány na atomech dusíku a v meta poloze vzhledem k atomu boru. Pracovní skupina Hatakeyami tak tento typů TADF emiterů nazvala jako emitery založené na multirezonančním efektu (multiresonance effect emitters).<sup>18</sup> (Obrázek 4)

Díky této unikátní vlastnosti dochází v excitovaném stavu k velké, ale rychlé reorganizaci hustoty elektronů na krátkou vzdálenost, čímž se eliminují nežádoucí nezárivé přechody. Na rozdíl od klasických D–A emiterů, oddělení náboje na krátkou vzdálenost s cílem snížení  $\Delta E_{ST}$ , nemá negativní vliv na hodnoty kvantových výtěžků. Tyto emitery vykazují nízké Stokesovy posuny, úzká emisní spektra (FWHM 28 nm), relativně vysoké hodnoty oscilátorové síly ( $f_{osc}$ )

a nízké hodnoty  $\Delta E_{ST}$ . Poskytují vysokou maximální vnější kvantovou účinnost ( $EQE_{max}$ ) a čistou, modrou barvu emitovaného světla, která je na poli moderních OLED emiterů nejobtížněji dosažitelná.<sup>15</sup>



Obrázek 4 princip MR-TADF emiterů

obrázek byl převzat lit.<sup>17</sup> a přeložen

## 1.2. Struktura a vlastnosti hexaarylbenzenů

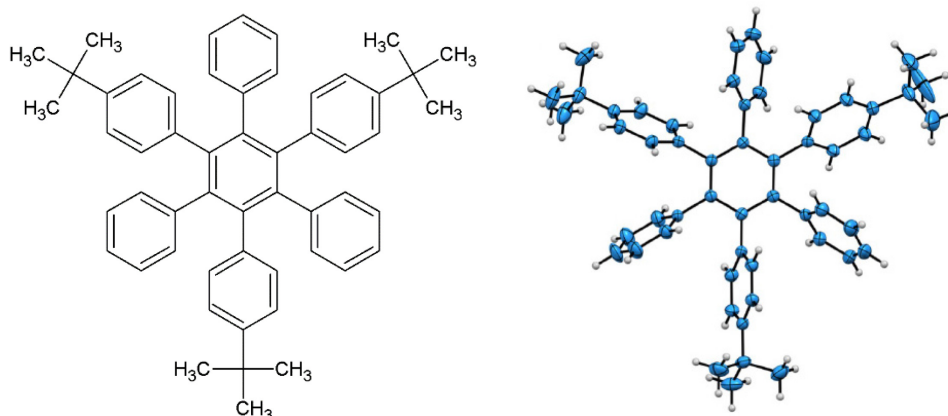
Deriváty hexaarylbenzenu (HAB) jsou v moderní organické chemii poměrně hojně diskutované sloučeniny především pro jejich unikátní, nevídanou geometrii. Konkrétně a cíleně substituovaným HAB je v posledních 20 letech věnována velká pozornost jednak pro jejich širokou škálu vlastností vycházejících z jejich struktury, stereochemie, geometrie, elektronového rozložení a elektronických jevů (zejména v D-A systémech), jednak z hlediska syntetických možností i optimalizace syntéz. Redoxní vlastnosti, schopnost samo uspořádávání

a luminiscence, vznik definovaných agregátů a jiné, jsou využívány v mnoha aplikacích např. jako je výroba kapalných krystalických materiálů, snímačů, OLED, OFET zařízení atd. <sup>19</sup>

### 1.2.1. Struktura HAB

Struktura HAB nezaujímá planární strukturu z důvodu rotujících fenylových jader na centrálním benzenovém jádře. Tato rotace kolem jednoduchých vazeb není však neomezená a volná, dochází totiž ke sterické interakci mezi fenylovými kruhy na periferii. Jádra jsou díky tomu specificky vytočená, kdy struktura molekuly HAB jako celek připomíná tvar vrtule. <sup>9</sup>

Almenningen se svými spolupracovníky položili základ studia elektronové difrakce hexafenylbenzenu v parní fázi. Navrhli představu o kolmém (ortogonálním) uspořádání fenylových kruhů vůči benzenu. Analýzou poté zjistili, že fenylové kruhy vykazují oscilační periferii v rozmezí  $\pm 10^\circ$  od zcela kolmého uspořádání. Až studie s využitím rentgenové difrakce monokrystalů HPB od Barta však odhalily, že ortogonalita HPB je odchýlena o  $25^\circ$ . (Obrázek 5) Tento stupeň je však závislý i na mezimolekulárních silách, které se mění použitým rozpouštědlem pro přípravu monokrystalu. <sup>20</sup>

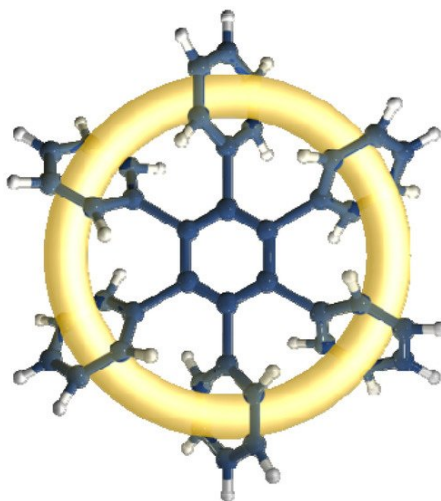


Obrázek 5 1,3,5-trifeny-2,4,6-tri(4-t-butylfenyl)benzen a jeho ORTEP diagram

ORTEP diagram byl převzatý z lit. <sup>21</sup>

Neplanarita molekuly a specifická vytočenost fenylových kruhů snižuje a někdy až znemožňuje intramolekulární  $\pi$ -konjugaci přenášenou po vazbách (TBCT proces) i intermolekulární  $\pi$ - $\pi$  a C-H  $\cdots$   $\pi$  interakce. <sup>19</sup> Vrtulová podoba uspořádání periferních fenylových kruhů však naopak umožňuje jejich  $\pi$ - $\pi$  interakce skrze prostor (TSCT proces). Dochází tak k šestinásobné  $\pi$ - $\pi$

interakci kolem dokola centrálního benzenového jádra. HPB tak vykazují tzv. toroidální delokalizaci elektronů. (Obrázek 6) <sup>22</sup>



*Obrázek 6 Toroidální delokalizace elektronů ve skeletu HPB*

obrázek byl převzat z lit. <sup>22</sup>

### **1.2.2. Vlastnosti D–A systémů HAB**

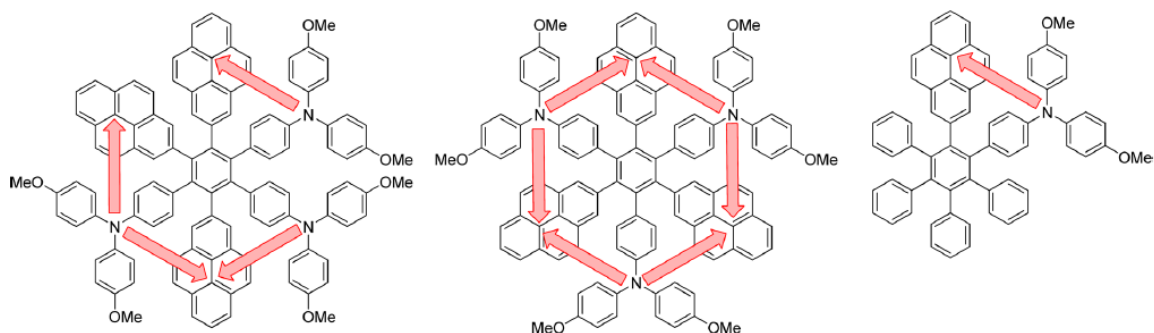
Výše popsaná struktura HAB, která neumožňuje komunikaci částí molekuly napříč vazbami, je základním předpokladem pro snížení velikosti energetické bariéry mezi singletovým a tripletovým stavem  $\Delta E_{ST}$  molekuly v excitovaném stavu. Donory a akceptory přítomné na fenylových kruzích HAB tak spolu mohou komunikovat pouze skrze prostor. Důsledkem toho je separace HOMO a LUMO orbitalů. D–A HAB jsou tak slibnými kandidáty pro pozorování fluorescence založené právě na TADF efektu. (Obrázek 7)

Fyzicky separované, avšak prostorově si blízké D a A na skeletu HAB vyhovují TSCT procesu přenosu náboje, což usnadňuje radiační přechod potřebný pro efektivní a intenzivní fluorescenci.

Neplanární, vrtulovitá struktura takových HAB také navíc vyhovuje vzniku AIE efektu prostřednictvím popsaného mechanismu omezení intramolekulárního pohybu (RIM), což je příznivé pro zvýšení jejich emisní účinnosti v pevné fázi. <sup>11</sup>

Díky těmto vlastnostem (TSCT, TADF, AIE) jsou D–A systémy HAB atraktivními strukturami ve vývoji vysoce emisivních materiálů pro konstrukci moderních OLED zařízení.





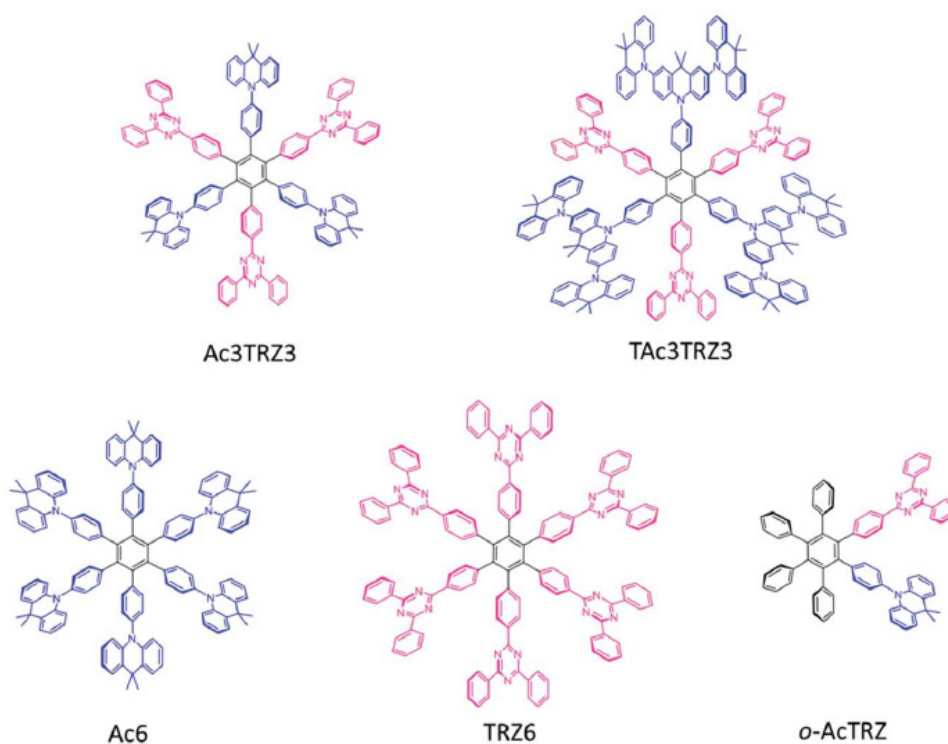
Obrázek 7 Komunikace D–A a přenos náboje skrze prostor v D–A HAB

obrázek byl převzat z lit. <sup>23</sup>

### 1.2.3. Vlastnosti D–A HAB popsaných literaturou

Pracovní skupina Wanga se zabývala přípravou a studiem vlastností HAB s kruhově uspořádanými donory jako jsou akridin a dendritický triakridin a akceptorem triazinem. <sup>11</sup>

Připravili následující struktury lišící se kombinacemi a počtem D, A skupin. (Obrázek 8)



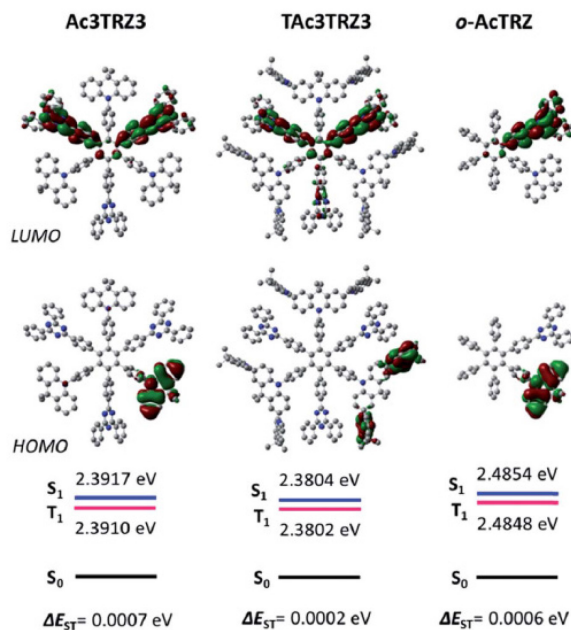
Obrázek 8 Příklady připravených HAB s D-A jednotkami

obrázek byl převzat z lit. <sup>11</sup>

Hraniční molekulové orbitály a vzhled molekul byly stanoveny podle teoretických DFT (density functional theory) výpočtů. Nejvyšší obsazené molekulové orbitály (HOMO) v molekulách Ac3TRZ3 a TAc3TRZ3 jsou maximálně lokalizovány na elektrondonorních skupinách (akridin a triakridin), zatímco nejnižší neobsazené molekulové orbitály (LUMO) jsou lokalizovány hlavně na elektronakceptoru (triazinu). Z toho vyplývá, že přenos náboje je pravděpodobně umožněn především přes prostor. Díky tomu byly také očekávány nízké hodnoty  $\Delta E_{ST}$ .

Podle časově závislých DFT výpočtů (TD-DFT) bylo zjištěno, že molekula Ac3TRZ3 vykazuje velmi blízké hodnoty energetických hladin singletového ( $S_1$ ) a tripletového ( $T_1$ ) stavu. Velikost  $\Delta E_{ST}$  byla vypočítána na pouhých 0,0007 eV, což je podobné jako u *o*-AcTRZ (0,0006 eV). (Obrázek 9) Pro molekulu TAc3TRZ3 je díky silné donorní skupině (triakridin) tato hodnota nejnižší, a sice 0,0002 eV. Molekuly jsou slibnými kandidáty s TADF vlastnostmi k přípravě OLED zařízení.

Molekuly Ac3TRZ3 a *o*-AcTRZ vykazují podobná emisní spektra s maximem při vlnové délce 485 nm. Jejich analoga bez přítomnosti donoru/akceptoru emitují již při asi 400 nm. Ve srovnání s Ac3TRZ3 vykazuje TAc3TRZ3 batochromní posun k vlnové délce 508 nm. Z toho vyplývá, že dendritický triakridin má mnohem vyšší donorní schopnosti a zajišťuje tak silnější efekt přenosu náboje.

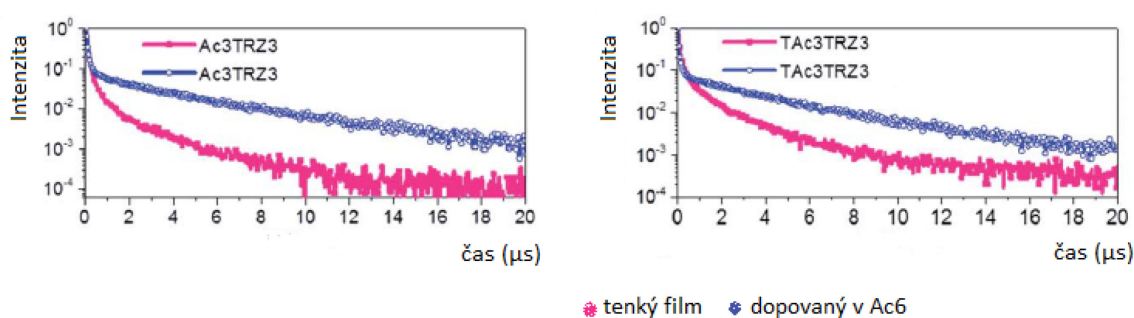


Obrázek 9 TD-DFT výpočty připravených HAB s D–A jednotkami

obrázek byl převzat z lit. <sup>11</sup>

V pevném stavu, resp. jako tenké filmy, Ac3TRZ3 a TAc3TRZ3 vykazují emisi při 505 nm a 518 nm. Kvantový výtěžek fotoluminiscence (PLQY) činí 20 % pro Ac3TRZ3 který je zvýšen na hodnotu 54 % dopováním v Ac6 (10 hm. %) za cílem snížit nežádoucí mezimolekulární zhášení excitonu. Oba zmíněné emitory také vykazují AIE efekt.

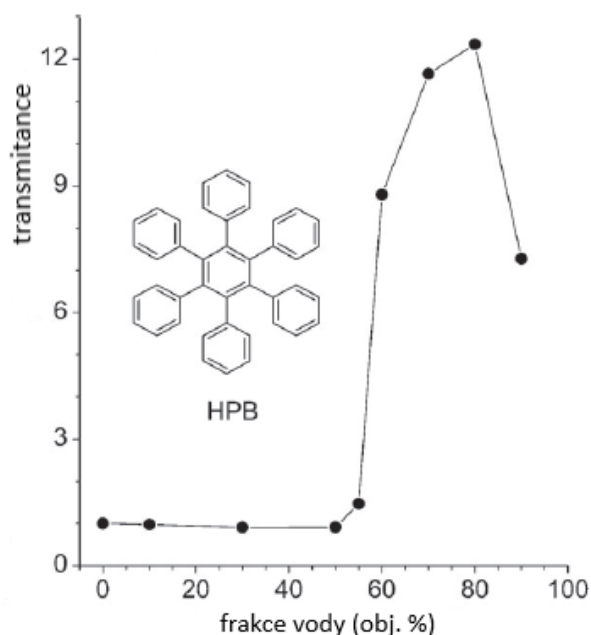
Při studiu TADF efektu – měření poklesu fluorescence v čase, oba sledované deriváty, a sice Ac3TRZ3 a TAc3TRZ3 přítomné jako dopanty v molekule Ac6 poskytují křivky složené ze dvou částí. První, rychlý pokles emise v čase definuje okamžitou fluorescenci v jednotkách nanosekund, druhá část je způsobená tzv. zpožděnou fluorescencí v jednotkách milisekund (3,54 ms a 3,16 ms). Rychlostní konstanta reverzní mezisystémové konverze ( $k_{RISC}$ ) byla tak spočítána na  $1 \times 10^{-6}$  a  $2,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . (Obrázek 10)



Obrázek 10 Pokles fluorescence v čase pro Ac3TRZ3, TAc3TRZ3

obrázek byl převzat z lit. <sup>11</sup>

V roce 2013 Rongrong Hu se svým týmem studovali AIE vlastnosti HPB jednotky spojené s TPE jednotkou. Předpokladem pro silný AIE efekt byla synergie ikonických vlastností obou molekul. Zkřížená molekula HPB s vytočenými fenylovými kruhy, jež se silně stericky odpuzují na rozdíl od fenylových kruhů v molekule TPE, je ideální sloučeninou ke zkoumání RIM procesů v agregovaném stavu. TPE je klasickým, hojně studovaným AIE genem. Samotný HPB vykazuje AIE efekt do 80 objemových procent vody, s vyšším procentem dochází naopak ke zhášení fluorescence. (Obrázek 11) <sup>24</sup>

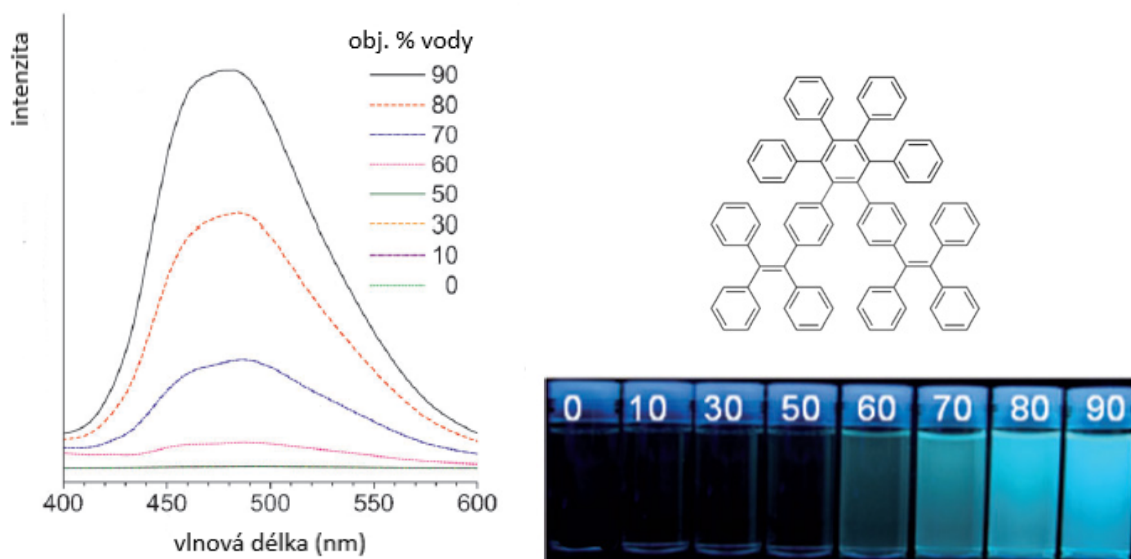


Obrázek 11 Graf závislosti transmittance na obj. % vody při studiu AIE HPB (konc.  $10^{-6}$  M)

Graf byl převzat z lit. <sup>24</sup>

Spojení těchto dvou jednotek ve smyslu tvorby tetrakis(pentafenylfenyl)ethyleny vykazuje vyšší kvantový výtěžek fluorescence v roztoku, a sice 13 %, než TPE, který vykazuje pouze 0,24 %. Za toto zvýšení jsou zodpovědné stericky objemné HPB jednotky, lépe bránící intramolekulárním rotacím, čímž se snižuje neradiační rozpad excitovaného stavu.

Jednou z připravených molekul je HPB obohacený na sousedních fenylových kruzích v *para* polohách TPE jednotkami. Jako roztok v THF prakticky žádnou fluorescenci nevykazuje, avšak při podílu vodné frakce 60 % a více je pozorováno emisní maximum při 480 nm. Od roztoku po vznik nanoagregátů při 90 objemových procentech vody se intenzita fluorescence zvýšila 204krát. <sup>24</sup> (Obrázek 12)



Obrázek 12 AIE efekt a emisní spektra sloučeniny ve směsi THF/voda s rostoucí konc. vody  
 graf i fotografie byly převzaty z lit.<sup>24</sup>

### 1.3. Strategie syntézy hexaarylbenzenů

Ke skeletu hexaarylbenzenu vedou tři hlavní syntetické cesty využívající jiné výchozí látky, činidla, katalyzátory a reakční podmínky a poskytují tak různě substituované, symetrické či nesymetrické produkty.

#### 1.3.1. Cyklotrimerizace

Jednou ze syntetických strategií je využití [2+2+2] cyklotrimerizací vhodně substituovaných diarylacetylenů, katalyzovaných přechodnými kovy anebo komplexy přechodných kovů. Hlavním důvodem použití těchto cyklotrimerizačních reakcí je možnost získání vysoce symetrických HAB hvězdicovitých tvarů – vzniklé produkty obsahují šestičetnou a trojčetnou osu rotace ( $C_6$  a  $C_3$  prvky symetrie).<sup>25</sup>

První pokus o syntézu touto cestou byl provedený v polovině minulého století Yamazakim a Hagiharou, kteří se v té době zabývali reakcemi alkyl/difenylacetylenkobaltnatých komplexů obsahující cyklopentadienylové ligandy. Reakcí difenylacetylenu za katalýzy právě trifenylnfosfincyklopentadienylnkobaltdijodidu a isopropylmagnesiumbromidu získali požadovaný hexafenylbenzen. Výtěžky této reakce však nebyly uspokojivé.<sup>26</sup>

Dalším pokusem bylo využití komplexů palladia jakožto katalyzátoru, a sice bis-(benzonitril)palladiumdichloridu. Reakce poskytovala lepší výtěžky než výše zmíněná.<sup>25</sup> Konec dvacátého století přinesl dobré výsledky cyklotrimerizací díky katalýze aktivovanými kovy, především zirkonia a titanu při reakční teplotě 150 °C.<sup>27</sup>

Pracovní skupina Butenschöna v roce 2002 publikovala první, kobaltnatými komplexy katalyzovanou cyklotrimerizaci alkynů ve vodném/ethanolickém prostředí již za laboratorní teploty. Jako velice účinný katalyzátor bez předchozí nutné aktivace, jako tomu bylo v pracích výše, se v této práci pro syntézu HPB jevil di-*tert*-butylfosfanylethylcyklopentadienylnkobalt(I) komplex. Ze sterických důvodů byla použita vyšší reakční teplota 60 °C.<sup>28</sup> (Schéma 1)

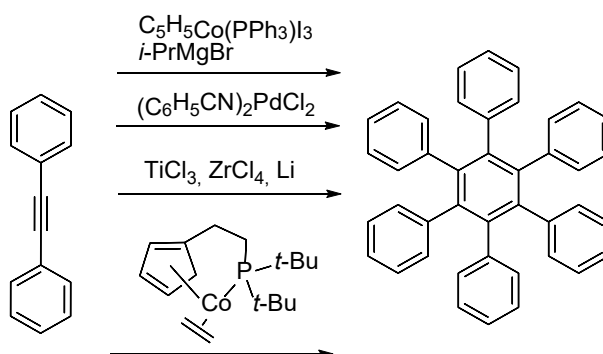


Schéma 1 Cyklotrimerizace

Martin a jeho spolupracovníci v roce 2019 vydali práci zabývající se smíšenými cyklotrimerizacemi mezi různými diarylacetyleny (substituovanými *tert*-butylovou a porfyrinovou skupinou) katalyzovanými oktakarboxyldikobaltem.<sup>29</sup> Tato reakce poskytla jeden symetrický HPB ve výtěžku pouze 3 % a dalších 6 vedlejších nesymetrických. (Schéma 2)

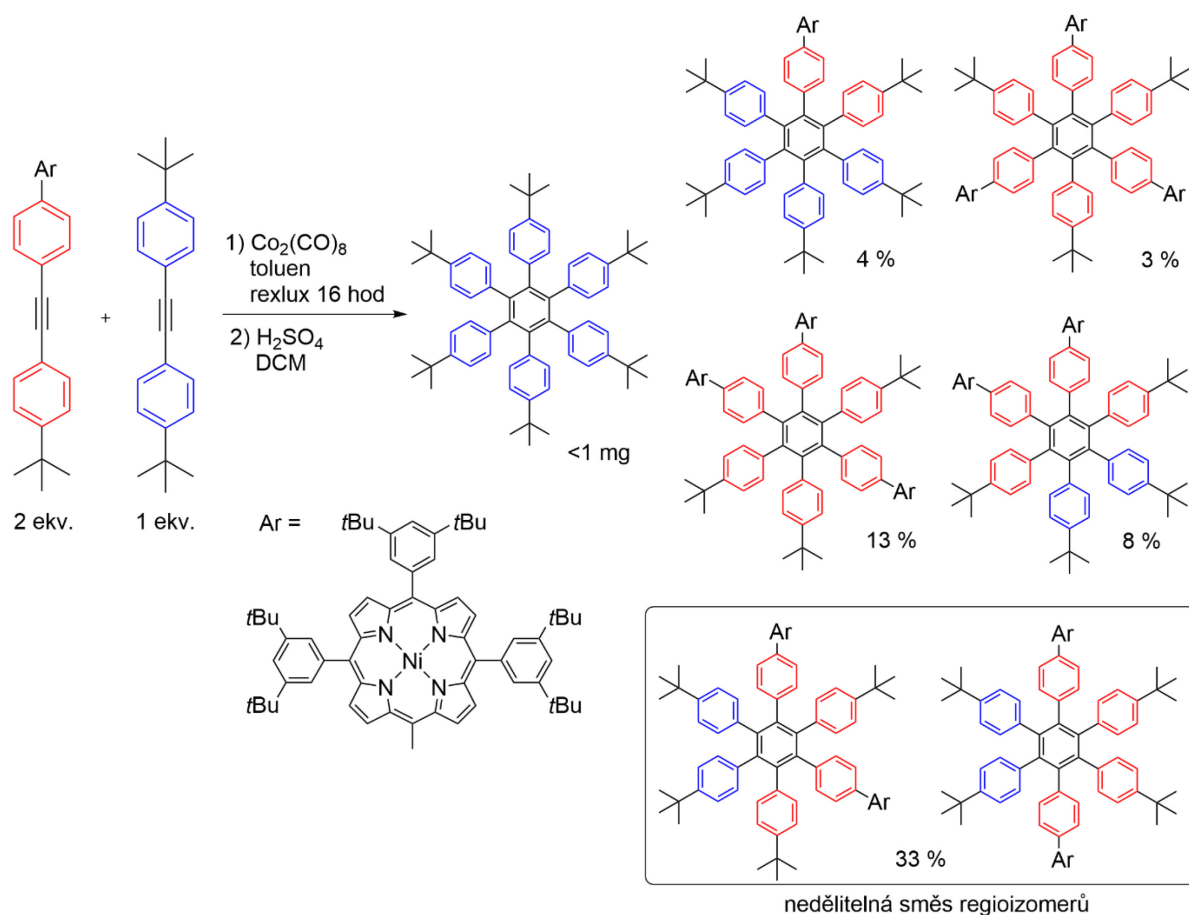


Schéma 2 Nesymetrická cyklotrimerizace

Wang se spolupracovníky v roce 2019 publikovali práci zabývající se přípravou HAB substituovanými vybranými donory a akceptory. I Wang zde ve své syntéze využil metodu cyklotrimerizace, a sice 2-(4-((4-bromfenyl)ethynyl)fenyl)-4,6-difenyl-1,3,5-triazinu katalyzovanou účinným oktakarboxyldikobaltem (Schéma 3). Reakce poskytla z 36 % kýžený symetrický produkt, ale z 22 % i nesymetrický regioisomer.<sup>11</sup>

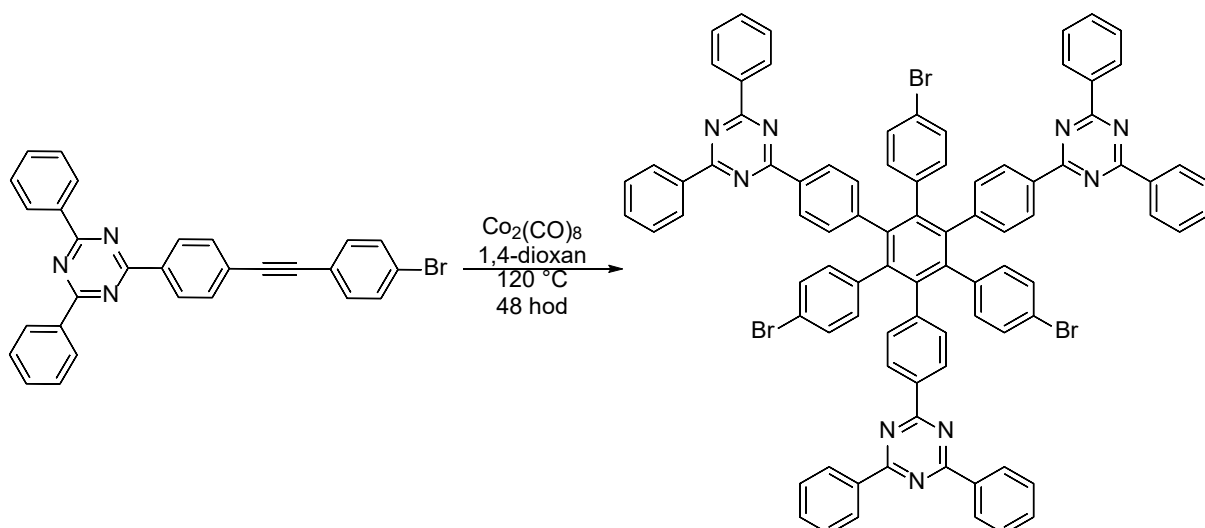


Schéma 3 Využití cyklotrimerizace katalyzované  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

### 1.3.2. Diels-Alderova cykloadice

#### 1.3.2.1. Nesubstituované HAB

Nejpoužívanějším a nejsnadnějším přístupem k získání nesubstituovaných i různě substituovaných HAB je využití Diels-Alderovy [4+2] cykloadice mezi vhodně zvoleným dienem a dienofilem. V roce 1933 byl poprvé syntetizován hexafenylbenzen Troskenem a jeho spolupracovníky reakcí mezi dienem 2,3,4,5-tetrafenylcyklopentadienonem a dienofilem stilbenem, spojenou s extruzí oxidu uhelnatého a vodíku.<sup>20</sup>

Stejný produkt, avšak bez vývoje vodíku, byl získán výzkumnou skupinou Hoeschena reakcí difenylacetylenu jakožto dienofilu a zmíněného tetrafenylcyklopentadienonu. Ten je snadno připravitelný aldolovou kondenzací benzilu s 1,3-difenylacetonem. (Schéma 4)<sup>20</sup>

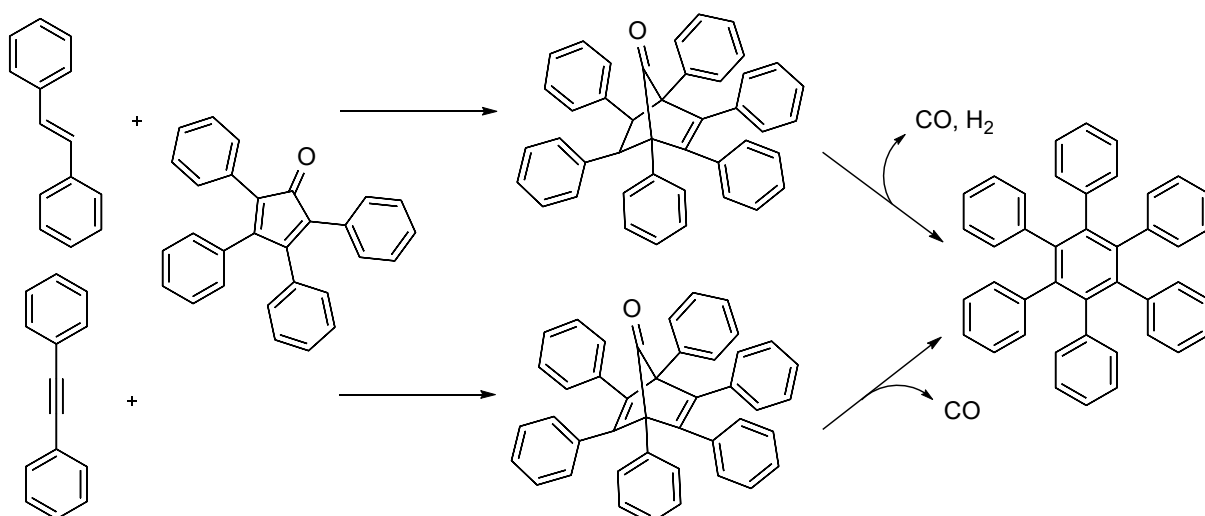


Schéma 4 Mechanismus tvorby HPB Diels–Alderovou [4+2] cykloadicí



Využití nesubstituovaných HPB je oproti těm substituovaným prakticky nulové. Proto se v dalších letech kladl důraz na přípravu vhodně substituovaných HAB s cílem dosažení perspektivních vlastností pro různé jejich aplikace (OLED, snímače, porézní či redoxně aktivní materiály atd.)

### 1.3.2.2. Substituované HAB

Zavedení substituentů na fenylly ve skeletu výchozího hexaarylbenzenu je možné několika způsoby na základě toho, jaké regioisomery HAB jsou žádány. Použitím různě substituovaných 1,3-diarylacetylenů se získávají substituované HAB na sousedních fenylových kruzích centrálního benzenu.<sup>11</sup>

Jiná situace nastává v případě syntézy nesymetricky substituovaných HAB. Asymetricky substituované benzily a následně 1,3-diarylacetyleny poskytují HAB s rozdílnými A a B nebo D a E fenylovými kruhy. Kruhy C a F, které jsou vůči sobě v para poloze na centrálním aromatickém kruhu, vychází z použití asymetrického 1,3-diarylacetonu. (Schéma 5)

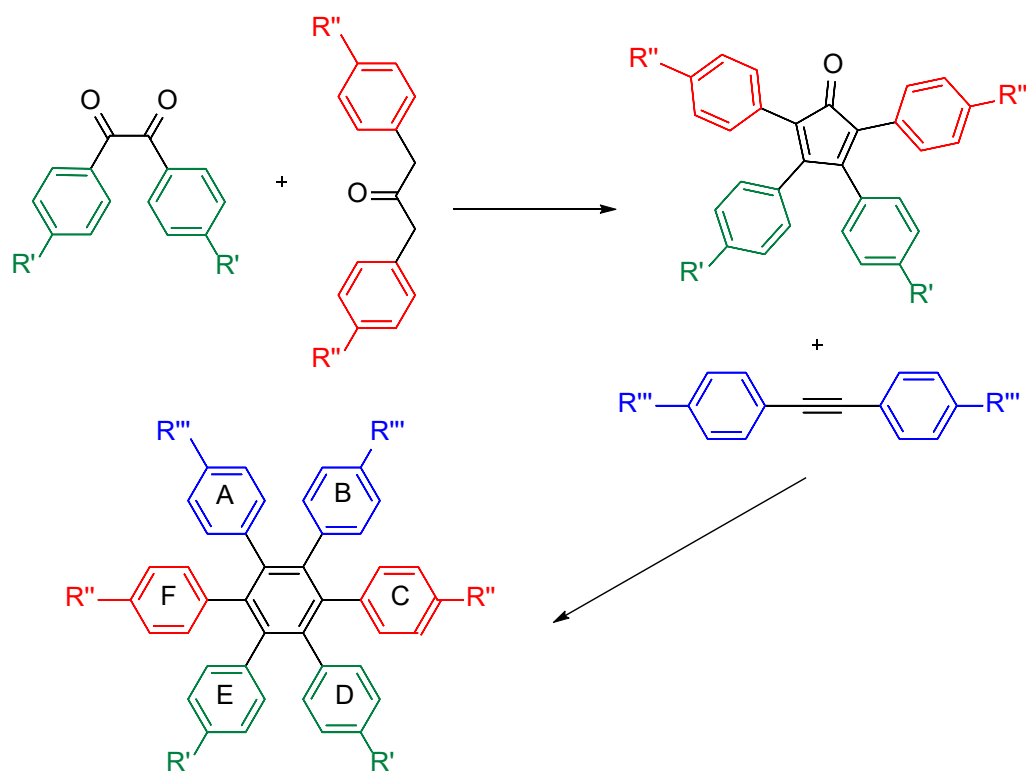


Schéma 5 Nesymetrické HAB Diels-Alderovou [4+2] cykloadicí

Jedním z přístupů k syntéze asymetrických tetraarylcyklopentadienonů je podle pracovní skupiny Pottera a Hughese desymetrizace např. symetrického 3,4-difenyl 2,5-bis(*p*-tolyl)cyklopentadienonu radikálovou bromací pomocí NBS. Reakce však není regioselektivní,

vznikají tak mono benzylbromid a bohužel i bis(benzylbromid) produkty, proto tato metoda není příliš vhodná. (Schéma 6)

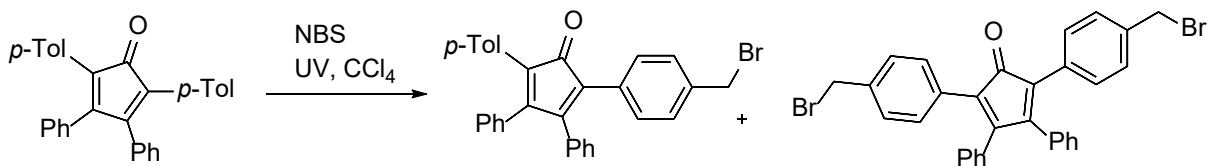


Schéma 6 Desymetrizace výchozího tetraarylcyklopentadienonu

Druhým přístupem, který poskytuje vyšší výtěžky, je jednodušší homo i hetero substituce 1,3-diarylacetonů jakožto syntetických prekurzorů cyklopentadienonů. Ty jsou získávány tzv. karbonylativním couplingem *para* substituovaných benzylhalogenidů pomocí Collmanova činidla (tetrakarbonylferát sodný). (Schéma 7)

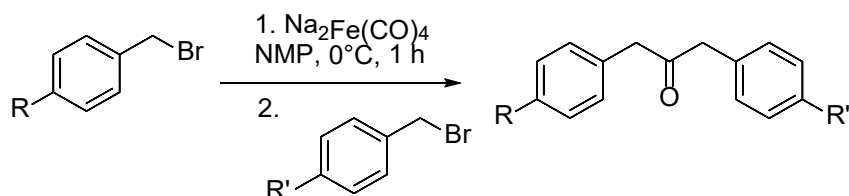


Schéma 7 Karbonylativní coupling *para* substituovaných benzylhalogenidů

Takto připravené nesymetrické 1,3-diarylacetony reagují s benzilem na tetraarylcyklopentadienon a ten dále s připravenými, nesymetricky substituovanými 1,3-diarylacetyleny za vzniku nesymetrických 1,2,3,4-různě substituovaných HAB.<sup>30</sup>

### 1.3.3. C–C cross–couplingové reakce

O syntézu HPB couplingovou reakcí se poprvé v roce 1930 pokusil Durand. Reakce hexabrombenzenu s šesti ekvivalenty fenylmagnesium-bromidu poskytla pouze 1,2,4,5-tetrafenylbenzen.<sup>25</sup> Neúspěšnost této reakce nejspíš spočívala v tom, že reakce ze sterických důvodů probíhala pouze do 4. kroku – tedy náhrady čtyř fenylů za atomy bromu a zbylé dva byly samovolně v reakční směsi převedené na skupinu fenylmagnesium-bromid, které následně na vzduchu hydrolyzovaly. (Schéma 8) Reakce byla také uskutečněná pomocí jiného činidla, a sice fenyl-lithia, které pro svou vysokou reaktivitu poskytlo s hexabrombenzenem vysoce polymerní sloučeninu.<sup>31</sup>

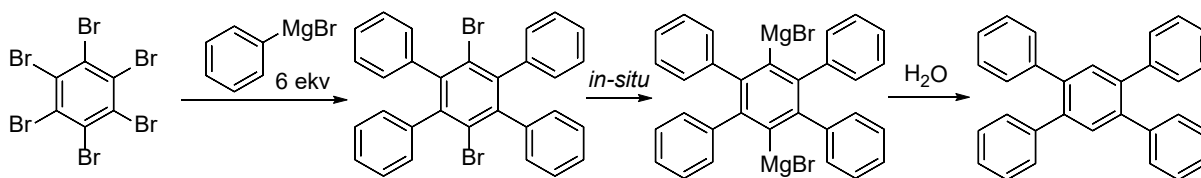


Schéma 8 První pokus o arylaci hexabrombenzenu Grignardovým činidlem

Symetrické, avšak ne moc stericky náročné deriváty HAB se v dobrých výtěžcích připravují pomocí Suzukiho-Miyaura cross-coulingu mezi hexabrombenzenem a fenyloboronovou kyselinou za katalýzy komplexu palladia. (Schéma 9) <sup>25</sup>

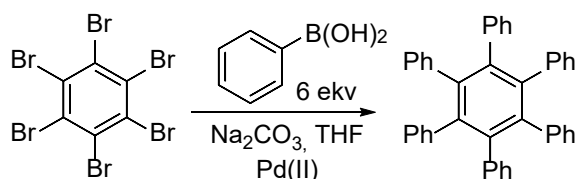
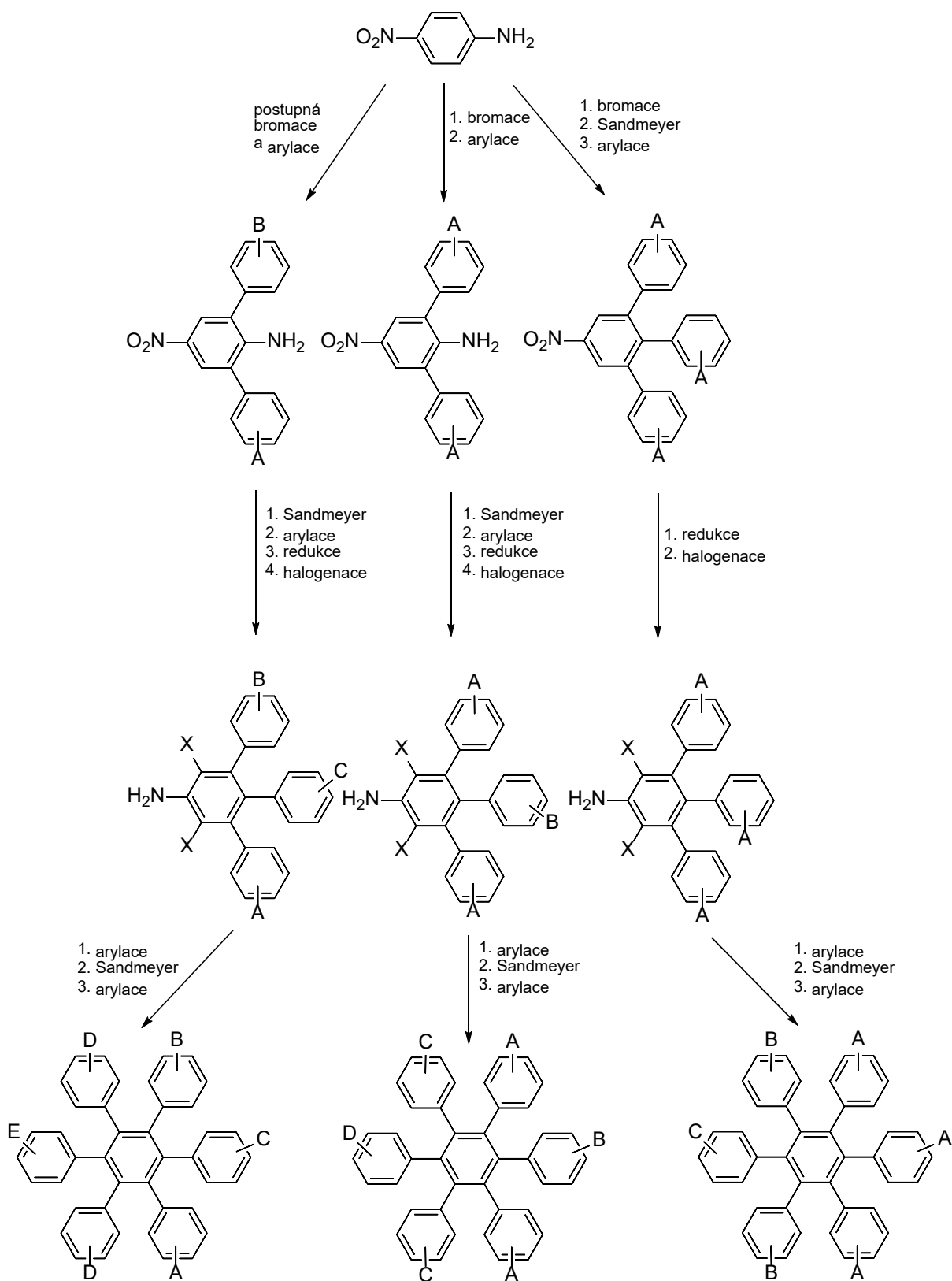


Schéma 9 Arylace hexabrombenzenu Suzukiho crosscouplingem

V případě nesymetrických a stericky náročnějších HAB, ve kterých díky dalším substituentům na fenylových kruzích dochází ke značným repulzím a sterickému bránění znemožňující připravit hexasubstituovaný centrální benzen, je nutné optimalizovat Suzukiho cross-coupling sofistikovanějšími katalyzátory. Ty obsahují objemné a na elektrony bohaté fosfinové ligandy, které v katalytickém cyklu usnadňují reduktivní eliminaci produktu. <sup>25</sup>

Další možnou syntetickou strategií je podle pracovní skupiny Lungericha funkcionizace výchozího *p*-nitroanilinu až na žádané HAB. Strategie využívá kombinace kaskád elektrofilních halogenací (bromací), Sandmeyerových reakcí, a právě Suzukiho cross-couplingových reakcí katalyzovaných palladiovými katalyzátory tak, že konečný HAB může nést až pět různých substituentů.

Lungerich touto strategií připravil 26 různě substituovaných HAB, přičemž 18 z nich bylo dříve neznámých nebo jen obtížně dosažitelných předchozími metodami. Přední výhodou metody je absence vzniku statistických regioisomerů nesymetrických HAB, jako je tomu při použití Diels-Alderovy reakce, která je pouze regioselektivní, nikoliv regiospecifická. Dále je výhodou skutečnost, že všechny reakční kroky a postupy jsou velmi dobře známé a poskytují dobré výtěžky, dokonce nejlepší ze všech dosud uvedených postupů. <sup>21</sup> (Schéma 10)



*Schéma 10 Tři možnosti postupné arylace p-nitroanilinu*

### 1.3.4. Kombinované přístupy

Rozvoj syntetických strategií pro přípravu nových derivátů HAB je i nadále předmětem pokračujícího výzkumu. Důraz je kladen na přípravu vysoce nesymetrických, různě substituovaných HAB s novými vlastnostmi.

Výzkumný tým Suzukiho připravil deriváty HAB obsahující šest různých arylových skupin, a sice pomocí reakční sekvence kombinující již zmíněné metody. Nejprve byla provedena čtyřnásobná arylace Suzukiho cross-couplingem na substrátu 3-methoxythiofenu jakožto dienu, který byl následně oxidován pomocí *meta*-chlorperbenzoové kyseliny na tetraarylthiofen-*S*-oxid. Ten byl následně podrobený [4+2] Diels-Alderově reakci s nesymetrickým diarylacetylenem za vzniku HAB za současné oxidace a následné extruze oxidu siřičitého. (Schéma 11) Bylo tak připraveno 9 různých molekul HAB s 6 různými arylovými skupinami ve výtěžcích 10–30 %.<sup>32</sup>

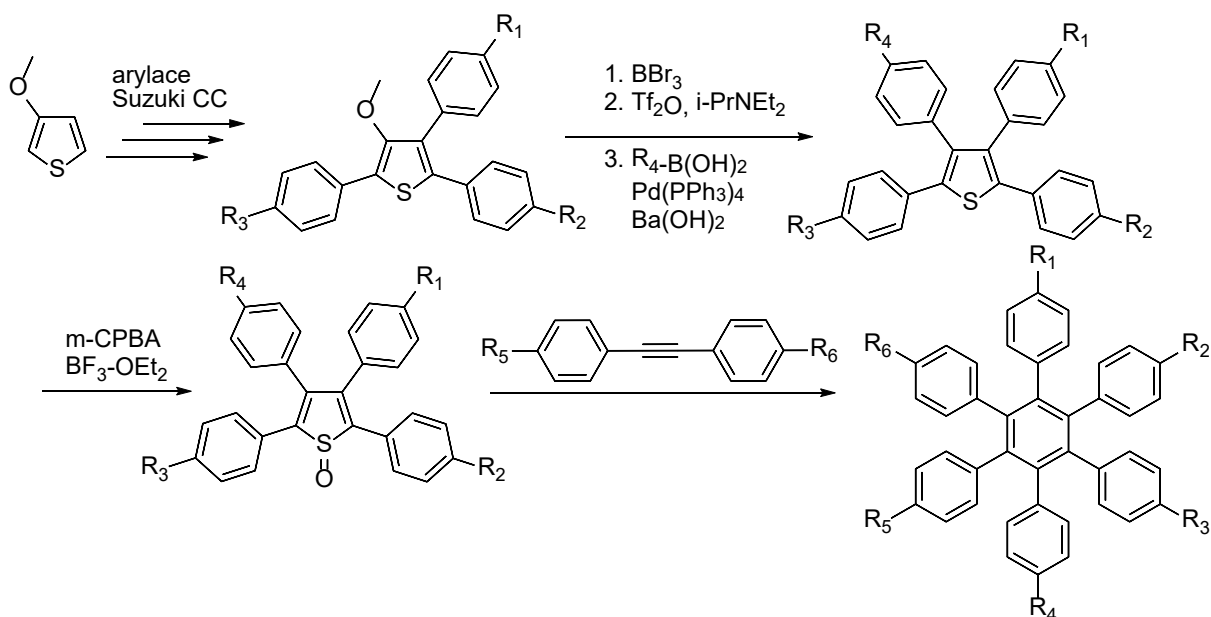


Schéma 11 Kombinovaná strategie syntézy využívající thiofen

Hiraoka a kol. pristoupili k syntéze HAB využitím pentaarylpyryliových solí. Syntetická strategie právě přes pyryliové soli je podle Hiraoky levnou a jednoduchou obdobou výše zmíněných reakcí, jednak z důvodu absence drahých palladiových katalyzátorů, jednak pro vysoké výtěžky reakcí. Hiraoka vycházel z 4-bromfenylacetylchloridu, který reagoval s toluenem ve smyslu Friedel–Crafstovy acylace na keton. Následná kondenzace dvou ekvivalentů vzniklého ketonu s 4-methylbenzaldehydem za bazické katalýzy poskytla 1,5-diketon, syntetický prekurzor pyryliového skeletu, který byl pomocí HBF<sub>4</sub> převedený na

pyryliovou sůl. Jejím zahříváním s výrazným přebytkem (6 ekv.) 4-bifenyloctanu sodného vznikl substituovaný HAB ve výtěžku 31 %.<sup>33</sup> (Schéma 12)

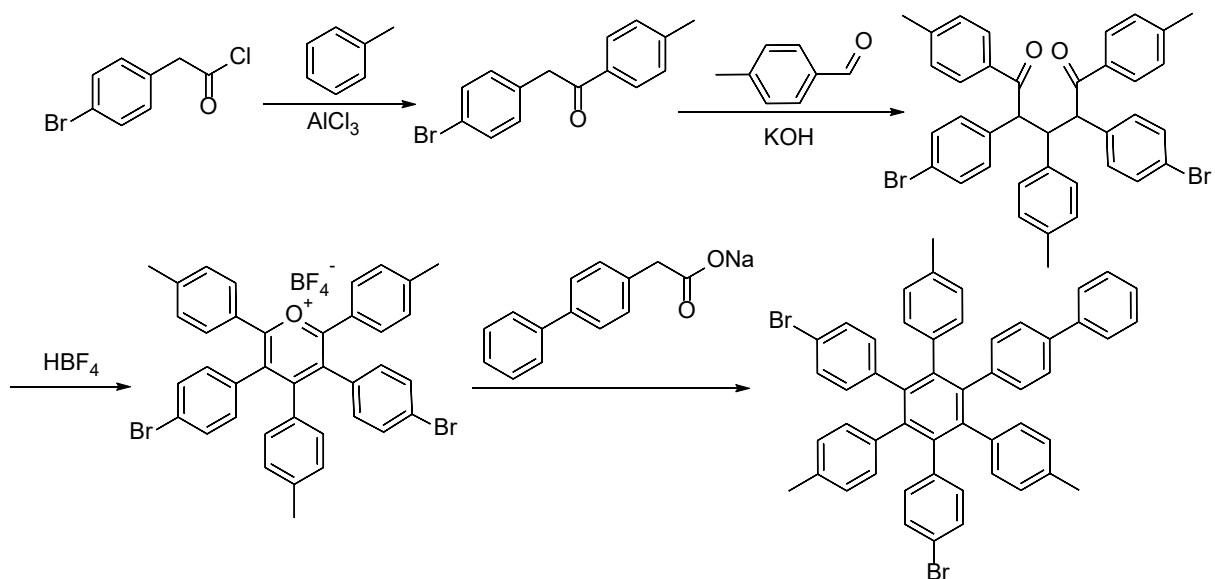


Schéma 12 Kombinovaná strategie syntézy přes pyryliovou sůl

## CÍLE PRÁCE

Z literatury i teoretické části této práce vyplývá, že hexaarylbenzeny jsou velice perspektivními strukturami z hlediska materiálové organické chemie díky jejich luminiscenci v pevné fázi. Díky jejich vrtulovému tvaru je znemožněna konjugace mezi donorními a akceptorními skupiny. Přenos náboje mezi nimi je tak možná pouze skrze prostor. Vrtulový tvar HAB rovněž způsobuje lokalizaci HOMO a LUMO orbitalů, což jim dává potenciál pro vykazování TADF efektu, na němž je založen funkce moderních OLED zařízení.

Tato diplomová práce tak vznikla za účelem syntézy a charakterizace hexaarylbenzenů, substituovaných na sousedních fenylových kruzích vybranými elektrondonorními a elektronakceptorními skupinami. Na základě dat z literatury o hodnotách energií LUMO a HOMO byly vybrány akceptory kyano, benzoyl a fluor a donory 9*H*-karbazol, 3,6-dimethoxy-9*H*-karbazol, 10*H*-fenothiazin a difenylamino.

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1. Charakterizace, rozpouštědla a činidla

NMR spektra byla měřena při laboratorní teplotě na přístrojích Bruker AVANCE III s frekvencí 400,13 MHz ( $^1\text{H}$ ), 376,5 MHz ( $^{19}\text{F}$ ), 128,4 MHz ( $^{11}\text{B}$ ) a 100,6 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) a Bruker Ascend™ s frekvencí 500,13 MHz ( $^1\text{H}$ ), 160,5 MHz ( $^{11}\text{B}$ ) a 125,8 MHz ( $^{13}\text{C}$ ). NMR spektra byla měřena v deuteriochloroformu ( $\text{CDCl}_3$ ) a hexadeuteriodimethylsulfoxidu ( $\text{DMSO-d}_6$ ).  $^1\text{H}$  NMR spektra byla kalibrována v  $\text{CDCl}_3$  na interní tetramethylsilan ( $\delta = 0,00$ ) a v  $\text{DMSO-d}_6$  na středový signál multipletu rozpouštědla ( $\delta = 2,50$ ). Uhlíkové chemické posuny byly kalibrovány ke středovému signálu multipletu rozpouštědla  $\delta = 77,0$  ( $\text{CDCl}_3$ ). Uhlíková NMR spektra byla měřena standardním způsobem s širokopásmovým dekaplinkem protonů. Fluorová NMR spektra byla měřena se širokopásmovým dekaplinkem protonů a kalibrované na  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -trifluortoluen jako sekundární standard ( $\delta = -63,9$ ). Bórová spektra byla kalibrována na trimethoxyboran ( $\delta = 18,1$ ). Tvar signálů je vyjádřen zkratkami, a sice s (singlet), d (dublet), t (triplet), q (kvartet), sp (septet), sx (sextet), kv (kvintet), dd (dublet dubletů), brs (broadened = rozšířený, singlet), m (multiplet).

Body tání byly stanoveny na Koflerově bloku a nebyly korigovány.

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

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

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

Absorpční UV/VIS spektra byla měřena na spektrofotometru Hewlett-Packard 8453 spektrofotometru. Fluorescenční spektra byla měřena na fluorescenčním a absorpčním spektrometru Duetta™ HORIBA. Infračervená spektra byla měřena v pevném stavu na přístroji Nicolet iS50 FT-IR technikou zeslabené úplné reflektance (ATR) na jednodrazovém diamantovém krystalu v rozsahu vlnočtů 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  (střední infračervená oblast).



Spektrální rozlišení  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Intenzita pásů je vyjádřena zkratkami takto: silný (s), střední (m), slabý (w), velmi slabý (vw).

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

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

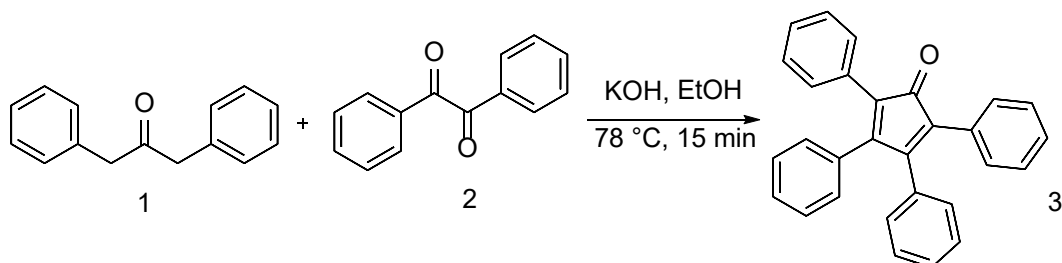
Výpočty byly provedeny pomocí B3LYP funkcionálu implementovaného v programu Gaussian16 s D3 disperzní korekcí založené na Becke–Johnson funkci. Geometrie byly optimalizovány s bazí 6-31+G\* a se zahrnutím rozpouštědla (N,N-dimethylformamid) modelem CPCM. Single-point energie v rozpouštědle pak byly vypočteny s bazí 6-311+G\*\*. Flash chromatografie byla prováděna na přístroji Buchi Reveleris.

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

## 2.2. Syntéza výchozích sloučenin

### 2.2.1. Příprava 2,3,4,5-tetrafenylcyklopenta-2,4-dienonu 3

Postup pro přípravu sloučeniny 3 byl převzat z lit.<sup>34</sup>



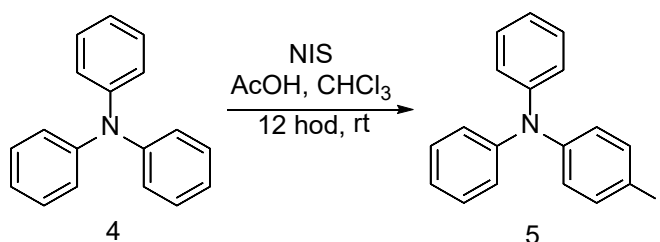
10 g benzilu (1) (45,57 mmol) a 10 g difenylacetonu (2) (45,47 mmol) bylo předloženo do dvouhrdlé baňky a rozpuštěno v 95 ml ethanolu. Směs byla zahřáta na 78 °C. Poté byl po kapkách postranním hrdlem baňky přidán roztok KOH, připravený rozpuštěním 1,3 g KOH (22,6 mmol) v 13 ml ethanolu. Reakční směs byla dále míchána 15 minut při 78 °C. Poté byla ochlazená na laboratorní teplotu. Vyloučená pevná látka byla zfiltrována přes Büchnerovu nálevku a filtrační koláč byl 5× promyt ethanolem.

Surový filtrační koláč byl krystalizován z ethanolu. Bylo tak získáno 13,08 g 2,3,4,5-tetrafenylcyklopenta-2,4-dienonu (3) jako antracitově černo-lesklé krystalické látky (72 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,26–7,23 (m, 12H); 7,18–7,14 (m, 4H); 6,93–6,91 (m, 4H) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou<sup>35</sup>.

### 2.2.2. Příprava *N,N*-difenyl-4-jodanilinu 5



10 g triphenylaminu (4) (41 mmol) a 9,23 g *N*-jodsukcinimidu (41 mmol) bylo předloženo do baňky, rozpuštěno ve směsi 120 ml kyseliny octové a 120 ml chloroformu. Směs byla míchána bez přístupu světla při laboratorní teplotě 12 hodin. Poté byla reakční směs vylita do 200 ml nasyceného roztoku Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Organická vrstva byla oddělena, extrahována 50 ml vody, vysušena Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a odpařena na vakuové rotační odparce.

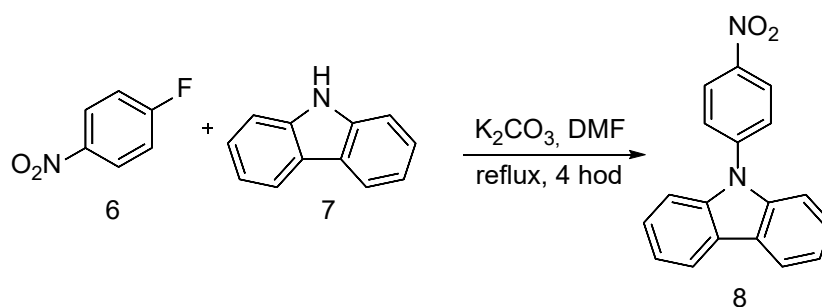
Růžově zbarvená krystalická látka byla 2× promyta hexanem. Bylo tak získáno 6,01 g 4-jod-N,N-difenylanilinu (5) (91 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,52\text{--}7,47$  (m, 2H);  $7,27\text{--}7,22$  (m, 4H);  $7,09\text{--}7,01$  (m, 6H);  $6,83\text{--}6,80$  (m, 2H) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>36</sup>.

### 2.2.3. Příprava 9-(4-nitrofenyl)-9H-karbazolu 8

Postup pro přípravu sloučeniny 8 byl převzat z lit. <sup>37</sup>



7,52 ml 1-fluor-4-nitrobenzenu (6) (70,87 mmol), 10,77 g 9H-karbazolu (7) (64,49 mmol) a 9,7 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (70,29 mmol) bylo předloženo do baňky opatřené zpětným chladičem a rozpuštěno v 200 ml DMF. Směs byla probublávána 5 minut argonem, poté byla zahřáta na  $160\text{ }^\circ\text{C}$  a udržována při refluxu 4 hodiny. Reakce byla sledována pomocí TLC.

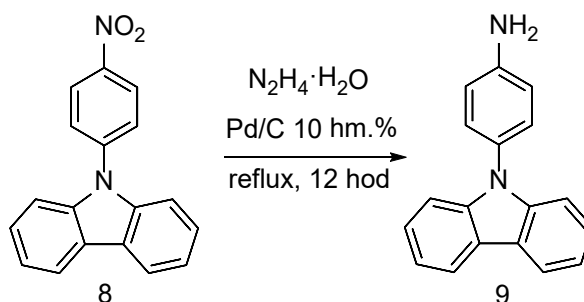
Hnědo-žlutá reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu a vylita do 200 ml ledové vody. Vyloučená žlutá sraženina byla zfiltrována přes Büchnerovu nálevku, 3× promyta vodou a 3× methanolem. Filtrační koláč byl sušený na vzduchu. Bylo tak získáno 14,9 g 9-(4-nitrofenyl)-9H-karbazolu (8) (80 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,47\text{--}8,44$  (m, 2H); 8,13 (d, 2H,  $J = 7,8$  Hz);  $7,78\text{--}7,76$  (m, 2H);  $7,50\text{--}7,42$  (m, 4H);  $7,36\text{--}7,32$  (m, 2H) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>38</sup>.

### 2.2.4. Příprava 4-(9H-karbazol-9-yl)anilinu 9

Postup pro přípravu sloučeniny 9 byl převzat z lit. <sup>37</sup>.



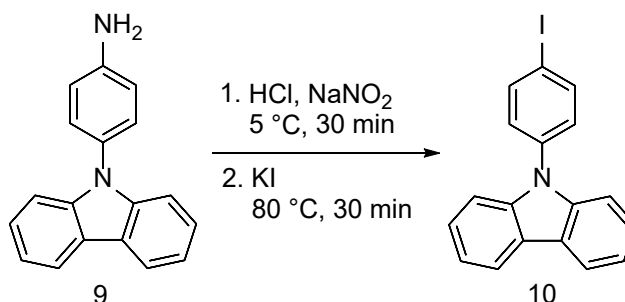
13,4 g 9-(4-Nitrofenyl)-9*H*-karbazolu (8) (46 mmol) a 670 mg Pd/C (10 hm. %) (6,3 mmol, 13,7 mol. %) bylo předloženo do tříhrdlé baňky opatřené zpětným chladičem a suspendováno v 80 ml ethanolu. Směs byla míchána 10 minut za laboratorní teploty do rozpuštění, poté byla teplota zvýšena na 60 °C. Do reakční směsi bylo kapkách přidáno 37,4 ml hydrazin monohydrátu (77 mmol, 1,68 ekv.). Směs byla za refluxu míchána 12 hodin.

Horká směs byla zfiltrována přes celit, promyta DCM. Filtrát byl vysušen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a odpařen na vakuové rotační odparce. Byl tak získán 4-(9*H*-karbazol-9-yl)anilin (9) v kvantitativním výtěžku.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,12 (d, 2H, *J* = 7,7 Hz); 7,39 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz); 7,33–7,23 (m, 6H); 6,86–6,84 (m, 2H); 3,85 (brs, 2H) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>38</sup>.

### 2.2.5. Příprava 9-(4-jodfenyl)-9*H*-karbazolu 10



12 g 4-(9*H*-Karbazol-9-yl)anilinu (9) (46 mmol) bylo předloženo do kádinky a suspendováno v 130 ml 1,4-dioxanu. Dále bylo přidán roztok HCl, připravený smícháním 16 ml konc. HCl ve 192 ml H<sub>2</sub>O. Reakční směs byla ochlazená ledovou lázní na 5 °C. Do reakční směsi byl po kapkách po dobu 30 minut přidáván roztok vzniklý rozpuštěním 4,11 g NaNO<sub>2</sub> (59,6 mmol) v 16 ml H<sub>2</sub>O. Poté byla odstraněna lázeň a reakční směs míchána při laboratorní teplotě dalších 30 minut za vzniku oranžové suspenze. Poté byla přidána suspenze vzniklá smícháním 16,6 g KI (100 mmol) a 33 ml H<sub>2</sub>O. Reakční směs byla zahřívána na 80 °C po dobu 30 minut. Tmavě hnědá reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu.

Reakční směs byla nalita do roztoku vzniklého smícháním 3,12 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (22,9 mmol) a 3,12 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (29,4 mmol) a 60 ml H<sub>2</sub>O pro odstranění případně vzniklého jodu. Suspenze byla zfiltrována přes Büchnerovu nálevku, 3× promyta vodou a sušena na vzduchu.

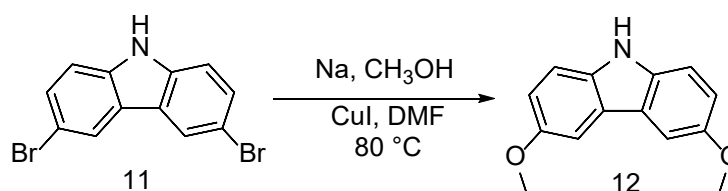
Filtrační koláč byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, hexan/EtOAc postupně zvyšování polaritě 15:1, 8:1, 3:1). Bylo tak získáno 7,6 g 9-(4-jodfenyl)-9*H*-karbazolu (10) (43 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,14–8,12 (m, 2H); 7,92–7,90 (m, 2H); 7,42–7,24 (m, 8H) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>39</sup>.

### 2.2.6. Příprava 3,6-dimethoxy-9*H*-karbazolu 12

Postup pro přípravu sloučeniny 12 byl převzat z lit. <sup>40</sup>



Aparatura sestávající z tříhrdlé baňky opatřené vzdušným chladičem, přívodem a odvodem argonu byla sestavena za horka. Následně byla provedena její evakuace a zpětné naplnění argonem. Do baňky bylo předloženo 21,1 g čerstvě nakrájeného sodíku (923 mmol, 20 ekv. k výchozí látce) a baňka byla ochlazena ledovou lázní na 0 °C. Následně bylo chladičem za tohoto chlazení postupně přidáno 300 ml methanolu a směs poté míchána při laboratorní teplotě 2 hodiny (do rozpuštění veškerého sodíku). Poté bylo do baňky přidáno 15 g 3,6-dibrom-9*H*-karbazolu (11) (46,2 mmol), 17,6 g CuI (92,3 mmol, 2ekv.) a 500 ml DMF. Reakční směs byla míchána při 80 °C a po 24 hodinách dle TLC ukončena.

Reakční směs byla ochlazena na laboratorní teplotu a zfiltrována přes vrstvu Celitu. Filtrát byl promyt 250 ml H<sub>2</sub>O. Vyloučený pevný podíl nečistot byl odsán na Büchnerově nálevce. Oddělená vodná vrstva byla extrahována 1,5 l EtOAc. Spojené organické extrakty byly 3× promyty střídavě 250 ml H<sub>2</sub>O a 250 ml solanky.

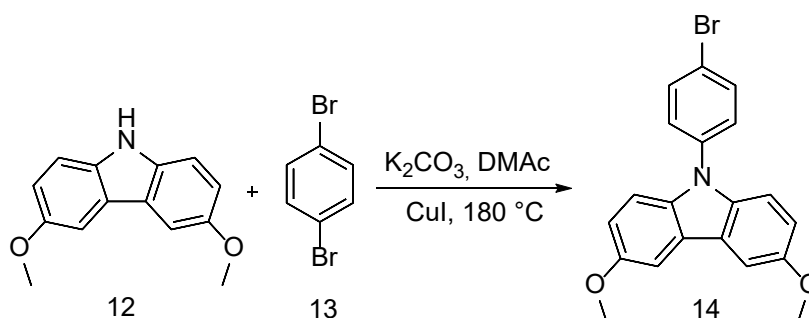
Filtrát byl vysušen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a odpařen na vakuové rotační odparce. Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM). Bylo tak získáno 6,69 g 3,6-dimethoxy-9*H*-karbazolu (12) v podobě bílé krystalické látky (64 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,77$  (brs, 1H); 7,49 (d, 2H,  $J = 2,1$  Hz); 7,28 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz); 7,04 (dd, 2H,  $J_1 = 2,4$  Hz,  $J_2 = 8,7$  Hz); 3,92 (s, 6H) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>40</sup>.

### 2.2.7. Příprava 9-(4-bromfenyl)-3,6-dimethoxy-9H-karbazolu 14

Postup pro přípravu sloučeniny 14 byl převzat z lit. <sup>41</sup>.



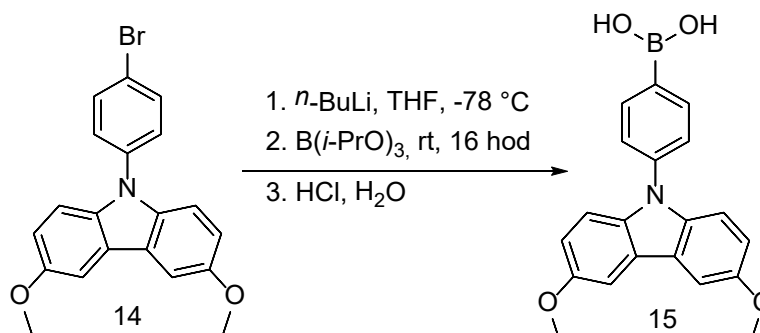
Do tříhrdlé baňky opatřené zpětným chladičem bylo předloženo 2,27 g 3,6-dimethoxy-9H-karbazolu (12) (10 mmol), 9,436 g 1,4-dibrombenzenu (13) (40 mmol, 4 ekv.), 1 g  $\text{CuI}$  (0,525 ekv.) a 4 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2,9 ekv.). Aparatura byla vevakuována a zpětně naplněna argonem. Bočním hrdlem bylo skrze septum přidáno 150 ml DMAc, směs zahřáta na  $180^\circ\text{C}$  a míchána 24 hodin.

Reakční směs byla ochlazená, zfiltrována přes vrstvu Celitu a promyta DCM. Filtrát byl 3× extrahován  $\text{H}_2\text{O}$  a 1× nasyceným roztokem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Filtrát byl vysušen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a odpařen na vakuové rotační odparce. Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM). Bylo tak získáno 3,11 g 9-(4-bromfenyl)-3,6-dimethoxy-9H-karbazolu (14) (82 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,70$ –7,67 (m, 2H); 7,54 (d, 2H,  $J = 2,4$  Hz), 7,43–7,41 (m, 2H); 7,29 (d, 2H,  $J = 8,7$  Hz); 7,03 (dd, 2H,  $J_1 = 2,6$ ,  $J_2 = 8,9$  Hz); 3,94 (s, 6H) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>41</sup>.

### 2.2.8. Příprava 4-(3,6-dimethoxy-9H-karbazol-9-yl)fenylboronové kyseliny 15



Do předem vysušené aparatury sestávající z tříhrdlé baňky, příkápavací nálevky, vzdušného chladiče, přívodu a odvodu argonu bylo do baňky předloženo 3,08 g 4-(bromfenyl)-3,6-dimethoxykarbazolu (14) (8,07 mmol). Aparatura byla vyevakuována a zpětně naplněna argonem. Za neustálého průtoku argonu bylo příkápavací nálevkou přidáno 57 ml suchého THF a vzniklý roztok byl ochlazen chladicí lázní aceton/kapalný dusík na teplotu  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Po dosažení této teploty bylo stříkačkou přidáno 3,92 ml *n*-BuLi (2,5M v hexanu) a reakční směs byla za průtoku argonu míchána po dobu 1 hodiny. Poté bylo stříkačkou přidáno 5,6 ml B(*i*-PrO)<sub>3</sub>, chladicí lázeň byla odstraněna a směs byla následně míchána při laboratorní teplotě po dobu 16 hodin.

Po skončení reakce byla reakční směs zředěna roztokem 1,5 ml koncentrované HCl v 10,5 ml H<sub>2</sub>O. Organická vrstva byla oddělena, vodná vrstva byla extrahována 3×20 ml DCM. Organické extrakty byly spojené, vysušené Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a odpařené na vakuové rotační odparce.

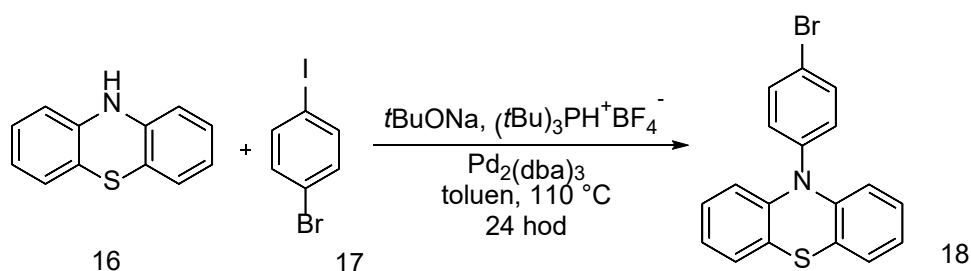
Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM/MeOH 10:1). Bylo tak získáno 470 mg 4-(3,6-dimethoxy-9*H*-karbazol-9-yl)fenylboronové kyseliny (15) (17 %).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7,58\text{--}7,53$  (m, 5H);  $7,42\text{--}7,40$  (m, 1H);  $7,34$  (d, 2H, *J* = 8,8 Hz);  $7,03$  (d, 2H, *J* = 8,7 Hz);  $3,94$  (s, 6H) ppm.

<sup>11</sup>B NMR (160, MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -5,94$  ppm.

### 2.2.9. Příprava 10-(4-bromfenyl)-10*H*-fenothiazinu 18

Postup pro přípravu sloučeniny 18 byl převzat z lit. <sup>42</sup>.



1,99 g fenothiazinu (16) (10 mmol), 8,5 g 1-brom-4-jodbenzenu (17) (30 mmol, 3 ekv.), 275 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0,3 mmol, 3 mol. %), 3,36 g *t*-BuONa (35 mmol, 3 ekv.) a 86,8 mg (t-Bu)<sub>3</sub>PH<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> bylo předloženo do dvouhrdlé baňky opatřené zpětným chladičem, aparatura byla vyevakuována a zpětně naplněna argonem. Bočním hrdlem bylo přidáno 50 ml suchého toluenu a reakční směs byla zahřívána na teplotu 110 °C po dobu 24 hodin.

Po skončení reakce byla směs ochlazená, zfiltrována přes vrstvu Celitu a promyta DCM. Filtrát byl extrahován vodou, vysušen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a odpařen na vakuové rotační odparce. Odparek byl

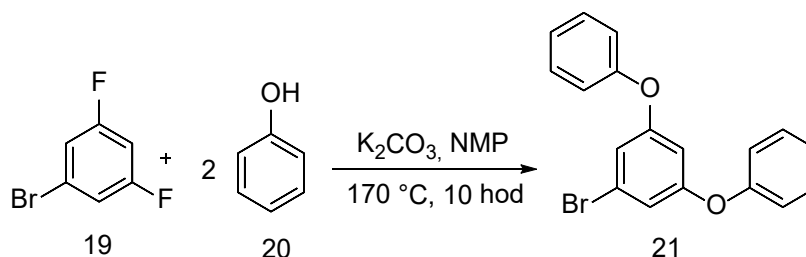
čištěn flash chromatografií (silikagel, hexan/EtOAc 98:2). Bylo tak získáno 1,9 g 10-(4-bromfenyl)-10*H*-fenothiazinu (18) jako bílé krystalické látky (55 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,72–7,69 (m, 2H); 7,27–7,25 (m, 2H); 7,04 (dd, 2H, J<sub>1</sub> = 1,7 Hz, J<sub>2</sub> = 7,3); 6,89–6,82 (m, 4H); 6,24 (dd, 2H, J<sub>1</sub> = 1,5 Hz, J<sub>2</sub> = 8 Hz) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>42</sup>.

### 2.2.10. Příprava 3,5-difenoxy-1-brombenzenu 21

Postup pro přípravu sloučeniny 21 byl převzat z lit. <sup>16</sup>.



Tříhrdlá baňka obsahující 23 g 1-brom-3,5-difluorbenzenu (19) (120 mmol) a 49,4 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (358 mmol) opatřená prikávací nálevkou, zpětným chladičem, přívodem a odvodem argonu byla evakuována a zpětně naplněna argonem. 33,6 roztaveného fenolu (20) (357 mmol, 2,98 ekv.) bylo prikávací nálevkou přidáno do baňky. Nakonec bylo přidáno 150 ml NMP a směs po dobu 10 hodin zahřívána na 170 °C.

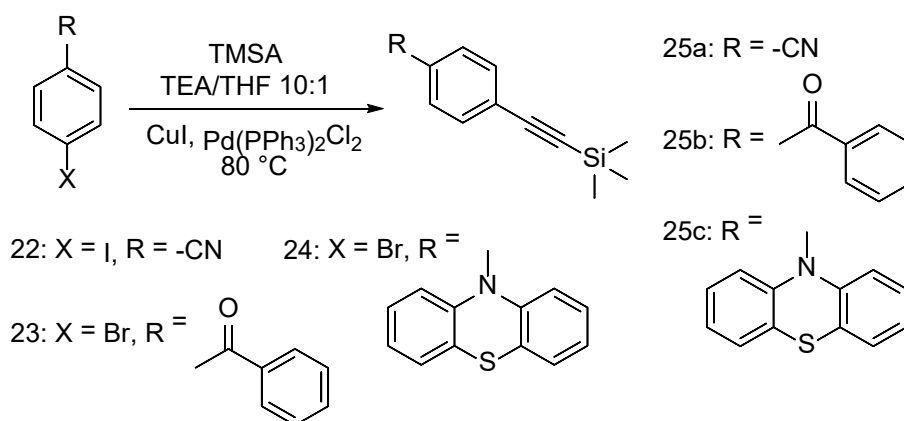
Surová směs byla vylita do 300 ml H<sub>2</sub>O, vrstvy oddělené a vodná vrstva byla následně extrahována 3×150 ml EtOAc. Spojené organické extrakty byly promyty 100 ml H<sub>2</sub>O a 100 ml solanky. Extrakt byl vysušen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a odpařen na vakuové rotační odparce. Odparek byl čištěn vakuovou destilací. Destilát poskytl NMP, fenol a 1-brom-3,5-difluorbenzenu. Zčernalý destilační zbytek byl rozpuštěn v DCM, zfiltrován přes vrstvu Celitu a filtrát byl odpařen na vakuové rotační odparce. Bylo to získáno 19 g 3,5-difenoxy-1-brombenzenu (21) (48 %) jakožto žlutého tuhajícího oleje.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,38–7,34 (m, 4H); 7,17–7,14 (m, 2H); 7,04–7,02 (m, 4H); 6,81 (d, 2H, J = 2,4 Hz); 6,59 (t, 1H, J = 2 Hz) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 159,4; 155,7; 129,9; 124,3; 123,0; 119,6; 115,7; 107,4 ppm.



### 2.2.11. Obecný postup přípravy 4-(trimethylsilyl)ethynylaromátů 25

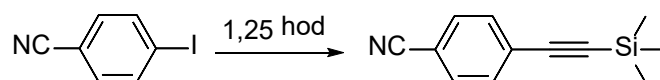


Do baňky byly předloženy výchozí halogenderivát (1 ekv.), CuI (4 mol. %), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mol. %). Baňka byla vyevakuována a zpětně naplněna argonem. Stříkačkou byla přidána rozpouštědla TEA a THF v poměru 10:1 (5 ml/mmol TEA, 0,5 ml/1 mmol THF). Nakonec bylo septem stříkačkou přidáno 1,67 ekv. trimethylsilylacetyleny. (TMSA) Reakční směs byla 5 minut probublávána argonem a poté zahřívána na teplotu 70 °C.

Surová reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu, zfiltrována přes vrstvu Celitu a promyta DCM. Filtrát byl promyt nasyceným roztokem NH<sub>4</sub>Cl. Filtrát byl vysušen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a odpařen na vakuové rotační odparce.

Reakcí následujících halogenderivátů tak byly získány tyto sloučeniny:

#### 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)benzonitril 25a



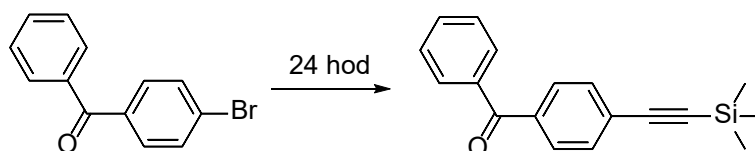
Reakční směs byla zahřívána po dobu 1,25 hodiny. Produkt byl čištěný flash-chromatografií (silicagel, hexan/EtOA postupné zvyšování polarity 15:1→8:1). Bylo získáno 299 mg 4-((trimethylsilyl)ethynyl)benzonitrilu (25a).

Surový produkt je taktéž možné použít bez nutnosti čištění do dalšího reakčního kroku.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,59–7,58 (m, 2H); 7,54–7,52 (2H, m); 0,26 (s, 9H) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>43</sup>.

#### Fenyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)fenylmethanon 25b



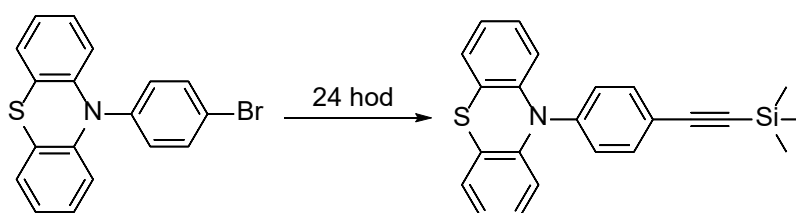
Reakční směs byla zahřívána po dobu 24 hodin. Produkt byl čištěný flash-chromatografií (silikagel, hexan/EtOA postupné zvyšování polarity 15:1→4:1). Bylo tak získáno 2,34 g fenyl(4-((trimethylsilyl)ethynyl)fenyl)methanonu (25b) jako hnědého tuhnoucího oleje (42 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,59\text{--}7,55$  (m, 4H); 7,42–7,36 (m, 3H); 7,31–7,27 (m, 2H); 0,09 (s, 9H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 195,9$ ; 137,3; 136,9; 132,5; 131,7; 129,92; 129,87; 128,3; 127,3; 104,0; 97,8; -0,2 ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>44</sup>.

#### 10-(4-((Trimethylsilyl)ethynyl)fenyl)-10*H*-fenothiazin 25c



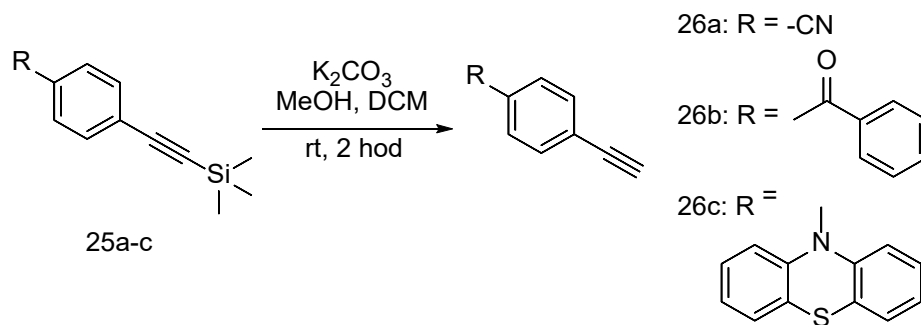
Reakční směs byla zahřívána po dobu 24 hodin. Produkt byl čištěný flash-chromatografií (silikagel, hexan/EtOAc 98:2). Bylo tak získáno 590 mg 10-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)fenyl)-10*H*-fenothiazinu (25c) jako bílé krystalické látky (63 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,66\text{--}7,63$  (m, 2H); 7,29–7,25 (m, 2H); 7,05 (dd, 2H,  $J_1 = 1,9$  Hz,  $J_2 = 7,3$  Hz); 6,90–6,83 (m, 2H); 6,30 (dd, 2H,  $J_1 = 1,4$  Hz,  $J_2 = 8,1$ ), 0,27 (s, 9H) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>45</sup>.

#### 2.2.12. Obecný postup přípravy 4-ethynylaromátů 26

Postup pro přípravu sloučeniny 26 byl převzat z lit. <sup>46</sup>.



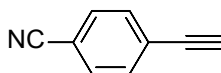
Do baňky byly předloženy výchozí 4-(trimethylsilyl)ethynylaromát (25) a  $K_2CO_3$  (5 ekv.)  
Dále byl přidán methanol (1,5 ml/mmol) a DCM (3 ml/mmol) a směs míchána za laboratorní  
teploty 2 hodiny.

Reakční směs byla zředěna DCM a pevný  $K_2CO_3$  byl odfiltrován přes Büchnerovu nálevku.  
Filtrát byl promyt vodou, oddělená organická fáze byla extrahována solankou. Filtrát byl  
vysušen  $Na_2SO_4$  a odpařen na vakuové rotační odparce.

Byly tak získány následující produkty:

#### 4-Ethynylbenzonitril 26a

Reakce poskytla 1,55 g 4-ethynylbenzonitrilu (26a) bez nutnosti čištění chromatografií (82  
%).

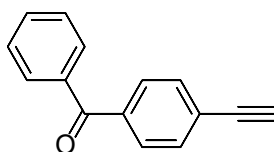


$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7,76-7,70$  (m, 2H);  $7,54-7,52$  (m, 2H), 3,18 (s, 1H) ppm.

$^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 167,3; 132,6; 132,2; 126,7; 124,7; 82,8, 79,2$  ppm.

#### (4-Ethynylfenyl)fenylmethanon 26b

Produkt byl čištěný flash-chromatografií (silikagel, hexan/EtOA postupné zvyšování polarity  
15:1→4:1). Bylo tak získáno 698 mg (4-ethynylfenyl)fenylmethanonu (26b) jako žlutého  
tuhnoucího oleje (42 %).

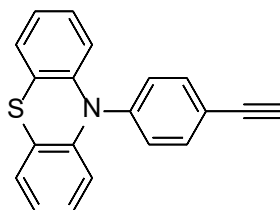


$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,79\text{--}7,76$  (m, 4H);  $7,62\text{--}7,59$  (m, 3H);  $7,51\text{--}7,47$  (m, 2H);  $3,25$  (s, 1H) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>47</sup>.

### 10-(4-Ethynylfenyl)-10H-fenothiazin 26c

Reakce poskytla 420 mg 10-(4-ethynylfenyl)-10H-fenothiazinu (26c) bez nutnosti čištění chromatografií (95 %).

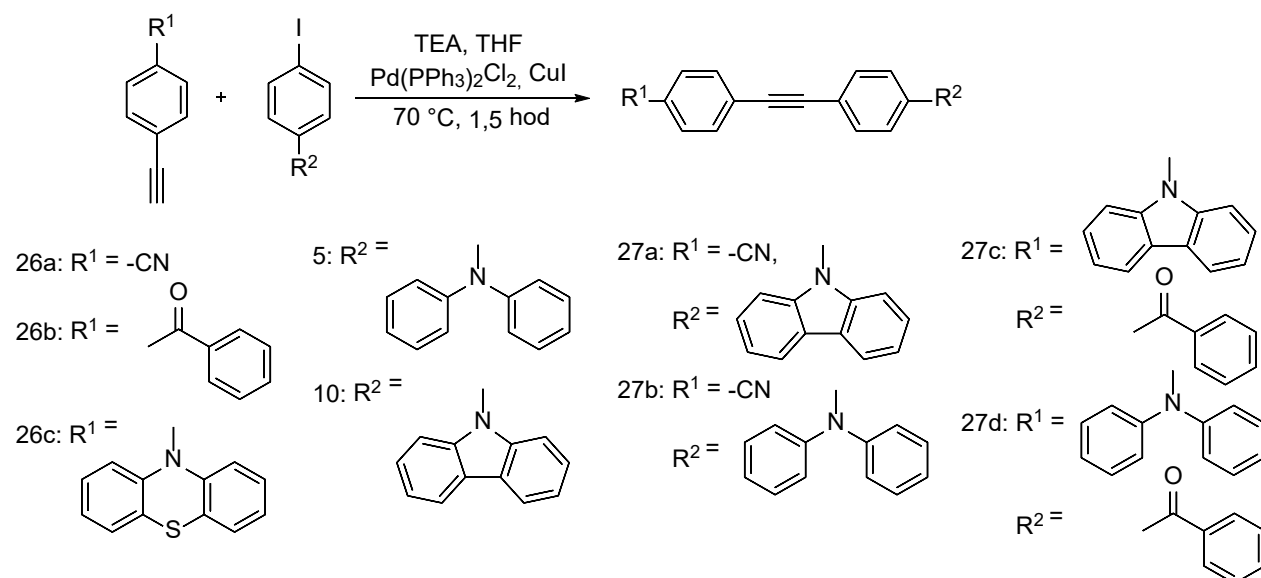


$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,66\text{--}7,65$  (m, 2H);  $7,30\text{--}7,29$  (m, 2H);  $7,08$  (dd, 2H,  $J_1 = 1,3$  Hz,  $J_2 = 7,5$ );  $6,93$  (td, 2H,  $J_1 = 1,4$ ,  $J_2 = 7,7$ );  $6,88$  (t, 2H,  $J = 7,1$ );  $6,37$  (d, 2H,  $J = 8$  Hz);  $3,48$  (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 143,5$ ;  $142,1$ ;  $134,3$ ;  $128,5$ ;  $127,1$ ;  $126,9$ ;  $123,2$ ;  $122,5$ ;  $120,8$ ;  $117,8$ ;  $82,9$ ;  $78,1$  ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>45</sup>.

### 2.2.13. Obecný postup přípravy diarylacetylenů 27



Do baňky byly předloženy výchozí jodaromát, 4-ethynylaromát (26) (1,5 ekv.),  $\text{CuI}$  (10 mol. %),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (5 mol. %). Baňka byla vevakuována a zpětně naplněna argonem. Stříkačkou

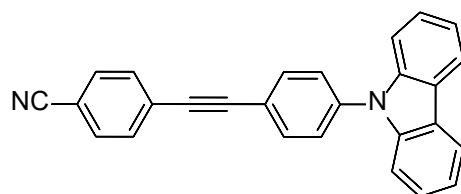
byla přidána rozpouštědla TEA a THF v poměru 1:3 (1,3 ml/mmol TEA, 4 ml/mmol THF). Reakční směs byla 5 minut probublávána argonem a poté zahřívána na teplotu 70 °C po dobu 1,5 hodiny.

Reakční směs byla zfiltrována přes vrstvu Celitu, promyta DCM. Filtrát byl promyt nasyceným roztokem NH<sub>4</sub>Cl. Filtrát byl vysušen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a odpařen na vakuové rotační odparce.

Byly tak připraveny následující diarylacetyleny:

#### 4-((4-(9*H*-Karbazol-9-yl)fenyl)ethynyl)benzonitril

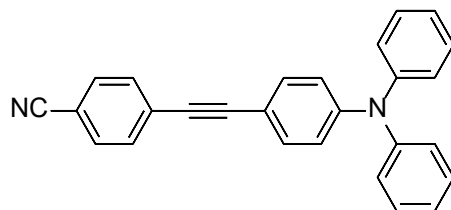
Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM). Bylo tak získáno 580 mg 4-((4-(9*H*-karbazol-9-yl)fenyl)ethynyl)benzonitrilu (27a) (82 %).



<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,15 (d, 2H, J = 7,5 Hz); 7,78–7,77 (m, 2H); 7,68–7,64 (m, 4H); 7,62–7,61 (m, 2H); 7,46–7,41 (m, 4H); 7,33–7,30 (m, 2H) ppm.

#### 4-((4-(Difenylamino)fenyl)ethynyl)benzonitril 27b

Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM). Bylo tak získáno 516 mg 4-((4-(difenylamino)fenyl)ethynyl)benzonitrilu (27b) (72 %).

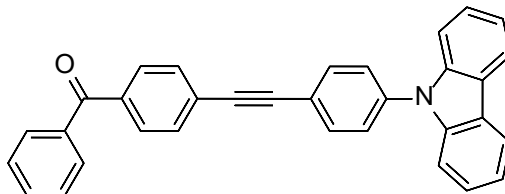


<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,62–7,60 (m, 2H); 7,57–7,55 (m, 2H); 7,38–7,36 (m, 2H); 7,31–7,27 (m, 4H); 7,13–7,07 (m, 6H); 7,01–6,99 (m, 2H) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>48</sup>.

#### 4-((4-(9*H*-Karbazol-9-yl)fenyl)ethynyl)fenyl)(fenyl)methanon 27c

Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM). Bylo tak získáno 260 mg (4-((4-(9*H*-karbazol-9-yl)fenyl)ethynyl)fenyl)(fenyl)methanonu (27c) (58 %).

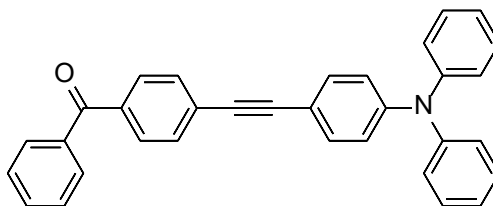


$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,15$  (d, 2H,  $J = 8,5$  Hz); 7,85–7,79 (m, 6H); 7,70–7,68 (m, 2H); 7,62–7,60 (m, 3H); 7,53–7,50 (m, 2H); 7,45–7,41 (m, 4H); 7,33–7,27 (m, 2H).

Elementární analýza pro  $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{NO}$  (447,537) vypočteno C 88,57; H 4,73; N 3,13; nalezeno C 88,78; H 4,77; N 2,98 %.

#### 4-((4-(Difenylamino)fenyl)ethynyl)fenyl)(fenyl)methanon 27d

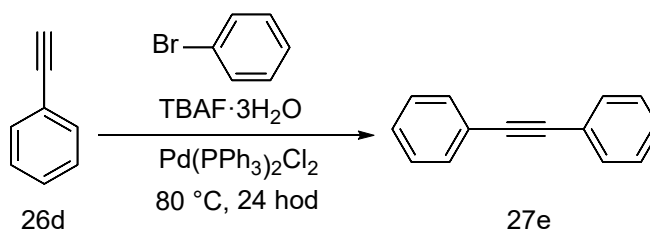
Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM). Bylo tak získáno 300 mg (4-((4-(difenylamino)fenyl)ethynyl)fenyl)(fenyl)methanonu (27d) (67 %).



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,80$ –7,78 (m, 4H); 7,61–7,59 (m, 3H); 7,51–7,48 (m, 2H); 7,40–7,38 (m, 2H); 7,31–7,27 (m, 4H); 7,14–7,12 (m, 2H); 7,10–7,06 (m, 2H); 7,03–7,00 (m, 2H) ppm.

#### 2.2.14. Příprava difenylacetylenu 27e

Postup pro přípravu sloučeniny 27e byl převzat z lit. <sup>49</sup>.



Do baňky bylo předloženo 211  $\mu\text{l}$  brombenzenu (2 mmol) a 263  $\mu\text{l}$  fenylacetylenu (26d) (2,4 mmol, 1,2 ekv.), 43 mg  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (3 mol. %) a 1893 mg  $\text{TBAF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (6 mmol, 3 ekv.). Směs byla probublána proudem argonu a následně zahřívána na teplotu 80 °C po dobu 24 hodin.

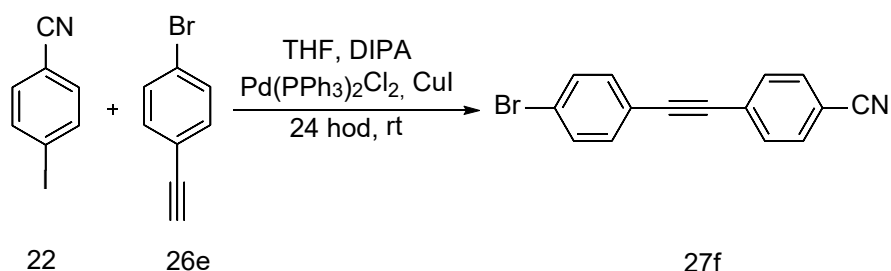
Poté byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu, zředěna vodou, extrahována diethyletherem. Extrakt byl vysušen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a odpařen na vakuové rotační odparce.

Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silicagel, hex/EtOAc 3:1). Bylo tak získáno 160 mg difenylacetyleny (27e) (45 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$

### 2.2.15. Příprava 4-((4-bromofenyl)ethynyl)benzonitril 27f

Postup pro přípravu sloučeniny 27f byl převzat z lit.<sup>50</sup>



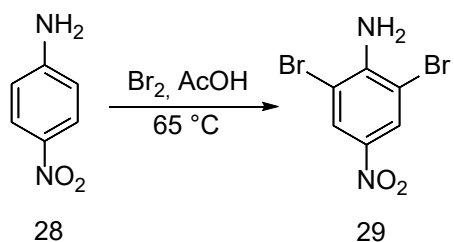
Do vialky bylo předloženo 416 mg 4-jodbenzonitrilu (22) (1,82 mmol), 364 mg 4-bromfenylacetyleny (2 mmol, 1,1 ekv.), 63,9 mg  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0,091 mmol, 5 mol. %) a 17,3 mg  $\text{CuI}$  (0,019 mmol, 5 mol. %). Vialka byla vevakuována a zpětně naplněna argonem. Stříkačkou byla přidána rozpouštědla THF a DIPA v poměru 50:1, a sice 10 ml THF a 0,3 ml DIPA. Směs byla probublána proudem argonu a následně míchána za laboratorní teploty po dobu 24 hodin.

Reakční směs byla zfiltrována přes vrstvu Celitu, promyta DCM. Filtrát byl promyt nasyceným roztokem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Filtrát byl vysušen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a odpařen na vakuové rotační odparce. Bylo tak získáno... mg 4-((4-bromofenyl)ethynyl)benzonitrilu (27f) (%).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$

### 2.2.16. Příprava 2,6-dibrom-4-nitroanilinu 29

Postup pro přípravu sloučeniny 29 byl převzat z lit.<sup>21</sup>



Do 2,5 l baňky opatřené mechanickým míchadlem, magnetickým míchadlem, topným hnízdem a příkápávací nálevkou bylo předloženo 50 g 4-nitroanilinu (28) (360 mmol). Ten byl suspendován ve 450 ml ledové AcOH. Směs byla zahřáta na 65 °C po dobu 45 minut. Z příkápávací nálevky bylo do reakční směsi přidán roztok 38 ml Br<sub>2</sub> (740 mmol) ve 270 ml AcOH po 3,25 hodiny. Po přidavku veškerého roztoku bromu byla reakční směs míchána 1 hodinu při teplotě 65 °C.

Poté byla ochlazena vodou na laboratorní teplotu a nalita na směs voda/led (1,5 l). Vyloučená sraženina byla odsána na Büchnerově nálevce, filtrační koláč byl promyt vodou a sušen na vzduchu.

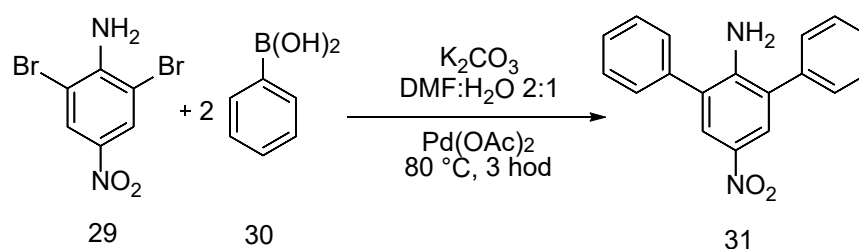
Bylo získáno 101 g 2,6-dibrom-4-nitroanilinu (29) (94 %).

Bod tání: 214–215 °C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 8,29 (s, 2H); 6,81 (brs, 2H) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>51</sup>.

### 2.2.17. Příprava 2,6-difenyl-4-nitroanilinu 31



Do 500 ml baňky bylo předloženo 4,44 g 2,6-dibrom-4-nitroanilinu (29) (15 mmol), 5,49 g fenylboronové kyseliny (30) (45 mmol), 6,22 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (45 mmol) a 17 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,075 mmol, 0,5 mol. %). Výchozí látky byly rozpuštěny ve směsi DMF:H<sub>2</sub>O 2:1, a sice 162:78 ml. Reakční směs byla zahřívána na 80 °C po dobu 4 hodin.

Poté byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu, vylita do 400 ml H<sub>2</sub>O a extrahována 3×150 ml EtOAc. Spojené organické extrakty byly promyty střídavě 100 ml H<sub>2</sub>O a solanky. Filtrát byl vysušen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a odpařen na vakuové rotační odparce.

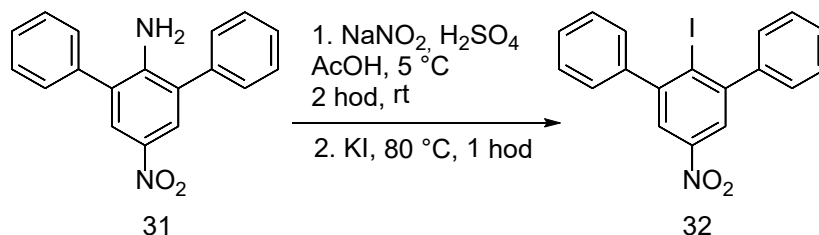
Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM). Bylo tak získáno 3,06 g 2,6-difenyl-4-nitroanilinu (31) (70 %).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,06 (s, 2H); 7,53–7,42 (m, 10H); 4,59 (brs, 2H) ppm.



Data jsou ve shodě s literaturou <sup>52</sup>.

### 2.2.18. Příprava 4-jod-3,5-difenylnitrobenzenu 32



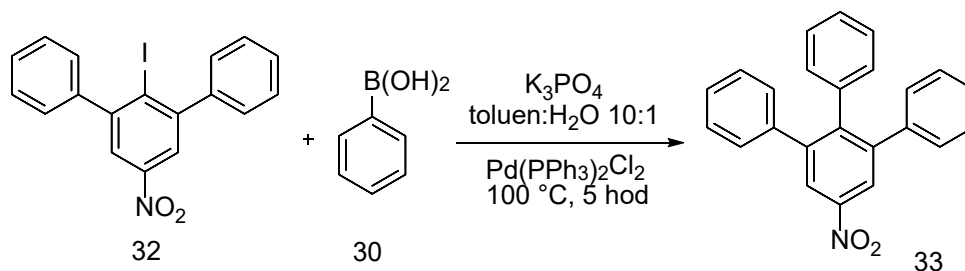
3,06 g 2,6-difenylnitroanilinu (31) (10,3 mmol) bylo předloženo do kádinky a suspendováno v 24 ml ledové AcOH. Dále bylo přidáno 5,7 ml konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a reakční směs ochlazena ledem pod 10 °C. Poté do ní bylo po částech přidáváno 1,01 g NaNO<sub>2</sub> (14,6 mmol) tak, aby teplota nepřesáhla 10 °C. Poté byla směs za laboratorní teploty míchána na dobu 2 hodin. Poté byla reakční směs nalita do 150 ml ledové vody, zfiltrována od sraženiny. K filtrátu bylo přidáno 2,44 g KI (14,7 mmol) a 12 ml H<sub>2</sub>O. Směs byla zahřívána na 70 °C po dobu 1 hodiny.

Poté byla reakční směs ochlazena a přidán 1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pro redukci případného jodu. Směs byla zfiltrována přes Büchnerovu nálevku, filtrační koláč promyt vodou a sušen na vzduchu. Produkt 32 byl získán v kvantitativním výtěžku 4,01 g.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,09 (s, 2H); 7,49–7,45 (m, 6H); 7,38–7,36 (m, 4H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 149,7; 147,3; 143,7; 129,1; 128,5; 128,3, 122,3, 112,5 ppm.

### 2.2.19. Příprava 3,4,5-trifenylnitrobenzenu 33



Do baňky bylo předloženo 4,01 g 4-jod-3,5-difenylnitrobenzenu (32) (10,3 mmol), 1,707 g fenyloboronové kyseliny (30) (14 mmol, 1,4 ekv.), 4,24 g K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (20 mmol, 2 ekv.) a 105 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,5 mol. %). Dále byla přidána rozpouštědla toluen:voda 10:1, a sice 40:4 ml. Směs byla prubávána proudem argonu po dobu 5 minut. Dále byla zahřívána na 100 °C po dobu 5 hodin.

Reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu, zfiltrována přes vrstvu Celitu a promývána DCM. Filtrát byl vysušen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a odpařen na vakuové rotační odparce.

Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, hex/EtOAc 3:1). Bylo tak získáno 3,47 g 3,4,5-trifenylnitrobenzenu (33) (96 %).

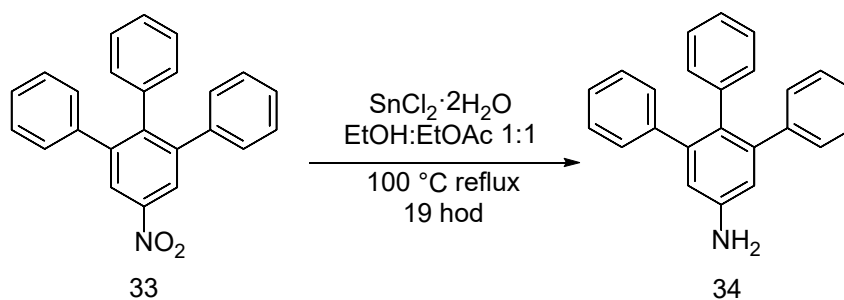
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,29$  (s, 2H); 7,21–7,18 (m, 6H); 7,09–7,00 (m, 7H); 6,82–6,80 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 146,7$ ; 145,6; 143,5; 139,8; 137,6; 130,9; 129,6; 127,9; 127,5; 127,2; 126,9; 124,0 ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>21</sup>.

### 2.2.20. Příprava 3,4,5-trifenylanilinu 34

Postup pro přípravu sloučeniny 34 byl převzat z lit. <sup>21</sup>



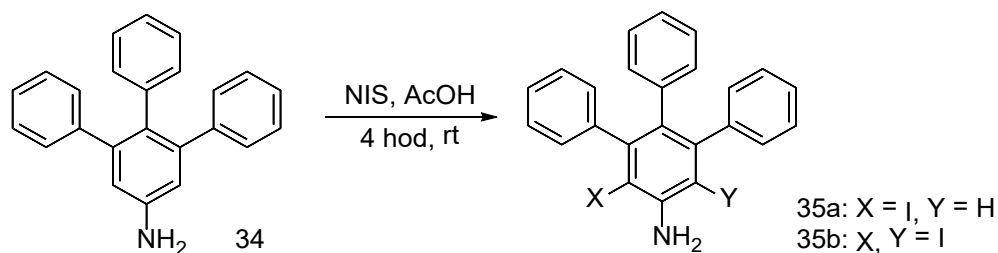
Do baňky bylo předloženo 9,04 g 3,4,5-trifenylnitrobenzenu (33) (25,7 mmol) a 20,46 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (90,39 mmol). Toto množství bylo rozpuštěno ve 100 ml EtOH a 100 ml EtOAc a refluxováno po dobu 19 hodin při teplotě 100 °C.

Reakční směs byla vylita směsí vody a ledu a neutralizována NaOH. Směs byla rozpuštěna v EtOAc a zfiltrována přes Büchnerovu nálevku. Filtrační koláč byl promýván EtOAc, vrstvy odděleny. Organická vrstva byla extrahována solankou. Extrakt byl vysušen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a odpařen na vakuové rotační odparce.

Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM). Bylo tak získáno 6,5 g 3,4,5-trifenylanilinu (34) (79 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,15$ –7,11 (m, 6H); 7,08–7,05 (m, 4H); 6,94–6,91 (m, 3H); 6,79–6,76 (m, 4H); 3,79 (brs, 2H) ppm.

### 2.2.21. Příprava monoiod/diodtrifenylanilinů

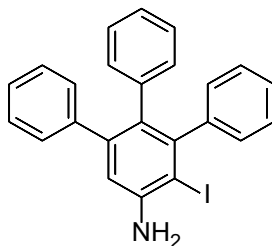


Do baňky bylo předloženo 6,5 g 3,4,5-trifenylanilinu (34) (20 mmol) spolu s 5 g *N*-jodsukcinimidu (22 mmol, 1,1 ekv.) a přilito 63 ml AcOH. Směs byla míchána za tmy při laboratorní teplotě po dobu 4 hodin.

Poté byla reakční směs vylita do roztoku Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pro redukci případného jodu. Vyloučený produkt byl zfiltrován přes fritu a promýván H<sub>2</sub>O. Filtrační koláč byl sušen na vzduchu.

Reakce poskytla dva produkty, které byly rozděleny sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM). Byly tak získány následující sloučeniny:

#### 3,4,5-trifenyl-2-jodanilin 35a



Bylo získáno 4,54 g produktu 35a.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,19–7,10 (m, 6H); 7,08–7,05 (m, 2H); 7,01–6,99 (m, 2H); 6,87–6,84 (m, 4H); 6,74–6,71 (m, 2H), 4,37 (brs, 2H) ppm.

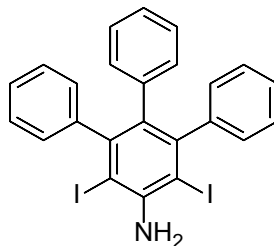
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 147,1; 146,1; 145,1; 142,6; 141,2; 140,0; 131,6; 131,4; 130,2; 129,6; 127,5; 127,4; 126,74; 126,68; 126,4; 125,4; 115,0; 90,6 (C-I) ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>IN vypočteno [M+H]<sup>+</sup> 448,05565; [M+Na]<sup>+</sup> 470,03761;

nalezeno [M+H]<sup>+</sup> 448,05531 (Δ = -0,00035 ppm); [M+Na]<sup>+</sup> 470,03751 (Δ = -0,0001 ppm).

### 3,4,5-trifenyl-2,6-dijodanilin 35b

Bylo tak získáno 2,45 g produktu 35b.

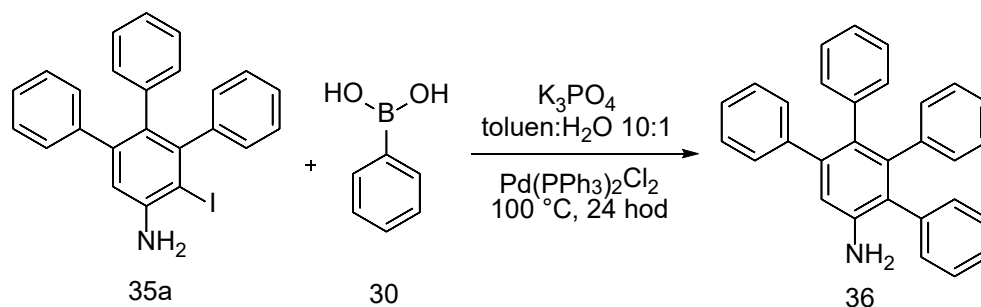


$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,16\text{--}7,09$  (m, 6H); 6,99–6,98 (m, 4H); 6,79–6,72 (m, 3H); 6,68–6,67 (m, 2H); 5,12 (brs, 2H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 147,1$ ; 145,7; 144,8; 140,5; 131,9; 131,0; 129,8; 127,4; 126,8; 126,5; 125,4; 87,0 (C-I) ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{I}_2\text{N}$  vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  573,95230; nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  573,95319 ( $\Delta = -0,00001$  ppm).

#### 2.2.22. Příprava 2,3,4,5-tetrafenylanilinu 36



Do baňky bylo předloženo 430 mg g 4-jod-3,5-difenylnitrobenzenu (35a) (0,96 mmol), 141 mg fenylboronové kyseliny (30) (1,15 mmol, 1,2 ekv.), 408 mg  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (1,92 mmol, 2 ekv.) a 20 mg  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (3 mol. %). Dále byla přidána rozpouštědla toluen:voda 10:1, a sice 4:0,4 ml. Směs byla prublvána proudem argonu po dobu 5 minut. Dále byla zahřívána na 100 °C po dobu 24 hodin.

Reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu, zfiltrována přes vrstvu Celitu a promývána DCM. Filtrát byl vysušen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a odpařen na vakuové rotační odparce.

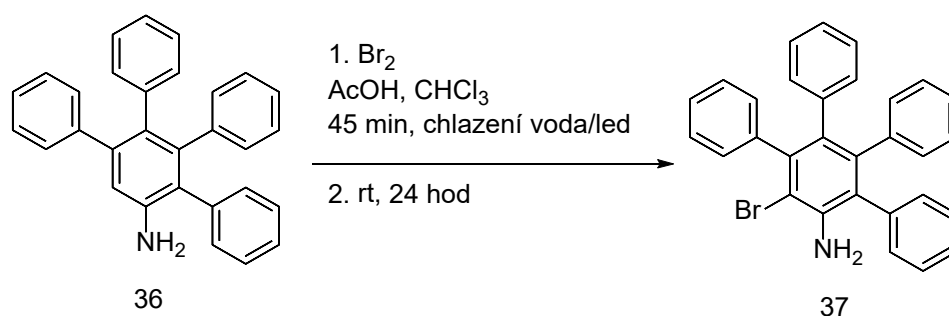
Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM). Bylo tak získáno 231 mg 2,3,4,5-tetrafenylanilinu (36) (60 %).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,23\text{--}7,20$  (m, 2H); 7,14–7,13 (m, 8H); 6,91 (s, 1H); 6,87–6,82 (m, 6H); 6,78–6,76 (m, 6H); 3,73 (brs, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 143,0$ ; 142,1; 142,0; 141,7; 140,3; 140,2; 137,8; 132,0; 131,1; 130,7; 129,8; 128,3; 127,4; 126,7; 126,6; 126,5; 126,1; 125,2; 125,0; 116,1 ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro  $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}$  vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  398,19033;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  420,17227; nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  398,19065 ( $\Delta = 0,00032$  ppm);  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  420,17261 ( $\Delta = 0,00034$  ppm).

### 2.2.23. Příprava 2-brom-3,4,5,6-tetrafenyl-anilinu 37



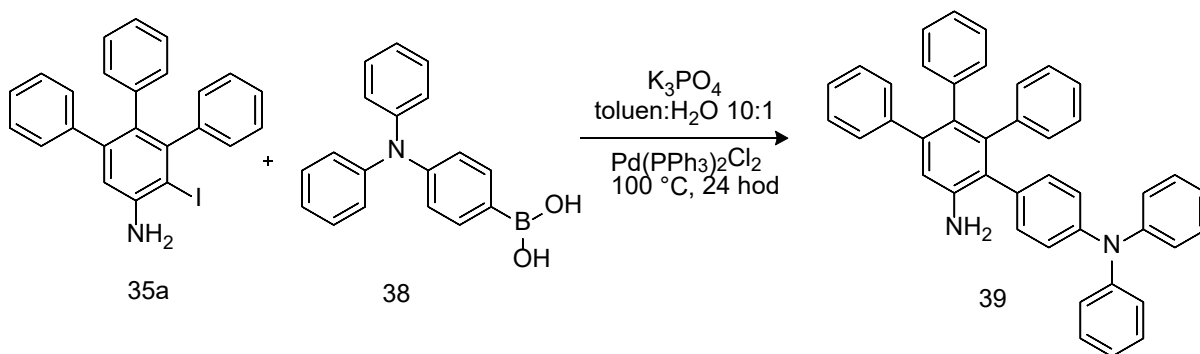
Do baňky bylo předloženo 220 mg 2,3,4,5-tetrafenylanilinu (36) (0,553 mmol). Toto množství bylo rozpuštěno v 2 ml  $\text{CHCl}_3$  a 9 ml AcOH a směs byla ochlazena ledovou lázní. Po kapkách byl stříkačkou přidán roztok 56  $\mu\text{l}$   $\text{Br}_2$  (1,16 mmol, 2 ekv.) v 1 ml  $\text{CHCl}_3$ . Reakční směs byla za chlazení míchána 45 minut. Poté byla odstraněna lázeň a směs míchána za laboratorní teploty 24 hodin. Reakce byla ukončena a nezreagovaný brom redukován roztokem 0,8 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  v 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Směs byla extrahována 5 ml  $\text{CHCl}_3$ , organická vrstva promyta vodou, vysušena  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a odpařena na vakuové rotační odparce.

Bylo tak získáno 143 mg 2-brom-3,4,5,6-tetrafenyl-anilinu (37) (54 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,23\text{--}7,10$  (m, 10H); 6,82–6,71 (m, 10H); 4,25 (brs, 2H) ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{BrN}$  vypočteno  $[\text{M}]^+$  475,09356; nalezeno  $[\text{M}]^+$  475,09534; ( $\Delta = 0,00178$  ppm);  $[\text{M}+\text{H}]^+$  vypočteno 476,10139; nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  476,10305 ( $\Delta = 0,00166$  ppm).

### 2.2.24. Příprava 3,4,5-trifenyl-2-(4-difenylamino)fenylanilinu 39



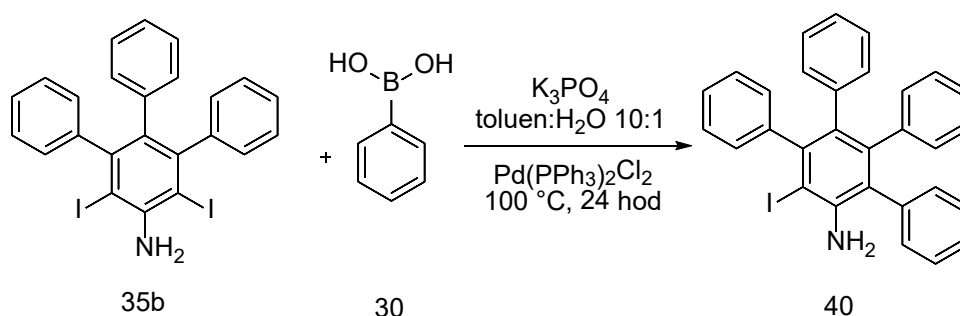
Do baňky bylo předloženo 1,5 g 3,4,5-trifenyl-2-jodanilinu (35a) (3,35 mmol), 1,453 g 4-(difenylamino)fenylboronové kyseliny (38) (5,025 mmol, 1,5 ekv.), 1,42  $K_3PO_4$  (6,7 mmol, 2 ekv.) a 70,5 mg  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  (0,1 mmol, 3 mol. %). Dále byla přidána rozpouštědla toluen:voda 10:1, a sice 50:0,5 ml. Směs byla prubublávána proudem argonu po dobu 5 minut. Dále byla zahřívána na 100 °C po dobu 24 hodin.

Reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu, zfiltrována přes vrstvu Celitu a promývána DCM. Filtrát byl vysušen  $Na_2SO_4$  a odpařen na vakuové rotační odparce.

Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM). Bylo tak získáno 1,57 g 3,4,5-trifenyl-2-(4-difenylamino)fenylanilinu (39) (83%).

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7,22-7,19$  (m, 4H); 7,15–7,11 (m, 5H); 6,99–6,96 (m, 8H); 6,91–6,86 (m, 9H); 6,79–6,76 (m, 4H); 3,82 (brs, 2H) ppm.

### 2.2.25. Příprava 3,4,5,6-tetrafenyl-2-jodanilinu 40



Do baňky bylo předloženo 573 mg 3,4,5-trifenyl-2,6-dijodanilinu (35b) (1 mmol), 134,12 mg fenylboronové kyseliny (30) (1,1 mmol, 1,1 ekv.), 424,5 mg  $K_3PO_4$  (2 mmol, 2 ekv.) a 21 mg  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  (0,03 mmol, 3 mol. %). Dále byla přidána rozpouštědla toluen:voda 10:1, a sice 4:0,4 ml. Směs byla prubublávána proudem argonu po dobu 5 minut. Dále byla zahřívána na 100 °C po dobu 24 hodin.

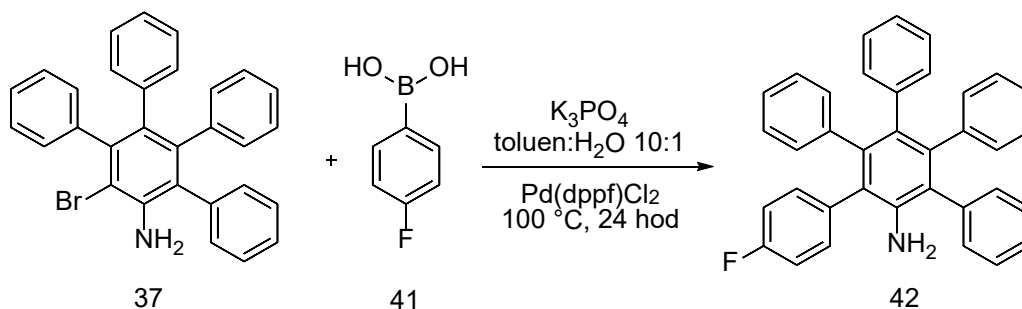
Reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu, zfiltrována přes vrstvu Celitu a promývána DCM. Filtrát byl vysušen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a odpařen na vakuové rotační odparce.

Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, hex/EtOAc 98:2). Bylo tak získáno 120 mg 3,4,5,6-tetrafenyl-2-jodanilinu (40) (23 %).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,16\text{--}7,08$  (m, 8H);  $6,99\text{--}6,97$  (m, 5H);  $6,79\text{--}6,72$  (m, 4H);  $6,68\text{--}6,66$  (m, 3H) ppm.

### 2.2.26. Příprava 2,3,4,5-tetrafenyl-6-(4-fluorfenyl)anilinu 42

Postup byl převzat z lit. <sup>21</sup>



Do baňky bylo předloženo 628 mg (1,32 mmol) 2-brom-3,4,5,6-tetrafenylanilinu (37), 276,6 mg (1,98 mol, 1,5 ekv.) 4-fluorfenylboronové kyseliny (41), 2 ekv.  $\text{K}_3\text{PO}_4$  a 4 mol. %  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ . Dále byla přidána rozpouštědla toluen:voda 10:1 (20 ml toluenu/1 mmol, 0,2 ml  $\text{H}_2\text{O}$ /1 mmol). Směs byla prubublávána proudem argonu po dobu 5 minut. Dále byla zahřívána na  $100\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 24 hodin.

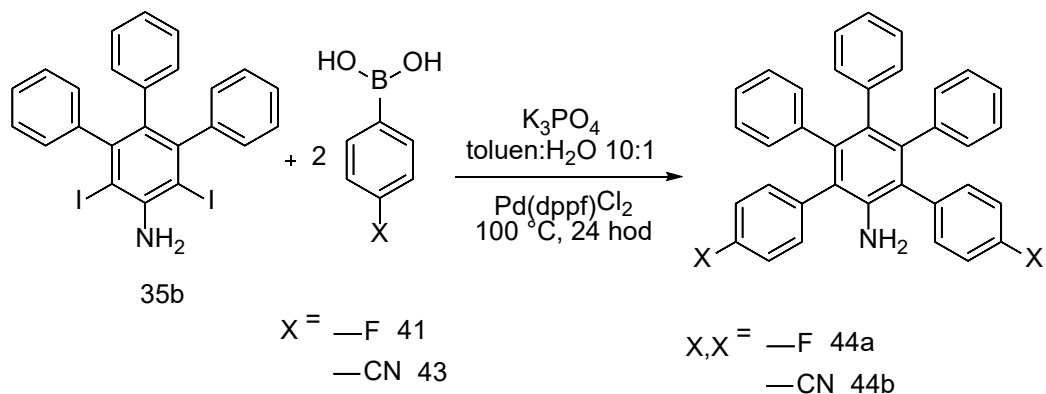
Reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu, zfiltrována přes vrstvu Celitu a promývána DCM. Filtrát byl vysušen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a odpařen na vakuové rotační odparce. Bylo tak získáno 538,5 mg 2,3,4,5-tetrafenyl-6-(4-fluorfenyl)anilinu (42).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,50\text{--}7,48$  (m, 2H);  $7,27\text{--}7,10$  (m, 7H);  $6,94\text{--}6,88$  (m, 3H);  $6,88\text{--}6,75$  (m, 12H) ppm.

$^{19}\text{F}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -115,1$  ppm.

### 2.2.27. Obecný postup přípravy 3,4,5-trifenyl-2,6-bisarylanilinů 44

Postup byl převzat z lit. <sup>21</sup>

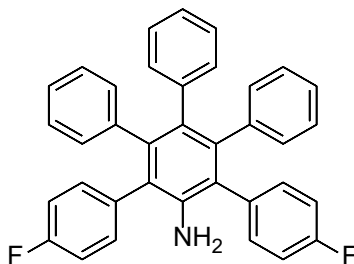


Do baňky byl předložen 1 ekv. 3,4,5-trifenyl-2,6-dijodanilinu (35b), 2,5 ekv. příslušné 4-Xfenyloboronové kyseliny (2,5 ekv.), 4 ekv.  $K_3PO_4$  a 4 mol. %  $Pd(dppf)Cl_2$ . Dále byla přidána rozpouštědla toluen:voda 10:1 (20 ml toluenu/1 mmol, 0,2 ml  $H_2O$ /1 mmol). Směs byla prubávána proudem argonu po dobu 5 minut. Dále byla zahřívána na 100 °C po dobu 24 hodin.

Reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu, zfiltrována přes vrstvu Celitu a promývána DCM. Filtrát byl vysušen  $Na_2SO_4$  a odpařen na vakuové rotační odparce.

Byly tak připraveny následující sloučeniny:

#### 3,4,5-trifenyl-2,6-bis-(4-fluorfenyl)anilin 44a



Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, hexan/EtOAc 8:1). Bylo tak získáno 130 mg produktu 41a (51 %).

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7,18\text{--}7,15$  (m, 4H); 6,94–6,88 (m, 4H); 6,86–6,85 (m, 15H) ppm.

$^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 161,5$  (d,  $^1J_{C-F} = 243$  Hz); 141,1; 141,0; 140,5; 140,3; 134,1 (d,  $^4J_{C-F} = 3$  Hz); 132,4 (d,  $^3J_{C-F} = 8$  Hz); 131,8; 131,0; 126,6; 126,4; 125,3; 125,2; 124,9; 115,4 (d,  $^2J_{C-F} = 21$  Hz) ppm.

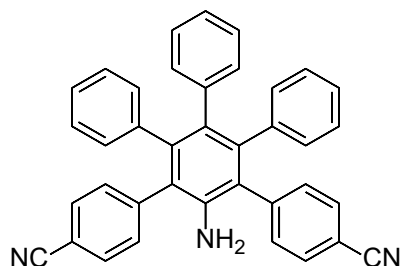


$^{19}\text{F}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -116,4$  ppm.

HRMS (MALDI,  $m/z$ ): pro  $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{F}_2\text{N}$  vypočteno  $[\text{M}]^+ 509,19551$ ; nalezeno  $[\text{M}]^+ 509,19640$ ; ( $\Delta = 0,00089$  ppm).

### 3,4,5-trifenyl-2,6-bis-(4-kyanfenyl)anilin 44b

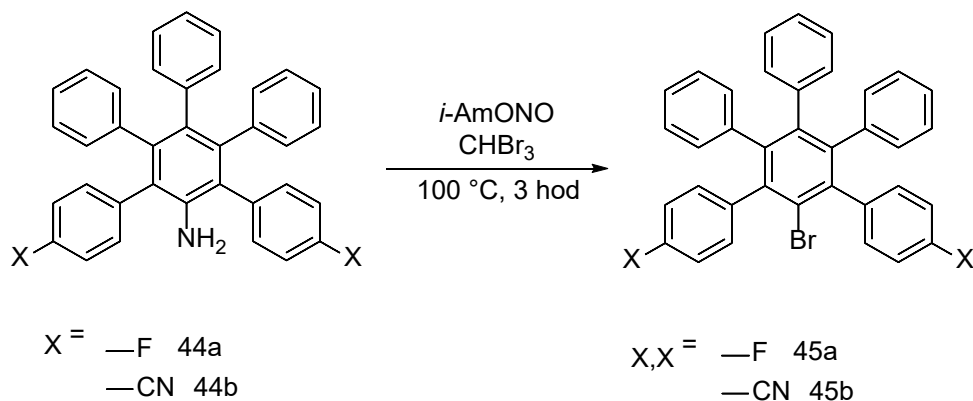
Odparek byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM, produkt vymyt EtOAc). Bylo tak získáno 384 mg produktu 41b (49 %).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,56\text{--}7,52$  (m, 4H);  $7,36\text{--}7,35$  (m, 4H);  $6,93\text{--}6,76$  (m, 15H);  $6,46$  (brs, 2H) ppm.

#### 2.2.28. Obecný postup přípravy 1-brom-3,4,5-trifenyl-2,6-bisarylanilinů 45

Postup byl převzat z lit. <sup>21</sup>



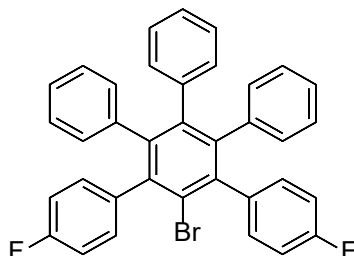
Do baňky byl předložen 1 ekv. příslušného 3,4,5-trifenyl-2,6-bisarylanilinu (44) a rozpuštěn v  $\text{CHBr}_3$  (18 ml/1 mmol). Do směsi byly přidány 2 ekv. *i*-AmONO (0,42 ml/1 mmol) a reakční směs byla zahřívána na teplotu 100 °C. Reakce byla sledována TLC a 3 hodinách ukončena.

Reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu a vylita do 10% roztoku  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Vrstvy byly separovány, organická vrstva 2× promyta 10% roztokem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 2×  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a solankou. Extrakt byl vysušen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a odpařen na vakuové rotační odparce.

Byly tak připraveny následující sloučeniny:

### 1-brom-3,4,5-trifenyl-2,6-bis(4-fluorfenyl)benzen 45a

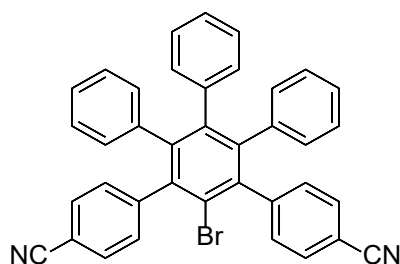
Odparek byl použit do dalšího reakčního kroku bez nutného čištění, a sice v množství 270 mg (95 %).



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,12\text{--}7,09$  (m, 4H);  $6,89\text{--}6,76$  (m, 19H) ppm.

### 1-brom-3,4,5-trifenyl-2,6-bis(4-kyanfenyl)benzen 45b

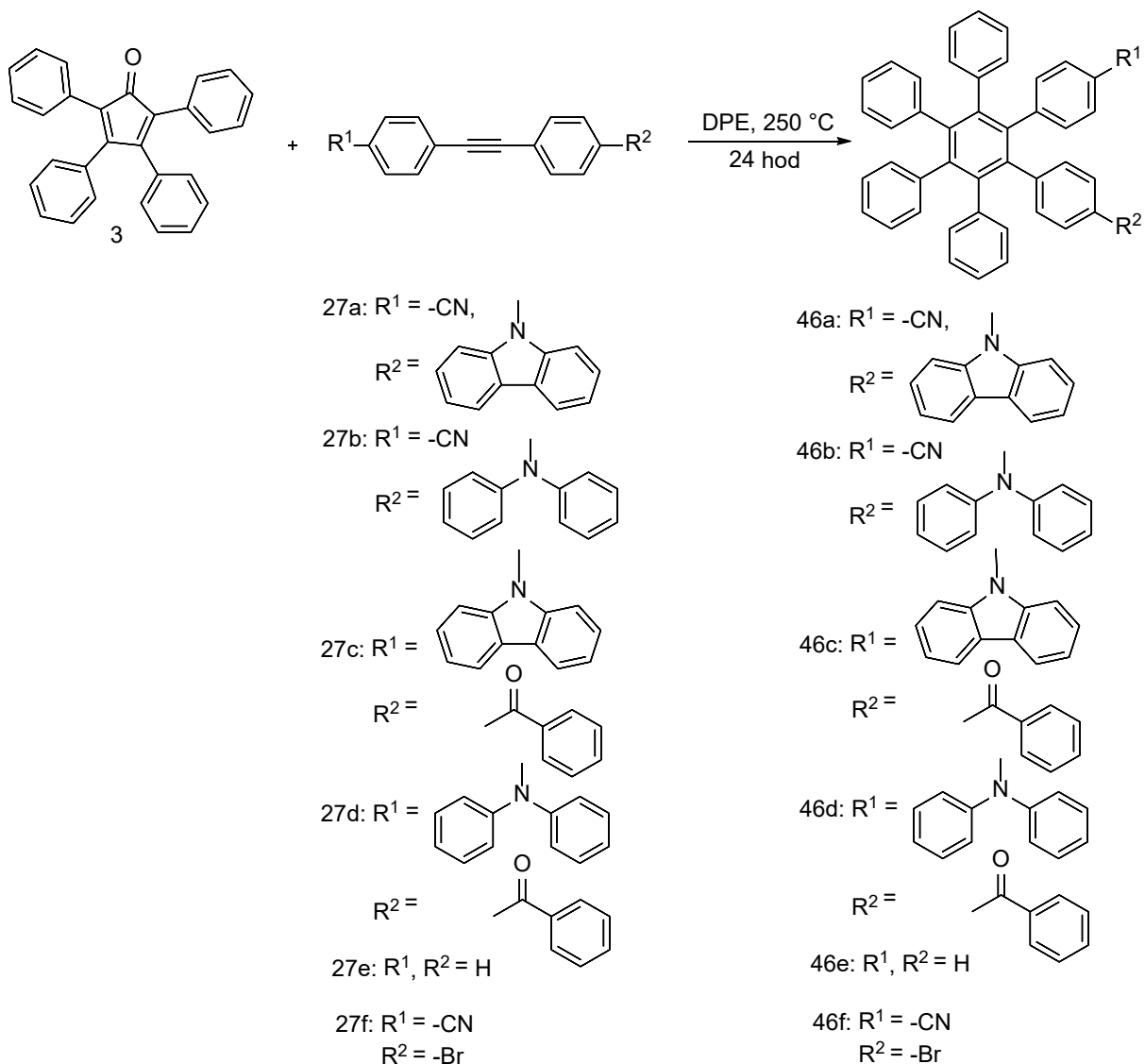
Odparek byl použit do dalšího reakčního kroku bez nutného čištění, a sice v množství 414,1 mg (96 %).



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,49\text{--}7,48$  (m, 4H);  $7,27\text{--}7,26$  (m, 4H);  $6,90\text{--}6,88$  (m, 6H);  $6,85\text{--}6,78$  (m, 3H);  $6,78\text{--}6,76$  (m, 6H) ppm.

## 2.3. Syntéza hexaarylbenzenů 46

### 2.3.1. Diels-Alderovou reakcí

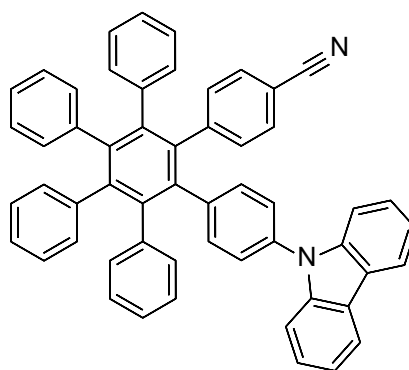


Do baňky byly předloženy výchozí diarylacetylen (1 ekv.) a 2,3,4,5-tetrafenylcyklopenta-2,4-dien-1-on (1 ekv.). Byla provedena evakuace a zpětné naplnění argonem. Výchozí látky byly rozpuštěny v roztaveném difenyletheru (3,7 ml/1mmol) a reakční směs zahřívána na teplotu 250 °C po dobu 24 hodin.

Byly tak připraveny následující hexaarylbenzeny:

#### 3,4,5,6-tetrafenyl-1-((9H-karbazol-9-yl)fenyl)-2-(4-kyanfenyl)-benzen 46a

Reakční směs byla ochlazena, vylita do 15 ml MeOH. Vyloučená sraženina byla odsána, koláč byl důkladně promýván MeOH a následně sušen na vzduchu. Bylo tak získáno 468 mg produktu 46a jako šedého prášku (77 %).



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8,08 (d, 2H,  $J$  = 7,8 Hz); 7,40–7,37 (m, 2H); 7,35–7,32 (m, 1H); 7,29–7,28 (m, 2H); 7,25–7,23 (m, 2H); 7,07–7,05 (m, 4H); 7,02–6,96 (m, 7H); 6,92–6,83 (m, 16H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 157,2; 146,1; 141,4; 141,1; 140,7; 140,1; 139,99; 139,92; 139,89; 139,6; 139,5; 139,2; 138,5; 135,0; 132,6; 132,2; 131,3; 131,21; 131,18; 130,7; 129,7; 127,0; 126,9; 126,8; 125,9; 125,7; 125,5; 123,2; 123,1; 120,2, 119,8; 118,9; 118,8; 109,4; 109,2 ppm.

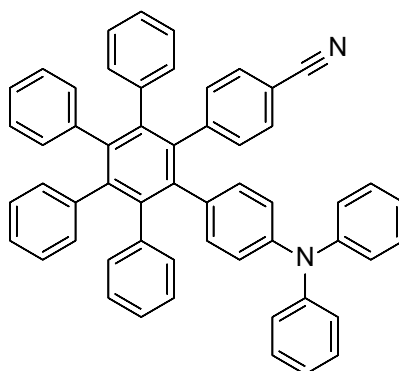
HRMS (MALDI,  $m/z$ ): pro  $\text{C}_{55}\text{H}_{36}\text{N}_2$  vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  724,28785;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  747,27762;

nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  724,28869 ( $\Delta$  = 0,00084 ppm);  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  747,27871 ( $\Delta$  = 0,00109 ppm).

IČ (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 577,8 (m); 698 (s); 753 (s); 854 (m); 1231 (m); 1487 (m); 1601 (w); 2225 CN (w); 3048 (vw).

### 3,4,5,6-tetrafenyl-1-(4-difenylamino-fenyl)-2-(4-kyanfenyl)-benzen 46b

Reakční směs byla ochlazená, vylita do 15 ml MeOH. Vyloučená sraženina byla odsána, koláč byl promýván MeOH a následně sušen na vzduchu. Filtrační koláč byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, hex/EtOAc 8:1). Bylo tak získáno 161 mg produktu 46b jako šedo-bílého prášku (38 %).



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,23\text{--}7,22$  (m, 2H);  $7,20\text{--}7,16$  (m, 4H);  $6,99\text{--}6,97$  (m, 2H);  $6,95\text{--}6,89$  (m, 5H);  $6,89\text{--}6,97$  (m, 21H);  $6,64\text{--}6,63$  (m, 2H);  $6,61\text{--}6,60$  (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 147,5$ ;  $146,4$ ;  $145,3$ ;  $141,1$ ;  $140,7$ ;  $140,5$ ;  $140,1$ ;  $140,0$ ;  $139,83$ ;  $139,79$ ;  $139,77$ ;  $138,5$ ;  $134,7$ ;  $132,2$ ;  $132,1$ ;  $131,3$ ;  $131,24$ ;  $131,23$ ;  $131,20$ ;  $130,4$ ;  $129,7$ ;  $129,0$ ;  $127,0$ ;  $126,7$ ;  $125,7$ ;  $125,41$ ;  $125,38$ ;  $123,6$ ;  $123,27$ ;  $122,4$ ;  $119,1$ ;  $118,8$ ;  $108,9$  ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro  $\text{C}_{55}\text{H}_{38}\text{N}_2$  vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  726,30350;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  749,29327;

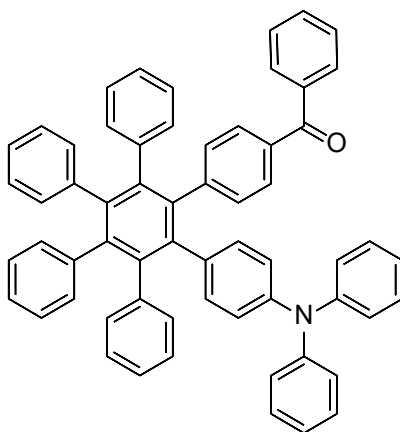
nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  726,30478 ( $\Delta = 0,00128$  ppm);  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  749,29467 ( $\Delta = 0,0014$  ppm).

Elementární analýza pro  $\text{C}_{55}\text{H}_{38}\text{N}_2$  (726,923) vypočteno C 90,88; H 5,27; N 3,85; nalezeno C 90,65; H 5,58; N 3,57 %.

IČ (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 504 (s); 692 (vs); 750 (s); 1072 (w); 1273 (m); 1487 (m); 1596 (w); 2225 CN (vw); 3024 (vw).

#### 1-(4-benzoylfenyl)-3,4,5,6-tetrafenyl-2-(4-difenylamino-fenyl)benzen 46c

Reakční směs byla ochlazena a zředěna DCM. Směs byla promyta vodou, organická vrstva oddělena, vysušena  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a odpařena na vakuové rotační odparce. Přítomný DPE byl odstraněn vakuovou destilací (2 mbar,  $90^\circ\text{C}$ ) a produkt dočištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, hex/EtOAc 8:1). Bylo tak získáno 95,6 mg produktu 46c jako žluté krystalické látky (29 %).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,63\text{--}7,61$  (m, 2H);  $7,56\text{--}7,52$  (m, 1H);  $7,44\text{--}7,39$  (m, 4H);  $7,14\text{--}7,10$  (m, 4H);  $7,02\text{--}7,00$  (m, 2H);  $6,94\text{--}6,83$  (m, 26H);  $6,71\text{--}6,69$  (m, 2H);  $6,64\text{--}6,62$  (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 196,6; 147,6; 145,8; 145,1; 140,8; 140,6; 140,41; 140,39; 140,34; 140,26; 140,12; 139,98; 139,96; 139,4; 137,9; 135,2; 134,1; 132,2; 132,1; 131,4; 131,3; 129,8; 129,0; 128,6; 128,1; 126,8; 126,6; 125,5; 125,32; 125,27; 123,5; 123,2; 122,2$  ppm.

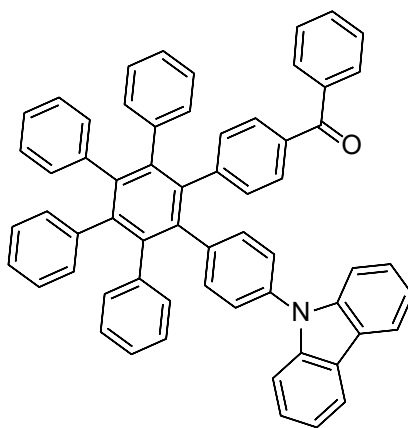
HRMS (MALDI, m/z): pro  $\text{C}_{61}\text{H}_{43}\text{NO}$  vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  806,34230;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  828,32424;  $[\text{M}+\text{K}]^+$  844,29818; nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  806,33971 ( $\Delta = -0,00259$  ppm);  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  828,32514 ( $\Delta = 0,0009$  ppm);  $[\text{M}+\text{K}]^+$  844,29957 ( $\Delta = 0,00139$  ppm).

Elementární analýza pro  $\text{C}_{61}\text{H}_{43}\text{NO}$  (806,021) vypočteno C 90,90; H 5,38; N 1,74; nalezeno C 90,63; H 5,62; N 3,63 %.

IČ (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 506 (w); 693 (vs); 748 (m); 1272 (m); 1489 (m); 1588 (m); 1658 (w); 3025 (vw).

### 1-(4-benzoylphenyl)-3,4,5,6-tetrafenyl-2-((9H-karbazol-9-yl)fenyl)-benzen 46d

Reakční směs byla ochlazená a zředěna DCM. Směs byla promyta vodou, organická vrstva oddělena, vysušena  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a odpařena na vakuové rotační odparce. Přítomný DPE byl odstraněn vakuovou destilací (2 mbar, 90 °C) a produkt dočištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, hex/EtOAc 8:1). Bylo tak získáno 244,5 mg produktu 46d jako žluto-bílé krystalické látky (68 %).



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,07$  (d, 2H,  $J = 7,6$  Hz); 7,61–7,60 (m, 2H); 7,50–7,48 (m, 1H); 7,45–7,55 (m, 2H); 7,35–7,28 (m, 4H); 7,24–7,20 (m, 2H); 7,08–7,05 (m, 6H); 7,03 (d, 2H,  $J = 8,7$ ); 7,00–6,87 (m, 20H) ppm.

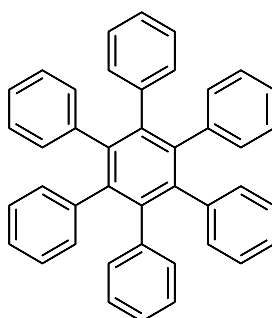
$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 196,5$  (CO); 145,5; 141; 140,9; 140,7; 140,6; 140,21; 140,19; 140,15; 140,13; 140,0; 139,4; 139,3; 137,7; 134,8; 134,3; 132,7; 132,1; 131,4; 131,3; 129,8;

128,8; 128,2; 126,92; 126,89; 126,73; 126,71; 125,8; 125,7; 125,6; 125,45; 125,43; 123,1; 120,2; 120,0; 109,5 ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro  $C_{61}H_{41}NO$  vypočteno  $[M+H]^+$  804,32664;  $[M+Na]^+$  826,30858;  $[M+K]^+$  842,28252; nalezeno  $[M+H]^+$  804,32421 ( $\Delta = -0,00243$  ppm);  $[M+Na]^+$  826,30994 ( $\Delta = 0,00136$  ppm);  $[M+K]^+$  842,28397 ( $\Delta = 0,00145$  ppm).

IČ (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 697 (vs); 749 (s); 917 (w); 1231 (w); 1451 (m); 1599 (w); 1658 (w); 3054 (vw).

### Hexafenylbenzen 46e

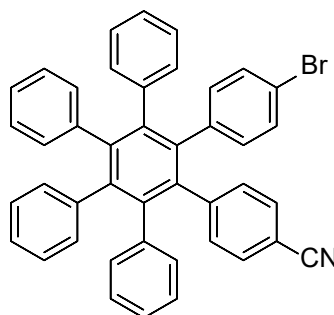


Reakční směs byla ochlazená, vylita do 25 ml MeOH. Vyloučená sraženina byla odsána, koláč byl promýván MeOH a následně sušen na vzduchu. Bylo tak získáno 245 mg produktu 46e jako bílého prášku (51 %).

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 6,85-6,84$  (m, 30H) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou <sup>53</sup>.

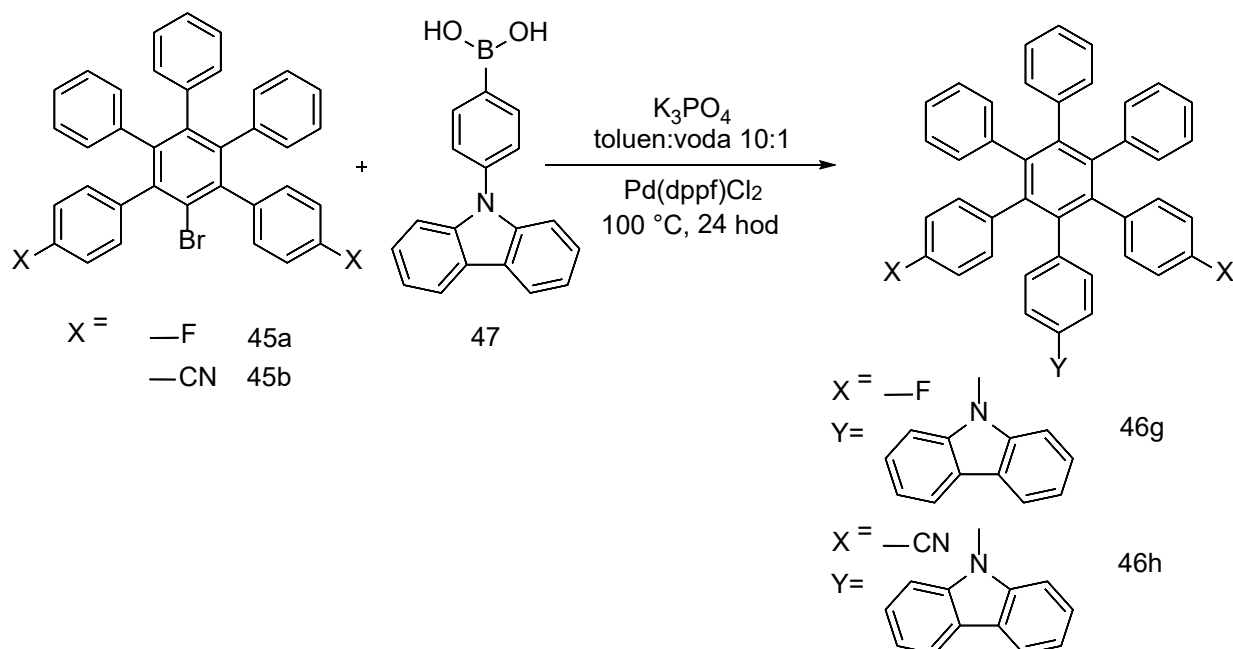
### 1-(4-bromfenyl)-3,4,5,6-tetrafenyl-2-(4-kyanfenyl)benzen 46f



Reakční směs byla ochlazená. Přítomný DPE byl odstraněn vakuovou destilací (2 mbar, 90 °C) a produkt dočištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, hex/EtOAc 3:1). Bylo tak získáno 501 mg produktu 46f jako červené krystalické látky (46 %), který byl použit do reakce.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,35\text{--}7,31$  (m, 3H);  $7,23\text{--}7,08$  (m, 6H);  $7,02\text{--}7,00$  (m, 3H);  $6,94\text{--}6,76$  (m, +5H);  $6,68\text{--}6,66$  (m, 2H) ppm.

### 2.3.2. Postupnou arylací



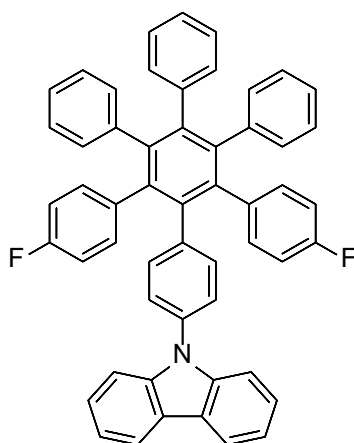
Do baňky byl předložen 1 ekv. 1-brom-3,4,5-trifenyl-2,6-bisarylbenzen (45), 1,5 ekv. (9H-karbazol-9-yl)fenylboronové kyseliny (47), 4 ekv.  $\text{K}_3\text{PO}_4$  a 4 mol. %  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ . Dále byla přidána rozpouštědla toluen:voda 10:1 (20 ml toluenu/1 mmol, 0,2 ml  $\text{H}_2\text{O}$ /1 mmol). Směs byla prubávána proudem argonu po dobu 5 minut. Dále byla zahřívána na  $100\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 24 hodin.

Reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu, zfiltrována přes vrstvu Celitu a promývána DCM. Filtrát byl vysušen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a odpařen na vakuové rotační odparce.

Byly tak připraveny následující hexaarylbenzeny:

#### 4,5,6-trifenyl-1,3-bis-(4-fluorfenyl)-2-((9H-karbazol-9-yl)fenyl)benzen 46g





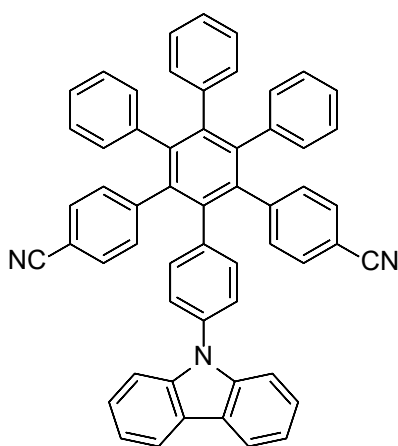
Odparek byl rozpuštěn v minimálním množství DCM a srážen MeOH. Vyloučená sraženina byla odsána. Filtrát byl odpařen na vakuové rotační odparce, odpařením tak bylo získáno 30 mg produktu 46g (10 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8,15–8,14 (m, 3H); 7,62–7,55 (m, 6H); 7,48–7,44 (m, 2H); 7,41–7,38 (m, 6H); 7,30–7,26 (m, 3H); 7,12–7,08 (m, 2H); 6,89–6,76 (m, 13H) ppm.

$^{19}\text{F}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -116,2 ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro  $\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{F}_2\text{N}$  vypočteno  $M^+$  735,27376; nalezeno  $M^+$  735,27514 ( $\Delta$  = 0,00138 ppm).

#### 4,5,6-trifenyl-2-((9H-karbazol-9-yl)fenyl)-1,3-bis(4-kyanfenyl)-benzen 46h



Odparek byl rozpuštěn v minimálním množství DCM a srážen MeOH. Vyloučená sraženina byla odsána a promyta MeOH. Bylo tak získáno 55 mg produktu 46h (10 %).

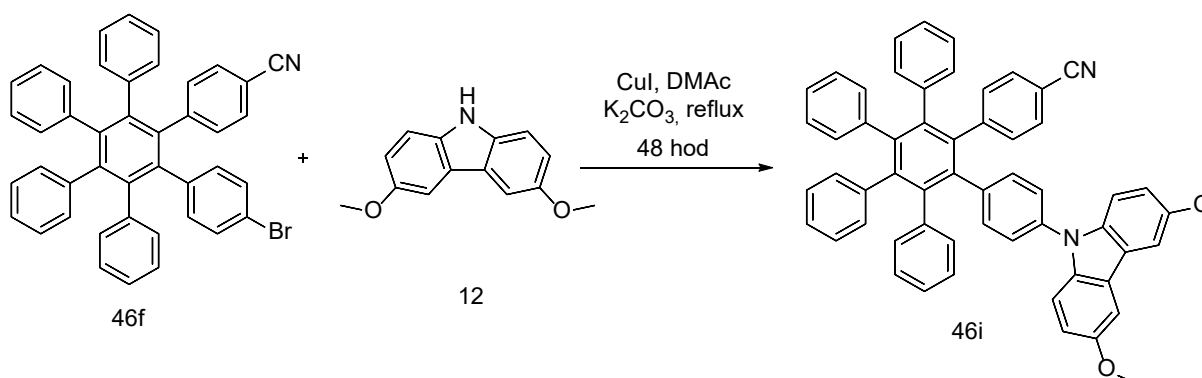
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8,19–8,13 (m, 5H); 7,92–7,90 (m, 2H); 7,72–7,70 (m, 2H); 7,62–7,55 (m, 7H); 7,52–7,43 (m, 5H); 7,41–7,38 (m, 8H), 7,34–7,26 (m, 6H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140,9; 140,8; 139,3; 137,7; 137,3; 129,8; 128,5; 127,5; 127,4; 127,1; 126,0; 125,9; 123,5; 123,3; 120,4; 120,3; 120,1; 119,9; 109,8; 109,7$  ppm.

HRMS (MALDI,  $m/z$ ): pro  $\text{C}_{56}\text{H}_{35}\text{N}_3$  vypočteno  $[\text{M}]^+$  749,28310; nalezeno  $[\text{M}]^+$  749,28467 ( $\Delta = 0,00157$  ppm).

### 2.3.3. C–N cross-couplingem

#### 2.3.3.1. 3,4,5,6-tetrafenyl-1-(4-(3,6-dimethoxy-9H-karbazol-9-yl)fenyl)-2-(4-kyanofenyl)benzen 46i

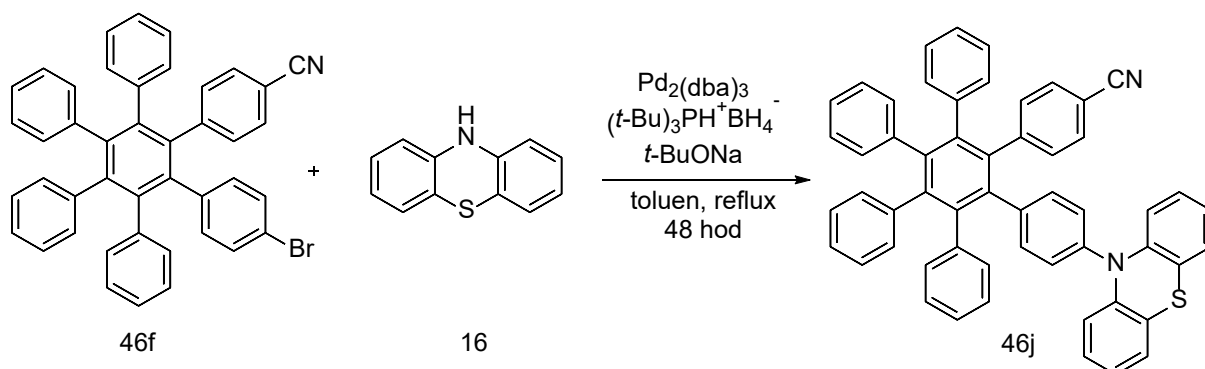


Do vialky bylo předloženo 250 mg 1-(4-bromfenyl)-3,4,5,6-tetrafenyl-2-(4-kyanfenyl)benzenu (46f) (0,391 mmol, 1,2 ekv.), 74,12 mg 3,6-dimethoxy-9H-karbazolu (12) (0,326 mmol), 34 mg CuI (0,171 mmol, 0,525 ekv.) a 133 mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,945 mmol, 2,9 ekv.). Vialka byla vevakuována a zpětně naplněna argonem. Stříkačkou bylo přidáno 4 ml DMAc a reakční směs byla míchána při teplotě 180 °C po dobu 48 hodin. Poté byla reakční směs ochlazená, vylita do 20 ml vody. Vyloučený produkt byl odsán a promýván MeOH. Filtrační koláč byl podroben sloupcové chromatografii (silikagel, DCM:PE 4:1), avšak směs se nepodařilo účinně rozdělit.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,05\text{--}7,00$  (m, 5H); 6,98–6,93 (m, 8H); 6,91–6,83 (m, 23H); 3,92 (s, 6H) ppm.

HRMS (MALDI,  $m/z$ ): pro  $\text{C}_{57}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$  vypočteno  $[\text{M}]^+$  784,30898;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  807,29875; nalezeno  $[\text{M}]^+$  784,30933 ( $\Delta = 0,00035$  ppm);  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  807,29922 ( $\Delta = 0,00047$  ppm).

### 2.3.3.2. 3,4,5,6-tetrafenyl-1-(4-(10*H*-fenothiazin-10-yl)fenyl)-2-(4-kyanofenyl)benzen



Do vialky bylo předloženo 250 mg 1-(4-bromfenyl)-3,4,5,6-tetrafenyl-2-(4-kyanofenyl)benzenu (46f) (0,391 mmol, 1,2 ekv.), 64,96 mg 10*H*-fenothiazinu (16) (0,326 mmol), 10 mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0,011 mmol), 112 mg *t*-BuONa (1,165 mmol) a 3 mg  $(t\text{-Bu})_3\text{PH}^+\text{BF}_4^-$  (0,01 mmol). Vialka byla vevakuována a zpětně naplněna argonem. Stríkačkou bylo přidáno 4 ml bezvodného toluenu a reakční směs byla míchána při teplotě 110 °C po dobu 48 hodin. Reakční směs byla ochlazená, zfiltrována přes vrstvu Celitu, promyta DCM a odpařena na vakuové rotační odparce.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,35\text{--}7,31$  (m, 2H);  $7,27\text{--}7,22$  (m, 6H);  $7,16\text{--}7,11$  (m, 5H);  $7,10\text{--}7,08$  (m, 2H);  $7,06\text{--}7,00$  (m, 4H);  $6,92\text{--}6,85$  (m, 17H) ppm.

HRMS (MALDI, *m/z*): pro  $\text{C}_{55}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}$  vypočteno  $[\text{M}]^+$  756,25992;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  779,24969; nalezeno  $[\text{M}]^+$  756,25948 ( $\Delta = -0,00044$  ppm);  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  779,24949 ( $\Delta = -0,0002$  ppm).

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

#### 3.1. Syntéza

##### 3.1.1. Příprava výchozích sloučenin

**2,3,4,5-Tetrafenylcyklopenta-2,4-dienon** (3) byl připravenou aldolovou kondenzací mezi difenylacetonem (1) a benzilem (2) za bazické katalýzy KOH v ethanolu. Reakce poskytla 72 % produktu 3. (Schéma 13)

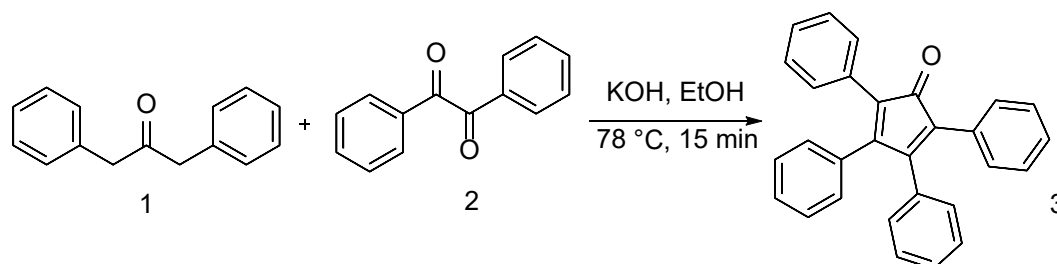


Schéma 13 Příprava 2,3,4,5-tetrafenylcyklopenta-2,4-dienonu

##### 3.1.1.1. Příprava sloučenin s elektrondonorním působením

***N,N*-difenyl-4-jodanilin** (5) byl připraven snadnou jodací ( $S_EAr$ ) trifenylaminu (4) za laboratorní teploty pomocí *N*-jodsukcinimidu, poskytující  $I^+$  elektrofil. (Schéma 14)

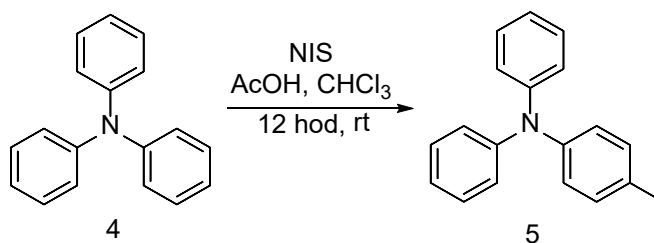


Schéma 14 Příprava *N,N*-difenyl-4-jodanilinu

Pro syntézu **9-(4-jodfenyl)-9*H*-karbazolu** (10) bylo vyzkoušeno více syntetických strategií.

Jedna z nich je založena na C–N cross-couplingu Buchwald-Hartwigovou reakcí katalyzovanou CuI. Jednotlivé pokusy inspirované literaturou se lišily použitým halogenderivátem ligandy, bázemi a rozpouštědly, reakčními podmínkami a jsou shrnuty níže (Tabulka 3)

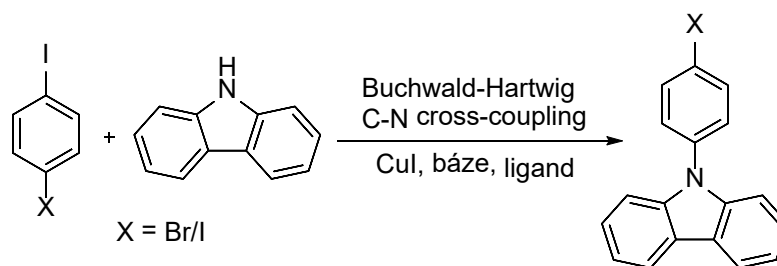
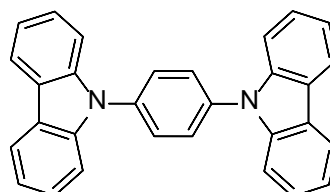


Schéma 15 Příprava 9-(4-jodfenyl)-9H-karbazolu C–N cross-couplingem

Tabulka 3 Optimalizace přípravy 9-(4-jodfenyl)-9H-karbazolu

	výchozí látka	kat.	báze	ligand	solvent	čas	teplota	výsledek
A	1,4-dijodbenzen	CuI	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,10-fenantrolin	toluen	1 den	120 °C	×
B	1,4-dijodbenzen	CuI	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18-crown-6	DMSO	1 hod	180 °C	2× C-N
C	1-brom-4-jodbenzen	CuI	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18-crown-6	DMSO	1 hod	180 °C	×
D	1-brom-4-jodbenzen	CuI	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	L-prolin	DMSO	1 den	180 °C	×
E	1-brom-4-jodbenzen	CuI	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,2-cyklohexandiamin	dioxan	1 den	reflux	2× C-N

Kromě metod B a E nebyla pozorována žádná reaktivita. Tyto dvě metody poskytly produkty rovnou dvojnásobného C–N cross-couplingu, a sice 1,4-bis(9H-karbazol-9-yl)benzen.



Druhou ze strategií, jak vytvořit novou C–N vazbu, bylo využití substituce nukleofilní aromatické mezi 1-fluor-4-nitrobenzenem (6) a 9H-karbazolem (7). Reakce probíhá adičně-elimináčním mechanismem přes Meisenheimerův intermediát. Následná redukce nitroderivátu 8 byla provedena nejprve pomocí SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O v ethanolu (po dobu 6 hodin za refluxu). Reakce však produkt neposkytla. Produkt 9 byl získán až redukcí hydrazin monohydrátem za katalýzy paladiem. Následovala diazotace vzniklého aminu 9 pomocí HCl a NaNO<sub>2</sub> a poté jodace KI. 9-(4-jodfenyl)-9H-karbazol (10) vznikl ve výtěžku 43 %. (Schéma 16)

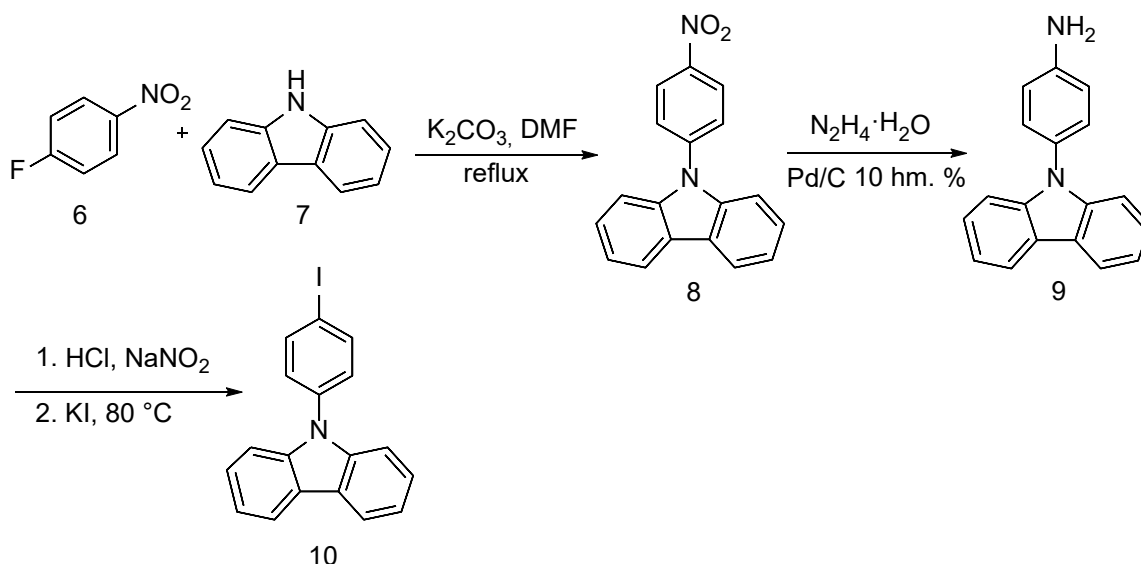


Schéma 16 Příprava 9-(4-jodfenyl)-9H-karbazolu s využitím  $S_NAr$

**3,6-Dimethoxy-9H-karbazol** (12) byl připraven z příslušného dibromderivátu 11 methanolátem sodným připraveným *in-situ* rozpouštěním sodíku v methanolu pod inertní atmosférou. Reakce byla katalyzována pomocí CuI. (Schéma 17)

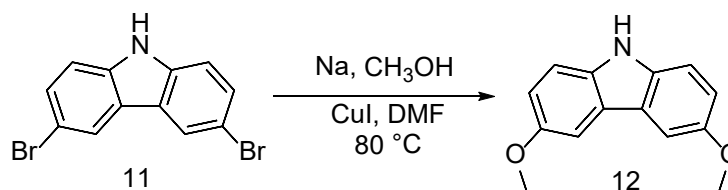


Schéma 17 Příprava 3,6-dimethoxy-9H-karbazolu

Produkt 12 byl arylován ve smyslu C–N cross-couplingu Buchwald-Hartwigovou reakcí katalyzovanou CuI. Pro cross-coupling byly voleny dva různé halogenderiváty. (Schéma 18)

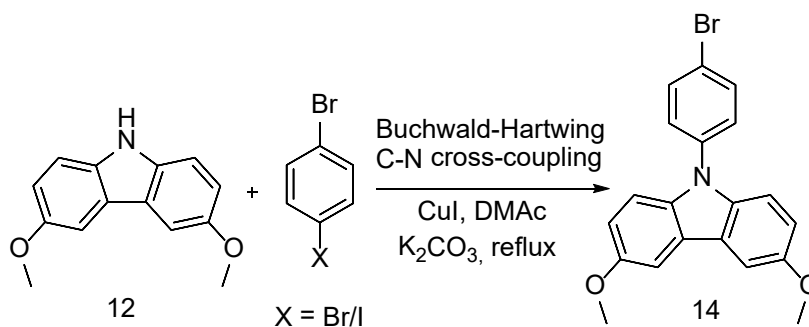


Schéma 18 Příprava 9-(4-bromfenyl)-3,6-dimethoxy-9H-karbazolu C–N cross-couplingem

X = Br, I: Výchozí 1-brom-4-jodbenzen byl použit v přebytku 2 ekv. Reakční směs po reakci obsahovala nezreagovaný 1-brom-4-jodbenzen a majoritně produkt dvojnásobného C–N cross-couplingu, který ze směsi samovolně vykrytalizoval.

X = Br, Br: Výchozí 1,4-dibrombenzen byl použit v přebytku 4 ekv. pro vyvarování se vzniku produktu dvojnásobného C–N cross-couplingu. Reakce poskytla produkt 9-(4-bromfenyl)-3,6-dimethoxy-9H-karbazol (14) ve výtěžku 82 % po sloupcové chromatografii.

Část 9-(4-bromfenyl)-3,6-dimethoxy-9H-karbazolu (14) byla použita pro přípravu příslušné boronové kyseliny. Tato příprava spočívá v lithiaci a následné borylaci. V prvním kroku se jedná o vzájemnou interkonverzi, jejíž hnací silou je rozdíl v bazicitě (pKa) vzniklého aryl-lithia (méně bazické) a butyl-lithia. Druhá reakce spočívá v transmetalaci mezi aryl-lithiem a triisopropylborátem za vzniku diisopropylesteru boronové kyseliny. Následnou kyselou hydrolyzou vznikla **4-(3,6-dimethoxy-9H-karbazol-9-yl)fenylboronová kyselina (15)** ve výtěžku pouhých 17 %. Příčinou může být nestabilita triisopropylborátu, který i jako čerstvě predestilovaný rychle podléhá hydrolyze na kyselinu boritou, zdroj kyselého vodíku likvidující *in-situ* vzniklé aryl-lithium. (Schéma 19)

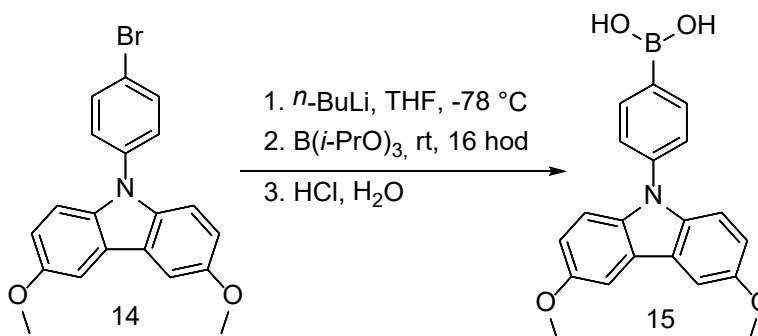
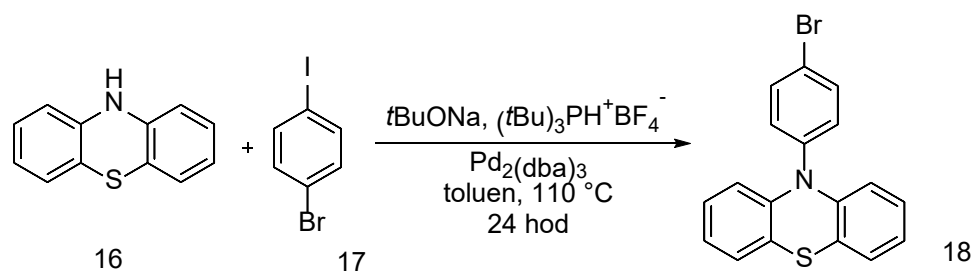
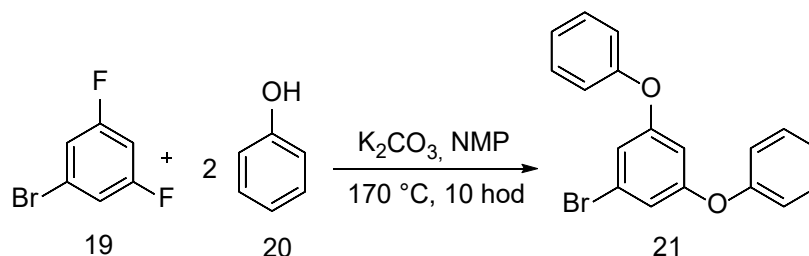


Schéma 19 Příprava 4-(3,6-dimethoxy-9H-karbazol-9-yl)fenylboronové kyseliny lithiací a borylací

Pro přípravu **10-(4-bromfenyl)-10H-fenothiazinu (18)** bylo analogicky využito syntetické cesty zahrnující S<sub>N</sub>Ar jako v případě 9-(4-nitrofenyl)-9H-karbazolu. Reakce poskytla směs produktů včetně kýženeho, který se však opakovaným dělením nepodařilo izolovat. Proto byl produkt 18 připraven pomocí C–N cross-couplingu Buchwald-Hartwigovou reakcí mezi fenothiazinem (16) a 3 ekv. 1-brom-4-jodbenzenu (17) katalyzovanou tentokrát komplexem paladia, a sice Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> za přítomnosti ligandu tris(*t*-butyl)fosfonium-tetrafluoroborátu a báze *t*-BuONa v toluenu ve výtěžku 55 % po sloupcové chromatografii.



**3,5-Difenoxy-1-brombenzen** (21) byl připraven z 3,5-difluor-1-brombenzenu (19) a fenolu (20) ve smyslu substituce nukleofilní aromatické, probíhající adičně–eliminačním mechanismem. 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 skeletu HPB. Pokračování syntetické cesty bude předmětem dalšího zkoumání.



### 3.1.1.1. Příprava sloučenin s elektronakceptorním působením

4-(Trimethylsilyl)ethynylaromáty 25 byly připraveny jednotnou metodou z příslušných halogenderivátů reakcí s trimethylsilylacetylenem ve smyslu Sonogashirova C–C cross-couplingu za katalýzy  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , ko-katalyzátoru  $\text{CuI}$  a TEA jakožto báze a rozpouštědla zároveň spolu s THF. Produkty 25a–c byly podrobeny desilylaci pomocí  $\text{MeOH}$  a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  v DCM za vzniku ethynylaromátů 26. (Schéma 20)





V případě donoru 9-(4-bromfenyl)-3,6-dimethoxy-9H-karbazolu (14) byla provedena optimalizace Sonogashirova cross-couplingu s příslušnými ethynylaromáty 26a–b (Schéma 22), několika pokusy shrnutými níže, včetně metody F „copper-free“. (Tabulka 4)

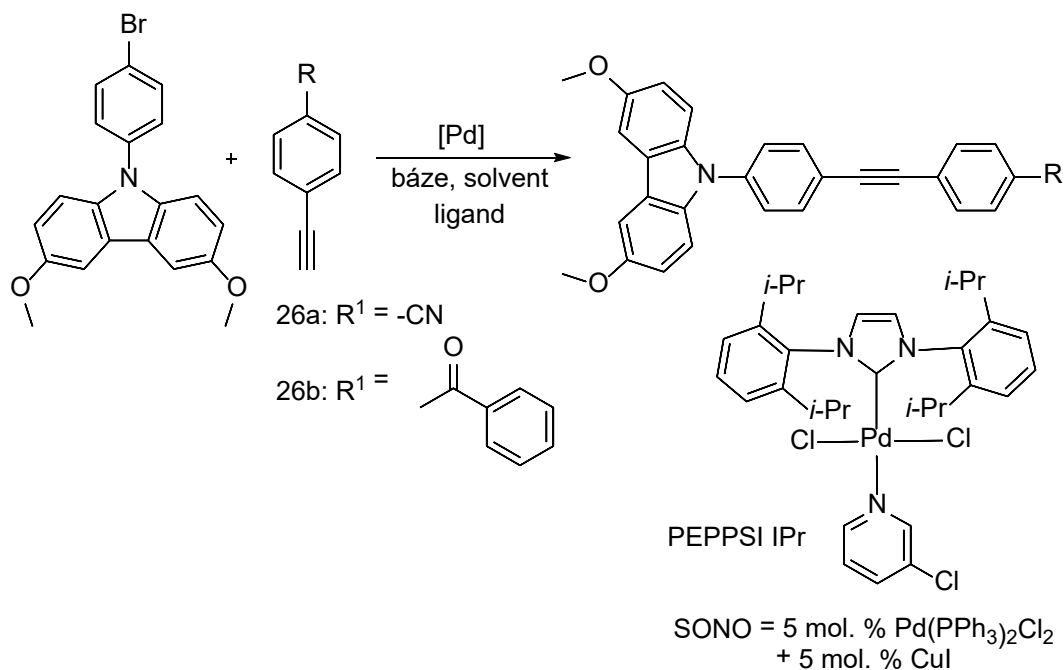


Schéma 22 Sonogashirov cross-coupling 9-(4-bromfenyl)-3,6-dimethoxy-9H-karbazolu

Tabulka 4 Optimalizace Sonogashirova cross-couplingu 9-(4-bromfenyl)-3,6-dimethoxy-9H-karbazolu

	ethynylaromát	kat.	ko-kat.	báze	ligand	solvent	čas	teplota	výsledek
A	<b>26a</b>	SONO	CuI	TEA	-	TEA+THF	1 den	70 °C	×
B	<b>26a</b>	PEPPSI IPr	CuI	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	TEA+THF	1 den	70 °C	×
C	<b>26a</b>	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	CuI	TEA		TEA+THF	1 den	70 °C	×
D	<b>26b</b>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CuI	TEA	-	TEA+THF	1 den	70 °C	×
E	<b>26b</b>	SONO	CuI	TEA	-	TEA+THF	1 den	70 °C	×
F	<b>26b</b>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		DBU, Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	XPhos	DMF	1 den	150 °C	×

Ani jedna z použitých metod bohužel neposkytla produkt Sonogashirova cross-couplingu.

Difenylacetylen (27e) byl připraven metodou „copper and solvent free“ dle literatury. Doba reakce byla na základě TLC prodloužena na 24 hodin namísto 2 hodin uváděných v literatuře. Reakce poskytla po sloupcové chromatografii 45 % produktu 27e.



**HAB 46f** byl jakožto halogenderivát využit ke dvěma reakcím, a sice C–N cross–couplingům s využitím 3,6-dimethoxy-9H-karbazolu (12) a fenothiazinu (16). Tato strategie byla zvolena na základě neúspěšnosti Songashirova cross–couplingu pro 9-(4-bromfenyl)-3,6-dimethoxy-9H-karbazol (14) a 10-(4-bromfenyl)-10H-fenothiazin (18). Metody byly použity tytéž jako v případě C–N cross–couplingů, jimiž byly připraveny meziprodukty 14 a 18. (Schéma 24)

Oba experimenty poskytly kýžené produkty 46i a 46j. Z časových důvodů však tyto sloučeniny nebyly dále čištěné sloupcovou chromatografií. Budou předmětem dalšího výzkumu a měření jejich fluorescenčních vlastností.

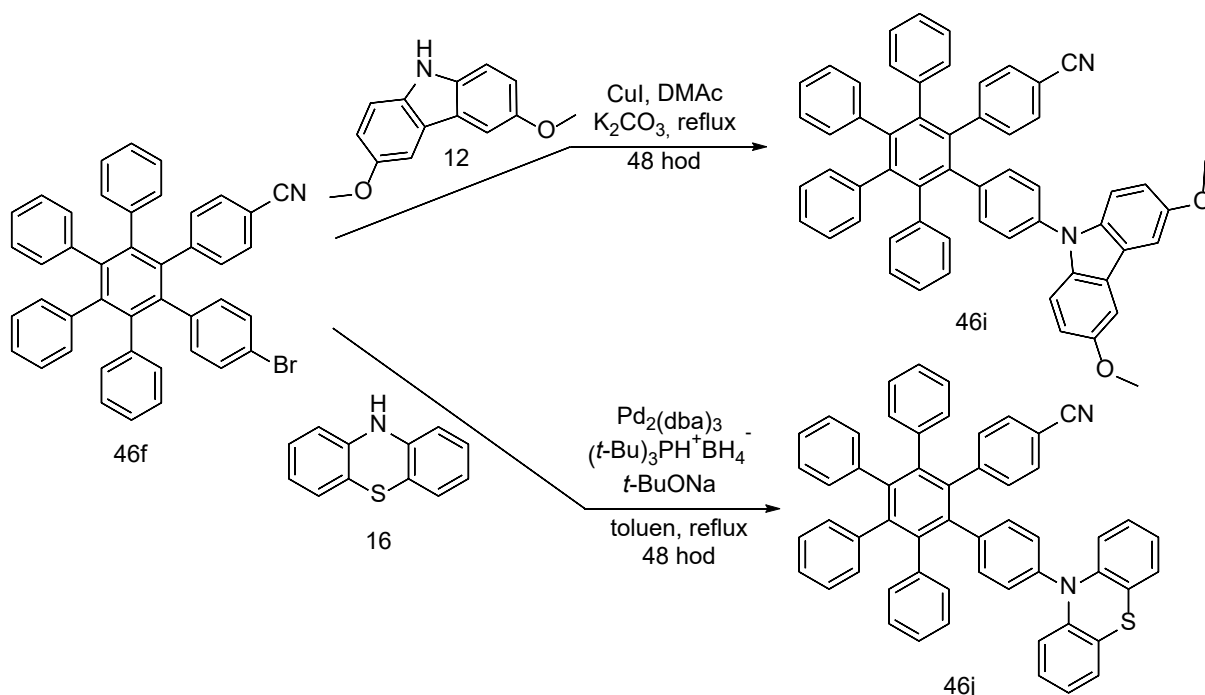


Schéma 24 C–N cross–coupling mezi HAB 46f a 3,6-dimethoxy-9H-karbazolem/10H-fenothiazinem

### 3.1.4. Strategie postupné arylace

Strategie syntézy HAB postupnou arylací byla zvolena z důvodu nezdařilých syntéz ve smyslu Sonogashirova cross-couplingu, poskytující dienofily pro Diels-Alderovu reakci. Dalšími důvody jsou jednak nemožnost připravit Diels-Alderovou cykloadicí A–D–A HAB bez vzniku směsi produktů, jednak vyzkoušet principiálně odlišnou syntetickou cestu a porovnat tak snadnost a výtěžnost obou cest.

Jako vzor pro novou syntetickou cestu byla použita práce německého týmu Lungericha <sup>21</sup>.

Výchozím bodem syntézy byl 4-nitroanilin (28), který byl 2 ekv. bromu snadno bromován ve smyslu  $S_EAr$  za vzniku 2,6-dibrom-4-nitroanilinu (29). Jeho snadnou arylací Suzuki-Miyaurovým cross-couplingem katalyzovaným  $Pd(OAc)_2$  byl připraven 2,6-difenyl-4-nitroanilin (31). Jeho následnou diazotací a náhradou diazoniové skupiny za jod pomocí KI a opětovnou arylací, tentokrát katalyzovanou  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ , byl připraven 3,4,5-trifenylnitrobenzen (33). Jeho redukce byla nejprve prováděna vodíkem na Pd/C, avšak neúspěšně. Redukce pomocí  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  poskytla výtěžek 79 %.

Dále byla provedena jodace pomocí 1,1. ekv. *N*-jodsukcinimidu v AcOH. Reakce byla sledována TLC, kdy již po hodině součinně vznikaly oba dva deriváty, a sice 3,4,5-trifenyl-2-jodanilin (35a) a 3,4,5-trifenyl-2,6-dijodanilin (35b) v hmotnostním poměru 2:1. Monojodderivát 35a není touto metodou možné selektivně připravit. Oba deriváty byly separovány sloupcovou chromatografií a dále využity. (Schéma 25)

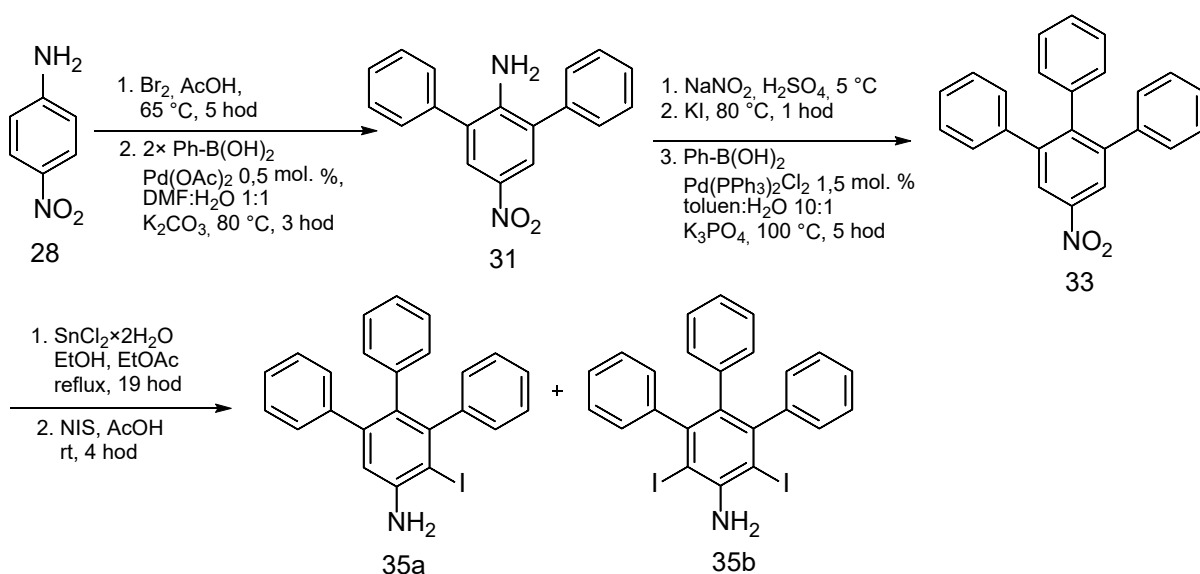


Schéma 25 Strategie postupné arylace výchozího 4-nitroanilinu

Vzniklý 3,4,5-trifenyl-2-jodanilin (35a) byl podroben třem dalším syntézám. (Schéma 26) Cesta **A** spočívá opět v arylaci fenyloboronovou kyselinou (30) za téže podmínek s využitím katalyzátoru Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Vzniklý 2,3,4,5-tetrafenylanilin (36) byl bromován do poslední volné polohy 2 ekv. bromu za vzniku 3,4,5,6-tetrafenyl-2-bromanilinu (37).

Ten byl úspěšně arylován 4-fluorfenylboronovou kyselinou s využitím katalyzátoru [1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen]palladium(II)dichloridu (Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>). Naopak běžně používaný katalyzátor Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> poskytl velice málo produktu, navíc obtížně dělitelného od výchozí látky. Vzniklý 2,3,4,5-tetrafenyl-6-(4-fluorfenyl)anilin byl diazotován a bromován pomocí *iso*-amylnitritu a bromoformu při 100 °C. Reakce bohužel neposkytla chtěný bromderivát. Následné arylace proto nemohly poskytnout HAB.

Cesta **B** spočívala v přímé arylaci monojodderivátu 35a substituovanou kyselinou, a sice 4-(difenylamino)fenylboronovou kyselinou (38) za katalýzy Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Vzniklý 3,4,5-trifenyl-2-(4-difenylamino)fenylanilin (39) byl podroben jodaci *N*-jodsukcinimidem, avšak neúspěšně. Ani bromace bromem neposkytla příslušný halogenderivát. K arylaci substituovanými boronovými kyselinami (nesoucí donorní/akceptorní skupiny) je tedy nutné přistoupit až v posledních dvou krocích, kdy je již vystavěn skelet nesoucí 4 fenylové kruhy. Arylace 4-(3,6-dimethoxy-9*H*-karbazol-9-yl)fenylboronovou kyselinou (15) nebyla úspěšná, docházelo přednostně k protodeboronaci boronové kyseliny 15 a reakce tak neposkytla žádný produkt.

Cesta **C** byla založena na předpokladu chemoselektivity monoarylace vůči skeletu nesoucí dva rozdílně reaktivní halogeny, a sice 2-brom-3,4,5-trifenyl-6-jodanilinu. Ten byl připraven bromací monojodderivátu 35a bromem. Tento prekurzor by mohl sloužit pro syntézu substituovaného hexaarylbenzenu, kde by D–A substituované fenylové kruhy byly oddělené nesubstituovaným fenylovým kruhem na skeletu benzenu (*meta*-substituované HAB). Takový HAB by mohl být elektrochemicky studován a srovnán s *ortho*-substituovanými HAB pro potvrzení TSCT přenosu náboje u *ortho*-substituovaných HAB.



fluor/4-kyanboronovými kyselinami nebyl účinný. Katalýza pomocí Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> za přítomnosti 4 ekv. báze K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> byla velice účinná, výchozí látky zreagovaly zcela za vzniku produktů 44a a 44b.

Následně byla prováděna jejich diazotace a halogenace. Klasické podmínky diazotace s využitím NaNO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a následné jodace pomocí KI zde nebyly účinné. Tyto reakce byly proto provedeny podle lit.<sup>21</sup> pomocí *iso*-amylnitritu a bromoformu ve výtěžcích více než 90 %. Následné arylace byly opět katalyzovány Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>. V případě produktu 46f vzniklo i značné množství 4,4'-bis(9*H*-karbazol-9-yl)-1,1'-bifenyl, produktu homo-couplingu boronové kyseliny 47.

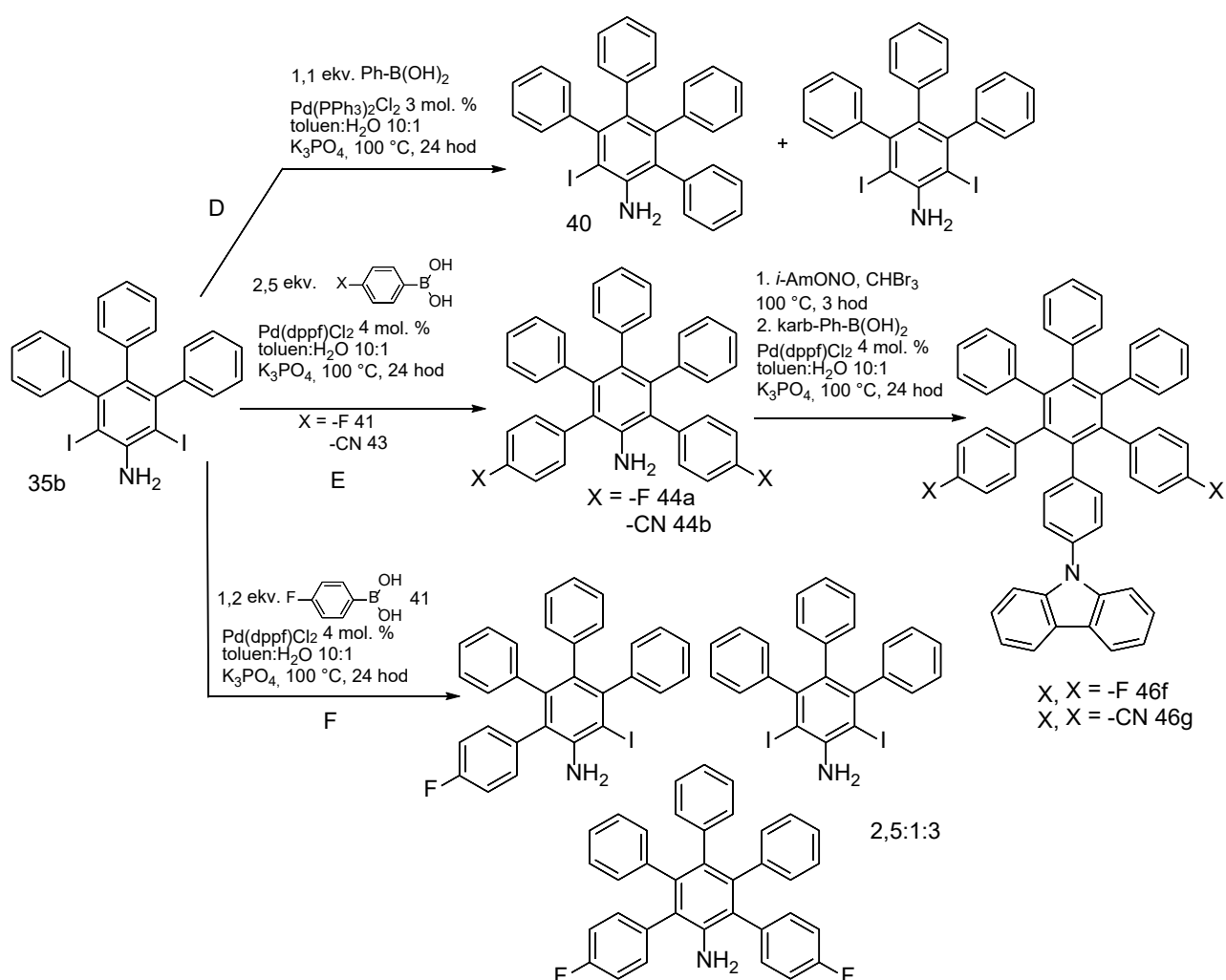


Schéma 27 Využití 3,4,5-trifenyl-2,6-jodanilinu pro přípravu HAB postupnou arylací



### 3.1.5. Strategie syntézy HAB cyklotrimerizací

Na základě poznatků z literatury byla vyzkoušena i metoda přípravy HAB cyklotrimerizací katalyzovanou oktakarboxyldikobaltem. Reakce byla konkrétně provedena na 4-((4-(difenylamino)fenyl)ethynyl)benzonitrilu (27b) v suchém 1,4-dioxanu při teplotě 100 °C. Byly očekávány dva regioizomery, a sice symetrický a nesymetrický. Reakce však bohužel neposkytla produkt. (Schéma 28)

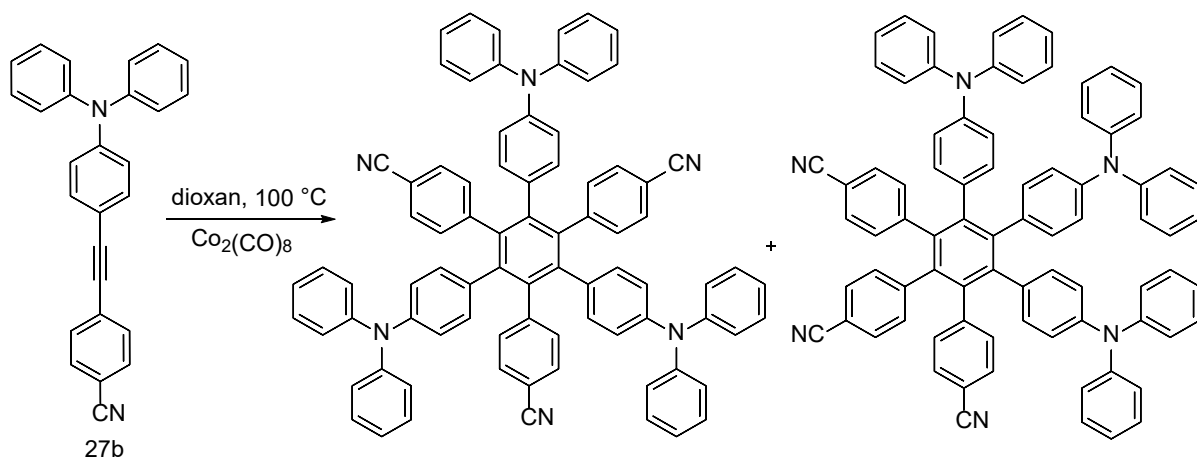
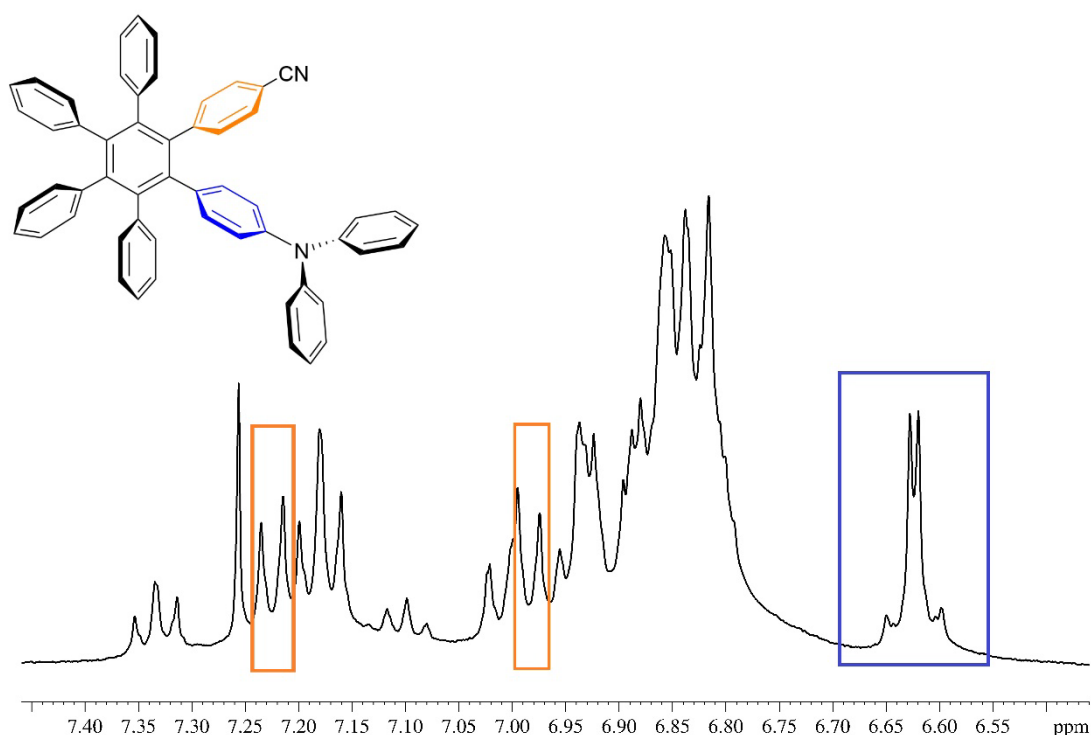


Schéma 28 Strategie syntézy HAB cyklotrimerizací

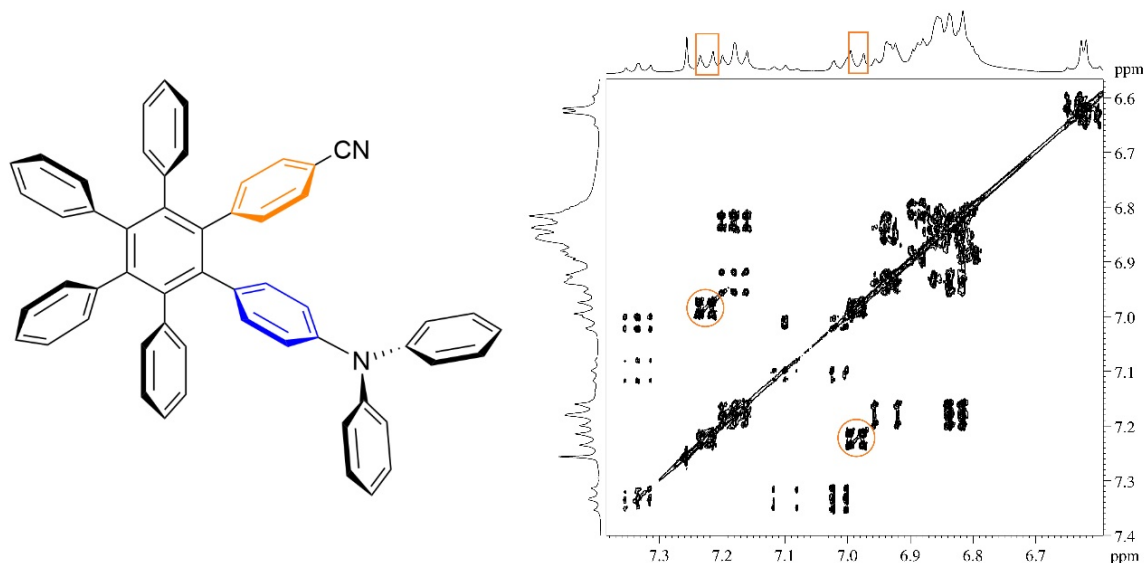
### 3.1.6. NMR studium struktury hexaarylbenzenů

Podle očekávání jsou  $^1\text{H}$  NMR spektra cílových sloučenin 46 aromatických oblastech komplikovaná. Na Obrázku 13 je zobrazena aromatická oblast sloučeniny **46b**. Lze v ní zřetelně odlišit benzenová jádra substituovaná elektronodonnými i elektronakceptorními skupinami. V obou případech se jedná o signály typické pro nesymetrické *para* disubstituce. V případě fenylového kruhu nesoucího difenylamino skupinu se jedná o systém AA'BB'. Nízký chemický posun aromatických protonů ( $\delta$  cca 6,65) odpovídá substituci elektronodonnou skupinou. V případě 4-kyanofenyl skupiny se jedná o systém AA'XX' o chemických posunech 6,95 ppm a 7,25 ppm.



Obrázek 13  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny **46b**

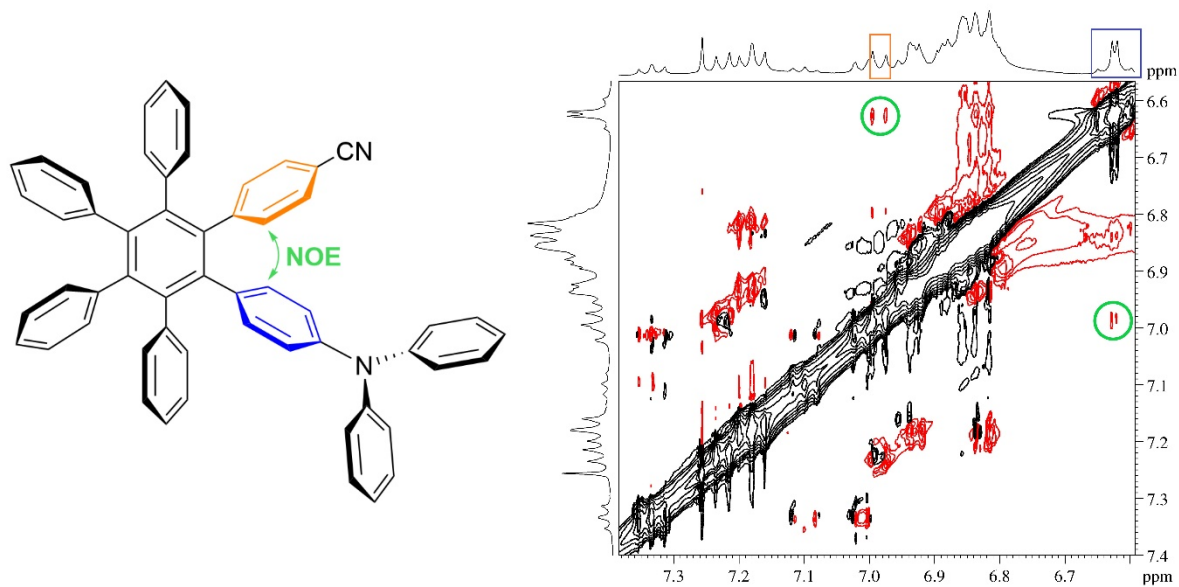
Pro jednoznačné potvrzení identity výše uvedených signálů bylo změřeno H,H-COSY spektrum, z něhož jednoznačně vyplývá, že výše uvedené přiřazení signálů bylo správné. (Obrázek 14)



Obrázek 14  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY spektrum sloučeniny **46b**

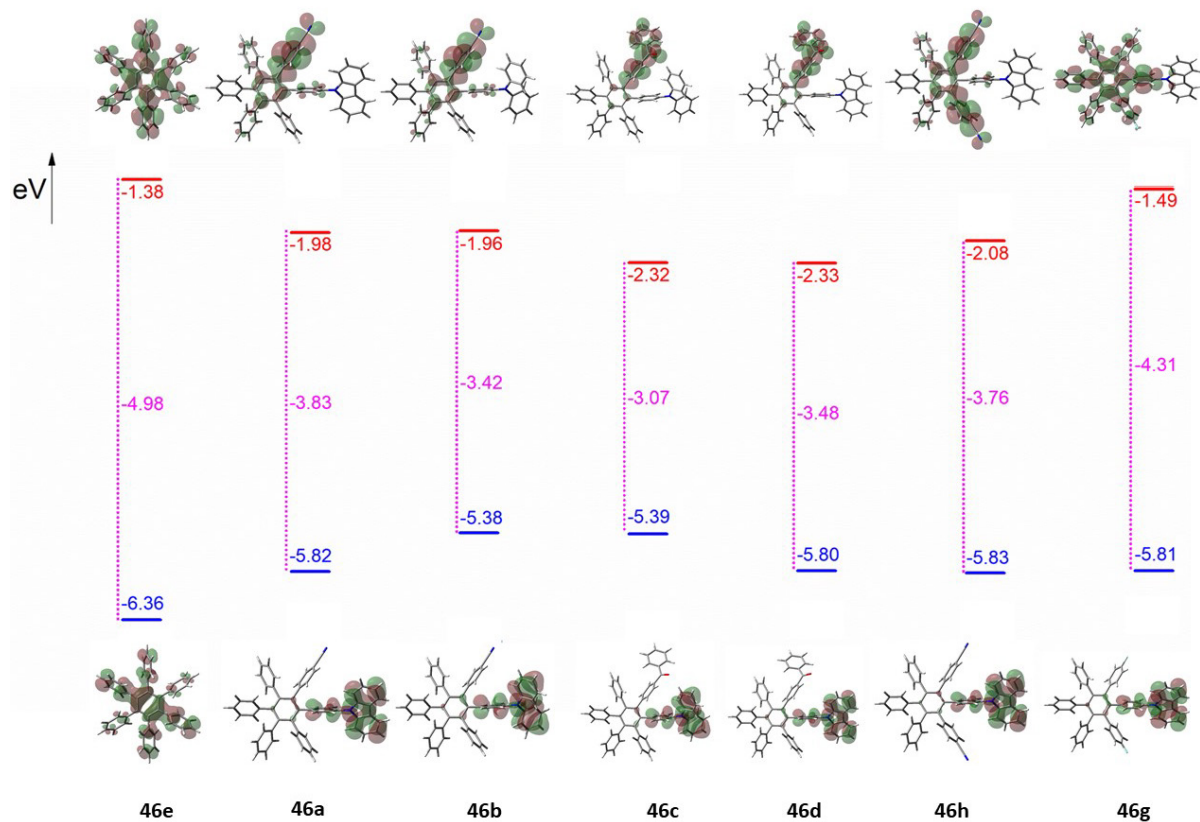
Jak je uvedeno v cílech práce, jedním z nich bylo vytvořit molekuly potenciálně schopné TSCT. Jedním z předpokladů tohoto přenosu náboje je dostatečná vzájemná prostorová blízkost donorních a akceptorních skupin v molekule. Po potvrzení jejich vzájemné prostorové blízkosti byla molekula studována pomocí pulzní techniky 2D NOESY. Tato technika odhaluje prostorovou blízkost spinových systémů, pokud jsou od vzdáleny maximálně 5 Å.

2D NOESY spektrum pro molekulu **46b** je na Obrázku 15. Zeleně označené krosníky indikují vzájemnou prostorovou blízkost sousedních fenylových skupin substituovaných donorní a akceptorní skupinou. Intenzita krosníku je nízká, prostorová blízkost obou zmíněných skupin se tedy nejspíše pohybuje právě na hranici vzdálenosti 5 Å.



Obrázek 15 2D NOESY spektrum sloučeniny 46b, směšovací čas 450 ms

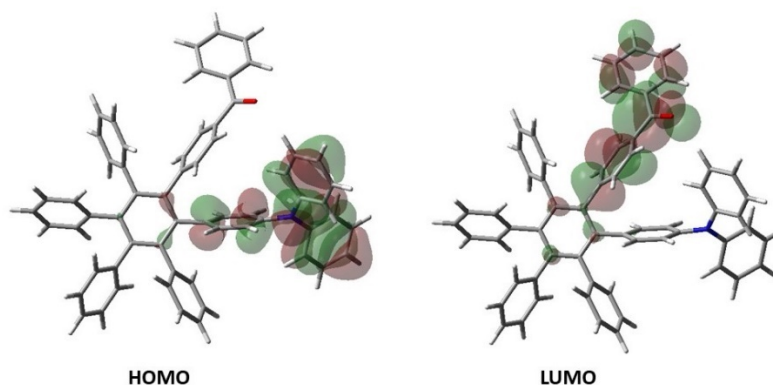
### 3.2. Teoretické studie



Obrázek 16 Elektronová struktura a rozložení hraničních orbitalů cílových sloučenin 46

Elektronová struktura a rozložení hraničních orbitalů připravených HAB a HPB byly studovány pomocí DFT výpočtů. (Tabulka 8) Výpočty byly provedeny pro rozpouštědlo DMF. Z Obrázku 16 vyplývá, že LUMO orbitály HAB jsou lokalizovány na fenylových kruzích substituovaných elektronakceptorními skupinami, a sice benzoyl a kyano. Naopak HOMO orbitály těchto HAB jsou lokalizovány na fenylech substituovaných elektrondonorními skupinami, a sice karbazol a difenylamino. Slabší míra separace je pozorována u sloučeniny **46b**, kdy LUMO orbital zasahuje do centrálního benzenového jádra a částečně i do sousedních fenylových kruhů, zejména v poloze 4 vůči 4-kyanfenyl skupině. Nejslabší separaci ze substituovaných HAB vykazuje sloučenina **46g** nesoucí dvě 4-fluorfenyl skupiny. Hodnota  $\Delta E_{(HOMO/LUMO)}$  **46g** činí 4,31 eV a je blízká nesubstituovanému HPB **46e** (4,98 eV), kde naopak dochází k plné delokalizaci elektronů.

Naopak nejsilnější separaci, tudíž nejnižší hodnotu  $\Delta E_{(HOMO/LUMO)}$ , vykazuje sloučenina **46c** nesoucí skupiny difenylamino a benzoyl (3,07 eV). Její HOMO a LUMO jsou prakticky dokonale oddělené (Obrázek 17).



Obrázek 17 Elektronová struktura a rozložení hraničních orbitalů sloučeniny **46c**

Z Obrázku 16 je taktéž zřejmé, že u HAB **46c** a **46d** nesoucí benzoyl skupinu jsou hraniční orbitály HOMO a LUMO úplně separované, nedochází k jejich překryvu (delokalizaci elektronů). Tato lokalizace hraničních orbitalů totiž vede k minimalizaci energetického rozdílu mezi singletovým a tripletovým stavem elektronu ( $\Delta E_{ST}$ ). Z toho vyplývá, že tyto HAB mají potenciál vykazovat TADF efekt. (viz 1.1.2)

Tabulka 5 Energetický rozdíl hraničních orbitalů a teoretická absorpční maxima sloučenin 46

Sloučenina	$\Delta E_{(\text{HOMO/LUMO})}$ [eV] (v DMF)	$\lambda_{\text{max}}(\Pi)$ vyp. [nm]*
46a	3,83	324
46b	3,42	363
46c	3,07	405
46d	3,48	357
46e (HPB)	4,98	249
46g	4,31	288
46h	3,76	330

\* $\lambda = \frac{h \cdot c}{10^{-9} \cdot \Delta E \cdot q_e}$  kde  $q_e$  je náboj elektronu ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C)

### 3.3. Elektrochemické studie

Elektrochemické chování studovaných látek bylo zkoumáno pomocí cyklické voltametrie a voltametrie s rotační diskovou elektrodou v prostředí bezvodého *N,N*-dimethylformamidu. Roztoky studovaných sloučenin byly připraveny v koncentraci  $5 \cdot 10^{-4}$  M a voltamogramy snímány rychlostí 100 mV/s.

V rámci dostupného potenciálového okna byla pozorována oxidace v rozmezí potenciálů od +1,01 V do 1,38 V. Nejsnáze se oxidovaly sloučeniny **46b** a **46c**, mající ve své struktuře elektronodorní difenylamino skupinu – tato oxidace byla v obou případech reverzibilní jednoelektronová. To poukazuje na tvorbu stabilního kation radikálu. Naopak sloučeniny **46a** (Obrázek 18), **46d** a **46h**, mající ve své struktuře karbazol (slabší elektronodorní skupina) se oxidují při pozitivnějších potenciálech (Tabulka 5) a oxidace probíhá ireverzibilně s výměnou dvou elektronů (zjištěno porovnáním limitních proudů oxidace a redukce při měření s rotační diskovou elektrodou). U látky **46h** byla navíc, při oxidaci, pozorována tvorba filmu (světle hnědý povlak) na elektrodě, který způsobil inhibici elektrodového děje.

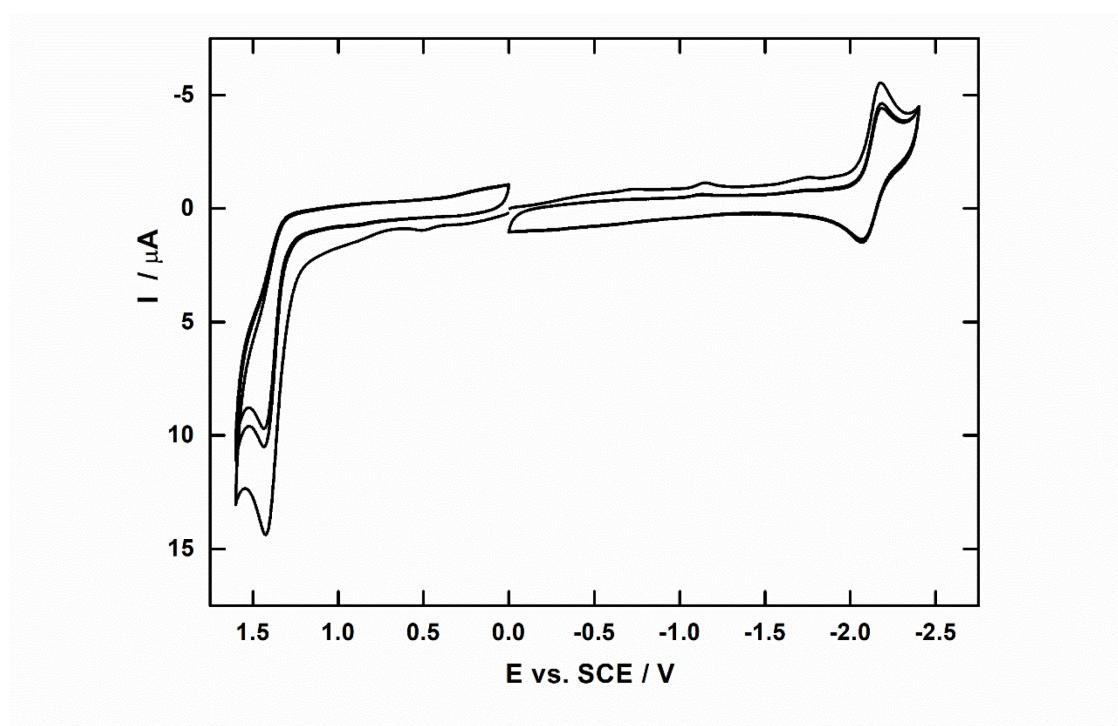
První redukce studovaných sloučenin se pohybovala v rozmezí -1,75 V až -2,30 V, ve všech případech jako jednoelektronový reverzibilní děj, poukazující na tvorbu stabilního anion radikálu. Sloučeniny **46a**, **46b** a **46h** obsahující ve své struktuře silnou elektronakceptorní nitrilovou skupinu se redukovaly obtížněji, než sloučeniny nesoucí benzoyl skupinu. U sloučeniny **46h**, která obsahuje oproti **46a** jednu nitrilovou skupinu navíc, nedošlo k usnadnění redukce, lze však pozorovat další redukční procesy spojené právě s přítomností další nitrilové skupiny.

Rozdíl v hodnotách potenciálů první oxidace a redukce  $\Delta E$  koreluje s rozdílem energetických hladin HOMO a LUMO, tzv. HOMO–LUMO gap, jehož hodnota poukazuje na delokalizaci

celého systému. V rámci studované série látek vykazovala látka HAB **46c** výraznější míru delokalizace oproti ostatním sloučeninám ( $\Delta E = 2,75$  eV).

Tabulka 6 Potenciály první oxidace/redukce cílových sloučenin 46

Sloučenina	$E_{1/2}$ (ox1) [V]	$E_{1/2}$ (red1) [V]	$\Delta E$ ( $E_{1/2}$ (ox1)- $E_{1/2}$ (red1)) [V]
46a	1,38	-2,14	3,52
46b	1,01	-2,15	3,16
46c	1,01	-1,75	2,76
46d	1,35	-1,75	3,10
46h	1,32	-2,30	3,62

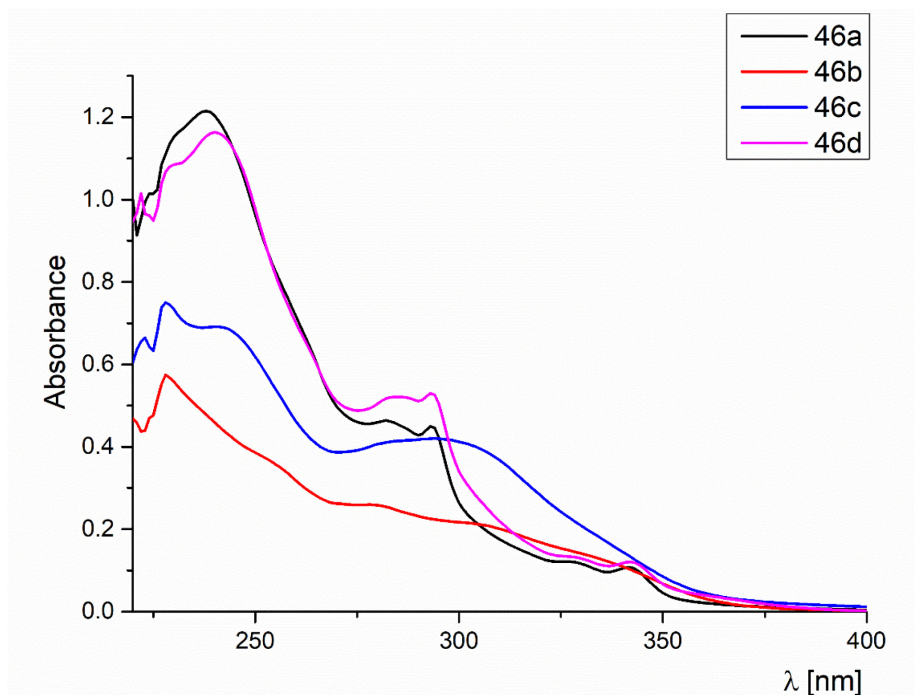


Obrázek 18 Cyklický voltamogram sloučeniny 46a o konc.  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rychlost skenu 100 mV/s

Cyklické voltamogramy ostatních sloučenin jsou uvedeny v příloze (Obrázek P 13–16).

### 3.4. UV/VIS spektra

V UV/VIS spektrech sloučenin **46a–d** se v závislosti na struktuře nacházejí jeden až čtyři hlavní pásy v rozmezí vlnových délek 210–350 nm. (Obrázek 19) Žádná ze sloučenin neabsorbuje v oblasti viditelného světla.



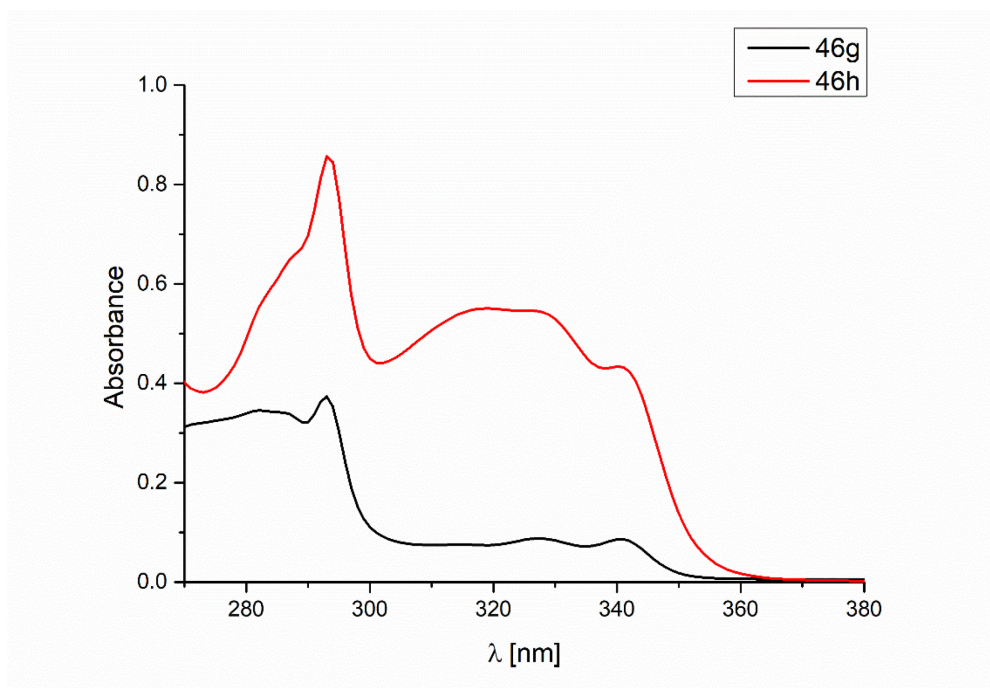
Obrázek 19 UV/VIS spektra sloučenin **46a–d** (v MeCN)

Nejjednodušší spektrum vykazuje cílová sloučenina **46b** s jedním absorpčním pásem, která obsahuje kombinaci funkčních skupin difenylamino a kyano. Difenylamino skupina je auxochromem, proto nemá na absorpční spektrum významný vliv. Naopak kyano skupina absorbuje při nižších vlnových délkách, tudíž rovněž nemá vliv na oblast pozorovaných vlnových délek (aromatická část molekuly).

Spektra sloučeniny **46a** a **46d** mají podobný tvar, za něhož je u obou zodpovědný přítomný skelet karbazolu. Oba hlavní pásy odpovídají  $\pi-\pi^*$  přechodům. Pás I je u všech sloučenin intenzivnější než pás II a je možné ho interpretovat jako tzv. K-pás, typický pro sloučeniny s konjugovaným systémem  $\pi$ -elektronů. K jeho vyšší intenzitě přispívá právě karbazolový skelet. Pásy II a III jsou pravděpodobně B-pásy, jež je podle literatury charakteristický pro spektra aromatických/heteroaromatických sloučenin. Tyto dva pásy tedy odráží přítomnost karbazolu v obou molekulách.<sup>54</sup> Přítomnosti karbazolu lze pravděpodobně přisoudit málo intenzivní pás IV v oblasti 340 nm. Podobný pás se vyskytuje i ve spektru samotného karbazolu.



Ve spektru sloučeniny **46c** lze pozorovat tři pásy, první dva odpovídají již zmíněným K –pásům typickým pro aromatické sloučeniny. Pás III v oblasti 300 nm odpovídá B–pásu. Jeho odlišný tvar oproti sloučeninám **46a** a **46d** je z důvodu absence karbazolu. Hodnoty vlnových délek a molárních absorpčních koeficientů vybraných absorpčních pásů jsou shrnuty v Tabulce 7.



Obrázek 20 UV/VIS spektra sloučenin **46g** a **46h** (v DMF)

Ve spektrech sloučenin **46g** a **46h** se vyskytují pásy karbazolu v oblasti vlnových délek 290 a 340 nm. (Obrázek 20) Oproti sloučeninám **46a** a **46d** zde není vidět K–pás v oblasti 240 nm z důvodu měření spekter v DMF (v MeCN se sloučeniny **46g** a **46h** nerozpouští). Ve spektru sloučeniny **46h** se nachází intenzivní široký pás v oblasti 320 nm, který u sloučeniny **46g** chybí. Důvodem může být dvojice auxochromních atomů fluoru, které zvyšují intenzitu absorpce<sup>54</sup>, tudíž i jejich molární absorpční koeficient (69 000 vs 28 000 dm<sup>3</sup>/mol·cm).

Tabulka 7 UV/VIS charakteristika cílových sloučenin 46

Sloučenina	pásky	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\log \epsilon_{\max}$ [dm <sup>3</sup> /mol·cm] *
46a	I	239	5,06
	II	282	4,64
	III	293	4,62
	IV	342	4,01
46b	I	228	4,68
46c	I	228	4,81
	II	240	4,78
	III	294	4,57
46d	I	240	5,02
	II	293	4,68
	III	284	4,67
46g	I	293	4,45
	II	327	3,81
	III	341	3,81
46h	I	293	4,84
	II	319	4,65
	III	340	4,54

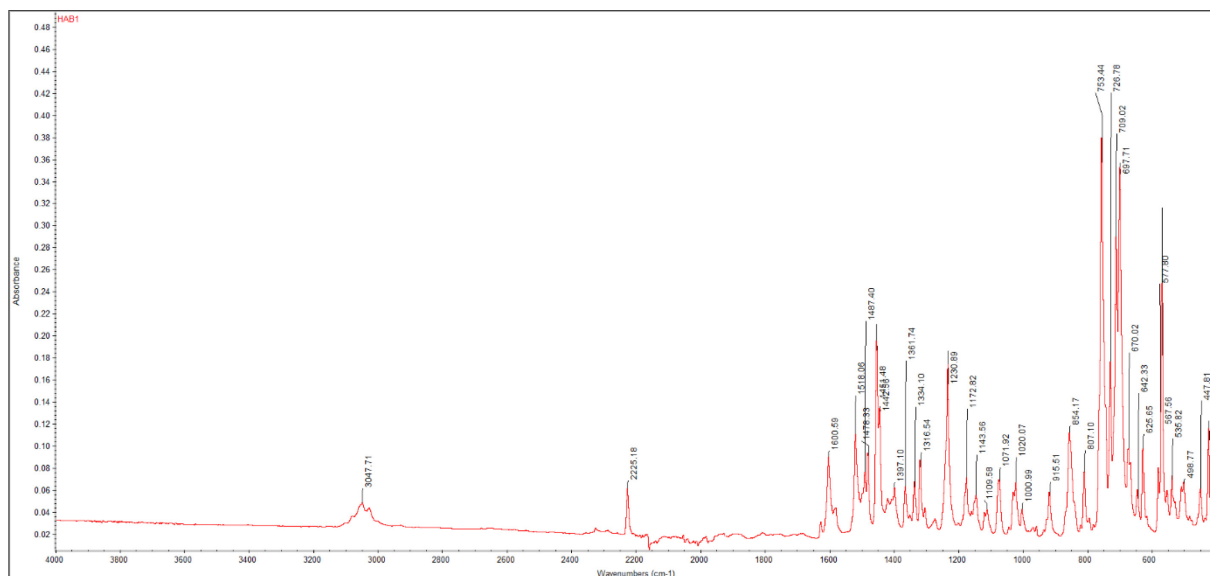
\*hodnoty  $\epsilon$  byly určeny ze směrnice kalibrační přímky závislosti absorpance na koncentraci (Obrázek P 17–22)

### 3.5. IČ spektra

V infračervených spektrech můžeme pozorovat intenzivní pás v oblasti vlnočtů 800–690 cm<sup>-1</sup>, které odpovídají mimorovinným vibracím aromatických C–H vazeb, dále méně intenzivní pásy v oblasti 1360–1000, které jsou charakteristické pro rovinné vibrace aromatických C–H vazeb. Pozorovatelné jsou také skeletální C–C vibrace fenylových kruhů, a sice v oblasti vlnočtů 1600–1400 cm<sup>-1</sup>. Slabý pás v oblasti vlnočtů nad 3000 cm<sup>-1</sup> odpovídá C–H aromatickým stretching vibracím.

V případě cílových sloučenin obsahujících akceptorní nitrilovou skupinu, tedy **46a** (Obrázek 21), **46b** a **46h** je ve spektru viditelná charakteristická vibrace trojné vazby nitrilové skupiny na aromatickém skeletu, jakožto ostrý pík o vlnočtu 2225 cm<sup>-1</sup> (nitrilová jehla).

V případě sloučenin obsahující akceptorní benzoyl skupinu, a sice **46c** a **46d**, je pozorovatelná charakteristická vibrace vazby C=O o vlnočtu 1658 cm<sup>-1</sup>. Hodnota tohoto vlnočtu je typická pro právě pro aromatické konjugované ketony.



Obrázek 21 IČ spektrum sloučeniny 46a

IČ spektra ostatních cílových sloučenin jsou uvedena v příloze (Obrázek P 23–25).

### 3.6. Diferenciální skenovací kalorimetrie

Termální vlastnosti cílových sloučenin **46a–d** byly studovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Obrázek 14 zobrazuje termogramy cílových sloučenin **46a–d**, zatímco v Tabulce 6 jsou uvedeny naměřené body tání  $B_t$  a teploty rozkladu  $T_d$ . Stanovené body tání leží v rozmezí 230 až 373 °C, k zřetelnému termálnímu rozkladu sloučenin pak dochází nad  $T_d > 500$  °C.

Sloučeniny **46c–d** s benzofenonovým fragmentem byly izolovány jako nadýchané, amorfní látky. Proto se v jejich DSC záznamu objevily termální přechody typické pro látky s amorfním charakterem. Při zahřívání nejprve tyto látky podléhaly skelnému přechodu ( $T_g = 87/78$  °C pro 46c/46d). Při pokračujícím záhřevu docházelo k tzv. „studené“ krystalizaci ( $T_k = 164/135$  °C pro 46c/46d), která byla zaznamenána ve formě širokého endotermního píku (Obrázek 22). Po krystalizaci již sloučeniny **46c–d** podléhaly standardnímu exotermnímu procesu tání. Naopak sloučeniny **46a–b** s akceptorní kyanskupinou byly izolovány jako práškovité, krystalické látky, jejichž zahřívání standardně vedlo pouze k procesu tání.

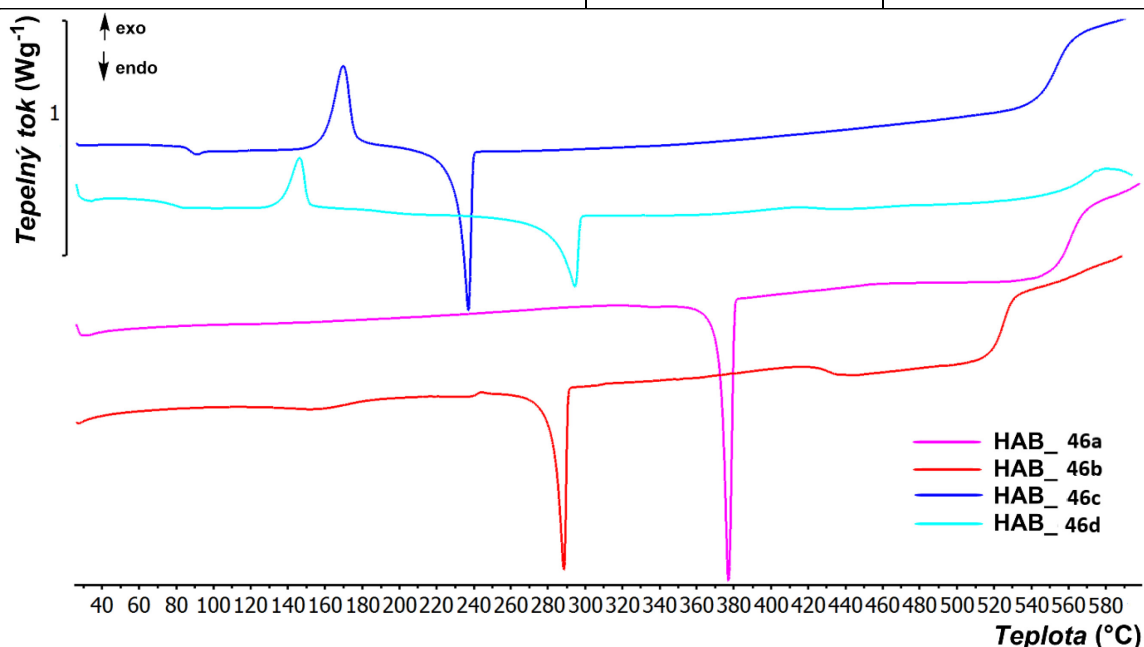
Pokračující zahřívání tavenin **46a–d** by mělo vést k exotermické dekompozici těchto látek. Výrazný termální rozklad byl však na DSC křivce zachycen až při teplotách nad 500 °C. Nicméně u všech cílových látek docházelo k velmi pozvolnému exotermickému odchylování DSC křivky od základní linie již při teplotách mezi 330–400 °C, což by mohlo indikovat první, velmi pomalý rozkladný proces. (Obrázek 14) Avšak tepelné zbarvení tohoto děje je tak nevýrazné, že na základě DSC analýzy nelze toto odchylení od základní linie s jistotou přisoudit

prvnímu termálnímu rozkladu vzorku. Pro lepší interpretaci dat by bylo vhodné získat další informace o termálním chování těchto vzorků i pomocí jiných metod termické analýzy (např. pomocí TGA). Zcela jasně identifikovatelný exotermální rozklad sloučenin **46a–d** pomocí DSC pak nastává při teplotách nad 500 °C, což potvrzuje mimořádnou termální robustnost hexafenylbenzenových skeletů.

*Tabulka 8 Teploty tání a rozkladu pomocí DSC metody*

*kde  $B_t$  = bod tání (bod průsečíku základní linie a tangenty termálního efektu = onset);  $T_d$  = termální rozklad (pyrolýza v atmosféře  $N_2$ )*

Sloučenina	$B_t$ (°C)	$T_d$ (°C)
46a	373	550
46b	283	510
46c	230	550
46d	284	540



*Obrázek 22 DSC křivky cílových sloučenin 46a–d v teplotním rozsahu 40–580 °C*

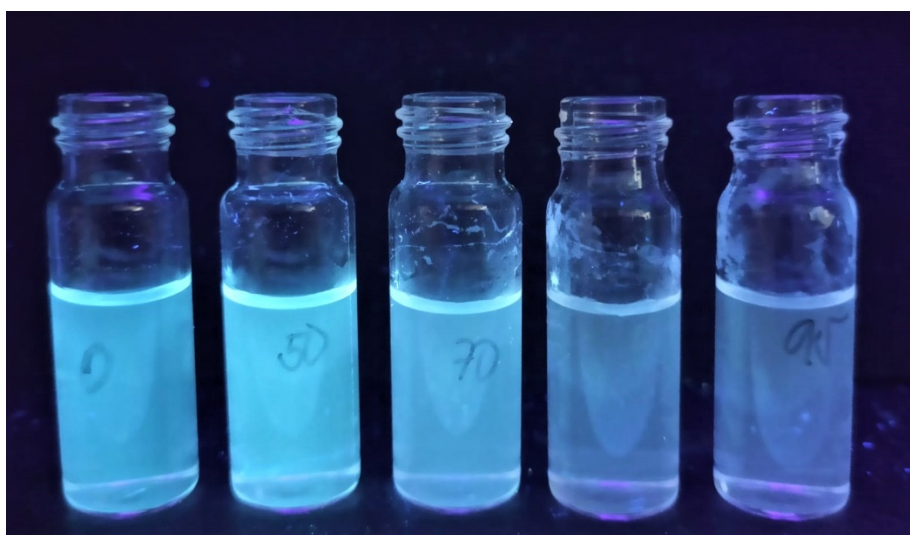
### 3.7. Fluorescence a AIE efekt

HPB i substituované HAB jsou podle literatury častými AIEgeny (viz 1.1.2). Lze proto odůvodněně předpokládat, že i sloučeniny 46 budou v agregovaném stavu vykazovat luminiscenci. AIE vlastnosti cílových sloučenin **46a–h** byly demonstrovány experimentem založeném na rostoucím objemovém množství vody v roztoku daných sloučenin. Obvykle se od jistého množství vody, jakožto špatného rozpouštědla, začínají vytvářet silně fluoreskující agregáty.

HPB podle literatury vykazuje AIE vlastnosti, přičemž nejvyšší intenzitu fluorescence vykazuje při objemovém množství vody 80 %, poté naopak dochází k jejímu zhasnutí. Jedním z vysvětlení může být podle literatury tvorba amorfních nanoagregátů, které nefluoreskují <sup>56</sup>. Sloučenina 46e, tedy HPB byl i v této práci podroben AIE testům, avšak jako AIEgen se neprokázal.

Sloučeniny **46a** (Obrázek 23), **46g** a **46h** (Obrázek 27) nevykazují AIE efekt. Naopak sloučenina **46b** (Obrázek 24) vykazuje AIE efekt do 70 objemových procent vody, poté opět dochází ke zhasnutí fluorescence. Na vině může být opět tvorba nefluoreskujících nanoagregátů. U sloučeniny **46d** je pozorovatelný vznik odlišně fluoreskujících agregátů při objemovém množství vody 50 a 70 %.

Sloučenina **46c**, tedy HAB nesoucí difenylamino a benzoyl skupinu, jako jediná vykazuje AIE efekt (Obrázek 25), kdy při tvorbě fluoreskujících agregátů dochází již při 30 obj. % vody a poté se intenzita fluorescence nemění. (Obrázek 28)



Obrázek 23 Rostok sloučeniny 46a, konc.  $3 \cdot 10^{-6}$  M ve směsi MeCN/voda, zleva rostoucí objemové množství  $H_2O$ : 0 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %.

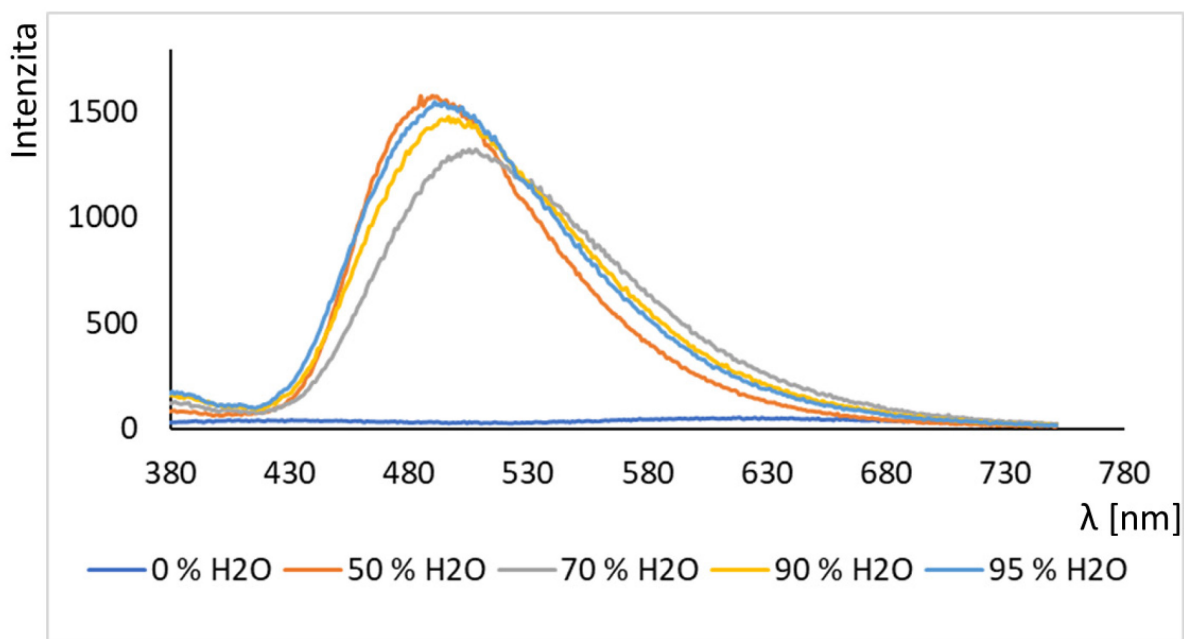
*Obrázek 24* Roztok sloučeniny 46b, konc.  $3 \cdot 10^{-5}$  M ve směsi MeCN/voda, zleva rostoucí objemové množství  $H_2O$ : 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %.

*Obrázek 25* Roztok sloučeniny 46c, konc.  $3 \cdot 10^{-5}$  M ve směsi MeCN/voda, zleva rostoucí objemové množství  $H_2O$ : 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %.

Obrázek 26 Roztok sloučeniny 46d, konc.  $3 \cdot 10^{-5}$  M ve směsi MeCN/voda, zleva rostoucí objemové množství  $H_2O$ : 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %.



Obrázek 27 Roztok sloučeniny 46h, konc.  $3 \cdot 10^{-5}$  M ve směsi DMF/voda, zleva rostoucí objemové množství  $H_2O$ : 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %.



Obrázek 28 Změna intenzity fluorescence sloučeniny 46c v závislosti na množství vody

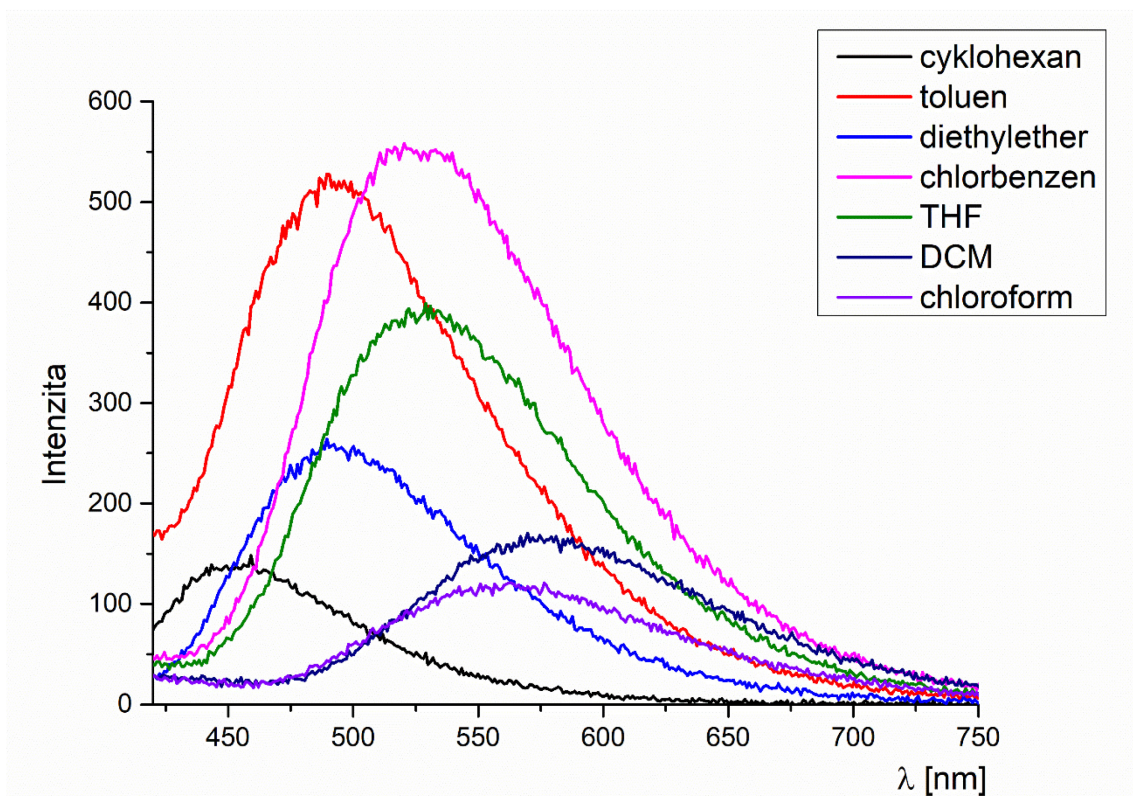
Fluorescenční spektra AIE sérií jsou uvedena v příloze (Obrázek P 26–29).

Pro sloučeninu **46c** byla z důvodu dobrých vlastností a prokázání AIE efektu studována solvatochromie v různě polárních rozpouštědlech dle zvyšující se polaridy, a sice: cyklohexan, toluen, diethylether, chlorbenzen, tetrahydrofuran, chloroform a dichlormethan. (Obrázek 29) V této řadě je pozorován bathochromní posun v rozmezí hodnot vlnové délky 450–560 nm. Nejintenzivnější fluorescenci v roztoku vykazuje sloučenina 46c v toluenu a chlorbenzenu, naopak nejnižší v cyklohexanu a dichlormethanu. (Obrázek 30)



Obrázek 29 Solvatochromie sloučeniny 46c v řadě rozpouštědel, zleva cyklohexan, toluen, diethylether, chlorbenzen, tetrahydrofuran, chloroform a dichlormethan





Obrázek 30 Fluorescenční spektrum solvatochromie sloučeniny 46c v řadě rozpouštědel

Sloučeniny **46a–d** byly také podrobeny měření emise v pevné fázi. Jako nejlepší emiter v pevné fázi se jeví sloučenina 46c (

## 4. ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo připravit alespoň čtyři hexaarylbenzeny, substituované na sousedních fenylových kruzích vybranými elektrondonorními a elektronakceptorními skupinami, charakterizovat vzniklé produkty a provést předběžný průzkum jejich luminiscenčních vlastností.

Teoretická část práce se věnuje popisu funkce a generací OLED zařízení, popisuje strukturu hexafenylbenzenu a vlastnosti z ní vyplývající. Také diskutuje vliv D–A substituovaných hexarylbenzenů na jejich vlastnosti, a sice fluorescenci v roztoku i pevné fázi, TADF a AIE efekty. Nakonec jsou popsány všechny zatím dosud testované syntetické přístupy vedoucí k HAB, a sice Diels–Alderova cykloadice, postupná arylace cross–couplingovými reakcemi, cyklotrimerizace a tzv. kombinované přístupy.

Experimentální část se zabývá přípravou výchozích sloučenin pro dvě odlišné syntetické cesty, a sice dienu a dienofilů pro Diels–Alderova [4+2] cykloadici a postupně arylovaných forem 4-nitroanilinu až na cílové HAB nesoucí akceptorní skupiny fluor/kyano/benzoyl a donorní skupiny 9*H*-karbazol, 3,6-dimethoxy-9*H*-karbazol/difenylamino/fenothiazin. Bylo tak připraveno šest nových HAB **46a**, **b**, **c**, **d**, **g**, **h**. Další dva HAB **46i** a **46j** byly připraveny do stádia surových látek, které z časových důvodů nebyly čištěny a měřeny jejich vlastnosti.

Dále byla provedena jejich charakterizace, a sice pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením a infračervené spektrometrie. Dále byla studována absorpční spektra a fluorescenční spektra AIE sérií. AIE efekt byl prokázán u sloučeniny **46c**, ostatní jsou AIE neaktivní. Byly také studovány elektrochemické vlastnosti cyklickou voltametrií a tepelné vlastnosti (teplota tání, teplota rozkladu) pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie.

Jako nejslibnější emitery se z hlediska TADF efektu jeví sloučeniny **46c** a **46d**, nesoucí skupinu benzoyl. Sloučeniny budou dále studovány a modifikovány pro lepší AIE efekt a luminiscenci v pevné fázi.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Zou S-J, Shen Y, Xie F-M, Chen J-D, Li Y-Q, Tang J-X. Recent advances in organic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays. *Mater Chem Front.* 2020;4:788.
2. Bureš F. *Organická Elektronika*. [https://bures.upce.cz/OOS\\_slides/orgel.pdf](https://bures.upce.cz/OOS_slides/orgel.pdf).
3. Godumala M, Choi S, Cho MJ, Choi DH. Recent breakthroughs in thermally activated delayed fluorescence organic light emitting diodes containing non-doped emitting layers. *J Mater Chem C.* 2019;7(8):2172.
4. TADF: What is Thermally Activated Delayed Fluorescence? <https://www.edinst.com/blog/tadf-thermally-activated-delayed-fluorescence/>. Accessed March 14, 2021.
5. Liang X, Tu ZL, Zheng YX. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials: Towards Realization of High Efficiency through Strategic Small Molecular Design. *Chem - A Eur J.* 2019;25(22):5623.
6. Endo A, Ogasawara M, Takahashi A, Yokoyama D, Kato Y, Adachi C. Thermally activated delayed fluorescence from Sn<sup>4+</sup>-porphyrin complexes and their application to organic light-emitting diodes -A novel mechanism for electroluminescence. *Adv Mater.* 2009;21(47):4802.
7. Wong MY, Zysman-Colman E. Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Adv Mater.* 2017;29(22):1605444.
8. Yin X, He Y, Wang X, Wu Z, Pang E, Xu J, Wang J. Recent Advances in Thermally Activated Delayed Fluorescent Polymer—Molecular Designing Strategies. *Front Chem.* 2020;8.
9. Wang X, Wang S, Lv J, Shao S, Wang L, Jing X, Wang F. Through-space charge transfer hexaarylbenzene dendrimers with thermally activated delayed fluorescence and aggregation-induced emission for efficient solution-processed OLEDs. *Chem Sci.* 2019;10(10):2915.
10. Mei J, Leung NLC, Kwok RTK, Lam JWY, Tang BZ. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chem Rev.*

2015;115(21):11718.doi:10.1021/acs.chemrev.5b00263

11. Zhang P, Zeng J, Guo J, e Guo J, Zhen S, Xiao B, Wang Z, Zhao Z, Tang BZ. New Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Luminogens With Through-Space Charge Transfer for Efficient Non-doped OLEDs. *Front Chem.* 2019;7:199.
12. Murawski C, Leo K, Gather MC. Efficiency roll-off in organic light-emitting diodes. *Adv Mater.* 2013;25(47):6801.
13. Kodon M. OLED Fabrication Process. In: *OLED Displays and Lighting*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2017:103.
14. Im Y, Kim M, Cho YJ, Seo JA, Yook KS, Lee JY. Molecular Design Strategy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *Chem Mater.* 2017;29(5):1946.
15. Pershin A, Hall D, Lemaure V, Sancho-Garcia J-C, Muccioli L, Zysman-Colman E, Beljonne D, Olivier Y. Highly emissive excitons with reduced exchange energy in thermally activated delayed fluorescent molecules. *Nat Commun.* 2019;10(1):3.
16. Hirai H, Nakajima K, Nakatsuka S, et al. One-Step Borylation of 1,3-Diaryloxybenzenes Towards Efficient Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Angew Chemie - Int Ed.* 2015;54(46):13581.
17. Hatakeyama T, Shiren K, Nakajima K, Nomura S, Nakatsuka S, Kinoshita K, Ni J, Ono Y, Ikuta T. Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO-LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect. *Adv Mater.* 2016;28(14):2777.
18. Huang Z, Wang S, Dewhurst RD, Ignat'ev N V., Finze M, Braunschweig H. Boron: Its Role in Energy-Related Processes and Applications. *Angew Chemie - Int Ed.* 2020;59(23):8800.
19. Devibala P, Balambiga B, Noureen S, Nagarajan S. Hexaarylbenzene based high-performance p-channel molecules for electronic applications. *RSC Adv.* 2021;11(19):11672.
20. Vij V, Bhalla V, Kumar M. Hexaarylbenzene: Evolution of Properties and Applications of Multitalented Scaffold. *Chem Rev.* 2016;116(16):9565.
21. Lungerich D, Reger D, Hölzel H, Riedel R, Martin MMJ, Hampel F, Jux N. A Strategy

- towards the Multigram Synthesis of Uncommon Hexaarylbenzenes. *Angew Chemie - Int Ed.* 2016;55(18):5602.
22. Rios C, Salcedo R. Computational study of electron delocalization in hexaarylbenzenes. *Molecules.* 2014;19(3):3274.
  23. Lambert C, Ehbets J, Rausch D, Steeger M. Charge-transfer interactions in a multichromophoric hexaarylbenzene containing pyrene and triarylamines. *J Org Chem.* 2012;77(14):6147.
  24. Hu R, Lam JWY, Liu Y, Zhang X, Tang BZ. Aggregation-induced emission of tetraphenylethene-hexaphenylbenzene adducts: Effects of twisting amplitude and steric hindrance on light emission of nonplanar fluorogens. *Chem - A Eur J.* 2013;19(18):5617.
  25. Devibala P, Balambiga B, Noureen S, Nagarajan S. Hexaarylbenzene based high-performance p-channel molecules for electronic applications. *RSC Adv.* 2021;11(19):11672.
  26. Yamazaki H, Hagihara N. Preparations and reactions of alkylcobalt complexes and diphenylacetylenecobalt complexes having a  $\pi$ -cyclopentadienyl group as a ligand. *J Organomet Chem.* 1970;21(2):431.
  27. Choi KS, Park MK, Han BH. Cyclotrimerization of Alkynes by Activated Metal Catalyst. *Bull Korean Chem Soc.* 1998. 19 (11), 1257.
  28. Yong L, Butenschön H. The first cobalt catalyzed [2 + 2 + 2] alkyne cyclotrimerization in aqueous medium at room temperature. *Chem Commun.* 2002;2(23):2852.
  29. Martin MM, Dill M, Langer J, Jux N. Porphyrin-Hexaphenylbenzene Conjugates via Mixed Cyclotrimerization Reactions. *J Org Chem.* 2019;84(3):1489.
  30. Potter RG, Hughes TS. Synthesis of heterosubstituted hexaarylbenzenes via asymmetric carbonylative couplings of benzyl halides. *Org Lett.* 2007;9(7):1187.
  31. Geissman TA, Mallatt RC. The Reaction between Hexabromobenzene and Phenylmagnesium Bromide. *J Am Chem Soc.* 1939;61(7):1788.
  32. Suzuki S, Segawa Y, Itami K, Yamaguchi J. Synthesis and characterization of hexaarylbenzenes with five or six different substituents enabled by programmed synthesis. *Nat Chem.* 2015;7(3):227.

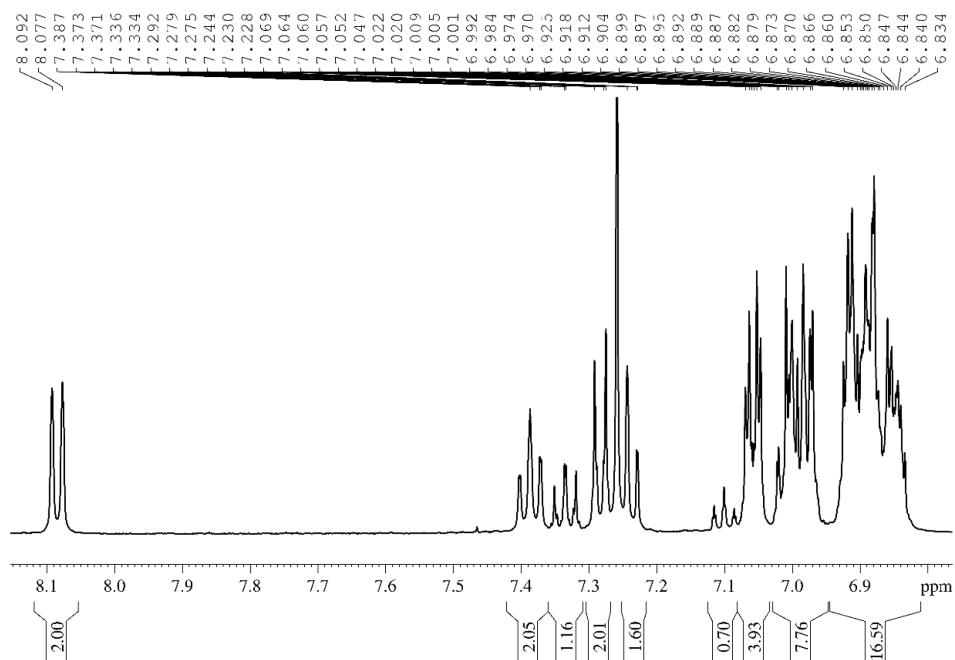
33. Liao J, Kojima T, Takahashi S, Hiraoka S. Gram-Scale Synthesis of a  $C_{2v}$ -Symmetric Hexaphenylbenzene with Three Different Types of Substituents. *Asian J Org Chem.* 2018;7(10):2057.
34. Wang H, Liang Y, Xie H, Feng L, Lu H, Feng S. Emission enhancement and color adjustment of silicon-cored structure in tetraphenyl benzene with aggregation-enhanced emission. *J Mater Chem C.* 2014;2(28):5601.
35. Meitinger N, Mengele AK, Witas K, Kupfer S, Rau S, Nauroozi D. Tetraaryl Cyclopentadienones: Experimental and Theoretical Insights into Negative Solvatochromism and Electrochemistry. *European J Org Chem.* 2020;2020(42):6555.
36. Polák P, Čejka J, Tobrman T. Formal Transition-Metal-Catalyzed Phosphole C-H Activation for the Synthesis of Pentasubstituted Phospholes. *Org Lett.* 2020;22(6):2187.
37. Liu Y, Liu T, Pang L, Guo J, Wang J, Qi D, Li W, Shen K. Novel triphenylamine polyamides bearing carbazole and aniline substituents for multi-colored electrochromic applications. *Dye Pigment.* 2020;173:107995.
38. Kaur L, Deol H, Kumar M, Bhalla V. Integrating CuO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites and Supramolecular Assemblies of Phenazine for Visible-Light Photoredox Catalysis. *Chem - An Asian J.* 2020;15(6):892.
39. Malavade V, Patil M, Patil M. Scope, Kinetics, and Mechanism of “On Water” Cu Catalysis in the C–N Cross-Coupling Reactions of Indole Derivatives. *European J Org Chem.* 2020;2020(5):561.
40. Zhu Y, Zhang J, Chen Z, Zhang A, Ma C. Synthesis of nitrocarbazole compounds and their electrocatalytic oxidation of alcohol. *Cuihua Xuebao/Chinese J Catal.* 2016;37(4):533.
41. Mao M, Ren MG, Song QH. Thermodynamics and conformations in the formation of excited states and their interconversions for twisted donor-substituted tridurylboranes. *Chem - A Eur J.* 2012;18(48):15512.
42. Yang X, Yu Q, Yang N, Xue L, Shao J, Li B, Shao J, Dong X. Thieno[3,2-b]thiophene-DPP based near-infrared nanotheranostic agent for dual imaging-guided photothermal/photodynamic synergistic therapy. *J Mater Chem B.* 2019;7(15):2454.
43. Zhou N, Wang L, Thompson DW, Zhao Y. OPE/OPV H-mers: Synthesis, electronic

- properties, and spectroscopic responses to binding with transition metal ions. *Tetrahedron*. 2011;67(1):125.
44. Hu R, Maldonado JL, Rodriguez M, Deng C, Jim CKW, Lam JWY, Yuen MMF, Ramos-Ortiz G, Tang BZ. Luminogenic materials constructed from tetraphenylethene building blocks: Synthesis, aggregation-induced emission, two-photon absorption, light refraction, and explosive detection. *J Mater Chem*. 2012;22(1):232.
  45. Lee SH, Chan CTL, Wong KMC, Lam WH, Kwok WM, Yam VWW. Design and synthesis of bipyridine platinum(II) bisalkynyl fullerene donor-chromophore-acceptor triads with ultrafast charge separation. *J Am Chem Soc*. 2014;136(28):10041.
  46. Dirk SM, Tour JM. Synthesis of nitrile-terminated potential molecular electronic devices. *Tetrahedron*. 2003;59(3):287.
  47. Dutta U, Lupton DW, Maiti D. Aryl Nitriles from Alkynes Using tert -Butyl Nitrite: Metal-Free Approach to C≡C Bond Cleavage. *Org Lett*. 2016;18(4):860.
  48. Piao MJ, Chajara K, Yoon SJ, Kim HM, Jeon S-J, Kim T-H, Song K, Asselberghs I, Persoons A, Clais K, Cho BR. First hyperpolarizabilities of hexa(ethynyl)benzene derivatives: Effect of conjugation length. *J Mater Chem*. 2006;16(23):2273.
  49. Liang Y, Xie YX, Li JH. Modified palladium-catalyzed Sonogashira cross-coupling reactions under copper-, amine-, and solvent-free conditions. *J Org Chem*. 2006;71(1):379.
  50. Fernández-Hernández JM, Cámara V, Vicente J. Synthesis of molecular chains: Application of cross-coupling and bromo by iodo exchange reactions. *Tetrahedron*. 2015;71(34):5506.
  51. Kumar L, Mahajan T, Agarwal DD. An instant and facile bromination of industrially-important aromatic compounds in water using recyclable CaBr<sub>2</sub>-Br<sub>2</sub> system. *Green Chem*. 2011;13(8):2187.
  52. Miura Y, Momoki M, Nakatsuji M, Teki Y. Stable Thioaminy Radical Having Functional Groups: Generation, ESR Spectra, Isolation, X-ray Crystallographic Analyses, and Magnetic Characterization of N-(Arylthio)-4-(ethoxycarbonyl)-2,6-diarylphenylaminyls, N-(Arylthio)-4-acetyl-2,6-diarylphenylaminyls, and N-(Arylthio)-4-cyano-2,6-diarylphenylaminyls. *J Org Chem*. 1998;63(5):1555.

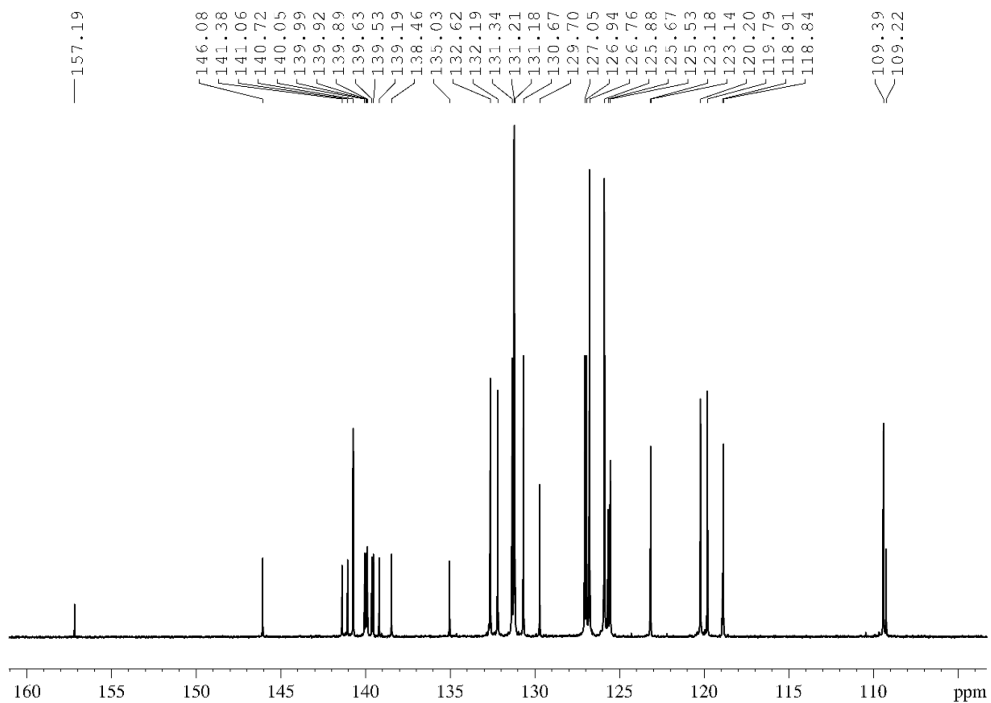
53. Tu T, Sun Z, Fang W, Xu M, Zhou Y. Robust acenaphthoimidazolylidene palladium complexes: Highly efficient catalysts for suzuki-miyaura couplings with sterically hindered substrates. *Org Lett.* 2012;14(16):4250.
54. SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. M. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, Ltd; 1991.
55. Frgalova. Diplomova prace. Univerzita Pardubice.2020.74.
56. Li L, Chen M, Zhang H, Nie H, Sun JZ, Qin A, Tang BZ. Influence of the number and substitution position of phenyl groups on the aggregation-enhanced emission of benzene-cored luminogens. *Chem Commun.* 2015;51(23):4830.
57. Gaussian 16, Revision B.01, Frisch MJ; Trucks GW; Schlegel HB; Scuseria GE; Robb MA; Cheeseman JR; Scalmani G; Barone V; Petersson GA; Nakatsuji H; Li X; Caricato M; Marenich AV; Bloino J; Janesko BG; Gomperts R; Mennucci B; Hratchian HP; Ortiz JV; Izmaylov AF; Sonnenberg JL; Williams-Young D; Ding F; Lipparini F; Egidi F; Goings J; Peng B; Petrone A; Henderson T; Ranasinghe D; Zakrzewski VG; Gao J; Rega N; Zheng G; Liang W; Hada M; Ehara M; Toyota K; Fukuda R; Hasegawa J; Ishida M; Nakajima T; Honda Y; Kitao O; Nakai H; Vreven T; Throssell K; Montgomery JA, Jr Peralta JE; Ogliaro F, Bearpark MJ; Heyd JJ; Brothers EN; Kudin KN; Staroverov VN; Keith TA; Kobayashi R; Normand J; Raghavachari K; Rendell AP; Burant, JC; Iyengar SS; Tomasi J; Cossi M; Millam JM; Klene M; Adamo C; Cammi R; Ochterski JW; Martin RL; Morokuma K; Farkas O; Foresman JB; Fox DJ Gaussian Inc, Wallingford CT, 2016.



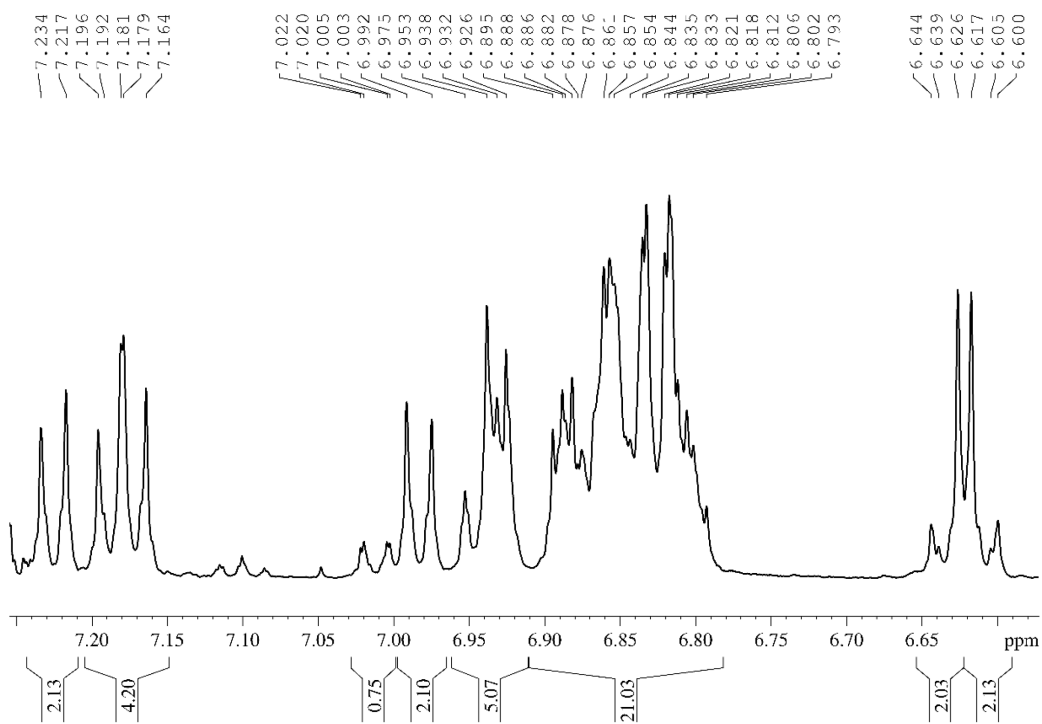
# Příloha



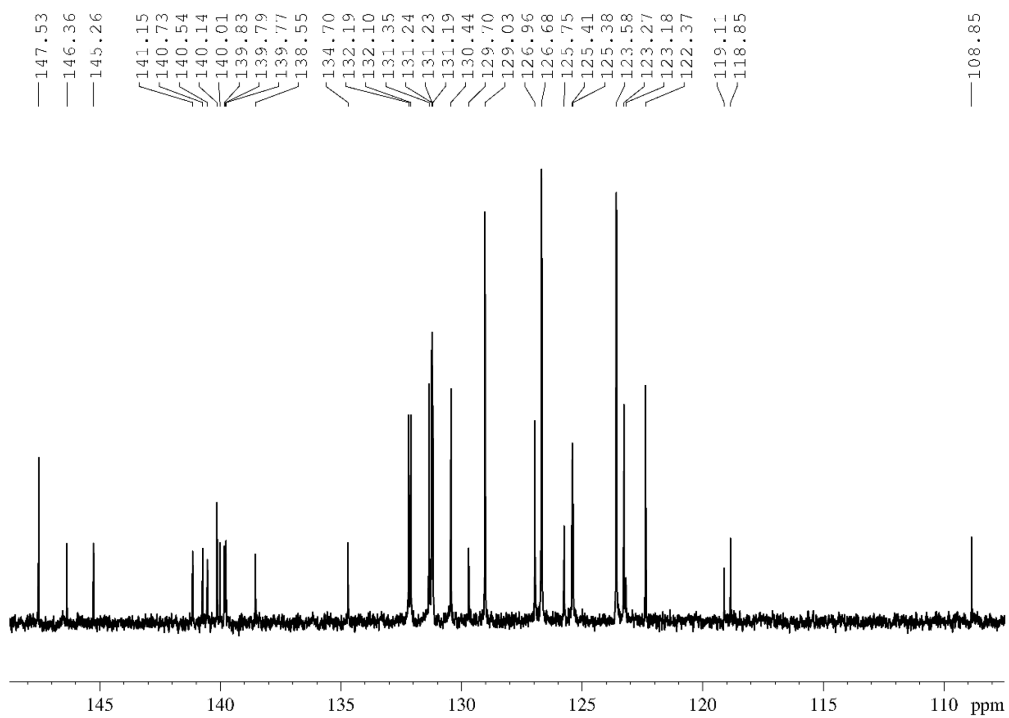
Obrázek P 1 <sup>1</sup>H NMR spektrum sloučeniny 46a



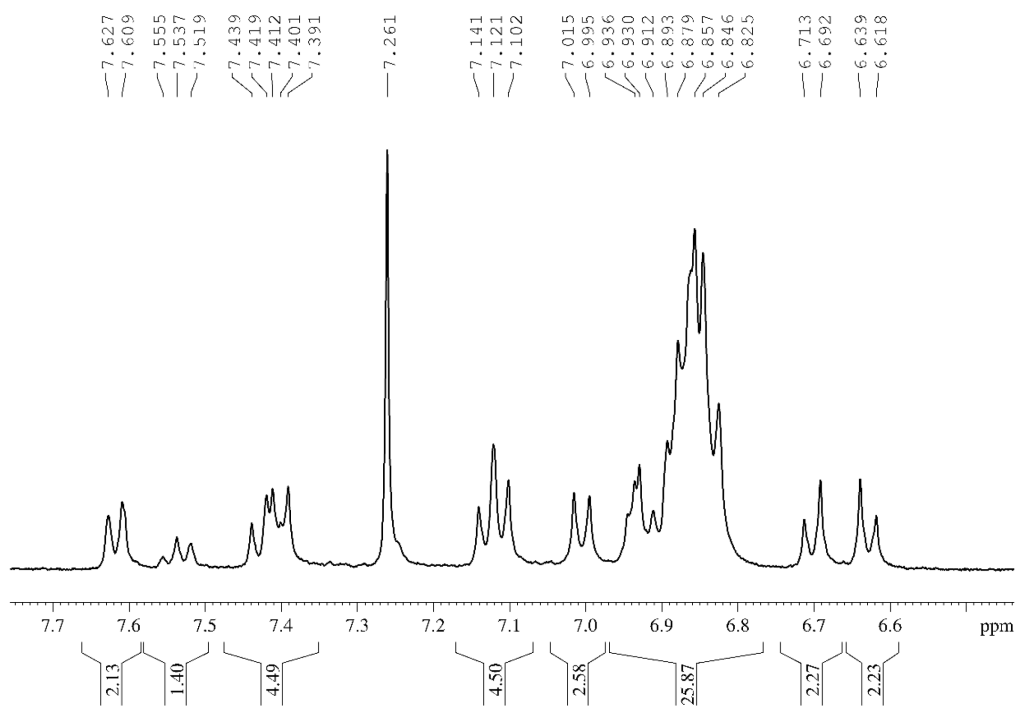
Obrázek P 2 <sup>13</sup>C NMR spektrum sloučeniny 46a



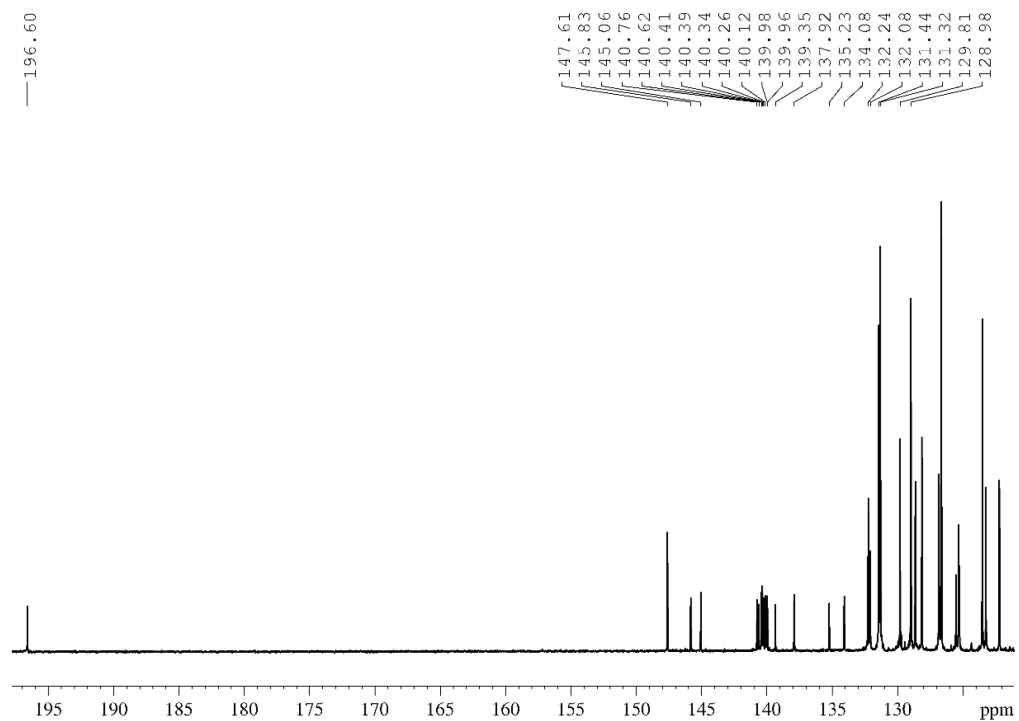
Obrázek P 3  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny 46b



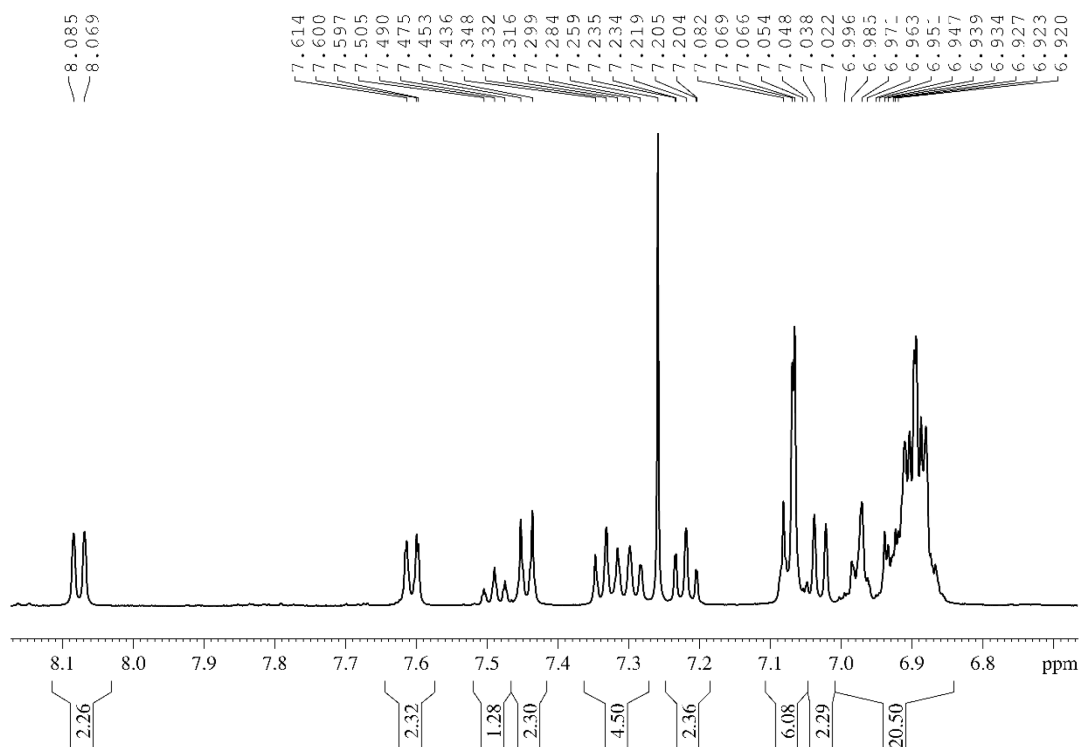
Obrázek P 4  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny 46a



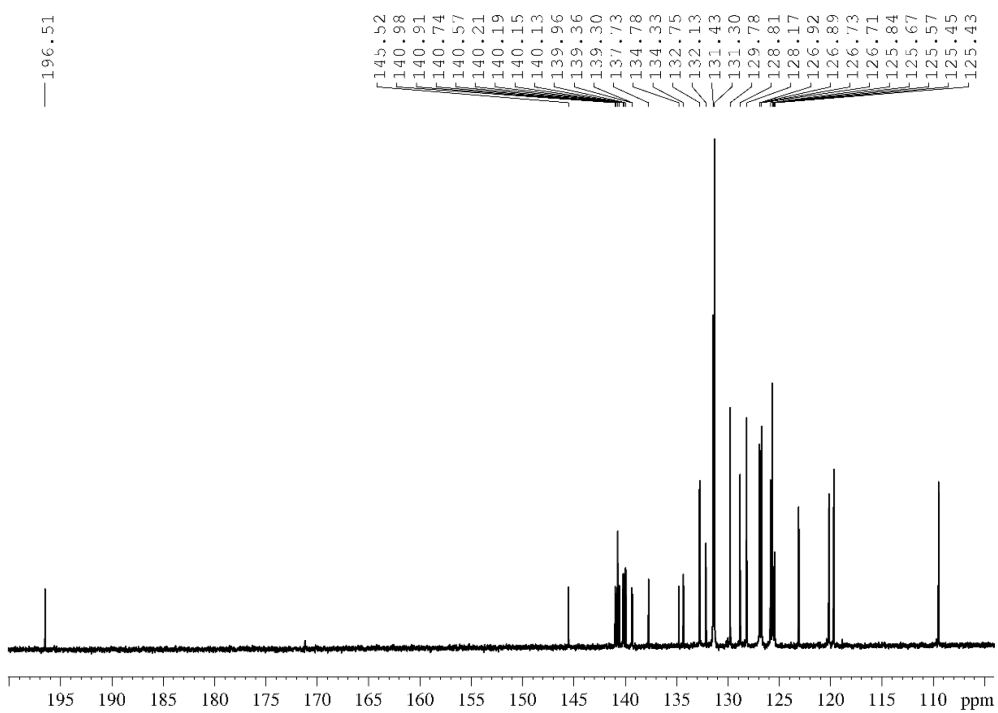
Obrázek P 5  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny 46c



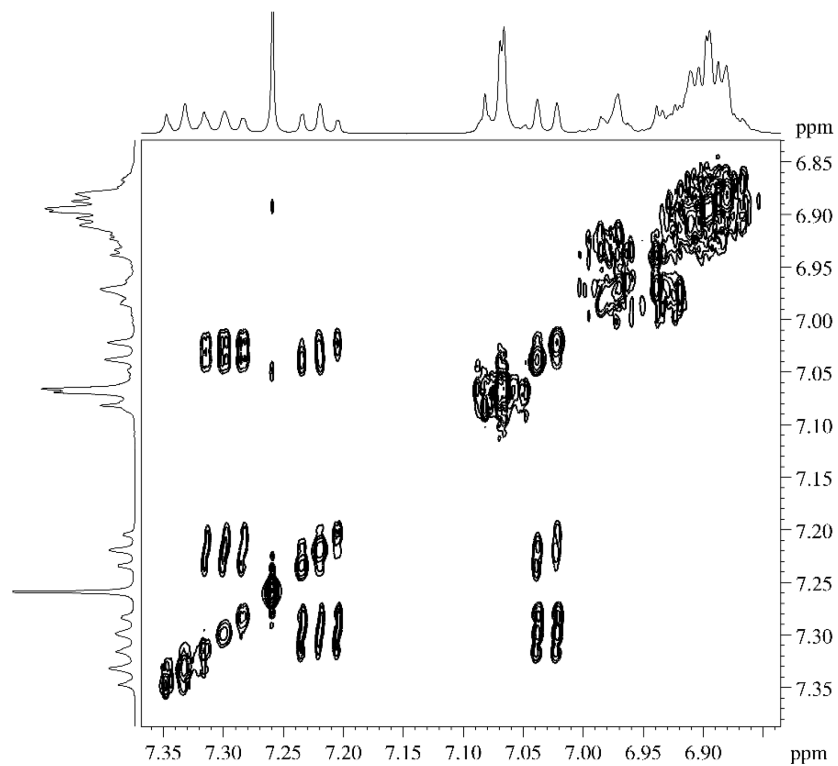
Obrázek P 6  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny 46c



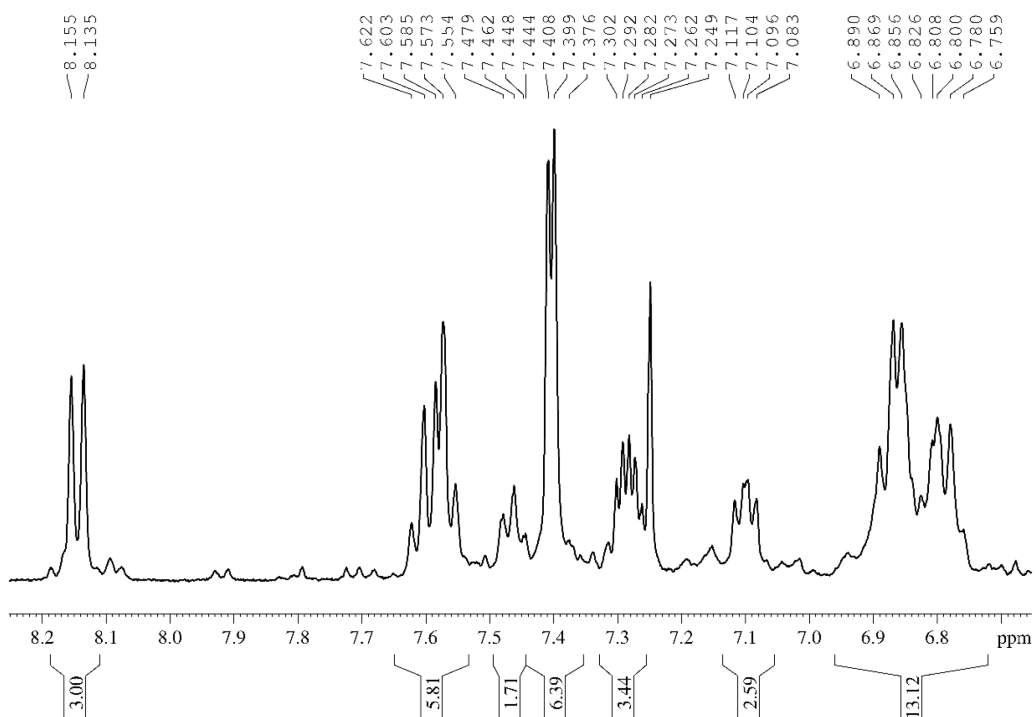
Obrázek P 7  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny 46d



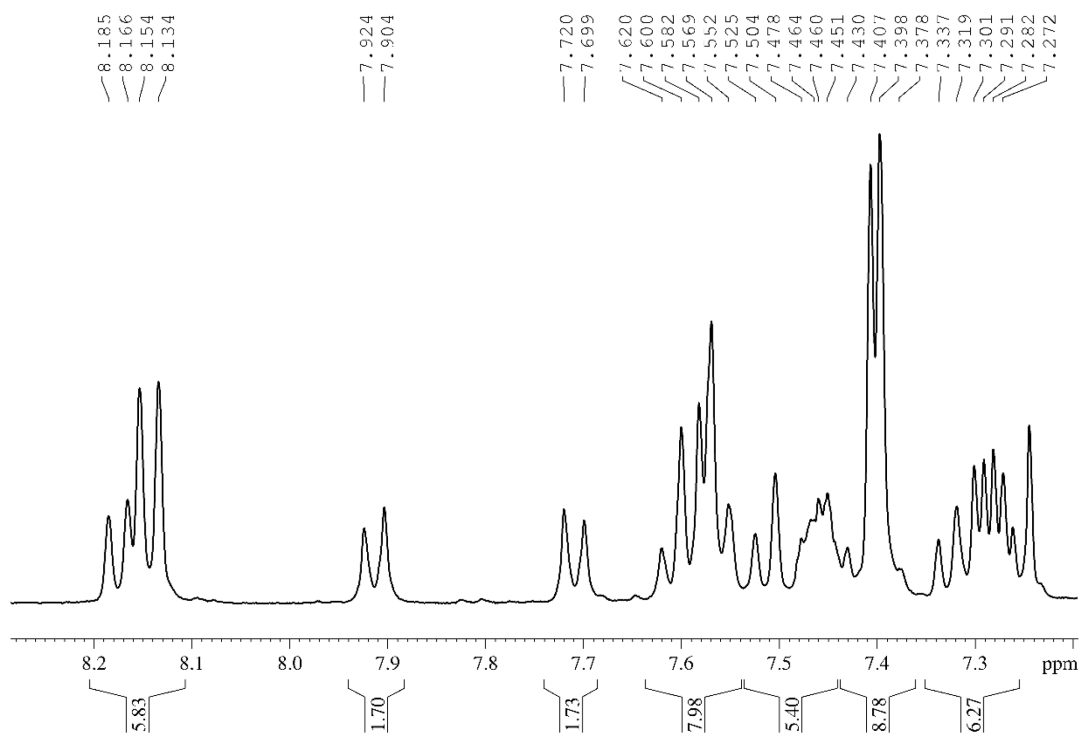
Obrázek P 8  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny 46d



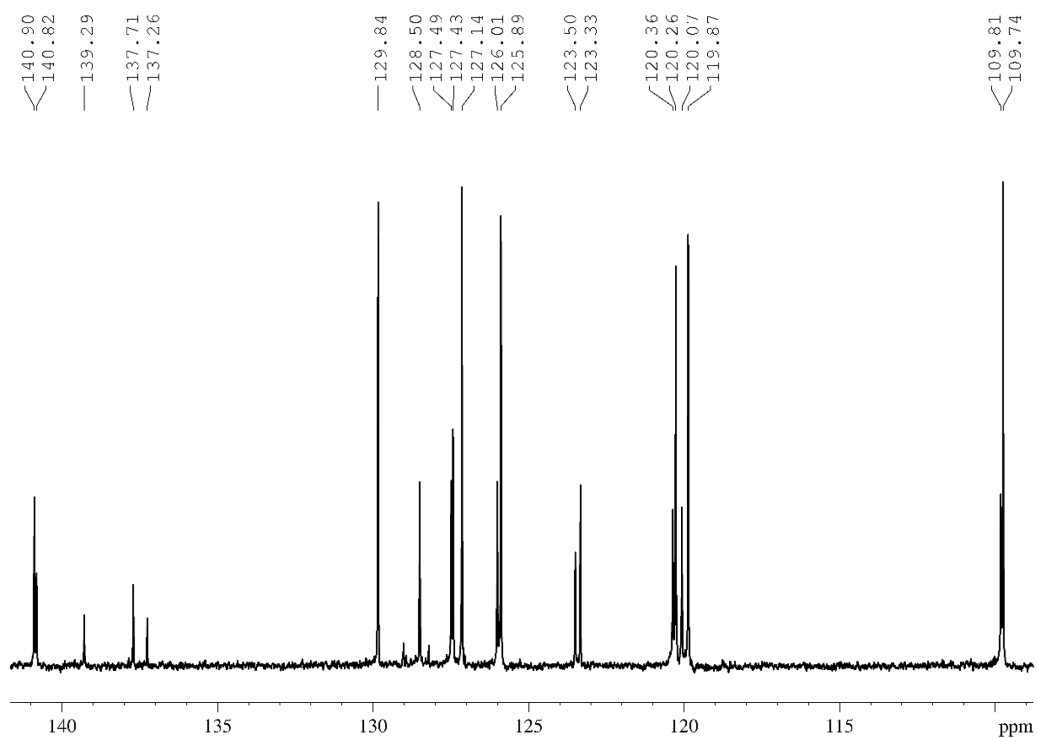
Obrázek P 9  $H,H$ -COSY spektrum sloučeniny 46d



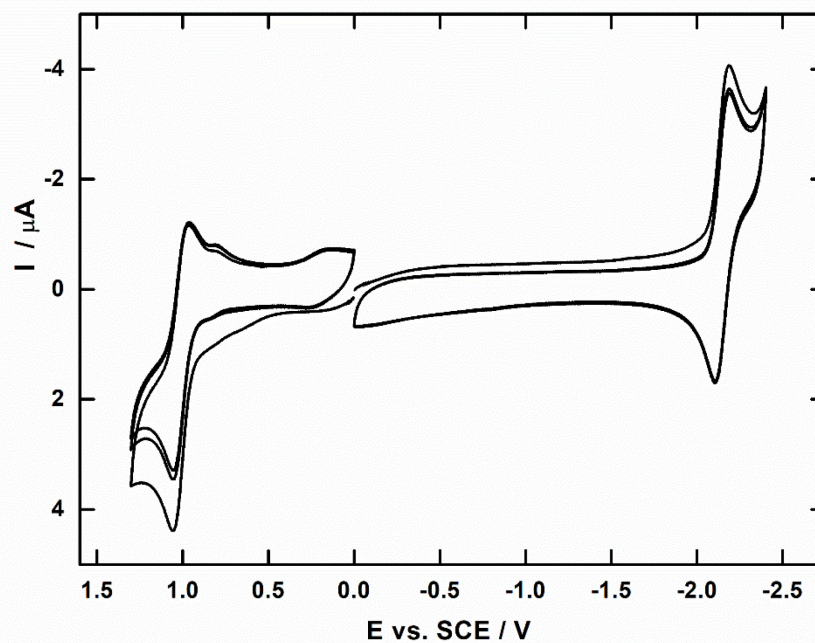
Obrázek P 10  $^1H$  NMR spektrum sloučeniny 46g



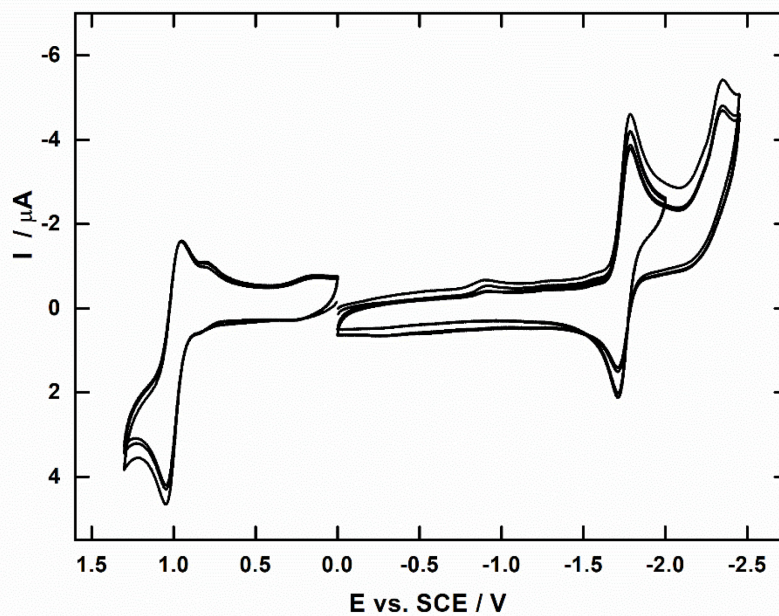
Obrázek P 11  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny 46h



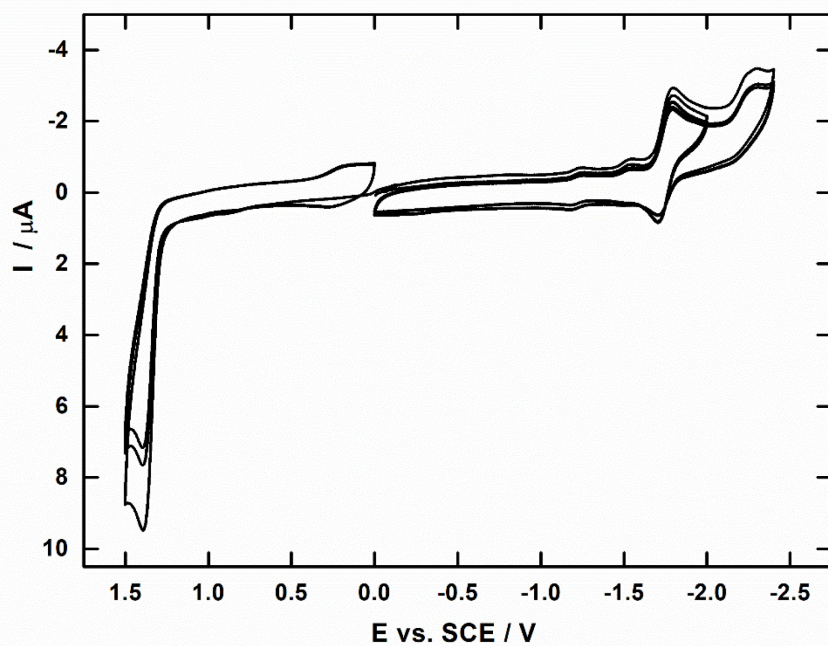
Obrázek P 12  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny 46h



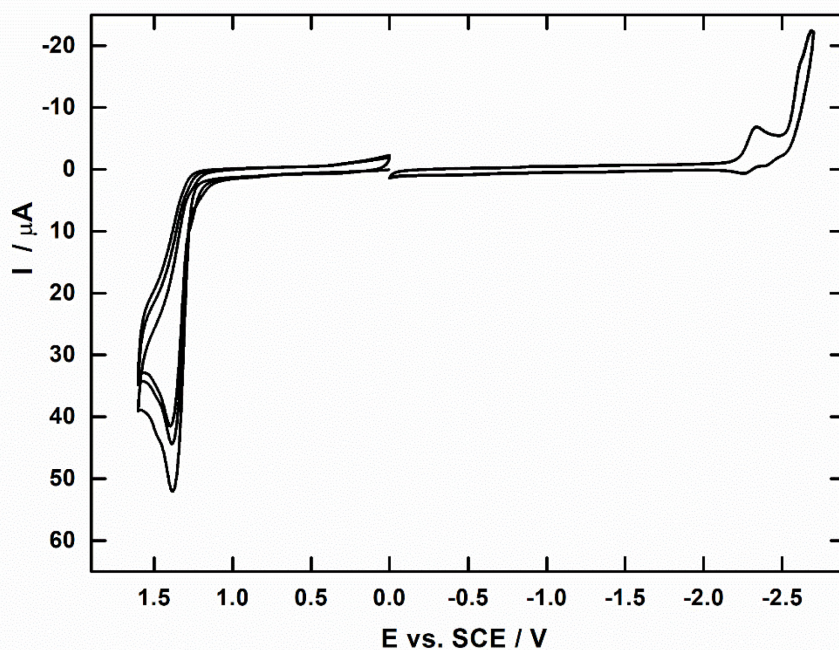
Obrázek P 13 Cyklický voltamogram sloučeniny 46b o konc.  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rychlost skenu 100 mV/s.



Obrázek P 14 Cyklický voltamogram sloučeniny 46c o konc.  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rychlost skenu 100 mV/s.

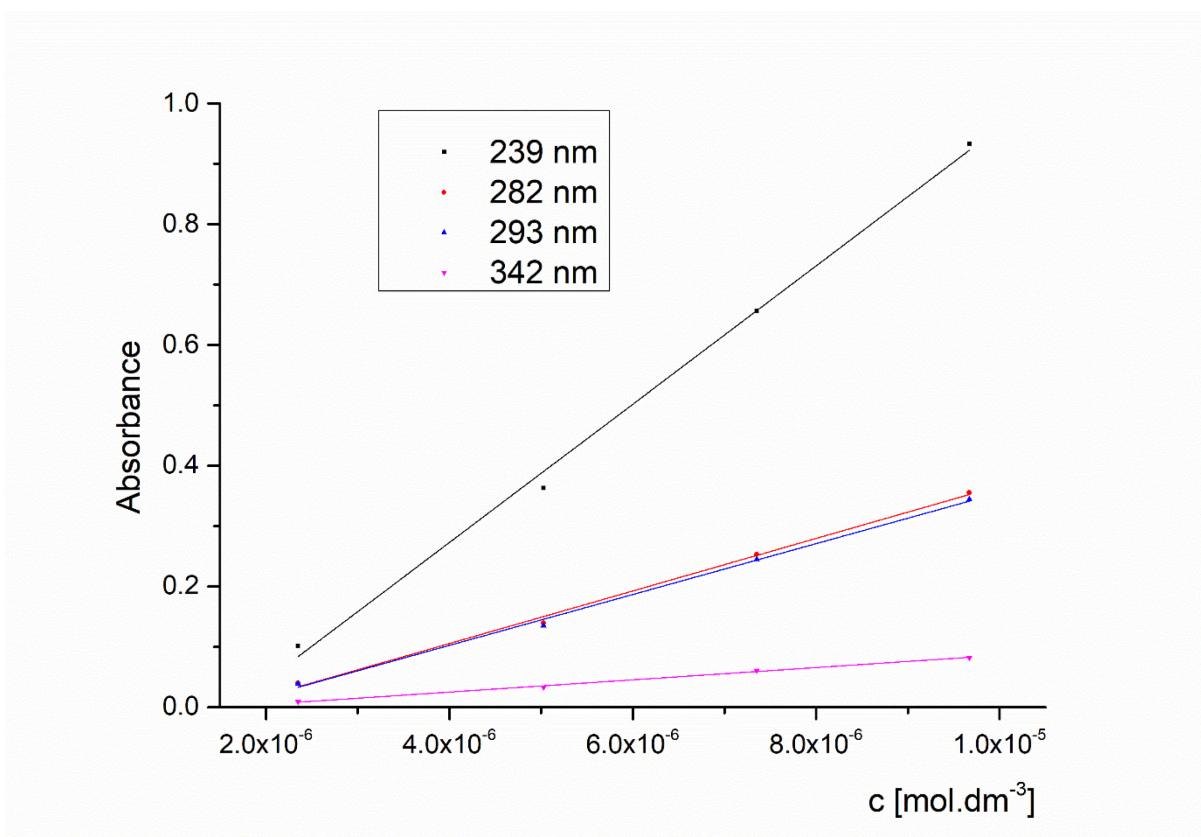
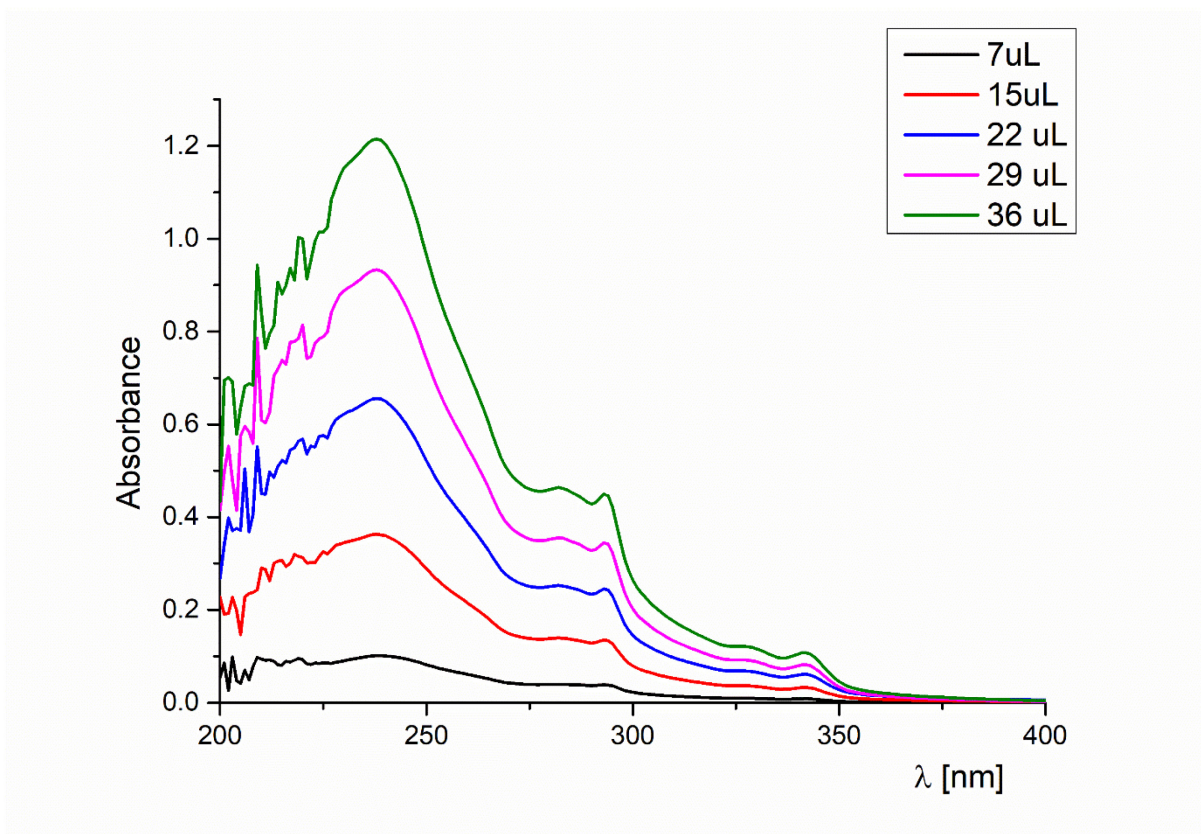


Obrázek P 15 Cyklický voltamogram sloučeniny 46d o konc.  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rychlost skenu 100 mV/s.

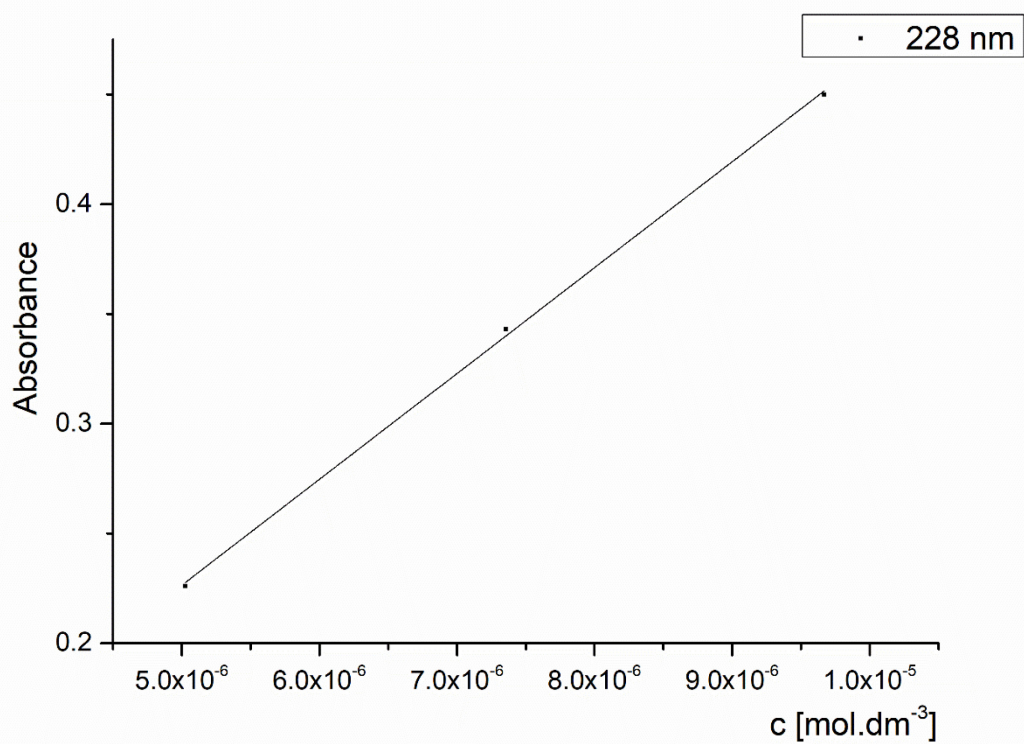
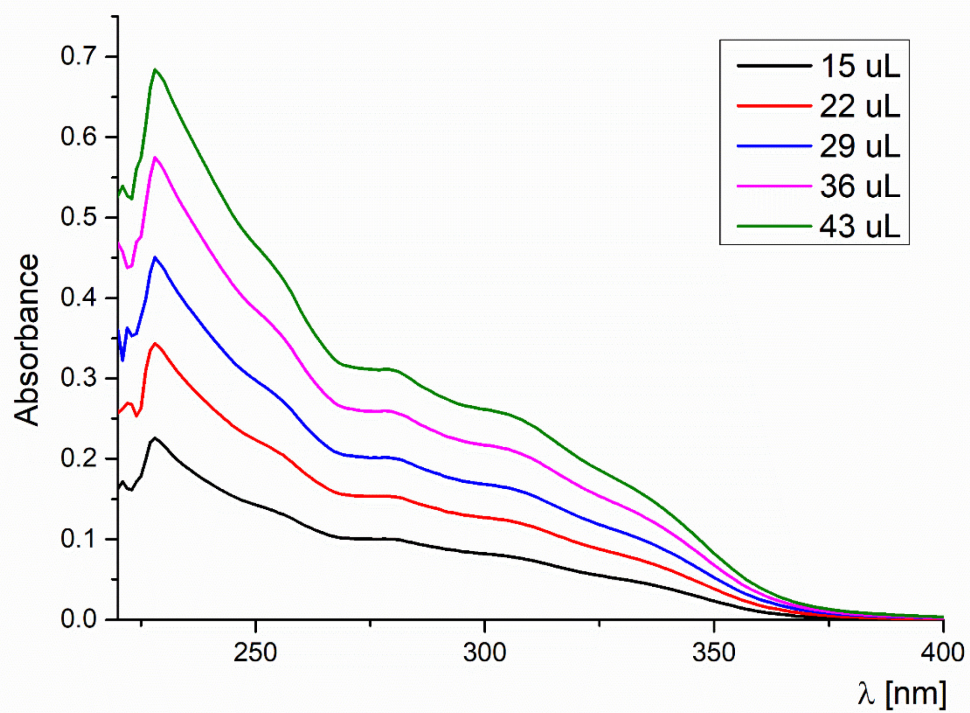


Obrázek P 16 Cyklický voltamogram sloučeniny 46h o konc.  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rychlost skenu 100 mV/s.

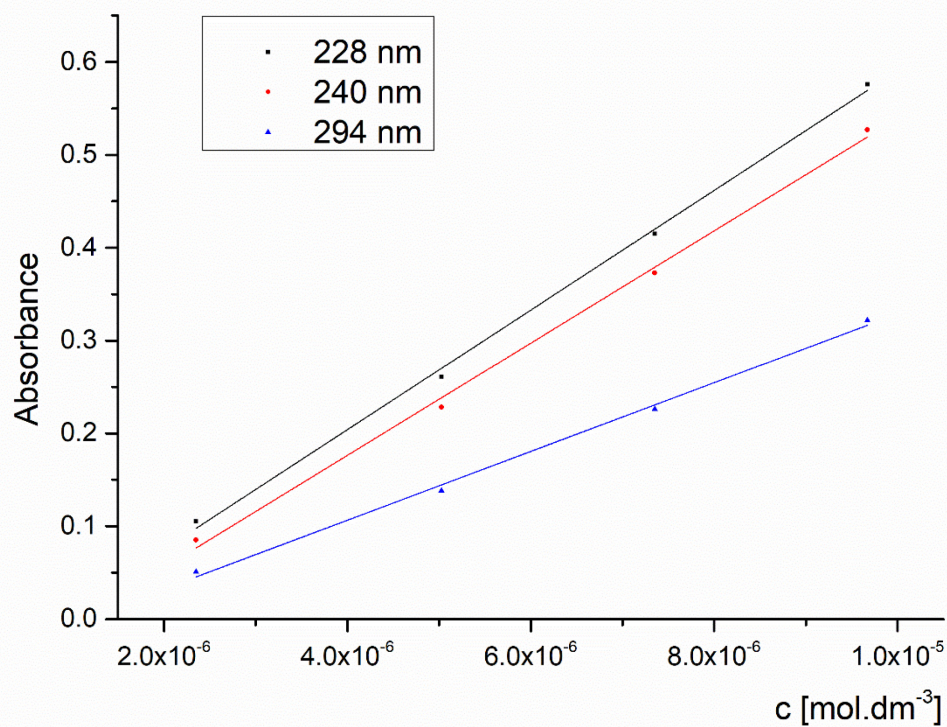
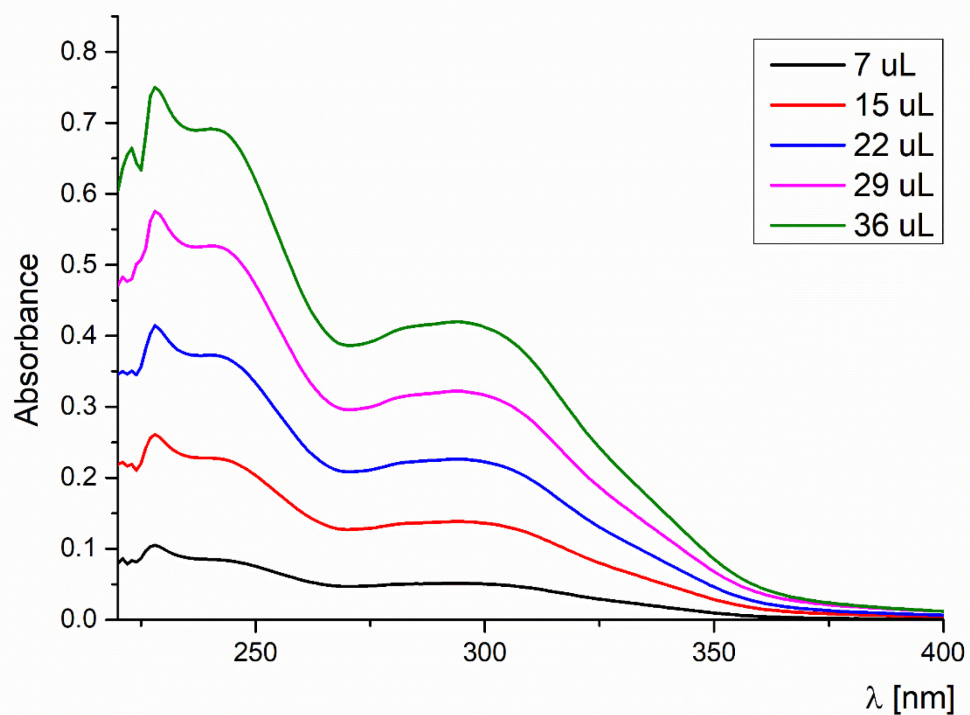




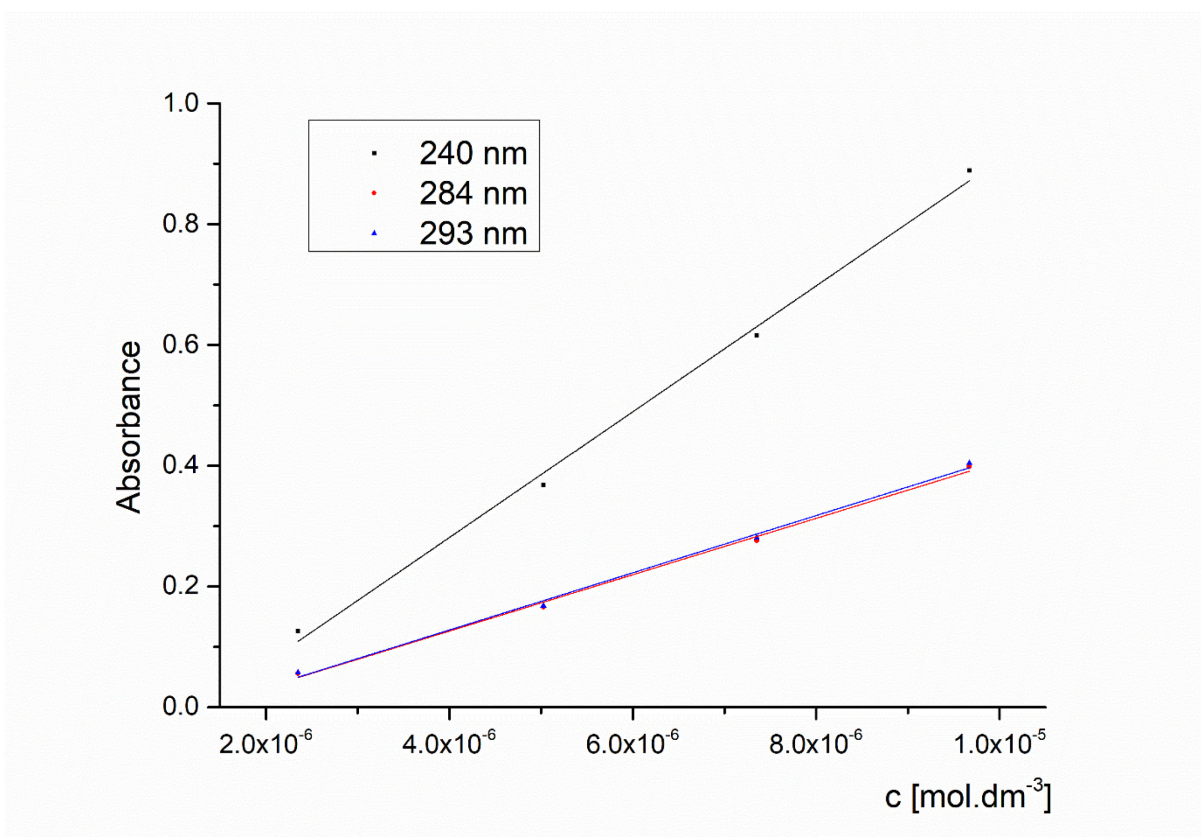
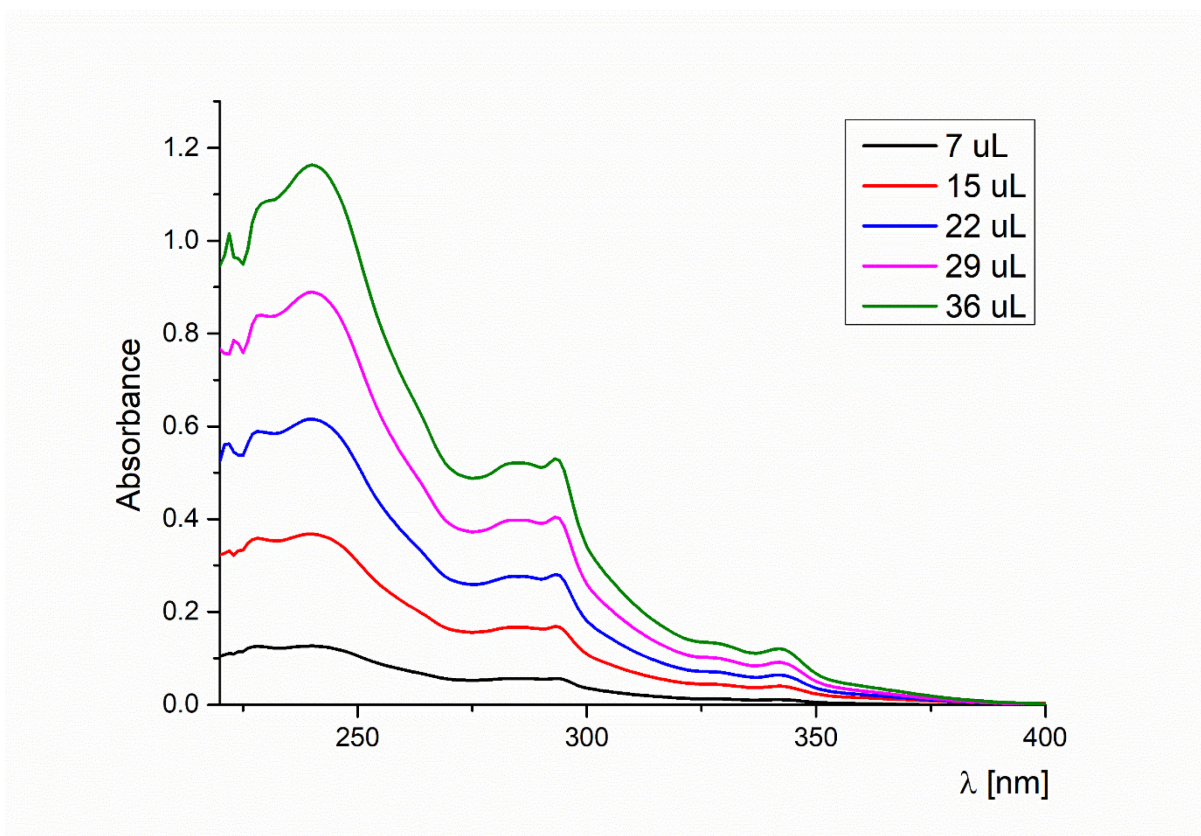
Obrázek P 17 UV/VIS spektrum a regresní závislost sloučeniny 46a



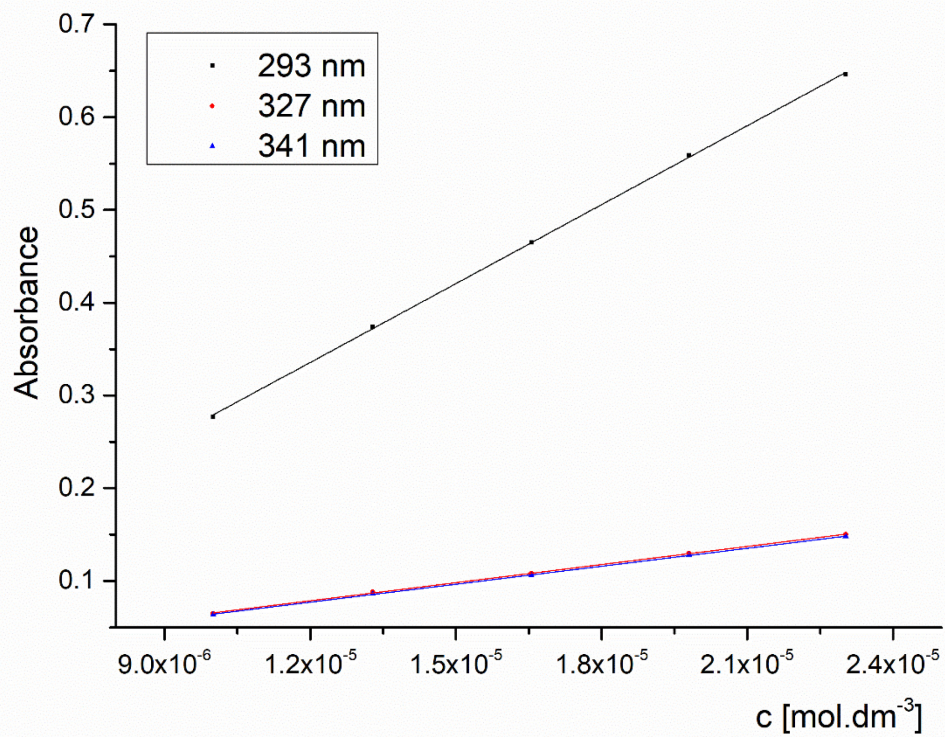
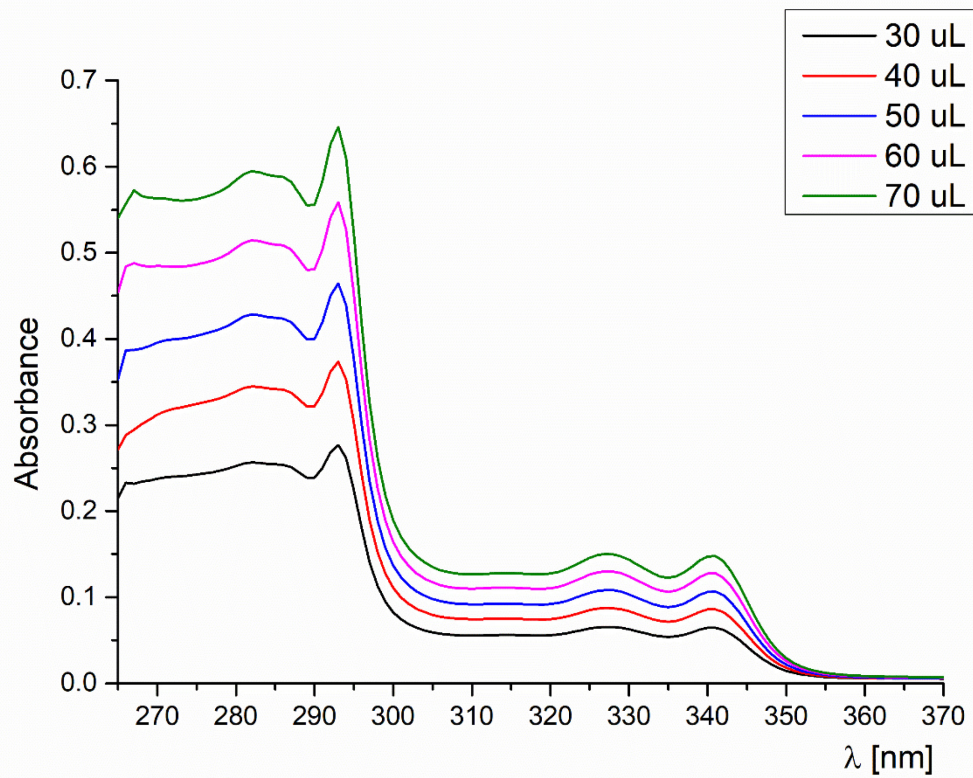
Obrázek P 18 UV/VIS spektrum a regresní závislost sloučeniny 46b



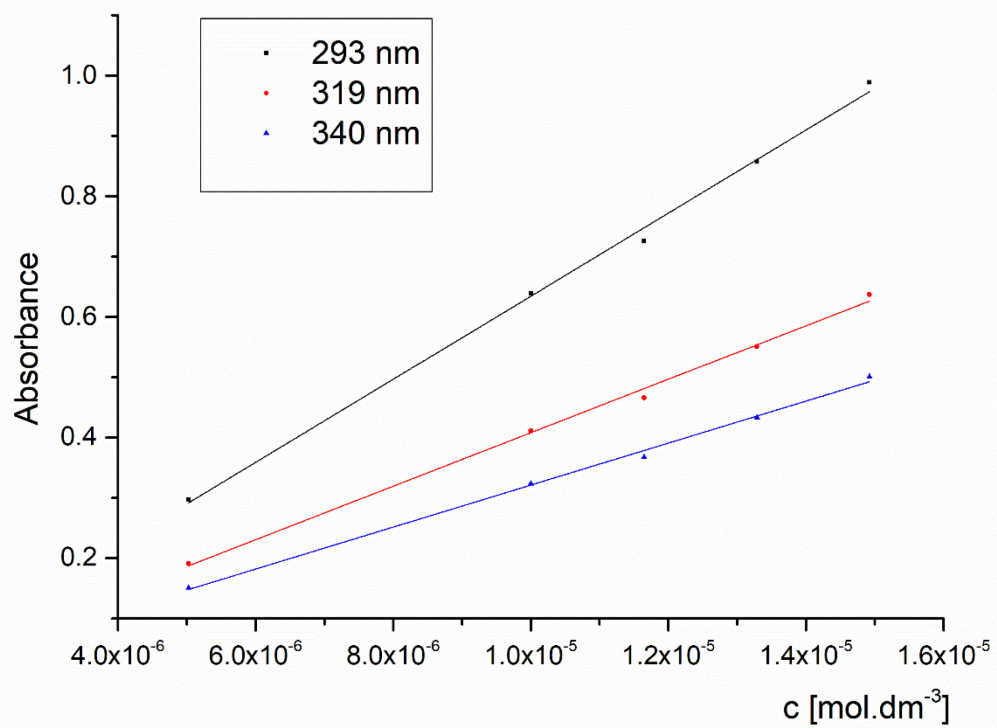
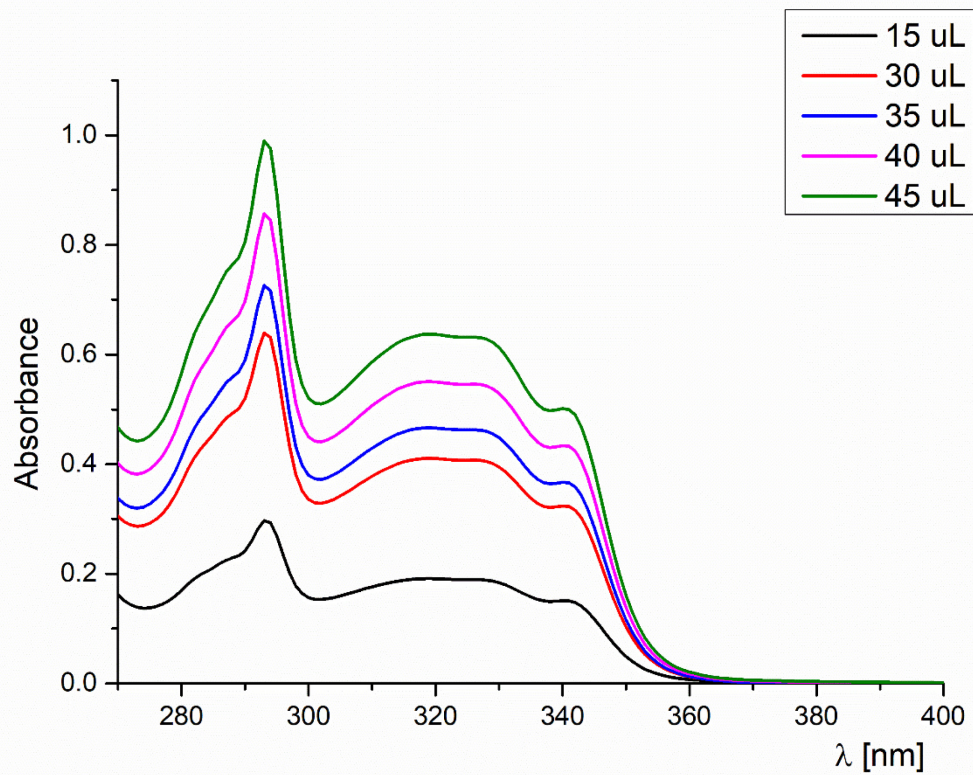
Obrázek P 19 UV/VIS spektrum a regresní závislost sloučeniny 46c



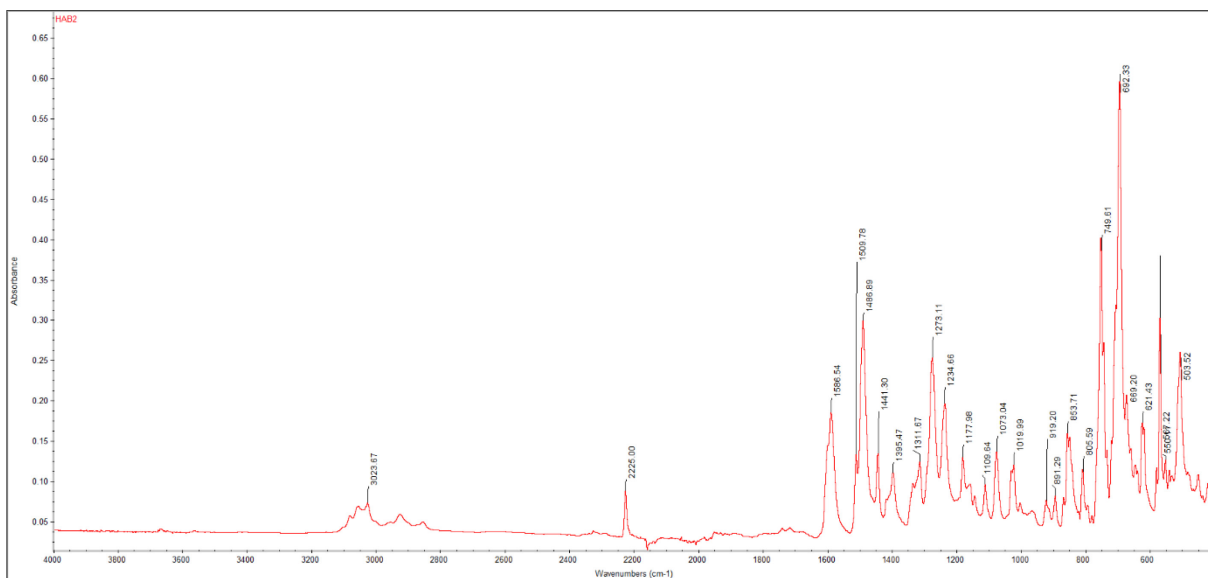
Obrázek P 20 UV/VIS spektrum a regresní závislost sloučeniny 46d



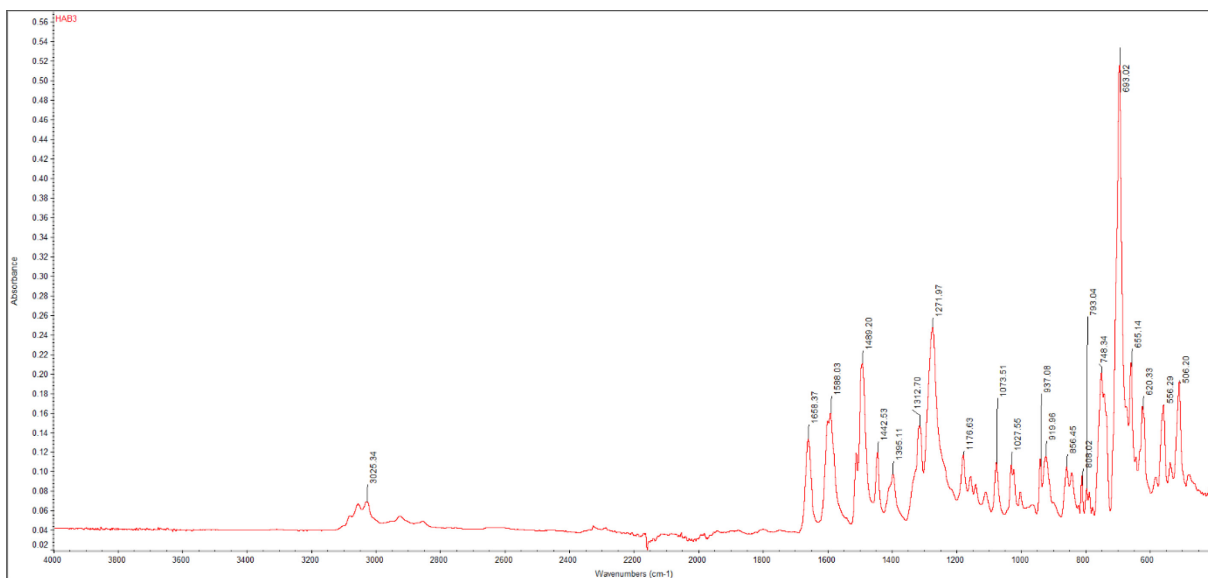
Obrázek P 21 UV/VIS spektrum a regresní závislost sloučeniny 46g



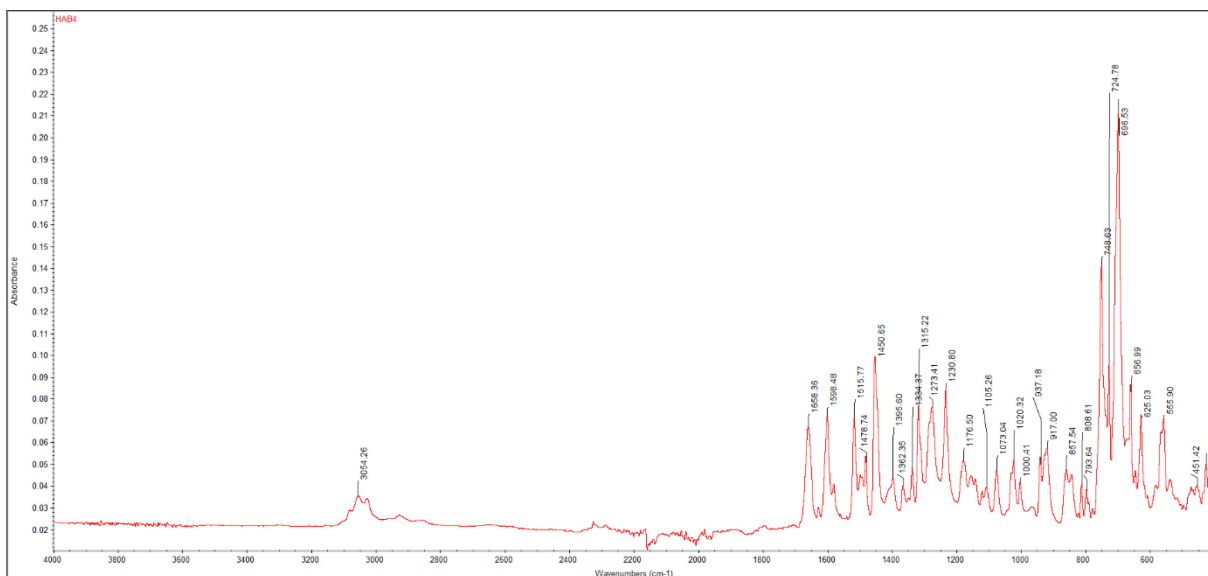
Obrázek P 22 UV/VIS spektrum a regresní závislost sloučeniny 46h



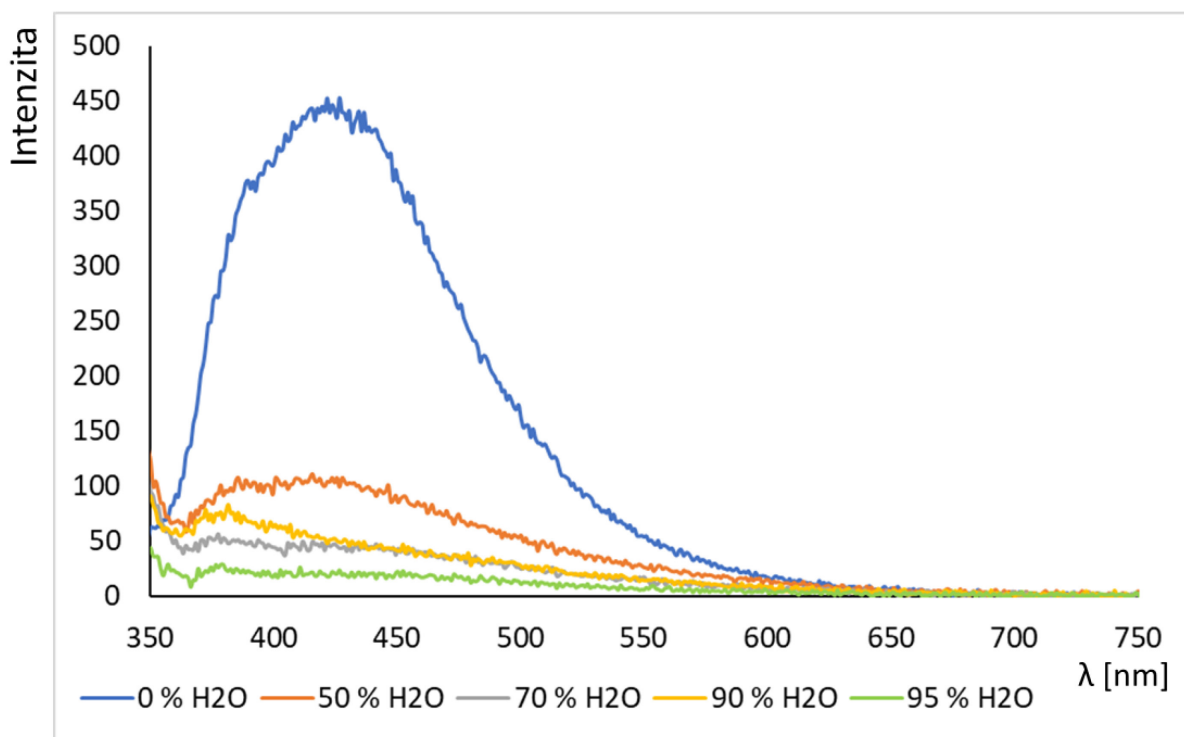
Obrázek P 23 IČ spektrum sloučeniny 46b



Obrázek P 24 IČ spektrum sloučeniny 46c

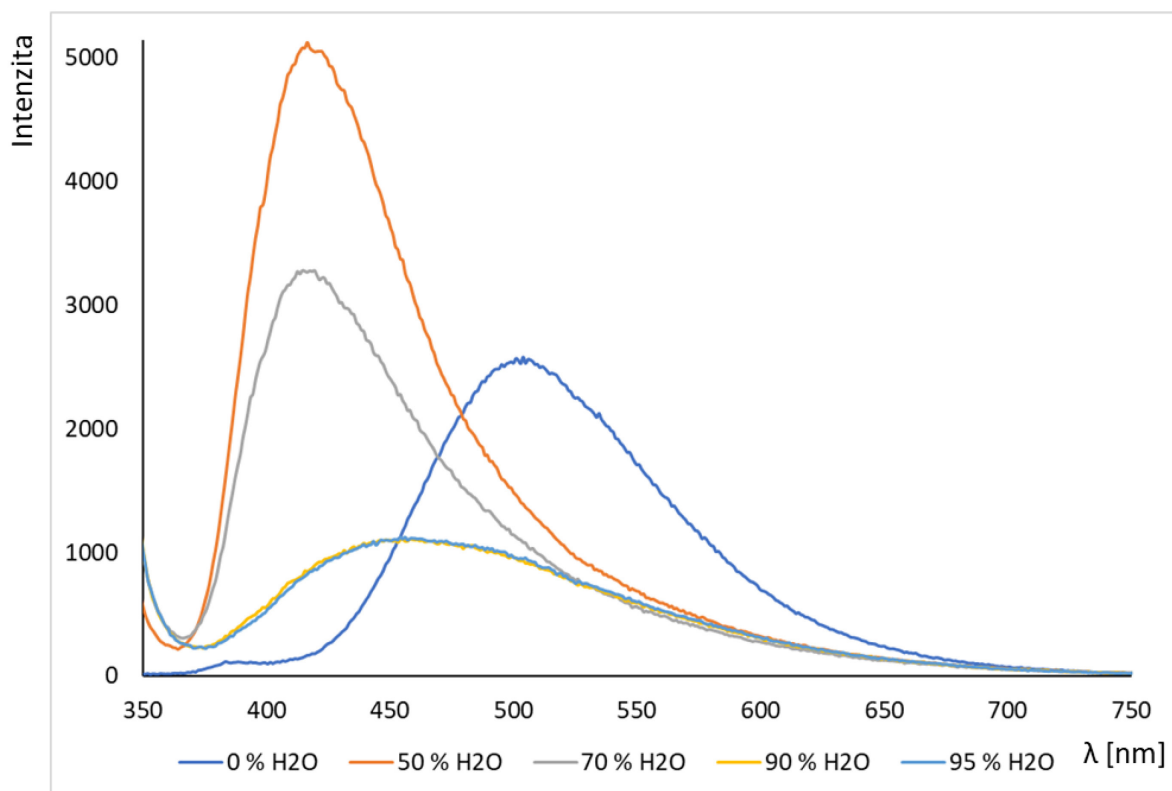


Obrázek P 25 IČ spektrum sloučeniny 46d

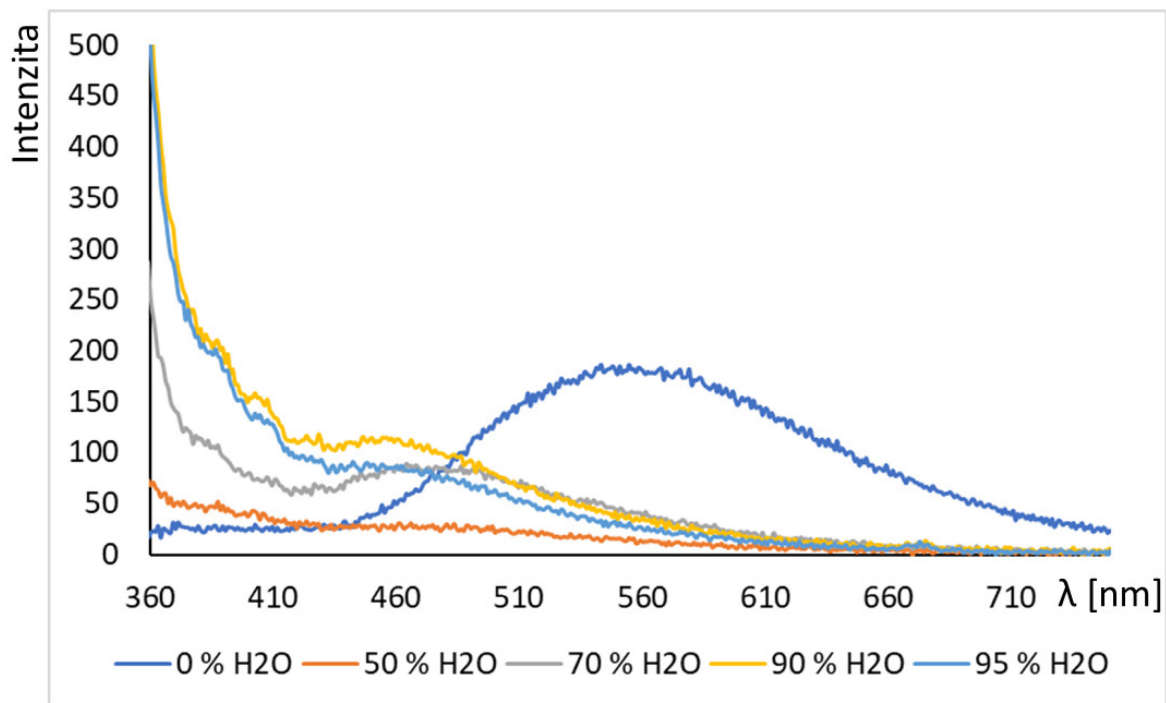


Obrázek P 26 Změna intenzity fluorescence sloučeniny 46 v závislosti na množství vody

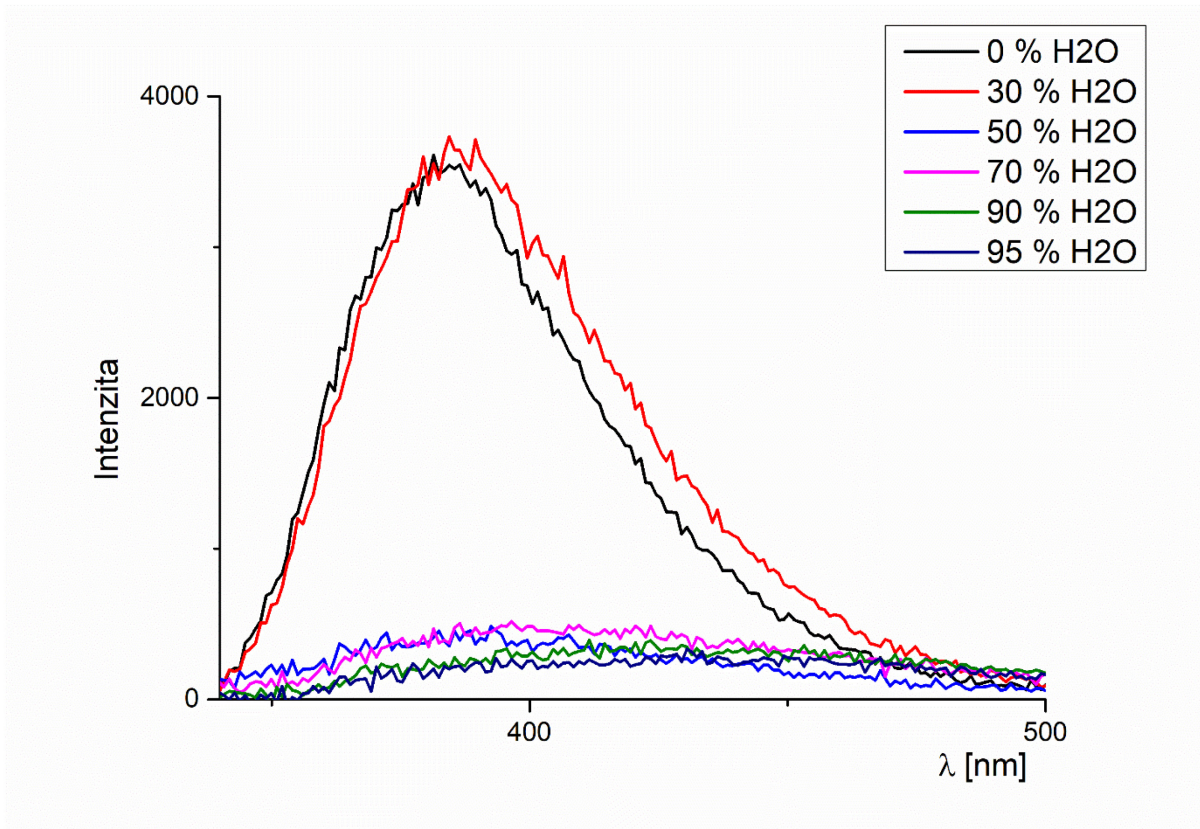




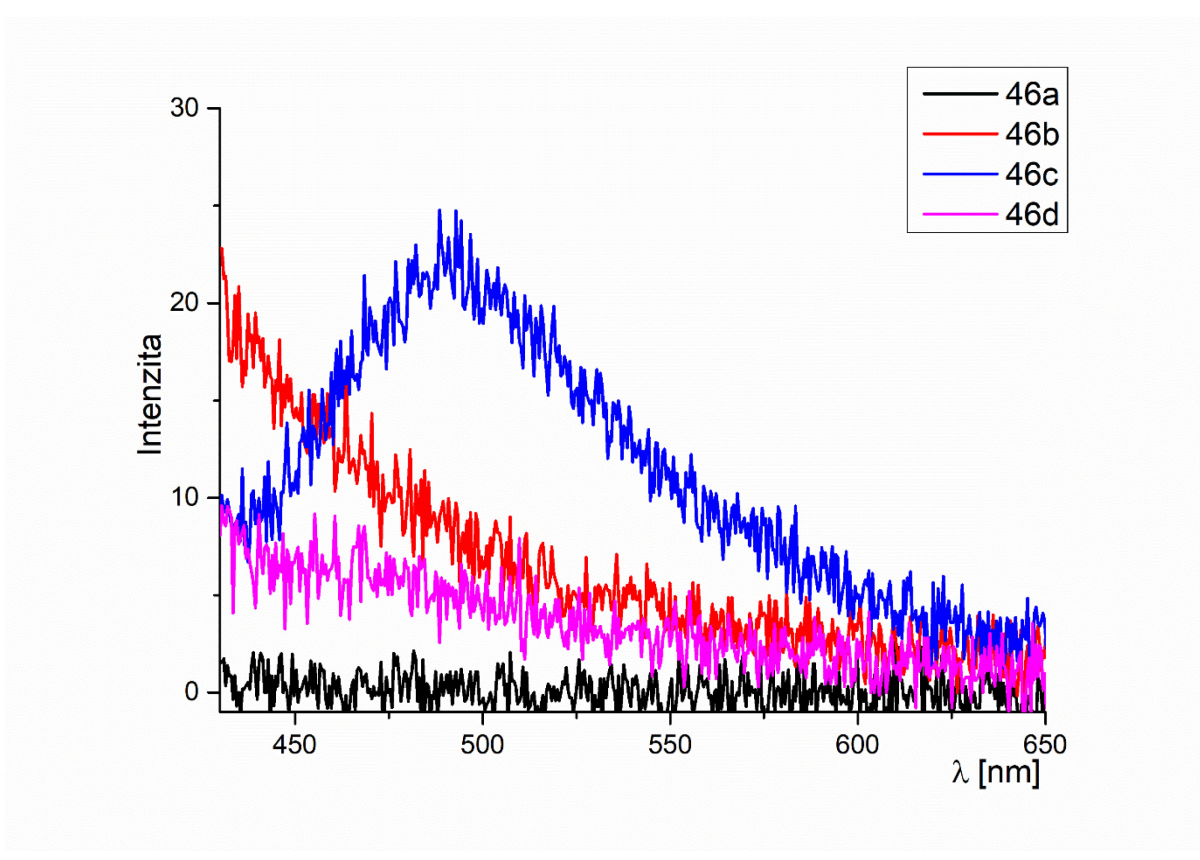
Obrázek P 27 Změna intenzity fluorescence sloučeniny 46c v závislosti na množství vody



Obrázek P 28 Změna intenzity fluorescence sloučeniny 46d v závislosti na množství vody



Obrázek P 29 Změna intenzity fluorescence sloučeniny 46h v závislosti na množství vody



Obrázek P 30 Fluorescence v pevné fázi sloučenin 46a–d