

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Vybrané OBN chromofory s pyrenovým motivem
Bakalářská práce

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

Selected OBN chromophores with pyrene motif
Bachelor Thesis

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Markéta Hrdličková**
Osobní číslo: **C19017**
Studijní program: **B0531A130012 Farmakochemie a medicínální materiály**
Téma práce: **Vybrané OBN chromofory s pyrenovým motivem**
Téma práce anglicky: **Selected OBN chromophores with pyrene motif**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Popište pyren a jeho deriváty z hlediska fluorescenčních vlastností.
2. Proveďte literární rešerši ohledně syntézy monohalogenovaných pyrenů a anilinů substituovaných pyrenovým zbytkem.
3. Připravte alespoň dva boron ketimináty odvozené od pyrenylanilinu.
4. Připravené sloučeniny charakterizujte dostupnými metodami.
5. Proveďte předběžný průzkum jejich luminiscenčních vlastností.
6. Získané výsledky vyhodnoťte a sepište závěrečnou zprávu.

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

Seznam doporučené literatury:
Veškerá dostupná odborná literatura.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Vybrané OBN chromofory s pyrenovým motivem jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 30. 6. 2022

Markéta Hrdličková v. r.

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce panu doc. Ing. Petru Šimůnkovi, Ph.D. a také Ing. Martině Žabenské. Děkuji oběma za trpělivost, pomoc, ochotu, přátelský přístup, věnovaný čas, příjemné prostředí i cenné rady, které mi během tvorby této práce předali.

Dále bych chtěla poděkovat své spolužačce a kamarádce Monice Petrové za spolupráci v laboratoři i po celou dobu studia.

Mé poděkování patří i celému kolektivu ÚOCHT, kde bych jmenovitě chtěla poděkovat panu Ing. Janu Svobodovi, Ph.D. za měření vzorků na HRMS MALDI.

V neposlední řadě moc děkuji své rodině za vytváření příjemného prostředí během psaní této práce, podporu a trpělivost.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá syntézou chromoforů 1,3,2-oxazaborinů s pyrenovým motivem. Teoretická část je zaměřena na fluorescenční vlastnosti pyrenu a jeho derivátů a také na syntézu monohalogenovaných pyrenů a anilinů substituovaných pyrenovým zbytkem, v experimentální části jsou popsány jednotlivé syntézy vedoucí k 1,3,2-oxazaborinům s pyrenovým motivem. V rámci této bakalářské práce byly připraveny dva cílové chromofory, které byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením a elektronové spektroskopie. Byla provedena základní charakterizace z hlediska AIE vlastností.

KLÍČOVÁ SLOVA

Pyren, fluorescence, ACQ/AIE efekty, excimery, oxazaboriny

TITLE

Selected OBN chromophores with pyrene motif

ANNOTATION

This bachelor thesis deals with the synthesis of chromophores of 1,3,2-oxazaborines with a pyrene motif. The theoretical part is focused on the fluorescent properties of pyrene and its derivatives and on the synthesis of mono-halogenated pyrenes and anilines substituted by pyrene moiety, the experimental part describes individual syntheses leading to 1,3,2-oxazaborines with a pyrene motif. Within this bachelor thesis, two target chromophores were prepared, which were characterized by NMR spectroscopy, high-resolution mass spectrometry and electronic spectroscopy. A preliminary AIE characterisation has been also performed.

KEYWORDS

Pyrene, fluorescence, ACQ/AIE effects, excimers, oxazaborines

OBSAH

1	TEORETICKÁ ČÁST.....	16
1.1	Fluorescence a fosforescence.....	16
1.1.1	Mechanismus fluorescence.....	16
1.1.2	Mechanismus fosforescence.....	16
1.2	Fluorescenční vlastnosti pyrenu.....	17
1.2.1	Agregací způsobené zhášení (ACQ) a agregací indukovaná emise (AIE).....	17
1.2.2	Excimery.....	18
1.3	Fluorescenční vlastnosti vybraných derivátů pyrenu.....	20
1.3.1	Deriváty 1-benzoylpyrenu 2.....	20
1.3.2	Deriváty pyrenu substituované <i>N,N</i> -dimethylaminovými jednotkami.....	21
1.3.3	(Trifenylsilyl)fenyl a [4-(trifenylsilyl)fenyl]ethynyl substituované pyreny.....	21
1.3.4	Deriváty pyrenu se substituovanými tetrafenylethylenovými (TPE) jednotkami.....	22
1.3.5	2,7-Bis[4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl]pyren (10) a 2,7-bis(1,2,2-trifenylyl)pyren (11).....	24
1.3.6	1,3,6,8-Tetrakis[4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl]pyren (12).....	24
1.3.7	1-[4-(2,2-Difenylyl)fenyl]pyren (13) a 1,3,6,8-tetrakis[4-(2,2-difenylyl)fenyl]pyren (14).....	25
1.3.8	Deriváty pyrenu substituované tetrafenylethylenovými, 9,9'-diarylfluorenylovými nebo <i>m</i> -terfenylovými jednotkami.....	26
1.3.9	Deriváty na bázi pyrenu s duální emisí.....	27
1.3.10	7- <i>Terc</i> -butyl-1,3-difenylyl-5,9-bis[4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl]pyren (23) a 7- <i>terc</i> -butyl-1,3-difenylyl-5,9-bis(1,2,2-trifenylyl)pyren (24).....	28
1.4	Reaktivní polohy pyrenu.....	29
1.5	Syntézy monohalogenovaných pyrenů.....	30
1.5.1	Monofluorpyreny.....	30
1.5.2	Monochlorpyreny.....	31
1.5.3	Monobrompyreny.....	33
1.5.4	Monojodpyreny.....	34
1.6	Syntézy anilinů substituovaných pyrenovým zbytkem.....	36
1.6.1	2-(Pyren-1-yl)anilin (42).....	36
1.6.2	4-(Pyren-1-yl)anilin (46).....	36
1.6.3	4-(Pyren-2-yl)anilin (48).....	37
1.6.4	2-(Pyren-4-yl)anilin (50).....	37
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	39

2.1	Charakterizace, rozpouštědla a činidla.....	39
2.2	1-Brompyren (33).....	40
2.3	Možnosti přípravy pyren-1-ylboronové kyseliny (41).....	40
2.4	Příprava 4, 4, 5, 5-tetramethyl-2-(pyren-1-yl)-1,3,2-dioxaborolanu (52).....	42
2.5	Příprava pyren-1-ylanilinů 42 a 46	42
2.5.1	2-(Pyren-1-yl)anilin (42).....	43
2.5.2	4-(Pyren-1-yl)anilin (46).....	44
2.6	Příprava enaminonů 54a a 54b	44
2.6.1	(2Z)-3-[2-(pyren-1-yl)fenylamino]-1-fenylbut-2-en-1-on (54a).....	45
2.6.2	(2Z)-3-[4-(pyren-1-yl)fenylamino]-1-fenylbut-2-en-1-on (54b)	45
2.7	Příprava oxazaborinů 55a a 55b	46
2.7.1	6-Fenyl-2,2-difluor-4-methyl-3-(2-pyren-1-ylfenyl)-1,3,2λ ⁴ -oxazaborin (55a).46	
2.7.2	6-Fenyl-2,2-difluor-4-methyl-3-(4-pyren-1-ylfenyl)-1,3,2λ ⁴ -oxazaborin (55b).47	
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	48
3.1	Syntézy	48
3.1.1	Syntéza 1-brompyrenu (33)	48
3.1.2	Syntézy pyren-1-ylboronové kyseliny (41)	48
3.1.3	Syntéza 4, 4, 5, 5-tetramethyl-2-(pyren-1-yl)-1,3,2-dioxaborolanu (52).....	49
3.1.4	Syntézy pyren-1-ylanilinů 42 a 46.....	50
3.1.5	Syntéza enaminonů 54a a 54b	50
3.1.6	Syntéza oxazaborinů 55a a 55b	51
3.2	¹¹ B a ¹⁹ F NMR spektra	52
3.2.1	Oxazaborin 55a	52
3.2.2	Oxazaborin 55b.....	54
3.3	Luminiscenční vlastnosti oxazaborinů 55a a 55b	54
3.4	UV-vis spektra oxazaborinů 55.....	55
4	ZÁVĚR	57
5	POUŽITÁ LITERATURA.....	58
6	PŘÍLOHY	67

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obr. 1: Struktura pyrenu (1)	15
Obr. 2: Jablonskiho diagram fluorescence a fosforescence	17
Obr. 3: AIE efekt HPS	18
Obr. 4: Emisní spektrum monomeru a excimeru pyrenu	18
Obr. 5: Průběh vzniku excimeru pyrenu	19
Obr. 6: Vznik excimerů: a) dynamický excimer, b) statický excimer	19
Obr. 7: Deriváty 1-benzoylpyrenu 2	20
Obr. 8: Fluorescenční vlastnosti derivátů 1-benzoylpyrenu 2 (I_0 = fluorescence v čistém THF; (I/I_0) = relativní fluorescenční intenzita)	21
Obr. 9: Struktura 4,5-bis(N,N-dimethylamino)pyrenu (3)	21
Obr. 10: Struktury sloučenin 4 a 5	22
Obr. 11: Struktury sloučenin 6–8	22
Obr. 12: Struktura sloučeniny 9	23
Obr. 13: Struktury sloučenin 10 a 11	24
Obr. 14: Struktura sloučeniny 12	25
Obr. 15: Struktury látek 13 a 14	25
Obr. 16: Struktury derivátů pyrenu 15-20	26
Obr. 17: Grafy kvantových výtěžků fluorescence	27
Obr. 18: Struktury derivátů pyrenu 21 a 22 s duální emisí	27
Obr. 19: Struktura sloučenin 23 a 24	28
Obr. 20: Fluorescenční spektra látek 23 (vlevo) a 24 (vpravo) v THF/H ₂ O s různým podílem vody	29
Obr. 21: Reaktivita jednotlivých poloh pyrenu	29
Obr. 22: Struktura sloučenin NFSI a PS-750-M	30
Obr. 23: Struktura fotokatalyzátoru 4CzIPN	32
Obr. 24: Mechanismus Miyaurovy borylace	49
Obr. 25: ¹¹ B a ¹⁹ F NMR spektra oxazaborinu 55a	52
Obr. 26: Znázornění brzděné rotace kolem vazby C–N	53
Obr. 27: ¹¹ B a ¹⁹ F NMR spektra oxazaborinu 55b	54
Obr. 28: AIE efekt oxazaborinu 55a ve směsi DMF/H ₂ O (zleva: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 % a 95 % H ₂ O)	55
Obr. 29: AIE efekt oxazaborinu 55b ve směsi DMF/H ₂ O (zleva: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 % a 95 % H ₂ O)	55
Obr. 30: Fluorescence oxazaborinu 55b v pevné fázi	55
Obr. 31: Porovnání absorpčních spekter obou oxazaborinů 55 ($c = 1,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l)	56
Obr. P 1: ¹ H NMR spektrum pyren-1-ylanilinu 42	68
Obr. P 2: ¹ H NMR spektrum pyren-1-ylanilinu 46	68
Obr. P 3: ¹ H NMR spektrum oxazaborinu 55a	69
Obr. P 4: ¹ H NMR spektrum oxazaborinu 55b	69
Obr. P 5: UV-vis spektrum oxazaborinu 55a	70
Obr. P 6: Regresní závislost oxazaborinu 55a	70
Obr. P 7: UV-vis spektrum oxazaborinu 55b	71
Obr. P 8: Regresní závislost oxazaborinu 55b	71

SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1: Mechanismus chlorace	32
Rovnice 2: Mechanismus jodace	35

SEZNAM SCHÉMAT

Schéma 1: Možnosti syntéz monofluorpyrenů	30
Schéma 2: Možnosti syntéz monochlorpyrenů	31
Schéma 3: Možnosti syntéz monobrompyrenů	33
Schéma 4: Možnosti syntéz monoiodpyrenů	34
Schéma 5: Možnosti syntéz 2-(pyren-1-yl)anilinu (42)	36
Schéma 6: Syntéza 4-(pyren-1-yl)anilinu (46)	36
Schéma 7: Syntéza 4-(pyren-2-yl)anilinu (48)	37
Schéma 8: Syntéza 2-(pyren-4-yl)anilinu (50)	37
Schéma 9: Syntéza 1-brompyrenu (33)	48
Schéma 10: Možnosti syntéz boronové kyseliny 41	48
Schéma 11: Syntéza sloučeniny 52	49
Schéma 12: Možnosti syntéz pyren-1-ylanilinů	50
Schéma 13: Syntéza enaminonů 54	51
Schéma 14: Syntéza oxazaborinů 55	51

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: UV-vis charakteristika oxazaborinů 55 v DMF	56
---	----

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

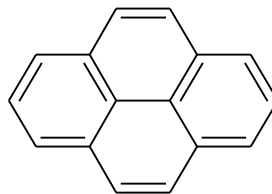
δ	Chemický posun
ϵ	Molární absorpční koeficient
J	Interakční konstanta
λ	Vlnová délka
Φ	Kvantový výtěžek fluorescence
4CZIPN	1,2,3,5-Tetrakis(karbazol-9-yl)-4,6-dikyanbenzen
AcOH	Kyselina octová
ACQ	Agregací způsobené zhášení (Aggregation-caused quenching)
AIE	Agregací indukovaná emise (Aggregation-induced emission)
AIEE	Agregací zvýšená emise (Aggregation-induced emission enhancement)
B ₂ Pin ₂	Bis(pinakolato)dibor
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dikyan-1,4-benzochinon
DMF	Dimethylformamid
DMI	1,3-Dimethylimidazolidin-2-on
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d ₆	Hexadeuteriodimethylsulfoxid
Dtbp _y	4,4'-Di- <i>terc</i> -butyl-2,2'-bipyridin
ESIPT	Intramolekulární přenos protonů v excitovaném stavu (Excited state intramolecular proton transfer)
EtOAc	Ethylacetát
EtOH	Ethanol
F _w	Podíl vody (water fraction)
HOMO	Nejvyšší obsazený molekulový orbital (highest occupied molecular orbital)
HPS	Hexafenylsilol
HRMS	Hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením (High-resolution mass spectrometry)
[Ir(OMe)COD] ₂	(1,5-Cyklooktadien)(methoxy)iridium(I) dimer

LUMO	Nejnižší neobsazený molekulový orbital (lowest unoccupied molecular orbital)
MALDI	Matricí asistovaná laserová desorpce/ionizace
MeOH	Methanol
NBS	<i>N</i> -bromsukcinimid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butyllithium
NFSI	<i>N</i> -fluorbenzensulfonimid
NMR	Nukleární magnetická rezonance (Nuclear magnetic resonance)
OFETs	Organické tranzistory řízené polem (Organic field-effect transistors)
OLEDs	Organické světlo emitující diody (Organic light emitting diodes)
OPVs	Organické fotovoltaické cely (organic photovoltaic cells)
Pd ₂ (dba) ₃	Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)
PdG ₂ XPhos	Chlor(2-dicyklohexylfosfino-2',4',6'- <i>triisopropyl</i> -1,1'-bifenyl)[2-(2'-amino-1,1'-bifenyl)]palladium(II)
Pd(OAc) ₂	Octan palladnatý
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis(trifenylfosfin)palladium(0)
Ph	Fenyl
PTSA	<i>p</i> -toluensulfonová kyselina
Pyr	Pyren
RIM	Omezení intramolekulárního pohybu (Restriction of intramolecular motion)
RIR	Omezení intramolekulární rotace (Restriction of intramolecular rotation)
RIV	Omezení intramolekulární vibrace (Restriction of intramolecular vibration)
rt	Laboratorní teplota
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Tenkovrstvá chromatografie
TPE	Tetrafenylethylen
TriPE	Trifenylethylen
ÚOCHT	Ústav organické chemie a technologie

UV Ultrafialová oblast
VIS Viditelná oblast
XPhos 2-Dicyklohexylfosfino-2',4',6'-*tris*opropylbifenyl
WOLEDs Bílé organické světlo emitující diody (White OLEDs)

ÚVOD

Pyren (**1**) je vysoce symetrický polycyklický aromatický uhlovodík se sumárním vzorcem $C_{16}H_{10}$. Jeho molekula se skládá ze čtyř benzenových kruhů (obr. 1).^[1,2]



1

Obr. 1: Struktura pyrenu (1)

Pyren (**1**) byl objeven v roce 1837 Laurentem ve zbytku po destruktivní destilaci černouhelného dehtu. Později v roce 1871 Gräbe izoloval pyren extrakcí sirouhlíkem. Zajímavým zdrojem pyrenu byla do roku 1882 destilace rtuťové rudy prováděná v Idrii. Vedlejší produkt, který byl smíchán se rtuťí, obsahoval až 20 % pyrenu a také další polycyklické uhlovodíky.^[3] První syntézu pyrenu provedl v roce 1913 Weitzenböck.^[4]

Poté, co se pyren stal komerčně dostupným, bylo jeho první použití v průmyslu syntetických barviv díky jeho intenzivní žluté barvě.^[1]

Pyren a deriváty na bázi pyrenu vzbudily značnou pozornost pro své důležité elektrochemické, elektronické a optické vlastnosti i vynikající chemickou stabilitu. Díky těmto vlastnostem nacházejí široké uplatnění v různých aplikacích, např. v organických elektronických zařízeních či chemosenzorech.^[5,6] Pyren také našel využití v biochemii, zejména v systémech pro vazbu nukleových kyselin.^[7]

V posledních desetiletích jsou deriváty na bázi pyrenu využívány v organických světlo emitujících diodách (OLEDs), organických fotovoltaických celách (OPVs), organických tranzistorech řízených polem (OFETs) či fluorescenčních sondách.^[8]

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Fluorescence a fosforescence

Fluorescence je jev, kdy v molekule vázané elektrony absorbují fotony, tím dochází k jejich excitaci do vyšších energetických stavů. Po excitaci následuje relaxace zpět do základního stavu a zároveň dochází ke ztrátě energie, která je vyzářena ve formě fotonu.^[9]

1.1.1 Mechanismus fluorescence

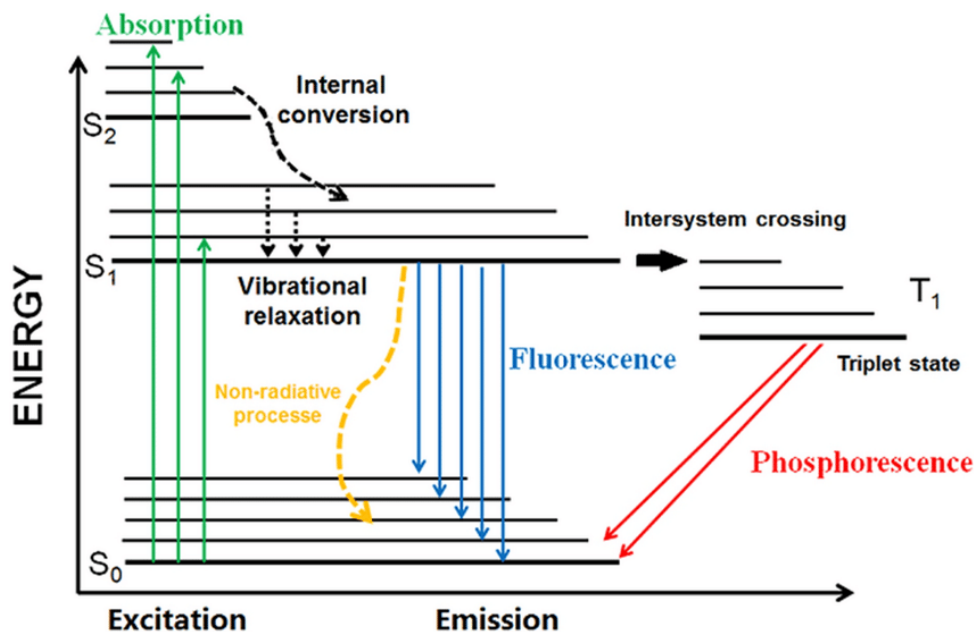
Molekuly, které jsou schopny fluorescence, obsahují fluorofory. Při laboratorní teplotě se tyto molekuly nacházejí obvykle v základním stavu (s nejnižší energií).^[9] Po vystavení fluoroforu UV/VIS záření dochází k absorpci fotonů. Absorpce fotonů způsobí, že elektrony přejdou do vyššího energetického i vibračního stavu (obr. 2, zelené šipky). Obvykle je to první (S_1) nebo druhý (S_2) excitovaný singletový stav.^[10]

Část přebytečné energie může být uvolněna jako kinetická energie. Díky přebytečné energii dochází ke srážkám s ostatními molekulami ve vzorku, tím dochází ke ztrátě vibrační energie, tzv. k nezářivému přechodu. Po ztrátě vibrační energie se molekula vrací do nejnižšího vibračního excitovaného stavu. Další energie již nemůže být uvolněna kineticky, proto návrat molekuly do základního stavu probíhá jako fluorescence.^[9]

Elektron S_1 nebo S_2 se do základního stavu vrátí vyzářením energie ve formě fotonu. Tento foton má však odlišnou vlnovou délku než foton, který molekulu excitoval, což je způsobeno netranzitivním uvolněním energie.^[9]

1.1.2 Mechanismus fosforescence

Excitace elektronů probíhá stejným mechanismem jako u fluorescence. Odlišný je návrat do základního stavu, který neprobíhá přímo, ale přes metastabilní stav T_1 . Tento metastabilní stav se nachází mezi stavy S_0 a S_1 , je tedy energeticky výhodnější než stav S_1 .^[9] Přechod ze stavu S_1 do T_1 je spojen s obrácením spinu ze singletu na triplet a nazývá se „intersystem crossing“ (obr. 2).^[11] Fosforescence probíhá pomaleji, protože návrat do základního stavu přes stav T_1 je zakázaný.^[9]



Obr. 2: Jablonskiho diagram fluorescence a fosforescence

Převzato z lit.^[10]

1.2 Fluorescenční vlastnosti pyrenu

Pyren je tradiční a vysoce studovaný fluorofor pro různé aplikace. Molekula pyrenu má velký π -konjugovaný systém.^[12, 13]

Mezi přednosti této sloučeniny patří:

- dlouhá životnost fluorescence^[12]
- dlouhotrvající excitovaný stav^[14]
- vysoký kvantový výtěžek^[14]
- vynikající tepelná stabilita^[13]
- čistá modrá fluorescence^[12, 13]

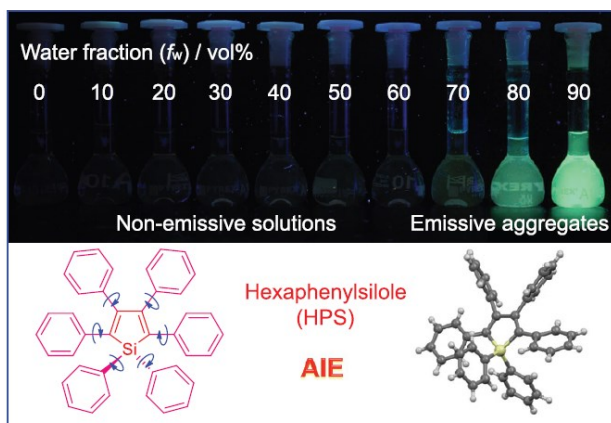
1.2.1 Agregací způsobené zhášení (ACQ) a agregací indukovaná emise (AIE)

Tradiční π -konjugované planární fluorofory často trpí jevem zvaným agregací způsobené zhášení (ACQ). K tomuto efektu dochází v koncentrovaných roztocích nebo v pevném stavu v důsledku tvorby excimerů silnými π - π interakcemi^[15], což má za následek zeslabení nebo vymizení fluorescence.^[16]

Právě vlivem ACQ pyren vykazuje velký sklon k tvorbě π -agregátů/excimerů v koncentrovaných roztocích a v pevném stavu.^[17] Excimery pyrenu jsou velkou překážkou v aplikacích v pevné fázi, protože se u nich objevuje emise s červeným posunem se snížením kvantového výtěžku fluorescence.^[13] Bylo vynaloženo značné úsilí na zlepšení fotofyzikálních

vlastností pyrenu, avšak dosud známé deriváty pyrenu stále vykazují určitý stupeň zhášení fluorescence v pevném stavu.^[17]

Agregace chromoforů má obecně dva efekty na luminiscenční procesy. Tyto efekty jsou od sebe úplně odlišné, jedná se o již zmíněné agregací způsobené zhášení (ACQ) a agregací indukovanou emisi (AIE). Jaký efekt se projeví je silně závislé na struktuře chromoforu.^[18]



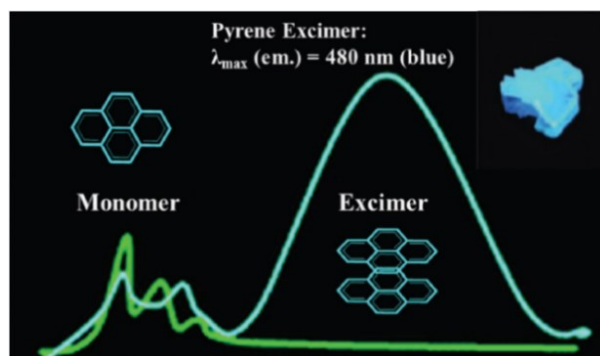
Obr. 3: AIE efekt HPS

Převzato z lit.^[20]

Modrou emisi s vysokou intenzitou lze pozorovat ve zředěném roztoku pyrenu, ale s rostoucí koncentrací dochází ke zhášení fluorescence. Roku 2001 Tang objevil AIE efekt, který lze vysvětlit na molekule hexafenylsilolu (HPS) (obr. 3). HPS vykazuje silnou emisi v pevném (agregovaném) stavu, ale v roztoku nikoliv.^[19] V roztoku se fenylové kruhy mohou volně pohybovat a deaktivovat tak excitovaný stav molekuly nezářivě^[20], ale v agregovaném stavu dochází k omezení intramolekulární rotace (RIR), tudíž k omezení volného pohybu fenylových jader a energie musí být uvolněna zářivě.^[19, 21]

1.2.2 Excimery

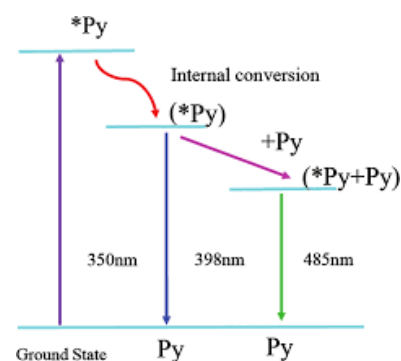
Ve zředěných roztocích pyrenu lze po UV excitaci pozorovat emisi monomeru ($\lambda \approx 380\text{--}410\text{ nm}$). Při zvýšené koncentraci pyrenu se objeví emise s červeným posunem ($\lambda \approx 450\text{--}500\text{ nm}$), což je přisuzováno tvorbě excimeru (obr. 4).^[22]



Obr. 4: Emisní spektrum monomeru a excimeru pyrenu

Převzato z lit.^[23]

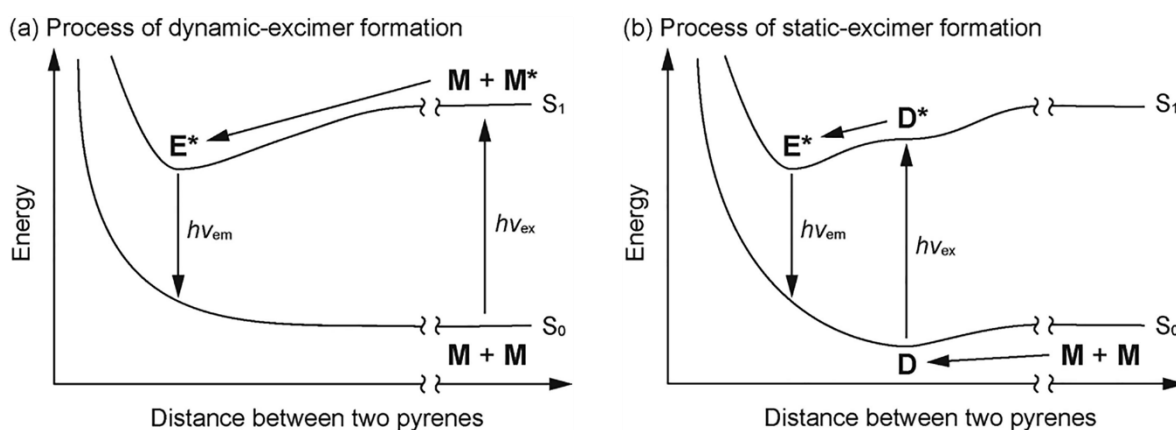
Pyren může tvořit dimery v excitovaném stavu (excimery) při blízkém kontaktu molekuly v excitovaném stavu s molekulou v základním stavu. Tvorba excimeru pyrenu je znázorněna na obr. 5. Nejprve je molekula pyrenu excitována. Excitovaný pyren v důsledku vnitřní konverze může přejít do nejstabilnějšího singletového stavu S_1 . Při kontaktu excitovaného pyrenu ($*Py$) s pyrenem v základním stavu (Py) dochází ke vzniku excimeru, který má nižší energii. Disociací excimeru za vzniku dvou molekul pyrenu v základním stavu dochází k uvolnění fotonu s mnohem delší vlnovou délkou než u monomeru. Životnost excimeru pyrenu je velmi dlouhá, 100 ns i déle.^[24] Emisi excimeru pyrenu lze aplikovat v chemických senzorech.^[25]



Obr. 5: Průběh vzniku excimeru pyrenu

Převzato z lit.^[24]

Bricks definuje excimer jako dimer, který je asociován v excitovaném stavu a disociuje ve stavu základním. Na druhou stranu ale lze pozorovat emisi podobnou excimeru i při tvorbě dimeru, který vznikl asociací v základním stavu. Takový druh excimeru se nazývá statický excimer, kdežto excimer definovaný Bricksem lze pojmenovat jako excimer dynamický (obr. 6).^[25]



Obr. 6: Vznik excimerů: a) dynamický excimer, b) statický excimer

Převzato z lit.^[25]

Statický excimer vzniká π - π stackingem a/nebo hydrofobními interakcemi s vodou. Tyto interakce nemusí maximalizovat překrytí molekul, naopak u dynamického excimeru se molekuly mohou zcela překrývat. Statické excimery mají tudíž nižší stabilizační energii ve srovnání s dynamickými.^[26]

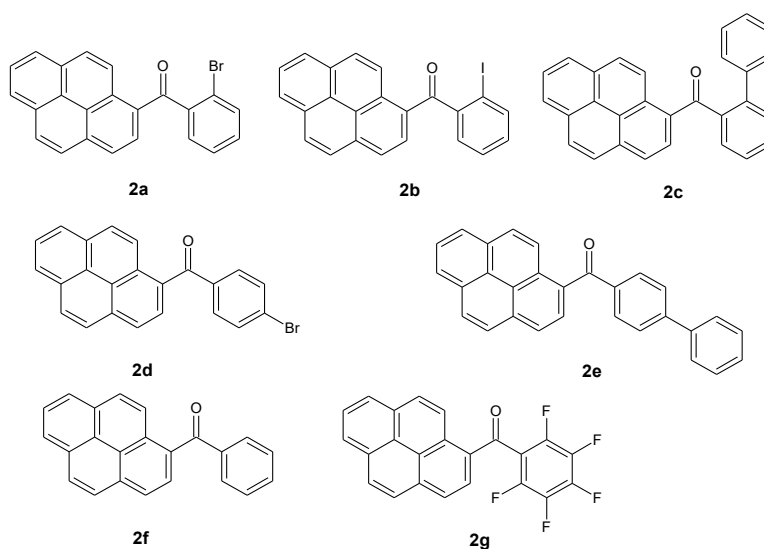
Pyren jako modrý chromofor se jeví jako velmi atraktivní stavební kámen pro světlo emitující zařízení. Pyren má však sklon tvořit excimery, není proto samotný vhodný jako modrý zářič

v zařízeních OLED. Jevy jako červený posun emise a snížení účinnosti fluorescence tudíž omezily použití pyrenu jako emisního materiálu v OLED zařízeních.^[3]

1.3 Fluorescenční vlastnosti vybraných derivátů pyrenu

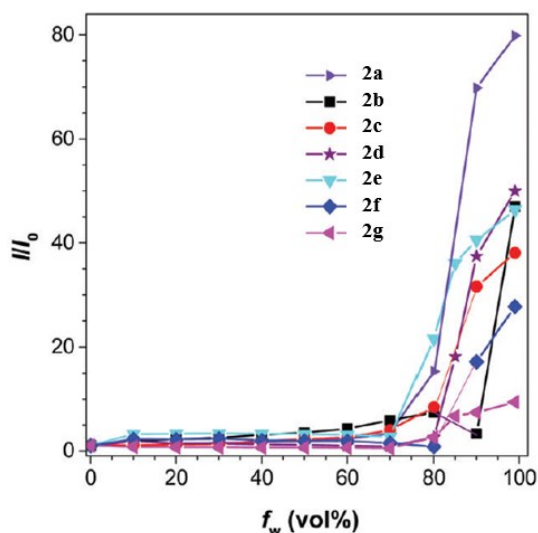
Tradiční luminofory silně fluoreskují v roztoku a v pevném stavu dochází k ACQ efektu. K využití pyrenu jako organického optického materiálu je třeba překonat právě tento efekt^[8], který způsobuje planární struktura pyrenu a v důsledku toho dochází ke zhášení fluorescence. Jsou známy různé postupy, jak převést pyren na molekuly s AIE efektem např. zavedení TriPE/TPE skupin do molekuly pyrenu, konstrukce systému ESIPT na bázi pyrenu či zavedení vysoce rotujících skupin na pyrenové jádro.^[19]

1.3.1 Deriváty 1-benzoylpyrenu 2



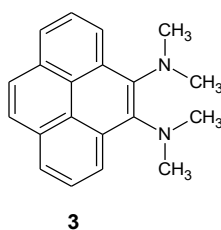
Obr. 7: Deriváty 1-benzoylpyrenu 2

Sloučeniny na obr. 7 vykazují v roztoku THF slabě modrou emisi s nízkým fluorescenčním kvantovým výtěžkem Φ , což ukazuje, že jsou slabými emitory v roztoku. V agregovaném stavu byly emise zvýšené a s červeným posunem. Přidáním velkého množství vody do roztoků THF těchto sloučenin vzrostla emise s červeným posunem. Fluorescenční kvantové výtěžky agregátů byly vyšší než u roztoků a ve formě filmů by mohly být zvýšeny až na $\Phi = 0,361$. Tato skutečnost ukazuje, že deriváty 1-benzoylpyrenu 2 jsou AIEgeny. Velké červené posuny v excitačním spektru oproti spektru absorpčnímu vznikají v důsledku interakcí mezi sousedními pyrenovými jádry v základním stavu, u těchto derivátů se tedy objevuje dimerní emise. Srovnání fluorescenčních vlastností jednotlivých derivátů 1-benzoylpyrenu 2 ukazuje obr. 8.^[12]



Obr. 8: Fluorescenční vlastnosti derivátů 1-benzopyrenu 2
(I_0 = fluorescence v čistém THF; (I/I_0) = relativní fluorescenční intenzita)
Převzato z lit.^[12]

1.3.2 Deriváty pyrenu substituované *N,N*-dimethylaminovými jednotkami



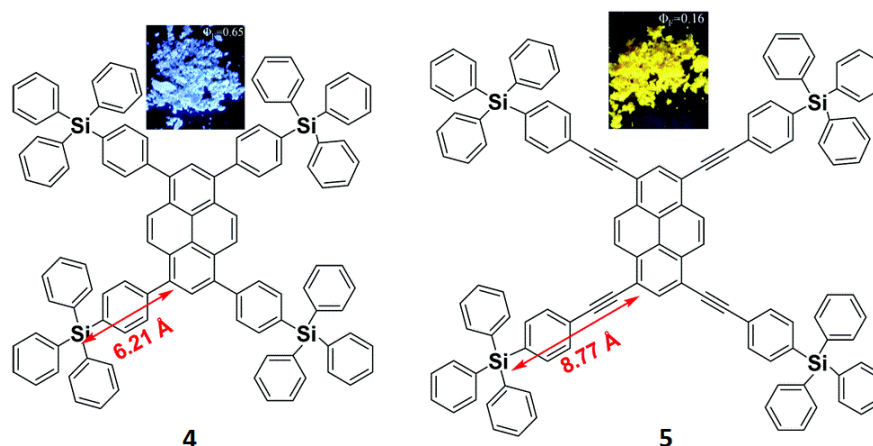
Obr. 9: Struktura 4,5-bis(*N,N*-dimethylamino)pyrenu (3)

U sloučeniny **3** (obr. 9) byl AIE efekt ověřen ve směsích THF/voda. Při podílu vody do 70 % intenzita fluorescence klesala s rostoucí polaritou rozpouštědla (přidáváním vody). Při $f_w > 80$ % intenzita fluorescence vzrostla, kvůli potlačení neradiačních přechodů. Substitucí pyrenu dvěma silně rotujícími *N,N*-dimethylaminovými skupinami v oblasti K-regionu (polohy 4-, 5-, 9-, 10- u molekuly pyrenu, viz též 1.4 Reaktivní polohy pyrenu) lze získat derivát s funkcí AIE.^[27] Navázáním *N,N*-dimethylaminové skupiny do polohy 1- nebo 1-,6- má za následek zvýšení intenzity fluorescence v roztoku. Tyto rozdíly jsou připisovány hlavně neradiačním přechodům.^[28]

1.3.3 (Trifenylsilyl)fenyl a [4-(trifenylsilyl)fenyl]ethynyl substituované pyreny

(Trifenylsilyl)fenyl substituovaný pyren **4** intenzivně emituje ve formě filmu s vysokým kvantovým výtěžkem ($\Phi = 0,65$), zatímco [4-(trifenylsilyl)fenyl]ethynyl substituovaný pyren **5** vykazuje excimerní emisi s nižším kvantovým výtěžkem v roztoku THF ($\Phi = 0,5$) i ve formě filmu ($\Phi = 0,16$). Delší vzdálenost mezi atomy křemíku a polohami 1-, 3-, 6- a 8- pyrenu

u derivátu **5** pravděpodobně umožňuje π - π interakci mezi sousedními molekulami pyrenu (obr. 10).^[28]

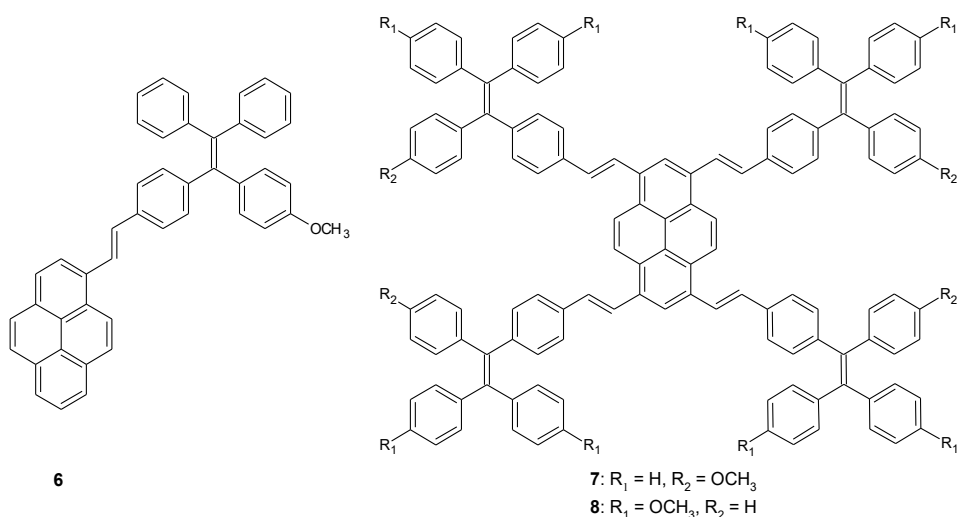


Obr. 10: Struktury sloučenin 4 a 5

Převzato z lit.^[28]

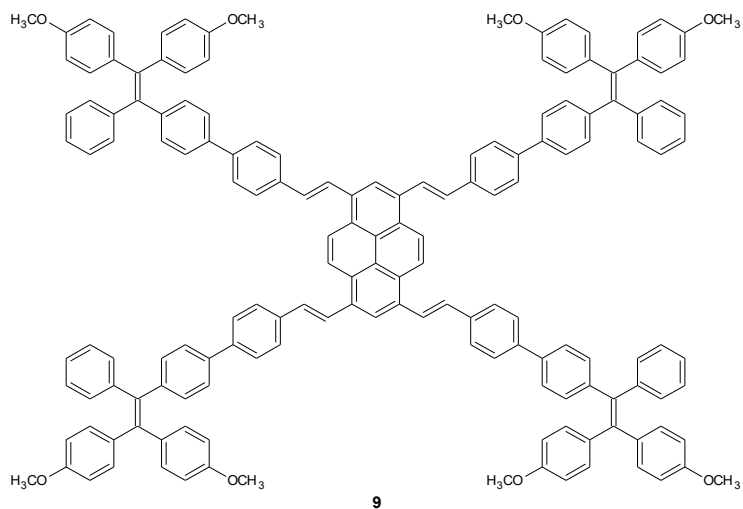
1.3.4 Deriváty pyrenu se substituovanými tetrafenylethylenovými (TPE) jednotkami

Pyren a TPE mají zcela odlišné fluorescenční vlastnosti v roztoku a v agregovaném stavu. Když se tyto dvě jednotky spojí v jednu molekulu, mohou být získány zajímavé fotofyzikální vlastnosti a sloučeniny, které emitují jak v roztoku, tak v agregovaném či pevném stavu. Navázáním TPE jednotky na jádro pyrenu lze zabránit ACQ efektu, který má za následek planární struktura pyrenu.^[29]



Obr. 11: Struktury sloučenin 6–8

Sloučeniny na obr. 11 a 12 jsou tvořeny dvěma částmi. Pyrenové jádro vysoce emituje ve zředěných roztocích, ale ne v agregovaném stavu.^[29] Druhou částí jsou tetrafenylethylenové jednotky (rotory), které neemitují ve zředěných roztocích, ale v agregovaném stavu ano.^[30]



Obr. 12: Struktura sloučeniny 9

Všechny tyto sloučeniny 6–9 fluoreskují ve zředěném roztoku THF. Nejvyšší kvantový výtěžek v roztoku THF měla sloučenina 9 ($\Phi = 0,92$). Kvantový výtěžek v roztoku klesá v pořadí $9 > 7 > 8 > 6$. Kvantový výtěžek sloučeniny 6 je nízký ($\Phi = 0,12$).^[29] Ve zředěném roztoku THF se energie uvolňuje nezářivě prostřednictvím neomezené intramolekulární rotace fenylových kruhů TPE jednotky.^[30]

Struktura všech těchto sloučenin pomáhá předcházet intermolekulárnímu stackingu, což zvyšuje hodnotu kvantového výtěžku. Látky 7 a 8 mají podobnou strukturu, liší se pouze počtem methoxyskupin. Přenos náboje z methoxyskupiny na pyrenovou jednotku v excitovaném stavu snižuje hodnotu kvantového výtěžku, proto kvantový výtěžek sloučeniny 7 je vyšší než sloučeniny 8. Látka 9 obsahuje osm methoxyskupin, a i tak je její kvantový výtěžek ve zředěném roztoku THF nejvyšší.^[29] Velká stericky náročná struktura účinně zabraňuje nezářivému přechodu, díky tomu tato sloučenina emituje v roztoku.^[31]

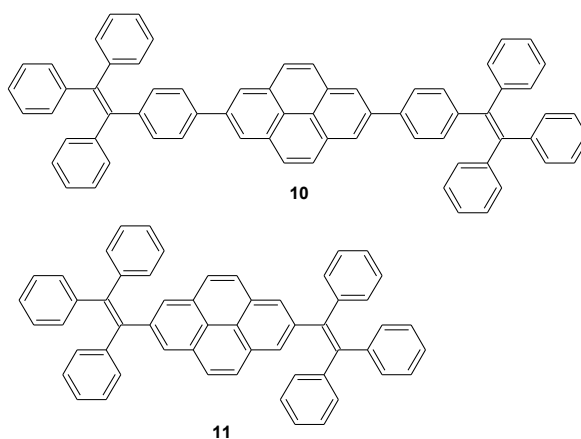
AIE/AIEE vlastnosti byly studovány ve směsích THF/voda. Látka 6 vykazovala zvýšení fluorescence při zvýšení podílu vody na 80–90 %, je tedy AIEE aktivní. Dochází k omezení intramolekulární rotace a potlačení π - π stackingu.^[29]

U látek 7–9 byl pozorován jiný efekt. Do podílu 50 % vody intenzita fluorescence mírně klesala, při podílu 80 % vody vzrostla a při 90 % opět klesala. ACQ efekt převládá nad AIE

vlastnostmi, to mohou mít za následek čtyři vinylové skupiny, které tlačí rotorové jednotky dále od centrálního pyrenového jádra a tím usnadňují ACQ efekt.^[29]

Sloučenina **6** je AIEE aktivní, rotující TPE jednotky překonají ACQ efekt způsobený planární molekulou pyrenu. Překvapivě u molekul **7–9** došlo ke snížení intenzity fluorescence, jsou tedy AIEE inaktivní.^[29]

1.3.5 2,7-Bis[4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl]pyren (**10**) a 2,7-bis(1,2,2-trifenylyl)pyren (**11**)



Obr. 13: Struktury sloučenin **10** a **11**

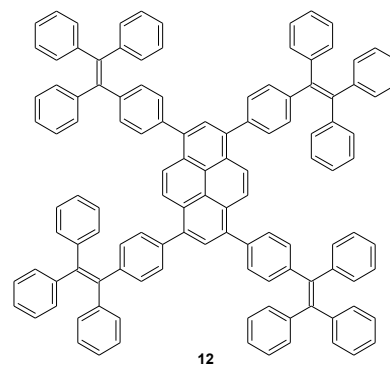
Zavedením tetrafenylethylenových (TPE) nebo trifenylethylenových (TriPE) skupin do poloh 2- a 7- lze přeměnit pyren (ACQ) na sloučeniny s efektem AIE (obr. 13).^[32]

Oba tyto deriváty **10** i **11** jsou dobře rozpustné v běžných organických rozpouštědlech (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF a DMSO) a nerozpustné ve vodě. Se zvyšujícími se přídatky vody do roztoku těchto látek docházelo ke zvyšování fluorescence. Obě sloučeniny jsou AIE aktivní. Sloučenina **10** má v pevné fázi vyšší kvantový výtěžek fluorescence i životnost než sloučenina **11**. I když mají obě látky podobnou strukturu, odlišné fotofyzikální vlastnosti mohou být přisuzovány vazbě $\text{C}=\text{C}$ v pozicích 2- a 7-.^[32]

1.3.6 1,3,6,8-Tetrakis[4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl]pyren (**12**)

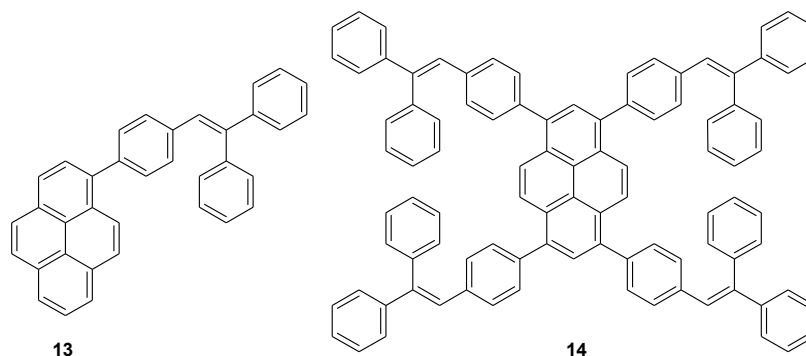
U molekuly **12** fungují tetrafenylethylenové jednotky jako rotory a pyrenové jádro jako stator. Aktivní intramolekulární rotace TPE jednotek způsobí slabou luminiscenci v roztoku. Přidáním většího množství vody (nad 60 %) do roztoku této sloučeniny (obr. 14) v THF začne docházet k agregaci. Tato agregace aktivuje RIR mechanismus a emise se začne zvyšovat.^[33]

1,3,6,8-Tetrakis[4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl]pyren (**12**) je tedy sloučenina, která vykazuje AIEE efekt. Je AIEE aktivní, protože silná emise 1,3,6,8-tetrafenylpyrenového jádra v roztoku není úplně zhasena intramolekulární rotací TPE jednotek. Tím se tato látka liší od AIE aktivních sloučenin TPE, kde je fluorescence v roztoku zhasena úplně díky rotaci fenylových skupin.^[33]



Obr. 14: Struktura sloučeniny **12**

1.3.7 1-[4-(2,2-Difenylyl)fenyl]pyren (**13**) a 1,3,6,8-tetrakis[4-(2,2-difenylyl)fenyl]pyren (**14**)



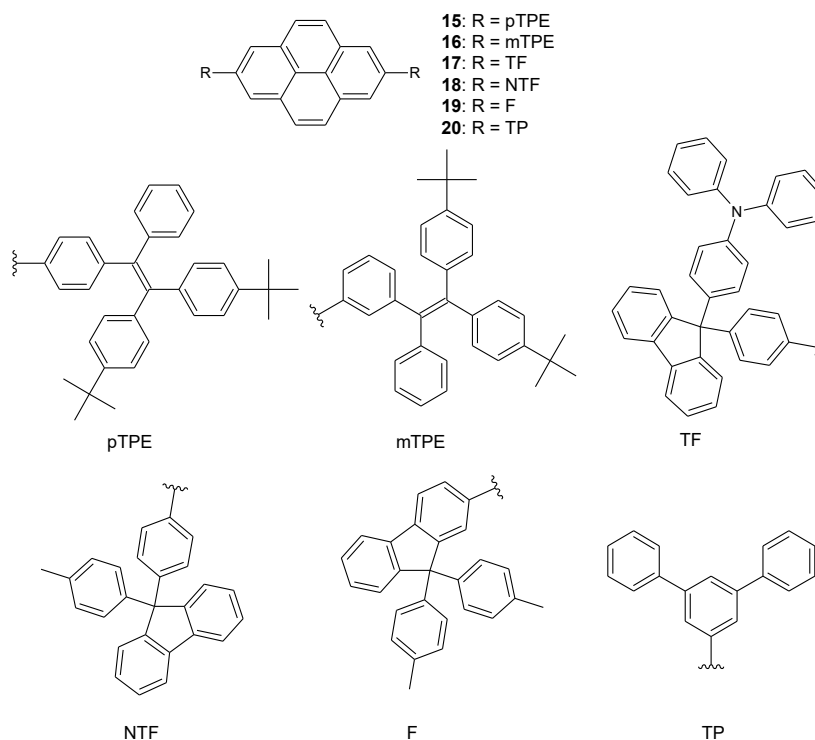
Obr. 15: Struktury látek **13** a **14**

1-[4-(2,2-Difenylyl)fenyl]pyren (**13**) (obr. 15) vykazuje zvýšení fluorescence s AIEE efektem. Rentgenová difrakční analýza ukázala, že oba terminální fenylové kruhy jsou téměř kolmé s úhlem natočení $89,3^\circ$.^[28] Navíc vinylová vazba a střední fenylový kruh neleží ve stejné rovině.^[17] Volné otáčení 1,1-difenylylvinylového motivu je omezeno a tím je i zabráněno neradiačnímu uvolnění energie. Rotující struktura tak zabraňuje silným π - π interakcím v pevném stavu a dochází k fluorescenci.^[28]

Na rozdíl od sloučeniny **13** u 1,3,6,8-tetrakis[4-(2,2-difenylyl)fenyl]pyrenu (**14**) intenzita fluorescence výrazně klesá v agregovaném stavu, při podílu vody 90 % je $10\times$ nižší než v roztoku THF. Látka **14** je tedy AIEE inaktivní.^[17]

Slabší fluorescence sloučeniny **14** v pevném stavu je přisuzována mnohočetným intermolekulárním C-H $\cdots\pi$ interakcím. Přestože C-H $\cdots\pi$ vodíková vazba je relativně slabá intermolekulární síla, součet většího množství těchto interakcí se může stát významným a může mít i vliv na optické vlastnosti materiálu.^[17]

1.3.8 Deriváty pyrenu substituované tetrafenylethylenovými, 9,9'-diaryl-fluorenylovými nebo *m*-terfenylovými jednotkami

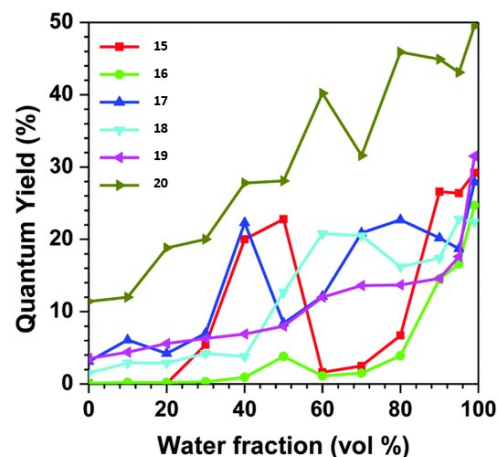


Obr. 16: Struktury derivátů pyrenu 15-20

K prozkoumání fluorescenčního chování a AIE vlastností sloučenin na obr. 16 byl použit THF a směsi THF/voda. Všechny sloučeniny vykazují vlastnosti AIE nebo AIEE. Sloučeniny **15** a **16** obsahují typickou AIE aktivní jednotku tetrafenylethylen a chovají se jako typické AIEgeny (téměř bez emise v čistém roztoku THF, ale po přidavku velkého množství vody silně emitují). Ostatní čtyři sloučeniny **17–20** slabě emitují v čistém THF a po přidavku vody dochází k zesílení emise, vykazují tedy AIEE vlastnosti.^[34]

Zajímavostí u 2,7-bis{4-[1-fenyl-2,2-di(4-*tert*-butylfenyl)vinyl]fenyl}pyrenu (**15**) je, že když podíl vody dosáhl rozmezí 30–50 %, emitovala tato sloučenina tmavě modře. Intenzita luminiscence se postupně zvyšovala až do podílu 50 % vody. Když se ale podíl vody zvýšil na 60 % byla pozorována slabá luminiscence s červeným posunem. Příčinou tohoto chování je pravděpodobně přeměna krystalického stavu na amorfní. Stejný jev se objevil i u sloučeniny **16** (obr. 17). Když se podíl vodné frakce zvýšil na 99 %, byl kvantový výtěžek pro sloučeninu **15** $\Phi = 0,292$ a pro sloučeninu **16** $\Phi = 0,247$. V porovnání s čistým roztokem THF kvantové výtěžky vzrostly více než 200×.^[34]

Fluorescenční vlastnosti v pevném stavu byly též pozorovány. Sloučeniny **15** a **16** se nacházely ve stavu amorfním. U ostatních sloučenin **17–20** byl pozorován malý červený posun emise ve formě filmu oproti roztoku (5–13 nm), u samotného pyrenu je tento posun mnohem větší (70 nm). Zanedbatelné červené posuny těchto čtyř látek ukazují, že zavedení *m*-terfenylové skupiny (látka **20**) nebo 9,9'-diarylfluorenylové skupiny (látky **17–19**) může účinně potlačit π - π stacking.^[34]

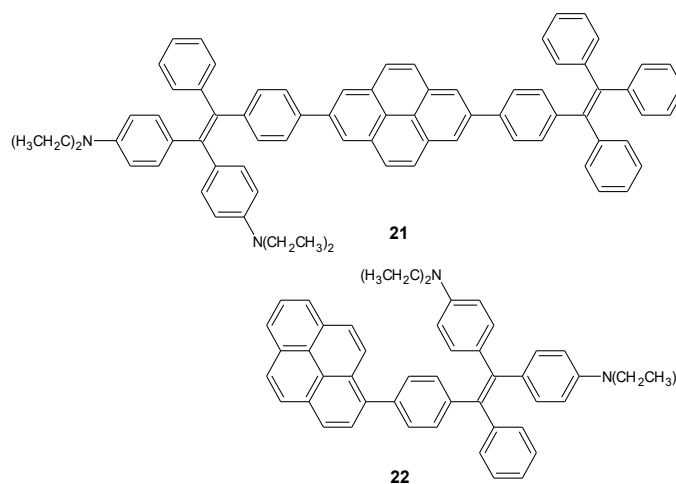


Obr. 17: Grafy kvantových výtěžků fluorescence

Převzato z lit.^[34]

1.3.9 Deriváty na bázi pyrenu s duální emisí

Bílé světlo je kombinací více složek, které svou emisí pokrývají celou viditelnou oblast. WOLEDs byly získávány především kombinací červených, zelených a modrých nebo modrých a žlutých emitorů. Jednomolekulární sloučeniny emitující bílé světlo tak nabízejí možnost dosáhnout účinných a stabilních WOLEDs.^[35]



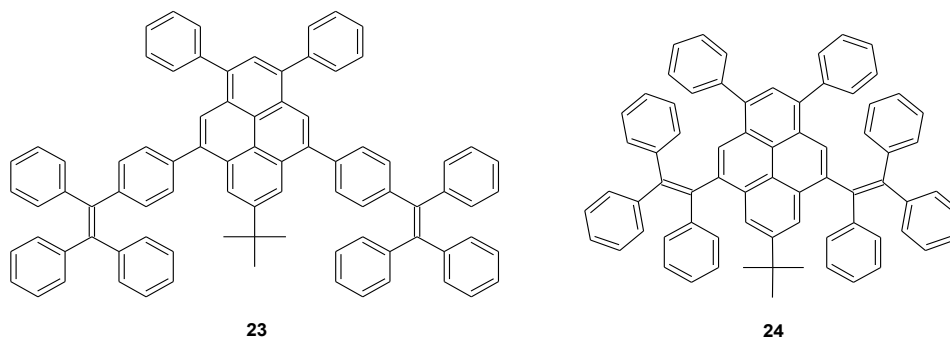
Obr. 18: Struktury derivátů pyrenu **21** a **22** s duální emisí

Pyreny se shodnými substituenty v pozicích 2- a 7- by emitovaly jednu barvu. Asymetricky substituované deriváty v polohách 2- a 7- poskytují duální emisí.^[35]

Sloučenina **21** (obr. 18) vyzařuje slabě modrou emisí při 435 nm ve zředěném roztoku THF. Při zvýšení podílu vody na 70 % se objeví nový emisní pík (538 nm). Žluté a modré emise agregátů vysvětluje slabá elektronová interakce pyrenového jádra s TPE substituovaným diethylaminovými skupinami a samotným TPE. U sloučeniny **22** byla TPE jednotka substituovaná diethylaminovými skupinami navázána do polohy 1, po přidavku vody tato látka

také vykazovala duální fluorescenci. Obě sloučeniny **21** i **22** účinně emitují v pevném stavu s vyššími kvantovými výtěžky fluorescence, ale jen s jedním emisním píkem. K tomu dochází hlavně z důvodu přenosu energie při přibližování chromoforů v pevném stavu.^[35]

1.3.10 7-*Terc*-butyl-1,3-difenyl-5,9-bis[4-(1,2,2-trifenylylvinyl)fenyl]pyren (**23**) a 7-*terc*-butyl-1,3-difenyl-5,9-bis(1,2,2-trifenylylvinyl)pyren (**24**)

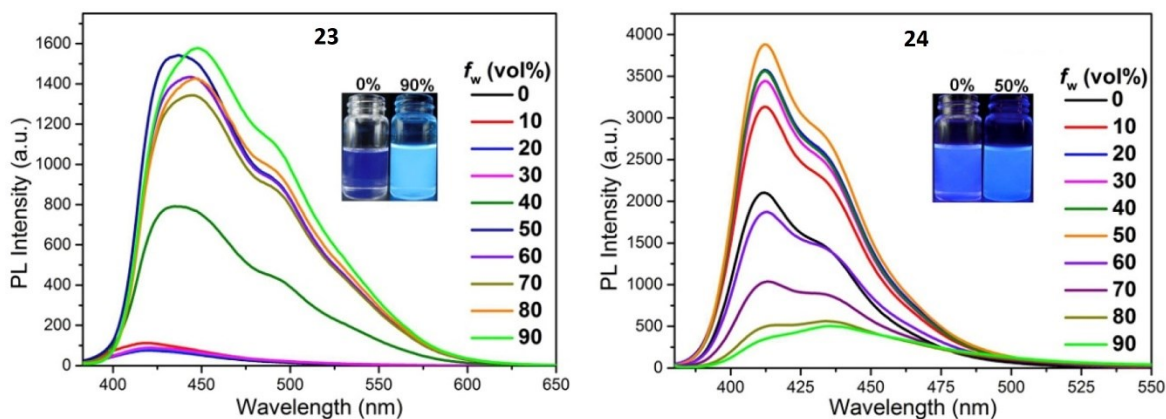


Obr. 19: Struktura sloučenin **23** a **24**

Fluorescenční vlastnosti sloučenin na obr. 19 byly zkoumány ve směsích THF/voda. U sloučeniny **23** se intenzita fluorescence zesiluje při podílu vody 40 % a při 90 % dosahuje svého maxima, což ukazuje na AIE efekt. V roztoku THF se tato sloučenina může volně pohybovat, ale protože není rozpustná ve vodě, dochází při jejím přidavku k tvorbě agregátů a tím k omezení intramolekulárního pohybu a potlačení neradiačního rozpadu excitovaného stavu. V důsledku toho je energie uvolňována ve formě fotonů a intenzita fluorescence se tak rychle zvyšuje (obr. 20 vlevo).^[36]

Sloučenina **24** se ve směsích THF/voda chová odlišně (obr. 20 vpravo). Při podílu vody 10–50 % v roztoku intenzita fluorescence vzrůstá, dochází k agregaci se slabým AIE efektem. Při podílu vody 50–90 % se intenzita fluorescence snížila, což ukazuje na ACQ efekt.^[36]

U těchto sloučenin byly měřeny kvantové výtěžky fluorescence ve formě roztoku, prášku i filmu. V roztoku THF sloučenina **23** většinu energie uvolní intramolekulární rotací, proto i kvantový výtěžek je nízký ($\Phi = 0,004$). V agregovaném stavu při podílu vody 90 % je hodnota kvantového výtěžku $\Phi = 0,535$. Tato sloučenina je tedy AIE aktivní.^[36]



Obr. 20: Fluorescenční spektra látek **23** (vlevo) a **24** (vpravo) v THF/H₂O s různým podílem vody

Převzato z lit.^[36]

1.4 Reaktivní polohy pyrenu

Pyren vypadá jednoduše a jeví se jako vysoce symetrická molekula.^[14] Má deset periferních reaktivních poloh (obr. 21), které lze rozdělit do tří skupin:^[37]

- polohy 1-, 3-, 6- a 8-^[37]
- polohy 2- a 7-^[37]
- polohy 4-, 5-, 9- a 10- (K-region)^[37]



Obr. 21: Reaktivita jednotlivých poloh pyrenu

Polohy 1-, 3-, 6- a 8- jsou místa s maximálním příspěvkem nejvýše obsazeného molekulového orbitalu (HOMO) a jsou proto příznivé pro elektrofilní aromatické substituce, jako je přímá bromace nebo formylace.^[14, 38]

Substituenty v pozicích 2- a 7- neinteragují s HOMO/LUMO orbitaly pyrenu, protože leží v nodální rovině.^[37] Tyto polohy jsou nejméně bráněnými místy a jsou vhodné pro stericky řízené reakce, jako je například přímá borylace katalyzovaná iridiovým katalyzátorem.^[14]

K-region má spíše alkenový než aromatický charakter. Činidla jako OsO₄, proto selektivně reagují s pyrenem v pozicích 4-, 5-, 9- a 10-.^[37] Lokalizovaný charakter dvojné vazby C4–C5 a C9–C10 lze tedy využít pro oxidace nebo hydrogenace s nízkými výtěžky.^[14]

1.5 Syntézy monohalogenovaných pyrenů

1.5.1 Monofluorpyreny

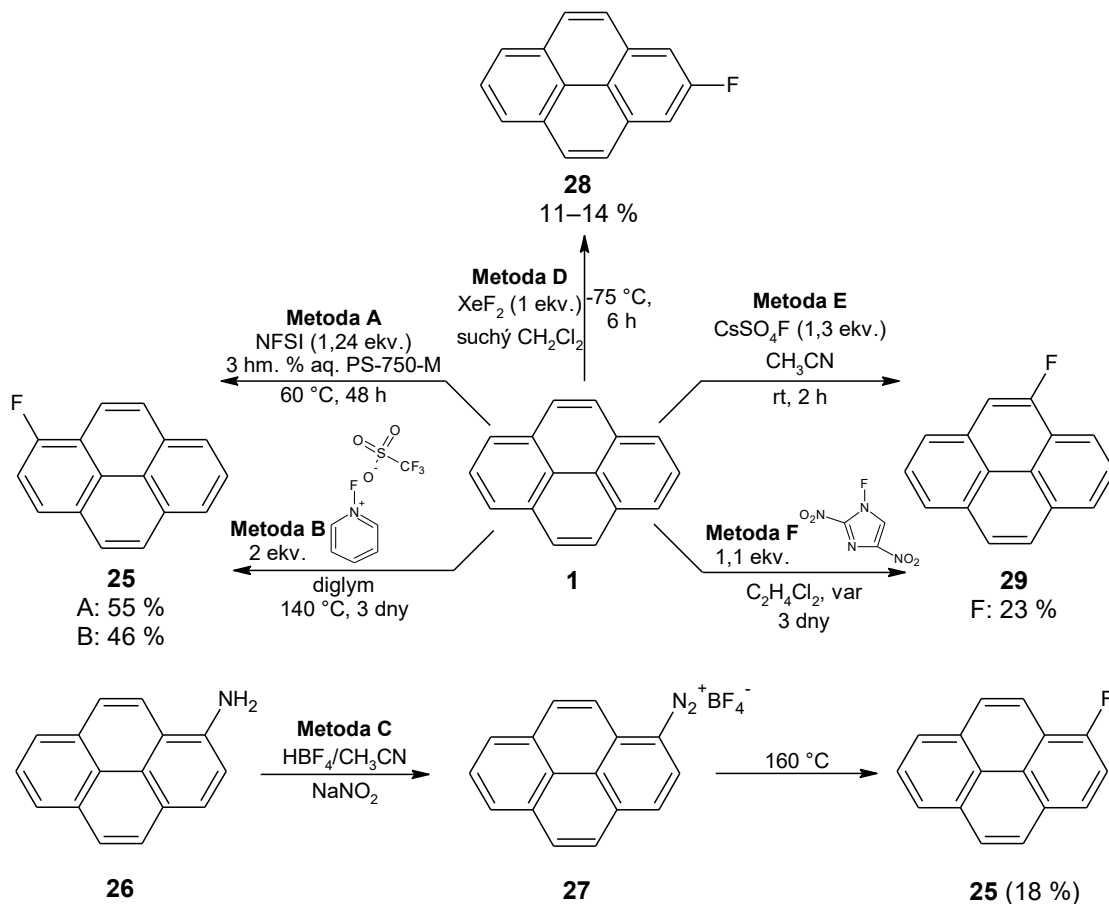
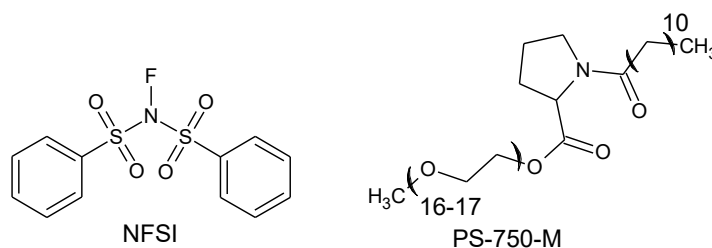


Schéma 1: Možnosti syntéz monofluorpyrenů

1.5.1.1 1-Fluorpyren (25)

1-Fluorpyren (**25**) byl připraven reakcí pyrenu s *N*-fluorbenzonsulfonimidem (NFSI, obr. 22) v prostředí PS-750-M (Schéma 1, Metoda A). PS-750-M (obr. 22) je amfifilní látka tvořící nanomicely. Vnitřní jádro rozpouští substráty, napodobuje tak polární aprotická organická rozpouštědla. Polární rozhraní nanomicel pomáhá rozpouštění fluoračního činidla. Reakce proběhla regioselektivně bez tvorby vedlejších produktů s výtěžkem 55 % (pevná bílá látka). Touto cestou lze připravit 1-fluorpyren (**25**) přímo jen v jednom kroku.^[39]



Obr. 22: Struktura sloučenin NFSI a PS-750-M

1-Fluorpyren (**25**) byl také připraven reakcí pyrenu s *N*-fluorpyridinium triflátem (Schéma 1, Metoda B) v prostředí diglymu s výtěžkem 46 %. Reakce probíhala 3 dny při 140 °C. Poněkud nižší výtěžek (18 %) poskytla diazotace 1-aminopyrenu (**26**) s následným rozkladem vzniklého diazonium-tetrafluoroborátu (**27**) (Schiemannova reakce) (Schéma 1, Metoda C).^[40]

1.5.1.2 2-Fluorpyren (**28**)

2-Fluorpyren (**28**) byl připraven reakcí pyrenu s XeF₂ (Schéma 1, Metoda D). Hlavními produkty reakce, kromě výchozího pyrenu (**1**), byly 1-fluorpyren (**25**) (16–22 %) a 2-fluorpyren (**28**) (11–14 %). Fluorace do polohy čtyři byla též pozorována, ale ve velmi nízkém výtěžku. 1-Fluorpyren (**25**) a 2-fluorpyren (**28**) byly izolovány sloupcovou chromatografií.^[41]

1.5.1.3 4-Fluorpyren (**29**)

4-Fluorpyren (**29**) byl získán jako minoritní produkt spolu s 1-fluorpyrenem (**25**) v poměru 1 : 7,5 reakcí pyrenu (**1**) s fluoroxysulfátem cesným (Schéma 1, Metoda E).^[42]

V poměru 9 : 1 (1-fluorpyren : 4-fluorpyren) byl připraven 4-fluorpyren (**29**) s výtěžkem 23 % reakcí pyrenu (**1**) s *N*-fluor-2,4-dinitroimidazolem jako fluoračním činidlem (Schéma 1, Metoda F). Toto fluorační činidlo bylo získáno nejprve nitrací 4-nitroimidazolu a následnou *N*-fluorací (5% F₂ v N₂) v acetonitrilu při teplotě –40 °C. U této látky se předpokládá, že nitroskupiny odtahují elektrony a tím oslabují vazbu N–F, což umožní fluoraci za mírnějších podmínek.^[43]

1.5.2 Monochlorpyreny

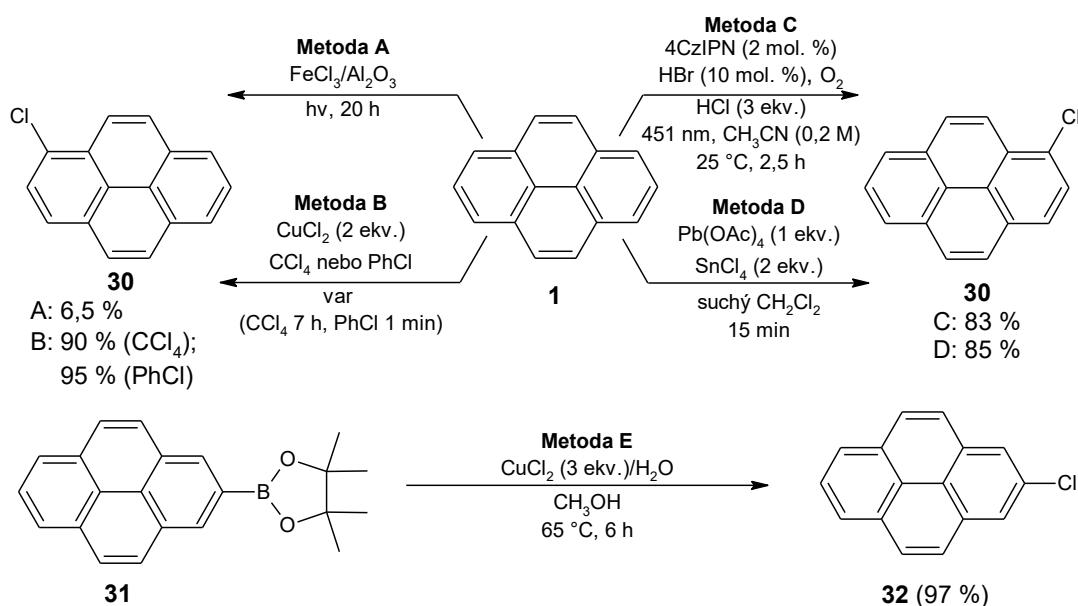


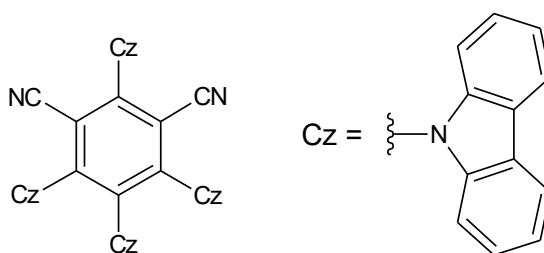
Schéma 2: Možnosti syntéz monochlorpyrenů

1.5.2.1 1-Chlorpyren (30)

1-Chlorpyren (**30**) byl připraven fotochlorací pyrenu (**1**) pomocí chloridu železitého na alumině (Schéma 2, Metoda A). Předpokládá se, že FeCl_3 , jako silná Lewisova kyselina, zvyšuje elektron-akceptorní vlastnosti aluminy a vzniká tak chloridový ion. Chloridový ion se naváže na kation-radikál pyrenu. Vzniklý radikál je dále oxidován přebytkem FeCl_3 (nebo kyslíkem) na výsledný chlorderivát **30** s výtěžkem 6,5 %.^[44]

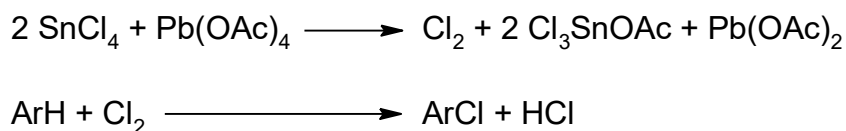
Reakcí pyrenu (**1**) s CuCl_2 v CCl_4 nebo PhCl lze připravit též 1-chlorpyren (**30**) (Schéma 2, Metoda B). Výtěžek se v závislosti na rozpouštědle nacházel v rozmezí 90–95 %. Reakce probíhá homolytickým rozkladem π -komplexu tvořeným chloridem měďnatým a pyrenem. Bylo zjištěno, že reakce byla zpomalena stopami glycerolu, ethylenglykolu, ethanolu nebo vody, které mohou solvatovat chlorid měďnatý a bránit tak tvorbě π -komplexu.^[45]

1-Chlorpyren (**30**) byl také připraven oxidativní fotochlorací (Schéma 2, Metoda C) s výtěžkem 83 %. Nejdříve proběhne fotoredoxně katalyzovaná oxidace, pyren (**1**) je bromován *in situ*. Poté následuje fotokatalyzovaná *ipso*-chlorace. Pro průběh reakce jsou nezbytné: světlo, kyslík, organický fotokatalyzátor (4CzIPN) (obr. 23) a bromidové ionty v katalytickém množství.^[46]



Obr. 23: Struktura fotokatalyzátoru 4CzIPN

Kombinací chloridu cíničitého a octanu olovičitého lze účinně chlorovat monocyklické i polycyklické aromatické sloučeniny ve vysokých výtěžcích a za mírných podmínek. Touto metodou byl získán 1-chlorpyren (**30**) (Schéma 2, Metoda D) s výtěžkem 85 %. Z detekce chloru při reakci lze usuzovat, že mechanismus probíhá dle rovnice 1.^[47]



Rovnice 1: Mechanismus chlorace

1.5.2.2 2-Chlorpyren (32)

Reakcí 4, 4, 5, 5-tetramethyl-2-(pyren-2-yl)-1,3,2-dioxaborolanu (**31**) s CuCl_2 (Schéma 2, Metoda E) lze získat 2-chlorpyren (**32**) jako pevnou látku ve výtěžku 97 %.^[48]

1.5.3 Monobrompyreny

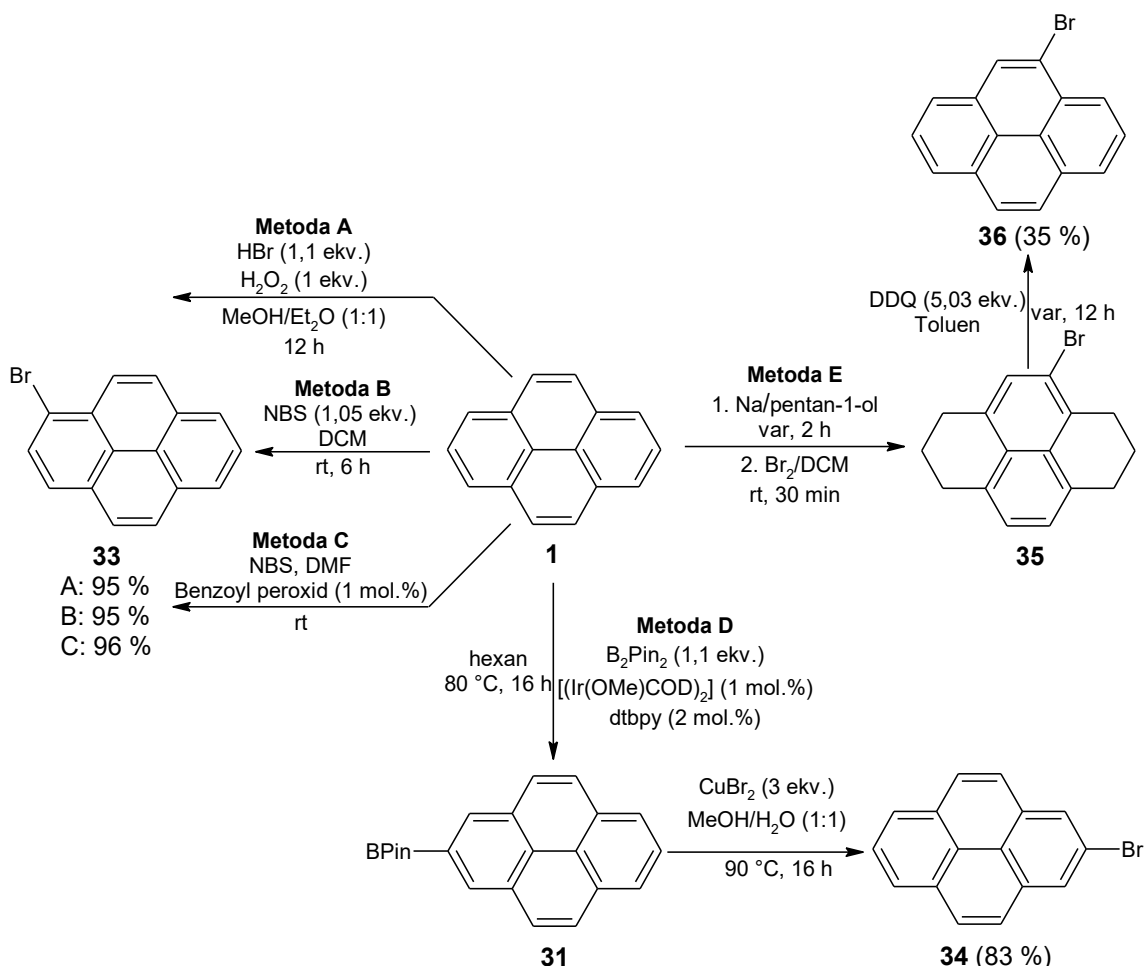


Schéma 3: Možnosti syntéz monobrompyrenů

1.5.3.1 1-Brompyren (33)

1-Brompyren (**33**) byl připraven postupem (Schéma 3, Metoda A), který je bezpečný z hlediska životního prostředí. Reakce spočívá v oxidaci bromidového aniontu *in situ* vhodným oxidačním činidlem. Vznikne reaktivní elektrofil, který za vhodných reakčních podmínek poskytne 1-brompyren (**33**) ve výtěžku 95 %.^[49] Stejný výtěžek poskytla i reakce s NBS v dichlormethanu (Schéma 3, Metoda B).^[50]

1-Brompyren (**33**) lze také získat reakcí s *N*-bromsukcinimidem radikálovou bromací za přítomnosti benzoylperoxidu v *N,N*-dimethylformamidu (Schéma 3, Metoda C). Reakce probíhala při laboratorní teplotě s výtěžkem 96 %.^[51]

1.5.3.2 2-Brompyren (34)

Reakcí pyrenu s B_2Pin_2 za přítomnosti iridiového katalyzátoru a dtbpy (4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin) proběhne borylace do polohy dva (Schéma 3, Metoda D).^[52] Katalyzátor na bázi iridia je připraven *in situ* reakcí $[Ir(OMe)COD]_2$ s dtbpy.^[53] Poté následuje konverze odpovídajícího pyrenylboronátového esteru **31** pomocí $CuBr_2$ za vzniku 2-brompyrenu (**34**) s výtěžkem 83 %.^[52]

1.5.3.3 4-Brompyren (36)

4-Brompyren (**36**) lze připravit tříkrokovou reakcí (Schéma 3, Metoda E), která vychází z pyrenu (**1**). Nejprve se pyren (**1**) redukuje sodíkem v pentan-1-olu na 1,2,3,6,7,8-hexahdropyren. Poté následuje bromace bromem za vzniku 4-brom-1,2,3,6,7,8-hexahdropyrenu (**35**), který je dehydrogenován pomocí 2,3-dichlor-5,6-dikyan-1,4-benzochinonu (DDQ) na výsledný 4-brompyren (**36**) s výtěžkem 35 %.^[14]

1.5.4 Monojodpyreny

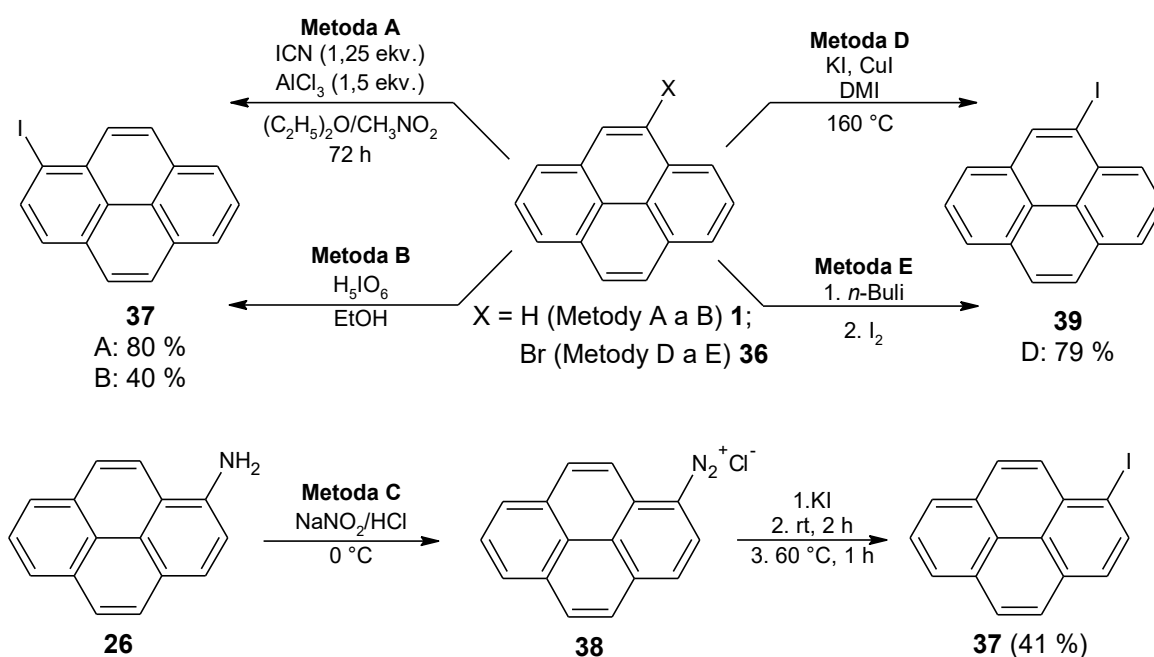
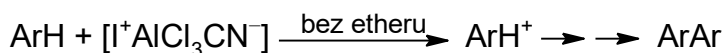
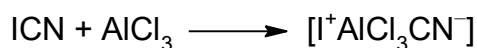


Schéma 4: Možnosti syntéz monojodpyrenů

1.5.4.1 1-Jodpyren (37)

1-Jodpyren (**37**) byl připraven reakcí pyrenu (**1**) s ICN/ $AlCl_3$ v prostředí nitromethanu a diethyletheru ve výtěžku 80 % (Schéma 4, Metoda A). Diethylether zde působí jako pomocné rozpouštědlo a zajišťuje úspěšný průběh reakce, protože systém ICN/ $AlCl_3$ / CH_3NO_2 má silné oxidační vlastnosti. Bez diethyletheru vzniká oxidativní couplingovou reakcí biaryl (rovnice 2).^[54]



Rovnice 2: Mechanismus jodace

1-Jodpyren (**37**) byl překvapivě získán i reakcí pyrenu s H_5IO_6 v ethanolu (Schéma 4, Metoda B) ve výtěžku 40 % bez tvorby produktu oxidace pyren-4,5-dionu. Takto lze získat 1-jodpyren (**37**) přímou monoiodací bez použití vysoce toxického ICN. H_5IO_6 se může chovat jako *O*-elektrofil nebo *I*-elektrofil. Jodace probíhá do více nukleofilních poloh (1-, 3-, 6-, 8-), oxidace pak u poloh (4-, 5-, 9-, 10-). Jakmile je přístup k nukleofilním místům znemožněn (např. navázáním *tert*-butylové skupiny do poloh 2- a 7-) reagují přednostně méně aromatická místa podobná alkenům (polohy 4-, 5-, 9-, 10-), která jsou náchylnější k oxidaci.^[55]

1-Jodpyren (**37**) byl připraven i diazotací s následným rozkladem diazoniové soli **38** působením KI (Schéma 4, Metoda C). Reakce poskytla žlutobílý 1-jodpyren (**37**) s výtěžkem 41 %.^[56]

1.5.4.2 4-Jodpyren (**39**)

4-Jodpyren (**39**) lze připravit substitucí 4-brompyrenu (**36**) (Schéma 4, Metody D a E). V případě metody D 4-brompyren (**36**) reaguje s jodidem draselným a jodidem měďným v prostředí 1,3-dimethylimidazolidin-2-onu (DMI) při 160 °C ve výtěžku 79 %.^[57] U metody E 4-brompyren (**36**) reaguje nejdříve s *n*-butyllithiem a následně s jodem.^[58]

1.6 Syntézy anilinů substituovaných pyrenovým zbytkem

1.6.1 2-(Pyren-1-yl)anilin (42)

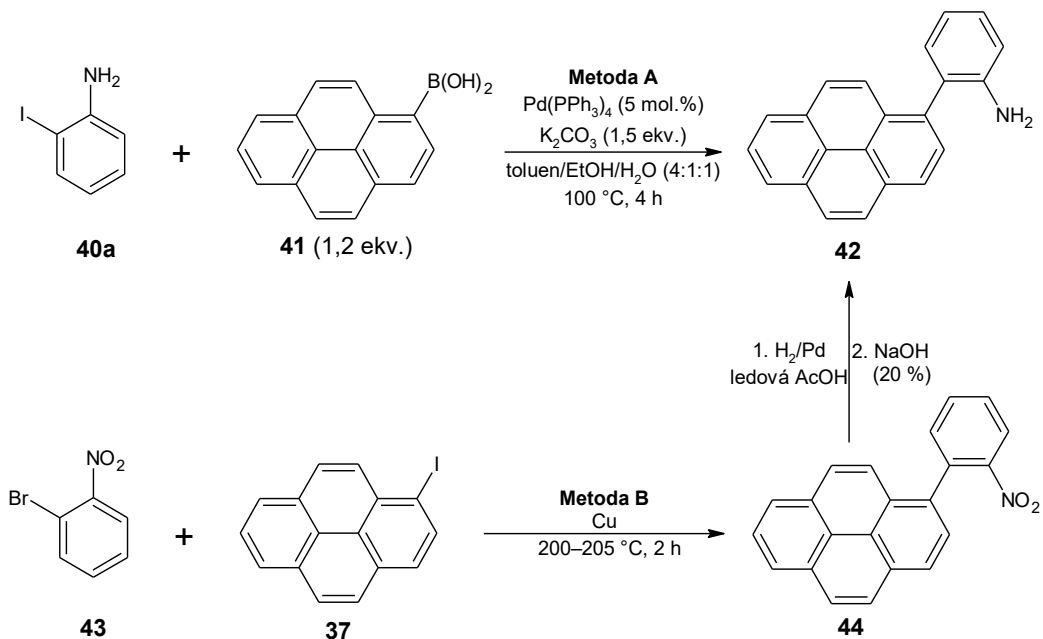


Schéma 5: Možnosti syntéz 2-(pyren-1-yl)anilinu (42)

2-(Pyren-1-yl)anilin (42) byl připraven Suzukiho cross-couplingovou reakcí (Schéma 5, Metoda A). Reakce probíhá za přítomnosti katalyzátoru na bázi palladia v oxidačním čísle 0.^[59] 2-(Pyren-1-yl)anilin (42) lze připravit i redukcí 1-(2-nitrofenyl)pyrenu (44) (Schéma 5, Metoda B). Zkříženou Ullmannovou reakcí 1-jodpyrenu (37) s 1-brom-2-nitrobenzenem (43) za katalýzy mědi vzniká 1-(2-nitrofenyl)pyren (44), který je dále redukován v ledové kyselině octové vodíkem na palladiu/dřevěné uhlí na požadovaný 2-(pyren-1-yl)anilin (42).^[60]

1.6.2 4-(Pyren-1-yl)anilin (46)

4-(Pyren-1-yl)anilin (46) byl získán Suzuki–Miyauraovým couplingem ve výtěžku 91 % (Schéma 6) opět za použití katalyzátoru Pd(PPh₃)₄.^[61]

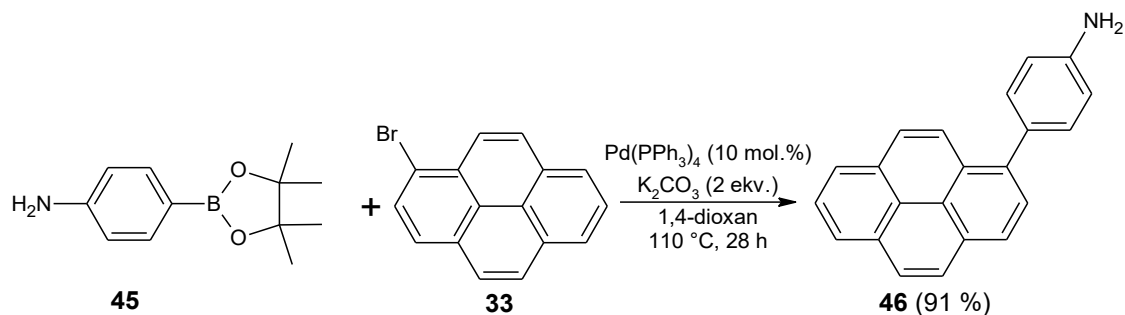


Schéma 6: Syntéza 4-(pyren-1-yl)anilinu (46)

1.6.3 4-(Pyren-2-yl)anilin (48)

Dle patentu z roku 2014 lze reakcí 4-bromanilinu (47) s 2-brompyrenem (34) za katalýzy $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ získat 4-(pyren-2-yl)anilin (48) (Schéma 7).^[62]

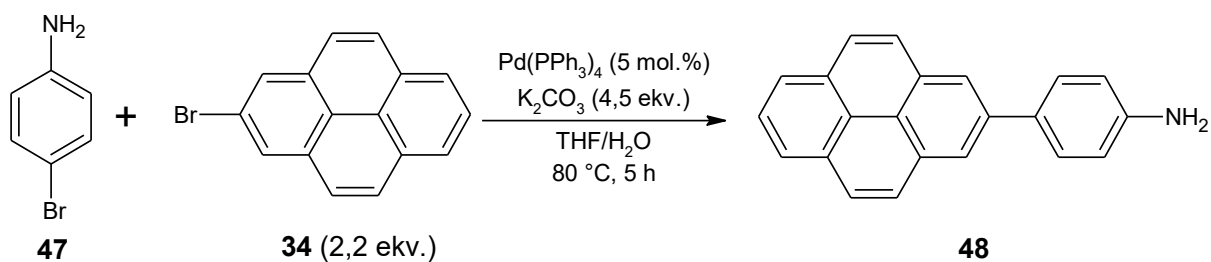


Schéma 7: Syntéza 4-(pyren-2-yl)anilinu (48)

1.6.4 2-(Pyren-4-yl)anilin (50)

2-(Pyren-4-yl)anilin (50) byl též připraven Suzuki–Miyauraovým couplingem mezi 2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilinem (49) a 4-brompyrenem (36) (Schéma 8).^[63]

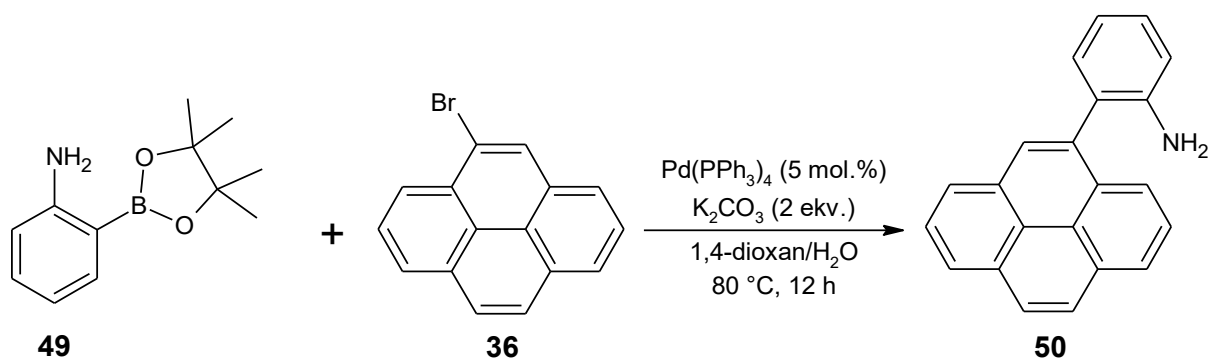


Schéma 8: Syntéza 2-(pyren-4-yl)anilinu (50)

CÍL PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je připravit alespoň dva boron ketimináty odvozené od pyrenylanilinu, charakterizovat tyto sloučeniny dostupnými metodami a provést předběžný průzkum jejich luminiscenčních vlastností.

U těchto sloučenin se předpokládá, že budou fluoreskovat v pevné fázi a vykazovat tedy i AIE efekt, ke kterému by mělo docházet díky struktuře cílových sloučenin. Struktura 1,3,2-oxazaborinů substituovaných pyrenovým motivem totiž není planární, dochází k omezení π - π stackingu, a tedy k zabránění ACQ efektu samotného pyrenu.

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 (^1H), 376,5 MHz (^{19}F), 128,4 MHz (^{11}B) a 100,6 MHz (^{13}C) a Bruker Ascend™ s frekvencí 500,13 MHz (^1H), 471 MHz (^{19}F), 160,5 MHz (^{11}B) a 125,8 MHz (^{13}C). Měření NMR spekter probíhalo v deuteriochloroformu (CDCl_3) a hexadeuteriodimethylsulfoxidu (DMSO-d_6). ^1H NMR spektra byla kalibrována v CDCl_3 na interní tetramethylsilan ($\delta = 0,00$) a v DMSO-d_6 na středový signál multipletu rozpouštědla ($\delta = 2,50$). Fluorová NMR spektra byla měřena se širokopásmovým dekaplinkem protonů a kalibrované na α, α, α -trifluortoluen jako sekundární standard ($\delta = -63,9$). Bórová spektra byla kalibrována na trimethoxyboran ($\delta = 18,1$). Tvar signálů je vyjádřen zkratkami: s (singlet), d (dublet), t (triplet), q (kvartet), sp (septet), sx (sextet), kv (kvintet), dd (dublet dubletů), brs (broadened = rozšířený singlet), m (multiplet).

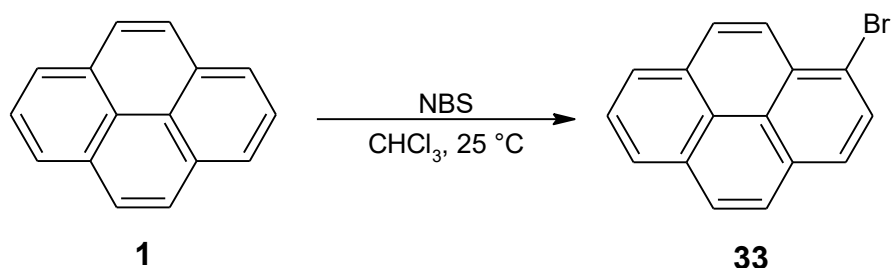
Na sloupcovou chromatografii byl použit jako stacionární fáze silikagel 60 (230–400 mesh). Tenkovrstvá chromatografie byla uskutečněna na aluminiových destičkách potažených silikagelem SiO_2 60 F254 (Merck) s detekcí pomocí UV lampy Krüss (254 nebo 360 nm).

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

Měření absorpčních UV-vis spekter probíhalo na spektrofotometru Hewlett-Packard 8453.

Použitá rozpouštědla a činidla byla komerční a dále neupravovaná, s výjimkou trimethylborátu a THF. Trimethylborát byl pro použití do reakce čerstvě predestilovaný. Tetrahydrofuran byl sušený sodíkem pod dusíkovou atmosférou a byl destilován pod inertem těsně před použitím. Míra vysušení byla indikována pomocí modrého zbarvení benzofenon-ketylu.

2.2 1-Brompyren (33)



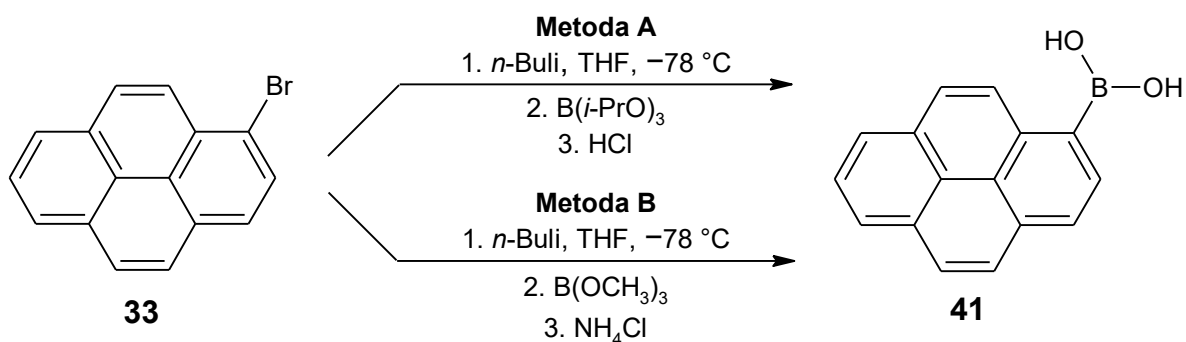
Postup byl převzat z lit.^[64]

Do 500 ml baňky opatřené zpětným chladičem bylo předloženo 4,05 g (20 mmol) pyrenu (**1**) a 3,74 g (21 mmol; 1,05 ekv.) *N*-bromosukcinimidu. Poté bylo přidáno 250 ml CHCl₃ a směs byla míchána 3 dny při laboratorní teplotě. Následně byla směs odpařena za vakua. Identita surové látky **33** byla ověřena pomocí ¹H NMR spektroskopie. Dále byla provedena rekrystalizace z ethanolu a světle žlutý produkt byl vysušen mezi filtračními papíry. Bylo získáno 3,1 g 1-bromopyrenu (**33**) (55 %).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8,43 (d, *J* = 9,5 Hz, 1H); 8,24–8,21 (m, 3 H); 8,18–8,16 (m, 1H); 8,10–8,08 (m, 1H); 8,05–8,00 (m, 3H) ppm.

Data jsou ve shodě s lit.^[50]

2.3 Možnosti přípravy pyren-1-ylboronové kyseliny (41)



Metoda A

Postup byl převzat z lit.^[65]

100 ml Schlenkova baňka byla evakuována a vyhřáta, poté naplněna argonem. Po vychladnutí bylo vsypáno 1,13 g (4 mmol) 1-bromopyrenu (**33**). Baňka byla 3× evakuována a naplněna argonem. Septem bylo přidáno 13,6 ml (3,4 ml/1 mmol 1-bromopyrenu) suchého THF. Baňka byla vložena do Dewarovy nádoby a ochlazena na -78 °C (lázeň aceton + kapalný dusík). Po

ochlazení byl pod argonem přidán po kapkách roztok 2,5M *n*-Buli v hexanu (2,4 ml; 1,5 ekv.) a teplota byla udržována na -78 °C. Po 30 minutách byl přidán nepředestilovaný triisopropylborát (1,3 ml; 1,4 ekv.). Po přidavku triisopropylborátu nastala změna barvy z nažloutlé do hnědé. Lázeň byla odstraněna a směs míchána při laboratorní teplotě 3 dny. Následovalo okyselení vodnou HCl (1:1 v/v) do kyselého pH. Dále byla směs zředěna 30 ml ethylacetátu a extrahována 2× 30 ml vody. Organická vrstva byla vysušena síranem sodným a odpařena za vakua. K odparku byl přidán DCM, nerozpuštěná část byla odsáta na Büchnerově nálevce a ^1H NMR spektroskopie potvrdila, že se jedná o pyren-1-ylboronovou kyselinu (**41**). Bylo získáno 0,49 g (50 %) této látky.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 8,71\text{--}8,67$ (m, 1H); 8,60–8,58 (m, 2H); 8,29–8,23 (m, 4H); 8,20–8,15 (m, 3H); 8,06 (m, 1H) ppm.

Data jsou ve shodě s lit.^[66]

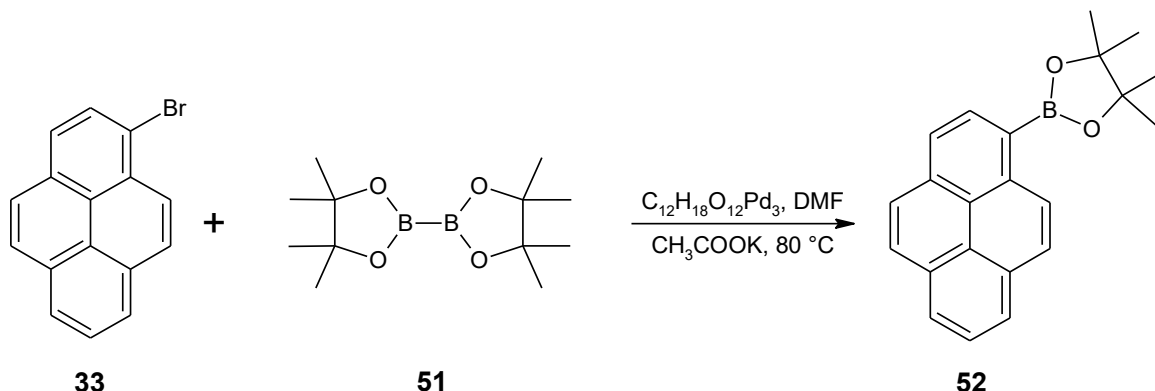
Metoda B

Postup byl převzat z lit.^[67]

50 ml Schlenkova baňka byla evakuována a vyhřáta, poté naplněna argonem. Po vychladnutí bylo vsypáno 1,56 g (5,55 mmol) 1-brompyrenu (**33**). Baňka byla 3× evakuována a naplněna argonem. Septem bylo přidáno 11,1 ml (2 ml/1 mmol 1-brompyrenu) suchého THF. Baňka byla vložena do Dewarovy nádoby a ochlazená na -78 °C (lázeň aceton + kapalný dusík). Po ochlazení byl pod argonem přidán po kapkách roztok 2,5M *n*-Buli v hexanu (2,44 ml; 1,1 ekv.) a teplota byla udržována na -78 °C. Po 20 minutách byl přidán předestilovaný trimethylborát (1,86 ml; 16,65 mmol; 3 ekv.) v 5,55 ml (1 ml/3 mmol $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$) suchého THF. Po přidavku trimethylborátu nastala změna barvy z nažloutlé do hnědé. Lázeň byla odstraněna a směs míchána při laboratorní teplotě 3 dny. Reakční směs byla přelita do kádinky a bylo přidáno 15 ml nasyceného roztoku NH_4Cl a 15 ml ethylacetátu. Organická vrstva byla oddělena, promyta 15 ml solanky a poté vysušena pomocí síranu sodného, zfiltrována a odpařena za vakua. K odparku byl přidán DCM, nerozpuštěná část byla odsáta na Büchnerově nálevce. Bylo získáno 0,47 g (34 %) pyren-1-ylboronové kyseliny (**41**).

^1H NMR spektrum je shodné s metodou A.

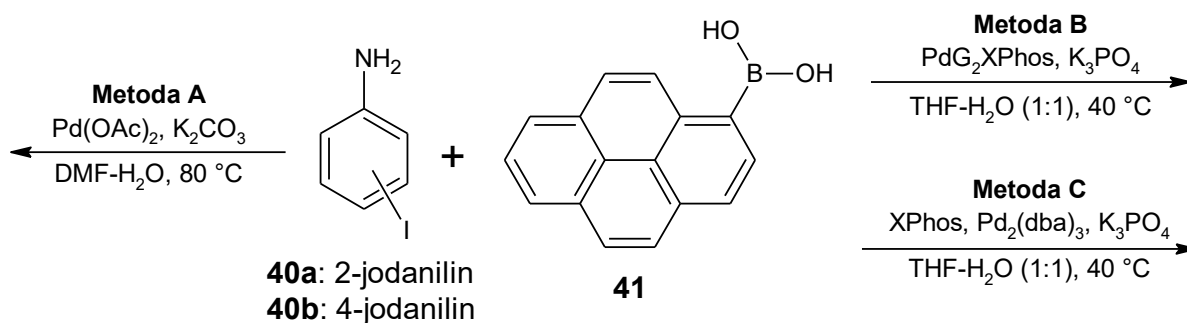
2.4 Příprava 4, 4, 5, 5-tetramethyl-2-(pyren-1-yl)-1,3,2-dioxaborolanu (52)



Postup byl převzat z lit.^[65]

Do vialky bylo naváženo 281 mg (1 mmol) 1-bromopyrenu (**33**), 305 mg (1,2 mmol) B₂Pin₂ (**51**), 6,74 mg (1 mol. %) C₁₂H₁₈O₁₂Pd₃ a 294,4 mg (3 mmol) CH₃COOK. Vše bylo rozpuštěno v 5 ml suchého DMF, směs byla 10–15 minut probublávána argonem a poté míchána 2 dny při teplotě 80 °C. Následně byla reakční směs nalita do 50 ml vody a extrahována 2× 20 ml DCM. Organická vrstva byla vysušena síranem sodným a odpařena za vakua. NMR analýza ukázala, že se nejedná o požadovaný produkt.

2.5 Příprava pyren-1-ylanilinů 42 a 46



Metoda A (postup byl převzat z lit.^[65])

Do baňky opatřené zpětným chladičem byly předloženy výchozí látky, tj. 219 mg (1 mmol) 2-jodanilinu (**40a**), 369 mg (1,5 mmol; 1,5 ekv.) pyren-1-ylboronové kyseliny (**41**), 222 mg (1,61 mmol; 1,61 ekv.) K₂CO₃ a 5 mg (2,2 mol. %) Pd(OAc)₂. Bylo přidáno 11 ml DMF a 5 ml vody. Směs se nechala probublat 10 minut argonem a poté byla zahřívána 3 dny na 80 °C. Následně byla směs nalita do 100 ml vody a extrahována 3× ethylacetátem (nejdříve 50 ml, poté 2× 30 ml). Organická vrstva byla střídavě 3× extrahována vodou a solankou, poté vysušena

síranem sodným, zfiltrována a odpařena za vakua. Na základě destičky TLC byla směs dělena sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM), v průběhu separace změněna mobilní fáze na DCM:EtOAc (10:1).

Metoda B (postup byl převzat z lit.^[65])

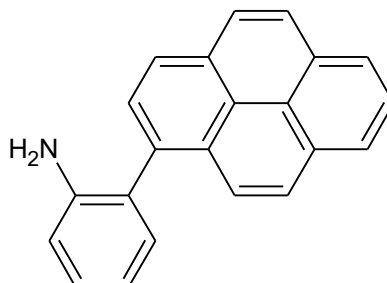
Do vialky bylo naváženo 109,5 mg (0,5 mmol) požadovaného jodanilinu **40a** nebo **40b**, 184,6 mg (0,75 mmol; 1,5 ekv.) pyren-1-ylboronové kyseliny (**41**), 212,3 mg (1 mmol; 2 ekv.) K_3PO_4 a 7,87 mg (2 mol. %; 0,01 mmol; 0,02 ekv.) PdG_2XPhos . Vialka byla 3× evakuována a naplněna argonem. Poté byla přidána směs 2,5 ml THF a 2,5 ml destilované vody (5 ml/mmol jodanilinu). Směs byla probublávána argonem po dobu 5 minut a poté za míchání zahřívána 3 dny na 40 °C. Vodná vrstva byla oddělena. Organická vrstva vysušena pomocí síranu sodného, poté přidán ether (nezbyla organická fáze) a znovu dosušeno síranem sodným. Směs byla zfiltrována a odpařena za vakua.

Metoda C

Do 100 ml Schlenkovy baňky bylo předloženo 1,1 g (5 mmol) požadovaného jodanilinu **40a** nebo **40b**, 1,48 g (6 mmol; 1,2 ekv.) pyren-1-ylboronové kyseliny (**41**), 2,12 g (10 mmol; 2 ekv.) K_3PO_4 , 0,24 g (10 mol. %; 0,5 mmol; 0,1 ekv.) $XPhos$ a 0,23 g (5 mol. %; 0,25 mmol; 0,05 ekv.) $Pd_2(dba)_3$. Bylo přidáno 25 ml destilované vody a 25 ml THF (5 ml/mmol jodanilinu). Baňka byla 5 minut probublávána argonem. Poté za míchání zahřívána na 40 °C do druhého dne. Vodná vrstva byla oddělena, organická 2× extrahována vodou, vysušena síranem sodným, zfiltrována a odpařena za vakua. Surový produkt byl čištěn chromatograficky.

Metodou C byly získány následující pyren-1-ylaniliny **42 a 46**:

2.5.1 2-(Pyren-1-yl)anilin (**42**)



42

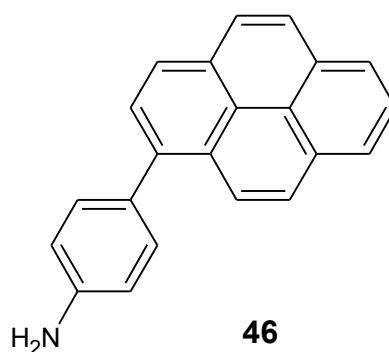
Surový produkt byl špatně rozpustný v DCM. Bylo provedeno kotvení na silikagel.

Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM). Výtěžek 0,85 g (58 %).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,23\text{--}8,19$ (m, 2H); 8,16–8,15 (m, 1H); 8,12–8,07 (m, 2H); 8,03–8,00 (m, 2H); 7,95–7,93 (m, 1H); 7,87–7,86 (m, 1H); 7,31–7,28 (m, 2H); 6,99 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H); 6,90 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 3,60 (brs, 2H) ppm.

Data jsou ve shodě s lit.^[59]

2.5.2 4-(Pyren-1-yl)anilin (46)

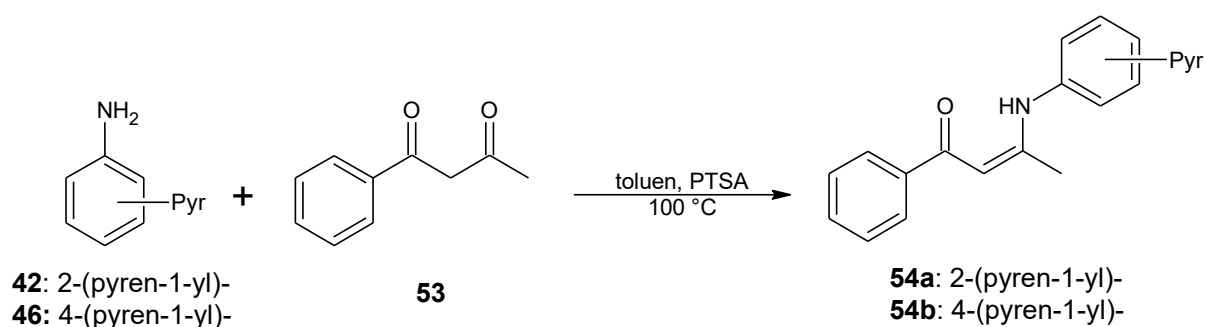


Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM), v průběhu separace změněna mobilní fáze na čistý ethylacetát. Výtěžek 1,45 g (99 %).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,25\text{--}8,23$ (m, 1H); 8,20–8,14 (m, 3H); 8,09–8,05 (m, 2H); 8,02–7,95 (m, 3H); 7,45–7,41 (m, 2H); 6,89–6,87 (m, 2H); 3,82 (brs, 2H) ppm.

Data jsou ve shodě s lit.^[61]

2.6 Příprava enaminonů 54a a 54b



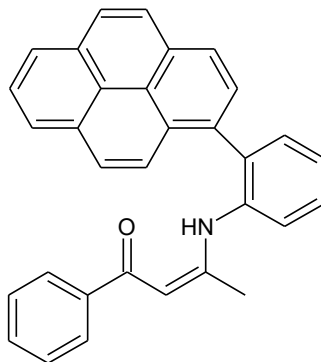
Postup byl převzat z lit.^[65]

Do baňky se zpětným chladičem byl předložen výchozí pyren-1-ylanilin **42** nebo **46**, dále benzoylacetone (**53**) (1 ekv.) a 5,8 mol. % *p*-toluensulfonové kyseliny. Byl přidán čistý toluen (4 ml/1 mmol pyrenylanilinu). Poté byla směs za míchání zahřívána na 100 °C. Pro posun rovnováhy ve prospěch produktu a zabránění hydrolyzy vznikajícího enaminonu **54a** nebo **54b** bylo, v průběhu reakce, oddestilováno několik ml azeotropu toluen-voda a následně doplněno

čistým toluenem (celkem 3–5×). Po ukončení reakce (**54a**: 9 dní, **54b**: 4 dny) byl toluen odpařen za vakua. Enaminony **54a** a **54b** byly čištěny pomocí sloupcové chromatografie.

Byly získány následující enaminony **54**:

2.6.1 (2*Z*)-3-[2-(pyren-1-yl)fenylamino]-1-fenylbut-2-en-1-on (**54a**)



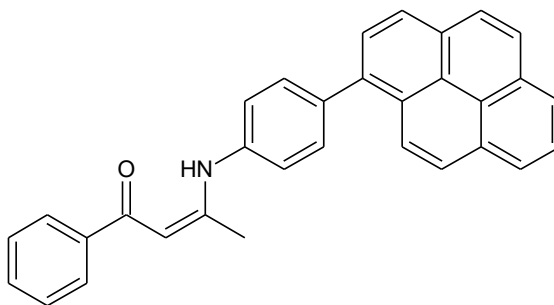
54a

Mícháno 9 dní. Po 6 dnech míchání byl odpařen toluen, zjištěno cca 40 % benzoylacetonu, byl přidán katalyzátor (PTSA) i toluen a směs se nechala doreagovat další 3 dny. Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM:EtOAc 10:1). Výtěžek 0,7 g (56 %), žlutohnědá olejovitá látka.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 12,69$ (brs, 1H); 8,21 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H); 8,19–8,18 (m, 1H); 8,16–8,14 (m, 1H); 8,10–8,06 (m, 2H); 8,03–7,96 (m, 3H); 7,89 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H); 7,58–7,52 (m, 4H); 7,48–7,47 (m, 1H); 7,44–7,42 (m, 1H); 7,31–7,29 (m, 1H); 7,25–7,22 (m, 2H); 5,47 (s, 1H); 1,86 (s, 3H) ppm.

HRMS (MALDI, m/z): $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{NO}$ vypočteno: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 438,18579; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 460,16773; nalezeno: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 438,18604; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 460,17008.

2.6.2 (2*Z*)-3-[4-(pyren-1-yl)fenylamino]-1-fenylbut-2-en-1-on (**54b**)



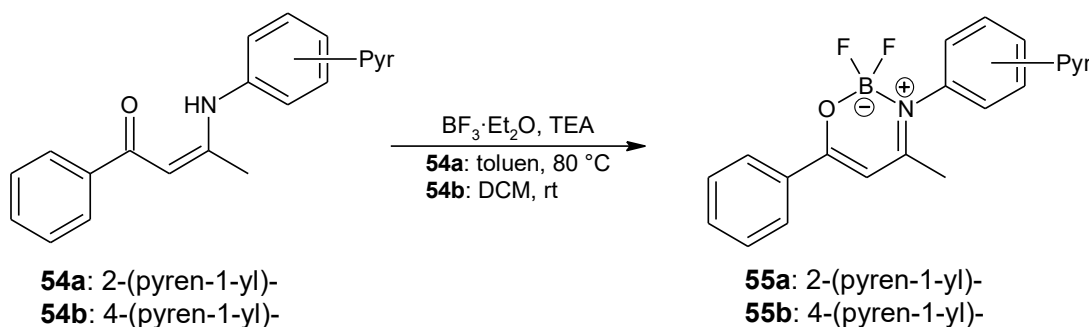
54b

Mícháno 4 dny. Sloupcová chromatografie (silikagel, DCM). Výtěžek 1,33 g (61 %), oranžová pevná látka.

Identita produktu **54b** byla ověřena pomocí ^1H NMR a surová směs byla použita rovnou do dalšího reakčního kroku.

HRMS (MALDI, m/z): $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{NO}$ vypočteno: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 438,18579; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 460,16773; nalezeno: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 438,18550; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 460,16786.

2.7 Příprava oxazaborinů **55a** a **55b**

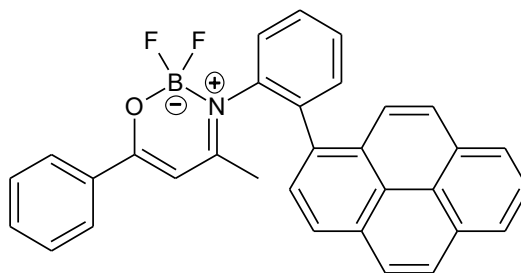


Postup byl převzat z lit.^[65]

Ve 100 ml baňce byl rozpuštěn v toluenu (9 ml/1 mmol) enaminon **54a**, [v případě enaminonu **54b** byl použit DCM (6 ml/1 mmol)], dále byl přidán triethylamin (2 ekv.). Poté byla baňka opatřena septem a stříkačkou byl přidáván 48% roztok $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (4 ekv.). Směs byla míchána (**54a**: toluen při 80 °C, **54b**: DCM při laboratorní teplotě). Po ukončení reakce (**55a**: 3dny, **55b**: 1 den) bylo odpařeno rozpouštědlo a k odparku byl přidán ethylacetát (v případě oxazaborinu **55b** byla provedena extrakce vodou). Směs byla zfiltrována a filtrační koláč byl promyt (u **55a** vodou, u **55b** ethylacetátem) a byl získán pevný oxazaborin **55**.

Byly získány následující oxazaboriny **55**:

2.7.1 6-Fenyl-2,2-difluor-4-methyl-3-(2-pyren-1-ylfenyl)-1,3,2 λ ⁴-oxazaborin (**55a**)



55a

Mícháno 3 dny při 80 °C. Produkt čištěn rozpuštěním v DMF zahorka a vysrážením vodou. Výtěžek 0,12 g (16 %), žlutá pevná látka.

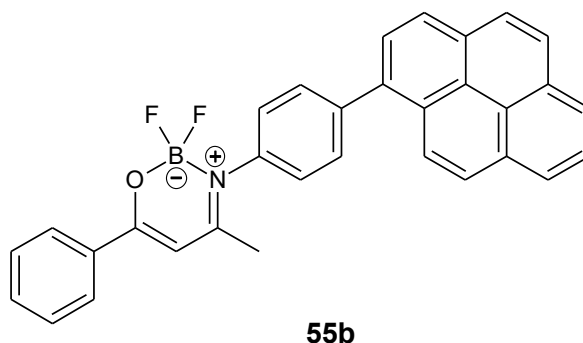
^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): forma A: $\delta = 8,35\text{--}8,31$ (m, 2H); 8,25–8,05 (m, 6H); 7,89–7,84 (m, 2H); 7,80–7,62 (m, 4H); 7,60–7,53 (m, 1H); 7,49–7,46 (m, 2H); 6,21 (s, 1H); 1,65 (s, 3H) ppm. Forma B: $\delta = 8,32\text{--}8,27$ (m, 1H); 8,25–8,05 (m, 6H); 7,80–7,78 (m, 1H); 7,80–7,62 (m, 2H); 7,60–7,53 (m, 2H); 7,39–7,36 (m, 2H); 6,54 (s, 1H); 2,34 (s, 3H) ppm.

^{19}F NMR (471 MHz, DMSO- d_6): $\delta = -127,1$ (m) forma A; $-130,2$ (m) forma B; $-141,4$ (dd) forma B, $-142,3$ (d) forma A ppm.

^{11}B NMR (160 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 0,70$ (br) forma A; 0,18 (br) forma B ppm.

HRMS (MALDI, m/z): $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{BF}_2\text{NO}$ vypočteno: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 508,16602; nalezeno: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 508,16698.

2.7.2 6-Fenyl-2,2-difluor-4-methyl-3-(4-pyren-1-ylfenyl)-1,3,2 λ^4 -oxazaborin (55b)



Mícháno 1 den při laboratorní teplotě. Výtěžek 0,58 g (39 %), žlutá pevná látka.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,26\text{--}8,20$ (m, 4H); 8,12 (s, 2H); 8,08–8,00 (m, 5H); 7,75–7,73 (m, 2H); 7,59–7,56 (m, 1H); 7,52–7,47 (m, 4H); 6,30 (s, 1H); 2,28 (s, 3H) ppm.

^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3): $\delta = -134,5$ (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F}) = 14$ Hz) ppm.

^{11}B NMR (160 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,80$ (t, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 14$ Hz) ppm.

HRMS (MALDI, m/z): $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{BF}_2\text{NO}$ vypočteno: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 508,16602; $[\text{M}+\text{K}]^+$ 524,13996; nalezeno: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 508,16256; $[\text{M}+\text{K}]^+$ 524,14029.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Syntézy

3.1.1 Syntéza 1-brompyrenu (33)

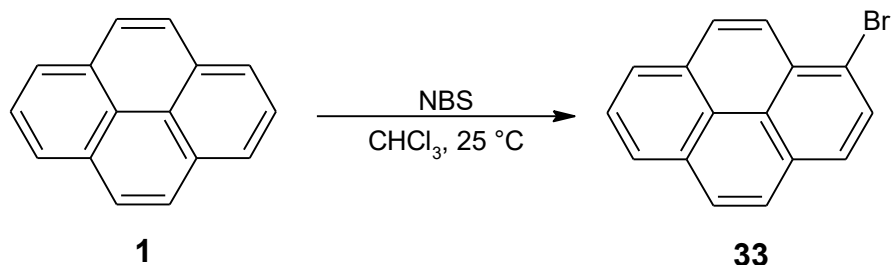


Schéma 9: Syntéza 1-brompyrenu (33)

1-Brompyren (**33**) byl získán bromací pyrenu (**1**) pomocí *N*-bromsukcinimidu v prostředí chloroformu (Schéma 9). Dle lit.^[64] měl být připraven 2-brompyren, ale bromace proběhla do polohy 1- (zjištěno porovnáním ¹H NMR dat s publikovanými daty pro 1- a 2-brompyren), což je i v souladu s reaktivitou pyrenu (viz 1.4 Reaktivní polohy pyrenu).

3.1.2 Syntézy pyren-1-ylboronové kyseliny (41)

Syntéza pyren-1-ylboronové kyseliny (**41**) spočívá ve dvou krocích (Schéma 10). Nejdříve probíhá lithiace 1-brompyrenu (**33**) za vzniku pyren-1-yllithia, které je stabilnější než *n*-butyllithium. Poté následuje borylace pyren-1-yllithia triisopropylborátem (Metoda A) nebo trimethylborátem (Metoda B), která po kyselé hydrolyze poskytne pyren-1-ylboronovou kyselinu (**41**). Zároveň s boronovou kyselinou **41** vznikl i pyren (**1**). Část pyren-1-yllithia tedy buď zreagovala s kyselým vodíkem, který byl ve směsi obsažen pravděpodobně z částečně zhydrolyzovaného borátu, nebo byla převedena na pyren po okyselení směsi.

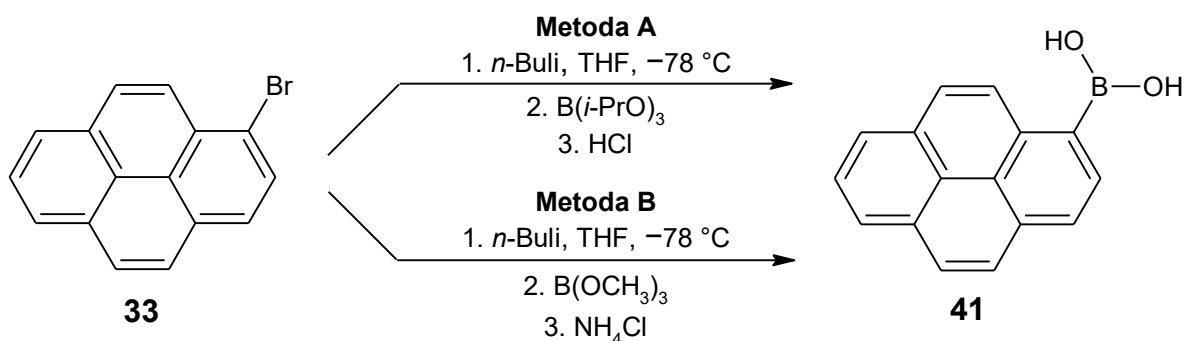


Schéma 10: Možnosti syntéz boronové kyseliny **41**

3.1.3 Syntéza 4, 4, 5, 5-tetramethyl-2-(pyren-1-yl)-1,3,2-dioxaborolanu (52)

4, 4, 5, 5-Tetramethyl-2-(pyren-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan (52) měl být připraven Miyaurovou borylací (Schéma 11). Jedná se o cross-couplingovou reakci mezi 1-brompyrenem (33) a bis(pinakolato)diboronem (51) za účasti katalyzátoru na bázi palladia.

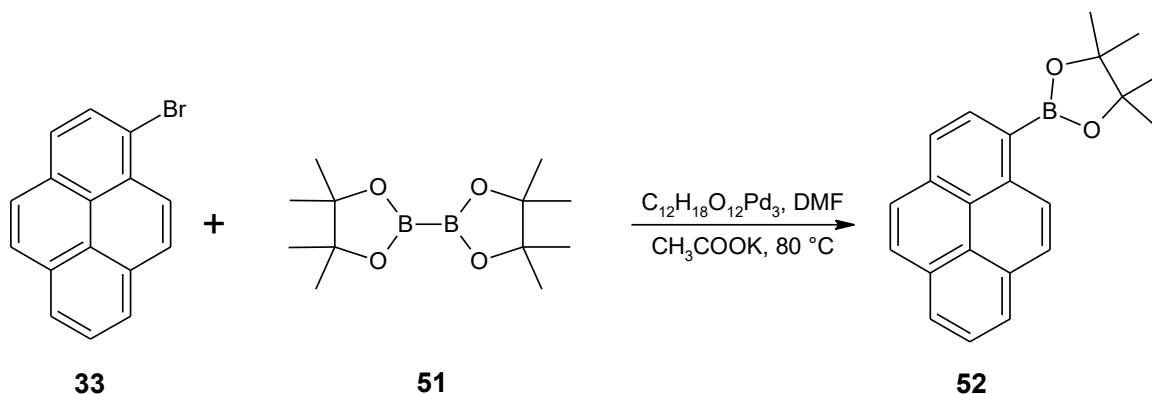
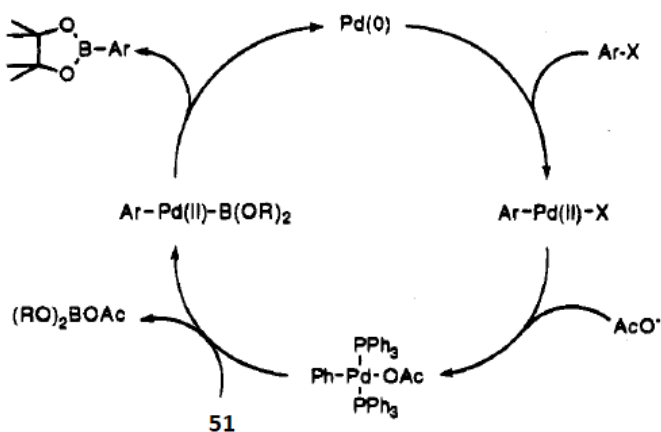


Schéma 11: Syntéza sloučeniny 52

Mechanismus reakce zachycuje obr. 24. Octan draselný byl použit jako báze.



Obr. 24: Mechanismus Miyaurovy borylace

Převzato z lit.^[68]

CH_3COOK je velmi slabá báze a reakci nijak neurychluje, ukázal se ale jako nejlepší báze pro dosažení vysokých výtěžků i selektivity. Silnější báze (K_3PO_4 , K_2CO_3) podporují další reakci mezi vzniklým arylboronovým esterem a arylhalogenidem za vzniku nežádoucího biarylu. Důležitá je i volba rozpouštědla, polární rozpouštědla jako DMSO nebo DMF totiž urychlují reakci.^[68]

3.1.4 Syntézy pyren-1-ylanilinů 42 a 46

Jednotlivé pyren-1-ylaniliny **42** a **46** byly získány Suzukiho cross-couplingem mezi výchozím jodanilinem **40a** nebo **40b** a pyren-1-ylboronovou kyselinou (**41**) za účasti katalyzátoru na bázi palladia (Schéma 12). Metoda A neposkytla žádaný 2-(pyren-1-yl)anilin (**42**), protože nejspíše docházelo k protodeboraci pyren-1-ylboronové kyseliny (**41**). Metody B a C poskytly, za použití jiných katalyzátorů na bázi palladia a za nižší teploty, požadované pyren-1-ylaniliny **42** a **46**.

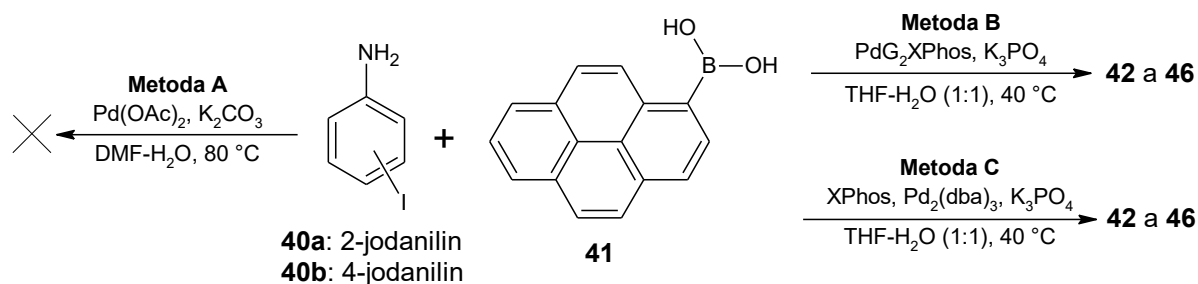


Schéma 12: Možnosti syntéz pyren-1-ylanilinů

3.1.5 Syntéza enaminonů 54a a 54b

Kondenzací výchozího pyren-1-ylanilinu **42** nebo **46** s benzoylacetone (53) byly získány oba enaminony **54a** i **54b** (Schéma 13). Reaktivita acetylového karbonylu je vyšší než benzoylového karbonylu, díky tomu reakce probíhá regioselektivně.^[65] Obě reakce probíhaly pomalu, pravděpodobně ze sterických důvodů. Pro posun rovnováhy ve prospěch produktu a zabránění hydrolyzy vznikajícího enaminonu **54a** nebo **54b** bylo v průběhu reakce oddestilováno několik ml azeotropu toluen-voda a následně doplněno čistým toluenem (celkem 3–5×).

U enaminonu **54a** byl po 6 dnech míchání a zahřívání zjištěn podíl nezreagovaného benzoylacetonu (**53**) pomocí NMR spektroskopie. Protože podíl látky **53** byl poměrně vysoký (cca 40 %), byl přidán katalyzátor (PTSA) i toluen a reakce probíhala další 3 dny. Obsah benzoylacetonu (**53**) se snížil ale jen nepatrně a byl úspěšně oddělen sloupcovou chromatografií.

V případě enaminonu **54b** reakce probíhala 4 dny. Poté byl zjištěn podíl nezreagovaného benzoylacetonu (**53**), který činil cca 30 % a byl z části oddělen sloupcovou chromatografií.

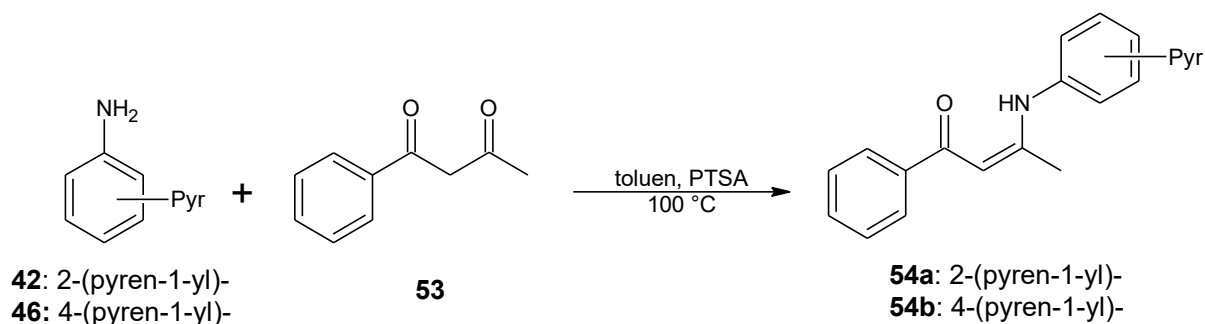


Schéma 13: Syntéza enaminonů **54**

3.1.6 Syntéza oxazaborinů **55a** a **55b**

Oxazaboriny **55** byly získány reakcí příslušného enaminonu **54** s přebytkem 48% roztoku etherátu fluoridu boritého (Schéma 14). Nutný je přebytek $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, neboť jeho část pravděpodobně podléhá reakci se vznikajícím fluoridovým aniontem za vzniku tetrafluoroborátu.^[65]

U enaminonu **54a** reakce probíhala v toluenu a při 80 °C, z důvodu vyšší sterické náročnosti oproti enaminonu **54b**, u kterého reakce proběhla za laboratorní teploty. Triethylamin neutralizuje vznikající fluorovodík.

Po odpaření rozpouštědla byl k surovému oxazaborinu **55** přidán ethylacetát, ve kterém jsou oba oxazaboriny nepatrně rozpustné a nebylo potřeba je čistit chromatograficky. Oxazaborin **55a** ale obsahoval nečistotu, která nebyla rozpustná ve vodě ani ve většině organických rozpouštědlech. Proto byl čištěn rozpuštěním v DMF zahorka a vysrážením vodou.

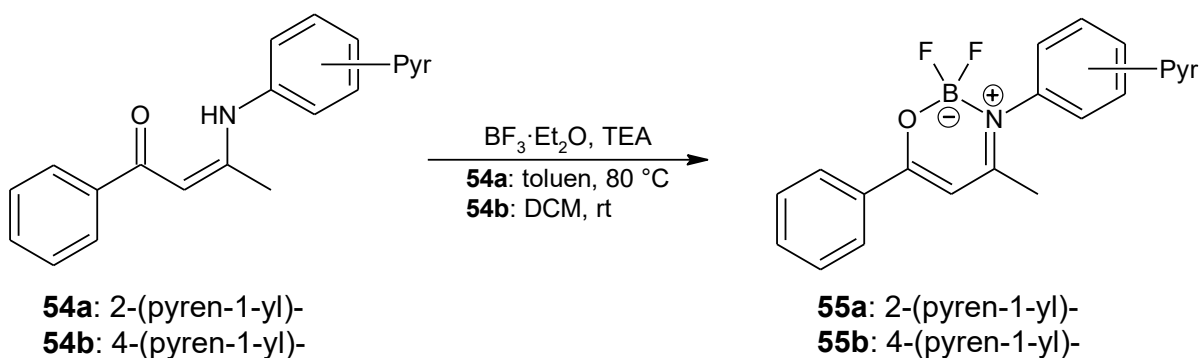
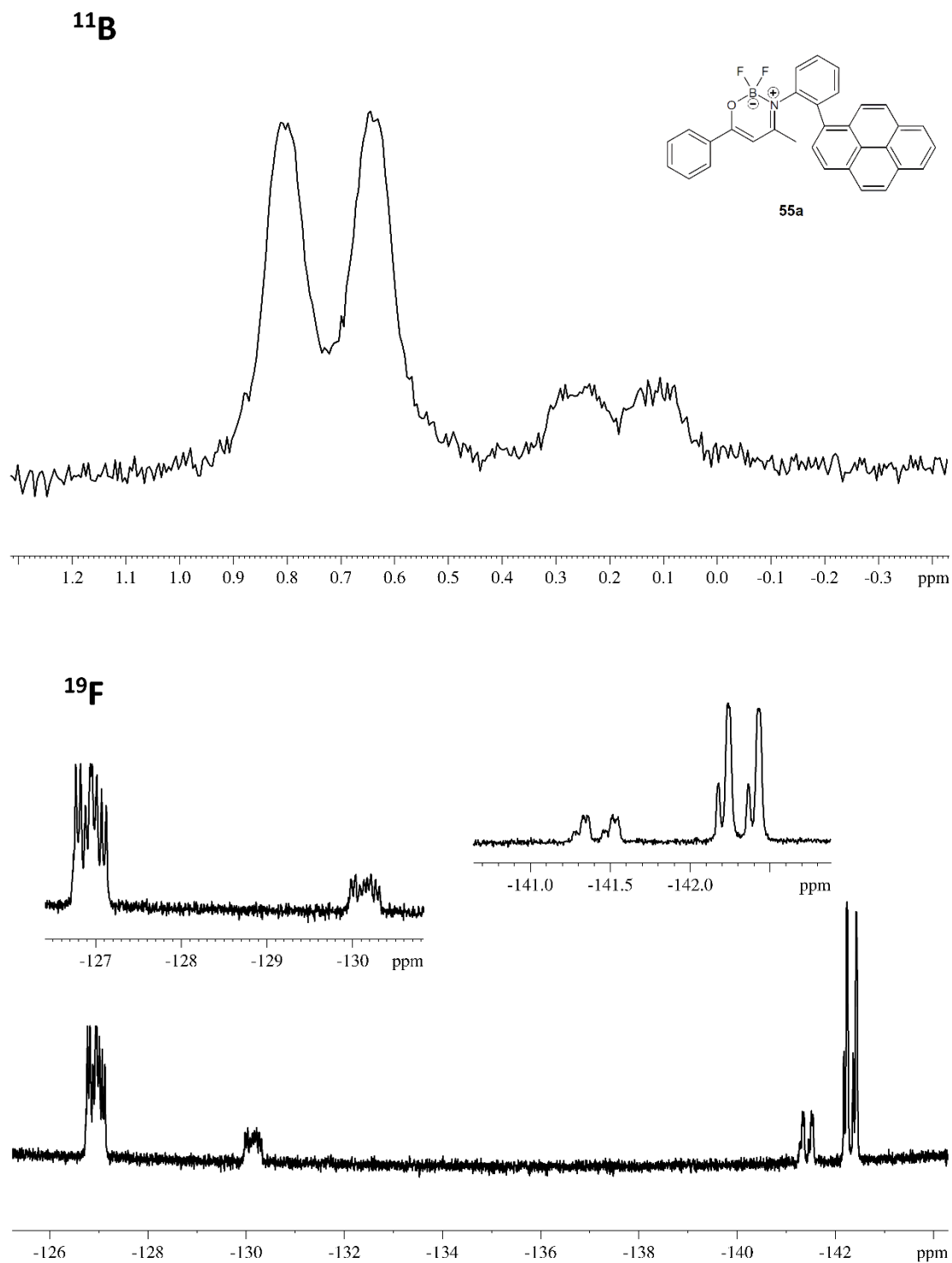


Schéma 14: Syntéza oxazaborinů **55**

3.2 ^{11}B a ^{19}F NMR spektra

3.2.1 Oxazaborin 55a

^{11}B a ^{19}F NMR spektra oxazaborinu **55a** jsou znázorněna na obrázku 25.



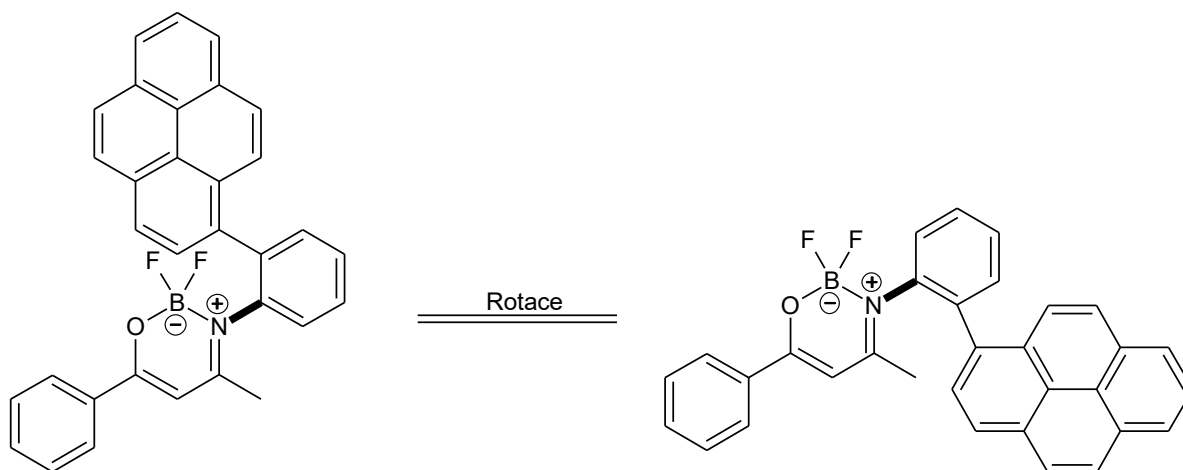
Obr. 25: ^{11}B a ^{19}F NMR spektra oxazaborinu **55a**

Spektra jsou velmi zajímavá a v lecčems se odlišují od spekter oxazaborinů, která byla až dosud publikována. Ve spektrech se vyskytují dvě sady signálů. To je potvrzeno i protonovým spektrem, ze kterého je zřejmé že obě formy jsou v molárním poměru přibližně 3:1. Obě mají stejný sumární vzorec, jak bylo potvrzeno pomocí HRMS analýzy. Podobný tvar spekter ^{11}B a ^{19}F nasvědčuje tomu, že se v obou případech jedná o OBN heterocykly.

Tvar signálů v bórových spektrech obou forem nasvědčuje tomu, že oba fluorové atomy BF_2 fragmentu jsou neekvivalentní a jejich interakce s bórem má pokaždé jinou hodnotu interakční konstanty $^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F})$. To je potvrzeno fluorovým NMR spektrem, kde každá z forem má dva fluorové signály. Jejich tvary jsou obecně komplikované, protože kromě zmíněné interakce s bórem interagují oba fluory i vzájemně s interakční konstantou $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$. Ve spektru rovněž zaujme poměrně velký izotopický efekt $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$, který se projevuje zdvojením signálů (na obr. 25 vpravo). Takto výrazný projev je u oxazaborinů netypický a pravděpodobně souvisí s velkou sterickou náročností substituentu.

Vysvětlení neekvivalence fluorů je snadné. Je způsobena velkou sterickou náročností pyrenylového substituentu v poloze 2-, která velmi znesnadňuje vzájemné přeměny obálkových konformací oxazaborinového kruhu. Dopodrobna byl tento jev popsán např. v práci^[69].

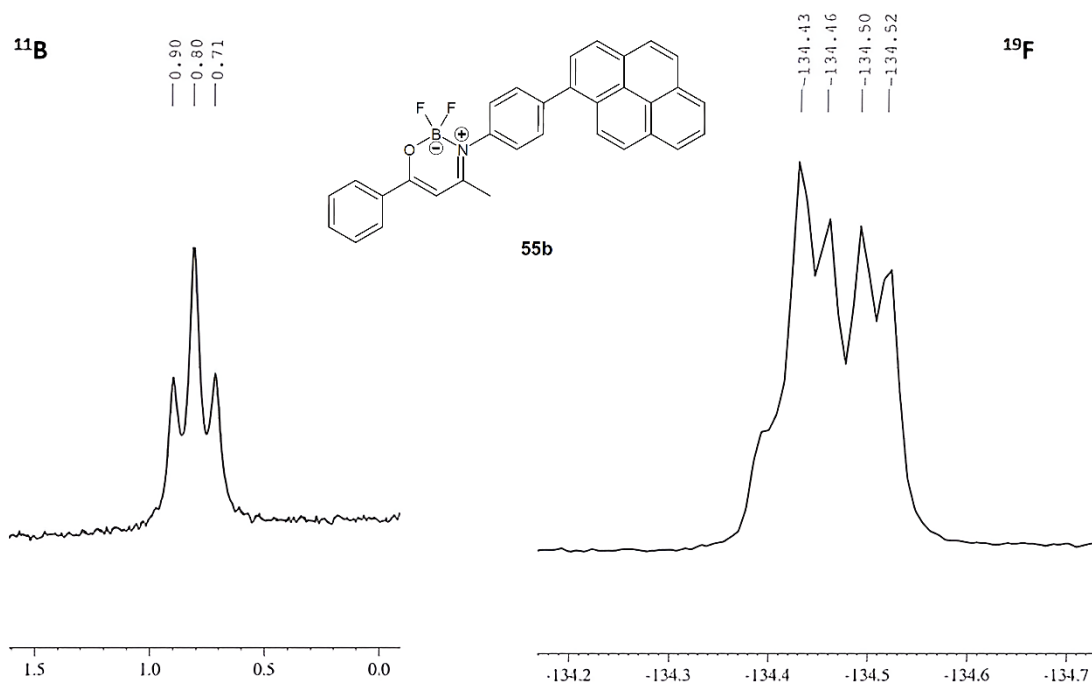
Vysvětlení přítomnosti dvou forem je obtížnější a více spekulativní. Možná hypotéza je, že se jedná o atropoizomery v důsledku brzděné rotace kolem vazby C–N (viz obr. 26). Pro ověření hypotézy však je potřeba provést některé další experimenty.



Obr. 26: Znárodnění brzděné rotace kolem vazby C–N

3.2.2 Oxazaborin 55b

U oxazaborinu **55b** jsou NMR spektra odlišná. Přechod mezi obávkovými konformacemi oxazaborinového kruhu není nijak zpomalen pyrenovou jednotkou, proto NMR spektrometr vnímá oba fluory jako ekvivalentní. Na obrázku 27 jsou znázorněna obě spektra. Vlevo je zobrazeno ^{11}B NMR spektrum, kde je pouze jeden signál bóru s jednou interakční konstantou (14 Hz). Signál v ^{11}B NMR spektru je štěpen pomocí ^{19}F ($I = 1/2$) na triplet. Vpravo na obrázku 27 se nachází ^{19}F NMR spektrum, kde lze vidět jeden signál fluoru s jednou interakční konstantou (14 Hz). Tento signál je štěpen pomocí ^{11}B ($I = 3/2$) na kvartet.



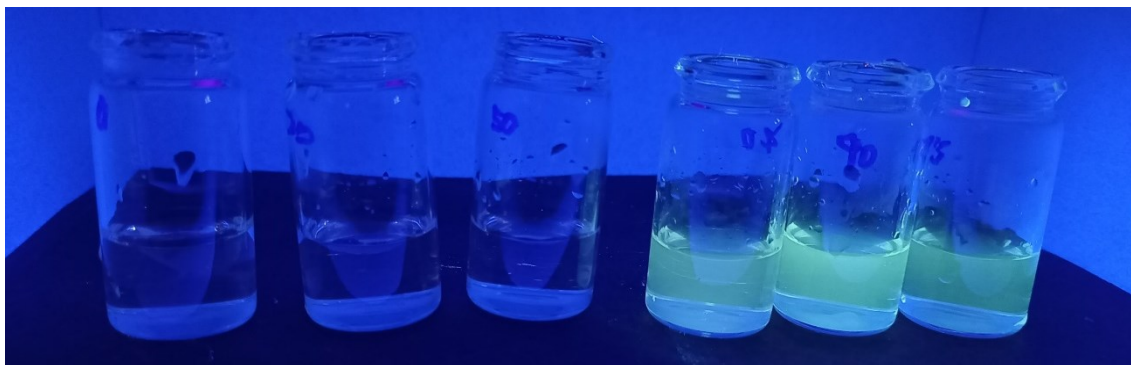
Obr. 27: ^{11}B a ^{19}F NMR spektra oxazaborinu **55b**

3.3 Luminiscenční vlastnosti oxazaborinů **55a** a **55b**

Fluorescenční vlastnosti obou připravených oxazaborinů **55** byly studovány ve směsi DMF/ H_2O , kde se postupně zvyšovalo objemové množství vody. V čistém DMF ani jeden z oxazaborinů **55** nevykazoval fluorescenci. Po zvýšení podílu vody na 50 % (u **55b**) a 70 % (u **55a**) sloučeniny **55** začaly fluoreskovat, což je znázorněno na obrázcích 28 a 29. Tímto byl potvrzen předpoklad, že dané sloučeniny budou AIE aktivní. V čistém DMF pravděpodobně pyrenová jednotka může volně rotovat a oxazaborinový kruh vibrovat, tím dochází k uvolnění energie nezářivě.

S rostoucí polaritou rozpouštědla začne docházet k agregaci a nad určitou hodnotu fw je neradičním uvolnění energie zabráněno v důsledku omezení intramolekulárního pohybu

(RIM) u pyrenové jednotky (RIR) a u oxazaborinového kruhu (RIV), proto musí být energie uvolněna zářivě ve formě fluorescence.



Obr. 28: AIE efekt oxazaborinu **55a** ve směsi DMF/H₂O (zleva: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 % a 95 % H₂O)



Obr. 29: AIE efekt oxazaborinu **55b** ve směsi DMF/H₂O (zleva: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 % a 95 % H₂O)

Fluorescence v pevné fázi oxazaborinu **55b** je znázorněna na obrázku 30.



Obr. 30: Fluorescence oxazaborinu **55b** v pevné fázi

3.4 UV-vis spektra oxazaborinů **55**

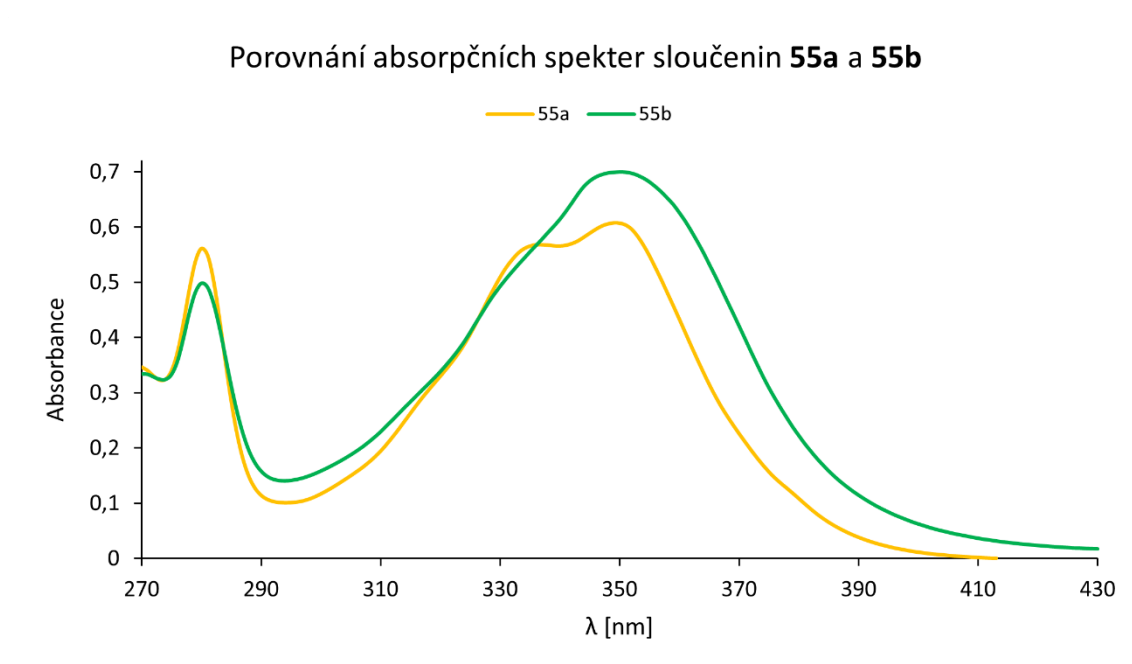
UV-vis spektra obou připravených oxazaborinů **55** jsou součástí přílohy. Skládají se ze dvou výrazných pásů. U oxazaborinu **55a** je dlouhovlnnější pás štěpen na dva, možná v důsledku výše zmíněné atropoizomerie.

Hodnoty molárních absorpčních koeficientů ϵ pro oba oxazaboriny **55** jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: UV-vis charakteristika oxazaborinů 55 v DMF

Oxazaborin 55a		Oxazaborin 55b	
λ [nm]	ϵ [dm ³ /mol·cm]	λ [nm]	ϵ [dm ³ /mol·cm]
280	42994	280	39399
349	46086	350	54899

Na obrázku 31 je vidět rozdílnost absorpčních spekter obou připravených oxazaborinů 55.



Obr. 31: Porovnání absorpčních spekter obou oxazaborinů 55 ($c = 1,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l)

4 ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byly připraveny dva boron ketimináty odvozené od pyren-1-ylanilinu, které byly charakterizovány pomocí ^1H , ^{19}F a ^{11}B NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením a elektronové spektroskopie. Byla provedena základní charakterizace z hlediska AIE vlastností, kde byl potvrzen předpokládaný AIE efekt obou připravených oxazaborinů **55**.

Teoretická část se zabývá fluorescenčními vlastnostmi pyrenu a jeho derivátů a také syntézou monohalogenovaných pyrenů a anilinů substituovaných pyrenovým zbytkem.

V experimentální části je popsána syntéza dvou pyren-1-ylanilinů, které byly připraveny Suzukiho cross-couplingem. Z těchto sloučenin byly dalšími reakcemi získány dva cílové 1,3,2-oxazaboriny s pyrenovým motivem **55**. Oba připravené oxazaboriny **55** vykazují fluorescenci v pevné fázi a jsou AIE aktivní, což bylo i potvrzeno při studování fluorescenčních vlastností obou látek (viz obr. 28 a obr. 29).

Tato práce by mohla představovat základ pro další studium boron ketiminátů odvozených od pyren-2-ylanilinu a pyren-4-ylanilinu.

5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KINIK, F. Pelin, ORTEGA-GUERRERO, Andres, ONGARI, Daniele, IRELAND, Christopher P. a SMIT, Berend. Pyrene-based metal organic frameworks: from synthesis to applications. *Chemical Society Reviews*. **2021**, 50 (5), 3143–3177.
- [2] GRAEF, Eric L. a MARTINS, João B. L. Analysis of lowest energy transitions at TD-DFT of pyrene in vacuum and solvent. *Journal of Molecular Modeling*. **2019**, 25, 183.
- [3] FIGUEIRA-DUARTE, Teresa M. a MÜLLEN, Klaus. Pyrene-Based Materials for Organic Electronics. *Chemical Reviews*. **2011**, 111 (11), 7260–7314.
- [4] WEITZENBÖCK, Richard. Eine Synthese des Pyrens. *Monatshefte fuer Chemie*. **1913**, 34 (1), 193–223.
- [5] DE FRANÇA, Bruna M., BELLO FORERO, Josué S., GARDEN, Simon J., RIBEIRO, Emerson S., SOUZA, Rodrigo da S., TEIXEIRA, Raquel S. a CORRÊA, Rodrigo J. Green fluorescence pyrene-based dye as a new π -extended system: Synthesis, photophysical and theoretical studies. *Dyes and Pigments*. **2018**, 148, 444–451.
- [6] DENG, Chun-Lin, BARD, Jeremy P., ZAKHAROV, Lev N., JOHNSON, Darren W. a HALEY, Michael M. PN-Containing Pyrene Derivatives: Synthesis, Structure, and Photophysical Properties. *Organic Letters*. **2019**, 21 (16), 6427–6431.
- [7] CASAS-SOLVAS, Juan M., HOWGEGO, Joshua D. a DAVIS, Anthony P. Synthesis of substituted pyrenes by indirect methods. *Organic & Biomolecular Chemistry*. **2014**, 12 (2), 212–232.
- [8] SUN, Hao, SUN, Wen-Hao, XU, Li-Hua, ZHANG, Ran, NIE, Jing, HAN, Xiang-En a NI, Zhong-Hai. Effects of different substituted positions on the photophysical properties of pyrene-based sulfides. *Journal of Molecular Structure*. **2019**, 1197, 1–8.
- [9] CRITCHLEY, Liam. What is the Difference Between Fluorescence and Phosphorescence?. In: AZoOptics.com [online]. 4.4.2018. [cit. 13.3.2022]. Dostupné z: <https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=1326>.
- [10] SCHWEIZER, Thorsten, KUBACH, Heiko a KOCH, Thomas. Investigations to characterize the interactions of light radiation, engine operating media and fluorescence tracers for the use of qualitative light-induced fluorescence in engine systems. *Automotive and Engine Technology*. **2021**, 6, 275–287.

- [11] BERNATH, Peter F. *Electronic Spectroscopy of Polyatomics. Spectra of Atoms and Molecules*. 4th edition. New York: Oxford University Press, 2020, s. 413–414. ISBN: 978-1-5231-3919-4.
- [12] ZHANG, Yingying, HE, Bairong, LIU, Junkai, HU, Shimin, PAN, Lingxiang, ZHAO, Zujin a TANG, Ben Zhong. Aggregation-induced emission and the working mechanism of 1-benzoyl and 1- benzyl pyrene derivatives. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2018**, 20 (15), 9922–9929.
- [13] JADHAV, Thaksen, DHOKALE, Bhausheb, MOBIN, Shaikh M. a MISRA, Rajneesh. Aggregation induced emission and mechanochromism in pyrenoimidazoles. *Journal of Materials Chemistry C*. **2015**, 3 (38), 9981–9988.
- [14] LU, Qing, KOLE, Goutam Kumar, FRIEDRICH, Alexandra, MÜLLER-BUSCHBAUM, Klaus, LIU, Zhiqiang, YU, Xiaoqiang a MARDER, Todd B. Comparison Study of the Site-Effect on Regioisomeric Pyridyl–Pyrene Conjugates: Synthesis, Structures, and Photophysical Properties. *The Journal of Organic Chemistry*. **2020**, 85 (6), 4256–4266.
- [15] SU, Xing, JI, Yanglimin, PAN, Wanting, CHEN, Siqi, ZHANG, Yu-Mo, LIN, Tingting, LIU, Lulu, LI, Minjie, LIU, Yifei a ZHANG, Sean Xiao-An. Pyrene spiropyran dyad: solvato-, acido- and mechanofluorochromic properties and its application in acid sensing and reversible fluorescent display. *Journal of Materials Chemistry C*. **2018**, 6 (26), 6940–6948.
- [16] ZHANG, Mingxing, CHEN, Junchang, WANG, Minglei, YUAN, Mengjia, LI, Rong, FENG, Xinxin, HE, Yulong, MAO, Xuanzhi, LI, Yulong, XIONG, Zhi, XING, Zhe, HU, Jiangtao a WU, Guozhong. Pyrene-Based Nonwoven Fabric with Tunable Fluorescence Properties by Employing the Aggregation-Caused Quenching Effect. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2021**, 13 (7), 9036–9042.
- [17] LIANG, Zuo-Qin, LI, Ye-Xin, YANG, Jia-Xiang, REN, Yan a TAO, Xu-Tang. Suppression of aggregation-induced fluorescence quenching in pyrene derivatives: photophysical properties and crystal structures. *Tetrahedron Letters*. **2011**, 52 (12), 1329–1333.

- [18] WANG, Hong, ZHAO, Engui, LAM, Jacky W. Y. a TANG, Ben Zhong. AIE luminogens: emission brightened by aggregation. *Materials Today*. **2015**, *18* (7), 365–377.
- [19] FENG, Xing, ZHANG, Jun, HU, Zhen, WANG, Qingsong, ISLAM, Monarul, NI, Jen-Shyang, ELSEGOOD, Mark R. J., LAM, Jacky W. Y., ZHOU, Erjun a TANG, Ben Zhong. Pyrene-based aggregation-induced emission luminogens (AIEgen): structure correlated with particle size distribution and mechanochromism. *Journal of Materials Chemistry C*. **2019**, *7* (23), 6932–6940.
- [20] HONG, Yuning. Aggregation-induced emission—fluorophores and applications. *Methods and Applications in Fluorescence*. **2016**, *4* (2), 022003.
- [21] NAGHIBI, Sanaz, CHEN, Tong, GHAFHAROKHI, Amin Jamshidi a TANG, Youhong. AIEgen-enhanced protein imaging: Probe design and sensing mechanisms. *Aggregate*. **2021**, *2* (3), e41.
- [22] WU, Yinglong, WANG, Jun, ZENG, Fang, HUANG, Shuailing, HUANG, Jing, XIE, Huiting, YU, Changmin a WU, Shuizhu. Pyrene Derivative Emitting Red or near-Infrared Light with Monomer/Excimer Conversion and Its Application to Ratiometric Detection of Hypochlorite. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2016**, *8* (2), 1511–1519.
- [23] LI, Qianqian a LI, Zhen. The Strong Light-Emission Materials in the Aggregated State: What Happens from a Single Molecule to the Collective Group. *Advanced Science*. **2017**, *4* (7), 1600484.
- [24] WU, Cuichen, WANG, Chunming, YAN, Ling a YANG, Chaoyong James. Pyrene Excimer Nucleic Acid Probes for Biomolecule Signaling. *Journal of Biomedical Nanotechnology*. **2009**, *5* (5), 495–504.
- [25] OHISHI, Yuki a INOUE, Masahiko. Circularly polarized luminescence from pyrene excimers. *Tetrahedron Letters*. **2019**, *60* (14), 151232.
- [26] KARUPPANNAN, Sekar a CHAMBRON, Jean-Claude. Supramolecular Chemical Sensors Based on Pyrene Monomer–Excimer Dual Luminescence. *Chemistry – An Asian Journal*. **2011**, *6* (4), 964–984.

- [27] SASAKI, Shunsuke, SUZUKI, Satoshi, IGAWA, Kazunobu, MOROKUMA, Keiji a KONISHI, Gen-ichi. The K-Region in Pyrenes as a Key Position to Activate Aggregation-Induced Emission: Effects of Introducing Highly Twisted *N,N*-Dimethylamines. *The Journal of Organic Chemistry*. **2017**, 82 (13), 6865–6873.
- [28] ISLAM, Monarul, HU, Zhen, WANG, Qingsong, REDSHAW, Carl a FENG, Xing. Pyrene-based aggregation-induced emission luminogens and their applications. *Materials Chemistry Frontiers*. **2019**, 3 (5), 762–781.
- [29] JANA, Debabrata, BOXI, Shatabdi, PARUI, Partha P. a GHORAI, Binay K. Planar-rotor architecture based pyrene–vinyl–tetraphenylethylene conjugated systems: photophysical properties and aggregation behavior. *Organic & Biomolecular Chemistry*. **2015**, 13 (43), 10663–10674.
- [30] MEI, Ju, HONG, Yuning, LAM, Jacky W. Y., QIN, Anjun, TANG, Youhong a TANG, Ben Zhong. Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts. *Advanced Materials*. **2014**, 26 (31), 5429–5479.
- [31] WANG, Weizhi, LIN, Tingting, WANG, Min, LIU, Tian-Xi, REN, Lulu, CHEN, Dan a HUANG, Shu. Aggregation Emission Properties of Oligomers Based on Tetraphenylethylene. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2010**, 114 (18), 5983–5988.
- [32] FENG, Xing, XU, Zeng, HU, Zhen, QI, Chunxuan, LUO, Dongxiang, ZHAO, Xingyu, MU, Zhongfei, REDSHAW, Carl, LAM, Jacky W. Y., MA, Dongge a TANG, Ben Zhong. Pyrene-based blue emitters with aggregationinduced emission features for high-performance organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*. **2019**, 7 (8), 2283–2290.
- [33] ZHAO, Zujin, CHEN, Shuming, LAM, Jacky W. Y., LU, Ping, ZHONG, Yongchun, WONG, Kam Sing, KWOK, Hoi Sing a TANG, Zhong Ben. Creation of highly efficient solid emitter by decorating pyrene core with AIE-active tetraphenylethene peripheries. *Chemical Communications*. **2010**, 46 (13), 2221–2223.
- [34] YANG, Jie, LI, Le, YU, Yun, REN, Zichun, PENG, Qian, YE, Shanghui, LI, Qianqian a LI, Zhen. Blue pyrene-based AIEgens: inhibited intermolecular π - π stacking through the introduction of substituents with controllable intramolecular conjugation, and high external quantum efficiencies up to 3.46% in non-doped OLEDs. *Materials Chemistry Frontiers*. **2017**, 1 (1), 91–99.

- [35] FENG, Xing, QI, Chunxuan, FENG, Hai-Tao, ZHAO, Zheng, SUNG, Herman H. Y., WILLIAMS, Ian D., KWOK, Ryan T. K., LAM, Jacky W. Y., QIN, Anjun a TANG, Ben Zhong. Dual fluorescence of tetraphenylethylene-substituted pyrenes with aggregation-induced emission characteristics for white-light emission. *Chemical Science*. **2018**, *9* (25), 5679-5687.
- [36] YANG, Xueli, ZHAO, Zhen, RAN, Huijuan, ZHANG, Jiali, CHEN, Lijuan, HAN, Ruijun, DUAN, Xuwei, SUN, Huaming a HU, Jian-Yong. New pyrene-based butterfly-shaped blue AIEgens: Synthesis, structure, aggregation-induced emission and their nondoped blue OLEDs. *Dyes and Pigments*. **2020**, *173*, 107881.
- [37] MERZ, Julia, DIETZ, Maximilian, VONHAUSEN, Yvonne, WÖBER, Frederik, FRIEDRICH, Alexandra, SIEH, Daniel, KRUMMENACHER, Ivo, BRAUNSCHWEIG, Holger, MOOS, Michael, HOLZAPFEL, Marco, LAMBERT, Christoph a MARDER, Todd B. Synthesis, Photophysical and Electronic Properties of New Red-to-NIR Emitting Donor–Acceptor Pyrene Derivatives. *Dye Materials*. **2020**, *26* (2), 438–453.
- [38] FENG, Xing, HU, Jian-Yong, REDSHAW, Carl a YAMATO, Takehiko. Functionalization of Pyrene To Prepare Luminescent Materials—Typical Examples of Synthetic Methodology. *Chemistry—A European Journal*. **2016**, *22* (34), 11898–11916.
- [39] BORA, Pranjali P., BIHANI, Manisha, PLUMMER, Scott, GALLOU, Fabrice a HANDA, Sachin. Shielding Effect of Micelle for Highly Effective and Selective Monofluorination of Indoles in Water. *ChemSusChem*. **2019**, *12* (13), 3037–3042.
- [40] SANO, Tomoharu a KAYA, Kunimitsu. Synthesis of N-(1-Nitropyren-6-yl and 8-yl)-2'-deoxyribonucleosides. *Chemical Research in Toxicology*. **1995**, *8* (5), 699-702.
- [41] BERGMANN, Ernst David, SELIG, Henry, LIN, Chun-Hsu, RABINOVITZ, Mordecai a AGRANAT, Israel. Reaction of xenon difluoride with polycyclic aromatic hydrocarbons. Fluorination of pyrene. *The Journal of Organic Chemistry*. **1975**, *40* (25), 3793–3794.
- [42] STAVBER, Stojan a ZUPAN, Marko. Room temperature fluorination of aromatic molecules with cesium fluoroxysulphate. *Journal of Fluorine Chemistry*. **1981**, *17* (6), 597–600.

- [43] LAALI, Kenneth K., TANAKA, Mutsuo, FOROHAR, Farhad, CHENG, Michael a FETZER, John C. Facile one-pot fluorination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with N-fluoro-2,4-dinitroimidazole; scope and limitation. *Journal of Fluorine Chemistry*. **1998**, *91* (2), 185–190.
- [44] HASEBE, Masato, LAZARE, Catherine, DE MAYO, Paul a WEEDON, Alan C. Surface photochemistry: The photo-chlorination of aromatic hydrocarbons with ferric chloride on alumina. *Tetrahedron Letters*. **1981**, *22* (51), 5149–5152.
- [45] NONHEBEL, D. C. Copper(II) halides as halogenating agents. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. **1963**, (0), 1216–1220.
- [46] DÜSEL, Simon Josef Siegfried a KÖNIG, Burkhard. Oxidative Photochlorination of Electron-Rich Arenes via in situ Bromination. *European Journal of Organic Chemistry*. **2020**, *2020* (10), 1491–1495.
- [47] MUATHEN, Hussni A. Mild chlorination of aromatic compounds with tin(IV) chloride and lead tetraacetate. *Tetrahedron*. **1996**, *52* (26), 8863–8866.
- [48] LAMBERT, Christoph, EHBETS, Julia, RAUSCH, Dirk a STEEGER, Markus. Charge-Transfer Interactions in a Multichromophoric Hexaarylbenzene Containing Pyrene and Triarylamines. *The Journal of Organic Chemistry*. **2012**, *77* (14), 6147–6154.
- [49] VYAS, Punita V., BHATT, Anjani K., RAMACHANDRAIAH, Gadde a BEDEKAR, Ashutosh, V. Environmentally benign chlorination and bromination of aromatic amines, hydrocarbons and naphthols. *Tetrahedron Letters*. **2003**, *44* (21), 4085–4088.
- [50] KATHAYAT, Rahul S. a FINNEY, Nathaniel S. Sulfoxides as Response Elements for Fluorescent Chemosensors. *Journal of the American Chemical Society*. **2013**, *135* (34), 12612–12614.
- [51] HSU, Chung-Yi, LIN, Hung-Yin, YAN, Xuan-You, HUANG, Tsung-Syun, SU, Yan-Kuin a WHANG, Thou-Jen. Fast Thermal Evaporation in Purification of 1,4-Di(pyren-1-yl)benzene. *Journal of the Chinese Chemical Society*. **2012**, *59* (3), 289–296.
- [52] CRAWFORD, Andrew G., LIU, Zhiqiang, MKHALID, Ibraheem A. I., THIBAUT, Marie-Hélène, SCHWARZ, Nicolle, ALCARAZ, Gilles, STEFFEN, Andreas, COLLINGS, Jonathan C., BATSANOV, Andrei S., HOWARD, Judith A. K. a MARDER, Todd B. Synthesis of 2- and 2,7-Functionalized Pyrene Derivatives:

- An Application of Selective C-H Borylation. *Chemistry—A European Journal*. **2012**, *18* (16), 5022–5035.
- [53] COVENTRY, David N., BATSANOV, Andrei S., GOETA, Andrés E., HOWARD, Judith A. K., MARDER, Todd B. a PERUTZ, Robin N. Selective Ir-catalysed borylation of polycyclic aromatic hydrocarbons: structures of naphthalene-2,6-bis(boronate), pyrene-2,7-bis(boronate) and perylene-2,5,8,11-tetra(boronate) esters. *Chemical Communications*. **2005**, (16), 2172–2174.
- [54] RADNER, Finn. Iodine Cyanide Promoted Iodination of Aromatic Compounds. A Simple Synthesis of 1-Iodopyrene. *Acta Chemica Scandinavica*. **1989**, *43*, 481–484.
- [55] EL-ASSAAD, Tarek H., PARIDA, Keshaba N., CESARIO, Marcello F. a MCGRATH, Dominic V. Sterically driven metal-free oxidation of 2,7-di-tert-butylpyrene. *Green Chemistry*. **2020**, *22* (18), 5966–5971.
- [56] PRECIADO, Sara, MENDIVE-TAPIA, Lorena, ALBERICIO, Fernando a LAVILLA, Rodolfo. Synthesis of C-2 Arylated Tryptophan Amino Acids and Related Compounds through Palladium-Catalyzed C–H Activation. *The Journal of Organic Chemistry*. **2013**, *78* (16), 8129–8135.
- [57] GRUNDER, Sergio, TORRES, David Muñoz, MARQUARDT, Christoph, BŁASZCZYK, Alfred, KRUPKE, Ralph a MAYOR, Marcel. Synthesis and Optical Properties of Molecular Rods Comprising a Central Core-Substituted Naphthalenediimide Chromophore for Carbon Nanotube Junctions. *European Journal of Organic Chemistry*. **2011**, *2011* (3), 478–496.
- [58] OTABE, Takahiro, MATSUMOTO, Saki, NAKAGAWA, Hiroki, HONG, Changfeng, DOHNO, Chikara a NAKATANI, Kazuhiko. Triethynylmethane: a molecular unit inducing excimer-like emission in aggregated states of hydrocarbon fluorophores. *Tetrahedron Letters*. **2013**, *54* (2), 143–146.
- [59] CHOI, Yeojin, CHATTERJEE, Tanmay, KIM, Jun, KIM, Jun Soo a CHO, Eun Jin. Synthesis of cyclopenta-fused polycyclic aromatic hydrocarbons utilizing aryl-substituted anilines. *Organic & Biomolecular Chemistry*. **2016**, *14* (28), 6804–6810.
- [60] AITKEN, I. M. a REID, D. H. The Synthesis of Indeno[2,1-a]perinaphthene. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. **1956**, (0), 3487–3495.

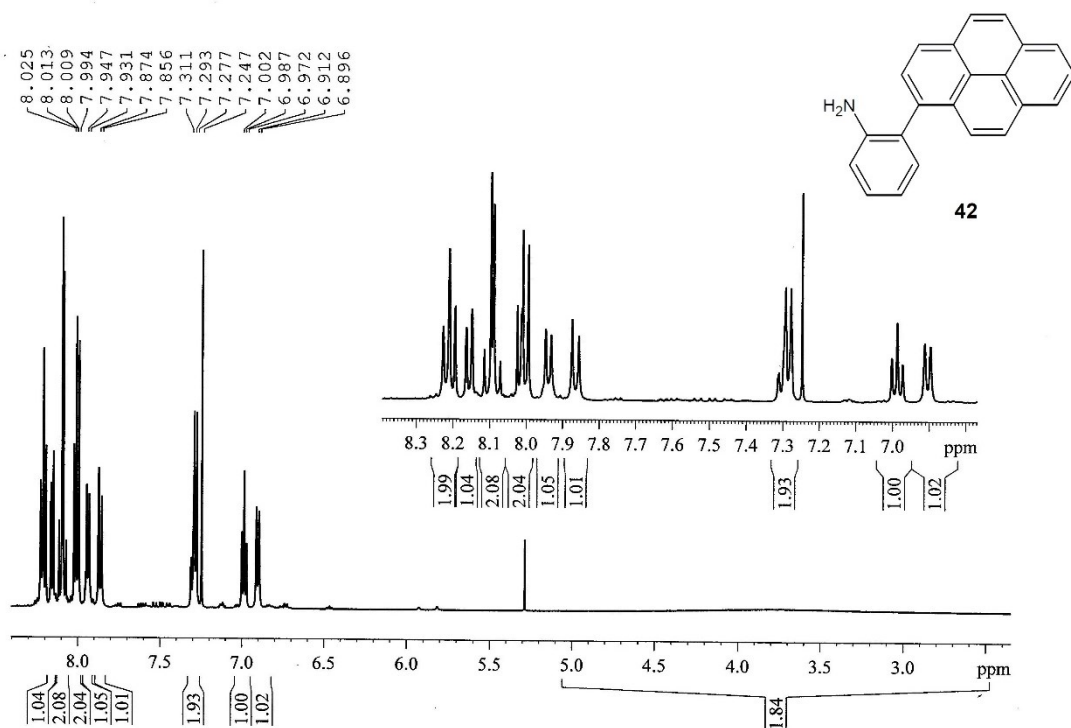
- [61] BALCH, Halleh B., EVANS, Austin M., DASARI, Raghunath R., LI, Hong, LI, Ruofan, THOMAS, Simil, WANG, Danqing, BISBEY, Ryan P., SLICKER, Kaitlin, CASTANO, Ioannina, XUN, Sangni, JIANG, Lili, ZHU, Chenhui, GIANNESCHI, Nathan, RALPH, Daniel C., BRÉDAS, Jean-Luc, MARDER, Seth R., DICHTEL, William R. a WANG, Feng. Electronically Coupled 2D Polymer/MoS₂ Heterostructures. *Journal of the American Chemical Society*. **2020**, *142* (50), 21131–21139.
- [62] SAMSUNG DISPLAY CO LTD. AMINE-BASED COMPOUND AND ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICE INCLUDING THE SAME. Inventors: Young-Kook KIM, Seok-Hwan HWANG, Hye-Jin JUNG, Jun-Ha PARK, Eun-Young LEE, Jin-O LIM, Sang-Hyun HAN, Eun-Jae JEONG, Soo-Yon KIM a Jong-Hyuk LEE. US 2014138632 A1. 22. 05. 2014.
- [63] LIAO, Xingrong, ZHOU, Fulin, BIN, Zhengyang, YANG, Yudong a YOU, Jingsong. Palladium-Catalyzed Cascade Dearomative Spirocyclization and C–H Annulation of Aromatic Halides with Alkynes. *Organic Letters*. **2021**, *23* (13), 5203–5207.
- [64] MITCHELL, Reginald H., CHEN, Yongsheng a ZHANG, Ji. N-BROMOSUCCINIMIDE-CHLOROFORM, A MORE CONVENIENT METHOD TO NUCLEAR BROMINATE REACTIVE AROMATIC HYDROCARBONS. *Organic Preparations and Procedures International*. **1997**, *29* (6), 715–719.
- [65] ŽABENSKÁ, Martina. *OBN chromofory s kondenzovaným aromatickým motivem*. Pardubice, 2019. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D.
- [66] GOLOVANOV, Ivan S., MAZEINA, Galina S., NELYUBINA, Yulia V., NOVIKOV, Roman A., MAZUR, Anton S., BRITVIN, Sergey N., TARTAKOVSKY, Vladimir A., IOFFE, Sema L. a SUKHORUKOV, Alexey Yu. Exploiting Coupling of Boronic Acids with Triols for a pH-Dependent “Click-Declick” Chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*. **2018**, *83* (17), 9756–9773.
- [67] JACOBSE, Peter H., VAN DEN HOOGENBAND, Adri, MORET, Marc-Etienne, KLEIN GEBBINK, Robertus J. M. a SWART, Ingmar. Aryl Radical Geometry Determines Nanographene Formation on Au(111). *Angewandte Chemie International Edition*. **2016**, *55* (42), 13052–13055.

- [68] ISHIYAMA, Tatsuo, MURATA, Miki a MIYAURA, Norio. Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters. *The Journal of Organic Chemistry*. **1995**, 60 (23), 7508–7510.
- [69] BRIESTENSKÁ, Diana. *D-A a D-A-D' luminofóry s oxazaborínovým akceptorom*. Pardubice, 2020. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D.

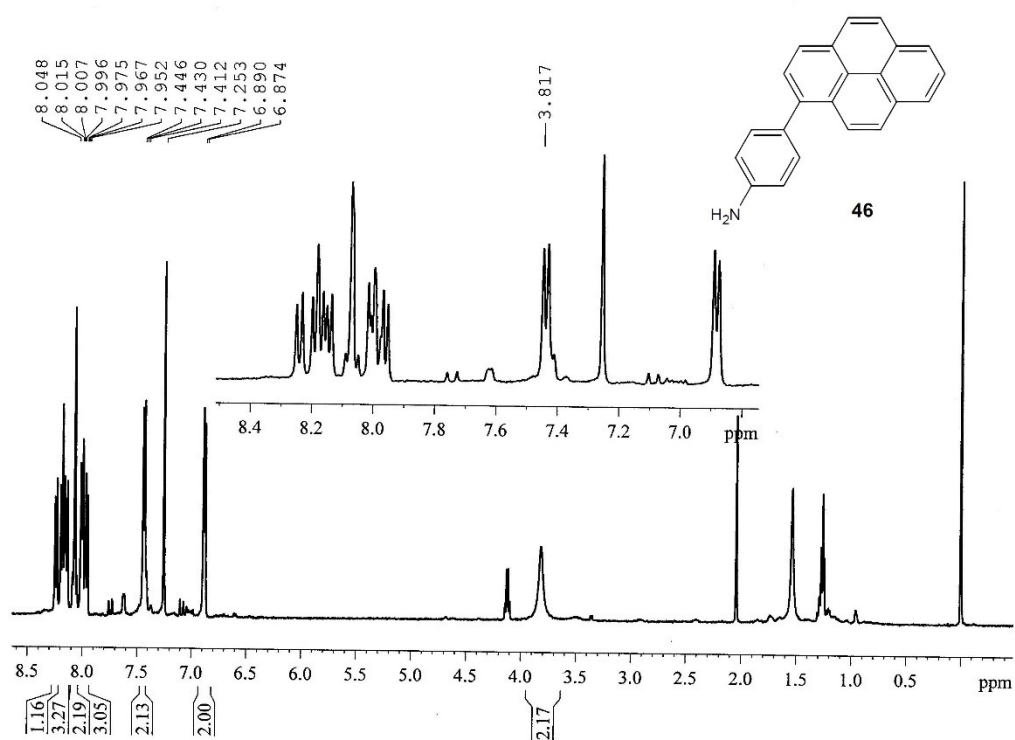
6 PŘÍLOHY

Příloha A: ^1H NMR spektra	68
Příloha B: UV-vis spektra	70

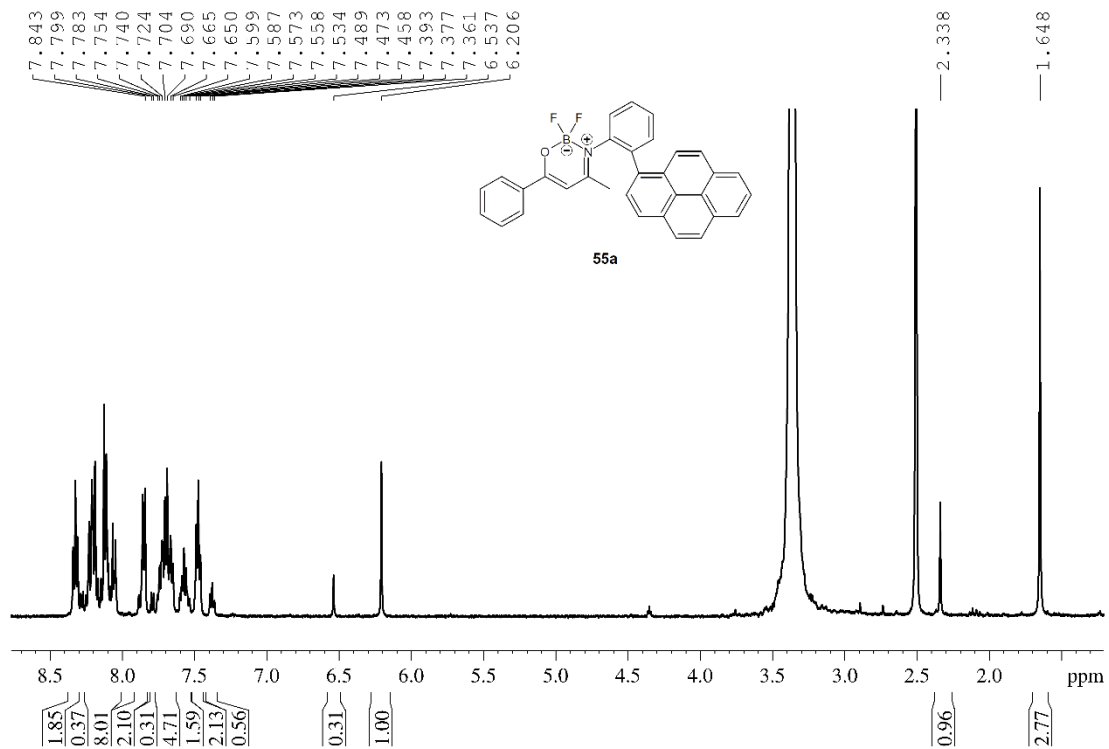
Příloha A: ^1H NMR spektra



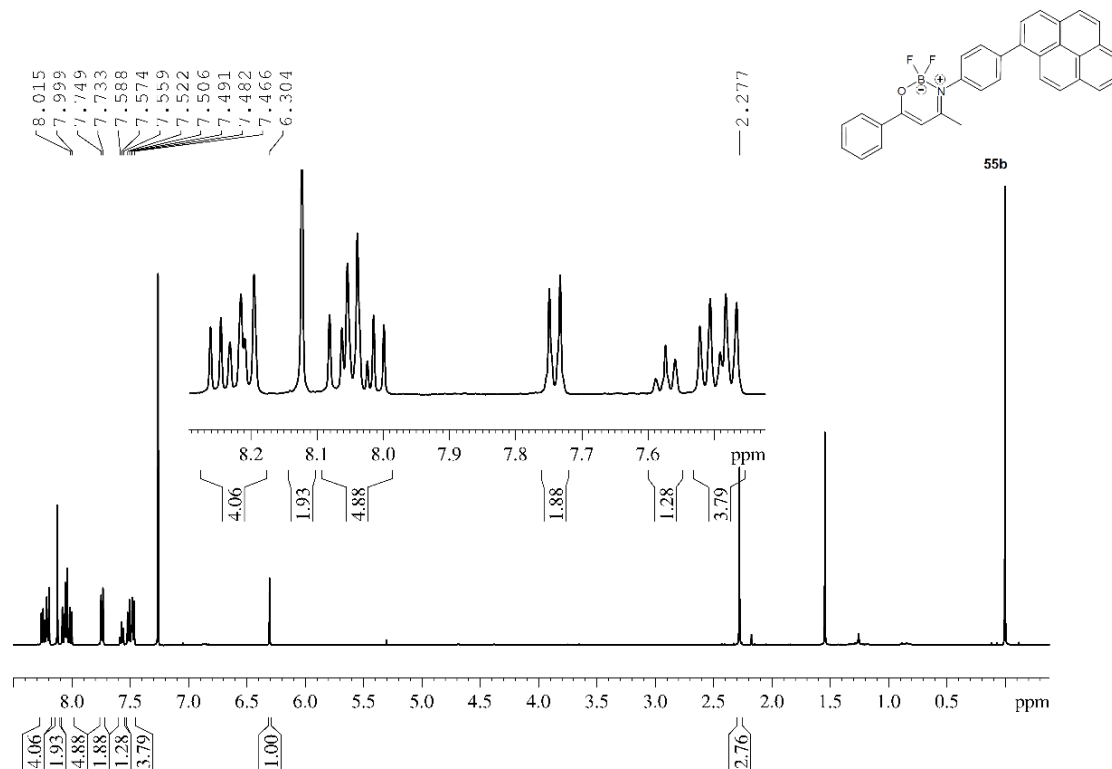
Obr. P 1: ^1H NMR spektrum pyren-1-ylanilinu **42**



Obr. P 2: ^1H NMR spektrum pyren-1-ylanilinu **46**

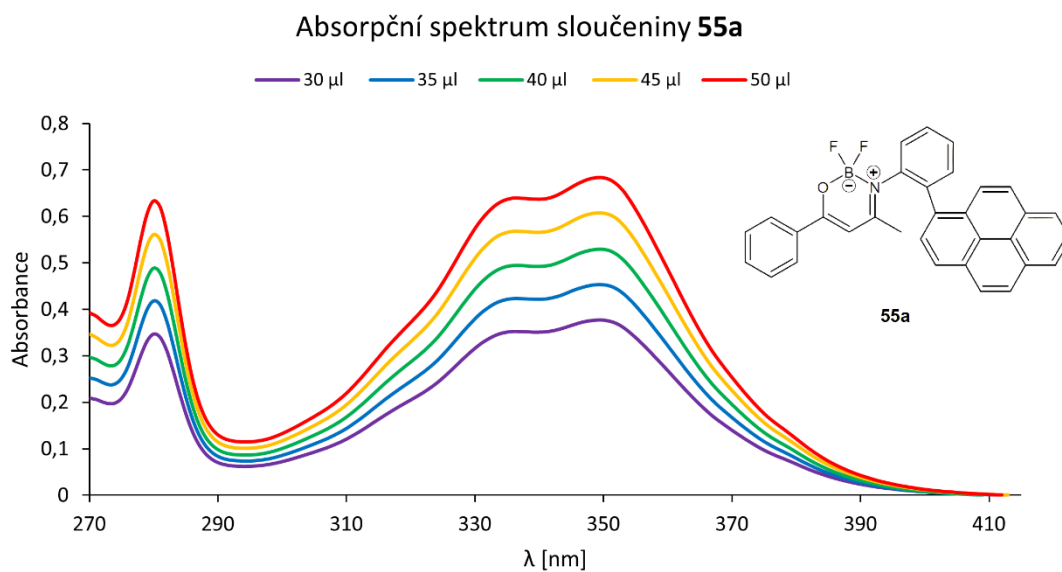


Obr. P 3: ^1H NMR spektrum oxazaborinu **55a**

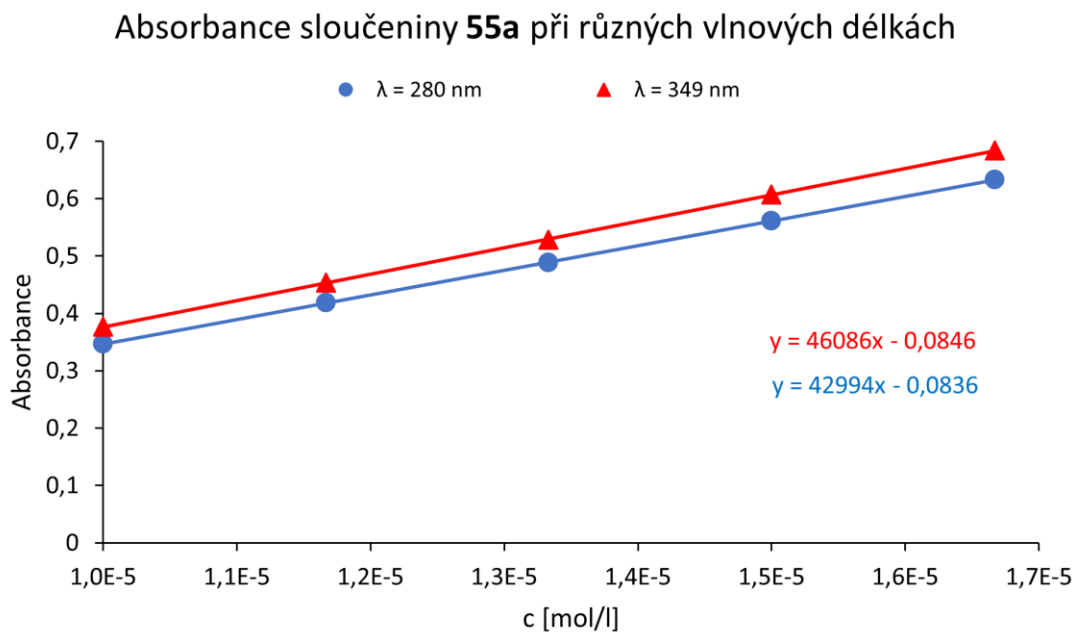


Obr. P 4: ^1H NMR spektrum oxazaborinu **55b**

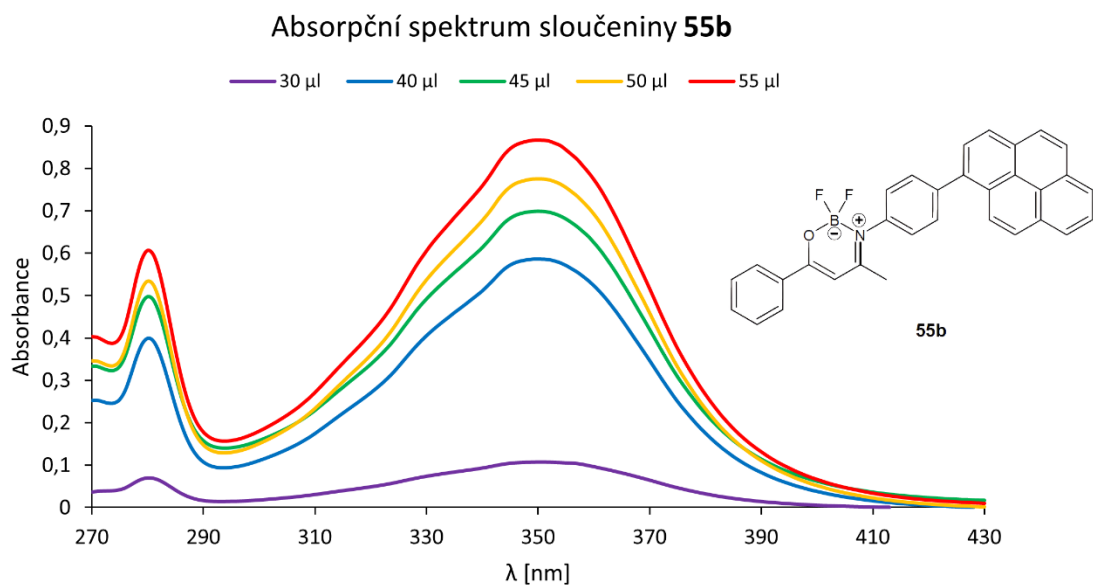
Příloha B: UV-vis spektra



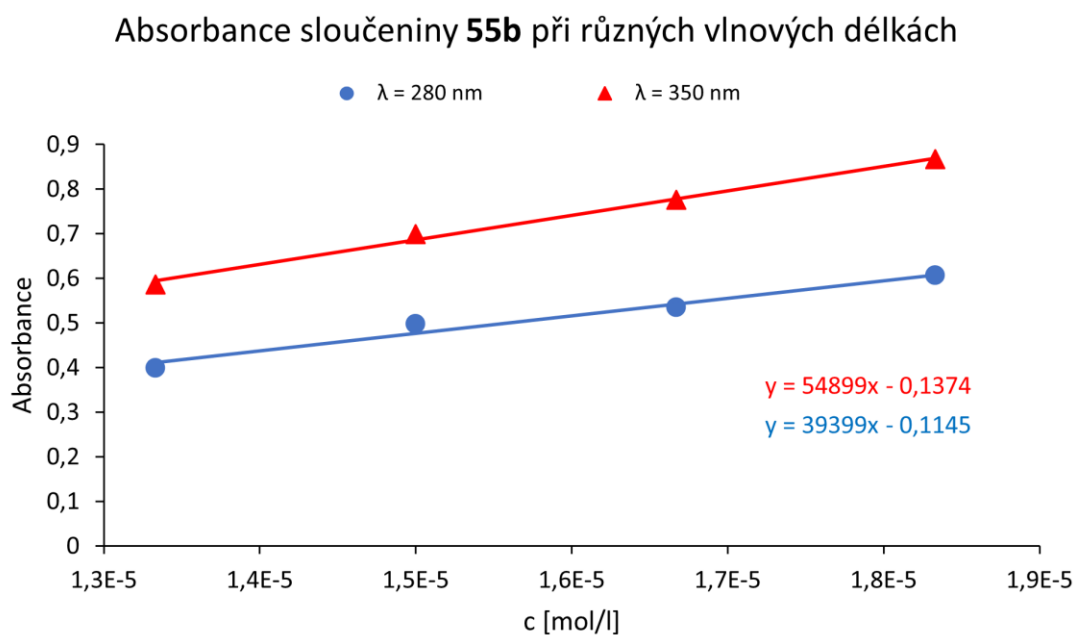
Obr. P 5: UV-vis spektrum oxazaborinu **55a**



Obr. P 6: Regresní závislost oxazaborinu **55a**



*Obr. P 7: UV-vis spektrum oxazaborinu **55b***



*Obr. P 8: Regresní závislost oxazaborinu **55b***