

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Vybrané OBN chromofory substituované v poloze 2- naftalenem,
anthracenem nebo fenanthrenem

Monika Petrová

Bakalářská práce

2022

University of Pardubice
Faculty of Chemical-Technology

Selected OBN chromophores substituted with naphthalene, anthracene or
phenanthrene in the 2- position

Monika Petrová

Bachelor thesis

2022

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Monika Petrová**
Osobní číslo: **C19034**
Studijní program: **B0531A130012 Farmakochemie a medicínální materiály**
Téma práce: **Vybrané OBN chromofory substituované v poloze 2- naftalenem, anthracenem nebo fenanthrenem.**
Téma práce anglicky: **Selected OBN chromophores substituted with naphthalene, anthracene or phenanthrene in the 2- position.**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Stručně popište fluorescenci a AIE efekt.
2. Provedte literární rešerši shrnující fluorescenci oxazaborinů v pevné fázi a jejich AIE.
3. Připravte alespoň dva boron ketimináty substituované v poloze 2- naftalenem, anthracenem nebo fenanthrenem.
4. Připravené sloučeniny charakterizujte dostupnými metodami.
5. Provedte 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 substituované v poloze 2- naftalenem, anthracenem nebo fenanthrenem 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 1.7. 2022

Monika Petrová

Poděkování

V první řadě bych ráda poděkovala mému vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Petru Šimůnkovi, Ph.D. za cenné zkušenosti, vědomosti a doporučení, které mi v laboratoři předal, a také za jeho ochotu a trpělivost při konzultacích. Společně s ním bych ráda poděkovala Ing. Martině Žabenské, od které jsem se naučila spoustu nových věcí. Všem z ÚOCHT patří poděkování za vytvoření příjemné atmosféry pro vypracování mé bakalářské práce.

ANOTACE

Tato práce se věnuje syntéze OBN chromoforů substituovaných v poloze 2- naftalenem, anthracenem nebo fenanthrenem. Tato syntéza obsahuje několik kroků, včetně Suzukiho cross-couplingové reakce. Připravený OBN chromofor byl charakterizován pomocí NMR spektroskopie a hmotnostní spektroskopie.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fotoluminiscence, agregací indukovaná emise, boron imino-enoláty, fluorescence pevných oxazaborinů.

NÁZEV

Vybrané OBN chromofory substituované v poloze 2- naftalenem, anthracenem nebo fenanthrenem

ANNOTATION

This work deals with the synthesis of OBN chromophores substituted with naphthalene, anthracene or phenanthrene in the 2-position. This synthesis involves several steps, including the Suzuki cross-coupling reaction. The prepared OBN chromophore was characterized by NMR spectroscopy and mass spectroscopy.

KEY WORDS

Photoluminescence, aggregation-induced emission, boron imino-enolates, fluorescence of solid oxazaborines.

TITLE

Selected OBN chromophores substituted with naphthalene, anthracene or phenanthrene in the 2- position

Seznam zkratek

ACQ – agregací způsobované zhášení („aggregation caused quenching“)

AIE – agregací indukovaná emise („aggregation-induced emission“)

DCM – dichlormethan

DME – dimethoxyethan

DMF – dimethylformamid

ekviv. – ekvivalent

ESIPT – intramolekulární přenos protonů v excitovaném stavu („excited state intramolecular proton transfer“)

HPS – 1,1,2,3,4,5- hexafenylsilol

ICT – přenos intramolekulárního náboje („intramolecular charge transfer“)

ISC – mezisystémový přechod („intersystem crossing“)

JAF = tvorba J-agregátů („J-aggregate formation“)

MFC – mechanofluorochromie

n-BuLi – n-Butyl-lithium

NMR – nukleární magnetická rezonance („nuclear magnetic resonance“)

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ = tris(dibenzylidenaceton)dipalladium

PTSA – kyselina p-toluensulfonová („p-toluenesulfonic acid“)

RIM – snížení intramolekulárních pohybů („restriction of intramolecular motions“)

RIR – snížení intramolekulárních rotací („restriction of intramolecular rotations“)

RISC – reverzní mezisystémový přechod („reversible intersystem crossing“)

RIV – snížení intramolekulárních vibrací („restriction of intramolecular vibrations“)

TADF – Termicky aktivovaná zpožděná fluorescence („Thermally Activated Delayed Fluorescence“)

TEA – triethylamin

THBA – 10,10',11,11' tetrahydro 5,5'bidibenzo[a,d][7]annulenylden

THF – tetrahydrofuran

TICT – zkroucený intramolekulární přenos náboje („twisted intramolecular charge transfer“)

TLC – chromatografie na tenké vrstvě („thin layer chromatography“)

TPE – tetrafenylethen

UV – ultrafialové („ultraviolet“)

XPhos – 2-dicyklohexylfosfino-2',4',6'-triisopropylbifenyl

Obsah

| | |
|--|----|
| 1 Teoretická část | 15 |
| 1.1 Podstata fotoluminiscence..... | 15 |
| 1.1.1 Fluorescence..... | 16 |
| 1.1.1.1 Souvislost mezi fluorescencí a chemickou strukturou organických látek | 17 |
| 1.1.1.2 Příklady látek vykazující fluorescenci | 19 |
| 1.1.1.3 Agregací způsobované zhášení (ACQ efekt) | 19 |
| 1.1.1.4 Agregací způsobovaná emise (AIE efekt)..... | 20 |
| 1.1.1.4.1 Objev a začátky zkoumání AIE efektu..... | 20 |
| 1.1.1.4.2 Intramolekulární pohyby a jejich omezení (RIM) | 22 |
| 1.1.1.4.2.1 Tvorba J-agregátů (JAF) | 24 |
| 1.1.1.4.2.2 Intermolekulární přenos protonů v excitovaném stavu (ESIPT) | 24 |
| 1.1.1.4.2.3 Intramolekulární přenos náboje indukovaný změnou konformace (TICT)..... | 25 |
| 1.1.1.4.3 AIE luminogeny, které obsahují heteroatomy | 26 |
| 1.2 Oxazaboriny (boronketimináty, boron imino-enoláty) | 26 |
| 1.2.1 OBN skelet s jednoduchými substituenty | 27 |
| 1.2.1.1 OBN skelet substituovaný na dusíku aminokumarinem | 27 |
| 1.2.1.2 OBN skelet substituovaný 4-methoxyfenyly v polohách 4 a 6..... | 28 |
| 1.2.1.3 OBN skelet substituovaný v polohách 4 a 6 trifenyloaminem..... | 29 |
| 1.2.2 Spiro oxazaboriny (spiroboráty) | 30 |
| 1.2.3 Bicyklické oxazaboriny..... | 30 |
| 1.2.4 Oxazaboriny s dvěma heterocyklickými kruhy..... | 31 |
| 1.2.4.1 β -Ketoiminátové komplexy bóru s tetrafenylethenovými jednotkami | 31 |
| 1.2.4.2 β -Ketoiminátové komplexy bóru modifikované tetrafenylbutadienem | 32 |

| | |
|---|----|
| 1.2.4.3β-Ketoiminátové komplexy bóru na bázi benzoxazolyl- a benzothiazolyl-1,2-difenyly | 34 |
| 1.2.4.4β-Ketoiminátové komplexy bóru substituované fenylovým zbytkem s methoxyskupinami v různých polohách..... | 34 |
| 1.2.5Boronketimináty na bázi pyridinu..... | 36 |
| 2Praktická část | 39 |
| 2.1Charakteristika přístrojů, činidel a rozpouštědel..... | 39 |
| 2.2Příprava anthracen-9-ylboronové kyseliny | 41 |
| 2.3Příprava 2-arylanilinů..... | 41 |
| 2.4Příprava enaminonů | 44 |
| 2.5Příprava 3-chlor-1-fenylbut-2-en-1-onu (51)..... | 45 |
| 2.6Příprava 4-oxo-4-fenylbut-2-en-2-ylmethansulfonátu (52) | 45 |
| 2.7Příprava oxazaborinu | 46 |
| 3Výsledky a diskuse..... | 48 |
| 3.1Syntéza cílových molekul a meziproductů | 48 |
| 3.1.1Příprava anthracen-9-ylboronové kyseliny (39)..... | 48 |
| 3.1.2Příprava 2-arylanilinů..... | 48 |
| 3.1.2.1Příprava 2-(anthracen-9-yl) anilinu (43)..... | 49 |
| 3.1.2.2Příprava 2-(naftalen-1-yl) anilinu (44)..... | 49 |
| 3.1.2.3Příprava 2-(fenanthren-9-yl) anilinu (45)..... | 49 |
| 3.1.3Příprava enaminonů | 50 |
| 3.1.4Příprava oxazaborinů | 51 |
| 3.2Fluorescence v pevné fázi a AIE efekt..... | 52 |
| 3.3UV-Vis | 53 |
| 3.4Spektrální vlastnosti připraveného oxazaborinu | 54 |
| 4Závěr | 56 |

Seznam ilustrací a tabulek

| | |
|--|----|
| Obrázek 1: Schéma energetických hladin (Jablonskiho diagram), kde A – absorpce záření, V – vibrační relaxace, F – fluorescence, P – fosforescence, ISC – mezisystémový přechod..... | 16 |
| Obrázek 2: Stokesův posun..... | 17 |
| Obrázek 3: Porovnání fluorescenčních vlastností fenolftaleinu a fluoresceinu..... | 18 |
| Obrázek 4: Posuny v absorpčním spektru..... | 19 |
| Obrázek 5: Struktura chininu..... | 19 |
| Obrázek 6: ACQ efekt, popsany na roztocích a suspenzích fluoresceinu (15 μM) ve směsi voda/acetón, kde podíl acetónu postupně roste | 20 |
| Obrázek 7: Porovnání ACQ efektu molekuly perylenu a AIE efektu molekuly hexafenylsilolu (HPS) | 22 |
| Obrázek 8: Porovnání ACQ efektu fluoresceinu a AIE efektu TPE..... | 23 |
| Obrázek 9: Schéma ESIPT | 25 |
| Obrázek 10: Schéma TICT | 26 |
| Obrázek 11: AIE efekt sloučeniny 6 | 28 |
| Obrázek 12: Absorpční spektra a změna barvy fluorescence sloučeniny 20 (a, c) a 21 (b, d)..... | 33 |
| Obrázek 13: Fluorescence komplexů bóru substituovaných fenylovým zbytkem s methoxy skupinami v různých polohách | 35 |
| Obrázek 14: Fluorescence sloučenin 31 a 32 | 36 |
| Obrázek 15: Krystaly z DCM/ethanol (vlevo) a z DCM/hexan (vpravo)..... | 52 |
| Obrázek 16: AIE testy (obsah vody (zleva): 0, 30, 50, 70, 90 a 95 obj.%) | 53 |
| Obrázek 17: Absorpční spektrum sloučeniny 53 | 53 |
| Obrázek 18: Závislost absorpance sloučeniny 53 na koncentraci při 346 nm..... | 54 |
| Obrázek 19: Protonové spektrum oxazaborinu 53 | 54 |
| Obrázek 20: Bórové spektrum sloučeniny 53 | 55 |
| Obrázek 21: Fluorové spektrum sloučeniny 53 (detail 1)..... | 55 |
| Obrázek 22: Fluorové spektrum sloučeniny 53 (detail 2)..... | 55 |
| Obrázek 23: Struktura oxazaborinu 53 | 56 |
| | |
| Obrázek P 1: 500 MHz ^1H NMR spektrum 2-(anthracen-9-yl) anilinu (43) | 63 |
| Obrázek P 2: 500 MHz ^1H NMR spektrum 2-(naftalen-1-yl) anilinu (44)..... | 63 |
| Obrázek P 3: 500 MHz ^1H NMR spektrum 2-(fenanthren-9-yl) anilinu (45)..... | 64 |

| | |
|---|----|
| Obrázek P 4: 500 MHz ^1H NMR spektrum enaminonu 47 | 64 |
| Obrázek P 5: 500 MHz ^1H NMR spektrum oxazaborinu 53 | 65 |
| Obrázek P 6: 128,4 MHz ^{11}B NMR spektrum oxazaborinu 53 | 65 |
| Obrázek P 7: 376,5 MHz ^{19}F NMR spektrum oxazaborinu 53 (detail 1) | 66 |
| Obrázek P 8: 376,5 MHz ^{19}F NMR spektrum oxazaborinu 53 (detail 2) | 66 |
| Obrázek P 9: Výsledky GCMS analýzy 2-(anthracen-9-yl) anilinu (43)..... | 67 |
| Obrázek P 10: Výsledek GCMS analýzy 2-(naftalen-1-yl) anilinu (44) | 68 |
| Obrázek P 11: Výsledek GCMS analýzy 2-(fenanthren-9-yl) anilinu (45) | 69 |
| | |
| Tabulka 1 Porovnání různých metod přípravy 2-(anthracen-9-yl) anilinu | 49 |
| Tabulka 2 Porovnání různých metod přípravy 2-(fenanthren-9-yl) anilinu | 49 |

Úvod

Fluorescence je druh fotoluminiscence. Jde o sekundární záření, které mohou látky vyzařovat po absorpci primárního záření. Velký vliv na tento jev má chemická struktura dané molekuly. Jako příklady látek vykazující fluorescenci lze uvést fluorescein nebo 7-hydroxykumarin [1]. Velkým fenoménem dnešní doby se stala agregací způsobovaná emise (AIE efekt), při níž látky nefluoreskují rozpuštěné v roztocích, ale při vzniku agregátů (v pevném stavu) již fluoreskovat budou. Opakem tohoto jevu je agregací způsobované zhášení (ACQ efekt), kdy látka nefluoreskuje v pevné fázi, ale pouze rozpuštěná v roztoku dobrého rozpouštědla.

Poprvé byl AIE efekt popsán roku 2001 výzkumnou skupinou, v jejímž čele stál Ben Zhong Tang. Výzkumná skupina vysvětlila tento jev na 1-methyl-1,2,3,4,5-pentafenylsilolu [2]. Od této doby se zkoumáním agregací indukované emise zabývalo mnoho výzkumných skupin, díky čemuž vznikla široká paleta sloučenin, vykazujících tento jev. Nutno podotknout, že tato paleta zahrnuje jak sloučeniny, obsahující pouze atomy uhlíku a vodíku, tak i heterocyklické sloučeniny.

1 Teoretická část

1.1 Podstata fotoluminiscence

Chemické látky, vykazující tento jev, jsou nejprve excitovány primárním zářením. Elektromagnetické záření schopné takovéto excitace je z ultrafialové nebo viditelné oblasti. Následně dojde k deexcitaci, která může být zářivá či nezářivá. V případě zářivé deexcitace mluvíme o fotoluminiscenci, která se dále dělí na dva druhy. Prvním druhem je fluorescence, jejíž doba trvání neboli doba dosvitu je 10^{-9} až 10^{-6} s. Druhým druhem je fosforescence, u níž je doba dosvitu delší, přesněji 10^{-6} až 10^2 s.

Všechny dále zmíněné děje popisuje Jablonskiho diagram (Obrázek 1).

Základní stav, ze kterého jsou molekuly excitovány, je označován jako singletový stav S_0 . Po excitaci se molekuly nachází ve stavech buď singletových (S_1, S_2, \dots) nebo tripletových (T_1, T_2, \dots), kde singletové stavy mají vyšší energii než tripletové stavy.

Přechod mezi singletovým a tripletovým stavem se označuje jako přechod se změnou multiplicity. Zářivé přechody tohoto typu jsou výběrovými pravidly zakázány. Proto po absorpci záření dochází k přechodu ze základního singletového stavu S_0 do excitovaných singletových stavů (S_1, S_2, \dots), nikoliv do excitovaných tripletových stavů (T_1, T_2, \dots). Molekuly, které již v tripletovém stavu jsou, mohou absorpcí záření přejít do tripletového stavu s vyšší energií. Příkladem tohoto typu je přechod z tripletového stavu T_1 na tripletový stav T_2 .

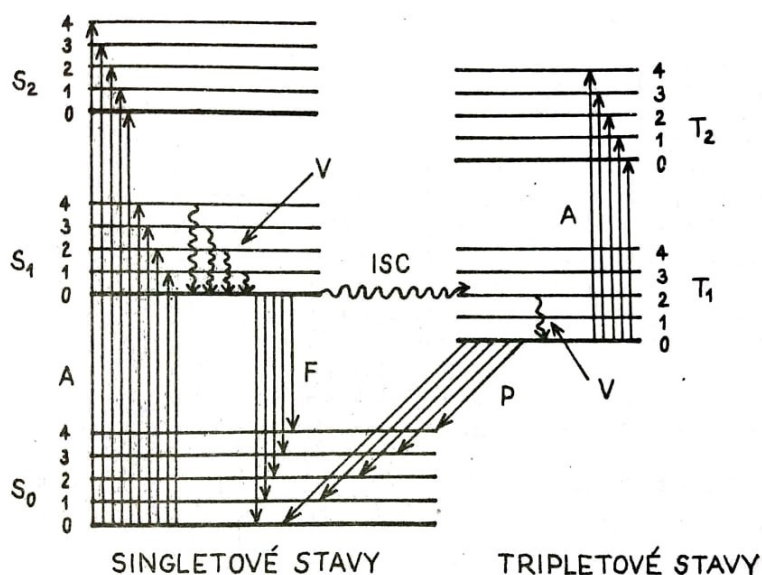
Na začátku se molekula nachází v základním stavu (S_0) na nejnižší vibrační hladině ($v = 0$). Po absorpci záření (excitaci) se elektron může nacházet v různých vibračních hladinách excitovaných stavů. Může docházet i k excitaci do vyšších energetických stavů, než je S_1 . V tom případě nastává přechod s názvem vnitřní konverze. Tento přechod je nezářivý, velice rychlý (10^{-12} až 10^{-14} s) a molekula při něm přechází z vyššího energetického stavu (například S_2) do stavu S_1 s nejnižší energií.

V excitovaném stavu S_1 se molekula může vyskytovat na různých vibračních hladinách. Opět dochází k velmi rychlému přechodu (cca 10^{-12} až 10^{-13} s) na nejnižší vibrační hladinu ($v = 0$) excitovaného stavu S_1 [1]. Tento přechod se označuje jako vibrační relaxace (deaktivace) a také se řadí mezi nezářivé přechody [3].

Existují tři možnosti, jak se molekula může vrátit z excitovaného stavu S_1 do základního stavu S_0 . V prvním případě dochází k nezářivé vnitřní konverzi neboli uvolnění přebytečné

energie ve formě tepla [3]. Druhou možnost představuje fluorescence neboli uvolnění absorbované energie zářivým přechodem. Molekula se po vyzáření této energie nachází na různých vibračních hladinách základního stavu S_0 . Třetí možnost se uplatňuje u molekul, kde jsou malé energetické rozdíly mezi tripletovým stavem T_1 a singletovým stavem S_1 . U těchto látek proběhne tzv. mezisystémový přechod (ISC), tedy přechod ze singletového stavu S_1 do tripletového stavu T_1 . Jde o velmi rychlý děj (10^{-7} až 10^{-11} s) a poté co molekuly přejdou do stavu T_1 , proběhne proces vibrační relaxace. Díky ní se molekuly dostanou na nejnižší energetickou vibrační hladinu stavu T_1 . Poté proběhne fosforescence tedy zářivý přechod na jakékoli vibrační hladiny základního stavu S_0 . Doba fosforescence je oproti ostatním přechodům delší [1].

Opakem mezisystémového přechodu je přechod z tripletového stavu T_1 do singletového stavu S_1 , tzv. reverzní mezisystémový přechod (RISC). Tento přechod je pomalý a může po něm dojít k vyzáření fluorescence. Ta nastává později než fluorescence přímo ze stavu S_1 , proto mluvíme o tzv. termicky aktivované zpožděné fluorescenci (TADF) [4].



Obrázek 1: Schéma energetických hladin (Jablonskiho diagram), kde *A* – absorpce záření, *V* – vibrační relaxace, *F* – fluorescence, *P* – fosforescence, *ISC* – mezisystémový přechod

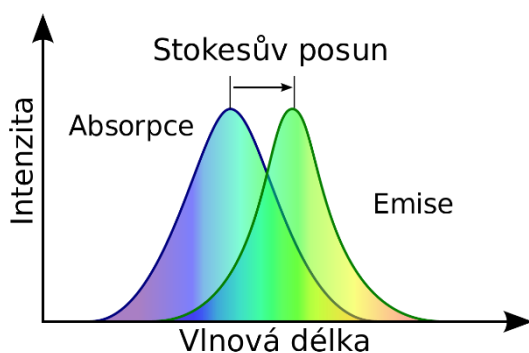
Převzato z literatury [1]

1.1.1 Fluorescence

Jedná se o zářivý přechod molekul, který probíhá bez změny multiplicity. Výchozím stavem pro fluorescenci je proto ve většině případů singletový stav S_1 [5]. Najdou se ale i výjimky,

jako je například azulen a jeho deriváty, u kterých dochází k fluorescenci ze singletového stavu S_2 do základního stavu S_0 .

Představme si, že molekula při absorpci záření přejde z nulové vibrační hladiny základního stavu do nulové vibrační hladiny stavu excitovaného (S_1). Energie, kterou molekula při tomto přechodu absorbuje, je stejná jako energie, kterou molekula emituje při přechodu z nulové hladiny excitovaného stavu S_1 na nulovou vibrační hladinu základního stavu. Tyto přechody se označují jako 0-0 přechody. Pokud by docházelo k přechodu z nulové vibrační hladiny základního stavu do vyšších vibračních stavů S_1 , bylo by zapotřebí větší množství energie. Naopak při přechodu z nulové vibrační hladiny excitovaného stavu na vyšší vibrační hladiny základního stavu bude emitovaná energie menší [1]. Menší energie znamená posun fluorescence k vyšším vlnovým délkám a menší frekvenci, než mělo primární záření [6]. Tento jev se nazývá Stokesův posun (Obrázek 2) [7].



Obrázek 2: Stokesův posun, převzato z literatury [8]

1.1.1.1 Souvislost mezi fluorescencí a chemickou strukturou organických látek

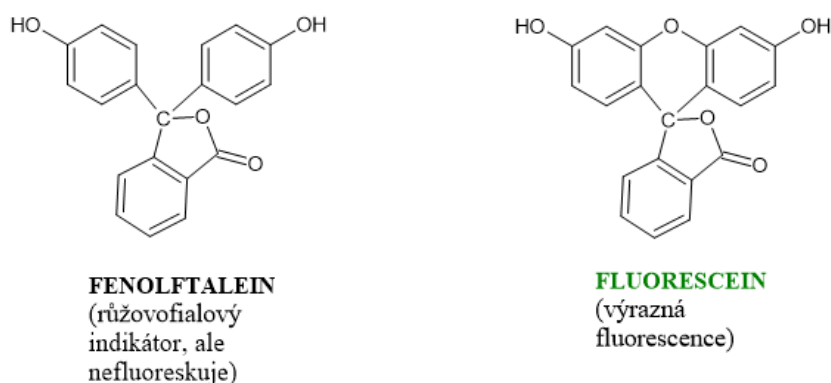
Jestliže molekula obsahuje systém snadno delokalizovaných elektronů (takzvaný konjugovaný systém π -elektronů), bude u ní velký předpoklad pro fluorescenci v blízké ultrafialové a viditelné oblasti [6]. Kvantově-chemické výpočty, pomocí nichž je možné dopočítat fluorescenční spektra, jsou velice náročné. Existují ovšem určitá pravidla, podle kterých se dá alespoň hrubě odhadnout, jestli bude látka fluoreskovat.

Pokud molekuly nebudou silně absorbovat záření z oblasti nad 250 nm, nebudou fluoreskovat. Jestliže má nejdélnější absorpční pás dané molekuly, který náleží změně stavu mezi singletovými stavy S_1 a S_0 , typ přechodu $\pi \rightarrow \pi^*$ a tento pás se nachází v oblasti nad 250 nm, látka bude s velkou pravděpodobností vykazovat fluorescenci. I proto jsou nejčastější součástí molekul vykazujících fluorescenci kondenzovaná aromatická jádra. Ale jestliže tento absorpční pás bude mít charakter $n \rightarrow \pi^*$, fluorescenci nejspíše pozorovat nebudeme a pokud

ano, tak velmi nevýraznou. V těchto případech lze většinou pozorovat výraznou fosforescenci. Důvodem je mezisystémový přechod ze stavu S_1 na stav T_1 , který je pravděpodobnější než fluorescence stavu S_1 $n \rightarrow \pi^*$.

Také molární absorpční koeficient (ϵ) má souvislost s fluorescencí. Konkrétně platí, že čím je větší ϵ , tím výraznější fluorescenci budeme pozorovat. Mezi typické zástupce látek s fluorescencí se řadí polykondenzované aromatické uhlovodíky. Jak již bylo řečeno, hlavním předpokladem pro fluorescenci je konjugovaný systém π -elektronů. Jestliže se bude molekula zvětšovat o další kondenzovaná aromatická jádra, bude se zvětšovat i konjugovaný systém π -elektronů. Proto je fluorescenční pás posunutý k vyšším vlnovým délkám a pozorovaná fluorescence intenzivnější.

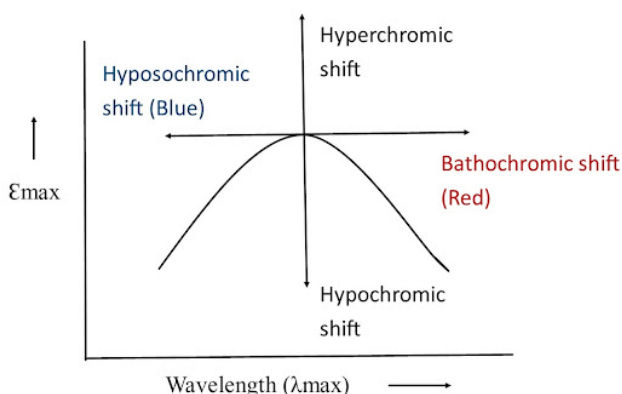
Na fluorescenci mají vliv i sterické faktory. Vliv může být pozitivní i negativní. Pokud budou sterické zábrany bránit vzájemnému koplanárnímu uspořádání, které je nutné pro konjugovaný systém, k fluorescenci poté nedochází. Nebo naopak mohou systému zabránit ve volné otáčivosti, zvýšit konjugaci a tím systém stabilizovat. Taková sterická stabilizace, například pomocí další vazby, vede ke zvýšení intenzity fluorescence. Jako příklad této sterické stabilizace lze uvést fluorescein, jehož fluorescence je způsobena stabilizací pomocí kyslíkového můstku. Oproti tomu fenolftalein, který tuto sterickou stabilizaci nemá, fluoreskovat nebude (Obrázek 3).



Obrázek 3: Porovnání fluorescenčních vlastností fenolftaleinu a fluoresceinu

Substituenty na aromatickém jádře mají na fluorescenci vliv také. Navázáním skupiny, která dodává své elektrony do jádra, prohlubujeme fluorescenci. Děje se tak kvůli bathochromnímu posunu (k vyšším vlnovým délkám) a hyperchromnímu posunu (k vyšším hodnotám ϵ_{MAX}) v absorpčním spektru (Obrázek 4). Substituce Cl, Br, I, NO_2 a karbonylovou skupinou naopak

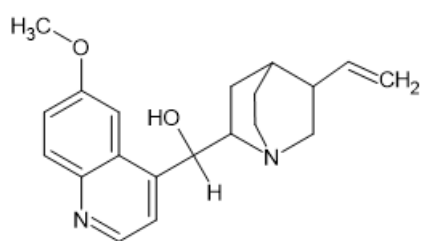
fluorescenci snižuje. Zvyšování intenzity fluorescence probíhá v pořadí: $CR_3 < CH_3 < SR < SH < NH_2 < OR < OH$ [1].



Obrázek 4: Posuny v absorpčním spektru, převzato z literatury [9]

1.1.1.2 Příklady látek vykazující fluorescence

Mezi anorganické molekuly vykazující fluorescence se řadí anorganické komplexy. Jako příklad lze uvést uranyl UO_2^{2+} nebo tetrakyanoplatnatan $[Pt(CN)_4]^{2-}$. U organických látek se fluorescence vyskytuje častěji. Předpokladem fluorescence u těchto látek je excitace π -elektronu do vyššího orbitalu [6]. Jako zástupce organických fluoreskujících molekul můžeme jmenovat fluorescein nebo chinin (Obrázek 5) [1, 10]. Fluorescenci můžeme pozorovat i u zvířat. Příkladem mohou být světlušky, jejíž fluorescence je založena na oxidaci luciferinu enzymem luciferázou [11].

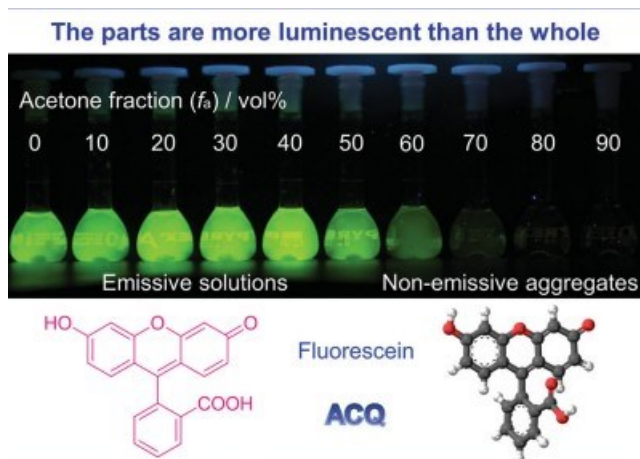


Obrázek 5: Struktura chininu

1.1.1.3 Agregací způsobované zhášení (ACQ efekt)

Ačkoliv je systém delokalizovaných elektronů potřebný pro vznik fluorescence, může vést zároveň k ACQ efektu. Při tomto efektu dojde vlivem π - π interakcí k vrstvení aromatických jader a tím ke vzniku agregátů. Tyto agregáty opouští excitovaný stav pomocí nezářivých přechodů a k fluorescence nedochází. Proto je tento jev nazýván agregací způsobované zhášení. Dochází k němu u koncentrovaných roztoků nebo u pevné fáze látek vykazujících ACQ efekt

[12]. Příkladem látky vykazující tento efekt je fluorescein. Roztok, připravený rozpuštěním fluoresceinu ve vodě (v dobrém rozpouštědle), vykazuje zelenou fluorescence. Když budeme do tohoto roztoku přidávat špatné rozpouštědlo, bude docházet ke vzniku agregátů, což způsobí zhasení fluorescence. Špatným rozpouštědlem může být například aceton. Zhasení fluorescence začneme v tomto případě pozorovat při koncentraci 60 obj. % acetonu (Obrázek 6) [13].



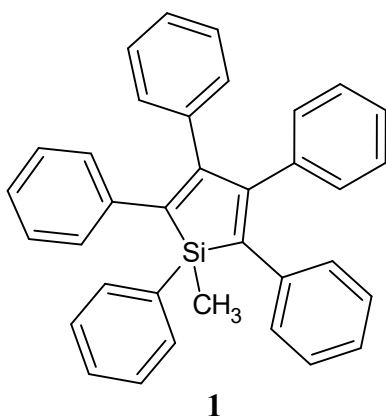
Obrázek 6: ACQ efekt, popsaný na roztocích a suspenzích fluoresceinu ($15 \mu\text{M}$) ve směsi voda/aceton, kde podíl acetonu postupně roste, převzato z literatury [13]

1.1.1.4 Agregací způsobovaná emise (AIE efekt)

Molekuly vykazující agregací způsobovanou emisi v roztoku dobrého rozpouštědla fluoreskovat nebudou. Naopak přidáním špatného rozpouštědla budou molekuly těchto látek vytvářet shluky neboli agregáty a v těchto rozpouštědlech již fluorescence pozorovat budeme. Fluorescenci budou tyto molekuly vykazovat také v pevném stavu [13].

1.1.1.4.1 Objev a začátky zkoumání AIE efektu

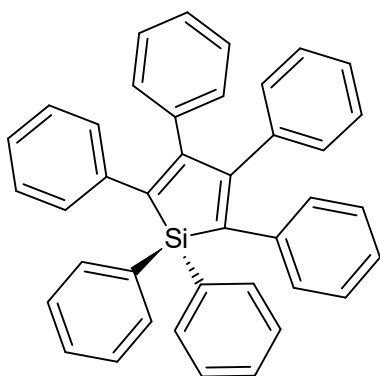
V roce 2001 připravovala výzkumná skupina v Číně 1-methyl-1,2,3,4,5-pentafenylsilol (**1**).



Fluorescenční spektroskopie této látky rozpuštěné v ethanolu neprokázala téměř žádnou fluorescence. Tím bylo prokázáno, že tato látka je velmi slabý emitör, pokud je rozpuštěná

v dobrém rozpouštědle. Při jejím čištění se zjistilo, že po nanesení kapky roztoku v dobrém rozpouštědle na TLC destičku, látku nelze zobrazit pod UV lampou. Ovšem když došlo k odpaření rozpouštědla, byla pod UV světlem pozorovatelná jasná skvrna. Tento jev výzkumnou skupinu zaujal, proto ho zkoumali dál. Po přidání vody (špatného rozpouštědla) k roztoku silolu v ethanolu byla znovu za stejných podmínek provedena fotoluminiscenční analýza a naměřená luminiscenční spektra byla intenzivnější. Vysvětlení spočívá v agregaci molekul silolu ve vodě jakožto špatném rozpouštědle. V roztocích nebyla pozorovaná žádná sraženina, a tak se vědci domnívali, že vznikají nanoagregáty [2].

Článek z roku 2003 se zabývá zkoumáním výše popsaného jevu u série deseti 2,3,4,5-tetrafenylsilolů s rozmanitými substituenty v polohách 1,1. Přesněji řečeno, zabývá se předchozí hypotézou o vzniku nanoagregátů. V první studii byl jako rozpouštědlo použit ethanol, v tomto případě byl zvolen aceton, protože zkoumané sloučeniny lépe rozpouštěl. Při fotoluminiscenční analýze bylo zjištěno, že velmi zředěný roztok 1,1,2,3,4,5-hexafenylsilolu (**2**) nevykazuje téměř žádnou emisi záření.



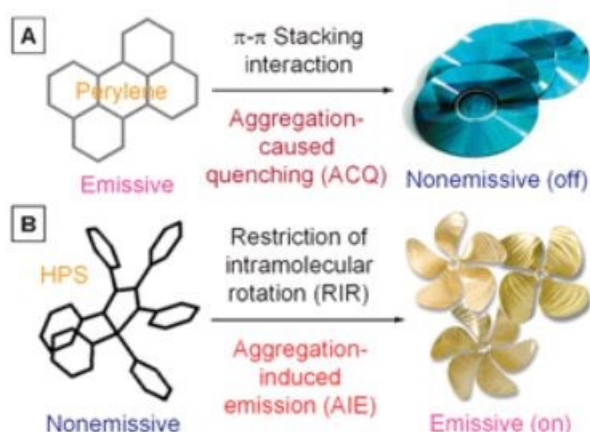
2

Následně byla k tomuto roztoku přidána voda – špatné rozpouštědlo, a to ve velkém množství (90 obj. %). Luminiscenční spektra po přidavku špatného rozpouštědla (měřená za stejných podmínek) byla velmi intenzivní. To byl důkaz, že hexafenylsilol vykazuje AIE efekt. Celkově bylo zkoumáno, jaký vliv má polarita rozpouštědla, viskozita roztoku a také teplota na luminiscenční spektra dané látky. Těmito experimenty se zjistilo, že hexafenylsilol bude vykazovat intenzivnější luminiscenci ve viskóznějším rozpouštědle a při nižší teplotě. Z toho vyplývá, že příčinou AIE efektu je omezená intramolekulární rotace [14].

1.1.1.4.2 Intramolekulární pohyby a jejich omezení (RIM)

Molekula se může pohybovat dvěma způsoby. Těmito způsoby je intramolekulární rotace a vibrace. AIE efekt je založen na omezení těchto intramolekulárních pohybů, tedy na omezení rotace (RIR) a omezení vibrace (RIV).

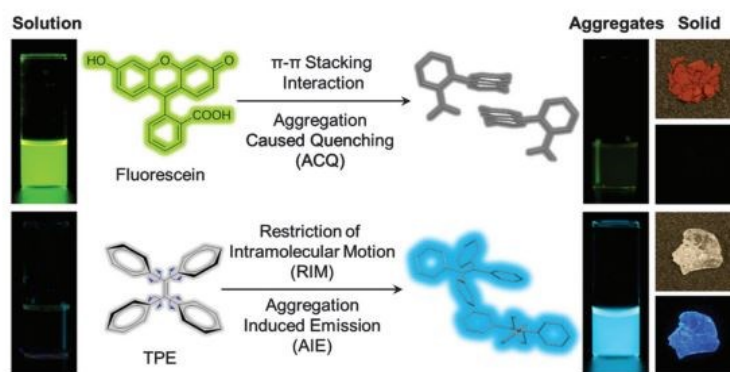
U první skupiny, kdy dochází k omezení rotace (RIR), obsahují charakteristické AIE luminogeny většinou ve struktuře jeden nebo i více rotorů, jenž jsou připojeny ke statoru. Tyto rotory jsou vůči statoru různě stočeny z důvodu sterické náročnosti systému [15]. Například v molekule hexafenylsilolu (**2**) je na atom křemíku (statoru) navázáno šest fenylových skupin (rotorů). V roztoku při laboratorní teplotě dochází k dynamické intramolekulární rotaci těchto fenylových skupin oproti statickému křemíku. Dynamickou rotací se molekula nezářivě zbavuje energie. Naopak v pevném stavu je intramolekulární rotace omezena, čímž je molekula nucena k zářivému přechodu (fluorescenci). V tom spočívá rozdíl mezi AIE efektem a ACQ efektem, kde molekuly v pevném stavu fluorescenci nevykazují (Obrázek 7) [14].



Obrázek 7: Porovnání ACQ efektu molekuly peryleny a AIE efektu molekuly hexafenylsilolu (HPS)

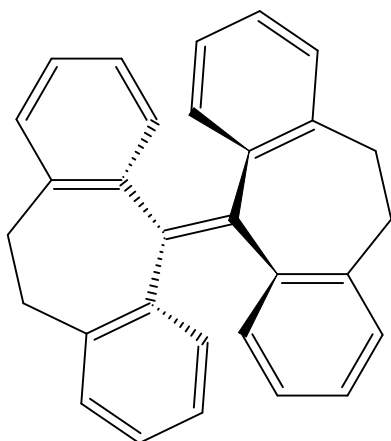
Převzato z literatury [16]

Další sloučeninou, u které tento jev dobře pozorovatelný, je tetrafenylethen (TPE). V tomto případě tvoří statickou část molekuly dvojná vazba ethenu, okolo níž se volně otáčí a kroutí fenylové kruhy. Pokud máme roztok izolovaných molekul TPE, pomocí této intramolekulární rotace dojde k relaxaci excitovaného stavu. Tím molekula nezářivě přejde zpět do stavu základního. Jestliže máme TPE v agregovaném stavu, jsou tyto intramolekulární rotace omezeny a nezářivá relaxace je tak zablokována. Tím je umožněna zářivá relaxace molekul. Porovnání fluorescenčních vlastností TPE a fluoresceinu můžete vidět na obrázku 8 [13].



Obrázek 8: Porovnání ACQ efektu fluoresceinu a AIE efektu TPE, převzato z literatury [17]

U druhé skupiny látek dochází k AIE efektu kvůli zablokování intramolekulární vibrace (RIV). Do skupiny těchto látek patří THBA neboli 10,10',11,11' tetrahydro 5,5'bidibenzo[a,d][7]annulenylden (**3**).



3

Molekula této látky se skládá ze dvou částí, které jsou navzájem nekoplanární, tedy nenachází se ve stejné rovině. Každá tato část obsahuje dva fenylové kruhy, které jsou navzájem propojeny pomocí uhlíkového můstku. Toto spojení je pružné a v roztoku dává fenylovým kruhům možnost vibrovat a ohýbat se. Pomocí této intramolekulární vibrace může molekula nezářivě přejít z excitovaného stavu do stavu základního. U agregátů dochází k prostorovému omezení molekuly, a tudíž je těmto intramolekulárním vibracím bráněno. Tím pádem má molekula zablokovanou možnost nezářivého přechodu a dochází tedy k přechodu, který je charakterizován emisí záření.

Jak již bylo vysvětleno, hlavním důvodem jevu AIE jsou intramolekulární procesy. Bylo ale také zjištěno, že luminiscenci, kterou pozorujeme, ovlivňují i další mechanismy jako tvorba J agregátů, TICT a ESIPT [13].

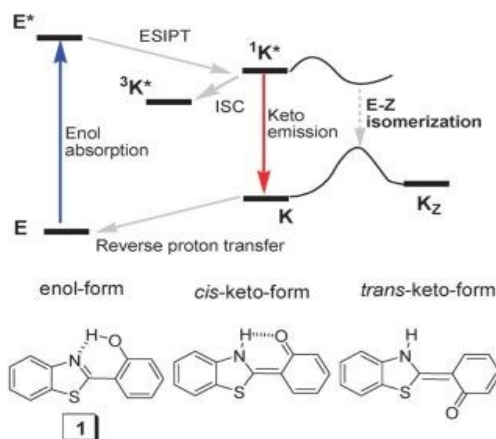
1.1.1.4.2.1 Tvorba J-agregátů (JAF)

Pod termínem agregáty si představme původní monomery, které jsou spojeny nekovalentní vazbou do větších celků [18]. J-agregáty jsou takové agregáty, u nichž pozorujeme posun absorpčního pásu směrem k vyšším vlnovým délkám (tedy nižším energiím, bathochromní posun) oproti původnímu monomeru. Dále vede ke zvětšování absorpčního koeficientu a tím intenzivnější fluorescenci, než měl původní monomer (hyperchromní posun). J-agregáty zpravidla nesou polární skupinu a jsou velice uspořádané. To, jestli bude J-agregát AIE aktivní, ovlivňuje jeho molekulová struktura. Když bude molekula planární a rigidní, nebude AIE aktivní, protože bude docházet k silným π - π interakcím, a tím ke zhášení fluorescence. Naopak u flexibilních látek pomáhá tvorba J-agregátů se zpevněním molekulární konformace, což omezí intramolekulární pohyb a tím zvýší intenzitu fluorescence [13].

1.1.1.4.2.2 Intermolekulární přenos protonů v excitovaném stavu (ESIPT)

Jedná se o proces, jímž mohou excitované molekuly uvolnit energii pomocí tautomerie, jinak řečeno intramolekulárním přenosem protonu. Podmínkou pro tento proces je, aby molekuly měly jak skupinu, která je schopná proton poskytnout, tak i skupinu, která je schopná proton přijmout. Přenos protonu může probíhat například prostřednictvím intramolekulární vodíkové vazby. Nejčastější formou intermolekulárního přenosu protonu, popisovanou u tohoto jevu, je keto-enolová tautomerie, proto bude vysvětlení provedeno na tomto příkladě, přesněji na molekule 2-(2-hydroxyfenyl) benzothiazolu.

Tato látka se na začátku nachází v základním stavu, v našem případě v *cis*-enolové formě. Důsledkem fotoexcitace přejde molekula ze základního stavu do excitovaného singletového stavu, přičemž se stále nachází v enol formě. Následuje intramolekulární přenos protonu neboli ESIPT proces. Ten je velmi rychlý a dochází při něm ke změně enolové formy na keto formu, přičemž molekula stále zůstává v excitovaném stavu. Z tohoto stavu přejde molekula buď zářivým nebo nezářivým přechodem do základního stavu. Zářivý přechod je charakterizován intenzivní fluorescencí (červená šipka na obrázku 9) s velkým Stokesovým posunem. Výsledkem zářivého přechodu je *cis*-ketoforma. Nezářivými procesy, které mohou nastat, jsou mezisystémový přechod (ISC) a izomerace z *cis*-keto formy na *trans*-ketoformu. *Cis*-keto forma nakonec přechází zpětným proton transferem na původní *cis*-enol formu (Obrázek 9) [19, 20].

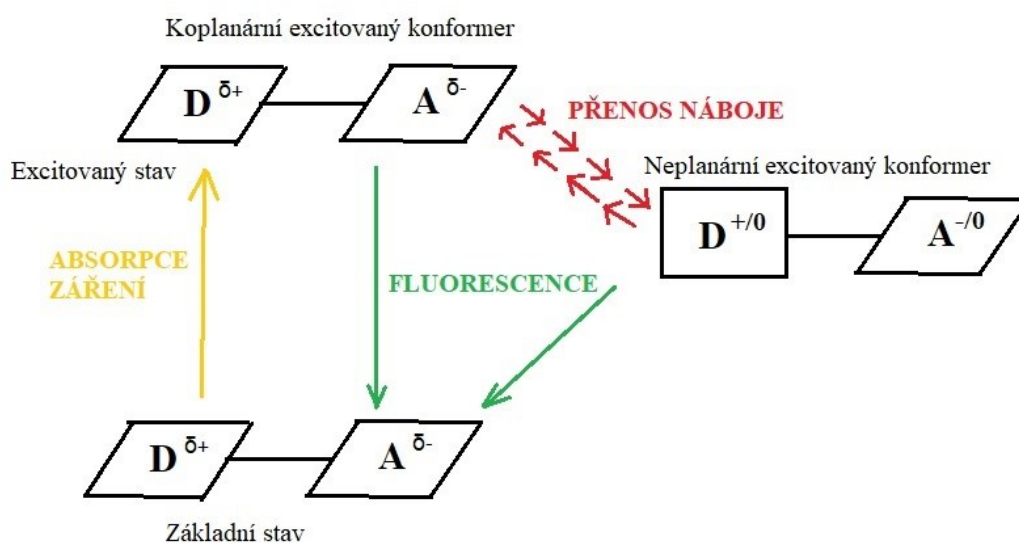


Obrázek 9: Schéma ESIP [19]

1.1.1.4.2.3 Intramolekulární přenos náboje indukovaný změnou konformace (TICT)

Tento děj můžeme pozorovat po fotoexcitaci molekul, které jsou tvořeny donorovou a akceptorovou částí, přičemž tyto dvě části jsou propojeny jednoduchou vazbou.

Po fotoexcitaci přechází molekula do excitovaného stavu. Pokud se takto excitovaná molekula nachází v polárním prostředí, dochází k rychlému intramolekulárnímu přenosu náboje z donorové části molekuly na akceptorovou. Při tomto přenosu elektronů dochází k intramolekulárnímu pootočení kolem jednoduché vazby mezi donorem a akceptorem. Výsledkem je vznik neplanárního konformeru. Pokud emitují excitované stavy jak koplanárního, tak i nekoplanárního konformeru, pozorujeme duální fluorescenci. To znamená, že neplanární konformer i excitovaný koplanární konformer přechází zpět do základního stavu, oba za současného vyzáření fluorescence (Obrázek 10) [21].



Obrázek 10: Schéma TICT

1.1.1.4.3 AIE luminogeny, které obsahují heteroatomy

AIE luminogeny jsou velmi názorné pro pochopení vztahů mezi strukturou molekuly a AIE procesy. Tyto základní AIE molekuly ale většinou emitují pouze záření z modré oblasti viditelného spektra. Pro širší aplikaci AIE luminogenů by bylo potřeba, aby se oblast emitovaného spektra rozšířila nejlépe na celou viditelnou oblast nebo aby se alespoň posunula směrem k červené oblasti. Posun do červené oblasti spektra lze realizovat zvětšením konjugace a planarity molekuly. To by však vedlo k větší náchylnosti k ACQ efektu. Zavedením heteroatomů do molekuly luminogenu jsme schopni vyvolat například polarizaci způsobenou intramolekulárním přenosem náboje (ICT). Tento zásah dokáže ovlivnit barevnou změnu luminogenu [16].

1.2 Oxazaboriny (boronketimináty, boron imino-enoláty)

Jedná se o heterocyklické sloučeniny, které mají ve svém šestičlenném cyklu zabudovaný atom kyslíku, bóru a dusíku. Tyto sloučeniny vykazují výraznou luminiscenci, proto jsou v současné době syntetizovány a zkoumány různé strukturální modifikace základního OBN skeletu [22].

U OBN sloučenin můžeme zapsat 2 rezonanční struktury (Schéma 1) [23]:

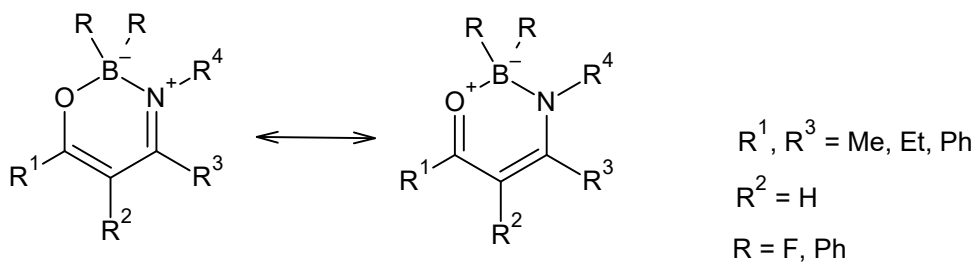


Schéma 1: Rezonanční struktury oxazaborinů

1.2.1 OBN skelet s jednoduchými substituenty

1.2.1.1 OBN skelet substituovaný na dusíku aminokumarinem

Pro modifikaci základního šestičlenného skeletu OBN máme spoustu možností. Jednou z nich je například spojení aminokumarinu, jakožto výborného kumarinového fluorescenčního barviva v modrozelené oblasti [24], s ketimináty bóru.

Pro získání těchto oxazaborinů byla v prvním kroku využita klasická kondenzace odpovídajícího β -diketonu s příslušným aminem (7-amino-4-methylkumarinem, methylaminem nebo 6-amino-4-methylkumarinem). Ze vzniklých enaminonů byly reakcí se sloučeninami bóru (BPh_3 nebo $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) připraveny příslušné oxazaboriny **4**, **5** (Schéma 2).

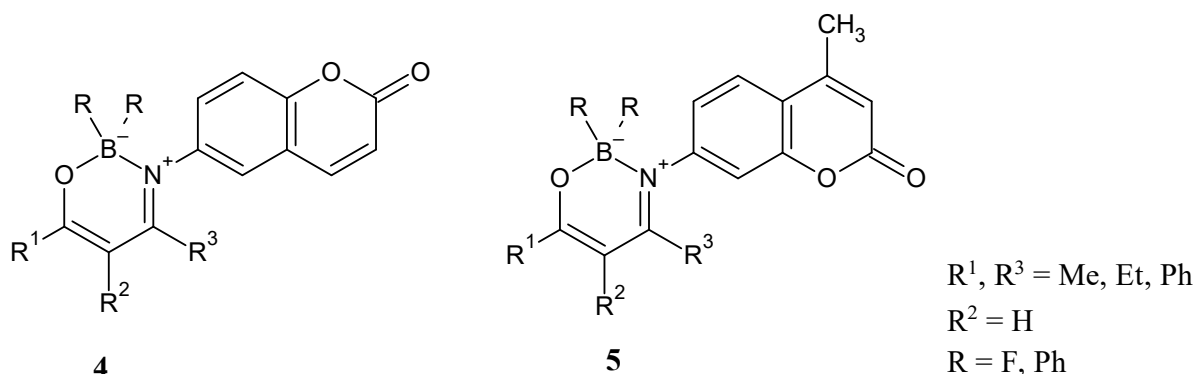
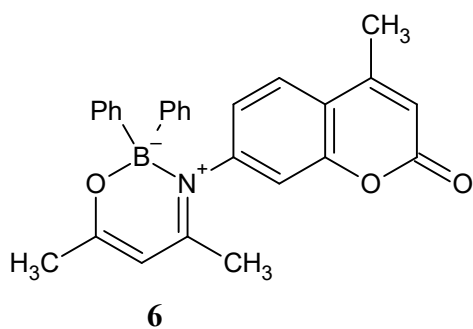


Schéma 2: Struktury oxazaborinů 4 a 5

Sloučenina **6** v roztoku THF nevykazovala při laboratorní teplotě žádnou fluorescenci. Po přidavku vody (roztok 99 % voda/THF) byla pozorována žlutozelená fluorescence. Na obrázku 11 můžete vidět porovnání roztoků, kde není žádná voda, 50 % vody a 99 % vody (zleva). Opakem této sloučeniny jsou *N*-methyl deriváty. Ty nevykazují fluorescenci ani v roztoku špatného rozpouštědla [23].



Obrázek 11: AIE efekt sloučeniny 6, převzato z literatury [23]

1.2.1.2 OBN skelet substituovaný 4-methoxyfenyly v polohách 4 a 6

AIE vlastnosti těchto sloučenin byly opět zkoumány v systému THF/voda. V roztoku THF vykazovaly sloučeniny 7, 8 a 9 velmi nevýraznou emisi záření. Přidání vody způsobilo intenzivnější luminiscenci a posun emisních spekter k vyšším vlnovým délkám. Když bylo do roztoku sloučenin v THF přidáno 99 obj. % vody, vytvořil se bílý zákal, který vykazoval světle modrou fluorescenci.

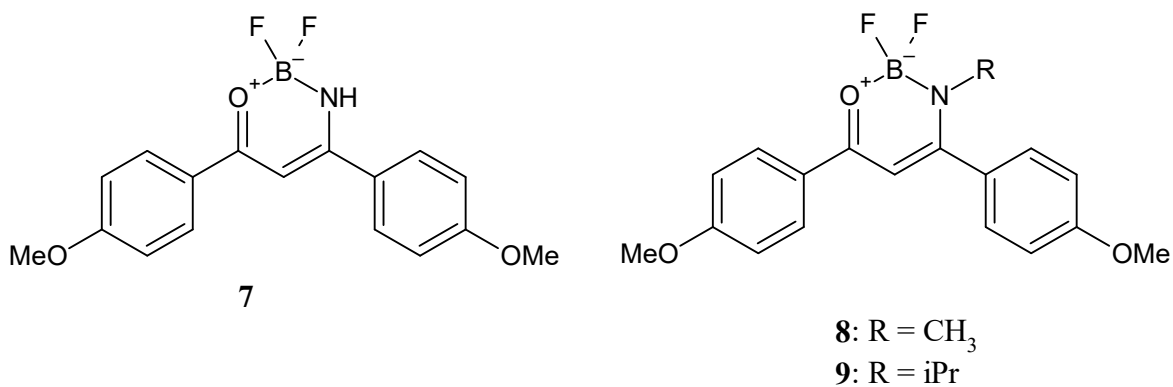
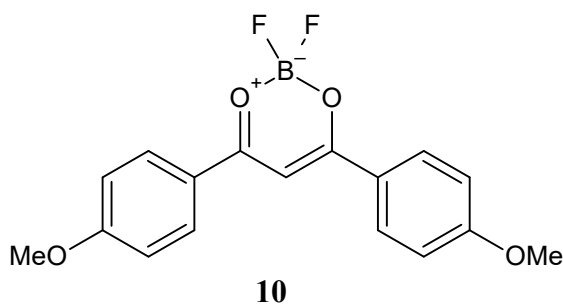


Schéma 3: Struktury sloučenin 7, 8 a 9

Při syntéze látek 8 a 9 bylo využíváno intermediátu 10.

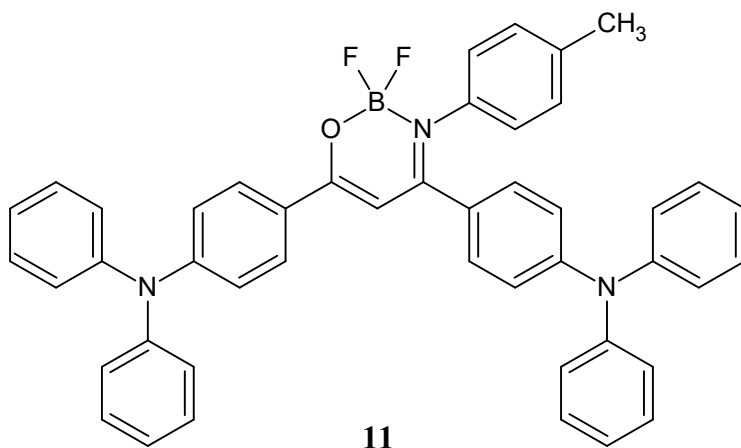


Tento boron diketonát má velmi podobnou strukturu oxazaborinům, rozdíl je pouze v záměně atomu dusíku za atom kyslíku. Avšak tato relativně malá změna struktury způsobila velké změny v chování této molekuly. Zatímco v roztoku THF látka vykazuje silnou modrou emisi, v agregovaném stavu byla emise výrazně potlačena. To bylo zřejmě způsobeno ACQ efektem, jehož příčinou byla nejspíš tvorba excimeru. Excimerem rozumíme dimer, vytvářející se mezi molekulou v základním stavu a molekulou té samé látky ve stavu excitovaném [25]. Z těchto experimentů lze odvodit, že vazba bór-dusík v šestičlenném kruhu má důležitou roli co se týče rozvoje AIE efektu [26].

1.2.1.3 OBN skelet substituovaný v polohách 4 a 6 trifenylaminem

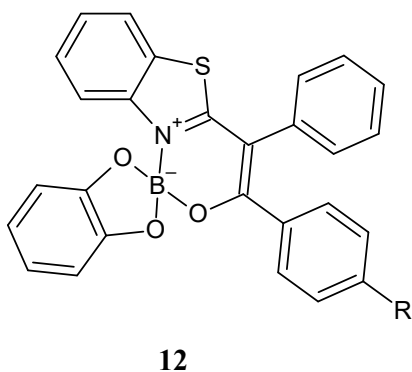
Měřením absorpčních pásů látky **11** bylo zjištěno následující. První odpovídal přechodu $\pi-\pi^*$ a druhý pocházel z přenosu náboje mezi donorem a akceptorem. V molekule této látky vystupuje jako donor elektronů trifenylamin a jako akceptor OBN cyklus. Tolyl, který je navázaný na dusíku heterocyklu, má malý vliv na uspořádání trifenylaminů. Ovšem může vytvářet sterickou zábranu, která způsobí jiné uspořádání molekul v pevném stavu.

Původní krystalická forma vykazovala jasně žlutou fluorescenci, která se po rozemletí změnila na oranžovou. Důvodem byl přechod krystalické formy na formu amorfni. Jasně žlutá barva byla obnovena vystavením amorfni formy parám rozpouštědla (DCM), čímž došlo ke krystalizaci. Tento jev se nazývá mechanofluorochromie (MFC) [27].



1.2.2 Spiro oxazaboriny (spiroboráty)

Tato skupina sloučenin se dále dělí na katechol-spiroboráty **12** a salicyl-spiroboráty **13**.



- | | |
|----------|----------------------------|
| a | R = H |
| b | R = OCH₃ |
| c | R = NMe₂ |

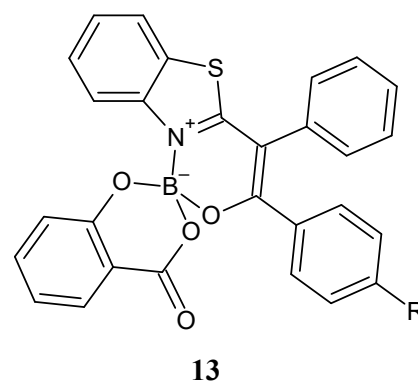


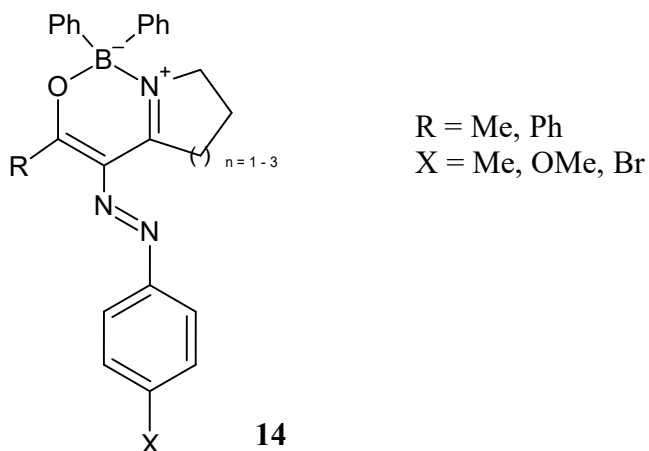
Schéma 4: Struktury spiroborátů

Ze skupiny katechol-spiroborátů fluorescenci v pevné fázi a roztoku vykazuje pouze sloučenina **12 c**. Ostatní dvě sloučeniny nefluoreskují vůbec. To je zřejmě způsobeno dimethylaminovou skupinou, jenž zde vystupuje jako silný donor elektronů. U druhé skupiny látek byla pozorována slabá fluorescence v roztoku a velmi intenzivní fluorescence v pevné fázi. Příčinou toho je, že katecholový ligand je bohatý na elektrony, proto salicylátový ligand (chudší na elektrony) přijímá elektrony více. Sloučeniny **12 c** a **13 a-c** také vykazovaly silnou fluorescenci v roztocích s 90 % vody [28].

1.2.3 Bicyklické oxazaboriny

V roce 2011 byla připravena skupina dvanácti bicyklických oxazaborinů s přemostěnými kvarterními atomy dusíku (obecný vzorec **14**). Výchozími látkami byly substituované diazonium-tetrafenylboráty a β -enaminony, které byly odvozené od cyklických sekundárních aminů. U takto připravených sloučenin nebyla při laboratorní teplotě v roztoku pozorována

žádná fluorescence. Naopak ve formě prášku nebo v 2-methyltetrahydrofuranu při 77 K tyto látky již fluorescenci vykazovaly [29].



1.2.4 Oxazaboriny s dvěma heterocyklickými kruhy

Tato skupina představuje kondenzované komplexy bóru (obecný vzorec **15**, Schéma 5) [23]. Příkladem těchto sloučenin jsou difluor- β -ketoiminátové komplexy bóru, na kterých je navázaný benzothiazol a benzoxazol (vzorec **16** a **17**, Schéma 5). Tyto sloučeniny vykazovaly v roztoku pouze slabou fluorescenci, která byla v pevném stavu výrazně zesílena [30].

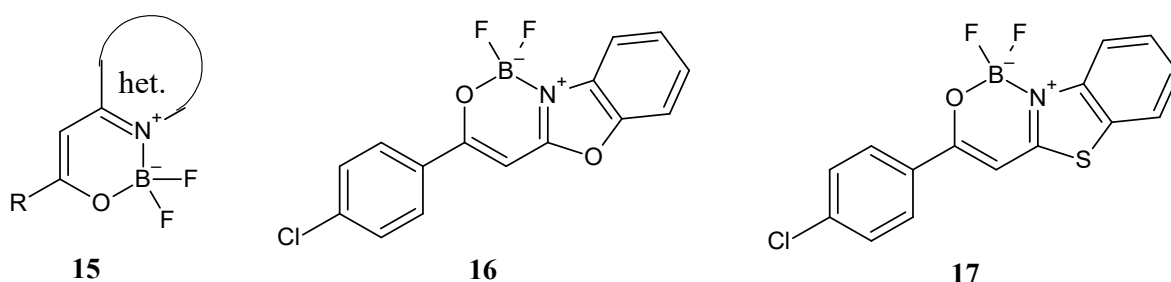


Schéma 5: Struktury oxazaborinů s dvěma heterocyklickými kruhy

1.2.4.1 β -Ketoiminátové komplexy bóru s tetrafenylethenovými jednotkami

Dalšími velice zajímavými sloučeninami jsou β -keto-iminátové bórové komplexy s tetrafenylethenovými jednotkami (sloučeniny **18** a **19**, Schéma 6).

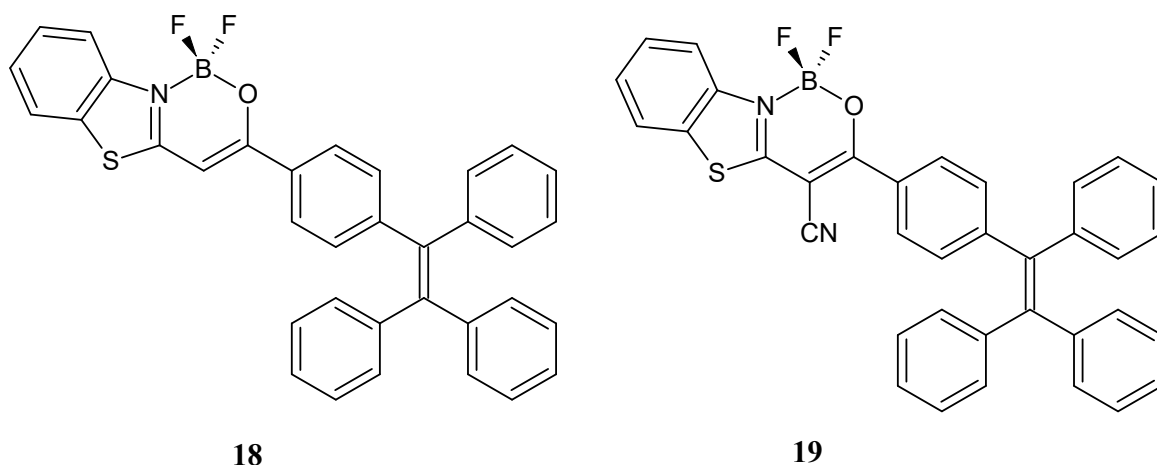


Schéma 6: Struktury látek **18** a **19**

U těchto látek pozorujeme zkroucený intramolekulární přenos náboje (TICT), výrazný AIE efekt a zajímavý mechanochromismus. Zmíněný mechanochromismus lze ověřit podle fluorescenční odezvy, která vznikne v závislosti na mechanické a rozpouštědlové procesy.

Krystalický prášek sloučeniny **18** vykazoval pod UV-lampou výraznou zelenou fluorescenci, která se po rozemletí změnila na žlutozelenou. Barva se vrátila zpět na jasně zelenou poté, co byla sloučenina 2 minuty vystavená parám DCM. Byla proměřena fluorescenční spektra původního prášku a rozemletých krystalů. Z těchto spekter lze vyčíst posun z původních 497 nm na 515 nm. Po zpracování dichlormethanem došlo k posunu zpět na počáteční vlnovou délku. Emisní pásy původního a zpětně získaného prášku se liší pravděpodobně z důvodu π - π interakcí.

U sloučeniny **19** dochází po rozemletí k ještě většímu spektrálnímu posunu z 525 nm na 565 nm. Její krystalický prášek vyzařuje silnou žlutozelenou fluorescenci a rozemletá forma žlutou fluorescenci. Červený posun ve fluorescenčních spektrech je způsoben zkroucenou konformací a také slabšími π - π interakcemi, které umožňují relativně volné molekulární uspořádání, které je snadno zničeno vnějšími silami. Těmito silami může být například rozemletí [31].

1.2.4.2 β -Ketoiminátové komplexy bóru modifikované tetrafenylbutadienem

V roce 2018 byly připraveny tetrafenylbutadienem modifikované β -ketoiminátové komplexy bóru, přesněji sloučeniny **20** a **21**.

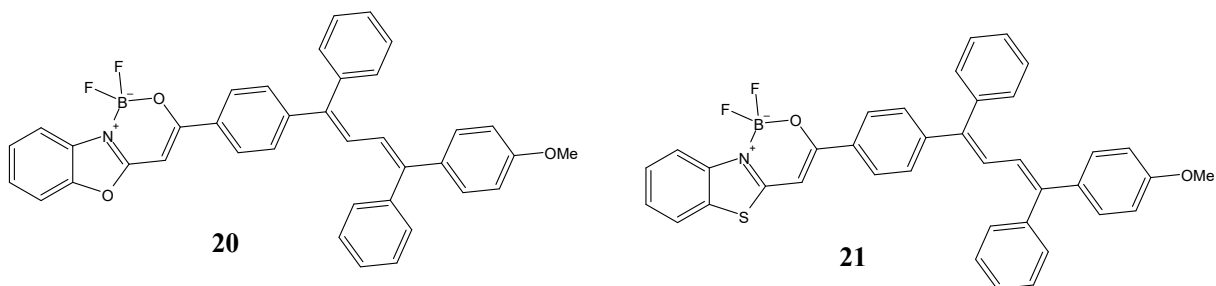
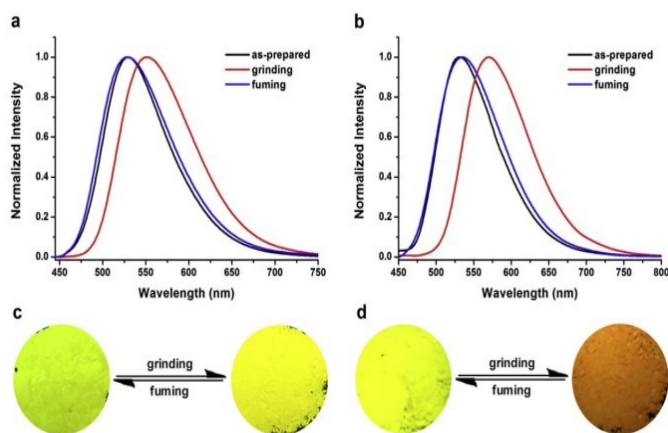


Schéma 7: Struktury sloučenin **20** a **21**

Byly provedeny příslušné zkoušky ve směsi voda/THF, které odhalily AIE vlastnosti těchto molekul. Hlavní příčinou AIE efektu těchto sloučenin je omezení intramolekulární rotace fenylových skupin. Také bylo zjišťováno, jaký vliv má teplota rozpouštědla na fluorescenční vlastnosti. Čím nižší byla teplota systému, tím intenzivnější fluorescence byla zaznamenána. To dokazuje, že intramolekulární rotaci můžeme omezit i snížením teploty. Práškovité formy těchto sloučenin vykazovaly po excitaci UV světlem silnou žlutozelenou fluorescenci. Tyto prášky byly rozemlety, čímž se fluorescence změnila na žlutou v případě sloučeniny **20** a na oranžovou v případě **21**. Změna byla pozorována i v absorpčních spektrech a projevila se posunem absorpčního maxima k vyšším vlnovým délkám. Po vystavení sloučenin parám DCM po dobu dvou minut se barva fluorescence vrátila zpět na zelenožlutou (Obrázek 12 c, d) a absorpční maximum se posunulo zpět na počáteční hodnoty. Na obrázku 12 je znázorněno absorpční spektrum původní formy (černá křivka), rozemleté formy (červená křivka) a spektrum látky, která byla vystavena parám DCM (modrá křivka). Prášková rentgenová difrakce ukázala, že původní prášky měly jasně definované mikrokrytalické struktury. Rozemletím byly tyto struktury porušeny a byly získány amorfní formy těchto sloučenin. Opětovným vystavením parám DCM byly mikrokrytalické struktury obnoveny [32].



Obrázek 12: Absorpční spektra a změna barvy fluorescence sloučeniny **20** (a, c) a **21** (b, d), převzato z literatury [32]

1.2.4.3 β -Ketoiminátové komplexy bóru na bázi benzoxazolyl- a benzothiazolyl-1,2-difenyly

Měření absorpčních a emisních spekter bylo provedeno v tetrahydrofuranu. Po srovnání naměřených spekter byl u derivátu, který obsahoval thiazolový kruh, pozorován bathochromní posun oproti derivátu s oxazolovým kruhem. Sloučeniny **22 b** a **23 b** měly nižší absorpční koeficient než ostatní sloučeniny. Po zaznamenání fluorescenčních spekter v roztoku i v pevném stavu bylo zjištěno, že všechny popsané sloučeniny jsou AIE aktivní. Sloučenina **23 c** vykazovala výrazné zvýšení fotoluminiscence v krystalické podobě i v systému 90 % voda-THF, oproti roztoku sloučeniny v čistém THF. Nejvýraznější AIE efekt byl ovšem pozorován u sloučenin **22 c** a **23 c**. To bylo zřejmě způsobeno elektron-donorní dimethylaminovou skupinou. Arylové kruhy přítomné na dvojně vazbě tvoří sterickou zábranu, a tak nedovolí kompaktní uspořádání molekuly. Ke zvyšování fluorescence přispívají i velké Stokesovy posuny a další mezimolekulové interakce. Struktury výše popsaných sloučenin znázorňuje schéma 8 [33].

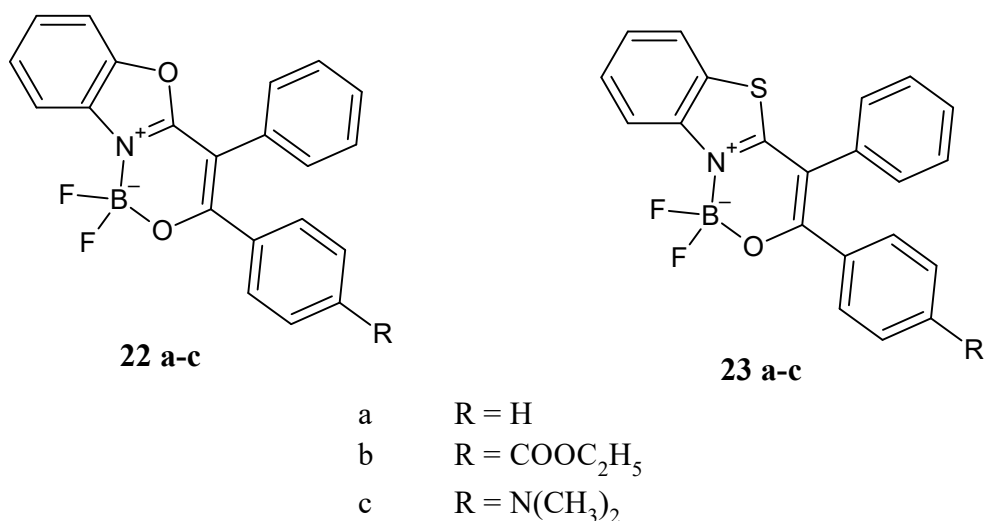
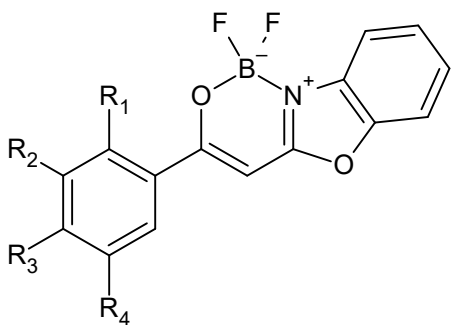


Schéma 8: Struktury komplexů bóru na bázi benzoxazolyl- a benzthiazolyl-1,2-difenyly

1.2.4.4 β -Ketoiminátové komplexy bóru substituované fenylovým zbytkem s methoxyskupinami v různých polohách

Na této početné skupině bylo zkoumáno, jaký vliv má poloha methoxy skupiny na benzenovém jádře na vyzařovanou fluorescenci. Vzorce všech těchto sloučenin ukazuje schéma 9.



- 24:** $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$
25: $R_1 = OCH_3, R_2 = R_3 = R_4 = H$
26: $R_1 = R_3 = R_4 = H, R_2 = OCH_3$
27: $R_1 = R_2 = R_4 = H, R_3 = OCH_3$
28: $R_1, R_3 = OCH_3, R_2, R_4 = H$
29: $R_1, R_4 = OCH_3, R_2, R_3 = H$
30: $R_1 = H, R_2, R_3, R_4 = OCH_3$

Schéma 9: Struktury komplexů bóru substituovaných fenylovým zbytkem s methoxy skupinami v různých polohách

Všechny zmíněné sloučeniny vykazovaly pod UV zářením fluorescenci v pevném stavu. Sloučeniny **24**, **26** a **29** vykazovaly modrozelenou fluorescenci, sloučenina **25** tmavě modrou, **27** žlutou, **30** zelenou a látka **28** zelenomodrou (Obrázek 13).



Obrázek 13: Fluorescence komplexů bóru substituovaných fenylovým zbytkem s methoxy skupinami v různých polohách
Převzato z literatury [34]

Tyto sloučeniny byly dále zkoumány na mechanofluorochromní chování. Ze všech těchto látek vykazovala mechanofluorochromismus pouze sloučenina **27**. Všechny ostatní látky měly v práscích i v krystalech podobné vlastnosti. Původní žlutá emise látky **27** se po rozemletí látky změnila na prášek emitující zelenou fluorescenci. Bylo zjištěno, že zelená barva může samovolně přejít zpátky na žlutou tím, že látku necháme při pokojové teplotě 5–10 minut. Rychlejším způsobem, jak lze látku vrátit do původního stavu, je vystavení parám DCM, které trvá 3 s. Rozemletý prášek lze ještě dále rozetřít na pergamen, čímž docílíme modré emise. Tuto modrou emisi lze opět vrátit na zelenou tím, že přidáme kapku DCM přímo na pergamen. I žlutý prášek lze převést na prášek s modrou fluorescencí rozemletím na pergamen. Poté již ale nelze vrátit modrý prášek na žlutý. Příčinou tohoto mechanochromismu je změna molekulárního uspořádání v pevné formě. Žlutá emise je způsobena vznikem π -agregátů, které jsou rozemletím zničeny a vystavením parám DCM je lze opět obnovit. Rozemletím amorfni formy na pergamen můžeme rozšířit molekulární vzdálenosti, což způsobí emisi modrého světla. Původní žluté nelze dosáhnout, protože takto izolované molekuly již nelze uspořádat do π -agregátů [34].

1.2.5 Boronketimináty na bázi pyridinu

Zajímavými sloučeninami jsou boronketimináty na bázi pyridinu (Schéma 10). Při zkoumání těchto sloučenin se ukázalo, že polarita rozpouštědla nemá na absorpční pásy a hodnoty absorpčního koeficientu téměř žádný vliv. V roztocích organických rozpouštědel s nízkou viskozitou vykazovaly obě sloučeniny pouze nevýraznou fluorescence. To bylo dáno intramolekulární rotací, která způsobila nezářivý přechod do základního stavu molekuly. Tomuto nezářivému pochodu bylo v případě vysokoviskózního rozpouštědla zamezeno. Proto byla daleko výraznější fluorescence pozorována v roztoku glycerolu. Sloučenina **32** vykazovala na rozdíl od sloučeniny **31** fluorescence i v roztoku glykolu. Tento rozdíl je dán větší sterickou náročností molekuly **32**. Fenylové zbytky přítomné na atomu bóru zabránily rotaci fenylových kruhů, které substituují základní skelet a tím způsobily výraznou fluorescence i v roztoku glykolu. Prokázání AIE efektu bylo provedeno pomocí systému THF-voda. Dokud podíl vody nepřesáhl 80 % u sloučeniny **31** a 60 % u sloučeniny **32**, byla intenzita emisních spekter téměř stejná. Rozdíl mezi oběma sloučeninami lze odůvodnit hydrofobními fenylovými zbytky navázanými na atomu bóru a dále již zmíněnou zábranou rotace. Následně byl poměr THF a vody zvýšen na 90 % vody a došlo ke vzniku viditelných agregátů. Tyto agregáty vedly ke zvýšené emisi, jenž byla pozorována i v pevném stavu (Obrázek 14) [35].

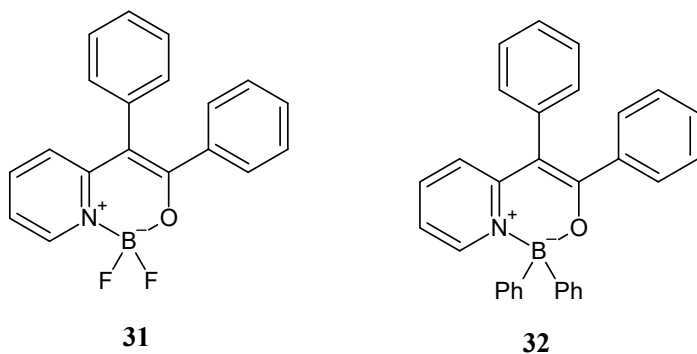


Schéma 10: Struktury sloučenin **31** a **32**



Obrázek 14: Fluorescence sloučenin **31** a **32**, převzato z literatury [35]

Strukturně podobnými sloučeninami jsou sloučeniny **33**, **34**, **35** a **36** (Schéma 11). Od již popsaných látek se liší především polohou fenylového zbytku.

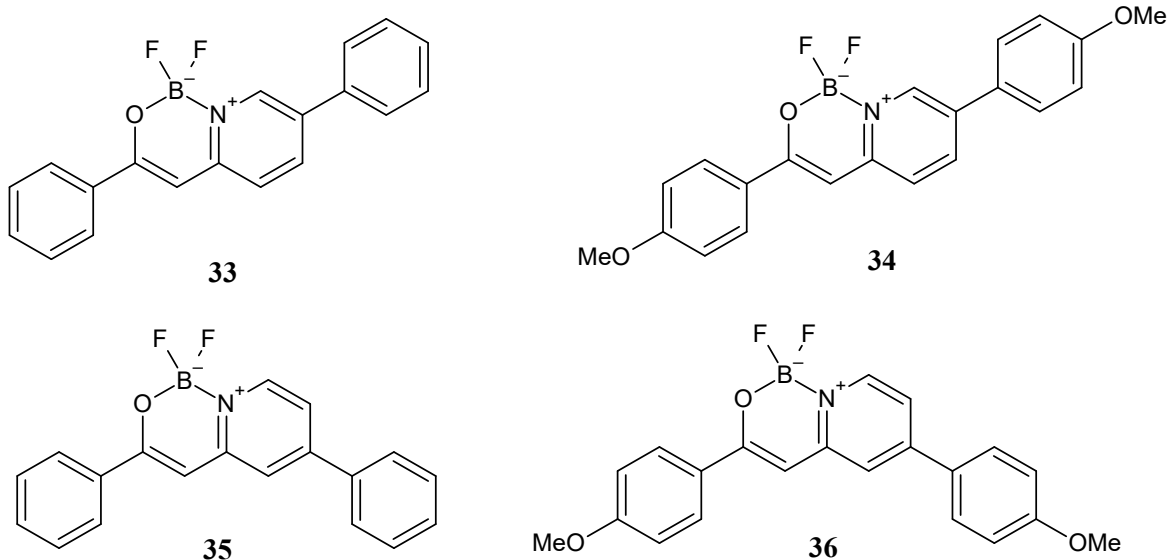


Schéma 11: Struktury dalších boronketiminátů na bázi pyridinu

I tyto látky vykazují silnou fluorescenci v pevném stavu díky omezení intramolekulárních pohybů. U látek **33** a **35** byl pozorován výrazný mechanofluorochromismus. Po rozemletí se látka **33** změnila ze zelené na modrou a emise **35** přešla ze žluté na zelenou [36].

Cíl práce

Účelem této práce bylo připravit OBN chromofory substituované v poloze 2- naftalenem, anthracenem nebo fenanthrenem. Navázáním těchto různých stericky náročných substituentů můžeme zabránit volné otáčivosti molekuly a zároveň rozšířit konjugovaný systém. U OBN sloučenin často pozorujeme AIE efekt (agregací indukovanou emisi) a fluorescenci v pevné fázi, čehož se dá v praxi dobře využít.

2 Praktická část

2.1 Charakteristika přístrojů, činidel a rozpouštědel

Při reakcích byla používána komerčně dostupná činidla a rozpouštědla. Výjimkou byl trimethylborát, jenž byl těsně před použitím předestilován pod argonovou atmosférou a tetrahydrofuran (THF). Tetrahydrofuran byl sušený sodíkem pod dusíkovou atmosférou a byl destilován pod inertem těsně před použitím. Míra vysušení byla indikována pomocí modrého zbarvení benzofenon-ketylu.

Pro představu o složení směsi byla využívána tenkovrstvá chromatografie. Stacionární fázi byly aluminiové destičky, které byly potaženy SiO₂ 60 F254 (od firmy Merck). Po vyvinutí byly skvrny na destičkách detekovány pomocí UV lampy Krüss (při 254 nm a 366 nm). Stacionární fázi při sloupcové chromatografii byl silikagel 60.

NMR analýzy byly prováděny za laboratorní teploty na přístrojích Bruker AVANCE III s frekvencí 400,13 MHz (¹H), 376,5 MHz (¹⁹F), 128,4 MHz (¹¹B) a 100,6 MHz (¹³C) a Bruker Ascend™ s frekvencí 500,13 MHz (¹H), 160,5 MHz (¹¹B) a 125,8 MHz (¹³C). Vzorky pro měření byly rozpouštěny v deuteriochloroformu (CDCl₃). Pro ¹H NMR spektra byla provedena kalibrace na interní tetramethylsilan ($\delta = 0,00$) v CDCl₃. V DMSO-d₆ byla kalibrace provedena na středový signál multipletu rozpouštědla ($\delta = 2,50$). Kalibrace uhlíkových chemických posunů byla provedena na středový signál multipletu rozpouštědla CDCl₃ ($\delta = 77,23$). Měření uhlíkových NMR spekter bylo prováděno standardním způsobem s širokopásmovým dekaplinkem protonů. Měření fluorových NMR spekter bylo též prováděno širokopásmovým dekaplinkem protonů. Dále byla tato spektra kalibrována na sekundární standard, kterým byl α, α, α -trifluorotoluen ($\delta = -63,9$). Standardem, jenž se používal ke kalibraci bórových spekter, byl trimethoxyboran ($\delta = 18,1$).

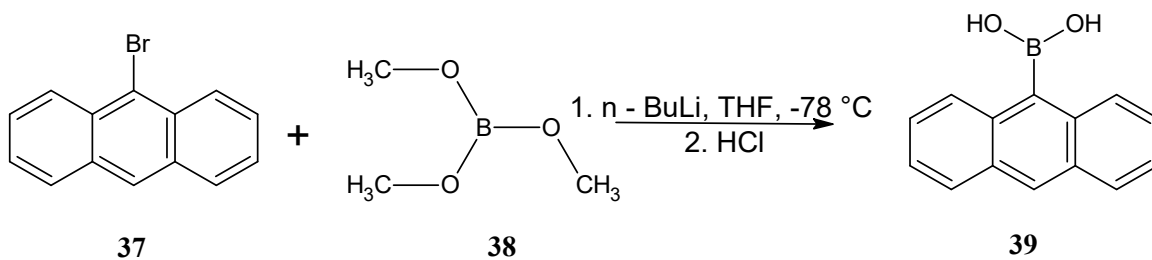
Signály ve spektru jsou popsány zkratkami: s (singlet), brs (broadened = rozšířený singlet) d (dublet), dd (dublet dubletů), t (triplet), q (kvartet), sp (septet), sx (sextet), kv (kvintet) a m (multiplet).

Pro měření HRMS spekter byl využíván přístroj MALDI LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific), který k ionizaci využívá dusíkový UV laser (337 nm, 60 Hz). Měření byla prováděna v pozitivním módu (matrice – 2,5dihydroxybenzoová kyselina). Měření spekter bylo

provedeno s rozlišením 100 000 při $m/z = 400$ v normálním hmotnostním rozsahu (m/z 50 – 2 000).

Pro měření absorpčních UV/VIS spekter byl využit spektrofotometr Hewlett-Packard 8453.

2.2 Příprava anthracen-9-ylboronové kyseliny

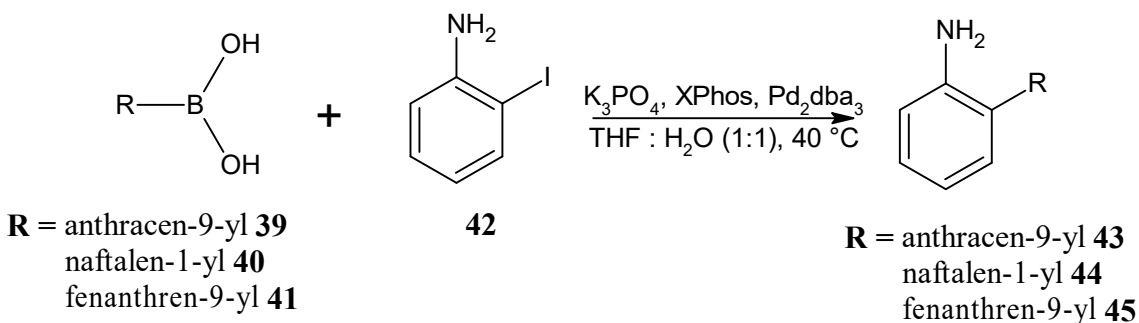


Tato kyselina byla získána postupem uvedeným v literatuře [37].

Schlenkova baňka s postranním kohoutem o objemu 100 ml byla pod vakuem vysušena horkovzdušnou pistolí a poté se nechala zchladnout pod proudem argonu. Do takto připravené baňky bylo naváženo 2,57 g 9-bromanthracenu (**37**) (10 mmol). Baňka byla vzduchotěsně uzavřena a navážený 9-bromanthracen byl rozpuštěn ve 20 ml bezvodého tetrahydrofuranu (THF). Obsah baňky byl pomocí směsi aceton – kapalný dusík zchlazen na teplotu -78 až -80°C . Po dosažení tohoto teplotního rozmezí bylo po kapkách přidáno 4,5 ml 2,5 M *n*-BuLi v hexanu (11 mmol) a tímto přídatkem vznikla oranžová suspenze. Ta byla míchána 30 minut, stále při teplotě -78°C . Mezitím bylo předestilováno 3,5 ml trimethylborátu (**38**), který byl rozpuštěn v 10 ml bezvodého THF. Tato směs byla po uplynutí 30 minut přikapána k reakční směsi, přičemž se barva směsi změnila z jasně oranžové na oranžovo-žlutou. Poté bylo ukončeno chlazení a směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 3 dnů. Reakce byla ukončena přidáním 15 ml NH_4Cl a 15 ml ethyl-acetátu. Směs byla promyta 15 ml solanky, organická fáze oddělena a vysušena pomocí síranu sodného, přefiltrována a odpařena. Takto připravená surová anthracen-9-ylboronová kyselina obsahovala nečistoty. Proto byla 30 minut míchána v petroletheru a přefiltrována přes Büchnerovu nálevku, čímž bylo znečištění odstraněno. Výtěžek činil 1,17 g (53 %).

2.3 Příprava 2-arylanilinů

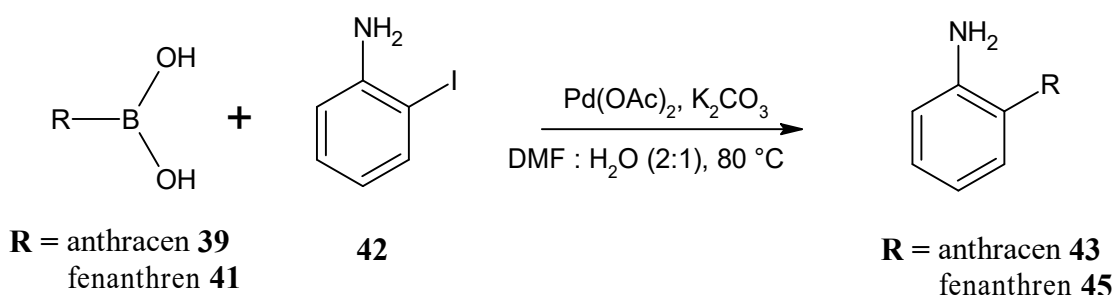
METODA 1



Postup provedený podle literatury [38].

Do 100ml baňky byl navážen 2-jodanilin (1 ekviv.), arylboronová kyselina (1,2 ekviv.) a K_3PO_4 (2 ekviv.). Dále byl přidán XPhos (10 mol. %) a Pd_2dba_3 (5 mol. %). K těmto pevným komponentám byla přidána voda (5 ml/mmol) a THF (5 ml/mmol). Po přidavku rozpouštědel byl obsah baňky 5-7 minut probublán argonem. Reakční směs byla míchána a zahřívána na teplotu 40 °C do dalšího dne. Poté následovalo promytí reakční směsi ethyl-acetátem a odstranění vodné vrstvy. Organická fáze byla 2× střídavě extrahována solankou a vodou a byl přidán síran sodný. Dále byla tato fáze přefiltrována a za vakua odpařena. Surové produkty byly čištěny pomocí sloupcové chromatografie (DCM, silikagel).

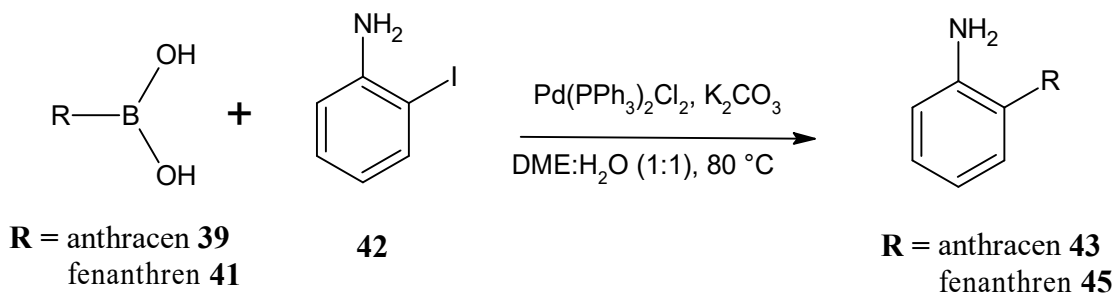
METODA 2



Postup provedený podle literatury [38].

Do baňky byly naváženy 2-jodanilin (1 ekviv.) a arylboronová kyselina (1,5 ekviv.). Navážené komponenty byly rozpuštěny ve směsi DMF (3 ml/mmol) a vody (1,5 ml/mmol). Dále byl přidán K_2CO_3 (2 ekviv.) a $Pd(OAc)_2$ (1 mol %). Obsah baňky byl zahříván na 80 °C pod zpětným chladičem po dobu 3 dní. Po této době byl obsah baňky vylit do vody a 2× extrahován 60 ml etyl-acetátu. Následně bylo provedeno promytí organické fáze střídavě 3× 50 ml solanky a vody. Nakonec byla organická fáze vysušena pomocí síranu sodného, přefiltrována přes skládaný filtr a odpařena na vakuové odparce.

METODA 3

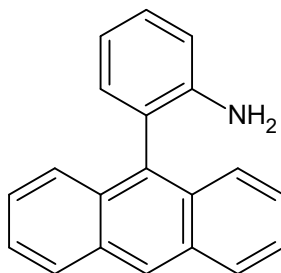


Použitý postup vycházel z literatury [39].

Do vysušené baňky byly naváženy 2-jodanilin (1 ekviv.), arylboronová kyselina (1,2 ekviv.), uhličitan draselný (4 ekviv.) a katalyzátor Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2 mol %). Všechny tyto komponenty byly rozpuštěny ve směsi DME/voda (1:1). Baňka byla uzavřena septem a její obsah byl míchán pod argonem 1 den při teplotě 80 °C. Poté byl obsah baňky ochlazen, naředěn ethyl-acetátem a vzniklé fáze byly odděleny v dělicí nálevce. Vodná část byla dvakrát extrahována ethyl-acetátem a získané organické části byly spojeny a promyty solankou. Získaná organická fáze byla vysušena pomocí síranu sodného, přefiltrována a za vakua zbavena rozpouštědla. Takto získaná surová směs byla dále čištěna sloupcovou chromatografií (DCM, silikagel).

Byly připraveny následující aniliny:

2-(Anthracen-9-yl) anilin (43)

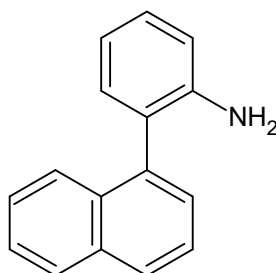


Metoda 1: výtěžek 0,7 g (52 %)

Metoda 2: vznik anthracenu

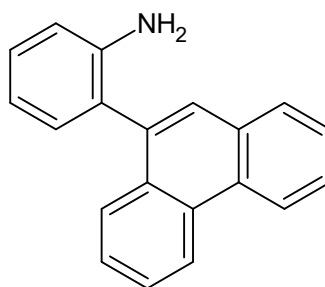
Metoda 3: vznik anthracenu

2-(Naftalen-1-yl) anilin (44)



Metoda 1: výtěžek 0,74 g (68 %)

2-(Fenanthren-9-yl) anilin (45)



Metoda 1: výtěžek 0,24 g (28 %)

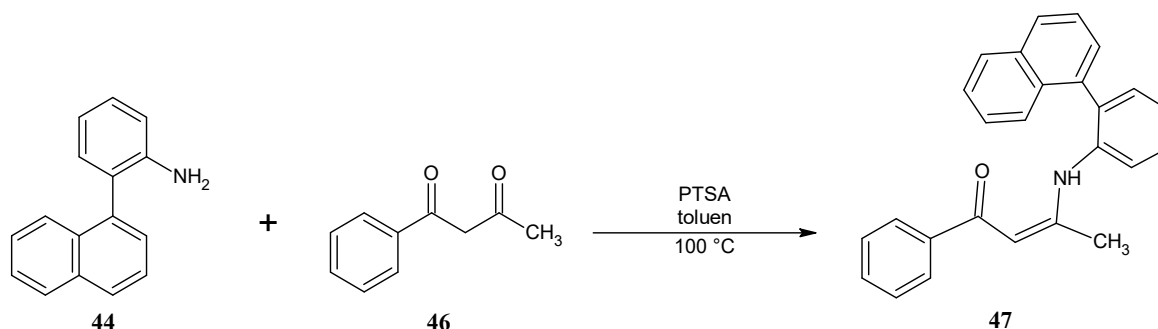
Metoda 2: výtěžek 0,311 g (11 %)

Metoda 3: výtěžek 0,11 g (2 %)

2.4 Příprava enaminonů

METODA 1

Příprava (2Z)-3-[2-(Naftalen-1-yl)aminofenyl]-1-fenylbut-2-en-1-on (47)

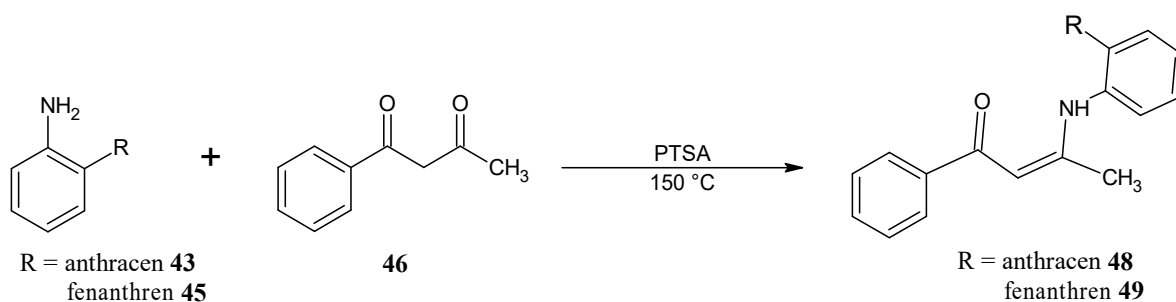


Postup provedený podle literatury [38].

Do baňky byl navážen 2-(naftalen-1-yl) anilin, benzoylacetone (1 ekv.) a kyselina p-toluensulfonová (PTSA, 5,8 mol.%). Tyto komponenty byly rozpuštěny v toluenu (4 ml/mmol) a směs byla pod zpětným chladičem zahřívána na 100 °C. Po třech dnech byl částečně odpařen azeotrop toluen-voda a nahrazen čistým toluenem, z důvodu posunutí rovnováhy reakce směrem k produktům. Po dalších třech dnech bylo opět provedeno částečné odpaření azeotropu a reakce byla ukončena. Toluén byl odpařen za vakua. Byla provedena sloupcová chromatografie (DCM, silikagel). Bylo připraveno 0,32 g (34 %) enaminonu 47.

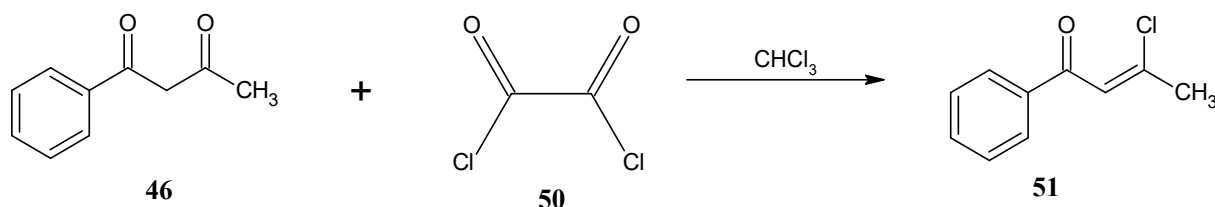
HRMS (MALDI, m/z): C₂₆H₂₁NO vypočteno: [M+H]⁺ 364,17014; [M+Na]⁺ 386,15208; [M+K]⁺ 402,12602; nalezeno: [M+H]⁺ 364,16985; [M+Na]⁺ 386,15227; [M+K]⁺ 402,12626.

METODA 2



Výchozí sloučeniny byly naváženy do vialky. K nim byl přidán katalyzátor (PTSA) a vialka byla uzavřena víčkem. Obsah vialky byl míchán a zahříván na 150 °C po dobu 3 dní. Následně byla reakční směs rozpuštěna v DCM a rozdělena pomocí sloupcové chromatografie (DCM, silikagel).

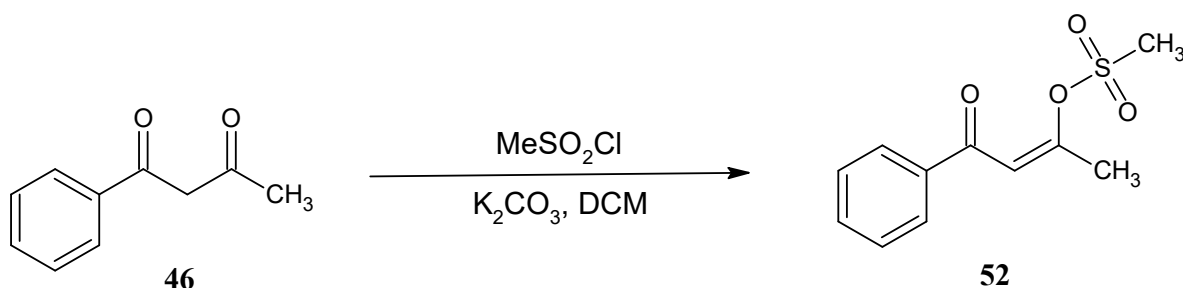
2.5 Příprava 3-chlor-1-fenylbut-2-en-1-onu (51)



Použitý postup vycházel z literatury [40].

Ve 40 ml chloroformu bylo rozpuštěno 7,38 g (0,0455 mol) benzoylacetonu. Byla sestavena aparatura se zpětným chladičem a příkapávačkou, do které bylo odměřeno 9,7 ml oxalylchloridu. Oxalylchlorid byl po dobu asi 30 minut po kapkách přidáván k roztoku benzoylacetonu v chloroformu. Po přidání veškerého oxalylchloridu se zahájilo zahřívání, které trvalo 4 hodiny. Další den byla provedena vakuová destilace, při níž obsah baňky zhnědl a zpolymeroval.

2.6 Příprava 4-oxo-4-fenylbut-2-en-2-ylmethansulfonátu (52)

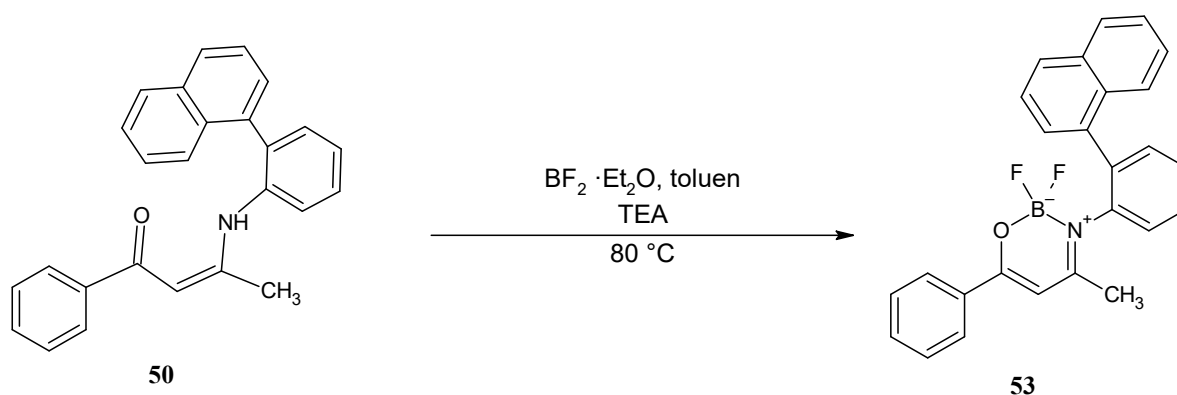


Do baňky o objemu 100 ml byl navážen benzoylacetón (1 ekviv.) a uhličitán draselný (3 ekviv.). Baňka byla uzavřena septem, 3× evakuována a napuštěna argonem. Do takto připravené baňky bylo přes septum přidáno 50 ml suchého DCM a 0,8 ml methansulfonylchloridu (5ml/mmol). Směs se míchala při laboratorní teplotě po dobu 3 dní. Poté byla ze směsi odsáta báze, provedeno odpaření rozpouštědla a NMR analýza. Ta prokázala, že požadovaného meziprojektu nebylo dosaženo.

2.7 Příprava oxazaborinu

Syntéza 6-fenyl-2,2-difluor-4-methyl-3-(2-naftalen-1-ylfenyl)-1,3,2λ⁴-oxazaborinu (53)

Postup provedený podle literatury [38].



Příslušný enaminon byl převeden do 50ml baňky a rozpuštěn v toluenu (6,3 ml/1 mmol). Následoval přidavek triethylaminu (2 ekviv.), baňka byla vzduchotěsně uzavřena, umístěna na magnetické míchadlo a napuštěna argonem. Dále byl ke směsi přikapán stříkačkou etherát fluoridu boritého (48% roztok, 4 ekviv.). Poté byla zvýšena teplota na 80°C a směs byla při těchto podmínkách míchána do druhého dne. Druhý den byl ze směsi odpařen toluen, směs v baňce byla rozpuštěna v ethylacetátu a 5×extrahována vodou. Organická fáze byla vysušena pomocí síranu sodného, přefiltrována přes skládaný filtr a za vakua zbavena rozpouštědla. Takto bylo připraveno 0,32 g (34 %) čistého oxazaborinu **53**.

HRMS (MALDI, m/z): $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BF}_2\text{NO}$ vypočteno: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 434,14982; nalezeno: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 434,15187.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): forma A: $\delta = 7,90\text{--}7,84$ (m, 4H); $7,78\text{--}7,75$ (m, 2H); $7,75\text{--}7,70$ (m, 1H); $7,59\text{--}7,32$ (m, 9H); 5,80 (s, 1H); 1,63 (s, 3H). Forma B: $\delta = 7,90\text{--}7,84$ (m, 1H); $7,78\text{--}7,75$ (m, 1H); $7,75\text{--}7,70$ (m, 2H); $7,59\text{--}7,32$ (m, 10H); 5,90 (s, 1H); 1,63 (s, 3H).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -129,6$ (forma A) (m); $-132,8$ (forma B) (m); $-144,8$ (forma A); $-145,6$ (forma B) (m).

^{11}B NMR (160 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,65$ (dd, $^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F}) = 4,8$ Hz; $^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F}) = 25,6$ Hz) (forma A); $\delta = 0,42-0,23$ (m) (forma B).

3 Výsledky a diskuse

3.1 Syntéza cílových molekul a meziproduktů

3.1.1 Příprava anthracen-9-ylboronové kyseliny (39)

Prvním krokem této přípravy je lithiace 9-bromanthracenu (37). Provádí se butyllithiem v THF při teplotě $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jde o rovnovážnou reakci, jejíž hnací silou je vznik stabilnějšího (anthracen-9-yl) lithia. To podléhá reakci s trimethylborátem (38), která se označuje jako transmetalace. Vzniká dimethylester kyseliny anthracen-9-ylboronové. Kyselou hydrolyzou tohoto esteru se získává kyselina anthracen-9-ylboronová (39) (Schéma 12).

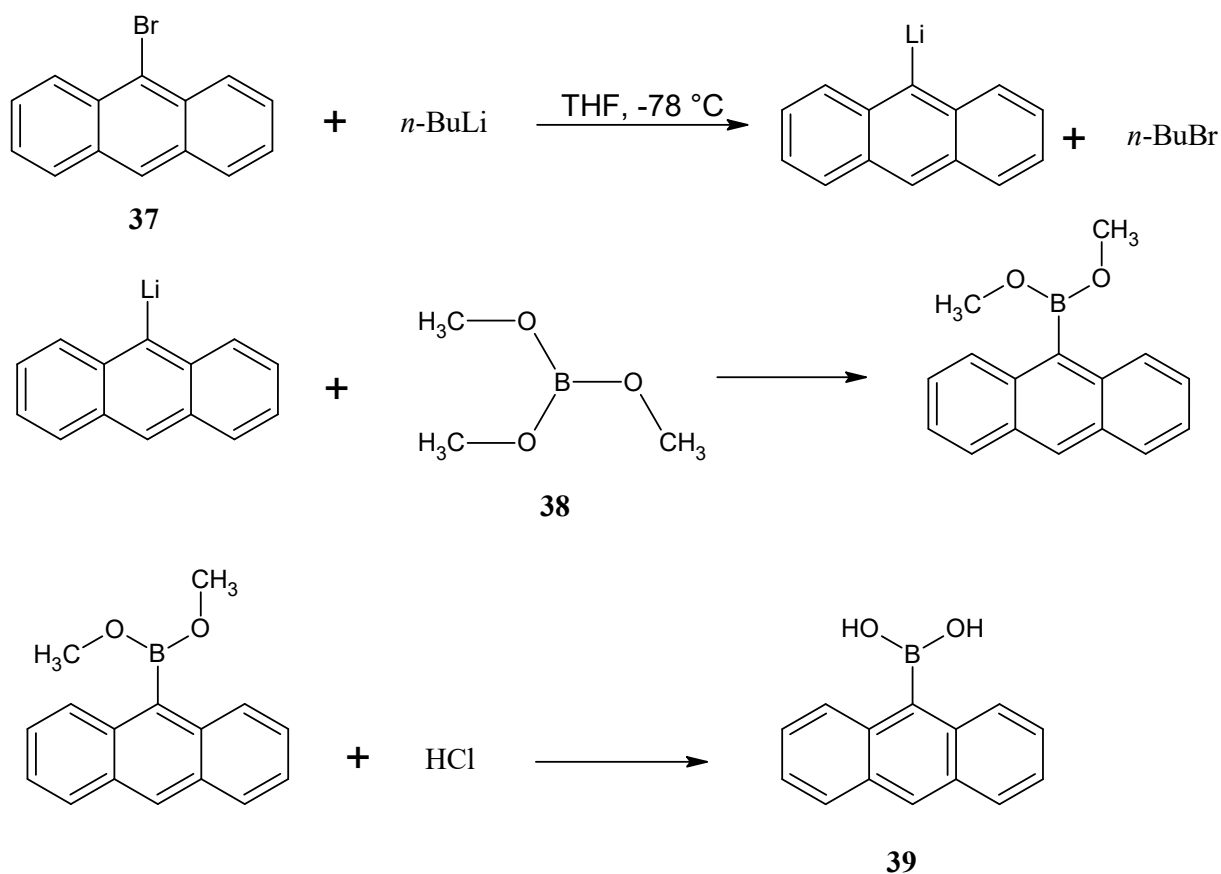


Schéma 12: Příprava anthracen-9-ylboronové kyseliny

Touto metodou bylo získáno 1,17 g čisté anthracen-9-ylboronové kyseliny (39) (53 %).

3.1.2 Příprava 2-arylanilinů

2-Arylaniliny byly získávány reakcí 2-jodanilinu s příslušnou boronovou kyselinou. Tato reakce se nazývá Suzukiho cross-coupling. Důležitou součástí tohoto cross-couplingu jsou

komplexy palladia, které plní funkci katalyzátoru. Bylo vyzkoušeno několik metod přípravy s různými modifikacemi reakčních podmínek (Viz praktická část).

3.1.2.1 Příprava 2-(anthracen-9-yl) anilinu (43)

Při přípravě této sloučeniny byly vyzkoušeny 3 metody. Porovnání všech metod se věnuje Tabulka 1.

Tabulka 1 Porovnání různých metod přípravy 2-(anthracen-9-yl) anilinu

| Metoda | Rozpouštědlo | Teplota | Báze | Katalyzátor | Doba reakce [den] | Závěr |
|--------|-----------------------------|---------|--------------------------------|---|-------------------|--------------|
| 1 | THF: H ₂ O (1:1) | 40 °C | K ₃ PO ₄ | XPhos, Pd ₂ dba ₃ | 3 | Výtěžek 53 % |
| 2 | DMF: H ₂ O (2:1) | 80 °C | K ₂ CO ₃ | Pd(OAc) ₂ | 3 | Anthracen |
| 3 | DME: H ₂ (1:1) | 80 °C | K ₂ CO ₃ | Ph (PPh ₃) ₂ Cl ₂ | 1 | Anthracen |

Pouze postupem, který popisuje **metoda 1**, bylo dosaženo požadovaného výsledku. Analýza takto získaného produktu ukázala na přítomnost 2-jodanilinu (asi 25 %). 2-jodanilin by v následujícím kroku reagoval přednostně, proto byla provedena další sloupcová chromatografie (DCM:*n*-hexan 1:1, silikagel). Druhou chromatografií bylo získáno 0,7 g (52 %) čistého 2-(anthracen-9-yl) anilinu, který byl použit do následující reakce.

3.1.2.2 Příprava 2-(naftalen-1-yl) anilinu (44)

Tato látka byla připravena **Metodou 1** (Viz praktická část – příprava 2-arylanilinů). Výtěžek činil 0,74 g (68 %). Produkt se nepodařilo zcela oddělit od naftalenu, který vznikl deboronací naftalen-1-ylboronové kyseliny. Naftalen v další reakci nereagoval a jeho obsah byl minoritní, a proto byl získaný produkt do dalšího kroku použit, aniž byl podroben dalšímu čištění.

3.1.2.3 Příprava 2-(fenanthren-9-yl) anilinu (45)

Stejně jako v případě derivátu anthracenu byly i zde vyzkoušeny všechny 3 metody (Viz praktická část). Jejich porovnání shrnuje Tabulka 2.

Tabulka 2 Porovnání různých metod přípravy 2-(fenanthren-9-yl) anilinu

| Metoda | Rozpouštědlo | Teplota | Báze | Katalyzátor | Doba reakce [den] | Závěr |
|--------|-----------------------------|---------|--------------------------------|---|-------------------|--------------|
| 1 | THF: H ₂ O (1:1) | 40 °C | K ₃ PO ₄ | XPhos, Pd ₂ dba ₃ | 3 | Výtěžek 28 % |
| 2 | DMF: H ₂ O (2:1) | 80 °C | K ₂ CO ₃ | Pd(OAc) ₂ | 3 | Výtěžek 11 % |
| 3 | DME: H ₂ (1:1) | 80 °C | K ₂ CO ₃ | Ph (PPh ₃) ₂ Cl ₂ | 1 | Výtěžek 2 % |

Metoda 1 poskytla největší výtěžek 0,38 g (28 %). Při analýze byl zjištěn obsah 2-jodanilinu (cca 10 %), který se nepodařilo sloupcovou chromatografií oddělit. Do následující reakce byl použit bez dalšího dělení.

3.1.3 Příprava enaminonů

(2Z)-3-[2-(naftalen-1-yl)aminofenyl]-1-fenylbut-2-en-1-on (**47**) byl syntetizován kondenzací benzoylacetonu (**46**) s 2-(naftalen-1-yl) anilinem (**44**). Reakce je regioselektivní, protože acetylový karbonyl je reaktivnější než benzoylový karbonyl. Výtěžek reakce činil 0,83 g (68 %).

Enaminony od anthracenu a fenanthrenu by byly stericky náročnější, proto byly hledány jiné metody pro jejich přípravu. Nejmenší modifikaci metody 1 představuje metoda 2 (Viz praktická část – příprava enaminonů). Modifikace podmínek spočívá v nepřítomnosti rozpouštědla a zvýšení teploty (Schéma 13). Podstatou toho pokusu, bylo zamezit solvataci reagujících molekul molekulami rozpouštědla. Proto byly obě reakční komponenty roztaveny, čímž se dostaly do přímého kontaktu. Požadovaného výsledku ale nebylo dosaženo, vznikla pestrá směs produktů.

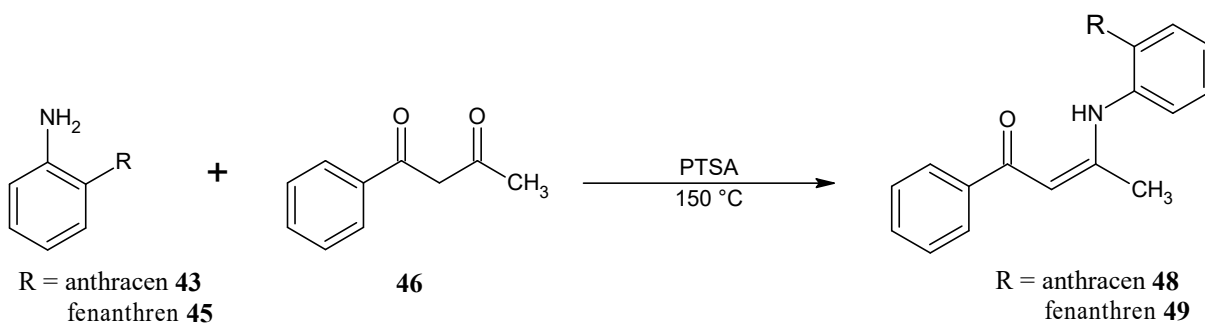


Schéma 13: Syntéza enaminonů anthracenu a fenanthrenu bez rozpouštědla

Druhou strategií byla příprava 3-chlor-1-fenylbut-2-en-1-onu (**51**), který měl dále reagovat s příslušným aminem za vzniku odpovídajícího enaminonu (Schéma 14). Po přípravě látky **51** byla provedena vakuová destilace, při níž došlo k polymeraci a zhnědnutí připraveného meziprojektu. Takto znehodnocený meziprojekt již nebylo možné dále použít.

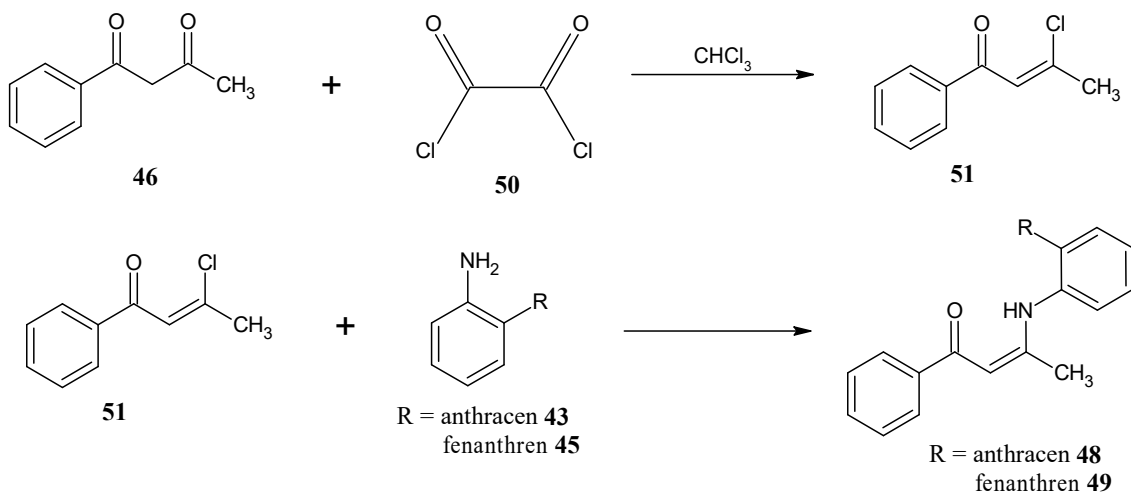


Schéma 14: Předpokládaný průběh reakce, kdyby nedošlo k polymeraci

Další vyzkoušenou strategií byla příprava 4-oxo-4-fenylbut-2-en-2-ylmethansulfonátu (**52**), který měl dále reagovat s příslušným aminem (Schéma 15). Po provedení NMR analýzy bylo zjištěno, že se požadovanou látku **52** nepodařilo připravit.

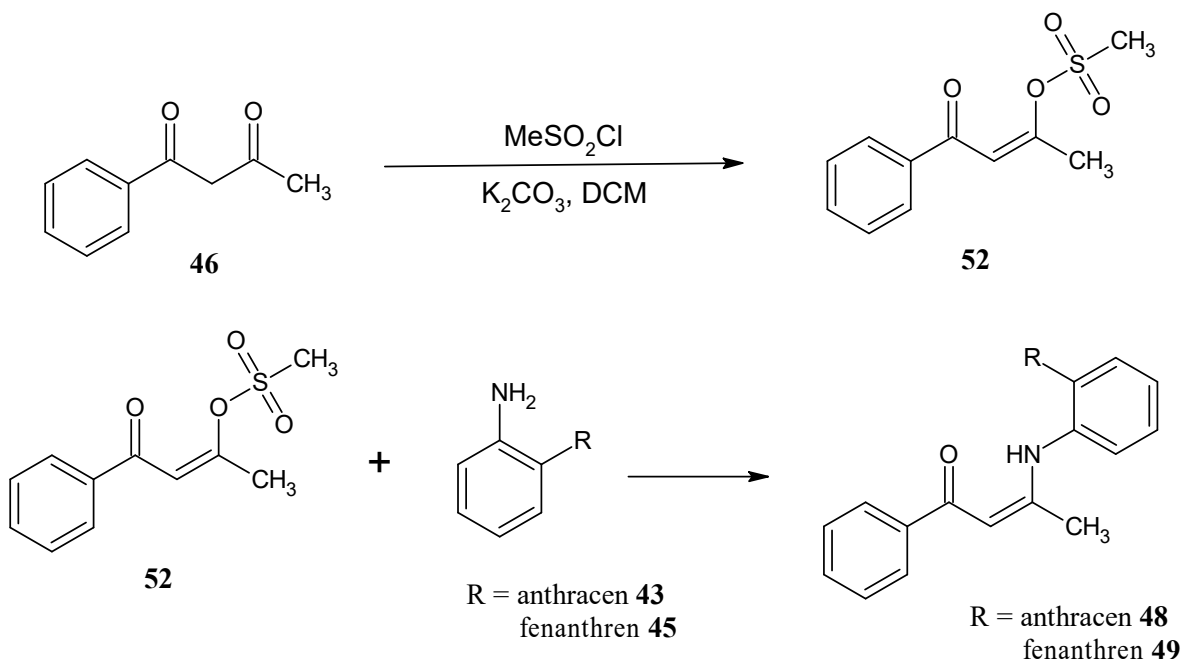


Schéma 15: Předpokládaný průběh reakce, pokud by se povedlo syntetizovat látku 52

3.1.4 Příprava oxazaborinů

Jelikož se nepodařilo připravit enaminony od anthracenu a fenanthrenu, bylo možné tuto reakci provést pouze u derivátu naftalenu **50**.

Získaný enaminon reagoval s etherátem fluoridu boritého v přítomnosti báze za vzniku oxazaborinu **53** (Schéma 16). Báze je přítomná z důvodu neutralizace vznikajícího fluorovodíku, který pochází z fluoridu boritého. Aby reakce proběhla, je důležité dát přebytek

etherátu fluoridu boritého. V reakci totiž vzniká fluoridový ion, který nejspíš reaguje s etherátem za vzniku tetrafluorborátu.

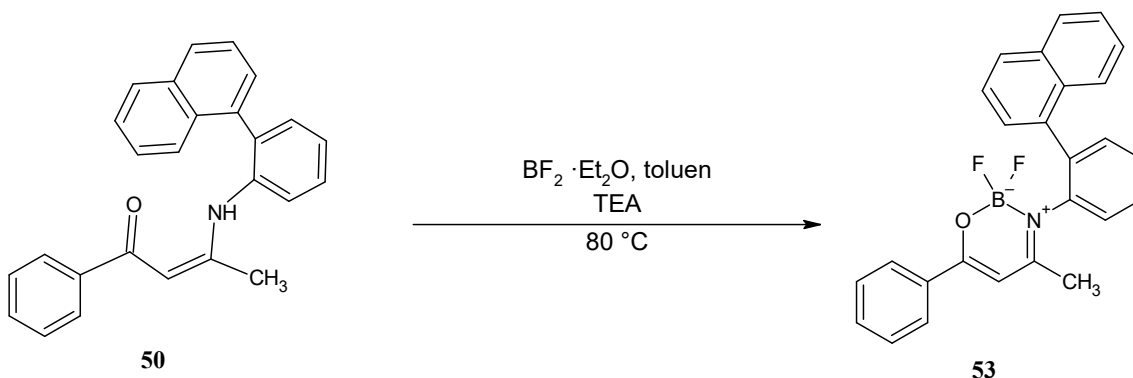


Schéma 16: Příprava oxazaborinu 53

3.2 Fluorescence v pevné fázi a AIE efekt

Připravený oxazaborin **53** vykazoval v UV světle (366 nm) jasně žlutou fluorescenci. Tento jemný prášek byl rozpuštěn v DCM ve speciálních vialkách. V jedné vialce byl DCM převrstven ethanolem a v druhé hexanem. Po pozvolném odpaření rozpouštědla vznikly krystaly, které můžete vidět na obrázku **15**.



Obrázek 15: Krystaly z DCM/ethanol (vlevo) a z DCM/hexan (vpravo)

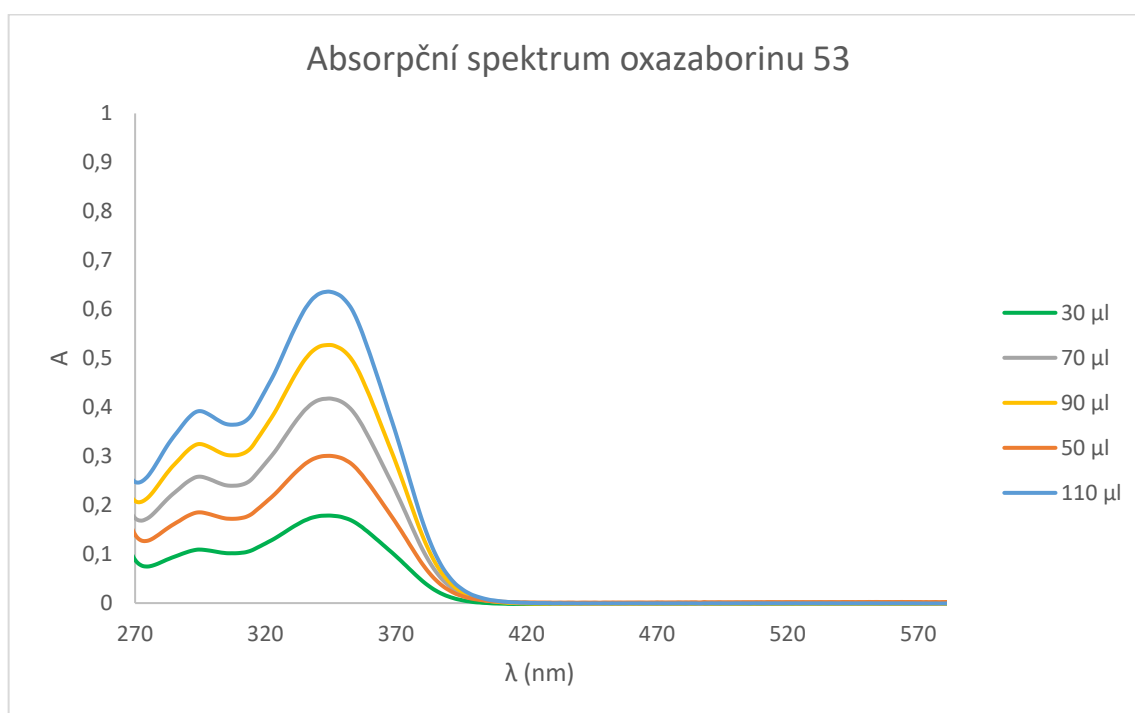
Následně bylo testováno, zda se jedná o látku vykazující AIE efekt. Tyto testy byly provedeny v systému DMF/voda. Na obrázku **16** můžete vidět, že v první vialce je látka rozpuštěna pouze v DMF a není vyzařována žádná fluorescence. Do dalších vialek bylo přidáváno vždy více a více špatného rozpouštědla (vody). U předposlední a poslední vialky (zleva) již pozorujeme výraznou fluorescenci, jejíž příčinou je AIE efekt.



Obrázek 16: AIE testy (obsah vody (zleva): 0, 30, 50, 70, 90 a 95 obj.%)

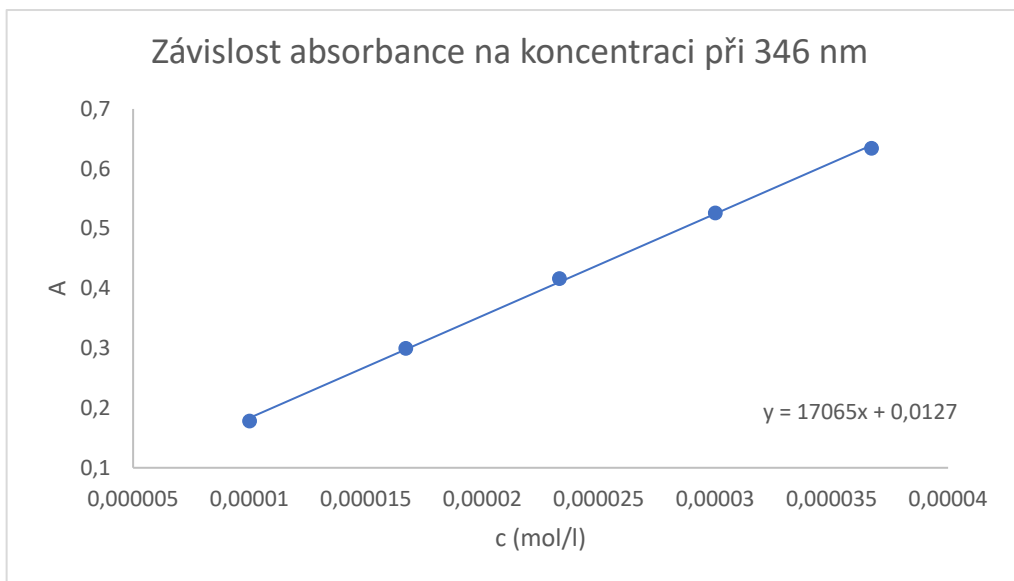
3.3 UV-Vis

Na obrázku 17 můžete vidět absorpční spektrum sloučeniny 53. Legenda znázorňuje, jaké množství zásobního roztoku látky 53 o koncentraci 10^{-3} bylo přidáno do 3 ml slepého vzorku (blancku).



Obrázek 17: Absorpční spektrum sloučeniny 53

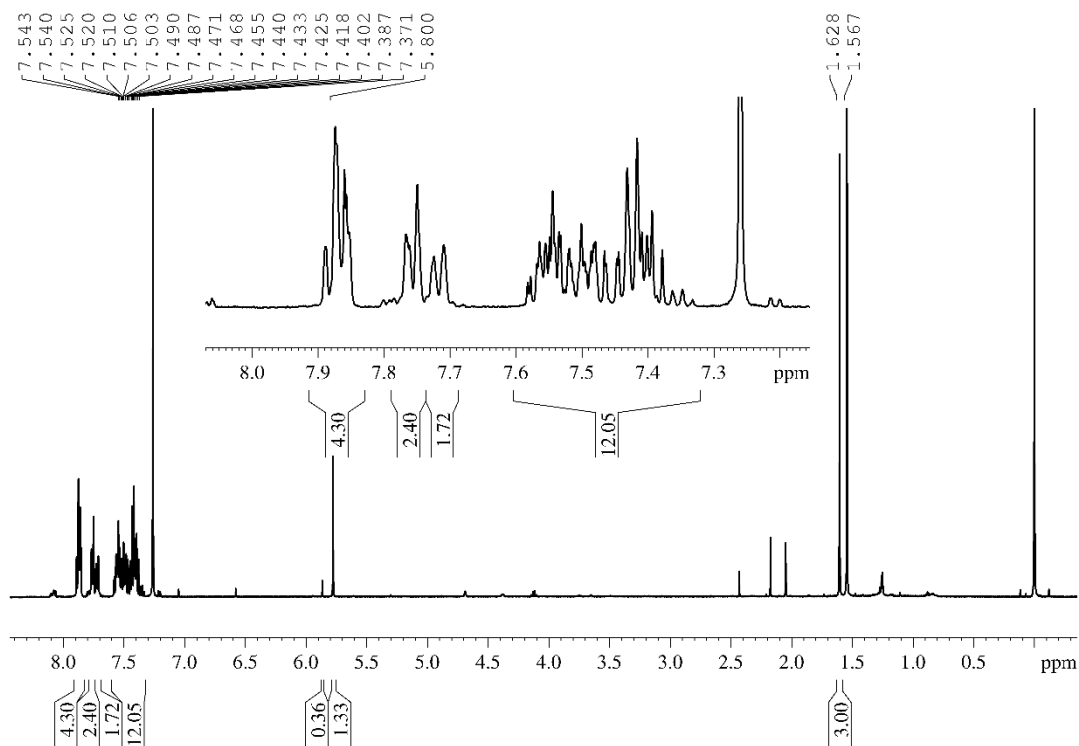
Na obrázku 18 je znázorněna závislost absorpance sloučeniny 53 na koncentraci při 346 nm. Molární absorpční koeficient této látky je $17\,065\text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Obrázek 18: Závislost absorbance sloučeniny 53 na koncentraci při 346 nm

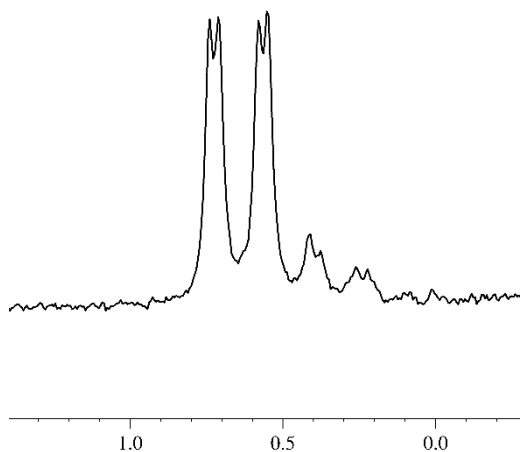
3.4 Spektrální vlastnosti připraveného oxazaborinu

Z protonového spektra (obrázek 19) je zřejmé, že v roztoku CDCl_3 existuje oxazaborin jako směs dvou forem v přibližném molárním poměru cca 4:1.



Obrázek 19: Protonové spektrum oxazaborinu 53

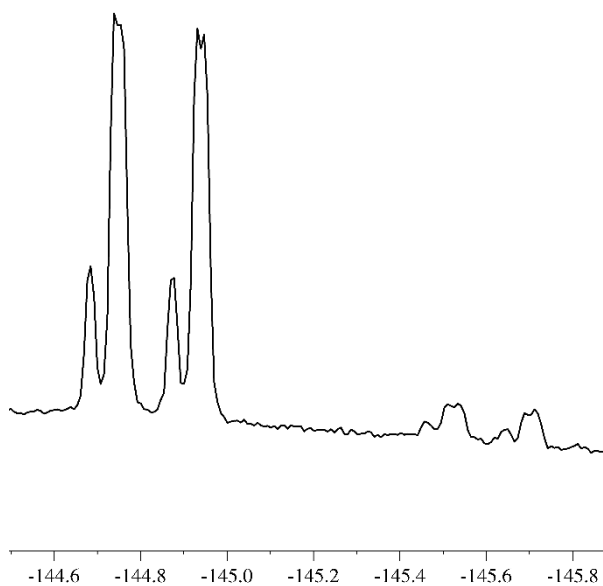
Z fluorových a bórových spekter (obrázky 20, 21, 22) je zřejmé, že obě formy mají podobné tvary signálů a tudíž i podobnou strukturu.



Obrázek 20: Bórové spektrum sloučeniny 53



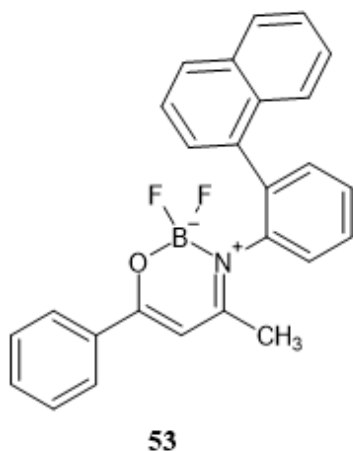
Obrázek 21: Fluorové spektrum sloučeniny 53 (detail 1)



Obrázek 22: Fluorové spektrum sloučeniny 53 (detail 2)

Pravděpodobné vysvětlení je, že se jedná o atropoizomery, tj, izomery, které se liší úhlem pootočení kolem vazby C–N. Je tomu tak z důvodu sterické náročnosti naftalen-1-yl

substituentu (Obrázek 23). Zajímavé je, že v případě naftalen-2-yl derivátu tento jev pozorován nebyl [38].



Obrázek 23: Struktura oxazaborinu 53

Z protonových a bórových spekter je zřejmé i to, že oba fluorové atomy jsou chemicky neekvivalentní (přítomnost dvojice signálů s různými chemickými posuny pro obě formy a rovněž tvar signálu bóru). To lze vysvětlit tak, že oxazaborinový skelet zaujímá obálkovou konformaci, kde je jeden z fluorů axiální a druhý ekvatoriální. Z důvodu sterické náročnosti je zde silně znesnadněn přechod jedné konformace v druhou, celý proces se stává pomalým na časové stupnici NMR a oba fluory jsou tak vnímány jako neekvivalentní. Podobné systémy byly popsány např. v bakalářské nebo diplomové práci [41, 42].

Zajímavý je zde i výrazný izotopický efekt boru, který se projevuje ve fluorovém spektru zdvojením signálu s chemickým posunem cca -145 ppm. To lze vysvětlit tak, že jeden ze signálů náleží fragmentu $^{10}\text{BF}_2$ a druhý fragmentu $^{11}\text{BF}_2$. Rozdílná intenzita je způsobena různým přirozeným zastoupením obou izotopů bóru (cca 1:4). Manifestace tohoto jevu je zde poměrně výjimečná, obvykle se u oxazaborinů až takto neprojevuje.

4 Závěr

Předmětem této bakalářské práce bylo získat dva oxazaboriny substituované v poloze 2- naftalenem, fenantrenem nebo anthracenem. Následně tyto sloučeniny charakterizovat a prozkoumat jejich luminiscenční vlastnosti.

Na začátku byly vysvětleny principy luminiscence a její druhy. Dalším popsáním jevem byl AIE efekt. Byl zmíněn jeho objev, příčiny a podporující jevy (TICT, ESIPT a vznik J-agregátů). Poté byla pozornost zaměřena na fluorescenci OBN sloučenin v pevné fázi a jejich AIE efekt.

V praktické části byly sepsány všechny postupy, podle kterých se při syntézách oxazaborinů postupovalo. Bylo vyzkoušeno několik způsobů přípravy 2-arylanilinů. Nejlepších výsledků, z pohledu úspěšnosti a výtěžku syntézy, bylo dosaženo při použití katalyzátorů XPhos a Pd₂dba₃. Příprava enamionu byla klíčová pro celou syntézu. Z důvodu velké sterické náročnosti se bohužel nepodařilo získat enamiony od anthracenu a fenantrenu. Byl získán pouze (2Z)-3-[2-(naftalen-1-yl)aminofenyl]-1-fenylbut-2-en-1-on (**47**), který byl podroben cyklizační reakci za vzniku cílového oxazaborinu **53**.

U připraveného oxazaborinu byla provedena analýza pomocí různých druhů metod (NMR spektroskopie, HRMS, UV/VIS). Také byly provedeny AIE testy, které odhalily, že cílový oxazaborin **53** je AIE aktivní.

Získané výsledky mohou posloužit jako podklad k dalšímu zkoumání těchto sloučenin a jejich reakcí.

Seznam použité literatury

- [1] JANDERA P., *Luminiscenční spektroskopie*. Atomová a molekulová spektroskopie, VŠCHT Pardubice, 1984, s. 93–102.
- [2] LUO, Jingdong, XIE, Zhiliang, LAM, Jacky W. Y., CHENG, Lin, CHEN, Haiying, QIU, Chengfeng, KWOK, Hoi Sing, ZHAN, Xiaowei, LIU, Yunqi, ZHU, Daoben a TANG, Ben Zhong. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chemical Communications*. **2001**, (18), 1740-1741.
- [3] MCGOWN, Linda B. Molecular Fluorescence Spectroscopy. ASM International Handbook Committee. *ASM Handbook, Volume 10: Materials Characterization*. ASM International, 1986, s. 72-81. [cit. 24. 3. 2022]. ISBN 978-1-61503-134-4. Dostupné z :
https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpASMHVMC2/cid:kt0070FWL3/viewerType:khtml//root_slug:asm-handbook-volume-10/url_slug:theory?b-q=jablonsky%20diagram&include_synonyms=no&sort_on=default&page=1&view=collapsed&zoom=1&q=jablonsky%20diagram/
- [4] TADF: What is Thermally Activated Delayed Fluorescence? *Edinburgh Instruments* [online]. Livingston: Edinburgh Instruments [cit. 9. 6. 2022]. Dostupné z: <https://www.edinst.com/blog/tadf-thermally-activated-delayed-fluorescence/>.
- [5] KLOUDA, Pavel. Luminiscenční spektrometrie. ed. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 82-83. ISBN 80-86369-07-2.
- [6] BOWEN, E. J. Fluorescence and fluorescence quenching. *Quarterly Reviews*. **1947**, 1 (1), 1-15.
- [7] KAROUI, Romdhane. Spectroscopic Technique: Fluorescence and Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopies. In: SUN, Da-Wen, ed. *Modern Techniques for Food Authentication (2nd Edition)* [online]. Elsevier, 2018, s. 219-252. [cit. 20. 4. 2022]. ISBN: 978-0-1281-4265-3. Dostupné z:
https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpMTFAE002/cid:kt011PJSII/viewerType:khtml//root_slug:7-spectroscopic-technique-fluorescence-and-ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopies/url_slug:modern-tec-spectroscopic-5?b-q=stoke%27s%20shift&b-toc-c.

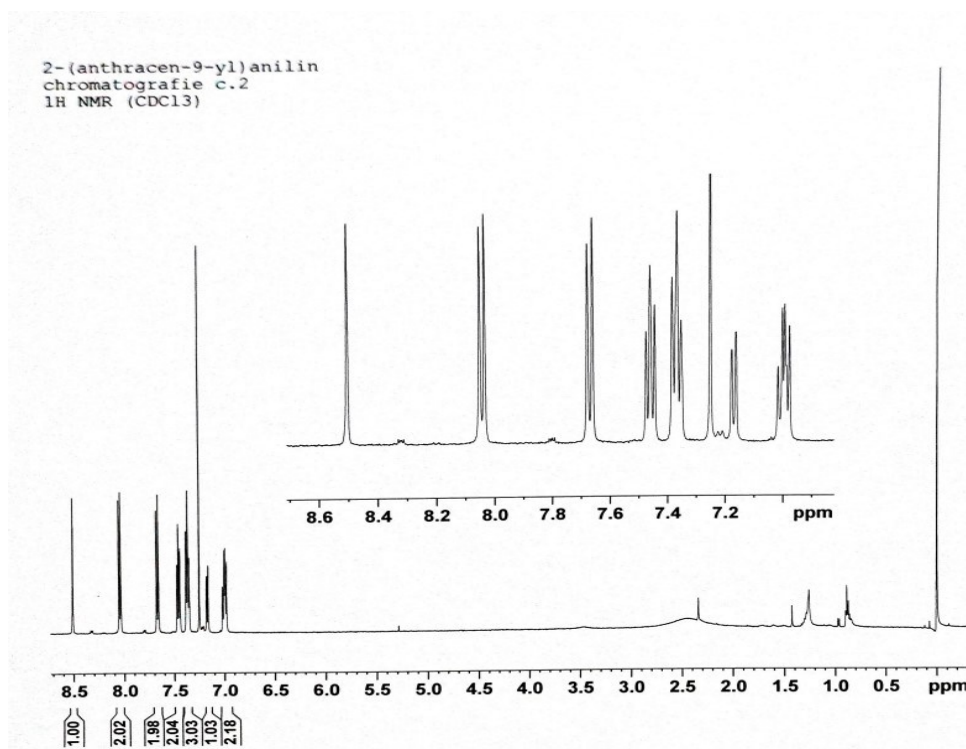
- [8] Fluorescenční mikroskop. *Wikiwand* [online]. Wikiwand, [cit. 8. 6. 2022]. Dostupné z: https://www.wikiwand.com/cs/Fluorescen%C4%8Dn%C3%AD_mikroskop.
- [9] UV-Visible spectroscopy: Basics. *GPAT 360* [online]. Indie: Blogger, ©2020 [cit. 2022-06-08]. Dostupné z: <https://gpat360.blogspot.com/2020/05/uv-visible-spectroscopy-basics.html>.
- [10] CHEN, Raymond F. Some characteristics of the fluorescence of quinine. *Analytical Biochemistry*. **1967**, *19* (2), 374-387.
- [11] MCELROY, W. D., SELIGER, H. H. a WHITE, E. H. Mechanism of bioluminescence, chemiluminescence and enzyme function in the oxidation of firefly luciferin. *Photochemistry and Photobiology*. **1969**, *10* (3), 153-170.
- [12] HONG, Yuning, LAM, Jacky W.Y. a TANG, Ben Zhong. Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications. *Chemical Communications*. **2009**, (29), 4332-4353.
- [13] MEI, Ju, HONG, Yuning, LAM, Jacky W.Y., QIN, Anjur, TANG, Youhong a TANG, Ben Zhong. Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts. *Advanced Materials*. **2014**, *26* (31), 5429-5479.
- [14] CHEN, Junwu, LAW, Charles C. W., LAM, Jacky W. Y., DONG, Yuping, LO, Samuel M.F., WILLIAMS, Ian, D., ZHU, Daoben a TANG, Ben Zhong. Synthesis, Light Emission, Nanoaggregation, and Restricted Intramolecular Rotation of 1,1-substituted 2,3,4,5-Tetraphenylsiloles. *Chemistry of Materials*. **2003**, *15* (7), 1535-1546.
- [15] HONG, Yuning. Aggregation-induced emission-fluorophores and applications. *Methods and Applications in Fluorescence*. **2016**, *4* (2).
- [16] HONG, Yuning, LAM, Jacky W. Y. a TANG, Ben Zhong. Aggregation-induced emission. *Chemical Society Reviews*. **2011**, *40* (11), 5361-5388.
- [17] CHEN, Sijie, WANG, Hong, HONG, Yuning a TANG, Ben Zhong. Fabrication of fluorescent nanoparticles based on AIE luminogens (AIE dots) and their applications in bioimaging. *Materials Horizons*. **2016**, *3* (4), 283-293.
- [18] YAO, Hiroshi, YAMAMOTO, Sadaaki, KITAMURA, Noboru a KIMURA, Keisaku. Mesoscopic structures of J aggregates of organic dyes at a solid/liquid interface and in solution: spectroscopic and microscopic studies. *Studies in Surface Science and Catalysis*. **2001**, 173-176.
- [19] ZHAO, Jianzhang, JI, Shaomin, CHEN, Yinghui, GUO, Huimin a YANG, Pei. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to

- the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2012**, *14* (25), 8803-8817.
- [20] IJIMA, Toshiyuki, MOMOTAKE, Atsuya, SHINOHARA, Yoshihiro, SATO, Tomoo, NISHIMURA, Yoshinobu a ARAI, Tatsuo. Excited-State Intramolecular Proton Transfer of Naphthalene-Fused 2-(2'-Hydroxyaryl) benzazole Family. *Journal of Chemistry A*. **2010**, *114* (4), 1603-1609.
- [21] SASAKI, Shunsuke, DRUMMEN, Gregor P. C. a KONISHI, Gen-ichi. Recent advances in twisted intramolecular charge transfer (TICT) fluorescence and related phenomena in materials chemistry. *Journal of Materials Chemistry C*. **2016**, *4* (14), 2731-2743.
- [22] KIPROF, Paul, CARLSON, Jeffrey C., ANDERSON, Derrick R. a NEMYKIN, Victor N. Systematic color tuning of a family of luminescent azole-based organoboron compounds suitable for OLED applications. *Dalton Transactions*. **2013**, *42* (42), 15120-15132.
- [23] DOUŠOVÁ, Hana, ALMONASY, Numan, MIKYSEK, Tomáš, VÁŇA, Jiří, NEPRAŠ, Miloš, FRUMAROVÁ, Božena, DVOŘÁK, Miroslav, RŮŽIČKOVÁ, Zdeňka a ŠIMŮNEK, Petr. Synthesis, spectral and electrochemical properties of selected boron ketimines with aminocoumarin fragment. *Monatshefte für Chemie*. **2018**, *149* (10), 1795-1811.
- [24] ALEKSEEV, A. S., KONFORKINA, T. V. , SAVRANSKY, V. V. , KOVALENKO, M. F. , JUTILA, A. a LEMMETYINEN. Langmuir-Blodgett Films of Rigidified 7-aminocoumarin Derivate and Their Absorption and Emission Properties. *Langmuir*. **1993**, *9* (2), 376-380.
- [25] GUENET, Jean-Michel, MESINI, Philippe a SCHMUTZ, Marc. Structural Techniques at Different Length Scales. WEISS, Richard G. *Molecular Gels - Structure and Dynamics*. Royal Society of Chemistry, 2018, s. 227-299. ISBN: 978-1-5231-2299-8.
- [26] YOSHII, Ryouzuke, NAGAI, Atsushi, TANAKA, Kazuo a CHUJO, Yoshiki. Highly Emissive Boron Derivates as a New Class of Aggregation-Induced Emission Fluorophores. *Chemistry - A European Journal*. **2013**, *19* (14), 4506-4512.
- [27] ZHOU, Lin, XU, Defang, GAO, Huaizhi, HAN, Aixia, LIU, Xingliang, ZHANG, Chao, LI, Zheng a YANG, Yan. Triphenylamine functionalized β -

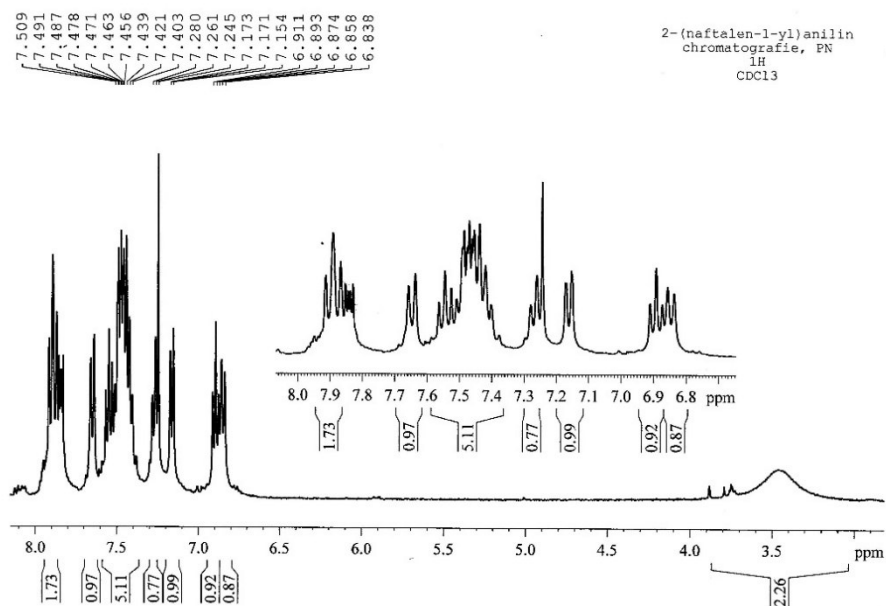
- ketoiminate boron complex exhibiting aggregation-induced emission and mechanofluorochromism. *Dyes and Pigments*. **2017**, *137*, 200-207.
- [28] KUMBHAR, Haribhau S., DESHPANDE, Saurabh S. a SHANKARLING, Ganapati S. Novel, solid-state, highly fluorescent β -ketoiminate spiroborates with aggregation induced emission. *Dyes and Pigments*. **2016**, *127*, 161-169.
- [29] JOSEFÍK, František, SVOBODOVÁ, Markéta, BERTOLASI, Valerio, ŠIMŮNEK, Petr, MACHÁČEK, Vladimír, ALMONASY, Numan a ČERNOŠKOVÁ, Eva. A new bicyclic oxazaborines with a bridged nitrogen atom, their thermic rearrangement and fluorescence properties. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2012**, *699*, 75-81.
- [30] ZHAO, Jinyu, PENG, Jiang, CHEN, Peng, WANG, Haoran, XUE, Pengchong a LU, Ran. Mechanofluorochromism of difluoroboron β -ketoiminate boron complexes functionalized with benzoxazole and benzothiazole. *Dyes and Pigments*. **2018**, *149*, 276-283.
- [31] GAO, Huaizhi, XU, Defang, LIU, Xingliang, HAN, Aixia, ZHOU, Lin, ZHANG, Chao, YANG, Yan a LI, Wenlin. Tetraphenylethene modified β -ketoiminate boron complexes bearing aggregation-induced emission and mechanofluorochromism. *RSC Advances*. **2017**, *7* (3), 1348-1356.
- [32] GAO, Huaizhi, XU, Defang, WANG, Yonghui, ZHANG, Chao, YANG, Yan, LIU, Xingliang, HAN, Aixia a WANG, Ying. Aggregation-induced emission and mechanofluorochromism of tetraphenylbutadiene modified β -ketoiminate boron complexes. *Dyes and Pigments*. **2018**, *150*, 165-173.
- [33] KUMBHAR, Haribhau S. a SHANKARLING, Ganapati S. Aggregation induced emission (AIE) active β -ketoiminate boron complexes: Synthesis, photophysical and electrochemical properties. *Dyes and Pigments*. **2015**, *122*, 85-93.
- [34] ZHANG, Zhenqi, WU, Zhu, SUN, Jingbo, XUE, Pengchong a LU, Ran. Multi-color solid-state emission of β -iminoenolate boron complexes tuned by methoxyl groups: aggregation-induced emission and mechanofluorochromism. *RSC Advances*. **2016**, *6* (49), 43755-43766.
- [35] WU, Yanping, LI, Zhenyu, LIU, Qingsong, WANG, Xiaoqing, YAN, Hui, GONG, Shuwen, LIU, Zhipeng a HE, Weijiang. High solid-state luminescence in propeller-shaped AIE-active pyridine-ketoiminate-boron complexes. *Organic & Biomolecular Chemistry*. **2015**, *13* (20), 5775-5782.

- [36] SUENAGA, Kazumasa, TANAKA, Kazuo a CHUJO, Yoshiki. Desing and Luminescence Chromism of Fused Boron Complexes Having Constant Emission Efficiencies in Solution and in the Amorphous and Crystalline States. *European Journal of Organic Chemistry*. **2017**, 2017 (35), 5191-5196.
- [37] JACOBSE, Peter H., VAN DEN HOOGENBAND, Adri, MORET, Marc-Etienne, GEBBINK, Robertus J.M. Klein a SWART, Ingmar. Aryl Radical Geometry Determines Nanographene Formation on Au (111). *Angewandte Chemie-International Edition*. **2016**, 55 (42), 13052-13055.
- [38] ŽABENSKÁ, Martina. *OBN chromofory s kondenzovaným aromatickým motivem*. [online]. Pardubice, 2019 [cit. 2022-05-03]. Dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/73935/ZabenskaM_OBNChromophores_PS_2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D.
- [39] PARISIEN-COLLETTE, Shawn, CRUCHÉ, Corentin, ABEL-SNAPE, Xavier a COLLINS, K. Shawn. Photochemical intramolecular amination for the synthesis of heterocycles. *Green Chemistry*. **2017**, 19 (20), 4798-4803.
- [40] ŠIMŮNEK, Petr, SVOBODOVÁ, Markéta, BERTOLASI, Valerio, PRETTO, Loretta, LYČKA, Antonín a MACHÁČEK, Vladimír. Structure and tautomerism of azo coupling products from N-alkylenaminones derived from acetylaceton and benzoylacetone in solid phase and in solution. *New Journal of Chemistry*. **2007**, 31 (3), 429-438.
- [41] BRIESTENSKÁ, Diana. *D–A a A–D' luminofóry s oxazaborínovým akceptorom*. Pardubice, 2020. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Petr Šimůnek, PhD.
- [42] BRIESTENSKÁ, Diana. *Organické zlúčeniny bóru jako fluorescenčné biosondy*. Pardubice, 2018. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Petr Šimůnek, PhD.

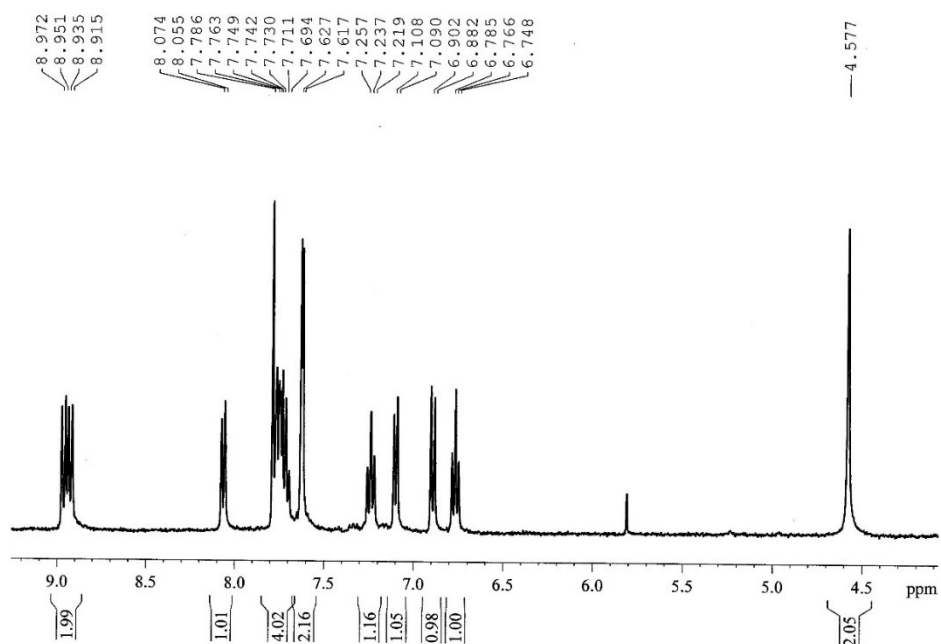
Přílohy



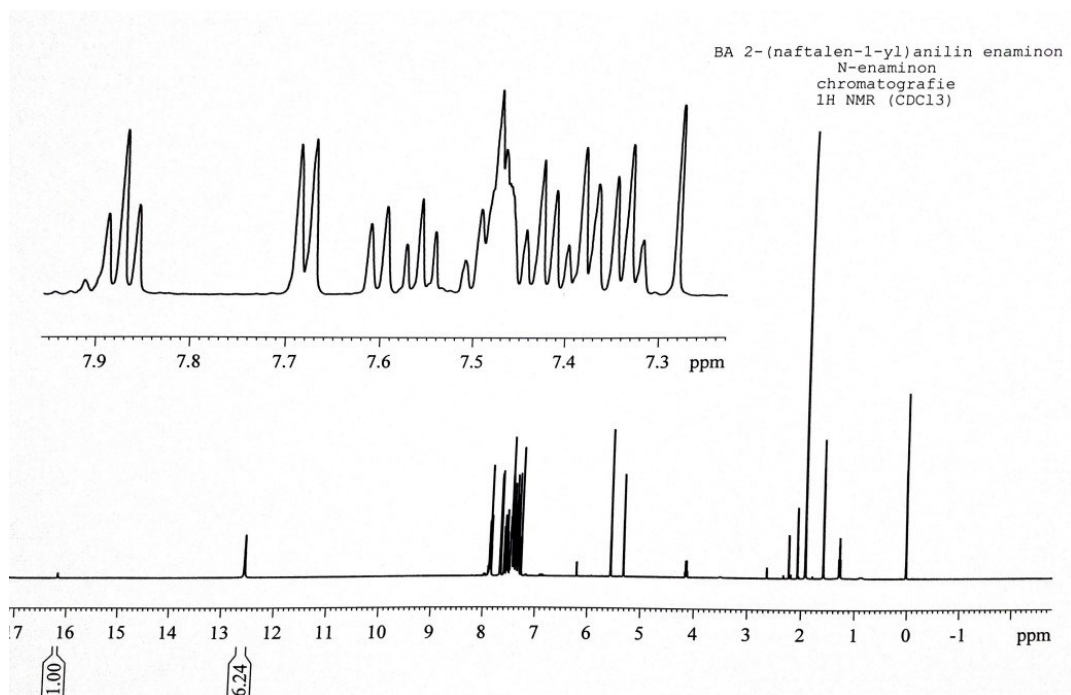
Obrázek P 1: 500 MHz ¹H NMR spektrum 2-(anthracen-9-yl) anilinu (43)



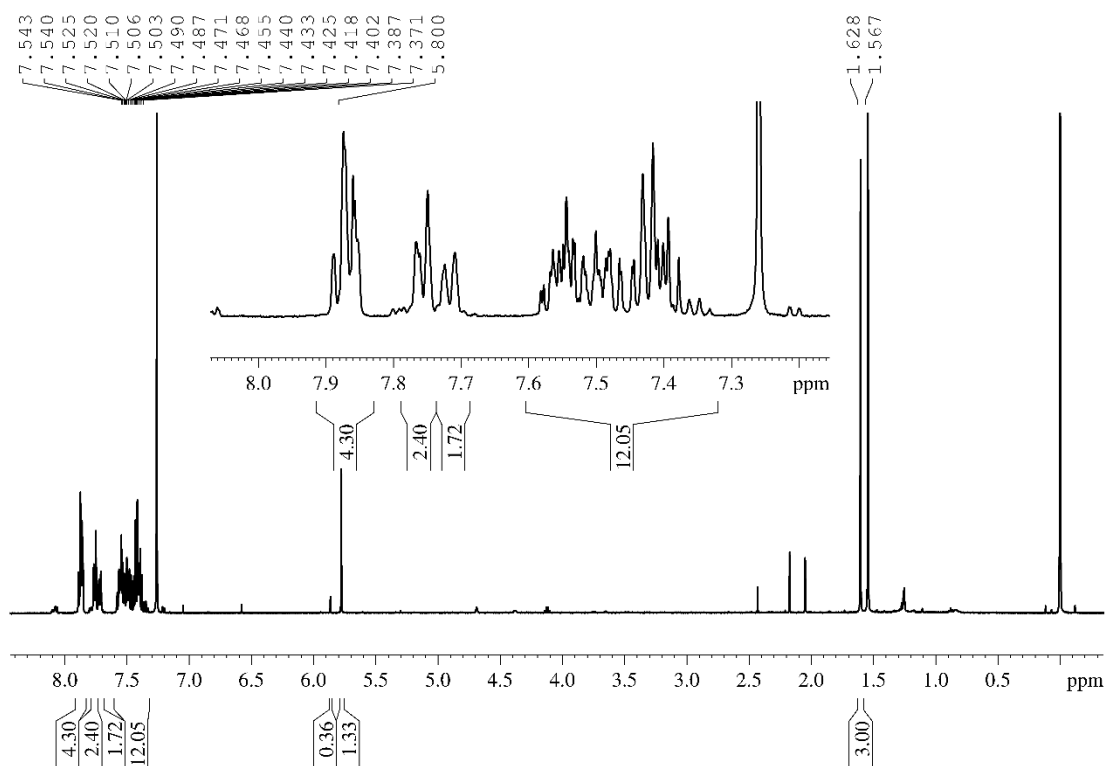
Obrázek P 2: 500 MHz ¹H NMR spektrum 2-(naftalen-1-yl) anilinu (44)



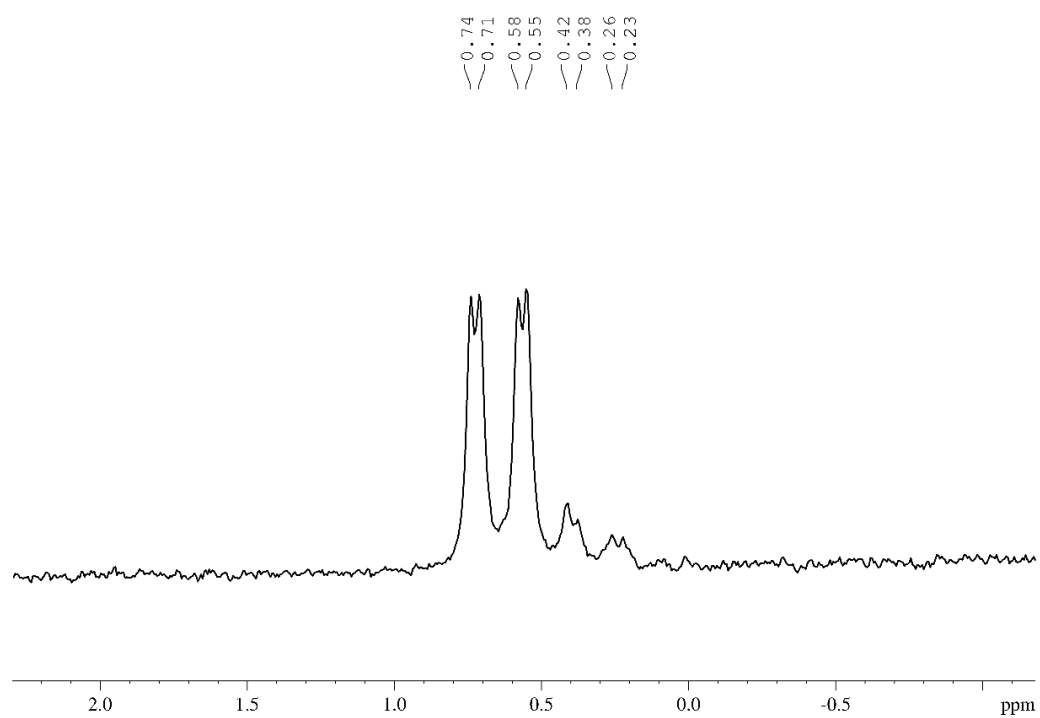
Obrázek P 3: 500 MHz ^1H NMR spektrum 2-(fenanthren-9-yl) anilinu (**45**)



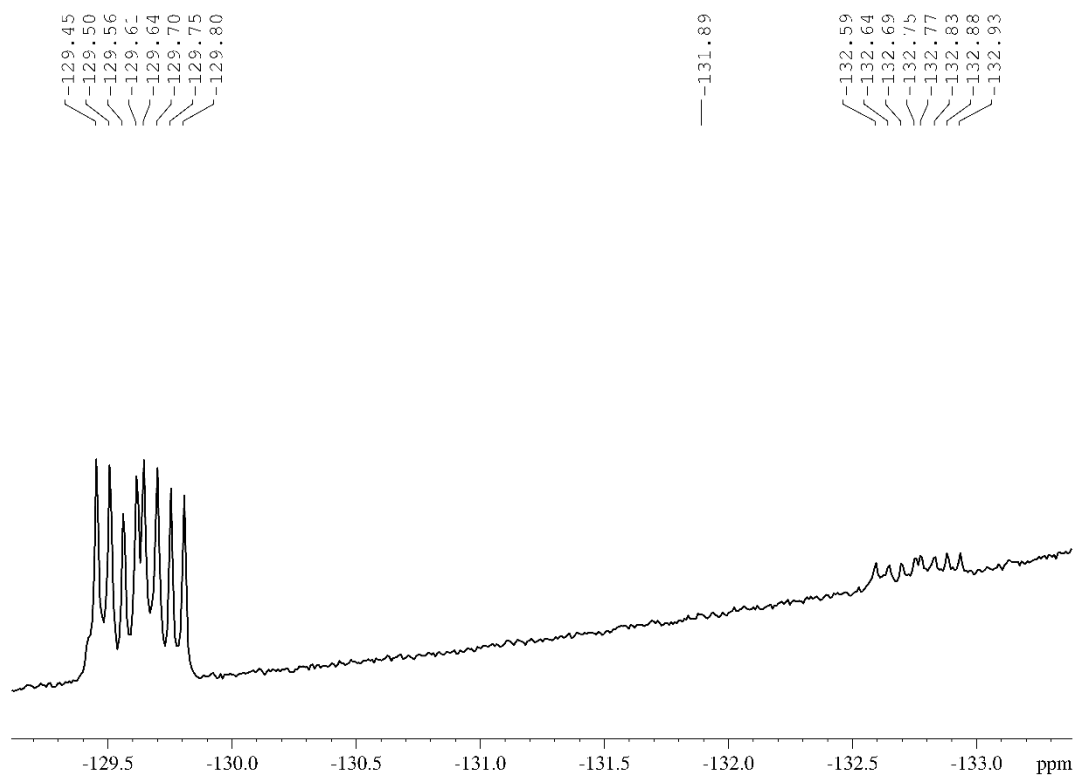
Obrázek P 4: 500 MHz ^1H NMR spektrum enaminonu **47**



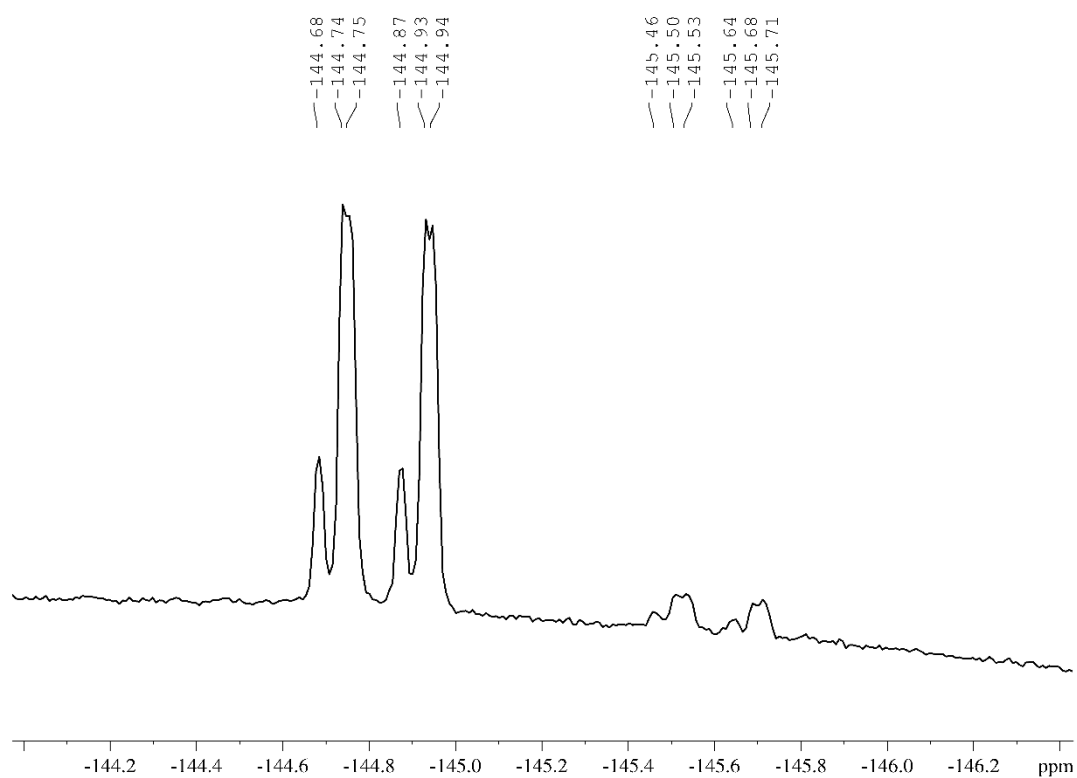
Obrázek P 5: 500 MHz ^1H NMR spektrum oxazaborinu **53**



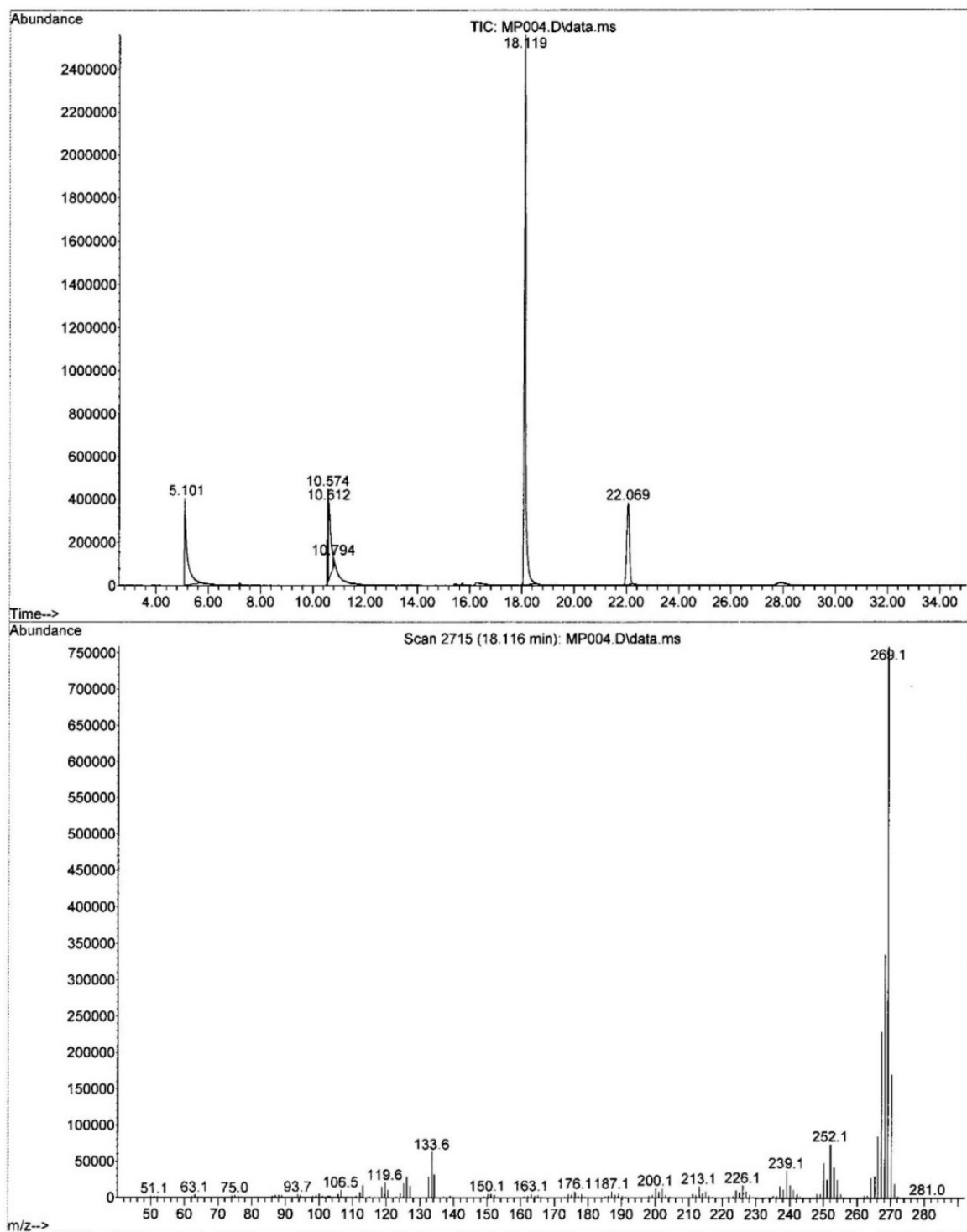
Obrázek P 6: 128,4 MHz ^{11}B NMR spektrum oxazaborinu **53**



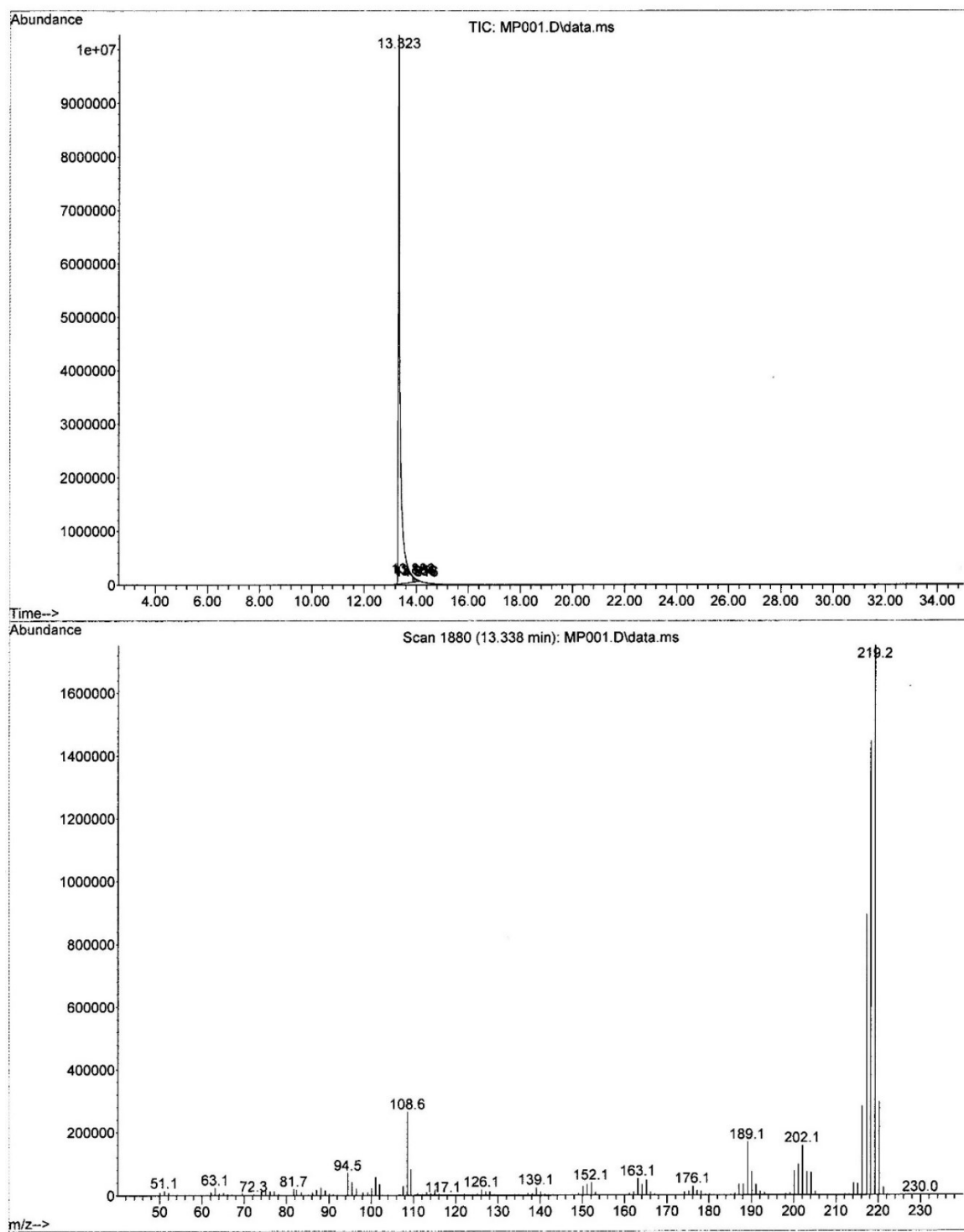
Obrázek P 7: 376,5 MHz ^{19}F NMR spektrum oxazaborinu **53** (detail 1)



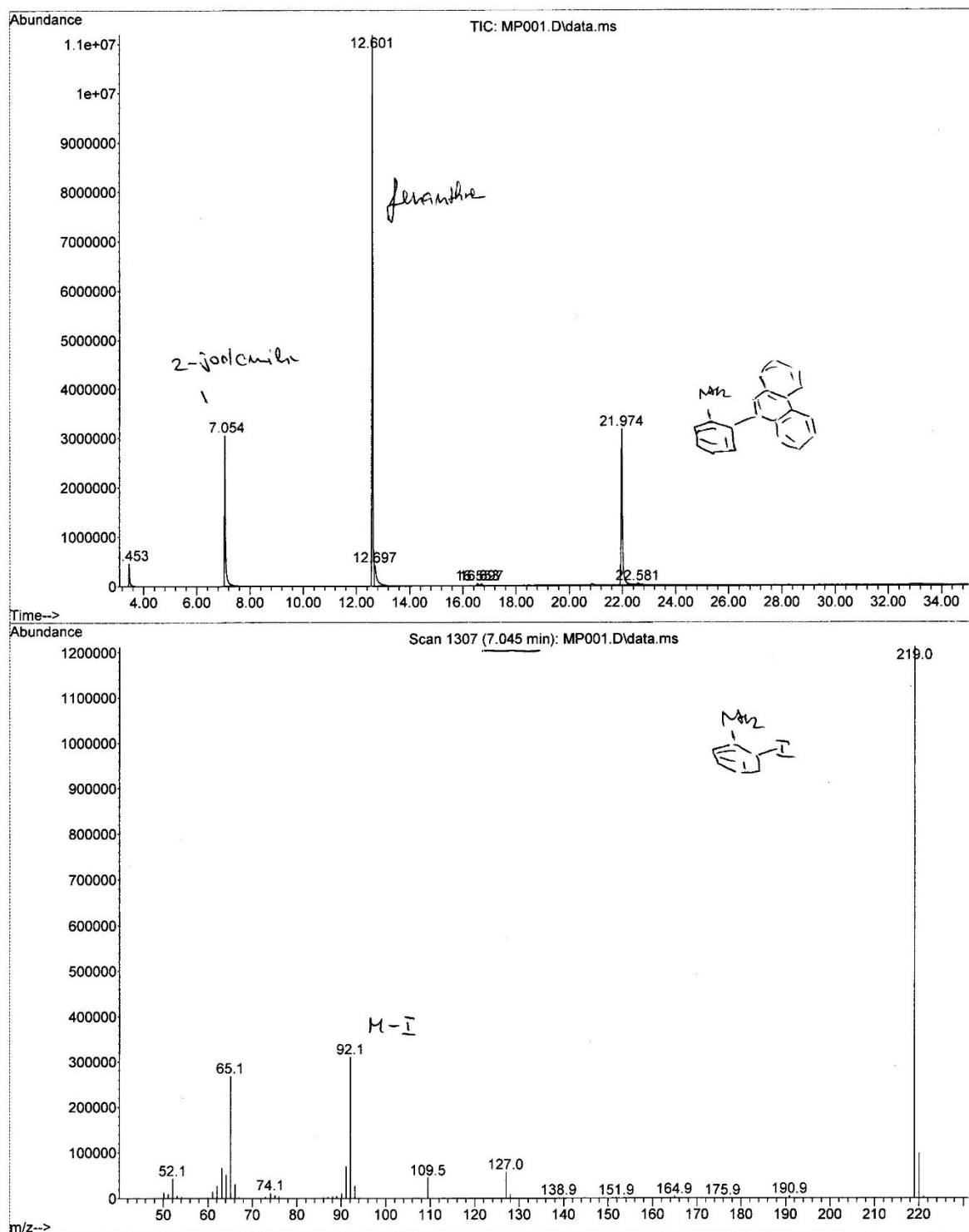
Obrázek P 8: 376,5 MHz ^{19}F NMR spektrum oxazaborinu **53** (detail 2)



Obrázek P 9: Výsledky GCMS analýzy 2-(anthracen-9-yl) anilinu (43)



Obrázek P 10: Výsledek GCMS analýzy 2-(naftalen-1-yl) anilinu (44)



Obrázek P 11: Výsledek GCMS analýzy 2-(fenanthren-9-yl) anilinu (45)