

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Ústav organické chemie a technologie

**Syntéza a optické vlastnosti tripodálních
chromoforů na bázi trifenylaminu
a karbazolu**

Diplomová práce

2023

Bc. Jakub Štrojsa

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

**Institute of Organic Chemistry and
Technology**

**Synthesis and optical properties of
chromophores based on triphenylamine
and carbazole**

Diploma thesis

2023

Bc. Jakub Štrojsa

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub Štrojsa**
Osobní číslo: **C21507**
Studijní program: **N0531A130047 Organická chemie a technologie**
Specializace: **Organická chemie**
Téma práce: **Syntéza a optické vlastnosti tripodálních chromoforů na bázi trifeny-
nylaminu a karbazolu**
Téma práce anglicky: **Synthesis and optical properties of chromophores based on tripe-
nylamine and carbazole**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Provedte literární rešerši syntéz a využití tripodálních chromoforů s centrální trifenylaminovou a karbazolovou jednotkou.
2. Připravte šest π -konjugovaných derivátů s centrální trifenylaminovou či karbazolovou jednotkou a prozkoumejte jejich vlastnosti s důrazem na vlastnosti optické.
3. Výsledky zpracujte formou závěrečné práce v souladu se Směrnicí UPCE č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy: **doporučený rozsah 50 stran**
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:
veškerá dostupná odborná literatura

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jiří Tydlitát, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

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

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen 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 2.5.2023

Jakub Štrojsa

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému školiteli a vedoucímu diplomové práce Ing. Jiřímu Tydlitátovi, Ph.D. za odborné vedení, všestrannou pomoc, cenné rady, a především za trpělivost při tvorbě mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat celému kolektivu Oddělení organických materiálů za jejich ochotu a všestrannou pomoc, zejména pak Martině Sebránkové za změření absorpčních a emisních spekter a Ing. Milanovi Klikarovi, Ph.D. za DSC analýzu. Rád bych také poděkoval svým spolužákům za motivaci k dosažení našich cílů.

Dále bych chtěl poděkovat své rodině, snoubence a přátelům za podporu v průběhu mého vysokoškolského studia. Bez jejich vstřícnosti by tato práce nikdy nevznikla.

ANOTACE

Byla provedena literární rešerše vlastností, syntéz a využití sloučenin vykazujících agregací indukovanou emisi (AIE), vylepšenou agregací indukovanou emisi (AIEE) a mechanochromní luminiscenci (ML). Teoretická část této práce pojednává obecně o agregaci jako takové včetně jejích podtypů. Dále pak o typech sloučenin vykazujících AIE/AIEE/ML, jejich potencionálním využití a v neposlední řadě pak syntéze sloučenin tohoto typu. V experimentální části byly popsány syntézy prekurzorů a cílových tripodálních chromoforů na bázi trifenylaminu a karbazolu s různými typy periferních substituentů. Výsledky zkoumání byly vyhodnoceny a popsány. Látky byly charakterizovány řadou analytických metod (bod tání, HR-MALDI-MS, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, termální analýzy, UV/Vis spektroskopie) a byly zkoumány jejich optické vlastnosti.

KLÍČOVÁ SLOVA

AIE, AIEE, ML, trifenylamin, karbazol, emisivní chromofor, Suzukiho-Miyaurův cross-coupling

ANNOTATION

A literature search focused on properties, synthesis and applications of compounds exhibiting aggregation-induced emission (AIE), aggregation-induced enhanced emission (AIEE) and mechanochromic luminiscence (ML) was conducted. The theoretical part of this thesis deals with aggregation and its subtypes in general. Further on about types of compounds exhibiting AIE/AIEE/ML, its potential applications and at least the synthesis of these compounds. The experimental part describes the synthesis of precursors and target tripodal chromophores based on triphenyl amine and carbazole decorated with various peripheral substituents. The results of investigation were summarized and discussed. All compounds were characterized by available methods (melting points, HR-MALDI-MS, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, thermal analysis, UV/Vis spectroscopy) and their optical properties were also investigated.

KEYWORDS

AIE, AIEE, ML, triphenylamine, carbazole, emissive chromophore, Suzuki-Miyaura cross-coupling

Obsah

Úvod	12
1 Teoretická část	13
1.1 Agregace.....	13
1.1.1 H-agregáty a J-agregáty.....	15
1.1.2 AIE a AIEE	15
1.2 Sloučeniny s AIE/AIEE.....	16
1.3 Syntéza sloučenin vykazujících AIE/AIEE.....	17
1.3.1 Syntéza monosubstituovaných TPE.....	17
1.3.2 Syntéza disubstituovaných TPE.....	19
1.3.3 Syntéza tetrasubstituovaných TPE	20
1.3.4 Syntéza polymerních TPE.....	22
1.3.5 Syntéza substituovaných NI.....	23
1.3.6 Syntéza disubstituovaných naftalenů	25
1.3.7 Syntéza monosubstituovaných anthracenů.....	27
1.3.8 Syntéza monosubstituovaných TPA.....	28
1.3.9 Syntéza trisubstituovaných TPA.....	29
1.3.10 Syntéza substituovaných karbazolů	33
1.3.11 Syntéza sloučenin jiného typu	34
2 Experimentální část	39
2.1 Obecné metody.....	39
2.2 Syntéza prekurzorů	40
2.2.1 Syntéza prekurzoru 108	40
2.2.2 Syntéza prekurzoru 109	40
2.2.3 Syntéza prekurzoru 110	41
2.2.4 Syntéza prekurzoru 111	41
2.2.5 Syntéza prekurzoru 112	42
2.2.6 Syntéza prekurzoru 113	42

2.2.7	Syntéza prekurzoru 114	43
2.3	Syntéza finálních sloučenin.....	43
2.3.1	Obecná metoda pro Suzukiho-Miyaurův cross-coupling	43
2.3.2	Syntéza chromoforu 115	44
2.3.3	Syntéza chromoforu 116	44
2.3.4	Syntéza chromoforu 117	45
2.3.5	Syntéza chromoforu 118	45
2.3.6	Syntéza chromoforu 119	46
2.3.7	Syntéza chromoforu 120	46
2.3.8	Syntéza chromoforu 121	47
2.3.9	Syntéza chromoforu 122	47
2.3.10	Syntéza chromoforu 123	48
2.3.11	Syntéza chromoforu 124	48
3	Výsledky a diskuze	49
3.1	Syntéza prekurzorů	49
3.2	Syntéza cílových sloučenin	52
3.3	Strukturní analýza finálních sloučenin.....	57
3.3.1	HR-MALDI-MS	57
3.3.2	NMR.....	58
3.4	Analýza termálních vlastností.....	60
3.5	Analýza fotofyzikálních vlastností.....	63
	Závěr	70
	Literatura	72
	Přílohy	76

Seznam zkratk

AIE	agregací indukovaná emise
AIEE	zesílená agregací indukovaná emise
ML	mechanochromní luminiscence
OLED	organické světlo emitující diody
TPE	tetrafenylethylen
UV	ultrafialové záření
TNB	trinitrobenzen
TPA	trifenylamin
MV	mikrovlnné záření
Bpy	2,2'-bipyridin
COD	cyklooktadien
NI	naftalimid
MeOH	methanol
EtOH	ethanol
THF	tetrahydrofuran
ACQ	zhášení způsobené agregací
ICT	intramolekulární přenos náboje
PDT	fotodynamická terapie
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
DPPF	1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen
AcOH	kyselina octová
TNP	trinitrofenol
DMAP	dimethylaminopyridin
DCM	dichlormethan
DBU	1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en
TFA	trifluoroctová kyselina
DMSO	dimethylsulfoxid
DIPEA	diisopropylethylamin
Hex	hexan
EtOAc	ethyl-acetát
Tol	toluen
VinBPin	4,4,5,5-tetramethyl-2-vinyl-1,3,2-dioxaborolan

Úvod

Tato diplomová práce se zabývá přehledem syntéz vybraných typů sloučenin vykazujících agregací indukovanou emisi (AIE), vylepšenou agregací indukovanou emisi (AIEE) či mechanochromní luminiscenci (ML). V teoretické části je nejprve vysvětlen princip agregace jako takové, včetně tvořících se typů agregátů. Dále je diskutována AIE/AIEE a nejběžnější typy sloučenin vykazujících tyto vlastnosti. Hlavní částí je pak přehled syntéz základních typů nejběžnějších i méně běžných sloučenin vykazujících AIE/AIEE. Tato část je dělená do podkapitol dle základních skeletů a počtu substitucí, které jsou na nich prováděny.

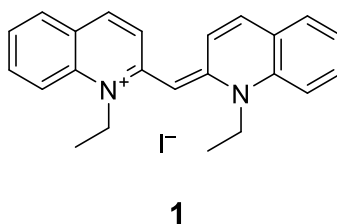
V návaznosti na bakalářskou práci byla experimentální část zaměřena na syntézu tripodálních chromoforů na bázi trifenylaminu (TPA) s různými typy elektron akceptorních skupin, z nichž jednou byla nitro skupina. Nově pak také na syntézu planarizovaných tripodálních chromoforů s centrální karbazolovou jednotkou. Z důvodů nízké rozpustnosti karbazolových sloučenin, která komplikovala jejich izolaci v dostatečné čistotě, byla pozornost více zaměřena na syntézu TPA chromoforů. Při následném studiu TPA derivátů připravených v rámci bakalářské práce byla pozorována vlastnost AIE. Náplní diplomové práce bylo studium tohoto efektu na různě substituovaných tripodálních derivátech. Syntéza všech vycházela z komerčně dostupných sloučenin převážně s využitím Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu.

Struktura a čistota všech prekurzorů a 7 připravených cílových látek byla následně ověřena dostupnými analytickými metodami, jako byly HR-MALDI-MS, ^1H NMR či ^{13}C NMR. Termální stabilita syntetizovaných sloučenin byla určena pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Pomocí UV/Vis spektroskopie byly následně měřeny optické vlastnosti jako jsou absorpce, emise a AIE. Data získaná s použitím těchto technik jsou poté podrobně probrána v části Výsledky a diskuze. Výsledky analýz v podobě spekter a grafů všech sloučenin jsou pak uvedeny v části Přílohy.

1 Teoretická část

1.1 Agregace

V průběhu 30. let přišli nezávisle na sobě dva vědci Scheibe a Jelley s naprosto překvapivým objevem, že pseudoisokyanin (PIC) **1** (Obrázek 1) vykazuje netypické spektroskopické vlastnosti ve vodě. Objevili tak typ agregátu, který se v dnešní době nazývá J-agregát podle jednoho ze svých objevitelů, Jelleyho. ^{[1][2]}

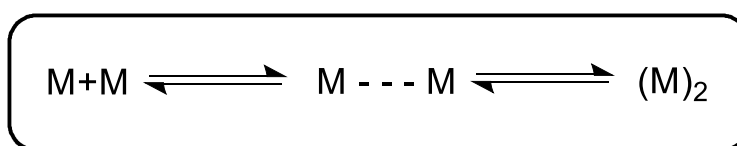


Obrázek 1: PIC **1** vykazující netypické spektroskopické vlastnosti ve vodě.

Základní vlastností a přínosem agregace je její vliv na fotofyzikální vlastnosti sloučenin. Na základě toho vznikly teoretické modely pro popis spektroskopických vlastností molekulárních agregátů. ^[3]

Tvorba agregátů z takzvaných monomerů (jak jsou označovány neagregované molekuly) je proces, který je zapříčiněn komplexní rovnováhou mezi jednotlivými mezimolekulárními silami (odpudivé a přitažlivé síly) daných monomerů. Odpudivé síly vznikají vzájemným elektrostatickým odpuzováním stejně nabitých iontů. Přitažlivé síly vznikají vzájemným elektrostatickým přitahováním mezi opačně nabitými ionty, které mohou zahrnovat π -interakce a van der Waalsovy síly. Dále mohou přitažlivé síly zahrnovat vodíkovou vazbu. ^[4]

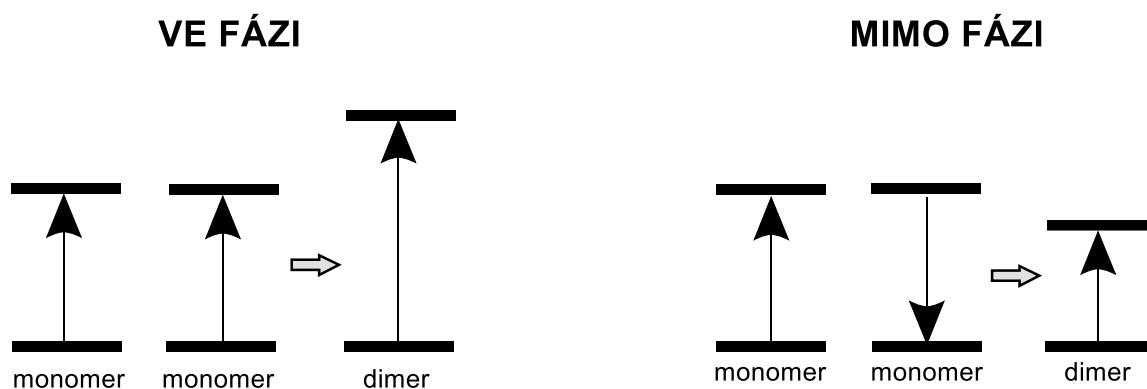
V roztoku lze přechod monomerů do molekulárních agregátů vyjádřit jako chemickou rovnováhu mezi monomerem a agregáty (Rovnice 1). V obecné rovině pak dochází v nejjednodušším případě k přechodu dvou monomerních molekul (M) na jeden jediný dimer ((M)₂), kdy je tento proces rovnovážný/vratný. ^{[5][6]}



Rovnice 1: Rovnovážná rovnice tvorby dimerů.

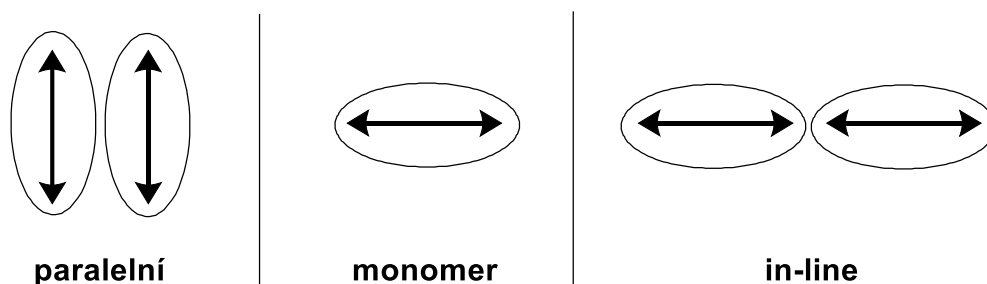
Běžnými spektroskopickými technikami vhodnými pro zkoumání agregace v roztoku jsou absorpce a fluorescence, jelikož vzniklé agregáty mají oproti monomerům rozdílné optické vlastnosti. Tyto jsou výsledkem excitačních procesů mezi jednotlivými monomery tvořících agregát. [7]

Nezákladnějším agregátem, na kterém je možné ukázat interakci, je dimer. Takový dimer je tvořen dvěma monomery, které mají dva vzájemně se ovlivňující přechodové dipól momenty. Existují tak dvě hlavní možnosti, v jakých se tyto dipólové momenty vyskytují. V prvním případě oscilují takzvaně ve fázi, kdy je interakce dipól-dipól odpudivá, což zapříčiňuje zvýšení energie. Ve druhém oscilují mimo fázi, kdy je interakce dipól-dipól atraktivní, což zapříčiňuje pokles energie (Obrázek 2). [3]



Obrázek 2: Oscilace dipólových momentů ve fázi a mimo fázi.

Seskupením těchto dipól-dipólových interakcí s molekulární geometrií vzniká několik variant přechodných dipólů (paralelní, in-line, šikmý, koplanární nakloněný, neplanární a cyklický trimerní). Paralelní a in-line varianta jsou zobrazeny na obrázku níže (Obrázek 3) a tyto varianty mají přímý vliv na typ vznikajícího agregátu. [3]

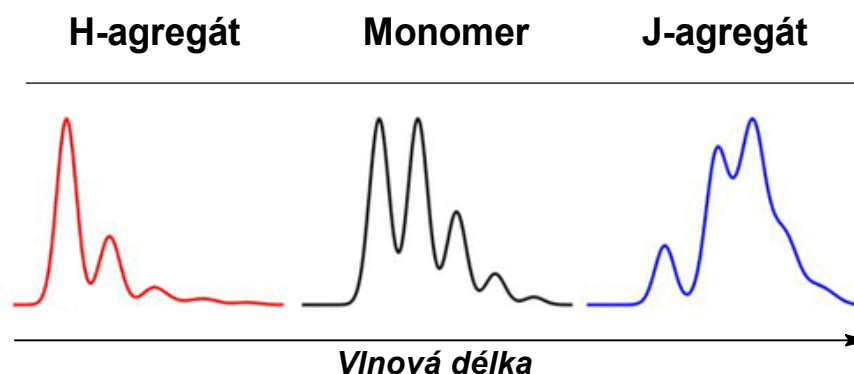


Obrázek 3: Seskupení dipól-dipólových interakcí s molekulární geometrií.

1.1.1 H-agregáty a J-agregáty

Molekuly s paralelním přechodným dipól momentem (oscilující ve fázi) nazýváme jako H-agregáty. Písmeno H v tomto případě znamená hypsochromní. Je to z toho důvodu, že dochází k posunu absorpce agregátu k nižším vlnovým délkám, tj. k vyšším energiím (hypsochromní posun) oproti monomeru (*Obrázek 4*). Tento typ je mezi organickými sloučeninami nejběžnější. Jedním z důležitých aspektů je i to, že jejich fluorescence mohou být zhašeny. H-agregáty s ideálním uspořádáním jsou neemisivní.^{[3][5]}

Ve druhém případě, tedy molekuly s in-line přechodným dipól momentem (oscilují mimo fázi), se jedná o J-agregáty, které, jak už víme, nesou název po svém objeviteli. Ty se vyznačují bathochromním posunem oproti monomeru, tedy posunem absorpce agregátu k vyšším vlnovým délkám, tedy nižším energiím (*Obrázek 4*).^{[3][5]}



Obrázek 4: Změna absorpce agregátů vůči monomeru.

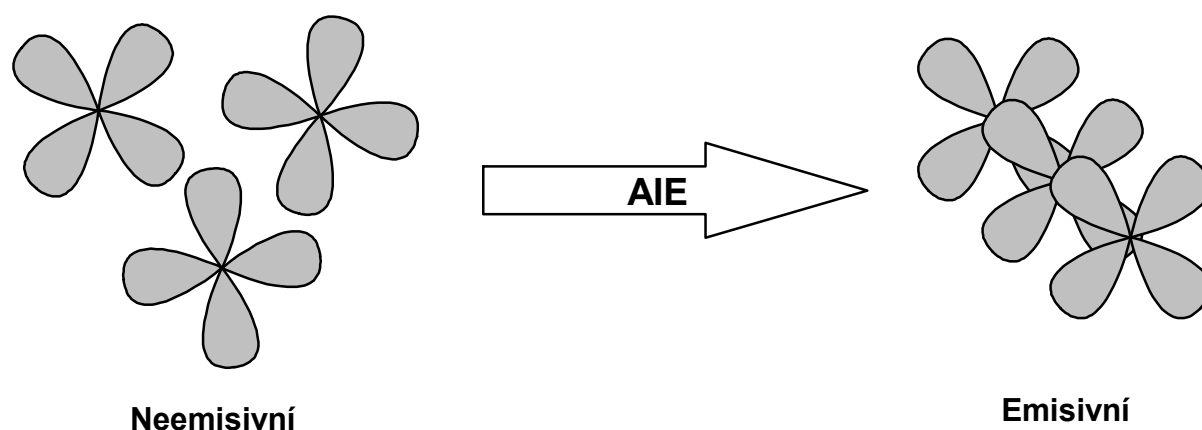
1.1.2 AIE a AIEE

V roce 2001 publikoval Tang se svými spolupracovníky objev agregací indukované emise (AIE). Ta označuje fotofyzikální jev u skupiny luminogenních materiálů, které jsou neemisivní pokud jsou rozpuštěny v dobrých rozpouštědlech (myšleno v rozpouštědlech, v nichž mají vysokou rozpustnost), ale stávají se vysoce luminiscenčními ve špatných rozpouštědlech, v nichž tvoří agregáty, případně v pevném stavu (*Obrázek 5*).^{[8][9]}

Ve studii z roku 2021 bylo popsáno, že skupina molekul slabě emitujících v roztoku je intenzivně emitující při molekulární agregaci a vykazuje překvapivé charakteristiky zesílení emise vyvolané agregací (AIEE).^[10] AIEE je považována za speciální případ AIE a mnoho AIEEgenů je také někdy klasifikováno jako AIEgeny na

základě jednoduchých srovnání fluorescenčních účinností luminogenů v roztoku a pevných skupenstvích. [10]

Velké množství AIE/AIEE luminogenů bylo připraveno a zkoumáno pro potenciální využití v široké škále různých aplikací. AIE a AIEE efekty mají podobné (ne však totožné) fotofyzikální chování, které úzce souvisí s molekulárními strukturami sloučenin. [11]



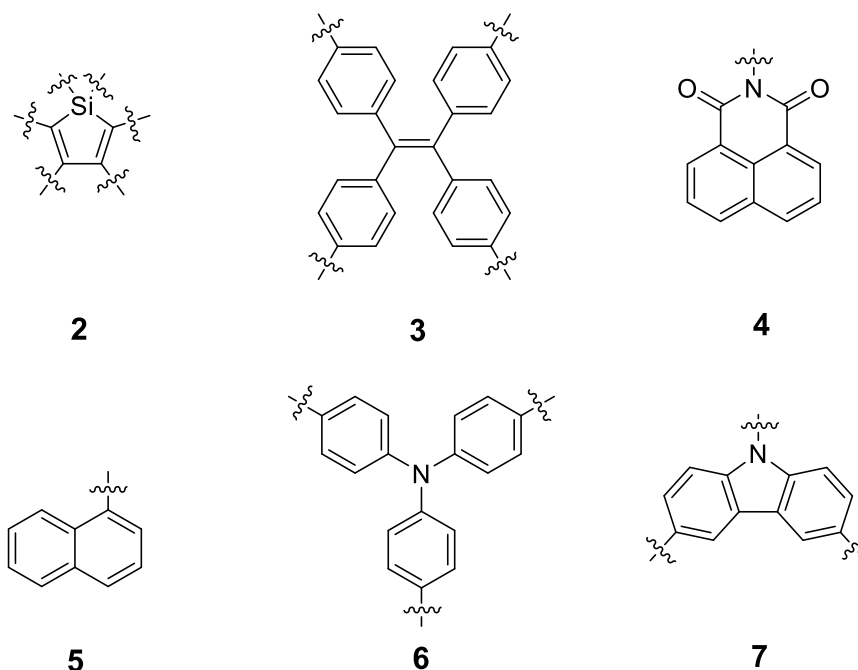
Obrázek 5: Shluk neemisivních monomerů do emisivních agregátů.

Proces AIE nabízí možnost podívat se do emisivních vlastností luminogenních agregátů (sloučenin), ze kterých lze získat informace o vztazích mezi strukturou a vlastnostmi a možnost podívat se na mechanismy interakcí molekul. Takové informace budou důležité pro rozvoj syntéz a vývoj účinných luminogenů. Jelikož je AIE fotofyzikální jev založený na emisi světla prakticky jen v pevném stavu (resp. agregátech), může vést studium mechanismů AIE k nespočetně mnoho technologickým inovacím a aplikacím. [12]

1.2 Sloučeniny s AIE/AIEE

Jak již bylo zmíněno, AIE/AIEE luminogeny mají široké možné aplikace. Mají potenciální využití jako účinné elektroluminiscenční materiály, [13] citlivé chemosenzory, [14][15] biosondy, [16] polovodiče, [17] organické světlo emitující diody (OLED), [18] nebo fotosenzibilizátory. [19]

Základní skelet takovýchto sloučenin může být různorodý. Za všechny můžeme jmenovat deriváty silolů **2** nebo tetrafenylethylenů (TPE) **3**, [20] naftalimidů (NI) **4**, [21] benzenů, naftalenů **5** a dalších acenů, [6] imidazolů a trifenylaminů (TPA) **6**, [10] dihydropyridinů, [11] nebo třeba karbazolů **7** [22] (Obrázek 6).



Obrázek 6: Přehled základních skeletů sloučenin vykazujících AIE/AIEE.

1.3 Syntéza sloučenin vykazujících AIE/AIEE

Sloučeniny vykazující AIE/AIEE jsou ze strukturního hlediska nejčastěji deriváty s konjugovaným systémem π -vazeb, jak vyplývá i z *Obrázku 6*. Tyto sloučeniny jsou nejčastěji připravovány za pomoci kondenzačních, C-C cross-couplingových reakcí (např. Suzukiho-Miyauraova^[23], Sonogashirova^[24] nebo Hornerova-Wadsworthova-Emmonsova^[22] typu) a C-N cross-couplingových reakcí (Buchwaldovy-Hartwigovy^[25] či Ullmanovy reakce^[26]). Vybrané typy derivátů, včetně jejich syntéz, jsou diskutovány níže.

1.3.1 Syntéza monosubstituovaných TPE

Základním specifikem TPE skeletu je, že všechny fenylové kruhy jsou vytočeny mimo rovinu centrálního ethenu o cca 50°. Takováto konformace velmi účinně zabraňuje π - π interakcím a následnému vrstvení jednotlivých TPE na sebe. Mezi π -elektrony fenylových kruhů jedné molekuly TPE a atomy vodíku fenylových kruhů druhé molekuly tak dochází ke vzniku vodíkových vazeb C-H... π . Pomocí nich je poté konformace zpevněna a nedochází k volné rotaci. Díky tomu se stává TPE vysoce emisivní v agregovaném stavu. TPE se snadno zavádí do různých druhů chromoforů a je tak schopen vytvořit vhodné luminogeny disponující AIE/AIEE např. pro výrobu účinných nedopovaných OLED.^[27]

Mnoho z nich (nejen deriváty TPE ale i další, které budou zmíněny dále) disponuje jevem zvaným mechanochromní luminiscence (ML). Mechanochromní (piezochromní) luminiscenční materiály jsou schopny změnit barvu své emise na základě vyvinutí tlaku nebo jiné mechanické síly (mletí, drcení či tření). Tento proces je zpravidla vratný a k jeho dosažení je třeba využít jiný vnější podnět, např. vystavení parám vhodného rozpouštědla či změnou teploty.^[28]

TPE je jedním z nejpoužívanějších základních skeletů u sloučenin s AIE/AIEE. Mezi monosubstituované TPE deriváty můžeme řadit thiofenový derivát **10**. Ten byl připraven z výchozího bromderivátu **8** a boronové kyseliny **9**. Reakce probíhala za podmínek Suzukiho-Miyauraova cross-couplingu. Finální produkt **10** byl získán s výtěžkem 41 % jako žlutá krystalická látka (*Schéma 1*).^[23]

Po bližším zkoumání vykazovala sloučenina **10** dvě polymorfní struktury. Ty vykazovaly zářivě zelenou barvu při drcení, a to za denního světla a při pokojové teplotě. Toto chování je přisuzováno již právě zmiňované ML. V budoucnu může být látka **10** využita v displejích či senzorech.^[23]

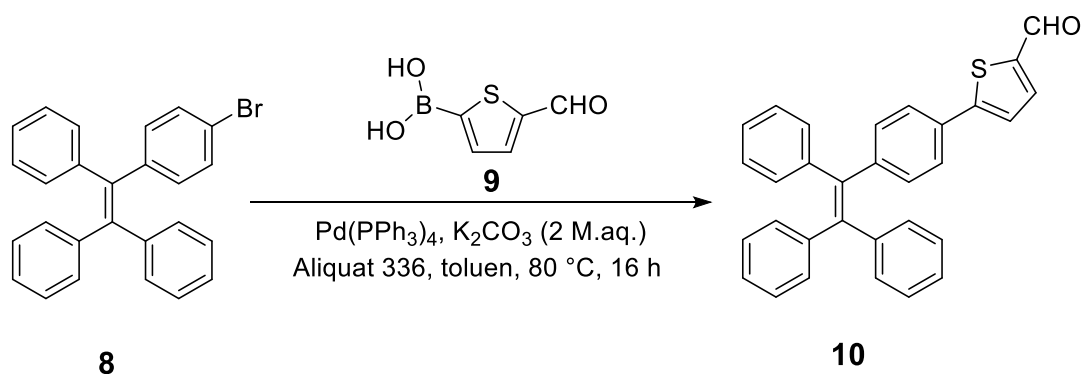


Schéma 1: Syntéza polymorfní sloučeniny **10**.

Dalším příkladem monosubstituovaného TPE je sloučenina **15**. Ta byla připravena dvoukrokovou reakcí z benzofenonu **12**. Ten byl nejprve podroben reakci s 4-bromofenylacetonitrilem **11** v benzenu s hydridem sodným. Po ukončení reakce byl získán meziproduct **13**, který byl předložen do baňky s boronovou kyselinou **14**. Reakce probíhala za podmínek Suzukiho-Miyauraova cross-couplingu (*Schéma 2*). Produkt byl získán s výtěžkem 88 %.^[29]

Sloučenina **15** vykazuje intenzivní modrou emisi. Pokud je látka vystavena mechanickému působení (drcení, mletí, ...), její emise se změní na žlutou a zeslábne. Emise je reverzibilní a může tedy dojít k jejímu navrácení na modrou pomocí zahřívání

nebo pomocí par rozpouštědla. Jedná se tedy o jev, který naznačuje reverzibilní mechanochromní luminiscenci. Potenciálním využitím sloučeniny **15** by tak mohlo být uplatnění v přepisovatelných optických zařízeních nebo OLED.^[29]

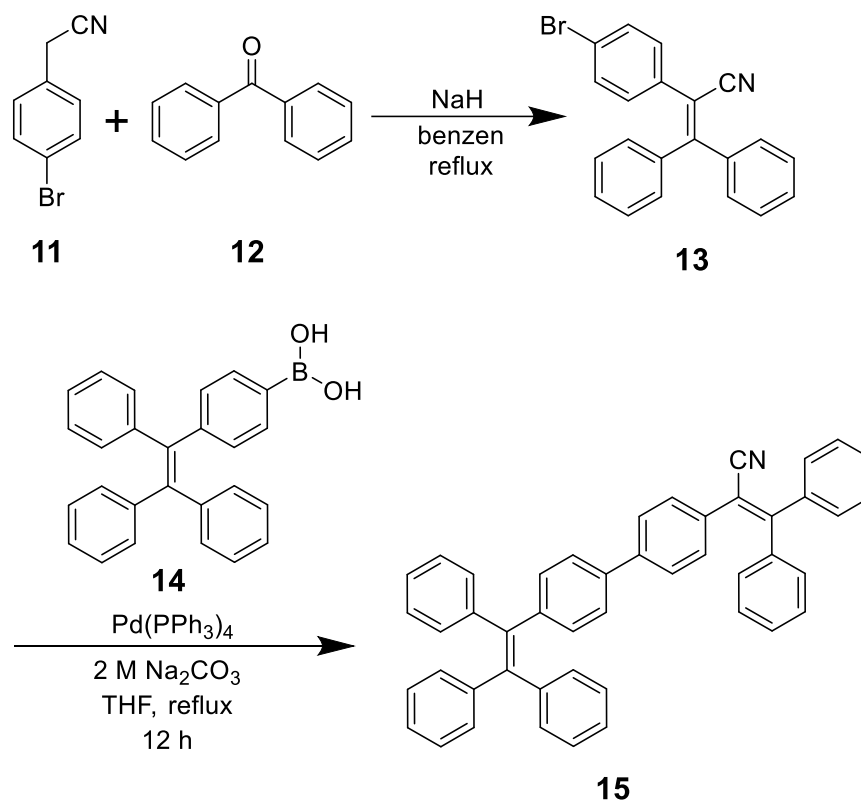


Schéma 2: Syntéza mechanochromní sloučeniny **15**.

1.3.2 Syntéza disubstituovaných TPE

Příkladem využití disubstituovaných derivátů TPE může být diboronová kyselina **17** a její schopnost reakce s vicinálními dioly. Její syntéza vycházela z dibrom TPE **16**, který byl nejprve lithiován a následně proběhla transmetalace lithia za bor. V posledním kroku došlo k vykyselení pomocí HCl (*Schéma 3*). Produkt **17** byl získán jako žlutá pevná látka s výtěžkem 54 %.^[30]

Bylo prokázáno, že sloučenina **17** může reagovat s různými dioly ve vodném prostředí. V roce 2011 tak Liu a spol. využili sloučeninu **17** pro specifickou detekci glukózy. Řetězovou reakcí dvou alkoholových jednotek v glukóze se dvěma kyselinami **17** vzniká oligomer, který vykazuje emisi.^[31]

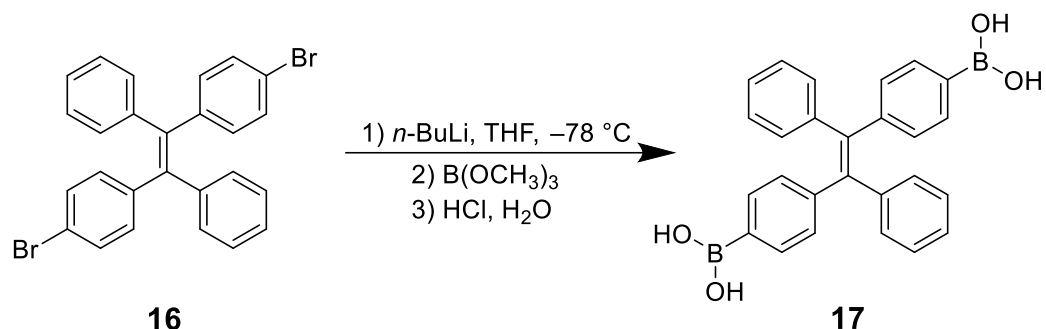
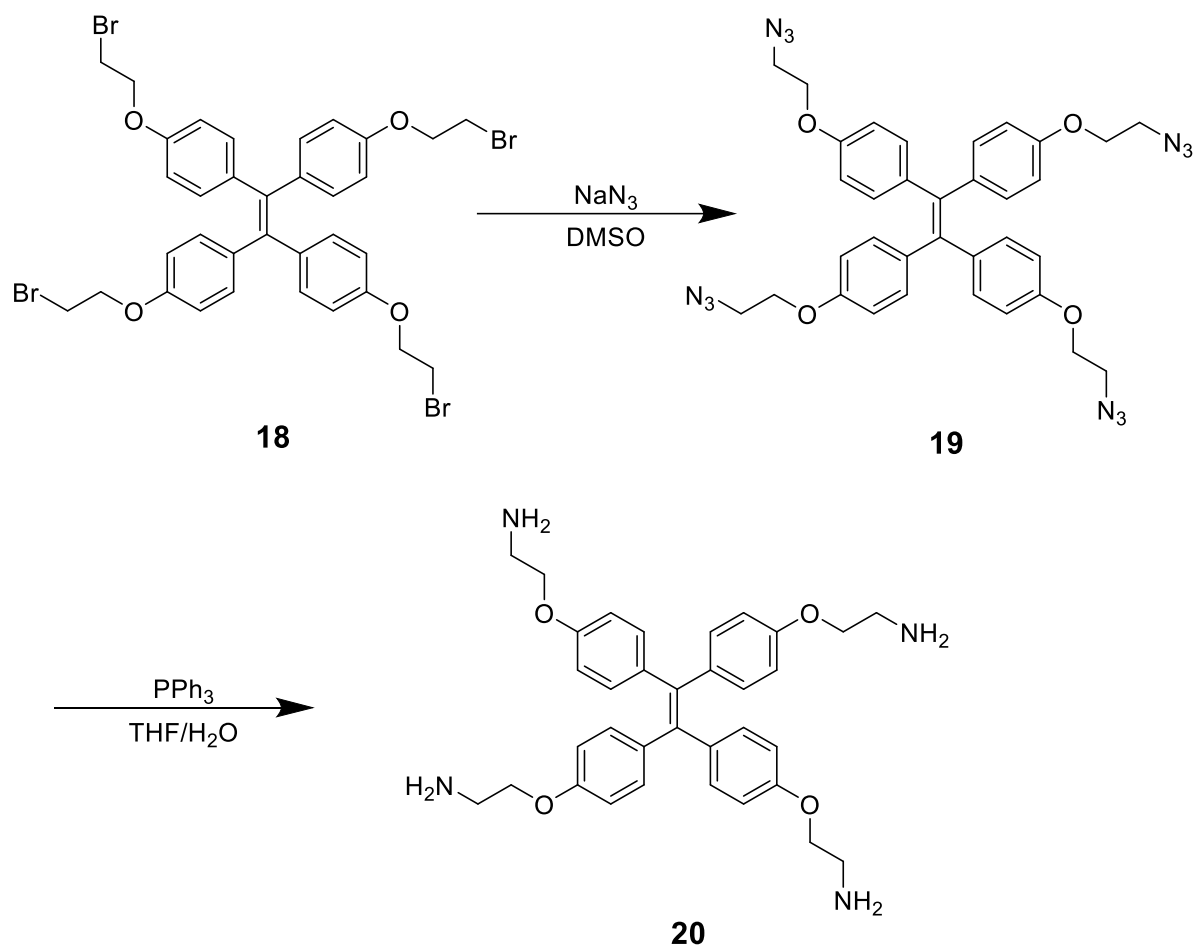


Schéma 3: Syntéza sloučeniny 17.

1.3.3 Syntéza tetrasubstituovaných TPE

Potenciálně zajímavým využitím derivátů s AIE/AIEE může být i diagnostika různých onemocnění, jako je například COVID-19. Ve studii Liua a spol. z roku 2021 byly vybírány a zkoumány vhodné deriváty pro detekci nukleových kyselin a pro imunologické testování. Toto využití by v budoucnu mohlo přispět k vývoji diagnostických souprav s vyšší účinností, citlivostí a přesností. [32]

Jedním ze zástupců pro imunologické testování byl i TPE **20** nesoucí na periferii čtyři aminoskupiny. Ten byl připraven dvukrokovou reakcí z tetrabrom derivátu **18**. V prvním kroku došlo nukleofilní substitucí azidem sodným ke vzniku meziprojektu **19**. Ten byl následně redukován pomocí trifenylofosfinu za vzniku produktu **20** v podobě bílého prášku s 90% výtěžkem (Schéma 4). Při titraci této látky specifickými nukleotidy pak docházelo k nárůstu emise. [33]

Schéma 4: Syntéza tetrasubstituovaného TPE **20**.

Další, relativně jednoduchý, derivát TPE **22** byl syntetizován McMurryho reakcí z výchozího substituovaného benzofenonu **21**. Reakce probíhala přikapáváním TiCl_4 do THF s následným přidavkem práškového Zn v pyridinu a roztoku ketonu **21** (Schéma 5). TPE **22** byl touto reakcí získán ve výtěžku 85 %.^{[34][35]}

Látka **22** byla vybrána jako materiál potencionálně vhodný pro bezpečnostní inkousty proti padělání peněz. Demonstrace tohoto využití byla provedena na číselné hodnotě bankovky, na kterou byl natištěn roztok **22**. Číselná hodnota vykazovala azurovou fluorescenci pod UV světlem. Následným zahřátím docházelo ke změně fluorescence na modrou. Škrábáním číselné hodnoty se pak emise vrátila zpět na azurovou. Tento proces je pak reprodukovatelný.^[35]

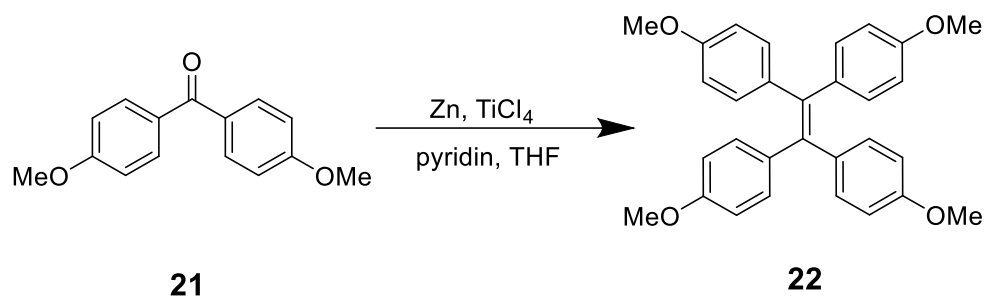
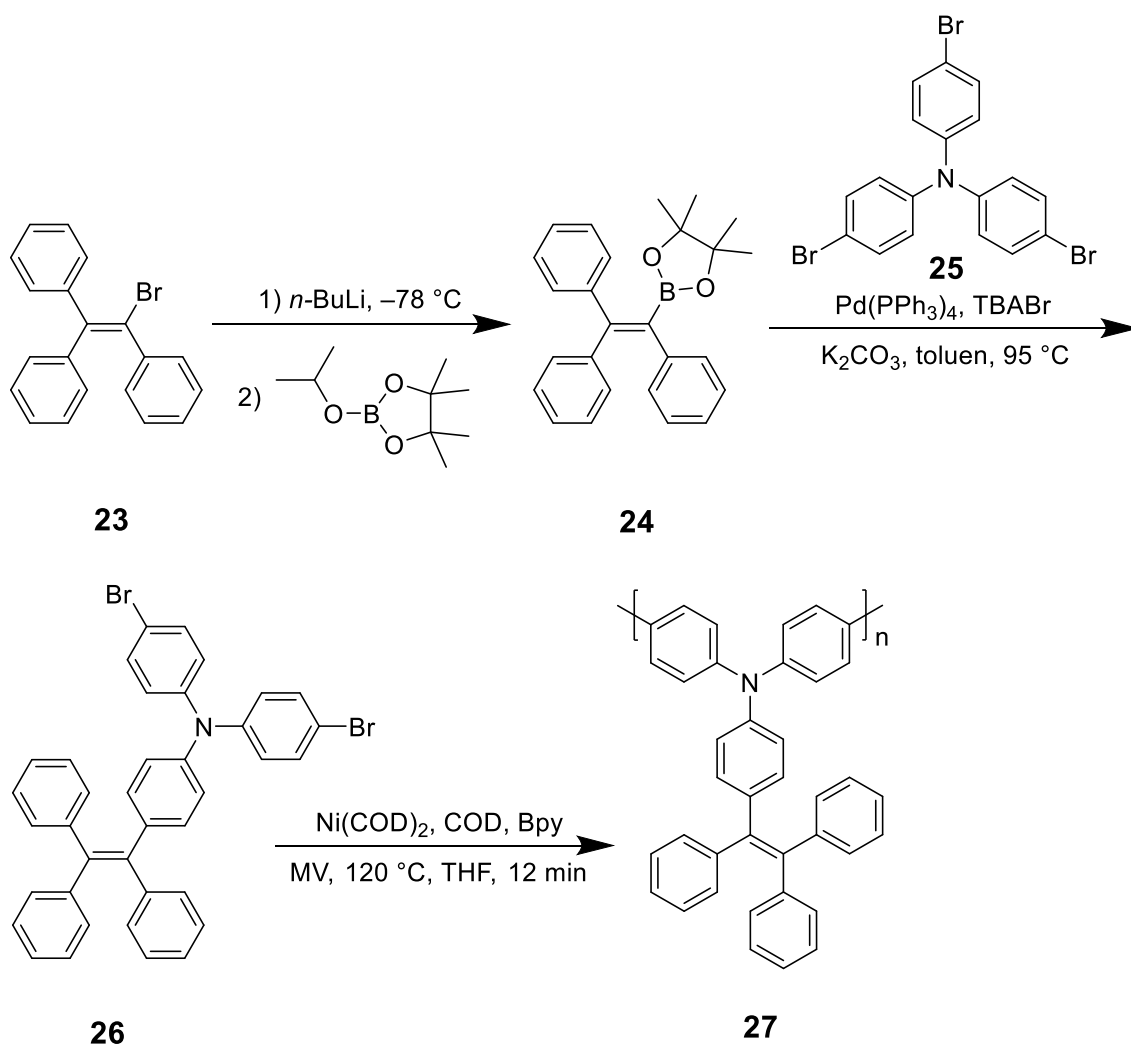


Schéma 5: Syntéza fluorescenční sloučeniny **22**.

1.3.4 Syntéza polymerních TPE

Bylo zjištěno, že AIE mohou vykazovat i polymerní sloučeniny obsahující TPE jednotku. Polymer **27** byl připraven vícekrokovou reakcí. Reakční sekvence vycházela z bromderivátu **23**, který byl podroben lithiaci a transmetalaci za vzniku meziprojektu **24**. Ten následně reagoval s bromovaným TPA **25** za podmínek Suzukiho-Miyaurova couplingu za vzniku monomeru **26**. Finální polymer **27** byl získán polymerizací monomeru **26** takzvaným Yamamotoovým couplingem (*Schéma 6*). Finální krok (polymerace) byl proveden s výtěžkem 61 % za vzniku polymeru se zelenou emisí. ^[36]

Finální polymer **27** vykazoval modrozelenou až modrou emisi a byl použit jako materiál pro detekci nitroaromatických molekul v pevné fázi, zde konkrétně TNB. Polymer vykazoval vysokou citlivost a vynikající reverzibilitu. Díky těmto výsledkům bylo možné uplatnit tento materiál v technice vhodné k detekci nitroaromatických sloučenin (výbušnin). ^[36]

Schéma 6: Syntéza chemosensoru **27** pro detekci výbušnin.

1.3.5 Syntéza substituovaných NI

Jak je známo z předchozích biologických výzkumů, NI mají slibné vlastnosti s ohledem např. na vysoké protinádorové účinky v lidských buňkách.^[37] U sulfonovaných derivátů NI bylo zjištěno, že mají selektivní antivirovou aktivitu v organismu vůči viru HIV-1.^[38] Naopak bromované NI mohou působit jako fotochemoterapeutika.^[39]

Finální NI **32** bylo syntetizováno ve dvou krocích. V prvním kroku byla na piperazinový kruh derivátu **28** zavedena pyridinová jednotka pomocí sloučeniny **29** za vzniku meziprojektu **30**. Ten podléhal následné reakci se sloučeninou **31** za vzniku produktu **32** ve formě žluté pevné látky s výtěžkem 73 % (Schéma 7).^[40]

Bylo zjištěno, že sloučenina **32** ve vodných roztocích selektivně detekuje Hg^{2+} ionty oproti jiným jedno, dvoj i trojmocným iontům. Přidáním tohoto iontu k látce **32**

byla zvýšena její emise cca 10x. Navíc byla schopna detekovat Hg^{2+} i v živých buňkách, což z ní dělá vhodnou látku pro detekci těchto iontů v organismu. [40]

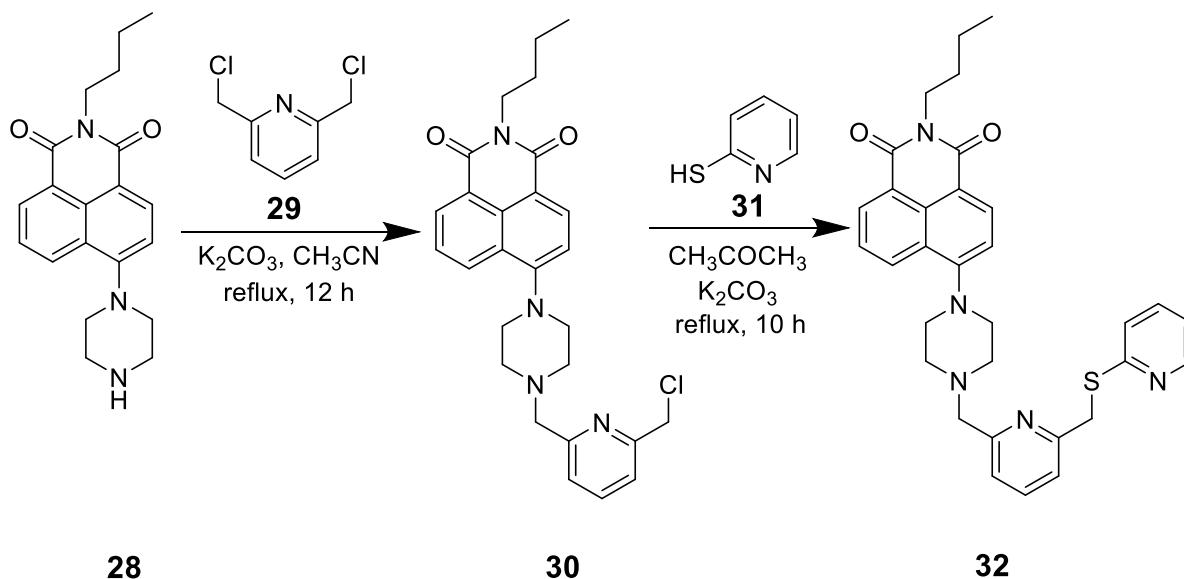


Schéma 7: Syntéza NI derivátu **32** vhodného pro detekci rtuťnatých iontů.

Dalším zástupcem je derivát **34**, připravený jedнокrokovou syntézou z výchozího anhydridu **33** a hexanaminu, vznikající ve výtěžku 95 % jako bílý prášek (Schéma 8). Pomocí elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že sloučenina **34** tvoří relativně monodisperzní molekulární nanočástice. Z měření UV/Vis bylo rovněž prokázáno, že dochází k tvorbě J-agregátů a vytváří antiparalelní uspořádání head to head. [41]

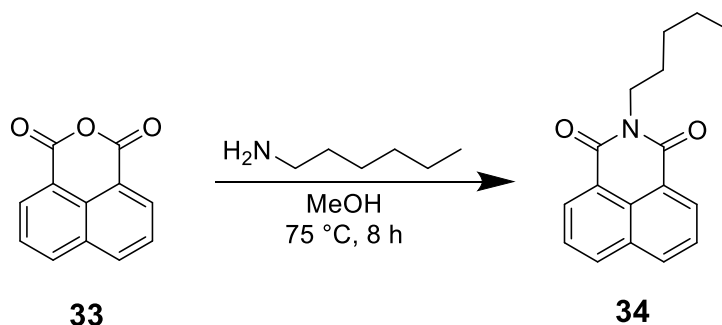


Schéma 8: Syntéza sloučeniny **34** tvořící J-agregáty.

V roce 2017 Gopikrishna a spol. připravili sérii luminogenů obsahujících *N*-cyklohexyl NI jednotku. Jednou z nich je i sloučenina **38**, která vznikla dvoukrokovou reakcí z výchozího bromderivátu **35**. Ten podléhal nejprve reakci s boronovou kyselinou **9** za podmínek Suzukiho-Miyauraova cross-couplingu. Vzniklý meziprodukt

36 byl následně podroben Knoevenagelově reakci s *9H*-fluorenem **37**. Produkt **38** vznikl jako oranžová pevná látka s celkovým výtěžkem 59 % (Schéma 9).^[42]

Za zmínku stojí, že luminogeny s thiofenovou jednotkou vykazovaly silnou aktivitu AIEE a v jejich agregovaném stavu docházelo ke vzniku J-agregátů, a tudíž k velkému bathochromnímu posunu emise. Pokud se thiofenová jednotka nahradila benzenovou, docházelo ke zhášení emise mechanismem ACQ. Všechny tyto luminogeny však vykazovaly vynikající solvatochromismus. Z výše zmíněných důvodů autoři považují za možné jejich aplikace v OLED či bioimagingu.^[42]

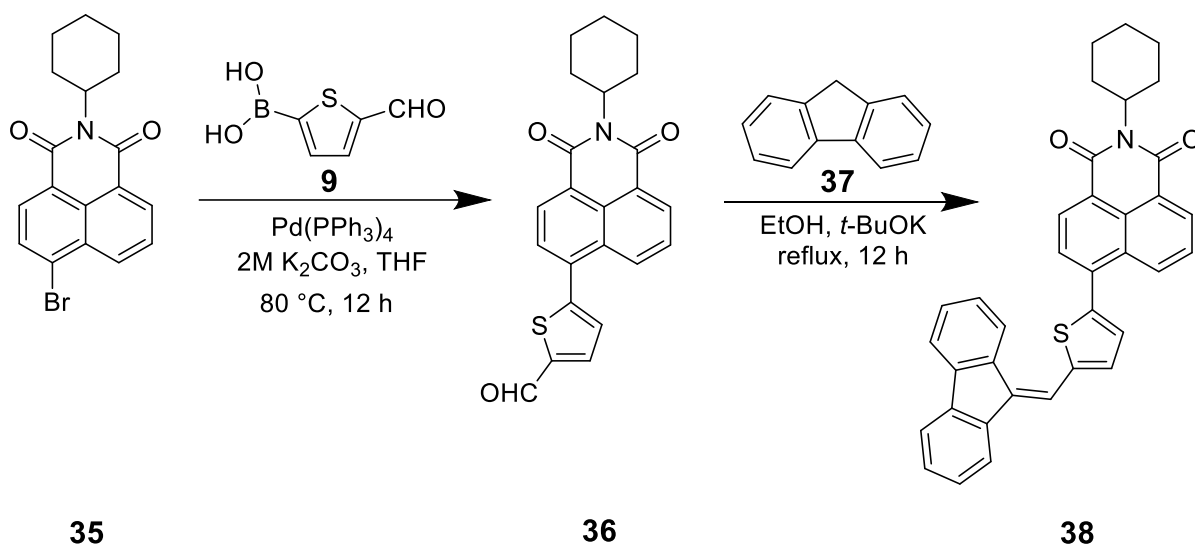


Schéma 9: Syntéza NI luminogenu **38**.

1.3.6 Syntéza disubstituovaných naftalenů

Hojně využívány jsou i deriváty naftalenů. Takovým je i imin **41**. Ten byl připraven jednoduchou jedнокrokovou syntézou z výchozího 2-aminoanthracenu **39** a naftalenu **40** v MeOH (Schéma 10). Produkt byl získán jako žlutá krystalická látka s výtěžkem 84 %.^[43]

Derivát **41** se ukázal jako velmi dobrý ligand pro reakce s ionty. Anthracenová část molekuly, která je hydrofobní, zapříčiňuje nerozpustnost molekuly ve vodě. To má za následek tvorbu silných agregátů. Materiál má vynikající schopnost detekce rtuťnatých iontů, v jejichž přítomnosti dochází ke zhášení emise, a to i při koncentracích přibližně 3 ppb.^[43]

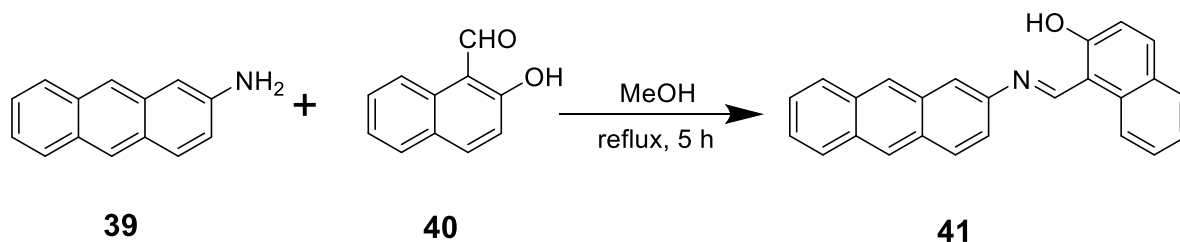


Schéma 10: Syntéza materiálu pro detekci iontů těžkých kovů **41**.

Další z derivátů naftalenu schopných detekce je sloučenina **43**. Ta byla syntetizována jednoduchou jedнокrokovou reakcí aldehydu **40** a aminofenolu **42**. Produkt **43**, který se vyloučil po 4 hodinovém míchání reakční směsi, byl izolován po přečištění v podobě oranžově zbarvených krystalů ve výtěžku 85 % (Schéma 11).^{[44][45]}

Sloučenina **43** se ukázala jako vhodný materiál pro detekci vlhkosti v potravinách. K provedení experimentu byly vybrány určité potraviny, kde část obsahovala vlhkost a část byla vysušena v sušárně. Při smíchání vzorku potraviny s roztokem látky **43** docházelo ke zvýšení intenzity emise (vzorky obsahující vlhkost), nebo se intenzita emise neměnila (pro vzorky vysušené).^[45]

Rovněž byla prokázána schopnost sloučeniny **43** v roztocích detekovat ionty. V roztoku DMSO/voda v poměru 1:9 byla prokázána schopnost detekce vůči hliníovým iontům v jejichž přítomnosti došlo k výraznému nárůstu emise.^[44] Naopak ve 40% roztoku MeOH byla potvrzena schopnost selektivně detekovat měďnaté ionty v jejichž přítomnosti došlo ke zhasnutí emise.^[45]

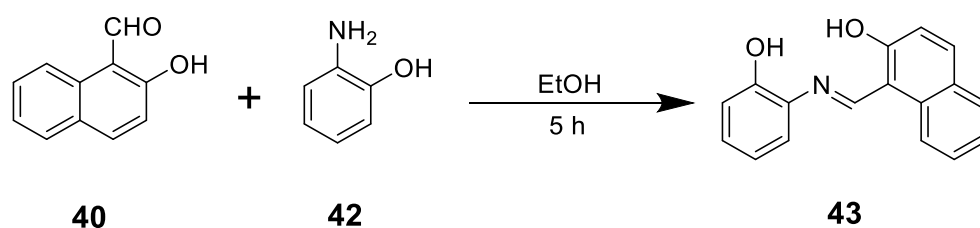


Schéma 11: Syntéza derivátu **43** pro detekci vlhkosti.

1.3.7 Syntéza monosubstituovaných anthracenů

Plochost anthracenové jednotky je její nespornou výhodou při syntéze v supramolekulární chemii. Jelikož disponuje velkou plochou π -elektronů, je vhodným kandidátem k tvorbě uspořádaných aromatických interakcí v roztoku a v pevném stavu.^{[46][47]}

Anthracen může vystupovat jako fluorofor (např. při fluorescenčním značení), a to zejména díky jeho dobrým vlastnostem, jako jsou vysoký kvantový výtěžek fluorescence a dobře rozlišitelné absorpční a emisní pásy při měření UV/Vis.^[48]

V roce 2018 Liu a spol. připravili sloučeninu **48**, jejíž syntéza vychází z bromanthracenu **44**, který byl lithiován a ke směsi byl následně přidán difenylacetaldehyd **45** za vzniku meziprojektu **46**. Jeho dehydratací monohydrátem *p*-toluensulfonové kyseliny **47** vznikl produkt **48** ve výtěžku 62 % jako světle žlutá pevná látka (Schéma 12).^[49]

Sloučenina **48** našla využití v optoelektronice jako vysoce výkonný organický polovodič s děrovou vodivostí. Anthracenová jednotka zde zajišťovala funkci polovodiče a difenylethylenové jednotky vykazovala AIE. Materiál rovněž vykazoval J-agregaci.^[49]

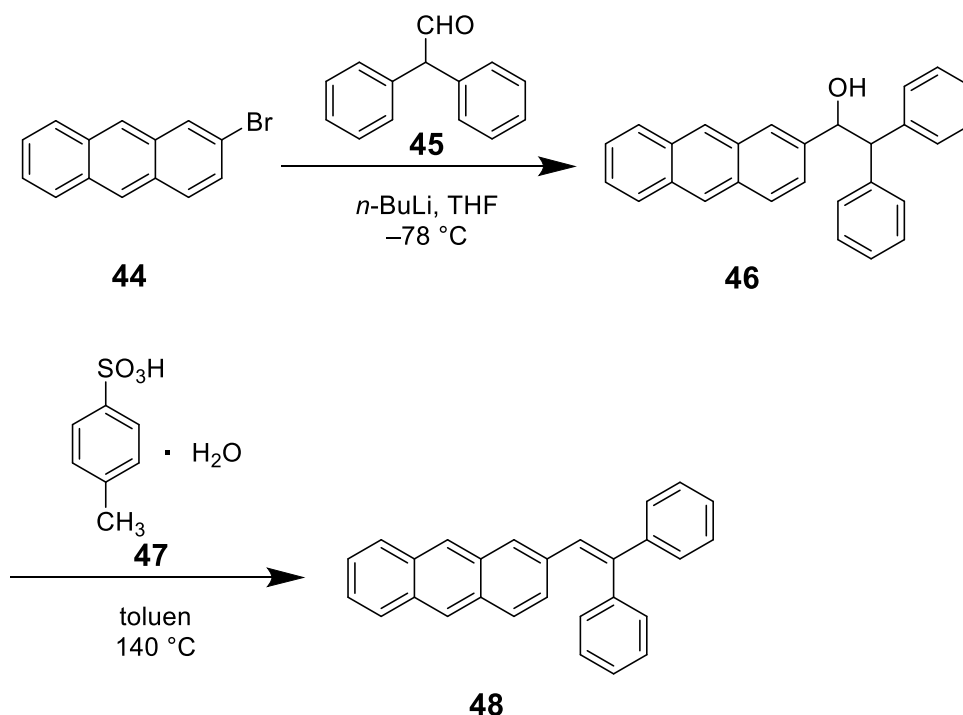


Schéma 12: Syntéza organického polovodiče **48**.

1.3.8 Syntéza monosubstituovaných TPA

TPA jednotky jsou díky svým vlastnostem schopny zvyšovat rozpustnost sloučenin. Rovněž jsou to donory (D) elektronů, a tak za přítomnosti akceptorních (A) jednotek v molekule může docházet k delokalizaci elektronů.^[50] Tyto látky pak lze označit jako push-pull sloučeniny. Interakce mezi D-A pak bývá označována jako intramolekulární přenos náboje (ICT). Kombinací donoru a akceptoru vzniká nový molekulární orbital, který má nižší energii.^[51]

TPA deriváty jsou široce zastoupeny mezi AIE/AIEEgeny. Mezi monosubstituované TPA patří sloučenina **51**, která byla připravena kondenzační reakcí z výchozího aldehydu **49** a pyridinové soli **50** (Schéma 13). Produkt **51** byl izolován jako červenohnědý prášek s výtěžkem 71 %.^[52]

Sloučenina **51** vykazovala dobrou rozpustnost ve vodě díky existenci hydrofilní části (kvartérní amoniové soli) a zároveň vykazovala i AIE. Díky těmto vlastnostem má potenciál sloužit jako světelná sonda pro bioimaging nebo jako fotosenzibilátor. Dokáže rychle a specificky obarvit plazmatickou membránu, která je poté v kontrastu s buněčným pozadím. Rychlost obarvení může záviset na rychlosti difúze do plazmatické membrány, a to především díky kladně nabitě části molekuly. Fotosenzibilní vlastnosti umožňují průzkum rakovinotvorných buněk pomocí fotodynamické terapie (PDT).^[52]

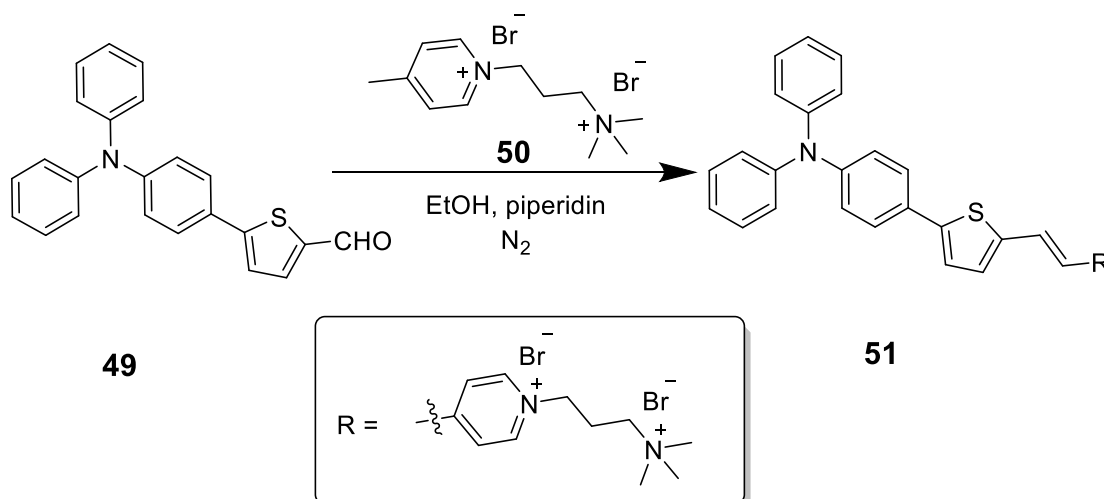


Schéma 13: Syntéza sloučeniny **51** pro PDT.

Dalším zástupcem monosubstituovaných TPA je sloučenina **56**, která byla připravena dvoukrokovou reakcí z výchozí boronové kyseliny **52**. Ta byla podrobena Suzukiho-Miyauraově cross-couplingu s halogenderivátem **53** za vzniku meziprojektu

54. V druhém kroku byl z meziprojektu **54** připraven imin reakcí s benzendiaminem **55** (Schéma 14). Sloučenina **56** byla získána jako žlutý pevný produkt ve dvou krocích s celkovým výtěžkem 64 %.^[53]

Sloučenina **56** je sama o sobě fluorescentní. Hydroxyskupina a atomy dusíku imino a aminoskupiny však mohou tvořit komplexy s UO_2^{2+} , kdy na jednu jednotku UO_2^{2+} připadají dvě jednotky sloučeniny **56**. Po vzniku komplexu pak dochází ke zhášení fluorescence. Látku **56** lze využít jako selektivní a citlivý detektor uranylových iontů v různých zdrojích vody (např. odpadní, pitná atd.). Rovněž mohou být využity pro detekci UO_2^{2+} v buňkách živých organismů.^[53]

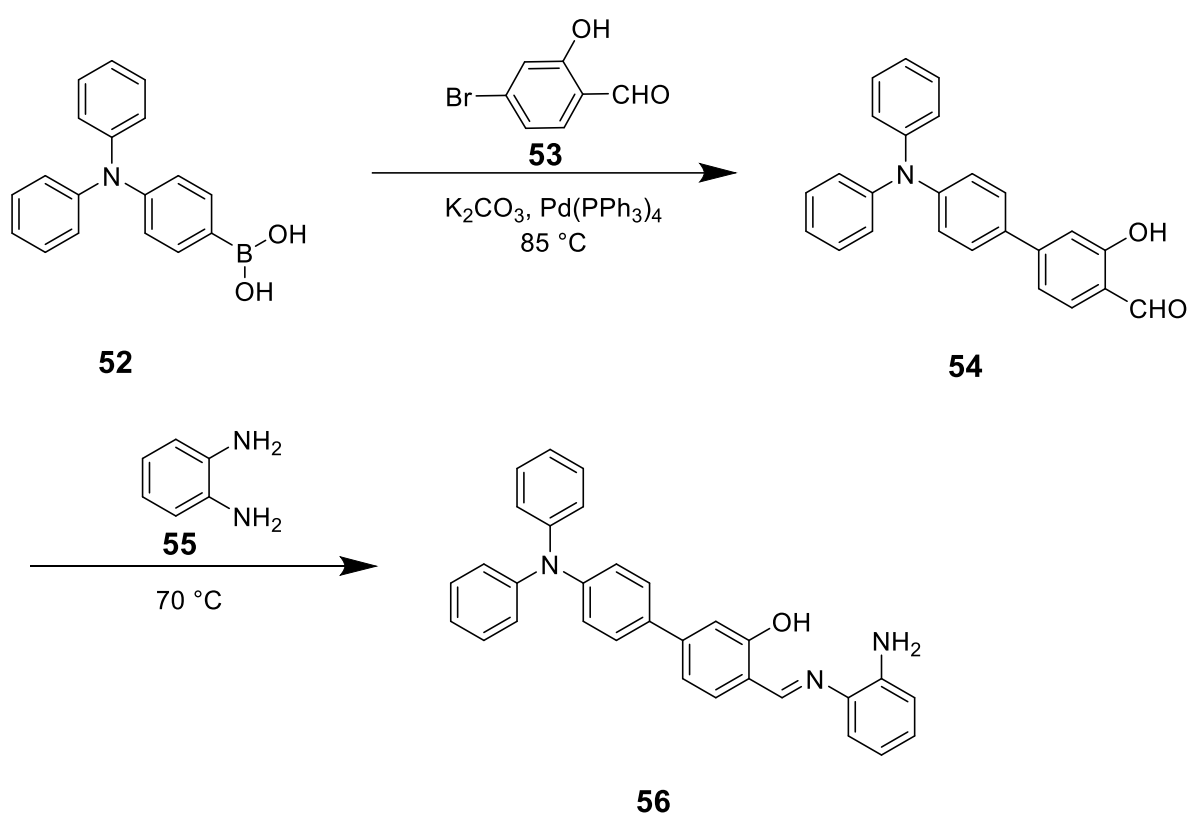


Schéma 14: Syntéza detektoru uranylových iontů **56**.

1.3.9 Syntéza trisubstituovaných TPA

V roce 2012 byl syntetizován symetrický tripodální TPA **59** několika krokovou reakční sekvencí vycházející z benzofenonu **12** a substituovaného benzenu **11**. Meziprojekt **13** byl poté podroben reakci s bis(pinakolato)diboranem za vzniku sloučeniny **57**. Ta následně podléhala trojnásobnému Suzukiho-Miyaurově cross-couplingu s jodovaným TPA **58** za vzniku žluté pevné látky **59** s celkovým výtěžkem

45 % (Schéma 15). Tento luminogen může být aplikován v optoelektronických zařízeních a biofotonice. [54]

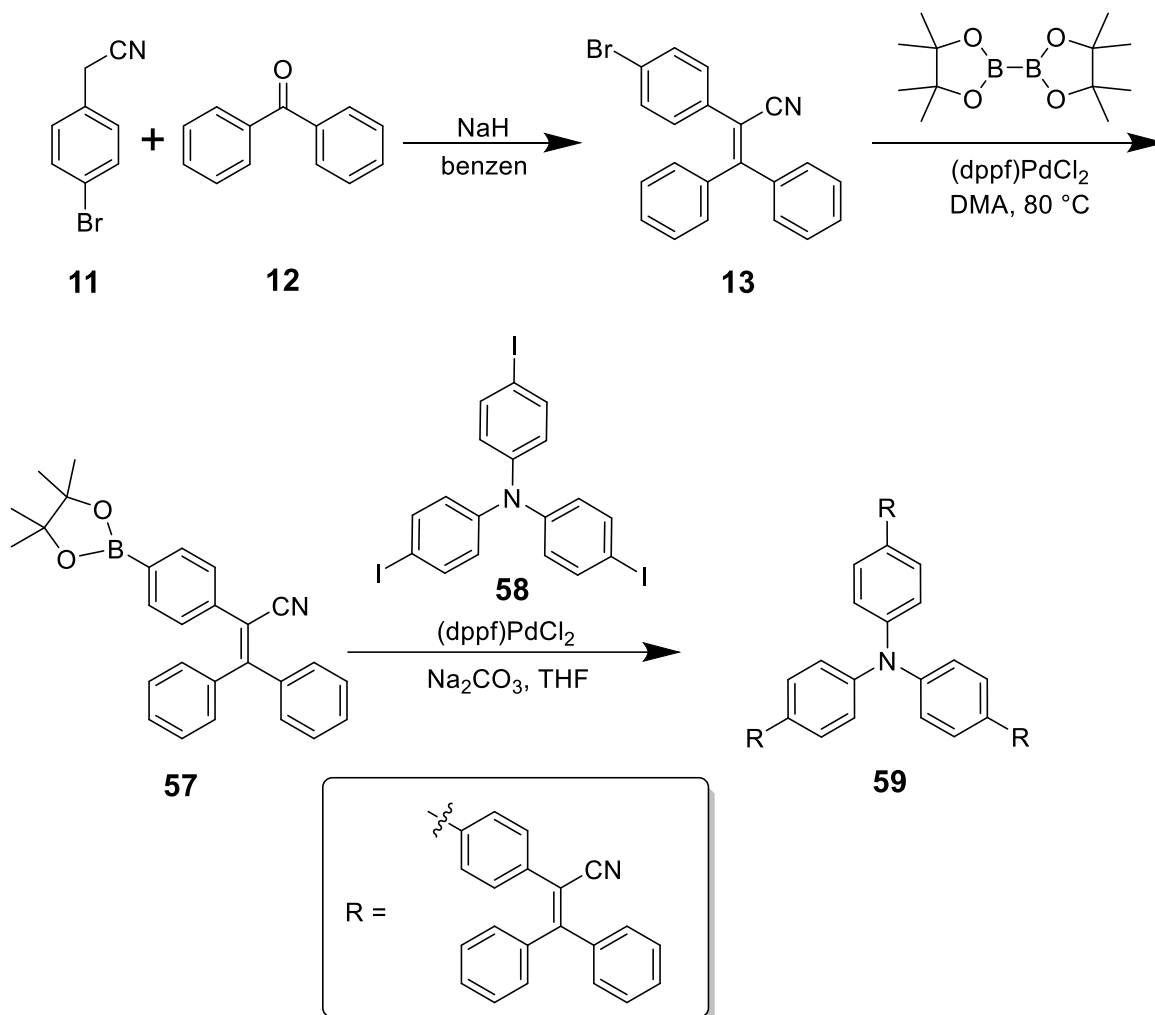


Schéma 15: Syntéza luminogenu **59** s možnou aplikací v biofotonice.

Dalším typem trisubstituovaných push-pull derivátů TPA s π -systémem prodlouženým o vinylové π -můstky může být derivát **65** v uspořádání D- π -A- π -A- π -D. Jako donorní skupina zde vystupuje TPA a akceptorem jsou nitrilové jednotky. [26]

Takový derivát byl připraven z výchozího aldehydu **60**, který byl podroben dvojnásobné jodaci za vzniku meziprojektu **61**. Ten podléhal Ullmannově reakci s difenylaminem **62**, za vzniku meziprojektu **63**. Reakcí s nitrilem **64** byla získána červená pevná látka **65** s celkovým výtěžkem 16 % (Schéma 16). Látka vykazovala silnou AIEE a tvořila J-agregáty. Potenciálním využitím může být aplikace v OLED jako dopovaná barviva. [26]

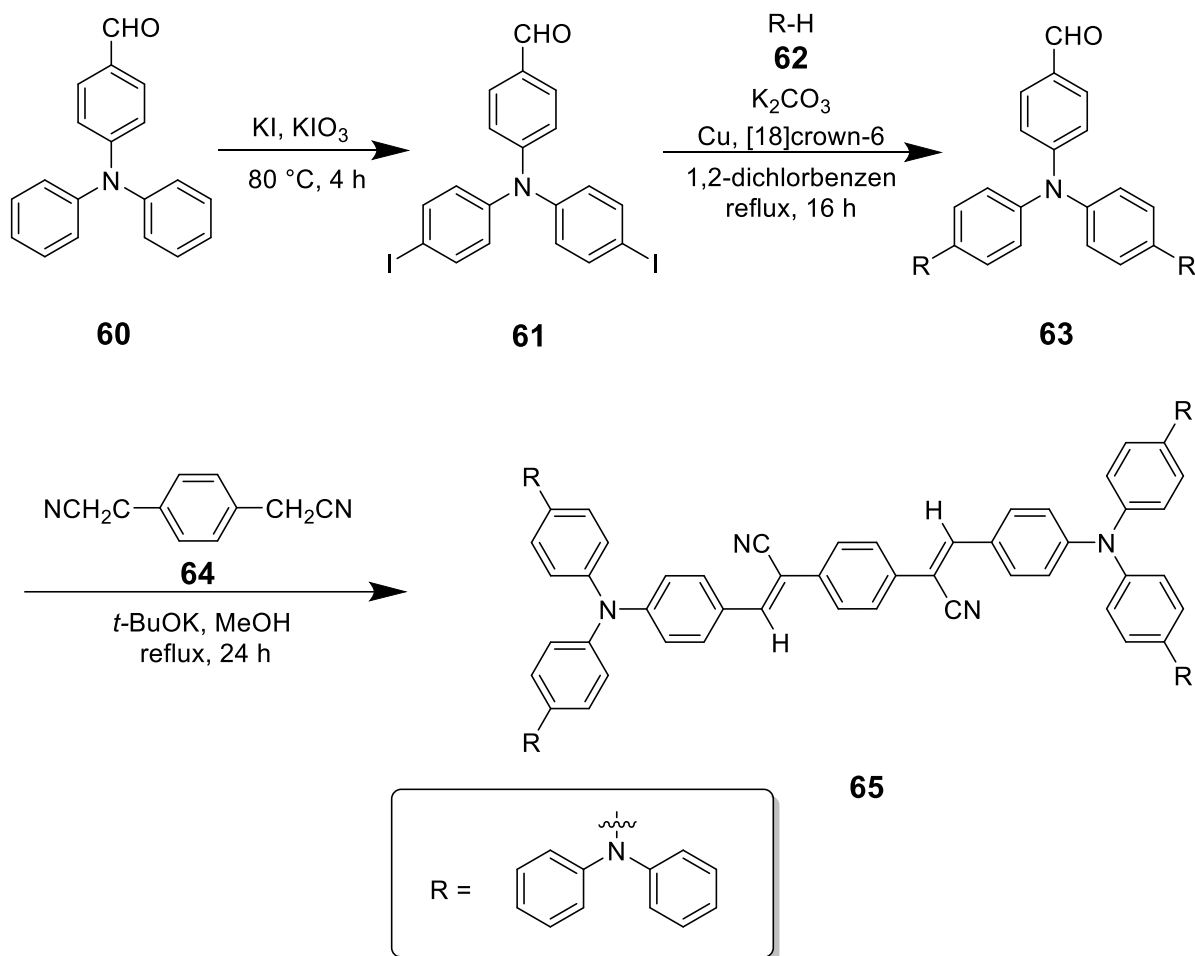


Schéma 16: Syntéza látky **65** vykazující silnou AIEE.

Trisubstituovaný TPA **72** byl připraven čtyřkrokovou reakční sekvencí z výchozího substituovaného benzenu **66** a anilinu **67**. Pomocí dvojnásobného C-N couplingu vznikl meziprodukt **68**, na který byla následně zavedena karbonylová skupina Vilsmeierovou-Haackovou formylací za vzniku meziproduktu **69**. Ten byl podroben reakci s karbonitrilem **70**. Vzniklý meziprodukt s nitro skupinou **71** byl v posledním kroku redukován na příslušný amin **72** (Schéma 17). Daný amin **72** vznikl jako žlutá pevná látka s celkovým výtěžkem 5 %.^[55]

Trisubstituované TPA deriváty mohou být využity pro biofotonové aplikace, konkrétněji pro značení cytoplazmy a regulačního proteinu aktinu v živých buňkách, jak bylo zjištěno pro sloučeninu **72**.^[55]

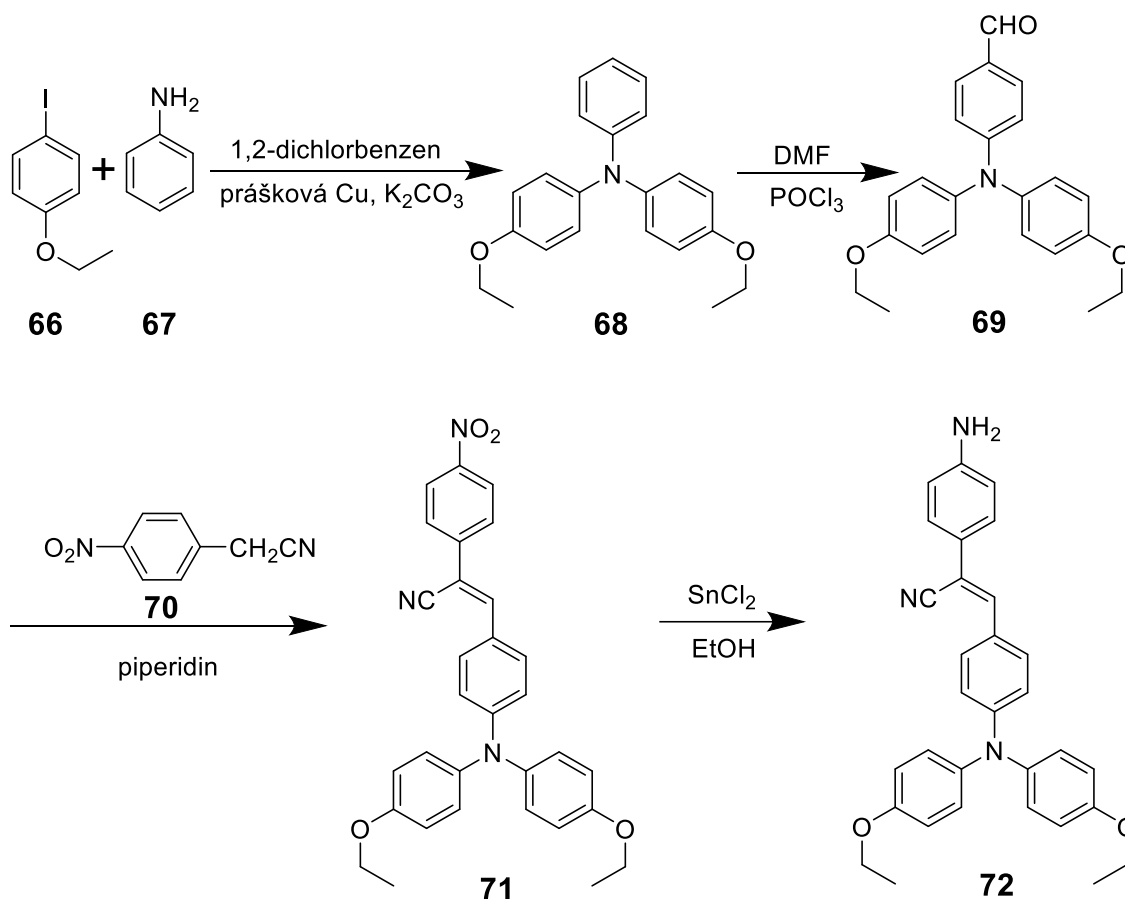
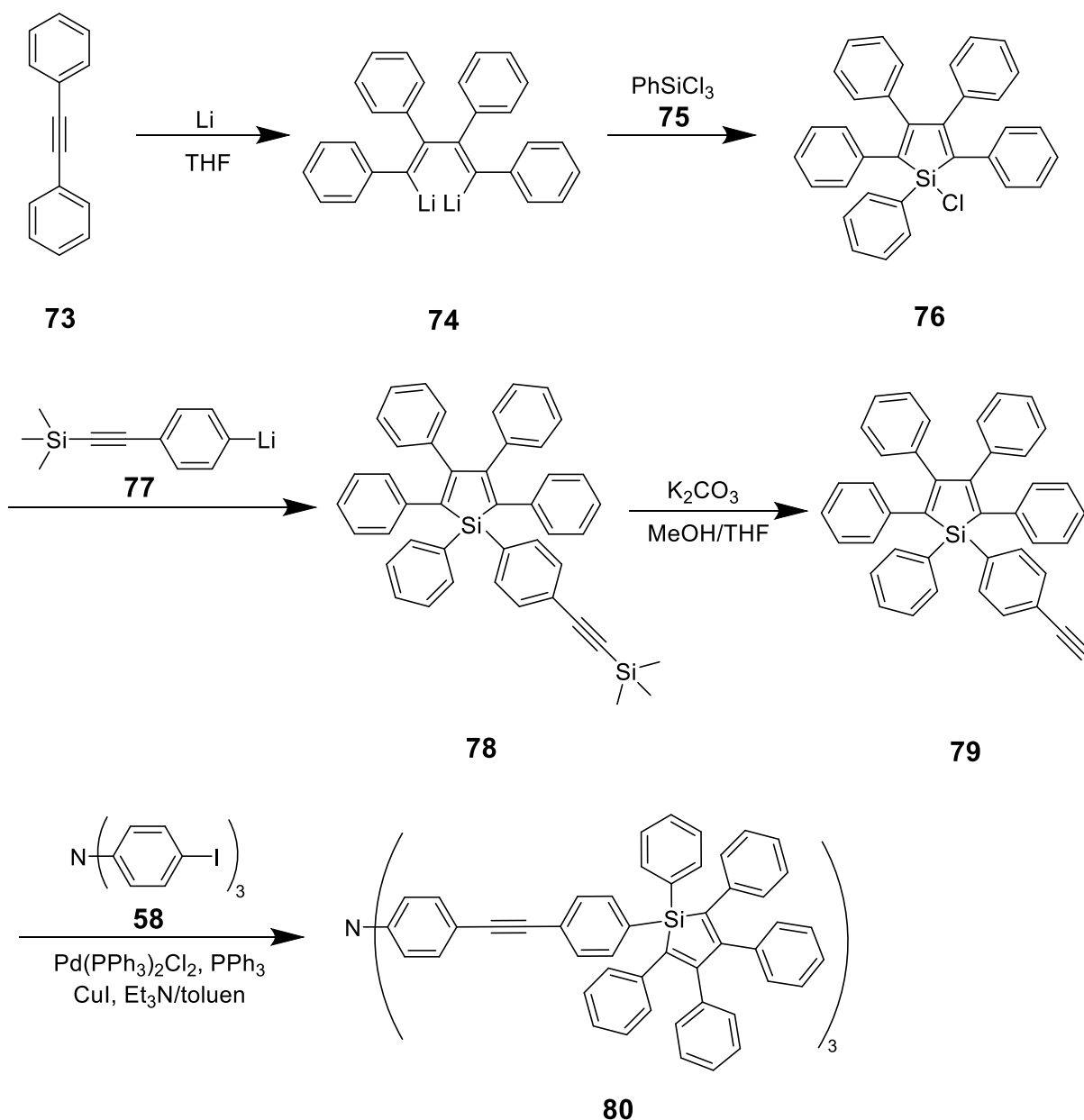


Schéma 17: Syntéza sloučeniny **72** vhodné pro značení proteinů.

V roce 2011 Zhao a spol. připravili sloučeninu **80**, která je kombinací silolové a TPA jednotky. Její syntéza vycházela z difenyl ethylenu **73**, ke kterému bylo přidáno lithium za vzniku meziprojektu **74**. Poté byl reakcí s trichlorfenylsilanem **75** získán silol **76**. K němu byl následně přidán ochráněný ethylen **77** za vzniku meziprojektu **78**. Ten byl poté ochráněn a meziprojekt **79** byl podroben trojnásobnému Sonoghashirově cross-couplingu s jodovaným TPA **58** za vzniku žluté pevné látky **80** s výtěžkem 71 % v posledním kroku (Schéma 18).^[24]

Sloučenina **80** může být vhodná jako chemosensor pro detekci výbušnin. Agregáty tohoto typu totiž obsahují mnoho kavit pro přijetí molekul výbušnin. Ty poté interagují s chromoforem **80**. Výhodou těchto sensorů je, že mohou detekovat výbušniny rozpustné ve vodě.^[24]

Schéma 18: Syntéza chemosensoru pro výbušniny **80**.

1.3.10 Syntéza substituovaných karbazolů

Karbazol je obvykle popisován jako jednotka s rigidní strukturou, významnou planaritou, rozsáhlými optickými vlastnostmi a skvělou biokompatibilitou. Zároveň (jako u TPA) se jedná o donor elektronů. Karbazol se obvykle rozpouští v organických rozpouštědlech. Ve vodě je nerozpustný nebo jen omezeně rozpustný. I přes to mají karbazolové deriváty široké možné aplikace.^[56]

Takovým příkladem je sloučenina **86**, která byla získána celkem tříkrokovou reakční sekvencí z výchozího fluorovaného benzofenonu **81**. Ten reagoval s karbazolem **82** za vzniku karbazolbenzofenonu **83**. Následná Hornerova–

Wadsworthova–Emmonsova reakce s fosfonátem **84** vedla k meziproductu **85**. Ten v posledním kroku reagoval opět s karbazolem **82** za vzniku bílé pevné látky **86** ve výtěžku 61 % (Schéma 19). Potenciálním využitím této sloučeniny by mohla být aplikace v OLED jako dioda s modrou emisí nebo jako fluorescenční senzor.^[22]

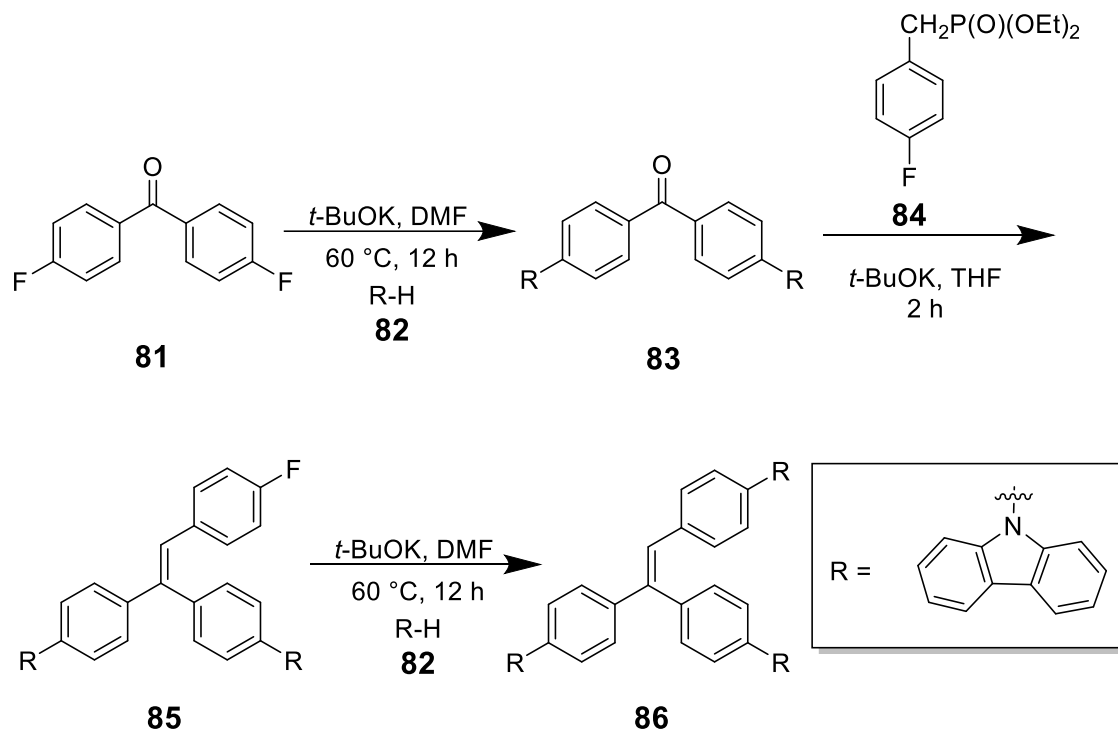


Schéma 19: Synthese sloučeniny **86** s možným využitím v OLED.

1.3.11 Syntéza sloučenin jiného typu

Jako AIE/AIEEgeny jsou zkoumány i méně běžné deriváty. Mezi nimi můžeme jmenovat třeba komplexní sloučeniny, proaromatické deriváty dihydropyridinového typu či např. deriváty s centrální pětičlennou heterocyklickou jednotkou a další.

Příkladem komplexní sloučeniny je sloučenina **92**, která byla syntetizována ve čtyřech krocích z výchozího pyridinu **87**. Z něho byl nejprve připraven prekurzor **88**, který reagoval s myrtenalem **89** pomocí Kröhnkeho pyridinové syntézy za vzniku meziproductu **90** ^[57] Ten reagoval s difenylaminem **62** za podmínek Buchwaldovy-Hartwigovy cross-couplingové reakce. Ligand **91** v posledním kroku reagoval s K_2PtCl_4 za vzniku komplexu v podobě žluté pevné látky **92** s výtěžkem 53 % v posledních dvou krocích (Schéma 20).^[25]

Sloučenina **92** byla zkoumána pro potencionální aplikaci v podobě bezpečnostního inkoustu proti padělání peněz. Látka **92** byla pro tento účel nanášena

na bankovku, pod UV lampou pak byla viditelná žlutá luminiscence. Po škrábání se luminiscence změnila na tmavě oranžovou. Pokud byla bankovka vložena do par DCM, vrátila se luminiscence zpět na žlutou. Tento proces bylo možné opakovaně reprodukovat. [25]

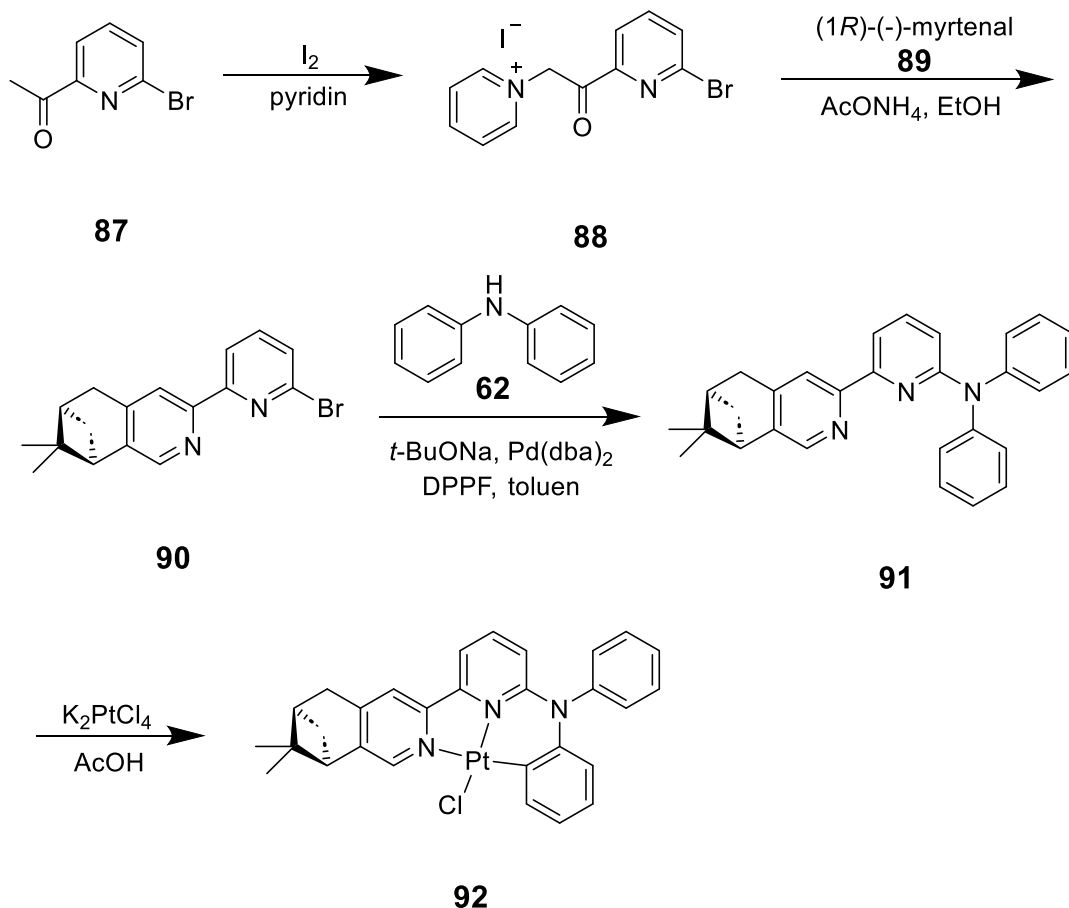


Schéma 20: Syntéza chromoforu **92** vhodného pro odhalení padělení peněz.

Dalším derivátem s AIE vlastnostmi, který je zároveň push-pull derivátem je sloučenina **95**. Ta byla připravena Buchwaldovou-Hartwigovou cross-couplingovou reakcí z výchozího dibromderivátu **93** a sloučeniny **94** ve výtěžku 52 % (Schéma 21).^[58]

Sloučenina **95** vykazující AIE může být využita jako materiál pro ukládání dat. Za tuto vlastnost materiálu je odpovědná emise sloučeniny, která reaguje na více podnětů, konkrétně tlak a expozici parám rozpouštědel. Na základě toho autoři navrhli reverzibilní proces zápisu a vymazání s použitím sloučeniny **95**.^[58]

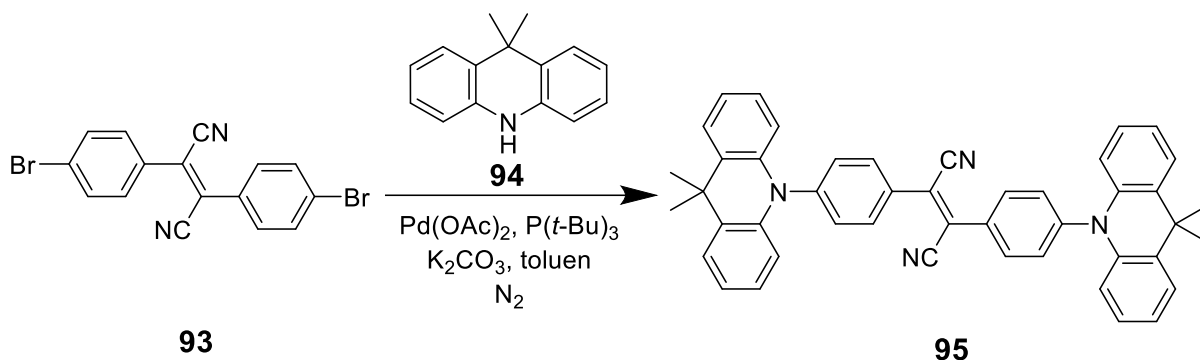


Schéma 21: Syntéza materiálu pro ukládání dat **95**.

Jednou z dalších zkoumaných látek byl derivát **98** s centrální imidazolovou jednotkou. Ta byla syntetizována kondenzační reakcí vycházející z benzilu **96** a aldehydu **97** v přítomnosti octanu amonného a kyseliny octové (*Schéma 22*). Výtěžek reakce činil 87 % a sloučenina **98** vznikla jako žlutá pevná látka.^[59]

Sloučenina **98** byla testována jako selektivní chemosensor výbušnin. Sensor byl v podobě indikačního papírku, který byl vyráběn tak, že byl filtrační papírek ponořen do roztoku sloučeniny **98** a následně se nechal vyschnout pod vakuem. Čistý papírek pak vykazoval žlutou emisi. Byly zkoušeny různé typy výbušnin, avšak pouze při kontaktu s TNP docházelo ke zhášení emise. Detekce právě TNP byla připisována tvorbě vodíkové vazby mezi dusíkem imidazolu sloučeniny **98** a vodíkem OH skupiny TNP. TNP bylo možno detekovat i při nízkých koncentracích. Testovaný sensor byl vhodný pro rychlé a citlivé vyhodnocení.^[59]

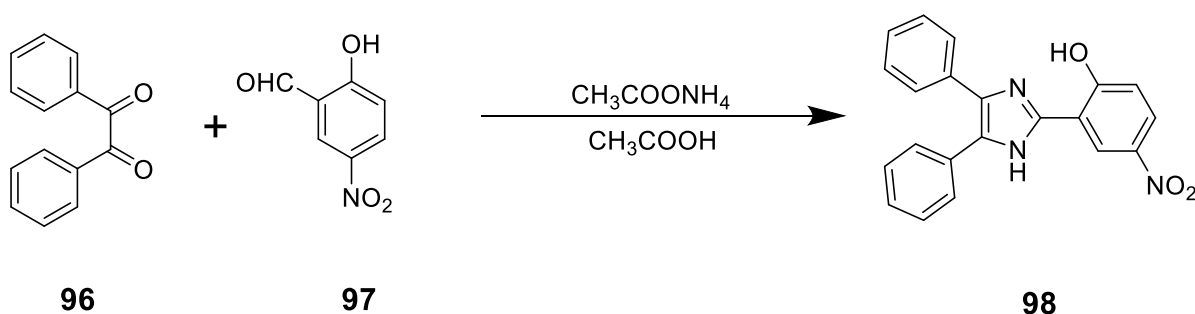


Schéma 22: Syntéza materiálu **98** pro detekci výbušnin.

Další zkoumanou sloučeninou s centrální pětičlennou heteroaromatickou jednotkou byla i sloučenina **103**. Zde byl použit skelet furanonového typu, který byl připraven dvoukrokovou reakcí brom ketonu **99** a 4-methylfenyloctové kyseliny **100**.

Sloučenina **101** byla následně podrobena reakci s aldehydem **102** za vzniku produktu **103** (Schéma 23).^[60]

Sloučenina **103** běžně vykazovala žlutou emisi. Po mletí či drcení se fluorescence změnila na červenou. Obnovení žluté emise bylo dosaženo ponořením do acetonu, nebo zahřátím na 110 °C po dobu 10 minut. Tyto vlastnosti potvrzují mechanochromní luminiscenci.^[60]

Byly zkoumány i vlastnosti látky v acidobazickém prostředí s cílem aplikovat sloučeninu **103** jako bezpečnostní inkoust. Na filtrační papír byl nanesen roztok **103**, kterým byl vytvořen nápis. Když byl filtrační papír uzavřen do komory s parami TFA, zmizel nápis během několika sekund. Pokud byl vložen do par amoniaku, nápis se znovu objevil. Tyto vlastnosti nasvědčují tomu, že by sloučenina **103** mohla být využívána jako bezpečnostní inkoust.^[60]

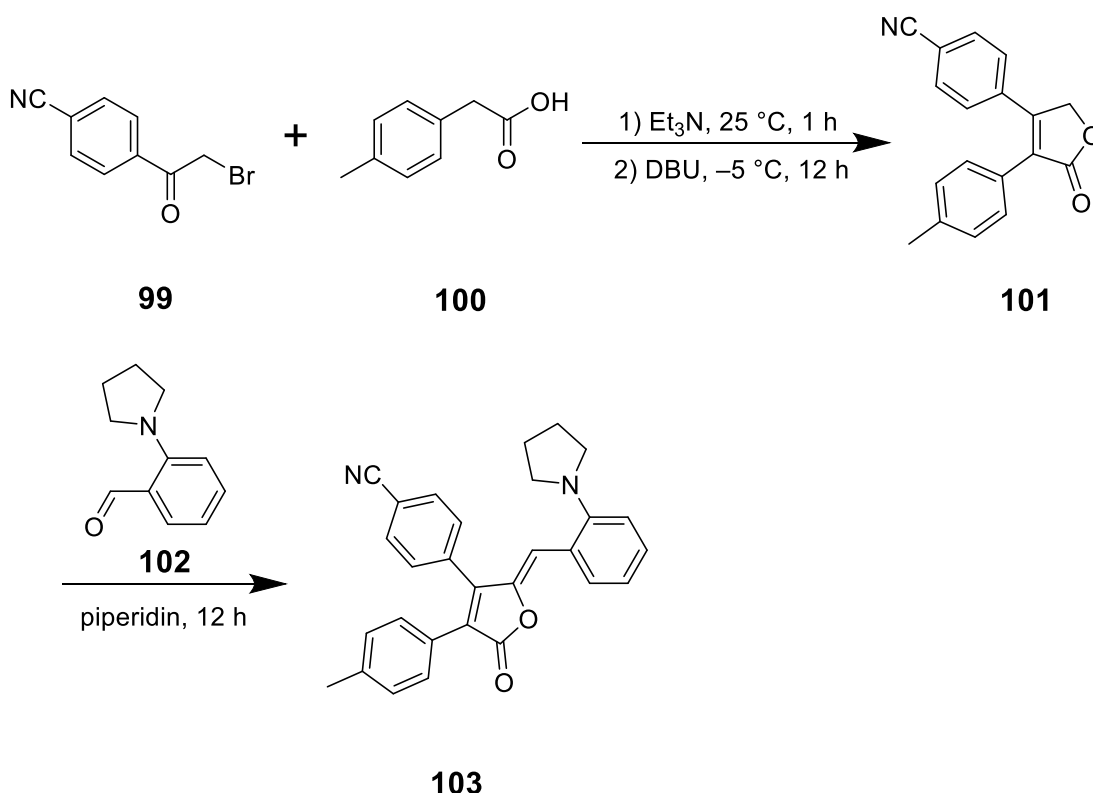


Schéma 23: Syntéza sloučeniny **103** aplikovatelné jako bezpečnostní inkoust.

Příkladem derivátu s proaromatickou jednotkou může být sloučenina **107**. Její syntéza vycházela ze sloučeniny **104** a bromderivátu **105**. Připravený meziprodukt **106** byl podrobena reakci s benzilem **96**, která vedla k produktu **107** s celkovým výtěžkem 37 % (Schéma 24).^[61]

Studium vlastností derivátu **107** bylo založeno na předpokladu, že bude mít větší afinitu k mitochondriím rakovinných buněk než k normálním. Proto byla provedena série experimentů, kdy byly derivátem **107** a komerčním barvivem obarveny rakovinné a normální buňky. Při různé vlnové délce použití k excitaci se v mitochondriích rakovinných buněk fluorescence barviva a sloučeniny **107** překrývaly. Když byly sloučeninou **107** obarveny normální buňky, nebyla na rozdíl od komerčního barviva pozorována žádná fluorescence. Sloučenina **107** by tak mohla specificky cílit na rakovinné buňky. Derivát **107** navíc nebyl cytotoxický při nízkých koncentracích, a tak mohly být nanoagregáty **107** použity k pokusům na myších, které měly rakovinu. Po úmrtí byly vyjmuté orgány zkoumány. Fluorescenci vykazovaly pouze nádorové buňky.^[61]

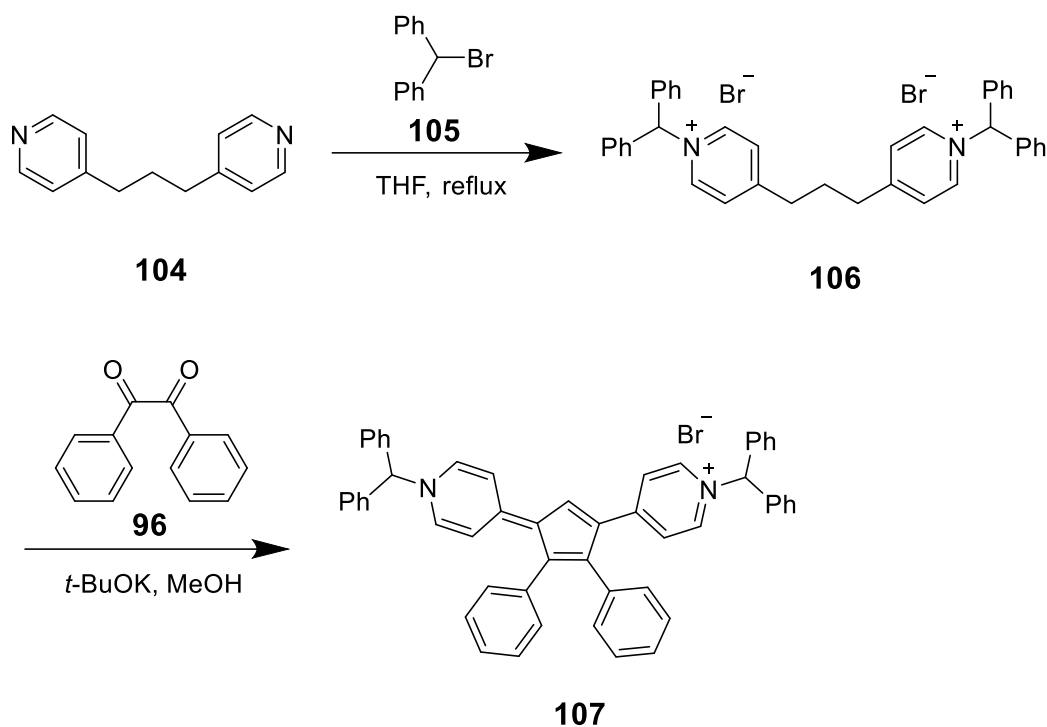


Schéma 24: Syntéza detektoru rakovinných buněk **107**.

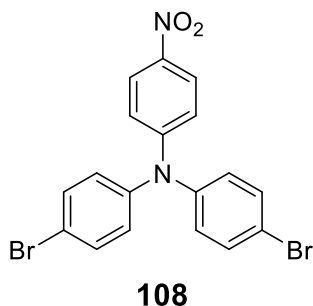
2 Experimentální část

2.1 Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Použitá rozpouštědla byla odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Cross-couplingové reakce byly prováděny na vakuum-inertní lince ve Schlenkových baňkách. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO₂ 60, velikost částic 0,040-0,063 mm, Merck) a za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem SiO₂ 60 F₂₅₄ (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm). Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Buchi B-540. ¹H a ¹³C NMR spektra byla měřena v CDCl₃ při 25 °C na přístroji *Bruker Ascend™* při frekvencích 500/125 MHz pro ¹H resp. ¹³C spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me₄Si. Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (CDCl₃ – 7,25 a 77,24 ppm pro ¹H- resp. ¹³C-NMR spektra). Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), d (doublet) a m (multiplet). Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena metodou „dried droplet“ pomocí MALDI hmotnostního spektrometru *LTQ Orbitrap XL* (Thermo Fisher Scientific) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů, v normálním hmotnostním rozsahu s rozlišením 100 000 při *m/z* = 400. Jako matrice byly použity *trans*-2-[3-(4-*terc*butylfenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malonnitril (DCTB) a 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB). Absorpční a emisní spektra byla měřena na fluorescenčním a absorpčním spektrometru *Duetta™* HORIBA v CH₂Cl₂. Termální vlastnosti cílových molekul byly měřeny diferenční skenovací kalorimetrií DSC na přístroji Mettler-Toledo STARe System DSC 2/700 opatřeným keramickým senzorem FRS 6 a chladícím systémem HUBER TC100-MT RC 23. Termální chování cílových molekul bylo měřeno v otevřených hliníkových kelímcích pod atmosférou N₂. DSC křivky byly stanoveny v rozmezí 25 až 500 °C při skenovací rychlosti 5 °C/min. Body tání a teploty rozkladu byly odečteny v místě průsečíku základní linie DSC křivky a tangenty daného píku (onset bod).

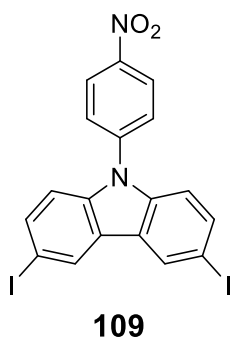
2.2 Syntéza prekurzorů

2.2.1 Syntéza prekurzoru 108



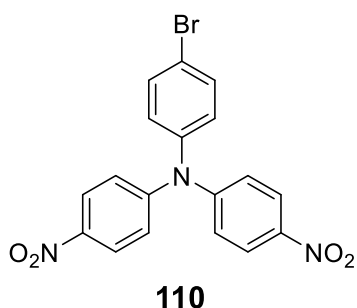
Ve 100 ml baňce byl v DMSO (25 ml) smíchán bis(4-bromfenyl)amin (0,5 g, 1,5 mmol), 4-fluoronitrobenzen (243 μ l, 2,3 mmol) a uhličitan draselný (0,317 g, 2,3 mmol). Reakční směs byla míchána při 145 °C po dobu 12 h. Následně byla směs ochlazena v ledové lázni a filtrována přes Büchnerovu nálevku. Filtrační koláč byl promyt ledovým EtOH (25 ml) a vodou (25 ml).^[62] Produkt byl získán bez dalšího čištění ve výtěžku 99 % jakožto oranžová pevná látka s b.t. = 211 °C (lit. b.t. = 211 °C^[62]). ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): δ = 6,94-6,96 (m, 2H), 7,01-7,03 (m, 4H), 7,46-7,47 (m, 4H), 8,04-8,06 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 25 °C, 125 MHz): δ = 119,30, 119,73, 126,03, 128,11, 133, 63, 141,57, 144,98, 153,01 ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₁₈H₁₂Br₂N₂O₂ [M]⁺ 445,9240, nalezeno 445,9237.

2.2.2 Syntéza prekurzoru 109



Ve 100 ml baňce byl v DMSO (30 ml) smíchán 3,6-dijodokarbazol (0,7 g, 1,7 mmol), 4-fluornitrobenzen (266 μ l, 2,5 mmol) a uhličitan draselný (346 mg, 2,5 mmol). Reakční směs byla zahřívána a míchána při 145 °C po dobu 24 h. Následně byla směs ochlazena v ledové lázni a filtrována přes Büchnerovu nálevku. Filtrační koláč byl promyt ledovým EtOH (25 ml) a vodou (25 ml). Produkt byl získán bez dalšího čištění ve výtěžku 82 % jakožto žlutá pevná látka s b.t. = 275-277 °C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): δ = 7,20-7,22 (m, 2H), 7,69-7,72 (m, 4H), 8,38-8,38 (m, 2H), 8,47-8,49 (m, 2H) ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₁₈H₁₀I₂N₂O₂ [M]⁺ 539,8826, nalezeno 539,8826.

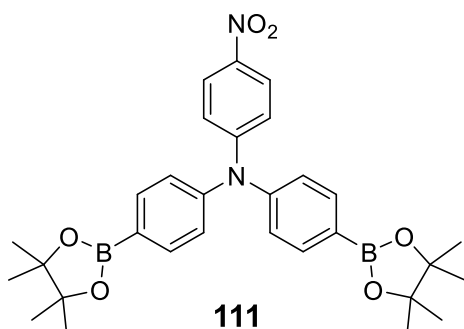
2.2.3 Syntéza prekurzoru 110



Ve skleněném autoklávu byl v DMSO (30 ml) smíchán 4-bromoanilin (1,25 g, 6,7 mmol), 4-fluornitrobenzen (1,56 ml, 14,7 mmol) a fluorid cesný (2 g, 13,2 mmol). Reakční směs byla probublána argonem a poté míchána při 150 °C po dobu 48 hodin. Následně byla reakční směs ochlazena v ledové lázni, nalita do studené vody (100 ml) a vzniklá sraženina filtrována přes Büchnerovu nálevku.

Surový produkt byl rekrystalizován ze směsi aceton:DCM (3:1) (700 ml).^[63] Produkt byl získán ve výtěžku 62 % jakožto žlutooranžová pevná látka s b.t. = 314-316 °C (lit. b.t. = 312-315 °C^[63]). ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): δ = 7,04-7,05 (m, 2H), 7,13-7,15 (m, 4H), 7,53-7,55 (m, 2H), 8,14-8,16 (m, 4H) ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₁₈H₁₂BrN₃O₄ [M]⁺ 413,0006, nalezeno 413,0005.

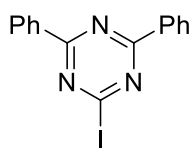
2.2.4 Syntéza prekurzoru 111



Do vysekurované Schlenkovy baňky pod Ar byl předložen prekurzor **108** (0,2 g, 0,4 mmol), bis(pinakolato)diboran (0,62 g, 2,4 mmol) octan draselný (0,240 g, 2,4 mmol) a THF (25 ml). Směs byla probublána argonem, následně byl přidán Pd(PPh₃)₄ (0,035 g, 0,03 mmol). Reakční směs byla míchána při 80 °C po dobu 16 hodin. Poté byla

přidána voda (50 ml) a směs byla extrahována do DCM (3x30 ml). Spojené organické fáze byly nakonec promyty solankou (3x30 ml). Oddělená organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a zbytková rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl přečištěn pomocí sloupcové chromatografie. R_f = 0,59 (SiO₂; DCM). Produkt byl získán ve výtěžku 62 % jakožto žlutozelená pevná látka s b.t. = 236-238 °C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): δ = 1,34 (s, 24H), 7,00-7,02 (m, 2H), 7,11-7,13 (m, 4H), 7,75-7,77 (m, 4H), 8,03-8,04 (m, 2H) ppm.

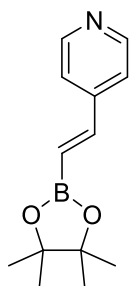
2.2.5 Syntéza prekurzoru 112



112

Ve 100 ml baňce při 0 °C byla smíchána 57% kyselina jodovodíková (10 ml, 13,3 mmol) s 4-chloro-2,6-difenyltriazinem (1,2 g, 4,6 mmol). Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 12 hodin. Poté byla reakční směs alkalizována nasyceným roztokem K₂CO₃ a byl přidán nasycený roztok Na₂SO₃. Poté byla přidána voda (50 ml) a směs byla extrahována do DCM (3x30 ml). Spojené organické fáze byly nakonec promyty solankou (3x30 ml). Oddělená organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a zbytková rozpouštědla byla odpařena. Produkt v dostatečné čistotě byl získán po promytí pevné látky pentanem ve výtěžku 68 % jakožto béžová pevná látka s b.t. = 144-146 °C (lit. b.t. = 146,5-147,8 °C).^[64] ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): δ = 7,53-7,56 (m, 4H), 7,61-7,64 (m, 2H), 8,61-8,63 (m, 4H) ppm. HR-MALDI-MS (DHB): vypočteno pro C₁₅H₁₁IN₃ [M+H]⁺ 359,9992, nalezeno 359,9996.

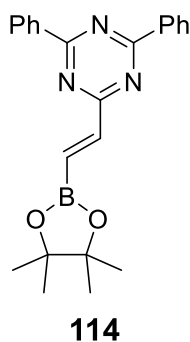
2.2.6 Syntéza prekurzoru 113



113

Do vysekurované Schlenkovy baňky pod Ar byl předložen 4-jódpyridin (0,5 g, 2,4 mmol), VinBPIn (626 µl, 3,7 mmol) a DMF:DIPEA (10:1) (22 ml). Směs byla probublána argonem, následně byl přidán Pd(*t*-Bu₃)₂ (0,06 g, 0,1 mmol). Reakční směs byla míchána při 85 °C po dobu 24 hodin. Poté byl přidán roztok NH₄Cl (40 ml) a směs byla extrahována do DCM (3x30 ml). Spojené organické fáze byly nakonec promyty solankou (3x30 ml). Oddělená organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a zbytková rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie. R_f = 0,39 (SiO₂; EtOAc:CHCl₃ = 1:1). Produkt byl získán ve výtěžku 65 % jakožto růžová pevná látka s b.t. = 56-58 °C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): δ = 1,30 (s, 12H), 6,34-6,38 (d, 1H, J³=18,5 Hz), 7,26-7,31 (m, 3H), 8,56-8,57 (m, 2H) ppm.

2.2.7 Syntéza prekurzoru 114



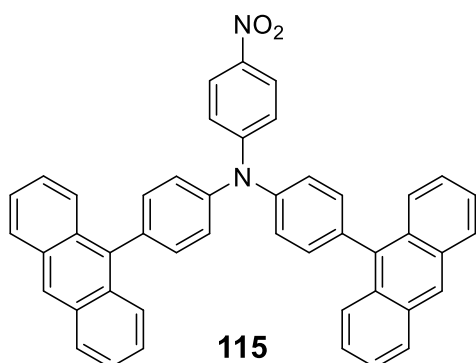
Do vysekurované Schlenkovy baňky pod Ar byl předložen prekurzor **112** (0,5 g, 2,4 mmol), VinBPin (626 μ l, 3,7 mmol) a DMF:DIPEA (10:1) (22 ml). Směs byla probublána argonem, následně byl přidán $\text{Pd}(t\text{-Bu}_3)_2$ (0,06 g, 0,1 mmol). Reakční směs byla míchána při 85 °C po dobu 24 hodin. Poté byl přidán roztok NH_4Cl (40 ml) a směs byla extrahována do DCM (3x30 ml). Spojené organické fáze byly nakonec promyty solankou (3x30 ml). Oddělená organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a zbytková rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie. $R_f = 0,11$ (SiO_2 ; DCM:Hex = 1:1). Produkt byl získán ve výtěžku 87 % jakožto béžová pevná látka s b.t. = 148-150 °C. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): $\delta = 1,34$ (s, 12H), 7,51-7,54 (m, 6H), 7,57-7,58 (m, 2H), 8,66-8,68 (m, 4H) ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BN}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 386,2034, nalezeno 386,2033.

2.3 Syntéza finálních sloučenin

2.3.1 Obecná metoda pro Suzukiho-Miyaurův cross-coupling

Vhodný mono- nebo dihalogen derivát TPA nebo karbazolu a příslušná boronová kyselina popřípadě její estery byly rozpuštěny ve směsi rozpouštědel dioxan:voda (4:1, 25 ml). Směsí se 10 minut probublával Ar a poté byly přidány $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ a Na_2CO_3 . Reakční směs byla míchána při 90 °C po dobu 24 hodin. Ochlazená reakční směs byla zředěna roztokem NaHCO_3 (40 ml) a následně extrahována do DCM (3x30 ml). Spojené organické fáze byly nakonec promyty solankou (3x30 ml). Oddělená organická fáze byla vysušena síranem sodným, zfiltrována a zbytková rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie (SiO_2 ; vhodná mobilní fáze). Finální dočištění bylo provedeno rozpuštěním produktu v DCM s následným vysrážením pomocí hexanu.

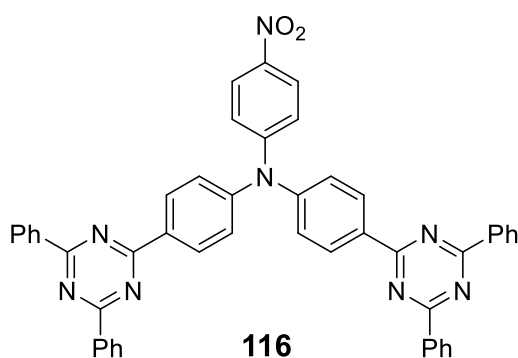
2.3.2 Syntéza chromoforu 115



Chromofor **115** byl syntetizován z prekursoru **108** (0,173 g, 0,4 mmol), anthracen-9-boronové kyseliny (0,188 g, 0,9 mmol), Na₂CO₃ (0,082 g, 0,8 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,011 g, 0,02 mmol) podle obecného postupu pro Suzukiho-Miyaurův cross-coupling. Produkt byl získán ve výtěžku 72 % jakožto žlutá pevná látka s b.t. = 327 °C

(DSC). $R_f = 0,38$ (SiO₂; DCM:petrolether = 1:1). ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): $\delta = 7,29-7,31$ (m, 2H), 7,42-7,45 (m, 4H), 7,48-7,56 (m, 12H), 7,78-7,79 (m, 4H), 8,07-8,09 (m, 4H), 8,22-8,24 (m, 2H), 8,54 (s, 2H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 25 °C, 125 MHz): $\delta = 119,30, 125,44, 125,85, 125,94, 126,46, 126,74, 127,16, 128,74, 130,42, 131,59, 133,18, 136,10, 136,39, 140,87, 145,20, 153,70$ ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₄₆H₃₀N₂O₂ [M]⁺ 642,2302, nalezeno 642,2301.

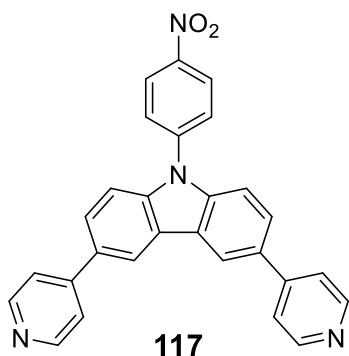
2.3.3 Syntéza chromoforu 116



Chromofor **116** byl syntetizován z prekursoru **111** (0,143 g, 0,3 mmol), prekursoru **112** (0,209 g, 0,6 mmol), Na₂CO₃ (0,056 g, 0,5 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,01 g, 0,01 mmol) podle obecného postupu pro Suzukiho-Miyaurův cross-coupling. Produkt byl získán ve výtěžku 38 % jakožto žlutá pevná látka s b.t. =

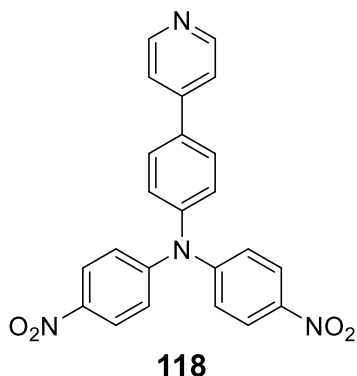
356 °C (DSC). $R_f = 0,26$ (SiO₂; DCM:Hex = 1:1). ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): $\delta = 7,25-7,27$ (m, 2H), 7,38-7,39 (m, 4H), 7,56-7,62 (m, 12H), 8,16-8,18 (m, 2H), 8,76-8,78 (m, 12H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 25 °C, 125 MHz): $\delta = 122,01, 125,55, 125,77, 128,92, 129,16, 130,99, 132,87, 133,30, 136,31, 142,39, 149,59, 152,53, 170,94, 171,88$ ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₄₈H₃₂N₈O₂ [M]⁺ 752,2643, nalezeno 752,2642.

2.3.4 Syntéza chromoforu 117



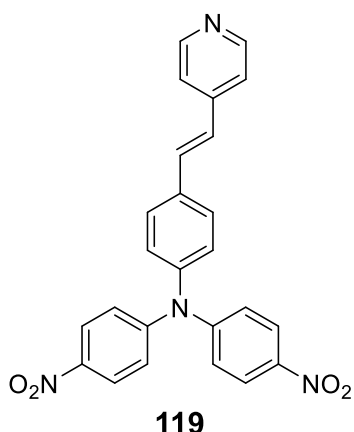
Chromofor **117** byl syntetizován z prekurzoru **109** (0,396 g, 0,7 mmol), pyridin-4-boronové kyseliny (0,198 g, 1,6 mmol), Na₂CO₃ (0,156 g, 1,5 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,021 g, 0,03 mmol) podle obecného postupu pro Suzukiho-Miyaurův cross-coupling. Produkt byl získán ve výtěžku 63 % jakožto oranžová pevná látka s b.t. = 325 °C (DSC). R_f = 0,19 (SiO₂; EtOAc:MeOH = 10:1). ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): δ = 7,59-7,61 (m, 2H), 7,65-7,66 (m, 4H), 7,78-7,80 (m, 2H), 7,84-7,86 (m, 2H), 8,49-8,49 (m, 2H), 8,55-8,56 (m, 2H), 8,70-8,71 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 25 °C, 125 MHz): δ = 110,80, 119,59, 121,93, 124,92, 126,03, 126,31, 127,14, 132,06, 141,08, 143,24, 146,61, 148,58, 150,59 ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₂₈H₁₈N₄O₂ [M]⁺ 442,1424, nalezeno 442,1425.

2.3.5 Syntéza chromoforu 118



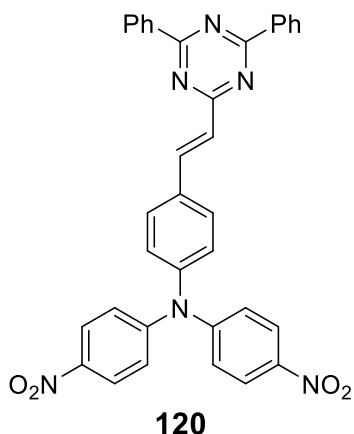
Chromofor **118** byl syntetizován z prekurzoru **110** (0,300 g, 0,7 mmol), pyridin-4-boronové kyseliny (0,107 g, 0,9 mmol), Na₂CO₃ (0,077 g, 0,7 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,01 g, 0,01 mmol) podle obecného postupu pro Suzukiho-Miyaurův cross-coupling. Produkt byl získán ve výtěžku 94 % jakožto oranžová pevná látka s b.t. = 242 °C (DSC). R_f = 0,05 (SiO₂; DCM). ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): δ = 7,20-7,21 (m, 4H), 7,27-7,28 (m, 2H), 7,51-7,52 (m, 2H), 7,67-7,70 (m, 2H), 8,16-8,19 (m, 4H), 8,70-8,74 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 25 °C, 125 MHz): δ = 121,62, 123,11, 125,88, 127,37, 129,22, 136,50, 143,39, 146,02, 147,18, 150,51, 151,76 ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₂₃H₁₆N₄O₄ [M]⁺ 412,1166 nalezeno 412,1163.

2.3.6 Syntéza chromoforu 119



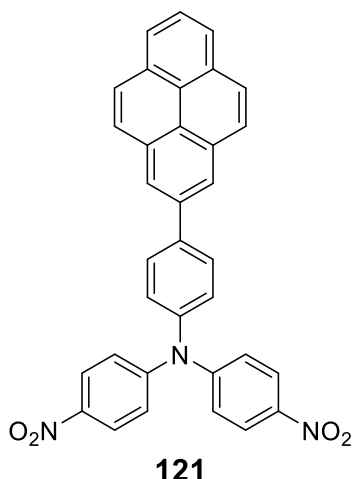
Chromofor **119** byl syntetizován z prekurzoru **110** (0,300 g, 0,7 mmol), prekurzoru **113** (0,200 g, 0,9 mmol), Na₂CO₃ (0,077 g, 0,7 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,01 g, 0,01 mmol) podle obecného postupu pro Suzukiho-Miyaurův cross-coupling. Produkt byl získán ve výtěžku 53 % jakožto oranžová pevná látka s b.t. = 241 °C (DSC). R_f = 0,35 (SiO₂; EtOAc:CHCl₃ = 1:1). ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): δ = 7,00-7,03 (d, 1H, J³=16 Hz), 7,16-7,19 (m, 6H), 7,27-7,30 (d, 1H, J³=16 Hz), 7,37-7,38 (m, 2H), 7,57-7,59 (m, 2H), 8,16-8,17 (m, 4H), 8,59-8,60 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 25 °C, 125 MHz): δ = 121,10, 122,98, 125,85, 127,15, 129,10, 131,77, 134,89, 143,25, 144,42, 145,23, 150,45, 151,75 ppm. Ve ¹³C NMR spektru se nenachází signál jednoho terciárního uhlíku. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₂₅H₁₈N₄O₄ [M]⁺ 438,1323, nalezeno 438,1320.

2.3.7 Syntéza chromoforu 120



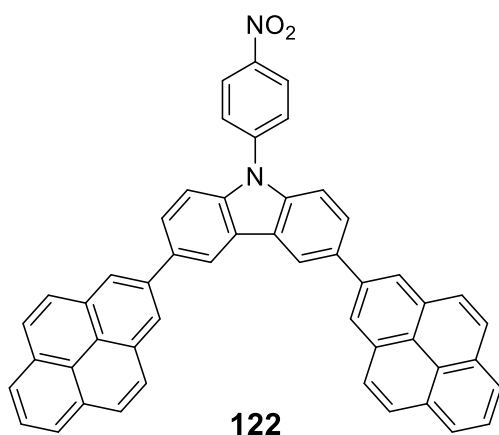
Chromofor **120** byl syntetizován z prekurzoru **110** (0,300 g, 0,7 mmol), prekurzoru **114** (0,335 g, 0,9 mmol), Na₂CO₃ (0,077 g, 0,7 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,01 g, 0,01 mmol) podle obecného postupu pro Suzukiho-Miyaurův cross-coupling. Produkt byl získán ve výtěžku 72 % jakožto oranžová pevná látka s b.t. = 264 °C (DSC). R_f = 0,1 (SiO₂; DCM:Hex = 2:1). ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): δ = 7,21-7,23 (m, 6H), 7,26-7,29 (d, 1H, J³=16 Hz), 7,55-7,61 (m, 6H), 7,74-7,76 (m, 2H), 8,18-8,20 (m, 4H), 8,37-8,40 (d, 1H, J³=16 Hz), 8,70-8,71 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 25 °C, 125 MHz): δ = 123,28, 125,89, 126,85, 127,60, 128,92, 129,10, 130,24, 132,81, 134,04, 136,25, 140,12, 143,40, 146,27, 151,72, 171,69, 171,86 ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₃₅H₂₄N₆O₄ [M]⁺ 592,1854, nalezeno 592,1850.

2.3.8 Syntéza chromoforu 121



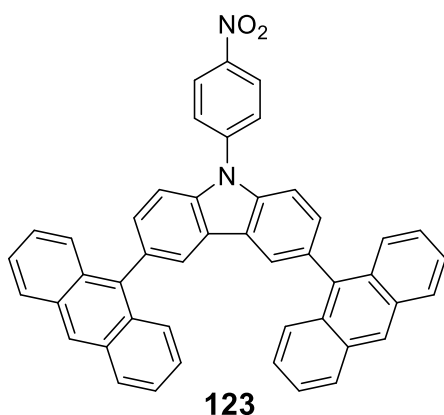
Chromofor **121** byl syntetizován z prekurzoru **110** (0,300 g, 0,7 mmol), 2-(2-pyrenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanu (0,285 g, 0,9 mmol), Na₂CO₃ (0,077 g, 0,7 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,01 g, 0,01 mmol) podle obecného postupu pro Suzukiho-Miyaurův cross-coupling. Produkt byl získán ve výtěžku 42 % jakožto žlutá pevná látka s b.t. = 296 °C (DSC). R_f = 0,2 (SiO₂; DCM:Hex = 1:1). ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): δ = 7,25-7,27 (m, 4H), 7,34-7,35 (m, 2H), 7,93-7,95 (m, 2H), 8,01-8,04 (m, 1H), 8,13 (s, 4H), 8,19-8,22 (m, 6H), 8,39 (s, 2H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 25 °C, 125 MHz): δ = 122,80, 123,58, 124,34, 124,69, 125,60, 125,86, 126,41, 127,60, 127,70, 128,36, 130,19, 131,35, 131,92, 137,49, 140,50, 143,13, 144,36, 152,01 ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₃₄H₂₁N₃O₄ [M]⁺ 535,1527, nalezeno 535,1521.

2.3.9 Syntéza chromoforu 122



Chromofor **122** byl syntetizován z prekurzoru **109** (0,250 g, 0,5 mmol), 2-(2-pyrenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanu (0,334 g, 1,0 mmol), Na₂CO₃ (0,098 g, 0,9 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,013 g, 0,02 mmol) podle obecného postupu pro Suzukiho-Miyaurův cross-coupling. Produkt byl získán ve výtěžku 72 % jakožto oranžová pevná látka. R_f = 0,8 (SiO₂; EtOAc:MeOH = 1:2). HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₅₀H₂₈N₂O₂ [M]⁺ 688,2145, nalezeno 688,2142.

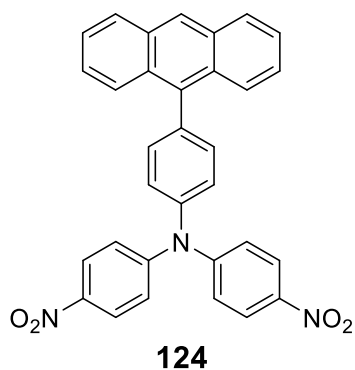
2.3.10 Syntéza chromoforu 123



Chromofor **123** byl syntetizován z prekurzoru **109** (0,250 g, 0,5 mmol), anthracen-9-boronové kyseliny (0,226 g, 1,0 mmol), Na₂CO₃ (0,098 g, 0,9 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,013 g, 0,02 mmol) podle obecného postupu pro Suzukiho-Miyaurův cross-coupling. Produkt byl získán ve výtěžku 64 % jakožto okrová pevná látka. R_f = 0,3 (SiO₂; DCM:Hex = 1:2). HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₄₆H₂₈N₂O₂

[M]⁺ 640,2145, nalezeno 640,2145.

2.3.11 Syntéza chromoforu 124



Chromofor **124** byl syntetizován z prekurzoru **110** (0,300 g, 0,7 mmol), anthracen-9-boronové kyseliny (0,193 g, 0,9 mmol), Na₂CO₃ (0,077 g, 0,7 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,01 g, 0,01 mmol) podle obecného postupu pro Suzukiho-Miyaurův cross-coupling. Produkt byl získán ve výtěžku 53 % jakožto žlutá pevná látka. R_f = 0,7 (SiO₂; DCM:Hex = 1:1). HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₃₂H₂₁N₃O₄

[M]⁺ 511,1527, nalezeno 511,1514.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Syntéza prekurzorů

Pro syntézu všech chromoforů **115-121** byly zásadní tři prekurzory **108-110**. V případě prekurzorů **108** a **110** se jedná o deriváty zásadní pro tvorbu centrální TPA jednotky. V případě prekurzoru **109** pak o částečně planarizovaný analog prekurzoru **108** obsahující karbazolovou jednotku. Krom centrální elektron donorní jednotky v podobě TPA či karbazolu bylo cílem, aby finální sloučeniny nesly alespoň jednu nitro skupinu. Syntéza všech prekurzorů centrálních jednotek tak vycházela z 4-fluoronitrobenzenu **125** (*Schéma 25*). Ten reagoval s bis(4-bromfenyl)aminem **126** za vzniku prekurzoru **108** ve výtěžku 99 %. V porovnání s literaturou se výtěžek reakce zlepšil více než o 30 %.^[62] Reakcí za obdobných podmínek bylo možno syntetizovat i prekurzor **110**. Zde však byl jako aminosloučenina použit 4-bromoanilin **128**. Prekurzor **110** byl připraven ve výtěžku 82 %. V porovnání s literaturou došlo opět ke zlepšení výtěžku, tentokrát o 28 %.^[63] Pro syntézu karbazolového prekurzoru **109**, byl pak použit 3,6-dijodokarbazol **127** v přítomnosti uhličitanu draselného jako báze. Reakce proběhla ve výtěžku 62 % a tato sloučenina zatím nebyla popsána v literatuře.

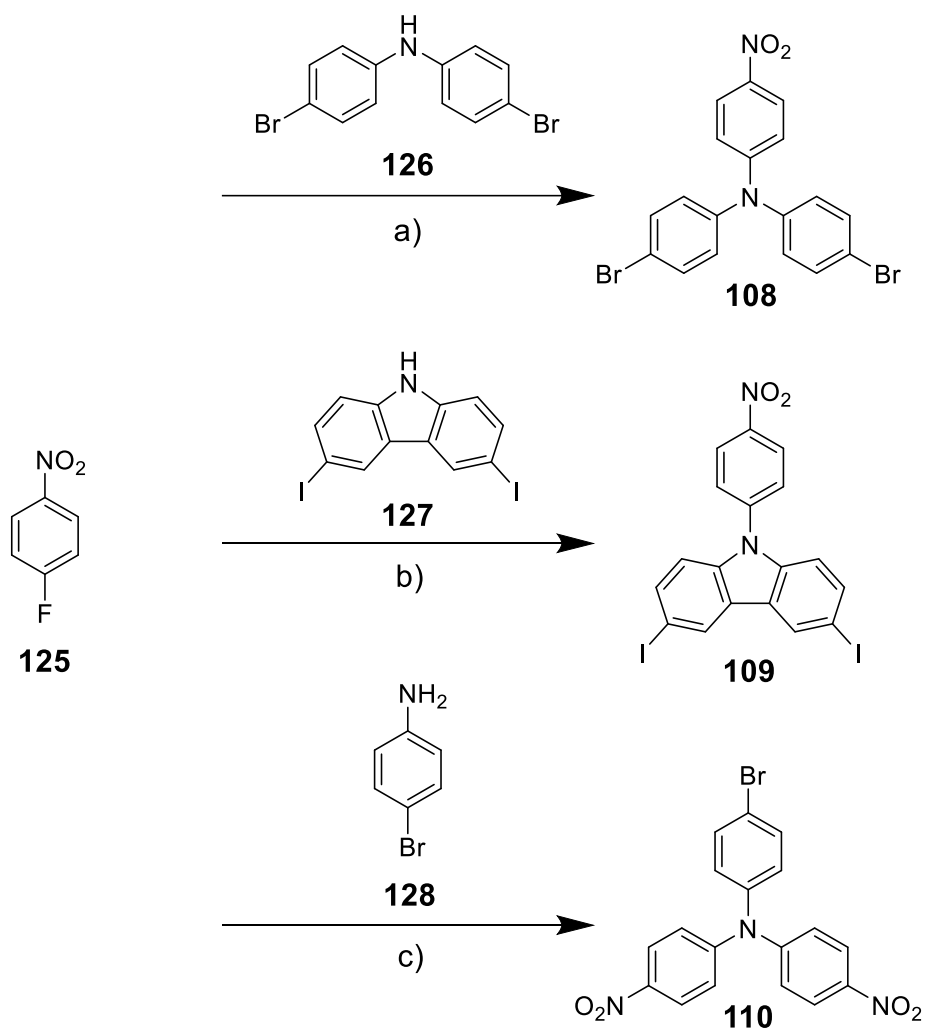


Schéma 25: Syntéza prekurzorů **108-110** za podmínek a) CsF, DMSO, 150 °C, 12 h; b) K₂CO₃, DMSO, 145 °C, 24 h; c) CsF, DMSO, 150 °C, 48 h.

Pro syntézu chromoforu **116** bylo nutné provést modifikaci prekurzoru **108**. Prekurzor **111** byl syntetizován jedнокrokovou reakcí z prekurzoru **108** a bis(pinakolato)diboranu (*Schéma 26*). Reakce proběhla ve výtěžku 62 % a tato látka nebyla v literatuře doposud popsána.

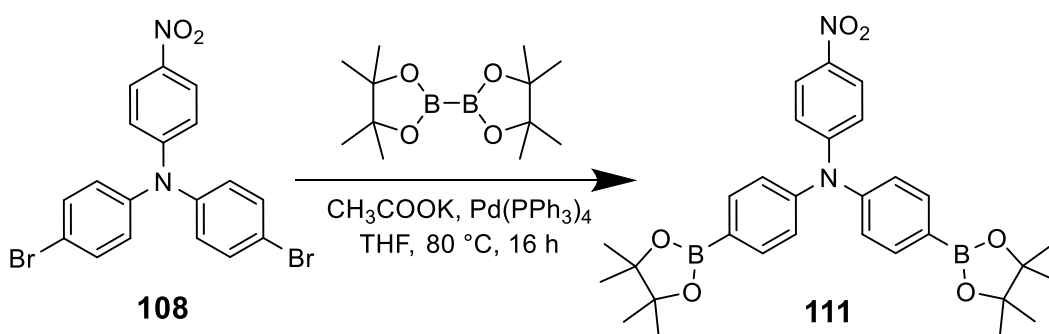


Schéma 26: Syntéza prekurzoru **111**.

Pro zavedení periferních elektron akceptorů finálních sloučenin **116**, **119** a **120** byly dále připraveny prekurzory **112-114**. Prekurzor **112** byl připraven substitucí jodu za chlor u výchozího 4-chlor-2,6-difenylniazinu **129** (Schéma 27). Reakce proběhla ve výtěžku 68 %. V porovnání s literaturou byl výtěžek takřka totožný (75 %).^[64]

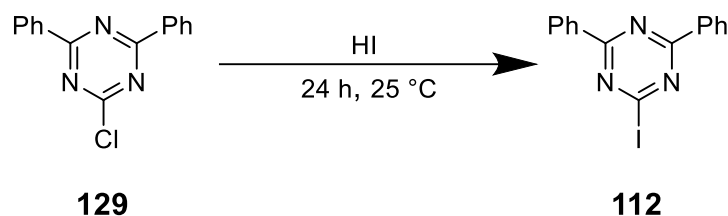


Schéma 27: Syntéza prekurzoru **112**.

Prekurzory **113** a **114**, připravované za účelem zavedení vinylového π -můstku do finálního chromoforu, byly připraveny pomocí Heckova couplingu (Schéma 28). K zavedení vinylboronesterové skupiny byl použit VinBPIn **130**. Pro syntézu prekurzoru **113** byl jako výchozí halogenderivát použit 4-jodopyridin **131** a reakce proběhla s výtěžkem 65 %. Při srovnání s literaturou bylo zjištěno, že výtěžek je prakticky totožný (67 %), nicméně syntéza byla provedena za jiných reakčních podmínek.^[65] Totožným postupem, z výchozího 4-jod-2,6-difenylniazinu **112**, byl připraven i prekurzor **114**. Reakce proběhla ve výtěžku 87 % a tato látka nebyla v literatuře doposud popsána.

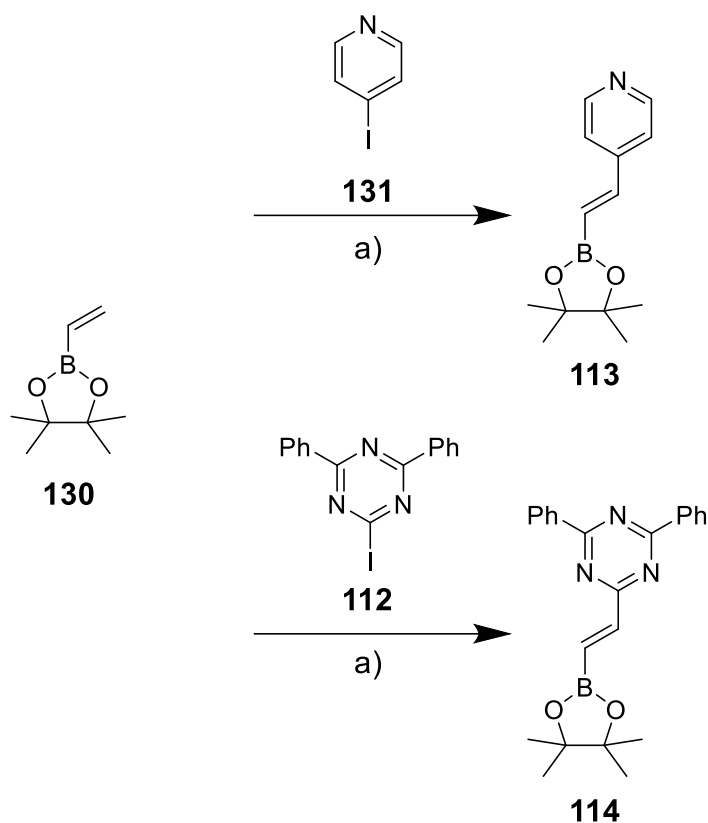


Schéma 28: Syntéza prekurzorů **113** a **114** za podmínek a) $\text{Pd}(t\text{-Bu}_3)_2$, DMF:DIPEA, 150 °C, 24 h.

3.2 Syntéza cílových sloučenin

Jako nejvhodnější strategie pro syntézu všech cílových chromoforů **115-121** se ukázalo využití Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu z výchozích halogenderivátů TPA a karbazolu, popřípadě prekurzoru **111** a boronových kyselin či jejich esterů, popřípadě prekurzoru **112** pro zavedení periferních elektron akceptorních skupin. S výjimkou chromoforu **119** byly všechny sloučeniny nové, v literatuře doposud nepopsané.

Dianthracenový TPA chromofor **115** byl syntetizován z prekurzoru **108** a anthracen-9-boronové kyseliny **132** (Schéma 29). Finální chromofor **115** byl získán ve výtěžku 72 %.

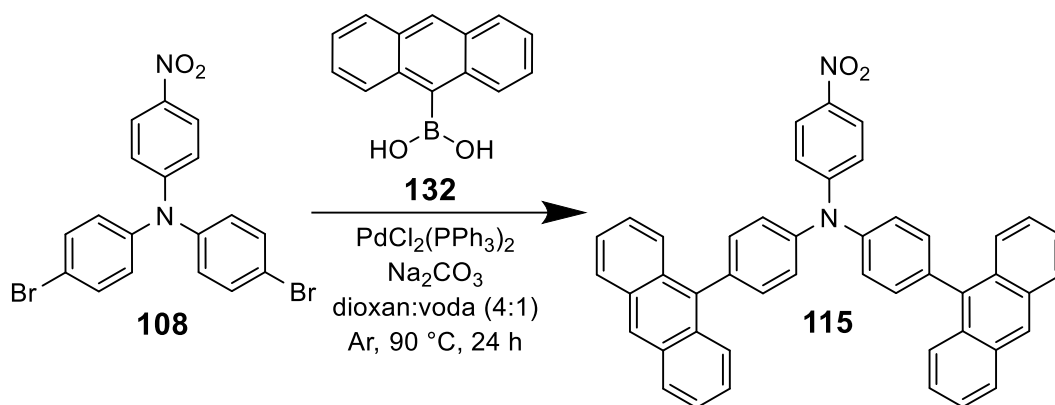


Schéma 29: Syntéza chromoforu **115** za podmínek Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu.

Ditriazinový TPA chromofor **116** byl syntetizován z dříve připravených prekurzorů **111** a **112** (*Schéma 30*). Finální chromofor **116** byl získán ve výtěžku 38 %. Nízký výtěžek lze přisuzovat způsobu čištění sloučeniny **116** (vysrážení pomocí hexanu), které bylo zopakováno 3x, jelikož sloučenina **116** stále obsahovala určité množství nečistot.

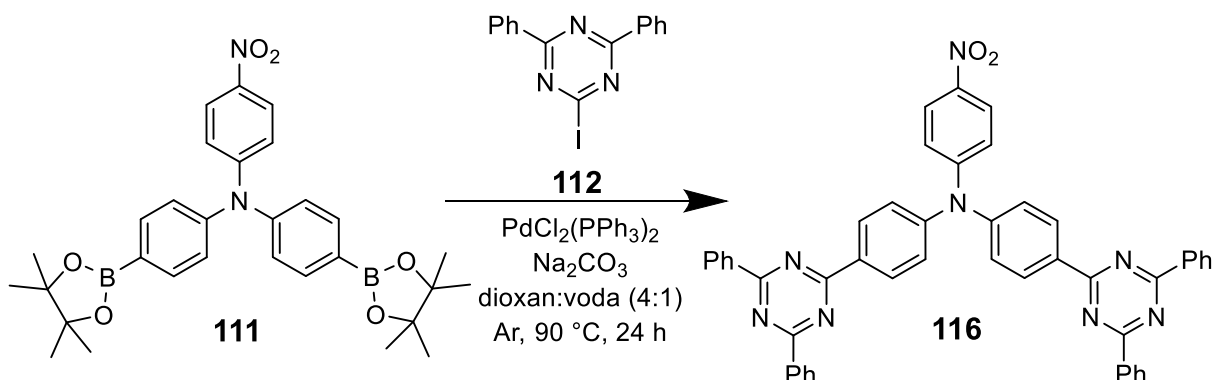


Schéma 30: Syntéza chromoforu **116** za podmínek Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu.

Dipyridinový chromofor **117** s centrální karbazolovou jednotkou byl syntetizován z prekurzoru **109** a komerčně dostupné pyridin-4-boronové kyseliny **133** (*Schéma 31*). Finální chromofor **117** byl získán ve výtěžku 63 %. Nižší výtěžek byl způsoben menší rozpustností planarizovaného derivátu, který způsoboval komplikace při jeho čištění.

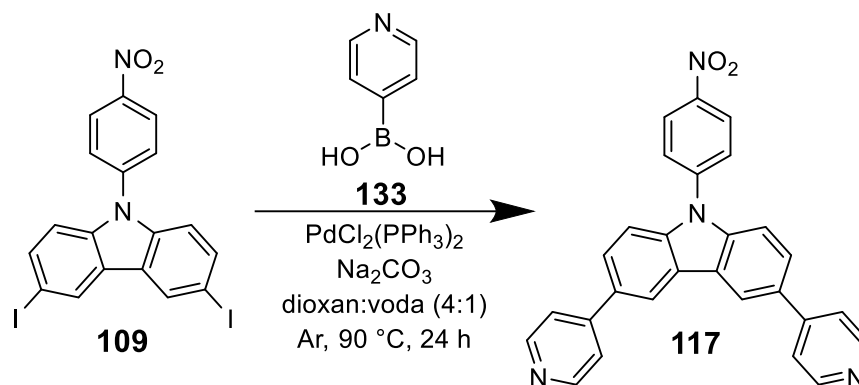


Schéma 31: Syntéza chromoforu **117** za podmínek Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu.

Pyridinový TPA chromofor **118** byl syntetizován z prekuzoru **110** a pyridin-4-boronové kyseliny **133** (Schéma 32). Finální chromofor **118** byl získán ve výtěžku 92 %.

Vinylpyridinový TPA chromofor **119** byl syntetizován z prekuzoru **110** a prekuzoru **113** (Schéma 32). Finální chromofor **119** byl získán ve výtěžku 53 %. Nižší výtěžek nelze vysvětlit problematickým čištěním. Avšak s ohledem na to, že bylo izolováno dostatečné množství derivátu, syntéza nebyla opakována/optimalizována. Chromofor **119** byl připraven již dříve, nicméně pomocí jiné reakce.^[66]

Vinyltriazinový TPA chromofor **120** byl syntetizován z prekuzoru **110** a prekuzoru **114** (Schéma 32). Finální chromofor **120** byl získán ve výtěžku 72 %.

Pyrenový TPA chromofor **121** byl syntetizován z prekuzoru **110** a 2-(2-pyrenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanu **134** (Schéma 32). Finální chromofor **121** byl získán ve výtěžku 42 %. Nízký výtěžek lze přisuzovat způsobu čištění sloučeniny **121** (vysrážení pomocí hexanu), které bylo zopakováno 3x, jelikož sloučenina **121** stále obsahovala určité množství nečistot.

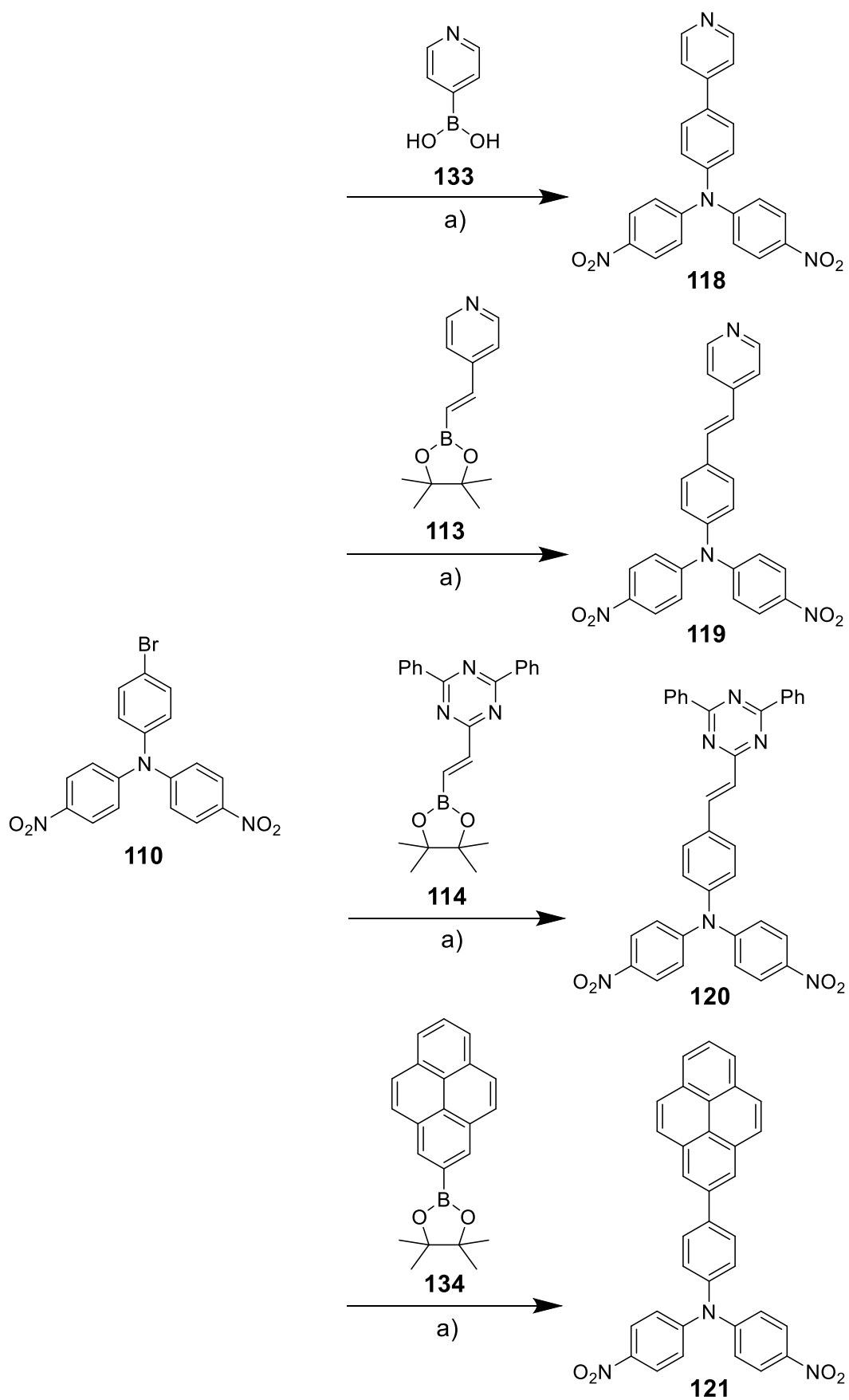


Schéma 32: Syntéza chromoforů **118-121** za podmínek a) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, Na_2CO_3 , dioxan:voda (4:1), Ar, 90°C , 24 h.

Rovněž byly syntetizovány nové a nepopsané karbazolové deriváty **122** a **123** a to z prekursoru **109**. Anthracenový TPA derivát se dvěma nitro skupinami **124**, který byl popsán již v roce 2021,^[67] byl připraven z prekursoru **110**, opět pomocí Suzukiho-Miyauraova cross-couplingu (Schéma 33).

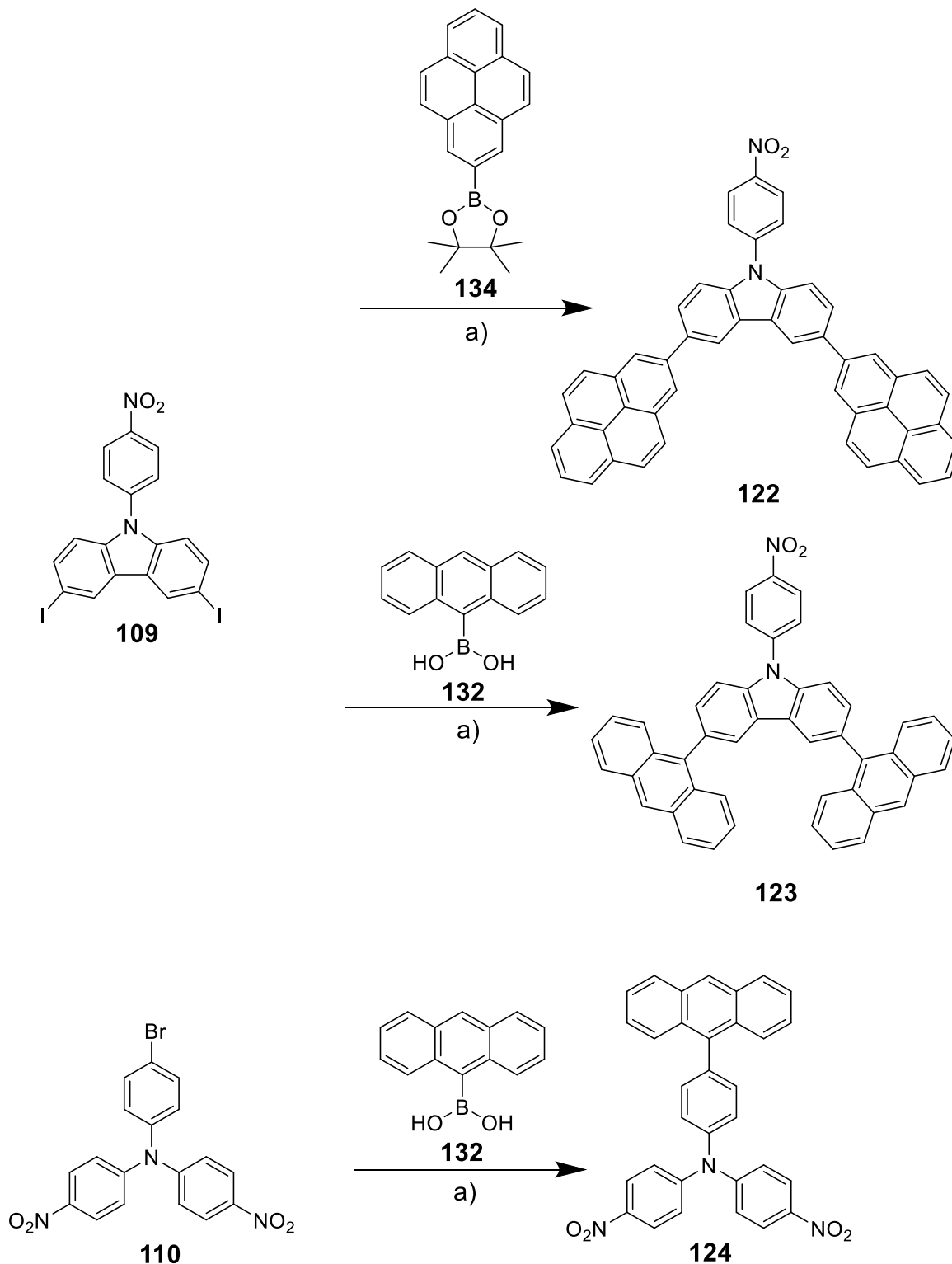


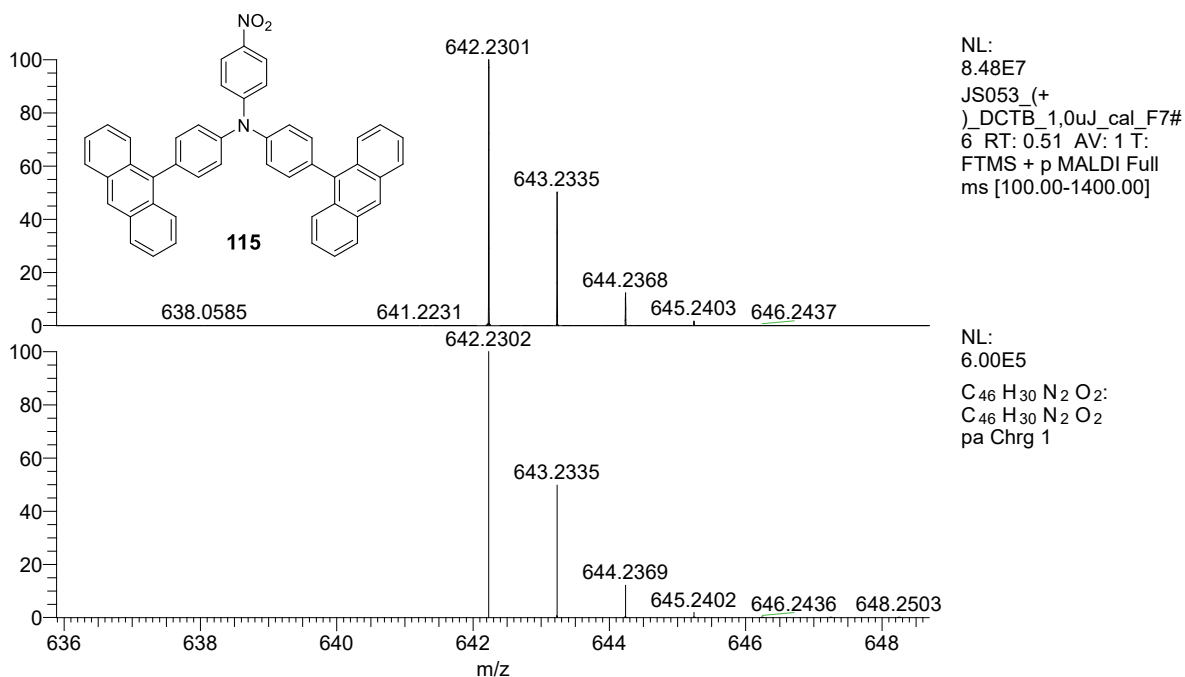
Schéma 33: Syntéza sloučenin **122-124** za podmínek a) PdCl₂(PPh₃)₂, Na₂CO₃, dioxan:voda (4:1), Ar, 90 °C, 24 h.

Sloučeniny **122-124** byly charakterizovány pomocí HR-MALDI-MS (*Přílohy 35-37*). Z hmotnostního spektra pro sloučeninu **122** bylo zjištěno, že měřený vzorek, kromě sloučeniny **122**, obsahoval určité množství vedlejšího produktu bipyrenu, který vznikl homocouplingem sloučeniny **134**. Optimalizací reakčních podmínek nebylo možné eliminovat vznik bipyrenu. Ačkoliv bylo zvoleno mnoho způsobů čištění sloučeniny **122**, žádným z nich se nepodařilo bipyren odstranit a získat tak sloučeninu **122** v požadované čistotě. Analogický problém nastal rovněž u sloučeniny **123**, kde byl jako vedlejší produkt nalezen bianthracen, který vznikl homocouplingem sloučeniny **132**. Ani zde se nepodařilo reakci optimalizovat a získat sloučeninu **123** v požadované čistotě. Pro sloučeninu **124** byl pomocí HR-MALDI-MS nalezen v měřeném vzorku monosubstituovaný vedlejší produkt. To bylo potvrzeno rovněž pomocí ^1H NMR. Z časových důvodů se nepodařilo optimalizovat reakční podmínky pro syntézu sloučeniny **124** ani ji získat v požadované čistotě. Z těchto důvodů by bylo komentování výtěžků sloučenin **122-124** zavádějící.

3.3 Strukturní analýza finálních sloučenin

3.3.1 HR-MALDI-MS

HR-MALDI-MS spektra byla měřena na přístroji ThermoFisher s použitím iontové pasti Orbitrap pracujícím v režimu s vysokým rozlišením. Jako matrix pro většinu sloučenin byl použit *trans*-2-[3-(4-*terc*butylfenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malonnitril (DCTB). Pouze pro prekurzor **112** byla jako matrix zvolena 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB). Na *Obrázku 7* je přiloženo HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny **115**, kdy v horní polovině je spektrum naměřené a v dolní je spektrum simulované pomocí programu Xcalibur. Při porovnání spekter je viditelná shoda změřeného dominantního píku, který odpovídá $[\text{M}]^+$, tedy látce **115** s hodnotou m/z odpovídající 642,2301 Da. Kalkulovaná (simulovaná) hodnota pro $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ (což odpovídá sumárnímu vzorci syntetizované sloučeniny **115**) pak odpovídá 642,2302 Da. Rozdíl kalkulované a experimentálně zjištěné hodnoty je pak -0,16 ppm a s tolerancí 4 ppm určenou pro danou metodiku tak lze považovat látku **115** za potvrzenou.

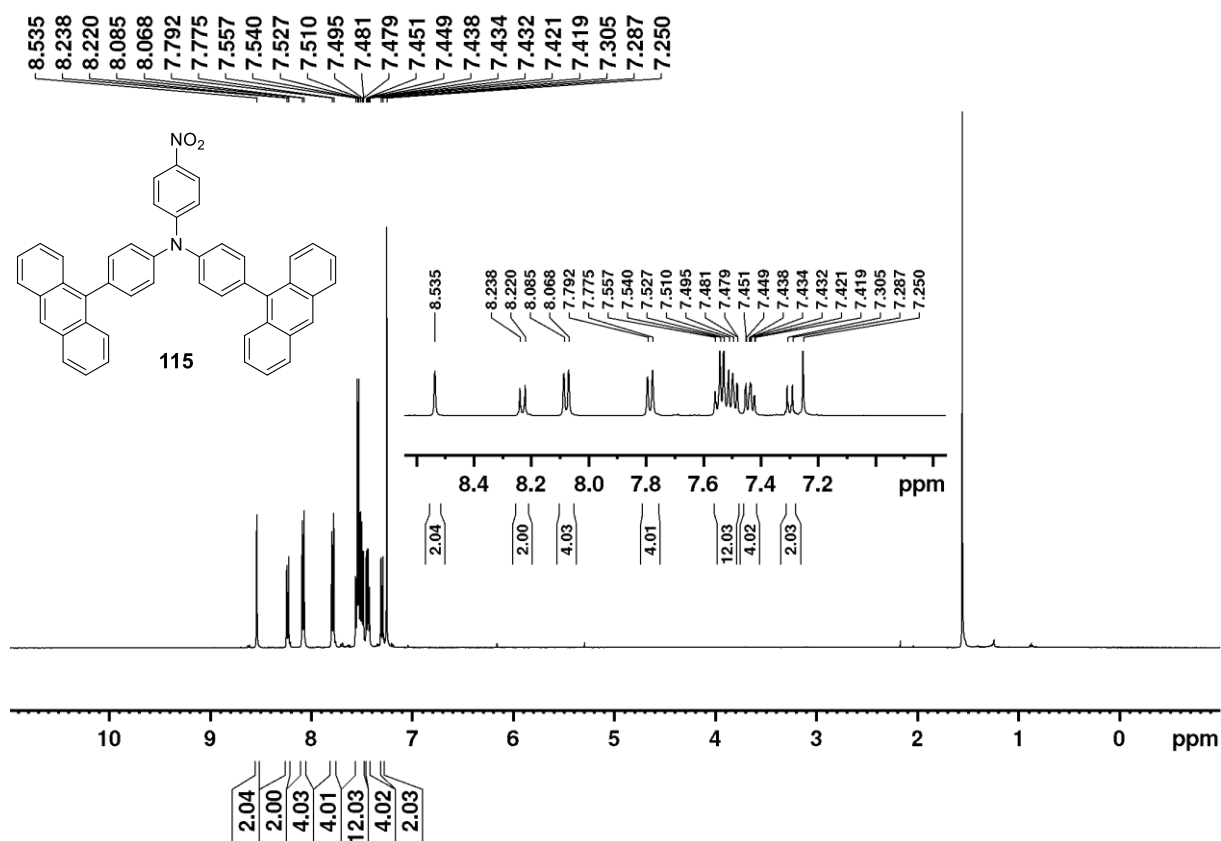


Obrázek 7: HR-MALDI MS spektrum prekursoru **115**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **115**, dolní spektrum je spektrum simulované pro C₄₆H₃₀N₂O₂.

3.3.2 NMR

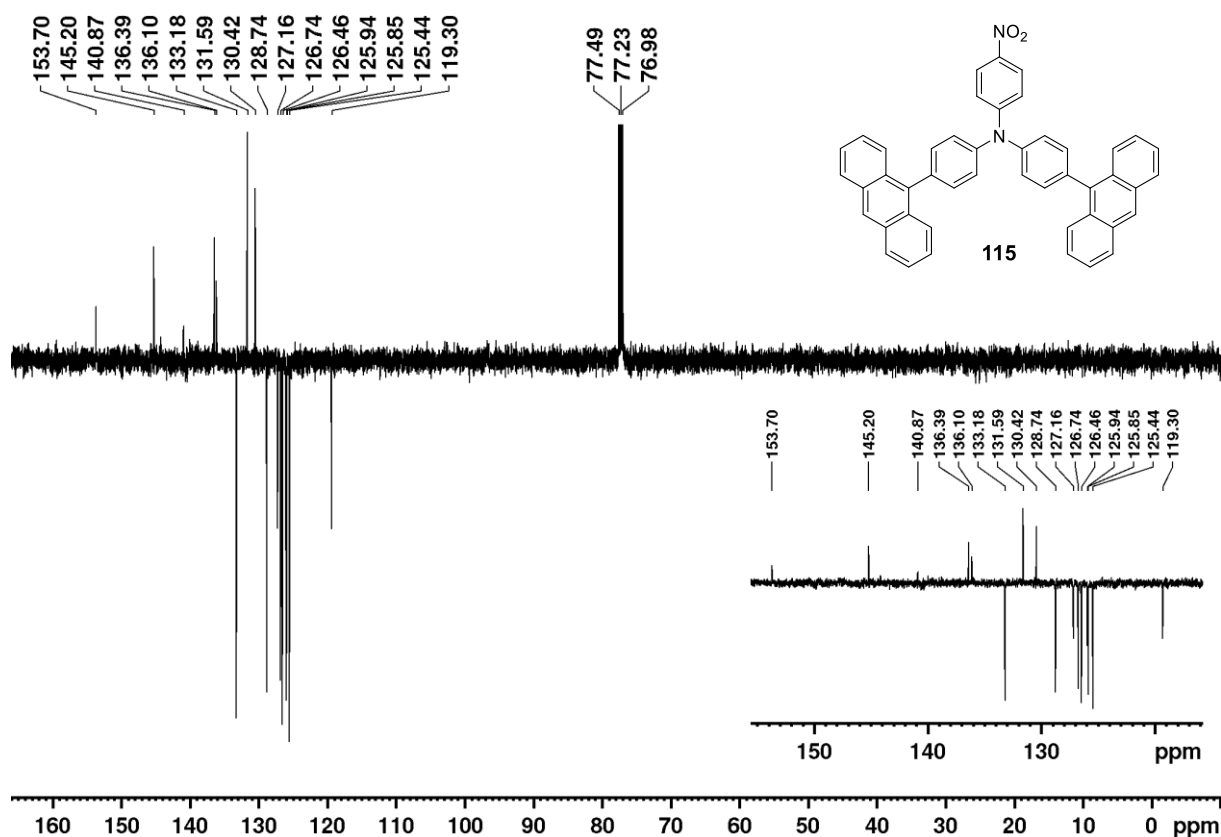
¹H a ¹³C NMR spektra sloučeniny **115** byla měřena při 25 °C v CDCl₃ na přístroji *Bruker AscendTM* při frekvencích 500 resp. 125 MHz.

V ¹H NMR spektru chromoforu **115** (*Obrázek 8*) můžeme vidět 8 signálů v aromatické oblasti a 1 signál v oblasti alifatické. Tento signál s hodnotou 1,56 ppm má tvar singletu. Pomocí porovnání s tabulkou chemických posunů různých typu rozpouštědel byl tento signál určen jako zbytková voda v měřeném vzorku. Signál kalibrovaný na hodnotou 7,25 ppm odpovídá použitému deuterovanému rozpouštědлу CDCl₃. Dále jsou v oblastech 7,29-7,31 ppm a 8,22-8,24 ppm viditelné multiplety, každý s integrální intenzitou odpovídající dvěma vodíkům pravděpodobně na benzenu s nitro skupinou. Signály v oblasti 7,78-7,79 ppm a 8,07-8,09 ppm odpovídají svými integrálními intenzitami vodíkům benzenových jader nesoucích anthracenové skupiny. Vodíky anthracenových skupin jsou pak s velkou pravděpodobností zbývající signály v oblasti 7,42-7,45 ppm, 7,48-7,56 ppm a 8,54 ppm. Podle integrálních intenzit odpovídajících počtu vodíků a tvarů/štěpení některých signálů tak lze potvrdit, že se jedná o chromofor **115**. V případě nutnosti absolutního přiřazení signálů by se však muselo využít další NMR techniky jako například změření 2D NMR COSY spekter.



Obrázek 8: ^1H NMR spektrum chromoforu **115**.

^{13}C NMR spektrum cílového chromoforu **115** (Obrázek 9) bylo měřeno metodikou APT (attached proton test), pomocí které můžeme rozlišit primární/terciární typy uhlíků od sekundárních/kvarterních typů uhlíků. To je umožněno na základě umístění jejich signálů. Jsou-li signály ve stejném směru od osy jako signál rozpouštědla (CDCl_3 77,24 ppm), jedná se o sekundární/kvarterní typy uhlíků, v opačném směru pak o primární a terciární. Spektrum chromoforu **115** obsahuje v oblasti mezi 119 až 154 ppm celkem 16 signálů. Z toho 7 signálů (130,42, 131,59, 136,10, 136,39, 140,87, 145,20, 153,70 ppm) směřuje na stejnou stranu jako signál CDCl_3 , ty odpovídají kvarterním uhlíkům. Dalších 9 signálů (119,30, 125,44, 125,85, 125,94, 126,46, 126,74, 127,16, 128,74, 133,18 ppm) směřuje na opačnou stranu, ty odpovídají terciárním uhlíkům chromoforu **115**. Počet, pozice a typy signálů tak opět potvrzují, že se jedná o chromofor **115**.

Obrázek 9: ^{13}C NMR spektrum chromoforu **115**.

3.4 Analýza termálních vlastností

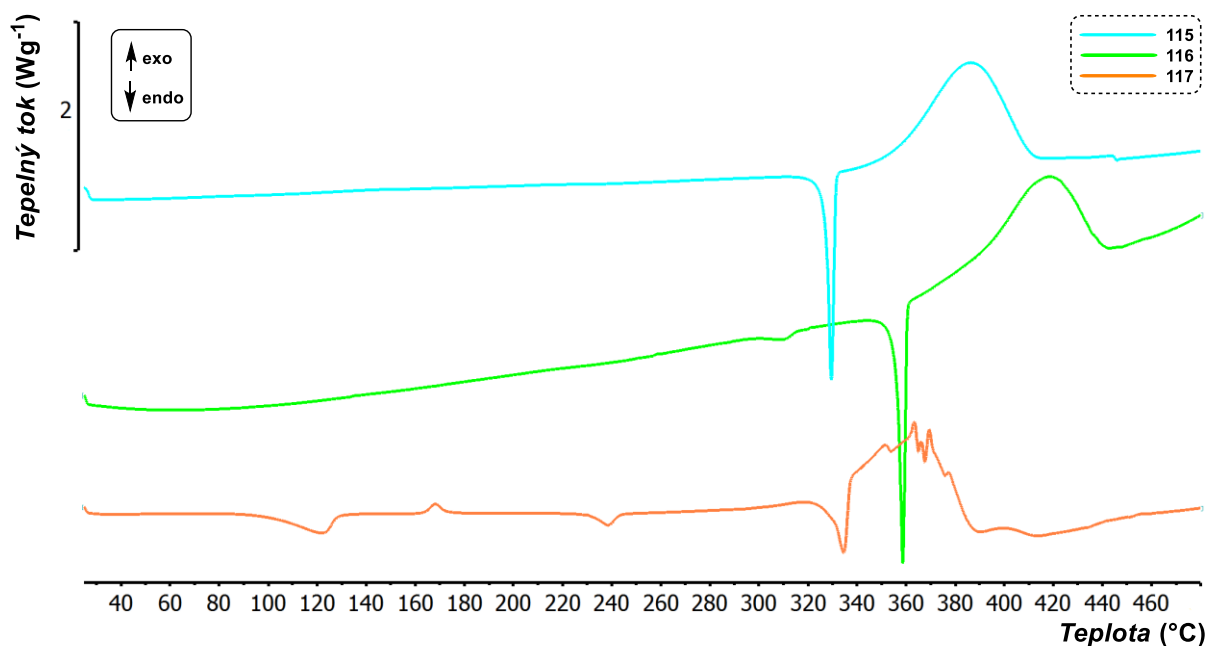
Termální vlastnosti cílových chromoforů byly studovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). *Obrázky 10 a 11* zobrazují termogramy, zatímco v *Tabulce 1* jsou uvedeny naměřené body tání (B_t) a termální dekompozice (T_d). V přílohách je poté k dispozici termogram sloučeniny **117** s vizualizovanými opakovanými zahřívacími a chladícími cykly (*Příloha 38*).

Tabulka 1: Naměřené body tání a teploty dekompozice sloučenin **115-121**.

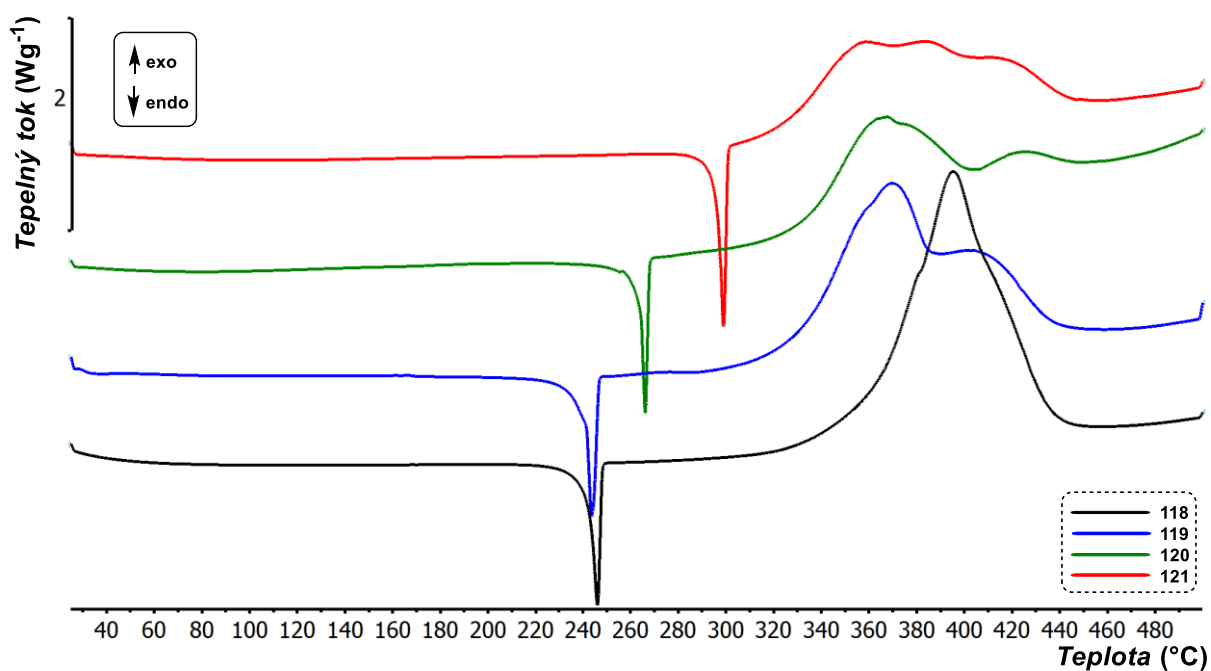
Chromofor	B_t (°C)	T_d (°C)
115	327	340
116	356	360
117	325	320
118	242	340
119	241	310
120	264	330
121	296	310

B_t = bod tání (bod průsečíku základní linie a tangenty termálního efektu = onset)

T_d = termální dekompozice (pyrolýza v atmosféře N_2).



Obrázek 10: DSC křivky mononitro chromoforů **115-117** stanovené při skenovací rychlosti 5 °C/min pod inertní atmosférou N₂.



Obrázek 11: DSC křivky dinitro chromoforů **118-121** stanovené při skenovací rychlosti 5 °C/min pod inertní atmosférou N₂.

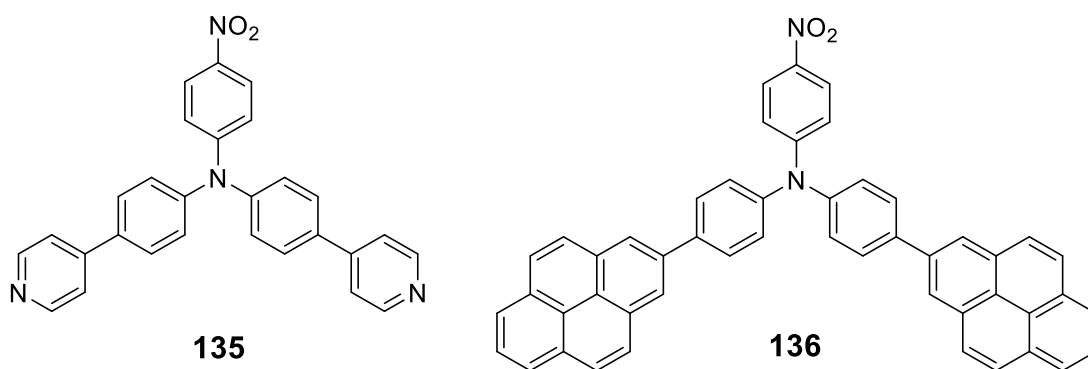
Termální vlastnosti cílových chromoforů jsou ovlivňovány počtem akceptorních nitroskupin, velikostí π -systému, případně planaritou molekuly. DSC záznamy všech sloučenin založených na centrálním TPA vykazovaly pouze zřetelný endotermní pík tání a při pokračujícím záhřevu i exotermní pozvolnou dekompozici nad 300 °C. Naopak planarizovaná sloučenina **117** s centrální donorní jednotkou na bázi karbazolu

podléhala i dalším termálním dějům. Při teplotě 90-130 °C docházelo pravděpodobně k odpaření zbytkových rozpouštědel či desorpci hydrátové vody, ireverzibilita tohoto děje byla potvrzena opakovaným zahřívacím cyklem (*Příloha 38*). Endotermní pík mezi 160-180 °C naznačoval tzv. studenou krystalizaci přítomné amorfni fáze. Naopak exotermní, reverzibilní pík mezi 220-245 °C může značit enantiotropní „solid-solid“ přechod právě této generované krystalické formy. Při pokračujícím záhřevu dochází k termálnímu rozkladu chromoforu **117** nad 320 °C. V rámci počínající dekompozice dochází k tání nerozloženého podílu, tento proces pak okamžitě přechází v exotermní rozklad.

K termálnímu rozkladu všech cílových sloučenin dochází v relativně úzkém intervalu 310-360 °C, což značí, že termální robustnost těchto skeletů je ovlivňována typem substituce pouze minimálně. Naopak počet nitroskupin výrazně ovlivňuje bod tání připravených sloučenin. Zatímco všechny sloučeniny **118-121** se dvěma nitroskupinami vykazují bod tání pod 300 °C, mono-nitrosloúčeniny **115-117** tají až nad 300 °C. Chromofory **118-120** jsou stabilní v kapalně fázi a k jejich termálnímu rozkladu dochází až výrazně nad bodem tání (~70-100 °C), u zbylých sloučenin dochází k termální dekompozici téměř vzápětí po jejich roztavení (u **117** již v průběhu tání). K nárůstu bodu tání dochází rovněž se zvětšováním substituentu na jedné z větví: pyridin **119** (241 °C) → difenyltriazin **120** (264 °C) → pyren **121** (296 °C). Z tohoto důvodu vykazuje nejvyšší termální stabilitu sloučenina **116** ($B_t = 356$ °C a $T_d = 360$ °C) nesoucí na centrálním TPA dvě objemné, heteroaromatické difenyltriazinové jednotky.

3.5 Analýza fotofyzikálních vlastností

Optické vlastnosti sloučenin **115-121** byly měřeny pomocí UV-Vis absorpční a emisní spektroskopie. Absorpční a emisní spektra všech syntetizovaných cílových sloučenin **115-121** byla měřena v DCM, THF a toluenu při koncentracích 2×10^{-5} mol·dm⁻³. Již dříve byla prezentována syntéza sloučenin **135** a **136** (Obrázek 12), u kterých byla měřena pouze absorpční spektra v DCM.^[68] Z důvodu lepšího pochopení vztahu struktura-optické vlastnosti byly do této práce zahrnuty později doměřená absorpční a emisní spektra těchto látek v THF a toluenu. Vybraná spektra jsou zobrazena na Obrázcích 13, 14 a 16. Všechna spektra jsou potom zobrazena v části Přílohy: absorpční (Přílohy 39-47), emisní (Přílohy 48-56) a AIE (Přílohy 57-65).



Obrázek 12: Dříve syntetizované sloučeniny **135** a **136**.

Absorpční spektra byla vyhodnocována jako závislost molárního absorpčního koeficientu (ϵ) na vlnové délce (λ), emisní a spektra AIE pak jako závislost intenzity emise (a.u.) na vlnové délce (λ). V Tabulce 2 jsou pak uvedeny hodnoty molárních absorpčních koeficientů (ϵ) nejdélnějších absorpčních pásů (λ_{\max}^A), emisních maxim (λ_{\max}^E) a Stokesových posunů ve vybraných rozpouštědlech.

Tabulka 2: Optické vlastnosti chromoforů **115-121**, **135** a **136** měřené v DCM, THF a toluenu.

Chromofor	Rozpouštědlo	λ_{\max}^A (nm/eV)	ϵ (mol ⁻¹ dm ³ cm ⁻¹)	λ_{\max}^E [a] (nm)	Stokesův posun (cm ⁻¹)
115	DCM	388/3,20	29300	x	x
	THF	387/3,20	36100	x	x
	Tol	388/3,20	35600	560	7900
116	DCM	388/3,20	56900	x	x
	THF	390/3,18	54000	552	7500
	Tol	390/3,18	47200	509	6000
117	DCM	377/3,29	12700	x	x
	THF	372/3,33	8900	551	8700
	Tol	375/3,31	6300	x	x
118	DCM	411/3,02	30500	496	4200
	THF	403/3,08	26500	542	6400
	Tol	400/3,10	43400	485	4400
119	DCM	388/3,20	34300	x	x
	THF	386/3,21	35700	543	7500
	Tol	390/3,18	44800	510	6000
120	DCM	401/3,09	41500	x	x
	THF	399/3,11	47800	570	7500
	Tol	399/3,11	41500	506	5300
121	DCM	416/2,98	26700	x	x
	THF	408/3,04	28600	586	7400
	Tol	403/3,08	32300	521	5600
135	DCM	406/3,05 ^[b]	21000	--- ^[c]	---
	THF	399/3,11	20800	586	8000
	Tol	397/3,12	19600	538	6600
136	DCM	412/3,01 ^[b]	19500	--- ^[c]	---
	THF	404/3,07	19700	623	8700
	Tol	402/3,08	18500	580	7600

^[a] Uváděny pouze hodnoty s intenzitou vyšší než 100 a.u.

^[b] Hodnoty uvedené již v bakalářské práci^[68]

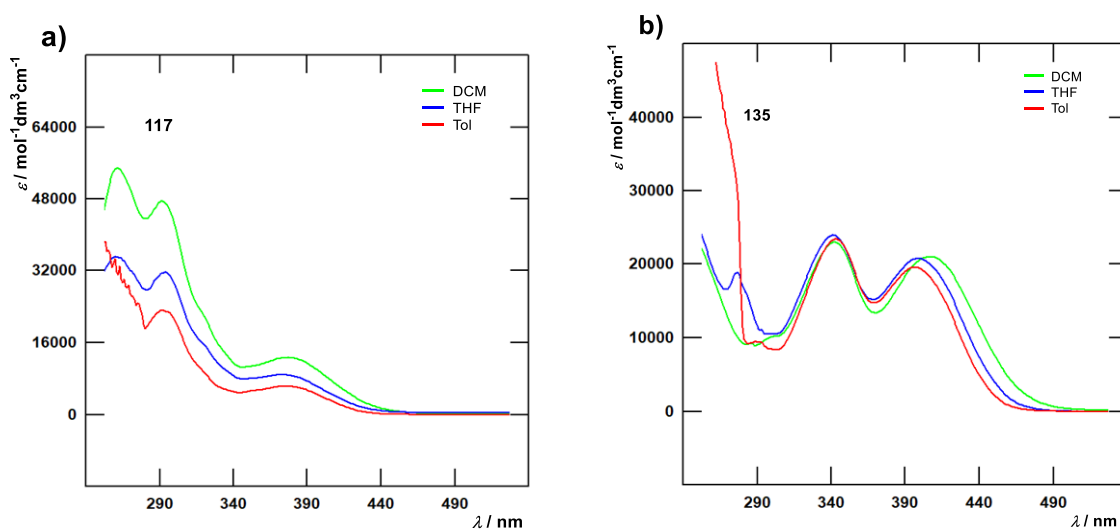
^[c] Nezměřeno z důvodu poruchy na měřícím přístroji

Z porovnání jednotlivých absorpčních spekter sloučenin **115-121**, **135** a **136** lze vyvodit, že s počtem akceptorních skupin (nezohledňujeme-li nitro skupiny) takřka nelze ovlivnit polohu absorpčního maxima (porovnáním např. monopyridin TPA **118** a dipyridin TPA **135** v DCM, THF i toluenu (400-411 nm vs. 397-406 nm)).

Planarizací jedné z větví chromoforů (TPA **118** a **119**) pomocí vinylového π -můstku se stává tato větev rigidnější a dochází tak k hypsochromnímu posunu absorpčního maxima, a to navzdory prodloužení π -systému. V případě derivátů **118** a **119** je největší změna pozorována v DCM roztocích, a to posun o 23 nm. Planarizací centrální jednotky (karbazol **117** vs. TPA **135** (Obrázek 13)) se stává sloučenina rigidnější oproti neplanarizované a dochází taktéž hypsochromnímu posunu (29 nm v DCM).

Volbou periferního heterocyklického elektron akceptoru (pyridinový derivát **119** vs. triazinový **120**) dochází pouze k mírnému bathochromnímu posunu o 13 nm (v DCM) ve prospěch triazinového derivátu **120**. Srovnáním derivátů s různým počtem kondenzovaných benzenových jader (dianthracenový **115** vs. dipyrenový derivát **136**) pak nalezneme bathochromní posun λ_{\max}^A o 24 nm ve prospěch pyrenového derivátu.

Z celkového hlediska pak absorpční maxima všech derivátů, s ohledem na jejich nemalé strukturální odlišnosti, nalézáme v poměrně úzké oblasti 377 až 416 nm. Ani vliv volby rozpouštědla se neukázal jako výrazný, největší rozsah λ_{\max}^A byl odečten u chromoforu **121** a to $\lambda_{\max}^A = 403$ nm v toluenu vs. $\lambda_{\max}^A = 416$ nm v DCM.



Obrázek 13: Absorpční spektra sloučenin a) **117**, b) **135**.

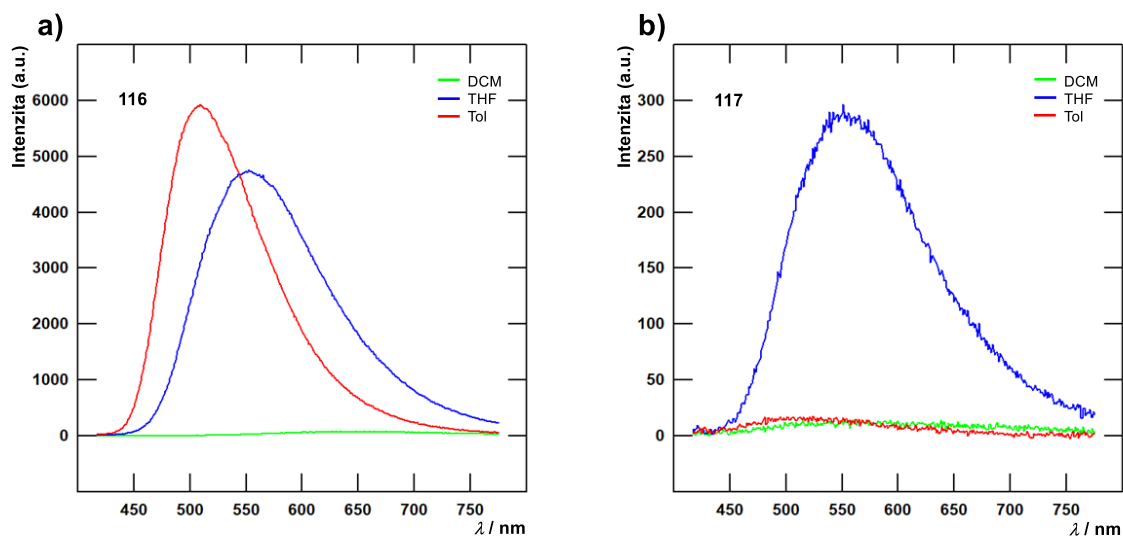
Na rozdíl od absorpčních vlastností, z porovnání emisních spekter sloučenin **115-121**, **135** a **136** lze očekávat možnou pozitivní solvatochromii, patrnou především z emisních maxim THF a toluenu. Z obecného hlediska byla v DMC emise velmi nízká a v případě intenzity nižší než 100 a.u. nebyla emisní maxima odečítána vůbec. Pro všechny sloučeniny pak platí, že jejich emisní maxima jsou v THF bathochromně posunuta oproti λ_{\max}^E v toluenu, což je v korelaci s Dimrothovým-Reichardtovým parametrem polaritity rozpouštědel $E_T(30)$ pro toluen (33,9 kcal mol⁻¹) a THF (37,4 kcal mol⁻¹).^[69]

Na rozdíl od absorpčních vlastností lze vyšším počtem akceptorních skupin (opět bez započítání nitro skupin) významně ovlivnit emisní maximum. Porovnáním monopyridin TPA **118** a dipyridin TPA **135** v THF i toluenu je zřejmý bathochromní posun λ_{\max}^E v obou rozpouštědlech o více než 40 nm ve prospěch chromoforu **135**.

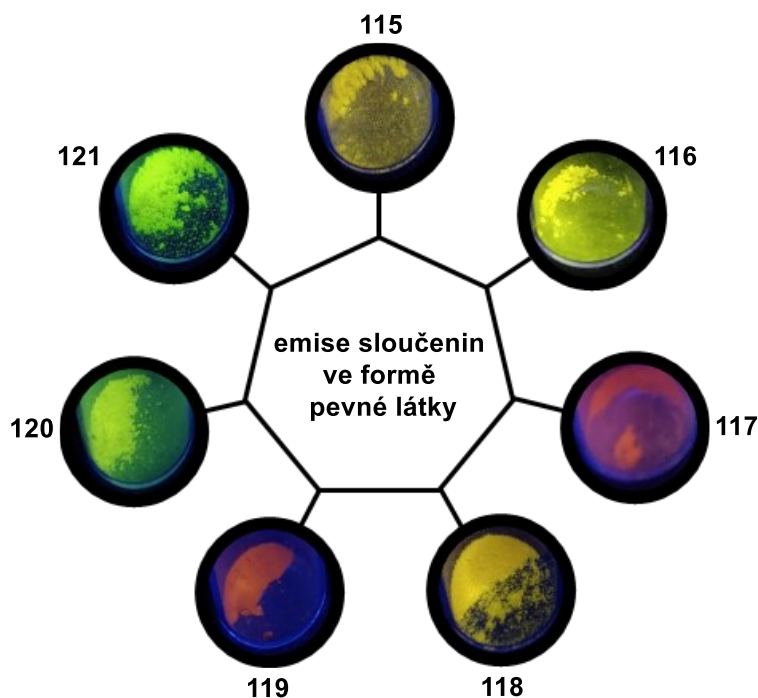
Porovnáme-li opět vliv planarizace v jedné z větví zavedením π -můstku, TPA **118** a vinylderivát TPA **119**, je výraznější změna pozorována v toluenu. Zde byl pozorován bathochromní posun λ_{\max}^E chromoforu **119** o 25 nm. Planarizací centrální jednotky (karbazol **117** vs. TPA **135**) pak dochází k hypsochromnímu posunu λ_{\max}^E o více než 30 nm v THF i toluenu pro karbazol **117**.

Porovnáním pyridinového derivátu **119** a triazinového derivátu **120** je patrný výraznější rozdíl λ_{\max}^E pouze v THF, přičemž došlo k bathochromnímu posunu o 27 nm u triazinového derivátu **120**. Vliv počtu kondenzovaných benzenových jader (dianthracenový **115** vs. dipyrenový derivát **136**) se projevil jako méně výrazný. Emisní maximum dipyrenového derivátu **136** bylo posunuto bathochromně o 20 nm.

Z celkového hlediska pak nejvyšší hodnotu intenzity emise vykazoval ditriazinový TPA derivát **116**, zatímco karbazolový derivát **117** naopak nejnižší (Obrázek 14). Kromě emise v roztoku všechny chromofory vykazovaly emisi i v pevné fázi (Obrázek 15), její vlastnosti však nebyly detailně studovány.



Obrázek 14: Emisní spektra sloučenin a) **116**, b) **117**.



Obrázek 15: Fotografie emise sloučenin **115-121** ve formě pevné látky pořízené pod dlouhovlnným UV zářením s vlnovou délkou 365 nm.

Z porovnání jednotlivých AIE spekter sloučenin **115-121**, **135** a **136** lze vyvodit, že ve směsi rozpouštědel THF/voda nabývá AIE nejvyšších hodnot při poměrech 5:95 resp. 10:90, tedy v případě mnohonásobně většího podílu vody oproti THF (*Tabulka 3* a *Obrázek 17* pro **115-121**). Roztoky byly připravovány rozpuštěním látky v THF, následným přidáním vody pak došlo k tvorbě agregátů. Ve směsi s nejvyššími poměry vody docházelo k tvorbě nejemisivnějších agregátů s výjimkou derivátů **117**,

119 (Obrázek 17c a 17e) a **135**, kde nedošlo ke vzniku emisivních agregátů a intenzita emise byla vždy pod 100 a.u.

Nejvyšších hodnot intenzity AIE nabýval ditriazinový derivát **116** zatímco dipyridinový derivát **135** nevykazoval emisivní agregáty (Obrázek 16). Z toho je patrné, že volbou periferních heterocyklických elektron akceptorů lze významně měnit hodnotu AIE. Srovnáním derivátů s různým počtem kondenzovaných benzenových jader (dianthracenový **115** vs. dipyrenový derivát **136**) lze vyvodit, že počet a upořádání kondenzovaných jader neměl výrazný vliv na AIE (310 a.u. vs. 280 a.u.).

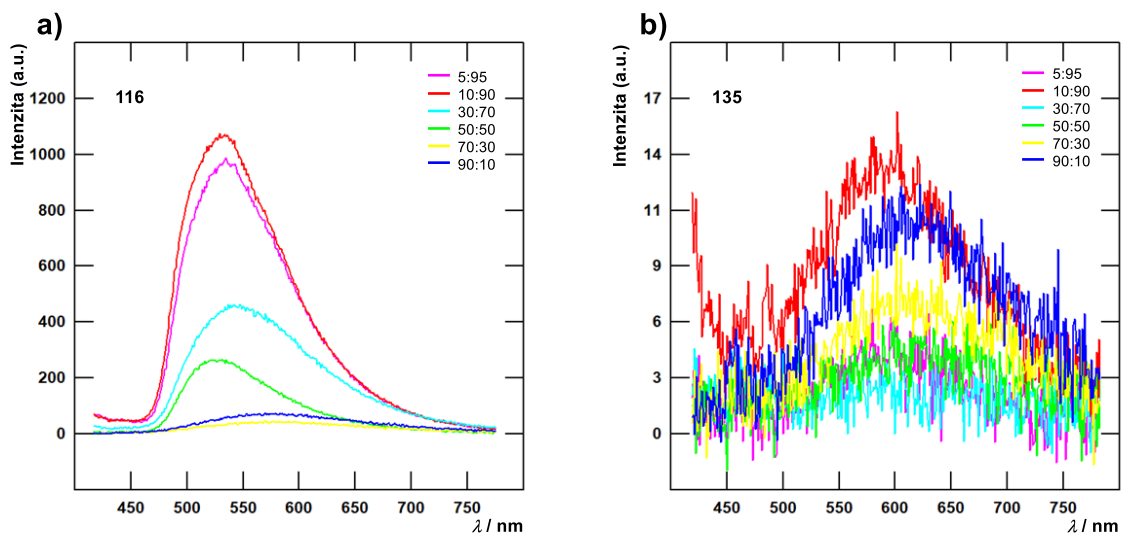
V případě planarizovaného karbazolového derivátu **117** a TPA **135** pak ani u jednoho nedošlo ke vzniku emisivních agregátů. Naopak planarizací jedné z větví chromoforu (pyridinový TPA **118** a vinylpyridinový **119**) se díky vinylovému π -můstku stává tato větev rigidnější a nedochází ke vzniku emisivního agregátu (na rozdíl od TPA **118** s AIE).

Tvorbu nejemisivnějších agregátů vykazovala sloučenina **116** (Obrázek 17b), která měla v poměru 10:90 (THF/voda) téměř 6x větší intenzitu AIE než u dalších derivátů v řadě **115** a **120** (1076 a.u. vs. oba 310 a.u.). To lze přičíst především flexibilitě celé molekuly chromoforu **116**. Obdobně jak byly popsány strukturální výhody TPE derivátů, kdy jsou všechny fenylly vytočené z roviny ethylenu, u TPA skeletů je známo, že fenylly jsou poskládány jako lopatky na vrtuli.^[70] Velkou roli dále hraje navázání dvou difenyltriazinových jednotek, a to pomocí jednoduchých vazeb, umožňujících vytočení vůči fenylům centrálního TPA, dále i vytočení triazinových fenylů samotných.^{[71][72]} Díky souboru těchto faktů tak chromofor **116** tvoří nejemisivnější agregáty z celé série.

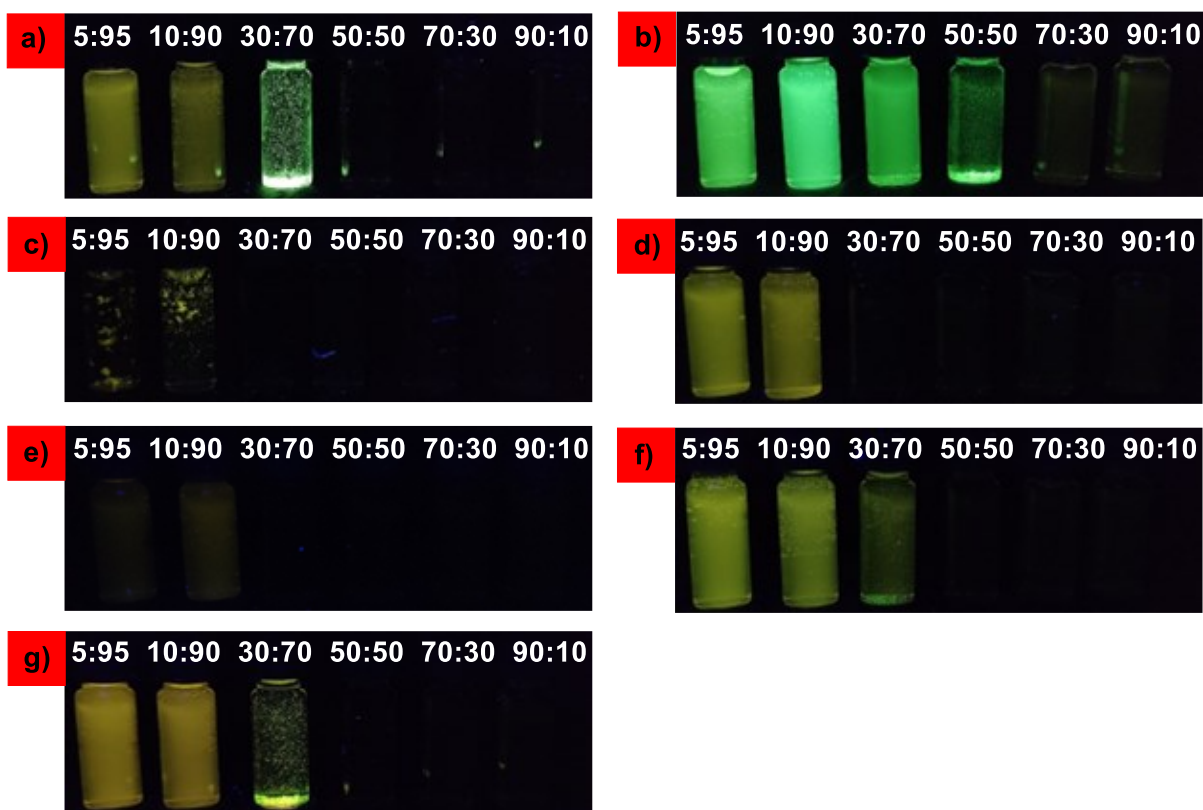
Tabulka 3: AIE vlastnosti chromoforů při nejvyšší intenzitě emise.

Chromofor	THF/voda (%)	λ_{\max}^E (nm)	Intenzita (a.u.)
115	5:95	576	310
116	10:90	529	1076
117	$\chi^{[a]}$	$\chi^{[a]}$	$\chi^{[a]}$
118	5:95	575	272
119	$\chi^{[a]}$	$\chi^{[a]}$	$\chi^{[a]}$
120	5:95	571	310
121	5:95	583	244
135	$\chi^{[a]}$	$\chi^{[a]}$	$\chi^{[a]}$
136	10:90	615	281

^[a] Intenzita emise pod 100 a.u. pro všechny měřené poměry THF/voda.



Obrázek 16: AIE spektra sloučenin a) 116, b) 135.



Obrázek 17: AIE sloučenin v systému rozpouštědel THF/voda, pořízeno pod dlouhovlnným UV zářením s vlnovou délkou 365 nm. a) 115, b) 116, c) 117, d) 118, e) 119, f) 120, g) 121

Závěr

V této diplomové práci byla provedena literární rešerše využití, vlastností a syntéz sloučenin vykazujících AIE, AIEE a ML. V teoretické části bylo pojednáno o agregaci jako takové včetně jejích podtypů. Dále pak také o typech sloučenin vykazujících AIE/AIEE, uplatnění nebo potencionálním využití těchto látek, a především o syntéze sloučenin tohoto typu.

V experimentální části byly popsány provedené syntézy a struktura prekurzorů **108-114** a především cílových látek **115-121**, z nichž je šest zcela nových a dosud nepopsaných. Všechny chromofory obsahují dva typy periferních skupin. Jedním typem je nitroskupina, která je společná pro všechny deriváty. Sloučeniny se ovšem liší jejich počtem. Chromofory **115-117** obsahují na periférii jednu nitroskupinu, chromofory **118-121** dvě nitro skupiny. Druhým typem periferních skupin jsou: anthracenová jednotka (**115**), difenyltriazinová jednotka (**116**), pyridinová jednotka (**117** a **118**), případně vázaná přes vinylový π -můstek (**119**), stejně jako difenyltriazinová jednotka vázaná přes vinylový π -můstek (**120**) nakonec i pyrenová jednotka (**121**). Byly připraveny i pyrenový (**122**) a anthracenové (**123** a **124**) deriváty, nebyly však izolovány v čistotě dostatečné pro studium optických vlastností.

Zatímco prekurzory **108-114** byly připraveny různými typy syntéz, chromofory **115-121** byly připraveny pomocí Suzukihovo-Miyauraova cross-couplingu. Struktury chromoforů **115-121** byly vyhodnoceny pomocí dostupných analytických metod, jmenovitě hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením (HR-MALDI-MS) a ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie. Dále byly studovány termální vlastnosti pomocí DSC. Bylo zjištěno, že bod tání je výrazně závislý na počtu nitroskupin. S klesajícím počtem nitroskupin se zvyšuje bod tání. Bod tání se rovněž zvyšoval s velikostí/objemností periferních skupin. Teplota rozkladu byla na struktuře jen málo závislá.

Z měření fotofyzikálních vlastností, jmenovitě absorpce, emise i AIE plyne, že jejich hodnota závisí nejen na struktuře sloučenin, ale v některých případech také na použitém rozpouštědle. Nejlepší emisi pak vykazoval chromofor **116**, což je způsobeno charakterem celé molekuly, např. vytočením triazinových jednotek mimo rovinu. Ze získaných dat bylo vyvozeno, že chromofor **116** dosahuje nejlepších výsledků AIE z celé série, kdy AIE byly jinak spíše podprůměrné, v případě derivátů **117**, **119** a **135** pak nedocházelo vůbec ke vzniku emisivních agregátů.

V této práci se podařilo připravit chromofory **115-121**. Až na sloučeninu **119** jsou všechny zcela nové a dosud nepopsané. V návaznosti na moji bakalářskou práci bylo pokračováno v obměně periferních elektron akceptorních skupin na centrální TPA jednotce. Rovněž byla zjištěna schopnost emise chromoforů mechanismem AIE. Nově byla použita i centrální karbazolová jednotka. Z mé práce se dále jeví, že modifikací struktury bylo dosaženo lepších výsledků emise v oblasti AIE, s nejlepšími hodnotami pro chromofor **116**.

Literatura

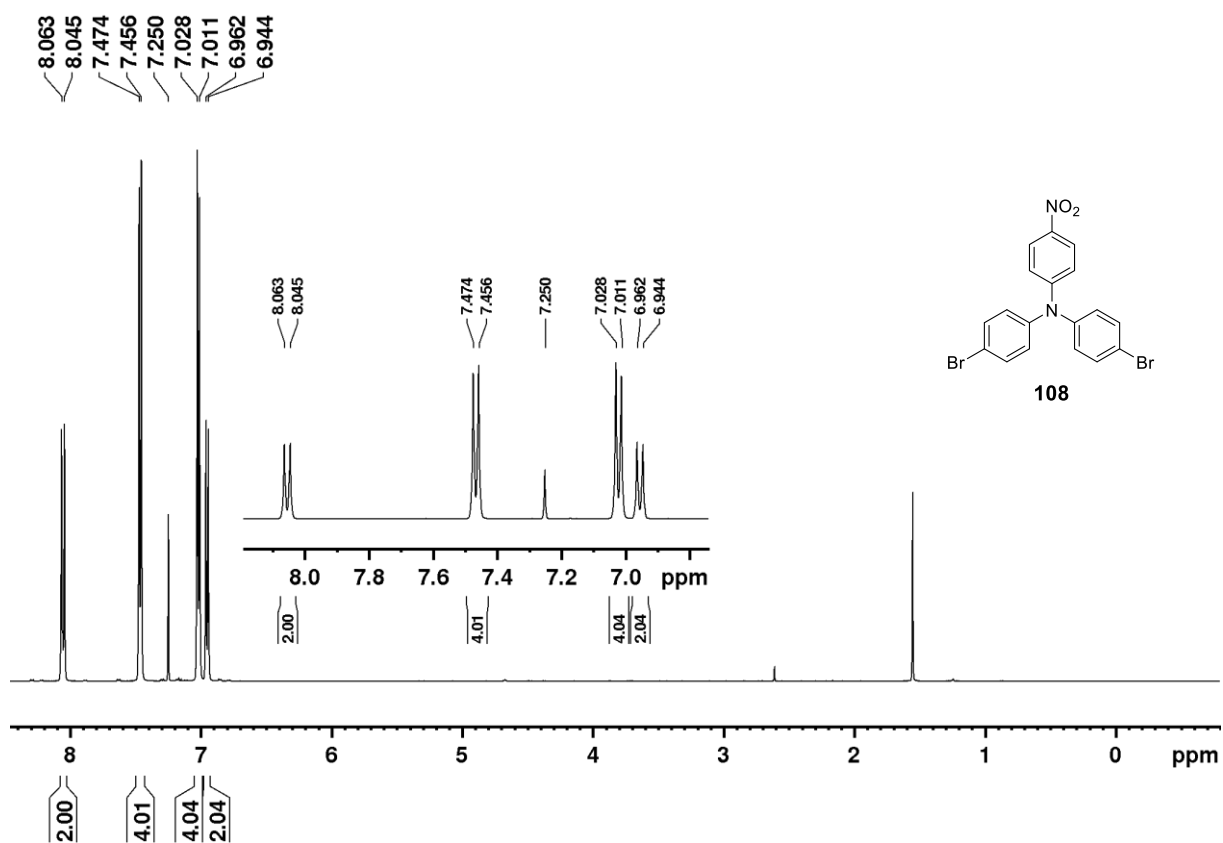
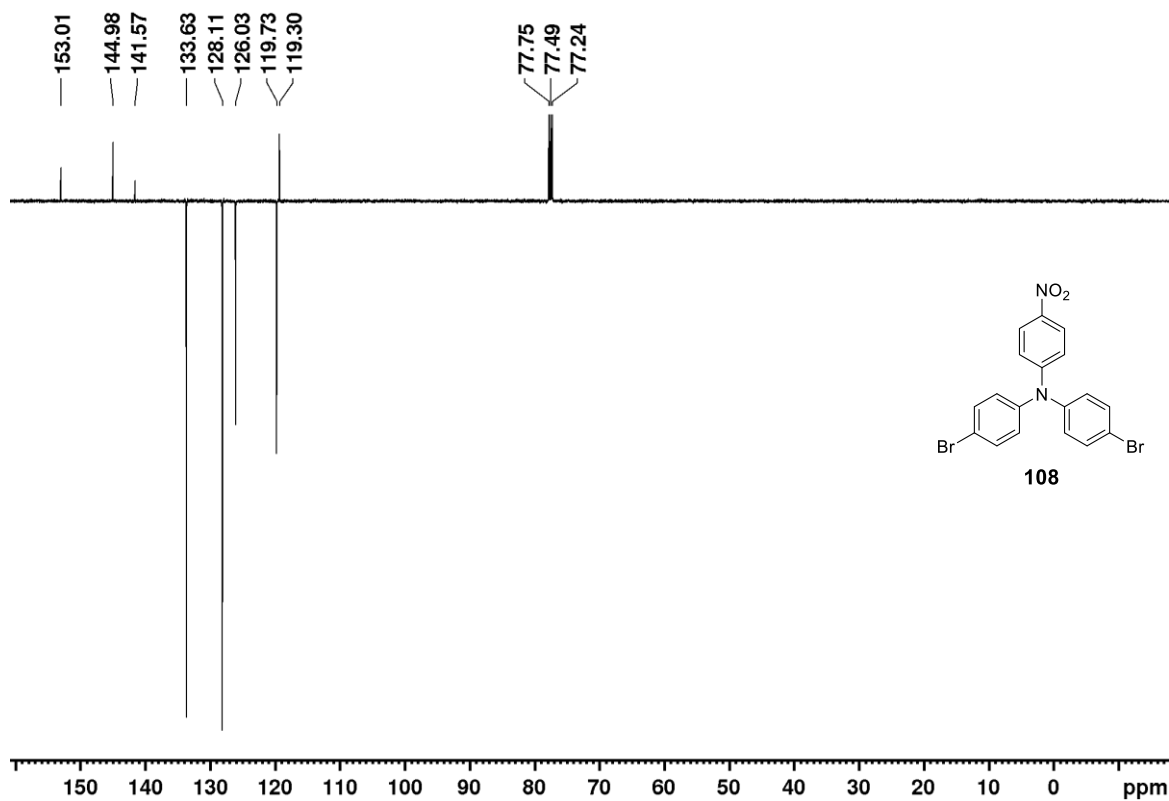
- [1] Scheibe, K., Ecker, N., Jelley, E. E., *Nature* **1937**, 139.
- [2] Scheibe, G., Kandler, L., Ecker, H., *Naturwissenschaften* **1937**, 25, 75.
- [3] Kasha, M., Rawls, H. R., El-Bayoumi, M. A., *Pure Appl Chem* **1965**, 11, 371–392.
- [4] Coates, E., *J Soc Dyers Colour* **1969**, 85, 355–368.
- [5] Heyne, B., *Photoch Photobio Sci* **2016**, 15, 1103–1114.
- [6] Chen, Z., Lohr, A., Saha-Möller, C. R., Würthner, F., *Chem Soc Rev* **2009**, 38, 564–584.
- [7] Valdes-Aguilera, O., Neckers, D.C., *Acc Chem Res* **1989**, 43403, 171–177.
- [8] Mei, J., Hong, Y., Lam, J. W. Y., Qin, A., Tang, Y., Tang, B. Z., *Adv Mater* **2014**, 26, 5429–5479.
- [9] Luo, J., Xie, Z., Xie, Z., Lam, J. W. Y., Cheng, L., Chen, H., Qiu, C., Kwok, H. S., Zhan, X., Liu, Y., Zhu, D., Tang, B. Z., *Chem Commun* **2001**, 18, 1740–1741.
- [10] Lu, S., Fan, W., Liu, H., Gong, L., Xiang, Z., Wang, H., Yang, C., *New J Chem* **2021**, 45, 6889–6894.
- [11] Zhang, W., Wang, N., Yu, Y., Shan, Y. M., Wang, B., Pu, X. M., Yu, X. Q., *Chem - A Eur J* **2018**, 24, 4871–4878.
- [12] Hong, Y., Lam, J. W. Y., Tang, B. Z., *Chem Soc Rev* **2011**, 40, 5361–5388.
- [13] Li, Z., Zhou, L., Wu, R., Zhu, Q., Sun, W., Li, S., Zhang, H., *J Mater Chem C* **2020**, 8, 3438–3444.
- [14] Chen, Z. Z., Li, R. Y., Zhang, W. Z., Zhang, Y., Dong, W. K., *New J Chem* **2020**, 44, 21038–21048.
- [15] Garau, A., Lvova, L., MacEdi, E., Ambrosi, G., Aragoni, M. C., Arca, M., Caltagirone, C., Coles, S. J., Formica, M., Fusi, V., Giorgi, L., Isaia, F., Lippolis, V., Orton, J. B., Paolesse, R., *New J Chem* **2020**, 44, 20834–20852.
- [16] Qu, Y., Zhu, Y., Wu, J., Wu, J., Gu, Z., Wu, Y., *Dyes Pigments* **2020**, 172, 107795.
- [17] Li, J., Pu, K., *Chem Soc Rev* **2019**, 48, 38–71.
- [18] Zhao, Z., Lam, J. W. Y., Tang, B. Z., *J Mater Chem* **2012**, 22, 23726–23740.
- [19] Hu, F., Xu, S., Liu, B., *Adv Mater* **2018**, 30, 1801350.
- [20] Kwok, R. T. K., Leung, C. W. T., Lam, J. W. Y., Tang, B. Z., *Chem Soc Rev* **2015**, 44, 4228–4238.

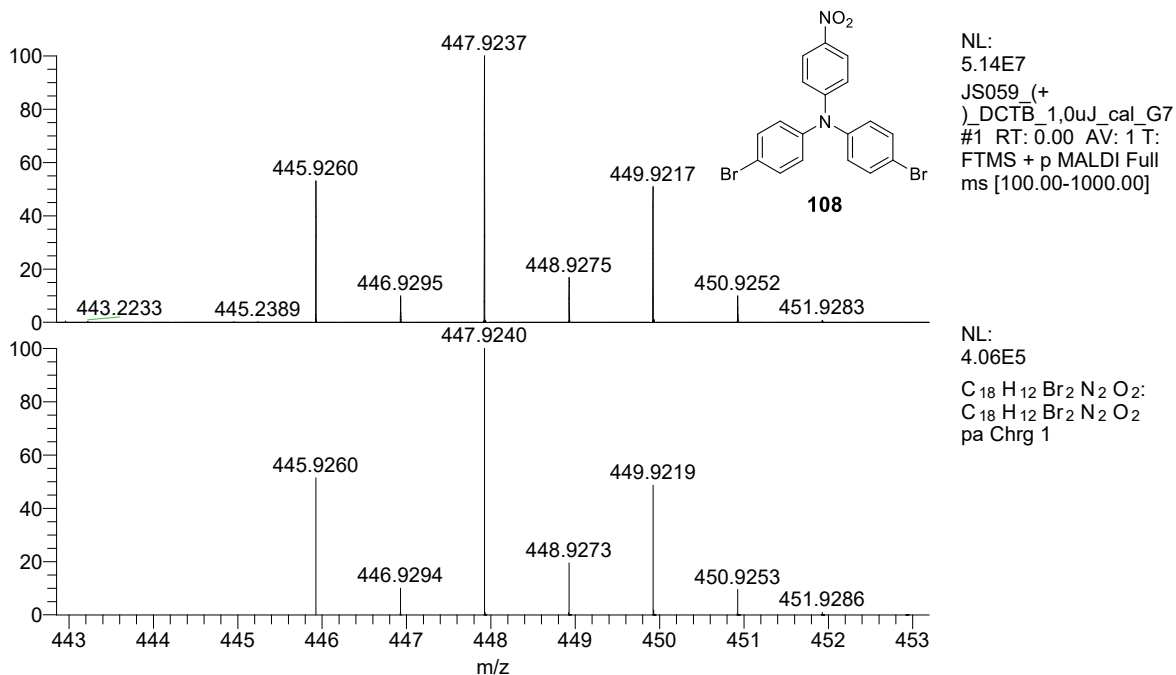
- [21] Gopikrishna, P., Meher, N., Iyer, P. K., *ACS Appl Mater Inter* **2018**, *10*, 12081–12111.
- [22] Yang, Z., Chi, Z., Yu, T., Zhang, X., Chen, M., Xu, B., Liu, S., Zhang, Y., Xu, J., *J Mater Chem* **2009**, *19*, 5541–5546.
- [23] Xu, B., He, J., Mu, Y., Zhu, Q., Wu, S., Wang, Y., Zhang, Y., Jin, C., Lo, C., Chi, Z., Lien, A., Liu, S., Xu, J., *Chem Sci* **2015**, *6*, 3236–3241.
- [24] Zhao, Z., Liu, J., Yip Lam, J. W., Chan, C. Y. K., Qiu, H., Tang, B. Z., *Dyes Pigments* **2011**, *91*, 258–263.
- [25] Zhang, H. H., Wu, S. X., Wang, Y. Q., Xie, T. G., Sun, S. S., Liu, Y. L., Han, L. Z., Zhang, X. P., Shi, Z. F., *Dyes Pigments* **2022**, *197*, 109857.
- [26] Wang, B., Wang, Y., Hua, J., Jiang, Y., Huang, J., Qian, S., Tian, H., *Chem – Eur J* **2011**, *17*, 2647–2655.
- [27] Zhao, Z., Lam, J. W. Y., Tang, B. Z., *J Mater Chem* **2012**, *22*, 23726–23740.
- [28] Zhang, X., Chi, Z., Zhang, Y., Liu, S., Xu, J., *J Mater Chem C* **2013**, *1*, 3376–3390.
- [29] Yuan, W. Z., Tan, Y., Gong, Y., Lu, P., Lam, J. W. Y., Shen, X. Y., Feng, C., Sung, H. H. Y., Lu, Y., Williams, I. D., Sun, J. Z., Zhang, Y., Tang, B. Z., *Adv Mater* **2013**, *25*, 2837–2843.
- [30] Wang, W., Hong, Y., Shi, X., Minot, C., Van Hove, M. A., Tang, B. Z., Lin, N., *J Phys Chem Lett* **2010**, *1*, 2295–2298.
- [31] Liu, Y., Deng, C., Tang, L., Qin, A., Hu, R., Sun, J. Z., Tang, B. Z., *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 660–663.
- [32] Liu, Z., Meng, T., Tang, X., Tian, R., Guan, W., *Front Immunol* **2021**, *12*, 635558.
- [33] Xu, L., Zhu, Z., Wei, D., Zhou, X., Qin, J., Yang, C., *ACS Appl Mater Inter* **2014**, *6*, 18344–18351.
- [34] Duan, X. F., Zeng, J., Lü, J. W., Zhang, Z. Bin, *J Org Chem* **2006**, *71*, 9873–9876.
- [35] Qi, Q., Liu, Y., Fang, X., Zhang, Y., Chen, P., Wang, Y., Yang, B., Xu, B., Tian, W., Zhang, S. X. A., *RSC Adv* **2013**, *3*, 7996–8002.
- [36] Dong, W., Pan, Y., Fritsch, M., Scherf, U., *J Polym Sci Pol Chem* **2015**, *53*, 1753–1761.
- [37] Brana, M. F., Castellano, J. M., Moran, M., Perez de Vega, M. J., Romerdahl, C. R., Qian, X. D., Bousquet, P., Emling, F., Schlick, E., Keilhauer, G., *Anti-cancer Drug Des* **1993**, *8*, 257–268.

- [38] Rideout, D., Schinazi, R., Pauza, C. D., Lovelace, K., Chiang, L. -C., Calogeropoulou, T., McCarthy, M., Elder, J. H., *J Cell Biochem* **1993**, *51*, 446–457.
- [39] Chanh, T. C., Lewis, D. E., Allan, J. S., Sogandares-Bernal, F., Judy, M. M., Utecht, R. E., Matthews, J. L., *AIDS Res Hum Retrov* **1993**, *9*, 891–896.
- [40] Un, H. I., Huang, C. B., Huang, C., Jia, T., Zhao, X. L., Wang, C. H., Xu, L., Yang, H. B., *Org Chem Front* **2014**, *1*, 1083–1090.
- [41] Felip-León, C., Galindo, F., Miravet, J. F., *Nanoscale* **2018**, *10*, 17060–17069.
- [42] Gopikrishna, P., Raman Adil, L., Iyer, P. K., *Mater Chem Front* **2017**, *1*, 2590–2598.
- [43] Shyamal, M., Maity, S., Maity, A., Maity, R., Roy, S., Misra, A., *Sens Actuat B Chem* **2018**, *263*, 347–359.
- [44] Guo, A., Zhu, R., Ren, Y., Dong, J., Feng, L., *Spectrochim Acta A* **2016**, *153*, 530–534.
- [45] Das, R., Bej, S., Hirani, H., Banerjee, P., *ACS Omega* **2021**, *6*, 14104–14121.
- [46] Klosterman, J. K., Fujita, M., Yamauchi, Y., *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 1714–1725.
- [47] Hunter, C. A., Lawson, K. R., Perkins, J., Urch, C. J., *J Chem Soc Perk T 2* **2001**, 651–669.
- [48] Yoshizawa, M., Klosterman, J. K., *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 1885–1898.
- [49] Liu, D., Li, J., Liu, J., Lu, X., Hu, M., Li, Y., Shu, Z., Ni, Z., Ding, S., Jiang, L., Zhen, Y., Zhang, X., Dong, H., Hu, W., *J Mater Chem C* **2018**, *6*, 3856–3860.
- [50] Yang, M., Xu, D., Xi, W., Wang, L., Zheng, J., Huang, J., Zhang, J., Zhou, H., Wu, J., Tian, Y., *J Org Chem* **2013**, *78*, 10344–10359.
- [51] Bureš, F., *RSC Adv* **2014**, *4*, 58826–58851.
- [52] Wang, D., Su, H., Kwok, R. T. K., Hu, X., Zou, H., Luo, Q., Lee, M. M. S., Xu, W., Lam, J. W. Y., Tang, B. Z., *Chem Sci* **2018**, *9*, 3685–3693.
- [53] Wu, X. Y., Cui, A. Q., Ye, J. Bin, Song, G., Wu, Y. N., Wu, Y. X., Lai, J. P., Sun, H., *Sci Total Environ* **2023**, *858*, 159796.
- [54] Yuan, W. Z., Gong, Y., Chen, S., Shen, X. Y., Lam, J. W. Y., Lu, P., Lu, Y., Wang, Z., Hu, R., Xie, N., Kwok, H. S., Zhang, Y., Sun, J. Z., Tang, B. Z., *Chem Mater* **2012**, *24*, 1518–1528.
- [55] Liu, Y., Kong, M., Zhang, Q., Zhang, Z., Zhou, H., Zhang, S., Li, S., Wu, J., Tian, Y., *J Mater Chem B* **2014**, *2*, 5430–5440.

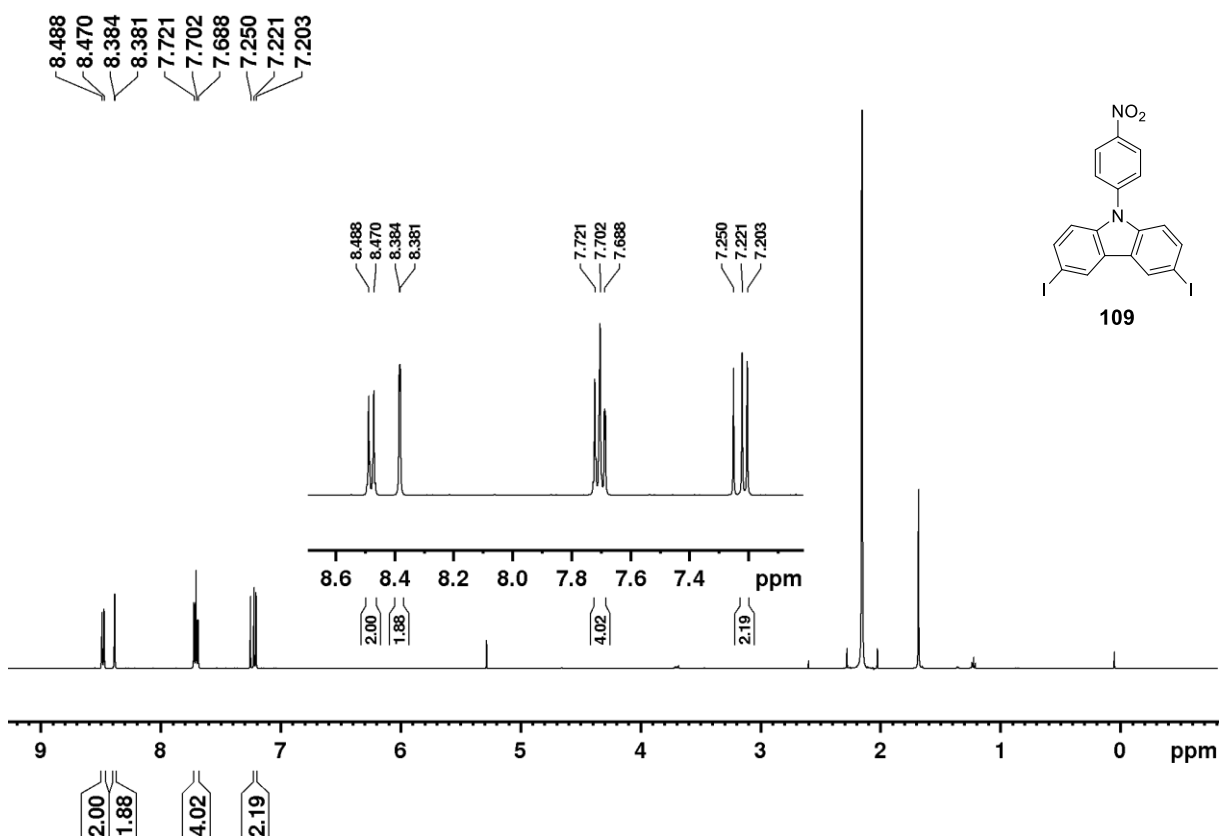
- [56] Yin, J., Ma, Y., Li, G., Peng, M., Lin, W., *Coordin Chem Rev* **2020**, *412*, 213257.
- [57] Zhang, X. P., Wu, T., Liu, J., Zhang, J. X., Li, C. H., You, X. Z., *J Mater Chem C* **2014**, *2*, 184–194.
- [58] Wu, D., Gong, W., Yao, H., Huang, L., Lin, Z., Ling, Q., *Dyes Pigments* **2020**, *172*, 107829.
- [59] Liu, Y., Hou, J., Zhang, Y., Wang, Y., *Spectrochim Acta A* **2023**, *285*, 121867.
- [60] Chen, L., Li, R., Wang, X., Wang, Z., Lin, X., Yang, L., Yao, Y., Sun, S., Li, Z., Hao, J., Lin, B., Chen, X., Xie, L., *J Phys Chem B* **2022**, *126*, 1768–1778.
- [61] Xing, Q., Wang, X., Yan, X., Ren, X., Wang, W., Yan, X., Zhang, J., Cao, C., Lan, H., Xiao, S., *Dyes Pigments* **2021**, *188*, 109232.
- [62] Ishow, E., Brosseau, A., Clavier, G., Nakatani, K., Pansu, R. B., Vachon, J. J., Tauc, P., Chauvat, D., Mendonça, C. R., Piovesan, E., *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 8970–8971.
- [63] Lumpi, D., Holzer, B., Binting, J., Horkel, E., Waid, S., Wanzenböck, H. D., Marchetti-Deschmann, M., Hametner, C., Bertagnolli, E., Kymissis, I., Fröhlich, J., *New J Chem* **2015**, *39*, 1840–1851.
- [64] Peng, Z., Haag, B. A., Knochel, P., *Org Lett* **2010**, *12*, 5398–5401.
- [65] Liu, Z., Wei, W., Xiong, L., Feng, Q., Shi, Y., Wang, N., Yu, L., *New J Chem* **2017**, *41*, 3172–3176.
- [66] Venkateswarlu, P., Narasimha Rao, U., *Indian J Chem B* **1996**, *35*, 207–212.
- [67] Li, D., Yang, Y., Yang, C., Zhang, W., Wang, Y., Lin, X., Gao, Y., Lv, X., Niu, H., Wang, W., *Dyes Pigments* **2021**, *184*, 108799.
- [68] Štrojsa, J., Syntéza tripodálních trifenylaminů s dvěma typy periferních elektron akceptorů, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, **2021**.
- [69] Reichardt, C., *Chem Rev* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [70] Tydlitát, J., Achelle, S., Rodríguez-López, J., Pytela, O., Mikýsek, T., Cabon, N., Robin-le Guen, F., Miklík, D., Růžičková, Z., Bureš, F., *Dyes Pigments* **2017**, *146*, 467–478.
- [71] Park, S. Y., Choi, S., Park, G. E., Kim, H. J., Lee, C., Moon, J. S., Kim, S. W., Park, S., Kwon, J. H., Cho, M. J., Choi, D. H., *ACS Appl Mater Inter* **2018**, *10*, 14966–14977.
- [72] Wang, X., Wang, S., Lv, J., Shao, S., Wang, L., Jing, X., Wang, F., *Chem Sci* **2019**, *10*, 2915–2923.

Přílohy

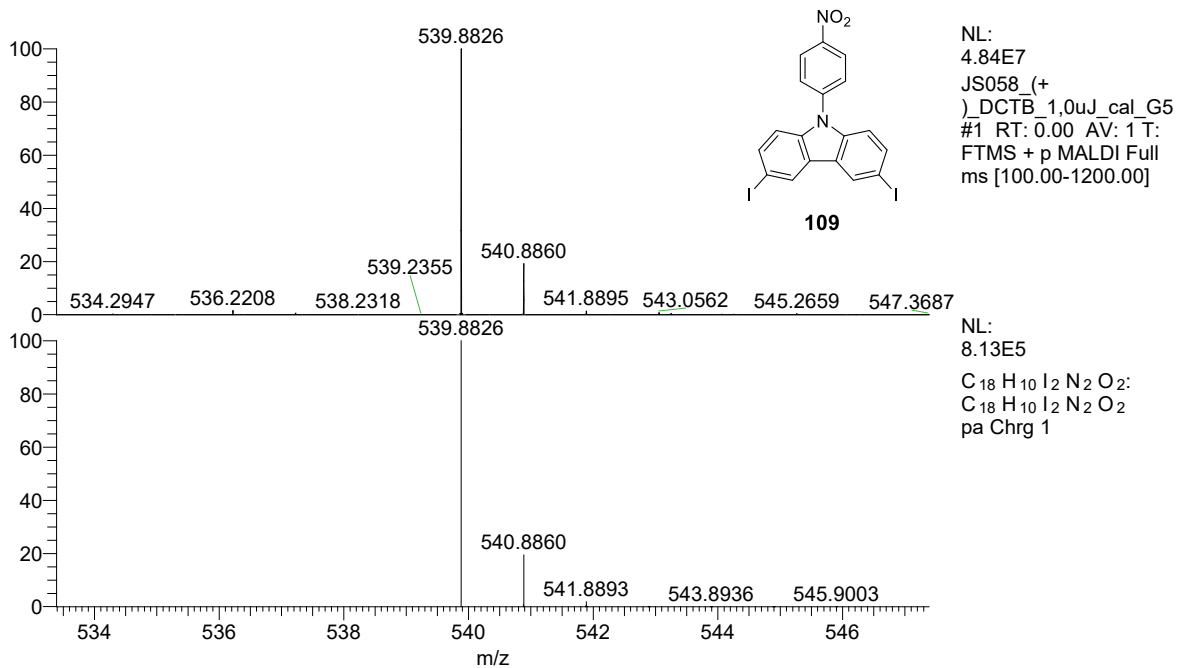
Příloha 1: ¹H NMR sloučeniny **108**.Příloha 2: ¹³C NMR APT sloučeniny **108**.



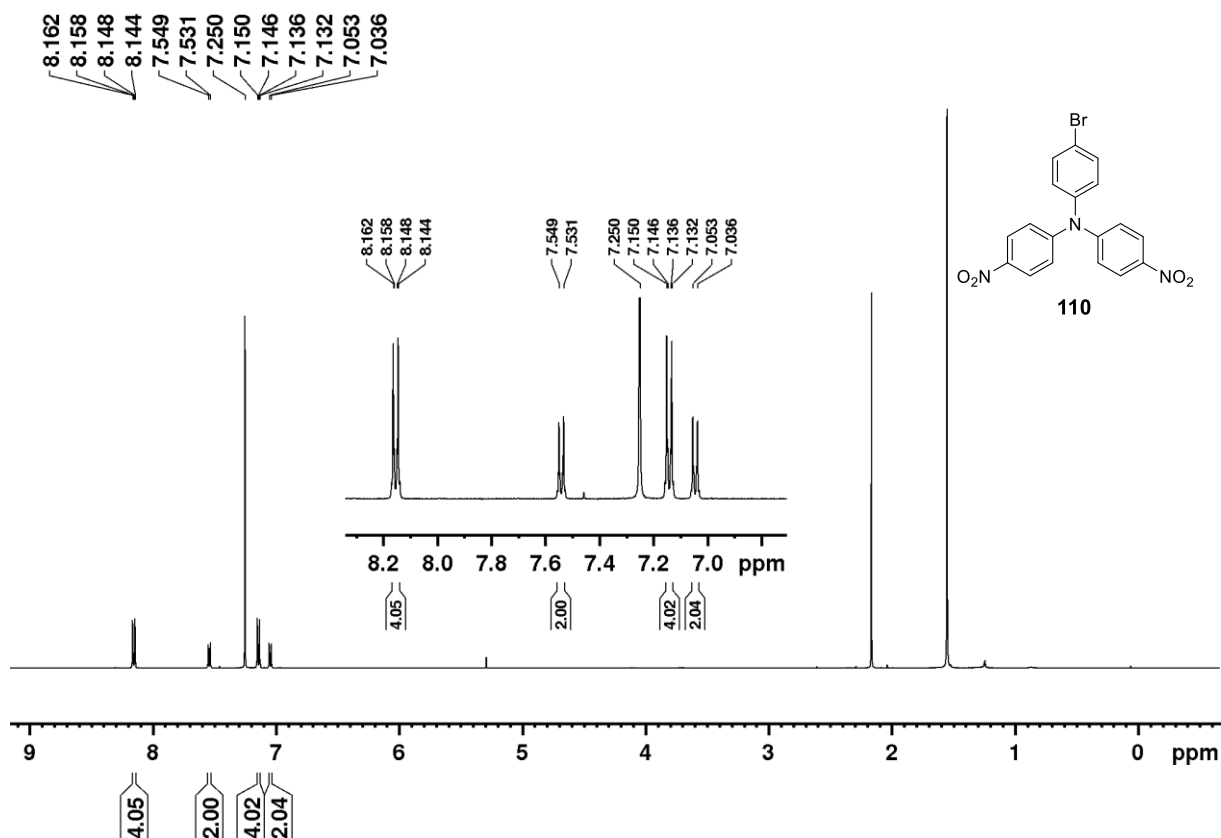
Příloha 3: HR-MALDI MS spektrum prekurzoru **108**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **108**, dolní spektrum je spektrum simulované pro C₁₈H₁₂Br₂N₂O₂.



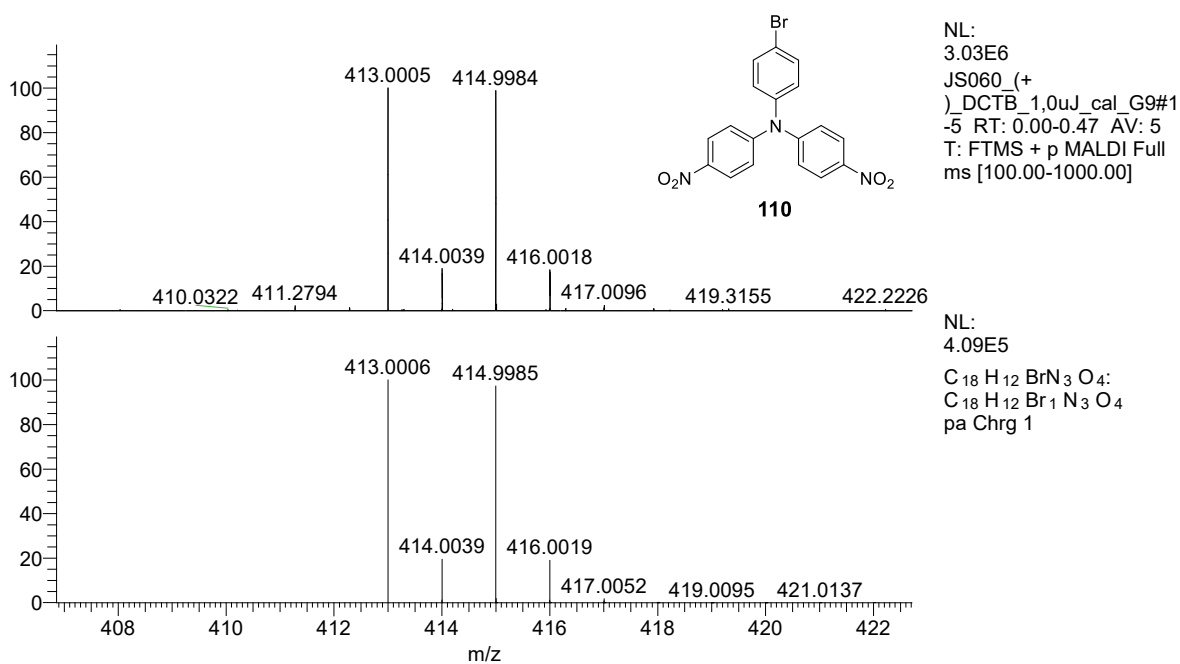
Příloha 4: ¹H NMR sloučeniny **109**.



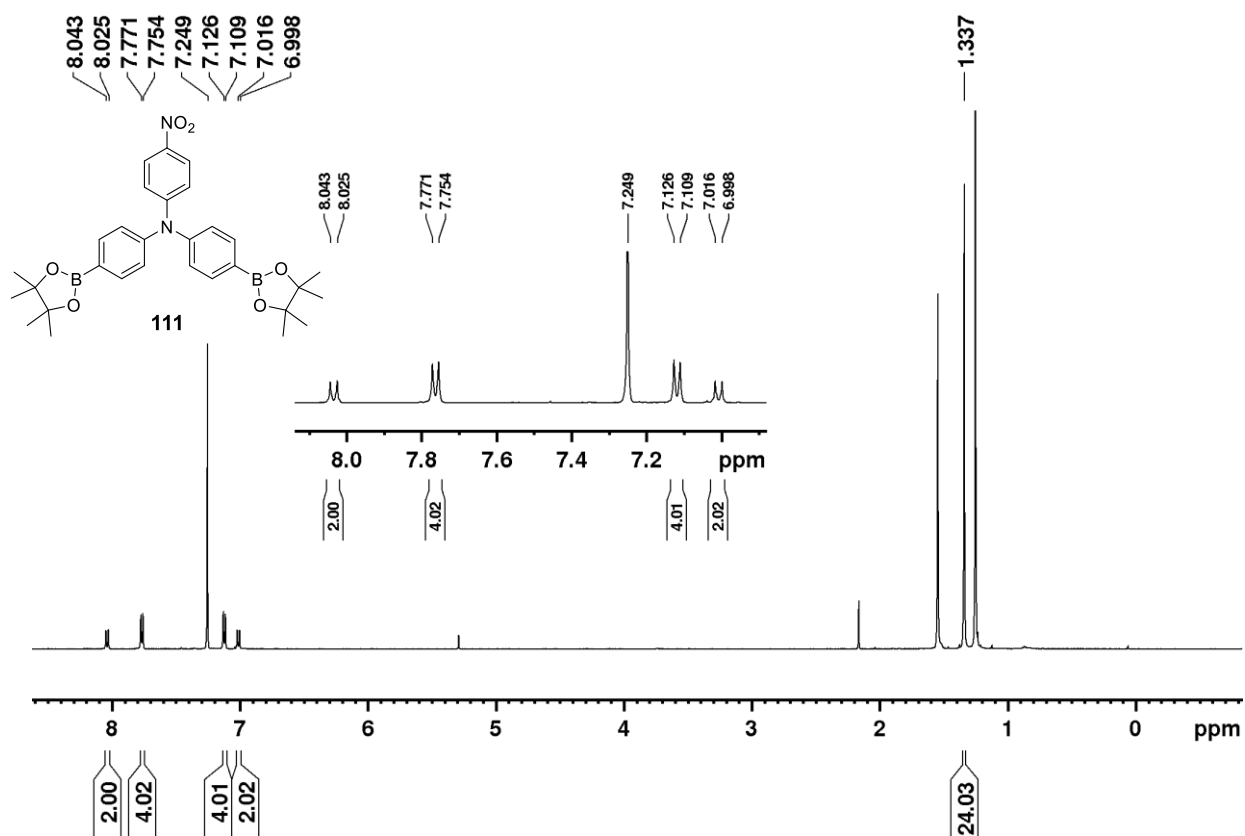
Příloha 5: HR-MALDI MS spektrum prekursoru **109**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **109**, dolní spektrum je spektrum simulované pro C₁₈H₁₀I₂N₂O₂.



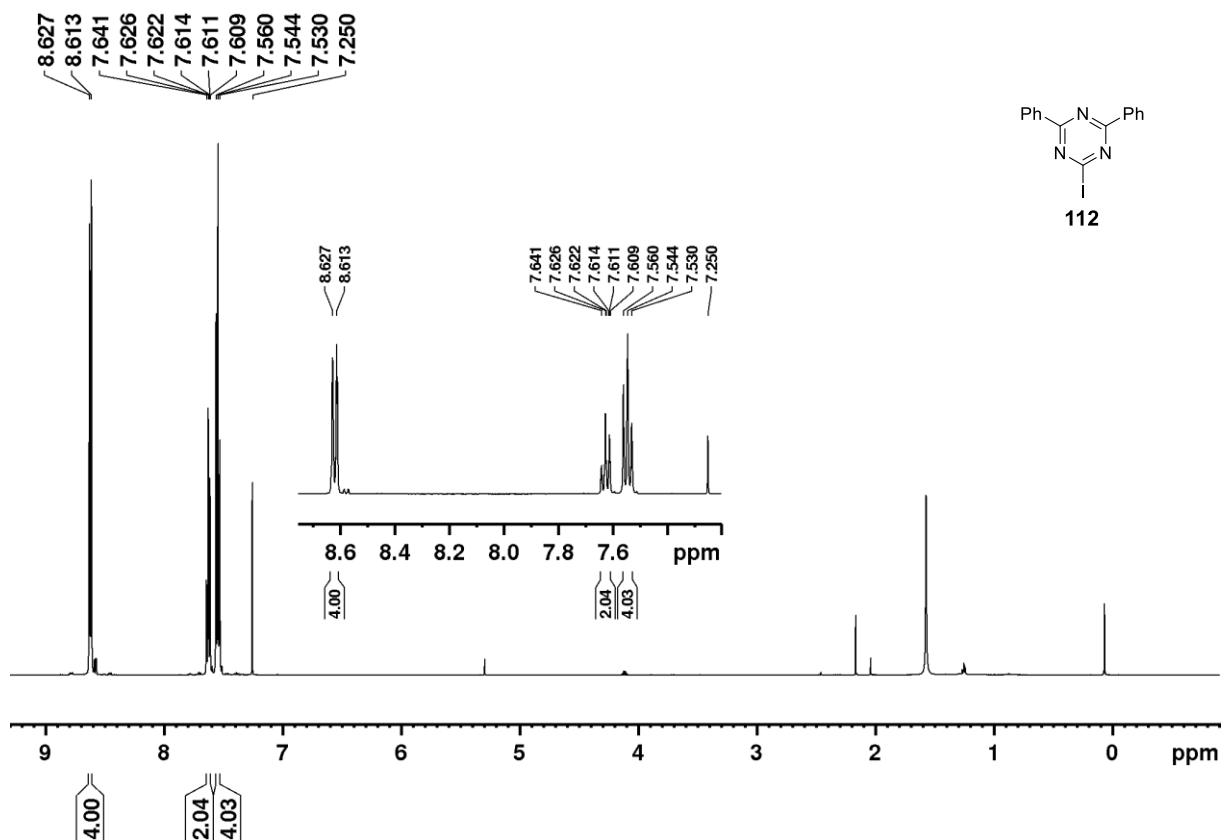
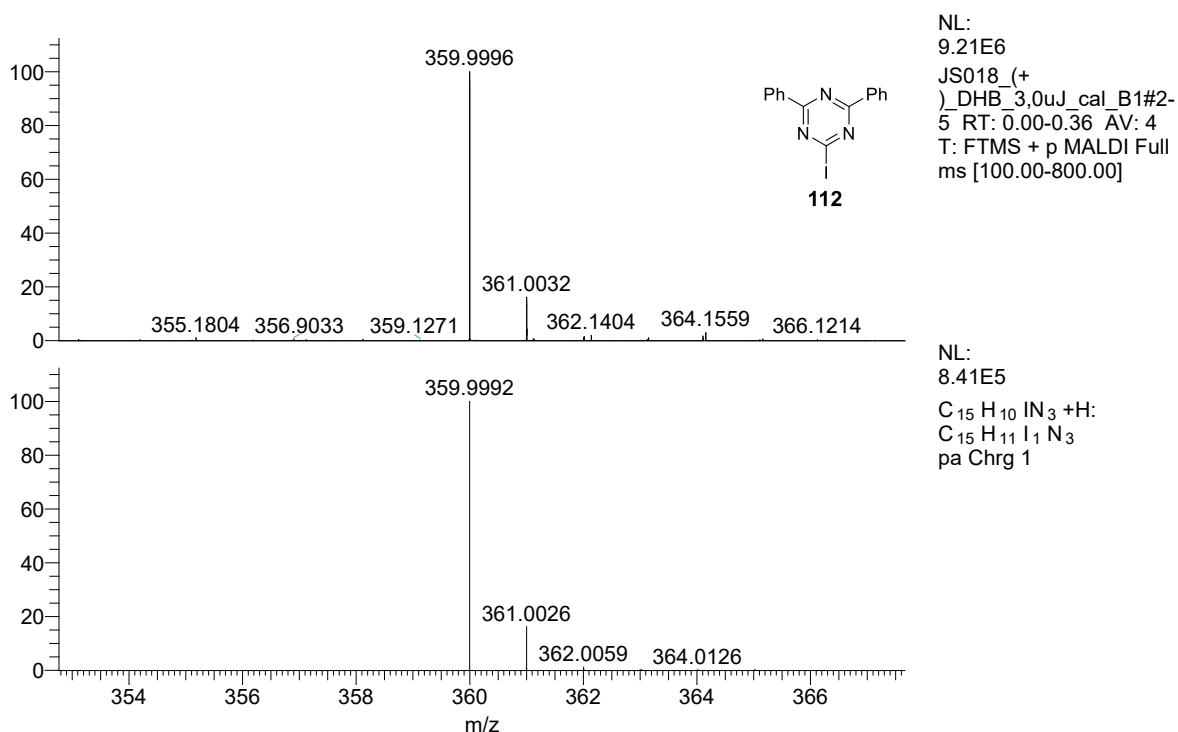
Příloha 6: ¹H NMR sloučeniny **110**.

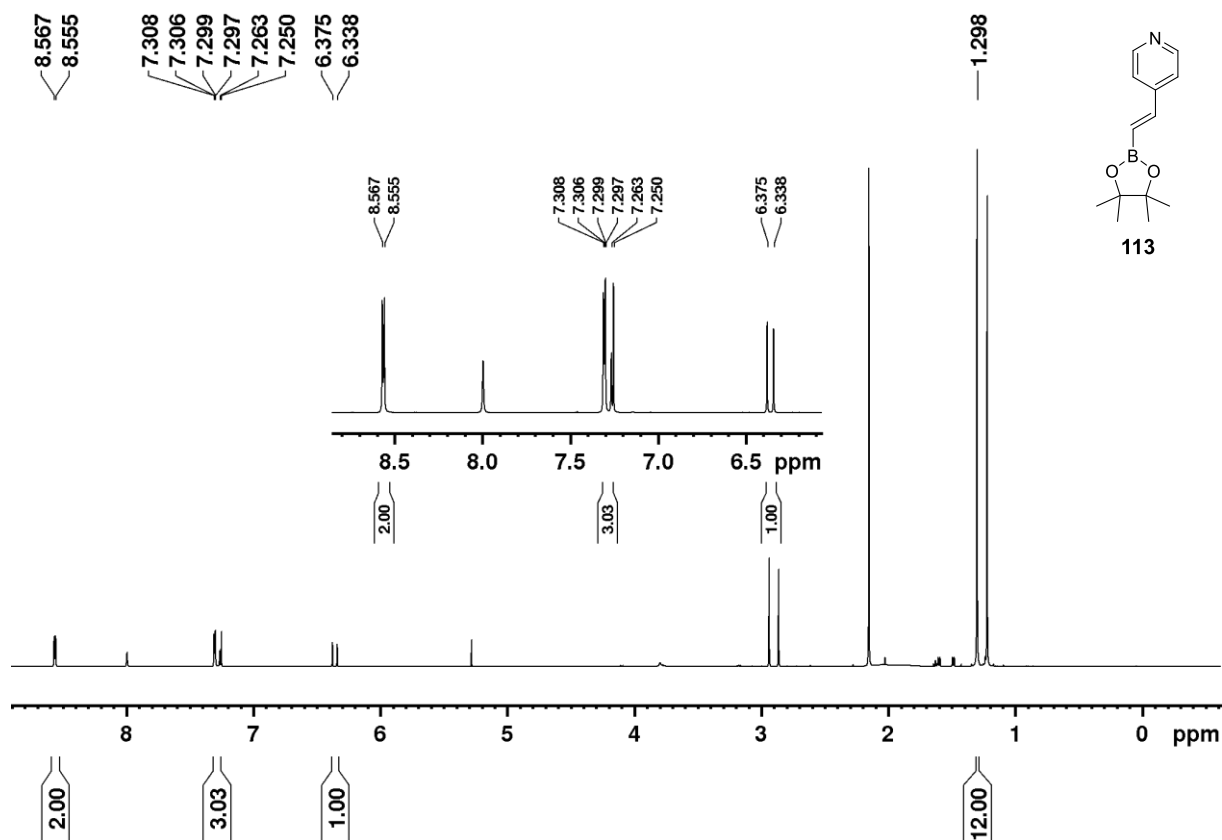
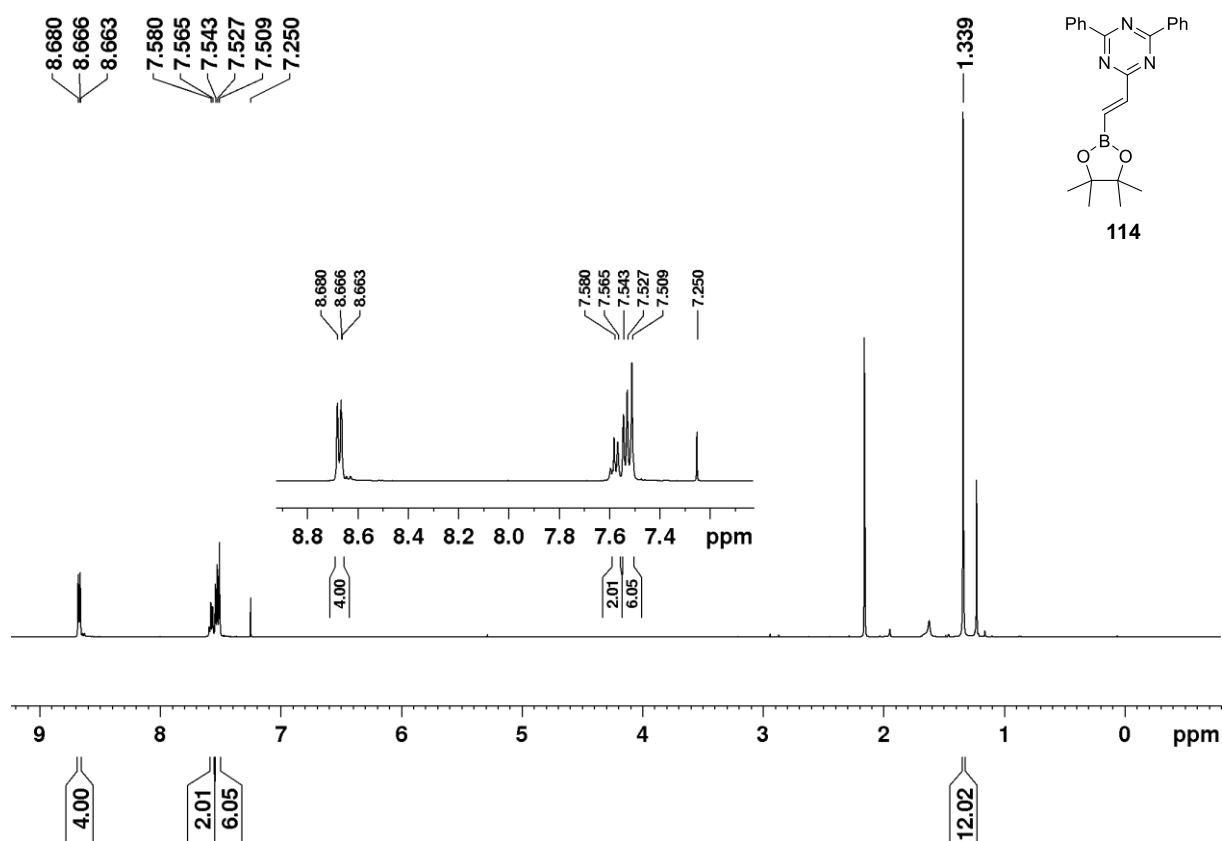


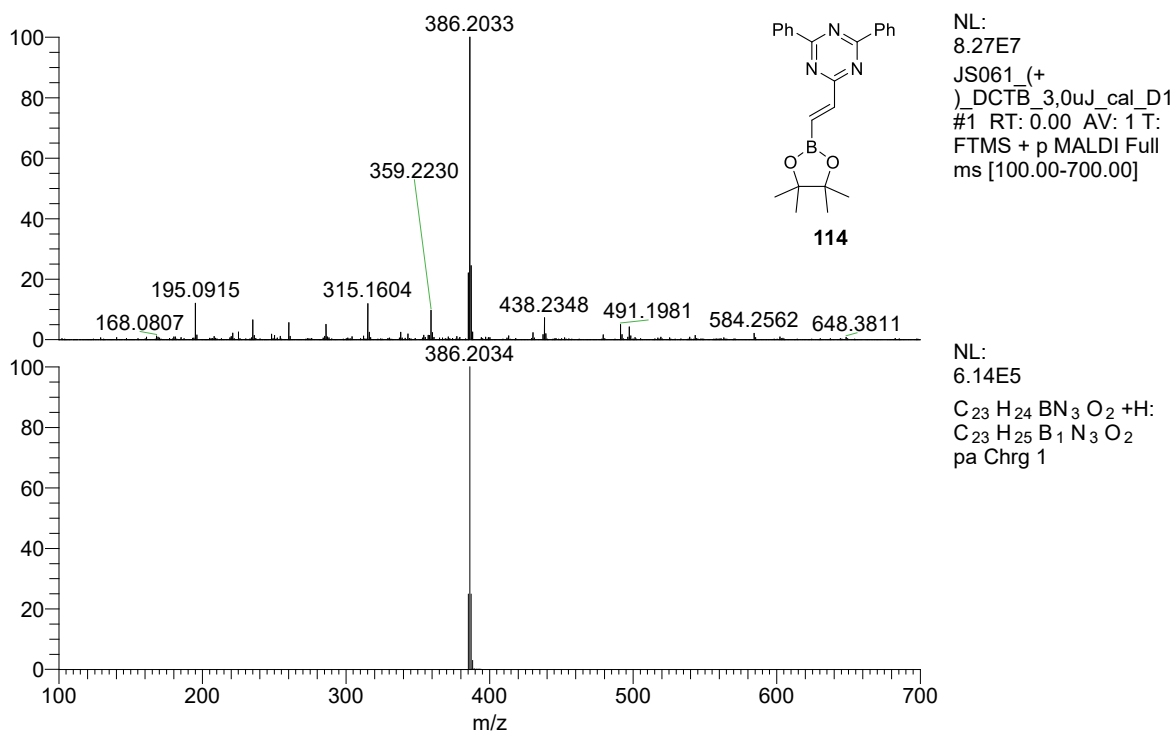
Příloha 7: HR-MALDI MS spektrum prekursoru **110**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **110**, dolní spektrum je spektrum simulované pro C₁₈H₁₂BrN₃O₄.



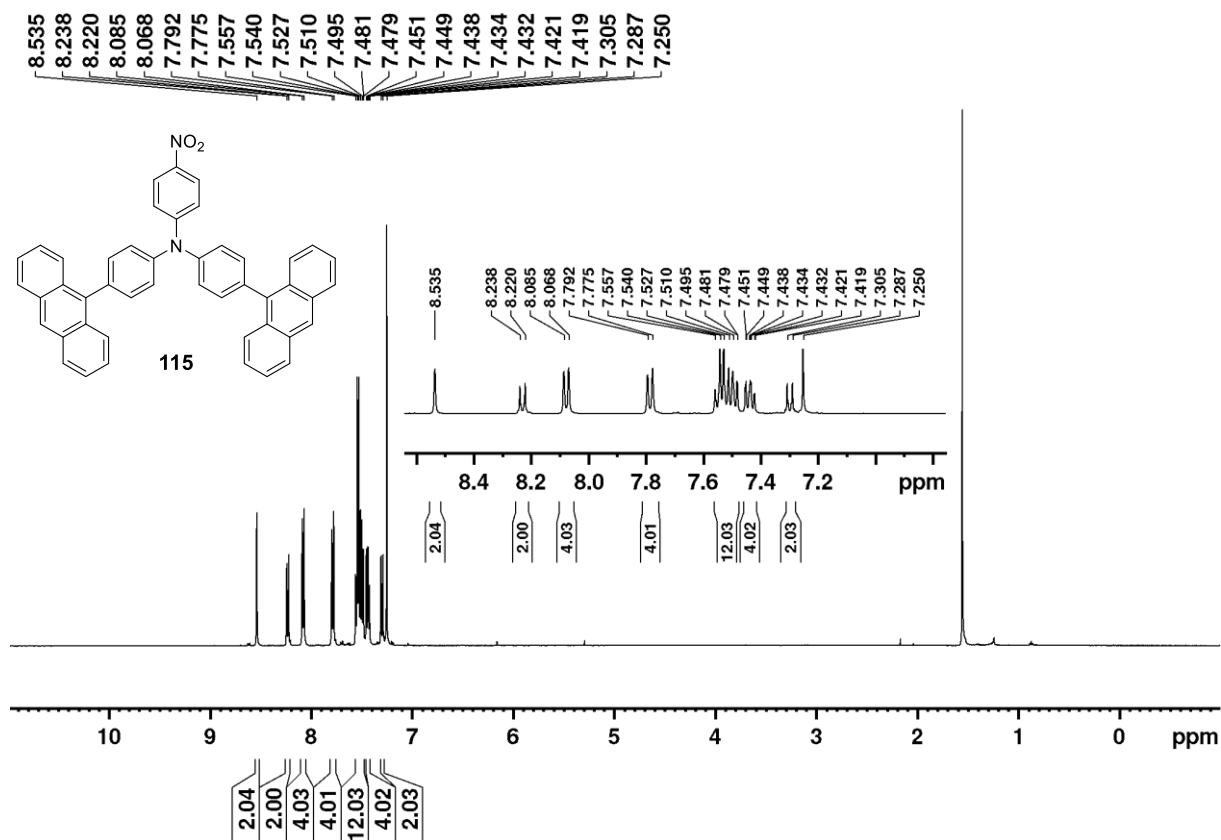
Příloha 8: ¹H NMR sloučeniny **111**.

Příloha 9: ^1H NMR sloučeniny **112**.Příloha 10: HR-MALDI MS spektrum prekursoru **112**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **112**, dolní spektrum je spektrum simulované pro $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{IN}_3$.

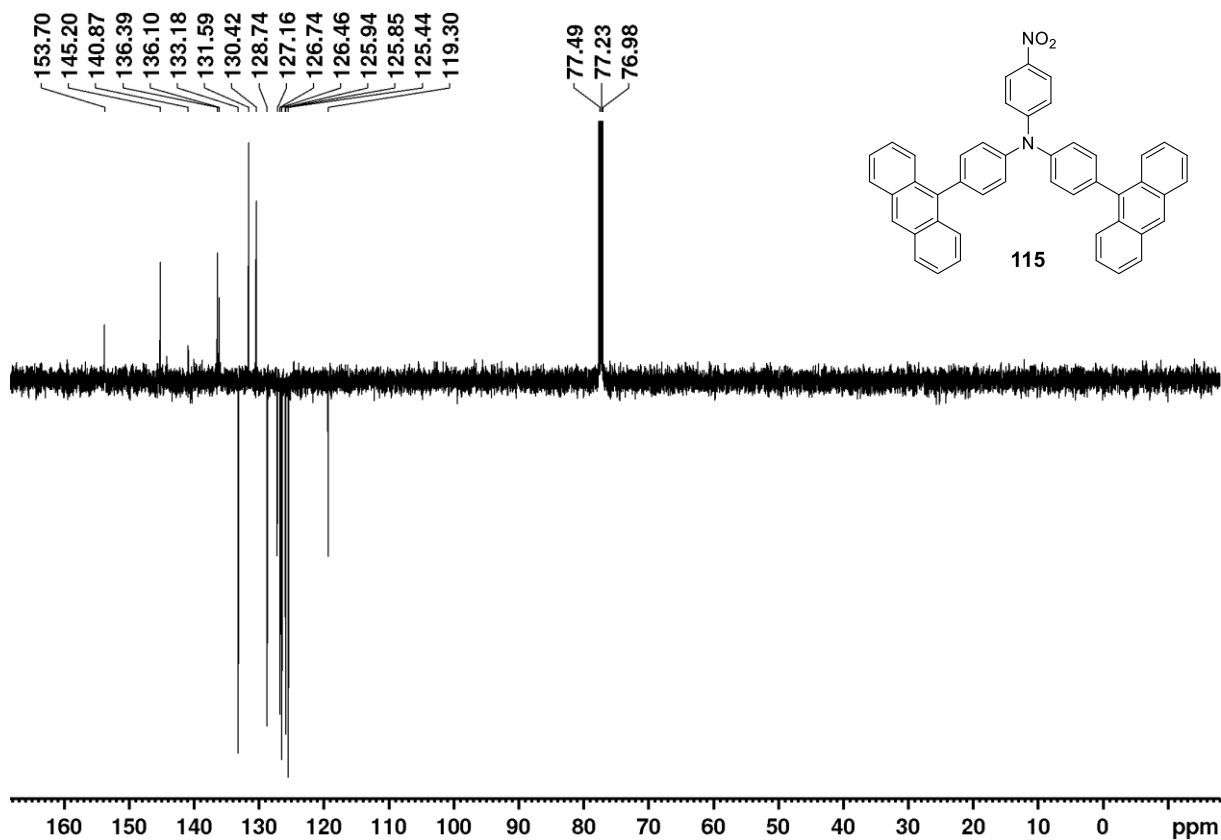
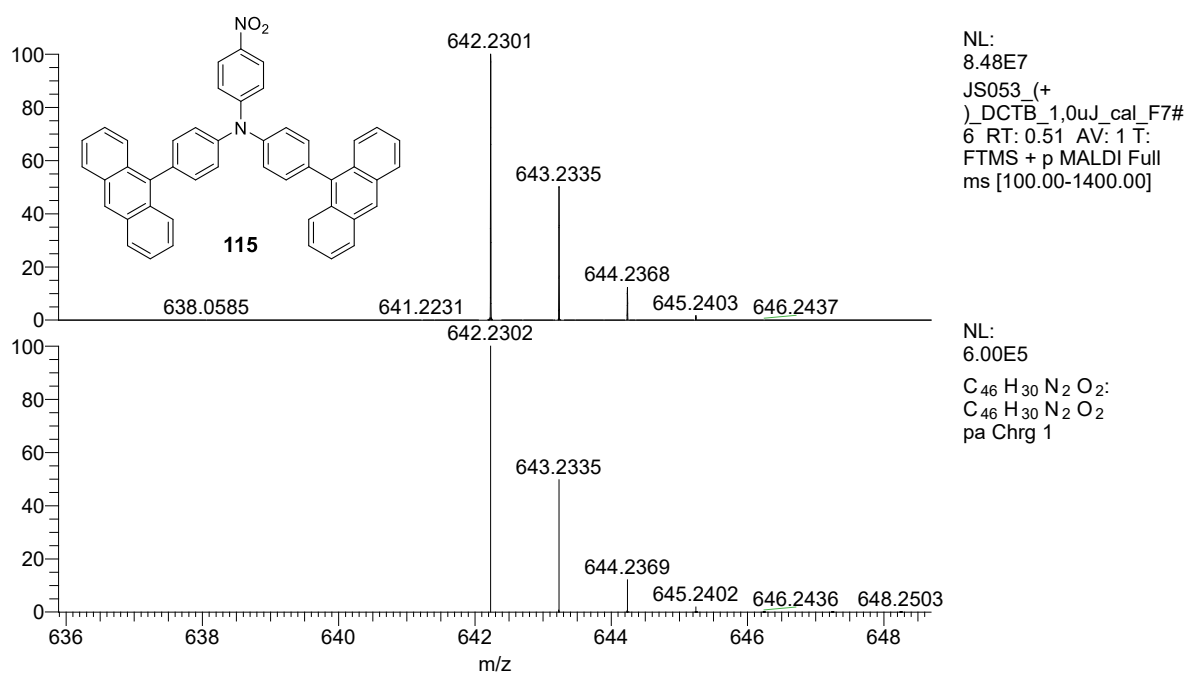
Příloha 11: ^1H NMR sloučeniny 113.Příloha 12: ^1H NMR sloučeniny 114.

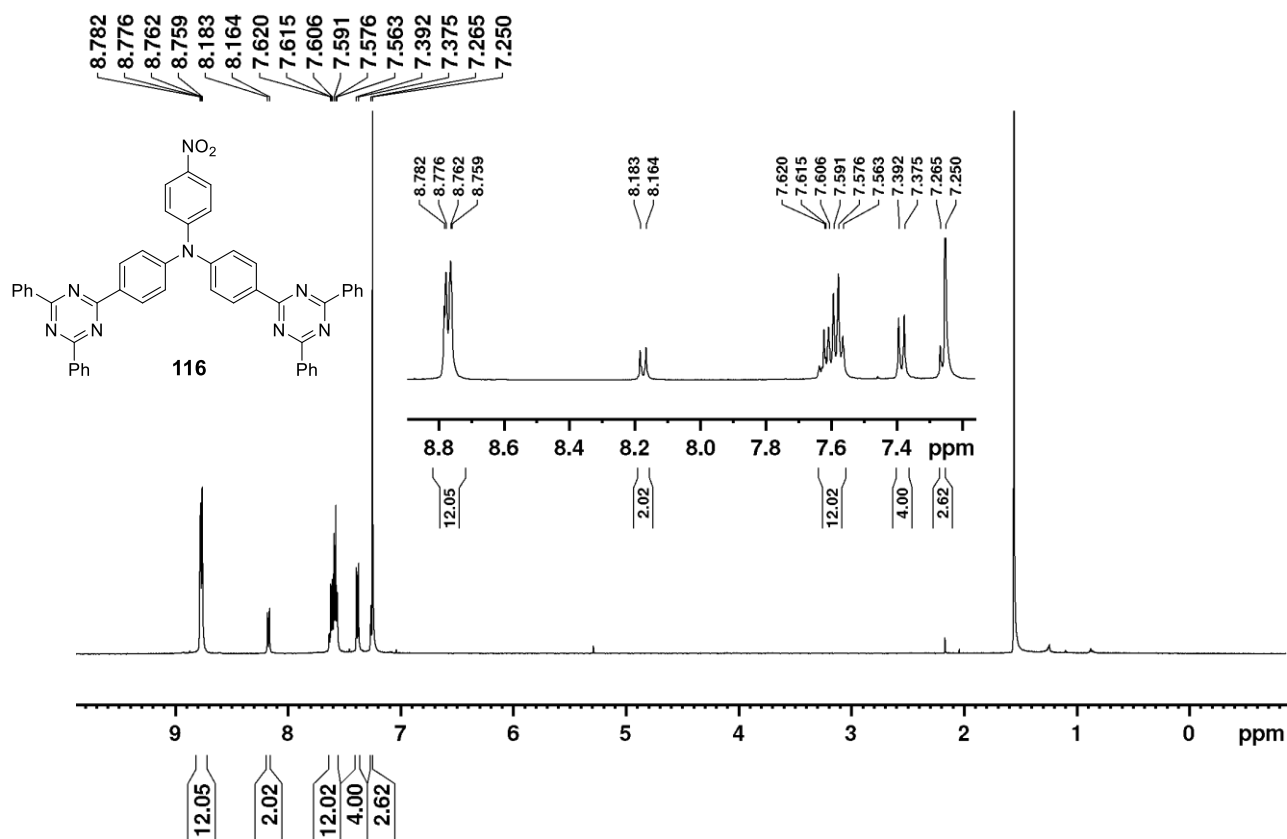
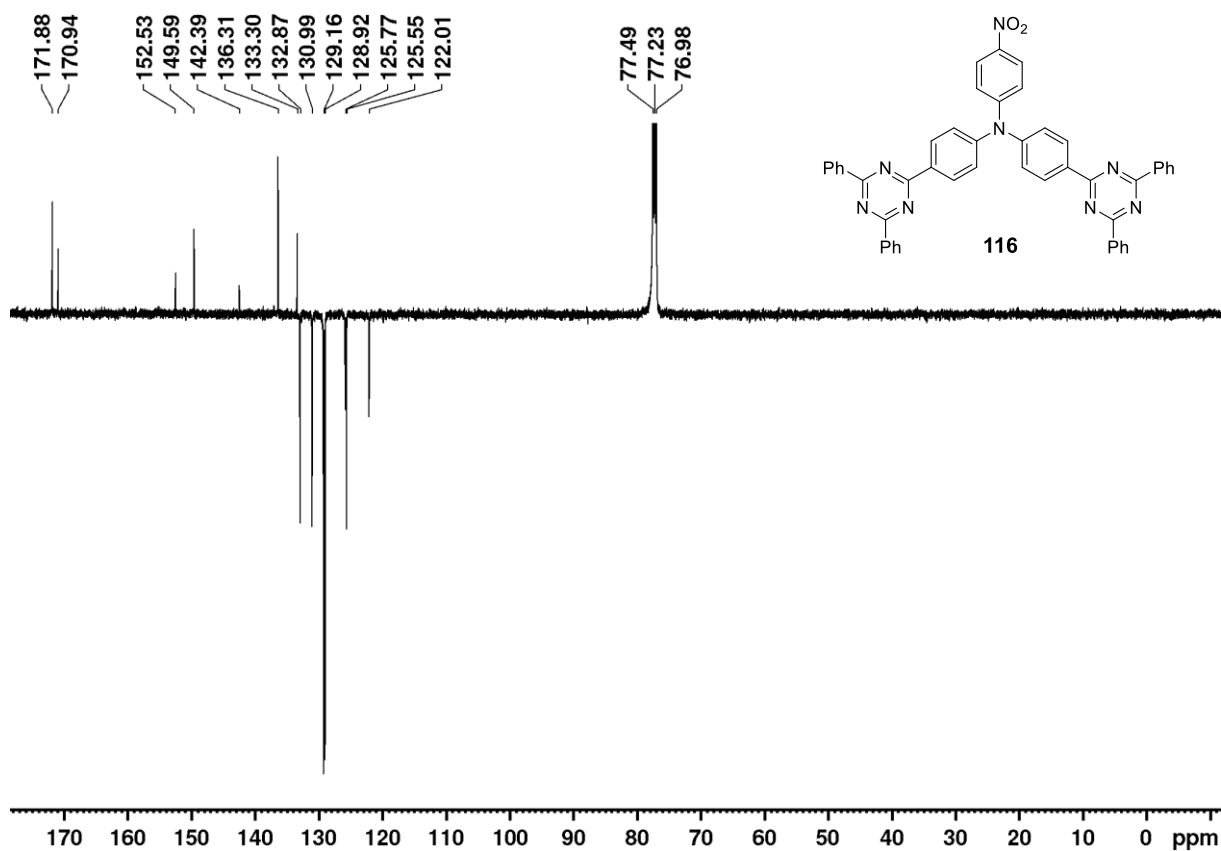


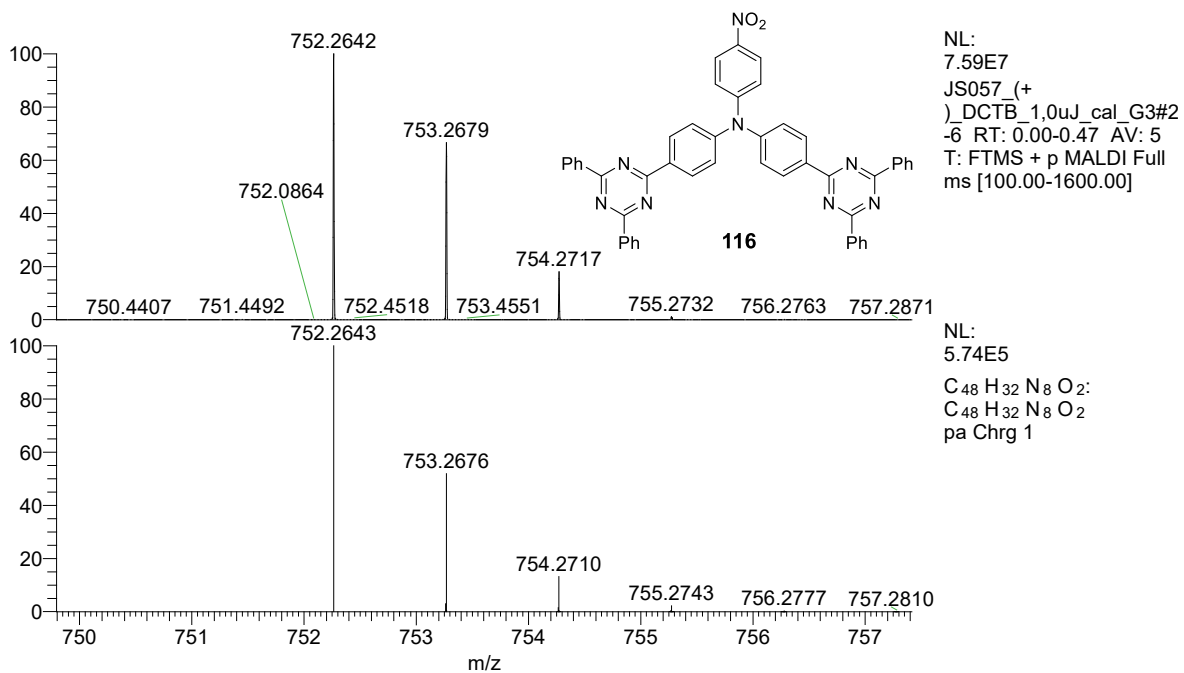
Příloha 13: HR MALDI MS spektrum prekursoru **114**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **114**, dolní spektrum je spektrum simulované pro C₂₃H₂₅BN₃O₂.



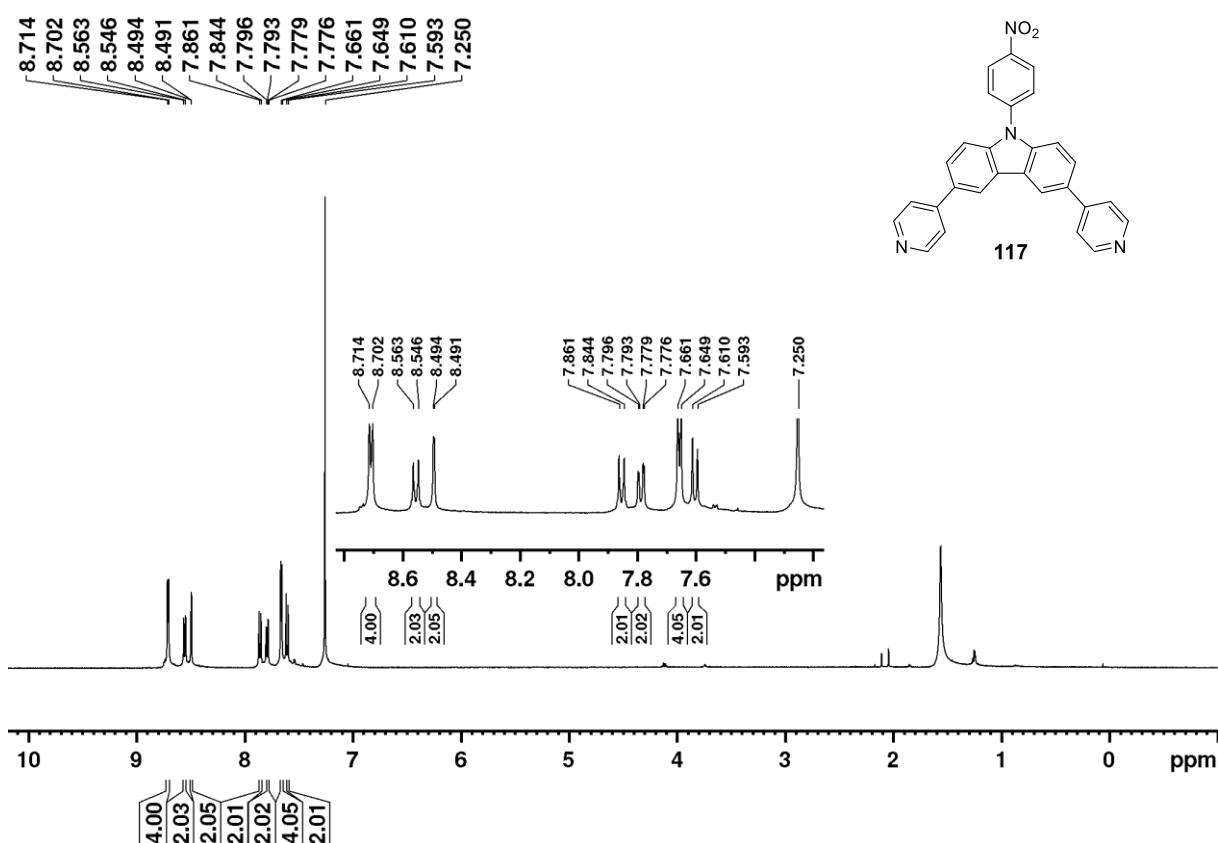
Příloha 14: ¹H NMR sloučeniny **115**.

Příloha 15: ^{13}C NMR APT sloučeniny **115**.Příloha 16: HR-MALDI MS spektrum prekurzoru **115**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **115**, dolní spektrum je spektrum simulované pro $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$.

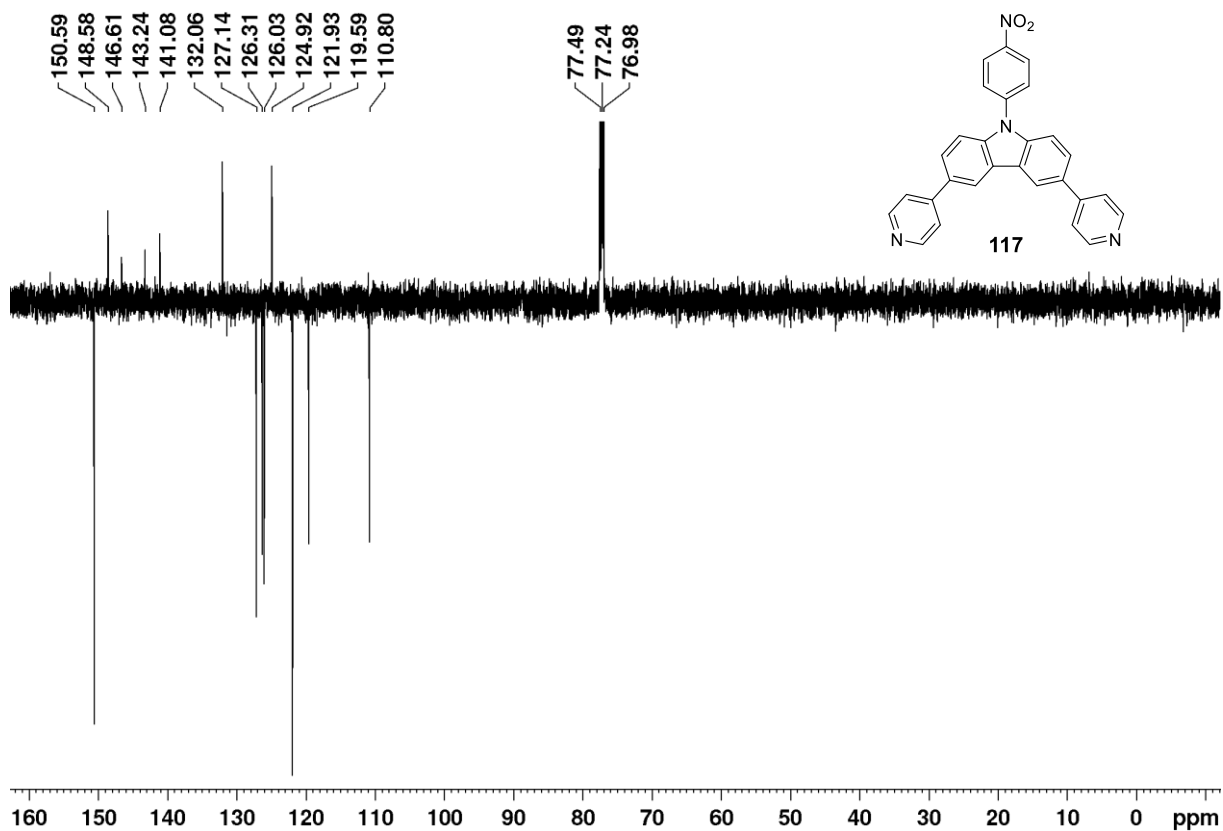
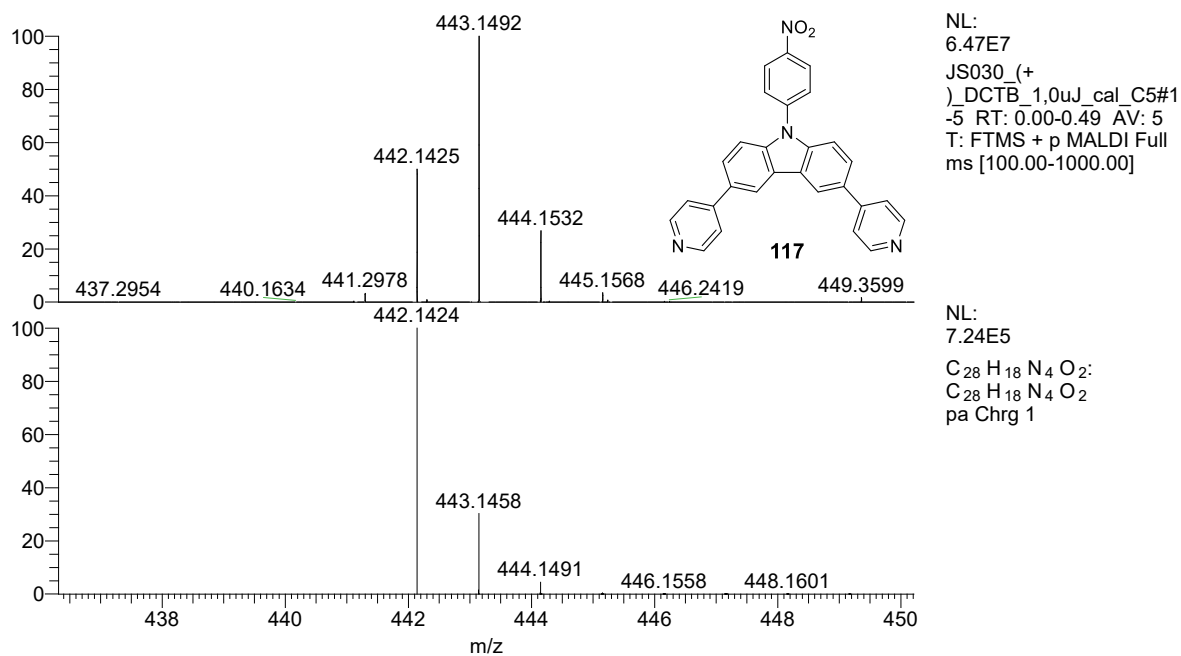
Příloha 17: ¹H NMR sloučeniny 116.Příloha 18: ¹³C NMR APT sloučeniny 116.

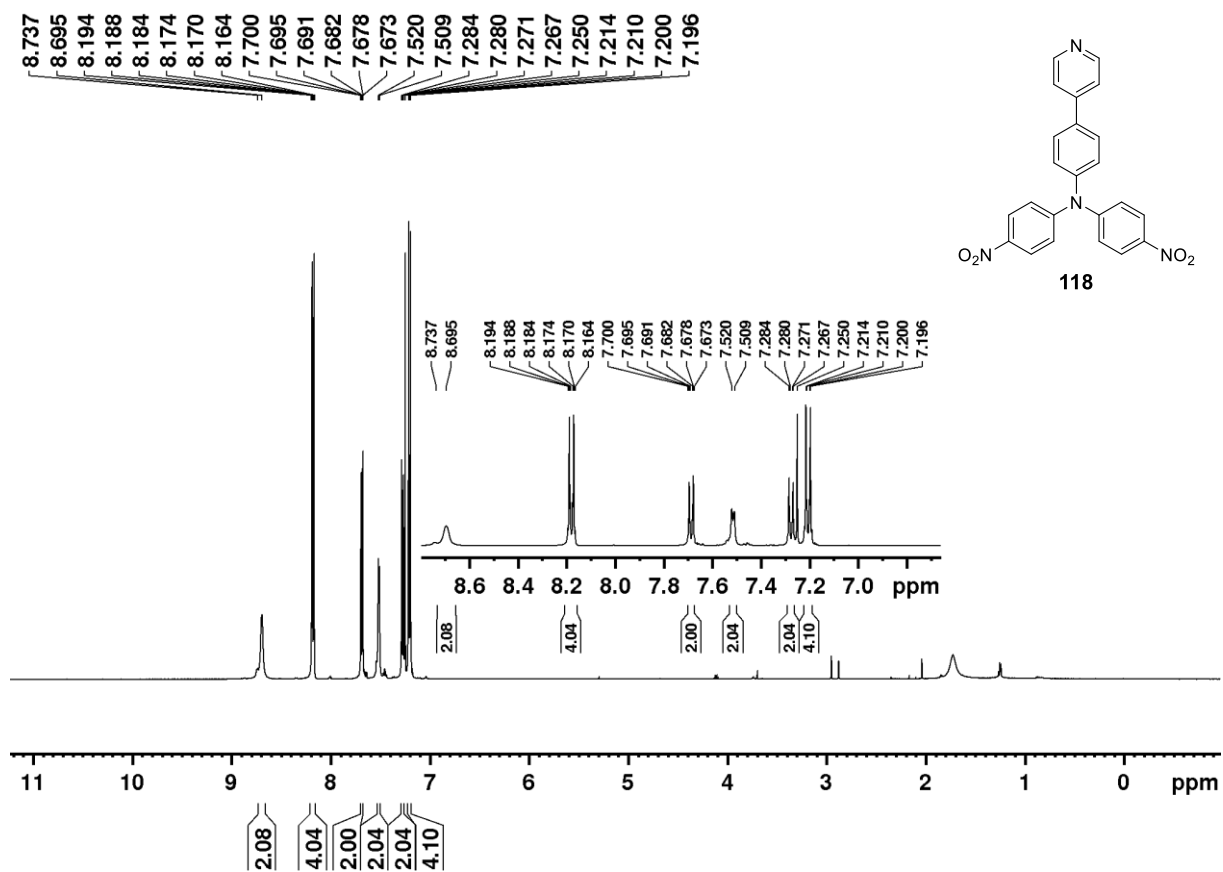
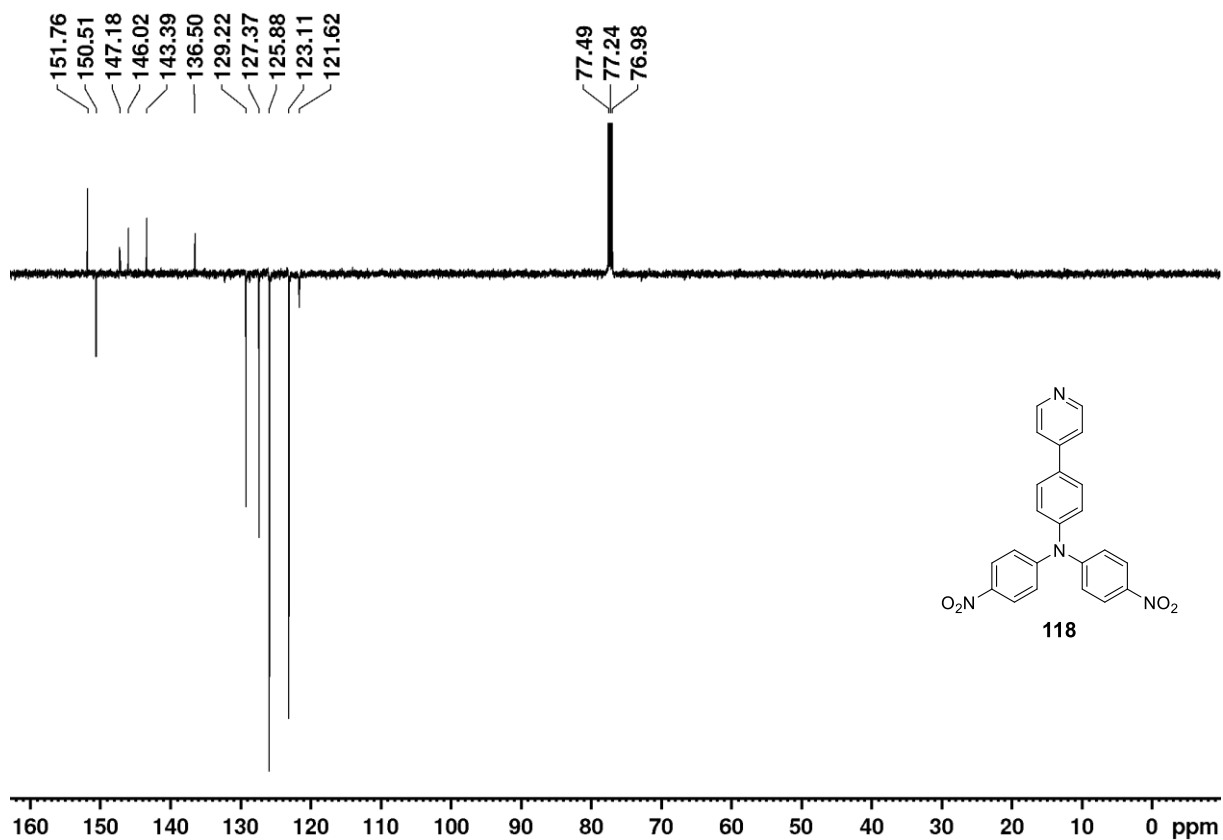


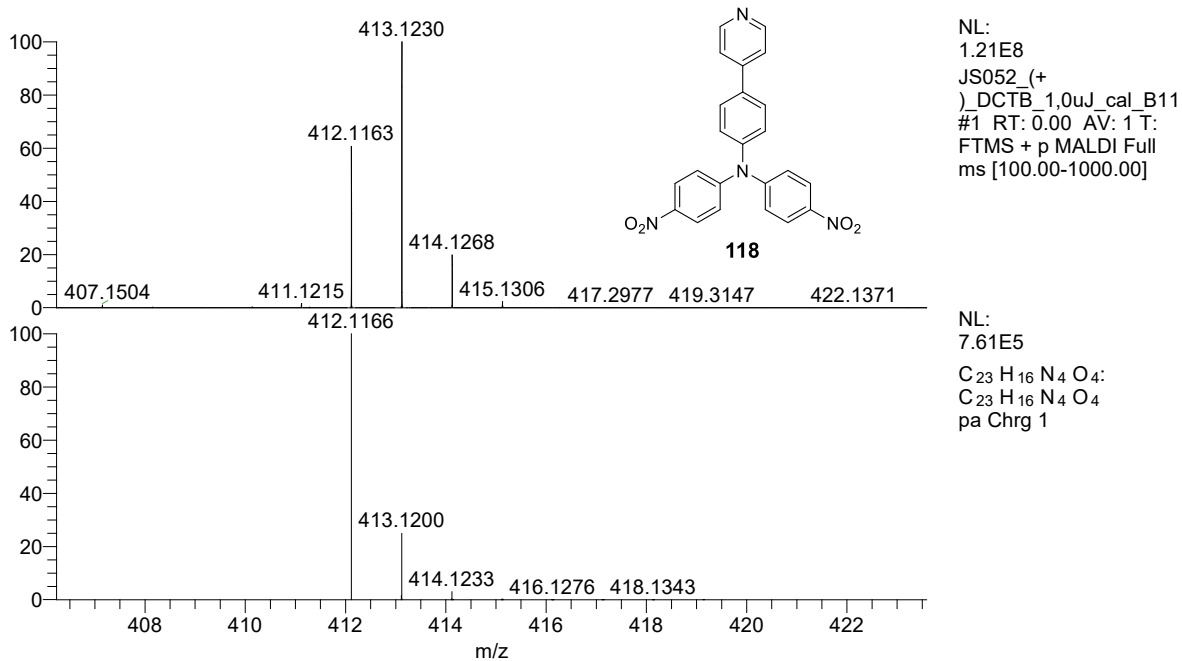
Příloha 19: HR MALDI MS spektrum prekurzoru **116**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **116**, dolní spektrum je spektrum simulované pro C₄₈H₃₂N₈O₂.



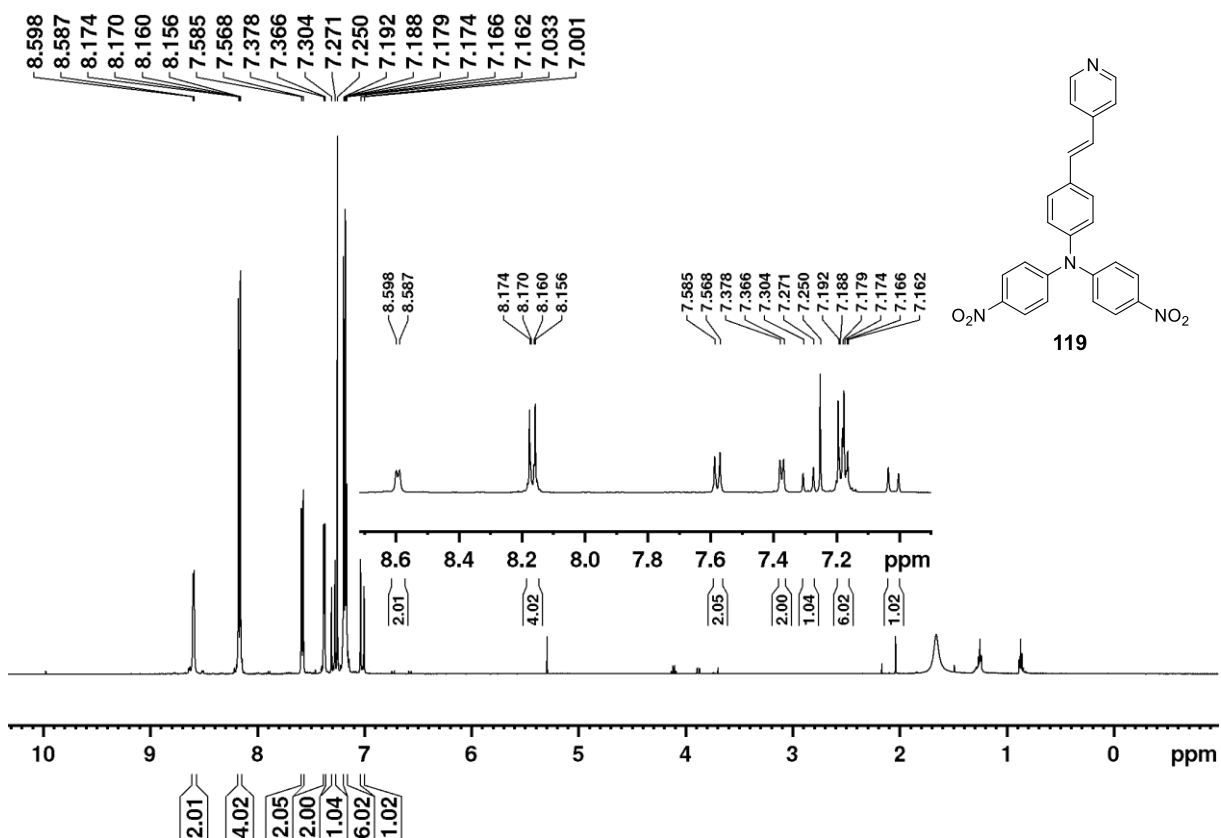
Příloha 20: ¹H NMR sloučeniny **117**.

Příloha 21: ¹³C NMR APT sloučeniny **117**.Příloha 22: HR-MALDI MS spektrum prekursoru **117**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **117**, dolní spektrum je spektrum simulované pro C₂₈H₁₈N₄O₂.

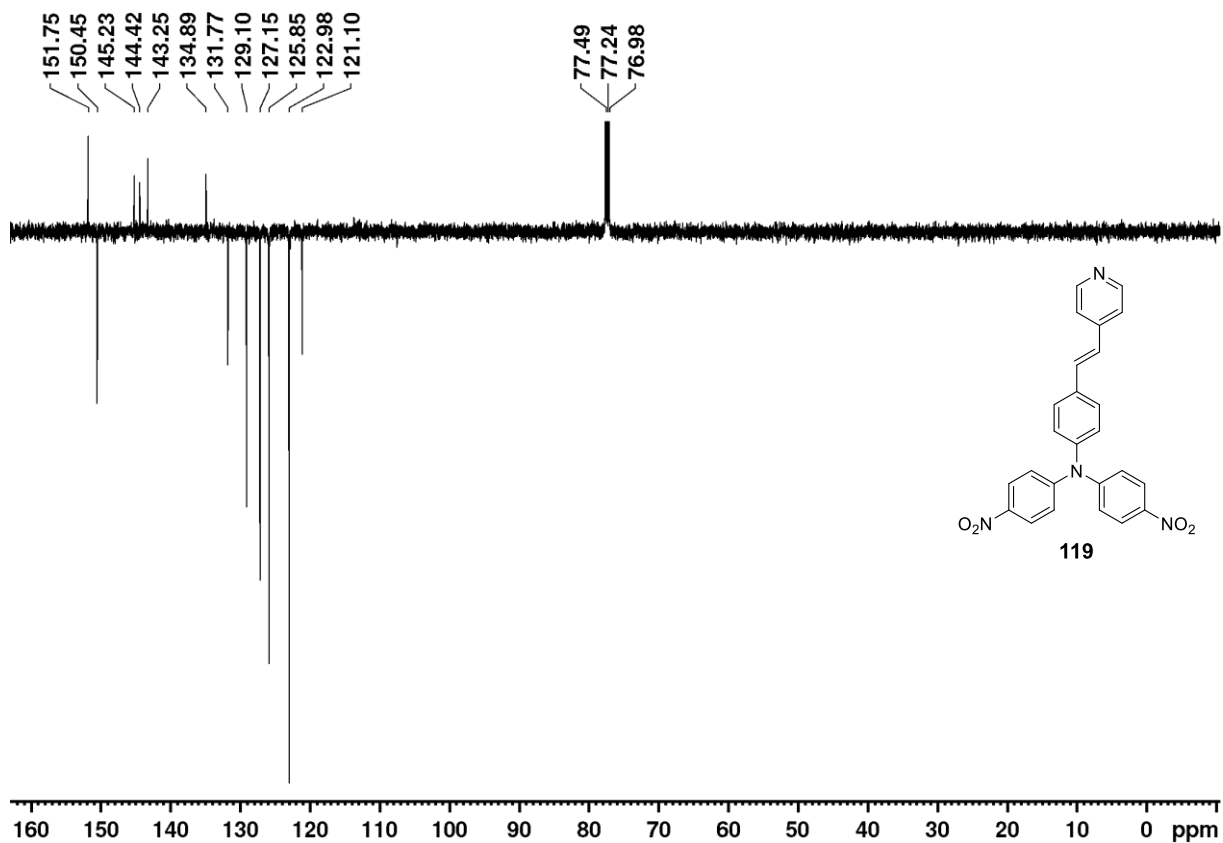
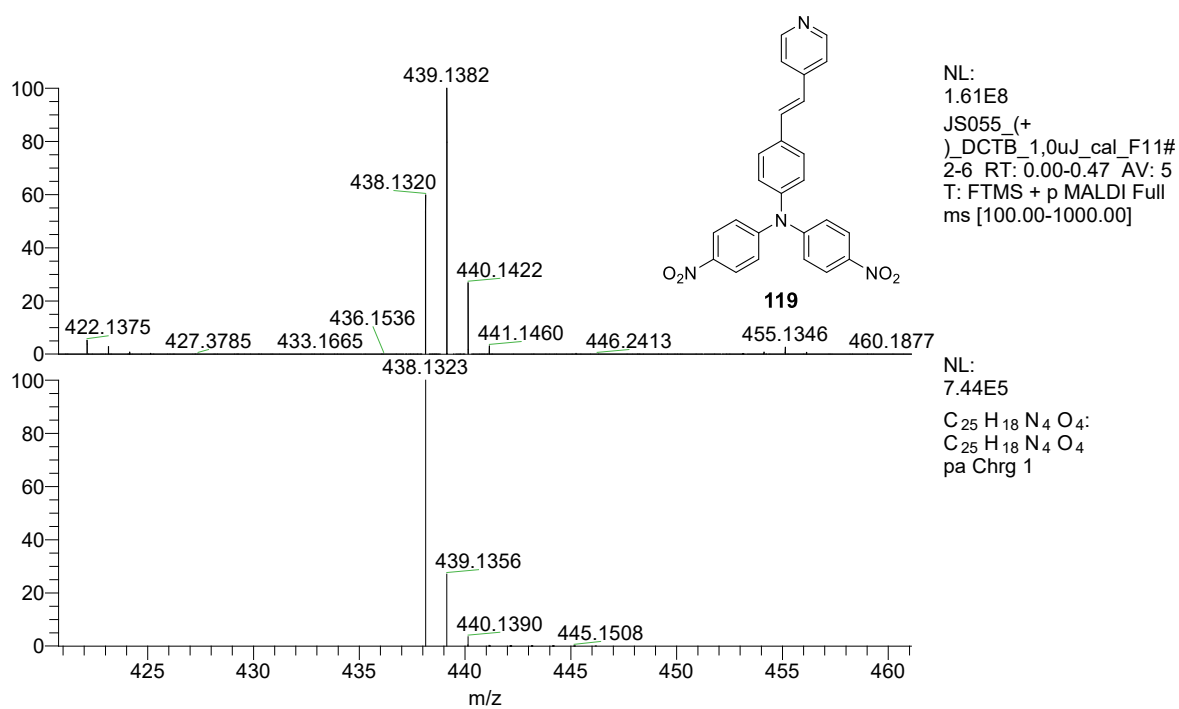
Příloha 23: ¹H NMR sloučeniny 118.Příloha 24: ¹³C NMR APT sloučeniny 118.

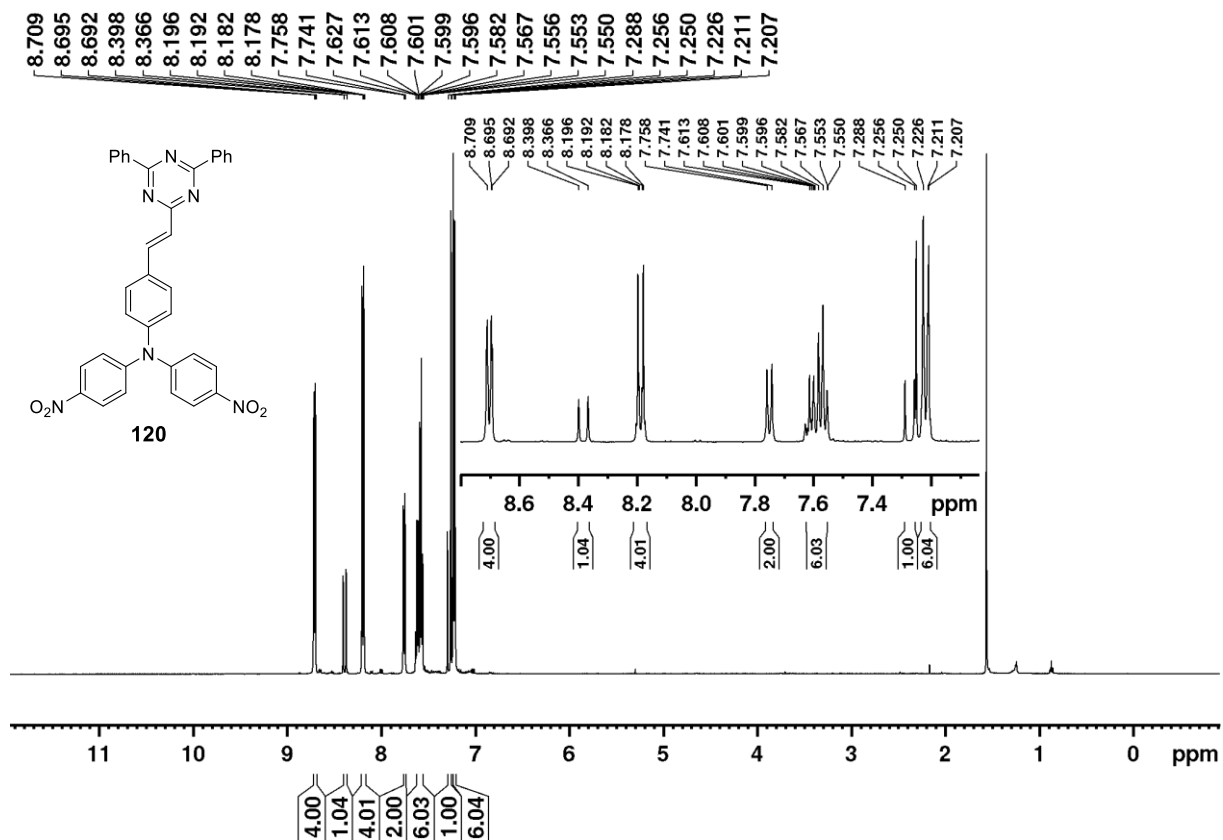
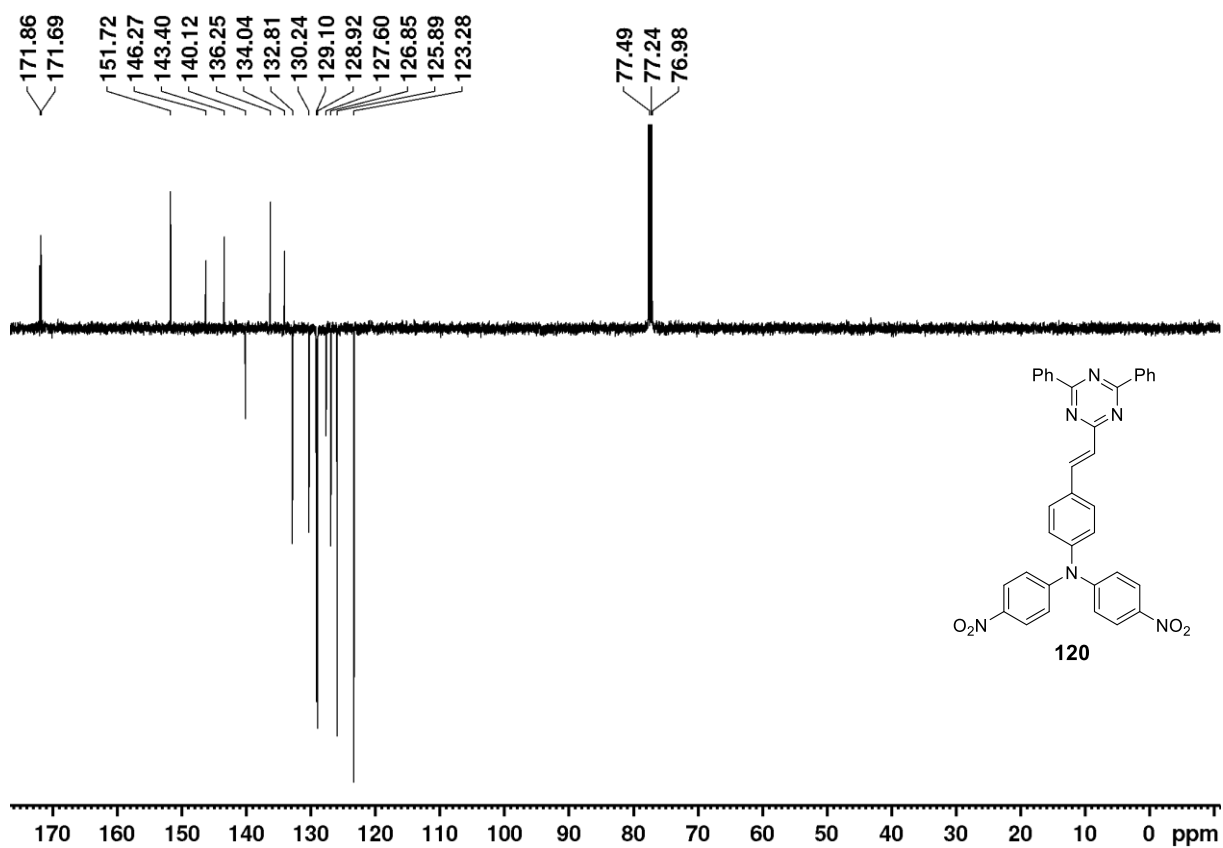


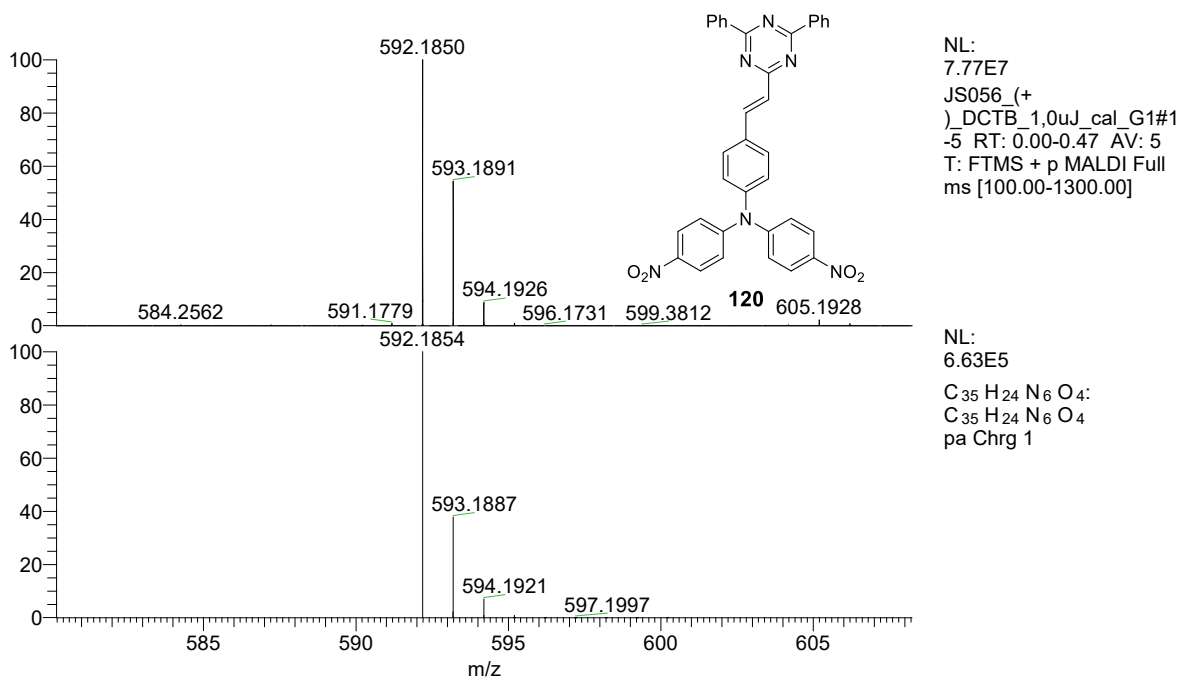
Příloha 25: HR-MALDI MS spektrum prekursoru **118**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **118**, dolní spektrum je spektrum simulované pro C₂₃H₁₆N₄O₄.



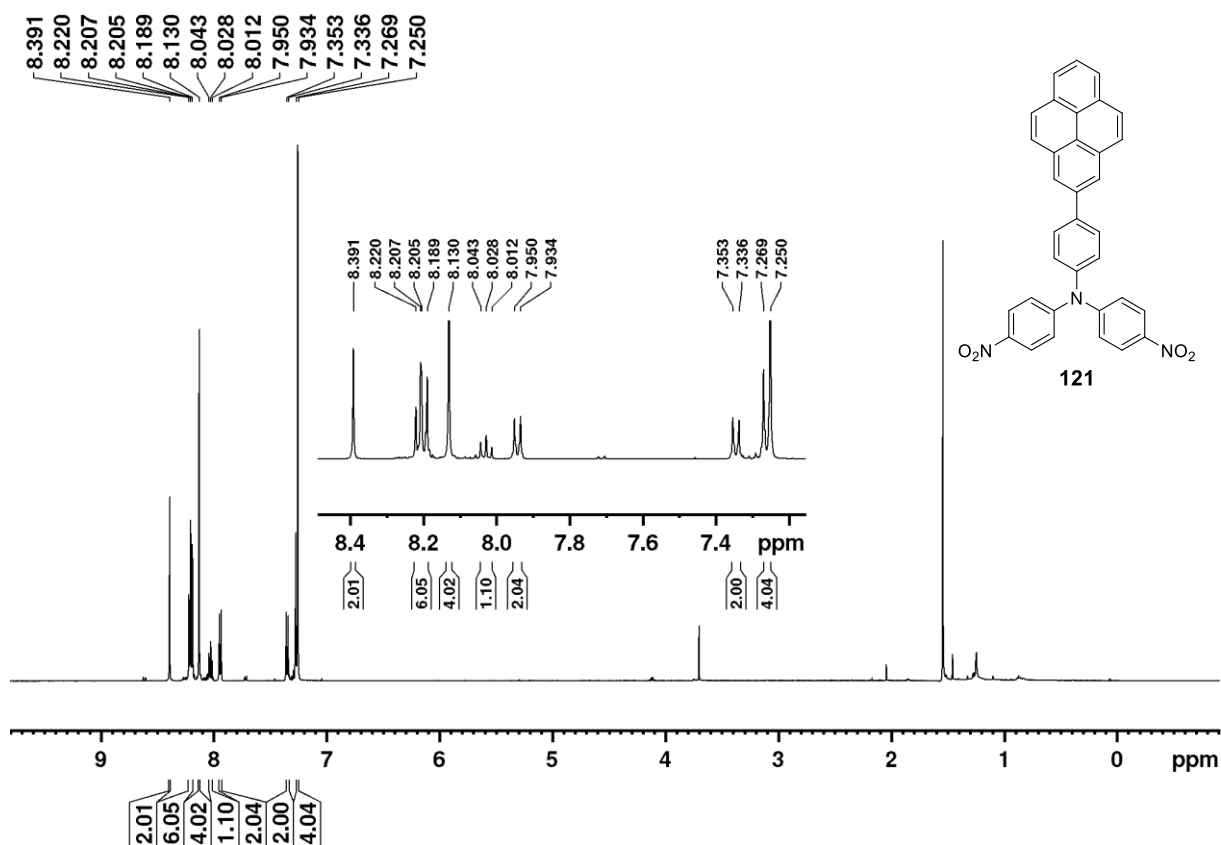
Příloha 26: ¹H NMR sloučeniny **119**.

Příloha 27: ¹³C NMR APT sloučeniny **119**.Příloha 28: HR-MALDI MS spektrum prekursoru **119**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **119**, dolní spektrum je spektrum simulované pro C₂₅H₁₈N₄O₄.

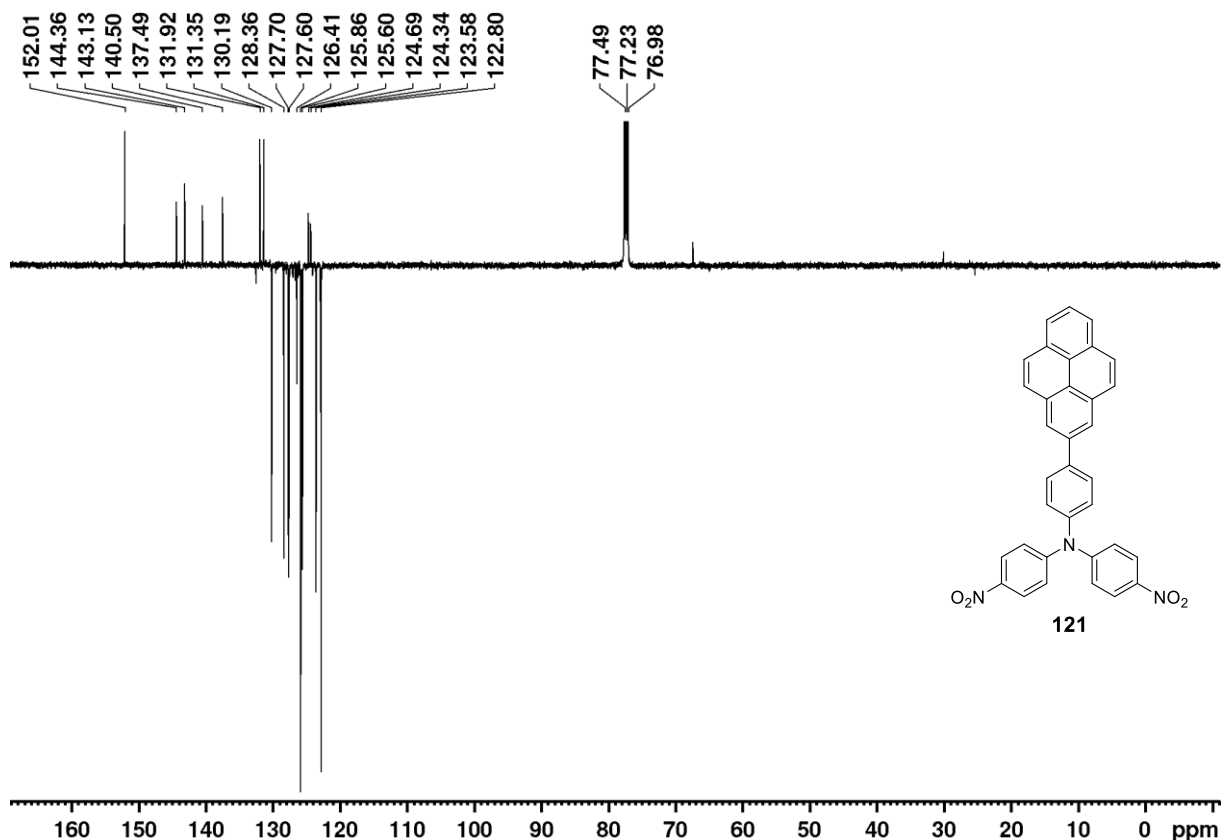
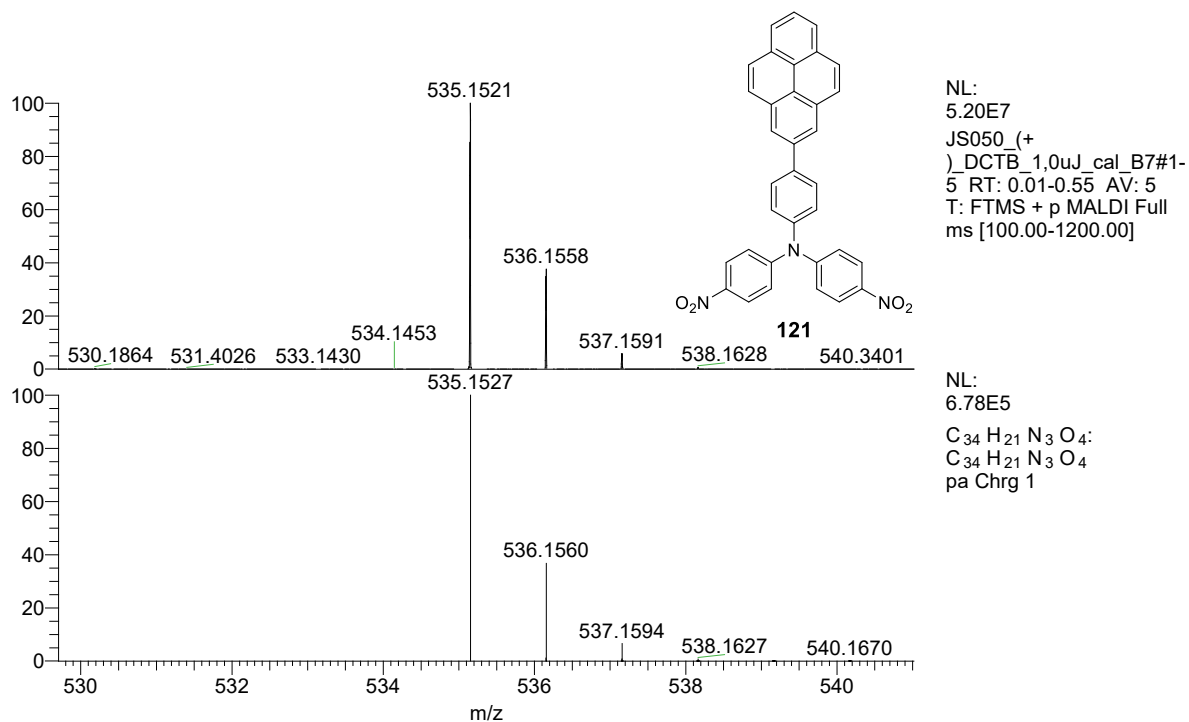
Příloha 29: ¹H NMR sloučeniny 120.Příloha 30: ¹³C NMR APT sloučeniny 120.

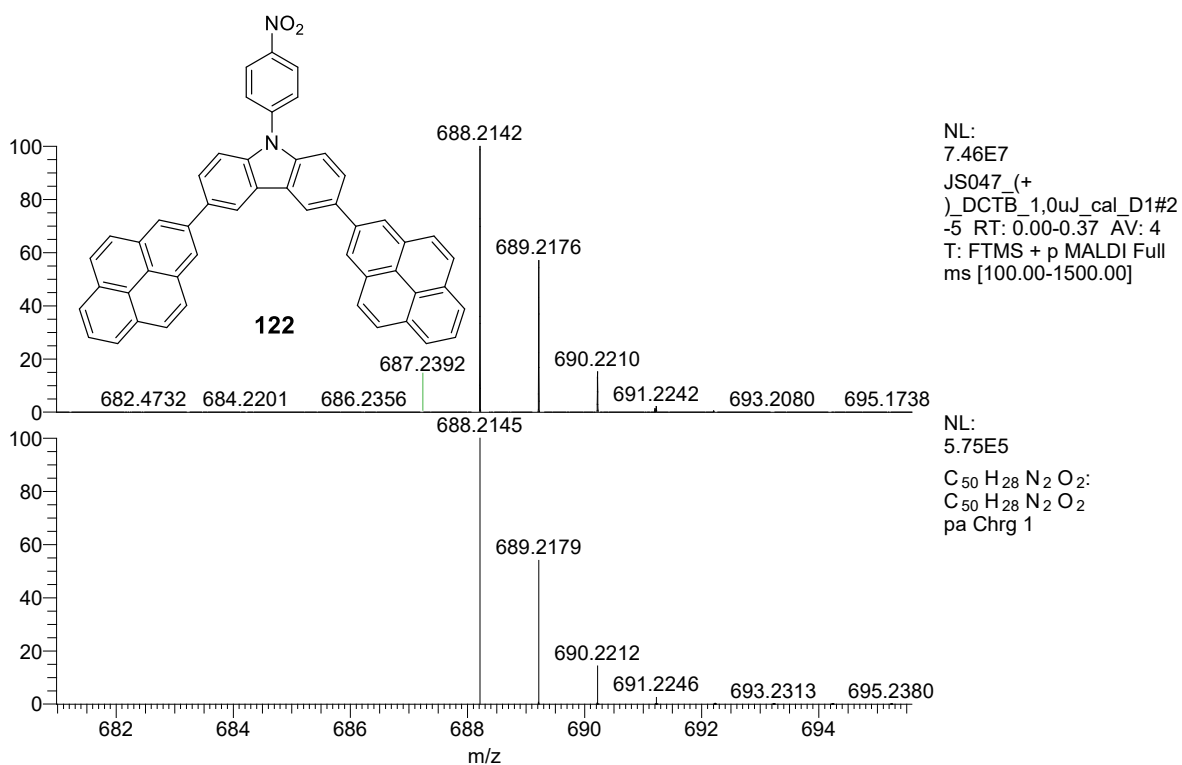


Příloha 31: HR-MALDI MS spektrum prekursoru **120**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **120**, dolní spektrum je spektrum simulované pro C₃₅H₂₄N₆O₄.

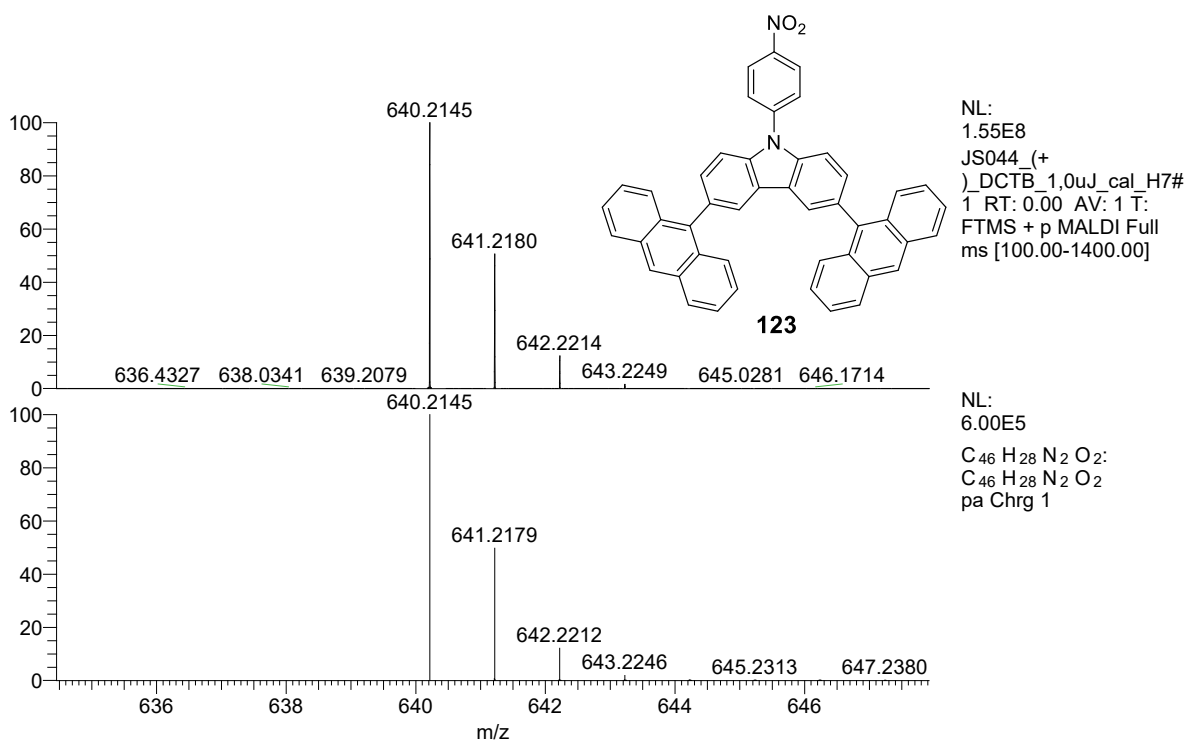


Příloha 32: ¹H NMR sloučení **121**.

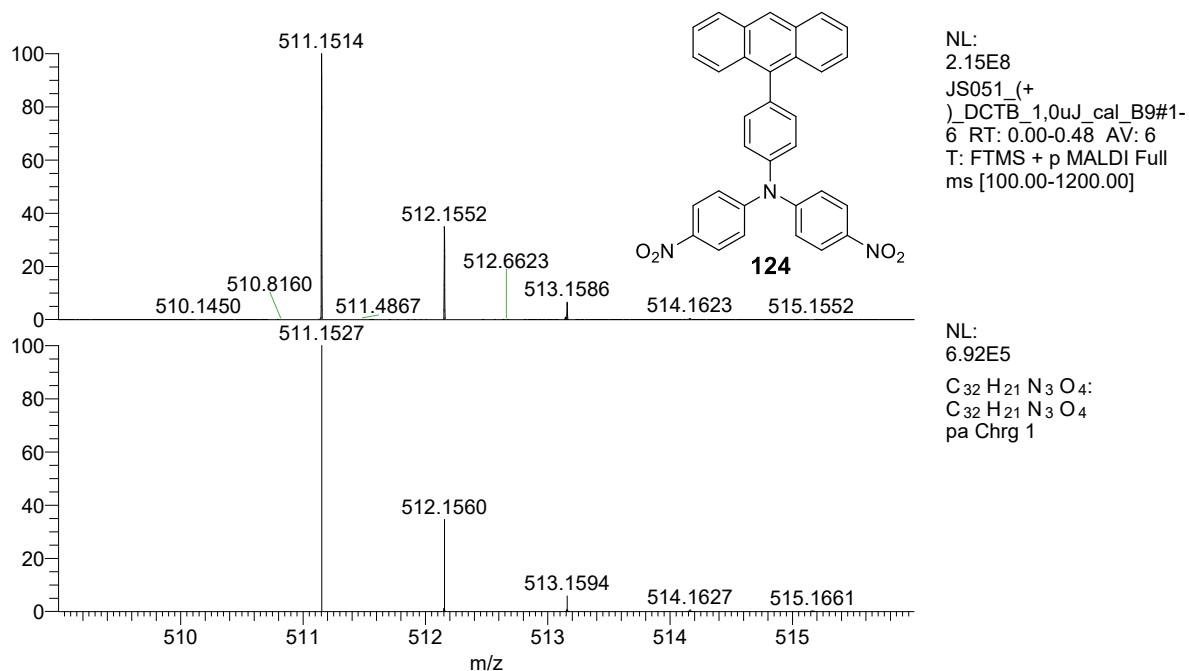
Příloha 33: ¹³C NMR APT sloučeniny **121**.Příloha 34: HR-MALDI MS spektrum prekursoru **121**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **121**, dolní spektrum je spektrum simulované pro C₃₄H₂₁N₃O₄.



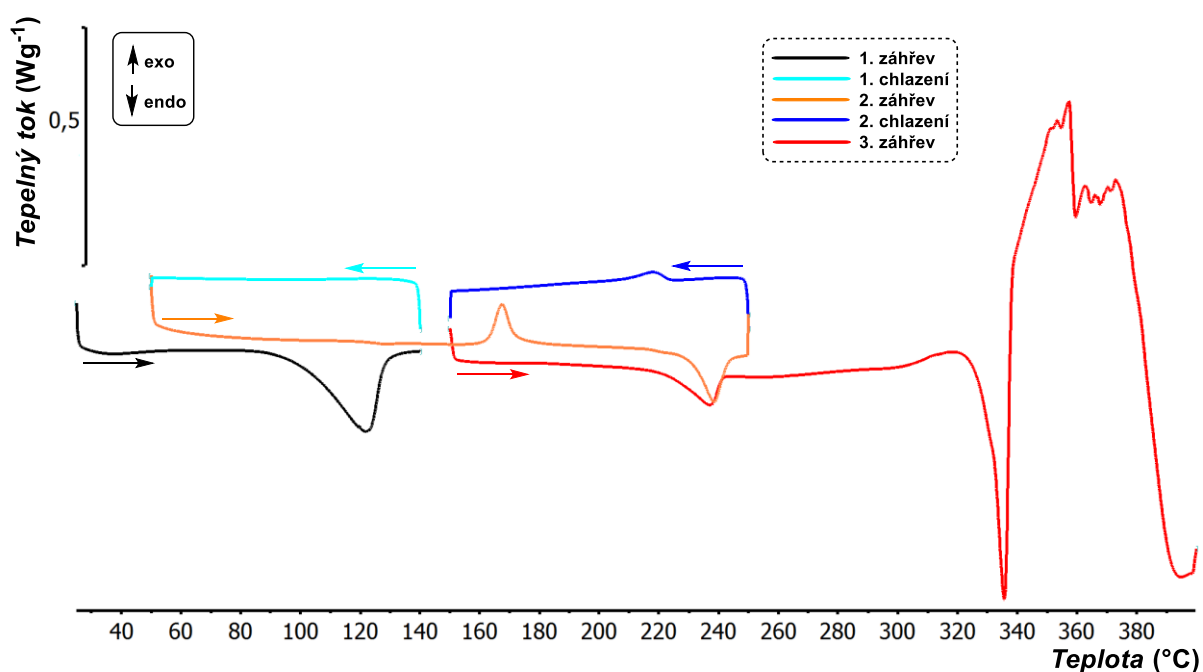
Příloha 35: HR-MALDI MS spektrum prekursoru **122**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **122**, dolní spektrum je spektrum simulované pro $C_{50}H_{28}N_2O_2$.



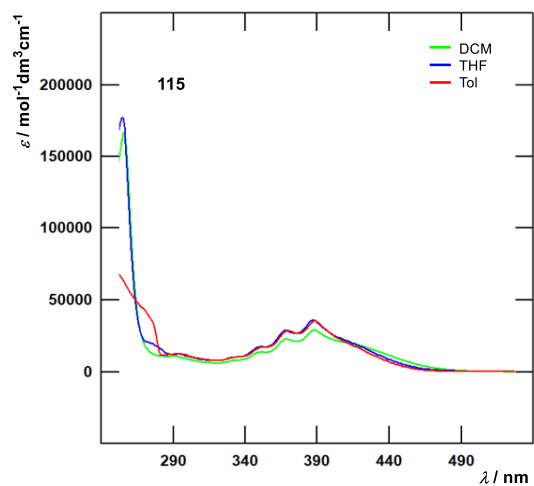
Příloha 36: HR-MALDI MS spektrum prekursoru **123**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **123**, dolní spektrum je spektrum simulované pro $C_{46}H_{28}N_2O_2$.



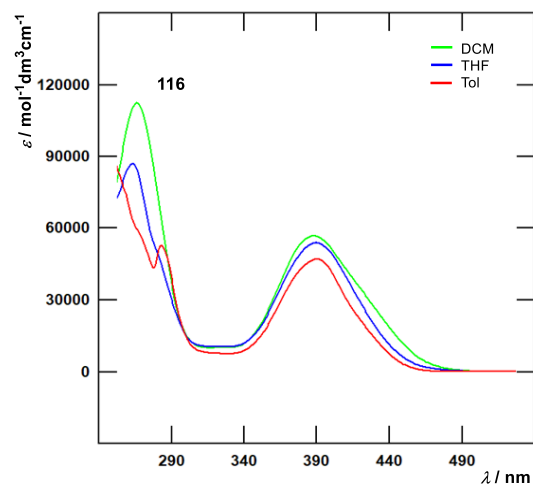
Příloha 37: HR-MALDI MS spektrum prekurzoru **124**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **124**, dolní spektrum je spektrum simulované pro C₃₂H₂₁N₃O₄.



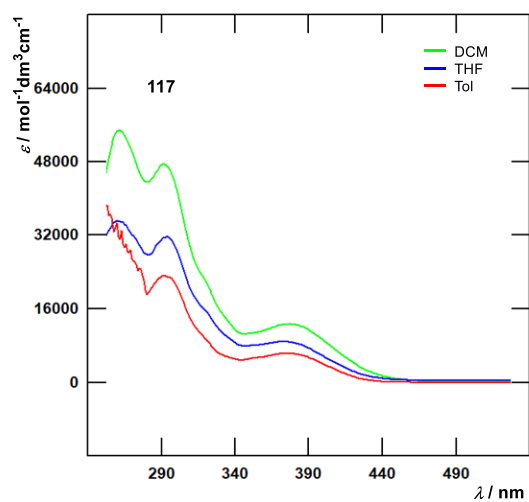
Příloha 38: Termogram sloučeniny **117** s vizualizovanými opakovanými zahřívacími a chladicími cykly.



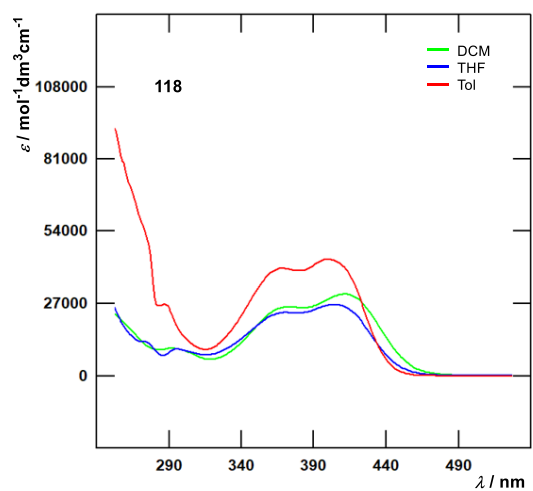
Příloha 39: Absorpční spektra sloučeniny 115.



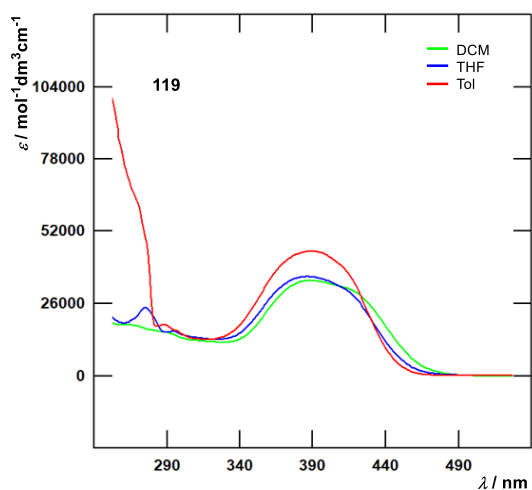
Příloha 40: Absorpční spektra sloučeniny 116.



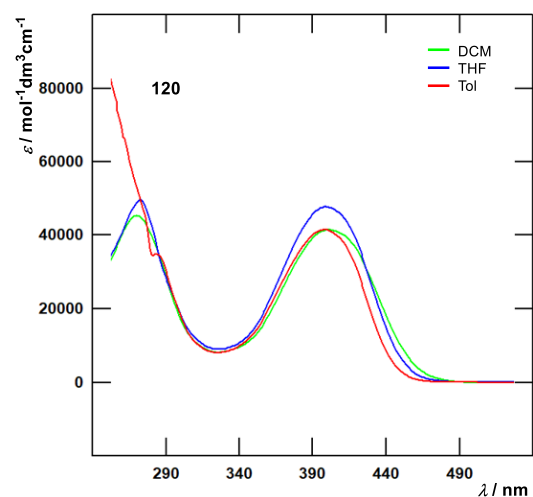
Příloha 41: Absorpční spektra sloučeniny 117.



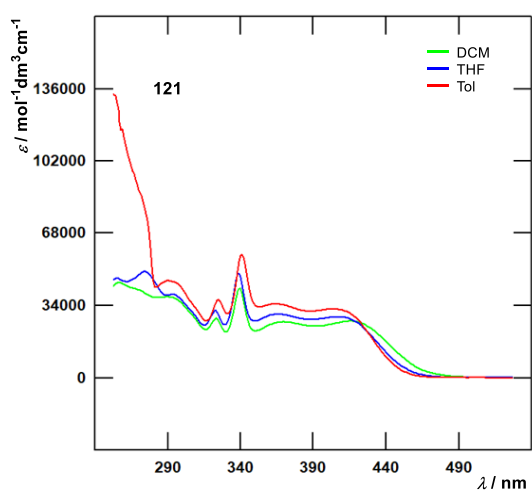
Příloha 42: Absorpční spektra sloučeniny 118.



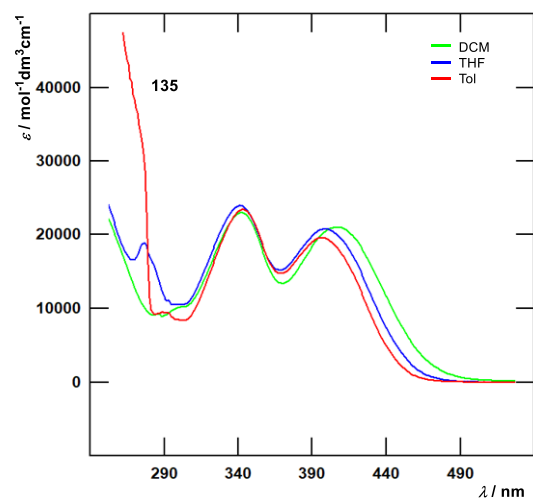
Příloha 43: Absorpční spektra sloučeniny 119.



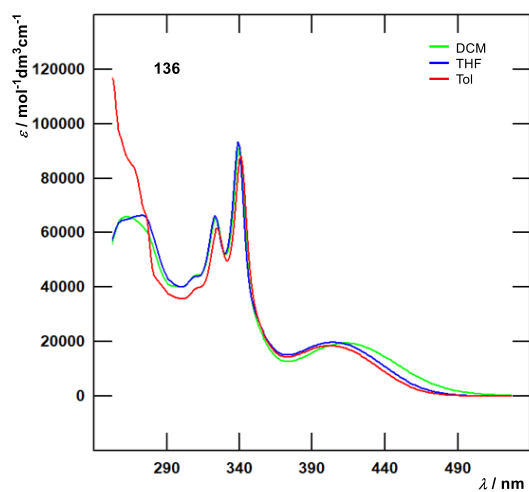
Příloha 44: Absorpční spektra sloučeniny 120.



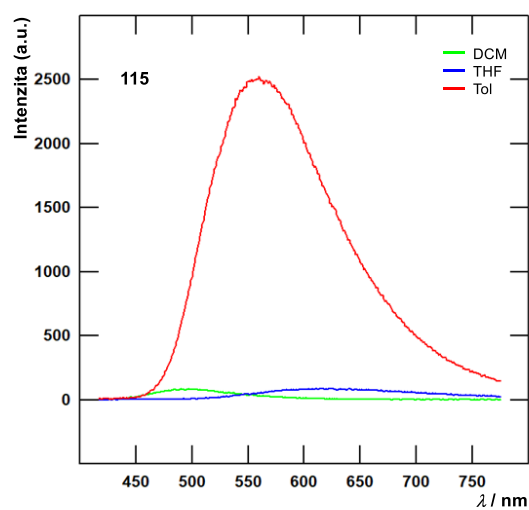
Příloha 45: Absorpční spektra sloučeniny 121.



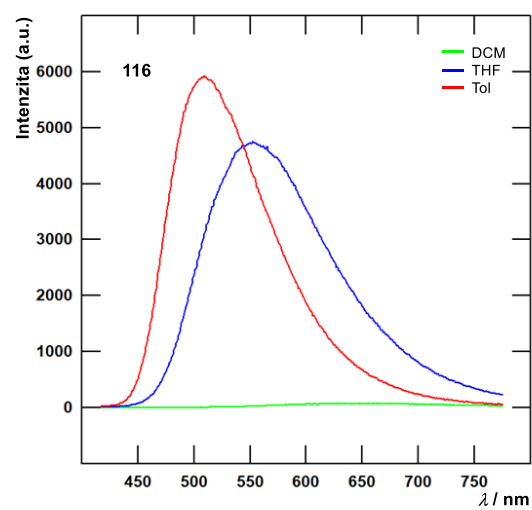
Příloha 46: Absorpční spektra sloučeniny 135.



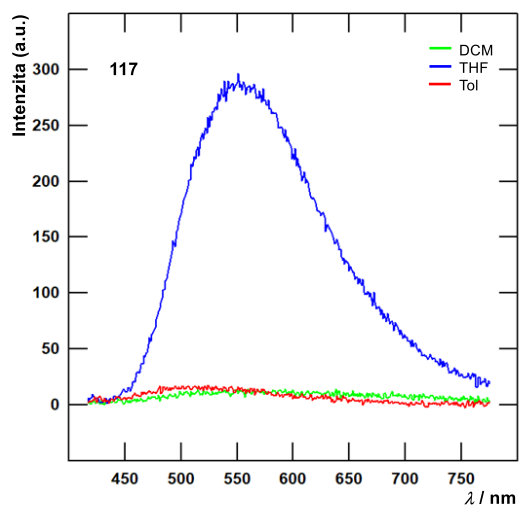
Příloha 47: Absorpční spektra sloučeniny **136**.



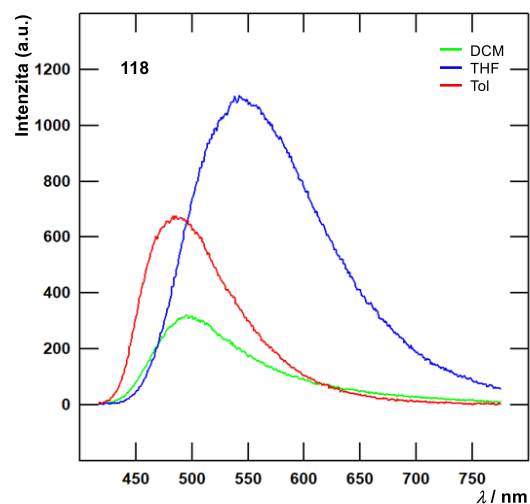
Příloha 48: Emisní spektra sloučeniny **115**.



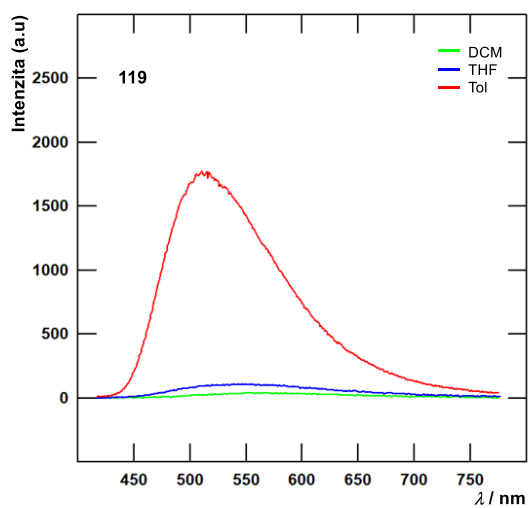
Příloha 49: Emisní spektra sloučeniny **116**.



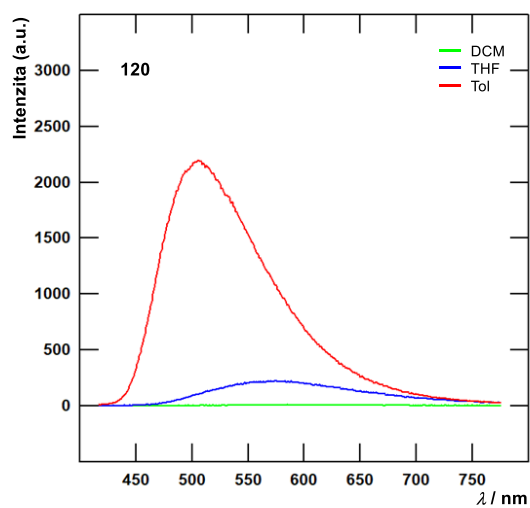
Příloha 50: Emisní spektra sloučeniny 117.



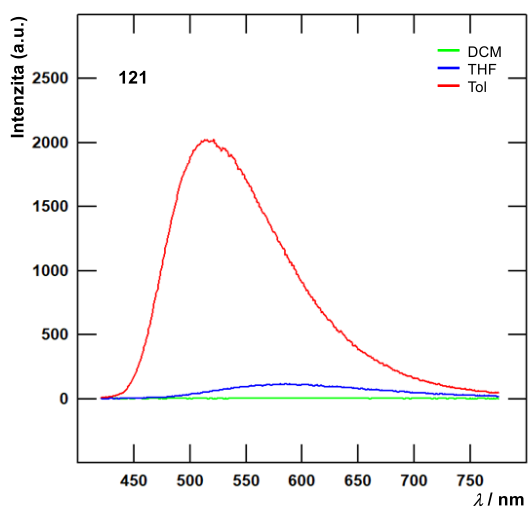
Příloha 51: Emisní spektra sloučeniny 118.



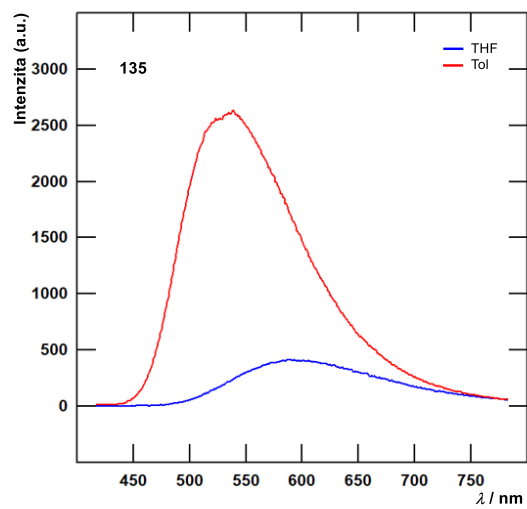
Příloha 52: Emisní spektra sloučeniny 119.



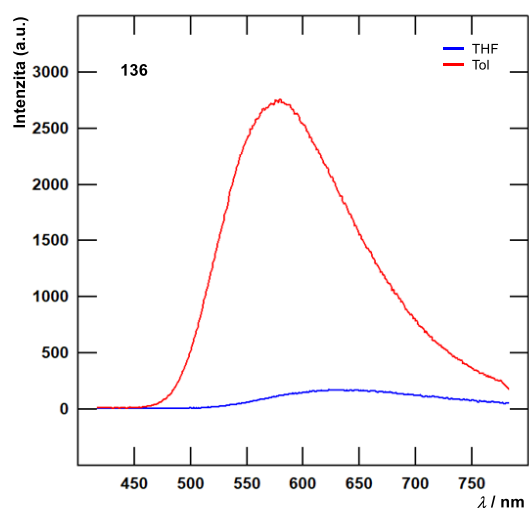
Příloha 53: Emisní spektra sloučeniny 120.



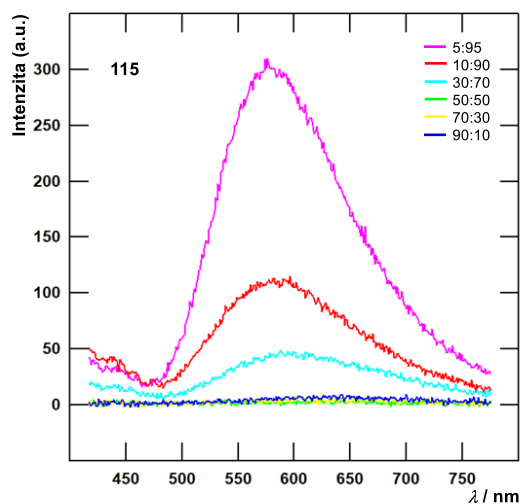
Příloha 54: Emisní spektra sloučeniny 121.



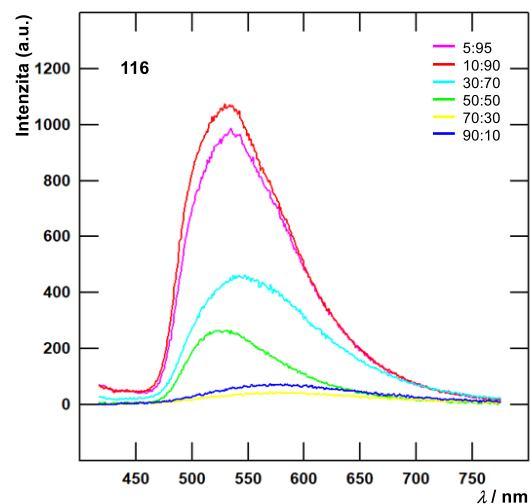
Příloha 55: Emisní spektra sloučeniny 135.



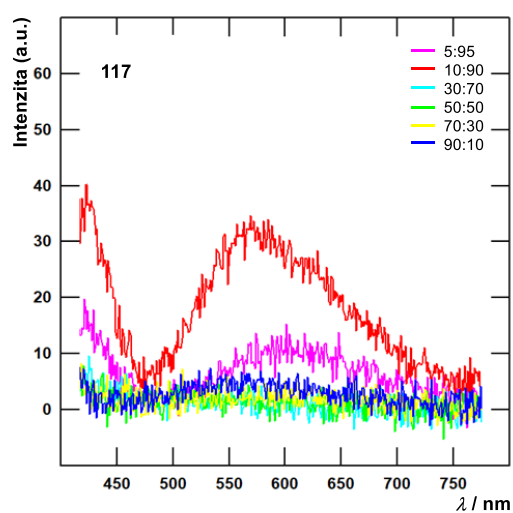
Příloha 56: Emisní spektra sloučeniny 136.



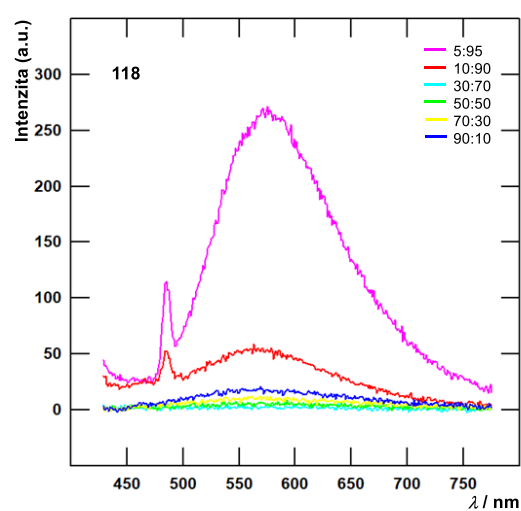
Příloha 57: AIE spektrum sloučeniny **115** ve směsích THF/voda.



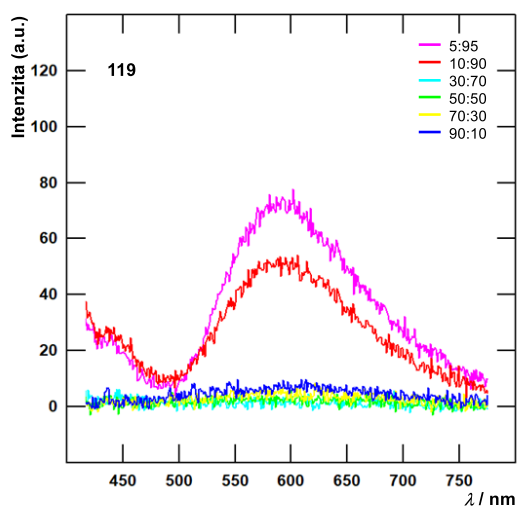
Příloha 58: AIE spektrum sloučeniny **116** ve směsích THF/voda.



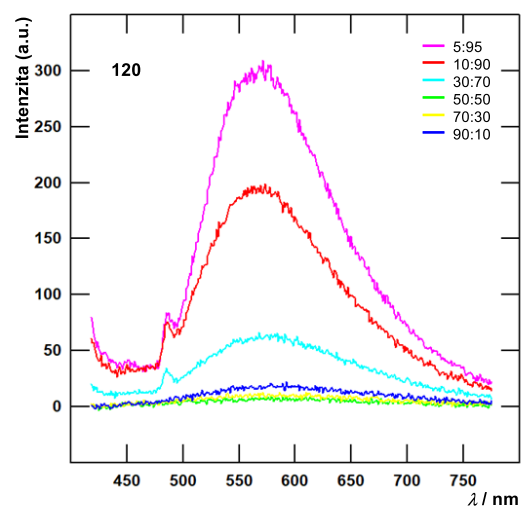
Příloha 59: AIE spektrum sloučeniny **117** ve směsích THF/voda.



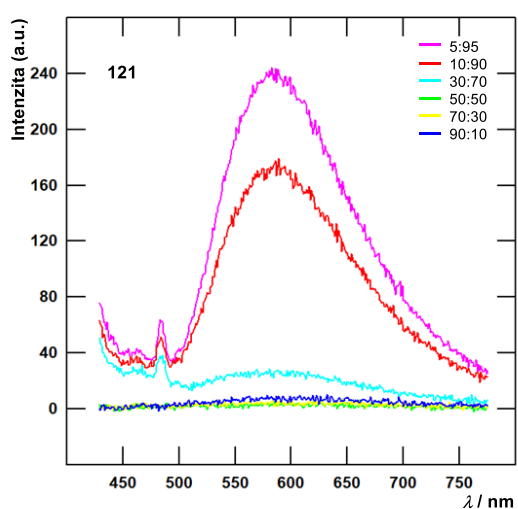
Příloha 60: AIE spektrum sloučeniny **118** ve směsích THF/voda.



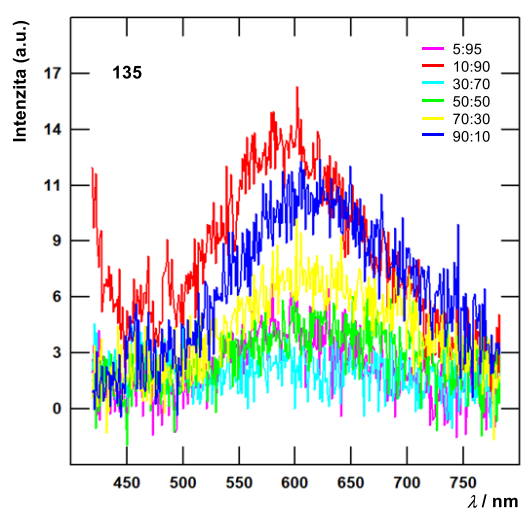
Příloha 61: AIE spektrum sloučeniny 119 ve směsích THF/voda.



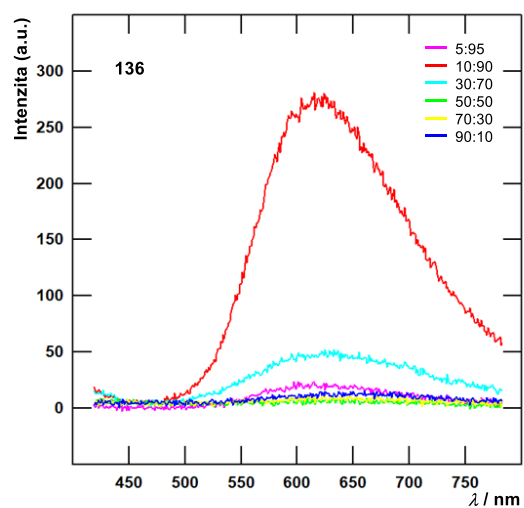
Příloha 62: AIE spektrum sloučeniny 120 ve směsích THF/voda.



Příloha 63: AIE spektrum sloučeniny 121 ve směsích THF/voda.



Příloha 64: AIE spektrum sloučeniny 135 ve směsích THF/voda.



Příloha 65: AIE spektrum sloučeniny **136** ve směsích THF/voda.

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Syntéza a optické vlastnosti tripodálních chromoforů na bázi trifenylaminu a karbazolu
Autor práce	Bc. Jakub Štrojsa
Obor	Organická chemie
Rok obhajoby	2023
Vedoucí práce	Ing. Jiří Tydlitát, Ph.D.
Anotace	<p>Byla provedena literární rešerše vlastností, syntéz a využití sloučenin vykazujících agregací indukovanou emisi (AIE), vylepšenou agregací indukovanou emisi (AIEE) a mechanochromní luminiscenci (ML). Teoretická část této práce pojednává obecně o agregaci jako takové včetně jejích podtypů. Dále pak o typech sloučenin vykazujících AIE/AIEE/ML, jejich potencionálním využití a v neposlední řadě pak syntéze sloučenin tohoto typu. V experimentální části byly popsány syntézy prekurzorů a cílových tripodálních chromoforů na bázi trifenylaminu a karbazolu s různými typy periferních substituentů. Výsledky zkoumání byly vyhodnoceny a popsány. Látky byly charakterizovány řadou analytických metod (bod tání, HR-MALDI-MS, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, termální analýzy, UV/Vis spektroskopie) a byly zkoumány jejich optické vlastnosti.</p>
Klíčová slova	AIE, AIEE, ML, trifenylamin, karbazol, emisivní chromofor, Suzukiho-Miyaurův cross-coupling