

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

AIE vlastnosti vybraných OBN heterocyklů substituovaných fenylovými rotory

Diplomová práce

University of Pardubice  
Faculty of Chemical Technology

AIE properties of selected OBN heterocycles substituted with phenyl rotors

Master Thesis

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2023/2024

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Markéta Hrdličková**  
Osobní číslo: **C22295**  
Studijní program: **N0531A130047 Organická chemie a technologie**  
Specializace: **Organická chemie**  
Téma práce: **AIE vlastnosti vybraných OBN heterocyklů substituovaných fenyl-  
vými rotory**  
Téma práce anglicky: **AIE properties of selected OBN heterocycles substituted with phenyl  
rotors**  
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

## Zásady pro vypracování

1. Provedte literární rešerši na téma Luminiscenční vlastnosti OBN heterocyklů.
2. Připravte alespoň čtyři OBN heterocykly odvozené od benzoylacetonu resp. dibenzoylmethanu substituované fenylskupinami v různých pozicích uhlíkatého skeletu a vodíkem na dusíku OBN cyklu.
3. Připravené sloučeniny charakterizujte dostupnými metodami.
4. Provedte studii AIE vlastností připravených cílových molekul.
5. 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: **dle potřeby**  
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:  
veškerá dostupná odborná literatura

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

Datum zadání diplomové práce: **29. února 2024**  
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

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

L.S.

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

V Pardubicích dne 29. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem AIE vlastnosti vybraných OBN heterocyklů substituovaných fenylovými rotory jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne 9. 5. 2024

Bc. Markéta Hrdličková v. r.

## **PODĚKOVÁNÍ**

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé diplomové práce panu doc. Ing. Petru Šimůnkovi, Ph.D. za trpělivost, pomoc, podporu, ochotu i věnovaný čas během celého studia na vysoké škole. Dále bych panu docentovi ráda poděkovala za odborné vedení v laboratoři i cenné rady, které mi během studia předal a také za měření NMR spekter.

Mé poděkování patří i celému kolektivu ÚOCHT za vytváření příjemného prostředí a pomoc s charakterizací připravených sloučenin, kde bych jmenovitě ráda poděkovala Ing. Zdeňce Růžičkové, Ph.D. za X-ray analýzu, Ing. Zuzaně Burešové, Ph.D. za fluorescenční spektra, Ivetě Stránské za elementární analýzu a Ing. Janu Svobodovi, Ph.D. za HRMS.

Dále bych chtěla poděkovat Bc. Monice Petrové a Bc. Tomáši Černému za spolupráci během navazujícího studia.

Také bych ráda poděkovala Ing. Martině Žabenské za podporu, ochotu pomoci i poradit a upřímné přátelství.

Poděkování patří i mé nejbližší rodině, které moc děkuji za vytváření příjemného prostředí během psaní této práce, podporu, ochotu a trpělivost.

## **ANOTACE**

Tato diplomová práce se zabývá syntézou OBN heterocyklů odvozených od benzoylacetonu nebo dibenzoylmethanu substituovaných fenylskupinami v různých pozicích uhlíkatého skeletu a vodíkem na atomu dusíku OBN heterocyklu. Teoretická část je zaměřena na principy fotoluminiscence, AIE a ACQ efektu a také se věnuje luminiscenčním vlastnostem OBN heterocyklů. Experimentální část se zabývá syntézami vedoucími k požadovaným oxazaborinům. V rámci této práce bylo připraveno celkem šest nových cílových sloučenin, které byly charakterizovány dostupnými metodami a byla u nich provedena i předběžná studie AIE aktivity.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

AIE efekt, ACQ efekt, boron ketimináty, fluorescence, oxazaboriny

## **TITLE**

AIE properties of selected OBN heterocycles substituted with phenyl rotors

## **ANNOTATION**

This master thesis deals with the synthesis of OBN heterocycles derived from benzoylacetone or dibenzoylmethane substituted with phenyl groups in different positions of the carbon skeleton and hydrogen on the nitrogen atom of the OBN heterocycle. The theoretical part is focused on the principles of photoluminescence, AIE and ACQ effect and deals with luminescent properties of OBN heterocycles. The experimental part deals with syntheses leading to the desired oxazaborines. Within this work, a total of six new target compounds were prepared and characterized by the available methods and a preliminary study of AIE activity was performed.

## **KEYWORDS**

AIE effect, ACQ effect, boron ketoiminates, fluorescence, oxazaborines

# OBSAH

<b>1</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>18</b>
1.1	Luminiscence .....	18
1.1.1	Fotoluminiscence .....	18
1.1.2	Agregací způsobené zhašení (ACQ) a agregací indukovaná emise (AIE) .....	19
1.2	Luminiscenční vlastnosti OBN heterocyklů .....	23
1.2.1	OBN heterocykly I. Třídy .....	25
1.2.2	OBN heterocykly II. Třídy .....	33
1.2.3	OBN heterocykly III. Třídy .....	40
1.2.4	OBN heterocykly IV. Třídy .....	40
1.2.5	OBN heterocykly V. Třídy .....	42
<b>2</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>45</b>
2.1	Charakterizace, rozpouštědla a činidla .....	45
2.1.1	Sloupcová a tenkovrstvá chromatografie .....	45
2.1.2	Body tání a elementární analýza .....	45
2.1.3	Nukleární magnetická rezonance (NMR) .....	45
2.1.4	UV-vis spektra a fluorescenční spektra .....	46
2.1.5	Infračervená spektroskopie (FT-IR) .....	46
2.1.6	Hmotnostní spektrometrie (MS) .....	46
2.1.7	Krystalografická data .....	46
2.1.8	Rozpouštědla a činidla .....	47
2.2	Příprava 4-amino-3,5-dibromacetofenonu ( <b>46</b> ) .....	48
2.3	Příprava 3,4,5-tribromacetofenonu ( <b>47</b> ) .....	49
2.4	Příprava 3,5-dibromacetofenonu ( <b>49</b> ) a 1,3-dibrombenzenu ( <b>50</b> ) .....	50
2.5	Příprava 2,4-dibromacetofenonu ( <b>51</b> ) .....	52
2.6	Obecný postup přípravy arylovaných acetofenonů <b>54–56</b> .....	54
2.7	Příprava 2,4,6-trifenylypyrylium perchlorátu ( <b>59</b> ) .....	56
2.8	Příprava 3-(2,4,6-trifenylyl-2H-pyran-2-yl)-4-hydroxypent-3-en-2-onu ( <b>62</b> ) .....	57
2.9	Příprava 2,4,6-trifenylyacetofenonu ( <b>63</b> ) .....	58



2.10	Příprava 1-(3,4,5-trifenylfenyl)-3-fenylpropan-1,3-dionu ( <b>65</b> ) .....	59
2.11	Obecný postup přípravy ( <i>E</i> ) 3- <i>N,N</i> -dimethylamino-1-(aryl)but-2-en-1-onů <b>67</b> .....	60
2.12	Příprava enaminonů <b>70</b> .....	63
2.12.1	Příprava ( <i>Z</i> )-3-amino-1-fenylbut-2-en-1-onu ( <b>70a</b> ).....	63
2.12.2	Obecný postup přípravy ( <i>Z</i> )-3-amino-1-(aryl)but-2-en-1-onů <b>70b–d</b> .....	63
2.12.3	Příprava ( <i>Z</i> )-3-amino-1-(3,5-difenylfenyl)but-2-en-1-onu ( <b>70c</b> ) .....	65
2.12.4	Obecný postup přípravy ( <i>Z</i> )-3-amino-3-fenyl-1-(aryl)prop-2-en-1-onů a ( <i>Z</i> )-3-amino-1-(2,4,6-trifenylfenyl)but-2-en-1-onu <b>70e–h</b> .....	66
2.12.5	Příprava 3-amino-1-(2,4,6-trifenylfenyl)but-2-en-1-onu ( <b>70f</b> ).....	69
2.13	Obecný postup přípravy oxazaborinů <b>25a</b> a <b>73</b> .....	70
<b>3</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>77</b>
3.1	Syntéza.....	77
3.1.1	Syntéza arylovaných acetofenonů <b>54–56</b> a <b>63</b> .....	77
3.1.2	Syntéza enaminonů <b>70</b> .....	80
3.1.3	Syntéza oxazaborinů <b>25a</b> a <b>73</b> .....	82
3.2	Charakterizace připravených sloučenin .....	83
3.2.1	NMR analýza .....	83
3.2.2	IČ spektra .....	87
3.2.3	Strukturní analýza v krystalu .....	88
3.2.4	UV-vis spektra .....	92
3.2.5	Luminiscenční vlastnosti a AIE efekt .....	94
<b>4</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>99</b>
<b>5</b>	<b>POUŽITÁ LITERATURA</b> .....	<b>100</b>
<b>6</b>	<b>PŘÍLOHY</b> .....	<b>110</b>

## SEZNAM ILUSTRACÍ

<b>Obrázek 1:</b> Trivalentní atom boru .....	17
<b>Obrázek 2:</b> Jablonskiho diagram (převzato z lit. <sup>[14]</sup> a přeloženo) .....	18
<b>Obrázek 3:</b> a) Fluorescenční chování perylenu ( <b>1</b> ) ve směsi THF/voda (převzato z lit. <sup>[15]</sup> a přeloženo), b) Mechanismus ACQ efektu (převzato z lit. <sup>[17]</sup> a přeloženo) .....	20
<b>Obrázek 4:</b> Fluorescenční chování tetrafenylethylenu ( <b>2</b> ) ve směsi THF/voda (převzato z lit. <sup>[23]</sup> a přeloženo) .....	21
<b>Obrázek 5:</b> Mechanismus RIR u tetrafenylethylenu ( <b>2</b> ) (převzato z lit. <sup>[18]</sup> a přeloženo) .....	21
<b>Obrázek 6:</b> Mechanismus RIV u THBA ( <b>3</b> ) (převzato z lit. <sup>[18]</sup> a přeloženo) .....	22
<b>Obrázek 7:</b> Makrocyclický luminofor <b>4</b> s RIM procesem.....	23
<b>Obrázek 8:</b> Obecná struktura oxazaborinů <b>5</b> .....	23
<b>Obrázek 9:</b> Rezonanční struktury oxazaborinů .....	24
<b>Obrázek 10:</b> Rozdělení OBN heterocyklů do tříd .....	25
<b>Obrázek 11:</b> Struktury oxazaborinů <b>11</b> .....	25
<b>Obrázek 12:</b> a) Struktury látek <b>14</b> , b) Změna intenzity emise látky <b>14a</b> v závislosti na množství vody ve směsi MeCN/H <sub>2</sub> O (převzato z lit. <sup>[31]</sup> a přeloženo).....	26
<b>Obrázek 13:</b> a) Struktura OBN heterocyklu <b>15</b> , b) Normalizovaný graf intenzity emisí látky <b>15</b> (převzato z lit. <sup>[32]</sup> a přeloženo) .....	27
<b>Obrázek 14:</b> Mechanofluorochromní chování látky <b>15</b> (převzato z lit. <sup>[32]</sup> a přeloženo) .....	28
<b>Obrázek 15:</b> a) Struktury sloučenin <b>16a–d</b> , b) struktura látky <b>16c</b> po methylaci.....	28
<b>Obrázek 16:</b> Struktury $\alpha$ -fluorovaných boron ketiminátů <b>17</b> .....	28
<b>Obrázek 17:</b> Fluorescenční spektra oxazaborinů <b>17</b> (převzato z lit. <sup>[34]</sup> a přeloženo) .....	29
<b>Obrázek 18:</b> Struktury oxazaborinů <b>24</b> .....	30
<b>Obrázek 19:</b> a) Grafická závislost kvantového výtěžku látek <b>24</b> na podílu vody ve směsi DMSO/H <sub>2</sub> O, b) Sloučeniny <b>24</b> na denním světle a pod UV zářením (převzato z lit. <sup>[35]</sup> a přeloženo) .....	30
<b>Obrázek 20:</b> a) Struktura sloučeniny <b>21</b> , b) Fluorescence a fosforescence sloučeniny <b>21</b> (převzato z lit. <sup>[29]</sup> a přeloženo) .....	31
<b>Obrázek 21:</b> Struktury oxazaborinů <b>25</b> a jejich fluorescenční chování v roztoku a v pevné fázi (převzato z lit. <sup>[36]</sup> ) .....	31
<b>Obrázek 22:</b> Struktury sloučenin <b>26</b> .....	32
<b>Obrázek 23:</b> Struktura cykloaduktu <b>26a'</b> .....	32
<b>Obrázek 24:</b> a) Struktura látky <b>27</b> , b) Fluorescenční chování látky <b>27</b> ve směsi THF/voda pod UV světlem (převzato z lit. <sup>[38]</sup> a přeloženo).....	33
<b>Obrázek 25:</b> a) Struktury látek <b>28</b> a <b>29</b> , b) Fluorescenční spektra v pevné fázi (převzato z lit. <sup>[39]</sup> a přeloženo) .....	33
<b>Obrázek 26:</b> a) Struktura OBN heterocyklu <b>30</b> , b) Fluorescenční spektra látky <b>30</b> v THF při různých teplotách (převzato z lit. <sup>[40]</sup> a přeloženo) .....	34
<b>Obrázek 27:</b> a) Struktury sloučenin <b>31</b> , b) Vliv par TFA a TEA na fluorescenční chování látky <b>31d</b> (převzato z lit. <sup>[41]</sup> a přeloženo).....	35
<b>Obrázek 28:</b> a) Struktura OBN heterocyklu <b>32</b> , b) Polymorfismus a MFC chování látky <b>32</b> (převzato z lit. <sup>[42]</sup> a přeloženo) .....	35
<b>Obrázek 29:</b> a) Struktury látek <b>33</b> , b) MFC chování látek <b>33</b> (převzato z lit. <sup>[43]</sup> a přeloženo) .....	36

<b>Obrázek 30:</b> a) Struktury sloučenin <b>34</b> , b) Fluorescenční spektra látky <b>34b</b> ve formě filmu na bázi xerogelu po vystavení parám TFA (červené křivky) a TEA (černé křivky) (převzato z lit. <sup>[44]</sup> a přeloženo).....	36
<b>Obrázek 31:</b> a) Struktury látek <b>35</b> , b) Fluorescenční chování látky <b>35d</b> ve směsi THF/voda, c) MFC chování látky <b>35d</b> (převzato z lit. <sup>[45]</sup> a přeloženo) .....	37
<b>Obrázek 32:</b> a) Struktury sloučenin <b>36</b> , b) MFC chování látek <b>36</b> (převzato z lit. <sup>[46]</sup> a přeloženo).....	38
<b>Obrázek 33:</b> a) Struktury látek <b>37</b> , b) Fluorescenční spektra látky <b>37a</b> ve směsi THF/voda (převzato z lit. <sup>[47]</sup> a přeloženo) .....	39
<b>Obrázek 34:</b> a) Struktury OBN heterocyklů <b>38</b> , b) Fluorescenční vlastnosti látek <b>38</b> v pevném stavu (převzato z lit. <sup>[48]</sup> a přeloženo).....	39
<b>Obrázek 35:</b> Struktury sloučenin <b>39</b> .....	40
<b>Obrázek 36:</b> MFC chování látky <b>39a</b> (převzato z lit. <sup>[49]</sup> a přeloženo).....	40
<b>Obrázek 37:</b> a) Struktury OBN heterocyklů <b>40</b> , b) Fluorescenční spektra látek <b>40</b> v pevné fázi (převzato z lit. <sup>[50]</sup> a přeloženo).....	41
<b>Obrázek 38:</b> a) Struktury sloučenin <b>41</b> , b) Postupný rozklad látky <b>41b</b> na 7-amino-4-methylkumarin v THF (7-amino-4-methylkumarin nalevo a <b>41b</b> napravo) (převzato z lit. <sup>[51]</sup> ).....	41
<b>Obrázek 39:</b> Struktury sloučenin <b>42</b> .....	42
<b>Obrázek 40:</b> Struktury OBN heterocyklů <b>43</b> .....	42
<b>Obrázek 41:</b> Fluorescenční chování látek <b>43</b> v pevném stavu a v roztoku DCM pod UV světlem (převzato z lit. <sup>[53]</sup> ).....	42
<b>Obrázek 42:</b> Struktury sloučenin <b>44</b> .....	43
<b>Obrázek 43:</b> Solvatochromní chování sloučeniny <b>44c</b> (převzato z lit. <sup>[54]</sup> a přeloženo) .....	43
<b>Obrázek 44:</b> Analýza vedlejších produktů při acylaci <i>p</i> -dibrombenzenu ( <b>52</b> ).....	83
<b>Obrázek 45:</b> Zvýšení chemického posunu =CH oxazaborinu <b>25a</b> oproti enamionu <b>70a</b> .....	86
<b>Obrázek 46:</b> Změna multiplicity =CH protonu při tvorbě OBN heterocyklu .....	86
<b>Obrázek 47:</b> Existence dvou forem oxazaborinu <b>73b</b> .....	86
<b>Obrázek 48:</b> <sup>11</sup> B NMR spektrum (vlevo) a <sup>19</sup> F NMR spektrum (vpravo) oxazaborinu <b>25a</b> ...	87
<b>Obrázek 49:</b> Infračervené spektrum oxazaborinu <b>25a</b> .....	88
<b>Obrázek 50:</b> Uspořádání oxazaborinu <b>25a</b> v krystalu .....	89
<b>Obrázek 51:</b> ORTEP diagram oxazaborinu <b>73a</b> .....	89
<b>Obrázek 52:</b> ORTEP diagram oxazaborinu <b>73b</b> .....	89
<b>Obrázek 53:</b> ORTEP diagram oxazaborinu <b>73c</b> .....	90
<b>Obrázek 54:</b> OBN cyklus oxazaborinu <b>73e</b> .....	90
<b>Obrázek 55:</b> ORTEP diagram oxazaborinu <b>73g</b> .....	90
<b>Obrázek 56:</b> Uspořádání oxazaborinu <b>73g</b> v krystalu .....	91
<b>Obrázek 57:</b> OBN cykly oxazaborinů <b>73f</b> a <b>73g</b> .....	91
<b>Obrázek 58:</b> UV-vis spektra oxazaborinů <b>25a</b> a <b>73</b> ( <i>c</i> = 2 · 10 <sup>-5</sup> mol/l) .....	93
<b>Obrázek 59:</b> Fluorescenční spektra sloučenin <b>25a</b> a <b>73</b> ve směsi MeCN/H <sub>2</sub> O (99 % H <sub>2</sub> O) ...	97
<b>Obrázek 60:</b> Změna intenzity emise oxazaborinu <b>73g</b> v závislosti na množství vody ve směsi MeCN/H <sub>2</sub> O .....	97
<b>Obrázek 61:</b> Normalizovaný graf intenzit emisí oxazaborinu <b>73g</b> .....	98
<b>Obrázek 62:</b> Luminiscenční chování látek <b>25a</b> a <b>73</b> v pevném stavu .....	98
<b>Obrázek P 1:</b> 400 MHz <sup>1</sup> H NMR spektrum sloučeniny <b>25a</b> v CDCl <sub>3</sub> .....	111

<b>Obrázek P 2:</b> 101 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spektrum sloučeniny <b>25a</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	111
<b>Obrázek P 3:</b> a) 160 MHz $^{11}\text{B}$ NMR; b) 377 MHz $^{19}\text{F}$ NMR spektra sloučeniny <b>25a</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	112
<b>Obrázek P 4:</b> IČ spektrum sloučeniny <b>25a</b> ve formě prášku.....	112
<b>Obrázek P 5:</b> UV-vis spektrum sloučeniny <b>25a</b> v MeCN.....	112
<b>Obrázek P 6:</b> Regresní závislost absorpance na koncentraci sloučeniny <b>25a</b> v MeCN.....	113
<b>Obrázek P 7:</b> a) ORTEP diagram; b) uspořádání v krystalu sloučeniny <b>25a</b> .....	113
<b>Obrázek P 8:</b> 500 MHz $^1\text{H}$ NMR spektrum sloučeniny <b>73a</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	114
<b>Obrázek P 9:</b> 126 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spektrum sloučeniny <b>73a</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	114
<b>Obrázek P 10:</b> a) 160 MHz $^{11}\text{B}$ NMR; b) 471 MHz $^{19}\text{F}$ NMR spektra sloučeniny <b>73a</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	115
<b>Obrázek P 11:</b> IČ spektrum sloučeniny <b>73a</b> ve formě prášku.....	115
<b>Obrázek P 12:</b> UV-vis spektrum sloučeniny <b>73a</b> v MeCN.....	115
<b>Obrázek P 13:</b> Regresní závislost absorpance na koncentraci sloučeniny <b>73a</b> v MeCN.....	116
<b>Obrázek P 14:</b> a) ORTEP diagram; b) uspořádání v krystalu sloučeniny <b>73a</b> .....	116
<b>Obrázek P 15:</b> 500 MHz $^1\text{H}$ NMR spektrum sloučeniny <b>73b</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	117
<b>Obrázek P 16:</b> 126 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spektrum sloučeniny <b>73b</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	117
<b>Obrázek P 17:</b> a) 160 MHz $^{11}\text{B}$ NMR; b) 471 MHz $^{19}\text{F}$ NMR spektra sloučeniny <b>73b</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	118
<b>Obrázek P 18:</b> IČ spektrum sloučeniny <b>73b</b> ve formě prášku .....	118
<b>Obrázek P 19:</b> UV-vis spektrum sloučeniny <b>73b</b> v MeCN.....	118
<b>Obrázek P 20:</b> Regresní závislost absorpance na koncentraci sloučeniny <b>73b</b> v MeCN.....	119
<b>Obrázek P 21:</b> a) ORTEP diagram; b) uspořádání v krystalu sloučeniny <b>73b</b> .....	119
<b>Obrázek P 22:</b> 500 MHz $^1\text{H}$ NMR spektrum sloučeniny <b>73c</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	120
<b>Obrázek P 23:</b> 126 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spektrum sloučeniny <b>73c</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	120
<b>Obrázek P 24:</b> a) 160 MHz $^{11}\text{B}$ NMR; b) 471 MHz $^{19}\text{F}$ NMR spektra sloučeniny <b>73c</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	121
<b>Obrázek P 25:</b> IČ spektrum sloučeniny <b>73c</b> ve formě prášku.....	121
<b>Obrázek P 26:</b> UV-vis spektrum sloučeniny <b>73c</b> v MeCN.....	121
<b>Obrázek P 27:</b> Regresní závislost absorpance na koncentraci sloučeniny <b>73c</b> v MeCN .....	122
<b>Obrázek P 28:</b> a) ORTEP diagram; b) uspořádání v krystalu sloučeniny <b>73c</b> .....	122
<b>Obrázek P 29:</b> 500 MHz $^1\text{H}$ NMR spektrum sloučeniny <b>73d</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	123
<b>Obrázek P 30:</b> 126 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spektrum sloučeniny <b>73d</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	123
<b>Obrázek P 31:</b> a) 160 MHz $^{11}\text{B}$ NMR; b) 471 MHz $^{19}\text{F}$ NMR spektra sloučeniny <b>73d</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	124
<b>Obrázek P 32:</b> IČ spektrum sloučeniny <b>73d</b> ve formě prášku .....	124
<b>Obrázek P 33:</b> UV-vis spektrum sloučeniny <b>73d</b> v MeCN.....	124
<b>Obrázek P 34:</b> Regresní závislost absorpance na koncentraci sloučeniny <b>73d</b> v MeCN.....	125
<b>Obrázek P 35:</b> 500 MHz $^1\text{H}$ NMR spektrum sloučeniny <b>73e</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	126
<b>Obrázek P 36:</b> 126 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spektrum sloučeniny <b>73e</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	126
<b>Obrázek P 37:</b> a) 160 MHz $^{11}\text{B}$ NMR; b) 471 MHz $^{19}\text{F}$ NMR spektra sloučeniny <b>73e</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	127
<b>Obrázek P 38:</b> IČ spektrum sloučeniny <b>73e</b> ve formě prášku.....	127
<b>Obrázek P 39:</b> UV-vis spektrum sloučeniny <b>73e</b> v MeCN.....	127
<b>Obrázek P 40:</b> Regresní závislost absorpance na koncentraci sloučeniny <b>73e</b> v MeCN .....	128
<b>Obrázek P 41:</b> a) ORTEP diagram; b) uspořádání v krystalu sloučeniny <b>73e</b> .....	128
<b>Obrázek P 42:</b> 500 MHz $^1\text{H}$ NMR spektrum sloučeniny <b>73f</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	129

<b>Obrázek P 43:</b> 126 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spektrum sloučeniny <b>73f</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	129
<b>Obrázek P 44:</b> a) 160 MHz $^{11}\text{B}$ NMR; b) 377 MHz $^{19}\text{F}$ NMR spektra sloučeniny <b>73f</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	130
<b>Obrázek P 45:</b> IČ spektrum sloučeniny <b>73f</b> ve formě prášku .....	130
<b>Obrázek P 46:</b> UV-vis spektrum sloučeniny <b>73f</b> v MeCN .....	130
<b>Obrázek P 47:</b> Regresní závislost absorbance na koncentraci sloučeniny <b>73f</b> v MeCN .....	131
<b>Obrázek P 48:</b> a) ORTEP diagram; b) uspořádání v krystalu sloučeniny <b>73f</b> .....	131
<b>Obrázek P 49:</b> 500 MHz $^1\text{H}$ NMR spektrum sloučeniny <b>73g</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	132
<b>Obrázek P 50:</b> 126 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spektrum sloučeniny <b>73g</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	132
<b>Obrázek P 51:</b> a) 160 MHz $^{11}\text{B}$ NMR; b) 471 MHz $^{19}\text{F}$ NMR spektra sloučeniny <b>73g</b> v $\text{CDCl}_3$ .....	133
<b>Obrázek P 52:</b> IČ spektrum sloučeniny <b>73g</b> ve formě prášku .....	133
<b>Obrázek P 53:</b> UV-vis spektrum sloučeniny <b>73g</b> v MeCN .....	133
<b>Obrázek P 54:</b> Regresní závislost absorbance na koncentraci sloučeniny <b>73g</b> v MeCN .....	134

## SEZNAM SCHÉMAT A TABULEK

<b>Schéma 1:</b> Možnosti přípravy oxazaborinů <b>5</b> .....	24
<b>Schéma 2:</b> Struktura sloučeniny <b>12</b> , mechanismus detekce $\text{S}^{2-}$ a $\text{SO}_3^{2-}$ a fluorescenční chování látek <b>12</b> a <b>13</b> (převzato z lit. <sup>[30]</sup> ) .....	26
<b>Schéma 3:</b> Syntéza $\alpha$ -fluorovaných boron ketiminátů <b>17</b> .....	29
<b>Schéma 4:</b> Syntéza 2,4-difenylacetofenonu ( <b>54</b> ) .....	77
<b>Schéma 5:</b> Izomerizace <i>p</i> -dibrombenzenu ( <b>52</b> ) .....	77
<b>Schéma 6:</b> Disproporcionace <i>p</i> -dibrombenzenu ( <b>52</b> ) .....	78
<b>Schéma 7:</b> Syntéza 3,5-difenylacetofenonu ( <b>55</b> ) .....	78
<b>Schéma 8:</b> Syntéza 2,4,6-trifenylacetofenonu ( <b>63</b> ) .....	79
<b>Schéma 9:</b> Mechanismus vzniku pyryliové soli <b>59</b> .....	79
<b>Schéma 10:</b> Mechanismus vzniku 2,4,6-trifenylacetofenonu ( <b>63</b> ) .....	80
<b>Schéma 11:</b> Syntéza 3,4,5-trifenylacetofenonu ( <b>56</b> ) .....	80
<b>Schéma 12:</b> Syntéza enaminonů <b>70b–d</b> .....	81
<b>Schéma 13:</b> Mechanismus vzniku látek <b>67a</b> , <b>b</b> a <b>d</b> .....	81
<b>Schéma 14:</b> Syntéza enaminonů <b>70e–h</b> .....	82
<b>Schéma 15:</b> Syntéza oxazaborinů <b>25a</b> a <b>73</b> .....	82
<b>Schéma 16:</b> Rezonanční struktury oxazaborinů <b>25a</b> a <b>73</b> .....	84
<b>Schéma 17:</b> Syntéza OBN heterocyklů <b>25a</b> a <b>73</b> .....	84
<b>Tabulka 1:</b> Analýza konfigurace dvojně vazby meziproductů <b>67</b> a <b>70b–d</b> pomocí NMR .....	84
<b>Tabulka 2:</b> Změna chemických posunů při tvorbě oxazaborinů <b>25a</b> a <b>73</b> z enaminonů <b>70</b> .....	85
<b>Tabulka 3:</b> Vybrané vibrace oxazaborinů <b>25a</b> a <b>73</b> .....	88
<b>Tabulka 4:</b> Vybrané hodnoty délek vazeb a úhlů oxazaborinů <b>25a</b> a <b>73</b> .....	92
<b>Tabulka 5:</b> Data zjištěná pomocí UV-vis .....	93
<b>Tabulka 6:</b> Luminiscenční chování oxazaborinů <b>25a</b> a <b>73</b> ve směsi MeCN/ $\text{H}_2\text{O}$ ( $c = 3 \cdot 10^{-5}$ mol/l) .....	94
<b>Tabulka P 1:</b> Vybraná krystalografická data připravených oxazaborinů .....	134

## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

A .....	Absorbance
$c$ .....	Rychlost světla
$\delta$ .....	Chemický posun
$\varepsilon$ .....	Molární absorpční koeficient
E .....	Energie
$h$ .....	Planckova konstanta
$J$ .....	Interakční konstanta
$\lambda$ .....	Vlnová délka
$\nu$ .....	Frekvence absorbovaného vlnění
$\Phi$ .....	Kvantový výtěžek fluorescence
9-BBN .....	9-Borabicyklo[3.3.1]nonan
Ac .....	Acetyl
ACQ .....	Agregací způsobené zhášení (Aggregation-caused quenching)
AIE .....	Agregací indukovaná emise (Aggregation-induced emission)
AIEE .....	Agregací-indukované zvýšení emise (Aggregation-induced emission enhancement)
Ar .....	Aromatický substituent
aq. ....	Vodný roztok (aqueous solution)
bipy .....	2,2'-Bipyridin
CIE .....	Krystalizací indukovaná emise (Crystallization-induced emission)
DCE .....	1,2-Dichlorethan
DCM .....	Dichlormethan
DIBAL .....	Diisobutylaluminiumhydrid
DMA-DMA .....	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid dimethylacetal
DMF.....	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMF-DMA .....	<i>N,N</i> -Dimethylformamid dimethylacetal
DMSO .....	Dimethylsulfoxid
DMSO- $d_6$ .....	Hexadeuteriodimethylsulfoxid
Et .....	Ethyl
EtOAc .....	Ethyl-acetát

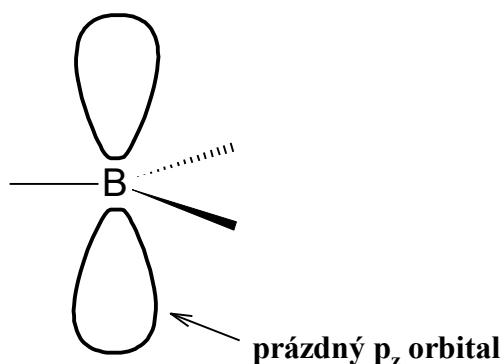
$f_w$ .....	Podíl vody (water fraction)
HRMS .....	Hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením (High-resolution mass spectrometry)
IC .....	Vnitřní konverze (Internal conversion)
ICT .....	Přenos intramolekulárního náboje (Intramolecular charge transfer)
<i>i</i> Pr .....	<i>isopropyl</i>
ISC .....	Mezisystémový přechod (Intersystem crossing)
lab. T .....	Laboratorní teplota
LDA .....	<i>Diisopropylamid lithný</i>
L-selektrid .....	Tri- <i>sec</i> -butyl(hydrido)borát lithný
MALDI .....	Matricí asistovaná laserová desorpce/ionizace
Me .....	Methyl
MFC .....	Mechanofluorochromismus (Mechanofluorochromism)
NBS .....	<i>N</i> -bromsukcinimid
NH <sub>4</sub> OAc .....	Octan amonný
NMR .....	Nukleární magnetická rezonance (Nuclear magnetic resonance)
OLEDs .....	Organické světlo-emitující diody (Organic light emitting diodes)
OTf .....	Trifluormethansulfonát
PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	Bis(trifenylfosfino)palladium(II) dichlorid
Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> .....	(1,1'-Bis(difenylfosfino)ferrocen)palladium(II) dichlorid
PE .....	Petrolether
Ph .....	Fenyl
PICT .....	Přenos planárního intramolekulárního náboje (Planar intramolecular charge transfer)
resp. ....	respektive
RIM .....	Omezení intramolekulárního pohybu (Restriction of intramolecular motion)
RIR .....	Omezení intramolekulární rotace (Restriction of intramolecular rotation)
RIV .....	Omezení intramolekulární vibrace (Restriction of intramolecular vibration)
Selectfluor .....	1-Chlormethyl-4-fluor-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktan bis(tetrafluoroborát)

<i>t</i> Bu .....	<i>Terc</i> -butyl
TEA .....	Triethylamin
TEBAC .....	Benzyltriethylamonium chlorid
TFA .....	Kyselina trifluoroctová
THBA .....	10,10',11,11'-tetrahydro-5,5'-bidibenzo[ <i>a,d</i> ][7] annulenylden
THF .....	Tetrahydrofuran
TLC .....	Tenkovrstvá chromatografie
TPE .....	Tetrafenylethylen
ÚOCHT .....	Ústav organické chemie a technologie
UV .....	Ultrafialová oblast
VIS .....	Viditelná oblast
VR .....	Vibrační relaxace (Vibrational relaxation)
v/v .....	Objemový poměr látek



## ÚVOD

Bor, pátý prvek periodické tabulky, má dva stabilní izotopy  $^{10}\text{B}$  a  $^{11}\text{B}$ , kdy poměr jejich zastoupení je přibližně 1:4. Tento prvek vykazuje mnohem větší podobnost k uhlíku a křemíku než k prvkům ve své skupině. Bor je schopný vytvářet organické sloučeniny, ve kterých může být trivalentní či tetravalentní. V trikoordinovaných sloučeninách má bor prázdný  $p_z$  orbital (**Obrázek 1**). V důsledku elektronového deficitu se trivalentní bor chová jako elektron-akceptor. Prázdný  $p_z$  orbital způsobuje vyšší citlivost trikoordinovaných sloučenin boru na kyslík či vlhkost. Sterickou zábranou  $p_z$  orbitalu objemnými substituenty (např. mesityl) lze odolnost vůči kyslíku i vlhkosti zvýšit. Tetrakoordinované sloučeniny boru jsou oproti trikoordinovaným stabilnější vůči vlhkosti i kyslíku, díky využití  $p_z$  orbitalu ke koordinaci. Schopnost boru splnit oktetové pravidlo vytvořením čtyř kovalentních vazeb a negativního náboje dovoluje syntézu řady látek s vysokou chemickou a elektrochemickou stabilitou.<sup>[1-7]</sup>



**Obrázek 1:** Trivalentní atom boru

Jedinečné vlastnosti samotného boru umožňují bohaté aplikace sloučenin tento prvek obsahujících. Bor je součástí řady redukčních činidel (9-BBN,  $\text{LiBH}_4$ , DIBAL či L-selektid). Organické sloučeniny boru se používají k tvorbě vazby uhlík–uhlík Suzukiho-Miyaurovým cross-couplingem, také nacházejí uplatnění i v zařízeních, které přeměňují elektrickou energii na světlo, v tzv. organických světlo-emitujících diodách (OLEDs). Již více než dvě desetiletí je oblastí aktivního výzkumu právě použití sloučenin na bázi boru pro aplikace v OLEDs. Bor je součástí mnoha heterocyklických sloučenin např. borolů, 1,2-azaborolidů, 1,2-oxaborolidů, 1,2-oxaborininů, boron diiminátů, boron diketonátů, boron ketiminátů a dalších. Právě boron ketiminátům neboli oxazaborinům je věnována tato práce.<sup>[5, 8, 9]</sup>

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

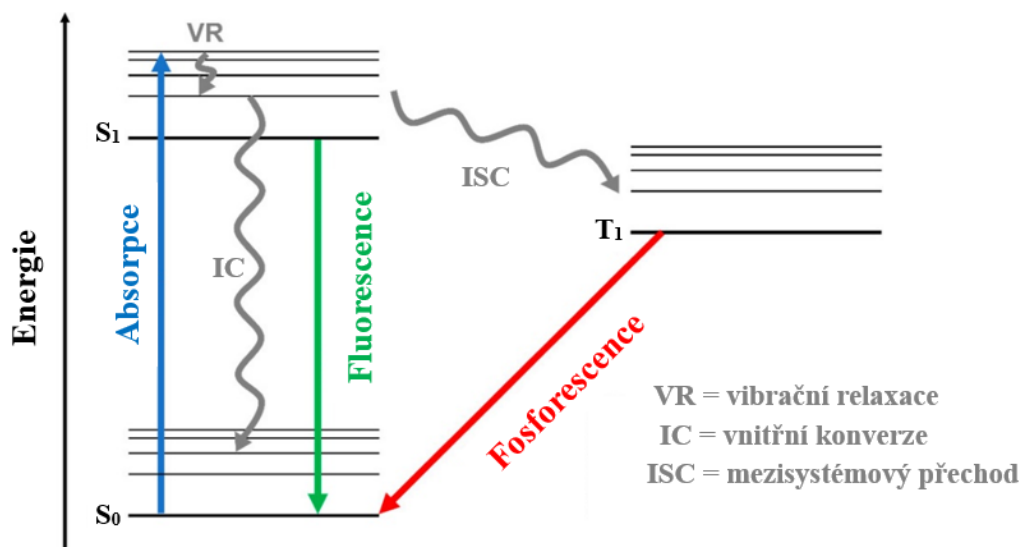
## 1.1 Luminiscence

Pojem luminiscence je odvozen od latinského slova lumen, což je výraz pro světlo. Poprvé byl tento termín použit jako „luminescenz“ německým fyzikem Eilhardem Wiedemannem v roce 1888. Luminiscenci lze obecně definovat jako schopnost materiálu emitovat světlo po absorpci vnější energie.<sup>[10, 11]</sup>

Podle způsobu excitace lze luminiscenci rozdělit na několik typů např. chemiluminiscenci, bioluminiscenci, elektroluminiscenci či fotoluminiscenci. V případě chemiluminiscence je část energie chemické reakce přeměněna na světlo, pokud k tomuto jevu dochází v živém systému jedná se o bioluminiscenci. U elektroluminiscence je zdrojem excitační energie aplikace elektrického pole a u fotoluminiscence UV, viditelné nebo infračervené záření.<sup>[10, 12]</sup>

### 1.1.1 Fotoluminiscence

Fotoluminiscenci lze na základě doby života excitovaného stavu rozdělit na fluorescenci a fosforescenci.<sup>[13]</sup> Oba pojmy lze vysvětlit pomocí Jablonského diagramu (**Obrázek 2**).



**Obrázek 2:** Jablonského diagram (převzato z lit.<sup>[14]</sup> a přeloženo)

Fluorescence je radiační proces, při kterém molekula absorbuje elektromagnetické záření určité vlnové délky. Po absorpci molekula přechází ze základního stavu  $S_0$  do excitovaného stavu  $S_1$  (**Obrázek 2**, modrá šipka). Následně se molekula vrací do základního stavu  $S_0$  (zelená šipka), přičemž část absorbované energie vyzařuje ve formě fluorescence a část této energie je uvolněna nezářivými přenosy. Nezářivý přenos může být uskutečněn intramolekulární redistribucí energie mezi dostupnými elektronickými a vibračními stavy, kdy první fází je

vnitřní konverze (IC) a druhou vibrační relaxace (VR). V důsledku nezářivých přenosů je vyzářeno méně energie ve formě fluorescence, než bylo absorbováno excitujícím světlem.<sup>[12–14]</sup>

Dle kvantové teorie je světlo absorbováno v diskrétních hladinách (kvantech) a energie kvanta ( $E$ ) souvisí s frekvencí absorbovaného vlnění ( $\nu$ ) (Rovnice 1). Mezi frekvencí a vlnovou délkou existuje nepřímá úměra ve smyslu rovnice 2.<sup>[13]</sup>

$$E = h\nu \quad (1)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

Spojením rovnic (1) a (2) lze získat rovnici (3).

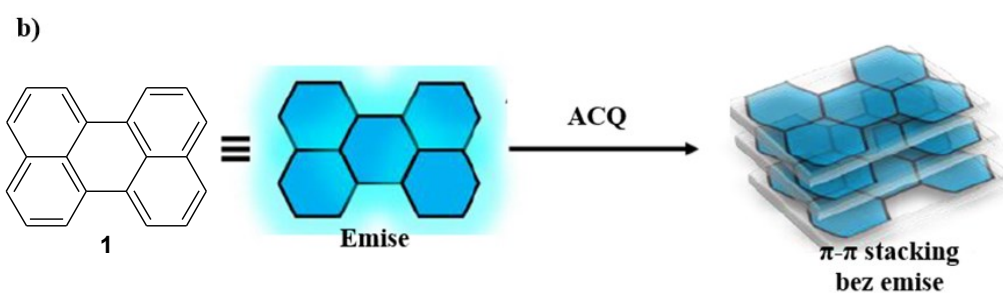
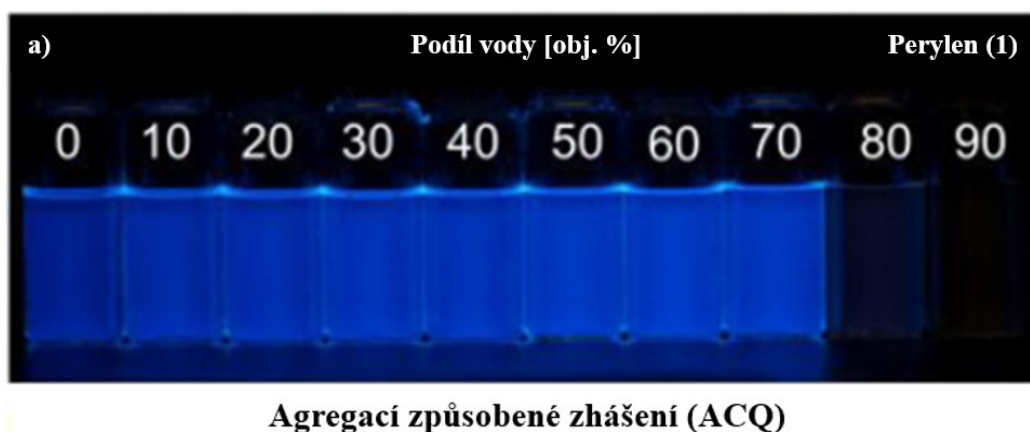
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

Planckova konstanta ( $h$ ) a rychlost světla ( $c$ ) jsou konstanty, energie ( $E$ ) se mění nepřímo k vlnové délce ( $\lambda$ ). Protože je ve formě fluorescence vyzářeno méně energie, než bylo absorbováno, je vlnová délka ( $\lambda$ ) fluorescence delší než vlnová délka absorbovaného světla, což je v souladu s rovnicí (3).<sup>[13]</sup>

Mechanismus fosforescence se od fluorescence liší způsobem návratu do základního stavu  $S_0$ . Po přechodu molekuly do excitovaného stavu mohou nastat dvě situace. První z nich nastává, pokud se excitovaný elektron vrací na základní hladinu  $S_0$  beze změny spinu (přechod  $S_1 \rightarrow S_0$ ), dochází k fluorescenci. Pokud je návrat excitovaného elektronu spojen s mezi-systémovým přechodem (ISC) dochází ke změně spinu ze singletu na triplet a molekula se nachází v metastabilním stavu ( $T_1$ ). Při přechodu  $T_1 \rightarrow S_0$  dochází k fosforescenci (**Obrázek 2**, červená šipka) a jedná se o přechod spinově zakázaný, proto i doba života tripletového excitovaného stavu je delší (typicky  $10^{-3}$  s) než singletového ( $10^{-8}$  s).<sup>[12, 13]</sup>

### 1.1.2 Agregací způsobené zhášení (ACQ) a agregací indukovaná emise (AIE)

Luminiscenční materiály mohou být teoreticky používány v plynném, kapalném či pevném stavu. Pro většinu praktických aplikací je však výhodné použití luminoforů v pevném stavu, např. ve formě tenkých filmů v OLEDs. V pevném stavu může docházet ke snížení či zvýšení emise oproti zředěným roztokům luminoforu. Většina organických luminoforů vykazuje emisi ve zředěných roztocích, naopak v koncentrovaných roztocích či v pevném stavu nikoliv. Tento jev je známý jako agregací způsobené zhášení (ACQ efekt) a lze ho vysvětlit pomocí **Obrázku 3** na molekule perylenu (**1**).<sup>[15, 16]</sup>

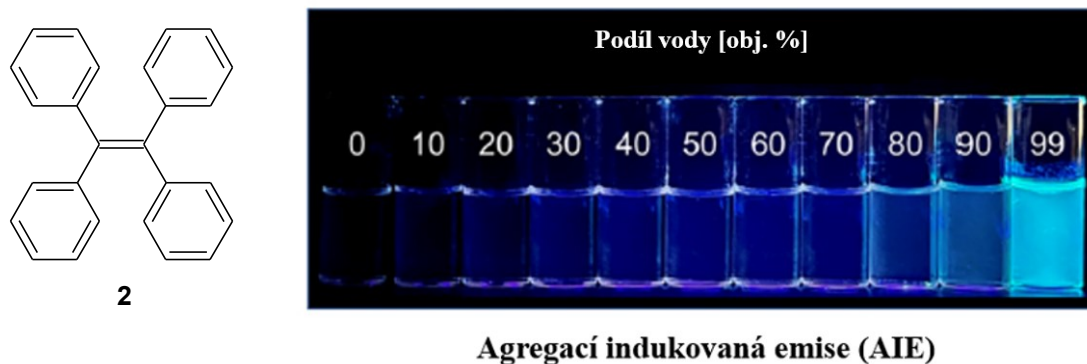


**Obrázek 3:** a) Fluorescenční chování perylenu (**1**) ve směsi THF/voda (převzato z lit.<sup>[15]</sup> a přeloženo),  
b) Mechanismus ACQ efektu (převzato z lit.<sup>[17]</sup> a přeloženo)

Pokud je perylen (**1**) rozpuštěn v tetrahydrofuranu (THF) vykazuje silnou luminiscenci (**Obrázek 3a**). Po postupném přidávání vody, ve které je perylen nerozpustný, se intenzita emise začíná snižovat. Při 90 objemových % vody dochází k úplnému zhášení emise v důsledku planární polycyklické aromatické struktury perylenu. Tyto vlastnosti umožňují molekulám perylenu shlukovat se uspořádaným způsobem do agregátů.<sup>[15]</sup> Molekuly se tedy nacházejí ve velké blízkosti, což má za následek intermolekulární  $\pi$ - $\pi$  stacking, a tedy stohování molekul na sebe (**Obrázek 3b**). K tomuto jevu dochází převážně u sloučenin s diskovitým nebo tyčinkovitým tvarem.  $\pi$ - $\pi$  Interakce způsobují, že excitovaná molekula přebytečnou energii uvolní nezářivým způsobem a v koncentrovaných roztocích či v pevném stavu dochází ke zhášení emise. Z tohoto důvodu je ACQ efekt velkou překážkou pro vývoj a použití luminiscenčních materiálů.<sup>[18, 19]</sup>

Mnoho výzkumných skupin vynaložilo značné úsilí zmírnit ACQ efekt. Byly vyvinuty různé chemické, fyzikální a inženýrské přístupy, například navázání rozvětvených řetězců či objemných skupin na aromatické jádro pro zabránění tvorby agregátů, avšak bez výrazného úspěchu. V mnoha případech docházelo pouze k částečnému nebo dočasnému omezení agregace. Bylo by tedy velmi přínosné vyvinout látky se silnou emisí v pevném stavu.<sup>[18, 20–22]</sup>

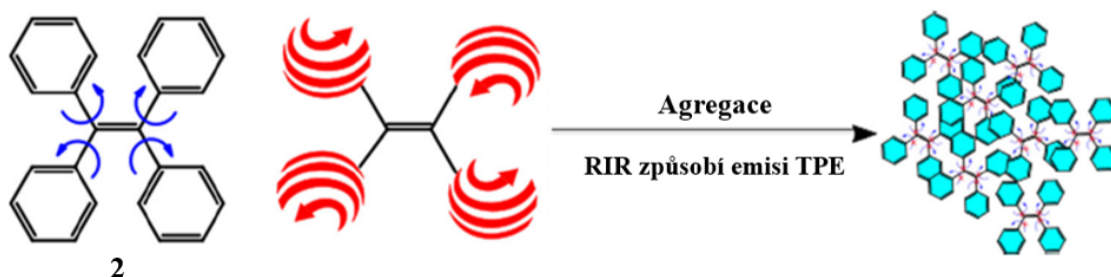
V roce 2001 byly objeveny sloučeniny, které nevykazovaly emisi ve zředěném roztoku, naopak v agregovaném stavu byla pozorována silná luminiscence. Tvorba agregátů tedy vyvolává emisi, proto byl tento jev nazván agregací indukovaná emise (AIE efekt). Tento efekt znázorňuje **Obrázek 4**.<sup>[21, 23]</sup>



**Obrázek 4:** Fluorescenční chování tetrafenylethylenu (**2**) ve směsi THF/voda (převzato z lit.<sup>[23]</sup> a přeloženo)

Tetrafenylethylen (**2**) je typický AIEgen. V roztoku THF nedochází k emisi, protože energie excitovaného stavu je uvolňována nezářivě formou intramolekulárních rotací či vibrací. Se zvyšujícím se množstvím vody v roztoku však začíná docházet k tvorbě agregátů a emise se postupně dramaticky zvyšuje. Při agregaci dochází ke vzájemným interakcím, které omezují intramolekulární pohyb. V důsledku těchto interakcí se zvyšuje emise, protože je zabráněno uvolnění energie nezářivým způsobem. Mechanismus AIE efektu je vysvětlován pomocí omezení intramolekulárního pohybu (RIM), který zahrnuje omezení intramolekulární rotace (RIR) a omezení intramolekulární vibrace (RIV).<sup>[23]</sup>

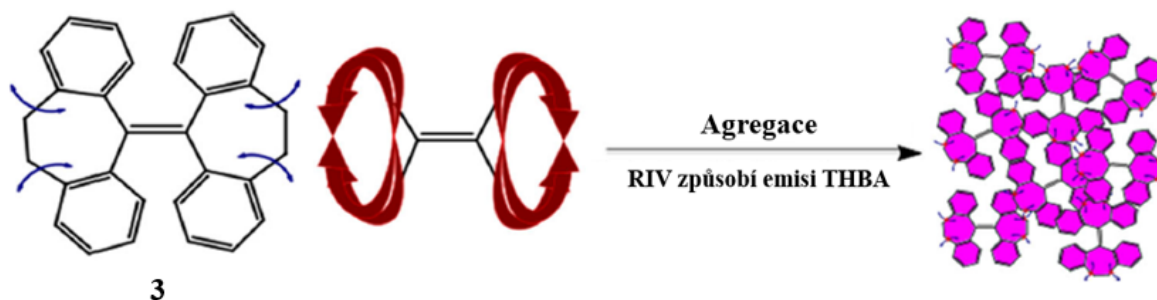
Omezení intramolekulární rotace (RIR) ilustruje **Obrázek 5**. Molekula tetrafenylethylenu (**2**) disponuje dvojnou vazbou a čtyřmi fenylovými kruhy. Dvojná vazba je statorem a fenylové kruhy rotory. Ve zředěném roztoku není pozorována prakticky žádná emise. Dynamická rotace fenylových jader (**Obrázek 5**, modré šipky) kolem olefinického statoru umožňuje neradiační uvolnění energie.<sup>[15]</sup>



**Obrázek 5:** Mechanismus RIR u tetrafenylethylenu (**2**) (převzato z lit.<sup>[18]</sup> a přeloženo)

Začne-li docházet k agregaci, uplatní se právě omezení intramolekulárního pohybu aromatických rotorů, které navíc nedovolují zaujmout planární konformaci. Volný pohyb rotorů je v důsledku blízkosti sousedních skupin a molekul omezen, což zabraňuje neradiačnímu uvolnění energie. Neplanární struktura tetrafenylethylenu v agregovaném stavu omezuje intermolekulární  $\pi$ - $\pi$  stacking a způsobuje tak vysokou emisi v agregovaném stavu. Pro externí aktivaci a ověření mechanismu RIR byla provedena řada experimentů (snížení teploty, zvýšení viskozity, použití tlaku a další), které potvrzují RIR proces.<sup>[15, 18, 20, 24, 25]</sup>

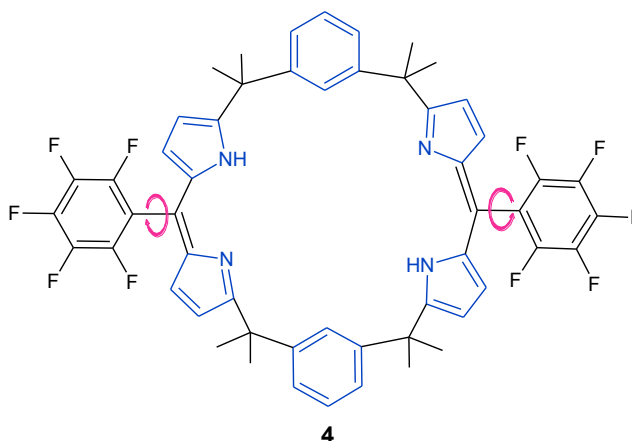
Existují i molekuly bez skupin plnicích funkci rotorů, a přesto jsou AIE aktivní. Jejich AIE efekt nelze tedy vysvětlit RIR mechanismem. Mezi takové molekuly patří například 10,10',11,11'-tetrahydro-5,5'-bidibenzo[*a,d*][7]annulenylden (THBA) (**3**). U této látky se uplatňuje omezení intramolekulární vibrace (RIV)<sup>[15, 24]</sup>, které znázorňuje **Obrázek 6**.



**Obrázek 6:** Mechanismus RIV u THBA (**3**) (převzato z lit.<sup>[18]</sup> a přeloženo)

Sloučenina THBA (**3**) se skládá ze dvou pružných částí, v každé z nich jsou dvě fenylová jádra ohebně spojena. Obě části jsou nekoplanární a molekula se nachází v anti-konformaci. Fenylovým kruhům je v roztoku umožněno dynamicky se ohýbat nebo vibrovat, tím molekula uvolňuje získanou energii nezářivě. V agregovaném stavu, v důsledku prostorového omezení, dochází k omezení intramolekulární vibrace. Neradiačnímu uvolnění energie je zabráněno a THBA díky RIV procesu vykazuje silnou emisi v agregovaném stavu.<sup>[24]</sup>

V závislosti na struktuře se u některých molekul mohou uplatňovat oba procesy. Spojení RIR a RIV se poté označuje obecně jako omezení intramolekulárního pohybu (RIM). RIR a RIV mechanismy se vzájemně nevylučují, naopak mohou společně vést ke zvýšení AIE efektu. Příklad takové sloučeniny je uveden na **Obrázku 7**.<sup>[15, 18]</sup>



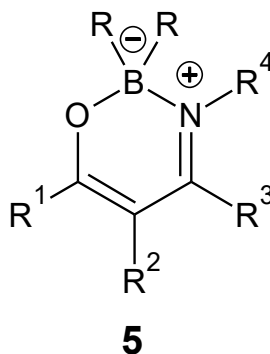
**Obrázek 7:** Makrocyclický luminofor **4** s RIM procesem

Sloučeniny vykazující RIM musí mít vibrační jádro a skupiny schopné rotace. U makrocyclického luminoforu **4** na **Obrázku 7** růžové šipky znázorňují skupiny schopné rotace a modře jsou vyznačeny části schopné vibrace.<sup>[18]</sup>

Sloučeniny vykazující AIE efekt nacházejí uplatnění v elektroluminiscenčních zařízeních, fluorescenčních senzorech, zobrazování buněk, biologických sondách, kapalných krystalech, detekci iontů a v mnoha dalších oblastech. Dříve platilo, že pokud sloučenina nevyzařovala emisi ve formě roztoku nebyla ani dobrým emitorem v pevném stavu. Toto tvrzení však objev AIE efektu úplně vyvrací a špatný emitore v roztoku tak nemusí být „zbytečným kamenem“, ale může se stát „zářícím zlatem“.<sup>[15, 25]</sup>

## 1.2 Luminiscenční vlastnosti OBN heterocyklů

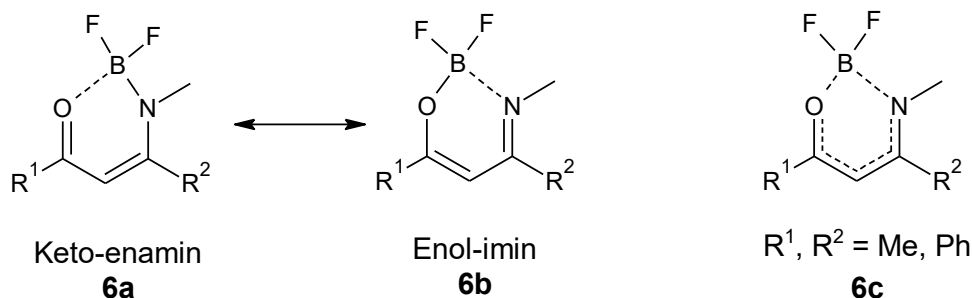
Oxazaboriny **5**, také označovány jako boron ketimináty, jsou tetrakoordinované šestičlenné sloučeniny boru obsahující uspořádání O–B–N.<sup>[26]</sup> Obecnou strukturu těchto sloučenin znázorňuje **Obrázek 8**.



**Obrázek 8:** Obecná struktura oxazaborinů **5**

Ve srovnání s trikoordinovanými sloučeninami boru jsou oxazaboriny stabilní na vzduchu. Tuto stabilitu zajišťuje přítomnost koordinační vazby vytvořené mezi volným atomovým orbitalem atomu boru a elektronovými páry atomů N a O.<sup>[27]</sup>

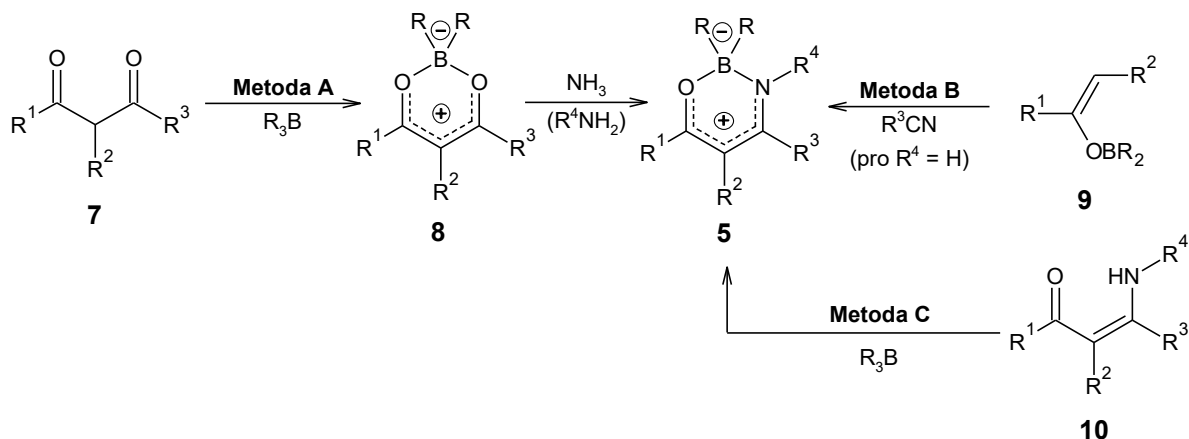
Studiem struktury oxazaborinů se zabývala skupina japonských vědců.<sup>[28]</sup> Oxazaboriny se mohou nacházet ve formě keto-enaminu **6a** nebo enol-iminu **6b** (**Obrázek 9**).



**Obrázek 9:** Rezonanční struktury oxazaborinů

Bylo zjištěno, že forma keto-enaminu **6a** a enol-iminu **6b** jsou zastoupeny srovnatelně,  $\pi$  elektronová hustota je delokalizována, což zobrazuje struktura **6c**. Pomocí rentgenové strukturní analýzy bylo dokázáno, že v pevném stavu převládá struktura enol-iminu **6b**.<sup>[27, 28]</sup>

Následující **Schéma 1** představuje tři pravděpodobně nejznámější způsoby přípravy oxazaborinů **5**.



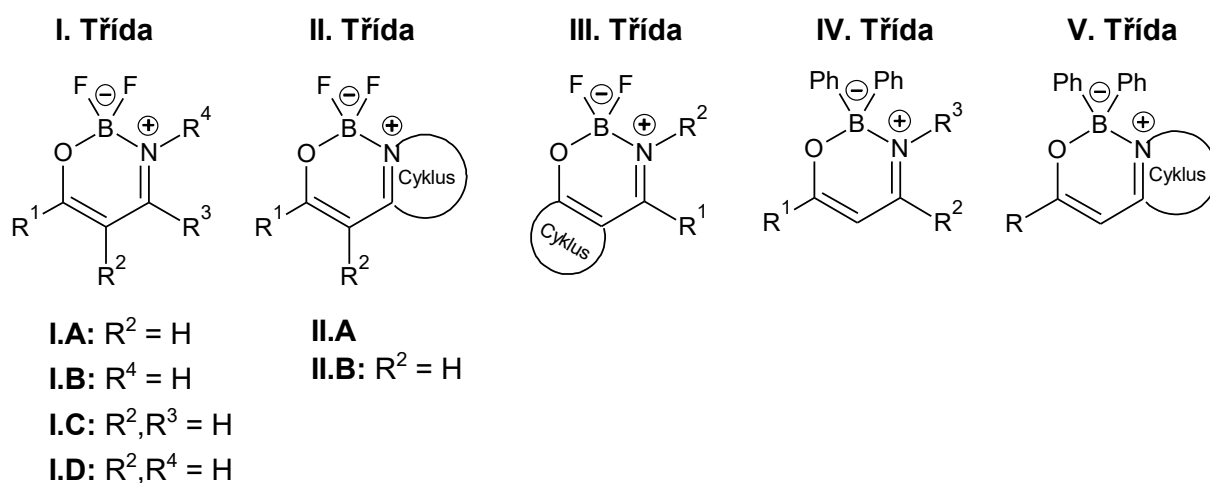
**Schéma 1:** Možnosti přípravy oxazaborinů **5**

**Metoda A** vychází z 1,3-diketonu **7**, ze kterého následně vzniká boron diketonát **8**, jehož kyslík je následně reakcí s amoniakem/aminem nahrazen za dusík. V případě **metody B** se jedná o reakci vinyl-oxyboranu **9** s nitrilem. Nejpoužívanějším způsobem přípravy oxazaborinů **5** je **metoda C**, která vychází z  $\beta$ -enaminonu **10**.<sup>[27]</sup>



Oxazaboriny mohou být i AIEgeny. AIE efekt je vysvětlován omezením intramolekulárního pohybu (RIM), a tedy procesy RIR a RIV současně. Ve zředěném roztoku může centrální heterocyklus volně vibrovat a substituenty rotovat, excitovaný stav je tak deaktivován nezářivě. V agregovaném stavu se uplatňuje RIM proces a v důsledku neplanární struktury je zabráněno intermolekulárním  $\pi$ - $\pi$  interakcím, získaná energie je poté uvolněna ve formě fluorescence.<sup>[15]</sup>

Byla připravena celá řada sloučenin na bázi OBN heterocyklů, proto jsou v rámci této práce rozděleny dle substituce heterocyklu do následujících tříd (**Obrázek 10**).

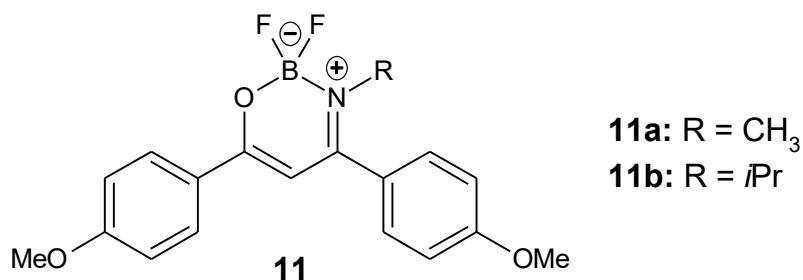


**Obrázek 10:** Rozdělení OBN heterocyklů do tříd

## 1.2.1 OBN heterocykly I. Třídy

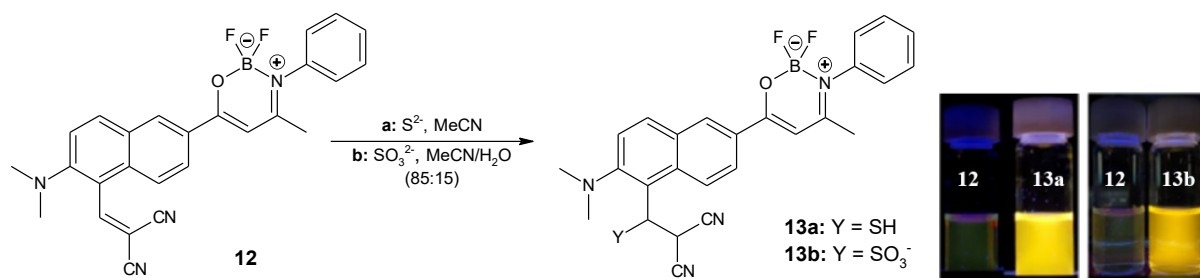
### 1.2.1.1 I.A Třída

Japonští vědci syntetizovali a charakterizovali oxazaboriny **11**, jejichž strukturu demonstruje **Obrázek 11**. Obě látky patří mezi AIEgeny. V roztoku THF je jejich luminiscence velmi slabá, ale ve směsi rozpouštědel THF/voda (1:9 v/v) dochází ke zvýšení intenzity emise. Analogický boron diketonát vykazuje luminiscenční vlastnosti jako běžné fluorofory, tj. silnou modrou fluorescenci v roztoku THF, která je následně v pevném stavu vlivem ACQ efektu zhasena.<sup>[29]</sup>



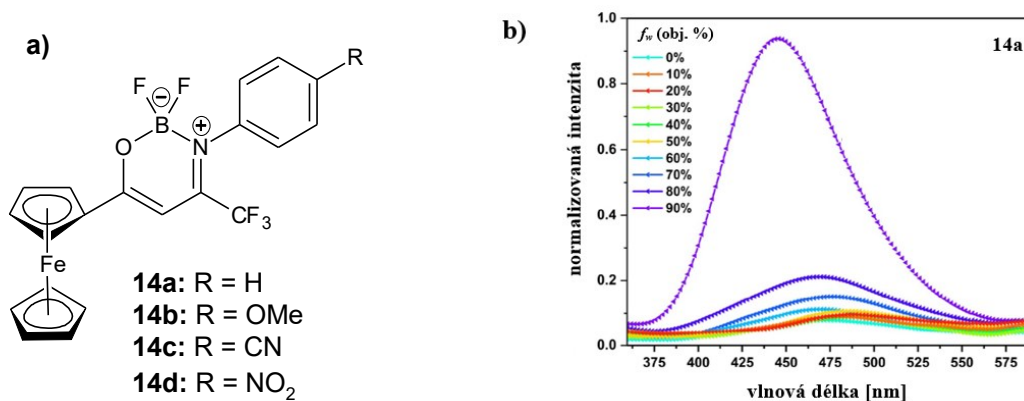
**Obrázek 11:** Struktury oxazaborinů **11**

Siřičitany i sulfidy jsou anionty běžně se vyskytující v potravinách a biologických či průmyslových procesech. Jejich nadměrné množství může v lidském organismu vyvolat fyziologické poruchy. Existuje několik málo sond schopných selektivně detekovat oba anionty, mezi něž patří i látka **12** založená na dimethylaminonaftalen-oxazaborinovém fluoroforu a dikyanvinylovém reakčním místě (**Schéma 2** nalevo). **Schéma 2** nezobrazuje pouze strukturu, ale navrhuje i mechanismus detekce obou aniontů. Po nukleofilní adici aniontu na vinylovou vazbu dochází k jasně oranžové fluorescenci. Toto chování lze vysvětlit rozdílnými elektronickými vlastnostmi před a po tvorbě aduktů **13**. Přítomnost silně elektron-akceptorní dikyanvinylové skupiny na elektron-donorní části molekuly přerušuje přenos intramolekulárního náboje, což má za následek slabou fluorescenci. Po adici aniontu je však bráněno vlivu dikyanvinylové skupiny tvorbou aduktů **13** nukleofilní adicí a dochází k obnově fluorescence. Tento mechanismus je podpořen i protonovými NMR spektry produktů **13**, kdy došlo k vymizení singletu vinylového vodíku ( $\delta = 9,20$  ppm) a vzniku nového signálu s chemickým posunem 5,78 ppm (**13a**) a v případě **13b** 6,06 ppm.<sup>[30]</sup>



**Schéma 2:** Struktura sloučeniny **12**, mechanismus detekce  $\text{S}^{2-}$  a  $\text{SO}_3^{2-}$  a fluorescenční chování látek **12** a **13** (převzato z lit.<sup>[30]</sup>)

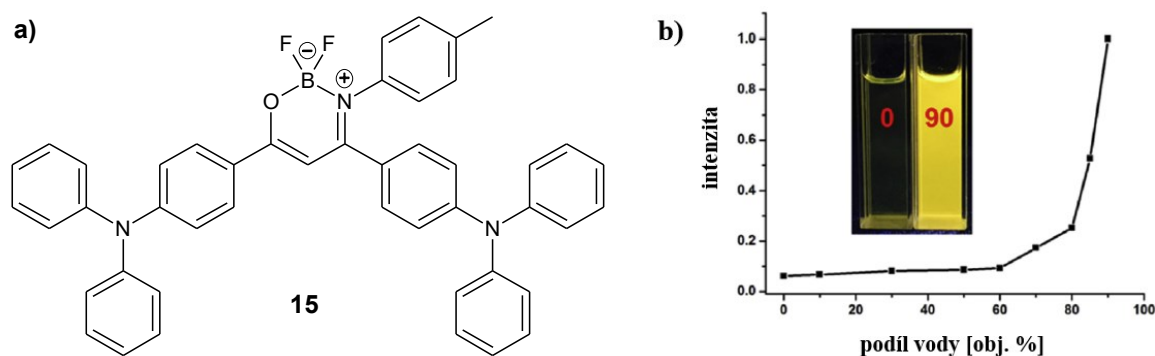
V roce 2021 byl publikován článek zabývající se syntézou i charakterizací čtyř boron ketiminátů **14** obsahujících ferrocenovou jednotku (**Obrázek 12a**). Sloučeniny **14** se chovají jako AIEgeny, v roztoku MeCN byla fluorescence slabá a přidávkem vody se postupně zvyšovala (**Obrázek 12b**).<sup>[31]</sup>



**Obrázek 12:** a) Struktury látek **14**, b) Změna intenzity emise látky **14a** v závislosti na množství vody ve směsi MeCN/ $\text{H}_2\text{O}$  (převzato z lit.<sup>[31]</sup> a přeloženo)

**Obrázek 12b** znázorňuje dramatický nárůst intenzity fluorescence při 90 % vody ve směsi. Stejný trend byl pozorován i u ostatních oxazaborinů **14** a bylo zjištěno, že všechny látky **14** jsou AIE aktivní sloučeniny. Největší změna kvantového výtěžku ve směsi MeCN/H<sub>2</sub>O (1:9 v/v) oproti čistému roztoku MeCN byla pozorována u látky **14d**.<sup>[31]</sup>

V roce 2016 byla připravena a charakterizována sloučenina s elektron-donorní trifenylaminovou jednotkou a elektron-akceptorním OBN heterocyklem **15** (**Obrázek 13a**). Její AIE aktivita byla studována ve směsi THF/voda. Pokud podíl vody ve směsi dosáhl hodnoty 90 %, intenzita fluorescence byla skoro 30× vyšší v porovnání s čistým roztokem THF a sloučenina **15** v důsledku tvorby agregátů vyzařovala pod UV světlem jasně žlutou emisi (**Obrázek 13b**).<sup>[32]</sup>



**Obrázek 13:** a) Struktura OBN heterocyklu **15**, b) Normalizovaný graf intenzity emisí látky **15** (převzato z lit.<sup>[32]</sup> a přeloženo)

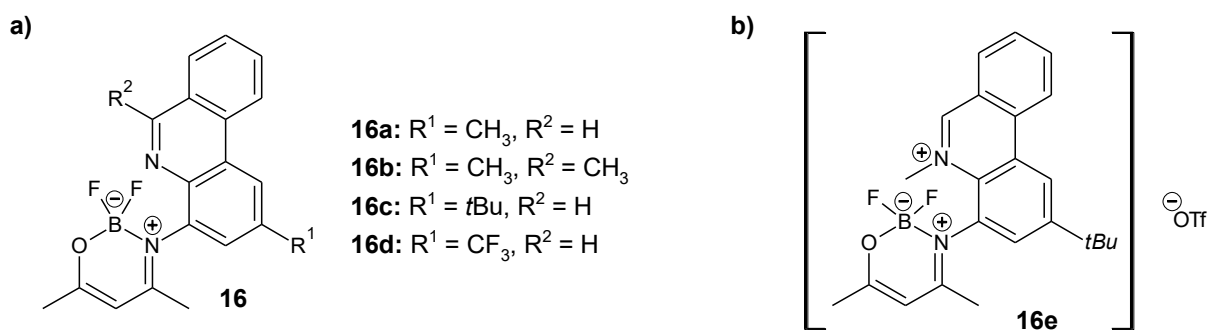
Ve vodě je látka **15** nerozpustná a při vysoké koncentraci vody ve směsi dochází k přeměně dispergovaného stavu v čistém THF na agregované částice, které byly charakterizovány pomocí dynamického rozptylu světla a skenovacího elektronového mikroskopu. Tyto techniky potvrdily jako hlavní složku ve směsi právě nanoagregáty. U sloučeniny **15** byl zjišťován i vliv viskozity rozpouštědla a teploty na intenzitu fluorescence. Bylo zjištěno, že vysoce viskózní rozpouštědla (ethylenglykol, glycerol) i snižování teploty zabraňují intramolekulární rotaci způsobující neradiační proces a tím dochází ke zvyšování intenzity fluorescence.<sup>[32]</sup>

Sloučeniny s neplanární strukturou, AIE povahou a konjugovaným systémem D- $\pi$ -A s charakterem ICT (přenos intramolekulárního náboje) mohou disponovat mechano-fluorochromismem (MFC), tedy změnou fluorescenčního chování v závislosti na vnějších podnětech (rozetření, drcení, stlačení). Pokud byla krystalická forma syntetizované látky **15** ozářena UV světlem, emitovala jasně žlutě. Po rozetření docházelo ke vzniku amorfni formy a změně barvy emise na oranžovou, která se po vystavení parám DCM vrátila na původní žlutou. Látka **15** tedy vykazuje předpokládané MFC chování (**Obrázek 14**).<sup>[32]</sup>



**Obrázek 14:** Mechanofluorochromní chování látky **15** (převzato z lit.<sup>[32]</sup> a přeloženo)

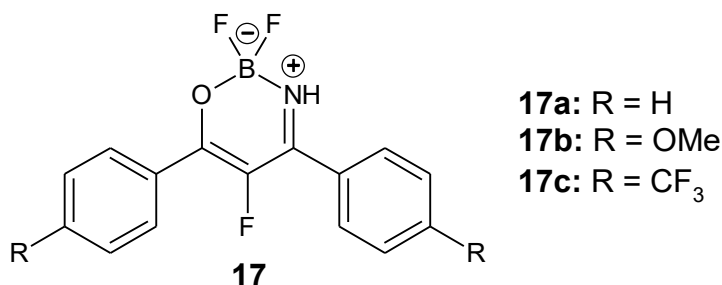
Lozada a spolupracovníci připravili čtyři nové oxazaboriny **16** substituované na atomu dusíku fenantridinovou jednotkou (**Obrázek 15a**). Sloučeniny **16a–d** v roztoku DCM vyzařují pouze slabou emisi v důsledku neradiačního uvolnění energie prostřednictvím volné rotace navázaného *N*-heterocyklu na atomu dusíku. Sloučenina **16e**, která vzniká z **16c** methylací fenantridinového dusíku vykazuje v roztoku silnou emisi způsobenou omezením volné rotace fenantridinové jednotky. Při teplotě  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  všech pět sloučenin disponuje fluorescencí i fosforescencí. Bylo zjištěno, že poměr intenzit fluorescence a fosforescence u látky **16c** je přibližně 1:4. Pokud byla provedena methylace tento poměr se otočil ve prospěch fluorescence. Methylace rovněž zpomaluje rychlost ISC což vede k nárůstu intenzity fluorescence látky **16e** oproti **16c**.<sup>[33]</sup>



**Obrázek 15:** a) Struktury sloučenin **16a–d**, b) struktura látky **16c** po methylaci

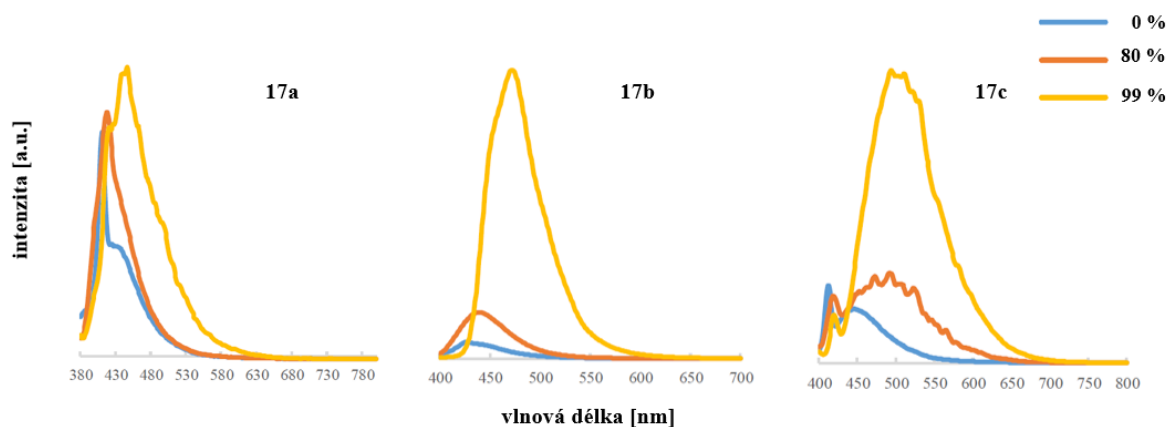
### 1.2.1.2 I.B Třída

Skupina vědců poprvé syntetizovala a studovala fluorescenční vlastnosti  $\alpha$ -fluorovaných boron ketiminátů **17**, jejichž struktura je zobrazena na **Obrázku 16**.<sup>[34]</sup>



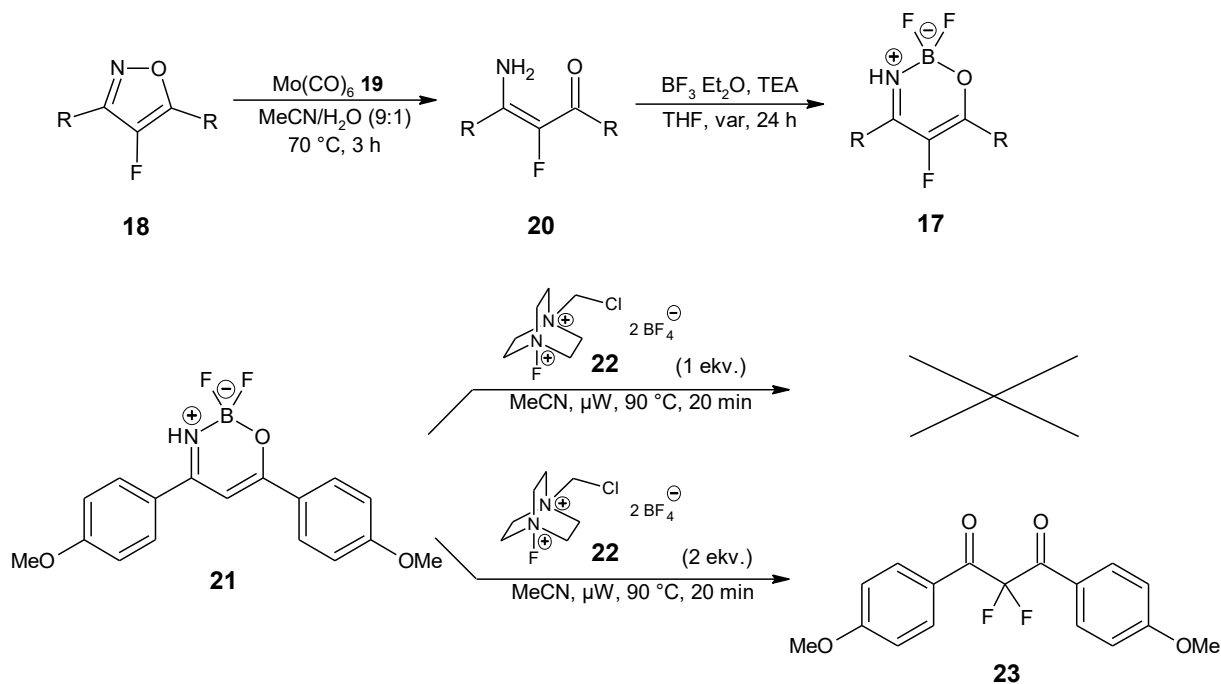
**Obrázek 16:** Struktury  $\alpha$ -fluorovaných boron ketiminátů **17**

Fluorescenční spektra byla studována ve směsi THF/voda. Z **Obrázku 17** vyplývá, že se zvyšujícím se obsahem vody v roztoku dochází ke zvyšování emise všech oxazaborinů **17**. Připravené  $\alpha$ -fluorované boron ketimináty **17** vykazují AIE efekt. Intenzity fluorescence jsou v porovnání s jejich nefluorovanými analogy nižší.<sup>[34]</sup>



**Obrázek 17:** Fluorescenční spektra oxazaborinů **17** (převzato z lit.<sup>[34]</sup> a přeloženo)

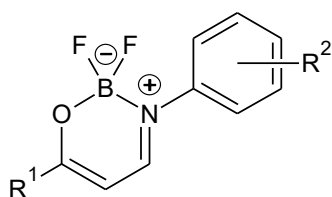
Syntéza sloučenin **17** vycházela z příslušných  $\alpha$ -fluorovaných  $\beta$ -enaminonů **20** (**Schéma 3**), které byly získány otevřením kruhu isoxazolu **18** za účasti  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (**19**). Selektivní fluorace nefluorovaného oxazaborinu **21** nebyla úspěšná, při použití 1 ekvivalentu Selectfluoru **22** nedocházelo ke vzniku produktu a při použití 2 ekvivalentů vznikal  $\alpha,\alpha$ -difluorovaný diketon **23**.<sup>[34]</sup>



**Schéma 3:** Syntéza  $\alpha$ -fluorovaných boron ketiminátů **17**

### 1.2.1.3 I.C Třída

V článku publikovaném v roce 2022 skupina vědců syntetizovala celkem 26 nových oxazaborinů, u nichž studovala fotofyzikální a optické vlastnosti. Všechny sloučeniny jsou špatně rozpustné v DCM,  $\text{CHCl}_3$  a EtOH, ale dobře rozpustné v DMSO, DMF, THF či dioxanu. Emisní maxima ve zředěném DMSO se nacházela v rozmezí 445–569 nm s kvantovými výtěžky 0,2–29,2 %. Detailní studie AIE aktivity ve směsi DMSO/voda byla provedena u sedmi vybraných oxazaborinů **24** (Obrázek 18).<sup>[35]</sup>



**24**

**24a:**  $\text{R}^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = 4\text{-CN}$

**24b:**  $\text{R}^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = 2,4\text{-diCl}$

**24c:**  $\text{R}^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = 2,4,6\text{-triCl}$

**24d:**  $\text{R}^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = 2\text{-Cl}$

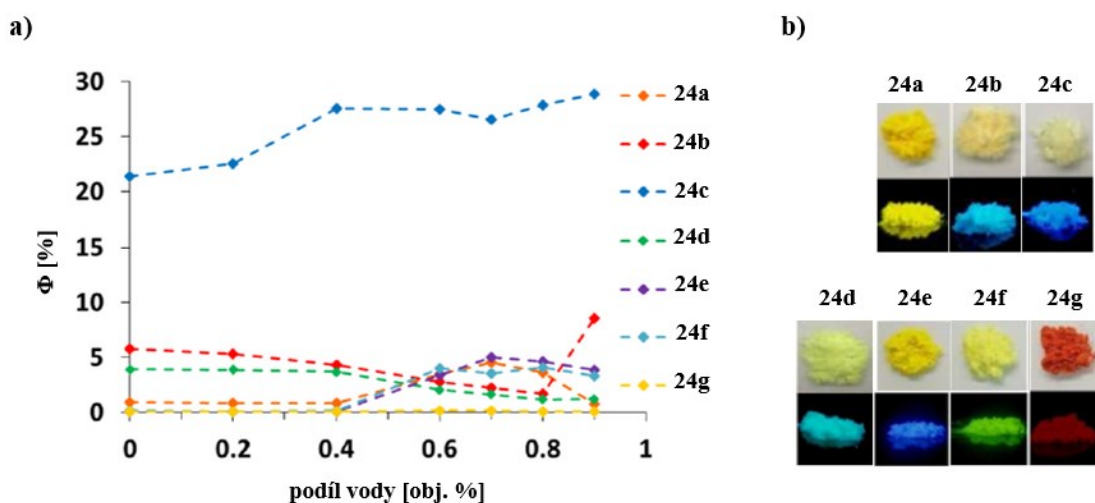
**24e:**  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = 4\text{-OMe}$

**24f:**  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = 4\text{-CF}_3$

**24g:**  $\text{R}^1 = \text{kumarin-3-yl}$ ,  $\text{R}^2 = 4\text{-OMe}$

Obrázek 18: Struktury oxazaborinů **24**

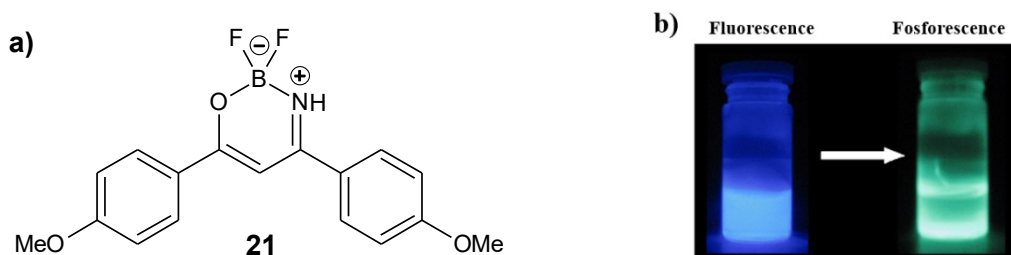
Obrázek 19a demonstruje chování vybraných sloučenin při zvyšujícím se podílu vody ve směsi DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$ . Látky **24d** a **24g** vykazují slabou emisi, která se přidavkem vody prakticky nemění. Tyto sloučeniny nejsou AIEE aktivní. V případě sloučenin **24a** a **24e** se kvantové výtěžky při určitém množství vody zvýší a následně sníží. U látky **24b** se kvantový výtěžek naopak nejdříve sníží při podílu vody 80 % a poté se zvýší pětkrát. Sloučeniny **24a**, **24e** a **24b** jsou tedy AIEE aktivní pouze ve specifických poměrech vody ve směsi DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$ . AIEE aktivní jsou látky **24c** a **24f**, jejich kvantový výtěžek se zvyšujícím se obsahem vody roste. Obrázek 19b znázorňuje látky **24** v pevném stavu na denním světle a po ozáření UV.<sup>[35]</sup>



Obrázek 19: a) Grafická závislost kvantového výtěžku látek **24** na podílu vody ve směsi DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$ , b) Sloučeniny **24** na denním světle a pod UV zářením (převzato z lit.<sup>[35]</sup> a přeloženo)

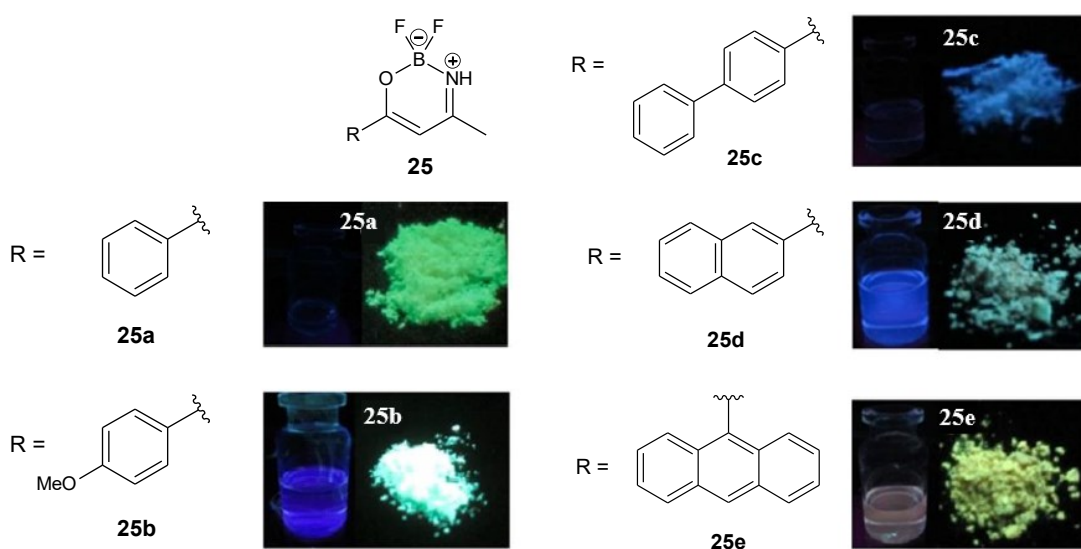
### 1.2.1.4 I.D Třída

Boron ketiminát **21** na **Obrázku 20a** je AIE aktivní. Jeho AIE aktivita byla potvrzena při měření závislosti optických vlastností na viskozitě rozpouštědla i teplotě. Při zvýšení viskozity prostředí i snížení teploty docházelo ke zvýšení intenzity emise. Při měření za nízkých teplot ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) v 2-methyltetrahydrofuranu byla pozorována po 10  $\mu\text{s}$  od excitace i fosforescence (**Obrázek 20b**).<sup>[29]</sup>



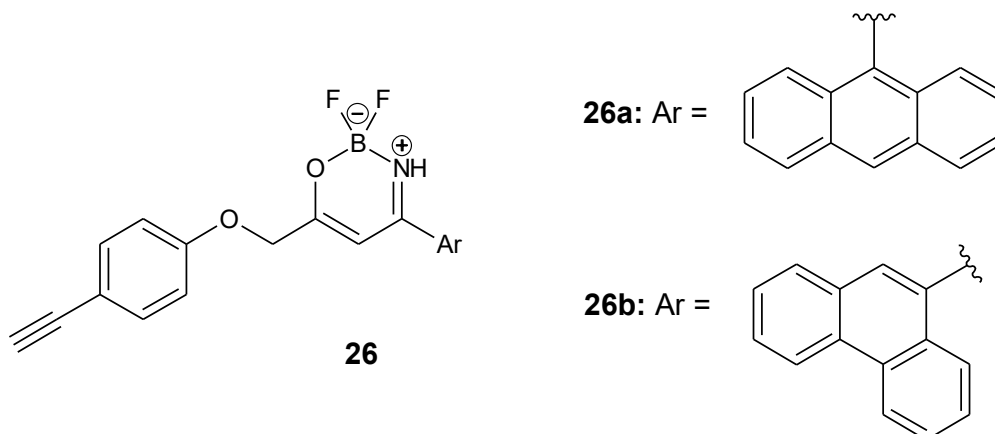
**Obrázek 20:** a) Struktura sloučeniny **21**, b) Fluorescence a fosforescence sloučeniny **21** (převzato z lit.<sup>[29]</sup> a přeloženo)

V rámci ruského článku byly zjišťovány fluorescenční vlastnosti oxazaborinů **25** (**Obrázek 21**). U žádné sloučeniny **25** nebyl pozorován výrazný nárůst hodnoty kvantového výtěžku luminiscence při přechodu z roztoku do pevného stavu. Autoři se domnívají, že dochází ke dvěma konkurenčním procesům. RIR proces substituentu R způsobuje krystalizaci indukovanou emisí (CIE). Dochází ale také k tvorbě excimerů mezi molekulami, a tedy k jejich překryvu, což má za následek agregací způsobené zhašení. Pokud byla na atomu dusíku přítomna methylskupina, kvantový výtěžek v pevném stavu byl vyšší než v roztoku a docházelo pouze k omezení rotace substituentu R.<sup>[36]</sup>



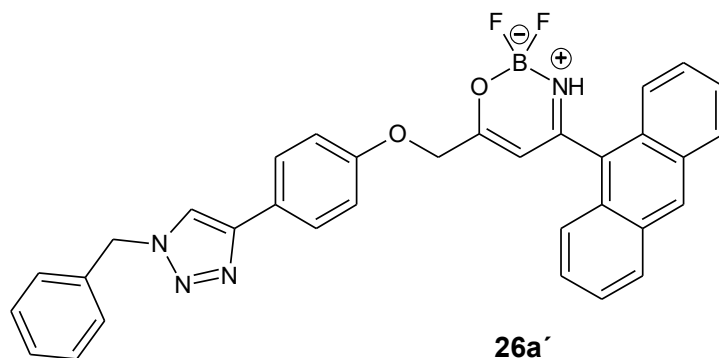
**Obrázek 21:** Struktury oxazaborinů **25** a jejich fluorescenční chování v roztoku a v pevné fázi (převzato z lit.<sup>[36]</sup>)

S využitím Sonogashirovy cross-couplingové reakce byly získány následující dvě látky **26** (Obrázek 22).<sup>[37]</sup>



Obrázek 22: Struktury sloučenin **26**

Fluorescenční kvantový výtěžek v roztoku DCM byl u sloučeniny **26a** 2,5× vyšší než u látky **26b**. Tento rozdíl lze vysvětlit existencí neradiačního uvolnění energie prostřednictvím rotace aromatického substituentu. Výpočtem bylo zjištěno, že rotační bariéra anthracenové jednotky je vyšší než fenanthrenové. Pro fenanthrenový substituent je snazší volně rotovat kolem C–C vazby, což může vysvětlovat nižší kvantový výtěžek látky **26b** v roztoku oproti látce **26a**. Látka **26a** byla dále podrobena 1,3-dipolární cykloadici s benzyl-azidem, kdy byl získán požadovaný žlutě fluoreskující cykloadukt **26a'** (Obrázek 23). Úspěch tohoto experimentu předurčuje tyto sloučeniny pro použití v tzv. click reakcích pro biologické monitorování.<sup>[37]</sup>



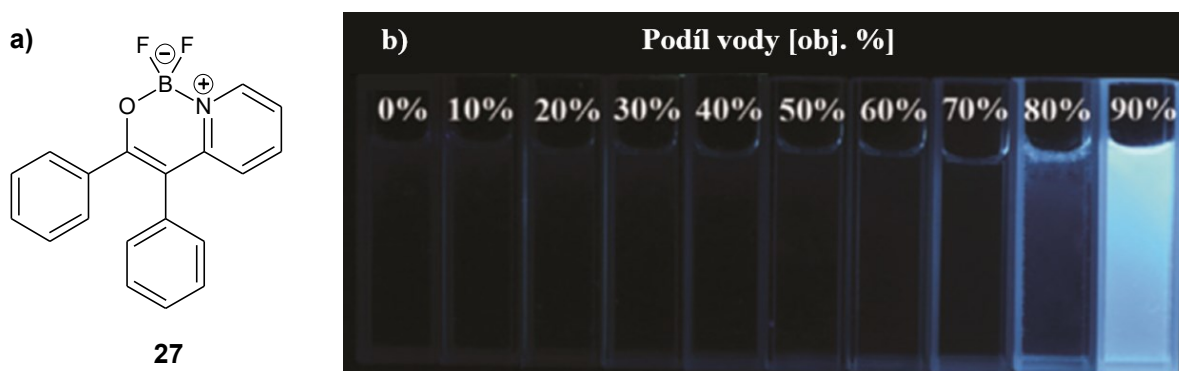
Obrázek 23: Struktura cykloaduktu **26a'**



## 1.2.2 OBN heterocykly II. Třídy

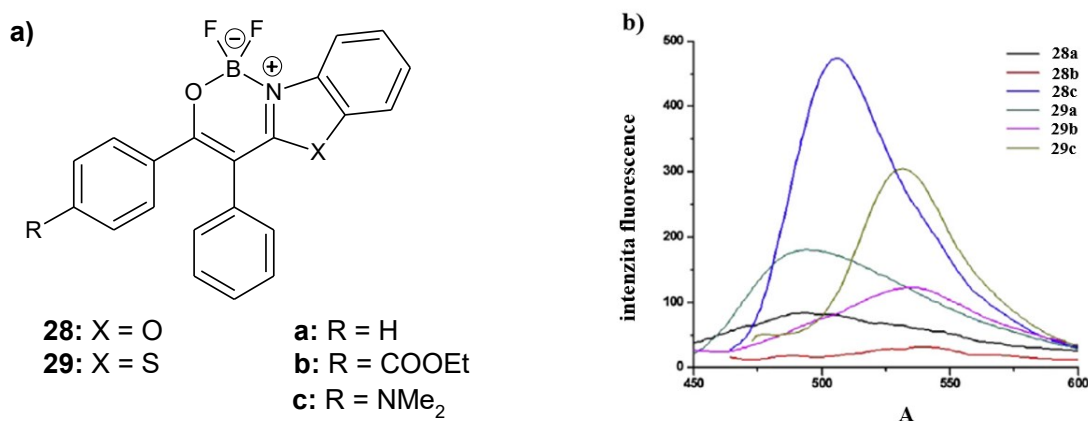
### 1.2.2.1 II.A Třída

Wu a spolupracovníci připravili a charakterizovali sloučeninu **27**, jejíž strukturu demonstruje **Obrázek 24a**. Autoři měřili kvantový výtěžek v roztoku i pevném stavu a zjistili, že v organických rozpouštědlech s nízkou viskozitou kvantový výtěžek nepřevyšoval 1 % v důsledku intramolekulární rotace zapříčiňující neradiační uvolnění energie. V prostředí s vyšší viskozitou (glycerol) je bráněno neradiační relaxaci rotací fenylových jader ( $\Phi = 8\%$ ). AIE aktivita dané sloučeniny **27** byla studována ve směsi THF/voda (**Obrázek 24b**). V čistém THF je intenzita emise látky **27** velmi nízká a až s  $f_w = 80\%$  dochází k jejímu nárůstu. Při zvýšení objemového množství vody ve směsi na 90 % byla intenzita emise 57× vyšší než v čistém roztoku THF. Takto bylo prokázáno, že daný OBN heterocyklus **27** je AIE aktivní.<sup>[38]</sup>



**Obrázek 24:** a) Struktura látky **27**, b) Fluorescenční chování látky **27** ve směsi THF/voda pod UV světlem (převzato z lit.<sup>[38]</sup> a přeloženo)

Sloučeniny **28** a **29** syntetizované v rámci článku publikovaného v časopise Dyes and Pigments znázorňuje **Obrázek 25a**.

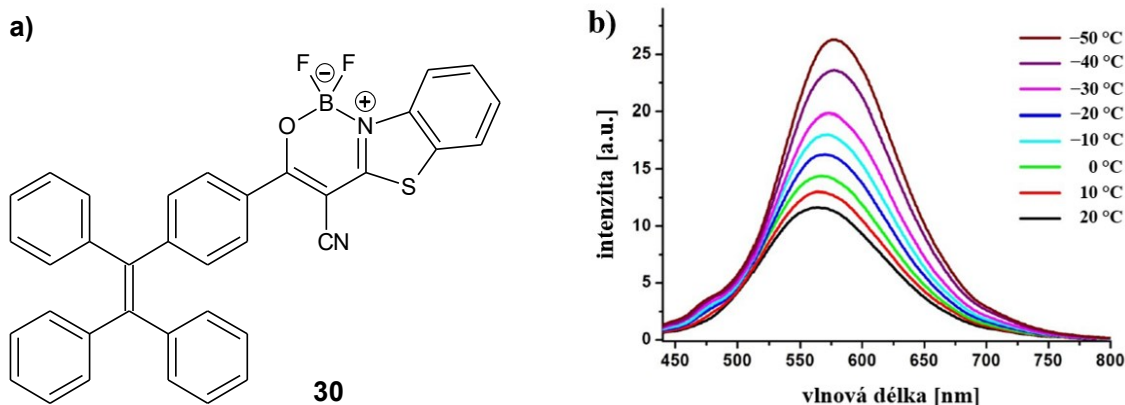


**Obrázek 25:** a) Struktury látek **28** a **29**, b) Fluorescenční spektra v pevné fázi (převzato z lit.<sup>[39]</sup> a přeloženo)

Pro studium AIE aktivity látek **28** a **29** byla změřena fotoluminiscenční spektra v roztoku THF i agregovaném stavu a bylo zjištěno, že všechny látky jsou AIE aktivní. Kvantové výtěžky v roztoku THF byly u látek **28** i **29** srovnatelné (1–1,4 %). Ve směsi THF/voda (10:90 %) se

kvantové výtěžky u všech sloučenin **28** i **29** zvýšily, v případě látek **c** až 14×. Autoři intenzivnější fotoluminiscenci v agregovaném stavu látek **c** oproti ostatním látkám přisuzují elektron-donorní dimethylaminoskupině. **Obrázek 25b** dokumentuje luminiscenční chování všech sloučenin **28** a **29** v pevném stavu.<sup>[39]</sup>

V rámci článku publikovaného v roce 2017 byla syntetizována sloučenina **30** typu D- $\pi$ -A (**Obrázek 26a**). Tato látka **30** obsahuje tetrafenylethylenovou jednotku, která má elektron-donorní charakter, není planární a obsahuje skupiny schopné rotace. Pro zvýšení elektron-akceptorní povahy OBN heterocyklu a sterické náročnosti byla do jeho polohy 5 navázána kyan skupina. V pevném stavu po ozáření UV tato sloučenina **30** vyzařovala výraznou žlutou fluorescenci, kdežto v roztoku THF nikoliv. Pro ověření AIE aktivity byly stanoveny kvantové výtěžky v roztoku i v pevné fázi a bylo zjištěno, že v agregovaném stavu je kvantový výtěžek 224× vyšší. U látky **30** byl studován i vliv viskozity rozpouštědla a teploty na intenzitu fluorescence. Bylo zjištěno, že vysoce viskózní rozpouštědlo i snížení teploty (**Obrázek 26b**) má za následek zvýšení intenzity fluorescence. Sloučenina **30** je tedy AIE aktivní v důsledku RIR mechanismu.<sup>[40]</sup>

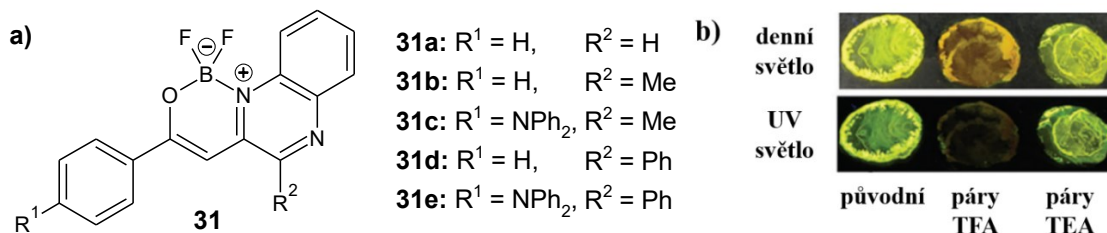


**Obrázek 26:** a) Struktura OBN heterocyklu **30**, b) Fluorescenční spektra látky **30** v THF při různých teplotách (převzato z lit.<sup>[40]</sup> a přeloženo)

### 1.2.2.2 II.B Třída

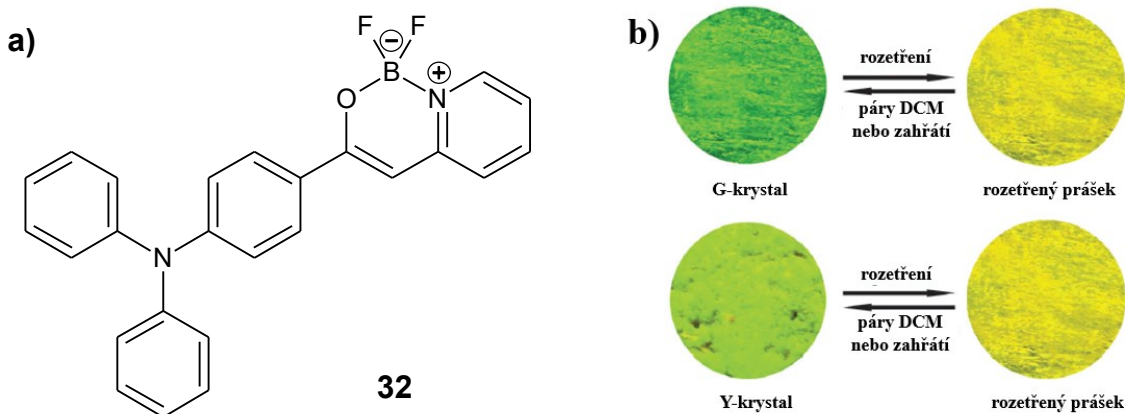
Syntéza OBN heterocyklů **31** na **Obrázku 27a** vycházela z chinoxalinového prekurzoru a příslušného methyl-benzoátu. Objemnost substituentu R<sup>2</sup> ovlivňuje hodnotu kvantového výtěžku v pevné fázi, a tedy látky s objemnější fenylovou skupinou (**31d**, **31e**) vykazovaly vyšší kvantové výtěžky. V roztoku CHCl<sub>3</sub> kvantové výtěžky klesaly v pořadí **31a** > **31b** > **31d** a v pevném stavu bylo pořadí opačné. Sloučeniny **31** mají potenciální využití jako fluorescenční přepínače v pevné fázi, bylo u nich totiž pozorováno neobvyklé acidochromní chování (**Obrázek 27b**). Po vystavení parám trifluoroctové kyseliny (TFA) došlo k červenému posunu absorpčních spekter a silnému zhášení fluorescence, kterou lze parami triethylaminu

(TEA) opět obnovit. Zhášení fluorescence kyselými parami je vysvětlováno protonací dusíku pyrazinové části, která má vliv na ICT a také na změnu krystalického stavu na amorfní.<sup>[41]</sup>



**Obrázek 27:** a) Struktury sloučenin **31**, b) Vliv par TFA a TEA na fluorescenční chování látky **31d** (převzato z lit.<sup>[41]</sup> a přeloženo)

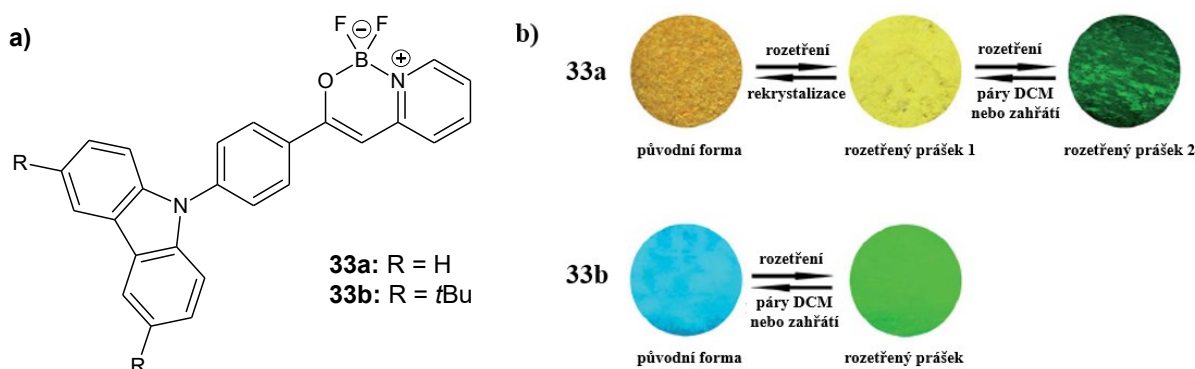
OBN heterocyklus s trifenylaminovou jednotkou **32** (**Obrázek 28a**) je silným emitorem v roztoku i v pevném stavu. S rostoucí polaritou rozpouštědla docházelo k poklesu kvantového výtěžku. U připravené sloučeniny **32** bylo zjištěno, že vykazuje polymorfní chování. Pomalým odpařováním látky **32** z roztoku THF byl získán žlutý krystal (autory označený jako Y-krystal), který emitoval žlutozeleně. Pokud byl zaměněn THF za směs DCM/PE byl získán zeleně emitující G-krystal. Kromě polymorfismu bylo u látky **32** prokázáno i MFC chování (**Obrázek 28b**). Po rozetření obou typů krystalů byla pozorována žlutá emise. Po vystavení rozetřených prášků parám DCM docházelo k obnovení emise původního druhu krystalu. Pokud byly oba typy krystalů zahřáty nad teplotu tání, tato paměťová vlastnost byla zničena v důsledku úplného přerušení mezimolekulárních interakcí.<sup>[42]</sup>



**Obrázek 28:** a) Struktura OBN heterocyklu **32**, b) Polymorfismus a MFC chování látky **32** (převzato z lit.<sup>[42]</sup> a přeloženo)

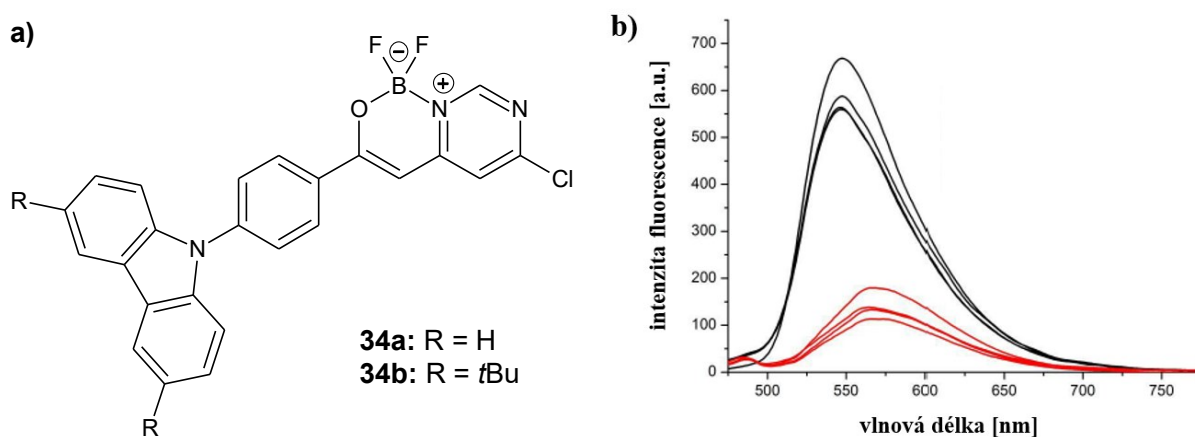
Článek publikovaný v časopise Journal of Materials Chemistry C se zabýval luminiscenčními vlastnostmi OBN heterocyklů s karbazolovou jednotkou **33**, jejichž struktury ilustruje **Obrázek 29a**. Obě sloučeniny **33** emitují v roztoku DCM s kvantovými výtěžky převyšujícími 50 %. Emisi v pevném fázi a mechanofluorochromní chování znázorňuje **Obrázek 29b**. V případě sloučeniny **33a** je v krystalické formě pozorována oranžová emise se dvěma

emisními pásy (465 nm emise monomerů a 553 nm emise excimerů). Po rozetření látky **33a** dochází ke snížení intenzity emise excimerů a zvýšení intenzity emise monomerů (žlutá emise). Dalším třením vzniká amorfní prášek bez excimerů se zelenou emisí. Zavedením *tert*-butyl skupin na karbazolovou jednotku (látko **33b**) se zvýší sterická náročnost, která zabraňuje tvorbě excimerů v krystalickém stavu. Po rozetření se molekuly mohou více přiblížit a vytvořit v amorfním stavu excimery, což má za následek zvýšení kvantového výtěžku na 53 % oproti krystalické formě (29 %).<sup>[43]</sup>



**Obrázek 29:** a) Struktury látek **33**, b) MFC chování látek **33** (převzato z lit.<sup>[43]</sup> a přeloženo)

Analogické sloučeniny **34** s karbazolovou jednotkou (**Obrázek 30a**) byly publikovány v roce 2018. Obě látky vykazují mechanofluorochromismus. U OBN heterocyklu **34b** byl pozorován vyšší kontrast v MFC chování díky přítomnosti stericky náročných *tert*-butyl skupin, které podporují izolovaný stav molekul v krystalu.<sup>[44]</sup>

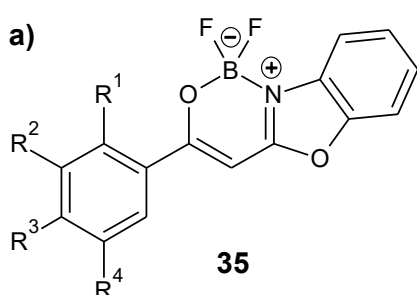


**Obrázek 30:** a) Struktury sloučenin **34**, b) Fluorescenční spektra látky **34b** ve formě filmu na bázi xerogelu po vystavení parám TFA (červené křivky) a TEA (černé křivky) (převzato z lit.<sup>[44]</sup> a přeloženo)

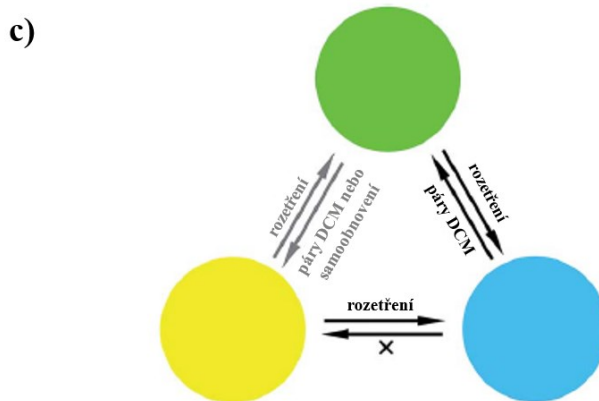
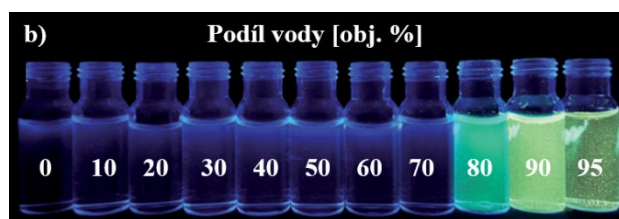
Článek se dále zabýval i možností tvorby organogelů. Přítomnost atomu halogenu podporuje schopnost gelovatění, proto byl do syntetizovaných molekul zaveden atom chloru. Pouze látka **34b** byla schopna tvořit organogely. Po odpaření rozpouštědel z organogelu látky **34b** vznikl tzv. xerogel, u kterého byly studovány fluorescenční vlastnosti. Film na bázi xerogelu

vykazuje silně žlutou emisi, která je po vystavení parám TFA zhášena (**Obrázek 30b**) vlivem protonace pyrimidinového dusíku. Fluorescenci lze obnovit po vystavení parám TEA. Bylo zjištěno, že i další kyseliny (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a AcOH) fluorescenci zháší. Látka **34b** může být využívána jako fluorescenční senzoričtý materiál pro detekci kyselých par.<sup>[44]</sup>

Čínští vědci se zabývali vlivem počtu a pozice methoxyskupin na luminiscenční chování připravených sloučenin **35** (**Obrázek 31a**). Všechny sloučeniny **35** v roztoku THF emitovaly pouze slabě, naopak v pevném stavu vykazovaly silnou emisi a AIE aktivitu.<sup>[45]</sup>



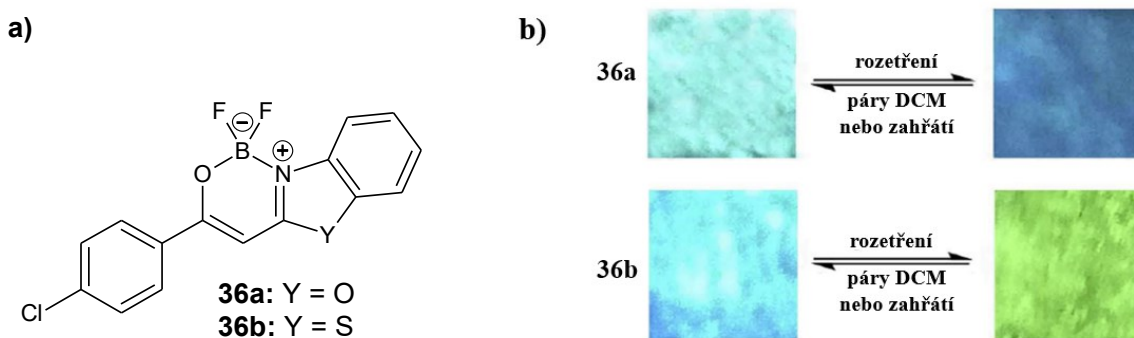
- 35a:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H  
**35b:** R<sup>1</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H  
**35c:** R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>2</sup> = OMe  
**35d:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>3</sup> = OMe  
**35e:** R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H  
**35f:** R<sup>1</sup> = R<sup>4</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H  
**35g:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = OMe



**Obrázek 31:** a) Struktury látek **35**, b) Fluorescenční chování látky **35d** ve směsi THF/voda, c) MFC chování látky **35d** (převzato z lit.<sup>[45]</sup> a přeloženo)

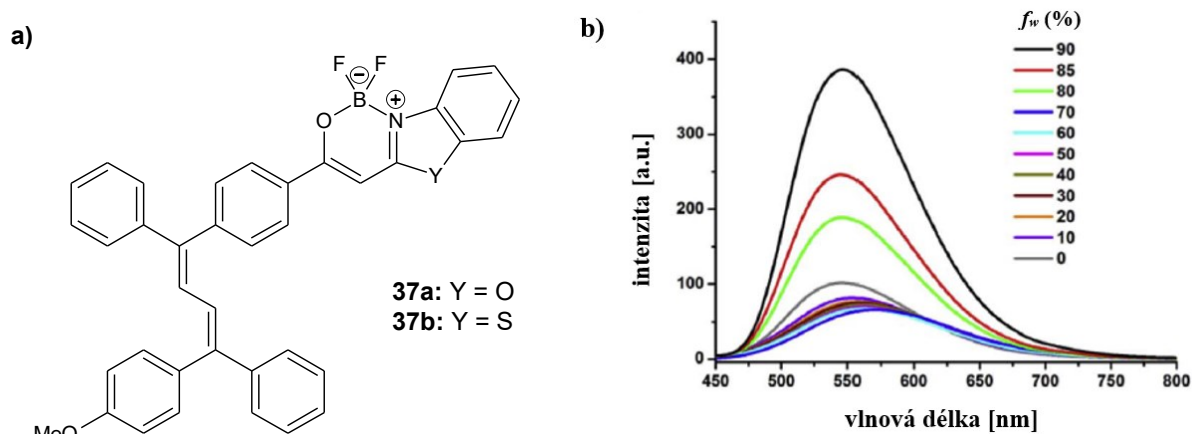
U látky **35d** byla během studie AIE aktivity pozorována změna emitované barvy s rostoucím podílem vody ve směsi THF/voda (**Obrázek 31b**). Při  $f_w = 80\%$  byla pozorována jasně modrozelená fluorescence, která se zvyšujícím se množstvím vodné frakce přecházela na žlutou. Autoři pomocí skenovací elektronové mikroskopie zjistili, že při  $f_w = 80\%$  dochází k agregaci molekul do jehličkovitých vláken a modrozelená fluorescence je pozorovaná v důsledku jejich tvorby. Po dalším zvyšování množství vody ve směsi THF/voda vznikají vlivem agregace blokové struktury a emise pochází z  $\pi$ -agregátů. Tato sloučenina **35d** jako jediná z připravených vykazovala i mechanofluorochromní chování (**Obrázek 31c**). V pevném stavu byla pozorována jasně žlutá emise  $\pi$ -agregátů. Po rozetření docházelo k přechodu krystalické formy na amorfni a zelené emisi, která se po vystavení parám DCM vrátila zpět na původní žlutou. Dalším rozetřením amorfni formy na pergamenový papír byla pozorována modrá emise pocházející z izolovaných molekul.<sup>[45]</sup>

Zhao a spolupracovníci publikovali v roce 2018 syntézu i luminiscenční chování dvou nových OBN heterocyklů s přikondenzovanou benzoxazolovou či benzthiazolovou jednotkou **36** (**Obrázek 32a**). V roztoku byla u obou sloučenin **36** pozorována pouze slabá fluorescence. Fluorescenční chování ve směsi THF/voda u sloučeniny **36a** potvrdilo, že daná látka je AIE aktivní. V čistém THF látka **36a** neemitovala, ale při zvýšení podílu vody ve směsi na 80 % došlo k výraznému nárůstu intenzity fluorescence. U látky **36b** bylo zjištěno, že při  $f_w > 80\%$  dochází k tvorbě agregátů, které však nezpůsobují zesílení emise a u této látky nebylo potvrzeno typické AIE chování ve směsi THF/voda. V pevném stavu však silně emitovaly obě látky **36**. Analýza monokrystalu látky **36b** prokázala existenci  $\pi$ - $\pi$  interakcí a multi-vodíkových vazeb, které mohou potlačit intramolekulární rotaci a tím zvýšit emisi v krystalech látky **36b**. U obou látek **36** byl dále pozorován mechanofluorochromismus vlivem změny krystalické struktury na amorfní. Z **Obrázku 32b** vyplývá, že vyšší kontrast v MFC chování vykazuje sloučenina **36b** pravděpodobně v důsledku volnějšího uspořádání molekul v krystalu a lepší  $\pi$ -elektronové delokalizace.<sup>[46]</sup>



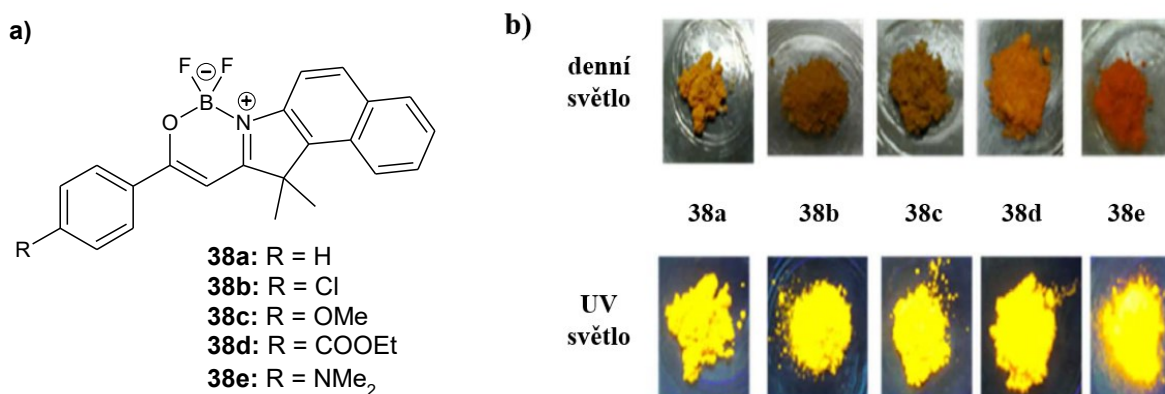
**Obrázek 32:** a) Struktury sloučenin **36**, b) MFC chování látek **36** (převzato z lit.<sup>[46]</sup> a přeloženo)

Téhož roku byla publikována syntéza podobných sloučenin **37**, jejichž struktura byla modifikována navázáním tetrafenylbutadienové jednotky na OBN heterocyklus (**Obrázek 33a**). Podobně jako tetrafenylethylen je i tetrafenylbutadien typickým prvkem pro navrhování AIE aktivních sloučenin, takže se u látek **37** předpokládá AIE chování. AIE aktivita byla potvrzena u obou připravených OBN heterocyklů **37**, oba pod UV zářením vykazují emisi v pevném stavu a s rostoucím podílem vody ve směsi THF/voda dochází taktéž k nárůstu intenzity fluorescence (**Obrázek 33b**). Obě látky **37** vykazují i mechanofluorochromní chování, kdy i v tomto případě bylo výrazně vyšší pro látku **37b**. Atom síry v molekule **37b** by mohl zlepšovat delokalizaci  $\pi$ -elektronů a tím i zvýšit přenos planárního intramolekulárního náboje (PICT) po rozetření.<sup>[47]</sup>



**Obrázek 33:** a) Struktury látek **37**, b) Fluorescenční spektra látky **37a** ve směsi THF/voda (převzato z lit.<sup>[47]</sup> a přeloženo)

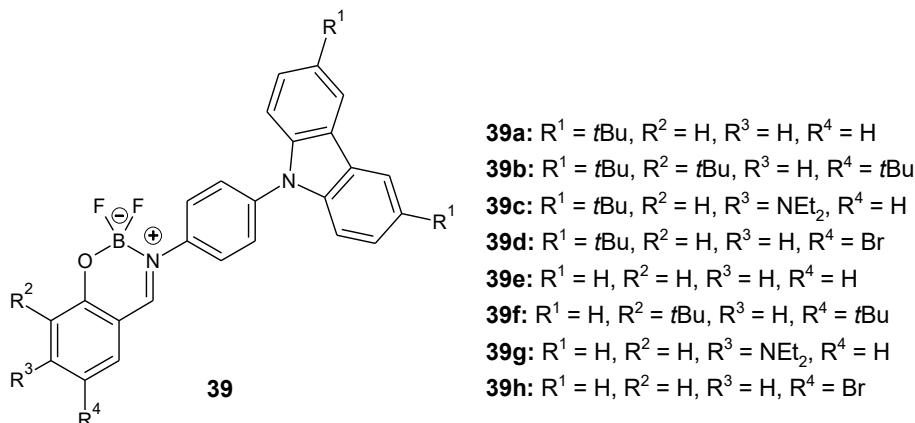
Syntéza OBH heterocyklů **38** (**Obrázek 34a**) vycházela z příslušného ethyl-benzoátu a 1,1,2-trimethyl-1*H*-benzo[*e*]indolu, získaného reakcí 2-naftylhydrazinu s 3-methylbutan-2-onem. Připravené sloučeniny **38** vykazovaly fluorescenci v roztoku i pevném stavu (**Obrázek 34b**). Přítomnost methylskupin zvyšuje sterickou náročnost sloučenin a pomáhá zabránit zhášení fluorescence v pevném stavu. Nejvyšší kvantový výtěžek v roztoku DCM vykazovala látka **38e** s elektron-donorní dimethylaminoskupinou na fenylovém kruhu. Získané sloučeniny **38** disponují vysokou fotostabilitou i tepelnou stabilitou, což jsou značné výhody pro aplikace do OLEDs či fluorescenčních sond.<sup>[48]</sup>



**Obrázek 34:** a) Struktury OBH heterocyklů **38**, b) Fluorescenční vlastnosti látek **38** v pevném stavu (převzato z lit.<sup>[48]</sup> a přeloženo)

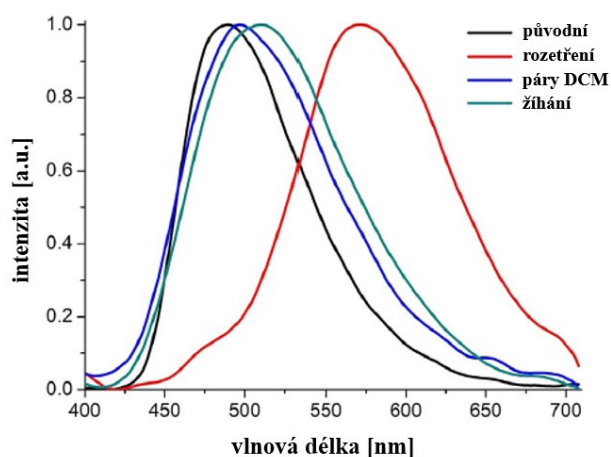
### 1.2.3 OBN heterocykly III. Třídy

Yang a spolupracovníci se zabývali MFC chováním osmi syntetizovaných sloučenin **39** (Obrázek 35). Bylo zjištěno, že všechny připravené látky **39** tuto vlastnost vykazují.<sup>[49]</sup>



Obrázek 35: Struktury sloučenin **39**

Obrázek 36 dokládá vliv různého pevného stavu na fluorescenční spektra sloučeniny **39a**. V pevném stavu tato sloučenina vykazuje modrozelenou fluorescenci při 488 nm (černá křivka). Po rozetření došlo ke změně emitované barvy na oranžovou (571 nm, červená křivka). Pokud byl vzorek vystaven parám DCM nebo žihání při 200 °C po dobu 2 minut, barva emise se vrátila na původní modrozelenou (modrá a zelená křivka).<sup>[49]</sup>



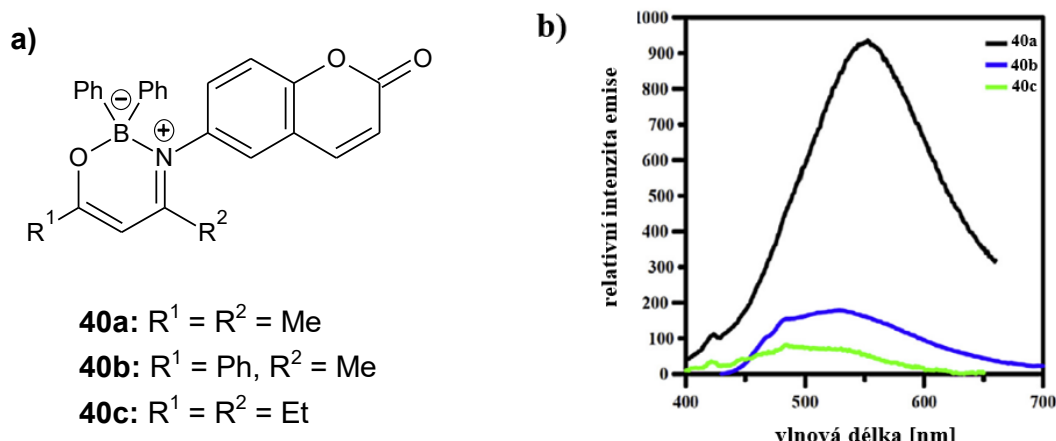
Obrázek 36: MFC chování látky **39a** (převzato z lit.<sup>[49]</sup> a přeloženo)

### 1.2.4 OBN heterocykly IV. Třídy

Cílem článku z roku 2016 bylo zjistit, jestli kombinace dvou známých luminoforů (kumarinu a boron iminoenolátu) poskytne fluorescenční sloučeniny **40** (Obrázek 37a). Obrázek 37b znázorňuje fluorescenční chování získaných sloučenin **40** v pevném stavu, z nichž nejvyšší fluorescenci vykazovala sloučenina **40a**. U látky **40b** byla studována její AIE/AIEE aktivita. V roztoku THF nebyla pozorována žádná emise. Při zvýšení objemového množství vody na

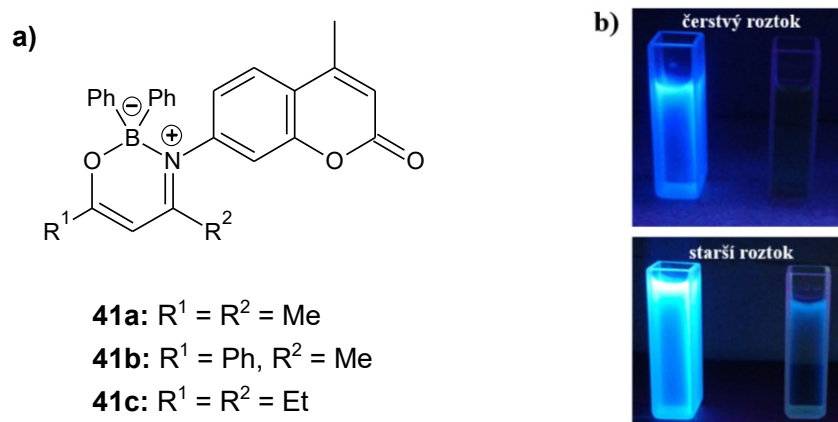


90 % začalo docházet k fluorescence, jejíž intenzita se s podílem vody 99 % zvýšila. Takto byla potvrzena AIE/AIEE aktivita látky **40b**.<sup>[50]</sup>



**Obrázek 37:** a) Struktury OBN heterocyklů **40**, b) Fluorescenční spektra látek **40** v pevné fázi (převzato z lit.<sup>[50]</sup> a přeloženo)

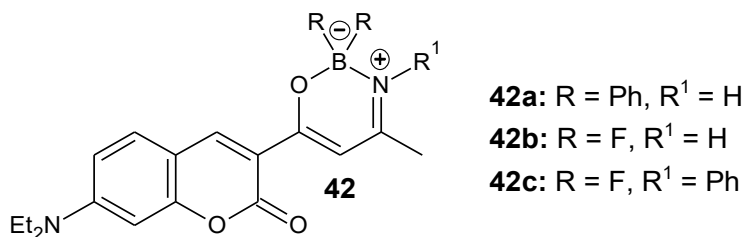
7-Aminokumariny jsou lepšími fluorofory než 6-aminokumariny. Článek publikovaný o dva roky později se zabýval přípravou boron ketiminátů **41** substituovaných na atomu dusíku právě kumarin-7-ylovým fragmentem. Ze syntetických důvodů byl použit 7-amino-4-methylkumarin (**Obrázek 38a**).<sup>[51]</sup>



**Obrázek 38:** a) Struktury sloučenin **41**, b) Postupný rozklad látky **41b** na 7-amino-4-methylkumarin v THF (7-amino-4-methylkumarin nalevo a **41b** napravo) (převzato z lit.<sup>[51]</sup>)

Bylo potvrzeno, že všechny připravené sloučeniny **40** i **41** jsou AIE aktivní. Pokud byl substituent na atomu dusíku sloučeniny **41b** zaměněn za methylskupinu došlo u připravené sloučeniny k inhibici AIE efektu. Deriváty 7-aminokumarinu **41** vykazovaly vyšší intenzitu luminiscence v pevném i agregovaném stavu a podchlazeném roztoku oproti jejich 6-aminokumarinovým analogům **40**. V případě látky **41b** byla pozorována rozdílná intenzita fluorescence ve vodném roztoku THF čerstvě připraveném a v roztoku starším. Autoři zjistili, že se daná látka **41b** postupně rozkládá na 7-amino-4-methylkumarin, který za těchto podmínek modře fluoreskuje, kdežto čerstvý roztok látky **41b** nikoliv (**Obrázek 38b**).<sup>[51]</sup>

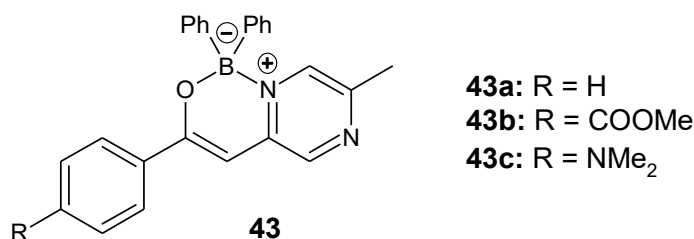
Pro zjištění vlivu pozice navázání derivátu 7-aminokumarinu na fotofyzikální vlastnosti byly syntetizovány sloučeniny **42** (**Obrázek 39**) s donorní 7-aminokumarinovou jednotkou a akceptorním OBN heterocyklem. Toto uspořádání mělo vliv na kvantové výtěžky v roztoku MeCN (69–74 %).<sup>[52]</sup> Pokud byla kumarinová jednotka navázána na atom dusíku, kvantový výtěžek v roztoku byl velmi nízký.<sup>[51]</sup>



**Obrázek 39:** Struktury sloučenin **42**

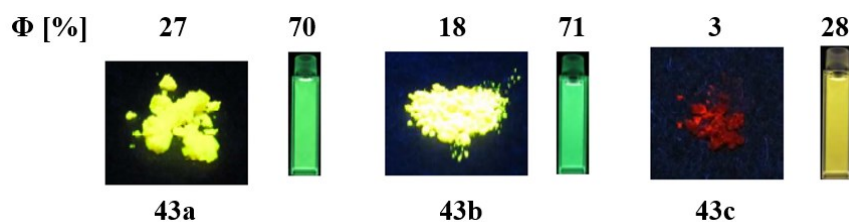
### 1.2.5 OBN heterocykly V. Třídy

Japonští vědci připravili OBN heterocykly **43**, jejichž syntéza vycházela z 2,5-dimethylpyrazinu a příslušného benzoátu (**Obrázek 40**).



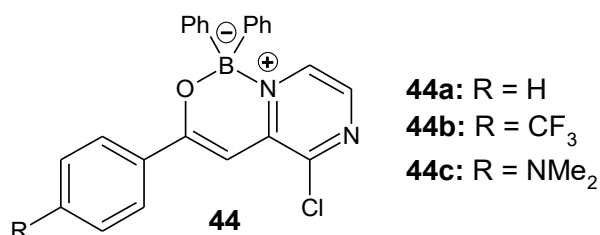
**Obrázek 40:** Struktury OBN heterocyklů **43**

Byly studovány optické vlastnosti těchto látek v roztoku DCM a v pevném stavu. Kvantové výtěžky uvádí **Obrázek 41** a znázorňuje, že všechny sloučeniny **43** fluoreskují v roztoku DCM. U sloučenin **43a** a **43c** byla provedena analýza krystalové struktury. V případě sloučeniny **43a** dochází k  $\pi/\pi$  interakcím a CH/ $\pi$  interakcím, ale nedochází k interakcím mezi sousedními dimery díky sterické náročnosti fenylových jader. U sloučeniny **43c** byly pozorovány kromě  $\pi/\pi$  interakcí (C–C) a CH/ $\pi$  interakcí i  $\pi/\pi$  interakce (C–N). Silné  $\pi/\pi$  interakce sloučeniny **43c** zapříčiňují zhášení fluorescence v pevném stavu.<sup>[53]</sup>



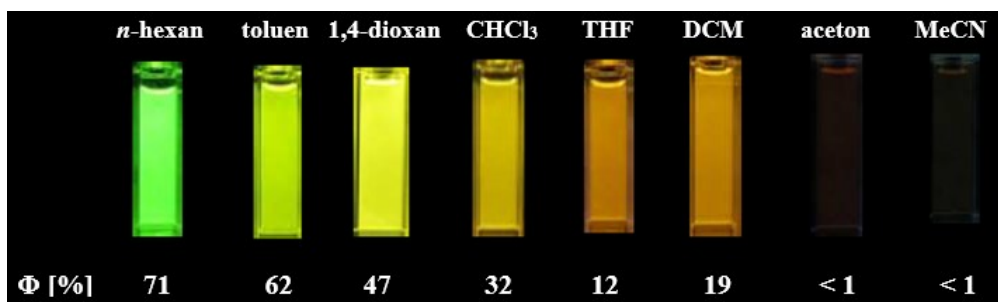
**Obrázek 41:** Fluorescenční chování látek **43** v pevném stavu a v roztoku DCM pod UV světlem (převzato z lit.<sup>[53]</sup>)

Japonský článek z roku 2014 studoval syntézu a luminiscenční vlastnosti OBN heterocyklů **44** s přikondenzovaným chlorovaným pyrazinem (**Obrázek 42**). Fluorescenční spektra byla měřena v roztoku hexanu. Sloučenina **44c** vykazovala, díky dimethylaminoskupině, bathochromní posun oproti sloučenině **44a**. U Sloučeniny **44b** s trifluormethylovou skupinou byl v porovnání se sloučeninou **44a** zjištěn hypsochromní posun k nižším vlnovým délkám. Kvantový výtěžek v roztoku hexanu klesal v pořadí **44c** > **44a** > **44b**.<sup>[54]</sup>



**Obrázek 42:** Struktury sloučenin **44**

Dále byla provedena u daných sloučenin studie na solvatochromismus. U sloučenin **44a** a **44b** tento jev pozorován nebyl. Sloučenina **44c** s dimethylaminoskupinou dramaticky měnila fluorescenční vlastnosti se změnou polaroty rozpouštědla (**Obrázek 43**). Se zvyšující se polaritou rozpouštědla se fluorescenční spektra posunula k vyšším vlnovým délkám (hexan  $\lambda_{em} = 529$ , acetonitril  $\lambda_{em} = 655$  nm) a docházelo ke snižování fluorescence (kvantové výtěžky na **Obrázku 43**).<sup>[54]</sup>



**Obrázek 43:** Solvatochromní chování sloučeniny **44c** (převzato z lit.<sup>[54]</sup> a přeloženo)

## **CÍL PRÁCE**

Cílem této práce je připravit a charakterizovat alespoň čtyři OBN heterocykly odvozené od benzoylacetonu nebo dibenzoylmethanu substituované fenylskupinami v různých pozicích uhlíkatého skeletu a vodíkem na atomu dusíku OBN heterocyklu.

Oxazaboriny mohou vykazovat i AIE efekt díky omezení volné rotace substituentů a vibrace heterocyklu, proto cílem této práce je také provést předběžný průzkum AIE vlastností a zjistit vliv substituce atomu dusíku OBN heterocyklu na fluorescenční vlastnosti oxazaborinů odvozených od benzoylacetonu.

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Charakterizace, rozpouštědla a činidla

#### 2.1.1 Sloupcová a tenkovrstvá chromatografie

Jako stacionární fáze byl na sloupcovou chromatografii použit silikagel 60 (230–400 mesh). Na flash chromatografii byl použit preparativní chromatograf *Biotage SELEKT* se stacionární fází kolon SiO<sub>2</sub> a gradientovou elucí. Analýza pomocí tenkovrstvé chromatografie byla provedena na aluminiových destičkách potažených silikagelem SiO<sub>2</sub> 60 F254 (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy Krüss (254 nebo 360 nm).

#### 2.1.2 Body tání a elementární analýza

Body tání byly stanoveny na Koflerově bloku *Boetius PHMK 80/2644* a nebyly korigovány. Elementární analýzy byly provedeny na automatickém analyzátoru *Flash 2000 CHNS* (ThermoFisher Scientific).

#### 2.1.3 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

NMR spektra byla měřena při laboratorní teplotě na přístrojích *Bruker AVANCE III* s frekvencí 400,13 MHz (<sup>1</sup>H), 376,5 MHz (<sup>19</sup>F) a 100,6 MHz (<sup>13</sup>C) a *Bruker Ascend™* s frekvencí 500,13 MHz (<sup>1</sup>H), 470,6 MHz (<sup>19</sup>F), 160,5 MHz (<sup>11</sup>B) a 125,8 MHz (<sup>13</sup>C). Na měření NMR spekter byla použita deuterovaná rozpouštědla: deuteriochloroform (CDCl<sub>3</sub>) a hexadeuterio-dimethylsulfoxid (DMSO-*d*<sub>6</sub>). V CDCl<sub>3</sub> byla <sup>1</sup>H NMR spektra kalibrována na interní standard tetramethylsilan (TMS; δ = 0,00 ppm) a v DMSO-*d*<sub>6</sub> na středový signál rozpouštědla (δ = 2,50 ppm). <sup>13</sup>C NMR spektra byla kalibrována na středový signál CDCl<sub>3</sub> (δ = 77,0 ppm) a měřena standardním způsobem se širokopásmovým dekaplinkem protonů. <sup>19</sup>F NMR spektra byla kalibrována na α, α, α-trifluortoluen jako sekundární standard (δ = –63,9 ppm) a měřena se širokopásmovým dekaplinkem protonů. <sup>11</sup>B NMR spektra byla kalibrována na externí standard trimethoxyboran (δ = 18,1 ppm). Spin-spinové interakční konstanty (*J*) jsou uvedeny v jednotkách Hertz (Hz). Multiplicita signálů je vyjádřena zkratkami: s (singlet), br s (rozšířený singlet), d (dublet), t (triplet), br t (rozšířený triplet), q (kvartet), dd (dublet dubletů), m (multiplet) a br m (rozšířený multiplet). Naměřená data byla zpracována pomocí programu TopSpin (Bruker).

#### 2.1.4 UV-vis spektra a fluorescenční spektra

Absorpční UV-vis spektra byla měřena pomocí spektrofotometru Hewlett-Packard 8453. Fluorescenční spektra byla měřena na fluorescenčním a absorpčním spektrometru Duetta™ HORIBA.

#### 2.1.5 Infračervená spektroskopie (FT-IR)

Infračervená spektra byla měřena v pevném stavu na přístroji *FT-IR spectrometer Nicolet iS50* (Madison, Wisconsin, USA) s volitelným FT-Ramanovým nástavcem technikou zeslabené úplné reflektance (ATR) s jednodrazovým diamantovým krystalem ve střední oblasti infračerveného spektra, v rozsahu vlnočtu 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  a se spektrálním rozlišením 4  $\text{cm}^{-1}$ . Spektra byla zpracována v programu SpectraGryph 1.2 a oblast absorpce diamantového krystalu byla vyhlazena ( $2150 \pm 250 \text{ cm}^{-1}$ ). Intenzita pásů je vyjádřena zkratkami: silný (s), střední (m), slabý (w), velmi slabý (vw).

#### 2.1.6 Hmotnostní spektrometrie (MS)

Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena s použitím maticí asistované laserové desorpce (MALDI) a po ionizaci byla měřena na hmotnostním spektrometru *LTQ Orbitrap XL* (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) vybaveném dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz) metodou „dried droplet“. Spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů v normálním hmotnostním rozsahu ( $m/z$  50–2000) s rozlišením 100 000 při  $m/z = 400$ . Jako matrice byla použita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB). Výsledné spektrum tvoří průměr z celého měření. Hmotnostní spektra byla měřena i na GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu *Agilent Technologies 6890N* (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0,25 mm, film 0,25  $\mu\text{m}$ ) opatřeného hmotnostním detektorem *Network MS detector 5973* (EI 70 eV, rozsah 33–550 Da).

#### 2.1.7 Krystalografická data

Pro monokrystaly **25a**, **73a–c** a **73e–g** byla kompletní difrakční data získána při 150(2)K na difraktometru typu *Bruker D8-Venture* s Cu ( $\text{Cu}/\text{K}\alpha$  zdroj;  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) nebo Mo ( $\text{Mo}/\text{K}\alpha$  zdroj;  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) microfokusem RTG ( $\text{I}\mu\text{S}$ ) zdrojem, data byla zaznamenána pomocí *Photon CMOS* detektoru. Vzorek byl chlazen přístrojem *Cryostream 800*, firmy Oxford Cryosystems.

Difrakční záznamy byly integrovány a škálovány pomocí programového balíku Bruker SAINT. Korekce na absorpci byly provedeny použitím metod Multi-Scan (SADABS). Získaná data byla

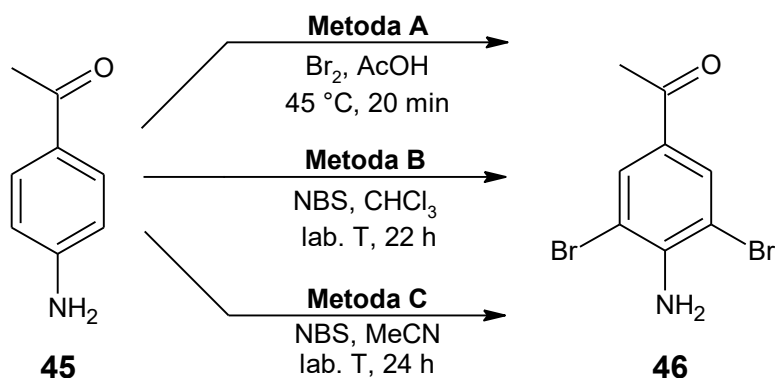
dořešena pomocí programů XT-version 2014/5 a SHELXL-2014/7 implementovaných v systému APEX4 v2021.10-0 (Bruker AXS).<sup>[55]</sup>

Těžké atomy byly upřesněny anizotropicky. Vodíkové atomy byly většinou lokalizovány na diferenční Fourierově mapě, avšak pro konečné vyřešení krystalové struktury byly všechny vodíkové atomy přepočítány do ideálních pozic (riding model) podle přiřazených teplotních faktorů  $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}$  pro arylové skupiny a  $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5 U_{\text{eq}}$  pro alifatické skupiny s délkami vazeb C–H = 0,96; 0,97; 0,98 a 0,93 Å pro methyl, methylen, methin a vodíkové atomy aromatických kruhů, respektive 0,86 nebo 0,82 Å pro N–H nebo O–H vazby. Výsledky byly zpracovány pomocí programu Mercury.

### **2.1.8 Rozpouštědla a činidla**

Použitá rozpouštědla a činidla byla komerční a dále neupravovaná, s výjimkou benzaldehydu, benzonitrilu a THF. Benzaldehyd byl před použitím do reakce čerstvě predestilovaný za atmosférického tlaku. Benzonitril byl před použitím do reakce predestilovaný pomocí vakuové destilace (8 mbar, 62 °C). Tetrahydrofuran byl sušený sodíkem pod dusíkovou atmosférou a byl destilován pod inertem těsně před použitím. Míra vysušení byla indikována pomocí modrého zbarvení benzofenon-ketylu.

## 2.2 Příprava 4-amino-3,5-dibromacetofenonu (46)



**Metoda A** (postup byl převzat z lit.<sup>[56]</sup>)

Do 250 ml trojhrdlé baňky bylo naváženo 28,38 g (0,21 mol; 1 ekv.) 4-aminoacetofenonu (**45**). Baňka byla opatřena chladičem a přikapávací nálevkou, kterou bylo přidáno 30 ml AcOH. Následně byla za míchání přikapávána polovina roztoku 21,6 ml (0,42 mol; 2 ekv.)  $\text{Br}_2$  v 40 ml AcOH. Během přidávání se tvořila kašovitá směs, obsah baňky byl proto naředěn 55 ml AcOH. Po přidavku poloviny roztoku  $\text{Br}_2$  v AcOH bylo k reakční směsi přidáno 30 ml destilované vody. Následně byla přikapávána druhá polovina roztoku  $\text{Br}_2$  v AcOH. Poté bylo přidáno 20 ml destilované vody. Reakční směs byla za míchání zahřívána na 45 °C po dobu 20 minut a následně bylo přidáno 30 ml destilované vody. Po zchlazení na laboratorní teplotu byla směs zfiltrována přes Büchnerovu nálevku. Filtrační koláč byl promyt studenou vodou (3 × 50 ml) a byl sušen na vzduchu. Podle  $^1\text{H}$  NMR se jednalo o směs látek, která nebyla dále čištěna ani použita.

### Metoda B

Do 100 ml baňky bylo předloženo 2,7 g (0,02 mol; 1 ekv.) 4-aminoacetofenonu (**45**) a 7,48 g (0,042 mol; 2,1 ekv.) NBS. Bylo přidáno 50 ml  $\text{CHCl}_3$  a reakční směs byla míchána pod zpětným chladičem při laboratorní teplotě 22 hodin. Po uplynutí reakční doby byla směs zfiltrována přes fritu. Filtrát byl vysušen pomocí bezvodého  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zfiltrován a odpařen na vakuové rotační odparce. Pro odstranění sukcinimidu byl odparek rozpuštěn v DCM a extrahován nasyceným vodným roztokem  $\text{NaHCO}_3$  (3 × 15 ml). Organický podíl byl vysušen bezvodým  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zfiltrován a odpařen na vakuové rotační odparce. Bylo získáno 1,88 g (32 %) 4-amino-3,5-dibromacetofenonu (**46**) ve formě naoranžovělé pevné látky.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8,01 (s, 2H); 5,05 (br s, 2H); 2,50 (s, 3H) ppm.

$^1\text{H}$  NMR je ve shodě s lit.<sup>[56]</sup>



## Metoda C

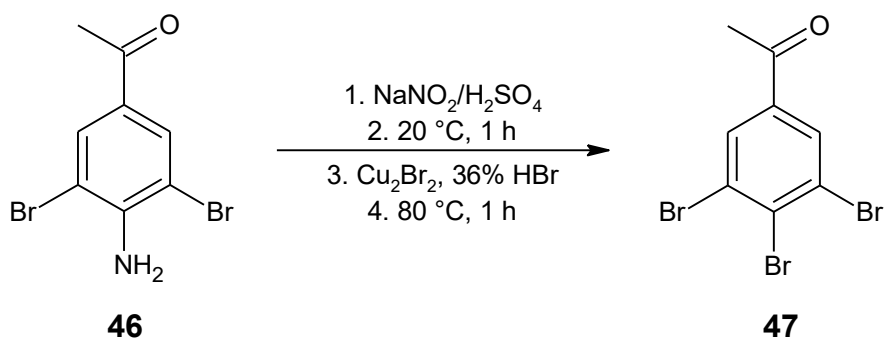
Do 500 ml baňky bylo předloženo 15,12 g (0,112 mol; 1 ekv.) 4-aminoacetofenonu (**45**) a 41,89 g (0,235 mol; 2,1 ekv.) NBS. Bylo přidáno 280 ml MeCN a reakční směs byla míchána pod zpětným chladičem při laboratorní teplotě 24 hodin. Po ukončení reakce byla reakční směs nalita do kádinky s nasyceným vodným roztokem NaHCO<sub>3</sub> (150 ml). Směs byla zfiltrována přes Büchnerovu nálevku. Filtrační koláč byl promyt 500 ml vody a vysušen na vzduchu. Bylo získáno 29,4 g (90 %) sloučeniny **46** ve formě bílé pevné látky s b.t. 180–182 °C (lit.<sup>[57]</sup> 180 °C).

<sup>1</sup>H NMR je shodné s metodou B.

**FT-IR (neat):**  $\tilde{\nu}$  = 3468 (m, N–H); 3351 (m, N–H); 1662 (s, C=O); 1597 (s); 1529 (m), 1400 (m); 1354 (m); 1311 (m); 1252 (s); 1231 (s); 872 (m); 716 (s); 589 (s); 471 (m) cm<sup>-1</sup>.

Data jsou ve shodě s lit.<sup>[56]</sup>

## 2.3 Příprava 3,4,5-tribromacetofenonu (**47**)



Postup byl převzat z lit.<sup>[58]</sup> a upraven. Do kádinky bylo předloženo 23,6 ml konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, která byla ochlazená v lázni (led + sůl) pod 0 °C. Za míchání bylo přidáváno 2,2 g (31,88 mmol; 1,17 ekv.) NaNO<sub>2</sub> tak, aby teplota nepřekročila 5 °C. Směs byla míchána 15 minut při laboratorní teplotě a poté opět ochlazená na 0 °C. Následně byl přidáván roztok 8 g (27,31 mmol; 1 ekv.) 4-amino-3,5-dibromacetofenonu (**46**) ve 120 ml AcOH tak, aby teplota nepřesáhla 10 °C. Chladicí lázeň byla odstraněna a žlutá směs byla míchána 1 hodinu za laboratorní teploty. Mezitím byl připraven roztok 5,5 g (38,34 mmol; 1,4 ekv.) Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> v 60 ml 36% HBr, který byl ochlazen na 10 °C. Během 15 minut byl k roztoku Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> v HBr pomalu přidáván roztok diazoniové soli. Poté byla odstraněna chladicí lázeň a reakční směs byla za míchání zahřívána na 80 °C po dobu 1 hodiny. Po uplynutí jedné hodiny byla fialová suspenze

nalita do vody (150 ml), zfiltrována přes Büchnerovu nálevku, filtrační koláč byl promyt vodou a sušen na vzduchu.

K pevné šedorůžové látce byl přidán DCM (30 ml), směs byla zfiltrována přes Büchnerovu nálevku a červenooranžový filtrát byl odpařen na vakuové rotační odparce. Odparek byl čištěn rekrystalizací z ethanolu. Takto bylo získáno 5,4 g (55 %) 3,4,5-tribromacetofenonu (**47**) ve formě žluté pevné látky s b.t. 127–131 °C (lit.<sup>[58]</sup> 130–132 °C).

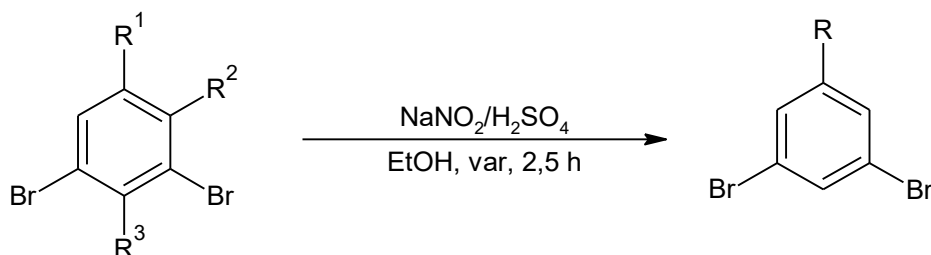
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,10 (s, 2H); 2,58 (s, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 194,6; 137,4; 133,1; 131,8; 126,7; 26,5 ppm.

EI-MS (70 eV): t<sub>r</sub> = 11,42 min; m/z = 355,9; 340,9; 312,8; 233,9; 153,0; 74,1.

FT-IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 1681 (s, C=O); 1530 (m); 1361 (m); 1243 (s); 867 (m); 739 (s); 610 (s); 477 (m) cm<sup>-1</sup>.

## 2.4 Příprava 3,5-dibromacetofenonu (**49**) a 1,3-dibrombenzenu (**50**)



**46:** R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>CO, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = NH<sub>2</sub>

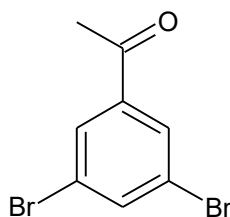
**48:** R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> = H, R<sup>2</sup> = NH<sub>2</sub>

**49:** R = CH<sub>3</sub>CO

**50:** R = H

Postup byl převzat z lit.<sup>[59]</sup> Do 100 ml baňky byla předložena výchozí látka **46** či **48** (1 ekv.). Následně byl přidán EtOH (1,9 ml/1 mmol výchozí látky). Poté byla přikapána konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 ekv.). Baňka byla opatřena chladičem a reakční směs byla za míchání zahřáta k varu. Poté byl přidáván NaNO<sub>2</sub> (1,66 ekv.) po polovičních množstvích (přidána polovina NaNO<sub>2</sub> a za 15 minut poté co ustalo pění byla přidána druhá polovina NaNO<sub>2</sub>). Reakční směs byla následně zahřívána k varu 2,5 hodiny. Po ochlazení na laboratorní teplotu byla přidána destilovaná voda (2,5 ml/1 mmol výchozí látky). Další zpracování je popsáno u příslušných látek, tj. **49** a **50**.

### 3,5-Dibromacetofenon (49)

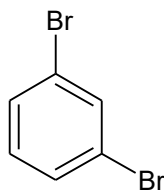


Surový produkt byl zfiltrován přes fritu. K filtračnímu koláči byl přidán DCM a směs byla zfiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl odpařen na vakuové rotační odparce. Sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>, DCM,  $R_f = 0,53$ ) bylo ze 17,9 mmol látky **46** získáno 2,32 g (47 %) 3,5-dibromacetofenonu (**49**) ve formě světle žluté pevné látky s b.t. 58–60 °C (lit.<sup>[56]</sup> 61–63 °C).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8,00$  (d,  $^4J = 1,7$  Hz, 2H); 7,86 (t,  $^4J = 1,7$  Hz, 1H); 2,59 (s, 3H) ppm.

<sup>1</sup>H NMR je ve shodě s lit.<sup>[56]</sup>

### 1,3-Dibrombenzen (50)

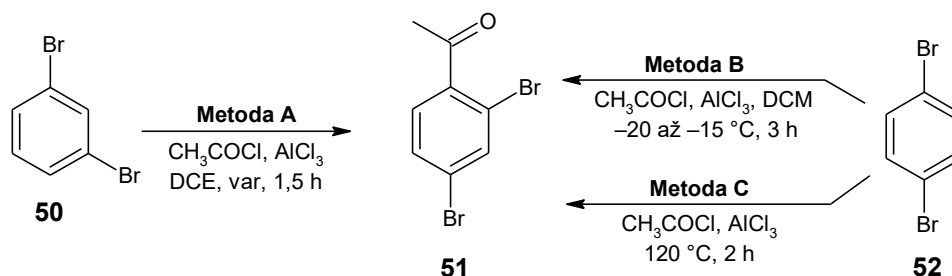


Surová směs byla extrahována 60 ml DCM, organická fáze byla oddělena a vodná fáze byla extrahována 2× 30 ml DCM. Organický podíl byl vysušen bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zfiltrován a filtrát byl odpařen na vakuové rotační odparce. Sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>, DCM,  $R_f = 0,6$ ) bylo z 12 mmol látky **48** získáno 1,92 g (68 %) 1,3-dibrombenzenem (**50**) ve formě hnědé kapaliny.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7,67$  (t,  $^4J = 1,8$  Hz, 1H); 7,43 (dd,  $^3J = 8$  Hz,  $^4J = 1,8$  Hz, 2H); 7,11 (t,  $^3J = 8$  Hz, 1H) ppm.

<sup>1</sup>H NMR je ve shodě s lit.<sup>[60]</sup>

## 2.5 Příprava 2,4-dibromacetofenonu (51)



**Metoda A** (postup byl převzat z lit.<sup>[61]</sup>)

Reakce byla provedena pod inertní atmosférou. Do trojhrdlé 50 ml baňky opatřené zpětným chladičem bylo předloženo 1,92 g (8,14 mmol; 1 ekv.) *m*-dibrombenzenu (**50**), 6 ml 1,2-dichlorethanu (DCE) a 2,6 g (19,54 mmol; 2,4 ekv.) AlCl<sub>3</sub>. Ke směsi bylo za míchání při laboratorní teplotě přikapáno 0,93 ml (13,02 mmol; 1,02 g; 1,6 ekv.) acetylchloridu. Následně byla černá reakční směs zahřívána k varu 1,5 hodiny. Po uplynutí reakční doby byla směs zchlazena na laboratorní teplotu a nalita na led s 3 ml konc. HCl. Směs byla následně extrahována DCM (80 ml). Organická fáze byla oddělena a vodná extrahována DCM (5× 30 ml). Organické podíly byly spojeny a extrahovány nasyceným vodným roztokem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50 ml) a následně solankou (30 ml). Organický podíl byl vysušen bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zfiltrován a odpařen na vakuové rotační odparce. Surová černohnědá látka byla čištěna pomocí sloupcové chromatografie (SiO<sub>2</sub>, DCM, *R<sub>f</sub>* = 0,58). Bylo získáno 0,43 g (19 %) látky **51** ve formě oranžové kapaliny.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,80 (d, <sup>4</sup>*J* = 1,4 Hz, 1H); 7,52 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8,2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1,4 Hz, 1H); 7,37 (d, <sup>3</sup>*J* = 8,2 Hz, 1H); 2,62 (s, 3H) ppm.

<sup>1</sup>H NMR je ve shodě s lit.<sup>[61]</sup>

**Metoda B** (postup byl převzat z lit.<sup>[62]</sup>)

Reakce byla provedena pod inertní atmosférou. Do trojhrdlé baňky bylo předloženo 5,19 g (22 mmol; 1 ekv.) *p*-dibrombenzenu (**52**), 55 ml DCM (2,5 ml/1 mmol **52**) a 2,35 ml (2,59 g; 33 mmol; 1,5 ekv.) acetylchloridu. Baňka byla ochlazena na -20 °C (chladičí lázeň sůl/led). Během 1 hodiny bylo přidáno 8,8 g (66 mmol; 3 ekv.) AlCl<sub>3</sub>. Reakční směs byla míchána 3 hodiny při -20 až -15 °C. Poté bylo za chlazení a míchání pomalu přidáno 88 ml ledové vody (4 ml/1 mmol **52**). Směs byla poté extrahována DCM (3× 33 ml). Organická fáze byla vysušena

bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zfiltrována a odpařena na vakuové rotační odparce. Byla získána výchozí bílá pevná látka **52**.

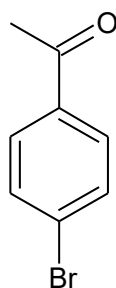
**Metoda C** (postup byl převzat z lit.<sup>[63]</sup>)

Reakce byla provedena pod inertní atmosférou. Do 100 ml trojhrdlé baňky opatřené zpětným chladičem bylo předloženo 5,9 g (25 mmol; 1 ekv.) *p*-dibrombenzenu (**52**) a 8,35 g (62,6 mmol; 2,505 ekv.) AlCl<sub>3</sub>. Dále bylo přikapáno během 2 minut 2,68 ml (37,5 mmol; 2,945 g; 1,5 ekv.) acetylchloridu. Za míchání byla reakční směs během 20 minut zahřáta na 120 °C (5 °C/min). Během zahřívání došlo ke změně barvy ze světle hnědé na tmavě hnědou. Reakční směs byla za míchání zahřívána 2 hodiny na 120 °C. Po uplynutí reakční doby byla směs zchlazena na 90 °C. Následně byla za míchání nalita na směs 21,75 ml konc. HCl, 34,5 g ledu a 10 ml vody. Poté byl přidán CHCl<sub>3</sub> (50 ml), organická vrstva byla oddělena a vodná vrstva byla extrahována CHCl<sub>3</sub> (3× 30 ml). Spojené organické podíly byly následně promyty vodou (100 ml), 10% nasyceným vodným roztokem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10 ml) a znovu vodou (100 ml). Organický podíl byl vysušen bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zfiltrován a odpařen na vakuové rotační odparce. Surový produkt byl čištěn chromatograficky (SiO<sub>2</sub>, DCM, *R<sub>f</sub>* = 0,58). Bylo získáno 4,21 g (61 %) 2,4-dibromacetofenonu (**51**) ve formě světle oranžové kapaliny. Bylo izolováno i 0,45 g (9 %) 4-bromacetofenonu (**53**) (*R<sub>f</sub>* = 0,49) s b.t. 47–50 °C (lit.<sup>[64]</sup> 50–51 °C).

**2,4-Dibromacetofenon:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,80 (d, <sup>4</sup>*J* = 1,7 Hz, 1H); 7,52 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8,2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1,8 Hz, 1H); 7,37 (d, <sup>3</sup>*J* = 8,2 Hz, 1H); 2,62 (s, 3H) ppm.

<sup>1</sup>H NMR je ve shodě s lit.<sup>[61]</sup>

#### 4-Bromacetofenon (**53**)

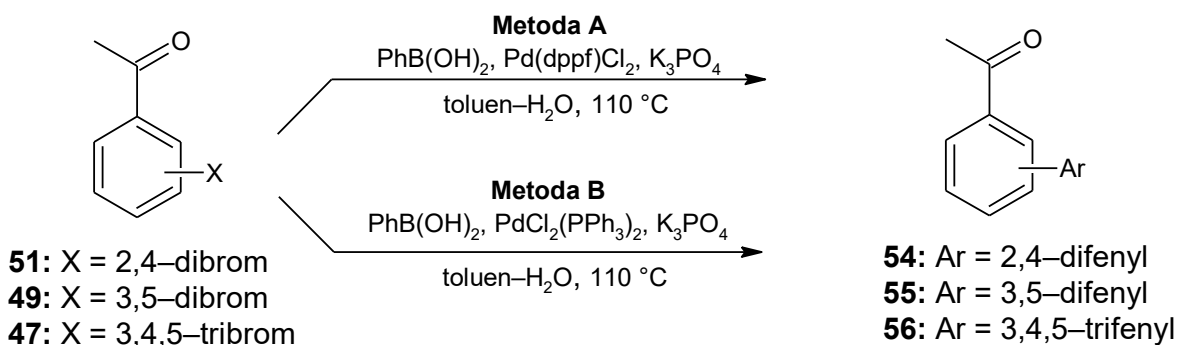


<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,83–7,80 (m, 2H); 7,62–7,57 (m, 2H), 2,59 (s, 3H) ppm.

EI-MS (70 eV): *t<sub>r</sub>* = 5,17 min; *m/z* = 198,0; 183,0; 155,0; 76,1; 50,1.

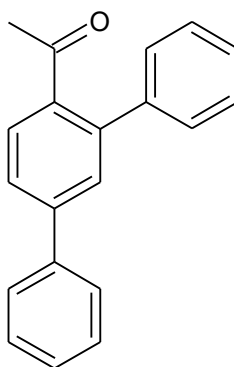
Data jsou ve shodě s lit.<sup>[65]</sup>

## 2.6 Obecný postup přípravy arylovaných acetofenonů 54–56



Postup byl převzat z lit.<sup>[66]</sup> Do vialky s míchadlem byly naváženy výchozí komponenty, tj. sloučenina **47**, **49** či **51** (0,5 mmol, 1 ekv.), fenyloboronová kyselina (u **49** a **51**: 1,165 mmol; 2,33 ekv.; u **47**: 1,75 mmol; 3,5 ekv.), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (u **49** a **51**: 2 mmol; 4 ekv.; u **47**: 3 mmol; 6 ekv.) a katalyzátor (u **49** a **51**: 0,01 mmol; 2 mol. %; u **47**: 0,015 mmol; 3 mol. %). Vialka byla uzavřena a 3× střídavě evakuována a naplněna argonem. Poté bylo přidáno 5,2 ml toluenu a 0,4 ml destilované vody (13:1). Vialka byla 15 minut probublávána argonem a poté za míchání zahřívána na 110 °C po dobu uvedenou u jednotlivých sloučenin. Po uplynutí reakční doby byla vialka zchlazena na laboratorní teplotu. Následně byla směs zfiltrována přes fritu s vrstvou celitu a promyta ethyl-acetátem (3× 15 ml), vysušena bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zfiltrována a odpařena na vakuové rotační odparce. Takto byly získány surové látky **54–56**.

### 2,4-Difenylacetofenon (**54**)



Metoda B: 23 h

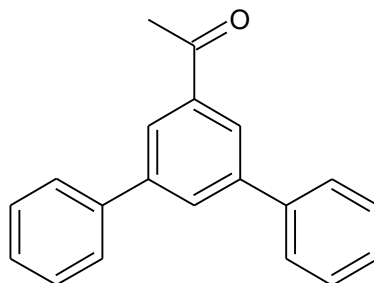
Z 14,79 mmol 2,4-dibromacetofenonu (**51**) bylo po sloupcové chromatografii (SiO<sub>2</sub>, DCM,  $R_f = 0,42$ ) získáno 3,71 g (92 %) 2,4-difenylacetofenonu (**54**) ve formě světle žluté pevné látky s b.t. 91–94 °C (lit.<sup>[67]</sup> 98–100 °C).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7,67\text{--}7,61$  (m, 5H);  $7,47\text{--}7,37$  (m, 8H);  $2,04$  (s, 3H) ppm.

**FT-IR (neat):**  $\tilde{\nu}$  = 1683 (m, C=O), 1267 (w); 1230 (w); 764 (m); 699 (s); 571 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

Data jsou ve shodě s lit.<sup>[67]</sup>

### 3,5-Difenylacetofenon (**55**)



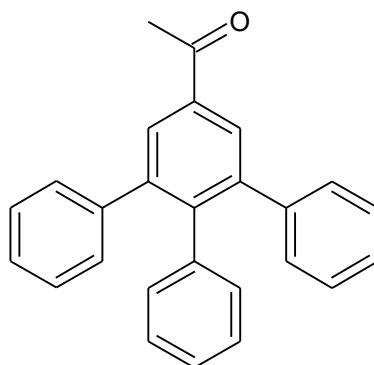
Metoda B: 19 hodin

Z 7,2 mmol 3,5-dibromacetofenonu (**49**) bylo po sloupcové chromatografii ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{DCM}:\text{EtOAc}$ , 40:1,  $R_f = 0,54$ ) získáno 1,81 g (92 %) 3,5-difenylacetofenonu (**55**) ve formě bílé pevné látky s b.t. 98–104 °C (lit.<sup>[68]</sup> 100–102 °C).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8,15 (d,  $^4J = 1,6$  Hz, 2H); 7,99 (t,  $^4J = 1,6$  Hz, 1H); 7,68–7,66 (m, 4H); 7,51–7,47 (m, 4H); 7,42–7,39 (m, 2H); 2,70 (s, 3H) ppm.

$^1\text{H NMR}$  je ve shodě s lit.<sup>[68]</sup>

### 3,4,5-Trifenylacetofenon (**56**)



Metoda B: 41 hodin

Z 7,01 mmol 3,4,5-tribromacetofenonu (**47**) bylo po sloupcové chromatografii ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{DCM}$ ,  $R_f = 0,43$ ) získáno 2,12 g (87 %) 3,4,5-trifenylacetofenonu (**56**) ve formě nažloutlé pevné látky s b.t. 142–145 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,01 (s, 2H); 7,18–7,16 (m, 6H); 7,09–7,07 (m, 4H); 7,01–6,96 (m, 3H); 6,83–6,81 (m, 2H); 2,67 (s, 3H) ppm.

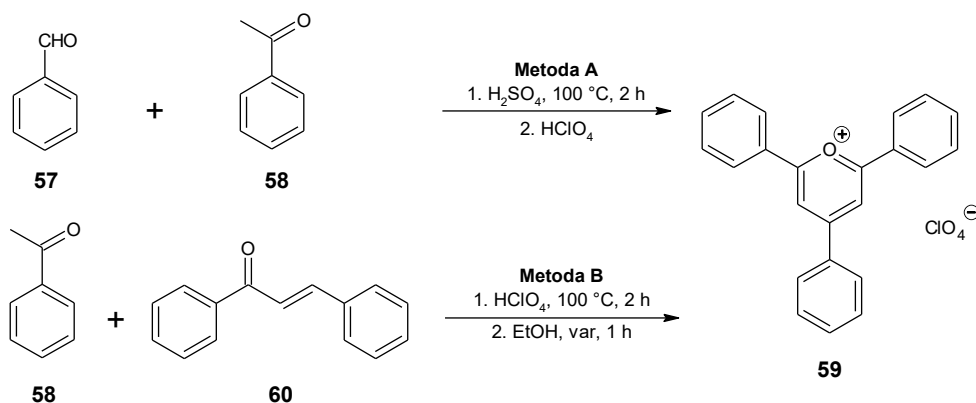
**<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 197,7; 143,8; 142,5; 141,0; 138,6; 135,9; 131,1; 129,8; 129,3; 127,7; 127,3; 126,6; 126,4; 26,8 ppm.

**EI-MS** (70 eV): t<sub>r</sub> = 19,98 min; m/z = 348,2; 333,2; 305,1; 289,1; 226,1; 144,7.

**HRMS (MALDI)** m/z: pro C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O vypočteno [M+H]<sup>+</sup> 349,1587; [M+Na]<sup>+</sup> 371,1406; nalezeno [M+H]<sup>+</sup> 349,1591; [M+Na]<sup>+</sup> 371,1412.

**FT-IR (neat)**:  $\tilde{\nu}$  = 1678 (m, C=O); 1356 (w); 1226 (m); 767 (m); 697 (s); 613 (w) cm<sup>-1</sup>.

## 2.7 Příprava 2,4,6-trifenylypyrylium perchlorátu (59)



**Metoda A** (postup byl převzat z lit.<sup>[69]</sup>)

Do 100 ml baňky bylo předloženo 6,53 g (61,5 mmol; 1 ekv.) čerstvě predestilovaného benzaldehydu (**57**), 14,4 ml (123 mmol; 14,79 g; 2 ekv.) acetofenonu (**58**) a 30,9 ml (553,5 mmol; 54,29 g; 9 ekv.) konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Reakční směs ztmavla a byla zahřívána na 100 °C za míchání pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin. Po uplynutí reakční doby byla směs zchlazena na laboratorní teplotu a nalita za chlazení do 461 ml EtOH. Roztok byl míchán a následně bylo za chlazení přikapáno 5,3 ml (61,5 mmol; 6,18 g; 1 ekv.) 70% HClO<sub>4</sub>. Během přidavku HClO<sub>4</sub> se začala vylučovat žlutá pevná látka. Směs byla ponechána přes noc v lednici. Následně byla zfiltrována přes Büchnerovu nálevku a filtrační koláč byl promyt diethyletherem (2× 10 ml). Surový produkt **59** byl rekrystalizován z ethanolu a sušen na vzduchu. Bylo získáno 1,75 g (7 %) 2,4,6-trifenylypyrylium perchlorátu (**59**) ve formě oranžové pevné látky.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 9,16 (s, 2H); 8,61–8,59 (m, 6H); 7,89–7,86 (m, 3H); 7,82–7,77 (m, 6H) ppm.

<sup>1</sup>H NMR je ve shodě s lit.<sup>[70]</sup>

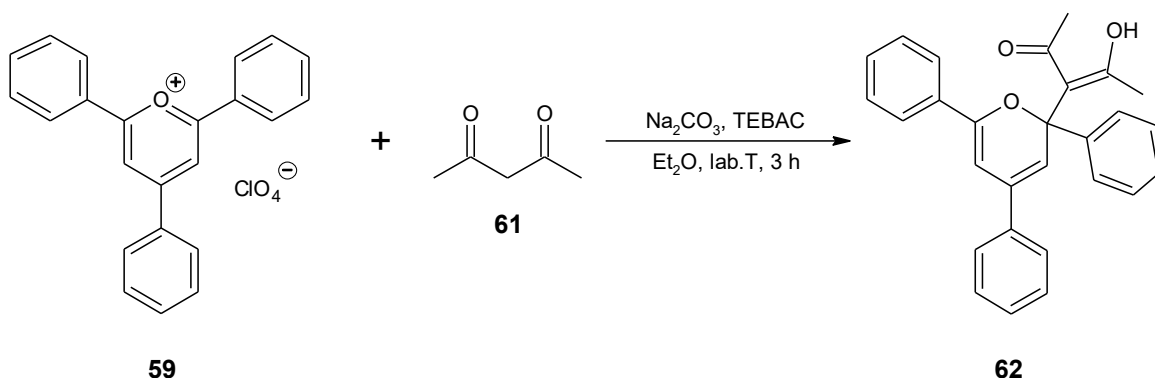


**Metoda B** (postup byl převzat z lit.<sup>[71]</sup>)

Do 250 ml baňky bylo předloženo 10,83 g (52 mmol; 2 ekv.) chalkonu **60**, byly přidány 3 ml (26 mmol; 3,12 g; 1 ekv.) acetofenonu (**58**). Za míchání a chlazení ve vodní lázni bylo přikapáno 3,36 ml (39 mmol; 3,92 g; 1,5 ekv.) 70% HClO<sub>4</sub>. Oranžovohnědá reakční směs byla zahřívána ve vodní lázni 2 hodiny na 100 °C (zhoustnutí). Po 2 hodinách bylo přidáno 13 ml EtOH (0,5 ml/1 mmol **58**). Vodní lázeň byla odstraněna a žlutá reakční směs byla zahřívána k varu 1 hodinu, poté byla zchlazena ve vodní lázni a bylo přidáno 50 ml diethyletheru za vyloučení žluté látky. Surový perchlorát **59** byl zfiltrován přes Büchnerovu nálevku, promyt diethyletherem (2× 10 ml) a sušen na vzduchu. Takto bylo získáno 4,84 g (46 %) perchlorátu **59** ve formě žluté pevné látky s b.t. 292–296 °C (lit.<sup>[70]</sup> 290 °C).

<sup>1</sup>H NMR je ve shodě s lit.<sup>[71]</sup>

## 2.8 Příprava 3-(2,4,6-trifenyl-2H-pyran-2-yl)-4-hydroxypent-3-en-2-onu (**62**)



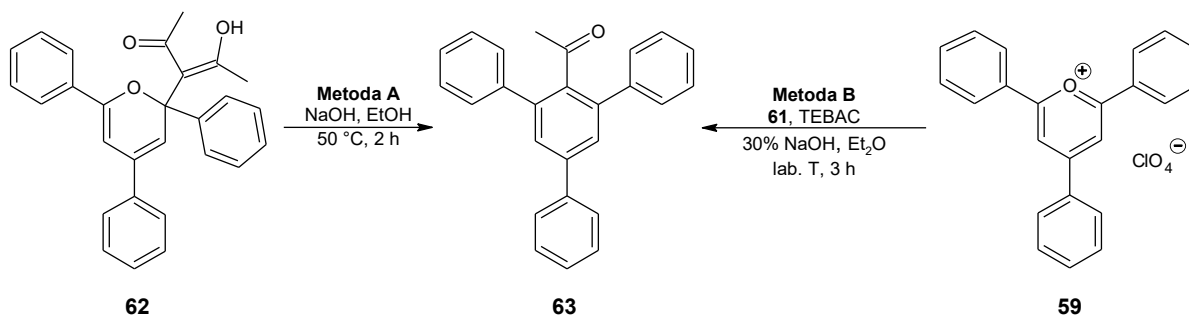
Postup byl převzat z lit.<sup>[72]</sup> Do 250 ml baňky bylo předloženo 39 g (368 mmol; 38,5 ekv.) bezvodého Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3,9 g (9,54 mmol; 1 ekv.) 2,4,6-trifenylpyrylium perchlorátu (**59**), 2 ml (19,5 mmol; 1,95 g; 2,04 ekv.) acetylacetonu (**61**) a 39 mg (0,17 mmol; 0,018 ekv.) TEBAC. Bylo přidáno 195 ml diethyletheru a žlutá reakční směs byla míchána 3 hodiny za laboratorní teploty. Následně byla reakční směs silně zředěna diethyletherem (400 ml) a zfiltrována přes Büchnerovu nálevku. Filtrát byl odpařen na vakuové rotační odparce (červený olej). Následně byla provedena trituratione petroletherem. Vyloučené žluté krystaly byly zfiltrovány přes Büchnerovu nálevku a promyty petroletherem. Bylo získáno 1,4 g (36 %) látky **62** ve formě žluté látky s b.t. 108–112 °C (lit.<sup>[72]</sup> 106–108 °C).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 16,33 (s, 1H); 7,98–7,96 (m, 2H); 7,81 (d, <sup>4</sup>J = 1,4 Hz, 1H); 7,58–7,54 (m; 1H); 7,49–7,45 (m, 4H); 7,39–7,29 (m, 8H); 7,02 (d, <sup>4</sup>J = 1,4 Hz, 1H); 1,73 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 191,3; 189,7; 156,3; 142,8; 142,6; 140,9; 138,7; 132,8; 132,6; 128,9; 128,8; 128,64; 128,62; 128,56; 128,2; 126,85; 126,82; 124,2; 112,1; 23,7$  ppm.

**HRMS (MALDI)**  $m/z$ : pro  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_3$  vypočteno  $[\text{M}-\text{H}]^+ 407,1642$ ;  $[\text{M}+\text{H}]^+ 409,1798$ ;  $[\text{M}+\text{Na}]^+ 431,1618$ ;  $[\text{M}+\text{K}]^+ 447,1357$  nalezeno  $[\text{M}-\text{H}]^+ 407,1650$ ;  $[\text{M}+\text{H}]^+ 409,1806$ ;  $[\text{M}+\text{Na}]^+ 431,1627$ ;  $[\text{M}+\text{K}]^+ 447,1367$ .

## 2.9 Příprava 2,4,6-trifenylacetofenonu (63)



**Metoda A** (postup byl převzat z lit.<sup>[72]</sup>)

Do 100 ml baňky bylo předloženo 1,4 g (3,43 mmol; 1 ekv.) výchozího 2*H*-pyranu **62**. Bylo přidáno 50 ml EtOH a směs byla zahřáta na 50 °C. EtOH byl přiléván, dokud se výchozí látka nerozpustila (celkem 125 ml EtOH). Ke žlutému roztoku byl následně při zahřívání na 50 °C a míchání přilít roztok 0,28 g (7 mmol, 2,04 ekv.) NaOH ve 14 ml destilované vody (2 ml/1 mmol NaOH). Roztok nejprve zčernal a poté zoranžověl. Reakční směs byla míchána 2 hodiny při 50 °C. Následně bylo za vakua odpařeno cca 3/4 objemu baňky. Stáním se po chvíli vyloučila bílá pevná látka, která byla zfiltrována přes fritu a sušena na vzduchu. Bylo získáno 1,09 g (92 %) 2,4,6-trifenylacetofenonu (**63**) s b.t. 123–125 °C (lit.<sup>[72]</sup> 124–125 °C).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,67\text{--}7,65$  (m, 2H); 7,59 (s, 2H); 7,47–7,37 (m, 13H); 1,91 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 206,2; 141,5; 140,3; 140,1; 139,9; 139,7; 129,1; 128,9; 128,4; 127,94; 127,91; 127,7; 127,2; 32,9$  ppm.

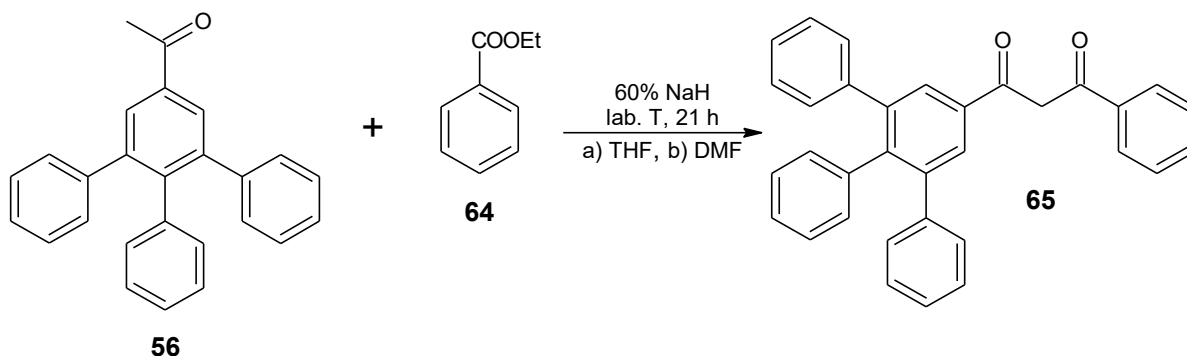
**HRMS (MALDI)**  $m/z$ : pro  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$  vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+ 349,1587$ ;  $[\text{M}+\text{Na}]^+ 371,1406$  nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+ 349,1593$ ;  $[\text{M}+\text{Na}]^+ 371,1412$ .

**FT-IR (neat)**:  $\tilde{\nu} = 1690$  (m, C=O); 1493 (w); 1350 (w); 1244 (w); 888 (w); 766 (m); 764 (s); 707 (s); 706 (s); 698 (s); 536 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Metoda B** (postup byl převzat z lit.<sup>[72]</sup>)

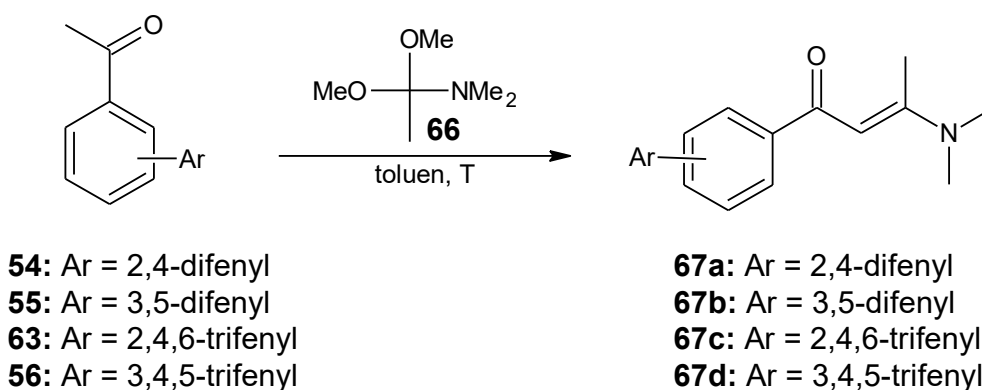
Do 250 ml baňky bylo předloženo 0,72 g (1,76 mmol; 1 ekv.) perchlorátu **59**. Bylo přidáno 28,8 ml diethyletheru (16,4 ml/1 mmol **59**), 7,2 mg (0,032 mmol; 0,018 ekv.) TEBAC, 0,37 ml (3,6 mmol; 0,36 g; 2,05 ekv.) acetylacetonu (**61**) a 28,8 ml 30% vodného roztoku NaOH. Reakční směs byla míchána 3 hodiny při laboratorní teplotě. Následně byl přidán diethylether (100 ml), směs byla zfiltrována přes Büchnerovu nálevku a filtrační koláč byl promyt diethyletherem (10 ml). Oranžový filtrát byl převeden do dělicí nálevky a byla oddělena vodná vrstva. Organická vrstva byla vysušena bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zfiltrována a odpařena na vakuové rotační odparce. Byla získána oranžová olejovitá látka. Podle <sup>1</sup>H NMR se jednalo o směs látek, která nebyla nijak čištěna ani dále použita.

## 2.10 Příprava 1-(3,4,5-trifenylfenyl)-3-fenylpropan-1,3-dionu (**65**)



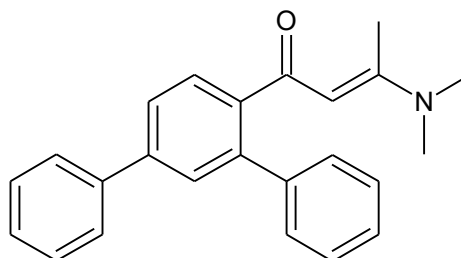
Schlenkova baňka (50 ml) byla vysušena zahříváním horkovzdušnou pistolí pod vakuem a poté nechána zchladnout pod proudem argonu. Do Schlenkovy baňky byl následně předložen 60% NaH v minerálním oleji (2,5 ekv.) Do baňky (vysušena stejným způsobem jako Schlenkova baňka) byl předložen 3,4,5-trifenylacetofenon (**56**) (1 ekv.). Obě baňky byly 3× střídavě evakuovány a naplněny argonem. K NaH i k látce **56** bylo přidáno suché rozpouštědlo (4 ml/1 mmol NaH; 5 ml/1 mmol **56**). K reakční směsi byl za laboratorní teploty přikapán roztok 3,4,5-trifenylacetofenonu (**56**). Vzniklá suspenze byla míchána 1 hodinu za laboratorní teploty. Následně byl přikapán ethyl-benzoát (**64**) (1,5 ekv.) Reakční směs byla míchána za laboratorní teploty 21 hodin. Po uplynutí reakční doby byl za míchání a chlazení přidán nasycený vodný roztok NH<sub>4</sub>Cl (2,8 ml/1 mmol NaH). Poté byla ke směsi přikapávána 1M HCl do pH = 4–5. Následně byla směs extrahována ethyl-acetátem (3×). Organické podíly byly spojeny, promyty solankou, vysušeny bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zfiltrovány a odpařeny na vakuové rotační odparce. Sloupcovou chromatografií (DCM, SiO<sub>2</sub>) byla získána výchozí látka **56**.

## 2.11 Obecný postup přípravy (*E*) 3-*N,N*-dimethylamino-1-(aryl)but-2-en-1-onů **67**



Postup byl převzat z lit.<sup>[73]</sup> Do baňky s míchadlem byl předložen výchozí arylovaný acetofenon (**54–56** nebo **63**) (1 ekv.). Dále byl přidán *N,N*-dimethylacetamid dimethylacetal (DMA-DMA, **66**) (2 ekv.) a suchý toluen (0,8 ml/1 mmol arylovaného acetofenonu). Reakční směs byla následně za míchání zahřívána k varu 48 hodin. Po uplynutí reakční doby byla směs zchlazena na laboratorní teplotu a následně odpařena na vakuové rotační odparce.

### (*E*)-3-*N,N*-dimethylamino-1-(2,4-difenylnfenyl)but-2-en-1-on (**67a**)

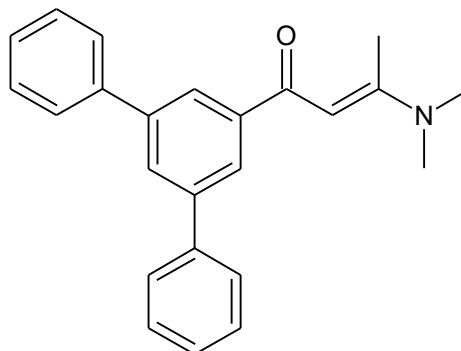


Z 5,5 mmol 2,4-difenylnacetofenonu (**54**) byly získány 2 g (kvantitativní výtěžek) surového (*E*)-3-*N,N*-dimethylamino-1-(2,4-difenylnfenyl)but-2-en-1-onu (**67a**) ve formě hnědé olejovité látky, která byla podle <sup>1</sup>H NMR dostatečně čistá pro další reakční krok.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,72–7,70 (m, 1H); 7,65–7,57 (m, 4H); 7,48–7,40 (m, 4H); 7,37–7,29 (m, 4H); 4,79 (s, 1H); 2,68 (br s, 6H); 2,52 (s, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 191,3; 161,8; 143,6; 142,0; 141,5; 140,6; 129,3; 129,0; 128,8; 128,3; 128,0; 127,5; 127,2; 127,0; 125,9; 102,2; 98,7; 39,6; 16,1 ppm.

**(E)-3-*N,N*-dimethylamino-1-(3,5-difenylyl)but-2-en-1-on (67b)**

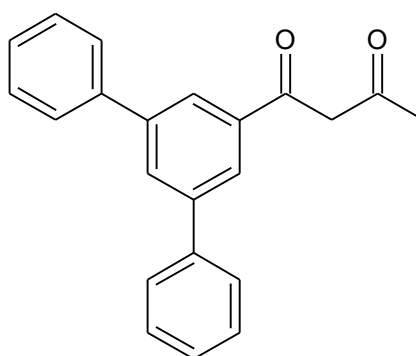


Z 5,5 mmol 3,5-difenylylacetofenonu (**55**) byly získány 2 g (kvantitativní výtěžek) surového (*E*)-3-*N,N*-dimethylamino-1-(3,5-difenylyl)but-2-en-1-onu (**67b**) ve formě hnědé olejovité látky. Čištění chromatograficky není vhodné, protože se sloučenina rozkládá na koloně za vzniku **68**. Naštěstí není tento krok nutný, protože **67b** vzniká dostatečně čistá pro další reakční krok.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,04 (d, <sup>4</sup>*J* = 1,6 Hz; 2H); 7,85 (t, <sup>4</sup>*J* = 1,6 Hz; 1H); 7,69–7,68 (m, 4H); 7,48–7,45 (m, 4H); 7,39–7,36 (m, 2H); 5,74 (s, 1H); 3,10 (s, 6H); 2,71 (s, 3H) ppm.

Z 0,7 mmol 3,5-difenylylacetofenonu (**55**) bylo po sloupcové chromatografii (SiO<sub>2</sub>, DCM:EtOAc, 40:1) získáno 80 mg (36 %) příslušného 1,3-diketonu **68**.

**1-(3,5-Difenylyl)butan-1,3-dion (68)**



Směs enolformy : ketoformy (19:1)

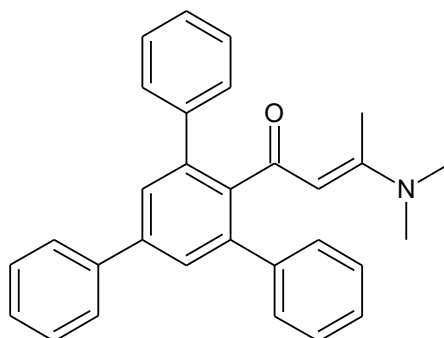
**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): **Enolforma:** δ = 16,21 (s, 1H); 8,06 (d, <sup>4</sup>*J* = 1,6 Hz, 2H); 7,95 (t, <sup>4</sup>*J* = 1,6 Hz, 1H); 7,68–7,67 (m, 4H); 7,50–7,47 (m, 4H); 7,42–7,39 (m, 2H); 6,29 (s, 1H); 2,24 (s, 3H) ppm. **Ketoforma:** **<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,13 (d, <sup>4</sup>*J* = 1,7 Hz, 2H);

8,02 (t,  $^4J = 1,7$  Hz, 1H); 4,20 (s, 2H); 2,34 (s, 3H) ppm (ostatní aromatické signály překryty aromatickými signály enolformy).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 193,9; 183,2; 142,3; 140,3; 136,0; 129,9; 128,9; 127,9; 127,3; 124,6; 97,0; 25,9$  ppm.

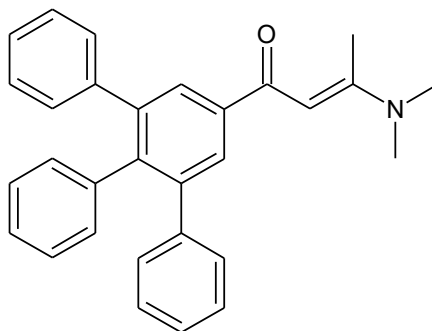
**HRMS (MALDI)**  $m/z$ : pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$  vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+ 315,1380$ ;  $[\text{M}+\text{Na}]^+ 337,1199$ ;  $[\text{M}+\text{K}]^+ 353,0938$  nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+ 315,1386$ ;  $[\text{M}+\text{Na}]^+ 337,1206$ ;  $[\text{M}+\text{K}]^+ 353,0946$ .

**(*E*)-3-*N,N*-dimethylamino-1-(2,4,6-trifenylyl)but-2-en-1-on (67c)**



V případě 2,4,6-trifenylylacetofenonu (**63**) reakce neproběhla ani pokud bylo použito DMA-DMA (**66**) v nadbytku (8 ekv.) jako rozpouštědlo.

**(*E*)-3-*N,N*-dimethylamino-1-(3,4,5-trifenylyl)but-2-en-1-on (67d)**



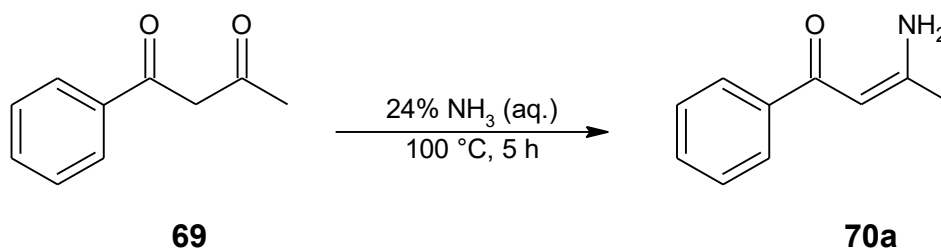
Z 2,9 mmol 3,4,5-trifenylylacetofenonu (**56**) bylo získáno 1,2 g (kvantitativní výtěžek) surového (*E*)-3-*N,N*-dimethylamino-1-(3,4,5-trifenylyl)but-2-en-1-onu (**67d**) ve formě červené pevné látky, která byla podle  $^1\text{H}$  NMR dostatečně čistá pro další reakční krok.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,91$  (s, 2H); 7,15–7,08 (m, 10H); 7,00–6,96 (m, 3H); 6,83–6,81 (m, 2H); 5,75 (s, 1H); 3,07 (s, 6H); 2,69 (s, 3H) ppm.

**HRMS (MALDI)**  $m/z$ : pro  $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}$  vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+ 418,2165$ ; nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+ 418,2173$ .

## 2.12 Příprava enaminonů 70

### 2.12.1 Příprava (*Z*)-3-amino-1-fenylbut-2-en-1-onu (70a)

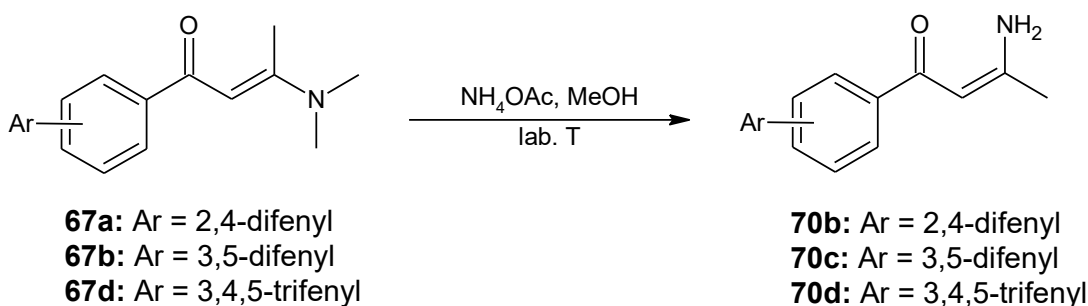


Postup byl převzat z lit.<sup>[74]</sup> Do 100 ml baňky bylo předloženo 1,95 g (12 mmol; 1 ekv.) benzoylacetonu (**69**). Bylo přidáno 25 ml (321,6 mmol; 26,8 ekv.) 24% vodného roztoku NH<sub>3</sub>. Baňka byla opatřena chladičem a reakční směs byla zahřívána na 100 °C po dobu 5 hodin. Po uplynutí reakční doby byla baňka zchlazena v ledu. Vyloučená pevná látka byla zfiltrována přes fritu a rekrystalizována z toluenu. Takto bylo získáno 0,92 g (48 %) enaminonu (**70a**) ve formě bílé pevné látky s b.t. 140–143 °C (lit.<sup>[74]</sup> 141–143 °C).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10,21 (br s, 1H); 7,88–7,86 (m, 2H); 7,48–7,39 (m, 3H); 5,73 (s, 1H); 5,32 (br s, 1H); 2,05 (s, 3H) ppm.

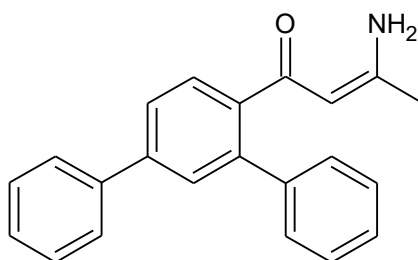
<sup>1</sup>H NMR je ve shodě s lit.<sup>[74]</sup>

### 2.12.2 Obecný postup přípravy (*Z*)-3-amino-1-(aryl)but-2-en-1-onů 70b–d



Postup byl převzat z lit.<sup>[75]</sup> Výchozí (*E*)-3-*N,N*-dimethylamino-1-(aryl)but-2-en-1-on **67** (1 ekv.) byl rozpuštěn v methanolu (21 ml/1 mmol **67a**; 17 ml/1 mmol **67b** a 10 ml/1 mmol **67d**). Dále byl přidán NH<sub>4</sub>OAc (9 ekv.). Reakční směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu uvedenou u jednotlivých sloučenin. Po uplynutí reakční doby byla směs odpařena za vakua. Odparek byl rozpuštěn v ethyl-acetátu a extrahován vodou. Organický podíl byl vysušen bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zfiltrován a odpařen na vakuové rotační odparce.

**(Z)-3-Amino-1-(2,4-difenylfenyl)but-2-en-1-on (70b)**



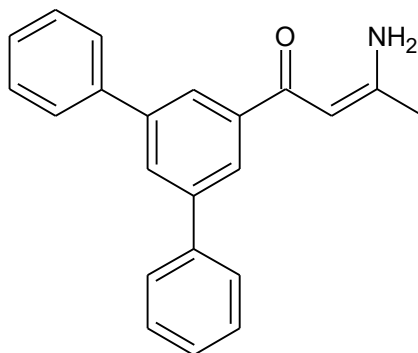
Reakční čas: 3,5 hodiny, z 6 mmol **67a** bylo získáno po flash chromatografii (DCM,  $R_f = 0,1$ ), v průběhu separace změna na DCM:EtOAc (5 % EtOAc)) 0,57 g (30 %) světle oranžové pevné látky **70b** s b.t. 154–164 °C.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9,85$  (br s, 1H); 7,67–7,58 (m, 5H); 7,47–7,43 (m, 4H); 7,39–7,32 (m, 4H); 5,00 (br s, 2H); 1,79 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 193,3$ ; 161,4; 141,9; 141,5; 140,8; 140,5; 140,4; 129,1; 129,0; 128,8; 128,1; 127,9; 127,6; 127,2; 127,0; 125,7; 97,6; 22,5 ppm.

**HRMS (MALDI)**  $m/z$ : pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}$  vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  314,1539;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  336,1359;  $[\text{M}+\text{K}]^+$  352,1098 nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  314,1546;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  336,1366;  $[\text{M}+\text{K}]^+$  352,1106.

**(Z)-3-Amino-1-(3,5-difenylfenyl)but-2-en-1-on (70c)**



Reakční čas: 3 hodiny, z 6 mmol **67b** bylo získáno po flash chromatografii (DCM,  $R_f = 0,1$ ) 0,76 g (40 %) světle oranžové pevné látky **70c** s b.t. 157–160 °C.

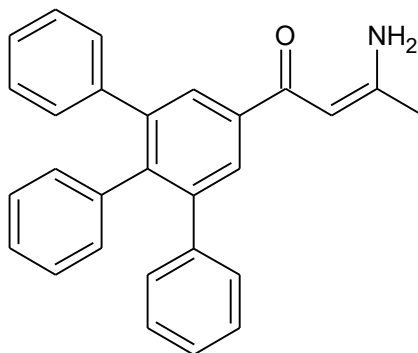
$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10,29$  (br s, 1H); 8,08 (d,  $^4J = 1,7$  Hz; 2H); 7,89 (t,  $^4J = 1,7$  Hz; 1H); 7,70–7,69 (m, 4H); 7,49–7,46 (m, 4H); 7,40–7,37 (m, 2H); 5,84 (s, 1H); 5,23 (br s, 1H); 2,10 (s, 3H) ppm.



$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 189,3; 163,1; 141,8; 141,3; 140,9; 128,8; 128,4; 127,5; 127,3; 124,9; 92,5; 23,0$  ppm.

**HRMS (MALDI)**  $m/z$ : pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}$  vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  314,1539;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  336,1359;  $[\text{M}+\text{K}]^+$  352,1098 nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  314,1545;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  336,1365;  $[\text{M}+\text{K}]^+$  352,1106.

### (Z)-3-Amino-1-(3,4,5-trifenylyl)but-2-en-1-on (70d)



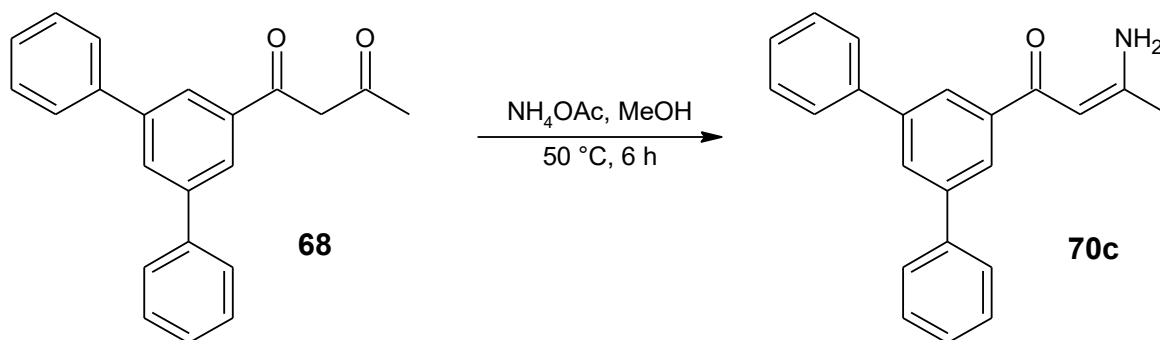
Reakční čas: 5 hodin, z 2,9 mmol **67d** bylo získáno po sloupcové chromatografii ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc,  $R_f = 0,64$ ) 320 mg (28 %) pevné látky **70d** s b.t. 217–226 °C.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10,26$  (br s, 1H); 7,94 (s, 2H); 7,18–7,15 (m, 6H); 7,11–7,09 (m, 4H); 7,00–6,96 (m, 3H); 6,84–6,82 (m, 2H); 5,82 (s, 1H); 5,19 (br s, 1H); 2,07 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 188,8; 163,0; 142,0; 141,7; 141,5; 139,1; 139,0; 131,4; 129,9; 128,3; 127,5; 127,2; 126,3; 126,1; 92,5; 22,9$  ppm.

**HRMS (MALDI)**  $m/z$ : pro  $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{NO}$  vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  390,1852;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  412,1672 nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  390,1859;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  412,1679.

### 2.12.3 Příprava (Z)-3-amino-1-(3,5-difenylyl)but-2-en-1-onu (70c)



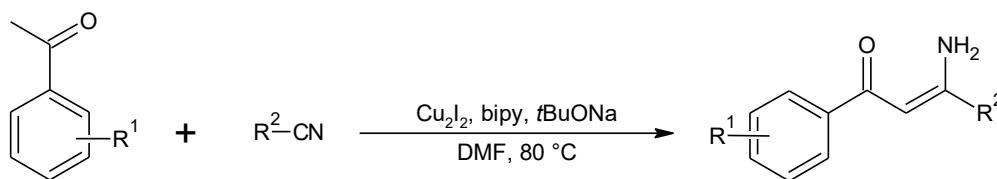
Postup byl převzat z lit.<sup>[76]</sup> Do baňky bylo předloženo 80 mg (0,254 mmol, 1 ekv.) výchozího diketonu **68**, následně bylo přidáno 98,08 mg (1,272 mmol, 5 ekv.)  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a 3 ml MeOH.

Světle oranžový roztok byl za míchání zahříván 6 hodin na 50 °C (změna barvy na žlutou). Po uplynutí reakční doby byla směs zahuštěna za sníženého tlaku. Odparek byl rozpuštěn v DCM (5 ml) a promyt nasyceným vodným roztokem NaHCO<sub>3</sub> (5 ml). Vodná vrstva byla extrahována DCM (2× 5 ml). Organické fáze byly spojeny. Organický roztok byl extrahován solankou (5 ml), vysušen bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zfiltrován a odpařen na vakuové rotační odparce. Bylo získáno 62,5 mg (79 %) požadovaného enaminonu **70c** ve formě oranžové pevné látky s b.t. 150–156 °C.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10,29 (br s, 1H); 8,08 (d, <sup>4</sup>J = 1,6 Hz; 2H); 7,89 (t, <sup>4</sup>J = 1,6 Hz; 1H); 7,70–7,69 (m, 4H); 7,49–7,46 (m, 4H); 7,40–7,37 (m, 2H); 5,84 (s, 1H); 5,23 (br s, 1H); 2,10 (s, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 189,3; 163,1; 141,8; 141,3; 140,9; 128,8; 128,4; 127,5; 127,3; 124,9; 92,5; 23,0 ppm.

#### 2.12.4 Obecný postup přípravy (Z)-3-amino-3-fenyl-1-(aryl)prop-2-en-1-onů a (Z)-3-amino-1-(2,4,6-trifenylfenyl)but-2-en-1-onu **70e–h**



**58:** R<sup>1</sup> = H

**63:** R<sup>1</sup> = 2,4,6-trifenyl

**56:** R<sup>1</sup> = 3,4,5-trifenyl

**71:** R<sup>2</sup> = Ph

**72:** R<sup>2</sup> = Me

**70e:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ph

**70f:** R<sup>1</sup> = 2,4,6-trifenyl, R<sup>2</sup> = Me

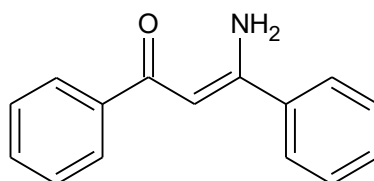
**70g:** R<sup>1</sup> = 2,4,6-trifenyl, R<sup>2</sup> = Ph

**70h:** R<sup>1</sup> = 3,4,5-trifenyl, R<sup>2</sup> = Ph

Postup byl převzat z lit.<sup>[77]</sup> Reakce byla provedena pod inertní atmosférou (na reakci byl použit vakuově predestilovaný benzonitril (**71**) a suchý acetonitril (**72**)). Trojhrdlá baňka opatřená chladičem byla vysušena zahříváním horkovzdušnou pistolí pod vakuem a poté nechána zchladnout pod proudem argonu. Následně bylo do baňky předloženo 10 mol. % Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub> a 11 mol. % bipy. Aparatura byla 3× střídavě evakuována a naplněna argonem. Byl přidán suchý DMF (2 ml/1 mmol nitrilu). Směs byla míchána 10 minut pod atmosférou argonu za laboratorní teploty. Poté byl přidán nitril **71** nebo **72** (1 ekv.), příslušný acetofenon **56**, **58** nebo **63** (1,2 ekv.) a *t*BuONa (4 ekv.). Černá reakční směs byla míchána při 80 °C po dobu uvedenou u jednotlivých sloučenin. Následně byla reakční směs zchlazena na laboratorní teplotu a bylo přidáno cca 40 ml nasyceného vodného roztoku NH<sub>4</sub>Cl, směs byla převedena do větší baňky

a byl přidán zbytek roztoku  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (celkem 40 ml/1 mmol nitrilu). Následně byla směs extrahována 3× ethyl-acetátem (50 ml/1 mmol nitrilu). Organické podíly byly spojeny a následně extrahovány 2× solankou (20 ml/1 mmol nitrilu). Organický podíl byl vysušen bezvodým  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zfiltrován a odpařen na vakuové rotační odparce. Pro odstranění DMF byl odparek rozpuštěn v ethyl-acetátu a extrahován 3× střídavě vodou (10 ml/1 mmol nitrilu) a solankou (2 ml/1 mmol nitrilu). Následně byl organický podíl vysušen bezvodým  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zfiltrován a odpařen na vakuové rotační odparce. Surové enaminony **70e–h** byly čištěny pomocí sloupcové chromatografie.

### **(Z)-3-Amino-1,3-difenyprop-2-en-1-on (70e)**

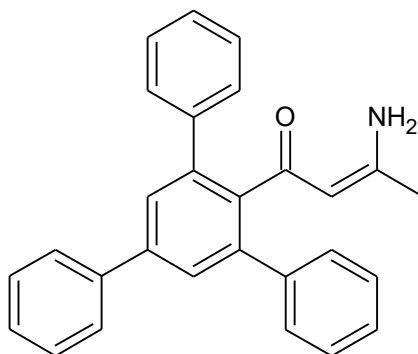


Reakční čas: 22 hodin, z 5 mmol benzonitrilu (**71**) bylo po sloupcové chromatografii ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{DCM}:\text{EtOAc}$ , 20:1,  $R_f = 0,34$ ; v průběhu separace změněna mobilní fáze na  $\text{DCM}:\text{EtOAc}$ , 10:1) získáno 410 mg (37 %) enaminonu **70e** ve formě ztuhlého oleje.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10,42$  (br s, 1H); 7,96–7,94 (m, 2H); 7,65–7,63 (m, 2H); 7,52–7,41 (m, 6H); 6,15 (s, 1H); 5,49 (br s, 1H) ppm.

$^1\text{H NMR}$  je ve shodě s lit.<sup>[77]</sup>

### **(Z)-3-Amino-1-(2,4,6-trifenylyl)-but-2-en-1-on (70f)**

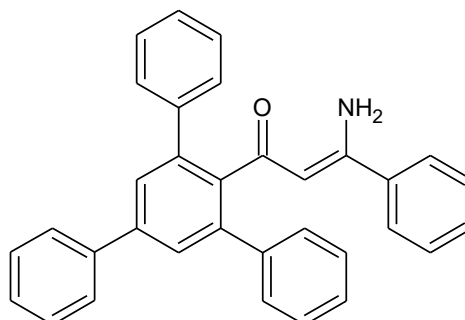


Reakční čas: 22 hodin, z 5,61 mmol acetonitrilu (**72**) bylo po sloupcové chromatografii ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{DCM}:\text{EtOAc}$ , 10:1,  $R_f = 0,53$ ; v průběhu separace změněna mobilní fáze na  $\text{DCM}:\text{EtOAc}$ , 4:1) získáno 297 mg (14 %) enaminonu **70f** ve formě světle oranžové pevné látky s b.t. 231–240 °C.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9,55$  (br s, 1H); 7,67–7,65 (m, 2H); 7,57 (s, 2H); 7,49–7,48 (m, 4H); 7,46–7,43 (m, 2H); 7,37–7,34 (m, 5H); 7,31–7,29 (m, 2H); 4,83 (s, 1H); 4,70 (br s, 1H); 1,64 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 194,1$ ; 160,1; 141,5; 140,7; 140,43; 140,37; 140,3; 129,0; 128,8; 128,0; 127,9; 127,5; 127,2; 126,9; 100,5; 22,2 ppm.

**(Z)-3-Amino-1-(2,4,6-trifenylyl)-3-fenylprop-2-en-1-on (70g)**

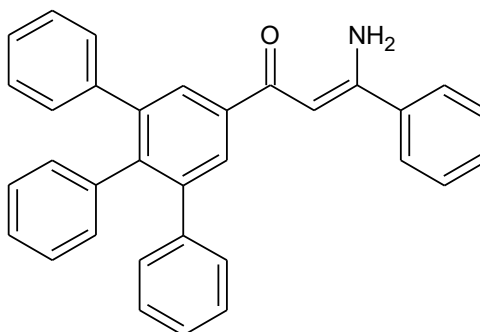


Reakční čas: 20 hodin, z 1,87 mmol benzonitrilu (**71**) bylo po sloupcové chromatografii ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{DCM}:\text{EtOAc}$ , 20:1,  $R_f = 0,52$ ) získáno 397 mg (47 %) enamionu **70g** ve formě světle hnědé pevné látky s b.t. 98–105 °C.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9,71$  (br s, 1H); 7,68–7,67 (m, 2H); 7,62 (s, 2H); 7,53–7,52 (m, 4H); 7,46–7,43 (m, 2H); 7,39–7,36 (m, 6H); 7,32–7,27 (m, 4H); 7,08–7,06 (m, 2H); 5,27 (s, 1H); 4,97 (br s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 194,7$ ; 160,0; 141,5; 141,0; 140,6; 140,40; 140,35; 137,0; 130,4; 129,1; 128,8; 128,7; 128,0; 127,6; 127,2; 127,0; 126,2; 100,1 ppm.

**(Z)-3-Amino-1-(3,4,5-trifenylyl)-3-fenylprop-2-en-1-on (70h)**



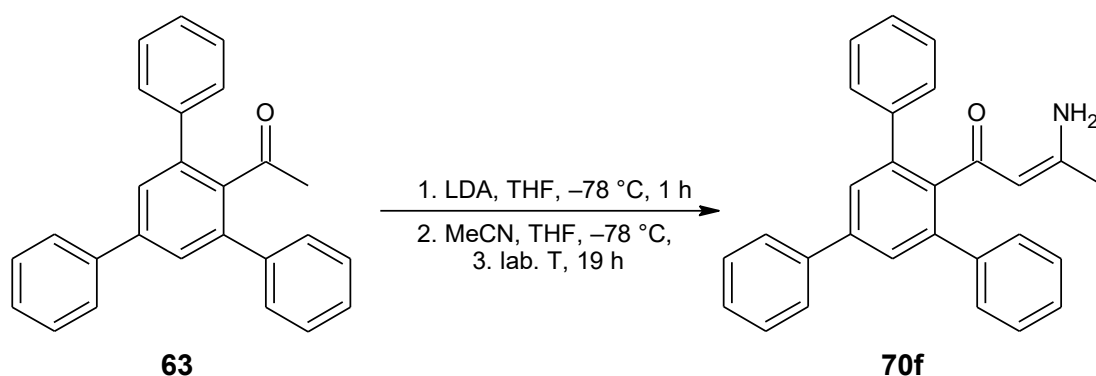
Reakční čas: 22 h, z 1,87 mmol benzonitrilu (**71**) bylo po sloupcové chromatografii ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{DCM}:\text{EtOAc}$ , 20:1,  $R_f = 0,51$ ; v průběhu separace změněna mobilní fáze na  $\text{DCM}:\text{EtOAc}$ , 4:1) získáno 148 mg (18 %) enamionu **70h** ve formě světle oranžové pevné látky s b.t. 212–223 °C.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10,49$  (br s, 1H); 8,01 (s, 2H); 7,65–7,63 (m, 2H); 7,51–7,45 (m, 3H); 7,19–7,10 (m, 10H); 7,01–6,96 (m, 3H); 6,85–6,83 (m, 2H); 6,22 (s, 1H); 5,49 (br s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 189,4$ ; 163,0; 142,1; 141,7; 141,6; 139,2; 139,1; 137,5; 131,4; 130,8; 129,9; 129,0; 128,4; 127,6; 127,2; 126,4; 126,3; 126,1; 91,9 ppm.

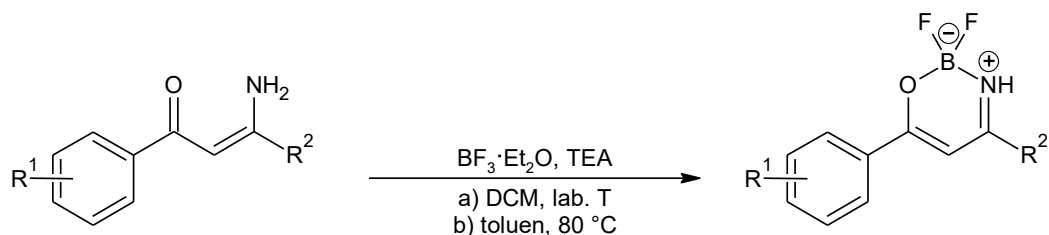
**HRMS (MALDI)**  $m/z$ : pro  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{NO}$  vypočteno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  452,2009;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  474,1828;  $[\text{M}+\text{K}]^+$  490,1568 nalezeno  $[\text{M}+\text{H}]^+$  452,2017;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  474,1841;  $[\text{M}+\text{K}]^+$  490,1581.

### 2.12.5 Příprava 3-amino-1-(2,4,6-trifenylfenyl)but-2-en-1-onu (70f)



Reakce byla provedena pod inertní atmosférou. Schlenkova baňka (50 ml) byla vysušena zahříváním horkovzdušnou pistolí pod vakuem a poté nechána zchladnout pod proudem argonu. Do Schlenkovy baňky bylo následně předloženo 2,9 ml (5,8 mmol; 2 ekv.) 2M roztoku LDA. Schlenkova baňka byla umístěna do Dewarovy nádoby a zchlazena na  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  pod nátokem argonu (chladicí lázeň: aceton +  $\text{N}_2$  (l)). Do malé baňky bylo předloženo 1,01 g (2,9 mmol; 1 ekv.) 2,4,6-trifenylacetofenonu (**63**) a baňka byla 3× střídavě evakuována a naplněna argonem. K roztoku LDA bylo přidáno 20 ml suchého THF a roztok byl míchán 15 minut při  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . K 2,4,6-trifenylacetofenonu (**63**) bylo přidáno 10 ml suchého THF. Tento roztok byl přikapán k roztoku LDA za  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Následně byla červená reakční směs míchána 1 hodinu při  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Za stejné teploty bylo přikapáno 0,23 ml (4,35 mmol; 0,179 g; 1,5 ekv.) suchého acetonitrilu. Chladicí lázeň byla odstraněna a reakční směs byla míchána za laboratorní teploty 19 hodin. Poté byl přidán nasycený vodný roztok  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (15 ml). Organická fáze byla oddělena a vodná fáze byla extrahována ethyl-acetátem (25 ml). Organický podíl byl vysušen bezvodým  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zfiltrován a odpařen na vakuové rotační odparce. Podle  $^1\text{H NMR}$  odparku se jednalo o výchozí sloučeninu **63**.

## 2.13 Obecný postup přípravy oxazaborinů 25a a 73



**70a:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**70e:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ph

**70b:** R<sup>1</sup> = 2,4-difenyl, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**70c:** R<sup>1</sup> = 3,5-difenyl, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**70f:** R<sup>1</sup> = 2,4,6-trifenyl, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**70d:** R<sup>1</sup> = 3,4,5-trifenyl, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**70g:** R<sup>1</sup> = 2,4,6-trifenyl, R<sup>2</sup> = Ph

**70h:** R<sup>1</sup> = 3,4,5-trifenyl, R<sup>2</sup> = Ph

**25a:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**73a:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ph

**73b:** R<sup>1</sup> = 2,4-difenyl, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**73c:** R<sup>1</sup> = 3,5-difenyl, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**73d:** R<sup>1</sup> = 2,4,6-trifenyl, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

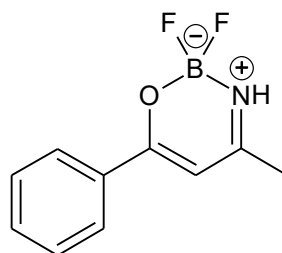
**73e:** R<sup>1</sup> = 3,4,5-trifenyl, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**73f:** R<sup>1</sup> = 2,4,6-trifenyl, R<sup>2</sup> = Ph

**73g:** R<sup>1</sup> = 3,4,5-trifenyl, R<sup>2</sup> = Ph

Postup byl převzat z lit.<sup>[78]</sup> Do baňky byl předložen výchozí enaminon **70** (1 ekv.) a bylo přidáno rozpouštědlo (6 ml/1 mmol enaminonu) (**70f** a **70g** toluen, ostatní DCM). Dále byl přidán triethylamin (2 ekv.). Baňka byla opatřena septem a napuštěna argonem. Následně byl přikapán 48% roztok BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (4 ekv.). Reakční směs byla míchána v případě DCM za laboratorní teploty a u reakce v toluenu při 80 °C po dobu uvedenou u jednotlivých sloučenin. Po ukončení reakce byla směs odpařena na vakuové rotační odparce. Odparek byl rozpuštěn v ethyl-acetátu a extrahován několikrát vodou pro odstranění amoniové soli. Organické podíly byly spojeny, vysušeny bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zfiltrovány a odpařeny na vakuové rotační odparce.

### 6-Fenyl-2,2-difluor-4-methyl-3H-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborin (**25a**)



Reakční čas: 24 h, z 4,96 mmol enaminonu **70a** bylo po rekrystalizaci z EtOH získáno 560 mg (54 %) požadovaného oxazaborinu **25a** ve formě bílé pevné látky s b.t. 167–172 °C (lit.<sup>[79]</sup> 164–165 °C).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,95–7,92 (m, 2H); 7,55–7,43 (m, 4H); 6,09 (d, <sup>4</sup>J = 1,7 Hz, 1H); 2,33 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173,5; 172,4; 133,1; 132,5; 128,6; 127,5; 93,8; 24,0$  ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,14$  (t,  $^1J(^{11}\text{B}-^{19}\text{F}) = 15,5$  Hz) ppm.

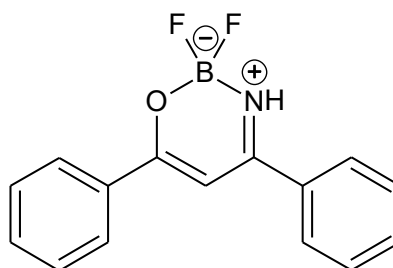
$^{19}\text{F}$  NMR (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -130,68$ –( $-130,80$ ) (m) ppm.

**Elementární analýza** pro  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BF}_2\text{NO}$  ( $209 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): Vypočteno: C, 57,47; H, 4,82; N, 6,70.

Nalezeno: C, 57,81; H, 5,10; N, 6,70.

**FT-IR (neat)**:  $\tilde{\nu} = 3336$  (m, N–H); 1631 (m, C=N); 1599 (w, C=O); 1537 (m, C=C); 1477 (m, C=C, Ph); 1442 (m); 1369; 1205 (m); 1055 (s); 950 (m); 765 (s); 693 (s); 600 (m); 473 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4,6-Difenyl-2,2-difluor-3H-1,3,2 $\lambda^4$ -oxazaborin (73a)



Reakční čas: 24 hodin, z 1,84 mmol enaminonu **70e** bylo po sloupcové chromatografii ( $\text{SiO}_2$ , DCM,  $R_f = 0,29$ ; v průběhu separace byla změněna mobilní fáze na DCM:EtOAc; 20:1) získáno 270 mg (54 %) požadovaného oxazaborinu **73a** ve formě světle hnědé pevné látky s b.t. 205–208 °C (lit.<sup>[80]</sup> 204–206 °C). Následně byla pro elementární analýzu provedena rekrystalizace z EtOH – světle žlutá pevná látka (189 mg; 38 %).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,05$ –8,04 (m, 2H); 7,76–7,74 (m, 2H); 7,68–7,65 (m, 1H); 7,61–7,55 (m, 3H); 7,51–7,48 (m, 2H); 7,44 (br s, 1H); 6,55 (d,  $^4J = 1,9$  Hz, 1H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 174,1; 170,3; 134,2; 133,4; 133,2; 132,8; 129,6; 128,7; 127,7; 126,7; 92,0$  ppm.

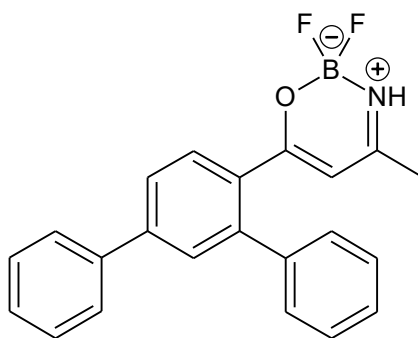
$^{11}\text{B}$  NMR (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,39$  (t,  $^1J(^{11}\text{B}-^{19}\text{F}) = 15,1$  Hz) ppm.

$^{19}\text{F}$  NMR (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -131,04$ –( $-131,13$ ) (m) ppm.

**FT-IR (neat)**:  $\tilde{\nu} = 3349$  (m, N–H); 1609 (m, C=N); 1579 (w, C=O), 1520 (m, C=C); 1491 (m, C=C, Ph); 1372 (m); 1047 (s); 931 (m); 759 (s); 687 (s); 562 (w); 450 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

Data  $^1\text{H}$  NMR a FT-IR jsou ve shodě s lit.<sup>[80]</sup>

**6-(2,4-Difenylfenyl)-2,2-difluor-4-methyl-3H-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborin (73b)**



Reakční čas: 21 hodin, z 1,82 mmol enaminonu **70b** bylo po dvou sloupcových chromatografiích (SiO<sub>2</sub>, DCM:EtOAc, 20:1, *R<sub>f</sub>* = 0,48) a následně (SiO<sub>2</sub>, DCM:EtOAc, 10:1, *R<sub>f</sub>* = 0,56) získáno 351 mg (53 %) požadovaného oxazaborinu **73b** ve formě žluté pevné látky s b.t. 173–178 °C.

Podle protonového NMR spektra se sloučenina vyskytuje ve dvou formách v poměru 10:1.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): **Forma A:** δ = 7,96–7,95 (m, 1H); 7,69–7,61 (m, 4H); 7,48–7,45 (m, 2H); 7,42–7,37 (m, 6H); 7,08 (br s, 1H); 5,15 (d, <sup>4</sup>*J* = 1,7 Hz, 1H); 2,00 (s, 3H) ppm. **Forma B:** δ = 7,99–7,98 (m, 2H); 7,53–7,51 (m, 2H); 7,24–7,22 (m, 6H); 7,16–7,14 (m, 4H); 6,17 (d, <sup>4</sup>*J* = 1,6 Hz, 1H); 2,35 (s, 3H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 174,3; 172,3; 143,8; 142,3; 140,7; 139,7; 132,2; 130,4; 129,6; 129,1; 128,9; 128,5; 128,2; 127,6; 127,2; 126,0; 99,8; 23,8 ppm.

**<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -0,06 (t, <sup>1</sup>*J*(<sup>11</sup>B–<sup>19</sup>F) = 15,3 Hz) ppm (signál formy B částečně překryt formou A).

**<sup>19</sup>F NMR** (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>): **Forma A:** δ = -131,37–(-131,46) (m) ppm.

**Forma B:** δ = -131,24 (m) ppm (signál částečně překryt formou A).

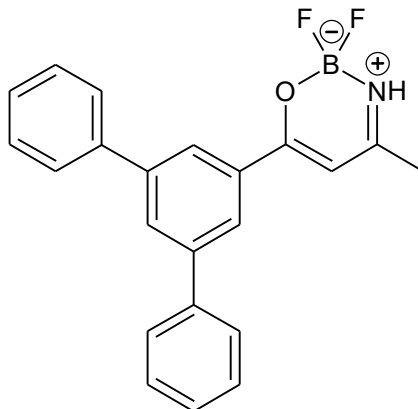
**HRMS (MALDI) *m/z*:** pro C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>BF<sub>2</sub>NO vypočteno [M-F]<sup>+</sup> 342,1460; [M+H]<sup>+</sup> 362,1522; [M+Na]<sup>+</sup> 384,1342; [M+K]<sup>+</sup> 400,1081; nalezeno [M-F]<sup>+</sup> 342,1467; [M+H]<sup>+</sup> 362,1530; [M+Na]<sup>+</sup> 384,1350; [M+K]<sup>+</sup> 400,1090.

**Elementární analýza** pro C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>BF<sub>2</sub>NO (361,192 g·mol<sup>-1</sup>): Vypočteno: C, 73,16; H, 5,02; N, 3,88. Nalezeno: C, 73,20; H, 5,25; N, 3,73.



**FT-IR (neat):**  $\tilde{\nu}$  = 3366 (w, N–H); 1625 (m, C=N); 1603 (w, C=O); 1538 (m, C=C); 1460 (m, C=C, Ph); 1441 (m); 1402 (m); 1373 (m); 1197 (m); 1099 (m); 1041 (m); 1009 (m); 761 (s); 727 (m); 698 (s); 470 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**6-(3,5-Difenylfenyl)-2,2-difluor-4-methyl-3H-1,3,2 $\lambda^4$ -oxazaborin (73c)**



Reakční čas: 24 hodin, z 2,43 mmol enaminonu **70c** bylo po sloupcové chromatografii ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{DCM}:\text{EtOAc}$ , 20:1,  $R_f = 0,43$ ) získáno 550 mg (63 %) požadovaného oxazaborinu **73c** ve formě světle růžové pevné látky s b.t. 214–220 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8,11 (d,  $^4J = 1,6$  Hz; 2H); 7,94 (t,  $^4J = 1,5$  Hz; 1H); 7,67–7,65 (m, 4H); 7,50–7,47 (m, 4H); 7,42–7,39 (m, 3H); 6,20 (d,  $^4J = 1,6$  Hz; 1H); 2,37 (s, 3H) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 173,4; 172,5; 142,4; 140,1; 134,2; 130,1; 128,9; 127,9; 127,3; 125,1; 94,2; 24,1 ppm.

**$^{11}\text{B}$  NMR** (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0,17 (t,  $^1J(^{11}\text{B}-^{19}\text{F}) = 15,0$  Hz) ppm.

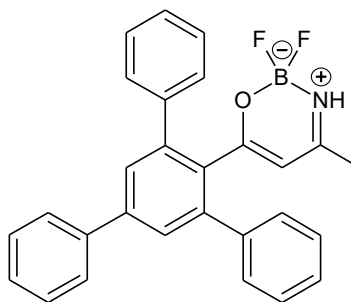
**$^{19}\text{F}$  NMR** (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –130,81–(–130,90) (m) ppm.

**HRMS (MALDI)**  $m/z$ : pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{NO}$  vypočteno  $[\text{M}-\text{F}]^+$  342,1460;  $[\text{M}+\text{H}]^+$  362,1522;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  384,1342; nalezeno  $[\text{M}-\text{F}]^+$  342,1426;  $[\text{M}+\text{H}]^+$  362,1490;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  384,1305.

**Elementární analýza** pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{NO}$  (361,192  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): Vypočteno: C, 73,16; H, 5,02; N, 3,88. Nalezeno: C, 72,91; H, 5,11; N, 3,78.

**FT-IR (neat):**  $\tilde{\nu}$  = 3345 (w, N–H); 1630 (m, C=N); 1595 (w, C=O); 1536 (s, C=C); 1497 (m, C=C, Ph); 1410 (m); 1383 (m); 1200 (m); 1052 (s); 968 (m); 758 (s); 696 (s); 612 (m); 471 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**6-(2,4,6-Trifenylyfenyl)-2,2-difluor-4-methyl-3H-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborin (73d)**



Reakční čas: 45 hodin, z 0,96 mmol enaminonu **70f** bylo po sloupcové chromatografii (SiO<sub>2</sub>, DCM:EtOAc, 20:1, *R<sub>f</sub>* = 0,49) získáno 203 mg (48 %) požadovaného oxazaborinu **73d** ve formě světle žluté pevné látky s b.t. 99–106 °C.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,68–7,66 (m, 2H); 7,63 (s, 2H); 7,47–7,44 (m, 6H); 7,40–7,36 (m, 5H); 7,34–7,31 (m, 2H); 6,95 (br s, 1H); 5,13 (d, <sup>4</sup>*J* = 1,9 Hz, 1H); 1,87 (s, 3H) ppm.

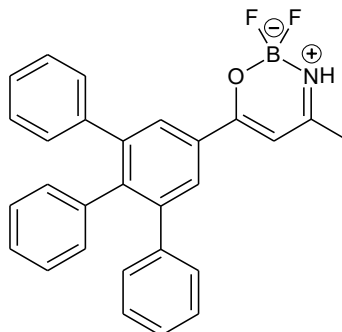
<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 176,0; 172,1; 142,3; 142,2; 140,4; 139,8; 132,3; 128,9; 128,1; 128,0; 127,9; 127,4; 127,2; 102,1; 23,5 ppm.

<sup>11</sup>B NMR (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -0,27 (t, <sup>1</sup>*J* (<sup>11</sup>B–<sup>19</sup>F) = 15,1 Hz) ppm.

<sup>19</sup>F NMR (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -130,40–(-130,48) (m) ppm.

FT-IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3340 (w, N–H); 1628 (w, C=N); 1597 (w, C=O); 1540 (m, C=C); 1493 (w, C=C, Ph); 1452 (w); 1426 (m); 1377 (m); 1285 (w); 1195 (w); 1067 (m); 1003 (m); 966 (m); 880 (w); 748 (m); 696 (s); 527 (vw) cm<sup>-1</sup>.

**6-(3,4,5-Trifenylyfenyl)-2,2-difluor-4-methyl-3H-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborin (73e)**



Reakční čas: 24 hodin, z 0,82 mmol enaminonu **70d** bylo po sloupcové chromatografii (SiO<sub>2</sub>, DCM:EtOAc, 20:1; *R<sub>f</sub>* = 0,5) získáno 120 mg (33 %) požadovaného oxazaborinu **73e** ve formě bílé pevné látky s b.t. 233–237 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,99 (s, 2H); 7,23 (br s, 1H); 7,19–7,17 (m, 6H); 7,10–7,08 (m, 4H); 7,02–6,97 (m, 3H); 6,83–6,82 (m, 2H); 6,19 (d, <sup>4</sup>J = 1,6 Hz, 1H); 2,34 (s, 3H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 173,2; 172,3; 143,4; 142,6; 141,0; 138,5; 131,9; 131,2; 129,8; 128,5; 127,7; 127,3; 126,6; 126,4; 94,0; 24,2 ppm.

**<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,12 (br t, <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B–<sup>19</sup>F) = 14,1 Hz) ppm.

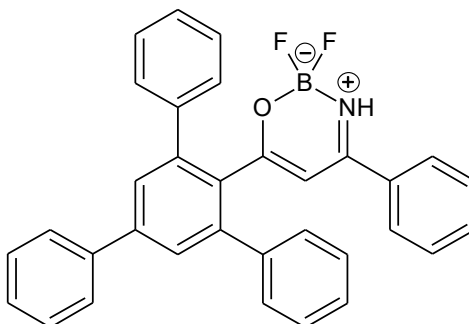
**<sup>19</sup>F NMR** (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –131,25–(–131,33) (br m) ppm.

**HRMS (MALDI)** *m/z*: pro C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>BF<sub>2</sub>NO vypočteno [M–F]<sup>+</sup> 418,1773; [M+H]<sup>+</sup> 438,1835; [M+Na]<sup>+</sup> 460,1655; nalezeno [M–F]<sup>+</sup> 418,1780; [M+H]<sup>+</sup> 438,1843; [M+Na]<sup>+</sup> 460,1664.

**Elementární analýza** pro C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>BF<sub>2</sub>NO (437,288 g·mol<sup>-1</sup>): Vypočteno: C, 76,91; H, 5,07; N, 3,20. Nalezeno: C, 76,66; H, 5,02; N, 2,98.

**FT-IR (neat)**:  $\tilde{\nu}$  = 3347 (w, N–H); 1628 (w, C=N); 1599 (vw, C=O); 1537 (m, C=C); 1495 (w, C=C, Ph); 1423 (w); 1377 (w); 1197 (w); 1067 (m); 764 (m); 700 (s); 612 (w) cm<sup>-1</sup>.

#### 4-Fenyl-6-(2,4,6-trifenylfenyl)-2,2-difluor-3H-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborin (73f)



Reakční čas: 66 hodin, z 0,88 mmol enaminonu **70g** bylo získáno 380 mg (86 %) požadovaného oxazaborinu **73f** ve formě hnědé pevné látky s b.t. 237–247 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,70–7,68 (m, 4H); 7,54–7,45 (m, 7H); 7,42–7,32 (m, 9H); 7,10–7,07 (m, 3H); 5,62 (d, <sup>4</sup>J = 2,0 Hz, 1H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 177,3; 168,8; 142,61; 142,58; 140,6; 139,8; 133,6; 132,9; 132,5; 129,3; 129,0; 128,9; 128,3; 128,1; 127,5; 127,3; 126,6; 100,9 ppm.

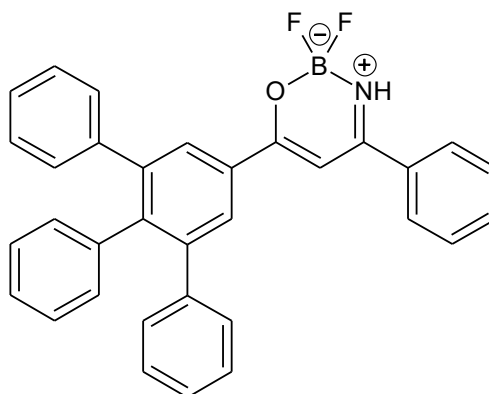
**<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,04 (t, <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B–<sup>19</sup>F) = 14,4 Hz) ppm.

**<sup>19</sup>F NMR** (377 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –131,29–(–131,37) (br m) ppm.

**Elementární analýza** pro  $C_{33}H_{24}BF_2NO$  ( $499,358 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): Vypočteno: C, 79,37; H, 4,84; N, 2,80. Nalezeno: C, 79,65; H, 5,03; N, 2,80.

**FT-IR (neat):**  $\tilde{\nu} = 3349$  (w, N–H); 1608 (m, C=N); 1583 (w, C=O); 1527 (m, C=C); 1493 (w, C=C, Ph); 1425 (w); 1373 (m); 1298 (w); 1061 (m); 886 (w); 760 (m); 696 (s); 525 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**4-Fenyl-6-(3,4,5-trifenylfenyl)-2,2-difluor-3H-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborin (73g)**



Reakční čas: 24 hodin, z 0,43 mmol enaminonu **70h** bylo po sloupcové chromatografii ( $\text{SiO}_2$ , DCM:EtOAc, 40:1;  $R_f = 0,42$ ) získáno 117 mg (55 %) požadovaného oxazaborinu **73g** ve formě žluté pevné látky s b.t. 269–275 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,08$  (s, 2H); 7,76–7,74 (m, 2H); 7,66–7,63 (m, 1H); 7,58–7,55 (m, 2H); 7,48 (br s, 1H); 7,20–7,18 (m, 6H); 7,12–7,10 (m, 4H); 7,03–6,98 (m, 3H); 6,85–6,83 (m, 2H); 6,63 (d,  $^4J = 1,8 \text{ Hz}$ , 1H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173,5$ ; 170,3; 143,6; 142,7; 141,0; 138,5; 134,1; 133,2; 132,3; 131,2; 129,8; 129,6; 128,6; 127,7; 127,3; 126,8; 126,7; 126,4; 92,2 ppm.

**<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,43$  (t,  $^1J(^{11}\text{B}-^{19}\text{F}) = 13,9 \text{ Hz}$ ) ppm.

**<sup>19</sup>F NMR** (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -130,95$ –( $-131,02$ ) (m) ppm.

**Elementární analýza** pro  $C_{33}H_{24}BF_2NO$  ( $499,358 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): Vypočteno: C, 79,37; H, 4,84; N, 2,80. Nalezeno: C, 79,40; H, 5,06; N, 2,71.

**FT-IR (neat):**  $\tilde{\nu} = 3342$  (w, N–H); 1622 (w, C=N); 1587 (w, C=O); 1519 (m, C=C); 1493 (m, C=C, Ph); 1403 (m); 1375 (w); 1283 (w); 1227 (w); 1063 (m); 760 (m); 697 (s); 600 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 3.1 Syntéza

#### 3.1.1 Syntéza arylovaných acetofenonů 54–56 a 63

##### 3.1.1.1 2,4-Difenylacetofenon (54)

2,4-Difenylacetofenon (**54**) byl získán ve výtěžku 92 % za podmínek Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu z příslušného dibromovaného acetofenonu **51** (Schéma 4). Pro přípravu 2,4-dibromacetofenonu (**51**) byly vyzkoušeny tři metody založené na Friedelově-Craftsově acylaci. **Metoda A** vycházela z 2,4-dibromanilinu (**48**), který byl dediazotován na *m*-dibrombenzen (**50**) s výtěžkem 68 %. 1,3-Dibrombenzen (**50**) byl následně acylován acetylchloridem za katalýzy  $\text{AlCl}_3$  za vzniku 2,4-dibromacetofenonu (**51**). Požadovaný 2,4-dibromacetofenon (**51**) lze získat i acylací *p*-dibrombenzenu (**52**). Za podmínek **metody B** však byl v NMR spektru reakční směsi nalezen pouze singlet výchozí látky **52**. Až při modifikaci syntetického postupu (**metoda C**) byla získána látka **51** ve výtěžku 61 %.

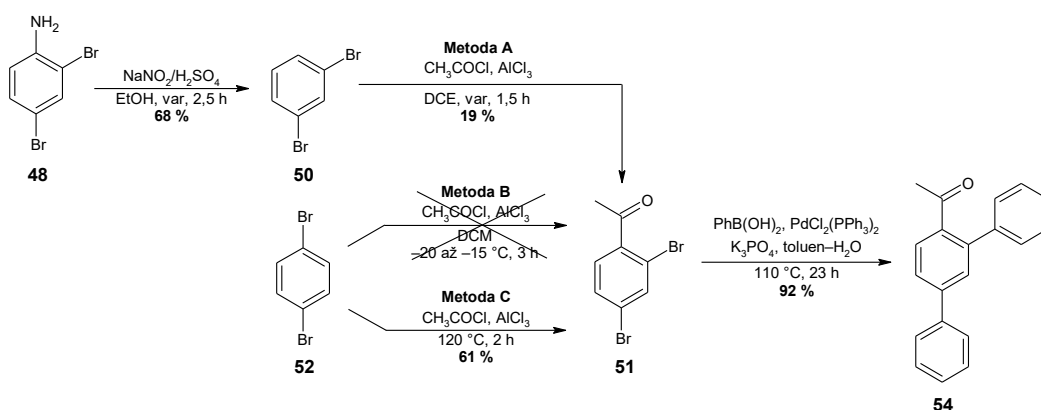


Schéma 4: Syntéza 2,4-difenylacetofenonu (**54**)

Vysvětlení vzniku 2,4-dibromacetofenonu (**51**) z látky **52** **metodou C** znázorňuje Schéma 5. Za podmínek Friedelovy-Craftsovy acylace s přebytkem Lewisovy kyseliny (2,5 ekv.) dochází nejprve k izomerizaci látky **52** za vzniku směsi izomerů, ve které je nejvíce zastoupena látka **50**.<sup>[81]</sup>

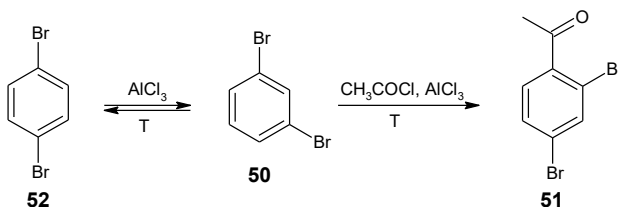
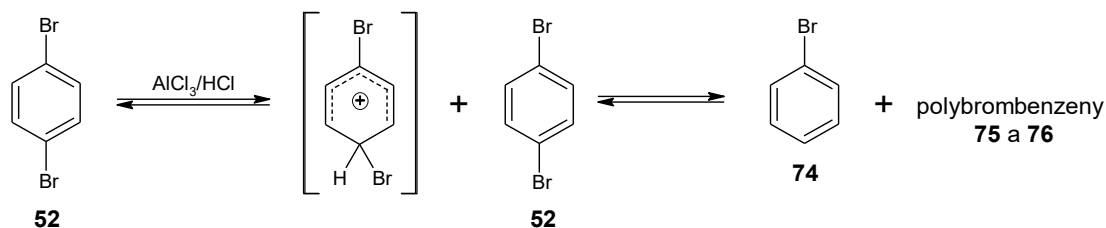


Schéma 5: Izomerizace *p*-dibrombenzenu (**52**)

Protože halogenbenzeny zahříváné v prostředí Lewisovy kyseliny mohou podléhat i disproportionaci, byl po sloupcové chromatografii surové směsi získané **metodou C** izolován

i 4-bromacetofenon (**53**) s výtěžkem 9 %. Disproporcionace dibrombenzenu **52** na mono-, tri- a ostatní polybrombenzeny závisí na teplotě. S rostoucí teplotou dochází i ke zvyšování množství produktů vzniklých disproporcionací. Dle britského patentu je optimální reakční teplota pro izomerizaci kolem 125 °C.<sup>[82]</sup>

Mechanismus disproporcionace *p*-dibrombenzenu (**52**) naznačuje **Schéma 6**, kdy ve směsi tvořící se HCl disproporcionaci ko-katalyzuje.<sup>[83]</sup>

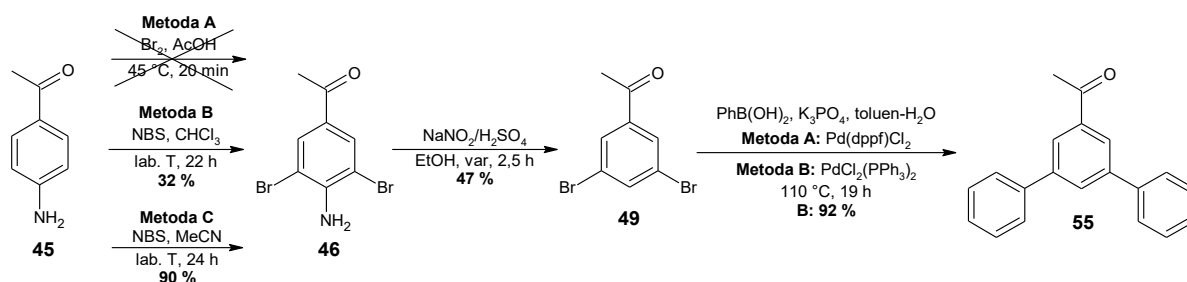


**Schéma 6:** Disproporcionace *p*-dibrombenzenu (**52**)

Analýze  $^1\text{H}$  NMR spektra jedné z frakcí obsahující převážně tribrombenzeny **75** vzniklé disproporcionací dibrombenzenu **52** se věnuje kapitola 3.2.1.1.

### 3.1.1.2 3,5-Difenylacetofenon (**55**)

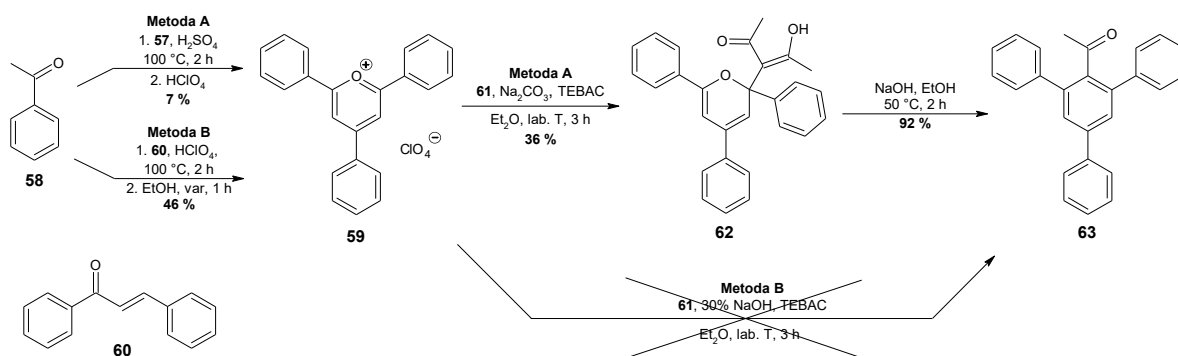
Syntéza 3,5-difenylacetofenonu (**55**) vycházela ze 4-aminoacetofenonu (**45**) (**Schéma 7**). 4-Aminoacetofenon (**45**) byl podroben bromaci za vzniku meziprojektu 4-amino-3,5-dibromacetofenonu (**46**). Pokud byla bromace uskutečněna bromem v kyselém prostředí, docházelo ke vzniku směsi látek a bromace probíhala i na postranní řetězec. Proto byl vyzkoušen postup, kde byl jako bromační činidlo zvolen *N*-bromsukcinimid. Metodou B probíhající v chloroformu bylo získáno 32 % požadované látky **46**. Kvůli nižšímu výtěžku byla provedena optimalizace a chloroform byl zaměněn za acetonitril, takto byl získán 4-amino-3,5-dibromacetofenon (**46**) v 90% výtěžku. Následnou dediazotací lze získat 3,5-dibromacetofenon (**49**), který se následně dvojnásobně aryluje za vzniku požadovaného 3,5-difenylacetofenonu (**55**). Suzukiho-Miyaurův cross-coupling byl v malém množství vyzkoušen se dvěma katalyzátory, v případě obou došlo k úplné konverzi a pro syntézu ve větším měřítku byl využit  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ .



**Schéma 7:** Syntéza 3,5-difenylacetofenonu (**55**)

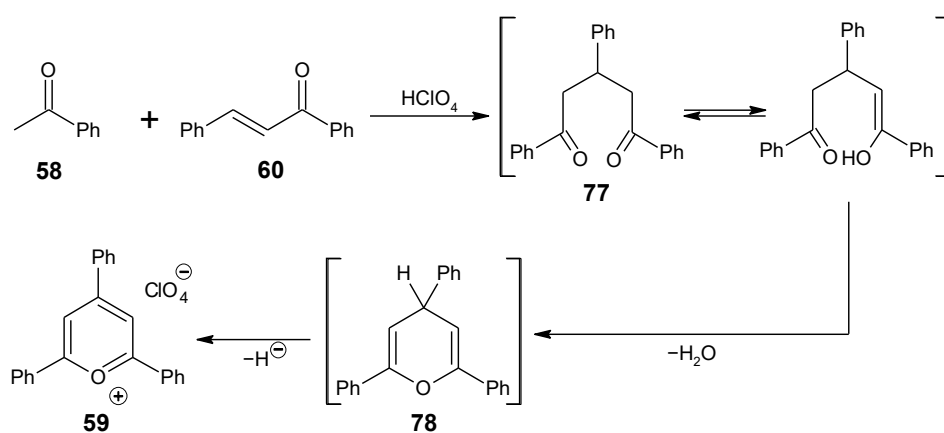
### 3.1.1.3 2,4,6-Trifenylacetofenon (63)

Pro přípravu 2,4,6-trifenylacetofenonu (**63**) byl zvolen odlišný postup syntézy než pro ostatní arylované acetofenony **54–56**, a to bez využití arylace příslušných bromovaných acetofenonů (**Schéma 8**). Důležitým meziproductem je pyryliová sůl **59**, která byla připravena dvěma způsoby. **Metodou A** vycházející z benzaldehydu (**57**) a acetofenonu (**58**) bylo získáno pouze 7 % látky **59**. **Metoda B** využívající 2 ekv. chalkonu **60** poskytla výtěžek vyšší, a sice 46 %.



**Schéma 8:** Syntéza 2,4,6-trifenylacetofenonu (**63**)

Pravděpodobný mechanismus vzniku 2,4,6-trifenylpyrylium perchlorátu (**59**) demonstruje **Schéma 9**. V prvním kroku dochází k intramolekulární cyklizaci nukleofilní atakou enolového kyslíku na sousední karbonylovou skupinu spojené s následnou dehydratací za vzniku meziproductu **78**, ten je následně dehydrogenován za vzniku pyryliové soli **59**. Druhý ekvivalent chalkonu **60** zde působí jako akceptor hydridového iontu, což prokázal A. T. Balaban izolací 1,3-difenylypropan-1-onu z reakční směsi.<sup>[84, 85]</sup>



**Schéma 9:** Mechanismus vzniku pyryliové soli **59**

Pyryliová sůl **59** dále reakcí s acetylacetonem (**61**) v bazickém prostředí poskytuje příslušný 2H-pyran (**62**), který ve vodném hydroxidu sodném eliminuje kyselinu octovou za vzniku 2,4,6-trifenylacetofenonu (**63**) ve výtěžku 92 % (**Schéma 10**).

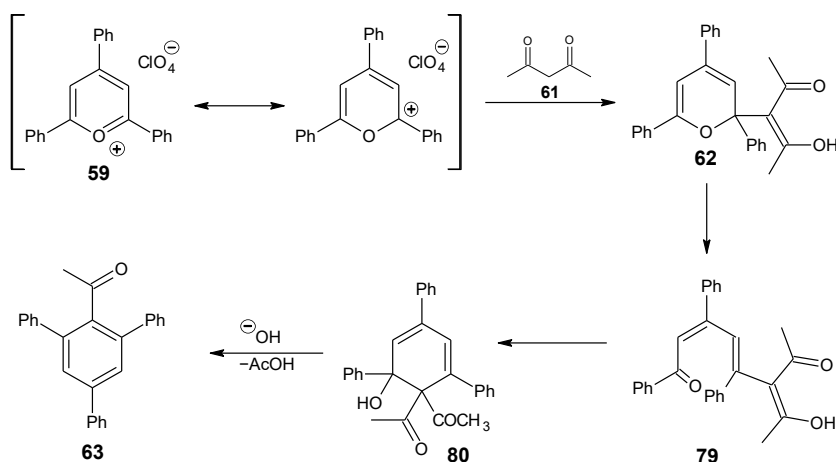


Schéma 10: Mechanismus vzniku 2,4,6-trifenylacetofenonu (63)

### 3.1.1.4 3,4,5-Trifenylacetofenon (56)

Meziprodukt 4-amino-3,5-dibromacetofenon (46) využitý pro přípravu 3,5-difenylacetofenonu (55) byl použit i pro syntézu 3,4,5-trifenylacetofenonu (56) (Schéma 11). V prvním kroku dochází k Sandmeyerově reakci, kdy je sloučenina 46 diazotována a vznikající diazoniová sůl následně reakcí s bromidem měďným poskytuje po rekrystalizaci 55 % 3,4,5-tribromacetofenonu (47). Sloučenina 47 je následně trojnásobnou arylací ve smyslu Suzukiho-Miyauraova cross-couplingu převedena na 3,4,5-trifenylacetofenon (56). Opět došlo k úplné konverzi s oběma katalyzátory a na syntézu byl využit  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ .

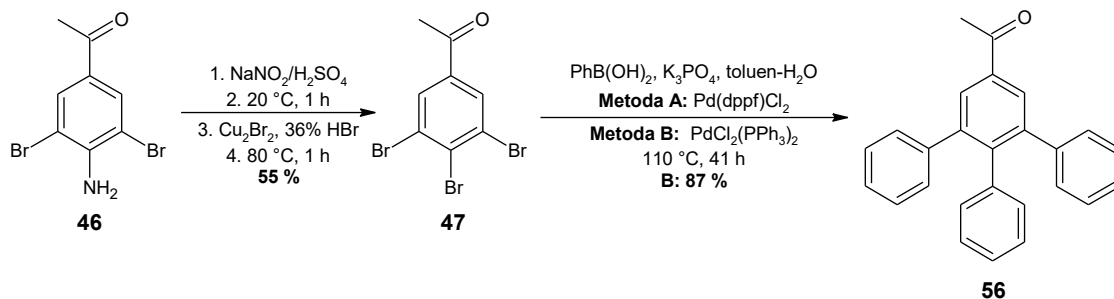


Schéma 11: Syntéza 3,4,5-trifenylacetofenonu (56)

## 3.1.2 Syntéza enaminonů 70

### 3.1.2.1 Syntéza enaminonů 70b–d

(Z)-3-Amino-1-(aryl)but-2-en-1-ony 70b–d byly získány z příslušných arylovaných acetofenonů. Klíčovými meziprodukty jsou enaminony 67, které byly získány kondenzační reakcí látek 54–56 s činidlem na bázi acetalu, tzv. DMA-DMA (66) (Schéma 12). Následně sloučeniny 67 reagují s octanem amonným (zdrojem  $\text{NH}_3$ ) v methanolu za vzniku požadovaných enaminonů 70b–d. V případě 2,4,6-trifenylacetofenonu (63) reakce s DMA-DMA (66) neproběhla ani, když toto činidlo bylo použito zároveň i jako rozpouštědlo. Možné vysvětlení neúspěchu je sterické stínění reakčního centra fenylyskupinami v ortho



polohách molekuly **63**. Ani v literatuře nebyl nalezen případ úspěšné aplikace DMA-DMA (**66**) na acetofenon, který by měl substituenty v polohách 2- a 6- vůči acetylu. Nebylo tedy možno ani čerpat inspiraci pro případnou optimalizaci reakce. Pro syntézu enaminonu **70f** byla proto zvolena jiná syntetická strategie

V průběhu čištění menšího množství látky **67b** sloupcovou chromatografií docházelo částečně i k hydrolyze dimethylaminoskupiny za vzniku příslušného diketonu **68** ve výtěžku 36 %. U diketonu **68** bylo využito vyšší reaktivity karbonylové skupiny acetylu a reakcí s octanem amonným bylo získáno 79 % enaminonu **70c**. Z důvodu nestability látek **67** bylo proto od jejich čištění upuštěno a do dalšího reakčního kroku byly použity surové.

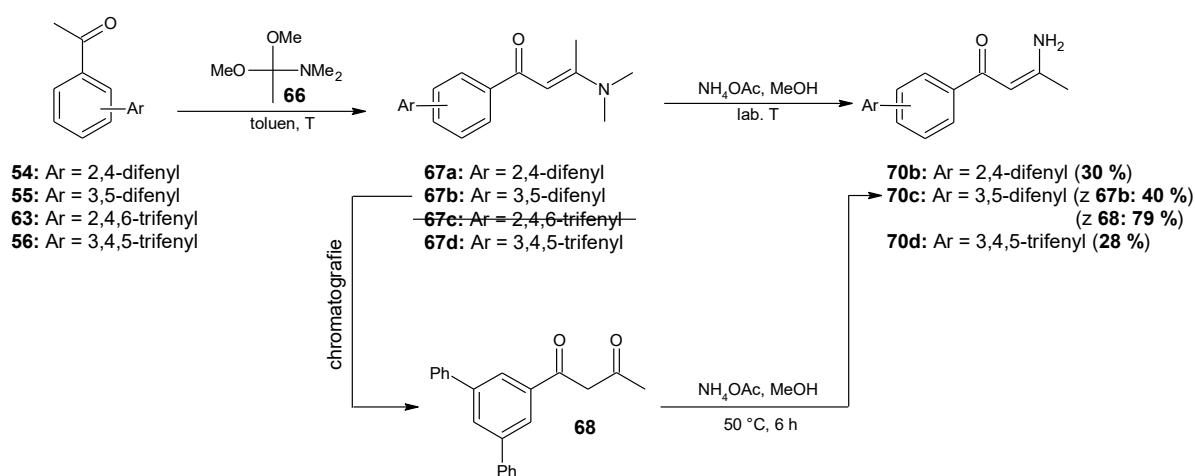


Schéma 12: Syntéza enaminonů **70b–d**

Možný mechanismus reakce DMA-DMA (**66**) s arylovaným acetofenonem vysvětluje Schéma 13. Reakce probíhá bez účasti báze. DMA-DMA (**66**) podobně jako jeho analog *N,N*-dimethylformamid dimethylacetal (DMF-DMA) může v roztoku disociovat za vzniku kationtu **66'** a methanolátu, který funguje jako báze při reakci. Následnou kondenzací a eliminací methanolu z látek **81** vznikají sloučeniny **67**.<sup>[86]</sup>

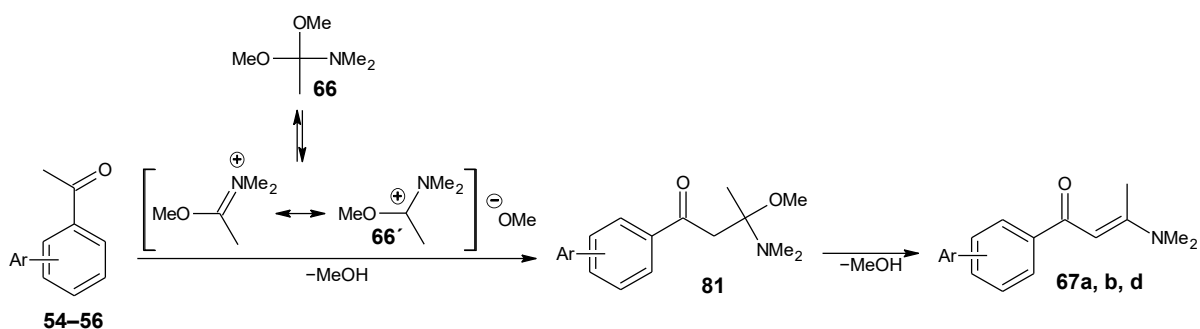


Schéma 13: Mechanismus vzniku látek **67a, b a d**

### 3.1.2.2 Syntéza enaminonů 70e–h

Enaminony **70e–h** byly syntetizovány reakcí aldolového typu katalyzovanou mědí dle podmínek lit.<sup>[77]</sup> (**Schéma 14**). Katalyzátor na bázi  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  a bipy se pravděpodobně koordinuje na kyanskupinu nitrilu, čímž zvyšuje její reaktivitu a potlačuje samokondenzaci aromatického ketonu **56**, **58** nebo **63**.

Protože se reakcí s DMA-DMA (**66**) nepodařilo získat enaminon **70f**, byl shodný postup vyzkoušen i s alifatickým nitrilem (MeCN, **72**). I když lit.<sup>[77]</sup> popisuje podmínky pro aromatický nitril, reakce z části proběhla i s alifatickým. Bylo izolováno 14 % enaminonu **70f**, zbylé množství tvořil nezreagovaný 2,4,6-trifenyacetofenon (**63**).

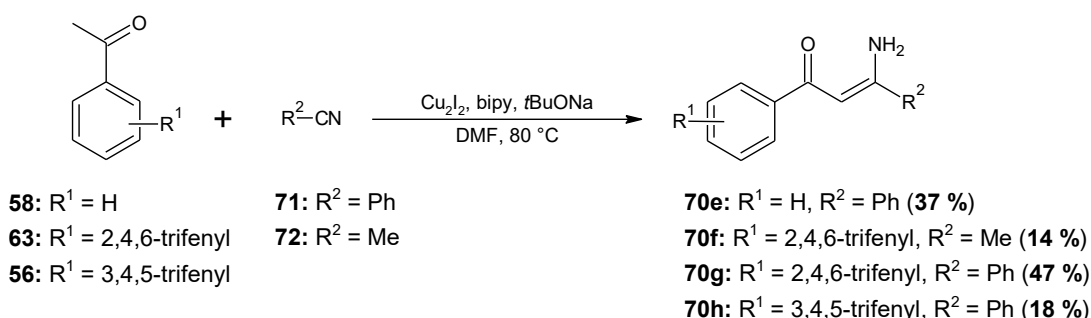


Schéma 14: Syntéza enaminonů 70e–h

### 3.1.3 Syntéza oxazaborinů 25a a 73

OBN heterocyklus byl vytvořen reakcí enaminonů **70** se 48% roztokem  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**Schéma 15**) za přítomnosti triethylaminu, který působí jako báze a neutralizuje vznikající fluorovodík. Podmínky pro reakci byly zvoleny dle substituce enaminonu **70**. Objemné substituenty v blízkosti karbonylové skupiny enaminonu zpomalují koordinaci  $\text{BF}_3$ . Proto byla reakce enaminonů **70f**, **g** provedena za vyšší teploty v toluenu.

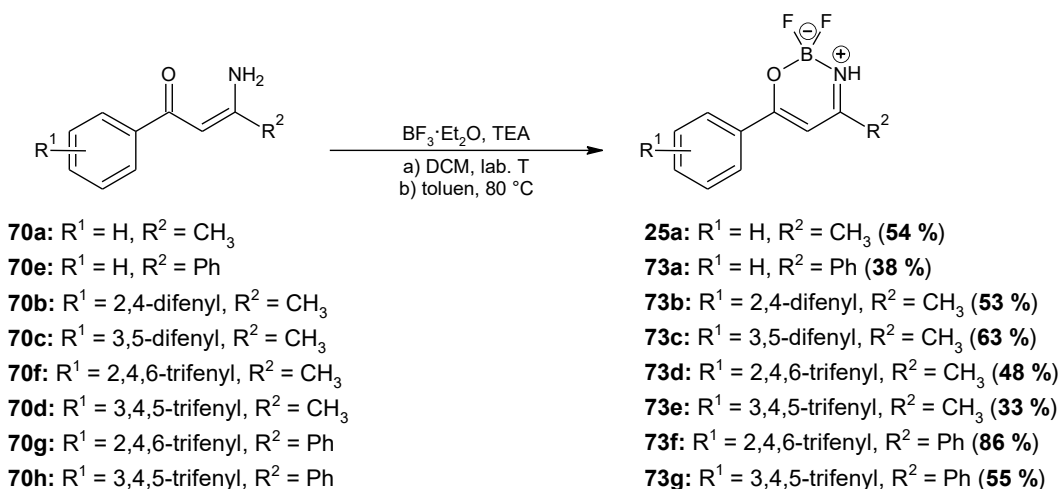


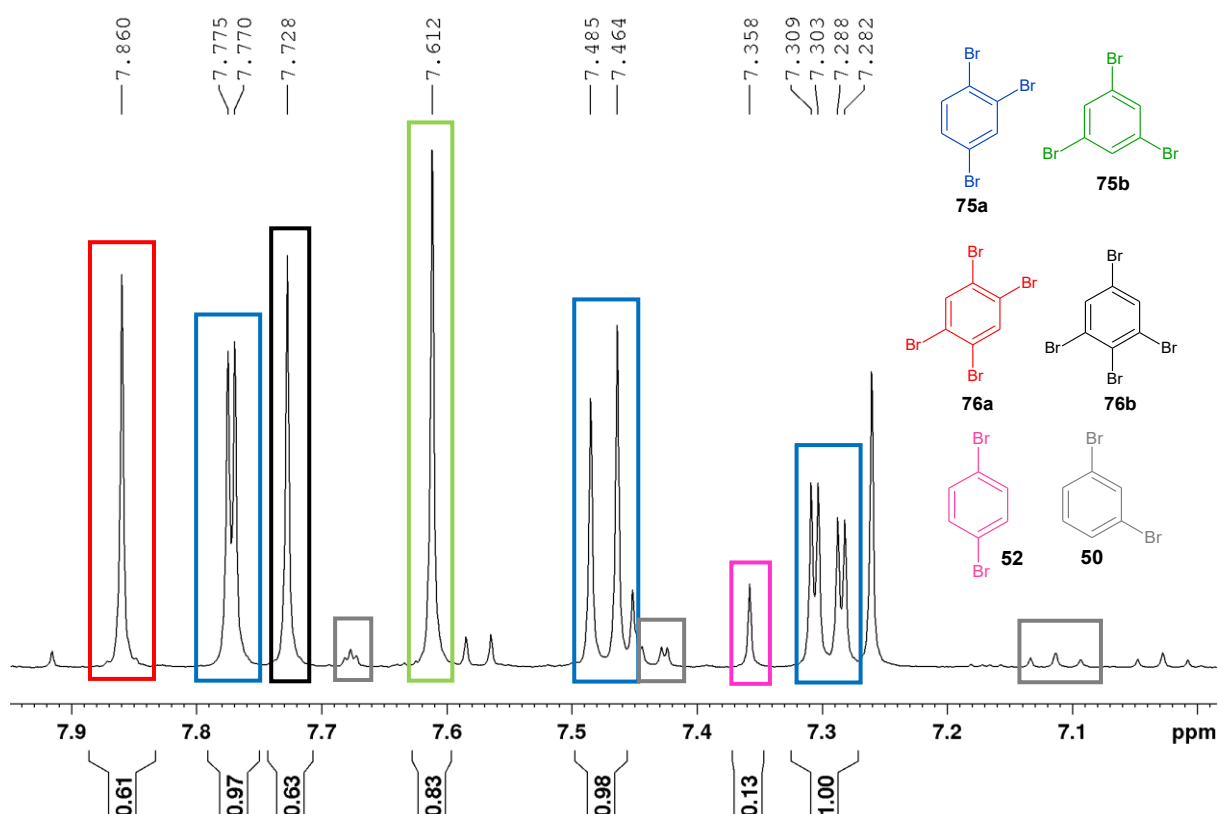
Schéma 15: Syntéza oxazaborinů 25a a 73

## 3.2 Charakterizace připravených sloučenin

### 3.2.1 NMR analýza

#### 3.2.1.1 Analýza vedlejších produktů při acylaci *p*-dibrombenzenu (52)

Analýza  $^1\text{H}$  NMR spektra jedné z frakcí po acylaci *p*-dibrombenzenu (52) v tavenině prokázala ve směsi přítomnost 1,2,4- a 1,3,5-tribrombenzenu 75a a 75b vzniklých disproportionací. Dále byly ve spektru nalezeny dva singlety s chemickými posuny 7,86 a 7,73 ppm, které pravděpodobně náleží tetrabrombenzenům 76. V menším poměru jsou zde zastoupeny i signály výchozího *p*-dibrombenzenu (52) a nezreagovaného *m*-dibrombenzenu (50) (Obrázek 44). Chemické posuny byly porovnány s literaturou: 75a a 76a<sup>[87]</sup>, 75b<sup>[88]</sup> a 76b<sup>[89]</sup>.



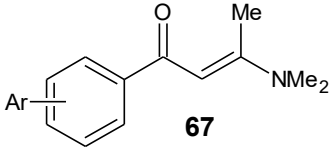
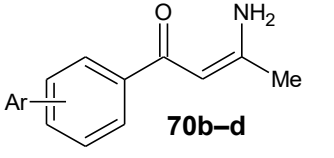
Obrázek 44: Analýza vedlejších produktů při acylaci *p*-dibrombenzenu (52)

#### 3.2.1.2 Analýza konfigurace dvojně vazby meziproduktů 67 a 70b–d

Konfiguraci dvojně vazby meziproduktů 67 a 70b–d lze určit porovnáním chemických posunů příslušných protonových NMR spekter (Tabulka 1). V případě *N,N*-dimethylovaných sloučenin 67 vykazuje methylskupina posun k nižšímu poli (paramagnetický posun) oproti methylskupině enaminonů 70b–d. Konfiguraci (*Z*) enaminonů 70b–d potvrzuje i vysoký rozdíl chemických posunů obou protonů aminoskupiny (~ 5 ppm). Tento rozdíl je způsoben silnou

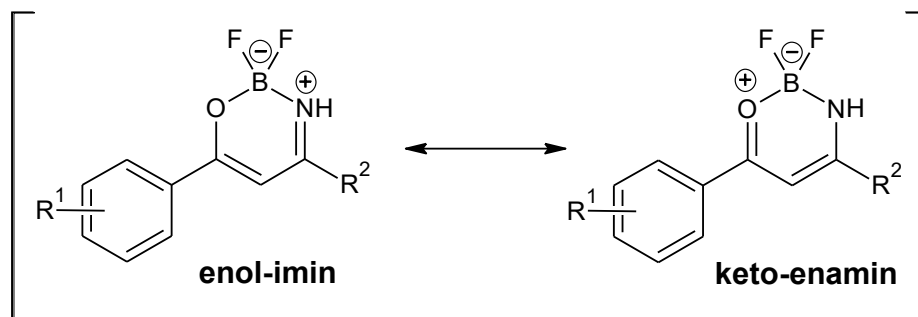
intramolekulární vodíkovou vazbou mezi jedním protonem aminoskupiny a karbonylovou skupinou. Konfigurace (*E*) analogické látky k **67** byla ověřena pomocí X-ray analýzy.<sup>[90]</sup>

**Tabulka 1:** Analýza konfigurace dvojné vazby meziproductů **67** a **70b–d** pomocí NMR

Skupina	Sloučenina	
		
	δ [ppm]	
Me	2,52–2,71	1,79–2,10
NMe <sub>2</sub>	2,68–3,10	–
NH <sub>2</sub>	–	5,00–5,23
	–	9,85–10,29

### 3.2.1.3 Analýza NMR spekter enaminonů **70** a OBN heterocyklů **25a** a **73**

Připravené oxazaboriny **25a** a **73** lze popsat dvěma rezonančními strukturami (**Schéma 16**). Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.2, jedná se o formu enol-imino nebo keto-enamino.



**Schéma 16:** Rezonanční struktury oxazaborinů **25a** a **73**

Z <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spekter enaminonů **70** a spekter příslušných oxazaborinů **25a** a **73** lze určit, která rezonanční struktura je více přispívající. Porovnání změn chemických posunů při tvorbě OBN heterocyklu z enaminonu (**Schéma 17**) se věnuje **Tabulka 2**.



**Schéma 17:** Syntéza OBN heterocyklů **25a** a **73**

**Tabulka 2:** Změna chemických posunů při tvorbě oxazaborinů **25a** a **73** z enaminonů **70**

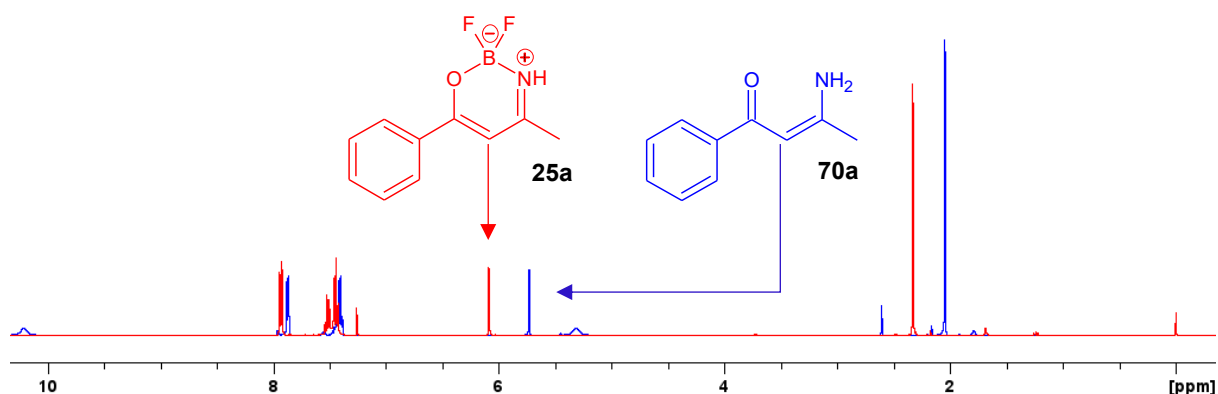
Sloučenina	[ppm]					
	$\delta_{\text{H}}$	$\Delta \delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C=O}}$	$\Delta \delta_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{C=N}}$	$\Delta \delta_{\text{C=N}}$
<b>70a</b>	5,73		189,2 <sup>a</sup>		163,1 <sup>a</sup>	
<b>70e</b>	6,15		190,1 <sup>b</sup>		163,1 <sup>b</sup>	
<b>70b</b>	5,00		193,3		161,4	
<b>70c</b>	5,84		189,3		163,1	
<b>70f</b>	4,83		194,1		160,1	
<b>70d</b>	5,82		188,8		163,0	
<b>70g</b>	5,27		194,7		160,0	
<b>70h</b>	6,22		189,4		163,0	
<b>25a</b>	6,09	+ 0,36	173,5	- 15,7	172,4	+ 9,3
<b>73a</b>	6,55	+ 0,40	174,1	- 16,0	170,3	+ 7,2
<b>73b</b>	A: 5,15 B: 6,17	+ 0,15 + 0,33	174,3	- 19,0	172,3	+ 10,9
<b>73c</b>	6,20	+ 0,36	173,4	- 15,9	172,5	+ 9,4
<b>73d</b>	5,13	+ 0,30	176,0	- 18,1	172,1	+ 12,0
<b>73e</b>	6,19	+ 0,37	173,2	- 15,6	172,3	+ 9,3
<b>73f</b>	5,62	+ 0,35	177,3	- 17,4	168,8	+ 8,8
<b>73g</b>	6,63	+ 0,41	173,5	- 15,9	170,3	+ 7,3

<sup>13</sup>C NMR pro enaminony **70a** a **70e** byla převzata z lit.: a<sup>[74]</sup>, b<sup>[77]</sup>

Z **Tabulky 2** vyplývá, že při tvorbě OBN heterocyklu se musí snižovat řád vazby C=O na C–O, protože dochází k výraznému snížení chemického posunu (až o 19 ppm) původního karbonylového uhlíku. Dále lze z <sup>13</sup>C NMR spekter pozorovat zvýšení chemického posunu původního enaminového uhlíku, a to až o 12 ppm. Tuto změnu chemického posunu lze vysvětlit zvýšením řádu vazby z C–N na C=N a také tvorbou kladného náboje na atomu dusíku OBN heterocyklu. V <sup>1</sup>H NMR spektrech oxazaborinů **25a** a **73** lze pozorovat zvýšení chemického posunu =CH protonu OBN cyklu o 0,15–0,41 ppm, neboť elektronová hustota v okolí =CH se při tvorbě OBN heterocyklu snižuje tvořícím se kladným nábojem na atomu dusíku.<sup>[78, 91, 92]</sup>

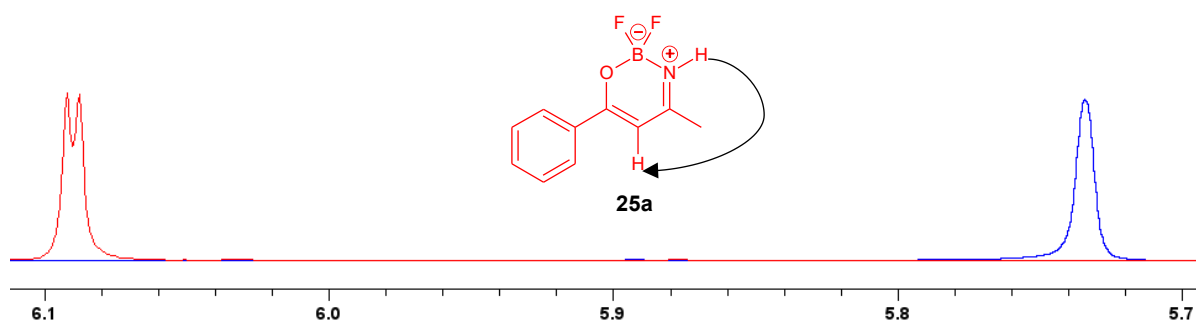
<sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektra dokazují, že z obou forem oxazaborinů (**Schéma 16**) je významnější forma enol-imino.

Při tvorbě OBN heterocyklu lze v protonových NMR spektrech oxazaborinů **25a** a **73** pozorovat kromě zvýšení chemického posunu (**Obrázek 45**) i změnu multiplicity =CH protonu oproti enaminonům **70** (**Obrázek 46**).



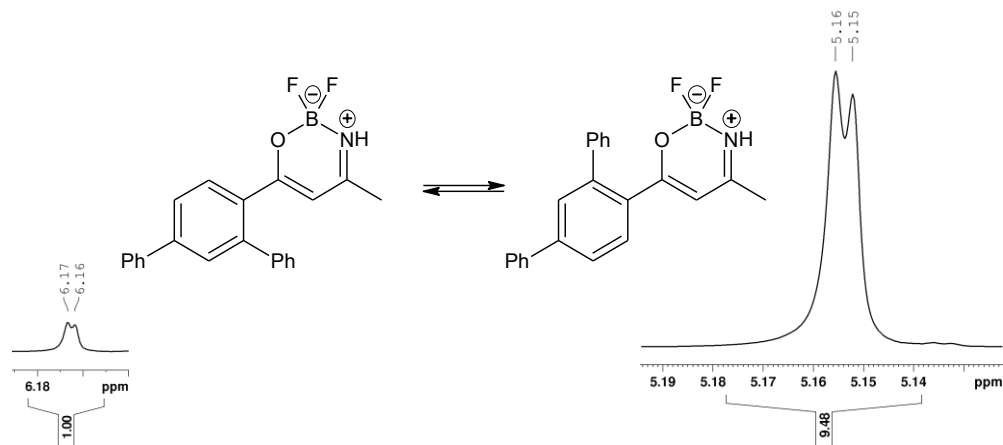
**Obrázek 45:** Zvýšení chemického posunu =CH oxazaborinu **25a** oproti enaminonu **70a**

Na **Obrázku 46** je znázorněn singlet =CH protonu enaminonu **70a** (modře) a dublet =CH protonu příslušného oxazaborinu **25a** (červeně). Dublet =CH protonu OBN heterocyklu vzniká vzájemnou interakcí s protonem vázaným na atomu dusíku. Hodnota interakční konstanty (1,6–2,0 Hz) je v souladu s hodnotou pro interakci přes čtyři vazby.<sup>[93]</sup>



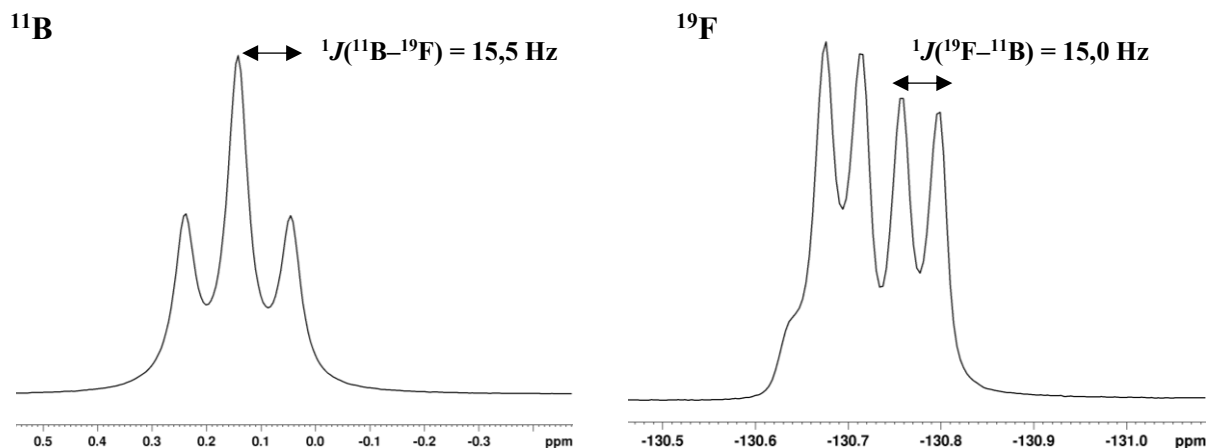
**Obrázek 46:** Změna multiplicity =CH protonu při tvorbě OBN heterocyklu

V případě OBN **73b** byly analyzovány v  $^1\text{H}$  NMR spektru dva signály pro =CH vodík v poměru cca 10:1. Možné vysvětlení je, že se jedná o atropoizomery (**Obrázek 47**).



**Obrázek 47:** Existence dvou forem oxazaborinu **73b**

$^{11}\text{B}$  a  $^{19}\text{F}$  NMR spektra jsou podobná pro všechny připravené oxazaboriny **25a** a **73**. **Obrázek 48** demonstruje borové a fluorové NMR spektrum oxazaborinu **25a**. V  $^{11}\text{B}$  i  $^{19}\text{F}$  NMR spektrech se nachází vždy jeden signál, kdy triplet v borovém spektru vzniká štěpením dvěma ekvivalentními fluory ( $I = 1/2$ ) a signál ve fluorovém spektru je štěpen v důsledku interakce s  $^{11}\text{B}$  ( $I = 3/2$ ) na čtyři linie.



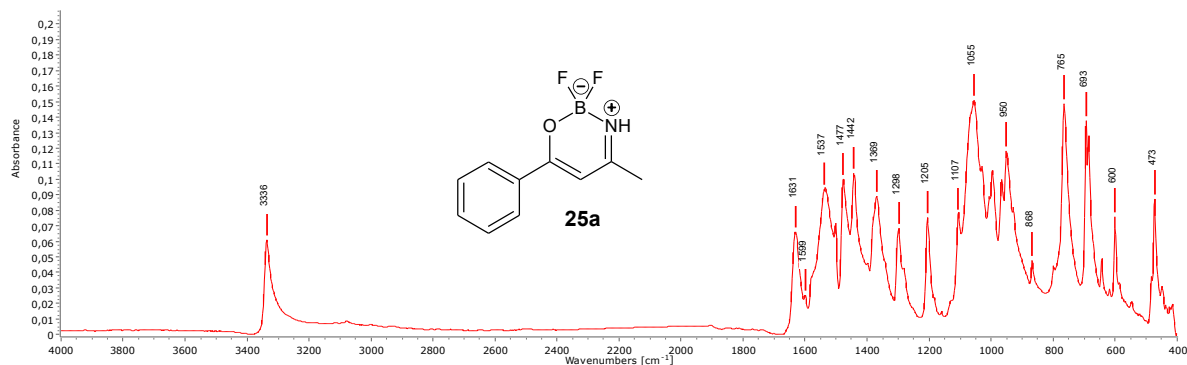
**Obrázek 48:**  $^{11}\text{B}$  NMR spektrum (vlevo) a  $^{19}\text{F}$  NMR spektrum (vpravo) oxazaborinu **25a**

Oxazaborinový kruh není planární a zaujímá přibližně obálkovou konformaci. Vzhledem k nepřítomnosti sterické zábrany vlivem substituentů je vzájemná interkonverze mezi obálkovými konformacemi OBN heterocyklu rychlá na časové stupnici NMR, spektrometr tak zaznamenává průměr obou konformací a atomy fluoru vnímá jako ekvivalentní. Podrobněji byla tato problematika studována v pracích<sup>[78, 91, 92]</sup>, kde se práce<sup>[92]</sup> zabývala i vlivem teploty na vzájemnou interkonverzi mezi obálkovými konformacemi.

NMR spektra ostatních oxazaborinů **73** jsou uvedena v příloze.

### 3.2.2 IČ spektra

Infračervené spektrum oxazaborinu **25a** demonstruje **Obrázek 49**. Ve spektru lze pozorovat pás s vlnočtem  $3336\text{ cm}^{-1}$ , který náleží stretching vibraci vazby N–H. Dále spektrum obsahuje pás střední intenzity s vlnočtem  $1631\text{ cm}^{-1}$ , který je dle kvantově chemických výpočtů výsledkem rovinné deformace heterocyklu, ohybových vibrací methylskupiny a stretching vibrací C=C a C=N vazeb heterocyklu. Pás pro původní karbonylovou skupinu je slabé intenzity a nachází se při vlnočtu  $1599\text{ cm}^{-1}$ . Široký intenzivní pás s maximem  $1537\text{ cm}^{-1}$  vzniká jako výsledek planárních ohybových vibrací heterocyklu za účasti stretching vibrací C–C vazeb v něm obsažených. Je zde také pás s vlnočtem  $1477\text{ cm}^{-1}$ , který patří vibracím vazeb C=C fenylskupiny. Rozmezí s vlnočty  $1205\text{--}950\text{ cm}^{-1}$  náleží vibracím B–O, B–N a B–F.<sup>[36]</sup>



**Obrázek 49:** Infračervené spektrum oxazaborinu **25a**

Ostatní IČ spektra jsou uvedena v příloze a jejich shrnutí uvádí **Tabulka 3**.

**Tabulka 3:** Vybrané vibrace oxazaborinů **25a** a **73**

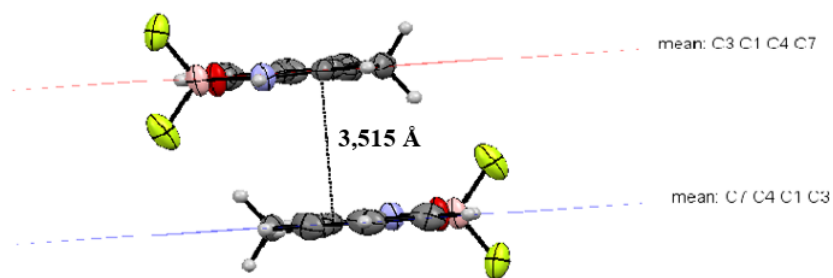
OBN	Typ vibrace [ $\text{cm}^{-1}$ ]					
	N–H	C=N	C=O	C=C	C=C (Ph)	B–O, B–N, B–F
<b>25a</b>	3336	1631	1599	1537	1477	1205–950
<b>73a</b>	3349	1609	1579	1520	1491	1238–931
<b>73b</b>	3366	1625	1603	1538	1460	1197–972
<b>73c</b>	3345	1630	1595	1536	1479	1200–968
<b>73d</b>	3340	1628	1597	1540	1493	1195–966
<b>73e</b>	3347	1628	1599	1537	1495	1197–966
<b>73f</b>	3349	1608	1583	1527	1493	1061–886
<b>73g</b>	3342	1622	1587	1519	1493	1119–958

### 3.2.3 Strukturní analýza v krystalu

Struktura oxazaborinů, s výjimkou **73d** byla studována i v krystalickém stavu pomocí rentgenové difrakce.

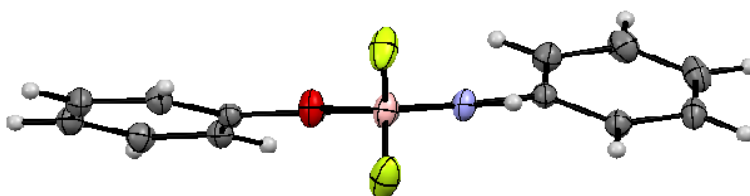
Oxazaborin **25a** je planární molekula s prakticky nulovou odchylkou fragmentu OBN z roviny definované zbytkem molekuly. Sousední molekuly se nacházejí v koplanárním uspořádání a vzdálenost rovin je 3,515 Å (**Obrázek 50**). Tím je možné vysvětlit, proč látka **25a** není luminoforem v pevné fázi a ani v agregovaném stavu.





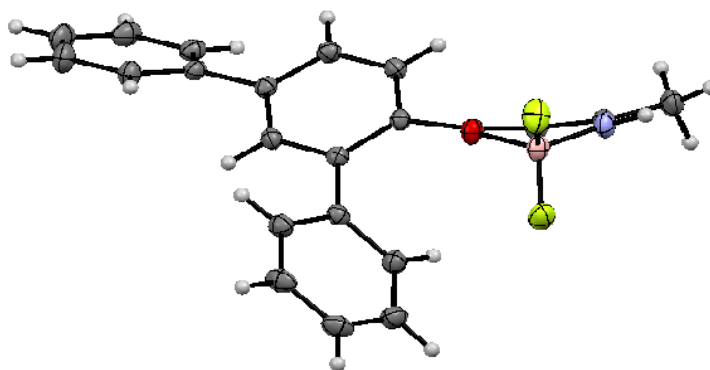
**Obrázek 50:** Uspořádání oxazaborinu **25a** v krystalu

U oxazaborinu **73a** lze oproti **25a** pozorovat slabou deviaci atomů O, B a N od roviny definované zbývajícími uhlíky OBN cyklu, zřejmě v důsledku přítomnosti druhé fenylyskupiny přímo vázané k OBN. Roviny definované třemi uhlíky OBN dvou sousedních molekul jsou koplanární a ve vzdálenosti 3,663 Å. Obě benzenová jádra jsou od uvedené roviny vytočena v úhlu 13,54 a 43,47 ° (**Obrázek 51**).



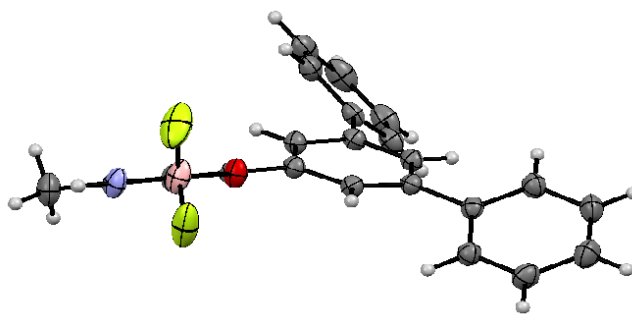
**Obrázek 51:** ORTEP diagram oxazaborinu **73a**

Oxazaborin **73b** má vlivem přítomnosti fenylyskupiny v poloze 2- terfenylového fragmentu OBN cyklus zřetelně neplanární (**Obrázek 52**). V roztoku ovšem pravděpodobně dochází k rychlé interkonverzi konformací, protože ve spektru  $^{19}\text{F}$  pozorujeme pouze jeden signál.



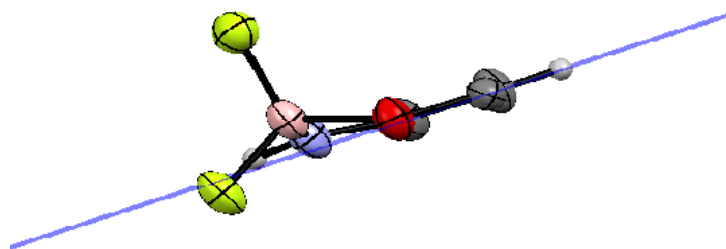
**Obrázek 52:** ORTEP diagram oxazaborinu **73b**

OBN cyklus oxazaborinu **73c** je planární. Fenylyskupina v poloze 6 je vytočena z jeho roviny a obě fenylyskupiny, které jsou na ni vázány v polohách 3 a 5 jsou rovněž vytočeny z její roviny (**Obrázek 53**).



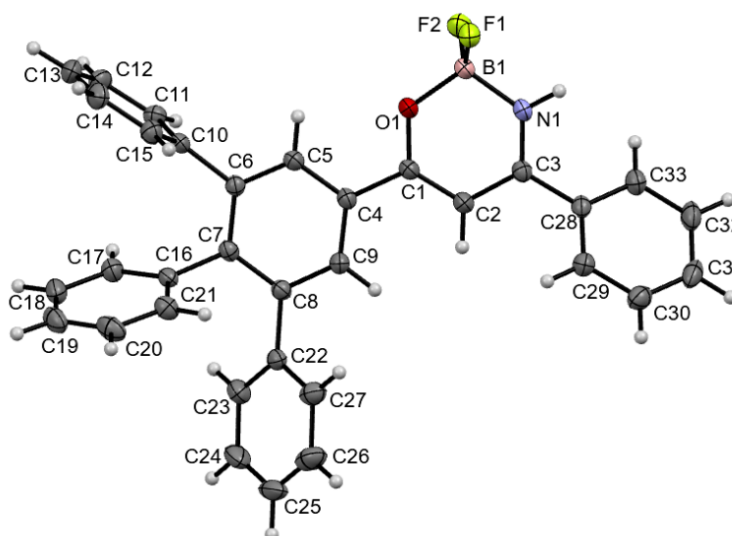
**Obrázek 53:** ORTEP diagram oxazaborinu **73c**

V případě oxazaborinu **73e** OBN cyklus planární není. Atom B je 0,602 Å mimo rovinu definovanou třemi uhlíky OBN cyklu. Rovněž atomy O a N se nacházejí mimo uvedenou rovinu, a sice ve vzdálenosti 0,065 resp. 0,185 Å (**Obrázek 54**). V supramolekulárním uspořádání není vidět nic co by nasvědčovalo stackingu. Pro neaktivitu v oblasti luminiscence v pevné fázi zatím není vysvětlení.



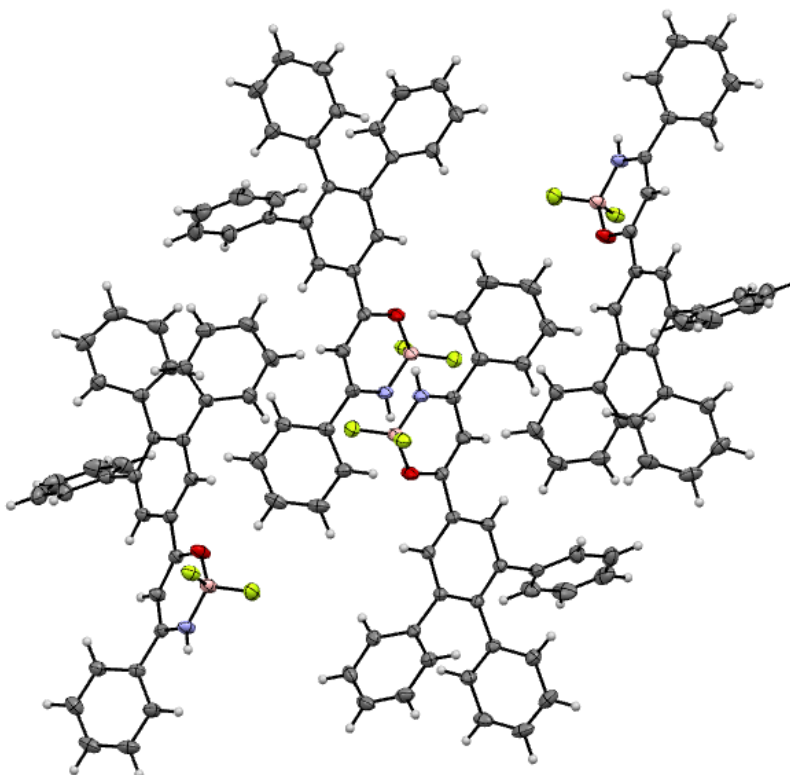
**Obrázek 54:** OBN cyklus oxazaborinu **73e**

U oxazaborinu **73g** fenylskupiny v polohách 3,4,5 zaujímají k centrální fenylskupině typické uspořádání do vrtule (propeller shape), které pozorujeme u řady sloučenin tohoto typu (**Obrázek 55**).



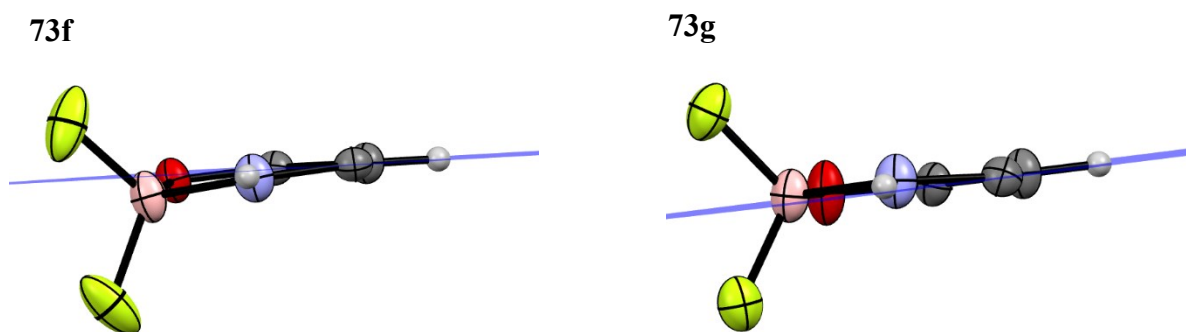
**Obrázek 55:** ORTEP diagram oxazaborinu **73g**

Uspořádání v krystalu oxazaborinu **73g** znázorňuje **Obrázek 56**.



**Obrázek 56:** Uspořádání oxazaborinu **73g** v krystalu

U oxazaborinu **73f** je atom B heterocyklu 0,252 Å mimo rovinu definovanou třemi uhlíky OBN cyklu a atomy O a N 0,078 resp. 0,097 Å. Struktura OBN cyklu oxazaborinu **73g** je analogická tomu, co pozorujeme u sloučeniny **73a** a atomy heterocyklu **73g** se nacházejí od roviny definované třemi uhlíky OBN cyklu ve vzdálenostech: B 0,079; O 0,056 a N 0,1 Å (**Obrázek 57**).



**Obrázek 57:** OBN cykly oxazaborinů **73f** a **73g**

U oxazaborinu **73f** lze pozorovat podobné vlastnosti jako u **73g**, proč není luminoforem v pevné fázi bude předmětem dalšího výzkumu.

Pomocí **Tabulky 4**, která uvádí hodnoty vybraných délek vazeb, lze určit více přispívající strukturu OBN heterocyklu (viz **Schéma 16**).

**Tabulka 4:** Vybrané hodnoty délek vazeb a úhlů oxazaborinů **25a** a **73**

	Délka vazby [Å]						Úhel [°]	
	C1–O1	C3–N1	B1–O1	B1–N1	C1–C2	C2–C3	F1B1F2	O1B1N1
<b>25a</b>	1,319	1,301	1,466	1,534	1,365	1,413	109,31	109,49
<b>73a</b>	1,317	1,311	1,463	1,532	1,371	1,417	108,73	109,60
<b>73b</b>	1,320	1,302	1,474	1,542	1,369	1,418	110,12	108,56
<b>73c</b>	1,317	1,302	1,465	1,535	1,367	1,414	108,57	109,92
<b>73e</b>	1,319	1,300	1,468	1,534	1,367	1,414	109,46	109,22
<b>73f</b>	1,311	1,309	1,476	1,535	1,370	1,420	108,49	109,71
<b>73g</b>	1,313	1,305	1,468	1,532	1,364	1,418	108,16	109,56

Z **Tabulky 4** vyplývá, že délka vazeb C1–O1 (1,311–1,320 Å) se výrazně zvýšila oproti průměrné délce vazby C=O v enaminonech (1,260 Å)<sup>[94]</sup> a přibližuje se tak hodnotě charakteristické pro enoly (1,333 Å).<sup>[95]</sup> Naopak délky vazby C3–N1 (1,301–1,311 Å) jsou kratší v porovnání s hodnotou této vazby u enaminů (1,339 Å)<sup>[95]</sup>, což ukazuje spíše na dvojný charakter těchto vazeb. Vazba C1–C2 je taktéž spíše dvojná (1,364–1,371 Å), neboť hodnota délky dvojně vazby u enolů je 1,362 Å.<sup>[95]</sup> Tyto skutečnosti potvrzují výsledky zjištěné pomocí NMR spektroskopie i IČ analýzy, a tedy, že oxazaboriny mají charakter imino-enolátu.

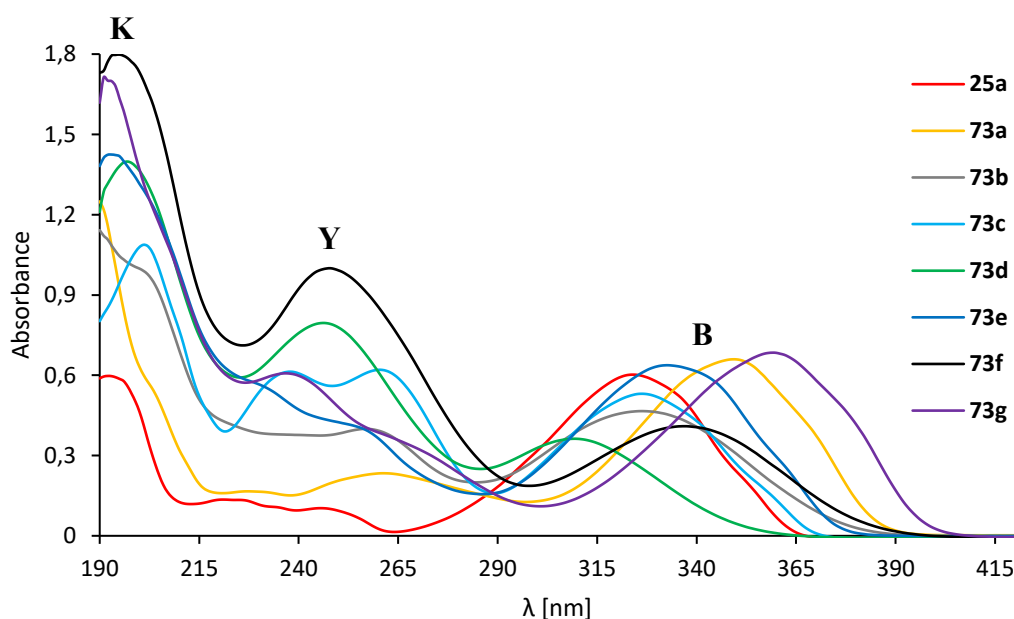
### 3.2.4 UV-vis spektra

Elektronová spektra všech připravených oxazaborinů **25a** a **73** dokládá **Obrázek 58**. V UV-vis spektrech měřených v acetonitrilu se nacházejí celkem 2–3 absorpční pásy. Absorpční pás s nejkratší vlnovou délkou lze označit jako K-pás, jedná se o aromatické  $\pi$ - $\pi^*$  přechody, proto je tento pás charakteristický pro sloučeniny s konjugovaným systémem  $\pi$ -elektronů.<sup>[78, 96]</sup> K-pás je zároveň nejintenzivnějším absorpčním pásem ve všech spektrech OBN heterocyklů, s výjimkou oxazaborinu **25a**. **Obrázek 58** také nabízí srovnání intenzity tohoto pásu v závislosti na substituci OBN heterocyklu a ukazuje, že jeho intenzita klesá s klesajícím počtem benzenových jader v molekule. Nejintenzivnější je tento pás u molekul s pěti benzenovými jádry (**73f** a **73g**).

Druhý pás byl pro lepší orientaci označen písmenem Y. Tento pás je výrazný u sloučenin **73d** a **73f**, které jsou odvozeny od 2,4,6-trifenylacetofenonu (**63**). Vyšší intenzita

tohoto pásu oproti ostatním sloučeninám může naznačovat odlišné sterické poměry v látkách **73d** a **73f**. U OBN **73c** obsahujícího fenylskupiny v polohách 3,5 je tento pás navíc zdvojený. Opět intenzita tohoto pásu je nejvyšší pro OBN **73f**.

Pásky s nejvyššími vlnovými délkami (290–390 nm) jsou pravděpodobně B-pásky, které jsou typické pro aromatické nebo heteroaromatické sloučeniny. I v tomto případě se jedná o aromatické  $\pi$ - $\pi^*$  přechody.<sup>[78, 96]</sup> Porovnáním  $\lambda_{\max}$  těchto pásů u příslušných dvojic OBN, lze pozorovat trend  $\lambda_{\max}(\text{benzoylacetone}) < \lambda_{\max}(\text{dibenzoylmethane})$ , a sice **25a** < **73a**, **73d** < **73f** a **73e** < **73g**. Tento bathochromní posun  $\lambda_{\max}$  látek formálně odvozených od dibenzoylmethanu je v souladu s vyšším stupněm delokalizace elektronů v těchto molekulách.<sup>[96]</sup>



**Obrázek 58:** UV-vis spektra oxazaborinů **25a** a **73** ( $c = 2 \cdot 10^{-5}$  mol/l)

UV-vis spektra jednotlivých oxazaborinů **25a** a **73** i regresní závislosti absorbance na koncentraci jsou uvedeny v příloze a **Tabulka 5** zobrazuje hodnoty  $\lambda_{\max}$  a hodnoty molárních absorpčních koeficientů  $\epsilon$  (K-pás tabulka nezahrnuje z důvodu  $A > 1$  u většiny látek **73**)

**Tabulka 5:** Data zjištěná pomocí UV-vis

OBN	Y		B	
	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon$ [dm <sup>3</sup> /mol·cm]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon$ [dm <sup>3</sup> /mol·cm]
<b>25a</b>	225	7426	324	29800
<b>73a</b>	261	11505	349	32333
<b>73b</b>	257	20902	326	23814
<b>73c</b>	238 (260)	30798 (31192)	326	26725

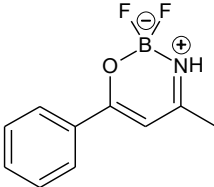

OBN	Y		B	
	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon$ [dm <sup>3</sup> /mol·cm]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon$ [dm <sup>3</sup> /mol·cm]
73d	246	40477	309	18652
73e	–	–	333	32125
73f	248	50785	337	20747
73g	237	30696	359	34511

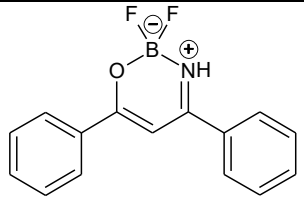

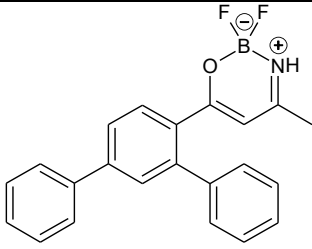
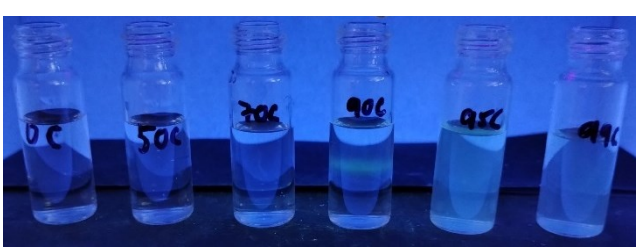
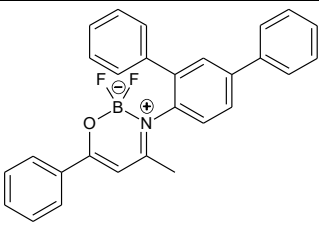
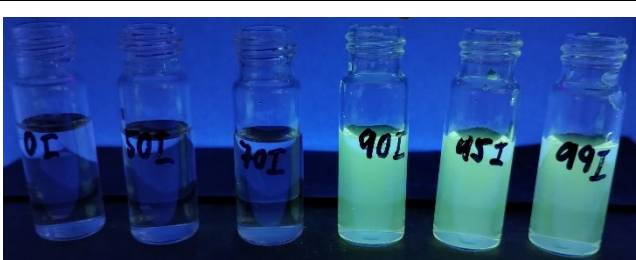
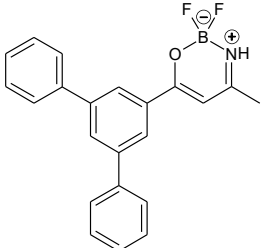

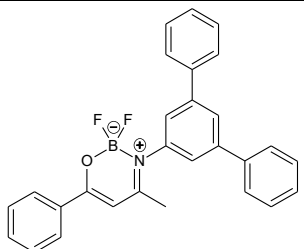
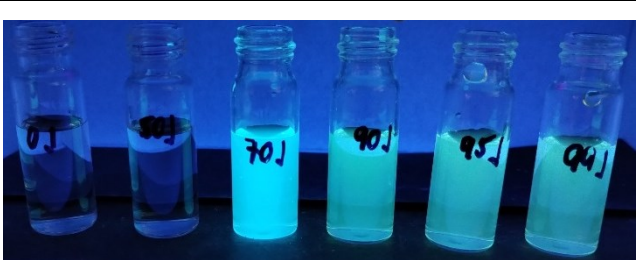
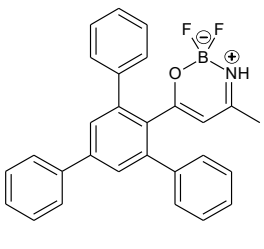

### 3.2.5 Luminiscenční vlastnosti a AIE efekt

Řada připravených a publikovaných oxazaborinů vykazuje slabou nebo žádnou luminiscenci v roztoku organického rozpouštědla (THF, DMF, MeCN...) a s rostoucím objemovým množstvím vody ve směsi se začíná intenzita emise zvyšovat. Oxazaboriny jsou tak potenciální AIEgeny a jejich AIE aktivita je vysvětlována RIM procesem, který byl popsán v rámci kapitoly 1.2.

AIE aktivita připravených látek byla studována ve směsi MeCN/H<sub>2</sub>O s rostoucím objemovým množstvím vody. Luminiscenční chování jednotlivých látek **25a** a **73** ve směsi MeCN/H<sub>2</sub>O dokumentuje **Tabulka 6**. V čistém roztoku MeCN není u žádné sloučeniny pozorována emise a excitovaný stav je tak deaktivován nezářivě prostřednictvím rotace substituentů a vibrace heterocyklu. Se zvyšujícím se objemovým množstvím vody lze pozorovat rozdílné luminiscenční chování jednotlivých látek, což dokládá **Tabulka 6**. Pro srovnání jsou v **Tabulce 6** uvedeny i oxazaboriny **82** se stejným uspořádáním rotorů ale na atomu dusíku.

**Tabulka 6:** Luminiscenční chování oxazaborinů **25a** a **73** ve směsi MeCN/H<sub>2</sub>O ( $c = 3 \cdot 10^{-5}$  mol/l)

OBN	Struktura	Test AIE aktivity v MeCN/H <sub>2</sub> O (zleva 0, 50, 70, 90, 95 a 99 % H <sub>2</sub> O)
25a		

OBN	Struktura	Test AIE aktivty v MeCN/H <sub>2</sub> O (zleva 0, 50, 70, 90, 95 a 99 % H <sub>2</sub> O)
73a		
73b		
82a*		
73c		
82b*		
73d		

OBN	Struktura	Test AIE aktivity v MeCN/H <sub>2</sub> O (zleva 0, 50, 70, 90, 95 a 99 % H <sub>2</sub> O)
82c*		
73e		
82d*		
73f		
73g		

\* v rámci diplomové práce nebyly syntetizovány, slouží pro porovnání

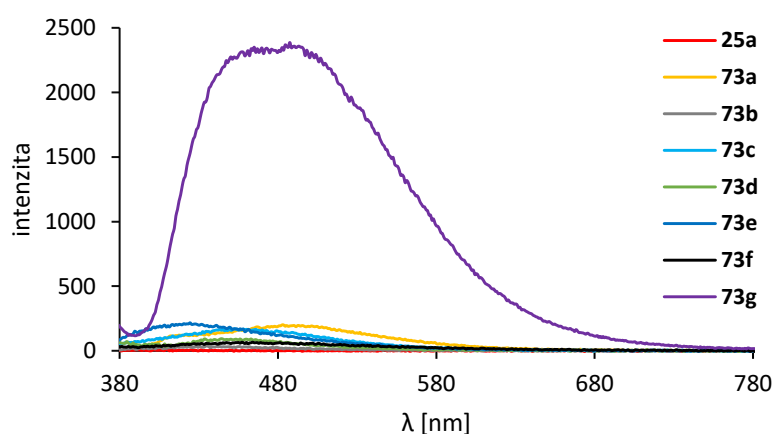
Ze získaných výsledků AIE testů uvedených v **Tabulce 6** lze konstatovat, že zásadní vliv na AIE aktivitu u OBN heterocyklů formálně odvozených od benzoylacetonu (**25a**, **73b–e**, **82a–d**) má substituce atomu dusíku heterocyklu. Typickou AIE aktivitu vykazují ty sloučeniny, které mají na atomu dusíku navázanou substituovanou fenylyskupinu (**82a–d**). Pokud byly



připraveny analogické látky (**73b–e**), které měly na atomu dusíku navázán vodík, typická AIE aktivita u nich prokázána nebyla.

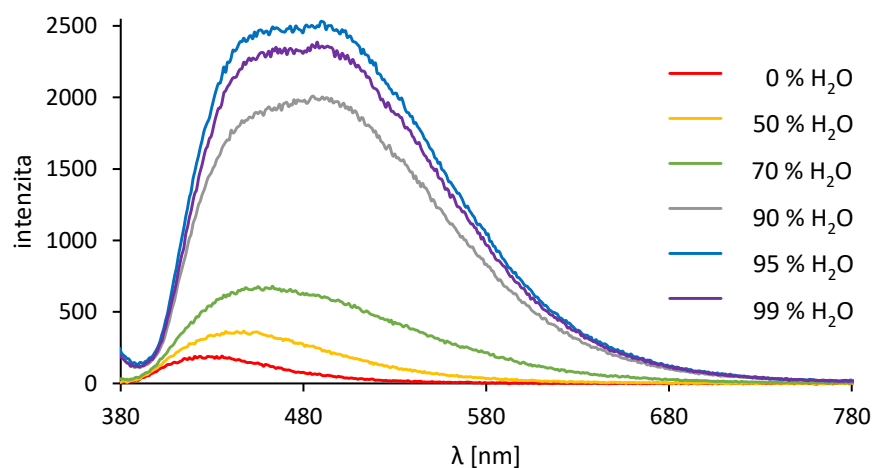
V rámci práce byly syntetizovány i OBN heterocykly formálně odvozené od dibenzoylmethanu (**73a**, **73f** a **73g**). Ze srovnání jejich luminiscenčního chování ve směsi MeCN/H<sub>2</sub>O pomocí **Tabulky 6** lze usoudit, že typickou AIE aktivitu vykazuje pouze oxazaborin **73g**, který je i ze všech syntetizovaných sloučenin **73** jako jediný typickým AIEgenem.

Dále byl AIE efekt oxazaborinů **25a** a **73** zjišťován měřením závislosti intenzity emise na objemovém množství vody ve směsi MeCN/H<sub>2</sub>O. **Obrázek 59** uvádí porovnání intenzity emise všech látek ve směsi MeCN/H<sub>2</sub>O (99 % H<sub>2</sub>O) a podporuje zjištěné výsledky pomocí **Tabulky 6**.



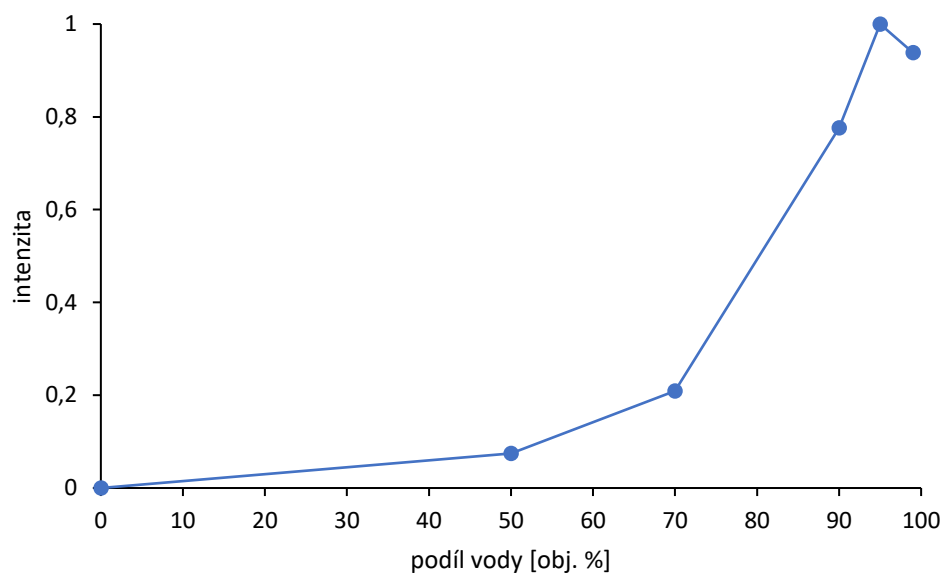
**Obrázek 59:** Fluorescenční spektra sloučenin **25a** a **73** ve směsi MeCN/H<sub>2</sub>O (99 % H<sub>2</sub>O)

Protože u oxazaborinů **25a** a **73a–f** byla intenzita emise při 99 obj. % vody velmi nízká v porovnání s oxazaborinem **73g**, byla intenzita emise jednotlivých roztoků měřena pouze u látky **73g** a **Obrázek 60** potvrzuje AIE aktivitu této sloučeniny.



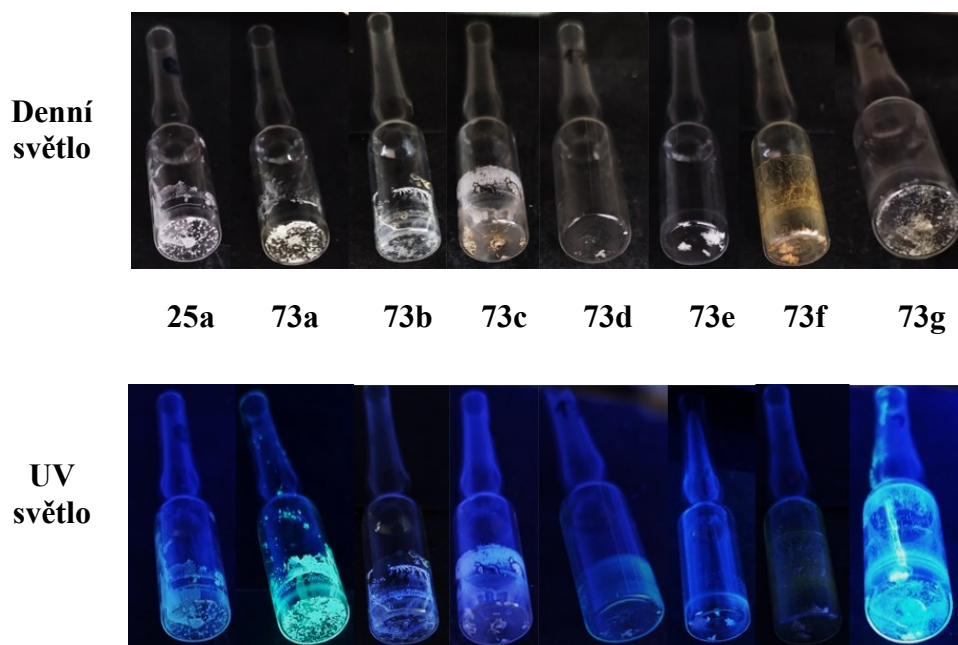
**Obrázek 60:** Změna intenzity emise oxazaborinu **73g** v závislosti na množství vody ve směsi MeCN/H<sub>2</sub>O

Normalizovaný graf intenzit emisí oxazaborinu **73g** se nachází na **Obrázku 61**.



**Obrázek 61:** Normalizovaný graf intenzit emisí oxazaborinu **73g**

**Obrázek 62** demonstruje luminiscenční chování připravených látek v krystalickém stavu a ukazuje, že fluorescenci v pevném stavu vykazují OBN heterocykly **73a** a **73g**, což je v souladu s **Tabulkou 6**.



**Obrázek 62:** Luminiscenční chování látek **25a** a **73** v pevném stavu

## 4 ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce bylo připraveno celkem osm oxazaborinů odvozených od benzoylacetonu resp. dibenzoylmethanu s vodíkem na atomu dusíku OBN heterocyklu, z nichž dva (**25a** a **73a**) patří mezi známé látky a byly syntetizovány pro porovnání vlastností s novými OBN heterocykly **73b–g**.

Experimentální část se zabývá syntézou čtyř klíčových arylovaných acetofenonů **54–56** a **63**, kdy látky **54–56** byly získány z di- či tribromacetofenonu **47**, **49** nebo **51** Suzukiho-Miyaurovým cross-couplingem s výtěžky 87–92 %. Pro syntézu 2,4,6-trifenylnacetofenonu (**63**) byla zvolena strategie o třech krocích zahrnující přípravu pyryliové soli **59** a 2*H*-pyranu **62**. Enaminony byly získány dvěma způsoby, a sice reakcí arylovaných acetofenonů **54–56** nejprve s DMA-DMA a následně octanem amonným nebo reakcí látek **56** a **63** s nitrilem za katalýzy Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>/bipy. Enaminony **70** byly následně podrobeny reakci s BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O za vzniku cílových látek.

Všechny OBN heterocykly byly charakterizovány pomocí <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B a <sup>19</sup>F NMR spektroskopie, infračervené spektrometrie a UV-vis. Látky **73b**, **73c** a **73e** byly charakterizovány i pomocí hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením. U připravených látek, s výjimkou **73d**, byla provedena i strukturní analýza v krystalu.

Dále byl předběžně studován AIE efekt cílových sloučenin ve směsi MeCN/H<sub>2</sub>O se zvyšujícím se objemovým množstvím vody. Pro AIE aktivitu oxazaborinů odvozených od benzoylacetonu má zásadní vliv substituce na atomu dusíku. Oxazaboriny **25a** a **73b–e** substituované atomem vodíku nejsou AIE aktivní bez ohledu na přítomnost fenylových rotorů v jejich molekule. Sloučeniny **82**, které obsahovaly na dusíku fenylové rotory byly AIE aktivní všechny bez ohledu na vzájemné polohy rotorů. V případě oxazaborinů odvozených od dibenzoylmethanu vykazuje typickou AIE aktivitu pouze **73g**, což bylo potvrzeno i měřením závislosti intenzity emise na objemovém množství vody ve směsi MeCN/H<sub>2</sub>O. V pevné fázi emitují **73a** a **73g**.

Ze získaných výsledků lze konstatovat, že typickým AIEgenem je pouze oxazaborin **73g** a je evidentní že substituce na atomu dusíku OBN cyklu je kritickým parametrem pro luminiscenční chování oxazaborinů v agregovaném a pevném stavu. Zatímco navázání rotorů na dusík prakticky vždy vede k AIEgenu a luminoforu v pevné fázi bez ohledu na uspořádání rotorů, v případě že je na dusíku navázán vodík je další osud oxazaborinu jakožto luminiscenčního materiálu velmi závislý na designu rotorové části. Důvod zatím není známý a celá uvedená problematika bude předmětem dalšího výzkumu.

## 5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ALIEM, R. A., KHALED, H. E., SOLIMAN, B. A., MOURAD, M. a DIGHIESH, H.S. Boron, the forgotten element. *FRST*. **2023**, *6* (1), 20–28. DOI: 10.21608/FSRT.2023.189485.1081.
- [2] JANSEN, L. H. Boron elemental. In: LEY, Claudia, ed. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. Wiley-WCH, 2003, © 2003. [cit. 21. 4. 2024]. ISBN 978-0-471-23896-6. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/0471238961.0215181510011419.a01.pub2>.
- [3] BAUDIS, U a FICHTE, R. Boron and Boron Alloys. In: LEY, Claudia, ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Wiley-WCH, 2000, © 2012. [cit. 21. 4. 2024]. ISBN 978-3-527-30673-2. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/14356007.a04\\_281](https://doi.org/10.1002/14356007.a04_281).
- [4] BAN, H. S. a NAKAMURA, H. Boron-Based Drug Design. *Chem. Rec.* **2015**, *15* (3), 616–635. DOI: 10.1002/tcr.201402100.
- [5] HUANG, Z., WANG, S., DEWHURST, R. D., IGNAT'EV, N. V., FINZE, M a BRAUNSCHWEIG, H. Boron: Its Role in Energy-Related Processes and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (23), 8800–8816. DOI: [doi.org/10.1002/anie.201911108](https://doi.org/10.1002/anie.201911108).
- [6] YAN, W., HONG, C., LONG, G., YANG, Y., LIU, Z., BIAN, Z., CHEN, Y. a HUANG, C. Synthesis, crystal structures and photophysical properties of novel boron-containing derivatives of phenalene with bright solid-state luminescence. *Dyes and Pigments*. **2014**, *106*, 197–204. DOI: [doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.03.017](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.03.017).
- [7] ENTWISTLE, C. D. a MARDER, T. B. Boron Chemistry Lights the Way: Optical Properties of Molecular and Polymeric Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (16), 2927–2931. DOI: [doi.org/10.1002/1521-3773\(20020816\)41:16<2927::AID-ANIE2927>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020816)41:16<2927::AID-ANIE2927>3.0.CO;2-L).
- [8] SU, B a KINJO, R. Construction of Boron-Containing Aromatic Heterocycles. *Synthesis*. **2017**, *49* (14), 2985–3034. DOI: 10.1055/s-0036-1588832.
- [9] DOHE, J., KOßMANN, J. a MÜLLER, T. J. J. Diversity-oriented four-component synthesis of solid state luminescent difluoro oxazaborinines. *Dyes and Pigments*. **2018**, *157*, 198–217. DOI: [doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.05.001](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.05.001).

- [10] VALEUR, B. a BERBERAN-SANTOS, M. A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. *J. Chem. Educ.* **2011**, *88* (6), 731–738. DOI: doi.org/10.1021/ed100182h.
- [11] RAO, P. P., RAJ, A. K. V. a SREENA, T. S. 11 - Photoluminescence in pyrochlore structures. In: CHOWDHURY, Anirban, ed. *Pyrochlore ceramics* [online]. Elsevier, 2022; © 2022. [cit. 24. 4. 2024]. ISBN 978-0-323-90483-4. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90483-4.00011-8>.
- [12] DESHPANDE, S. S. Principles and applications of luminescence spectroscopy. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2001**, *41* (3), 155–224. DOI: 10.1080/20014091091797.
- [13] WILLIAMS, R. T. a BRIDGES, J. W. Fluorescence of solutions: A review. *J Clin Pathol.* **1964**, *17* (4), 371–394. DOI: 10.1136/jcp.17.4.371.
- [14] CATINGAN, S. D. a MOORES, A. Recent Progress in Surface-Enhanced Fluorescence Using Gold Nanorods. *Appl. Nano Mater.* **2024**, A–S. DOI: 10.1021/acsnm.3c04756.
- [15] MEI, J., LEUNG, N. L. C., KWOK, R. T. K., LAM, J. W. Y. a TANG, B. Z. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar!. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (21), 11718–11940. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00263.
- [16] ZHAI, X., CHEN, R. a SHEN, W. Aggregation-induced emission active luminescent polymeric nanofibers: From design, synthesis, fluorescent mechanism to applications. *Trends Anal. Chem.* **2022**, *146* (116502), 1–20. DOI: doi.org/10.1016/j.trac.2021.116502.
- [17] CHUA, M. H., SHAH, K. W., ZHOU, H. a XU, J. Recent Advances in Aggregation-Induced Emission Chemosensors for Anion Sensing. *Molecules.* **2019**, *24* (15), 2711. DOI: doi:10.3390/molecules24152711.
- [18] JIMENEZ, E. R. a RODRÍGUEZ, H. Aggregation-induced emission: a review of promising cyano-functionalized AIEgens. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 1366–1387. DOI: doi.org/10.1007/s10853-019-04157-5.
- [19] HU, R., LEUNG, N. L. C. a TANG, B. Z. AIE macromolecules: syntheses, structures and functionalities. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (13), 4494–4562. DOI: 10.1039/c4cs00044g.
- [20] HONG, Y., LAM, J. W. Y. a TANG, B. Z. Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications. *Chem. Commun.* **2009**, (29), 4332–4353. DOI: 10.1039/b904665h.
- [21] LUO, J., XIE, Z., LAM, J. W. Y., CHENG, L., CHEN, H., QIU, C., KWOK, H. S., ZHAN, X., LIU, Y., ZHU, D. a TANG, B. Z. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chem. Commun.*, **2001**, (18), 1740–1741. DOI: 10.1039/b105159h.

- [22] CHEN, J a TANG, B. Z. Restricted Intramolecular Rotations: a Mechanism for Aggregation-Induced Emission. In: QIN, Anjun a TANG, Ben Zhong, ed. *Aggregation-Induced Emission: Fundamentals and Applications* [online]. Wiley-WCH, 2013, © 2013. [cit. 26. 4. 2024]. ISBN 978-1-118-73518-3. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9781118735183.ch14>.
- [23] XU, C., SHEN, H., LIU, T-M, KWOK, R. T. K., LAM, J. W. Y. a TANG, B. Z. Restriction of molecular motion to a higher level: Towards bright AIE dots for biomedical applications. *iScience*. **2023**, 26 (5), 106568. DOI: [doi.org/10.1016/j.isci.2023.106568](https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.106568).
- [24] MEI, J., HONG, Y., LAM, J. W. Y., QIN, A., TANG, Y. a TANG, B. Z. Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (31), 5429–5479. DOI: [doi.org/10.1002/adma.201401356](https://doi.org/10.1002/adma.201401356).
- [25] HONG, Y., LAM, J. W. Y. a TANG, B. Z. Aggregation-induced emission. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (11), 5361–5388. DOI: [10.1039/c1cs15113d](https://doi.org/10.1039/c1cs15113d).
- [26] FRATH, D., MASSUE, J., ULRICH, G a ZIESSEL, R. Luminescent Materials: Locking  $\pi$ -Conjugated and Heterocyclic Ligands with Boron(III). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (9), 2290–2310. DOI: [10.1002/anie.201305554](https://doi.org/10.1002/anie.201305554).
- [27] VASIL'EV, L. S., BARANIN, S. V. a ZAVARZIN, I. V. Four-coordinate six membered ketimate and diketimate boron complexes. Synthesis, structure, reactivity, and application in the design of nitrogen heterocycles. *Russ. Chem. Bull.* **2017**, 66, 1398–1418. DOI: [doi.org/10.1007/s11172-017-1901-x](https://doi.org/10.1007/s11172-017-1901-x).
- [28] ITOH, K., OKAZAKI, K. a FUJIMOTO, M. The Structure of 1,3-Enaminoketonatoboron Difluorides in Solution and in the Solid State. *Aust. J. Chem.* **2003**, 56 (12), 1209–1214. DOI: [doi.org/10.1071/CH02158](https://doi.org/10.1071/CH02158).
- [29] YOSHII, R., NAGAI, A., TANAKA, K. a CHUJO, Y. Highly Emissive Boron Ketoiminate Derivatives as a New Class of Aggregation-Induced Emission Fluorophores. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19 (14), 4506–4512. DOI: [10.1002/chem.201203703](https://doi.org/10.1002/chem.201203703).
- [30] SU, C.-C., KIM, K.-R. a HONG, J.-I. Dual-functional turn-on fluorescent probe for discriminative sulfite and sulfide detection via organic/aqueous ratio tuning and its application in real samples. *Dyes and Pigments.* **2022**, 206, 110669. DOI: [doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110669](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110669).
- [31] DAVID, E., COLOMBO, A., DRAGONETTI, C, a PALANISAMI, N. Novel Ferrocene-Appended  $\beta$ -Ketoimines and Related  $\text{BF}_2$  Derivatives with Significant Aggregation-Induced Emission and Second-Order Nonlinear Optical Properties. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27 (24), 7124–7137. DOI: [doi.org/10.1002/chem.202005059](https://doi.org/10.1002/chem.202005059).

- [32] ZHOU, L., XU, D., GAO, H., HAN, A., LIU, X., ZHANG, C., LI, Z. a YANG, Y. Triphenylamine functionalized  $\beta$ -Ketoiminate boron complex exhibiting aggregation-induced emission and mechanofluorochromism. *Dyes and Pigments*. **2017**, *137*, 200–207. DOI: doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.10.019.
- [33] LOZADA, I. B., ORTIZ, R. J., BRAUN, J. D., WILLIAMS, J. A. G. a HERBERT, D. E. Donor–Acceptor Boron-Ketoiminate Complexes with Pendent *N*-Heterocyclic Arms: Switched-on Luminescence through *N*-Heterocycle Methylation. *J. Org. Chem.* **2022**, *87* (1), 184–196. DOI: doi.org/10.1021/acs.joc.1c02138.
- [34] SATO, K., KAWASAKI, A., KARUO, Y., TARUI, A., KAWAI, K. a OMOTE, M. Synthesis of new fluorescent molecules having an aggregation-induced emission property derived from 4-fluoroisoxazoles. *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 1411–1417. DOI: doi.org/10.3762/bjoc.16.117.
- [35] MOTVEROV, M. V., LUGOVIK, K. I., VATARU, G. V., MININ, A. S., POZDINA, V. A., SLEPUKHIN, P. A., BENASSI, E. a BELSKAYA, N. P. *N,O*-bidentate BF<sub>2</sub>-enaminone complexes: Synthesis, electronic structure, photophysical properties, and biological behaviour. *Dyes and Pigments*. **2023**, *208*, 110848. DOI: doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110848.
- [36] FEDORENKO, E. V., MIROCHNIK, A. G., BELOLIPTSEV, A. Y., SVISTUNOVA, I. V. a TRETYAKOVA, G. O. Design, Synthesis, and Crystallization-Induced Emission of Boron Difluorides  $\beta$ -Ketoiminates. *ChemPlusChem*. **2018**, *83* (3), 117–127. DOI: 10.1002/cplu.201800069.
- [37] MINUTI, L. F., MEMEO, M. G., CRESPI, S. a QUADRELLI, P. Fluorescent Probes from Stable Aromatic Nitrile Oxides. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016* (4), 821–829. DOI: doi.org/10.1002/ejoc.201501478.
- [38] WU, Y., LI, Z., LIU, Q., WANG, X., YAN, H., GONG, S., LIU, Z. a HE, W. High solid-state luminescence in propeller-shaped AIE-active pyridine–ketoiminate–boron complexes. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13* (20), 5775–5782. DOI: 10.1039/c5ob00607d.
- [39] KUMBHAR, H. S. a SHANKARLING, G. S. Aggregation induced emission (AIE) active  $\beta$ -ketoiminate boron complexes: Synthesis, photophysical and electrochemical properties. *Dyes and Pigments*. **2015**, *122*, 85–93. DOI: doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.06.020.
- [40] GAO, H., XU, D., LIU, X., HAN, A., ZHOU, L., ZHANG, C., YANG, Y. a LI, W. Tetraphenylethene modified  $\beta$ -ketoiminate boron complexes bearing aggregation-

- induced emission and mechanofluorochromism. *RSC Adv.* **2017**, *7* (3), 1348–1356. DOI: 10.1039/c6ra25871a.
- [41] LIAO, C.-W., RAO M., R. a SUN, S.-S. Structural diversity of new solid-state luminophores based on quinoxaline- $\beta$ -ketoiminate boron difluoride complexes with remarkable fluorescence switching properties. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (13), 2656–2659. DOI: 10.1039/c4cc08958h.
- [42] ZHANG, Z., WU, Z., SUN, J., YAO, B., XUE, P. a LU, R.  $\beta$ -Iminoenolate boron complex with terminal triphenylamine exhibiting polymorphism and mechanofluorochromism. *J. Mater. Chem. C.* **2016**, *4* (14), 2854–2861. DOI: 10.1039/c5tc02386f.
- [43] ZHANG, Z., XUE, P., GONG, P., ZHANG, G., PENG, J. a LU, R. Mechanofluorochromic behaviors of  $\beta$ -iminoenolate boron complexes functionalized with carbazole. *J. Mater. Chem. C.* **2014**, *2* (44), 9543–9551. DOI: 10.1039/c4tc01639d.
- [44] MI, W., QU, Z., SUN, J., ZHANG, F., ZHAI, L., ZHAO, J. a YE, K. Pyrimidine-containing  $\beta$ -iminoenolate difluoroboron complexes acting as non-traditional  $\pi$ -gelators and mechanofluorochromic dyes. *New J. Chem.* **2018**, *42* (15), 12882–12890. DOI: 10.1039/c8nj01508b.
- [45] ZHANG, Z., WU, Z., SUN, J. XUE, P. a LU, R. Multi-color solid-state emission of  $\beta$ -iminoenolate boron complexes tuned by methoxyl groups: aggregation-induced emission and mechanofluorochromism. *RSC Adv.* **2016**, *6* (49), 43755–43766. DOI: 10.1039/c6ra03722d.
- [46] ZHAO, J., PENG, J., CHEN, P., WANG, H., XUE, P. a LU, R. Mechanofluorochromism of difluoroboron  $\beta$ -ketoiminate boron complexes functionalized with benzoxazole and benzothiazole. *Dyes and Pigments.* **2018**, *149*, 276–283. DOI: doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.10.007.
- [47] GAO, H., XU, D., WANG, Y., ZHANG, C., YANG, Y., LIU, X., HAN, A. a WANG, Y. Aggregation-induced emission and mechanofluorochromism of tetraphenylbuta-diene modified  $\beta$ -ketoiminate boron complexes. *Dyes and Pigments.* **2018**, *150*, 165–173. DOI: doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.12.016.
- [48] KUMBHAR, H. S., GADILOHAR, B. L. a SHANKARLING, G. S. Synthesis and spectroscopic study of highly fluorescent  $\beta$ -enaminone based boron complexes. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *146*, 80–87. DOI: 10.1016/j.saa.2015.03.044.



- [49] YANG, H., YE, K., SUN, J. GONG, P. a LU, R. Mechanofluorochromic Behaviors of Salicylaldimine Difluoroboron Complexes. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6* (2), 199–206. DOI: 10.1002/ajoc.201600482.
- [50] DOUŠOVÁ, H., ŠIMŮNEK, P., ALMONASY, N. a RŮŽIČKOVÁ, Z. Synthesis, NMR, X-ray and UV/Vis characterization and preliminary luminescence study of some boron  $\beta$ -iminoenolates having 6-aminocoumarin moiety. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *802*, 60–71. DOI: doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.11.016.
- [51] DOUŠOVÁ, H., ALMONASY, N., MIKYSEK, T., VÁŇA, J., NEPRAŠ, M., FRUMAROVÁ, B., DVOŘÁK, M., RŮŽIČKOVÁ, Z. a ŠIMŮNEK, P. Synthesis, spectral and electrochemical properties of selected boron ketiminates with aminocoumarin fragment. *Monatsh. Chem.* **2018**, *149*, 1795–1811. DOI: doi.org/10.1007/s00706-018-2262-3.
- [52] MIKYSEK, T., NIKOLAOU, P., KAFEXHOLLI, M., ŠIMŮNEK, P., VÁŇA, J., MARKOVÁ, A., VALA, M. a VALENTI, G. Photophysical and Electrochemiluminescence of Coumarin-Based Oxazaborines. *ChemElectroChem.* **2020**, *7* (7), 1550–1557. DOI: doi.org/10.1002/celec.201902102.
- [53] KUBOTA, Y., HARA, H., TANAKA, S., FUNABIKI, K. a MATSUI, M. Synthesis and Fluorescence Properties of Novel Pyrazine–Boron Complexes Bearing a  $\beta$ -Iminoketone Ligand. *Org. Lett.* **2011**, *13* (24), 6544–6547. DOI: doi.org/10.1021/ol202819w.
- [54] KUBOTA, Y., SAKUMA, Y., FUNABIKI, K. a MATSUI, M. Solvatochromic Fluorescence Properties of Pyrazine–Boron Complex Bearing a  $\beta$ -Iminoenolate Ligand. *J. Phys. Chem. A.* **2014**, *118* (38), 8717–8729. DOI: doi.org/10.1021/jp506680g.
- [55] SHELDRIK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. C. Struct. Chem.* **2015**, *71* (Pt 1), 3–8. DOI: doi.org/10.1107/S2053229614024218.
- [56] LINTNEROVÁ, L., GARCÍA-CABALLERO, M., GREGÁŇ, F., MELICHERČÍK, M., QUESADA, A. R., DOBIAŠ, J., LÁC, J., SALIŠOVÁ, M. a BOHÁČ, A. A development of chimeric VEGFR2 TK inhibitor based on two ligand conformers from PDB: 1Y6A complex – Medicinal chemistry consequences of a TKs analysis. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *72*, 146–159. DOI: doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.11.023.
- [57] FUCHS, W. Über Bromierung aromatischer Amine. *Monatsh. Chem.* **1915**, *36*, 113–141. DOI: doi.org/10.1007/BF01517737.
- [58] TASHIRO, M., MATAKA, S., NAKAMURA, H. a NAKAYAMA, K. Preparation of deuteriated 1-phenylethanol by reductive dehalogenation of the corresponding

- halogenoacetophenones with Raney alloys in an alkaline deuterium oxide solution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1988, (2), 179–181. DOI: doi.org/10.1039/P19880000179.
- [59] MACHÁČEK, V. a kol. *Návody pro laboratorní cvičení z organické chemie*. Skriptum Univerzita Pardubice, 1999, str. 1245.
- [60] SHEN, X., HYDE, A. M. a BUCHWALD, S. L. Palladium-Catalyzed Conversion of Aryl and Vinyl Triflates to Bromides and Chlorides. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (40), 14076–14078. DOI: doi.org/10.1021/ja107481a.
- [61] TANG, M., KONG, Y., CHU, B. a FENG, D. Copper(I) Oxide-Mediated Cyclization of *o*-Haloaryl *N*-Tosylhydrazones: Efficient Synthesis of Indazoles. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358* (6), 926–939. DOI: doi.org/10.1002/adsc.201500953.
- [62] LOU, Z.-B., PANG, X.-L., CHEN, C., WEN, L.-R. a LI, M. Facile synthesis of 1-naphthols through a copper-catalyzed arylation of methyl ketones with *o*-bromoacetophenones. *Chin. Chem. Lett.* **2015**, *26* (10), 1231–1235. DOI: doi.org/10.1016/j.cclet.2015.07.022.
- [63] POLÍVKA, Z., JÍLEK, J., HOLUBEK, J., SVÁTEK, E., DLABAČ, A., VALCHÁŘ, M. a PROTIVA, M. Noncataleptic neuroleptic agents: 2-Halogeno-8-isopropyl-10-piperazino-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepins. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49* (1), 86–109. DOI: doi.org/10.1135/cccc19840086.
- [64] ZHANG, G., XIE, X., WANG, Y., WEN, X., ZHAO, Y. a DING, C. Highly selective Wacker reaction of styrene derivatives: a green and efficient aerobic oxidative process promoted by benzoquinone/NaNO<sub>2</sub>/HClO<sub>4</sub> under mild conditions. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11* (18), 2947–2950. DOI: doi.org/10.1039/C3OB40277K.
- [65] GARCÍA, N., RUBIO-PRESA, R., GARCÍA-GARCÍA, P., FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. A., PEDROSA, M. R., ARNÁIZ, F. J. a SANZ, R. A selective, efficient and environmentally friendly method for the oxidative cleavage of glycols. *Green Chem.* **2016**, *18* (8), 2335–2340. DOI: doi.org/10.1039/C5GC02862K.
- [66] LUNGERICH, D., REGER, D., HÖLZEL, H., RIEDEL, R., MARTIN, M. M. J. C., HAMPEL, F. a JUX, N. A Strategy towards the Multigram Synthesis of Uncommon Hexaarylbenzenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (18), 5602–5605. DOI: doi.org/10.1002/anie.201600841.
- [67] VASIL'EV, A. A., BURUKIN, A. S., ZHDANKINA, G. M. a ZLOTIN, S. G. Functionalized polychloroarenes in the Buchwald ligand-promoted Suzuki cross-coupling. *Russ. Chem. Bull.* **2022**, *71* (8), 1656–1661. DOI: 10.1007/s11172-022-3575-2.

- [68] DE SOUZA, G. F. P. a SALLES Jr, A. G. Persulfate-mediated synthesis of polyfunctionalized benzenes in water via the benzannulation of alkynes and  $\alpha,\beta$ -unsaturated compounds. *Green Chem.* **2019**, *21* (20), 5507–5511. DOI: doi.org/10.1039/C9GC02193K.
- [69] BAK, T., RASALA, D. a GAWINECKI, R. An improved method for the preparation of 4-aryl-2,6-diphenylpyrylium perchlorates and their reaction with ammonia and methylamine. *Org. Prep. Proced. Int.* **1994**, *26* (1), 101–109. DOI: doi.org/10.1080/00304949409458016.
- [70] AVETA, R., DODDI, G., INSAM, N. a STEGEL, F. Proton nuclear magnetic resonance study of the addition of methoxide ion to 2,4,6-triphenylpyrylium, 2,4,6-triphenylthiopyrylium, 1,2,4,6-tetraphenylpyridinium and 1-(*p*-nitrophenyl)-2,4,6-triphenylpyridinium cations. *J. Org. Chem.* **1980**, *45* (25), 5160–5163. DOI: doi.org/10.1021/jo01313a027.
- [71] BALABAN, A. T. a TOMA, C. Reactions of pyrylium salts with nucleophiles—IV: Isolation of an intermediate in the conversion of 2,4,6-triphenylpyrylium perchlorate into 2,4,6-triphenylpyridine by ammonia. *Tetrahedron.* **1966**, *22* (7), 1–8. DOI: doi.org/10.1016/S0040-4020(01)99089-1.
- [72] DOROFEENKO, G. N., KOBLIK, A. V. a SUZDALEV, K. F. Interphase catalysis in the series of 2,4,6-trisubstituted pyrylium salt. *Zh. Org. Khim.* **1981**, *17* (5), 1050–1054.
- [73] KEALEY, S., LONG, N. J., MILLER, P. W., WHITE, A. J. P. a GEE, A. D. ScorpoPhos: a novel phosphine-nitrogenligand containing a tris(pyrazolyl)borate ligand core. *Dalton Trans.* **2008**, (20), 2677–2679. DOI: doi.org/10.1039/B804608P.
- [74] ŠIMŮNEK, P., BERTOLASI, V., PEŠKOVÁ, M., MACHÁČEK, V. a LYČKA, A. Solution and solid state structure and tautomerism of azo coupled enamino derivatives of benzoylacetone. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3* (7), 1217–1226. DOI: doi.org/10.1039/B500173K.
- [75] PREK, B., GROŠELJ, U., KASUNIČ, M., ZUPANČIČ, S., SVETE, J. a STANOVNIK, B. Reactions of Methyl Ketones and (Hetero)arylcaboxamides with *N,N*-Dimethylacetamide Dimethyl Acetal. A Simple Metal-Free Synthesis of 2,4,6-Trisubstituted Pyridines. *Aust. J. Chem.* **2015**, *68* (2), 184–195. DOI: doi.org/10.1071/CH14349.
- [76] DOUŠOVÁ, H. *Syntéza vybraných dusíkatých heterocyklů z enaminů s využitím intramolekulárního C–N cross-couplingu*. Pardubice, 2018. Disertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D.

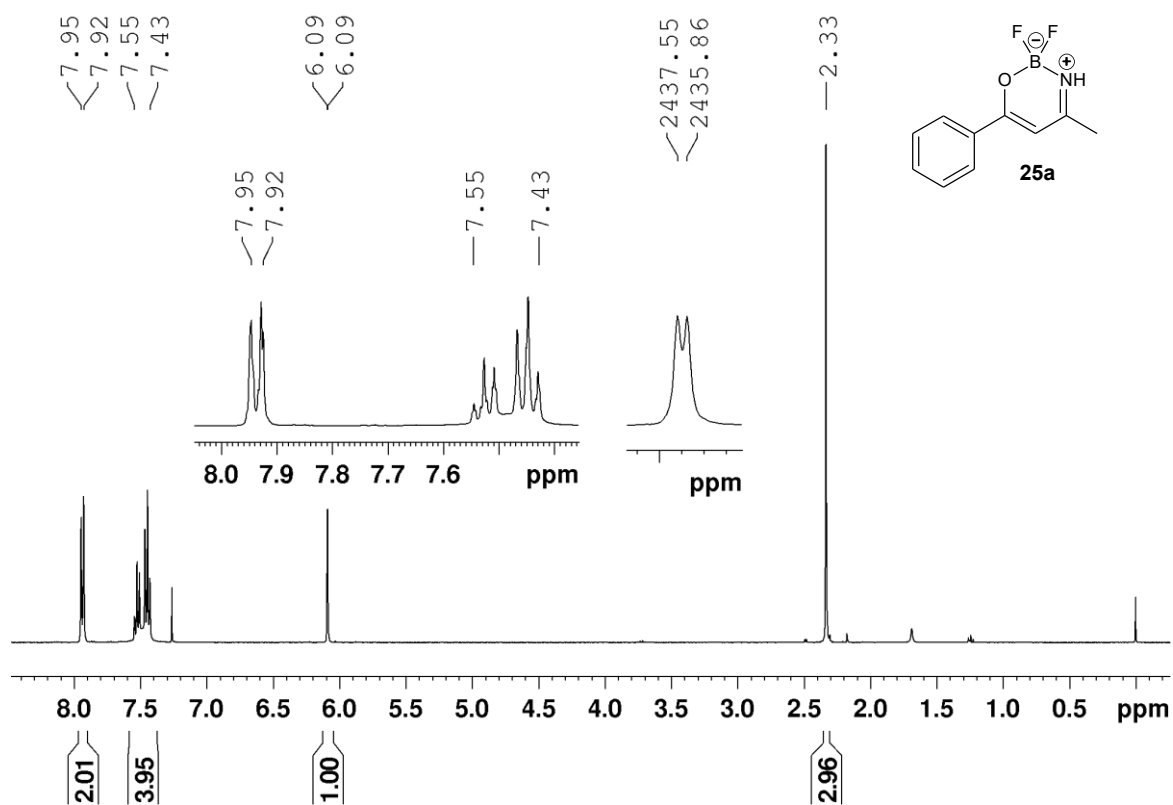
- [77] YU, X., WANG, L., FENG, X., BAO, M. a YAMAMOTO, Y. Copper-catalyzed aldol-type addition of ketones to aromatic nitriles: a simple approach to enamionone synthesis. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (28), 2885–2887. DOI: doi.org/10.1039/C3CC40466H.
- [78] BRIESTENSKÁ, D. *D–A a D–A–D' luminofóry s oxazaborínovým akceptorom*. Pardubice, 2020. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D.
- [79] TRETYAKOVA, G. O., BUKVETSKII, B. V., FEDORENKO, E. V., BELOLIPTSEV, A. Y. a MIROCHNIK, A. G. Nitrogen-containing analogues of boron difluoride benzoylacetate: synthesis, structure, luminescence, and quantum chemical modeling. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2015**, 64 (10), 2312–2318. DOI: doi.org/10.1007/s11172-015-1157-2.
- [80] FEDORENKO, E. V., TRETYAKOVA, G. O., MIROCHNIK, A. G., BELOLIPTSEV, A. Y., SVISTUNOVA, I. V., SAZHNIKOV, V. A. a ATABEKYAN, L. S. Nitrogen-Containing Analog of Dibenzoylmethanate of Boron Difluoride: Luminescence, Structure, Quantum Chemical Modeling, and Delay Fluorescence. *J. Fluoresc.* **2016**, 26, 1839–1847. DOI: doi.org/10.1007/s10895-016-1876-2.
- [81] WOLK, J. L. a FRIMER, A. A. Preparation of Tyrian purple (6,6'-dibromoindigo): past and present. *Molecules.* **2010**, 15 (8), 5473–5508. DOI: doi.org/10.3390/molecules15085473.
- [82] SHELL INT. RESEARCH. A process for the isomerisation of para dibromobenzene to meta dibromobenzene. GB 886991 A. 10. 01. 1962.
- [83] OLAH, G. A., TOLGYESI, W. S. a DEAR, R. E. Friedel-Crafts Isomerization. I. Effect of Promoted Aluminum Halides on Halobenzenes. *J. Org. Chem.* **1962**, 27 (10), 3441–3449. DOI: doi.org/10.1021/jo01057a012.
- [84] VANALLAN, J. A. a REYNOLDS, G. A. Preparation of certain pyrylium salts by using chalcone and boron trifluoride etherate. *J. Org. Chem.* **1968**, 33 (3), 1102–1105. DOI: doi.org/10.1021/jo01267a037.
- [85] DOROFEENKO, G. N. a OLEKHNOVICH, L. B. Synthesis of pyrylium salts by condensation of benzalacetophenone with aliphatic carbonyl compounds. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1972**, 8, 800–802. DOI: doi.org/10.1007/BF00475205.
- [86] NEMYTOVA, N. A., SHCHEGOL'KOV, E. V., BURGART, Y. V., SLEPUKHIN, P. A., BORISEVICH, S. S., KHURSAN, S. L. a SALOUTIN, V. I. Regiocontrolled N-, O- and C-methylation of 1-phenyl-3-polyfluoroalkyl-1H-pyrazol-5-ols. *J. Fluorine Chem.* **2018**, 206, 72–81. DOI: doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.12.011.

- [87] SHARP-BUCKNALL, L., TANIA, SCENEY, M, BARWISE, L. a DUTTON, J. L. Electrophilic activation of molecular bromine mediated by I(III). *Dalton Trans.* **2023**, 52 (44), 16472–16479. DOI: doi.org/10.1039/D3DT02999A.
- [88] DENK, M. K, MILUTINOVIĆ, N. S., MARCZENKO, K. M., SADOWSKI, N. M. a PASCHOS, A. Nature's hydrides: rapid reduction of halocarbons by folate model compounds. *Chem. Sci.* **2017**, 8 (3), 1883–1887. DOI: doi.org/10.1039/C6SC04314C.
- [89] GIUMANINI, A. G., VERARDO, G., GEATTI, P. a STRAZZOLINI, P. Aprotic diazotization in the presence of cuprous cyanide. *Tetrahedron.* 1996, 52 (20), 7137–7148. DOI: doi.org/10.1016/0040-4020(96)00331-6.
- [90] BEZENŠEK, J., GROŠELJ, U., STARE, K., SVETE, J. a STANOVNIK, B. A simple synthesis of 4-aryl-5-methyl-1*H*-imidazol-2(3*H*)-one derivatives (Enoxymone analogues) from aryl methyl ketones *via* enaminones. *ARKIVOC.* **2014**, (ii), 294–307. DOI: doi.org/10.3998/ark.5550190.p008.236.
- [91] BRIESTENSKÁ, D. *Organické zlúčeniny bóru ako fluorescenčné biosondy*. Pardubice, 2018. Bakalárska práca. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D.
- [92] ŽABENSKÁ, M. *OBN chromofory s kondenzovaným aromatickým motívom*. Pardubice, 2019. Bakalárska práca. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D.
- [93] ŠIMŮNEK, P a VÁŇA, J. Sbíрка řešených příkladů z organické strukturní analýzy. Skriptum Univerzita Pardubice, 2021, str. 261.
- [94] GILLI, P., BERTOLASI, V., FERRETTI, V. a GILLI, G. Evidence for Intramolecular N–H···O Resonance-Assisted Hydrogen Bonding in  $\beta$ -Enaminones and Related Heterodienes. A Combined Crystal-Structural, IR and NMR Spectroscopic, and Quantum-Mechanical Investigation. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (42), 10405–10417. DOI: doi.org/10.1021/ja000921+.
- [95] ALLEN, F. H., KENNARD, O., WATSON, D. G., BRAMMER, L., ORPEN, A. G. a TAYLOR, R. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1987**, (12), S1–S19. DOI: doi.org/10.1039/P298700000S1.
- [96] FRGALOVÁ, H. *Vybrané boron ketimínáty s tetrafenylethylenovým motívom*. Pardubice, 2020. Diplomová práca. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D.

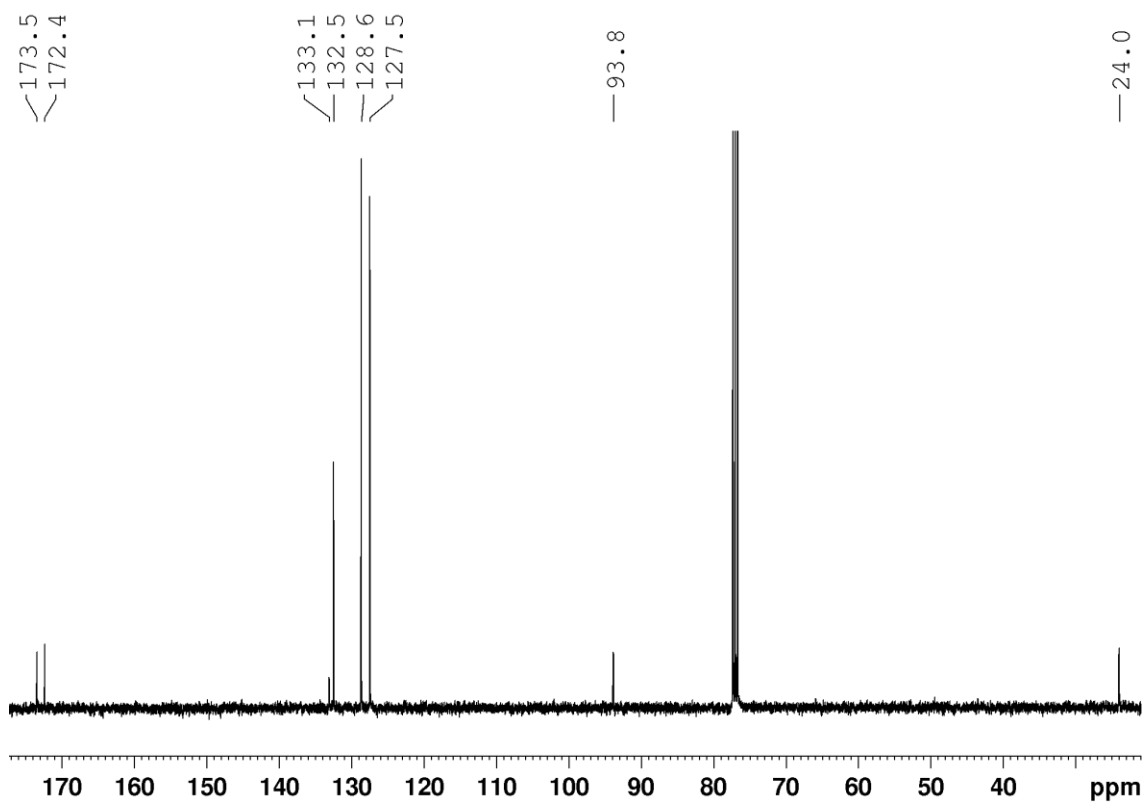
## 6 PŘÍLOHY

<b>Příloha A:</b> Charakterizace oxazaborinu <b>25a</b> .....	111
<b>Příloha B:</b> Charakterizace oxazaborinu <b>73a</b> .....	114
<b>Příloha C:</b> Charakterizace oxazaborinu <b>73b</b> .....	117
<b>Příloha D:</b> Charakterizace oxazaborinu <b>73c</b> .....	120
<b>Příloha E:</b> Charakterizace oxazaborinu <b>73d</b> .....	123
<b>Příloha F:</b> Charakterizace oxazaborinu <b>73e</b> .....	126
<b>Příloha G:</b> Charakterizace oxazaborinu <b>73f</b> .....	129
<b>Příloha H:</b> Charakterizace oxazaborinu <b>73g</b> .....	132
<b>Příloha I:</b> Vybraná krystalografická data .....	134

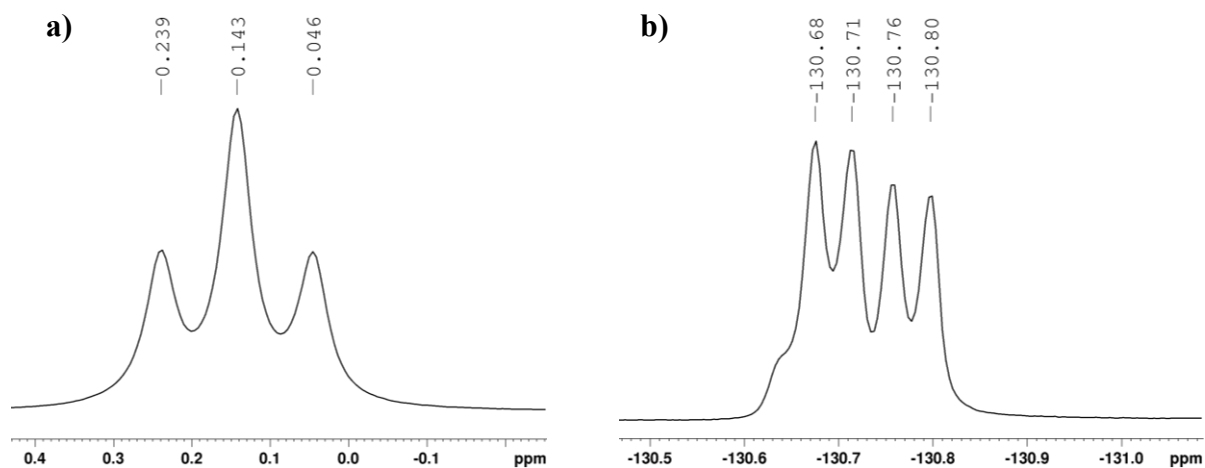
## PŘÍLOHA A: Charakterizace oxazaborinu 25a



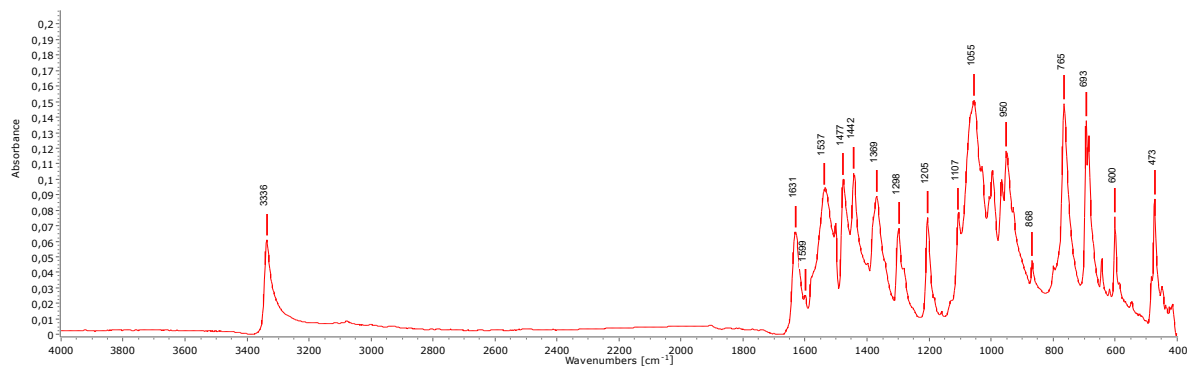
Obrázek P 1: 400 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny 25a v  $\text{CDCl}_3$



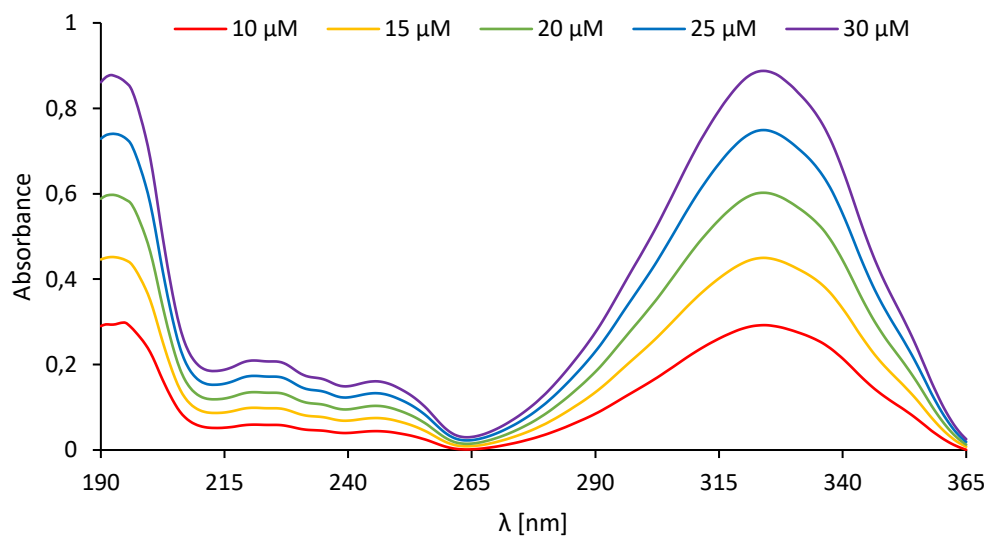
Obrázek P 2: 101 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny 25a v  $\text{CDCl}_3$



Obrázek P 3: a) 160 MHz <sup>11</sup>B NMR; b) 377 MHz <sup>19</sup>F NMR spektra sloučeniny **25a** v CDCl<sub>3</sub>

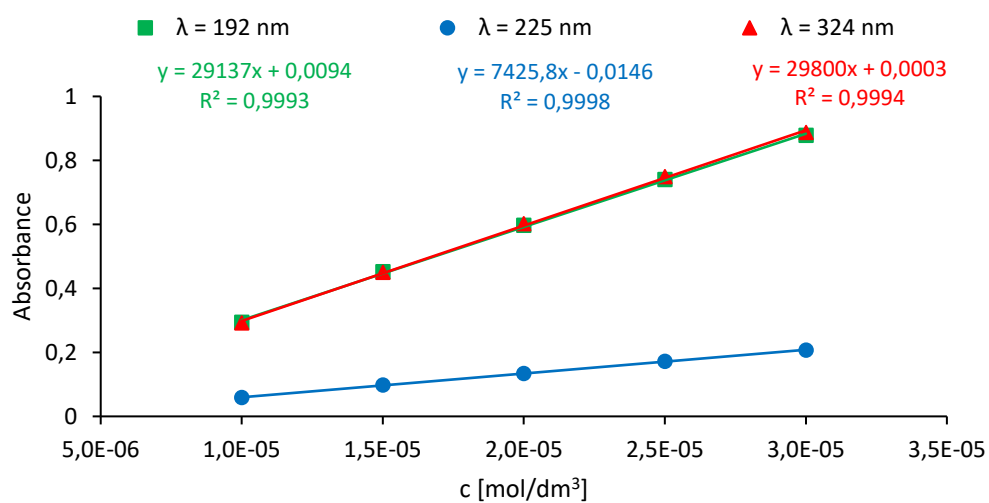


Obrázek P 4: IČ spektrum sloučeniny **25a** ve formě prášku

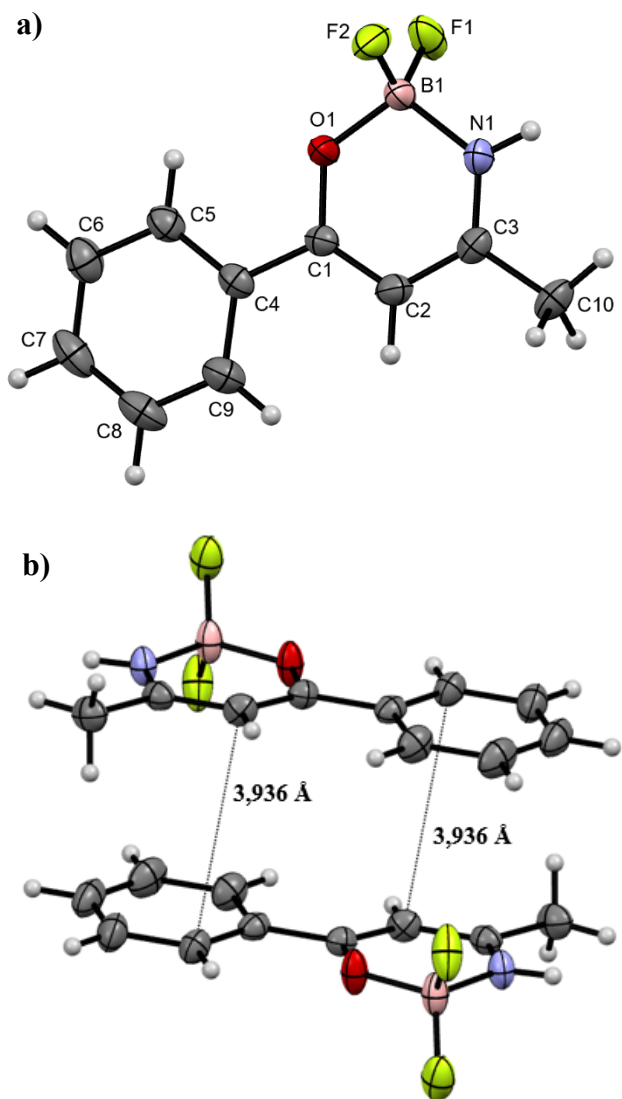


Obrázek P 5: UV-vis spektrum sloučeniny **25a** v MeCN



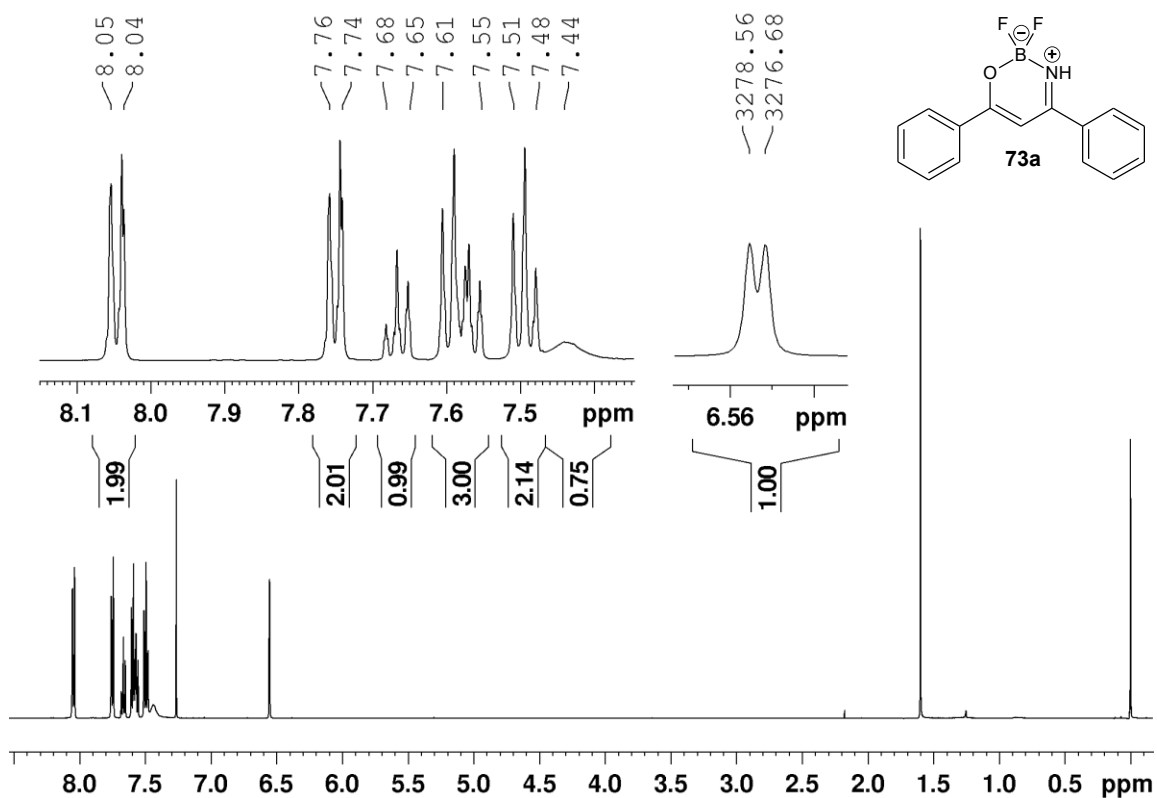


Obrázek P 6: Regresní závislost absorbance na koncentraci sloučeniny **25a** v MeCN

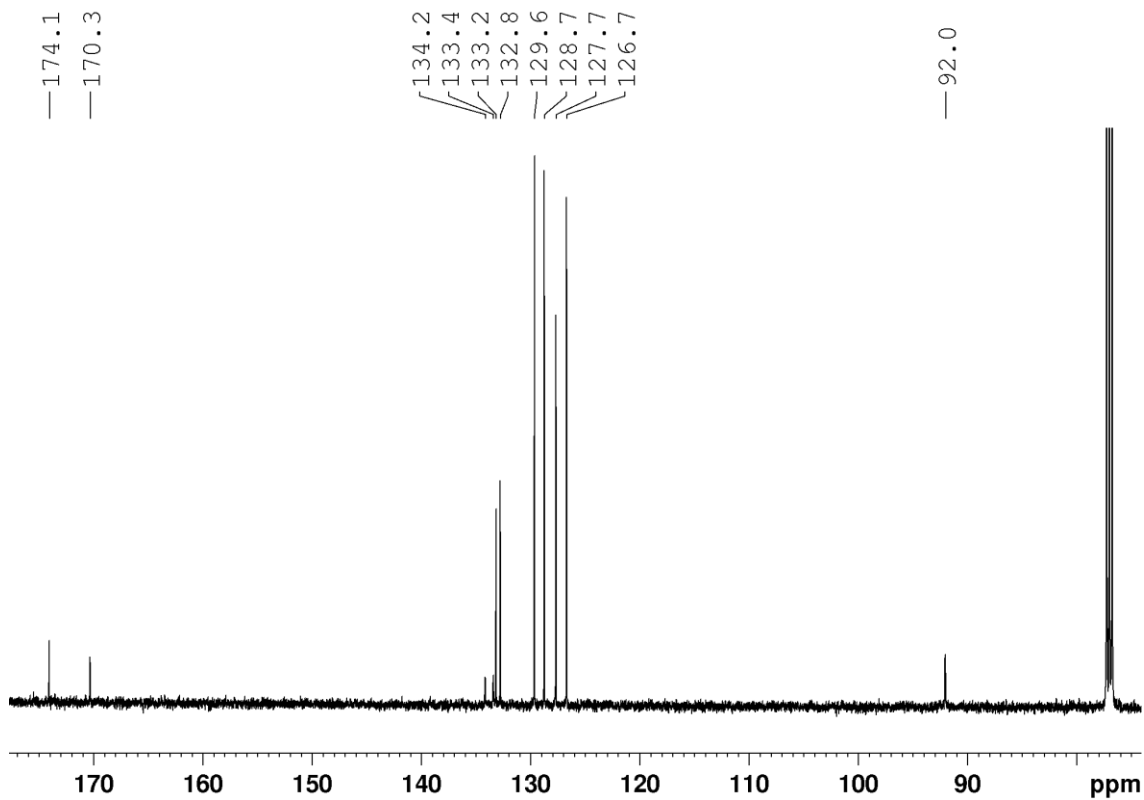


Obrázek P 7: a) ORTEP diagram; b) uspořádání v krystalu sloučeniny **25a**

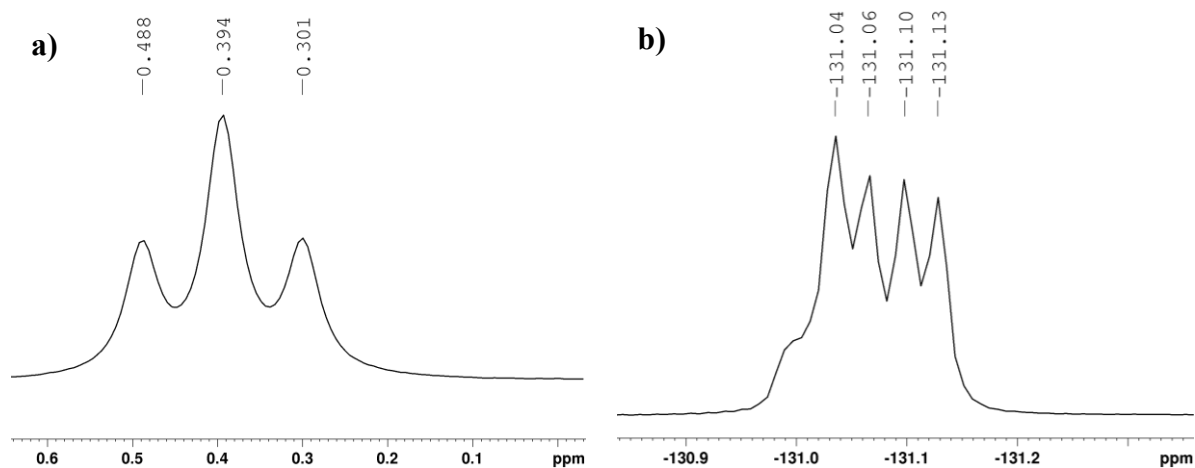
## PŘÍLOHA B: Charakterizace oxazaborinu 73a



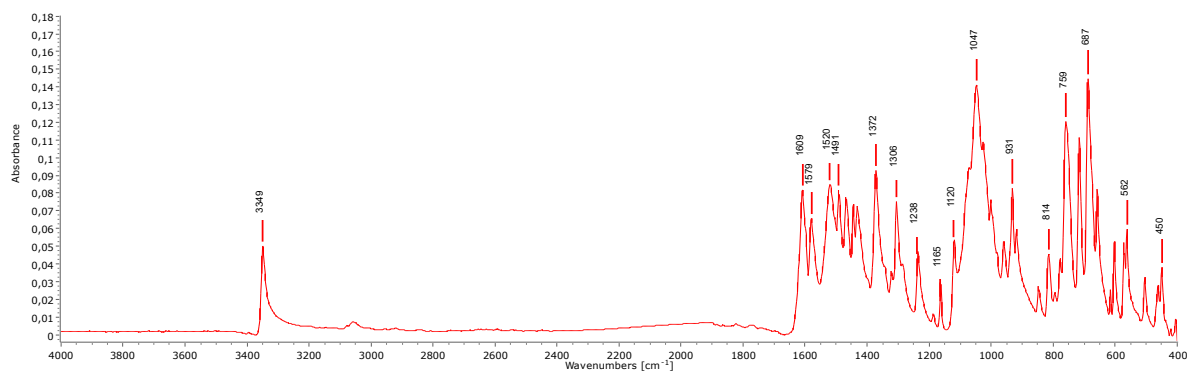
Obrázek P 8: 500 MHz <sup>1</sup>H NMR spektrum sloučeniny 73a v CDCl<sub>3</sub>



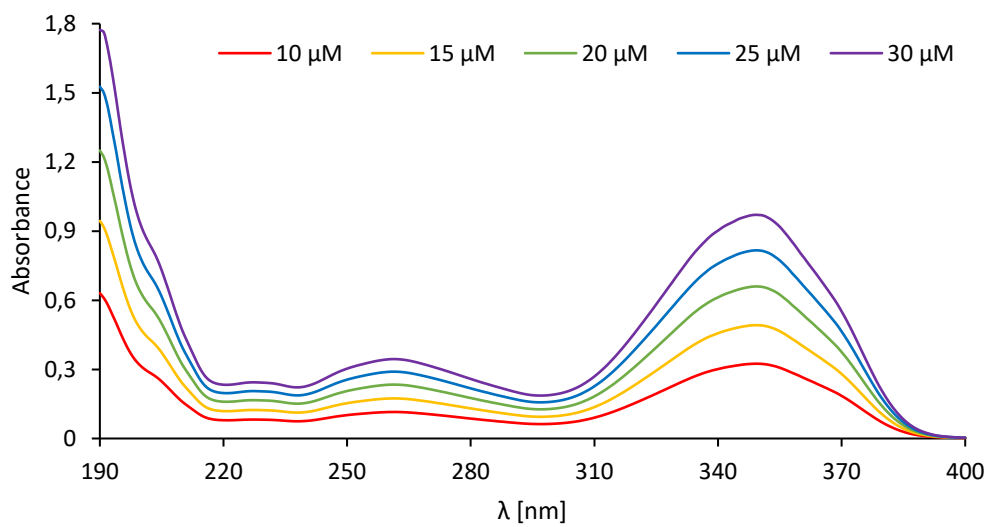
Obrázek P 9: 126 MHz <sup>13</sup>C NMR spektrum sloučeniny 73a v CDCl<sub>3</sub>



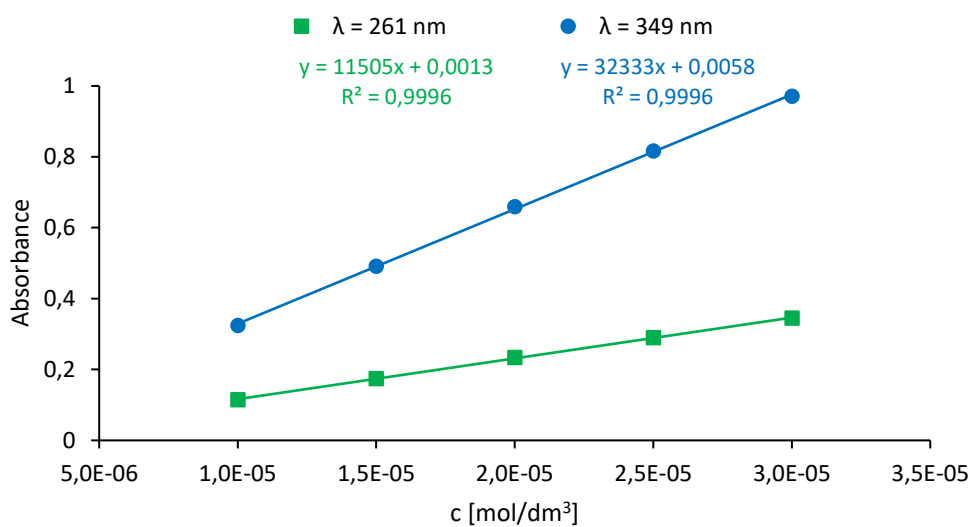
Obrázek P 10: a) 160 MHz  $^{11}\text{B}$  NMR; b) 471 MHz  $^{19}\text{F}$  NMR spektra sloučeniny **73a** v  $\text{CDCl}_3$



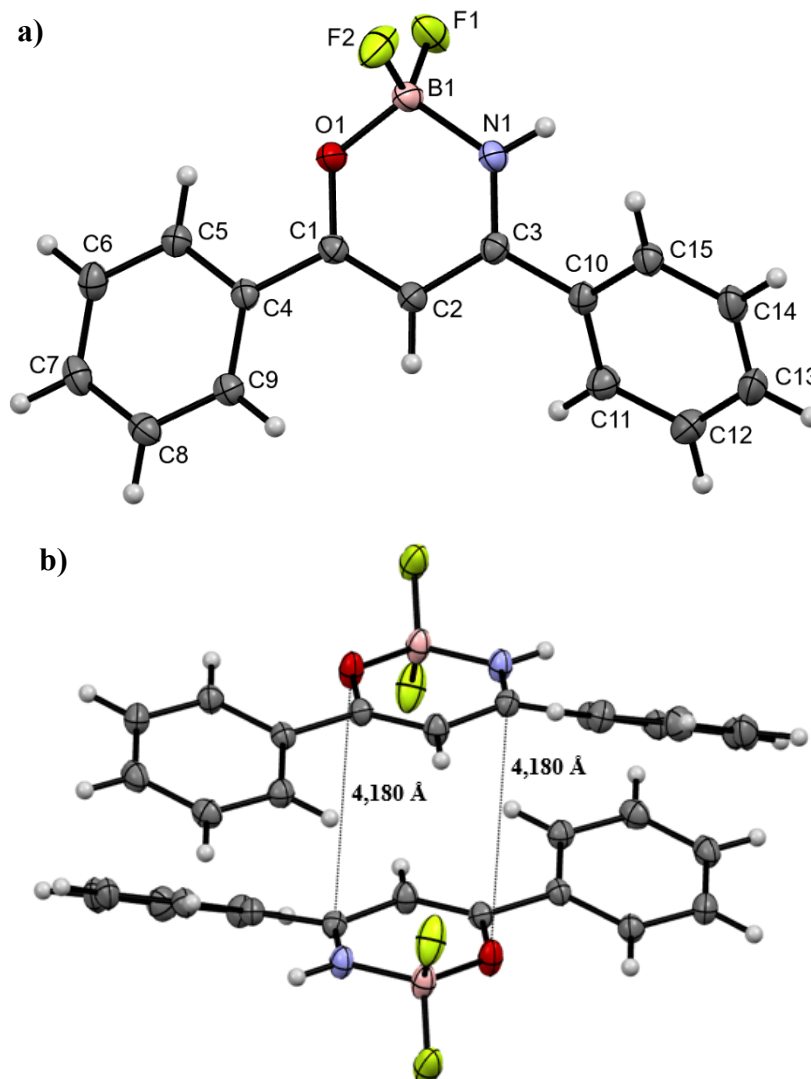
Obrázek P 11: IČ spektrum sloučeniny **73a** ve formě prášku



Obrázek P 12: UV-vis spektrum sloučeniny **73a** v  $\text{MeCN}$

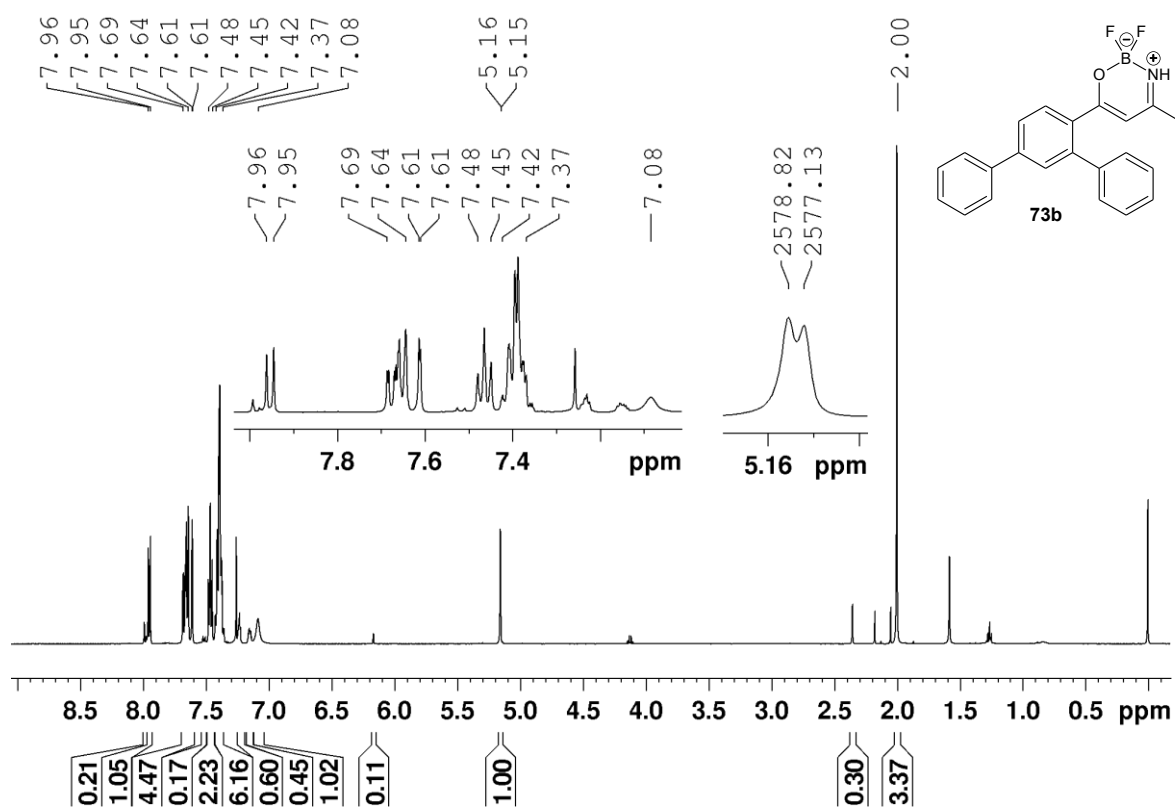


Obrázek P 13: Regresní závislost absorbance na koncentraci sloučeniny **73a** v MeCN

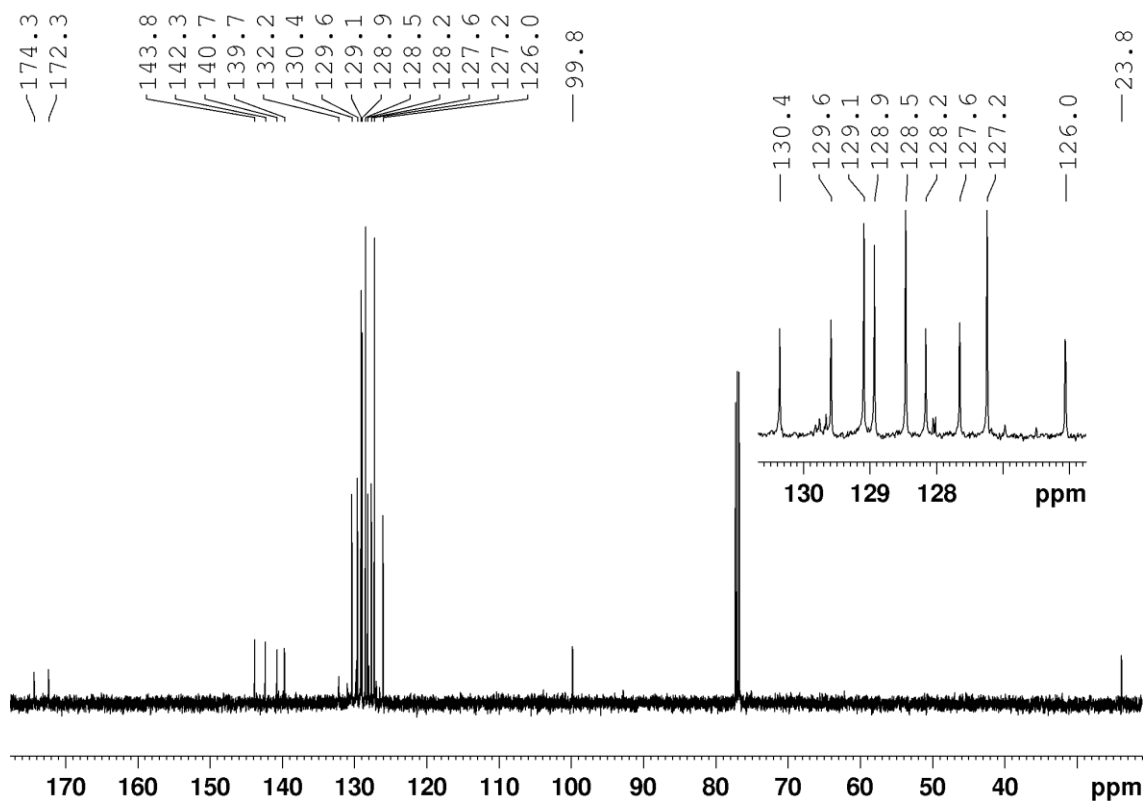


Obrázek P 14: a) ORTEP diagram; b) uspořádání v krystalu sloučeniny **73a**

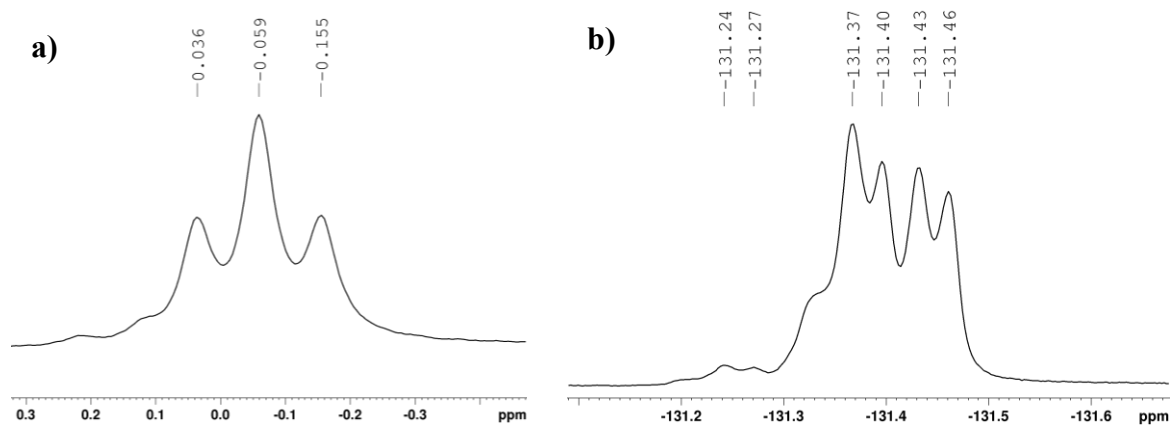
## PŘÍLOHA C: Charakterizace oxazaborinu 73b



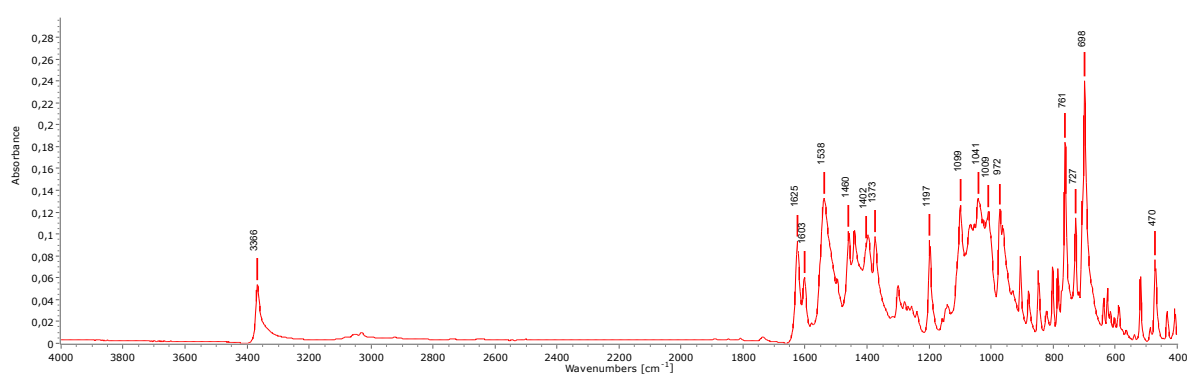
Obrázek P 15: 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny 73b v  $\text{CDCl}_3$



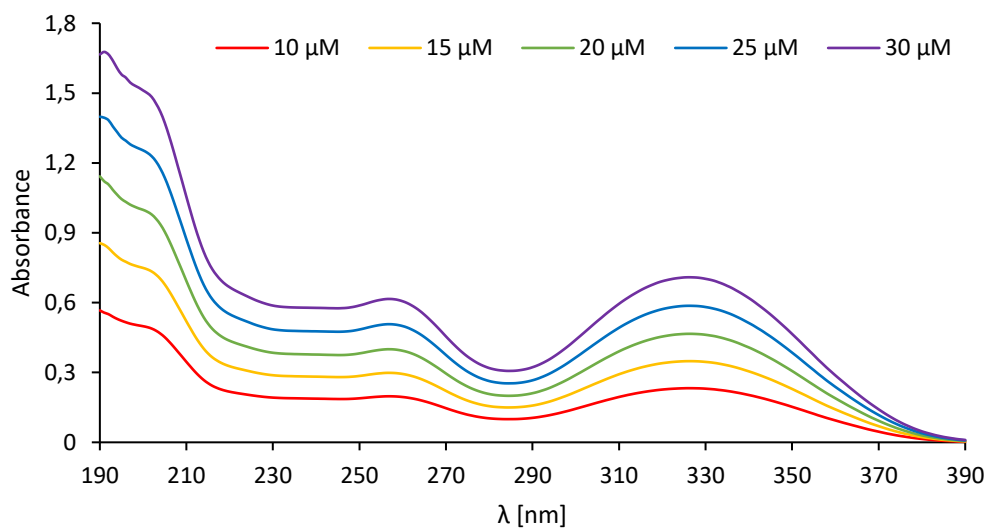
Obrázek P 16: 126 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny 73b v  $\text{CDCl}_3$



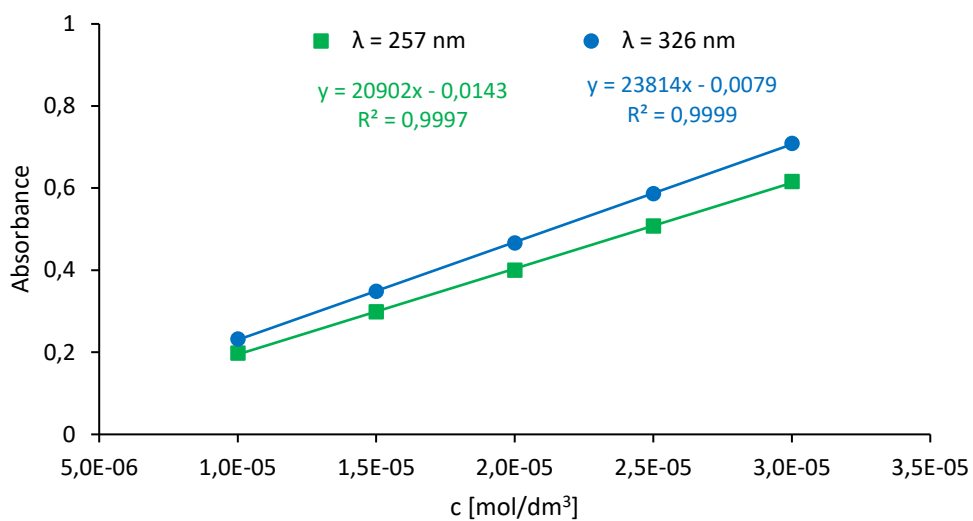
Obrázek P 17: a) 160 MHz  $^{11}\text{B}$  NMR; b) 471 MHz  $^{19}\text{F}$  NMR spektra sloučeniny **73b** v  $\text{CDCl}_3$



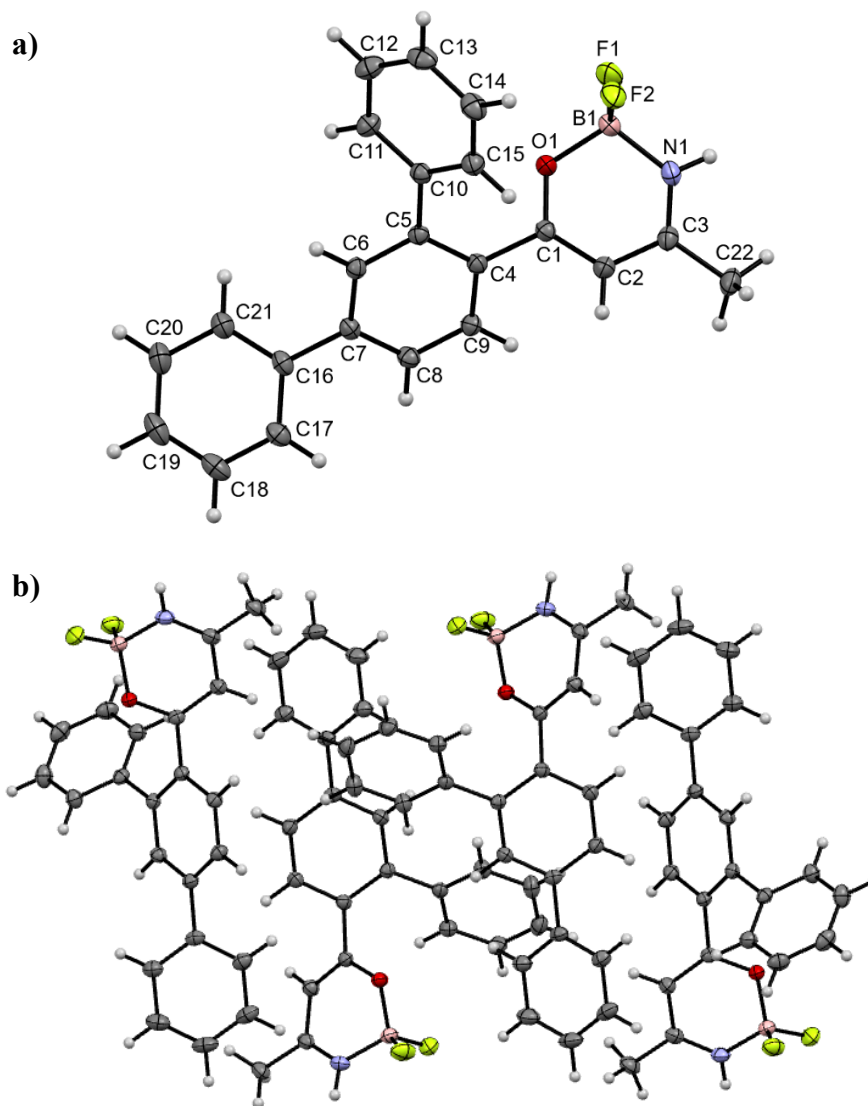
Obrázek P 18: IČ spektrum sloučeniny **73b** ve formě prášku



Obrázek P 19: UV-vis spektrum sloučeniny **73b** v  $\text{MeCN}$

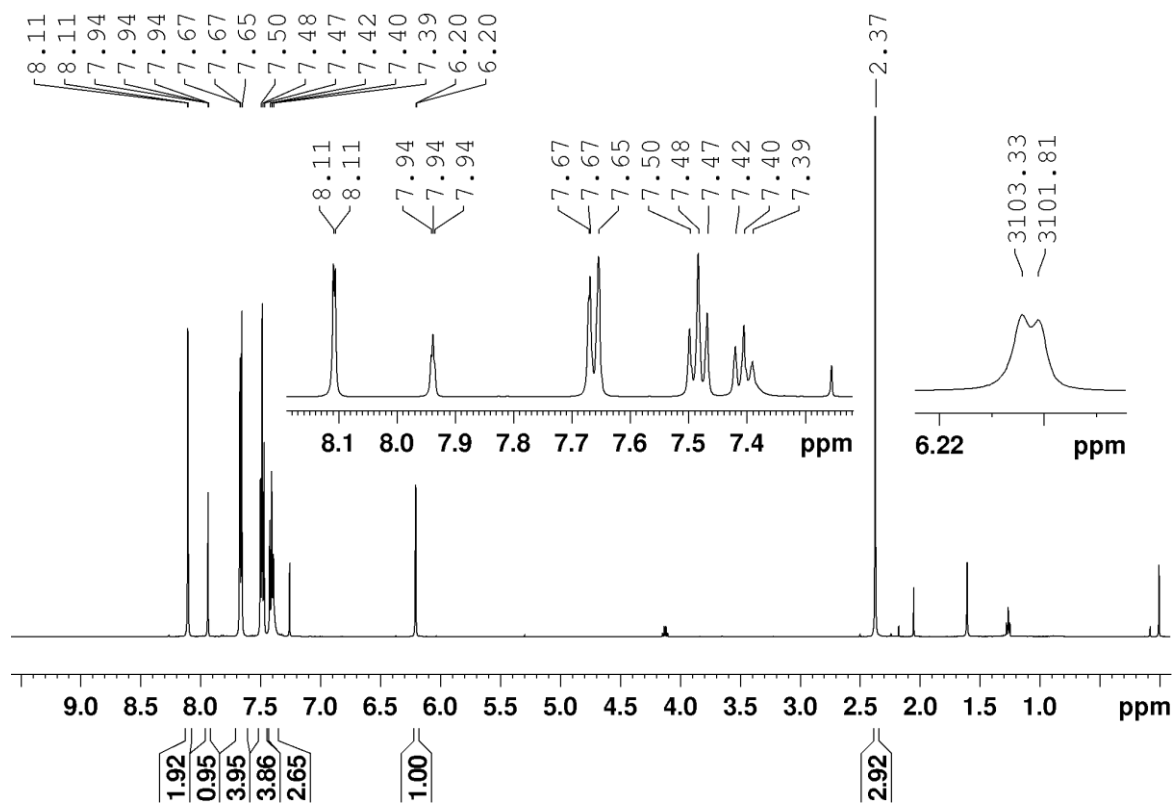


Obrázek P 20: Regresní závislost absorbance na koncentraci sloučeniny **73b** v MeCN

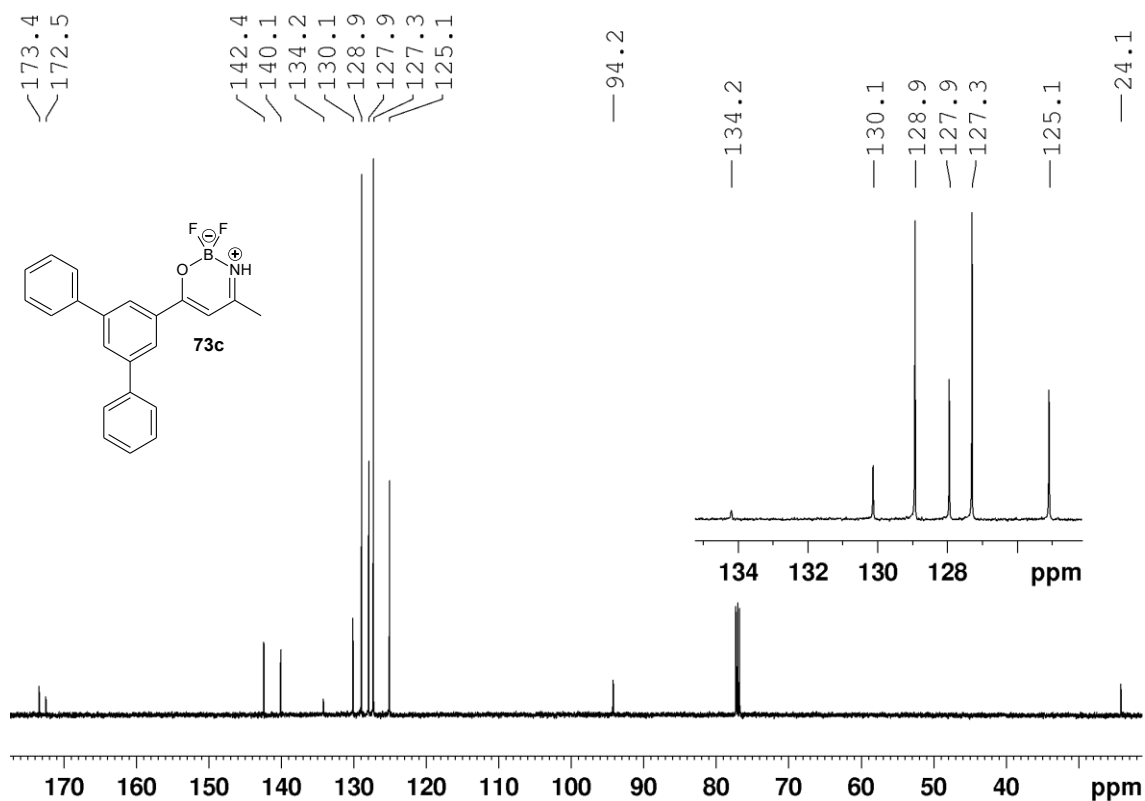


Obrázek P 21: a) ORTEP diagram; b) uspořádání v krystalu sloučeniny **73b**

## PŘÍLOHA D: Charakterizace oxazaborinu 73c

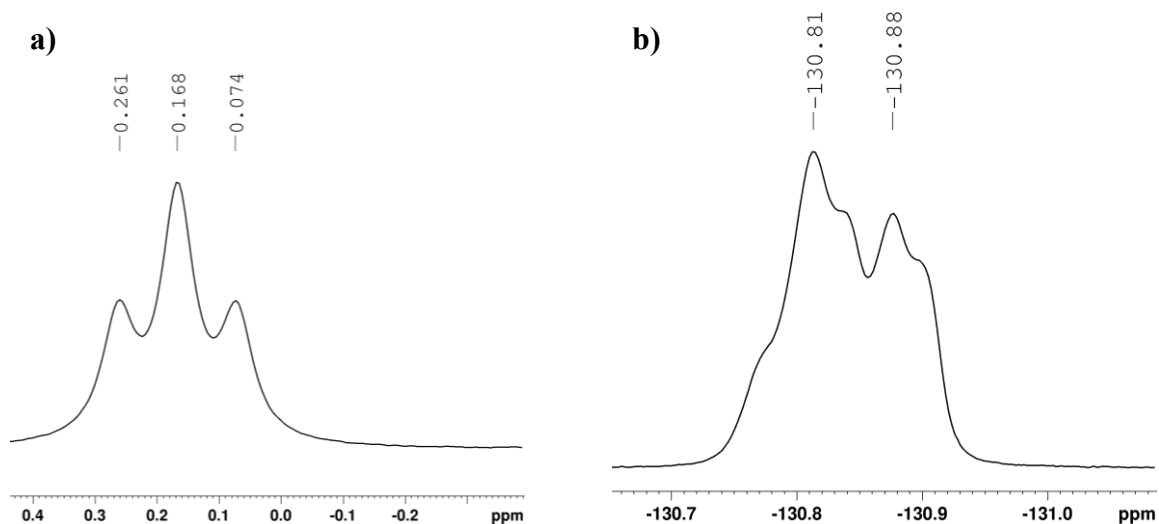


Obrázek P 22: 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny 73c v  $\text{CDCl}_3$

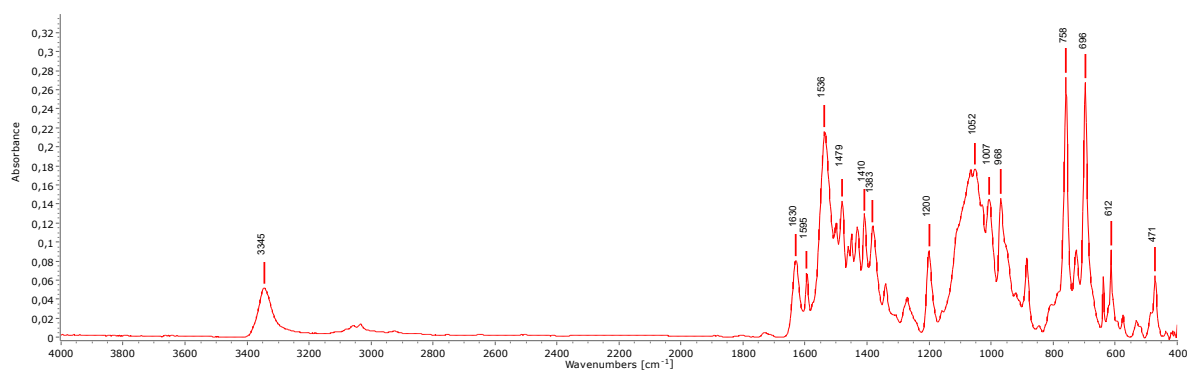


Obrázek P 23: 126 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny 73c v  $\text{CDCl}_3$

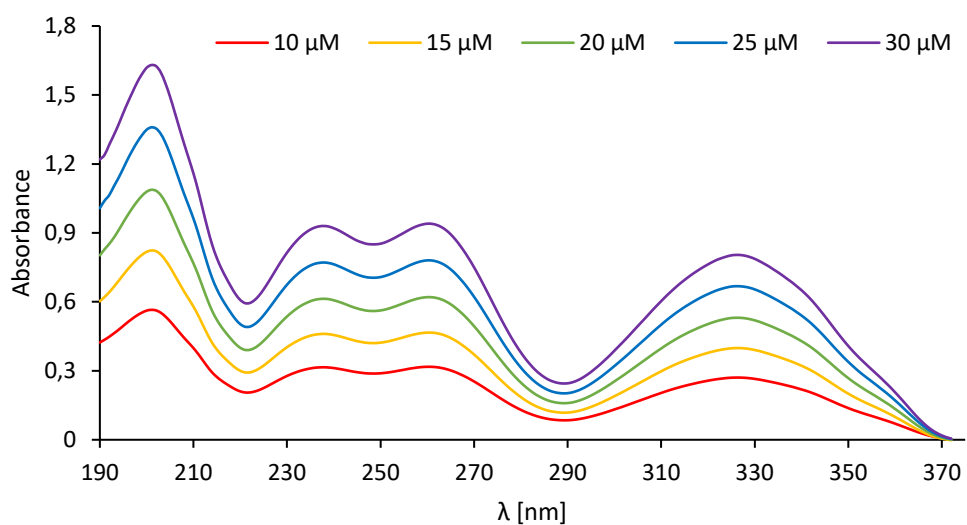




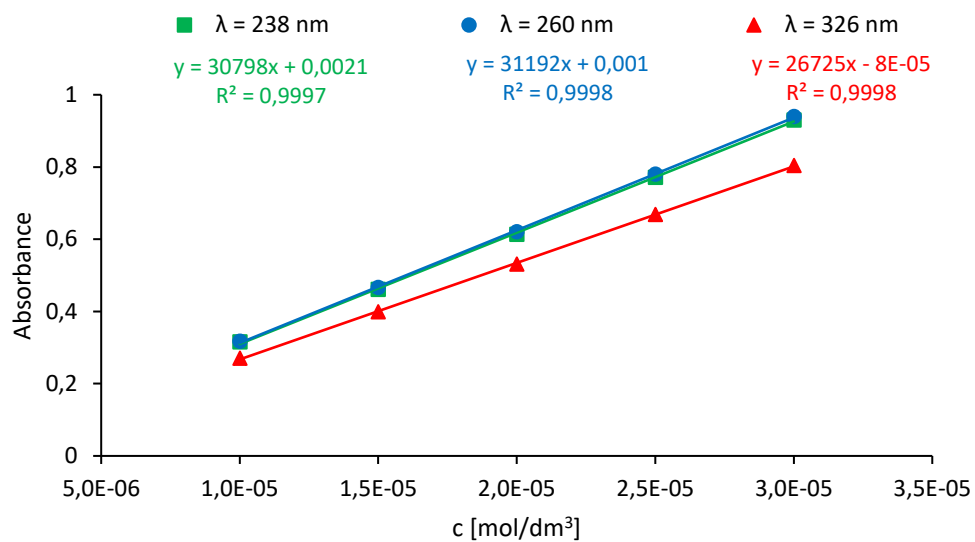
Obrázek P 24: a) 160 MHz  $^{11}\text{B}$  NMR; b) 471 MHz  $^{19}\text{F}$  NMR spektra sloučeniny **73c** v  $\text{CDCl}_3$



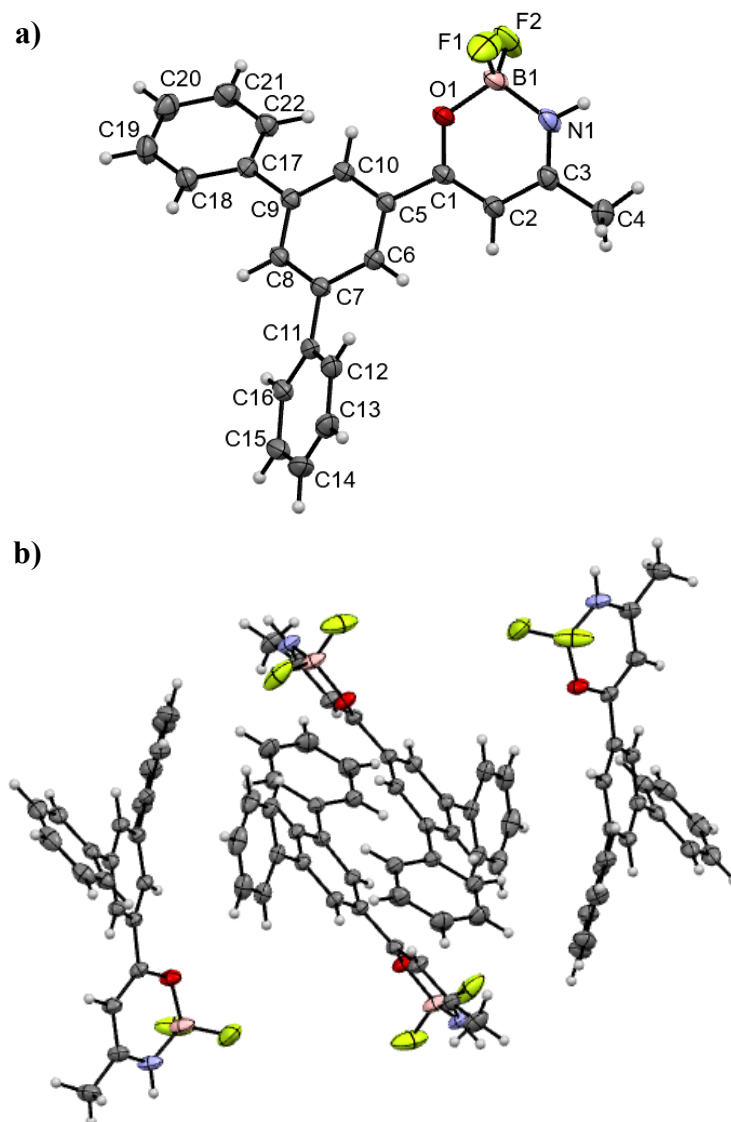
Obrázek P 25: IČ spektrum sloučeniny **73c** ve formě prášku



Obrázek P 26: UV-vis spektrum sloučeniny **73c** v MeCN

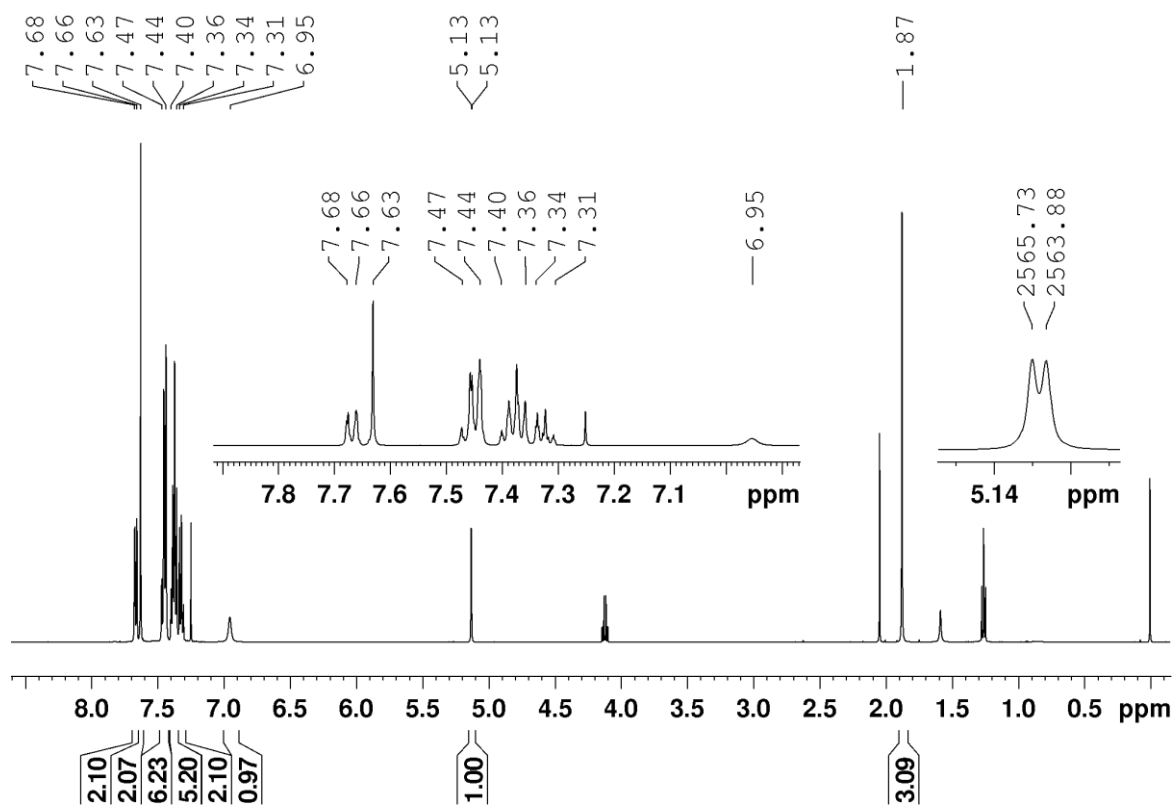


**Obrázek P 27:** Regresní závislost absorbance na koncentraci sloučeniny **73c** v MeCN

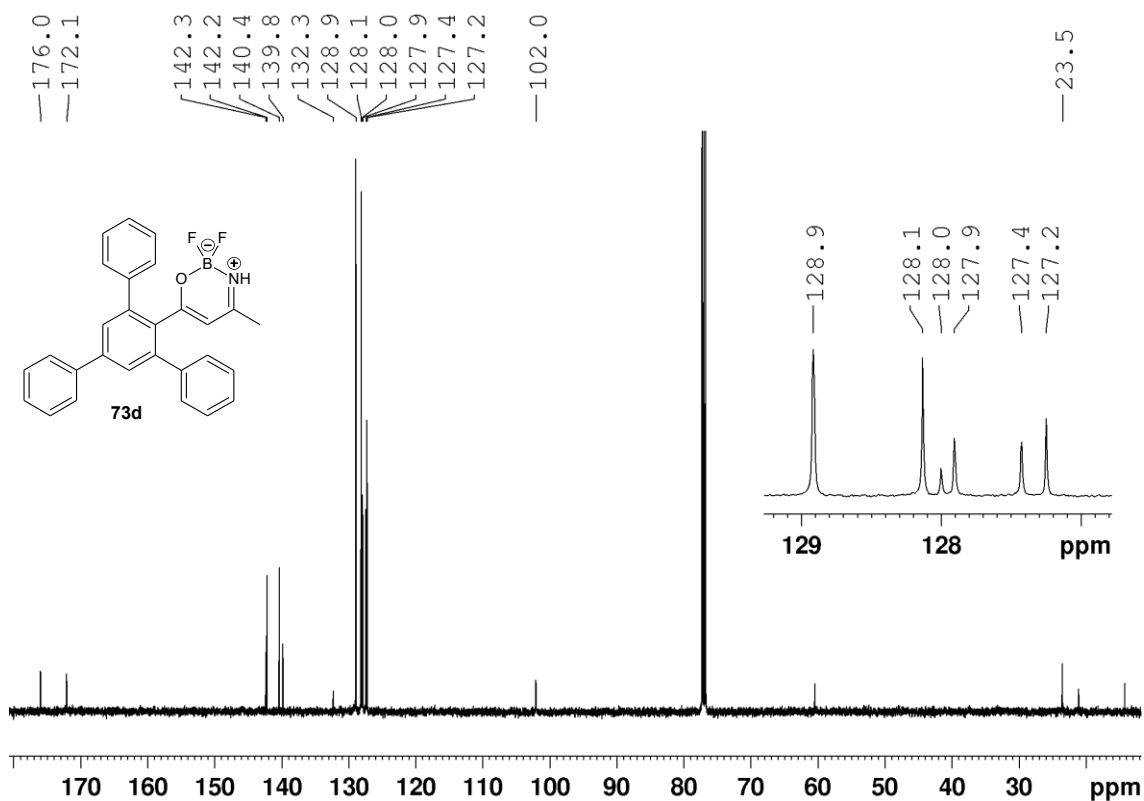


**Obrázek P 28:** a) ORTEP diagram; b) uspořádání v krystalu sloučeniny **73c**

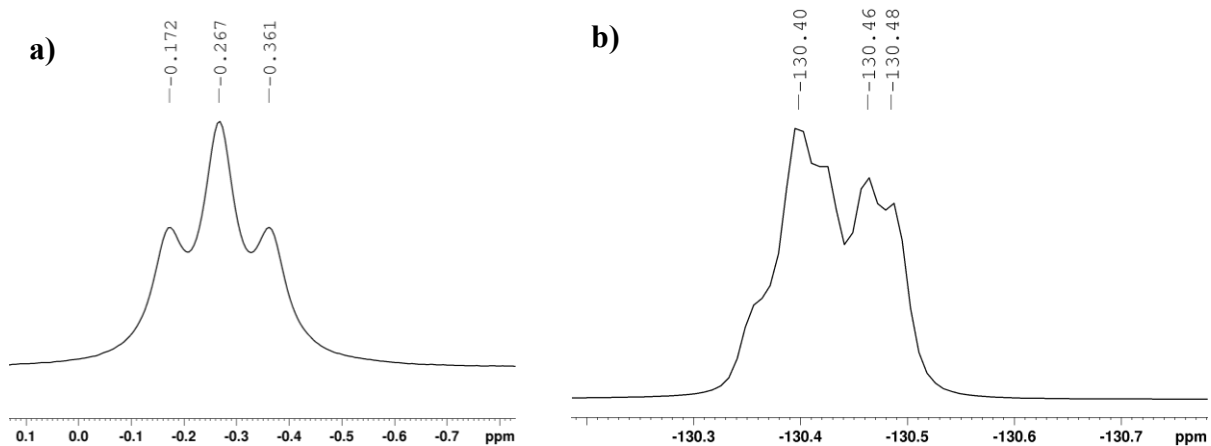
## PŘÍLOHA E: Charakterizace oxazaborinu 73d



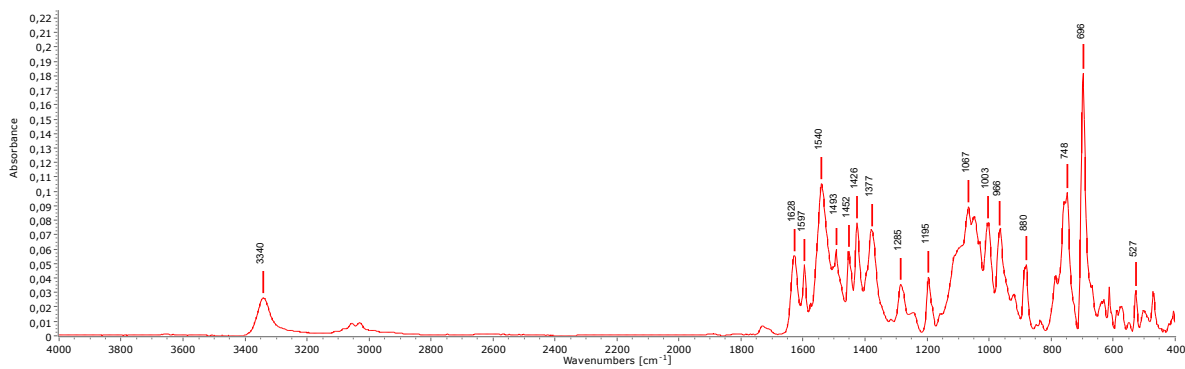
Obrázek P 29: 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny 73d v  $\text{CDCl}_3$



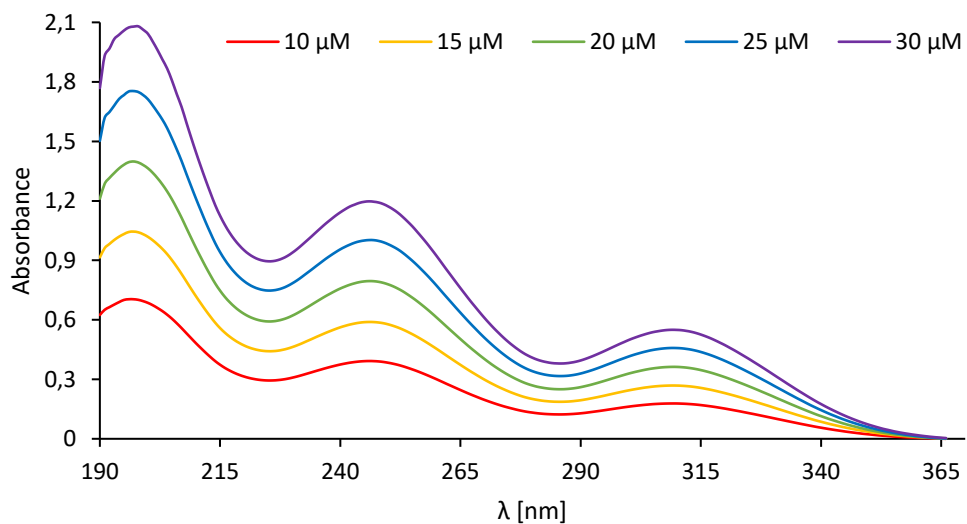
Obrázek P 30: 126 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny 73d v  $\text{CDCl}_3$



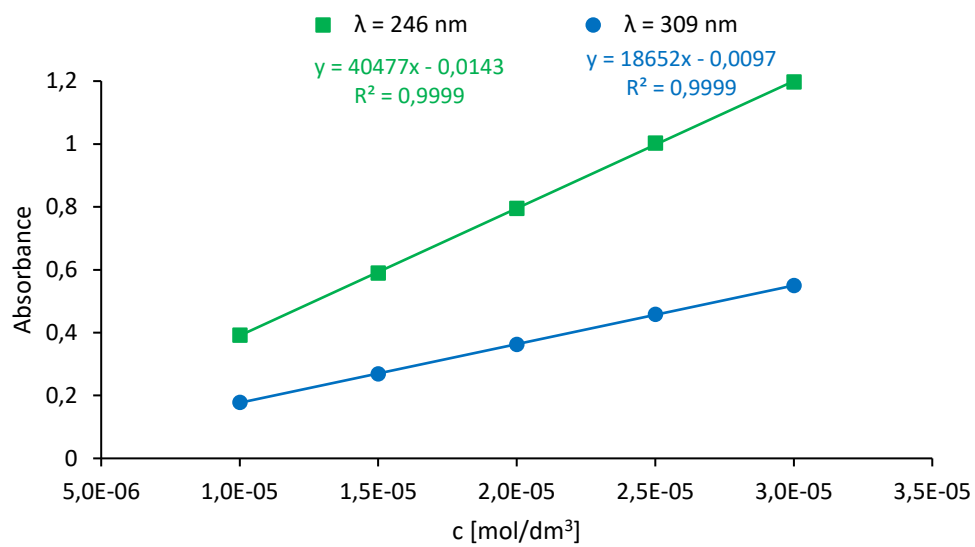
Obrázek P 31: a) 160 MHz  $^{11}\text{B}$  NMR; b) 471 MHz  $^{19}\text{F}$  NMR spektra sloučeniny **73d** v  $\text{CDCl}_3$



Obrázek P 32: IČ spektrum sloučeniny **73d** ve formě prášku

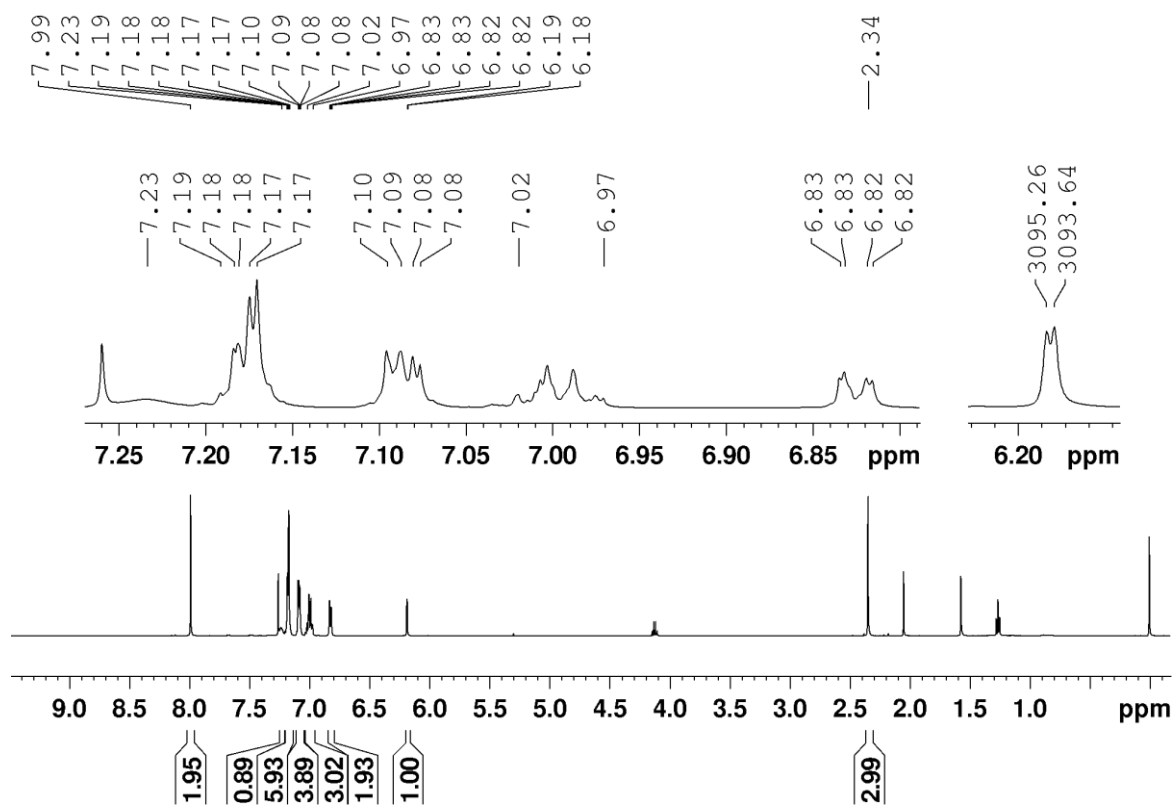


Obrázek P 33: UV-vis spektrum sloučeniny **73d** v MeCN

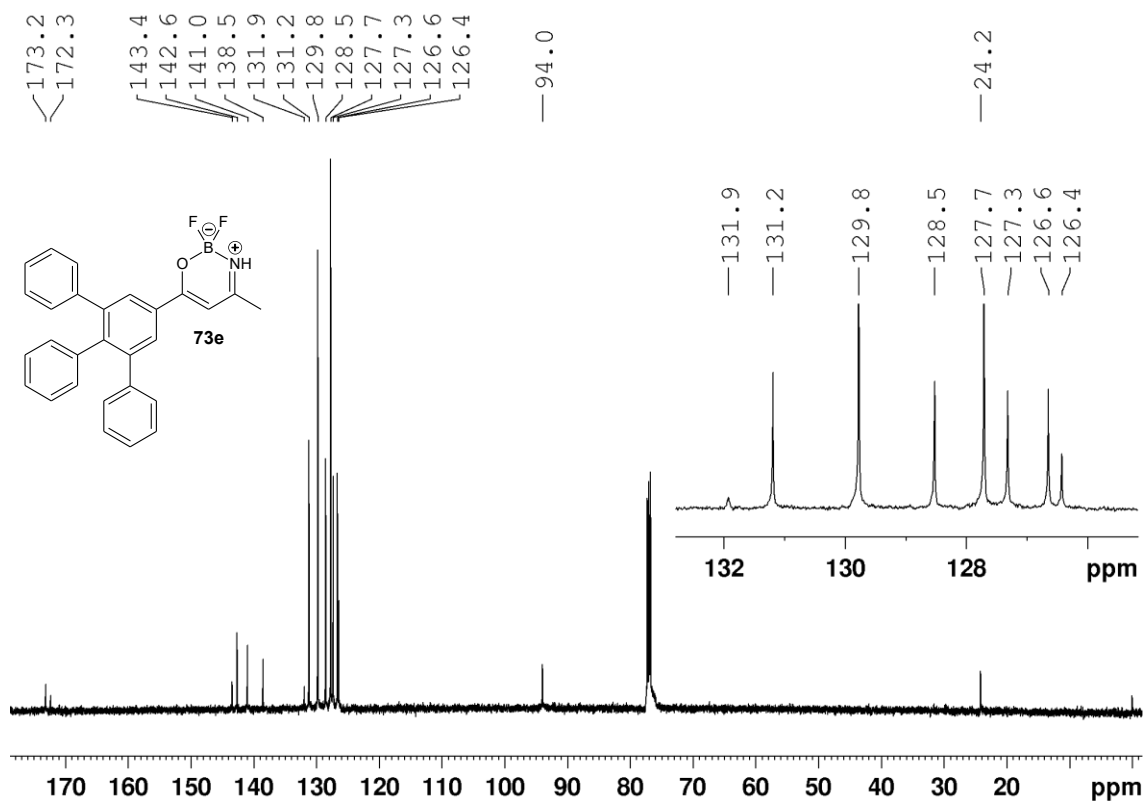


**Obrázek P 34:** Regresní závislost absorbance na koncentraci sloučeniny **73d** v MeCN

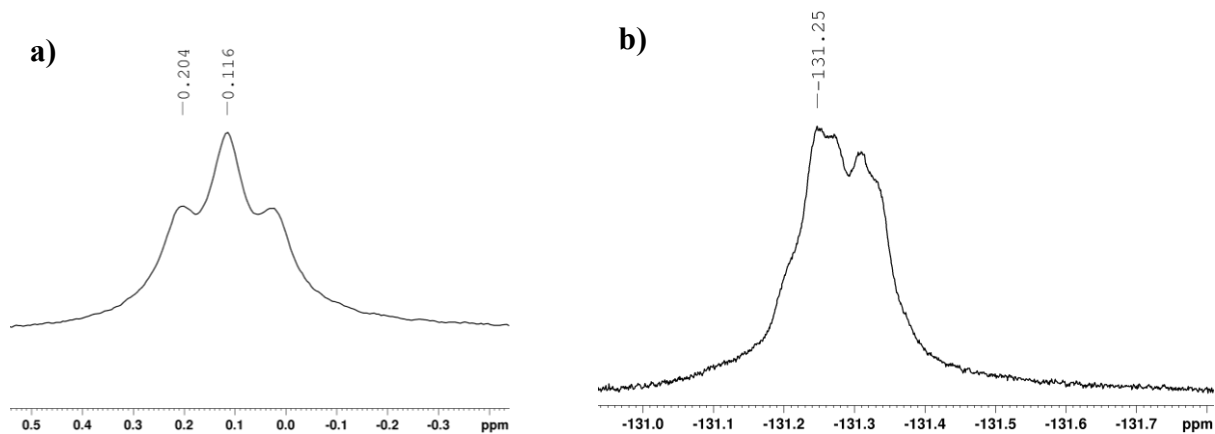
## PŘÍLOHA F: Charakterizace oxazaborinu 73e



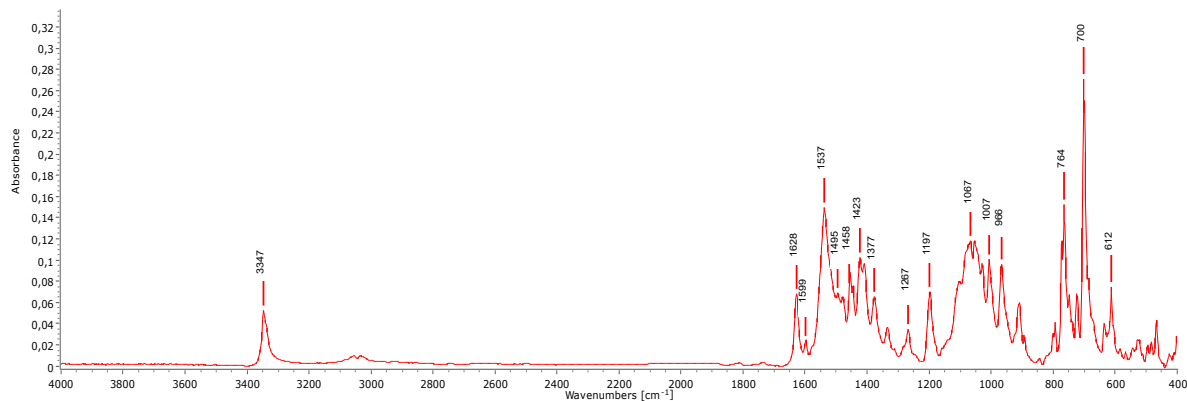
Obrázek P 35: 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny 73e v  $\text{CDCl}_3$



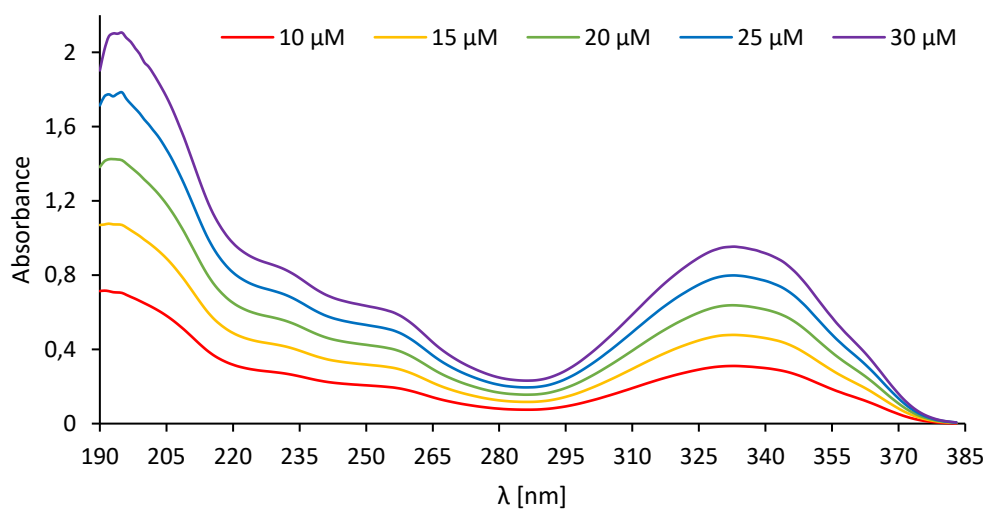
Obrázek P 36: 126 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny 73e v  $\text{CDCl}_3$



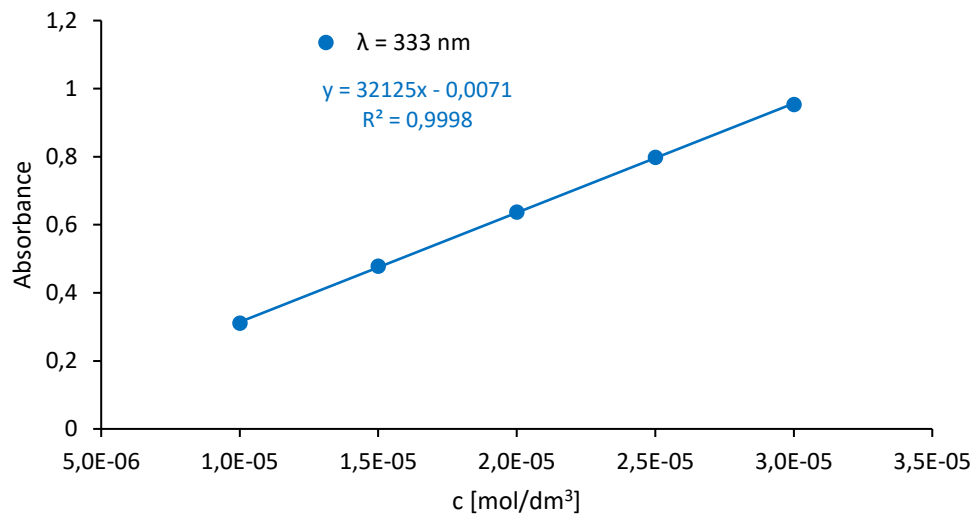
Obrázek P 37: a) 160 MHz  $^{11}\text{B}$  NMR; b) 471 MHz  $^{19}\text{F}$  NMR spektra sloučeniny **73e** v  $\text{CDCl}_3$



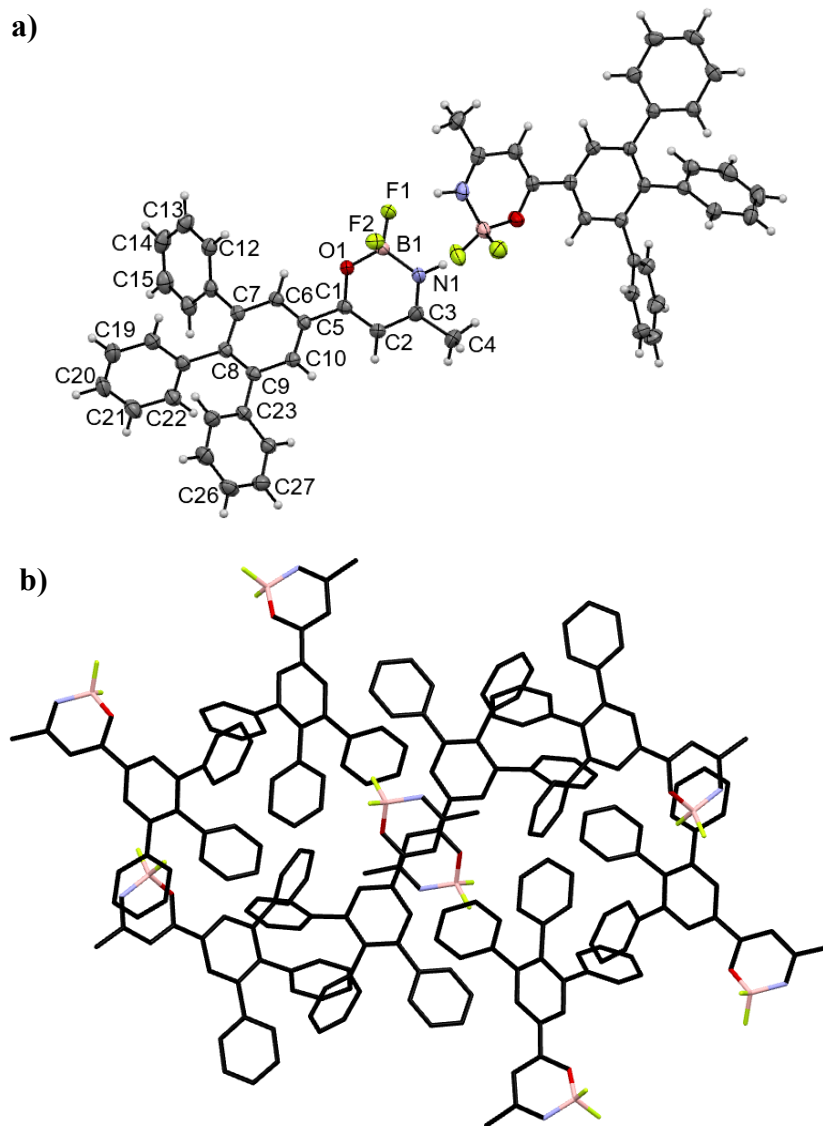
Obrázek P 38: IČ spektrum sloučeniny **73e** ve formě prášku



Obrázek P 39: UV-vis spektrum sloučeniny **73e** v MeCN



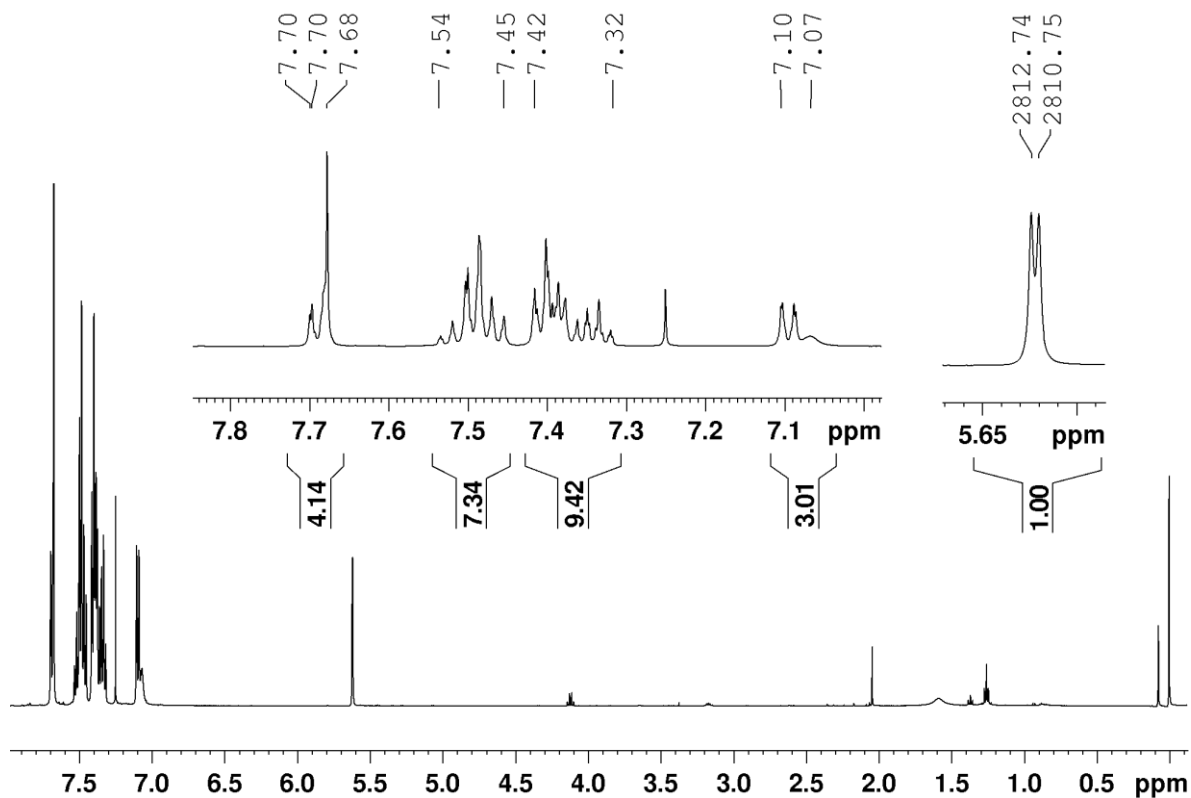
**Obrázek P 40:** Regresní závislost absorbance na koncentraci sloučeniny **73e** v MeCN



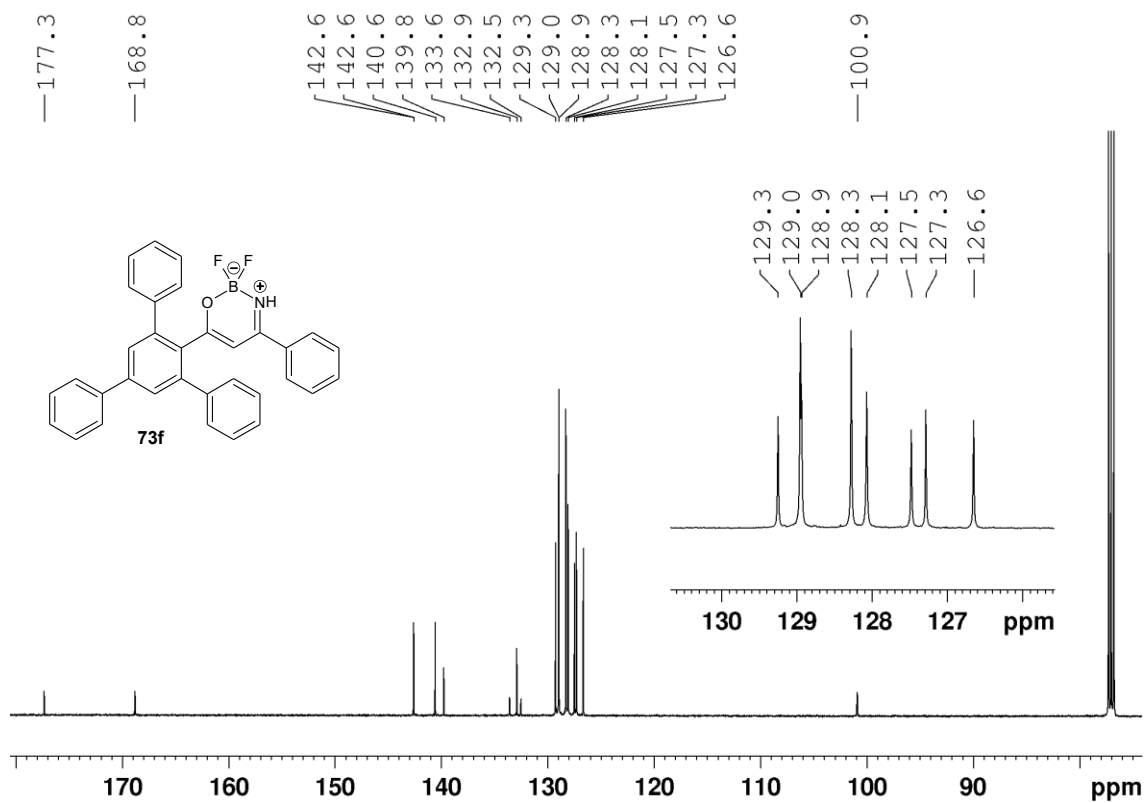
**Obrázek P 41:** a) ORTEP diagram; b) uspořádání v krystalu sloučeniny **73e**



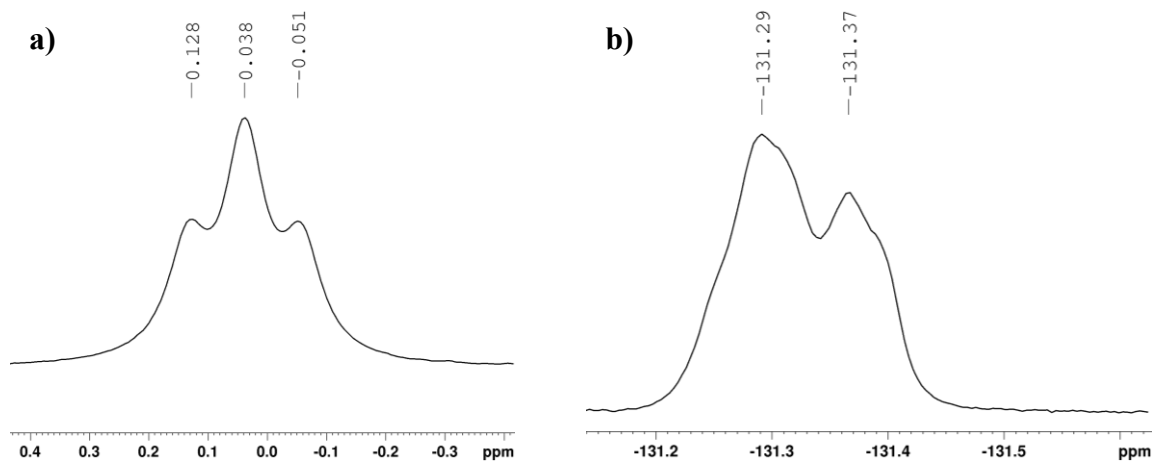
## PŘÍLOHA G: Charakterizace oxazaborinu 73f



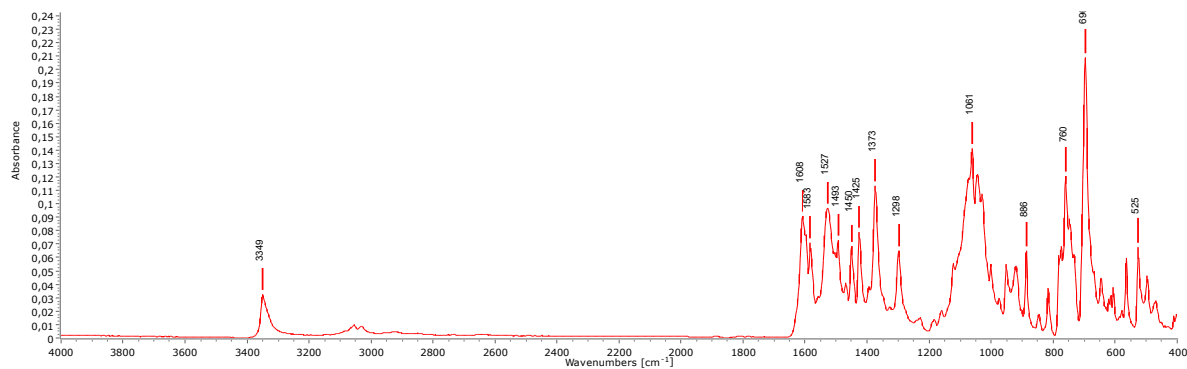
Obrázek P 42: 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny 73f v  $\text{CDCl}_3$



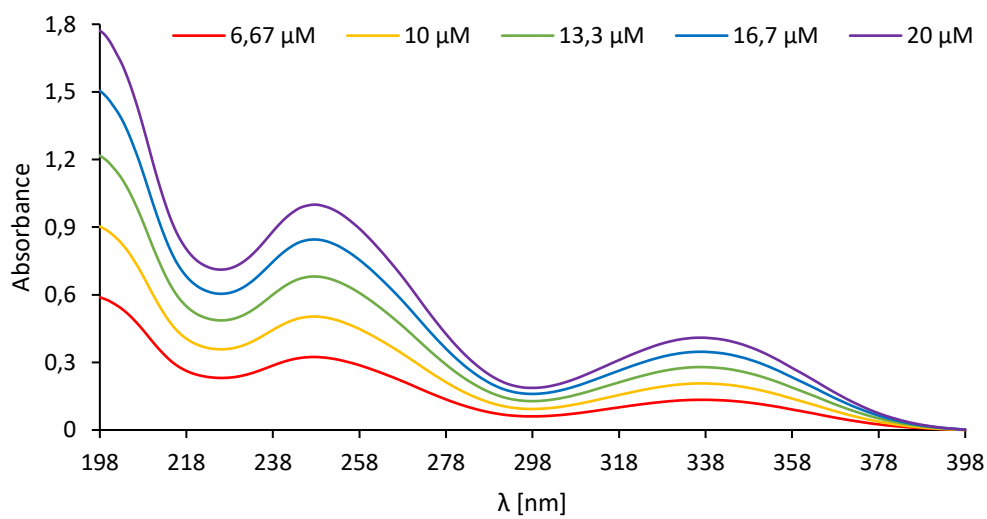
Obrázek P 43: 126 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny 73f v  $\text{CDCl}_3$



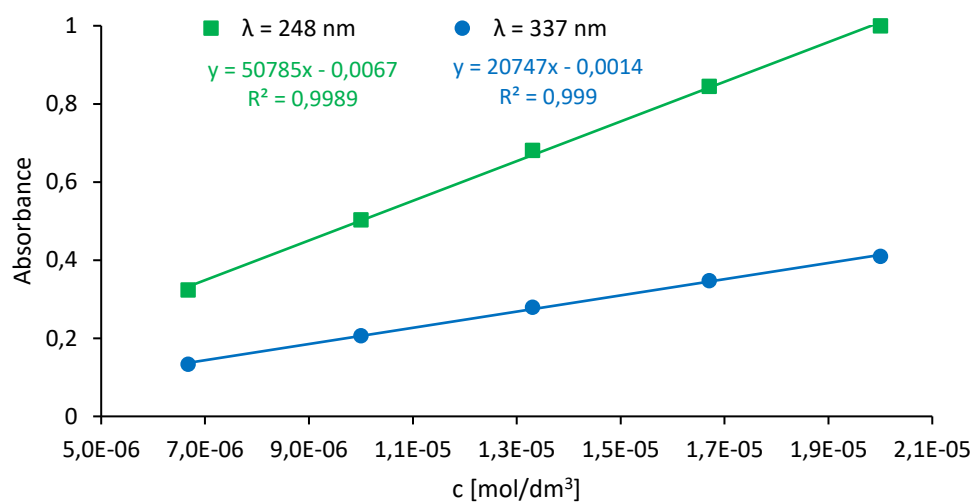
Obrázek P 44: a) 160 MHz  $^{11}\text{B}$  NMR; b) 377 MHz  $^{19}\text{F}$  NMR spektra sloučeniny **73f** v  $\text{CDCl}_3$



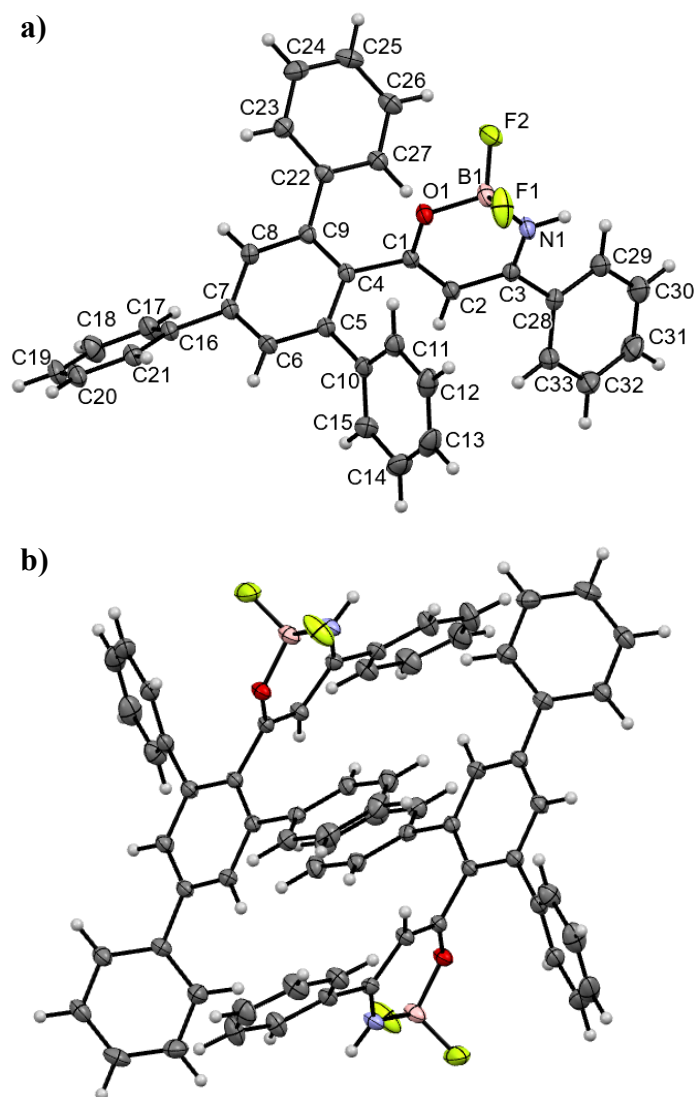
Obrázek P 45: IČ spektrum sloučeniny **73f** ve formě prášku



Obrázek P 46: UV-vis spektrum sloučeniny **73f** v MeCN

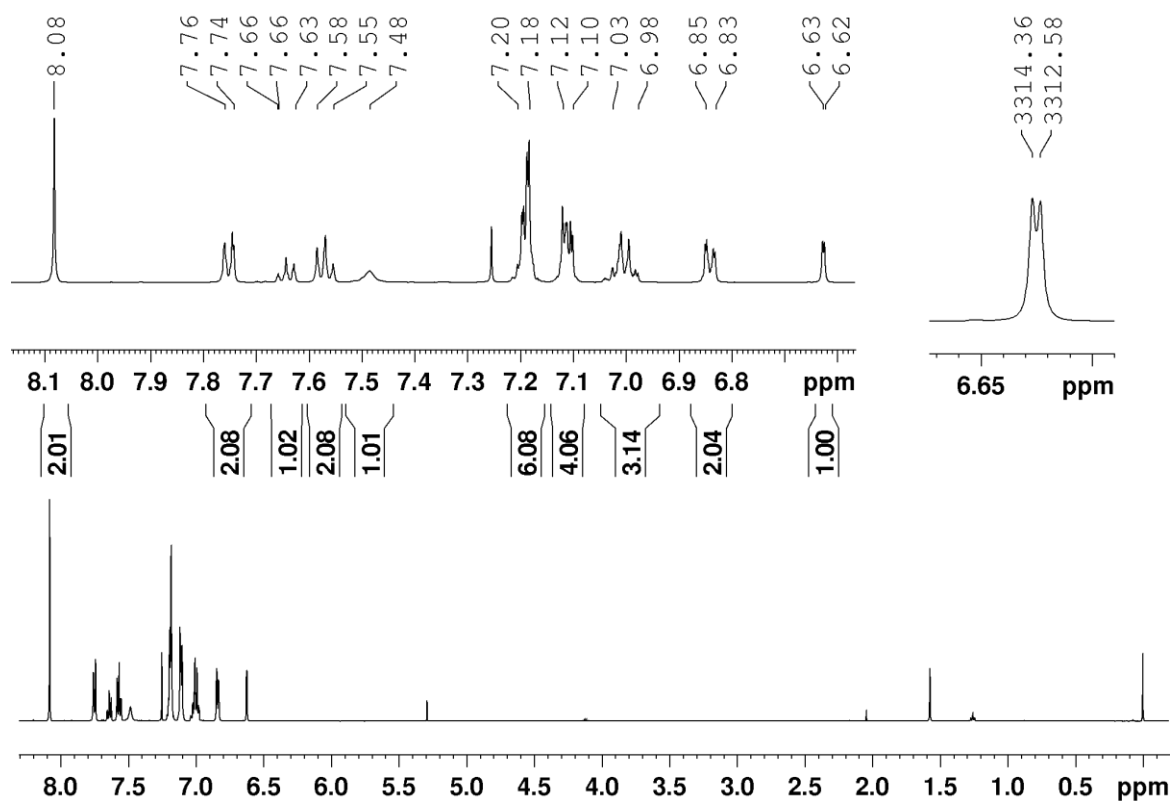


Obrázek P 47: Regresní závislost absorbance na koncentraci sloučeniny 73f v MeCN

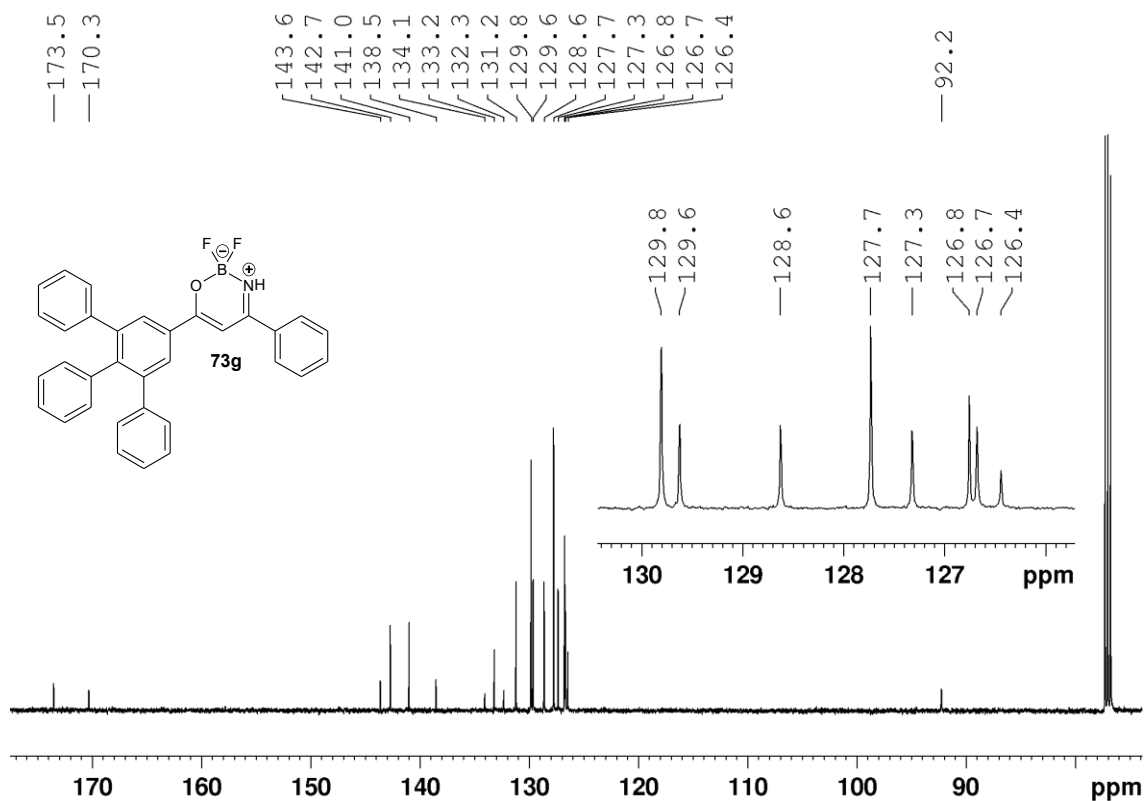


Obrázek P 48: a) ORTEP diagram; b) uspořádání v krystalu sloučeniny 73f

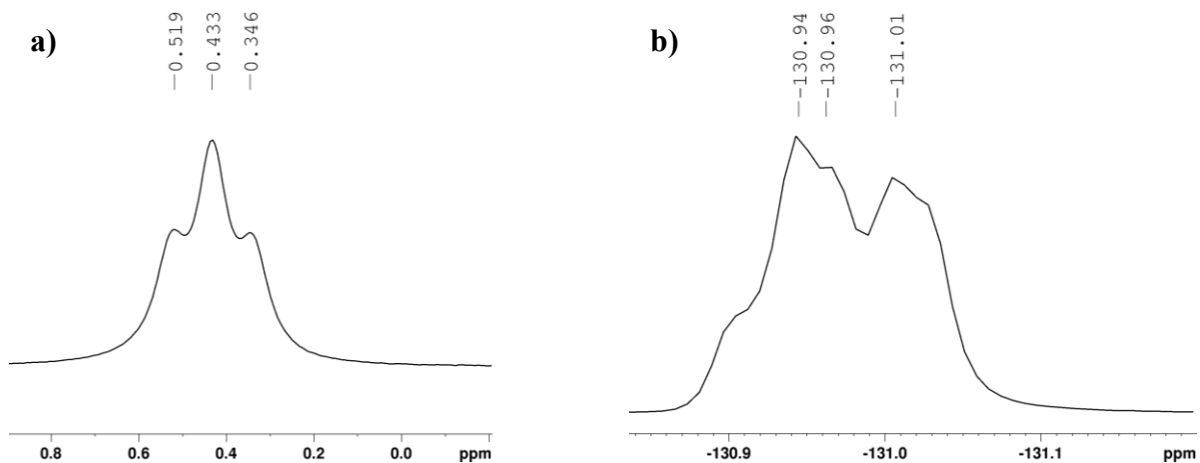
## PŘÍLOHA H: Charakterizace oxazaborinu 73g



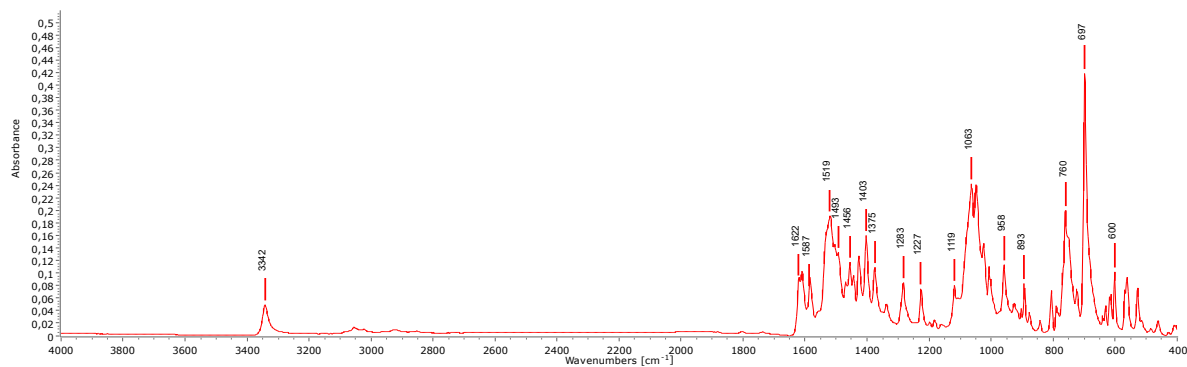
Obrázek P 49: 500 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny 73g v  $\text{CDCl}_3$



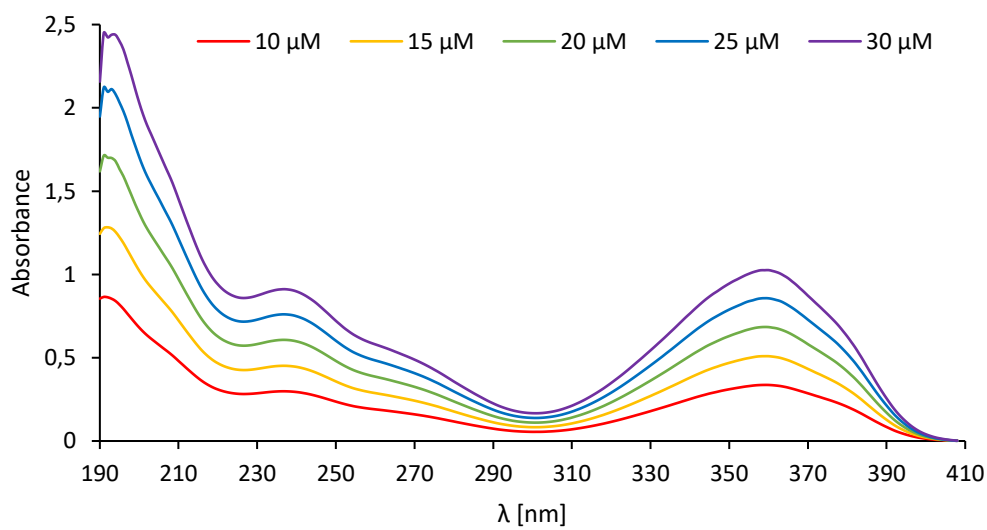
Obrázek P 50: 126 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum sloučeniny 73g v  $\text{CDCl}_3$



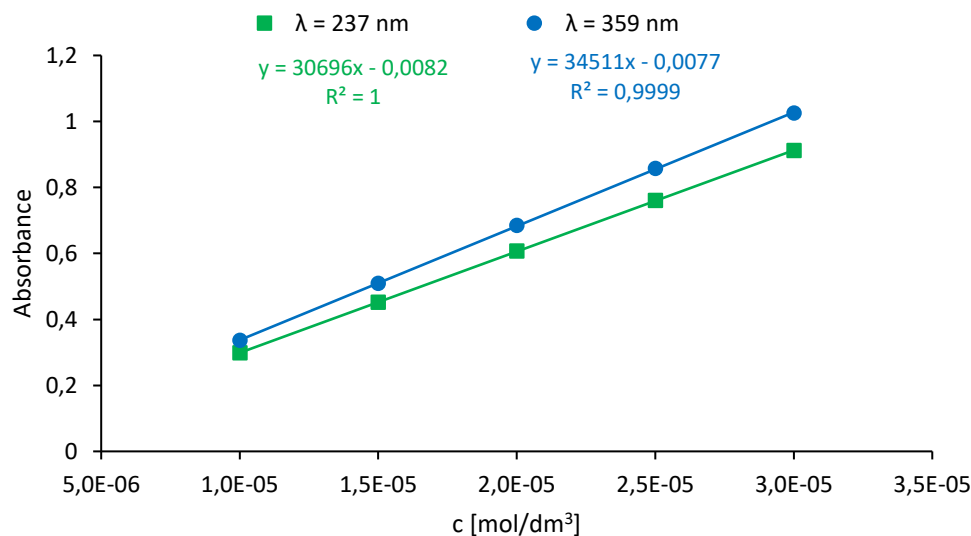
Obrázek P 51: a) 160 MHz  $^{11}\text{B}$  NMR; b) 471 MHz  $^{19}\text{F}$  NMR spektra sloučeniny 73g v  $\text{CDCl}_3$



Obrázek P 52: IČ spektrum sloučeniny 73g ve formě prášku



Obrázek P 53: UV-vis spektrum sloučeniny 73g v MeCN



Obrázek P 54: Regresní závislost absorbance na koncentraci sloučeniny **73g** v MeCN

## PŘÍLOHA I: VYBRANÁ KRYSTALOGRAFICKÁ DATA

Tabulka P 1: Vybraná krystalografická data připravených oxazaborinů

	GS*	Parametry elementární buňky						Objem [Å <sup>3</sup> ]
		Délky [Å]			Úhly [°]			
		a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
<b>25a</b>	P 1	7,4002 (2)	7,7964 (2)	8,8210 (2)	104,4600 (10)	94,1170 (10)	91,0620 (10)	491,183
<b>73a</b>	P 1	9,0596 (2)	9,1286 (2)	9,3422 (3)	84,2460 (10)	62,3870 (10)	68,6300 (10)	635,333
<b>73b</b>	P 2 <sub>1/c</sub>	14,2984 (3)	7,1119 (2)	18,4918 (5)	90	108,5890 (10)	90	1782,31
<b>73c</b>	P 2 <sub>1/c</sub>	11,3750 (3)	14,0118 (3)	11,3530 (2)	90	99,4530 (10)	90	1784,92
<b>73e</b>	P 2 <sub>1/c</sub>	17,5560 (7)	23,1653 (7)	11,5688 (4)	90	102,5230 (10)	90	4592,98
<b>73f</b>	P 1	10,5041 (2)	11,0591 (2)	12,4889 (2)	75,8140 (10)	80,2050 (10)	65,5410 (10)	1276,44
<b>73g</b>	P 2 <sub>1/c</sub>	19,6264 (4)	7,1677 (2)	19,0738 (4)	90	111,0870 (10)	90	2503,55

\* GS = grupa symetrie