

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2020

Hana Frgalová

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Vybrané boron ketimináty s tetrafenylethylenovým motivem

Hana Frgalová

Diplomová práce

2020

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FAKULTY OF CHEMICAL-TECHNOLOGY

Selected boron ketiminates with tetraphenylethylene motif

Hana Frgalová

Master thesis

2020

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

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

Jméno a příjmení: **Bc. Hana Frgalová**
Osobní číslo: **C17493**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Organická chemie**
Téma práce: **Vybrané boron ketimináty s tetrafenylethylenovým motivem**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Popište AIE efekt.
2. Proveďte literární rešerši týkající se tetrafenylethylenu z pohledu materiálové organické chemie s důrazem na bórové heterocykly.
3. Připravte alespoň tři různé oxazaboriny s tetrafenylethylenovým fragmentem na dusíku a charakterizujte je dostupnými analytickými metodami.
4. Proveďte předběžný průzkum luminiscenčních vlastností připravených oxazaborinů včetně AIE.
5. Získané výsledky vyhodnoťte a sepište závěrečnou zprávu.

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

Seznam doporučené literatury:

Veškerá dostupná odborná literatura.

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

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlášení autora

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 30. 7. 2020

Hana Frgalová

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat všem co se přímo i nepřímo podíleli na tvorbě této práce a jejich podporu. Ráda bych poděkovala panu doc. Ing. Petru Šimůnkovi PhD., za odbornou pomoc a trpělivost při vypracovávání této práce. Své veliké opoře Milanu Vackovi a mé rodině.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá oxazaboriny s tetrafenylethylenovým fragmentem na dusíku. Úvod stručně shrnuje vlastnosti luminoforů. V teoretické části je popsán AIE efekt a jeho mechanismus. Dále jsou popsány vlastnosti oxazaborinových luminoforů a následně jejich spojení s významným AIEgenem tetrafenylethylenem. V praktické části je popsána syntéza různých oxazaborinů s navázaným tetrafenylethylenem, které byly charakterizovány. U připravených látek byly prověřeny jejich luminiscenční vlastnosti a z poznatků byla sepsána závěrečná zpráva.

KLÍČOVÁ SLOVA

AIE efekt, oxazaborin, tetrafenylethylen, luminiscence

ANNOTATION

This diploma thesis deals with oxazaborines with a tetraphenylethylene fragment on nitrogen. The introduction briefly summarizes the properties of luminophores. The theoretical part describes the AIEgen and its mechanism. The properties of oxazaborine luminophores and their connection with the important AIE phosphor tetraphenylethylene is described. The practical part the synthesis of various oxazaborines with bound tetraphenylethylene are described and characterized. The prepared substances were tested for their luminescent properties and the final report was written from the findings.

KEYWORDS

AIE effect, oxazaborine, tetraphenylethylene, luminescence

ÚVOD.....	14
1. TEORETICKÁ ČÁST	15
1.1. Luminiscence	15
1.1.1. Jablonskiho diagram	15
1.1.2. Fluorescence a fosforescence.....	17
1.1.3. Kvantový výtěžek	18
1.1.4. Luminiscenční systémy.....	18
1.2. Agregací způsobené zhášení (ACQ)	19
1.3. AIE efekt (aggregation induced emission).....	19
1.3.1. Mechanizmy vzniku AIE	21
1.3.2. Agregací-indukovaná zpožděná fluorescence (AIDF)	29
1.3.3. Krystalizací-indukovaná emise (CIE).....	30
1.3.4. Mechanoluminiscence	30
1.3.5. Strukturní variace AIEgenů	31
1.3.6. Aplikace AIEgenů.....	32
1.3.7. Tetrafenylethylen (TFE)	33
1.3.8. Heterocyklické sloučeniny boru	33
1.4. Struktury N-B-N.....	34
1.4.1. Boron dipyrromethen (BODIPY)	34
1.4.2. Spojení TFE s BODIPY.....	35
1.5. Karborany.....	39
1.5.1. <i>ortho</i> -karboran	39
1.6. Struktury O-B-O.....	40
1.7. Struktury N-B-O.....	42
1.8. Cíle práce	45
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	46
2.1. Použitá zařízení a analýzy	46

2.1.1.	Příprava tetrafenylethylenu (I) [81]	48
2.1.2.	Příprava 4-nitrotetrafenylethylenu (II).....	48
2.1.3.	Příprava 4-aminotetrafenylethylenu (IV) [84]	49
2.1.4.	Příprava ethyl-4-jodbenzoátu (VI).....	50
2.1.5.	Příprava ethyl-4-(9 <i>H</i> -karbazol-9-yl)benzoátu (VII)	50
2.2.	Příprava diketonů (VIIa–VIIc).....	51
2.2.1.	Příprava 1-[7-(diethylamino)-4-hydroxy-2-oxo-2 <i>H</i> -chromen-3-yl]butan-1,3-dionu (Xa) [89]	51
2.2.2.	Příprava 1-[4-(9 <i>H</i> -karbazol-9-yl)fenyl]butan-1,3-dionu (Xb).....	52
2.2.3.	Příprava 1-[4-(dimethylamino)fenyl]butan-1,3-dionu (Xc)	53
2.3.	Obecný postup přípravy enaminonů (XIIa-f).....	54
2.3.1.	Příprava 7-Diethylamino-3-(3-(4-(1,2,2-trifenylethenyl)fenyl)but-2-enoyl)-2 <i>H</i> -chromen-2-onu (XIIa).....	55
2.3.2.	Příprava 1-(4-(9 <i>H</i> -karbazol-9-yl)fenyl)-3-((4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)amino)butan-1-onu (XIIb)	55
2.3.3.	Příprava 1-(4-(dimethylamino)fenyl)-3-((4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)amino)but-2-en-1-onu (XIIc).....	56
2.3.4.	příprava 1-fenyl-3-((4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)amino)but-2-en-1-onu (XIId).....	57
2.3.5.	příprava 4-((4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)amino)pent-2-en-2-onu (XIIe).....	57
2.3.6.	příprava 1,3-difenyl-3-((4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)amino)prop-2-en-1-onu (XIIf)	58
2.4.	Obecný postup přípravy oxazaborinu (XIIIa-g).....	59
2.4.1.	6-(7-Diethylamino-2-oxo-2 <i>H</i> -chromen-3-yl)-3-(4-(1,2,2-trifenylethenyl)fenyl)-2,2-difluor-4-methyl-1,3,2λ ⁴ -oxazaborin (XIIIa)	59
2.4.2.	6-(4-(9 <i>H</i> -karbazol-9-yl)fenyl)-2,2-difluor-4-methyl-3-(4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)-2 <i>H</i> -1,3,2λ ⁴ -oxazaborin (XIIIb)	60
2.4.3.	4-(2,2-difluor-4-methyl-3-(4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)-2 <i>H</i> -1,3,2λ ⁴ -oxazaborin-6-yl)- <i>N,N</i> -dimethylanilin (XIIIc)	61

2.4.4.	2,2-difluor-6-fenyl-4-methyl-3-(4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)-2 <i>H</i> -1,3,2λ ⁴ -oxazaborin (XIII <i>d</i>)	62
2.4.5.	2,2-difluor-4,6-dimethyl-3-(4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)-2 <i>H</i> -1,3,2λ ⁴ -oxazaborin (XIII <i>e</i>)	63
2.4.6.	2,2-difluor-4,6-difenyl-3-(4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)-2 <i>H</i> -1,3,2λ ⁴ -oxazaborin (XIII <i>f</i>)	63
2.4.7.	3-(2,2-difluor-6-methyl-2 <i>H</i> -1,3,2λ ⁴ -dioxaborinu-4-yl)-2 <i>H</i> -chromen-2-on (XIV)	64
2.5.	Syntéza	65
2.5.1.	Syntéza 4-aminotetrafenylethylenu	65
2.5.2.	Syntéza diketonů	67
2.5.3.	Syntéza enaminonů	68
2.5.4.	Syntéza oxazaborinového cyklu	69
2.6.	Charakterizace připravených oxazaborinů	70
2.6.1.	Strukturní analýza krystalu	70
2.6.2.	Elektronová spektroskopie	73
2.6.3.	Agregací-indukovaná emise	77
2.6.4.	Luminiscence v pevné fázi	78
2.6.5.	NMR spektroskopie	78
2.6.6.	Elektrochemické stanovení sloučenin (XIII <i>a-f</i> a XIV)	81
3.	ZÁVĚR	83
4.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	84
5.	PŘÍLOHA	95

Seznam ilustrací

Obrázek č. 1: Jablonskiho diagram. Převzato z lit. [2].....	16
Obrázek č. 2: První struktura s AIE efektem. Převzato z literatury [12].....	20
Obrázek č. 3: Srovnání chování konvenčního luminoforu (perylenu, vlevo) s nekonvenčním (HPS, vpravo) při přechodu z roztoku do agregované fáze. Převzato z literatury [9].....	20
Obrázek č. 4: Základní mechanismy AIE efektu -tetrafenylethylen a THBA jako typické molekuly demonstrující RIM. Převzato z literatury [21].....	23
Obrázek č. 5: Model zavedený Tangem, vysvětlující geometrické faktory ovlivňující AIE. Převzato z lit.[13].....	25
Obrázek č. 6: Rozdělení AIEgenů na konvenční (A) a nekonvenční (B). (Převzato z lit. [9])	28
Obrázek č. 7: Srovnání různých generací luminoforů [32].	29
Obrázek č. 8: Struktura β -diketonátu s dvěma TPE vykazující mechanochromní vlastnosti. (Převzato z literatury [46]).....	31
Obrázek č. 9: aplikace AIEgenů (převzato z lit.[9]).	32
Obrázek č. 10: posun λ látky 18 zvyšováním poměru THF/voda. (Převzato z literatury [56])	36
Obrázek č. 11: zobrazené rakovinné buňky. (Převzato z literatury [56]).....	37
Obrázek č. 12: ORTEP diagram oxazaborinu XIII _d . Elipsoidy jsou zobrazeny s 50% hladinou pravděpodobnosti.....	71
Obrázek č. 13: Supramolekulární architektura XIII _d	72
Obrázek č. 14: UV-vis spektra sloučenin XIII v DCM, c = 13,3 μ M	73
Obrázek č. 15: UV-vis spektrum karbazolu v DCM	74
Obrázek č. 16: Vypočtené rozložení hraničních orbitalů pro sloučeniny XIII	75
Obrázek č. 17: Kombinované rozložení hraničních orbitalů u sloučenin XIII (LUMO červený, HOMO modrý).	76
Obrázek č. 18: Diagram zobrazující energetické rozdíly v hraničních orbitalech u sloučenin XIII.....	76
Obrázek č. 19: AIE test u sloučeniny XIII _d . Směs DMF/H ₂ O, 0,1 mM roztok.	78
Obrázek č. 20: Sloučeniny XIII v pevném stavu pod UV světlem (λ = 360 nm).....	78
Obrázek č. 21: cyklický voltamogram XIII _a ; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.....	82
Obrázek P 1: Roztok sloučeniny XIII _a , konc. 0,1 mM ve směsi DMF/voda, zleva rostoucí objemové množství H ₂ O: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %.....	96

Obrázek P 2: Roztok sloučeniny XIII _f , konc. 0,1 mM ve směsi DMF/voda, zleva rostoucí objemové množství H ₂ O: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %, 99 %.	96
Obrázek P 3: Roztok sloučeniny XIII _d , konc. 0,1 mM ve směsi DMF/voda, zleva rostoucí objemové množství H ₂ O: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %, 99 %.	97
Obrázek P 4: Roztok sloučeniny XIII _c , konc. 0,1 mM ve směsi DMF/voda, zleva rostoucí objemové množství H ₂ O: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %, 99 %.	97
Obrázek P 5: Roztok sloučeniny XIII _b , konc. 0,1 mM ve směsi DMF/voda, zleva rostoucí objemové množství H ₂ O: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %, 99 %.	98
Obrázek P 6: Roztok sloučeniny XIV, konc. 0,1 mM ve směsi DMF/voda, zleva rostoucí objemové množství H ₂ O: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %, 99 %.	98
Obrázek P 7: ¹ H spektrum XIII _a .	99
Obrázek P 8: ¹⁹ F spektrum (vlevo) ¹¹ B spektrum (vpravo) XIII _a .	99
Obrázek P 9: ¹ H spektrum XIII _b .	100
Obrázek P 10: ¹⁹ F spektrum (vlevo) ¹¹ B spektrum (vpravo) XIII _b .	100
Obrázek P 11: ¹³ C spektrum XIII _b .	101
Obrázek P 12: ¹ H spektrum XIII _c .	101
Obrázek P 13: ¹⁹ F spektrum (vlevo), ¹¹ B spektrum (vpravo) XIII _c .	102
Obrázek P 14: ¹³ C spektrum XIII _c .	102
Obrázek P 15: ¹ H spektrum XIII _d .	103
Obrázek P 16: ¹⁹ F spektrum (vlevo), ¹¹ B spektrum (vpravo) XIII _d .	103
Obrázek P 17: ¹³ C spektrum XIII _d .	104
Obrázek P 18: ¹ H spektrum XIII _e .	104
Obrázek P 19: ¹⁹ F spektrum (vlevo), ¹¹ B spektrum (vpravo) XIII _e .	105
Obrázek P 20: ¹³ C spektrum XIII _e .	105
Obrázek P 21: ¹ H spektrum XIII _f .	106
Obrázek P 22: ¹⁹ F spektrum (vlevo) ¹¹ B spektrum (vpravo) struktury XIII _f .	106
Obrázek P 23: ¹³ C spektrum XIII _f .	107
Obrázek P 24: cyklický voltamogram látky XIII _b ; koncentrace 5·10 ⁻⁴ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.	107
Obrázek P 25: cyklický voltamogram látky XIII _c ; koncentrace 5·10 ⁻⁴ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.	108
Obrázek P 26: cyklický voltamogram látky XIII _d ; koncentrace 5·10 ⁻⁴ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.	108

Obrázek P 27: cyklický voltamogram látky XIIIe; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.....	109
Obrázek P 28: cyklický voltamogram látky XIIIf; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.....	109
Obrázek P 29: cyklický voltamogram látky XIV; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.....	110

Seznam tabulek

Tabulka 1: Přechody energetických hladin. Převzato z lit. [6].....	17
Tabulka 2: přehled metod nitrace TFE	66
Tabulka 3: Vybraná krystalografická data.....	70
Tabulka 4: Základní elektronické vlastnosti sloučenin XIII.....	74
Tabulka 5: Srovnání některých chemických posunů a jejich změny při tvorbě OBN chelátu.....	79
Tabulka 6: Souhrn bórových a fluorových NMR parametrů oxazaborinů XIII v CDCl_3	80
Tabulka 7: elektrochemické studie látek (XIIIa-f) E^{of} (ox1, red1) [V] – formální redox potenciál první oxidace (redukce); E^{of} (ox1, red1) = $(E_{\text{p,c}} - E_{\text{p,a}})/2$	81

Seznam schémat

Schéma 1: Příprava 4-aminotetrafenylethylenu.....	65
Schéma 2: příprava diketonu s karbazylovým substituentem.....	68
Schéma 3: metody A a B pro přípravu enamionů.....	69
Schéma 4: Pokus o syntézu XIIIa přes diketonát XIV	70

Seznam zkratek

TFE – tetrafenylethylen

AIE – aggregation induced emission

ACQ – aggregation caused quenching

RIM – omezení intramolekulárního pohybu (restriction of intramolecular motion)

RIR – omezení intramolekulární rotace (restriction of intramolecular rotation)

RIV – omezení intramolekulární vibrace (restriction of intramolecular vibration)

HPS – hexafenylsilol

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

TICT – twisted intramolecular charge transfer

ICT – intramolecular charge transfer

BODIPY – boron dipyrromethen

OLED – organická světlo-emitující dioda (organic light-emitting diode)

OFET – organický polem-řízený tranzistor (organic field-effect transistor)

MR – mechanoluminiscence

TPY – terpiridin

PL – fotoluminiscence

DMF – N, N'-dimethylformamid

AIDF – agregací-indukovaná zpožděná fluorescence

CIE – krystalizací indukovaná emise

TADF – tepelně-aktivovaná zpožděná fluorescence (thermally-activated delayed fluorescence)

HOMO – nejvyšší obsazený atomový orbital

LUMO – nejnižší neobsazený atomový orbital

ÚVOD

Luminiscenční látky jsou centrem zájmu vědecké komunity hlavně z důvodů jejich širokého využití. Některé vyskytují v přírodě ať už v živých organizmech, minerálech nebo lišejnících. Z hlediska vědeckého zájmu je důležité proces luminiscence pochopit, popsat a uplatnit na syntézu molekul s podobnými vlastnostmi. Dnešní moderní luminofory se dělí na konvenční a nekonvenční. Konvenční jsou občas také známy jako tradiční, kdy látkou je luminofor poskytující dobré kvantové výtěžky v silně zředěných roztocích. Nekonvenční luminofory jsou relativně nově objevenou skupinou poskytující emisi světla i v koncentrovaných nebo dokonce krystalických stavech.

Konvenční luminofor při rozpuštění v dobrém rozpouštědle bude vykazovat luminiscenci. Nicméně začne-li se měnit složení rozpouštědla (přidavky druhého rozpouštědla, ve kterém je konvenční luminofor nerozpustný), začne se luminiscence z roztoku vytrácet, až zmizí úplně. Tento efekt se nazývá ACQ efektem. Omezení na zředěné roztoky značně snižuje praktické využití jako je optoelektronika (OLED, OFET...),

Poté co Tang a spolupracovníci [1] v roce 2001 objevili jev zvaný AIE efekt byla na jeho základě vybudována celá řada nekonvenčních luminoforů, které se chovají naprosto opačně než klasické luminofory. Se zvyšující se agregací roste intenzita jejich luminiscence. Typickým AIEgenem je tetrafenylethylen. Pro jeho skvělé luminiscenční vlastnosti, je oblíbeným motivem, vyskytujícím se v řadě nekonvenčních luminoforů.

Hledání nových luminoforů je v současné době velmi aktuálním tématem vzhledem k jejich aplikovatelnosti v různých technologických odvětvích především v zobrazovací technice.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Luminiscence

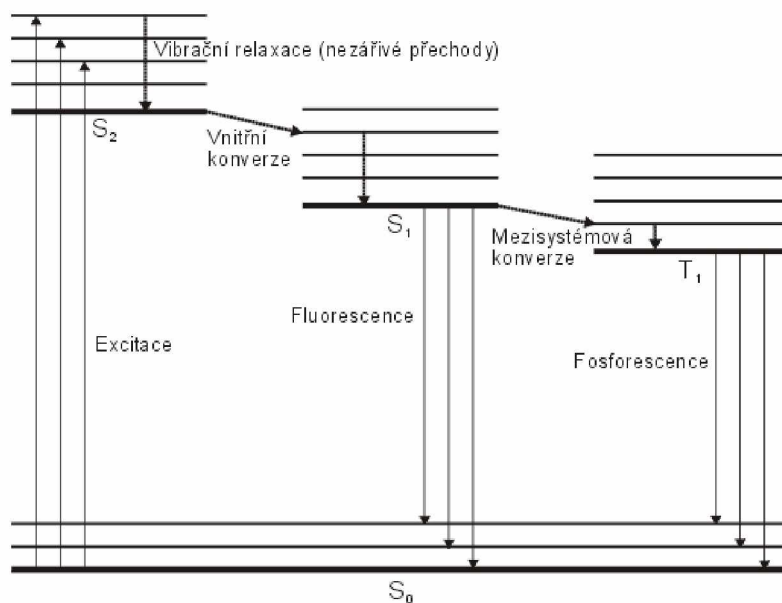
Luminiscence děj, kdy dojde k emisi přebytečné energie ve formě fotonů (světla) při návratu elektronů z excitované hladiny do hladiny základní. Podle zdroje luminiscence dělíme luminiscenci na:

- Fotoluminiscence – absorpce energie ve formě světla
- Bioluminiscence a chemiluminiscence – zdroj energie je chemická reakce
- Mechanoluminiscence – odezva na mechanickou energii
- Elektroluminiscence – odezva na průtok elektrického proudu
- Další typy: katodoluminiscence atd.

Látky vykazující luminiscenční vlastnosti se nazývají luminofory, popřípadě fluorofory když vykazují vlastnosti fluorescenční. V přírodě je na tyto látky možné narazit například u světlušek *Lampyris*, kde bioluminiscenci způsobuje luminiscenční pigment luciferin, který oxidací v konečném výsledku produkuje světlo. Dalším příkladem výskytu jsou některé hlubokomořské ryby, medúzy či fytoplankton. Tyto organizmy luminiscenci využívají k mnoha rozličným účelům jako páření, signalizace, komunikace či vábničky. Luminiscence je rozšířena kromě živých organismů i do minerálů jako je například smaragd, diamant a některé typy kalcitu po expozici UV-Vis záření. [2][3]

1.1.1. Jablonskiho diagram

Princip fotoluminiscence je graficky popsán na Jablonskiho diagramu, který poprvé představil polský fyzik Aleksander Jabłoński. Popisuje mechanismus fotoluminiscence většiny anorganických i organických luminoforů. Molekula absorbuje foton a dojde k excitaci valenčního elektronu molekuly ze základního stavu do excitovaného. Zdrojem fotonů je UV nebo viditelné záření z externího zdroje stimulované emise např. žárovky, laseru. U takzvané spontánní emise není vnější zdroj záření potřebný. [2],[4]



Obrázek č. 1: Jablonskiho diagram. Převzato z lit. [2]

Luminofor, který absorbuje foton je excitován ze základního stavu na vyšší energetickou hladinu. Ačkoli tento excitovaný stav má životnost v řádech nanosekund, dochází zde k několika důležitým dějům (obrázek č. 1).

- Vibrační relaxace (vibrational relaxation, VR) – děj, kdy dojde k mírnému snížení energie uvolněním elektronového stavu do základního vibračního stavu za uvolnění tepla. Tento proces většinou předchází luminiscenci.
- Vnitřní konverze (Internal conversion, IC) – povolený přechod mezi stavy se stejnou multiplicitou, který nastává při překryvu vibračních hladin s elektronickými stavy např. excitovaný elektron zrelaxuje do nižší energetické excitované hladiny S₂→S₁.
- Mezisystémový přechod (Intersystem crossing, ISC) nebo také známý jako mezifázový přechod – je přechodem mezi dvěma elektronovými stavy s rozdílnou spinovou multiplicitou. Tento přechod je zakázaný, příkladem je přechod S₁→T₁. Kvůli spinové multiplicitě je tento proces méně pravděpodobný než IC. Děj je důležitý zejména pro molekuly obsahující těžký atom jako jod, brom v organických luminoforech a kovové ionty v anorganických luminoforech, kdy dochází k usnadnění spinové změny.

Všechny tyto výše zmíněné děje označujeme jako nezářivé – nedochází k emisi světla. Jsou velmi rychlé a dochází u nich jen k velmi malému uvolnění energie. Srovnání doby trvání jednotlivých procesů zobrazuje tabulka 1. Hlavní cestou uvolnění přebytečné energie je neradiativní deexcitace, kdy dojde k návratu elektronu na základní hladinu a

uvolnění tepla. Experimentálním důkazem procesu neradiativní deexcitace je například níže zmíněný ACQ efekt, kde dochází k „zhašení luminoforu“.[4]

1.1.2. Fluorescence a fosforescence

Fluorescence a fosforescence jsou zářivé procesy, pro které je typický návrat do S_0 hladiny a vyzáření fotonu. Tato emise má jinou vlnovou délku λ , než byla vlnová délka excitačního záření. Dochází-li k emisi světla při přechodu z S_1 do S_0 jedná se o fluorescenci. Druhým luminiscenčním dějem je vznik fosforescence, kdy excitovaný stav S_1 podléhá ISC přechodu do tripletového T_1 stavu (spin se rovná jedné a multiplicita třem). Následný přechod do základního stavu S_0 emituje foton s nižší energií, než je energie fluorescenční. Tuto emisi nazýváme fosforescencí. [2],[5]

<i>Proces</i>	Časový rozsah (s)	Radiativní proces
<i>Absorbce</i>	10^{-15}	Ano
<i>Internal conversion (IC)</i>	10^{-14} - 10^{-11}	Ne
<i>Vibrační relaxace (VR)</i>	10^{-14} - 10^{-11}	Ne
<i>Intersystem crossing (ISC)</i>	10^{-8} - 10^{-3}	Ne
<i>Fluorescence</i>	10^{-9} - 10^{-7}	Ano
<i>Fosforescence</i>	10^{-4} - 10^{-1}	Ano

Tabulka 1: Přechody energetických hladin. Převzato z lit. [6]

Fluorescenci a fosforescenci můžou konkurovat i jiné procesy jako je předání přebytečné energie luminoforu jiné molekule srážkou nebo neradiativní emise, kdy dojde k přechodu na základní hladinu ($S_1 \rightarrow S_0$) za uvolnění přebytečné energie do prostoru ve formě tepla. [4]

U fluorescenčního záření pozorujeme, že energie emitovaných fotonů je nižší než energie fotonů absorbovaných. Ztráta energie má rovněž vliv na vlnovou délku záření, kdy nižší energie fluorescenčního záření znamená posun k vyšší vlnové délce. V důsledku vzniká Stokesův posun a vyjadřuje rozdíl mezi maximy absorpčního a emisního spektra.

$$\Delta\lambda = \lambda_{em}^{max} - \lambda_a^{max}$$

Důvodem je rychlý pokles energie excitovaného stavu elektronů na nejnižší vibrační hladinu S_1 . Rovněž fluorescenční emise může probíhat do vyšších vibračních hladin základního stavu, což má za následek dodatečné tepelné ztráty. Zde si můžeme nastínit příklad na GFP (green fluorescent protein) proteinu nacházející se v medúzách rodu *Aequorea*, který ve

fluorescenčním excitačním píku vykazuje maximum při 395 nm (modrá vlnová délka), tomu odpovídá maximum emisního píku při 508 nm (zelená vlnová délka).[7]

1.1.3. Kvantový výtěžek

Kvantový výtěžek Φ , nám značí míru konverze excitačního záření na fluorescenční – podíl vyzářených fotonů ku fotonům absorbovaným. Hodnoty kvantového výtěžku jsou 0 až 1.

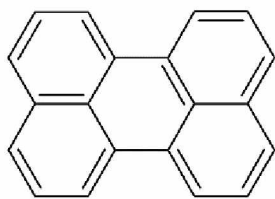
$$\Phi = \frac{\text{počet sekundárně vyzářených fotonů}}{\text{počet absorbovaných fotonů}} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nr}}$$

Vyjádřit tento vztah můžeme také pomocí rychlostních konstant rozpadu excitovaného stavu, kde k_{rad} udává rychlost deaktivace zářivým způsobem (fluorescence a fosforescence) a k_{nr} rychlost zbavení se nadbytečné energie nezářivým způsobem. Organické luminiscenční systémy obvykle vykazují přechody $\pi^* \rightarrow \pi$ a $n^* \rightarrow \pi$. Přechod $\sigma^* \rightarrow \sigma$ je sice možný ale energeticky náročný. Fluorescence vysoce převyšuje fosforescenci, nicméně fosforescence je pozorována ve vyšší míře u molekul obsahující těžké atomy halogenů. U konvenčních fluoroforů mají poskytnout vyšší kvantové výtěžky ty, které mají rigidní strukturu (nedochází k nezářivé deexcitaci vlivem molekulového pohybu). Substituenty na organickém skeletu hrají významnou roli, jejich přítomností může být ovlivněn kvantový výtěžek např. ketony a halogenidy Φ při substituci na antracenu snižují. Dalšími možnými efekty ovlivnění Φ fluorescence jsou vlivy teploty a skupenství. Rozpouštědlo nám může fluorescenci ovlivňovat hned několika vlastnostmi – viskozitou, pH, deuterací rozpouštědla, či polaritou. [4]

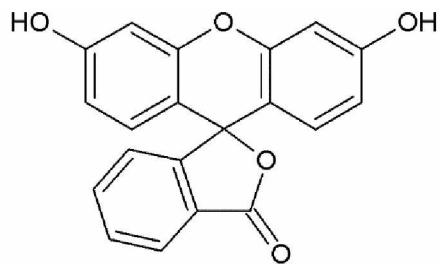
1.1.4. Luminiscenční systémy

V současné době lze molekuly vykazující luminiscenci rozdělit do dvou kategorií: na luminofoxy konvenční a nekonvenční.

Konvenční luminofoxy se vyznačují schopností luminiscence ve zředěných roztocích. Při zvyšování koncentrace nebo při přechodu do agregované formy však dochází k poklesu nebo dokonce úplnému zhasnutí luminiscence. Tento jev byl popsán v roce 1954 bylo Förstem a Kasperem, při zvyšování koncentrace pyrenu v roztoku. Tento nežádoucí jev způsobuje zhášení látky v agregovaném stavu neboli aggregation-caused quenching efekt, dále zmiňovaný jako ACQ. Typickým příkladem takových molekul, někdy nazývaných ACQfoxy jsou perylen (**1**) nebo fluorescein (**2**). [8]



1



2

1.2. Agregací způsobené zhášení (ACQ)

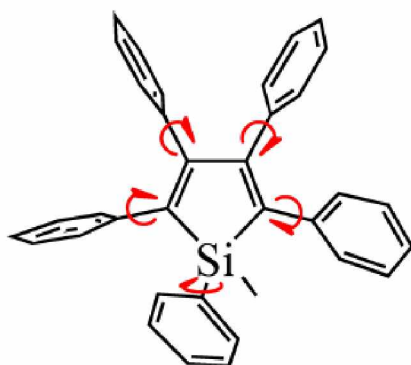
ACQfory jsou obvykle planární aromatické molekuly. V agregovaném stavu podléhají nekovalentním interakcím typu π - π stackingu, což je nekovalentní interakce π vazeb (nejčastěji aromatických kruhů), kdy dochází k přenosu energie mezi π vazbami.[3] V excitovaném stavu tak dochází k rozptýlení energie mezi jednotlivé molekuly a tím i k nezářivé deexcitaci. Ačkoli ACQ struktury dosahují v roztoku vysokých kvantových výtěžků, z aplikačního hlediska je ACQ škodlivý jev, neboť většina aplikací vyžaduje luminofor ve formě pevné látky nebo tenkého filmu. [9][10]

U aplikací v optoelektronice byl proto ACQ řešen tak, že emitéry byly rozptýleny v maticích (tzv. doped devices). To však klade značné nároky na přesnost jejich výroby a vede ke zvýšení ceny. Doped-devices mimo to vykazují i nižší stabilitu a při vyšších hodnotách svítivosti u nich dochází k poklesu účinnosti (tzv. roll-off efekt). [11]

Nekonvenční luminofory oproti tomu jsou málo nebo vůbec luminiscenční ve zředěných roztocích a intenzita luminiscence výrazně stoupá s rostoucí koncentrací nebo v agregovaném stavu. Tento jev se nazývá agregací indukovaná emise AIE (Aggregation-Induced Emission).

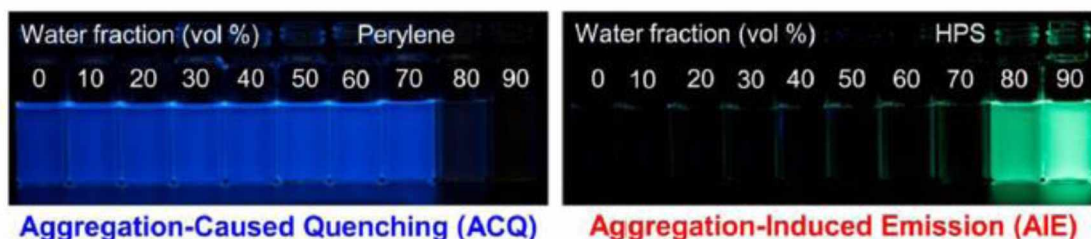
1.3. AIE efekt (aggregation induced emission)

V přelomové studii (2001, Tang) vyzoroval na molekule 1-methyl- 1,2,3,4,5-pentafenylsilolu (obrázek č. 2) odlišné chování od obvyklých luminoforů. Tang pozoroval, že přidávkem vody do ethanolického roztoku 1-methyl- 1,2,3,4,5-pentafenylsilolu dochází ke zvyšování luminiscence. Po dosažení koncentrace vody 90 % byla luminiscence vyšší 333×.[12] Vysvětlení spočívá v tom, že přidáváním vody dochází k agregaci molekul rozpuštěné látky, která v agregovaném stavu vykazuje vyšší luminiscenci než v roztoku. Jevo byl nazván agregací indukovaná emise (AIE). Jedná se o opak ACQ, kdy dochází agregací naopak ke zhášení luminiscence.



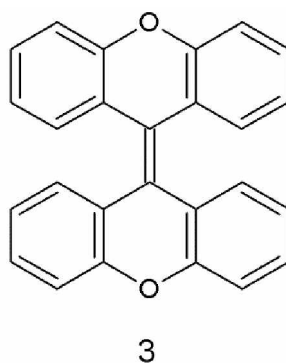
Obrázek č. 2: První struktura s AIE efektem. Převzato z literatury [12]

Agregace je dosaženo tak, že se ke zředěnému roztoku sloučeniny v dobrém rozpouštědle postupně přidává špatné rozpouštědlo (tj. takové, ve kterém se sloučenina nerozpouští, obvykle voda). Od určité koncentrace špatného rozpouštědla dochází k tvorbě agregátů a ke změně v luminiscenci. Rozdíl v chování konvenčního a nekonvenčního luminoforu je zobrazen obrázkem č. 3. Konvenční luminofor vykazuje zhášení (obrázek č. 3 vlevo), zatímco nekonvenční naopak navýší intenzitu luminiscence (obrázek č. 3 vpravo). Znalost AIE umožnila vzniknout nové skupině luminoforů, které označujeme jako AIEgeny a cestám hledání nových luminiscenčních struktur. [1]



Obrázek č. 3: Srovnání chování konvenčního luminoforu (perylenu, vlevo) s nekonvenčním (HPS, vpravo) při přechodu z roztoku do agregované fáze. Převzato z literatury [9]

Jako AIEgeny označujeme pouze molekuly s vyšší luminiscencí v agregované fázi než v roztoku. Luminiscence v pevné fázi totiž může být způsobena i jen tím, že je struktura látky taková, že nedovoluje molekulám se k sobě přiblížit dostatečně natolik, aby docházelo k tvorbě excimerů a tím i k nežádavému rozptýlení energie. Takovým příkladem je AIE neaktivní molekula **3**, která emituje jak v roztoku ($\Phi = 0,301$), tak i pevné fázi ($\Phi = 0,308$) z důvodu své neplanární struktury.[13]



AIE lze kvantitativně popsat parametrem α tzv. AIE faktorem, který udává zvýšení fluorescence vlivem agregace [14]

$$\alpha = \frac{\Phi_{Fa}}{\Phi_{Fs}} = \frac{I_{Fa}}{I_{Fs}}$$

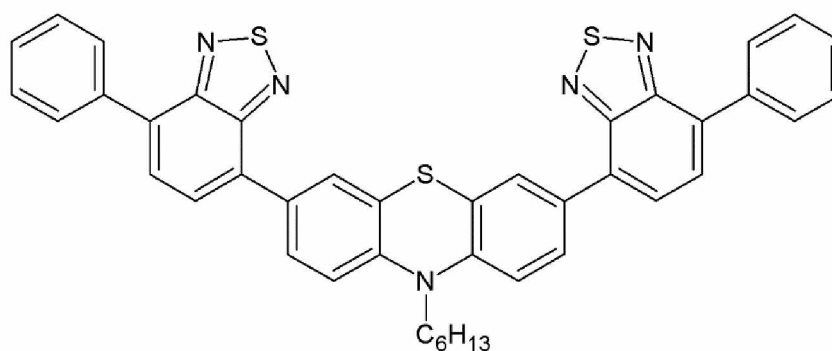
kde Φ_{Fa} resp. Φ_{Fs} jsou kvantové výtěžky (popřípadě intenzity I_{Fa} , I_{Fs}) luminiscence v agregovaném stavu resp. roztoku. Z toho vyplývá, že AIEgeny mají $\alpha > 1$. Při $\alpha \gg 1$ hovoříme o výrazném AIE.

1.3.1. Mechanizmy vzniku AIE

Od objevu AIE efektu bylo předmětem výzkumu, jakým mechanismem probíhá. Bylo navrženo několik možných mechanismů, nicméně v současnosti se za hlavní mechanismus považuje omezení intramolekulárního pohybu luminoforu (RIM- Restriction of Intramolecular Motion). Naznačují to experimentální i teoretické studie. [15],[16],[17],[18],[19] Ovlivnění AIE na základě externích vlivů zkoumal například tým Yuning Hong v roce 2009, kdy provedli několik experimentů na HPS (1,1,2,3,4,5-hexafenyl-1*H*-silolu) zahrnující zvyšování viskozity, tlaku a snižování teploty pro externí omezení molekulového pohybu a vyzáření luminiscence. [10]

- se zvyšující viskozitou rozpouštědla roste luminiscence systému.
- snížením teploty roste luminiscence systému, emise je spojena s radičním rozpadem singletových excitonů, ale nikoli s tripletových.
- se zvyšujícím tlakem dochází ke zvýšení luminiscence. Po chvíli je luminiscence postupně zhasena jako u ACQ v důsledku tlakem vyvolaného π - π stackingu. [20]

Princip RIM spočívá v tom, že molekula obsahuje části schopné vykonávat rotační nebo vibrační pohyb. Ve zředěném roztoku je tento pohyb prakticky neomezený a výsledkem je, že přebytečná energie se tímto pohybem spotřebovává. Výsledkem je potom nezářivé uvolnění přebytečné energie. Pokud však dojde k omezení vibrací či rotací, molekula je donucena přebytečnou energii uvolnit ve formě fotonů. Omezení pohybu nastává při agregaci, krystalizaci, ochlazení roztoku nebo zvýšení viskozity [13]. Příkladem, kdy dochází ke kombinaci restrikce vibrace a rotace najednou je struktura **4**, která obsahuje jak fenylové rotory tak i vibrující benzothiazolový fragment. V roztoku THF neemisivní molekula při zvyšujícím se podílu vody vykazuje jasnou luminiscenci. Rotační pohyb zastupují benzothiadiazolové a fenylové kruhy a vibrační pohyb fenothiazinové jádro. Tvorba agregátu potírá obě cesty přenosu energie a dojde k aktivaci AIE. [9][21][22]

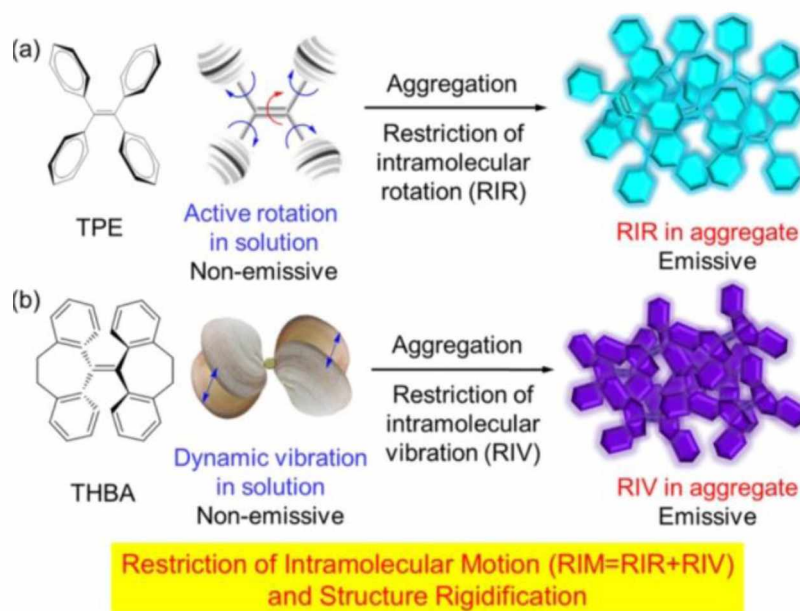


4

Základní molekulový pohyb lze rozdělit na rotace a vibrace. Proto lze i RIM rozdělit na dvě velké podskupiny (obr. 2):

Omezení intramolekulárních rotace RIR (Restriction of Intramolecular Rotations)

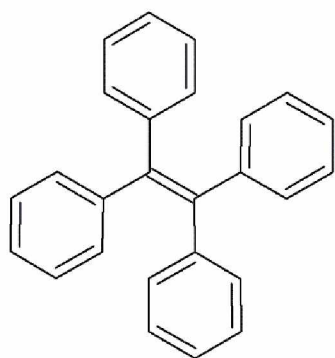
Omezení intramolekulárních vibrace RIV (Restriction of Intramolecular vibrations)



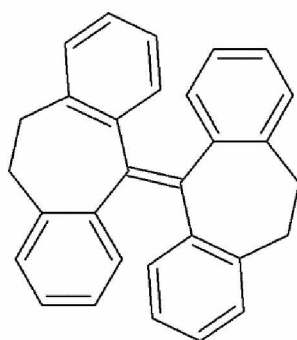
Obrázek č. 4: Základní mechanismy AIE efektu -tetrafenylethylen a THBA jako typické molekuly demonstrující RIM. Převzato z literatury [21]

Mechanismus RIR je často popisován na molekule HPS a tetrafenylethylenu. Obě tyto struktury obsahují fenylové rotory, které ve zředěných roztocích vykonávají rotační pohyb a neradiativně se zbavují energie ve formě tepla. V koncentrovaných roztocích po agregaci a v pevném stavu dojde k omezení rotačních pohybů vlivem blízkosti sousedních molekul následkem čeho je vyvolána zářivá emise. Tento mechanismus byl úspěšně použit pro vysvětlení mnoha AIE systémů s rotory. Obě molekuly jsou zároveň neplanární, a tudíž nedochází k π - π stackingu a vzniku škodlivých excimerů. Rotory mohou být jakékoli objemné skupiny, nemusí být konjugované ke zbytku molekuly. Rozpuštěný HPS v acetonu vykazuje minimální kvantový výtěžek ($\Phi \sim 0,1 \%$), který stoupá, měníme-li rozpouštědlo například za vodu, kde není HPS rozpustný. Při obsahu 90 % vody je $\Phi = 22 \%$ (zhruba 220× větší než v samotném acetonu). [9][23]

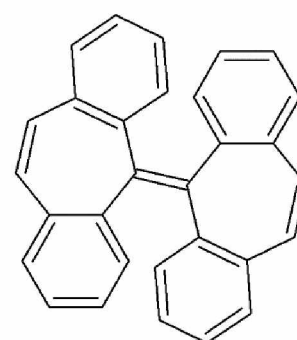
RIV se uplatňuje u AIE systémů, které neobsahují ve své struktuře rotory. Uzamčením fenylových kruhů tetrafenylethylenu (TFE) v rigidní struktuře je zabráněno rotaci, nicméně systém vykazuje AIE efekt. Dynamické vibrace THBA a BDBA probíhající v roztoku jsou v agregovaném stavu omezeny a dojde k světelné emisi. [23]



TFE



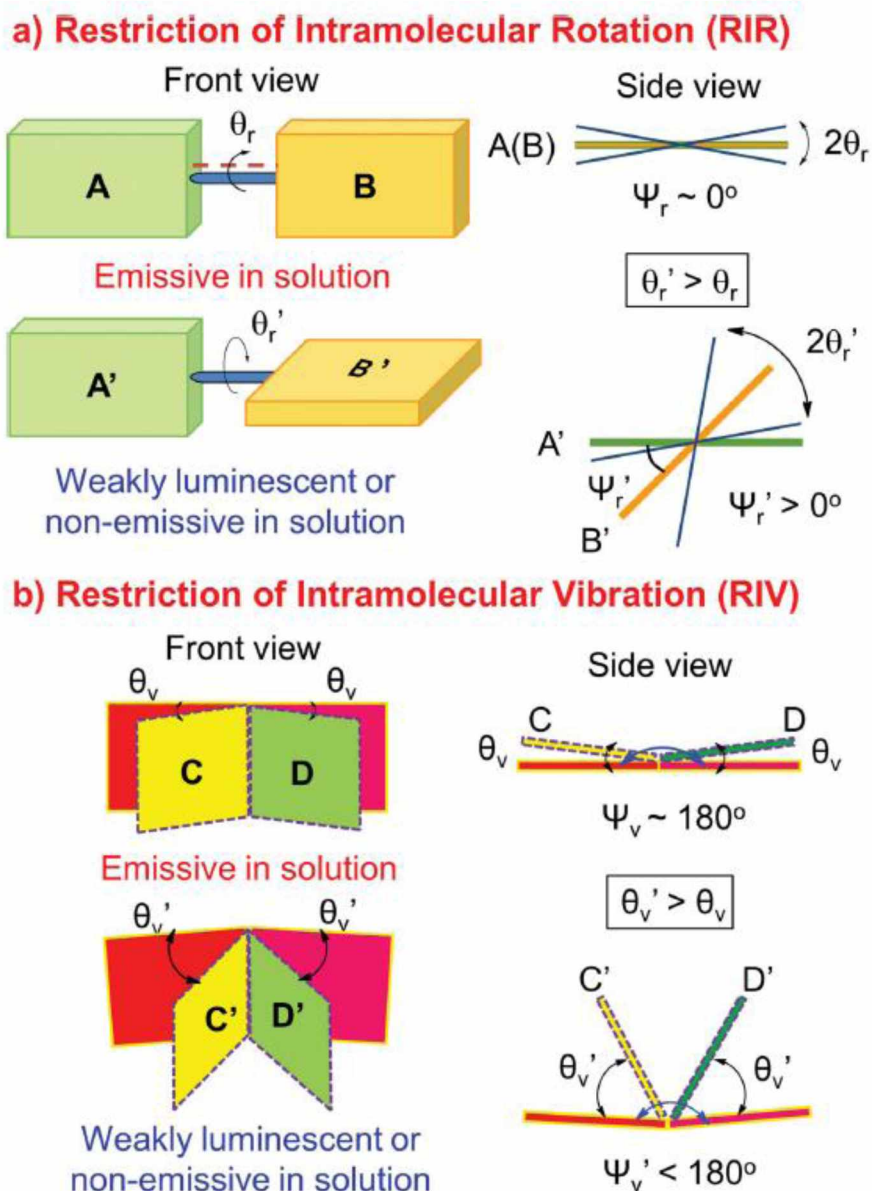
THBA



BDBA

Molekulového pohybu je však v principu schopná každá molekula. Zůstává tedy otázkou, proč se AIE neprojevuje zdaleka u každé. Ukazuje se, že významnou roli hraje frekvence molekulového pohybu. Energie se nezářivým způsobem spotřebovává na vykonávání nízkofrekvenčního pohybu, proto je tento důležitý pro AIE [13]. To proto, že nízkofrekvenční pohyb je v agregovaném stavu účinněji potlačen a molekula pak může přebytečnou energii vydat radiačně. Není-li molekula schopna nízkofrekvenční pohyb vykonávat, nevykazuje AIE. Vliv schopnosti vykonávat nízkofrekvenční molekulový pohyb na AIE byl potvrzen řadou teoretických studií [24],[25].

Pro vysvětlení lze využít model zavedený Tangem a spolupracovníky [13] znázorněný obrázkem 5. Tento model byl potvrzen řadou studií. V něm jsou dva parametry: u rotorů jsou to Θ_r popisující flexibilitu a rigiditu molekuly (rotabilita u molekul schopných rotací) a Ψ_r popisující její planaritu. Především rigidita molekuly má velký význam pro odhad AIE vlastností. Podle něj molekuly ACQ mají chromoforové jednotky A, B v zásadě planární ($\Psi_r \sim 0$) s pouze malým rozsahem výkyvů z ní (Θ_r je malé). Vazba mezi nimi má zvýšený řád v důsledku konjugace a molekula je tudíž rigidní. Reorganizační energie molekuly je velmi malá (vzhledem k malému rozdílu mezi jednotlivými stavy). Nízkofrekvenční pohyb je pouze omezený a nestačí ke zvýšenému nezářivému uvolnění energie. Dominantním molekulovým pohybem je vysokofrekvenční pohyb. Situace je popsána obrázkem č. 5a) nahoře.



Obrázek č. 5: Model zavedený Tangem, vysvětlující geometrické faktory ovlivňující AIE. Převzato z lit.[13].

Oproti tomu molekuly s AIE mají v důsledku sterického efektu už od začátku neplanární strukturu ($\Psi_r > 0$). V důsledku toho je slabší překryv π -elektronů a tím i konjugace mezi chromofory. Tím je slabší i řád spojky mezi chromofory, a tudíž i rigidita molekuly (Θ_r je velké) a i množství energie potřebné pro rotaci je malé a ve větší míře se uplatňuje nízkofrekvenční pohyb. Tím, že je umožněn větší rozsah molekulového pohybu (Θ_r může být $0-90^\circ$) je energie excitovaného stavu mnohem účinněji rozptýlena a dochází k nezářivému uvolnění energie v roztoku. Neplanární struktura omezuje, až znemožňuje π - π stacking, jak bylo u řady sloučenin prokázáno pomocí rentgenové difrakce. Umožňuje jen takové přiblížení

se molekul k sobě, kdy dochází k omezení molekulového pohybu. Situace je popsána obrázkem 5a) dole.

Podobnou úvahou mohou být tímto modelem popsány i molekuly, které nemají rotační elementy, ale zato jsou schopny vibrací (Obr. č. 5b dole). Podobně jako u rotací, každá molekula je schopna jistým způsobem vibrovat, ale zdaleka ne každá je AIEgen. Opět závisí na její konformační flexibilitě a rozsahu vibračního pohybu. V Tangově modelu je toto vyjádřeno parametry Ψ_v popisující dihedrální úhel mezi chromoforovými jednotkami a Θ_v popisující její rozsah vibrací, tj. míru rozkmitu. Tj. stejně jako v předchozím případě se jedná o strukturní parametry popisující planaritu a rigiditu molekuly. V případě ACQ molekul jsou chromoforové jednotky koplanární ($\Psi_v \sim 0$) a mezi nimi je rozsáhlá delokalizace π -elektronů. Chromoforové jednotky sice mohou oscilovat ale jen s malou amplitudou (Θ_v je malé) a vibrace nedostačuje k účinnému rozptýlení energie nezářivým způsobem. Vzhledem k tuhosti molekuly je reorganizační energie malá, a tudíž může docházet v roztoku k vyzáření přebytečné energie. Agregací dojde (v důsledku planarity) ke tvorbě excimerů a exciplexů vlivem π - π stackingu a tím i k rozptýlení energie a potlačení zářivého efektu.

U AIEgenů jsou chromoforové jednotky vlivem sterického efektu neplanární ($\Psi_v > 0$). To vede ke snížení překryvu π -elektronů a tím i delokalizace. Díky tomu je nižší i tuhost molekuly a amplituda vibrací se tím zvýší (Θ_v je zvýšené) a i množství energie potřebné na vibraci je nižší (nižší energetická bariéra). Vzhledem k vyšší amplitudě vibrací je tím i vyšší účinnost uvolnění přebytečné energie nezářivým způsobem. V agregovaném stavu je vibrace potlačena a agregáty vykazují luminescenci. Díky neplanaritě molekuly nedochází k nežádoucímu vzniku exciplexů a excimerů. AIEgeny obecně v agregovaném stavu vykazují jen slabé π - π interakce. Situace je vyjádřena obrázkem č. 5b) dole.

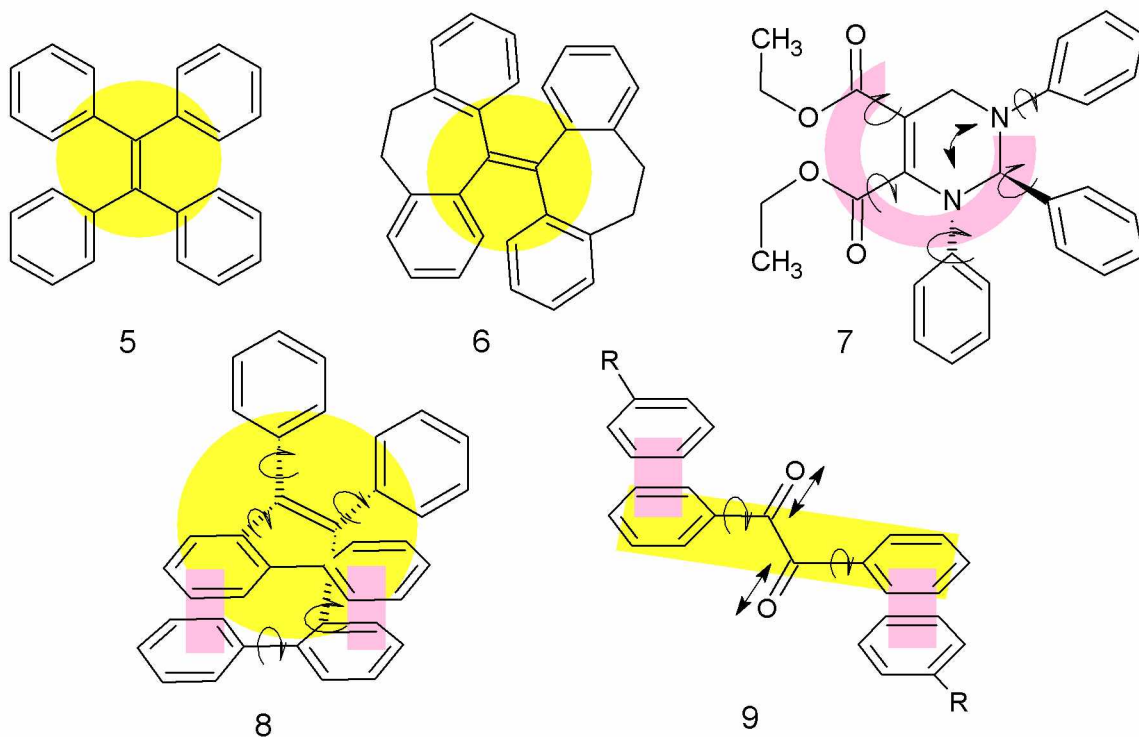
Ovlivňováním konformační stability molekuly tak můžeme ladit její fluorescenční účinnost. Sloučeniny s uzamčenou strukturou, např. můstkem do cyklu mají omezenou možnost konformačních přeměn, a tudíž vykazují vyšší fluorescenční účinnost v roztoku vzhledem k tomu, že se energie neztrácí nezářivým způsobem např. skrz rotace nebo vibrace. Podobně fungují i intermolekulární nekovalentní interakce. Intermolekulární interakce, které se projeví v agregovaném stavu, vedou k omezení molekulového pohybu a zvýšení intenzity fluorescence v agregovaném stavu (s výjimkou π - π stackingu).

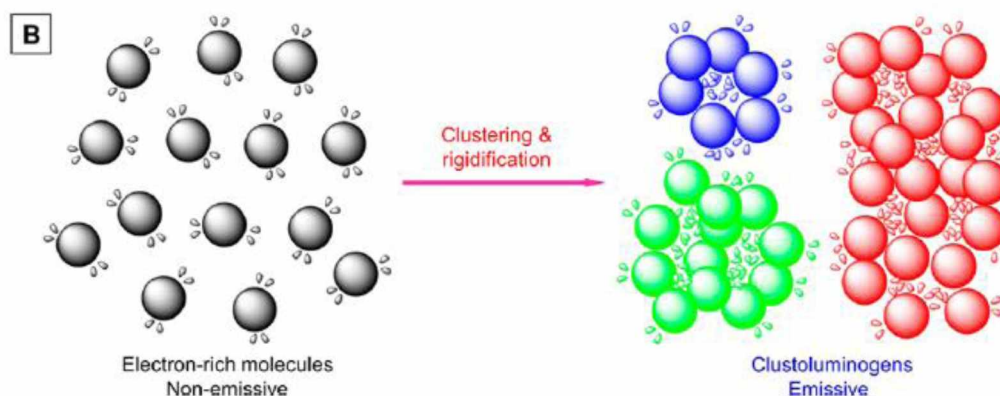
I AIEgeny lze rozdělit na konvenční a nekonvenční.[9],[19] U konvenčních AIEgenů se jejich luminescence vysvětluje přítomností konjugovaného systému (na obrázku č. 6 žlutě), kde RIM

a RIV napomáhají uvolnění energie zářivým způsobem v agregované formě. Typickými příklady jsou TFE a THBA. Poslední dobou však roste rodina AIEgenů, kde chromofory nemají žádnou konjugaci nebo jsou netradiční a sloučeniny přesto vykazují výrazný AIE. [13],[22],[26]

Jedním z příkladů je sloučenina **7** [27]. Zde dochází k elektronické interakci mezi chromofory přes prostor v důsledku jejich prostorové blízkosti. Tím je dosaženo potřebného konjugovaného systému (Struktury 7-9, fialově). V roztoku sloučenina vykazuje rotace a vibrace, které vedou v důsledku k nezářivému uvolnění energie. Molekulový pohyb rovněž vede k oddálení skupin a tím i k zhoršení konjugace a tím i luminiscence. V agregované formě je molekulový pohyb potlačen a chromofory jsou donuceny být blíže k sobě, čímž je dosaženo i potřebné míry konjugace (obrázek č. 6B). Výsledkem je AIE [9].

Existují AIEgeny, které těží z obou způsobů konjugace. Mezi ně patří sloučenina **8** [28]. Fenyl skupiny a ethenylové statory jsou konjugované prostřednictvím vazeb (Obr. č. 6, žlutě).





Obrázek č. 6: Rozdělení AIEgenů na konvenční (A) a nekonvenční (B). (Převzato z lit. [9])

Sloučenina **8** má však k tomu ještě intermolekulární uspořádání, které umožňuje intermolekulární konjugaci přes prostor (obr. č. 6 fialově). V agregované formě se projevuje RIR fenyln skupin. K tomu se projevuje ještě zmíněná konjugace přes prostor. Tyto dva efekty působí synergisticky k AIE.

Interakce přes prostor se může projevovat i intramolekulárně. Příkladem může být třeba tetrafenylethan, který je neemisivní v roztoku ale vykazuje silnou luminiscenci v pevném stavu [29].

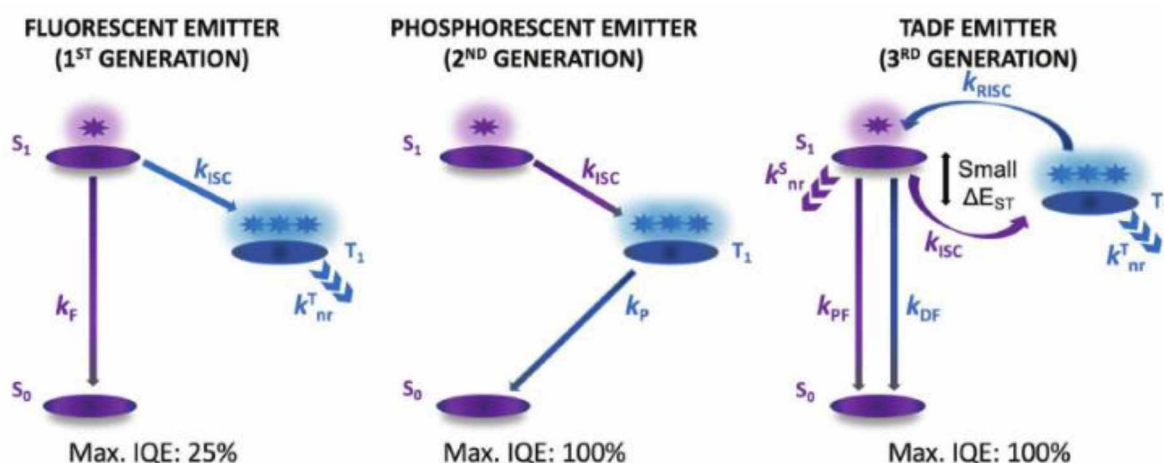
Zajímavým příkladem neortodoxního luminogenu je benzil (**9**). V krystalickém stavu vykazuje RIR a k tomu i prostorovou konjugaci. To dohromady vede k CIP (crystallization induced phosphorescence) [30] a to za pokojové teploty. Obecně karbonylové sloučeniny patří k fosforescenčním látkám, protože jejich excitony jsou schopné ISC [9].

Výše zmíněná konjugace přes prostor může být pro některé luminogeny jediným způsobem konjugace (sloučeniny, kde konjugace prostřednictvím vazeb není možná). Pracovní mechanismus pro AIE je zobrazen na obrázku 6 v části B. V rozptýleném stavu jsou takové sloučeniny neluminiscenční (nedostatečná nebo žádná konjugace a k tomu aktivní molekulový pohyb vedoucí k uvolnění energie nezářivým způsobem). Při agregaci je molekulový pohyb potlačen. V agregátech navíc jsou skupiny s elektronovými páry v blízkosti a tím je možný jejich překryv, čímž dochází ke konjugaci přes prostor. Tak dochází k AIE. Velikost clusteru má vliv na luminiscenci, čím je tento větší, tím je luminiscence intenzivnější a zároveň je vlnová délka emise posunuta k delší hodnotám. Takové sloučeniny se nazývají clusteroluminogeny a efekt se nazývá RIE (rigidification induced emission) [13] nebo taky CTE (cluster-triggered emission) [31][32]. Tuto luminiscenci vykazuje řada

přírodních látek (chitosan, dextran, glukosa, glykogen, galaktosa, xylosa) a je možné, že hraje i významnou roli u autoluminiscence v biologických systémech [9].

1.3.2. Agregací-indukovaná zpožděná fluorescence (AIDF)

Fluorescenční materiály, mezi něž patří i AIEgeny mají jedno významné omezení, a sice to, že jsou schopny zužítkovat pro emisi pouze singletové excitony, nikoli tripletové. Vzhledem k tomu, že singletových excitonů je pouze 25 %, znamená to významné omezení účinnosti jakýchkoli zařízení, která by těchto materiálů využívala (např. OLED). V současné době asi nejslibnější způsob, jak toto omezení překonat představuje TADF (thermally-activated delayed fluorescence). Poprvé byl tento jev popsán pravděpodobně v roce 2012 Adachim [33]. Princip a srovnání s klasickým luminoforem resp. luminogenem je na obr. 7.



Obrázek č. 7: Srovnání různých generací luminoforů [32].

TADF se projevuje u sloučenin, které mají rozdíl mezi energií singletového stavu S_1 a tripletového stavu T_1 natolik malý, že laboratorní teplota postačuje, aby docházelo k přechodu ze stavu T_1 do S_1 . Tomuto přechodu se říká RISC (reverse intersystem crossing). Tím je možné využít i těch 75 % excitonů, které se nacházejí v tripletovém stavu. Molekula tak vykazuje fluorescenci se dvěma časovými stupnicemi: okamžitou, která odpovídá přechodu $S_1 \rightarrow S_0$ (trvá řádově ns) a zpožděnou, která odpovídá přechodu $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ (trvá řádově μ s). Výsledkem je výrazné navýšení kvantového výtěžku fluorescence (Φ může být v principu 1). Byly publikovány přehledné články, zabývající se designem těchto sloučenin [34],[35],[36],[37]. Jednou z hlavních zásad je minimální překryv HOMO a LUMO, čehož se dosáhne deplanarizací donorní a akceptorní části molekuly. [36] TADF emitéry tedy jsou, podobně jako AIEgeny, molekuly s neplanární strukturou.

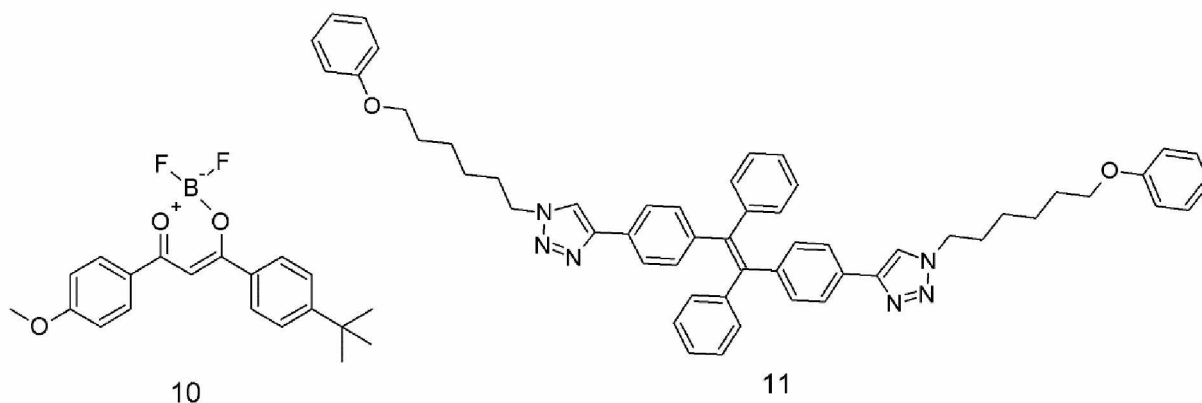
Klasické TADF emitéry však trpí podobnými nedostatky jako konvenční luminofory, tj. pro potlačení ACQ je nutno je využívat jako doped-devices [38]. Pokud však sloučenina kromě TADF vykazuje i AIE, uvedené potíže odpadají. Uvedená kombinace se někdy nazývá AIDF (aggregation-induced delayed fluorescence). AIDF emitéry mohou těžit z výhod obou principů, tj. jak AIE tak i TADF. Poprvé byla AIDF popsána v roce 2016 Tangem [39] a Yasudou [40]. V současné době patří výzkum AIDF mezi velmi aktuální témata materiálové chemie. Výkony materiálů založených na AIDF jsou srovnatelné s klasickými dopovanými, ale na rozdíl od nich mají vyšší stabilitu a menší náchylnost k roll-off efektu [41].

1.3.3. Krystalizací-indukovaná emise (CIE)

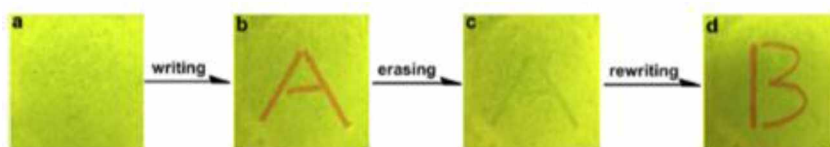
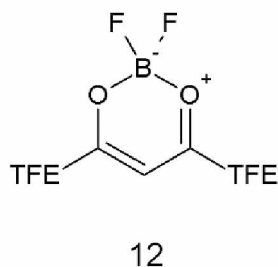
Jedná se o jev příbuzný AIE. U běžných luminoforů je krystalizace nežádoucí jev, protože vede ke zhašení luminiscence vlivem silných π - π interakcí [38]. Některé molekuly se však chovají opačně, v krystalu se jejich emise zvýší. Dochází k tzv. krystalizací indukované emisi. CIE představuje jev, kdy molekuly jsou neemisivní v roztoku nebo v amorfním stavu, zatímco emitují v krystalu [42],[43],[44]). Důvod je stejný jako u AIE, v roztoku či amorfním stavu existuje molekulový pohyb, který spotřebovává energii což vede k nežádoucím procesům. Zato v krystalu existuje rigidní uspořádání, které molekulovému pohybu brání a tím umožňuje zářivou deexcitaci. Bylo však zjištěno, že na rozdíl od běžných luminoforů, CIEgeny v krystalu vykazují jen málo π - π interakcí (nežádoucí z důvodu tvorby excimerů), zato však množství jiných jako vodíkové vazby, C-H \cdots π interakce nebo interakce heteroatom-heteroatom [38]

1.3.4. Mechanoluminiscence

Mechanoluminiscence je jev kdy dojde k zářivému uvolnění energie v reakci na vynaložení mechanické práce na pevný materiál. Speciální třídu MR látek tvoří mechanochromní luminofory, u kterých mechanickým stimulem dochází ke změně barvy emisního záření. Tato změna je reverzibilní, k návratu dochází nejčastěji působením teploty nebo par rozpouštědla. Jinou kategorií MR luminoforů patří takové, u nichž mechanickým stimulem dochází k vypnutí/zapnutí luminiscence [45].



Mezi sloučeniny, vykazující MRL vlastnosti, které mají vztah k tématu této diplomové práce patří např. boron diketonát **10** [46][47] a derivát tetrafenylethylenu **11** [45].



Obrázek č. 8: Struktura β -diketonátu s dvěma TPE vykazující mechanochromní vlastnosti. (Převzato z literatury [46])

Struktura **12** byla navržena v roce 2017 Gaem, představuje druh „inteligentního materiálu“, který mění barvu v reakci na vnější mechanické síly. Navázání TPE na diketonát poskytuje struktury s intenzivní žlutou fluorescencí, solvatochromními a mechanofluorochromními vlastnostmi mezi amorfni strukturou a krystalickým stavem (obrázek č. 8). Výchozí stav může být obnoven zahříváním, rekrystalizací nebo vystavením parám rozpouštědel.[48]

1.3.5. Strukturní variace AIEgenů

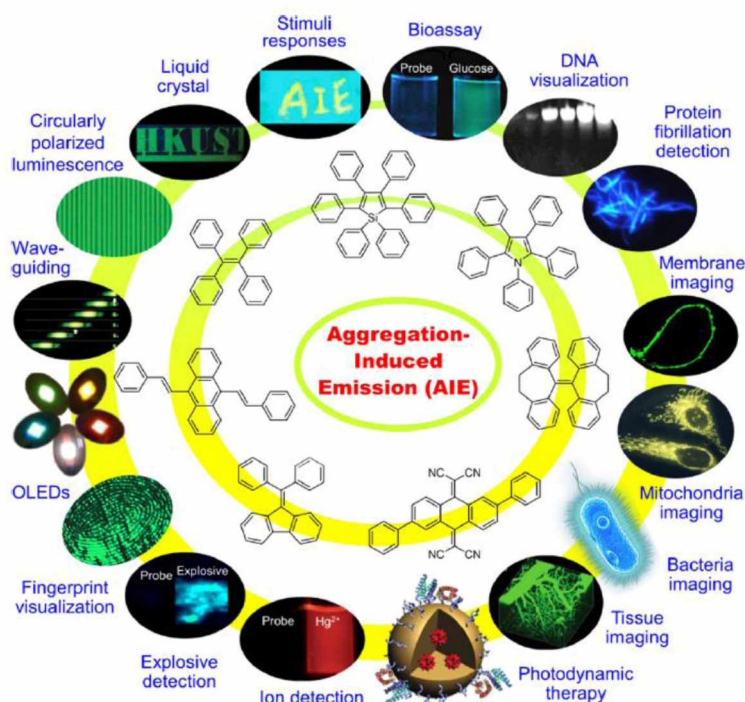
Sloučeniny vykazující AIE tvoří širokou škálu různých strukturních typů. Zhruba je lze rozdělit do tří velkých tříd: uhlovodíky, sloučeniny s heteroatomy a organokovové sloučeniny. Asi nejznámějším příkladem uhlovodíku s AIE efektem je tetrafenylethylen, který je i součástí molekul studovaných v této diplomové práci. Tvoří základní stavební kameny řady

AIEgenů a jeho zabudování do molekul jim propůjčuje v řadě případů AIE vlastnosti [9],[49],[50] V molekule tetrafenylethylenu působí čtyři fenylskupiny jako rotory připevněné k ethylenovému statoru. Ve zředěném roztoku fenylskupiny rotují a tím se spotřebovává přebytečná energie získaná excitací nezářivým způsobem. V agregovaném stavu je tato rotace omezená a dochází k AIE efektu. Tomu napomáhá i skutečnost, že molekula je neplanární, čímž je zabráněno nežádoucímu π - π stackingu.[9].

1.3.6. Aplikace AIEgenů

Význam AIEgenů spočívá v tom, že řada technologických aplikací luminiscenčních látek je ve formě tenkých filmů nebo pevného stavu, kde konvenční luminofory selhávají. Stejný problém mají konvenční luminofory i při aplikaci jako biosondy a látky pro bioimaging, kde v řadě případů dochází k agregaci vlivem přítomných aromatických skupin v molekulách luminoforů. Oproti tomu, AIEgeny a příbuzné lze k těmto účelům s úspěchem využít. Bylo možno vyvinout optoelektronická zařízení, kde emitér nemusí být dispergován v matrici pro potlačení ACQ (tzv. non-doped devices).

V principu lze AIEgeny využít všude, kde se uplatňuje nějaký princip, který ovlivňuje RIM. Podrobně jsou aplikace popsány např. v [9]. Názornou představu o rozsahu aplikací podává obrázek č. 9. Podrobný popis jednotlivých aplikací leží mimo rozsah diplomové práce.



Obrázek č. 9: aplikace AIEgenů (převzato z lit.[9]).

1.3.7. Tetrafenylethylen (TFE)

TFE je typický AIEgen. Je vysoce rozpustný v běžných organických rozpouštědlech, jako je DCM, chloroform, acetonitril, THF, DMSO, slabě rozpustný v methanolu a nerozpustný ve vodě. Molekula díky neradiativnímu uvolňování energie je v zředěném roztoku neluminiscenční ($\Phi_F = 0,24$ % acetonitril) a při zvyšování koncentrace začne postupně projevovat luminiscenční vlastnosti (RIR). TPE v pevném / agregovaném stavu vykazuje $\Phi = 49$ %. Díky velkému množství možností navázání, strukturálních úprav, kvantovému výtěžku, dobrým mechanickým vlastnostem je oblíbenou volbou pro výzkum a praktické využití pro fluorescenční mechanochromní, luminiscenční materiály a optoelektronická zařízení OLED, OFET, vysoce citlivé senzory a biologické zobrazovací metody. [51] Možným použitím je i tvorba látek pro chemoselektivní detekci např. Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} tedy senzory znečištění ve vodném prostředí. Navázáním TPE na jiný luminofor dochází k modifikaci vlastností a nová molekula může při vhodném navázání vykazovat spojené AIE luminiscenční vlastnosti. Takto může být navázán například pyren, naftalen, antracen, trifenylamin, karbazol, fenothiazin atd. Při použití drobných změn ve struktuře molekul je možné postihnout barevně celou škálu viditelného světla. Díky svým luminiscenčním vlastnostem je vhodným kandidátem pro tvorbu nových luminoforů v kombinaci s borovými heterocykly. [19]

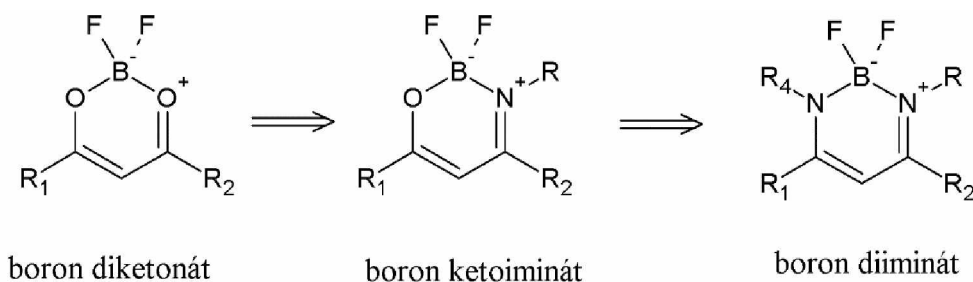
1.3.8. Heterocyklické sloučeniny boru

Boronové sloučeniny jsou pro přípravu AIEgenů oblíbeným předmětem výzkumu. Prvky 13. skupiny mají zajímavé vlastnosti z hlediska zlepšení rigidity a vzniku silné emise dojde-li k navázání π -konjugovaného ligandu na zmíněný bor. Navázáním bóru byly získány zajímavé vlastnosti, jako je nízká energie LUMO orbitalů, zlepšení schopnosti přijímat elektrony a bathochromní posun absorpčních a emisních spekter. [52]

Výhody sloučenin bóru s luminiscenčními vlastnostmi: [52]

- vysoký kvantový výtěžek
- velký absorpční koeficient
- výborná chemická a fotochemická stabilita
- dlouhá doba života excitovaného stavu
- dobrá rozpustnost v organických rozpouštědlech
- úzké emisní pásmo

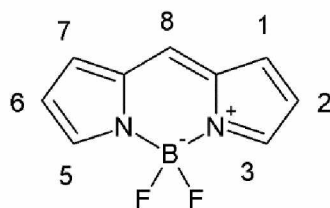
Oblíbené komplexy bóru ve spojení s TFE můžeme rozdělit do několika skupin O-B-O, N-B-O, N-B-N a karborany. Populární sktruktury jsou zejména BODIPY, diketonáty, ketoimináty a *o*-karborany.



Fraser a kolektiv popsal boron diketonáty na struktuře boron avobenzonu (**11**) jako struktury s výraznou fluorescencí a fosforescencí při laboratorní teplotě [46]. Diketonáty často vykazují reverzibilní mechanochromní fluorescenci. Navzdory silné emisi v roztoku jsou zhašeny ACQ efektem kvůli π - π stackingu. Při napojení vhodné elektron-donorní jednotky jsou však transformovány na AIE luminofory.[43] Boron ketoiminát (též oxazaborin) má asymetrickou strukturu na atomu bóru a v pevném stavu jsou potlačeny molekulové pohyby způsobující zhašení. Sterická zábrana, která vznikne substitucí na dusíkovém atomu, umožňuje modifikovat optické vlastnosti. Náhradou druhého kyslíkového atomu dusíkem vznikne diiminát, sloučenina, vykazující rovněž AIE efekt. Diimináty poskytují široký prostor pro modifikaci možností odlišně substituovat atomy dusíků v chelatačním kruhu. Kvůli omezeným intermolekulárním interakcím mají některé sloučeniny diiminátů CIE vlastnosti. V práci Yoshii (2014) modifikoval barvy CIE emise vlivem navázaných substituentů [43]. [52][53][54][55]

1.4. Struktury N-B-N

1.4.1. Boron dipyrromethen (BODIPY)



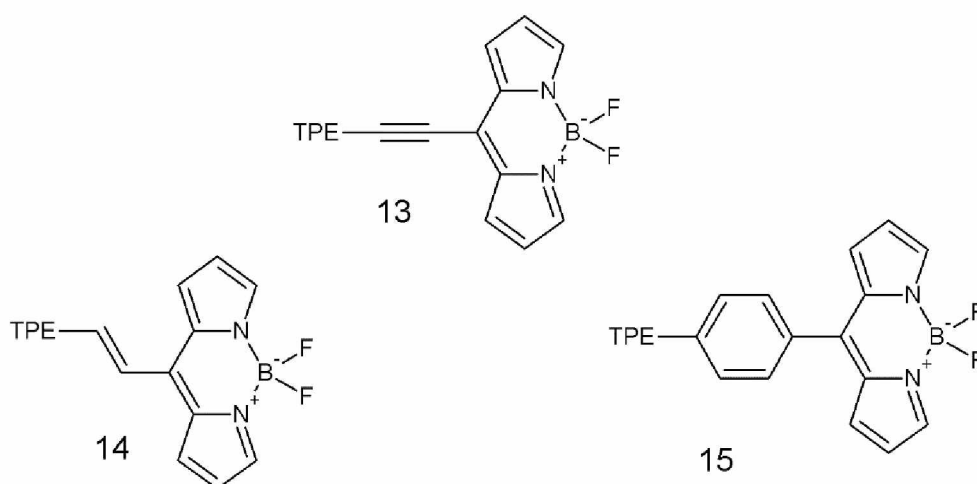
BODIPY je typický heterocyklus N-B-N. Potlačení relaxace excitovaného stavu je způsobeno molekulární rigiditou a rovinným komplexem boru. Rovněž jsou BODIPY a jeho deriváty

stabilní v kyselinách a bázích, nicméně Stokesův posun je malý (zhruba 10 nm). Vykazuje dobré optické vlastnosti jako je velká schopnost absorpce světla, luminiscence, vysokou chemickou a tepelnou stabilitu, možnost ladit emisní spektra od viditelné do NIR oblasti, ostrá absorpční a emisní spektra. Navzdory těmto vynikajícím vlastnostem kvůli planaritě systému podléhají komplexy boru ACQ efektu. Využití skeletu BODIPY je oblíbené zejména pro OLED diody, fluorescentní senzory, iontovou detekci (např. mitochondriální detekce mědi) a biologické zobrazování (např. značení DNA, zobrazení glukagonu v živých buňkách). [19] [56]

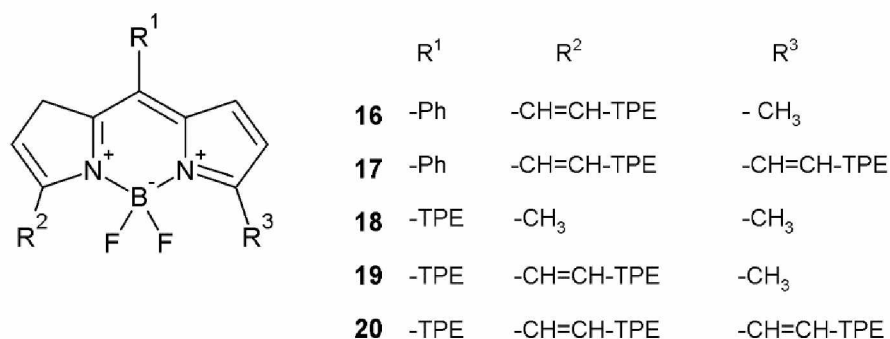
1.4.2. Spojení TFE s BODIPY

Navázání TFE s BODIPY je velmi oblíbené, jejich spojením je možné dosáhnout nových struktur s lepšími luminiscenčními vlastnostmi způsobené LE (lokálně excitovaným stavem) a TICT (separací náboje mezi donorem a akceptorem v molekule) efekty, které mají vliv na výrazné rozšíření Stokesova posunu. Vhodné napojení TFE a BODIPY vykazuje intenzivní emise agregovaného stavu. Tato kombinace je rovněž díky vysoké selektivitě, rychlé odpovědi a minimální nebo nulové toxicitě vhodná pro praktické využití v diagnostické metodě bioimaging, a optoelektronice. [57],[58]

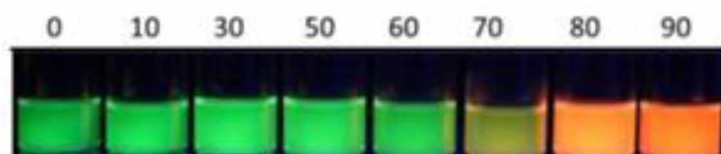
Z již ranějších prací (viz Hu a kolektiv, 2012)[57] **13-15** je známo, že spojení TFE a BODIPY umožňuje vznik AIE efektu, molekuly vykazovaly solvatochromismus a jejich emise byly laděny od viditelných až po NIR s velkými Stokesovými posuny (až 142 nm). Sloučenina **13** se záměnou rozpouštědla THF/voda vykazuje ACQ efekt. Naproti tomu u sloučenin **14** a **15**, které již jsou AIE aktivní byl obdržen kvantový výtěžek v agregovaném stavu 0,27 a 0,075. U obou sloučenin a byla pozorována LE a TICT emise. LE při $f_w > 65$ (podíl špatného rozpouštědla, v tomto případě vody, když stoupne nad 65 %) začne klesat a stane se dominantní TICT emise. Silný TICT efekt u sloučenin **14** a **15** je důvodem vykazování AIE efektu oproti ACQ sloučenině **13**. [57][59]



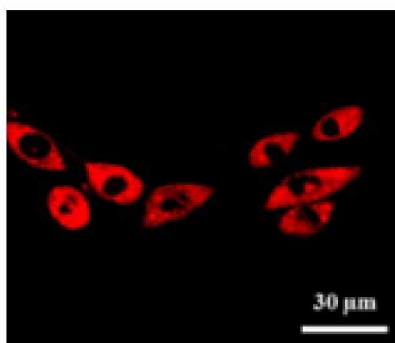
Vliv substituentu na BODIPY zkoumal (Gomez, 2015)[56]. Vytvořil řadu sloučenin **16-20** se substituenty v poloze 8, 3 a 5 a zkoumal PL vlastnosti v závislosti na rostoucí agregaci fluoroforu vyvolanou změnou rozpouštědla. Sloučeniny kromě **18** se ukázaly být vykazující ACQ v rozpouštědle (THF/voda). Látka **18** vykazuje AIE při 620 nm $\Phi = 48,9\%$ v pevném skupenství. Bylo zjištěno, že pozice 8 je spojena se sníženou konjugací, má pozitivní vliv na AIE efekt. Pozice 3 a 5 rozšíří konjugovaný systém, ale poskytne jen slabou emisi v agregovaném stavu. [56]



Vliv polaritý rozpouštědla na λ u sloučeniny **18** je zobrazen na obrázku č. 10. Rovněž díky svým vlastnostem byla **18** zkoumána pro využití v bioimaging vytvořením biokompatibilních nanočástic metodou enkapsulace matrice obrázek č. 11.[56]



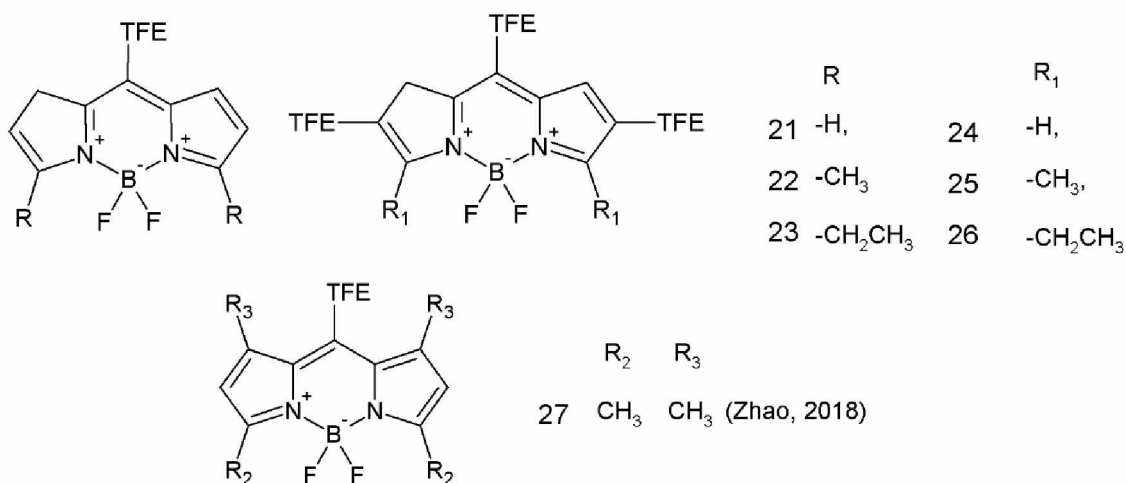
Obrázek č. 10: posun λ látky **18** zvyšováním poměru THF/voda. (Převzato z literatury [56])



Obrázek č. 11: zobrazené rakovinné buňky. (Převzato z literatury [56])

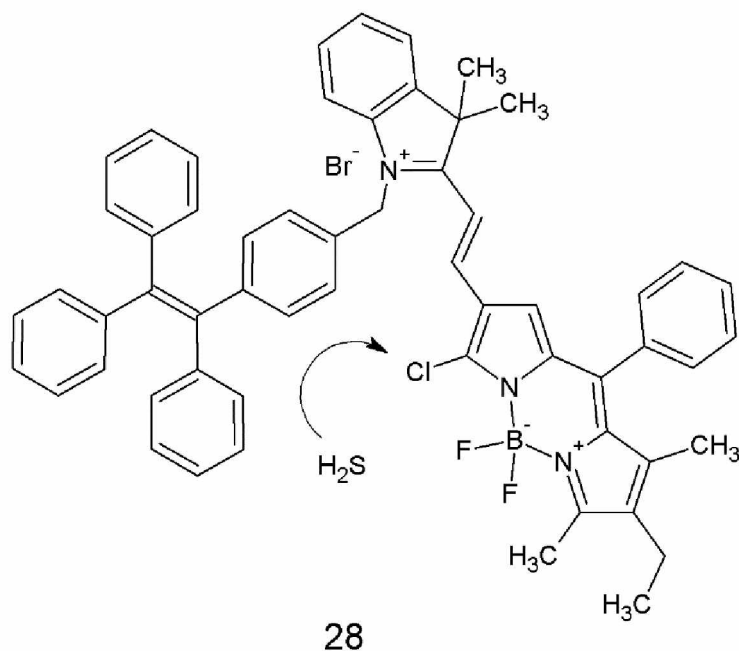
Vliv alkyl a TPE substituentů na různé pozice molekuly BODIPY (Baysec, 2018)[60] byl zkoumán kvůli využití v OLED. Ačkoli všechny sloučeniny vykazují AIE, byl pomocí PL spekter bylo prokázáno zvýšení intenzity luminiscence při zvyšování polaroty rozpouštědla v pořadí substituentů (**21** > **22** > **23**). Tentýž jev je pozorován i u trisubstituovaných derivátů (**24** > **25** > **26**) z čehož bylo usouzeno, že navázání substituentu do polohy 3 a 5 sice prodlouží konjugovaný řetězec, ale dojde k snížení luminiscence (závěry se shodují s výsledky Gomeze, 2015) [56]. Navázání více TPE jednotek do poloh 2, 6 a 8 indukují výraznější AIE efekt.[60]

Vliv methylových skupiny na BODIPY rovněž zkoumal Zhao, 2018, který prověřil stejné sloučeniny (**21**, **22**) a novou strukturu **27**. Při zvyšování koncentrace luminoforu klesala PL ve směru **21** > **22** > **27**. Z výsledků bylo vyvozeno, že -CH₃ skupiny na BODIPY inhibují ICT. **21** kromě AIE vlastností a solvatochromismu poskytuje jasnou červenou emisi a velký Stokesův posun >100 nm [58]



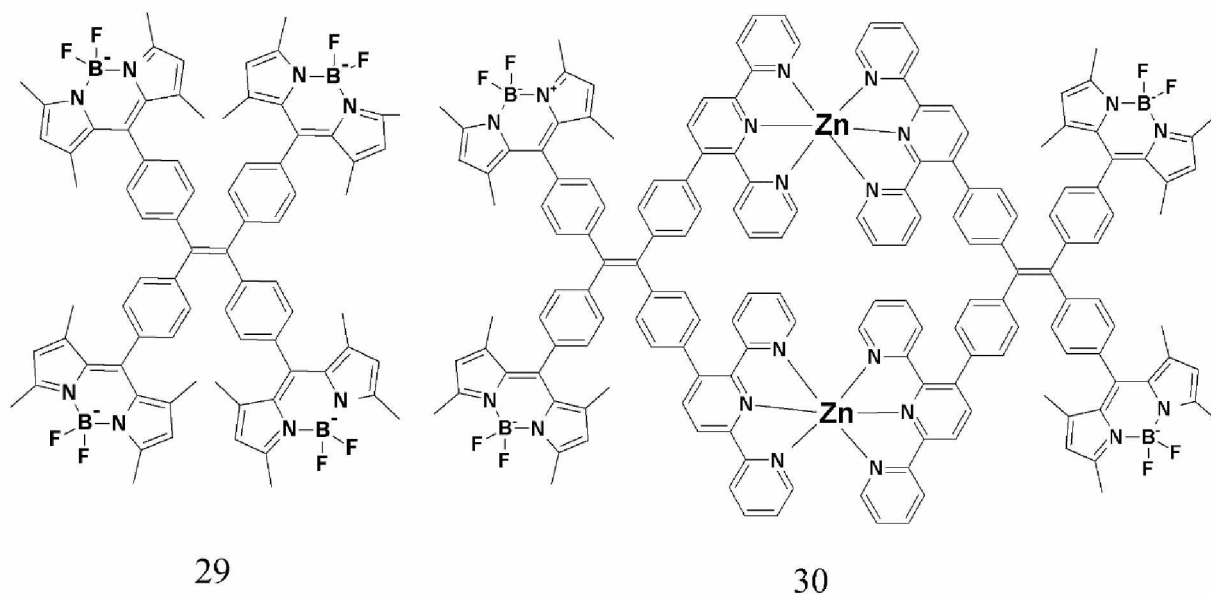
Zajímavou možností zobrazení *in vivo* je látka aktivující se přítomností H₂S. Sirovodík ve vyšší koncentraci je spojován s Alzheimerovou nemocí, hypertenzí a srdeční ischemií. (2019, Wang)[61] Vytvořili monochlorované barvivo **28** pro zobrazování rakovinných buněk a

nádorů bohatých na H₂S, kde TPE má funkci donoru energie a BODIPY je energetický akceptor. Metoda je založená na Försterově rezonančním přenosu energie (FRET). V přítomnosti H₂S dojde k utlumení FRET a vzniku nového emisního píku v NIR, který umožňuje detekci tumorů.[61]



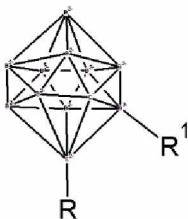
Kombinací TPE, BODIPY a terpiridinu (TPY) využili Yan Et al. 2019 k přípravě supramolekuly **30**. Bylo využito objemu TPE a BODIPY ke sterické zábraně fenylových kruhů TPE a molekula byla dimerizována na cyklus koordinovaným Zn (II) **30**. Zkoumán byl samostatně monomer i dimer. Látka **29** se ukázala jako podléhající ACQ v důsledku π - π stackingu TPY kdy Φ klesá z 0,45 na 0,07 (CH₃CN/CH₃OH). U látky **30** při excitační vlnové délce 480 nm byly obdrženy emisní píky v 510 nm (S₀ → S₁) a 540 nm (S₀ → S₂) charakteristické pro BODIPY a $\Phi = 0,12$ v 80% CH₃OH. V důsledku zvyšování podílu CH₃OH dochází při agregaci k formování sférických nanočástic a při zvyšování podílu rozpouštědla agregáty vytvoří clustery a ochranu emisním vlastnostem BODIPY. Navzdory

AIE které struktura vykazuje v methanolu, ve vodě dochází k dynamickému ACQ.[62]



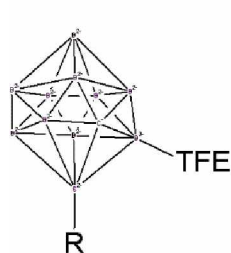
1.5. Karborany

1.5.1. *ortho*-karboran

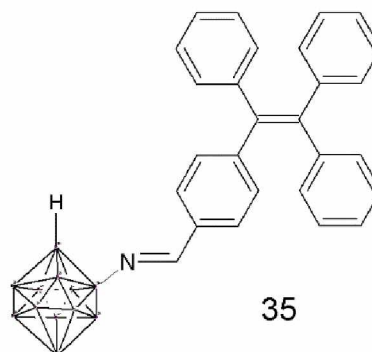


Obrázek č. 1: Struktura *o*-karboranu

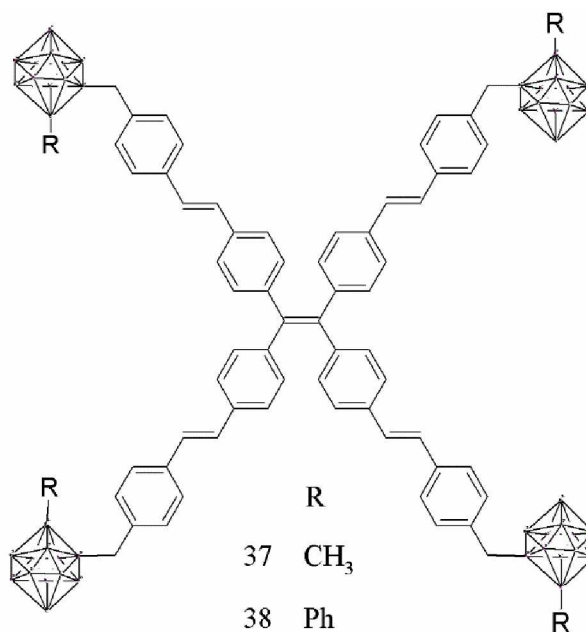
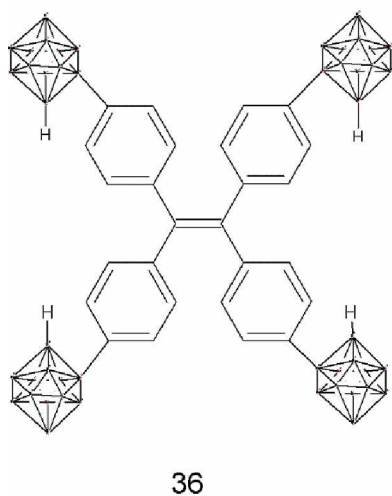
Strukturu *o*-karboranu tvoří atomy o sumárním vzorci $B_{10}C_2H_{12}$ do tvaru ikosaedru (obrázek č. 16). Jsou zde přítomny elektron-deficitní atomy uhlíku. Díky tomu celková molekula pracuje jako silný elektron-akceptorní celek. V případě navázání π -konjugovaného systému dojde k vytvoření ICT efektu a významného emisního pásma. Struktura *o*-karboranu obsahuje flexibilní C-C vazby, které uvolňují energii do okolí. Tyto interakce lze v agregovaném stavu potlačit. Samotný karboran díky svému objemu a strukturální rigiditě poskytuje sterickou zábranu molekulovému pohybu díky čemu dochází ke vzniku AIE efektu v agregovaném či pevném stavu. U sloučenin **31-34** byl prokázána intenzivní emise agregátu a manipulací s 2-R substituentem byly ovlivňovány kvantové výtěžky v pevném stavu Φ 0,18 **31**; 0,58; **32**; 0,63 **33**; 0,55 **34** a 0,34 **36**. Záměnou substituentu **31** na **33** dochází k významnému posunu emisní vlnové délky z modré na žlutou.[63],[64]



- | | |
|----|-----------------|
| | R |
| 31 | H |
| 32 | CH ₃ |
| 33 | Ph |
| 34 | TFE |



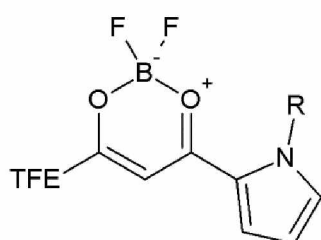
Srovnáme-li strukturu **31** a **36** pozorujeme, že navázáním více karbonátů na TPE poskytuje zvýšení kvantového výtěžku. Sloučeniny **33** a **35** mají mechanolumiscenční vlastnosti. (Núñez, 2017)[65] vytvořil dvě struktury se stilbenovým linkerem s odlišnými substituenty na o-karboranu **37** a **38**. Sloučeniny byly luminiscentní i v THF ($\Phi = 12-15\%$), vlivem snížení vnitřní konverze (IC) excitovaného stavu, obohacením konjugovaného systému a omezením konformačního prostoru. V agregovaných stavech jsou kvantové výtěžky ještě více vylepšeny $\Phi = 51\%$ **37** a 56% **38** omezením RIM a IC. [65]



1.6. Struktury O-B-O

Wang Y. a spolupracovníci [66] navrhli mnoho struktur kombinující diketonát s TPE. Některé sloučeniny **47**, **48** a **51** vykázaly v emisních maximech mírný hypsochromní posun oproti nesubstituované struktuře **41**, kdy se změnou rozpouštědla dojde ke snížení polaroty prostředí

díky benzylu a dlouhým alkoxy substituentům. Sloučeniny **42-46** a **50** vykazují v emisním maximu mírný bathochromní posun v důsledku rozšíření konjugace a elektronových efektů. Všechny struktury kromě **46** jsou AIE aktivní a jsou studovány pro své výrazné vysoce kontrastní mechanochromní vlastnosti. V pevném stavu mají vysoké kvantové výtěžky. Nově navržené struktury jsou **39** a **40**. AIE efekt **39** roste od $f_w = 70$ za současného bathochromního posunu závislého na f_w . U **II 40** dochází při $f_w > 95$ k poklesu intenzity luminiscence v důsledku hydrofobní allylskupiny. Struktury **39** a **40** prokázaly solvatochromismus a irreverzibilní mechanochromní vlastnosti. [66]



R:

39 -CH₃

40 -CH₂=CH₂

R¹:

41 -H

47 -OC₆H₉

42 -Cl

48 -OC₉H₁₃

43 -Br

49 =N(CH₃)₂

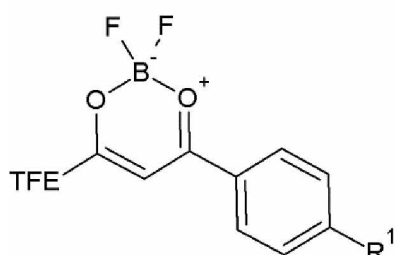
44 -OCH₃

50 -karbazol

45 -OC₂H₅

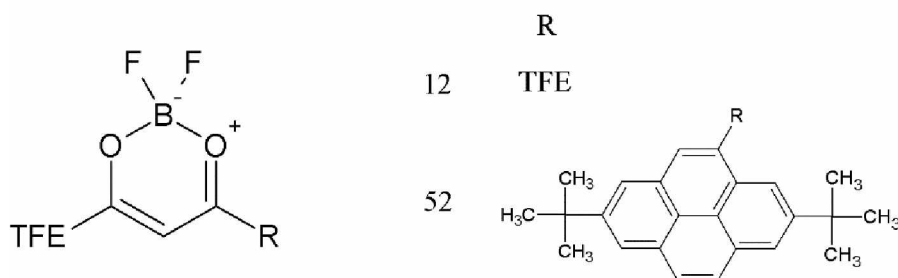
51 -dibenzylamin

46 -OC₄H₉

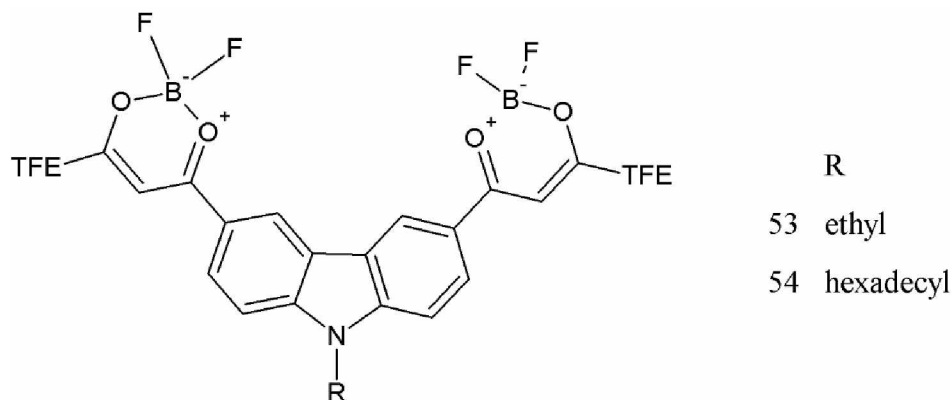


Struktura **12** byla uvedena již výše v části mechanoluminiscence obrázek č. 8, kde sloučenina na základě mechanického podnětu reverzibilně přechází z intenzivní žluté do oranžovo-červené barvy $\Delta\lambda = 62$ nm. V dobrém rozpouštědle (THF) látka vyzařuje žlutou fluorescenci, ale s nízkou intenzitou $\Phi = 0,4$. Postupnou agregací intenzita luminiscence dosahuje $\Phi 92,5$ % v pevném stavu ($\alpha_{AIE} = 231$). Zvyšující se viskozitou dochází ke zvýšení intenzity fluorescence a stejný trend je pozorován i při snižování teploty systému. Na základě poznatků je určen jako dominující mechanismus RIR. HOMO orbital je převážně lokalizován na TPE, LUMO na β -diketonátu. [48] Sun, 2019 [67] navázal místo TFE derivát pyrenu **52**, který je rovněž významný luminofor. Vznikla sloučenina s výraznými reverzibilními MFC a ICT

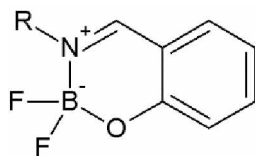
vlastnostmi. Při mletí dochází k výrazné změně fluorescenční emise 562→624 nm ($\Delta\lambda_{\max} = 62$ nm). Zde je HOMO orbital lokalizován na *tert*-butyl pyrenovém fragmentu.[67]



Vliv délky alkylového řetězce na AIE efekt byl zkoumán na **53** a **54**. Tento donor-akceptorový systém prokázal TICT emisi a AIE vlastnosti obě látky **53** ($\Phi = 0,145$; $\alpha_{\text{AIE}} = 48$) a **54** ($\Phi = 0,323$; $\alpha_{\text{AIE}} = 108$). Prodloužení alkylového řetězce na karbazolu způsobuje výrazný bathochromní posun emisního spektra látky **54** (580 nm) oproti látce **53** (542 nm) při f_w 90 %. Kromě AIE efektu byly u těchto struktur pozorovány rovněž reverzibilní MFC vlastnosti (obě přechází ze žlutých do červených vlnových délek) a u **54** byl zjištěn solvatochromismus a zajímavá schopnost vytvořit bezbarvý gel vhodnou kombinací rozpouštědel s luminiscencí ve stavu gelu.[68]

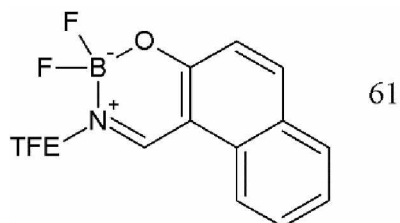


1.7. Struktury N-B-O

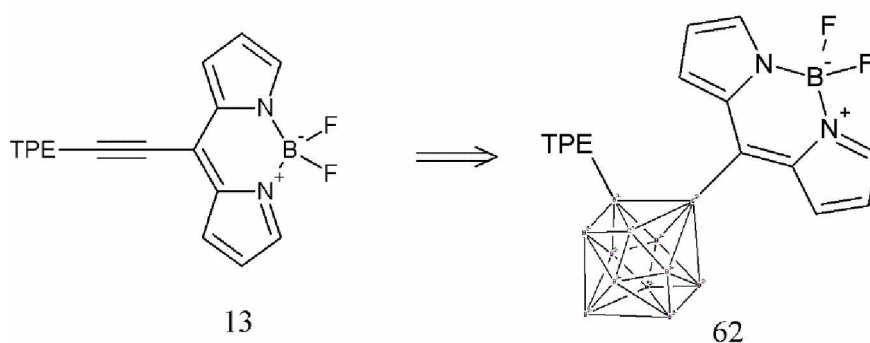


Boranilová struktura byla využita v reakci na nedostatky BODIPY, jejichž malý Stokesův posun je limitující (Chen, 2018)[69]. Spojením boranilu s TPE u sloučenin **55-58** byl

zajímavé MFC vlastnosti, kdy byl pozorován výrazný spektrální posun $\Delta 97$ nm (498–595 nm) před a po vynaložení mechanického stimulu. [71]



Molekula kombinující vlastnosti již zmíněných sloučenin BODIPY a *o*-karboranu s ketoiminátem byla vytvořena v roce 2019 Narem.[72] Cílem práce bylo spojit tyto 3 luminofory a zjistit jestli vytvořená sloučenina bude AIEgen. Výchozí sloučenina pro syntézu byla sloučenina **13** (ACQ), kdy sonogashiřovým cross couplingem byl připojen *o*-karboran **62**. Nicméně se ukázalo, že výsledná molekula má rovněž ACQ vlastnosti. V elektrochemických vlastnostech přinesl vliv karboranu zvýšení redoxního potenciálu a anodický posun oxidačních potenciálů.[72]



1.8. Cíle práce

Objevování nových luminoforů a vylepšování těch stávajících je oblíbeným tématem mnoha výzkumů. Spojením dvou luminoforů lze vytvořit nové struktury s vylepšenými luminiscenčními vlastnostmi. Konkrétně v této práci tetrafenylethylen a boron ketiminát. Cílem této práce je popsat nové sloučeniny vzniklé kombinací vybraných boron ketiminátů s tetrafenylethylenem prostřednictvím atomu dusíku. Jedná se o nepříliš prozkoumanou kombinaci. Touto kombinací lze očekávat vznik sloučenin s AIE vlastnostmi a schopností luminiscence v pevné fázi.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Použitá zařízení a analýzy

NMR spektra byla měřena při laboratorní teplotě na přístrojích Bruker AVANCE III s frekvencí 400,13 MHz (^1H), 376,5 MHz (^{19}F), 128,4 MHz (^{11}B) a 100,6 MHz (^{13}C) a Bruker Ascend™ s frekvencí 500,13 MHz (^1H), 160,5 MHz (^{11}B) a 125,8 MHz (^{13}C). ^1H NMR spektra byla kalibrována v CDCl_3 na interní tetramethylsilan ($\delta = 0,00$). Uhlíkové chemické posuny byly kalibrovány ke středovému signálu multipletu rozpouštědla $\delta = 77,23$ (CDCl_3). Uhlíková NMR spektra byla měřena standardním způsobem s širokopásmovým dekaplinkem protonů. Fluorová NMR spektra byla měřena se CPD dekaplinkem protonů a vůči CFCl_3 jakožto primárnímu standardu.[73] Bórová spektra byla kalibrována na trimethoxyboran ($\delta = 18,1$).[74] Tvar signálů je vyjádřen zkratkami, a sice s (singlet), d (dublet), t (triplet), q (kvartet), sp (septet), sx (sextet), kv (kvintet), dd (dublet dubletů), brs (broadened = rozšířený, singlet), m (multiplet).

HRMS spektra byla měřena s použitím ionizační techniky MALDI na hmotnostním spektrometru s vysokým rozlišením LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Německo), vybaveným dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Detektor LTQ Orbitrap pracoval v módu v normálním hmotnostním rozmezí (m/z 50–2000). Jako matrice byla použita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB).

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

Absorpční UV/VIS spektra byla měřena na spektrofotometru Hewlett-Packard 8453 spektrofotometru.

Body tání byly stanoveny na Koflerově bloku a nebyly korigovány.

Pro elektrochemická měření v nevodném prostředí byl použit roztok acetonitrilu obsahující 0,1M tetrabutylamonium hexafluorofosfát (Bu_4NPF_6) (od Sigma-Aldrich). Všechna voltametrická měření byla prováděna v elektrochemické cele s tří-elektrodovým systémem, kde jako pracovní byla použita elektroda ze skelného uhlíku o průměru 3 mm (Metrohm Autolab B.V.), dále nasycená kalomelová elektroda s můstkem jako referentní elektroda, a pomocná elektroda, která byla tvořena platinovým plíškem. Jako měřicí techniky byly použity

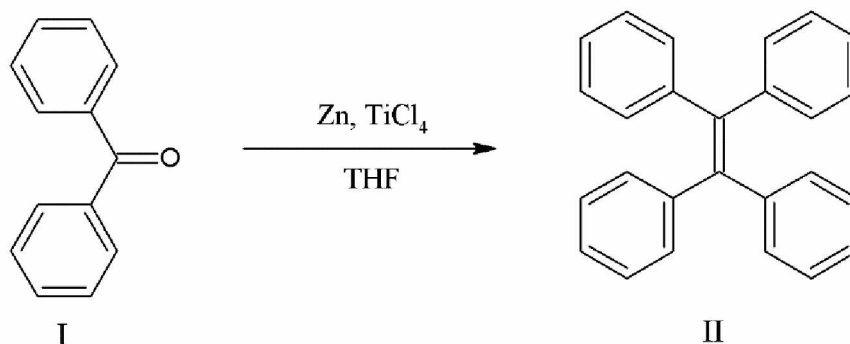
cyklická voltametrie a voltametrie s rotační diskovou elektrodou. Všechna měření byla prováděna na přístroji PGSTAT 128 N (AUTOLAB, Metrohm Autolab B.V., Utrecht, Nizozemí) ovládaném pomocí softwaru NOVA 1.11

Krystalografická data od monokrystalů sloučeniny XIIIb byla naměřena na difraktometru Nonius Kappa CCD s plošným detektorem, MoK α zdrojem a grafitovým monochromátorem, a to na skleněném vlákne v inertním oleji, při vlnové délce 0,71073 Å a 150 K. Redukce dat byla provedena pomocí DENZO-SMN. [75] Korekce na absorpci byly provedeny za použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu. [76] Struktury byly vyřešeny přímými metodami (SIR92 [77]) při upřesňování pomocí metody SHELXL97 [78] (F 2 metodou nejmenších čtverců) byly použity všechny reflexe.

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 APEX3 v2016.5-0 (Bruker AXS).[79]

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 $H_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}$ pro arylové skupiny a $H_{iso}(H) = 1,5 U_{eq}$ 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. 34 DFT výpočty byly provedeny programem Gaussian 16 [80] metodou B3LYP/6-31+G*

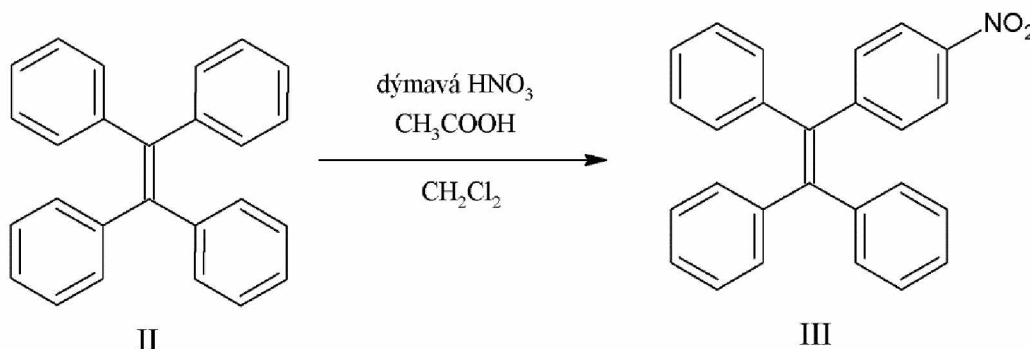
2.1.1. Příprava tetrafenylethylenu (I) [81]



Do vysušené baňky opatřené zpětným chladičem byl navážen práškový zinek (7,18 g; 110 mmol) a aparatura byla evakuována a zpětně naplněna argonem. Po kapkách bylo přidáno 80 ml suchého THF a obsah byl míchán při 0 °C po dobu 10 minut. Do roztoku bylo přidáno po kapkách (6 ml; 54,9 mmol) TiCl_4 , který byl přikapáván po dobu 30 minut. Směs poté byla 2 hodiny refluxována. Benzofenon **I** (5 g; 27,6 mmol) byl po rozpuštění v 20 ml suchého THF přikapán do směsi, která byla následně refluxována do druhého dne. Reakce byla ukončena přidávkem 5% NH_4Cl a extrahována 2×200 ml EtOAc. Organické části byly spojeny a vysušeny Na_2SO_4 . Rozpouštědlo bylo následně odpařeno a produkt byl promyt ethanolem a zfiltrován na fritě. Bylo připraveno 8,16 g (89 %) tetrafenylethylenu (**II**). Bod tání 222–224 °C (lit. [82] 222–224 °C)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,15–7,10 (m, 12H), 7,08–7,04 (m, 8H) ppm. (v souladu s lit. [82])

2.1.2. Příprava 4-nitrotetrafenylethylenu (III)

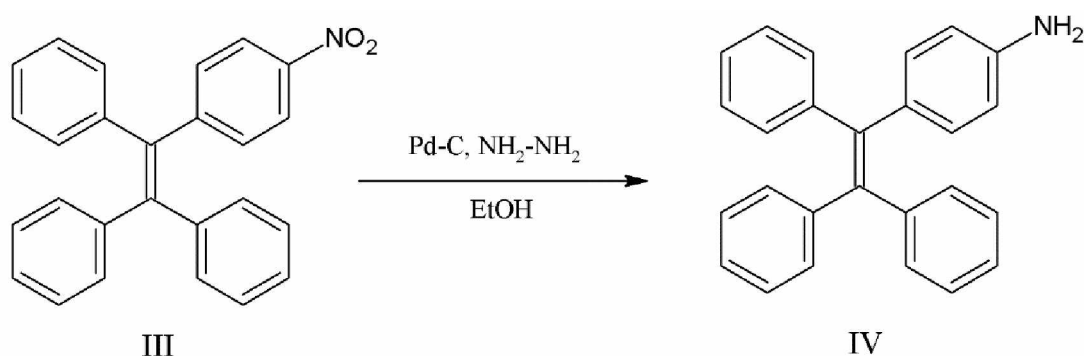


(8,36g; 0,025mol) TFE (**II**) bylo rozpuštěno v 5,9 ml (4 ekv.; 0,1mol) ledové CH_3COOH a 253 ml CH_2Cl_2 . Směs byla míchána a ochlazena na teplotu -15 °C směsí led/aceton. Do směsi bylo pipetováno po kapkách 2,5 ml (2 ekv.; 0,061 mol) dýmavé kyseliny dusičné. Reakce

byla míchána za chlazení po dobu 1,5 hodiny. Konec reakce byl určen pomocí TLC chromatografie 20:1 DCM:EtOAc. Reakce byla ukončena vylitím do vody a extrahována 3× vodou. Organická fáze byla vysušena Na₂SO₄ a odpařena. Byly získáno 6,51 g (77 %) zářivě žlutého prášku produktu **III**. Bod tání 75–78 °C (lit. [83] 75–78 °C), R_f 0,78

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,95 (d, *J* = 8,64 Hz, 2H), 7,19–7,08 (m, 11H), 7,04–6,97 (m, 6H) ppm. (souhlasí s lit.[83])

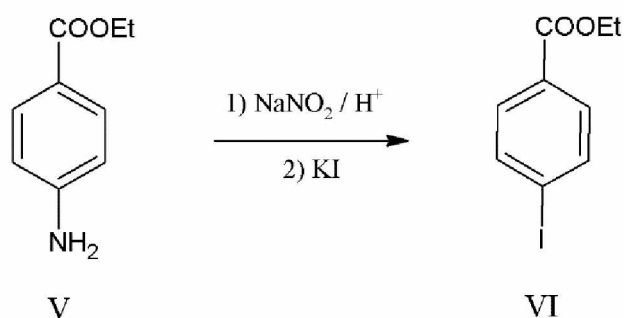
2.1.3. Příprava 4-aminotetrafenylethylenu (**IV**) [84]



Do baňky bylo naváženo (2,51 g; 6,7 mmol) 4-nitrotetraferylene (**III**), (200 mg) 10% Pd-C a (10,8 ml; 0,2 mol) 80% hydrazin monohydrátu a k tomu bylo přidáno 200 ml EtOH. Reakce byla míchána 12 minut za laboratorní teploty a poté refluxována 3 hodiny. Po zchladnutí do směsi bylo přilito 60 ml CH₂Cl₂ a roztok byl zfiltrován přes celit. Filtrát byl odpařen, opět rozpuštěn ve 100 ml CH₂Cl₂ a 3× extrahován 50 ml vody. Organické vrstvy byly odděleny a spojeny. Spojené vrstvy byly vysušeny Na₂SO₄ a odpařeny. Surová směs byla přečištěna sloupcovou chromatografií 10:1 (DCM:EtOAc). Byl získán produkt **IV** 1,6 g (70 %) ve formě prášku béžovo-oranžové barvy. Bod tání 202–203 °C (lit. [85] 202,1–203,4 °C). R_f 0,64

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,14–6,98 (m, 15H), 6,80 (d, *J* = 8,4Hz, 2H), 6,41 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 3,57 (s, 2H) ppm. (v souladu s lit. [86])

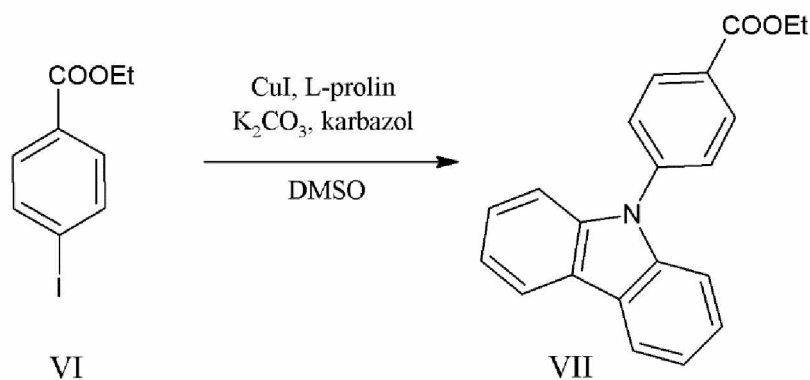
2.1.4. Příprava ethyl-4-jodbenzoátu (VI)



V kádince byl rozpuštěn ethyl-4-aminobenzoát (**V**) (14 g, 85 mmol) v 85 ml vody a 12 ml koncentrované H_2SO_4 . Po kapkách byl do směsi za míchání přidán rozpuštěný NaNO_2 (5,95 g, 87 mmol) ve 20 ml vody, tak aby teplota směsi v kádince nepřesáhla $5\text{ }^\circ\text{C}$. Směs byla míchána 15 minut a následně byla přidávána amidosulfonová kyselina do negativní reakce na jodidškrobovém indikátoru. Směs byla zfiltrována a postupně byl přikapán roztok KI (22,1 g; 129 mmol), ve 42 ml 1M H_2SO_4 . Směs byla míchána 20 minut, poté byl přidán EtOAc. Směs byla 1× extrahována vodným roztokem Na_2SO_3 a 3× EtOAc. Spojené organické frakce byly vysušeny a odpařeny. Surový produkt byl přečištěn chromatografií (DCM). Bylo získáno 14,68 g (63 %) měděně zbarvené kapaliny ethyl-4-jodbenzoátu (**VI**). Rf 0,72

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,80 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,75 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 4,37 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H), 1,39 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H) ppm. (v souladu s lit. [87])

2.1.5. Příprava ethyl-4-(9H-karbazol-9-yl)benzoátu (VII)



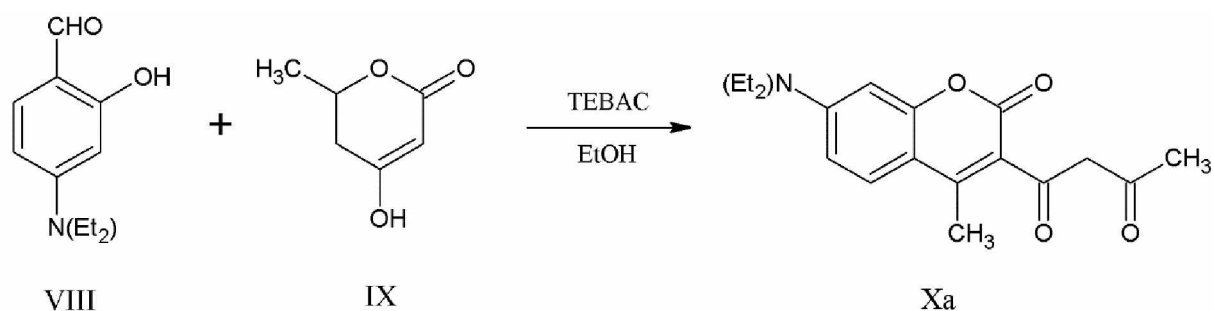
Do suché baňky bylo předloženo (6 g, 22 mmol) výchozí látky **VI**, (0,33 g, 29 mmol) K_2CO_3 , (336 mg, 2,92 mmol) L-prolinu, (3,64 g, 22 mmol) karbazolu a (275,28 mg, 1,45 mmol) CuI.

Baňka byla evakuována a zpětně naplněna argonem. Přes septum bylo stříkačkou vstříknuto 50 ml DMSO a reakce byla probublávána 30 minut argonem a poté zahřívána na 170 °C po 9 hodin. Po zchlazení byla směs vylita do vody a extrahována 100 ml EtOAc. Organická vrstva byla promyta střídavě 3× 60 ml vody a 3× 60 ml solanky. Surový produkt byl přečištěn chromatograficky (DCM). Bylo získáno 3,65 g (53 %) bílé krystalické látky **VII**. Bod tání 89–93 °C (lit. [88] 94–95 °C), Rf 0,56

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,29 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 8,15 (d, $J = 7,72$ Hz, 2H), 7,98 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,47 (d, $J = 8,12$ Hz, 2H), 7,42 (td, $J = 1,1$ Hz, $J = 6,9$ Hz, 2H), 7,31 (td, $J = 1,2$ Hz, $J = 7,84$ Hz, 2H), 4,45 (q, $J = 7,2$ Hz, 2H), (t, $J = 7,2$ Hz, 3H) ppm. (v souladu s lit [88])

2.2. Příprava diketonů (VIIa–VIIc)

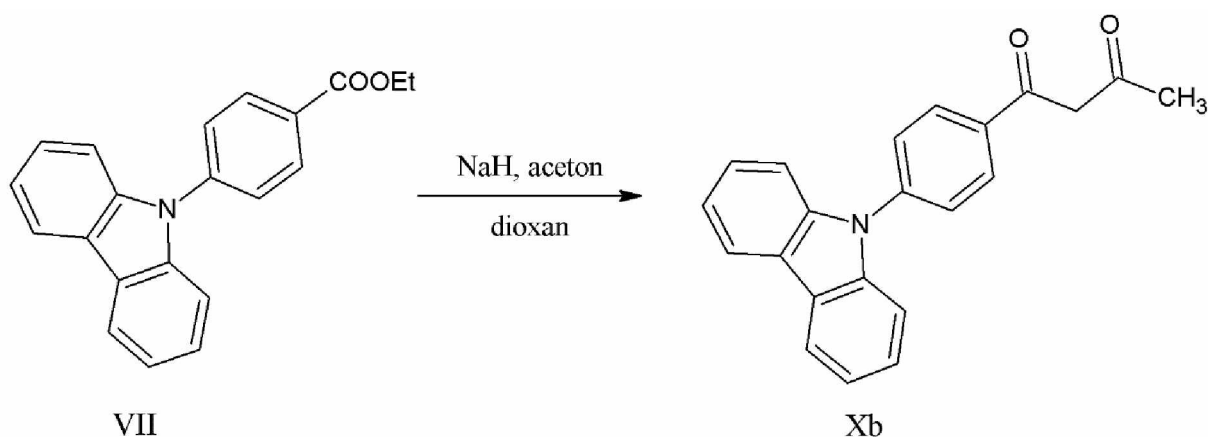
2.2.1. Příprava 1-[7-(diethylamino)-4-hydroxy-2-oxo-2H-chromen-3-yl]butan-1,3-dionu (**Xa**) [89]



Do baňky bylo naváženo (5,04 g; 0,026 mol) 4-(diethylamino)-2-hydroxybenzaldehydu (**VIII**), (7,72 g; 61 mmol) 4-hydroxy-2H-pyran-2-onu (**IX**) a (2 g; 8,8 mmol) benzyltriethylamonium-chlorid (TEBAC). Komponenty byly rozpuštěny v 80 ml ethanolu a směs byla refluxována do druhého dne. Vyloučená látka byla zfiltrována na fritě a přečištěna rekrystalizací z ethanolu. Bylo získáno 4,24 g (67 %) jasně oranžových krystalů látky **Xa**. Bod tání 150–156 °C je v souladu s literaturou [89].

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 16,25 (s, 1H, OH), 8,50 (s, 1H), 7,39 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 6,98 (s, 1H), 6,62 (dd, $J = 8,9$ Hz; 2,4 Hz, 1H), 6,48 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H), 3,46 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 2,21 (s, 3H), 1,24 (t, $J = 7,2$ Hz, 6H) ppm. (v souladu s literaturou [89])

2.2.2. Příprava 1-[4-(9*H*-karbazol-9-yl)fenyl]butan-1,3-dionu (**Xb**)



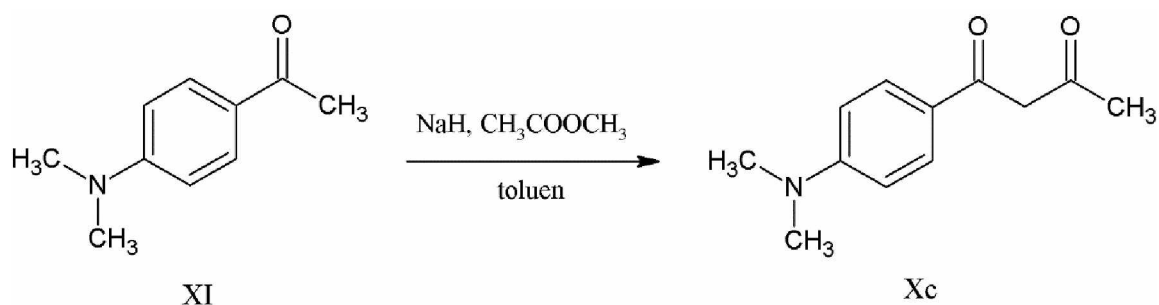
Do vysušené aparatury bylo předloženo (3,18 g, 10 mmol) výchozího esteru **VII**, (0,73 g, 3 ekv.) NaH. Aparatura byla 3× evakuována a naplněna argonem a po kapkách bylo přidáno 60 ml suchého dioxanu a suchý aceton (1,49 ml, 2 ekv.). Reakce byla iniciována malou kapkou ethanolu a zahřívána na 50 °C. Došlo ke zhoustnutí směsi a bylo přidáno dalších 30 ml dioxanu. Reakční směs byla míchána za laboratorní teploty do druhého dne a do aparatury zchlazené ledem bylo přikapáno 6 ml CH₃COOH. Reakce byla ukončena přidavkem 50 ml vody a roztok extrahován 50 ml EtOAc. Organická vrstva byla promyta 3× 50 ml vody, vysušena Na₂SO₄ a odpařena. Surový produkt byl rozpuštěn v DCM a nerozpustná část byla odfiltrována. Filtrát byl přečištěn chromatografií 20:1 (DCM:EtOAc). Bylo získáno 540 mg (16 %) práškového produktu **Xb**. Bod tání 156–160 °C, R_f 0,75

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 16,28 (s, 1H), 8,21 (t, *J* = 9,2 Hz, 4H), 7,76 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,55 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H), 7,50 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H), 7,39 (t, *J* = 6,9 Hz, 2H), 6,34 (s, 1H), 2,33 (s, 3H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 194,03; 182,47; 141,56; 140,42; 133,60; 128,87; 126,79; 126,32; 123,92; 120,67; 120,59; 109,91; 96,93; 26,05 ppm.

HRMS (MALDI) *m/z*: pro C₂₂H₁₇NO₂ vypočteno [M+H]⁺ 327,12593; nalezeno [M+H]⁺ 327,12675.

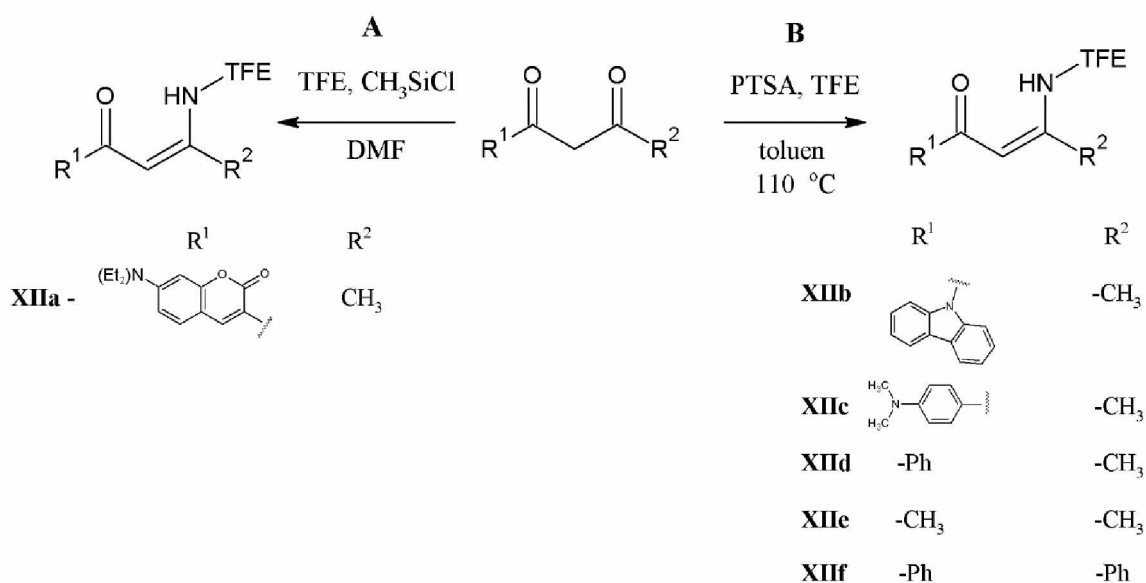
2.2.3. Příprava 1-[4-(dimethylamino)fenyl]butan-1,3-dionu (Xc)



Do vysušené aparatury byl předložen NaH (1,44 g, 60 mmol). Soustava byla 3× evakuována a naplněna argonem, poté byl přidán keton **XI** (3,26 g, 20 mmol) a soustava byla opět 3× evakuována a naplněna argonem. Bylo přidáno 60 ml suchého toluenu a reakce byla iniciována zahřátím, kdy došlo ke změně barvy roztoku z bílé na světle žlutou. Do směsi byl po kapkách přidán suchý methylacetát (2,97 g, 40 mmol) a následně byla směs refluxována 4 hodiny. Roztok byl ochlazen a bylo přikapáno 15 ml kyseliny octové a poté přidáno 20 ml vody. Směs byla extrahována EtOAc a 3× promyta vodou. Organické vrstvy byly spojeny, vysušeny Na_2SO_4 a odpařeny. Surový produkt ve formě tmavého oleje byl přečištěn opakovanou chromatografií 1) 10:1 (DCM:EtOAc); 2) gradientová eluce 40:1→20:1 (DCM:EtOAc). Bylo získáno 885 mg (21 %) pevné látky **Xc**. Bod tání 113-115 °C, (lit. [90] 114–116 °C), Rf 1) 0,66 2) 0,45→0,62

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 16,50 (s, 1H), 7,82 (d, $J = 6,7$ Hz, 2H), 6,73 (d, $J = 6,8$ Hz, 2H), 6,08 (s, 1H), 3,06 (s, 6H), 2,14 (s, 3H) ppm. (v souladu s lit. [91])

2.3. Obecný postup přípravy enaminonů (XIIa-f)



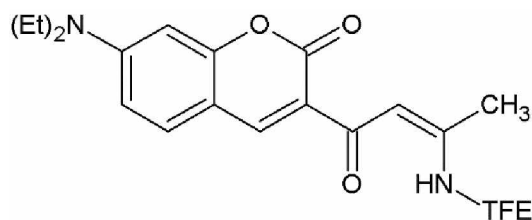
Metoda A

Do vysušené šroubovací lahvičky byla předložena diketon **Xa** a 4-aminotetrafenylethylen (**IV**) (1 ekv.) a lahvička byla naplněna argonem. Stříkačkou bylo přidáno trimethylsilylchlorid (10 ekv.) a rozpouštědlo DMF (3 ml/0,5 mmol). Směs byla míchána 2 dny při laboratorní teplotě a poté ukončena přidávkem nasyceného vodného roztoku K₂CO₃. Vyloučená látka byla odsáta na fritě a vysušena. Surový produkt byl přečištěn chromatograficky.

Metoda B

Do baňky byl navážen příslušný diketon **Xb-f**, 4-aminotetrafenylethylen (**IV**) (1,1 ekv.) a katalytické množství PTSA. Bylo přidáno rozpouštědlo toluen (1 mmol/15 ml) a baňka byla míchána do druhého dne pod zpětným chladičem při 110 °C. Poté bylo rozpouštědlo odpařeno a směs přečištěna chromatograficky.

2.3.1. Příprava 7-Diethylamino-3-(3-(4-(1,2,2-trifenylethenyl)fenyl)but-2-enoyl)-2H-chromen-2-onu (XIIa)



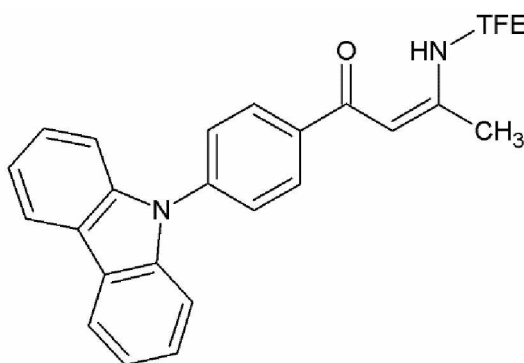
XIIa

Metoda A

Bylo použito (150 mg; 0,5 mmol) diketonu **Xa**. Chromatografie (20:1 DCM:EtOAc). Bylo získáno 0,27 g (86 %) oranžového prášku produktu **XIIa**. Bod tání 232-234 °C (lit. [89] 220,7–224,8 °C), Rf 0,45

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 13,23 (s, 1H); 8,51 (s, 1H); 7,39 (d, *J* = 8,9 Hz, 1H); 7,16–6,98 (m, 17H); 6,92–6,86 (m, 2H); 6,61–6,58 (m, 2H); 6,49 (d, *J* = 2,3 Hz, 1H); 3,45 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H); 2,12 (s, 3H); 1,22 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H) ppm. (v souladu s lit.[89])

2.3.2. Příprava 1-(4-(9H-karbazol-9-yl)fenyl)-3-((4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)amino)butan-1-onu (XIIb)



XIIb

Metoda B

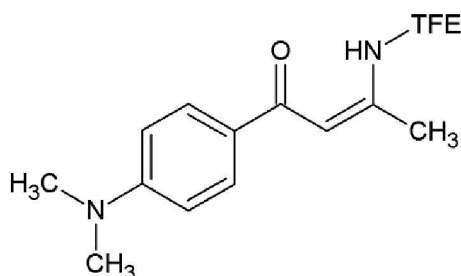
Bylo použito (494 mg, 1,5 mmol) diketonu **Xb**. Chromatografie s gradientovou elucí (DCM→40:1 DCM:EtOAc). Výtěžek reakce je 748 mg (75 %) světle žlutého práškového produktu **XIIb**. Bod tání 120–123 °C, Rf 0,74→0,82

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 13,13 (s, 1H), 8,14 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,64 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,48 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 7,42 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H), 7,30 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H) 7,00-7,17 (m, 17H), 7,94 (d, 8,4 Hz, 2H) 5,93 (s, 1H), 2,16 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 187,39$; 162,49; 143,71; 143,61; 143,49; 141,64; 141,51; 140,66; 140,14; 138,94; 136,83; 132,28; 131,47; 131,43; 128,84; 127,92; 127,82; 126,77; 126,69; 126,63; 126,19; 123,79; 123,74; 120,49; 120,36; 110,01; 94,47; 20,69 ppm.

HRMS (MALDI) m/z : pro $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}$ vypočteno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 657,29004; $[\text{M}+\text{Na}]$ 679,27198; nalezeno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 657,28963; $[\text{M}+\text{Na}]$ 679,27180.

2.3.3. Příprava 1-(4-(dimethylamino)fenyl)-3-((4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)amino)but-2-en-1-onu (XIIc)



XIIc

Metoda B

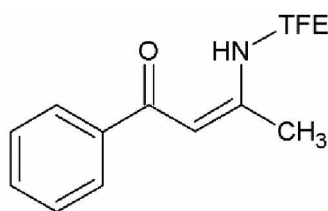
Do reakce bylo použito 436 mg (2,12 mmol) diketonu **Xc**. Chromatografie (40:1 DCM:EtOAc). Bylo získáno 798 mg (70 %) světle žlutého práškového produktu **XIIc**. Bod tání 209–211 °C, R_f 0,47

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 12,98 (s, 1H), 7,85 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 7,00-7,16 (m, 15H), 6,97 (d, 8,4 Hz, 2H) 6,88 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 6,68 (d, 8,9 Hz, 2H), 5,82 (s, 1H), 3,03 (s, 6H), 2,11 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 207,01$; 188,03; 159,94; 152,46; 143,79; 143,75; 143,61; 141,28; 140,47; 140,34; 137,61; 132,13; 131,50; 131,45; 128,97; 127,86; 127,78; 127,63; 126,67; 126,57; 123,23; 111,13; 94,05; 94,02; 40,30; 31,10; 20,78 ppm.

HRMS (MALDI) m/z : pro $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}$ vypočteno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 535,27494; $[\text{M}+\text{Na}]$ 557,25688; nalezeno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 535,27439; $[\text{M}+\text{Na}]$ 557,25684.

2.3.4. příprava 1-fenyl-3-((4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)amino)but-2-en-1-onu (XIIId)



XIIId

Metoda B

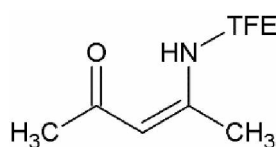
Bylo použito (324 mg; 2 mmol) benzoylacetonu (**Xd**). Chromatografie (20:1 DCM:EtOAc). Produkt **XIIId** byl získán ve výtěžku 0,84 g (86 %) ve formě nažloutlého prášku. Bod tání 163–166 °C, Rf 0,83

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 13,06 (s, 1H); 7,89 (dd, J = 1,4 J = 7,72 Hz 2H); 7,48–7,38 (m, 3H); 7,15–6,98 (m, 17H); 6,90 (d, J = 8,44 Hz, 2H); 5,85 (s, 1H); 2,11 (s, 3H); ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 188,62; 161,98; 143,68; 143,60; 143,47; 141,52; 141,25; 140,14; 140,11; 136,94; 132,19; 131,42; 131,40; 130,99 128,38; 127,88; 127,78; 127,15; 126,72; 126,63; 123,64; 94,54; 94,52; 20,61; ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{NO}$ vypočteno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 492,23219; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 514,21414; nalezeno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 492,23313; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 514,21524.

2.3.5. příprava 4-((4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)amino)pent-2-en-2-onu (XIIe)



XIIe

Metoda B

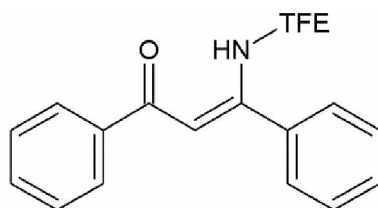
Do reakce bylo použito (0,206 ml; 2 mmol) acetylacetonu (**Xe**). Chromatografie (20:1 DCM:EtOAc). Produkt **XIIe** byl získán ve výtěžku 0,62 g (72 %) ve formě žlutohnědé krystalické látky. Bod tání 125–129 °C, Rf 0,59

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 12,43 (s, 1H); 7,07–7,15 (m, 9H); 7,00–7,07 (m, 6H); 6,98 (d, J = 8,4 Hz, 2H); 6,83 (d, J = 8,4 Hz, 2H); 5,15 (s, 1H); 2,07 (s, 3H); 1,95 (s, 3H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 196,10; 160,01; 143,67; 143,59; 143,48; 141,38; 140,99; 140,14; 137,03; 132,10; 131,38; 127,83; 127,75; 126,66; 126,59; 123,60; 97,86; 29,29; 29,26; 20,00; ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{NO}$ vypočteno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 430,21654; $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 452,19849; $[\text{M}+\text{K}]^+$: 468,17242; nalezeno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 430,21729; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 452,19953; $[\text{M}+\text{K}]^+$ 468,17339.

2.3.6. příprava 1,3-difenyl-3-((4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)amino)prop-2-en-1-onu (XIIIf)



VIIIf

Metoda B

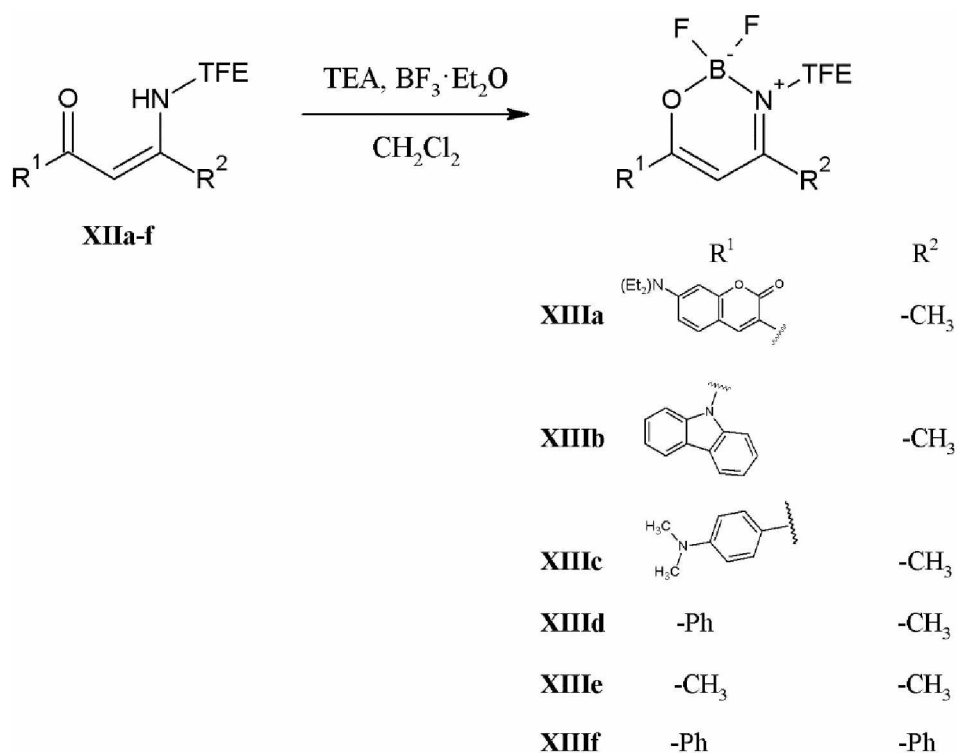
Bylo použito (427 mg; 2 mmol) diketonu **Xf**. Reakce byla míchána při 110 °C po dobu 5 dní. Chromatografie (4:1 DCM:EtOAc). Produkt (**XIIIf**) byl získán ve výtěžku 0,39 g (35 %) ve formě medově zlatých krystalů. Bod tání 83-86 °C, R_f 0,90

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 12,83 (s, 1H); 7,94 (d, J = 5,8 Hz) 7,50–7,41 (m, 3H); 7,39–7,30 (m, 5H); 7,12–7,05 (m, 10H), 7,00–6,96 (m, 5H) 6,74 (d, J = 6,6 Hz, 2H); 6,51 (d, J = 6,7 Hz, 2H); 6,05 (s, 1H) ppm.

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 189,66; 161,37; 143,79; 143,72; 143,53; 141,08; 140,30; 140,00; 139,76; 137,78; 135,86; 131,83; 131,44; 131,40; 129,79; 128,60; 128,48; 127,81; 127,77; 127,74; 127,36; 126,60; 126,53; 122,49; 97,09 ppm.

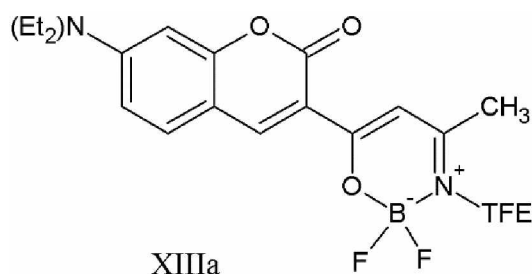
HRMS (MALDI, m/z): pro $\text{C}_{41}\text{H}_{31}\text{NO}$ vypočteno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 554,24784; $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 576,22979; nalezeno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 554,24854; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 576,23053.

2.4. Obecný postup přípravy oxazaborinu (XIIIa-g)



Do suché baňky byl navážen výchozí enaminon (**XIIa-f**). Po uzavření septem byla baňka propláchnuta argonem. Stříkačkou byl přidán suchý CH₂Cl₂ (7 ml/mmol) a TEA (2 ekv.). Po malých částech byl přidáván stříkačkou BF₃·Et₂O (48% etherát, 3 ekv.). Roztok je míchán za laboratorní teploty do druhého dne. Směs byla odpařena, opět rozpuštěna v DCM a 3× extrahována vodou. Organická vrstva byla vysušena Na₂SO₄ a odpařena. Odparek byl přečištěn pomocí chromatografie.

2.4.1. 6-(7-Diethylamino-2-oxo-2H-chromen-3-yl)-3-(4-(1,2,2-trifenylethenyl)fenyl)-2,2-difluor-4-methyl-1,3,2λ⁴-oxazaborin (**XIIIa**)



Připraveno z (0,27 g; 0,43 mmol) výchozí látky **XIIa**. Extrakce byla provedena 6× ve 25 ml vody. Sloupcová chromatografie (4:1 DCM:EtOAc). Dále byla provedena rekrystalizace

z toluenu. Bylo získáno 0,06 g (21 %) jasně oranžového prášku produktu **XIIIa**. Bod tání 284–287 °C (lit [89] 279,6–281,3 °C), Rf 0,93

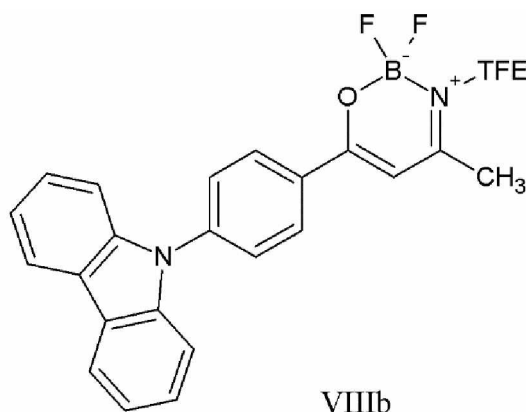
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8,70 (s, 1H); 7,42 (d, J = 7,0 Hz, 1H); 7,16–7,95 (m, 20 H); 6,65 (d, J = 7,2 Hz, 2H); 6,49 (s, 1H); 3,46 (q, J = 5,6 Hz, 4H); 2,00 (s, 3H); 1,25 (t, J = 5,4 Hz, 6H) ppm. (v souladu s lit. [89])

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ = -135,6 (m, J = 11,3 Hz) ppm.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ = 0,54 (t, J = 14,4 Hz) ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_3$ vypočteno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 679,29381; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 701,27575; $[\text{M}-\text{F}]^+$ 659,28758; nalezeno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 679,29519; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 701,27699; $[\text{M}-\text{F}]^+$ 659,28860.

2.4.2. 6-(4-(9H-karbazol-9-yl)fenyl)-2,2-difluor-4-methyl-3-(4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)-2H-1,3,2λ⁴-oxazaborin (**XIIIb**)



Do reakce bylo použito 691 mg (1,05 mmol) výchozí látky **XIIIb**. V reakční směsi byl vyloučen pevný podíl, který byl oddělen filtrací a filtrát byl odpařen. Chromatografie (DCM). Bylo obdrženo 196 mg (26 %) žlutého prášku produktu **XIIIb**. Bod tání 193–196 °C, Rf 0,78

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 8,21 (d, 8,6Hz, 2H), 8,15 (d, 7,7Hz, 2H), 7,71 (d, 8,5Hz, 2H) 7,53–7,39 (m, 4H), 7,32 (t, J = 7,7Hz, 2H), 7,19–6,96 (m, 19H), 6,26 (s, 1H), 2,06 (s, 3H) ppm.

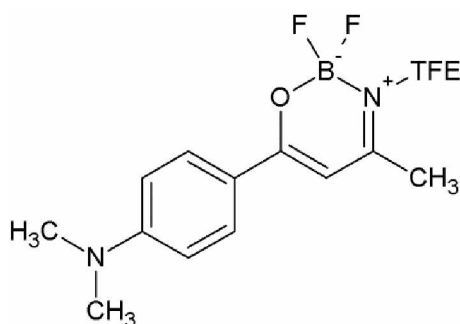
^{11}B NMR (128 MHz CDCl_3) δ = 1,05 (br t)

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ = -135,0 (br m)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ =171,90; 169,68; 144,14; 143,63; 143,39; 143,02; 142,10; 141,69; 140,36; 140,14; 138,05; 132,35; 131,74; 131,51; 131,49; 131,41; 129,28; 127,98; 127,87; 127,79; 126,88; 126,84; 126,78; 126,36; 125,45; 123,97; 120,74; 120,60; 109,93; 95,93; 53,57; 21,91ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro $\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$ vypočteno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 705,28833; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 727,27027; $[\text{M}-\text{F}]^+$ 685,28210; nalezeno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 705,28338; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 727,26984; $[\text{M}-\text{F}]^+$ 685,28181.

2.4.3. 4-(2,2-difluor-4-methyl-3-(4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)-2H-1,3,2 λ^4 -oxazaborin-6-yl)-N,N-dimethylanilin (XIIIc)



XIIIc

Připraveno ze 776 mg (1,45 mmol) látky **XIIIc**. Chromatografie (DCM). Bylo obdrženo 537 mg (63 %) žlutého prášku produktu **XIIIc**. Bod tání 287-289 °C, R_f 0,55

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 7,88 (d, 9 Hz, 2H), 7,18–6,94 (m, 19H), 6,67 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 6,02 (s, 1H), 3,07 (s, 6H), 1,94 (s, 3H) ppm.

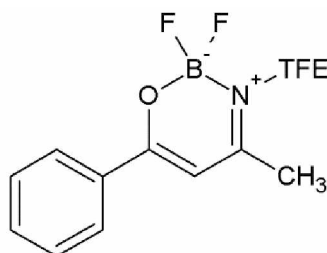
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ =171,50; 169,83; 153,35; 143,71; 143,54; 143,44; 143,14; 141,76; 140,39; 138,76; 132,13; 131,51; 131,44; 129,73; 127,90; 127,82; 127,74; 126,77; 126,74; 126,72; 125,99; 119,82; 111,27; 93,28; 40,21; 21,71 ppm.

^{11}B NMR (128 MHz CDCl_3) δ = 1,02 (t, J = 15,3 Hz)

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ = -136,2 (m, J = 13,7 Hz)

HRMS (MALDI, m/z): pro $C_{38}H_{33}BF_2N_2O$ vypočteno $[M+H]^+$ 583,27323; $[M+Na]^+$ 605,25462; $[M-F]^+$ 563,26645; nalezeno $[M+H]^+$ 583,27268; $[M+Na]^+$ 605,25570; $[M-F]^+$ 563,26747.

2.4.4. 2,2-difluor-6-fenyl-4-methyl-3-(4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)-2*H*-1,3,2λ⁴-oxazaborin (XIIIId)



XIIIId

Bylo naváženo (0,82 g; 1,7 mmol) výchozí látky **XIIId**. Chromatografie (20:1 DCM:EtOAc). Byl obdržen nažloutle zbarvený prášek produktu **XIIIId** ve výtěžku 305 mg (34 %). Bod tání 248-252 °C, Rf. 0,76

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7,97 (d, J = 5,8, 2H); 7,52 (t, J = 5,9 Hz, 1H); 7,45 (t, J = 6,2 Hz, 2H); 7,00-7,15 (m, 17 H); 6,98 (d, J = 6,7 Hz, 2H); 6,17 (s, 1H); 2,05 (s, 3H) ppm.

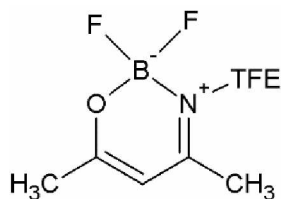
^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ = -135,00 (m, J = 11,0 Hz) ppm.

^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$) δ = 1,03 (t, J = 13,6 Hz) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 171,85; 170,82; 144,00; 143,60; 143,38; 143,01; 142,02; 140,15; 138,09; 133,25; 132,55; 132,27; 131,47; 131,39; 128,81; 127,94; 127,84; 127,76; 127,58; 126,84; 126,81; 126,78; 125,50; 95,77; 21,80 ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro $C_{36}H_{28}BF_2NO$ vypočteno $[M+Na]^+$ 562,21242; $[M-F]^+$ 520,22425; nalezeno $[M+Na]^+$ 562,21382; $[M-F]^+$ 520,22592.

2.4.5. 2,2-difluor-4,6-dimethyl-3-(4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)-2H-1,3,2λ⁴-oxazaborin (XIIIe)



XIIIe

Do reakce bylo použito (0,52 g; 1,21 mmol) látky **XIIIe**. Sloupcová chromatografie (10:1 DCM:EtOAc). Byl obdržen béžově zbarvený pevný produkt **XIIIe** ve výtěžku 0,2 g (34 %). Bod tání 220-223 °C, R_f 0,76.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 12,43 (s, 1H); 6,97–7,15 (m, 17H); 6,92 (d, J = 12,24 Hz, 2H); 5,49 (s, 1H); 2,16 (s, 3H); 1,86 (s, 3H) ppm.

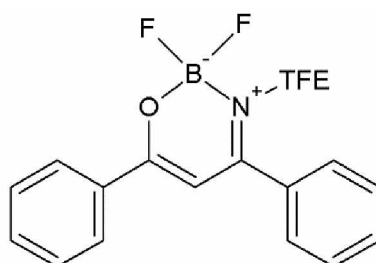
¹¹B NMR (128 MHz CDCl₃) δ = 0,7 (t, J = 15,0 Hz)

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ = -134,38 (m, J = 13,9 Hz)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 176,99; 171,58; 143,95; 143,58; 143,36; 142,99; 141,96; 140,11; 137,87; 132,23; 131,44; 131,37; 127,92; 127,82; 127,73; 126,82; 126,77 125,52; 98,89; 53,58; 23,00; 21,20 ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro C₃₁H₂₅BF₂NO vypočteno [M+H]⁺ 477,20700; [M-F]⁺ 458,20860; nalezeno [M+H]⁺ 477,20787; [M-F]⁺ 458,20930.

2.4.6. 2,2-difluor-4,6-difenyl-3-(4-(1,2,2-trifenylyl)fenyl)-2H-1,3,2λ⁴-oxazaborin (XIIIIf)



XIIIIf

Do reakce bylo naváženo (0,28 g; 0,5 mmol) výchozí látky **XIIIIf**. Jako rozpouštědlo byl použit suchý toluen (6 ml). Reakce byla míchána 3 dny při 80 °C. Sloupcová chromatografie

(DCM). Byl obdržen žluto-hnědý prášek produktu **XIII**f 0,15g (50 %). Bod tání 232-234 °C, Rf 0,64

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8,03 (d, J = 7,5 Hz, 2H); 7,56 (t, J = 7,24 Hz, 1H); 7,48 (t, J = 7,8 Hz, 2H); 7,42 (t, J = 7,3 Hz, 1H); 7,33 (t, J = 7,8 Hz, 2H); 7,23 (d, J = 7,48 Hz, 2H); 7,12–7,03 (m, 9H); 7,01–6,92 (m, 6H); 6,88 (s, 4H); 6,36 (s, 1H) ppm.

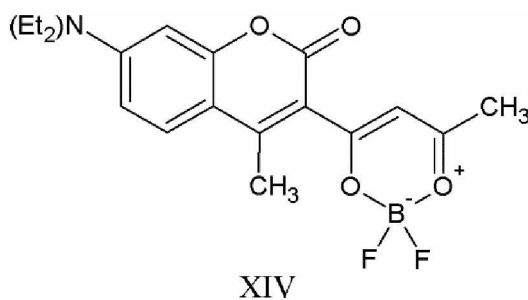
^{11}B NMR (128 MHz CDCl_3) δ = 1,37 (t, J = 14,3 Hz)

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ = -134,50 (m, J = 11,5 Hz)

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 172,09; 170,49; 143,85; 143,52; 143,36; 143,22; 142,82; 141,48; 139,86; 138,73; 135,06; 133,16; 132,78; 131,68; 131,36; 131,26; 130,47; 128,77; 128,66; 128,42; 127,78; 127,70; 127,65; 126,63, 126,57; 126,52, 126,30; 96,94; 53,45 ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{BF}_2\text{NO}$ vypočteno $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 624,22807; $[\text{M}-\text{F}]^+$ 582,23990; nalezeno $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 624,22942; $[\text{M}-\text{F}]^+$ 582,24087.

2.4.7. 3-(2,2-difluor-6-methyl-2H-1,3,2 λ^4 -dioxaborinu-4-yl)-2H-chromen-2-on (XIV)



Do reakce bylo použito (0,5 g; 1,66 mmol) výchozího diketonu **Xa**. Výtěžek reakce je 0,5 g (85 %) červeného prášku produktu **XIV**. Bod tání 272-275 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8,79 (s, 1H), 7,47 (d, J = 9,1Hz, 1H), 7,44 (s, 1H), 6,70 (dd, J = 2,4Hz, J = 9,1Hz, 1H), 6,48 (d, J = 2,1Hz, 1H), 3,52 (q, J = 7,1Hz, 4H), 1,29 (t, J = 7,1 Hz, 6H) ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{NO}_4$ vypočteno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 350,13697; $[\text{M}-\text{F}]^+$ 330,13074; nalezeno $[\text{M}+\text{H}]^+$ 350,13794; $[\text{M}-\text{F}]^+$ 330,13159.

2.5. Syntéza

2.5.1. Syntéza 4-aminotetrafenylethylenu

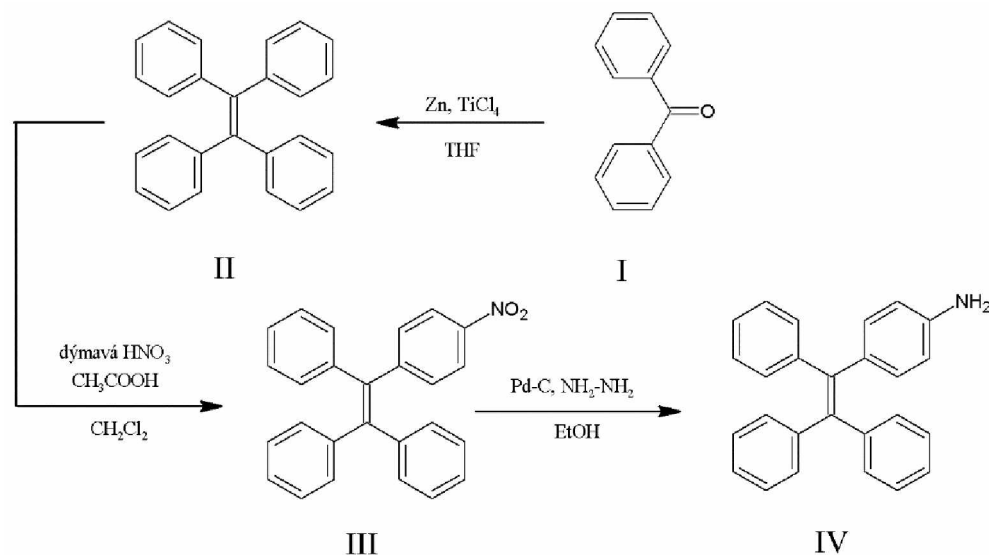


Schéma 1: Příprava 4-aminotetrafenylethylenu

Tetrafenylethylen (**II**), byl použit pro přípravu boron ketoiminátů ve formě amino-substituované formy 4-aminotetrafenylethylenu (**IV**). Příprava proběhla podle Schéma 1. Prvním krokem je syntéza samotného TFE (**II**), který byl připraven osvědčenou McMurryho reakcí benzofenonu (**I**) TiCl_4 s práškovým zinkem v THF (lit. [81]) Reakce probíhala velmi úspěšně ve výtěžku 89 %, kdy nebylo nutné produkt přečišťovat. Následná nitrace se ukázala být velmi problematická, ačkoli byla již popsána mnoha literárními zdroji. Vyzkoušené postupy jsou shrnuty v tabulce 2. Postupy 1–4 se ukázaly jako neúčinné, kdy výsledek reakce byl pouze výchozí TFE nebo směs produktů vícenásobné nitrace.

1. První pokusy byly provedeny literaturou [84] preferovanou metodou, rozpuštěním TFE v CH_2Cl_2 a byla přidána ledová CH_3COOH (4 ekv.), poté co se směs ochladila na $-15\text{ }^\circ\text{C}$, byla do roztoku přikapávána koncentrovaná HNO_3 (3ekv.). Po 15 minutách, byl roztok vylit do vody a došlo ke změně barvy ze zelené na žlutou. Po extrakci z CH_2Cl_2 a vysušení byly výsledky reakcí buď, že byly přítomny pouze výchozí látky nebo se vyskytovaly produkty vícenásobné substituce.[84]
2. Druhá metoda (lit. [92]) zahrnovala rozpuštění TFE v EtOAc , přídavek $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1,4 ekv.) a přidání $\text{CH}_3(\text{CO})_2\text{O}$ ve 2,8 ekv. Reakce byla míchána přes noc při $76\text{ }^\circ\text{C}$ a

druhý den ukončena přidavkem vody. Po extrakci z CH₂Cl₂ byl produkt vysušen a odpařen. I v tomto případě se jednalo pouze o výchozí látku.

3. Ve třetí metodě byla vyzkoušena nitrační směs. K TFE byl přidán NaNO₃ a H₂SO₄. Obsah baňky zčernal při prvním kontaktu H₂SO₄ s výchozí látkou.
4. Čtvrtá metoda (lit. [69]) byla vyzkoušena formou dvou rozdílných aduktů benzofenonu a 4-aminobenzofenonu. V případě, že by vznikl žádaný 4-aminotetrafenylethylen (**IV**), byly by přeskočeny dva reakční kroky. Byla použita smíšená McMurryho reakce způsobem totožným přípravě TFE tedy použitím Zn a TiCl₄ v CH₂Cl₂ s rozdílem, že zde byl přidán pyridin (0,4 ekv.) ještě před přidáním roztoku výchozích látek (benzofenonu a 4-aminobenzofenonu) v poměru 1,2:1 v CH₂Cl₂. Směs byla refluxována do druhého dne, kdy byla ukončena 10% K₂CO₃. Vzniklá sraženina byla odfiltrována, byla 3× provedena extrakce z vody a organická fáze byla vysušena a odpařena. Reakce se ukázala být neselektivní zastoupením více produktů ačkoli podle literatury měl vzniknout pouze jeden produkt.
5. Po sérii neúspěšných pokusů byla vylepšena první metoda použitím ledové CH₃COOH (4 ekv.) a HNO₃ dýmavé. Ukázalo se, že použití dýmavé kyseliny je stěžejní pro úspěch reakce. Sérií experimentů je vyzkoušeno, že pro obdržení produktu mononitrace je vhodné použití 2 ekvivalentů dýmavé HNO₃. Reakce je nutné sledovat na TLC, aby se předešlo vzniku vícenásobné nitraci produktů. Doba reakce se pohybuje od 0,5-1,5 hod.

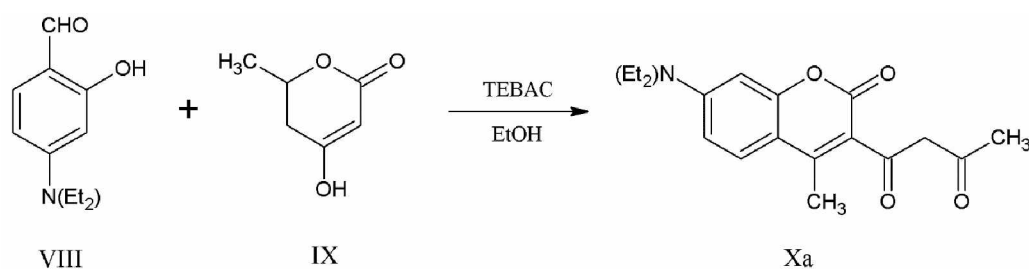
Tabulka 2: přehled metod nitrace TFE

metoda	Výchozí látka	Činidla	Rozpouštědlo	Produkt
1	TFE	CH ₃ COOH, HNO ₃ (65 %)	CH ₂ Cl ₂	Vícenásobná substituce nebo nezreagovalo
2	TFE	(CH ₃ CO) ₂ O, Cu(NO ₃) ₂	EtOAc	Nezreagovalo
3	TFE	H ₂ SO ₄ , NaNO ₃	–	Zčernalo
4	Benzofenon, 4-aminobenzofenon	Zn, TiCl ₄ , pyridin	THF	Směs produktů
5	TFE	CH ₃ COOH, HNO ₃ (dýmavá; 2 ekv.)	CH ₂ Cl ₂	4-nitrotetrafenylethylen

Po úspěšné přípravě 4-nitrotetrafenylethylenu (**III**) metodou 5 byla další reakcí transferhydrogenace Pd/C, kde zdrojem vodíku je hydrazin monohydrát. Tato reakce vedla k úspěšné přípravě 4-aminotetrafenylethylenu. (**IV**).

2.5.2. Syntéza diketonů

Diketon **XIIa** popsáný literaturou [89] byla připraven cyclizační reakcí z 4-(diethylamino)-2-hydroxybenzaldehydu (**VIII**), 4-hydroxy-2*H*-pyran-2-onu (**IX**). Pro přečištění diketonu byla potřeba rekrystalizace s velkou spotřebou rozpouštědla (120 ml EtOH/gram látky).



Příprava diketonu **XIIb** (Schéma 2) zahrnuje sled kroků, kde výchozí je zavedení halogenu do polohy 4, což bylo provedeno klasickou diazotací ethyl-4-aminobenzoátu (**V**) s následnou reakcí vzniklé diazoniové soli s KI. Bylo zjištěno, že část produktu (**V**) hydrolyzovala na kyselinu, která byla odstraněna chromatografií. Ethyl-4-jodbenzoát (**VI**) byl následně použit do mědi-katalyzované reakce Ullmanova typu, kde byl jako katalyzátor použit CuI a ligand L-prolin a byl úspěšně navázán karbazol za vzniku **VII**. V posledním kroku byl Claisenovou kondenzací navázán aceton **Xb**. Vedlejší produkt oddělený oddělený promytím surové reakční směsi DCM, byl při NMR prozkoumání identifikován jako 4-(9*H*-karbazol-9-yl) karboxylová kyselina. Podobné problémy byly pozorovány i při dalších Claisenových kondenzacích v lit. [93]

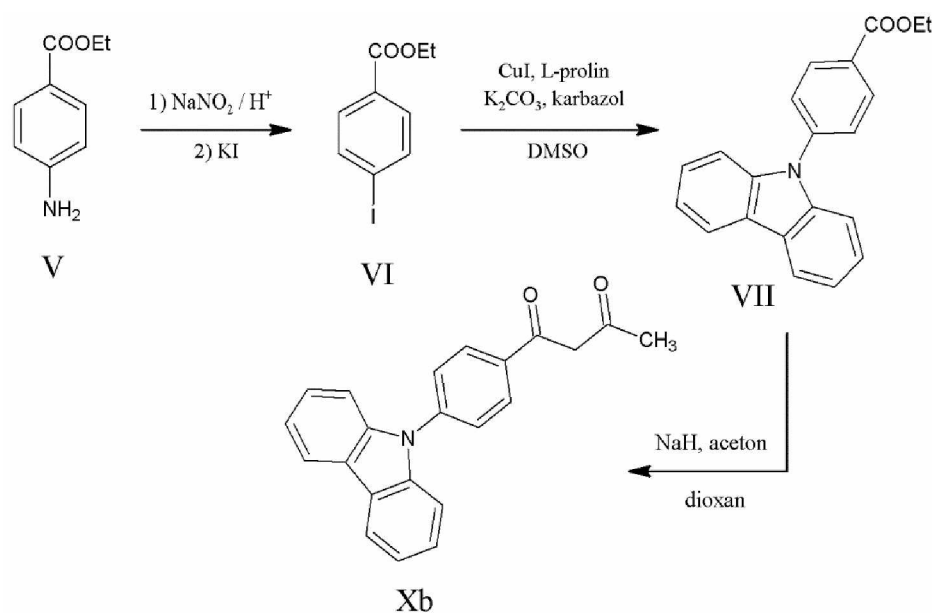
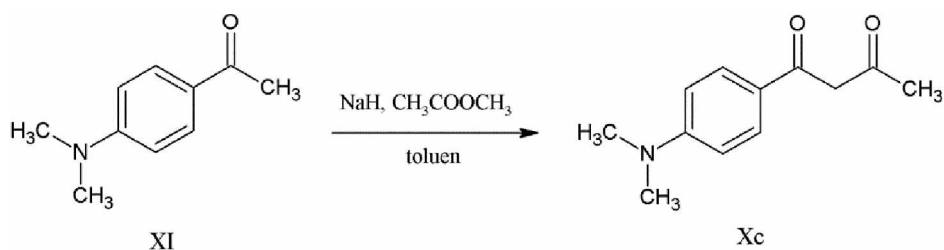


Schéma 2: příprava diketonu s karbazylovým substituentem

Diketon **XIIIc** byl připraven rovněž Claisenovou kondenzací, ale zde se vycházelo z dostupného ketonu **XI** a methylacetátu, který zde zastupuje ester.



2.5.3. Syntéza enaminonů

Syntéza enaminonu **XIIa-f** je stěžejní krok napojení TFE do připravované struktury TFE-oxazaborin. Pro efektivní syntézu enaminonu zde využito dvou metod A a B (Schéma 3). Metoda popsaná v literatuře Kaffexholli, 2018 [89] dosahuje u přípravy enaminonu **XIIa** výtěžků 12 %. Nově navržená metoda A, je úspěšně ověřena na diketonu **Xa**, kdy bylo použito CH_3SiCl v DMF za zisku produktu **XIIa** ve výtěžku reakce 86 %.

Pro další diketony **Xb-Xf** se ukázala jako vhodnější méně náročná metoda B, kde bylo použito katalytické množství PTSA a výtěžky produktů **Xb-Xe** byly obdobné (70-86 %). U dibenzoylmethanu **Xf** byla reakční doba z 24 hodin prodloužena na 6 dní, z důvodu nízké reaktivity diketonu **Xf** v porovnání s acetylacetonovým diketonem **Xe**. Výtěžek této reakce je nižší (35 %).

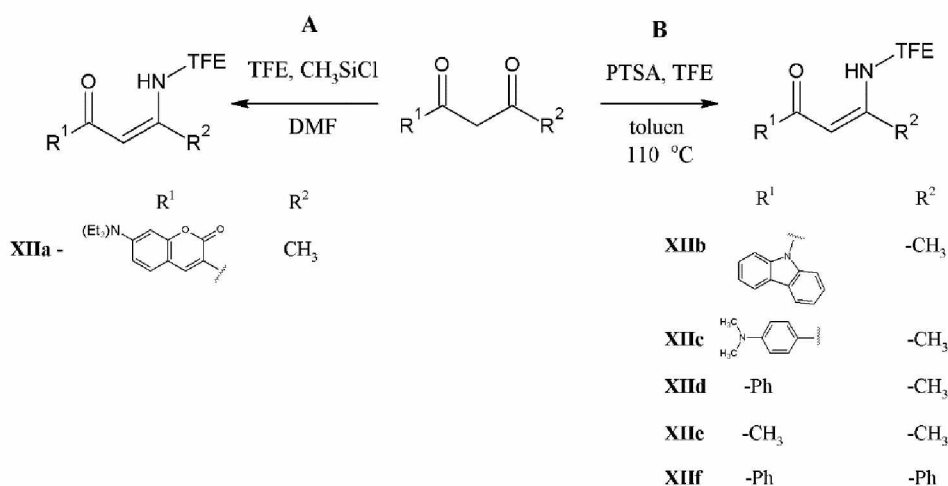
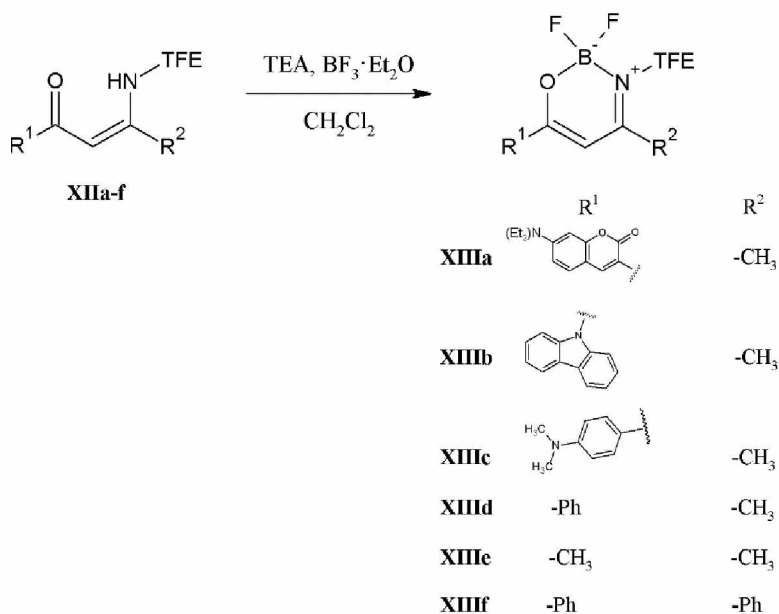


Schéma 3: metody A a B pro přípravu enaminonů

2.5.4. Syntéza oxazaborinového cyklu

Připravené enaminony **XIIa-f** byly cyklizovány za vzniku oxazaborinového kruhu etherátem fluoridu boritého. Osvědčeným postupem je přebytek BF_3 (3 ekv.) a báze (2 ekv.). Jako báze byl použit triethylamin neutralizující vznikající fluorovodík z fluoridu boritého. U sloučeniny **XIIIf** byl použit toluen místo DMF kvůli zrychlení reakce při zahřívání reakční směsi na $80\text{ }^\circ\text{C}$ (za laboratorní teploty probíhala velmi pomalu pravděpodobně ze sterických důvodů).



Při zkoumání vhodných metod přípravy oxazaborinového kruhu sloučeniny **XIIIa** byla vyzkoušena cesta obrácení pořadí sledu reakcí. Cyklizace diketonu **Xa** s etherátem fluoridu

boritého na diketonát **XIV** a pokus o jeho zreagování se 4-aminoTFE na **XIIIa**. Tato metoda však byla neúspěšná (Schéma 5).

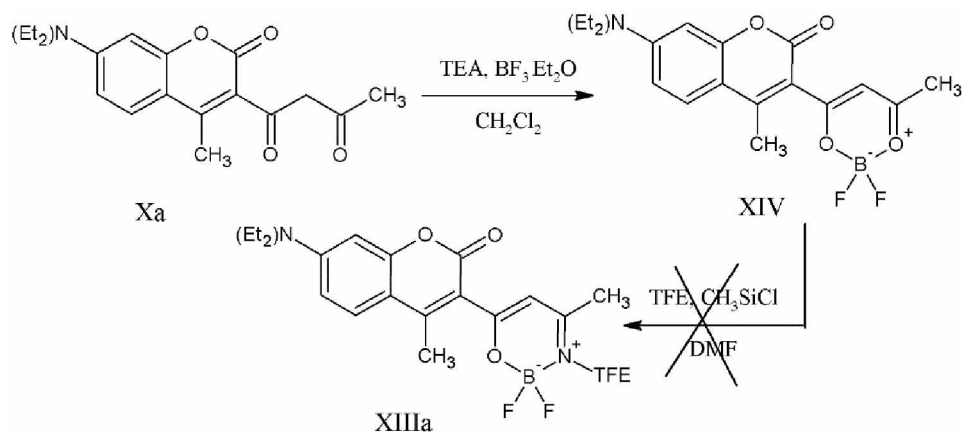


Schéma 4: Pokus o syntézu **XIIIa** přes diketonát **XIV**

2.6. Charakterizace připravených oxazaborinů

2.6.1. Strukturní analýza krystalu

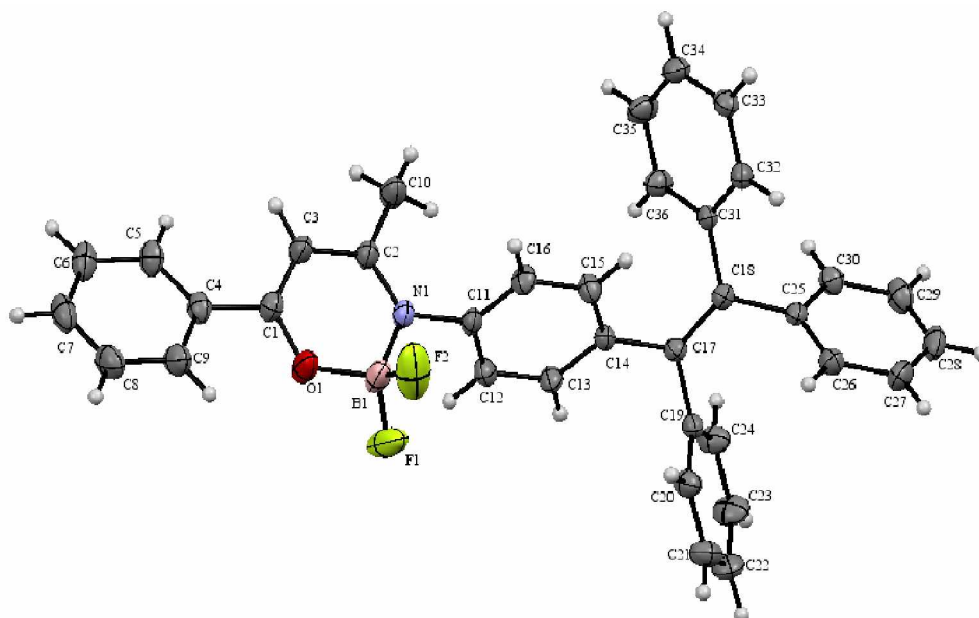
Struktura sloučenin **XIIIId** byla studována i v krystalickém stavu pomocí rentgenové difrakce (obrázek č. 12). Vybraná krystalografická data jsou shrnuta v Tabulce 3.

Tabulka 3: Vybraná krystalografická data	
Sloučenina	XIIIId
Sumární vzorec	C ₃₆ H ₂₈ BF ₂ NO
Krystalografická soustava	Monoklinická
Grupa symetrie	P 1 21/n 1
Parametry elementární buňky	
a (Å)	17,2504(7)
b (Å)	9,2904(4)
c (Å)	17,7523(7)
α (°)	90
β (°)	95,249(2)
γ (°)	90
Objem (Å ³)	2833,1(2)
Z	4

Velikost krystalu (mm)	0,088 x 0,356 x 0,594
Hustota krystalů (vypočtená)	1,265 g/cm ³
Teplota měření (K)	150(2)
Počet reflexí	65580
Počet nezávislých reflexí	6519 [R(int) = 0,0707]

Oxazaborinový kruh je téměř planární. BF₂ fragment je anisobidentátně chelatovaný mezi dusík a kyslík.

Benzenové jádro C4–C9 je s oxazaborinovým kruhem téměř koplanární. Roviny obou cyklů svírají úhel 14,73 °. Oproti tomu tetrafenylethylenový fragment svírá s oxazaborinovým kruhem úhel 70,17 °.



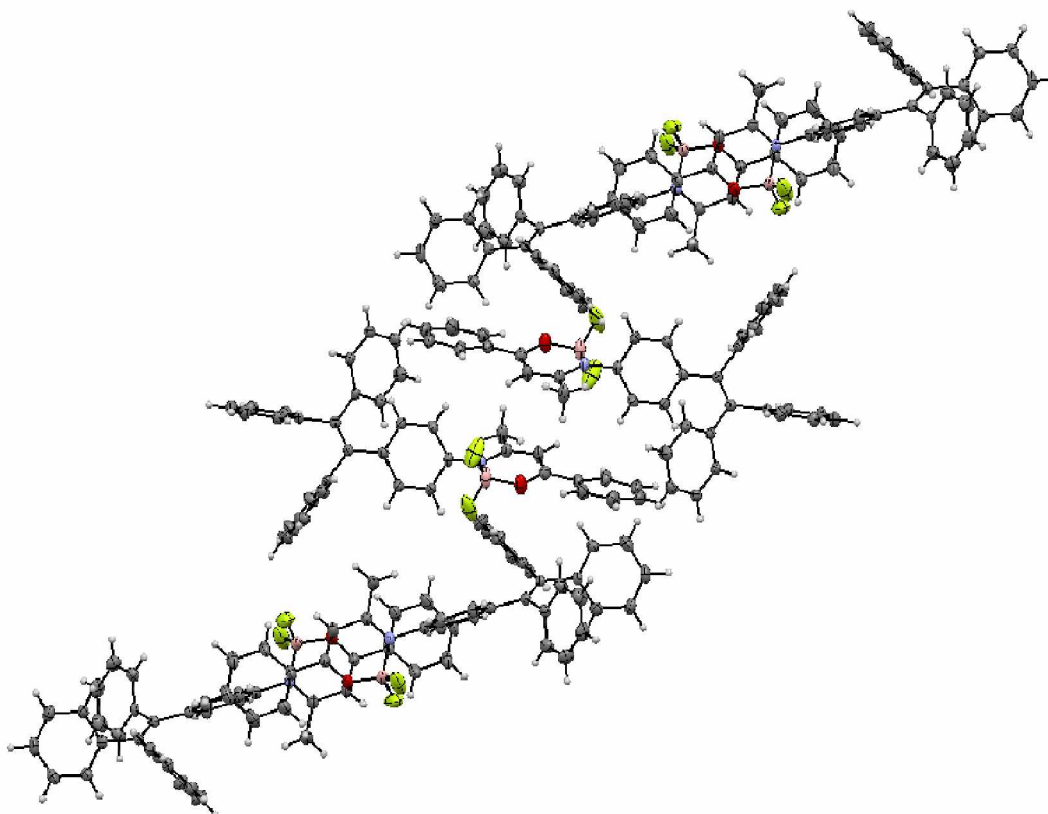
Obrázek č. 12: ORTEP diagram oxazaborinu XIIIId. Elipsoidy jsou zobrazeny s 50% hladinou pravděpodobnosti.

Analýzou oxazaborinového kruhu a srovnáním vazebných délek s literaturou [94] lze konstatovat následující:

Chelatací BF₂ fragmentu mezi dusík a kyslík enaminonu došlo k významnému prodloužení délky vazby C–O (1,315 Å vs. 1,26 Å popsané průměrně u enaminonů [95]). Dále došlo ke zvýšení dvojného charakteru vazby C2–N1 (1,316 Å vs. 1,339 Å pro enaminy). Vazba C1–C3 je oproti tomu spíše dvojná, neboť její délka (1,357 Å) je blízká dvojně vazbě u enolů (1,362 Å). Vazebné délky jsou ve shodě s těmi, co pro podobné komplexy popsal Macedo [53].

Z toho všeho lze uzavřít, že **XIIIId** má v krystalu charakter spíše imino-enolátu, což je ve shodě se závěry učiněnými např. v práci Macedo [53].

Vždy dvě molekuly v krystalu mají head-to-head uspořádání a supramolekulární architektuře dominují C–H \cdots π interakce. Výrazně neplanární tetrafenylethylenový fragment zabraňuje nekovalentním aromatickým interakcím typu π - π stacking. BF₂ fragmenty vždy směřují od sebe (Obrázek č. 13).

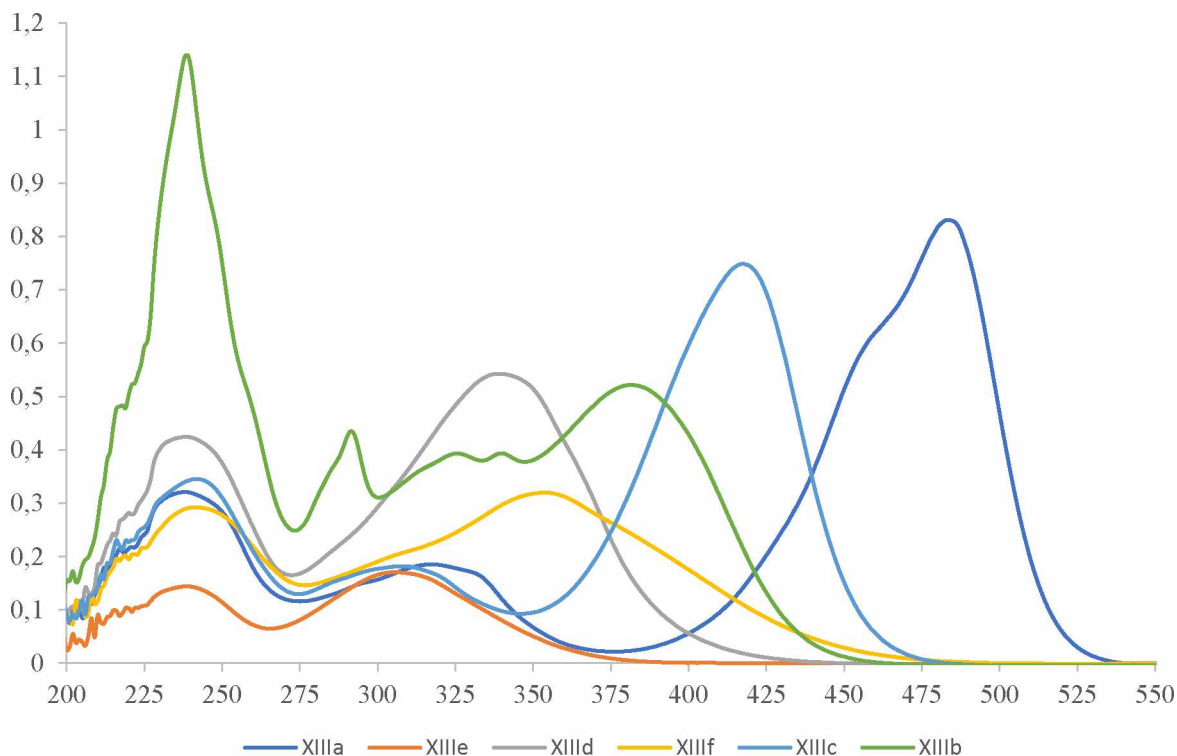


Obrázek č. 13: Supramolekulární architektura **XIIIId**

Vybrané experimentální a strukturální parametry **XIIIId** jsou uvedeny v Tabulkách P 1 a 2.

2.6.2. Elektronová spektroskopie

Elektronová spektra sloučenin **XIII** jsou uvedena na obrázku č. 14 a základní data jsou uvedena v tabulce 4.

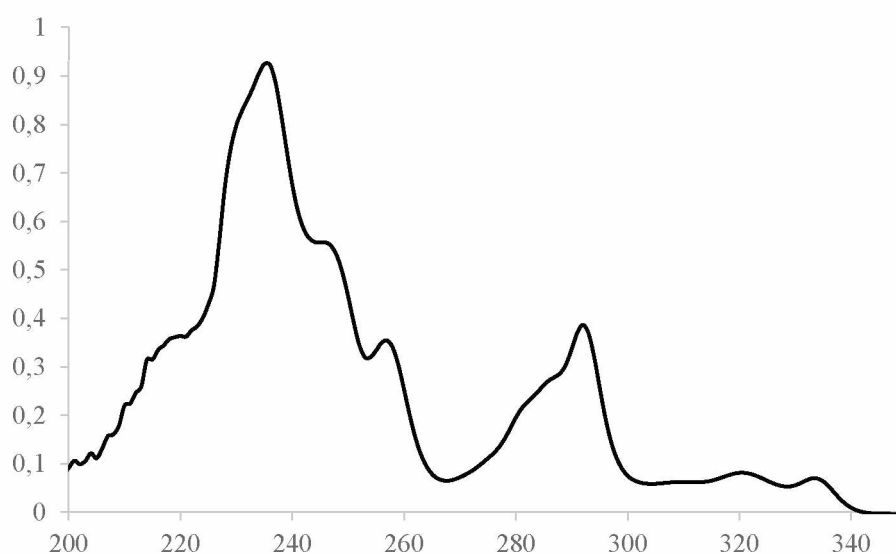


Obrázek č. 14: UV-vis spektra sloučenin **XIII** v DCM, $c = 13,3 \mu\text{M}$

V elektronových spektrech sloučenin **XIII** nalezneme 2–3 pásy. Pás s nejkratší vlnovou délkou lze interpretovat jako K-pás typický pro sloučeniny s konjugovanými π -elektrony [96]. Zde se nejvíce odlišuje sloučenina **XIIIb** jejíž pás 239 nm je velmi intenzivní a odpovídá pravděpodobně π - π^* přechodům karbazolového kruhu. K-pás ostatních sloučenin je podstatně méně intenzivní. Nejdélnější pás má pro každou sloučeninu jinou hodnotu maxima a to z důvodu odlišné substituce na oxazaborinovém kruhu. Jedná se pravděpodobně o B-pás, opět odpovídající přechodu π - π^* , zde se tedy jedná o HOMO-LUMO přechod. Nejkratší vlnovou délku má podle očekávání acetylacetonový derivát **XIIIe** (305 nm), vzhledem k nejméně rozsáhlé delokalizaci elektronů. Z obrázku č. 14 i tabulky 4 je patrný trend **XIIIe** < **XIId** < **XIIf** tj. acetylaceton < benzoylaceton < dibenzoylmethan což je v souladu s rozsahem delokalizace a rovněž bylo pozorováno v literatuře [53]. Největší bathochromní posun můžeme pozorovat u sloučenin **XIIIa** a **XIIIc** a to pravděpodobně z důvodu přítomnosti donorní dialkylskupiny. U **XIIIa** hraje patrně roli i větší rozsáhlost konjugovaného systému

připojeným kumarinem. Dialkylaminoskupiny se zde chovají jako auxochromy. Sloučenina **XIIIb** se od ostatních odlišuje i charakterem B-pásu a dále poměrně výrazným pásem 292 nm. Uvedené odlišnosti pravděpodobně souvisejí s přítomností karbazolového substituentu. Podobný pás mají i sloučeniny **XIIIa** a **XIIIc** což naznačuje, že by mohl opět souviset s přítomností dialkylaminoskupiny.

Pro usnadnění interpretace spektra **XIIIb** bylo změřeno za stejných podmínek i spektrum samotného karbazolu (Obr. č. 15). Srovnáním s Obr. č. 14 je zřejmá značná podoba a potvrzení výše zmíněné diskuse.

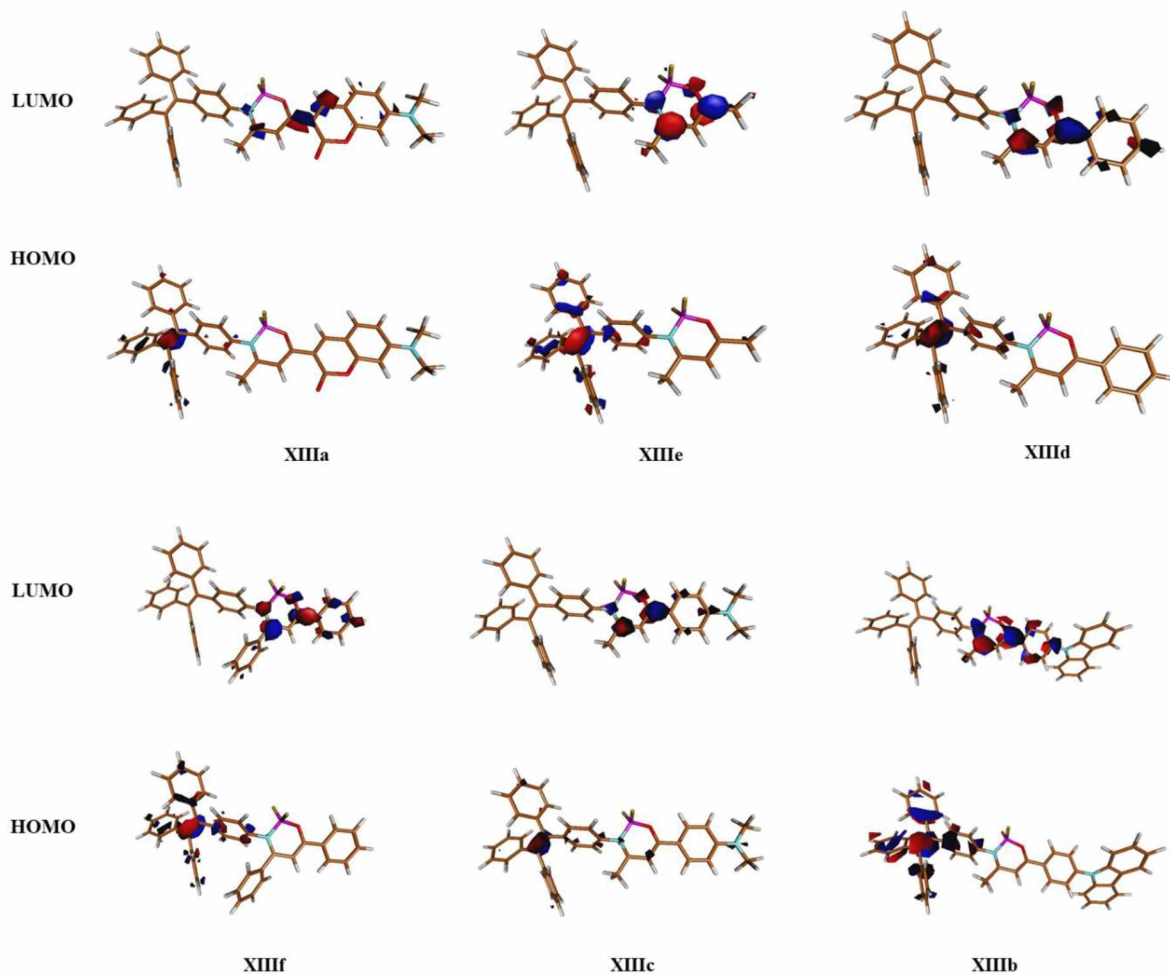


Obrázek č. 15: UV-vis spektrum karbazolu v DCM

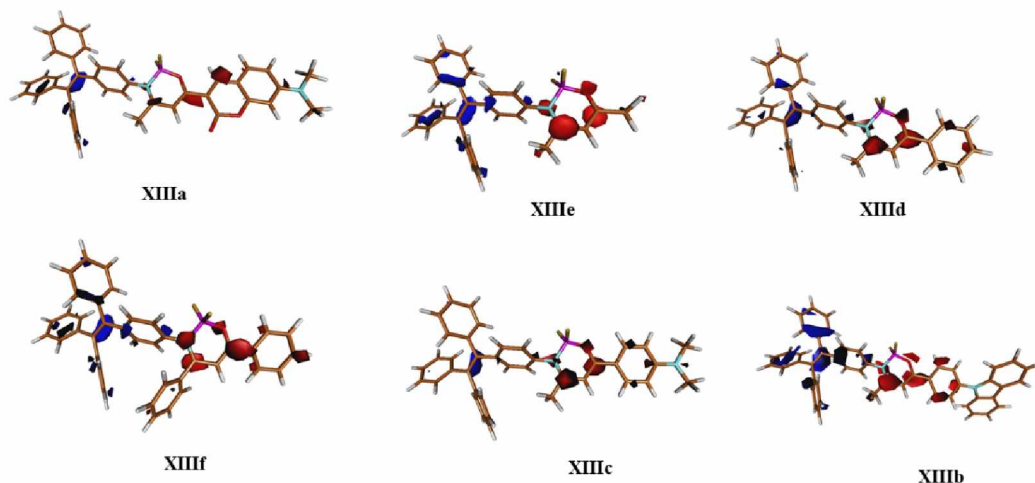
Tabulka 4: Základní elektronické vlastnosti sloučenin XIII		
Sloučenina	λ [nm] (vypočteno) ^a	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)
XIIIa	239, 317, 483; (417)	2,98
XIIIb	239, 292, 381; (392)	3,17
XIIIc	242, 308, 417; (356)	3,49
XIII d	238, 339; (379)	3,28
XIII e	239, 305; (337)	3,69
XIII f	241, 354; (418)	2,97

^avýpočet z $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ podle vztahu $\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E \cdot q_e \cdot 10^{-9}}$ kde $q_e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C (náboj elektronu)

Pro lepší představu o elektronové struktuře připravených oxazaborinů byly provedeny kvantově chemické výpočty. Z nich byla získána hodnota energenického rozdílu mezi hraničními orbitaly (HOMO-LUMO gap) jakožto i jejich rozložení.

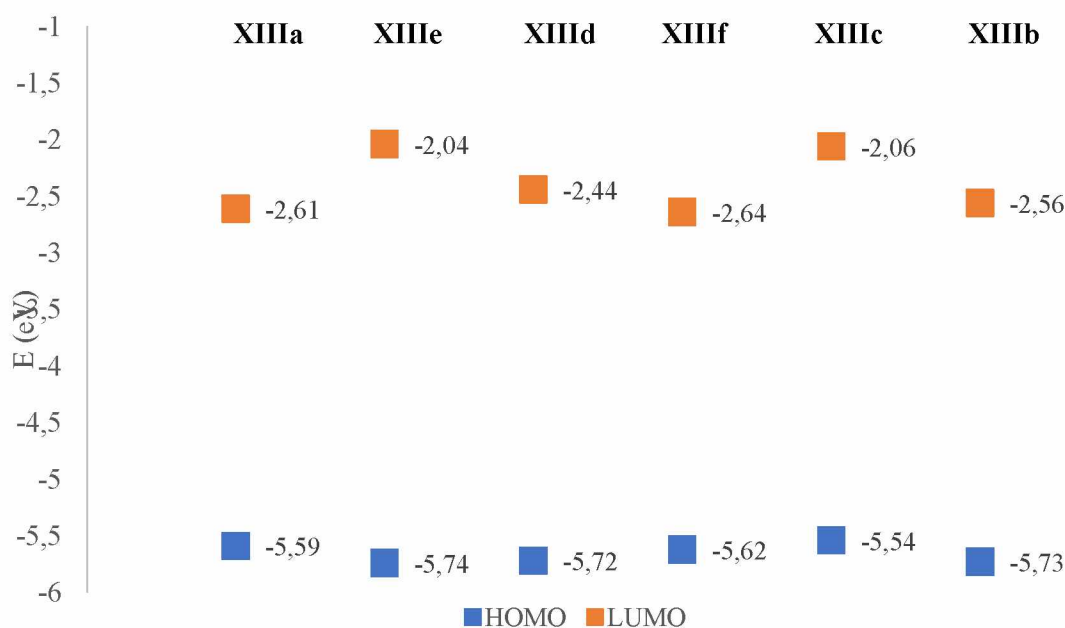


Obrázek č. 16: Vypočtené rozložení hraničních orbitalů pro sloučeniny XIII.



Obrázek č. 17: Kombinované rozložení hraničních orbitalů u sloučenin **XIII** (LUMO červený, HOMO modrý).

Na obrázcích č. 15 a 16 můžeme vidět vypočtené rozložení hraničních orbitalů. LUMO je lokalizován především na oxazaborinovém fragmentu, který je zde akceptorem. Výjimkou je **XIIIa**, kde je LUMO hlavně na kumarinu. HOMO je lokalizován především na tetrafenylethylenu. V případě sloučenin **XIIIb** a **XIIIc** je to poněkud překvapivé vzhledem k přítomnosti donorních substituentů. Vzhledem k distorzi tetrafenylethylenu od zbytku molekuly jsou oba hraniční orbitály separovány. To naznačuje, že by se mohlo jednat o potenciální TADF emitéry (viz. kapitola 3.1.2.), čímž by se zvýšila jejich zajímavost. Tato hypotéza si zaslouží další výzkum.



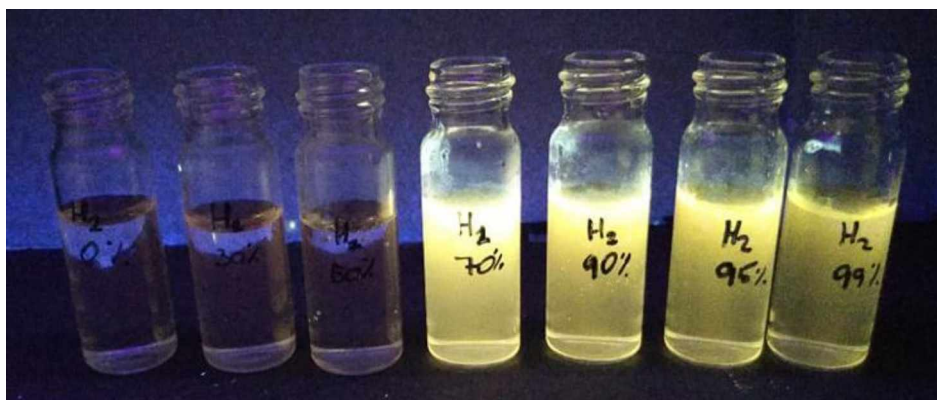
Obrázek č. 18: Diagram zobrazující energetické rozdíly v hraničních orbitalech u sloučenin **XIII**.

Vypočtené energetické rozdíly (Obr. č. 17) mezi oběma hraničními orbitaly ve většině případů nekorelují s vlnovými délkami absorpčních maxim. Nejnižší energetický rozdíl je u sloučeniny **XIIIa**, což naznačuje nejrozsáhlejší delokalizaci elektronů a to je v zásadě potvrzeno UV-vis spektrem, kde má **XIIIa** prakticky nejvyšší hodnotu λ_{\max} . V souladu se stupněm delokalizace je nejvyšší ΔE u **XIIIe**, což je derivát acetylacetonu, kde je nejmenší zastoupení aromatických kruhů mezi studovanými sloučeninami. Velký rozdíl mezi výpočty a měřeními u části látek ukazuje, že je zde možný výrazný vliv rozpouštědla, který nebyl brán v potaz při provádění výpočtu. To rovněž naznačuje možnost solvatochromie aspoň u některých sloučenin.

2.6.3. Agregací-indukovaná emise

Z Teoretické části vyplynulo, že tetrafenylethylenový fragment je významným stavebním prvkem řady AIEgenů. Jedním z cílů této diplomové práce bylo zjistit, zdali zavedením tetrafenylethylenu do molekuly oxazaborinu dostaneme AIE aktivní sloučeninu. V literatuře není dosud známo příliš mnoho prací, které by se tímto zabývaly [69][70].

Sloučeniny **XIII** byly podrobeny klasickému testu na AIE. K roztoku sloučeniny v DMF byla postupně přidávána voda a bylo zjišťován její vliv na luminiscenci. Fotografie pro jednotlivé sloučeniny **XIII** jsou uvedeny v příloze a na obrázku č. 18. Vzhledem k poruše přístroje nebylo bohužel možno uskutečnit plánované kvantitativní vyhodnocení AIE a veškeré závěry bylo nutno učinit pouze na základě fotografické dokumentace. Z ní vyplývá, že všechny sloučeniny **XIII** s výjimkou **XIIIa** jsou AIE aktivní. **XIIIa** se od ostatních liší přítomností kumarinového fragmentu, což bude pravděpodobně příčinou problému. Planární kumarinový skelet totiž může podněcovat π - π stacking což v důsledku vede k nežádoucí deexcitaci. Naopak, benzoylacetonový derivát **XIII d** vykazuje poměrně výraznou AIE, jak je vidět z obrázku č. 19. Je tomu tak pravděpodobně z důvodu nepřítomnosti π - π stackingu, protože jediná aromatická jádra pocházejí z neplanárního tetrafenylethylenu.

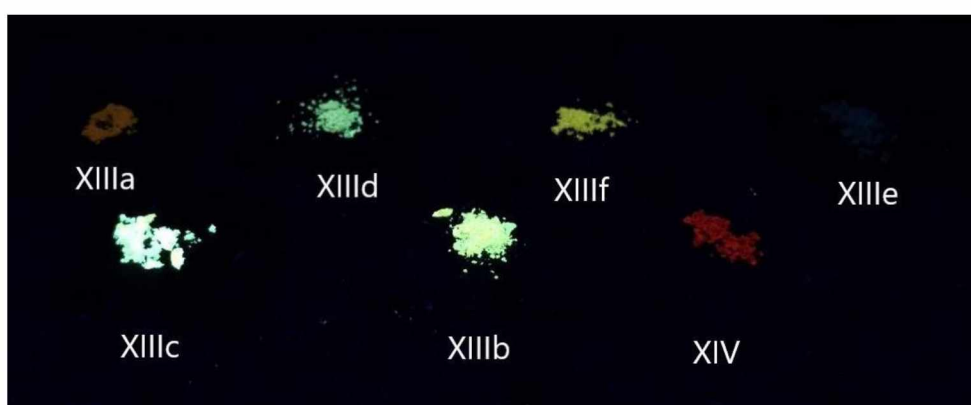


Obrázek č. 19: AIE test u sloučeniny **XIII d**. Směs DMF/H₂O, 0,1 mM roztok.

Srovnávací sloučenina **XIV** žádnou AIE nevykazuje, což je v souladu s teorií o π - π stackingu, navíc nemá v molekule tetrafenylethylenový fragment, který by dával alespoň naději na nějaké AIE vlastnosti.

2.6.4. Luminiscence v pevné fázi

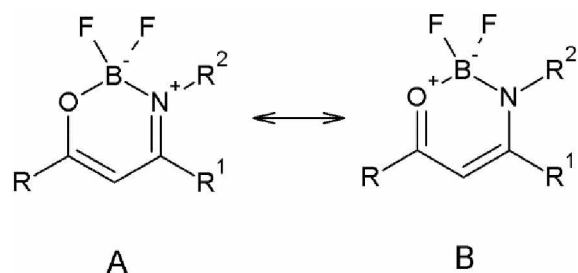
Z důvodu poruchy přístroje mohla být tato studována pouze kvalitativně na základě fotografické dokumentace (Obr. č. 20). Z ní je zřejmé, že nejvýraznějšími emitéry jsou sloučeniny **XIII b** a **XIII c**. Ty se od ostatních odlišují přítomností donorních substituentů (dimethylamino resp. karbazol-9-yl). Donorní substituenty usnadňují přenos náboje a tím zvyšují intenzitu luminiscence.



Obrázek č. 20: Sloučeniny **XIII** v pevném stavu pod UV světlem ($\lambda = 360$ nm)

2.6.5. NMR spektroskopie

Oxazaboriny se často v literatuře označují jako boron ketimináty, ale v zásadě je můžeme popsat dvěma rezonančními strukturami:



Obě se zásadně liší ve vazebných i nábojových parametrech na klíčových atomech. Pomocí protonové a uhlíkové NMR spektroskopie můžeme tyto parametry sledovat a pozorovat jejich změny v porovnání s výchozími enaminony. O těch je všeobecně známo, že se převážně vyskytují v tautomerní formě keto-enamino. Hodnoty klíčových chemických posunů a jejich změny při přechodu od enaminonu k oxazaborinu jsou znázorněny tabulkou 5. Protonová a uhlíková spektra oxazaborinů jsou uvedena v příloze (obrázky P 7, 9, 11, 12, 14, 15, 17, 18, 20, 21, 23)

Tabulka 5: Srovnání některých chemických posunů a jejich změny při tvorbě OBN chelátu						
Sloučenina	$\delta_{\text{H5}}/\text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{H5}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{C=O}}/\text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{C=O}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{C=N}}/\text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{C=N}}/\text{ppm}$
XIIa	6,60		182,9		162,7	
XIIIa	6,49	-0,11	172,3	-10,6	164,9	+2,2
XIIb	5,93		187,2		162,3	
XIIIb	6,26	+0,33	171,7	-15,5	169,5	+7,2
XIIc	5,82		187,9		159,8	
XIIIc	6,02	+0,20	171,3	-16,6	169,7	+9,9
XIId	5,85		188,5		161,8	
XIIIId	6,18	+0,33	171,7	-16,8	170,7	+8,9
XIIe	5,15		188,5		159,9	
XIIIe	5,50	+0,35	176,8	-19,1	171,4	+11,5
XIIIf	6,04		189,5		161,2	
XIIIIf	6,36	+0,32	172,1	-17,4	170,5	+9,3

Z tabulky můžeme vypožorovat několik důležitých skutečností:

Chelatací fragmentu BF_2 dochází ke zvýšení chemického posunu olefinického protonu o 0,2–0,35 ppm. To je možno přisoudit vzniku kladného náboje na OBN cyklu, což zákonitě vede ke zvýšení chemického posunu.

Dochází ke snížení chemického posunu karbonylového uhlíku o celkem značných 15,5–19,1 ppm. To je možno vysvětlit snížením řádu vazby C–O.

Dochází ke zvýšení chemického posunu enamínového uhlíku =C–N o 7,2–11,5 ppm. To lze vysvětlit naopak zvýšením řádu vazby C–N.

Výjimka mezi výše uvedeným je **XIIIa**. Pravděpodobně je to způsobeno zcela odlišnou strukturou, kde roli hraje kumarinový fragment, který je konjugovaný s oxazaborinem, což může značně ovlivnit hodnoty chemických posunů. Jak naznačují dosud nepublikované údaje z rentgenové difrakční analýzy obdobných sloučenin, vazba mezi kumarinem a oxazaborinem je kratší než stejná vazba mezi fenylem a oxazaborinem, což naznačuje zvýšenou míru konjugace (**XIIIId**). Nicméně i zde došlo ke snížení řádu vazby C–O, takže pravděpodobně platí stejné závěry, jako pro ostatní oxazaboriny.

Shrneme-li výše uvedené skutečnosti, lze konstatovat, že oxazaborinový kruh má spíše charakter enol-imino a tudíž jeho strukturu blíže popisuje rezonanční struktura A. Tato zjištění jsou v souladu s těmi, publikovanými dříve. [97] Rovněž je v souladu s výsledky získanými pomocí rentgenové difrakce (viz 3.2.1.).

U připravených oxazaborinů **XIII** byly získány i jejich ^{11}B a ^{19}F NMR parametry. Jsou shrnuty v tabulce 6. Jejich hodnoty jsou v souladu s těmi, které byly již dříve publikovány, viz např. Doušová [97].

Sloučenina	^{11}B NMR	^{19}F NMR
XIIIa	0,53 (t, $^1\text{J}(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 14,4$ Hz)	-135,6 (m, $^1\text{J}(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 11,3$ Hz)
XIIIb	1,0 br t	-135 br m
XIIIc	1,0 (t, $^1\text{J}(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 15,3$ Hz)	-136,2 (m, $^1\text{J}(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 13,7$ Hz)
XIIIId	1,0 (t, $^1\text{J}(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 11,0$ Hz)	-135,0 (m, $^1\text{J}(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 12,4$ Hz)
XIIIe	0,7 (t, $^1\text{J}(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 15,0$ Hz)	-134,4 (m, $^1\text{J}(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 13,9$ Hz)
XIII f	1,4 (t, $^1\text{J}(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 14,3$ Hz)	-134,5 (br m, $^1\text{J}(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 11,5$ Hz)

Z tvarů signálů je zřejmé, že oba fluory jsou ekvivalentní. To znamená, že oxazaborin buď zaujímá planární konformaci, kde jsou oba fluory ekvivalentní anebo v roztoku dochází k velmi rychlé výměně mezi dvěma nesymetrickými konformacemi. Spektrometr v tom případě

zaznamenává pouze vážený průměr obou forem. X-ray u sloučeniny **XIIId** prokázalo téměř planární strukturu oxazaborinového kruhu. Podrobněji je tato problematika rozebírána např. v práci Macedo [53] a Doušová [97]. Fluorová a bórová spektra jsou uvedena v příloze (Obrázky P 8, 10, 13, 16, 19, 22)

2.6.6. Elektrochemické stanovení sloučenin (XIIIa-f a XIV)

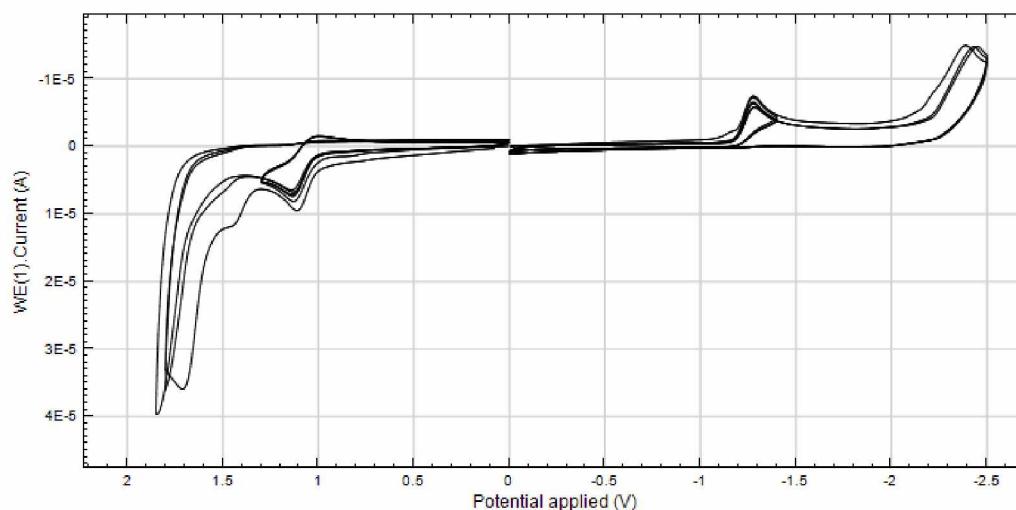
Tabulka 7: elektrochemické studie látek (XIIIa-f) E^{oF} (ox1, red1) [V] – formální redox potenciál první oxidace (redukce); E^{oF} (ox1, red1) = $(E_{p,c}-E_{p,a})/2$

Látka	E^{oF} (ox1) [V]	E^{oF} (red1) [V]	ΔE (E_p (ox1)- E_p (red1)) [V]
XIIIa	+1,06	-1,25	2,31
XIIIb	+1,28	-1,40	2,68
XIIIc	+0,93	-1,63	2,56
XIIId	+1,39	-1,47	2,86
XIIIe	+1,40	-1,82	3,22
XIII f	+1,36	-1,21	2,57
XIV	+1,21	-0,92	2,13

Všechny potenciály jsou vztaženy vůči nasycené kalomelové elektrodě (SKE).

Elektrochemický popis série sloučenin s oxazaborinovým motivem se zaměřil na vztah mezi redox vlastnostmi a strukturou těchto látek. K tomuto popisu bylo použito metody cyklické voltametrie a voltametrie s rotační diskovou elektrodou, jejichž výsledky jsou uvedeny v tabulce 7. Potenciály první oxidace se pohybují v rozmezí od 1,40 V do 0,93, přičemž nejnáze se oxiduje látka **XIIIc**, což je dáno přítomností donorní dimethylamino skupiny, která je od elektron-akceptorního OZB skeletu oddělena fenylem. Naopak nejobtížněji se oxiduje látka **XIIIe** spolu s látkami **XIIId** a **XIII f**, kde u všech je absence výraznější elektron-donorní skupiny a centrem oxidace je patrně OZB skelet. Pokud jde o srovnání oxidace látek **XIIIb** a **XIIIc** kde dimethylamino skupina je vyměněna za 9-karbazolyl, což se projeví posunutím oxidace o 350 mV směrem k vyšším potenciálům. Důvodem je to, že skupina 9-karbazolyl je slabším donorem než dimethylamino skupina. Co se týče redukce, zjištěné potenciály prvního redukčního procesu se pohybují v rozmezí od -0,92 V do -1,82, přičemž nejnáze se redukuje látka **XIV**, a naopak nejobtížněji **XIIIe**. Velký vliv má velikost akceptorní části molekuly, kde u látek **XIIIa** (obrázek č. 21) a **XIV** je kromě akceptorního oxazaborinu také akceptorní kumarin, což vede ke snadnější redukci. Při srovnání redukce

látek **XIIIe** a **XIII f**, přítomnost slabých elektron donorních methylů u látky **XIIIe** vede k posunutí redukce o 610 mV směrem k negativnějším potenciálům. Rozdíl prvních potenciálů první oxidace a redukce, který koreluje s rozdílem energetických hladin HOMO a LUMO a zároveň dává informaci o delokalizaci celého systému je nejnižší u látky **XIV** s OBO skeletem následovaná látkou **XIIIa**. Cyklické voltamogramy jsou uvedeny v příloze (obrázek P 24–29)



Obrázek č. 21: cyklický voltamogram **XIIIa**; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.

3. ZÁVĚR

V teoretické části vysvětlen princip luminiscence a agregací způsobené zhášení (ACQ). Jako hlavní téma je popsán AIE efekt a podrobněji mechanismus a příčiny jeho vzniku. Jsou zde rozvedeny další efekty přispívající nebo doprovázející AIE jako mechanoluminiscence a CIE. Dále byla provedena literární rešerže shrnující poznatky o tetrafenylethylenu při napojení na bórové heterocykly. Významný podíl napojených boronových sloučenin mají struktury BODIPY, *o*-karborany, boron diketonáty a boron ketoimináty.

V experimentální části je celkem připraveno 6 oxazaborinů a jeden diketonát. kdy z komerčně dostupných sloučenin byly napřed připraveny diketony. Podstatná část práce je příprava 4-aminotetrafenylethylenu z benzofenonu, kde je problematický krok s nitrací TFE byl úspěšně překonán. Dále byly připraveny výchozí diketony, ze kterých byl metodou A nebo B syntetizován příslušný enamion napojením 4-aminotetrafenylethylenu. V posledním kroku došlo k vzniku boron ketiminátového cyklu.

Připravené sloučeniny byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie – ^1H , ^{13}C , ^{19}F a ^{11}B , hmotnostní spektroskopii (MALDI). Byla změřena absorpční spektra a pozorována luminiscence v pevné fázi. Na základě pokusů je zjištěno, že většina připravených oxazaborinů až na XIIIa jsou AIE luminofory. Diketonátová struktura potvrdila očekávání, že se jedná o ACQfor. U struktury XIIIId je provedena strukturní analýza krystalu. Byly prověřeny elektrochemické vlastnosti látek cyklickou voltametrií a pomocí teoretických výpočtů lokalizovány LUMO a HOMO orbitály.

4. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] J. Luo *et al.*, “Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole,” *Chem. Commun.*, vol. 18, pp. 1740–1741, 2001, doi: 10.1039/b105159h.
- [2] M. Gremlica, “Fluorescenční spektrofotometrie a její aplikace v materiálově orientovaných vědách,” 2010.
- [3] D. A. Tomalia, B. Klajnert-Maculewicz, K. A. M. Johnson, H. F. Brinkman, A. Janaszewska, and D. M. Hedstrand, “Non-traditional intrinsic luminescence: inexplicable blue fluorescence observed for dendrimers, macromolecules and small molecular structures lacking traditional/conventional luminophores,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 90, pp. 35–117, 2019, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.09.004.
- [4] M. A. Omary and H. H. Patterson, *Luminescence, theory*, 3rd ed. Elsevier Ltd., 2016.
- [5] A. Jablonski and M. Jablonski, “Jablonski diagram,” *IUPAC Compend. Chem. Terminol.*, pp. 1–4, 2008, doi: 10.1351/goldbook.j03360.
- [6] H. H. Jaffé and A. L. Miller, “The fates of electronic excitation energy,” *J. Chem. Educ.*, vol. 43, no. 9, pp. 469–473, 1966, doi: 10.1021/ed043p469.
- [7] R. Y. Tsien, “Tsien (1998) Green fluorescein protein .pdf,” 1998, doi: 10.1146/annurev.biochem.67.1.509.
- [8] J. Qiu *et al.*, “Prediction and understanding of AIE effect by quantum mechanics-aided machine-learning algorithm,” *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 57, pp. 7955–7958, 2018, doi: 10.1039/c8cc02850h.
- [9] J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang, “Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar!,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 21, pp. 11718–11940, 2015, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00263.
- [10] Y. Hong, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang, “Aggregation-induced emission: Phenomenon, mechanism and applications,” *Chem. Commun.*, no. 29, pp. 4332–4353, 2009, doi: 10.1039/b904665h.
- [11] C. Murawski, K. Leo, and M. C. Gather, “Efficiency roll-off in organic light-emitting diodes,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 47, pp. 6801–6827, 2013, doi: 10.1002/adma.201301603.

- [12] X. Ma *et al.*, “Fluorescence Aggregation-Caused Quenching versus Aggregation-Induced Emission: A Visual Teaching Technology for Undergraduate Chemistry Students,” *J. Chem. Educ.*, vol. 93, no. 2, pp. 345–350, 2016, doi: 10.1021/acs.jchemed.5b00483.
- [13] J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang, and B. Z. Tang, “Aggregation-induced emission: The whole is more brilliant than the parts,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 31, pp. 5429–5479, 2014, doi: 10.1002/adma.201401356.
- [14] Z. Zhao *et al.*, “Aggregation-induced emission, self-assembly, and electroluminescence of 4,4'-bis(1,2,2-triphenylvinyl)biphenyl,” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 5, pp. 686–688, 2010, doi: 10.1039/b915271g.
- [15] G. Liu *et al.*, “Schiff base derivatives containing heterocycles with aggregation-induced emission and recognition ability,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 15, pp. 2684–2691, 2014, doi: 10.1039/c3tc32591a.
- [16] M. Yang *et al.*, “Aggregation-induced fluorescence behavior of triphenylamine-based Schiff bases: The combined effect of multiple forces,” *J. Org. Chem.*, vol. 78, no. 20, pp. 10344–10359, 2013, doi: 10.1021/jo401719c.
- [17] and J. Y. Wen-bin Jia, Hao-wei Wang, Long-mei Yanga, Hong-bo Lu, Lin Kong, Yu-peng Tian, Xu-tang Tao, “Synthesis of two novel indolo[3,2-b]carbazole derivatives with aggregation-enhanced emission property,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 42, p. 7092, 2013, doi: 10.1039/b000000x.
- [18] B. Wang *et al.*, “Starburst triarylamine donor-acceptor-donor quadrupolar derivatives based on cyano-substituted diphenylaminestyrylbenzene: Tunable aggregation-induced emission colors and large two-photon absorption cross sections,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 9, pp. 2647–2655, 2011, doi: 10.1002/chem.201002821.
- [19] Y. Tang and B. Z. Tang, *Principles and Applications of Aggregation-Induced Emission*. 2019.
- [20] Y. Hong, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang, “Aggregation-induced emission,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 11, pp. 5361–5388, 2011, doi: 10.1039/c1cs15113d.
- [21] Z. He, C. Ke, and B. Z. Tang, “Journey of Aggregation-Induced Emission Research,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 3, pp. 3267–3277, 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b00062.

- [22] H. Wang, E. Zhao, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang, "AIE luminogens: emission brightened by aggregation," *Mater. Today*, vol. 18, no. 7, pp. 365–377, 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2015.03.004.
- [23] N. L. C. Leung *et al.*, "Restriction of intramolecular motions: The general mechanism behind aggregation-induced emission," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 47, pp. 15349–15353, 2014, doi: 10.1002/chem.201403811.
- [24] P. P. Maharjan *et al.*, "Photovoltaic devices and characterization of a dodecyloxybenzothiadiazole- based copolymer," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 18, pp. 6856–6863, 2013, doi: 10.1039/c3cp51070k.
- [25] Q. Wu, C. Deng, Q. Peng, Y. Niu, and Z. Shuai, "Quantum chemical insights into the aggregation induced emission phenomena: A QM/MM study for pyrazine derivatives," *J. Comput. Chem.*, vol. 33, no. 23, pp. 1862–1869, 2012, doi: 10.1002/jcc.23019.
- [26] R. Hu, N. L. C. Leung, and B. Z. Tang, "AIE macromolecules: Syntheses, structures and functionalities," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 13, pp. 4494–4562, 2014, doi: 10.1039/c4cs00044g.
- [27] Q. Zhu *et al.*, "A new series of C-6 unsubstituted tetrahydropyrimidines: Convenient one-pot chemoselective synthesis, aggregation-induced and size-independent emission characteristics," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 4, pp. 1268–1280, 2013, doi: 10.1002/chem.201203012.
- [28] Z. Zhao *et al.*, "Stereoselective synthesis of folded luminogens with arene–arene stacking interactions and aggregation-enhanced emission," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 9, pp. 1131–1133, 2014, doi: 10.1039/c3cc47696k.
- [29] H. Zhang *et al.*, "Why Do Simple Molecules with 'isolated' Phenyl Rings Emit Visible Light?," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 45, pp. 16264–16272, 2017, doi: 10.1021/jacs.7b08592.
- [30] Y. Gong *et al.*, "Crystallization-induced phosphorescence of benzils at room temperature," *Sci. China Chem.*, vol. 56, no. 9, pp. 1183–1186, 2013, doi: 10.1007/s11426-013-4930-9.
- [31] Y. Chen, J. W. Y. Lam, R. T. K. Kwok, B. Liu, and B. Z. Tang, "Aggregation-induced emission: Fundamental understanding and future developments," *Mater. Horizons*, vol.

- 6, no. 3, pp. 428–433, 2019, doi: 10.1039/c8mh01331d.
- [32] D. Lee, O. Bolton, B. C. Kim, J. H. Youk, S. Takayama, and J. Kim, “Room temperature phosphorescence of metal-free organic materials in amorphous polymer matrices,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 16, pp. 6325–6329, 2013, doi: 10.1021/ja401769g.
- [33] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, “Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence,” *Nature*, vol. 492, no. 7428, pp. 234–238, 2012, doi: 10.1038/nature11687.
- [34] M. Y. Wong and E. Zysman-Colman, “Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 22, 2017, doi: 10.1002/adma.201605444.
- [35] M. Godumala, S. Choi, M. J. Cho, and D. H. Choi, “Recent breakthroughs in thermally activated delayed fluorescence organic light emitting diodes containing non-doped emitting layers,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 8, pp. 2172–2198, 2019, doi: 10.1039/c8tc06293e.
- [36] T. T. Bui, F. Goubard, M. Ibrahim-Ouali, D. Gigmes, and F. Dumur, “Recent advances on organic blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters for organic light-emitting diodes (OLEDs),” *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 14, pp. 282–308, 2018, doi: 10.3762/bjoc.14.18.
- [37] Y. Im, M. Kim, Y. J. Cho, J. A. Seo, K. S. Yook, and J. Y. Lee, “Molecular Design Strategy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 5, pp. 1946–1963, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b05324.
- [38] Z. Zhao, H. Zhang, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang, “Aggregation-Induced Emission: New Vistas at the Aggregate Level,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2020, doi: 10.1002/anie.201916729.
- [39] S. Gan *et al.*, “Integration of aggregation-induced emission and delayed fluorescence into electronic donor-acceptor conjugates,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 17, pp. 3705–3708, 2016, doi: 10.1039/c5tc03588k.
- [40] R. Furue, T. Nishimoto, I. S. Park, J. Lee, and T. Yasuda, “Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Based on Donor/Acceptor-Tethered Janus Carborane Triads:

- Unique Photophysical Properties of Nondoped OLEDs,” *Angew. Chemie*, vol. 128, no. 25, pp. 7287–7291, 2016, doi: 10.1002/ange.201603232.
- [41] J. Huang *et al.*, “Highly Efficient Nondoped OLEDs with Negligible Efficiency Roll-Off Fabricated from Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Luminogens,” *Angew. Chemie*, vol. 129, no. 42, pp. 13151–13156, 2017, doi: 10.1002/ange.201706752.
- [42] P. Galer, R. C. Koros, M. Vidmar, and S. Boris, “Crystal Structures and Emission Properties of the BF₂ Complex Chromisms, Aggregation- or Crystallization-Induced Emission, and the Self-Assembly Effect,” no. M1, 2014.
- [43] R. Yoshii, A. Hirose, K. Tanaka, and Y. Chujo, “Functionalization of boron diimines with unique optical properties: Multicolor tuning of crystallization-induced emission and introduction into the main chain of conjugated polymers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 52, pp. 18131–18139, 2014, doi: 10.1021/ja510985v.
- [44] Z. Chen, J. Zhang, M. Song, J. Yin, G. A. Yu, and S. H. Liu, “A novel fluorene-based aggregation-induced emission (AIE)-active gold(i) complex with crystallization-induced emission enhancement (CIEE) and reversible mechanochromism characteristics,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 2, pp. 326–329, 2015, doi: 10.1039/c4cc08087d.
- [45] Y. Sagara, S. Yamane, M. Mitani, C. Weder, and T. Kato, “Mechanoresponsive Luminescent Molecular Assemblies: An Emerging Class of Materials,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 6, pp. 1073–1095, 2016, doi: 10.1002/adma.201502589.
- [46] D. Avobenzene, G. Zhang, J. Lu, M. Sabat, and C. L. Fraser, “Polymorphism and reversible mechanochromic luminescence for solid-state,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 7, pp. 2160–2162, 2010, doi: 10.1021/ja9097719.
- [47] G. R. Krishna, M. S. R. N. Kiran, C. L. Fraser, U. Ramamurty, and C. M. Reddy, “The relationship of solid-state plasticity to mechanochromic luminescence in difluoroboron avobenzene polymorphs,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 11, pp. 1422–1430, 2013, doi: 10.1002/adfm.201201896.
- [48] H. Gao *et al.*, “Tetraphenylethene-based β -diketonate boron complex: Efficient aggregation-induced emission and high contrast mechanofluorochromism,” *Dye. Pigment.*, vol. 139, pp. 157–165, 2017, doi: 10.1016/j.dyepig.2016.12.004.

- [49] Z. Zhao, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang, "Tetraphenylethene: A versatile AIE building block for the construction of efficient luminescent materials for organic light-emitting diodes," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 45, pp. 23726–23740, 2012, doi: 10.1039/c2jm31949g.
- [50] W. Z. Yuan *et al.*, "Changing the behavior of chromophores from aggregation-caused quenching to aggregation-induced emission: Development of highly efficient light emitters in the solid state," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 19, pp. 2159–2163, 2010, doi: 10.1002/adma.200904056.
- [51] M. Salimimarand and A. Chemistry, "Synthesis of superstructures of AIE active tetraphenylethylene through solvophobic controlled self-assembly," no. October, 2017.
- [52] K. Tanaka and Y. Chujo, "Modulation of the solid-state luminescent properties of conjugated polymers by changing the connecting points of flexible boron element blocks," *Polym. J.*, 2020, doi: 10.1038/s41428-020-0316-y.
- [53] F. P. Macedo, C. Gwengo, S. V. Lindeman, M. D. Smith, and J. R. Gardinier, "B-Diketonate, B-Ketoiminate, and B-Diiminate Complexes of Difluoroboron," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 20, pp. 3200–3211, 2008, doi: 10.1002/ejic.200800243.
- [54] R. Yoshii, A. Nagai, K. Tanaka, and Y. Chujo, "Highly emissive boron ketoiminate derivatives as a new class of aggregation-induced emission fluorophores," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 14, pp. 4506–4512, 2013, doi: 10.1002/chem.201203703.
- [55] K. Tanaka and Y. Chujo, "Recent progress of optical functional nanomaterials based on organoboron complexes with β -diketonate, ketoiminate and diiminate," *NPG Asia Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. e223-15, 2015, doi: 10.1038/am.2015.118.
- [56] C. F. A. Gomez-Duran *et al.*, "Effect of AIE Substituents on the Fluorescence of Tetraphenylethene-Containing BODIPY Derivatives," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 28, pp. 15168–15176, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b05033.
- [57] R. Hu *et al.*, "Synthesis, solvatochromism, aggregation-induced emission and cell imaging of tetraphenylethene-containing BODIPY derivatives with large Stokes shifts," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 81, pp. 10099–10101, 2012, doi: 10.1039/c2cc35188a.
- [58] Y. Zhao *et al.*, "Study on TICT emission of TPE-BODIPY derivatives mediated by

- methyl group on BODIPY,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 81, no. May, pp. 102–108, 2018, doi: 10.1016/j.optmat.2018.05.023.
- [59] Z. Liu, Z. Jiang, M. Yan, and X. Wang, “Recent Progress of BODIPY Dyes With Aggregation-Induced Emission,” *Front. Chem.*, vol. 7, no. October, pp. 1–16, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00712.
- [60] S. Baysec *et al.*, “Tetraphenylethylene-BODIPY aggregation-induced emission luminogens for near-infrared polymer light-emitting diodes,” *Sci. China Chem.*, vol. 61, no. 8, pp. 932–939, 2018, doi: 10.1007/s11426-018-9306-2.
- [61] R. Wang *et al.*, “A Förster Resonance Energy Transfer Switchable Fluorescent Probe With H₂S-Activated Second Near-Infrared Emission for Bioimaging,” *Front. Chem.*, vol. 7, no. November, pp. 1–6, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00778.
- [62] Y. Yan, G. Yin, S. Khalife, Z. He, and C. Xu, “Self-assembly of emissive metallocycles with tetraphenylethylene, BODIPY and terpyridine in one system,” *Supramol. Chem.*, vol. 00, no. 00, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1080/10610278.2019.1659266.
- [63] X. Li, Y. Yin, H. Yan, and C. Lu, “Aggregation-Induced Emission Characteristics of o-Carborane-Functionalized Tetraphenylethylene Luminogens: The Influence of Carborane Cages on Photoluminescence,” *Chem. - An Asian J.*, vol. 12, no. 17, pp. 2207–2210, 2017, doi: 10.1002/asia.201700922.
- [64] Y. Yin, X. Li, S. Yan, H. Yan, and C. Lu, “Tetraphenylethylene–Carborane–Tetraphenylethylene Triad: Influence of Steric Bridge on Aggregation-Induced Emission Properties,” *Chem. - An Asian J.*, vol. 13, no. 21, pp. 3155–3159, 2018, doi: 10.1002/asia.201801172.
- [65] J. Cabrera-González *et al.*, “Tetrakis{[(p-dodecacarboranyl)methyl]stilbenyl}ethylene: A Luminescent Tetraphenylethylene (TPE) Core System,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2017, no. 38, pp. 4575–4580, 2017, doi: 10.1002/ejic.201700453.
- [66] W. Liu, Y. Wang, G. Ge, L. Ma, L. Ren, and Y. Zhang, “Design, synthesis, photophysical properties and intrinsic mechanism of two difluoroboron β -diketonate complexes with TPE and N-alkyl pyrrole units,” *Dye. Pigment.*, vol. 171, no. June, p. 107704, 2019, doi: 10.1016/j.dyepig.2019.107704.

- [67] T. Sun *et al.*, “Efficient solid-state emission and reversible mechanofluorochromism of a tetraphenylethene-pyrene-based β -diketonate boron complex,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 34, pp. 19641–19647, 2019, doi: 10.1039/c9ra03847g.
- [68] H. Gao *et al.*, “Effects of alkyl chain length on aggregation-induced emission, self-assembly and mechanofluorochromism of tetraphenylethene modified multifunctional β -diketonate boron complexes,” *Dye. Pigment.*, vol. 150, no. September 2017, pp. 59–66, 2018, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.11.018.
- [69] S. Chen, R. Qiu, Q. Yu, X. zhang, M. Wei, and Z. Dai, “Boranil dyes bearing tetraphenylethene: Synthesis, AIE/AIEE effect properties, pH sensitive properties and application in live cell imaging,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 59, no. 27, pp. 2671–2678, 2018, doi: 10.1016/j.tetlet.2018.05.081.
- [70] H. Gao *et al.*, “Tetraphenylethene modified β -ketoiminate boron complexes bearing aggregation-induced emission and mechanofluorochromism,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 3, pp. 1348–1356, 2017, doi: 10.1039/c6ra25871a.
- [71] T. Sun, D. Cheng, Y. Chai, J. Gong, M. Sun, and F. Zhao, “High contrast mechanofluorochromic behavior of new tetraphenylethene-based Schiff base derivatives,” *Dye. Pigment.*, vol. 170, no. May, 2019, doi: 10.1016/j.dyepig.2019.107619.
- [72] I. Nar, A. Atsay, A. Buyruk, H. Pekbelgin Karaoğlu, A. K. Burat, and E. Hamuryudan, “BODIPY-ortho-carborane-tetraphenylethylene triad: synthesis, characterization, and properties,” *New J. Chem.*, vol. 43, no. 11, pp. 4471–4476, 2019, doi: 10.1039/C9NJ00177H.
- [73] Kalinowski H.-O. Berger S., Braun S., “NMR Spectroscopy of the Non-Metallic Elements,” John Wiley and Sons, Chichester, 1997.
- [74] J. D. Kennedy, *Multinuclear NMR*. New York: Plenum Press, 1987.
- [75] M. W. Otwinowski Z., “Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode,” *Methods Enzymol.*, vol. 276, pp. 307–326, 1997, doi: 10.1016/S0076-6879(97)76066-X.
- [76] C. P., *Crystallographic Computing*. Eds.: Ahmed F. R., Hall S. R., Huber C. P. Copenhagen, 1970.

- [77] M. Weiner, "Computer Programs," *Monop. Antennas*, 2003, doi: 10.1201/9780203912676.axb.
- [78] G. M. Sheldrick, "Crystal structure refinement with SHELXL," *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, vol. 71, no. Md, pp. 3–8, 2015, doi: 10.1107/S2053229614024218.
- [79] G. M. Sheldrick, "SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination," *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, vol. 71, no. 1, pp. 3–8, 2015, doi: 10.1107/S2053273314026370.
- [80] D. J. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratch, "Gaussian 16 Revision A.03." Gaussian, 2016.
- [81] M. P. Aldred, C. Li, and M. Q. Zhu, "Optical properties and photo-oxidation of tetraphenylethene-based fluorophores," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 18, no. 50, pp. 16037–16045, 2012, doi: 10.1002/chem.201202715.
- [82] G. Mloston, P. Pipiak, R. Hamera-Fałdyga, and H. Heimgartner, "A novel application of 2-silylated 1,3-dithiolanes for the synthesis of aryl/hetaryl-substituted ethenes and dibenzofulvenes," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 13, pp. 1900–1906, 2017, doi: 10.3762/bjoc.13.185.
- [83] C. Zhou and R. C. Larock, "Regio- and stereoselective route to tetrasubstituted olefins by the palladium-catalyzed three-component coupling of aryl iodides, internal alkynes, and arylboronic acids," *J. Org. Chem.*, vol. 70, no. 10, pp. 3765–3777, 2005, doi: 10.1021/jo048265+.
- [84] J. Bin Xiong *et al.*, "Enantioselective Recognition for Many Different Kinds of Chiral Guests by One Chiral Receptor Based on Tetraphenylethylene Cyclohexylbisurea," *J. Org. Chem.*, vol. 81, no. 9, pp. 3720–3726, 2016, doi: 10.1021/acs.joc.6b00371.
- [85] X. F. Duan, J. Zeng, J. W. Lü, and Z. Bin Zhang, "Insights into the general and efficient cross McMurry reactions between ketones," *J. Org. Chem.*, vol. 71, no. 26, pp. 9873–9876, 2006, doi: 10.1021/jo061644d.
- [86] C. Parthiban, M. Pavithra, L. V. K. Reddy, D. Sen, M. S. Samuel, and N. D. P. Singh, "Tetraphenylethylene conjugated: P -hydroxyphenacyl: Fluorescent organic

- nanoparticles for the release of hydrogen sulfide under visible light with real-time cellular imaging,” *Org. Biomol. Chem.*, vol. 16, no. 42, pp. 7903–7909, 2018, doi: 10.1039/c8ob01629a.
- [87] S. Webster, K. M. O’Rourke, C. Fletcher, S. L. Pimlott, A. Sutherland, and A. L. Lee, “Rapid Iododeboronation with and without Gold Catalysis: Application to Radiolabelling of Arenes,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 24, no. 4, pp. 937–943, 2018, doi: 10.1002/chem.201704534.
- [88] L. M. Lifshits, D. S. Budkina, V. Singh, S. M. Matveev, A. N. Tarnovsky, and J. K. Klosterman, “Solution-state photophysics of: N -carbazolyl benzoate esters: Dual emission and order of states in twisted push-pull chromophores,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 39, pp. 27671–27683, 2016, doi: 10.1039/c6cp04619c.
- [89] M. Kaffexholli, “Farmakologicky a biochemicky významné kumariny,” Pardubice, 2018.
- [90] V. V. Popic, S. M. Korneev, V. A. Nikolaev, and I. K. Korobitsyna, “An improved synthesis of 2-diazo-1,3-diketones,” *Synthesis*, no. 3. pp. 195–198, 1991, doi: 10.1055/s-1991-26416.
- [91] X. Zhang *et al.*, “ β -Diketones bearing electron-donating chromophores and a novel β -triketone: Synthesis and reversible fluorescence behavior,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 47, no. 15, pp. 2623–2626, 2006, doi: 10.1016/j.tetlet.2006.02.019.
- [92] F. Han, R. Zhang, Z. Zhang, J. Su, and Z. Ni, “A new TICT and AIE-active tetraphenylethene-based Schiff base with reversible piezofluorochromism,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 72, pp. 68178–68184, 2016, doi: 10.1039/c6ra14729a.
- [93] H. Doušová, “Syntéza vybraných dusíkatých heterocyklů z enaminů s využitím intramolekulárního C–N cross-couplingu,” Pardubice, 2018.
- [94] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, and R. Taylor, “Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds,” *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 12, pp. 1–19, 1987, doi: 10.1039/P298700000S1.
- [95] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, and G. Gilli, “Evidence for intramolecular N–H \cdots O resonance-assisted hydrogen bonding in β -enaminones and related heterodienes. A

combined crystal-structural, IR and NMR spectroscopic, and quantum-mechanical investigation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 42, pp. 10405–10417, 2000, doi: 10.1021/ja000921+.

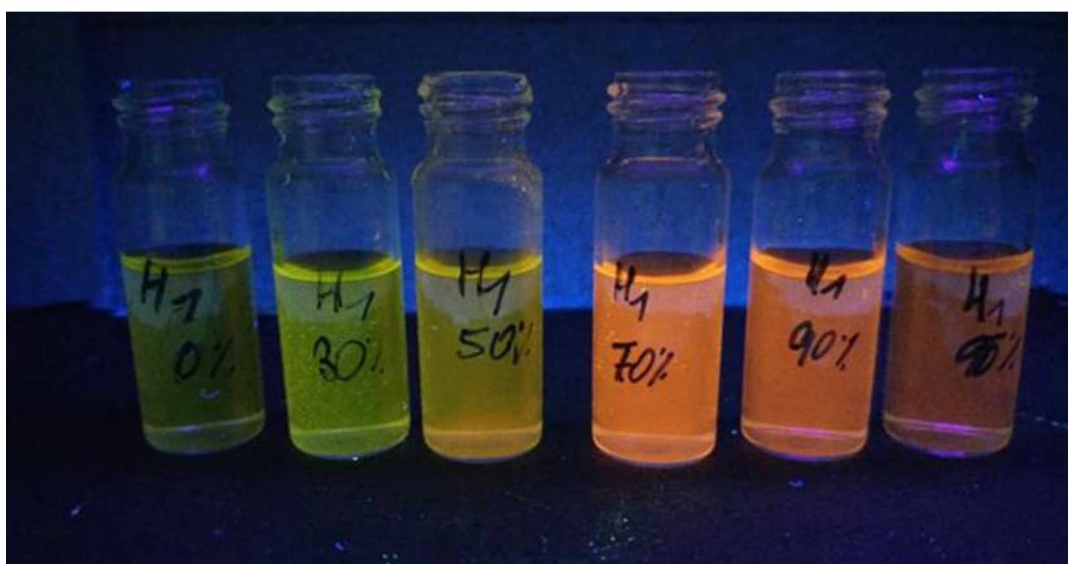
- [96] M. T. Silverstein RM, Bassler GC, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed. New York: Wiley, 1991.
- [97] H. Doušová, P. Šimůnek, N. Almonasy, and Z. Růžičková, “Synthesis, NMR, X-ray and UV/Vis characterization and preliminary luminescence study of some boron β -iminoenolates having 6-aminocoumarin moiety,” *J. Organomet. Chem.*, vol. 802, pp. 60–71, 2016, doi: 10.1016/j.jorganchem.2015.11.016.

5. PŘÍLOHA

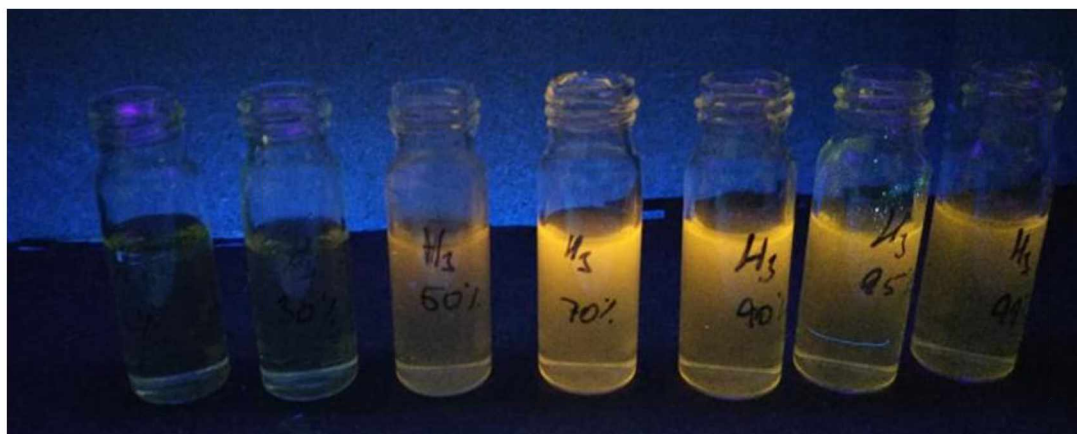
Tabulka P 1: Vazebné délky (Å) pro XIIIId			
O1-C1	1.3146(19)	O1-B1	1.460(2)
F1-B1	1.354(3)	N1-C2	1.3156(19)
N1-C11	1.4476(17)	N1-B1	1.570(2)
B1-F2	1.383(3)	C1-C3	1.357(2)
C1-C4	1.479(2)	C2-C3	1.416(2)
C2-C10	1.496(2)	C4-C5	1.394(2)
C4-C9	1.393(2)	C11-C16	1.380(2)
C5-C6	1.386(2)	C14-C15	1.396(2)
C6-C7	1.380(3)	C13-C12	1.386(2)
C7-C8	1.375(3)	C17-C18	1.351(2)
C8-C9	1.389(2)	C18-C31	1.4901(19)
C11-C12	1.383(2)	C19-C20	1.384(2)
C14-C13	1.394(2)	C20-C21	1.385(2)
C14-C17	1.4877(19)	C21-C22	1.381(3)
C15-C16	1.381(2)	C22-C23	1.376(3)
C17-C19	1.4954(19)	C23-C24	1.387(2)
C18-C25	1.4939(18)	C25-C26	1.394(2)
C19-C24	1.389(2)	C27-C28	1.377(3)
C25-C30	1.392(2)	C31-C36	1.388(2)
C26-C27	1.387(2)	C32-C33	1.388(2)
C28-C29	1.385(3)	C33-C34	1.380(2)
C29-C30	1.388(2)	C34-C35	1.376(2)
C31-C32	1.390(2)	C35-C36	1.390(2)

Tabulka P 2: Vazebné úhly (°) pro XIIIId					
C1-O1-B1	123.97(13)	C2-N1-C11	121.10(13)	C19-C20-C21	121.03(15)
C2-N1-B1	121.78(13)	C11-N1-B1	116.82(12)	C23-C22-C21	119.63(15)
F1-B1-F2	110.57(17)	F1-B1-O1	108.93(17)	C23-C24-C19	120.35(16)
F2-B1-O1	109.26(17)	F1-B1-N1	110.35(16)	C30-C25-C18	120.65(13)
F2-B1-N1	107.94(17)	O1-B1-N1	109.77(14)	C27-C26-C25	120.67(14)
O1-C1-C3	121.63(14)	O1-C1-C4	114.38(14)	C27-C28-C29	119.73(15)
C3-C1-C4	123.97(14)	N1-C2-C3	119.49(14)	C29-C30-C25	120.53(15)
N1-C2-C10	122.33(13)	C3-C2-C10	118.17(14)	C35-C34-C33	119.49(15)

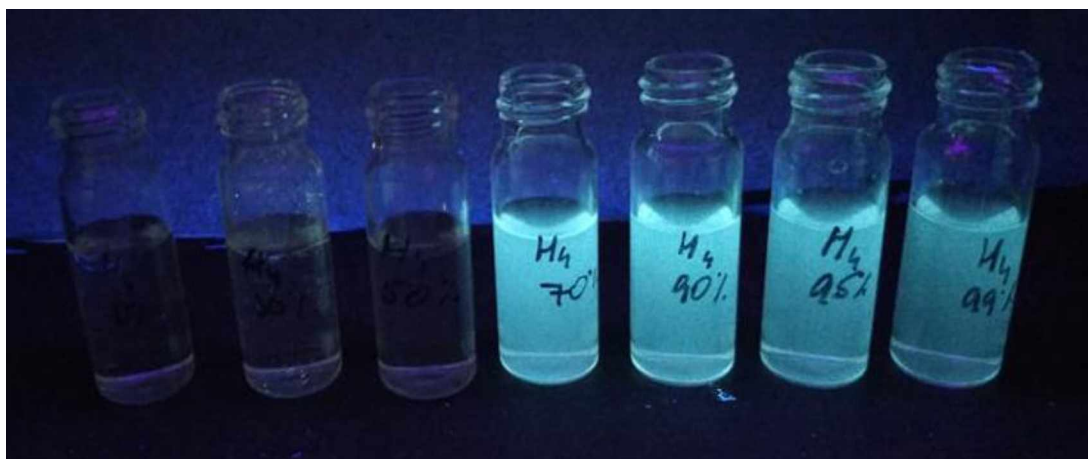
C1-C3-C2	121.37(15)	C9-C4-C5	118.91(14)	C31-C36-C35	120.60(15)
C9-C4-C1	119.78(15)	C5-C4-C1	121.29(15)	C22-C21-C20	119.92(16)
C6-C5-C4	120.59(17)	C7-C6-C5	119.73(17)	C22-C23-C24	120.47(16)
C8-C7-C6	120.45(16)	C7-C8-C9	120.17(18)	C30-C25-C26	118.54(13)
C8-C9-C4	120.13(17)	C16-C11-C12	120.02(13)	C26-C25-C18	120.77(13)
C16-C11-N1	119.96(13)	C12-C11-N1	119.97(13)	C28-C27-C26	120.29(15)
C13-C14-C15	117.48(13)	C13-C14-C17	120.37(12)	C28-C29-C30	120.25(15)
C15-C14-C17	122.07(13)	C12-C13-C14	121.61(14)	C36-C31-C18	121.34(13)
C11-C12-C13	119.53(14)	C16-C15-C14	121.22(14)	C33-C32-C31	120.84(14)
C11-C16-C15	120.12(14)	C18-C17-C14	124.36(13)	C20-C19-C17	121.64(13)
C18-C17-C19	119.94(12)	C14-C17-C19	115.70(12)	C24-C19-C17	119.83(13)
C17-C18-C31	123.28(12)	C17-C18-C25	121.58(12)	C20-C19-C24	118.53(14)
C31-C18-C25	115.12(12)				



Obrázek P 1: Roztok sloučeniny XIIIa, konc. 0,1 mM ve směsi DMF/voda, zleva rostoucí objemové množství H₂O: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %.



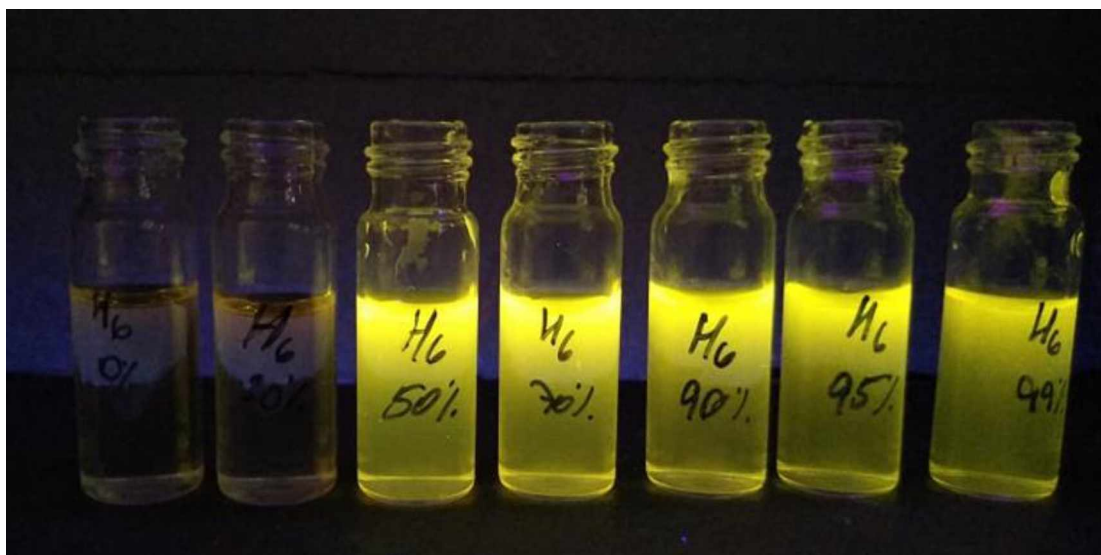
Obrázek P 2: Roztok sloučeniny XIIIb, konc. 0,1 mM ve směsi DMF/voda, zleva rostoucí objemové množství H₂O: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %, 99 %.



Obrázek P 3: Roztok sloučeniny XIIIId, konc. 0,1 mM ve směsi DMF/voda, zleva rostoucí objemové množství H₂O: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %, 99 %.



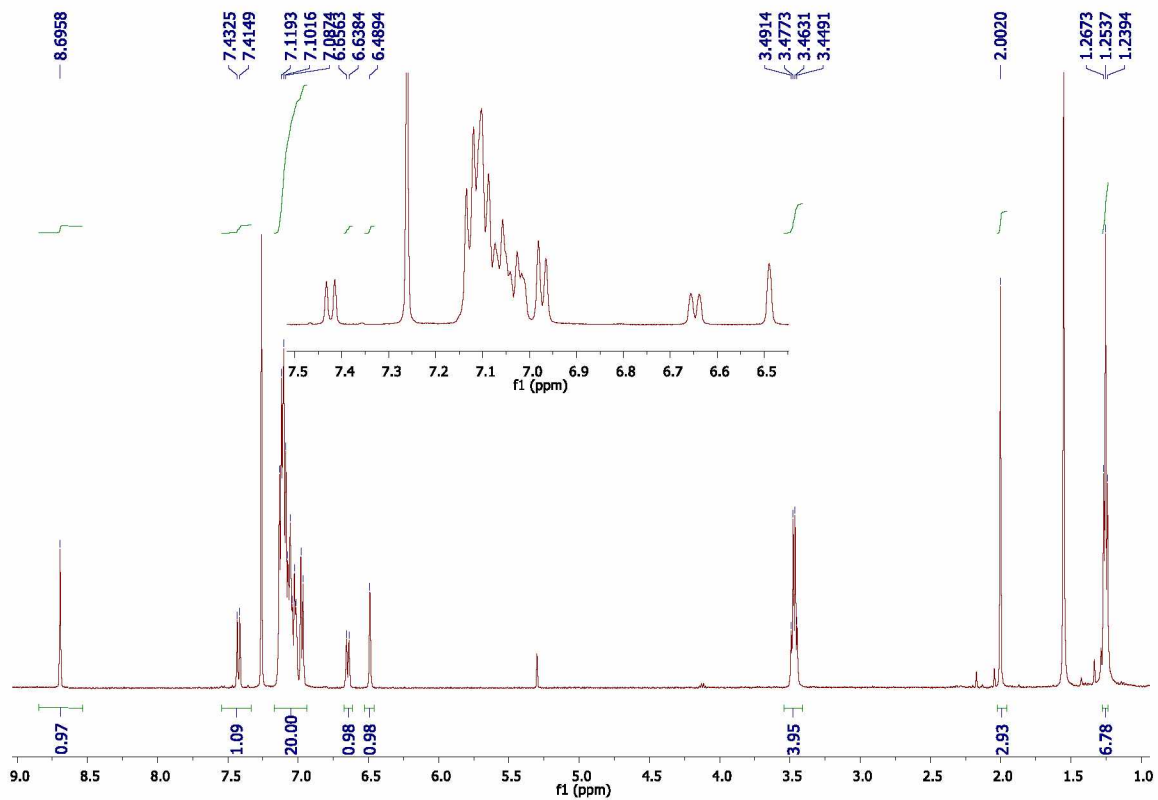
Obrázek P 4: Roztok sloučeniny XIIIc, konc. 0,1 mM ve směsi DMF/voda, zleva rostoucí objemové množství H₂O: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %, 99 %.



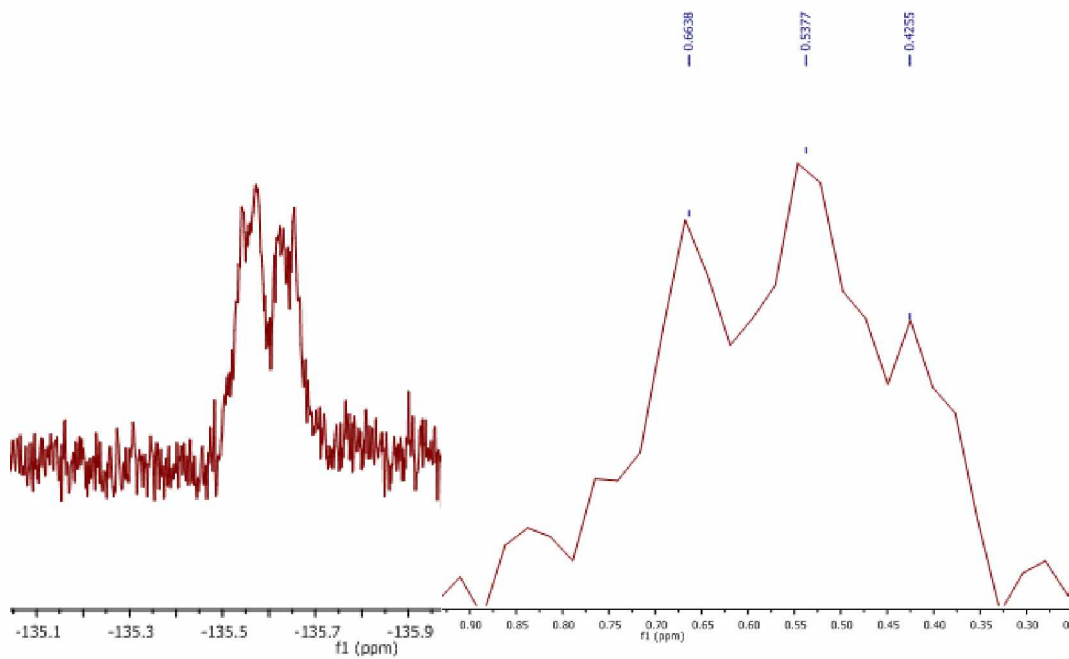
Obrázek P 5: Roztok sloučeniny XIIIb, konc. 0,1 mM ve směsi DMF/voda, zleva rostoucí objemové množství H₂O: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %, 99 %.



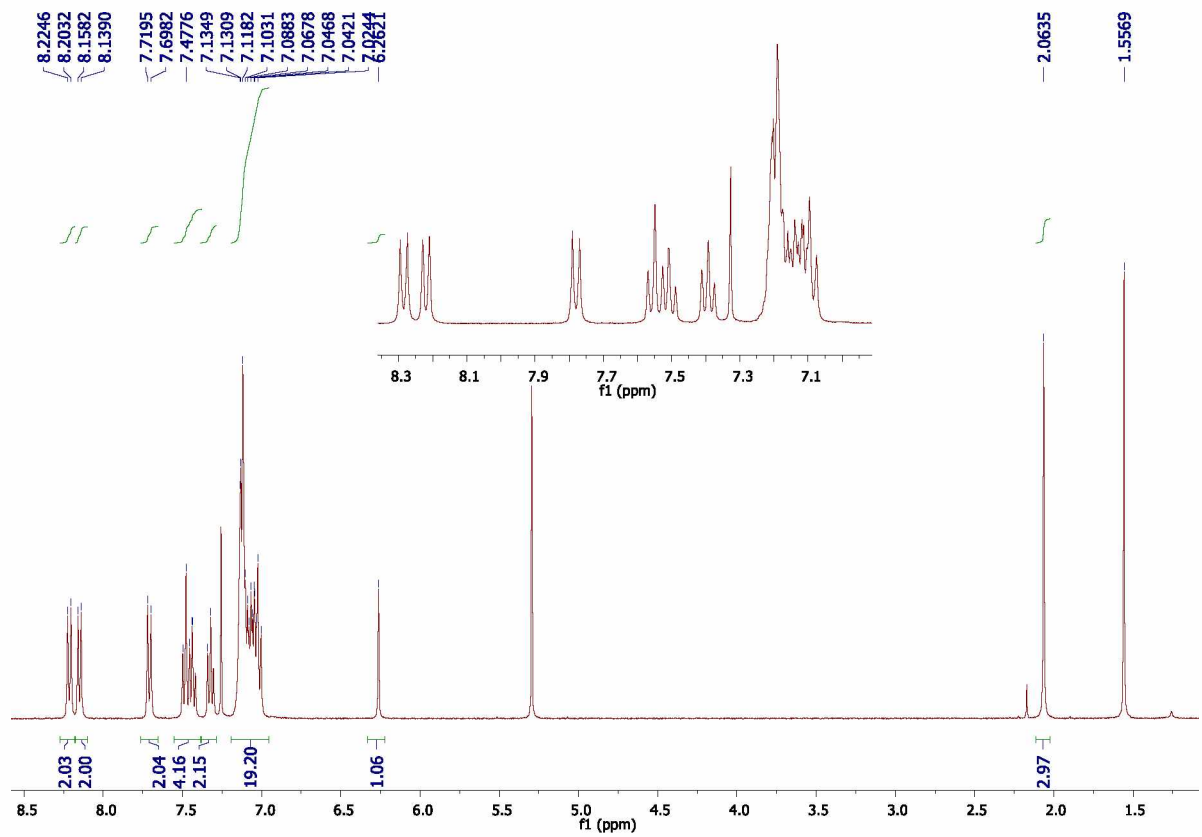
Obrázek P 6: Roztok sloučeniny XIV, konc. 0,1 mM ve směsi DMF/voda, zleva rostoucí objemové množství H₂O: 0 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 %, 95 %, 99 %.



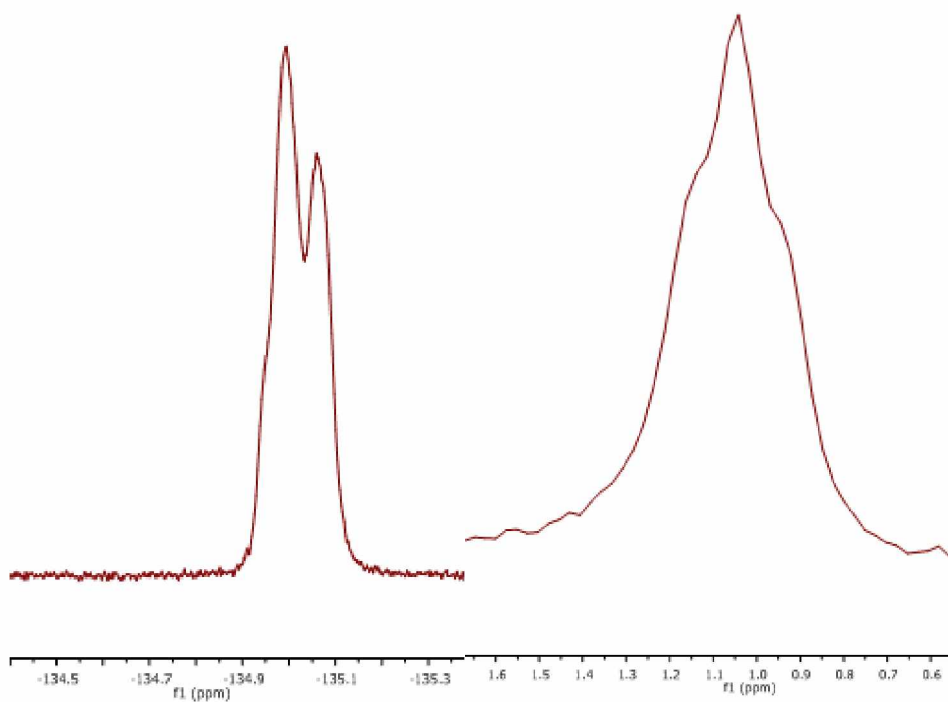
Obrázek P 7: ^1H spektrum XIIIa



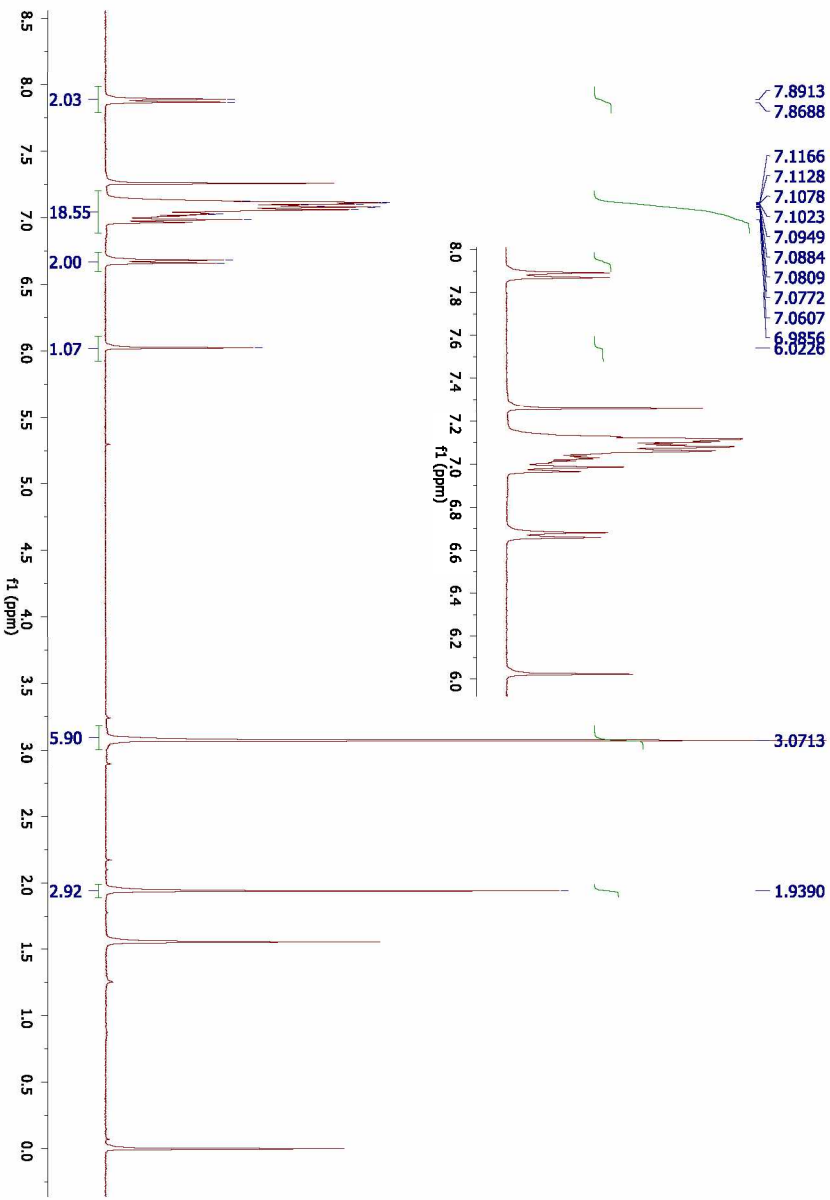
Obrázek P 8: ^{19}F spektrum (vlevo) ^{11}B spektrum (vpravo) XIIIa



Obrázek P 9: ^1H spektrum XIIIb

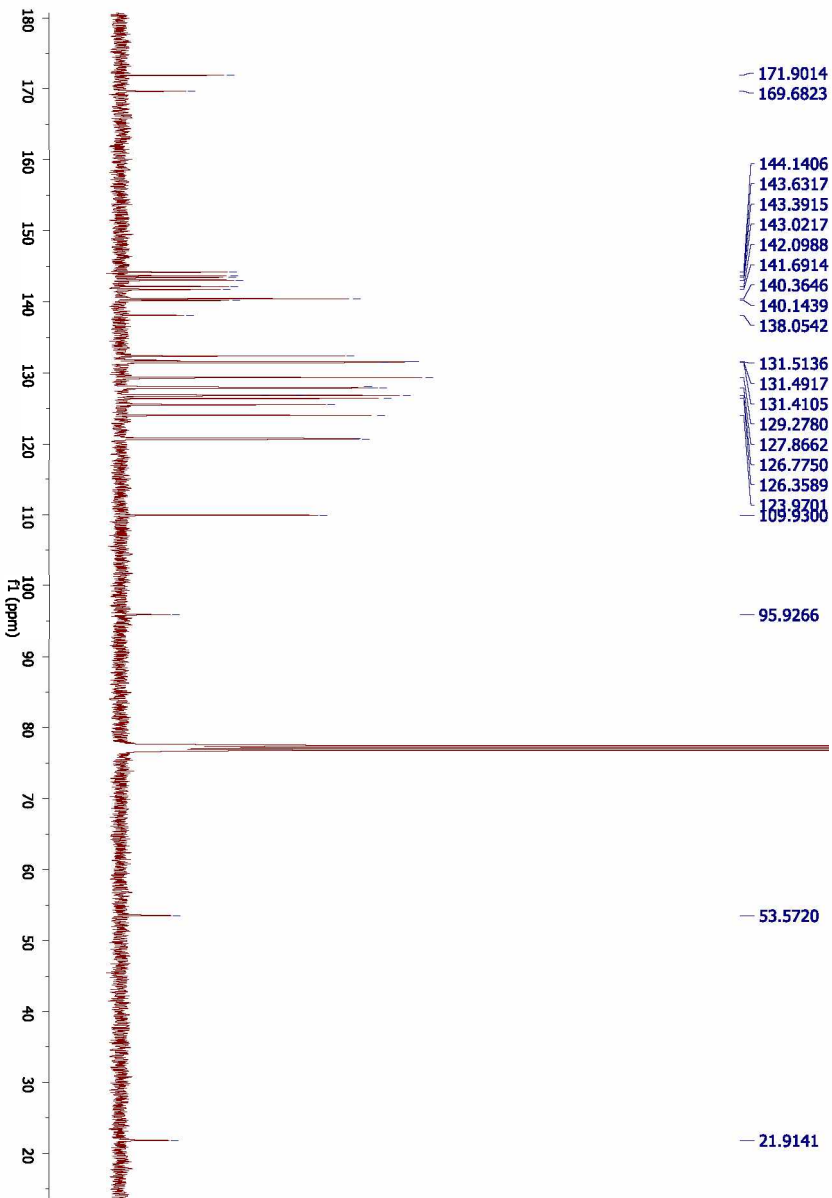


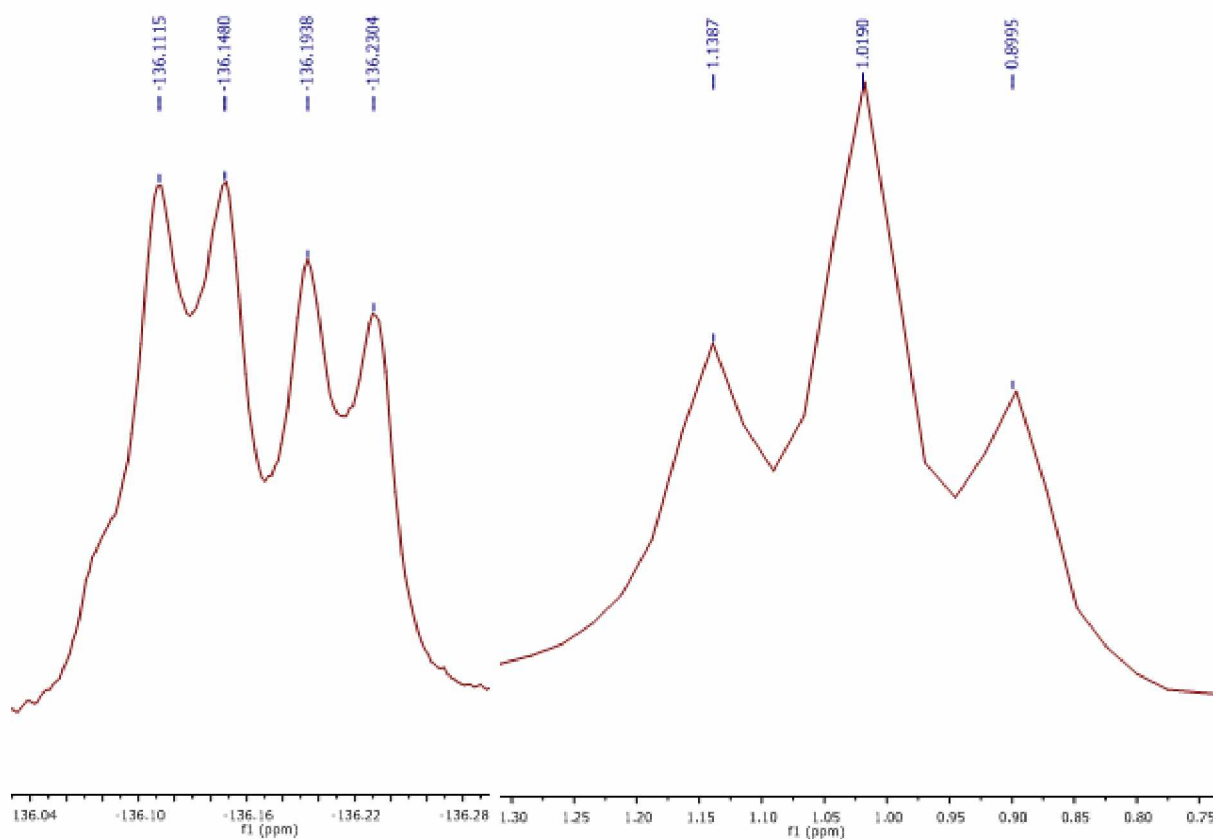
Obrázek P 10: ^{19}F spektrum (vlevo) ^{11}B spektrum (vpravo) XIIIb



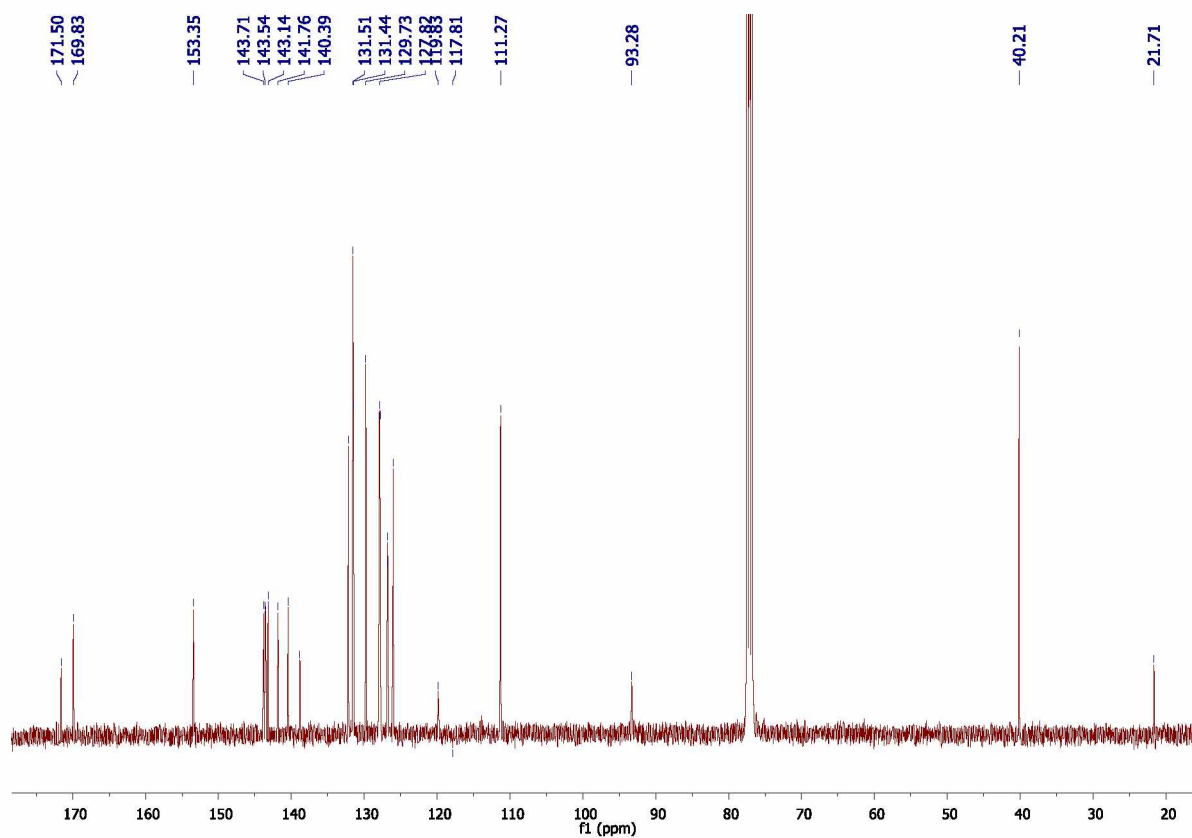
Obrázek P 12: ^1H spektrum XIIIc

Obrázek P 11: ^{13}C spektrum XIIIb

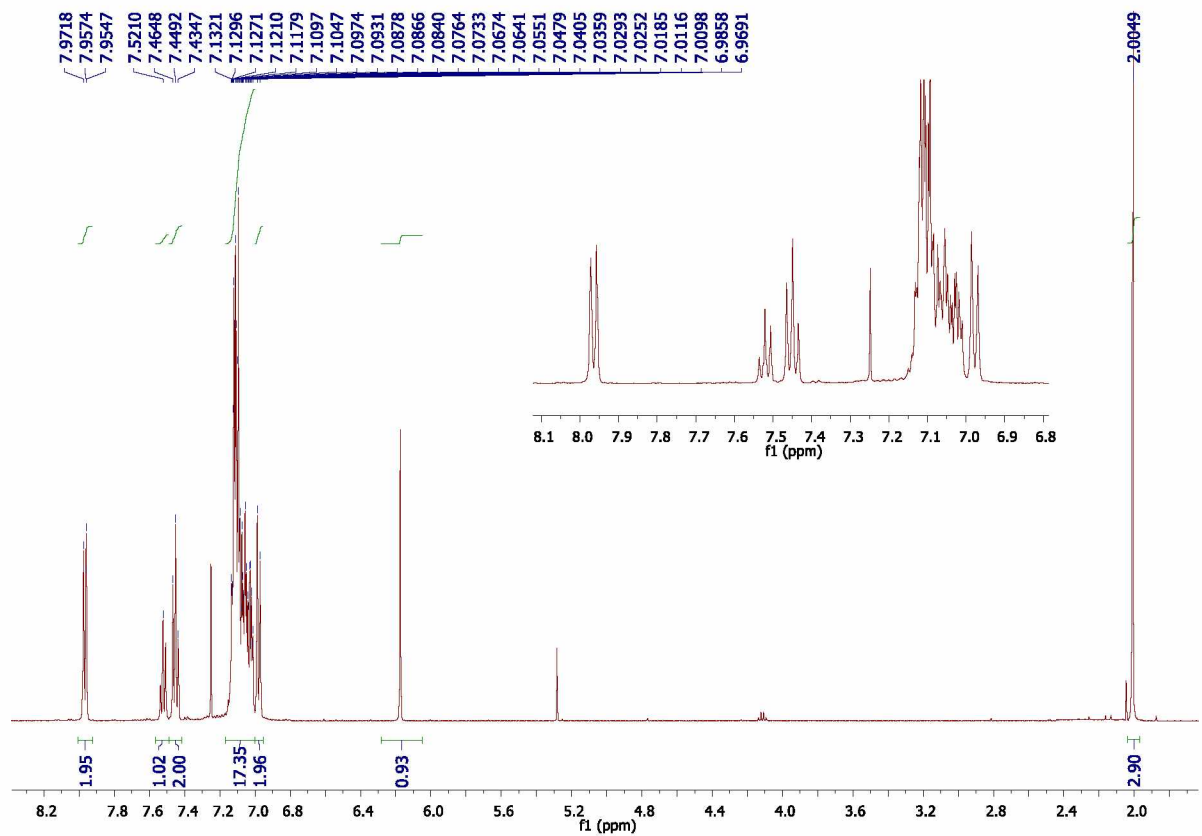




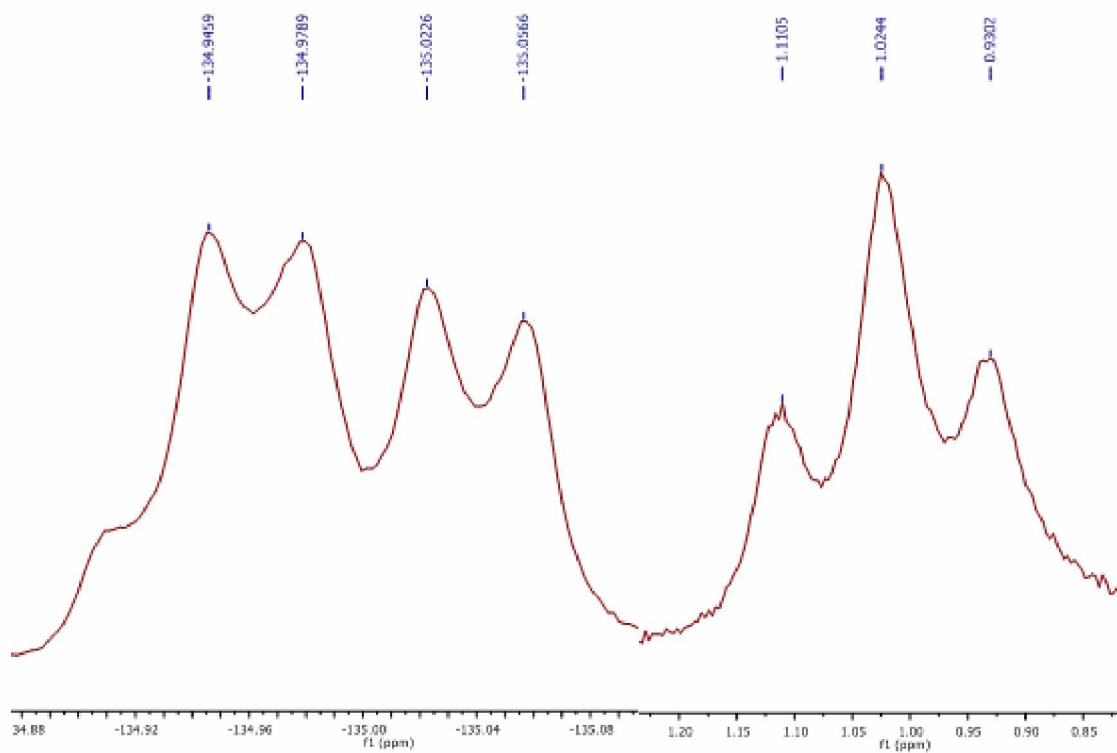
Obrázek P 13: ^{19}F spektrum (vlevo), ^{11}B spektrum (vpravo) XIIIc



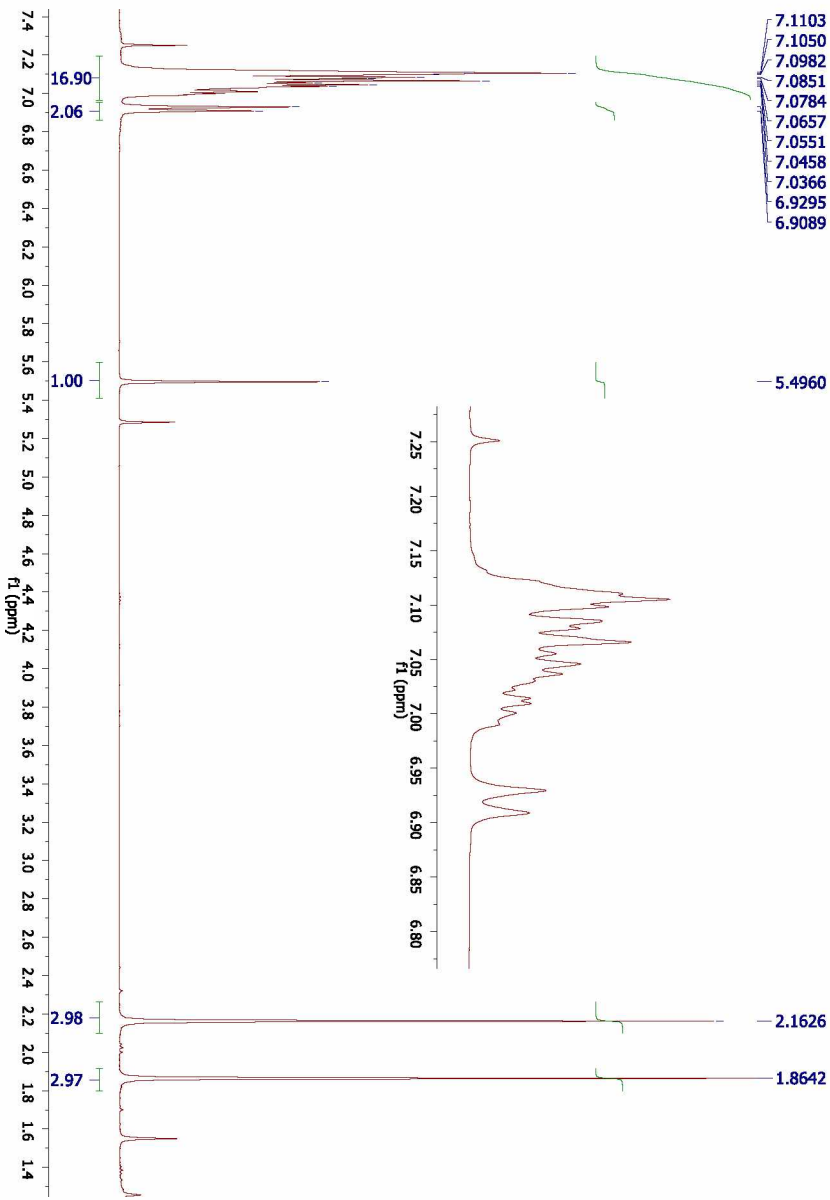
Obrázek P 14: ^{13}C spektrum XIIIc



Obrázek P 15: ^1H spektrum XIIIId

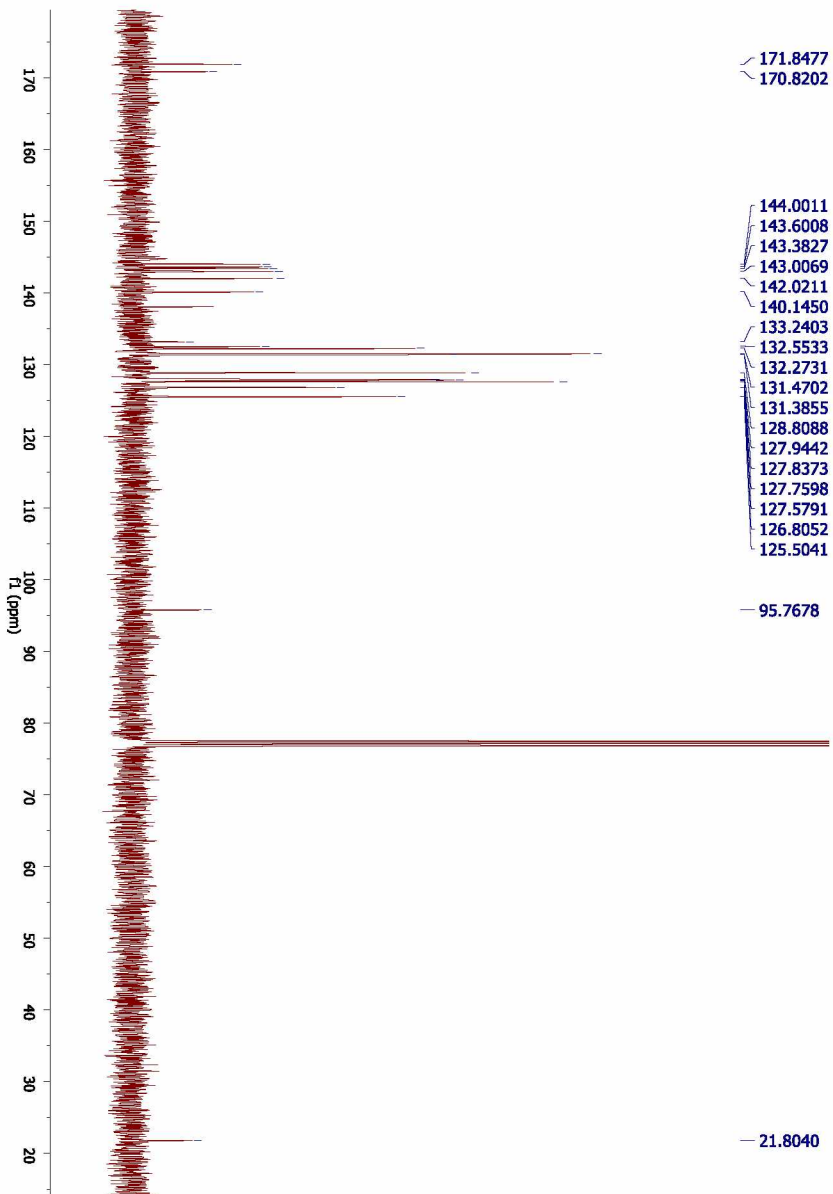


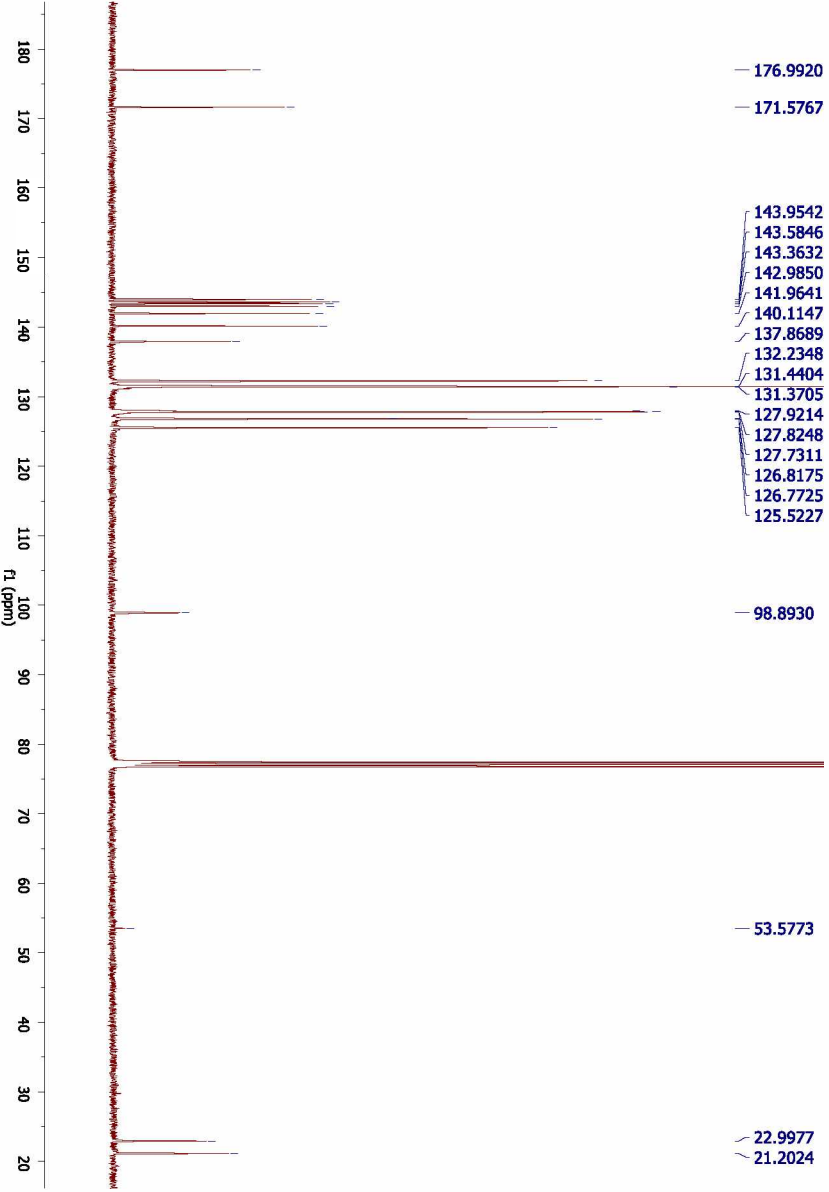
Obrázek P 16: ^{19}F spektrum (vlevo), ^{11}B spektrum (vpravo) XIIIId



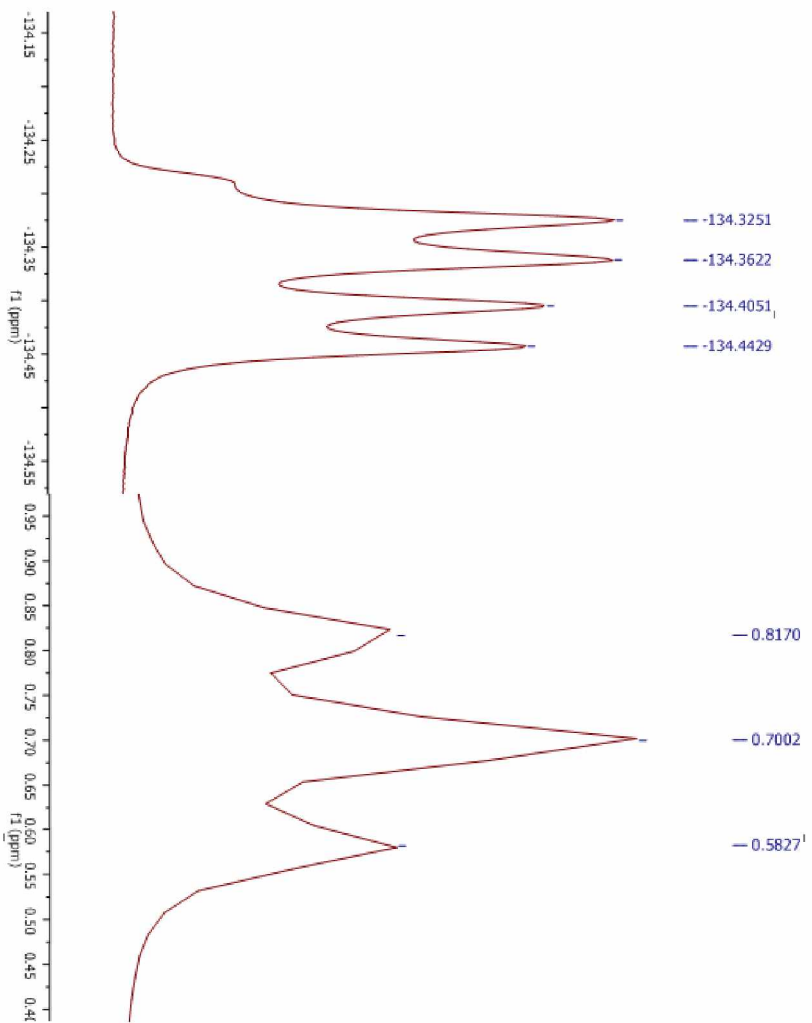
Obrázek P 18: ^1H spektrum XIII

Obrázek P 17: ^{13}C spektrum XIII d

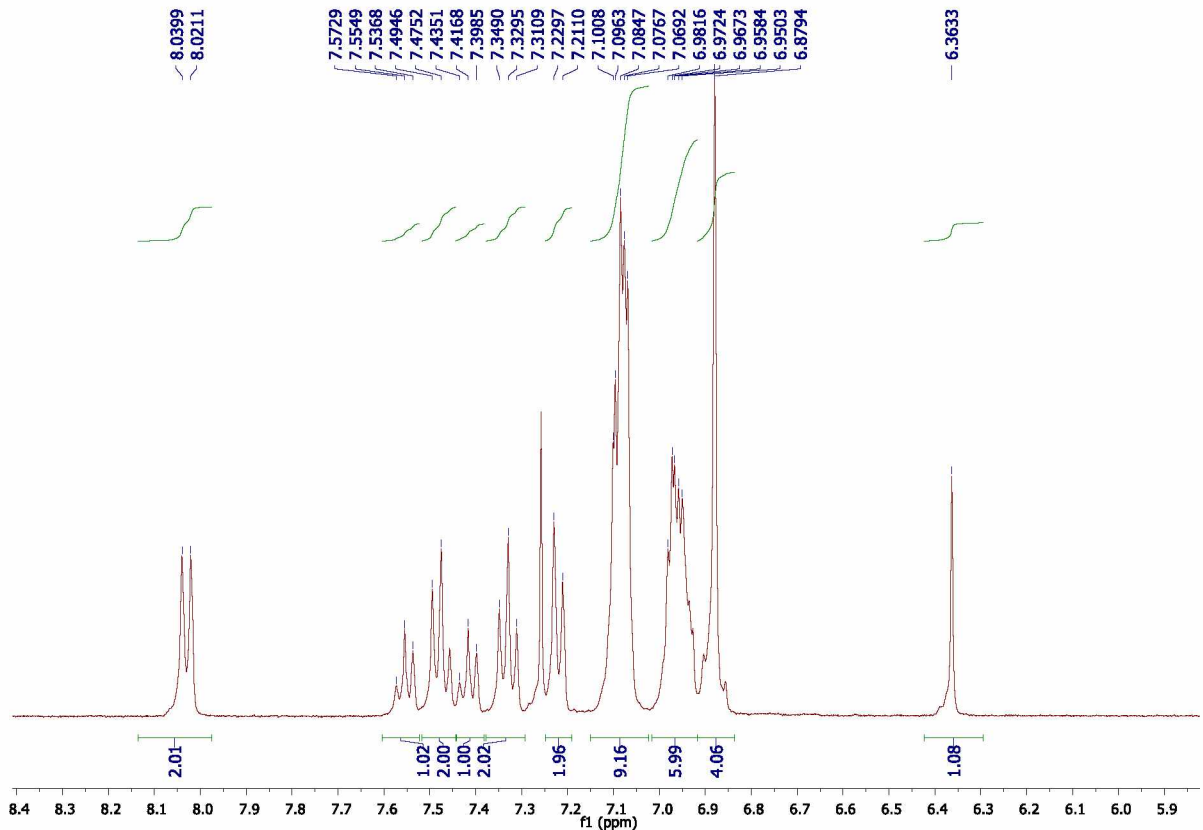




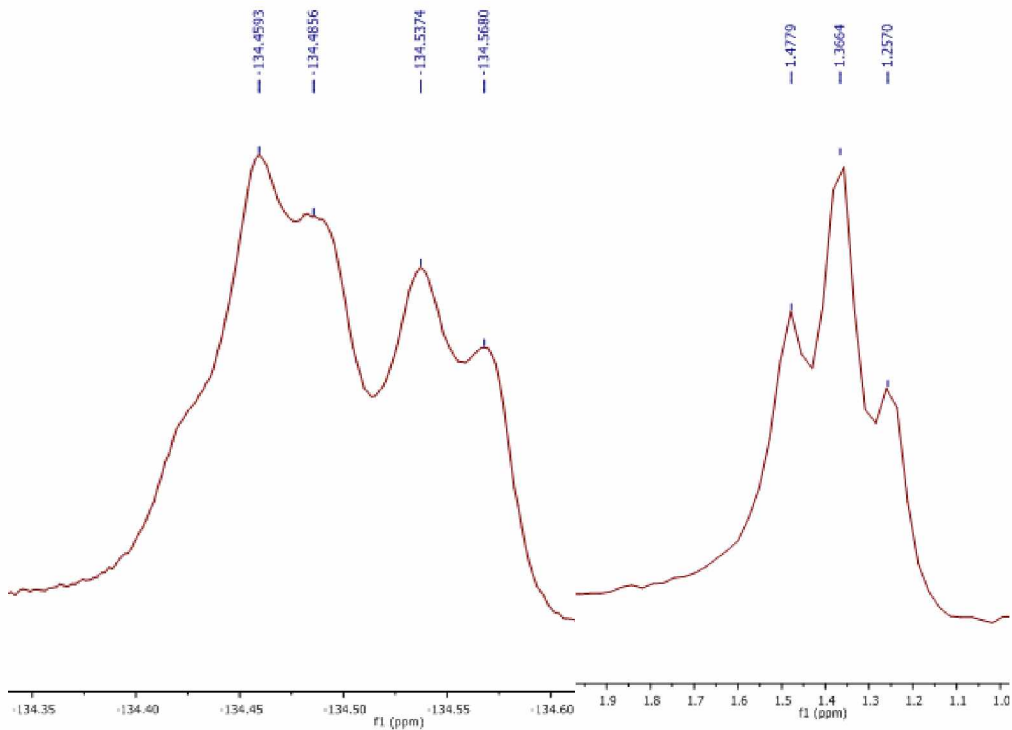
Obrázek P 20: ^{13}C spektrum XIIIe



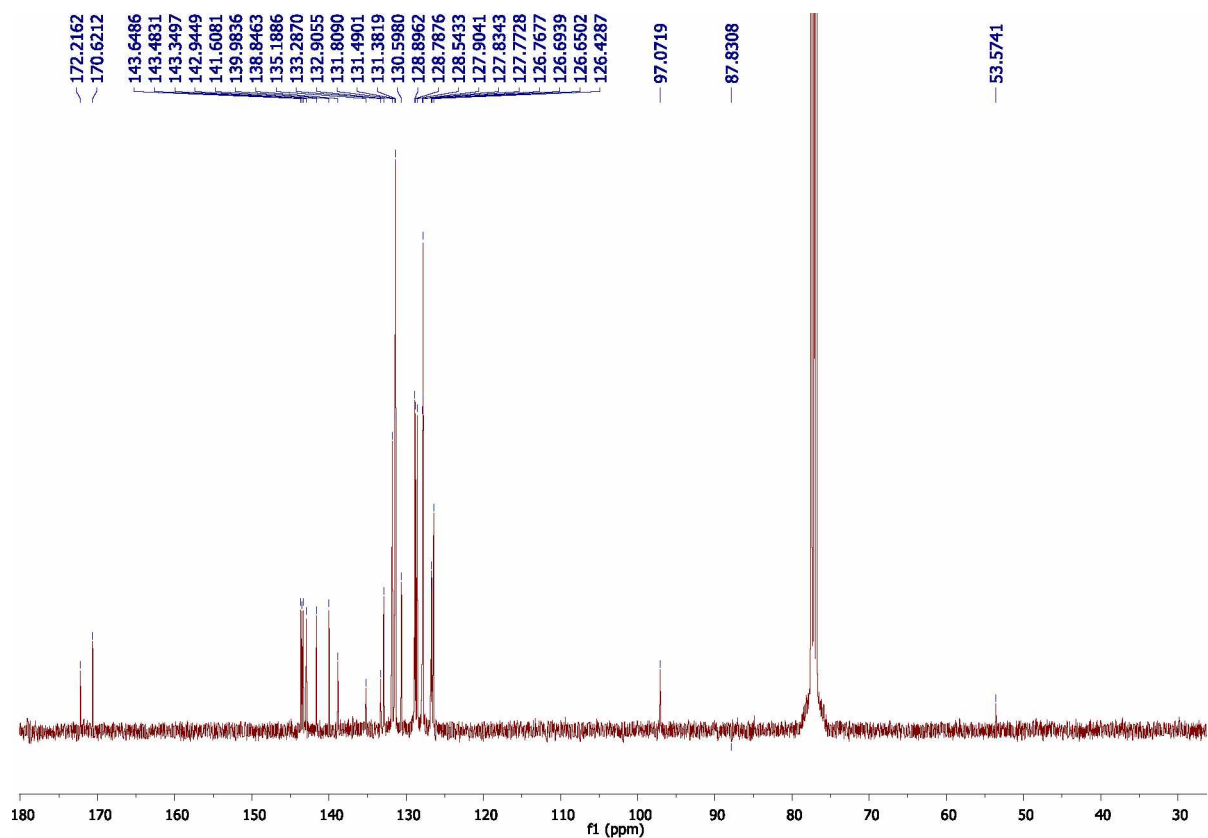
Obrázek P 19: ^{19}F spektrum (vlevo), ^{11}B spektrum (vpravo) **XIIIe**



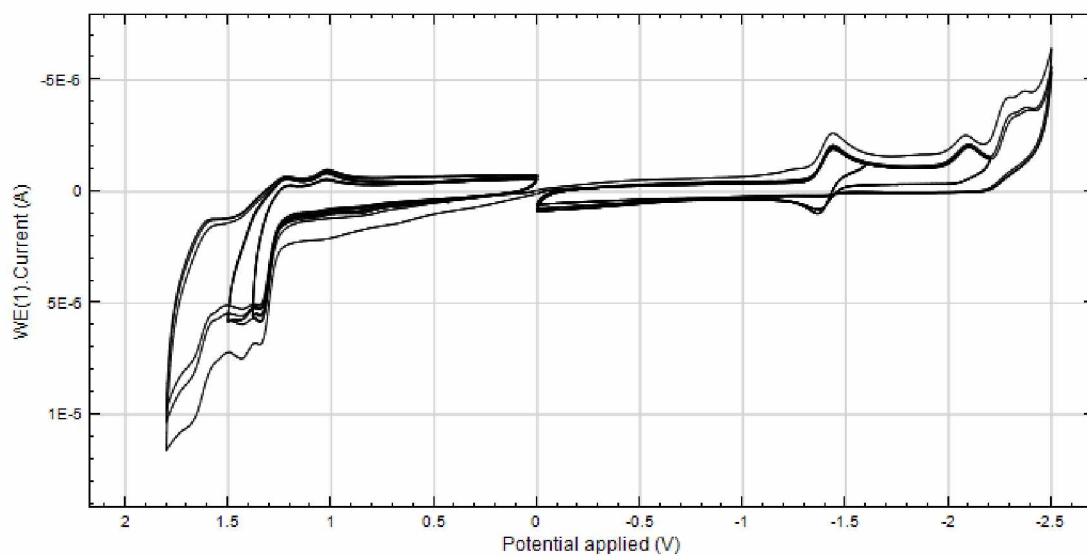
Obrázek P 21: ^1H spektrum XIIIIf



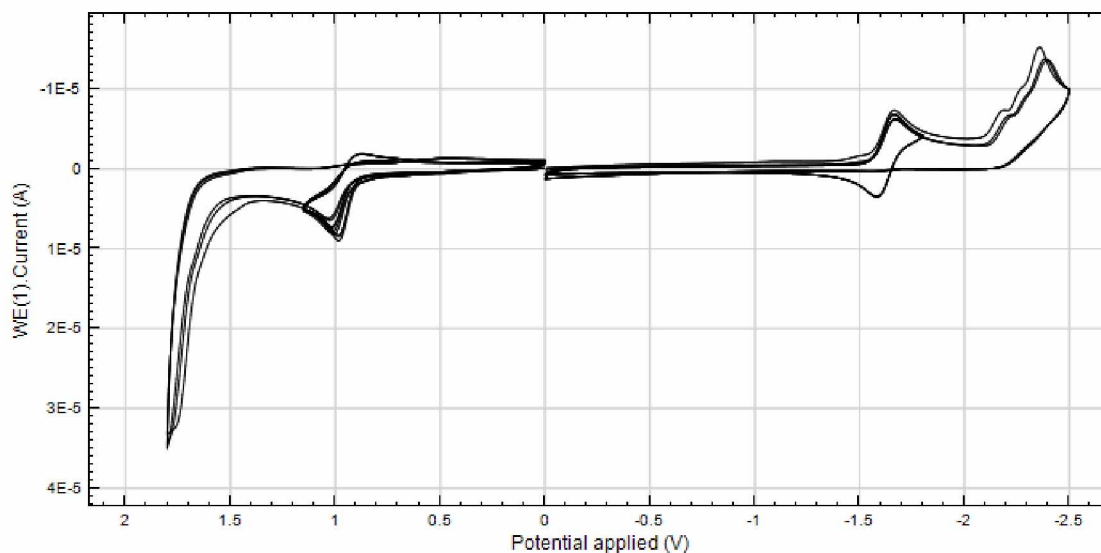
Obrázek P 22: ^{19}F spektrum (vlevo) ^{11}B spektrum (vpravo) struktury XIIIIf



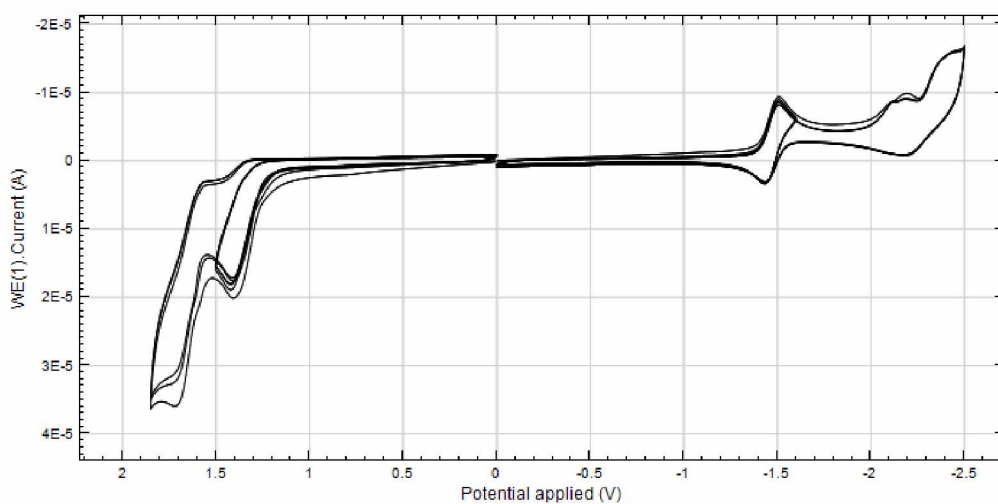
Obrázek P 23: ^{13}C spektrum XIII f



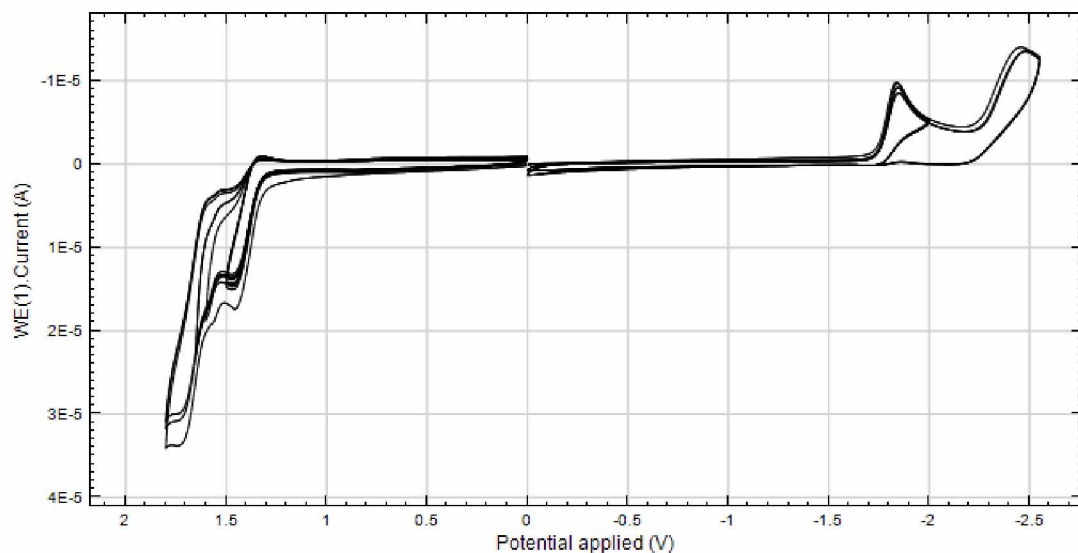
Obrázek P 24: cyklický voltamogram látky XIII b; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.



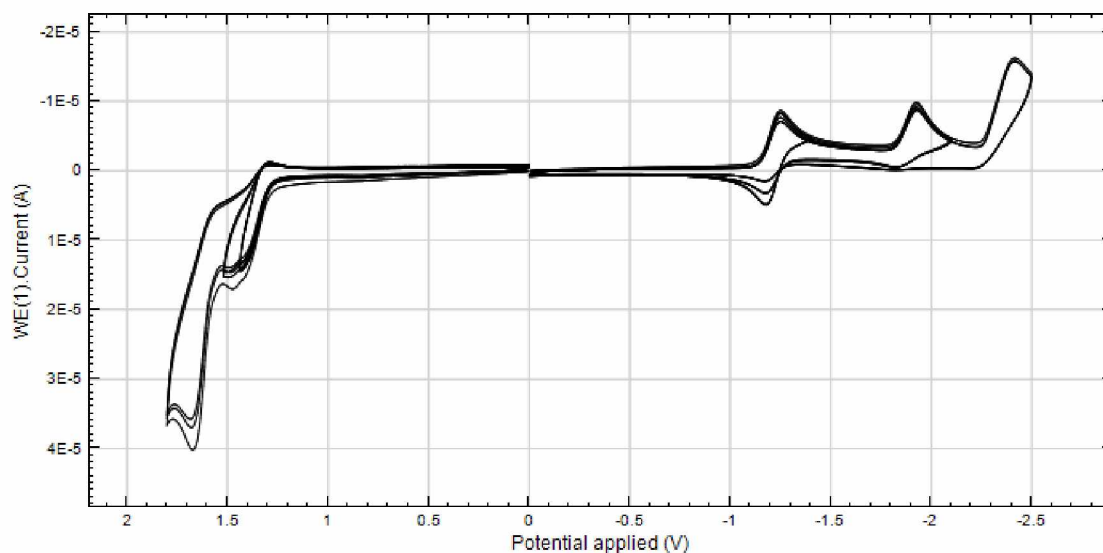
Obrázek P 25: cyklický voltamogram látky XIIIc; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.



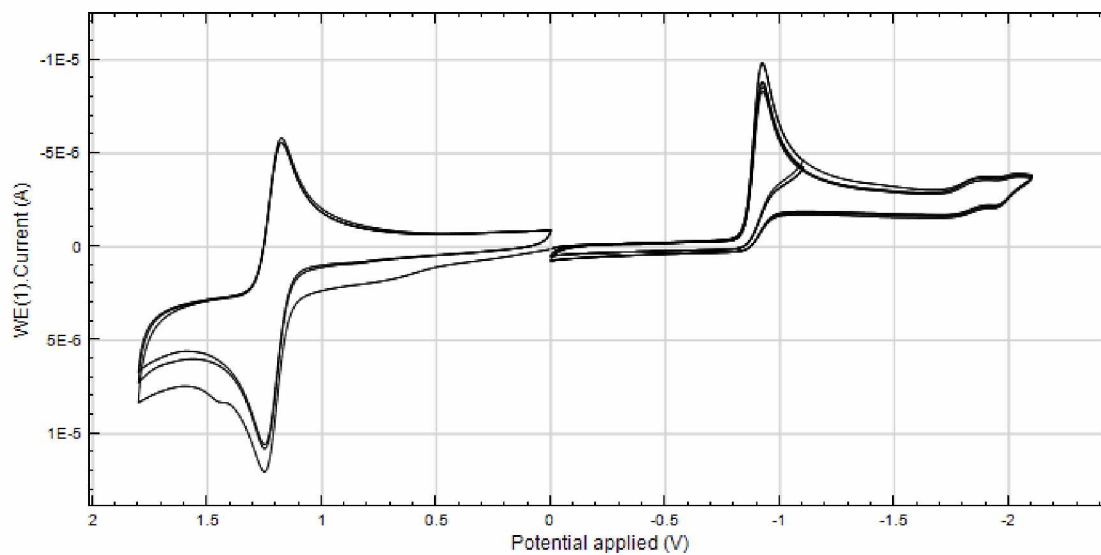
Obrázek P 26: cyklický voltamogram látky XIIId; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.



Obrázek P 27: cyklický voltamogram látky XIIIe; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.



Obrázek P 28: cyklický voltamogram látky XIIIIf; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.



Obrázek P 29: cyklický voltamogram látky XIV; koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M, rychlost skenu 100mV/s, další podmínky viz. experimentální část.