

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Ústav organické chemie a technologie

2011

Push-pull systémy na bázi pyridinium betainů.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

David Miklík

VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Ing. Filip Bureš, Ph.D.

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Institute of Organic Chemistry and Technology

2011

Push-pull systems based on pyridinium betaines.

BACHELOR WORK

David Miklík

SUPERVISOR: doc. Ing. Filip Bureš, Ph.D.

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: David Miklík
Osobní číslo: C09248
Studijní program: B2830 Farmakochemie a medicínální materiály
Studijní obor: Farmakochemie a medicínální materiály
Název tématu: Push-pull systémy na bázi pyridinium betainů.
Zadávající katedra: Ústav organické chemie a technologie

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte literární rešerši přípravy a využití push-pull systémů na bázi pyridinium betainů.
2. Syntetizujte alespoň tři takové deriváty.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Filip Bureš, Ph.D.

Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce: **22. června 2012**



prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.

děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.

vedoucí katedry

V Pardubicích dne 24. února 2012

Prohlášení:

Tuto práci jsem vypracoval zcela samostatně. Veškeré použité literární prameny a informace 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., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla dle § 60 ods. 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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 22. 6. 2012

David Miklík

Poděkování:

Rád bych tímto poděkoval svému školiteli doc. Ing. Filipu Burešovi, Ph.D. za odborné vedení, všestrannou pomoc a cenné rady při tvorbě této bakalářské práce.

Obrovské poděkování patří i mé rodině za veškerou podporu a trpělivost během mého vysokoškolského studia.

Souhrn

Byla provedena literární rešerše mapující využití a syntetické postupy vedoucí k push-pull systémům na bázi pyridinium betainů. Využití těchto látek spočívá především v jejich NLO vlastnostech.

Syntetická část této práce se konkrétně zabývá pyridinium betainy, které mají ve své struktuře jako elektron-donor *N,N*-dialkylamino skupinu a jsou propojeny různými konjugovanými cestami (π -linker). 1-methyl-4-*N,N*-dialkylaminopyridinium jodid (**1**) lze obecně připravit jedнокrokovou syntézou. Tento postup byl v experimentální části aplikován pro přípravu konkrétního derivátu 1-methyl-4-*N,N*-dimethylaminopyridinium jodidu (**26**). 1-methyl-4-[4'-(*N,N*-dialkylamino)fenylethynyl]pyridinium jodid (**2**) lze obecně připravit ve třech krocích. Tento postup také ověřen v experimentální části přípravou konkrétního derivátu 1-methyl-4-[4'-(*N,N*-dimethylamino)fenylethynyl]pyridinium jodidu (**28**). Analogicky byly ověřeny postupy pro přípravu 1-methyl-4-[2-(4'-*N,N*-dialkylaminofenyl)diazo] pyridinium jodidu (**3**) a 1-methyl-4-(4'-*N,N*-dialkylaminofenyl)pyridinium jodidu (**4**) na konkrétních derivátech 1-methyl-4-[2-(4'-*N,N*-dimethylaminofenyl)diazo] pyridinium jodidu (**30**) a 1-methyl-4-(4'-*N,N*-dimethylaminofenyl)pyridinium jodidu (**32**).

Klíčová slova: push-pull, pyridinium betainy, NLO, syntéza, rešerše.

Summary

A literature search focusing on the utilization and the synthesis of push-pull systems based on pyridinium betaines has been carried out. The utilization of these compounds is based on their NLO properties.

The synthetic part of this work focuses mainly on pyridinium betaines substituted with electron-donor *N,N*-dialkylamino group and linked through different π -linkers. 1-methyl-4-*N,N*-dialkylaminopyridinium iodide (**1**) can be prepared in a one-step synthesis. This was experimentally verified in the preparation of specific derivate 1-methyl-4-*N,N*-dimethylaminopyridinium iodide (**26**). 1-methyl-4-[4'-(*N,N*-dialkylamino)phenylethynyl]pyridinium iodide (**2**) can be prepared in a three-step synthesis. This was also verified in the preparation of 1-methyl-4-[4'-(*N,N*-dimethylamino)phenylethynyl]pyridinium iodide (**28**). Analogical preparations of 1-methyl-4-[2-(4'-*N,N*-dialkylaminophenyl)azo] pyridinium iodide (**3**) and 1-methyl-4-(4'-*N,N*-dialkylaminophenyl)pyridinium iodide (**4**) were also verified in preparation of 1-methyl-4-[2-(4'-*N,N*-dimethylaminophenyl)azo] pyridinium iodide (**30**) and 1-methyl-4-(4'-*N,N*-dimethylaminophenyl)pyridinium iodide (**32**) respectively.

Keywords: push-pull, pyridinium betaines, NLO, synthesis, literature search.

Obsah

Úvod	12
1 Teoretická část	14
1.1 Charakterizace	14
1.2 Využití	15
1.2.1 Optoelektronické aplikace	15
1.2.2 Barviva typu ANEP	16
1.3 Syntéza vybraných cílových sloučenin	18
1.3.1 Syntéza cílové sloučeniny 1	18
1.3.2 Syntéza cílové sloučeniny 2	18
1.3.2.1 Příprava látky 7	19
1.3.2.2 Příprava látky 8	20
1.3.3 Syntéza cílové sloučeniny 3	21
1.3.4 Syntéza cílové sloučeniny 4	22
1.3.4.1 Příprava látky 21	23
2 Experimentální část	24
2.1 Obecné metody	24
2.2 Příprava sloučenin	24
2.2.1 Příprava pyridinových solí	24
2.2.1.1 Cílová sloučenina 26	25
2.2.2.2 Cílová sloučenina 28	25
2.2.2.3 Cílová sloučenina 30	25
2.2.2.4 Cílová sloučenina 32	26
2.2.2 Příprava meziproductů	26
2.2.2.1 Příprava sloučeniny 10	26
2.2.2.2 Příprava sloučeniny 7	26
2.2.2.3 Příprava sloučeniny 29	27
2.2.2.4 Příprava sloučeniny 31	27
2.2.2.5 Příprava sloučeniny 33	28
3 Výsledky a diskuze	29

ZÁVĚR	36
LITERATURA	37
PŘÍLOHY	39

Vysvětlivky:

ICT – Intramolecular Charge-Transfer

NLO – Nelineární optika

THF – Tetrahydrofuran

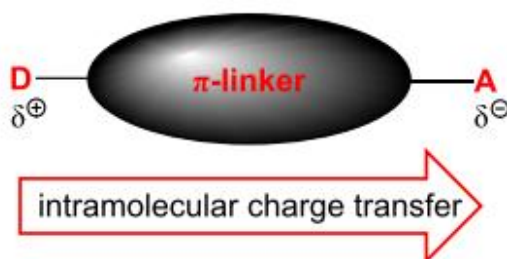
DCM – Dichlormethan

ANEP – AminoNaphthylEthenylPyridinium

OLED – Organic light-emmiting diode

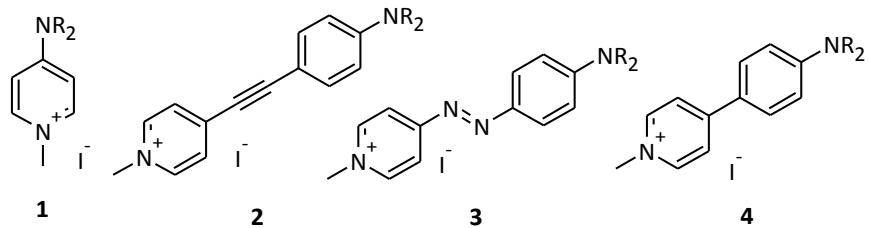
Úvod

Cílem této bakalářské práce je zmapování praktického využití a dostupných syntetických postupů vedoucích k push-pull systémům na bázi pyridinium betainů. Do skupiny sloučenin, které jsou označovány jako push-pull systémy, lze zařadit celou řadu organických sloučenin. Jedná se o molekuly, které jsou obecně tvořeny donorem elektronů (D), který je spojen přes π -linker (konjugovaný systém vazeb) s akceptorem elektronů (A). Jako donor elektronů lze využít funkční skupiny s kladným mezomerním efektem (např. $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$). Akceptorem elektronů je naopak funkční skupina se záporným mezomerním efektem (např. $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$). Díky tomuto uspořádání molekuly dochází k intramolekulárnímu přenosu náboje (ICT) od donoru k akceptoru (*Obr. 1* – Převzato z lit.^[1]). Intramolekulární přenos náboje v push-pull sloučeninách způsobuje polarizaci molekuly a ty tak vykazují nelineární optické vlastnosti (NLO).^[2-7]



Obr. 1 - Obecné schéma push-pull systému.

Hlavním cílem této práce je provedení literární rešerše příprav push-pull systémů na bázi pyridinium betainů a experimentálně ověřit syntézu vybraných derivátů **1-4** (*Obr. 2*). Jedná se o čtyři deriváty pyridinium jodidu opatřené *N,N*-dialkylamino donorní skupinou a systematicky prodlužovanou π -konjugovanou cestou. Tento cíl byl stanoven na základě dlouhodobé studie push-pull systémů naší pracovní skupinou na ÚOChT.



Obr. 2 – Struktury obecných cílových látek.

- 1** – 1-Methyl-4-*N,N*-dialkylaminopyridinium jodid.
- 2** – 1-Methyl-4-[4'-(*N,N*-dialkylamino)fenylethynyl]pyridinium jodid.
- 3** – 1-Methyl-4-[2'-(4'-(*N,N*-dialkylaminofenyl)diazo)]pyridinium jodid.
- 4** – 1-Methyl-4-(4'-(*N,N*-dialkylaminofenyl)pyridinium jodid.

1 Teoretická část

1.1 Charakterizace pyridinium betainů

Jako pyridinium betainy se označují sloučeniny, které mají ve svém skeletu pyridin, který je pro zesílení elektron-akceptorních vlastností kvarternizován. Jako donory elektronů lze využít funkčních skupin s kladným mezomerním efektem. Tato práce se konkrétněji zabývá sloučeninami, které mají jako donor elektronů *N,N*-dialkylamino skupinu. Tyto dvě výše popsané části molekuly jsou spojeny pomocí konjugovaného systému násobných vazeb (π -linker). Toto spojení může být provedeno například ethenylovým, ethynylovým a diazoniovým můstkem nebo také aromatickým či polyaromatickým systémem.^[8,9]

Přenos elektronů z *N,N*-dialkylamino skupiny k pyridiniové soli lze poměrně snadno vyjádřit pomocí rezonančních struktur (*Schéma 1*). Na těchto rezonančních strukturách můžeme pozorovat přesun parciálního kladného náboje od pyridiniové soli k *N,N*-dialkylamino skupině (vznik chinoidní struktury).

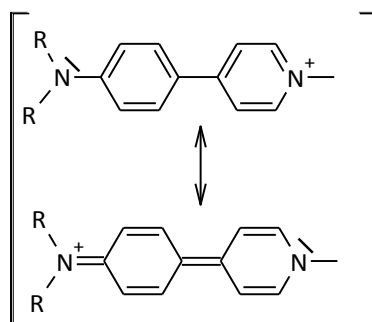


Schéma 1 – Resonanční struktury pyridinium betainů.

Pokud molekula betainu obsahuje dvojnou vazbu nebo například diaz skupinu, mohou vznikat *cis-trans* izomery. Intramolekulární přenos náboje v obou izomerech je obecně rozdílný.^[9]

Mezi další důležité vlastnosti pyridinium betainů patří především vysoká chemická a fotochemická stabilita a dobrá rozpustnost ve většině organických rozpouštědel.^[1]

1.2 Využití

Výše diskutované vlastnosti pyridinium betainů nabízejí obrovský potenciál pro jejich nejrůznější aplikace. Především se využívá jejich optických vlastností. Pyridinium betainy se využívají například v optoelektronických zařízeních využívajících jejich NLO odezvy a v litografii.^[8,9] Dále se zkoumá jejich potenciál v technologiích určených k ukládání dat.^[10] Začlenění π -deficitní pyridiniové soli do skeletu molekuly jako akceptoru způsobuje interakce mezi jednotlivými molekulami vodíkovými vazbami. Tento jev usnadňuje přípravu tekutých krystalů^[11], polymerů těchto krystalů^[12] a také dává možnost začlenění pyridinium betainů do struktury komplexů přechodných kovů.^[13] Dalším využitím jsou aplikace v pH-indukovaných přepínačích.^[14]

Kombinací strukturních a optických vlastností jsou pyridinium betainy rovněž vhodné k měření změn elektrického potenciálu buněčných membrán. Tohoto jevu se využívá především při výzkumu srdečních chorob, jak je dále diskutováno podrobněji.

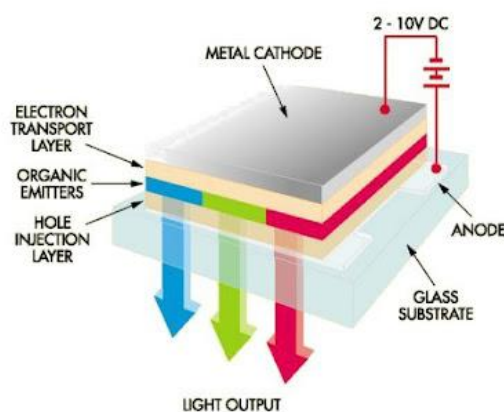
1.2.1 Optoelektronické aplikace

Optoelektronika je oblastí elektroniky využívající interakcí světla s elektronickými prvky, které se dělí na tři základní druhy:^[15]

- Optoelektronické vysílače - Na základě elektrických signálů vyzařují světlo (LED - diody, infra – LED, laserové diody, OLED).
- Optoelektronické přijímače – Vodivost těchto látek je měněna účinkem záření (fotoodpory, fotodiody, fotočlánky).
- Displeje – Optická propustnost těchto látek je měněna procházejícím napětím.

V současnosti jsou optoelektronická zařízení založena především na polovodičové technice s využitím hlavně sloučenin Galia a Arsenu s nejrůznějšími příměsemi. Stále více však nacházejí využití zařízení obsahující organické sloučeniny.^[15] Námi diskutované pyridinium betainy, které mají jako donorní skupinu *N,N*-dialkylamino skupinu, vykazují podle dostupné literatury vysoké

hodnoty $\mu\beta$ a zároveň vykazují hodnotu excitační energie vyšší než 3,3 eV. Tyto vlastnosti dávají pyridinium betainům potenciál pro aplikace v optoelektronických zařízeních jako jsou OLED displeje nebo fotosenzory.^[8] OLED displeje mají mezi průhlednou anodou a kovovou katodou vrstvu organických látek, které reagují na přiváděné napětí a tím produkují světelné záření.^[15] Tuto technologii poprvé představila firma Eastman KODAK®.^[16,17] Jednoduchý OLED displej je schematicky zobrazen na Obr. 3.



Obr. 3 – Schéma OLED displeje.
(Převzato z lit.^[15])

1.2.2 Barviva typu ANEP

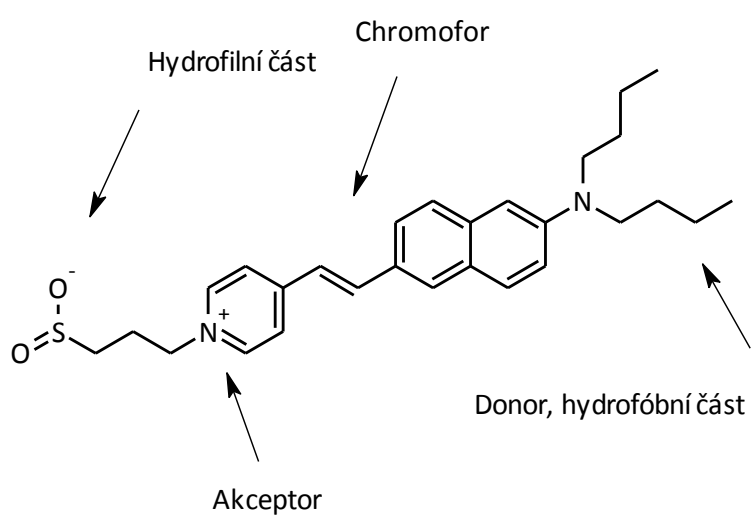
Barviva skupiny ANEP (AminoNaphthylEthenylPyridinium), vyvinutá L. Loewem, patří mezi nejpoužívanější sondy pro měření elektrického potenciálu biomembrán, protože splňují všechna podstatná kritéria, která jsou pro tato měření nutná:

- schopnost navázat se správně na povrch membrány
- minimální toxicita
- chromofor ve skeletu molekuly.

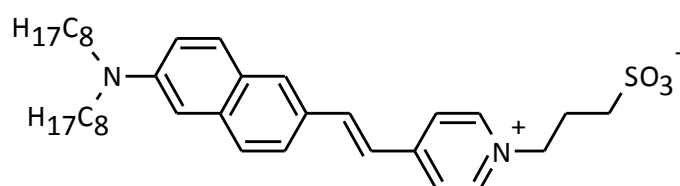
Primárním účelem těchto barviv je měření elektrického potenciálu buněk srdce. Tímto napomáhají v objasňování srdečních arytmií a dalších srdečních chorob spojených se změnou potenciálu buněčné membrány.^[18] Barviva typu ANEP jsou díky své struktuře vhodná pro měření elektrických změn v potenciálu buněčných membrán tvořených fosfolipidovou dvouvrstvou.^[19-20]

Jak je ze struktur molekul barviva di-4-ANNEPS nebo di-8-ANNEPS patrné (Obr. 4), skládají se z následujících částí:

- **hydrofilní část** – Umožňuje navázání na vnější stranu buněčné membrány.
- **hydrofobní část** – Umožňuje navázání barviva na vnitřní stranu membrány
- **D- π -A** – Push pull systém zajišťující ICT.



di-4-ANNEPS



di-8-ANNEPS

Obr. 4 – Molekuly barviv di-4-ANNEPS a di-8-ANNEPS.

1.3 Syntéza vybraných cílových sloučenin

1.3.1 Syntéza cílové sloučeniny 1

Dle dostupné literatury je syntéza sloučeniny **1** jednokroková a poměrně snadná, jelikož meziproduct *N,N*-dialkylaminopyridin **5** je komerčně dostupná látka. Syntetický postup tedy můžeme popsat níže uvedeným *Schématem 2*.

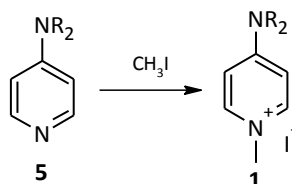


Schéma 2 – Příprava obecné sloučeniny **1**.

Celá syntéza spočívá pouze v převedení *N,N*-dialkylaminopyridinu **5** na kvarterní pyridiniovou sůl pomocí jodmethanu. Tímto postupem vzniká příslušná sůl **1**. Nejvyšší výtěžek této reakce publikoval v roce 2009 Jun a kolektiv, kdy v acetonu při 20 °C a reakční době 48 hodin dosáhli výtěžku 98 %.^[21] Další přípravy uvedené v dostupné literatuře se lišily pouze v použitých rozpouštědlech a reakčních podmínkách.^[22-23] Porovnání jednotlivých způsobů přípravy je uvedeno v *Tabulce 1*.

Tabulka 1 – Porovnání výtěžků reakce v různých rozpouštědlech.

Rozpouštědlo	Reakční podmínky	Výtěžek
Aceton ^[21]	20 °C, 24 h	98 %
Ethylacetát ^[22]	20 °C, 48 h	77 %
Acetonitril ^[23]	70 °C, 72 h	91 %

1.3.2 Syntéza cílové sloučeniny 2

Retrosyntetická analýza cílové sloučeniny **2** je uvedena na *Schématu 3*.

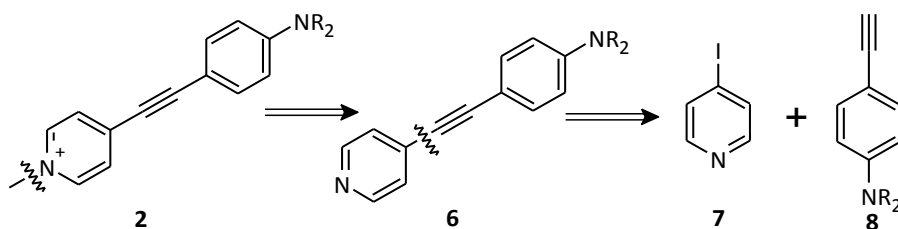


Schéma 3 – Retrosyntetická analýza obecné sloučeniny **2**.

Dle dostupné literatury^[24] lze syntézu sloučeniny **2** provést ve třech krocích uvedených ve *Schématech 4 a 5*. V prvním kroku je připraven 4-jodpyridin **7**, jehož příprava je diskutována dále. Ve druhém kroku pak reaguje se sloučeninou **8** ve smyslu Sonogashirova cross-couplingu za vzniku meziprojektu **6**, který ve třetím kroku reaguje s alkylačním činidlem za vzniku pyridiniové soli **2**.

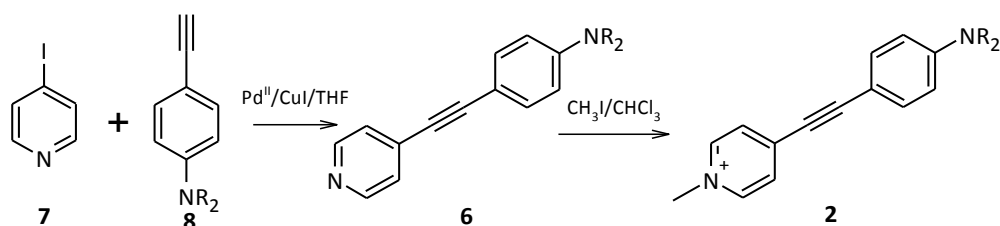


Schéma 4 – Příprava obecné sloučeniny **2**.

Příprava meziprojektů **7** a **8** je popsána v následujících kapitolách **1.3.2.1** a **1.3.2.2**.

1.3.2.1 Příprava látky **7**

Dle dostupné literatury lze sloučeninu **7** připravit dvěma hlavními syntetickými postupy.^[25-27] Nejvyšších výtěžků z komerčně dostupných látek však dosahuje postup dle *Schématu 5*.^[25,26]

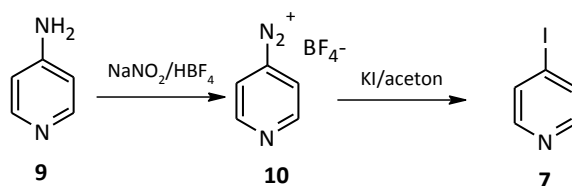


Schéma 5 – Příprava sloučeniny **7**.

V prvním případě je výchozí látkou 4-aminopyridin **9**, který se nejprve diazotuje pomocí dusitanu sodného v přítomnosti kyseliny borité. Následně se ve smyslu substituce nukleofilní provede záměna diazokupiny jodidem za vzniku 4-jodpyridinu **7**. Tato syntéza publikována Spiveyem a kolektivem dosahuje celkového výtěžku 70%.^[25]

Druhá alternativa přípravy sloučeniny **7** je taktéž dvoukroková. Vychází z pyridinu **11**. V prvním kroku nejprve dochází k tvorbě organo-zinečnato-lithného

komplexu působením (THF)Li(TMP)Zn(tBu)₂ **12** a následně ve druhém kroku dochází k substituci této komplexní sloučeniny jódem. (Schéma 6) Tento syntetický postup dosahuje výtěžku 50%.^[27]

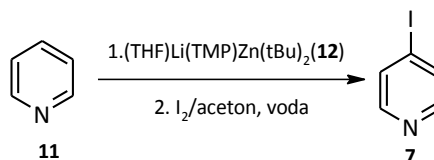


Schéma 6 – Příprava sloučeniny 7.

1.3.2.2 Příprava látky 8

Z dostupné literatury^[28-31] vyplývá, že existuje více alternativních postupů přípravy sloučeniny **8**. Zdaleka nejvyšších výtěžků dosahuje postup popsany na Schématu 7.^[28,29]

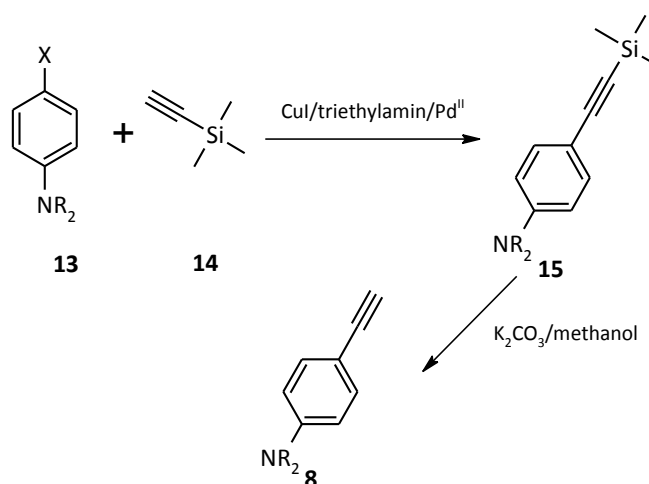


Schéma 7 – Příprava obecné sloučeniny 8.

Nejprve je připraven *N,N*-dialkyl-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzenamin **15** Sonogashirovým cross-couplingem sloučenin **13** a **14**. Deprotekce trimethylsilyl chráněného acetylenu **15** je provedena reakcí s K₂CO₃ v methanolu. Obecná sloučenina **13** může být v poloze 4 substituována atomem jodu nebo bromu, což má dopad na celkový výtěžek reakce (Tabulka 2).

Tabulka 2 – Porovnání výtěžků reakcí v závislosti na substituci a reakčních podmínkách.

X	Reakční podmínky	Celkový výtěžek
I ^[28]	CuI, triethylamin, Pd ^{II} , Inert	82 %
Br ^[29]	CuI, piperidin, Pd ^{II} , Inert	74 %

O něco menších výtěžků (60%) dosahuje syntetický postup uvedený na *Schématu 8*.^[30,31]

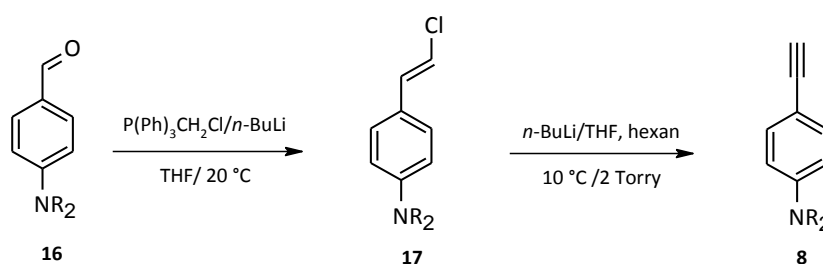


Schéma 8 – Příprava sloučeniny **8**.

Tento postup je založen na dehydrohalogenaci meziprojektu **17** připraveného v předchozím kroku ze sloučeniny **16** Wittigovou reakcí.

1.3.3 Syntéza cílové sloučeniny **3**

Retrosyntetická analýza cílové sloučeniny **3** je znázorněna na *Schématu 9*.

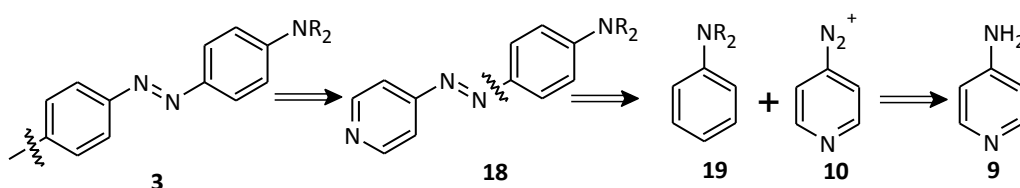


Schéma 9 – Retrosyntetická analýza obecné sloučeniny **3**.

Z této analýzy vyplývá, že celý syntetický postup lze uskutečnit ve třech krocích. Nejprve se analogicky s postupem přípravy sloučeniny **7**, připraví pyridin-4-diazonium tetrafluorborát **10**. Poté dochází k jeho reakci s komerčně dostupným *N,N*-dialkylanilinem **19** ve smyslu substituce elektrofilní aromatické (azokopulace pyridinu) za vzniku meziprojektu **18**. V posledním kroku dochází k *N*-alkylaci. Tento postup je zobrazen na *Schématu 10*. Příprava sloučeniny **18** výše uvedeným syntetickým postupem byla publikována již Peorem, Sfezem a Yitzchaikem.^[32]

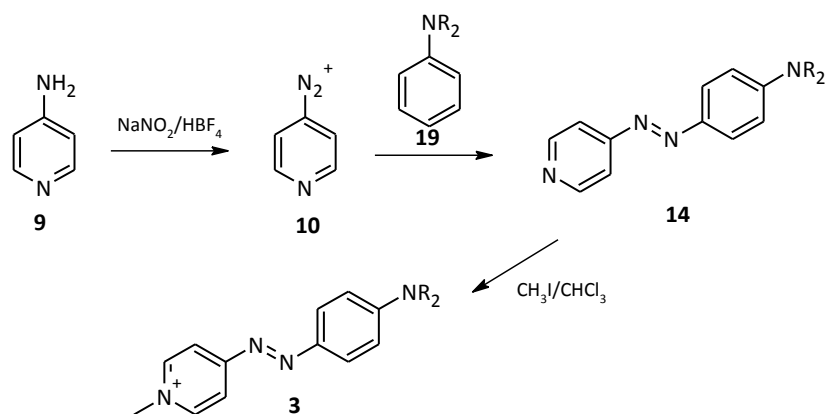


Schéma 10 – Syntéza obecné sloučeniny **3**.

1.3.4 Syntéza cílové sloučeniny **4**

Retrosyntetická analýza cílové sloučeniny **4** je uvedena na Schématu 11.

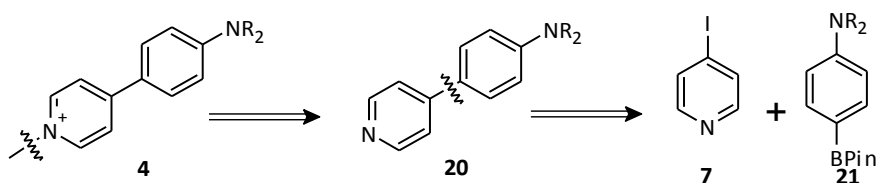


Schéma 11 – Retrosyntetická analýza obecné sloučeniny **4**.

Z dostupné literatury^[33] vyplývá, že syntetický postup vedoucí k cílové sloučenině je analogický s přípravami předchozích sloučenin (Schéma 12). Nejprve je provedena Suzuki-Miyaura reakce esteru boronové kyseliny **21** se 4-jodpyridinem **7** za vzniku meziproduktu **20**. Následuje kvarternizace atomu dusíku pyridinu za vzniku cílové sloučeniny **4**. Metoda přípravy sloučeniny **7** již byla diskutována výše. Metoda přípravy sloučeniny **21** je uvedena dále.

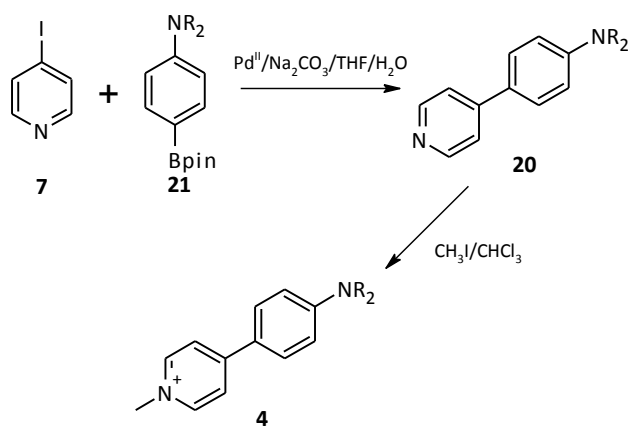


Schéma 12 – Syntéza obecné sloučeniny **4**.

1.3.4.1 Příprava sloučeniny 21

Dvě různé alternativy syntézy z výchozí látky 4-brom-*N,N*-dialkylanilinu **22** jsou znázorněny na *Schématu 13*. Podle dostupné literatury dosahuje jednokroková syntéza výtěžků až 71%.^[34] Jednokrokový syntetický postup spočívá v záměně atomu bromu sloučeniny **22** reakcí se 4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaboronátem **23** ve smyslu cross-coupling reakce. Při dvoukrokovém postupu se nejprve připraví organo-lithná sloučenina **21**, která díky opačné polarizaci (parciální záporný náboj na aromatickém jádře) umožňuje reakci se směsným esterem boronové kyseliny **25** ve smyslu nukleofilní substituce.

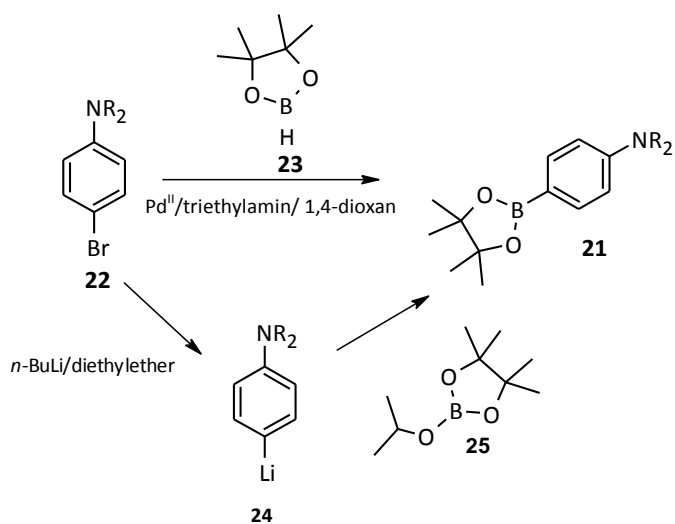


Schéma 13 – Syntéza obecné sloučeniny **21**.

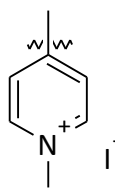
2 Experimentální část

2.1 Obecné metody

Činidla a rozpouštědla užitá v experimentální části této práce byla zakoupena od firem Fluka, Penta a Sigma Aldrich. Používala se bez dalšího čištění, jelikož byla dodávána v dostačující čistotě. Pokud bylo zapotřebí suchého THF, tak byl čerstvě destilován pod inertní atmosférou argonu z benzofenon ketylu. Veškerá rozpouštědla byla vakuově odpařována na odparce Heidolp Laborota 4001. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových foliích potažených silikagelem SiO₂ 60 F₂₅₄ (Merck) s vizualizací UV lampou ($\lambda = 254$ nebo 360 nm). Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO₂ 60, velikost částic 0.040 – 0.063 m, Merck) za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Body tání sloučenin byly stanovovány v otevřených kapilárách na přístroji Buchi B-540. ¹H- a ¹³C-NMR byla měřena na přístroji Bruker AVANCE 400 při 25 °C a frekvenci 400 a 100 MHz. Chemické posuny jsou uváděny v jednotkách ppm relativně k signálu Me₄Si. Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (CDCl₃ – 7.25 a 77.23, d₆-DMSO – 2.55 a 39.51, pro ¹H- a ¹³C-NMR spektra). Interakční konstanty (*J*) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), brs (široký singlet), d (dublet), dd (dublet dubletu), t (triplet), q (kvartet) a m (multiplet). IČ spektra byla měřena na přístroji Perkin Elmer FT-IR Spektrum BX. Hmotová spektra byla měřena na GC/EI-MS konfiguraci složené z plynového chromatografu Agilent Technologies 6890N (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0.25 mm, film 0.25 μm) a hmotového detektoru Network MS detektor 5973 (EI 70 eV, rozsah 33-550 Da).

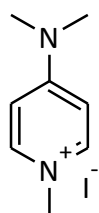
2.2 Příprava sloučenin

2.2.1 Příprava pyridinových solí:



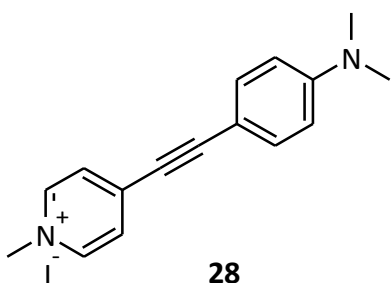
Do roztoku příslušného meziprojektu v chloroformu byl přidán za laboratorní teploty jodmethan (přibližně 7 ekvivalentů). Reakční směs byla následně 24 hodin míchána za laboratorní teploty. Poté byla odpařena a získaný produkt byl vysušen. Tímto způsobem byly připraveny veškeré níže uvedené pyridinové soli.

2.2.1.1 1-Methyl-4-*N,N*-dimethylaminopyridinium jodid 26



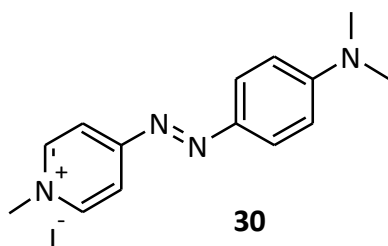
Z komerčně dostupné výchozí látky *N,N*-dimethylaminopyridinu **27** (0.5 g, 4.17 mmol) a jodmethanu (1.8 ml, 29 mmol) bylo připraveno 0.97 g (88.2%) cílové sloučeniny **26**. Bílá pevná látka, b.t. = 244-245 °C (lit.^[18] b.t. = 242-243 °C). ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, *d*₆DMSO): δ = 3.17 (s, 6H), 3.91 (s, 3H), 7.02 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.22 ppm (d, *J* = 7.8 Hz, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, 25 °C, *d*₆DMSO): δ = 39.92, 43.96, 107.46, 142.81, 155.62 ppm. IR (HATR): ν = 3480, 3002, 1419, 1652, 1362, 1222, 1092 cm⁻¹.

2.2.1.2 1-Methyl-4-[4'-(*N,N*-dimethylamino)fenylethynyl]pyridinium jodid 28



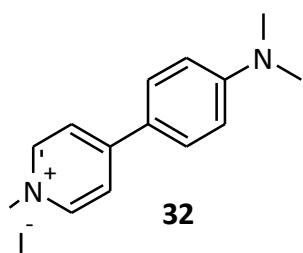
Z meziprojektu **29** (0.3 g, 1.34 mmol) a methyljodidu (0.6 ml, 9.4 mmol) bylo připraveno 0.43 g (88.1%) cílové sloučeniny **28**. Světle červená pevná látka, b.t. = 196-197 °C (lit.^[24] b.t. = 195-197 °C). ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, *d*₆DMSO): δ = 3.07 (s, 6H), 4.30 (s, 3H), 6.84 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.56 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.11 (d, *J* = 6.80 Hz, 2H), 8.90 ppm (d, *J* = 6.80 Hz, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, 25 °C, *d*₆DMSO): δ = 39.59, 47.30, 86.00, 104.88, 107.12, 111.88, 127.56, 134.25, 139.28, 144.97, 151.73 ppm. IR (HATR): ν = 3420, 2173, 1712, 1363, 1222, 1132, 668 cm⁻¹.

2.2.1.3 1-Methyl-4-[2-(4'-(*N,N*-dimethylaminofenyl)diazo]pyridinium jodid 30



Z meziprojektu **31** (0.25 g, 1.11 mmol) a methyljodidu (0.5 ml, 7.8 mmol) bylo připraveno 0.35 g (85.3 %) cílové sloučeniny **30**. Tmavě fialová látka, b.t. = 203-205 °C (lit.^[32] b.t. = 206-207 °C). ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, *d*₆DMSO): δ = 3.21 (s, 6H), 7.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 4.33 (s, 3H), 7.98 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.17 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 8.94 ppm (d, *J* = 6.0 Hz, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, 25 °C, *d*₆DMSO): δ = 40.28, 46.83, 112.73, 118.19, 143.64, 146.68, 155.62, 160.99 ppm. IR (HATR): ν = 3480, 3002, 1710, 1418, 1362, 1222, 1092, 626 cm⁻¹.

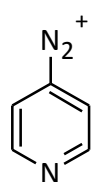
2.2.1.4 1-Methyl-4-(4'-N,N-dimethylaminofenyl)pyridinium jodid **32**



Z meziprojektu **33** (0.25 g, 1.22 mmol) a methyljodidu (0.6 ml, 8.5 mmol) bylo připraveno 0.4 g (86.2 %) cílové sloučeniny **32**. Žlutá látka, b.t. = 204-205 °C (lit.^[33] b.t. = 206-207 °C). ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, *d*₆DMSO): δ = 3.11 (s, 6H), 4.25 (s, 3H), 6.91 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 8.05 (d, *J* = 9.2, 2H), 8.35 (d, *J* = 6.8, 2H), 8.75 ppm (d, *J* = 6.8 Hz, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, 25 °C, *d*₆DMSO): δ = 39.67, 46.13, 112.20, 118.76, 120.69, 129.43, 144.45, 152.97, 153.56 ppm. IR (HATR): ν = 1591, 136, 1303, 1227, 811 cm⁻¹.

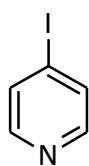
2.2.1 Přípravy meziprojektů

2.2.2.1 Příprava sloučeniny **10**



V kádince byl rozpuštěn 4-aminopyridin **9** (1 g, 10.5 mmol) v HBF₄ a vzniklý roztok byl ochlazen na -20 °C. Následně byl k tomuto roztoku postupně přisypáván pevný NaNO₂ (0.81 g, 10.5 mmol) tak, aby se neuvolňovaly hnědé plyny. Vzniklý produkt pyridin-4-diazonium tetrafluoroborát **10** nebyl izolován, protože byl pro svoji nízkou stabilitu okamžitě použit pro další syntetické postupy.

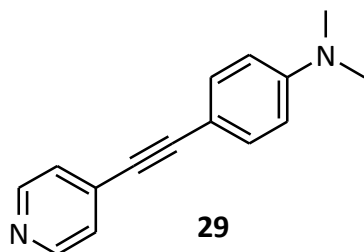
2.2.2.2 Příprava sloučeniny **7**



Nejprve byla připravena diazoniová sůl **10** (dle postupu **2.2.2.1**), poté byla zfiltrována a celý filtrační koláč byl vložen do nasyceného roztoku KI (5.6 g, 33.7 mmol) ve směsi aceton-voda (35 ml, 3:4). Vzniklý světle hnědý produkt byl nejprve v reakční směsi odbarven do citronově žluté barvy přidávkem nasyceného roztoku Na₂S₂O₃ (10 ml) a poté zneutralizován přidávkem pevného Na₂CO₃ na pH 7. Následně byla směs extrahována etherem (3 × 50 ml), spojené extrakty byly promyty solankou (100 ml) a organická vrstva byla vysušena (Na₂SO₄). Rozpouštědlo bylo odpařeno ve vakuu. Tímto popsaným postupem bylo připraveno 3.1 g (71.2%) 4-jodopyridinu **7**. Leskle šedá látka, b.t. = 94-96 °C, (lit.^[26] 96 -97 °C). ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 7.64 (d, *J* = 6,0 Hz, 2H), 8.22 ppm (d, *J* = 6.0 Hz, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, 25 °C,

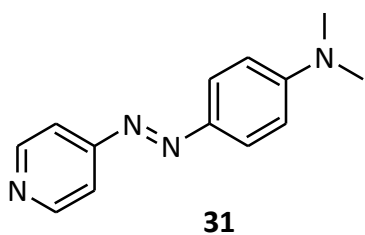
CDCl₃): δ = 105.59, 133.25, 15.33 ppm. IR (HATR): ν = 3405, 2899, 1709, 1419, 1362, 1222, 1091, 627 cm⁻¹. EI-MS: m/z (%) = 205 (100, [M⁺]), 127 (17), 78 (31), 51 (29).

2.2.2.3 Příprava sloučeniny 29



Ve vysekurované Schlenkově baňce byl v THF (20 ml) rozpuštěn 4-jodpyridin **7** (0.65 g, 6.89 mmol) a 4-ethynyl-*N,N*-dimethylbenzenamin **34** (1.0 g, 6.89 mmol). Následně byl ke směsi přidán diisopropylamin (5 ml). Poté byla směs zbavena zbytkového kyslíku probubláním argonem. Nakonec byl přidán katalyzátor PdCl₂(PPh₃) (0.193 g, 0.26 mmol) a CuI (0.053 g, 0.26 mmol). Po přidavku katalyzátoru byla reakční směs míchána po dobu 24 hodin při 50 °C. Následně byla reakční směs odpařena a surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO₂; Et₂O:CHCl₃; 1:3). Bylo získáno 0.82 g (62.4 %) sloučeniny **29**. Světle hnědá látka, b.t. = 196-197 °C, (lit.^[31] b.t. = 195-197 °C). ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 2.99 (s, 6H), 6.65 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 5.5 Hz), 7.41 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.54 ppm (brs, 2H). ¹³C-NMR (100MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 40.31, 85.43, 96.21, 108.62, 111.62, 125.40, 132.59, 133.38, 149.77, 150.81 ppm. IR (HATR): ν = 3482, 3000, 1709, 1419, 1362, 1222, 1091, 818 cm⁻¹. EI-MS: m/z (%) = 222 (100, [M⁺]), 206 (25), 178 (15), 151 (17), 111 (15).

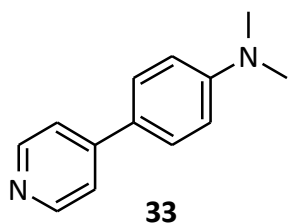
2.2.2.4 Příprava sloučeniny 31



Do kádinky s výše uvedenou diazoniovou solí **10** (dle postupu **2.2.2.1**) byl přidán *N,N*-dimethylanilin **35** (1.27 g, 10.5 mmol). Poté byla směs míchána při pokojové teplotě po dobu 2 hodin. Po uplynutí této doby byla reakční směs mírně zalkalizována pomocí NaOH. Následně byl vzniklý produkt odfiltrován a bylo provedeno čištění sloupcovou chromatografií (SiO₂; Et₂O:CHCl₃; 1:3). Tímto postupem bylo připraveno 1,5 g (63.2%) 4-(4-dimethylaminofenyldiazo)pyridinu **32**. Světle červená látka, b.t. = 204-204.5 °C, (lit.^[32] b.t. = 207-209 °C). ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 3.11 (s, 6H), 6.75 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 6.2 Hz,

2H), 7.90 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 8.71 ppm (d, $J = 6.2$ Hz, 2H). ^{13}C -NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 40.50, 111.62, 126.18, 143.73, 151.20, 153.64, 158.20$ ppm. IR (HATR): $\nu = 3046, 2917, 1602, 1367, 1142, 832, 694$ cm^{-1} . EI-MS: m/z (%) = 226 (100, $[\text{M}^+]$), 148 (25), 120 (87), 105 (30), 77 (28), 51 (16).

2.2.2.5 Příprava sloučeniny 33



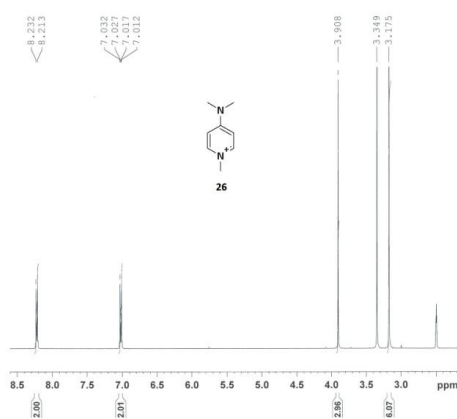
Ve vysekurované Schlenkově baňce byl rozpuštěn 4-jodpyridin **7** (0.5 g, 5.32 mmol), boronester **36** (1.3 g, 5.32 mmol) a Na_2CO_3 (0.62 g, 5.85 mmol) ve směsi THF/ H_2O (40 ml, 4:1). Následně byla směs zbavena kyslíku probubláním argonem. Poté byl přidán $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.15 g, 0.21 mmol) a směs byla míchána po dobu 24 hodin při 65 °C. Po uplynutí této doby byla směs odpařena a produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie (SiO_2 ; $\text{Et}_2\text{O}:\text{CHCl}_3$; 1:3). Tímto postupem bylo získáno 0.51 g (53.2 %) 4'-(*N,N*-dimethylamino)fenyl-4-pyridinu **33**. Světle žlutá látka, b.t. = 204-204.5 °C, (lit.^[32] b.t. = 207-209 °C). ^1H -NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 3.02$ (s, 6H), 6.78 (d, $J = 9.2$, 2H), 7.46 (d, $J = 9.2$, 2H), 7.57 (d, $J = 9.2$, 2H), 8.55 ppm (s, 2H). ^{13}C -NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 40.53, 112.64, 116.68, 120.57, 127.85, 150.13, 164.85, 170.97$ ppm. IR (HATR): $\nu = 1591, 1263, 1024, 804$ cm^{-1} . EI-MS: m/z (%) = 198 (100, $[\text{M}^+]$), 182 (15), 154 (14), 127 (12).

3 Výsledky a diskuze

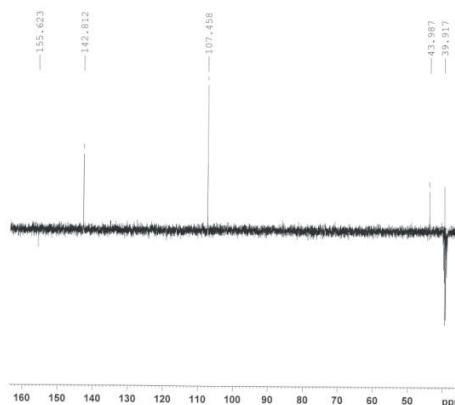
1) Syntéza sloučeniny 26

Příprava sloučeniny **26** zahrnovala jeden reakční krok, kdy docházelo ke kvarternizaci komerčně dostupného *N,N*-Dimethylaminopyridinu **27** reakcí s jodmethanem. Struktura a čistota cílové sloučeniny byla ověřena ^1H - a ^{13}C -NMR analýzou (Obr. 5-6).

Obr. 5 ^1H -NMR spektrum sloučeniny **26** (400 MHz, 25 °C, d_6 DMSO).



Obr. 6 ^{13}C -NMR APT spektrum sloučeniny **26** (100 MHz, 25 °C, d_6 DMSO).

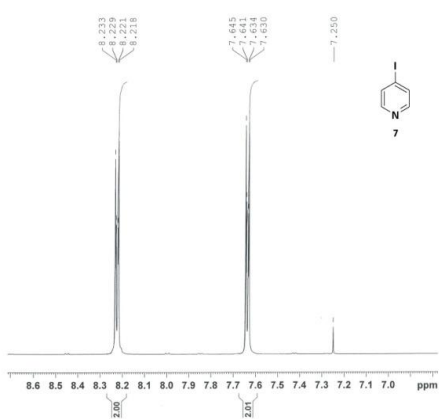


Z uvedených analýz vyplývá, že se povedlo připravit cílovou sloučeninu **26** v odpovídající čistotě. Výtěžek činil 88.2 %.

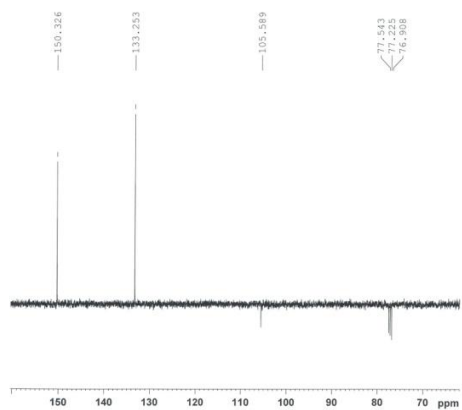
2) Syntéza sloučeniny 28

Příprava sloučeniny **28** zahrnovala tři reakční kroky. Prvním krokem byla příprava sloučeniny 4-jodpyridinu **7**, jehož struktura byla ověřena ^1H -a ^{13}C -NMR a EI-MS analýzou (Obr. 7-9). Z výsledků uvedených analýz vyplývá, že se povedlo připravit meziprodukt **7** v odpovídající čistotě. Výtěžek činil 71.2 %.

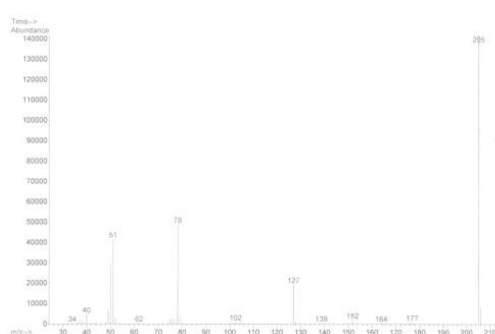
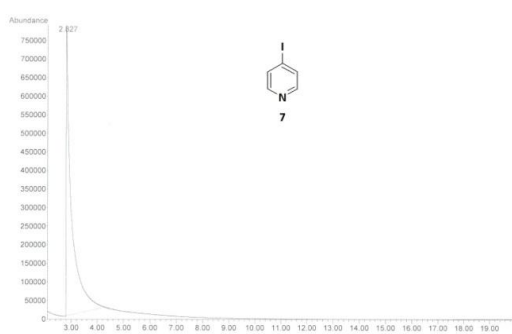
Obr. 7 ^1H -NMR spektrum sloučeniny **7** (400 MHz, 25 °C. CDCl_3).



Obr. 8 ^{13}C -NMR APT spektrum sloučeniny **7** (100 MHz, 25 °C. CDCl_3).

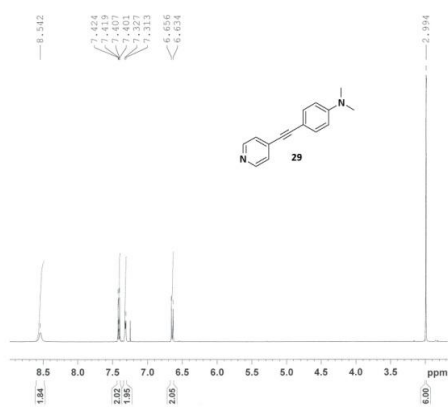


Obr. 9 GC/MS záznam sloučeniny **7**.

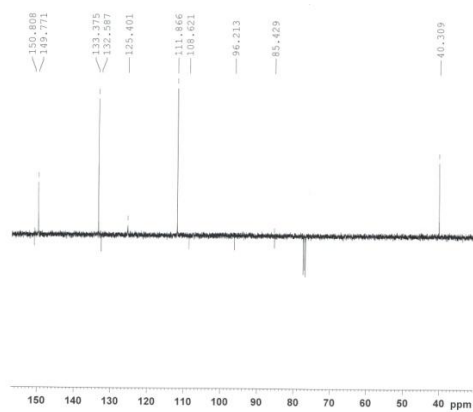


Druhý krok spočíval v Sonogashira reakci připraveného 4-jodpyridinu **7** se 4-ethynyl-*N,N*-dimethylbenzenaminem **34** za vzniku meziprojektu **29**, jehož struktura byla ověřena ^1H - a ^{13}C -NMR a EI-MS analýzou (Obr. 10-12).

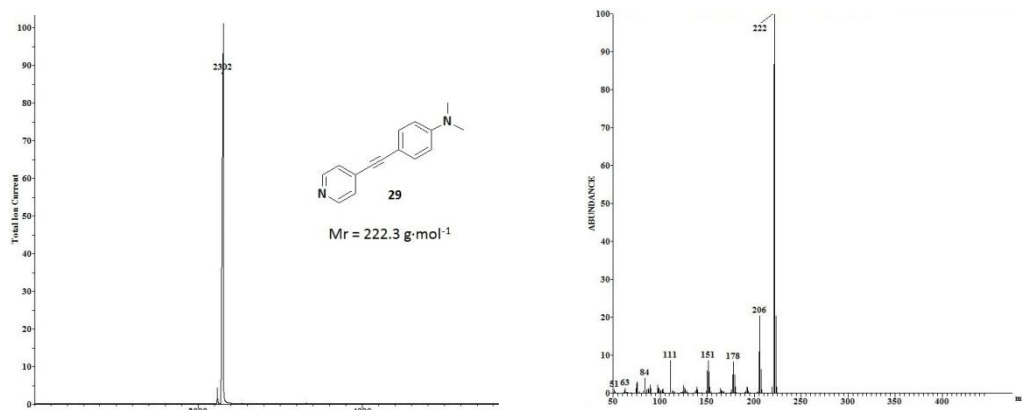
Obr. 10 ^1H -NMR spektrum sloučeniny **29** (400 MHz, 25 °C. CDCl_3).



Obr. 11 ^{13}C -NMR APT spektrum sloučeniny **29** (100 MHz, 25 °C. CDCl_3).

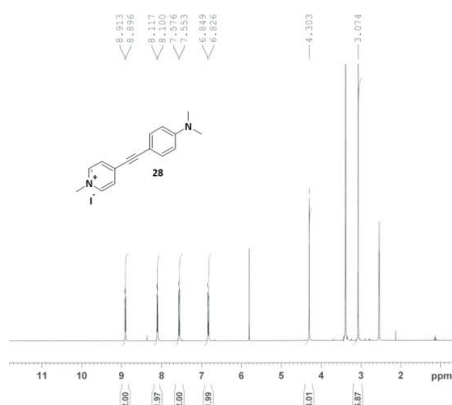


Obr. 12 GC/MS záznam sloučeniny **29**.

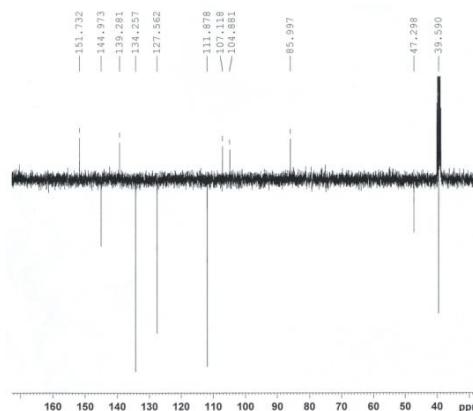


Z uvedených spekter vyplývá, že se podařilo sloučeninu **29** připravit v odpovídající čistotě nutné pro další syntetické postupy. Výtěžek činil 62.4 %. Třetí krok spočíval v reakci meziproductu **29** s jodmethanem za vzniku cílové pyridiniové soli **28**. Struktura cílové sloučeniny byla ověřena ¹H- a ¹³C-NMR (*Obr. 13-14*).

Obr. 13 ¹H-NMR spektrum sloučeniny **28** (400 MHz, 25 °C, d₆DMSO).



Obr. 14 ¹³C-NMR APT spektrum sloučeniny **28** (100 MHz, 25 °C, d₆DMSO).

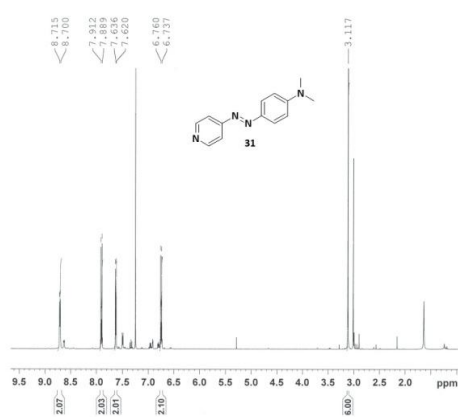


Z uvedených spekter vyplývá, že se podařilo připravit cílovou sloučeninu **28** v odpovídající čistotě. Výtěžek činil 88.1 %. Při porovnání ¹H-NMR spekter sloučenin **28** a **29** je patrné, že ve spektru cílové sloučeniny **28** je při chemickém posunu $\delta = 4.3$ ppm navíc singlet odpovídající integrací třem atomům vodíku, což přesně odpovídá methyl skupině kvarternizovaného pyridinu. Stejně tak lze porovnávat ¹³C-NMR spektra těchto dvou sloučenin. Z nich je patrné, že v cílové sloučenině přibyl ve srovnání s meziproductem jeden atom uhlíku, což koresponduje s provedenou kvarternizací.

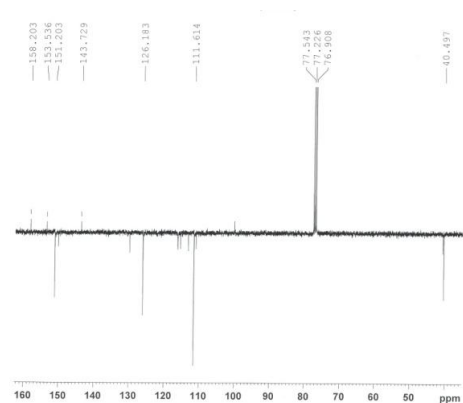
3) Syntéza sloučeniny 30

Syntéza sloučeniny **30** byla tříkroková. Nejprve byla analogicky s přípravou sloučeniny **28** připraven 4-jodpyridin **7**, který v následujícím kroku reagoval s diazoniovou solí **10** připravenou in situ a použitou bez dalšího čištění a analýz z důvodu její nízké stability. Takto vzniklý meziprodukt **31** byl charakterizován pomocí ^1H - a ^{13}C -NMR a EI-MS analýzou (Obr. 15-17).

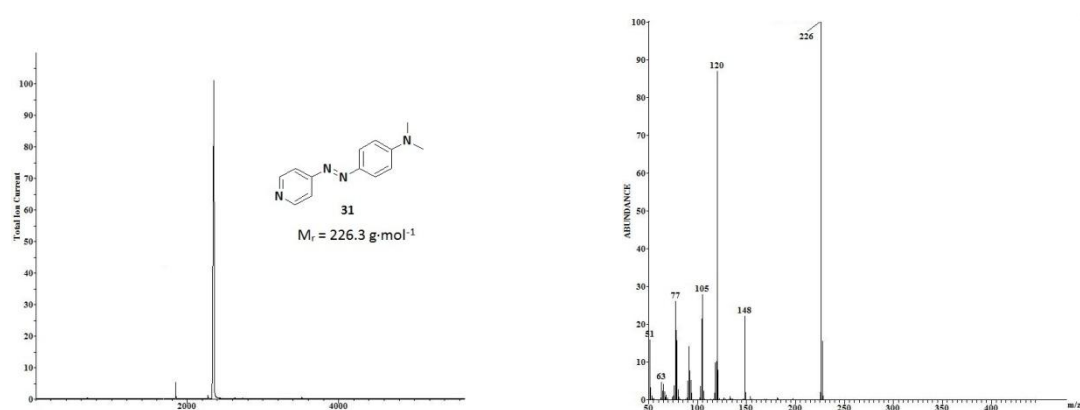
Obr. 15 ^1H -NMR spektrum sloučeniny **31** (400 MHz, 25 °C, CDCl_3).



Obr. 16 ^{13}C -NMR APT spektrum sloučeniny **31** (100 MHz, 25 °C, CDCl_3).



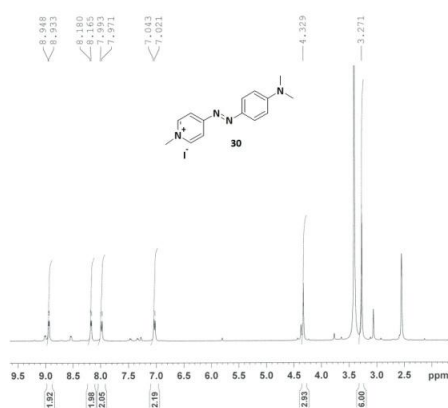
Obr. 17 GC/MS záznam sloučeniny **31**.



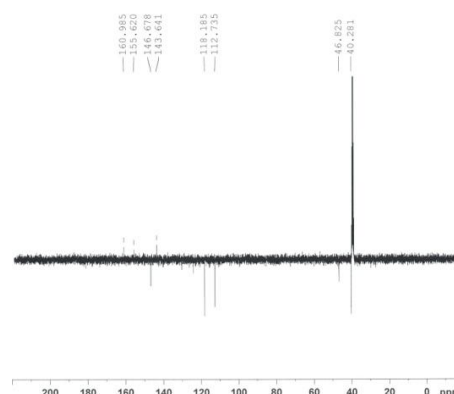
Z uvedených spekter vyplývá, že sloučenina **31** byla mírně znečištěna, přesto byla použita pro další syntetické postupy, jelikož cílové sloučenina byla podrobena dalšímu čištění. Výtěžek tohoto kroku činil 63.2 %.

Následně byla sloučenina **31** analogicky s předchozími přípravami cílových sloučenin předena reakcí s jodmethanem na kvarterní pyridiniovou sůl **30**, jejíž struktura byla ověřena ^1H - a ^{13}C -NMR analýzou. (Obr. 18-19). Výtěžek tohoto kroku reakce činil 85.3 %. Z uvedených spekter cílové sloučeniny vyplývá, že se přes opakované promývání etherem a dalšími organickými rozpouštědly nepovedlo odstranit veškeré nečistoty.

Obr. 18 ^1H -NMR spektrum sloučeniny **30** (400MHz, 25 °C, d_6 DMSO).



Obr. 19 ^{13}C -NMR APT spektrum sloučeniny **30** (100 MHz, 25 °C, d_6 DMSO)

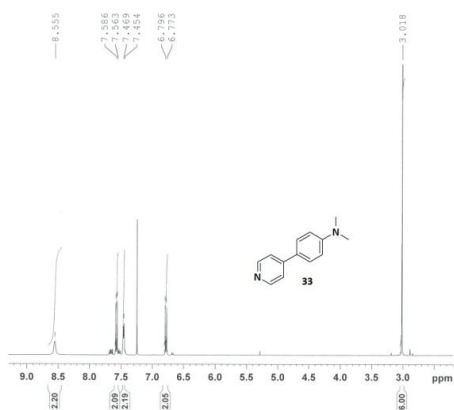


Při porovnání ^1H -NMR spekter sloučenin **30** a **31** je patrné, že ve spektru cílové sloučeniny je při chemickém posunu 4.3 ppm (obdobně jako u sloučeniny **29**) navíc singlet odpovídající integrací třem atomům vodíku, což přesně odpovídá methyl skupině kvarternizovaného pyridinu.

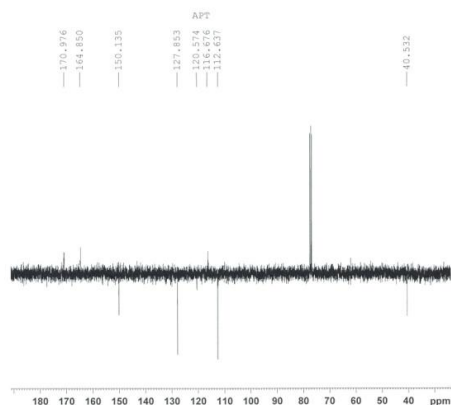
4) Syntéza sloučeniny **32**

Syntéza sloučeniny **32** byla analogická s přípravami předchozích solí. Nejprve byl připraven meziprodukt **33** (výtěžek 53.2 %), který byl následně převeden reakcí s jodmethanem na příslušnou kvarterní pyridiniovou sůl. Struktura meziproduktu **33** byla ověřena ^1H - a ^{13}C -NMR a EI-MS analýzou (Obr. 20-22). Z těchto analýz vyplývá, že meziprodukt **33** byl připraven mírně znečištěný, avšak čistota pro další syntetické postupy byla dostačující.

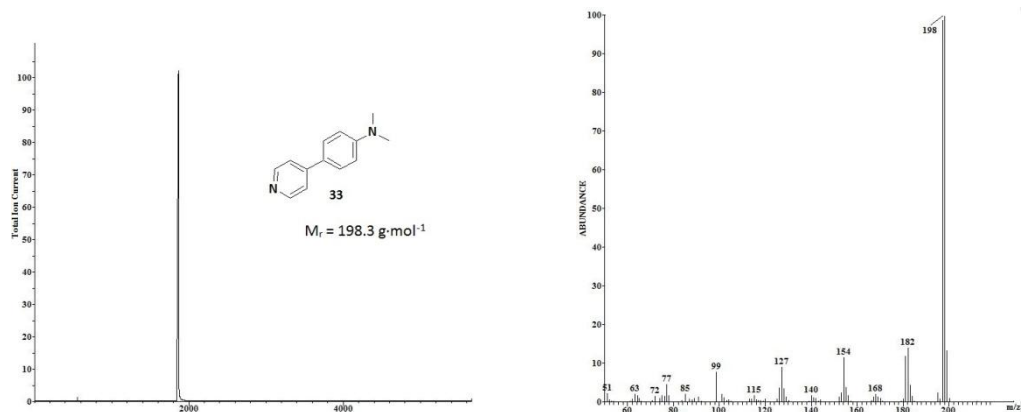
Obr. 20 $^1\text{H-NMR}$ spektrum sloučeniny **33** (400MHz, 25 °C, CDCl_3).



Obr. 21 $^{13}\text{C-NMR}$ APT spektrum sloučeniny **33** (100 MHz, 25 °C, CDCl_3).

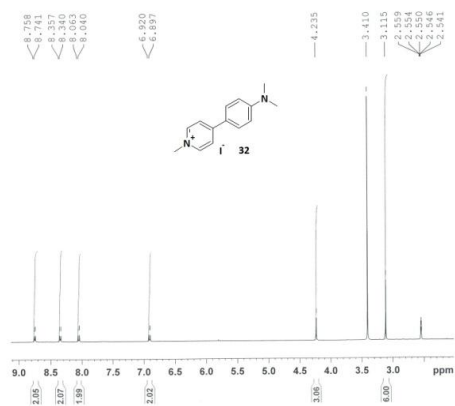


Obr. 22 GS/MS záznam sloučeniny **33**.

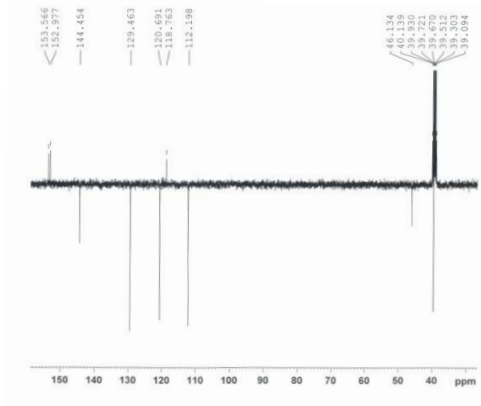


Cílovou sloučeninu **32** se povedlo navzdory znečištění meziprojektu **33** připravit v odpovídající čistotě. Výtěžek posledního kroku činil 86.2 %. Čistoty bylo docíleno odstraněním organických nečistot promytím etherem. Struktura cílové sloučeniny byla ověřena $^1\text{H-NMR}$ a $^{13}\text{C-NMR}$ analýzou (*Obr. 23-24*).

Obr. 23 $^1\text{H-NMR}$ spektrum sloučeniny **32**
(400MHz, 25 °C, $d_6\text{DMSO}$).



Obr. 24 $^{13}\text{C-NMR}$ APT spektrum sloučeniny **32**
(100 MHz, 25 °C, $d_6\text{DMSO}$)



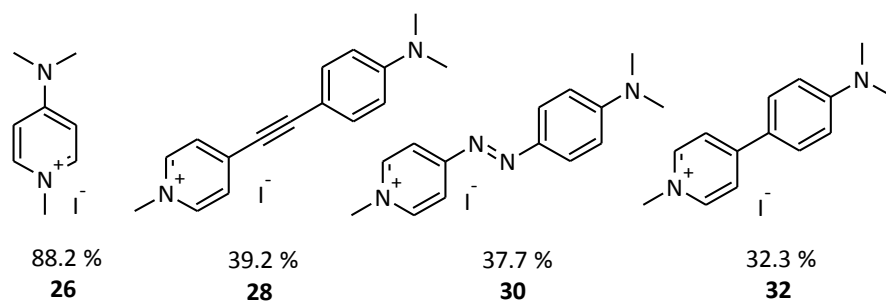
Obdobně jako v předchozích případech lze při porovnání $^1\text{H-NMR}$ spekter sloučenin **32** a **33** nalézt rozdíl v podobě jednoho singletu ($\delta = 4.24$ ppm, 3H), který odpovídá methyl skupině kvarternizovaného pyridinu.

Závěr

Byla provedena literární rešerše příprav a využití push-pull systémů na bázi pyridinim betainů. Pyridinium betainy mají dle dostupné literatury širokou škálu uplatnění nejen v oblastech chemie, ale také například v oblastech optoelektroniky a výzkumu smrtelných chorob. Rešeršní část této práce se zabývá syntézou čtyř obecných pyridinium betainů substituovaných elektron-donorní *N,N*-Dialkylamino skupinou. V literatuře byly nalezeny všechny obecné postupy vedoucí k přípravě všech čtyř navržených sloučeniny **1–4**.

Na základě poznatků v provedené rešerše byla experimentálně ověřena příprava konkrétních derivátů a meziproductů. Jednalo se o finální deriváty **26**, **28**, **30** a **32**. (Obr. 25)

Všechny finální deriváty byly připraveny jedno či vícekrakovou syntézou v uvedených celkových výtěžcích a jejich struktura a čistota byly ověřeny pomocí ^1H - a ^{13}C -NMR, IČ spektroskopie a bodem tání.



Obr. 25 – Připravené deriváty s uvedeným celkovým výtěžkem.

- 1 – 1-Methyl-4-*N,N*-dimethylaminopyridinium jodid.
- 2 – 1-Methyl-4-[4'-(*N,N*-dimethylamino)fenylethynyl]pyridinium jodid.
- 3 – 1-Methyl-4-[2'-(4'-(*N,N*-dimethylaminofenyl)diazo]pyridinium jodid.
- 4 – 1-Methyl-4-(4'-(*N,N*-dimethylaminofenyl)pyridinium jodid.

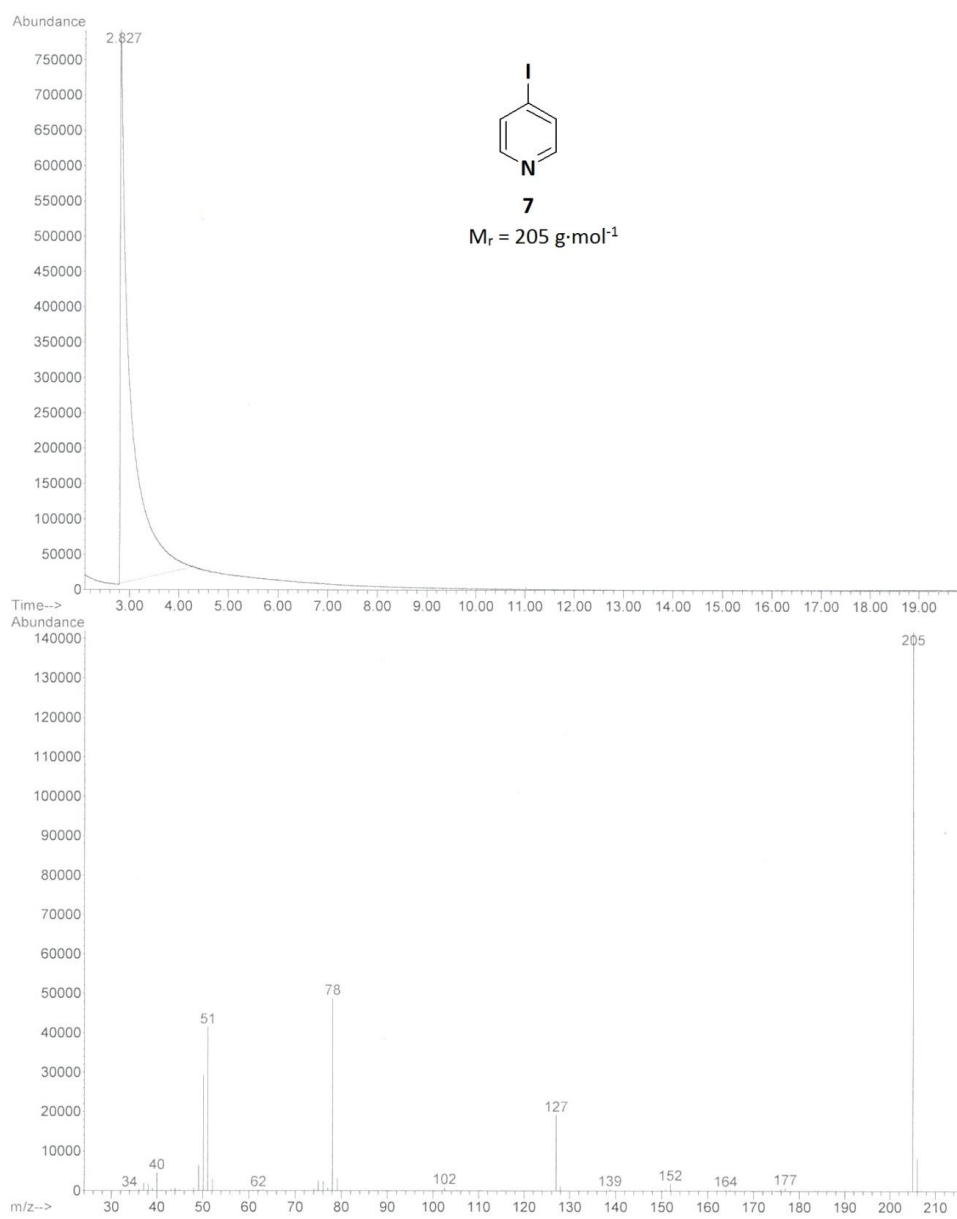
Literatura

1. Kulhánek J.; Bureš F. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 25-49.
2. Bureš F.; Schweizer B.; Boudon C.; Gisselbrecht J.-P.; Gross M.; Diederich *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 994-1004.
3. Kulhánek J.; Bureš F.; Pytela O.; Mikysek T.; Ludvík J.; Růžička A. *Dyes Pigm.* **2010**, *85*, 57-65.
4. Kulhánek J.; Bureš F.; Wojciechowski A.; Makowska-Janusik M.; Gondek E.; Kityk I. V. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9440-9446.
5. Kulhánek J.; Bureš F.; Pytela O.; Mikysek T.; Ludvík J. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1604-1612.
6. Kulhánek J.; Bureš F.; Mikysek T.; Ludvík J.; Pytela O. *Dyes Pigm.* **2011**, *90*, 48-55.
7. Bures F.; Pytela O.; Kivala M.; Diderich F. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 274-281.
8. Kreicberga J.; Laipniece L.; Berzina G; Kampars V. *Chem. of Heterocycl. Comp.* **2010**, *40*, 438-444.
9. Saraiva-Souza A.; de Melo C. P.; Peixoto P.; Del Nero J. *Opt. Mat.* **2007**, *29*, 1010-1013.
10. Jager K.; Barret C. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, *182*, 250-251.
11. Mallia V.; Antharjanam P.; Das, S. *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 135-137.
12. Rogness D.; Riedel P.; Sommer J.; Reed D.; Wiegel K. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 567-573.
13. Renouard T.; Le Bozec H.; Brasselet S.; Ledoux I. J. *Zyss. Chem. Commun.* **1999**, 871-880.
14. Otsuki J.; Narataki K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1537-1544.
15. Vašínek V. *Optoelektronika pro posluchače 4. ročníku FSE*, Vysoká škola báňská **1990**, 27-30.
16. Ching W. T.; Chin H. C.; Ramanuj G. (Eastman Kodak Company); US4769292, **1987**.
17. Ching W. T.; VanSlyke S. A. (Eastman Kodak Company); US4885211, **1987**.
18. Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chem. Rev.* **2007**; *107*, 923-1386.
19. Dumas J. H.; Kinisley S. B. *Ann. Biomed. Eng.* **2005**, *33*, 1802-1806.

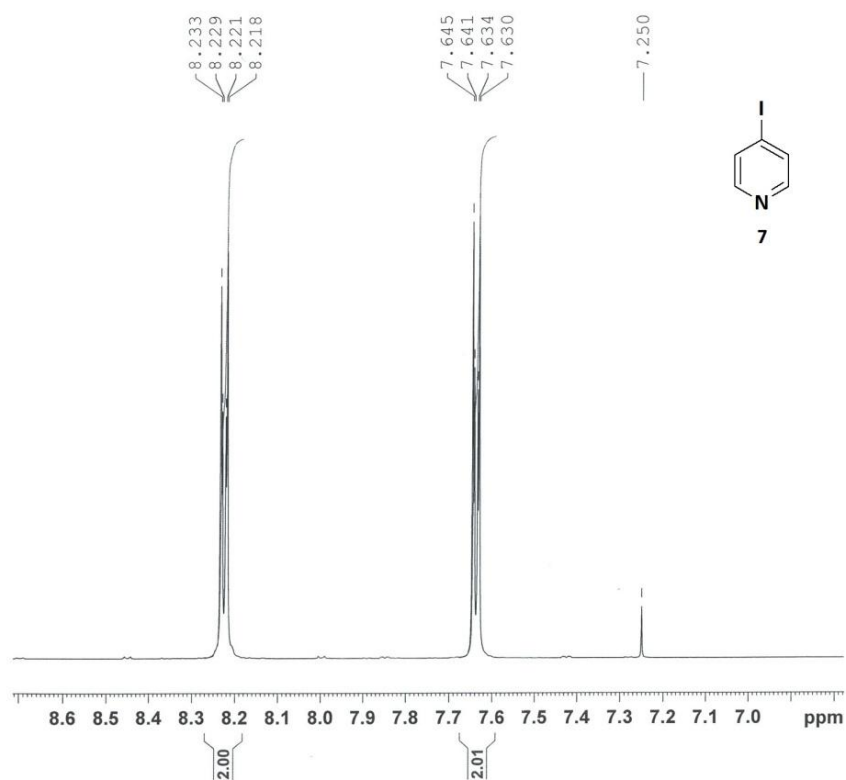
20. Pavlík, D. Měření spektrálních charakteristik fluorescenčních napětově-citlivých barviv. Brno: Vysoké učení technické, FEKT, ÚBMI, **2009**.
21. Jun D.; Paar M.; Binder J.; Marek J.; Pohanka M.; Stodulka P.; Kuca K. *Let. Org. Chem.* **2009**, *6*, 500-503.
22. Lall S.; Behaj V.; Mancheno D.; Casiano R.; Thomas M.; Rikin A.; Gaillard J.; Raju R.; Scumpia A.; Castro S.; Engel R.; Cohen J. *Synthesis* **2002**, 1530-1540.
23. Culp J. T.; Park J.; Stratakis D.; Meisel M. W.; Talham D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10083 – 10090.
24. Elangovan A.; Wang Y.-H.; Ho T.-I. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841-1844.
25. Spivey A. C.; Shukla L.; Hayler J. F. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 891-894.
26. Bartucci M. A.; Patrycja M.; Gwengo C.; Shajan S.; Hussain S. H.; Cizek J. W. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6839-6842.
27. Blair V. L.; Hevia E.; Blakemore D. C.; Hay D.; Pryde D. C. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 4590-4594.
28. Leonard K. A.; Nelen M. I.; Anderson L. T.; Gibson S. L.; Hilf R.; Detty M. R. *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 3942-3952.
29. Hoffmann-La Roche Inc. US4343741, **1982**.
30. Rodriguez J. G.; Rosa M. P. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 859-868.
31. Elangovan A.; Wang Y.-H.; Ho T.-I. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841-1844.
32. Peor N.; Sfez R.; Yitzchaik S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4158-4165.
33. Almstead N.; Karp G.; Wilde R.; Welch E.; WO2006/44505 A2, **2006**.
34. Okamoto A.; Tainaka K.; Nishiza K.; Saito I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13128-13129.

Přílohy

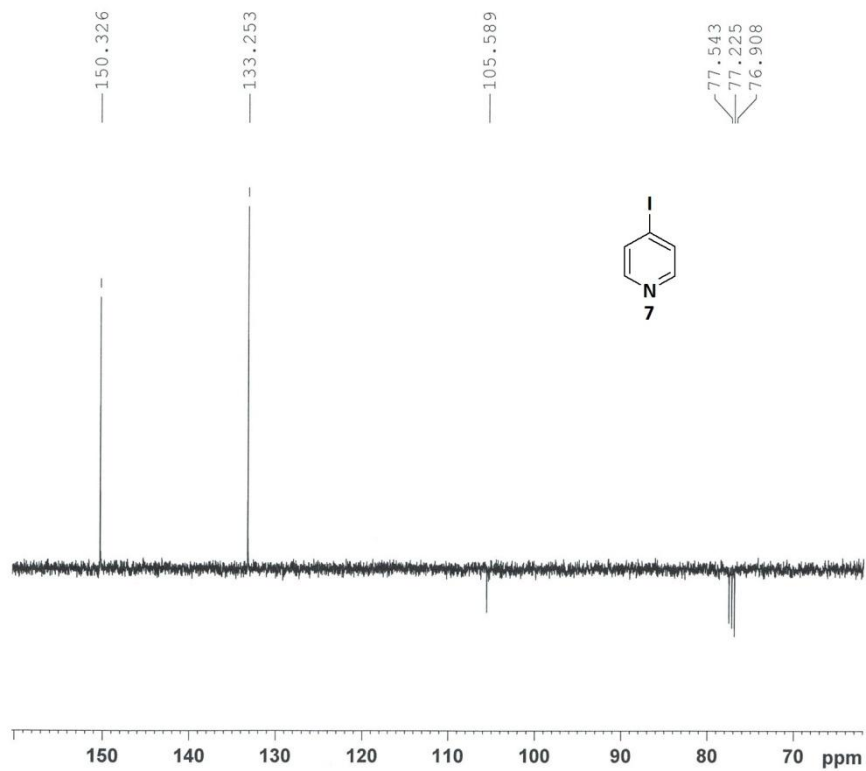
Obr. P 1 – GC/MS záznam sloučeniny 7.



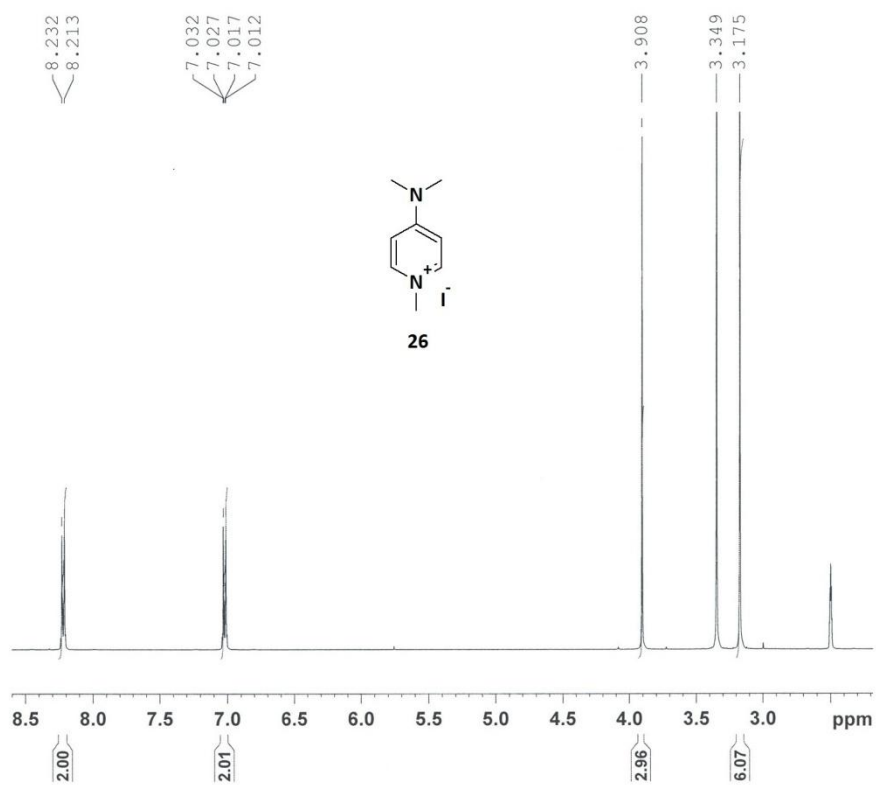
Obr. P 2 – ^1H -NMR spektrum sloučeniny 7.



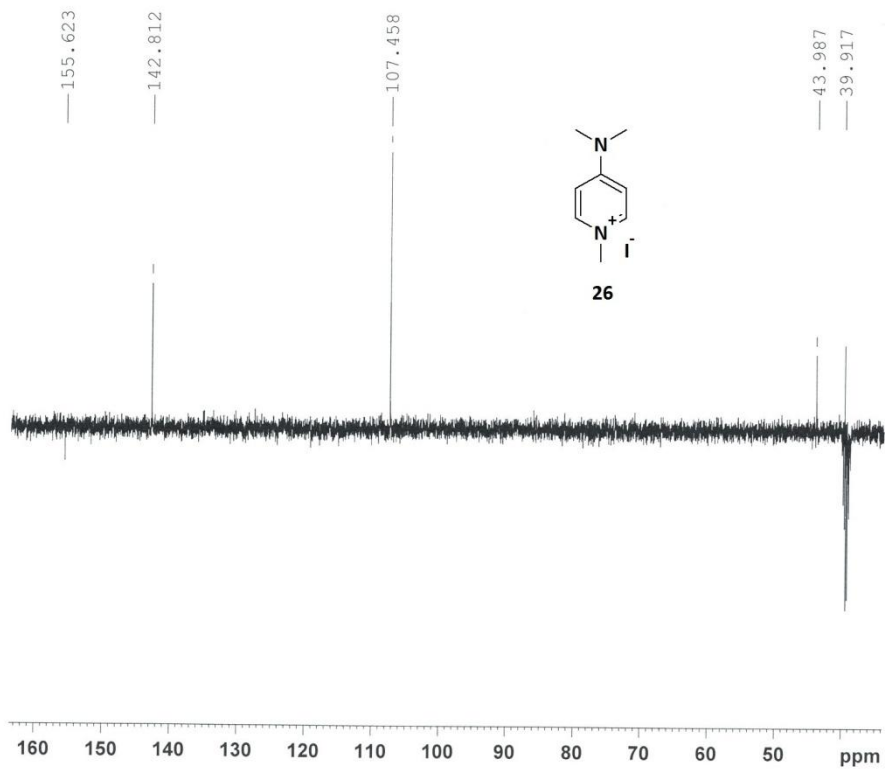
Obr. P 3 – ^{13}C -NMR APT spektrum sloučeniny 7.



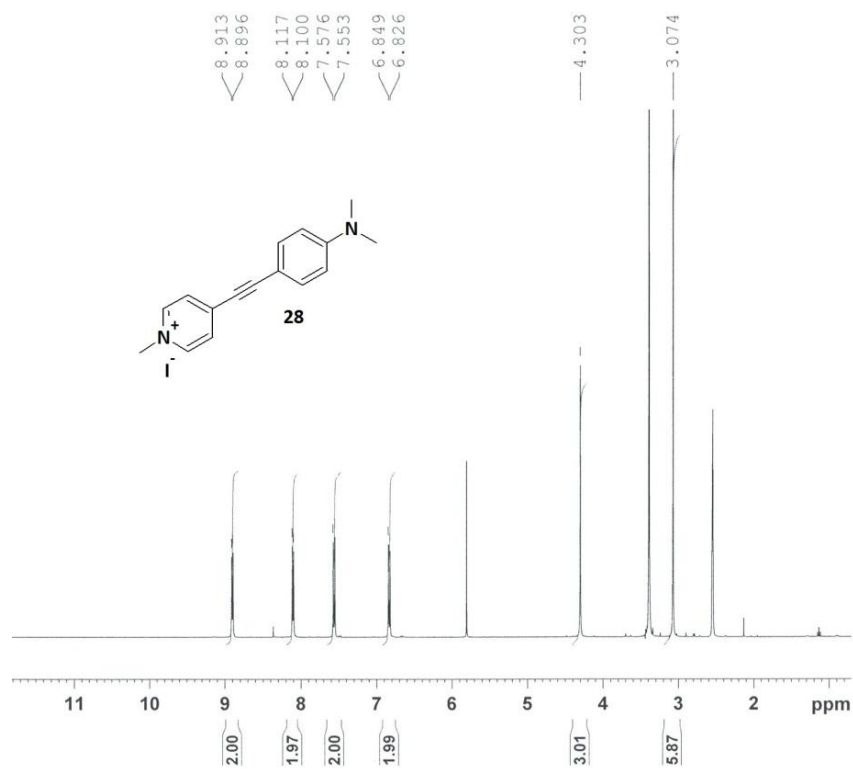
Obr. P 4 – ^1H -NMR spektrum sloučeniny 26.



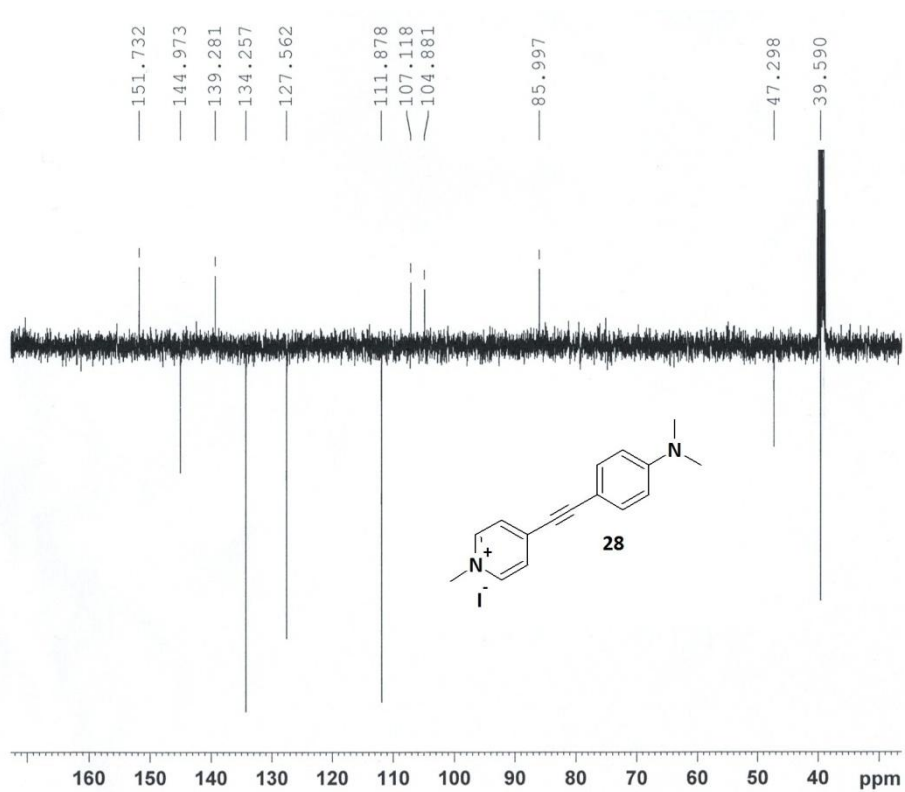
Obr. P 5 – ^{13}C -NMR APT spektrum sloučeniny 26.



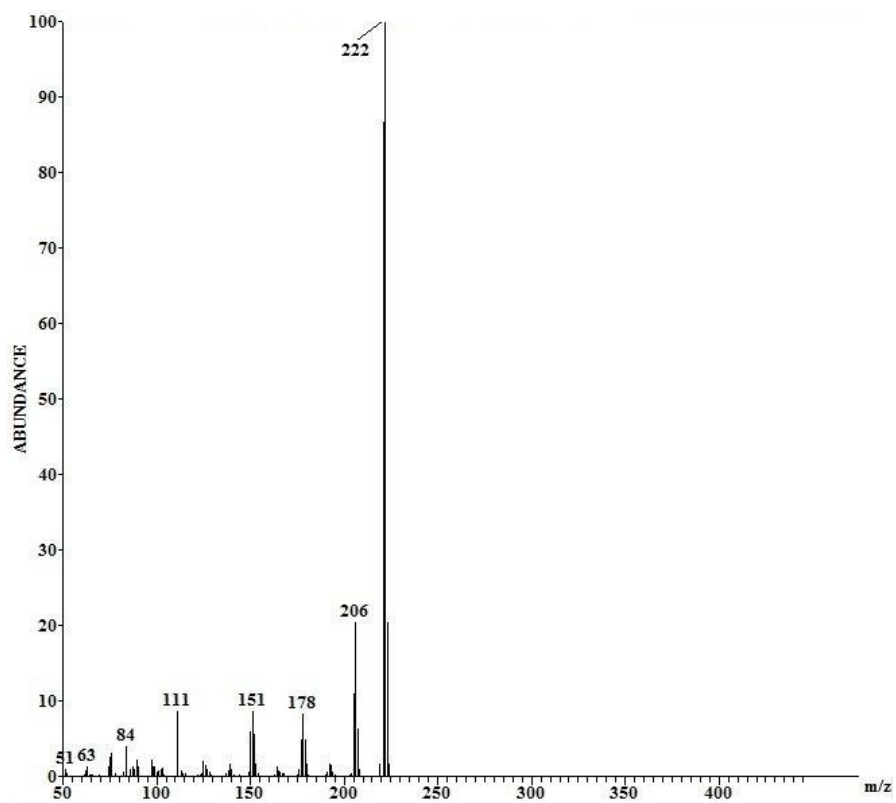
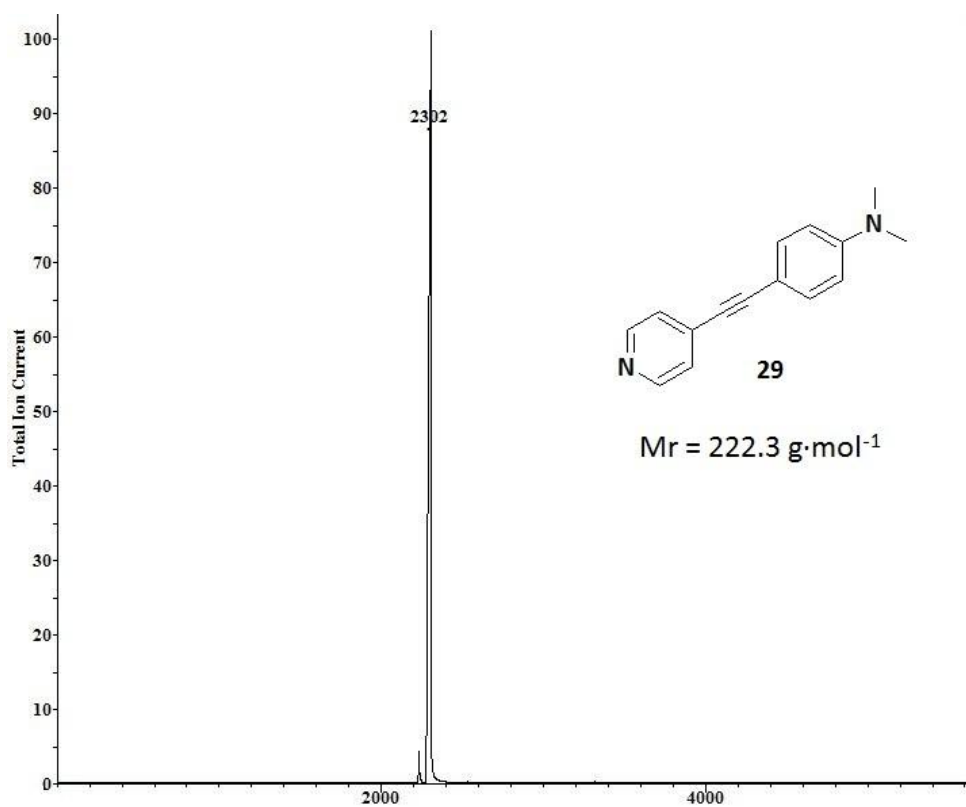
Obr. P 6 – ^1H -NMR spektrum sloučeniny **28**.



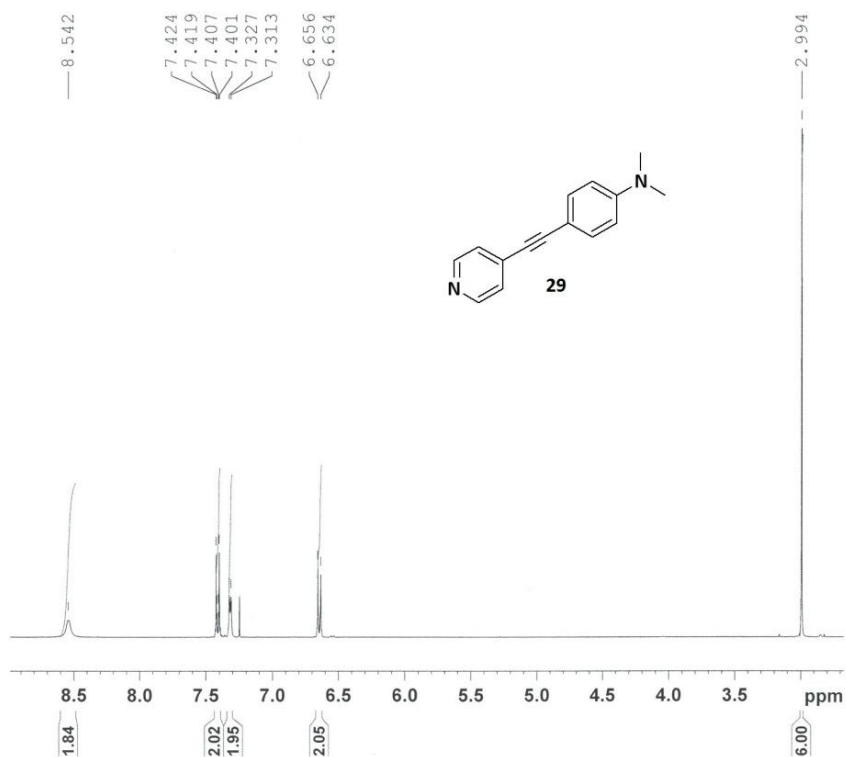
Obr. P 7 – ^{13}C -NMR APT spektrum sloučeniny **28**.



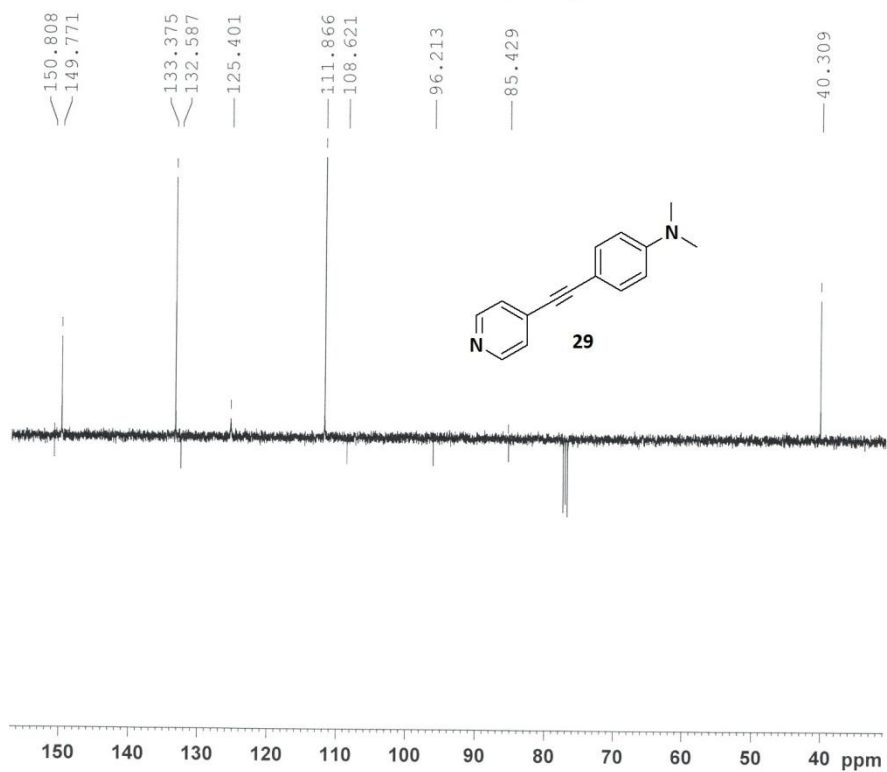
Obr. P 8 – GC/MS záznam sloučeniny 29.



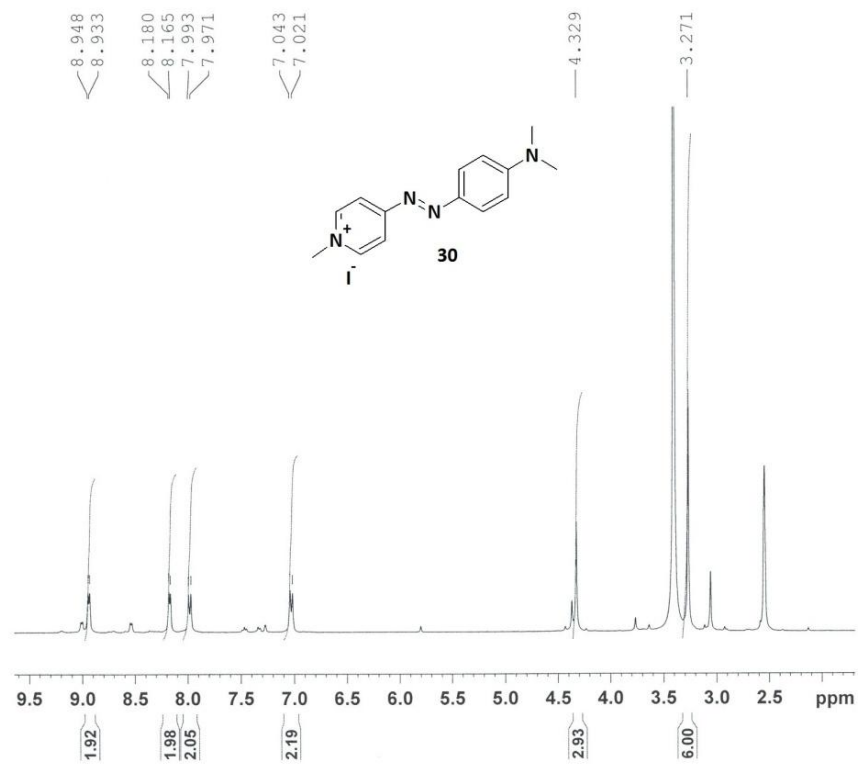
Obr. P 9 – ^1H -NMR spektrum sloučeniny 29.



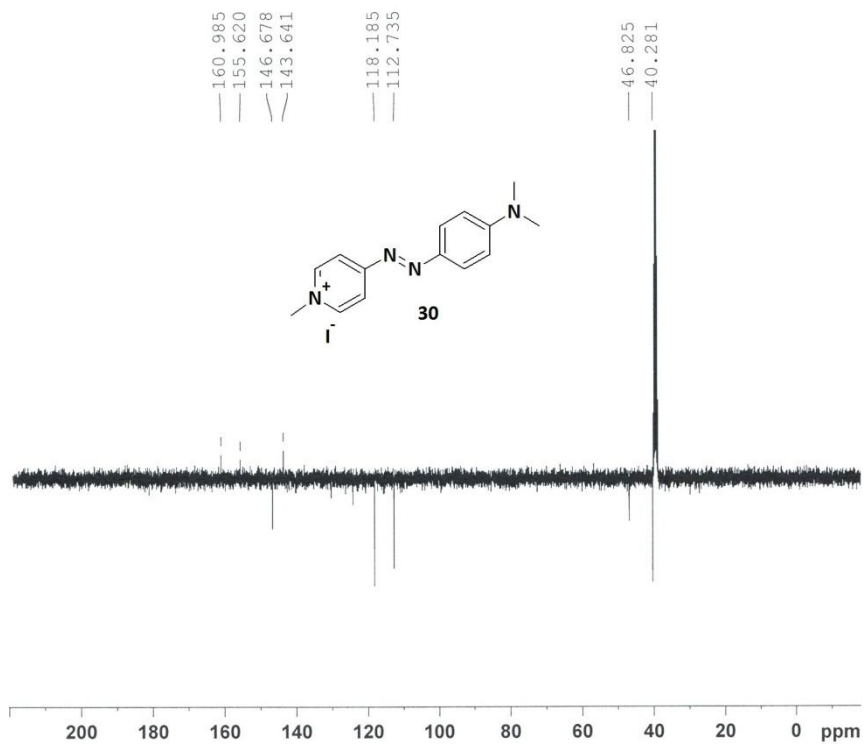
Obr. P 10 – ^{13}C -NMR APT spektrum sloučeniny 29.



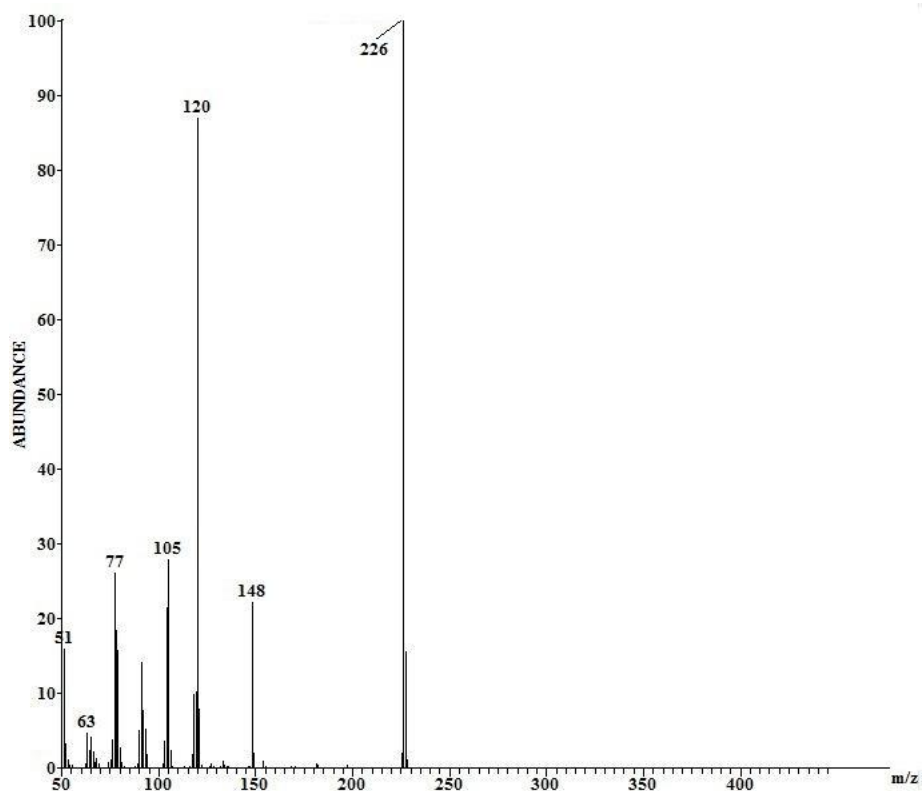
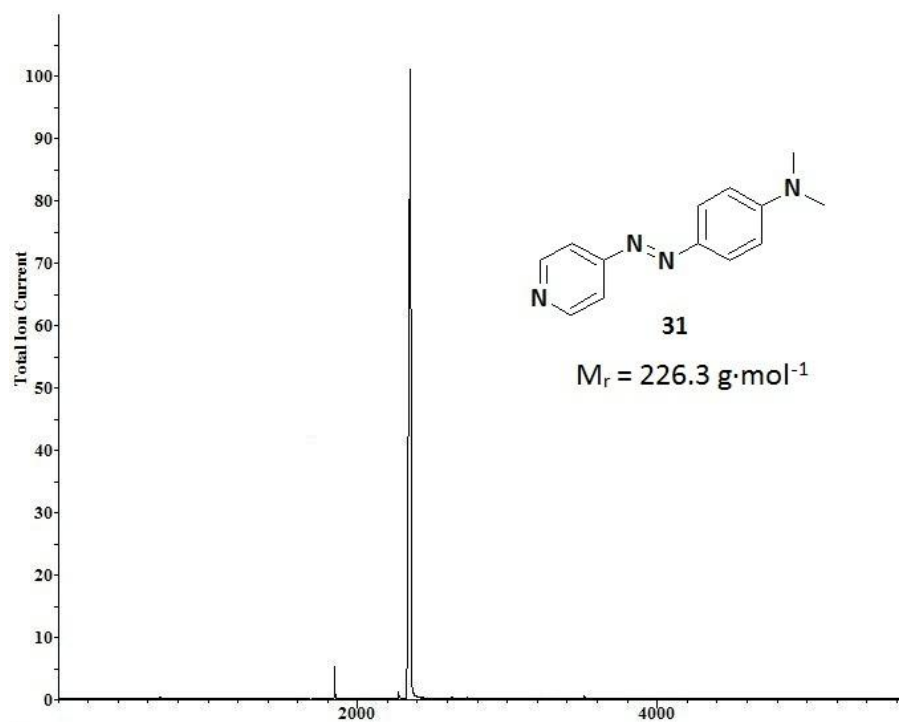
Obr. P 11 – ^1H -NMR spektrum sloučeniny 30.



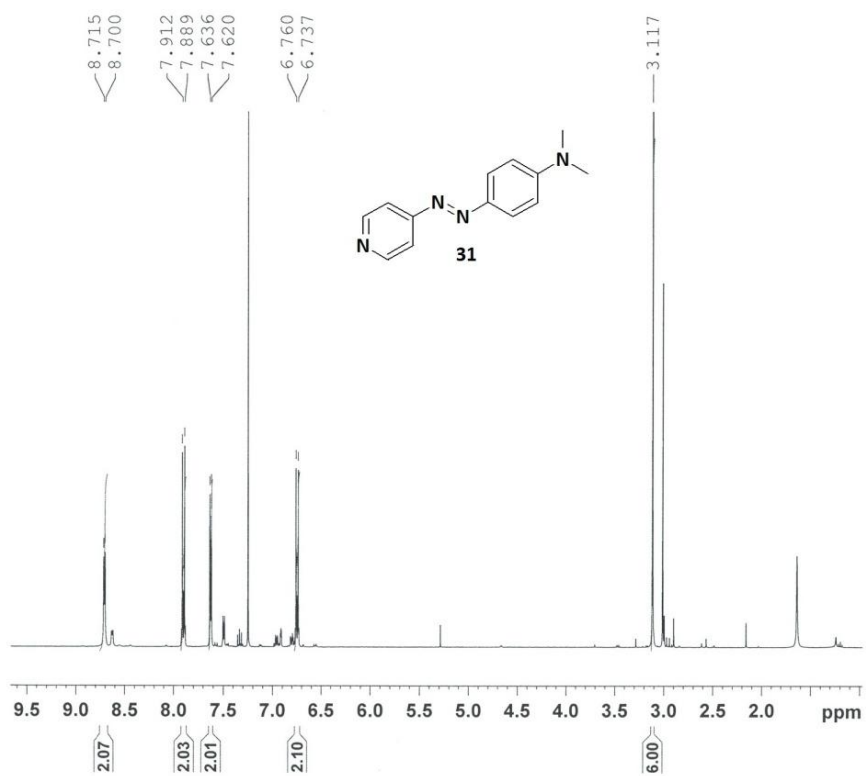
Obr. P 12 – ^{13}C -NMR APT spektrum sloučeniny 30.



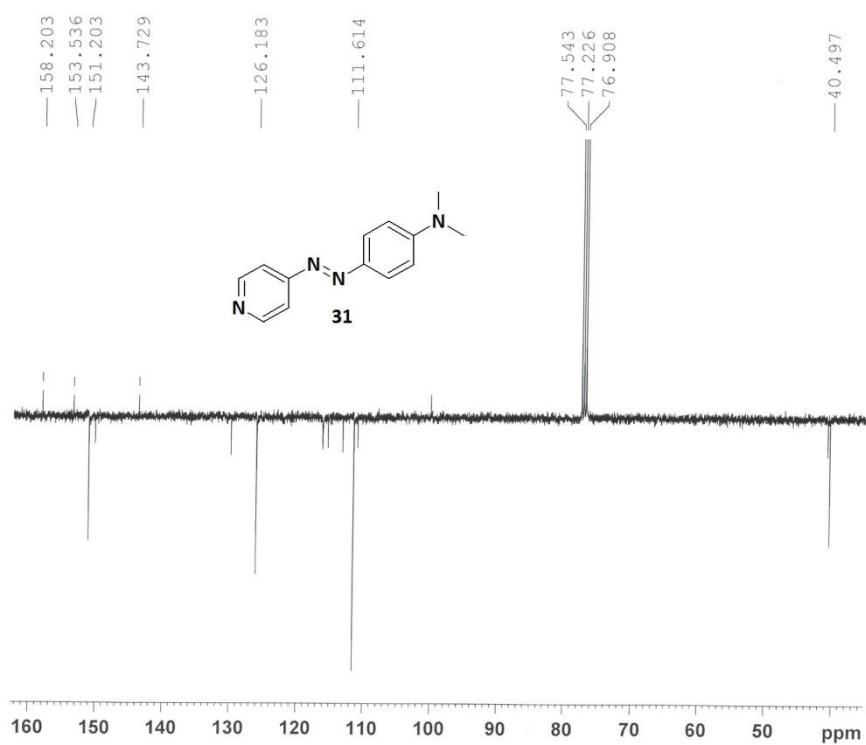
Obr. P 13 – GC/MS záznam sloučeniny 31.



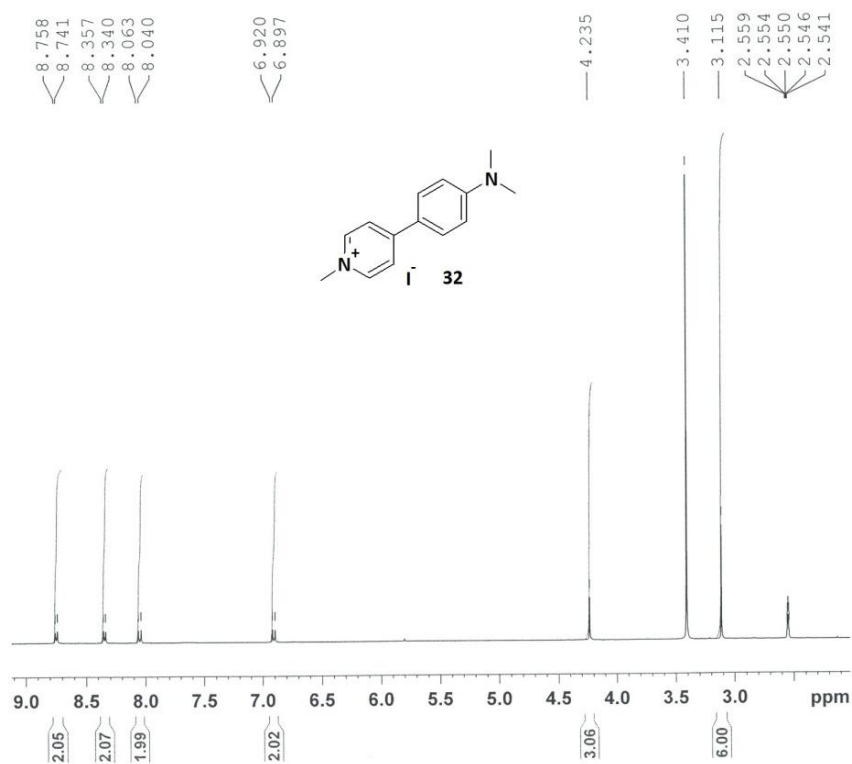
Obr. P 14 – ^1H -NMR spektrum sloučeniny 31.



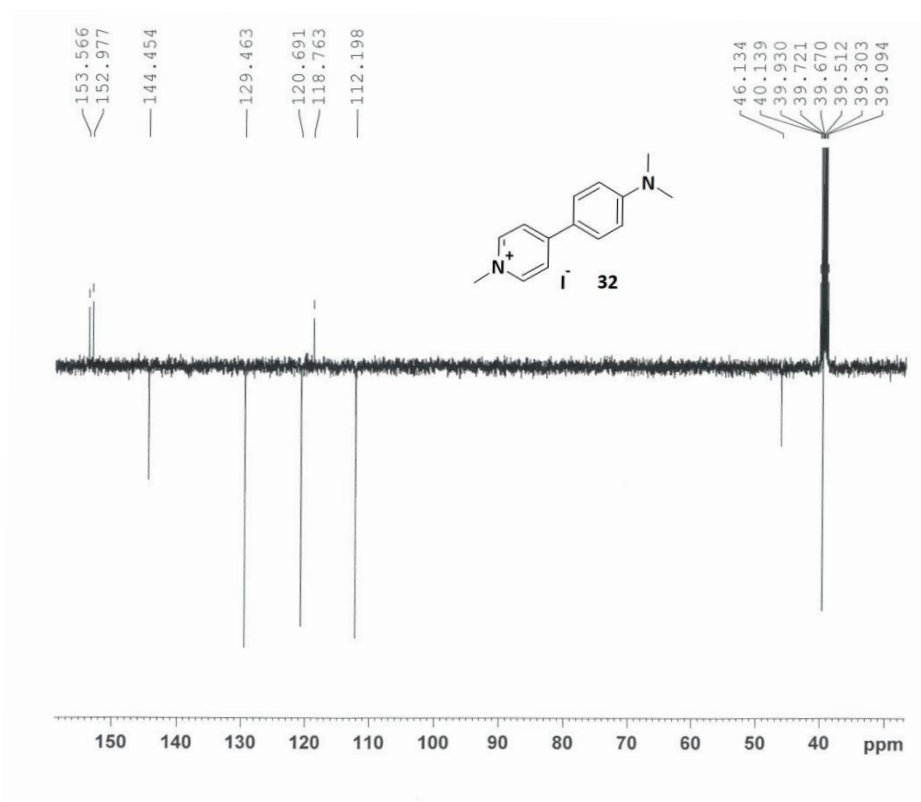
Obr. P 15 – ^{13}C -NMR APT spektrum sloučeniny 31.



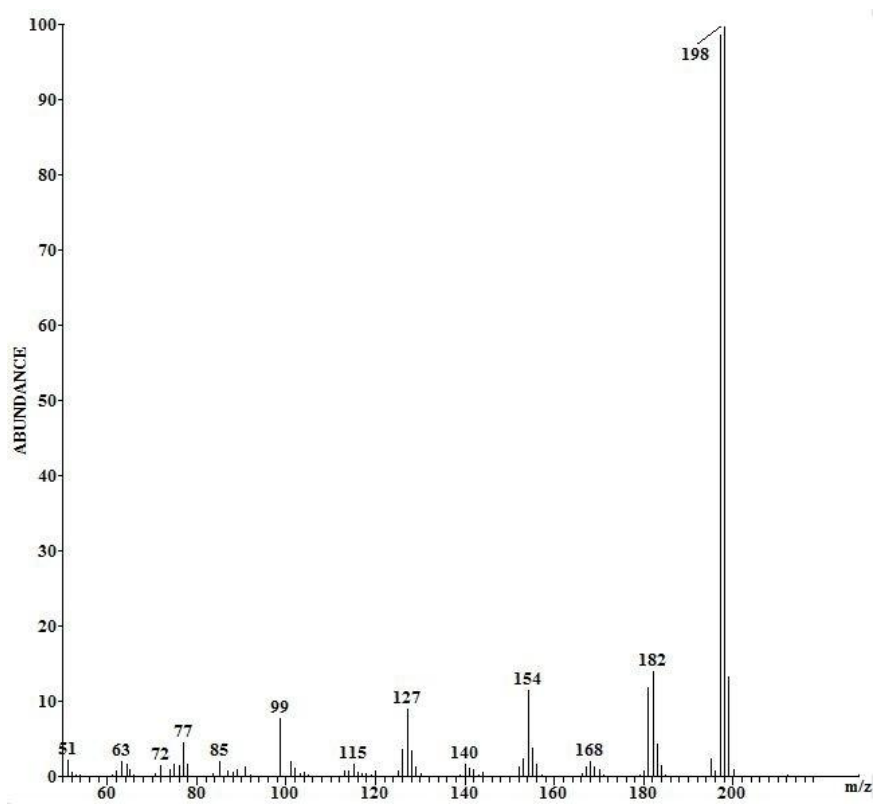
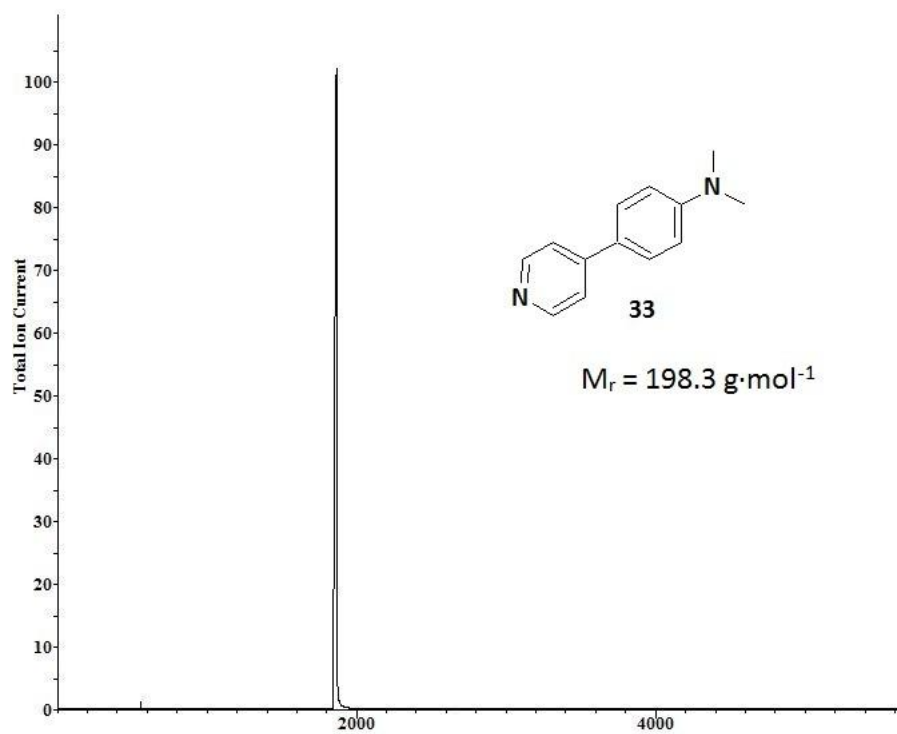
Obr. P 16 - $^1\text{H-NMR}$ spektrum sloučeniny 32.



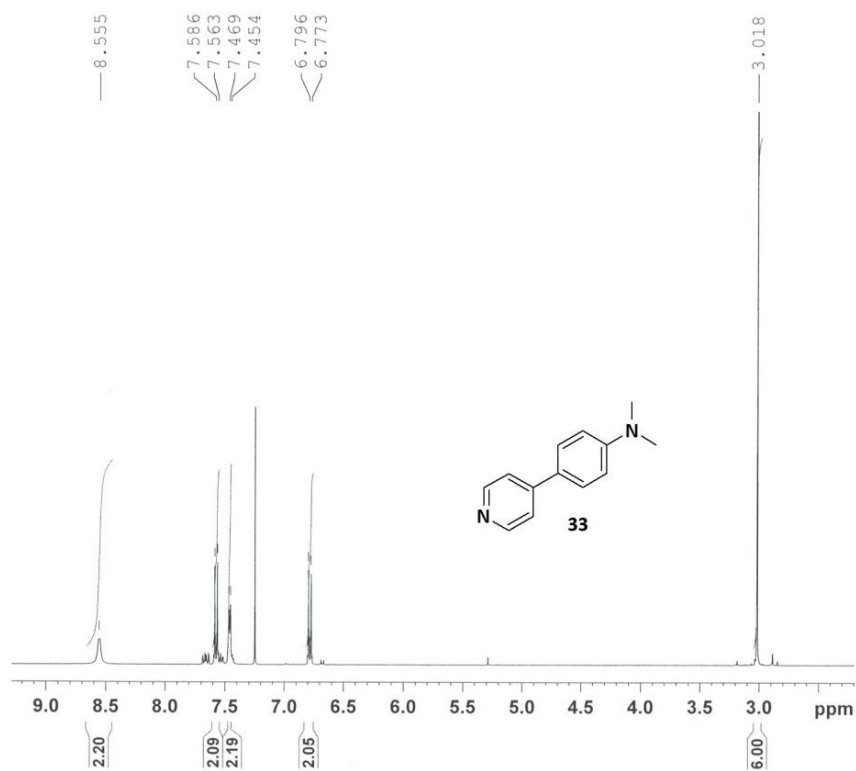
Obr. P 17 - $^1\text{H-NMR}$ APT spektrum sloučeniny 32.



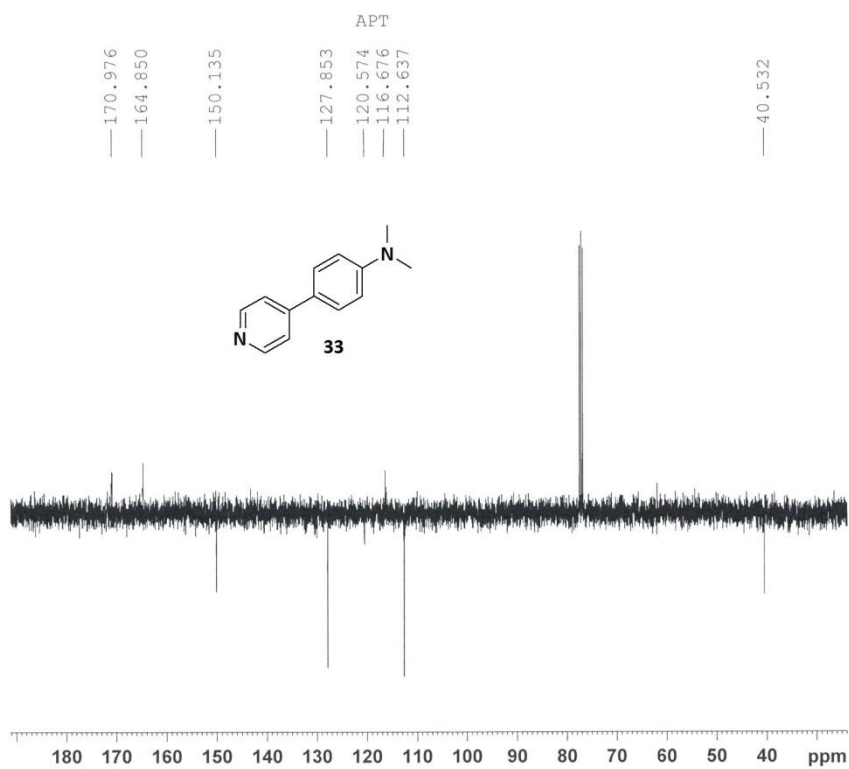
Obr. P 18 – GC/MS záznam sloučeniny 33.



Obr. P 19 - ^1H -NMR spektrum sloučeniny **33**.



Obr. P 20 - ^{13}C -NMR APT spektrum sloučeniny **33**.



ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Push-pull systémy na bázi pyridinium betainů.
Autor práce	David Miklík
Obor	Farmakochemie a medicínální materiály
Rok obhajoby	2012
Vedoucí práce	doc. Ing. Filip Bureš, PhD.
Anotace	Byla provedena literární rešerše mapující využití a syntetické postupy vedoucí k push-pull systémů na bázi pyridinium betainů. Využití těchto látek spočívá především v jejich NLO vlastnostech. Syntetická část této práce se konkrétně zabývá pyridinium betainy, které mají ve své struktuře jako elektron-donor <i>N,N</i> -dialkylamino skupinu a jsou propojeny různými konjugovanými cestami (π -linker).
Klíčová slova	Push-pull, pyridinium betainy, NLO, syntéza, rešerše.