

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

**Syntéza tetrapodálních π -konjugovaných
systémů s centrální benzen-1,4-diaminovou
jednotkou**

Bc. Michal Krykorka

Diplomová práce
2019

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

**Synthesis of tetrapodal π -conjugated
systems containing central
benzene-1,4-diamine unit**

Bc. Michal Krykorka

Diploma thesis

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michal Krykorka**
Osobní číslo: **C17498**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Organická chemie**
Název tématu: **Syntéza tetrapodálních konjugovaných systémů s centrální benzen 1,4 diaminovou jednotkou**
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 syntéz a využití substituovaných aryl diaminů jako součástí π -konjugovaných systémů.
2. Připravte z vhodného substrátu sérii pěti π -konjugovaných systémů nesoucí centrální elektron donorní benzen 1,4 diaminovou jednotku.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:
Všechna dostupná chemická literatura.

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

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2019**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

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., autorský zákon, 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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 14. 5. 2019

Bc. Michal Krykorka

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému školiteli Ing. Jiřímu Tydlitátovi, Ph.D. za odborné vedení, všestrannou pomoc, trpělivost a cenné rady při tvorbě této diplomové práce.

Dále bych chtěl poděkovat své rodině, přítelkyni a přátelům za podporu v průběhu mého vysokoškolského studia.

ANOTACE

Byla provedena literární rešerše syntéz a využití látek s centrální benzen-1,4-diaminovou jednotkou, které byly různě modifikovány a substituovány. V teoretické části bylo pojednáno o π -konjugovaných systémech v push-pull uspořádání, dále byly probrány různé modifikace centrálních jednotek, vliv pyridinu na skelet molekuly, výčet pK_a látek s centrální benzen-1,4-diaminovou jednotkou a možnosti syntéz látek s benzen-1,4-diaminovou jednotkou. Literární rešerše syntéz cílových látek byla rozdělena do dvou kategorií, a to C-C cross-couplingové reakce (např. Suzukiho-Miyaurův cross-coupling, Sonogashirův cross-coupling, Heckův coupling atd.) a C-N cross-couplingové reakce (např. Ullmannův coupling, Buchwaldova-Hartwigova reakce a C-N coupling na fluorovaných derivátech). V experimentální části byly popsány syntézy použitých prekurzorů, jakožto i cílových chromoforů obsahujících benzen-1,4-diaminovou jednotku. Látky byly charakterizovány sérií dostupných analytických metod (bod tání, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, GC-MS a HR-MALDI-MS spektrometrie atd.).

KLÍČOVÁ SLOVA

Benzen-1,4-diamin, Suzuki-Miyaura, Ullmann, cross-coupling, push-pull chromofor

TITLE

Synthesis of tetrapodal π -conjugated systems containing central benzene-1,4-diamine unit

ANNOTATION

A literature search of the syntheses and applications of compounds containing benzene-1,4-diamino central unit, its modifications and substitution has been done. In the theoretical part, the π -conjugated systems in the push-pull arrangement were discussed as well as introducing of multiple types of central units and influence of pyridine acceptor on properties of the final organic material. pK_a of compounds with central benzene-1,4-diamino unit and possible approaches to syntheses of compounds with benzene-1,4-diamino central unit have been listed. Literature search of synthesis of target compounds was divided in to two main categories, namely C-C cross-coupling reactions (e.g. Suzuki-Miyaura cross-coupling, Sonogashira cross-coupling, Heck coupling etc.) and C-N cross-coupling reactions (e.g. Ullmann coupling, Buchwald- Hartwig reaction and C-N coupling carried out on fluorinated derivatives). In the experimental part synthesis of used precursors as well as final chromophores containing benzene-1,4-diamino central unit has been described. All compounds were characterized by a series of analytical methods (melting point, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, GC-MS and HR-MALDI-MS spectrometry etc.).

KEYWORDS

Benzene-1,4-diamine, Suzuki-Miyaura, Ullmann, cross-coupling, push-pull chromophore

Obsah

Seznam zkratk	11
1 Úvod	13
2 Teoretická část	14
2.1 D- π -A systém	14
2.2 Varianty aromatické diaminové centrální jednotky	15
2.3 Periferní pyridinové jednotky	16
2.4 pK _a látek s centrální benzen-1,4-diaminovou jednotkou	18
2.5 Příprava sloučenin pomocí C-C cross-couplingových reakcí	19
2.5.1 Suzukiho-Miyaurův cross-coupling	19
2.5.2 Využití Suzukiho-Miyaurova couplingu	21
2.5.3 Sonogashirův cross-coupling	23
2.5.4 Využití Sonogashirova couplingu	24
2.5.5 Heckův Coupling	26
2.5.6 Wittigova reakce	27
2.5.7 Coupling pomocí organolithných sloučenin	28
2.5.8 Reakce katalyzované SbCl ₅	29
2.5.9 Yamamotoův cross-coupling	30
2.5.10 Oxidativní C-C cross-coupling bez přítomnosti kovu	31
2.5.11 Fotoreakce	32
2.6 Příprava sloučenin pomocí C-N cross-couplingových reakcí	33
2.6.1 Ullmannův coupling	33
2.6.2 Využití cross-couplingu Ullmannova typu	34
2.6.3 Buchwaldova-Hartwigova reakce	41
2.6.4 Využití Buchwaldovi-Hartwigovi reakce	41
2.6.5 C-N coupling na fluorovaných derivátech	47
3 Experimentální část	49

3.1	Obecné metody	49
3.2	Obecný postup Suzukiho-Miyauraova couplingu (A)	50
3.3	Obecný postup Ullmannova couplingu (B).....	50
3.4	Syntéza prekurzoru 112.....	50
3.5	Syntéza prekurzoru 113.....	51
3.6	Syntéza prekurzoru 114.....	51
3.7	Syntéza prekurzoru 50.....	52
3.8	Syntéz prekurzoru 115.....	52
3.9	Syntéza prekurzoru 116.....	52
3.10	Syntéza prekurzoru 117	53
3.11	Syntéza prekurzoru 118	53
3.12	Syntéza chromoforu 119.....	54
3.13	Syntéza chromoforu 120.....	54
3.14	Syntéza chromoforu 121	55
3.15	Syntéza chromoforu 122.....	55
3.16	Syntéza chromoforu 123.....	56
4	Výsledky a diskuze	57
4.1	Syntéza cílových sloučenin	57
4.2	Strukturní analýza.....	62
4.2.1	HR-MALDI-MS.....	62
4.2.2	NMR.....	63
4.3	Elektrochemické vyhodnocení	64
4.4	UV/Vis absorpce a fluorescenční data	66
5	Závěr	68
6	Literatura	69
	Přílohy.....	72

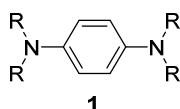
Seznam zkratek

D- π -A	Donor elektronů- π můstek-akceptor elektronů
\pm M efekt	Kladný/záporný mezomerní efekt
-I efekt	Záporný indukční efekt
ICT	Vnitřní přenos náboje (z angl. Intramolecular charge-transfer)
UV/Vis	Ultrafialové a viditelné záření
TPPA	Tris[4-(pyridin-4-yl)fenyl]amin
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
OLED	Organické diody emitující světlo
WOLED	Organické diody emitující bílé světlo
<i>i</i> PrOBPin	2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetrametyl-1,3,2-dioxaboran
TPA	Trifenylamin
THF	Tetrahydrofuran
TMSA	Trimetylsilylacetylen
TEA	Trietylamin
One-pot reakce	Reakce provedena v jedné baňce
DPPF	1,1'-Bis(difenylfosfo)ferrocen
TBATB	Tetrabutylamonium tribromid
l.t.	Laboratorní teplota
NBDM	1,8-Bis(difenylmetylium)naftalendiyl dikationt
DCM	Dichlormethan
h ν	Ultrafialové záření
HNu	Nukleofil s terminálním vodíkem
DMPU	N,N'-Dimetylpropylenkarbamid
BINAP	2,2'-Bis(difenylfosfin)-1,1'-binaftyl)
DavePHOS	2-Dicykohexylfosfin-2'-(N,N-dimetylamino)bifenyl
DMF	Dimetylformamid
DMSO	Dimetylsufloxid
GC/EI-MS	Plynový chromatogram s hmotnostním detektorem
MALDI	Ionizační technika v hmotnostní spektrometrii (z angl. matrix-assisted laser desorption/ionization)
DHB	2,3-Dihydroxybenzenová kyselina

DCTB	Trans-2-[3-(4- <i>t</i> BuFenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
Phth	1,10-Fenantrolin
DIEA	Diisopropyletylamin
EtOAc	Ethyl-acetát
MeOH	Methanol
NMR	Nukleární magnetická rezonance
Pin ₂ B ₂	Bis(pinakolát)diboron

1 Úvod

Cílem této diplomové práce byla rešerše a následná příprava π -konjugovaných tetrapodálních látek s centrální benzen-1,4-diaminovou jednotkou **1** (*Obr. 1*), kde R označuje jakékoliv chemické skupiny. Konkrétně byla tato práce zaměřena na způsoby přípravy především různě substituovaného *N,N,N',N'*-tetrafenylbenzen-1,4-diaminu. Náplní práce bylo připravit minimálně 5 výsledných chromoforů s výše zmíněnou centrální jednotkou.



Obrázek 1. Centrální benzen-1,4-diaminová jednotka.

V teoretické části byly popsány syntézy různých chromoforů obsahující benzen-1,4-diamin jakožto centrální jednotku. Tyto chromofory byly skládány z donoru elektronů (= D), akceptoru elektronů (= A) a také konjugovaného systému násobných vazeb (= π -místků), které D a A části spojovaly. Tyto výsledné látky byly označovány jako D- π -A chromofory a jednalo se o tzv. push-pull systémy. V experimentální části pak byla popsána příprava cílových látek. Celkem bylo připraveno 5 látek.

2 Teoretická část

2.1 D- π -A systém

V této práci byly připravovány tetrapodální chromofory s centrální benzen-1,4-diaminovou jednotkou. Amino skupina $-NR_2$ dále obsahuje dva substituenty navázané na centrální atom dusíku a jeden volný elektronový pár, který způsobuje výsledný elektron donorní +M efekt. Dále, díky vyšší elektronegativitě dusíku oproti uhlíku, $-NR_2$ skupina vykazuje -I efekt. Substituenty R jsou na tyto dusíky vázány většinou pomocí π -můstku. Díky svým donorním vlastnostem je také $-NR_2$ skupina vhodná jako skupina aktivující deriváty pro elektrofilní substituce na benzenové jádro. Dalšími substituenty s +M efektem jsou například OH, OR a také pětičlenné heteroaromáty, jako například thiofen.^[1]

Elektron akceptory jsou např. šestičlenné heteroaromáty jako je třeba pyridin, ten má volný elektronový pár, který se však nezapojuje do konjugace a díky těmto elektronovým vlastnostem je často přirovnáván k nitrobenzen. Dalšími elektron akceptory pak mohou být skupiny jako NO_2 , CN či CHO.^[2]

Jako π -můstky jsou využívány kombinace dvojných či trojných vazeb nebo (hetero)aromatická jádra, tyto kombinace byly využity právě v této práci. Právě π -můstek systému umožňuje interakce mezi donorem a akceptorem, čímž vznikne nový nízkoenergetický molekulový orbital. V něm je velice jednoduché excitovat elektrony, tím je způsobena barevnost produktů, a proto jsou produkty označovány jako chromofory (z latinského chroma-barva a phorein – nést).

Díky mnoha variantám, jak benzen-1,4-diaminovou jednotku substituovat je možné připravit řadu chromoforů. Ty obsahují elektron donorní a elektron akceptorní skupiny a tím tvoří klasický D- π -A systém s vnitřním přenosem náboje (*Obr. 2*). Jako nejvhodnější se jeví zavádění D či A skupin pomocí cross-couplingových reakcí na N,N,N',N' -tetrafenylbenzen-1,4-diamin čtyřnásobně halogenovaný v *para* polohách periferních fenylů. Dále látky obsahující ve své struktuře benzen-1,4-diaminovou nacházejí široké uplatnění ve farmacii a agrochemii.^[3]



Obrázek 2. D- π -A systém.

Příprava látek s centrální benzen-1,4-diaminovou jednotkou byla popsána již nesčetněkrát. Mezi první publikované práce se řadí práce z roku 1863, kterou publikoval A. W. Hofmann a spol. Jednalo se o reakci, kdy vznikal *N,N,N',N'*-tetramethylbenzen-1,4-diamin z benzen-1,4-diaminu a jodmethanu za přítomnosti oxidu stříbrného.^[4]

Rozložení elektronů v základním skeletu *N,N*-dimethyl-4-(pyridin-4-yl)benzenaminu lze znázornit pomocí mezních rezonančních struktur (*Schéma 1*). Molekula takové sloučeniny je tak polarizována, což je zapříčiněno intramolekulárním přenosem náboje (ICT – z angl. Intramolecular charge transfer). ICT také zapříčiňuje výraznou absorpci světla v UV/Vis oblasti.

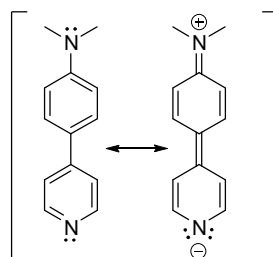
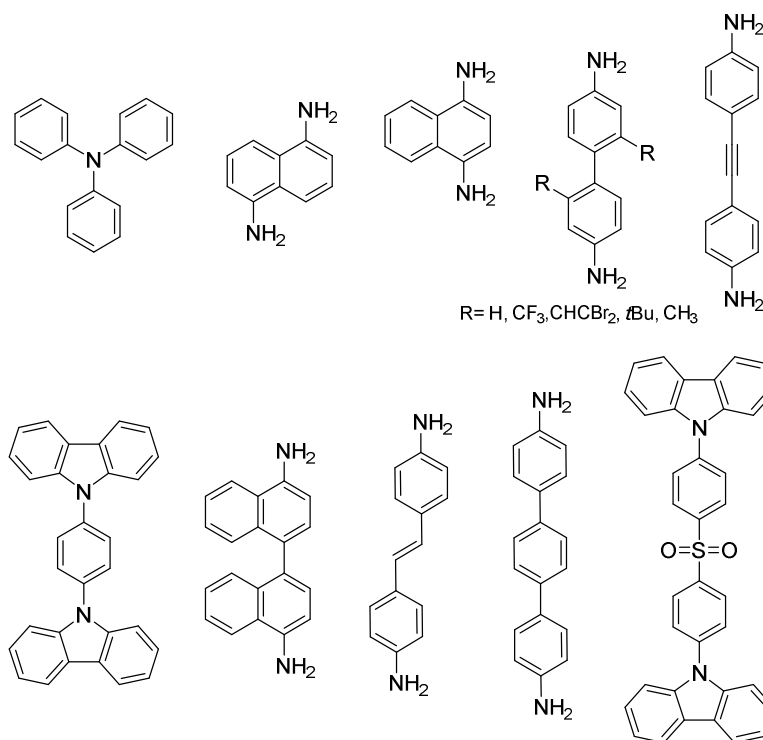


Schéma 1. Mezní rezonanční struktury *N,N*-dimethyl-4-(pyridin-4-yl)benzenaminu.

Sloučeniny obsahující takovýto delokalizovaný systém π elektronů jsou v dnešní době velice důležité látky, zkoumané a využíváné v mnoha odvětvích.

2.2 Varianty aromatické diaminové centrální jednotky

V průběhu mé rešerše byly nalezeny různé centrální jednotky, svými vlastnostmi velice podobné benzen-1,4-diaminové jednotce. Různé centrální jednotky jsou uvedeny na *Obr. 3* a reakce s těmito centrálními jednotkami jsou probírány níže.



Obrázek 3. Centrální jednotky.

2.3 Periferní pyridinové jednotky

Pyridin je aromatická heterocyklická sloučenina se sumárním vzorcem C_5H_5N . Pyridin má ve vodném prostředí lehce bazické vlastnosti ($pK_b = 8,81$).^[5] Resonanční struktury jsou znázorněny na *Schématu 2*. Pyridin má rozložení elektronů odpovídající aromátu nesoucímu skupinu s -M efektem. To způsobuje typické chování molekuly, jako například odolnost vůči adičním reakcím, ale velice jednoduše podléhá nukleofilní substituci, naopak je odolný vůči substitucím elektrofilním. Elektrofilní substituce může nastat například tehdy, když je pyridin vystaven některým enzymům, které pyridin hydroxylují, a tedy ho aktivují právě pro elektrofilní substituce a biodegradací procesy. Oxidačně-redukční reakce představují biologicky velmi významné děje, tuto významnost nejlépe vystihuje nikotinaminadeninukleotid a jeho role v dýchacím řetězci.^[6]

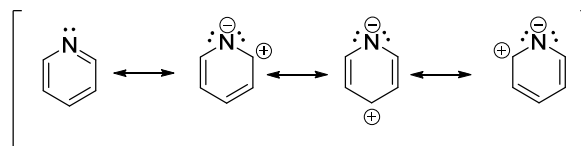
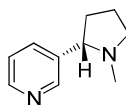


Schéma 2. Resonanční struktura pyridinu.

Mezi látky obsahující pyridinovou jednotkou patří např. i nikotin (*Obr. 4*), který je obsažen v tabáku a tabákových výrobcích. Jedná se o velice prudký jed s rychlým průběhem otravy viz. *Tabulka 1*.^[7]

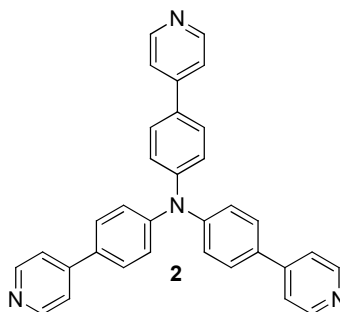


Obrázek 4. Nikotin.

Tabulka 1. LD₅₀ Nikotinu.

	Smrtelná dávka, LD ₅₀ [mg/kg]
Potkan	50
Myš	3
Dospělý člověk	0,5-1
Dítě	0,1

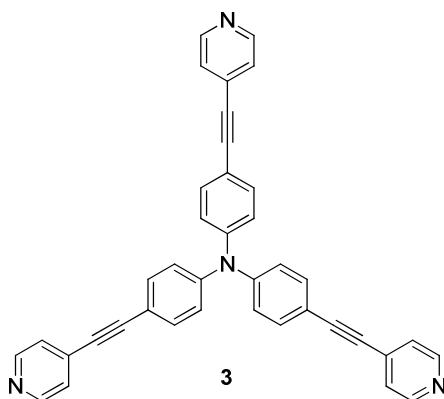
Látky s periferní pyridinovou jednotkou v D- π -A sloučeninách jsou často fluorescentní a jsou velice atraktivní pro potencionální použití v optoelektronice a biomedicíně. Podle uspořádání v D- π -A chromoforu tak každá ze sloučenin může být jinak barevná a může vykazovat různě barevnou fluorescenci. Podle zavedených skupin v molekule také můžeme dostat fluoreskující látku jak v pevném, tak v kapalném skupenství. V biomedicíně se takovéto sloučeniny používají například na fluorescentní značení buněk. Například tris[4-(pyridin-4-yl)fenyl]amin (TPPA) **2** (*Obr. 5*) má velkou selektivitu k DNA. K výhodám TPPA se řadí dlouhá životnost, nízké náklady na přípravu a dobré výtěžky syntézy. TPPA **2** je možné připravit jednoduchými cross-couplingovými reakcemi.^[8]



Obrázek 5. TPPA.

Látky s periferními pyridinovými jednotkami mohou být i sloučeniny emitující světlo, tudíž se zkoumají jako materiály pro použití do organických diod emitujících světlo (OLEDs). Tyto organické látky mají nahrazovat anorganické látky se stejnými

vlastnostmi kvůli tomu, že jsou levnější, dostupnější a méně toxické. Generovat lze i bílé světlo (WOLED) a to většinou směsí na sobě nezávislých, různě barevných chromoforů. Jedním ze zkoumaných chromoforů byl i chromofor **3** (Obr. 6).^[9]

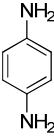
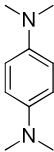
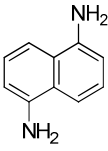
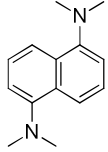
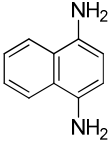


Obrázek 6. Chromofor **3**.

2.4 pK_a látek s centrální benzen-1,4-diaminovou jednotkou

Vlasenko a spol. stanovovala konstantu pK_a u mono-protonovaných diaminobenzenů a diaminonaftalenů zahrnující i dimethylamino deriváty v 20% ethanolu (29 sloučenin) a v 80% dioxanu (39 sloučenin). Jako lepší systém pro studium pK_a se jevil 80% dioxan, kvůli lepší rozpustnosti *N*-alkylovaných sloučenin. Celá škála pK_a u těchto sloučenin byla v rozsahu přes 10 pK_a jednotek. Pro vybrané sloučeniny byly výsledky shrnuty v *Tabulce 2*. V tabulce můžeme pozorovat, že mono-protonované látky s benzen-1,4-diaminovou jednotkou mají vyšší pK_a než ostatní vybrané deriváty s diaminovými jednotkami.^[10]

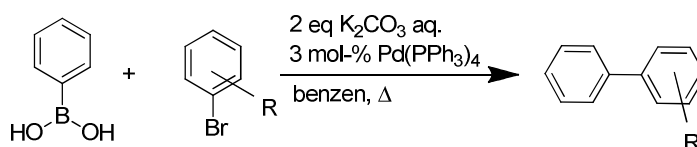
Tabulka 2. pK_a mono-protonovaných aromatických látek s diaminovou skupinou.

Sloučenina	Struktura	pK _a (chyba)
4		6,08 ± 0,02
5		6,24 ± 0,03
6		4,00 ± 0,02
7		4,10 ± 0,05
8		5,34 ± 0,04

2.5 Příprava sloučenin pomocí C-C cross-couplingových reakcí.

2.5.1 Suzukiho-Miyaurův cross-coupling

Výsledné chromofory byly připravovány většinou Suzukiho-Miyaurovým cross-couplingem, což je palladiem katalyzovaná reakce mezi organoboronovou kyselinou nebo esterem a (hetero)aromáty nesoucími halogeny. Obecně je reakce ukázána na *Schématu 3*, což je zároveň reakce, která byla také jako první publikována. Škála využitelnosti této reakce je enormní, není vztažena jen na (hetero)aromáty, ale můžeme ji využít i pro alkyly, alkenyly a alkynyly. Místo boronové kyseliny mohou být využity jako partneři pro cross-couplingové reakce draselné trifluorboráty, organoboráty nebo estery boronové kyseliny.^[11]

**Schéma 3.** Obecné schéma Suzukiho-Miyaurova couplingu.

Základ pro tuto metodu je to, že boronová kyselina musí být aktivována například pomocí báze. Aktivace atomu boru usnadňuje transmetalaci. Suzukiho-Miyaurův coupling je využíván stále častěji, jednou z výhod je nízká toxicita boronových kyselin.^[11]

V minulosti byly připraveny deriváty boronové kyseliny kolektivem Pham a spol. (Schéma 4). Reakce probíhala ve Schlenkově baňce, kdy byl meziprodukt **9** smíchán s bis(pinakolát)diboronem **10**. Tato reakce probíhala s 64% výtěžkem. Jako činidla pro připojení pinakol esteru boronové kyseliny bývá využíván bis(pinakoláto)diboron **10** (Schéma 4) či *i*PrOBPin **12**, (Schéma 5).^{[12],[13],[14],[15]}

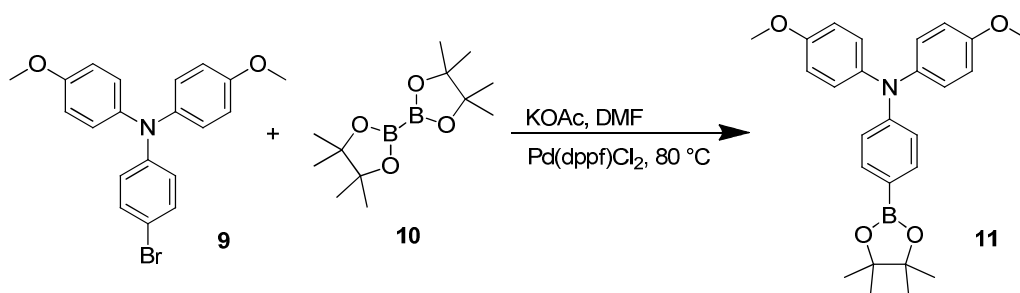


Schéma 4. Příprava pinakol esteru boronové kyseliny.

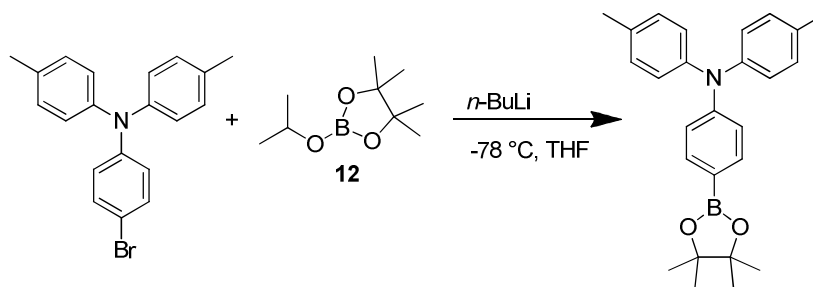


Schéma 5. *i*PrOBPin jakožto boronační činidlo.

Derivát boronové kyseliny byl připraven i hydroborací trojné vazby, která je znázorněna na Schématu 6. Reakce probíhala s 98% výtěžkem.^[16]

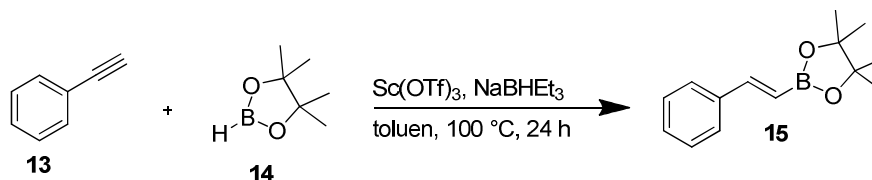


Schéma 6. Příprava derivátu boronové kyseliny hydroborací.

2.5.2 Využití Suzukiho-Miyaurova couplingu

Pietrzduk ve své práci z roku 2018 využíval Suzukiho-Miyaurův coupling, k syntéze látky **17** (Schéma 7). Syntéza stejné látky byla popsána také níže v kapitole 5.5. u reakcí organolithných sloučenin. Reakce pomocí Suzukiho-Miyaurova couplingu byla provedena se 70% výtěžkem.^[17]

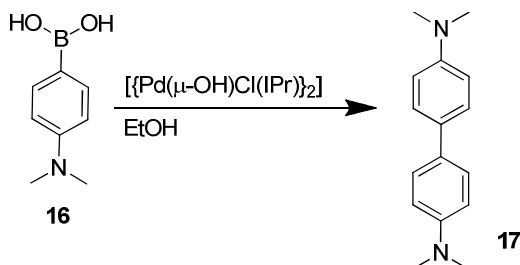


Schéma 7. Syntéza bifenyly **17**.

Reakce by neproběhla bez přítomnosti katalytického množství „Pd“, který byl do reakční směsi dodáván v různé podobě a dále za přítomnosti báze. Reakce nejčastěji probíhala ve Schlenkových nádobách v inertní atmosféře argonu či dusíku a za ohřevu v závislosti na použitých rozpouštědlech.^[9]

Suzukiho-Miyaurova reakce nachází uplatnění například u reakce jodovaného či bromovaného trifenylaminu (TPA) **18-20** s boronovou kyselinou **21** (Schéma 8). V pracích Paramasivama, Tydlitáta a Cvejna a spol. vycházeli z derivátů **18-20**, kdy tuto sloučeninu využili k syntéze látek **22-29**. Z Tabulky 3 je patrné, že při syntéze s využitím pyridin boronové kyseliny se dostává o mnoho lepších výtěžků, než při využití dalších derivátů boronové kyseliny.^[18] Při reakcích s výtěžky pod 60 %, se využíval jako rozpouštědlový systém toluen a voda, kdežto při reakcích s výtěžkem kolem 90 % byla využívána směs dioxanu a vody, dále byl jako rozpouštědlo použit suchý THF. Můžeme vidět rozdíly v reakčních teplotách, kdy se jeví lepší zahřívát reakční směs na 90 °C po dobu 12 hodin, než na 80 °C po dobu 24 hodin. Z Tabulky 3, je také patrné, že čím více substituentů se na trifenylamin snažíme navázat, tím menší je výtěžek reakce.

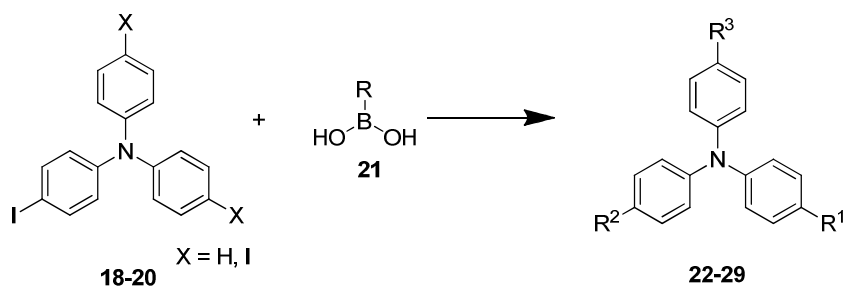






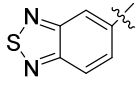
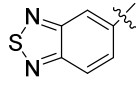
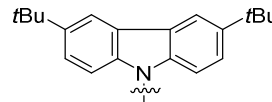
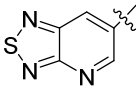
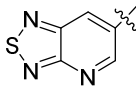
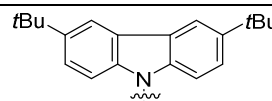
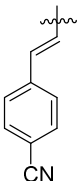
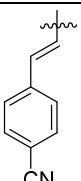
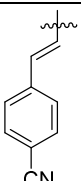
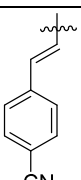
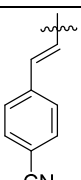
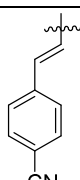


Schéma 8. Syntéza látek s centrálním trifenylaminem.

Tabulka 3. Využití Suzukiho-Miyauraova couplingu

Sloučenina	R ¹	R ²	R ³	Reakční podmínky	Výtěžek (%)
22		H	H	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	94 (Ref.) ^[9]
23			H	Na ₂ CO ₃ , PPh ₃ , 90 °C, 12 h dioxan/voda	91 (Ref.) ^[9]
24				4:1	90 (Ref.) ^[9]
25				2 M K ₂ CO ₃ , N ₂ , Pd(PPh ₃) ₄ ,	55 (Ref.) ^[18]
26				80 °C, 24 h, toluen	55 (Ref.) ^[18]
27		H	H		94 (Ref.) ^[19]
28			H	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , Na ₂ CO ₃ , 90°C H ₂ O, THF	82 (Ref.) ^[19]
29					76 (Ref.) ^[19]

Tento coupling byl využit i k připojení alkyl skupiny na aromát s cílem připravit látky **30-32**, které jsou zajímavé pro farmacii. Obecná reakce je znázorněna na *Schématu 9* a syntetizované látky s výtěžky jsou uvedeny v *Tabulce 4*.^[20]

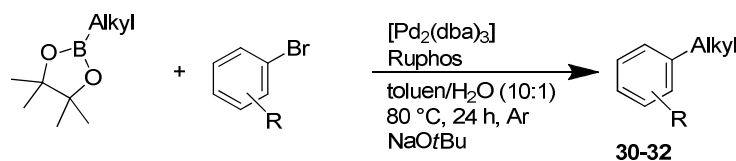


Schéma 9. Zavádění alkylu.

Tabulka 4. Zavádění alkylu.

Látka	Alkyl	R	Výtěžek (%)
30	<i>n</i> -Hex	H	92 (Ref) ^[20]
31	<i>n</i> -Bu	NO ₂	91 (Ref) ^[20]
32		N(CH ₃) ₂	80 (Ref) ^[20]

2.5.3 Sonogashirův cross-coupling

Dalším způsobem, jak by mohly být připraveny výsledné chromofory je Sonogashirův cross-coupling (*Schéma 10*). Sonogashirův coupling je vhodný pro zavádění trojné vazby. Jedná se o coupling terminálních alkynů s halogenovanými (hetero)aromáty. Reakce je katalyzovaná palladiem, mědí a aminovou bází. Reakce se obvykle provádí ve vysekurovaných Schlenkových nádobách v atmosféře inertního plynu.^[11]

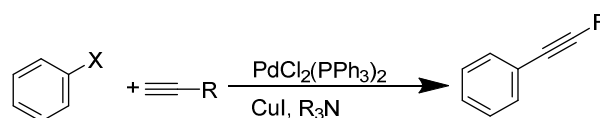


Schéma 10. Obecné schéma Sonogashirova couplingu.

Pro Sonogashirův coupling lze připravit prekurzory např. zavedením TMSA (*Schéma 11*) na TPA **20**. Reakce probíhala s výtěžkem 75 %.^[11]

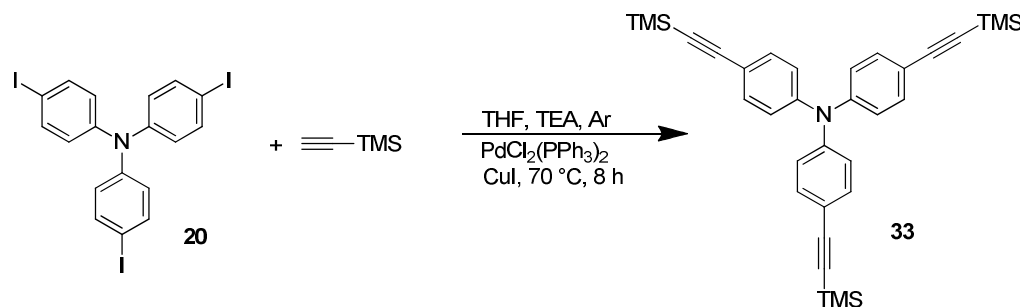


Schéma 11. Příprava prekurzoru pro Sonogashirův coupling.

2.5.4 Využití Sonogashirova couplingu

Připravit substituovaný TPA **38-40** s trojnou vazbou lze dvěma způsoby. První způsob (*Schéma 12*) byl, že trojná vazba byla nejprve zavedena na donor elektronů v podobě TPA **34-36** a následně byla vytvořena C-C vazba se 4-jodpyridinem **37** za vzniku příslušného chromoforu (*Tabulka 5*).^[9]

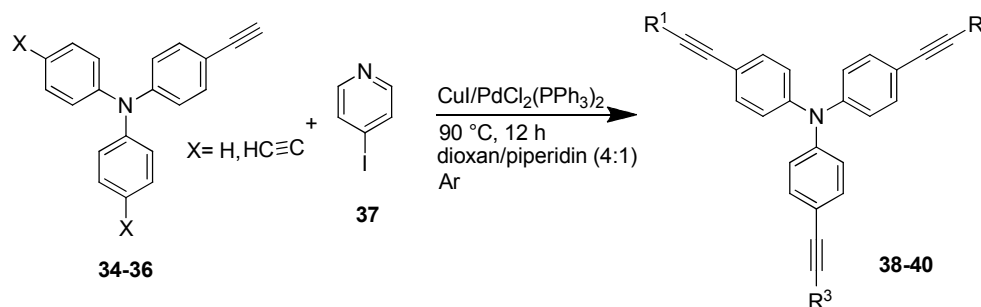


Schéma 12. Trojná vazba na donoru.

Tabulka 5. Syntéza látek **38-40**.

Sloučenina	R^1	R^2	R^3	Výtěžek (%)
38		H	H	90 (Ref.) ^[9]
39			H	87 (Ref.) ^[9]
40				86 (Ref.) ^[9]

Druhý způsob (*Schéma 13*) je takový, že trojná vazba byla vázána na akceptor. Tato metoda byla využita Cvejnem a spol. k přípravě chromoforů s kyan skupinou jako akceptorem. Produkty cross-couplingové reakce u obou způsobů mohou být lineární, dipodální či tripodální chromofory s centrální TPA jednotkou. V *Tabulce 6* jsou shrnuty způsoby, jakými byl Sonogashirov cross-coupling aplikován v případě že trojná vazba byla nejprve zavedena na akceptor elektronů. Pro oba způsoby se využívali rozpouštědlové systémy THF s TEA anebo směs dioxan/piperidin. Reakční směs byla zahřívána minimálně na $70\text{ }^\circ\text{C}$ a reakční čas byl většinou minimálně 8 hodin. Nejmenšího výtěžku dosáhla reakce vedoucí k produktu **43**. Vybrané reakce naznačují, že se pomocí Sonogashirova couplingu hůře připojuje elektronakceptorní jednotka nesoucí trojnou vazbu. Opět s největšími výtěžky probíhají jednonásobné couplingy.^{[19],[21]}

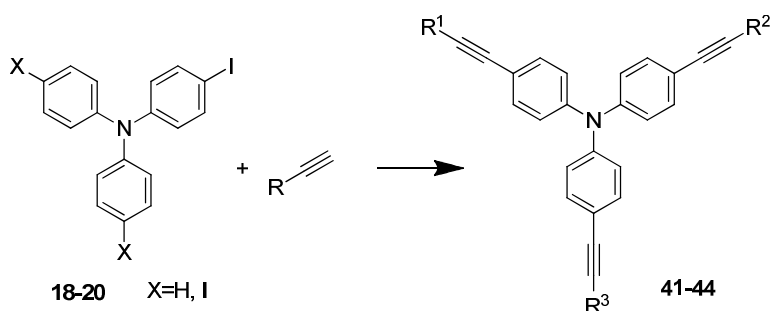


Schéma 13. Využití Sonogashirova couplingu.

Tabulka 6. Využití Sonogashirova couplingu.

Sloučenina	R ¹	R ²	R ³	Reakční podmínky	Výtěžek (%)
41		H	H	THF, TEA, Ar, PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , CuI, 70 °C, 8 h	94 (Ref.) ^[19]
42			H		80 (Ref.) ^[19]
43					69 (Ref.) ^[19]
44				Pd(PPh ₃) ₄ , CuI, THF, Ar, TEA, l.t., přes noc	80 (Ref.) ^[21]

Choi a spol. tento cross-coupling využil k propojení dvou trifenylaminových systémů pomocí trojné vazby (Schéma 14). Sloučenina **46** se využívá pro katodový materiál nebo do lithiových baterií. Reakce se provádí s pomocí Schlenkovy techniky s výtěžkem 56 %.^[22]

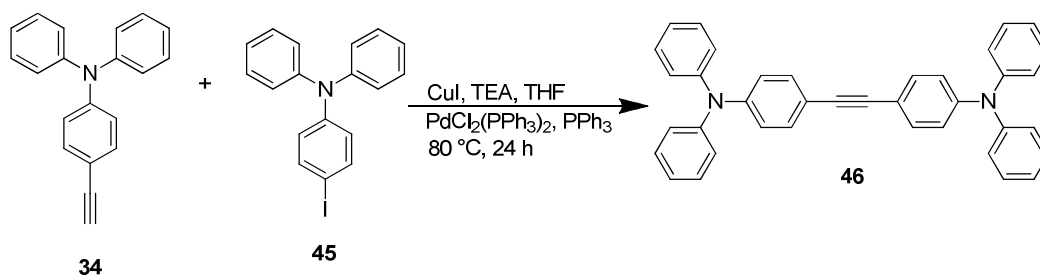


Schéma 14. Syntéza sloučeniny 46.

2.5.5 Heckův Coupling

Jedná se o palladiem katalyzovaný C-C coupling (Schéma 15) mezi aryl halogeny a aktivovanými alkeny za přítomnosti báze vedoucí ke sloučeninám obsahujícím dvojnou vazbu. Stejně jako u couplingu dle Suzukiho a Sonogashiry můžeme připravit látky s opravdu velkou škálou elektron donorů a elektron akceptorů. Tato reakce je plně trans stereoselektivní.^[23]

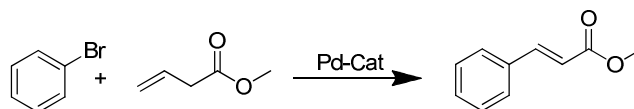


Schéma 15. Heckův coupling obecná reakce.

Látka 48 připravena na Schématu 16 obsahuje substituent s dvojnou vazbou, který lze využít následně do dalších couplingových reakcí. Látka 44 je vhodná pro přípravu polymerů, které se využívají v OLED zařízeních.^[24]

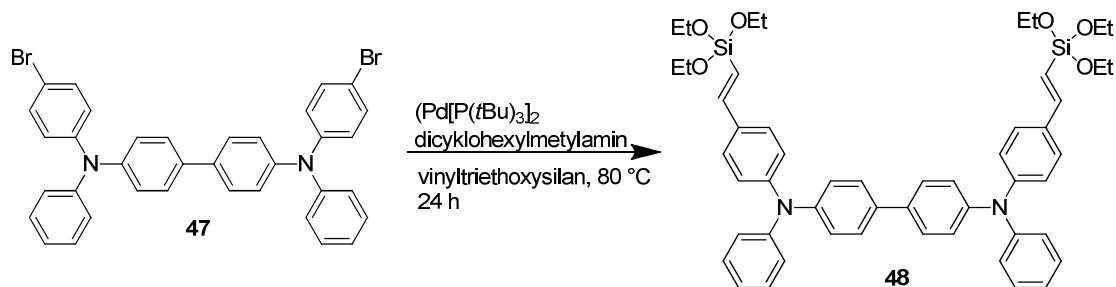


Schéma 16. Syntéza látky pomocí Heckova couplingu.

Heckův coupling byl využit i při syntéze prekursoru dále využitelného pro Suzukiho coupling. Takto byl připraven prekursor **50** k syntéze cílového chromoforu. Reakce je znázorněná na *Schématu 17* probíhala s výtěžkem 54 %.^[25]

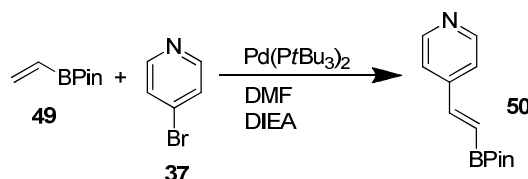


Schéma 17. Syntéza prekursoru pomocí Heckova couplingu.

2.5.6 Wittigova reakce

Další možností, jak připravovat deriváty, v jejichž struktuře bude dvojná vazba, je využití Wittigovy reakce (*Schéma 18*). K Wittigově reakci byl využit aldehyd **51**, z něhož byly syntetizovány sloučeniny **52-54**. Tyto syntézy jsou shrnuty v *Tabulce 7*. Jak je z *Tabulky 7* patrné, tak Wittigova reakce na takovýchto derivátech neprobíhala s dobrými výtěžky.^[26]

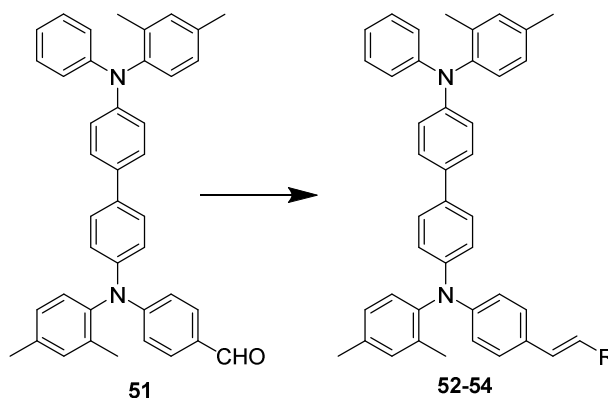


Schéma 18. Příprava sloučenin Wittigovu reakcí.

Tabulka 7. Látky syntetizované Wittigovou reakcí.

Látka	R	Reakční podmínky	Výtěžek (%)
52		(3,4-Ethylenedioxy-2-thienylmethyl)trifenylfosfonium bromid, THF, <i>t</i> -BuOK, 6 h, l.t.	40 (Ref.) ^[26]
53	CH ₃	MePPh ₃ I, THF, <i>t</i> -BuOK, 4 h, l.t.	34 (Ref.) ^[26]
54		2-Thienylmethyl trifenylfosfonium bromid, THF, <i>t</i> -BuOK, přes noc, l.t.	27 (Ref.) ^[26]

2.5.7 Coupling pomocí organolithných sloučenin.

Coupling pomocí organolithných sloučenin využíval k syntéze 4,4'-bifenylaminového derivátu **17** ve své práci z roku 2017 Pinxterhuise. Syntéza znázorněná na *Schématu 19* probíhala s 84% výtěžkem (reakční podmínky A). Takovéto biarylové struktury jsou obsaženy v katalyzátorech, přírodních látkách a polymerech využívaných ve farmacii.^[27]

Výhodou je, že se jedná o tzv. „one-pot“ reakci. Reakce byly katalyzovány pomocí palladia a tento postup má výhodu oproti Suzukiho-Miyaurovu couplingu v jednodušších reakčních podmínkách. Výtěžky této reakce jsou srovnatelné s výše zmíněnými couplingy a reakční časy jsou často o mnoho kratší. Další výhodou je, že k reakci není potřeba rozpouštědlo. Nevýhodou je, že musí být připravena zvlášť organolithná sloučenina a také velice nízká tolerance k funkčním skupinám na substrátu.^[27]

Pro srovnání je uvedena i stejná reakce, akorát pomocí elektrochemického homocouplingu (*Schéma 19*, reakční podmínky B) popsaná v práci Rahila a spol. Elektrochemický homocoupling probíhal na Ni a Fe/Ni katodě. Reakce probíhala se 75% výtěžkem, tudíž je jasné, že využití couplingu organolithných sloučenin za přítomnosti palladia je o mnoho výhodnější, jak z časového hlediska tak vzhledem k výtěžku obou reakcí. Stejná reakce jako na *Schématu 19* byla prováděna i pomocí Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu. Lepší výtěžky dosáhla reakce provedena právě pomocí organolithných sloučenin.^{[28],[29]}

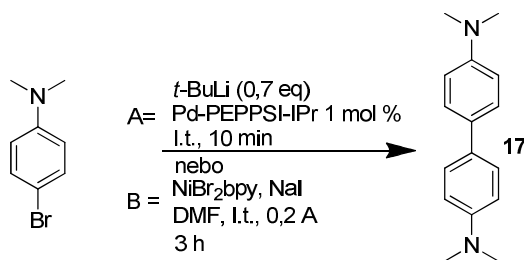


Schéma 19. Využití couplingu na organolithných sloučeninách.

Aby bylo možné zavést lithium na organický zbytek, je nejprve nutné připravit prekurzory v podobě halogen derivátů těchto organických sloučenin (Schéma 20). Organolithné sloučeniny mohou být připraveny i na složitějších systémech (Schéma 21). Z nich jde následně vytvářet různě substituované chromofory. Podle toho jestli využijeme dibromderivát **57** nebo tetrabromderivát **58**, získáme také výsledné chromofory **59** a **60** (Schéma 21) Z celého syntetického postupu se jeví jako nejzásadnější část příprava různě bromovaných derivátů **57** a **58**.^[30]

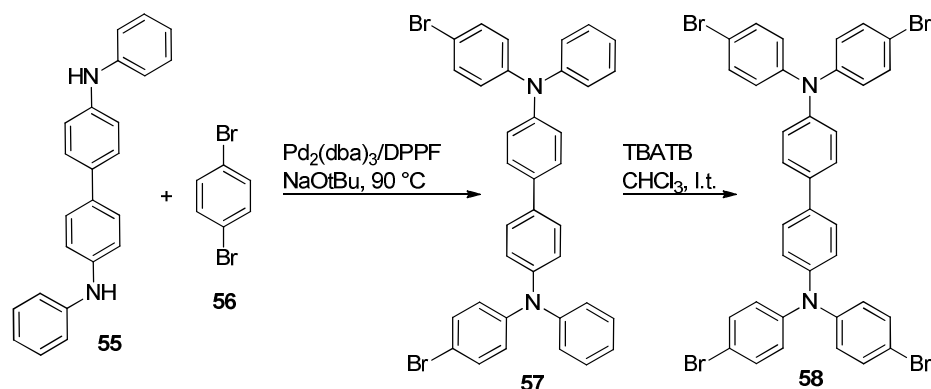


Schéma 20. Syntéza bromovaných prekurzorů.

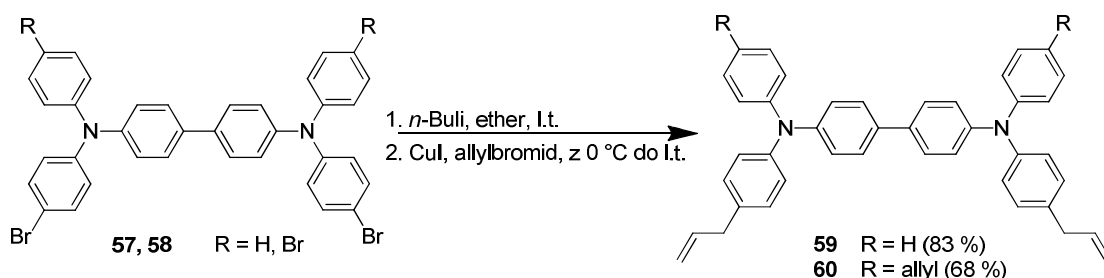


Schéma 21. Syntéza chromoforů pomocí organolithné sloučeniny.

2.5.8 Reakce katalyzované SbCl_5

Tvorba C-C vazby je základem většiny syntéz a v minulosti byla snaha vytvořit C-C vazbu pomocí aktivované C-H vazby. Přechodný kov v katalytickém množství tuto reakční cestu umožňuje. V posledních desetiletích na tento typ reakcí bylo využíváno především Pd, Ni a další přechodné kovy. Jejich využití je ale omezeno kvůli jejich toxicitě a poměrně vysoké ceně. Kvůli ekonomické a ekologické stránce věci začaly být zkoumány také jiné kovy, které by mohli mít stejné vlastnosti. Antimon je kov, který se v přírodě vyskytuje především ve formě antimonitu (Sb_2S_3) a jedná se o netoxický prvek, proto je jeho využití v syntéze vítáno.^[31]

Reakce za vzniku bifenylaminů může být katalyzována pomocí SbCl_5 . Produkty mohou být použity v organických solárních panelech, fotokonduktorech, OLED materiálech a v dalších zařízeních. Jak byly látky připraveny, je ukázáno na *Schématu 22* a reakce jsou shrnuty v *Tabulce 8*. Z *Tabulky 8* je patrné, že čím více byl alifatický substituent rozvětvený, tím více byla reakce náročnější a dosahovala menších výtěžků.^[31]

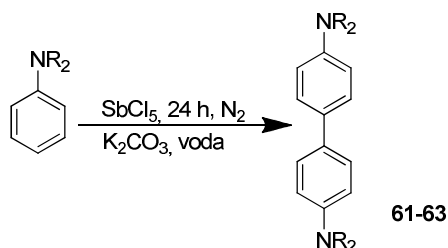


Schéma 22. Obecné schéma přípravy látek **61-63**.

Tabulka 8. Syntéza látek **61-63**.

Látka	R	Výtěžek (%)
61	Et	84 (Ref.) ^[31]
62	<i>i</i> -Pr	63 (Ref.) ^[31]
63	-(CH ₂) ₄ -	38 (Ref.) ^[31]

V analogické reakci (*Schéma 23*) byl vyzkoušen i *N,N*-dimethylnaftalen-1-amin **64**. S ohledem na 38% výtěžek je tento substrát méně reaktivní než *N,N*-dialkybenzenanim.^[24]

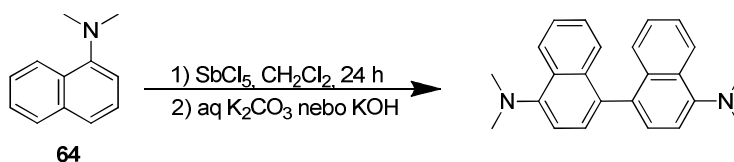


Schéma 23. Syntéza binaftylů.

2.5.9 Yamamotoův cross-coupling

Tento typ couplingu je specifický tím, že je katalyzovaný solemi niklu. Výhodou tohoto homocouplingu je, že můžeme přímo pracovat s halogenderivátem příslušné výchozí látky.^[32]

Yamamotoův homocoupling byl využit v patentu z roku 2006, kde byla syntetizována látka **65** (Schéma 24), která byla následně využita do polymerizačních reakcí. Takto připravené sloučeniny poté našli uplatnění především v elektronickém průmyslu, jakožto kapalné krystaly. Reakce proběhla s 90% výtěžkem.^[33]

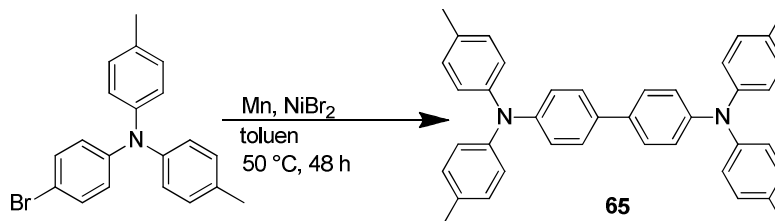


Schéma 24. Využití Yamamotova couplingu.

2.5.10 Oxidativní C-C cross-coupling bez přítomnosti kovu.

Jak je již z názvu jasné, je v tomto typu homocouplingu zapotřebí využít oxidačního činidla. Tento typ homocouplingu byl využit i k syntéze různě substituovaných tetrafenylbenzidinů **66-69**, tyto látky vykazovali emisi modrého světla. Jelikož v tomto typu reakce není využíván kov, tak se tato reakce jeví jako ekologičtější, ekonomicky výhodnější a poměrně postupově jednodušší na rozdíl od ostatních typů couplingů, které se bez katalýzy kovu neobejdou. Nevýhodou bylo, že vznikala směs produktů, která byla rozdělena pomocí sloupcové chromatografie, a že produkty vznikaly v nízkém výtěžku. Jako oxidační činidlo může být využito NBDM, u kterého však musí být reakční směs ochlazená na -78 °C. Velice často se také využívají deriváty chinonu, jako je například chloranil, který je komerčně dostupný, levný a recyklovatelný. Obecná reakce je ukázána na Schématu 25. Syntézy, které pomocí ní byly uskutečněny, jsou shrnuty v Tabulce 9. Nevýhodou této reakce byl vznik směsi regioisomerů, který dále snižoval výtěžek požadovaných derivátů. U látek **68a/68b** a **69a/69b** vznikají 2 regioisomery, kdežto u látek **66** a **67** vzniká produkt se substituentem na periférii molekuly. Vznik dvou regioisomerů, byl odůvodněn efektem metyl skupiny. Výhodou bylo, že reakce probíhaly až s extrémně krátkými reakčními časy především u látek **67-69**.^[34]

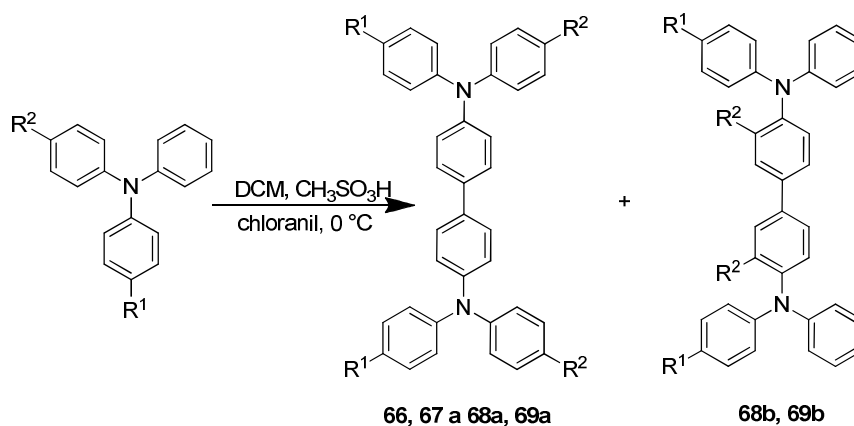


Schéma 25. Syntéza pomocí oxidativního C-C couplingu.

Tabulka 9. Látky syntetizovány pomocí oxidativního C-C couplingu.

Látka	R ¹	R ²	Reakční čas	Výtěžek (%) / poměr regioisomerů
66	CHO	CH=CBr ₂	4 h	43 (Ref.) ^[34]
67	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	1 min	35 (Ref.) ^[34]
68a:68b	H	CH ₃	1 min	35 (0,3:1) (Ref.) ^[34]
69a:69b	CH ₃	CH ₃	1 min	37 (0,35:1) (Ref.) ^[34]

2.5.11 Fotoreakce

Látky s centrální 4,4'-difenyldiaminovou jednotkou mohou vznikat i za pomoci fotoreakce katalyzované kovem nebo β -diketony. Příklad takové reakce je znázorněn na Schématu 26, tato reakce probíhala se 70% výtěžkem. Proběhnutí reakce bylo rozpoznáno pomocí změny barvy katalyzátoru, kde zelený Co^{3+} byl redukován na Co^{2+} . Je tedy pravděpodobné, že rychlost určující stupeň reakce je přenos elektronu ze sloučeniny **70** na katalyzátor, kdy vznikne radikál na dusíku, díky kterému pak dojde k dimerizaci na produkt **71**.^[35]

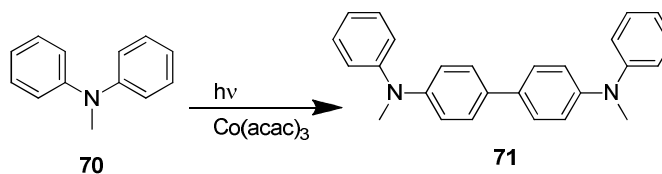


Schéma 26. Fotoreakce.

2.6 Příprava sloučenin pomocí C-N cross-couplingových reakcí.

2.6.1 Ullmannův coupling

Existují dvě různé modifikace Ullmannova couplingu, kdy jedna se nazývá „klasická“ Ullmannova reakce (Schéma 27). Využívá se k syntéze symetrických biarylů a je mědí katalyzovaná.^[36]

Biaryly lze připravit couplingem halogenovaného arylu za katalýzy mědi a teploty okolo 200 °C. Aktivním intermediátem je měďná sloučenina, která podléhá oxidativní adici s druhým ekvivalentem halogenované sloučeniny. Reagent následně podléhá reaktivní eliminaci a vzniká nová C-C vazba.^[36]

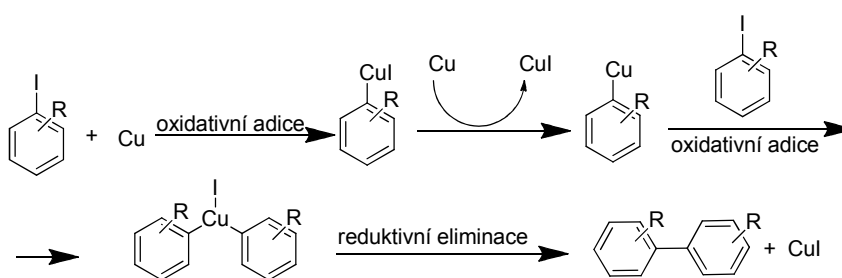


Schéma 27. Klasická Ullmannova reakce.

Druhá modifikace se jmenuje reakce „Ullmannova typu“ (Schéma 28). Jedná se opět o mědí katalyzovaný cross-coupling mezi různými fenoly, thiofenoly a aryl aminy (HNu) s halogen arily. Nejvíce bývá užíván na syntézu etherů.^[36]

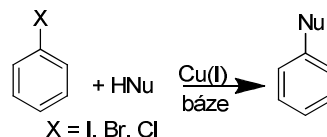


Schéma 28. Reakce Ullmannova typu.

Další možností zavedení mědi je oxidativní coupling na lithiované arily (Schéma 29), kdy tyto reakce probíhají za nízké teploty. Tato metoda tak může být používána k syntéze asymetrických biarylů po přidání příslušného halogenaromátu.^[36]

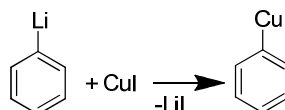


Schéma 29. Oxidativní coupling na lithiovaných arylech.

2.6.2 Využití cross-couplingu Ullmannova typu

Reakce probíhala z jodarylů a arylaminů za přítomnosti katalytického množství CuI (Schéma 30). Ullmannův coupling většinou probíhá při teplotách přes 100 °C a reakční čas se liší podle substituentu, který se snažíme připojit na základní skelet (viz. Tabulka 10). Reakce vykazovali velice dobré výtěžky v rozmezí 81-94 %.^[37]

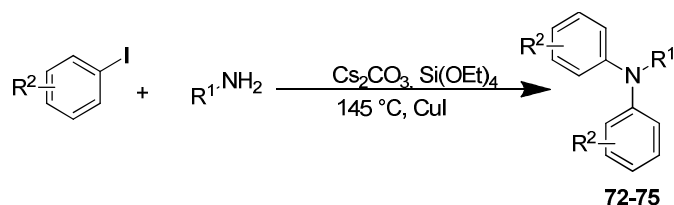


Schéma 30. Aplikace Ullmannova couplingu.

Tabulka 10. Využití Ullmannova couplingu.

Sloučenina	R ¹	R ²	Reakční čas	Výtěžek (%)
72		H	24 h	85 (Ref.) ^[37]
73		OCH ₃	30 h	83 (Ref.) ^[37]
74		CO ₂ Et	24 h	90 (Ref.) ^[37]
75		OCH ₃	30 h	81 (Ref.) ^[37]

Zhao a spol. v roce 2007 využili Ullmannův coupling k syntéze chromoforů **78-80** (Schéma 31), které obsahují jako centrální jednotku bifenylyl-4,4'-diamin. Výchozími látkami byly aryl jodidy **76** spolu s diaminem **77**. Syntézy jsou specifikovány v Tabulce 11.^[37]

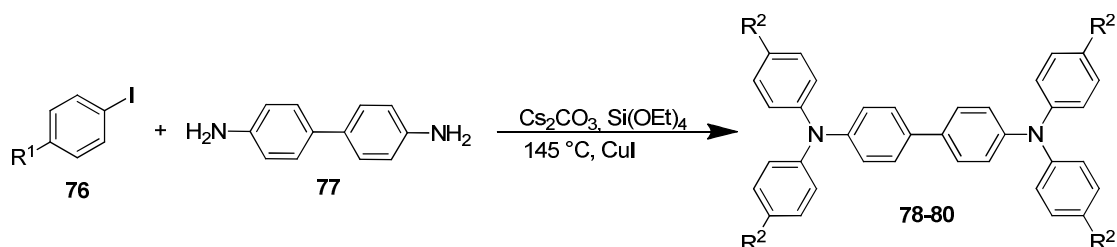
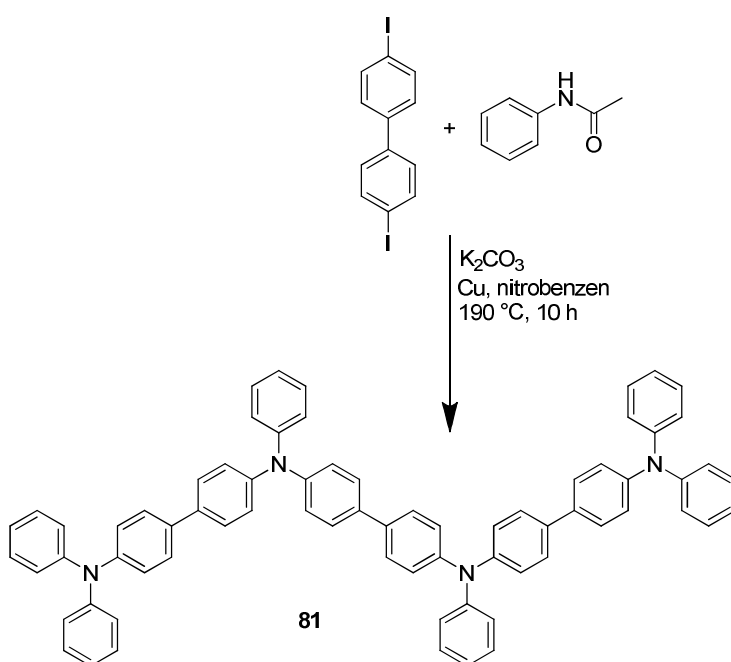


Schéma 31. Chromofory s centrálním bifenylyl-4,4'-diaminem.

Tabulka 11. Syntéza chromoforů centrálním bifenylyl-4,4'-diaminem.

Sloučenina	R ¹	R ²	Reakční čas	Výtěžek (%)
78	OMe	OMe	40 h	75 (Ref.) ^[37]
79	CO ₂ Et	CO ₂ Et	24 h	80 (Ref.) ^[37]
80	H	H	24 h	88 (Ref.) ^[37]

Tímto způsobem byla připravena i sloučenina **81** (Schéma 32), která obsahovala tři diaminobifenylové jednotky navzájem propojené. Reakce měla 65% výtěžek. Sloučenina **81** je využívána jako polovodivá matrice.^[38]

**Schéma 32.** Syntéza sloučeniny **81**.

Ullmannův coupling byl využit i k syntéze látky **82** s využitím v systému do solárních panelů (Schéma 33). Reakce probíhala s 85% výtěžkem.^[38]

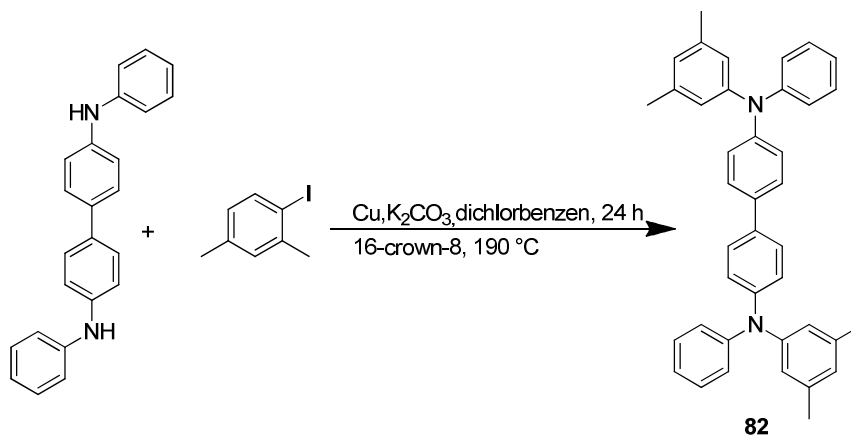


Schéma 33. Syntéza látky **82**.

Pomocí reakce Ullmannova typu lze připravit i látky s 1,4-bis(karbazol)benzenem (Schéma 34). Jedná se o tepelně stabilní sloučeninu **83** se skleným přechodem při 157 °C. Tato látka je využívána do elektroluminiscenčních zařízení. Výtěžek reakce byl 32 %.^[39]

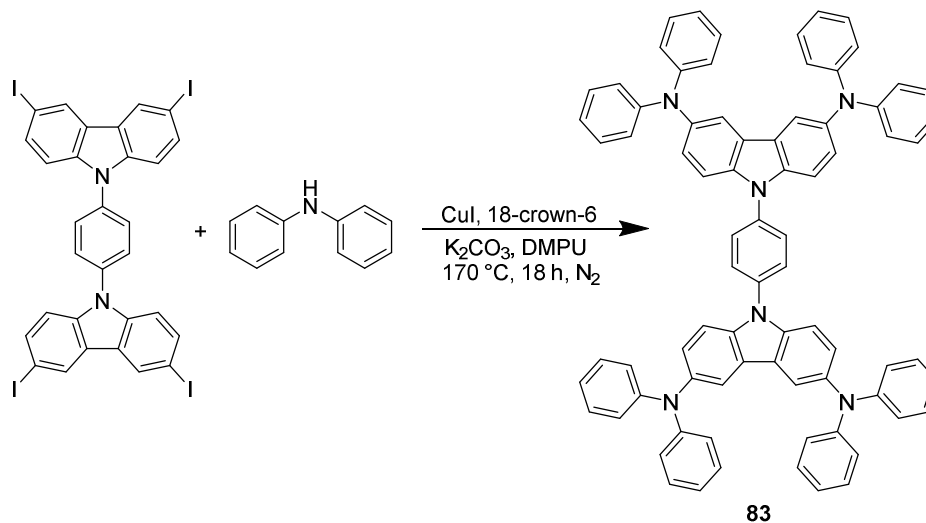


Schéma 34. Syntéza látky s karbazolovou jednotkou.

Sérii karbazol-thiofenových derivátů syntetizovali Damit a spol. v roce 2017. Tyto látky jsou levné a byly zkoumány jako materiály použitelné do solárních panelů. Reakční směs vedoucí k produktu **86** (s jedním thiofenem) byla refluxována 3 dny, za to reakční směs vedoucí k produktu **87** byl 4 dny. Syntéza chemikálie **86** (s jedním thiofenem) proběhla s 75% výtěžkem a výtěžek syntézy látky **87** byl 40 %. Reakce je znázorněna na Schématu 35.^[40]

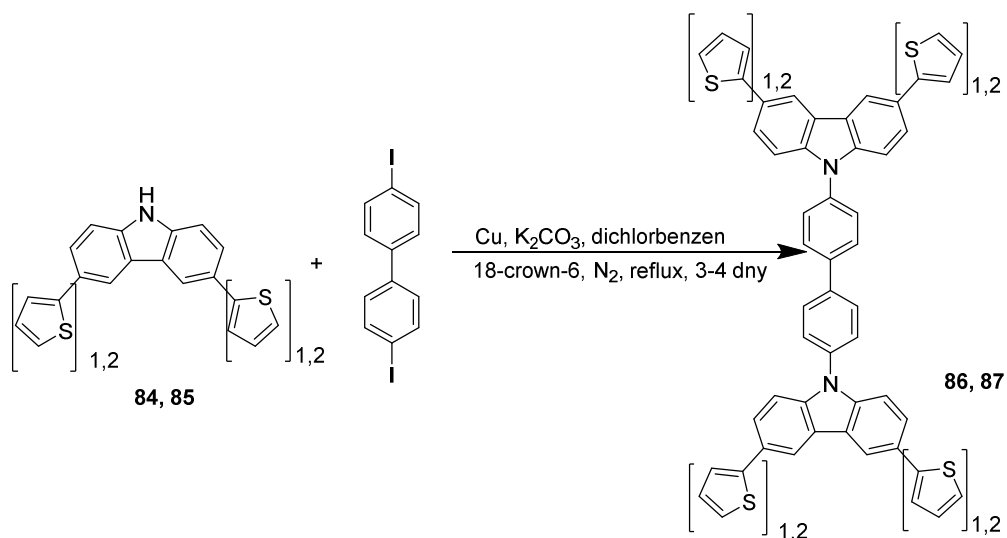


Schéma 35. Látky využívané v solárních panelech.

Reakcí Ullmannova typu lze připravit i látku **88** používanou do OLED zařízení (Schéma 36), konkrétně tato látka vykazovala emisi modrého záření. Jako výchozí látku lze využít 4,4'-dibrombifenyl nebo 4,4'-dijodbifenyl. Porovnání těchto dvou reakcí vedoucích ke stejnému produktu je uvedeno v Tabulce 12.^{[41],[42]}

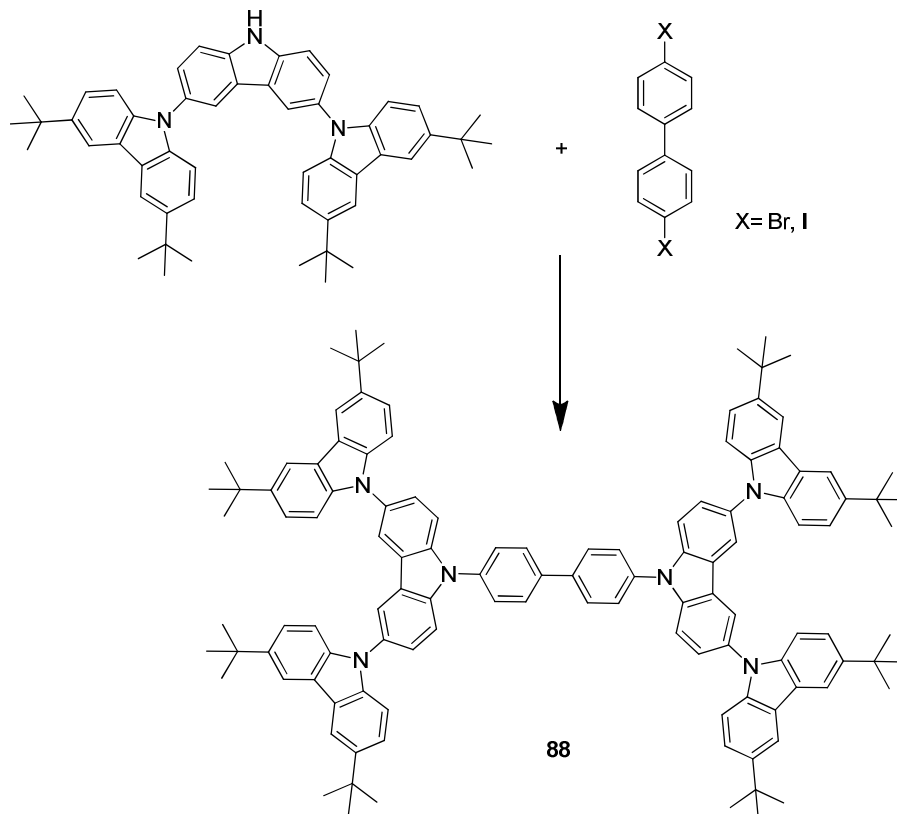


Schéma 36. Příprava látky emitující modré světlo.

Tabulka 12. Příprava látky emitující modré světlo.

Látka	X	Reakční podmínky	Výtěžek (%)
88	Br	CuI, 18-crown-6, K ₂ CO ₃ , DMPU, N ₂ , 180 °C, 48 h	35 (Ref.) ^[41]
	I	CuI, K ₃ PO ₄ , cyklohexandiamin, toluen, N ₂ , 110 °C, 48 h	44 (Ref.) ^[42]

Látky **89** a **90**, které byly využity do OLED zařízení byly syntetizovány pomocí Ullmannova couplingu (Schéma 37). Tímto postupem byly připraveny látky nesoucí dvě trifluormethylové skupiny na centrálním bifenylu (Tabulka 13).^[43]

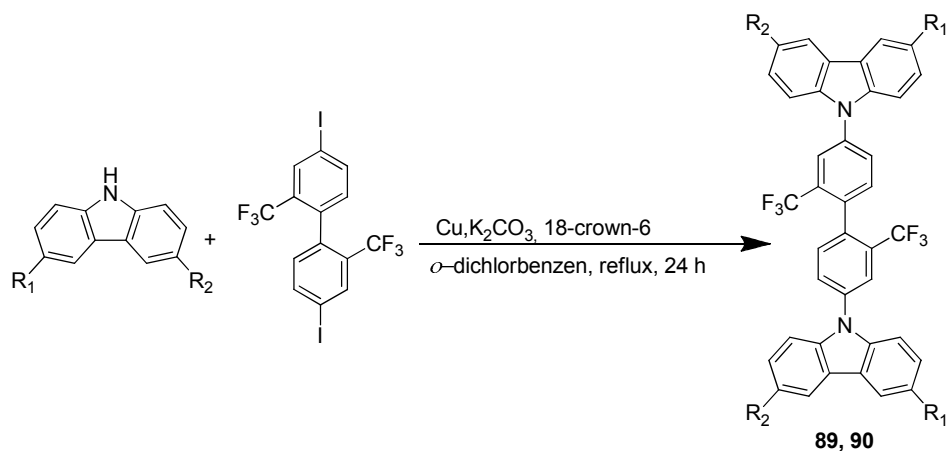


Schéma 37. Příprava látek s trifluormethylovou skupinou.

Tabulka 13. Látky s trifluormethylovou skupinou.

Látka	R ₁	R ₂	Výtěžek (%)
89	CH ₃	H	55 (Ref.) ^[43]
90	CH ₃	CH ₃	56 (Ref.) ^[43]

Pomocí reakce Ullmannova typu byla připravena látka **91**, která se používá jako organický elektrofotografický fotoreceptor do kopírek a tiskáren, zároveň se jedná o fotokonduktivní a elektroluminiscenční materiál. Reakce znázorněná na *Schématu 38* proběhla ve výtěžku 34 %.^[44]

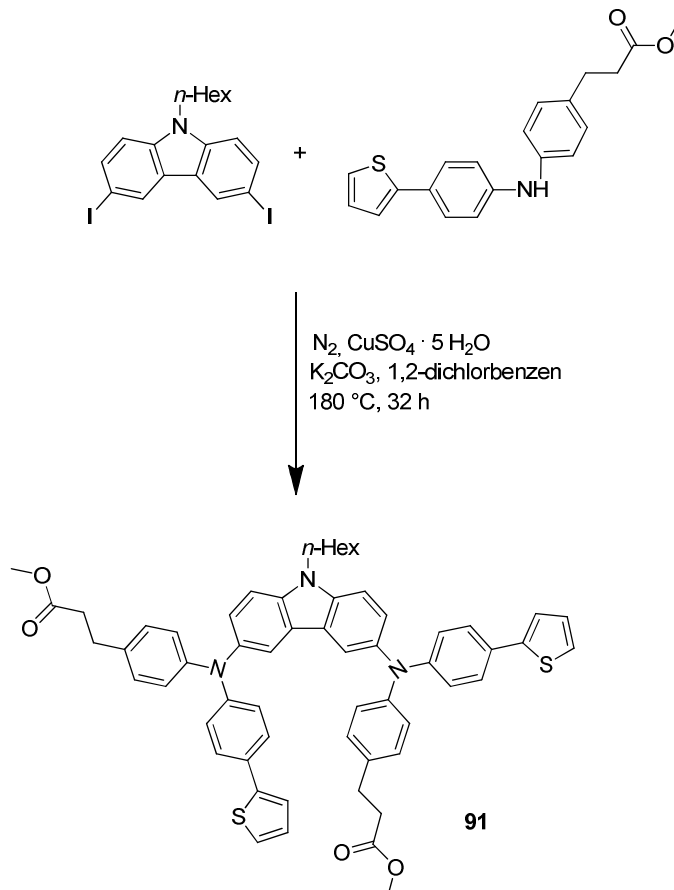


Schéma 38. Syntéza fotokonduktivního materiálu **91**.

Ullmanovy reakce lze využít i k syntéze prekurzorů uplatnitelných při následných syntézách (*Schéma 39*). Látka **92** byla připravena z 1-bromanilinu a 4-jodanisolu. Produktem reakce byl trifenylamin **92** s výtěžkem 91 %.^[45]

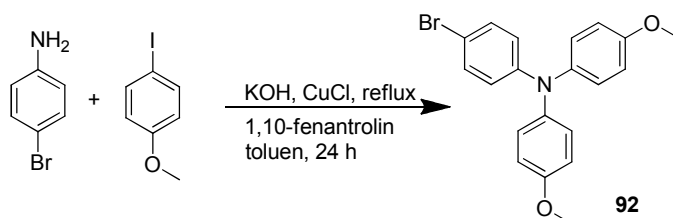


Schéma 39. Příprava látky **92**.

Qiao a spol. v roce 2015 využil tento cross-coupling k přípravě látek, které následně byly vázány do různých polymerních částic. Práce obsahovala reakci podle *Schématu 40*, kde byla provedena trojnásobná Ullmanova reakce. Reakce měla jako

výchozí reagenty bromovaný TPA a karbazol, s kterým vznikal produkt **93** v 82% výtěžku.^[46]

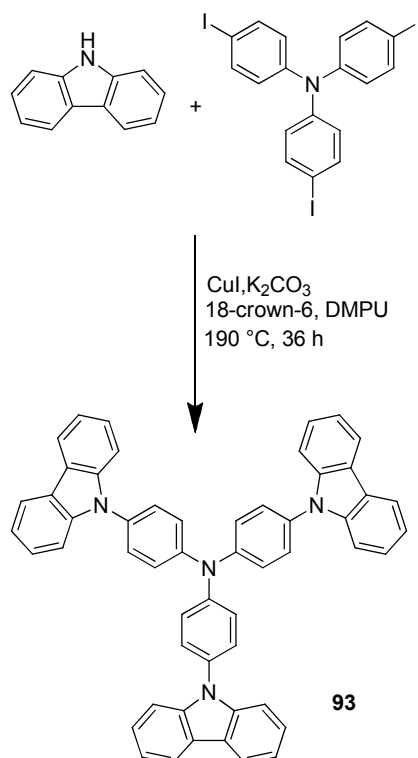


Schéma 40. Využití Ullmannovi reakce.

2.6.3 Buchwaldova-Hartwigova reakce

Buchwald a Hartwig popsali cross-couplingovou reakci aromatických halogenů a různě substituovaných aminů katalyzovanou komplexy palladia. Tato metoda je uznávána jako velice silný nástroj k přípravě různých arylaminů. Výhodou reakce je také to, že může probíhat i ve vodě.^[47]

Jedná se o palladiem katalyzovanou reakci, za účelem syntézy arylaminů. Vychází se obecně z aryl halogenu nebo pseudohalogenu (např. trifláty) a primárního nebo sekundárního aminu. Reakce je obecně znázorněna na *Schématu 41*, kde R^1 může být alkyl, CN, COR atd. a R^2 alkyl nebo aryl.^[32]

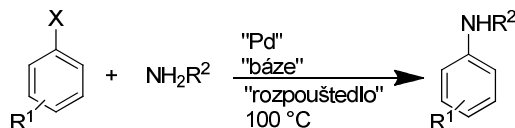


Schéma 41. Obecná Buchwaldova-Hartwigova reakce.

2.6.4 Využití Buchwaldovi-Hartwigovi reakce

Látky **94** a **95** byly připravovány za stejných reakčních podmínek (*Schéma 42*, *Tabulka 14*). Nejlepší výtěžek měla reakce vedoucí k produktu **97**, zato nejhůře ze série vyšla práce z roku 2010 vedoucí k látce **94**, která měla výtěžek pouhých 33 %.

Lepších výtěžků bylo dosaženo v případě použití $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ jako katalyzátoru a NaOtBu jako báze, navíc příprava látek **96** a **97** byla i méně časově náročná. Také tímto způsobem byla připravena látka **98**, která obsahuje *N*-fenyلكarbazol což je substituent, který velice ovlivní fluorescentní a fosforescenční vlastnosti chromoforu.^{[47],[48],[49]}

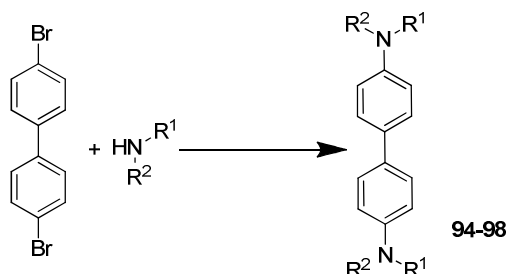


Schéma 42. Syntéza látek pomocí Buchwaldovy-Hartwigovy reakce.

Tabulka 14. Syntéza látek pomocí Buchwaldovy-Hartwigovy reakce.

Látka	R^1	R^2	Reakční podmínky	Výtěžek (%)
94			$([\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2)$, 20 M KOH, N_2 , reflux, 24 h	33 (Ref.) ^[47]
95				59 (Ref.) ^[47]
96			$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, NaOtBu , $\text{P}(t\text{Bu})_3$, toluen, 115 °C, 6 h	77 (Ref.) ^[48]
97				88 (Ref.) ^[48]
98			$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(t\text{Bu})_3$, NaOtBu , toluen, 90 °C, 3 h	86 (Ref.) ^[49]

Tímto způsobem byla připravena i látka **99** (Schéma 43), kde byl využit místo často používaného 4,4'-dibrombifenyly, 2-bromnaftalen, jinak byla reakce velice podobná reakcím ukázaným na Schématu 43. Reakce probíhala s 84% výtěžkem.^[48]

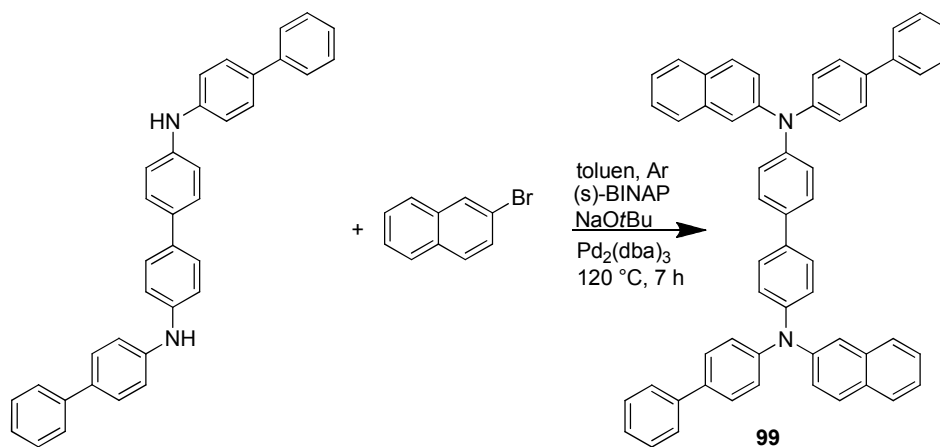


Schéma 43. Příprava látky **99**.

Pokud využijeme konjugovaný systém prodloužený o jednu dvojnou vazbu na centrální části molekuly, tak můžeme připravit i symetrický chromofor **100** (Schéma 44). Reakce probíhala za vzniku produktu ve výtěžku 81 %.^[48]

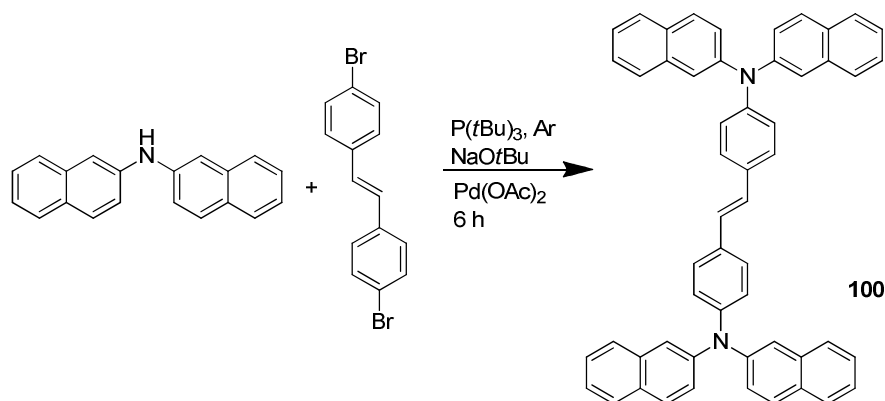


Schéma 44. Prodloužení konjugovaného systému.

Pomocí tohoto couplingu, byl připraven i chromofor **101** (Schéma 45), který obsahoval jako substituent N-fenylkarbazol. Tyto látky dokáží velice dobře přenášet náboj v molekule a mají fluorescentních nebo fosforescenčních vlastností. Výtěžek reakce byl 70 %.^[49]

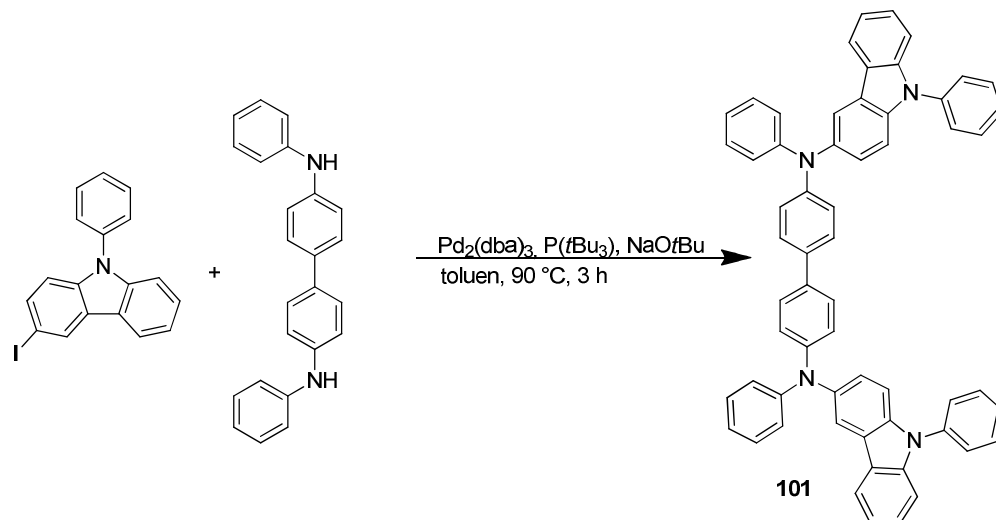


Schéma 45. Syntéza fluoreskujícího a fosforeskujícího chromoforu **101**.

V práci roku 2019 publikovanou Mabroukem a spol. byl využit trifenylamin (Schéma 46) k syntéze látky používané do solárních panelů. Cílový chromofor syntetizovali právě pomocí Buchwaldova-Hartwigova couplingu. Výhodou takto připravené látky byla mimo jiné její vysoká stabilita. Trifenylamin je využíván kvůli své elektronové bohatosti. Trifenylaminy se řadí do skupiny malých organických molekul, které jsou velice oblíbené kvůli své jednoduché přípravě a často se využívají právě jako centrální jednotky pro chromofory. Centrální jednotky velice ovlivňují vlastnosti celého chromoforu. TPA **102** syntetizovali z anilinu a 4-bromanisolu. Výtěžek reakce byl 91 %.^[50]

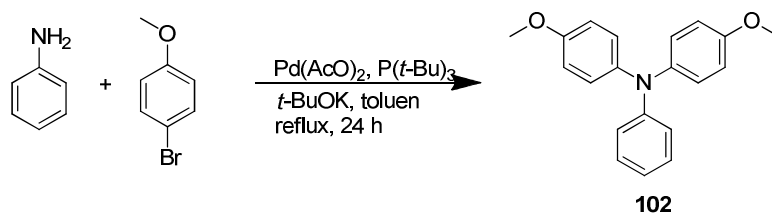


Schéma 46. Příprava trifenylaminu **102**.

Pomocí Buchwald-Hartwigova couplingu byla připravena látka **103**, která může být využita v OLED zařízeních (Schéma 47). Výtěžek reakce byl 65 %.^[51]

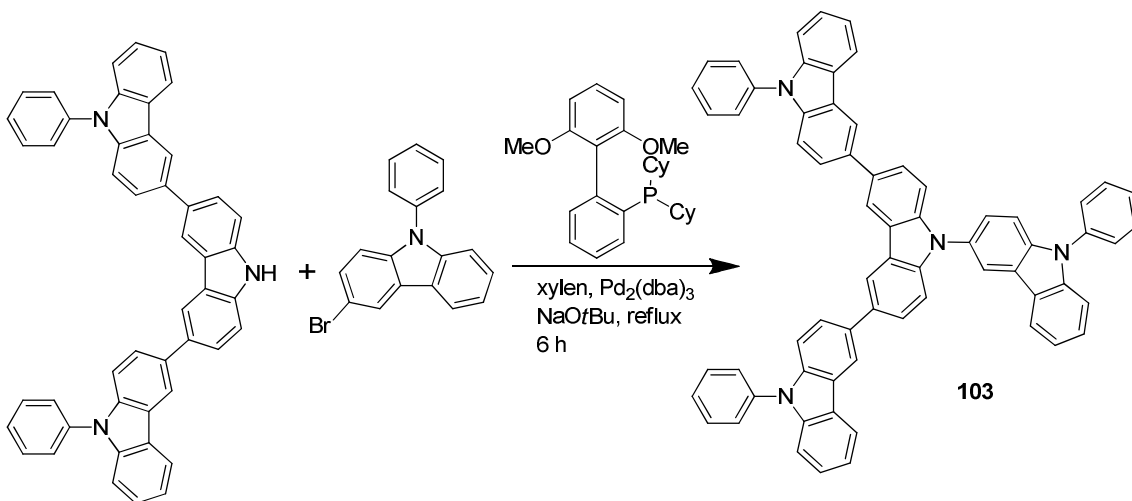


Schéma 47. Syntéza látky využívané v OLED zařízeních.

Tento coupling byl také využit k syntéze látek **104** a **105** (Schéma 48). Tyto látky byly studovány pro jejich fyziologickou aktivitu, především jako 1β inhibitor interleukinu. Reakce jsou charakterizovány v Tabulce 15.^[52]

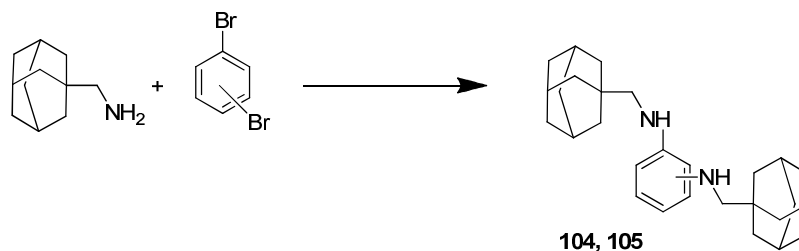


Schéma 48. Příprava látek **104** a **105**.

Tabulka 15. Příprava látek **104** a **105**.

Produkt	Reakční podmínky	Výtěžek (%)
1,4-disubstituce 104	BINAP, NaOtBu, 2-(di-tert-butylfosfino)bifenyl dioxan, Pd(dba) ₂ , Ar, reflux, 7 h	50 (Ref.) ^[52]
1,3-disubstituce 105	DavePHOS, NaOtBu, dioxan, Pd(dba) ₂ , Ar, reflux, 7 h	39 (Ref.) ^[52]

Látky **106** a **107** s trifenylovými centrálními jednotkami jsou využívány do OLED zařízení. Jejich syntézy jsou shrnuty na *Schématu 49* a v *Tabulce 16*.^[53]

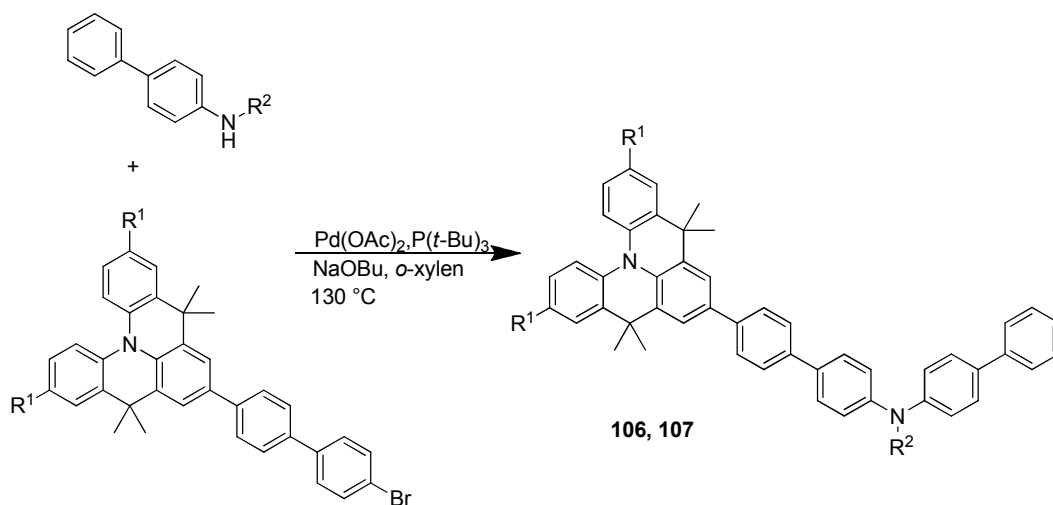


Schéma 49. Syntézy látek s centrálními trifenylovými jednotkami.

Tabulka 16. Syntézy látek s centrálními trifenylovými jednotkami.

Látka	R ¹	R ²	Reakční čas	Výtěžek (%)
106			5 h	80 (Ref.) ^[53]
107		H	4 h	80 (Ref.) ^[53]

Lu a spol. syntetizovali látku **108** (Schéma 50), která byla zkoumána pro možnou aplikaci v systému solárních panelů. Jedná se o velice slibnou látku z hlediska fotovoltaiky, a to díky její efektivitě přeměny světla na energii. Výtěžek reakce byl 78 %.^[54]

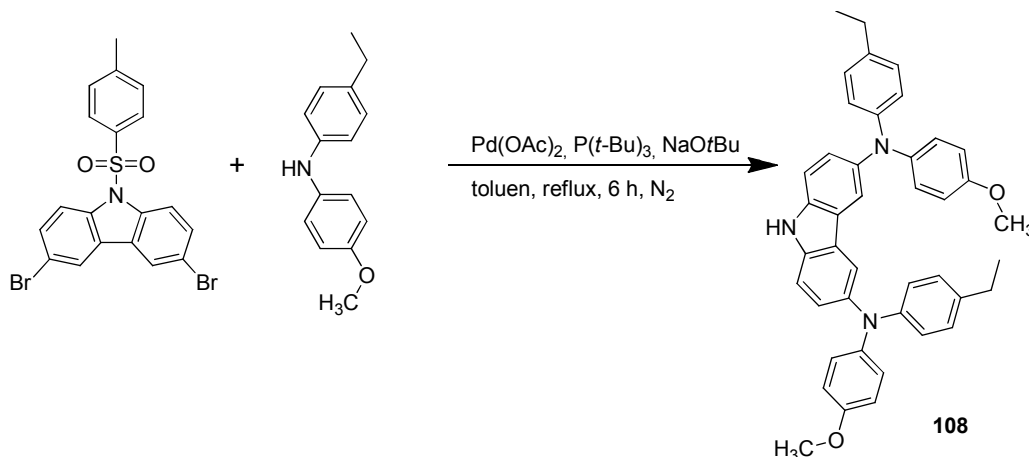


Schéma 50. Látka využitelná do solárních panelů.

2.6.5 C-N coupling na fluorovaných derivátech

Yabe a spol. syntetizovali deriváty **109** a **110**, které vykazovaly elektroluminiscenci a byly chemicky stálé. Výhodou takovýchto látek je odolnost vůči elektronové oxidaci/redukci a také dlouhá životnost. Reakce jsou shrnuty na Schématu 51 a v Tabulce 17.^[55]

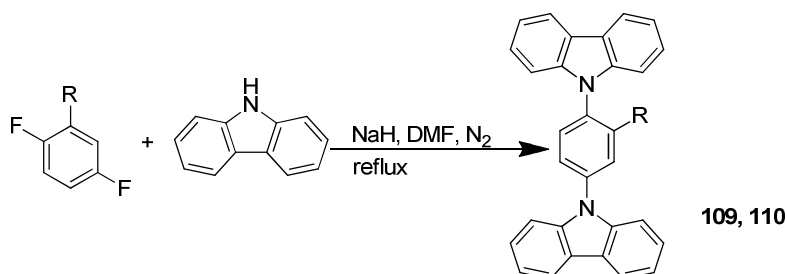
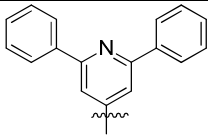
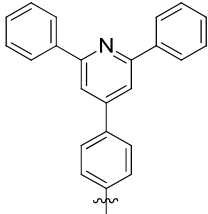


Schéma 51. Syntéza elektroluminiscenčních materiálů.

Tabulka 17. Elektroluminiscenční materiály **109** a **110**.

Látka	R	Reakční čas	Výtěžek (%)
109		3 h	72 (Ref.) ^[55]
110		4,3 h	29 (Ref.) ^[55]

Podobný způsobem byla připravena i látka **111**, která je využívána jako fotokatalyzátor. Reakce je znázorněna na *Schématu 52*. Výtěžek reakce byl 93 %.^[56]

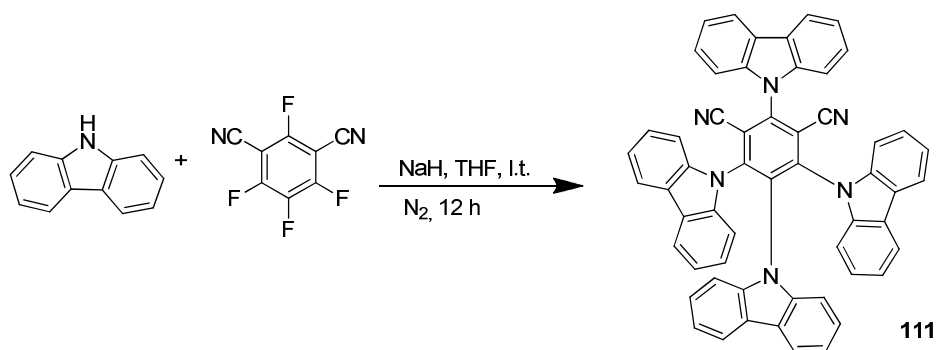


Schéma 52. Syntéza fotokatalyzátoru.

3 Experimentální část

3.1 Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Absolutní ethanol byl získán destilací z roztoku ethanol/sodík. Rozpouštědla byla odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Cross-coupling reakce byly prováděny na vakuu-inertní lince ve Schlenkových baňkách. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO₂ 60, velikost částic 0,040-0,063 mm, Merck) a za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem SiO₂ 60 F₂₅₄ (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm). Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Buchi B-540. ¹H a ¹³C NMR spektra byla měřena v CDCl₃ při 25 °C na přístroji *Bruker AVANCE III* při frekvencích 400/100 MHz a *Bruker Ascend™* při frekvencích 500/125 MHz pro ¹H resp. ¹³C spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me₄Si. Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (CDCl₃ – 7,25 a 77,16; *d*₆-DMSO – 2,55 a 39,51 ppm pro ¹H- resp. ¹³C-NMR spektra). Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), bs (široký singlet), d (dublet), m (multiplet) a jsou přiřazovány zkratkami odpovídající Th (thiofen), Py (pyridin), Ph (benzen) a Me (methyl). Hmotová spektra byla měřena na GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent Technologies 6890N (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0,25 mm, film 0,25 μm) opatřeného hmotovým detektorem Network MS detector 5973 (EI 70 eV, rozsah 33-550 Da). Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena metodou „dried droplet“ pomocí MALDI hmotnostního spektrometru *LTQ Orbitrap XL* (Thermo Fisher Scientific) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů, v normálním hmotnostním rozsahu s rozlišením 100 000 při *m/z* = 400. Jako matrice byla použita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB) a trans-2-[3-(4-*t*Bufenyl)-2-methyl-2-propenylden]malononitril (DCTB). Elektrochemická charakterizace cílových chromoforů byla provedena pomocí cyklické voltametrie (CV) v tříelektrodové měřící cele obsahující 0,1 M roztok Bu₄NPF₆ v DMF. Pracovní elektrodou byl disk ze skelného uhlíku (GC) o průměru 1 mm. Jako referenční posloužila

argentochloridová Ag/AgCl elektroda (SSCE) vyplněná 3,4 M roztokem KCl. Titanová tyčka potažená vrstvičkou platiny byla využita jako pomocná elektroda. Ze získaných cyklických voltamogramů byly následně odečteny pík potenciály první oxidace a redukce $E_{p(\text{ox1/red1})}$ (vs. SSCE), a to vždy z prvního cyklu při skenovací rychlosti 100 mVs^{-1} . Voltametrická měření byla realizována za využití integrovaného potenciostatu ER466 (eDAQ) operujícího s EChem Electrochemistry softwarem. Všechny změřené voltamogramy byly vizualizovány pomocí softwaru OPChem.

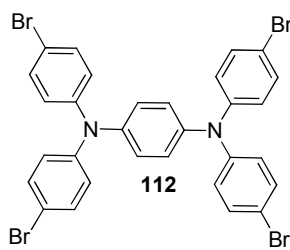
3.2 Obecný postup Suzukiho-Miyaurova couplingu (A)

Ve vysekurované Schlenkově baňce byl pod nátokem argonu v rozpouštědlovém systému dioxan/voda v poměru 4:1 rozpuštěn Na_2CO_3 . Do reakční směsi byl následně přidán příslušný halogenderivát a boronová kyselina či její pinakol ester a směs byla 5 min probublávána Ar. Poté byl přidán $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ a směs byla zahřívána na $90 \text{ }^\circ\text{C}$ přes noc. Následně byly z reakční směsi odpařeny rozpouštědla. Odparek byl rozpuštěn v CH_2Cl_2 a extrahován nasyceným roztokem NH_4Cl , oddělená organická vrstva byla následně promyta solankou. Získaný dichlormethanový roztok byl vysušen Na_2SO_4 a byla odpařena zbytková rozpouštědla.

3.3 Obecný postup Ullmannova couplingu (B)

V autoklávu byl smíchán výchozí halogenderivát a amin s DMF, Phth, CuI a Cs_2CO_3 . Celá směs byla 5 min probublávána Ar. Směs byla zahřívána 18 h na $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Celá směs byla poté ochlazena, rozpouštědla byla odpařena. Zbytek po odpaření byl naředěn CH_2Cl_2 a extrahován nasyceným roztokem NaHCO_3 , oddělená organická vrstva byla následně promyta solankou. Organický zbytek byl vysušen Na_2SO_4 a byla odpařena zbytková rozpouštědla.

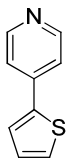
3.4 Syntéza prekurzoru 112



Prekurzor **112** byl připraven z *N,N,N',N'*-tetrafenylbenzen-1,4-diaminu (1 g, 2,42 mmol), ke kterému byl přidán roztok Br_2 (1,54 g, 9,61 mmol) v CHCl_3 (17 ml). Směs byla refluxována 20 min, poté byl horký roztok zfiltrován a ochlazen na pokojovou teplotu. Vzniklá sraženina byla zfiltrována a poté promyta studeným CHCl_3 . Byl získán produkt ve výtěžku 87 % v podobě světle hnědé pevné látky o b.t. $98\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ref.^[57] b.t. $99\text{-}101 \text{ }^\circ\text{C}$). $^1\text{H NMR}$

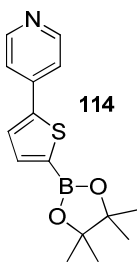
(CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): δ = 6,84-6,95 (m, 12H), 7,16 (s, 8H). HR-MALDI-MS (DHB): vypočteno pro C₃₀H₂₀Br₄N₂ [M]⁺ 727,83136, nalezeno 727,83260.

3.5 Syntéza prekurzoru 113



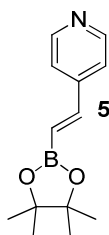
K syntéze látky **113** byl použit obecný postup A s výchozími látkami thiofen-2-boronovou kyselinou (0,190 g, 1,48 mmol) 4-jodpyridinem (0,255 g, 1,24 mmol), Na₂CO₃ (0,132 g, 1,24 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,017 g, 0,02 mmol). Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie R_f = 0,46 (SiO₂; EtOAc:CHCl₃ = 1:1). Byl získán produkt ve výtěžku 73 % v podobě šedé pevné látky o b.t. 95-96 °C (Ref.^[58] 93 °C) ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz): δ = 7,12-7,14 (m, 1H, CH_{Th}), 7,40-7,41 (m, 1H, CH_{Th}), 7,47 (d, 2H, ³J = 6 Hz, CH_{Py}), 7,49-7,50 (m, 1H, CH_{Th}), 8,58 (d, 2H, ³J = 6 Hz, CH_{Py}), EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 161 ([M]⁺, 100), 134 (5), 117 (5), 89 (3).

3.6 Syntéza prekurzoru 114



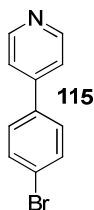
Do vysekurované Schlenkovy baňky pod Ar byl přidán prekurzor **113** (0,1 g, 0,62 mmol), který byl rozpuštěn v THF a ochlazen na -80 °C. Poté bylo po kapkách přidáno *n*-BuLi (367 μ l 1,62 M roztoku v hexanu, 0,62 mmol) a směs byla míchána 10 min při -80 °C. Poté byl přidán *i*PrOBPin **12** (0,115 g, 0,62 mmol) a směs byla míchána 30 min při -80 °C a 30 min při l.t. Poté byl přikapán NH₄Cl. Směs byla extrahována CH₂Cl₂, spojené organické vrstvy byly nakonec promyty solankou. Organický zbytek byl vysušen Na₂SO₄ a byla odpařena zbytková rozpouštědla. S ohledem na rozkládání produktu na silikagelu byla látka použita do následujícího kroku bez dalšího čištění. Byl získán produkt ve výtěžku 55 % v podobě hnědé látky gelovitého charakteru. EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 287 ([M]⁺, 100), 272 (30), 201 (70), 187 (95).

3.7 Syntéza prekurzoru 50



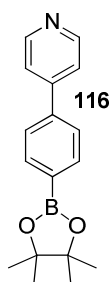
Ve vysekurované Schlenkově baňce pod Ar, byla smíchána látka **49** (0,1 g, 0,65 mmol), 4-jodpyridin (0,089 g, 0,43 mmol), DMF s DIEA v poměru 10:1. Celá směs byla probublána Ar. Do reakční směsi byl přidán Pd(*Pt*Bu₃)₂ (0,011 g, 0,02 mmol). Celá reakční směs byla zahřívána na 85 °C a byla míchána přes noc. Poté byl přikapán NH₄Cl. Směs byla extrahována CH₂Cl₂, spojené organické vrstvy byly nakonec promyty solankou. Organický zbytek byl vysušen Na₂SO₄ a zbytková rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie $R_f = 0,44$ (SiO₂; EtOAc:CHCl₃ = 1:1). Byl získán produkt ve výtěžku 54 % v podobě narůžovělé pevné látky o b.t. 120-121 °C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): $\delta = 1,25$ (s, 12H, CH_{Me}), 6,45 (d, 1H, ³*J* = 19 Hz, CH_{vin}), 7,28 (d, 1H, ³*J* = 19 Hz, CH_{vin}), 7,56 (d, 2H, ³*J* = 6 Hz, CH_{Py}), 8,57 (d, 2H, ³*J* = 6 Hz, CH_{Py}). EI-MS (70 eV) *m/z* (rel. int.): 231 ([M]⁺, 50), 216 (45), 174 (20), 145 (55), 132 (100), 104 (20).

3.8 Syntéz prekurzoru 115



K syntéze prekurzoru **115** byl použit obecný postup A s výchozími látkami pyridin-4-boronovou kyselinou (0,100 g, 0,81 mmol), 1-brom-4-jodbenzenem (0,23 g, 0,81 mmol), Na₂CO₃ (0,086 g, 0,81 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,029 g, 0,04 mmol). Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie $R_f = 0,46$ (SiO₂; EtOAc). Byl získán produkt ve výtěžku 37 % v podobě bílé pevné látky o b.t. 121-123 °C (Ref.^[59] 122-124 °C), ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz): $\delta = 7,47$ -7,48 (m, 2H, CH_{Py}), 7,50 (d, 2H, ³*J* = 8 Hz, CH_{Ph}), 7,62 (d, 2H, ³*J* = 8 Hz, CH_{Ph}), 8,67 (bs, 2H, CH_{Py}) ppm. EI-MS (70 eV) *m/z* (rel. int.): 233 ([M]⁺, 100), 154 (15), 127 (40).

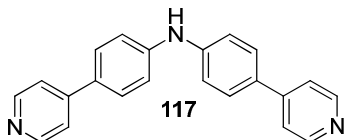
3.9 Syntéza prekurzoru 116



Do vysekurované Schlenkovy baňky byl smíchán prekurzor **115** (0,021 g, 0,09 mmol), boronační činidlo **10** (0,028 g, 0,11 mmol) a CH₃COOK (0,018 g, 0,18 mmol) v rozpouštědlovém systému dioxan:voda (4:1). Směs byla probublána Ar a následně byl přidán katalyzátor Pd(dppf)Cl₂ (0,003 g, 0,01 mmol), reakční směs byla zahřívána na 100 °C přes noc. Následně byly z reakční směsi odpařeny rozpouštědla. Odparek byl rozpuštěn v EtOAc, který byl následně promyt vodou. Získaný ethyl-acetátový roztok byl vysušen Na₂SO₄ a byla odpařena zbytková rozpouštědla. Surový produkt byl čištěn

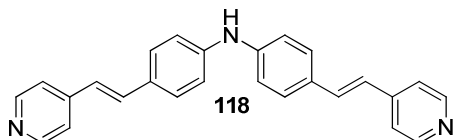
pomocí sloupcové chromatografie $R_f = 0,77$ (SiO_2 ; EtOAc:MeOH = 3:1). Byl získán produkt ve výtěžku 79 % v podobě šedé látky gelovitého charakteru. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 25 °C, 400 MHz): $\delta = 1,36$ (s, 12H, CH_{Me}), 7,52-7,53 (m, 2H, CH_{Py}), 7,63 (d, 2H, $^3J = 8$ Hz, CH_{Ph}), 7,91 (d, 2H, $^3J = 8$ Hz, CH_{Ph}), 8,62 (bs, 2H, CH_{Py}) ppm. EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 281 ($[\text{M}]^+$, 60), 266 (55), 195 (80), 182 (100), 154 (10).

3.10 Syntéza prekurzoru 117



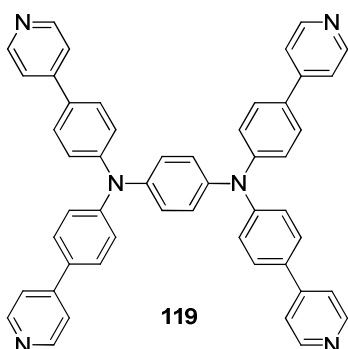
K syntéze látky **117** byl použit obecný postup A s výchozími látkami pyridin-4-borovou kyselinou (0,084 g, 0,68 mmol) bis(4-bromfenyl)aminem (0,1 g, 0,31 mmol), Na_2CO_3 (0,066 g, 0,62 mmol) a $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,011 g, 0,016 mmol). Surový produkt byl nejprve předčištěn pomocí sloupcové chromatografie $R_f = 0,80$ (SiO_2 ; EtOAc:MeOH = 2:1) a poté čištěn pomocí sloupcové chromatografie $R_f = 0,3$ (SiO_2 ; EtOAc:MeOH = 6:1). Byl získán produkt ve výtěžku 67 % v podobě oranžovo-žluté pevné látky o b.t. 224-226 °C (Ref.^[60] 226-228 °C), $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): $\delta = 6,22$ (s, 1H, NH), 7,22 (d, 4H, $^3J = 9$ Hz, CH_{Ph}), 7,48 (d, 4H, $^3J = 6$ Hz, CH_{Py}), 7,61 (d, 4H, $^3J = 9$ Hz, CH_{Ph}), 8,62 (d, 4H, $^3J = 6$ Hz, CH_{Py}) ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 324,14952, nalezeno 324,14826.

3.11 Syntéza prekurzoru 118



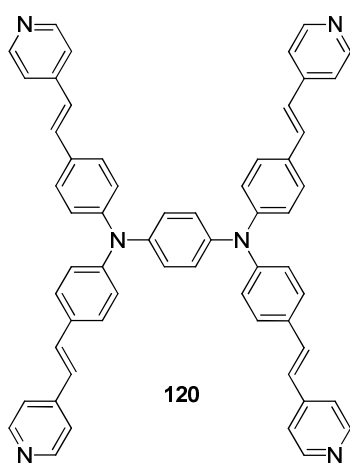
K syntéze látky **118** byl použit obecný postup A s výchozími látkami prekurzor **50** (0,153 g, 0,63 mmol), bis(4-bromfenyl)aminem (0,1 g, 0,31 mmol), Na_2CO_3 (0,066 g, 0,62 mmol) a $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,014 g, 0,020 mmol). Surový produkt byl nejprve předčištěn pomocí sloupcové chromatografie $R_f = 0,64$ (SiO_2 ; EtOAc:MeOH = 2:1) a poté čištěn pomocí sloupcové chromatografie $R_f = 0,18$ (SiO_2 ; EtOAc:MeOH = 6:1). Byl získán produkt ve výtěžku 26 % v podobě oranžové pevné látky o b.t. 294-296 °C, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): $\delta = 6,03$ (s, 1H, NH), 6,89 (d, 2H, $^3J = 16$ Hz, CH_{vin}), 7,11 (d, 4H, $^3J = 8$ Hz, CH_{Ph}), 7,24-7,27 (d, 2H, $^3J = 16$ Hz, CH_{vin}), 7,34 (d, 4H, $^3J = 5$ Hz, CH_{Py}), 7,48 (d, 4H, $^3J = 8$ Hz, CH_{Ph}), 8,54 (d, 4H, $^3J = 5$ Hz, CH_{Py}) ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3$ $[\text{M}]^+$ 375,17300, nalezeno 375,17187.

3.12 Syntéza chromoforu 119



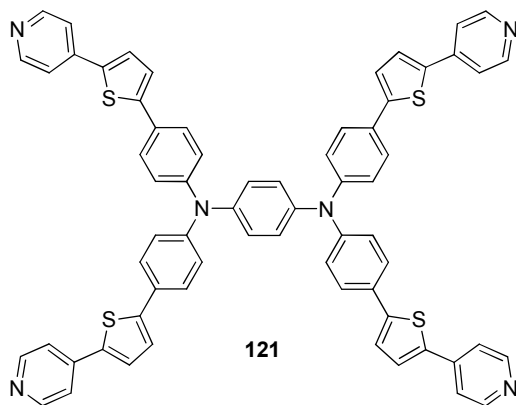
K syntéze látky **119** byl použit obecný postup A s výchozími látkami **112** (0,158 g, 0,22 mmol) pyridin-4-boronovou kyselinou **16** (0,2 g, 1,63 mmol), Na₂CO₃ (0,247 g, 2,33 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,008 g, 0,011 mmol). Surový produkt byl nejprve předčištěn pomocí sloupcové chromatografie $R_f = 0,23$ (SiO₂; EtOAc:MeOH = 3:1) a poté čištěn pomocí sloupcové chromatografie $R_f = 0,57$ (SiO₂; EtOAc:MeOH = 1:1). Byl získán produkt ve výtěžku 44 % v podobě bílo-žluté pevné látky o b.t. 298-300 °C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz): $\delta = 7,15$ (s, 4H, CH_{Ph}), 7,25-7,27 (m, 8H, CH_{Ph}), 7,54 (d, 8H, ³J = 6 Hz, CH_{Py}), 7,60-7,62 (m, 8H, CH_{Ph}), 8,63 (d, 8H, ³J = 6 Hz, CH_{Py}) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 25 °C, 100 MHz) $\delta = 121,25, 124,08, 126,65, 128,26, 131,98, 142,90, 148,41, 149,44$ ppm, ve spektru chybí signál jednoho kvarterního uhlíku. HR-MALDI-MS (DHB): vypočteno pro C₅₀H₃₆N₆ [M]⁺ 720,29960, nalezeno 720,30071.

3.13 Syntéza chromoforu 120



K syntéze látky **120** byl použit obecný postup A s výchozími látkami **112** (0,1 g, 0,137 mmol) prekurzorem **50** (0,127 g, 0,548 mmol), Na₂CO₃ (0,058 g, 0,548 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,005 g, 0,007 mmol). Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie $R_f = 0,42$ (SiO₂; EtOAc:MeOH = 3:1). Byl získán produkt ve výtěžku 30 % v podobě oranžové pevné látky o b.t. 325-327 °C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz): $\delta = 6,92$ (d, 4H, ³J = 16 Hz, CH_{vin}), 7,07 (s, 4H, CH_{Ph}), 7,14 (d, 8H, ³J = 8 Hz, CH_{Ph}), 7,26 (d, 4H, ³J = 16 Hz, CH_{vin}), 7,34 (d, 8H, ³J = 6 Hz, CH_{Py}), 7,45 (d, 8H, ³J = 8 Hz, CH_{Ph}), 8,55 (d, 8H, ³J = 6 Hz, CH_{Py}) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 25 °C, 100 MHz) $\delta = 120,80, 123,81, 124,65, 126,27, 128,25, 130,89, 132,50, 142,78, 144,88, 147,72, 150,34$ ppm. HR-MALDI-MS (DHB): vypočteno pro C₅₈H₄₄N₆ [M]⁺ 824,36220, nalezeno 824,36235.

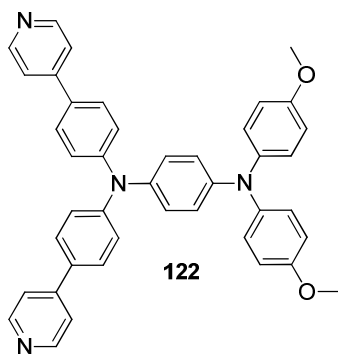
3.14 Syntéza chromoforu 121



K syntéze látky **121** byl použit obecný postup A s výchozími látkami **112** (0,047 g, 0,064 mmol) prekurzorem **114** (0,074 g, 0,258 mmol), Na₂CO₃ (0,027 g, 0,258 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (0,002 g, 0,003 mmol). Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie $R_f = 0,56$ (SiO₂; EtOAc:MeOH = 9:1). Byl získán produkt ve výtěžku 16 % v podobě

hnědé pevné látky o b.t. 301-303 °C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz): $\delta = 6,92-6,94$ (m, 4H, CH_{Th}), 7,25-7,26 (m, 8H, CH_{Th}+CH_{Ph}), 7,33-7,35 (m, 8H, CH_{Ph}), 7,45-7,47 (m, 16H, CH_{Ph}+CH_{Py}), 8,60-8,61 (m, 8H, CH_{Py}) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 25 °C, 100 MHz) $\delta = 115,65, 119,81, 125,43, 125,67, 125,73, 126,61, 132,58, 138,66, 140,50, 141,16, 142,69, 146,53, 150,43$ ppm. HR-MALDI-MS (DHB): vypočteno pro C₆₆H₄₄N₆S₄ [M]⁺ 1048,25048, nalezeno 1048,25366.

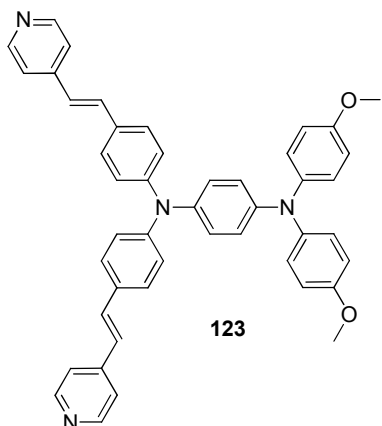
3.15 Syntéza chromoforu 122



K syntéze chromoforu **122** byl použit obecný postup B s výchozími látkami 4-jod-*N,N*-bis(4-methoxyfenyl)anilinem (0,081 g, 0,190 mmol) prekurzorem **117** (0,067 g, 0,210 mmol), Phth (0,044 g, 0,25 mmol), Cs₂CO₃ (0,124 g, 0,38 mmol) a CuI (0,023 g, 0,120 mmol). Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie $R_f = 0,59$ (SiO₂;

EtOAc:MeOH = 2:1). Byl získán produkt ve výtěžku 7 % v podobě žluté pevné látky o b.t. 363-365 °C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz): $\delta = 3,79$ (s, 6H, CH_{Me}), 6,83 (d, 4H, ³J = 8,92 Hz, CH_{Ph}), 6,90 (d, 2H, ³J = 8,88 Hz, CH_{Ph}), 6,99 (d, 2H, ³J = 8,88 Hz, CH_{Ph}), 7,08 (d, 4H, ³J = 8,92 Hz, CH_{Ph}), 7,20 (d, 4H, ³J = 8,6 Hz, CH_{Ph}), 7,47 (d, 4H, ³J = 5,5 Hz, CH_{Py}), 7,55 (d, 4H, ³J = 8,6 Hz, CH_{Ph}), 8,61 (d, 4H, ³J = 5,5 Hz, CH_{Py}) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 25 °C, 100 MHz) $\delta = 55,63, 114,84, 121,03, 121,58, 123,20, 126,63, 127,27, 127,87, 131,42, 139,08, 140,94, 146,01, 147,68, 148,55, 150,37, 155,98$ ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₄₂H₃₄N₄O₂ [M]⁺ 626,26763, nalezeno 626,26654.

3.16 Syntéza chromoforu 123



K syntéze látky **123** byl použit obecný postup B s výchozími látkami 4-jod-*N,N*-bis(4-methoxyfenyl)anilinem (0,069 g, 0,160 mmol) prekurzorem **118** (0,052 g, 0,160 mmol), Phth (0,035 g, 0,20 mmol), Cs₂CO₃ (0,098 g, 0,300 mmol) a CuI (0,017 g, 0,100 mmol). Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie $R_f = 0,50$ (SiO₂; EtOAc:MeOH = 6:1). Byl získán produkt ve výtěžku 6 % v podobě tmavě červené pevné látky o b.t. 333-

335 °C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): $\delta = 3,79$ (s, 6H), 6,82-6,84 (m, 4H, CH_{Ph}), 6,87-6,90 (m, 4H, CH_{Ph}+CH_{vin}), 6,94-6,96 (m, 2H, CH_{Ph}), 7,06-7,10 (m, 8H, CH_{Ph}+CH_{Ph}), 7,22-7,25 (m, 2H, CH_{vin}), 7,33 (d, 4H, ³*J* = 5 Hz, CH_{Py}), 7,40-7,42 (m, 4H, ³*J* = 9 Hz, CH_{Ph}), 8,54 (d, 4H, ³*J* = 5 Hz, CH_{Py}) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 25 °C, 100 MHz) $\delta = 55,62, 114,82, 121,60, 123,01, 124,13, 126,56, 127,05, 128,11, 128,50, 130,12, 132,68, 139,19, 140,98, 145,02, 145,81, 148,04, 150,27, 155,93$ ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₄₆H₃₈N₄O₂ [M]⁺ 678,29893 nalezeno 678,29801.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Syntéza cílových sloučenin

Pro chromofory **119-121** byl klíčový prekurzor **112**, který vznikl bromací *N,N,N',N'*-tetrafenylbenzen-1,4-diaminu. Bromace je znázorněna na *Schématu 53* a proběhla ve výtěžku 87 %.

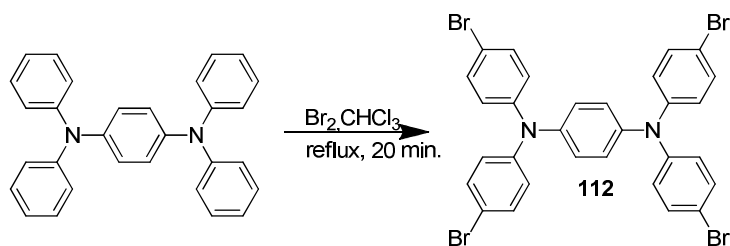


Schéma 53. Bromace *N,N,N',N'*-tetrafenylbenzen-1,4-diaminu.

Syntéza prekurzorů pro chromofory **119-121** je uvedena na *Schématu 54*. Prekurzor **114** byl připraven dvoukrokovou reakcí, kdy první reakční krok byla reakce 4-jodpyridinu s thiofen-2-boronovou kyselinou tato reakce proběhla s výtěžkem 73 %. Druhý reakční krok byla *ortho* lithiace prekurzoru **113** a reakce s boronačním činidlem *i*PrOBPinem **12**, reakce proběhla ve výtěžku 55 %. Prekurzor **50** byl připraven pomocí Heckovy reakce na 4-jodpyridinu s komerčně dostupnou látkou **49**, výtěžek reakce byl 54 %.

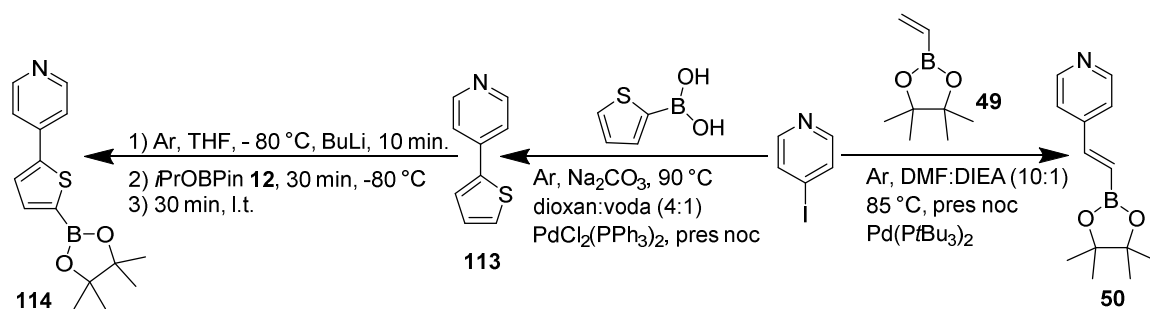
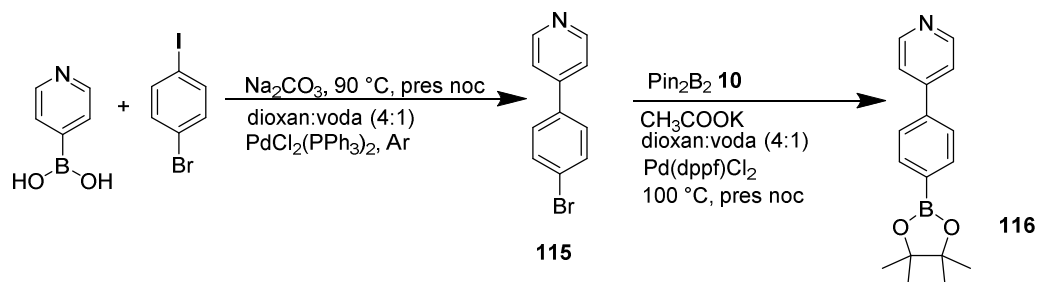
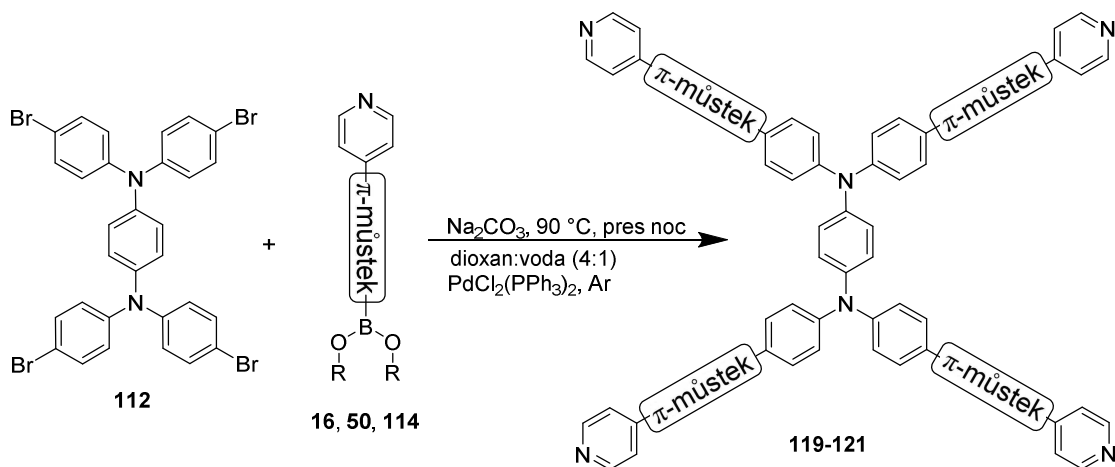


Schéma 54. Syntéza prekurzorů **50** a **114**.

Pro další syntetický postup bylo nutno připravit prekurzory **115** a **116** (*Schéma 55*), prekurzor **115** vznikl reakcí pyridin-4-boronové kyseliny a 1-brom-4-jodbenzenu. Vznik prekurzoru **115** probíhal ve výtěžku 37 % což bylo způsobeno především dvojnásobným Suzukiho couplingem na výchozí dihalogen derivát. Syntéza prekurzoru **116** probíhala reakcí prekurzoru **115** s boronačním činidlem **10**. Syntéza proběhla ve výtěžku 79 %.

Schéma 55. Syntéza prekurzoru **115** a **116**.

Výchozí sloučeniny pro přípravu chromoforů **119-121** jsou uvedeny na Schématu 56 a v Tabulce 18. Chromofor **119** byl připraven reakcí pyridin-4-boronové kyseliny **16** s látkou **112**, výtěžek reakce byl 44 %. Chromofor **120** byl produktem reakce prekurzoru **50** s látkou **112**, reakce proběhla ve výtěžku 30 %. Chromofor **121** byl připraven reakcí prekurzoru **114** s látkou **112** výtěžnost reakce byla 16 %. Příčinou nízkého výtěžku byla nízká rozpustnost chromoforu **121**. Při nasazení sloučeniny na sloupcovou chromatografii docházelo k nedostatečnému rozpouštění produktu a k vysoké zadrži látky na silikagelu. Tato vlastnost chromoforů s objemnějším π -můstkem ovlivnila i následující postup při syntéze. Všechny tři syntézy byly uskutečněny pomocí Suzukiho-Miyauraova couplingu.

Schéma 56. Přípravy chromoforů **119-121**.Tabulka 18. Prekurzory a π -můstky pro symetrické chromofory.

Prekurzor (pro π -můstek chromofor)	R	π -můstek
16 (119)	H	\emptyset
50 (120)		
114 (121)		

Syntetický postup vedoucí k chromoforu s fenylem jako π -můstkem (Schéma 57) se nakonec ukázal jako postup nevedoucí k produktu, který by bylo možno izolovat. S největší pravděpodobností se jednalo o velice málo rozpustný chromofor, kdy při snaze o jeho čištění pomocí sloupcové chromatografie došlo k jeho absolutní zadrži na silikagelu.

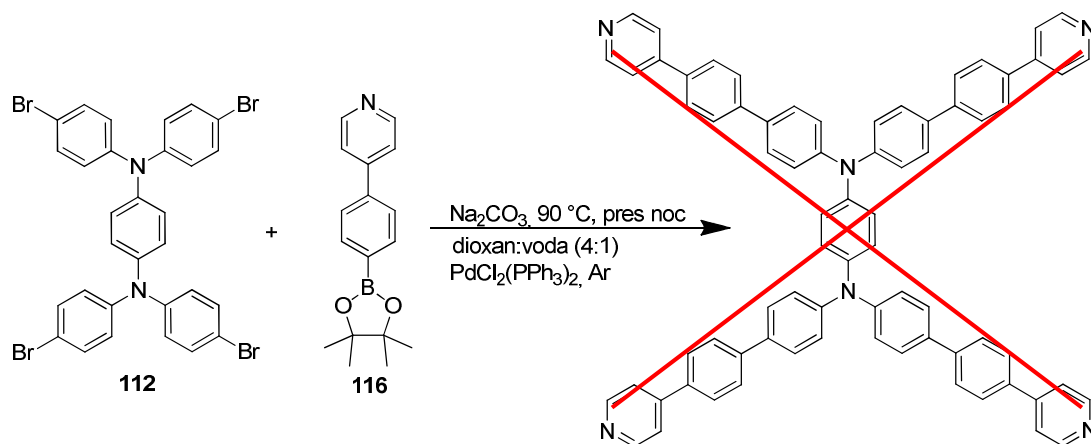


Schéma 57. Neúspěšná syntetická cesta

K získání látky s centrální benzen-1,4-diaminovou a trojnou vazbou jako π -můstkem byl vyzkoušen i Sonogashirův coupling (Schéma 58). Jednalo se o reakci prekurzoru **112** a 4-ethynylpyridin hydrochloridu. Tímto způsobem však vznikl pouze monosubstituovaný produkt, dokázaný v surové reakční směsi metodou HR-MALDI-MS (Obr. 7). Na MALDI MS spektru je také vidět dominantní pík nezreagované výchozí látky **112**.

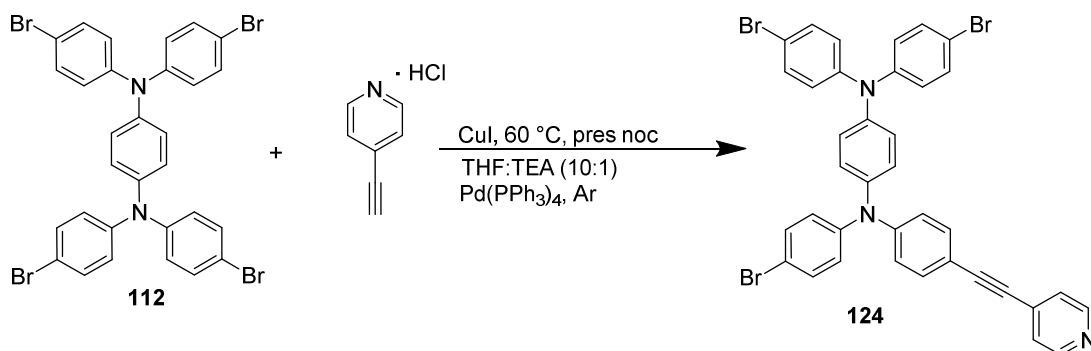
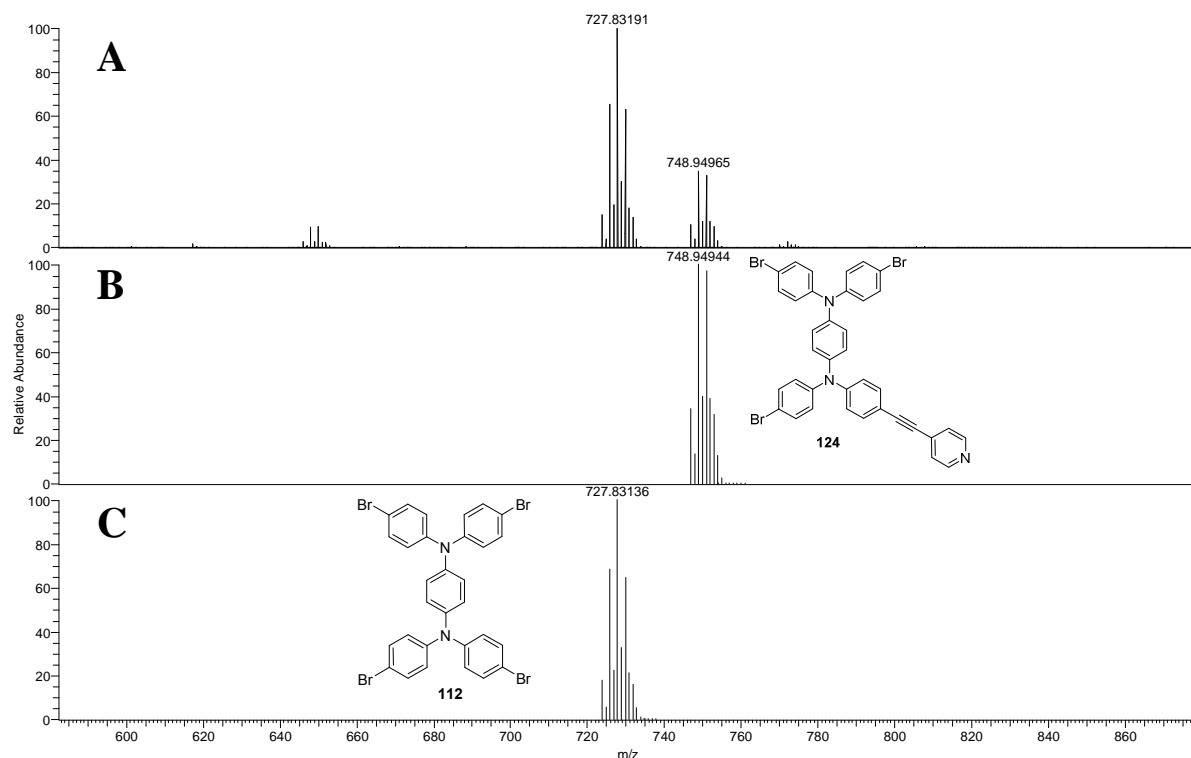


Schéma 55. Sonogashirův coupling.



Obrázek 7. HR MALDI MS spektrum monosubstituovaného produktu, A) vrchní spektrum platí pro surovou reakční směs, B) prostřední spektrum je spektrum simulované pro látku **124** a dolní spektrum C) je spektrum simulované pro **112**.

Jelikož syntetické postupy vedoucí k chromoforům s thiofenovým, fenylovým i acetylenovým π -můstkem se jeví, jako nevyhovující pro syntézu cílových chromoforů, ať již s ohledem na nízkou rozpustnost těchto chromoforů či nízkou reaktivitu finální reakce, bylo nutné hledat novou reakční cestu. Tou se v tuto chvíli po úvodních reakcích jeví cesta vedoucí k méně symetrickým chromoforům **122** a **123** nesoucím dvě elektron donorní methoxy skupiny.

Prekurzory **117** a **118** (Schéma 59) pro jejich syntézu byly připraveny z bis(4-bromfenyl)aminu. Při vzniku prekurzoru **117** proběhla reakce s pyridin-4-boronovou kyselinou **16** ve výtěžku 67 %. Při vzniku prekurzoru **118** byla provedena reakce s prekurzorem **50** a to ve výtěžku 54 %. K přípravě těchto prekurzorů byl opět využit Suzukiho-Miyarův cross-coupling.

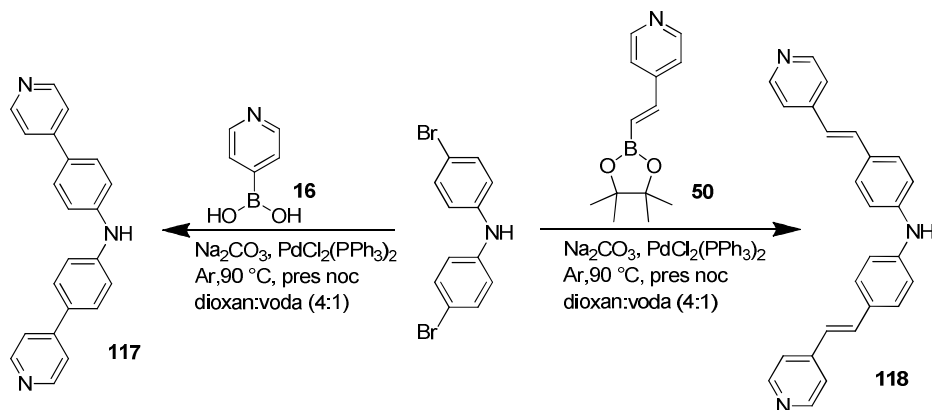


Schéma 56. Syntéza prekurzorů 117 a 118.

Chromofory **122** a **123** (Schéma 60) byly syntetizovány z prekurzorů **117** a **118**, které reagovaly se 4-jod-*N,N*-bis(4-methoxyfenyl)anilinem. Syntéza chromoforu **122** proběhla s výtěžkem 7 % a syntéza chromoforu **123** s 6% výtěžkem. Tyto chromofory byly připravovány Ullmanovým couplingem. Použité π -můstky jsou uvedeny v Tabulce 19. Tyto chromofory s menším stupněm symetrie byly velice dobře rozpustné. Nízký výtěžek při jejich syntéze byl způsoben především jejich opakovaným čištěním a také tím, že nebyla provedena žádná optimalizace zkoušených reakčních podmínek.

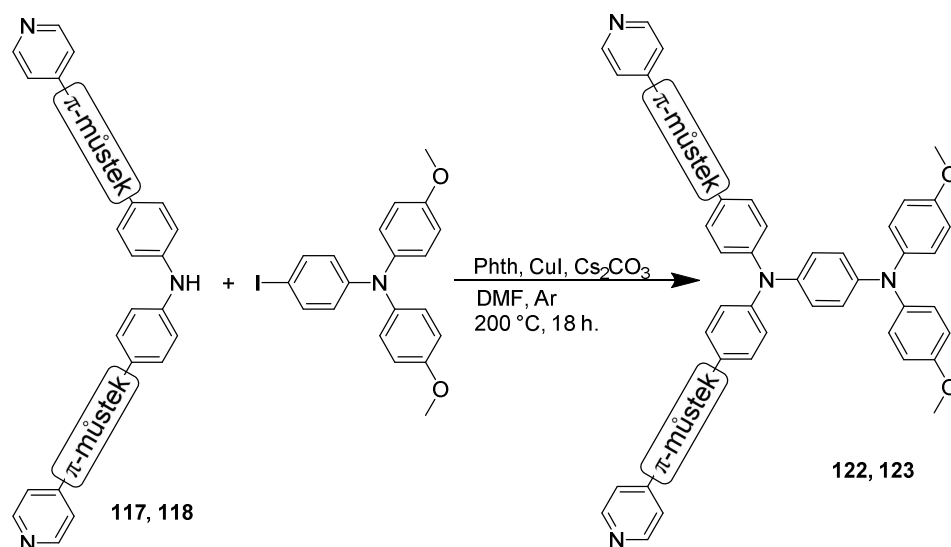


Schéma 60. Syntéza cílových chromoforů 122 a 123.

Tabulka 19. Použité π -můstky pro nesymetrické chromofory.

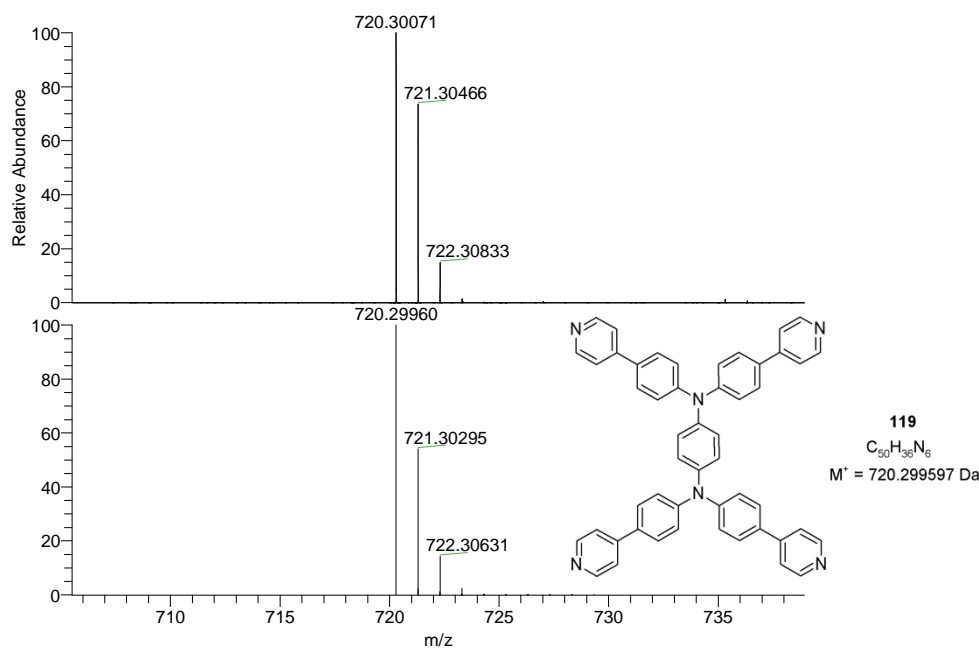
Prekurzor/Chromofor	π -můstek
117/122	\emptyset
118/123	

4.2 Strukturní analýza

Potvrzení struktury a čistoty cílových sloučenin **119-123** bylo provedeno pomocí tenkovrstvé chromatografie, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, GC-MS analýzy a HR-MALDI-MS analýzy. Výsledky analýz cílových sloučenin budou diskutovány níže a příslušná spektra jako výsledky jednotlivých analýz jsou přiložena v části *Přílohy*.

4.2.1 HR-MALDI-MS

HR-MALDI-MS spektra byla měřena na přístroji ThermoFisher s použitím iontové pasti Orbitrap pracujícím v režimu s vysokým rozlišením. Jako matrix byla použita dihydroxybenzoová kyselina (DHB) a trans-2-[3-(4-*terc*-butylfenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malonnitril (DCTB). Na *Obr. 8* je přiloženo HR-MALDI-MS spektrum chromoforu **119**, kdy v horní polovině je spektrum naměřené a v dolní je spektrum simulované pomocí programu Xcalibur. Při porovnání spekter je viditelná shoda změřeného dominantního píku, který odpovídá $[\text{M}]^+$, tedy látky **119** s hodnotou m/z odpovídající 720,30071 Da. Kalkulovaná (simulovaná) hodnota pak odpovídá 720,29960 Da. Rozdíl kalkulované a experimentálně zjištěné hodnoty je pak 1,54 ppm a s tolerancí 2 ppm určenou pro danou metodiku tak lze považovat látku **119** za potvrzenou.

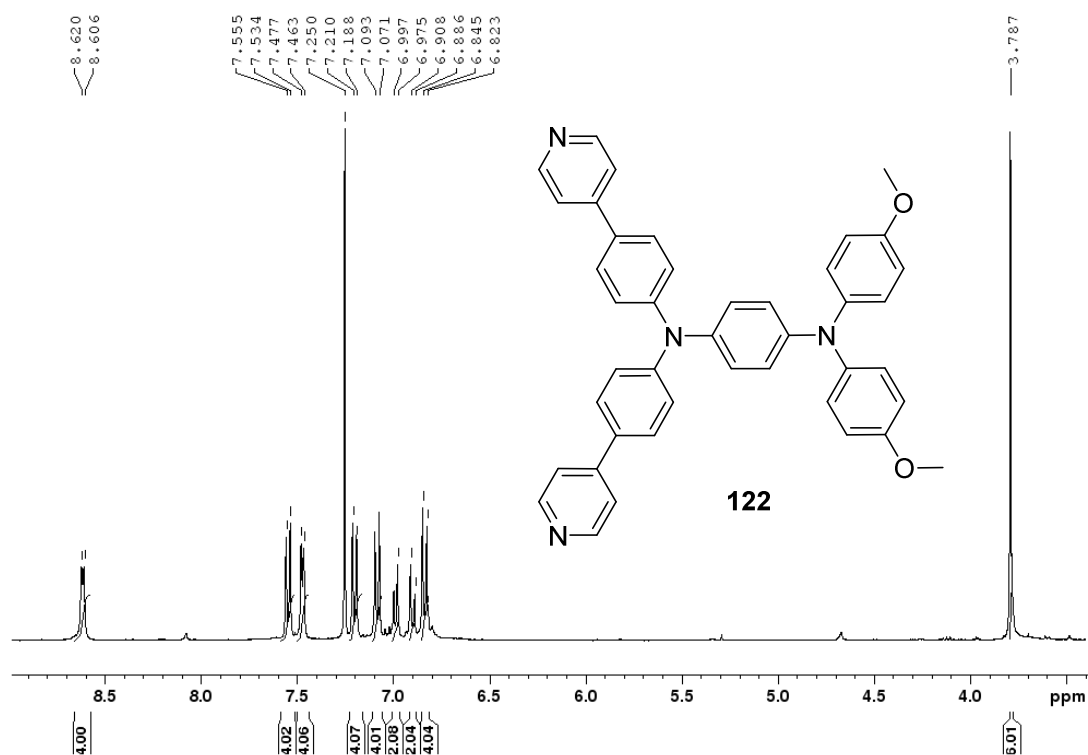


Obrázek 8. HR-MALDI-MS spektrum chromoforu **119**.

4.2.2 NMR

^1H a ^{13}C NMR spektra chromoforu **122** byla měřena při 25 °C v CDCl_3 na přístroji *Bruker AVANCE III* při frekvencích 400 a 100 MHz.

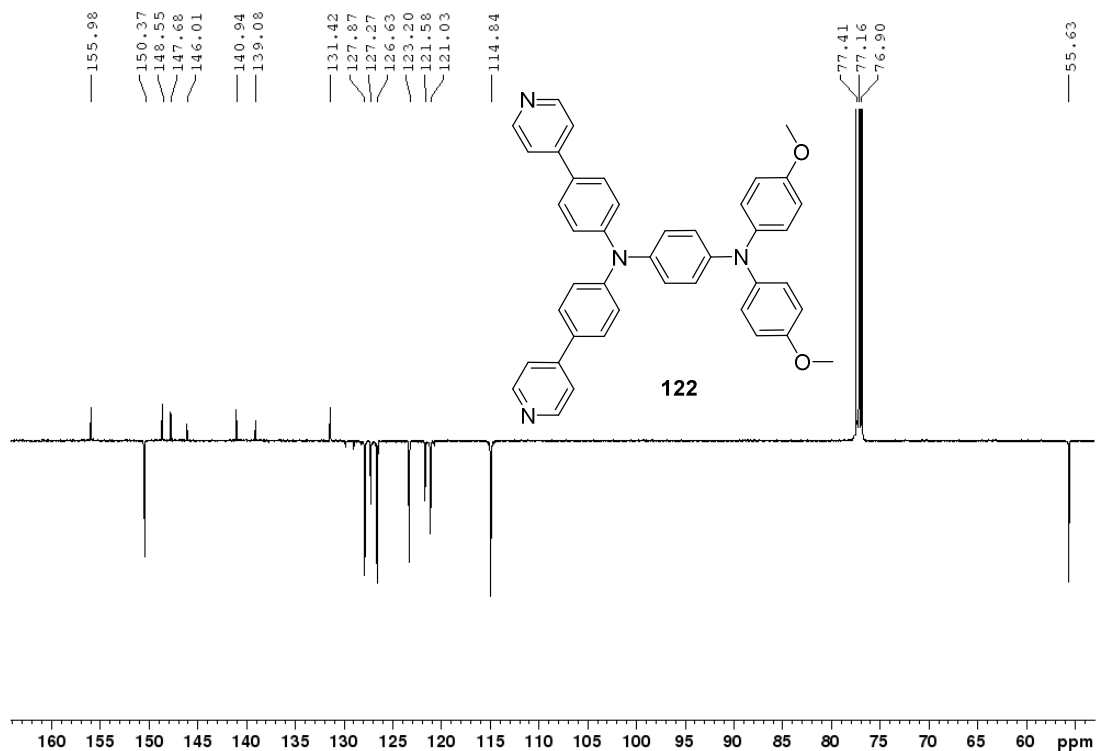
V ^1H NMR spektru chromoforu **122** (*Obr. 9*) můžeme vidět deset signálů, kdy signál s hodnotou 7,25 ppm odpovídá použitému deuterovanému rozpouštědлу CDCl_3 . Dále je v oblasti 3,79 ppm jasně viditelný singlet odpovídající šesti vodíkům dvou chemicky ekvivalentních methoxy skupin na periférii molekuly. Dublety v oblasti 6,83 a 7,20 ppm pak odpovídají dohromady osmi vodíkům benzenových jader sousedících s methoxy skupinami. Dublety v oblasti 6,90 a 6,99 ppm, každý s integrální hodnotou za 2 vodíky, odpovídají centrálnímu benzenu. Signály v oblasti 7,08 a 7,55 ppm odpovídají svými chemickými posuny i integrálními intenzitami vodíků benzenového jádra sousedící s pyridinem. Pyridinové vodíky, jsou na spektru v oblasti 7,47 a 8,61 ppm. Počet vodíků a posuny jejich signálů pak potvrzují, že se jedná o chromofor **122**.



Obrázek 9. ^1H NMR spektrum sloučeniny **122**.

^{13}C NMR spektrum cílového chromoforu **122** (*Obr. 10*) bylo měřeno metodikou APT (attached proton test), která nám umožní rozlišit primární/terciární a sekundární/kvarterní typy uhlíků podle umístění jejich signálů. Jsou-li signály ve stejném směru od osy jako signál rozpouštědla (CDCl_3 77,16 ppm) jedná se o

sekundární/kvarterní typy uhlíků, v opačném směru pak o primární a terciární. Spektrum chromoforu **122** obsahuje v alifatické oblasti jeden signál (55,63 ppm), který odpovídá methoxy skupinám na periferii chromoforu. V oblasti mezi 114,84 až 155,98 ppm je pak dalších 7 signálů směřující na stejnou stranu jako CDCl_3 , které odpovídají zbývajícím kvarterním uhlíkům a 8 signálů směřující na opačnou stranu jako CDCl_3 , které odpovídají terciárním uhlíkům chromoforu **122**. Počet, pozice a typy signálů tak opět potvrzují, že se jedná o chromofor **122**.



Obrázek 10. ^{13}C NMR spektrum sloučeniny **122**.

4.3 Elektrochemické vyhodnocení

Elektrochemické chování cílových chromoforů **119**, **120**, **121** a **122** bylo zkoumáno pomocí cyklické voltametrie (0,1 M roztok Bu_4NPF_6 v DMF). Ze získaných cyklických voltamogramů byly následně odečteny pík potenciály první oxidace a redukce $E_{\text{p(ox1/red1)}}$ a ty byly přepočítány na energie limitních orbitalů $E_{\text{HOMO/LUMO}}$. Získaná elektrochemická data jsou uvedena v *Tabulce 20*, všechny CV diagramy jsou k dispozici v sekci *Přílohy*.

Probíhající první oxidační a redukční děje byly zaznamenány buď jako ireverzibilní (**120**, **121**) nebo kvazi-reverzibilní procesy (**119**, **121**) následované dalšími oxidacemi/redukce. Půlvolné potenciály $E_{1/2(\text{ox1/red1})}$, které fakticky slouží k přepočtu na energie $E_{\text{HOMO/LUMO}}$, nejsou tedy dostupné pro všechny studované chromofory. Proto k tomuto přepočtu byly zvoleny pík potenciály první oxidace a

redukce $E_{p(\text{ox1/red1})}$. Ty ač v absolutních hodnotách nekorrespondují s $E_{1/2(\text{ox1/red1})}$, pro studium vztahů „struktura-elektrochemické vlastnosti“ jsou zcela postačující. První oxidace i redukce byla obecně jednoelektronovým procesem, pouze u chromoforu **119** docházelo při redukcí k přenosu dvou a více elektronů ($i_{p(\text{red1})} > i_{p(\text{ox1})}$). První redukce je s největší pravděpodobností lokalizována na akceptorním pyridinu a přilehlém π -konjugovaném systému, naopak donorní amino (methoxy) skupiny jsou centrem první oxidace. Polohy $E_{p(\text{ox1/red1})}$ jsou tudíž bezpochyby funkcí struktury konkrétního chromoforu. Hodnoty pík potenciálů první oxidace a redukce byly odečteny v rozmezí 0,53–0,78 V, respektive -2,31 až -1,63 V.

První oxidace $E_{p(\text{ox1})}$ byla u chromoforů **119-121** ve velice podobných hodnotách. Hodnota klesla řádově o 0,2 až u chromoforu **122** což by mohlo být zapříčiněno donorními methoxy skupinami.

První redukce $E_{p(\text{red1})}$ měla nejnižší hodnoty u chromoforu **119** a největší u chromoforu **121**, což pravděpodobně zapříčinilo zavedení thiofenyl pyridinu do molekuly chromoforu.

Rozdíl potenciálů první oxidace a redukce ΔE je největší u chromoforu **119**, pravděpodobně to je způsobeno tím, že molekula jako π -můstek využívá pouze benzenové jádro, kdežto u ostatních chromoforů už je π -můstek strukturně složitější a navíc neobsahuje pouze jeden elektron donor a to amino skupinu. Nejmenší rozdíl potenciálů ΔE pak měl chromofor s thiofenovým π -můstkem.

Tabulka 20. Elektrochemická data

Chromofor	$E_{p(\text{ox1})}$ (V) ^a	$E_{p(\text{red1})}$ (V) ^a	E_{HOMO} (eV) ^b	E_{LUMO} (eV) ^b	ΔE (eV) ^c
119	0,70	-2,31	-5,09	-2,08	3,01
120	0,78	-1,99	-5,17	-2,40	2,77
121	0,71	-1,63	-5,10	-2,76	2,34
122	0,53	-2,21	-4,92	-2,18	2,74

^a $E_{p(\text{ox1})}$ and $E_{p(\text{red1})}$ jsou pík potenciály první oxidace a redukce měřené pomocí cyklické voltametrie při skenovací rychlosti 100 mVs⁻¹; všechny potenciály jsou vztaženy k referenční SSCE.

^b $-E_{\text{HOMO/LUMO}} = E_{p(\text{ox1/red1})} + 4,35$ (v DMF vs. SCE^[61]) + 0,036 (rozdíl mezi SCE (0,241 vs. SHE) a SSCE (0,205 vs. SHE^[62])). ^c $\Delta E = -E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}$.

4.4 UV/Vis absorpce a fluorescenční data

Absorpční spektra byla měřena na spektrofotometru UV/Vis Perkin-Elmer Lambda 35. Fluorescenční a excitační spektra byla měřena na spektrofluorimetru PTI Quantamaster 40 při laboratorní teplotě. Kvantový výtěžek fluorescence byl stanoven srovnáním s fluorescenčním standardem chinin sulfátem v 0,5 M H₂SO₄ ($q_F = 0,54$).

U všech syntetizovaných sloučenin byla měřena absorpční, fluorescenční a excitační spektra v dichlormethanu a spočteny kvantové výtěžky fluorescence. Absorpční spektra jsou prezentována na *Obr. 11*, fluorescenční a excitační spektra na *Obr. 12*. Hodnoty absorpce a fluorescenční maxima jsou normovány k hodnotě 1. V *Tabulce 21* jsou uvedena absorpční a fluorescenční maxima a hodnoty kvantových výtěžků fluorescence.

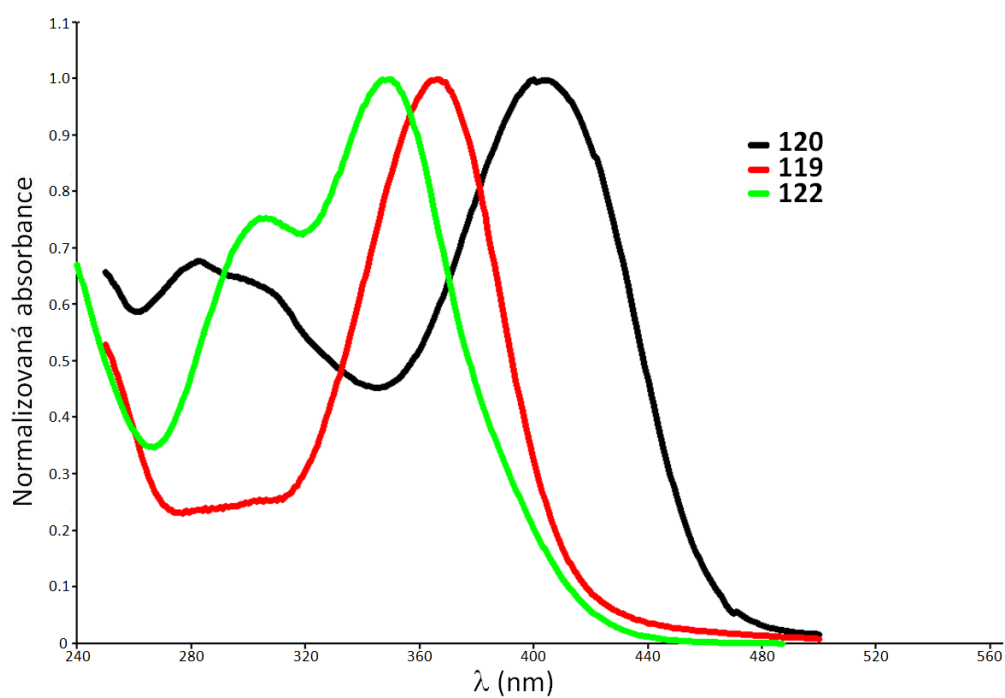
Absorpční spektrum sloučeniny **120** je tvořeno ze širokého a intenzivního pásu v oblasti 345-500 nm s maximem u 402 nm a slabým pasem v oblasti 260-345 nm s maximem u 282 nm. V porovnání s absorpčním spektrem **120** je absorpční spektrum **119** hypsochromně posunuto o cca 36 nm a je tvořeno širokým pásem v oblasti 270-500 nm s jedním intenzivním maximem u 366 nm. Podobně jako u **120**, absorpční spektrum **122** je charakterizováno dvěma úplně oddělenými maximy (349 a 305 nm). V porovnání s absorpčními spektry chromoforů **119** a **120** je dlouhovlnný absorpční pás sloučeniny **122** hypsochromně posunut o cca 53 respektive 21 nm (*Obr. 11 a Tabulka 21*).

Z *Obr. 12 a Tabulky 21* je zřejmé, že všechny sloučeniny vykazují velmi slabou fluorescenční intenzitu; kvantové výtěžky fluorescence v DCM jsou nižší než 2 %. U sloučeniny **119** a **120** byl pozorován velký Stokesův posun mezi absorpčními a emisními maximy.

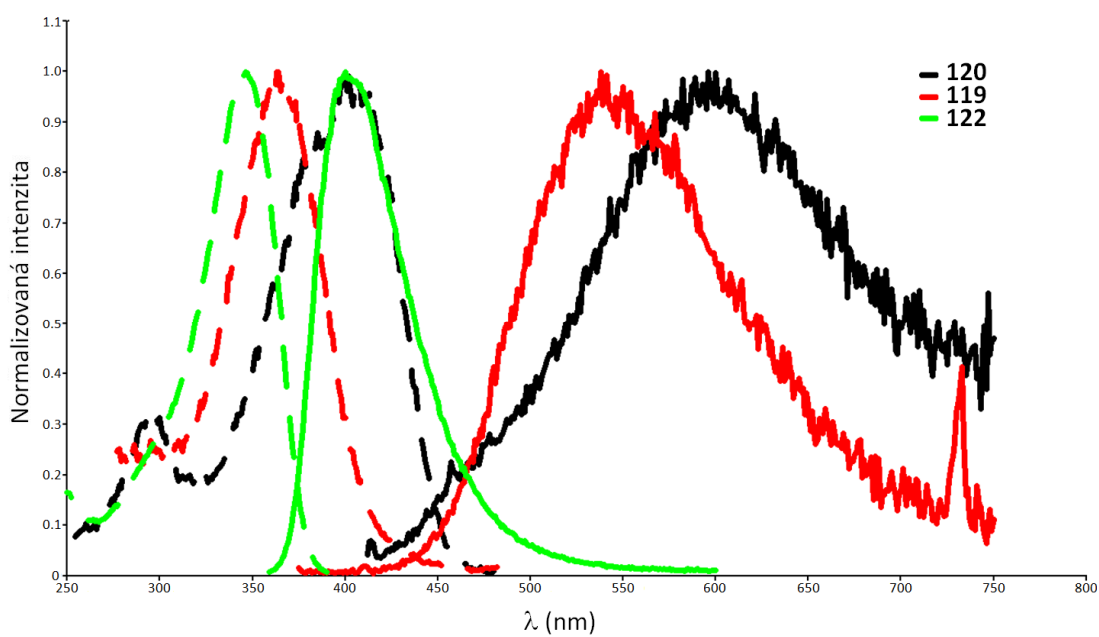
Absorpční a excitační spektra **119** a **120** jsou téměř totožná, z toho plyne, že čistota měřených vzorků je velmi vysoká. U **122** nebyl pozorován krátkovlnný pás v excitačním spektru, to lze vysvětlit tím, že vzorek obsahuje nějakou nečistotu.

Tabulka 21. Absorpční maximum (λ_{\max}^A), fluorescenční maximum (λ_{\max}^F) a kvantový výtěžek fluorescence (q_F)

Sloučenina	λ_{\max}^A [nm]	λ_{\max}^F [nm]	q_F
119	366	539	<0,02
120	402/282	594	<0,02
122	349/305	402	<0,02



Obrázek 11. Absorpční spektra 119, 120 a 122 v dichlormethanu.



Obrázek 12. Fluorescenční (-) a excitační (---) spektra 119, 120 a 122 v dichlormethanu.

5 Závěr

V této diplomové práci byla provedena rešerše syntéz a využití látek s benzen-1,4-diaminovou jednotkou, které mají široké využití např. jako fotokonduktivní materiály, využívají se do OLED zařízeních, využívají se do solárních panelů atd. Výsledné sloučeniny, poté byly využívány ve sloučeninách s push-pull uspořádáním. V dnešní době jsou více známe TPA, kterým se se svými vlastnostmi blíží látky s centrální benzen-1,4-diaminovou jednotkou, proto si myslím, že je jen otázkou času, kdy takovéto látky začnou být podobně známe jako deriváty TPA.

V *Experimentální části* byly popsány přípravy a analýzy prekurzorů **50**, **112-118** a chromoforů **119-123**. Chromofory **119-121** jsou zcela nové a doposud nepopsané sloučeniny, které byly syntetizovány pomocí Suzukiho-Miyaurova couplingu a všechny tyto chromofory obsahují 4 periferně umístěné pyridiny. Ty jsou spojeny s centrální benzen-1,4-diaminovou jednotkou různými π -můstky. Chromofory **122** a **123** obsahují dvě periferně umístěné methoxy skupiny, které dále zvýšily rozpustnost těchto derivátů a dvě periferně umístěné pyridinové jednotky. Všechny chromofory **119-123** tvoří push-pull systémy. Z celé série připravených chromoforů byl pouze chromofor **121** byl velice špatně rozpustný. V rámci mé práce tak byly využity dva syntetické postupy vedoucí k finálním produktům, kdy prvním byl coupling dle Suzukiho-Miyaury a pomocí tohoto couplingu byly připraveny chromofory **119-121**. Druhou syntetickou cestou byl Ullmannův coupling, pomocí kterého byly připraveny chromofory **122** a **123**.

Z mé práce se jeví, že nové chromofory s benzen-1,4-diaminovou centrální jednotkou jsou velice zajímavé sloučeniny, které ještě nejsou zcela prozkoumány vědeckou obcí. Různá obměna π -můstek a periferních substituentů zajistí pokaždé jinou polarizaci a ICT push-pull molekuly. Jako zajímavé modifikace výše uvedených push-pull systému se jeví například další úprava chromoforu **121**, aby byla zlepšena jeho rozpustnost a především je potřeba provést detailní prozkoumání jejich vlastností.

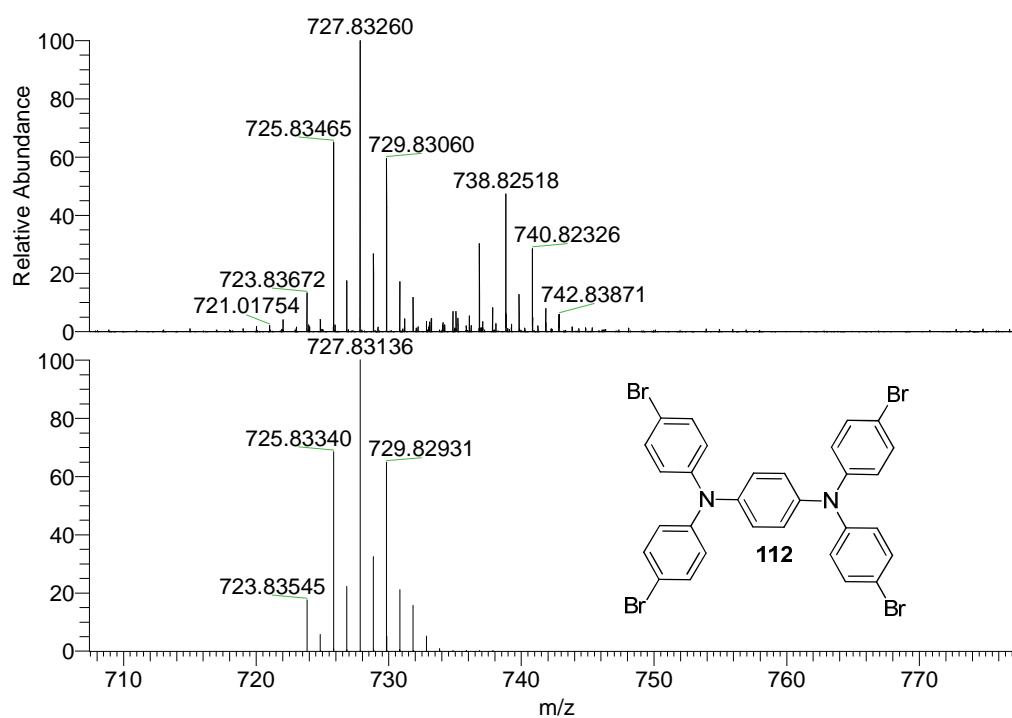
6 Literatura

- [1] “E-ChemBook,” Dostupné online z webu: <http://www.e-chembook.eu/dusikate-derivaty>, **n.d.**
- [2] Stanislav, J., Šibor, J., V knize: *Heterocyklické sloučeniny*, **2006.**
- [3] Rong, Z., Zhang, W., Zhang, P., Sun, Z., Lv, J., Du, W., Wang, Y., *Catal. Commun.* **2013**, *41*, 115–118.
- [4] Hofmann, A. W., *J. Chem. Soc.* **1863**, *16*, 72–74.
- [5] Vohlídal, J., Julák, A., Štulík, K., V knize: *Chemické a analytické tabulky*, Grada, Praha, **1999.**
- [6] Venská, P., Odstranění organického znečištění z vody s využitím UV záření, Vysoké učení technické v Brně, **2016.**
- [7] Strunecká, A., Patočka, J., *Vesmír* **2000**, 204–208.
- [8] Ma, H., Qin, Y., Yang, Z., Yang, M., Ma, Y., Yin, P., Yang, Y., Wang, T., Lei, Z., Yao, X., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 20064–20072.
- [9] Tydlitát, J., Achelle, S., Rodríguez-López, J., Pytela, O., Mikýsek, T., Cabon, N., Robin-le Guen, F., Miklík, D., Růžičková, Z., Bureš, F., *Dye. Pigment.* **2017**, *146*, 467–478.
- [10] Vlasenko, M. P., Ozeryanskii, V. A., *J. Phys. Org. Chem.* **2017**, *30*, DOI 10.1002/poc.3609.
- [11] “Organic Chemistry Portal,” Dostupné online z webu: <https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/sonogashira-coupling.shtm>, **n.d.**
- [12] Benzhong, T., Ming, C., Ji, Q., Wei, Q., Pengfel, Z., Patent: *Luminogens for biological applications*, **n.d.**, 2018/108070 A1.
- [13] Yu, J., Tan, H., Meng, F., Lv, K., Zhu, W., Su, S., *Dye. Pigment.* **2016**, *131*, 231–238.
- [14] Pham, H. D., Wu, Z., Ono, L. K., Manzhos, S., Feron, K., Motta, N., Qi, Y., Sonar, P., *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3*, DOI 10.1002/aelm.201700139.
- [15] Gudeika, D., Grazulevicius, J. V., Sini, G., Bucinskas, A., Jankauskas, V., Miasojedovas, A., Jursenas, S., *Dye. Pigment.* **2014**, *106*, 58–70.
- [16] Mandal, S., Verma, P. K., Geetharani, K., *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13690–13693.
- [17] Ostrowska, S., Rogalski, S., Lorkowski, J., Walkowiak, J., Pietraszuk, C., *Synlett* **2018**, *29*, 1735–1740.
- [18] Paramasivam, M., Gupta, A., Babu, N. J., Bhanuprakash, K., Bhosale, S. V., Rao, V. J., *RSC Adv.* **2016**, *6*, 66978–66989.
- [19] Cvejn, D., Michail, E., Seintis, K., Klikar, M., Pytela, O., Mikýsek, T., Almonasy, N., Ludwig, M., Giannetas, V., Fakis, M., Bureš, F., *RSC Adv.* **2016**, *6*, 12819–12828.
- [20] Yang, C. T., Zhang, Z. Q., Tajuddin, H., Wu, C. C., Liang, J., Liu, J. H., Fu, Y., Czyzewska, M., Steel, P. G., Marder, T. B., Liu, L., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 528–532.
- [21] Li, X., Li, A., Jiang, W., Son, Y. A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2017**, *645*, 1–9.
- [22] Choi, J., Kim, E. S., Ko, J. H., Lee, S. M., Kim, H. J., Ko, Y. J., Son, S. U., *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8778–8781.

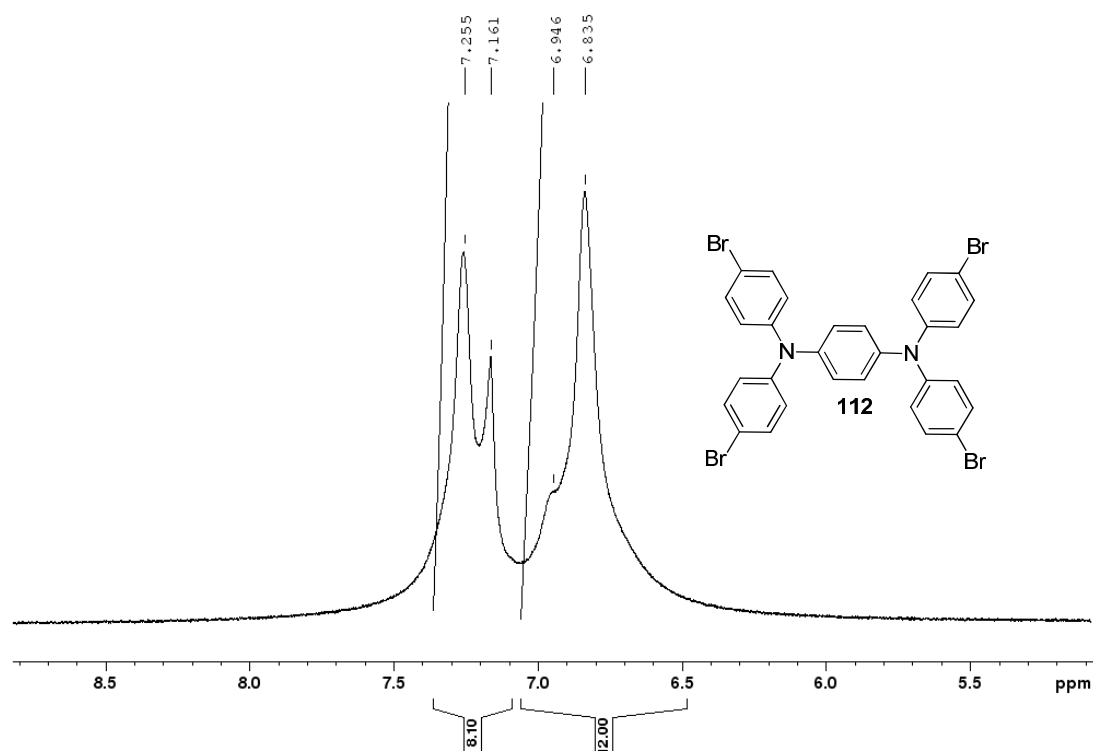
- [23] “Organic Chemistry Portal,” Dostupné online z webu: <https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/heck-reaction.shtm>, **n.d.**
- [24] Lim, Y., Park, Y. S., Kang, Y., Jang, D. Y., Kim, J. H., Kim, J. J., Sellinger, A., Yoon, D. Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1375–1382.
- [25] Liu, Z., Wei, W., Xiong, L., Feng, Q., Shi, Y., Wang, N., Yu, L., *New J. Chem.* **2017**, *41*, 3172–3176.
- [26] Li, G., Zhou, Y. F., Cao, X. B., Bao, P., Jiang, K. J., Lin, Y., Yang, L. M., *Chem. Commun.* **2009**, 2201–2203.
- [27] Pinxterhuis, E. B., Visser, P., Esser, I., Gualtierotti, J. B., Feringa, B. L., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 9452–9455.
- [28] Rahil, R., Sengmany, S., Le Gall, E., Léonel, E., *Synth.* **2018**, *50*, 146–154.
- [29] Bourne-Branchu, Y., Moncomble, A., Corpet, M., Danoun, G., Gosmini, C., *Synth.* **2016**, *48*, 3352–3356.
- [30] Marks, T., Huang, Q., Patent: *Organic light-emitting diodes and related hole transport compounds*, **n.d.**, US 2005/0234256 A1.
- [31] Vitale, P., Nunno, D., Scilimati, A., Farmacia, D., Moro, B. A., Orabona, V., **2013**, *2013*, 36–48.
- [32] Shiging, X., Eun Hoo, K., Wei, A., Negishi, E., *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15*, DOI 10.1088/1468-6996/15/4/044201.
- [33] Falcou, A., Schwaiget, J., Ritter, A., Patent: *Method for the production of Aryl-Aryl coupled compounds*, **2006**, 2006/0058524 A1.
- [34] Maddala, S., Mallick, S., Venkatakrishnan, P., *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8958–8972.
- [35] Letters, C., Society, T. C., Photoreaction, T. H. E., Amines, O. F., With, O., Complexes, M., **1983**, 1499–1502.
- [36] “Organic Chemistry portal,” Dostupné online z webu: <https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/ullmann-reaction.shtm>, **n.d.**
- [37] Zhao, Y., Wang, Y., Sun, H., Li, L., Zhang, H., *Chem. Commun.* **2007**, 3186–3188.
- [38] Werner, A., Nagaoka, M., Kusano, S., Patent: *Diarylamino matrix material doped with mesomeric radialene compound*, **2014**, EP 2 684 932 A1.
- [39] Zhang, Q., Chen, J., Cheng, Y., Wang, L., Ma, D., **2004**, *4*, 895–900.
- [40] Damit, E. F., Nordin, N., Ariffin, A., Sulaiman, K., *Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, *87*, 1800–1812.
- [41] Yang, W., Chen, Y., Jiang, W., Ban, X., Huang, B., Dai, Y., Sun, Y., *Dye. Pigment.* **2013**, *97*, 286–290.
- [42] Li, J., Zhang, T., Liang, Y., Yang, R., *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 619–628.
- [43] Schrögel, P., Tomkevičiene, A., Strohmriegl, P., Hoffmann, S. T., Köhler, A., Lennartz, C., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2266–2273.
- [44] Hirose, H., Horiba, K., Agata, T., Sato, K., Sato, K., Ohba, Y., Patent: *Novel carbazole compound, and polymer thereof*, **2008**, 2008/0312453 A1.
- [45] Li, T., Su, C., Akula, S. B., Sun, W., Chien, H., Li, W., *Org. Lett.* **2016**, DOI 10.1021/acs.orglett.6b01539.
- [46] Qiao, S., Huang, W., Wei, H., Wang, T., Yang, R., *RSC Adv.* **2015**, *5*, 70904–70909.
- [47] Hirai, Y., Uozumi, Y., *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1103–1105.
- [48] Iwakuma, T., Moriwaki, F., Patent: *Method for producing aromatic amino*

- compound*, **2004**, 2004/0082813 A1.
- [49] Seok-Hwan, W., Young-Kook, K., Chang-Ho, L., Seok-Jong, L., Seung-Gak, Y., Hee-Yeon, K., Patent: *Phenylcarbazole-based compound and organic electroluminescent device employing the same*, **2006**, EP 1 661 888 A1.
- [50] Mabrouk, S., Zhang, M., Wang, Z., Liang, M., Bahrami, B., Wu, Y., Wu, J., Qiao, Q., Yang, S., *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 7950–7958.
- [51] Kwong, R., Kui, L., Dyatkin, Patent: *Secondary hole transporting layer with tricarbazole compounds*, **2013**, 2013/0241400 A1.
- [52] Averin, A. D., Ulanovskaya, M. A., Buryak, A. K., Savel'ev, E. N., Orlinson, B. S., Novakov, I. A., Beletskaya, I. P., *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *46*, 1790–1811.
- [53] Choi, J. O., Jung, J. H., Kwon, O. K., Patent: *Novel compound, and light-emitting element and electronic device comprising same*, **n.d.**
- [54] Lu, C., Choi, I. T., Kim, J., Kim, H. K., *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 20263–20276.
- [55] Yabe, M., Sato, H., Patent: *Organic compound, charge-transporting material, and organic electroluminescent element*, **2007**, EP 1 829 871 A1.
- [56] Shah, S. S., Paul, A., Bera, M., Venkatesh, Y., Singh, N. D. P., *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5533–5536.
- [57] Dabin, S., Chao, M., Patent: *Synthesizing method of tetracarboxylic acid N,N,N',N'-tetra-(4'-carboxyl biphenyl)-1,4-phenylenediamine*, **2017**, CN107325017.
- [58] Kieffer, C., Babin, V., Jouanne, M., Slimani, I., Berhault, Y., Legay, R., Sopková-de Oliveira Santos, J., Rault, S., Voisin-Chiret, A. S., *Tetrahedron* **2017**, *73*, 5509–5516.
- [59] Panda, S., Coffin, A., Nguyen, Q. N., Tantillo, D. J., Ready, J. M., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 2205–2209.
- [60] Cheng, H. J., Shen, Y. L., Zhang, S. Y., Ji, H. W., Yin, W. Y., Li, K., Yuan, R. X., *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **2015**, *641*, 1575–1580.
- [61] Isse, A., Gennaro, A., *J. Phys. Chem. B.* **2010**, *114*, 7894–7899.
- [62] Sawyer, J. L., Sobkowiak, D. T., Roberts, A., V knize: *Electrochemistry for Chemists*, **1995**.

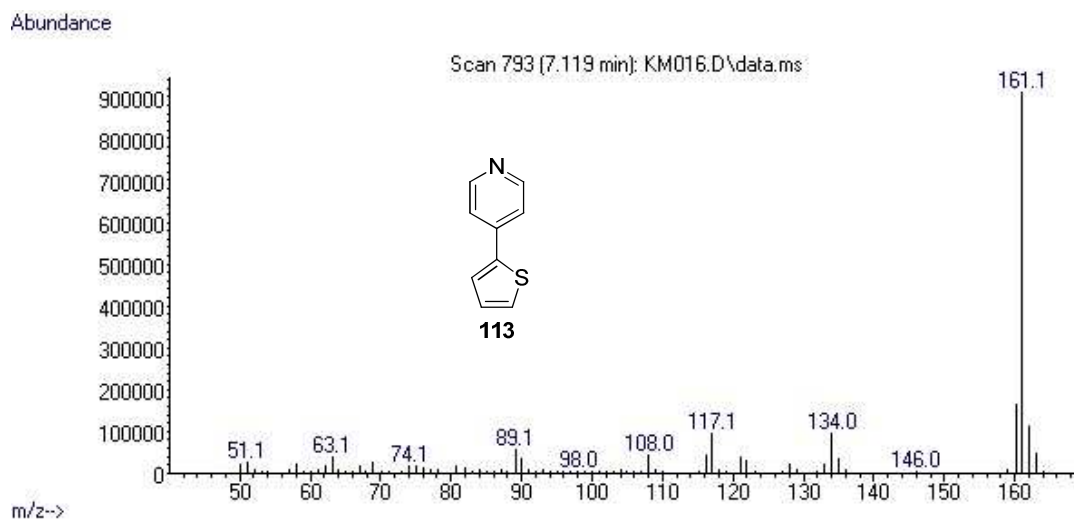
Přílohy



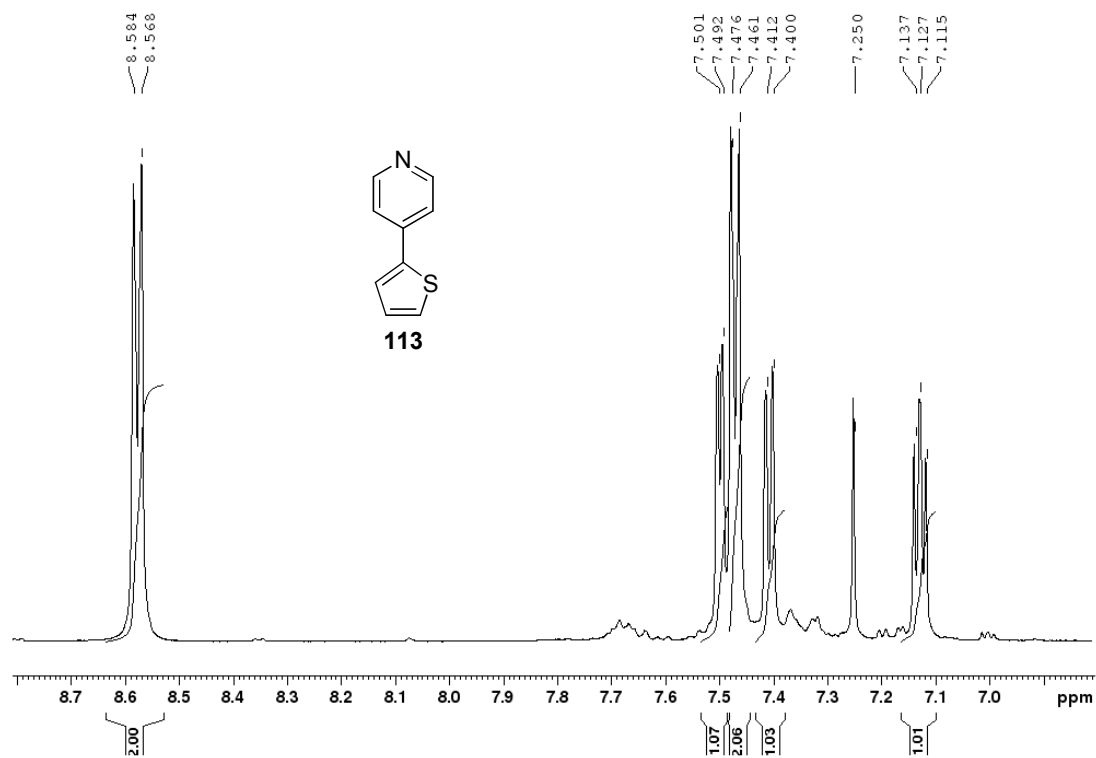
Příloha 1. MALDI MS spektrum sloučeniny **112**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **112**, dolní spektrum je spektrum simulované pro $C_{30}H_{20}Br_4N_2$.



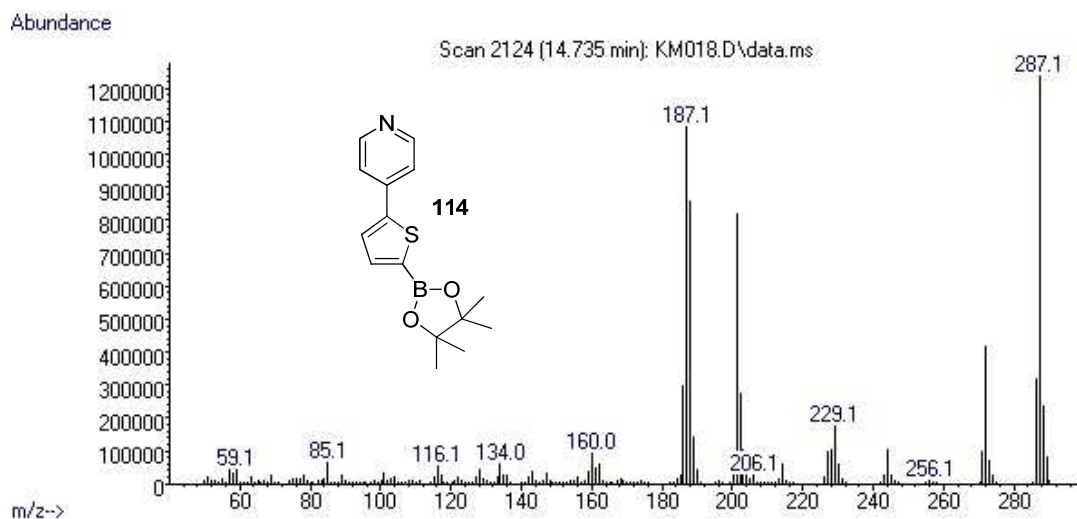
Příloha 2. 1H NMR sloučeniny **112**.



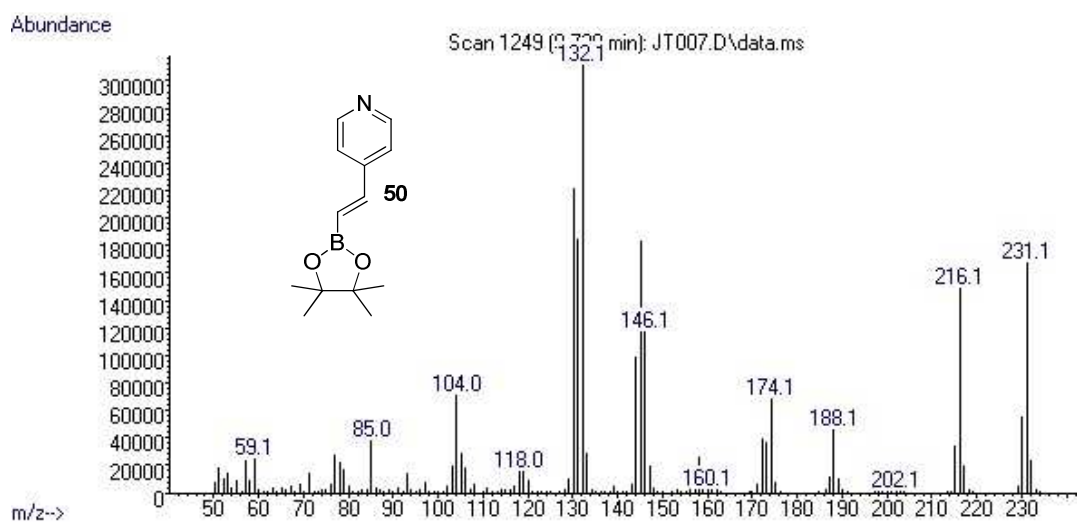
Příloha 3. EI-MS spektrum sloučeniny **113**.



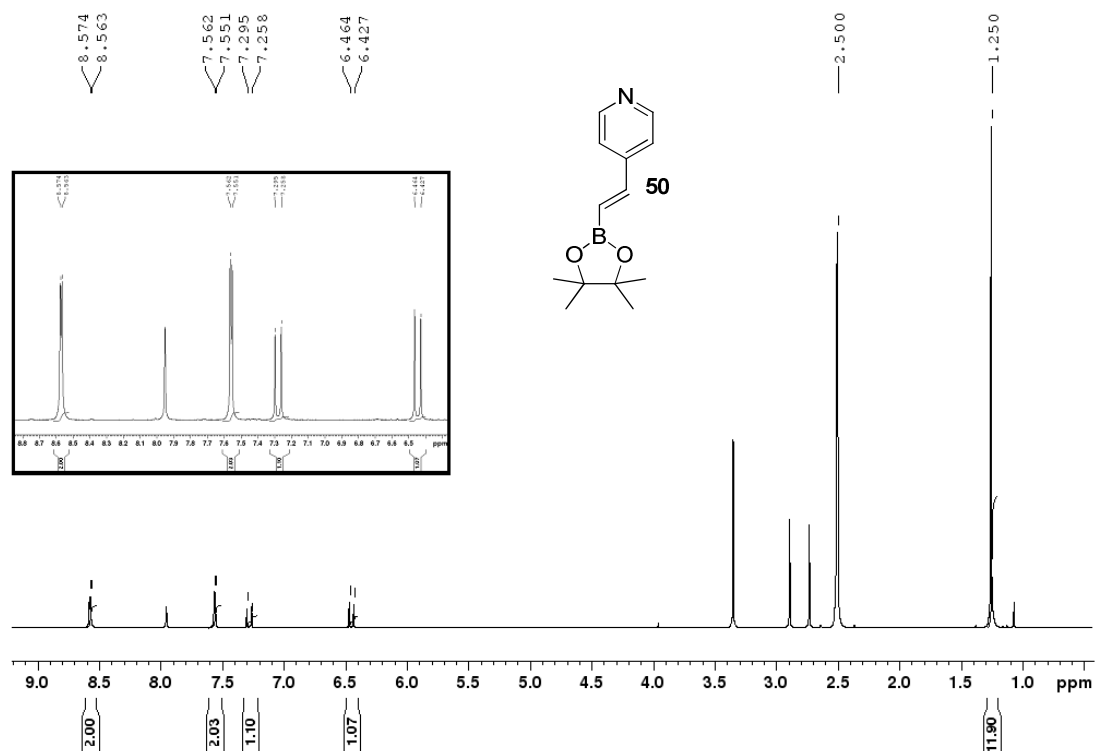
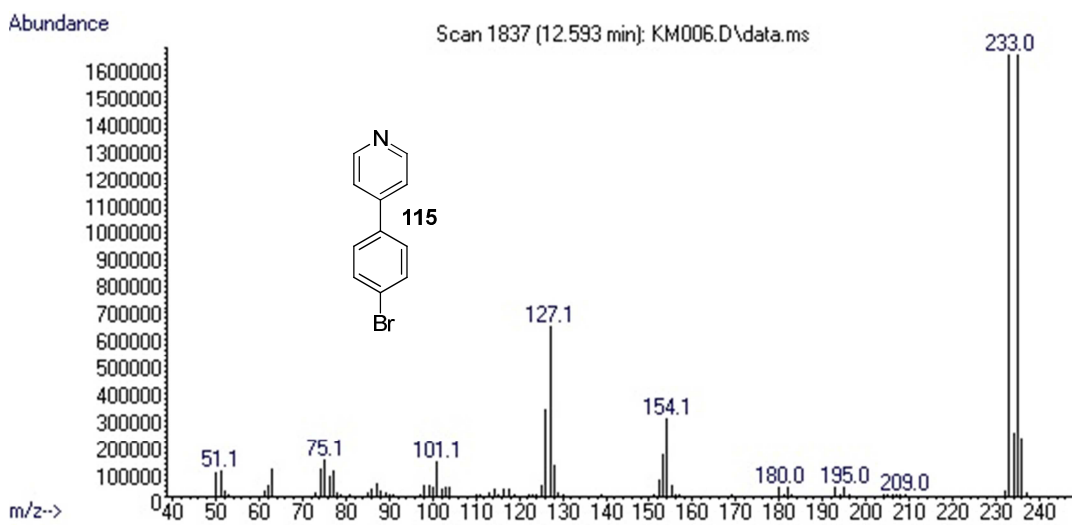
Příloha 4. ^1H NMR sloučeniny **113**.

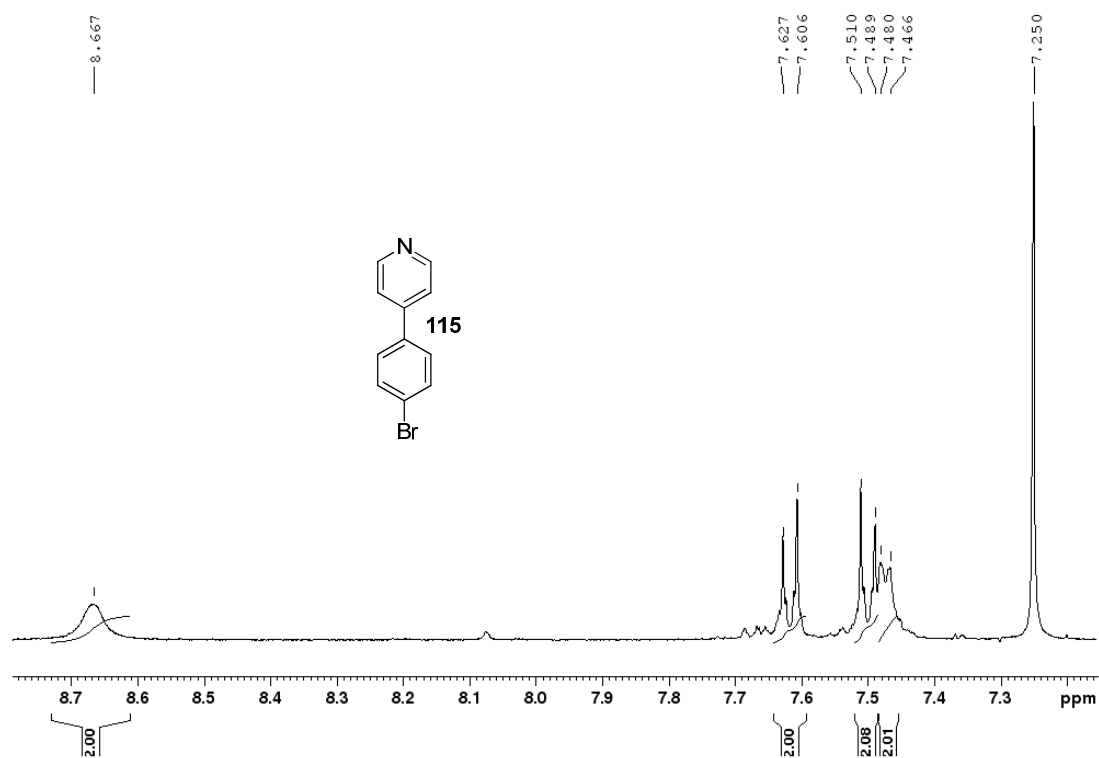
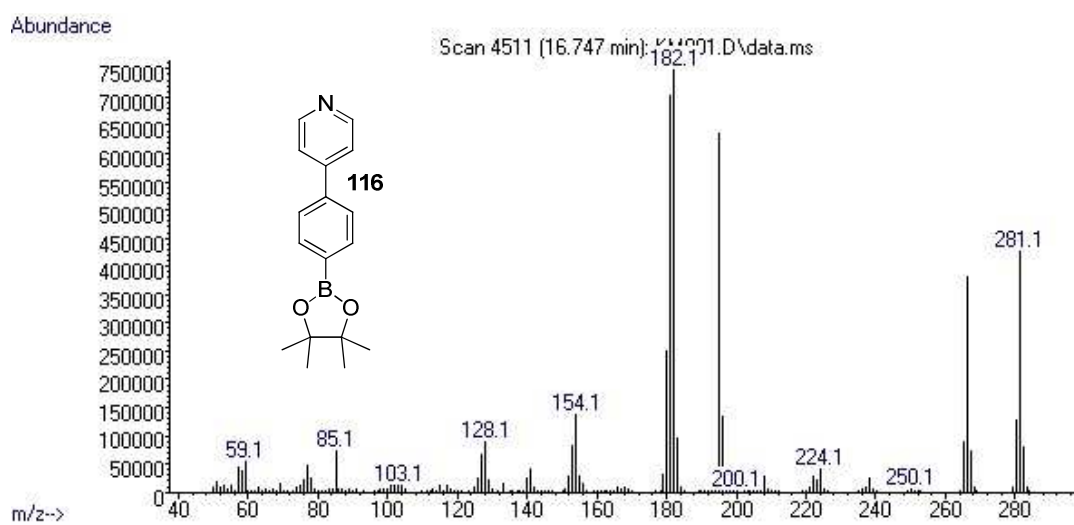


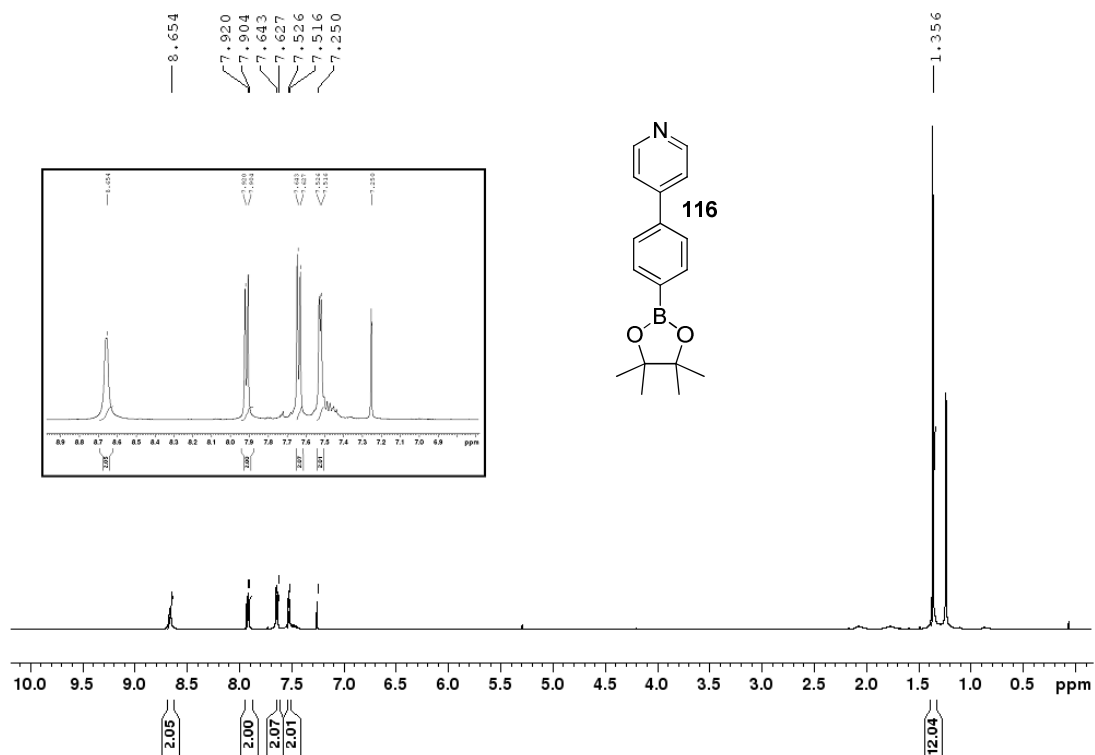
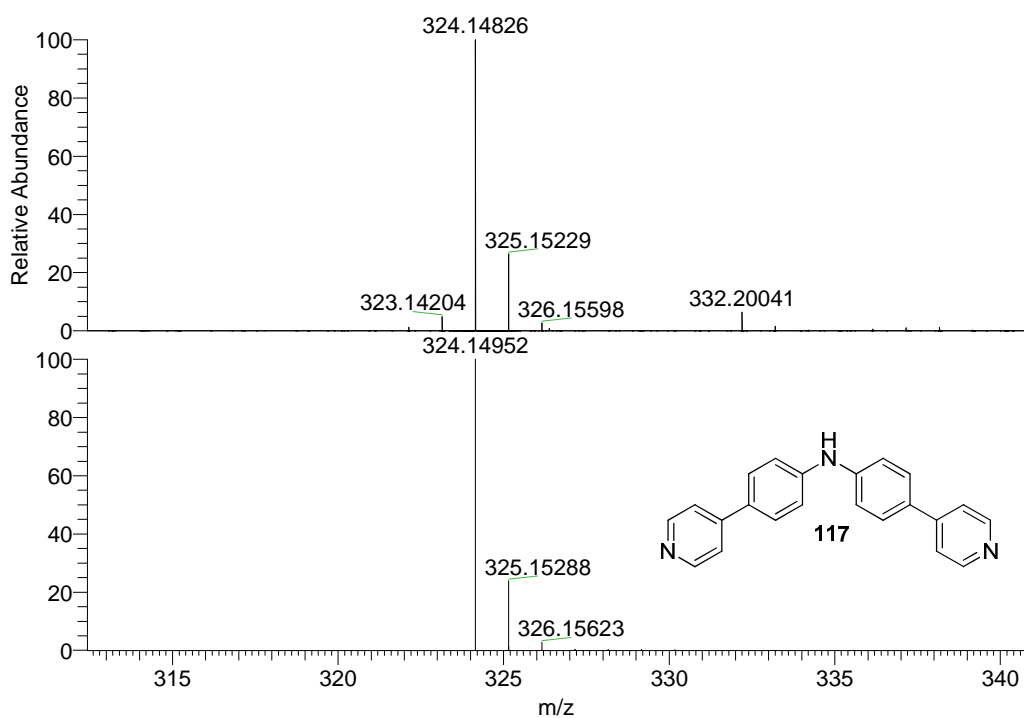
Příloha 5. EI-MS spektrum sloučeniny **114**.

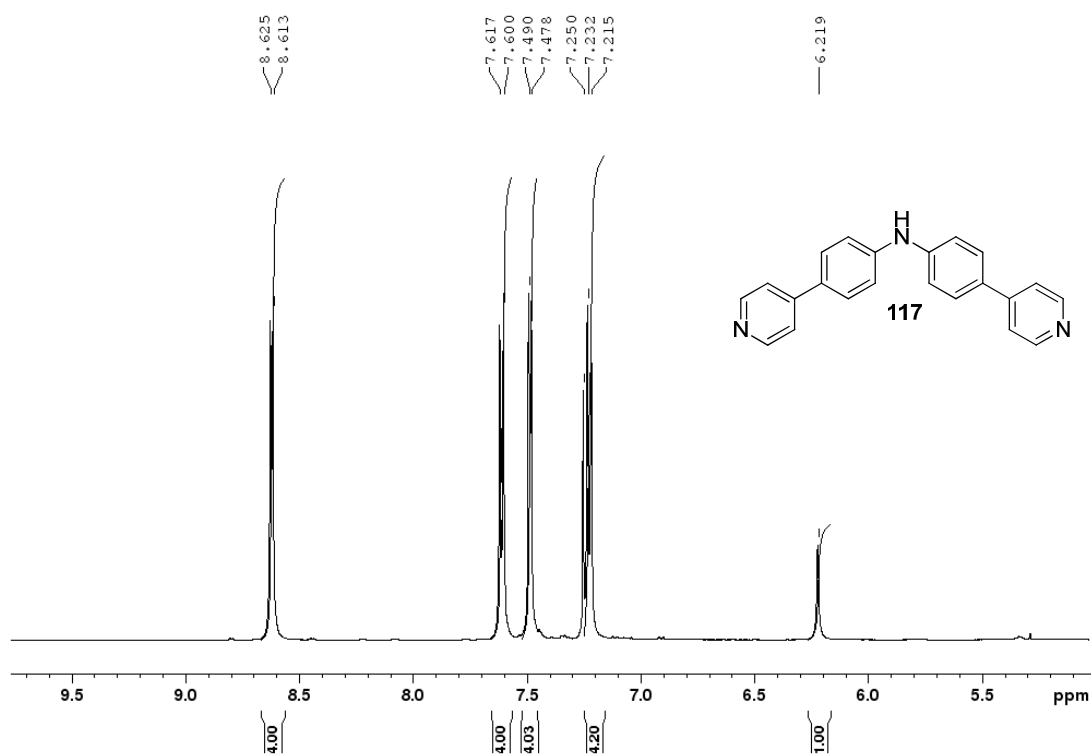
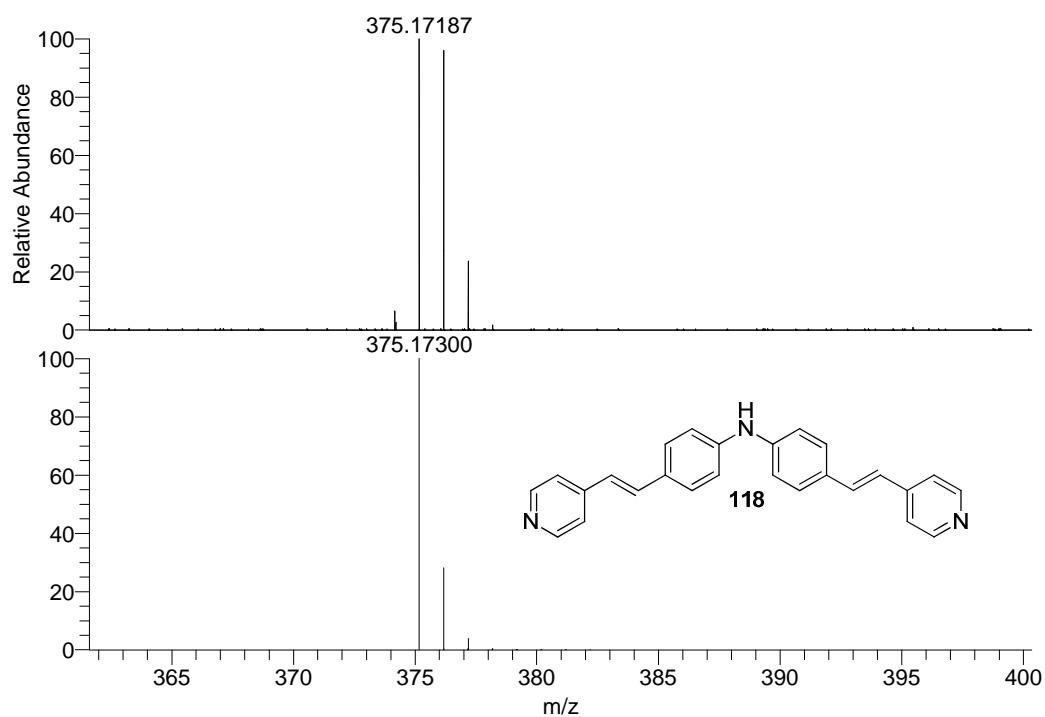


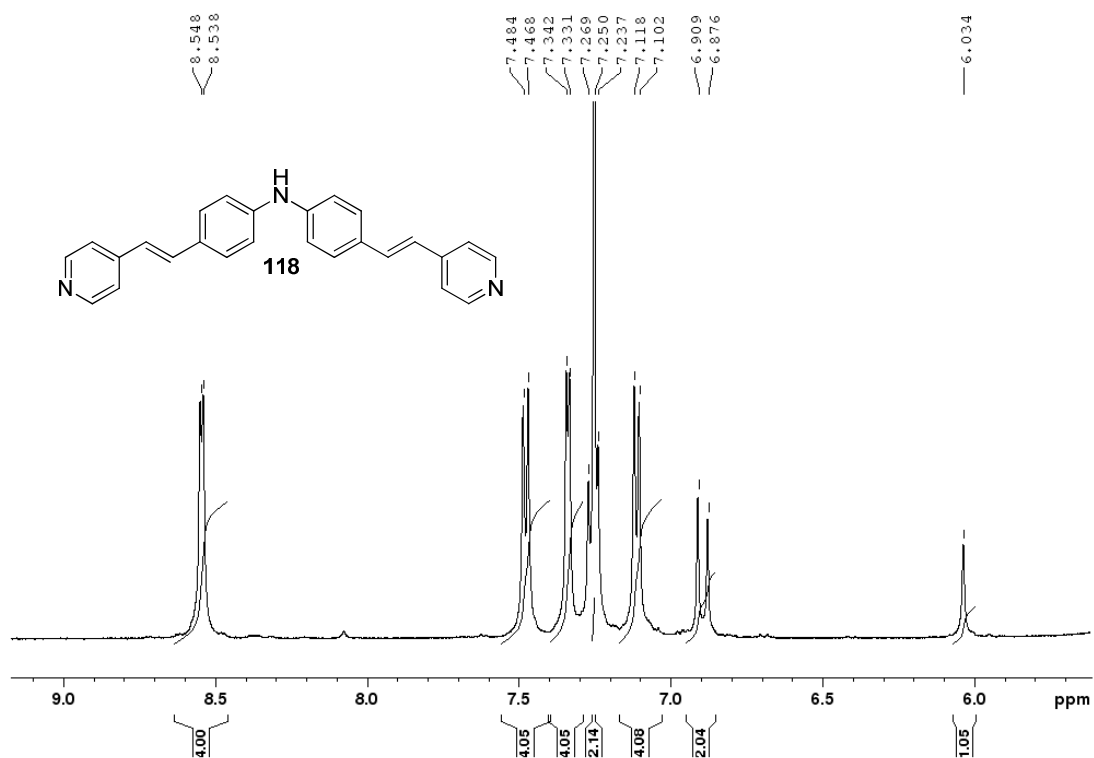
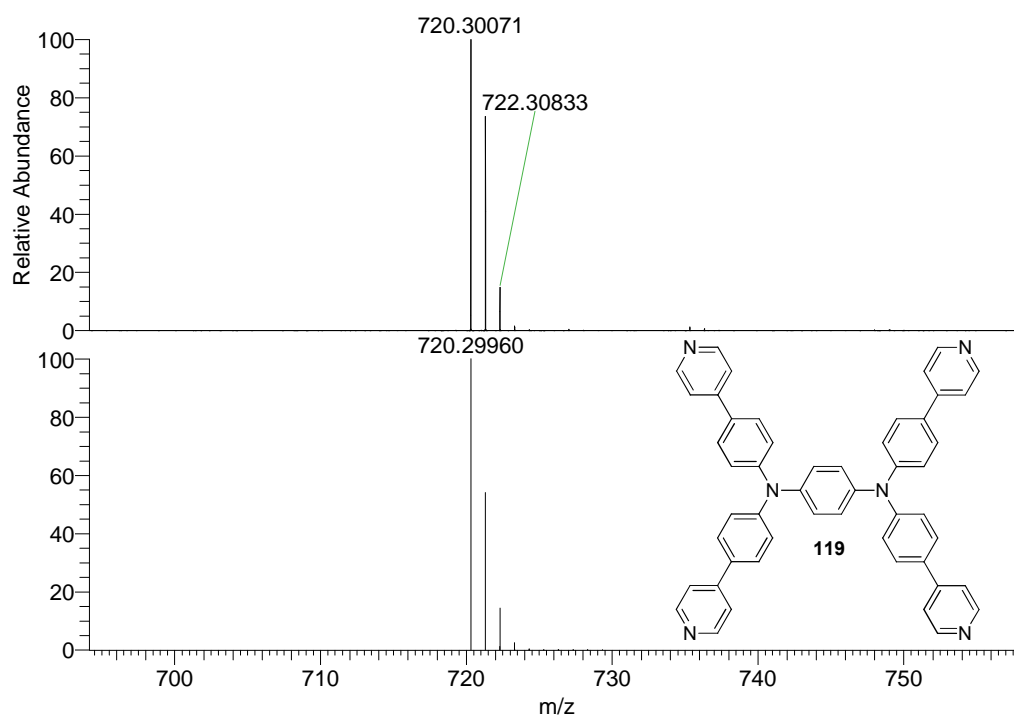
Příloha 6. EI-MS spektrum sloučeniny **50**.

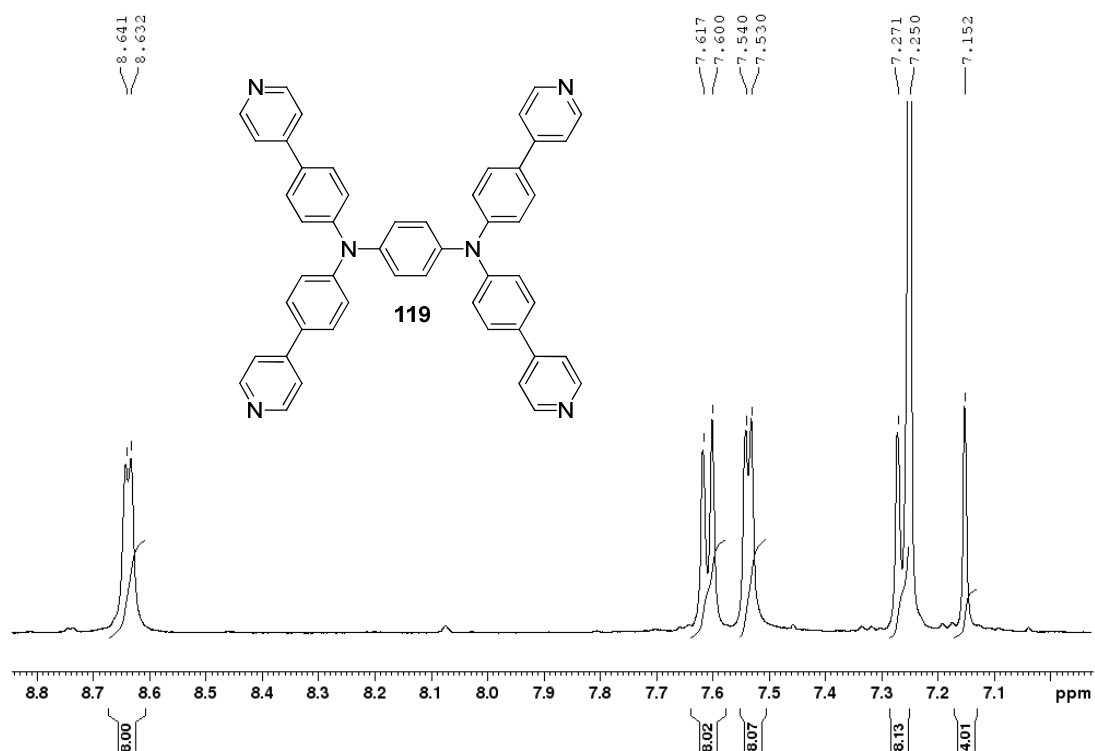
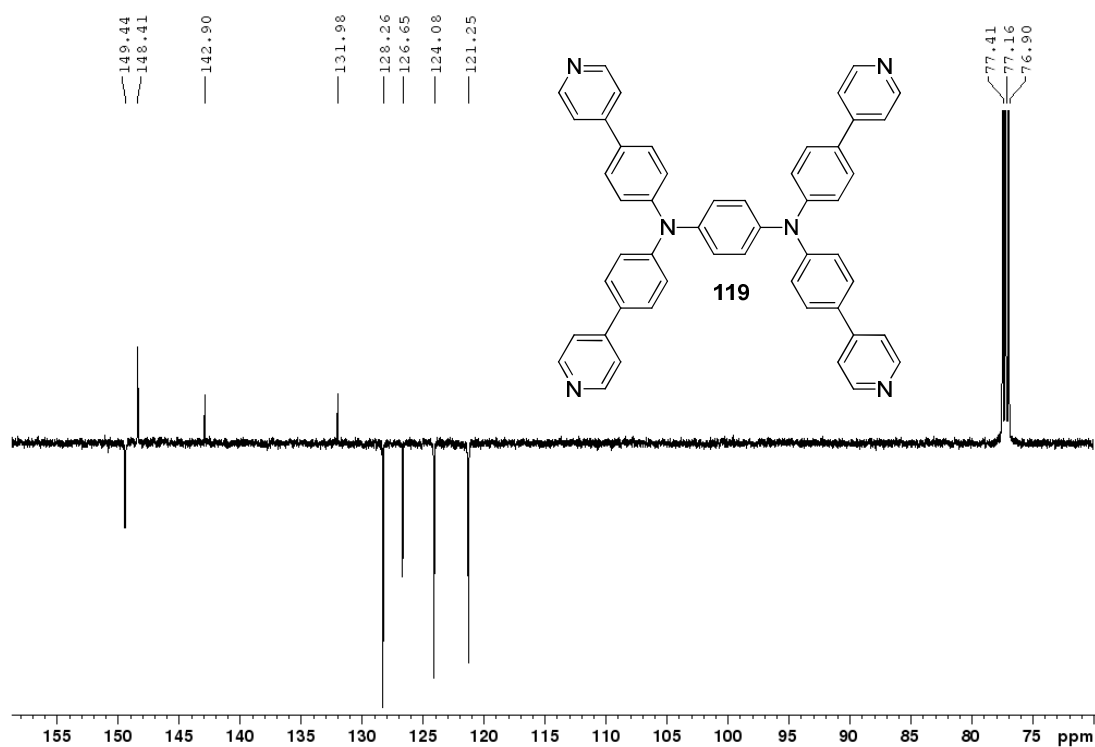
Příloha 7. $^1\text{H NMR}$ prekurzoru **50**.Příloha 8. EI-MS spektrum sloučeniny **115**.

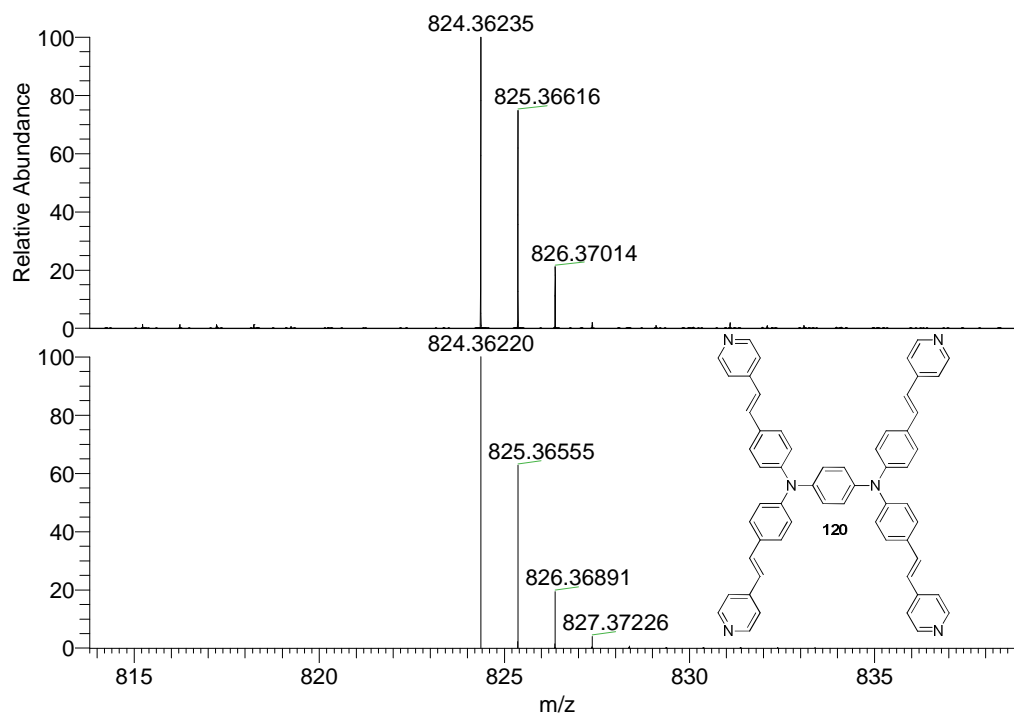
Příloha 9. $^1\text{H NMR}$ sloučeniny **115**.Příloha 10. EI-MS spektrum prekurzoru **116**.

Příloha 11. $^1\text{H NMR}$ spektrum látky **116**.Příloha 12. MALDI MS spektrum sloučeniny **117**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **112**, dolní spektrum je spektrum simulované pro $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_3$.

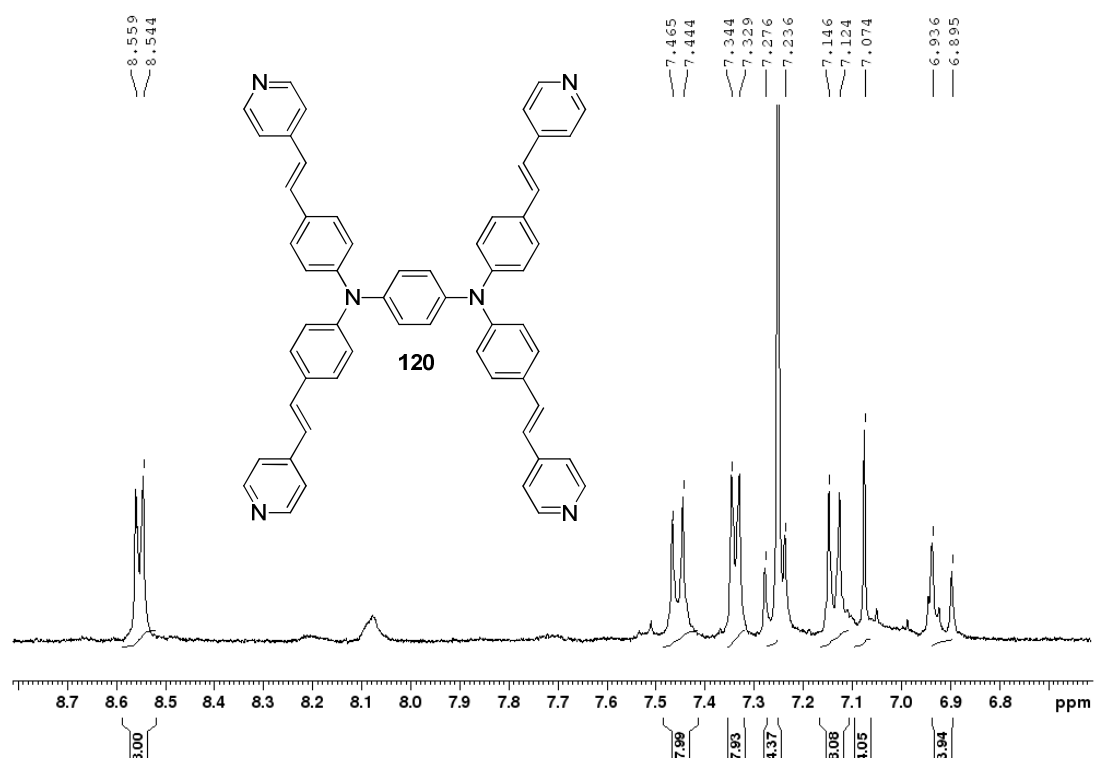
Příloha 13. ^1H NMR prekurzoru **117**.Příloha 14. MALDI MS spektrum sloučeniny **118**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **118**, dolní spektrum je spektrum simulované pro $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3$.

Příloha 15. ^1H NMR prekurzoru **118**.Příloha 16. MALDI MS spektrum chromoforu **119**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **119**, dolní spektrum je spektrum simulované pro $\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{N}_6$.

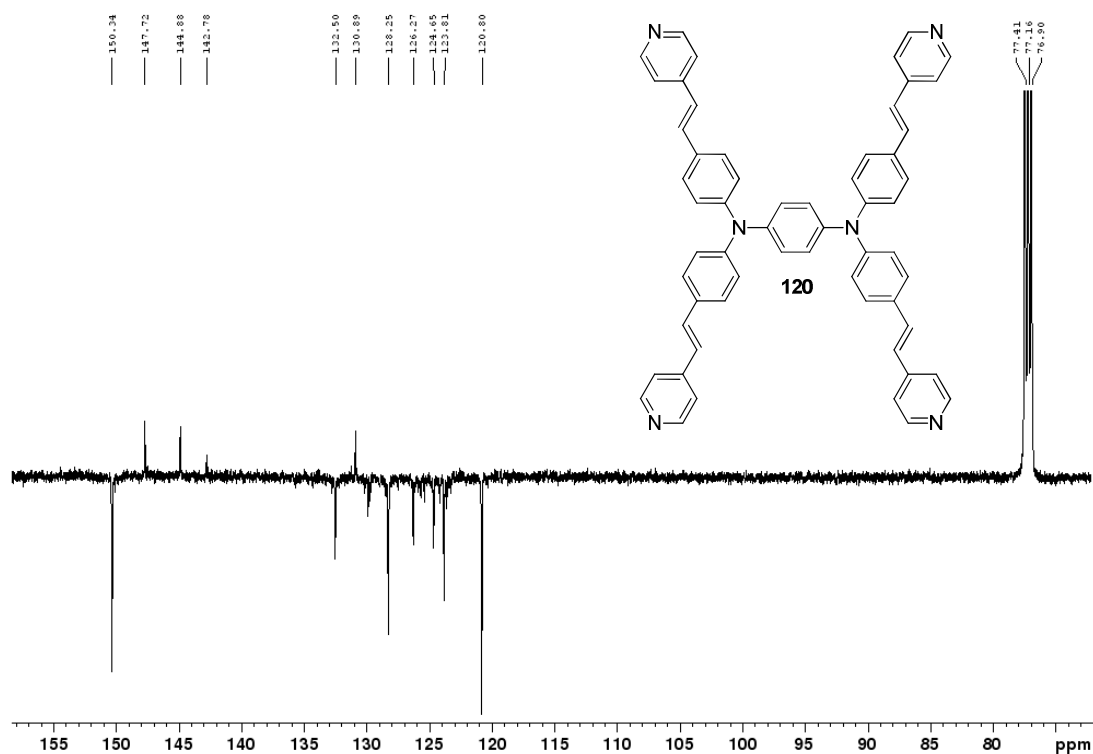
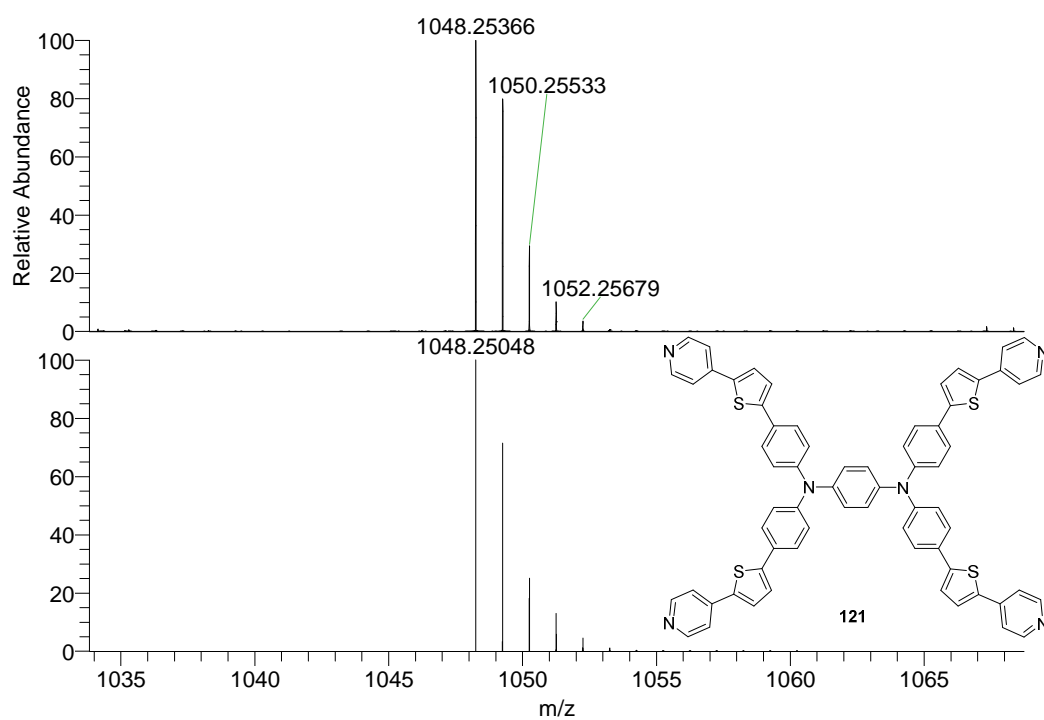
Příloha 17. ^1H NMR chromoforu **119**.Příloha 18. ^{13}C APT NMR chromoforu **119**.

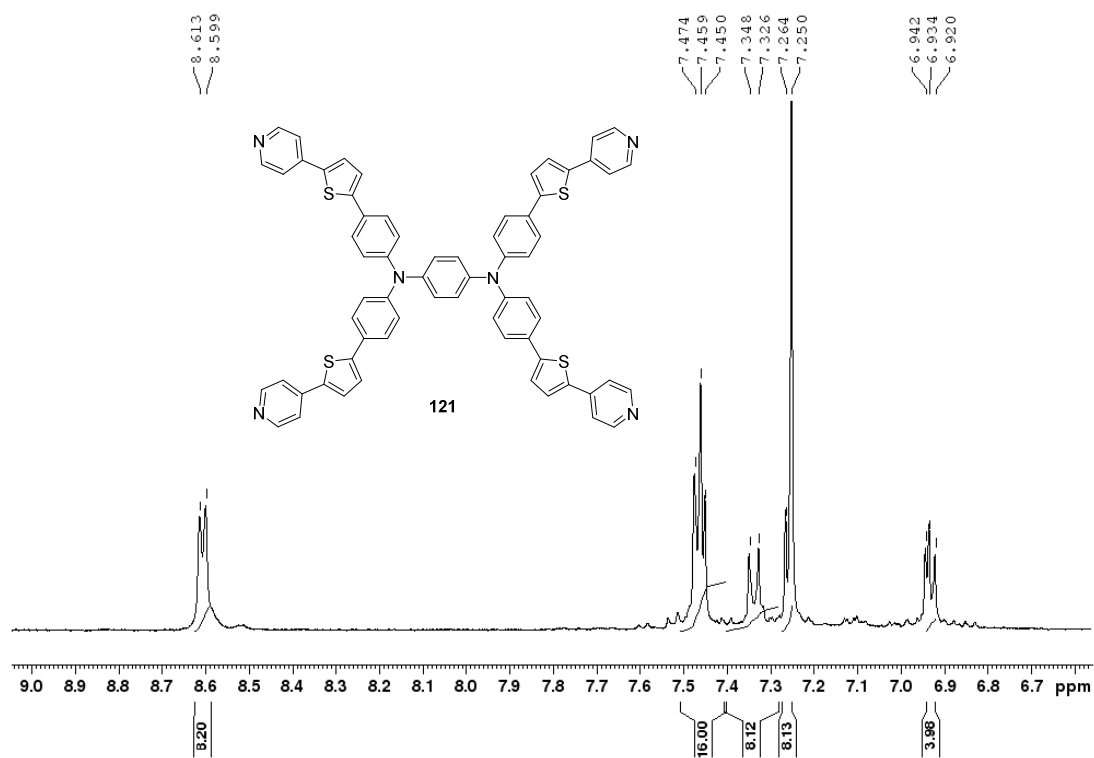
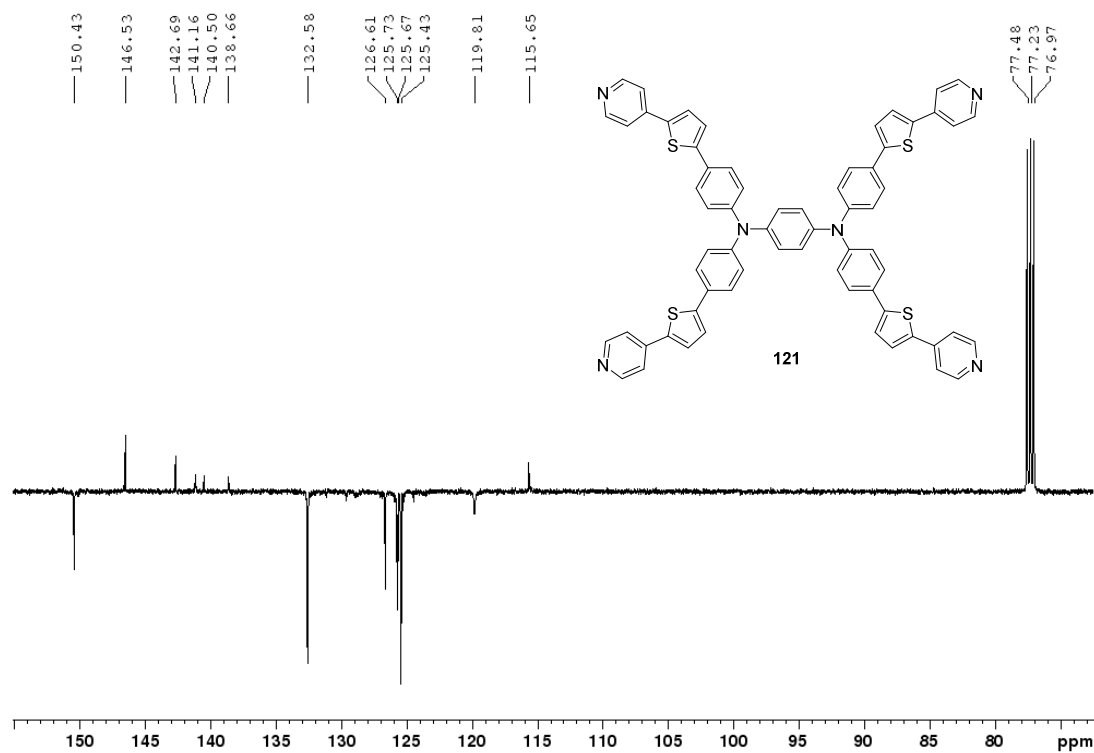


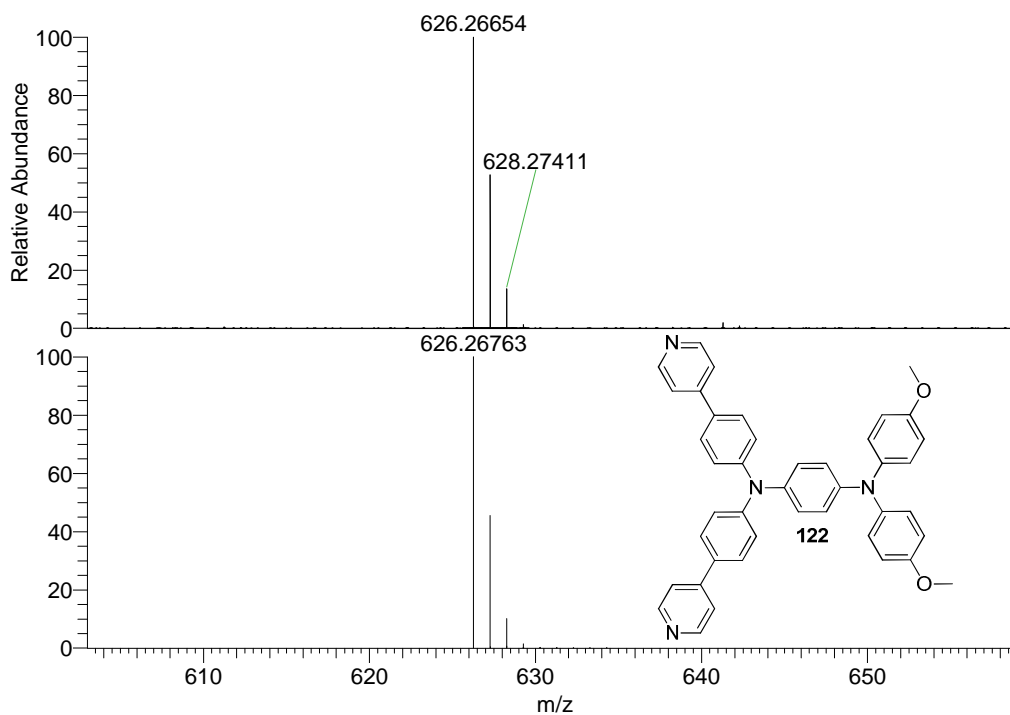
Příloha 19. MALDI MS spektrum chromoforu **120**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **120**, dolní spektrum je spektrum simulované pro $C_{58}H_{44}N_6$.



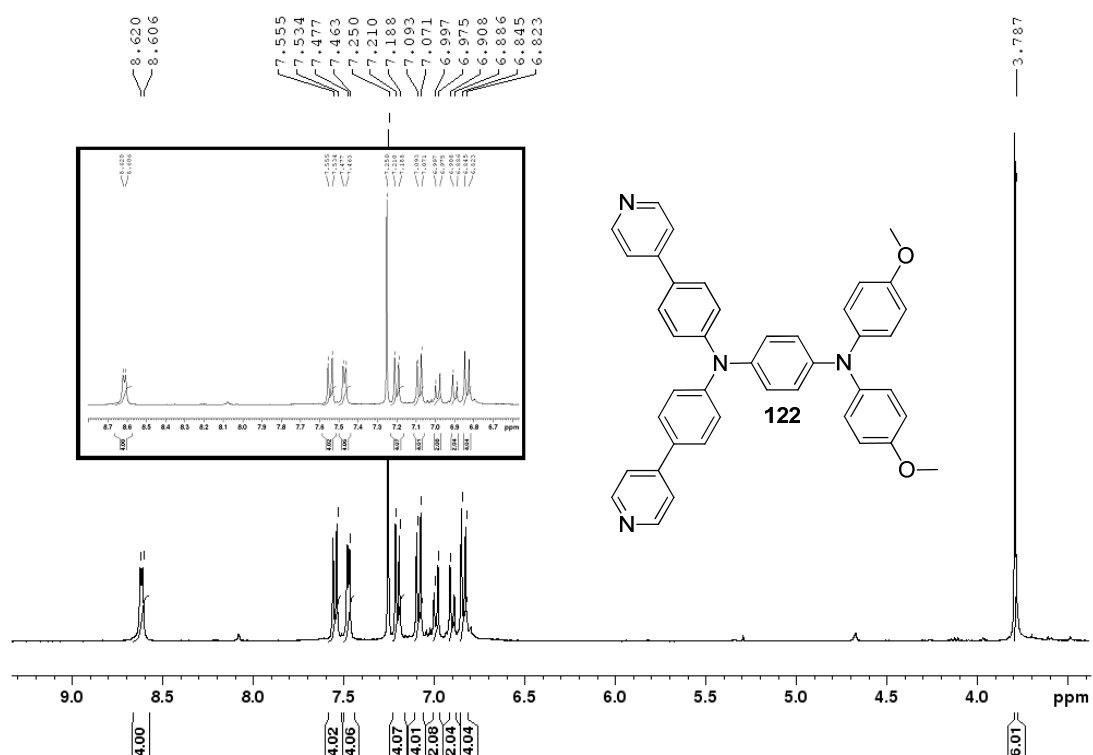
Příloha 20. 1H NMR chromoforu **120**.

Příloha 21. ^{13}C APT NMR chromoforu **120**.Příloha 22. MALDI MS spektrum chromoforu **121**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **121**, dolní spektrum je spektrum simulované pro $\text{C}_{66}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{S}_4$.

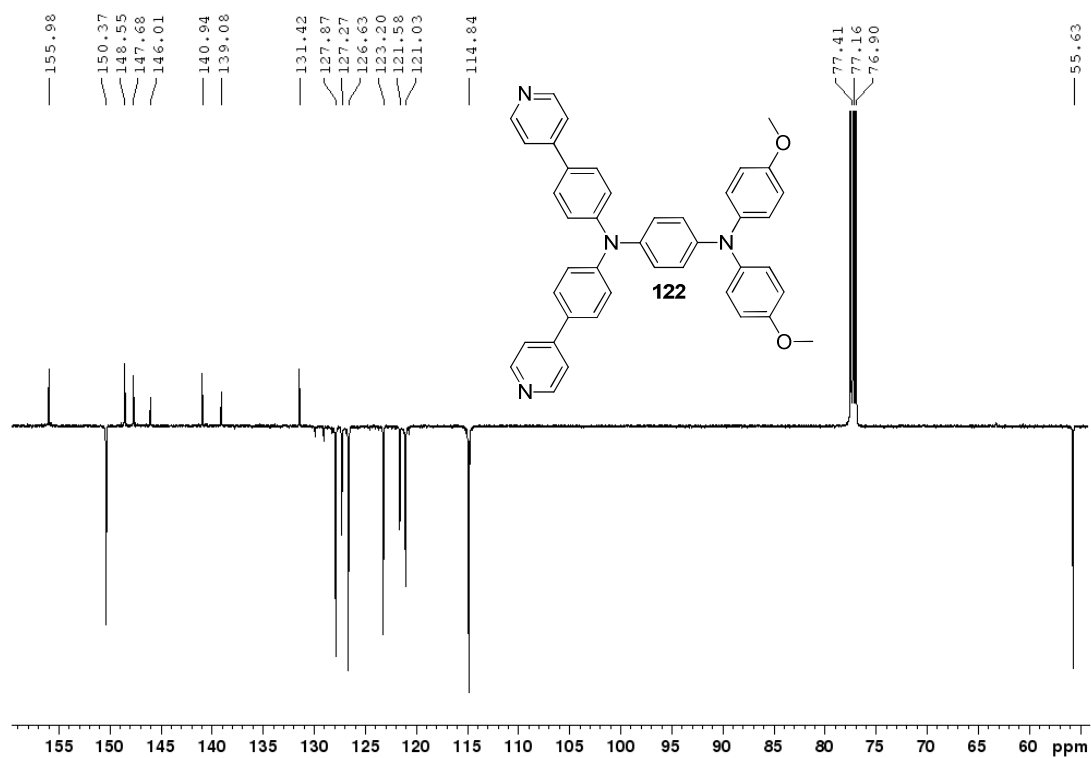
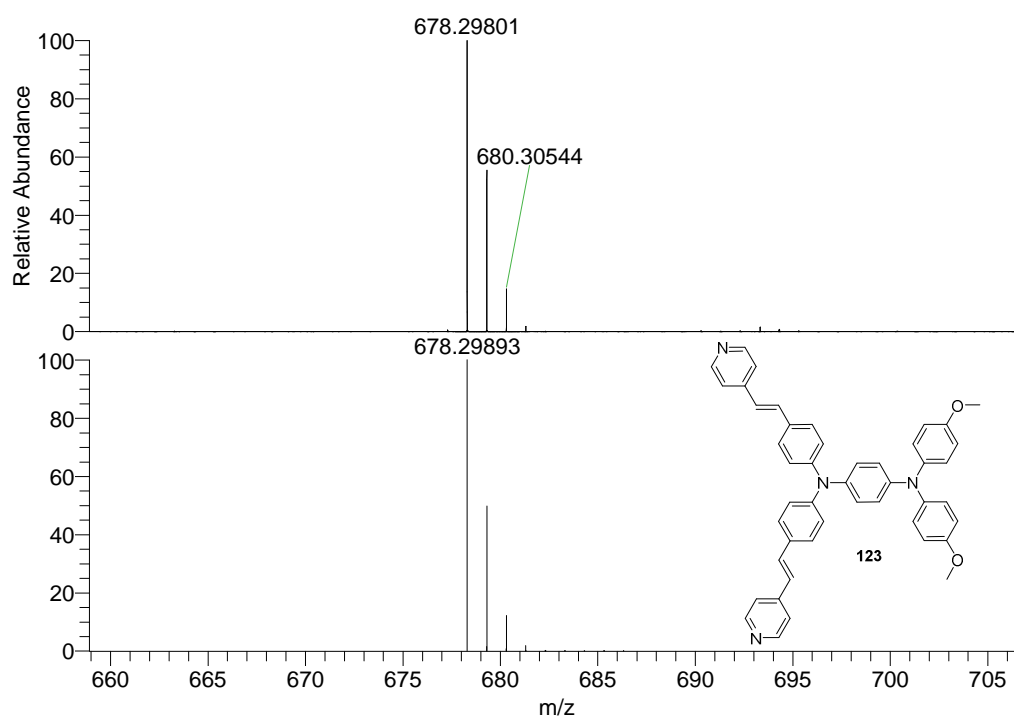
Příloha 23. ^1H NMR chromoforu **121**.Příloha 24. ^{13}C APT NMR chromoforu **121**.

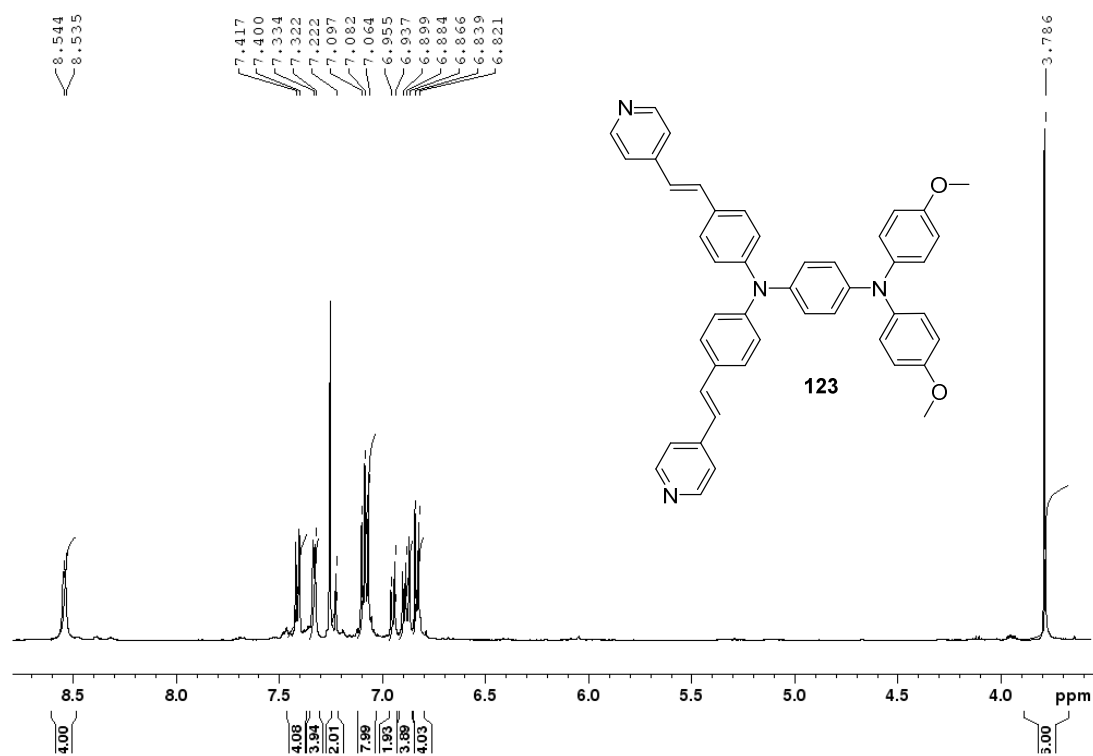
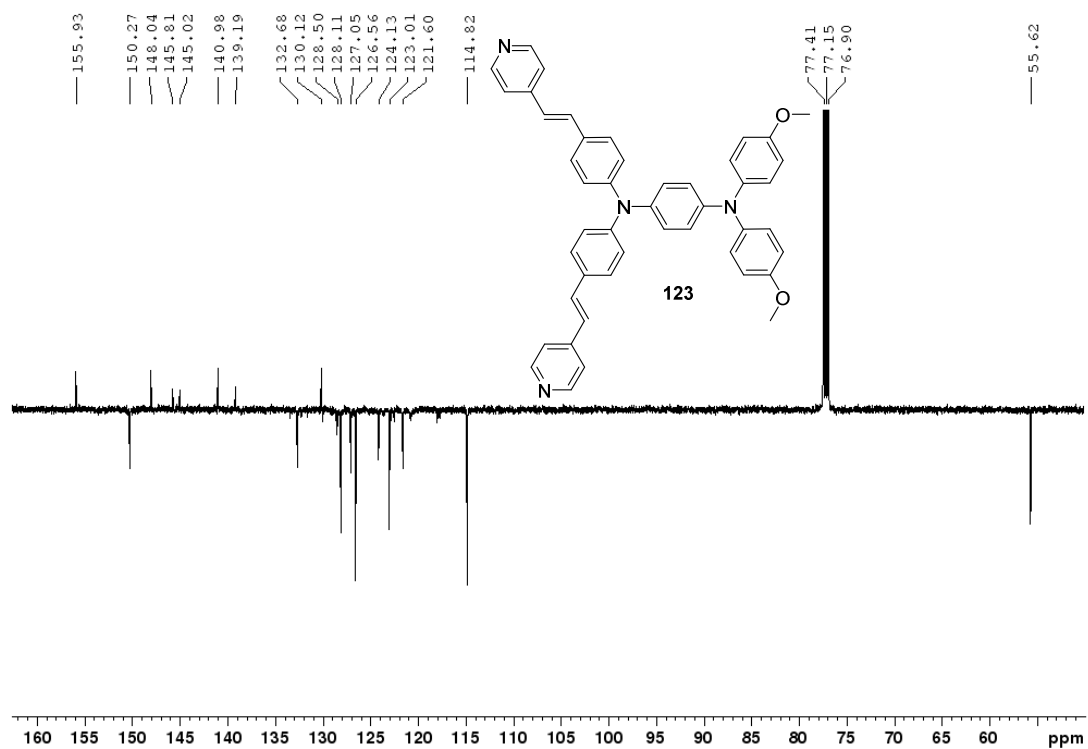


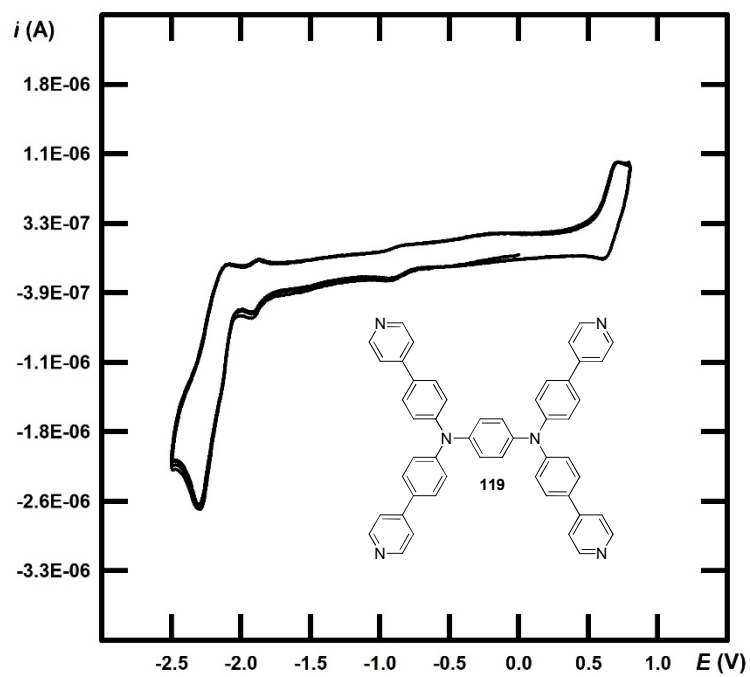
Příloha 25. MALDI MS spektrum chromoforu **122**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **122**, dolní spektrum je spektrum simulované pro $C_{42}H_{34}N_4O_2$.



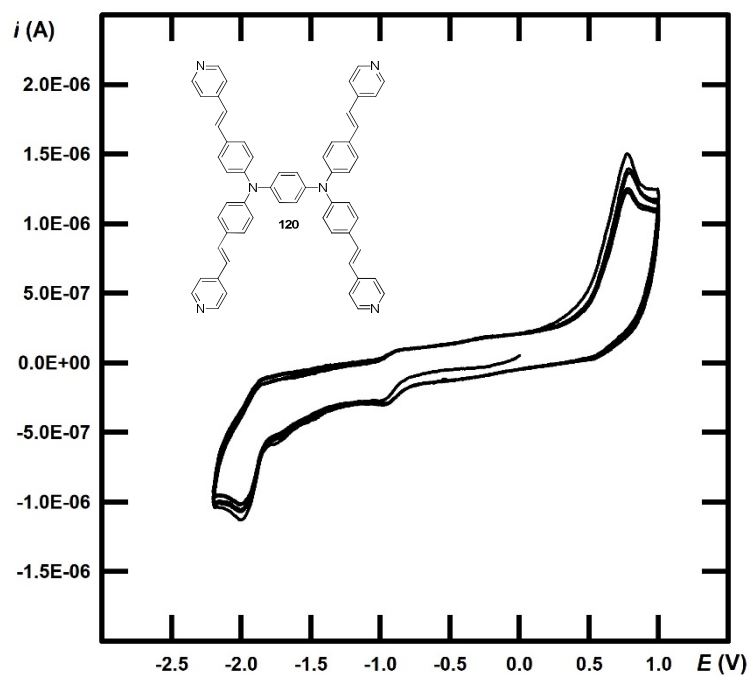
Příloha 26. 1H NMR chromoforu **122**.

Příloha 27. ¹³C APT NMR chromoforu **122**.Příloha 28. MALDI MS spektrum chromoforu **123**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **123**, dolní spektrum je spektrum simulované pro $C_{46}H_{38}N_4O_2$.

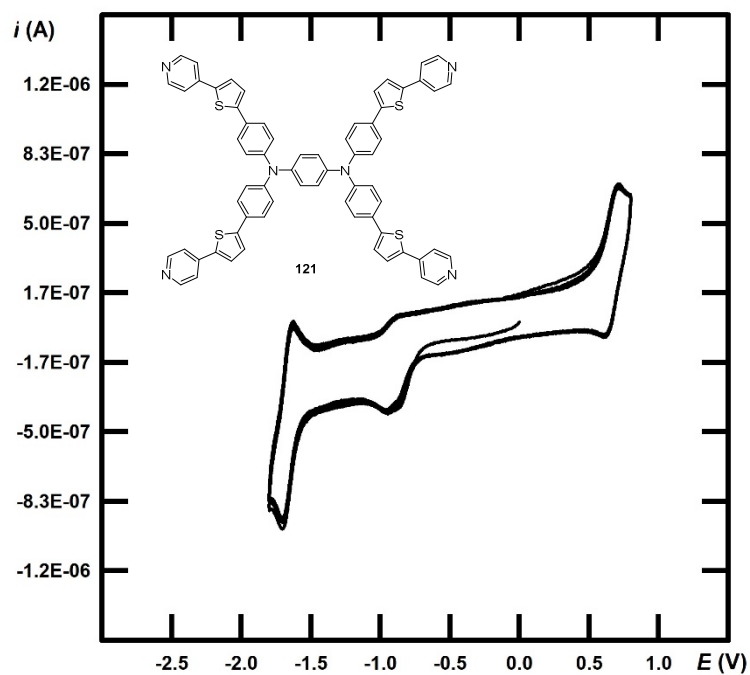
Příloha 29. ¹H NMR chromoforu **123**.Příloha 30. ¹³C APT NMR chromoforu **123**.



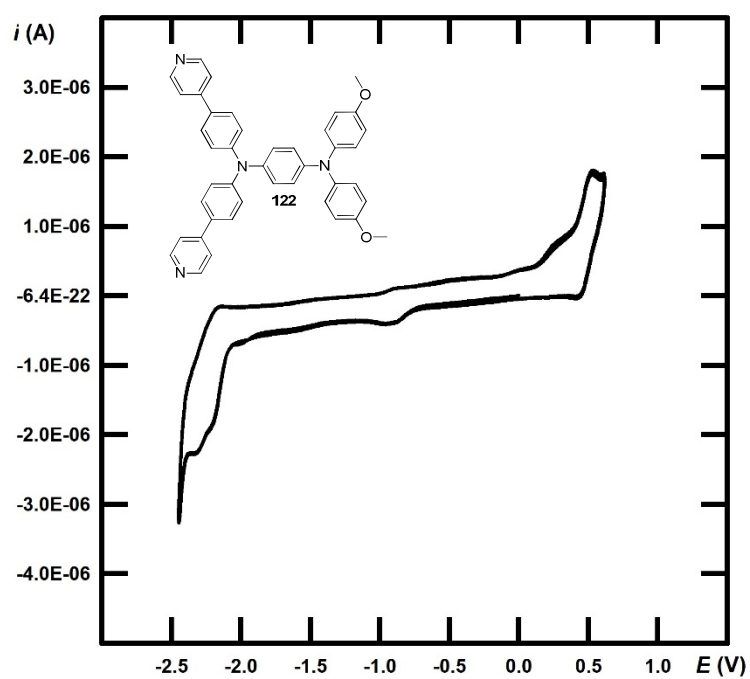
Příloha 31. Cyklický voltamogram chromoforu 119.



Příloha 32. Cyklický voltamogram chromoforu 120.



Příloha 33. Cyklický voltamogram chromoforu 121.



Příloha 34. Cyklický voltamogram chromoforu 122.

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Syntéza tetrapodálních π -konjugovaných systémů s centrální benzen-1,4-diaminovou jednotkou
Autor práce	Bc. Michal Krykorka
Obor	Organická chemie
Rok obhajoby	2019
Vedoucí práce	Ing. Jiří Tydlitát, Ph.D.
Anotace	<p>Byla provedena literární rešerše syntéz a využití látek s centrální benzen-1,4-diaminovou jednotkou, které byly různě modifikovány a substituovány. V teoretické části bylo pojednáno o π-konjugovaných systémech v push-pull uspořádání, dále byly probrány různé modifikace centrálních jednotek, vliv pyridinu na skelet molekuly, výčet pK_a látek s centrální benzen-1,4-diaminovou jednotkou a možnosti syntéz látek s benzen-1,4-diaminovou jednotkou. Literární rešerše syntéz cílových látek byla rozdělena do dvou kategorií, a to C-C cross-couplingové reakce (např. Suzukiho-Miyaurův cross-coupling, Sonogashirův cross-coupling, Heckův coupling atd.) a C-N cross-couplingové reakce (např. Ullmannův coupling, Buchwladova-Hartwigova reakce a C-N coupling na fluorovaných derivátech). V experimentální části byly popsány syntézy použitých prekurzorů, jakožto i cílových chromoforů obsahujících benzen-1,4-diaminovou jednotku. Látky byly charakterizovány sérií dostupných analytických metod (bod tání, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, GC-MS a HR-MALDI-MS spektrometrie atd.).</p>
Klíčová slova	Benzen-1,4-diamin, Suzuki-Miyaura, Ullmann, cross-coupling, push-pull chromofor