

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
*Ústav organickej chémie a technológie*

D–A a D–A–D' luminofóry s oxazaborínovým akceptorom

Bc. Diana Briestenská

Diplomová práca

2020

University of Pardubice  
Faculty of Chemical-Technology  
*Institute of Organic Chemistry and Technology*

D–A a D–A–D' luminophores having oxazaborine acceptor

Bc. Diana Briestenská

Master thesis

2020

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

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Diana Briestenská**  
Osobní číslo: **C18541**  
Studijní program: **N1407 Chemie**  
Studijní obor: **Organická chemie**  
Téma práce: **D-A a D-A-D' luminofory s oxazaborinovým akceptorem**  
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

### Zásady pro vypracování

1. Popište AIE efekt.
2. Proveďte literární rešerši o fluorescenčních oxazaborinech.
3. Připravte alespoň pět boron ketiminátů různě substituovaných donorními skupinami na dusíku a uhlíku C4 tak, aby splňovaly D-A a D-A-D' charakter.
4. Připravené sloučeniny charakterizujte dostupnými metodami.
5. Proveďte předběžný průzkum jejich luminiscenčních vlastností včetně AIE.
6. Získané výsledky vyhodnoťte a sepište závěrečnou zprávu.

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

Seznam doporučené literatury:  
Veškerá dostupná odborná literatura.

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

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

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

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

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prehlasujem:

Túto prácu som vypracovala samostatne. Všetky literárne pramene a informácie, ktoré som v práci využila, sú uvedené v zozname použitej literatúry.

Bola som zoznámená s tým, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Zb., autorský zákon, hlavne zo skutočností, že Univerzita Pardubice má právo na uzatvorenie licenčnej zmluvy o použití tejto práce ako školského diela podľa § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tým, že pokiaľ dôjde k použitiu tejto práce mnou alebo bude poskytnutá licencia o použití inému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávnená odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, ktoré na vytvorení diela vynaložila, a to podľa okolností až do ich skutočnej výšky.

Beriem na vedomie, že v súlade s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o zmene a doplnení ďalších zákonov (zákon o vysokých školách), v znení neskorších predpisov, a smernicou Univerzity Pardubice č. 7/2019, bude práca zverejnená v Univerzitnej knižnici a prostredníctvom Digitálnej knižnice Univerzity Pardubice.

V Pardubiciach dňa 1. 7. 2020

Bc. Diana Briestenská

## **Pod'akovanie**

Rada by som poďakovala v prvom rade svojmu vedúcemu diplomovej práce, doc. Ing. Petrovi Šimůnkovi, Ph.D., za odborné vedenie mojej práce, za pomoc a rady pri spracovaní diplomovej práce, vytvorenie príjemného prostredia v laboratóriu a množstvo znalostí a zručností, ktoré mi v priebehu všetkých rokov práce pod jeho vedením odovzdal. V neposlednom rade mu ďakujem, že mi bol zároveň priateľom a oporou v tých najťažších chvíľach.

Pod'akovanie tiež patrí kolektívu ÚOCHT, ktorý mi pomohol s charakterizáciou a celkovo vytváral príjemné prostredie pre prácu.

Ďalej by som chcela poďakovať svojej mamine a priateľovi, za podporu, lásku a trpezlivosť, ktorou mi dodávali silu zvládať všetky prekážky počas štúdia.

Zároveň chcem touto cestou uctiť pamiatku svojho otca, ktorý minulý rok náhle odišiel k večnému odpočinku. Touto cestou by som mu chcela vyjadriť obrovskú vďaku za lásku, podporu a tiež čas, ktorý mi venoval, ale predovšetkým mu ďakujem za to, že vo mňa veril v každom smere a nikdy o mne nepochyboval. Bol a vždy bude pre mňa tým najväčším vzorom.

## **ANOTÁCIA**

Predkladaná diplomová práca sa v teoretickej časti zaoberá AIE/ACQ efektom. V úvode práce sú vysvetlené základné princípy a podmienky uplatnenia AIE efektu, spolu s technologickými aplikáciami zlúčenín, ktoré vykazujú fluorescenciu v pevnom stave. Ďalšia časť práce je zameraná na fluorescenčné oxazaboríny a ich delenie. Predmetom experimentálnej časti je príprava rôzne substituovaných oxazaborínov tak, aby spĺňali D–A a D–A–D' charakter. Bolo tak pripravených šesť oxazaborínov s BF<sub>2</sub> fragmentom, substituovaných methoxy skupinou v rôznych polohách. Zlúčeniny boli charakterizované pomocou NMR spektroskopie, hmotnostnou spektrometriou s vysokým rozlíšením a UV/Vis spektroskopiou. Pre lepšiu predstavu o elektronických vlastnostiach boli pripravené oxazaboríny študované pomocou elektrochemických metód a taktiež kvantovochemických výpočtov. Ďalej boli zmerané fluorescenčné spektrá a u dvoch zlúčenín bola vykonaná štruktúrna analýza v kryštáli.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

ACQ/AIE efekt, fluorescencia, luminofóry, oxazaboríny, heterocykly bóru

## **NÁZOV**

D–A a D–A–D' luminofóry s oxazaborínovým akceptorom

## **ANNOTATION**

This master thesis deals with the AIE/ACQ effect. The introduction explains the basic principles and conditions of application of the AIE effect, together with the technological applications of compounds showing fluorescence in the solid state. The next part of the work is focused on fluorescent oxazaborines and their division. The subject of the experimental part is the preparation of variously substituted oxazaborines so that they meet the D–A and D–A–D' character. Thus, six oxazaborines with a BF<sub>2</sub> fragment substituted with a methoxy group at different positions were prepared. The compounds were characterized by NMR spectroscopy, high resolution mass spectrometry and UV/Vis spectroscopy. For a better idea of the electronic properties, the prepared oxazaborines were studied using electrochemical methods and quantum-chemical calculations. Next, the fluorescence spectra were measured and the two compounds were studied by X-ray crystallography.

## **KEYWORDS**

ACQ/AIE effect, fluorescence, luminophores, oxazaborines, boron heterocycles

## **TITLE**

D–A a D–A–D' luminophores having oxazaborine acceptor



## Zoznam skratiek

ACQ = zahasenie spôsobné agregáciou (aggregation caused quenching)

AIE = agregáciou vyvolaná emisía (aggregation-induced emission)

RIM = obmedzenie intramolekulárneho pohybu (restriction of intramolecular motion)

RIR = obmedzenie intramolekulárnej rotácie (restriction of intramolecular rotation)

RIV = obmedzenie intramolekulárnej vibrácie (restriction of intramolecular vibration)

ISC = medzisystémový prechod (intersystem crossing)

RISC = reverzný intersystémový prechod (reverse intersystem crossing)

OFET = organické pol'om riadené tranzistory

OLED = organické svetlo emitujúce diódy

LC = tekuté kryštály (liquid crystals)

LELC = kvapalnú svetlo emitujúce kryštály

TPE = tetrafenylethylén

TPA = trifenylamín

HPS = hexafenylsilol

THBA = 10,10',11,11'-tetrahydro-5,5'-bidibenzo[a,d][7]annulenylden

DDPD = *N,N*-dicyklohexyl-1,7-dibrom-3,4,9,10-perylentetrakarboxdiimide

TADF = tepelne aktivovaná oneskorená fluorescencia (thermally activated delayed fluorescence)

AIDF = agregáciou zosilnená oneskorená fluorescencia (aggregation-induced delayed fluorescence)

AIEE = agregáciou indukovaná zvýšená intenzita fluorescencie (aggregation induced emission enhancement)

ICT = intramolekulárny prenos náboja (intramolecular charge transfer)

SOC = spinová orbitálna väzba (spin orbit coupling)

ECL = elektrogenerovaná chemiluminiscencia (electrogenerated chemiluminescence)

HOMO = najvyšší obsadený molekulový orbitál

LUMO = najnižší neobsadený molekulový orbitál

CC = cross coupling

DME = dimethoxyethán

PTSA = *p*-toluensulfonová kyselina

TEA = triethylamín

EDC = 1,2-dichlórethán

DCM = dichlórmethán

DMF = dimethylformamid

THF = tetrahydrofurán

# OBSAH

<b>1</b>	<b>TEORETICKÁ ČASŤ</b>	14
1.1	ACQ a AIE efekty	14
1.1.1	Mechanizmus pôsobenia	14
1.1.2	Obmedzenie intramolekulárneho pohybu	15
1.1.3	Technologické aplikácie	17
1.1.3.1	Organické svetlo emitujúce diódy (OLED)	17
1.1.3.2	Kvapalné svetlo emitujúce kryštály (LELC)	20
1.1.3.3	Luminiscenčné senzory	21
1.1.3.4	Mechanoluminiscencia	22
1.2	Heterocyklické zlúčeniny bóru	24
1.2.1	Rozdelenie bórových heterocyklov	24
1.2.1.1	Oxazaboríny typu A	28
1.2.1.2	Oxazaboríny typu B	33
1.2.1.3	Oxazaboríny typu C	45
1.2.1.4	Oxazaboríny typu D	48
1.2.2	Štruktúra boron ketiminátov	49
1.2.3	Luminiscenčné vlastnosti boron ketiminátov	50
<b>2</b>	<b>EXPERIMENTÁLNA ČASŤ</b>	53
2.1	Použitá zariadenia a analýzy	53
2.2	Syntézy jednotlivých zlúčenín	55
2.2.1	Postup prípravy 2',4'-dimethoxybifenyl-2-amínu	55
2.2.2	Postup prípravy methyl-3,5-dimethoxybenzoátu	56
2.2.3	Postup prípravy 1-(3,5-dimethoxyfenyl)bután-1,3-diónu	57
2.2.4	Všeobecný postup prípravy enaminónov <b>3</b>	58
2.2.5	Všeobecný postup prípravy oxazaborínov <b>4</b>	63
2.3	Oxazaboríny pripravené v bakalárskej práci	69
<b>3</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSIA</b>	71
3.1	Syntéza	71
3.1.1	Syntéza enaminónov	71
3.1.2	Syntéza oxazaborínov	72
3.2	UV/Vis spektrá	73

3.3	Štruktúrna analýza v kryštáli.....	76
3.3.1	Popis kryštálovej štruktúry <b>4a</b> .....	76
3.3.2	Popis kryštálovej štruktúry <b>4h</b> .....	78
3.4	Teoretické štúdie .....	80
3.5	Agregáciou indukovaná emisia .....	83
3.6	Luminiscencia v pevnej fáze.....	86
3.7	NMR Štúdium štruktúry oxazaborínov .....	87
3.8	Elektrochemické štúdie .....	91
<b>4</b>	<b>ZÁVER</b> .....	<b>93</b>
<b>5</b>	<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY</b> .....	<b>94</b>

## ÚVOD

Luminiscenčné materiály sa intenzívne študovali po desaťročia, vďaka ich širokému využitiu v rôznych oblastiach. Tradičný výskum luminogénnych materiálov sa vo väčšine prípadov týkal izolovaných molekúl v zriedenom roztoku, ktoré vykazovali silnú fluorescenciu. Ukázalo sa však, že emisie mnohých konvenčných farbív sa zahasia pri prechode z roztoku do pevného stavu v dôsledku pôsobenia ACQ efektu. S rastúcou koncentráciou fluorofóru dochádza k tzv. koncentračnému zahaseniu, z dôvodu agregácie chromofóru a takýto fluorofór v pevnom stave už nie je schopný fluorescencie, prípadne je jeho fluorescencia silne potlačená. ACQ efekt výrazne obmedzil praktické aplikácie organických luminofórov. Toto fotofyzikálne správanie bolo ignorované až do objavenia javu nazývaného AIE efekt, v roku 2001.<sup>[1,2]</sup>

Agregáciou vyvolaná emisia predstavuje abnormálny jav, kedy luminogény vykazujú slabú alebo zanedbateľnú emisiu v zriedených roztokoch, ale intenzívne emitujú vo forme agregátov alebo pevnom stave. Ide o presný opak bežného ACQ účinku. Organické farbivá, ktoré emitujú fluorescenciu v pevnom stave sú veľmi žiaduce vo vývoji v mnohých dôležitých oblastiach ako diódy (OLED), snímače, bioimaging, chemosenzory a vykazujú jedinečné výhody ako napríklad vysoký kvantový výtťažok a vysoká fotostabilita.<sup>[1]</sup>

Jedným z nevyhnutných predpokladov pri navrhovaní AIEgénov je zavedenie objemných substituentov a tým obmedzenie intramolekulárnych pohybov (RIM), ktoré zahŕňa obmedzenie intramolekulárnej rotácie (RIR) a obmedzenie intramolekulárnych vibrácií (RIV).<sup>[3]</sup>

# 1 TEORETICKÁ ČASŤ

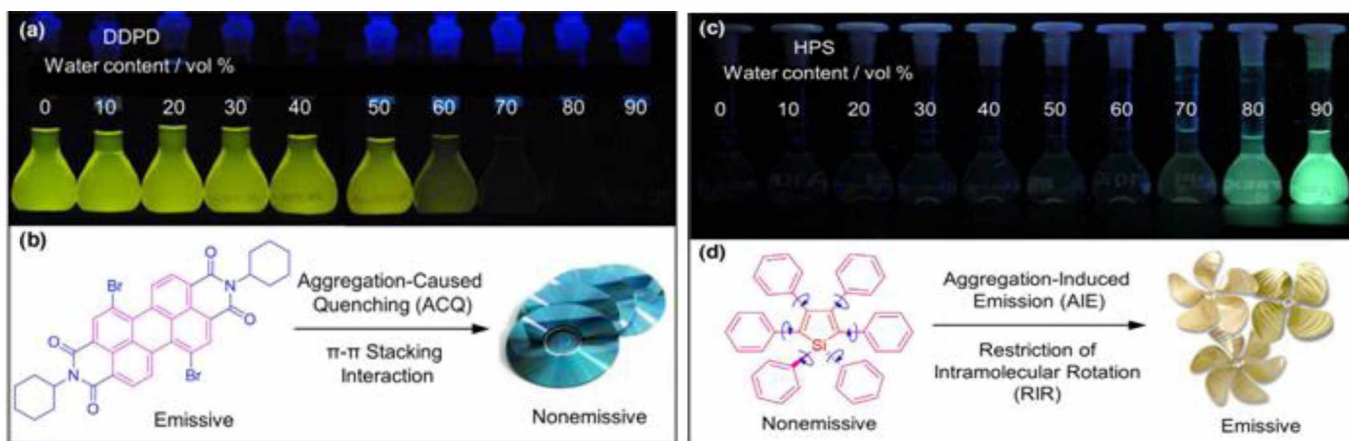
## 1.1 ACQ a AIE efekty

### 1.1.1 Mechanizmus pôsobenia

Základné experimenty a výskumy týkajúce sa organickej luminiscencie sa obvykle uskutočňovali v zriedených roztokoch, kde veľké množstvo molekúl rozpúšťadla bráni intermolekulárnym interakciám medzi molekulami luminofórov. Použitie zriedených roztokov spôsobuje radu problémov, napríklad emisie zriedených roztokov sú často krát slabé čo spôsobuje slabú citlivosť v rámci fluorescenčného systému v biologických testoch. Ďalší problém predstavuje, že malé množstvo molekúl farbiva v zriedených roztokoch môže byť rýchlo odfarbené, keď sa ako zdroj excitačného svetla použije tvrdý laserový lúč.<sup>[4]</sup> V bežnom živote sa preto v rade aplikácií vyžaduje použitie luminofóru v pevnom stave, a to napríklad vo forme tenkých filmov v organických svetlo emitujúcich diódach alebo organických polom riadených tranzistoroch (OFET).<sup>[1,4]</sup>

Zlúčeniny majú tendenciu vo vodných roztokoch vytvárať agregáty, vďaka vysokej hydrofóbnosti ich emitujúcich centier (často aromatické kruhy). Agregácia chromofóru má vo všeobecnosti dva účinky na luminiscenčné procesy a to zahasenie vyvolané agregáciou alebo emisia vyvolaná agregáciou, pričom tieto dva účinky idú diametrálne proti sebe. Ktorý účinok bude prevládať v danom konkrétnom systéme závisí od chromofórovej štruktúry a vzájomných interakcií.<sup>[1]</sup>

*N,N*-dicyklohexyl-1,7-dibrom-3,4,9,10-perylentetrakarboxdiimid (DDPD), je typický luminofór ACQ (**Obrázok 1**, vľavo) a vykazuje silnú luminiscenciu v roztoku THF. Po pridaní zlého rozpúšťadla, napr. vody sa jeho emisia oslabí. Pri dosiahnutí koncentrácie asi 60 obj. % je emisia výrazne utlmená a pri dosiahnutí koncentrácie 90 obj. % je jeho emisia úplne zhasená. Molekuly DDPD sú hydrofóbne a v prítomnosti vody majú tendenciu vytvárať agregáty. Rovinná polycyklická aromatická štruktúra DDPD uprednostňuje tvorbu excimérov, ktoré vytvárajú usporiadané alebo náhodné štruktúry so silnými  $\pi$ - $\pi$  interakciami. Excitované stavy agregátov sa často rozpadajú neradiačnými cestami, ktoré sú známe ako zahasenie spôsobené agregáciou.<sup>[5,6]</sup>



**Obrázok 1:** ACQ vs AIE efekt

Prevzaté z literatúry<sup>[5]</sup>

Naopak AIE efekt v luminiscenčnom procese znamená, že tvorba agregátov spôsobuje emisiu svetla. Hexafenylsilol (HPS) (**Obrázok 1**, vpravo) je typickým príkladom AIEgénu; nevykazuje luminiscenciu pokiaľ je rozpustený v dobrom rozpúšťadle (napríklad THF), ale intenzívne emituje žiarenie, keď sú jeho molekuly agregované v zlom rozpúšťadle (napríklad zmes THF a veľké množstvo vody). Na rozdiel od ACQ luminofórov má HPS skrútenú konformáciu, ktorá bráni  $\pi$ - $\pi$  interakcií medzi molekulami AIEgénu a tým aj tvorbe excimérov.<sup>[5,6]</sup>

### 1.1.2 Obmedzenie intramolekulárneho pohybu

Otázkou je prečo môže agregácia zintenzívniť emisiu AIEgénov. Základnou predstavou je, že akýkoľvek molekulárny pohyb (rotácia, vibrácia, atď.) spotrebováva energiu. Šesť fenylových kruhov v HPS sa môže dynamicky otáčať proti jadru silolu. V zriedených roztokoch je prítomná intramolekulárna rotácia, ktorá spotrebúva energiu excitovaného stavu prostredníctvom neradiačnej relaxácie. Výsledkom takéhoto pôsobenia je zahasenie fluorescence HPS. V agregovanom stave je však táto rotácia obmedzená, čím dôjde k zablokovaniu neradiačnej relaxačnej cesty. Medzi susednými molekulami zároveň existujú silné intermolekulárne interakcie typu C-H $\cdots$  $\pi$ . Tieto nekovalentné interakcie pomáhajú udržať molekuly AIEgénu spolu, stabilizujú zhluky kryštálov a obmedzujú rotačný pohyb fenylových kruhov.<sup>[2]</sup>

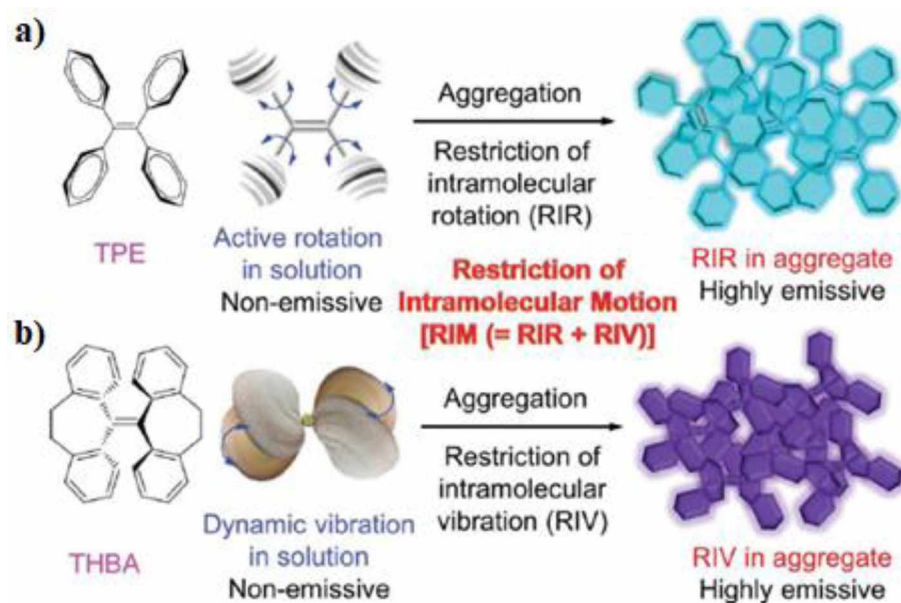
Vo všeobecnosti platí, že AIE efekt vzniká obmedzením intramolekulárneho pohybu (RIM), ktorý zahŕňa obmedzenie intramolekulárnych rotácií (RIR) a vibrácií (RIV).

V molekule HPS je nepohyblivé jadro silolu-stator, substituované šiestimi fenylovými kruhmi-rotory. Vzhľadom na sterický odpor medzi susednými fenylovými skupinami má molekula HPS skrútenú konformáciu, ktorá zabraňuje silným  $\pi$  interakciám. V roztoku podliehajú fenylové kruhy po excitácii aktívnym intramolekulárnym rotačným pohybom proti statoru. HPS a molekuly tohto typu napr. tetrafenylethylén (TPE) (**Obrázok 2-a**), preto v roztoku uvoľňujú prebytočnú energiu prostredníctvom voľne rotujúcich fenylov nežiarivo, zatiaľ čo v agregovanej forme je táto rotácia obmedzená a tým je zvýšená pravdepodobnosť žiarového uvoľnenia prebytočnej energie. V tomto prípade je za AIE účinok HPS zodpovedný mechanizmus RIR.<sup>[2,3]</sup>

Mechanizmus RIR bol overený radou kontrolných experimentov, navrhnutých tak, aby dochádzalo k manipuláciám s intramolekulárnymi rotáciami. Jedným z príkladov takýchto experimentov bolo skúmanie vplyvu viskozity, kedy silnejšie emisie pre AIEgény sa očakávali vo viskóznejších médiách, pretože vysoká viskozita by mala spomaliť intramolekulárne rotácie, čo bolo v neposlednom rade potvrdené. Ďalší experiment predstavovalo skúmanie vplyvu zmeny teploty. Meraním dynamických NMR experimentov bolo potvrdené, že klesajúca teplota taktiež bráni intramolekulárnym rotáciám čo vedie k zvýšeniu intenzity emisie žiarenia.<sup>[2]</sup>

S postupujúcou štúdiou AIE boli objavené aj nové AIEgény, ktorých luminiscenčné procesy sa nedajú vysvetliť mechanizmom RIR. Molekula 10,10',11,11'-tetrahydro-5,5'-bidibenzo[a,d][7]annulenyliđenu (THBA) (**Obrázok 2-b**), je typickým príkladom. Nemá skupiny, ktoré by mohli voľne rotovať, pretože fenylskupiny sú navzájom viazané uhlíkatými mostíkmi. Aj napriek tejto skutočnosti, molekula THBA vykazuje AIE aktivitu: nevykazuje žiadnu emisiu v roztoku, ale vo forme agregátov vykazuje silné luminiscenčné vlastnosti. Štúdiom štruktúry molekuly THBA bolo zistené, že flexibilita ethylénových mostíkov umožňuje sa molekule v roztoku dynamicky ohýbať a vibrovať čím dôjde k uvoľneniu nadbytočnej energie. V prípade zhlukovaniu molekúl do agregátov je priestor pre ohyby a vibrácie obmedzený, čoho výsledkom je uvoľnenie energie vo forme žiarenia. Na základe toho sa predpokladá, že RIV podobne ako RIR, spotrebúva nadbytočnú energiu a je zodpovedný za AIE efekt THBA.<sup>[3]</sup>





**Obrázok 2:** RIR vs. RIV mechanizmus

- a) uplatnenie mechanizmu RIR v molekule TPE
- b) uplatnenie mechanizmu RIV v molekule THBA

Prevzaté z literatúry<sup>[3]</sup>

### 1.1.3 Technologické aplikácie

Technologické aplikácie luminiscenčných materiálov sú často realizované v pevnom stave, ako tenké vrstvy, čo motivovalo výskum k rozvoju nových efektívnych tuhých žiarivcov. Generovanie materiálov AIE poskytuje novú platformu pre doteraz nemožné technologické inovácie. V posledných desiatich rokoch našli AIE materiály širokú škálu uplatnenia v špičkových aplikáciách popísaných v nasledujúcich podkapitolách.<sup>[6]</sup>

#### 1.1.3.1 Organické svetlo emitujúce diódy (OLED)

Vďaka veľkým výhodám využitia v praktických aplikáciách si organické svetlo emitujúce diódy pritiahli veľkú pozornosť. OLED predstavuje výberové zariadenie v oblasti optických displejov, najmä v telefónoch a televízoroch. Väčšina OLED je vyrábaná ako dopingový systém typu „hostiteľ-host“ pre dosiahnutie zmiernenia účinku ACQ. Tento prístup vedie zároveň k zložitému výrobnému procesu a vysokým nákladom. Spomenuté problémy je možné vyriešiť použitím AIEgénov. V priebehu niekoľkých rokov sa podarilo pripraviť OLED na báze AIE vykazujúcich emisiu od modrej až po červenú. Napriek

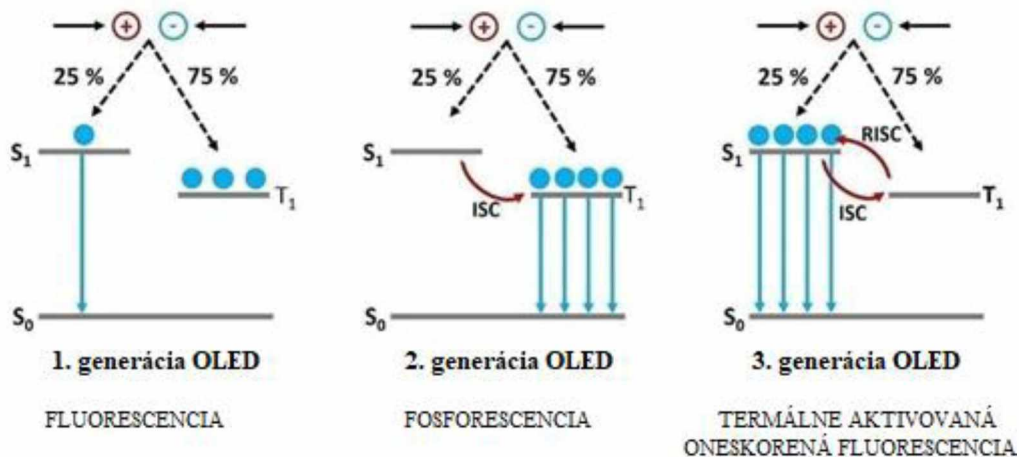
veľkému úspechu, ktorý dosiahli niektoré komerčné luminofóry v tejto oblasti, problémom v realizácii plnofarebných displejov je zlá výkonnosť AIEgénov vykazujúcich modrú emisiu.<sup>[3,5]</sup>

Li a kol. popísali sériu stratégií s cieľom obmedziť intramolekulárnu konjugáciu pre dosiahnutie modrej až tmavomodrej emisie v AIEgénoch, kombináciou skupiny TPE a spirofluorénov. Dosiahnutím rovnováhy medzi modrou emisiou a elektronickou konjugáciou sa vedcom podarilo pripraviť nedopované elektroluminiscenčné zariadenie, ktoré vyžaruje modré svetlo.<sup>[2,5]</sup>

Vývoj vysoko výkonných OLED je jednou z najviac sľubných aplikácií AIEgénov. V OLED je napätie aplikované cez organickú polovodičovú vrstvu, čo vedie k injektáži elektrónov a dier. Tieto elektróny a diery putujú cez polovodič predtým ako sa stretnú a vytvoria pevne viazaný pár nazývaný excitón. Zo všetkých vytvorených excitónov je 25 % v singletovom stave a zvyšných 75 % v stave tripletovom, pričom radiačný rozpad tripletového stavu (T1) na základný stav singletový (S0) je zakázaný. Elektroluminiscencia väčšiny žiaričov AIE je teda obmedzená len na 25 % singletových (S1) excitónov (**Obrázok 3**, 1. generácia OLED), čo zároveň ponúka priestor na zlepšenie využitia excitácie. Prvým riešením tohto problému bolo prejsť od čistých organických zlúčenín používaných v OLED 1. generácie, k organickým zlúčeninám, ktoré obsahujú ťažké kovy, ako je napríklad irídium. Použitie ťažkých kovov zvyšuje spinovú orbitálnu väzbu (SOC), a výsledkom tohto pôsobenia je, že radiačný prechod z T1 na S0 už nie je prísne zakázaný a stav T1 sa stáva emisný (**Obrázok 3**, 2. generácia OLED). Okrem toho SOC podporuje medzisystémový prechod (ISC) medzi S1 a T1. OLED využívajúce tento mechanizmus sú známe ako 2. generácia a ich interná kvantová účinnosť sa blíži 100%.<sup>[7,8]</sup>

Ďalším sľubným riešením tohto problému predstavuje presun od fosforeskujúcich žiaričov k fluorescenčným žiaričom, ktoré vykazujú jav známy ako termálne aktivovaná oneskorená fluorescencia (TADF) Tieto molekuly môžu využiť excitóny z excitovaného tripletu na singletové stavy (T1→S1) pomocou procesu reverzného intersystémového prechodu (RISC) na dosiahnutie takmer 100% vnútornej kvantovej účinnosti (**Obrázok 3**, 3. generácia OLED). Žiariče s TADF sa vyznačujú malou hodnotou  $\Delta E_{S \rightarrow T}$ , ktorá je kľúčom k uľahčeniu procesu T1→S1. Malá hodnota  $\Delta E_{S \rightarrow T}$  sa dá získať minimalizáciou prekryvania medzi najvyšším obsadeným molekulovým orbitálom (HOMO) a najnižší neobsadeným molekulovým orbitálom (LUMO). Spojenie konceptov AIE a TADF

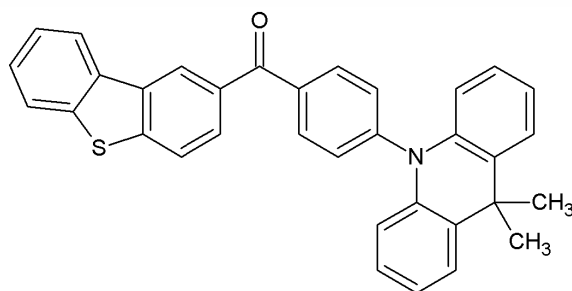
poskytuje molekuly vykazujúce AIDF, ktoré sa javia ako veľmi sľubné pre aplikáciu v OLED. Efektívny prístup na získanie agregáciou zosilnenej oneskorenej fluorescence je navrhnúť molekuly so štruktúrou D–A–D', D–A, prípadne D– $\pi$ –A.<sup>[7,8]</sup>



**Obrázok 3:** Mechanizmy OLED 1., 2. a 3. generácie

Prevzaté z literatúry<sup>[7]</sup>

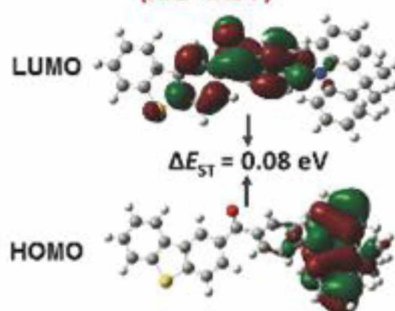
Príkladom molekuly vykazujúcej AIDF je DBT-BZ-DMAC typu D–A–D', v ktorej benzoyl (BZ) vystupuje ako akceptor elektrónov a 9,9-dimetyl-9,10-dihydroakridín (DMAC) a dibenzotiofén (DBT) ako donory elektrónov (**Obrázok 4**). Vďaka skrútenej konformácii, ktorá v agregovanom stave obmedzuje intermolekulárne interakcie  $\pi$ - $\pi$  a súčasnému slabému prekryvaniu hraničných orbitálov sa môžu uplatňovať účinky AIE aj TADF.<sup>[8]</sup>



### DBT-BZ-DMAC

CE 43.3 cd/A; EQE 14.2%, CIE (0.26, 0.55)

(AIE+TADF)



**Obrázok 4:** Spojenie konceptov AIE a TADF

Prevzaté z literatúry<sup>[8]</sup>

### 1.1.3.2 Kvapalné svetlo emitujúce kryštály (LELC)

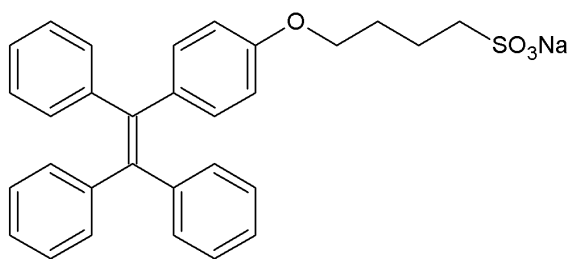
Vznik svetlo emitujúcich kvapalných kryštálov má za následok integrácia luminogénov s mezogénmi. Tekuté kryštály (z angličtiny liquid crystals – LC) predstavujú medzistupeň medzi neusporiadanou kvapalnou fázou a 3D usporiadanou kryštálovou fázou. Často krát sú označované ako mezofáza a molekuly, ktoré tvoria LC ako mezogény. LELC môžu nachádzať celý rad technologických aplikácií v oblastiach ako sú anizotropné OLED, polarizované organické lasery, chemické senzory a displeje z tekutých kryštálov (LCD). Konvenčné luminofóry často trpia účinkom ACQ v pevnom stave. Agregácia je ale prirodzený proces tvorby mezofázy, čo vysvetľuje prečo je také ťažké začleniť tradičné chromofóry do mezogénnych štruktúr za súčasného zachovania luminiscenčných a mezomorfných vlastností. AIEgény ako nekonvenčné systémy, predstavujú sľubných kandidátov na vývoj nových LELC, pretože agregácia je nevyhnutná na aktiváciu procesov RIM, ktorá zároveň súvisí s aktiváciou ich svetelných emisií.<sup>[2,3,5]</sup>

### 1.1.3.3 Luminiscenčné senzory

Koncept AIE sa ukázal ako nápomocný pri navrhovaní nových luminiscenčných sondových systémov. Úspešne je využívaných množstvo AIEgénov v oblastiach na detekciu kovových iónov, výbušnín, prchavých organických zlúčenín, ako biologické sondy na detekciu intracelulárneho pH, aminokyselín, nukleových kyselín, lipidov, na monitorovanie konformačných zmien DNA a mnoho ďalších.<sup>[5,4]</sup>

V porovnaní s konvenčnými systémami ponúkajú optické systémy založené na AIE výhody ako vynikajúca stabilita, ľahká funkcionalizácia, jednoduchá výroba, vysoký pomer signálu k šumu.<sup>[3]</sup>

Emisie oxidu uhličitého významne prispievajú ku globálnej zmene podnebia, ktorá predstavuje hrozbu pre životné prostredie, preto monitorovanie úrovne CO<sub>2</sub> je nanajvýš zaujímavé. Charterjee a spolupracovníci navrhli prístup detekcie rozpusteného CO<sub>2</sub> na základe iónovo indukovaného samozoskupenia derivátu TPE (**Obrázok 5**). V uvedenom teste sa využíva chitosan, prirodzene sa vyskytujúci biopolymér, ktorý obsahuje viac amínových skupín. V prípade neprítomnosti oxidu uhličitého nedochádza k interakcii neutrálneho chitosanu a derivátu TPE a je pozorovaná len veľmi slabá fluorescencia. Prítomnosť rozpusteného oxidu uhličitého spôsobí protonáciu amínových skupín v chitosane. Záporne nabitý derivát TPE preto môže elektrostatickou interakciou agregovať na povrchu chitosanu a generovať tak intenzívnu modrú fluorescenciu.<sup>[4]</sup>



**Obrázok 5:** Molekulová štruktúra derivátu TPE použitého na detekciu rozpusteného CO<sub>2</sub>

Mnoho AIEgénov sa vyznačuje dobrou biokompatibilitou a nízkou cytotoxicitou. Tieto výhody z nich robia sľubné materiály pre biologické zobrazovanie. V rámci mnohých

výskumov v posledných rokoch si AIEgény našli uplatnenie v biomedicínskych aplikáciách v oblasti zobrazovania buniek, tumorov, tkanív atď.

Okrem vyššie spomenutého environmentálneho snímania boli teda AIEgény aplikované aj na snímanie biologických látok ako sú biomarkery na diagnostiku chorôb. Telomeráza je enzým, ktorý katalyzuje predlžovanie reťazca DNA na konci chromozómov, ktoré je spojené s nesmrteľnosťou buniek a taktiež rakovinou. Vo väčšine normálnych somatických bunkách je aktivita telomerázy potlačená, zatiaľ čo u približne 90 % rakovinových buniek je pozorovaná zvýšená regulácia alebo reaktivácia aktivity telomerázy. Detekcia aktivity telomerázy by teda predstavovala účinný nástroj v diagnostike rakoviny, skríningu protinádorových liečiv a hodnotení liečby rakoviny.<sup>[4]</sup>

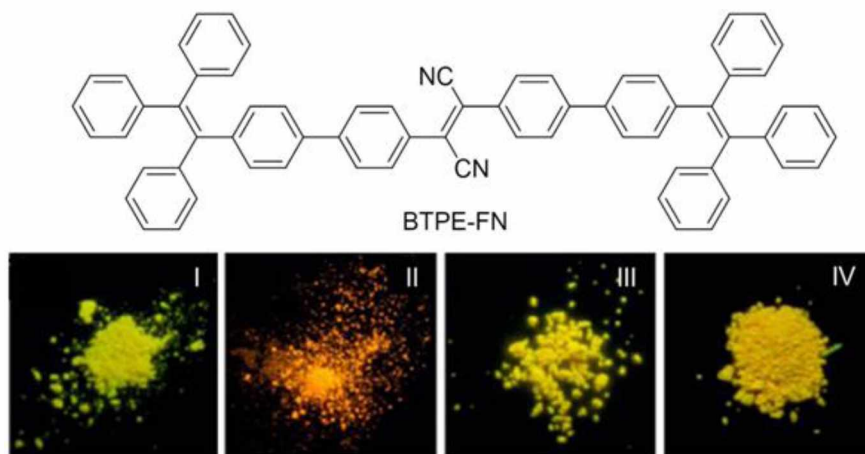
Lou a Xia navrhli novú stratégiu použitia luminogénov AIE pre citlivú detekciu telomerázy, pričom táto metóda bola aj úspešne použitá pri diagnostike rakoviny močového mechúra.<sup>[4]</sup>

#### ***1.1.3.4 Mechanoluminiscencia***

Mechanoluminiscencia predstavuje ďalší dôležitý proces začlenený do koncepcie AIE, zahŕňajúci materiály, ktorých luminiscenčné vlastnosti sa menia reakciou na vonkajšie podnety. Vzťahuje sa na emisiu svetla, prípadne jej zmenu, ktorá je výsledkom akéhokoľvek mechanického pôsobenia na pevnú látku ako je mletie, trenie alebo trasenie. Mechanochromický proces často koexistuje s inými chromickými procesmi (napr. termochromizmom a vapochemizmom; farebná zmena je vyvolaná zmenou teploty alebo pôsobením výparov) v reverzibilnom systéme.

Mechanicky indukovaná zmena luminiscencie je špeciálna forma solvatochromizmu. Ide o jav, ktorý je bežne pozorovaný aj v systémoch AIE. Skúmanie tohto javu ukazuje, že mechanochromizmus je spojený s morfológickou transformáciou medzi kryštalickými a amorfnými stavmi.<sup>[3,5]</sup>

BTPE-FN je typický mechanochromný AIEgén, **Obrázok 6**, ktorého žltá emisná farba sa po rozomletí zmení na oranžovú. Po tepelnom žíhaní pri teplote 160 °C alebo pomocou výparov dichlórmetánu sa jeho emisná farba zmení späť na pôvodnú.<sup>[5]</sup>



**Obrázok 6:** Štruktúra BTPE-FN a jej a emisie v pevnom stave; vopred pripravená vzorka (I), mletie (II), tepelné žíhanie (III), výpary rozpúšťadla (IV)  
 Prevzaté z literatúry<sup>[5]</sup>

Ďalší príklad je zobrazený na **Obrázku 7**. AIEgén BTPE-FN je nanosený na filtračnom papieri a vyžaruje pri pôsobení UV žiarenia žlté svetlo. Písaním pomocou špachtle do papiera spôsobí, že písmená vyžarujú oranžové svetlo, ktoré sa zreteľne odlišuje od žltého pozadia. Písmená je možno ľahko vymazať vyššie spomenutým tepelným spracovaním alebo pomocou výparov. Takéto inteligentné mechanochromické materiály majú veľký potenciál využitia v oblastiach ako sú tlakové senzory, na ukladanie informácií a taktiež môže byť AIEgén použitý ako bezpečnostný atrament.<sup>[5]</sup>



**Obrázok 7:** Proces zápisu a vymazania realizované s využitím BTPE-FN  
 Prevzaté z literatúry<sup>[5]</sup>

## 1.2 Heterocyklické zlúčeniny bóru

### 1.2.1 Rozdelenie bórových heterocyklov

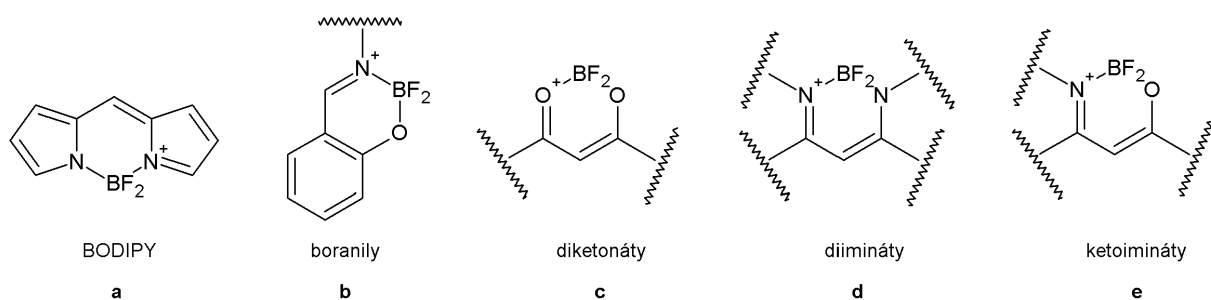
Organoborónové komplexy patria k jedným z najdôležitejších a široko používaných skupín fluorofórov. Tieto farbivá vykazujú výborné elektronické a optické vlastnosti ako napríklad vysoké kvantové výťažky fluorescence, relatívne dlhú životnosť excitovaného stavu, dobrú rozpustnosť v organických rozpúšťadlách, fotostabilitu. Výsledkom týchto vynikajúcich fotofyzikálnych vlastností je, že si našli uplatnenie ako nové materiály v rôznych oblastiach, vrátane organických pol'om riadených tranzistoroch, organických svetlo emitujúcich diódach, biomolekulárnych sondách, displejoch s tekutými kryštálmi a pod.<sup>[9,10]</sup>

Skupinu fluorescenčných zlúčení obsahujúcich bór je možné rozdeliť do dvoch tried a to na trikoordinované B(III) a tetrakoordinované B(IV) zlúčeniny bóru. Trikoordinovaný atóm bóru sa v dôsledku prítomnosti prázdneho orbitálu správa ako elektrónakceptor. Zároveň umožňuje jeho prekryvanie organickým  $\pi$  systémom, čo vedie k zaujímavým optoelektronickým vlastnostiam. Prázdny  $p$  orbitál však vedie ku kinetickej nestabilite voči vzduchu a vlhkosti, preto konštrukcia stabilných trikoordinovaných zlúčení bóru si vyžaduje stérické bránenie orbitálu použitím objemných substituentov.<sup>[9,10]</sup>

Tetrakoordinované zlúčeniny bóru vo forme  $BR_3X$  sú tetrahédrické. V tomto type zlúčení je prázdny  $p$  orbitál využívaný na koordináciu čo vedie k väčšej stabilite voči vzduchu a vode v porovnaní s trikoordinovanými zlúčeninami bóru.<sup>[10]</sup>

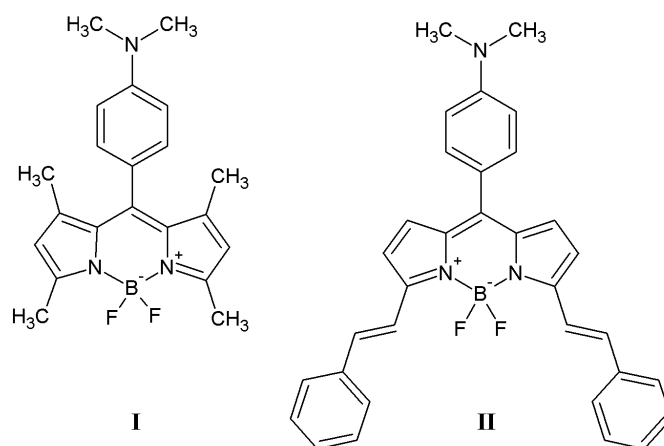
Ďalšou možnosťou delenia týchto zlúčení je na základe substitúcie na atóme bóru. Celkovo sú najobľúbenejšie organické fluorofóry nesúce  $BF_2$ , prípadne  $BPh_2$  cheláty. Optické vlastnosti týchto fluorescenčných zlúčení sú laditeľné prostredníctvom štruktúrálnej modifikácie. Na základe toho môžeme bórové heterocykly rozdeliť do troch rozsiahlych skupín podľa heteroatómov ku ktorým je atóm bóru komplexovaný a to na NBN heterocykly, označované ako diimináty (**d**), prípadne BODIPY (**a**), OBO ako diketonáty (**c**) alebo boranily (**b**) a OBN heterocykly ako ketoimináty (**e**) (**Obrázok 8**).<sup>[11,12]</sup>





**Obrázok 8:** Základné typy bórových komplexov

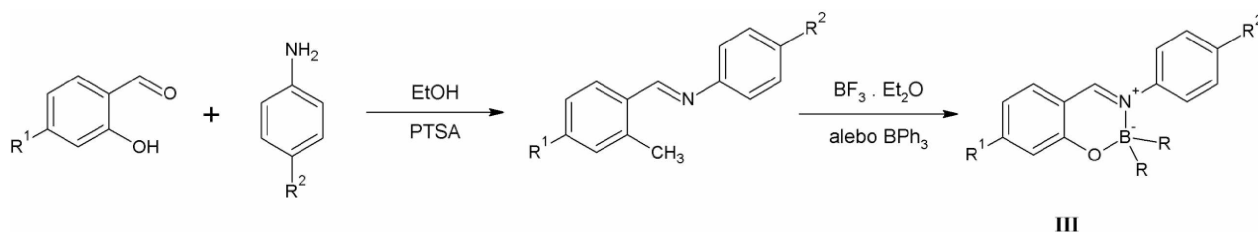
Najreprezentatívnejšími organoborónovými komplexmi BF<sub>2</sub> sú BODIPY, ktoré zaradzujeme medzi NBN heterocykly. BODIPY sú založené na dipyrolo anelovanom 1,3,2-diazaborínovom skelete, kde je centrálna skupina BF<sub>2</sub> viazaná medzi dvoma pyrolovými kruhmi čím je zabezpečená rovinná  $\pi$  konjugovaná cesta medzi dvoma atómami dusíka, ktoré sú oddelené tromi atómami uhlíka. Jadro BODIPY sa získava reakciou pri ktorej sa NH protón jedného z pyrolových kruhov nahradí skupinou BF<sub>2</sub>. Majú pozoruhodné fotochemické a fotofyzikálne vlastnosti a tieto typy molekúl je možné používať ako zobrazovacie a snímacie činidlá z dôvodu ich vysokých kvantových výťažkov fluorescence.<sup>[12,13,14]</sup> Ich fluorescencia v roztokoch je zvyčajne intenzívna avšak jednou z hlavných nevýhod BODIPY je ich slabá emisia v pevnom stave, čo obmedzuje ich optoelektronické aplikácie. Táto slabá emisia je väčšinou spôsobená vlastnou absorpciou, ktorá je výsledkom veľmi nízkeho Stokesovho posunu, ktoré spôsobuje silné prekryvanie absorpčného a emisného spektra. Nepriaznivé je aj ploché konjugované jadro, ktoré vo väčšine prípadov umožňuje tesné zoskupenie molekúl a tým zahasenie fluorescence. Pre získanie BODIPY, ktoré vykazujú AIE efekt bola použitá stratégia obmedzenia intramolekulárnej agregácie, substitúciou molekúl objemnými substituentami, vid'. napr. zlúčeniny na **Obrázku 9**.<sup>[15]</sup>



**Obrázok 9:** BODIPY substituované objemnými substituentami

Jedným z faktorov, ktorý vedie k zvýšeniu Stokesovho posunu organoborónových komplexov je desymetrizácia štruktúr ligandov. V tejto súvislosti vyzeraajú sľubné komplexy s hybridnými ligandami, ktoré majú súčasne koordinačné centrá dusíka a kyslíka.

Rovnako ako v predošlom prípade podobný postup umožňuje získanie derivátov boranilu (b na **Obrázku 8**). Ziessel a spolupracovníci, publikovali ľahkú syntézu týchto zlúčenín reakčnou sekvenciou uvedenou v **Schéme 1**.<sup>[16]</sup>



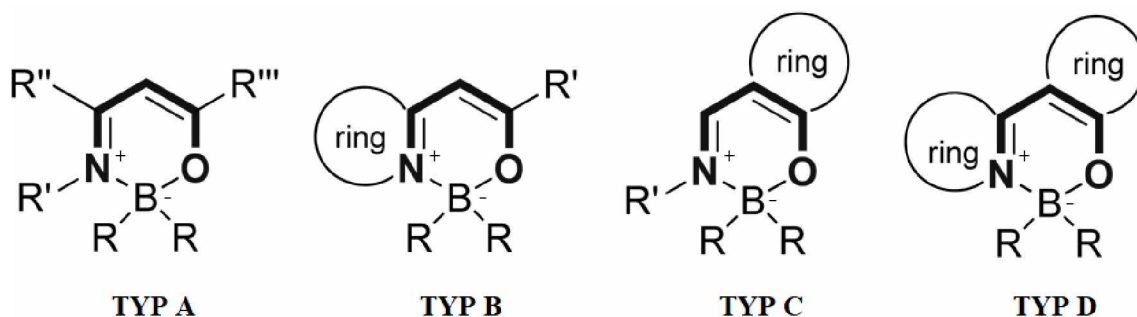
**Schéma 1**

Ďalšou triedou zlúčenín s  $\text{BF}_2$  skupinou sú diketonáty obsahujúce zoskupenie OBO (c na **Obrázku 8**), diimináty, ktoré majú skupinu  $\text{BF}_2$  viazanú medzi dvoma atómami dusíka a ketoimináty s nesymetricky viazanou  $\text{BF}_2$  skupinou. Ketoimináty zároveň patria medzi najpreskúmanejší typ bórových heterocyklov a je možné o nich dohľadať radu rozsiahlych prehľadných článkov (vid'. napr.<sup>[17,18]</sup>).

Jednou z najbežnejších metód na úpravu spektrálnych vlastností je modifikácia substituentov, ktoré pozamieňajú elektronickú distribúciu. Delokalizácia elektrónov cez  $\pi$ -konjugačný skelet spôsobuje, že bórové heterocykly sú vysoko fluoreskujúce a tepelne

stabilné. Na základe toho sa usudzuje, že zvýšenie  $\pi$ -konjugácie v molekulách vedie k zosilneniu fluorescenčných vlastností.

V centre pozornosti aktívneho výskumu za posledné roky boli ale bórové komplexy obsahujúce monoaniónový bidentátny NO chelatačný ligand a tieto typy bórových heterocyklov sú predmetom záujmu aj mojej diplomovej práce.<sup>[19]</sup> Bór v kombinácii s uhlíkom, kyslíkom a dusíkom vytvára rôzne typy heterocyklických zlúčenín, pričom niektorí predstavitelia tejto skupiny látok vykazujú aj rôzne druhy biologickej aktivity; napr. fungicídne, antibakteriálne, herbicídne alebo insekticídne.<sup>[20]</sup> Bórové komplexy nesúce  $\beta$ -ketoiminátový ligand je možné klasifikovať do niekoľkých typov. V literatúre je možné dohľadať množstvo spôsobov, avšak medzi najzákladnejšie typy patria oxazaboríny typu **A**, označované ako komplexy s enaminónmi; oxazaboríny typu **B**, komplexy kde dusík pochádza z heterocyklu; oxazaboríny typu **C**, označované ako komplexy salicylaldimínov a oxazaboríny typu **D**, ktoré obsahujú fenolický kyslík a dusík pochádzajúci z heterocyklu (**Obrázok 10**).<sup>[15,19]</sup>

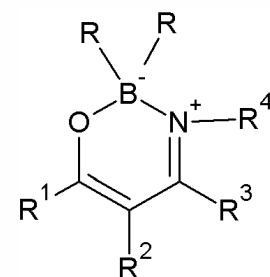


**Obrázok 10:** Rozdelenie OBN heterocyklov

Prevzaté z literatúry<sup>[19]</sup>

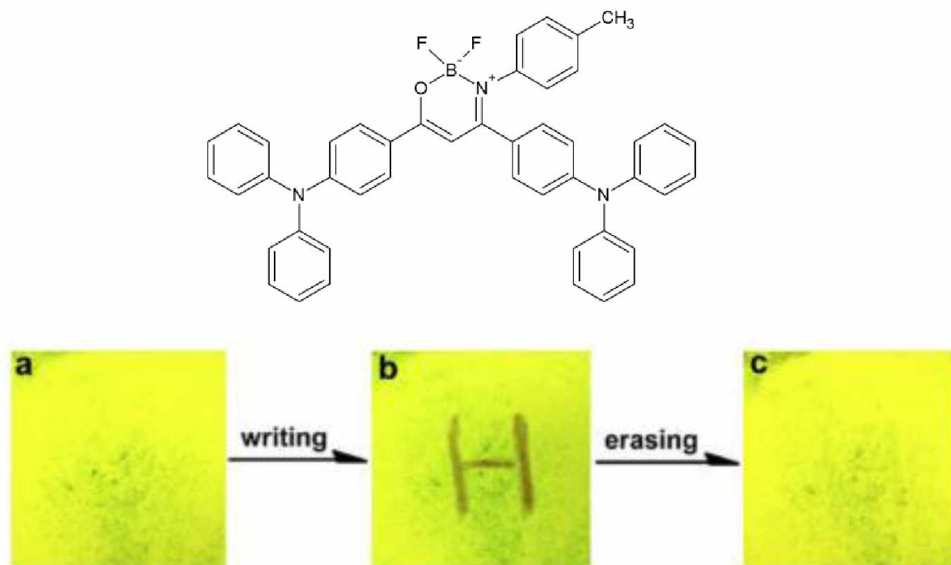
### 1.2.1.1 Oxazaboríny typu A

Komplexy enaminónov patria do jednej z vysokofluorescenčných tried organoborónových komplexov s bohatými fotofyzikálnymi vlastnosťami. Prvá zlúčenina tohto typu bola uvedená Balabanom a spolupracovníkmi, avšak nebola jej venovaná veľká pozornosť.<sup>[21]</sup> Až s postupom času si tieto zlúčeniny pritiahli veľkú pozornosť, z hľadiska ich využitia v rámci materiálovej chémie.<sup>[22]</sup> Ich štruktúra je ľahko získateľná reakciou diketónu s bórovým prekursorom ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{BPh}_3$ ), ktorá poskytuje zlúčeniny s rozmanitými modifikáciami všeobecného vzorca (**Obrázok 11**).



Obrázok 11

Zhou a kolektív syntetizovali oxazaboríny typu A funkcionalizované trifenylamínom **Obrázok 12** ( $\text{BF}_2$ -TPA). Pripravené zlúčeniny vykazovali ICT vlastnosti, trifenylamín ako donor elektrónov a OBN cyklus ako elektrónakceptorová časť. Dôležitejšie ale je, že  $\text{BF}_2$ -TPA vykazovali pozoruhodný AIE charakter a reverzibilnú mechanochromickú luminiscenciu.<sup>[1]</sup>

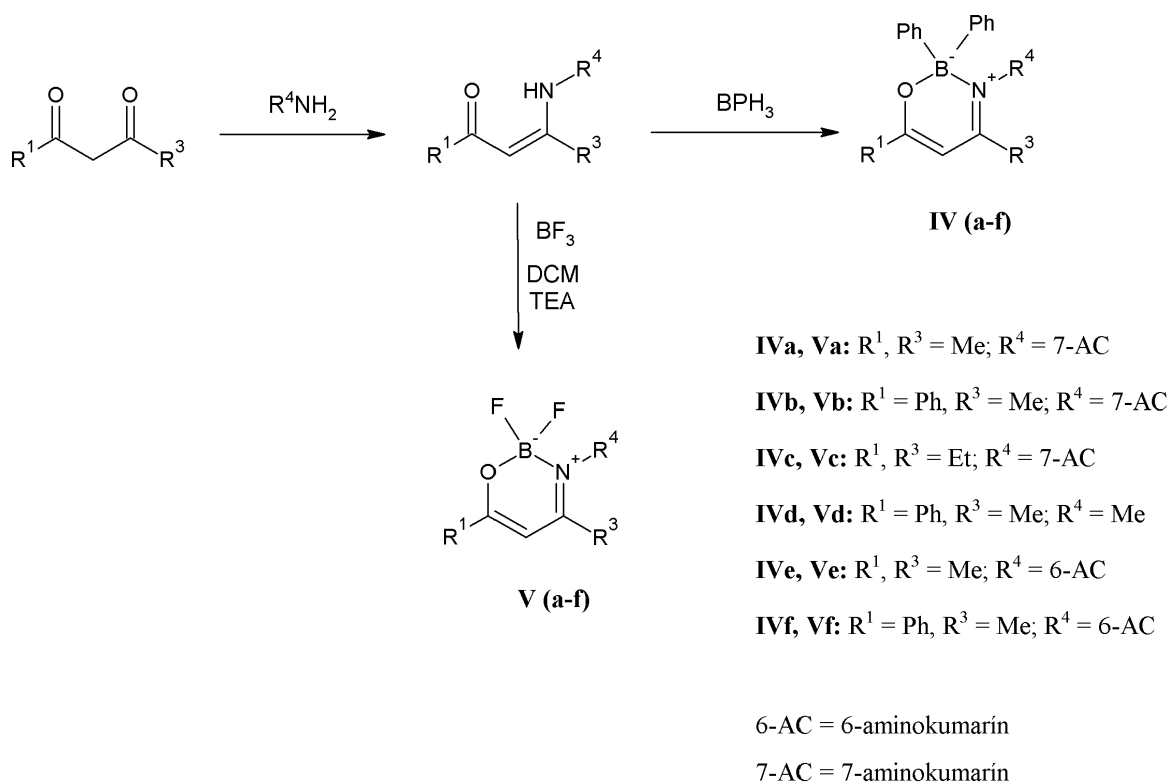


**Obrázok 12:** Molekulová štruktúra  $\text{BF}_2$ -TPA a fotografie luminiscenčného procesu zápisu a vymazania  $\text{BF}_2$ -TPA a na filtračnom papieri pod UV svetlom (365 nm)

a) fluorescenčná emisia syntetizovaného prášku b) mechanochromická fluorescencia písmena „H“ napísaného špachtľou c) proces vymazania písmena za pomoci výparov

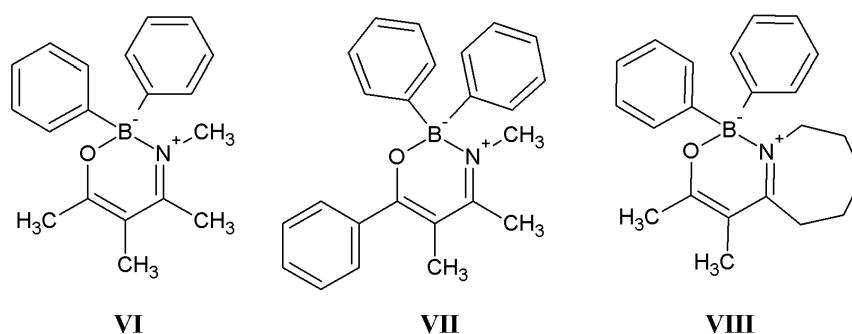
Prevzaté z literatúry<sup>[1]</sup>

Doušová, Šimůnek a spolupracovníci kombinovali oxazaboríny na báze enamínónu a ďalší dôležitý fluorofór; kumarín. Pomocou reakčnej sekvencie zobrazenej v **Schéme 2** pripravili niekoľko nových oxazaborínov, ktoré obsahovali motív 7-aminokumarínu a 6-aminokumarínu. V rámci svojej práce popísali syntézu, NMR, röntgenovú analýzu a predbežnú fluorescenčnú štúdiu. Zo získaných dát o luminiscenčných vlastnostiach zistili, že pripravené zlúčeniny sú luminofóry v pevnom stave. Zlúčeniny s takýmto správaním sú potencionálne AIEgény, t.j. sú AIE prípadne AIEE aktívne. Komplexy bóru **IV** a **V** vykazujú v zmesi 99 obj. % voda/THF žlto-zelenú fluorescenciu.<sup>[23,24]</sup>



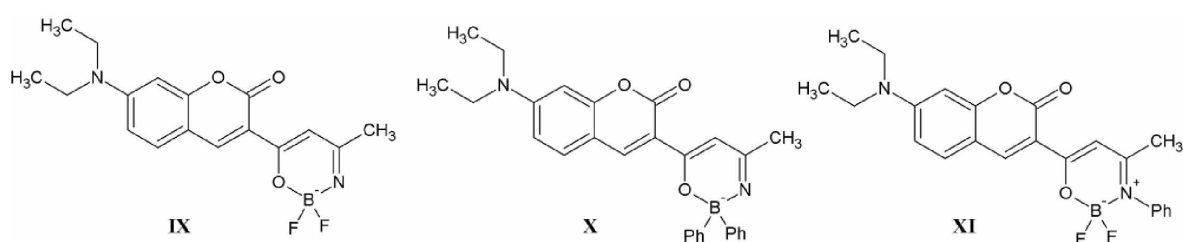
**Schéma 2**

Mikysek, Šimůnek a kol. pripravili a charakterizovali tri nové oxazaboríny (**Obrázok 13**). V tomto prípade bola ich pozornosť zameraná na elektrochemické skúmanie oxidačnej a redukčnej schopnosti jednotlivých OBN komplexov a to pomocou voltametrie s rotačným diskom, cyklickej voltametrie a dc-polarografie.<sup>[25]</sup>



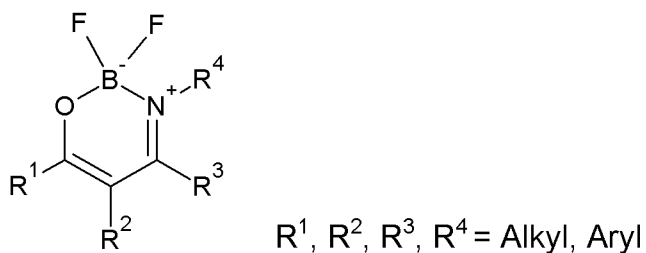
**Obrázok 13**

Šimůnek, Mikysek, Kafexholli a spolupracovníci popísali syntézu, elektrochémiu, fotofyziku, elektrochemiluminiscenciu a vykonali výpočtovú analýzu série nových oxazaborínov (**Obrázok 14**). Ich stratégia bola založená na modifikácií kumarín-oxazaborínového motívu, ktorá je priamo spojená väzbou C–C a vytvára chromofóry typu donor-akceptor. Tieto nové štruktúry podstatne menia distribúciu elektrónov, ako aj elektrochemické a fotofyzikálne správanie so silným účinkom na konečný kvantový výťažok. Pripravené molekuly vykazujú vysokú účinnosť ECL (elektrogenerovaná chemiluminiscencia), až štyrikrát vyššiu ako štandardné farbivá. Elektrogenerovaná chemiluminiscencia zahŕňa generovanie svetla prostredníctvom elektrochemického stimulu a je oveľa lepšia ako fotoluminiscencia a chemiluminiscencia, pokiaľ ide o pomer signálu k šumu. ECL sa široko používa na ultrasenzitívnu kvantifikáciu dôležitých biomarkerov.<sup>[26]</sup>



**Obrázok 14:** Pripravené oxazaboríny typu **A** vykazujúce ECL

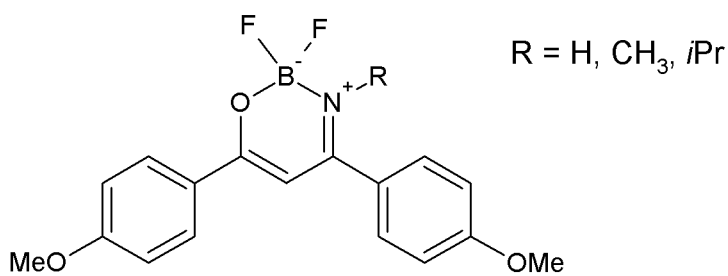
Macedo a spolupracovníci popri diketonátoch a diiminátoch pripravili aj sériu nových OBN heterocyklov. Vo svojej práci študovali vzťah medzi substitúciou a jej vplyvom na elektronické vlastnosti látok (**Obrázok 15**).<sup>[27]</sup>



## XII

**Obrázok 15:** Štúdium vzťahu substitúcie na elektronické vlastnosti OBN

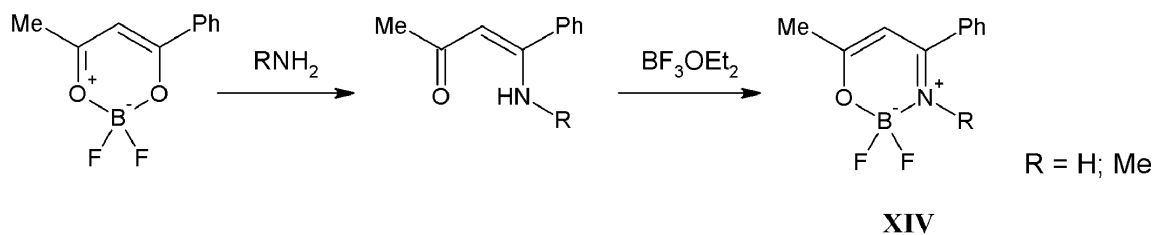
Reakciou derivátov 1,3-enaminoketónu s BF<sub>3</sub> étherátom, pripravil Yoshii a kolektív sériu nových ketoiminátov bóru. V zmesi rozpúšťadiel THF/voda (1:9 obj. %) dochádzalo u všetkých troch látok k zvýšeniu ich emisných intenzít a posunu emisných spektier do oblasti s dlhšou vlnovou dĺžkou, čo vyplývalo z intermolekulárných interakcií v agregovanom stave. Tieto výsledky jasne preukázali, že pripravené zlúčeniny sú AIE aktívne (**Obrázok 16**).<sup>[28]</sup>



## XIII

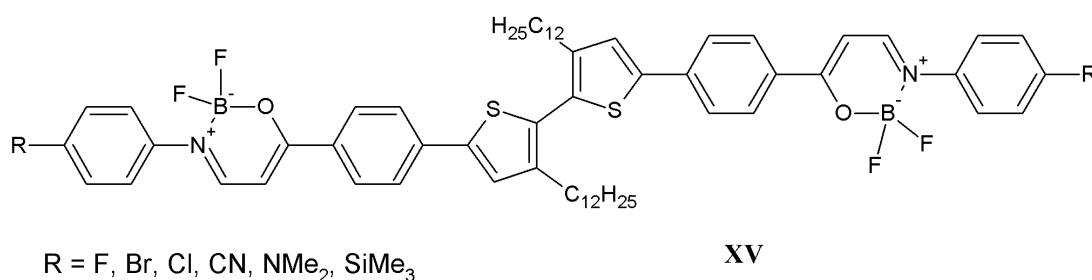
**Obrázok 16**

Tretyakova a spolupracovníci pripravili ketoimináty bóru (**Schéma 3**), ktoré použili na štúdium vplyvu substitúcie na atóme dusíka na štruktúru a štúdium spektrálnych luminiscenčných vlastností.<sup>[29]</sup>



**Schéma 3**

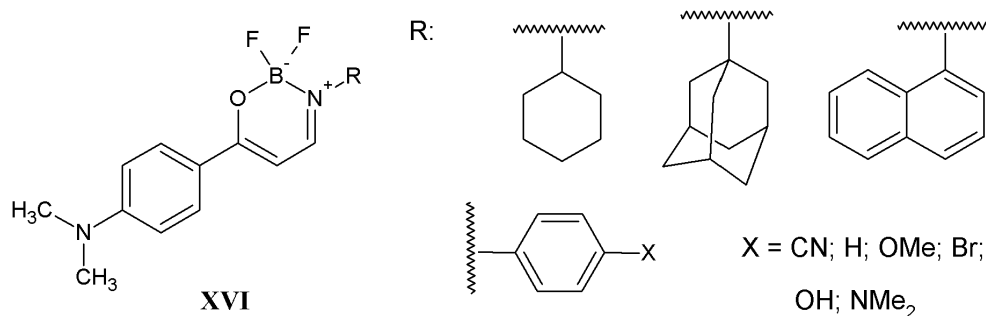
Yoshii, Suenaga, Tanaka a Chujo pripravili sériu nových AIE aktívnych mechanofluórchromátov (MFC) typu **A** (**Obrázok 17**). Z röntgenovej difrakcie a diferenciálnej skenovacej kalorimetrie sa potvrdilo, že MFC vlastnosť daných ketoiminátov by mala byť odvodená z fázového prechodu medzi kryštalickými a amorfnými stavmi. Navyše podľa série analýz sa ukázalo, že veľkosť koncových funkčných skupín v molekulách by mala byť podstatným faktorom farebných zmien týchto molekúl.<sup>[30]</sup>



**Obrázok 17**

Yang, Liu a spolupracovníci<sup>[31]</sup> prezentovali vo svojej práci efektívnu stratégiu syntézy viacfarebných fluorescenčných *N,N*-dimetyl substituovaných ketoiminátov bóru **Obrázok 18** (NBKI). Zavedenie dimetylamino skupiny ako donorovej a NOBF<sub>2</sub> skupiny ako akceptoru s rôznymi laditeľnými substituentami viedlo k tvorbe D–(donorového)– $\pi$ –A (akceptorového) systému v molekulách NBKI, ktoré vykazovali vysokú účinnosť fluorescence a významný červený posun absorpcie emisie v roztoku. Molekuly NBKI sa použili pri syntéze viacfarebných fluorescenčných homopolymérov/kopolymérov. Ukázalo sa, že tieto polyméry vykazovali účinnú emisiu fluorescence, dobrú rozpustnosť vo vode a veľký potenciál v biologických aplikáciách.

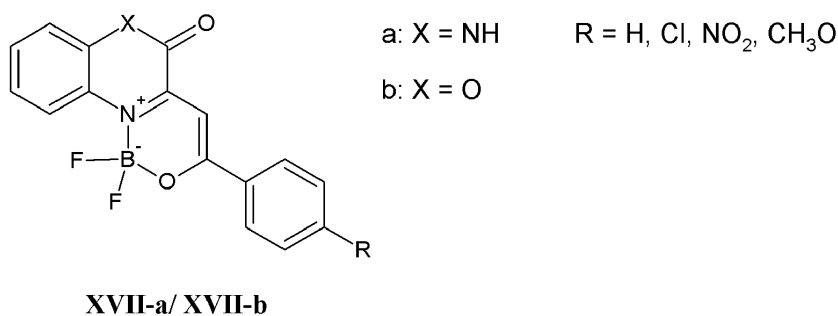




**Obrázok 18:** *N,N*-dimetyl substituované OBN typu A (NBKI)

### 1.2.1.2 Oxazaboríny typu B

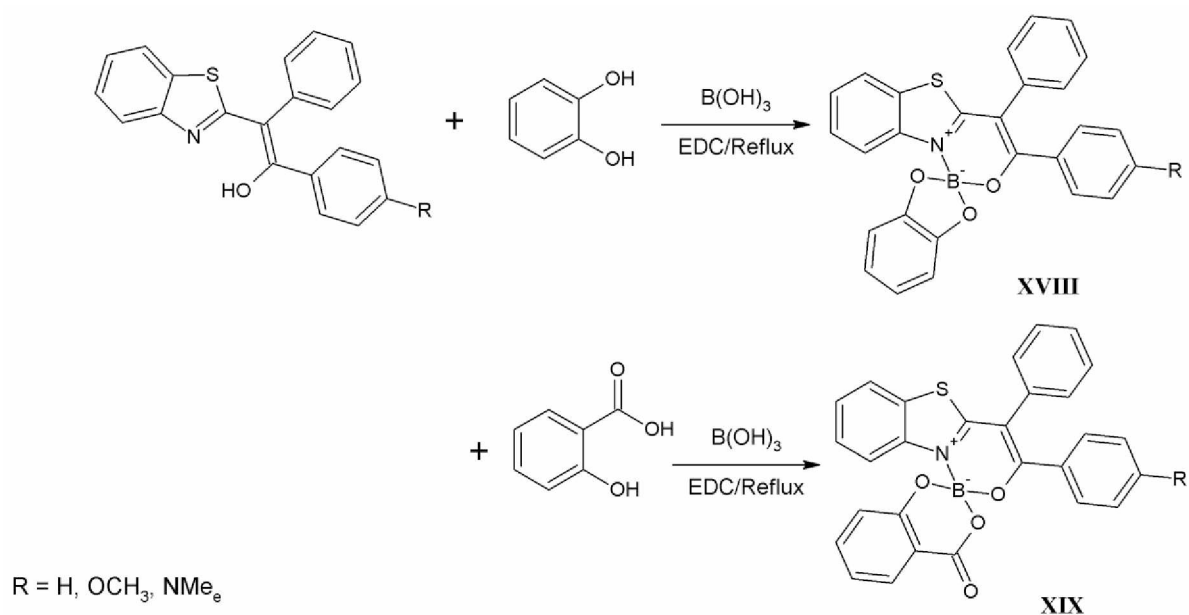
Oxazaboríny tohto typu vo svojej štruktúre obsahujú heterocyklický dusík. Tento typ zlúčenín bol po prvý krát syntetizovaný v práci Xia a kol.<sup>[32]</sup> Získali oxazaboríny so značnou intenzitou fluorescence. Účinnou cestou na dosiahnutie daných výsledkov predstavovalo zaradenie heterocyklov do 1,3-enaminoketónových štruktúr. Rigídne kostry a veľká hustota elektrónov v heterocyklických štruktúrach dramaticky podporuje fluorescenčnú schopnosť danej molekuly. Na základe toho sa im podarilo pripraviť radu zlúčenín obsahujúce ako elektrón-donorné tak elektrón-akceptorné substituenty (**Obrázok 19**) s intenzívne žltou až zelenou fluorescenciou.



**Obrázok 19:** Molekulová štruktúra derivátov OBN typu B

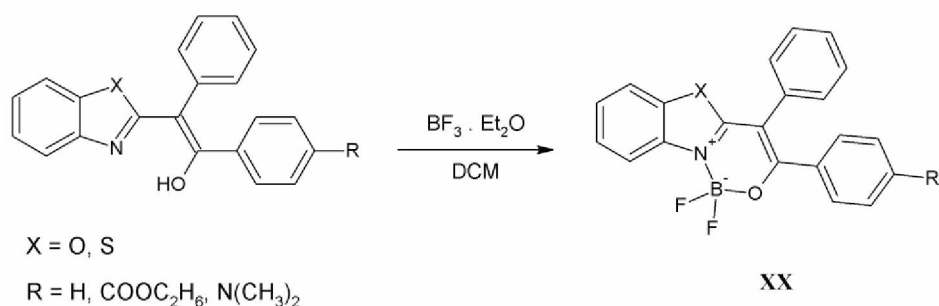
Kumbahar a spolupracovníci s využitím syntézy (**Schéma 4**), pripravili catechol- a salicyl-spiroboráty obsahujúce  $\beta$ -ketoiminátový ligand. Tieto látky vykazovali intenzívnu fluorescenciu v tuhom stave a len veľmi slabú fluorescenciu v roztoku.

Spiroboráty sú tetrakoordinované komplexy bóru s dvoma ortogonálne orientovanými  $\pi$ -rovinami. Zistili, že tieto komplexy sú obzvlášť jedinečné, pretože delokalizácia elektrónov vzniká z  $\pi$ -donácie atómu kyslíka do prázdneho  $p$ -orbitálu atómu bóru. Primárne sa deriváty spiroborátu používajú ako elektrolyt v lítiových batériách. Poskytujú ale radu aj iných výhod, pretože tieto materiály sú zvyčajne netoxické, lacné, tepelne, chemicky a elektrochemicky stabilné.<sup>[33]</sup>



**Schéma 4:** Syntéza 1 katechol- a 2 salicyl-spiroborátových zlúčenín

Ďalej sa im podarilo pripraviť bórové komplexy typu **B** (Schéma 5), ktoré vykazovali taktiež agregácie indukovanú emisnú aktivitu (AIE). Deriváty, ktoré obsahovali thiazolový kruh vykazovali bathochromný posun, v porovnaní s derivátmi s oxazolovým kruhom. Výpočtové a elektrochemické štúdie naznačujú, že tieto komplexy majú dobrú elektrónovú afinitu, čo naznačuje ich možné použitie ako účinných žiarivých v optoelektronike.<sup>[34]</sup>



**Schéma 5**

Dnes môžeme v literatúre nájsť veľké množstvo komplexov s rôznymi typmi heterocyklov. Napríklad Kubota a spolupracovníci syntetizovali radu bórových heterocyklov s pyrazínovým, pyrimidínovým a thiazolovým motívom.<sup>[19,35,36,37]</sup>

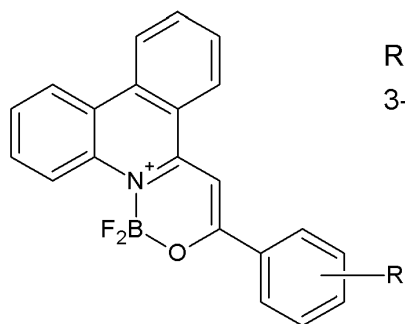
Syntetizovali a skúmali fluorescenčné vlastnosti komplexov bóru nesúce dva atómy fluóru ( $\text{BF}_2$ ) alebo dve fenylové skupiny ( $\text{BPh}_2$ ) na atóme bóru. Komplexy so štruktúrou donor- $\pi$ -akceptor, vykazovali pozitívny solvatochromizmus (zmena absorpčného alebo emisného spektra molekuly pri rozpustení v rôznych rozpúšťadlách) vo fluorescenčných spektrách. Komplexy  $\text{BF}_2$  vykazovali agregáciou indukovanú zvýšenú intenzitu fluorescence (AIEE)

**Obrázok 20**, vďaka obmedzeniu intramolekulárnej rotácie C-Ph väzby. Komplexy  $\text{BPh}_2$  vykazovali vyššie kvantové výťažky fluorescence ako zodpovedajúce komplexy  $\text{BF}_2$  a to ako v roztoku, tak aj v pevnom stave.<sup>[38]</sup>



**Obrázok 20:** OBN typu II vykazujúci AIEE obmedzením intramolekulárnej rotácie väzby C-Ph  
 Prevzaté z literatúry<sup>[38]</sup>

Grabarz, Jedrzejewska, Zakrzewska syntetizovali a skúmali optické vlastnosti radu nových difluórbórových fluorofórov na báze fenantridínu **Obrázok 21**. V zlúčeninách obsahujúcich dimethylamín, ako najsilnejšiu donornú skupinu, je pozorovaný významný bathochromný posun absorpčného aj emisného spektra, zatiaľ čo v ostatných prípadoch sú auxochromné variácie nepatrné.<sup>[12]</sup>

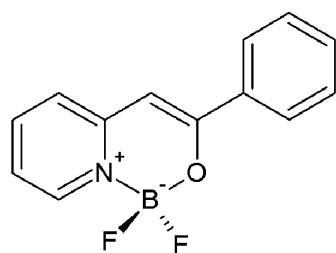


R = 4-NMe<sub>2</sub>; 4-OMe; 4-Me;  
3-Me; H; 4-Br; 3-Br; 4-CF<sub>3</sub>

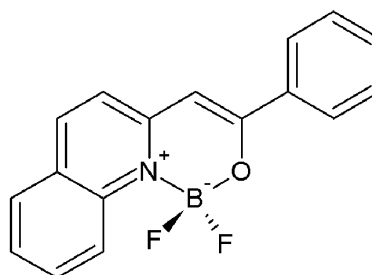
**XXI**

**Obrázok 21:** OBN typu **B** obsahujúce fenantridín

Graser a kol. vo svojom článku uvádzajú oxazaboríny typu **B**, v ktorých je dusík súčasťou aromatického heterocyklu (pyridínu alebo chinolínu) (**Obrázok 22**). Pripravené komplexy sa vyznačujú vynikajúcimi fotofyzikálnymi a chemickými vlastnosťami a predstavujú účinné fluorofóry s potencionálnymi aplikáciami napr. bioimagingu.<sup>[39]</sup>



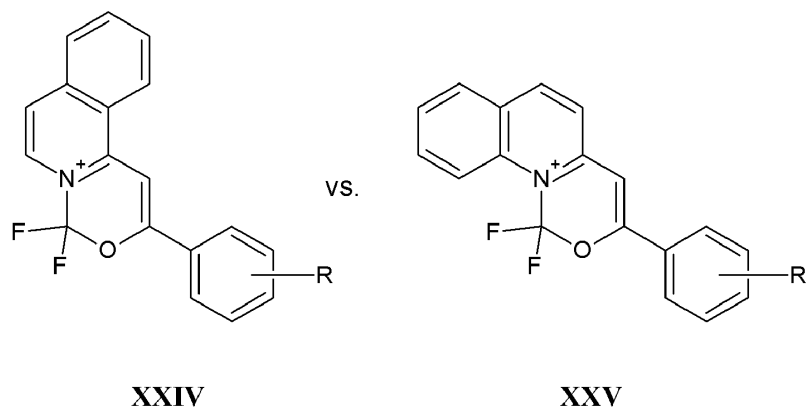
**XXII**



**XXIII**

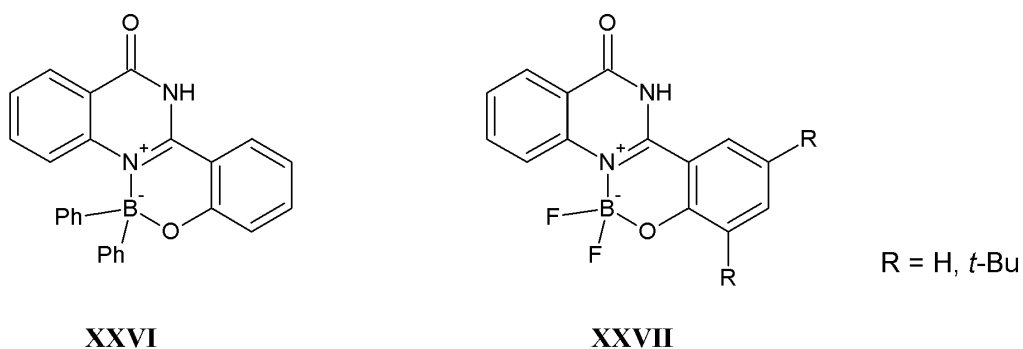
**Obrázok 22:** OBN typu **B**, kde dusík pochádza z pyridínu (vľavo) alebo chinolínu (vpravo)

Grabarz, Jedrzejewska, Zakrzewska v ďalšej štúdií syntetizovali OBN heterocykly kde dusík pochádzal izochinolínu (**Obrázok 23**). V rámci svojich experimentov sa zamerali na porovnanie fotofyzikálnych vlastností s odpovedajúcimi chinolínmi. Pomocou spektrálnych údajov a výpočtov zistili, že absorpcia a fluorescenčné vlastnosti derivátov chinolínu a izochinolínu sú podobné. Najdramatickejšie rozdiely pozorovali v rámci ich fluorescenčného kvantového výťažku, ktorý rýchlo klesá pri prechode zo silného na slabý elektrón-donorný substituent. To naznačuje že deriváty izochinolínu sú menej atraktívne pre ďalšie technologické aplikácie.<sup>[40]</sup>



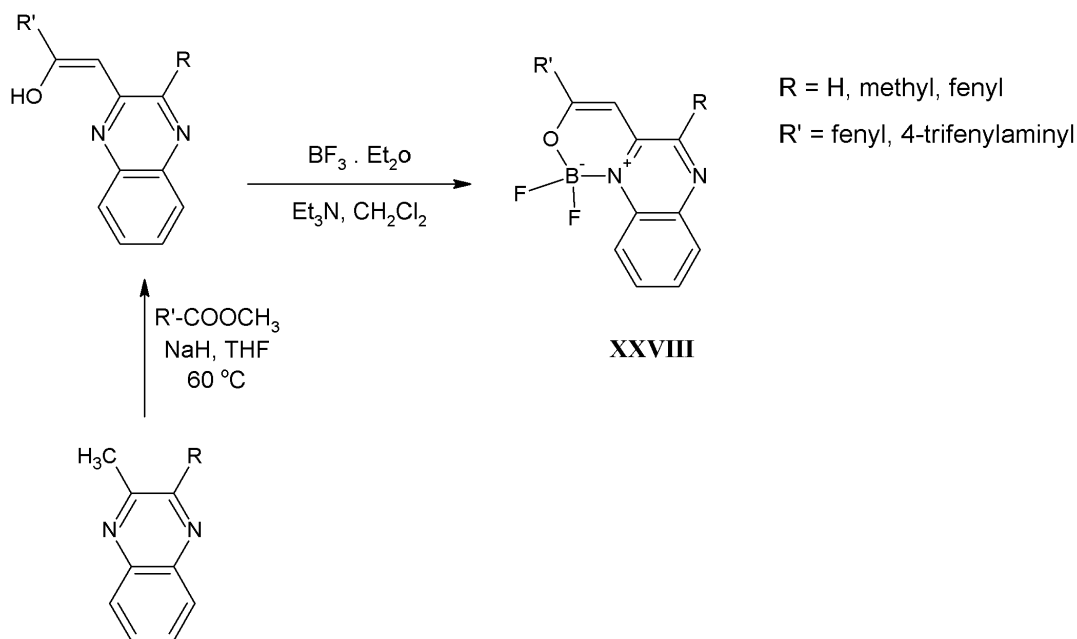
**Obrázok 23:** Rozdielne fotofyzikálne vlastnosti OBN typu **B**, kde dusík pochádza z izochinolínu (vľavo) alebo chinolínu (vpravo) v dôsledku odlišnej benzoanulácie

Nosova, Moshkina a spolupracovníci pripravili a charakterizovali pomocou  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{11}\text{B}$  NMR, hmotnostnej spektrometrie a röntgenovej kryštalografie nové komplexy  $\text{BF}_2$  a  $\text{BPh}_2$  (**Obrázok 24**).<sup>[41]</sup>



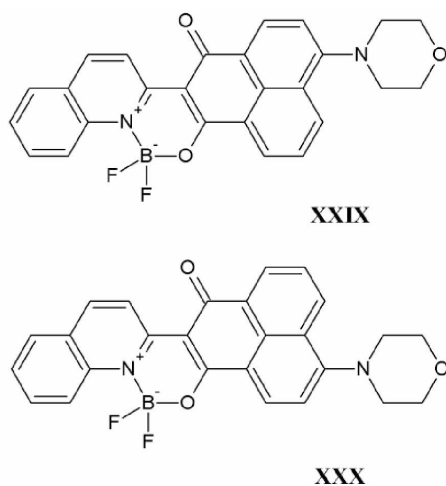
**Obrázok 24**

Liao kol. navrhli a syntetizovali sériu štruktúrne jednoduchých, ale ľahko laditeľných luminofórov OBN typu **B** (**Obrázok 25**). Luminiscencia týchto organoborónových farbív sa dá jedinečne ľahko zapnúť/vypnúť pomocou kyslých/zásaditých pár, čím sa získala funkcia prepínania fluorescencie v tuhom stave.<sup>[42]</sup>



**Obrázok 25:** Syntetická cesta získania OBN typu **B**

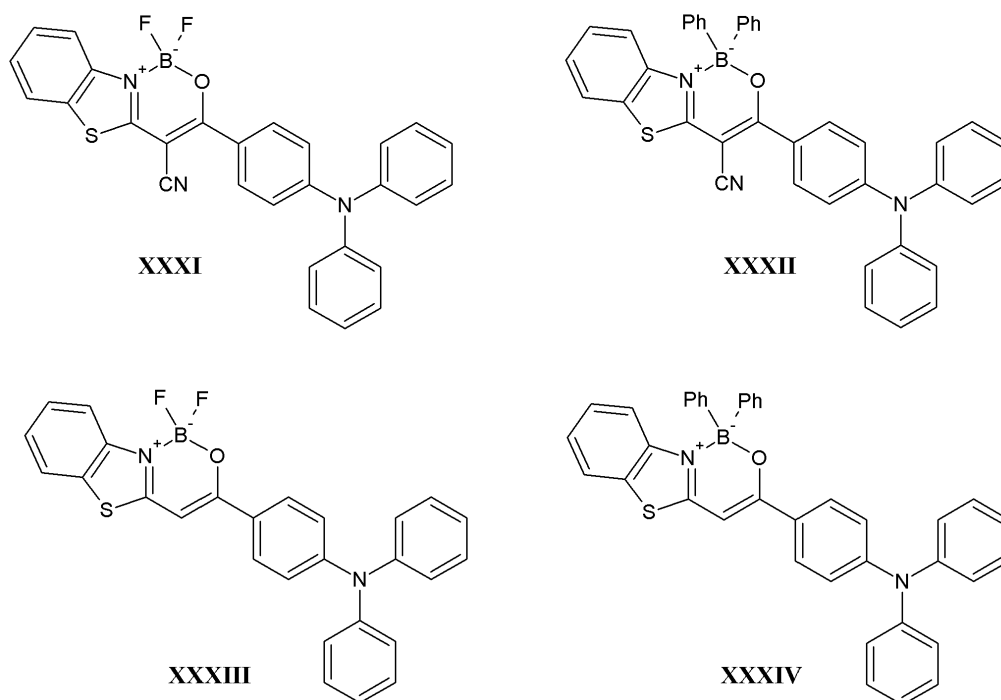
Zhou a kolektív syntetizovali a charakterizovali dva nové OBN izoméry typu D–A **Obrázok 26**. Tieto dva izoméry boli potvrdené aj difrakčnými štúdiami v roztoku, ktoré poskytli najpresvedčivejšie dôkazy o ich molekulárnych štruktúrach a konformačných vlastnostiach. V oboch prípadoch pozorovali silnú fluorescenciu v pevnom stave a nezvyčajne veľké Stokesove posuny.<sup>[43]</sup>



**Obrázok 26:** Dva izoméne OBN heterocykly typu **B**

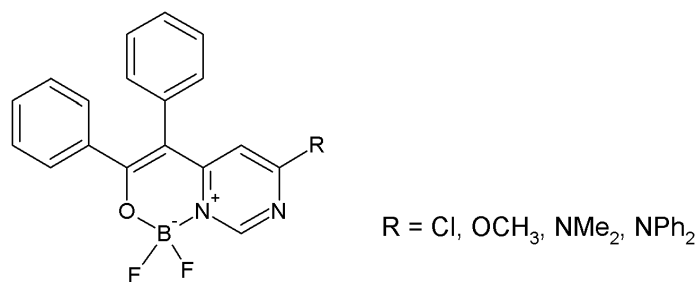
V ďalšej práci<sup>[44]</sup> navrhli a syntetizovali sériu boron ketiminátov s thiazolovým motívom **Obrázok 27**. Tieto zlúčeniny vykazujú jasný intramolekulárny prenos náboja (ICT), z

donora elektrónov (trifenylaminová jednotka) do akceptora elektrónov ( $\beta$ -ketoiminátová skupina). Je pozoruhodné, že tieto zlúčeniny vykazujú silné AIE a mechanochromatické účinky. Okrem toho prítomnosť kyano skupiny má za následok viac stočené konformácie, ktoré taktiež podporujú tieto účinky. Deriváty, ktoré neobsahovali kyano skupinu, nevykazovali žiaden AIE efekt a mechanochromizmus. Zavedenie kyano skupiny teda hrá dôležitú úlohu v procese ICT a zároveň ovplyvňuje mechanochromatické a AIE vlastnosti.



**Obrázok 27:** OBN typu **B** s thiazolovým motívom

$\text{BF}_2$  komplexy na báze pyrimidínu na **Obrázku 28**, pripravili kolektív Qi, Lin, Wang.<sup>[45]</sup> Všetky pripravené molekuly vykazovali AIE efekt. U derivátu obsahujúceho  $\text{NPh}_2$  skupinu bola preukázaná aj reverzibilná chromická reakcia na mletie a v jeho spektrách bol pozorovaný zreteľný červený posun emisií.



XXXV

Obrázok 28: OBN typu B na báze pyrimidínu

Zavedenie objemných substituentov je bežnou taktikou na zabránenie intermolekulárnym interakciám a tým dosiahnutia jasnej luminiscencie. Obmedzenie elektronickej interakcie medzi substituentami však často spôsobuje ťažkosti pri ladení ďalších optických vlastností, zahŕňajúcich luminiscenčnú farbu. Mechanochromické luminiscenčné molekuly ďalej trpia kritickou stratou intenzity luminiscencie počas fázových prechodov v pevnom stave. Suenaga, Tanaka a Chujo<sup>[46]</sup> vo svojej štúdií uviedli syntézu mechanochromatických luminiscenčných molekúl, ktoré môžu poskytnúť jasné zmeny farby, s konštantnou emisnou intenzitou počas fázových prechodov **Schéma 6**.

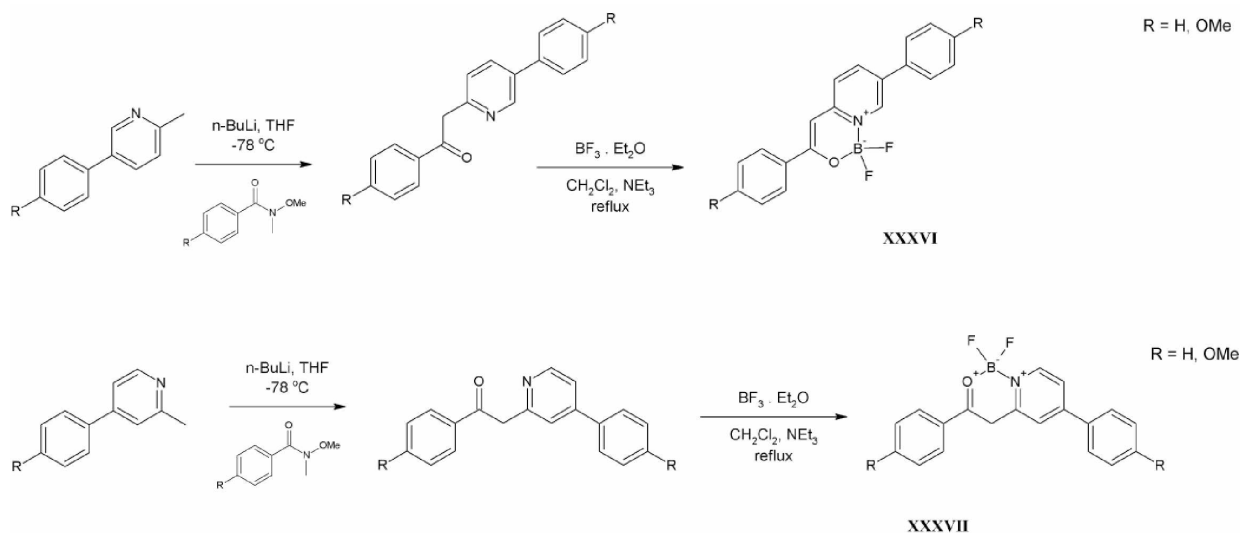
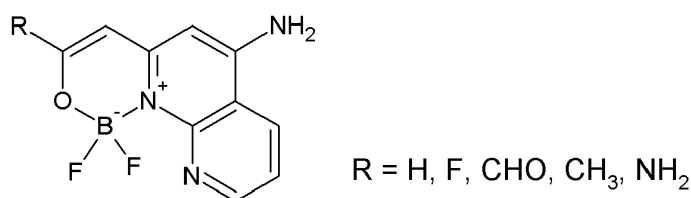


Schéma 6



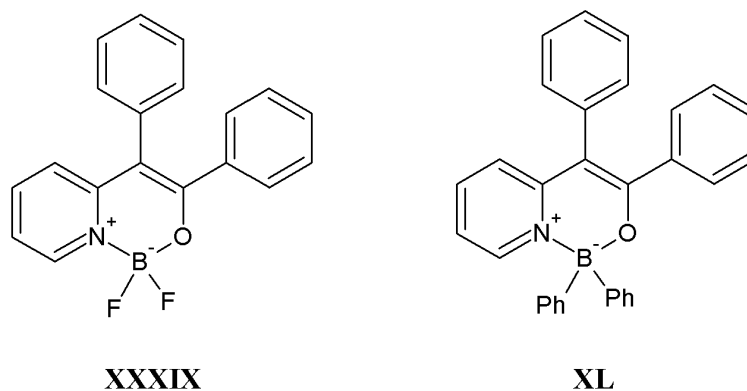
Sutradhar a Misra teoreticky navrhli päť BF<sub>2</sub> zlúčenín na báze naftyridínu (**Obrázok 29**) a následne skúmali ich fotofyzikálne vlastnosti. Interpretovali vplyv elektrón-donorných a elektrón-akceptorných skupín. Získané výsledky ukázali, že derivát BF<sub>2</sub>-naftyridínu substituovaný amino skupinou má najvyššie absorpčné a emisné maximá, ale tiež ukazuje maximálny Stokesov posun.<sup>[11]</sup>



**XXXVIII**

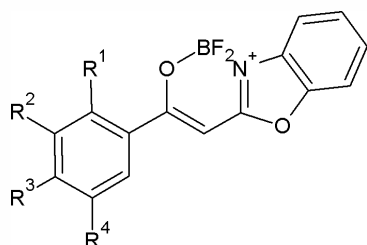
**Obrázok 29:** OBN obsahujúce elektrón-donorné a elektrón-akceptorné substituenty

Wu a kol. vo svojej práci publikovali dva organoborónové komplexy, v ktorých dusík OBN cyklu pochádzal z pyridínu (**Obrázok 30**). Obe molekuly vykazovali len veľmi slabú emisiu v organických rozpúšťadlách s nízkou viskozitou v dôsledku neradiačného procesu indukovaného intramolekulárnou rotáciou. Ich emisia sa môže ale dramaticky zvýšiť zvýšením viskozity rozpúšťadla alebo molekulovou agregáciou v pevnom stave. Okrem toho zlúčeniny vykazovali intenzívnu emisiu s vysokým kvantovým výťažkom. Röntgenová kryštalografická analýza ukázala, že slabé intermolekulárne interakcie, ako sú C–H ··· F a C–H ··· π boli zodpovedné za intenzívnu luminiscenciu v pevnom stave. Ide o cenné luminofóry AIE použiteľné v oblasti fluorescenčného zobrazovania a materiálovej vedy.<sup>[47]</sup>



**Obrázok 30**

Sériu OBN typu **B** navrhli a syntetizovali vo svojej práci aj Zhang a spolupracovníci<sup>[48]</sup>, ktorí sa zaoberali fotofyzikálnymi vlastnosťami derivátov, modifikovaných metoxy skupinou v rôznych polohách benzénových kruhov (**Obrázok 31**). Všetky pripravené zlúčeniny vykazovali AIE správanie. Derivát XLI-b vyžaroval modré svetlo z dôvodu najslabšej interakcie  $\pi$ - $\pi$  v kryštáli. V prípade kryštálu XLI-d boli generované  $\pi$ -agregáty riadené silnou interakciou  $\pi$ - $\pi$ , čo viedlo k žltej emisii. Na druhej strane, derivát XLI-d vykazoval viacfarebnú emisiu po stimulácii mechanickými silami. Keď sa XLI-d rozdrvil na mletý prášok v trecej miske,  $\pi$ -agregáty sa rozrušili a farba emitovaného žiarenia sa zmenila zo žltej na zelenú. Zistilo sa, že zmeny vyžarovanej farby medzi žltou a zelenou boli reverzibilné.



**XLI-a:**  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$

**XLI-b:**  $R^1 = OCH_3; R^2 = R^3 = R^4 = H$

**XLI-c:**  $R^1 = R^3 = R^4 = H; R^2 = OCH_3$

**XLI-d:**  $R^1 = R^2 = R^4 = H; R^3 = OCH_3$

**XLI-e:**  $R^1 = R^3 = OCH_3; R^2 = R^4 = H$

**XLI-f:**  $R^1 = R^4 = OCH_3; R^2 = R^3 = H$

**XLI-g:**  $R^1 = H; R^2 = R^3 = R^4 = OCH_3$

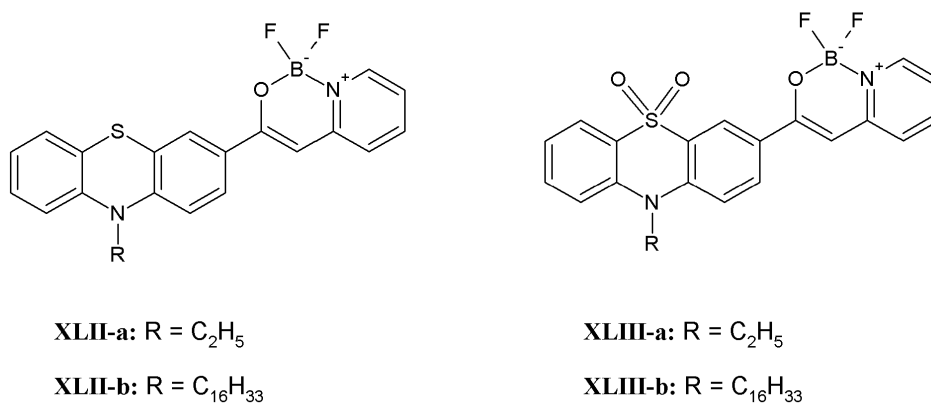


**Obrázok 31:** OBN modifikované metoxy skupinou v rôznych polohách

Prevzaté z literatúry<sup>[48]</sup>

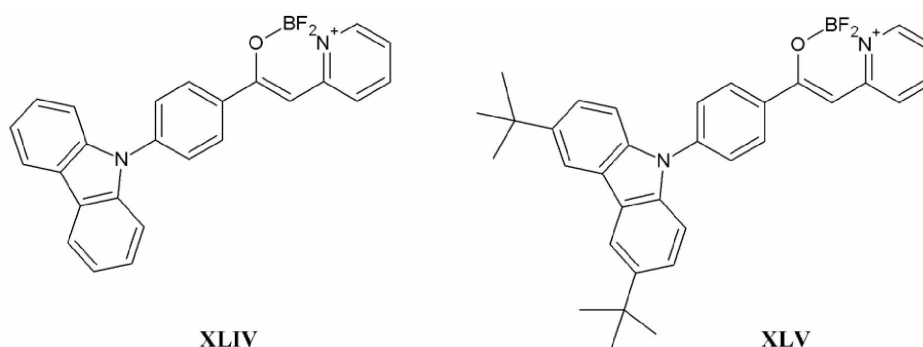
Mechanoluminiscenciu vykazoval aj ďalší typ zlúčenín, predovšetkým XLII-a, ktoré Zhang a kol. syntetizovali v rámci ďalšej publikácie **Obrázok 32**. V tomto prípade navrhli a pripravili OBN heterocykly nesúce neplanárny fenotiazín (**XLII-a** a **XLII-b**) a fenotiazín-S,S-dioxid (**XLIII-a** a **XLIII-b**). V prípade XLIII-b emitujúce žlté svetlo sa po rozomletí zmenilo na prášok emitujúci oranžové svetlo. V prípade XLIII-a sa pri mletí/dymení alebo zahrievaní pozorovali reverzibilné vlastnosti MFC s nízkym kontrastom. Pre XLIII-b sa nepozoroval žiadny mechanochromizmus. Zistili, že systém D–

$\pi$ -A obsahujúci neplanárnu konjugovanú jednotku je priaznivý faktor pre získanie MFC farbív s vysokými kontrastnými zmenami.<sup>[49]</sup>



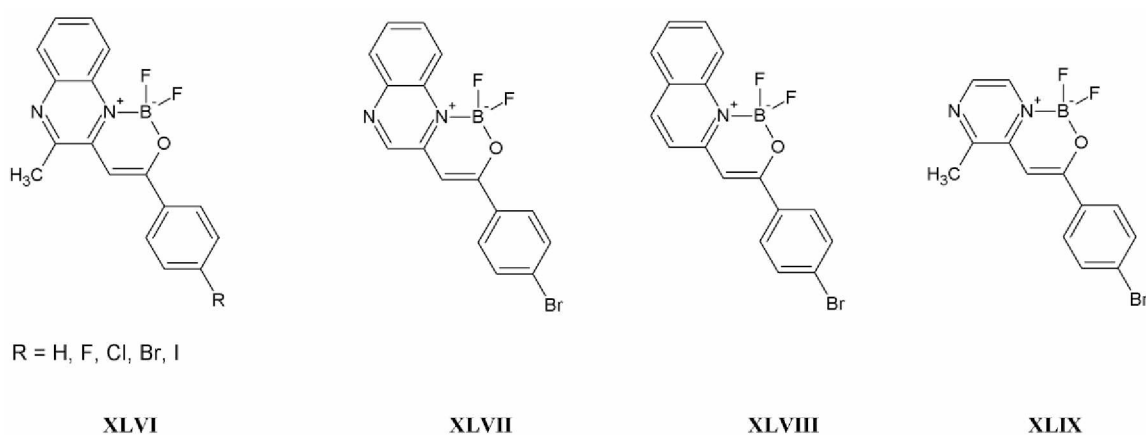
**Obrázok 32:** OBn heterocykly nesúce neplanárny fenotiazín (XLII-a a XLII-b) a fenotiazín-S,S-dioxid (XLIII-a a XLIII-b)

Ďalšiu sériu zlúčenín s mechanochromatickými vlastnosťami syntetizované Zhangom a spolupracovníkmi **Obrázok 33**, predstavovali oxazaboríny funkcionalizované karbazolom (XLIV) a *tert*-butylkarbazolom (XLV). Zistili, že kryštál XLIV emitoval pod UV svetlom oranžové svetlo. Po rozdrvení, prášok XLIV emitoval jasne žlté svetlo, v dôsledku zníženia pomeru emisnej intenzity monomérov a excimérov. Po ďalšom dlhom mletí už neboli prítomné žiadne exciméry a prášok emitoval zelenú farbu. V prípade XLV, kryštál emitoval nebesky modrú farbu pretože sterická zábrana *tert*-butylu zabránila tvorbe excimérov. Po rozomletí amorfný mletý prášok XLV emitoval jasne zelené svetlo pochádzajúce z excimérov. Okrem toho boli emisné zmeny XLIV a XLV reverzibilné, preto by sa získané komplexy mohli použiť ako senzory a pamäťové čipy.<sup>[50]</sup>



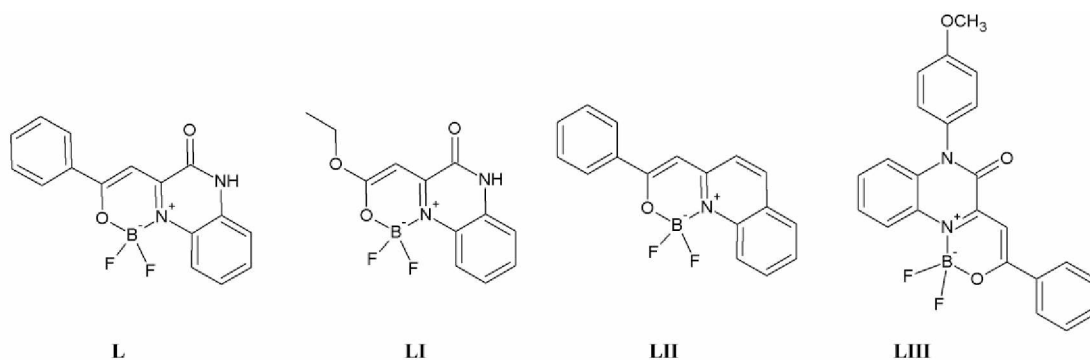
**Obrázok 33**

V rámci svojej práce Wu a spolupracovníci poskytli novú stratégiu navrhovania netradičných, rôzne substituovaných, OBN heterocyklov typu **B** **Obrázok 34**, ktoré vykazovali gélovacie schopnosti. Zistili, že výrazný vplyv na tieto schopnosti malo zavedenie halogénov do  $\pi$ -konjugovaných systémov so strednou polaritou. Spomedzi pripravených látok najmä zlúčenina XLVI obsahujúca bróm vykazovala vynikajúce gélovacie schopnosti v porovnaní s inými halogénom substituovanými derivátmi. Získané gély boli navyše stabilné niekoľko mesiacov pri izbovej teplote a po zahriatí sa mohli zničiť. Keby sa horúce roztoky znova stimulovali ultrazvukom, organogély by sa mohli reformovať.<sup>[51]</sup>



**Obrázok 34**

Yao a kolektív popísali syntézu spolu s výpočtovou štúdiou rady nových komplexov  $\text{BF}_2$  typu **B**. Tieto komplexy vykazujú intenzívnu fluorescenciu, optické vlastnosti nezávislé od rozpúšťadla a veľké Stokeove posuny (**Obrázok 35**).<sup>[52]</sup>

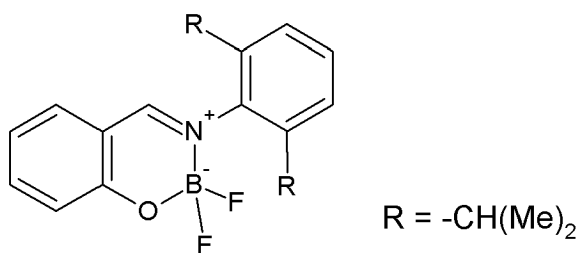


**Obrázok 35**

### 1.2.1.3 Oxazaboríny typu C

Ďalšiu skupinu predstavujú komplexy bóru s rôznymi salicylaldimínovými ligandami, často nazývanými boranily. Oxazaboríny tohto typu obsahujú fenolický kyslík a imínové atómy dusíka koordinované s centrálnym atómom bóru, prostredníctvom kovalentných, resp. datívnych väzieb.<sup>[53]</sup>

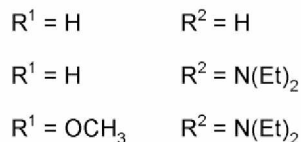
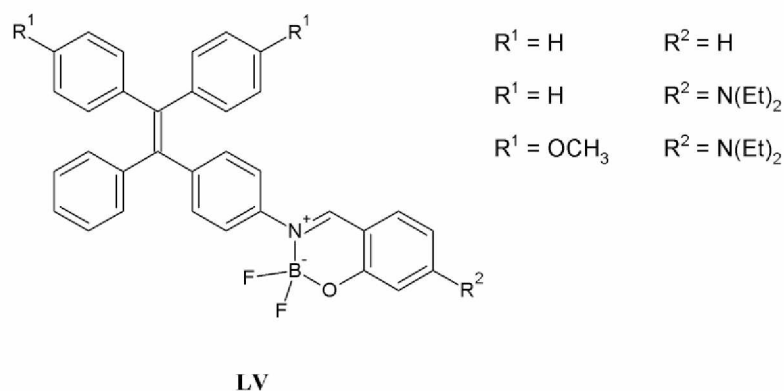
Svoj záujem si získali vďaka väčšej stabilite v porovnaní s trikoordinovanými zlúčeninami bóru. Napríklad Ziessel, Ulrich a spolupracovníci<sup>[54]</sup> uviedli syntézu a optické vlastnosti boranilových komplexov (**Obrázok 36**). Vo všeobecnosti je syntéza oxazaborínov typu C jednoduchá a účinná čo umožňuje použitie širších štrukturálnych modifikácií. Podľa prehľadného článku Rao a kol., je kľúčovou úlohou atómu bóru stabilizovať chelatačný N,O-ligand, čo súvisí so znížením hladiny LUMO. Stabilita väzieb B–N a B–O je preto rozhodujúca pre zachovanie požadovaných optických vlastností.



LIV

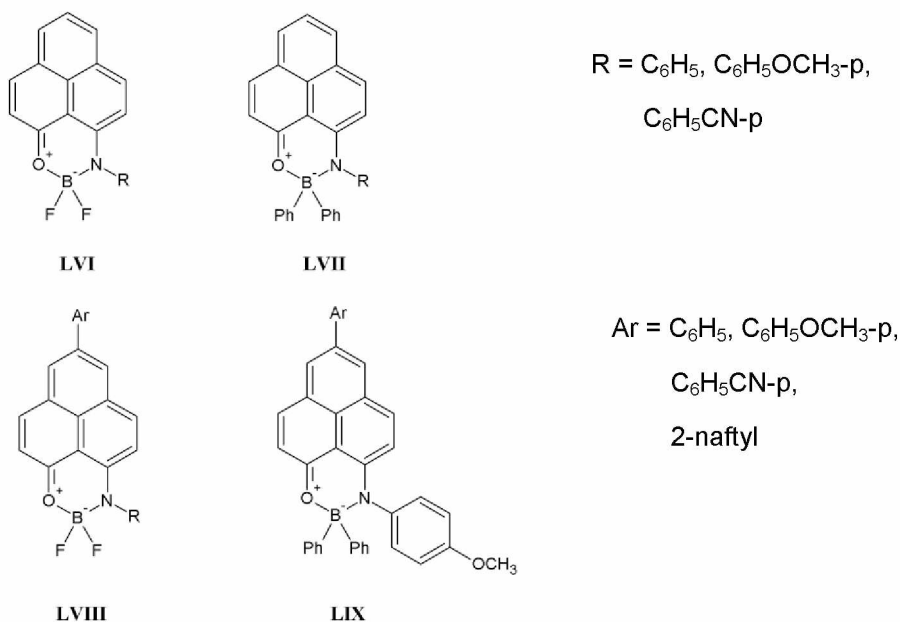
**Obrázok 36:** Oxazaborín typu C

Chen a kol. navrhli, syntetizovali a charakterizovali rôznymi spektroskopickými technikami farbivá s boranilovou štruktúrou, kombinovanou s tetrafenylethénom a diethylamino skupinou (**Obrázok 37**). Farbivá nesúce tetrafenylethén vykazovali veľké Stokesove posuny a atraktívne vlastnosti, ktoré môžu byť použité na zobrazovanie živých buniek. Pripravené zlúčeniny vykazovali bathochromný posun, ktorý mohol byť spôsobený vysokou elektrón-donornou schopnosťou diethylamino skupiny.<sup>[55]</sup>



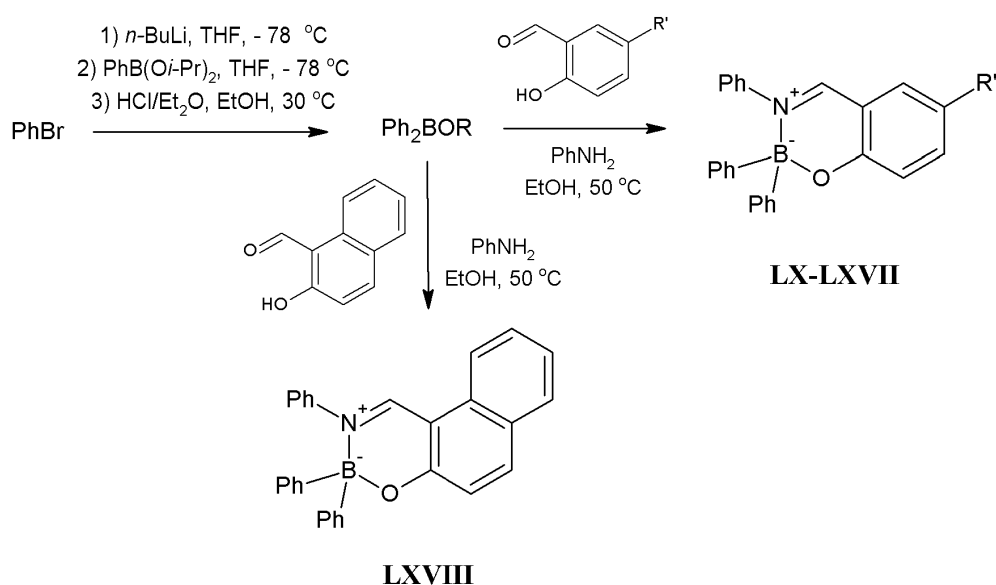
**Obrázok 37:** Molekulová štruktúra oxazaborínov typu C kombinovaná s TPE a  $N(Et)_2$

Yan a kolektív<sup>[10]</sup> uviedli novú sériu OBN heterocyklov obsahujúcich tetrakoordinovaný atóm bóru substituovaný fenyl skupinami a fluórmí (**Obrázok 38**). Vo svojej práci študovali emisné zmeny spojené so zavedením substituentov s rôznymi elektronickými účinkami. Zavedením elektrón-donorných alebo elektrón-akceptorných substituentov sa emisná farba menila od zelenej, žltej až po červenú. Pomocou monokryštálovej štruktúry taktiež demonštrovali, že objemné substituenty bránia fluorofórom tvoriť krátke intermolekulárne interakcie, čo napomáha predchádzať stratám energie nežiarivo a prospieva zvyšovaniu fluorescenčnej emisie zlúčenín v tuhom stave.



**Obrázok 38**

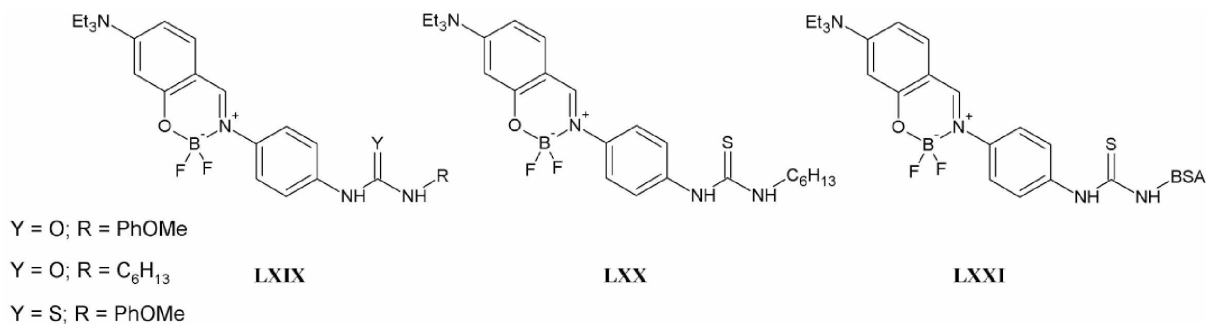
Wesela-Bauman a spolupracovníci vo svojej práci uviedli novú vylepšenú „one-pot“ metódu na prípravu série funkcionalizovaných diarylbórových komplexov tohto typu **Schéma 7**. Zlepšenie spočíva v tom, že nie je nutná izolácia prekursorov kyseliny borítovej a umožňuje spracovanie in situ pomocou príslušných salicylaldehydov a anilínu, čím sa získajú konečné produkty.<sup>[53]</sup>



**Schéma 7:** „One-pot“ metóda prípravy oxazaborínov typu C

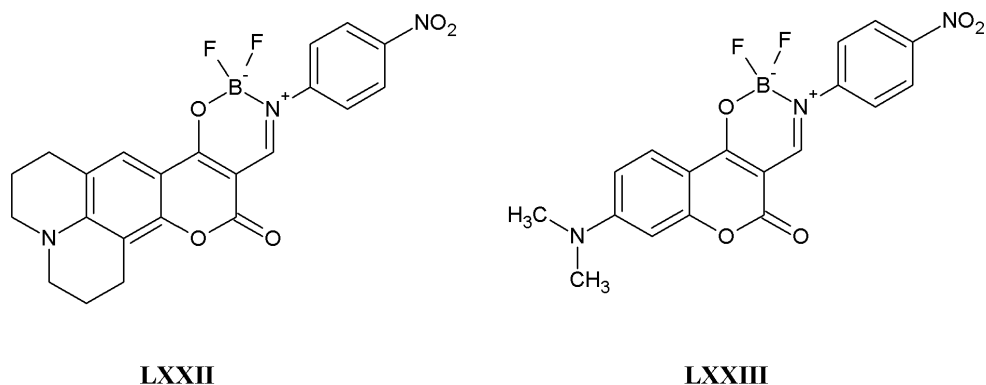
Ďalej vo svojej práci pomocou spektrálnych štúdií UV/Vis zistili, že boranily **LX-LXVII** majú tendenciu podliehať reverzibilnej hydrolytickej deboronácii, reakciou so stopovým množstvom vody prítomnej alebo absorbovanej v rozpúšťadle. Zistili, že stabilitu takýchto systémov je možné vylepšiť prítomnosťou silne odčerpávajúcich ligandov viazaných priamo na atóm bóru (napr. fluorovaných fenylových skupín), alebo použitím naftalénového chromofóru. V prvom prípade svoje tvrdenie vysvetľujú tým, že ligandy odoberajúce elektróny zvyšujú Lewisovskú kyslosť atómu bóru, čo zase zvyšuje pevnosť väzieb B–O a B–N.

Frath a kol. vo svojom článku uviedli boranil nesúci nitrofenyl skupinu. Selektívnou redukciou H<sub>2</sub> katalyzovanou palládiom na uhlíku získali amín. Je dôležité zdôrazniť, že jadro boranilu sa ukázalo dostatočne stabilné, aby vydržalo dané podmienky. Ďalšími postupmi uvedenými na **Obrázku 39** sa im podarilo pripraviť deriváty amidu, imínu, močoviny, thiomčoviny bez rozkladu centra bóru.<sup>[56]</sup>



**Obrázok 39**

Zhang a kolektív navrhli a syntetizovali dva komplexy bóru **Obrázok 40**, ktoré vo svojej štruktúre obsahovali kumarín. V tuhom stave vykazovali oba deriváty červenú emisii so Stokesovým posunom 170 nm. Vykonané experimenty v rámci bioimagingu naznačujú, že komplexy majú dobrú membránovú permeabilitu a môžu sa použiť ako zobrazovacie sondy lyzozómov.<sup>[57]</sup>



**Obrázok 40:** OBN typu C s kumarínovým motívom

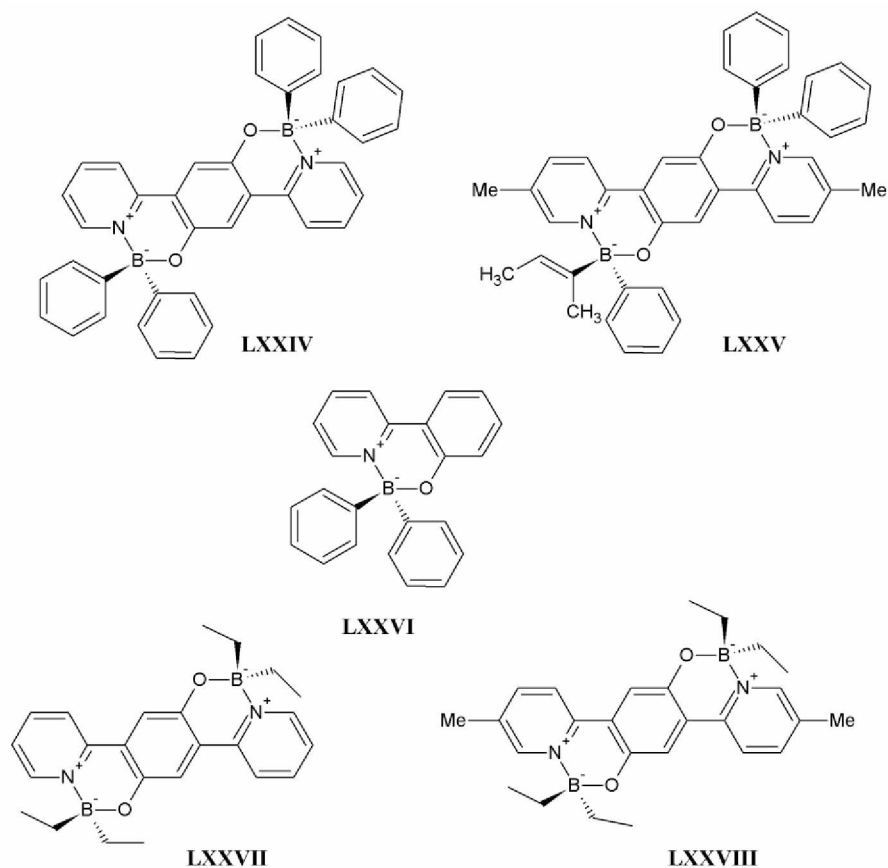
#### 1.2.1.4 Oxazaboríny typu D

Z uvedených štyroch typov oxazaborínových komplexov sú komplexy obsahujúce fenolický kyslík a dusík pochádzajúci z heterocyklu najmenej preskúmaná oblasť zlúčenín.

Li, Zhang a spolupracovníci syntetizovali 2,5-bis(2-pyridyl)-1,4-hydrochinón a jeho methyl substituované deriváty ako ligandy, za vzniku N, O–B chelatovaných šesťčlenných kruhov (**Obrázok 41**). Pripravené zlúčeniny vykazovali červenú emisiiu a zaujímavé



fotoelektrické vlastnosti. Súčasne zavedenie objemných rigidných aromatických substituentov udržiava účinnosť fluorescence v pevnom stave a poskytuje zlúčeniny s dobrou tepelnou stabilitou, na rozdiel od pripravených zlúčenín s flexibilnými etylovými reťazcami.<sup>[58]</sup>



Obrázok 41: Oxazaboríny typu D

Prevzaté z literatúry<sup>[58]</sup>

## 1.2.2 Štruktúra boron ketiminátov

Macedo a spolupracovníci<sup>[27]</sup> charakterizovali sériu niekoľkých nových oxazaborínov pomocou  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{19}\text{F}$  NMR spektroskopie, IČ, UV a röntgenovej analýzy. Zistili, že dĺžka väzby B–N je asi o 0,1 Å dlhšia ako dĺžka väzby B–O. Zároveň, porovnaním dĺžok väzieb B–O a B–N, zistili, že väzby B–O v ketoimináte sú kratšie ako v zodpovedajúcom diketonáte, zatiaľ čo vzdialenosť B–N je väčšia v ketoimináte, ako je priemer zistený v analogickom diimináte. Tieto zistenia naznačujú, že väzba B–N je skôr datívna čo vyplýva

aj z NMR dát. V sérii ketoiminátových komplexov bolo zároveň pozorované posunutie BF<sub>2</sub> skupiny ďalej od chelátového kruhu čím sa aj uhol FBF stáva ostrejšim.<sup>[27,59]</sup>

Vo všeobecnosti, 1,3-enaminoketóny existujú v ketoenamínovej-enolimínovej tautomérnej rovnováhe. Analýza dĺžok väzby v ketoiminátoch naznačuje, že hlavný rezonančný príspevok má enolimínová forma (**Schéma 10**, vľavo).<sup>[23]</sup>

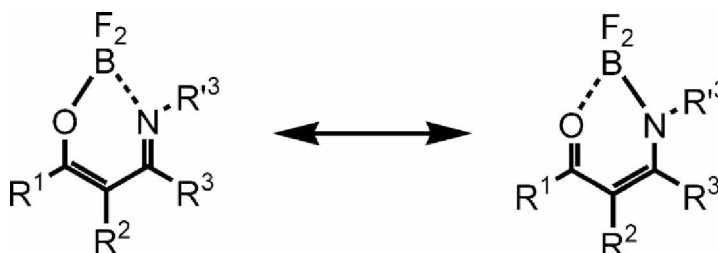


Schéma 8

Ďalšou skutočnosťou je, že sa šesťčlenný OBN heterocyklus vo väčšine prípadov zaujíma neplanárnu obáľkovú konformáciu čo spôsobuje, že substituenty viazané na atóme bóru môžu byť v axiálnej alebo ekvatoriálnej polohe.<sup>[17,23]</sup>

### 1.2.3 Luminiscenčné vlastnosti boron ketiminátov

V súčasnej dobe je luminiscencia v pevnom stave jednou z najslubnejších aplikačných domén pre N,N a N,O borátové komplexy. Jednou z najvýraznejších vlastností boron ketiminátov teda je, že vykazujú slabú fluorescenciu v roztoku, ale intenzívne fluoreskujú v pevnom stave. Vo väčšine prípadov bolo zahasenie fluorescencie v roztoku pripisované procesu silného  $\pi \rightarrow \pi^*$  prechodu lokalizovaného na konjugovanej chelátovej kostre. Uvedené procesy deaktivácie žiarenia sú typické pre singletové žiariče vysoko rigidných a aromatických štruktúr, ktoré majú krátku životnosť v excitovanom stave a slabo polarizované excitované stavy, čím poskytujú emisné profily, ktoré odrážajú absorpciu molekúl. Ak organické jadrá obsahujú silné donorné/akceptorné moduly (charakter push/pull) je možné pozorovať emisný excitovaný stav prenosu náboja citlivý na dipolárny moment rozpúšťadla.<sup>[15]</sup>

Luminiscencia jednoduchých boron ketiminátov leží v oblasti UV a je teda nepozorovateľná voľne okom.<sup>[60]</sup> Práve fluorescencia v pevnom stave bola stimul pre výskum takýchto materiálov pre ďalšie možné, vyššie spomenuté, aplikácie.<sup>[15]</sup>

Zavedenie heterocyklu do štruktúry OBN značne podporuje intenzitu fluorescencie a poskytuje intenzívnu žltu-zelenú fluorescenciu.<sup>[32]</sup> V prípade substitúcie molekúl dimethylamino skupinou ako donoru elektrónov, vykazovali absorpčné spektrá červený, bathochromný posun, zatiaľ čo v prípade trifluórmethyl skupinou ako akceptoru elektrónov, hypsochromný, modrý posun v porovnaní s absorpčnými spektrami nesubstituovaných derivátov. Podobný vplyv mala aj zmena substitúcie na atóme bóru. Hodnoty  $\lambda_{em}$  komplexov BPh<sub>2</sub> boli bathochromickejšie ako u odpovedajúcich BF<sub>2</sub> derivátov. Tak isto kvantové výťažky fluorescencie BPh<sub>2</sub> komplexov boli vyššie alebo zrovnateľné so zodpovedajúcimi komplexmi BF<sub>2</sub>. Farebné vlastnosti emisného žiarenia je teda možné ovplyvňovať pomocou substitúcie jednotlivých molekúl.<sup>[19]</sup>

## CIELE PRÁCE

Inšpiráciou pre túto diplomovú prácu bola práca slovinských autorov<sup>[61]</sup>, ktorí študovali oxazaboríny substituované 3,5-dimethoxyfenyl skupinou. U pomerne jednoduchých zlúčenín popísali celú radu zaujímavých javov ako je AIE, termochromia, CIE. Methoxy skupina je stredne silným donorom elektrónov ( $\delta_p = -0,27$ ), ale pri konštrukcii materiálov zostáva v tieni dusíkatých donorných skupín. Sila donoru pritom hrá veľkú rolu pri ladení výsledných vlastností organických elektronických materiálov a je potrebné skúšať a hľadať nové typy donorov a akceptorov. Táto práca zároveň vznikla v nadväznosti na bakalársku prácu<sup>[62]</sup>, v ktorej bol študovaný vplyv methoxy skupiny v polohách 2- a 4-, čiže v alternujúcich polohách voči kladne nabitému dusíku. Cieľom práce bola príprava a charakterizácia oxazaborínov s D–A resp. D–A–D' charakterom, substituovaných methoxy skupinou v rôznych polohách a posúdenie luminiscenčných a spektrálnych vlastností pripravených látok. V neposlednom rade aj porovnanie s látkami pripravenými v rámci bakalárskej práce, čím vznikla ucelená rada zlúčenín umožňujúca uskutočniť niektoré závery ohľadne vlastností oxazaborínov substituovaných methoxy skupinou.

## 2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 2.1 Použité zariadenia a analýzy

NMR spektrá boli merané na prístrojoch Bruker AVANCE III s frekvenciou 400,13 MHz ( $^1\text{H}$ ) a 100,61 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), 376,5 MHz ( $^{19}\text{F}$ ), 128,4 MHz ( $^{11}\text{B}$ ) a Bruker Ascend™ s frekvenciou 500,13 MHz ( $^1\text{H}$ ), 125,78 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) a 160,5 MHz ( $^{11}\text{B}$ ). NMR spektrá boli merané v deuteriochloroforme ( $\text{CDCl}_3$ ).  $^1\text{H}$  NMR spektrá boli kalibrované v  $\text{CDCl}_3$  na interný tetramethylsilán ( $\delta = 0,00$ ). Uhlíkové chemické posuny boli kalibrované k stredovému signálu multipletu rozpúšťadla  $\delta = 77,23$  ( $\text{CDCl}_3$ ). Uhlíkové NMR spektrá boli merané štandardným spôsobom so širokopásmovým dekaplinkom protónov. Fluorové NMR spektrá boli merané s CPD dekaplinkom protónov a kalibrované na  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluortoluén ako sekundárny štandard ( $\delta = -63,9$ )<sup>[63]</sup> voči  $\text{CFCl}_3$  ako primárnemu štandardu. Bórové spektrá boli kalibrované na trimethoxyboran ( $\delta = 18,1$ ).<sup>[64]</sup> Vzhľad signálov je vyjadrený nasledovne: s (singlet), d (dublet), t (triplet), q (kvartet), kv (kvintet), m (multiplet). Pokiaľ sa jedná o rozšírený signál, je doplnený písmenami br.

Body topenia boli stanovené na Koflerovom bloku a neboli korigované.

Na stĺpcovú chromatografiu bola použitá ako stacionárna fáza silikagel 60 (230-400 mesh). Tenkovrstvá chromatografia bola prevedená na aluminiových doštičkách potiahnutých silikagélom  $\text{SiO}_2$  60 F254 (Merck) s detekciou pomocou UV lampy Krüss (254 alebo 360 nm).

Elementárne analýzy boli vykonané na automatickom analyzátore Flash EA 2000 CHNS (ThermoFisher Scientific).

Hmotnostné spektrá s vysokým rozlíšením boli merané s použitím ionizačnej techniky MALDI na hmotnostnom spektrometre s vysokým rozlíšením LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Nemecko), vybaveným dusíkovým UV laserom (337 nm, 60 Hz). Detektor LTQ Orbitrap pracoval v móde v normálnom hmotnostnom rozmedzí (m/z 50 — 2000). Ako matrica bola použitá 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB).

Absorpčné UV/VIS spektrá boli merané na spektrofotometre Hewlett-Packard 8453. Fluorescenčné spektrá boli merané na fluorescenčnom a absorpčnom spektrometre Duetta™ HORIBA.

Elektrochemické merania boli vykonané v bezvodom acetonitrile obsahujúcom 0,1M tetrabutylamonium hexafluorofosfát ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) (od Sigma-Aldrich), ako základný elektrolyt. Ako meracie techniky boli použité: cyklická voltametria a voltametria s rotačnou diskovou elektródou. Trojelektrodové usporiadanie bolo tvorené: pracovnou elektródou zo skleneného uhlíka a priemeru 3 mm, ako referenčná elektróda bola použitá nasýtená kalomelová elektróda s mostíkom naplneným základným elektrolytom, pomocná elektróda bola tvorená platinovým plieškom. Voltametrické merania boli vykonané na prístroji PGSTAT 128 N (AUTOLAB, Metrohm Autolab B.V., Utrecht, Holandsko) ovládané pomocou softwaru NOVA 1.1.

Kryštalografické data od monokryštálov zlúčenín boli merané na difraktometre Nonius Kappa CCD s plošným detektorom,  $\text{MoK}\alpha$  zdrojom a grafitovým monochromátorom, a to na sklenenom vlákne v inertnom oleji, pri vlnovej dĺžke 0,71073 Å a 150 K. Redukcia dat bola prevedená pomocou DENZO-SMN.<sup>[65]</sup> Korekcie na absorpciu boli prevedené za použitia Gaussovskej integrácie z tvaru kryštálu.<sup>[66]</sup> Štruktúry boli vyriešené priamymi metódami (SIR92<sup>[67]</sup>) pri upresňovaní pomocou metódy SHELXL97<sup>[68]</sup> ( $F^2$  metódou najmenších štvorcov) boli použité všetky reflexie.

Difrakčné záznamy boli integrované a škálované pomocou programového balíku Bruker SAINT. Korekcie na absorpciu boli prevedené použitím metód Multi-Scan (SADABS). Získané data boli doriešené pomocou programov XT-version 2014/5 a SHELXL-2014/7 implementovaných v systéme APEX3 v2016.5-0 (Bruker AX).<sup>[69]</sup>

Vodíkové atómy boli väčšinou lokalizované na diferenčnej Fourierovej mape, avšak pre konečné vyriešenie kryštalovej štruktúry boli všetky vodíkové atómy prepočítané do ideálnych pozíc (riding model), podľa priradených teplotných faktorov  $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}$  pre arylové skupiny a  $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5 U_{\text{eq}}$  pre alifatické skupiny s dĺžkami väzieb C–H = 0,96; 0,97; 0,98 a 0,93 Å pre methyl, methylen, methin a vodíkové atómy aromatických kruhov, respektíve 0,86 alebo 0,82 Å pre N–H alebo O–H väzby. Výsledky boli spracované pomocou programu Mercury.

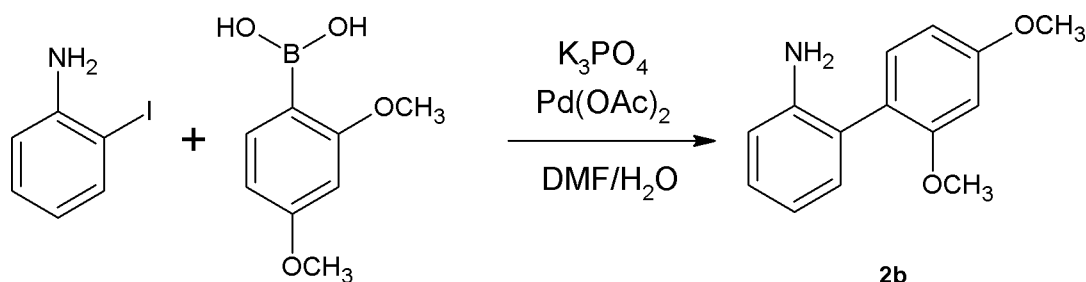
DFT výpočty boli prevedené programom Gaussian 09 metódou B3LYP/6-31+G\*.<sup>[70]</sup>

Rozpúšťadla a činidlá použité v tejto práci boli komerčné a neboli ďalej upravované.

Flash chromatografia bola vykonaná na prístroji Büchi Reveleris.

## 2.2 Syntézy jednotlivých zlúčenín

### 2.2.1 Postup prípravy 2',4'-dimethoxybifenyl-2-amínu



Syntéza bola vykonaná metódou podľa literatúry<sup>[71]</sup>.

V 50 ml banke bolo v zmesi 16,2 ml DMF a 7,6 ml  $H_2O$  rozpustené 657 mg (3 mmol) 2-jódanilínu, 819 (4,5 mmol) fenylborónovej kyseliny, 1274 mg (6 mmol)  $K_3PO_4$  a 6,7 mg (0,03 mmol)  $Pd(OAc)_2$ . Zmes bola zahrievaná po dobu 20 hod na 90 °C. Po ukončení reakcie bola zmes naliata na 100 ml vody a extrahovaná 2× ethyl-acetátom. Organická vrstva bola oddelená a premytá striedavo 3× vodou/soľankou a následne vysušená  $Na_2SO_4$ . Látka bola izolovaná chromatograficky.

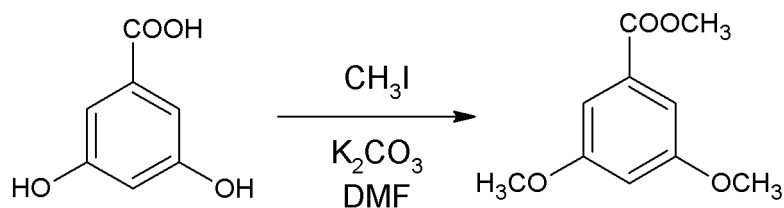
Stĺpcová chromatografia (silikagel, DCM:AcOEt, 20:1,  $R_f = 0,4$ ); žltá pevná látka; výťažok 160 mg (58 %).

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 7,20-7,15$  (m, 2H); 7,15 (dd,  $J = 7,5$  Hz,  $J = 1,5$  Hz, 1H); 6,88 (td,  $J = 7,4$  Hz,  $J = 1,2$  Hz, 1H); 6,82 (dd,  $J = 8,0$  Hz,  $J = 1,2$  Hz, 1H); 6,65 (m, 2H); 3,78 (s, 3H,  $OCH_3$ ); 3,69 (s, 3H,  $OCH_3$ ); 2,72 (brs, 2H,  $NH_2$ ) ppm.

$^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 160,7$ ; 157,5; 143,0; 132,2; 131,4; 128,3; 125,7; 120,5; 119,5; 116,4; 105,0; 99,0; 55,7; 55,4 ppm.

Uvedené data sú v súlade s hodnotami nájdenými v literatúre.<sup>[72]</sup>

## 2.2.2 Postup prípravy methyl-3,5-dimethoxybenzoátu



V 250 ml banke bolo suspendované v 100 ml DMF 10 g (65 mmol) 3,5-dihydroxybenzoovej kyseliny a 40,3 g (4,5 ekv.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Následne bolo pridané 20,2 ml (5 ekv.) jódmethánu a zmes bola za laboratórnej teploty miešaná 20 hod. Po ukončení reakcie bola zmes naliata na 300 ml H<sub>2</sub>O a extrahovaná 3× 100 ml ethyl-acetátom. Organická vrstva bola oddelená a extrahovaná striedavo 3× vodou/sol'ankou, následne vysušená Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a odparená, bez nutnosti ďalšieho čistenia.

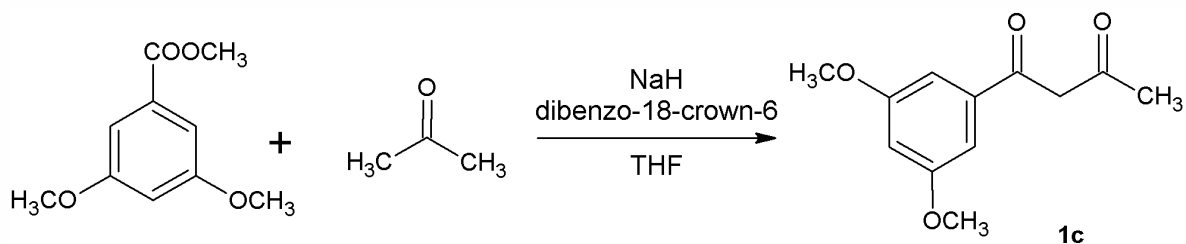
Biela kryštalická látka; výťažok 11,82 g (93 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7,19 (d, *J* = 3,9 Hz, 2H); 6,65 (t, *J* = 2,4 Hz, 1H); 3,91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 3,83 (s, 6H, 2× OCH<sub>3</sub>) ppm.

Uvedené data sú v súlade s hodnotami nájdenými v literatúre.<sup>[73]</sup>



### 2.2.3 Postup prípravy 1-(3,5-dimethoxyfenyl)bután-1,3-diónu



Reakcia bola prevedená pod inertnou atmosférou argónu. Do 250 ml banky bolo navážené 5 g (25 mmol) methyl-3,5-dimethoxybenzoátu, 1,28g (2 ekv.) hydridu sodného, 150 mg (0,4 mmol) dibenzo-18-crown-6 a bolo pridané rozpúšťadlo (70 ml, suchý THF). Následne bola po kvapkách pridávaná zmes THF (20 ml) a acetónu (4 ml, 2ekv.), sušeného na molekulových sitách a uchovávaného v atmosfére argónu. Reakcia bola refluxovaná 3 hod a následne miešaná za laboratórnej teploty do ďalšieho dňa. Po ukončení reakcie bol do zmesi pridávaný roztok NH<sub>4</sub>Cl a 3M HCl do pH = 2–3. Organická vrstva bola oddelená a vodná extrahovaná ethyl-acetátom (2× 50 ml). Spojené organické vrstvy boli premyté vodou, 5% vodným roztokom Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a opäť vodou, vysušené síranom sodným a odparené. Produkt bol získaný pomocou stĺpcovej chromatografie.

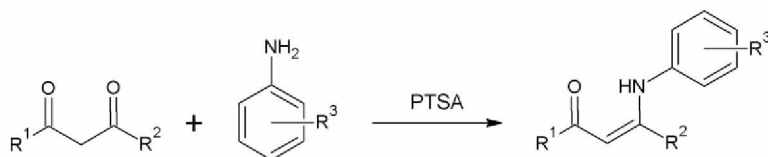
Stĺpcová chromatografia (silikagel, DCM:AcOEt, 10:1, R<sub>f</sub> = 0,63); oranžová pevná látka; výťažok 1,0 g (18 %).

Signály majoritnej enol formy:

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 16,10 (s, 1H); 7,03 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H); 6,63 (t, *J* = 2,2 Hz, 1H); 6,14 (s, 1H); 3,86 (s, 6H, 2× OCH<sub>3</sub>); 2,20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

Uvedené data sú v súlade s hodnotami nájdenými v literatúre.<sup>[74]</sup>

## 2.2.4 Všeobecný postup prípravy enaminónov 3



$R^1$  = fenyl;  $R^2$  = methyl (**1a**)

$R^3$  = 3,5-dimethoxy (**2a**)

$R^1$  = fenyl;  $R^2$  = methyl;  $R^3$  = 3,5-dimethoxy (**3a**)

$R^1$  = methyl;  $R^2$  = methyl (**1b**)

2-(2,4-dimethoxyfenyl) (**2b**)

$R^1$  = fenyl;  $R^2$  = methyl;  $R^3$  = 2-(2,4-dimethoxyfenyl) (**3b**)

$R^1$  = 3,5-dimethoxyfenyl;  $R^2$  = methyl (**1c**)

2,4-dimethoxy (**2c**)

$R^1$  = methyl;  $R^2$  = methyl;  $R^3$  = 3,5-dimethoxy (**3c**)

$R^1$  = fenyl;  $R^2$  = benzyl (**1d**)

$R^1$  = 3,5-dimethoxyfenyl;  $R^2$  = methyl;  $R^3$  = 3,5-dimethoxy (**3d**)

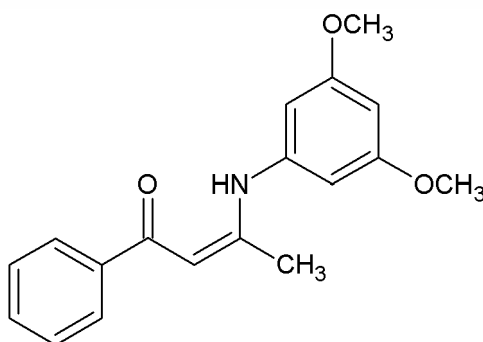
$R^1$  = 3,5-dimethoxyfenyl;  $R^2$  = methyl;  $R^3$  = 2,4-dimethoxy (**3e**)

$R^1$  = fenyl;  $R^2$  = benzyl;  $R^3$  = 2,4-dimethoxy (**3f**)

**Metóda A:** V 100 ml banke opatrenej spätným chladičom bolo v 50 ml toluénu zmiešané 13 mmol východiskového amínu, 13 mmol  $\beta$ -diketónu a 50 mg kyseliny *p*-toluénsulfonovej. Zmes bola pod spätným chladičom zahrievaná na 120 °C do ďalšieho dňa. Po ukončení reakcie bolo rozpúšťadlo odparené na vákuovej odparke. Kryštalická látka bola izolovaná chromatograficky.

**Metóda B:** V 3 mmol acetylacetónu bolo suspendované 3 mmol amínu a 50 mg *p*-toluénsulfonovej kyseliny. Zmes bola za laboratórnej teploty miešaná do ďalšieho dňa. Po skončení reakcie bola zmes zriedená DCM a odparená na vákuovej odparke. Produkt bol získaný chromatograficky.

### 3-(3,5-Dimethoxyfenyl)amino-1-fenylbut-2-en-1-on (**3a**)



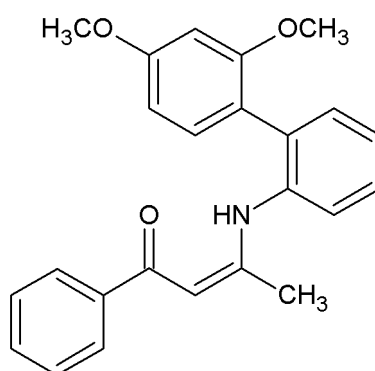
**Metóda A,** pripravené z diketónu **1a** a amínu **2a**; stĺpcová chromatografia (silikagel, DCM:AcOEt, 20:1,  $R_f$ = 0,5); žltý olej; výťažok 2,3 g (60 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 13,07 (s, 1H, NH); 7,93–7,89 (m, 2H); 7,49–7,43 (m, 3H); 6,34–6,32 (m, 3H); 5,89 (s, 1H, CH); 3,79 (s, 6H,  $2 \times \text{OCH}_3$ ); 2,21 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 188,7; 162,0; 161,0; 140,3; 139,9; 130,9; 128,95; 127,0; 102,9; 97,8; 94,4; 55,5; 20,6 ppm.

HRMS (MALDI m/z): zlúčenina  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  vyžaduje  $[\text{M}+\text{H}]^+$  298,14377; nájdené  $[\text{M}+\text{H}]^+$  298,14464.

### 2-(2,4-Dimethoxyfenyl)fenylamino-1-fenylbut-2-en-1-on (3b)



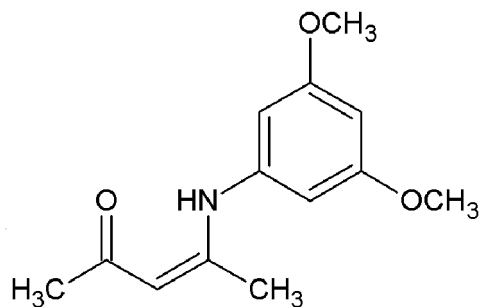
**Metóda A**, pripravené z diketónu **1a** a aminu **2b**; stĺpcová chromatografia (silikagel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $R_f$  = 0,3); žltý olej; výtťažok 213 mg (57 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 12,52 (s, 1H, NH); 7,84–7,81 (m, 2H); 7,45–7,34 (m, 5H); 7,22–7,19 (m, 1H); 7,12 (d,  $J$  = 8,3 Hz, 1H); 6,53 (dd,  $J$  = 8,3 Hz,  $J$  = 2,3 Hz, 1H); 6,48–6,45 (m, 1H); 5,66 (s, 1H); 5,29 (s, 1H, CH); 3,85 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 1,85 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 188,7; 162,4; 160,6; 157,5; 140,2; 137,4; 136,0; 131,3; 131,0; 130,2; 128,4; 127,2; 124,3; 122,6; 104,8; 99,1; 94,4; 55,7; 55,6; 20,8 ppm.

HRMS (MALDI m/z): zlúčenina  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_3$  vyžaduje  $[\text{M}+\text{H}]^+$  374,17507;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  396,15701; nájdené  $[\text{M}+\text{H}]^+$  374,17406;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  396,15592.

### 3-(3,5-Dimethoxyfenyl)amino-pent-3-en-2-on (3c)



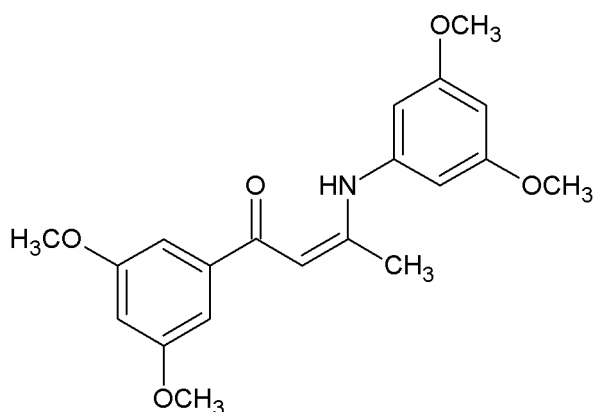
**Metóda B**, pripravené z diketónu **1b** a amínu **2a**; flash chromatografia (silikagel, gradientová elúcia hexán→hexán-EtOAc 1:1); žltá-hnedý olej; výt'azok 274 mg (36 %).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 12,45 (s, 1H, NH); 6,30–6,26 (m, 3H); 5,18 (s, 1H, CH); 3,75 (s, 6H, 2×  $\text{OCH}_3$ ); 2,10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,04 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 196,2; 160,9; 160,1; 140,4; 102,9; 97,8; 97,5; 55,4; 29,2; 20,0 ppm.

HRMS (MALDI m/z): zlúčenina  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$  vyžaduje  $[\text{M}+\text{H}]^+$  236,12812;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  258,11006; nájdené  $[\text{M}+\text{H}]^+$  236,12915;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  258,10958.

### 3-(3,5-Dimethoxyfenyl)amino-1-(3,5-dimethoxyfenyl)but-2-en-1-on (3d)



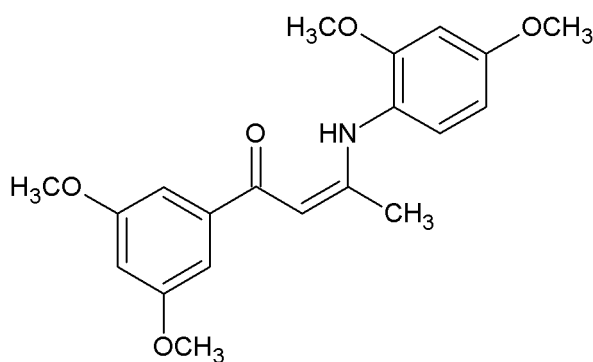
**Metóda A**, pripravené z diketónu **1c** a amínu **2a**; stúpcová chromatografia (silikagel, DCM:AcOEt, 20:1,  $R_f$  = 0,4); žltá pevná látka; výt'azok 400 mg (50 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 13,05 (s, 1H, NH); 7,07 (d,  $J$  = 2,3 Hz, 2H); 6,57 (t,  $J$  = 2,4 Hz 1H); 6,33 (s, 3H); 5,83 (s, 1H, CH); 3,85 (s, 6H,  $2 \times \text{OCH}_3$ ), 3,76 (s, 6H,  $2 \times \text{OCH}_3$ ); 2,19 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 188,2; 162,2; 161,1; 160,6; 142,1; 140,2; 104,8; 103,4; 102,9; 97,8; 94,5; 55,5; 20,6 ppm.

HRMS (MALDI  $m/z$ ): zlúčenina  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_5$  vyžaduje  $[\text{M}+\text{H}]^+$  358,16490; nájdené  $[\text{M}+\text{H}]^+$  358,16573.

### 3-(2,4-Dimethoxyfenyl)amino-1-(3,5-dimethoxyfenyl)but-2-en-1-on (3e)



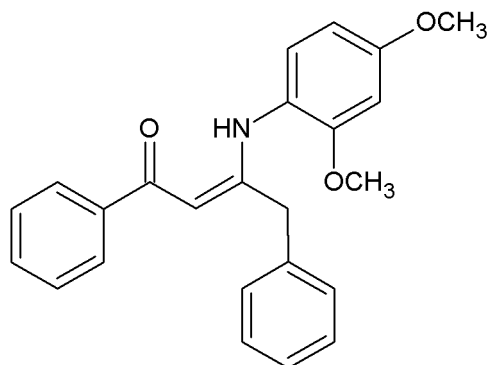
**Metóda A**, pripravené z diketónu **1c** a amínu **2c**; stĺpcová chromatografia (silikagel, DCM:AcOEt, 20:1,  $R_f$  = 0,37); hnedá pevná látka; výt'azok 530 mg (66 %).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 12,62 (s, 1H, NH); 7,15–7,09 (m, 3H); 6,55 (t,  $J$  = 2,4 Hz, 1H); 6,52 (d,  $J$  = 2,5 Hz, 1H); 6,46 (dd,  $J$  = 8,9 Hz,  $J$  = 3,1 Hz, 1H); 5,82 (s, 1H, CH), 3,85 (s, 9H,  $3 \times \text{OCH}_3$ ); 3,82 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 2,03 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 187,7; 163,8; 160,5; 159,0; 154,6; 142,6; 126,8; 120,7; 104,8; 103,8; 103,2; 99,2; 93,7; 60,4; 55,5; 20,2; 14,2 ppm.

HRMS (MALDI  $m/z$ ): zlúčenina  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_5$  vyžaduje  $[\text{M}+\text{H}]^+$  358,16490; nájdené  $[\text{M}+\text{H}]^+$  358,16604.

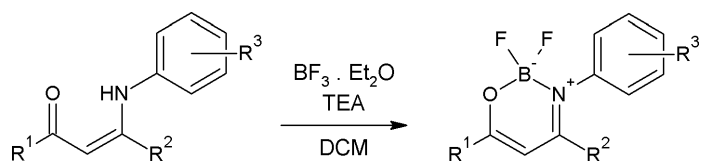
**3-(2,4-Dimethoxyfenyl)amino-1,4-difenylbut-2-en-1-on (3f)**



**Metóda A**, pripravené z diketónu **1d** a amínu **2c**; stĺpcová chromatografia; hnedo-žltý olej; výťažok 1,25 g (67 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 12,58 (s, 1H, NH); 7,93–7,77 (m, 2H); 7,46–7,34 (m, 3H); 7,27–7,15 (m, 3H); 7,09 (d,  $J$  = 7,3 Hz, 2H); 6,96 (d,  $J$  = 8,5 Hz, 1H), 6,45 (s, 1H); 6,40–6,37 (m, 1H); 5,81 (s, 1H, CH); 3,80 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,75 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,62 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); ppm.

## 2.2.5 Všeobecný postup prípravy oxazaborínov 4



R<sup>1</sup> = fenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 3,5-dimethoxy (**3a**)

R<sup>1</sup> = fenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 2-(2,4-dimethoxyfenyl) (**3b**)

R<sup>1</sup> = methyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 3,5-dimethoxy (**3c**)

R<sup>1</sup> = 3,5-dimethoxyfenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 3,5-dimethoxy (**3d**)

R<sup>1</sup> = 3,5-dimethoxyfenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 2,4-dimethoxy (**3e**)

R<sup>1</sup> = fenyl; R<sup>2</sup> = benzyl; R<sup>3</sup> = 2,4-dimethoxy (**3f**)

R<sup>1</sup> = fenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 3,5-dimethoxy (**4a**)

R<sup>1</sup> = fenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 2-(2,4-dimethoxyfenyl) (**4b**)

R<sup>1</sup> = methyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 3,5-dimethoxy (**4c**)

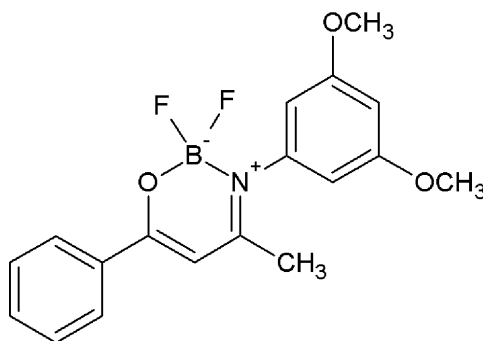
R<sup>1</sup> = 3,5-dimethoxyfenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 3,5-dimethoxy (**4d**)

R<sup>1</sup> = 3,5-dimethoxyfenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 2,4-dimethoxy (**4e**)

R<sup>1</sup> = fenyl; R<sup>2</sup> = benzyl; R<sup>3</sup> = 2,4-dimethoxy (**4f**)

V 50 ml banke bol v DCM rozpustený príslušný enaminón a následne bolo pridané TEA (2 ekv.). Roztok bol miešaný a po kvapkách bolo pridávané BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (4 ekv.). Zmes bola miešaná za laboratórnej teploty 24 hod s výnimkou oxazaborínu **4c**, kedy bola zmes miešaná 48 hod. Následne bola zmes odparená, odparok opätovne rozpustený v DCM a dôkladne extrahovaný vodou. Organická vrstva bola oddelená, vysušená bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a odparená na vákuovej odparke.

### 6-Fenyl-2,2-difluor-3-(3,5-dimethoxyfenyl)-4-methyl-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborín (**4a**)



Bledo hnedá pevná látka; výťažok 1,77 g (66 %); bod topenia 149–152 °C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8,00–7,97 (m, 2H); 7,56–7,52 (m, 1H); 7,49–7,45 (m, 2H); 6,48 (t, *J* = 2,3 Hz, 1H); 6,41 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H); 6,20 (s, 1H, CH); 3,81 (s, 6H, 2× OCH<sub>3</sub>); 2,15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

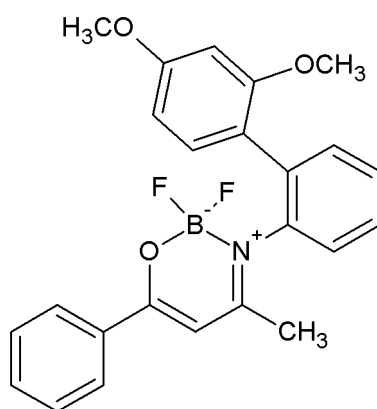
$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 171,8; 170,7; 161,1; 141,3; 133,0; 132,4; 128,7; 127,4; 104,4; 100,3; 96,5; 55,5; 21,7$  ppm.

$^{19}\text{F}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = -135,29$  (m,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 14,3$  Hz) ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 0,73$  (t,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 15,3$  Hz) ppm.

HRMS (MALDI m/z): zlúčenina  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{NO}_3$  vyžaduje  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  368,12400; nájdené  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  368,12576.

#### 6-Fenyl-2,2-difluor-3-(2-(2,4-dimethoxyfenyl)fenyl)-1,3,2 $\lambda^4$ -oxazaborín (4b)



Svetlo žltá pevná látka; výťažok 160 mg (26 %); bod topenia 227–230 °C.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7,92$  (d,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 7,63–7,47 (m, 2H); 7,43–7,38 (m, 5H); 7,34–7,28 (m, 1H); 6,53–6,25 (m, 2H); 5,93 (s, 1H, CH); 3,75 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,72 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 1,82 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 172,2; 170,0; 160,5; 157,1; 138,2; 134,6; 133,2; 132,9; 132,5; 132,4; 132,2; 128,6; 128,0; 127,6; 127,4; 126,5; 119,2; 104,3; 98,9; 95,9; 55,3; 21,4$  ppm.

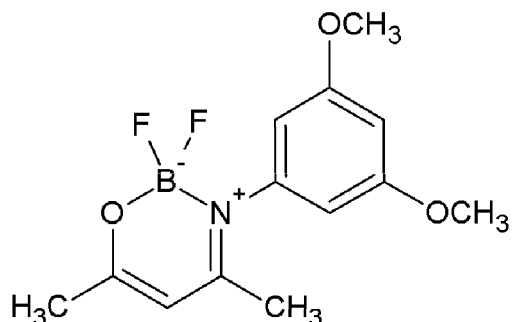
$^{19}\text{F}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = -129,6 - -130,1$  (br m)

$^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 0,91$  (br d,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 27$  Hz)

HRMS (MALDI m/z): zlúčenina  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{BF}_2\text{NO}_3$  vyžaduje  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  444,15530;  $[\text{M}+\text{K}]^+$  460,12924; nájdené  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  444,15652;  $[\text{M}+\text{K}]^+$  460,13035.



**2,2-Difluor-3-(3,5-dimethoxyfenyl)-4,6-dimethyl-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborínu (4c)**



Stĺpcová chromatografia (silikagel, DCM:AcOEt, 20:1); béžová pevná látka; výťažok 110 mg (33 %) bod topenia 114–117 °C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 6,45 (t, *J* = 2,3 Hz, 1H); 6,35 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H); 5,52 (s, 1H, CH); 3,79 (s, 6H, 2 × OCH<sub>3</sub>); 2,19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 177,0; 171,4; 161,1; 141,2; 104,5; 100,2; 98,7; 55,5; 22,8; 21,1 ppm.

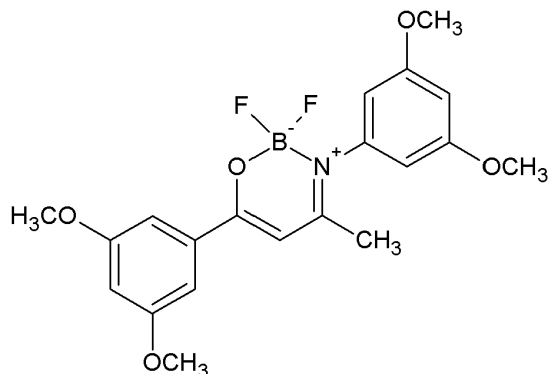
<sup>19</sup>F NMR (376,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = -134,7 (m, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B) = 14,9 Hz) ppm.

<sup>11</sup>B NMR (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 0,41 (t, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B) = 15,6 Hz) ppm.

HRMS (MALDI *m/z*): zlúčenina C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>BF<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> vyžaduje [M+Na]<sup>+</sup> 306,10835; nájdené [M+Na]<sup>+</sup> 306,10922.

Elementárna analýza pre C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>BF<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (283,08) vypočítané C 55,16; H 5,70; N 4,95; nájdené C 55,37; H 5,69; N 5,02 %.

**2,2-Difluor-3-(3,5-dimethoxyfenyl)-6-(3,5-dimethoxyfenyl)-4-methyl-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborín (4d)**



Bledo hnedá kryštalická látka; výťažok 97 mg (21 %); bod topenia 160–164 °C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7,17 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H); 6,69 (t, *J* = 2,2 Hz, 1H); 6,54 (t, *J* = 2,2 Hz, 1H); 6,47 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H); 6,22 (s, 1H, CH); 3,91 (s, 6H, 2 × OCH<sub>3</sub>); 3,87 (s, 6H, 2 × OCH<sub>3</sub>); 2,20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 171,8; 170,5; 161,1; 160,8; 141,3; 135,1; 105,2; 104,9; 104,4; 100,2; 96,9; 55,5; 21,7 ppm.

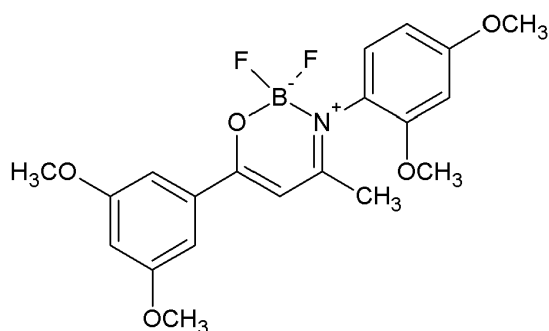
<sup>19</sup>F NMR (376,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = -135,0 (m, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B) = 13,6 Hz) ppm.

<sup>11</sup>B NMR (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 0,71 (t, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B) = 15,0 Hz) ppm.

HRMS (MALDI *m/z*): zlúčenina C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>BF<sub>2</sub>NO<sub>5</sub> vyžaduje [M]<sup>+</sup> 406,16319; [M+Na]<sup>+</sup> 428,14513; nájdené [M]<sup>+</sup> 406,16443; [M+Na]<sup>+</sup> 428,14651.

Elementárna analýza pre C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>BF<sub>2</sub>NO<sub>5</sub> (405,20) vypočítané C 59,28; H 5,47; 3,46; nájdené C 59,51; H 5,38; N 3,31 %.

**2,2-Difluor-3-(2,4-dimethoxyfenyl)-6-(3,5-dimethoxyfenyl)-4-methyl-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborín (4e)**



Hnedá kryštalická látka; výťažok 162 mg (27 %); bod topenia 224–227 °C.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7,30–7,23 (m, 1H); 7,11 (d,  $J$  = 2,3 Hz, 2H); 6,66–6,52 (m, 3H); 6,19 (s, 1H, CH); 3,86 (s, 6H,  $2 \times \text{OCH}_3$ ); 3,84 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 2,06 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 173,4; 170,2; 160,8; 160,5; 154,5; 135,4; 127,6; 121,6; 105,1; 104,8; 104,6; 99,8; 96,7; 56,0; 55,6; 21,3 ppm.

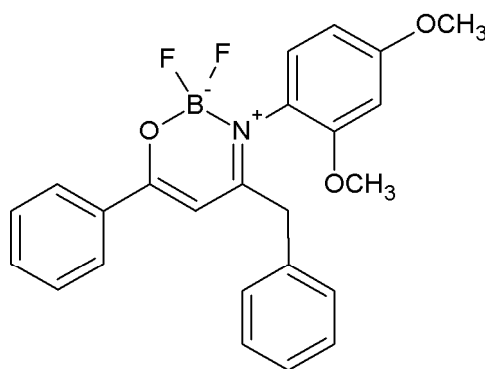
$^{19}\text{F}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = -131,1 (m,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$  = 95,1 Hz,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$  = 19,4 Hz); -140,6 (m,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$  = 93,6 Hz,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$  = 10,0 Hz) ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 0,69 (dd,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$  = 19,1 Hz; 11,0 Hz) ppm.

HRMS (MALDI  $m/z$ ): zlúčenina  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{BF}_2\text{NO}_5$  vyžaduje  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  428,14513;  $[\text{M}+\text{K}]^+$  444,11907; nájdené  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  428,14639;  $[\text{M}+\text{K}]^+$  444,12032.

Elementárna analýza pre  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{BF}_2\text{NO}_5$  (405,20) vypočítané C 59,28; H 5,47; 3,46; nájdené C 59,37; H 5,50; N 3,31 %.

#### 4-Benzyl-6-fenyl-2,2-difluor-3-(2,4-dimethoxyfenyl)-1,3,2 $\lambda^4$ -oxazaborín (4f)



Žltá kryštalická látka; výťažok 792 mg (56%); bod topenia 61–64 °C.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7,85 (d,  $J$  = Hz, 2H); 7,52–7,43 (m, 1H); 7,41–7,39 (m, 2H); 7,36–7,19 (m, 4H); 7,09 (d,  $J$  = 7,2 Hz, 2H); 6,63–6,45 (m, 2H); 6,01 (s, 1H, CH); 3,83 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,65 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 174,9; 171,0; 160,6; 154,5; 134,8; 133,3; 132,2; 129,5; 129,3; 128,9; 128,5; 128,2; 127,4; 121,2; 104,7; 99,7; 94,8; 55,9; 55,6; 46,5; 39,8 ppm.

$^{19}\text{F}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = -140,4$  (m,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 94$  Hz,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 10$  Hz);  $-140,7$  (m,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 94$  Hz,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 19$  Hz) ppm.

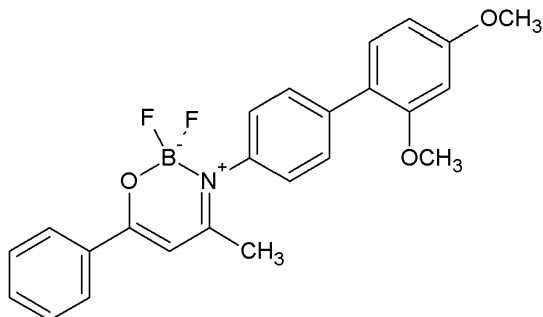
$^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 0,77$  (dd,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 18,3$  Hz;  $9,0$  Hz) ppm.

HRMS (MALDI m/z): zlúčenina  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{BF}_2\text{NO}_3$  vyžaduje  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  444,15530; nájdené  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  444,15581.

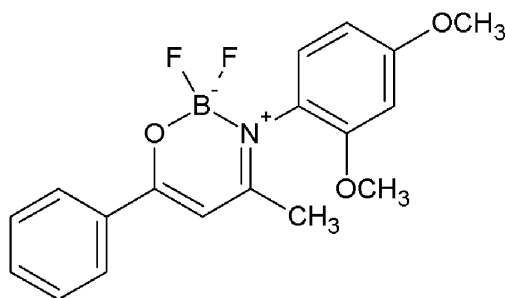
### 2.3 Oxazaboríny pripravené v bakalárskej práci

V rámci bakalárskej práce<sup>[62]</sup> boli pripravené nasledujúce oxazaboríny:

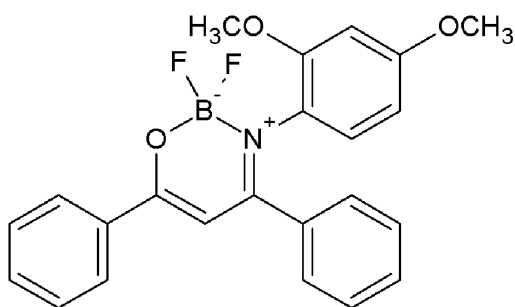
#### 6-Fenyl-2,2-difluor-3-(4-(2,4-dimethoxyfenyl)fenyl)-1,3,2 $\lambda^4$ -oxazaborín 4g



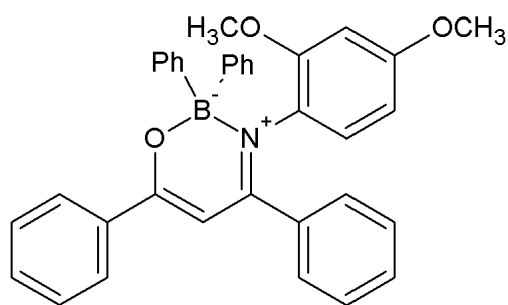
#### 6-Fenyl-2,2-difluor-3-(2,4-dimethoxyfenyl)-4-methyl-1,3,2 $\lambda^4$ -oxazaborín 4h



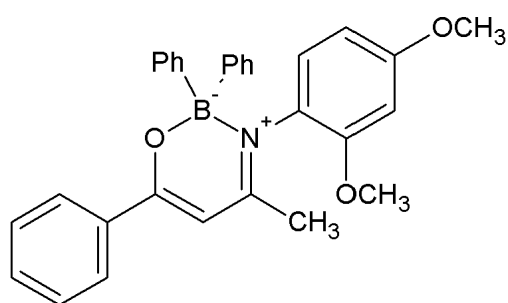
#### 4,6-Difenyl-2,2-difluor-3-(2,4-dimethoxyfenyl)-1,3,2 $\lambda^4$ -oxazaborín 4i



**2,2,4,6-Tetrafenyl-3-(2,4-dimethoxyfenyl)-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborín 4j**



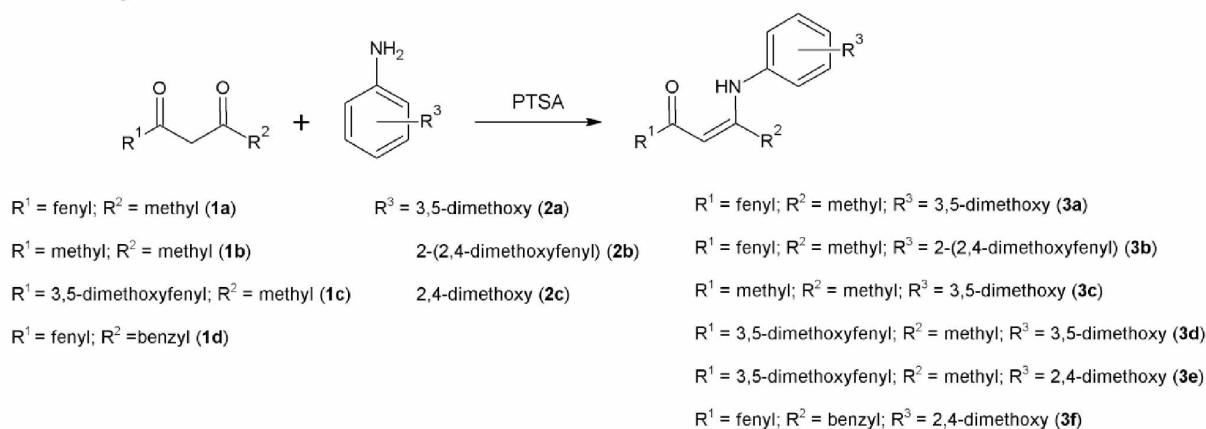
**2,2,6-Trifenyl-3-(2,4-dimethoxyfenyl)-4-methyl-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborín 4k**



## 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 3.1 Syntéza

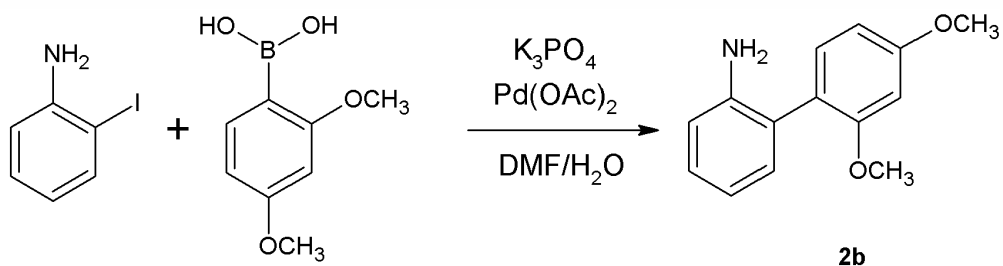
#### 3.1.1 Syntéza enaminónov



Rovnica 1

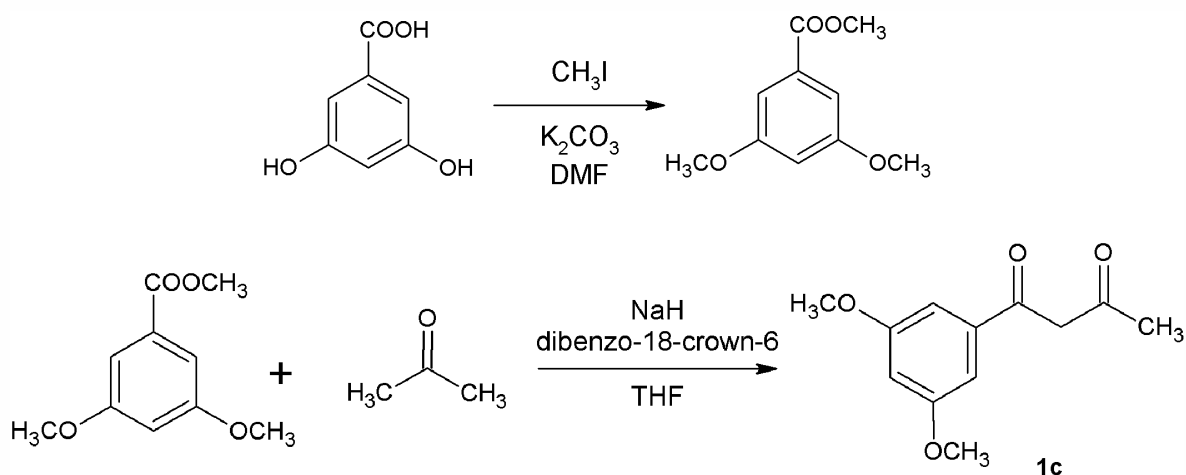
Východiskové enaminóny **3a-f** boli pripravené kondenzáciou príslušného diketónu **1a-d**, s rôzne substituovanými anilínmi **2a-c**. Regioselektivita reakcie je daná vyššou reaktivitou acetylového karbonylu v porovnaní s benzoylovým karbonylom. Benzoylový karbonyl je vďaka konjugácii so susedným benzénovým jadrom voči nukleofilom menej aktívny. Všetko je znázornené **Rovnicou 1**.

Enaminón **3b** bol syntetizovaný za účelom zistenia vplyvu rozšírenia konjugovného systému a zvýšenia sterickej náročnosti molekuly. Potrebný derivát bifenyly bol pripravený pomocou Suzukiho cross-couplingu (**Rovnica 2**) medzi príslušným halogenovaným anilínom a boronovou kyselinou za katalýzy komplexmi palládia. Získaný bifenyl amín potom reagoval s príslušným diketónom za rovnakých podmienok ako bolo uvedené vyššie.



Rovnica 2

Pre dosiahnutie charakteru D–A–D' bol pripravený ako východiskový diketón aj 1-(3,5-dimethoxyfenyl)bután-1,3-dión. Reakciou 3,5-dihydroxybenzoovej kyseliny s metyljodidom bol získaný 3,5-dimethoxybenzoát, ktorý s využitím Claisenovej kondenzácie, reakciou s acetónom, poskytol príslušný diketón **1c**. Jeho reakciou za rovnakých podmienok ako v predošlom prípade boli získané príslušné enaminóny **3d-e**. Jednotlivé kroky sú znázornené **Rovnicou 3**.



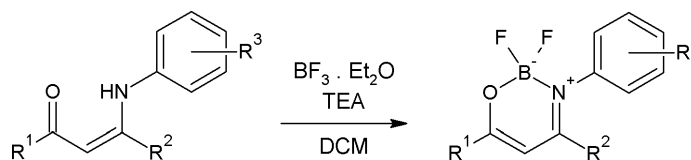
**Rovnica 3**

Ako posledný bol pripravený enaminón **3f**. Jedným z dôvodov syntézy tohto enaminónu bolo zvýšenie počtu rotorov čím by zároveň malo dôjsť k navýšeniu AIE schopnosti molekuly. Ďalším dôvodom bol predpoklad zvýšenia šance na fluorescenciu v modrej oblasti, vloženie metylovej skupiny medzi fenyl a zvyšok molekuly a tým prerušenia konjugácie. Aj v tomto prípade boli použité rovnaké podmienky.

### 3.1.2 Syntéza oxazaborínov

Všetky pripravené enaminóny **3a-f**, boli podrobené reakcii s éterátom fluoridu boritého za vzniku príslušných oxazaborínov **4a-f**. Reakcia bola vykonaná za laboratórnej teploty za prítomnosti báze, ktorá neutralizuje vznikajúci fluorovodík z  $\text{BF}_3$ . Ako báza bol použitý triethylamín. Syntéza prebiehala za miernych podmienok v roztoku dichlórmetánu pod dobu cca 24-48 h. Súhrnne je syntéza znázornená **Rovnicou 4**.





R<sup>1</sup> = fenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 3,5-dimethoxy (**3a**)

R<sup>1</sup> = fenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 2-(2,4-dimethoxyfenyl) (**3b**)

R<sup>1</sup> = methyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 3,5-dimethoxy (**3c**)

R<sup>1</sup> = 3,5-dimethoxyfenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 3,5-dimethoxy (**3d**)

R<sup>1</sup> = 3,5-dimethoxyfenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 2,4-dimethoxy (**3e**)

R<sup>1</sup> = fenyl; R<sup>2</sup> = benzyl; R<sup>3</sup> = 2,4-dimethoxy (**3f**)

R<sup>1</sup> = fenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 3,5-dimethoxy (**4a**)

R<sup>1</sup> = fenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 2-(2,4-dimethoxyfenyl) (**4b**)

R<sup>1</sup> = methyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 3,5-dimethoxy (**4c**)

R<sup>1</sup> = 3,5-dimethoxyfenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 3,5-dimethoxy (**4d**)

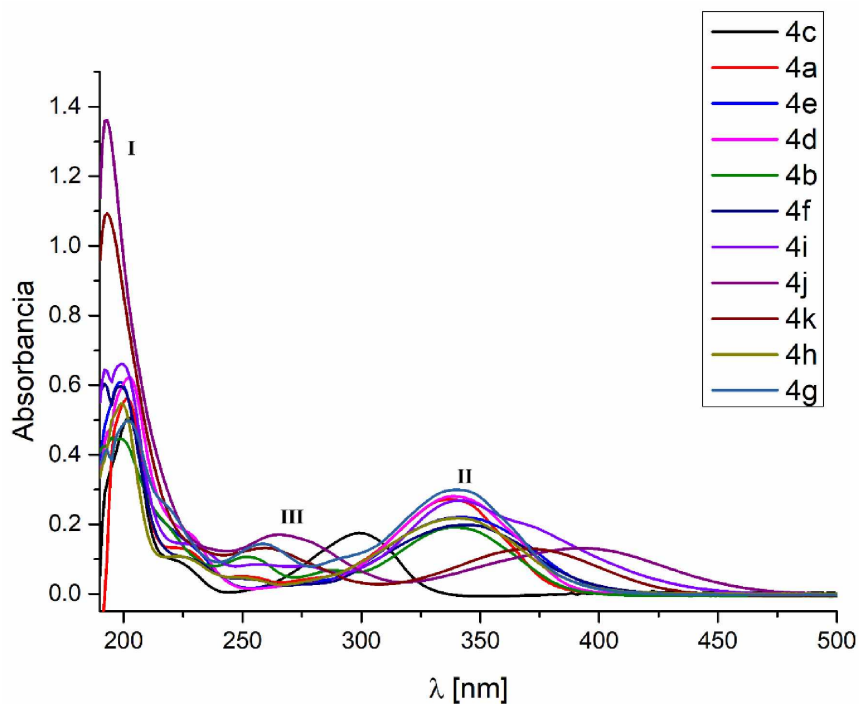
R<sup>1</sup> = 3,5-dimethoxyfenyl; R<sup>2</sup> = methyl; R<sup>3</sup> = 2,4-dimethoxy (**4e**)

R<sup>1</sup> = fenyl; R<sup>2</sup> = benzyl; R<sup>3</sup> = 2,4-dimethoxy (**4f**)

#### Rovnica 4

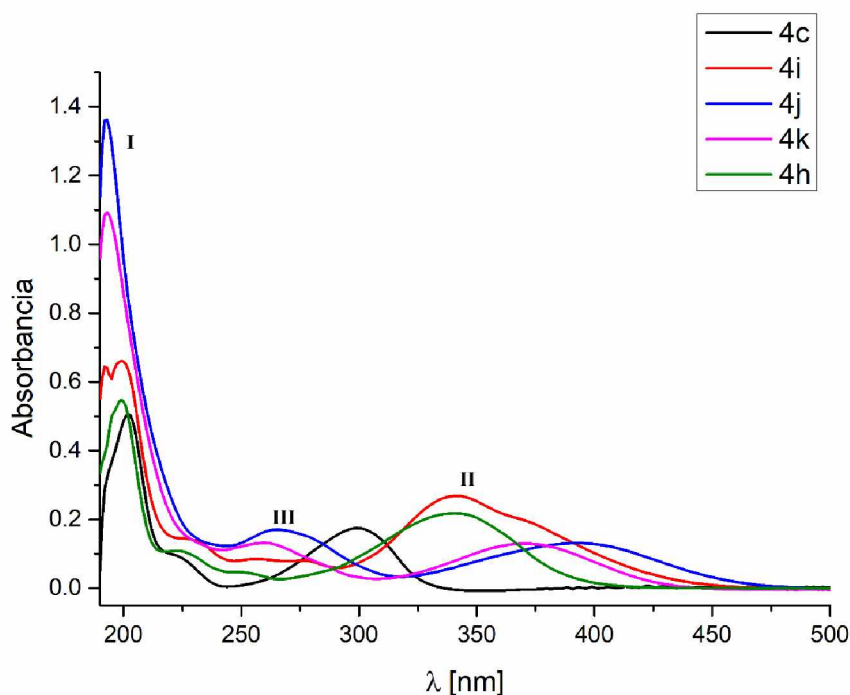
### 3.2 UV/Vis spektrá

Pri pohľade na **Obrázok 42**, je zrejmé, že u väčšiny zlúčenín sa UV/Vis spektrum skladá s dvoch dominantných pásov (**I**, **II**) s vlnovými dĺžkami cca 195 nm a 340 nm. Oba odpovedajú aromatickým  $\pi$ - $\pi^*$  prechodom. Pás **I** je najintenzívnejším pásom v spektre a je možné ho interpretovať ako K-pás, typický pre zlúčeniny s konjugovaným systémom  $\pi$ -elektrónov. Pás **II** je pravdepodobne B-pás, charakteristický pre spektrá aromatických alebo heteroaromatických zlúčenín.<sup>[73]</sup>



**Obrázok 42:** UV/Vis spektrá **4a-k** v acetonitrile c = 10  $\mu$ M

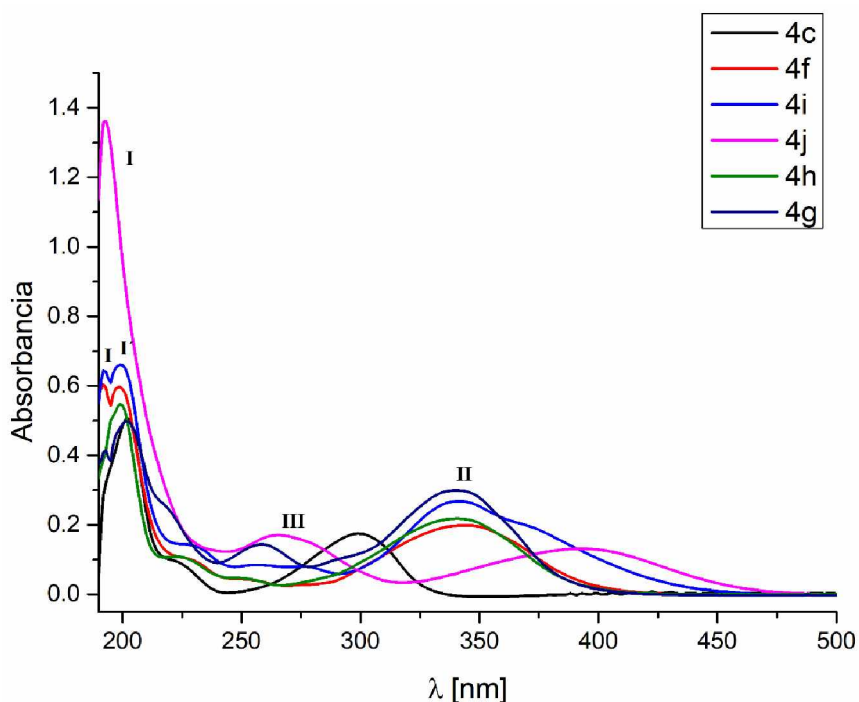
Odlišnosť je možné pozorovať u zlúčenín **4c**, **4j** a **4k** (Obrázok 43). Pás I zlúčeniny **4c** má značne nižší koeficient  $\epsilon$  (Tabuľka 1) a najdlhovejší pás II vykazuje hypsochromný posun na cca 300 nm. To je možno priradiť zníženému stupni delokalizácie spôsobenému nižším počtom benzénových jadier. V súlade s tým, zlúčeniny **4j** a **4k** majú pás II bathochromne posunutý na 375-390 nm. Zlúčenina **4j** a do určitej miery i **4k** majú v spektre ešte nevýrazný pás III cca 260 nm.



Obrázok 43: Elektrónové spektrá **4c**, **4h-k** v acetonitrile,  $c = 10 \mu\text{M}$

Vložením fenylového spaceru medzi dimethoxyfenyl skupinu a oxazaborín nemá na polohu maxima pásu II výrazný vplyv (cca 4 nm, zlúčeniny **4g** a **4h**, Obrázok 44). To je možné vysvetliť tak, že vzhľadom k sterickéj náročnosti je konjugácia ako u 2,4-dimethoxyfenylu (zlúčenina **4h**), tak aj fenylu (zlúčenina **4g**) znížená a predĺženie konjugovaného systému sa neprejavuje tak výrazne. To je v súlade s výsledkom röntgenovej difrakcie (Obrázok 48) zlúčeniny **4h**, kde je zrejma výrazná distorzia 2,4-dimethoxyfenyl skupiny voči oxazaborínovému cyklu. Na základe elektrónových spektier je možné usudzovať, že aj u zlúčeniny **4g** bude existovať podobná distorzia. V dobe písania tejto práce však neboli výsledky difrakčnej analýzy pre **4g** k dispozícii, takže nebolo možné hypotézu overiť. Rozdiel medzi **4g** a **4h** je v tom, že pás I sa u **4g** skladá z dvoch častí. Rovnaký jav pozorujeme aj u zlúčeniny **4f** a **4i**. Je možné, že je to spôsobené prítomnosťou ďalšieho benzénového jadra, ktorého konjugácia so zbytkom molekuly je

znížená alebo úplne prerušená stérickým vplyvom (**4g,i**) alebo izoláciou metylénovou skupinou (**4f**). U zlúčeniny **4j** sa toto neprejavuje, aj keď by do tejto kategórie spadala taktiež. Tá sa však od ostatných odlišuje zďaleka najvyššou hodnotou  $\epsilon$  (**Tabuľka 1**).



**Obrázok 44:** Elektronové spektrá zlúčenín **4c**, **4f-j** v acetonitrile,  $c = 10 \mu\text{M}$

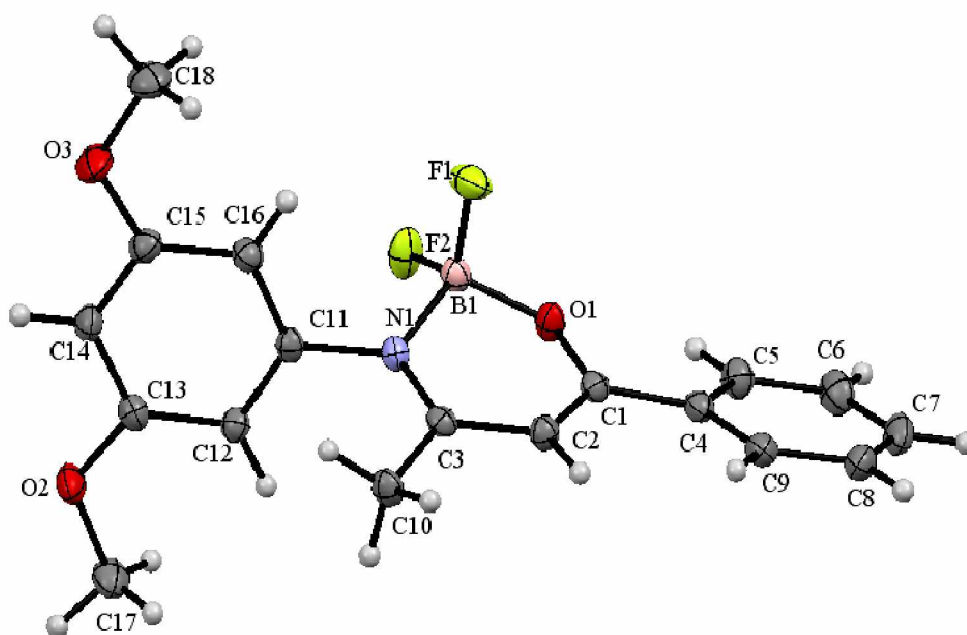
<b>Tabuľka 1:</b> UV/Vis data oxazaborínov <b>4</b>			
Zlúčenina	$\lambda_{\text{max}}$ [nm], (log $\epsilon$ )	Zlúčenina	$\lambda_{\text{max}}$ [nm], (log $\epsilon$ )
<b>4a</b>	201 ( <b>I</b> ) (4,67); 336 ( <b>II</b> ) (4,37)	<b>4g</b>	193 ( <b>I</b> ) (4,59); 202 ( <b>I'</b> ) (4,68); 341 ( <b>II</b> ) (4,45); 259 ( <b>III</b> ) (4,15)
<b>4b</b>	199 ( <b>I</b> ) (4,62); 338 ( <b>II</b> ) (4,28)	<b>4h</b>	199 ( <b>I</b> ) (4,74); 341 ( <b>II</b> ) (4,34)
<b>4c</b>	202 ( <b>I</b> ) (4,67); 299 ( <b>II</b> ) (4,28)	<b>4i</b>	192 ( <b>I</b> ) (4,74); 199 ( <b>I'</b> ) (4,76); 342 ( <b>II</b> ) (4,39)
<b>4d</b>	202 ( <b>I</b> ) (4,75); 339 ( <b>II</b> ) (4,41)	<b>4j</b>	192 ( <b>I</b> ) (5,07); 392 ( <b>II</b> ) (4,11); <b>265</b> ( <b>III</b> ) (4,23)
<b>4e</b>	199 ( <b>I</b> ) (4,76); 341 ( <b>II</b> ) (4,34)	<b>4k</b>	192 ( <b>I</b> ) (5,00); 371 ( <b>II</b> ) (4,11)
<b>4f</b>	192 ( <b>I</b> ) (4,75); 199 ( <b>I'</b> ) (4,76); 344 ( <b>II</b> ) (4,28)		

UV/Vis spektrá a regresné závislosti zlúčenín **4a-k** sú uvedené v **Prílohe**.

### 3.3 Štruktúrna analýza v kryštáli

#### 3.3.1 Popis kryštálovej štruktúry 4a

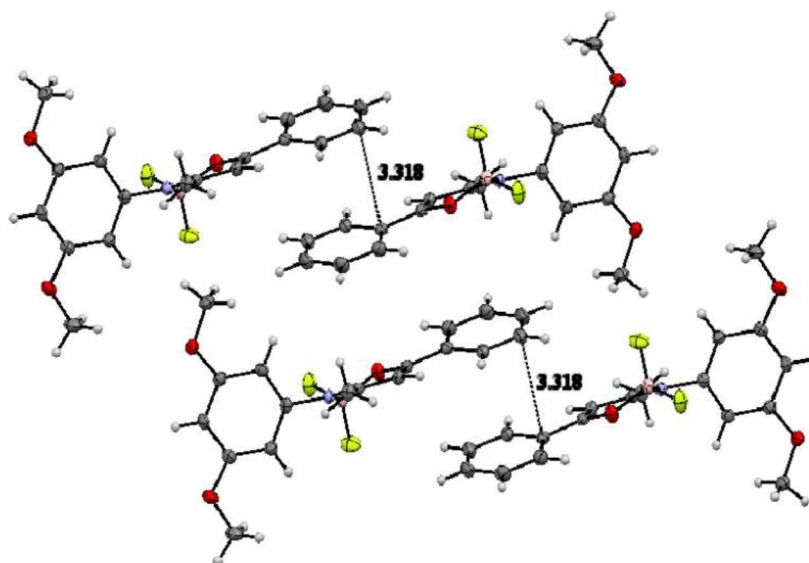
BF<sub>2</sub> fragment je vychýlený z roviny ketoiminátového skeletu o 0,413 Å. Rovina 3,5-dimethoxyfenylskupiny zvierá s rovinou OBN uhol 81°, zatiaľ čo rovina fenyl skupiny je vytočená o 17,4°. Fragment BF<sub>2</sub> je anisobidentátne chelatovaný ku ketoiminátovému ligandu (dĺžky väzieb N–B a B–O sú 1,56 a 1,46 Å). To je v súlade so zisteniami vykonanými v práci Macedo a kol.<sup>[27]</sup> Uhol FBF je 110,2°.



Obrázok 45: ORTEP diagram zlúčeniny 4a (elipsoidy zobrazené s 50% hladinou pravdepodobnosti)

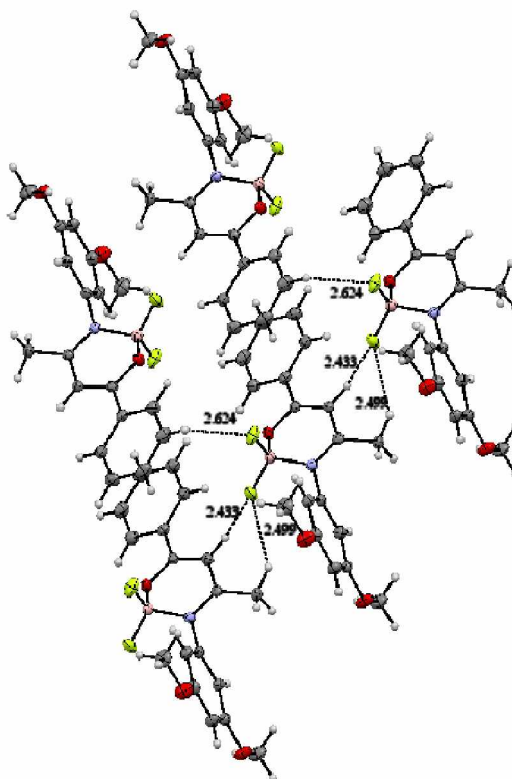
Väzbové dĺžky oxazaborínového kruhu (viď. **Tabuľka P1**) sú blízke tým, ktoré pre boronketimináty namerlal Macedo a kol.<sup>[27]</sup> Zlúčenina má teda charakter skôr enol-imino.

Popis supramolekulárnej štruktúry: vždy dvojica molekúl ma head-to-head usporiadanie (**Obrázok 46**). Vzdialenosť medzi jednotlivými molekulami je 3,318 Å. Usporiadanosť a vzdialenosť jednotlivých molekúl nevyklučuje istú mieru  $\pi$ - $\pi$  stackingu, aj keď benzénové jadrá sa takmer neprekrývajú.



**Obrázok 46:** Usporiadanie 4a v kryštáli

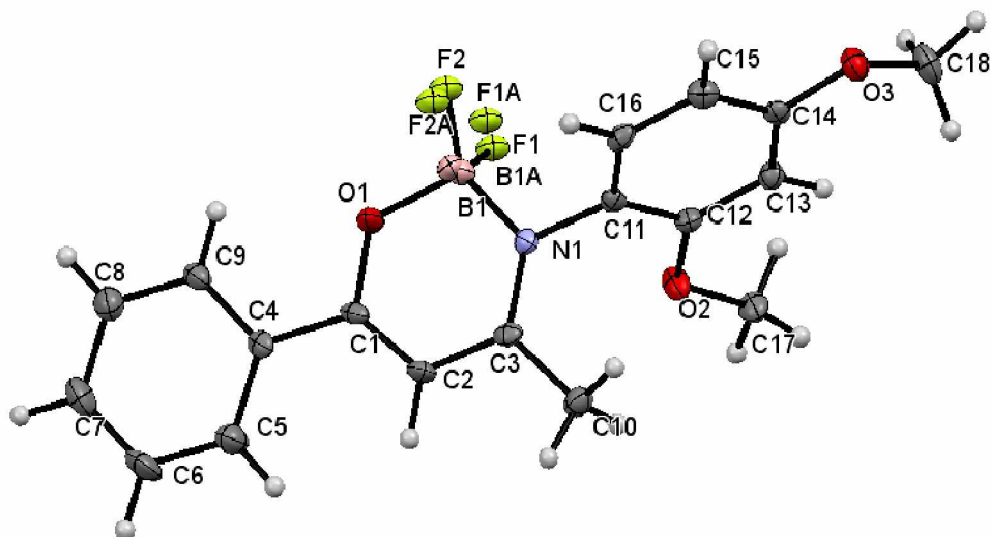
Okrem toho je možné v kryštáli pozorovať radu C–H···F interakcií či už medzi aromatickými vodíkmi alebo vodíkmi methyl skupiny oxazaborínového skeletu. Tieto interakcie môžu prispievať k stabilizácii nadmolekulárneho usporiadania a tým prispievať k RIM v agregovanom stave (**Obrázok 47**).



**Obrázok 47:** C–H···F interakcie zlúčeniny 4a

### 3.3.2 Popis kryštálovej štruktúry 4h

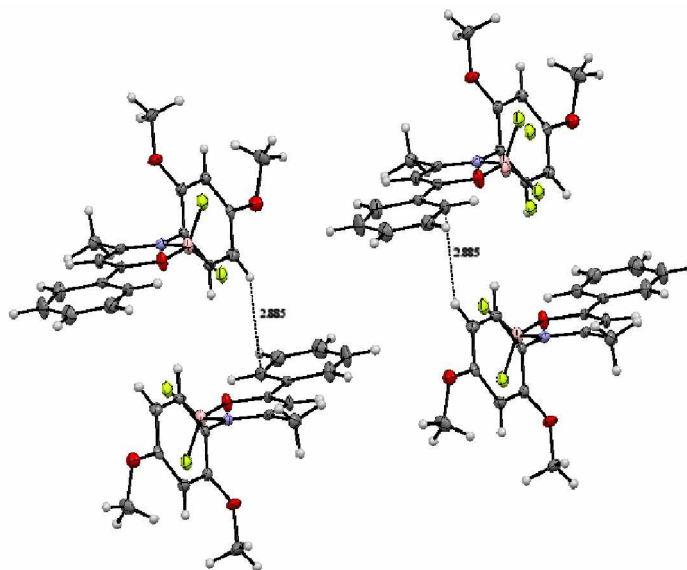
Centrálny oxazaborínový kruh je takmer planárny. S rovinou 2,4-dimethoxyfenyl skupiny zvierajú uhol  $73,11^\circ$  a s rovinou fenyl skupiny je takmer koplánárny.



**Obrázok 48:** ORTEP diagram zlúčeniny 4h (elipsoidy zobrazené s 50% hladinou pravdepodobnosti)

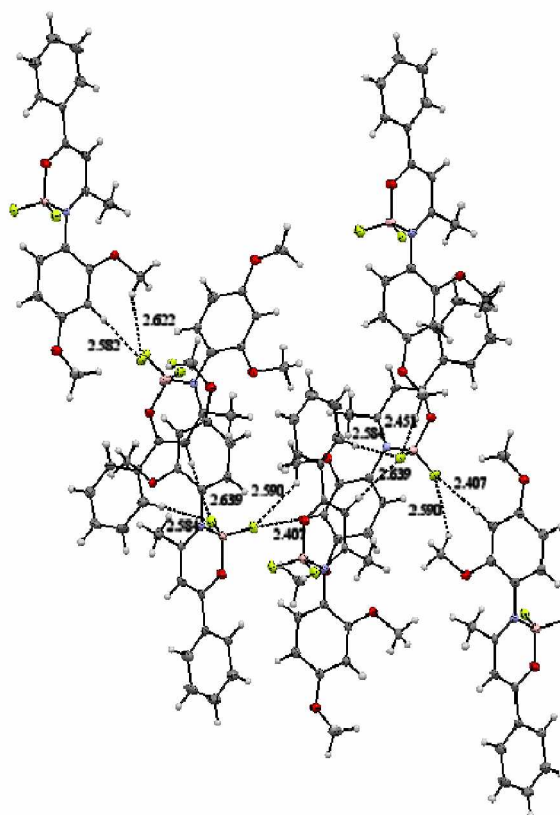
Atóm bóru je chelátovaný takmer isobidentátne, vzdialenosti O1B1 a N1B1 sú 1,509 Å resp. 1,508 Å. Uhol OBN je  $110,15^\circ$ . Väzbové parametre oxazaborínového kruhu (**Tabuľka P3**) odpovedajú skôr charakteru enol-imino a odpovedajú parametrom, ktoré pre sériu oxazaborínov zistil Macedo a kol.<sup>[27]</sup> BF<sub>2</sub> fragment vykazuje disorder.

Usporiadanie v kryštáli vylučuje  $\pi$ - $\pi$  stacking. Aromatické jadrá susedných molekúl sú voči sebe takmer kolmo. Jediné interakcie, ktoré tu pozorujeme sú C–H $\cdots$ C<sub>Ar</sub> (**Obrázok 49**).



**Obrázok 49:** Usporiadanie **4h** v kryštáli

Medzi molekulami je možné pozorovať  $F \cdots H-C$  interakcie (**Obrázok 50**), čo je v súlade s pozorovaním, ktoré uskutočnil v prípade svojich zlúčenín Macedo a kol.<sup>[27]</sup> Tieto interakcie stabilizujú supramolekulárne usporiadanie a prispievajú k RIM a tým aj k AIE.



**Obrázok 50:**  $C-H \cdots F$  interakcie v kryštáli zlúčeniny **4h**

Vybrané kryštalografické data sú zhrnuté v **Tabuľke 2**.

<b>Tabuľka 2:</b> Vybrané kryštalografické data zlúčenín <b>4a</b> a <b>4h</b> a experimentálne parametry		
	<b>4a</b>	<b>4h</b>
Sumárny vzorec	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> BF <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> BF <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
Grupa symetrie	P1	P 2 <sub>1</sub> /c
Kryštalografická sústava	monoklinická	triklinická
Parametre elementárnej bunky		
a (Å)	6,6431(3)	9,2760(14)
b (Å)	6,9625(3)	13,7174(19)
c (Å)	18,5637(8)	13,373(2)
α (°)	96,048(2)	90
β (°)	92,517(2)	107,982(5)
γ (°)	107,000(2)	90
Objem (Å <sup>3</sup> )	814,007	1618,5
Teplota merania (K)	150	150

### 3.4 Teoretické štúdie

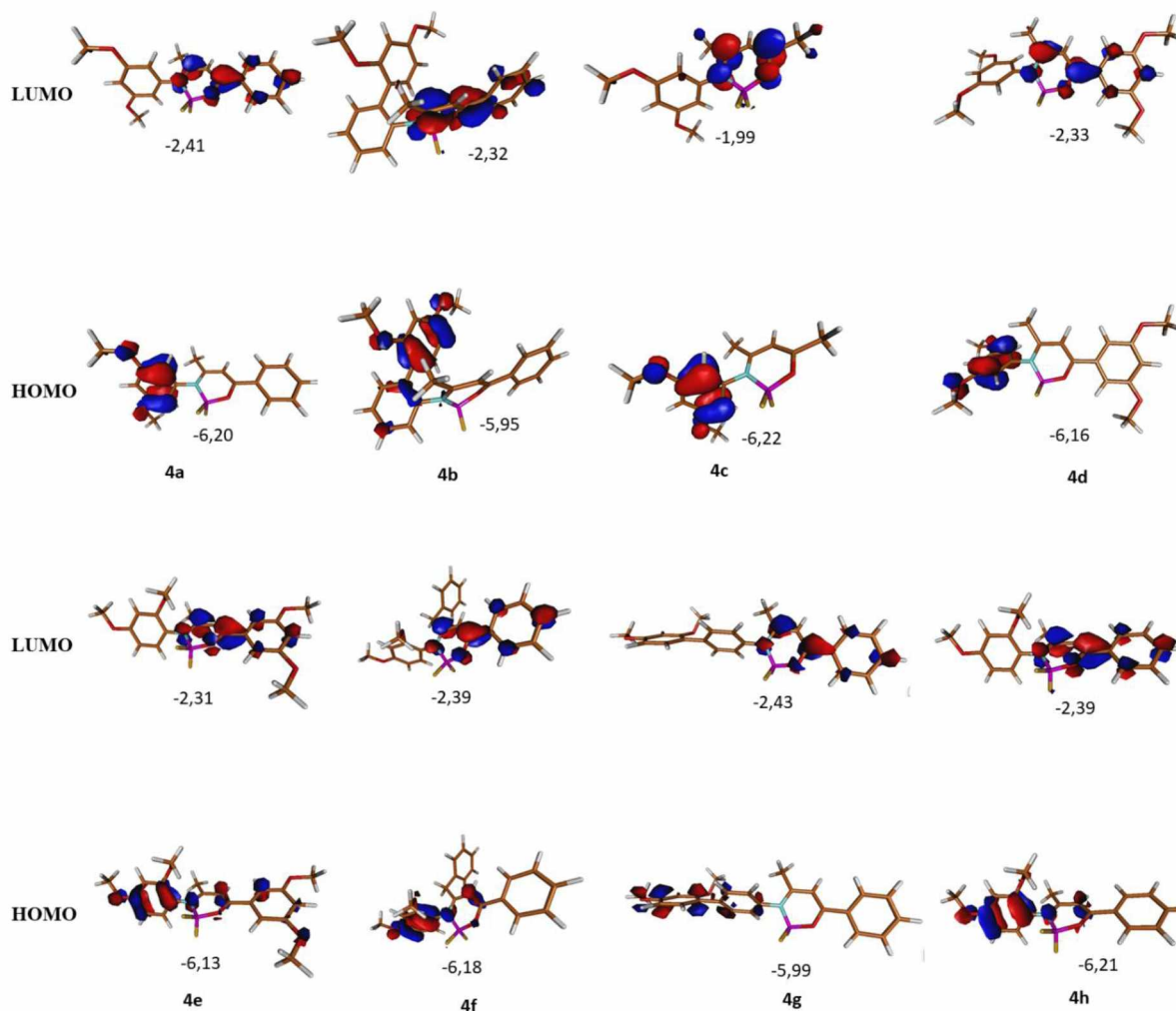
Pre získanie detailnejších informácií o elektrónovej štruktúre pripravených oxazaborínov boli vykonané DFT kalkulácie a analýza rozloženia hraničných orbitálov. Výsledky rozloženia HOMO a LUMO sú na **Obrázku 51**. Je zrejmé, že LUMO orbitál je u všetkých oxazaborínov lokalizovaný na oxazaboríne, zatiaľ čo HOMO na dimethoxyfenyl fragmente. Z **Obrázku 51** je rovnako zrejmé, že u väčšiny zlúčenín sú HOMO a LUMO úplne separované a nedochádza k ich prekryvu. To znamená, že tieto zlúčeniny majú potenciál vykazovať TADF (viď. kapitola **1.1.3.1**). Jedným z predpokladov, ktoré musia TADF emitéry spĺňať je minimálny energetický rozdiel medzi stavmi S<sub>1</sub> a T<sub>1</sub>, čo nastáva práve pri minimálnom prekryve HOMO a LUMO (viď. napr.<sup>[8,76]</sup>). Výnimkou sú deriváty dibenzoylmethánu **4i-k** a tiež **4e**, pravdepodobne z dôvodu rozšírenia konjugovaného systému. Pre lepšiu názornosť sú na **Obrázku 52** znázornené oba hraničné orbitály v jednom diagrame a odlišené farbou.

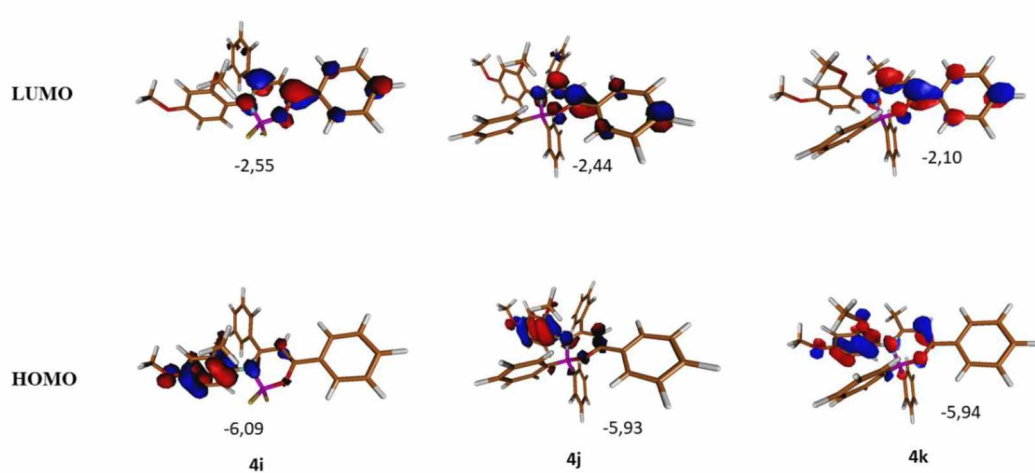
Boli taktiež spočítané energie HOMO a LUMO a ich rozdiely (HOMO-LUMO gaps) (**Obrázok 53**). Pohľadom to **Tabuľky 3** zistíme istú hrubú koreláciu medzi  $\Delta E_{(HOMO/LUMO)}$  a vlnovými dĺžkami maxim pásov **II**. To by naznačovalo, že tento pás prislúcha prechodu HOMO-LUMO.



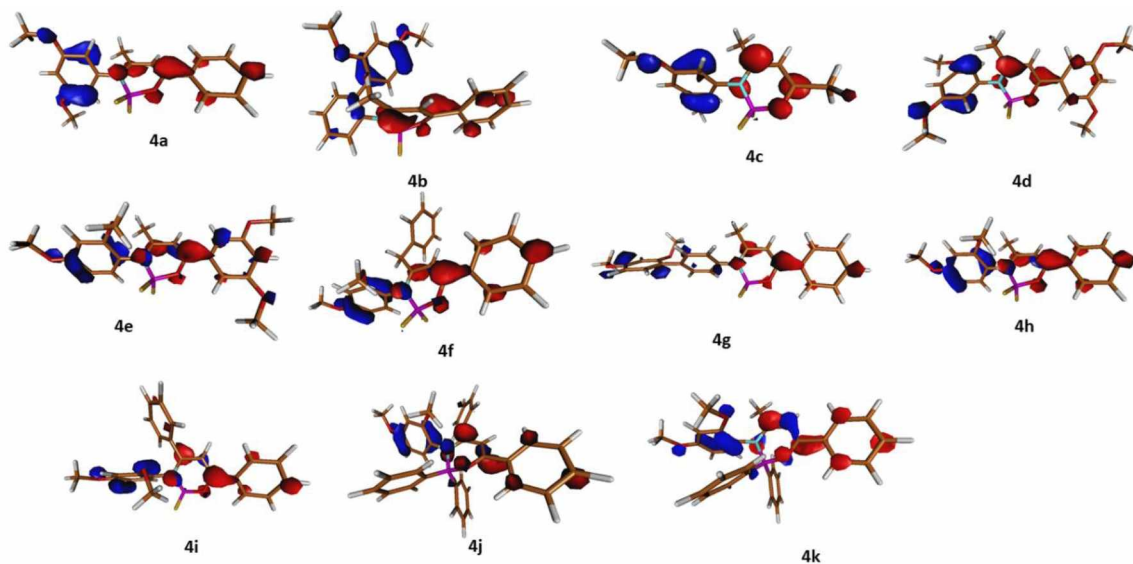
Tabuľka 3: Korelácia medzi $\Delta E_{(HOMO/LUMO)}$ a $\lambda_{max}$ pre pás II			
Zlúčenina	$\Delta E_{(HOMO/LUMO)}$ [eV]	$\lambda_{max}(II)$ vyp. [nm] <sup>a</sup>	$\lambda_{max}(II)$ exp. [nm]
4a	3,79	328	336
4b	3,63	342	338
4c	4,23	294	299
4d	3,83	324	339
4e	3,82	325	341
4f	3,79	328	344
4g	3,56	349	341
4h	3,82	325	341
4i	3,54	351	342
4j	3,49	356	392
4k	3,84	324	371

<sup>a</sup>vypočítané podľa vzťahu  $\lambda = \frac{hc}{10^{-9}\Delta E q_e}$  kde  $q_e$  je náboj elektrónu ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C)

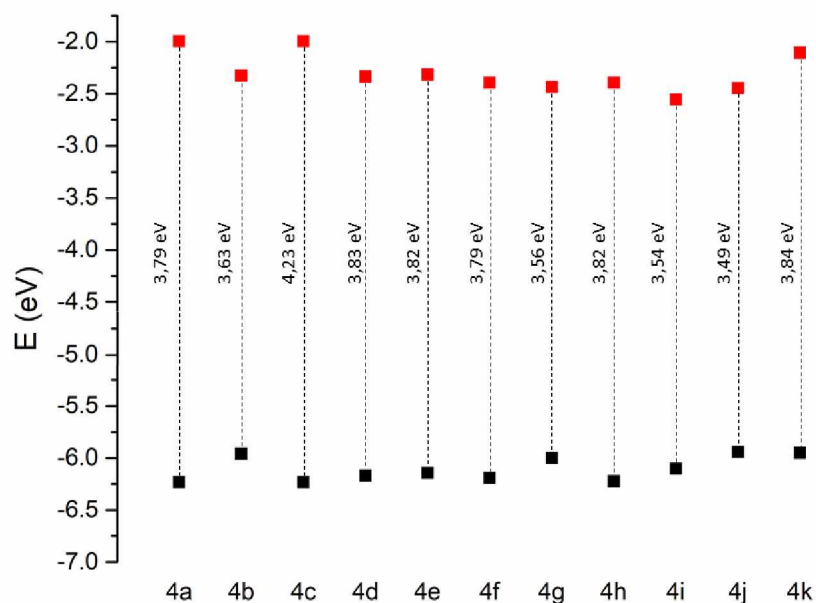




**Obrázok 51:** Rozloženie orbitálov HOMO a LUMO u zlúčenín 4a-k spolu s energiami



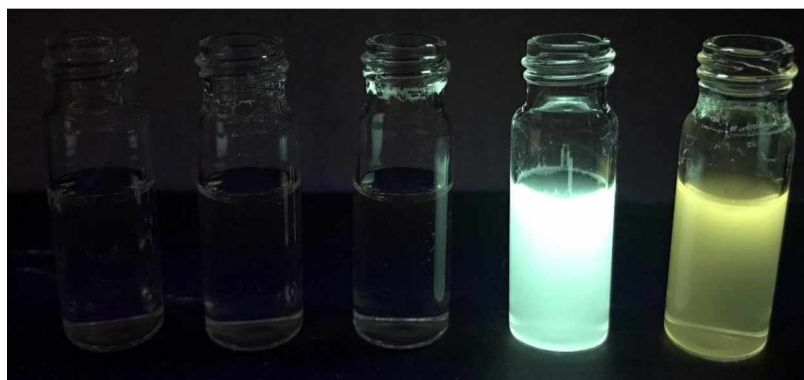
**Obrázok 52:** Diagram hraničných orbitálov u zlúčenín 4a-k HOMO (modrý) aj LUMO (červený) sú zobrazené spoločne v jednej štruktúre



**Obrázok 53:** Rozdiely v energiách hraničných orbitálov zlúčenín **4a-k**

### 3.5 Agregáciou indukovaná emisia

U rady oxazaborínov bolo zistené, že sú AIEgény.<sup>[1,2,4]</sup> U zlúčenín **4** bola vykonaný štandardný test na AIE aktivitu, ktorý spočíval v postupnom pridávaní vody k roztoku zlúčeniny v acetonitrile. Výsledky sú uvedené v **Prílohe** a pre demonštráciu tu na **Obrázku 54 a 55**.

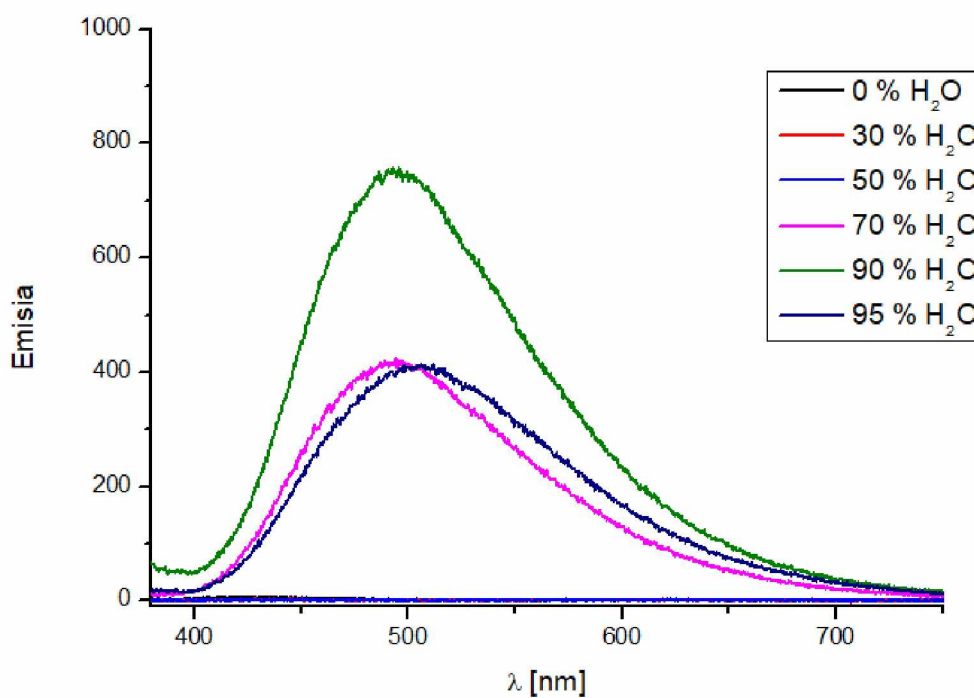


**Obrázok 54:** Luminiscencia 0,1 mM roztoku zlúčeniny **4g** v zmesi acetonitril-voda (zľava 0, 30, 50, 70 a 90 % H<sub>2</sub>O)

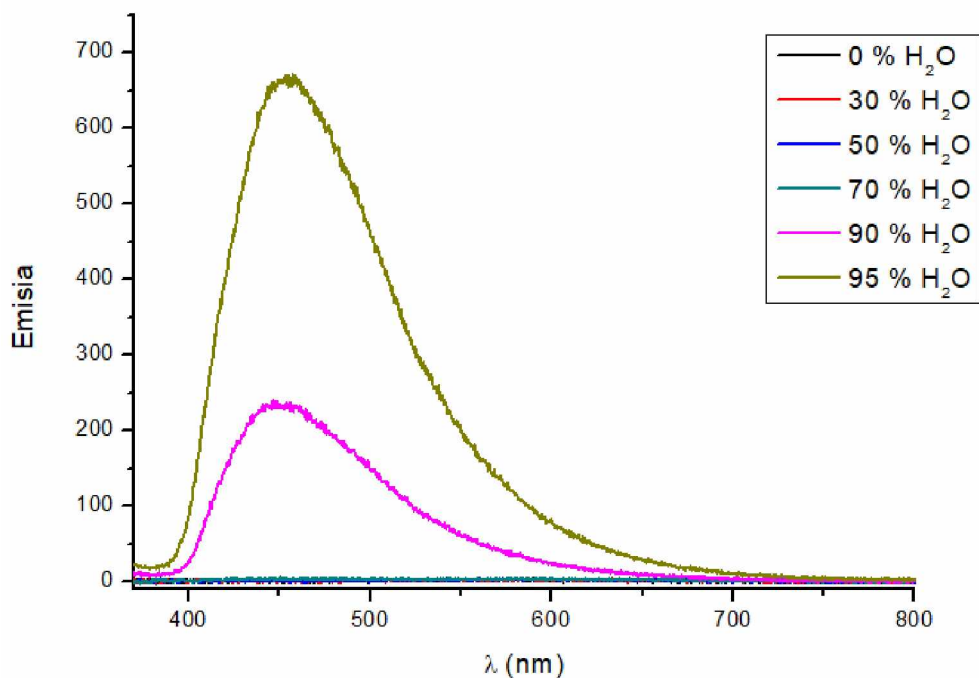


**Obrázok 55:** Luminiscencia 0,1 mM roztoku zlúčeniny **4e** v zmesi acetonitril-voda (zľava 0, 30, 50, 70 a 90 % H<sub>2</sub>O)

AIE efekt bol sledovaný rovnako kvantitatívne meraním závislosti intenzity emitovaného žiarenia na množstve vody. Výsledky sú pre všetky zlúčeniny uvedené v **Prílohe** a pre demonštráciu na **Obrázkoch 56 a 57**.



**Obrázok 56:** Zmena intenzity emisie zlúčeniny **4g** v závislosti na množstve vody



**Obrázok 57:** Zmena intenzity emisie zlúčeniny **4e** v závislosti na množstve vody

Je možné z nich uskutočniť nasledujúce závery:

- žiadny AIE efekt – **4c**
- slabý AIE efekt – **4a, 4h, 4i**
- stredný AIE efekt – **4b, 4d, 4f**
- silný AIE efekt – **4e, 4g**

Je zrejmé, že väčšina zlúčenín **4** vykazuje aspoň slabý AIE efekt. Výnimku tvorí zlúčenina **4c**, kde nebol pozorovaný významný nárast intenzity emisie s rastúcim množstvom vody. U zlúčeniny **4j** sa nepodarilo z neznámych dôvodov získať spoľahlivé experimentálne data.

Väčšina AIE aktívnych zlúčenín **4** vykazuje postupný nárast intenzity emisie s rastúcim množstvom vody. Výnimkou je zlúčenina **4g**, kde je maximálna emisia dosiahnutá pri 70 % vody a zvýšenie na 90 % vody viedlo k prudkému poklesu emisie. Príčina zatiaľ nie je známa, mohlo by sa jednať napr. o rozklad zlúčeniny alebo jej agregátov, prípadne o zmenu ich veľkosti. Zmena intenzity emisie je zrejماً aj z fotografie (**Obrázok 54**).

### 3.6 Luminiscencia v pevnej fáze

Typickým správaním AIEgénoV je žiadna alebo veľmi slabá emisia v zriedených roztokoch a silná emisia v pevnej fáze. Zlúčeniny **4** boli preto skúmané aj z tohto hľadiska. Kvalitatívny záver je možné uskutočniť z **Obrázku 59**. Najintenzívnejšími luminofórmami v pevnej fáze sú zlúčeniny **4a**, **4h** a **4g**, pričom **4h** je najlepšia. To kontrastuje s výsledkami AIE, **4h** vykazovala len slabú schopnosť AIE.

V dôsledku poruchy prístroja bohužiaľ nebolo možné vykonať kvantitatívne meranie intenzity fluorescence v pevnej fáze. To ostáva jednou z úloh do budúcnosti.



**Obrázok 58:** Fotografia zlúčenín **4a-k** na dennom svetle  
(vrchný rad, zľava **4c**, **4a**, **4e**, **4d**, **4b**, **4f**; spodný rad, zľava **4i**, **4j**, **4k**, **4h**, **4g**)



**Obrázok 59:** Fotografia zlúčenín **4a-k** pod UV svetlom, vlnová dĺžka 354 nm  
(vrchný rad, zľava **4c**, **4a**, **4e**, **4d**, **4b**, **4f**; spodný rad, zľava **4i**, **4j**, **4k**, **4h**, **4g**)



**Obrázok 60:** Fotografia mena autorky práce vyskladaného z kryštálov pripravených zlúčenín pod UV svetlom (D-4g, I-4f, A-4i, N-4h)

### 3.7 NMR Štúdium štruktúry oxazaborínov

Oxazaborínový kruh dvoma je možné popísať dvoma rezonančnými štruktúrami (Schéma 9), pričom hlavný rezonančný príspevok má enolimínová forma (viď. kapitola 1.2.2)

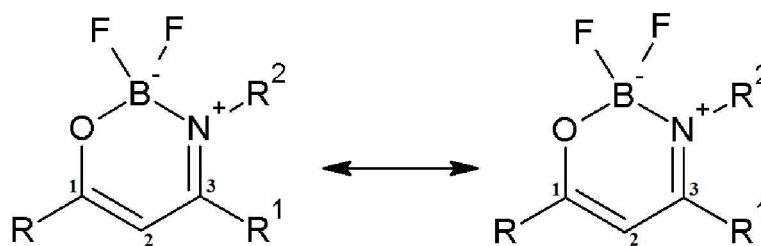


Schéma 9

O štruktúre oxazaborínového skeletu nám môžu poskytnúť množstvo informácií protónové a uhlíkové NMR spektrá. Porovnaním NMR spektier enamínónov a z nich vzniknutých oxazaborínov je možné si všimnúť niektorých kľúčových zmien, ku ktorým dochádza pri chelatacii fragmentu  $\text{BF}_2$  do enamínónu.

V **Tabuľke 4** sú zhrnuté zmeny chemických posunov kľúčové pre určenie štruktúry OBN cyklu.

<b>Tabuľka 4:</b> Zmena niektorých kľúčových chemických posunov pri tvorbe OBN cyklu						
<b>Zlúčenina</b>	$\delta_{\text{H2}}/\text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{H2}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{C=O}}/\text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{C=O}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{C=N}}/\text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{C=N}}/\text{ppm}$
<b>3a</b>	5,89		188,7		162,0	
<b>3b</b>	5,29		188,7		162,4	
<b>3c</b>	5,18		196,2		160,9	
<b>3d</b>	5,83		188,2		162,2	
<b>3e</b>	5,82		187,7		163,8	
<b>3f</b>	5,81		–		–	
<b>4a</b>	6,20	<b>+0,31</b>	171,8	<b>-16,9</b>	170,7	<b>+8,7</b>
<b>4b</b>	5,93	<b>+0,64</b>	172,2	<b>-16,5</b>	170,0	<b>+7,6</b>
<b>4c</b>	5,52	<b>+0,34</b>	177,0	<b>-19,2</b>	171,4	<b>+10,5</b>
<b>4d</b>	6,22	<b>+0,39</b>	171,8	<b>-16,4</b>	170,5	<b>+8,3</b>
<b>4e</b>	6,19	<b>+0,37</b>	173,4	<b>-14,3</b>	170,2	<b>+6,4</b>
<b>4f</b>	6,01	<b>+0,2</b>	174,9	–	171,0	–

Zo zistených dat je možné uskutočniť nasledujúce závery:

Rád väzby C–O sa tvorbou OBN cyklu zníži (pozorované výrazné zníženie chemického posunu uhlíku C1 o 14-19 ppm).

Rád väzby C–N sa naopak zvýši, vzhľadom k zvýšeniu chemického posunu uhlíku C3 o 6-10 ppm.

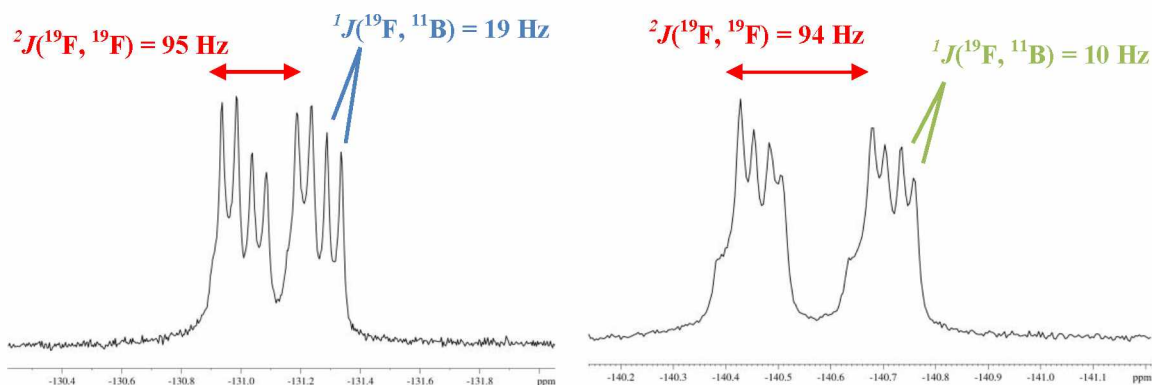
V súvislosti so zvýšením rádu väzby C–N dochádza k tvorbe kladného náboja na dusíku a tým k zvýšeniu chemického posunu protónu H2 o 0,2-0,6 ppm.

Zo záverov urobených z **Tabuľky 4** je možné potvrdiť ze enolimínová forma je viac prispievajúca.

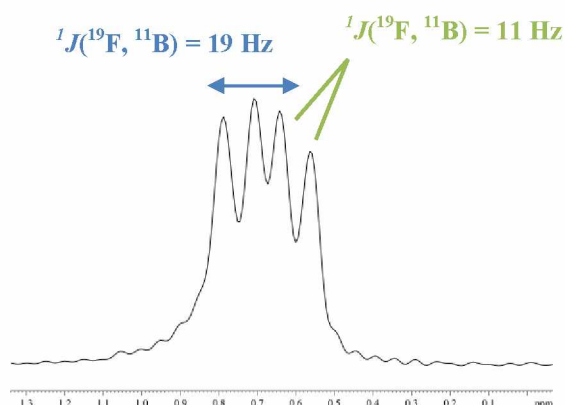
Zaujímavé výsledky boli získané aj pomocou  $^{11}\text{B}$  a  $^{19}\text{F}$  NMR spektroskopie. U pripravených oxazaborínov sa vyskytoval jeden z dvoch trendov. Pre názornosť je na **Obrázku 61** spektrum zlúčeniny **4e**.



## $^{19}\text{F}$ NMR



## $^{11}\text{B}$ NMR



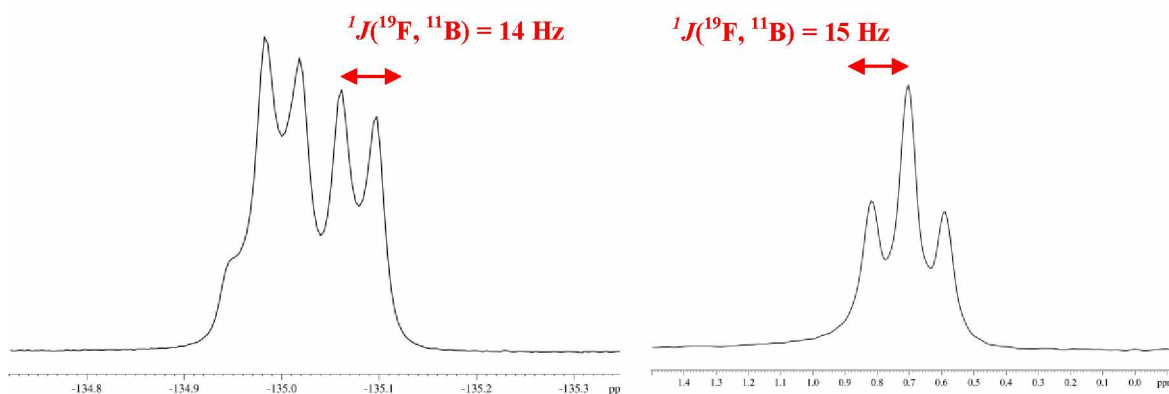
**Obrázok 61:**  $^{19}\text{F}$  a  $^{11}\text{B}$  NMR spektrá zlúčeniny **4e**

Z **Obrázku 61** je zrejmé, že v tomto prípade sú oba atómy fluóru neekvivalentné. Nasvedčuje o tom prítomnosť dvoch samostatných signálov. Ďalším dôkazom tejto skutočnosti je aj interakcie medzi oboma fluórmami a taktiež interakcia bóru s jednotlivými fluórmami čo je v súlade s NMR vlastnosťami oboch izotopov ( $^{19}\text{F}$ :  $I = 1/2$ ;  $^{11}\text{B}$ :  $I = 3/2$ ). Neekvivalenciu fluórov je možné vysvetliť tým, že oxazaborínový kruh nie je planárny a zaujíma obáľkovú konformáciu. V dôsledku toho je jeden z fluórov axiálny a druhý ekvatoriálny. Sterická náročnosť molekuly (prítomnosť 2,4-dimethoxy skupiny), spôsobí, že vzájomná interkonverzia medzi jednotlivými konformáciami je pomalá na časovej stupnici NMR a spektrometer vníma fluóry ako odlišné. Signál bóru je štiepený oboma neekvivalentnými fluórmami, každým z nich na dve línie.

Ďalší trend, ktorý sa vyskytuje u pripravených zlúčenín je demonštrovaný na **Obrázku 62** u zlúčeniny **4d**.

**$^{19}\text{F}$  NMR**

**$^{11}\text{B}$  NMR**

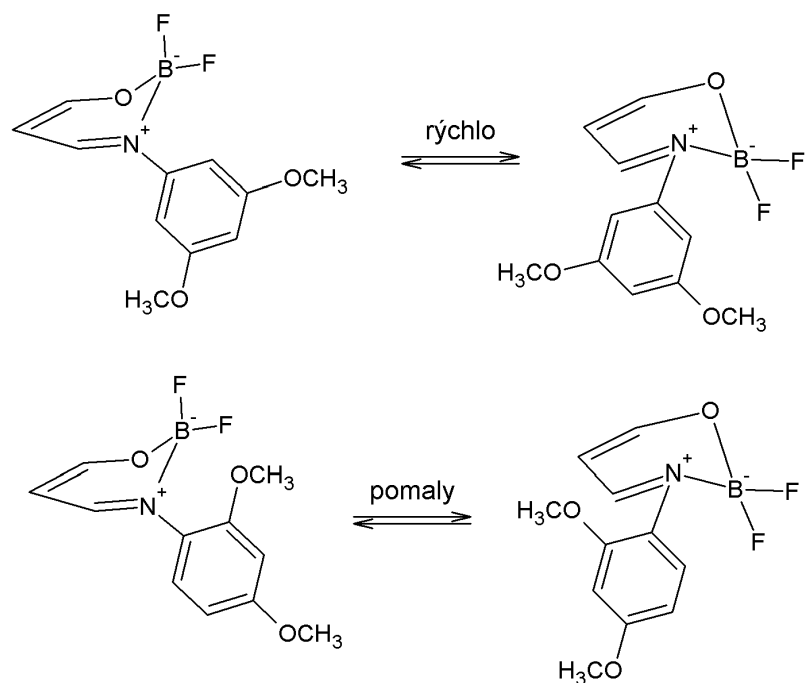


**Obrázok 62:**  $^{19}\text{F}$  a  $^{11}\text{B}$  NMR spektrá zlúčeniny **4d**

V tomto prípade sú oba atómy fluóru ekvivalentné a teda v spektre  $^{19}\text{F}$  sa vyskytuje len jeden signál. V dôsledku spin-spinovej interakcie so susedným bórom, je daný signál štiepený na štyri línie. Rovnako aj signál bóru je štiepený na triplet v dôsledku spin-spinovej interakcie s dvoma ekvivalentnými fluórmi.

V tomto prípade podlieha oxazaborínový kruh interkonverzii medzi jednotlivými obáľkovými konformáciami vzhľadom na neprítomnosť sterickej zábrany (prítomnosť 3,5-dimethoxy skupiny) podstatne rýchlejšie. Záznam spektrometru odpovedá priemeru oboch konformácií ako ich najsymetrickejšej formy.

Zhrnutie oboch prípadov je zhrnuté na **Obrázku 63**.



**Obrázok 63:** Ukážka ekvivalencie atómov fluórov zlúčeniny **4d** (hore) a nekvivalencie atómov fluórov **4e** (dolu)

Pre podrobnejšie informácie vid'. Bakalárska práca.<sup>[62]</sup>

### 3.8 Elektrochemické štúdie

**Tabuľka 5**

Zlúčenina	$E_p$ (ox1) [V]	$E^{of}$ (red1) [V]	$\Delta E$ ( $E_p$ (ox1)- $E_p$ (red1)) [V]
<b>4a</b>	+1,69	-1,47	3,20
<b>4b</b>	+1,43	-1,53	3,00
<b>4c</b>	+1,73	-1,86 *	3,59
<b>4d</b>	+1,71	-1,45	3,21
<b>4e</b>	+1,58	-1,54	3,15
<b>4f</b>	+1,53	-1,50	3,06
<b>4g</b>	+1,52	-1,48	2,90
<b>4h</b>	+1,32	-1,56	3,12
<b>4i</b>	+1,44	-1,35	2,82
<b>4j</b>	+1,32	-1,48	3,51
<b>4k</b>	+1,37	-1,71	3,12

$E^{of}$  (red1) [V] – formálny redox potenciál prvej redukcie;  $E^{of}$  (red1) = ( $E_{p,c}$ - $E_{p,a}$ )/2

Ep (ox1, red1) – potenciál píku prvej oxidácie (redukcie); všetky potenciály sú vzťahnuté voči nasýtenej kalomelovej elektróde (SKE).

\*) potenciál píku ireverzibilní redukcie

Pri skúmaní elektrochemického správania uvedených látok v nevodnom prostredí sa pozornosť sústredila na prvý oxidačný (redukčný) proces a na ich súvislosť so zmenou štruktúry v rámci série. U všetkých látok série bola pozorovaná ireverzibilná prvá oxidácia, zatiaľ čo prvý redukčný proces bol, okrem látky **4c**, vo všetkých ostatných prípadoch reverzibilný. Najťažšie sa z celej série redukuje látka **4c**, kde na redukcii majú vplyv jednak slabé elektrón-donorné metylové skupiny na OBN kruhu a taktiež prítomnosť ďalšieho donoru v podobe fenylu s dvoma methoxy skupinami. Naopak najľahšie podlieha elektrochemickej redukcii látka **4i**, kde pravdepodobne hrá rolu delokalizácia celého systému, čo potvrdzuje aj najnižšia hodnota rozdielov potenciálov prvej oxidácie a redukcie. V prípade redukcie sa jedná o jednoelektrónový proces, tzn. proces spojený s tvorbou radikál aniontu, ktorý je v použitom rozpúšťadle stabilný (opäť s výnimkou látky **4c**). Čo sa týka oxidácie, tak tá je lokalizovaná v elektrónovo bohatšej časti molekuly, tzn. niekde v blízkosti elektrón-donorných methoxy skupín. Najťažšie prebieha redukcia u látok **4c** a **4d**, čo je spôsobené vzdialenosťou elektrón-akceptorného OBN a jednej (**4c**) či dvoch (**4d**) elektrón-donorných skupín. Naopak najľahšie prebieha oxidácia u látok **4j** a **4h**.

Pokiaľ porovnáme elektrochemické správanie látok **4i** a **4j**, kde vystupujú v štruktúre skupiny BF<sub>2</sub> a BPh<sub>2</sub> tak dôjdeme k záveru, že prítomnosť BF<sub>2</sub> skupiny má vplyv na redukcii, ktorá je ľahšia než u BPh<sub>2</sub> a v prípade oxidácie je to zas obrátene.

Okrem iného z **Tabuľky 5** je možné vyčítať hodnoty  $\Delta E$ , ktoré vypovedajú o miere delokalizácie celého systému, kde najvyššiu mieru delokalizácie vykazuje látka **4i**, čo bolo uvedené už vyššie.

Okrem prvých oxidačných a redukčných procesov je možné pozorovať aj ďalšie. Ich interpretácia by si ale vyžadovala podrobnejšie skúmanie nad rámec tejto práce.

Obrázky cyklických voltamogramov zlúčenín **4a-k** sú súčasťou **Prílohy**.

## 4 ZÁVER

V rámci tejto diplomovej práce bolo pripravených šesť nových oxazaborínov s charakterom D–A resp. D–A–D'. Pripravené zlúčeniny boli substituované na atóme dusíku 3,5-dimethoxy, 2,4-dimethoxy a 2',4'-dimethoxybifenyl skupinou. Všetky pripravené látky boli dôkladne charakterizované pomocou  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  a  $^{19}\text{F}$  multinukleárnej magnetickej rezonancie a hmotnostnej spektrometrie s vysokým rozlíšením. Ďalej boli študované absorpčné spektrá a fluorescenčné spektrá v roztoku. Boli taktiež študované elektrochemické vlastnosti pomocou cyklickej voltametrie a u dvoch zlúčenín bola vykonaná aj štruktúrna analýza v kryštáli.

Zo získaných výsledkov je možné usudzovať, že takmer všetky OBN **4** (s výnimkou **4c**), vykazujú aspoň slabý AIE efekt, pričom ako najslabnejší luminofór v pevnej fáze sa javí zlúčenina **4a**.

Na základe DFT kalkulácie a analýzou rozloženia hraničných orbitálov bolo zistené, že LUMO orbitál je u všetkých oxazaborínov lokalizovaný na oxazaboríne, zatiaľ čo HOMO na dimethoxyfenyly fragmente. U väčšiny zlúčenín sú HOMO a LUMO úplne separované a nedochádza k ich prekryvu, čo znamená, že tieto zlúčeniny majú potenciál vykazovať aj TADF.

Data získané v rámci tejto práce predstavujú solídny základ pre ďalší výskum a ladenie vlastností tu skúmaných zlúčenín.

## 5 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] ZHOU, L., XU, D., GAO, H., HAN, A., LIU, X., ZHANG, C., LI, Z., YANG, Y.: *Dyes and Pigments* **2017**, *137*, 200.
- [2] MEI, J., LEUNG, N. L. C., KWOK, R. T. K., LAM, J. W. Y., TANG, B. Z.: *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 11718.
- [3] MEI, J., HONG, Y., LAM, J. W. Y., QIN, A., TANG, Y., TANG, B. Z.: *Advanced Materials* **2014**, *26*, 5429.
- [4] HONG, Y.: *Methods and Applications in Fluorescence* **2016**, *4*, 022003.
- [5] WANG, H., ZHAO, E., LAM, J. W. Y., TANG, B., Z.: *Materials Today* **2015**, *18*, 365.
- [6] HONG, Y., LAM, J. W. Y., TANG, B. Z.: *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361.
- [7] Dostupné z:  
<https://www.edinst.com/blog/tadf-thermally-activated-delayed-fluorescence/>  
Autor: Edinburgh Instruments
- [8] YANG, J., CHI, Z., ZHU, W., TANG, B. Z., LI, Z.: *Science China Chemistry* **2019**, *62*, 1090.
- [9] POTPNYK, M. A., VOLYNIUK, D., CEBORSKA, M., CMOCH, P., HLADKA, I., DANYLIVY, Y., GRAŽULEVIČIUS, J. V.: *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, *83*, 12129.
- [10] YAN, W., HONG, CH., LONG, G., YANG, Y., LIU, Z., BIAN, Z., CHEN, Y., HUANG, H.: *Dyes and Pigments* **2014**, *106*, 197.
- [11] SUTRADHAR, T., MISRA, A.: *The Journal of Physical Chemistry* **2018**, *122*, 4111.
- [12] GRABARZ, A. M., JEDRZEJEWSKA, B., ZAKRZEWSKA, A., ZALESNY, R., LAURENT, A. D., JACQUEMIN D., OSMIALOWSKI, B.: *The Journal of Organic Chemistry* **2017**, *82*, 1529.

- [13] BERTRAND, B., PASSADOR, K., GOZE, C., DENAT, F., BODIO, E., SALMAIN, M.: *Coordination Chemistry Review* **2018**, 358, 108.
- [14] KLFOUT, H., STEWART, A., ELKHALIFA, M., HE, H. S.: *ACS Applied Materials Interfaces* **2017**, 9, 39873.
- [15] FRATH, D., MASSUE, J., ULRICH, G., ZIESSEL, R.: *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 2290.
- [16] FRATH, D., AZIZI, S., ULRICH, G., RETAILLEAU, P., ZIESSEL, R.: *Organic Letters* **2011**, 13, 3414.
- [17] VASIL'EV, L. S., ZAVARZIN, I. V.: *Russian Chemical Bulletin* **2017**, 66, 1398.
- [18] CHEN, P-Z., NIU, L-Y., CHEN, Y-Z., YANG, Q-Z.: *Coordination Chemical Review* **2017**, 350, 196.
- [19] KUBOTA, Y., SAKUMA, Y., FUNABIKI, K., MATSUI, M.: *The Journal of Physical Chemistry* **2014**, 118, 8717.
- [20] SVOBODOVÁ, M., BÁRTA, J., ŠIMŮNEK, P., BERTOLASI, V., MACHÁČEK, V.: *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, 694, 63.
- [21] BALLY, I., CIORNEY, E., VASILESCU, A., BALABAN, A. T.: *Tetrahedron* **1973**, 29, 3185.
- [22] MATSUMURA, T., KOYAMA, Y., UCHIDA, S., YONEKAWA, M., YUI, T., ISHITANI, O., TAKATA, T.: *Polymer Journal* **2014**, 46, 609.
- [23] DOUŠOVÁ, H., ŠIMŮNEK, P., ALMONASY, N., RŮŽIČKOVÁ, Z.: *Journal of Organometallic Chemistry* **2016**, 802, 60.
- [24] DOUŠOVÁ, H., ALMONASY, N., MIKYSEK, T., VÁŇA, J., NEPRAŠ, M., FRUMAROVÁ, B., DVORÁK, M., RŮŽIČKOVÁ, Z., ŠIMŮNEK, P.: *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly* **2018**, 149, 1795.
- [25] MIKYSEK, T., KVAPILOVÁ, H., DOUŠOVÁ, H., JOSEFÍK, F., ŠIMŮNEK, P., RŮŽIČKOVÁ, Z., LUDVÍK, J.: *Inorganica Chimica Acta* **2016**, 0020.
- [26] MIKYSEK, T., NIKOLAOU, P., KAFEXHOLLI, M., ŠIMŮNEK, P., VÁŇA, J., MARKOVÁ, A., VALA, M., VALENTI, G.: *ChemElectroChem* **2020**, 7, 1550.

- [27] MACEDO, F. P., GWENGO, CH., LINDEMAN, S. V., SMITH, M. D., GARDINIER, J. R.: *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, *20*, 3200.
- [28] YOSHII, R., NAGAI, A., TANAKA, K., CHUJO, Y.: *Chemistry a European Journal* **2013**, *19*, 4506.
- [29] TRETAKOVA, G. O., BUKVETSKII, B. V., FEDORENKO, E. V., BELOLIPTSEV A. Y., MIROCHNIK, A. G.: *Russian Chemical Bulletin* **2015**, *64*, 2312.
- [30] YOSHII, R., SUENAGA, K., TANAKA, K., CHUJO, Y.: *Chemistry a European Journal* **2015**, *21*, 7231.
- [31] YANG, D., LIU, P., BAI, T., KONG, J.: *Macromolecules* **2020**, *53*, 3339.
- [32] XIA, M., WU, B., XIANG, G.: *Journal of Fluorine Chemistry* **2008**, *129*, 402.
- [33] KUMBHAR, H. S., DESHPANDE, S. S., SHANKARLING, G. S.: *Dyes and Pigments* **2016**, *127*, 161.
- [34] KUMBAHAR, H. S., SHANKARLING, G. S.: *Dyes and Pigments* **2015**, *122*, 85.
- [35] KUBOTA, Y., HARA, H., TANAKA, S., FUNABIKI, K., MATSUI, M.: *Organic Letters* **2011**, *13*, 6544.
- [36] KUBOTA, Y., OZAKI, Y., FUNABIKI, K., MATSUI, M.: *The Journal of Organic Chemistry* **2013**, *78*, 7058.
- [37] KUBOTA, Y., KASATANI, K., NIWA, T., SATO, H., FUNABIKI, K., MATSUI, M.: *Chemistry a European Journal* **2016**, *22*, 1816.
- [38] KUBOTA, Y., TANAKA, S., FUNABIKI, K., MATSUI, M.: *Organic Letter* **2012**, *14*, 4682.
- [39] GRASER, M., KOPACKA, H., WURST, K., RUETZ, M., KREUTZ, CH. R., MÜLLER, T., HIRTENLEHNER, CH., MONKOWIUS, U., KNÖR, G., BILDSTEIN, B.: *Inorganica Chimica Acta* **2013**, *405*, 116.
- [40] OSMIALOWSKI, B., ZAKRZEWSKA, A., JEDRZEJEWSKA, B., GRABARZ, A., ZALESNY, R., BARTKOWIAK, W., KOLEHMAINEN, E.: *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80*, 2072.



- [41] NOSOVA, E. V., MOSHKINA, T. N., LIPUNOVA, G. N., BAKLANOVA, I. V., SLEPUKHIN, P. A., CHARUSHIN, V. N.: *Journal of Fluorine Chemistry* **2015**, *175*, 145.
- [42] LIAO, CH-W., RAO, R., SUN, S-S.: *Chemical Communications* **2015**, *51*, 2656.
- [43] ZHOU, Y., XIAO, Y., CHI, S., QIAN, X.: *Organic Letters* **2008**, *10*, 633.
- [44] ZHOU, L., XU, D., GAO, H., HAN, A., YANG, Y., ZHANG, CH., LIU, X., ZHAO, F.: *RSC Advances* **2016**, *73*, 69560.
- [45] QI, F., LIN, J., WANG, X., CUI, P., YAN, H., GONG, S., MA, CH., LIU, Z., HUANG, W.: *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 7278.
- [46] SUENAGA, K., TANAKA, K., CHUJO, Y.: *European Journal of Organic Chemistry* **2017**, *35*, 5191.
- [47] WU, Y., LI, Z., LIO, Q., WANG, X., YAN, H., GONG, S., LIU, Z., HE, W.: *Organic & Biomolecular Chemistry* **2015**, *20*, 5775.
- [48] ZHANG, Z., WU, Z., SUN, J., XUE, P., LU, R.: *RSC Advances* **2016**, *49*, 43755.
- [49] ZHANG, Z., WU, Z., SUN, J., XUE, P., YAO, B., ZHANG, G., LU, R.: *Journal of Material Chemistry C* **2015**, *19*, 4921.
- [50] ZHANG, Z., XUE, P., GONG, P., ZHANG, G., PENG, J., LU, R.: *Journal of Material chemistry C* **2014**, *2*, 9543.
- [51] WU, Z., SUN, J., ZHANG, Z., YANG, H., XUE, P., LU, R.: *Chemistry a European Journal* **2016**, *23*, 1901.
- [52] YAO, CH-Q., WU, D-E., MA, Z-R., XIA, M.: *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, *743*, 1.
- [53] WESELA-BAUMAN, G., URBAN, M., LULIŃSKI, S., SERWATOWSKI, J., WOŹNIAK, K.: *Organic & Biomolecular Chemistry* **2015**, *11*, 3268.
- [54] DHANUNJAYARAO, K., MUKUNDAM, V., REMESH, M., VENKATASUBBAIAH, K.: *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *3*, 539.

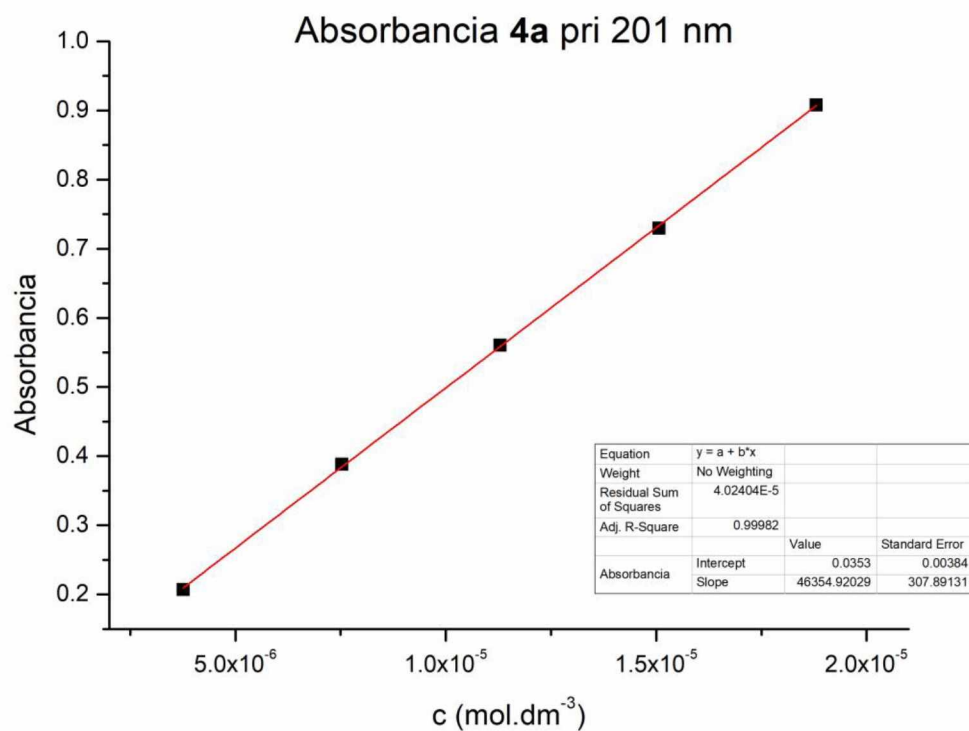
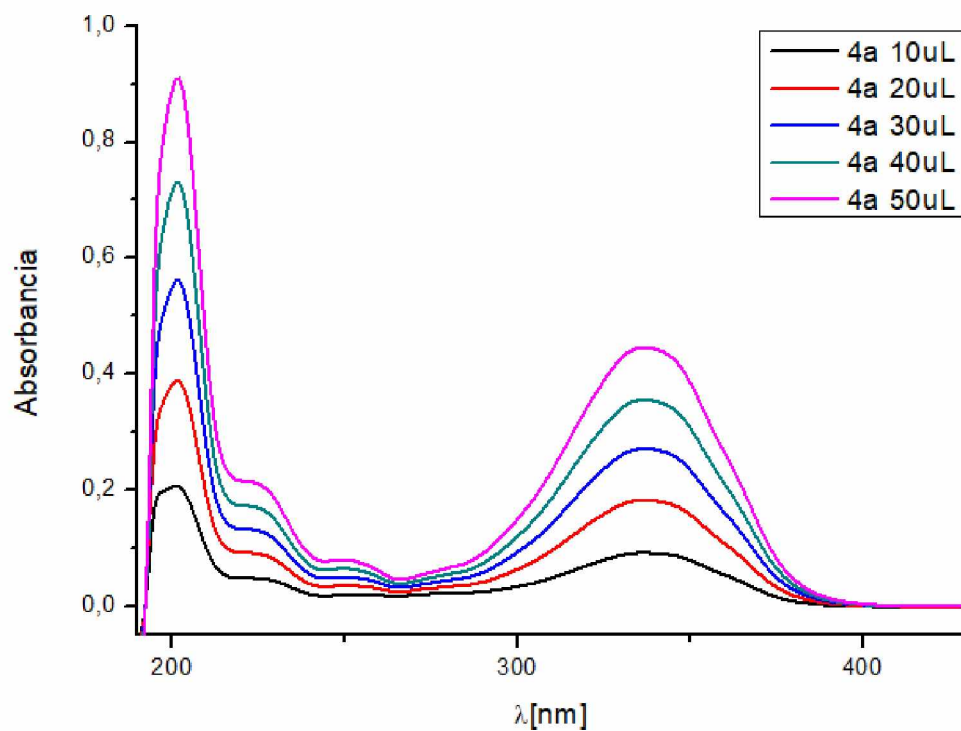
- [55] CHEN, S., QUI, R., YU, Q., ZHANG, X., WIE, M., DAI, Z.: *Tetrahedron Letters* **2018**, *59*, 2671.
- [56] FRATH, D., AZIZI, S., ULRICH, G., ZIESSEL, R.: *Organic Letters* **2012**, *14*, 4774.
- [57] ZHANG, P., LIU, W., NIU, G., XIO, H., WANG, M., GE, J., WU, J., ZHANG, H., LI, Y., WANG, P.: *The Journal of Organic Chemistry* **2017**, *82*, 3456.
- [58] LI, D., ZHANG, H., WANG, Y.: *Chemical Society Reviews* **2013**, *21*, 8416.
- [59] ZAKRZEWSKA, A., KOLEHMAINEN, E., VALKONEN, A., HAAPANIEMI, E., RISSANEN, K., CHECINSKA, L., OSMIALOWSKI, B.: *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 252.
- [60] ITOH, K., OKAZAKI, K., FUJIMOTO, M.: *Australian Journal of Chemistry* **2003**, *56*, 1209.
- [61] GALER, P., KOROŠEC, R. C., VIDMAR, M., ŠKET, B.: *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 7383.
- [62] BRIESTENSKÁ, D.: Univerzita Pardubice, *Bakalárska práca* **2018**.
- [63] BERGER, S., BRAUN, S., KALINOWSKI, H-O.: *NMR Spectroscopy of the Non-Metallic Elements*, John Wiley and Sons, Chichester **1997**, 400.
- [64] KENNEDY, J. D.: v knihe *Multinuclear NMR* (J. Mason ed.), Plenum Press, New York **1987**, 222.
- [65] OTWINOWSKI Z., MINOR W., *Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode. Methods in Enzymology* [online]. **1997**, *276*, 307, [vid'. 2020-07-01].
- [66] COPPENS P., *Crystallographic Computing. Eds.: Ahmed F. R., Hall S. R., Huber C. P.*, Munksgaard, Copenhagen, **1970**, 255.
- [67] ALTOMARE A., CASCARONE G., GIACOVAZZO C., GUAGLIARDI A., BURLA M. C., POLIDORI G., CAMALLI, M.: *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 1045.

- [68] SHELDRIK G. M.: Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry* [online]. **2015**, 71(Pt 1), 3, [vid'. 2020-07-01].
- [69] SHELDRIK G.M.: *Acta Crystallographica* **2015**, A71, 3.
- [70] FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., SCALMANI, G., BARONE, V., PETERSSON, G. A.; Nakatsuji, H., LI, X., CARICATO, M., MARENICH, A. V., BLOINO, J., JANESKO, B. G., GOMPERTS, R., MENNUCCI, B., HRATCHAIN, H. P., ORTIZ, J. V., IZMAYLOV, A. F., SONNENBERG, J. L., WILLIAMS-YOUNG, D., DING, F., LIPPARINI, F., EGIDI, F., GOINGS, J., PENG, B., PETRONE, A., HENDERSON, T., RANASINGHE, D., ZAKRZEWSKI, V. G., GAO, J., REGA, N., ZHENG, G., LIANG, W., HADA, M., EHRA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., VREVEN, T., THROSSELL, K., MONTGOMERYy, J. A. Jr., PERALTA, J. E., OGLIARO, F., BEARPARK, M. J., HEYD, J. J., BROTHERS, E. N., KUDIN, K. N., STAROVEROV, V. N., KEITH, T. A., KOBAYASHI, R., NORMAND, J., RAGHAVACHARI, K., RENDELL, A. P., BURANT, J. C., IYENGAR, S. S., TOMASI, J., COSSI, M., MILLAM, J. M., KLENE, M., ADAMO, C., CAMMI, R., OCHTERSKI, J. W., MARTIN, R. L., MOROKUMA, K., FARKAS, O., FORESMAN, J. B., FOX, D. J.: *Gaussian 16 Revision A.03*, **2016**.
- [71] LIU, C., SONG, X., NI, Q., QIU, J.: *Arkivoc* **2012**, (ix), 62.
- [72] SANCHÉZ-PERIS, M., FALOMIR, E., MURGA, J., CARDA, M., MARCO, J. A.: *Bioorganic and Medicinal Chemistry* **2016**, 24, 3108.
- [73] ZHU, Y., YAN, H., LU, L., LIU, D., RONG, G., MAO, J.: *Journal of Organic Chemistry* **2013**, 78, 9898.
- [74] COLLIN, H. P., REIS, W. J., NIELSEN, D. U., LINDHART, A. T., VALLE, M. S., FREITAS, R. P., SKRYDSTRUP, T.: *Organic Letters* **2019**, 21, 5775.
- [75] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C.: v knihe *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed, Wiley, New York **1991**, 293.

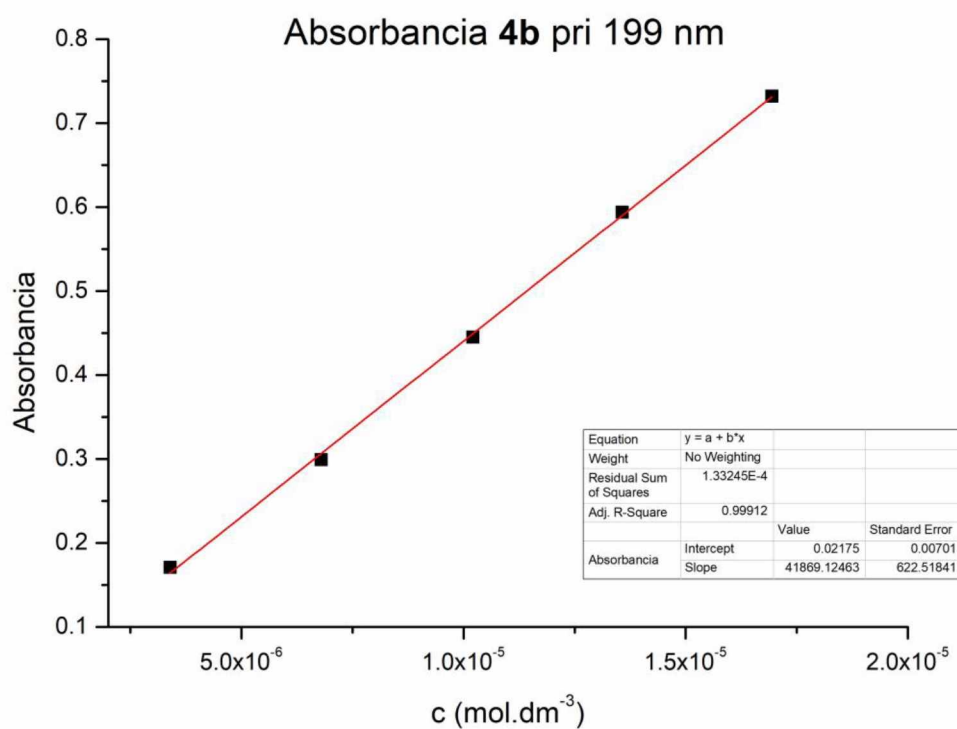
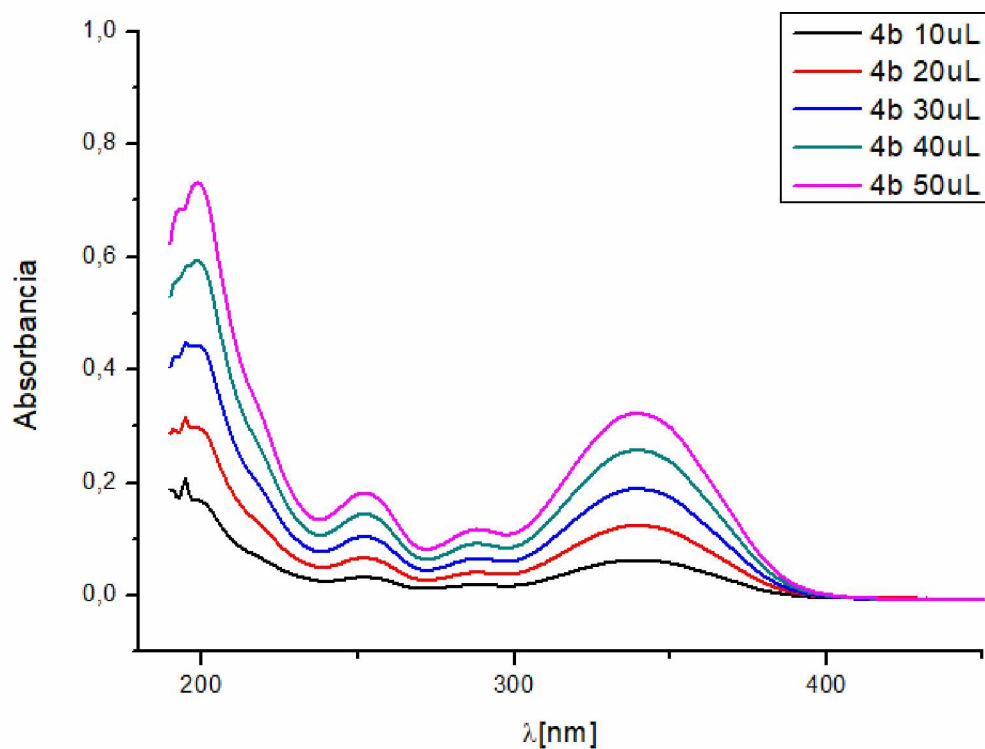
- [76] IM, Y., KIM, M., CHO, Y. J., SEO, J-A., YOON, K. S., LEE, J. Y.: *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 1946.

# Prílohy

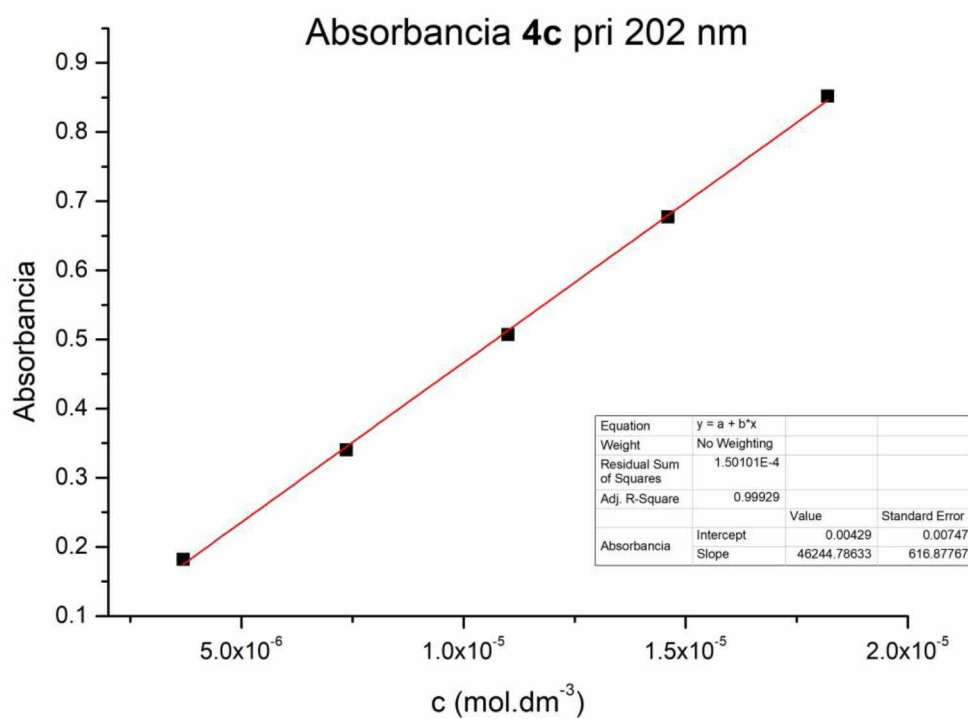
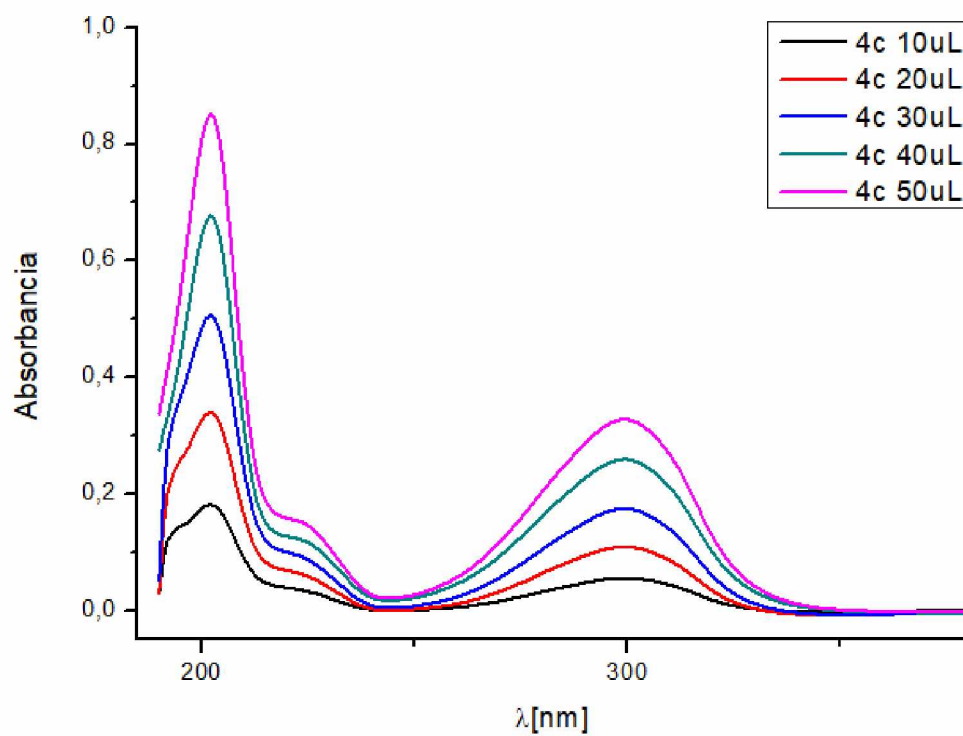
## UV/Vis spektrá



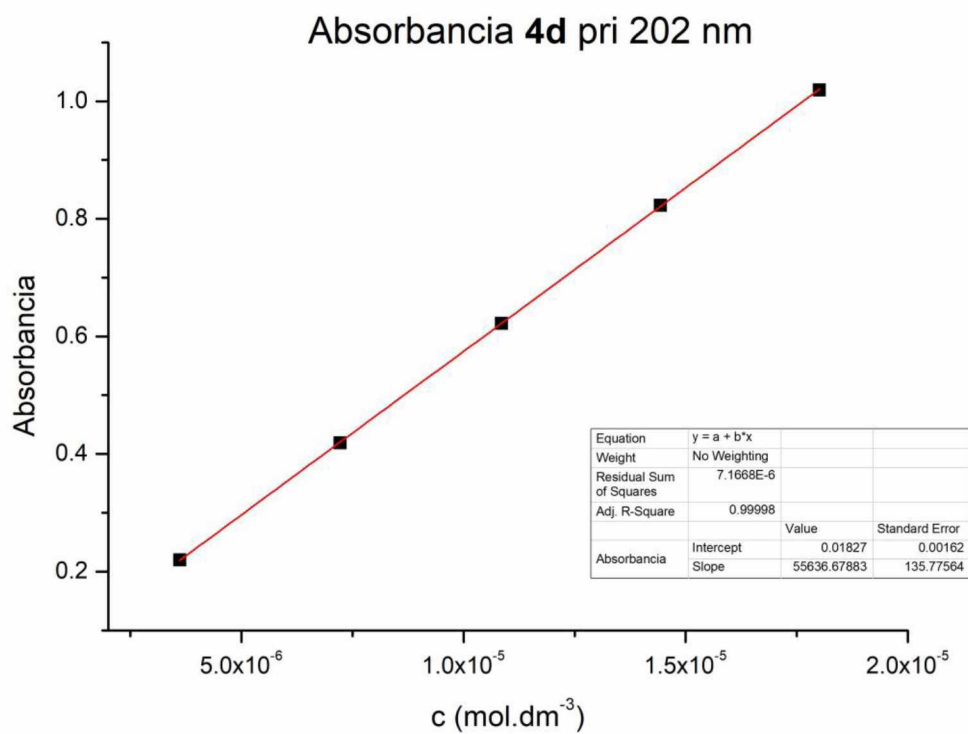
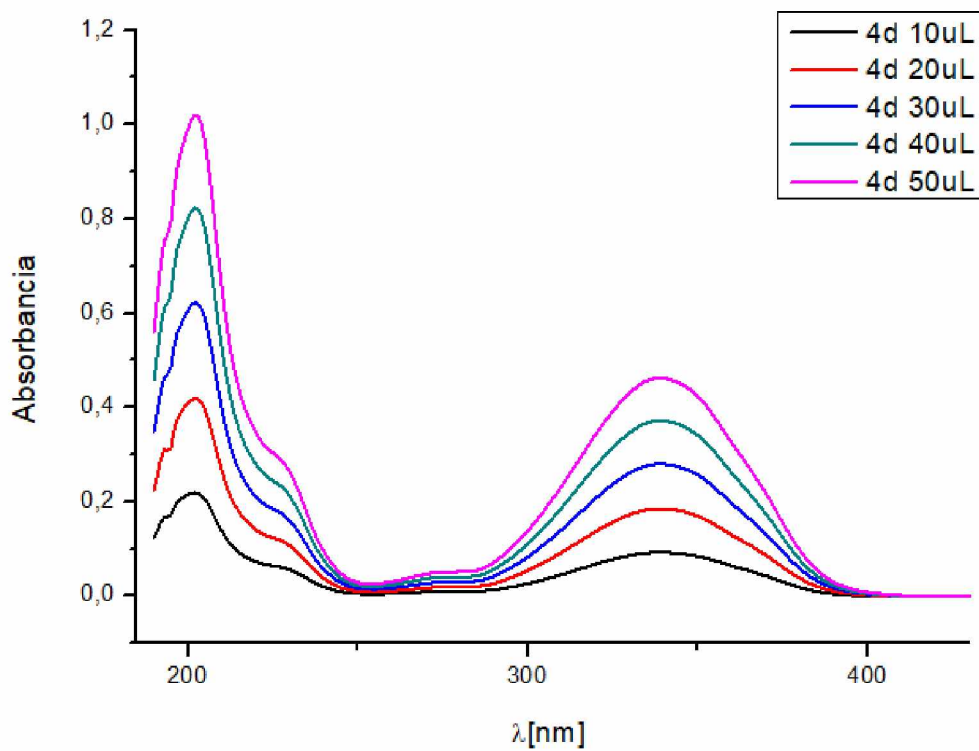
Obrázok P1: UV/Vis spektrum a regresná závislosť zlučiny 4a



**Obrázok P2:** UV/Vis spektrum a regresná závislosť zlučiny **4b**

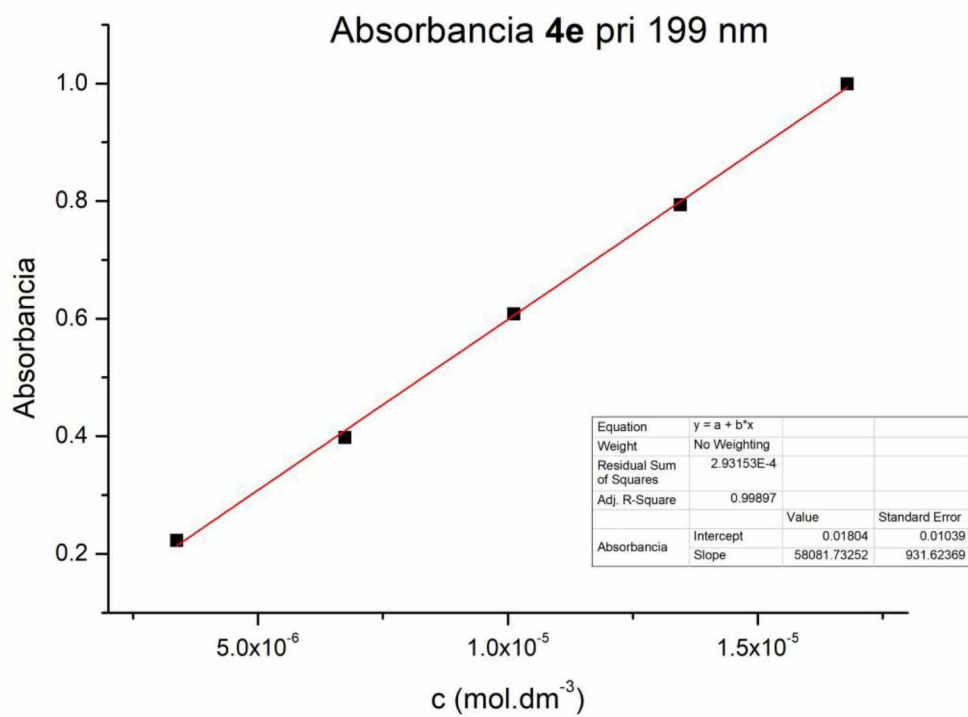
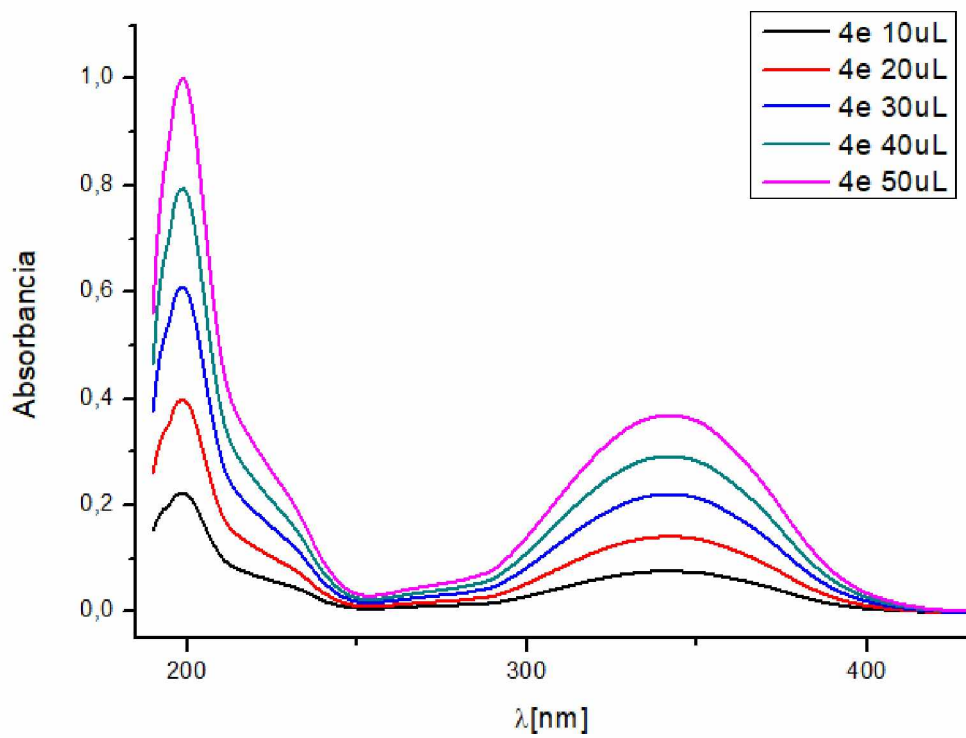


**Obrázok P3:** UV/Vis spektrum a regresná závislosť zlučiny 4c

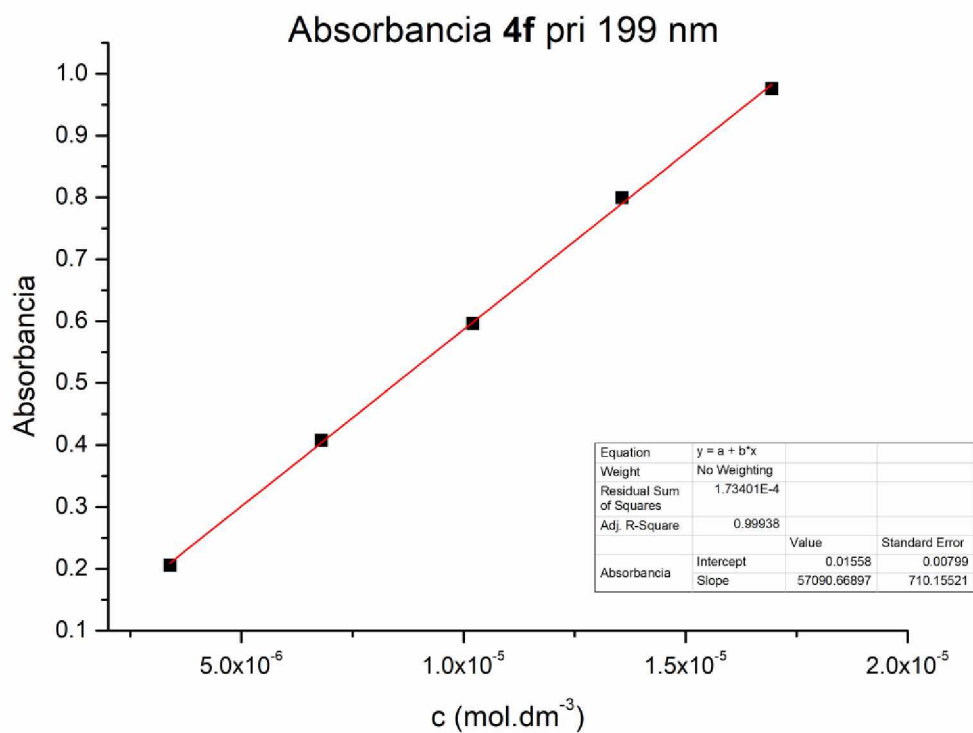
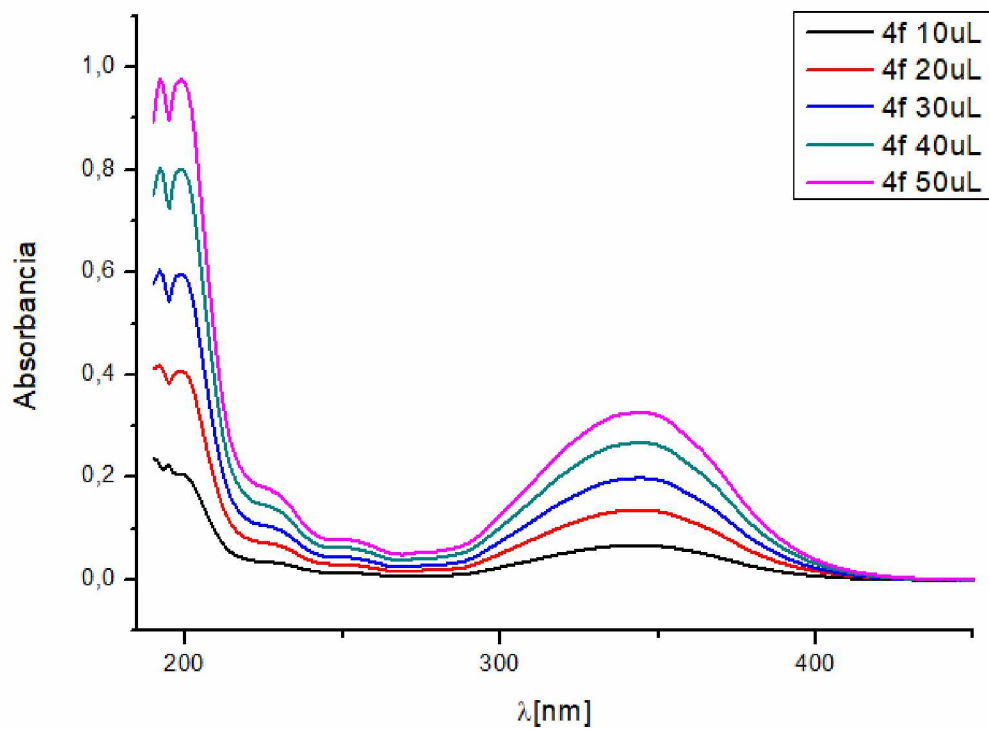


**Obrázok P4:** UV/Vis spektrum zlúčeniny 4d

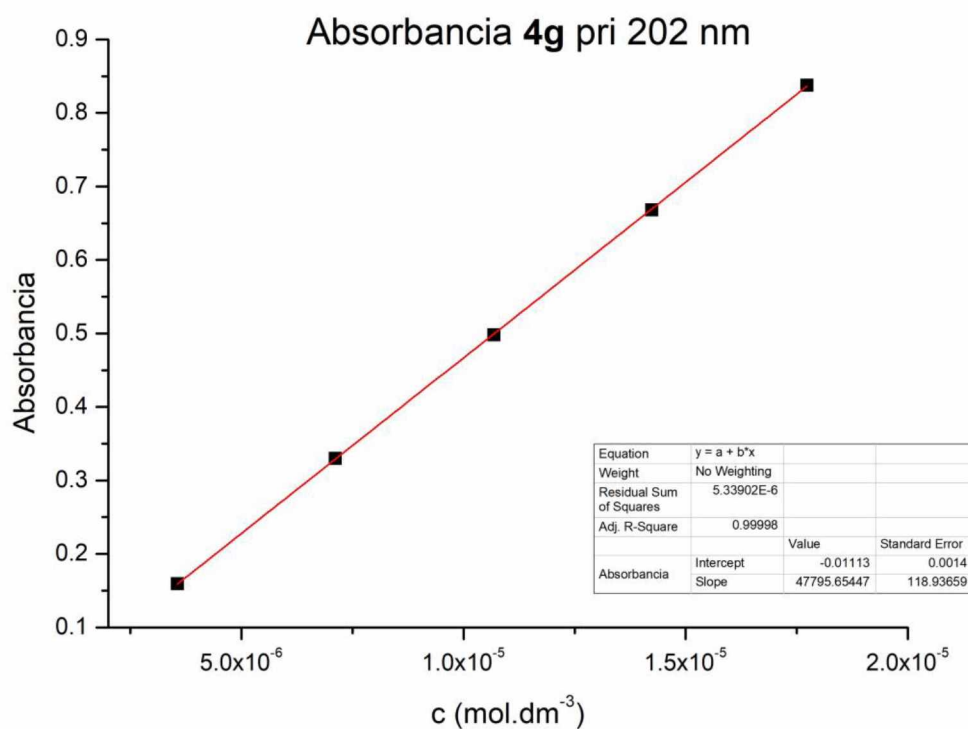
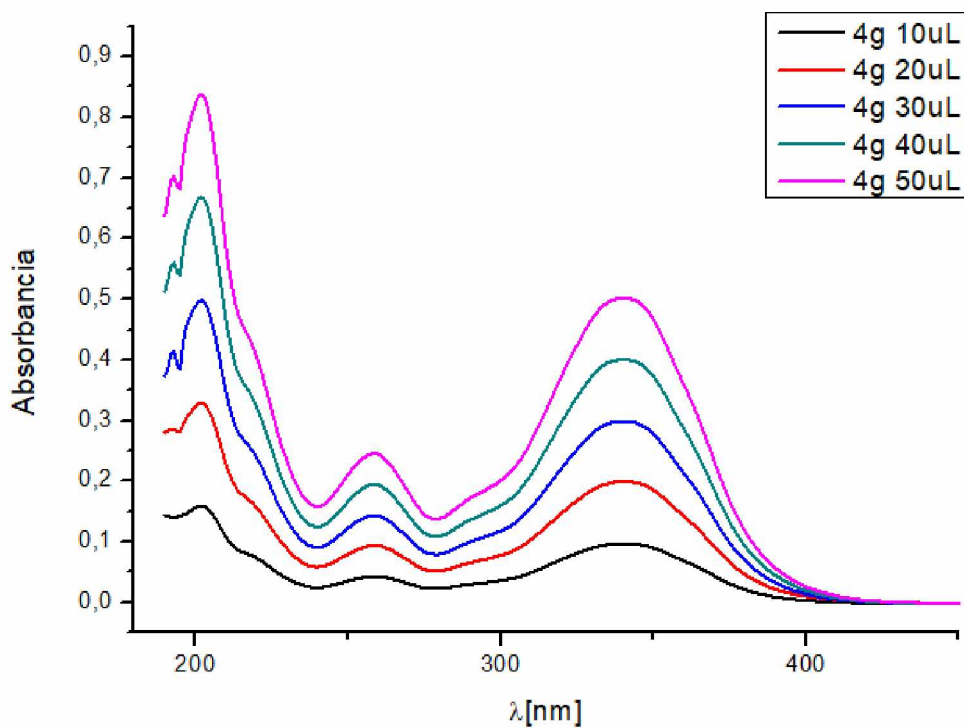




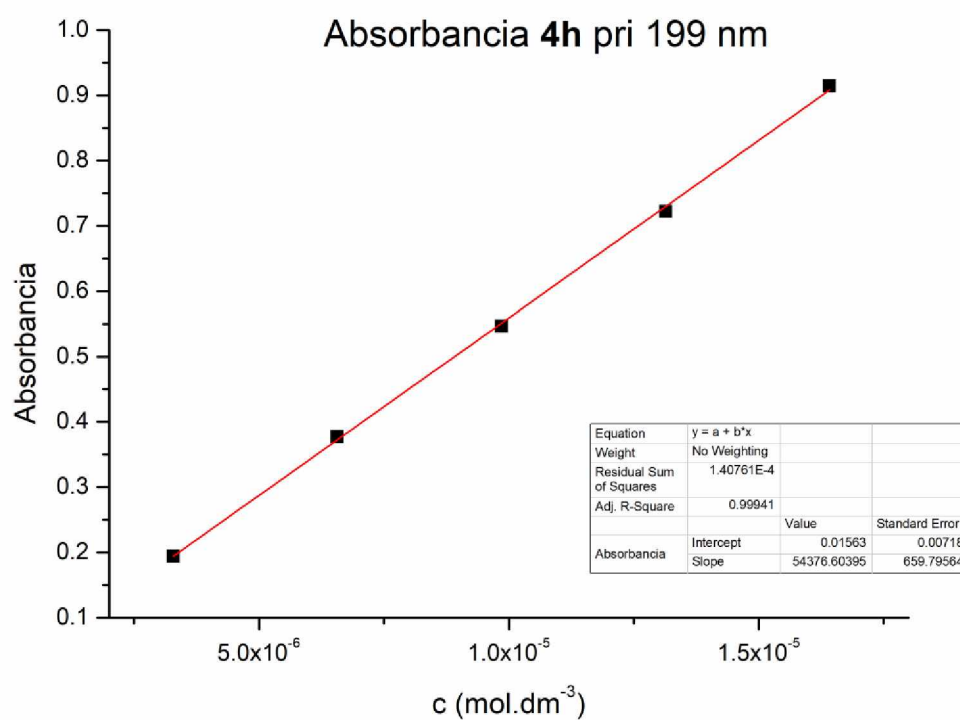
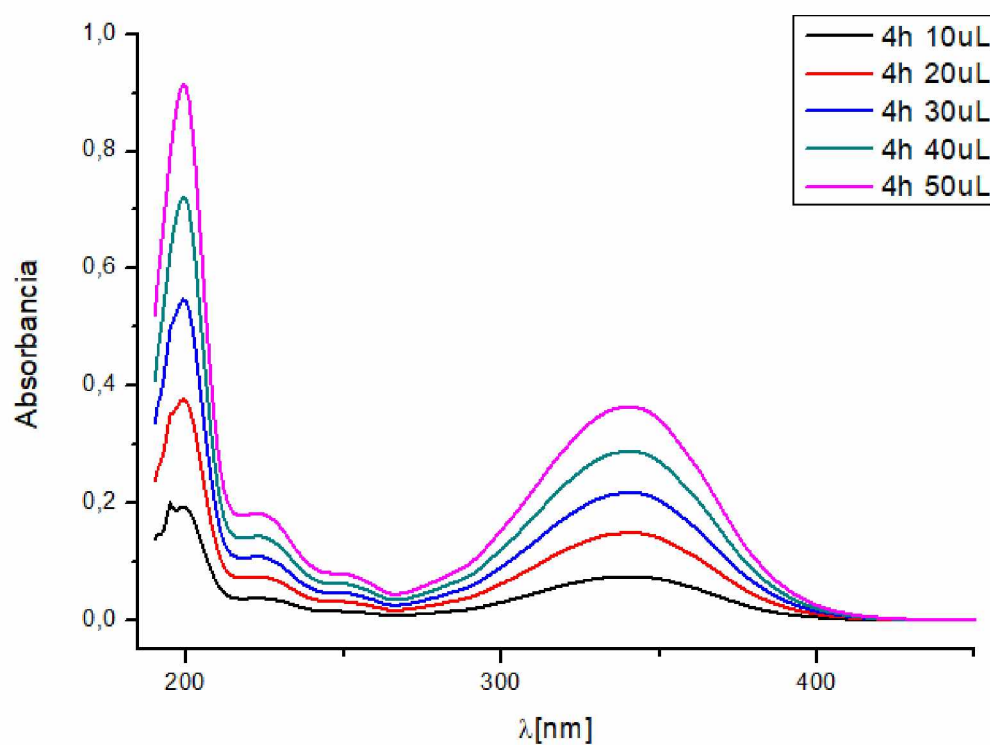
**Obrázok P5:** UV/Vis spektrum a regresná závislosť zlučiny 4e



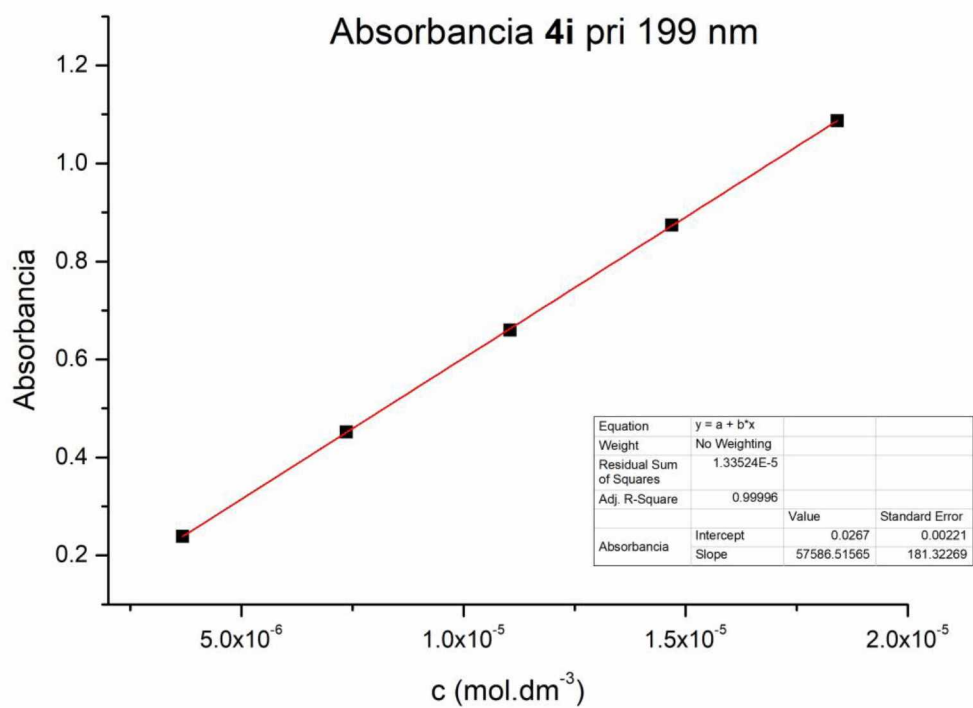
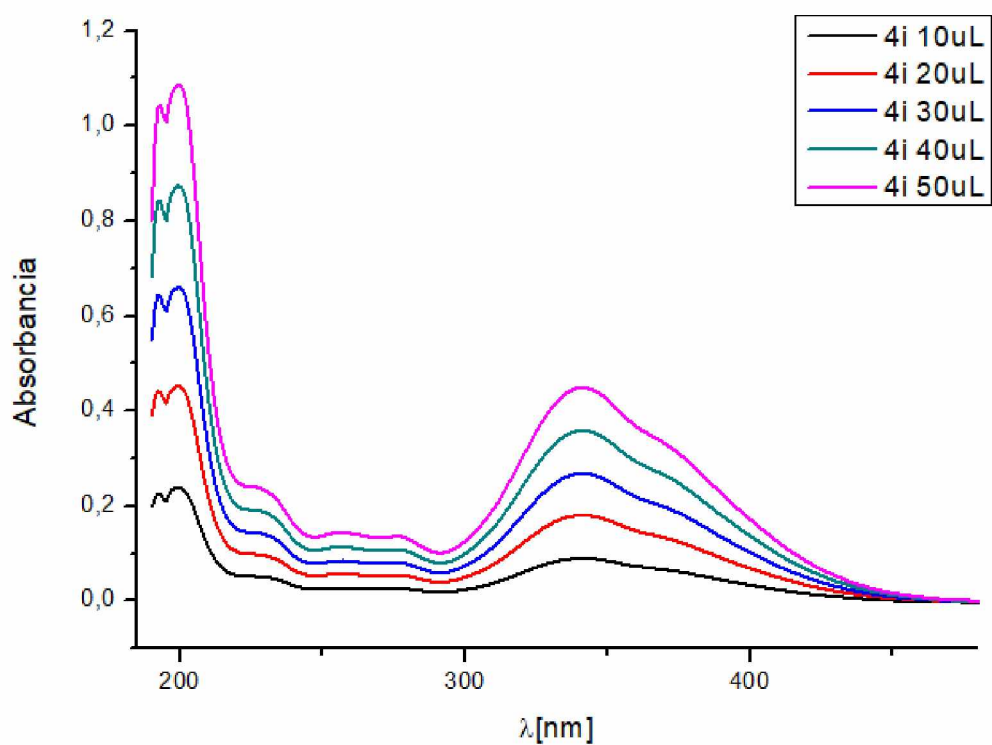
**Obrázok P6:** UV/Vis spektrum a regresná závislosť zlučiny 4f



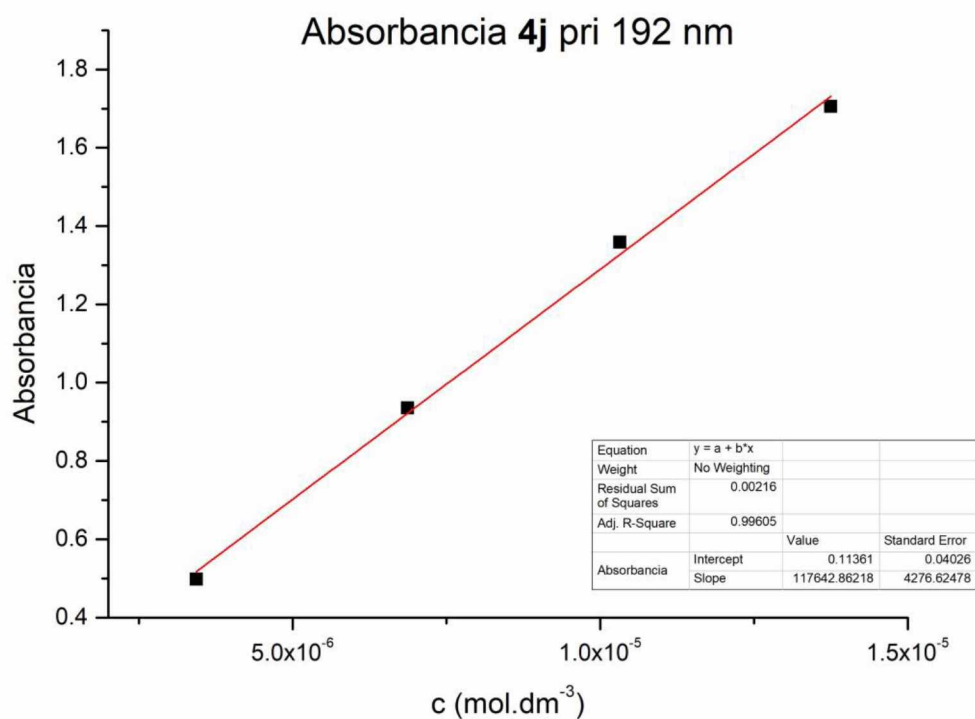
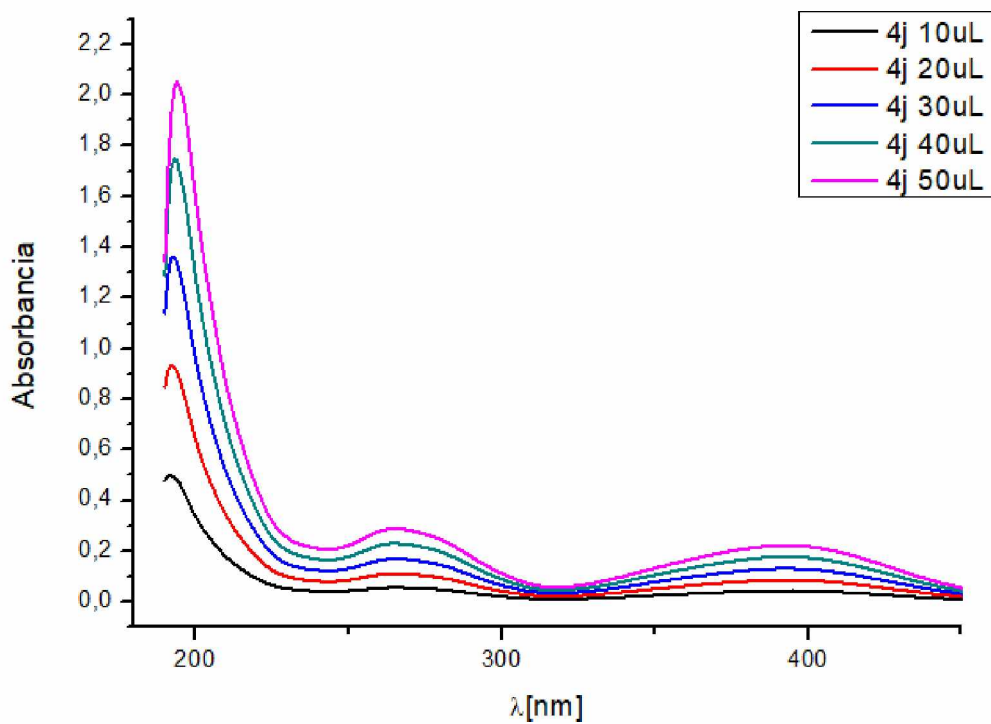
**Obrázok P7:** UV/Vis spektrum a regresná závislosť zliučiny 4g



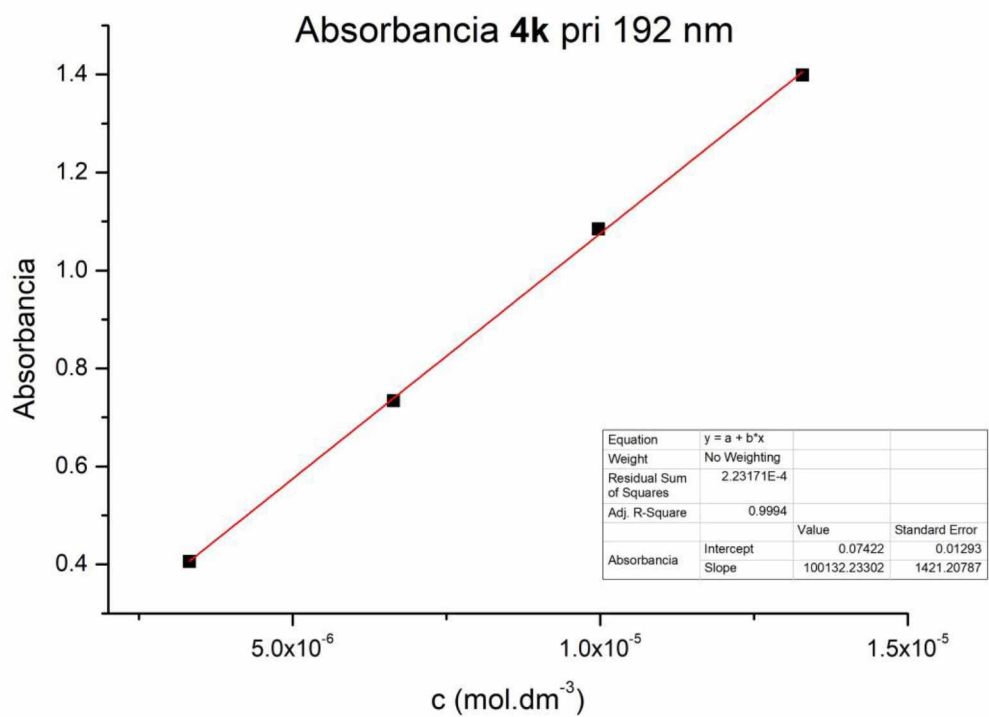
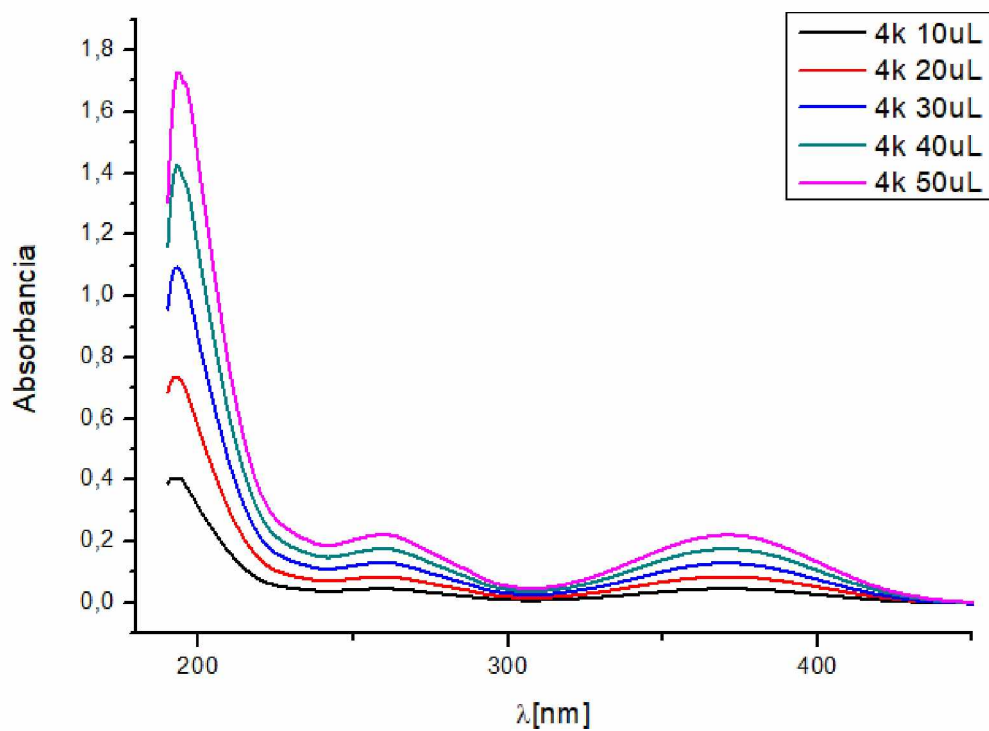
**Obrázok P8:** UV/Vis spektrum a regresná závislosť zlučiny 4h



**Obrázok P9:** UV/Vis spektrum a regresná závislosť zlučiny 4i

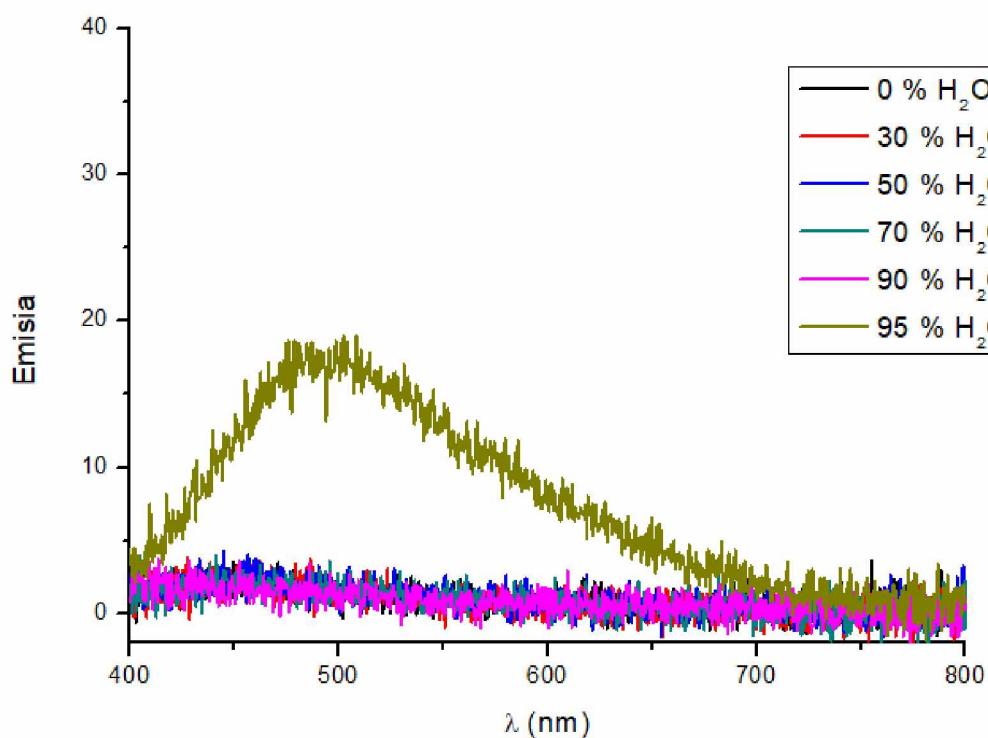


**Obrázok P10:** UV/Vis spektrum a regresná závislosť zlučiny 4j

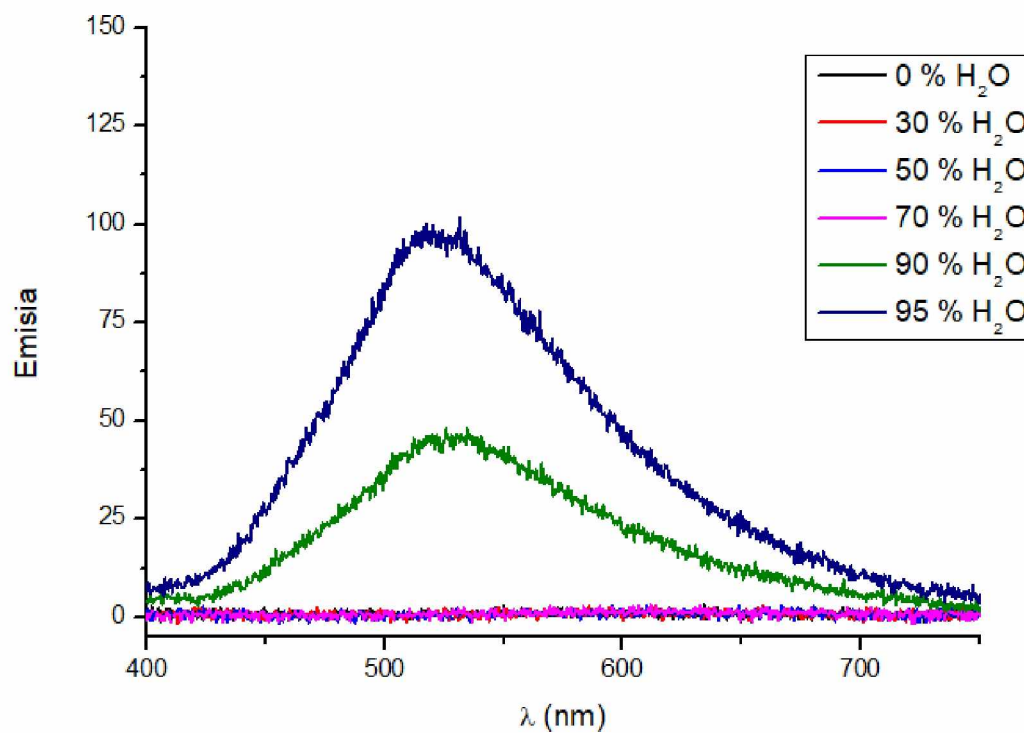


**Obrázok P11:** UV/Vis spektrum a regresná závislosť zlučiny **4k**

## Emisné spektrá zlúčenín pri rôznom obsahu vody

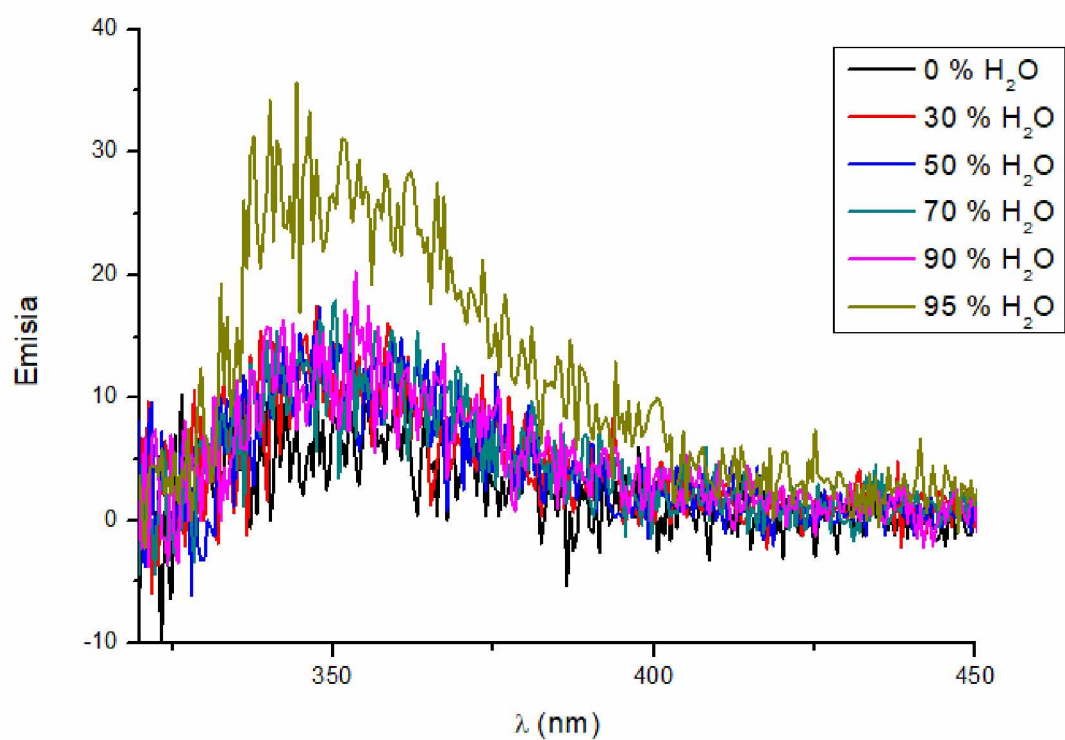


Obrázok P12: Zmena intenzity emisie zlúčeniny 4a v závislosti na množstve vody

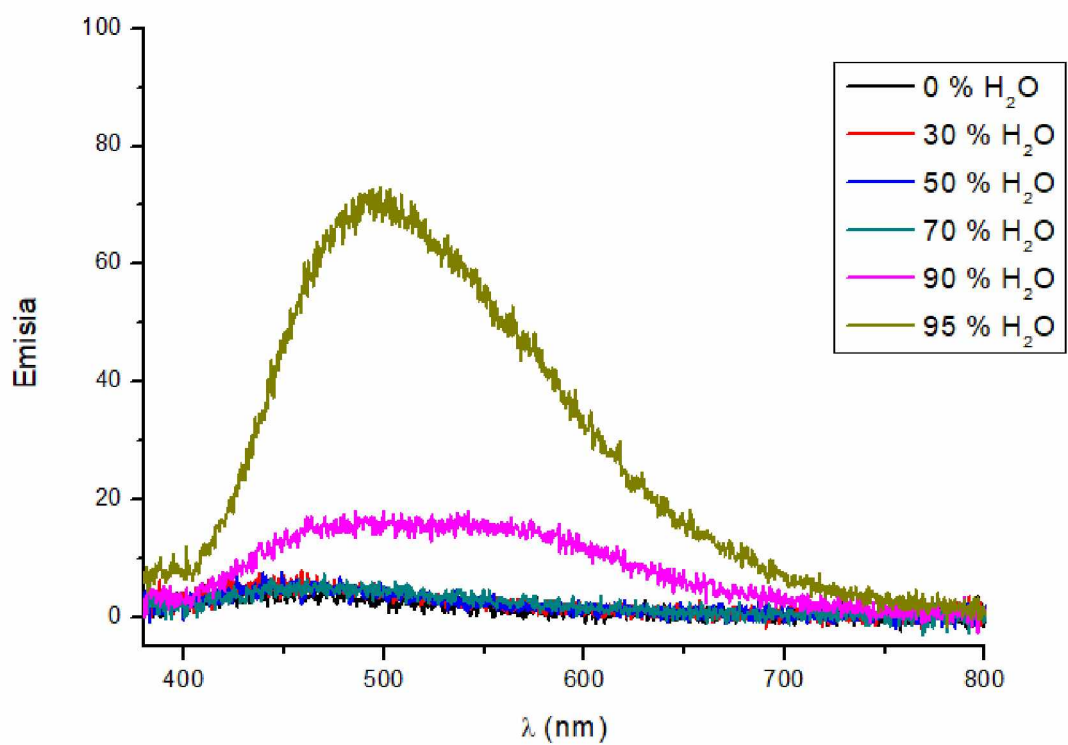


Obrázok P13: Zmena intenzity emisie zlúčeniny 4b v závislosti na množstve vody

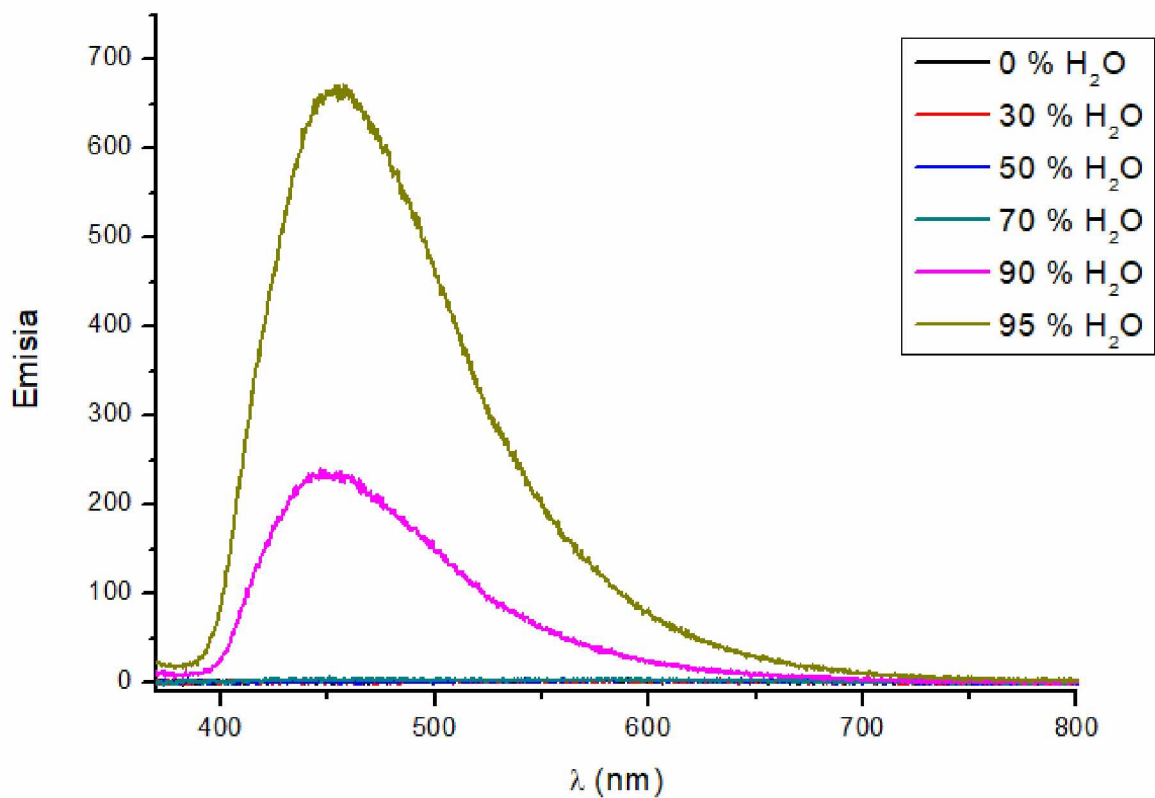




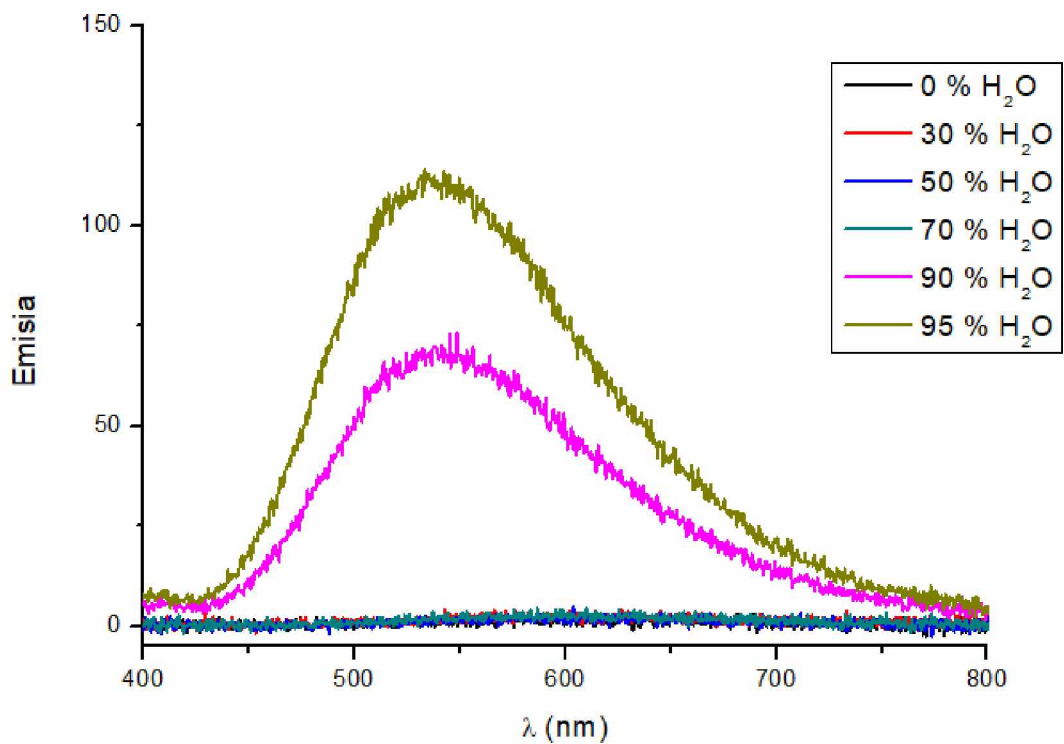
**Obrázok P14:** Zmena intenzity emisie zlúčeniny **4c** v závislosti na množstve vody



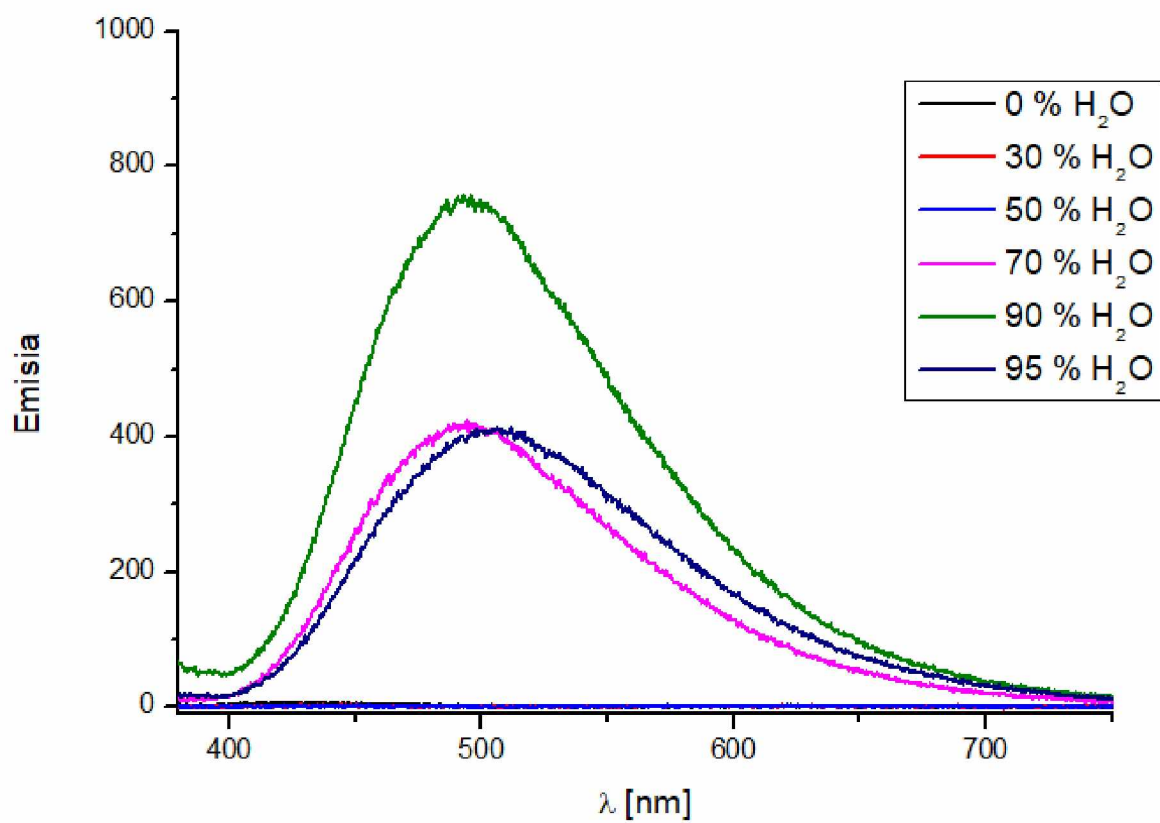
**Obrázok P15:** Zmena intenzity emisie zlúčeniny **4d** v závislosti na množstve vody



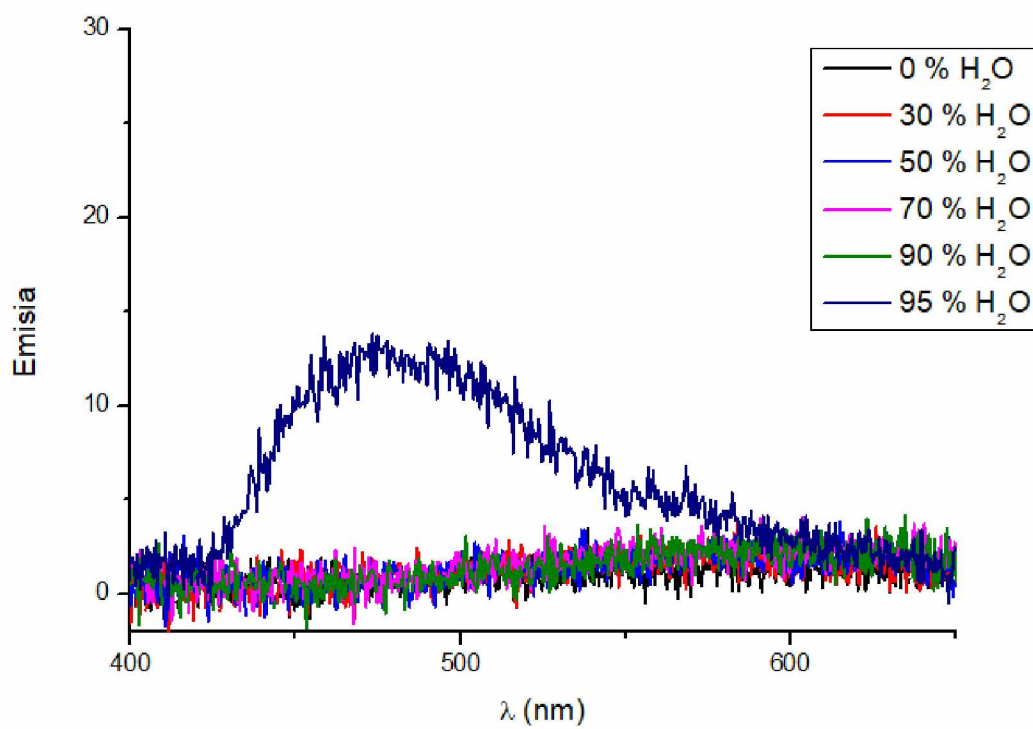
**Obrázok P16:** Zmena intenzity emisie zlúčeniny **4e** v závislosti na množstve vody



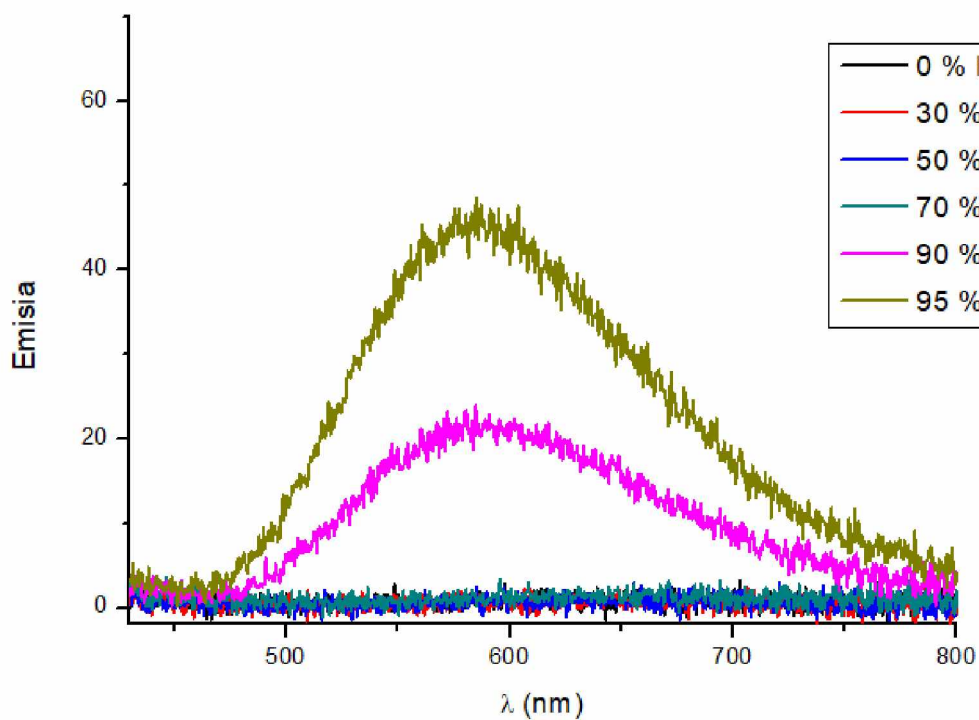
**Obrázok P17:** Zmena intenzity emisie zlúčeniny **4f** v závislosti na množstve vody



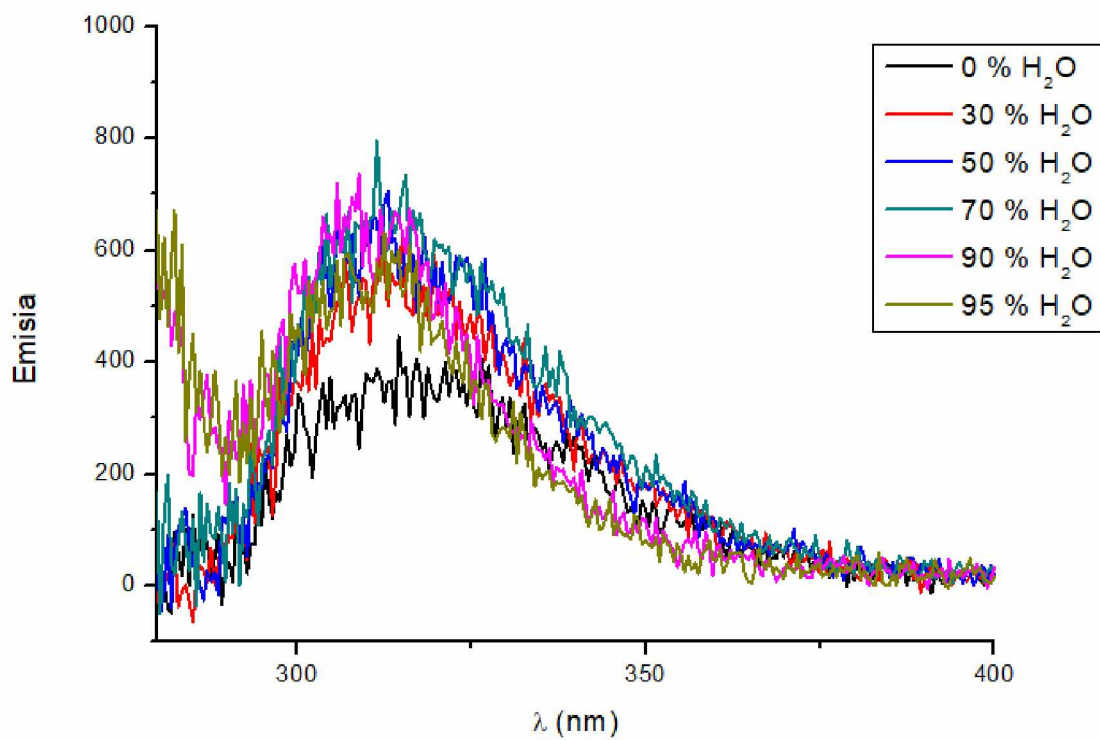
**Obrázok P18:** Zmena intenzity emisie zlúčeniny **4g** v závislosti na množstve vody



**Obrázok P19:** Zmena intenzity emisie zlúčeniny **4h** v závislosti na množstve vody

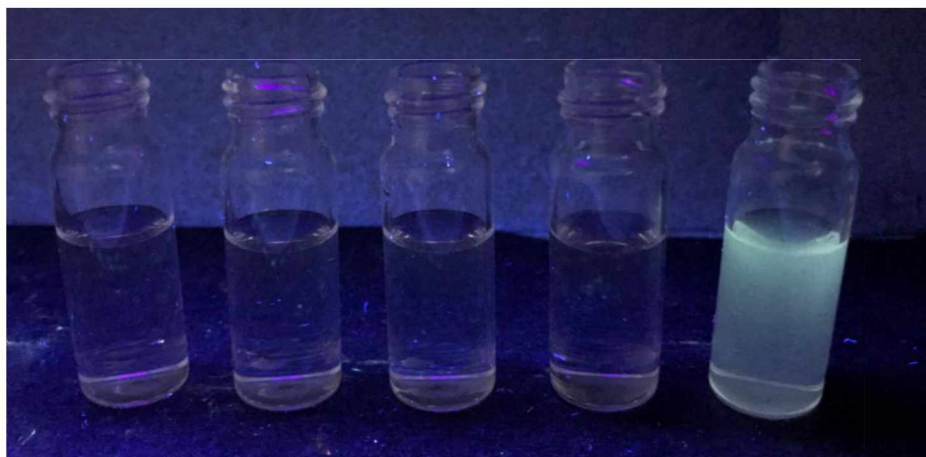


**Obrázok P20:** Zmena intenzity emisie zlúčeniny 4i v závislosti na množstve vody

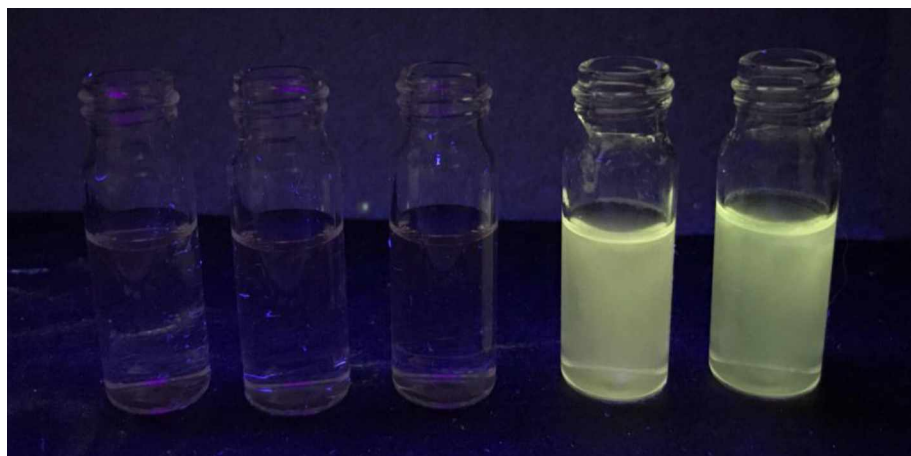


**Obrázok P21:** Zmena intenzity emisie zlúčeniny 4k v závislosti na množstve vody

## Agregáciou indukovaná emisia



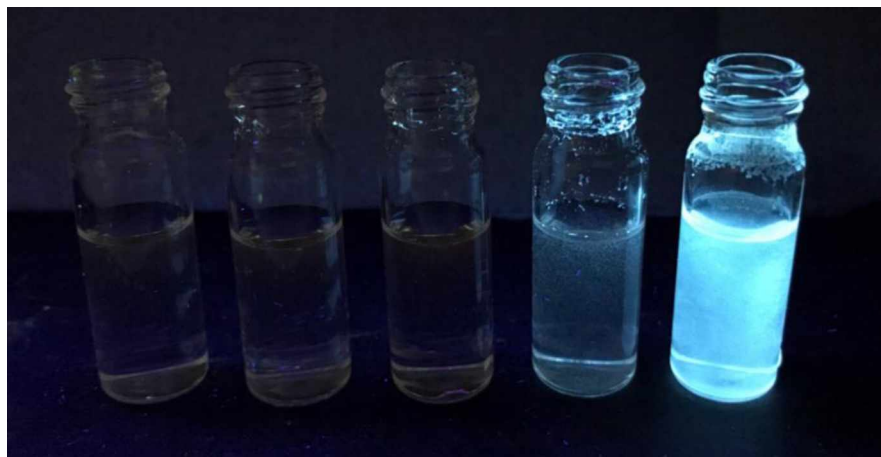
**Obrázok P22:** Luminiscencia 0,1 mM roztoku zlúčeniny **4a** v zmesi acetonitril-voda (zľava 0, 30, 50, 70 a 90 % H<sub>2</sub>O)



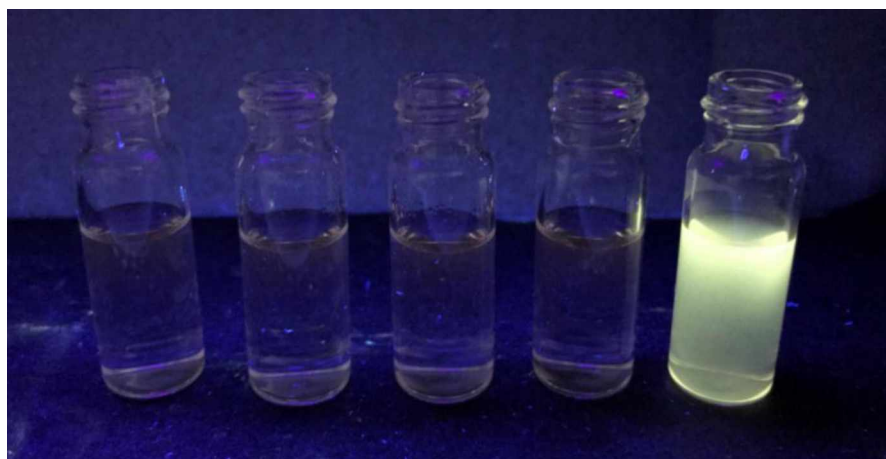
**Obrázok P23:** Luminiscencia 0,1 mM roztoku zlúčeniny **4b** v zmesi acetonitril-voda (zľava 0, 30, 50, 70 a 90 % H<sub>2</sub>O)



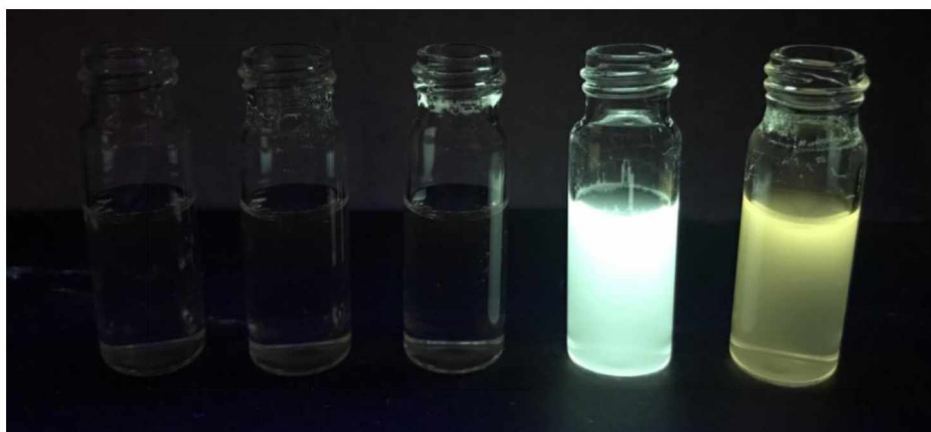
**Obrázok P24:** Luminiscencia 0,1 mM roztoku zlúčeniny **4d** v zmesi acetonitril-voda (zľava 0, 30, 50, 70 a 90 % H<sub>2</sub>O)



**Obrázok P25:** Luminiscencia 0,1 mM roztoku zlúčeniny **4e** v zmesi acetonitril-voda (zl'ava 0, 30, 50, 70 a 90 % H<sub>2</sub>O)



**Obrázok P26:** Luminiscencia 0,1 mM roztoku zlúčeniny **4f** v zmesi acetonitril-voda (zl'ava 0, 30, 50, 70 a 90 % H<sub>2</sub>O)



**Obrázok P27:** Luminiscencia 0,1 mM roztoku zlúčeniny **4g** v zmesi acetonitril-voda (zl'ava 0, 30, 50, 70 a 90 % H<sub>2</sub>O)



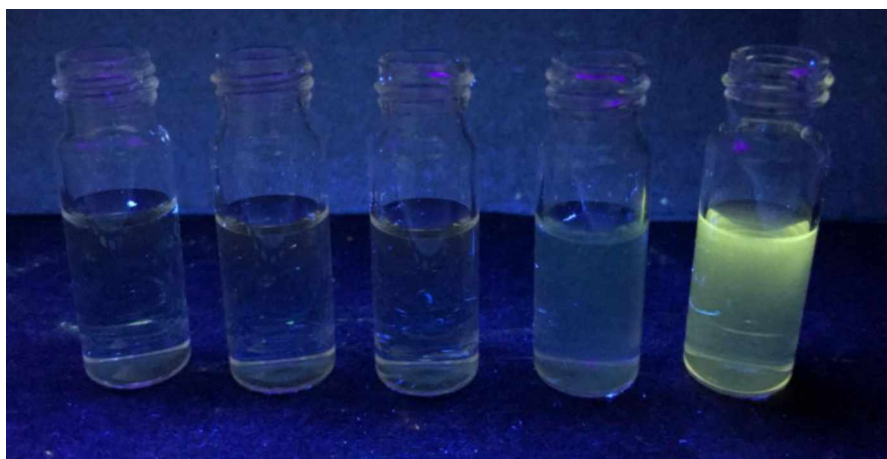
**Obrázok P28:** Luminiscencia 0,1 mM roztoku zlúčeniny **4h** v zmesi acetonitril-voda (zľava 0, 30, 50, 70 a 90 % H<sub>2</sub>O)



**Obrázok P29:** Luminiscencia 0,1 mM roztoku zlúčeniny **4i** v zmesi acetonitril-voda (zľava 0, 30, 50, 70 a 90 % H<sub>2</sub>O)



**Obrázok P30:** Luminiscencia 0,1 mM roztoku zlúčeniny **4j** v zmesi acetonitril-voda (zľava 0, 30, 50, 70 a 90 % H<sub>2</sub>O)



**Obrázok P31:** Luminiscencia 0,1 mM roztoku zlúčeniny **4k** v zmesi acetonitril-voda (zľava 0, 30, 50, 70 a 90 % H<sub>2</sub>O)

**Tabuľka P1:** Vybrané väzbové dĺžky (Å) pre **4a**

F1-B1	1,394	F2-B1	1,369	B1-N1	1,564
B1-O1	1,460	O1-C1	1,322	C1-C2	1,369
C2-C3	1,414	C3-N1	1,414	C3-C10	1,496
N1-C11	1,442	C11-C12	1,388	C12-C13	1,394
C13-C14	1,389	C14-C15	1,384	C15-C16	1,394
C13-O2	1,365	C15-O3	1,363	O2-C17	1,424
O3-C18	1,421	C1-C4	1,473	C4-C5	1,397
C5-C6	1,386	C6-C7	1,384	C7-C8	1,387
C8-C9	1,387				

**Tabuľka P2:** Vybrané väzbové uhly (°) pre **4a**

F1-B1-F2	110,17	O1-B1-N1	109,18	O1-C1-C2	121,26
C1-C2-C3	120,89	C2-C3-N1	119,25	C3-N1-B1	120,11
N1-C3-C10	121,67	C3-N1-C11	121,78	N1-C11-C12	118,92
C11-C12-C13	117,85	C12-C13-C14	120,72	C13-C14-C15	119,97
C14-C15-C16	120,70	C15-C16-C11	117,97	C12-C13-O2	124,18
C13-O2-C17	118,27	C14-C13-O2	115,09	C14-C15-O3	115,38
C15-O3-C18	117,47	C16-C15-O3	123,91	F1-B1-O1	109,55
F2-B1-N1	110,34	O1-C1-C4	114,90	C1-C4-C5	119,48
C4-C5-C6	120,22	C5-C6-C7	120,02	C6-C7-C8	120,19
C7-C8-C9	120,18	C8-C9-C4	119,99	C9-C4-C5	119,40

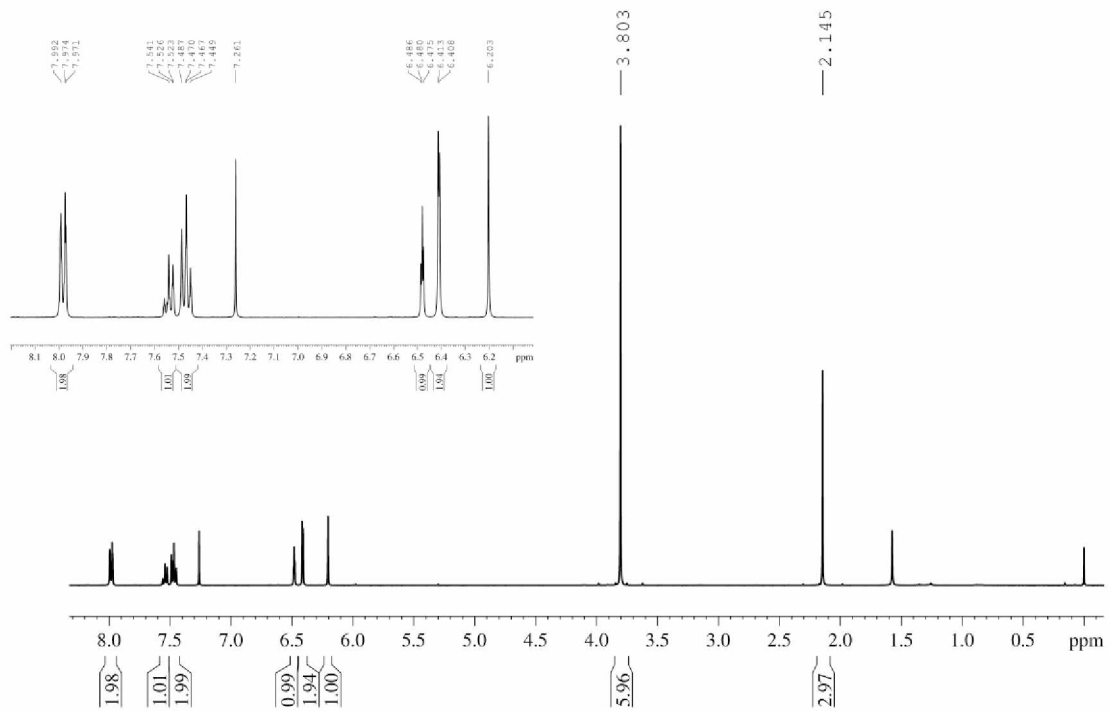


C9-C4-C1	121,06	C4-C1-C2	123,82	C2-C3-C10	119,07
C1-O1-B1	120,83	B1-N1-C11	118,00	N1-C11-C16	118,26
F2-B1-O1	109,37	N1-B1-F1	108,20		

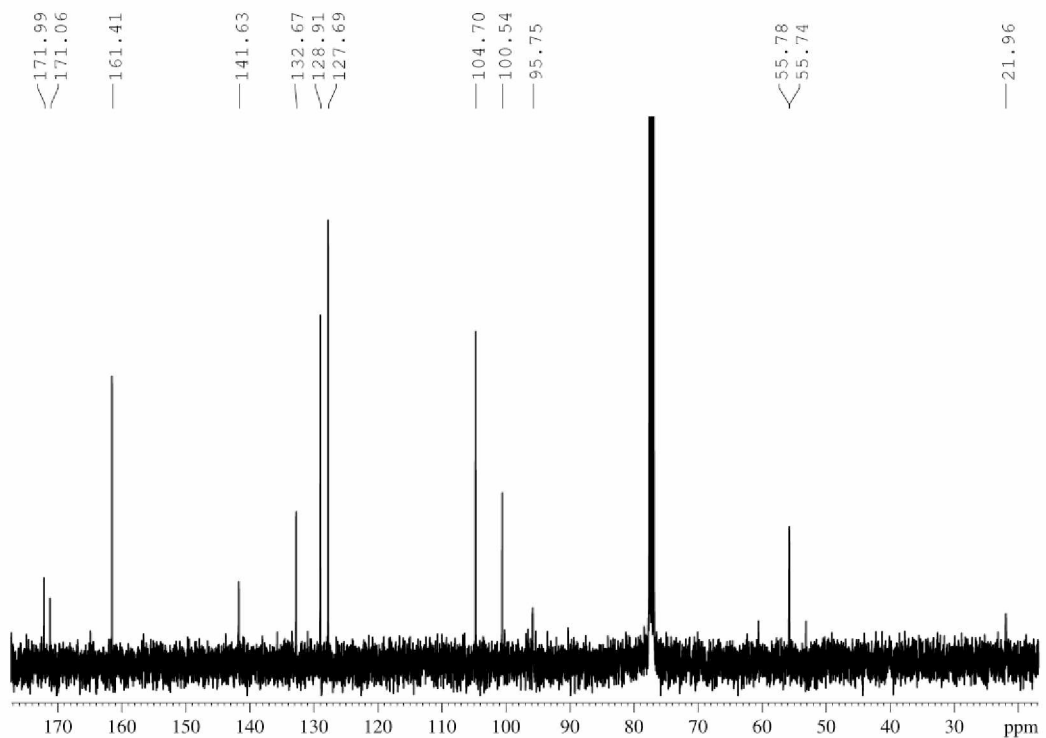
<b>Tabuľka P3: Vybrané väzbové dĺžky (Å) pre 4h</b>					
F2-B1	1,367	F1-B1	1,416	N1-B1	1,508
N1-C3	1,315	C3-C2	1,410	C1-C2	1,362
C1-O1	1,321	C3-C10	1,498	C1-C4	1,475
C4-C5	1,394	C5-C6	1,372	C6-C7	1,387
C7-C8	1,377	C8-C9	1,378	C9-C4	1,398
N1-C11	1,446	C11-C12	1,392	C12-C13	1,390
C13-C14	1,389	C14-C15	1,382	C15-C16	1,380
C16-C11	1,383	C14-O3	1,369	O3-C18	1,427
C12-O2	1,433				

<b>Tabuľka P4: Vybrané väzbové uhly (°) pre 4h</b>					
F1-B1-F2	107,86	O1-B1-N1	110,16	O1-C1-C2	120,82
C1-C2-C3	121,43	C2-C3-N1	120,18	C3-N1-B1	123,18
N1-C3-C10	120,99	C3-N1-C11	121,73	N1-C11-C12	120,94
C11-C12-C13	120,37	C12-C13-C14	118,91	C13-C14-C15	121,23
C14-C15-C16	119,08	C15-C16-C11	121,05	C16-C11-C12	119,35
C13-C12-O2	123,47	C12-O2-C17	117,05	C13-C14-O3	123,48
C14-O3-C18	117,90	C15-C14-O3	115,28	F1-B1-O1	106,03
F2-B1-O1	106,80	N1-B1-F2	113,89	F1-B1-N1	110,49
C2-C3-C10	118,83	O1-C1-C4	114,16	C2-C1-C4	124,94
C1-C4-C5	122,03	C4-C5-C6	120,81	C5-C6-C7	120,24
C6-C7-C8	119,59	C7-C8-C9	120,60	C8-C9-C4	120,29
C9-C4-C5	118,47	C1-C4-C9	119,49	C11-N1-B1	114,84
C16-C11-N1	119,64	B1-O1-C1	123,51		

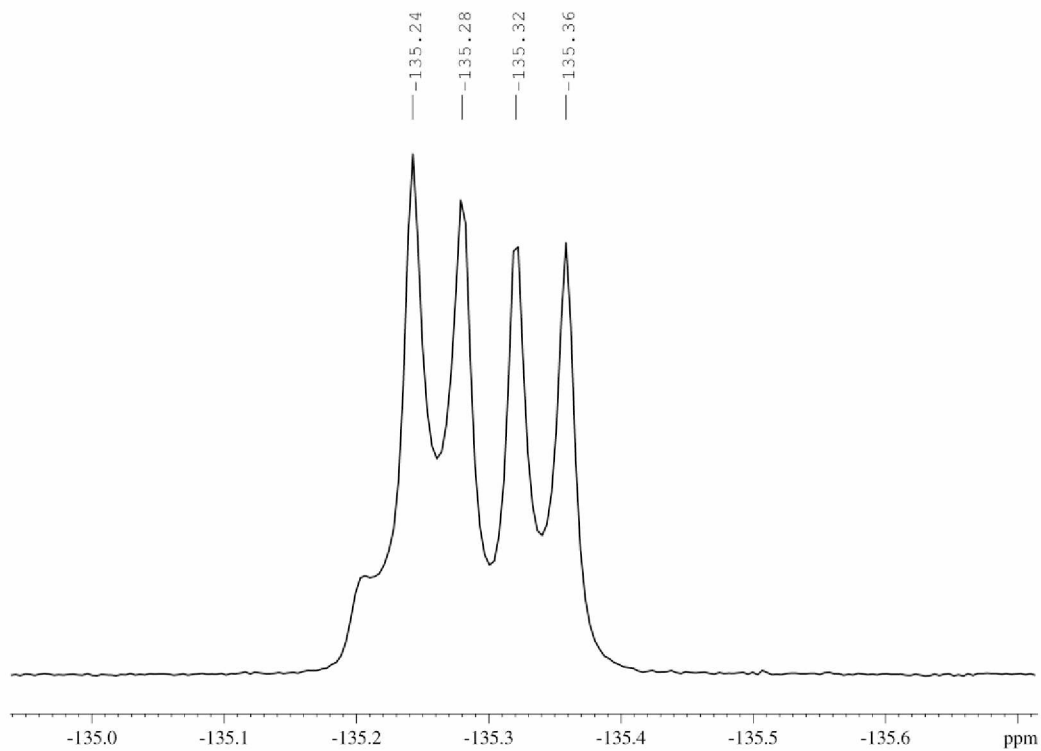
## NMR spektrá



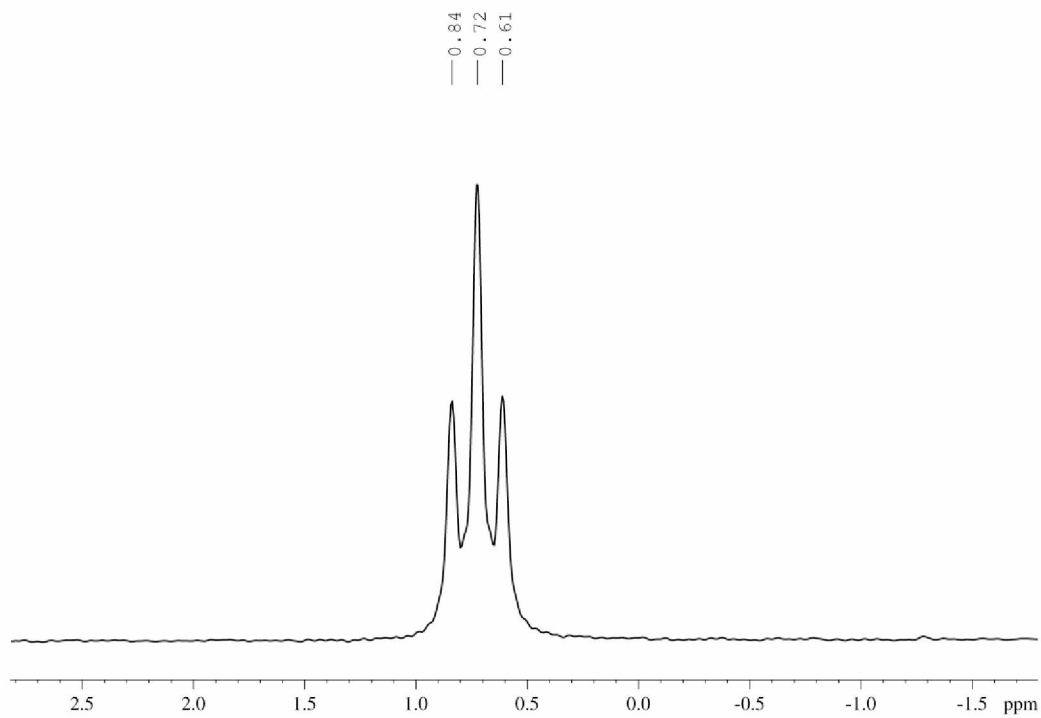
Obrázok P32:  $^1\text{H}$  NMR spektrum zlúčeniny **4a** v  $\text{CDCl}_3$



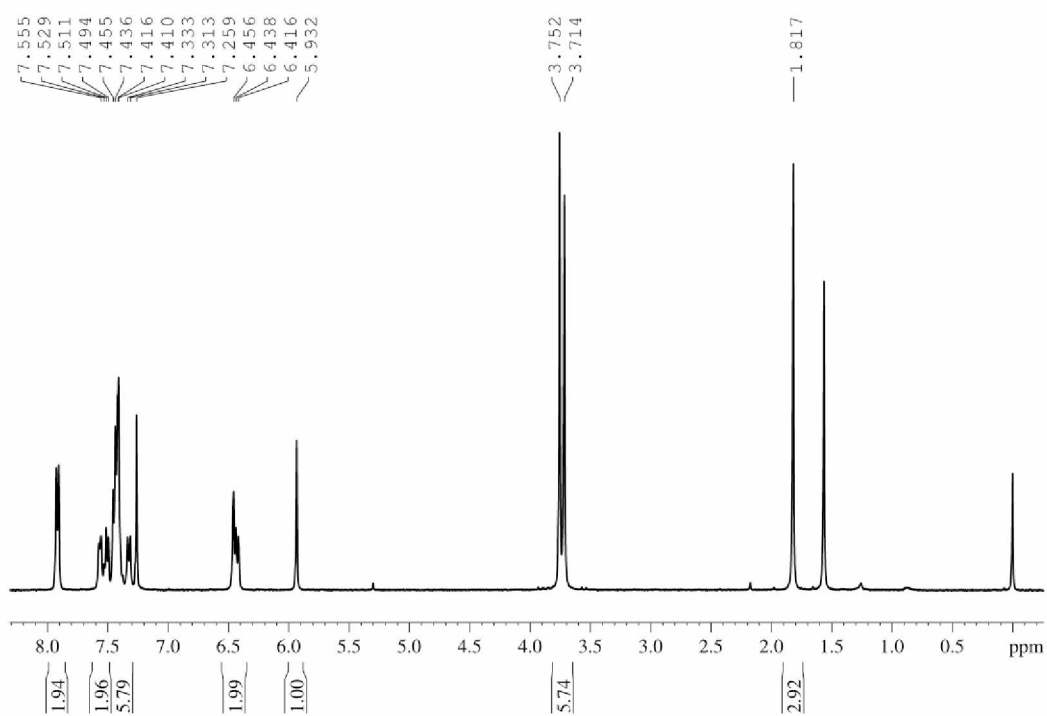
Obrázok P33:  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum zlúčeniny **4a** v  $\text{CDCl}_3$



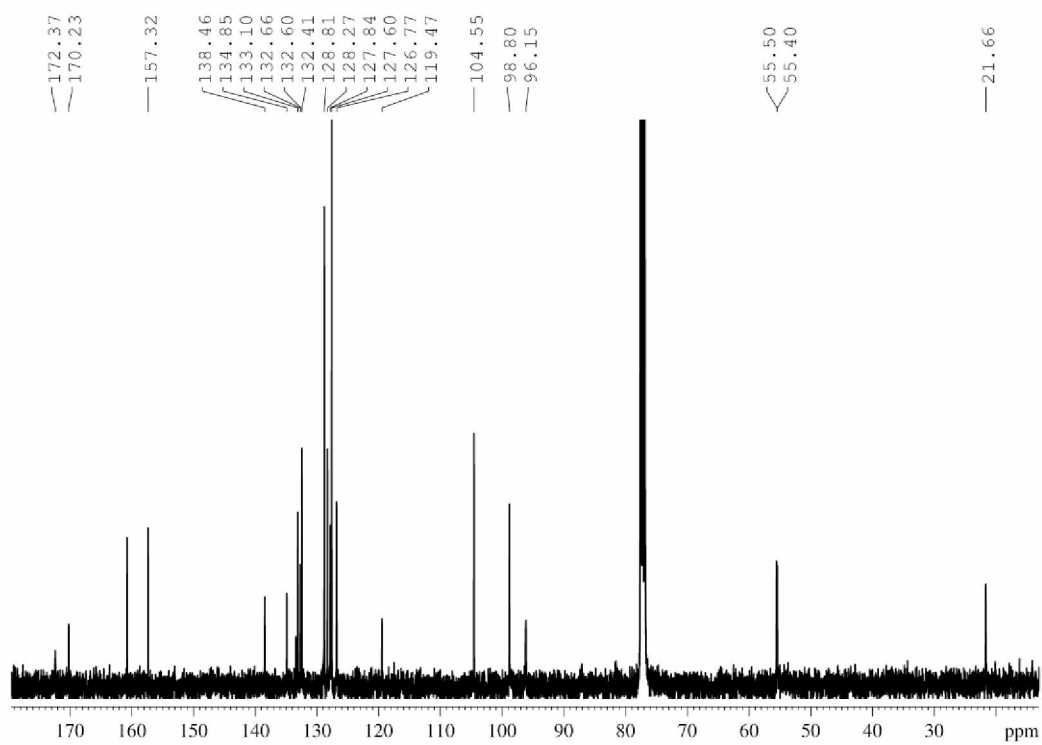
**Obrázok P34:**  $^{19}\text{F}$  NMR spektrum zlúčeniny **4a** v  $\text{CDCl}_3$



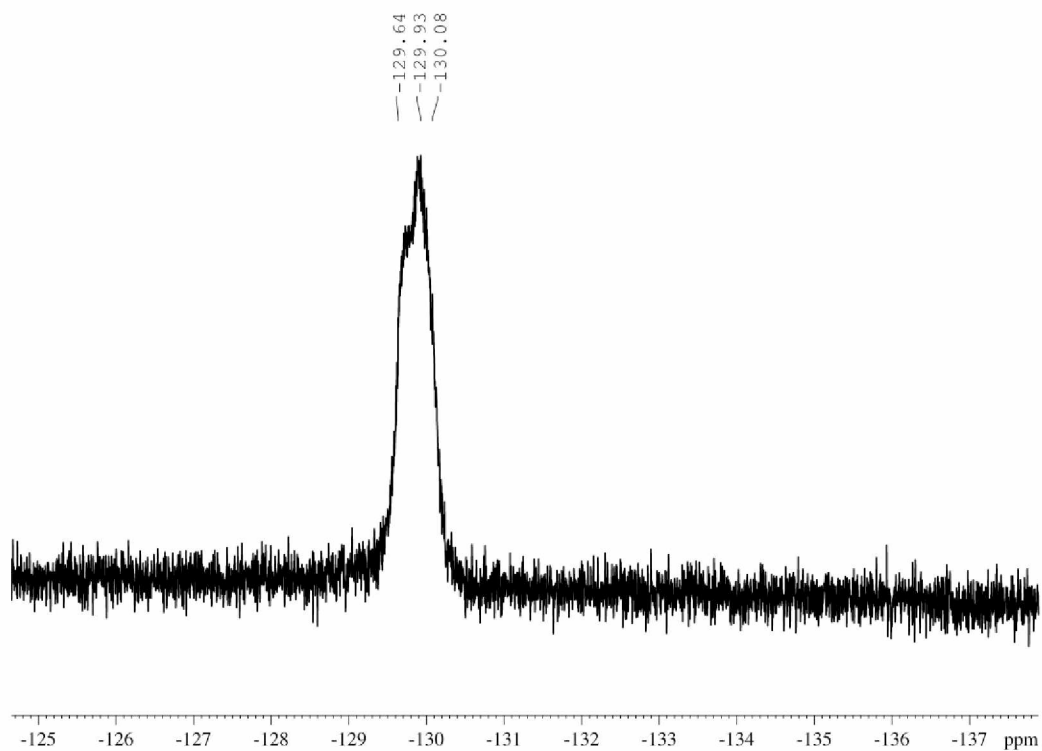
**Obrázok P35:**  $^{11}\text{B}$  NMR spektrum zlúčeniny **4a** v  $\text{CDCl}_3$



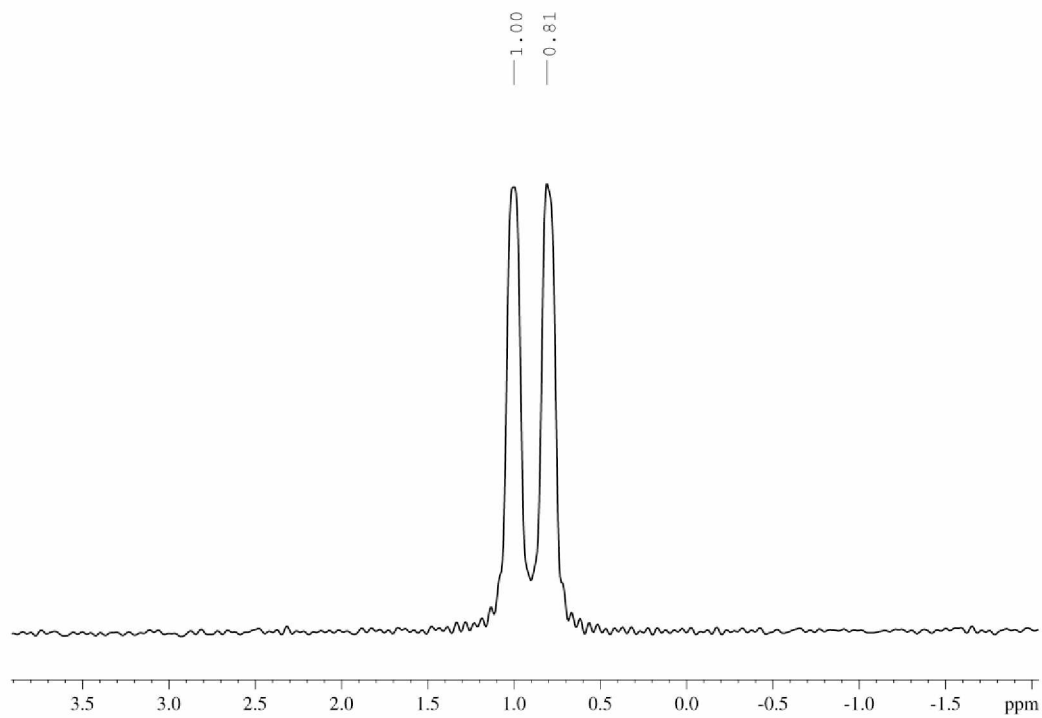
Obrázok P36:  $^1\text{H}$  NMR spektrum zlúčeniny **4b** v  $\text{CDCl}_3$



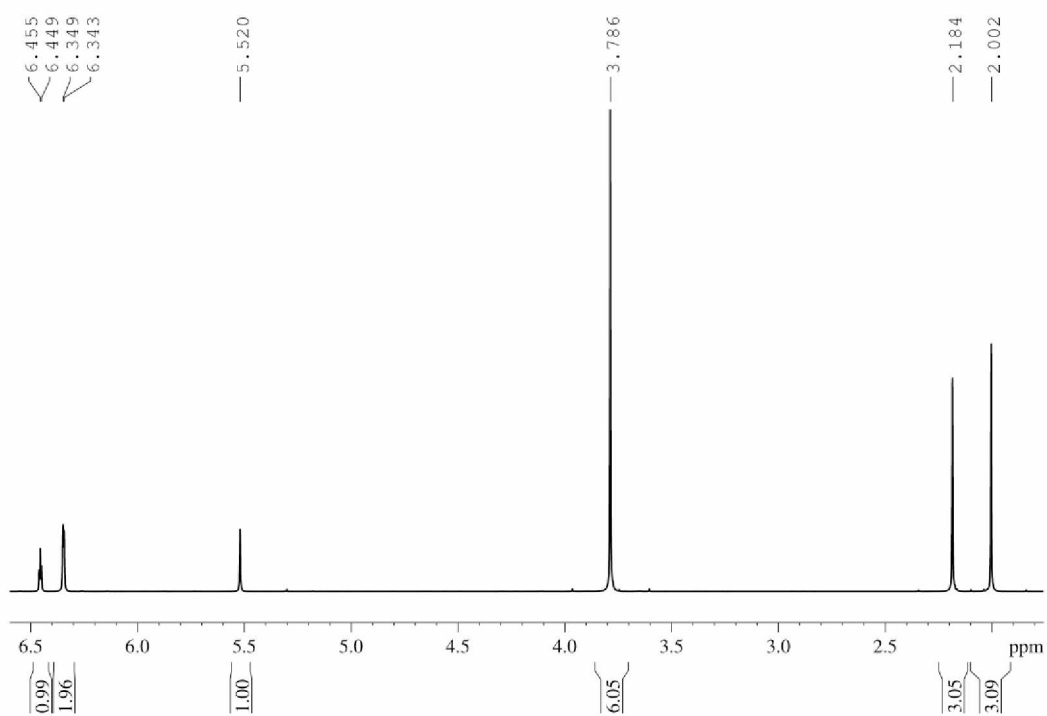
Obrázok P37:  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum zlúčeniny **4b** v  $\text{CDCl}_3$



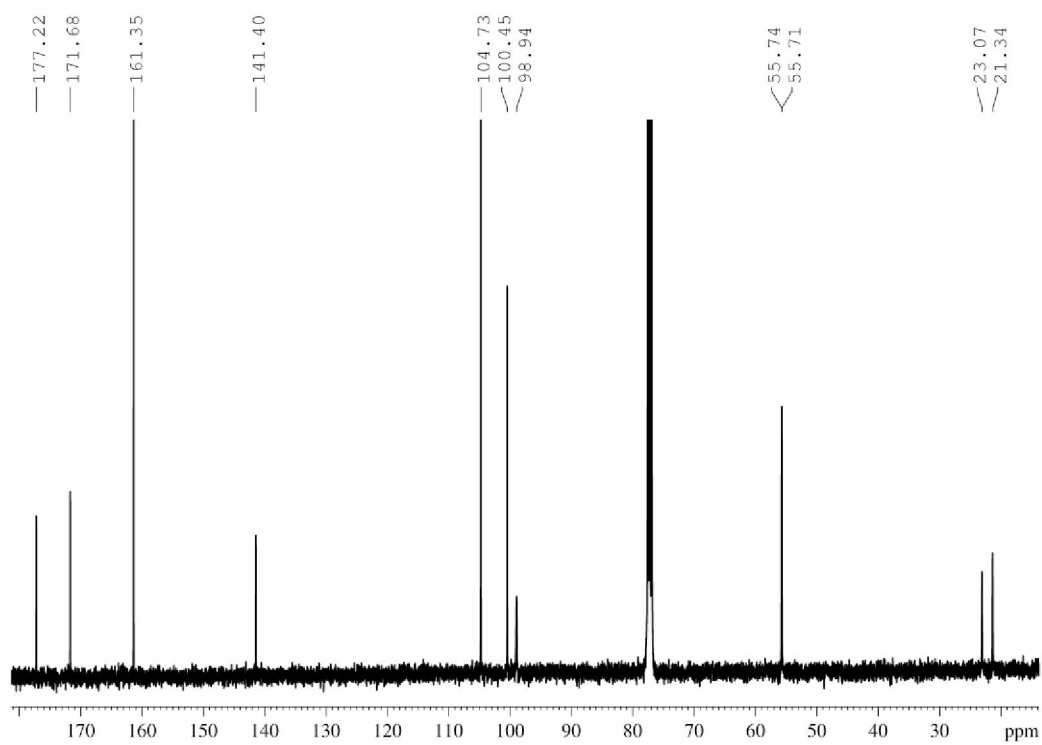
**Obrázok P38:**  $^{19}\text{F}$  NMR spektrum zlúčeniny **4b** v  $\text{CDCl}_3$



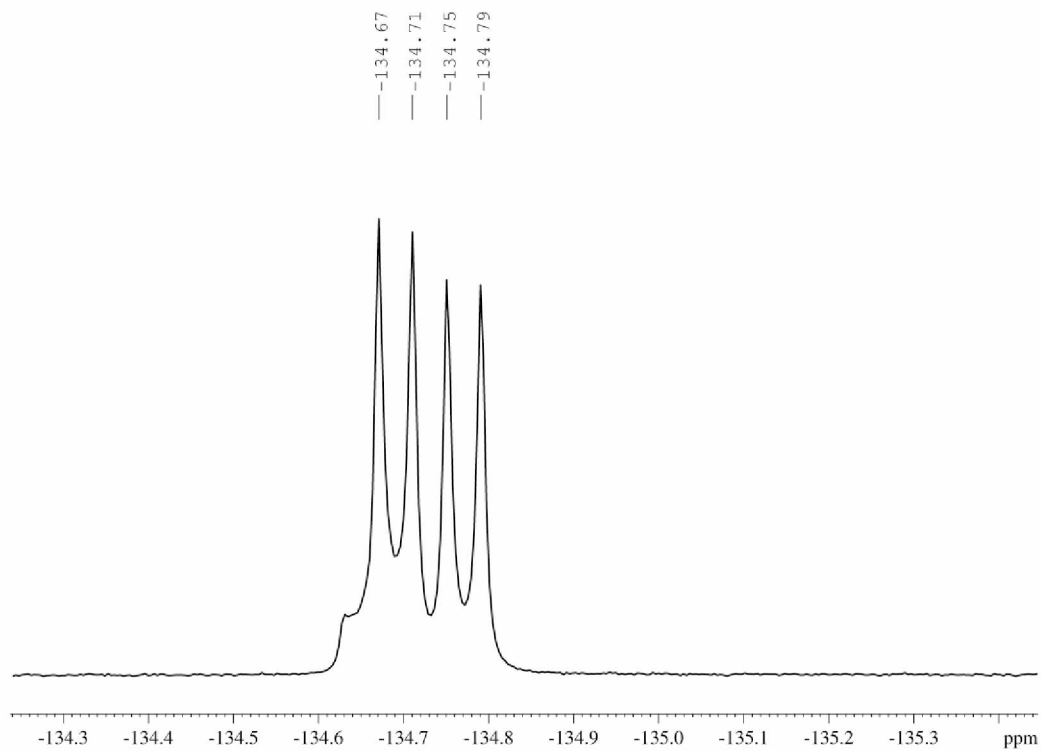
**Obrázok P39:**  $^{11}\text{B}$  NMR spektrum zlúčeniny **4b** v  $\text{CDCl}_3$



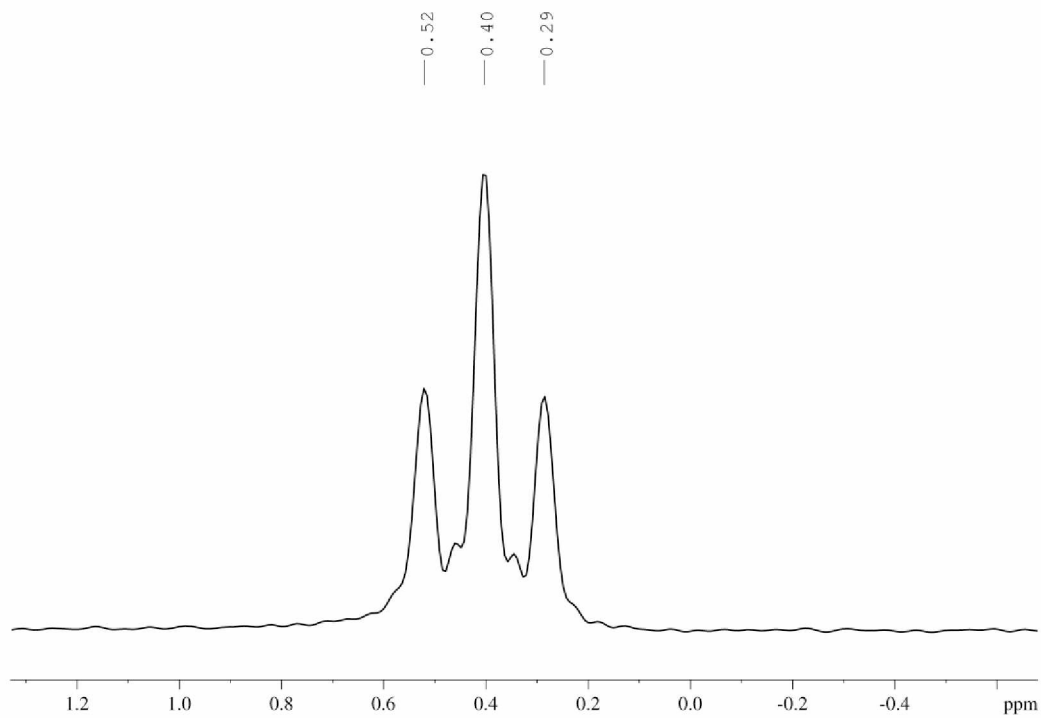
Obrázok P40:  $^1\text{H}$  NMR spektrum zlúčeniny **4c** v  $\text{CDCl}_3$



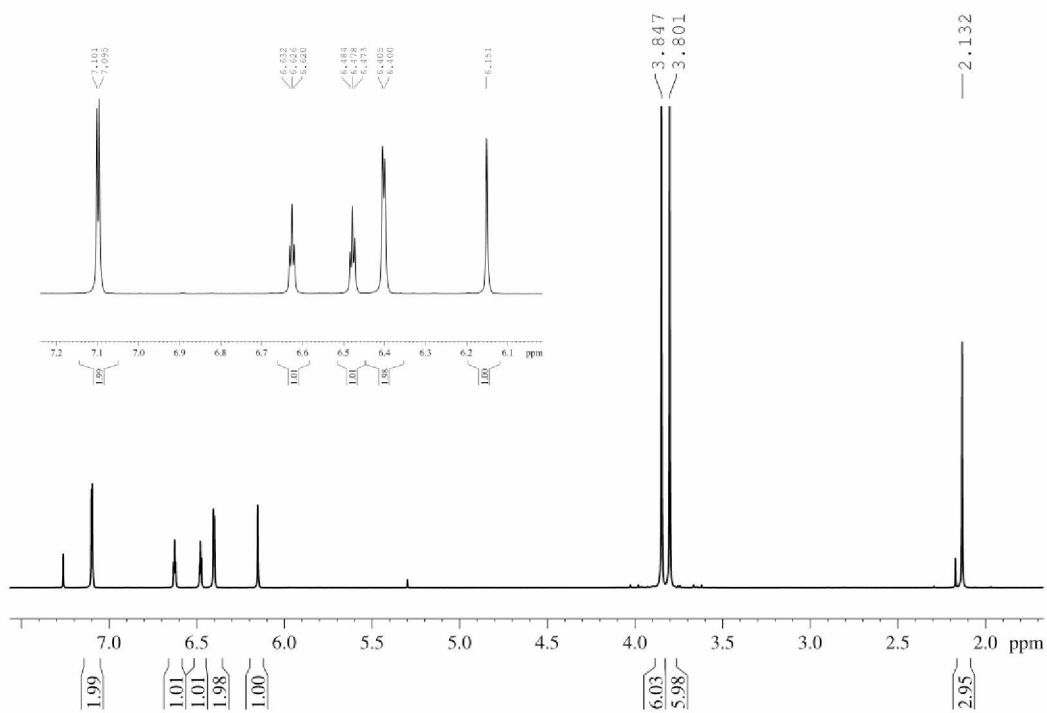
Obrázok P41:  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum zlúčeniny **4c** v  $\text{CDCl}_3$



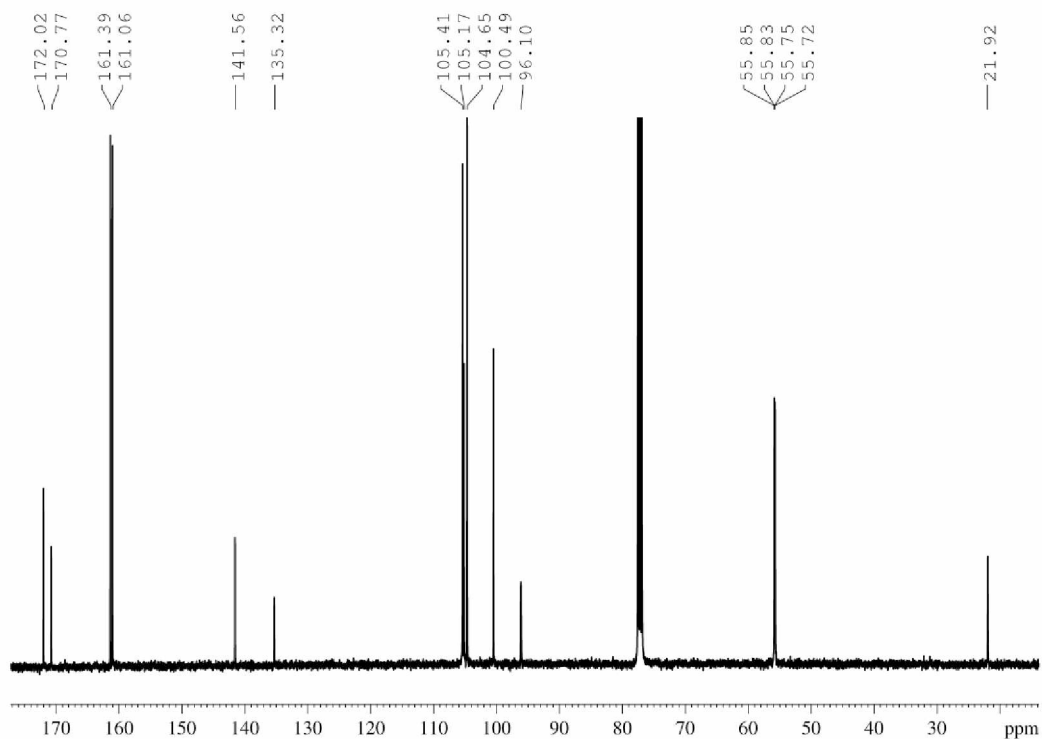
**Obrázok P42:**  $^{19}\text{F}$  NMR spektrum zlúčeniny **4c** v  $\text{CDCl}_3$



**Obrázok P43:**  $^{11}\text{B}$  NMR spektrum zlúčeniny **4c** v  $\text{CDCl}_3$

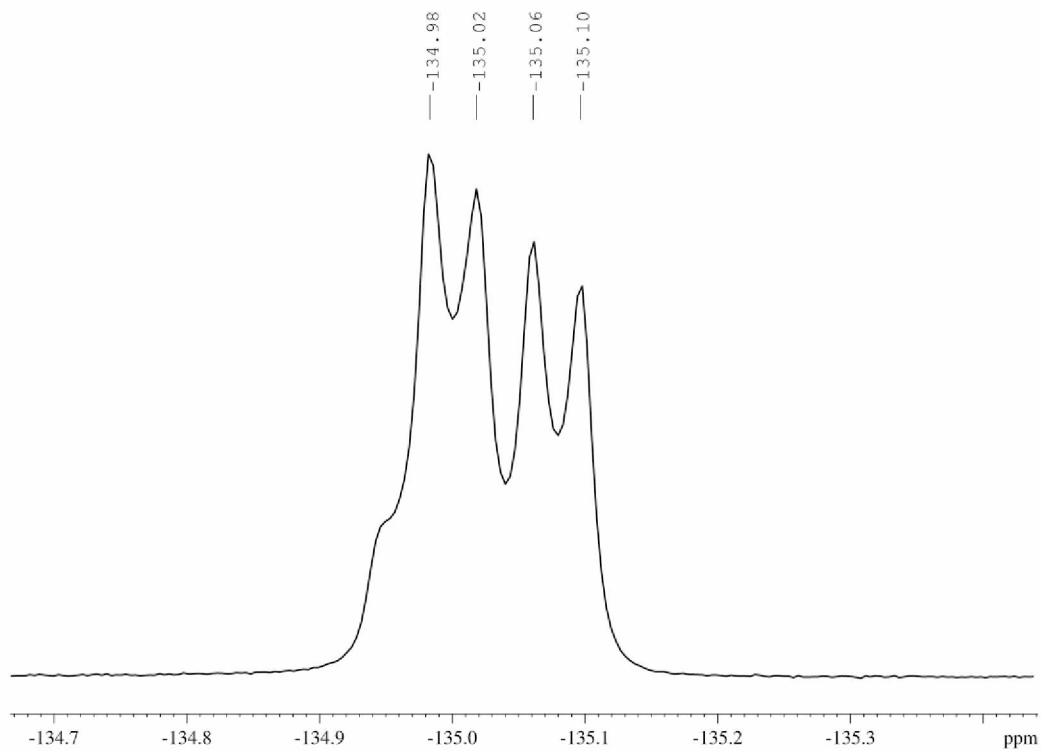


**Obrázok P44:** <sup>1</sup>H NMR spektrum zlúčeniny **4d** v CDCl<sub>3</sub>

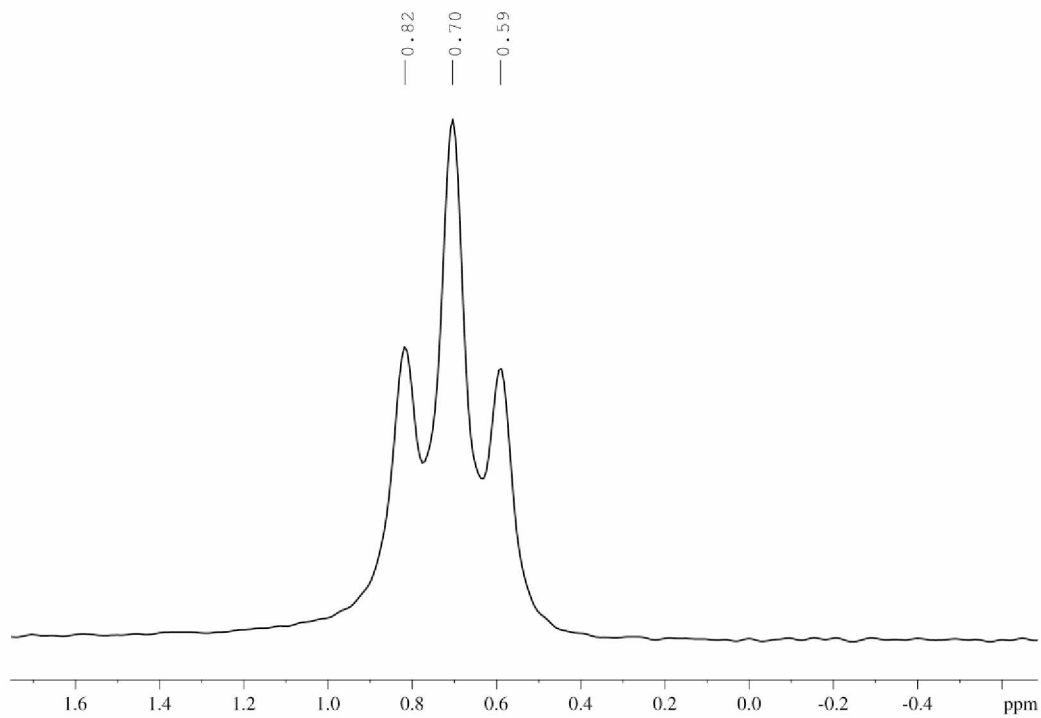


**Obrázok P45:** <sup>13</sup>C NMR spektrum zlúčeniny **4d** v CDCl<sub>3</sub>

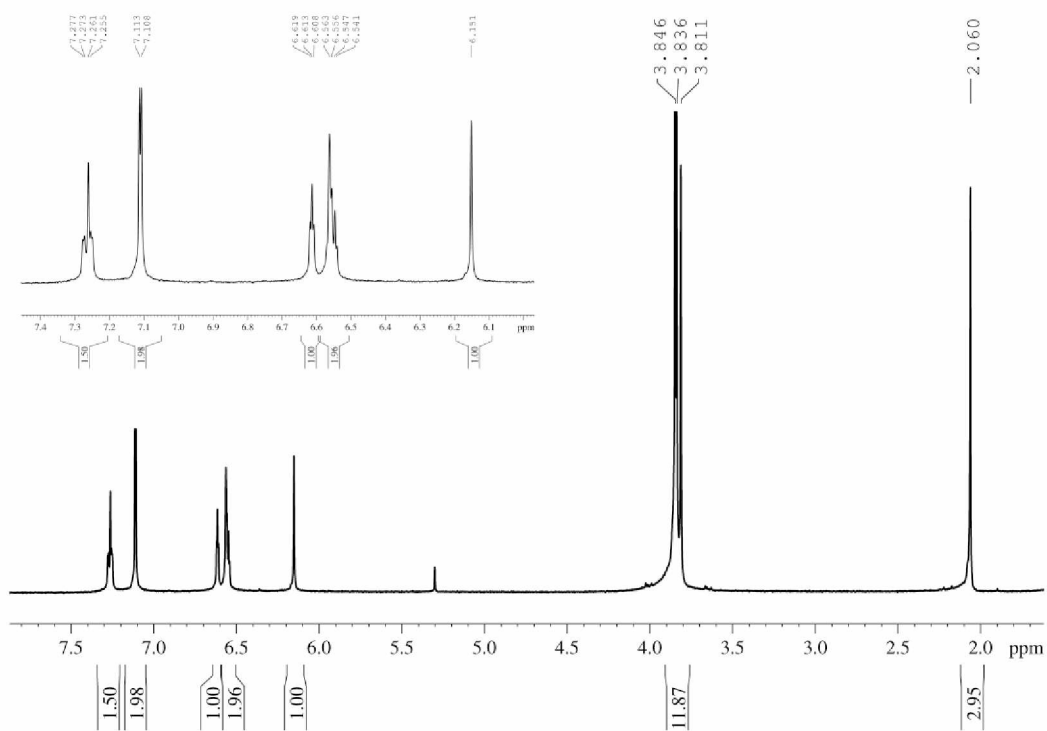




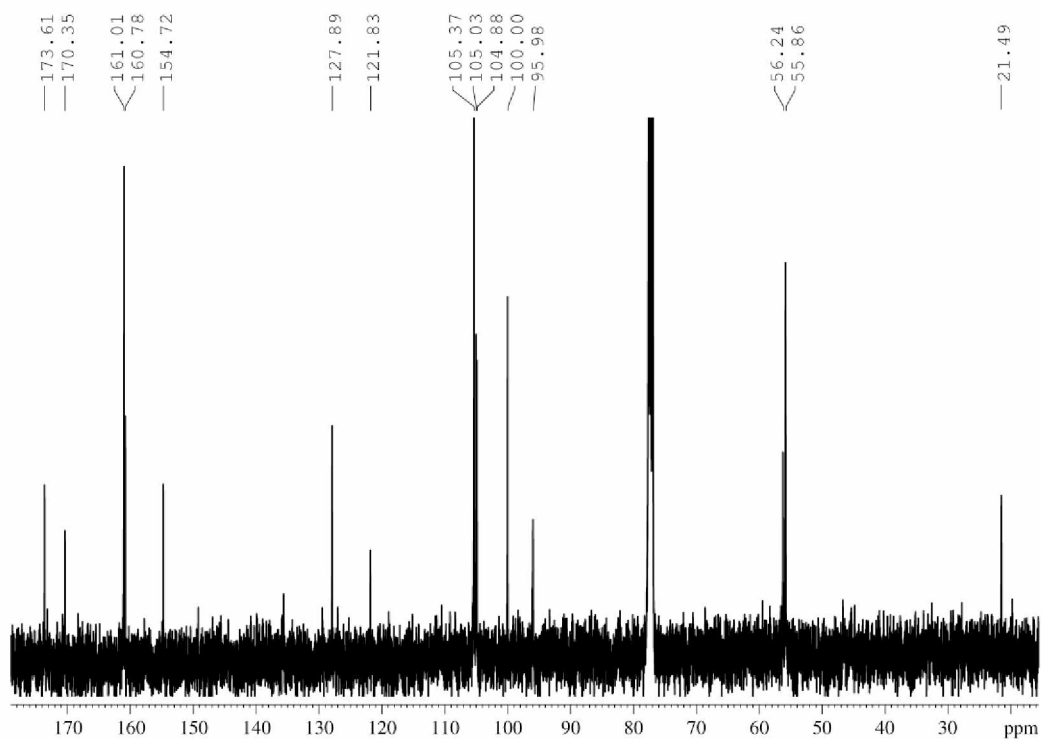
**Obrázok P46:**  $^{19}\text{F}$  NMR spektrum zlúčeniny **4d** v  $\text{CDCl}_3$



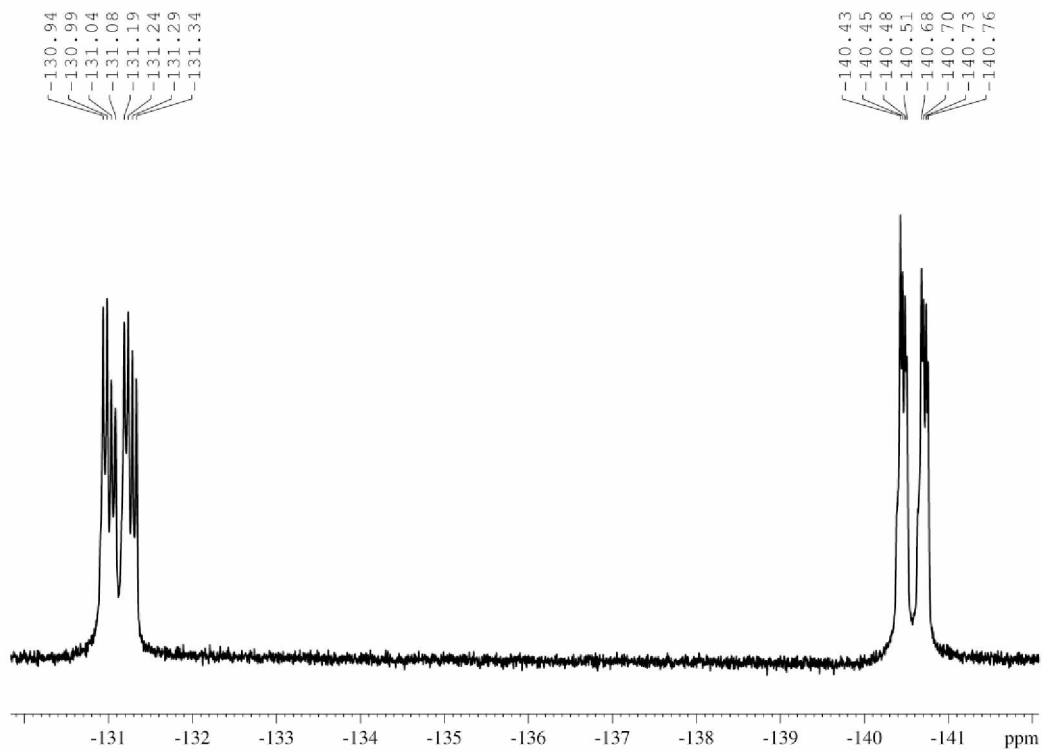
**Obrázok P47:**  $^{11}\text{B}$  NMR spektrum zlúčeniny **4d** v  $\text{CDCl}_3$



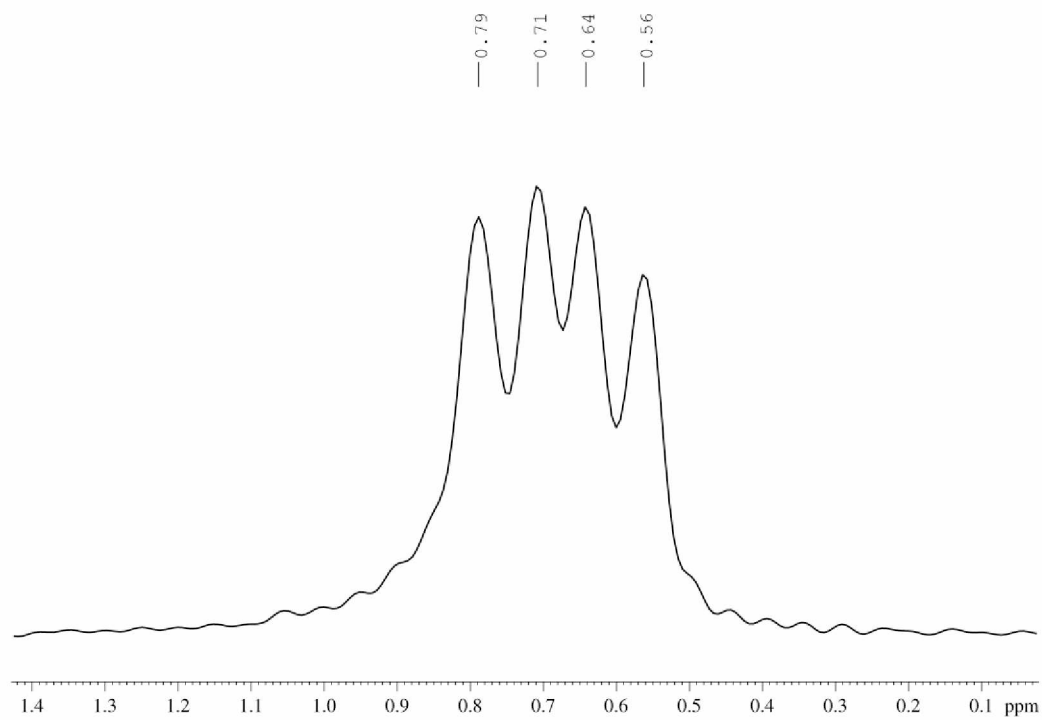
Obrázok P48:  $^1\text{H}$  NMR spektrum zlúčeniny **4e** v  $\text{CDCl}_3$



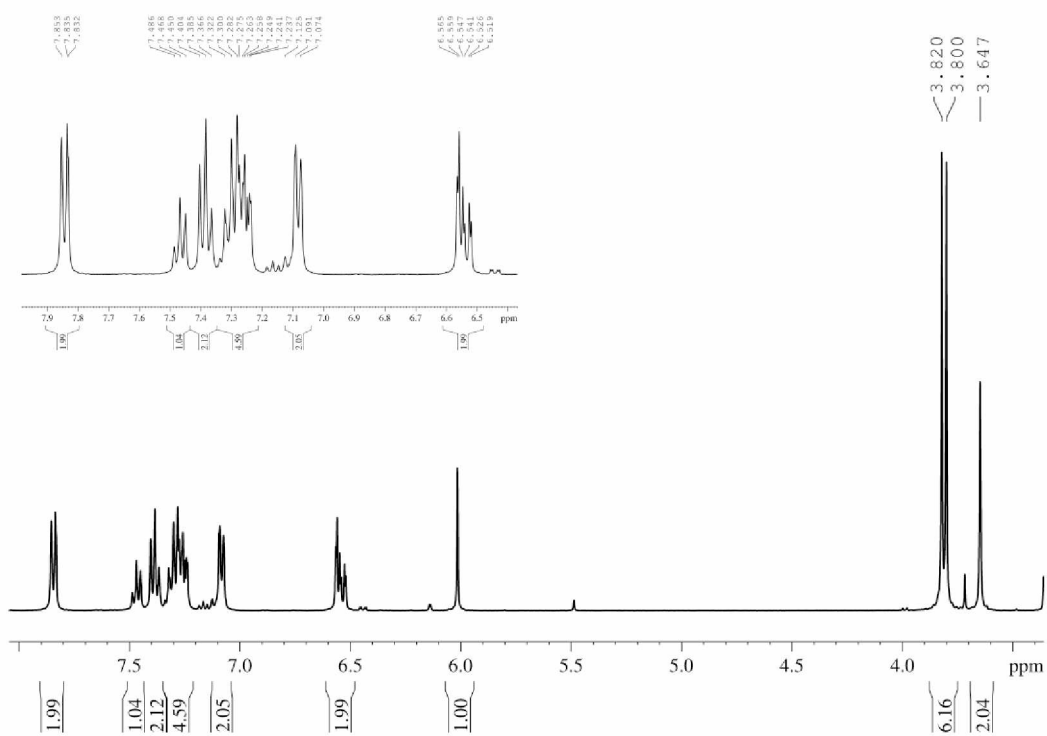
Obrázok P49:  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum zlúčeniny **4e** v  $\text{CDCl}_3$



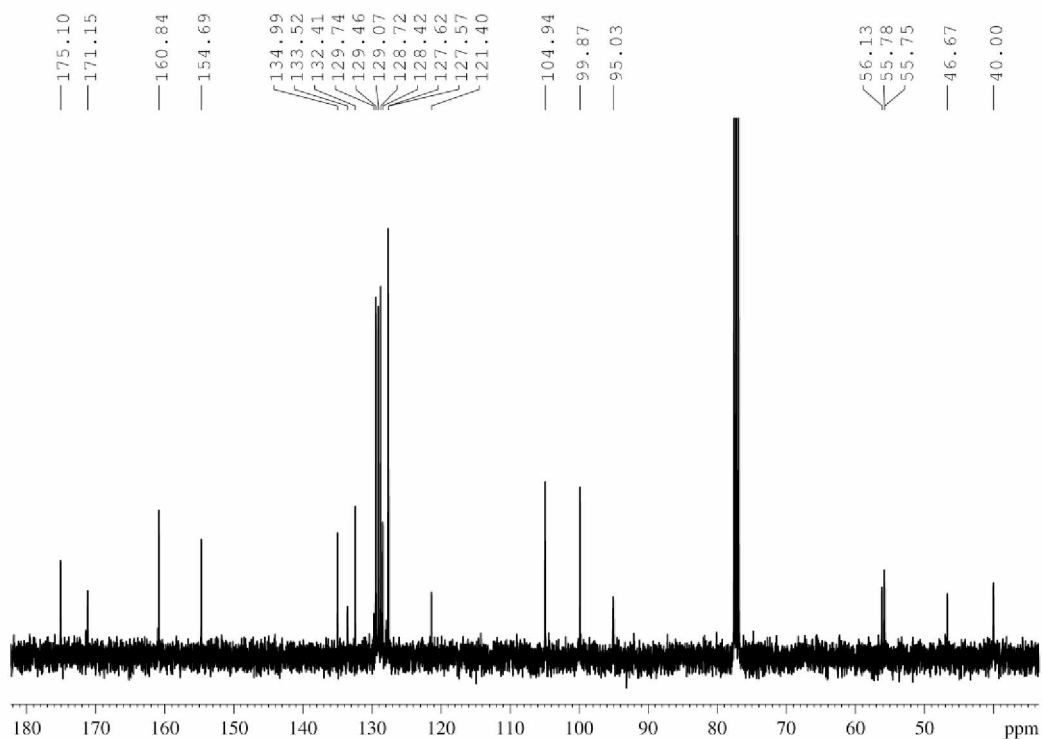
Obrázok P50:  $^{19}\text{F}$  NMR spektrum zlúčeniny **4e** v  $\text{CDCl}_3$



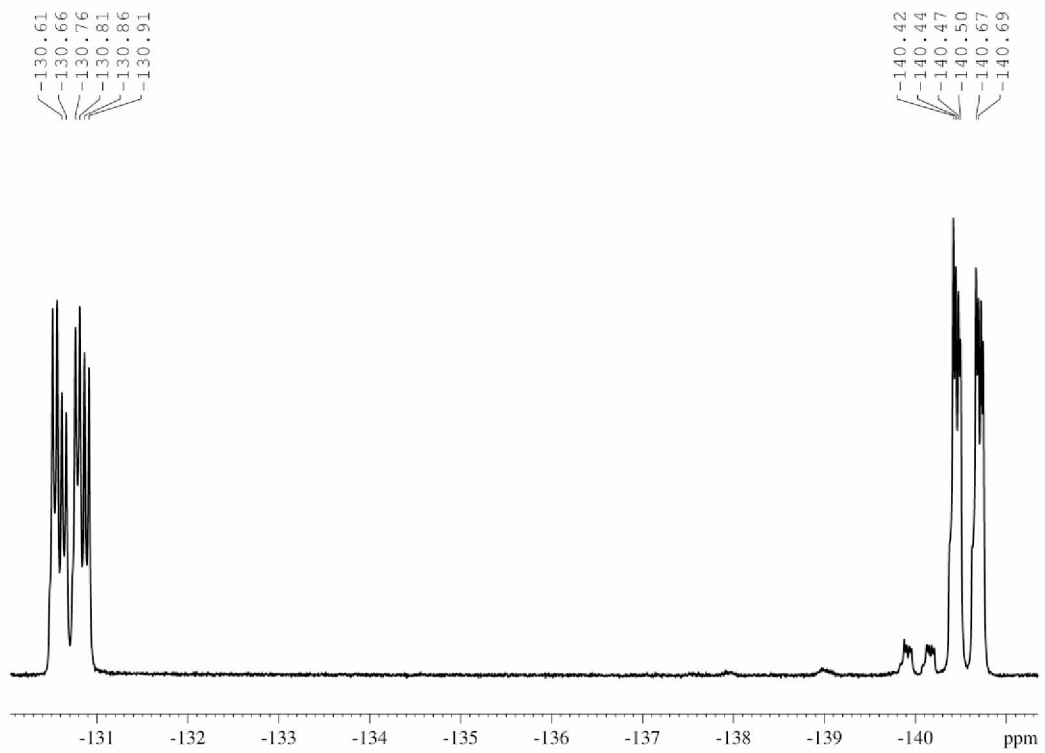
Obrázok P51:  $^{11}\text{B}$  NMR spektrum zlúčeniny **4e** v  $\text{CDCl}_3$



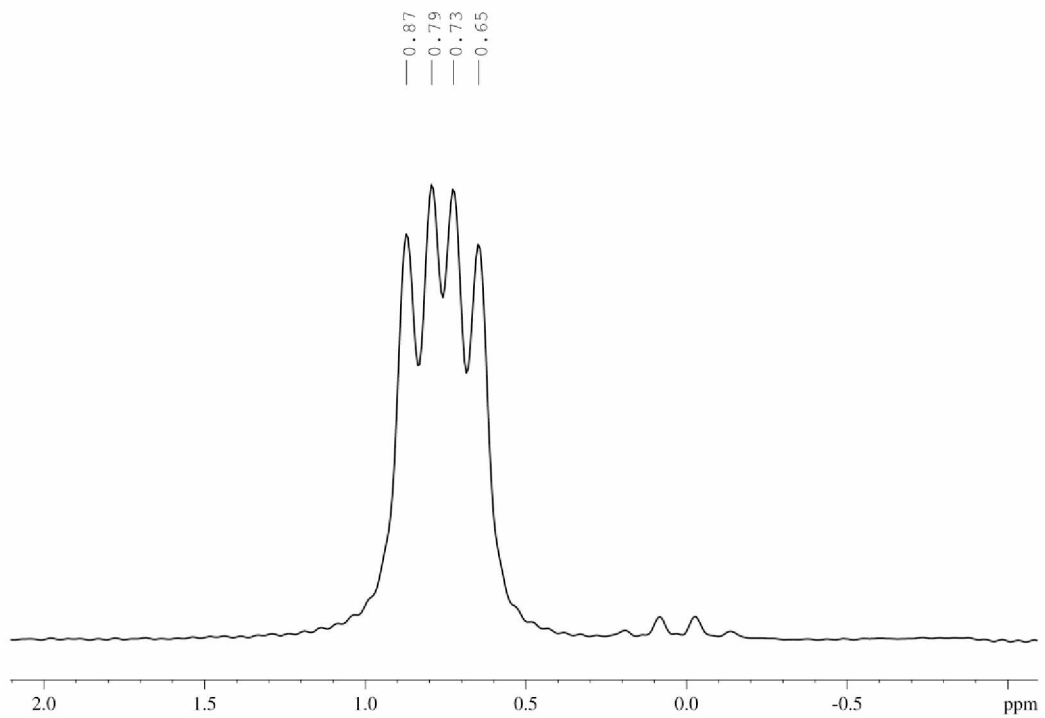
Obrázok P52:  $^1\text{H}$  NMR spektrum zlúčeniny **4f** v  $\text{CDCl}_3$



Obrázok P53:  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum zlúčeniny **4f** v  $\text{CDCl}_3$

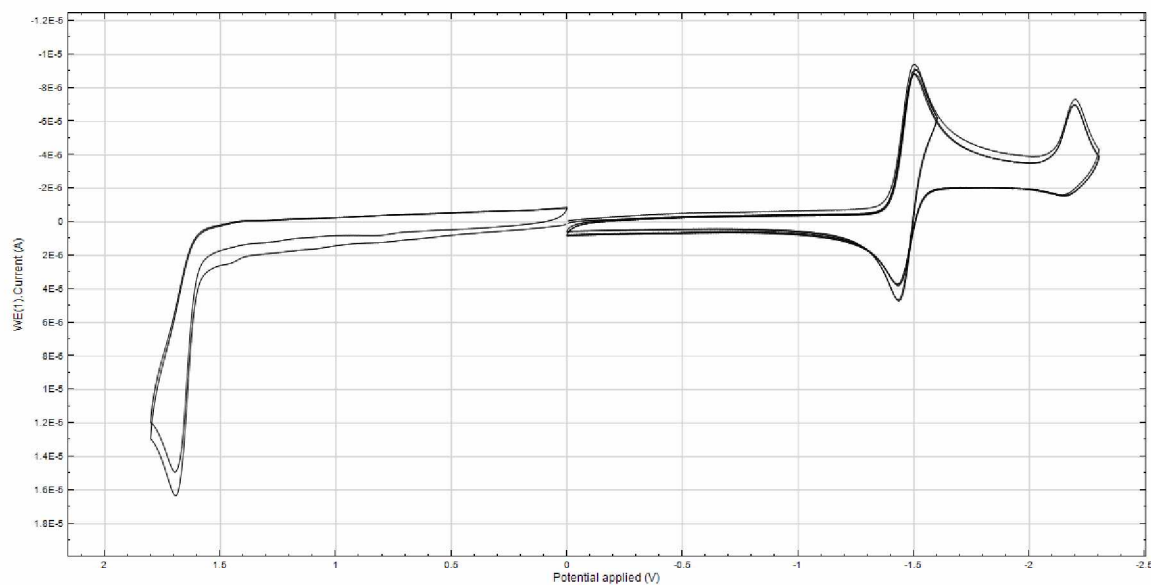


**Obrázok P54:**  $^{19}\text{F}$  NMR spektrum zlúčeniny **4f** v  $\text{CDCl}_3$

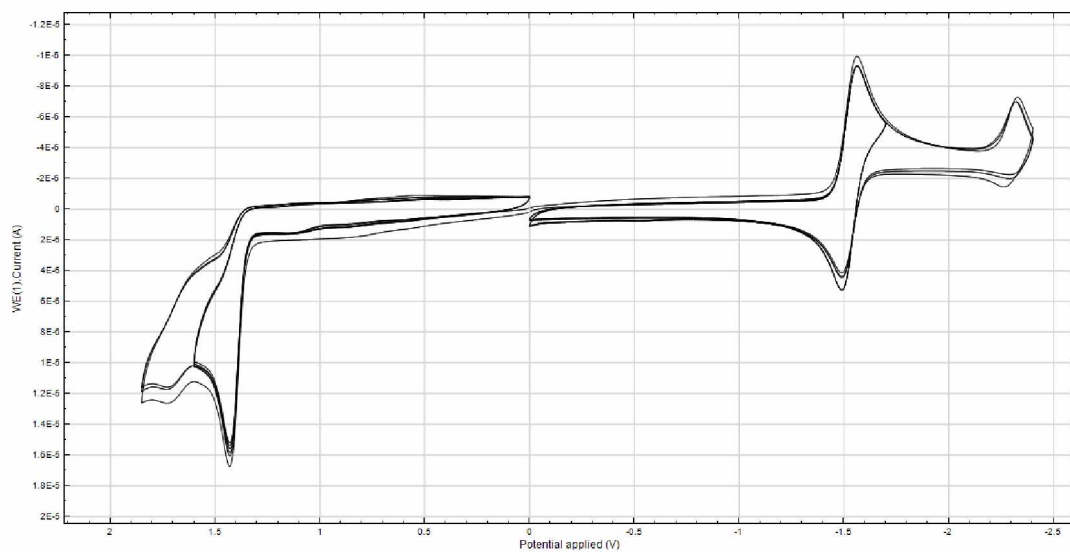


**Obrázok P55:**  $^{11}\text{B}$  NMR spektrum zlúčeniny **4f** v  $\text{CDCl}_3$

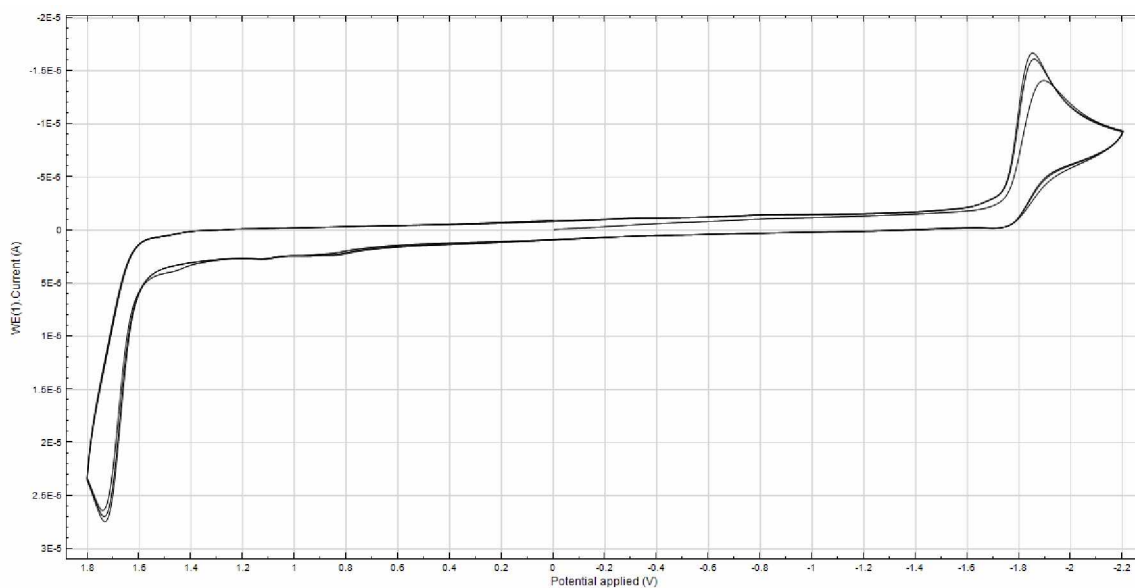
## Cyklické voltamogramy



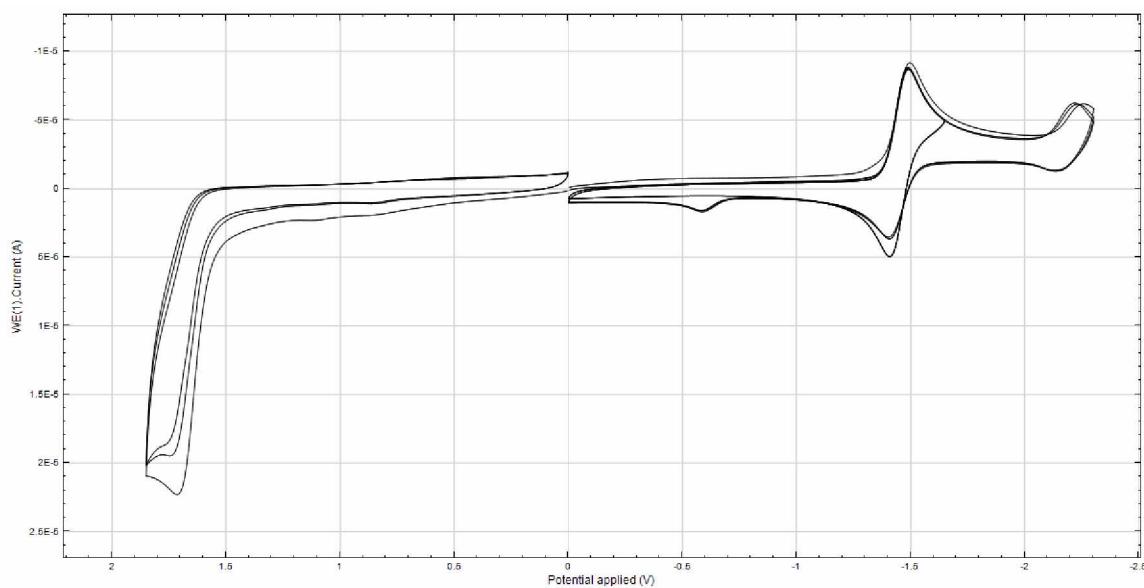
**Obrázok P56:** cyklický voltamogram zlúčeniny **4a**; koncentrácia  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rýchlosť skenu 100mV/s, ďalšie podmienky vid' **Experimentálna časť**



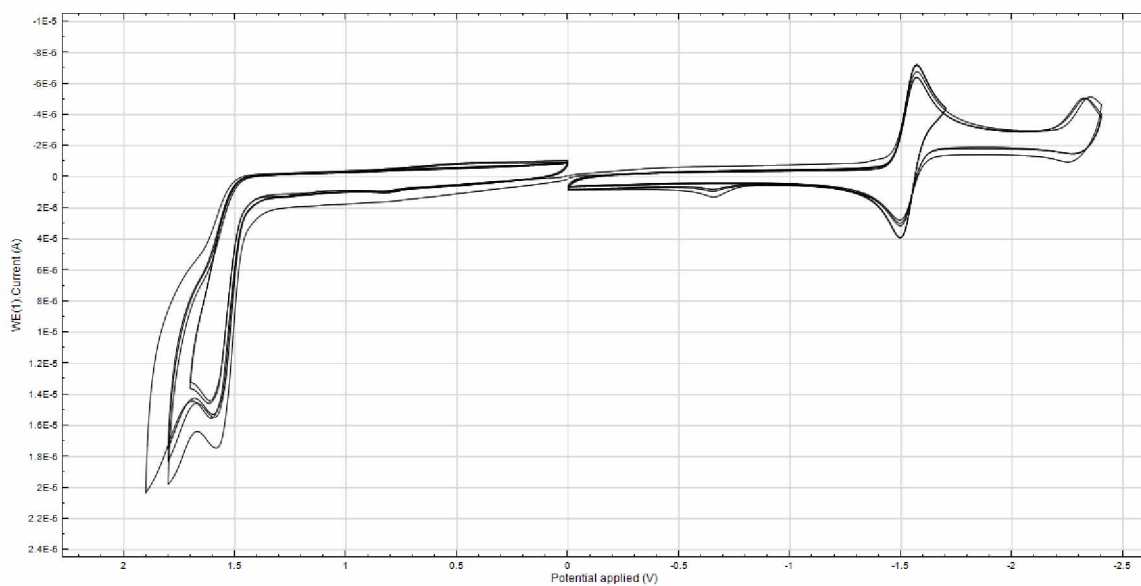
**Obrázok P57:** cyklický voltamogram zlúčeniny **4b**; koncentrácia  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rýchlosť skenu 100mV/s, ďalšie podmienky vid' **Experimentálna časť**



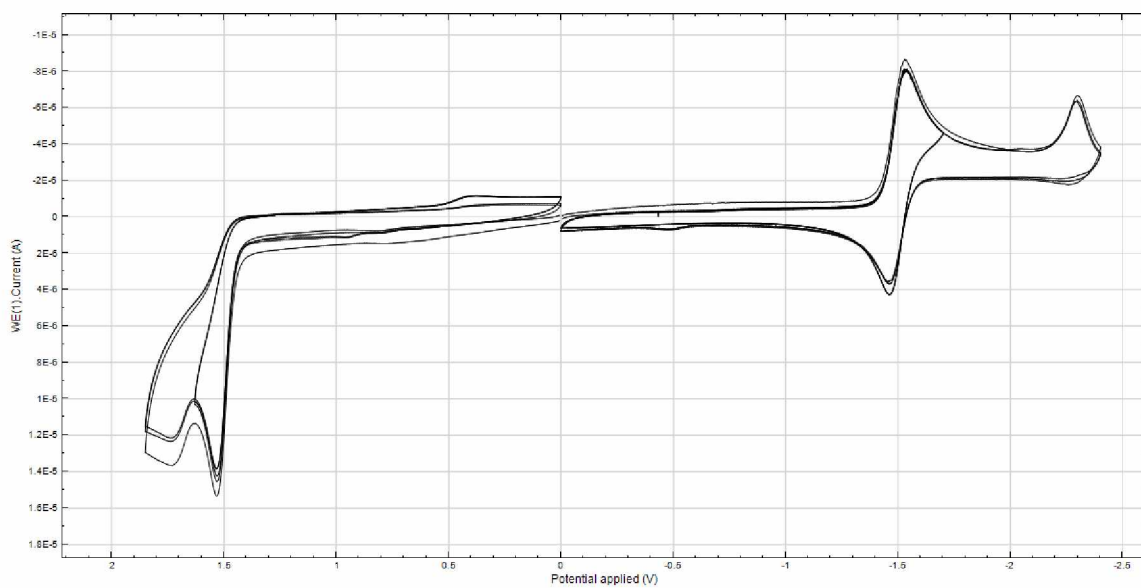
**Obrázok P58:** cyklický voltamogram zlúčeniny **4c**; koncentrácia  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rýchlosť skenu 100mV/s, ďalšie podmienky vid'. **Experimentálna časť**



**Obrázok P59:** cyklický voltamogram zlúčeniny **4d**; koncentrácia  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rýchlosť skenu 100mV/s, ďalšie podmienky vid'. **Experimentálna časť**

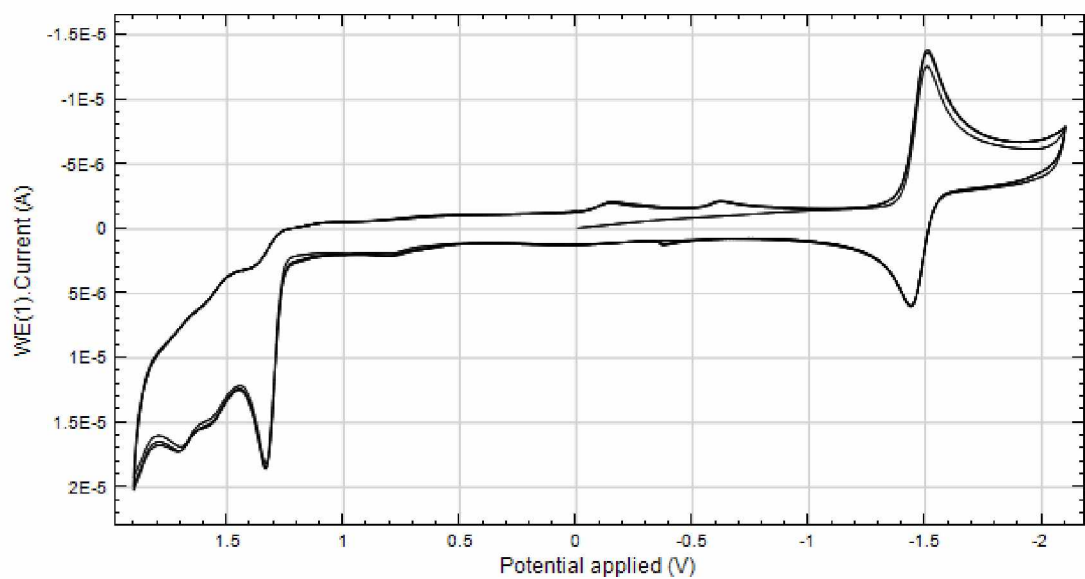


**Obrázok P60:** cyklický voltamogram zlúčeniny **4e**; koncentrácia  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rýchlosť skenu 100mV/s, ďalšie podmienky vid'. **Experimentálna časť**

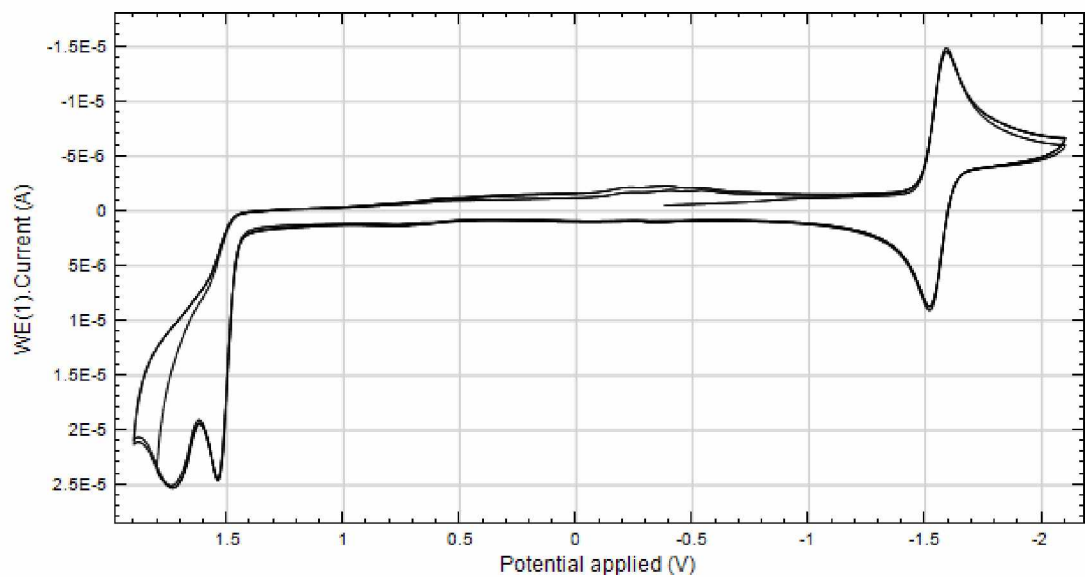


**Obrázok P61:** cyklický voltamogram zlúčeniny **4f**; koncentrácia  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rýchlosť skenu 100mV/s, ďalšie podmienky vid'. **Experimentálna časť**

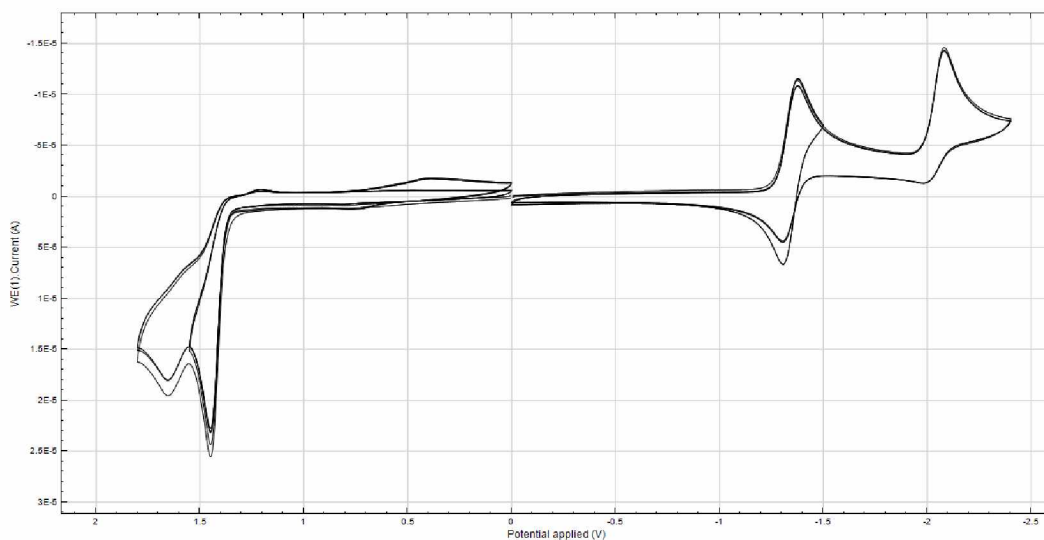




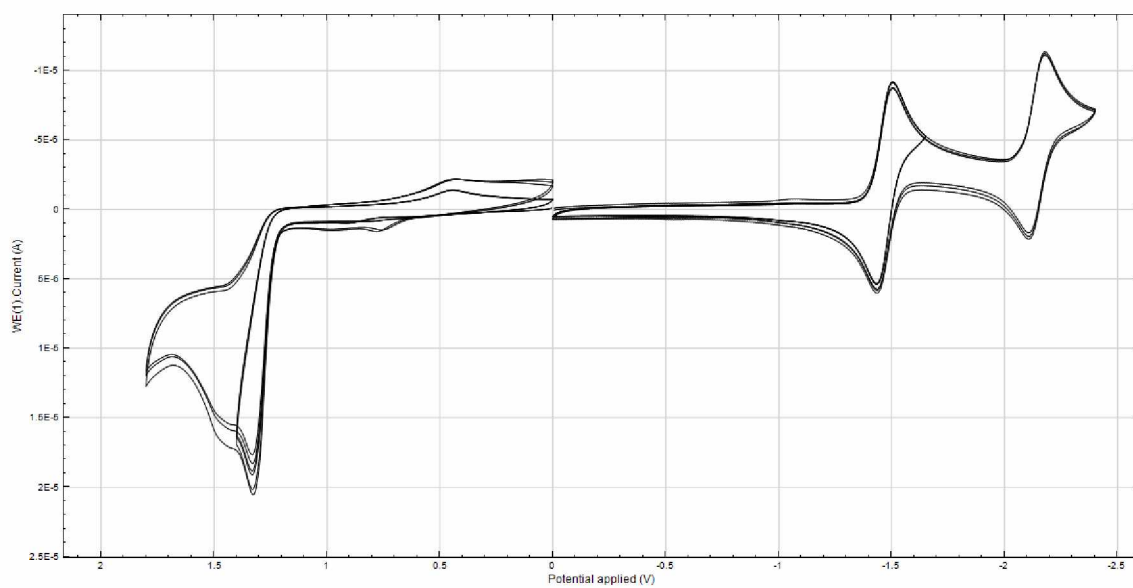
**Obrázok P62:** cyklický voltamogram zlúčeniny **4g**; koncentrácia  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rýchlosť skenu 100mV/s, ďalšie podmienky vid'. **Experimentálna časť**  
 Prevzaté z literatúry<sup>[62]</sup>



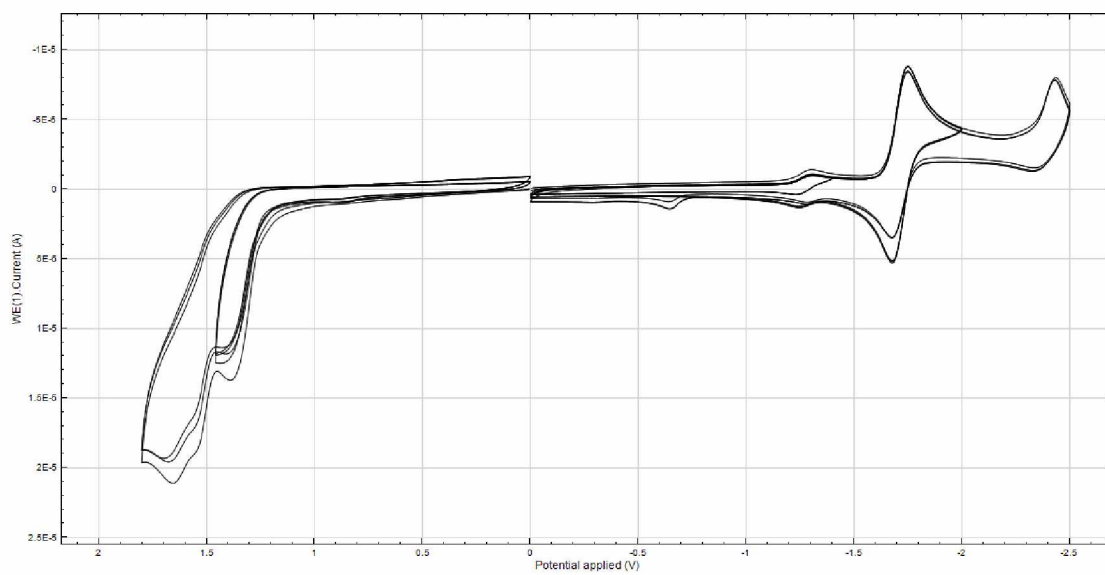
**Obrázok P63:** cyklický voltamogram zlúčeniny **4h**; koncentrácia  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rýchlosť skenu 100mV/s, ďalšie podmienky vid'. **Experimentálna časť**  
 Prevzaté z literatúry<sup>[62]</sup>



**Obrázok P64:** cyklický voltamogram zlúčeniny **4i**; koncentrácia  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rýchlosť skenu 100mV/s, ďalšie podmienky vid'. **Experimentálna časť**



**Obrázok P65:** cyklický voltamogram zlúčeniny **4j**; koncentrácia  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rýchlosť skenu 100mV/s, ďalšie podmienky vid'. **Experimentálna časť**



**Obrázok P66:** cyklický voltamogram zlúčeniny **4k**; koncentrácia  $5 \cdot 10^{-4}$  M, rýchlosť skenu 100mV/s, ďalšie podmienky vid' **Experimentálna časť**