

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

**Syntéza tripodálních trifenylaminů s dvěma
typy periferních elektron akceptorů**
Bakalářská práce

2021

Jakub Štrojsa

Zadání

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jakub Štrojsa**
Osobní číslo: **C18075**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Téma práce: **Syntéza tripodálních trifenyloaminů s dvěma typy periferních elektron akceptorů**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši syntéz a využití tripodálních trifenyloaminů s důrazem na trifenyloaminy nesoucí různé substituenty na jednotlivých větvích.
2. Pokud možno připravte z vhodného substrátu alespoň jeden derivát trifenyloaminu nesoucí nitro a pyridinové elektron akceptorní skupiny.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

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

Seznam doporučené literatury:

Veškerá dostupná odborná literatura.

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

Datum zadání bakalářské práce: **26. února 2021**
Termín odevzdání bakalářské práce: **2. července 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 27.6.2021

Jakub Štrojsa

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému školiteli a vedoucímu bakalářské práce Ing. Jiřímu Tydlitátovi, Ph.D. především za odborné vedení, všestrannou pomoc, cenné rady a za trpělivost v této nelehké době při tvorbě mé bakalářské práce.

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

ANOTACE

Byla provedena literární rešerše syntéz, vlastností a využití lineárních, kvadrupolárních a tripodálních trifenylaminů s různými typy periferních skupin. V teoretické části bylo pojednáno o strukturním dělení trifenylaminových derivátů, push-pull molekulách a o typech reakcí, kterými se syntetizují deriváty trifenylaminů a jejich prekurzory (Suzukiho-Miyaurův cross-coupling, Sonogashirův cross-coupling, Knoevenagelova kondenzace, Buchwaldova-Hartwigova reakce, Ullmannova reakce atd.). V experimentální části byly popsány syntézy prekurzoru a cílových tripodálních trifenylaminů s dvěma typy periferních elektron akceptorů. Výsledky byly popsány a zhodnoceny. Látky byly charakterizovány řadou analytických metod (bod tání, HR-MALDI-MS spektrometrie, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, UV/Vis spektrometrie ad.).

KLÍČOVÁ SLOVA

Trifenylamin, Suzuki-Miyaura, cross-coupling, halogenderivát

TITLE

Synthesis of tripodal triphenylamines bearing two types of peripheral electron acceptors

ANNOTATION

A literature search of syntheses, properties and applications of linear, quadrupolar and tripodal triphenylamines with different types of peripheral groups was discussed. The theoretical part was focused on the types of triphenylamine derivatives, push-pull molecules and possible reactions useful for the synthesis of triphenylamine derivatives and their precursors (Suzuki-Miyaura cross-coupling, Sonogashira cross-coupling, Knoevenagel condensation, Buchwald-Hartwig reaction, Ullmann reaction etc.). In the experimental part, the syntheses of precursor and target tripodal triphenylamines with two types of peripheral electron acceptors were described. The results were described and evaluated. The substances were characterized by a series of analytical methods (melting point, HR-MALDI-MS spectrometry, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, UV/Vis spectrometry, etc.).

KEYWORDS

Triphenylamine, Suzuki-Miyaura, cross-coupling, halogen derivative

Obsah

1	Úvod.....	11
2	Teoretická část	12
2.1	Struktura trifenylaminových derivátů a možné aplikace	12
2.2	Lineární, kvadrupolární, tripodální trifenylaminy	13
2.3	Nesymetrické trifenylaminy.....	14
2.4	Syntézy prekurzorů pro přípravu derivátů TPA.....	15
2.4.1	Syntéza bromderivátů	15
2.4.2	Syntéza jodderivátů	16
2.5	Syntéza lineárních trifenylaminů.....	17
2.5.1	Syntéza pomocí Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu	17
2.5.2	Syntéza iminového derivátu	18
2.6	Syntéza symetrických a nesymetrických kvadrupolárních trifenylaminů ..	19
2.6.1	Syntéza pomocí Knoevenagelovy kondenzace	19
2.6.2	Syntéza pomocí Heckovy reakce	20
2.6.3	Syntéza sukcinimidového derivátu	20
2.6.4	Víceková syntéza vinylových derivátů	21
2.6.5	Syntéza pomocí Wittigovy reakce	22
2.7	Syntéza tripodálních trifenylaminů.....	23
2.7.1	Syntéza pomocí Sonogashirova cross-couplingu.....	23
2.7.2	Syntéza pomocí Negishiho cross-couplingu.....	24
2.7.3	Syntéza pomocí Ullmannovy reakce	25
2.7.4	Syntéza pomocí Buchwaldovy-Hartwigovy reakce	25
3	Experimentální část.....	27
3.1	Obecné metody.....	27
3.2	Syntéza prekurzoru 43	28
3.3	Syntéza sloučeniny 44	28
3.4	Syntéza chromoforu 45	29

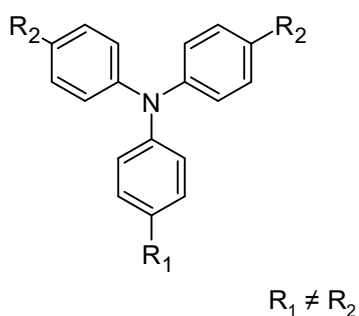
4	Výsledky a diskuze	30
4.1	Syntéza cílových sloučenin	30
4.2	Strukturální analýza	31
4.2.1	HR-MALDI-MS	31
4.2.2	NMR	32
4.2.3	Termální vlastnosti.....	34
4.2.4	UV/Vis spektrometrie	35
5	Závěr	37
6	Literatura	38
	Přílohy.....	40

Seznam zkratk

TPA	Trifenylamin
\pm M efekt	Kladný/záporný mezomerní efekt
D- π -A	Donor elektronů- π -můstek-akceptor elektronů
D-D- π -A	Donor elektronů-donor elektronů- π -můstek-akceptor elektronů
OLED	Organické světlo emitující diody
OPVC	Organické fotovoltaické články
DSSC	Solární články se zvýšenou účinností pomocí organických barviv
NBS	<i>N</i> -Bromsukcinimid
DMF	Dimethylformamid
ekv.	Ekvivalent
EtOH	Ethanol
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran
DMAC	Dimethylacetamid
TEA	Triethylamin
<i>t</i> BuOK	<i>Terc</i> -butoxid draselný
<i>i</i> Pr ₂ NH	Diisopropylamin
(<i>t</i> -Bu) ₃ P	Tri- <i>terc</i> -butylfosfin
LiBs	Lithium iontové baterie
<i>t</i> BuONa	<i>Terc</i> -butoxid sodný
DCM	Dichlormethan
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>terc</i> -Butylfenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
DMSO	Dimethylsulfoxid
MALDI	Ionizační technika v hmotnostní spektrometrii
NMR	Nukleární magnetická rezonance
Hex	Hexan
UV	Ultrafialové záření

1 Úvod

Cílem této bakalářské práce byla literární rešerše syntéz trifenylaminů a syntéza tripodálních trifenylaminů s dvěma typy periferních elektron akceptorů (*Obrázek 1*). Substituenty R_1 i R_2 pak mohou být nitro skupina, karbonitril, formyl, pyren nebo šestičlenné dusíkaté heteroaromáty. Konkrétně je tato práce zaměřená na různé substituované deriváty *N*-(4-nitrofenyl)-*N,N*-difenylaminu. Náplní práce bylo připravit minimálně 1 cílovou sloučeninu s tímto skeletem.



Obrázek 1: Tripodální trifenylamin s dvěma typy periferních elektron akceptorů

V teoretické části byly popsány syntézy různých sloučenin obsahujících trifenylamin jako centrální jednotku. Tyto chromofory bývají složeny z donoru elektronů (D), akceptoru elektronů (A) a také konjugovaného systému násobných vazeb (π -můstků), které D a A části spojují. Tyto výsledné látky jsou označovány jako D- π -A chromofory a jedná se o tzv. push-pull sloučeniny. V experimentální části pak byly popsány syntézy a vlastnosti 2 cílových látek.

2 Teoretická část

2.1 Struktura trifenylaminových derivátů a možné aplikace

Deriváty trifenylaminu (TPA) se můžou dělit podle různých kritérií. Jedna možnost dělení závisí na tom, kolik fenylů TPA nese substituenty, tedy od jednoho přes dva po všechny tři substituované fenyle. Takto lze dělit deriváty na lineární, kvadrupolární a tripodální.^{[1][2]} Další možností dělení kvadrupolárních a tripodálních derivátů je na symetrické a nesymetrické podle toho, zda jsou jednotlivé substituenty na fenylech stejné či různé.^[3]

Deriváty TPA, které mají alespoň jeden elektron akceptorní substituent (substituent s $-M$ efektem) můžeme označit jako push-pull sloučeniny. Z obecného hlediska se push-pull sloučeniny skládají z alespoň jedné elektron donorní (D) a elektron akceptorní (A) skupiny, které spojuje π -můstek. Často se tak push-pull sloučeniny uvádějí také jako D- π -A sloučeniny. U derivátů TPA působí jako donor centrální dusík, celkově lze ale jako donor využít skupiny s $+M$ efektem jako jsou (alkyl)amino či methoxy, některé pětičlenné heterocykly jako např. thiofen a další. Jako akceptor pak může být použita například nitro skupina, karbonitril, formyl nebo šestičlenné dusíkaté heteroaromáty. Obě skupiny pak spojuje konjugovaný systém násobných vazeb označovaný jako π -můstek. Ten se může skládat z vinylových, acetylenových ale i (hetero)aromatických jednotek.^[4] Interakci mezi elektron donorní a akceptorní částí pak můžeme znázornit pomocí mezních rezonančních struktur (Schéma 1).^[5]

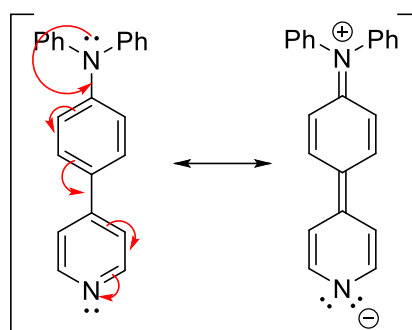


Schéma 1: Mezní rezonanční struktury na modelovém derivátu TPA.

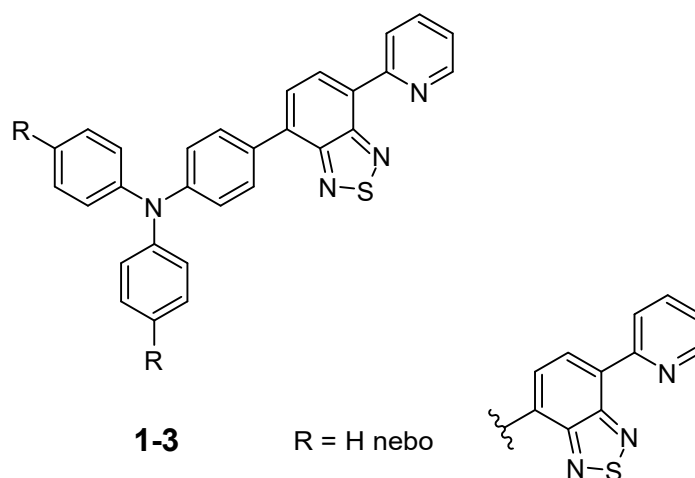
Deriváty TPA lze připravovat dvěma hlavními způsoby, tvorbou vazby uhlík-uhlík nebo uhlík-dusík. Mezi reakce, kde dochází ke vzniku C-C vazby patří například Suzukiho-Miyaurův^[6] či Sonoghashirův cross-coupling,^[7] Negishiho reakce,^[8] Wittigova,^[9] Heckova^[10] popřípadě Hornerova-Wadsworthova-Emmonsova

reakce, Vilsmeierova-Haackova reakce^[3] či také Knoevenagelova reakce.^[11] Z reakcí, kde dochází ke vzniku C-N vazby můžeme jmenovat třeba Ullmannovu^[12] či Buchwaldovu-Hartwigovu reakci.^[13] Tyto reakce budou rozebrány v dalších částech na ilustrativních příkladech pro vybrané lineární, kvadrupolární (symetrické i nesymetrické) a terciální deriváty.

TPA mají široké uplatnění napříč různými odvětvími. Můžeme je najít v organické elektronice, optoelektronice, fotovoltaice^[4] či medicíně.^[14] Konkrétní využití může být v organických světlo emitujících diodách (OLED),^[6] fotovoltaických článcích (OPVC)^[4] a solárních článcích se zvýšenou účinností pomocí organických barviv (DSSC),^[3] jako materiál pro bioimaging,^{[2][15]} jako děrově transportní materiály,^[16] materiály pro transport léčiv do organismu, v povlacích či v nanotechnologiích.^[14]

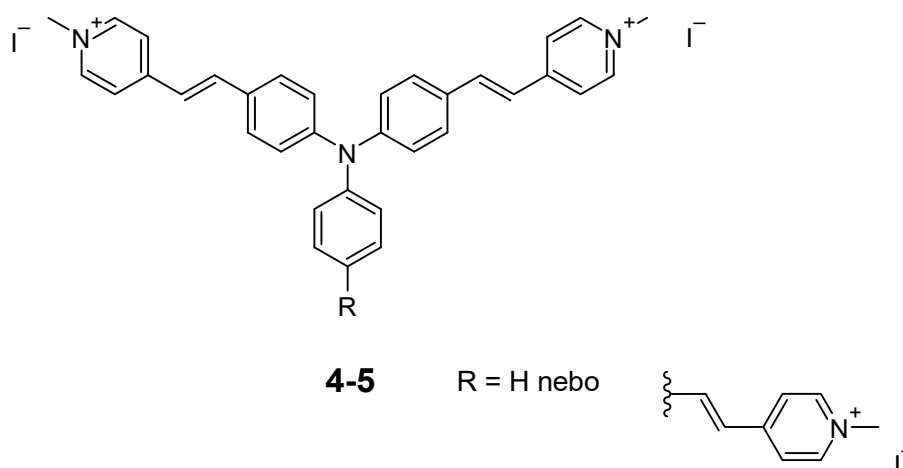
2.2 Lineární, kvadrupolární, tripodální trifenylaminy

Jak bylo naznačeno v předchozí části, deriváty TPA jsou široce zkoumány pro celou řadu aplikací a jako takové jsou také zastoupeny nepřeberným množstvím derivátů. Příkladem různě rozvětvených derivátů mohou být emisivní benzothiadiazol-pyridin trifenylaminy **1-3** (Obrázek 2). Tyto sloučeniny byly zkoumány jako senzory a byly schopny detekovat páry anilinu s citlivostí 1 ppm až 1 ppb. Přítomnost par anilinu se projevila zhášením emise, po propláchnutí čistým vzduchem však byla emise vratná.^[1]



Obrázek 2: Emisivní TPA vhodné pro detekci par anilinu

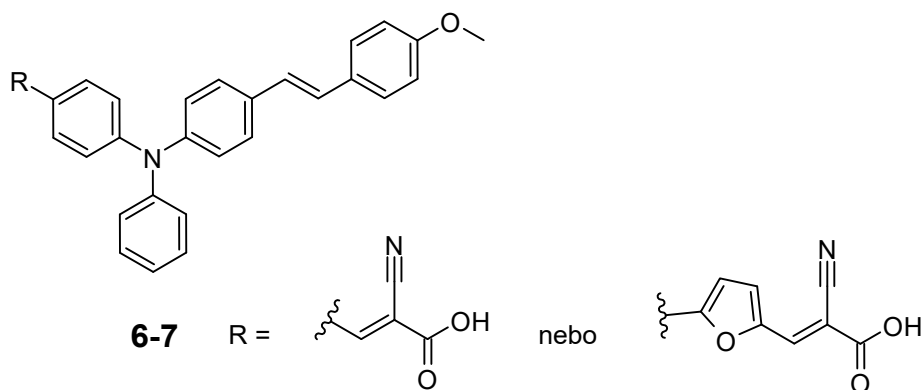
Jiným příkladem mohou být vinyl-pyridiniové deriváty TPA **4** a **5** (Obrázek 3). Ty spouští buněčnou smrt při ozáření vhodnou vlnovou délkou. Deriváty **4** a **5** bývají využity rovněž pro bioimaging jakožto indikátory organel.^[2]



Obrázek 3: Deriváty TPA způsobující buněčnou smrt

2.3 Nesymetrické trifenylaminy

Pokud trifenylaminy se dvěma nebo třemi substituovanými fenyley nesou na každém z nich jiný substituent, můžeme pak tyto deriváty označit jako nesymetrické. Jako takové TPA pak lze označit i barviva **6** a **7** nesoucí na jedné větvi elektron donorní a na druhé elektron akceptorní substituent (Obrázek 4). Ty byly použity jako materiály pro zvýšení účinnosti fotovoltických článků (takzvané DSSC). Terminální methoxyskupina (donor) a furan (jako prodloužení π -systému) přispěly k rozšíření absorpční oblasti a prodloužení doby životnosti elektronů. Jako akceptor byla použita kyselina kyanakrylová. Studie ukazuje, že organická barviva založená na struktuře D-D- π -A mohou pomoci dosáhnout zvýšeného fotovoltického výkonu ve srovnání s organickými barvivy s jednoduchou strukturou D- π -A.^[3]



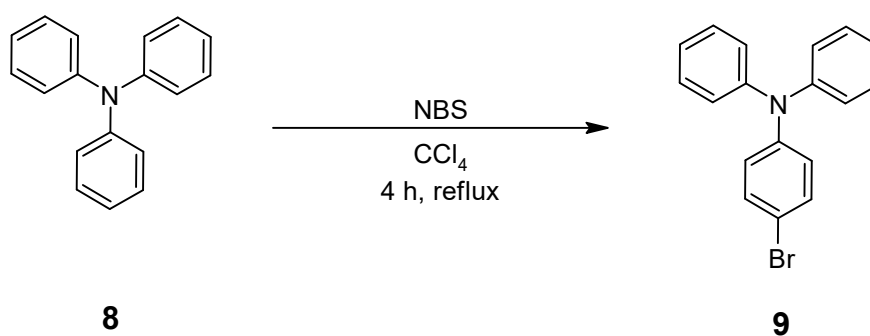
Obrázek 4: Asymetrická organická TPA barviva

2.4 Syntézy prekurzorů pro přípravu derivátů TPA

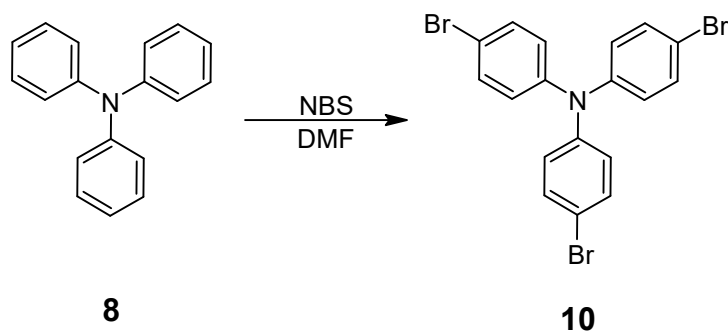
Mezi jedny z nejdůležitějších prekurzorů při syntéze derivátů TPA patří halogenderiváty. Využívají se ve většině dříve zmíněných reakcích, jejich jednotlivé příklady budou ukázány v dalších částech.

2.4.1 Syntéza bromderivátů

Bromderiváty lze syntetizovat pomocí halogenačních činidel, například *N*-bromsukcinimidu (NBS). V případě reakce NBS s TPA **8** v tetrachlormethanu po dobu 4 hodin dochází selektivně ke vzniku monohalogenovaného derivátu **9** ve výtěžku 94 % (Schéma 2).^[17]

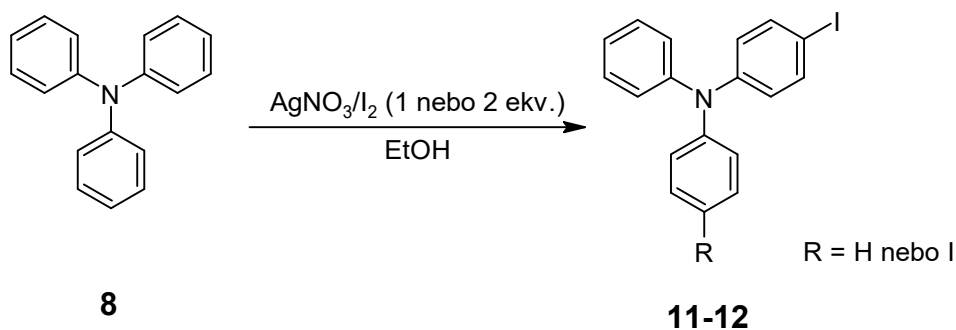
Schéma 2: Syntéza monobrom TPA **9**

NBS lze využít i při trojnásobné bromaci vedoucí k derivátu **10**. Pouhou změnou použitého rozpouštědla za dimethylformamid (DMF) a při reakci přes noc za laboratorní teploty bylo dosaženo kvantitativní bromace na všechny tři fenylu (Schéma 3).^[8]

Schéma 3: Syntéza tris(4-bromfenyl)aminu **10**

2.4.2 Syntéza jodderivátů

Monojod **11** a dijod **12** TPA může vznikat jednokrokovou syntézou z TPA **8**. Ten reakcí s dusičnanem stříbrným a jodem v ethanolu poskytuje buď derivát **11** nebo **12**. To, jaký produkt vznikne, ovlivňuje použité množství AgNO_3/I_2 (Schéma 4). Při použití dvou ekvivalentů činidla vzniká derivát **12** s výtěžkem 77 %, v případě, že bylo použito ekvimolární množství činidla, vznikal produkt **11** s výtěžkem 51 %.^[18]

Schéma 4: Syntéza mono a dijod TPA **11** a **12**

Při trojnásobné jodaci lze jako činidlo využít oxid rtuťnatý s jodem. Produkt **13** pak vzniká s výtěžkem 88 % (Schéma 5).^[18]

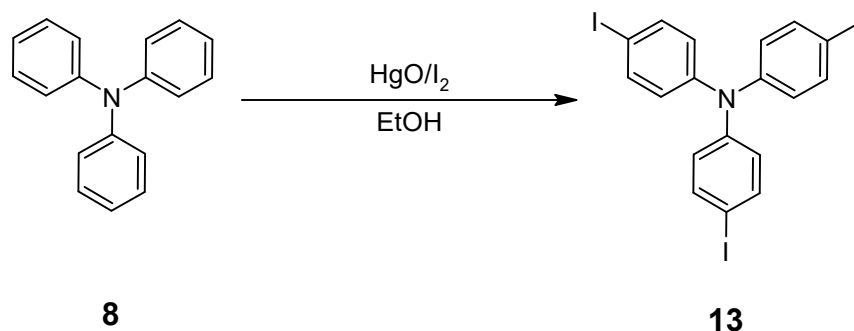


Schéma 5: Syntéza tris(4-jodfenyl)aminu **13**

2.5 Syntéza lineárních trifenylaminů

2.5.1 Syntéza pomocí Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu

Při Suzukiho-Miyaurově cross-couplingu se využívá derivátů kyseliny boronové a jejích esterů. Příkladem přípravy může být syntéza 4-(difenylamino)fenylboronové kyseliny **14**. V prvním kroku probíhá reakce bromderivátu **9** s butyllithiem v tetrahydrofuranu (THF). V druhém kroku pak dochází k reakci trimethylborátu s následnou hydrolýzou na boronovou kyselinu ve výtěžku 83 % (Schéma 6).^[19]

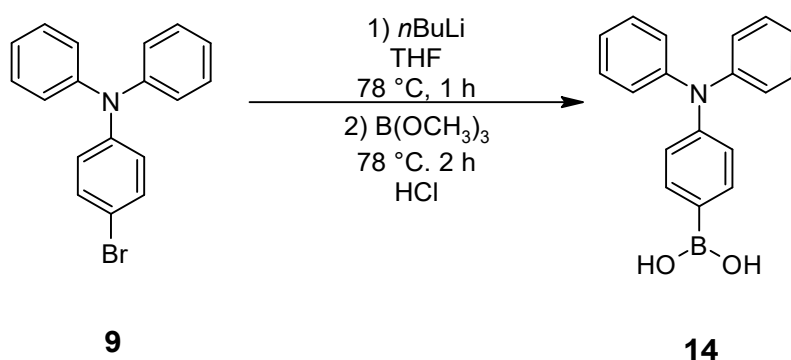


Schéma 6: Syntéza boronové kyseliny **14**

Tato boronová kyselina je následně využita při Suzukiho-Miyaurově cross-couplingu, který vedl k derivátu TPA s potenciálním využitím v OLED technologii. Jedná se o reakci sloučeniny **14** s 2-(4-bromfenyl)pyridinem **15** v přítomnosti Pd-katalyzátoru vedoucí ke sloučenině **16** ve výtěžku 86 % (Schéma 7).^[6]

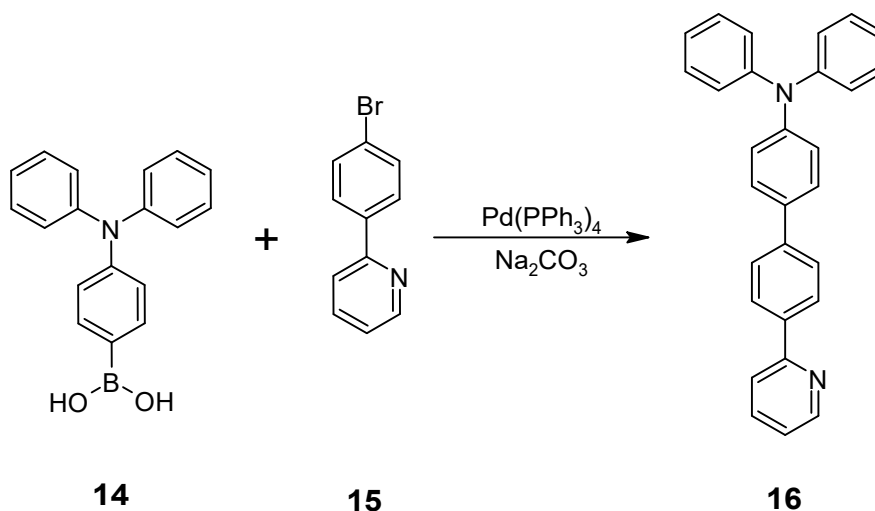


Schéma 7: Syntéza emisivního derivátu **16** Suzukiho-Miyaurovým cross-couplingem

2.5.2 Syntéza iminového derivátu

Při syntéze iminového derivátu lze dobře ilustrovat, jak by bylo možné využít kaskádu různých typů reakcí. Jednou z možností přípravy je syntéza, při níž dochází ke tvorbě C-N vazby. Reakcí *N*-fenylanilinu **17** a 4-fluornitrobenzenu **18** v přítomnosti hydridu sodného dochází ke vzniku nitroderivátu **19** s výtěžkem 81 % (Schéma 8).^[20]

Nitroderivát **19** může být následně redukován například práškovým železem v přítomnosti chloridu amonného ve vodném ethanolu za vzniku aminoderivátu **20** ve výtěžku 90 % (Schéma 8).^[20]

Cílový iminový derivát **21** byl získán reakcí aminu **20** s ferrocenkarbaldehydem v 63% výtěžku (Schéma 8).^[20]

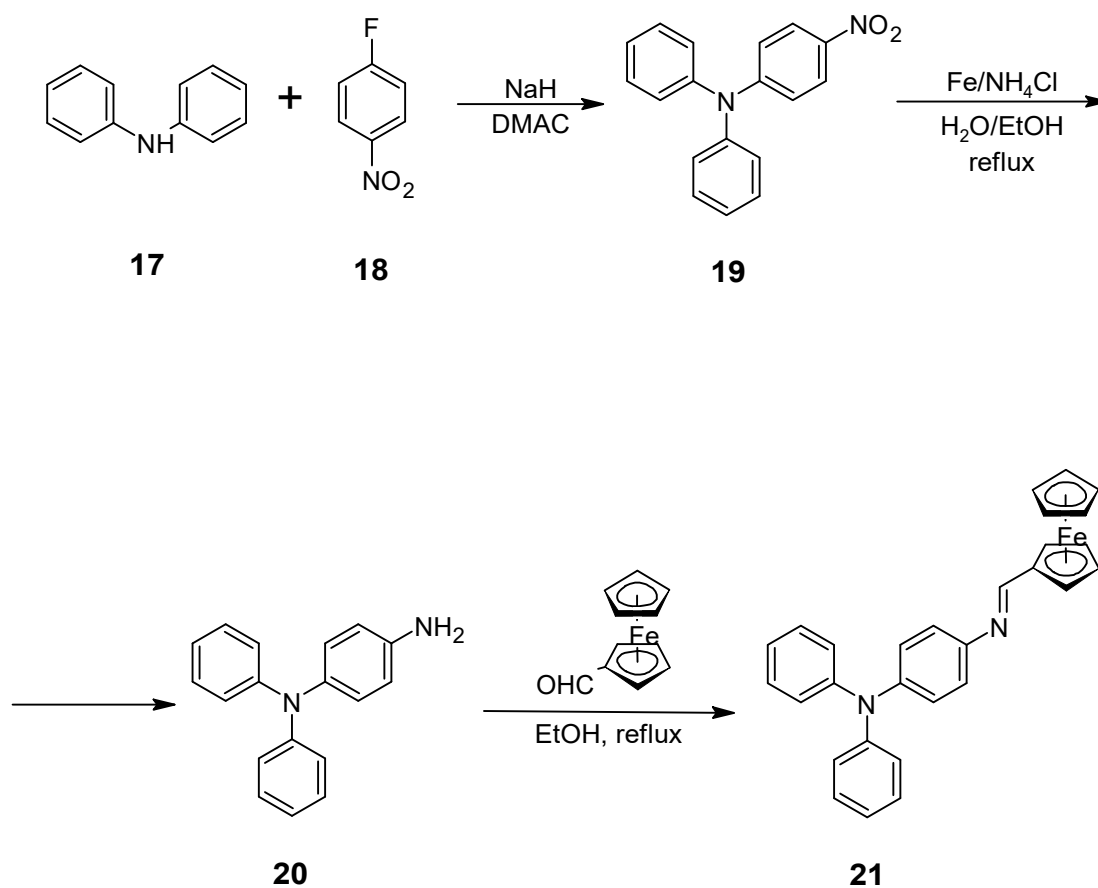
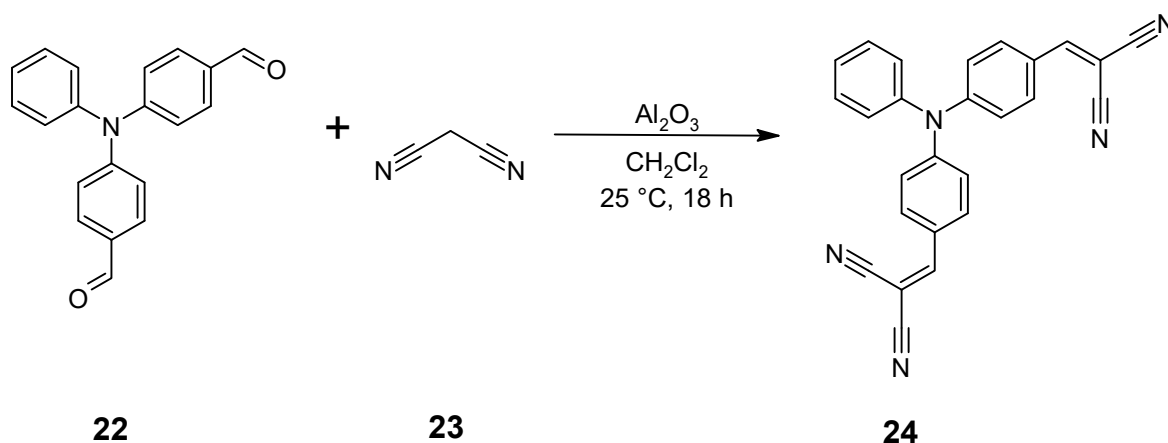


Schéma 8: Syntéza lineárního iminového derivátu TPA 21

2.6 Syntéza symetrických a nesymetrických kvadrupolárních trifenylaminů

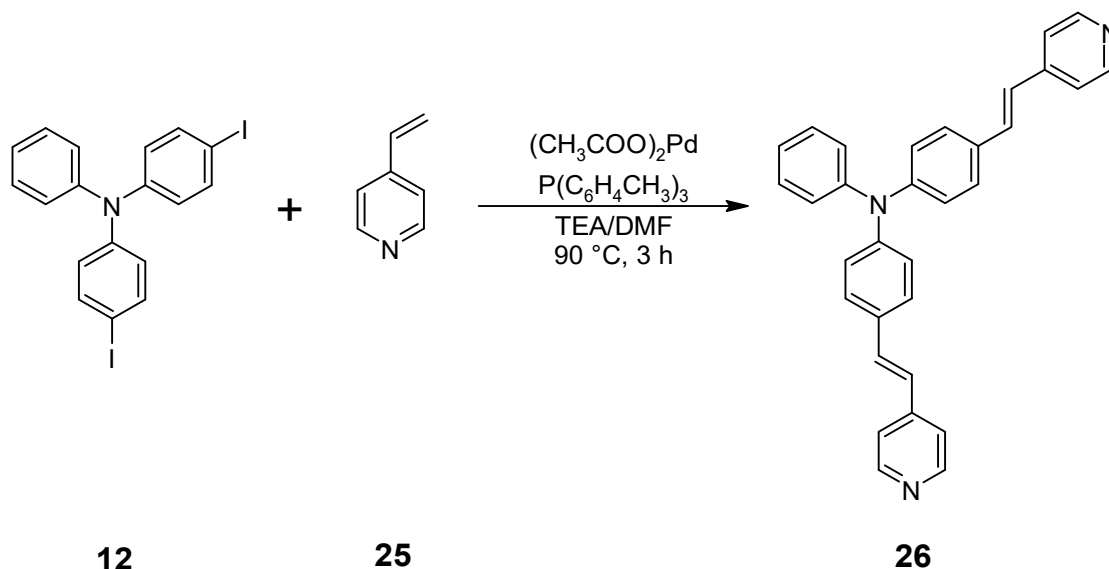
2.6.1 Syntéza pomocí Knoevenagelovy kondenzace

Knoevenagelova kondenzace byla využita při syntéze symetrického fluorescenčního chromoforu obsahujícího nitrilové skupiny. Jako π -můstek zde vystupuje vinylová skupina. Syntéza vychází z aldehydu **22** a malononitrilu **23** za katalýzy práškového oxidu hlinitého. Výsledný chromofor **24** byl získán s výtěžkem 78 % (Schéma 9).^[11]

Schéma 9: Syntéza nitrilového fluorescenčního chromoforu **24**

2.6.2 Syntéza pomocí Heckovy reakce

Lartia a spol. využili Heckovy reakce při syntéze vinylového chromoforu **26**. Ten vzniká reakcí 4,4'-dijodotrifenylaminu **12** a 4-vinylpyridinu **25** za katalýzy octanu palladnatého (Schéma 10). Fluorescentní vinylový chromofor **26**, vykazující vysoké kvantové výtěžky při jedno a dvoufotonové absorpci, byl získán s výtěžkem 80 %.^[10]

Schéma 10: Syntéza fluorescentního chromoforu **26** Heckovou reakcí

2.6.3 Syntéza sukcinimidového derivátu

Imidové deriváty měly široké využití v biologických a farmakologických oborech díky jejich fluorescenci. Ve studii Zhanga a spol. bylo dokázáno, že sukcinimidy s metylenovou skupinou při teplotě 120 °C přesmykují na methylmaleinimidy, které již nejsou emisivní. Takový sukcinimid lze připravit dvoukrokovou syntézou

z aminu **27**. Ten v prvním kroku reaguje s methylidensukcinanhydridem **28** za vzniku meziprojektu. Ve druhém kroku dochází k zacyklení meziprojektu působením octanu sodného a anhydridu kyseliny octové na produkt **29** s výtěžkem 32 % (Schéma 11).^[21]

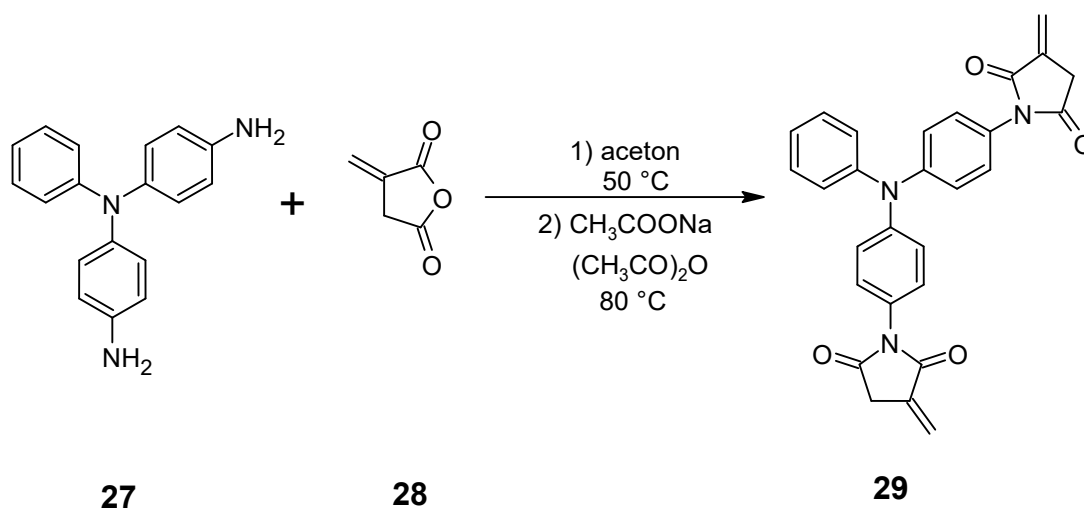
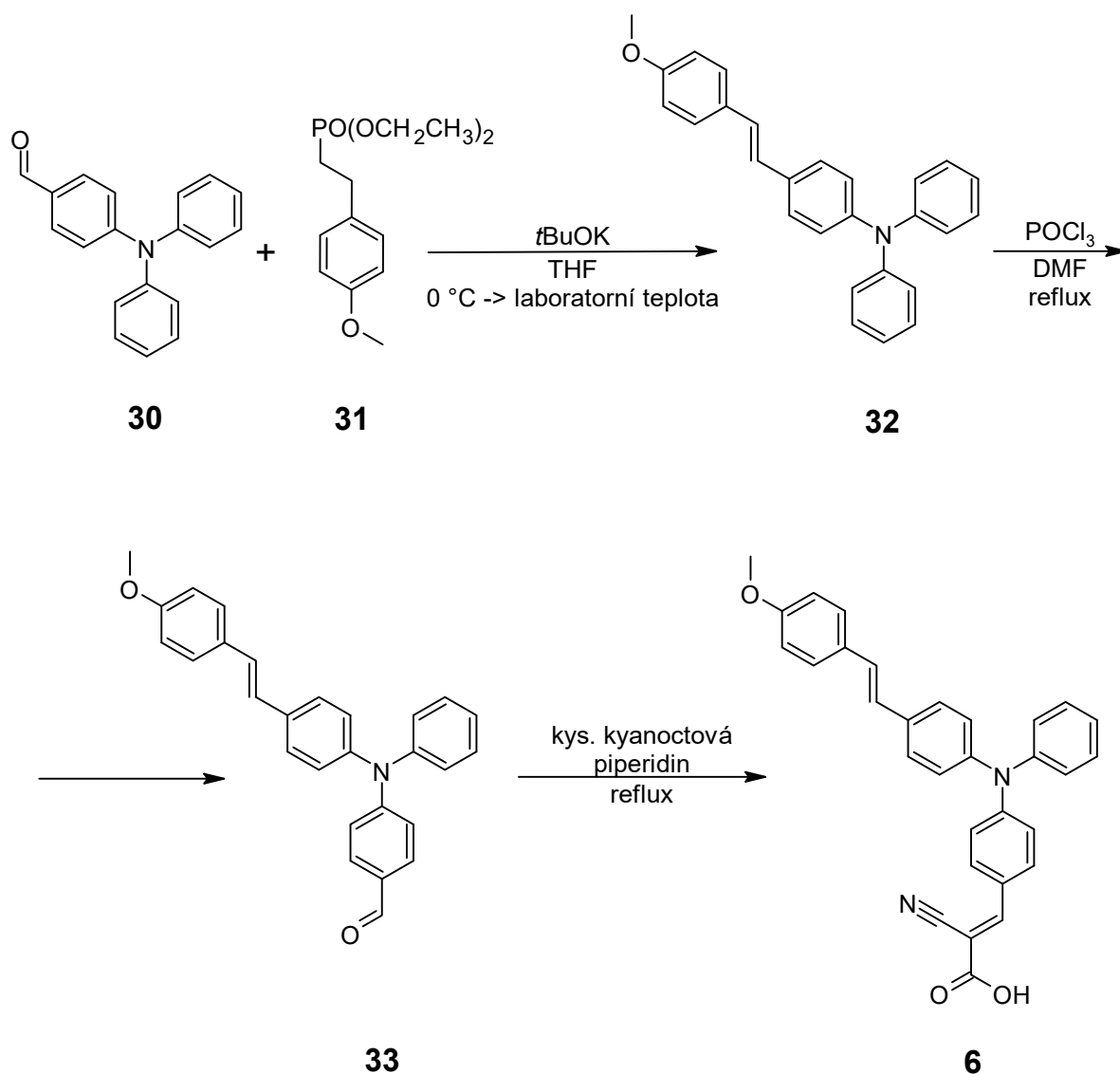


Schéma 11: Syntéza fluorescentního sukcinimidu **29**

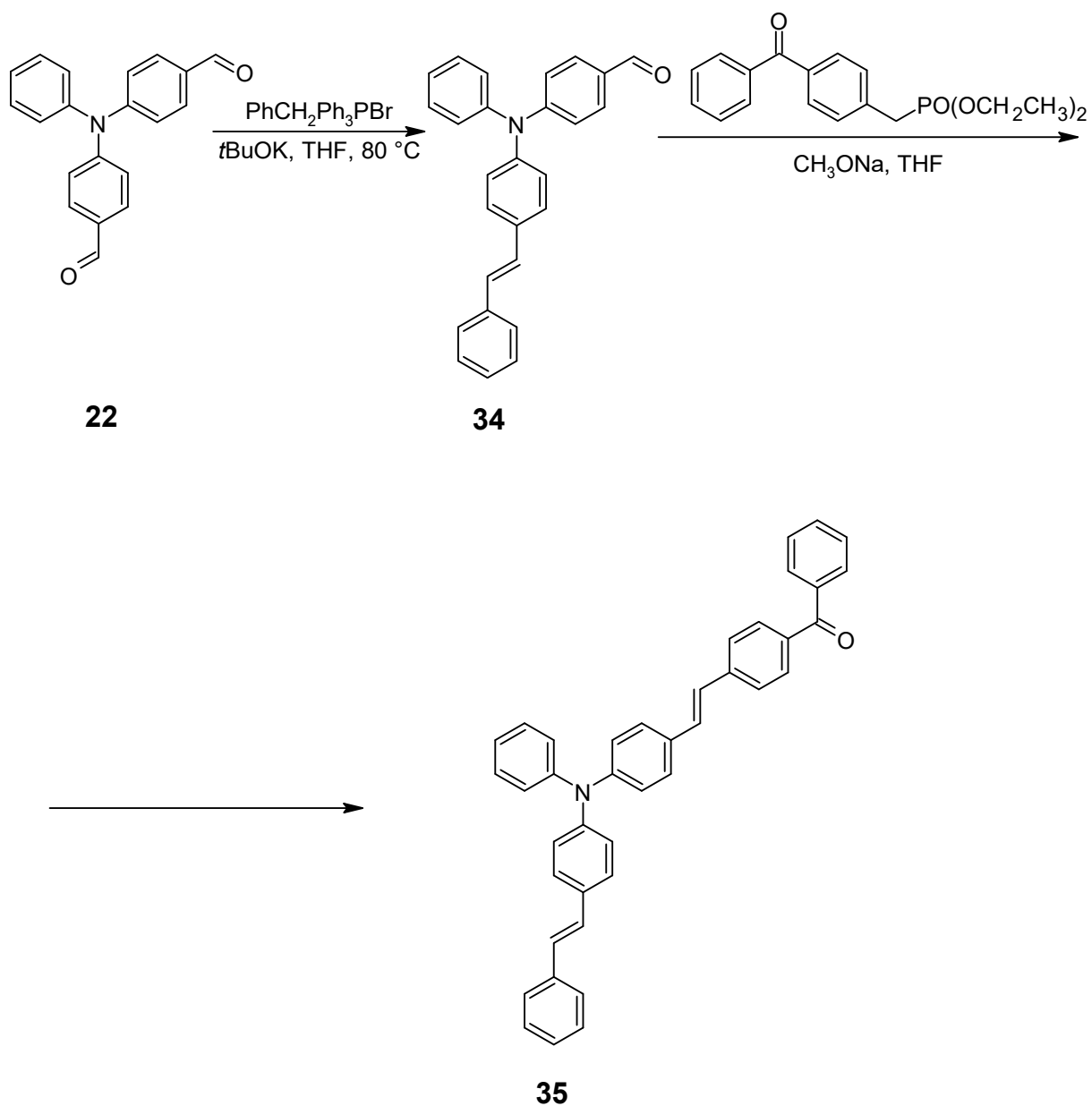
2.6.4 Vícekroková syntéza vinylových derivátů

Jak již bylo zmíněno, byla syntetizována nová asymetrická trifenylaminová barviva **6** a **7**. Totální syntéza sloučeniny **6** byla v literatuře popsána jako tříkroková. V prvním kroku reaguje benzaldehyd **30** s fosfonátem **31** za vzniku lineárního TPA **32** ve výtěžku 78 %. Reakce se nazývá Hornerova-Wadsworthova-Emmonsova. Ve druhém kroku byla pomocí Vilsmeierovy-Haackovy reakce zavedena formyl skupina reakcí s trichloridem fosforu a DMF za vzniku prekurzoru **33** ve výtěžku 62 %. V posledním kroku pak bylo využito Knoevenagelovy kondenzace, při které dochází k navázání kyanooctové kyseliny za vzniku finálního nesymetrického kvadrupolárního derivátu **6** ve výtěžku 77 % (Schéma 12).^[3] Celkový výtěžek této tříkrokové reakce činil 37 %.

Schéma 12: Totální syntéza asymetrického TPA barviva **6**

2.6.5 Syntéza pomocí Wittigovy reakce

Další možností tvorby C-C vazby, resp. vinylových derivátů, je Wittigova, popřípadě Wittigova-Hornerova reakce. Ve studii z roku 2011 jsou popsány obě tyto reakce. Nejprve byl z dialdehydu **22** připraven nesymetrický meziprodukt **34** pomocí Wittigovy reakce na jedné z formyl skupin. V následujícím kroku byla provedena Wittigova-Hornerova reakce na druhé formyl skupině meziproduktu **34** za vzniku nesymetrického kvadrupolárního derivátu TPA **35**. Druhý krok byl proveden s výtěžkem 58 % (Schéma 13).^[9]

Schéma 13: Syntéza nesymetrického kvadrupolárního derivátu TPA **35**

2.7 Syntéza tripodálních trifenylaminů

2.7.1 Syntéza pomocí Sonogashirova cross-couplingu

Při Sonogashirově cross-couplingu se využívá terminálních ethynylových derivátů. Příkladem této reakce je i syntéza tripodálního derivátu **37**. Syntéza vychází z tris(4-ethynylfenyl)aminu **36** a pyrimidinového brom derivátu, kdy v přítomnosti Pd-katalyzátoru a jodidu měďného dochází ke vzniku vysoce emisivního chromoforu **37** ve výtěžku 38 % (Schéma 14).^[7]

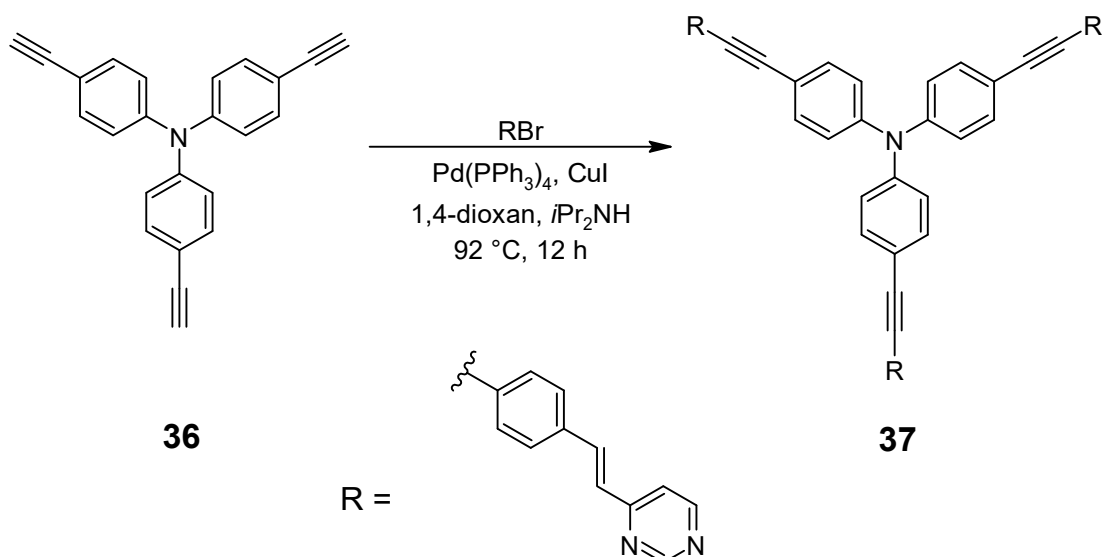


Schéma 14: Syntéza emisivního chromoforu **37** Sonogashirovým cross-couplingem

2.7.2 Syntéza pomocí Negishiho cross-couplingu

Pro syntézu fluorescentního trifenylaminového derivátu nesoucího tři anthracenové jednotky bylo využito Negishiho cross-couplingu. Tato reakce probíhá mezi brom derivátem **10** a organozinečnatou sloučeninou **38** v přítomnosti Pd-katalyzátoru (*Schéma 15*). Anthracenové jednotky, vázané do polohy 4 na fenylech TPA, jsou pak u cílového derivátu **39** silně vytočené mimo rovinu TPA. Produkt **39** byl izolován ve výtěžku 13 %.^[8]

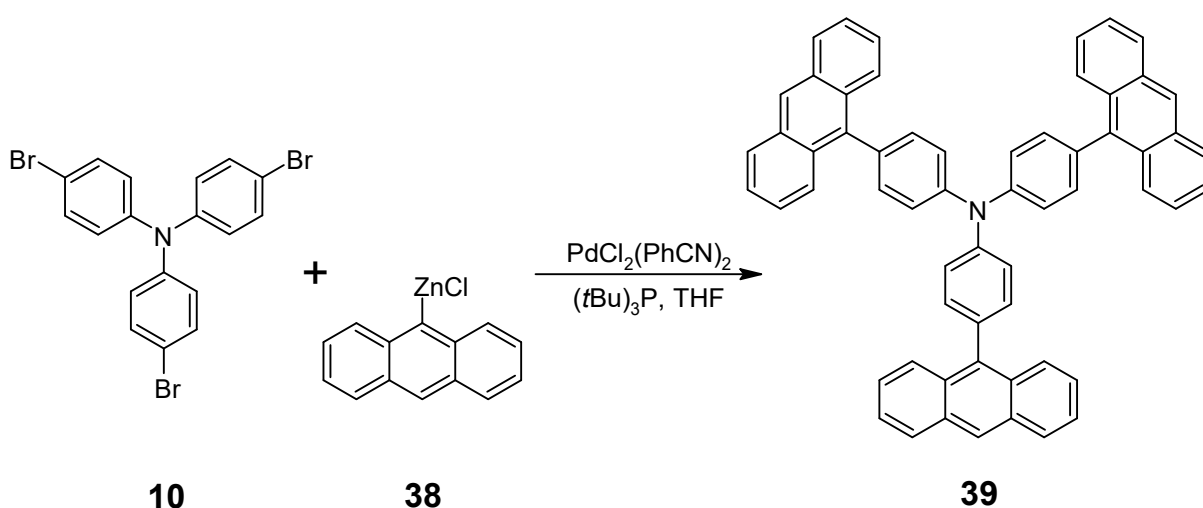


Schéma 15: Syntéza anthracenového derivátu TPA **39** Negishiho cross-couplingem

2.7.3 Syntéza pomocí Ullmannovy reakce

Pomocí Ullmannovy reakce lze připravit i karbazolový derivát TPA. Tris(4-bromfenyl)amin **10** a karbazol **40** spolu reagují v inertní atmosféře za katalýzy CuI a za použití fenantrolinu jako ligandu. Výsledným produktem je karbazolový derivát **41** s celkovým výtěžkem 67 % (Schéma 16).^[12]

Karbazolový derivát **41** je následně využit jako monomer. Jeho polymerizací se získá materiál vhodný pro organickou elektrodu využitelnou pro lithium iontové baterie (LIBs). Tento materiál má vynikající elektrochemické chování, vysokou reverzibilní kapacitu a vysokou životnost.^[12]

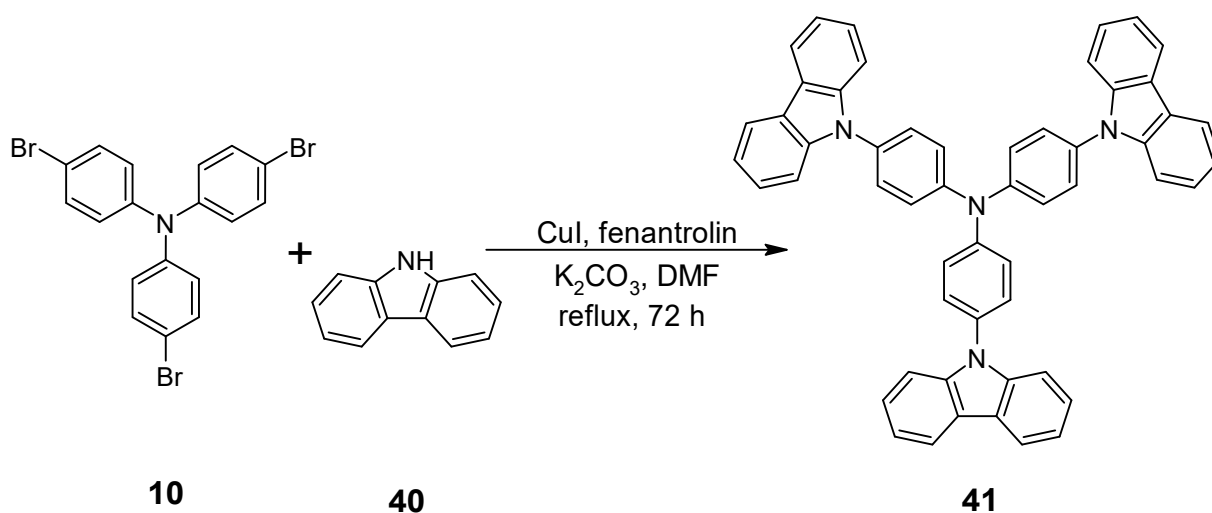


Schéma 16: Syntéza karbazolového derivátu **41** Ullmannovou reakcí

2.7.4 Syntéza pomocí Buchwaldovy-Hartwigovy reakce

Buchwaldova-Hartwigova reakce je jednou z dalších reakcí vhodných pro tvorbu C-N vazby. V roce 2013 byla popsána syntéza tripodálního derivátu **42** pomocí této reakce. Výchozí látkou je často používaný tris(4-bromfenyl)amin **10**, který reaguje s di(4-methoxyfenyl)aminem. Jako katalyzátoru je zde využito octanu palladnatého v přítomnosti fosfinu (Schéma 17). Celkový výtěžek reakce je 95 %.^[13]

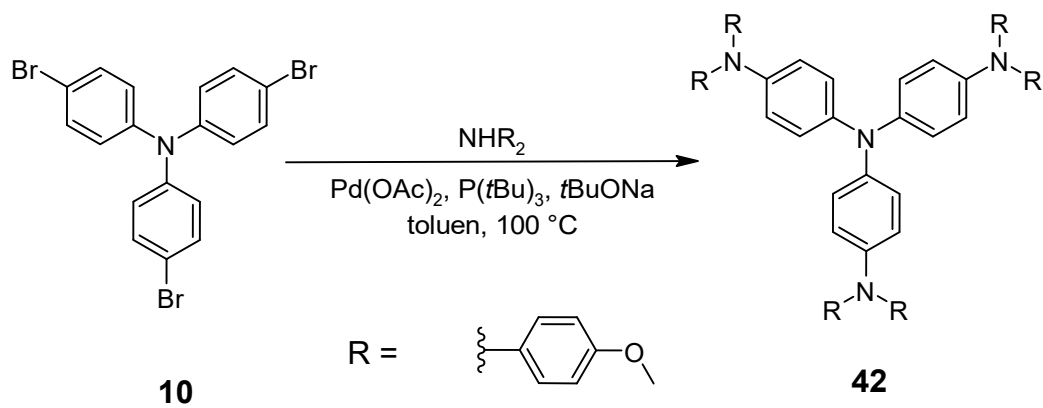


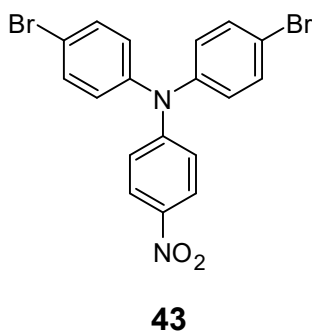
Schéma 17: Syntéza derivátu **42** Buchwaldovou-Hartwigovou reakcí

3 Experimentální část

3.1 Obecné metody

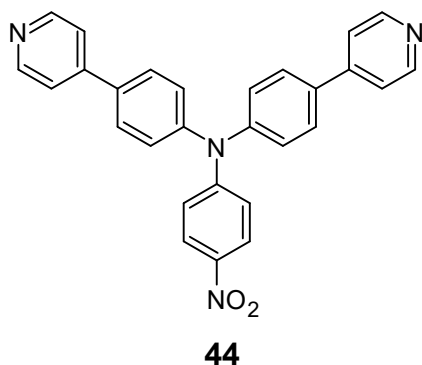
Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Použitá rozpouštědla byla odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Cross-coupling reakce byly prováděny na vakuum-inertní lince ve Schlenkových baňkách. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO₂ 60, velikost částic 0,040-0,063 mm, Merck) a za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem SiO₂ 60 F₂₅₄ (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm). Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Buchi B-540. ¹H a ¹³C NMR spektra byla měřena v CDCl₃ při 25 °C na přístroji *Bruker AVANCE III* při frekvencích 400/100 MHz a *Bruker Ascend™* při frekvencích 500/125 MHz pro ¹H resp. ¹³C spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me₄Si. Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (CDCl₃ – 7,25 a 77,23 ppm pro ¹H- resp. ¹³C-NMR spektra). Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet) a m (multiplet). Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena metodou „dried droplet“ pomocí MALDI hmotnostního spektrometru *LTQ Orbitrap XL* (Thermo Fisher Scientific) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů, v normálním hmotnostním rozsahu s rozlišením 100 000 při *m/z* = 400. Jako matrice byl použit trans-2-[3-(4-tBuFenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (DCTB). Absorpční a emisní spektra byla měřena na fluorescenčním a absorpčním spektrometru *Duetta™* HORIBA v CH₂Cl₂. Termální vlastnosti cílových molekul byly měřeny diferenční skenovací kalorimetrií DSC na přístroji Mettler-Toledo STARe System DSC 2/700 opatřeným keramickým senzorem FRS 6 a chladícím systémem HUBER TC100-MT RC 23. Termální chování cílových molekul bylo měřeno v otevřených hliníkových kelímcích pod atmosférou N₂. DSC křivky byly stanoveny při skenovací rychlosti 3 °C/min v rozmezí 25 až 500 °C.

3.2 Syntéza prekurzoru 43



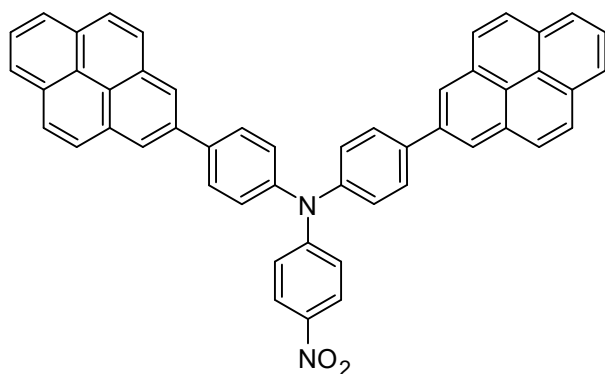
Ve 100 ml baňce byl v DMSO smíchán bis(4-bromfenyl)amin (0,5 g, 1,5 mmol), 4-fluoronitrobenzen (243 μ l, 2,3 mol) a uhličitan draselný (0,317 g, 2,3 mol). Reakční směs byla zahřívána a míchána při 145 °C přes noc. Následně byla směs ochlazena v ledové lázni a filtrována přes Büchnerovu nálevku. Filtrační koláč byl promyt ledovým EtOH a vodou. Byl získán produkt ve výtěžku 99 % jakožto oranžová pevná látka o bodu tání 211 °C. ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): δ = 6,94-6,96 (m, 2H, CH_{Ph}), 7,01-7,03 (m, 4H, CH_{Ph}), 7,46-7,47 (m, 4H, CH_{Ph}), 8,04-8,06 (m, 2H, CH_{Ph}) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): δ = 119,30, 119,73, 126,03, 128,11, 133,63, 141,57, 144,98, 153,01 ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ [M^+] 445,92600, nalezeno 445,92401.

3.3 Syntéza sloučeniny 44



Do vysekurované Schlenkovy baňky pod Ar byl přidán prekurzor **43** (0,693 g, 1,5 mmol), pyridin-4-boronová kyselina (0,420 g, 3,4 mmol) a uhličitan sodný (0,329 g, 3,1 mmol) v systému rozpouštědel dioxan:voda (4:1). Směs byla probublána argonem, následně byl přidán katalyzátor $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,043 g, 0,06 mmol). Reakční směs byla zahřívána a míchána při 90 °C přes noc. Poté byl přidán roztok NaHCO_3 a směs byla extrahována DCM. Organická fáze byla nakonec promyta solankou. Organický zbytek byl vysušen síranem sodným a zbytková rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl přečištěn pomocí sloupcové chromatografie R_f = 0,29 (SiO_2 ; EtOAc: CHCl_3 = 1:1). Byl získán produkt ve výtěžku 62 % jakožto oranžová pevná látka o bodu tání 194 °C (DSC). ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): δ = 7,10-7,12 (m, 2H, CH_{Ph}), 7,29-7,31 (m, 4H, CH_{Ph}), 7,49-7,50 (m, 4H, CH_{Py}), 7,64-7,66 (m, 4H, CH_{Ph}), 8,10-8,12 (m, 2H, CH_{Ph}), 8,66-8,67 (m, 4H, CH_{Py}) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): δ = 120,39, 121,45, 125,77, 126,60, 128,75, 135,27, 141,59, 146,66, 147,25, 150,61, 152,83 ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ [M^+] 444,15808, nalezeno 444,15731.

3.4 Syntéza chromoforu 45



45

Do vysekurované Schlenkovy baňky pod Ar byl přidán prekurzor **43** (0,347 g, 0,8 mmol), 2-(2-pyrenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (0,558 g, 1,7 mmol) a uhličitan sodný (0,164 g, 1,5 mol) v systému rozpouštědel dioxan:voda (4:1). Směs byla probublána argonem, následně byl přidán katalyzátor

$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,022 g, 0,03 mmol). Reakční směs byla zahřívána a míchána při 90 °C přes noc. Poté byl přidán roztok NaHCO_3 a směs byla extrahována DCM. Organická fáze byla nakonec promyta solankou. Organický zbytek byl vysušen síranem sodným a zbytková rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl přečištěn pomocí sloupcové chromatografie $R_f = 0,39$ (SiO_2 ; DCM:Hex = 1:1). Byl získán produkt ve výtěžku 57 % jakožto oranžová pevná látka s bodem tání 322 °C (DSC). ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): $\delta = 7,17\text{-}7,18$ (m, 2H, CH_{Ph}), 7,43-7,45 (m, 4H, CH_{Ph}), 7,92-7,94 (m, 4H, CH_{Ph}), 8,00-8,03 (m, 4H, CH_{Pyren}), 8,11-8,16 (m, 10H, $\text{CH}_{\text{Pyren}}+\text{CH}_{\text{Ph}}$), 8,20-8,21 (m, 4H, CH_{Pyren}), 8,41 (s, 4H, CH_{Pyren}) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): $\delta = 119,29, 123,60, 124,19, 124,73, 125,50, 125,84, 126,28, 127,01, 127,67, 128,22, 129,70, 131,32, 131,87, 137,93, 139,05, 140,84, 145,27, 153,47$ ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro $\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ [M^+] 690,23018, nalezeno 690,22906.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Syntéza cílových sloučenin

Pro syntézu chromoforů **44** a **45** byl zásadní prekurzor **43**. Ten byl připraven z komerčně dostupných látek bis(4-bromfenyl)aminu **46** a 4-fluornitrobenzenu **47** (Schéma 18). Reakce proběhla ve výtěžku 99 %.

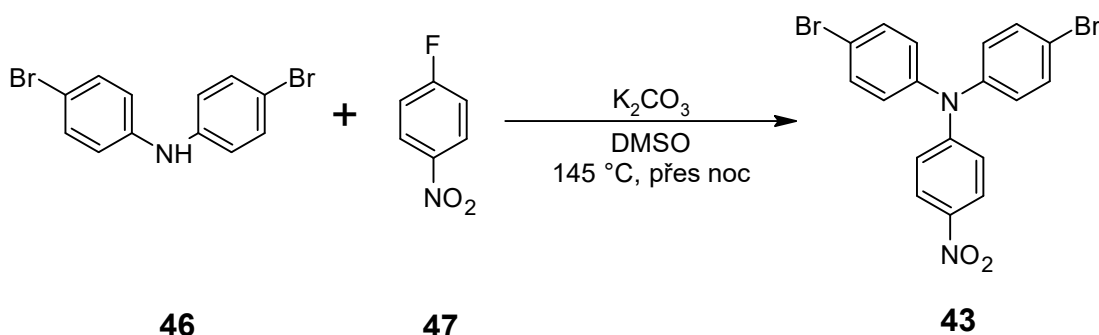


Schéma 18: Syntéza prekurzoru **43**

Sloučenina **44** byla následně syntetizována pomocí Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu z prekurzoru **43** a pyridin-4-boronové kyseliny **48** (Schéma 19). Po sloupcové chromatografii bylo zjištěno, že sloučenina **44** nadále obsahuje malé množství nečistot. Dočištění proto bylo provedeno rozpuštěním produktu v CHCl_3 s následným vysrážením pomocí hexanu. Po filtraci a vysušení byl získán chromofor ve vysoké čistotě. Vedle získaného symetrického tripodálního derivátu TPA byl izolován také vedlejším produkt této reakce, kterým byl monosubstituovaný derivát 4-brom-*N*-(4-nitrofenyl)-*N*-(4-(pyridin-4-yl)fenyl)anilin. Produkt **44** byl získán ve výtěžku 62 %.

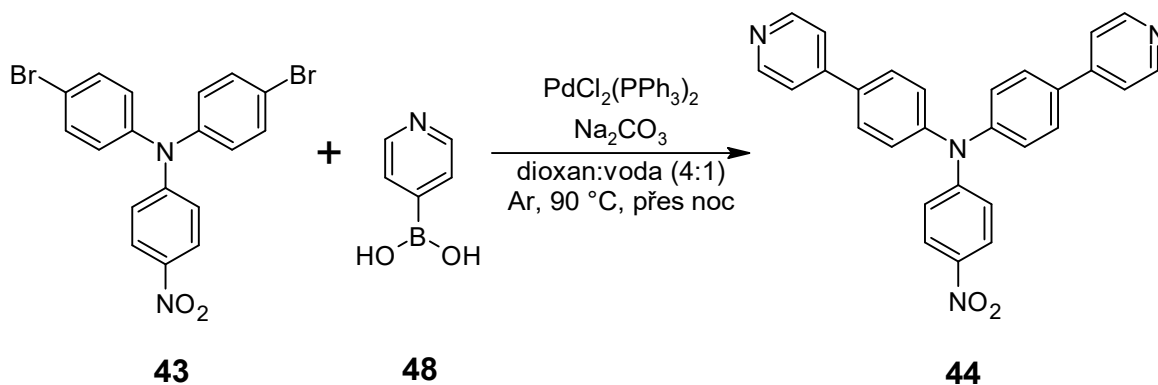


Schéma 19: Syntéza sloučeniny **44** pomocí Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu

Chromofor **45** byl syntetizován rovněž pomocí Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu z prekursoru **43**. Jako činidlo pro zavedení pyrenu byl použit 4,4,5,5-tetramethyl-2-(pyren-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan **49** (Schéma 20). Pro sloupcovou chromatografii byla jako vhodná mobilní fáze zvolena směs rozpouštědel dichlormethan:hexan (1:1) díky dobrému retenčnímu faktoru produktu. Pro dosažení požadované čistoty produktu byla sloupcová chromatografie provedena dvakrát. Produkt byl získán ve výtěžku 57 %.

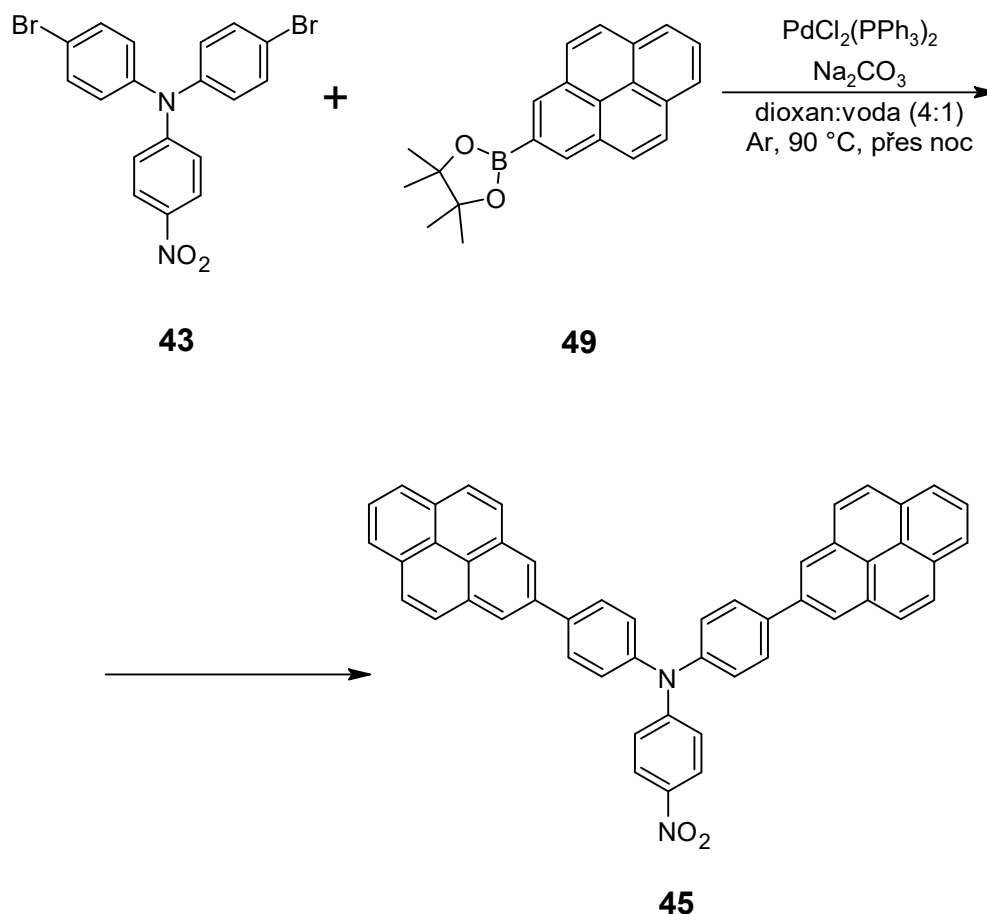


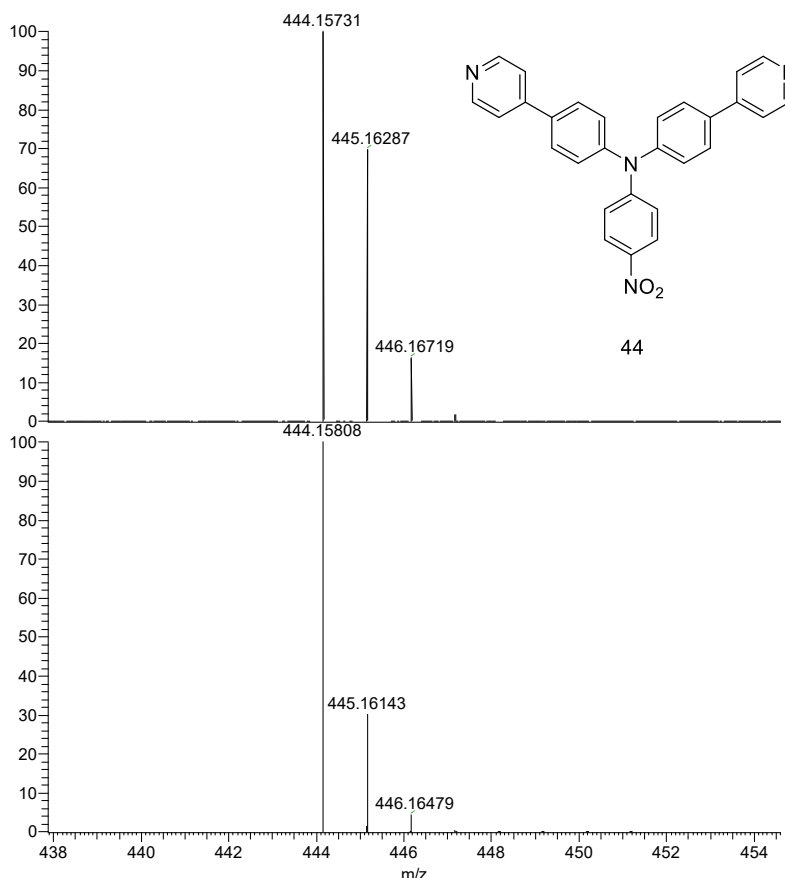
Schéma 20: Syntéza chromoforu **45** pomocí Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu

4.2 Strukturní analýza

4.2.1 HR-MALDI-MS

HR-MALDI-MS spektra byla měřena na přístroji ThermoFisher s použitím iontové pasti Orbitrap pracujícím v režimu s vysokým rozlišením. Jako matrix byl použit *trans*-2-[3-(4-*terc*-butylfenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malonnitril (DCTB). Na *Obrázku 5* je přiloženo HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny **44**, kdy v horní polovině je spektrum naměřené a v dolní je spektrum simulované pomocí programu Xcalibur.

Při porovnání spekter je viditelná shoda změřeného dominantního píku, který odpovídá $[M]^+$, tedy látky **44** s hodnotou m/z odpovídající 444,15731 Da. Kalkulovaná (simulovaná) hodnota pak odpovídá 444,15808 Da. Rozdíl kalkulované a experimentálně zjištěné hodnoty je pak -1,73 ppm a s tolerancí 4 ppm určenou pro danou metodiku tak lze považovat látku **44** za potvrzenou.



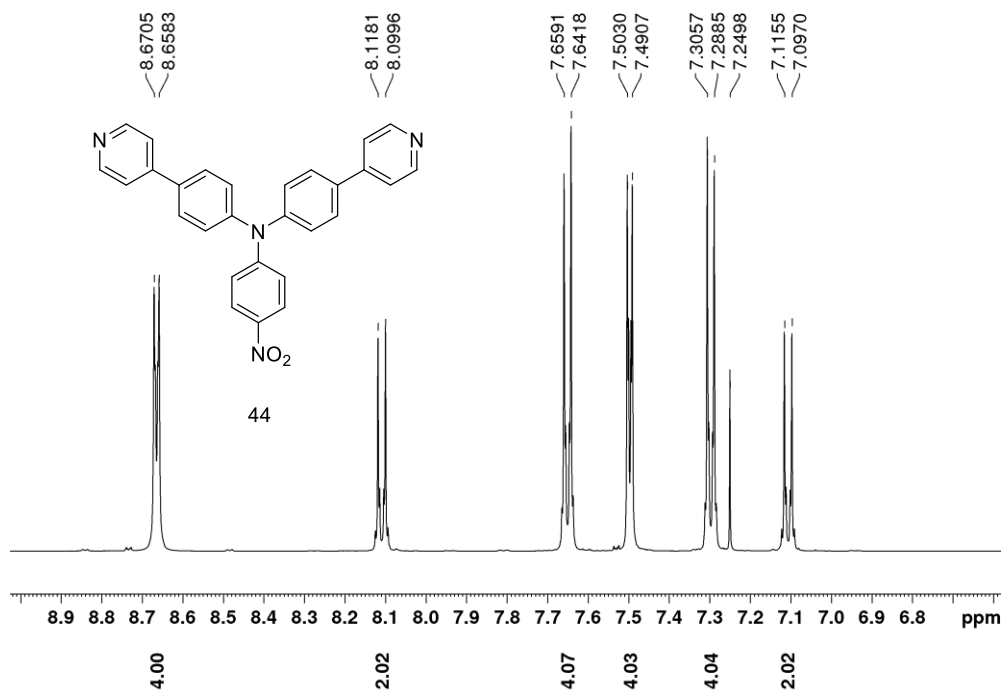
Obrázek 5: HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny **44**

4.2.2 NMR

^1H a ^{13}C NMR spektra sloučeniny **44** byla měřena při 25 °C v CDCl_3 na přístroji *Bruker AscendTM* při frekvencích 500 resp. 125 MHz.

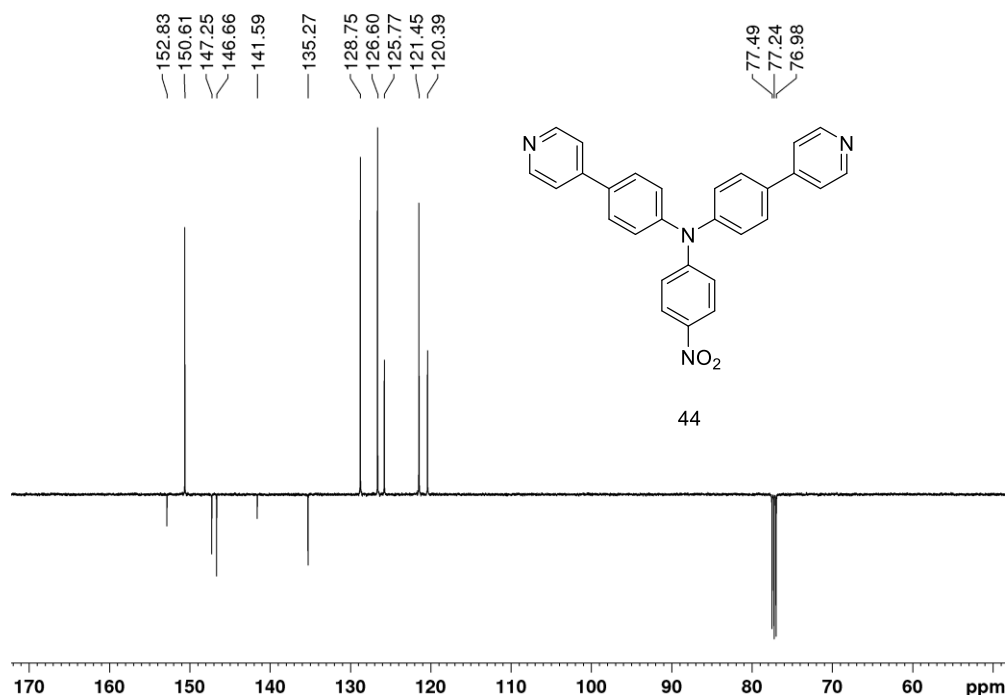
V ^1H NMR spektru chromoforu **44** (Obrázek 6) můžeme vidět 7 signálů, kdy signál kalibrovaný na hodnotou 7,25 ppm odpovídá použitému deuterovanému rozpouštědлу CDCl_3 . Dále jsou v oblastech 7,10–7,12 ppm a 8,10–8,12 viditelné multiplety, každý odpovídající dvěma vodíkům na benzenu s nitro skupinou. Signály v oblasti 7,29–7,31 a 7,64–7,66 ppm odpovídají svými chemickými posuny i integrálními intenzitami vodíkům benzenového jádra sousedícího s pyridinem. Pyridinové vodíky,

jsou pak ve spektru v oblasti 7,49–7,50 a 8,66–8,67 ppm. Počet vodíků a posuny jejich signálů tak potvrzují, že se jedná o chromofor **44**.



Obrázek 6: ¹H NMR spektrum sloučeniny **44**

¹³C NMR spektrum cílového chromoforu **44** (Obrázek 7) bylo měřeno metodikou APT (attached proton test), která nám umožní rozlišit primární/terciární a sekundární/kvarterní typy uhlíků podle umístění jejich signálů. Jsou-li signály ve stejném směru od osy jako signál rozpouštědla (CDCl₃ 77,24 ppm) jedná se o sekundární/kvarterní typy uhlíků, v opačném směru pak o primární a terciární. Spektrum chromoforu **44** obsahuje v oblasti mezi 120 až 153 ppm celkem 11 signálů. Z toho 5 signálů směřuje na stejnou stranu jako signál CDCl₃, ty odpovídají kvarterním uhlíkům. Dále 6 signálů směřuje na opačnou stranu, ty odpovídají terciárním uhlíkům chromoforu **44**. Počet, pozice a typy signálů tak opět potvrzují, že se jedná o chromofor **44**.

Obrázek 7: ^{13}C NMR spektrum sloučeniny **44**

4.2.3 Termální vlastnosti

Termální vlastnosti cílových sloučenin byly studovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). *Obrázek 8* zobrazuje termogramy cílových sloučenin **44** a **45**, zatímco v *Tabulce 1* jsou uvedeny naměřené body tání B_t a teploty rozkladu T_d .

Při zahřívání sloučeniny **44** s pyridinovými terminálními akceptory nejprve dochází k jejímu tání při teplotě 194 °C, tato látka je při pokračujícím záhřevu stabilní v kapalně fázi a k jejímu intenzivnímu tepelnému rozkladu dochází až při teplotě nad 360 °C. Naopak přítomnost terminálních pyrenových skupin posouvá hodnotu bodu tání u sloučeniny **45** až k 322 °C. Nicméně tato sloučenina je nestabilní v kapalně fázi a ihned po roztavení dochází k jejímu exotermickému rozkladu ($T_d = 340$ °C). Z DSC analýzy tedy jasně vyplývá, že obě cílové sloučeniny vykazují podobnou hodnotu T_d , termální stabilita obou látek je tedy převážně řízena stejným strukturním motivem (nitroTPA). Naopak přítomnost kondenzovaného, aromatického pyrenového skeletu (**45**) zvyšuje hodnotu bodu tání o cca 130 °C oproti pyrenovému analogu (**44**). Navíc sloučenina **45** s objemnými pyrenovými skupiny byla izolována jako „nadýchaná“ krystalická látka. Tyto metastabilní krystaly pravděpodobně podléhaly monotropnímu

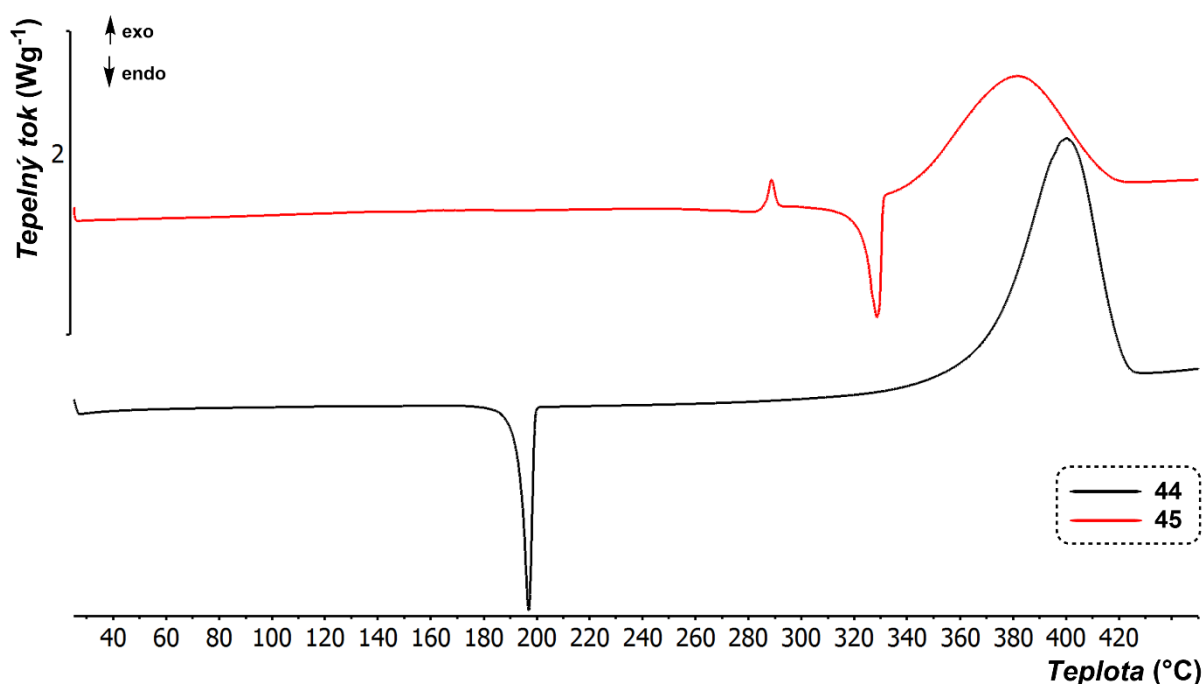
„solid-solid“ přechodu do stabilnější formy ($\alpha' \rightarrow \alpha$). Tento přechod se na DSC křivce projevil malým exotermním píkem při teplotě nad 285 °C.

Tabulka 1: Naměřené body tání B_t a teploty rozkladu T_d sloučenin **44** a **45**

Sloučenina	B_t (°C)	T_d (°C)
44	194	360
45	322	340

B_t = bod tání (bod průsečíku základní linie a tangenty termálního efektu = onset);

T_d = termální rozklad (pyrolýza v atmosféře N_2).



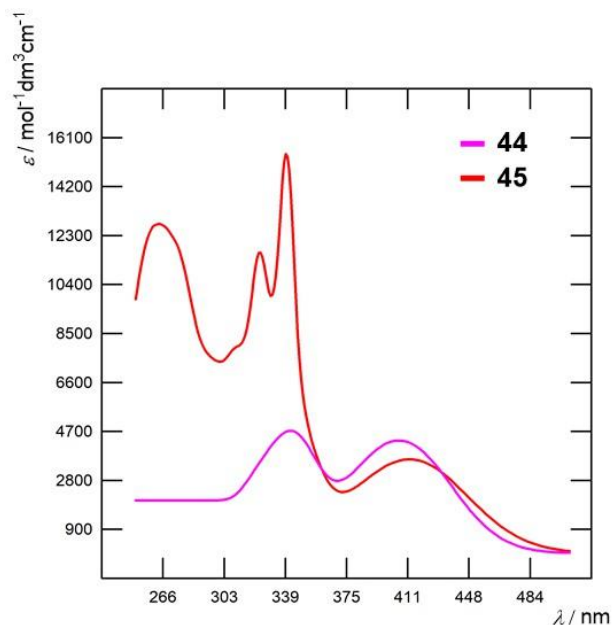
Obrázek 8: Termální DSC křivky cílových sloučenin **44** a **45** stanovené při skenovací rychlosti 5 °C/min pod inertní atmosférou N_2 .

4.2.4 UV/Vis spektrometrie

Absorpční a emisní spektra byla měřena na fluorescenčním a absorpčním spektrometru Duetta™ HORIBA.

U sloučenin **44** a **45** byla měřena absorpční spektra v dichlormethanu (Obrázek 9). Absorpční maxima nejdélnějšího absorpčního pásu byla nalezena při hodnotách 406 a 412 nm pro sloučeniny **44** a **45**. Prodloužení π -systému obvykle vede k bathochromnímu posunu absorpčního maxima, což potvrzuje vyšší hodnota λ_{max} o 6 nm pro pyrenový derivát **45**. Na druhou stranu je tento posun takto nízký s ohledem na pravděpodobné vytočení pyrenových jednotek mimo rovinu TPA jako

tomu bylo například u derivátu **39**.^[8] Tímto lze vysvětlit podobné hodnoty λ_{\max} pro sloučeniny **44** a **45**. Ve spektru jsou dále patrné výrazně vyšší (více než trojnásobné) hodnoty absorpčních koeficientů ϵ pro pyrenový derivát **46** pro pásy v oblasti cca 250–370 nm. Absorpční pásy v této oblasti lze přiřadit právě pyrenovým jednotkám. Trifenylaminové deriváty **44** a **45** nevykazovaly žádnou emisi.



Obrázek 9: UV/Vis absorpční spektra chromoforů **44** a **45** ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

5 Závěr

V této bakalářské práci byla provedena rešerše syntéz a využití látek s TPA jednotkou, které mají využití do OLED zařízení, jako materiály pro bioimaging, jako děrově transportní materiály, v nanotechnologiích atd. Deriváty TPA s alespoň jednou elektron akceptorní skupinou se zpravidla označují jako push-pull sloučeniny. Tyto sloučeniny se nejčastěji syntetizují pomocí C-C případně C-N cross-couplingových reakcí.

V experimentální části byly popsány syntézy a byly studovány vlastnosti prekurzoru **43** a především cílových látek **44** a **45**. Cílové látky **44** a **45** jsou zcela nové a dosud nepopsané sloučeniny. Pro oba deriváty byla jako nejvhodnější cesta zvolena syntéza pomocí Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu. Obě push-pull sloučeniny obsahují dva typy periferních elektron akceptorních skupin. Jednou z nich je nitroskupina, která je použita pro oba deriváty. U sloučeniny **44** byly vybrány jako druhý typ akceptoru šestičlenné dusíkaté heterocykly, konkrétně dvě pyridinové jednotky. U sloučeniny **45** pak dvě polycyklické aromatické jednotky zastoupené pyrenem.

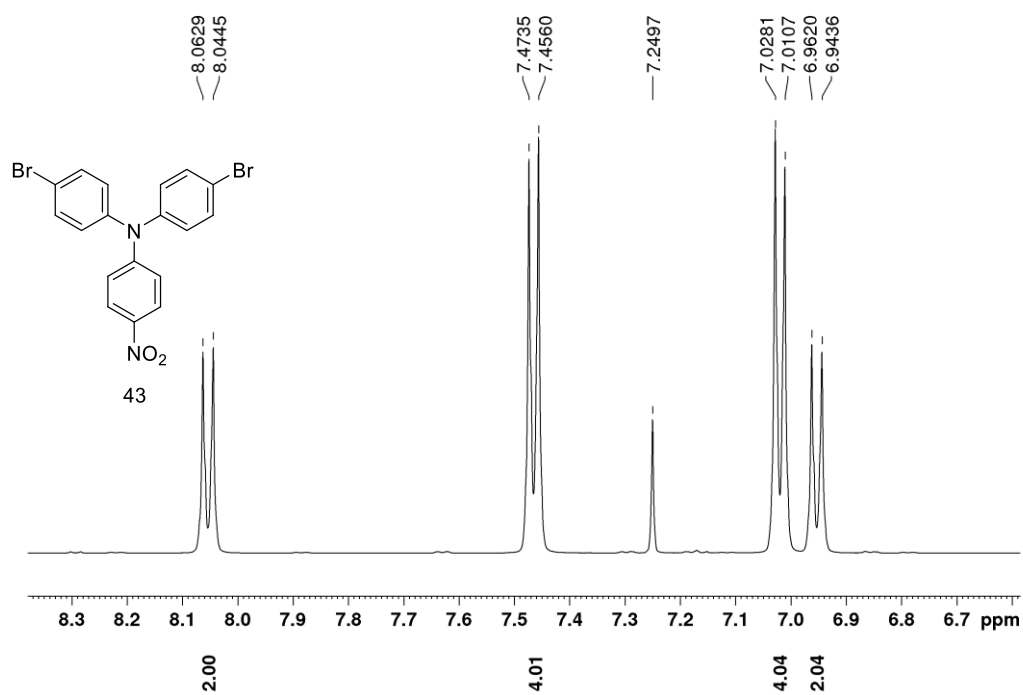
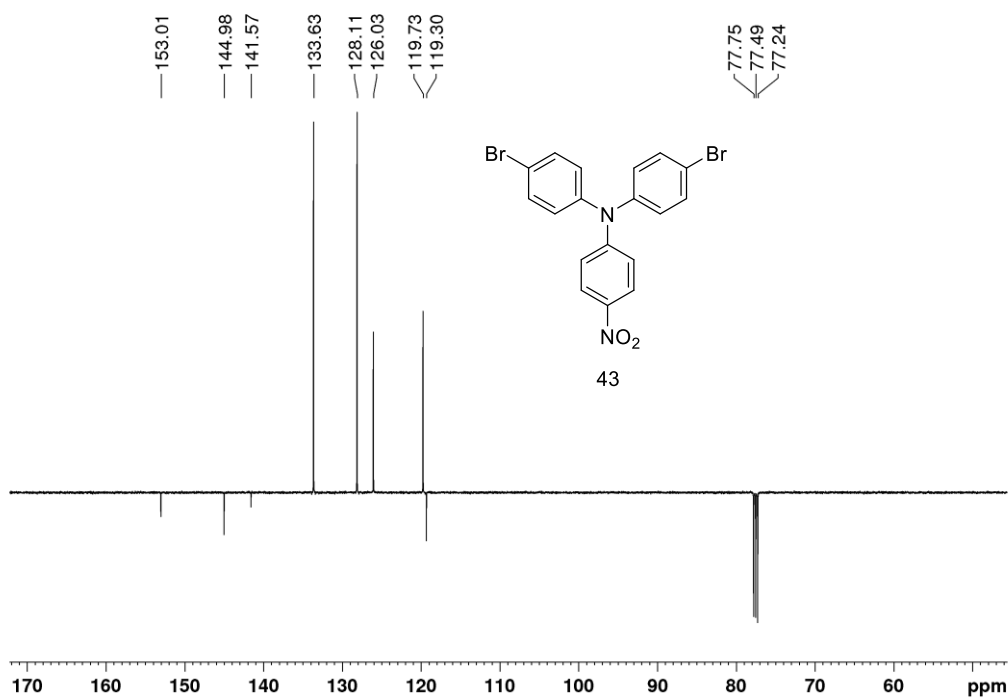
V této práci se podařilo připravit cílové látky **44** a **45**, které jsou zcela nové a dosud nepopsané. Z mé práce se dále jeví, že nové chromofory s TPA centrální jednotkou jsou velice zajímavé sloučeniny, které ještě nejsou zcela prozkoumány. Různá obměna π -můstků a periferních substituentů skýtá různá chování push-pull molekuly a s tím i spojené možné aplikace.

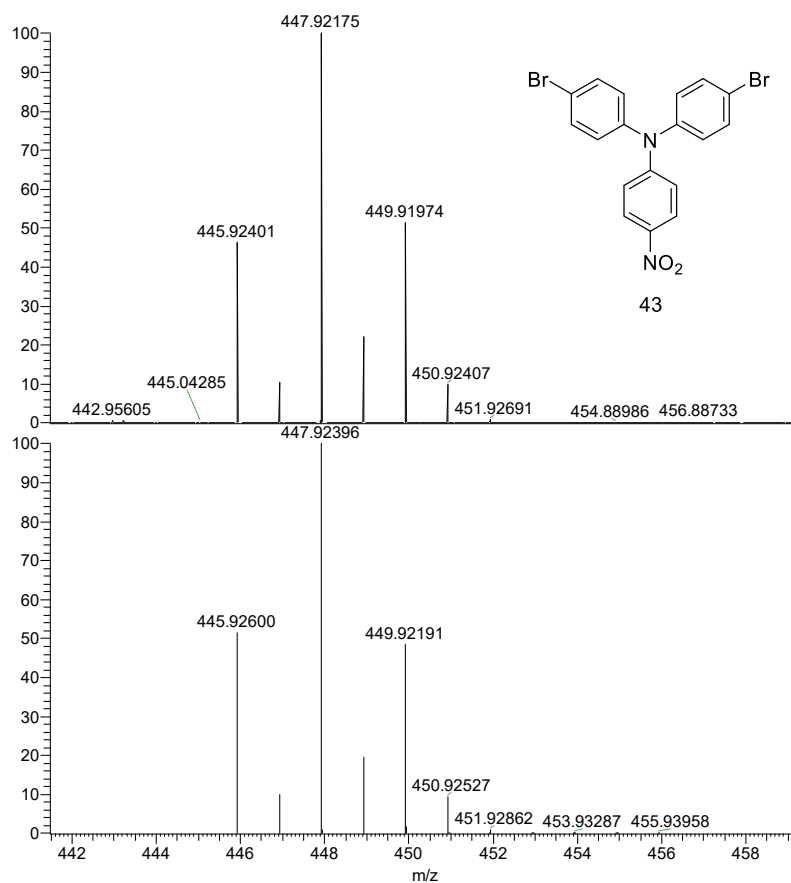
6 Literatura

- [1] Shi, L., He, C., Zhu, D., He, Q., Li, Y., Chen, Y., Sun, Y., Fu, Y., Wen, D., Cao, H., Cheng, J., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11629–11635.
- [2] Chennoufi, R., Trinh, N. D., Simon, F., Bordeau, G., Naud-Martin, D., Moussaron, A., Cinquin, B., Bougherara, H., Rambaud, B., Tauc, P., Frochot, C., Teulade-Fichou, M. P., Mahuteau-Betzer, F., Deprez, E., *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 1–14.
- [3] Sakong, C., Kim, H. J., Kim, S. H., Namgoong, J. W., Park, J. H., Ryu, J. H., Kim, B., Ko, M. J., Kim, J. P., *New J. Chem.* **2012**, *36*, 2025–2032.
- [4] Bureš, F., *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826–58851.
- [5] Tydlitát, J., Achelle, S., Rodríguez-López, J., Pytela, O., Mikýsek, T., Cabon, N., Robin-le Guen, F., Miklík, D., Růžičková, Z., Bureš, F., *Dye. Pigment.* **2017**, *146*, 467–478.
- [6] Lu, H., Zhang, D., Fan, C., Guo, Y., Xia, X., Pu, S., *Dye. Pigment.* **2019**, *163*, 138–144.
- [7] Cvejn, D., Achelle, S., Pytela, O., Malval, J. P., Spangenberg, A., Cabon, N., Bureš, F., Robin-Le Guen, F., *Dye. Pigment.* **2016**, *124*, 101–109.
- [8] Li, Z., Ishizuka, H., Sei, Y., Akita, M., Yoshizawa, M., *Chem. - An Asian J.* **2012**, *7*, 1789–1794.
- [9] Li, H., Yang, L., Liu, J., Wang, C., Gao, F., Zhang, S., *J. Fluoresc.* **2011**, *21*, 393–407.
- [10] Lartia, R., Allain, C., Bordeau, G., Schmidt, F., Fiorini-Debuisschert, C., Charra, F., Teulade-Fichou, M. P., *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1732–1744.
- [11] Klikar, M., Kityk, I. V., Kulwas, D., Mikysek, T., Pytela, O., Bureš, F., *New J. Chem.* **2017**, *41*, 1459–1472.

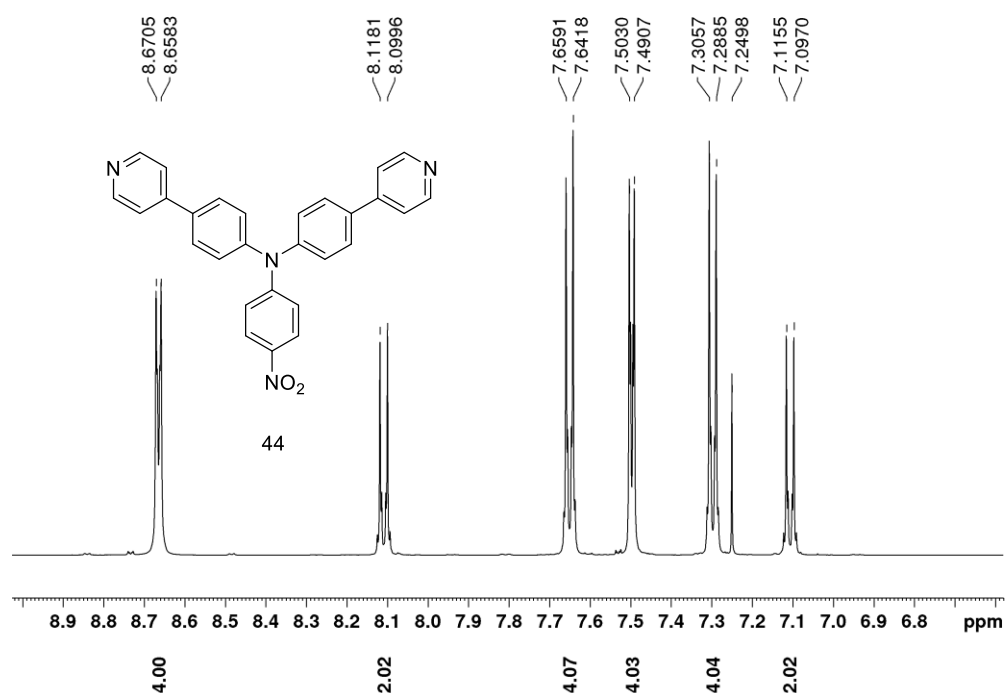
- [12] Zhao, C., Chen, Z., Wang, W., Xiong, P., Li, B., Li, M., Yang, J., Xu, Y., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 11992–11998.
- [13] Bui, T. T., Beouch, L., Sallenave, X., Goubard, F., *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4277–4280.
- [14] Gao, C., Yan, D., *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 183–275.
- [15] Wu, P., Jiang, M., Hu, X., Wang, J., He, G., Shi, Y., Li, Y., Liu, W., Wang, J., *RSC Adv.* **2016**, *6*, 27944–27951.
- [16] Ma, S., Zhang, X., Liu, X., Ghadari, R., Cai, M., Ding, Y., Mateen, M., Dai, S., *J. Energy Chem.* **2021**, *54*, 395–402.
- [17] Wang, H. Y., Chen, G., Xu, X. P., Chen, H., Ji, S. J., *Dye. Pigment.* **2011**, *88*, 358–365.
- [18] Cvejn, D., Michail, E., Seintis, K., Klikar, M., Pytela, O., Mikysek, T., Almonasy, N., Ludwig, M., Giannetas, V., Fakis, M., Bureš, F., *RSC Adv.* **2016**, *6*, 12819–12828.
- [19] Wu, W., Cheng, C., Wu, W., Guo, H., Ji, S., Song, P., Han, K., Zhao, J., Zhang, X., Wu, Y., Du, G., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4683–4696.
- [20] Su, C., Ye, Y., Xu, L., Zhang, C., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 22658–22662.
- [21] Zhang, X., Li, Z. C., Li, K. B., Du, F. S., Li, F. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12200–12201.

Přílohy

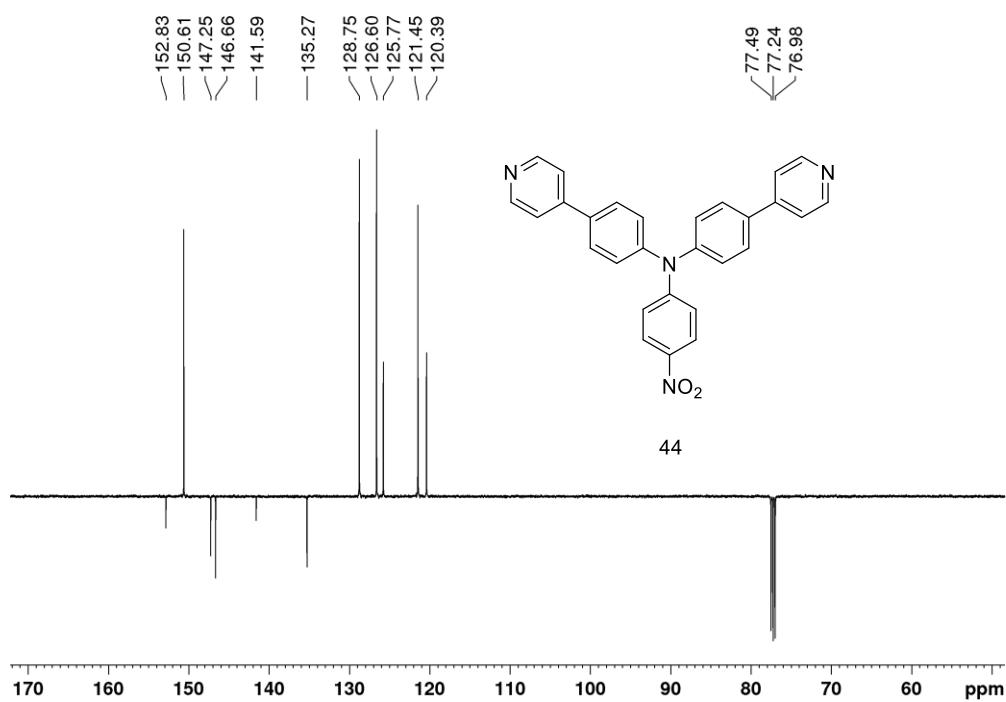
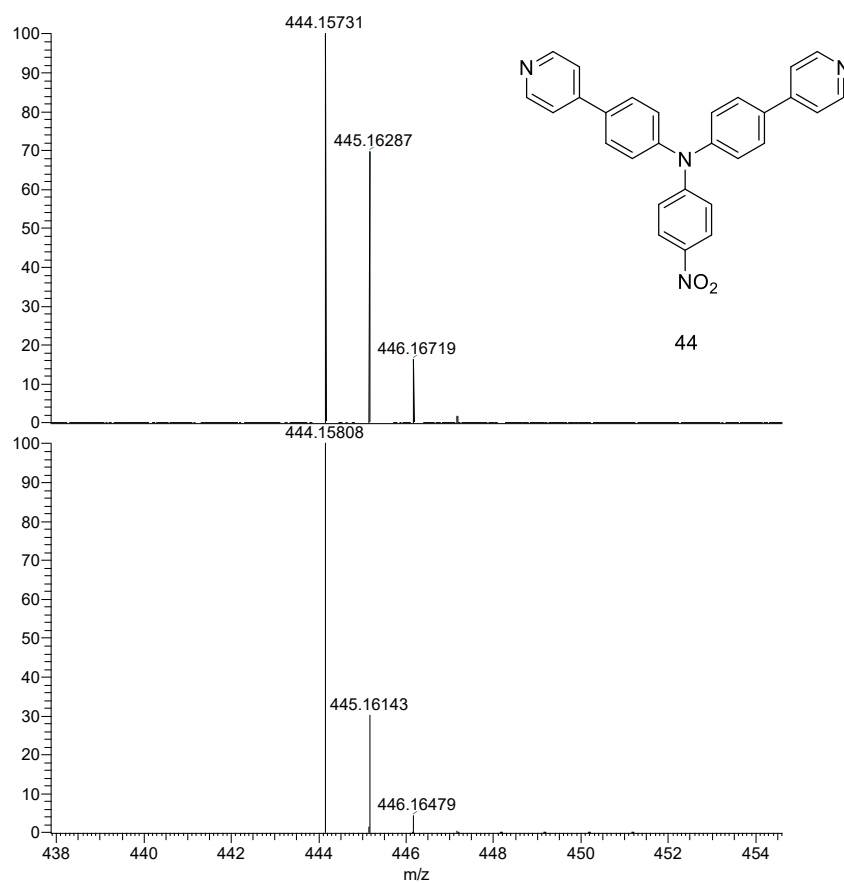
Příloha 1: ¹H NMR sloučeniny 43Příloha 2: ¹³C NMR APT sloučeniny 43

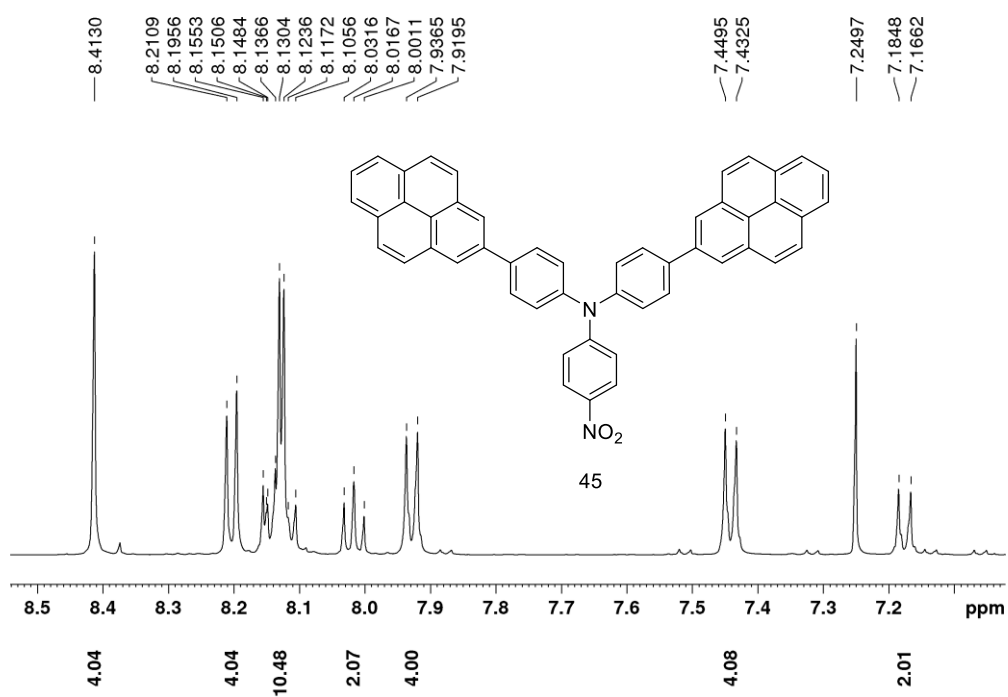
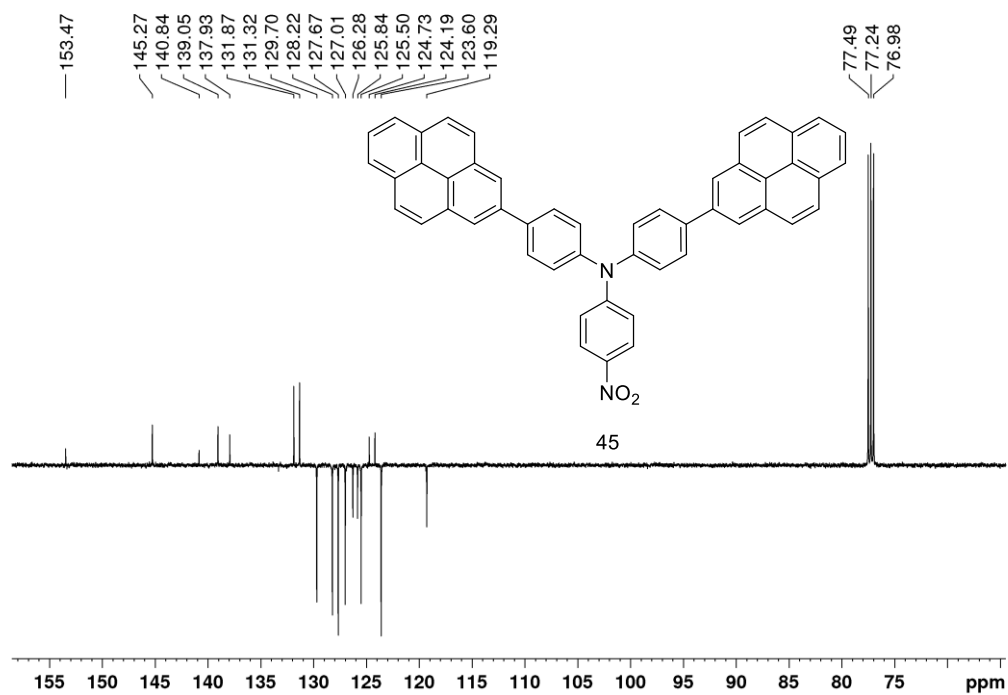


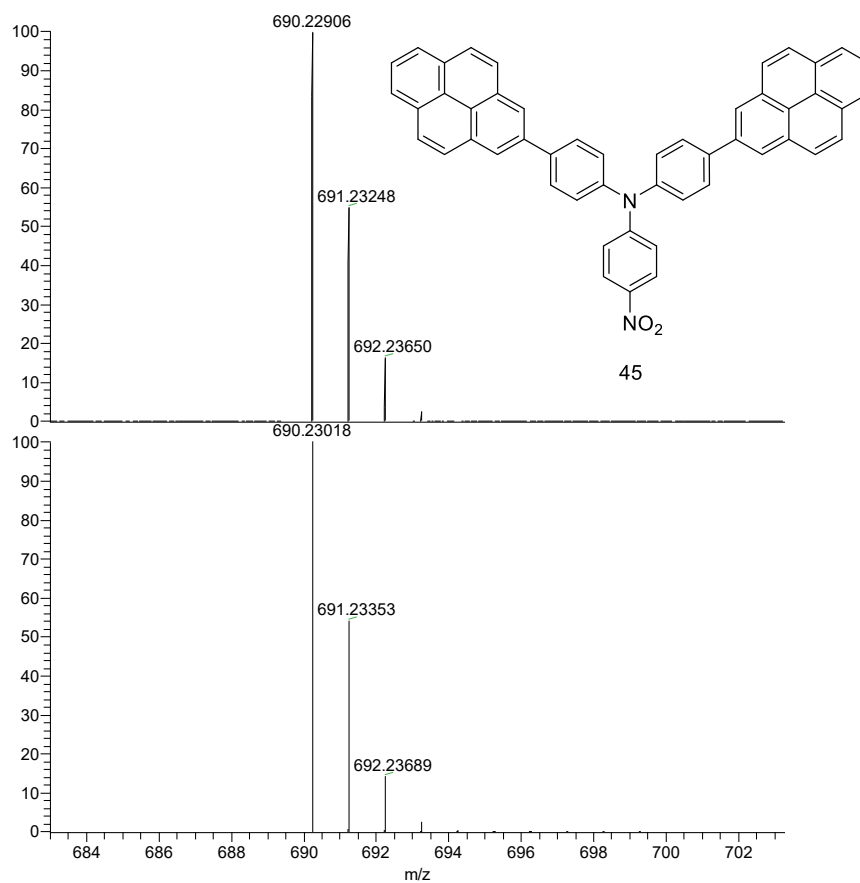
Příloha 3: MALDI MS spektrum prekurzoru **43**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **43**, dolní spektrum je spektrum simulované pro $C_{18}H_{12}Br_2N_2O_2$.



Příloha 4: ¹H NMR sloučeniny **44**

Příloha 5: ^{13}C NMR APT sloučeniny **44**Příloha 6: MALDI MS spektrum sloučeniny **44**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **44**, dolní spektrum je spektrum simulované pro $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$.

Příloha 7: ¹H NMR sloučeniny 45Příloha 8: ¹³C NMR APT sloučeniny 45



Příloha 9: MALDI MS spektrum sloučeniny **45**, vrchní spektrum platí pro syntetizovanou látku **45**, dolní spektrum je spektrum simulované pro C₅₀H₃₀N₂O₂.

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Syntéza tripodálních trifenylaminů s dvěma typy periferních elektron akceptorů
Autor práce	Jakub Štrojsa
Obor	Farmakochemie a medicínální materiály
Rok obhajoby	2021
Vedoucí práce	Ing. Jiří Tydlitát, Ph.D.
Anotace	Byla provedena literární rešerše syntéz, vlastností a využití lineárních, kvadropolárních a tripodálních trifenylaminů s různými typy periferních skupin. V teoretické části bylo pojednáno o strukturním dělení trifenylaminových derivátů, push-pull molekulách a o typech reakcí, kterými se syntetizují deriváty trifenylaminů a jejich prekurzory (Suzukiho-Miyaurův cross-coupling, Sonogashirův cross-coupling, Knoevenagelova kondenzace, Buchwaldova-Hartwigova reakce, Ullmannova reakce atd.). V experimentální části byly popsány syntézy prekurzoru a cílových tripodálních trifenylaminů s dvěma typy periferních elektron akceptorů. Výsledky byly popsány a zhodnoceny. Látky byly charakterizovány řadou analytických metod (bod tání, HR-MALDI-MS spektrometrie, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, UV/Vis spektrometrie ad.).
Klíčová slova	Trifenylamin, Suzuki-Miyaura, cross-coupling, halogenderivát