

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

D-A pentaarylbenzeny s oxazaborinovým akceptorem

Bakalářská práce

University of Pardubice
Faculty of Chemical-Technology

D-A pentaarylbenzenes with an oxazaborine acceptor
Bachelor thesis

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Kateřina Vokálová**
Osobní číslo: **C18049**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **D-A pentaarylbenzeny s oxazaborinovým akceptorem**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. V teoretické části stručně popište princip luminiscence a efektů AIE a TADF.
2. Připravte alespoň jeden pentaarylbenzen substituovaný oxazaborinovým cyklem. Strukturu volte tak, aby na jádře sousedícím s oxazaborinem byla elektrondonorní skupina.
3. Připravené sloučeniny charakterizujte dostupnými metodami.
4. Získané výsledky vyhodnoťte a sepište závěrečnou zprávu.

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

Seznam doporučené literatury:
Veškerá dostupná odborná literatura.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Petr Šimůnek, 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:

Práci s názvem D-A pentaarylbenzeny s oxazaborinovým akceptorem jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena 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 16. 7. 2021

Kateřina Vokálová v.r.

Poděkování

Ráda bych tímto poděkovala panu doc. Ing. Petru Šimůnkovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, trpělivost a ochotu při zpracování mé bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala Bc. Martině Žabenské za velkou pomoc a čas, který s panem doc. Šimůnkem této práci věnovali. Poděkování patří i mé rodině za jejich podporu a dobré rady.

ANOTACE

Teoretická část této bakalářské práce se zabývá popisem luminiscence a AIE a TADF efektů, které jsou důležité pro výrobu účinných OLED. Dále se zabývá také popisem OLED zařízení a luminofory, které jsou v nich využívány. Experimentální část této práce je věnována několikastupňové syntéze pentaarylanilinů s oxazaborinovými akceptory. Byl připraven oxazaborin s pentafenylfenylovým fragmentem a prozkoumány jeho základní vlastnosti.

KLÍČOVÁ SLOVA

AIE, luminiscence, OLED, oxazaboriny, TADF

TITLE

D-A pentaarylbenzenes with an oxazaborine acceptor

ANNOTATION

Theoretical part of this bachelor thesis deals with luminescence and AIE and TADF effects, which are important for manufacturing of efficient OLEDs. Further it also deals with the description of OLED devices and luminophores that are used in them. The experimental part of this thesis is dedicated to multistage syntheses of pentaarylanilines with oxazaborine acceptors. Oxazaborin with a pentaphenylphenyl fragment was prepared and its basic properties were investigated.

KEY WORDS

AIE, luminescence, OLED, oxazaborines, TADF

Obsah

ÚVOD	13
1 TEORETICKÁ ČÁST	14
1.1 Luminiscence	14
1.1.1 Fluorescence a fosforescence.....	14
1.1.2 Stokesův posun	15
1.1.3 Kvantový výtěžek	16
1.2 Agregací způsobené zhášení (ACQ)	16
1.3 Agregací indukovaná emise (AIE).....	17
1.3.1 Mechanismus AIE.....	18
1.3.2 Využití AIEgenů	19
1.4 Termálně aktivovaná zpožděná fluorescence (TADF)	19
1.4.1 Mechanismus TADF.....	20
1.4.2 Struktura TADF emitérů	20
1.5 Agregací-indukovaná zpožděná fluorescence (AIDF).....	22
1.6 OLED	22
1.6.1 Elektroluminiscence.....	24
1.6.2 Struktura OLED	24
1.6.3 TADF luminofory pro OLED	25
1.7 Sloučeniny bóru jako modré TADF luminofory	30
2 CÍLE PRÁCE	34
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
3.1 Charakterizace, rozpouštědla a činidla.....	35
3.2 2,6-Dibrom-4-nitroanilin (II)	37
3.3 2,6-Difenyl-4-nitroanilin (III)	37
3.4 3,5-Difenyl-4-jodnitrobenzen (IV).....	38
3.5 3,4,5-Trifenylnitrobenzen (V).....	39

3.6	3,4,5-Trifenylnilín (VI)	39
3.7	3,4,5-Trifenylnilín-2-jodanilín (VII)	40
3.8	3,4,5-Trifenylnilín-2,6-dijodanilín (VIII).....	41
3.9	2-Brom-3,4,5-trifenylnilín-6-jodanilín (IX)	41
3.10	Tetrafenylnilín (X).....	42
3.11	3,4,5-Trifenylnilín-2-(4-difenylamino)fenylnilín (XI)	43
3.12	Pentafenylnilín (XII).....	44
3.13	2,6-Bis-(4-difenylamino)-3,4,5-trifenylnilín-fenylnilín (XIII)	44
3.14	1-Fenyl-3-(pentafenylamino)but-2-en-1-on (XIV)	45
3.15	6-Fenyl-3-(2,3,4,5-pentafenyl)fenyl-2,2-difluor-4-methyl-1,3,2λ ⁴ -oxazaborin (XV)	46
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	47
4.1	Syntéza meziproductů a cílové sloučeniny	47
4.2	NMR spektroskopie cílové sloučeniny	50
4.3	Elektrochemie	51
4.4	UV-vis spektroskopie.....	53
4.5	AIE vlastnosti.....	53
5	ZÁVĚR	56
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	57

Seznam ilustrací

Obrázek 1 <i>1-Methyl-1,2,3,4,5-pentafenylsilol</i>	13
Obrázek 2 <i>Jablonskiho diagram (Převzato z literatury [7])</i>	15
Obrázek 3 <i>Absorpční (modré) a emisní (červené) spektrum chinin sulfátu a barevné spektrum elektromagnetického záření k porovnání (Převzato z literatury [9][10])</i>	16
Obrázek 4 <i>Roztok perylenu vykazuje od určité koncentrace vody zhášení fluorescence (Převzato z literatury [14])</i>	17
Obrázek 5 <i>Roztok hexafenylsilolu vykazuje od určité koncentrace vody zvýšení fluorescence (Převzato z literatury [14])</i>	17
Obrázek 6 <i>Agregací molekuly dochází k omezení rotace kolem jednoduché vazby (RIR) a vibračního pohybu (RIV) (Převzato z literatury [17])</i>	18
Obrázek 7 <i>Využití materiálů vykazujících agregací indukovanou emisi (Převzato z literatury [18])</i>	19
Obrázek 8 <i>Mechanismus TADF (Převzato z literatury [21])</i>	20
Obrázek 9 <i>Struktury vykazující TADF efekt</i>	21
Obrázek 10 <i>Vývoj OLED (Převzato z literatury [30])</i>	23
Obrázek 11 <i>Schéma vzniku elektroluminiscence (Převzato z literatury [33])</i>	24
Obrázek 12 <i>Struktura OLED (Převzato z literatury [36])</i>	25
Obrázek 13 <i>Vývoj červených TADF luminoforů (Převzato z literatury [29])</i>	26
Obrázek 14 <i>Vývoj zelených TADF luminoforů 1 (Převzato z literatury [29])</i>	27
Obrázek 15 <i>Vývoj zelených luminoforů 2 (Převzato z literatury [29])</i>	28
Obrázek 16 <i>Vývoj modrých luminoforů 1 (Převzato z literatury [29])</i>	29
Obrázek 17 <i>Vývoj modrých luminoforů 2 (Převzato z literatury [29])</i>	30
Obrázek 18 <i>Konfigurace orbitalů trivalentního bóru (Převzato z literatury [24])</i>	31
Obrázek 19 <i>Trivalentní sloučeniny bóru s vysokou EQE</i>	32
Obrázek 20 <i>Oxazaboriny vytvořené Li P. a spolupracovníky roku 2019</i>	33
Obrázek 21 <i>Obecná struktura oxazaborinu</i>	33
Obrázek 22 <i>¹⁹F a ¹¹B NMR spektrum oxazaborinu XV</i>	50
Obrázek 23 <i>Konformace oxazaborinů</i>	51
Obrázek 24 <i>Pentafenyloxazaborin XV</i>	51
Obrázek 25 <i>Cyklický voltamogram oxazaborinu XV měřený v acetonitrilu</i>	52
Obrázek 26 <i>UV-vis spektrum oxazaborinu XV v acetonitrilu, c = 10 μM</i>	53

Obrázek 27 <i>Fluorescenční spektra oxazaborinu XV měřená v acetonitrilu s různým zastoupením vody, $c = 10 \mu\text{M}$</i>	54
Obrázek 28 <i>AIE efekt oxazaborinu XV</i>	55

Seznam schémat

Schéma 1 <i>Syntéza 3,4,5-trifenylanilinu</i>	47
Schéma 2 <i>Příprava monojodderivátu VII a diiodderivátu VIII</i>	48
Schéma 3 <i>Příprava nesymetrických pentaarylanilinů</i>	49
Schéma 4 <i>Syntéza enaminonu a oxazaborinu</i>	50

Seznam tabulek

Tabulka 1 <i>Půlvlnový potenciál oxidované a redukované formy oxazaborinu</i>	52
---	----

Seznam zkratek

ACQ – agregací způsobené zhášení

AIE – agregací indukovaná emise

OLED – organické světlo emitující diody

HOMO – nejvyšší obsazený orbital

LUMO – nejnižší neobsazený orbital

UV/VIS – ultrafialové a viditelné záření

RIM – restrikce intramolekulárního pohybu

RIR – restrikce intramolekulární rotace

RIV – restrikce intramolekulární vibrace

TADF – termálně aktivovaná zpožděná fluorescence

RISC – reverzní mezisystémový přechod

TICT – přenos náboje „zkroucenou“ molekulou

TSCT – přenos náboje prostorem

FWHM – šířka v polovině výšky emisního píku

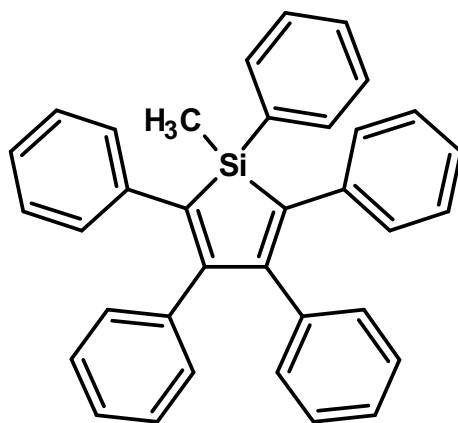
AIDF – agregací indukovaná zpožděná fluorescence

EQE – externí kvantová účinnost

ÚVOD

Luminiscence je jev, který je lidstvu znám celá staletí. Již roku 1565 španělský lékař Nicolás Monardes popsal namodralou opalescenci extraktu ze dřeva mexického stromu *Eysenhardtia polystachya*, který používal k léčení nemocí ledvin. [1] Princip luminiscence byl však odhalen až o více než tři století později. Studené světlo, jak se také někdy luminiscenci říká, vyvolávalo v lidech vždy úžas, ale také respekt, či bázeň. Mezi nejznámější luminiscenčně aktivní látky patří fosfor, po kterém je pojmenována fosforescence a fluorescein, který dostal svůj název po fluorescenci.

Díky znalosti principu luminiscence mají luminiscenčně aktivní látky široké využití. Ať již pro různé analytické metody nebo v optoelektronice. Použití fluoreskujících látek má však svá omezení, a to kvůli jevu zvanému agregací indukované zhášení, ACQ (agregací způsobené zhášení), kvůli čemuž nelze konvenční luminofory využívat v pevné fázi, ale jen v roztoku. V roce 2001 však Tang a spolupracovníci [2] objevili u molekuly 1-methyl-1,2,3,4,5-pentafenylsilolu na **Obrázku 1** přesně opačný jev a nazvali ho agregací indukovaná emise, AIE (agregací indukovaná emise). Tento objev otevírá nové a lepší možnosti pro využití fluorescence např. v OLED displejích, které fungují na principu elektroluminiscence.



Obrázek 1 1-Methyl-1,2,3,4,5-pentafenylsilol

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Luminiscence

Luminiscence je záření, které látka vydává z jiného důvodu, než je zvýšení teploty. Obecně lze říci, že atomy uvolňují kvantum energie ve formě fotonu, když přecházejí z excitovaného stavu zpět na základní hladinu. Příčiny excitace mohou být různé a luminiscenci lze podle nich rozdělit do více kategorií. Pokud excitaci způsobí elektromagnetické záření, jedná se o fotoluminiscenci, a tohoto jevu využívají například zářivky. Chemiluminiscenci způsobují chemické reakce, jako je například pomalá oxidace bílého fosforu a některé živé organismy jsou pak schopné bioluminiscence. [3] Dalšími zajímavými druhy jsou pak mechanoluminiscence, nebo elektroluminiscence, které se věnuji v jedné z kapitol mé práce.

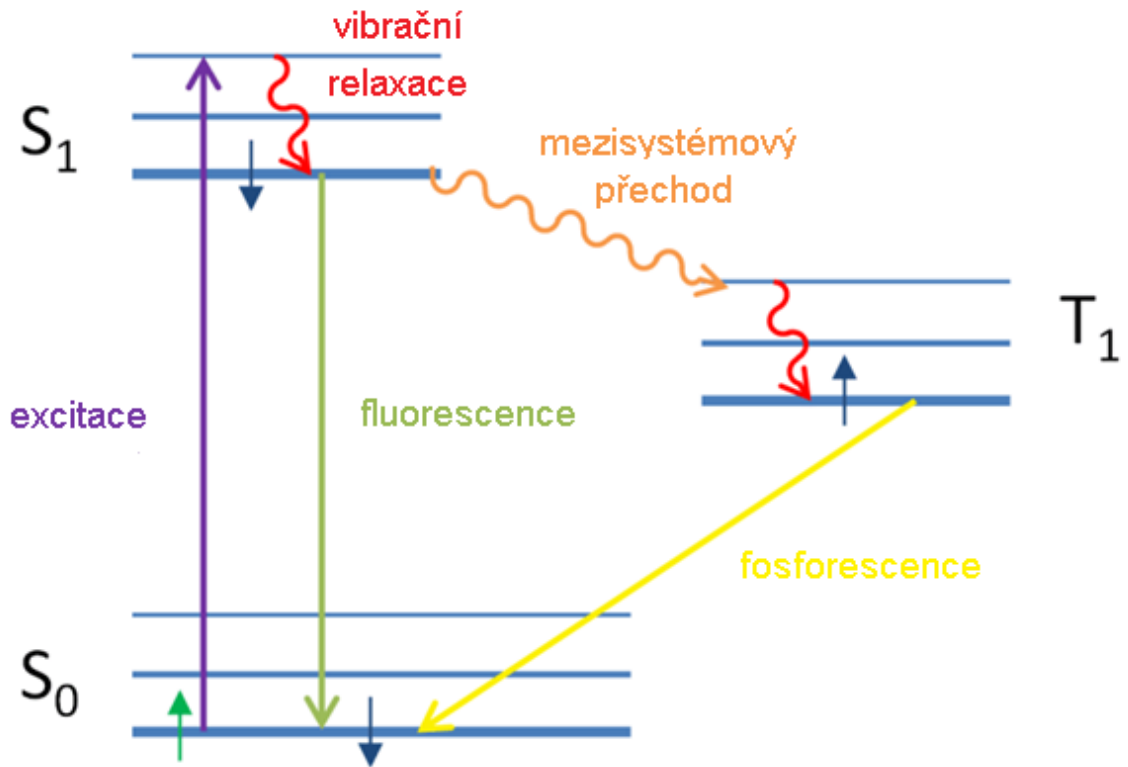
Látky vykazující luminiscenci se obecně nazývají luminofory. Luminiscence se dále dělí na fluorescenci a fosforescenci. Fluorescenční luminofory se pak nazývají fluorofory. Abychom mohli předpokládat, že organická látka bude fotoluminoforem, musí splňovat některé kvality. Prvním předpokladem je, že látka absorbuje UV/VIS záření. Nejlepšími kandidáty z organických látek jsou polyaromatické molekuly s vysoce delokalizovanými π elektrony nebo molekuly obsahující heteroatomy. Lineární planární struktury nebo substituenty napomáhající delokalizaci také podporují fluorescenci. Navázání těžkých atomů pak snižuje účinnost fluorescence a podporuje fosforescenci. [4]

1.1.1 Fluorescence a fosforescence

Fluorescence je druh luminiscenčního záření, které se po odstranění příčiny velmi rychle ztrácí, na rozdíl od fosforescence, která po jistou dobu přetrvává. Oba druhy záření jsou vyvolány dodáním energie do molekuly, čímž dojde k excitaci valenčních elektronů. K emisi záření pak dochází návratem elektronu z excitovaného stavu do základního stavu a vyzářením části energie tohoto přechodu ve formě fotonu.[5]

Princip fluorescence a fosforescence podrobněji popisuje tzv. Jablonskiho diagram na **Obrázku 2**. Elektron na základní singletové hladině S_0 v nejvyšším obsazeném orbitalu (HOMO) přijme energii dodanou elektromagnetickým zářením či dopadajícími elektrony o vysoké energii a přejde tak na vyšší energetickou hladinu, nejčastěji S_1 (LUMO). Doba životnosti tohoto stavu je ovšem velmi malá, řádově $10^{-9} - 10^{-15}$ s. Elektron pak rychle přechází zpět do základního stavu za vyzářením kvanta energie o určité vlnové délce, což se projeví

jako fluorescence. Vlivem mezisystémového přechodu může excitovaný elektron přejít ze singletové hladiny S_1 i do tzv. tripletového stavu T_1 , což je formálně zakázaný, ale metastabilní stav. Přechod z něj zpět na základní hladinu trvá výrazně déle, $10^{-3} - 10^1$ s a může též proběhnout jako zářivý. Tento jev se nazývá fosforescence. [2]



Obrázek 2 Jablonskiho diagram (Převzato z literatury [7])

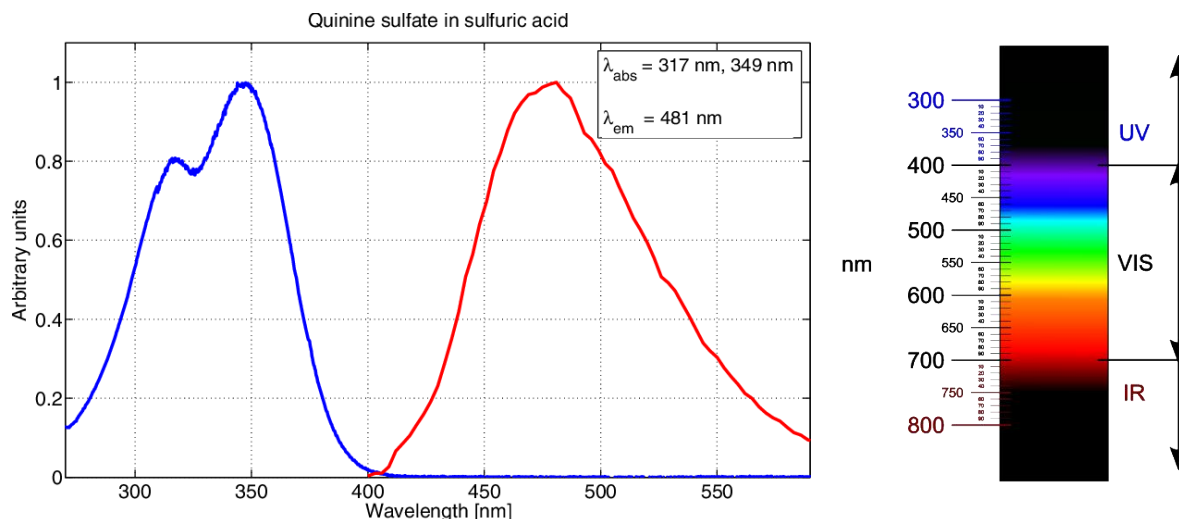
1.1.2 Stokesův posun

Stokesův posun vyjadřuje rozdíl mezi vlnovou délkou maxim emisního a absorpčního spektra fluoroforu.

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

Emitované záření má obvykle menší energii, tedy větší vlnovou délku než záření absorbované. To je patrné i z Jablonskiho diagramu. Jednotlivé singletové i tripletové hladiny totiž mají více vibračních hladin, na které může elektron při excitaci přeskočit. K deexcitaci ovšem vždy dochází ze základní vibrační hladiny excitovaného stavu. Rozdíl energií excitačního a emisního záření tedy zapříčiňuje vibrační relaxace. [8]

Na **Obrázku 3** níže je zobrazeno absorpční (modré) a emisní (červené) spektrum chinin sulfátu, což je známé antimalarikum vykazující fluorescenci. Je patrné, že molekula nejvíce absorbuje světlo vlnové délky 349nm, což spadá do UV oblasti záření, zatímco emisní spektrum má maximum při 481nm, což odpovídá azurově modré barvě. Stokesův posun je tedy 132nm.



Obrázek 3 Absorpční (modré) a emisní (červené) spektrum chinin sulfátu a barevné spektrum elektromagnetického záření k porovnání (Převzato z literatury [9][10])

1.1.3 Kvantový výtěžek

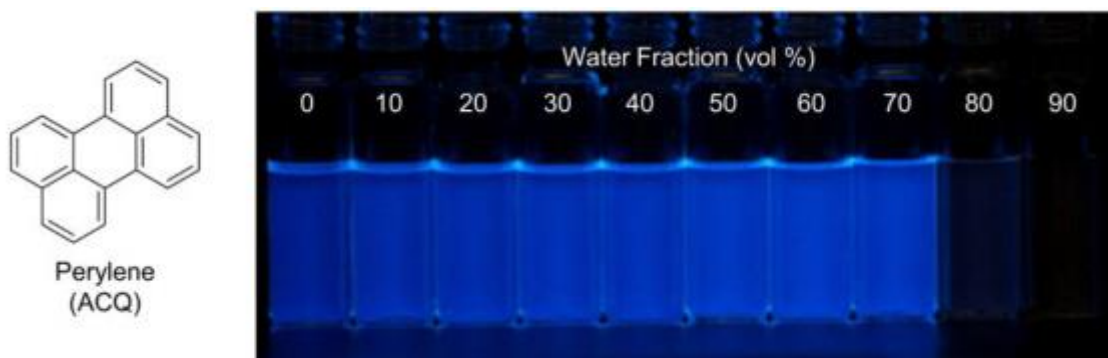
Účinnost fluoroforu vyjadřuje tzv. kvantový výtěžek fluorescence. Ten je dán poměrem fotonů emitovaných ku počtu fotonů absorbovaných a může tedy nabývat hodnot od 0 do 1, což odpovídá účinnosti od 0 % do 100 %. [11]

$$\varphi = \frac{\text{počet emitovaných fotonů}}{\text{počet absorbovaných fotonů}}$$

1.2 Agregací způsobené zhášení (ACQ)

ACQ je běžný jev, který vykazuje většina luminoforů. Dochází při něm k postupnému tlumení fluorescence při blízkém nahromadění více molekul fluoroforu. Například molekuly perylenu vykazují v roztoku s dobrým rozpouštědlem silnou fluorescenci. Jak je patrné z **Obrázku 4** přidáním většího množství vody, ve které je perylen špatně rozpustný, k roztoku dochází k tlumení fluorescence až úplnému zhášení. [12] Důvodem jsou mezimolekulové π - π , nebo také tzv. patrové, interakce, což jsou nekovalentní přitažlivé síly mezi aromatickými jádry, způsobené pravděpodobně mimo jiné rozdílnými elektrostatickými potenciály v molekule. Při excitaci elektronu se energie rozptýlí mezi více molekul a nedojde k zářivé deexcitaci. [13]

Z výše uvedeného tedy vyplývá, že ACQ efekt vykazují obvykle planární aromatické molekuly, které jsou schopny se na sebe dobře vršit.

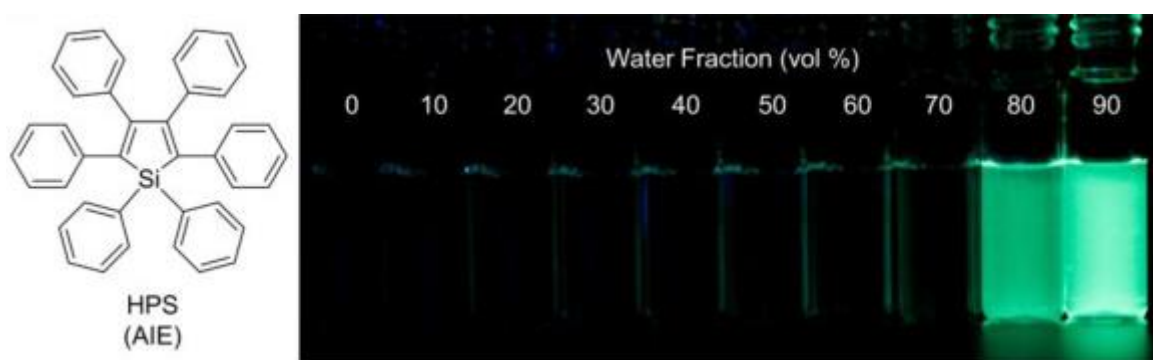


Obrázek 4 Roztok perylenu vykazuje od určité koncentrace vody zhášení fluorescence (Převzato z literatury [14])

ACQ bylo dlouho považováno za jev limitující technologické využití fluorescence. Pro výrobu účinné optoelektroniky, jako je OLED, je totiž zapotřebí luminofor v podobě tenkého pevného filmu. [15] Nové světlo na vyžití fluorescence vrhlo až studium efektu agregací indukované emise (AIE), kterému se v posledních dvaceti letech věnují vědci po celém světě.

1.3 Agregací indukovaná emise (AIE)

Již v 19. století bylo známo, že některé látky mohou vykazovat fluorescenci v jednom rozpouštědle a v jiném ne a že některé soli fluoreskují v pevném stavu, zatímco v roztoku nikoliv. [16] Pojem agregací-indukovaná emise byl poprvé použit v roce 2001 Tangem a spolupracovníky [2] k popsání jevu pozorovanému u roztoku 1-methyl-1,2,3,4,5-pentafenylsilolu v ethanolu. Tento roztok vykazoval při větším přídavku vody zvýšení intenzity fluorescence, protože docházelo k tvorbě agregátů. Podobná molekula, hexafenylsilol, je zobrazena na **Obrázku 5**.

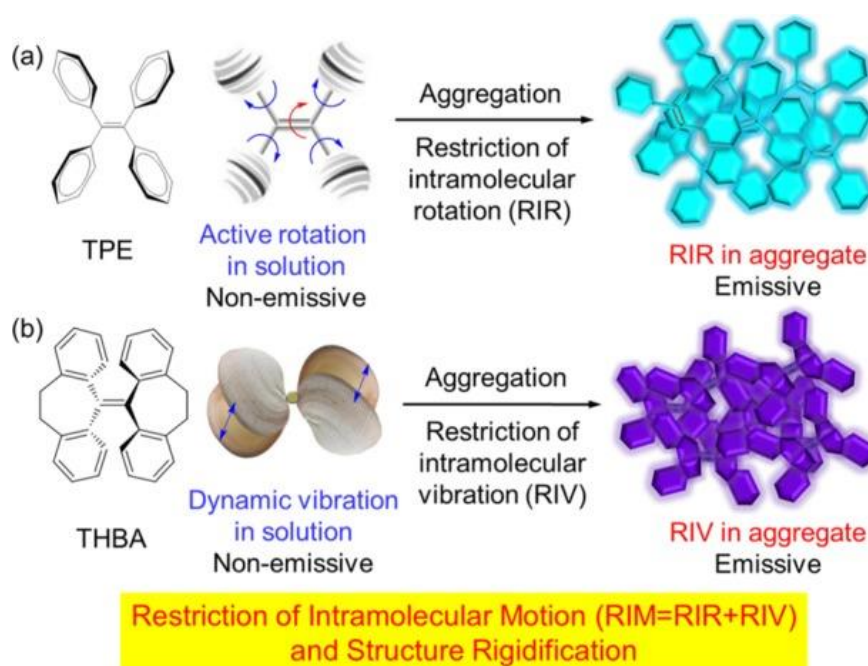


Obrázek 5 Roztok hexafenylsilolu vykazuje od určité koncentrace vody zvýšení fluorescence (Převzato z literatury [14])

AIE tedy popisuje jev, kdy blízkým nahromaděním více molekul dochází ke zvýšení intenzity fluorescence, případně začínají fluoreskovat i látky, které jako jednotlivé molekuly fluorescenci nevykazují. Toto předurčuje AIEgeny, jak se také AIE luminoforům říká, k mnoha praktickým využitím, kde tradiční luminofory selhávají, protože luminiscenční materiály jsou k technologickým aplikacím používány ve formě tenkých filmů nebo v pevném stavu.

1.3.1 Mechanismus AIE

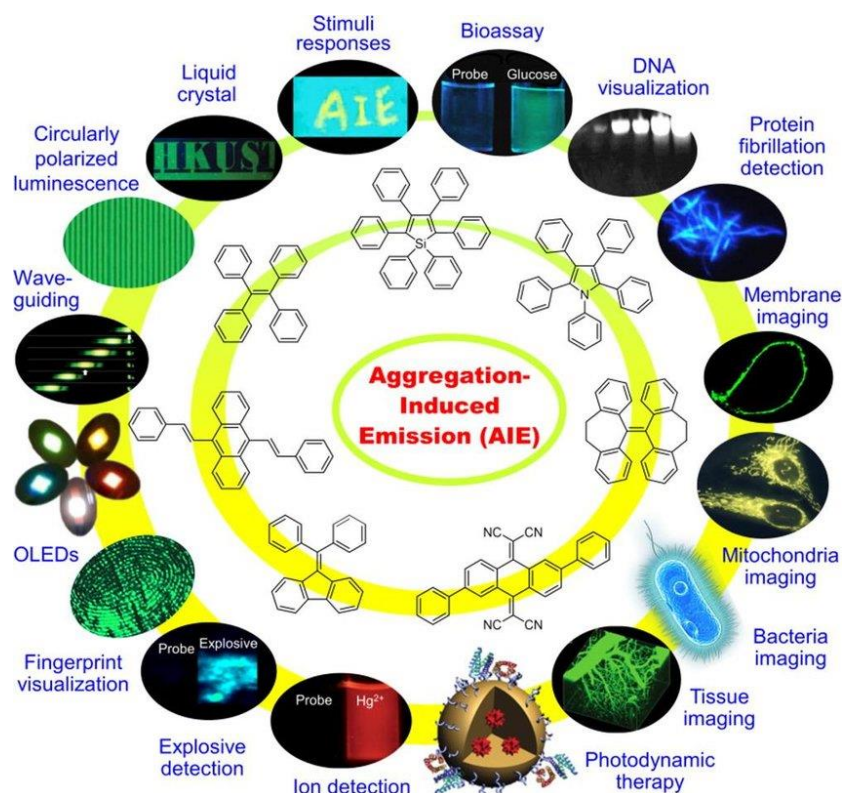
Za hlavní mechanismus vzniku AIE efektu je považováno omezení intramolekulárního pohybu, RIM (restrikce intramolekulárního pohybu). Intramolekulární pohyb, jako je rotace či vibrace, totiž normálně vede k nežádoucímu uvolnění energie ve formě tepla. Například u molekuly tetrafenylethylenu, TFE, mohou fenylové skupiny volně rotovat, protože jsou na ethen připojeny pomocí jednoduché vazby, která to umožňuje. Agregací v rozpouštědle či v pevném stavu dojde k restrikci intramolekulární rotace (RIR), otáčení fenylových skupin je silně omezeno a dochází k uvolnění přebytečné energie radiací. Ne všechny AIEgeny ale mají navázané skupiny schopné rotace. Molekula THBA zobrazená na **Obrázku 6** níže však přesto vykazuje AIE efekt. THBA se skládá ze dvou poměrně flexibilních částí spojených dvojnou vazbou, které jsou schopné se v roztoku ohýbat a vibrovat, čímž uvolňují energii. Agregací opět dojde k restrikci intramolekulární vibrace (RIV) a otevře se tak cesta k zářivému uvolnění energie. [17]



Obrázek 6 Agregací molekuly dochází k omezení rotace kolem jednoduché vazby (RIR) a vibračního pohybu (RIV) (Převzato z literatury [17])

1.3.2 Využití AIEgenů

Využití AIEgenů zahrnuje široké spektrum aplikací, jak je patrné i z **Obrázku 7**. Mnohé AIEgeny jsou tzv. chytré materiály, které na změnu prostředí reagují změnou svých luminiscenčních vlastností. Tyto pak mohou být využívány jako tlakové senzory, k ukládání dat či jako bezpečnostní inkoust. Jako chemické a biologické sondy mohou být AIEgeny využívány jako senzory na přítomnost různých iontů. V biomedicině jsou pak využívány k zobrazování tkání, buněk a bakterií a důležitou roli hrají v optoelektronice, konkrétně v OLED zařízeních, kterým je věnována jedna z kapitol. [15]



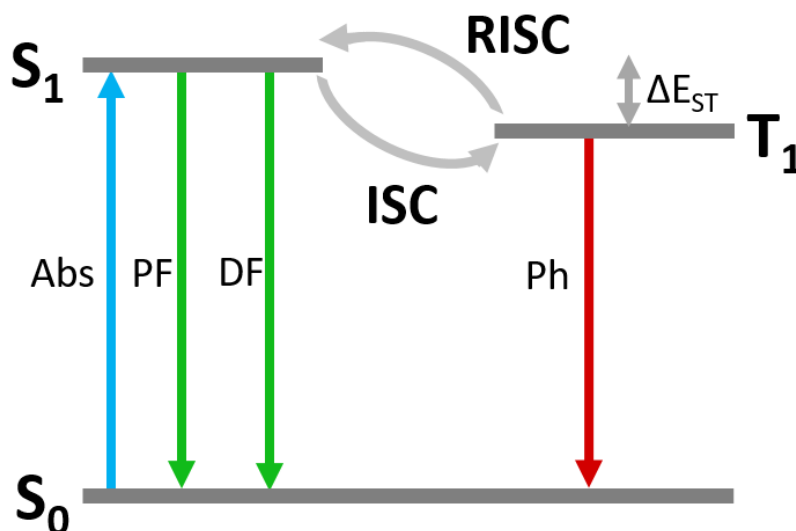
Obrázek 7 Využití materiálů vykazujících agregaci indukovanou emisi (Převzato z literatury [18])

1.4 Termálně aktivovaná zpožděná fluorescence (TADF)

U čistě organické látky, konkrétně molekuly eosinu, byla TADF prvně pozorována v roce 1961 Parkerem a Hatchardem. [19] Od té doby bylo vyvinuto mnoho TADF materiálů, které díky mechanismu vzniku fluorescence vykazují vysokou účinnost.

1.4.1 Mechanismus TADF

Při excitaci elektronů průchodem proudem vznikají dle spinových statistik singletové a tripletové excitony v poměru 1:3, což při běžné fluorescence vede k maximální účinnosti 25 %. TADF pro tvorbu světla využívá jak singletní, tak tripletní excitony. Ty jinak obvykle zanikají vyzářením tepelné energie nebo při nízkých okolních teplotách u konvenčních luminoforů za vzniku fosforescence. TADF má tedy dvě složky, jak je patrné i z **Obrázku 8**. První je okamžitá fluorescence (PF), která probíhá v řádech ns a dochází při ní k přechodu z S_1 na S_0 . Druhou složkou je zpožděná fluorescence (DF) probíhající řádově v μ s. Nejprve dojde díky reverznímu mezisystémovému přechodu (RISC) ke vzniku dalších singletních excitonů z tripletových a ty poté zanikají za vzniku fluorescence. TADF tedy teoreticky může dosahovat 100% účinnosti.[20]



Obrázek 8 Mechanismus TADF (Převzato z literatury [21])

Aby mohlo k RISC dojít, musí být molekule dodána energie. Molekuly vykazující TADF mají malý rozdíl mezi energiemi hladin S_1 a T_1 a k realizaci RISC stačí laboratorní teplota. Proto je zpožděná fluorescence označována jako termálně aktivovaná. Rozdíl mezi energiemi hladin S_1 a T_1 , ΔE_{ST} , je úměrný překryvu HOMO a LUMO. [22]

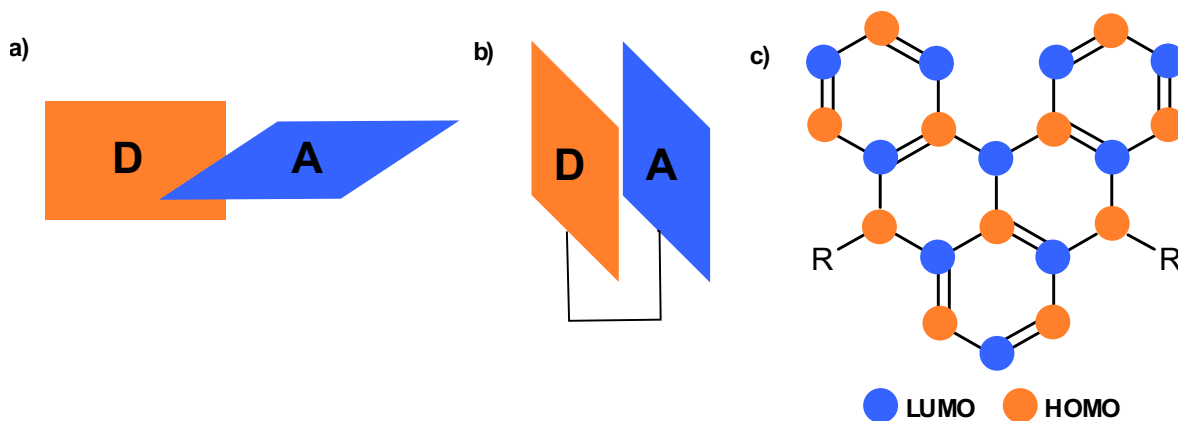
1.4.2 Struktura TADF emitérů

Existují tři strategie přístupu k syntéze TADF emitérů a tím zmenšení překryvu HOMO a LUMO. První z nich je vzájemná neplanární orientace donorní a akceptorní části molekuly, jak je vidět na **Obrázku 9a**). Ta podporuje tzv. TICT (Twisted Intramolecular

Charge Transfer), kdy dochází k omezení až znemožnění konjugace díky „zkroucení“ molekuly a je tak velmi běžnou a úspěšnou strategií pro přípravu TADF emitérů.

Druhou strategií je oddělení donorní a akceptorní části molekuly tzv. spacerem, tedy bez přímé konjugace, kdy dochází k TSCS (Through Space Charge Transfer). Donorní a akceptorní část molekuly ale stále musí být v dostatečné prostorové blízkosti, aby mohlo dojít ke konjugaci π elektronů prostorem, jak je patrné na **Obrázku 9b)**. [22] Separace donorní a akceptorní části, kterou využívají první dvě strategie, vede ke snížení kvantového výtěžku a tím i ke snížení účinnosti. Pro vysoký kvantový výtěžek je totiž nutná plná konjugace mezi donorní a akceptorní částí molekuly. Výše uvedené požadavky si tedy odporují a výsledná molekula musí být kompromisem mezi oběma.

Multirezonanční efekt je třetí možností přístupu k syntéze TADF emitérů. V roce 2016 Hatakeyama a spolupracovníci [23] popsali efekt TADF u molekuly, která se od běžných emitérů tohoto typu velmi liší. Obsahuje bór a atomy dusíku speciálně umístěné v uhlíkovém skeletu. Atom bóru má akceptorní charakter a atomy dusíku donorní. Zvláštností je, že donorní a akceptorní jednotky se samy o sobě nevyskytují v jiných částech molekuly, ale jsou ve vzájemných para polohách vytvořených šestičlenných cyklů. Na rozdíl od prvních dvou strategií tedy vzniká plně konjugovaná aromatická molekula, která je zobrazena na **Obrázku 9c)**. Delokalizací π elektronů je zajištěn vysoký kvantový výtěžek. Lokalizací HOMO a LUMO je zase dosaženo nízké hodnoty ΔE_{ST} , a tedy i TADF efektu. MR-TADF molekuly založené na tomto substrátu také vykazují malou FWHM, což je šířka v polovině výšky emisního píku spektra, která popisuje čistotu barvy. Jejich syntéza je poměrně složitá, přesto jsou některé tyto molekuly jedněmi z nejlepších TADF emitérů, které byly doposud připraveny. [24]



Obrázek 9 Struktury vykazující TADF efekt

1.5 Agregací-indukovaná zpožděná fluorescence (AIDF)

AIE a TADF však mají i nevýhody. Molekuly s AIE efektem vykazují poměrně nízkou účinnost a molekuly s TADF efektem jsou často neschopné emitovat záření v agregovaném stavu. Nejlepším řešením se jeví příprava molekul vykazujících oba tyto efekty a tím zajistit potlačení nežádoucích jevů. Touto kombinací tedy vzniká efekt často nazývaný jako AIDF. Molekuly s AIDF efektem vykazují slabou luminiscenci v roztoku, ale hlavně silnou emisi v agregovaném stavu. Termín AIDF poprvé použil v roce 2016 Yasuda a spolupracovníci [25] k popsání derivátů *o*-karboranu, což je mnohostěnná molekula tvořená atomy bóru, uhlíku a vodíku. Mnoho AIDF emitérů bylo vytvořeno také na bázi benzofenonu, hexaarylbenzenů a další stále přibývají. [26]

Mechanismus AIDF lze popsat tak, že v roztoku je dominantní vnitřní konverze, energie je tedy uvolňována prostřednictvím vibrací a rotací molekuly. V pevném stavu je vnitřní konverze potlačena, tak jako u AIE efektu je energie je uvolňována radiativně a pokud má molekula lokalizované HOMO a LUMO, dochází u ní i k TADF. [12]

AIDF molekuly vynikají svou vysokou účinností a nízkou hodnotou tzv. „roll-off“ efektivity, která popisuje snižování účinnosti emitoru se zvyšujícím se jasem. Na rozdíl od TADF jsou vhodné k výrobě tzv. nedopovaných OLED zařízení. Nedopované OLED totiž na rozdíl od dopovaných v emisivní vrstvě obsahující luminofor nepotřebují další molekuly, které poskytují své nevazebné elektrony ke zvýšení účinnosti. [26]

Spojením AIE a TADF efektů tedy vzniká AIDF, efekt s vysokým potenciálem, který jejich limity překonává.

1.6 OLED

S prvním OLED zařízením přišli van Slyke a Tang již v roce 1987. [27] Před vynálezem OLED existovalo mnoho jiných zobrazovacích technologií, jako jsou již zastaralé CRT a plazmové displeje, ale také stále používané LED a LCD. Využití těchto technologií je narušeno od OLED limitováno vlastnostmi, jako je tloušťka displeje, malý pozorovací úhel, laditelnost barev i nízká účinnost. Hlavními výhodami OLED je nízká spotřeba energie, vysoký jas, čistota barev, nízká hmotnost, velký pozorovací úhel a třeba i flexibilita. [28]

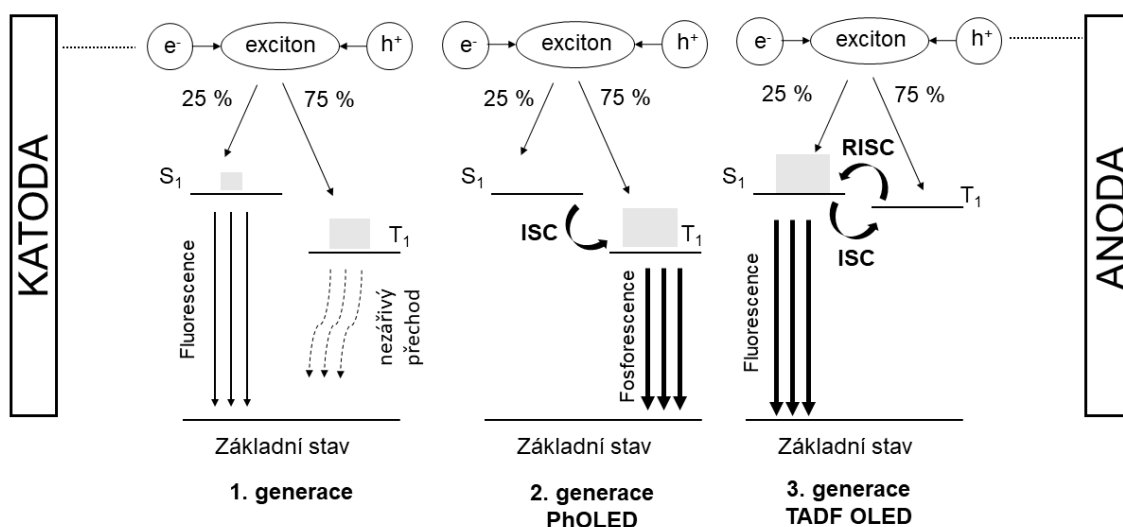
Desetiletí vývoje přinesly několik generací OLED, které se předhánějí v účinnosti. První generace OLED, využívala jako emitéry fluorescenční materiály. Ty ale vykazují relativně

nízkou účinnost, protože fluorescence využívá pouze singletní excitony a přechod z S_1 na S_0 . Průchodem proudem je ovšem generováno pouze 25 % singletních excitonů a EQE (externí kvantová účinnost) těchto zařízení bez dalších modifikací nedosahuje více jak 5 %. Pro komerční využití byla tato generace OLED neuspokojivá a byly tak hledány další možnosti přístupu k výrobě OLED.

Za druhou generaci jsou považovány OLED využívající fosforescenčních emitérů. Ty jsou již díky mezisystémovému přechodu schopny využít 100 % proudem generovaných excitonů. Pro zvýšení výtěžku fosforescence čistě organických emitérů jsou v OLED druhé generace využívány těžké kovy, jako je platina a iridium, které vytváří komplexy. Díky skvělým zobrazovacím vlastnostem jsou dnes fosforescenční OLED velmi rozšířené. Ale ani druhá generace OLED není bez chyb. Využívání těžkých kovů vede k nákladnosti technologie a je omezeno dostupnými zdroji. Stále se také nedaří syntéza kvalitních tmavě modrých emitérů a záporem OLED této generace je i nízká stabilita.

Třetí generace OLED již využívá čistě organické emitéry založené na TADF, které svými vlastnostmi předchozí generace předčí. Nicméně většina TADF emitérů stále ještě vykazuje znatelný „roll-off“ efektivity. Tento problém je řešen tzv. dopantem, který tvoří matici a zlepšuje vlastnosti samotné emisivní vrstvy OLED. [29]

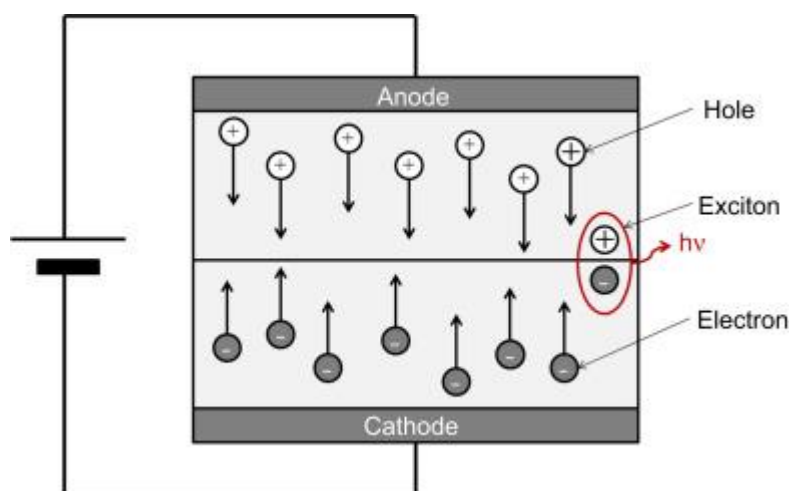
Vývoj OLED popisuje **Obrázek 10**.



Obrázek 10 Vývoj OLED (Převzato z literatury [30])

1.6.1 Elektroluminiscence

Pro fungování OLED jsou třeba organické molekuly, které při průchodu proudu emitují světlo. Tomuto jevu se říká elektroluminiscence a její princip je zobrazen na **Obrázku 11**. Organické látky jsou vodivé díky π vazebným elektronům tvořícím dvojně vazby, jejichž energie je nižší než energie jednoduchých vazeb. Pro lepší pochopení si lze energetické hladiny HOMO a LUMO představit jako valenční, respektive vodivostní pás u typických anorganických polovodičů. Pokud je polovodičová struktura napojena na elektrický proud, katoda generuje elektrony a anoda elektronové díry. Setkáním elektronu a kladné díry vzniká pevný pár, který se nazývá exciton. Tvorbou excitonu a jeho následnou relaxací do základního stavu dochází k uvolnění energie ve formě fotonu. Barva emitovaného záření závisí na použitém materiálu polovodiče, konkrétně na rozdílu energií HOMO a LUMO. Intenzita záření závisí na velikosti procházejícího proudu. [31][32]



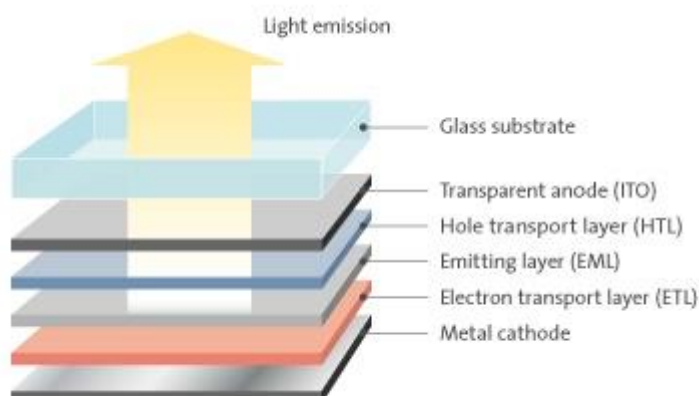
Obrázek 11 Schéma vzniku elektroluminiscence (Převzato z literatury [33])

1.6.2 Struktura OLED

Historicky architektura OLED prošla také poměrně velkým vývojem. Nejstarší OLED obsahovaly pouze jednu vrstvu, tvořenou emitující látkou. Postupně vrstev přibývalo a svými specifickými funkcemi zlepšovaly účinnost a stabilitu OLED. [34]

Strukturní vrstvy OLED jsou patrné na **Obrázku 12**. Jako substrát se používá čiré sklo nebo i plastová či kovová fólie, na které ve výsledku vidíme obraz. Anoda je transparentní a nejčastěji se pro její výrobu používá oxid india a cínu, tzv. ITO. Transportní vrstvy jsou používány pro snížení spotřeby elektrické energie, zabráňují totiž průchodu elektronů a děr bez vzájemné rekombinace. Emitující vrstva je vyrobena z organických molekul či polymerů,

schopných luminiscence o vysoké účinnosti. Kovová katoda je obvykle z Mg, Ag, Li, Al či Ca. [35][28]



Obrázek 12 Struktura OLED (Převzato z literatury [36])

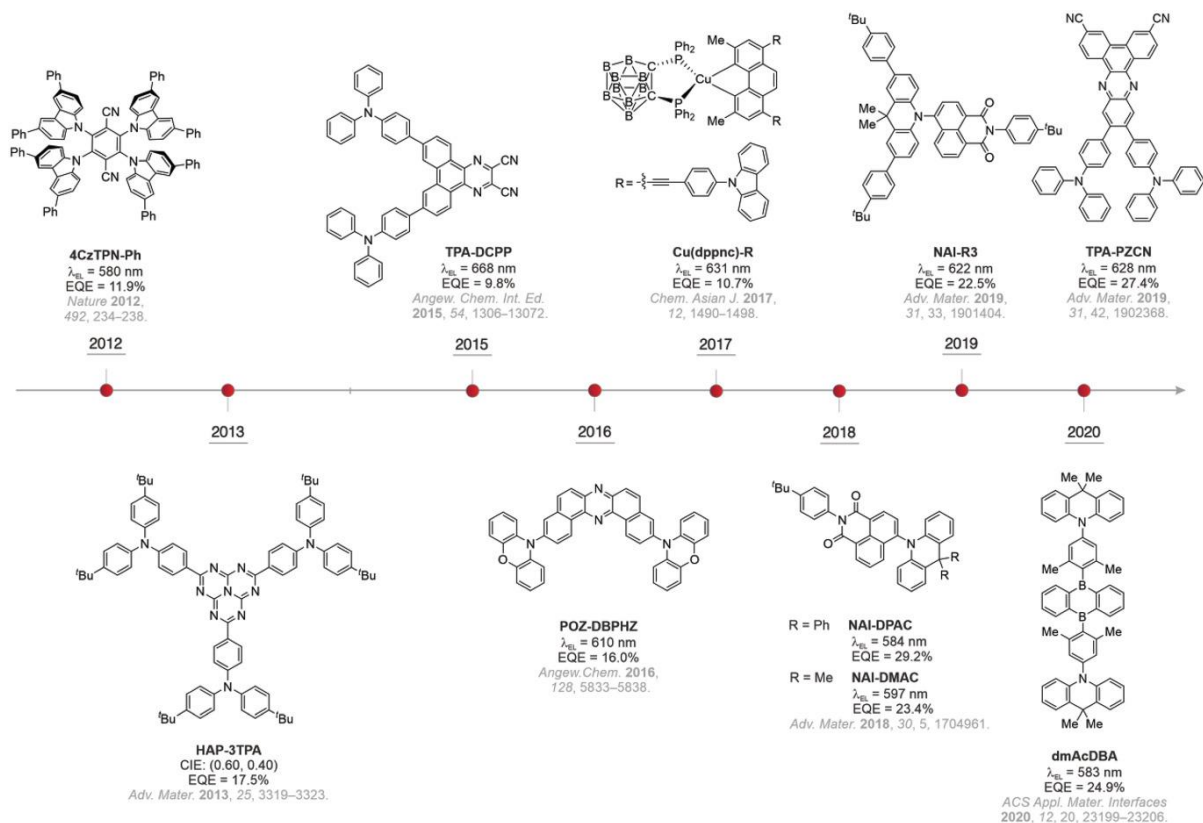
1.6.3 TADF luminofory pro OLED

Pro správné fungování OLED displejů je nutné mít k dispozici účinné luminofory schopné emitovat červené, zelené a modré záření. Pomocí RGB lze na zařízení zobrazit libovolnou barvu. Luminofor využívaný v OLED musí splňovat širokou škálu požadavků, jako je vysoká EQE, nízký „roll-off“ efektivity, čistota barvy nebo dlouhá životnost. Těchto vlastností lze dosáhnout správnou strategií syntézy se zaměřením na vysoký kvantový výtěžek luminiscence, správný rozdíl energií HOMO a LUMO, malý ΔE_{ST} a rychlý RISC.

1.6.3.1 Červené luminofory

První oranžovočervený luminofor pro OLED třetí generace, 4CzTPN-Ph, popsal Adachi a spolupracovníci v roce 2012 s EQE 11,9 %. [20]

Jeden z prvních tmavě červených luminoforů pak uvedl Wang a spolupracovníci v roce 2015. Molekula TPA-DCPP, zobrazená na **Obrázku 13**, na bázi fenanthrenu dosáhla EQE 9,8 %. [37]

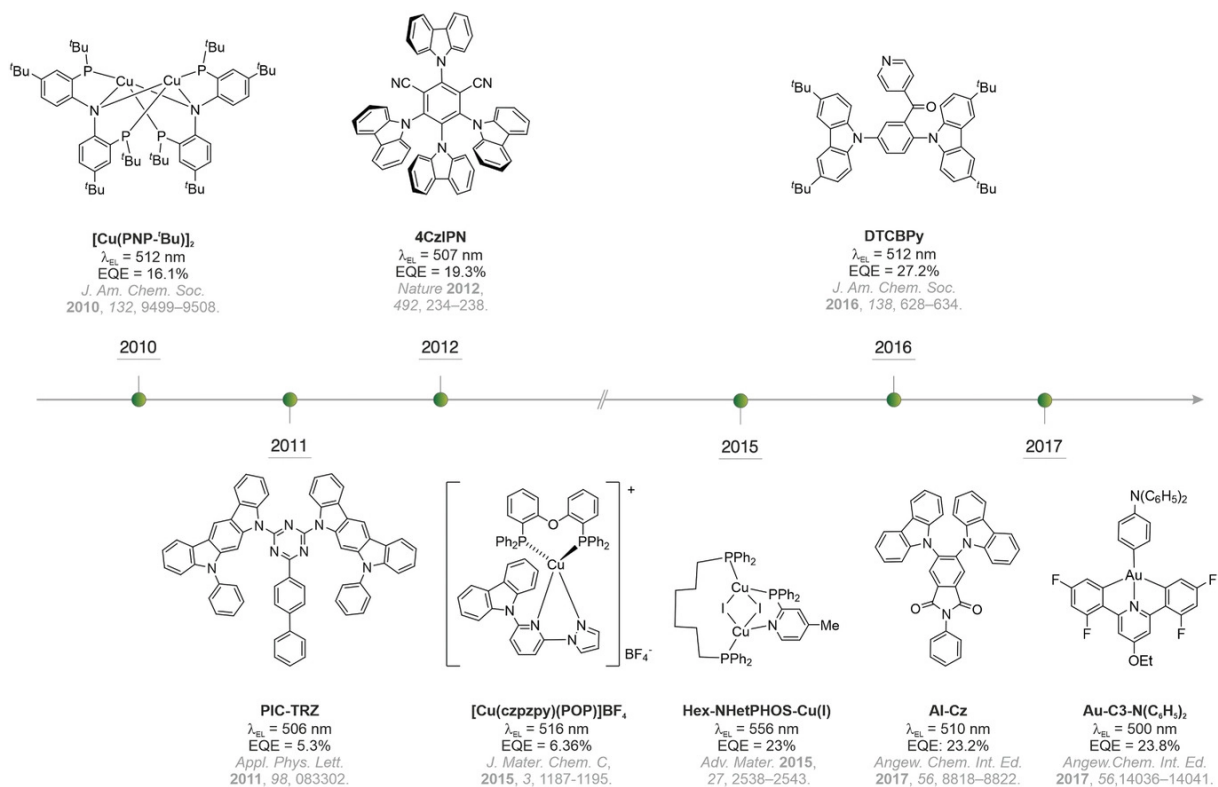


Obrázek 13 Vývoj červených TADF luminoforů (Převzato z literatury [29])

Je patrné, že čistě organické oranžovo-červené luminofory OLED třetí generace začaly v roce 2012 s maximálním EQE 11,9 % a vyvinuly se tak, že v roce 2019 dosáhly rekordně vysokých EQE téměř 30 % u tmavě červených luminoforů.

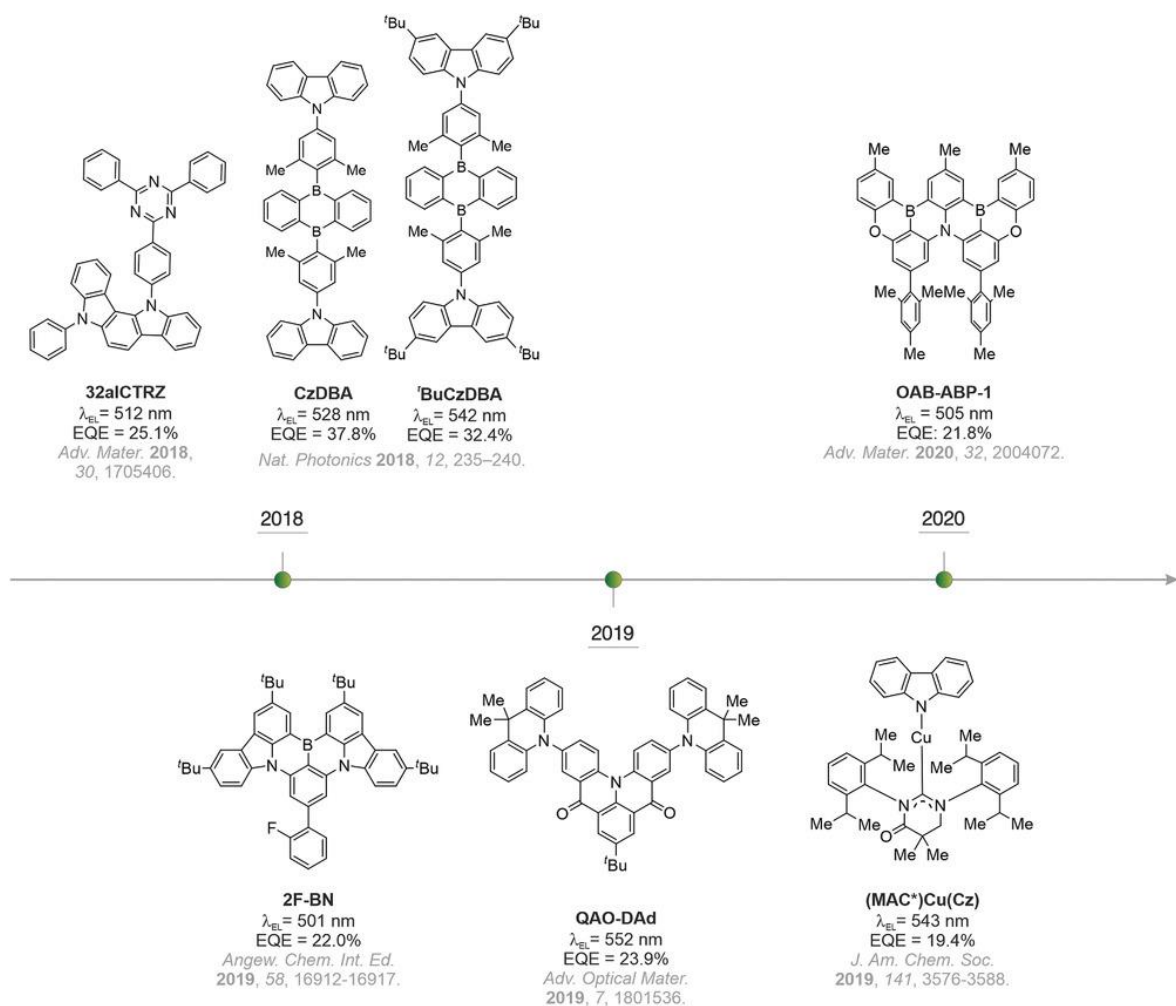
1.6.3.2 Zelené luminofory

V roce 2011 Adachi a spolupracovníci představili první OLED využívající čistě organické molekuly TADF jako emitéru. Molekula PIC-TRZ, jak je znázorněna na **Obrázku 14** níže, v OLED zařízení vykazovala EQE 5,3 %, což je hodnota blížíící se teoretickému limitu konvenčních fluorescenčních materiálů využívaných v první generaci OLED. [38] O rok později se Adachiho skupině podařilo syntetizovat řadu TADF luminoforů odvozených od karbazolyl dikyanobenzenů s více karbazolylovými jednotkami jako donorními skupinami a benzonitrily jako akceptorovými skupinami. Jedna z těchto molekul, luminofor 4CzIPN, vykazuje vynikající EQE 19,3 %. [20]



Obrázek 14 Vývoj zelených TADF luminoforů 1 (Převzato z literatury [29])

V roce 2018 provedli Duan a spolupracovníci studie na několika molekulách TADF odvozených od izomerů indolokarbazolu, jak ukazuje **Obrázek 15**. Luminofor 32aICTRZ vykazoval vynikající vlastnosti s EQE 25,1 %. [39] Ve stejném roce Cheng a spolupracovníci uvedli dva podlouhlé luminofory, CzDBA a *t*BuCzDBA typu D–A–D nesoucí 9,10-dihydro-9,10-diboraanthracenové a karbazolové skupiny, jak je znázorněno na **Obrázku 15**. Tyto molekuly vykazují velmi malou ΔE_{ST} v kombinaci s vynikajícím kvantovým výtěžkem. Použitím CzDBA jako emitéru bylo dokonce dosaženo zelené OLED s rekordně vysokým EQE 37,8 %.[40]

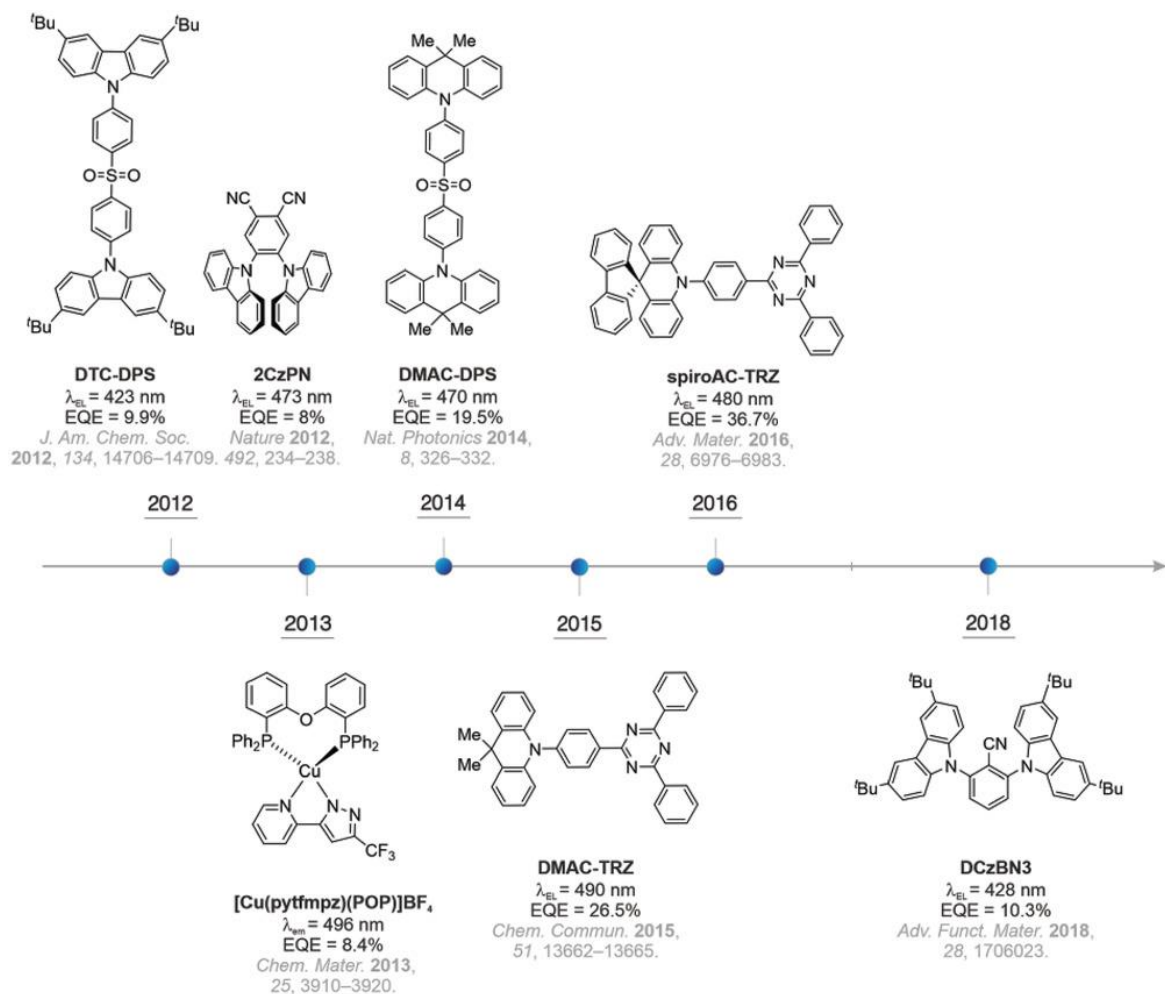


Obrázek 15 Vývoj zelených luminoforů 2 (Převzato z literatury [29])

1.6.3.3 Modré luminofory

V roce 2012 Adachi a spolupracovníci zveřejnili úplně první třídu tmavomodrých organických luminoforů TADF, DTC-DPS, jak je znázorněno na **Obrázku 16**. Zařízení OLED vybavené DTC-DPS mělo EQE 9,9 %. [41]

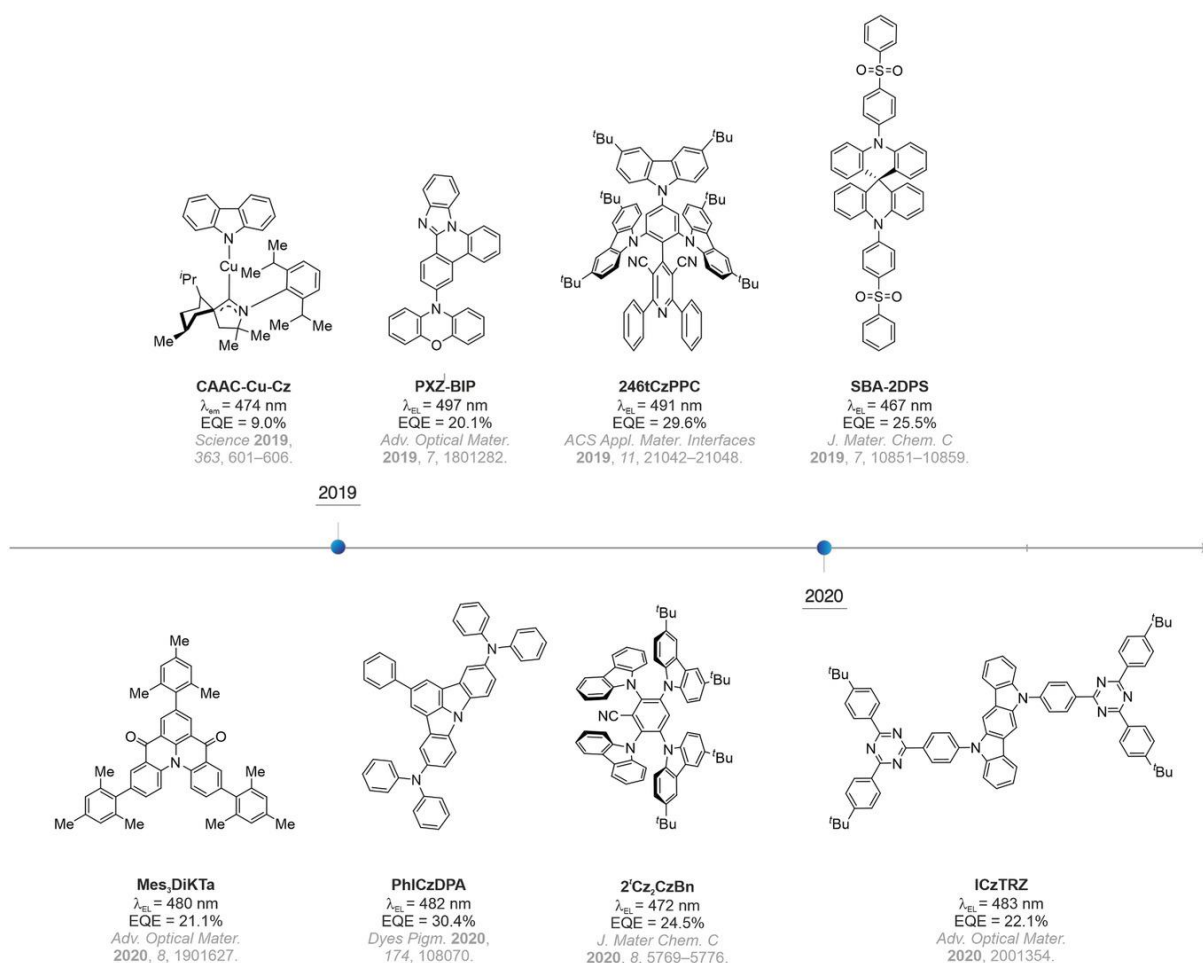
Od té doby vývoj modrých zářičů TADF rychle postupoval. V roce 2015 Wu a spolupracovníci zveřejnili nový modrý luminofor DMAC-TRZ, jak je znázorněno na **Obrázku 16**, který se řadil k jednomu z nejlepších modrých luminoforů té doby, protože vykazoval EQE 26,5 %. [42] Wu a spolupracovníci v roce 2016 uvedli také strukturně podobnou molekulu jako DMAC-TRZ, spiroAC-TRZ. Zařízení OLED obsahující spiroAC-TRZ fungovalo s EQE 36,7 %. S takto vysokou EQE lze OLED vybavený tímto luminoforem považovat za nejlepší modrý emitér TADF do roku 2017. [43]



Obrázek 16 Vývoj modrých luminoforů 1 (Převzato z literatury [29])

V roce 2019 uvedli Cheng a spolupracovníci nebesky modrý luminofor TADF 246 tCzPPC, jak je znázorněno na **Obrázku 17**, který v zařízení fungoval s EQE 29,6 %. [44]

V roce 2020 Tang a spolupracovníci ohlásili řadu luminoforů TADF založených na derivátech benzonitrilu. [45] Tyto molekuly nesou jak 3,6-di-*tert*-butylkarbazol, tak karbazol jako donorové skupiny a liší se uspořádáním donorních substituentů. Zařízení OLED s 2tCZ2CzBn fungovalo s EQE 24,5 %. Lee a spolupracovníci však dosáhli ještě vyššího EQE 30,4 % v OLED využívající luminofor PhICzDPA, který je znázorněn na **Obrázku 17**. [46]



Obrázek 17 Vývoj modrých luminoforů 2 (Převzato z literatury [29])

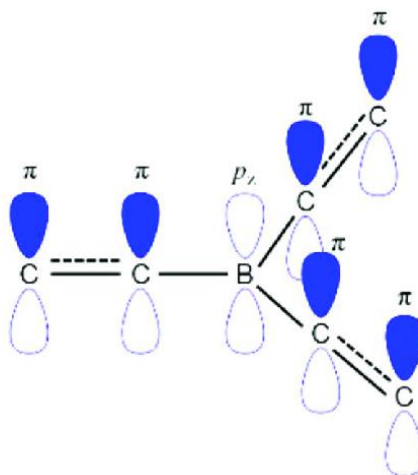
Červené a zelené luminofory dnes splňují nezbytné parametry, co se týká účinnosti a životnosti. Nikoliv však modré luminofory, které stále trpí hlavně krátkou životností a jsou tedy předmětem intenzivního výzkumu. Jako perspektivní TADF modré emitéry se zdají být sloučeniny bóru, kterým je věnována další kapitola.

1.7 Sloučeniny bóru jako modré TADF luminofory

Sloučeniny bóru přitáhly v posledních několika letech pozornost vědců po celém světě díky skvělým fotofyzikálním a elektrochemickým vlastnostem. Jejich využití je řada a některými z nich jsou například úschova vodíku, aplikace jako elektrolyty v bateriích či nám známé OLED. Emitéry na bázi bóru jsou schopné poskytnout vysoké kvantové výtěžky, dlouhou životnost, emisi v pevném stavu, ale i fotostabilitu a díky jejich povaze slabých akceptorů vykazují hlavně emisi modrého světla. [47]

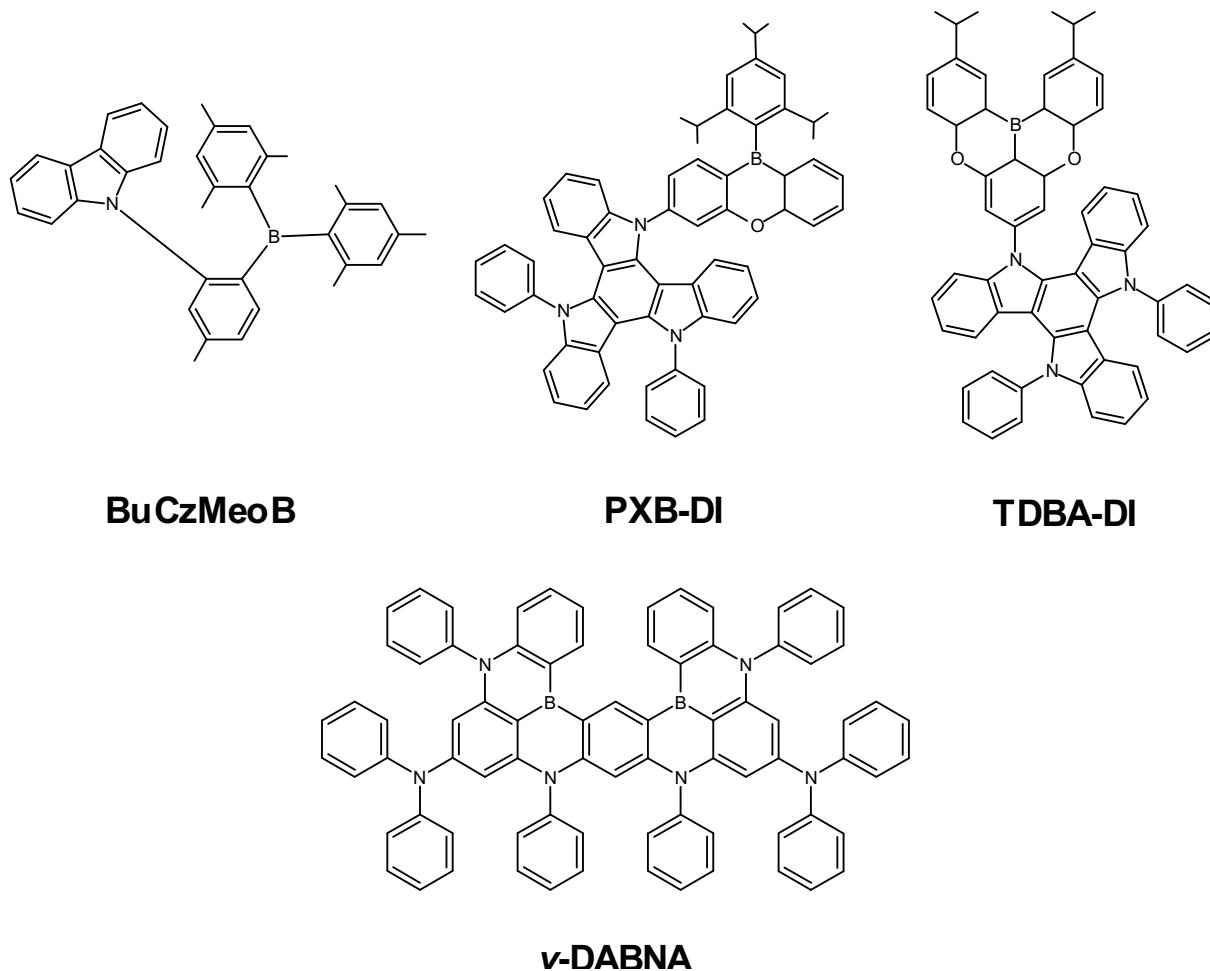
Fluorescenční sloučeniny bóru můžeme rozdělit na trivalentní a tetravalentní. Ty se svými vlastnostmi poměrně liší. Trivalentní atom bóru má vakantní orbital p, který může přijmout dva

elektrony a má tedy elektrofilní charakter. Díky vakantnímu orbitalu může také dojít ke konjugaci s organickými π vazbami, jak je patrné na **Obrázku 18**. Hybridizace sp^2 zase způsobuje planaritu a neohebnost molekuly, což vede ke snížení ztrát energie molekuly neradiativní cestou, a tedy ke zvýšení kvantového výtěžku luminiscence. Prázdný p orbital ale také vede k nestabilitě sloučeniny, která je tak citlivá k okolnímu prostředí. Řešením tohoto problému může být sterické chránění molekuly objemnými skupinami, které zabraňují hydrolýze. [24]



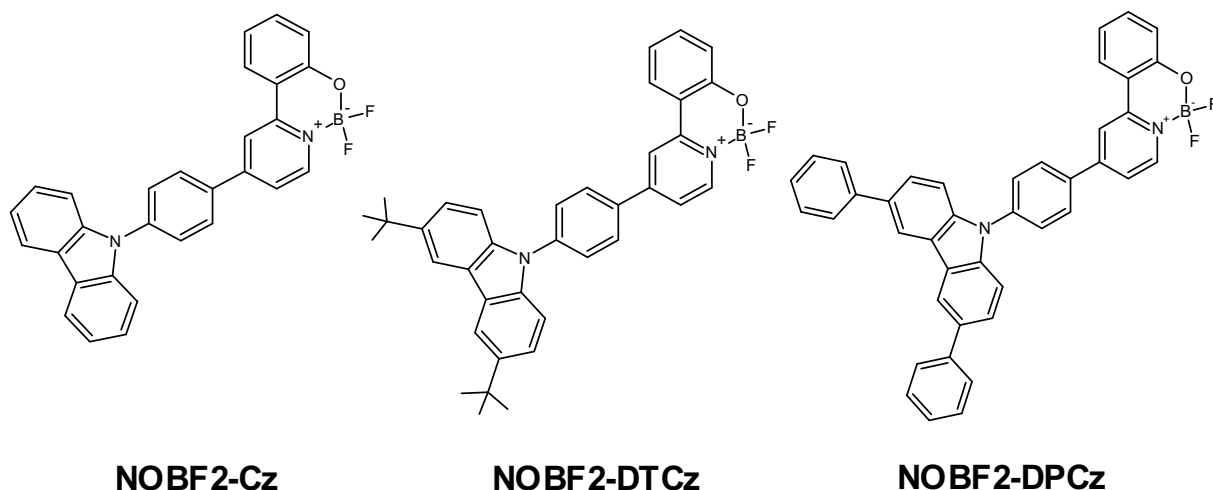
Obrázek 18 Konfigurace orbitalů trivalentního bóru (Převzato z literatury [24])

Trivalentní sloučeniny bóru můžeme dále rozdělit dle stupně zesíťování akceptorní části molekuly nesoucí bór, na nezesíťované, částečně zesíťované a plně zesíťované. Bylo zjištěno, že plným zesíťováním molekula získává lepší vlastnosti a zatím nejlepší připravený tmavě modrý TADF emitér TDBA-DI s EQE 38,15 % [48] také spadá do této kategorie. Příkladem vysoce účinného nezesíťovaného TADF emitéru pak může být BuCzMeoB s EQE 32,8 % [49] a částečně zesíťovaná molekula PXB-DI s EQE až 37,4 % [50]. Plně zesíťovaná je i molekula ν -DABNA, která vykazuje efekt multirezonance a EQE až 34,4 % [51]. Zmíněné molekuly jsou zobrazeny na **Obrázku 19** níže.



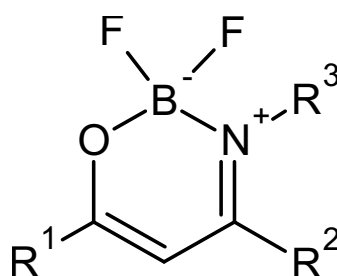
Obrázek 19 Trivalentní sloučeniny bóru s vysokou EQE

Tetravalentní sloučeniny bóru využívají prázdný p orbital k vytvoření koordinační vazby, díky čemuž je molekula stabilnější na vzduchu. Tvorba chelátů má pak za následek zvýšení rigidity molekuly, a tedy i zvýšení kvantového výtěžku luminiscence. V roce 2019 Li P. a spolupracovníci [52] popsali nové struktury tetrakoordinovaného bóru v O-B-N heterocyklu s BF_2 akceptorem a s různými donorními skupinami. Vytvořené molekuly sice vykazovaly TADF efekt, ale stále nedosahovaly EQE vyšší než 15,8 %. Jsou zobrazeny na **Obrázku 20** níže.



***Obrázek 20** Oxazaboriny vytvořené Li P. a spolupracovníky roku 2019*

Tyto molekuly, tzv. oxazaboriny nebo také boron ketoimináty jsou ale jinak stabilní a efektivní TADF emitéry schopné AIE a jejich obecná struktura je patrná na **Obrázku 21** níže. Záměnou substituentů R^1 - R^3 lze upravovat jejich vlastnosti a snad dosáhnout i lepších kvalit, než mají dnes.



***Obrázek 21** Obecná struktura oxazaborinu*

Obecně jsou tedy organické sloučeniny bóru považovány díky svým vlastnostem za velmi slibné a perspektivní materiály pro OLED, a proto je na ně zaměřena i experimentální část této práce.

2 CÍLE PRÁCE

Z teoretické části vyplývá že AIE je významným jevem nejen z hlediska základního výzkumu ale i aplikace. Jednou z platforem, u nichž lze předpokládat AIE vlastnosti jsou polyarylaromáty. Sterické nároky takových molekul však vedou ke snížené až znemožněné delokalizaci elektronů a tím i poklesu kvantového výtěžku. Jedním z možných řešení je TSCT (Through-Space Charge Transfer), neboli přenos náboje přes prostor. Pokud jsou sousední jádra v takové struktuře substituována donorní a akceptorní skupinou, může dojít k jejich komunikaci a tím i ke zlepšení luminiscenčních vlastností. Cílem této práce je připravit polyarylbenzen, kde jedním ze substituentů je oxazaborin, který má akceptorní schopnosti. Celá struktura cílové molekuly by měla být navržena tak, aby v sousedství oxazaborinu bylo benzenové jádro substituované donorem, což by sloučenině mohlo poskytnout TSCT schopnosti. Oxazaborin navíc samotný má potenciál vykazovat AIE.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Charakterizace, rozpouštědla a činidla

NMR spektra byla měřena při laboratorní teplotě na přístrojích Bruker AVANCE III s frekvencí 400,13 MHz (^1H), 376,5 MHz (^{19}F), 128,4 MHz (^{11}B) a 100,6 MHz (^{13}C) a Bruker Ascend™ s frekvencí 500,13 MHz (^1H), 160,5 MHz (^{11}B) a 125,8 MHz (^{13}C). NMR spektra byla měřena v deuteriochloroformu (CDCl_3) a hexadeuteriodimethylsulfoxidu (DMSO-d_6). ^1H NMR spektra byla kalibrována v CDCl_3 na interní tetramethylsilan ($\delta = 0,00$) a v DMSO-d_6 na středový signál multipletu rozpouštědla ($\delta = 2,50$). Uhlíkové chemické posuny byly kalibrovány ke středovému signálu multipletu rozpouštědla $\delta = 77,00$ (CDCl_3). Uhlíková NMR spektra byla měřena standardním způsobem s širokopásmovým dekaplinkem protonů. Fluorová NMR spektra byla měřena se širokopásmovým dekaplinkem protonů a kalibrované na α, α, α -trifluortoluen jako sekundární standard ($\delta = -63,9$). Bórová spektra byla kalibrována na trimethoxyboran ($\delta = 18,1$). Tvar signálů je vyjádřen zkratkami, a sice s (singlet), d (dublet), t (triplet), q (kvartet), sp (septet), sx (sextet), kv (kvintet), dd (dublet dubletů), brs (broadened = rozšířený, singlet), m (multiplet).

Body tání byly stanoveny na Koflerově bloku a nebyly korigovány.

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

HRMS spektra byla měřena metodou „dried droplet“ na přístroji MALDI LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Jako matrice byly použity 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (pozitivní mód). Spektra byla měřena v normálním hmotnostním rozsahu (m/z 50–2 000) s rozlišením 100 000 při $m/z = 400$.

Absorpční UV/VIS spektra byla měřena na spektrofotometru Hewlett-Packard 8453. Fluorescenční spektra byla měřena na fluorescenčním a absorpčním spektrometru Duetta™ HORIBA.

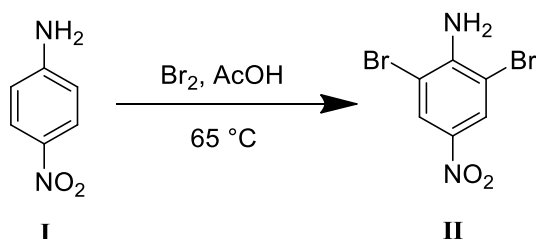
Pro elektrochemická měření v nevodném prostředí byl použit roztok acetonitrilu obsahující 0,1M tetrabutylamonium hexafluorofosfát (Bu_4NPF_6) (od Sigma-Aldrich), který posloužil jako základní elektrolyt. Všechna voltametrická měření byla prováděna v elektrochemické cele s tří-elektrodovým systémem, kde jako pracovní byla použita elektroda ze skelného uhlíku

o průměru 3 mm (Metrohm Autolab B.V.), dále nasycená kalomelová elektroda s můstkem jako referenční elektroda, a pomocná elektroda, která byla tvořena platinovým plíškem. Jako měřicí techniky byly použity cyklická voltametrie a voltametrie s rotační diskovou elektrodou. Všechna měření byla prováděna na přístroji PGSTAT 128 N (AUTOLAB, Metrohm Autolab B.V., Utrecht, Nizozemí) ovládaném pomocí softwaru NOVA 1.11

Použitá rozpouštědla a činidla byla komerční a dále neupravovaná.

3.2 2,6-Dibrom-4-nitroanilin (II)

Postup pro přípravu sloučeniny **II** byl převzat z literatury [53].



Do 2,5 l baňky opatřené přikapávací nálevkou bylo předloženo 50 g 4-nitroanilinu **I** (360 mmol), který byl suspendován ve 450 ml ledové AcOH. Směs byla zahřívána na 65 °C po dobu 45 minut. S pomocí přikapávací nálevky byl do reakční směsi po kapkách přidán roztok 38 ml Br₂ (740 mmol) ve 270 ml AcOH. Po přidání veškerého roztoku bromu byla reakční směs míchána a zahřívána na 65 °C 1 hodinu. Poté byla směs ochlazena vodou na laboratorní teplotu a nalita na směs voda/led (1,5 l). Vyloučená sraženina byla odsána na Büchnerově nálevce, filtrační koláč byl promyt vodou a sušen na vzduchu.

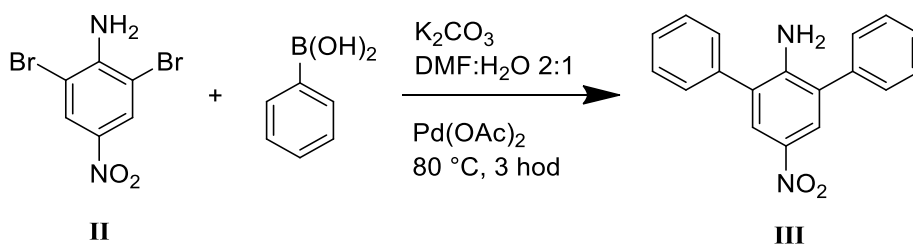
Bylo získáno 101 g 2,6-dibrom-4-nitroanilinu (**II**) (94 %).

Bod tání: 214–215 °C. (lit. 208 °C [54])

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 8,29 (s, 2H); 6,81 (brs, 2H) ppm.

Data jsou ve shodě s literaturou [55].

3.3 2,6-Difenyl-4-nitroanilin (III)



K syntéze byl použit postup podle [53]. Do 500 ml baňky se zpětným chladičem bylo naváženo 8,88 g 2,6-dibrom-4-nitroanilinu (**II**) (30 mmol), 11 g fenyloboronové kyseliny (90 mmol, 3 ekv.), 12,5 g K₂CO₃ (90 mmol, 3 ekv.), 34 mg Pd(OAc) (0,5 mol %). Navážka byla rozpuštěna v 240 ml DMF a 120 ml vody a zahřívána na 80 °C po 3 hodiny. Obsah baňky byl vylit do 750 ml vody a následně třikrát extrahován 250 ml EtOAc. Organická vrstva byla střídavě

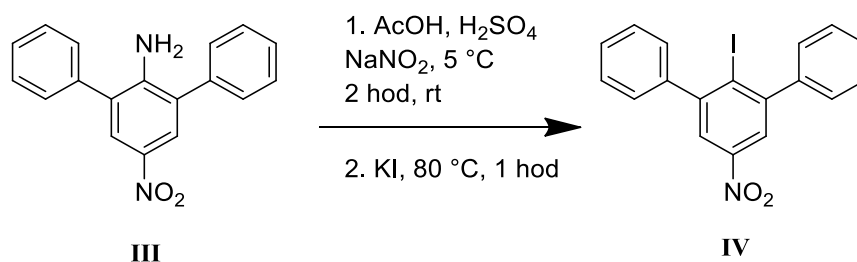
tříkrát extrahována 250 ml vody a 250 ml solanky. Poté byla vysušena Na₂SO₄, přefiltrována a odpařena za vakua. Odparek byl čištěn chromatograficky (silikagel, DCM).

Bylo získáno 7,73 g 2,6-difenyl-4-nitroanilinu (**III**) (88,67 %)

Bod tání: 167–168 °C (Shodné s literaturou [56])

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8,06 (s, 2H); 7,53–7,42 (m, 10H); 4,59 (brs, 2H) ppm.

3.4 3,5-Difenyl-4-jodnitrobenzen (**IV**)



7,73 g 2,6-Difenyl-4-nitroanilinu (**III**) (26,6 mmol) bylo suspendováno v 55 ml ledové AcOH. Bylo přidáno 13 ml koncentrované H₂SO₄ a směs byla ochlazená ledem k 5 °C. Po částech bylo přidáváno 2,6 g NaNO₂ (37,7 mmol, 1,4 ekv.). Směs byla za laboratorní teploty míchána dvě hodiny. Následně byla vylita do 150 ml ledové vody a přefiltrována. Byl přidán roztok 6,3 g KI (37,7 mmol, 1,4 ekv.) v 31 ml vody. Směs byla hodinu zahřívána na 80 °C. Následně byla ochlazená na laboratorní teplotu. Byl přidán 1 g Na₂SO₃. Sraženina byla odsáta, promyta vodou a sušena na vzduchu. Produkt byl dle NMR dostatečně čistý pro použití v dalším reakčním kroku.

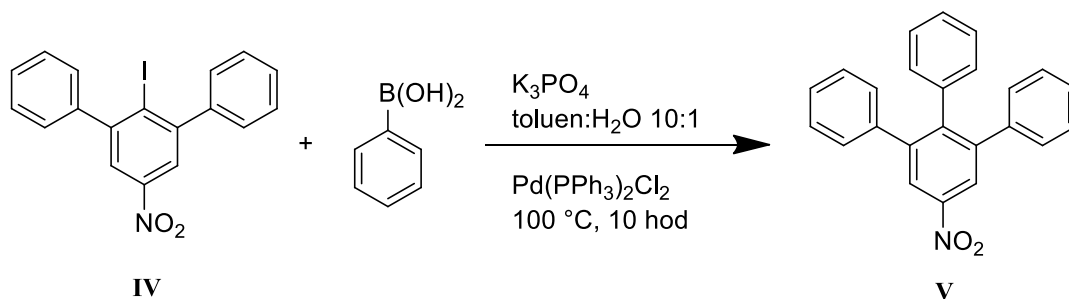
Bylo získáno 8,78g 2,6-difenyl-4-nitrojodbenzenu (**IV**) (93,44 %).

Bod tání: 138–141 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,09 (s, 2H); 7,49–7,45 (m, 6H); 7,38–7,36 (m, 4H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 149,7; 147,3; 143,7; 129,1; 128,5; 128,3, 122,3, 112,5 ppm.

3.5 3,4,5-Trifenylnitrobenzen (V)



Do 250 ml baňky bylo předloženo 9,4 g 3,5-difenylnitrobenzenu (**IV**) (23,4 mmol), 3,99 g fenyloboronové kyseliny (32,8 mmol, 1,4 ekv.), 9,93 g K_3PO_4 (46,8 mmol, 2 ekv.) a 240 mg $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (1,5 mol %). Navážka byla rozpuštěna v 99 ml směsi toluen:voda (10:1). Směs byla 5 minut probublávána argonem a poté byla pod zpětným chladičem zahřívána na 100 °C 5 hodin. Následně byla přefiltrována přes fritu s Celitem a sušena na vzduchu. Produkt byl čištěn chromatograficky (silikagel, hexan:EtOAc, 3:1).

Bylo získáno 6,71 g 3,4,5-trifenylnitrobenzenu (**V**) (81,6 %)

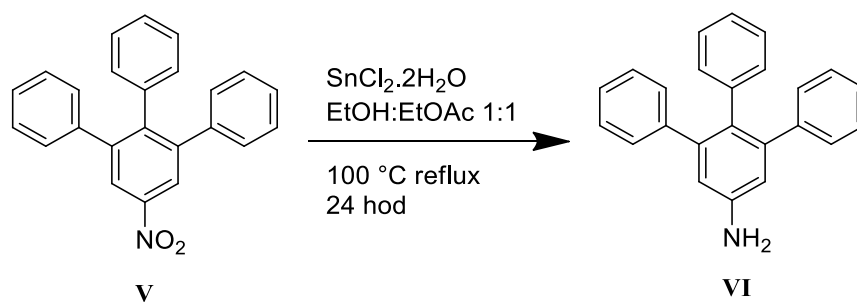
Bod tání: 114-116 °C (lit. 130-132 °C [57])

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,29$ (s, 2H); 7,21–7,18 (m, 6H); 7,09–7,00 (m, 7H); 6,82–6,80 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 146,7$; 145,6; 143,5; 139,8; 137,6; 130,9; 129,6; 127,9; 127,5; 127,2; 126,9; 124,0 ppm

Data jsou ve shodě s literaturou [53].

3.6 3,4,5-Trifenylnitrobenzen (VI)



Do 500 ml baňky bylo předloženo 9,04 g 3,4,5-trifenylnitrobenzenu (**V**) (25,7 mmol), 20,46 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (90,39 mmol, 3,5 ekv.). Navážka byla rozpuštěna ve 200 ml směsi EtOAc a EtOH

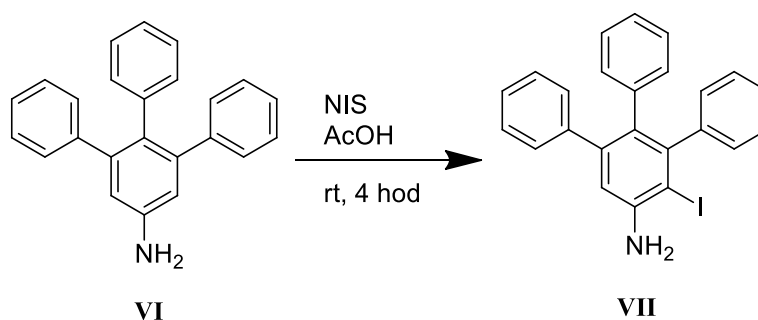
(1:1). Obsah baňky byl pod zpětným chladičem zahříván na 100 °C po 24 hodin. Následně byla směs vylita do ledové vody a neutralizována přidáním pevného NaOH. Bylo přidáno 200ml EtOAc. Směs byla odsáta na Büchnerově nálevce a filtrační koláč byl promyt EtOAc. Byla oddělena vodná a organická vrstva filtrátu. Vodná vrstva byla dvakrát extrahována 200 ml EtOAc. Organické vrstvy byly spojeny a následně byly extrahovány dvakrát 200 ml solanky. K organické vrstvě bylo přidáno aktivní uhlí a Na₂SO₄. Směs byla přefiltrována a odpařena za vakua. Produkt byl čištěn chromatograficky (silikagel, DCM).

Bylo získáno 6,5 g 3,4,5-trifenylanilinu (**VI**) (79 %).

Bod tání: 165–166 °C (lit. 162-163 °C [58])

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,15–7,11 (m, 6H); 7,08–7,05 (m, 4H); 6,94–6,91 (m, 3H); 6,79–6,76 (m, 4H); 3,79 (brs, 2H) ppm.

3.7 3,4,5-Trifenyl-2-jodanilin (**VII**)



Do baňky bylo předloženo 2,88 g 3,4,5-trifenylanilinu (**VI**) (8,96 mmol), 2,217 g NIS (9,85 mmol, 1,1 ekv.) a 28 ml AcOH. Baňka byla zazátkována a obalena alobalem. Obsah byl míchán při laboratorní teplotě po dobu čtyř hodin. Směs byla poté vylita do 100 ml nasyceného roztoku Na₂SO₃. Sraženina byla odfiltrována, promyta destilovanou vodou a poté sušena na vzduchu. Produkt byl čištěn chromatograficky (silikagel, DCM).

Bylo získáno 1,348 g 3,4,5-trifenyl-2-jodanilinu (**VII**) (33,6 %).

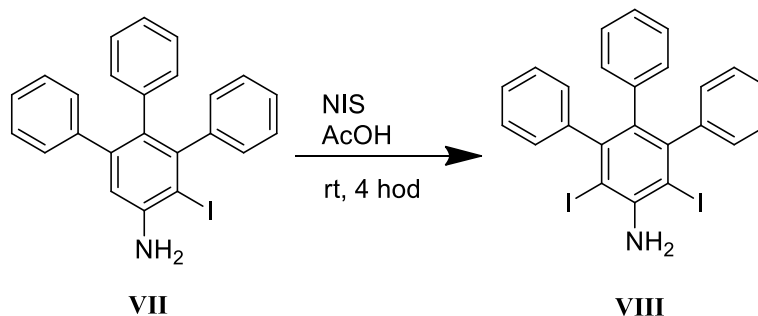
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,19–7,10 (m, 6H); 7,08–7,05 (m, 2H); 7,01–6,99 (m, 2H); 6,87–6,84 (m, 4H); 6,74–6,71 (m, 2H), 4,37 (brs, 2H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 147,1; 146,1; 145,1; 142,6; 141,2; 140,0; 131,6; 131,4; 130,2; 129,6; 127,5; 127,4; 126,74; 126,68; 126,4; 125,4; 115,0; 90,6 (C-I) ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro C₂₄H₁₈IN vypočteno [M+H]⁺ 448,05565; [M+Na]⁺ 470,03761;

nalezeno $[M+H]^+$ 448,05531 ($\Delta = -0,00035$ ppm); $[M+Na]^+$ 470,03751 ($\Delta = -0,0001$ ppm).

3.8 3,4,5-Trifenyl-2,6-dijodanilin (VIII)



Do baňky bylo předloženo 3,25 g 3,4,5-trifenyl-2-jodanilinu (**VII**) (7,27 mmol), 1,79 g NIS (7,98 mmol, 1,1 ekv.) a 21,8 ml AcOH (3 ml/mmol). Baňka byla zabalena do alobalu a směs byla míchána při laboratorní teplotě 4 hodiny. Následně byla vylita do nasyceného roztoku Na_2SO_3 za vzniku sraženiny. Sraženina byla přefiltrována, promyta vodou a sušena na vzduchu. Produkt byl čištěn chromatograficky (silikagel, DCM).

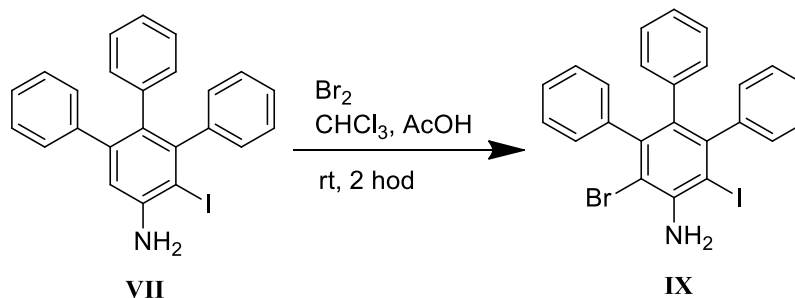
Bylo získáno 2,45 g 3,4,5-trifenyl-2,6-dijodanilinu (**VIII**) (59 %)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,16\text{--}7,09$ (m, 6H); $6,99\text{--}6,98$ (m, 4H); $6,79\text{--}6,72$ (m, 3H); $6,68\text{--}6,67$ (m, 2H); 5,12 (brs, 2H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 147,1$; 145,7; 144,8; 140,5; 131,9; 131,0; 129,8; 127,4; 126,8; 126,5; 125,4; 87,0 (C-I) ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{I}_2\text{N}$ vypočteno $[M+H]^+$ 573,95230; nalezeno $[M+H]^+$ 573,95319 ($\Delta = -0,00001$ ppm).

3.9 2-Brom-3,4,5-trifenyl-6-jodanilin (IX)



Navážka 2,2 g 3,4,5-trifenyl-2-jodanilinu (**VII**) (4,92 mmol) byla vsazena do dvojhrdlé baňky o objemu 500 ml. Poté byla rozpuštěna ve 200 ml směsi AcOH a CHCl₃ (4:1). Baňka byla opatřena příkapávačkou a zpětným chladičem. 0,4 ml Br₂ (7,8 mmol, 3 ekv.) bylo rozpuštěno v 7 ml CHCl₃ a roztok byl po kapkách přidáván k rozpuštěnému substrátu. Po přidavku veškerého roztoku byla reakce kontrolována na TLC a reakční směs stále obsahovala výchozí látku. Pro doreagování bylo přidáno ještě 0,1 ml Br₂. Reakční směs byla vylita do 70 ml nasyceného roztoku Na₂SO₃. Byla oddělena vodná a organická fáze. Vodná fáze byla extrahována 3×50 ml DCM. Organická fáze byla extrahována 3×50 ml solanky a poté byla vysušena Na₂SO₄. Produkt byl odpařen na vakuové rotační odparce a byl získán v dostatečné čistotě pro použití v dalším kroku syntézy.

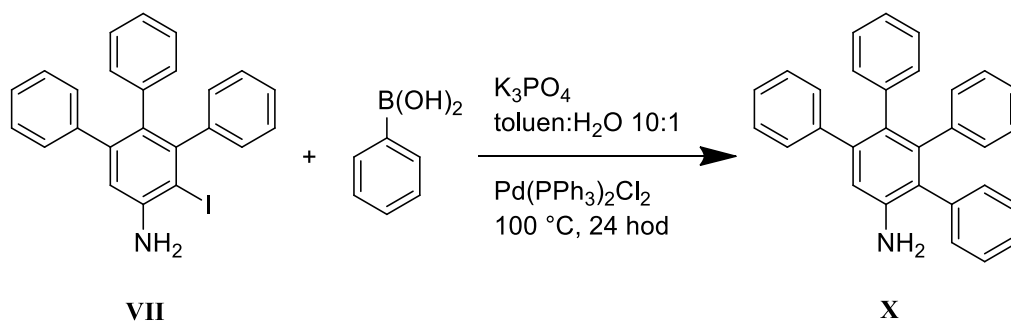
Bylo získáno 1,98 g 2-brom-3,4,5-trifenyl-6-jodanilinu (**IX**) (76,5 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,16–7,10 (m, 6H); 7,03–7,01 (m, 4H); 6,79–6,77 (m, 3H); 6,69–6,67 (m, 2H); 4,92 (brs, 2H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 142,0; 141,5; 140,9; 139,6; 132,9; 131,3; 131,1; 130,03; 129,96; 127,4; 126,8; 126,6; 125,5; 110,0 ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro C₂₄H₁₇BrIN vypočteno [M]⁺ 524,95891; nalezeno [M]⁺ 524,95992 (Δ = -0,00101 ppm).

3.10 Tetrafenylanilin (**X**)



Navážka 430 mg g 3,4,5-trifenyl-2-jodanilinu (**VII**) (0,96 mmol), 141 mg fenyloboronové kyseliny (1,15 mmol, 1,2 ekv.), 408 mg K₃PO₄ (1,92 mmol, 2 ekv.) a 20 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ (3 mol. %) byla vnesena do baňky. Poté bylo přidáno 4,4 ml směsi toluen:voda (10:1). Směs byla 5 minut problávána proudem argonu a poté zahřívána na 100 °C po dobu 24 hodin. Následně byla směs ochlazena na laboratorní teplotu, zfiltrována přes vrstvu Celitu a promývána DCM.

Filtrát byl vysušen Na₂SO₄ a odpařen za vakua. Produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM).

Bylo získáno 231 mg 2,3,4,5-tetrafenylanilinu (**X**) (60 %).

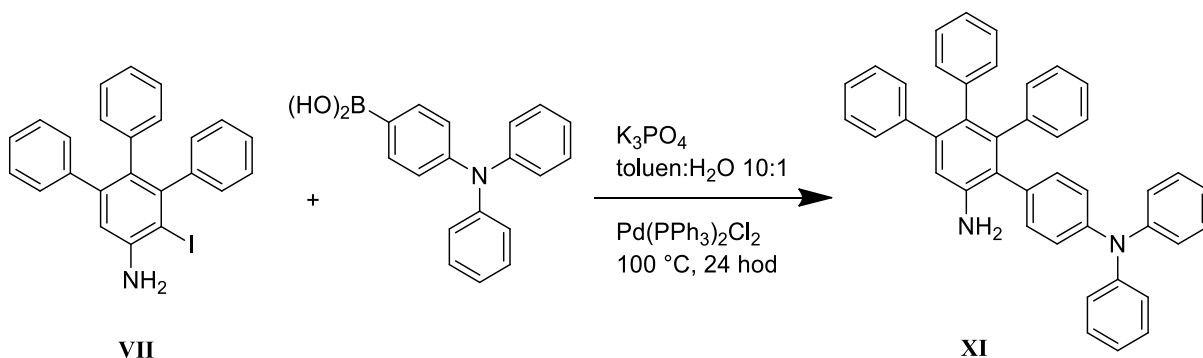
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7,23–7,20 (m, 2H); 7,14–7,13 (m, 8H); 6,91 (s, 1H); 6,87–6,82 (m, 6H); 6,78–6,76 (m, 6H); 3,73 (brs, 2H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 143,0; 142,1; 142,0; 141,7; 140,3; 140,2; 137,8; 132,0; 131,1; 130,7; 129,8; 128,3; 127,4; 126,7; 126,6; 126,5; 126,1; 125,2; 125,0; 116,1 ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro C₃₀H₂₃N vypočteno [M+H]⁺ 398,19033; [M+Na]⁺ 420,17227;

nalezeno [M+H]⁺ 398,19065 (Δ = 0,00032 ppm); [M+Na]⁺ 420,17261 (Δ = 0,00034 ppm).

3.11 3,4,5-Trifenyl-2-(4-difenylamino)fenylanilin (**XI**)

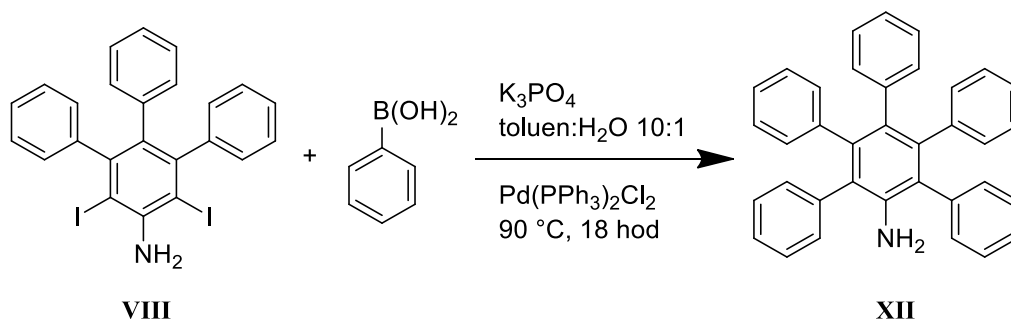


Do baňky bylo předloženo 1,5 g 3,4,5-trifenyl-2-jodanilinu (**VII**) (3,35 mmol), 1,453 g 4-(difenylamino)fenylboronové kyseliny (5,025 mmol, 1,5 ekv.), 1,42 g K₃PO₄ (6,7 mmol, 2 ekv.), 70,5 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,1 mmol, 3 mol %). Navážka byla rozpuštěna v 50 ml toluenu a 5 ml vody. Směs byla probublána argonem a 24 hodin zahřívána na 100 °C. Následně byla zfiltrována přes fritu s Celitem a promyta DCM. Filtrát byl vysušen Na₂SO₄, přefiltrován do baňky a odpařen za vakua. Produkt byl čištěn chromatograficky (silikagel, DCM).

Bylo získáno 1,57 g 3,4,5-trifenyl-2-(4-difenylamino)fenylanilinu (**XI**) (83 %)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7,22–7,19 (m, 4H); 7,15–7,11 (m, 5H); 6,99–6,96 (m, 8H); 6,91–6,86 (m, 9H); 6,79–6,76 (m, 4H); 3,82 (brs, 2H) ppm.

3.12 Pentafenylanilin (XII)



Do baňky bylo naváženo 962 mg 3,4,5-trifenyl-2,6-dijodanilinu (**VIII**) (1,68 mmol), 491 mg fenyloboronové kyseliny (4 mmol, 2,4 ekv.), 1,425 g K_3PO_4 (6,7 mmol, 4 ekv.), 23 mg $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (2 mol %). Navážka byla rozpuštěna v 7,7 ml směsi toluen:voda (10:1). Reakční směs byla zahřívána na 90 °C po dobu 18 hodin. Poté byla ochlazena, zředěna EtOAc, zfiltrována přes celit a promyta. Filtrát byl vysušen Na_2SO_4 a odpařen za vakua. Produkt byl čištěn chromatograficky (silikagel, hexan:EtOAc, 8:1).

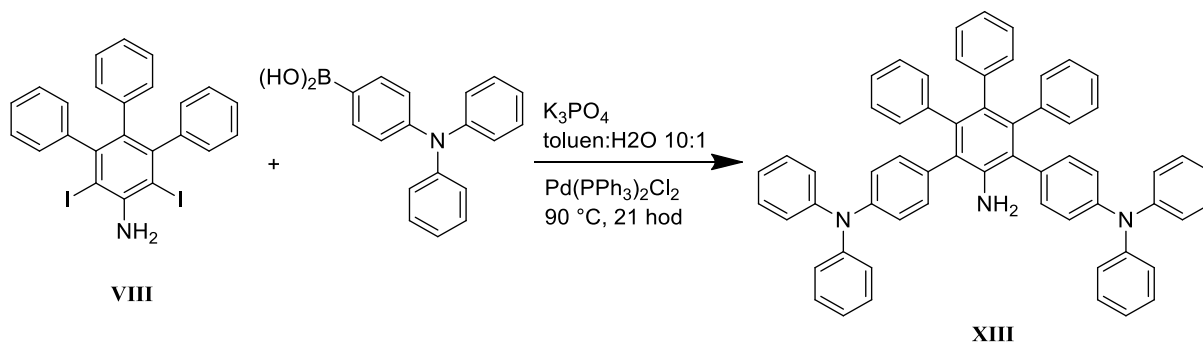
Bylo získáno 535 mg pentafenylanilinu (**XII**) (67 %).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7,22–7,21 (m, 8H); 7,15–7,10 (m, 3H); 6,86–6,81 (m, 9H); 6,81–6,76 (m, 5H); 3,58 (brs, 2H) ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro $C_{36}H_{27}N$ vypočteno $[M+H]^+$ 474,22163; $[M+Na]^+$ 496,20357;

nalezeno $[M+H]^+$ 474,22070 (Δ = -0,00093 ppm); $[M+Na]^+$ 496,20407 (Δ = 0,0005 ppm).

3.13 2,6-Bis-(4-difenylamino)-3,4,5-trifenyl-fenylanilin (XIII)



Do baňky bylo naváženo 287 mg 3,4,5-trifenyl-2,6-dijodanilinu (**VIII**) (0,5 mmol), 361 mg 4-difenylaminofenyloboronové kyseliny (1,25 mmol, 2,5 ekv.), 425 mg K_3PO_4 (2 mmol, 4 ekv.), 15 mg $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (4 mol %). Navážka byla rozpuštěna ve 3 ml směsi toluen:voda (10:1).

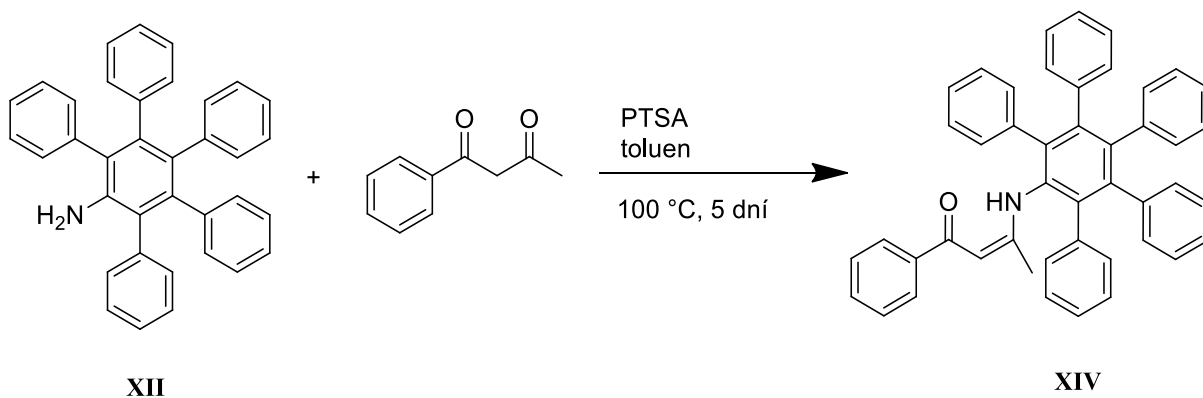
Reakční směs byla zahřívána na 90 °C po dobu 21 hodin. Poté byla ochlazená, zředěna EtOAc, zfiltrována přes celit a promyta. Filtrát byl vysušen Na₂SO₄ a odpařen za vakua. Produkt byl čištěn chromatograficky (silikagel, DCM:petrolether, 4:1).

Bylo získáno 338 mg 2,6-bis-(4-difenylamino)-3,4,5-trifenyl-fenylanilinu (**XIII**) (84 %).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7,24–7,21 (m, 3H); 7,19–7,15 (m, 6H); 7,09–7,07 (m, 6H); 7,02–6,92 (m, 18H); 6,84–6,82 (m, 10H) ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro C₆₀H₄₅N₃ vypočteno [M]⁺ 807,36135; nalezeno [M]⁺ 807,36068 (Δ = -0,00067 ppm).

3.14 1-Fenyl-3-(pentafenylamino)but-2-en-1-on (**XIV**)



Do baňky byl naváženo 535 mg pentafenylanilinu (**XII**) (1,13 mmol), 183 mg benzoylacetonu (1 ekv.) a katalytické množství PTSA. Navážka byla rozpuštěna v 10 ml toluenu. Směs byla zahřívána pod zpětným chladičem na 100 °C po dobu 5 dní. Rozpouštědlo bylo odpařeno za vakua a čištěno sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM)

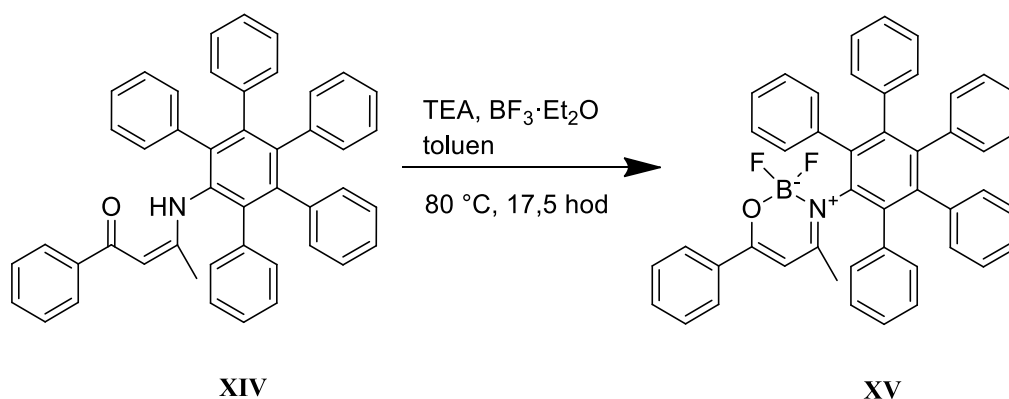
Bylo získáno 262 mg produktu **XIV** (37 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 12,48 (s, 1H, NH); 7,66–7,64 (m, 2H); 7,35–7,27 (m, 6H); 7,13 (m, 2H), 7,00–6,69 (m, 20H), 5,31 (s, 1H, =CH), 1,70 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 187,7; 163,5; 141,5; 141,0; 140,3; 139,9; 139,7; 139,4; 137,8; 134,6; 131,28; 131,26; 131,1; 131,0; 130,9; 130,4; 130,2; 127,9; 127,7; 127,0; 126,83; 126,80; 126,7; 126,5; 126,4; 126,3; 125,5; 125,4; 92,3 (=CH), 20,4 (CH₃) ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro C₄₆H₃₅NO vypočteno [M+H]⁺ 618,27969; [M+Na]⁺ 640,26163; [M+K]⁺ 656,23557; nalezeno [M+H]⁺ 618,27564 (Δ = -0,00405 ppm); [M+Na]⁺ 640,25749 (Δ = -0,00414 ppm); [M+K]⁺ 656,23149 (Δ = -0,00408 ppm).

3.15 6-Fenyl-3-(2,3,4,5-pentafenyl)fenyl-2,2-difluor-4-methyl-1,3,2λ⁴-oxazaborin (XV)



Do baňky byl předložen 249 mg enamionu **XIV** (0,39 mmol). Baňka byla uzavřena septem a 3× evakuována a zpětně naplněna argonem. Stříkačkou byl poté přidán toluen (5 ml), TEA (0,11 ml, 2 ekv.) a $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0,2 ml, 4,2 ekv.). Směs byla zahřívána na 80 °C po dobu 17,5 hodiny. Poté bylo rozpouštědlo odpařeno za vakua. Odparek byl rozpuštěn v DCM a promyt třikrát vodou. Spojené organické fáze byly vysušeny Na_2SO_4 a odpařeny za vakua. Odparek byl podroben sloupcové chromatografii (silikagel/DCM).

Bylo získáno 212 mg (82 %) produktu **XV**.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,66\text{--}7,64$ (m, 2H); 7,45–7,41 (m, 1H); 7,35–7,31 (m, 4H); 7,03–6,97 (m, 6H); 6,91–6,79 (m, 17H); 5,70 (s, 1H, =CH); 2,19 (3, 3H, CH_3) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 172,3$; 171,1; 141,9; 141,4; 139,8; 139,6; 138,1; 137,5; 136,9; 133,3; 131,9; 131,8; 131,5; 131,31; 131,0; 129,6; 128,3; 127,4; 127,3; 126,80; 126,76; 126,6; 126,5; 126,46; 125,5; 125,4; 97,4 (=CH); 23,5 (CH_3) ppm.

^{19}F NMR (376,5 MHz, CDCl_3): $\delta = -145,0$ (m, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 14$ Hz) ppm.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,18$ (t, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 13,5$ Hz) ppm.

HRMS (MALDI, m/z): pro $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{BF}_2\text{NO}$ vypočteno $[\text{M-F}]^+$ 646,27120; $[\text{M+Na}]^+$ 688,25992 nalezeno $[\text{M-F}]^+$ 646,27113 ($\Delta = -0,00007$ ppm); $[\text{M+Na}]^+$ 688,25994 ($\Delta = 0,00002$ ppm).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Syntéza meziproduktů a cílové sloučeniny

Základním intermediátem pro syntézu pentaarylanilinů je v této práci 3,4,5-trifenylanilin. Byl připraven pětistupňovou syntézou z výchozího 4-nitroanilinu. Postup je zobrazen ve **Schématu 1**.

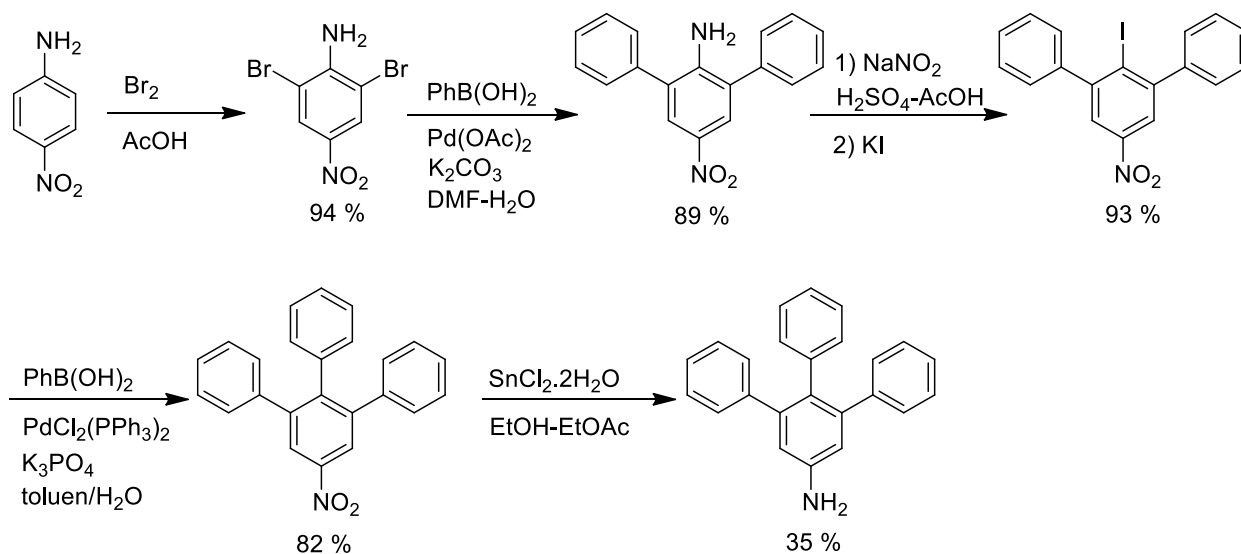


Schéma 1 Syntéza 3,4,5-trifenylanilinu

První krok představuje dvojnásobnou bromaci do alternujících poloh vůči aminoskupině. Následuje dvojnásobný Suzukiho cross-coupling fenyloborovou kyselinou za vzniku 2,6-difenyl-4-nitroanilinu. Diazotace a následný rozklad diazoniové soli jodidem vede na příslušný jodderivát, který je posléze podroben dalšímu Suzukiho cross-couplingu za vzniku 3,4,5-trifenylnitrobenzenu. Finálním krokem je redukce nitroskupiny.

Další syntetické kroky se odvíjí od toho, chceme-li připravit symetrický nebo nesymetrický pentaarylanilin. V případě symetrického derivátu je celý proces jednodušší. Stačí připravit příslušný dihalogenderivát a ten potom podrobit dvojnásobnému Suzukiho cross-couplingu. V našem případě jsme zvolili diiodderivát, který je jednoduše připravitelný dvojnásobnou jodací *N*-jodsukcinimidem. V tomto případě, kdy jsme hodlali připravit i tetraarylanilin, k čemuž je potřeba monojodderivát jsme postupovali tak, že jsme nejprve připravili ten a pak jsme část podrobili druhé jodaci na diiodderivát, jak je patrné ve **Schématu 2**. Monojodace vždy poskytla i část diiodderivátu a to i v případě použití 1,1 ekvivalentu NIS. To je důvodem poměrně nízkého výtěžku (34 %) této reakce.

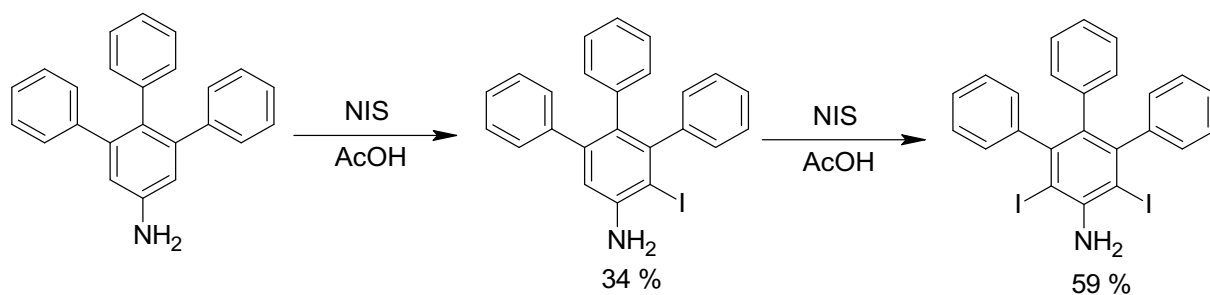


Schéma 2 Příprava monojodderivátu **VII** a dijodderivátu **VIII**

Symetrický pentaarylanilin (**XII**) byl připraven z dijodderivátu **VIII** dvojnásobnou arylací 4-difenylaminofenylboronovou kyselinou ve výtěžku 67 %. Monojodderivát **VII** zase poskytl tetrafenylanilin **X** ve výtěžku 60 %.

Pokusili jsme se připravit i nesymetrické pentaarylaniliny. První pokus zahrnoval snahu o selektivní monoarylacii dijodderivátu **VIII** s tím, že v případě úspěchu by následovala další arylace jinou boronovou kyselinou. Bohužel však se nepodařilo nalézt vhodné podmínky a vždy vznikl produkt dvojnásobné arylace. Druhý pokus představoval realizaci předpokladu, že v případě dvou různých halogenů by se selektivní arylace podařit mohla. Proto byl monojodderivát **VII** nejprve bromován za vzniku bromjodderivátu **IX** ve výtěžku 76,5 %. Ten byl pak podroben opět reakci s boronovou kyselinou. Ani v tomto případě se však nepodařilo selektivní arylace dosáhnout a z reakční směsi byl izolován opět produkt dvojnásobné arylace. Vše je přehledně shrnuto ve **Schématu 3**.

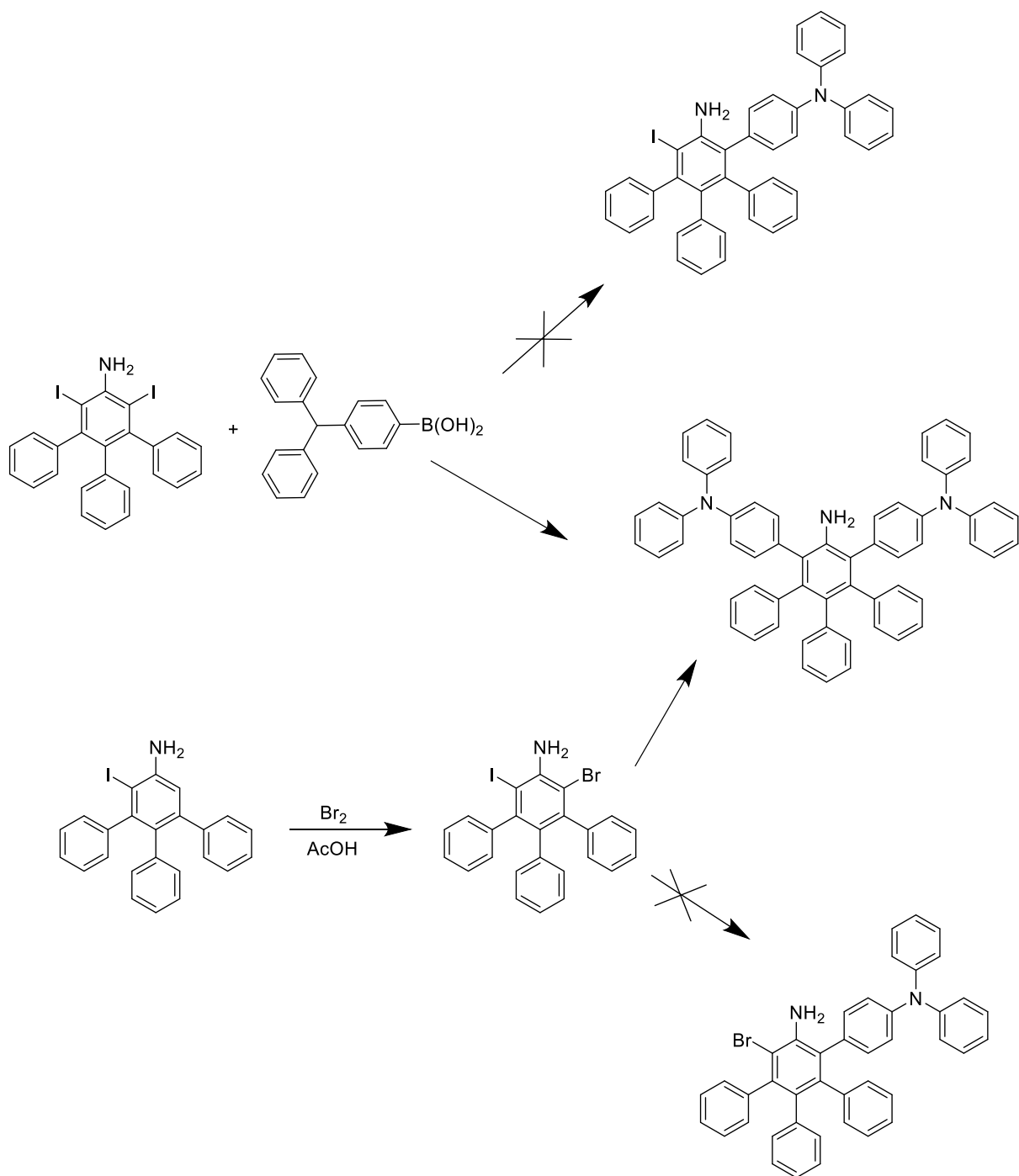


Schéma 3 Příprava nesymetrických pentaarylanilinů

Pentafenylanilin **XII** byl podroben reakci s benzoylacetone za vzniku enaminonu **XIV**. Tato reakce trvala celkem pět dní, pravděpodobně z důvodu značné sterické náročnosti výchozího aminu. Enaminon byl připraven ve výtěžku 37 %.

Finálním krokem byla reakce enaminonu **XIV** s etherátem fluoridu boritého za vzniku oxazaborinu **XV**. Tato reakce proběhla relativně hladce a cílová molekula byla získána ve výtěžku 82 %.

Vše je opět shrnuto ve **Schématu 4**.

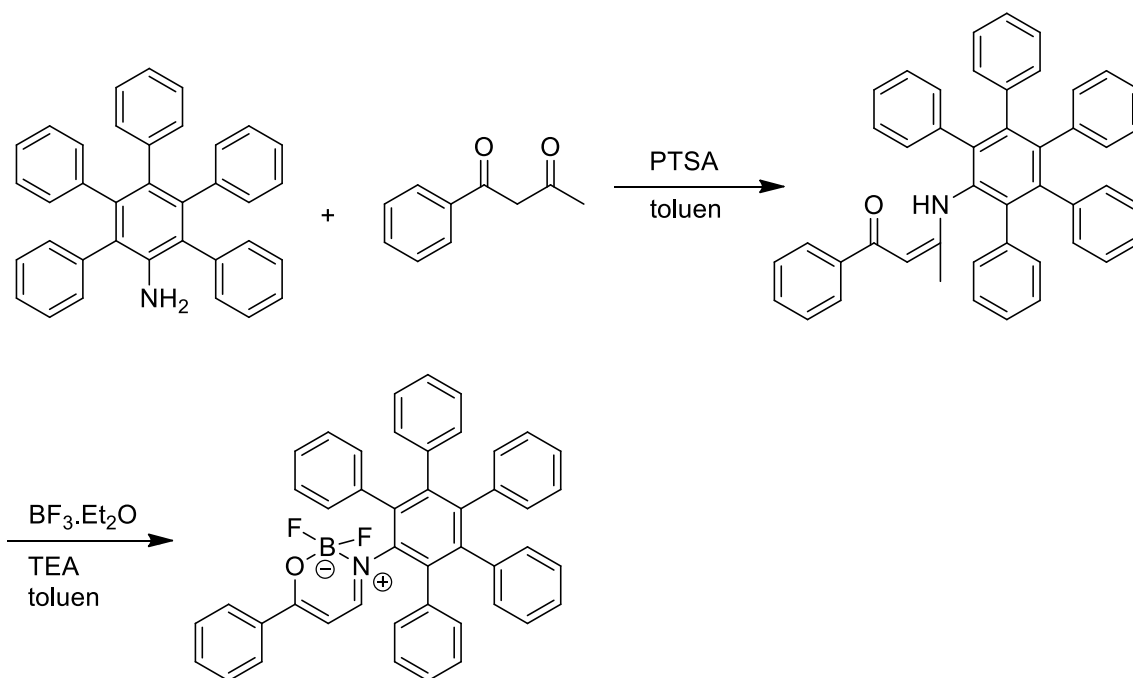
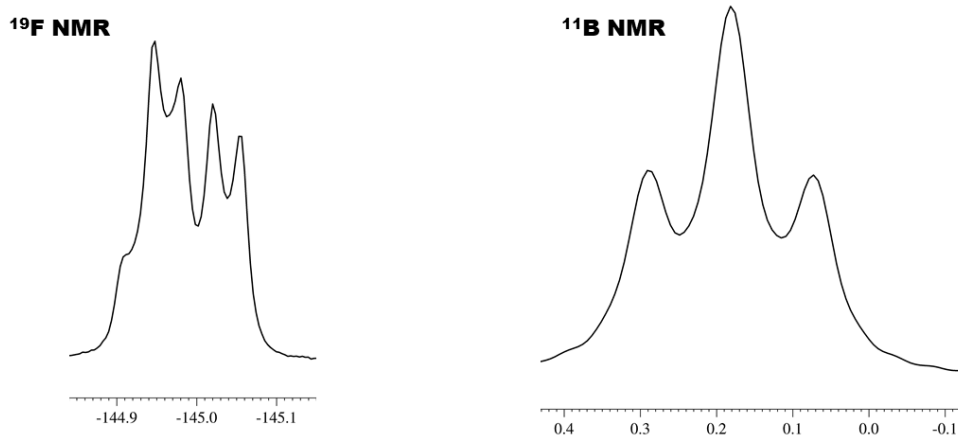


Schéma 4 Syntéza enaminonu **XIV** a oxazaborinu **XV**

Z časových důvodů se již nepodařilo realizovat syntézu oxazaborinů založených na anilinech **XI** a **XIII**.

4.2 NMR spektroskopie cílové sloučeniny

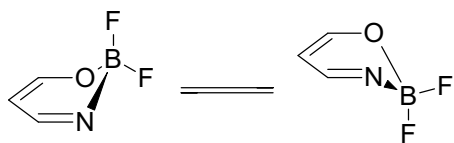
Na **Obrázku 22** je ^{19}F a ^{11}B NMR spektrum oxazaborinu **XV**.



Obrázek 22 ^{19}F a ^{11}B NMR spektrum oxazaborinu **XV**

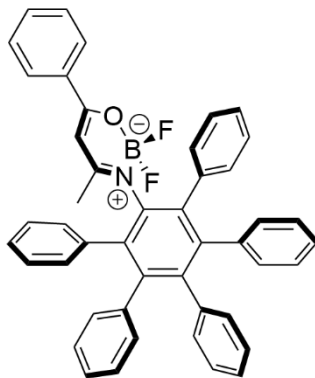
Je zřejmé, že signál ^{11}B je triplet, což znamená, že oba fluory na něm přímo vázané jsou chemicky ekvivalentní. Vysvětlení může být následující:

Oxazaborinový kruh je planární a má rovinu symetrie, která půlí úhel F–B–F. Oxazaboriny však v principu planární nejsou a zaujímají obálkovou konformaci. Oba fluory pak jsou v principu neekvivalentní, jeden je axiální a druhý ekvatoriální (viz **Obrázek 23**).



Obrázek 23 Konformace oxazaborinů

V takovém případě NMR spektrum fluoru obsahuje dva signály, pro každý fluor jeden. Ekvivalence nastává v případě, kdy je vzájemná přeměna jedné obálky v druhou rychlá na časové stupnici NMR a spektrometr vnímá oba fluory pak jako vážený průměr z obou forem. V takovém případě ve spektru vidíme pouze jeden signál fluoru. Vzhledem k sousedství dvou stericky náročných fenylskupin je však nepravděpodobné, že by tato přeměna byla rychlá, což bylo potvrzeno i výsledky získanými na řadě oxazaborinů [59]. Pravděpodobnější vysvětlení ekvivalence v případě pentafenylloxazaborinu **XV** je, že sterická náročnost pentafenylfenyl substituentu donutí oxazaborinový kruh zaujmout planární uspořádání (viz **Obrázek 24**). Pro prokázání či vyvrácení této hypotézy bude potřeba provést další experimenty např. NMR za nízkých teplot a rentgenovou difrakční analýzu monokrystalu.



Obrázek 24 Pentafenylloxazaborin **XV**

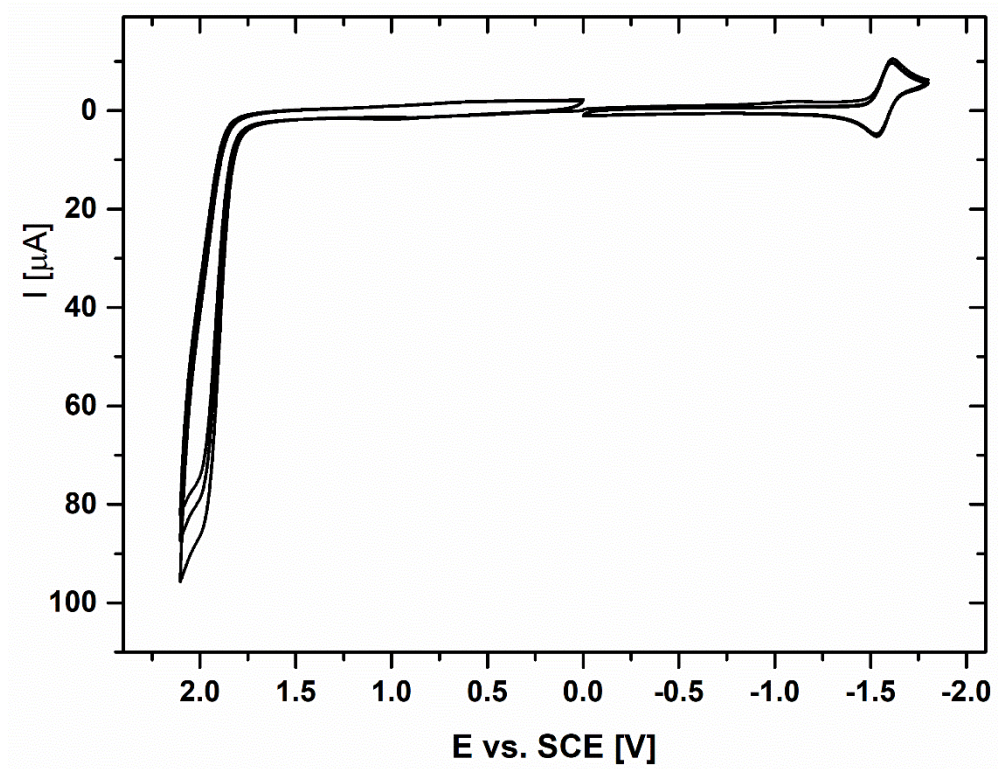
V souladu s ^{11}B je i ^{19}F spektrum, kde je pouze jediný signál fluoru a je štěpen na čtyři linie s relativními intenzitami 1:1:1:1. To je z důvodu, že ^{11}B má spinové číslo 1,5.

4.3 Elektrochemie

Elektrochemická redukce studované látky probíhá jako jednoelektronový reverzibilní proces pravděpodobně lokalizovaný na oxazaborinovém skeletu. Naproti tomu oxidace vykazuje ireverzibilní chování elektrodového děje, který se nachází na samém okraji potenciálového okna daného elektrodou a kombinací elektrolytu a rozpouštědla. Cyklický voltamogram je na **Obrázku 25**.

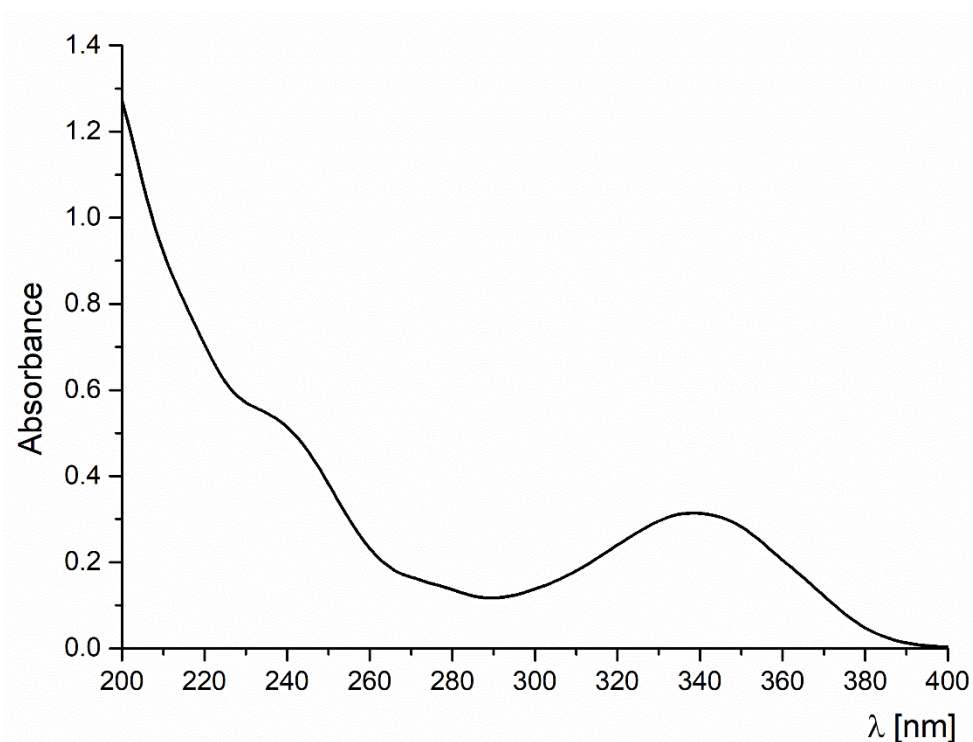
Tabulka 1 Půlvolný potenciál oxidované a redukované formy oxazaborinu

Látka	$E_{1/2}$ (ox1) [V]	$E_{1/2}$ (red1) [V]	ΔE ($E_{1/2}$ (ox1)- $E_{1/2}$ (red1)) [V]
PPB-OZB	1,96	-1,57	3,53



Obrázek 25 Cyklický voltamogram oxazaborinu XV měřený v acetonitrilu.

4.4 UV-vis spektroskopie

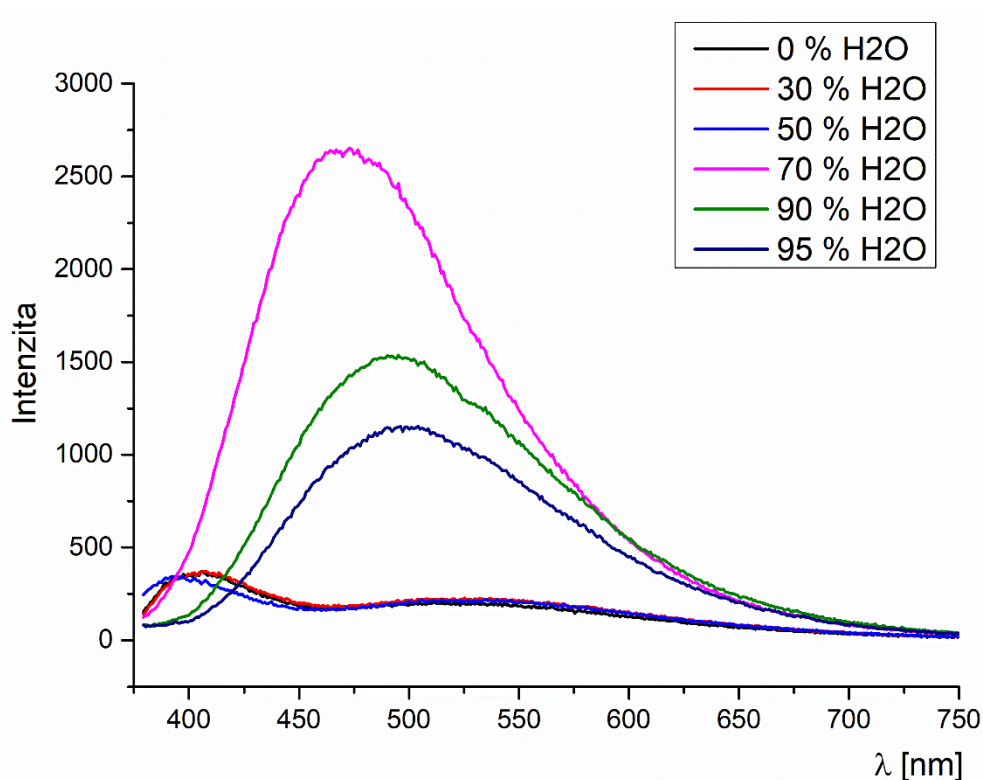


Obrázek 26 UV-vis spektrum oxazaborinu **XV** v acetonitrilu, $c = 10 \mu\text{M}$

UV-vis spektrum oxazaborinu **XV** se skládá z jednoho dominantního pásu jehož absorpční maximum leží v oblasti pod 200 nm. Je typický pro aromatické sloučeniny. Druhý pás s maximem cca 340 nm je rovněž typickým pásem aromatických a heteroaromatických sloučenin.

4.5 AIE vlastnosti

Oxazaboriny jsou známé AIEgeny [60] [61] [62]. Proto byla testována AIE aktivita i u sloučeniny **XV**. K tomu byl použit její roztok v dobrém rozpouštědle, v tomto případě THF. Byla sledována fluorescenční aktivita s postupným nárůstem množství špatného rozpouštědla (voda). Výsledky shrnuje **Obrázek 27**.

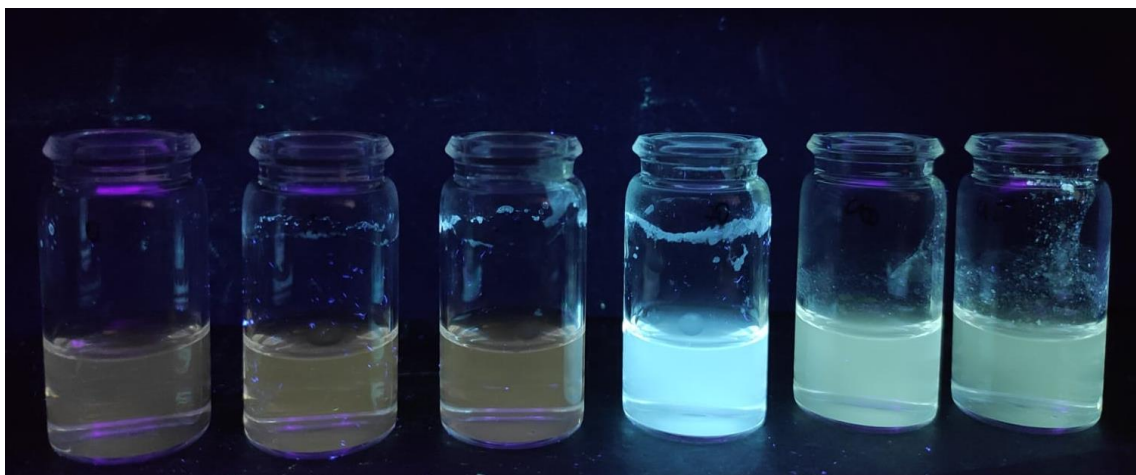


Obrázek 27 Fluorescenční spektra oxzaborinu **XV** měřená v acetonitrilu s různým zastoupením vody, $c = 10 \mu\text{M}$

Z obrázku je zřejmé, že až do obsahu vody 50 % sloučenina emituje jen slabě s emisním maximem při cca 400 nm. Poté následuje výrazný nárůst intenzity fluorescence (70 % vody) a rovněž i výrazný bathochromní posun ve vlnové délce emitovaného záření (cca 450 nm). S dalším množstvím vody se intenzita zase snižuje. Celý efekt je demonstrován i fotograficky na **Obrázku 28**.

Vysvětlení pozorovaných jevů spočívá v tom, že při nárůstu objemu vody nad určitou mez dochází k tvorbě silně emitujících agregátů. S dalším množstvím vody se pravděpodobně mění jejich charakter na amorfnní nanoagregáty a emise se snižuje. Podobný jev byl pozorován např. v práci Briestenské D. [59].

Vzhledem k tomu, že sloučenina slabě emituje i v roztoku samotného THF, jedná se pravděpodobně o AIEE (aggregation-induced emission enhancement).



Obrázek 28 AIE efekt oxazaborinu XV

5 ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byly vícestupňovými syntézami připraveny tři polyarylaniliny. Z jednoho z nich (pentafenylanilinu) byl připraven cílový oxazaborin. Ten byl charakterizován pomocí multinukleární magnetické rezonance, UV-vis spektroskopie a byly zkoumány jeho elektrochemické vlastnosti. Vedle toho bylo prozkoumáno jeho základní chování jakožto AIE genu. Bylo zjištěno, že uvedená sloučenina vykazuje jistý AIEE efekt. Získané výsledky představují základ pro další podrobnější zkoumání, které již z časových důvodů nebylo možno provést.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] T. Han, D. Yan, Q. Wu, N. Song, H. Zhang and D. Wang, „Aggregation-Induced Emission: A Rising Star in Chemistry and Materials Science", *Chinese J. Chem.*, roč. 39, 2020, doi: 10.1002/cjoc.202000520.
- [2] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhuc and B. Z. Tang, „Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole", *Chem. Commun.*, č. 18, s. 1740–1741, 2001, doi: 10.1039/B105159H.
- [3] M. E. Daintith John, „luminescence", *Dictionary of Science (6th Edition)*. Oxford University Press, s. 489–490, 2010, [Online]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt007X7VC2/dictionary-science-6th/luminescence>.
- [4] A. S. M. I. H. Committee, „5.3.1 Organic Compounds", *ASM Handbook, Volume 10 - Materials Characterization*. ASM International, s. 73, 1986, [Online]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt007OFWQ1/asm-handbook-volume-10/organic-compounds>.
- [5] M. E. Daintith John, „lead(II) oxide (lead monoxide)", *Dictionary of Science (6th Edition)*. Oxford University Press, 2010, [Online]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt007X7PO9/dictionary-science-6th/lead-ii-oxide-lead-monoxide>.
- [6] S. J. Singh Jagdamba, „6.6 The Fate of the Excited Molecule - Physical Processes: Jablonski Diagram", *Photochemistry and Pericyclic Reactions (3rd Edition)*. New Academic Science, 2012, [Online]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt011NL6GC/photochemistry-pericyclic/fate-excited-molecule>.
- [7] M. Eck, „Performance enhancement of hybrid nanocrystal-polymer bulk heterojunction solar cells : aspects of device efficiency, reproducibility, and stability", Freiburg, 2014, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, Doctoral thesis, supervisor: Michael Krüger

- [8] N. T. Kalyani, H. Swart and S. J. Dhoble, „Chapter 1 - Luminescence: Basic Principles and Applications", in *Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)*, N. T. Kalyani, H. Swart, a S. J. Dhoble, Ed. Woodhead Publishing, 2017, s. 1–37.
- [9] A. S. Kristoffersen, S. R. Erga, B. Hamre and Ø. Frette, „Testing Fluorescence Lifetime Standards using Two-Photon Excitation and Time-Domain Instrumentation: Fluorescein, Quinine Sulfate and Green Fluorescent Protein", *J. Fluoresc.*, roč. 28, č. 5, s. 1065–1073, 2018, doi: 10.1007/s10895-018-2270-z.
- [10] Příspěvatelé WikiSkript, „Viditelné záření" [online], 2018, [cit. 13-07-2021] Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/index.php?title=Viditeln%C3%A9_z%C3%A1%C5%99en%C3%AD&oldid=407703
- [11] S. H. D. S. J. Kalyani N. Thejo, „6.6.4 Luminescence Quantum Yield", *Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)*. Elsevier, 2017, [Online]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt011GAE81/principles-applications/luminescence-quantum>.
- [12] Z. Zhao, H. Zhang, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, „Aggregation-Induced Emission: New Vistas at the Aggregate Level", *Angew. Chemie Int. Ed.*, roč. 59, č. 25, s. 9888–9907, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201916729>.
- [13] D. A. Tomalia, B. Klajnert-Maculewicz, K. A.-M. Johnson, H. F. Brinkman, A. Janaszewska and D. M. Hedstrand, „Non-traditional intrinsic luminescence: inexplicable blue fluorescence observed for dendrimers, macromolecules and small molecular structures lacking traditional/conventional luminophores", *Prog. Polym. Sci.*, roč. 90, s. 35–117, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.004>.
- [14] H. Bai, W. He, J. H. C. Chau, Z. Zheng, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, „AIEgens for microbial detection and antimicrobial therapy", *Biomaterials*, roč. 268, s. 120598, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2020.120598>.
- [15] J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang and B. Z. Tang, „Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts", *Adv. Mater.*, roč. 26, č. 31, s. 5429–5479, 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201401356>.

- [16] F. Würthner, „Aggregation-Induced Emission (AIE): A Historical Perspective", *Angew. Chemie Int. Ed.*, roč. 59, č. 34, s. 14192–14196, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.202007525>.
- [17] Z. He, C. Ke and B. Tang, „Journey of Aggregation-Induced Emission Research", *ACS Omega*, roč. 3, s. 3267–3277, 2018, doi: [10.1021/acsomega.8b00062](https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00062).
- [18] T. Khan, „Chemical and Physical Strategies for Modulation of Excited State Dynamics and Consequent Emission Enhancement of Schiff Bases", Bombay, 2017, Indian Institute of Technology Bombay, Dissertation work, supervisor: Prof. Anindya Datta.
- [19] C. A. Parker and C. G. Hatchard, „Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin", *Trans. Faraday Soc.*, roč. 57, č. 0, s. 1894–1904, 1961, doi: [10.1039/TF9615701894](https://doi.org/10.1039/TF9615701894).
- [20] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi, „Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence", *Nature*, roč. 492, č. 7428, s. 234–238, 2012, doi: [10.1038/nature11687](https://doi.org/10.1038/nature11687).
- [21] S. Thomson, „Identifying Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) using an FS5 Spectrofluorometer", 2019, [Online]. Dostupné z: <https://www.edinst.com/identifying-thermally-activated-delayed-fluorescence-tadf-using-an-fs5-spectrofluorometer/>.
- [22] X. Liang, Z. L. Tu and Y. X. Zheng, „Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials: Towards Realization of High Efficiency Through Strategic Small Molecular Design", *Chemistry (Easton)*, roč. 25, 2019, doi: [10.1002/chem.201805952](https://doi.org/10.1002/chem.201805952).
- [23] T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono and T. Ikuta, „Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO–LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect", *Adv. Mater.*, roč. 28, č. 14, s. 2777–2781, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201505491>.
- [24] L. Hyuna, D. Karthik, R. Lampande, J. Ryu and J. Kwon, „Recent Advancement in Boron-Based Efficient and Pure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes", *Front. Chem.*, roč. 8, s. 373, 2020, doi: [10.3389/fchem.2020.00373](https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00373).

- [25] R. Furue, T. Nishimoto, I. Park and J. Lee, „Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Based on Donor/Acceptor-Tethered Janus Carborane Triads: Unique Photophysical Properties of Nondoped OLEDs", *Angew. Chemie*, roč. 128, 2016, doi: 10.1002/ange.201603232.
- [26] H. Liu, J. Guo, Z. Zhao and B. Z. Tang, „Aggregation-Induced Delayed Fluorescence", *ChemPhotoChem*, roč. 3, č. 10, s. 993–999, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/cptc.201900118>.
- [27] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, „Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, roč. 51, č. 12, s. 913–915, 1987, doi: 10.1063/1.98799.
- [28] N. Thejo Kalyani and S. J. Dhoble, „Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, roč. 16, č. 5, s. 2696–2723, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.021>.
- [29] G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch and S. Bräse., „A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones", *Adv. Mater.*, roč. 33, č. 9, s. 2005630, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202005630>.
- [30] M. Žabenská, „Syntéza a charakterizace vybraných D–A hexaarylbenzenů", Pardubice, 2021, Diplomová práce, Univerzita Pardubice, vedoucí práce doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D.
- [31] H. M. Bamfield Peter, „19.2 Organic Light Emitting Diodes (OLED)", *Chromic Phenomena - Technological Applications of Colour Chemistry (3rd Edition)*. Royal Society of Chemistry, 2018, [Online]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt011OGK62/chromic-phenomena-technological/organic-light-emitting>.
- [32] S. M. R. Martín-Ramos Pablo, „3.3 Electroluminescence", *Lanthanide-Based Multifunctional Materials - From OLEDs to SIMs*. Elsevier, 2018, [Online]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt011Q00L2/lanthanide-based-multifunctional/electroluminescence>.
- [33] C. Moretti, X. Tao, L. Koehl and V. Koncar, „24 - Electrochromic textile displays for personal communication", in *Smart Textiles and their Applications*, V. Koncar, Ed. Oxford: Woodhead Publishing, 2016, s. 539–568.

- [34] S. H. D. S. J. Kalyani N. Thejo, „7.2 Device Architecture", *Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)*. Elsevier, 2017, [Online]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt011GAEQ1/principles-applications/device-architecture>.
- [35] H. M. Bamfield Peter, „19.2.1 Small Molecule OLEDs", *Chromic Phenomena - Technological Applications of Colour Chemistry (3rd Edition)*. Royal Society of Chemistry, 2018, [Online]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt011OGK74/chromic-phenomena-technological/small-molecule-oleds>.
- [36] NOVALED, „OLEDs – how do they work?", 2021, [cit. 13-07-2021], Dostupné z: https://www.novaled.com/oleds/oleds_function/.
- [37] S. Wang, X. Yan, Z. Cheng, H. Zhang, Y. Liu and Y. Wang, „Highly Efficient Near-Infrared Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes Using a Phenanthrene-Based Charge-Transfer Compound", *Angew. Chemie Int. Ed.*, roč. 54, č. 44, s. 13068–13072, 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201506687>.
- [38] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki and C. Adachi, „Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, roč. 98, č. 8, s. 83302, 2011, doi: 10.1063/1.3558906.
- [39] D. Zhang, X. Song, M. Cai, H. Kaji and L. Duan, „Versatile Indolocarbazole-Isomer Derivatives as Highly Emissive Emitters and Ideal Hosts for Thermally Activated Delayed Fluorescent OLEDs with Alleviated Efficiency Roll-Off", *Adv. Mater.*, roč. 30, č. 7, s. 1705406, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201705406>.
- [40] T. L. Wu, M. J. Huang, C. C. Lin, P. Y. Huang, T. Y. Chou, R. W. Chen-Cheng, H. W. Lin, R. S. Liu and C. H. Cheng, „Diboron compound-based organic light-emitting diodes with high efficiency and reduced efficiency roll-off", *Nat. Photonics*, roč. 12, č. 4, s. 235–240, 2018, doi: 10.1038/s41566-018-0112-9.
- [41] Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki and C. Adachi, „Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes.", *J. Am. Chem. Soc.*, roč. 134, č. 36, s. 14706–14709, zář. 2012, doi: 10.1021/ja306538w.

- [42] W. L. Tsai, M. H. Huang, W. K. Lee, Yi-Jiun Hsu, K. C. Pan, Y. H. Huang, H. C. Ting, M. Sarma, Y. Y. Ho, H. C. Hu, C. C. Chen, M. T. Lee, K. T. Wong and C. C. Wu., „A versatile thermally activated delayed fluorescence emitter for both highly efficient doped and non-doped organic light emitting devices.", *Chem. Commun. (Camb)*., roč. 51, č. 71, s. 13662–13665, zář. 2015, doi: 10.1039/c5cc05022g.
- [43] T. A. Lin, T. Chatterjee, W. L. Tsai, W. K. Lee, M. J. Wu, M. Jiao, K. C. Pan, C. L. Yi, C. L. Chung, K. T. Wong and C. C. Wu, „Sky-Blue Organic Light Emitting Diode with 37% External Quantum Efficiency Using Thermally Activated Delayed Fluorescence from Spiroacridine-Triazine Hybrid.", *Adv. Mater.*, roč. 28, č. 32, s. 6976–6983, srp. 2016, doi: 10.1002/adma.201601675.
- [44] J. Jayakumar, T. L. Wu, M. J. Huang, P. Y. Huang, T. Y. Chou, H. W. Lin and C. H. Cheng, „Pyridine-Carbonitrile-Carbazole-Based Delayed Fluorescence Materials with Highly Congested Structures and Excellent OLED Performance.", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, roč. 11, č. 23, s. 21042–21048, čer. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b04664.
- [45] F. M. Xie, Z. D. An, M. Xie, Y. Q. Li, G. H. Zhang, S. J. Zou, L. Chen, J. D. Chen, T. Cheng and J. X. Tang, „tert-Butyl substituted hetero-donor TADF compounds for efficient solution-processed non-doped blue OLEDs", *J. Mater. Chem. C*, roč. 8, č. 17, s. 5769–5776, 2020, doi: 10.1039/D0TC00718H.
- [46] V. V. Patil, K. H. Lee and J. Y. Lee, „Universal blue emitters for high efficiency thermally activated delayed fluorescence and fluorescent organic light-emitting diodes", *Dye. Pigment.*, roč. 174, s. 108070, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108070>.
- [47] Z. Huang, S. Wang, R. D. Dewhurst, N. V Ignat'ev, M. Finze and H. Braunschweig, „Boron: Its Role in Energy-Related Processes and Applications", *Angew. Chemie Int. Ed.*, roč. 59, č. 23, s. 8800–8816, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201911108>.
- [48] D. H. Ahn, S. W. Kim, H. Lee, I. J. Ko, D. Karthik, J. Y. Lee and J. H. Kwon, „Highly efficient blue thermally activated delayed fluorescence emitters based on symmetrical and rigid oxygen-bridged boron acceptors", *Nat. Photonics*, roč. 13, č. 8, s. 540–546, 2019, doi: 10.1038/s41566-019-0415-5.
- [49] Y. H. Lee, S. Park, J. Oh, S. J. Woo, A. Kumar, J. J. Kim, J. Jung, S. Yoo, M. H. Lee., „High-Efficiency Sky Blue to Ultradeep Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent

- Diodes Based on Ortho-Carbazole-Appended Triarylboron Emitters: Above 32% External Quantum Efficiency in Blue Devices", *Adv. Opt. Mater.*, roč. 6, č. 17, s. 1800385, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/adom.201800385>.
- [50] D. H. Ahn, J. H. Maeng, H. Lee, H. Yoo, R. Lampande, J. Y. Lee and J. H. Kwon., „Rigid Oxygen-Bridged Boron-Based Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter for Organic Light-Emitting Diode: Approach towards Satisfying High Efficiency and Long Lifetime Together", *Adv. Opt. Mater.*, roč. 8, č. 11, s. 2000102, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/adom.202000102>.
- [51] Y. Kondo, K. Yoshiura, S. Kitera, H. Nishi, S. Oda, H. Gotoh, Y. Sasada, M. Yanai and T. Hatakeyama, „Narrowband deep-blue organic light-emitting diode featuring an organoboron-based emitter", *Nat. Photonics*, roč. 13, č. 10, s. 678–682, 2019, doi: [10.1038/s41566-019-0476-5](https://doi.org/10.1038/s41566-019-0476-5).
- [52] G. Li, W. Lou, D. Wang, C. Deng and Q. Zhang, „Difluoroboron-Enabled Thermally Activated Delayed Fluorescence", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, roč. 11, č. 35, s. 32209–32217, zář. 2019, doi: [10.1021/acsami.9b08107](https://doi.org/10.1021/acsami.9b08107).
- [53] D. Lungerich, D. Reger, H. Hölzel, R. Riedel, M. M. J. C. Martin, Dr. F. Hampel and Prof. Dr. N. Jux, „A Strategy towards the Multigram Synthesis of Uncommon Hexaarylbenzenes", *Angew. Chemie Int. Ed.*, roč. 55, č. 18, s. 5602–5605, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201600841>.
- [54] J. J. Boruah, S. P. Das, R. Borah, S. R. Gogoi and N. S. Islam, „Polymer-anchored peroxo compounds of molybdenum and tungsten as efficient and versatile catalysts for mild oxidative bromination", *Polyhedron*, roč. 52, s. 246–254, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.09.036>.
- [55] J. Hou, Z. Li, X.-D. Jia and Z. Q. Liu, „Bromination of Arenes Using I2O5-KBr in Water", *Synth. Commun.*, roč. 44, č. 2, s. 181–187, 2014, doi: [10.1080/00397911.2013.796523](https://doi.org/10.1080/00397911.2013.796523).
- [56] Y. Miura, M. Momoki, M. Nakatsuji and Y. Teki, „Stable Thioaminyll Radicals Having Functional Groups: Generation, ESR Spectra, Isolation, X-ray Crystallographic Analyses, and Magnetic Characterization of N-(Arylthio)-4-(ethoxycarbonyl)-2,6-diarylphenylaminyls, N-(Arylthio)-4-acetyl-2,6-diarylphenylamin", *J. Org. Chem.*, roč. 63, č. 5, s. 1555–1565, bře. 1998, doi: [10.1021/jo9718206](https://doi.org/10.1021/jo9718206).

- [57] B. Polaczkowa, *Rocz. Chem.*, roč. 39, s. 545–550, 1965.
- [58] B. Polaczkowa, *Rocz. Chem.*, roč. 36, s. 41–48, 1962.
- [59] D. Briestenská, „D-A a D-A-D‘ luminofóry s oxazaborínovým akceptorom“, Pardubice, 2020, Diplomová práce, Univerzita Pardubice, vedoucí práce doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D.
- [60] P. Zhang, W. Liu, G. Niu, H. Xiao, M. Wang, J. Ge, J. Wu, H. Zhang, Y. Li and P. Wang, „Coumarin-Based Boron Complexes with Aggregation-Induced Emission“, *J. Org. Chem.*, roč. 82, 2017, doi: 10.1021/acs.joc.6b02852.
- [61] F. Josefík, M. Svobodová, V. Bertolasi, P. Šimůnek, V. Macháček, N. Almonasy and E. Černošková, „A New Bicyclic Oxazaborines with a Bridged Nitrogen Atom, Their Thermic Rearrangement and Fluorescence Properties.“, *J. Organomet. Chem.*, roč. 699, s. 75–81, 2012, doi: 10.1016/j.jorganchem.2011.11.004.
- [62] Hana Doušová, N. Almonasy, T. Mikysek, J. Váňa, M. Nepraš, B. Frumarová, M. Dvořák, Z. Růžicková and P. Šimůnek, „Synthesis, spectral and electrochemical properties of selected boron ketiminates with aminocoumarin fragment“, *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.*, roč. 149, č. 10, s. 1795–1811, 2018, doi: 10.1007/s00706-018-2262-3.