

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2021

Vojtěch Nejman

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Deriváty karbazolu jako chromofory pro emisivní polymerní senzory
Bakalářská práce

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

Carbazole derivatives as chromophores for emissive polymeric sensors
Bachelor thesis

2021

Vojtěch Nejman

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Vojtěch Nejman**
Osobní číslo: **C18012**
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**
Téma práce: **Deriváty karbazolu jako chromofory pro emisivní polymerní senzory**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši syntéz a využití derivátů karbazolu a polymerních materiálů s emisivními vlastnostmi.
2. Připravte z vhodného substrátu emisivní chromofor s karbazolovou jednotkou ve své struktuře a pokuste se připravit polymerní materiál s emisivními vlastnostmi.
3. Sepište závěrečnou práci.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Jana Machotová, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **18. prosince 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **2. července 2021**

LS.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

doc. Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

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 25. 6. 2021

Vojtěch Nejman

PODĚKOVÁNÍ

Zde bych chtěl poděkovat svému vedoucímu Ing. Jiřímu Tydlitátovi, Ph.D. a konzultantce práce Ing. Janě Machotové, Ph.D. za pomoc, cenné rady, zkušenosti a především trpělivost.

Rovněž bych na tomto místě rád poděkoval své rodině a především přítelkyni za podporu v průběhu studia a psaní této práce.

ANOTACE

Byla provedena literární rešerše emisivních polymerních materiálů a syntézy karbazolových derivátů. V teoretické části byly popsány nejčastěji využívané emisivní polymerní materiály včetně materiálů na bázi karbazolu či polystyrenu. Popsány zde byly rovněž π -konjugované systémy s push-pull uspořádáním. Navazující část byla věnována běžným příkladům syntéz vedoucích ke karbazolovým derivátům. Především C-C cross-couplingovým reakcím, jako např. Suzukiho-Miyaurově reakci či C-N couplingovým reakcím. V experimentální části byla popsána syntéza cílového chromoforu a jeho následná polymerace se styrenem vedoucí ke vzniku emisivního polystyrenového materiálu. Konečný chromofor byl charakterizován pomocí dostupných analytických metod (bod tání, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, HR-MALDI-MS spektrometrie a DSC).

KLÍČOVÁ SLOVA

Deriváty karbazolu, Suzukiho-Miyaurov cross-coupling, push-pull chromofory, emisivní polymery

TITLE

Carbazole derivatives as chromophores for emissive polymeric sensors

ANNOTATION

A literature search of emissive polymeric materials and the syntheses of carbazole derivatives has been done. In the theoretical part, frequently used emissive polymeric materials has been described including materials based on a carbazole or polystyrene. The π -conjugated systems with push-pull arrangement were discussed as well. The subsequent part was dedicated to the common synthetic paths leading to carbazole derivatives. Primarily to the C-C cross-coupling reactions, such as Suzuki-Miyaura reaction or C-N coupling reactions. In the experimental part the syntheses of the final chromophore and its following polymerization with styrene leading to the emissive polystyrene material has been described. The final chromophore has been characterized by available analytical methods (melting point, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, HR-MALDI-MS spectrometry, cyclic voltammetry or DSC).

KEYWORDS

Carbazole derivatives, Suzuki-Miyaura cross-coupling, push-pull chromophores, emissive polymers

OBSAH

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	11
1. ÚVOD.....	12
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	13
2.1. Emisivní polymery.....	13
2.1.1. Poly(<i>p</i> -fenylenvinyleny) (PPV)	13
2.1.2. Polyfluoreny (PF).....	13
2.1.3. Polythiofeny (PT).....	14
2.1.4. Ostatní emisivní polymery	14
2.1.4.1. Emisivní materiály na bázi karbazolu a jeho derivátů.....	14
Polymery s karbazolovou skupinou v hlavním řetězci	15
Polymery s karbazolovou skupinou v bočním (vedlejší) řetězci	15
2.1.4.2. Polystyrenové emisivní materiály	16
2.2. Push-pull systémy	17
2.3. Karbazol a jeho struktura	18
2.4. Syntéza derivátů karbazolu	18
2.4.1. Halogenace	18
2.4.2. Cross-couplingové reakce a tvorba C–C vazeb	19
2.4.2.1. Suzukiho-Miyaurův cross-coupling	20
2.4.2.2. Kumadův cross-coupling.....	20
2.4.2.3. Stilleho cross-coupling	21
2.4.2.4. Sonogashirův cross-coupling.....	22
2.4.2.5. Heckův cross-coupling	23
2.4.3. C–N couplingové reakce a reakce na karbazolovém dusíku.....	24
2.4.3.1. Ullmannova reakce	24
2.4.3.2. Buchwaldova-Hartwigova reakce	25
2.4.3.3. N-Arylace bez použití kovového katalyzátoru	25
2.4.3.4. Vinylace.....	26
2.4.4. Friedelova-Craftsova alkylace	26
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
3.1. Obecné metody	28
3.2. Obecný postup Suzukiho-Miyauraova cross-couplingu (A)	29
3.3. Obecný postup přípravy čistého styrenu a polymerace (B).....	29
3.4. Syntéza prekurzoru 26	30
3.5. Syntéza prekurzoru 27	30

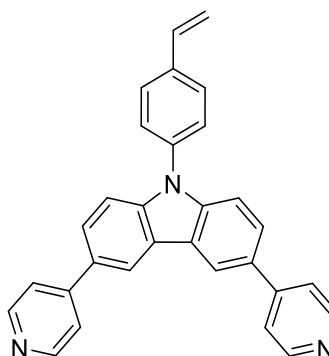
3.6. Syntéza chromoforu 28	31
3.7. Syntéza polymeru 29	31
4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	33
4.1. Syntéza cílových sloučenin.....	33
4.2. Strukturní analýza	35
4.2.1. HR-MALDI-MS.....	35
4.2.2. NMR.....	36
4.2.3 Termální vlastnosti	38
4.2.4 UV/Vis absorpce a emise.....	38
5. ZÁVĚR.....	41
POUŽITÁ LITERATURA	42
PŘÍLOHY	44
ILUSTRACE	52

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

LED	Světlo-emitující diody
OLED	Organické světlo-emitující diody
PLED	Polymerní světlo-emitující diody
OFET	Tranzistory řízené elektrickým polem
PPV	Poly(<i>p</i> -fenylenvinyleny)
PF	Polyfluoreny
PT	Polythiofeny
PVK	Polyvinylkarbazol
D- π -A	Donor elektronů- π můstek-akceptor elektronů
NBS	<i>N</i> -bromsukcinimid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
OTf	Triflát (Trifluormethansulfonát)
OTs	Tosilát
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis(trifenylfosfin)palladium
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Bis(trifenylfosfin)palladium chlorid
PPh ₃	Trifenylfosfin
Et ₃ N	Triethylamin
SPhos	Fosfinový ligand
NiCl ₂ (dppe)	Dichloro[1,2-bis(difenylfosfino)ethan] nikel
[IrCl(cod)] ₂	Dimer cyklooktadieniridium chloridu
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultrafialové záření a viditelné záření
NMR	Nukleární magnetická rezonance
GC/EI-MS	Plynový chromatograf s hmotnostním detektorem
MALDI	Ionizační technika v hmotnostní spektrometrii
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
EtOAc	Ethyl-acetát
MeOH	Methanol
DCTB	Trans-2-[3-(4- <i>terc</i> -Butylfenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
DHB	2,5-Dihydroxybenzoová kyselina
GPC	Gelová permeační chromatografie

1. ÚVOD

Mezi cíle této bakalářské práce patřila literární rešerše syntéz karbazolových derivátů a syntéza emisivního karbazolového chromoforu s vhodnou periferní skupinou pro následné zavedení do polymerního řetězce. Hlavním záměrem pak bylo získat jeho následnou polymerací polymerní materiál s emisivními vlastnostmi. Konkrétně byla tato práce zaměřena na syntézu karbazolového derivátu s volnou vinylovou skupinou (*Obrázek 1*) vhodnou pro přípravu emisivního polystyrenového materiálu.



Obrázek 1. Struktura cílového karbazolového chromoforu.

V teoretické části byly popsány nejčastěji využívané emisivní polymerní materiály. Zmíněny byly také materiály založené na polykarbazolech či polystyrenu. Popsány zde byly rovněž π -konjugované systémy s uspořádáním push-pull a také přístupy k syntéze různých derivátů karbazolu se zaměřením na C-C cross-couplingové reakce a C-N couplingové reakce.

V experimentální části byla popsána syntéza a analýza dvou prekurzorů, finálního chromoforu a výsledného polystyrenového emisivního materiálu.

2. TEORETICKÁ ČÁST

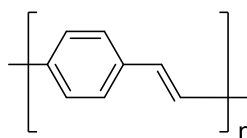
2.1. Emisivní polymery

Vodivé emisivní polymery jsou velmi zásadními a atraktivními materiály poslední doby. Od 90. let 20. století jsou nepostradatelnými materiály pro výrobu LED, senzorů či pro aplikace ve fotovoltaice.^[1] Kombinují typické vlastnosti polymerů, tedy dobré mechanické vlastnosti, odolnost a poměrně levnou výrobu a zpracování v kombinaci s elektrickou vodivostí. Ta je srovnatelná s polovodiči či dokonce některými kovy.^[2] Tyto vlastnosti popsala již v roce 1977 skupina vědců, jejichž práce se zabývala chemickým dopingem polyacetyleny, díky kterému byl získán materiál vykazující značnou vodivost. Za tento objev byli oceněni Nobelovou cenou v roce 2000.^[3,4]

Co se obecně týká polymerů s pokročilými vlastnostmi, může být látka se speciálními vlastnostmi (kupříkladu emisivní chromofor) pouze dopována do polymerního materiálu a tím je docíleno výsledných vlastností. Takovýmto způsobem je připravována převážná většina emisivních polymerních materiálů. Existuje však i celá řada emisivních polymerů, ve kterých jsou chromofory či látky ovlivňující emisivní vlastnosti polymerů přímo součástí jejich řetězců. Takovými polymery jsou nejčastěji poly(*p*-fenylenvinyleny), polyfluoreny a polythiofeny.^[2]

2.1.1. Poly(*p*-fenylenvinyleny) (PPV)

První značně zastoupenou skupinou emisivních polymerů jsou poly(*p*-fenylenvinyleny) (*Obrázek 2*). Jedná se o poměrně stabilní konjugované látky, které jsou na aromatickém kruhu relativně snadno substituovatelné. Díky tomu a také díky značné variabilitě substituentů tedy nabízí velké množství derivátů, které nachází využití zejména v polymerních LED (PLED). PPV mohou být chemicky dopovány silnými oxidačními činidly či kyselinami. Tento proces poskytuje „*p*-dopovanou formu“ PPV, která je značně vodivá.^[1]

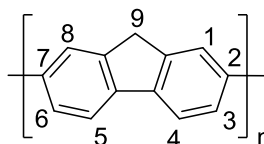


Obrázek 2. Obecná struktura poly(*p*-fenylenvinylenů).

2.1.2. Polyfluoreny (PF)

Další ze skupiny emisivních polymerů jsou polyfluoreny (*Obrázek 3*). Fluorenová monomerní jednotka je zpravidla polymerována v pozicích 2,7. Ty jsou nejnáchylnější k elektrofilní substituci, která slouží k vytvoření plně konjugovaného polyfluorenového

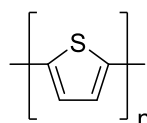
systemu. Substituenty jsou umístovány do pozice 9. Nejčastěji je do této pozice umístěna dvojice totožných substituentů. Díky vysoké tepelné a chemické odolnosti a vynikajícím optickým a elektrickým vlastnostem jsou rovněž PF velmi atraktivními materiály pro PLED aplikace.^[1]



Obrázek 3. Obecná struktura polyfluorenů.

2.1.3. Polythiofeny (PT)

Poslední, hojně zastoupenou skupinou emisivních polymerů jsou polythiofeny (*Obrázek 4*). PT je možné, díky jejich elektronově bohatému charakteru, oxidovat a vytvořit tak jejich „p-dopovanou formu“, která je značně vodivá. Tento proces je reverzibilní. Takto p-dopované PT však již nevykazují luminescenci, jako je tomu u nedopované formy. Ve srovnání s PPV a PF vykazují PT slabší luminescenci, což omezuje jejich použití v LED aplikacích. Uplatňují se však značně v polech řízených tranzistorech (OFET).^[1]



Obrázek 4. Obecná struktura polythiofenů.

2.1.4. Ostatní emisivní polymery

Kromě tří nejzastoupenějších skupin emisivních polymerů (PPV, PF a PT) však existuje i mnoho dalších. Mezi nejzásadnější patří bezpochyby polymery dusíkatých heterocyklických sloučenin (polypyrroly, polykarbazoly, polypyridiny a další), polyaniliny, substituované polyacetyleny, ale například i polymery obsahující fosfor či bor.^[1]

2.1.4.1. Emisivní materiály na bázi karbazolu a jeho derivátů

Polymery na bázi karbazolu a jeho derivátů představují velmi významnou skupinu elektricky vodivých polymerních materiálů, kterou lze díky jejich příznivým vlastnostem využít v mnoha oblastech (elektronika, medicína). Využívají se např. jako součásti tranzistorů, (bio)senzorů, „chytrých“ oken, organických světelných diod (OLED) či fotovoltaických zařízení.^[2]

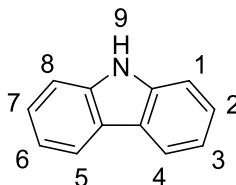
Za podstatné výhody karbazolu můžeme považovat jeho relativně nízkou cenu, relativně snadnou substituovatelnost do různých pozic a značnou tepelnou a chemickou odolnost jeho sloučenin.^[5]

Polymery na bázi karbazolu lze rozdělit do dvou základních skupin, a to na polymery obsahující karbazolové skupiny:

- přímo v hlavním řetězci
- a v bočním (vedlejší) řetězci (např. poly(*N*-vinylkarbazol)).^[2,6]

Polymery s karbazolovou skupinou v hlavním řetězci

Samotný karbazol nabízí několik pozic, ve kterých je možné jednotlivé karbazolové monomery polymerovat, jedná se o polohy 3,6; 2,7 a 1,8 (Obrázek 5). Každá z těchto možností nabízí jiné spektrum využití. Pozice 2,7 nabízí lepší vlastnosti a využitelnost v organické fotovoltaice díky delšímu konjugovanému systému a menší šíři zakázaného pásu. Na druhou stranu pozice 3,6 zpravidla nabízí jednodušší polymeraci, díky větší reaktivitě v těchto pozicích.^[7] Pozice 1,8 není využívána a vyvinuta v takové míře, jako předchozí dvě.^[8]

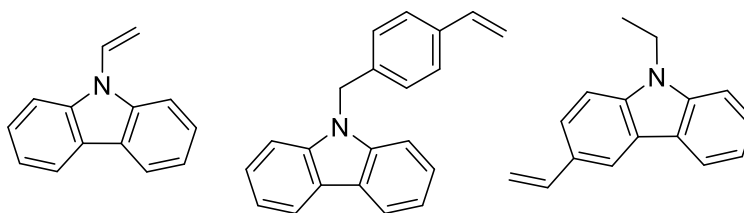


Obrázek 5. Obecná struktura karbazolu.

Polymery s karbazolovou skupinou v bočním (vedlejší) řetězci

K syntéze polymerů, kde se karbazolové skupiny vyskytují v bočním řetězci, je zpravidla využíváno vinylové vazby. Vinyl se v mnoha případech substituuje do pozice 9, tedy na karbazolový dusík. Jedním z nejvýznamnějších polymerů na bázi *N*-substituovaných karbazolů a jejich derivátů je poly(*N*-vinylkarbazol) (PVK), který díky své teplotní a UV odolnosti nabízí velmi široké možnosti využití. Karbazolový dusík však umožňuje zavedení široké škály substituentů, jejichž volbou je možné významně ovlivnit vlastnosti výsledného polymeru jako rozpustnost, tepelnou stabilitu a další fyzikálně-chemické či elektrické vlastnosti.^[2,6,9]

Zmíněná vinylová skupina se však nemusí vyskytovat jen na karbazolovém dusíku, ale může být substituována např. i na karbazolová benzenová jádra (Obrázek 6), zpravidla v pozicích 2,(7) či 3,(6).^[6]

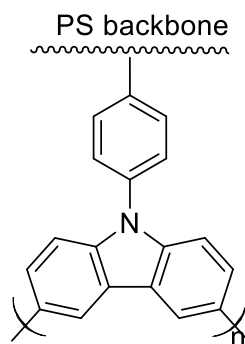


Obrázek 6. Příklady některých karbazol-vinyl monomerních sloučenin.

2.1.4.2. Polystyrenové emisivní materiály

Ani emisivní polystyrenové materiály nejsou tak zastoupené, jako PPV, PF a PT, i přesto se však v některých aplikacích využívají. Hlavními oblastmi využití jsou opět především aplikace v LED (PLED).

Jednou z možných příprav emisivních polystyrenových materiálů je elektropolymerace volných karbazolových skupin na polystyrenu (PS backbone). Díky elektropolymeraci karbazolových jednotek dochází k zesítnění za vzniku polymerního filmu s emisivními vlastnostmi (Obrázek 7).^[10]



Obrázek 7. Struktura výsledné polymerní jednotky.

Polystyren je rovněž možno využít ve formě kopolymeru s jinými emisivními polymery, jako PF či PT pro tvorbu PLED.^[11] Další možnou aplikací je i přítomnost polystyrenu, jako polymerního nosiče pro perovskitové materiály. Ty jsou samy o sobě hojně využívány např. ve fotovoltaice.^[12]

2.2. Push-pull systémy

Organické push-pull systémy jsou molekuly nesoucí elektrondonorní (D) a elektronakceptorní (A) skupiny. Tyto skupiny jsou zároveň spojeny π -konjugovaným systémem a tyto jsou pak obecně označovány jako D- π -A sloučeniny. Jako donor označujeme funkční skupinu s kladným mezomerním efektem, která poskytuje volný elektronový pár. V případě D- π -A sloučeniny pak akceptor zmíněný elektronový pár přijímá. Typickými elektrondonorními skupinami jsou substituenty s kladným mezomerním efektem, jako jsou např. $-R$, $-OR$, $-OH$, $-NH_2$, $-NR_2$ nebo některé heterocyklické skupiny, jako např. thiofen. Typickými elektronakceptorními skupinami jsou naopak substituenty se záporným mezomerním efektem, jako $-NO_2$, $-CN$, $-CHO$, $-COOH$, $-COOR$, $-COR$ nebo elektrondeficitní heterocyklické sloučeniny jako např. pyridin, diaziny, triazin, benzothiazoly či imidazoly.^[13] Konjugovaný systém spojující donor a akceptor často označujeme jako π -můstek. Jedná se o část sloučeniny, ve které se střídají jednoduché a násobné vazby, často se využívají vinylové, acetylenové či (hetero)aromatické jednotky.^[13]

Díky tomu je v D- π -A sloučenině umožněna přímá interakce mezi donorem a akceptorem, tedy tzv. intramolekulární přenos náboje (ICT). Následkem je zároveň vznik nového molekulového orbitalu a také značná polarizace molekuly (*Schéma 1*). Tyto molekuly běžně označujeme jako chromofory, při správné volbě funkčních skupin jsou pak tyto látky schopny díky excitaci elektronů vyzařovat viditelné světlo. Významnou výhodou push-pull molekul je jejich relativně snadná syntéza a přesně definovaná a značně modifikovatelná struktura s poměrně snadno předvídatelnými vlastnostmi.^[13,14]

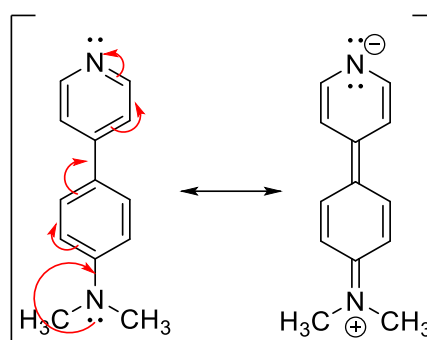


Schéma 1. Mezní rezonanční struktury *N,N*-dimethyl-4-(pyridin-4-yl)benzenaminu.

V současnosti jsou push-pull organické molekuly zásadními látkami pro použití v pokročilých funkčních materiálech. Využití nachází zejména v organické elektronice

a optoelektronice. Důležitými technologiemi, kde se využívá přítomnosti těchto látek, jsou např. organické světelné diody (OLED), tranzistory (OFET), fotovoltaika a mnoho dalších.^[13]

2.3. Karbazol a jeho struktura

Karbazol je bílá pevná heterocyklická sloučenina, která se skládá ze dvou benzenových jader spojených pyrrolovým kruhem.^[5] Jeho struktura disponuje několika substituovatelnými pozicemi (Obrázek 4). Ty zajišťují mj. značnou variabilitu regioizomerů, které lze připravit. Karbazolové sloučeniny tedy umožňují syntetizovat jak symetrické, tak nesymetrické deriváty. Zaměříme-li se na symetrické deriváty karbazolu, pak jsou podstatné vždy dvojice pozic 1,8; 2,7; 4,5 a konečně 3,6. Ta je také nejčastěji využívanou pozicí pro zavádění substituentů na karbazolové jádro. Za velmi důležitou pozici lze považovat i pozici 9, tedy tzv. karbazolový dusík, který je rovněž často využívaný pro zavádění substituentů.^[15]

Na tomto místě je také potřeba zmínit důležitost pozic 1,8 a zejména 2,7 a 3,6. Ty jsou důležité především pro syntézu vodivých polymerních materiálů, kterým se věnuje kapitola 1.1.4.1.^[7] Deriváty 4,5 nejsou tak rozšířené, jako zmíněné předchozí.

2.4. Syntéza derivátů karbazolu

2.4.1. Halogenace

Pro formování C–C vazeb cross-couplingovými reakcemi je zásadní použití halogenderivátů. Díky halogenaci do libovolných poloh, v našem případě nejčastěji 3,6, si lze připravit prostor pro následné cross-couplingové reakce, a tedy pro další rozšiřování a modifikaci molekuly karbazolu.

Pro halogenace karbazolů se využívá značné množství postupů a reakcí. Nejzastoupenější je však bromace, kde je jako bromací činidlo použit *N*-bromosukcinimid (NBS) v kombinaci s různými rozpouštědly a reakčními podmínkami. Bromace s NBS poskytuje poměrně vysoké výtěžky. Další možností jsou např. bromace karbazolu s Br₂ v kyselině octové s výtěžky až 98 %.^[16] Jako výchozí látku lze však použít i např. difenylamin, který při bromaci s Br₂ v etheru poskytuje 3,6-dibrom-9*H*-karbazol až v 85% výtěžku.^[17]

Jako ukázková halogenace karbazolů do polohy 3,6 byla vybrána reakce 9*H*-karbazolu **1** s NBS **2** v rozpouštědle DMF za vzniku 3,6-dibrom-9*H*-karbazolu **3** (Schéma 2). Výtěžek této reakce byl 96 %.^[18]

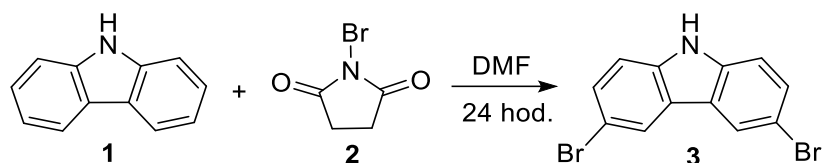


Schéma 2. Syntéza látky 3 bromací s *N*-bromsukcinimidem.

2.4.2. Cross-couplingové reakce a tvorba C–C vazeb

Formování vazeb uhlík-uhlík (C–C) je pro organickou chemii velmi důležité. Existuje mnoho způsobů, jak tuto vazbu vytvořit, jako např. nukleofilní substituce, adice, cykloadice a další. Od začátku sedmdesátých let je však znám způsob reakce mezi elektrofilem (alkyl/arylhalogenid, sulfonát, ...) a nukleofilem (organokov, alkyn, ...). Při těchto reakcích je jako katalyzátorů zpravidla využíváno například komplexů a sloučenin palladia či niklu. Tyto reakce nesou souhrnný název cross-couplingové reakce.^[19]

Zjednodušený mechanismus těchto reakcí lze shrnout do tří fází (*Schéma 3*). Těmi jsou oxidativní adice (1), transmetalace (2) a redukční eliminace (3).^[20]

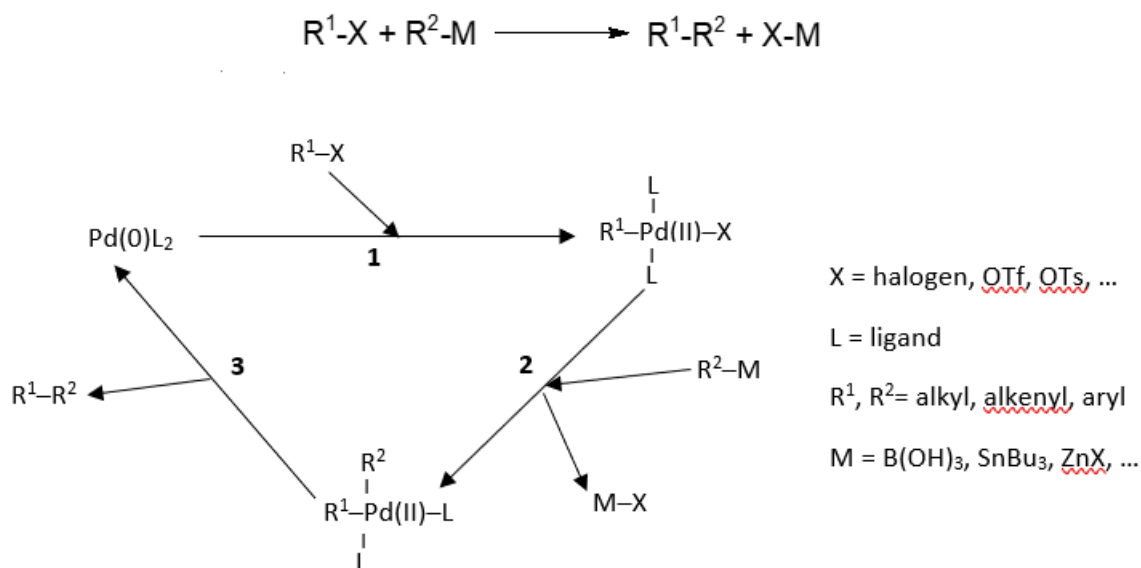


Schéma 3. Obecné schéma a mechanismus Pd-katalyzované cross-couplingové reakce.

Tento společný mechanismus využívá několik typů reakcí, liší se však použitými reaktanty. Můžeme uvést např. cross-couplingové reakce organoboranů, boronových kyselin a jejich esterů (Suzukiho-Miyaurův cross-coupling), Grignardových činidel (Kumadův cross-coupling), organocínitých sloučenin (Stilleho cross-coupling), alkynů (Sonogashirův cross-coupling), organozinečnatých činidel, organokřemičitých činidel, organokuprátů

a dalších. Speciálním případem cross-couplingové reakce je Heckova reakce, kde je fáze transmetalace nahrazena fází inserce.^[19]

2.4.2.1. Suzukiho-Miyaurův cross-coupling

Suzukiho-Miyaurův cross-coupling je reakce boronových kyselin, esterů boronových kyselin nebo organoboranů s (hetero)arylhalogenidy, alkenyly či alkynyly (*Schéma 4*). Tato reakce je katalyzována sloučeninami palladia a probíhá v bazickém prostředí.^[21]

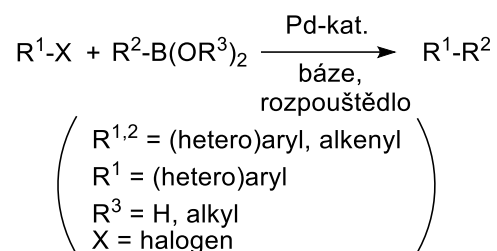


Schéma 4. Obecné schéma Suzukiho-Miyaurovy cross-couplingové reakce.

Tato reakce byla využita například pro přípravu derivátu **5** z 3,6-dibrom-9*H*-karbazolu **3** a fenyloboronové kyseliny **4**. Jako katalyzátor byl použit Pd(PPh₃)₄ a reakce byla prováděna v bazickém prostředí Na₂CO₃ ve směsi rozpouštědel toluen, ethanol a voda (*Schéma 5*). Výtěžek reakce byl 63 %.^[22]

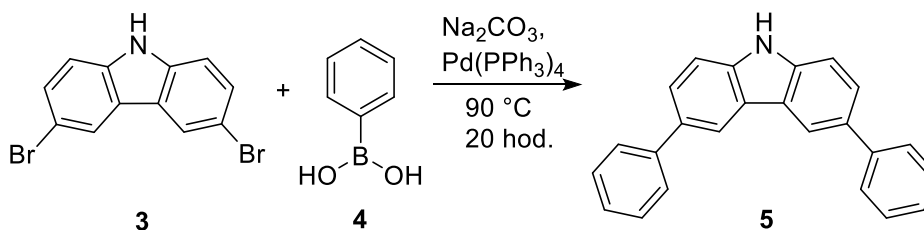


Schéma 5. Syntéza látky **5** Suzukiho-Miyaurovou reakcí.

2.4.2.2. Kumadův cross-coupling

Tato reakce byla prvním obecněji použitelným cross-couplingem, který publikoval již v roce 1972 Makoto Kumada a kolektiv.^[23] Uplatňuje se zde použití Grignardových činidel a katalyzátorů na bázi Ni (*Schéma 6*). Má však určité nevýhody, mezi něž patří nízká chemoselektivita a vysoká reaktivita Grignardových činidel.^[19,23]

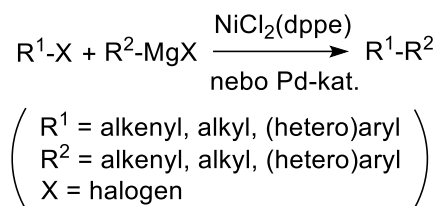


Schéma 6. Obecné schéma Kumadovy cross-couplingové reakce.

Kumadův coupling byl například využit při reakci výchozího bromovaného karbazolu **6** s Grignardovým činidlem **7** v prostředí diethyletheru za katalýzy $NiCl_2$ (Schéma 7). Produktem této reakce byl derivát karbazolu **8**, který vznikal ve výtěžku 40 %.^[24]

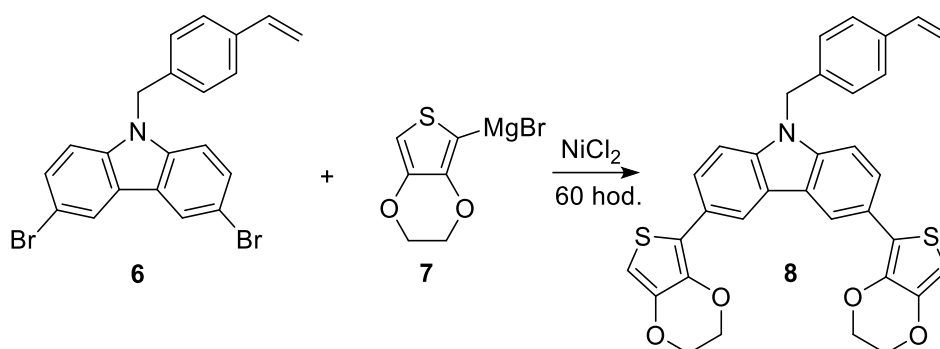


Schéma 7. Syntéza látky **8** Kumadovou cross-couplingovou reakcí.

2.4.2.3. Stilleho cross-coupling

Stilleho cross-couplingová reakce organocínitých sloučenin je další z řady reakcí využívaných k přípravě π -konjugovaných sloučenin. Jedná se o poměrně široce používanou reakci, k jejímuž provedení se jako reaktantů využívá zpravidla alkenyl- či arylcínitých sloučenin s alkenyl či arylhalogenidy (Schéma 8).^[25]

Přesto, že lze pomocí této reakce získat produkty tam, kde jiné reakce selhávají, podstatnou nevýhodu těchto reakcí je toxicita sloučenin cínu, které je nutno použít. Nízká polarita těchto sloučenin pak způsobuje špatnou rozpustnost ve vodě, což může vést k potížím s odstraněním těchto sloučenin z reakční směsi.^[19]

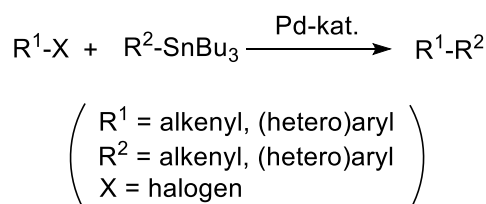


Schéma 8. Obecné schéma Stilleho cross-couplingové reakce.

Ukázkou této reakce je syntéza derivátu karbazolu **10** reakcí 3,6-dibrom-9*H*-karbazolu **3** s heterocyklickým stannanem **9** v prostředí toluenu, inertní atmosféře a za katalýzy PdCl₂ (Schéma 9). Bylo dosaženo 58% výtěžku.^[26]

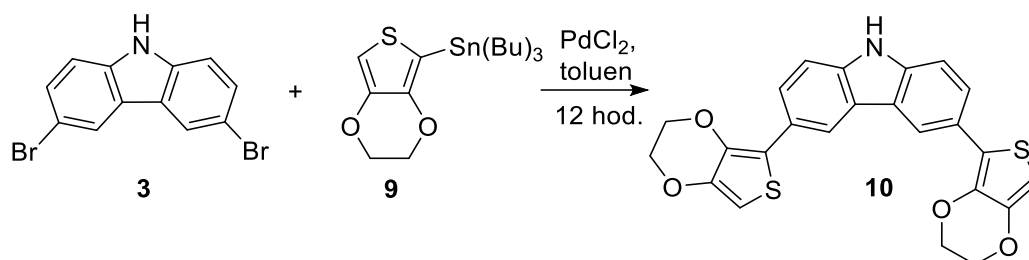


Schéma 9. Syntéza látky **10** Stilleho cross-couplingovou reakcí.

2.4.2.4. Sonogashirův cross-coupling

Další reakcí z této skupiny je cross-couplingová reakce alkyňů. Jedná se o reakci terminálních alkyňů s (hetero)aryl-/alkenylhalogenidy v přítomnosti palladiových katalyzátorů, měďných solí a báze, kterou je zde zpravidla sekundární nebo terciární amin (Schéma 10).^[27] Výhodou vzniklých (hetero)aryl- či alkenylacetylenů je jejich široká využitelnost jako intermediátů pro další reakce. Sonogashirova reakce tedy patří mezi hojně používané cross-couplingy.^[19]

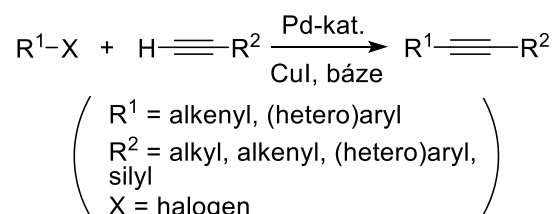


Schéma 10. Obecné schéma Sonogashirovy cross-couplingové reakce.

Sonogashirovým cross-couplingem je např. reakce derivátu karbazolu **11** s brom derivátem **12** za katalýzy Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃ a CuI, v přítomnosti Et₃N a rozpouštědla DMF (Schéma 11). Produktem reakce byla látka **13** v 85% výtěžku.^[28]

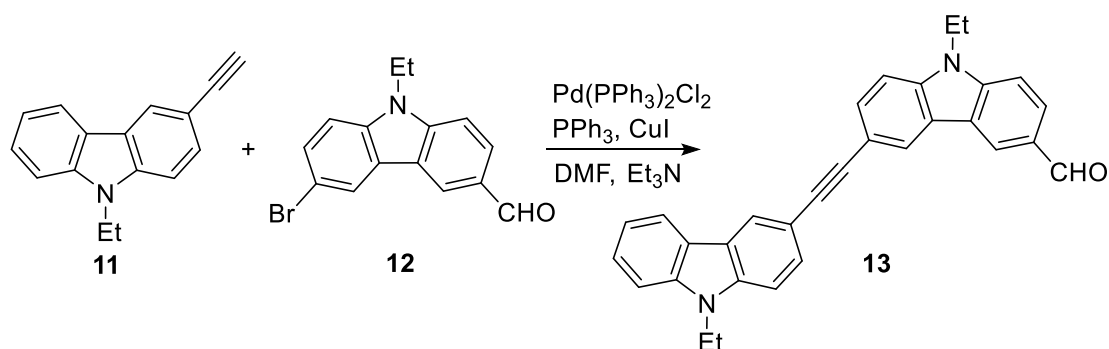


Schéma 11. Syntéza látky **13** Sonogashirovou cross-couplingovou reakcí.

2.4.2.5. Heckův cross-coupling

Heckova reakce je speciálním případem cross-couplingových reakcí. Jedná se v podstatě o jejich druhý typ, kde se uplatňuje inserce nenasyceného systému. Ta se skládá z karbopalladace dvojně vazby, po které následuje β -eliminace.^[19,29]

Reaktanty jsou obvykle alkeny (mono- či disubstituované ethyleny) a alkenyl-/arylhalogenidy (Schéma 12). Jako katalyzátor se využívají zpravidla sloučeniny Pd za přítomnosti báze, která slouží k regeneraci katalyzátoru. Jako aditivum se často využívá thallných či stříbrných solí. Výhodou Heckovy reakce je možnost ovlivnění regioselektivity a stereoselektivity vhodnou volbou katalyzátoru, báze a aditiva. Je poměrně široce využívána i pro syntézy značně komplexních molekul.^[19,29]

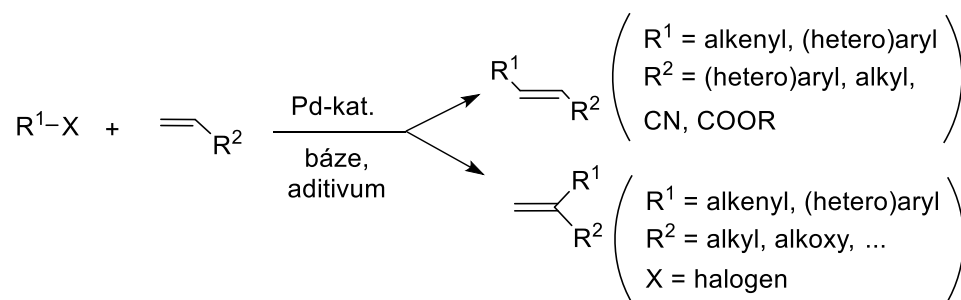


Schéma 12. Obecné schéma Heckovy cross-couplingové reakce.

Heckovu reakci zde reprezentuje syntéza derivátu karbazolu **15** z výchozí látky 2,3-dibrom-*N*-methylindolu **14** s akrylonitrilem za katalýzy Pd(OAc)₂/SPhos v přítomnosti Et₃N a v rozpouštědle DMF (Schéma 13). Reakce, při níž zároveň vznikal karbazolový cyklus, proběhla s výtěžkem 49 %.^[30]

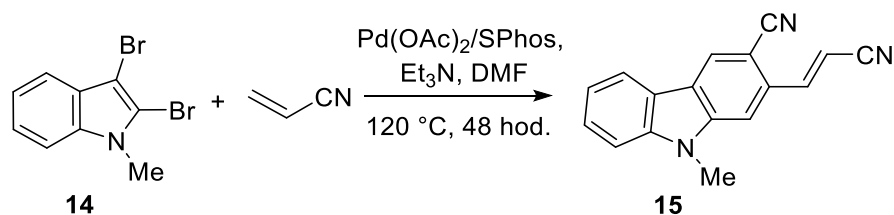


Schéma 13. Syntéza látky 15 Heckovou cross-couplingovou reakcí.

2.4.3. C–N couplingové reakce a reakce na karbazolovém dusíku

Dusík obsahující sloučeniny jsou obecně velmi důležité, a to především v medicíně a farmacii, díky svým často příznivým biologickým vlastnostem.^[31] Pozornost však nachází i v dalších odvětvích. Proto i formování C–N vazeb je pro organickou chemii zásadní. První významnější pokusy o formování C–N vazeb jsou známy již z roku 1903, kdy se Ullmann a Goldberg poprvé pokusili o reakci aryl(pseudo)halogenidů s aminovým nukleofilem za katalýzy solemi mědi.^[32–34] Tyto reakce však nebyly, vzhledem k reakčním podmínkám, příliš praktické. Reakce vedoucí ke vzniku vazby C–N však byly zdokonalovány a vedly až k Buchwaldově-Hartwigovým objevům reakcí katalyzovaných sloučeninami mědi či palladia.^[34,35]

Dnes se zpravidla provádí reakce aryl(pseudo)halogenidů s aminy (Schéma 14).^[31] Obecně lze tento typ reakcí rozdělit dle použitého katalyzátoru na reakce katalyzované sloučeninami Cu, Pd, jiného přechodného kovu a reakce bez použití kovového katalyzátoru.^[34]

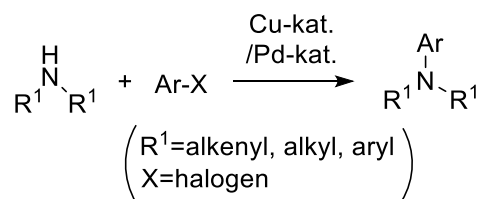


Schéma 14. Obecné schéma C-N couplingových reakcí.

2.4.3.1. Ullmannova reakce

Ullmannův coupling je jednou z běžně používaných a velmi univerzálních reakcí pro formování vazby C–N. Její princip je založen zpravidla na reakci arylhalogenidu s aminem za katalýzy měďnými sloučeninami (často halogenidů, ale i oxidů a dalších sloučenin). V posledních letech byly zaznamenány i Ullmannovy reakce katalyzované sloučeninami dalších přechodných kovů, jako např. sloučeninami kadmia či železa.^[36]

Ullmannovou reakcí je syntéza 9-fenylkarbazolu **17** reakcí 9*H*-karbazolu **1** s jodbenzenem **16** za katalýzy LiCl a 10% CuI v přítomnosti Cs₂CO₃ v rozpouštědle DMF s výtěžkem 80 % (Schéma 15).^[37]

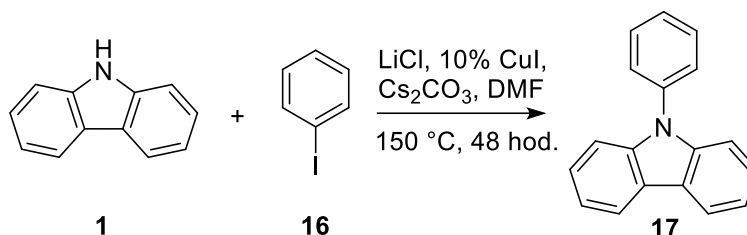


Schéma 15. Syntéza 9-fenylkarbazolu **17** Ullmannovou reakcí.

2.4.3.2. Buchwaldova-Hartwigova reakce

Buchwaldova-Hartwigova reakce (aminace) je reakcí v zásadě podobnou Ullmannově. Rozdílem oproti Ullmannově reakci je použití sloučenin palladia, jako katalyzátoru. Jedná se však také o reakci zpravidla mezi aryl-, heteroaryl- či vinylhalogenidem a aminem za tvorby vazby C–N.^[38]

Ukázkou Buchwaldovy-Hartwigovy reakce je syntéza 9-fenylkarbazolu **17** z výchozích látek anilinu **18** a 2,2'-dibrombifenyly **19** za katalýzy Pd₂(dba)₃ v přítomnosti fosfinového ligandu a *tert*-butylalkoholátu sodného v toluenu (Schéma 16). Reakce poskytla při 60 °C po 14 hodinách produkt ve výtěžku 79 % a zároveň při této reakci došlo k tvorbě karbazolového skeletu.^[39]

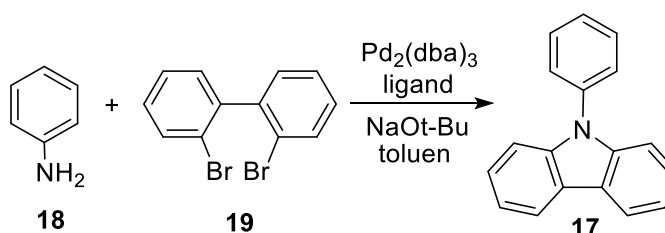


Schéma 16. Syntéza 9-fenylkarbazolu **17** Buchwaldovou-Hartwigovou reakcí.

2.4.3.3. N-Arylace bez použití kovového katalyzátoru

N-Arylace je však možné provádět i bez kovového (Cu/Pd) katalyzátoru. Reakce probíhají zpravidla v přítomnosti uhličitánů kovů alkalických zemin a ve vhodném rozpouštědle.^[34]

Tento typ N-arylace znázorňuje reakce 9*H*-karbazolu **1** s 1-fluor-4-jodbenzenem **20** za vzniku 9-(4-jodfenyl)karbazolu **21** v přítomnosti Cs₂CO₃ v rozpouštědle DMF za teploty 150 °C v 92% výtěžku (Schéma 17).^[40]

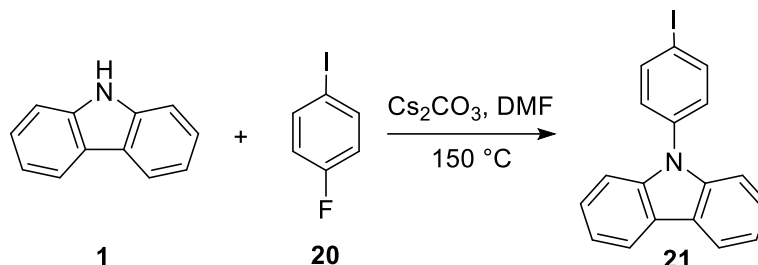


Schéma 17. Syntéza 9-(4-jodfenyl)karbazolu **21** N-arylace bez kovového katalyzátoru.

2.4.3.4. Vinylace

Pro polymerní využití karbazolu a jeho derivátů jsou poměrně zásadní *N*-vinylkarbazoly.^[6] Ty se zpravidla syntetizují vinylací acetylenem v přítomnosti báze, tato reakce však s sebou nese rizika výbuchu a vyžaduje tedy speciální zacházení. Alternativními způsoby vinylace karbazolů (a samozřejmě obecně sekundárních aminů) jsou tedy např. vinylace pomocí CaC₂ za přítomnosti KOH a KF. Další možností jsou Pd, Cu nebo Ir-katalyzované vinylace pomocí vinylacetátu.^[41]

Iridiem katalyzovanou vinylací byl připraven *N*-vinylkarbazol **23** z 9*H*-karbazolu **1**. Pro tuto reakci byl využit vinylacetát **22** za katalýzy [IrCl(cod)]₂ v přítomnosti Na₂CO₃ v toluenu, jako rozpouštědle (Schéma 18). Bylo dosaženo 94% výtěžku.^[42]

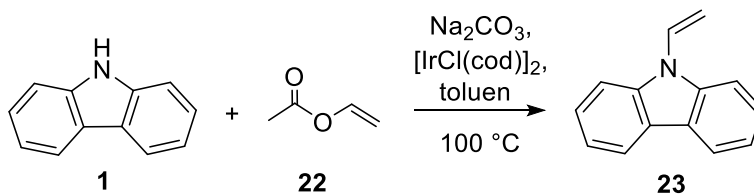


Schéma 18. Syntéza látky **23** Ir-katalyzovanou vinylací.

2.4.4. Friedelova-Craftsova alkylace

Friedelova-Craftsova alkylace probíhá mechanismem elektrofilní aromatické substituce zpravidla mezi areny a alkylhalogenidy či alkeny (Schéma 19). Využívá se zde přítomnosti Lewisových kyselin, nejčastěji FeCl₃ či AlCl₃. Alternativní reakcí je Friedelova-Craftsova acylace, tedy reakce mezi areny a acylhalogenidy či anhydridy.^[43]

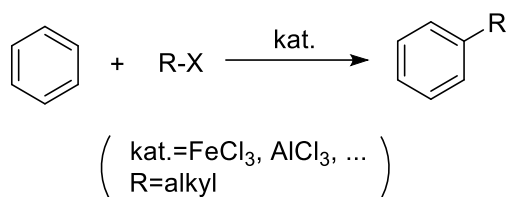


Schéma 19. Obecné schéma Friedelovy-Craftsovy alkylace.

Pomocí Friedelovy-Craftsovy alkylace lze zavést různé alkyl skupiny na aromatické jádro, což může mimo jiné třeba zvýšit rozpustnost cílových sloučenin. Reakce 9*H*-karbazolu **1** s *tert*-butylchloridem **24** v přítomnosti katalyzátoru AlCl₃ vede ke vzniku 3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-karbazolu **25** v 54% výtěžku (Schéma 20).^[44]

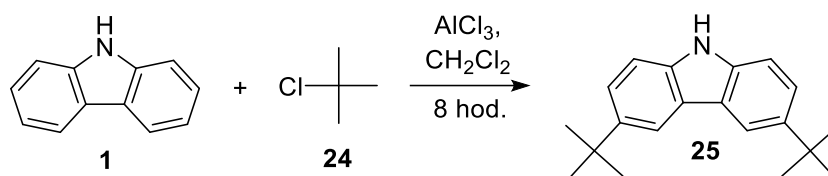


Schéma 20. Syntéza látky **25** Friedelovou-Craftsovou alkylací.

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. Suchý THF byl vždy čerstvě destilován z Na/K slitiny a difenylmethanonu pod inertní atmosférou argonu. Použitá rozpouštědla byla odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Cross-couplingové 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 Büchi B-540. ¹H a ¹³C NMR spektra byla měřena v CDCl₃ nebo DMF při 25 °C na přístroji 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; DMF – 8,03 a 163,15 ppm pro ¹H- resp. ¹³C-NMR spektra). Interakční konstanty (J) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), d (dublet), dd (dublet dubletu) a jsou přiřazovány zkratkami odpovídajícími Py (pyridin), Ph (benzen), Carb (karbazol) a Vin (vinyl). Hmotová spektra byla měřena na GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent 7890B Series GC Custom (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0.25 mm, film 0.25 μm) Případně polárnější kolona: (DB-35MS délka kolony 30 m, I.D. 0.25 mm, film 0.25 μm) opatřeného hmotovým detektorem 5977B EI MSD Bundle (EI 70 eV, rozsah 50-550 Da). Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena metodou „dried droplet“ pomocí MALDI 17 hmotnostního spektrometru LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů, v normálním hmotnostním rozsahu s rozlišením 100 000 při m/z = 400. Jako matrice byla použita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB) nebo trans-2-[3-(4-*terc*-butylfenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (DCTB). 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 chladičím 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. Absorpční a emisní UV/Vis spektra byla měřena na fluorescenčním a absorpčním spektrometru Duetta™ HORIBA. Emisní spektra

byla zaznamenána po excitaci při vlnové délce nejdélnějšího absorpčního pásu. Měření distribuce a průměrné relativní molekulové hmotnosti polystyrenových emisivních i referenčních materiálů metodou gelové permeační chromatografie (GPC) byla prováděna na kapalinovém chromatografu Waters e2695 Separations Module s diferenciálním refraktometrem (RI detektor) 2414 od téže firmy. Pro separaci byly použity dvě kolony PLgel Mixed-C 300 x 7,5 mm (Agilent), které byly kalibrovány pomocí 13 polystyrenových standardů v rozmezí relativních molekulových hmotností 162-4340000. Jako mobilní fáze byl použit THF při průtoku 1 ml/min. Vzorky pro analýzu byly dávkovány jako roztoky v THF v množství 100 μ l a koncentraci přibližně 3 mg/ml. Před nástřikem do chromatografu byly vzorky zfiltrány pomocí filtru o velikosti pórů 0,45 μ m.

3.2. Obecný postup Suzukiho-Miyaurova cross-couplingu (A)

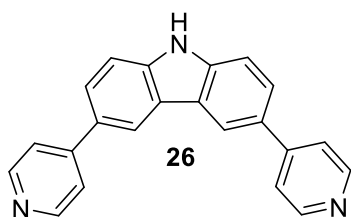
Ve vysekurované Schlenkově baňce byl pod nátokem argonu rozpuštěn Na_2CO_3 ve směsi rozpouštědel dioxan/voda (v poměru 4:1). Do této reakční směsi byl následně přidán příslušný halogenderivát a boronová kyselina nebo její pinakol ester. Tato směs byla 5 minut probublávána argonem. Jako poslední byl přidán Pd-kat. ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$). Směs byla opět probublána. Následně byla za stálého míchání zahřívána na 90 °C přes noc. Po proběhnutí reakce byla reakční směs ochlazena, naředěna CH_2Cl_2 a extrahována nasyceným roztokem NaHCO_3 a solankou. Organická fáze byla vysušena Na_2SO_4 a veškerá zbytková rozpouštědla byla odpařena na rotační vakuové odparce.

3.3. Obecný postup přípravy čistého styrenu a polymerace (B)

Styren byl třikrát extrahován 10% roztokem NaOH a následně vodou do poskytnutí neutrální reakce. Poté byl vysušen Na_2SO_4 a vakuově destilován. Takto byl získán přečištěný styren bez stabilizátorů a případných nečistot.

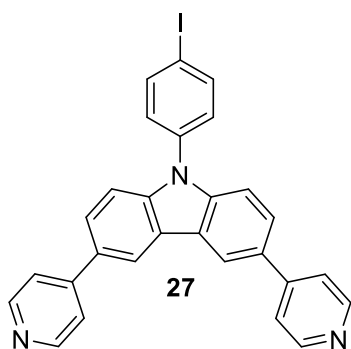
Pro samotnou termickou polymeraci byl smíchán styren a chromofor, případně rozpouštědlo. Tato směs byla probublána argonem a byla zahřívána na 60 °C přes noc. Další den byla každé 2 hodiny zvyšována teplota o 20 °C, až na 120 °C. Takto byla reakční směs opět ponechána přes noc. Následující den byla teplota naopak snižována opět o 20 °C každé dvě hodiny.

3.4. Syntéza prekurzoru 26



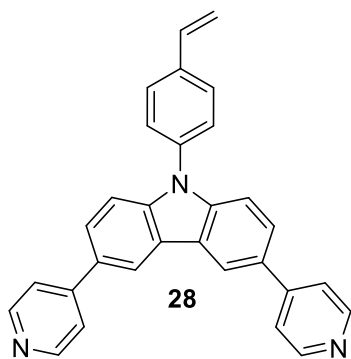
Prekurzor **26** byl připraven obecným postupem A z výchozích látek 3,6-dibrom-9*H*-karbazolu (500 mg, 1,55 mmol), pyridin-4-boronové kyseliny (421 mg, 3,43 mmol), Na₂CO₃ (328 mg, 3,09 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (44 mg, 0,06 mmol). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií $R_f = 0,66$ (SiO₂, EtOAc:MeOH = 2:1). Byl získán produkt ve výtěžku 56 % v podobě nažloutlé pevné látky o b.t. 295-298 °C. ¹H NMR (DMF, 25 °C, 500 MHz): $\delta = 7,74$ (d, 2H, ³ $J = 8,5$ Hz, CH_{Carb}), 7,90 (d, 4H, ³ $J = 4,5$ Hz, CH_{Py}), 7,97-7,99 (dd, 2H, ³ $J = 8,5$ Hz, ⁴ $J = 2$ Hz, CH_{Carb}), 8,68 (d, 4H, ³ $J = 4,5$ Hz, CH_{Py}), 8,93 (d, 2H, ⁴ $J = 2$ Hz, CH_{Carb}), 11,76 (s, 1H, NH) ppm. ¹³C NMR (DMF, 25 °C, 125 MHz): $\delta = 113,03$, 120,46, 122,19, 124, 98, 126,07, 129,66, 142,55, 149,52, 151,42 ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₂₂H₁₅N₃ [M]⁺ 321,12605, nalezeno 321,12643.

3.5. Syntéza prekurzoru 27



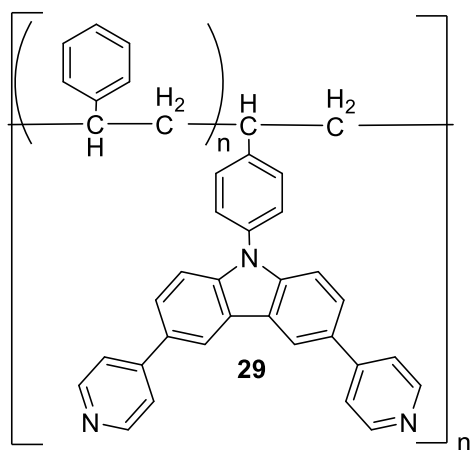
Prekurzor **27** byl připraven z prekurzoru **26** (266 mg, 0,82 mmol), 4-jodfluorbenzenu (382 μ l, 3,31 mmol) a Cs₂CO₃ (1078 mg, 3,31 mmol). Tyto výchozí látky byly smíchány ve skleněném autoklávu s rozpouštědlem DMF. Reakční směs byla 5 minut probublávána argonem a následně za stálého míchání zahřívána na 150 °C přes noc. Po proběhnutí reakce byla reakční směs ochlazená, rozpuštěna v CH₂Cl₂ a extrahována roztokem NaHCO₃. Organická vrstva byla následně promyta solankou. Získaná směs, rozpuštěná v CH₂Cl₂, byla vysušena Na₂SO₄, poté byla odpařena veškerá zbytková rozpouštědla. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií $R_f = 0,19$ (SiO₂, EtOAc:MeOH = 10:1). Byl získán produkt ve výtěžku 77 % v podobě nažloutlé pevné látky o b.t. 229-231 °C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): $\delta = 7,35$ (d, 2H, ³ $J = 8,5$ Hz, CH_{Ph}), 7,49 (d, 2H, ³ $J = 8,5$ Hz, CH_{Carb}), 7,65 (d, 4H, ³ $J = 6$ Hz, CH_{Py}), 7,74 (d, 2H, ³ $J = 8,5$ Hz, CH_{Carb}), 7,98 (d, 2H, ³ $J = 8,5$ Hz, CH_{Ph}), 8,48 (s, 2H, CH_{Carb}), 8,69 (d, 4H, ³ $J = 6$ Hz, CH_{Py}) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 25 °C, 125 MHz): $\delta = 93,17$, 110,79, 119,37, 121,89, 124,30, 125,94, 128,99, 131,09, 136,94, 139,61, 141,72, 148,85, 150,51 ppm. HR-MALDI-MS (DCTB): vypočteno pro C₂₈H₁₈N₃I [M]⁺ 523,05399, nalezeno 523,05457.

3.6. Syntéza chromoforu 28



Chromofor **28** byl připraven obecným postupem **A** z prekurzoru **27** (200 mg, 0,38 mmol), 4,4,5,5-tetramethyl-2-vinyldioxaborolanu (79 μ l, 0,46 mmol), Na_2CO_3 (40,5 mg, 0,38 mmol) a $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (6,7 mg, 0,0095 mmol). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií $R_f = 0,19$ (SiO_2 , EtOAc:MeOH = 8:1). Byl získán produkt ve výtěžku 82 % v podobě nažloutlé pevné látky o b.t. 210 °C (rozklad). ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): $\delta = 5,40$ (d, 1H, $^3J = 11$ Hz, CH_{vin}), 5,89 (d, 1H, $^3J = 17,5$ Hz, CH_{vin}), 6,82-6,87 (dd, 1H, $^3J = 11$ Hz, $^3J = 17,5$ Hz, CH_{vin}), 7,51 (d, 2H, $^3J = 8,5$ Hz, CH_{Ph}), 7,54 (d, 2H, $^3J = 8,5$ Hz, CH_{Carb}), 7,65 (d, 4H, $^3J = 5,5$ Hz, CH_{Py}), 7,68 (d, 2H, $^3J = 8,5$ Hz, CH_{Carb}), 7,73 (d, 2H, $^3J = 8,5$ Hz, CH_{Ph}), 8,48 (s, 2H, CH_{Carb}), 8,68 (d, 4H, $^3J = 5,5$ Hz, CH_{Py}) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25 °C, 125 MHz): $\delta = 111,00$, 115,53, 119,29, 121,90, 124,17, 125,80, 127,18, 128,03, 130,71, 135,95, 136,41, 137,62, 142,01, 149,07, 150,33 ppm. HR-MALDI-MS (DHB): vypočteno pro $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_3$ $[\text{M}]^+$ 423,17300, nalezeno 423,17307.

3.7. Syntéza polymeru 29



Syntéza výsledného polymeru **29** byla provedena smísením výchozích látek styrenu (3 g, 28,8 mmol) a chromoforu **28** (30 mg, 0,071 mmol) ve skleněných autoklávech. Tato reakce a přečištění styrenu byly provedeny obecným postupem **B**. Celkem byly připraveny 3 vzorky emisivního polystyrenu s chromoforem **28**, který byl přidán v množství 1 hm. %. Z toho jeden byl připraven bez rozpouštědla, druhý s rozpouštědlem CHCl_3 a třetí s THF. Stejným způsobem byly rovněž připraveny 3 vzorky referenčních polystyrenových materiálů bez přidání chromoforu **29**. Pro všech 6 vzorků byla provedena analýza gelovou permeační chromatografií (GPC). Výsledky gelové permeační chromatografie jsou uvedeny v *Tabulce 1*. Jednotlivé distribuční křivky jsou poté k dispozici v kapitole *PŘÍLOHY*.

Tabulka 1. Průměry molární hmotnosti a disperzita připravených polystyrenových materiálů.

Vzorek č.	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	\bar{D}
1	900	43000	456000	47,68
2	600	76000	291000	125,85
3	780	37000	304000	47,61
4	487000	1320000	2522000	2,71
5	38000	472000	863000	12,27
6	49000	135000	237000	2,79

V tabulce jsou uvedeny průměry molární hmotnosti: číselný průměr M_n , hmotnostní průměr M_w a tzv. z-průměr molární hmotnosti M_z . Dále je zde uveden index polydisperzity (disperzita) \bar{D} , tedy podíl M_w a M_n .

Vzorky č. 1-3 jsou emisivními polymery. Vzorek č. 1 byl připraven termickou polymerací bez rozpouštědel, vzorek č. 2 s použitím CHCl_3 a vzorek č. 3 s použitím THF. Vzorky č. 4-6 jsou referenčními polymery, ke kterým nebyl přidán chromofor **28**. Vzorek č. 4 byl připraven termickou polymerací bez rozpouštědel, vzorek č. 5 s použitím CHCl_3 a vzorek č. 6 s použitím THF.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Syntéza cílových sloučenin

Pro syntézu finálního chromoforu **28** bylo třeba připravit prekurzory **26** a **27**. Prekurzor **26** byl připraven Suzukiho-Miyaurovou cross-couplingovou reakcí 3,6-dibrom-9*H*-karbazolu s pyridin-4-boronovou kyselinou a Na₂CO₃ s využitím katalyzátoru PdCl₂(PPh₃)₂. Reakce probíhala v rozpouštědle dioxan/voda (4:1) ve Schlenkové baňce při teplotě 90 °C přes noc. Bylo dosaženo výtěžku 56 %. Reakce je znázorněna na *Schématu 21*.

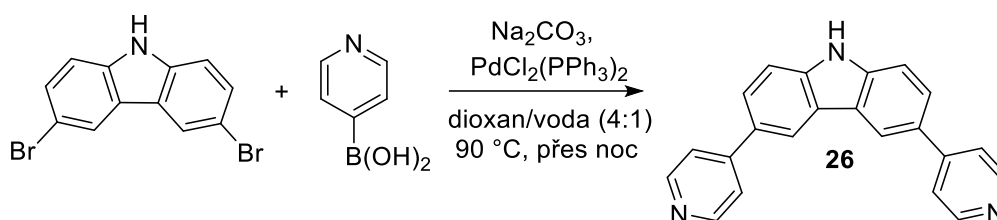


Schéma 21. Syntéza prekurzoru **26** Suzukiho-Miyaurovou reakcí.

Prekurzor **27** byl následně připraven reakcí prekurzoru **26** s 4-jodfluorbenzenem a Cs₂CO₃ v rozpouštědle DMF. Reakce probíhala ve skleněném autoklávu při teplotě 150 °C přes noc a je znázorněna na *Schématu 22*. Výtěžek této reakce činil 77 %.

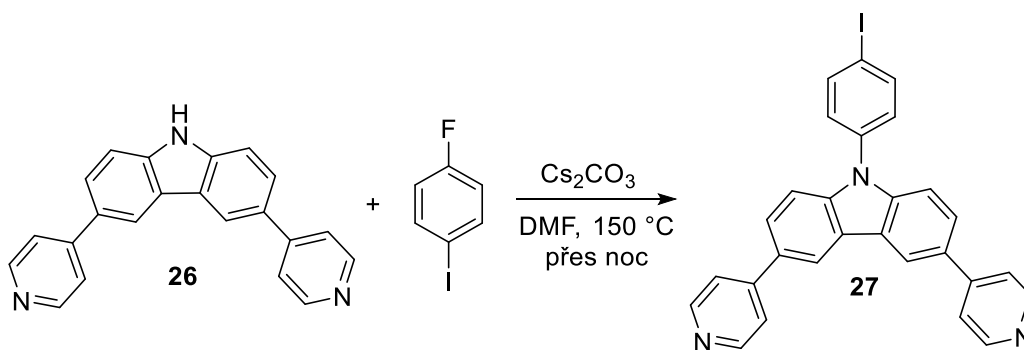


Schéma 22. Syntéza prekurzoru **27** N-arylací v přítomnosti Cs₂CO₃.

K získání finálního chromoforu **28** bylo opět využito Suzukiho-Miyaurovy cross-couplingové reakce. Jako výchozí látky byly použity prekurzor **27**, 4,4,5,5-tetramethyl-2-vinyldioxaborolan a Na₂CO₃ s katalyzátorem PdCl₂(PPh₃)₂. Reakce probíhala v rozpouštědle dioxan/voda (4:1) ve Schlenkové baňce při teplotě 90 °C přes noc. Je znázorněna na *Schématu 23*. Bylo dosaženo výtěžku 82 %.

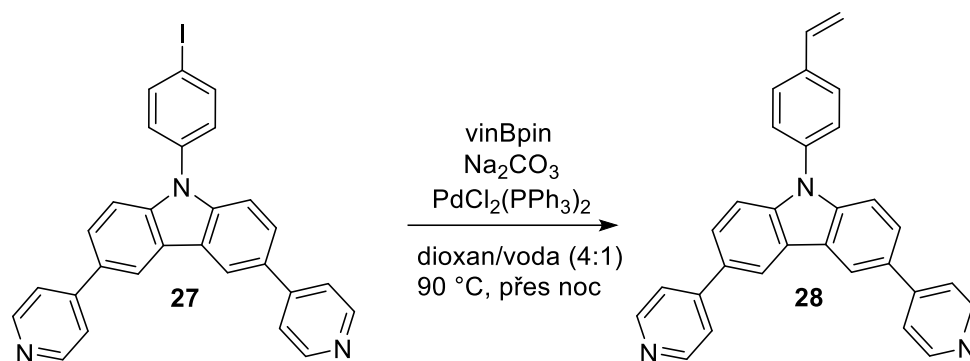


Schéma 23. Syntéza chromoforu **28** Suzukiho-Miyaurovou reakcí.

Chromofor **28** byl poté využit k termické polymeraci se styrenem přečištěným dle obecného postupu **B**. Polymerace byla prováděna ve skleněných autoklávech při teplotě 60 °C přes noc. Teplota byla další den postupně zvyšována každé dvě hodiny o 20 °C až na 120 °C a opět byla ponechána přes noc. Následující den byla teplota opět postupně snižována. Polymerace je znázorněna na *Schématu 24*.

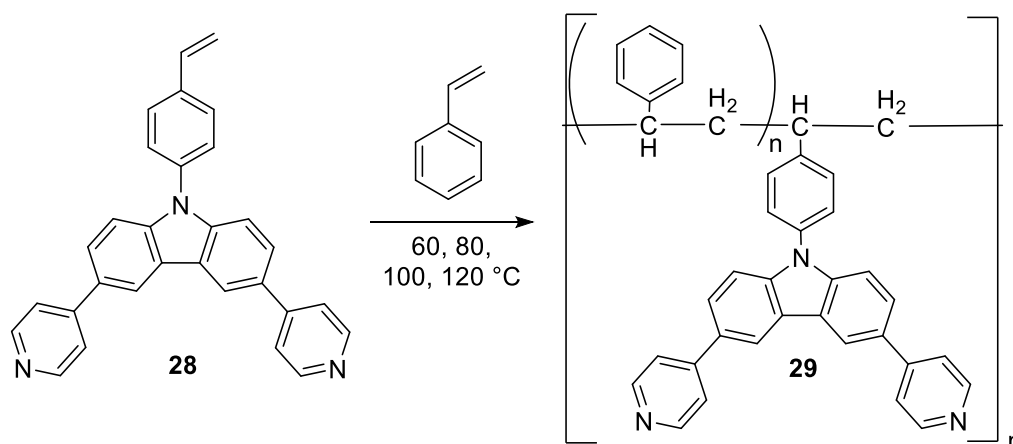


Schéma 24. Termická polymerace chromoforu **28** a styrenu za vzniku polymeru **29**.

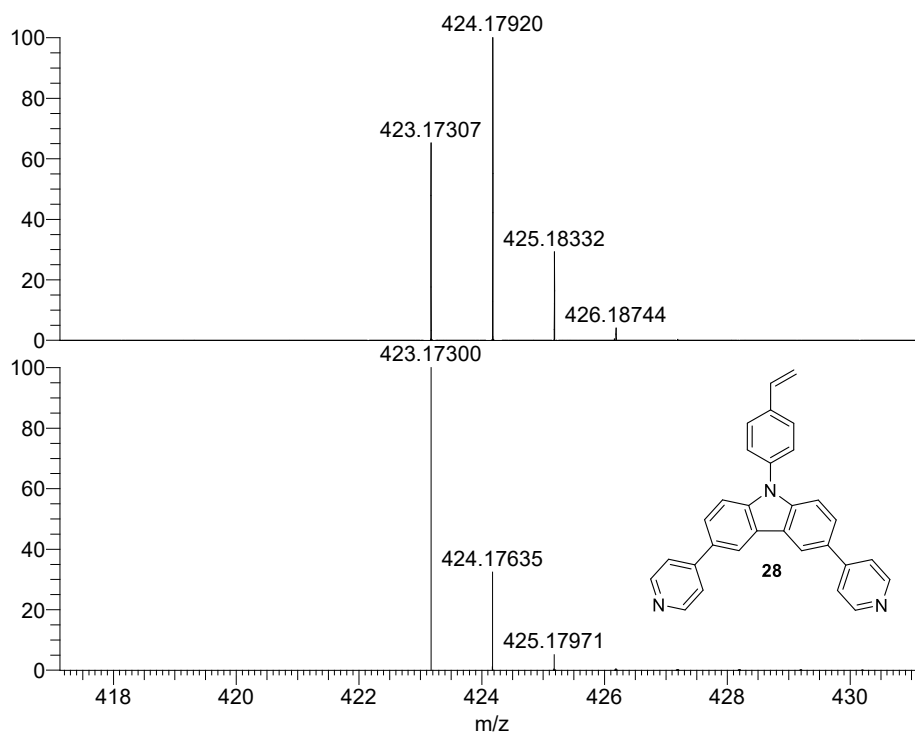
Takto byla termická polymerace provedena pro tři vzorky, v nichž 1 hm. % tvořil chromofor **28**. Pro první z nich nebylo použito žádné rozpouštědlo, pro druhý byl použit CHCl_3 a pro poslední THF. Rovněž byly připraveny tři referenční polystyreny bez chromoforu **28**.

4.2. Strukturní analýza

Pro potvrzení struktury a čistoty připravených sloučenin **26-28** bylo využito několik metod. Pro analýzu surových reakčních směsí a látek následně vyčištěných sloupcovou chromatografií to byla tenkovrstvá chromatografie. Pro analýzu vyčištěných látek potom ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie a HR-MALDI-MS analýza. Poslední zmíněné analýzy pro chromofor **28** jsou diskutovány níže. Všechna spektra jsou přiložena v sekci *PŘÍLOHY*.

4.2.1. HR-MALDI-MS

HR-MALDI-MS spektra byla naměřena na přístroji *Thermo Fisher Scientific LTQ Orbitrap XL*. Jako matrice zde byla využita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB) nebo *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylfenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (DCTB). Na *Obrázku 8* je k dispozici spektrum připraveného chromoforu **28**. V horní části je umístěno naměřené spektrum této látky a v dolní části je potom spektrum simulované pro $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_3$ $[\text{M}]^+$ v programu *Xcalibur*. Z porovnání obou spekter je patrná shoda v prvním z píků. Hodnota m/z píku je 423,17307 Da a simulovaná hodnota 423,17300 Da.

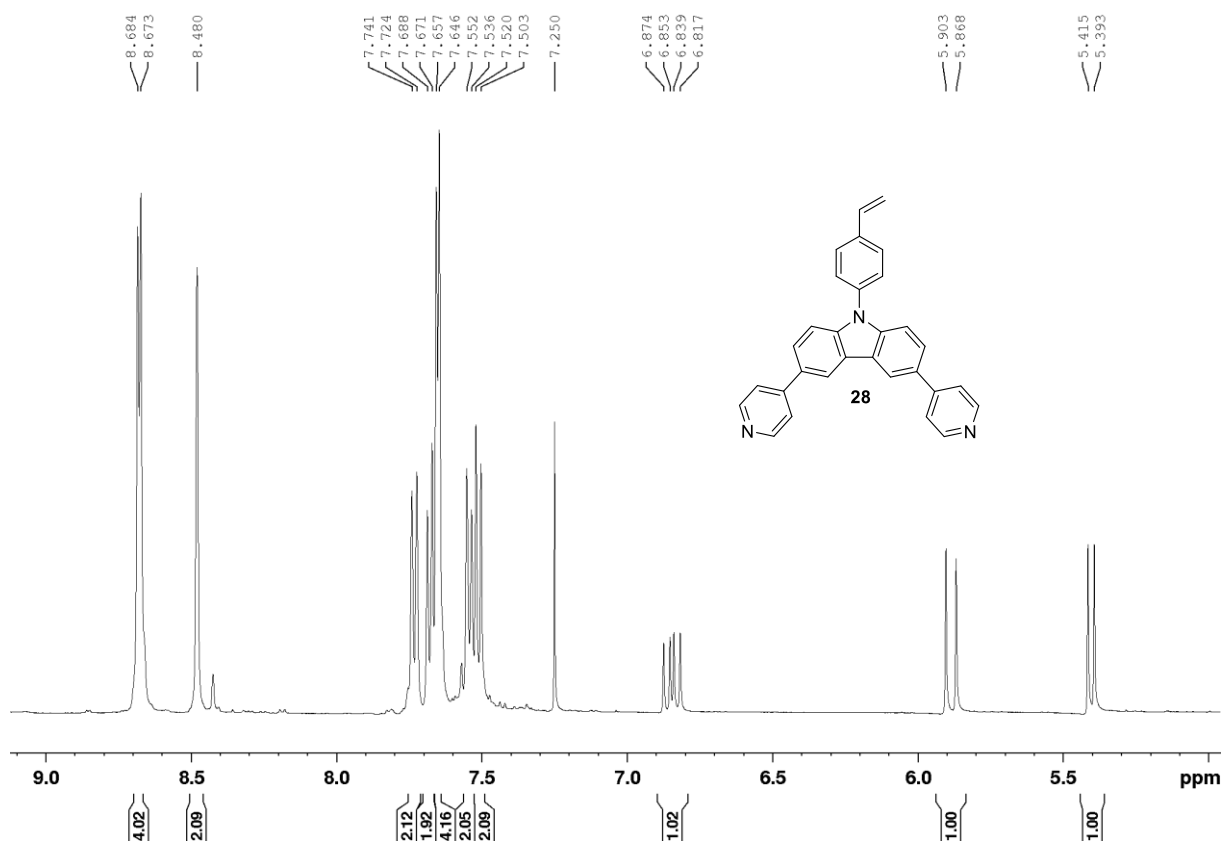


Obrázek 8. HR-MALDI-MS spektrum chromoforu **28**.

4.2.2. NMR

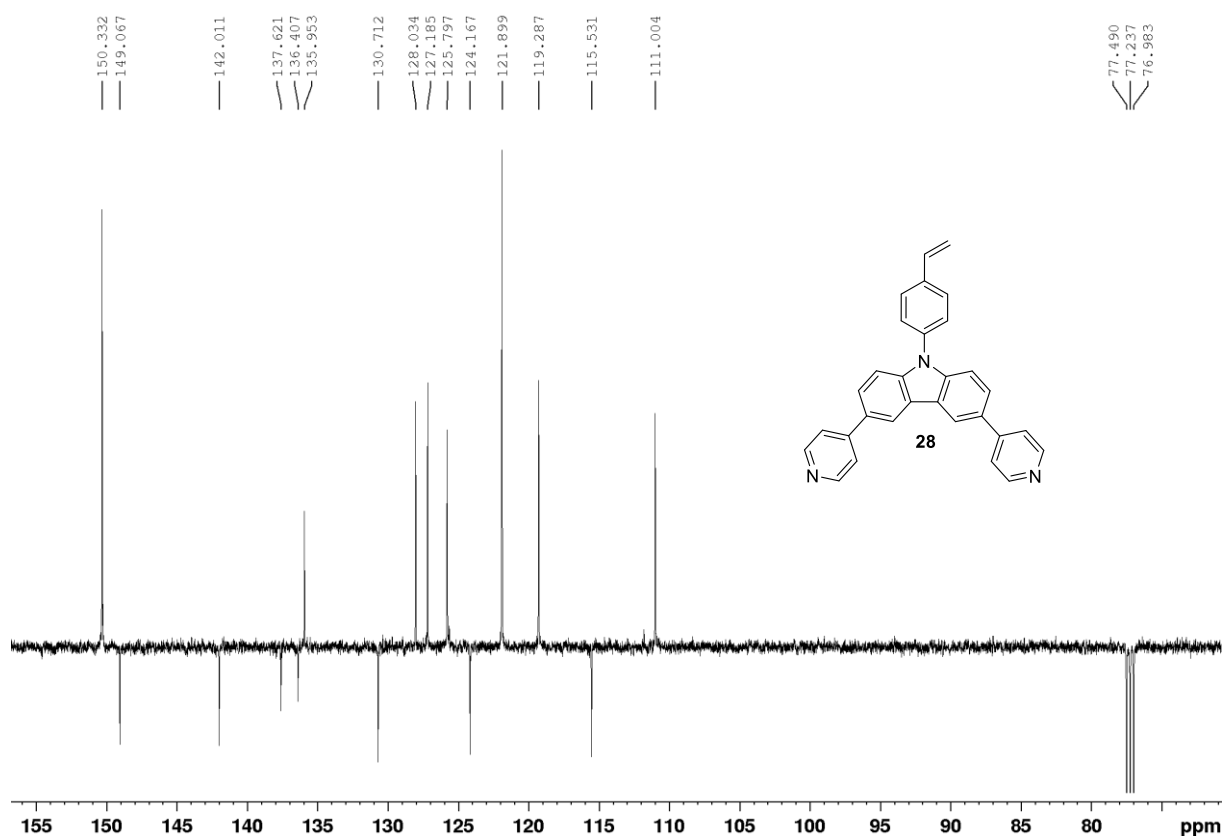
^1H a ^{13}C NMR spektra pro chromofor **28** byla měřena při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$ v CDCl_3 využitím přístroje *Bruker AscendTM* při frekvencích 500 a 125 MHz.

Na *Obrázku 9* ^1H NMR spektra chromoforu **28** je celkem 11 signálů. Signál s hodnotou 7,25 ppm odpovídá použitému rozpouštědлу CDCl_3 . V oblastech 5,40 ppm a 5,89 ppm jsou patrné dublety odpovídající dvěma vinylovým vodíkům. Dublet dubletu v oblasti 6,82-6,87 ppm pak odpovídá poslednímu z vodíků, který je součástí vinylové skupiny. Dále se v oblasti 7,51 ppm a 7,73 ppm nachází dublety s integrálními hodnotami 2 pro celkem čtyři fenylové vodíky. Dublety v oblastech 7,65 ppm a 8,68 ppm s integrálními hodnotami 4 odpovídají pyridinovým vodíkům. Karbazolovým vodíkům pak odpovídají signály dubletů 7,54 ppm a 7,68 ppm pro čtyři vodíky a signál singletu 8,48 ppm pro dva vodíky. Počty vodíků, posuny a tvar signálů tak odpovídají látce **28**.



Obrázek 9. ^1H NMR spektrum chromoforu **28**.

Pro ukázkou ^{13}C NMR bylo přiloženo spektrum chromoforu **28** (Obrázek 10). Toto spektrum bylo naměřeno metodou APT (attached proton test), díky které je možné rozlišit primární/terciární a sekundární/kvartérní typy uhlíků. Jsou-li signály uhlíků ve stejném směru od osy, jako je signál použitého rozpouštědla, pak se jedná o sekundární/kvartérní uhlíky. Pokud je tomu naopak, jedná se o primární/terciární uhlíky. Použitým rozpouštědlem zde bylo deuterované rozpouštědlo CDCl_3 se signálem odpovídajícím hodnotě 77,24 ppm. Ve spektru se celkem nachází 8 signálů směřujících na opačnou stranu, než signál rozpouštědla a dalších 7, které směřují na stejnou stranu, jako rozpouštědlo. Signály 111,004, 119,287, 121,899, 125,797, 127,185, 128,034, 135,953 a 150,332 ppm tedy odpovídají terciárním uhlíkům. Signály 115,531, 124,167, 130,712, 136,407, 137,621, 142,011 a 149,067 ppm odpovídají naopak sekundárnímu a kvartérním uhlíkům. Počet signálů a posuny tedy odpovídají látce **28**.

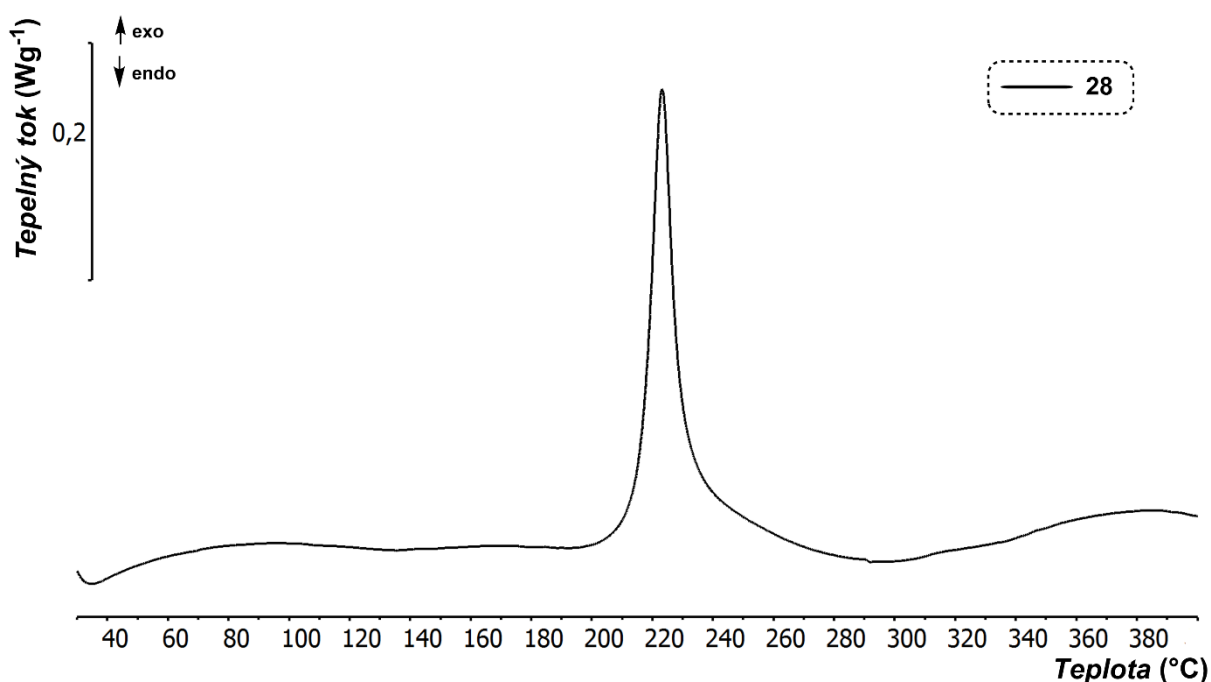


Obrázek 10. ^{13}C APT NMR spektrum chromoforu **28**.

4.2.3 Termální vlastnosti

Termální vlastnosti cílové sloučeniny byly studovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). *Obrázek 11* zobrazuje termogram cílového chromoforu **28**.

Při zahřívání chromoforu **28** nedochází k jeho tání. Tato látka ale podléhá přímému tepelnému rozkladu při teplotě nad 210 °C. Tato prudká dekompozice byla zaznamenána na DSC křivce ve formě ostrého exotermického píku (*Obrázek 11*). Tento energický rozklad pravděpodobně souvisí s tepelnou labilitou přítomné terminální vinylové skupiny v cílové molekule.



Obrázek 11. Termální DSC záznam cílového chromoforu **28** stanovený při skenovací rychlosti 5 °C/min pod inertní atmosférou N₂.

4.2.4 UV/Vis absorpce a emise

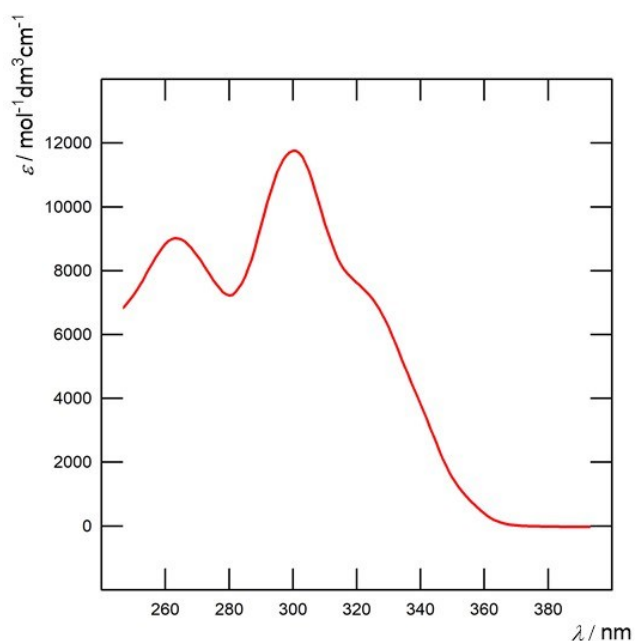
Absorpční a emisní spektra byla měřena na fluorescenčním a absorpčním spektrometru Duetta™ HORIBA. Emisní spektra byla zaznamenána po excitaci při vlnové délce odpovídající maximu nejdélnějšího absorpčního pásu.

U chromoforu **28** bylo měřeno absorpční a emisní spektrum v dichlormethanu. Absorpční spektrum je prezentováno na *Obrázku 12*, emisní spektrum, normalizované k hodnotě jedna, je na *Obrázku 13*. Absorpční spektrum chromoforu **28** je tvořeno ze širokého a intenzivního pásu v oblasti cca 250–340 nm s absorpčním maximem 300 nm. Emisní spektrum chromoforu **28** je tvořeno z intenzivního pásu v oblasti cca 350–420 nm s emisním

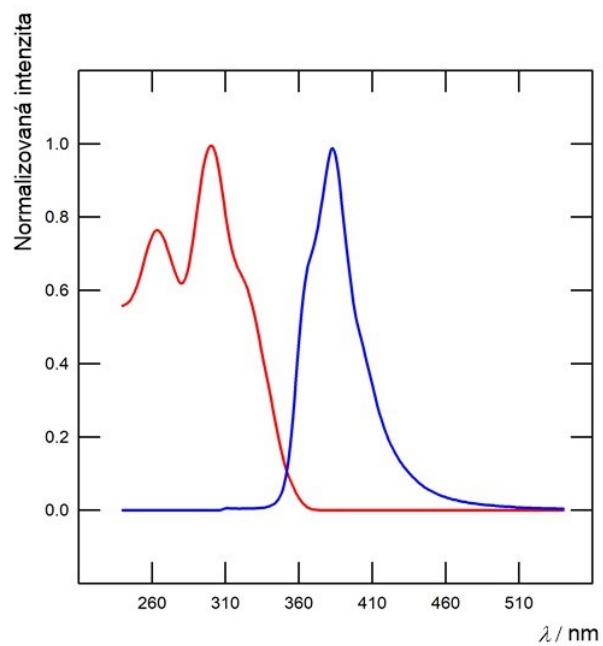
maximem při 383 nm. Získaná data jsou tak ve velice dobré shodě s požadovanými vlastnostmi pro cílový derivát. Těmito vlastnostmi pro vhodné komomery jsou:

- schopnost dobré absorpce v UV oblasti,
- nízká nebo žádná absorpce ve viditelné oblasti, což zvyšuje pravděpodobnost přípravy, pokud možno, bezbarvých transparentních filmů finálních polymerních materiálů,
- emise ve viditelné oblasti.

Absorpční i emisní spektra chromoforu **28** jsou tedy plně ve shodě s očekávanými vlastnostmi pro deriváty karbazolu s aplikací cílenou na chromofory pro emisivní polymerní senzory.



Obrázek 12. Absorpční spektrum chromoforu **28** v CH_2Cl_2 ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$).



Obrázek 13. Normalizované absorpční (červená křivka) a emisní spektrum (modrá křivka) chromoforu **28** v CH₂Cl₂.

5. ZÁVĚR

V této bakalářské práci byla nejprve provedena literární rešerše, zabývající se emisivními polymerními materiály. Tyto materiály jsou nejčastěji využívány ve fotovoltaice či jako PLED nebo OFET. Jejich využití je obecně poměrně široké. Pozornost byla rovněž věnována stručnému popisu π -konjugovaných systémů s uspořádáním push-pull a také nejruznějším přístupům k syntéze derivátů karbazolu se zdůrazněním C-C cross-couplingových reakcí (Suzukiho-Miyaurova či Sonogashirova reakce) a C-N couplingových reakcí (Buchwaldova-Hartwigova či Ullmannova reakce).

V *EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI* byly popsány syntézy a analýzy prekurzorů **26** a **27** a finálního chromoforu **28**. Všechny tyto látky obsahují základní karbazolovou jednotku. Do poloh 3 a 6 byly Suzukiho-Miyaurovým couplingem navázány dvě pyridinové jednotky, které v molekule fungují jako elektronakceptor. V poloze 9 byla C-N arylací umístěna fenylová jednotka zakončená vinylovou vazbou, díky které byla umožněna následná polymerace. Termickou polymerací se styrenem byl připraven polymer **29**. Tento polymer byl připraven jak postupem bez použití rozpouštědel, tak i v rozpouštědlech CHCl_3 a THF. Byly připraveny rovněž referenční polymery bez karbazolového chromoforu. Ze všech 6 polymerů, tedy 3 emisivních a 3 referenčních, byly připraveny polymerní filmy (viz *ILUSTRACE*). Výsledné emisivní polymery skutečně vykazovaly absorpci v UV oblasti a emisivitu v oblasti viditelné.

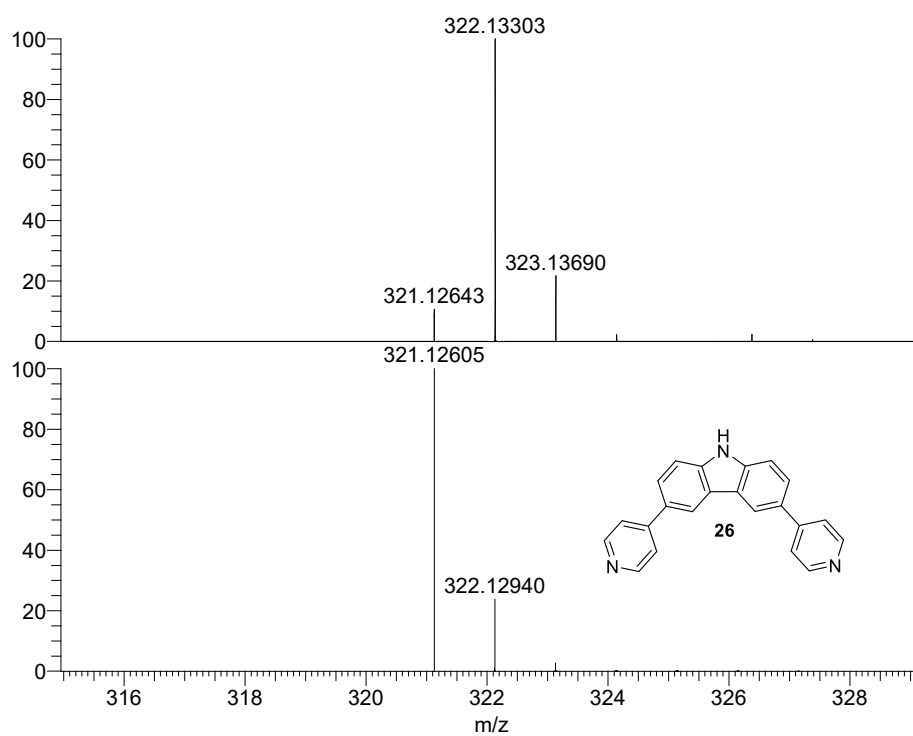
Výsledkem této práce jsou tedy emisivní polymerní filmy, u kterých však metoda GPC potvrdila značné množství nízkomolekulárních frakcí. Je tedy možné usuzovat, že chromoforní karbazolová skupina nebyla plně zapolymerována do polymerního řetězce a je tedy vysoce pravděpodobné, že ve vysoké míře bude tato skupina v polymeru pouze rozptýlena.

POUŽITÁ LITERATURA

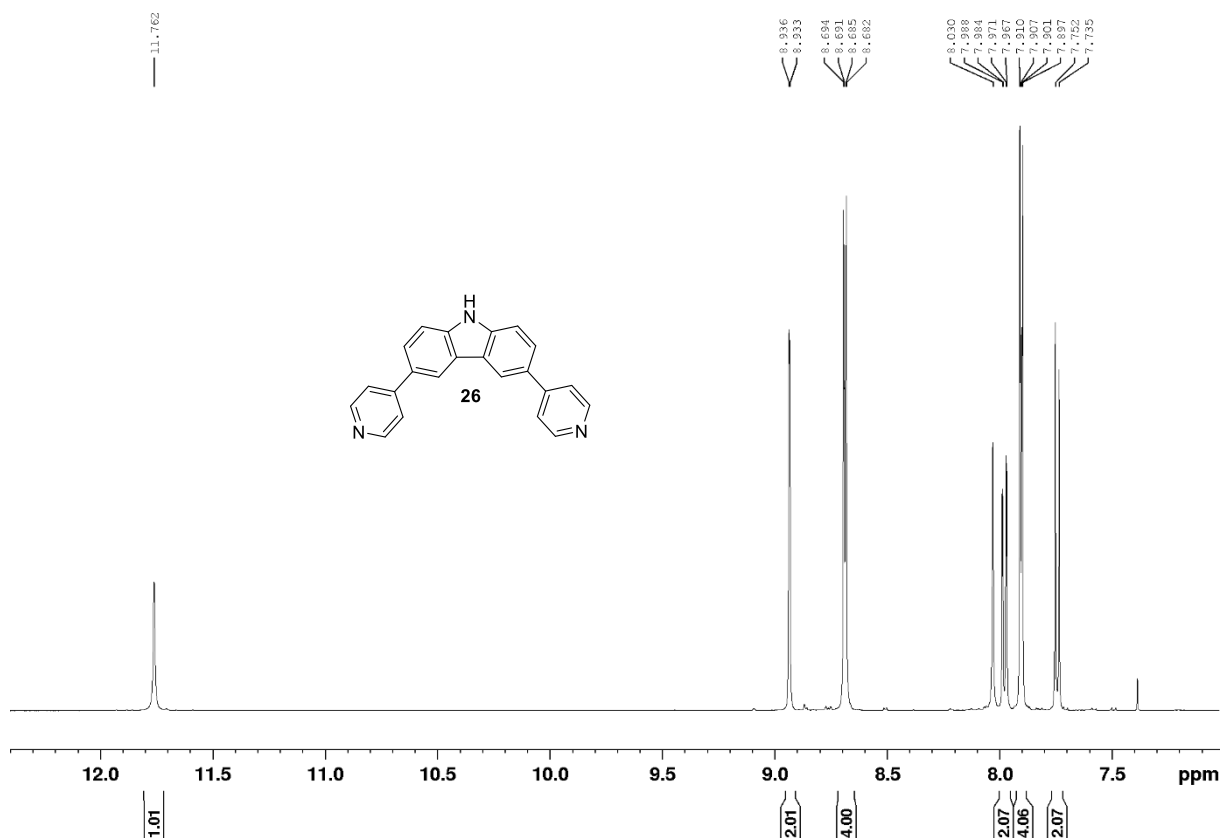
- [1] Perepichka, D., Perepichka, I. F., V knize: *Light-Emitting Polymers*, **2006**.
- [2] Nayana, V., Kandasubramanian, B., *J. Polym. Res.* **2020**, *27*, 29–32.
- [3] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578–580.
- [4] Audenaert, M., Gusman, G., Deltour, R., *Phys. Rev. B* **1981**, *24*, 7380–7382.
- [5] Gorgun, K., Caglar, Y., *J. Mol. Struct.* **2018**, *1157*, 106–111.
- [6] Nakabayashi, K., Mori, H., *Int. J. Polym. Sci.* **2012**, *2012*, DOI 10.1155/2012/170912.
- [7] Boudreault, P. L. T., Beaupré, S., Leclerc, M., *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 127–136.
- [8] Michinobu, T., Osako, H., Shigehara, K., *Polymers (Basel)*. **2010**, *2*, 159–173.
- [9] Grazulevicius, J. V., Strohriegl, P., Pielichowski, J., Pielichowski, K., *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1297–1353.
- [10] Oral, A., Koyuncu, S., Kaya, I., *Synth. Met.* **2009**, *159*, 1620–1627.
- [11] He, G., Liu, J., Yang, Y., Li, Y., *Chinese Sci. Bull.* **2003**, *48*, 853–855.
- [12] Vassilakopoulou, A., Papadatos, D., Koutselas, I., *Appl. Mater. Today* **2018**, *12*, 15–20.
- [13] Bureš, F., *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826–58851.
- [14] Klikar, M., Solanke, P., Tydlitát, J., Bureš, F., *Chem. Rec.* **2016**, 1886–1905.
- [15] Kim, M., Lee, J. Y., *Org. Electron.* **2013**, *14*, 67–73.
- [16] Park, M., Buck, J. R., Rizzo, C. J., *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12707–12714.
- [17] Polivin, Y. N., Karakhanov, R. A., Kelarev, V. I., Bratkov, A. A., Ugrald, B. I., Anashki, G. K., Panina, M. E., **1993**, *42*, 117917.
- [18] Weishäupl, S. J., Mayer, D. C., Thyrrhaug, E., Hauer, J., Pöthig, A., Fischer, R. A., *Dye. Pigment.* **2021**, *186*, DOI 10.1016/j.dyepig.2020.109012.
- [19] Hocek, M., *Chem. List.* **2003**, *97*, 1145–1150.
- [20] Amatore, C., Jutand, A., *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 254–278.
- [21] Miyaura, N., Suzuki, A., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [22] Kremser, G., Hofmann, O. T., Sax, S., Kappaun, S., List, E. J. W., Zojer, E., Slugovc, C., *Monatshefte für Chemie* **2008**, *139*, 223–231.
- [23] Tamao, K., Sumitani, K., Kumada, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376.
- [24] Ates, M., Uludag, N., Karazehir, T., Arican, F., *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 2417–2427.
- [25] Kosugi, M., Fugami, K., *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 50–53.
- [26] Hu, B., Li, C., Liu, Z., Zhang, X., Luo, W., Jin, L., *Electrochim. Acta* **2019**, *305*, 1–10.
- [27] Sonogashira, K., *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46–49.

- [28] Abro, H. A., Zhou, T., Han, W., Xue, T., Wang, T., *RSC Adv.* **2017**, *7*, 55382–55388.
- [29] Cabri, W., Candiani, I., *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2–7.
- [30] Hussain, M., Tengho Toguem, S. M., Ahmad, R., Thanh Tùng, D., Knepper, I., Villinger, A., Langer, P., *Tetrahedron* **2011**, *67*, 5304–5318.
- [31] Cho, S. H., Kim, J. Y., Kwak, J., Chang, S., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5068–5083.
- [32] Ullmann, F., *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1903**, *36*, 2382–2384.
- [33] Goldberg, I., *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1906**, *39*, 5–6.
- [34] Bariwal, J., Van Der Eycken, E., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9283–9303.
- [35] Hartwig, J. F., *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534–1544.
- [36] Zhang, C., Zhan, Z., Lei, M., Hu, L., *Tetrahedron* **2014**, *70*, 8817–8821.
- [37] Cho, J. H., Ryu, Y. S., Oh, S. H., Kwon, J. K., Yum, E. K., *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 2461–2464.
- [38] Heravi, M. M., Kheilkordi, Z., Zadsirjan, V., Heydari, M., Malmir, M., *J. Organomet. Chem.* **2018**, *861*, 17–104.
- [39] Kitawaki, T., Hayashi, Y., Ueno, A., Chida, N., *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6792–6801.
- [40] Wang, L., Ji, E., Liu, N., Dai, B., *Synth.* **2016**, *48*, 737–750.
- [41] Rodygin, K. S., Bogachenkov, A. S., Ananikov, V. P., *Molecules* **2018**, *23*, 1–11.
- [42] Obora, Y., *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 167–172.
- [43] Carey, F. A., Sundberg, R. J., Carey, F. A., Sundberg, R. J., *Part B React. Synth.* **2001**, *2*, 693–745.
- [44] Gruzdev, M. S., Chervonova, U. V., Venediktov, E. A., Rozhkova, E. P., Kolker, A. M., Mazaev, E. A., Dudina, N. A., Domracheva, N. E., *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, *85*, 1431–1439.

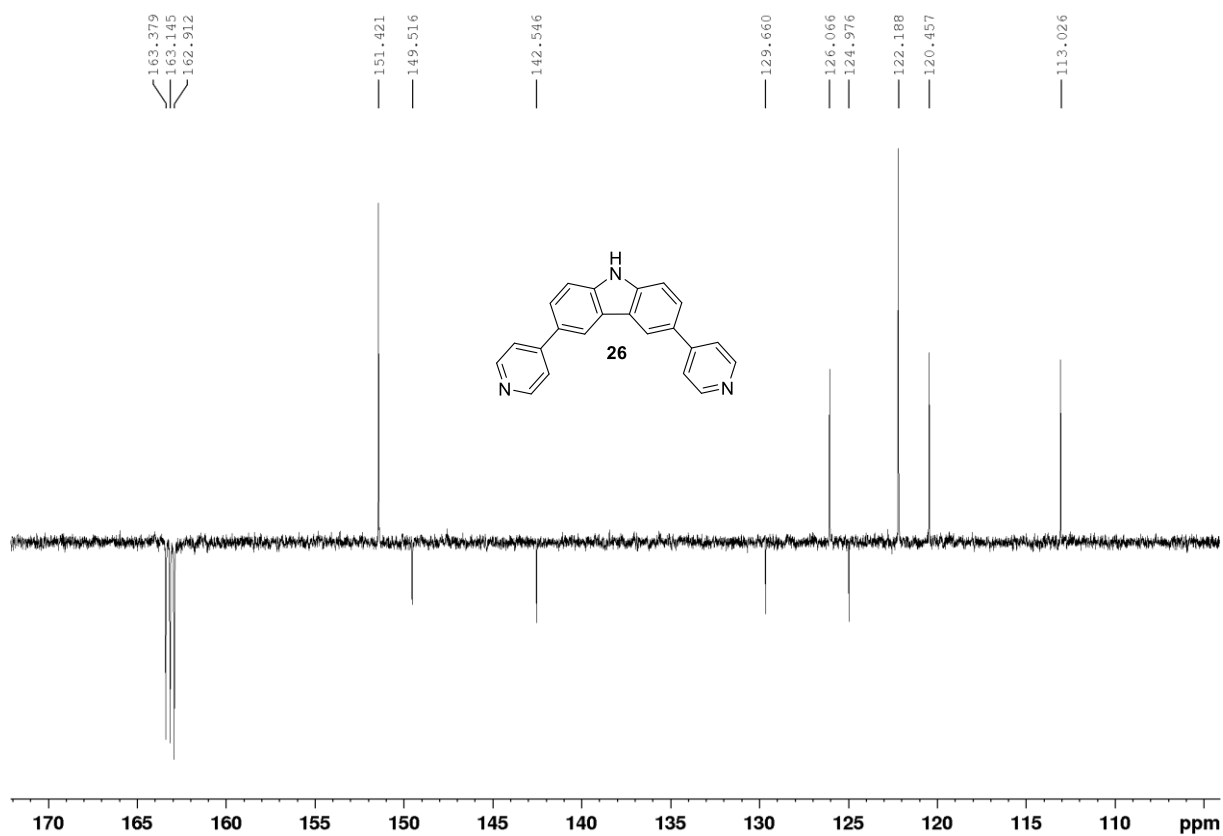
PŘÍLOHY



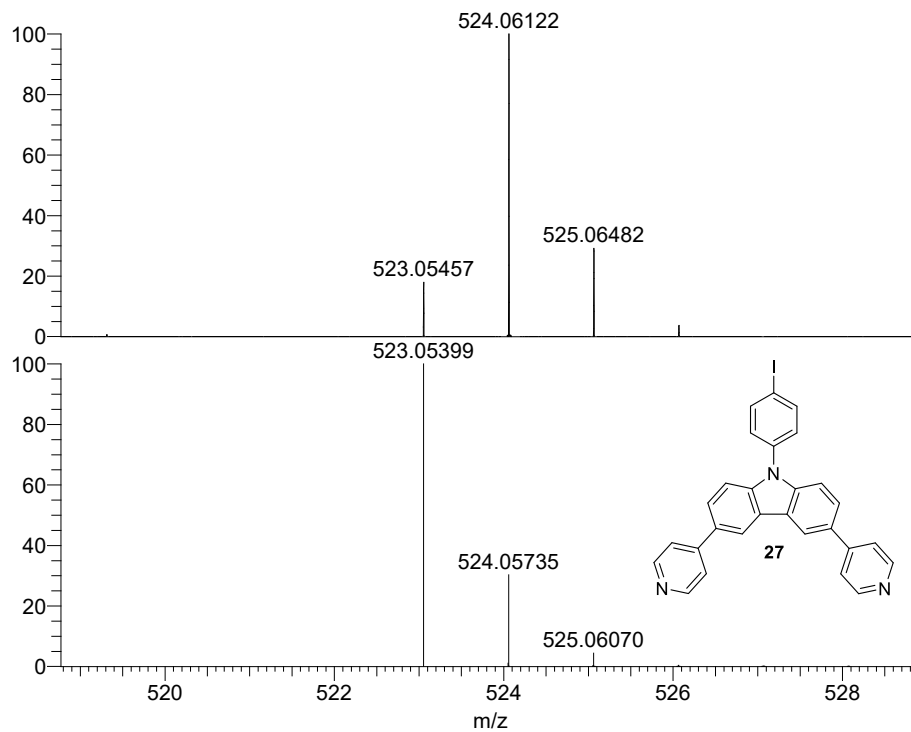
Příloha 1. MALDI-MS spektrum prekurzoru **26**, horní spektrum náleží syntetizované látce **26**, dolní spektrum je simulované pro $C_{22}H_{15}N_3$.



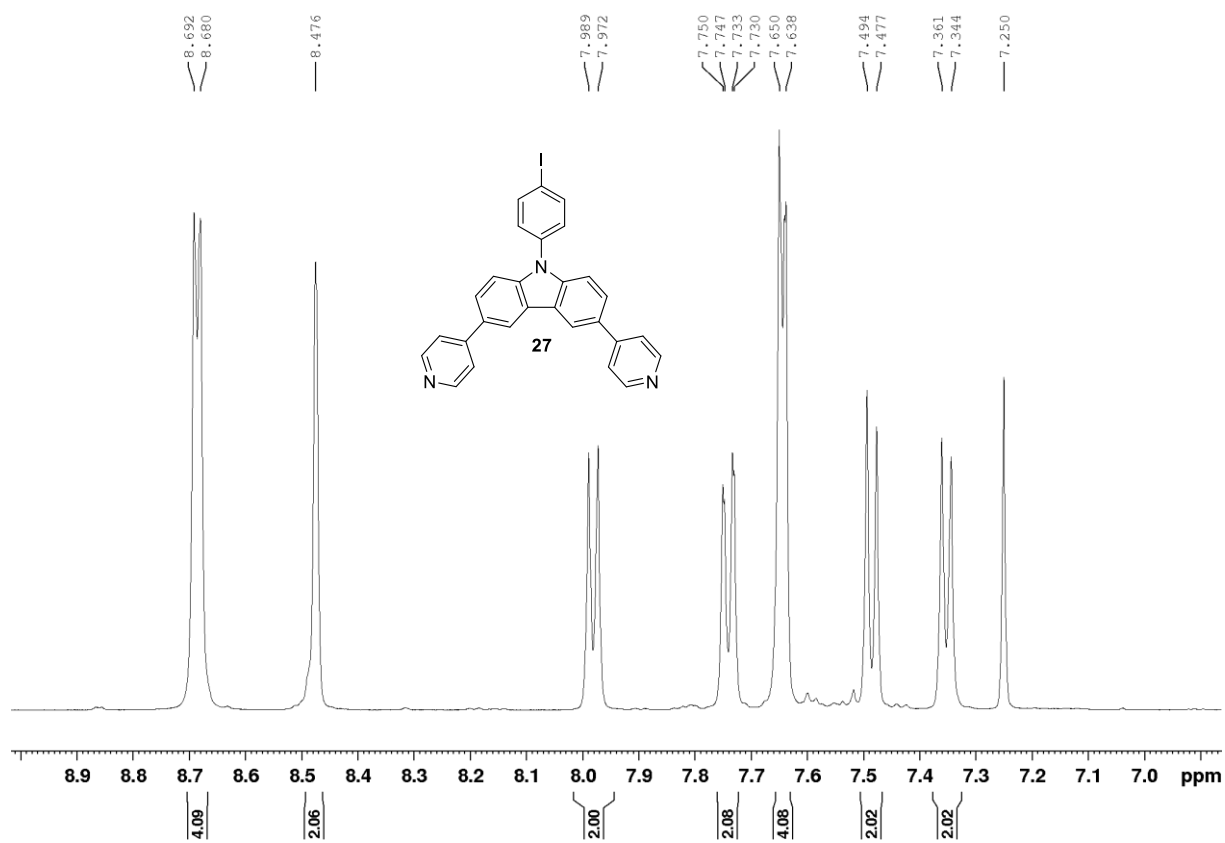
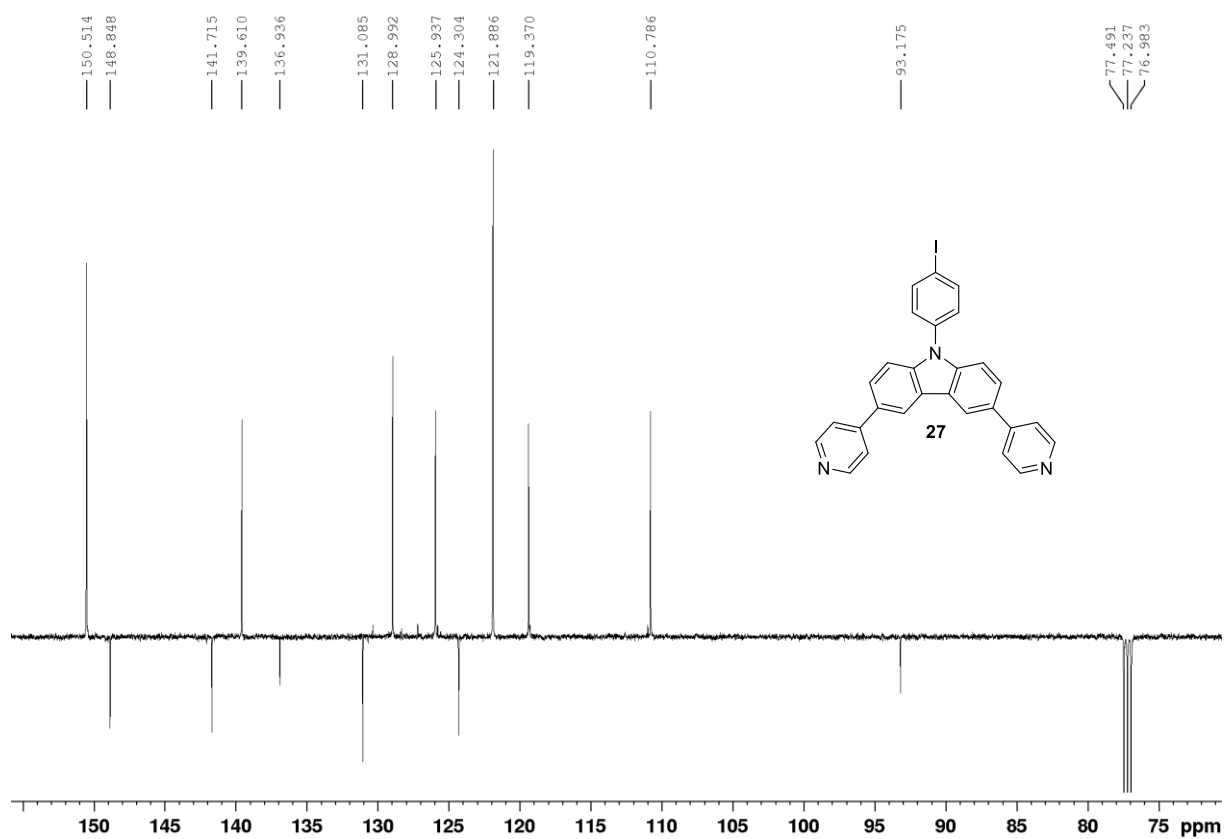
Příloha 2. 1H NMR spektrum prekurzoru **26**.

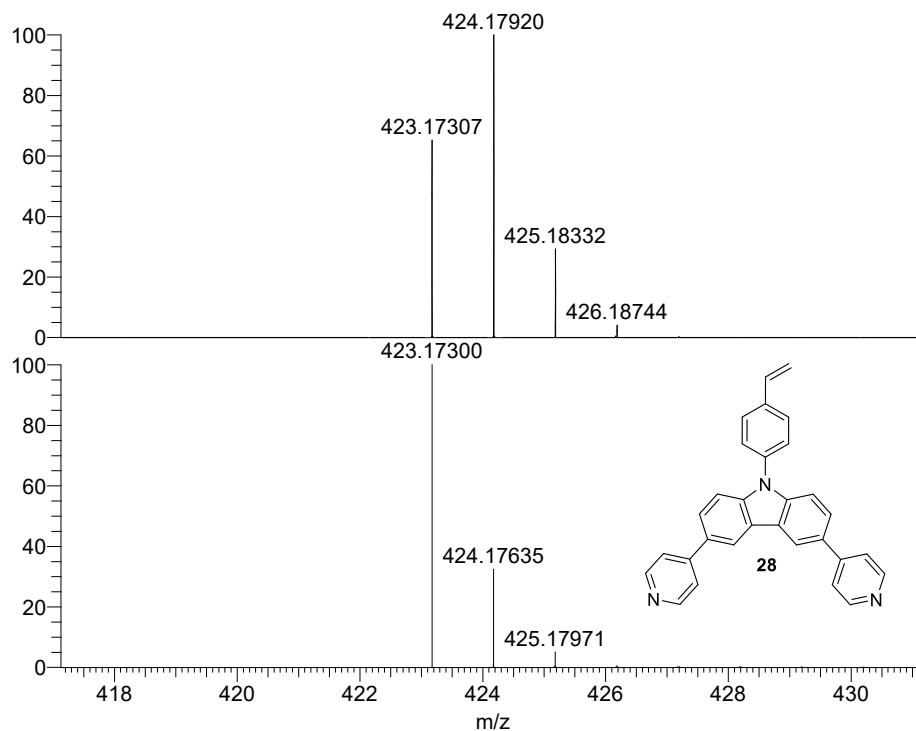


Příloha 3. ^{13}C APT NMR spektrum prekurzoru **26**.

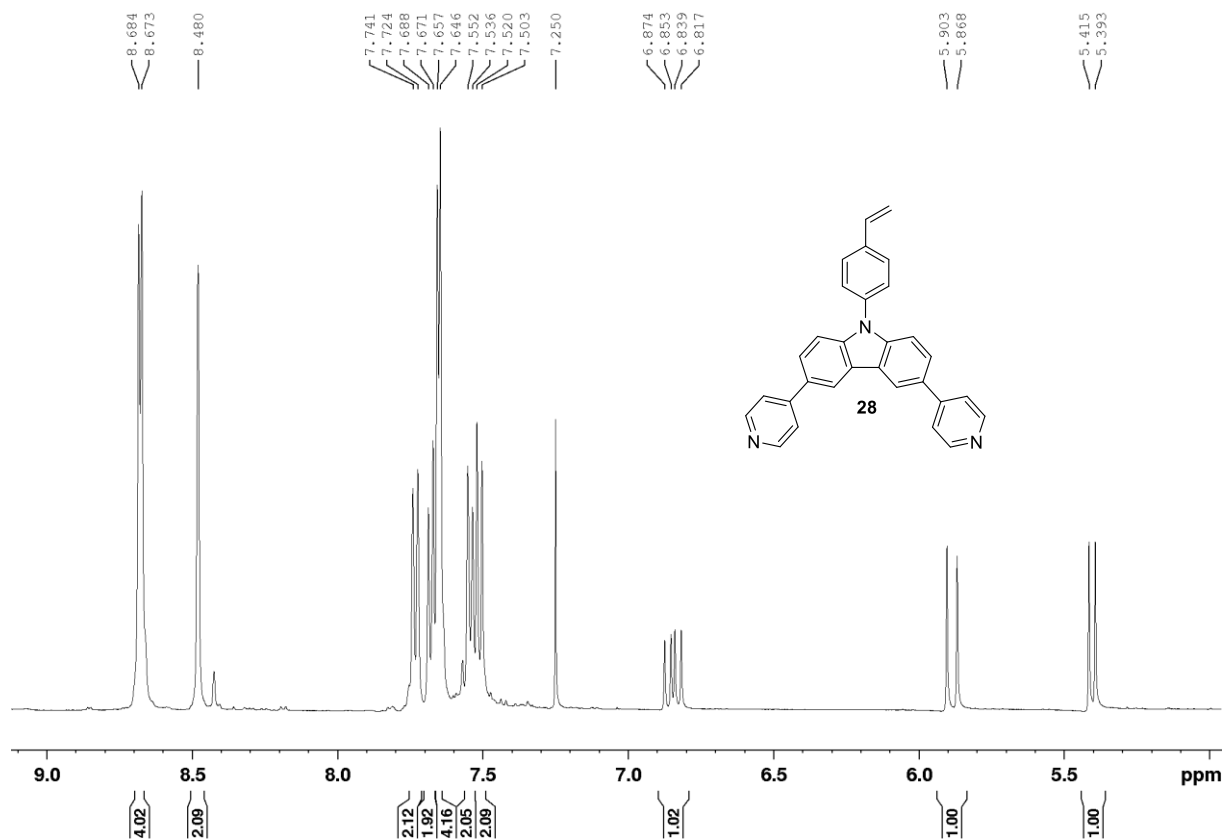


Příloha 4. MALDI-MS spektrum prekurzoru **27**, horní spektrum náleží syntetizované látce **27**, dolní spektrum je simulované pro $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{I}$.

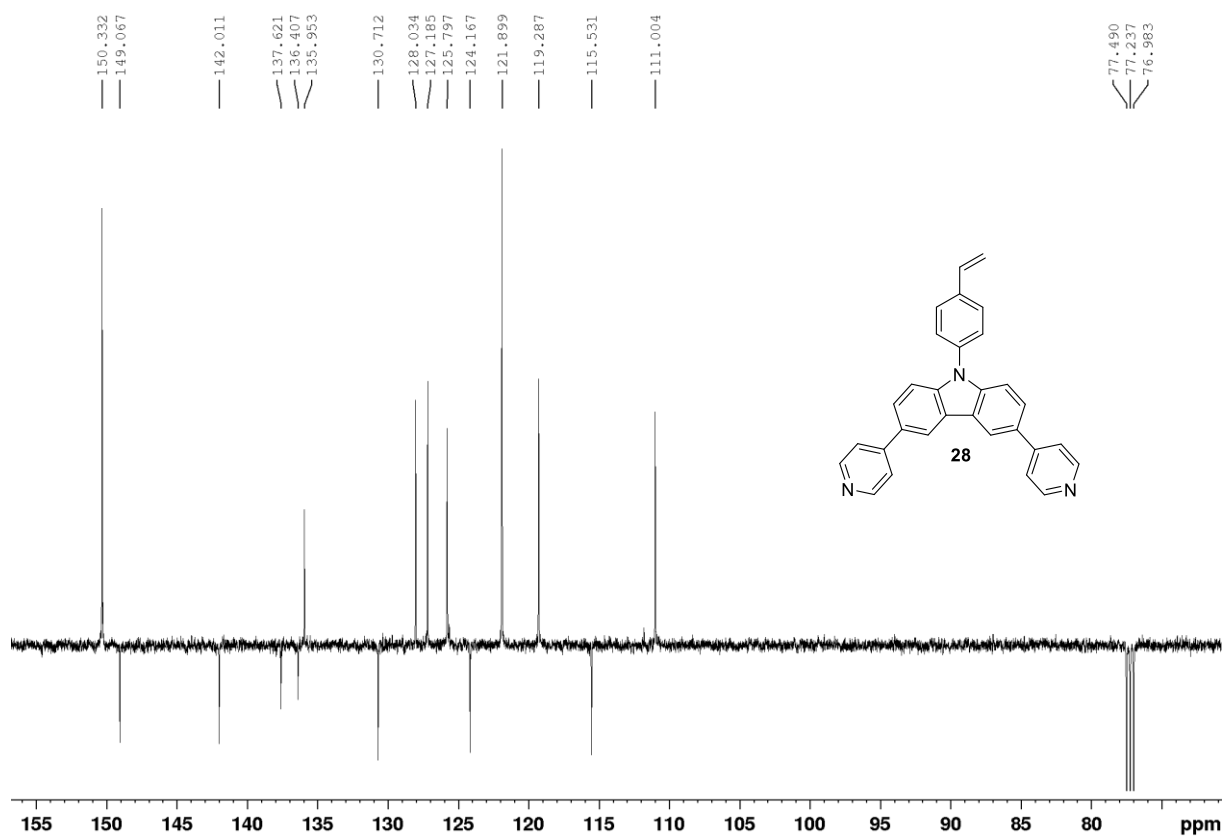
Příloha 5. ¹H NMR spektrum prekurzoru 27.Příloha 6. ¹³C APT NMR spektrum prekurzoru 27.



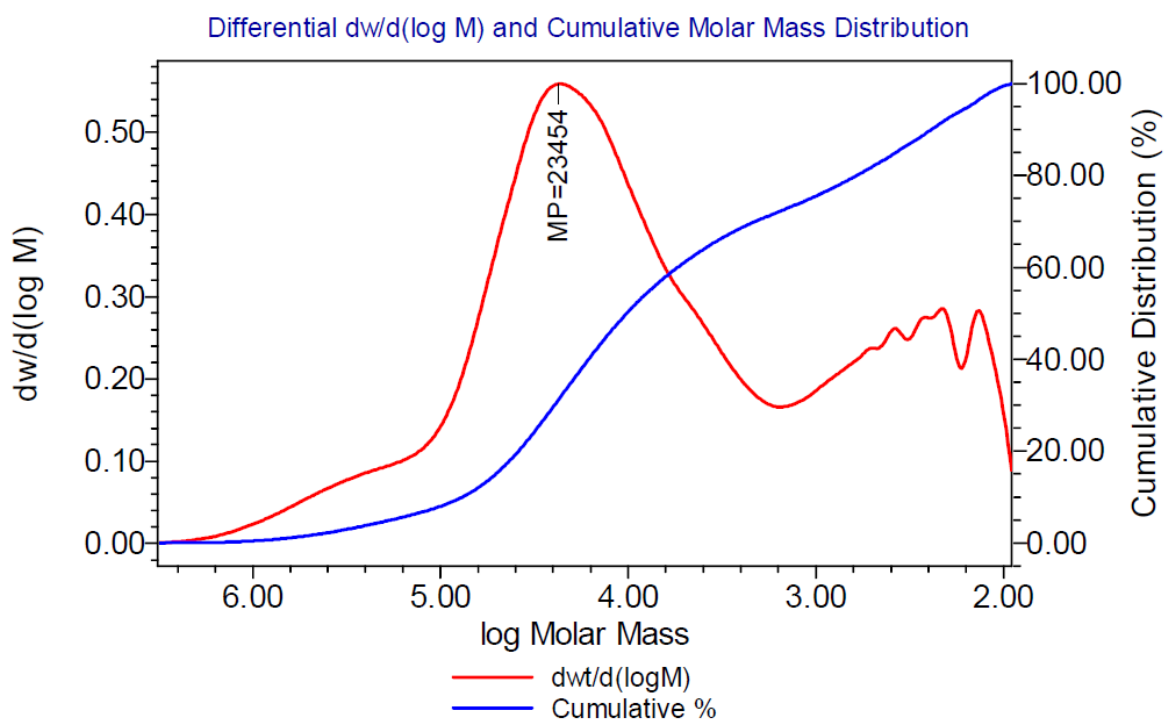
Příloha 7. MALDI-MS spektrum chromoforu **28**, horní spektrum náleží syntetizované látce **28**, dolní spektrum je simulované pro $C_{30}H_{21}N_3$.



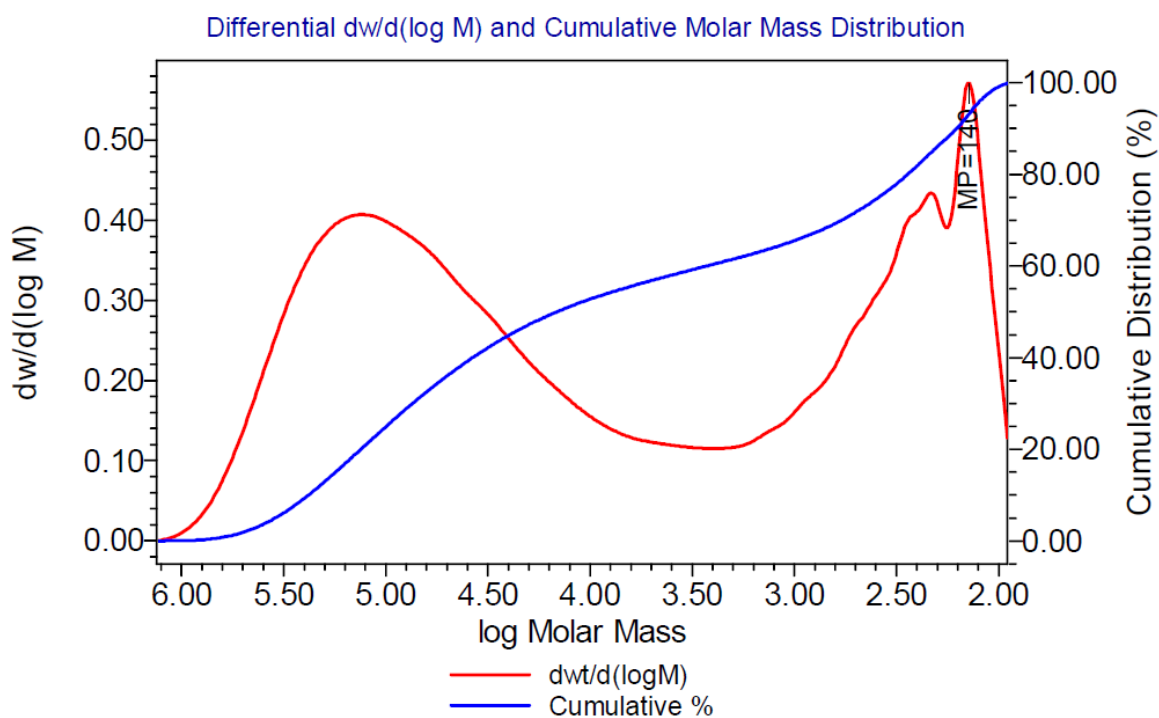
Příloha 8. 1H NMR spektrum chromoforu **28**.



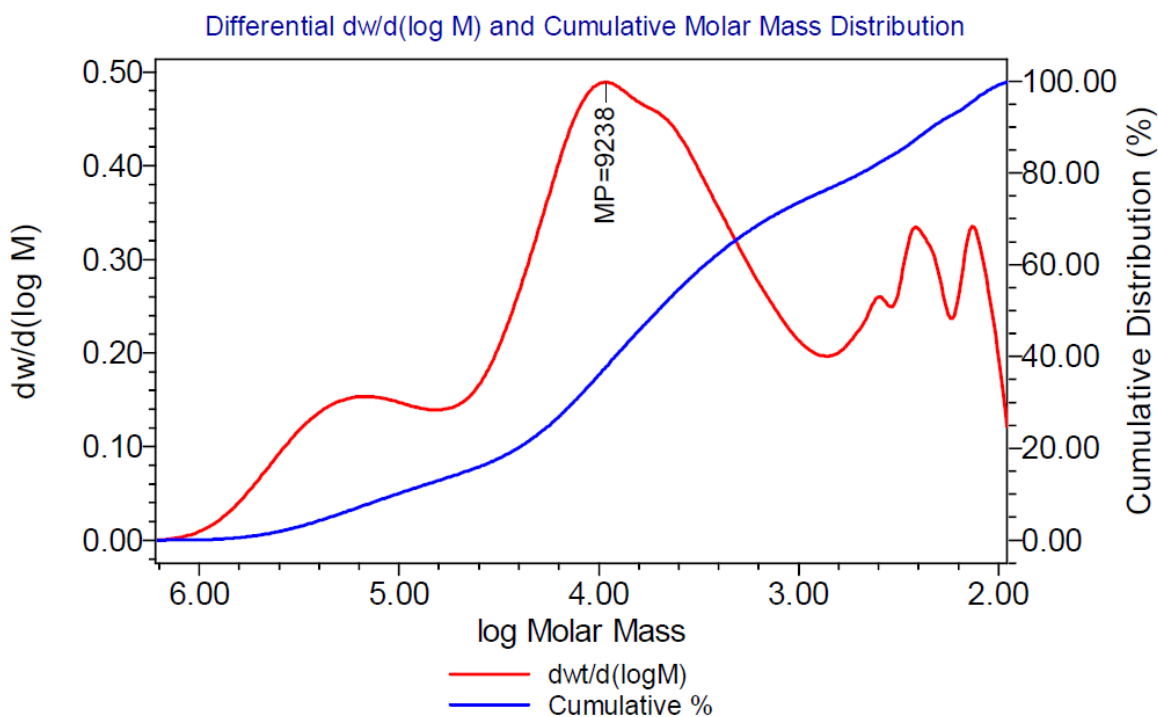
Příloha 9. ^{13}C APT NMR spektrum chromoforu **28**.



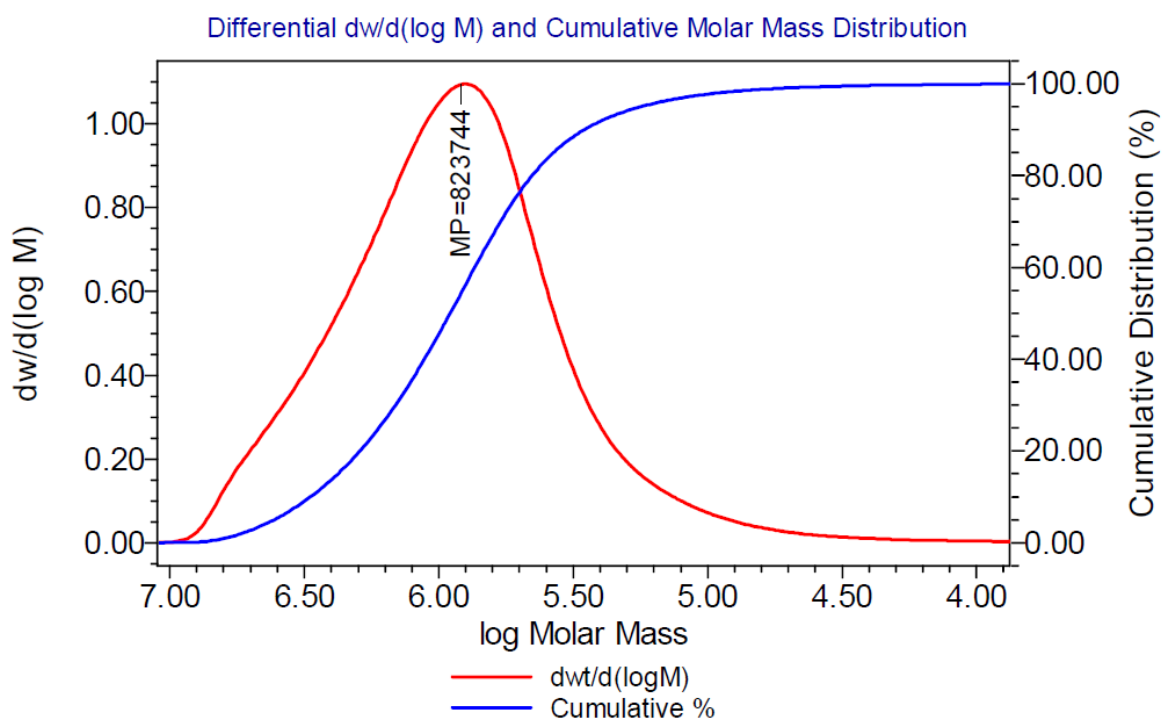
Příloha 10. Distribuční křivky (kumulativní a diferenciální) molární hmotnosti emisivního polymeru připraveného bez rozpouštědel.



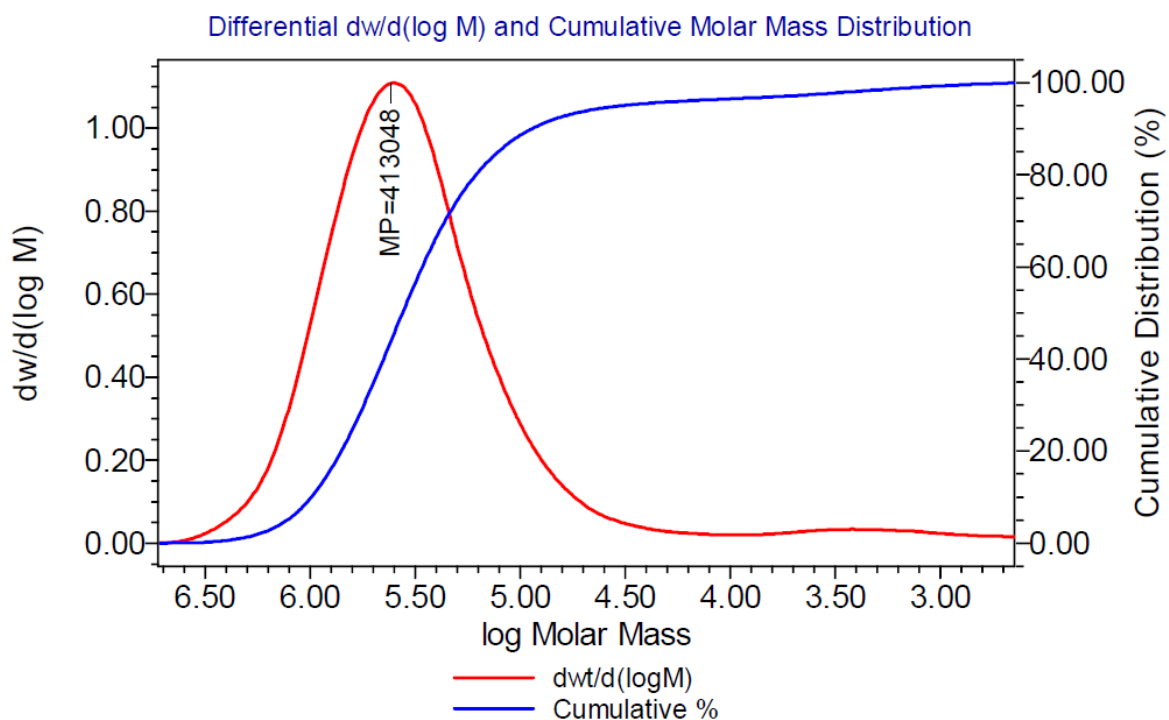
Příloha 11. Distribuční křivky (kumulativní a diferenciální) molární hmotnosti emisivního polymeru připraveného s použitím CHCl_3 .



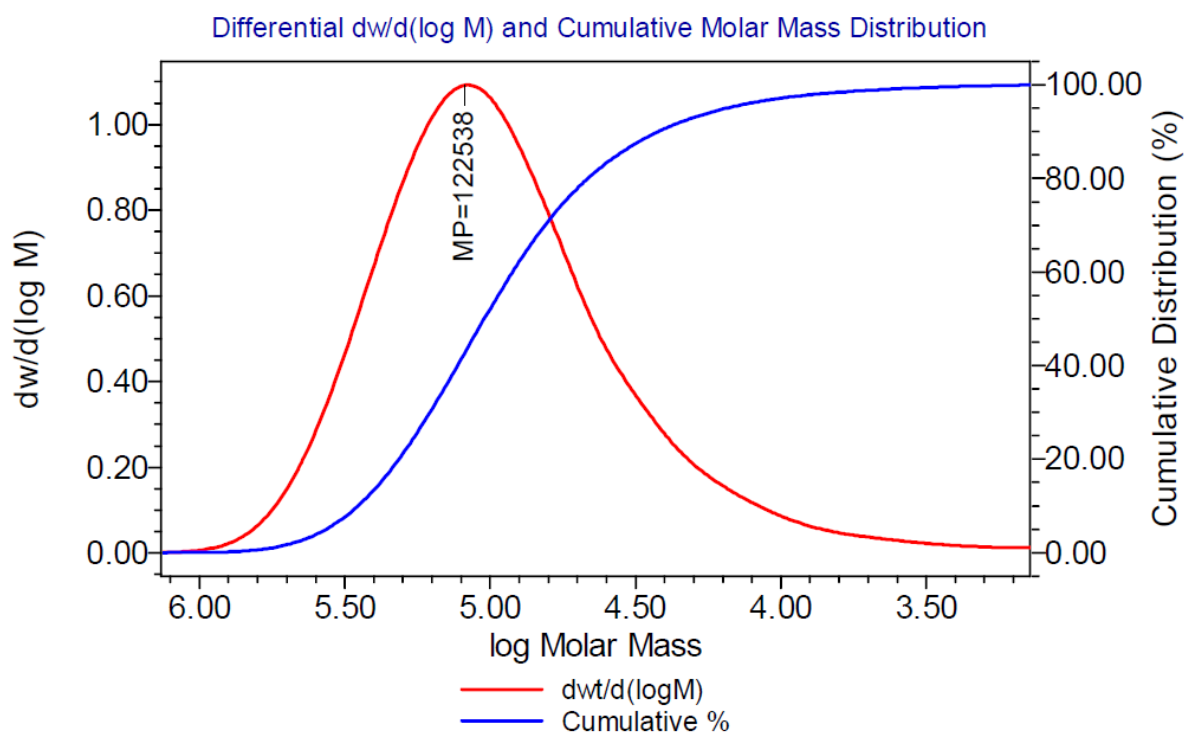
Příloha 12. Distribuční křivky (kumulativní a diferenciální) molární hmotnosti emisivního polymeru připraveného s použitím THF.



Příloha 13. Distribuční křivky (kumulativní a diferenciální) molární hmotnosti referenčního polymeru připraveného bez rozpouštědel.

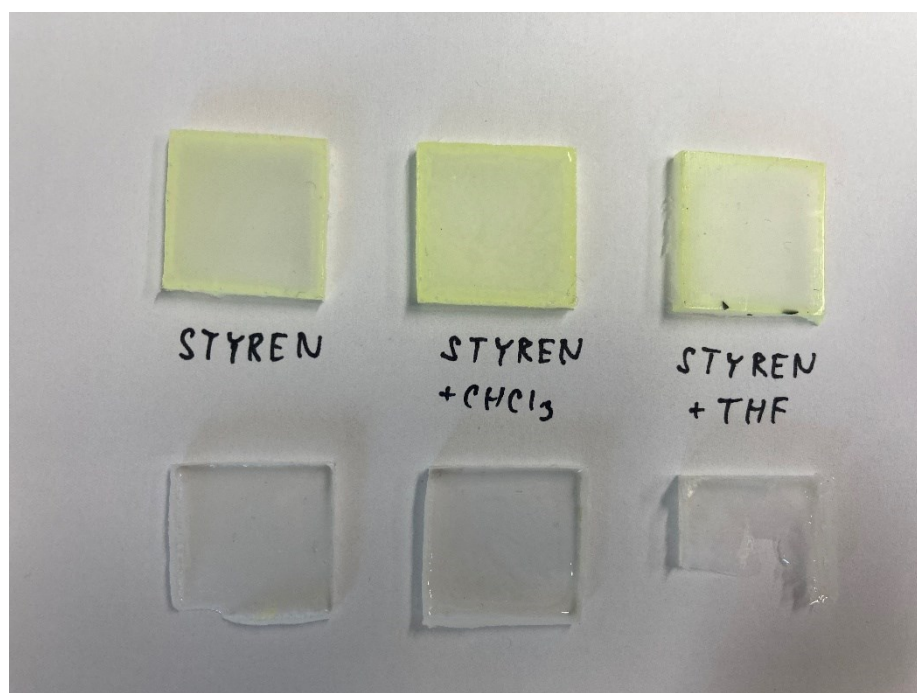


Příloha 14. Distribuční křivky (kumulativní a diferenciální) molární hmotnosti referenčního polymeru připraveného s použitím CHCl_3 .

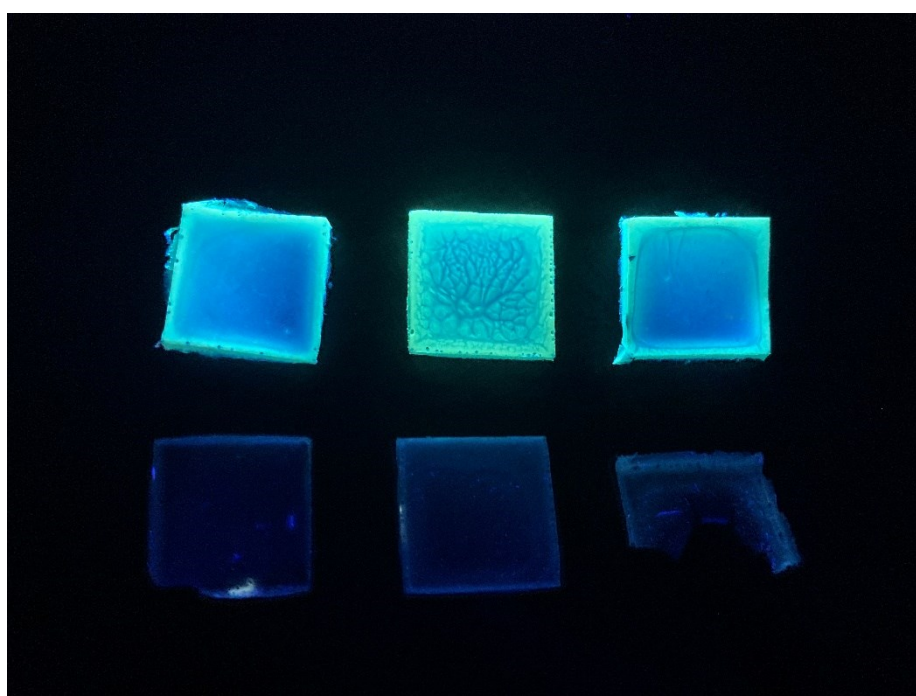


Příloha 15. Distribuční křivky (kumulativní a diferenciální) molární hmotnosti referenčního polymeru připraveného s použitím THF.

ILUSTRACE



Obrázek 14. Připravené polymerní filmy. Zleva shora polystyren + **28**, polystyren + **28** (CHCl_3), polystyren + **28** (THF), polystyren, polystyren (CHCl_3), polystyren (THF).



Obrázek 15. Připravené polymerní filmy pod zdrojem UV. Zleva shora polystyren + **28**, polystyren + **28** (CHCl_3), polystyren + **28** (THF), polystyren, polystyren (CHCl_3), polystyren (THF).

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Deriváty karbazolu jako chromofory pro emisivní polymerní senzory
Autor práce	Vojtěch Nejman
Obor	Polymerní materiály a kompozity
Rok obhajoby	2021
Vedoucí práce	Ing. Jiří Tydlitát, Ph.D.
Anotace	<p>Byla provedena literární rešerše emisivních polymerních materiálů a syntézy karbazolových derivátů. V teoretické části byly popsány nejčastěji využívané emisivní polymerní materiály včetně materiálů na bázi karbazolu či polystyrenu. Popsány zde byly rovněž π-konjugované systémy s push-pull uspořádáním. Navazující část byla věnována běžným příkladům syntéz vedoucích ke karbazolovým derivátům. Především C-C cross-couplingovým reakcím, jako např. Suzukiho-Miyaurově reakci či C-N couplingovým reakcím. V experimentální části byla popsána syntéza cílového chromoforu a jeho následná polymerace se styrenem vedoucí ke vzniku emisivního polystyrenového materiálu. Konečný chromofor byl charakterizován pomocí dostupných analytických metod (bod tání, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, HR-MALDI-MS spektrometrie a DSC).</p>
Klíčová slova	Deriváty karbazolu, Suzukiho-Miyaurův cross-coupling, push-pull chromofory, emisivní polymery