



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

BIO-INSPIROVANÉ URACILOVÉ STAVEBNÍ JEDNOTKY JAKO TERMINÁLNÍ SKUPINY PRO ELEKTRONICKÉ MATERIÁLY

BIO-INSPIRED URACIL BUILDING BLOCKS AS TERMINAL FUNCTIONAL GROUPS FOR ELECTRONIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Vojtěch Krusberský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Jan Richtár, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1706/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Vojtěch Krusberský**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Mgr. Jan Richtár, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Bio–inspirované uracilové stavební jednotky jako terminální skupiny pro elektronické materiály

Zadání bakalářské práce:

1. Vypracovat literární rešerši k aktuálnímu stavu problematiky organických polovodivých materiálů se zaměřením na transportní systémy.
2. Zapracovat rovněž syntetické přístupy k přípravě cílových derivátů (heteroaromatické oligomerní systémy, deriváty barbiturové kyseliny).
3. V rámci experimentální práce prozkoumat dvoukrokovou syntézu N,N'–dialkylovaných derivátů barbiturové kyseliny přes příslušnou dialkylmočovinu. Zaměřit se rovněž na purifikaci a charakterizaci daných materiálů.
4. V další fázi potenciálně kondenzační reakcí navázat deriváty barbiturové kyseliny na vybrané heteroaromatické π –konjugované systémy jako elektronakceptorní terminální skupiny.

Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2022:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Vojtěch Krusberský
student

Mgr. Jan Richtár, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zaměřuje na syntézu, purifikaci a charakterizaci bio-inspirovaných elektronakceptorních motivů v podobě *N,N'*-dialkylovaných derivátů barbiturové kyseliny pro potenciální aplikace v oblasti N-typových organických polovodičů. Teoretická část pojednává o organických polovodičích a principech jejich vodivosti, dále o uracilu, barbiturové kyselině a jejích derivátech a také o syntetických přístupech k cílovým molekulám práce a jejich analogům. V rámci experimentální části byly vybrány dva druhy alkylových substituentů – flexibilní butyl a objemný a rigidní adamantylethyl. Každý z nich byl do struktury inkorporován přes příslušnou symetrickou dialkylmočovinu, která byla následně podrobena kondenzační reakci na *N,N'*-dialkylbarbiturovou kyselinu. Finálním krokem byla Knoevenagelova kondenzace s π -konjugovaným trimerem.

ABSTRACT

This bachelor thesis focuses on synthesis, purification and characterization of bio-inspired electron-accepting motifs based on *N,N'*-dialkylated barbituric acid derivatives for potential applications in the field of N-type organic semiconductors. The theoretical part deals with organic semiconductors and principles of their conductivity. Further covered topics are uracil, barbituric acid and its derivatives, synthetic approaches to target molecules and their analogues are also included. Within the experimental part two types of alkyl substituents were chosen – a flexible butyl and a bulky and rigid adamantylethyl. Both were incorporated into the structure via appropriate dialkylurea, which underwent condensation in the next phase. The final step of the synthetic route was the Knoevenagel condensation with a π -conjugated trimer.

KLÍČOVÁ SLOVA

N-typové organické polovodiče, uracil, *N,N'*-dialkylmočoviny, *N,N'*-dialkylbarbiturové kyseliny, Knoevenagelova kondenzace

KEYWORDS

N-type organic semiconductors, uracil, *N,N'*-dialkylureas, *N,N'*-dialkylbarbituric acids, Knoevenagel condensation

KRUSBERSKÝ, Vojtěch. *Bio-inspirované uracilové stavební jednotky jako terminální skupiny pro elektronické materiály*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/135749>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jan Richtár.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych moc rád poděkoval vedoucímu práce Mgr. Janu Richtárovi, PhD. za jeho cenné rady, vstřícnost, přátelský přístup, ale hlavně neuvěřitelnou trpělivost po celou dobu, kdy jsem se bakalářské práci věnoval. Dále bych chtěl poděkovat celému týmu organické syntézy s doc. Ing. Jozefem Krajčovičem PhD. v čele za skvělou atmosféru v laboratoři a připravenost vždy pomoci. V neposlední řadě bych chtěl vyjádřit poděkování také své rodině a přátelům z fakulty i mimo ni, kteří mě podporovali během mého studia.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Cíle práce.....	8
3	Teoretická část.....	9
3.1	Organické polovodiče.....	9
3.1.1	Stručná historie organických polovodičů.....	9
3.1.2	Anorganické polovodiče na bázi křemíku.....	9
3.1.3	Fyzikální podstata vodivosti organických molekul.....	10
3.1.4	Mezimolekulární transport náboje.....	11
3.1.5	Adamantylové substituenty a jejich role v organických polovodičích.....	13
3.2	Východiska bio-inspirace uracilovými motivy.....	14
3.2.1	Uracil, jeho výskyt v přírodě a využití.....	14
3.2.2	Kyselina barbiturová, její deriváty a využití.....	15
3.2.3	Další přírodní a bio-inspirované organické polovodiče.....	16
3.3	Syntetické přístupy.....	17
3.3.1	Metody syntézy dialkylovaných močovín.....	17
3.3.2	Syntéza barbiturové kyseliny.....	19
3.3.3	Knoevenagelova kondenzace.....	20
3.4	Teoretický základ použitých analytických metod.....	21
3.4.1	GC-MS.....	21
3.4.2	NMR.....	22
4	Současný stav řešené problematiky.....	23
5	Experimentální část.....	25
5.1	Chemikálie.....	25
5.2	Přístroje.....	25
5.3	Syntetická cesta k dibutylbarbiturové kyselině.....	26
5.3.1	Příprava dibutylmočoviny.....	26
5.3.2	Příprava dibutylbarbiturové kyseliny.....	27
5.4	Syntetická cesta k bis(adamantylethyl)barbiturové kyselině.....	27
5.4.1	Příprava adamantylethyltosylátu.....	27
5.4.2	Příprava adamantylethylazidu.....	28

5.4.3	Příprava adamantylethylaminu.....	29
5.4.4	Příprava bis(adamantylethyl)močoviny	29
5.4.5	Příprava bis(adamantylethyl)barbiturové kyseliny	30
5.5	Vilsmeier-Haackova formylace	31
5.6	Knoevenagelovy kondenzace	32
5.6.1	Butylový derivát 11	32
5.6.2	Adamantylethylový derivát 12	33
6	Výsledky a diskuze.....	34
7	Závěr.....	38
	Citace.....	39
	Seznam zkratk.....	45
	Seznam sloučenin.....	46

1 ÚVOD

Polovodiče jsou zásadními materiály současnosti. Díky nim mohlo dojít k prudkému rozvoji techniky a tím i celého lidstva. Na bázi polovodivého křemíku jsou založeny procesory počítačů, solární panely i světelné diody. Navzdory svému mnohostrannému využití ovšem křemíkové polovodiče nejsou vhodné pro všechny aplikace. Alternativou mohou být polovodiče na bázi organických molekul, které předčí své křemíkové protějšky v několika ohledech; zejména se jedná o menší nároky na čistotu, lepší biokompatibilitu a také některé mechanické vlastnosti, jako jsou pružnost a ohebnost. Na molekulární úrovni mohou být organické polovodivé materiály členěny do dvou základních kategorií – malé molekuly a konjugované polymery. Obě kategorie mohou být využity pro výrobu polovodičových součástek. Mezi ně řadíme organické světlo emitující diody (OLED), organické polem řízené tranzistory (OFET) a organické solární články (OSC). OLED se už dočkaly širšího využití v podobě displejů mobilních telefonů a tabletů, protože poskytují vysoký kontrast, čisté a jasné barvy, které jsou dobře viditelné ze širokých úhlů. Jejich předností jsou také nižší nároky na baterii. OFET jsou zkoumány například z hlediska využití v oblasti biosenzorů. OSC představují možnou budoucnost fotovoltaiky. Křemíkové solární články totiž potřebují k výrobě elektrické energie přímý sluneční svit, zato OSC jsou schopny pracovat i při stinnějších podmínkách, navíc mohou těžit i ze své pružnosti, částečné transparentnosti a menší hmotnosti. [1]

Celá řada vhodných polovodivých molekul je čistě syntetického původu. Stejně jako v mnoha jiných oborech si lze ovšem i v organické elektronice vzít příklad v přírodě, tedy využít tzv. bio-inspirace. Jde o přístup ve vědě a technice založený na pozorování biologického systému a následném vyhodnocení základního principu, z kterého vychází funkce, struktura nebo jev, který má být napodoben. Následně je tento základní princip implementován do požadovaného technického řešení. Bio-inspirace bývá občas zaměňována s bio-mimetikou, v případě biomimetiky se ovšem jedná o přímé kopírování přírodního řešení daného problému do technické praxe. [2] Vzhledem k tomu, že veškerý život na planetě Zemi je založen na organických molekulách, přičemž některé z nich vykazují strukturní podobnosti s polovodivými systémy, existuje nepřehledné množství možností, kde je možno pro účely organické elektroniky brát inspiraci. Jednou z bio-inspirovaných molekul je i kyselina barbiturová a její deriváty, které hrají v této práci klíčovou roli. Tyto struktury podobající se uracilu, biomolekule se značným významem pro živé organismy, totiž působí jako silné elektronakceptory, což při vazbě na π -konjugovaný systém může navodit push-pull charakter výsledné molekuly a zlepšit transport elektrického náboje.

2 CÍLE PRÁCE

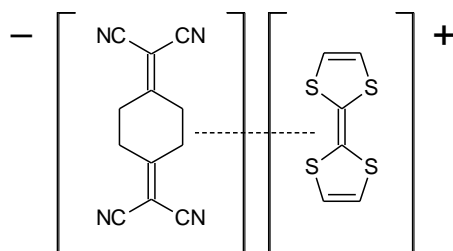
Vypracovat literární rešerši k aktuálnímu stavu problematiky organických polovodivých materiálů se zaměřením na transportní systémy. Zapracovat rovněž syntetické přístupy k přípravě cílových derivátů (heteroaromatické oligomerní systémy, deriváty barbiturové kyseliny). V rámci experimentální práce prozkoumat dvoukrokovou syntézu *N,N'*-dialkylovaných derivátů barbiturové kyseliny přes příslušnou dialkylmočovinu. Zaměřit se rovněž na purifikaci a charakterizaci daných materiálů. V další fázi potenciálně kondenzační reakcí navázat deriváty barbiturové kyseliny na vybrané heteroaromatické π -konjugované systémy jako elektronakceptorní terminální skupiny.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Organické polovodiče

3.1.1 Stručná historie organických polovodičů

Historie organických polovodičů se začala psát v roce 1862, kdy Henry Letheby připravil polovodivý polyanilin. V padesátých letech dvacátého století byla naměřena poměrně vysoká vodivost rovněž u nízkomolekulárních látek, konkrétně komplexních solí halogenovaných polycyklických aromatických uhlovodíků. [3] Výzkum nízkomolekulárních organických polovodičů dále vedl k tomu, že v roce 1973 byl objeven materiál TTF-TCNQ (komplex tetrathiafulvalen-tetrakyanochinodimethan). Někdy bývá označován jako „organický kov“, protože jeho vodivost je jen asi o tři řády nižší než vodivost kovů. [4]



Obrázek 1 - struktura komplexu TTF-TCNQ [5]

Cílený výzkum organických polovodivých materiálů pak započal roku 1977, kdy Alan Heeger, Hideki Shirakawa a Alan MacDiarmid zjistili, že polyacetylen vykazuje na poměry organických molekul vysokou vodivost, která může navíc být o několik řádů zvýšena pomocí přítomnosti atomů halogenů na hlavním řetězci. [6] Za svou práci obdrželi v roce 2000 všichni tři vědci Nobelovu cenu za chemii. Výzkum vodivých polymerů se poté rozšířil na další materiály, jako je poly(*p*-fenylen), polypyrrol nebo polythiofen. V roce 1987 pak bylo opět týmem kolem A. Heegera připraveno první zařízení založené na vodivých polymerech – polythiofenová dioda. V roce 1990 byla založena společnost UNIAX, jejímž úkolem bylo přiblížit vodivé polymery a jejich technologii praktickému využití. [7]

3.1.2 Anorganické polovodiče na bázi křemíku

Starší a dnes ve velké míře využívané jsou polovodiče anorganické, nejčastěji založené na křemíku. Ten se v periodické tabulce prvků nachází ve 14. skupině hned pod uhlíkem, díky čemuž se mu podobá v některých vlastnostech. Křemík je čtyřvazný a tvoří tetraedrickou krystalickou strukturu, podobně jako je tomu například v případě diamantu. Všechny čtyři valenční elektrony daného atomu křemíku se podílejí na chemických vazbách s atomy sousedními. Křemík ovšem vykazuje nižší energetickou bariéru přechodu z valenčního do vodivostního pásu (1–4 eV) [8] oproti izolantům, což vede k tomu, že některý z vazebných elektronů může „vyskočit“ do vodivostního pásu a volně se pohybovat materiálem. Na místě, kde byl elektron, pak vzniká tzv. díra. Tento stav pak trvá až do doby, kdy je díra obsazena volným elektronem. Při vložení elektrického pole se pak elektrony pohybují ke kladnému pólu zdroje, díry k zápornému.

Vodivost polovodičů je možno zvýšit prostřednictvím příměsí. Když je ke křemíku v malém množství přidán pětivazný prvek, například fosfor, budou čtyři z jeho valenčních elektronů

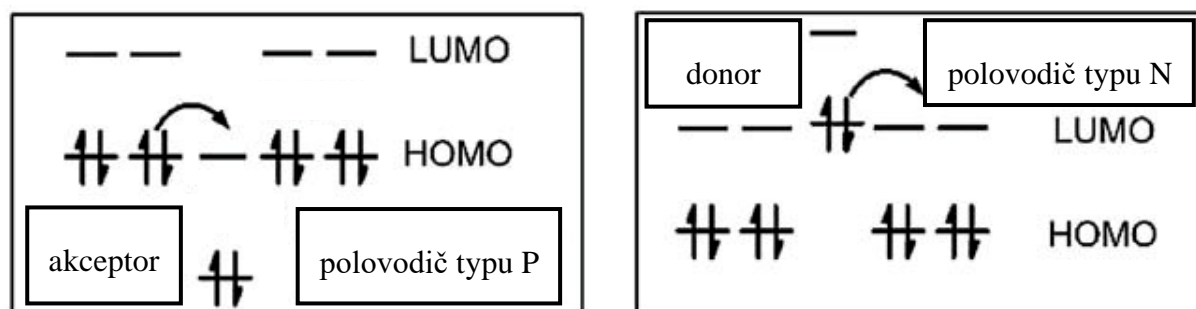
použity na tvorbu vazeb se sousedními atomy. Pátý elektron pak „přebývá“, stává se tedy volným a zvyšuje se tak počet nosičů náboje v materiálu. Většinu nosičů náboje pak tvoří elektrony, polovodiče tohoto druhu se pak nazývají *polovodiče typu N*. V případě příměsi třívalentního prvku, například hliníku, dojde ke zvýšení počtu děr ve struktuře polovodiče. Tyto polovodiče pak vykazují hlavně děrovou vodivost a nazývají se *polovodiči typu P*.

3.1.3 Fyzikální podstata vodivosti organických molekul

Pro zajištění vodivosti materiálu je nutná přítomnost pohyblivých nosičů náboje, v pevných látkách se obvykle jedná o elektrony. Pohyblivé elektrony jsou takové, které nejsou pevnou součástí chemických vazeb. U organických látek je známe především v takových strukturách, které obsahují konjugovaný systém π elektronů. Nejjednodušším příkladem systému s tzv. delokalizovanými elektrony je benzen, kde přítomnost π -konjugovaného systému vede ke stejné délce všech C-C vazeb (1,4 Å, tedy mezi délkou jednoduché a dvojně vazby). Všechny vazby v benzenu jsou tedy díky delokalizaci π elektronů rovnocenné. [9, 10]

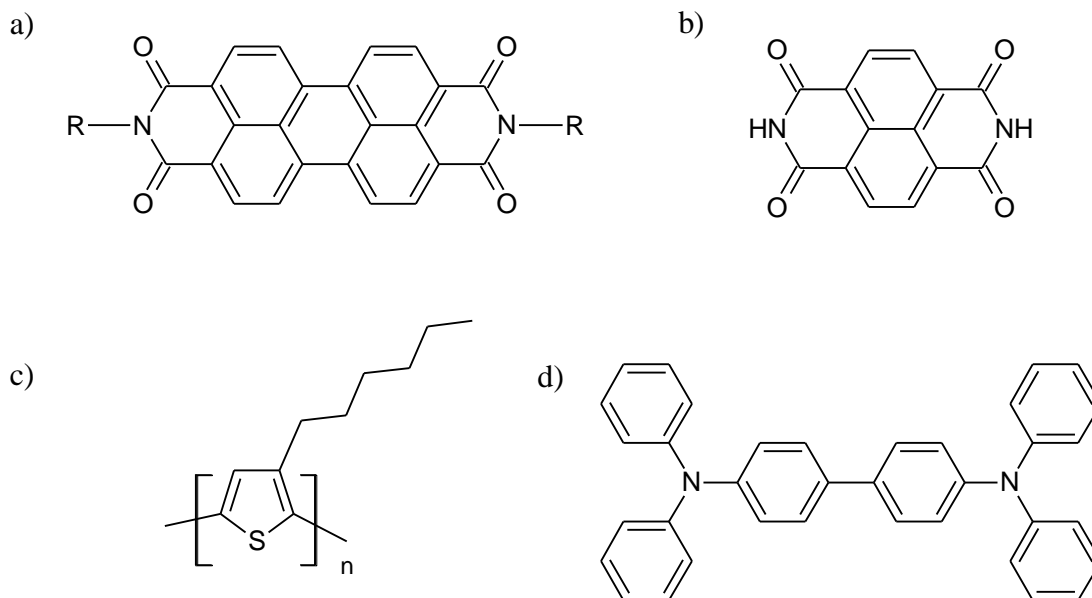
Pohyblivost elektronů v rámci konjugovaného systému je tedy základem vodivosti organických molekul. Vodivosti naměřené v intrinsických organických polovodičích však bývají nízké (10^{-11} – 10^{-5} S/m). [11] Tento problém lze ovšem vyřešit analogicky jako u křemíkových polovodičů – pomocí dopování.

Základní princip dopování je znázorněn na obrázku 2. V molekule existují vazebné π a antivazebné π^* molekulové orbitály, které se v konjugovaných systémech překrývají (viz výše). Každému orbitalu je přiřazena určitá hladina energie. Elektron nemůže nabýt energii, která se nachází mezi těmito hladinami; mezi hladinami se nachází tzv. zakázaný pás. Vazebné orbitály představují valenční pás, antivazebné pak pás vodivostní. Valenční pás je reprezentován nejvyšším obsazeným molekulovým orbitalem (highest occupied molecular orbital, zkráceně HOMO), vodivostní pás si lze představit jako nejnižší neobsazený molekulový orbital (lowest unoccupied molecular orbital, zkráceně LUMO). Elektronakceptorní substituenty mají nízko položenou LUMO hladinu, což usnadňuje přesun elektronů do ní a dává tak vzniknout polovodičům typu N. Elektronodonorní skupiny pak vedou ke vzniku polovodičů typu P. V N-typových polovodičích tedy dochází k přeskoku elektronů z HOMO dopantu do LUMO polovodiče; v P-typových polovodičích přeskakují elektrony z HOMO polovodiče do LUMO dopantu, v polovodiči tedy vznikají díry, které fungují jako volné nosiče náboje. Přeskok elektronů v rámci dopování je tedy realizován vždy z vyšší energetické hladiny na nižší. [8, 12, 13]



Obrázek 2 – princip dopování v organických polovodičích [12]

Příklady N-dopovaných materiálů jsou perylendiimid, naftalen-tetrakarboxylový diimid; P-dopované materiály reprezentují poly(3-hexylthiofen) nebo 4,4'-bis(difenylamino)bifenyl.

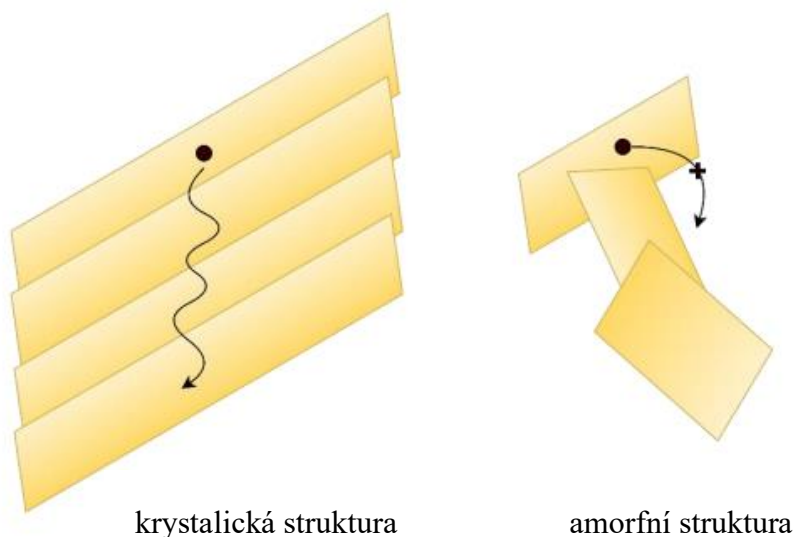


Obrázek 3 - příklady pozitivně a negativně dopovaných organických polovodičů; a) perylendiimid, b) naftalen-tetrakarboxylový diimid, c) poly(3-hexylthiofen), d) 4,4'-bis(difenylamino)bifenyl [8]

3.1.4 Mezimolekulární transport náboje

Organické nízkomolekulární materiály jsou tvořeny izolovanými molekulami, což je odlišuje od anorganických polovodičů, kde atomy křemíku tvoří prostorovou síť. Vyplývá z toho totiž základní překážka, kterou musí nosiče náboje (elektrony nebo díry) překonat – prostor mezi jednotlivými molekulami. Mezimolekulární, tedy nekovalentní interakce jsou v těchto krystalech slabé, to způsobuje větší energetickou bariéru přestupu nosiče náboje mezi molekulami. [14] Transportní vlastnosti materiálu jsou silně ovlivněny jeho strukturou. Jednak se jedná o jeho krystalinitu – rozdílné jsou vlastnosti monokrystalických, semikrystalických, polykrystalických a amorfních materiálů. Krystalická uspořádanost je obecně častější u polovodičů sestávajících z malých organických molekul než u polymerů. Je to dáno tím, že s rostoucí délkou řetězce narůstá také počet možných konformací, které molekula může nabýt. Důležitá je v této souvislosti také čistota materiálu a množství chemických a strukturních defektů (snižují mobilitu nosičů náboje). [15]

V organických molekulách se z palety možných nekovalentních interakcí uplatňují především van der Waalsovy síly a π - π interakce, případně vodíkové můstky. Tyto síly pak determinují prostorovou strukturu a uspořádanost molekul. Substituenty mohou tedy být přidávány na vlastní kostru polovodiče ze dvou důvodů – kvůli již výše zmíněnému elektrondonornímu či elektronakceptornímu charakteru, tedy za účelem dodání nosičů náboje do molekuly, nebo s cílem pozitivně ovlivnit nekovalentní interakce ve směru zvýšení uspořádanosti, která povede k větší mobilitě nosičů náboje. [8]



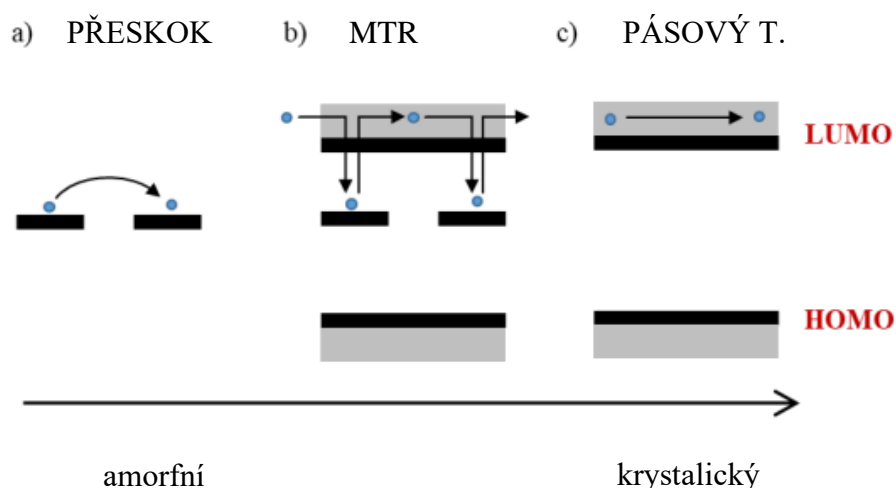
Obrázek 4 – zjednodušené znázornění transportu náboje v uspořádaných a neuspořádaných systémech [8]

Mezimolekulární transport náboje může proběhnout čtyřmi mechanismy – pásovým transportem, mnohonásobným zachycením a uvolněním, přeskokem (anglicky *hopping*), nebo protunelováním.

Pásový transport je znám především z oblasti kovových polovodičů. V případě organických polovodičů se vyskytuje u vysoce uspořádaných nízkomolekulárních materiálů. Nosiče náboje se vyskytují ve formě rovinných vln, které jsou kompletně delokalizované. Oproti ostatním mechanismům transportu je zde vyšší teplota spíše nežádoucí, neboť při ní více vibruje krystalová mřížka, což znesnadňuje delokalizaci. [16, 17]

K přenosu náboje pomocí přeskoků dochází v materiálech, které vykazují jen nízkou uspořádanost, především ve vodivých polymerech. Nosiče náboje jsou zde lokalizovány dosti pevně. Přeskok je možné iniciovat termicky, rostoucí teplota tedy znamená také nárůst počtu přeskoků. Jestliže elektron nemá dostatečnou energii, může s určitou pravděpodobností dojít k protunelování, které probíhá na jediné energetické hladině. Přeskok je majoritním mechanismem přenosu náboje, může ovšem proběhnout jen tehdy, pokud má nosič náboje dostatečnou energii. [17, 18]

Teorie mnohonásobného zachycení a uvolnění (multiple-trap-and-release, zkráceně MTR) je určitým mezistupněm mezi pásovým transportem a přeskokem. Lze ji aplikovat na polykrystalické či semikrystalické materiály, kde existují krystalické domény, mezi nimiž ovšem najdeme i amorfni části. Teorie předpokládá vodivost na základě přítomnosti delokalizovaných nosičů náboje, které ovšem mohou i spadnout do energeticky níže položeného lokalizovaného stavu, tedy „pasti“. Z ní mohou být zpět termicky excitovány do vodivostního pásu a podílet se na transportu náboje, přičemž tento proces se mnohokrát opakuje. [16, 17]

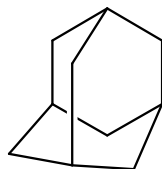


Obrázek 5 – grafické znázornění souvislosti vlivu krystalinity materiálu na mechanismus transportu [17]

Organické molekuly sloužící jako transportní systémy, mezi které se řadí i cílové molekuly této práce, se skládají z elektrondonorní a elektronakceptorní části. Zatímco tyto komponenty samy o sobě bývají spíše unipolárními polovodiči, v kombinaci mohou poskytnout z hlediska vodivosti širokou škálu vlastností od polovodičů až po supravodiče. [4] Z hlediska mechanismů transportu náboje zde dochází především k pásovému transportu nebo mnohonásobnému zachycení a uvolnění.

3.1.5 Adamantylové substituenty a jejich role v organických polovodičích

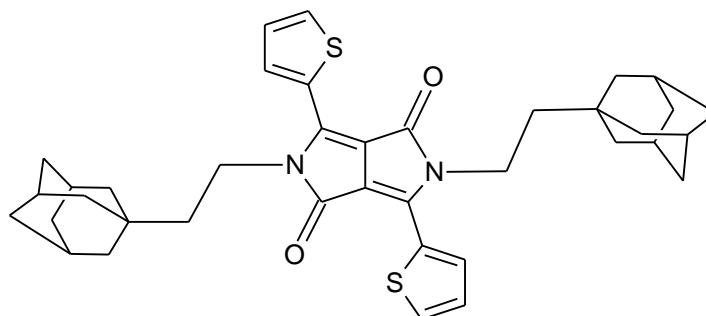
Adamantan je uhlovdík, který se vyznačuje svou rigiditou, zároveň však nevykazuje žádné vnitřní napětí, a to díky vhodným vazebným úhlům. Z této pevné struktury vyplývá vysoký bod tání adamantanu a také tendence k samouspořádávání molekul do krystalů. Právě tyto přednosti dokáže adamantylový motiv přinést organickým polovodivým molekulám, pokud je inkorporován do jejich struktury. Nízké body tání jsou totiž obecně jednou z limitací použití organických polovodičů, proto adamantan může značně rozšířit aplikační možnosti.



Obrázek 6 – struktura adamantanu

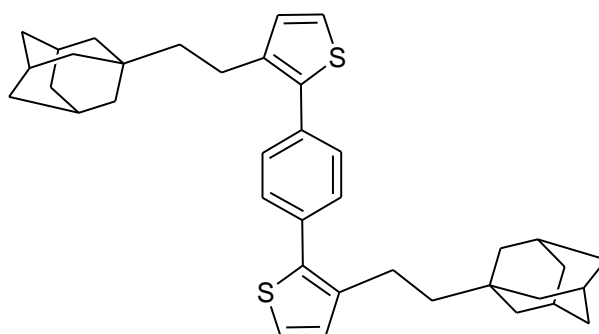
Mezimolekulární uspořádání je pak rovněž často vítanou vlastností, může totiž zvýšit mobilitu nosičů náboje. [8] Toto bylo prokázáno například u adamantylethylových motivů navázaných na molekuly diketopyrrolopyrolů (DPP); adamantylové substituenty díky své rigiditě dopomohly koplanaritě, tedy vzájemnému přiblížení π -konjugovaných částí molekul, což vedlo ke zlepšení transportu nosičů náboje. Tyto molekuly by mohly najít své uplatnění při

výrobě OFET. Adamantylový motiv je v neposlední řadě důležitý z hlediska zlepšení rozpustnosti molekul polovodiče v organických rozpouštědlech. [19]



Obrázek 7 – struktura adamantylethylového derivátu DPP [19]

Adamantan však může transport náboje někdy i znesnadňovat, protože kvůli své objemnosti představuje sterickou zábranu. Tohoto může být výhodně využito v aplikacích, kde je potřeba zvýšit kvantový výtěžek fluorescence (při snadném transportu náboje totiž ve větší míře dochází ke zhášení fluorescence). U adamantylethylového derivátu 2-(4-(thien-2-yl)fenyl)thiofenu adamantylové substituenty kvůli své objemnosti zvýšily vzdálenosti mezi π -konjugovanými systémy, čímž znesnadnily transport náboje a zhášení fluorescence. Tato vlastnost může být výhodná pro využití tohoto derivátu v oblasti OLED, kde mají fluorescence a její výtěžek velký význam. [20]

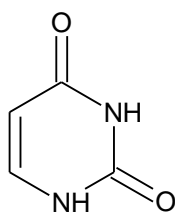


Obrázek 8 – struktura adamantylethylového derivátu 2-(4-(thien-2-yl)fenyl)thiofenu [20]

3.2 Východiska bio-inspirace uracilovými motivy

3.2.1 Uracil, jeho výskyt v přírodě a využití

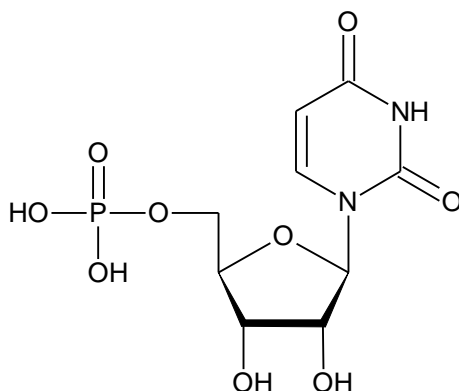
Uracil je jednou z pěti nukleových bází, tedy molekul, které určují genetický kód živých organismů na Zemi. Díky tomu hraje v přírodě významnou roli. Uracil je strukturně založen na molekule pyrimidinu. Jedná se tedy o šestičlenný heterocyklus, který obsahuje konjugovaný systém π -elektronů.



Obrázek 9 – struktura uracilu [21]

Nukleové báze jsou základními komponentami nukleotidů, jsou v poloze 1' navázány na monosacharidovou jednotku (ribózu nebo 2-deoxyribózu), na níž je kromě nich v poloze 5' navázán jeden nebo více fosfátů. Nukleotidy mají význam jak samostatně (například jako kofaktory enzymů nebo makroergické sloučeniny), tak jako monomery nukleových kyselin.

Uracil je schopen tvořit tři nukleotidy lišící se počtem navázaných fosfátů – uridinmonofosfát UMP, uridindifosfát UDP a uridintrifosfát UTP. UMP je především monomerem RNA; UDP a UTP se nejviditelněji uplatňují při aktivaci glukózy v rámci biosyntézy zásobního polysacharidu glykogenu.



Obrázek 10 – struktura nukleotidu UMP [22]

V rámci nukleových kyselin se uracil obvykle vyskytuje pouze v RNA; v DNA jeho místo zaujímá evolučně mladší thymín, který je v poloze 5 methylovaný. Toto je jeden ze základních aspektů odlišujících obě nukleové kyseliny. Uracil se prostřednictvím dvou vodíkových můstků komplementárně páruje s adeninem, což má význam například při genové expresi, konkrétně transkripci DNA do mRNA. [23]

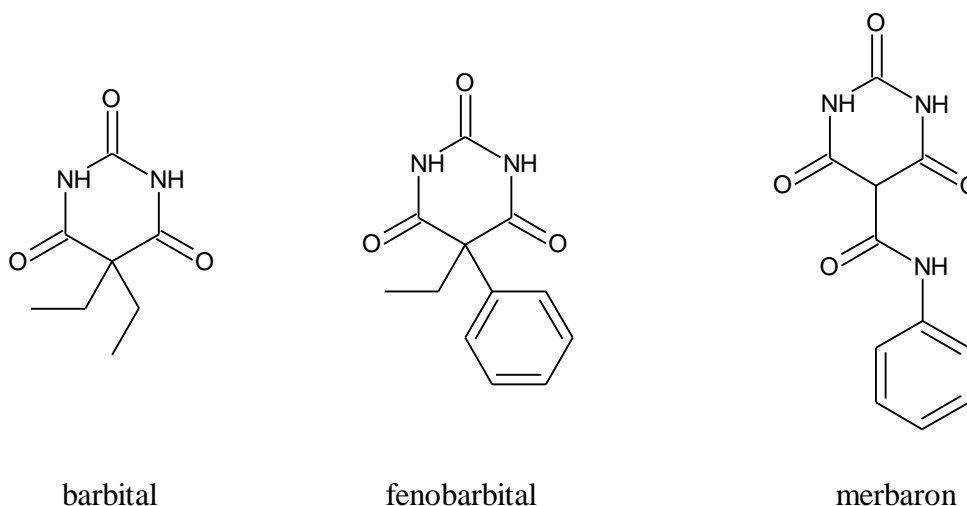
Uracil a jeho deriváty mají široké využití především v medicíně a farmacii. Používá se pro detoxifikaci karcinogenů a opiátů, je mezikrokem v syntéze kofeinu a některých protirakovinných léků. [24] Význam může mít také při diagnostice nádorových onemocnění. [25] Existují i snahy využít uracil při vývoji nových materiálů. Příkladem mohou být adhezivní hydrogely, kde je mimo jiné využíváno vodíkových můstků, které se uplatňují při komplementárním párování nukleových bází. [26]

3.2.2 Kyselina barbiturová, její deriváty a využití

Kyselina barbiturová byla poprvé připravena německým chemikem Adolfem von Baeyerem v roce 1864. Využil k tomu kondenzační reakci močoviny a kyseliny malonové, což je v principu základní metoda přípravy kyseliny barbiturové a jejích derivátů i dnes. [27]

Kyselina barbiturová obsahuje aktivovanou methylenovou skupinu mezi dvěma karbonylovými skupinami. Methylenová skupina má navázány kyselé atomy vodíku, které mohou být odštěpeny i poměrně slabými bázemi (pK_a barbiturové kyseliny je rovno 4,03; jedná se tedy o silnější kyselinu, než je například kyselina octová – $pK_a = 4,75$). Kyselina barbiturová je schopna tvořit vodíkové můstky a díky elektronegativním atomům kyslíku a dusíku představuje také vícefunkční ligand pro tvorbu komplexů s kovy. [28]

Kyselina barbiturová sama o sobě není biologicky aktivní, což je dáno především její kyselostí a hydrofilitou. Tyto vlastnosti mohou být upraveny připojením alkylových substituentů na aktivovanou methylenovou skupinu, čímž vznikají tzv. barbituráty. Jejich lipofilita roste s délkou a rozvětvením řetězců, začleněním atomů halogenů a nenasycených vazeb. Barbituráty ve farmaceutických aplikacích slouží především jako hypnotika, sedativa, anestetika či protirakovinná a protinádorová léčiva. V poslední době se od jejich použití ovšem spíše upouští. [27, 28]



Obrázek 11 - příklady struktur bioaktivních barbiturátů [27]

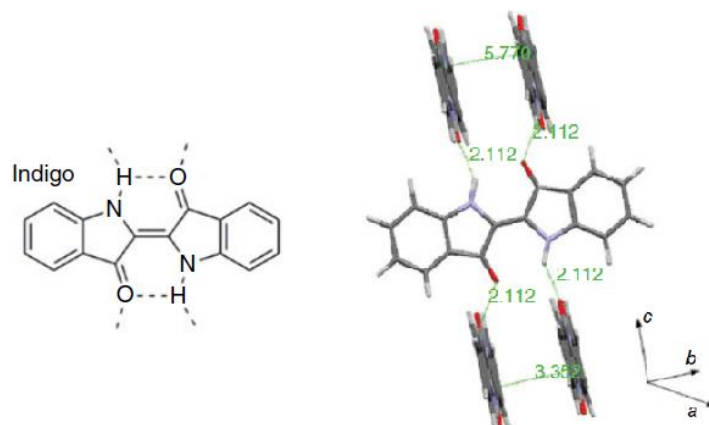
Kromě toho mohou být kyselina barbiturová a její deriváty využity při tvorbě supramolekulárních komplexů či v tzv. multikomponentních reakcích, kterých se účastní více než dva reaktanty, přičemž do výsledné struktury jsou začleněny všechny atomy reaktantů. [27]

3.2.3 Další přírodní a bio-inspirované organické polovodiče

V přírodě se vyskytuje mnoho intrinsických polovodičů, jedná se často o sloučeniny se značným biochemickým významem. Stejně jako u syntetických materiálů jsou to sloučeniny s rozsáhlou konjugací. Příklady mohou být beta-karoten nebo porfyrinové jednotky, které jsou základními stavebními jednotkami hemu či chlorofylu. Tyto sloučeniny ovšem vykazují spíše nižší mobilitu nosičů náboje a problematická je také jejich zpracovatelská (oxidační) stabilita.

Konjugovaným systémem se vyznačují také přírodní barviva a pigmenty. Ty často vykazují oproti výše zmíněným sloučeninám určitou výhodu – přítomnost intra- i intermolekulárních vodíkových můstků, které stabilizují strukturu. Ta je obvykle tvořena několika kondenzovanými aromatickými jádry, které často obsahují karbonylové skupiny či aminoskupiny; právě mezi nimi vznikají vodíkové vazby.

Významným funkčním přírodním pigmentem je indigo. Je možné jej izolovat z rostlin i živočichů, v dnešní době se ovšem vyrábí synteticky, jeho produkce je dokonce mezi barvivy největší na světě. Indigo vykazuje srovnatelnou mobilitu elektronů i děr a stabilitu, která je kromě vodíkových můstků zajištěna i π - π interakcemi. Tyto mezimolekulární interakce také determinují krystalovou strukturu indiga, kdy v jednom směru vznikají vodíkovými můstky vázané řady molekul, v kolmém směru dochází ke skládání molekul k sobě prostřednictvím π - π interakcí. Indigo je možno chemicky modifikovat za účelem zvýšení krystalinity a z toho vyplývajícího zlepšení transportu náboje.



Obrázek 12 – chemická struktura indiga s naznačením vodíkových můstků; schéma krystalové struktury indiga, ve směru osy b jsou dominantní π - π interakce, ve směru osy c vodíkové můstky [29]

Mezi další funkční pigmenty se řadí epindolidion, který je strukturálním izomerem indiga, a chinakridon. Tyto pigmenty se kvůli své nízké rozpustnosti nevyskytují v přírodě, ale dají se považovat za bio-inspirované. Vykazují totiž jednak strukturální podobnosti, jednak využívají vodíkových můstků, které působí obdobně jako například u indiga. Zvyšují termickou a chemickou stabilitu a ovlivňují krystalickou strukturu, z níž vyplývá také výsledná barva pigmentů. Epindolidion a chinakridon vykazují lepší transportní vlastnosti než indigo, jejich výhodou je také možnost vazby na biomolekuly přes aminový dusík, což otevírá aplikační možnosti v oblasti bioelektroniky. Hlavní nevýhodou zmíněných, ale i dalších vodíkovými můstky vázaných barviv je nerozpustnost ve vodě i obvyklých organických rozpouštědlech, která zhoršuje zpracovatelnost a také možnost chemických modifikací. Rozpustnost je lepší pouze v některých polárních rozpouštědlech jako je dimethylformamid nebo dimethylsulfoxid. Rozpustnost lze zvýšit např. alkylací, která často brání tvorbě vodíkových můstků. [29]

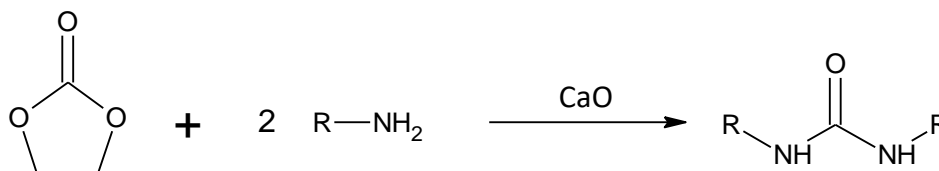
3.3 Syntetické přístupy

3.3.1 Metody syntézy dialkylovaných močovín

Meziproduktem při přípravě dialkylovaných barbiturových kyselin, které jsou předmětem této práce, jsou N,N' -disubstituované močoviny, proto budou dále popsány možnosti jejich syntézy. Tyto lze rozdělit do skupin podle použitých prekurzorů.

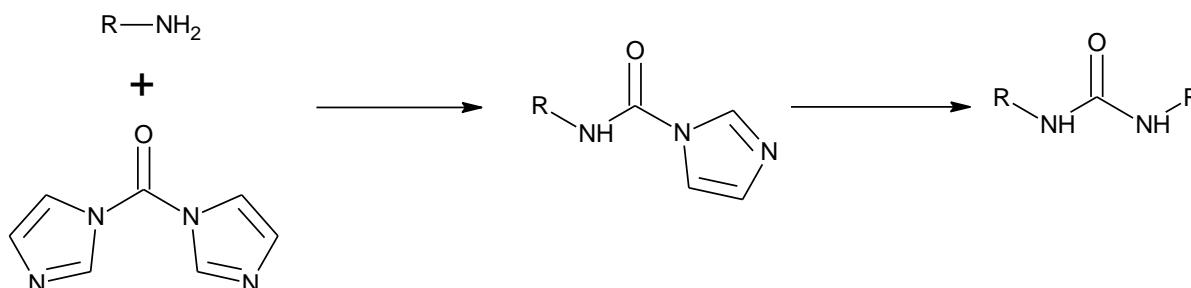
Močovina je diamid kyseliny uhličitě. Z tohoto strukturního pohledu vyplývá první skupina příprav dialkylovaných močovín – nukleofilní acylová substituce. Jedná se o nukleofilní atak primárního aminu na funkční derivát kyseliny uhličitě. Amin je dostatečně silným nukleofilem pro náhradu substituentů jako chlorid, anhydrid nebo ester za vzniku amidu.

První metoda vychází z ethylen-karbonátu (je možné použít také propylen-karbonát), který reaguje s primárním alkylaminem za bazické katalýzy oxidem vápenatým a zvýšené teploty. Tímto způsobem lze připravit také nesymetricky substituovanou močovinu, ovšem s nízkými výtěžky. Výhodou je zde heterogenní katalýza, která umožňuje snadnější separaci katalyzátoru z reakční směsi. [30]



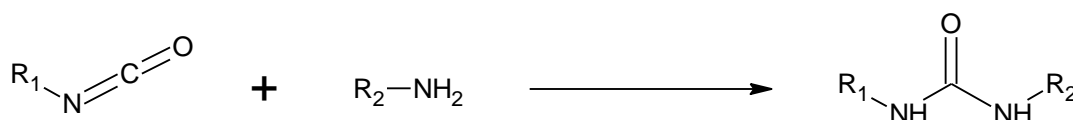
Obrázek 13 – příprava dialkylmočoviny pomocí ethylen-karbonátu [30]

Výchozí látkou další metody založené na stejném principu je 1,1'-karbonyldiimidazol (CDI). Jedná se sice rovněž o amid odvozený od kyseliny uhličitě, avšak imidazol je dobře odstupující skupina a díky tomu je reakce umožněna i zde. Výhodou této metody je možnost provedení reakce ve vodném prostředí. [31]



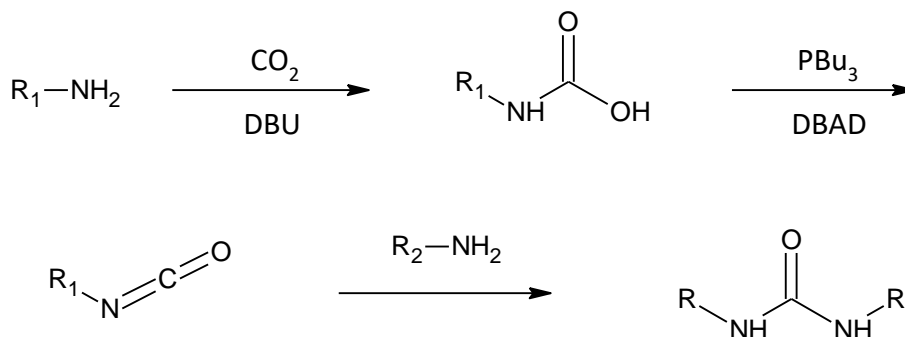
Obrázek 14 – příprava dialkylmočoviny pomocí CDI [31]

Existují i metody syntézy dialkylovaných močovín vycházející z jiných prekurzorů, než jsou deriváty kyseliny uhličitě. K těmto prekurzorům se řadí izokyanáty. Jedná se o elektrofilní sloučeniny, které ochotně reagují s nukleofily. Pro přípravu močovín se používají aminy, jako nukleofily ovšem mohou působit i například alkoholy či voda, což podmiňuje nutnost přípravy močovín v prostředí, které je bezvodé a bez přítomnosti alkoholů. Velkým přínosem tohoto přístupu je snadný přístup k nesymetrickým močovinám, výhodné je i to, že reakce nepotřebuje katalýzu. Práci s izokyanáty ovšem komplikuje jejich toxicita. [32]



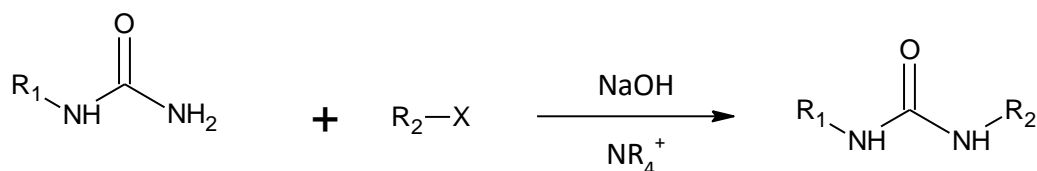
Obrázek 15 – příprava dialkylmočoviny vycházející z izokyanátu [32]

Dalším ze substrátů pro syntézu symetrických i nesymetrických močoviny může být i oxid uhličitý. Syntéza je zde založena na katalytické nukleofilní adici prvního aminu na CO₂, po níž následuje přeměna příslušného karbamátu na izokyanát, který reaguje s dalším ekvivalentem aminu dle schématu na obrázku 16. Využívají se organokovové katalyzátory, 1,8-diazabicyklo(5.4.0)undec-7-en (DBU), případně další katalyzátory, které napomáhají poskytnutí izokyanátu. Výhodou reakce je její ekologičnost, nevýhodami složitější katalýza a obvykle komplexnější směs produktů. [33, 34]



Obrázek 16 – příprava dialkylmočoviny vycházející z CO₂ [33]

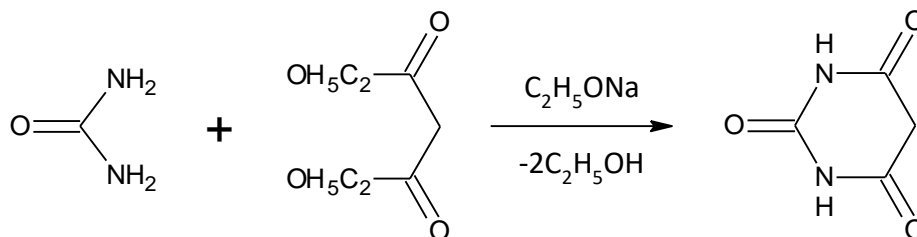
Dialkylovanou močovinu je rovněž možno získat pomocí alkylace monoalkylované močoviny. Tato reakce probíhá mechanismem bimolekulární nukleofilní substituce S_N2 mezi monosubstituovanou močovinou a halogenalkanem v přítomnosti hydroxidu sodného a katalýzy kvartérní amoniou soli, která vystupuje jako katalyzátor fázového přenosu. [35]



Obrázek 17 – příprava dialkylmočoviny pomocí monoalkylované močoviny a halogenalkanu [35]

3.3.2 Syntéza barbiturové kyseliny

Základem přípravy barbiturové kyseliny a jejích *N,N'*-dialkylovaných derivátů je kondenzace dialkylmočoviny s kyselinou malonovou nebo některým z jejích funkčních derivátů, popsány jsou syntézy vycházející z dichloridu kyseliny malonové nebo komerčně dostupného diethylmalonátu. Atomy dusíku močoviny nukleofilně atakují uhlíky karboxylových skupin malonové kyseliny. Dochází tak k cyklizaci a odštěpení vedlejšího produktu, dle použitého derivátu kyseliny malonové se může jednat o vodu, ethanol nebo chlorovodík. [36–38]



Obrázek 18 – příprava kyseliny barbiturové pomocí diethylmalonátu [28]

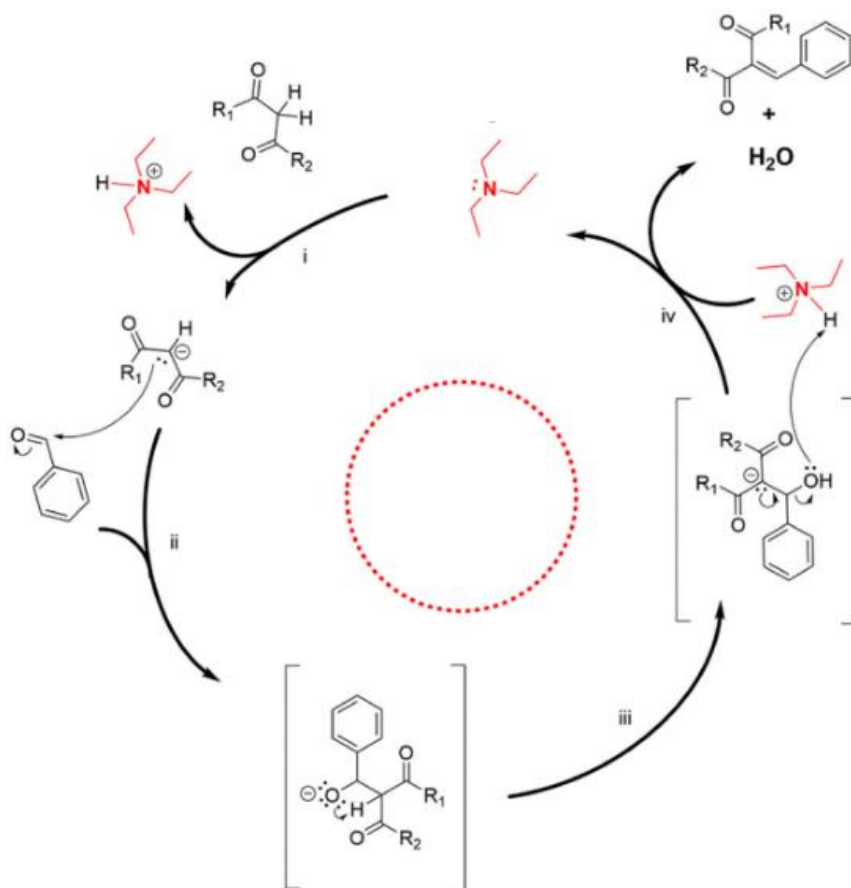
Při použití kyseliny malonové může reakce probíhat za zvýšené teploty ve směsi kyseliny octové a acetanhydridu, který zároveň vystupuje jako katalyzátor. Je zde možné využít i mikrovlnného ohřevu; ten s sebou ovšem nese nevýhodu vzniku vedlejšího 5-acetylovaného produktu, a tudíž nižšího výtěžku a obtížnější purifikace produktu. [36, 37]

Kondenzace s diethylmalonátem vyžaduje bazickou katalýzu, za tímto účelem se používá ethoxid sodný a jako rozpouštědlo bezvodý ethanol, alternativně byla reakce prováděna za refluxu v dioxanu. [38]

Dichlorid kyseliny malonové je reaktivnější, není tedy zapotřebí katalýzy a reakce probíhá již za mírných podmínek a pokojové teploty. [37]

3.3.3 Knoevenagelova kondenzace

Knoevenagelova kondenzace představuje ideální způsob připojení derivátu barbiturové kyseliny k aromatickému systému. Vzniká při ní totiž dvojná vazba C=C, která prodlužuje konjugovaný systém o silně elektronakceptorní motiv a může tak navozovat push-pull charakter. Polycyklický aromatický systém musí nést karbonylovou skupinu, která je nukleofilně atakována uhlíkem v poloze 5 barbiturové kyseliny, z něhož je předtím pomocí bazického katalyzátoru odtržen kyselý vodíkový atom. Po nukleofilním útoku vzniká z karbonylu hydroxylová skupina, která následně odstupuje za současné regenerace katalyzátoru. [39]

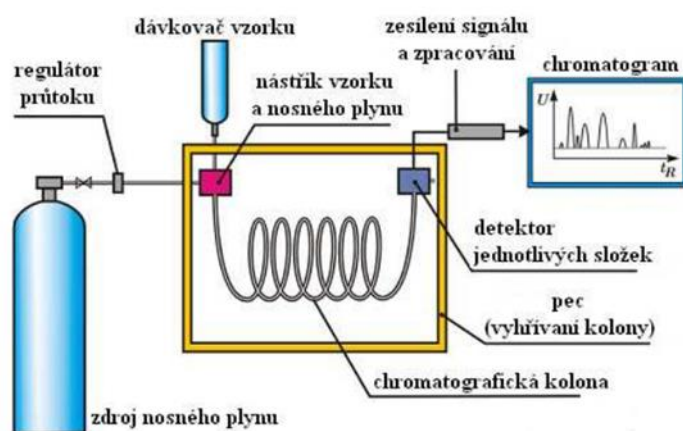


Obrázek 19 – mechanismus Knoevenagelovy kondenzace při katalýze terciárním aminem [39]

3.4 Teoretický základ použitých analytických metod

3.4.1 GC-MS

Plynová chromatografie (gas chromatography, GC) je separační chromatografickou metodou, kde mobilní fází je plyn. Plynový chromatograf sestává z několika částí. Základem je zdroj nosného plynu v podobě tlakové lahve. Nejčastěji používanými plyny jsou vodík a helium, dále se může používat také oxid uhličitý nebo dusík. Další částí chromatografu je injektor vzorku, v němž dochází k nanesení vzorku o objemu v řádu jednotek až desítek mikrolitrů. Vstřikování vzorku se obvykle realizuje pomocí injekční stříkačky přes septum. Vzorek je pak za zvýšené teploty převeden do plynné fáze, což je podmínkou analýzy a také jedním z hlavních omezení použití GC. Ne všechny látky se totiž vypařují snadno; hlavním parametrem, který toto ovlivňuje, je relativní molekulová hmotnost analytů, která v případě plynové chromatografie musí být nižší než 1600, GC je tedy vhodná spíše pro menší organické molekuly. Z injektoru pak zplyněný vzorek vstupuje do kolony, kde dochází k vlastní separaci. Existují tři typy kolon – kapilární, náplňové a monolitické. V případě kapilárních kolon, které jsou charakteristické velmi malým průměrem, analyty interagují pouze se stěnami kolony, na nichž je nanesena stacionární fáze. Náplňové kolony obsahují asi 70 objemových procent náplně, která může být různé chemické povahy; častými materiály pro výrobu stacionární fáze náplňových kolon jsou silikagel, alumina, zeolitové molekulové síto či některé speciální polymery. U monolitických kolon náplň zaujímá skoro celý objem kolony s výjimkou volného kapilárního prostoru, kterým prostupuje mobilní fáze s analyty. Analyty v různé míře na základě své chemické struktury a těkavosti interagují se stacionární fází, což vede ke zpomalení jejich průchodu kolonou. Doba tohoto průchodu se nazývá *retenční čas*. Na konci kolony je zařazen detektor, ten může být různého typu, například plamenově ionizační detektor, plamenově fotometrický detektor nebo hmotnostní spektrometr. Detektor zaznamenává postupně přichodící analyty a informace převádí do signálu, který je pak zpracován do podoby grafu, kde na vodorovné ose je vyneseno retenční čas, na svislé pak intenzita signálu související s kvantitou jednotlivých analytů.



Obrázek 20 – schéma plynového chromatografu s popisem nejdůležitějších částí [40]

Hmotnostní spektrometrie (mass spectrometry, MS) je jedna z pokročilých metod kvalitativní analýzy. Je založena na interakci iontů s elektrickým a magnetickým polem a separaci těchto iontů podle poměru jejich hmotnosti a náboje (m/z). Hmotnostní spektrometr se skládá ze tří

základních částí. První z nich je ionizátor, v němž dochází k tvorbě iontů z neutrálních molekul. Rozlišujeme několik druhů ionizátorů (chemická ionizace, elektronová ionizace, elektrosprej, MALDI, ...). Ionty pak vstupují do analyzátoru, kde v elektromagnetickém poli dochází k vlastní separaci na základě m/z . Také v případě analyzátorů existuje více typů. Na konec hmotnostního spektrometru je zařazen detektor, který mění intenzitu iontového toku na elektrický signál, který je pak zpracován počítačem a převeden do hmotnostního spektra.

Spojení plynové chromatografie a hmotnostní spektrometrie zajišťuje nejprve separaci směsí a následně přesnou analýzu jednotlivých složek. [41]

3.4.2 NMR

NMR spektroskopie (nukleární magnetická rezonance) je jedna z pokročilých metod kvalitativní analýzy organických sloučenin. Její podstata spočívá v interakci jader atomů s nenulovým jaderným spinem s magnetickým polem a elektromagnetickým zářením. Pro organickou analýzu jsou v této souvislosti podstatná především jádra ^1H a ^{13}C . Spiny jednotlivých jader jsou přirozeně orientovány nahodile, po vložení silného vnějšího magnetického pole ovšem dojde k orientaci ve směru magnetického pole nebo proti němu. Takto orientovaná jádra jsou pak v rámci spektroskopie NMR ozářena elektromagnetickým zářením určité frekvence, která je závislá na druhu jader a síle magnetického pole. Jádra po ozáření absorbují energii a překlopí svůj spin. Tato absorpce energie je měřena a následně počítačem zpracována do podoby spektra.

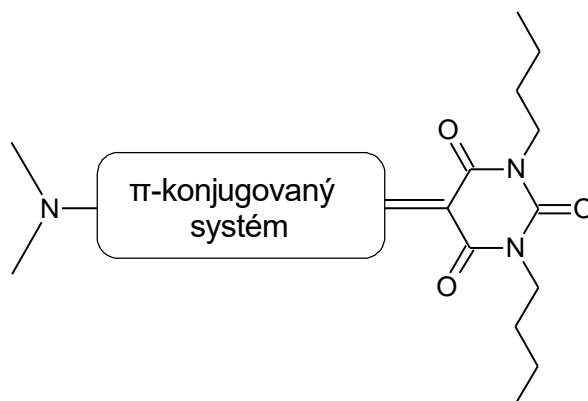
Jádra stejného izotopu ovšem absorbují při poněkud různých intenzitách magnetického pole, tedy při různých hodnotách magnetické indukce. Souvisí to s faktem, že elektronové okolí jednotlivých jader uhlíku nebo vodíku není vždy stejné (atomy jsou součástí různých funkčních skupin; například atom uhlíku v methylové skupině $-\text{CH}_3$ má jiné elektronové okolí než atom uhlíku, na němž je navázán atom chloru $\text{C}-\text{Cl}$). Elektronové okolí v závislosti na struktuře způsobuje v různé míře lokální oslabení vnějšího magnetického pole, mluvíme tedy o efektivním magnetickém poli působícím na dané jádro.

Spektroskopie NMR je široce využívána pro stanovení struktury nízkomolekulárních látek i konstituce polymerů, a to syntetických i přírodních. V medicíně se pak využívá zobrazovací technika magnetická rezonance MRI. [42]

4 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Tato kapitola se zaměřuje na využití *N,N'*-dialkylovaných derivátů barbiturové kyseliny v různých aplikacích organické elektroniky.

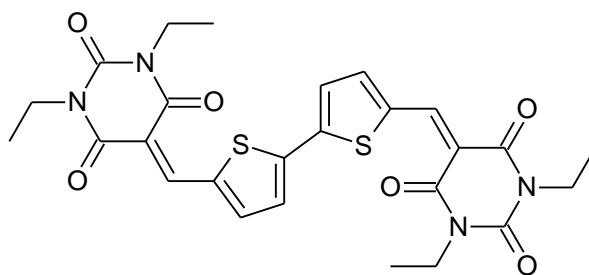
Klikar a kol. se ve svém výzkumu zaměřili na tzv. push-pull chromofory. Připravili *N,N'*-dibutylbarbiturovou kyselinu, která byla následně spolu s elektrondonorní dimethylaminoskupinou navázána na π -konjugovaný systém jakožto elektronakceptorní jednotka. To navodilo dipolární charakter vzniklého chromoforu. Butylové substituenty napomohly k dobré rozpustnosti produktu v organických rozpouštědlech. [43]



Obrázek 21 – obecné schéma chromoforů připravených v rámci studie [43]

Shu a kol. se věnovali porovnání vlastností bithiofenu s navázanými barbiturovými akceptory pro potenciální aplikace ve výrobě N-typových OFET. Elektrické vlastnosti byly porovnávány v závislosti na alkylovém substituentu na dusíku, heteroatomu v cyklu barbiturové kyseliny a typu spojení thiofenových motivů. V rámci zkoumání vlivu alkylových substituentů byly porovnávány dimethyl- a diethylbarbiturová kyselina. Ethylový substituent se ukázal být vhodnější vzhledem k tomu, že mezi molekulami byly v případě jeho použití zjištěny menší vzdálenosti, které vedly k větším hodnotám mobility elektronů. To bylo dáno pravděpodobně schopností ethylového substituentu lépe odstiňovat elektrostatické odpuzivé síly mezi karbonylovými skupinami. [44] Na obrázku 22 je znázorněna struktura derivátu, který ze všech připravených variant vykazoval největší mobility elektronů.

Sullivan a kol. studovali *N,N'*-diethylbarbiturovou kyselinu ve snaze najít vhodný akceptor nezaložený na fullerelech pro aplikace v organické fotovoltaice, aby byla zvýšena účinnost fotovoltaických zařízení. Připravili motiv akceptor-donor-akceptor (A-D-A) na obrázku 22, který byl nerozpustný, ale termálně velmi stabilní a díky tomu jej bylo možné přechistit pomocí vakuové sublimace. Jednou z požadovaných vlastností bylo vyšší napětí naprázdno oproti fullerenovým akceptorům, které je dáno vyšší LUMO hladinou; tohoto cíle bylo dosaženo. Na rozdíl od výše zmíněné studie od Shu a kol. ovšem uspořádanost v pevné fázi byla nízká, výsledné filmy byly naopak spíše amorfního charakteru. [45]



Obrázek 22 – struktura motivu A-D-A zkoumaného ve studiích Sullivana a kol. i Shu a kol., kde bylo připraveno více obdobných sloučenin, přičemž tato vykazovala nejlepší transportní vlastnosti [44, 45]

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Chemikálie

Acros Organics

1,2-dichlorethan (99,5 %), síran hořečnatý (99 %)

Fisher

acetanhydrid (99 %), dimethylformamid (99,8 %)

Fluka

kyselina malonová (98 %), *p*-toluensulfonylchlorid (99 %)

Fluorochem

imidazol (99 %), karbonyldiimidazol (98 %)

Janssen

azid sodný (99 %)

Merck

pyridin (99,7 %)

Carl Roth

dimethylsulfoxid (99,5 %)

Penta

ledová kyselina octová (99,8 %), síran sodný (99 %), dichlormethan, ethanol, ethyl-acetát, heptan, methanol, petrolether, toluen

Sigma-Aldrich

butylamin (99,5 %), diethylmalonát (99 %), chlorid fosforylu (99 %), palladium na aktivním uhlí (10 % hm.)

5.2 Přístroje

mikrovlnný reaktor Anton Paar monowave 300

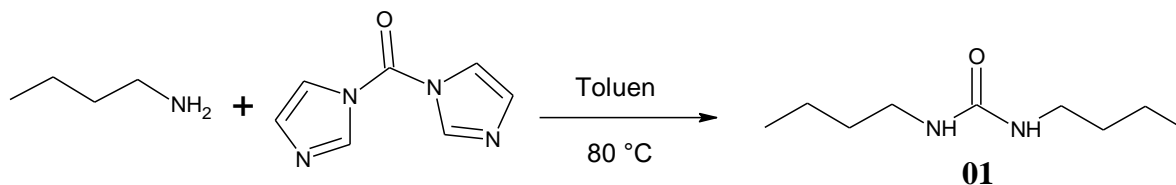
Koflerův blok nekalibrovaný vybavený mikroskopem Nagema PMHK 05

GC-MS – Thermo Scientific ITQ 700™ GC/MS analyser s elektronovou ionizací a iontovou pastí jako detektorem

NMR – Bruker Avance III s pracovní frekvencí 500 MHz pro ¹H a 126 MHz pro ¹³C; chemický posun je uváděn v jednotkách ppm a vztažen k referenčnímu signálu tetramethylsilanu; zkratky s – singlet, d – dublet, t – triplet, dd – dublet dubletu, m – multiplet

5.3 Syntetická cesta k dibutylbarbiturové kyselině

5.3.1 Příprava dibutylmočoviny



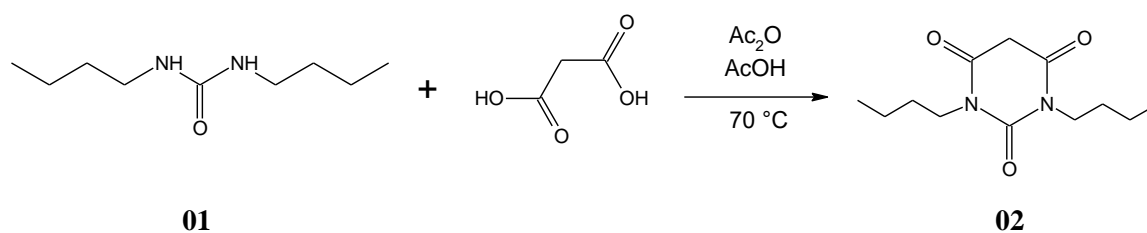
Obrázek 23 – příprava dibutylmočoviny

8,59 g butylaminu (117,4 mmol; 1,0 ekv.) bylo rozpuštěno v 60 ml toluenu. Reakční baňka byla naplněna atmosférou argonu a bylo přidáno 11,35 g (70,4 mmol; 0,6 ekv.) CDI. Reakční směs byla zahřáta na 80 °C a míchána po dobu 3,5 h. Pak bylo přidáno ještě 1,89 g (11,7 mmol; 0,1 ekv.) CDI a ještě po dobu 30 min byla udržována zvýšená teplota. Poté byla reakční směs spontánně ochlazena na laboratorní teplotu a míchána dalších 22 h. Následně byla provedena TLC analýza s eluční směsí dichlormethan/methanol 1/1. Po oxidaci KMnO₄ byla viditelná jediná skvrna s retenčním faktorem 0,70; skvrna butylaminu nebyla přítomna. Reakční směs tedy byla vložena do mrazáku. Došlo ke kompletní krystalizaci, bylo tedy přidáno několik ml toluenu a krystaly byly odfiltrovány za sníženého tlaku. Olejovitý filtrát byl smíchán s 20 ml acetonu a opět vložen do mrazáku pro krystalizaci. Po 4 hodinách byl pevný podíl zfiltrován za sníženého tlaku a do filtrátu byla přidána voda za účelem získání další části krystalického podílu, která byla také zfiltrována. Celkový výtěžek surového produktu **01** ve formě bíložluté krystalické látky byl 6,84 g (67,6 %). Produkt byl dále přečištěn pomocí kolonové chromatografie s použitím 100 g silikagelu jako stacionární fáze a směsi petrolether/ethyl-acetát 1/9 jako fáze mobilní. Na základě TLC sbíraných frakcí bylo zjištěno, že frakce 3 obsahuje čistý produkt, proto byla odpařena samostatně, frakce 4–10 rovněž obsahovaly velkou koncentraci dibutylmočoviny, ale spolu s ní i nečistotu s nižším *R_f*; byly tedy spojeny, odpařeny a podrobeny další purifikaci. Krystaly byly smíchány s 15 ml směsí EtOAc/EtOH 1/1 a směs byla zahřáta na 80 °C. Bylo přidáno ještě 10 ml EtOH a směs byla vložena do mrazáku pro krystalizaci. Krystaly byly odfiltrovány za sníženého tlaku a analyzovány pomocí TLC; po oxidaci manganistanem byla viditelná pouze jedna skvrna, čistota produktu byla potvrzena i pomocí NMR.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 5,27 (s; 3H); 3,12 (t; *J* = 7,1 Hz; 4H); 1,52–1,38 (m; 4H); 1,37–1,26 (m; 4H); 0,90 (t; *J* = 7,3 Hz; 6H).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ 159,3; 40,3; 32,6; 20,2; 13,9.

5.3.2 Příprava dibutylbarbiturové kyseliny



Obrázek 24 – příprava dibutylbarbiturové kyseliny

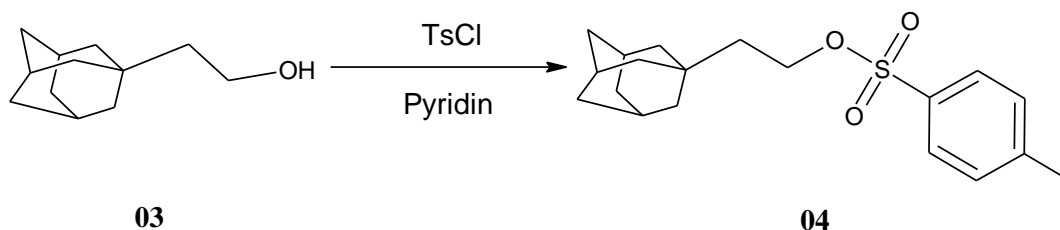
0,40 g (2,3 mmol; 1,0 ekv.) dibutylmočoviny **01** bylo v kulaté baňce rozpuštěno v 0,6 ml ledové kyseliny octové. Bylo přidáno 0,25 g (2,3 mmol; 1,0 ekv.) kyseliny malonové a postupně přikapáno 0,42 ml (4,4 mmol; 1,9 ekv.) acetanhydridu. Reakční směs byla zahřáta na 70 °C, přičemž došlo k rozpuštění kyseliny malonové za vzniku čirého roztoku. Při této teplotě byla směs míchána po dobu 20 hodin, během níž se barva změnila na světle žlutou. Byla provedena TLC analýza s eluční směsí petrolether/dichlormethan 1/2. Pod UV 254 nm byly viditelné 2 skvrny s retenčními faktory 0,1 (pravděpodobně požadovaný produkt) a 0,4; po oxidaci KMnO₄ bylo srovnáním se standardem zjištěno, že výchozí močovina **01** již v reakční směsi téměř není přítomna; reakce byla tedy ukončena nalitím reakční směsi do 20 ml nasyceného roztoku NaHCO₃, přičemž došlo k vývoji oxidu uhličitého. Bylo přidáno 10 ml EtOAc a byla provedena extrakce. Organická fáze byla dále extrahována 20 ml vody, spojené vodné fáze pak zpětně extrahovány 10 ml ethyl-acetátu. Spojené organické fáze byly promyty 10 ml nasyceného roztoku NaCl, vysušeny pomocí bezvodého MgSO₄ a odpařeny na rotační vakuové odparce za oddělení 0,578 g surového produktu ve formě žluté olejovité kapaliny. Surový produkt byl vložen do mrazáku, kde zkrystalizoval. Následně byl přečištěn pomocí kolonové chromatografie za použití silikagelu jako stacionární fáze a dichlormethanu jako fáze mobilní. Frakce byly monitorovány pomocí TLC; frakce 2–5 obsahovaly pouze látku s vyšším retenčním faktorem, frakce 6–11 byly směsné a frakce 12–25 obsahovaly čistý požadovaný produkt. Po jejich spojení, odpaření na rotační vakuové odparce a vysušení došlo k vyloučení 0,185 g (33 %) žlutého krystalického produktu **02**.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 3,92–3,82 (m; 4H); 3,65 (s; 2H); 1,66–1,53 (m; 4H); 1,44–1,29 (m; 4H); 0,97 (t; *J* = 7,2 Hz; 6H).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ 164,6; 151,3; 42,3; 41,3; 33,7; 21,8; 14,9.

5.4 Syntetická cesta k bis(adamantylethyl)barbiturové kyselině

5.4.1 Příprava adamantylethyltosylátu



Obrázek 25 – příprava adamantylethyltosylátu

7,00 g (38,8 mmol; 1,0 ekv.) adamantylethylalkoholu **03** bylo v kulaté baňce rozpuštěno ve 40 ml pyridinu a roztok byl ochlazen v ledové lázni na 5 °C. Během deseti minut bylo po částech přidáno 12,20 g (64,1 mmol; 1,65 ekv.) *p*-toluensulfonylchloridu. Původně bezbarvá reakční směs se zbarvila do žluta. Reakční směs byla míchána a přes noc spontánně zahřáta na laboratorní teplotu. Reakční směs byla analyzována pomocí tenkovrstvé chromatografie (TLC). Byla použita eluční směs heptan/ethyl-acetát 3/1. Jediná skvrna měla retenční faktor 0,42; byla viditelná pod UV 254 nm a po oxidaci KMnO₄. Rozpouštědlo z reakční směsi bylo oddestilováno na rotační vakuové odparce a olejovitý zbytek byl opakovaně extrahován vodou za účelem oddělení pyridiniové soli. Poté byla organická fáze extrahována nasyceným roztokem NaCl, vysušena bezvodým Na₂SO₄, který byl odfiltrován a filtrát byl zbaven rozpouštědla na rotační vakuové odparce. Produkt **04** byl izolován ve výtěžku 11,64 g (90 %) jako bílá krystalická látka.

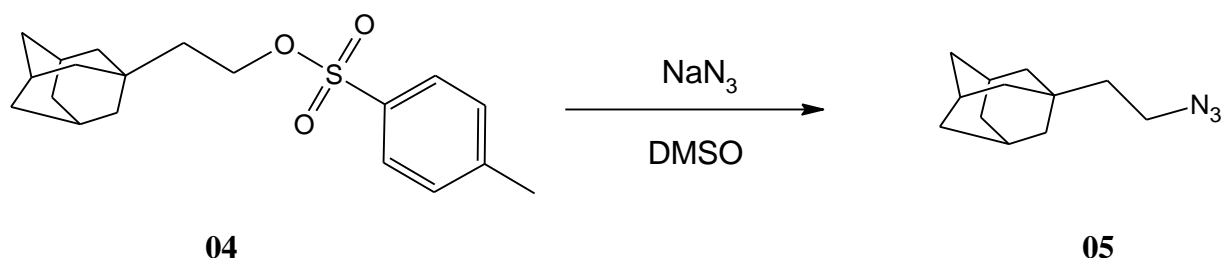
GC-MS:

$t = 8,12$ min; m/z : 91,15; 155,07.

$t = 8,96$ min; m/z : 107,22; 135,16.

$t = 15,02$ min; m/z : 91,18; 135,15.

5.4.2 Příprava adamantylethylazidu



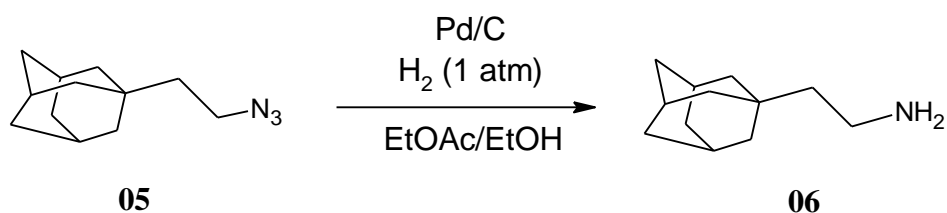
Obrázek 26 – příprava adamantylethylazidu

11,6 g (71,2 mmol; 1,0 ekv.) adamantylethyltosylátu **04** bylo v kulaté baňce rozpuštěno ve 110 ml DMSO. Bylo přidáno 4,5 g NaN₃ (142,3 mmol; 2,0 ekv.). Reakční směs byla na olejové lázni zahřáta na 75 °C a při této teplotě míchána po dobu 4 dnů. Poté byla reakční směs analyzována pomocí TLC s eluční směsí heptan/ethyl-acetát 3/1. Po oxidaci KMnO₄ byla viditelná jediná skvrna s $R_f \sim 0,9$; výchozí látka byla spotřebována, její standard měl $R_f \sim 0,42$. Reakční směs byla přenesena do dělicí nálevky, kde byla zředěna 150 ml EtOAc a extrahována 200 ml vody. Vodná fáze pak byla zpětně extrahována 100 ml EtOAc. Spojené organické fáze byly pětkrát extrahovány 250 ml vody, poté 150 ml nasyceného roztoku NaCl. Výsledná organická fáze byla vysušena pomocí bezvodého Na₂SO₄ a rozpouštědlo oddestilováno na rotační vakuové odparce. Produkt **05** byl izolován ve výtěžku 6,98 g (98 %) jako nažloutlá olejovitá kapalina.

GC-MS:

$t = 9,63$ min; m/z : 135,19; 149,25; 162,21; 176,18.

5.4.3 Příprava adamantylethylaminu



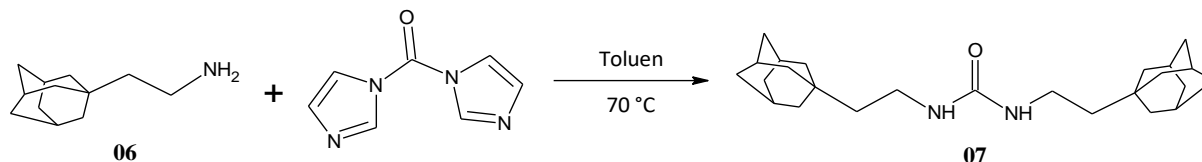
Obrázek 27 – příprava adamantylethylaminu

6,98 g adamantylethylazidu **05** (34,0 mmol; 1,0 ekv.) bylo rozpuštěno ve směsi ethylacetát/ethanol 4/1. Do baňky byla zavedena inertní atmosféra argonu. Dále bylo přidáno 0,5 g (3,4 mmol; 0,1 ekv.) aktivního uhlí s adsorbovaným palladiem (10 hm. %). Pomocí balónku byla zavedena vodíková atmosféra, reakční směs byla probublána vodíkem a následně míchána po dobu 18 hodin. Poté byla směs analyzována pomocí TLC s eluční směsí heptan/ethylacetát 3/1. Po oxidaci KMnO₄ byla viditelná jediná skvrna s $R_f = 0$. Reakční směs byla zfiltrována přes celitové lůžko, pevný podíl byl pak promyt EtOAc. Filtrát byl opět podroben TLC analýze se stejnou eluční směsí. Po oxidaci KMnO₄ byly viditelné tři skvrny s retenčními faktory 0; 0,6; 0,9. To poukázalo na přítomnost výchozí látky; proto byl filtrát oddestilován na rotační vakuové odparce a vzniklá žlutá olejovitá kapalina byla podrobena další reakci. Byla rozpuštěna v 50 ml směsi EtOH/EtOAc 1/4 a opět bylo přidáno 0,5 g Pd/C. Po dobu 5 minut byla reakční směs probublávána vodíkem a následně míchána při atmosférickém tlaku pod vodíkovou atmosférou po dobu 3 dnů. Poté byla reakční směs zfiltrována přes celitové lůžko; pevný podíl na filtru byl promyt EtOAc. Filtrát byl odpařen na rotační vakuové odparce. Surový produkt byl pak přečištěn rekrystalizací z 30 ml ethanolu, v němž byl rozpuštěn při teplotě 70 °C a poté vložen do mrazáku. Vzniklé krystaly byly zfiltrovány, promyty vychlazeným EtOH a vysušeny. Produkt **06** byl izolován ve výtěžku 0,80 g (13 %) jako bílá krystalická látka. Byla analyzována pomocí TLC se stejnou mobilní fází jako v dřívějším průběhu experimentu. Po oxidaci KMnO₄ byly viditelné 2 skvrny, větší s $R_f = 0$ (požadovaný produkt) a velmi malá s $R_f \sim 0,9$.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,90 (s; 3H); 2,79–2,71 (m; 2H); 1,92 (s; 3H); 1,72–1,56 (m; 6H); 1,50–1,42 (m; 6H); 1,37–1,30 (m; 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ 41,5; 40,9; 39,5; 36,2; 34,1; 31,0; 27,8.

5.4.4 Příprava bis(adamantylethyl)močoviny



Obrázek 28 – příprava bis(adamantylethyl)močoviny

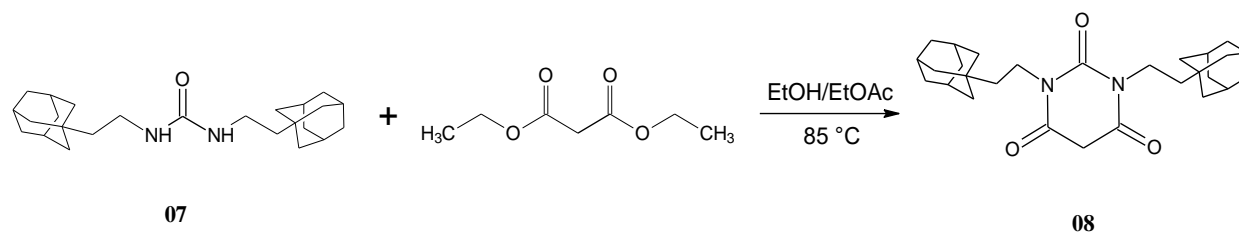
V předsušené reakční nádobě bylo pod atmosférou argonu rozpuštěno 0,70 g (3,9 mmol; 1,0 ekv.) adamantylethylaminu **06** ve 4 ml toluenu. Bylo přidáno 380 mg (2,3 mmol; 0,6 ekv.) CDI, reakční směs byla zahřata na 70 °C a míchána při této teplotě 1 h. Pak bylo přidáno ještě 63 mg (0,39 mmol; 0,1 ekv.) CDI a reakční směs byla míchána po dobu 4 dnů. Poté byla

provedena TLC analýza s eluční směsí DCM/EtOH 95/5. Po oxidaci KMnO_4 byla viditelná jediná skvrna s $R_f \sim 0,5$; skvrna adamantylethylaminu **06** nebyla přítomna. Reakční směs proto byla ochlazená na laboratorní teplotu, přenesena do dělicí nálevky a zředěna 25 ml toluenu. Poté byla organická fáze extrahována 2×20 ml vody, 20 ml 15% HCl, 20 ml vody a 20 ml nasyceného roztoku NaCl; následně byla vysušena pomocí bezvodého MgSO_4 a odpařena na rotační vakuové odparce za oddělení surového produktu ve formě světle hnědé krystalické látky. Surový produkt byl rekrystalizován ze směsi EtOAc/EtOH 1/1. Nejprve bylo ke krystalům přidáno 10 ml této směsi a teplota byla zvýšena na 80°C . Krystaly se nerozpustily, proto bylo přidáno dalších 20 ml směsi rozpouštědel. Po rozpuštění byl vzniklý roztok ochlazen na laboratorní teplotu a ponechán volné krystalizaci. Krystaly byly poté odfiltrovány za sníženého tlaku a analyzovány pomocí TLC, které po oxidaci KMnO_4 ukázalo pouze jednu skvrnu. Po vysušení zůstalo 481 mg (64 %) produktu **07** ve formě bíložluté krystalické látky. Čistota produktu byla potvrzena i pomocí NMR.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 4,13 (t; $J = 5,3$ Hz; 2H); 3,20–3,11 (m; 4H); 1,94 (s; 6H); 1,74–1,57 (m; 14H); 1,54–1,48 (m; 12H); 1,30–1,23 (m; 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz): δ 162,2; 47,5; 42,8; 41,6; 35,2; 31,8; 31,3; 27,5.

5.4.5 Příprava bis(adamantylethyl)barbiturové kyseliny



Obrázek 29 – příprava bis(adamantylethyl)barbiturové kyseliny

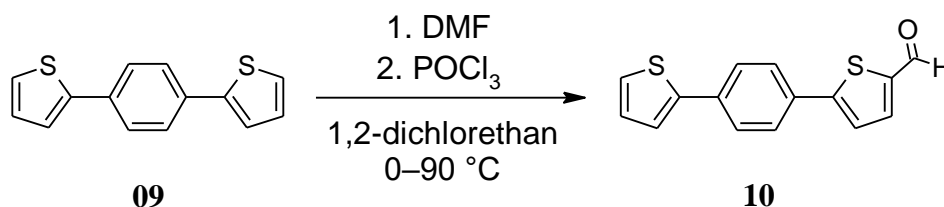
V předsušené reakční nádobě pod atmosférou argonu bylo 50 mg (0,13 mmol; 1,0 ekv.) bis(adamantylethyl)močoviny **07** rozpuštěno v 0,1 ml absolutního ethanolu. V jiné předsušené baňce byl připraven ethanolický roztok ethoxidu sodného rozpuštěním 0,3 g kovového sodíku v 10 ml absolutního ethanolu. 0,1 ml tohoto roztoku (8,8 mg; 0,13 mmol; 1,0 ekv. ethoxidu sodného) bylo přikapáno k roztoku močoviny **07** a bylo spuštěno míchání. Vznikla sraženina, reakční směs byla tedy zahřáta na 50°C , což vedlo k jejímu opětovnému rozpuštění. 0,21 g diethylmalonátu bylo rozpuštěno v 1 ml absolutního ethanolu. 0,1 ml roztoku (21 mg; 0,13 mmol; 1,0 ekv. diethylmalonátu) bylo přikapáno do reakční směsi, její teplota byla následně zvýšena na 75°C a reakční směs byla při této teplotě míchána přes noc. Po 17 hodinách byla provedena TLC analýza. Z ní vyplynulo, že v reakční směsi je stále přítomen diethylmalonát. Bylo přidáno 0,3 ml absolutního ethanolu, teplota byla zvýšena na 85°C a reakční směs byla míchána dalších 20 h. Poté byla reakce ukončena nalitím reakční směsi do 10 ml a extrakcí. Vodná fáze byla dále extrahována 2×15 ml EtOAc a 15 ml DCM. Spojené organické fáze byly vysušeny pomocí bezvodého MgSO_4 a rozpouštědla byla odpařena na rotační vakuové odparce za oddělení 65 mg surového produktu ve formě hnědé olejovité kapaliny. TLC analýza surového produktu s použitím dichlormethanu zahrnovala po oxidaci KMnO_4 4 skvrny s retenčními faktory 0; 0,15 (pravděpodobně požadovaný produkt); 0,50

a 0,70. Surový produkt byl přečištěn pomocí kolonové chromatografie za použití 15 g silikagelu jako stacionární fáze a DCM jako fáze mobilní. Frakce 17–20 obsahovaly skvrnu s $R_f \sim 0,15$; byly tedy spojeny a odpařeny na rotační vakuové odparce za oddělení 15 mg bílé krystalické látky **08**.

^1H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 3,91–3,85 (m; 4H); 3,62 (s; 2H); 2,01–1,94 (m; 6H); 1,75–1,61 (m; 12H); 1,60–1,54 (m; 12H); 1,37–1,31 (m; 4H).

^{13}C NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ 164,6; 151,2; 42,3; 42,3; 41,8; 39,9; 37,7; 37,3; 37,2; 32,2; 28,9; 28,7.

5.5 Vilsmeier-Haackova formylace



Obrázek 30 – Vilsmeier-Haackova reakce

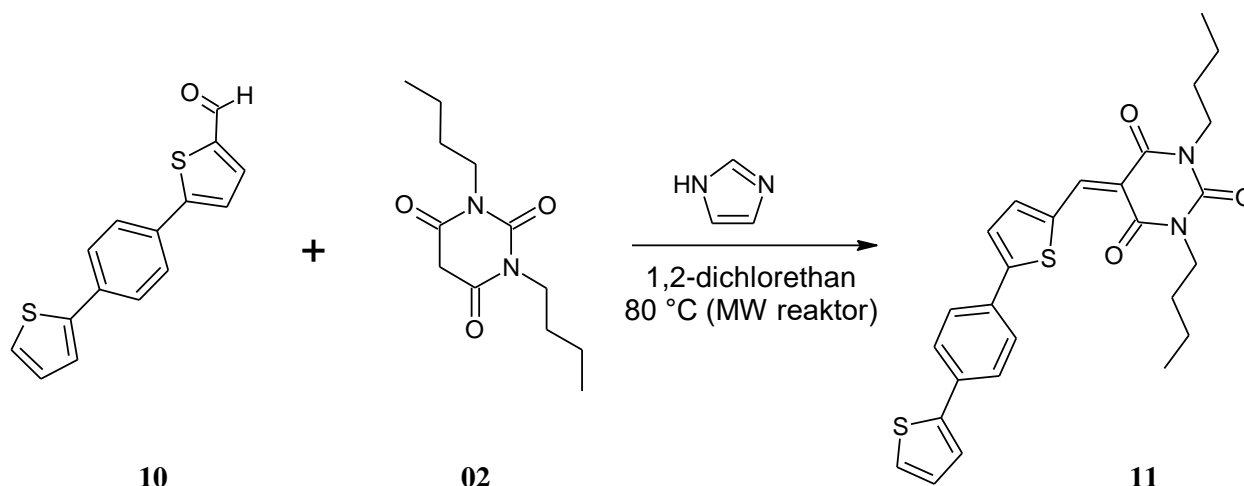
Do předsušené kulaté baňky opatřené zpětným chladičem bylo v argonové atmosféře přidáno 498 mg trimeru **09** (2,1 mmol; 1,0 ekv.), 2,500 ml bezvodého 1,2-dichlorethanu a 0,150 ml (1,9 mmol; 0,9 ekv.) bezvodého DMF. Reakční směs byla v ledové lázni ochlazená na 0 °C a bylo přidáno 0,300 ml POCl₃ (3,1 mmol; 1,5 ekv.). Reakční směs byla míchána při této teplotě po dobu 15 minut, poté byla teplota zvýšena na laboratorní, což vedlo ke vzniku žlutého roztoku. Po zahřátí na 70 °C se barva roztoku změnila na červenou, reakční směs byla dále zahřívána na 90 °C a míchána při této teplotě přes noc. Po 16 hodinách měla reakční směs oranžovou barvu a vykazovala fluorescenci pod UV 364 nm. Byla provedena TLC analýza s mobilní fází heptan/toluen 1/1; produkt již byl v reakční směsi přítomen, avšak srovnáním se standardem výchozího trimeru **09** bylo zjištěno, že v trimer je v reakční směsi stále v poměrně vysoké koncentraci. Proto byla reakční směs dále míchána po dobu 3 dnů. Pak byla reakční směs z reaktoru vyplavena ethyl-acetátem a nalita do nasyceného roztoku Na₂CO₃, následně byla provedena extrakce. Vodná fáze pak byla extrahována 2 × 100 a 1 × 30 ml chloroformu. Spojené organické fáze byly poté přeextrahovány 2 × 50 ml destilované vody a 1 × 50 ml nasyceného roztoku NaCl. Organická fáze byla vysušena pomocí bezvodého Na₂SO₄ a rozpouštědlo bylo oddestilováno na rotační vakuové odparce. Surový produkt (709 mg) byl přečištěn pomocí kolonové chromatografie. Jako stacionární fáze byl použit silikagel, jako eluční směs heptan/toluen 1/9, jejíž polarita byla ke konci zvýšena na poměr 5/95. Byly izolovány frakce 9–20, frakce 1–8 obsahovaly výchozí látku. Produkt **10** byl izolován ve výtěžku 430 mg (77 %) jako tmavě zelená krystalická látka.

^1H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 9,91 (s; 1H); 7,73 (d; $J = 3,9$ Hz; 1H); 7,80 (d; $J = 1,4$ Hz; 4H); 7,42 (d; $J = 3,9$ Hz; 1H); 7,38 (dd; $J = 3,6$; 1,1 Hz; 1H); 7,33 (dd; $J = 5,1$; 1,0 Hz; 1H); 7,13 (dd; $J = 5,1$; 3,6 Hz; 1H).

^{13}C NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ 182,5; 153,9; 143,5; 142,6; 137,4; 135,6; 132,0; 128,2; 127,0; 126,6; 125,8; 124,3; 123,9.

5.6 Knoevenagelovy kondenzace

5.6.1 Butylový derivát 11



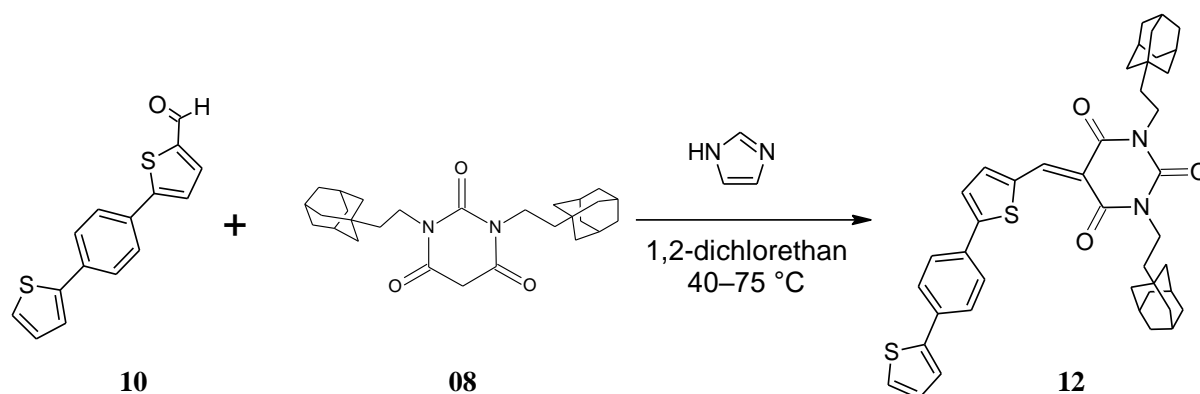
Obrázek 31 – Knoevenagelova kondenzace aldehydu a dibutylbarbiturové kyseliny

Do vysušené reakční nádoby naplněné argonovou atmosférou bylo přidáno 61 mg dibutylbarbiturové kyseliny **02** (0,24 mmol; 1,3 ekv.), 3 mg imidazolu (0,03 mmol; 0,2 ekv.) a 51 mg aldehydu **10** (0,18 mmol; 1,0 ekv.). Po přidání 0,7 ml 1,2-dichlorethanu byla reakční směs vložena do ultrazvukové lázně, aby bylo dosaženo rozpuštění všech pevných reagentů. Již v ultrazvukové lázni došlo ke změně barvy reakční směsi z tmavě hnědé na oranžovou, přičemž také vzrostla její viskozita. Byla provedena TLC analýza, která poukázala na přítomnost produktu v reakční směsi, stejně tak ale byla srovnáním se standardem zjištěna přítomnost výchozího aldehydu **10**. Proto byla reakční směs vložena do mikrovlnného reaktoru, kde byla míchána při teplotě 80 °C po dobu 30 minut. Poté se na TLC prokázala pouze nízká koncentrace výchozí látky, reakční směs tedy byla extrahována 30 ml vody, vodná fáze pak zpětně extrahována 10 + 5 ml DCM, spojené organické fáze byly vysušeny pomocí bezvodého MgSO₄ a rozpouštědlo bylo odpařeno ve vakuu za oddělení 102 mg surového produktu **11** ve formě červené krystalické látky. Surový produkt byl přečištěn pomocí kolonové chromatografie s použitím silikagelu jako stacionární fáze a směsi PE/EtOAc 85/15 jako fáze mobilní. Produkt byl přítomen ve frakcích 2–32. Frakce 2–10 obsahovaly nečistoty, frakce 10–20, 21–25 a 27–29 byly čisté, byly tedy odpařeny za oddělení 12 mg (11 %) produktu **11**. Frakce 31 a 32 rovněž obsahovaly dle TLC relativně čistý produkt.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 8,6 (s; 1H); 7,85 (d; *J* = 4,5 Hz; 1H); 7,81 (d; *J* = 8 Hz; 2H); 7,68 (d; *J* = 8,5 Hz; 2H); 7,51 (d; *J* = 4,5 Hz; 1H); 7,40 (dd; *J* = 3,5; 1,0 Hz; 1H); 7,34 (dd; *J* = 5,0; 1,0 Hz; 1H); 7,12 (dd; *J* = 5,0; 3,5; 1H); 4,01 (m; 4H); 1,67 (m; 4H); 1,41 (m; 4H); 0,98 (m; 6H)

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ 162,6; 161,8; 159,5; 158,3; 151,0; 148,4; 146,6; 143,3; 136,4; 135,8; 132,2; 128,3; 127,3; 126,4; 125,8; 124,4; 123,9; 110,0; 42,2; 41,5; 30,3; 30,2; 29,7; 20,2; 20,1; 13,8; 13,7

5.6.2 Adamantylethylový derivát **12**

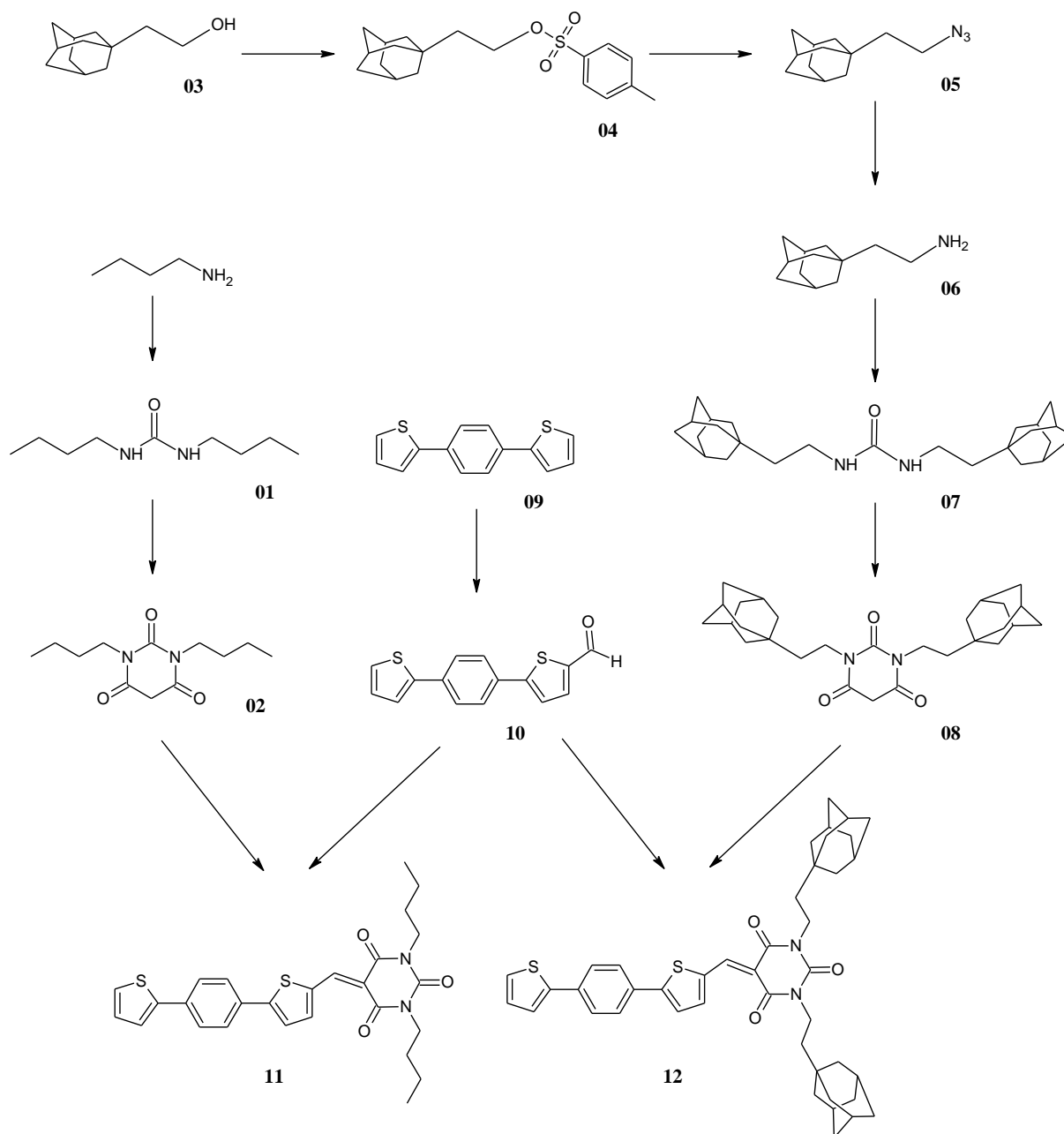


Obrázek 32 – Knoevenagelova kondenzace aldehydu a bis(adamantylethyl)barbiturové kyseliny

Do vysušené reakční nádoby naplněné argonovou atmosférou bylo přidáno 2 mg imidazolu (0,03 mmol; 1,0 ekv.), 8 mg (0,03 mmol; 1,0 ekv.) aldehydu **10** a 13 mg (0,03 mmol; 1,0 ekv.) bis(adamantylethyl)barbiturové kyseliny **08**. Všechny látky byly rozpuštěny v 0,5 ml 1,2-dichlorethanu, což vedlo ke vzniku tmavého roztoku. Teplota byla zvýšena na 50 °C a reakční směs byla míchána přes noc po dobu 16 hodin. Ráno byl roztok oranžový. Z TLC analýzy s dichlormethanem jako mobilní fází bylo zjištěno, že v reakční směsi jsou ve vysoké míře zastoupeny oba reaktanty, na rozdíl od produktu. Proto byla aparatura osazena zpětným chladičem, teplota byla zvýšena 75 °C a reakční směs byla míchána po dobu dalších 7 dnů. Další TLC ukázalo, že konverze je stále velmi nízká. Proto byla reakční směs přenesena do mikrovlnného reaktoru, kde byla míchána při 100 °C po dobu 2 hodin. Vzhledem k tomu, že nedošlo k významné změně, byla reakční směs zpracována. Nejprve byla extrahována 25 ml vody, vodná fáze byla pak zpětně extrahována 15 ml DCM, spojené organické fáze byly vysušeny pomocí MgSO₄ a odpařeny na rotační vakuové odparce za oddělení 26 mg surového produktu **12** ve formě nahnědlé krystalické látky.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

V rámci experimentální práce byla navržena syntéza dvou derivátů barbiturové kyseliny a dvou finálních molekul na bázi donor-akceptorních heteroaromatických derivátů s těmito kyselinami jako akceptorními terminálními motivy. Byla navrženy syntetické cesty znázorněné na obr. 33.



Obrázek 33 – retrosynetické schéma experimentální části

Nejprve byla syntetizována dibutylbarbiturová kyselina **02**. Výchozí látkou pro syntézu dibutylbarbiturové kyseliny **02** byl butylamin, který byl nejprve podroben substituční reakci s CDI za vzniku dibutylmočoviny **01**. Surový produkt byl použit pro dvě navazující testovací reakce, které ovšem nebyly úspěšné. Pomocí NMR tedy byla stanovena čistota produktu, která se ukázala být velmi nízká (asi 40 %). Proto byla provedena následná purifikace kolonovou

chromatografií, která poskytla dvě výsledné frakce, z nichž jedna již byla čistá (~ 95 % dle ^1H NMR) a druhá, která dle TLC obsahovala pravděpodobně zbytky imidazolu, byla dále přečištěna pomocí rekrystalizace ze směsi ethyl-acetát/ethanol 1/1.

Dibutylmočovina **01** byla následně cyklizována na dibutylbarbiturovou kyselinu **02** za použití kyseliny malonové. Byly provedeny celkem čtyři pokusy za katalýzy acetanhydridem ve výrazném nadbytku (12,2 ekv.) oproti močovině **01** v kyselém prostředí za mikrovlnného ohřevu. První dva z nich byly neúspěšné kvůli nedostatečné čistotě močoviny **01**. Navzdory použití přečištěné výchozí látky ani další dva pokusy v tomto směru nepřinesly úspěch, konverze byla velmi nízká a zjevně vznikala i vedlejší acetylovaná barbiturová kyselina v poloze 5. Pro potlačení tvorby vedlejších produktů byl snížen ekvivalent acetanhydridu na 1,9 násobku a byl zvolen konvenční ohřev. Po purifikaci surového produktu poskytla reakce čistou krystalickou dibutylbarbiturovou kyselinu **02** ve výtěžku 33 %.

Dalším syntetizovaným derivátem byla bis(adamantylethyl)barbiturová kyselina **08** vycházející z aminu **06**. Vzhledem k tomu, že adamantylethylamin **06** není na rozdíl od svého butylového analogu komerčně dostupný, bylo potřeba jej připravit. To představovalo několik dalších syntetických kroků. Z adamantylethylalkoholu **03**, který byl v laboratoři k dispozici, byl nejprve reakcí s *p*-toluensulfonylchloridem připraven adamantylethyltosylát **04** ve výtěžku 90 % dostatečně čistého produktu bez nutnosti purifikace pro použití do dalšího kroku.

Tosylát je dobře odstupující skupinou, v dalším kroku proto mohl být pomocí nukleofilní substituční reakce s azidem sodným nahrazen azidovou skupinou za vzniku adamantylethylazidu **05**. Po zpracování poskytla reakce dostatečně čistý produkt ve vysokém výtěžku (98 %).

Azid **05** bylo potřeba zredukovat na požadovaný amin **06**; pro redukci byla zvolena katalytická hydrogenace na palladiovém katalyzátoru s 0,1 ekv. Pd/C ve směsi rozpouštědel ethyl-acetát/ethanol 4/1. První pokus nevedl k dostatečné konverzi, mohlo to souviset s malým množstvím vodíku, který byl v kontaktu s reakční směsí díky pomalejšímu míchání či kratším reakčním časem. Druhá hydrogenace již byla úspěšná, výtěžek byl ovšem nižší (13 %). Značná část aminu **06** totiž zřejmě zůstala neizolována ve filtrátu po rekrystalizaci surového produktu z ethanolu. Adamantylethylamin **06** z filtrátu již nebyl z časových důvodů izolován.

Příprava bis(adamantylethyl)močoviny **07** z aminu **06** proběhla pomocí CDI podobně jako u dibutylmočoviny **02**. Surový produkt zde byl opět znečištěn imidazolem, proto byl rekrystalizován ze směsi ethyl-acetát/ethanol 1/1. Purifikace poskytla močovinu **07** ve výtěžku 64 %.

V dalším kroku byla prozkoumána kondenzace močoviny **07** na bis(adamantylethyl)-barbiturovou kyselinu **08**. Byla provedena série experimentů využívající malonovou kyselinu, resp. její diethylester. První experiment byl proveden ve 12,2násobném nadbytku acetanhydridu v kyselém prostředí a mikrovlnném reaktoru. Reakce nevedla k úspěchu zřejmě kvůli vzniku 5-acetylovaného produktu podobně jako v případě syntézy kyseliny **02**. Oproti očekáváním ovšem ani reakce se snížením ekvivalentu acetanhydridu na 1,9 a s využitím konvenčního ohřevu nepřinesla kýžený výsledek, na rozdíl od analogické reakce na kyselinu **02**. Po reakci byla izolována především výchozí močovina **07**. Jako poslední byla provedena reakce

močoviny **07** s diethylmalonátem za bazické katalýzy ethoxidem sodným s konvenčním ohřevem. Byla izolována požadovaná bis(adamantylethyl)barbiturová kyselina **08** jako bílá krystalická látka ve výtěžku 26 %.

Elektronodonorní částí zamýšleného transportního systému je 2-(4-(thien-2-yl)fenyl)thiofen **09**. Pro účely Knoevenagelovy kondenzace je zapotřebí aldehyd; na trimer **09** proto byla zavedena aldehydová skupina, a to pomocí Vilsmeier-Haackovy formylace. Ta po následné purifikaci poskytla dostatečně vysoký výtěžek (77 %) téměř čistého aldehydu **10**.

Finálním krokem obou syntetických cest byla Knoevenagelova kondenzace obou kyselin **02** a **08** s aldehydem **10**.

Kondenzace látek **02** a **10** byla vyzkoušena celkem čtyřikrát, parametry reakcí jsou uvedeny v tabulce 1. První experiment **A** poskytl surový produkt ve formě oranžové olejovité kapaliny, po přečištění na koloně bylo izolováno několik krystalických frakcí, žádná z nich ale podle analýzy NMR neodpovídala struktuře požadovaného produktu. Pravděpodobně to souviselo s nedostatečnou čistotou výchozí kyseliny **02**. Druhý pokus **B** za katalýzy aluminou neposkytl žádný nový produkt viditelný na TLC, zato aldehyd **10** byl přítomen ve vysoké koncentraci. Proto byla přidána další kyselina **02** až do sedminásobného nadbytku, avšak ani to nenapomohlo ke vzniku produktu. Příčinou byla pravděpodobně nedostatečná kvalita a stáří katalyzátoru. Pro třetí pokus **C** byla zvolena katalýza imidazolem a sedmidenní reakční doba. Byl pozorován vznik produktu, v reakční směsi ovšem byly stále přítomny majoritně oba reaktanty. Jejich separace kolonovou chromatografií byla vzhledem k blízkým retenčním faktorům obtížná, proto nebyla izolována žádná čistá frakce. ¹H NMR spektra frakcí obsahujících produkt vykazovala také charakteristické signály aldehydu **10** i kyseliny **02** v majoritním zastoupení. V posledním pokusu **D** byla využita čistá krystalická kyselina **02** v mírném přebytku oproti aldehydu a bylo využito mikrovlnného ohřevu namísto konvenčního. Reakce začala probíhat dokonce už v ultrazvukové lázni, kam byla reakční směs vložena pro usnadnění rozpuštění reaktantů; po 30 minutách v mikrovlnném reaktoru byla pozorována na TLC téměř kvantitativní konverze aldehydu. Surový produkt byl přečištěn kolonovou chromatografií s mobilní fází petrolether/ethyl-acetát 85/15, což zajistilo efektivní oddělení nečistot, avšak vzhledem k poměrně nízké rozpustnosti produktu v daném systému činil výtěžek pouze 12 %.

Tabulka 1 – parametry Knoevenagelových kondenzací pro přípravu **11**

	Stechiometrický poměr reaktantů 10 : 02	katalyzátor	rozpouštědlo	typ ohřevu	teplota
A	1 : 1,2	<i>N</i> -methylpiperazin	acetonitril	konvenční	lab.
B	1 : 7	alumina	dichlormethan	konvenční	lab.
C	1 : 1	imidazol	1,2-dichlorethan	konvenční	45–75 °C
D	1 : 1,3	imidazol	1,2-dichlorethan	mikrovlnný	80 °C

Kondenzace látek **08** a **10** byla vyzkoušena dvakrát, v obou případech ve stechiometrickém poměru látek **10 : 08** = 1 : 1 za katalýzy imidazolem v 1,2-dichlorethanu. První pokus byl neúspěšný pravděpodobně díky nedostatečné čistotě výchozí kyseliny **08**. Druhý pokus zahrnoval prodloužení reakčního času na 7 dní; na základě změny barvy reakční směsi a TLC analýzy bylo zjištěno, že došlo ke vzniku produktu, ovšem ve velmi nízké konverzi. Proto byla reakční směs přenesena do mikrovlnného reaktoru, bohužel ani dodatečný dvouhodinový ohřev na 100 °C nenapomohl vzniku dalšího produktu. Vzhledem k malé konverzi již nebyla směs dále separována. Další optimalizace této reakce z časových důvodů již nebyla provedena, je ale navržena změna poměru reaktantů na přibližně 1 : 1,3 a ohřev v mikrovlnném reaktoru.

7 ZÁVĚR

Jedním z důležitých směrů výzkumu a vývoje elektronických materiálů jsou bezesporu organické polovodiče. Například v podobě světelných diod OLED se ovšem komerčně prosazují už dnes. Při návrhu molekul, na jejichž základě tato zařízení pracují, se lze úspěšně inspirovat v přírodě. Ta ve své rozmanitosti zahrnuje i velké množství struktur s konjugovaným systémem násobných vazeb představujícím základní podmínku pro transport náboje. Mezi tyto struktury se řadí i uracil, jedna z nukleových bází, které mají zásadní význam při kódování genetické informace živých organismů. Uracilu se strukturně velmi podobá kyselina barbiturová, která našla své uplatnění při výrobě některých anestetik a léčiv. Kyselina barbiturová představuje také silně elektronakceptorní motiv, což může být využito při výrobě N-typových organických polovodičů. Na atomech dusíku ji lze alkylovat a ovlivňovat tak molekulární uspořádání ve výsledném materiálu. Struktura materiálu pak determinuje i jeho vlastnosti, a to nejen elektrické, ale také kupříkladu termální stabilitu nebo rozpustnost. Alkylovým substituentem, který již byl předmětem výzkumu v oblasti organické elektroniky, je adamantan. Ten díky své objemnosti a rigiditě vykazuje tendenci k samouspořádání, což výrazně ovlivňuje vlastnosti připravených materiálů.

V rámci této práce byly připraveny *N,N'*-dibutylbarbiturová a *N,N'*-bis(adamantylethyl)-barbiturová kyselina. Důležitým mezikrokem při obou syntézách byla dialkylmočovina, která kondenzační reakcí s kyselinou malonovou nebo jejím diethylesterem poskytla příslušnou barbiturovou kyselinu. Ta byla ve finální fázi připojena na konjugovaný elektrondonorní trimer prostřednictvím Knoevenagelovy kondenzace na aldehydovou skupinu.

Za úspěšnější lze určitě považovat syntetickou cestu spojenou s butylovým substituentem, kde se podařilo připravit čistou barbiturovou kyselinu i výsledný kondenzát. V případě adamantylethylového substituentu byla syntetická cesta delší vzhledem k potřebě syntetizovat adamantylethylamin. Jako nejvíce problematický krok se ukázala příprava bis(adamantylethyl)barbiturové kyseliny vzhledem k nízkému výtěžku reakce a relativně malému množství výchozích látek pro její syntézu. Menší množství kyseliny nevystačilo na optimalizaci finální Knoevenagelovy kondenzace, kde bylo dosaženo pouze malé konverze sledované pomocí TLC. Téma není vyčerpáno, v rámci navazující práce bude příprava bis(adamantylethyl)barbiturové kyseliny optimalizována zvýšením ekvivalentu kyseliny. Dalším krokem by byla příprava tenkých vrstev z připravených N-typových polovodičů a jejich charakterizace z hlediska mobility nosičů náboje a případně i dalších vlastností.

CITACE

- [1] WEIS, Martin. Applications. In: *Organic Electronics Lab* [online]. Bratislava: Organic Electronics Laboratory, Slovak university of technology, 2022 [cit. 2022-05-22]. Dostupné z: <https://www.orglabs.sk/organic-electronics/applications/>
- [2] PETROVYKH, Dmitri. Biomimetic and Bioinspired Designs and Systems. In: *Biointerface* [online]. 2021 [cit. 2022-02-16]. Dostupné z: <https://biointerface.org/bi/biomimetic/>
- [3] Organic electronics. In: *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. San Francisco: Wikimedia Foundation, 2022 [cit. 2022-02-06]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Organic_electronics
- [4] GOETZ, Katelyn, Derek VERMEULEN, Margaret PAYNE, Christian KLOC, Laurie MCNEIL a Oana JURCHESCU. Charge-transfer complexes: new perspectives on an old class of compounds. *J. Mater. Chem. C* [online]. 2014, **2**(17), 3065-3076 [cit. 2022-05-22]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C3TC32062F
- [5] ODOM, Susan, Mary CARUSO, Aaron FINKE et al. Restoration of Conductivity with TTF-TCNQ Charge-Transfer Salts. *Advanced Functional Materials* [online]. 2010, **20**(11), 1721-1727 [cit. 2022-03-30]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201000159
- [6] SHIRAKAWA, Hideki, Edwin LOUIS, Alan MACDIARMID, Chwan CHIANG a Alan HEEGER. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* [online]. 1977, (16) [cit. 2022-05-22]. ISSN 0022-4936. Dostupné z: doi:10.1039/c39770000578
- [7] SHIRAKAWA, Hideki, Alan MCDIARMID a Alan HEEGER. Focus Article: Twenty-five years of conducting polymers. *Chemical Communications* [online]. (1), 1-4 [cit. 2022-05-22]. ISSN 13597345. Dostupné z: doi:10.1039/b210718j
- [8] RICHTÁR, Jan. *Synthesis and characterization of new organic materials for organic electronics*. Brno, 2020. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [9] FORTENBERRY, Ryan, Carlie NOVAK, Timothy LEE, Partha BERA a Julia RICE. Identifying Molecular Structural Aromaticity for Hydrocarbon Classification. *ACS Omega* [online]. 2018, **3**(11), 16035-16039 [cit. 2022-05-22]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.8b02734

- [10] HEYROVSKA, Raji. Atomic Structure of Benzene Which Accounts for Resonance Energy. *ArXiv: General physics* [online]. 2008 [cit. 2022-03-16]. Dostupné z: <https://doi.org/10.48550/arXiv.0806.4502>
- [11] JAFARI, Mohammed Javad. *Application of Vibrational Spectroscopy in Organic Electronics* [online]. Linköping, 2017 [cit. 2022-03-16]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/320780724_Application_of_Vibrational_Spectroscopy_in_Organic_Electronics. Dizertace. Linköping University. Vedoucí práce Thomas Ederth, Isak Engquist.. Dizertační práce. Linköping University.
- [12] LÜSSEM, B., M. RIEDE a K. LEO. Doping of organic semiconductors. *Physica status solidi (a)* [online]. 2013, **210**(1), 9-43 [cit. 2022-03-13]. ISSN 18626300. Dostupné z: doi:10.1002/pssa.201228310
- [13] IVANOVÁ, Lucia. *Štúdium efektov postranných reťazcov organických polovodičov pre bioelektronické aplikácie* [online]. Brno, 2019 [cit. 2022-03-16]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=190822. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [14] JUSTER, Norman J. Organic semiconductors. *Journal of Chemical Education* [online]. 1963, **40**(10) [cit. 2022-03-16]. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed040p547
- [15] BRÉDAS, J., J. CALBERT, D. DA SILVA FILHO a J. CORNIL. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2002, **99**(9), 5804-5809 [cit. 2022-03-16]. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.092143399
- [16] LU, Nianduan, Ling LI, Di GENG a Ming LIU. A review for polaron dependent charge transport in organic semiconductor. *Organic Electronics* [online]. 2018, **61**, 223-234 [cit. 2022-03-20]. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2018.05.053
- [17] STRÍTESKÝ, Stanislav. *Organic materials for organic field-effect transistors and electrochemical transistors* [online]. Brno, 2020 [cit. 2022-03-20]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=216384. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [18] NAVRÁTIL, Jiří. *Optoelektronické vlastnosti organických polovodičů* [online]. Brno, 2010 [cit. 2022-03-20]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=25432. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.

- [19] KOVALENKO, Alexander, Cigdem YUMUSAK, Patricie HEINRICHOVA et al. Adamantane substitutions: a path to high-performing, soluble, versatile and sustainable organic semiconducting materials. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2017, **5**(19), 4716-4723 [cit. 2022-04-18]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C6TC05076J
- [20] KRAJČOVIČ, Jozef, Alexander KOVALENKO, Patricie HEINRICHOVÁ, Martin VALA a Martin WEITER. Adamantyl side groups boosting the efficiency and thermal stability of organic solid-state fluorescent dyes. *Journal of Luminescence* [online]. 2016, **175**, 94-99 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00222313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2016.02.019
- [21] Uracil, 99.75%, MP Biomedicals™. In: *Fisher Scientific* [online]. Göteborg: Thermo Fisher Scientific Inc., 2022 [cit. 2022-03-27]. Dostupné z: <https://www.fishersci.se/shop/products/uracil-99-75-mp-biomedicals-3/p-4404572>
- [22] Uridine monophosphate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2022-03-28]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Uridine_monophosphate#/media/File:Uridinmonophosphat_protoniert.svg
- [23] Uracil. In: *Biology online* [online]. BiologyOnline, 2001–2022 [cit. 2022-03-30]. Dostupné z: <https://www.biologyonline.com/dictionary/uracil>
- [24] URACIL, GMP Grade. In: *Biospectra: Premium Pharmaceutical Ingredients* [online]. Bangor: Biospectra, 2021 [cit. 2022-03-28]. Dostupné z: <https://www.biospectra.us/products/gmp-process-chemicals/uracil>
- [25] CHANG, Chia-Jen, Ru-Yu DAI, Yann-Lii LEU a Tsung-Yu TSAI. Effects of the melanogenic inhibitor, uracil, derived from *Lactobacillus plantarum* TWK10-fermented soy milk on anti-melanogenesis in B16F0 mouse melanoma cells. *Journal of Functional Foods* [online]. 2015, **2015**(17), 314-327 [cit. 2022-03-28]. ISSN 17564646. Dostupné z: doi:10.1016/j.jff.2015.05.022
- [26] LIU, Xin, Qin ZHANG a Guanghui GAO. Bioinspired Adhesive Hydrogels Tackified by Nucleobases. *Advanced Functional Materials* [online]. 2017, **27**(44) [cit. 2022-03-28]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201703132
- [27] MOHAMMADI ZIARANI, Ghodsi, Faezeh ALEALI a Negar LASHGARI. Recent applications of barbituric acid in multicomponent reactions. *RSC Advances* [online]. 2016, **6**(56), 50895-50922 [cit. 2022-04-17]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA09874F

- [28] MAHMUDOV, Kamran, Maximilian KOPYLOVICH, Abel MAHARRAMOV, Malahat KURBANOVA, Atash GURBANOV a Armando POMBEIRO. Barbituric acids as a useful tool for the construction of coordination and supramolecular compounds. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2014, **265**, 1-37 [cit. 2022-04-17]. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2014.01.002
- [29] IRIMIA-VLADU, Mihai, Eric GLOWACKI, Niyazi SARICIFTCI a Siegfried BAUER, ed. *Green materials for electronics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2018.
- [30] FUJITA, Shin-ichiro, Bhalchandra BHANAGE, Hiroshi KANAMARU a Masahiko ARAI. Synthesis of 1,3-dialkylurea from ethylene carbonate and amine using calcium oxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2005, **230**(1-2), 43-48 [cit. 2022-04-16]. ISSN 13811169. Dostupné z: doi:10.1016/j.molcata.2004.12.014
- [31] PADIYA, Kamlesh, Sandip GAVADE, Bhavana KARDILE et al. Unprecedented “In Water” Imidazole Carbonylation: Paradigm Shift for Preparation of Urea and Carbamate. *Organic Letters* [online]. 2012, **14**(11), 2814-2817 [cit. 2022-04-16]. ISSN 1523-7060. Dostupné z: doi:10.1021/ol301009d
- [32] MANE, Madhav, Ravi BALASKAR, Sandip GAVADE, Pramod PABREKAR a Dhananjay MANE. An efficient and greener protocol towards synthesis of unsymmetrical N,N'-biphenyl urea. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2013, **6**(4), 423-427 [cit. 2022-04-16]. ISSN 18785352. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2011.01.030
- [33] PETERSON, Scott, Sabrina STUCKA a Christopher DINSMORE. Parallel Synthesis of Ureas and Carbamates from Amines and CO₂ under Mild Conditions. *Organic Letters* [online]. 2010, **12**(6), 1340-1343 [cit. 2022-04-16]. ISSN 1523-7060. Dostupné z: doi:10.1021/ol100259j
- [34] SUN, Da-Lei, Jia-Hui YE, Yan-Xiong FANG a Zi-Sheng CHAO. *Green Synthesis of N, N'-Dialkylureas from CO₂ and Amines Using Metal Salts of Oxalates as Catalysts* [online]. 2016, **55**(1), 64-70 [cit. 2022-04-16]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.5b02936
- [35] HACKL, Kurt a Heinz FALK. The synthesis of N-substituted ureas I: The N-alkylation of ureas. *Monatshefte für Chemie Chemical Monthly* [online]. 1992, **123**(6-7), 599-606 [cit. 2022-04-16]. ISSN 0026-9247. Dostupné z: doi:10.1007/BF00816855
- [36] KLIKAR, Milan, Veronika JELÍNKOVÁ, Zdeňka RŮŽIČKOVÁ, Tomáš MIKYSEK, Oldřich PYTELA, Miroslav LUDWIG a Filip BUREŠ. Malonic Acid Derivatives on Duty as Electron-Withdrawing Units in Push-Pull Molecules. *European Journal of Organic Chemistry* [online]. 2017, **2017**(19), 2764-2779 [cit. 2022-04-16]. ISSN 1434193X. Dostupné z: doi:10.1002/ejoc.201700070

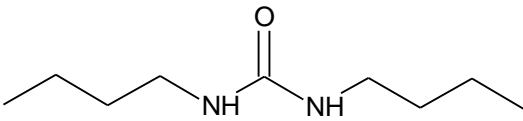
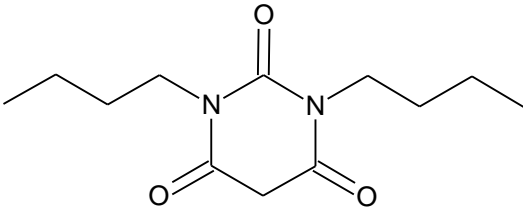
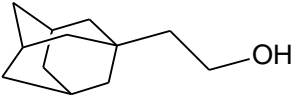
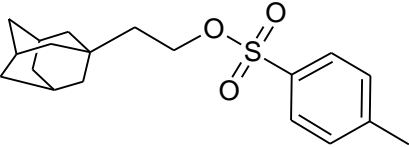
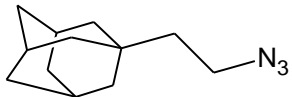
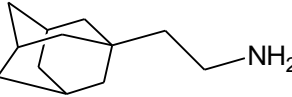
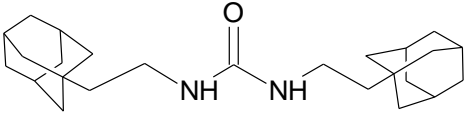
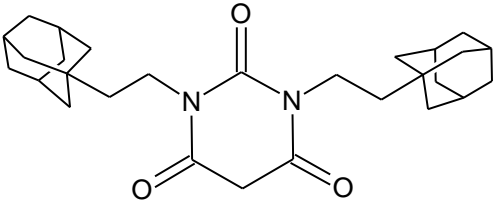
- [37] PORTIER, François, Justine SOLIER a Sami HALILA. N , N' -Disubstituted Barbituric Acid: A Versatile and Modular Multifunctional Platform for Obtaining beta-Glycoconjugates from Unprotected Carbohydrates in Water. *European Journal of Organic Chemistry* [online]. 2019, **2019**(36), 6158-6162 [cit. 2022-04-16]. Dostupné z: doi:10.1002/ejoc.201901251
- [38] AL-ROMAIZAN, Abeer N. Synthesis of Some New Barbituric and Thiobarbituric Acids Bearing 1,2,4-Triazine Moiety and Their Related Systems as Herbicidal Agents. *Journal of Chemistry* [online]. 2019, **2019**, 1-6 [cit. 2022-04-16]. ISSN 2090-9063. Dostupné z: doi:10.1155/2019/3035107
- [39] VAN BEURDEN, Koen, Steffijn DE KONING, Dennis MOLENDIJK a Jack VAN SCHIJNDEL. The Knoevenagel reaction: a review of the unfinished treasure map to forming carbon–carbon bonds. *Green Chemistry Letters and Reviews* [online]. 2020, **13**(4), 349-364 [cit. 2022-04-19]. ISSN 1751-8253. Dostupné z: doi:10.1080/17518253.2020.1851398
- [40] *STANOVENÍ TĚKAVÝCH HALOGENOVÝCH UHLOVODÍKŮ VE VODNÉM PROSTŘEDÍ METODOU PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE S DETEKČÍ NA PRINCIPU ELEKTRONOVÉHO ZÁCHYTU (GC/ECD)* [online]. In: . Ostrava: Vysoká škola báňská – technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta [cit. 2022-03-16]. Dostupné z: https://www.hgf.vsb.cz/export/sites/hgf/546/.content/galerie-souboru/Studijni-materialy/Navody_k_praktiku.pdf
- [41] ČÁSLAVSKÝ, Josef a Jiří ŠEVČÍK. *Analýza organických látek: učební text projektu "Příprava kurzů a učebních textů v oboru vzorkování a chemické analýzy" : modul K02-2014*. 1. Český Těšín: 2 THETA, 2014. Analytical standards and equipment. ISBN 978-80-260-7085-6.
- [42] MCMURRY, John. Určování struktury: Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie. *Organická chemie*. 8. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2015, s. 387–411. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4769-1.
- [43] KLIKAR, Milan, Filip BUREŠ, Oldřich PYTELA, Tomáš MIKYSEK, Zdeňka PADĚLKOVÁ, Alberto BARSELLA, Kokou DORKENOO a Sylvain ACHELLE. N,N'-Dibutylbarbituric acid as an acceptor moiety in push–pull chromophores. *New Journal of Chemistry* [online]. 2013, **37**(12) [cit. 2022-04-20]. ISSN 1144-0546. Dostupné z: doi:10.1039/c3nj00683b
- [44] SHU, Ying, Annabel MIKOSCH, Kevin WINZENBERG et al. N -Alkyl functionalized barbituric and thiobarbituric acid bithiophene derivatives for vacuum deposited n-channel OFETs. *J. Mater. Chem. C* [online]. 2014, **2**(20), 3895-3899 [cit. 2022-04-20]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C4TC00002A

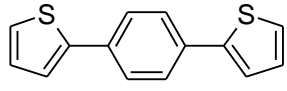
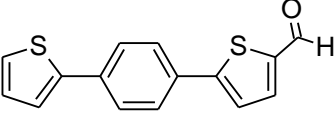
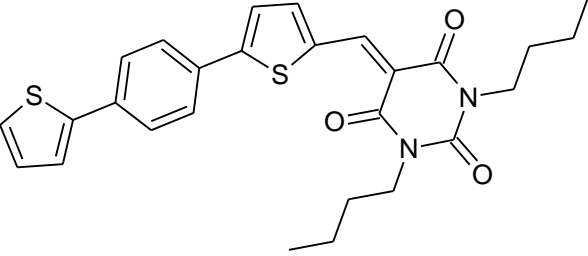
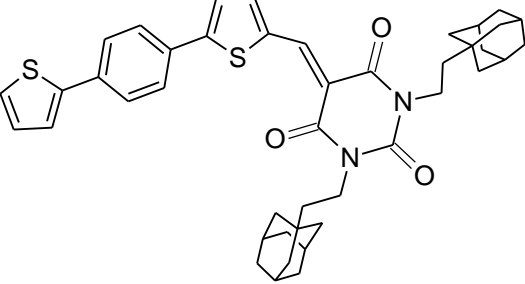
[45] SULLIVAN, Paul, Gavin COLLIS, Luke ROCHFORD, Junior ARANTES, Peter KEMPPINEN, Tim JONES a Kevin WINZENBERG. An N-ethylated barbituric acid end-capped bithiophene as an electron-acceptor material in fullerene-free organic photovoltaics. *Chemical Communications* [online]. 2015, **51**(28), 6222-6225 [cit. 2022-04-20]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/C5CC00564G

SEZNAM ZKRATEK

Å	Ångström
CDI	karbonyldiimidazol
DBU	1,8-diazabicyklo(5.4.0)undec-7-en
DCM	dichlormethan
DMF	dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
DNA	deoxyribonukleová kyselina
DPP	diketopyrrolopyrrol
EtOAc	ethyl-acetát
EtOH	ethanol
eV	elektronvolt
GC	plynová chromatografie (<i>gas chromatography</i>)
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
lab.	laboratorní
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MALDI	matricí asistovaná laserová desorpce/ionizace
mRNA	mediátorová RNA (<i>messenger RNA</i>)
MS	hmotnostní spektrometrie (<i>mass spectrometry</i>)
MTR	teorie mnohonásobného zachycení a uvolnění (<i>multiple trap and release</i>)
NMR	spektroskopie nukleární magnetické rezonance
OFET	organické polem řízené tranzistory (<i>organic field effect transistors</i>)
OLED	organické světlo emitující diody (<i>organic light emitting diodes</i>)
OSC	organické solární články (<i>organic solar cells</i>)
RNA	ribonukleová kyselina
PE	petrolether
TLC	tenkovrstvá chromatografie (<i>thin layer chromatography</i>)
TTF-TCNQ	tetrathiafulvalen-tetrakyanochinodimethan

SEZNAM SLOUČENIN

Číslo	Struktura	Popis
01		<i>N,N'</i> -dibutylmočovina C ₉ H ₂₀ N ₂ O M _r = 172,31
02		<i>N,N'</i> -dibutylbarbiturová kyselina C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ M _r = 240,34
03		2-adamantylethanol C ₁₂ H ₂₀ O M _r = 180,29
04		2-adamantylethyltosylát C ₁₉ H ₂₆ O ₃ S M _r = 334,52
05		2-adamantylethylazid C ₁₂ H ₁₉ N ₃ M _r = 205,34
06		2-adamantylethylamin C ₁₂ H ₂₁ N M _r = 179,34
07		<i>N,N'</i> -bis(adamantylethyl)močovina C ₂₅ H ₄₀ N ₂ O M _r = 384,67
08		<i>N,N'</i> -bis(adamantylethyl)barbiturová kyselina C ₂₈ H ₄₀ N ₂ O ₃ M _r = 452,70

09		<p>2-(4-(thien-2-yl)phenyl)thiophen $C_{14}H_{10}S_2$ $M_r = 242,38$</p>
10		<p>5-(4-(thien-2-yl)phenyl)thiophen-2-karbaldehyd $C_{15}H_{10}OS_2$ $M_r = 270,39$</p>
11		<p>$C_{27}H_{28}N_2O_3S_2$ $M_r = 598,81$</p>
12		<p>$C_{43}H_{48}N_2O_3S_2$ $M_r = 705,07$</p>