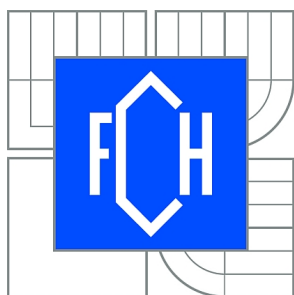


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘÍPRAVA A STUDIUM REAKTIVITY NOVÉ SÉRIE
N,N'-SUBSTITUOVANÝCH
DIKETOPYRROLOPYRROLŮ (DPP) PRO
ORGANICKOU FOTONIKU

PREPARATION AND STUDY OF THE REACTIVITY OF A NEW SERIES OF N, N'-SUBSTITUTED
DIKETOPYRROLOPYRROLE (DPP) FOR ORGANIC PHOTONICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MARTIN CIGÁNEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JOZEF KRAJČOVIČ, Ph.D.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0924/2014** Akademický rok: **2014/2015**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Martin Cigánek**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace (2808R031)
Vedoucí práce: **Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Příprava a studium reaktivity nové série N,N'-substituovaných diketopyrrolopyrrolů (DPP) pro organickou fotoniku

Zadání bakalářské práce:

Cílem práce je vypracování literární rešerše pro zvolenou problematiku a syntéza klíčových intermediátů pro přípravu nové série N,N'-substituovaných diketopyrrolopyrrolů (DPP).

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2015

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Martin Cigánek
Student(ka)

Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V současné době je velkým trendem vývoj materiálů schopných přeměnit sluneční energii na energii elektrickou. Touto oblastí zájmu se zabývá aplikační odvětví zvané organická fotovoltaika, které se zejména v posledních letech snaží čím dál více zavést do praxe funkční materiály organického původu. Tyto materiály se díky svým výjimečným vlastnostem a dobré stabilitě řadí do skupiny „vysoce výkonných pigmentů“ a jedním z nejvýznamnějších zástupců jsou deriváty diketopyrrolopyrrolů (DPP).

V teoretické části bakalářské práce jsou charakterizovány oblasti organické elektroniky a fotoniky, deriváty diketopyrrolopyrrolů, různé syntetické přístupy molekul DPP, vlastnosti vybraných derivátů DPP a závislost těchto vlastností na použitých substituentech. Dále jsou zde popsány základní separační a analytické metody nejčastěji využívané v organické syntéze.

Experimentální část bakalářské práce popisuje přípravu základního skeletu DPP obsahujícího thiofenové jednotky. Následně jsou uvedeny modifikace základních skeletů DPP pomocí *N,N'*-alkylací a *N,N'*-arylací.

ABSTRACT

Currently, the major trend is the development of materials that could be used for transformation of solar energy into electrical energy. Organic photovoltaics studies this area of interest and especially in recent years increasingly tries to put functional materials of organic origin into practice. These materials belong to a group of "high performance pigments" due to their exceptional and relatively stable properties. One of the most important molecules are the diketopyrrolopyrroles (DPP) derivatives.

The theoretical part of this bachelor work describes the organic electronics and photonics, DPP derivatives, various synthetic routes of DPP, properties of particular DPP derivatives and the dependence of their properties on the used substituents. There are described separation and analytical methods most commonly used in organic synthesis too.

The experimental part describes the preparation of the backbone DPP containing thiophene units. The following are the modifications of DPP backbones with *N,N'*-alkylation and *N,N'*-arylation.

KLÍČOVÁ SLOVA

Diketopyrrolopyrrol, Organická elektronika, Fotonika, Alkylace, Arylace

KEYWORDS

Diketopyrrolopyrrole, Organic electronics, Photonics, Alkylation, Arylation

CIGÁNEK, M. *Příprava a studium reaktivity nové série N,N'-substituovaných diketopyrrolopyrrolů (DPP) pro organickou fotoniku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 48 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.

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:

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Jozefu Krajčovičovi, Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracování této práce. Děkuji také Fakultě chemické za vytvoření pracovních podmínek, bez nichž by nebylo možné realizovat experimentální část.

OBSAH

| | |
|---|----|
| ABSTRAKT..... | 3 |
| ABSTRACT..... | 3 |
| KLÍČOVÁ SLOVA..... | 3 |
| KEYWORDS..... | 3 |
| OBSAH..... | 5 |
| CÍL PRÁCE..... | 7 |
| 1 ÚVOD..... | 8 |
| 2 TEORETICKÁ ČÁST..... | 9 |
| 2.1 Organická elektronika a fotonika..... | 9 |
| 2.2 Organické materiály pro elektroniku..... | 9 |
| 2.2.1 Molekuly s úzkým zakázaným pásem..... | 11 |
| 2.2.2 Organické nízkomolekulární látky a polymery..... | 12 |
| 2.3 Diketopyrrolopyrroly (DPP)..... | 13 |
| 2.3.1 Historie a současné syntetické přístupy molekuly DPP..... | 14 |
| 2.3.1.1 Syntéza DPP pomocí diesteru jantarové kyseliny..... | 15 |
| 2.3.1.2 Syntéza DPP pomocí diamidu jantarové kyseliny..... | 16 |
| 2.3.2 Vlastnosti a využití DPP..... | 17 |
| 2.4 Deriváty DPP..... | 19 |
| 2.4.1 Latentní formy DPP..... | 19 |
| 2.4.2 <i>N,N'</i> -substituované deriváty DPP..... | 20 |
| 2.4.2.1 <i>N,N'</i> -alkylace..... | 20 |
| 2.4.2.2 <i>N,N'</i> -arylace..... | 26 |
| 2.4.3 Další deriváty DPP připravené substitučními reakcemi..... | 29 |
| 2.4.3.1 Polymery a kopolymery derivátů DPP..... | 30 |
| 2.5 Separční a analytické metody v organické syntéze..... | 32 |
| 2.5.1 Chromatografické metody..... | 32 |
| 2.5.1.1 Tenkovrstvá chromatografie..... | 32 |
| 2.5.1.2 Kolonová chromatografie..... | 33 |
| 2.5.2 Spektroskopie nukleární magnetické rezonance..... | 33 |
| 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST..... | 34 |
| 3.1 Chemikálie..... | 34 |
| 3.2 Seznam použitých přístrojů a analytických technik..... | 34 |
| 3.3 Příprava derivátu DPP B/3002..... | 35 |
| 3.4 Příprava derivátu DPP B/3007..... | 36 |
| 3.5 Příprava derivátu DPP B/3056..... | 37 |

| | | |
|-----|---|----|
| 3.6 | Příprava derivátu DPP D/1007 | 38 |
| 4 | VÝSLEDKY A DISKUZE | 39 |
| 5 | ZÁVĚR..... | 40 |
| 6 | SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ | 41 |
| 7 | SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ..... | 45 |
| 8 | SEZNAM PŘÍLOH..... | 46 |
| 8.1 | Seznam sloučenin..... | 46 |
| 8.2 | Naměřená NMR spektra..... | 48 |

CÍL PRÁCE

Tato bakalářská práce je rozdělená do dvou částí. Cílem první, teoretické části je shrnout aktuální informace o molekulách diketopyrrolopyrrolů (DPP) a jejich využití v oblastech organické elektroniky a fotoniky. Druhá, experimentální část má za cíl syntézu klíčových intermediátů pro přípravu nové série *N,N'*-substituovaných diketopyrrolopyrrolů (DPP).

1 ÚVOD

Jednou z největších výzev 21. století je reagovat na celosvětově stále se zvyšující spotřebu elektrické energie vývojem nových technologií, které tuto energii dovedou vytvářet z obnovitelných zdrojů. Podle mnohých predikcí se předpokládá, že díky stále rostoucí populaci bude při současném využívání spotřeba elektrické energie v roce 2050 třikrát až čtyřikrát vyšší [1][2]. Tak obrovské nároky již nebude možné splnit technologiemi dostupnými v současnosti, a tak se předmětem zájmu staly vývoj a studium nových technologií, které by tento vznikající problém vyřešily.

Již mnoho let je znám fakt, že sluneční záření produkuje obrovské množství energie, přibližně desettisíckrát větší než je současná celosvětová spotřeba, a tak je považováno za nejvhodnější a nejdostupnější obnovitelný zdroj energie. Od poloviny 70. let 20. století se vyvíjí metoda přeměny slunečního záření na elektřinu zvaná fotovoltaika, kde zařízení zprostředkovávající tuto přeměnu je označované jako fotovoltaický solární článek. Na výrobu jeho aktivní vrstvy byl používán krystalický křemík a díky mnohaletému vývoji technologií výroby a zpracování je stále dominantním materiálem. Účinnost přeměny sluneční energie na elektřinu u moderních krystalických křemíkových solárních článků dosahuje až 25 %, čímž se stále řadí mezi nejefektivnější materiály v dané oblasti [3]. I přes tuto výhodu mají také řadu nevýhod, jakými jsou např. vysoká finanční i procedurální náročnost výroby a následné likvidace, tvoří poměrně velké nepraktické plochy znemožňující využití v řadě aplikací apod.

Dalším současným celosvětovým trendem je také řešení globálního oteplování a maximální eliminace faktorů a procesů, které jej způsobují. Z toho plyne zaměření se na vývoj alternativních materiálů, které budou mít výrazně nižší náklady na výrobu a nebude při ní vznikat tolik odpadních materiálů ovlivňujících životní prostředí. V této oblasti se ukázaly být velmi výhodné organické materiály, které postupem času nahrazují čím dál více původní anorganické křemíkové články ve specifických aplikacích. Jejich hlavními výhodami kromě šetrnosti k životnímu prostředí při výrobních procesech jsou také výrazně nižší výrobní cena, široká škála modifikací a samotných výrobních procesů a také možnost aplikace na flexibilní povrchy, čímž se nabízí uplatnění v celé řadě dalších oblastí. Nevýhodou v porovnání s křemíkovými články stále zůstává menší stabilita vůči vnějším vlivům a také nižší účinnost přeměny slunečního záření na elektřinu, která v současnosti dosahuje maxima okolo 10 % [3]. Neustálý progres v této oblasti však slibuje do budoucna výrazné posouvání hranic v obou důležitých parametrech, což by mělo jen dále podpořit vzrůstající podíl využívaných organických solárních článků (OSC).

Mezi organické materiály využívané na výrobu OSC se řadí diketopyrrolopyrroly (DPP), jejichž skelet je obsažen v řadě oligomerních i polymerních látek vykazujících polovodičové vlastnosti, které tvoří aktivní vrstvu OSC. Molekuly DPP se v posledních letech staly předmětem zájmu mnoha studií v oblastech organické elektroniky díky svým potenciálním optoelektronickým vlastnostem, dobré stabilitě vůči světlu, teplu i chemikáliím, vysokému molárnímu absorpčnímu koeficientu a také široké škále strukturálních modifikací, kterými získává molekula v mnoha ohledech odlišné vlastnosti [4]. Právě studium nových modifikací molekul DPP může přinést zlepšení klíčových vlastností pro organickou elektroniku, což by ve velké míře přispělo k dalšímu rozvoji těchto materiálů a jejich zavedení do praxe [5].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Organická elektronika a fotonika

Organická elektronika, někdy označována také jako tzv. polymerní elektronika (zkráceně polytronika), je v současnosti dynamicky se rozvíjející multidisciplinární odvětví elektronického průmyslu využívající znalosti elektroniky, fotoniky, organické syntézy, materiálového inženýrství, biotechnologií i nanotechnologií a mnoha dalších vědních oborů. Největší zlom v této oblasti nastal v roce 1977, kdy vědci A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid a H. Shirakawa připravili polyacetylen, elektricky vodivý organický polymer, a v roce 2000 byli za tento objev a jeho následný vývoj honorováni Nobelovou cenou [6].

Zájem o organickou elektroniku se od té doby po celém světě stále výrazně zvyšuje, což má za následek rostoucí počet investic nejen do výzkumu, ale také do výstavby nových výrobních linek, které se staly prioritou pro celou řadu světově známých firem, jako např. Samsung, Sony, LG nebo Microsoft. Pro rok 2015 je americkým institutem pro výzkum trhu IDTech-Ex odhadován roční obrat na světovém trhu s organickou elektronikou na asi patnáct miliard dolarů [7]. Dá se tedy očekávat, že v budoucnu tato progresivní oblast elektroniky ovlivní prakticky všechna hospodářská odvětví.

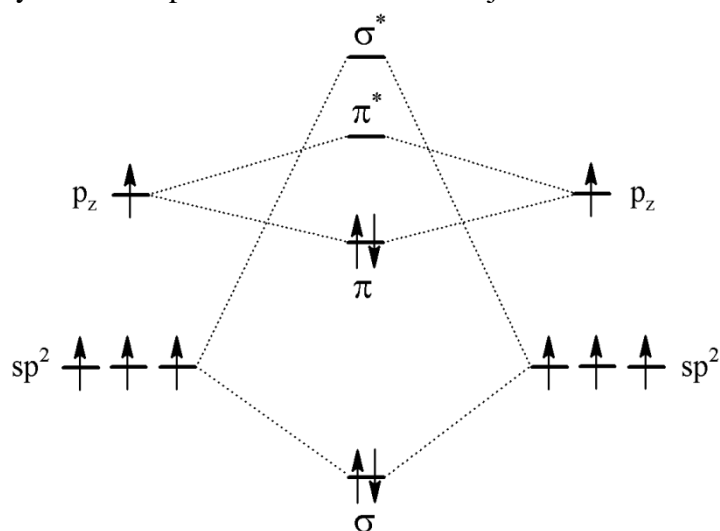
Oblasti organické elektroniky je velmi blízká také aplikační oblast zvaná fotonika, kde nejdůležitějším parametrem látek je jejich schopnost interagovat se světelným zářením, tzv. fotony [8]. Výsledkem dlouholetého výzkumu a vývoje těchto oblastí byla vynalezena celá řada zajímavých, dnes již běžně využívaných technologií. Mezi nejvýznamnější se řadí např. technologie OLED (*Organic Light-Emitting Diode*), což jsou organické světlo emitující diody používané k osvětlení nebo na konstrukci displejů moderních televizorů, notebooků, mobilních telefonů apod. Osvětlení pomocí technologie OLED je nejméně pětikrát účinnější než běžné žárovkové, jehož náhrada by mohla vést v globálním měřítku k výraznému snížení spotřeby energie využívané ke svícení [9][10]. Dalším významným objevem jsou bezesporu organické solární články (OSC), které využívají pro přeměnu slunečního záření na elektrickou energii místo krystalického křemíku levné organické polovodiče na bázi polymerních materiálů. Tento objev je převratný zejména díky výrazně nižším výrobním nákladům a menší hmotnosti článků, naopak od častějšího využívání je prozatím upouštěno z důvodu menší účinnosti přeměny sluneční energie na elektřinu (většinou mezi 6 až 8 %, výjimečně k 10 %) a poklesu jejich výkonu s časem v porovnání s klasickými křemíkovými [3]. V posledních letech se objevila spousta dalších, velmi užitečných technologií, jakými jsou např. organické polemy řízené tranzistory (OFET), tištěné polymerové snímače teploty, monitorovací náramky pro sledování tělesných funkcí, tištěné elektrické články a mnoho dalších [11].

2.2 Organické materiály pro elektroniku

Základním stavebním kamenem všech organických sloučenin je chemický prvek uhlík. U organických sloučenin se jedná o čtyřvazný prvek, schopný vzájemně mezi atomy uhlíku vytvářet jednoduché, dvojně i trojně vazby. Základním požadavkem na vlastnosti látky využitelné v oblasti elektroniky je v první řadě její elektrická vodivost. Aby byla organická látka schopná vést elektrický proud, nezbytným parametrem struktury je tzv. konjugovaný

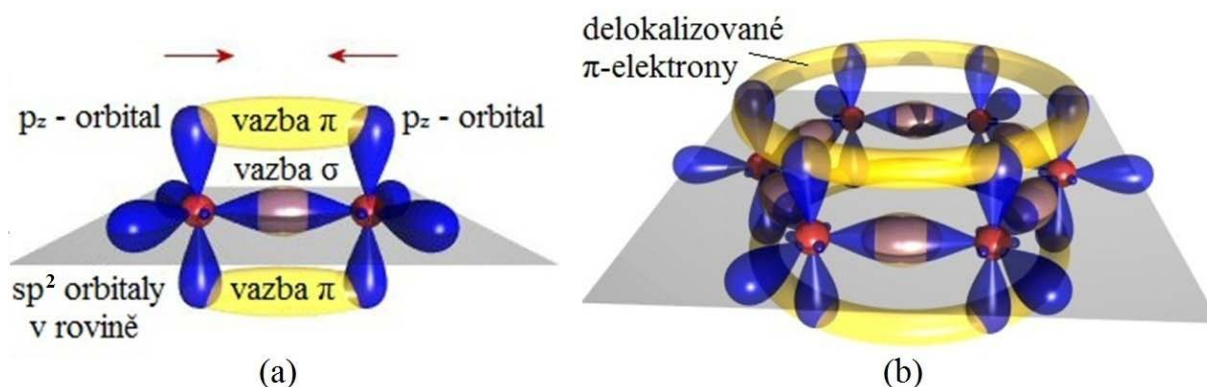
systém jednoduchých a dvojných vazeb mezi atomy uhlíku a také přítomnost volných nosičů náboje [12].

Ve valenčním pásu atomu uhlíku se nachází 4 elektrony, z nichž 2 jsou v orbitalu 2s a po jednom v orbitalech 2p_x a 2p_y. Mezi volným orbitalem 2p_z a plně obsazeným 2s je jen malý energetický rozdíl, díky čemuž dochází k přesunu jednoho elektronu z orbitalu 2s do 2p_z a vzniká tzv. excitovaný stav atomu uhlíku, kdy má ve svém valenčním pásu 4 nepárové elektrony. Při tvorbě konjugovaného systému vazeb u atomu uhlíku dochází k jevu zvanému hybridizace, kdy jsou hybridizovány 3 z celkových 4 orbitalů, a to orbitaly 2s, 2p_x a 2p_y. Hovoříme tedy o hybridizaci sp², kdy je centrální atom uhlíku umístěn ve středu rovnostranného trojúhelníku, jehož vrcholy představují hybridizované orbitaly s nepárovými elektrony, které se podílejí na vzniku celkem tří vazeb sigma (σ). Kolmo na něj jsou umístěny zbývající 2p_z orbitaly obsahující po jednom nepárovém elektronu, které se podílejí na vzniku pí vazeb (π) [13]. Hybridizace sp² orbitalů atomu uhlíku je znázorněna na obrázku 1.



Obrázek 1: Hybridizace sp² orbitalů

Ve sloučeninách obsahujících konjugovaný systém jednoduchých a dvojných vazeb jsou π-vazby rozprostřeny po celém skeletu a elektrony tvořící tento systém vazeb označujeme jako delokalizované (Obrázek 2). Právě jejich volná pohyblivost umožňuje těmto systémům vést elektrický proud [13].



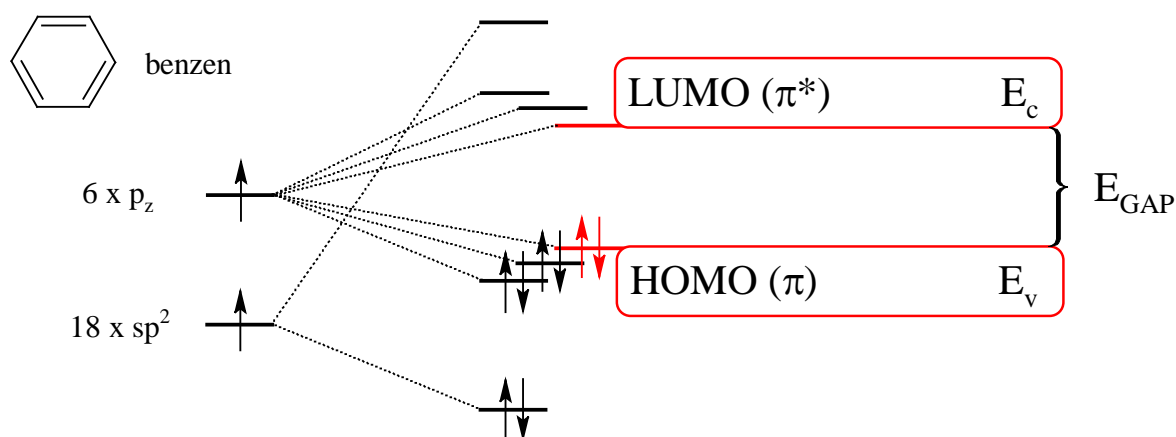
Obrázek 2: Vznik π-vazeb v molekule ethenu (a) a benzenu (b)

2.2.1 Molekuly s úzkým zakázaným pásem

Zatímco valenční pás, poslední pás elektronového obalu obsahující elektrony v základním stavu, je zodpovědný za tvorbu chemických vazeb, za elektrickou vodivost zodpovídá první neobsazený elektronový pás, který se nazývá vodivostní. V okamžiku, kdy elektrony přejdou do vodivostního pásu, se látka stává elektricky vodivou. U látek nazývaných jako vodiče se valenční a vodivostní pás dotýkají nebo v některých případech dokonce překrývají a na přenos elektronu je tak třeba vynaložit minimální množství energie. Látky označované jako polovodiče a izolanty mají mezi těmito pásy přítomný ještě tzv. zakázaný pás, který musí elektron při přechodu z valenčního do vodivostního pásu překonat [14].

Aby se tak stalo, musí být molekule dodána zvnějšku energie označovaná jako excitační. Hladiny, mezi kterými dochází k přeskočení elektronu při excitaci, získaly označení HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) pro nejvyšší elektrony obsazenou hladinu molekulového orbitalu a LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) pro nejnižší elektrony neobsazenou hladinu molekulového orbitalu. Hodnotu excitační energie nutné k tomu, aby elektron překonal zakázaný pás, získáme rozdílem energií HOMO a LUMO. Tato energie, většinou označovaná jako E_{GAP} , tedy vyjadřuje schopnost excitace a je pro každou molekulu specifická [13][14].

Velikost excitační energie je závislá na typu vazeb vyskytujících se v molekule. Jestliže jsou přítomny pouze vazby sigma, k excitaci elektronu ze σ -vazebného do σ^* -antivazebného orbitalu je potřeba vynaložit velké množství energie a využití této látky ve fotonice tak ztrácí smysl. Výrazně odlišná je situace u vazeb π , kde k přechodu elektronu z π -vazebného do π^* -antivazebného orbitalu stačí dodat mnohem menší množství energie. Ještě výhodnější situace je u molekul s dříve charakterizovaným konjugovaným systémem vazeb, kde jsou π -elektrony delokalizovány a na jejich excitaci je tak zapotřebí opět menší množství energetického kvanta [14]. Názorná ukázka hladin HOMO a LUMO je uvedena na následujícím obrázku 3.



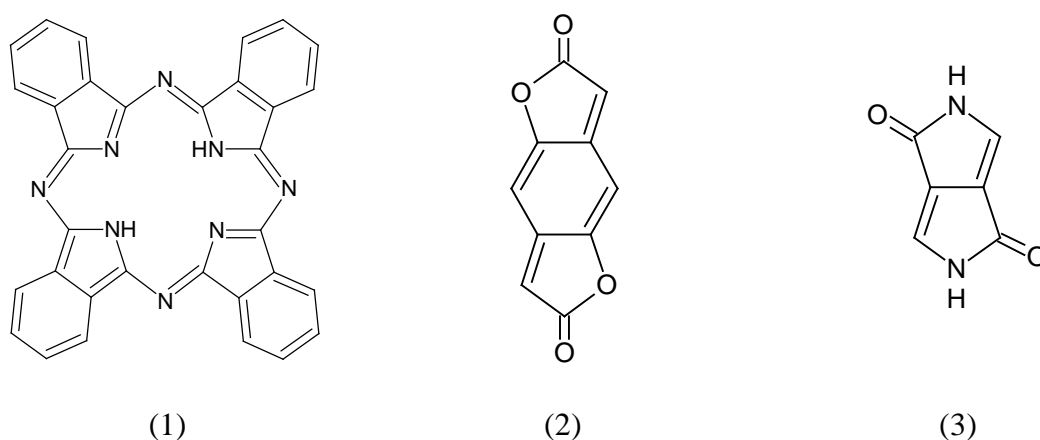
Obrázek 3: Schematické znázornění hladin HOMO a LUMO pro benzen

Modifikace organických molekul umožňují nejrůznějším způsobem upravovat energie hladin HOMO a LUMO pro co nejlepší vlastnosti látek v oblastech organické elektroniky a fotoniky. Dle řady studií jsou látky s energií hladiny LUMO kolem -4 eV a nižší považovány za potenciálně stabilní k přenosu náboje [15]. Jelikož je výhodné mít co nejmenší

energetický rozdíl mezi hladinami HOMO a LUMO, je většinou prioritou při modifikacích snížit také hodnoty energií hladin HOMO. Právě modifikace tohoto typu jsou v současnosti předmětem zájmu mnoha vědeckých skupin ve snaze najít co nejideálnější molekulu k nahrazení anorganických materiálů v oblastech elektroniky [16].

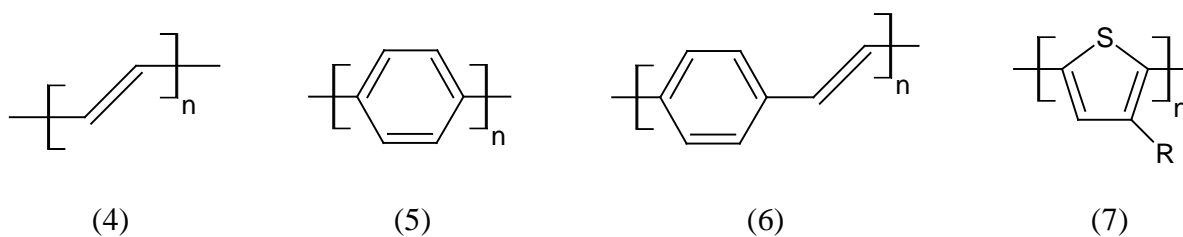
2.2.2 Organické nízkomolekulární látky a polymery

Organické látky vhodné svými vlastnostmi pro využití v oblastech elektroniky a fotoniky můžeme rozdělit na dvě základní skupiny - nízkomolekulární organické látky a polymery. Mezi nízkomolekulární řadíme takové látky, které mají relativní molekulovou hmotnost v řádu desítek až stovek g/mol a patří sem např. ftalocyaniny (Pc, (1)), benzodifuranony (BDF, (2)) a diketopyrrolopyrroly (DPP, (3)), struktury jsou uvedeny na obrázku 4.



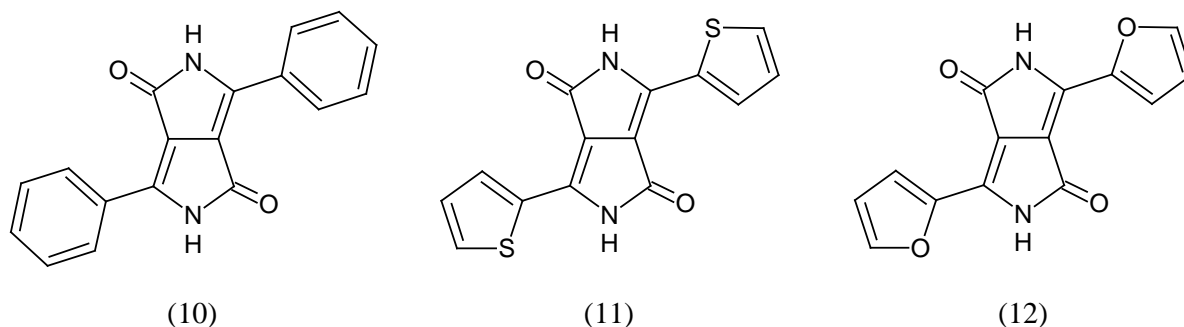
Obrázek 4: Molekuly ftalocyaninu (1), benzodifuranonu (2) a diketopyrrolopyrrolu (3)

Mezi polymery schopné vést elektrický proud řadíme např. trans-polyacetylen (4), poly(*p*-fenylen) (5), poly(*p*-fenylenvinylem) (6) či polythiofen ((7), Obrázek 5). Jak již bylo uvedeno dříve, nepostradatelnou vlastností je nutnost přítomnosti konjugovaného systému jednoduchých a dvojných vazeb. I přesto je však vodivost takových látek velmi slabá a k jejímu zvýšení je nutno do systému začlenit atomy, které způsobí pohyb elektronů v systému. Tuto roli většinou dobře plní atomy alkalických kovů či halogenů, které jsou silně elektron donorní, resp. akceptorní. Vhodnou kombinací systému polymeru a začleněného atomu prvku se může dosáhnout několikanásobně lepší vodivosti, srovnatelné s ušlechtilými kovy. Např. začleněním atomu jodu do molekuly polyacetyleny vzroste elektrická vodivost přibližně milionkrát [12].



Obrázek 5: Příklady polymerů schopných vést elektrický proud

Syntéza molekuly DPP, která bude podrobněji popsána v následující kapitole, vede k přípravě molekuly DPP substituované v pozicích 3 a 6. Jelikož pro aplikační účely v oblasti organické elektroniky je v molekule nezbytný konjugovaný systém vazeb, volí se substituenti většinou aromatického charakteru. Již připravené a popsané molekuly jsou např. základní fenylový (10), thiofenový (11) nebo furanový (12) derivát DPP [19], jejichž struktury jsou uvedeny na obrázku 7.



Obrázek 7: Základní fenylový (10), thiofenový (11) a furanový (12) derivát DPP

Odlišné aromatické systémy inkorporované do molekuly DPP v pozicích 3 a 6 způsobují změny energií hladin HOMO i LUMO výsledné molekuly, což umožňuje na základě požadavků pro odpovídající využití v praxi modifikovat vlastnosti připravované molekuly již v prvním kroku syntézy [19]. Vlivem substituentů v pozicích 3,6 molekuly DPP jsou ovlivňovány také optické vlastnosti, kdy např. nahrazení fenylových (10) substituentů thiofenovými (11) způsobí bathochromní (červený) posun o více než 50 nm [5].

2.3.1 Historie a současné syntetické přístupy molekuly DPP

Syntéza molekuly DPP se datuje do počátku sedmdesátých let minulého století, kdy ji izolovali Farnum a Mehta jako nežádoucí produkt modifikované Reformackého syntézy laktamové sloučeniny, konkrétně 2-azeotinu (13) [20]. Reakce přípravy původně očekávaného produktu (13) je znázorněna na schématu 1.

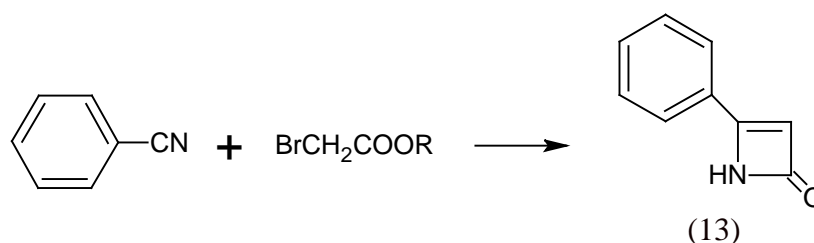


Schéma 1: Původně předpokládaný průběh Reformackého syntézy 2-azeotinu (13)

Nově izolovaná molekula se však od původního záměru výrazně lišila a připravena tak byla dosud neznámá molekula DPP (10). Z počátku se spekulovalo o možném mechanismu vzniku

této molekuly, dnes je však již experimentálně potvrzen [21] a jeho průběh je zobrazen na schématu 2.

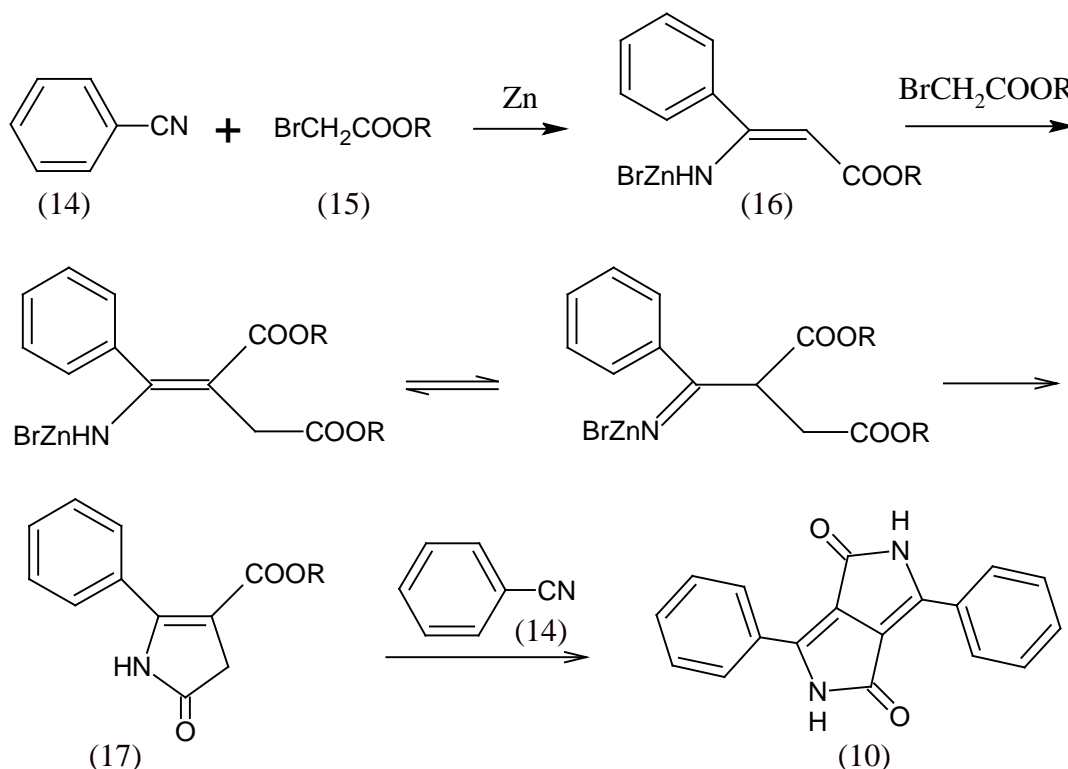


Schéma 2: Mechanismus Reformackého syntézy molekuly DPP (10)

Výchozími látkami jsou poměrně snadno dostupný benzonitril (14) a bromacetát (15). V prvním kroku vzniká brom-zinečnatá sůl (16) v důsledku kondenzace Reformackého činidla s benzonitrilem a zinkem. Dále dochází k uzavření kruhu za vzniku pětičlenného cyklu s dusíkatým heteroatomem (17). V posledním kroku reakce dochází ke kondenzaci této molekuly s další molekulou benzonitrilu, jejímž výsledkem je vznik DPP (10) [21]. Jelikož výtěžek této reakce činil přibližně 30 %, nebylo příliš vhodné ji využívat pro průmyslovou výrobu a pro tento účel se muselo přijít na vhodnější syntetické cesty.

2.3.1.1 Syntéza DPP pomocí diesteru jantarové kyseliny

Výrazně lepšího výtěžku bylo dosaženo syntézou, kdy byly výchozími látkami zvoleny benzonitril (14) a diester jantarové kyseliny (18). Ten lze jednoduchým způsobem pomocí esterifikace získat z jantarové kyseliny, systematickým názvem butandiové kyseliny, běžně přítomné v ovoci, cukrové řepě či víně [18]. Že by mohly být právě tyto výchozí látky vhodné k syntéze molekuly DPP, se podařilo odhadnout pomocí tzv. metody retrosyntézy, kdy se cílová molekula rozebere na menší fragmenty, ze kterých by měla zpětně vznikat [22].

Aby byla tato syntéza úspěšná, je nutné použít dostatečně silnou bázi. Podrobněji je mechanismus této reakce znázorněn na schématu 3. Během reakce dochází k uzavření laktamového kruhu a ke vzniku stejného intermediátu (17), jako v případě Reformackého syntézy (Schéma 2), který následně reaguje s molekulou benzonitrilu za vzniku požadovaného

DPP (10). Výtěžek dané syntetické cesty je však dvojnásobný oproti dříve zmíněnému syntetickému postupu [22].

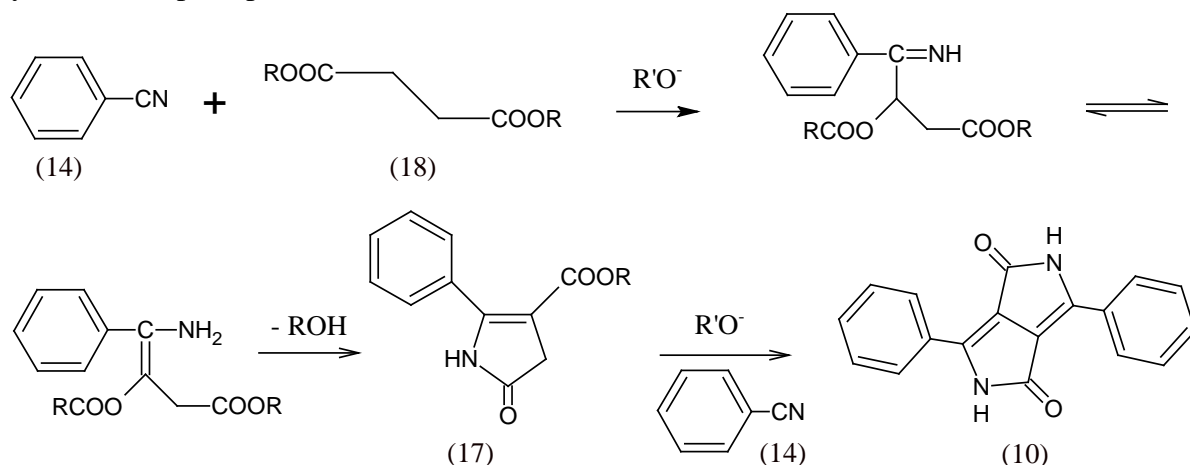


Schéma 3: Syntéza molekuly DPP za použití diesteru jantarové kyseliny (18)

2.3.1.2 Syntéza DPP pomocí diamidu jantarové kyseliny

Dalším úspěšným způsobem, jak připravit molekulu DPP, je za použití diamidu jantarové kyseliny (19) a *N,N*-dimethylbenzamiddiethylacetalu (20) jakožto výchozích látek (Schéma 4). V prvním kroku reakce vzniká intermediát (21), u kterého dochází v přítomnosti tetrahydrofuranu (THF) a terciárního alkoholátu k zacyklení. Výsledkem je vznik molekuly DPP (10) [23].

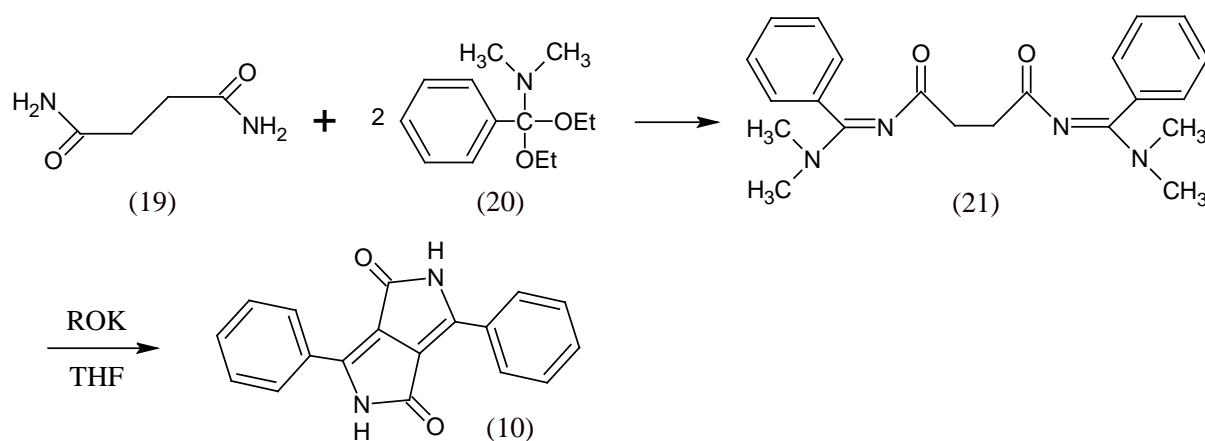
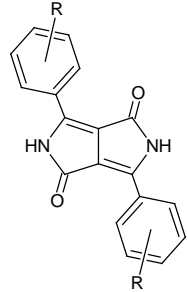


Schéma 4: Syntéza molekuly DPP pomocí diamidu jantarové kyseliny (19)

2.3.2 Vlastnosti a využití DPP

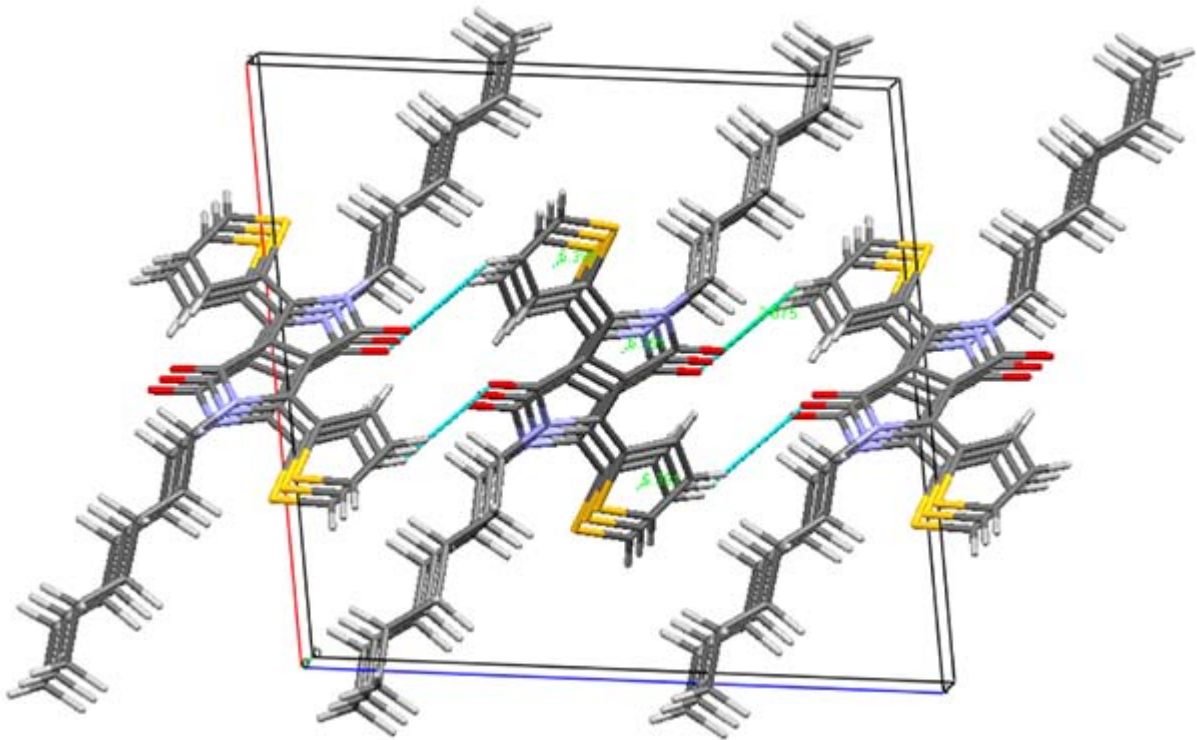
Molekula DPP se brzy po objevení stala významnou v mnoha oblastech průmyslu. Vyniká vysokou fotostabilitou v pevném stavu, odolností vůči vnějším vlivům jako déšť, vítr, mráz apod., dále disponuje fluorescencí s velkým Stokesovým posunem a také hlubokou barevností díky vysoké hodnotě molárního absorpčního koeficientu. Ten vyjadřuje míru chemické látky absorbovat světelné záření o určité vlnové délce a jeho hodnota, stejně jako barevnost látky, se dá velmi snadno ovlivnit začleněním různých substituentů do struktury molekuly [24] (Tabulka 1). Právě díky těmto vlastnostem se molekula DPP zařadila mezi významné organické pigmenty a našla uplatnění ve výrobě inkoustů, povrchových barev a materiálů k barvení vláken či plastů. Velký význam zaznamenala zejména v automobilovém průmyslu, když v osmdesátých letech minulého století firma Ciba-Geigy Ltd. získala patent na výrobu barviva Pigment Red 254, nazývaného jako „Ferrari Red“, které se využívalo na lakování kapot automobilů značek Ferrari, BMW, Alfa Romeo atd. [25]

Tabulka 1: Přehled optických vlastností DPP pigmentů v závislosti na substituentu [26]

| Struktura | R | Odstín | Absorpční maximum v roztoku | Absorpční maximum v pevném stavu | Molární absorpční koeficient ϵ |
|-----------|--|--------------|--|----------------------------------|---|
| | | | λ_{\max} [nm] | λ_{\max} [nm] | [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$] |
| | | |  | <i>m</i> -CF ₃ | Oranžovožlutý |
| | <i>m</i> -Cl | Oranžový | 512 | 528 | 27 000 |
| | H | Červený | 504 | 538 | 33 000 |
| | <i>p</i> -Br | Modročervený | 515 | 555 | 35 000 |
| | <i>p</i> -N(CH ₃) ₂ | Fialovomodrý | 554 | 603 | 81 500 |

Další důležitou vlastností molekuly DPP je efekt laktamových kruhů odebírat ze systému elektrony, což způsobuje vysokou elektronovou afinitu systému. Rentgenovou krystalografií bylo zjištěno, že se díky přítomnosti intermolekulárních vodíkových vazeb jedná o převážně planární molekulu. Např. u základního fenylového derivátu DPP (10) bylo zjištěno vychýlení fenylových kruhů od roviny tvořené heterocyklickým DPP skeletem pouhých 7° [19]. Tyto intermolekulární vodíkové vazby mezi laktamovými jednotkami molekuly DPP jsou zodpovědné také za nerozpustnost látky ve většině známých rozpouštědel. Jednu z výjimek tvoří rozpouštědlo dimethylsulfoxid (DMSO), kde vlivem rozpuštění dochází k zániku vodíkových vazeb a také ke změně absorpčních spekter. Zatímco absorpční maximum molekuly DPP (10) v pevném stavu je 540 nm, kdy látka absorbuje záření v oblasti vlnových délek zeleného světla a jeví se nám jako jasně červená, rozpuštěná v roztoku dosahuje absorpčního maxima přibližně 500 nm a tvoří tak žlutý až světle zelenožlutý transparentní roztok [27].

V celé struktuře molekuly DPP se také vyskytuje konjugovaný systém jednoduchých a dvojných vazeb vedoucí ke vzniku delokalizovaného systému π -elektronů. Vlivem následného vzniku π - π elektronových překryvů (Obrázek 8) je způsobena vysoká termostabilita molekuly DPP dosahující odolnosti až vůči 500 °C [5].

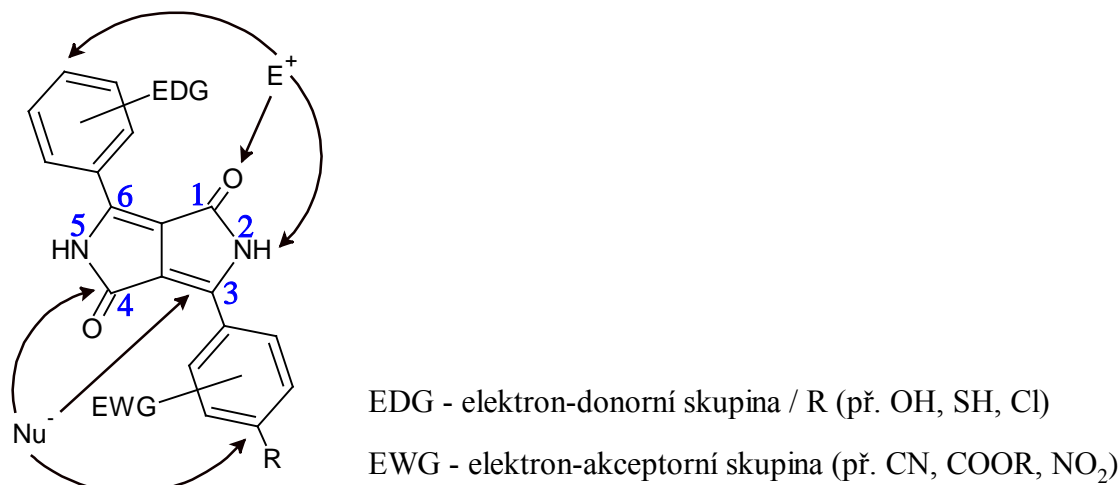


Obrázek 8: Vznik π - π elektronových překryvů u derivátu DPP

Díky těmto později objeveným vlastnostem se molekule DPP otevřely nové oblasti uplatnění v praxi, a to zejména v organické elektronice a fotonice. V současnosti je řazena mezi tzv. „vysoce výkonné pigmenty“ (*High Performance Pigments*) a uplatnění nachází ve výrobě řady optoelektrických materiálů, jako jsou chemosenzory, organické světlo emitující diody (OLED), organické solární články (OSC), organické polem řízené tranzistory (OFET), solární články s objemovým heteropřechodem (BHJ SC) atd. [4]

2.4 Deriváty DPP

Příprava různých derivátů DPP hraje klíčovou roli v následující studii jejich vlastností a možnosti uplatnění v průmyslu. Struktura základní molekuly DPP substituované arylovými kruhy v pozicích 3,6 je přístupná rozmanitým substitučním reakcím, a to jak nukleofilním, tak elektrofilním. Potenciální centra vhodná pro dané substituce jsou znázorněna na obrázku 9 [26].



Obrázek 9: Schematické zobrazení reaktivity základního fenylového derivátu DPP (10)

Charakter substituentu a také pozice jeho navázání mají zásadní vliv na výsledné vlastnosti molekuly. Ovlivňovány jsou nejen hladiny HOMO a LUMO energií, ale také optické vlastnosti látky. Např. začlenění polárních skupin do skeletu v něm může výrazně přerozdělit elektronovou hustotu jak v základním, tak excitovaném stavu, což vede ke změně absorpčních i fluorescenčních vlastností molekuly [29].

Jak již bylo zmíněno dříve, vlastnosti výsledné molekuly ovlivňuje také charakter aromatických sloučenin v pozicích 3,6 (Obrázek 7). Na přípravu těchto derivátů DPP se používají různé aromatické a heteroaromatické sloučeniny obsahující nitrilovou funkční skupinu a jejich syntéza je v dnešní době dobře popsána [5].

2.4.1 Latentní formy DPP

Velkou roli u DPP pigmentů hrají jejich tzv. latentní formy. Jak již bylo uvedeno dříve, molekula DPP je mimořádně nerozpustná ve většině dostupných rozpouštědel, což výrazně komplikuje možnosti jejich využití. Při vývoji derivátů DPP se zohledňovalo hledisko vyšší rozpustnosti a zároveň zachování možnosti zpětné přeměny na původní, nerozpustnou molekulu DPP. Pro tento účel byly vyvinuty přechodné, dobře rozpustné formy DPP nazývané jako latentní [27].

Příklad přípravy latentní formy je uveden na schématu 5, kdy nerozpustná molekula DPP (10) reaguje s molekulou di-*tert*-butyl-karbonátu (22) za vzniku rozpustného *N,N'*-substituovaného DPP (23). Při zpětné přeměně se pak odtrhnou dvě molekuly isobutylenu (24) a oxid uhličitý (25) a vzniká opět původní molekula DPP (10) [27].

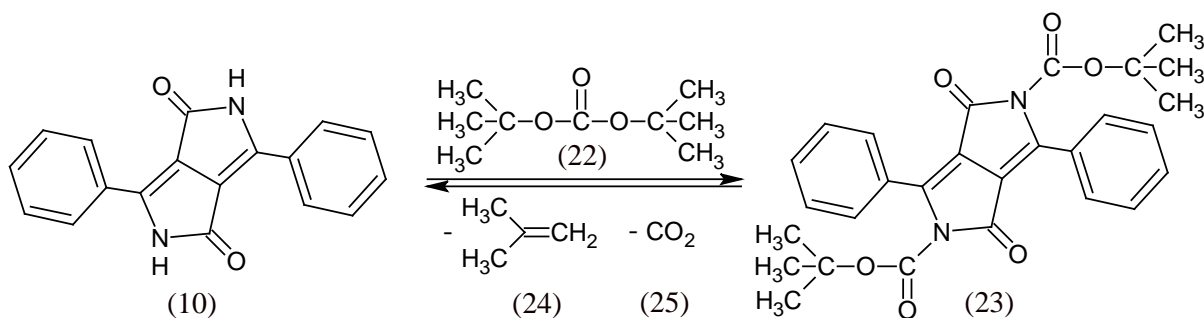


Schéma 5: Příprava latentní formy DPP a její zpětná přeměna

2.4.2 *N,N'*-substituované deriváty DPP

Deriváty DPP se substituenty na atomech dusíku v pozicích 2,5 patří mezi nejvýznamnější, jelikož u nich dochází ke změnám řady důležitých vlastností. Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole, obsazením atomů dusíku substituenty se zamezí vzniku intramolekulárních vodíkových vazeb, což má za následek výrazné zvýšení rozpustnosti molekuly. Dále u *N,N'*-substituovaných derivátů DPP dochází ke změnám uspořádání v pevné fázi, významně jsou ovlivňovány také optické i fyzikální vlastnosti [28].

Všechny tyto vlastnosti jsou závislé na charakteru substituentu inkorporovaného do skeletu molekuly DPP. Kromě dříve zmíněných acylových skupin mohou být na atomy dusíku substituovány jakékoliv alkylové [30] nebo arylové [31] řetězce. Příprava *N,N'*-substituovaných derivátů DPP probíhá mechanismem nukleofilní substituce (Schéma 6), kdy je nejprve připravena působením báze alkalická (nejčastěji draselná, případně sodná) sůl DPP (26), která poté reaguje s alkylačním, resp. arylačním činidlem (RX) za vzniku výsledného derivátu (27) [32].

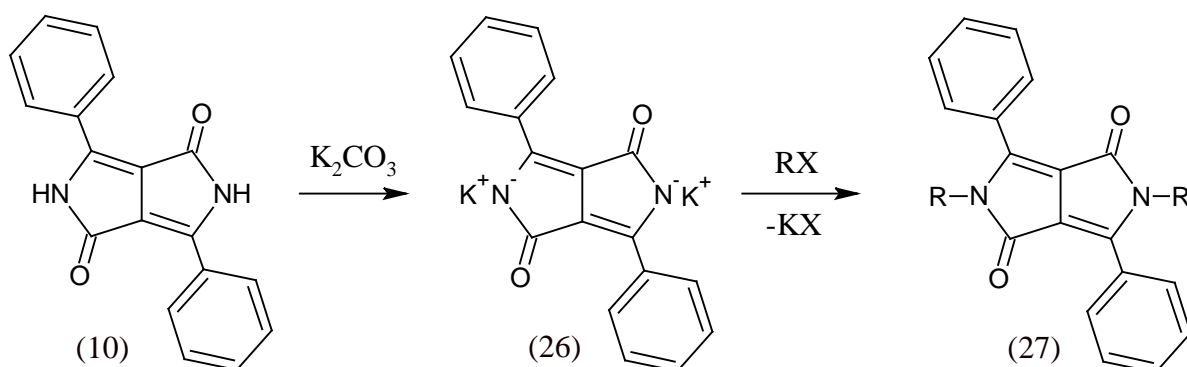


Schéma 6: Nukleofilní substituce do *N,N'*-poloh derivátu DPP

2.4.2.1 *N,N'*-alkylace

Alkylace na atomy dusíku DPP v pozicích 2,5 probíhá výše uvedeným mechanismem nukleofilní substituce (Schéma 6), kdy jako báze bývá používán uhličitán draselný (K_2CO_3), případně hydridy nebo terciární alkoholáty alkalických kovů [33]. Alkylačním činidlem bývá nejčastěji příslušný alkylbromid [30].

Charakter alkylového řetězce má zásadní vliv na vlastnosti výsledného derivátu. Velkou roli hraje, zda-li je řetězec rozvětvený nebo nerozvětvený, jedná-li se pouze o uhlíkatý řetězec nebo jsou přítomny atomy dalších prvků, jestliže jsou substituenty na atomech dusíku derivátu DPP totožné nebo rozdílné atd. Sérii experimentů a následných studií vlastností připravených derivátů provedli Naik a kol. [28]. Výchozí látkou byl základní thiofenový derivát DPP (11), který byl v prostředí *N,N*-dimethylformamidu (DMF) a potaše (K_2CO_3) alkylován různými alkylačními činidly, např. *n*-hexylem (R_1), 2-ethylhexylem (R_2) a 2-oktyldodecylem (R_3) (Schéma 7, Tabulka 2).

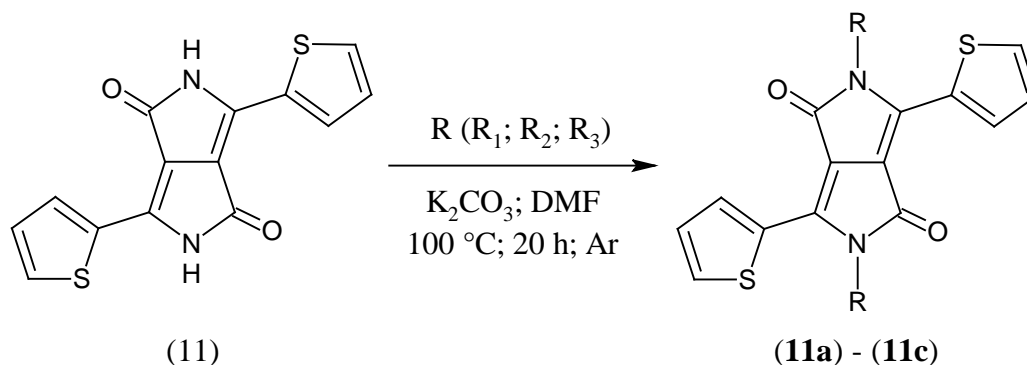


Schéma 7: Příprava *N,N'*-alkylovaného thiofenového derivátu DPP

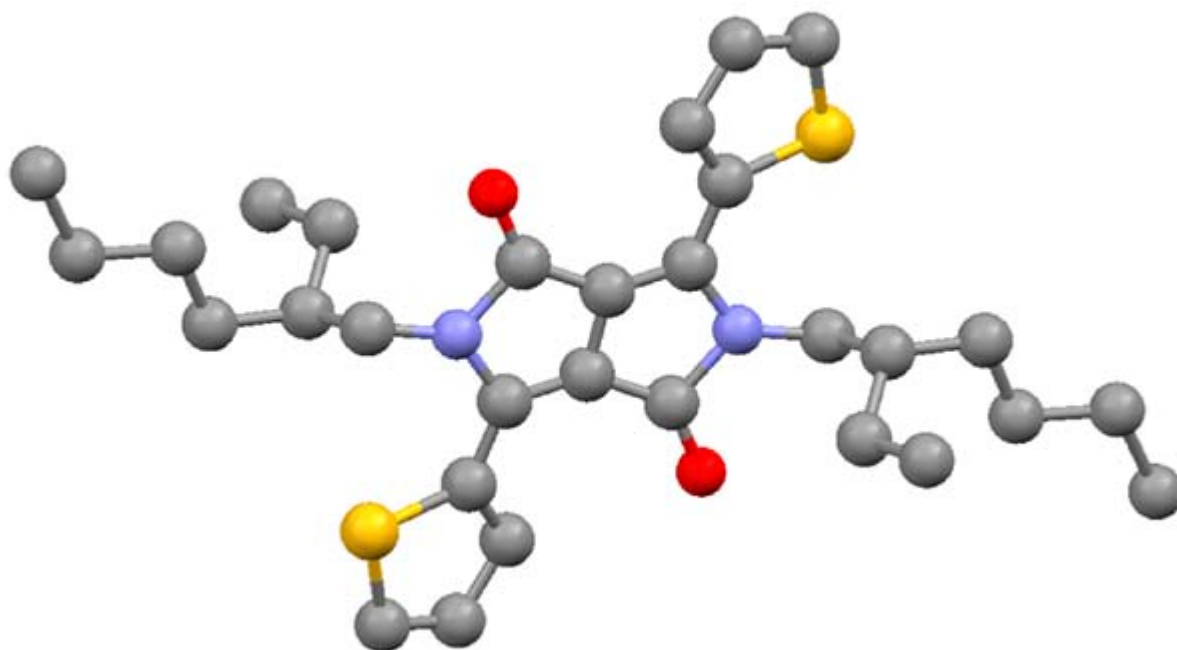
Tabulka 2: Přehled připravených *N,N'*-alkylovaných derivátů DPP **11a-11c**

| <i>N,N'</i> -alkylovaný derivát DPP | | Alkyl R | | |
|-------------------------------------|-----------|---------|-----------------------------|-----------------|
| Sl. | Struktura | R | Struktura | Název |
| 11a | | R_1 | $-CH_2(CH_2)_4CH_3$ | <i>n</i> -hexyl |
| 11b | | R_2 | $-CH_2(CH_2)_3CH_2CH_2CH_3$ | 2-ethylhexyl |
| 11c | | R_3 | $H_2C(CH_2)_8CH_3$ | 2-oktyldodecyl |

Na základě měření absorpce bylo zjištěno, že zatímco v roztoku byla absorpční spektra připravených derivátů DPP (**11a-11c**) prakticky totožná, a tudíž nezávislá na charakteru alkylových řetězců na atomech dusíku, v pevném stavu se již absorpční spektra látek výrazněji lišila. Pro měření byly připraveny tenké vrstvy metodou spin coating z roztoku chloroformu ($CHCl_3$) a u všech derivátů došlo k bathochromnímu posunu (delší vlnové délky) absorpčního maxima oproti spektrům v roztoku. Největší posun byl pozorován u derivátu **11a**, kde dosahoval přibližně 50 nm, zatímco u derivátů **11b** a **11c** se pohyboval okolo 15 nm. Tento poměrně velký rozdíl je způsobem silnými intermolekulárními interakcemi a více planární strukturou derivátu DPP s nerozvětvenými řetězci na pozicích 2,5 (**11a**) způsobující

tvorbu agregátů v pevném stavu, což vede k většímu bathochromnímu posunu. Naopak rozvětvené řetězce u derivátů **11b** a **11c** způsobují výrazné snížení interakcí mezi molekulami mající za následek menší bathochromní posun [28].

Jak vyplynulo z předchozího odstavce, charakter alkylového řetězce zásadně ovlivňuje planaritu molekuly. Lineární řetězce mají minimální vliv na torzní úhel mezi thiofenovým jádrem a pyrrolovým skeletem DPP, a tak u derivátu **11a** byl rentgenovou krystalografií (XRD) naměřen tento úhel pouze 1,914°. Zato u derivátů **11b** (Obrázek 10) a **11c** s rozvětvenými alkylovými řetězci se torzní úhel pohyboval okolo 20° a výrazně tak byla porušena planarita molekuly [28]. Objemné alkylové řetězce indukují otáčení aromatických jednotek v pozicích 3,6 vedoucí ke snížení přenosu náboje mezi těmito jednotkami a základním skeletem DPP [28][34][35].



Obrázek 10: Monokrystalová rentgenová krystalografie molekuly **11b** [28]

Porušení planarity molekuly také ovlivňuje vznik π - π elektronových překryvů (Obrázek 8) a konjugaci v celém skeletu derivátu DPP. To vede ke změně dalších vlastností molekuly, mezi které patří např. termostabilita. Metodou diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) byly proměřeny teploty tání připravených derivátů (Tabulka 3) a porovnány.

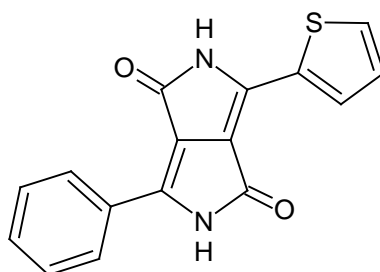
Tabulka 3: Naměřené teploty tání derivátů **11a-11c** [28]

| Sloučenina | Molekulová hmotnost [g/mol] | Teplota tání [°C] |
|------------|-----------------------------|-------------------|
| 11a | 468,67 | 174 |
| 11b | 524,78 | 127 |
| 11c | 861,41 | 77-78 |

Z naměřených dat je patrné, že v případě derivátu **11a**, kde jsou na atomy dusíku navázány lineární řetězce *n*-hexylu, které způsobují minimální narušení planarity molekuly a tím také usnadňují tvorbu mezimolekulárních π - π elektronových překryvů, vedou k výrazně vyšší

stabilitě molekuly vůči teplu, kdy byla teplota tání molekuly naměřena až při 174 °C. Zato nejobemnější substituent u derivátu **11c** vede k nejmenší stabilitě molekuly s teplotou tání již při 77 °C [28].

Frebort a kol. ve své práci z roku 2011 [30] popisují vznik nejen N,N' -substituovaných derivátů DPP, ale celou sérii dalších izomerů, jako N,O' -alkylované, O,O' -alkylované, a také mono- N - i mono- O -alkylované deriváty DPP. Jako výchozí látku použili asymetrický derivát DPP ((28), Obrázek 11). Dle jejich předpokladů tedy mohla vznikat série 8 produktů, z nichž se jim však podařilo izolovat pouze 4, jejichž struktury byly následně potvrzeny ^1H a ^{13}C NMR spektroskopií. Konkrétně se jednalo o mono- N -, N,N' -, N,O' - a O,N' -alkylované deriváty DPP, přičemž substituovaným alkylovým řetězcem byl 2-ethylhexyl. Jednotlivé frakce byly od sebe odděleny a izolovány pomocí kolonové chromatografie (CC) a všechny jevily vysokou hodnotu fluorescence [30].



(28)

Obrázek 11: Asymetrický derivát DPP

Obdobnou problematikou se zabývají Zhao a kol. ve své práci z roku 2012 [32], kde jako výchozí látku použili základní thiofenový derivát DPP (11). Připravili dvě série látek, kdy v prvním případě byl alkylačním činidlem zvolen 2-ethylhexylbromid (R_1), v případě druhém oktylbromid (R_2) (Schéma 8).

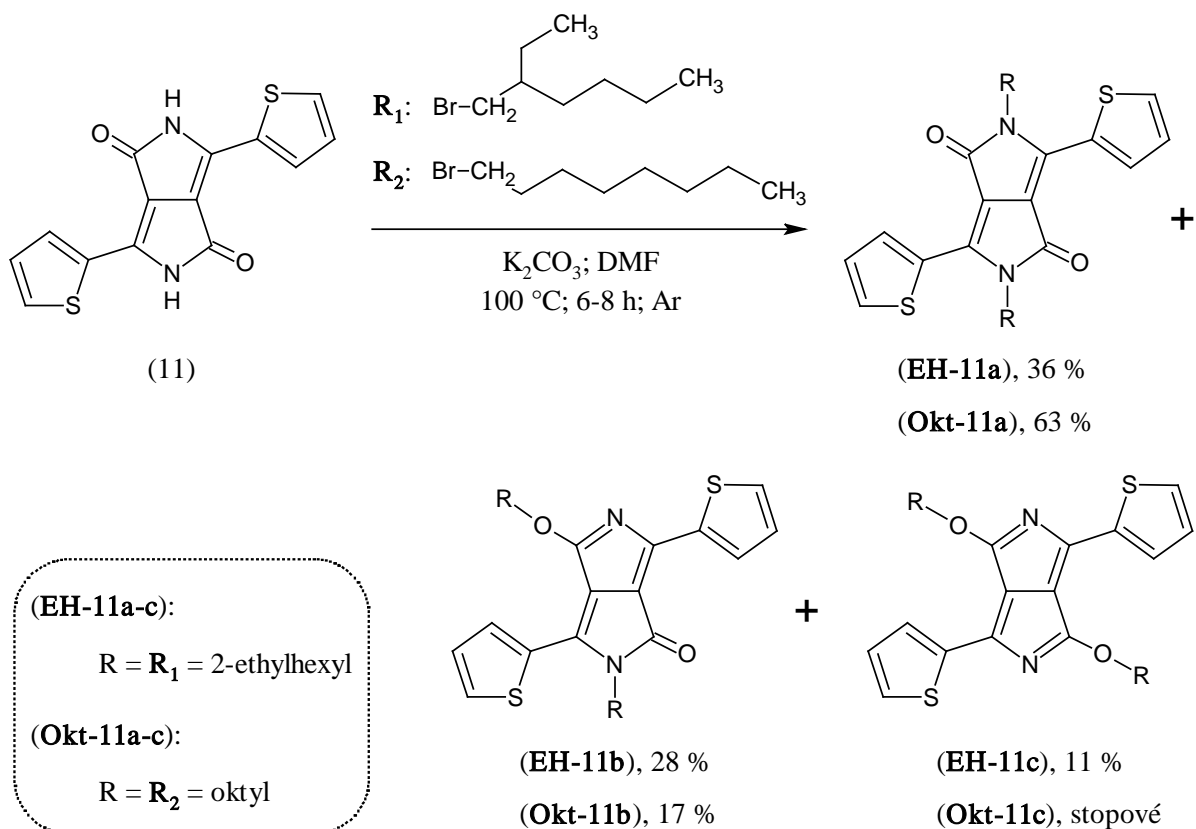


Schéma 8: Příprava série dialkylovaných izomerů thiofenového derivátu DPP

Izolovány a následně charakterizovány pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie byly tři výše uvedené produkty z obou sérií experimentů. Na základě vznikajících produktů byl odvozen mechanismus reakce (Schéma 9), kdy po deprotonaci atomu dusíku působením báze a následném vzniku parciálně záporného náboje na atomu dusíku (29) dochází k přeměně v rezonanční strukturu s parciálním záporným nábojem na atomu kyslíku (30). Mechanismem nukleofilní substituce (Schéma 6) pak dochází k alkylosti jak na atomech dusíku, tak kyslíku a výsledkem reakce je tedy vznik série popsanych produktů [32].

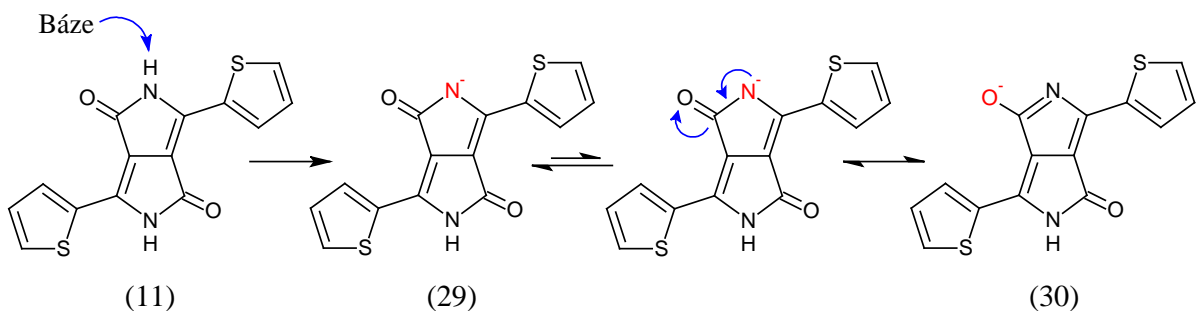


Schéma 9: Mechanismus vzniku *N*- a *O*-alkylovaných derivátů DPP

Zásadní vliv na vznik jednotlivých izomerů mají podmínky, za kterých reakce probíhá. Jedná se především o teplotu a reakční dobu. Zatímco alkylace s 2-ethylhexylbromidem probíhala při 100 °C po dobu 6-8 hodin a výtěžky byly 36 % *N,N'*-alkylovaného (EH-11a), 28 % *N,O'*-alkylovaného (EH-11b) a 11 % *O,O'*-alkylovaného (EH-11c), Schéma 8), při

změně reakčních podmínek na 140 °C po dobu 16 hodin se stal dominantním *N,N'*-alkylovaný derivát (**EH-11a**) s výtěžkem 30 % [32].

Ještě větší vliv na selektivitu reakce má charakter alkylového řetězce. Při použití oktylbromidu místo 2-ethylhexylbromidu se enormně zvýšil výtěžek *N,N'*-alkylovaného derivátu (**Okt-11a**) z 36 % na 63 %, zato *O,O'*-alkylovaného (**Okt-11c**) vzniklo jen stopové množství. Hlavní příčina je v objemnosti alkylového řetězce, kdy rozvětvený řetězec 2-ethylhexylu je mnohem objemnější než lineární řetězec oktylu. Jelikož jsou sterické zábrany k alkylaci na atomech kyslíku nižší než na atomech dusíku, v případě objemnějšího 2-ethylhexylového řetězce probíhá alkylace na atomy kyslíku podstatně více než u lineárního oktylového řetězce [32].

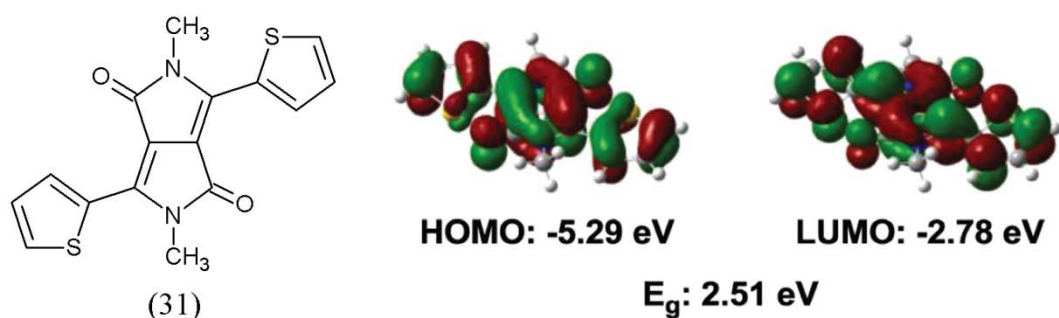
Na selektivitu *N,N'*-alkylace může mít vliv také typ použité báze, a to zejména z hlediska objemnosti přítomného kationtu [33]. V nejčastěji používané potaši je poměrně velký draselný kation (poloměr 138 pm), podobné je to v případě sodného kationtu (102 pm). K lepší selektivě reakce na atomy dusíku by tedy mohlo vést nahrazení bázemi s menšími kationty, jako jsou hořečnatý (72 pm) nebo lithný (76 pm) [36]. Příkladem takové báze může být *terc*-butoxid hořečnatý [33]. Vliv faktoru báze na průběh *N,N'*-alkylace derivátů DPP však ještě není blíže prostudován.

Připravené *N,N'*-, *N,O'* a *O,O'*-alkylované izomery DPP se lišily jak v optických vlastnostech, tak v hodnotách energií HOMO a LUMO hladin. Zatímco energie HOMO hladin jsou pro všechny tři izomery velmi podobné, energie hladin LUMO od **EH-11a** po **EH-11c** klesají [32], což má za následek snižování také energie E_{GAP} , vyjadřující schopnost excitace molekuly (viz 2.2.1 Molekuly s úzkým zakázaným pásem). Naměřené vlastnosti připravených izomerů shrnuje tabulka 4.

Tabulka 4: Souhrn vlastností připravených izomerů **EH-11a-c** [32]

| Molekula | ϵ_{max} [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] | E_{HOMO} [eV] | E_{LUMO} [eV] | E_{GAP} [eV] |
|---------------|--|------------------------|------------------------|-----------------------|
| EH-11a | 78 890 | -5,29 | -3,23 | 2,06 |
| EH-11b | 81 035 | -5,28 | -3,42 | 1,86 |
| EH-11c | 113 225 | -5,26 | -3,57 | 1,69 |

Pro porovnání základní thiofenový derivát DPP *N,N'*-alkylovaný methyly (31) má energii HOMO hladiny -5,29 eV, hladiny LUMO -2,78 eV [37]. Energie E_{GAP} je pak tedy 2,51 eV, výrazně vyšší než u derivátu **EH-11a**. Zásadní vliv na velikost zakázaného pásu má tedy nejen pozice navázání alkylového řetězce, ale také jeho charakter. Rozložení energií hladin HOMO a LUMO pro molekulu (31) je uveden na obrázku 12.



Obrázek 12: Rozložení energií HOMO a LUMO hladin v molekule (31)

2.4.2.2 *N,N'*-arylace

První *N,N'*-arylovaný derivát DPP popsali Langhals a kol. v roce 1996 [38], kdy byl připraven reakcí furo[3,4-*c*]furanu s anilinem. V roce 2000 publikovali Langer a kol. [39] metodu přípravy izomerního *N,N'*-diarylpyrrolo[3,2-*b*]pyrrolu z ethylesteru kyseliny aryloctové (32) za použití bis-*N*-arylimidoyl chloridu (33) jako elektrofilu. Při reakci vznikají bis-iminy (34a) a bis-enaminy (34b), které jsou následně zacykleny do podoby výsledného *N,N'*-diarylovaného pyrrolo[3,2-*b*]pyrrolu ((35), Schéma 10). Tímto typem reakce mohou být za použití nesymetrických bis-imidoyl chloridů připraveny také nesymetrické *N,N'*-arylované deriváty a obdobná syntetická cesta může být použita rovněž na přípravu derivátů DPP [40].

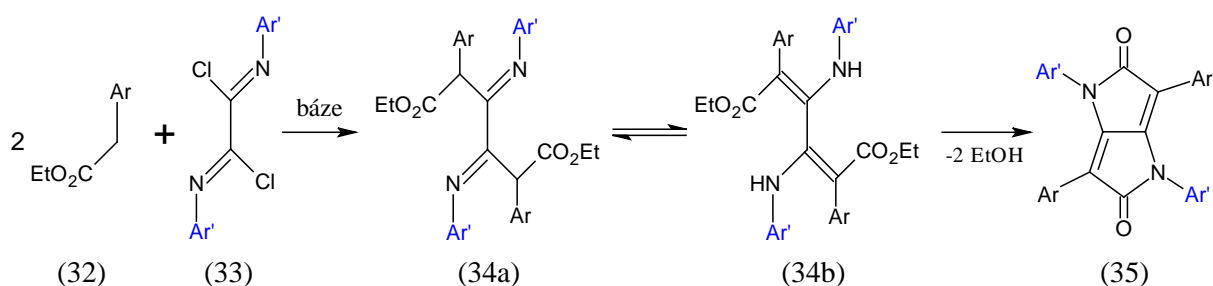
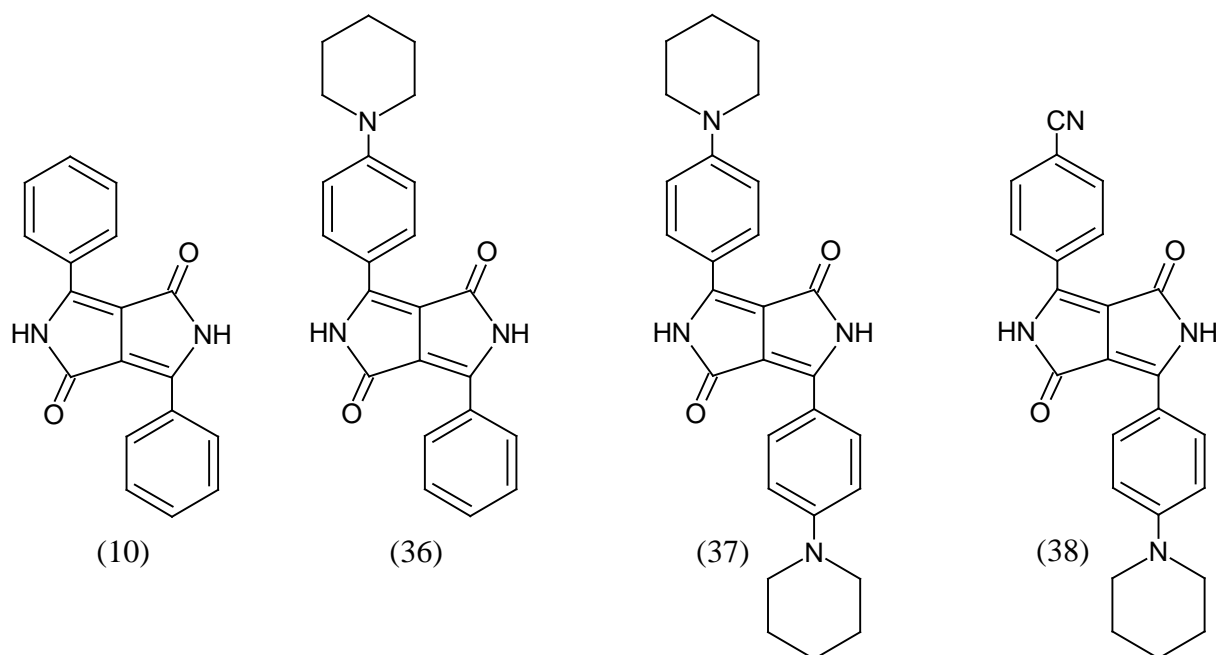


Schéma 10: Příprava izomeru DPP (35) za použití bis-*N*-arylimidoyl chloridu (33)

Riggs a kol. v roce 2005 [31] publikovali metodu přípravy *N,N'*-arylovaných derivátů DPP nukleofilní aromatickou substitucí, obdobným mechanismem, jako probíhá *N,N'*-alkylace (Schéma 6). Aby reakce úspěšně proběhla, je nutné použít silně elektron-deficientní arylační činidlo, jako je 1-fluoro-2,4-dinitrobenzen [31]. V prostředí DMF a potaše probíhala *N,N'*-arylace základního fenylového derivátu DPP (10) již za laboratorní teploty. Reakce ovšem vyžaduje překvapivě dlouhou reakční dobu čítající obvykle několik dní, a to bez možnosti urychlit ji zvýšením teploty, jelikož pak dochází k nevratnému rozkladu. Výsledkem úspěšné reakce je vznik derivátu *N,N'*-bis-(2,4-dinitrofenyl)-DPP ve vysokém výtěžku, dosahujícím až 86 % [31].

Stejným mechanismem nukleofilní aromatické substituce připravili sérii *N,N'*-arylovaných derivátů DPP Vala, Krajčovič a kol. v roce 2014 [16]. Jako výchozí látky byly zvoleny

4 deriváty DPP, uvedené na obrázku 13, které byly navrženy tak, aby obsahovaly jak elektron-donorní (36, 37), tak elektron-akceptorní fragmenty a jejich alternace (38).



Obrázek 13: Deriváty DPP použité jako výchozí látky pro N,N' -arylace

U všech čtyřech derivátů byl na počátku problém s extrémně nízkou rozpustností, která přetrvávala i po několika dnech od nasazení reakce. Jako báze byla použita potaš (K_2CO_3) a reakce probíhala v prostředí DMF. Arylačním činidlem byl opět 1-fluoro-2,4-dinitrobenzen (39), průběh reakce je uveden na schématu 11.

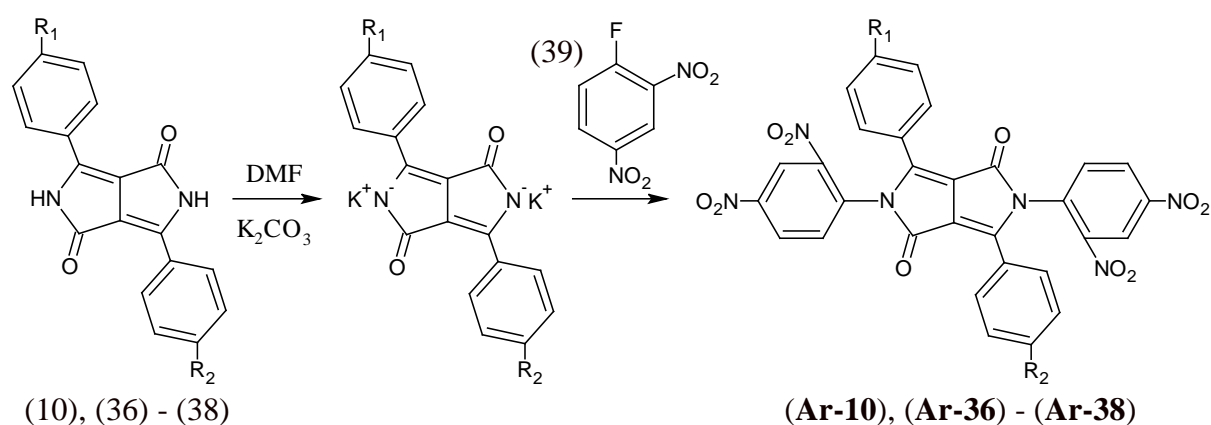
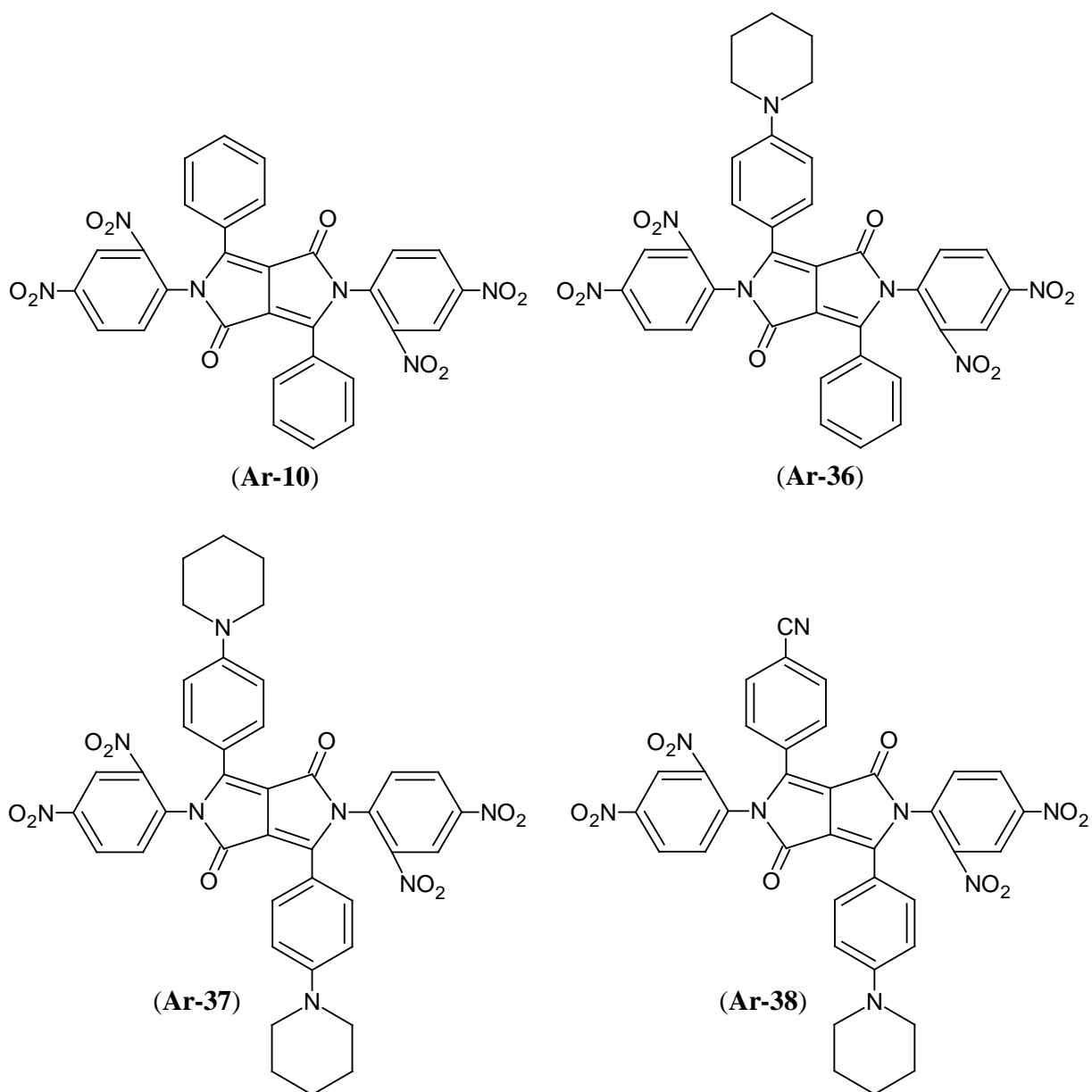


Schéma 11: Mechanismus N,N' -arylace derivátů DPP

Izolovány byly pouze N,N' -arylované produkty, a to s poměrně dobrými výtěžky a dostatečnou čistotou, což bylo potvrzeno prostřednictvím 1H NMR spektroskopie a také vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií (HRMS) [16]. Struktury připravených derivátů jsou uvedeny na obrázku 14.



Obrázek 14: Deriváty DPP získané N,N' -arylací výchozích pigmentů

Deriváty (10) a (37) jsou symetrické molekuly a mají tedy nulový dipólový moment. Zato deriváty (36) a (38) jsou nesymetrické a jejich celkový dipólový moment má nenulovou hodnotu, a to zejména u derivátu (38), který je řazen mezi typické příklady push-pull systémů [29]. Hlavním cílem N,N' -arylací těchto derivátů bylo optimalizovat energie jejich HOMO a LUMO hladin pro využití ve fotonice a studovat jejich změny v závislosti na substituentech v *para*-polohách fenylových kruhů v pozicích 3,6 molekuly DPP [16].

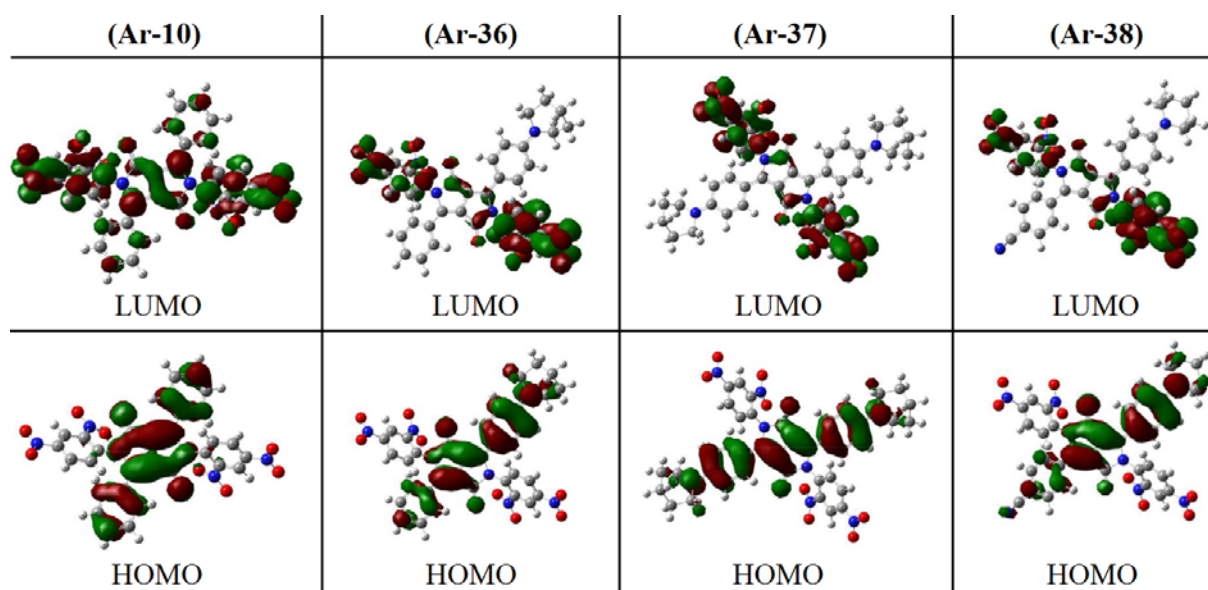
Na základě DFT měření (*Density functional theory*) bylo zjištěno, že zatímco energie HOMO hladin jsou značně závislé na povaze těchto substituentů, energie hladin LUMO jsou ovlivňovány minimálně. Důvodem je fakt, že nejvýše obsazený molekulový orbital je delokalizován po celém konjugovaném systému molekuly DPP, zato energie LUMO hladin je lokalizována výhradně na 2,4-dinitrofenylových kruzích. Hodnota energie LUMO je tedy

zcela odlišná od výchozích derivátů DPP, které tyto aromatické kruhy nemají, ale zároveň je nezávislá na substituentech v *para*-polohách 3,6-fenylových kruhů [16]. Důsledkem toho jsou přibližně stejné hodnoty LUMO energií pro všechny 4 připravené deriváty DPP (Tabulka 5).

Tabulka 5: Přehled naměřených energií HOMO a LUMO hladin připravených derivátů [16]

| Molekula | Vlastnosti | E_{HOMO} [eV] | E_{LUMO} [eV] | E_{GAP} [eV] |
|--------------|---------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| Ar-10 | Oranžová pevná látka | -5,900 | -3,670 | 2,230 |
| Ar-36 | Tmavě fialová pevná látka | -5,290 | -3,650 | 1,640 |
| Ar-37 | Tmavě fialová pevná látka | -5,029 | -3,660 | 1,369 |
| Ar-38 | Tmavě fialová pevná látka | -5,340 | -3,690 | 1,650 |

Hodnoty energií LUMO hladin přibližně -3,7 eV jsou považovány za optimální pro elektron-donorní materiály ve spojení s elektron-akceptorními deriváty fullerenu (PCBM) v oblasti organických solárních článků s objemovým heteropřechodem (BHJ SC), jelikož LUMO energie derivátu PCBM činí -4,3 eV [41]. Rozvržení energií HOMO a LUMO hladin je znázorněno na obrázku 15.



Obrázek 15: Rozvržení energií HOMO a LUMO hladin v připravených derivátech DPP [16]

2.4.3 Další deriváty DPP připravené substitučními reakcemi

Z hlediska substitučních reakcí existuje dále celá řada možností v přípravě derivátů DPP. Příkladem elektrofilní substituce je sulfonace molekuly DPP, kdy působením oxidu sírového v kyselině sírové dochází k navázání sulfoskupin do *para*-poloh fenylových kruhů (40). Reakční schéma je zobrazeno na schématu 12 [42].

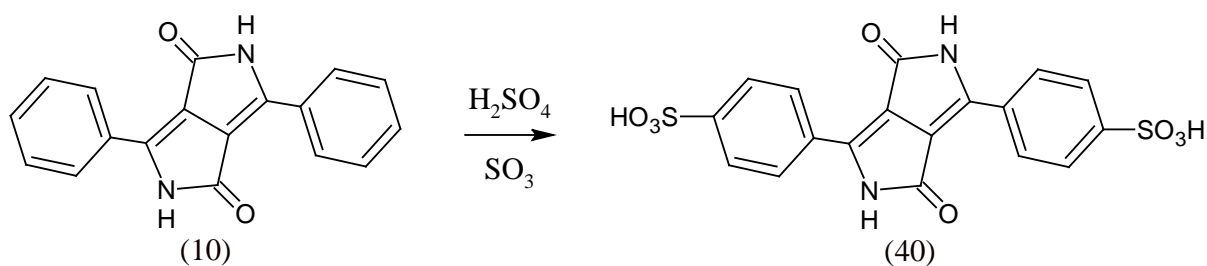
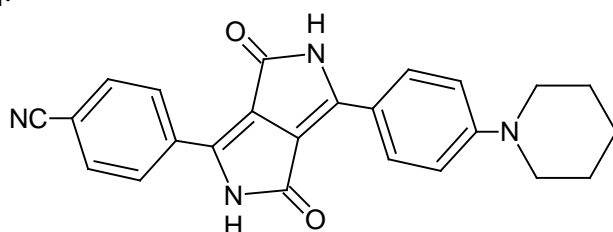


Schéma 12: Sulfonace molekuly DPP

Naopak příkladem nukleofilní substituce je nahrazení atomů kyslíku na heterocyklickém skeletu atomy jiných prvků, např. atomy síry působením dimeru sulfidu fosforečného [43].

Z hlediska praktického využití jsou velmi užitečnými tzv. push-pull systémy. Označují se tak molekuly, kdy na jednom jejím konci je silná elektron-akceptorní skupina a na druhém konci silná elektron-donorní skupina. Právě toto rozložení v molekule vyvolává silný dipólový moment, čímž roste polarita molekuly a mění se její vlastnosti, jako např. produkce silného nelineárního optického jevu. Základní molekula pigmentu DPP je symetrická, tudíž celkový dipólový moment vykazuje nulovou hodnotu. Příklad push-pull systému je zobrazen na obrázku 16, kde elektron-akceptorní je kyanoskupina zatímco elektron-donorní je heterocyklický piperidin [29].



Obrázek 16: Příklad push-pull systému derivátu DPP

Jednou z nejvíce využívaných reakcí na arylových skupinách v pozicích 3,6 molekuly DPP je elektrofilní bromace, využívající elektronově bohatý charakter aromatických kruhů. Při bromaci základního fenylového derivátu DPP (10) je brom substituován do *para*-pozic fenylových kruhů, u thiofenového (11) a furanového (12) do alfa-pozic heterocyklů. V případě chlorace však ke vzniku takových derivátů nedochází a chlor je substituován na dvojně vazby heterocyklického skeletu DPP. Tento jev je způsoben pravděpodobně skutečností, že brom je v porovnání s chlorem lépe odstupující skupinou a polarizovatelnost vazby uhlík-brom je větší než uhlík-chlor [21]. Význam bromace molekuly DPP spočívá zejména v možnosti tento derivát zapojit do procesu polymerizace a připravit tak polymery, případně kopolymery, obsahující ve své struktuře jednotky derivátu DPP [5].

2.4.3.1 Polymery a kopolymery derivátů DPP

Polymerní látky derivátů DPP ve své struktuře obsahují několik stále se opakujících monomerních jednotek určitého derivátu DPP. V případě kopolymery se jedná o makromolekulární látku tvořenou nejméně dvěma různými monomerními jednotkami, z nichž alespoň jedna je tvořena derivátem DPP. Tyto vysoce molekulární látky jsou

připravovány především z důvodu snazší aplikace jako povrchové funkční vrstvy díky výrazně lepší rozpustnosti v roztocích v porovnání s monomerními jednotkami, jak již bylo uvedeno dříve. Odlišné jsou také optické vlastnosti jako absorpce nebo fluorescence [5].

Pro přípravu makromolekulárních látek derivátů DPP jsou používány palladiem katalyzované polykondenzační reakce nazývané kaplinky. První polymer založený na derivátu DPP popsali Yu a kol. v roce 1993 [44] a byl připraven reakcí zvanou Stilleho kaplink (Schéma 13) pomocí organocínatých sloučenin.

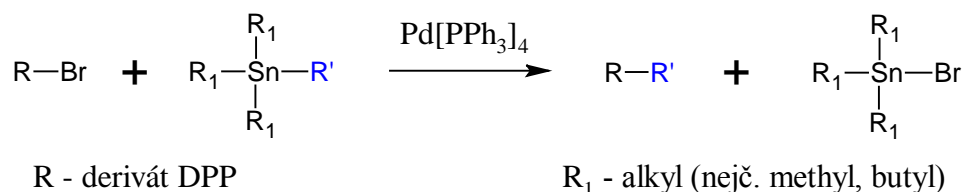
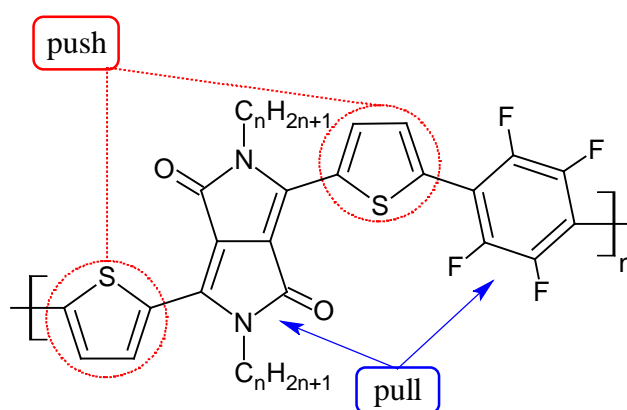


Schéma 13: Stilleho kaplink

V roce 2000 Tieke a Beyerlein [45] připravili jako první pomocí palladiem katalyzovaného Suzukiho kaplinku sérii konjugovaných DPP polymerů i kopolymerů. U Suzukiho kaplinku se na rozdíl od Stilleho využívá místo toxických organocínatých sloučenin bezpečnějších derivátů boronových kyselin [5].

Velkou roli u makromolekulárních derivátů DPP hrají také dříve zmíněné push-pull systémy, které se dají připravit vhodnými substitucemi a následnou polymerací je push-pull systém zajištěn v celé struktuře molekuly. Příkladem takového systému je sloučenina na obrázku 17, kde skelet DPP a tetrafluorobenzen mají funkci akceptorů (*pull*) jakožto elektron-deficientní systémy, zatímco aromatické thiofenové kruhy jsou elektronově bohaté a slouží tak jako donory (*push*). Díky push-pull efektu a systému konjugovaných vazeb má tato molekula dobré vlastnosti pro přenos náboje a je tak využitelná v oblasti fotoniky [46].



Obrázek 17: Push-pull systém polymerního derivátu DPP

2.5 Separální a analytické metody v organické syntéze

Separální a analytické metody tvoří velmi důležitou část v oblasti organické syntézy, bez níž by se nedalo efektivně docílit požadovaných výsledků. Separální metody umožňují jak sledování progresu reakcí, tak purifikaci požadovaných produktů. Pro tyto účely se nejčastěji využívá chromatografických metod, mezi které patří zejména chromatografie na tenké vrstvě (TLC) a kolonová chromatografie (CC) [14].

Posledním krokem je analýza připravených sloučenin na základě zjištění struktury molekuly. Pro tento typ analýzy je nejčastěji využíváno spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR) [47][48].

2.5.1 Chromatografické metody

Jedná se o separální metody využívající k dělení složek směsi jejich interakcí se dvěma fyzikálně odlišnými fázemi. Jedna fáze, nazývaná stacionární, je nepohyblivá, zatímco druhá, tzv. mobilní, je pohyblivá. Na základě různých fyzikálně-chemických interakcí mezi složkami směsi s oběma fázemi i vzájemně mezi fázemi dochází k dělení jednotlivých složek směsi mezi tyto fáze. Samotná chromatografická separace je založena na kombinaci těchto interakcí (adsorpce, srážení, chemisorpce, síťový efekt atd.) za přispění intermolekulárních sil, kterými mohou být dipól-dipól, ion-dipól, elektrostatické, hydrofobní či hydrofilní síly apod. [14]

Chromatografické metody se dělí podle různých parametrů na několik typů. Podle použité mobilní fáze se dělí na kapalinovou (LC) a plynovou chromatografii (GC). Podle převažujícího mechanismu interakcí se dělí na adsorpční, rozdělovací, iontově výměnnou, gelovou permeační chromatografii atd. [14] V organické syntéze jsou nejčastěji využívány následující typy chromatografických metod.

2.5.1.1 Tenkovrstvá chromatografie

U tenkovrstvé chromatografie (TLC) převládají adsorpční interakce mezi povrchem pevné fáze uspořádané v tenké vrstvě a jednotlivými složkami ve směsi látek. Jako mobilní fáze je použita směs organických rozpouštědel o vhodné zvolené polaritě, která unáší dělené látky ze vzorku. Ty se na základě interakcí se stacionární fází na její tenké vrstvě vzájemně dělí. Chromatogram je vyvíjen v uzavřené komoře, která je nasycena parami rozpouštědla. Nejčastěji je používána vzestupná varianta, kdy je chromatogram vyvíjen ve svislé poloze, a to v jedno- směrném nebo ve dvousměrném provedení. Důvodem je zejména větší rozlišovací schopnost díky spolupůsobení zemské gravitace [14].

U tenkovrstvé chromatografie se stacionární fáze volí na základě charakteru separovaných látek. Nejčastěji se používá vrstva oxidu hlinitého (alumina), pórovité formy oxidu křemičitého (silikagel), polyamidu, celulózy nebo křemelinu o vhodné zrnitosti, která je s pomocí pojiva (nejčastěji škrob) nanášena na tenkou hliníkovou fólii nebo skleněnou destičku a po vysušení se stává sorpční materiál aktivním. Směs rozpouštědel pro mobilní fázi se volí nejčastěji zkoušením od nejméně polárních k polárnějším, opět v závislosti na charakteru separované látky. Charakteristickou veličinou pro kvalitativní vyhodnocení chromatogramu na tenké vrstvě je tzv. retenční faktor R_F , který vyjadřuje míru pohyblivosti analytu ve zvolené chromatografické soustavě. Hodnota retenčního faktoru je dána číslem v intervalu od

nuly do jedné vyjadřujícím poměr vzdálenosti skvrny příslušného analytu od místa nanesení (*a*) a vzdálenosti čela rozpouštědla od stejného bodu (*b*) [14].

$$R_F = \frac{a}{b}$$

Rovnice 1: Výpočet retenčního faktoru R_F

Díky své rychlosti a poměrně dobré rozlišovací schopnosti se chromatografie na tenké vrstvě v organické syntéze používá velmi často na monitorování reakčního průběhu a také pro volbu složení mobilní fáze pro purifikaci reakční směsi pomocí kolonové chromatografie.

2.5.1.2 Kolonová chromatografie

Kolonová chromatografie (CC) je separační metoda založená na podobném principu, jako dříve zmíněná tenkovrstvá chromatografie. Opět zde převládají adsorpční interakce mezi stacionární fází a složkami separované látky [14]. V organické syntéze se nejčastěji tato metoda využívá na purifikaci reakčních směsí. Stacionární fází je adsorbent v podobě většinou práškového silikagelu o velikosti částic 35-75 μm . Mobilní fází tvoří směs rozpouštědel o vhodné zvolené polaritě dle výsledků analýz TLC. Během vyvíjení dochází převážně adsorpčním mechanismem k dělení látek na stacionární fází a vytékající mobilní fáze obsahující postupně všechny složky směsi jsou sbírány do jednotlivých frakcí a tím jsou od sebe odděleny.

2.5.2 Spektroskopie nukleární magnetické rezonance

Nukleární magnetická rezonance (NMR) je analytická metoda sloužící ke kvalitativnímu i kvantitativnímu stanovení analyzovaných látek. V organické syntéze je to jedna z nejčastěji využívaných metod pro finální stanovení struktur připravených molekul.

Principem je měření odezvy atomových jader s nenulovým magnetickým momentem umístěných ve velmi silném magnetickém poli a jejich interakcí s vysokofrekvenčním elektromagnetickým vlněním. Detekována je absorpce tzv. radiofrekvenčního záření (RFR), které je schopné absorbovat pouze jádro atomu prvku s nenulovým spinovým kvantovým číslem. Mezi tyto atomy patří např. ^1H nebo ^{13}C . Magnetický moment jádra vzniká v důsledku rotace jádra a náboje jádra, přičemž různá jádra mají různý magnetický moment. Vložením vnějšího magnetického pole dojde k narušení degenerovaných energetických hladin a v systému se ustanoví nová rovnováha energetických stavů [47][48].

Výstupem analýzy je pak NMR spektrum, které je pro danou molekulu specifické. Různé funkční skupiny mají specifický signál, který se mění přítomností odlišných substituentů v jejich blízkosti, na základě čehož nám NMR spektrum umožňuje stanovit přesnou strukturu analyzované molekuly. Výhodou této metody je její vysoká citlivost, zatímco nevýhodou jsou velké pořizovací i provozní náklady.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část se zabývá přípravou základního thiofenového derivátu DPP (B/3002), který byl následně využit k modifikaci, kdy byly do jeho skeletu na heteroatomy dusíku začleněny alkylové řetězce. Stejný typ modifikace byl proveden také u komerčně získaného základního fenylového derivátu DPP (D/1002) pro porovnání nejen reakčního průběhu *N,N'*-alkylace, ale také pro srovnání vlastností připravených produktů.

Druhým typem modifikace derivátu DPP (D/1002) byla jeho *N,N'*-arylace, kdy byly na heteroatomy dusíku navázány aromatické molekuly 2,4-dinitrofenylu a byla připravena molekula D/1007. Totožná reakce byla popsána v teoretické části (viz 2.4.2.2 *N,N'*-arylace), kde je připravená molekula označena jako **Ar-10** a její vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 5.

3.1 Chemikálie

Sigma-Aldrich: 1-bromdodekan, 1-fluor-2,4-dinitrobenzen, diethyl-butandioát, *N*-methylpyrrolidon, Silikagel 60 (220-440 mesh), síran sodný, sodík, *tert*-amylalkohol, thiofen-2-karbonitril

Penta: aceton, dichlormethan, chloroform, isopropanol, methanol, toluen, uhličitan draselný

Riedel de Haen: chlorid železitý

Lach-Ner: kyselina octová

Fluka: *N,N*-dimethylformamid (99,9 %)

TCI Europe: 3,6-difenyl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

3.2 Seznam použitých přístrojů a analytických technik

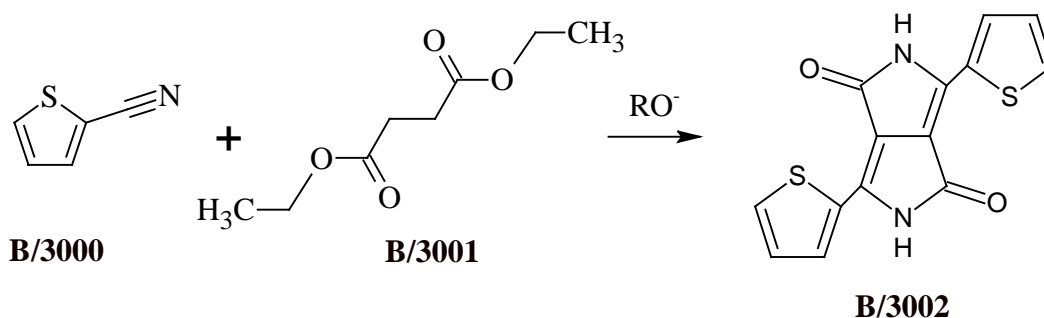
TLC - Destičky Supelco, detektor UV lampa 254 nm.

Kolonová chromatografie - Silikagel 60 (220-440 mesh).

NMR - Bruker Shield 300 MHz, chemický posun je uváděn v ppm, vztahující se na signál Me₄Si 0,00 ppm.

Body tání jednotlivých látek byly měřeny na nekalibrovaném Koflerově bloku.

3.3 Příprava derivátu DPP B/3002



Do suché trojhrdlé baňky bylo nalito 150 ml *tert*-amylalkoholu (TAMa), ve kterých bylo následně rozpuštěno 2,4 g (0,104 mol) sodíku v přítomnosti katalytického množství chloridu železitého a pod inertní atmosférou argonu. Reakční směs byla za stálého míchání ohřívána na 96 °C. Po 1 hodině bylo přidáno 10 g B/3000 (0,092 mol). Po 145 minutách bylo rozpuštěno 9,26 g B/3001 (0,053 mol) v 50 ml *tert*-amylalkoholu a toto množství bylo následně v průběhu 5 hodin přidáváno do reakční směsi zahřáté na 101 °C. Poté byla směs 12 hodin míchána při 95 °C v prostředí inertní argonové atmosféry.

Následně byla reakční směs ochlazena na 40 °C a v průběhu 10 minut pomalu vlívána do 120 ml vody obsahující 8 ml kyseliny octové. Získána byla tmavě fialová heterogenní směs, která byla zahřívána na 88 °C za stálého míchání po dobu 2,5 hodin. Vzniklá heterogenní reakční směs byla poté filtrována za sníženého tlaku a promývána 200 ml směsí voda:isopropanol 1:1 a sušena na vzduchu při teplotě 21 °C po dobu 48 hodin. Byla získána pevná látka tmavě fialové barvy.

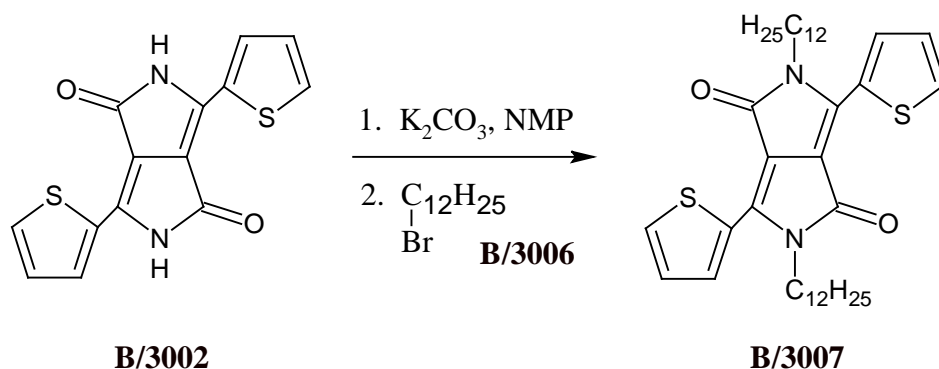
Následně byla tato látka rozpuštěna ve 250 ml methanolu a míchána při teplotě 65 °C po dobu 1 hodiny. Poté byla reakční směs zfiltrována a promyta 300 ml směsí voda:methanol 2:1 zahřáté na 90 °C za vzniku výsledného produktu B/3002. Výtěžek: 5,70 g (20,7 %) tuhé tmavě červené látky.

Struktura potvrzena pomocí ^1H NMR analýzy:

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 11,20 (s, 2H), 8,20 (d, $J = 3,01$ Hz, 2H), 7,94 (d, $J = 3,04$ Hz, 2H), 7,31-7,27 (m, 2H).

Bod tání: > 400 °C.

3.4 Příprava derivátu DPP B/3007



Do suché trojhrdlé baňky obsahující inertní argonovou atmosféru bylo přidáno 50 ml sušeného *N*-methylpyrrolidonu (NMP), 2,5 g B/3002 (0,008 mol) a 11,5 g K_2CO_3 (0,083 mol). Reakční směs byla zahřívána na 65 °C po dobu 30 minut za vzniku tmavě fialového roztoku. Poté bylo 10,4 g B/3006 (0,042 mol) rozpuštěno ve 20 ml sušeného NMP a po kapkách přidáváno do reakční směsi. Teplota reakční směsi se navýšila z 65 °C na 90 °C.

Po 44 hodinách stálého míchání byla reakční směs ochlazená na laboratorní teplotu a byla vлита do 200 ml ledové vody. Následně byla provedena extrakce, kdy byla reakční směs promyta třikrát 50 ml chloroformu. Organická fáze byla vysušena tuhým bezvodým síranem sodným (Na_2SO_4), přidáno aktivní uhlí a směs byla následně zfiltrována přes filtrační křemelinu. Poté byla pomocí rotační vakuové odpařky odpařena rozpouštědla a bylo získáno 9,7 g pevné, tmavě fialové krystalické látky.

Purifikace surového produktu pomocí kolonové chromatografie:

TLC analýza, eluent: toluen:chloroform 4:1

R_f skvrny 1 = 0,48

R_f skvrny 2 = 0,35

9,7 g získaného materiálu bylo rozpuštěno v 50 ml směsi toluen:chloroform 4:1 a stejná směs byla použita jako mobilní fáze pro kolonovou chromatografii, pomocí které byla provedena purifikace připraveného materiálu. Stacionární fáze byla tvořena 160 g silikagelu (220-440 mesh). Frakce obsahující požadovaný produkt (asi 70 ml) byly slity a rozpouštědla odpařena. Výtěžek: 2,61 g (49,2 %) tuhé tmavě fialové látky.

TLC analýza, eluent: toluen:chloroform 4:1

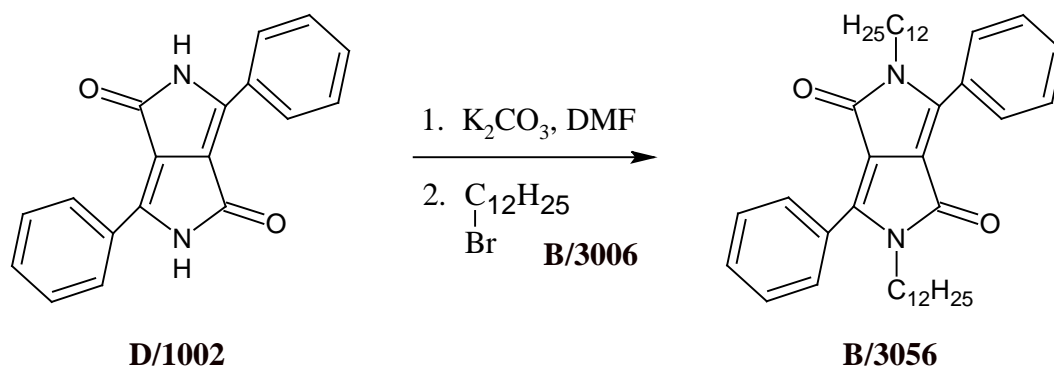
R_f produktu = 0,48

Struktura potvrzena pomocí 1H NMR analýzy (viz 8.2 Naměřená NMR spektra, Obrázek 18):

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm): 8,92 (dd, $J = 3,9, 1,1$ Hz, 2H), 7,63 (dd, $J = 5,0, 1,1$ Hz, 2H), 7,30-7,27 (m, 2H), 4,07 (t, $J = 7,8$ Hz, 4H), 1,74-1,41 (m, 4H), 1,35-1,20 (m, 36H), 0,87 (t, $J = 6,5$ Hz, 6H).

Bod tání: 128 °C.

3.5 Příprava derivátu DPP B/3056



V suché trojhrdlé baňce s inertní argonovou atmosférou byly v 50 ml *N,N*-dimethylformamidu (DMF) rozpuštěny 2 g D/1002 (0,007 mol). Poté bylo přidáno 9,5 g K_2CO_3 (0,069 mol) a reakční směs byla míchána při 60 °C. Po uplynutí 30 minut bylo po kapkách přidáno 8,6 g B/3006 (0,035 mol) rozpuštěného v 30 ml DMF. Teplota reakční směsi se navýšila na 90 °C a směs byla míchána 12 hodin. Poté byla teplota dále zvýšena na 120 °C a byla provedena TLC analýza.

TLC analýza, eluent: toluen

R_f skvrny 1 (oranžová) = 0,58

R_f skvrny 2 (žlutá) = 0,20

Po uplynutí 40 hodin byla reakční směs vlita do 250 ml vody a extrahována třikrát 70 ml dichlormethanu (DCM). Organické fáze byly poté vysušeny tuhým bezvodým síranem sodným (Na_2SO_4), přidáno aktivní uhlí a směs byla následně zfiltrována přes filtrační křemelinu. Poté byla pomocí rotační vakuové odparky odpařena rozpouštědla a bylo získáno 8,26 g pevné, krystalické, tmavě oranžové látky.

Purifikace surového produktu pomocí kolonové chromatografie:

8,26 g získané pevné látky bylo rozpuštěno v 60 ml toluenu, k tomu bylo přidáno 25 g silikagelu a po odpaření rozpouštědla byl tuhý materiál nanesen na chromatografický sloupec tvořený 150 g silikagelu (220-440 mesh) a byla provedena purifikace produktu pomocí kolonové chromatografie. Frakce obsahující požadovaný produkt byly slity a rozpouštědla odpařena. Výtěžek: 2,23 g (51,4 %) tuhé oranžové látky.

TLC analýza, eluent: toluen

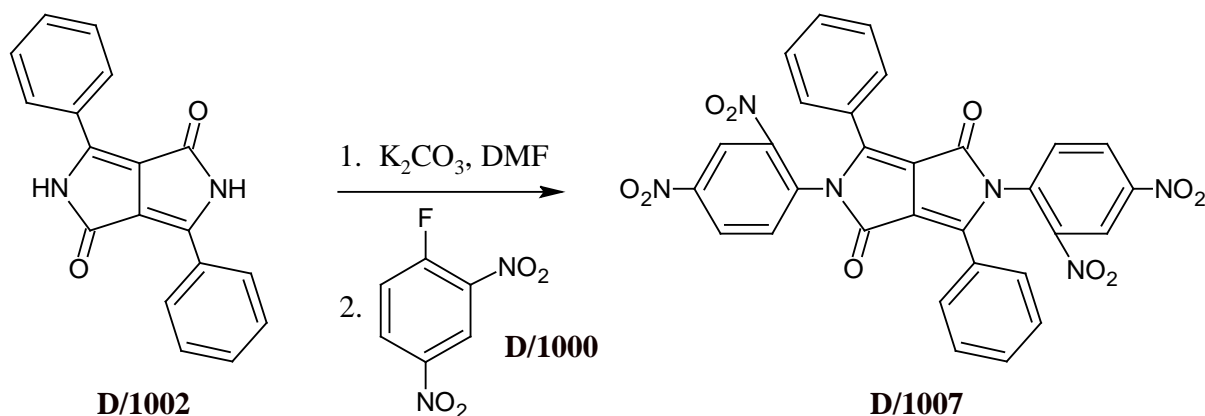
R_f produktu = 0,70

Struktura potvrzena pomocí 1H NMR analýzy (viz 8.2 Naměřená NMR spektra, Obrázek 19):

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm): 7,82-7,79 (m, 4H), 7,53-7,51 (m, 6H), 3,74 (t, $J = 7,6$ Hz, 4H), 1,73-1,57 (m, 4H), 1,30-1,19 (m, 36H), 0,87 (t, $J = 6,6$ Hz, 6H).

Bod tání: 114 °C.

3.6 Příprava derivátu DPP D/1007



V suché trojhrdlé baňce s inertní argonovou atmosférou bylo v 30 ml *N,N*-dimethylformamidu (DMF) rozpuštěno 0,2 g D/1002 (0,000 7 mol). Poté bylo do směsi přidáno 0,52 g D/1000 (0,002 8 mol) a 0,38 g K_2CO_3 (0,002 7 mol). Reakční směs byla míchána po dobu 8 dní při laboratorní teplotě a změnila barvu z původně tmavě červené na tmavě oranžovou. Po 8 dnech byla reakční směs vlita do 70 ml vody, přibližně 60 minut míchána a vzniklá tmavě oranžová tuhá látka byla filtrována a následně pětkrát promyta 100 ml vody. Získáno bylo 0,8 g vlhké tuhé látky.

Purifikace surového produktu pomocí kolonové chromatografie:

70 mg připravené oranžové látky bylo rozpuštěno v 50 ml acetonu. Tento roztok byl zfiltrován přes 4 g silikagelu (220-440 mesh) a po odpaření rozpouštědla byla získána pevná, krystalická, jasně oranžová látka. Výtěžek: 23,9 mg (34 %) tuhé oranžové látky.

Struktura potvrzena pomocí 1H NMR analýzy a hmotnostní spektrometrie.

1H NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$), δ (ppm): 8,94 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H), 8,84 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H), 8,57 (dd, $J = 8,5, 2,3$ Hz, 1H), 8,51 (dd, $J = 8,5, 2,3$ Hz, 1H), 7,83 (dm, 1H), 7,6-7,4 (m, 11H).

Bod tání: 374 °C.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Aby bylo možné provést modifikace derivátů DPP a následně porovnávat a studovat jejich vlastnosti, bylo nutné nejprve získat výchozí deriváty diketopyrrolopyrrolů. Těmi se staly základní thiofenový derivát DPP (B/3002) a základní fenylový derivát DPP (D/1002). Zatímco látka D/1002 byla získána komerční cestou, jelikož její průmyslová výroba je v současnosti poměrně rozšířená, látku B/3002 bylo nutné připravit.

Pro její přípravu byla zvolena syntetická cesta za použití diethylesteru kyseliny butandiové (B/3001), další výchozí látkou bylo přibližně dvojnásobné molární množství thiofen-2-karbonitrilu (B/3000). Reakce byla zahájena působením velmi silné báze v podobě alkoholátu, následně vlivem zániku esterových vazeb došlo ke dvojité kondenzaci vedoucí k požadovanému derivátu DPP (B/3002). Reakce i následné zpracování proběhly úspěšně a díky výtěžku téměř 21 % bylo připraveno 5,70 g látky B/3002, což umožnilo provádění četných modifikací tohoto derivátu, které jsou hlavním předmětem experimentální části bakalářské práce.

Prvním typem modifikace byla *N,N'*-alkylace, kdy cílem bylo začlenění dodekanových řetězců do struktury derivátů DPP na heteroatomy dusíku. Zatímco *N,N'*-alkylace derivátu B/3002 byla prováděna v prostředí *N*-methylpyrrolidonu (NMP), u derivátu D/1002 byl zvolen *N,N*-dimethylformamid (DMF). Alkylačním činidlem byl v obou případech použit přibližně pětinasobek 1-bromdodekanu (B/3006), pro tvorbu alkalické soli byl také v obou případech použit uhličitán draselný. Poté mechanismem nukleofilní substituce došlo k samotné *N,N'*-alkylaci, následně byly reakční směsi zpracovány a provedeny purifikace kolonovou chromatografií. Konečné analýzy připravených látek pomocí ¹H NMR spektroskopie potvrdily struktury cílených molekul B/3007 (vzniklé *N,N'*-alkylací derivátu B/3002) a B/3056 (vzniklé *N,N'*-alkylací derivátu D/1002).

Při srovnání *N,N'*-alkylace u obou derivátů DPP je patrné, že obě reakce měly prakticky stejný reakční průběh a také výtěžky produktů byly srovnatelné (cca 50 %). Z hlediska fyzikálních vlastností se připravené *N,N'*-alkylované deriváty lišily na první pohled barvou, kdy thiofenový derivát (B/3007) byla tmavě fialová, zatímco fenylový (B/3056) jasně oranžová tuhá látka.

Druhým typem modifikace byla *N,N'*-arylace fenylového derivátu DPP (D/1002). Z hlediska reakčního mechanismu se jedná o nukleofilní aromatickou substituci. Jako báze se opět použil uhličitán draselný a přítomností arylačního činidla v podobě 1-fluor-2,4-dinitrobenzenu (D/1000) došlo k začlenění aromatických kruhů dinitrobenzenu do skeletu derivátu D/1002 na heteroatomy dusíku.

Výtěžek této reakce se nejprve jevil jako velmi vysoký (72 %), následné analýzy však odhalily, že připravená látka obsahuje výrazné množství výchozího derivátu D/1002. Po provedení purifikace pomocí filtrace přes silikagel se získal výtěžek přibližně 34 %, velké procento nezreagované výchozí látky D/1002 tak bylo úspěšně odstraněno pomocí silikagelu. Následující analýzy ¹H NMR spektroskopie a hmotnostní spektrometrie potvrdily strukturu *N,N'*-arylovaného fenylového derivátu D/1007.

5 ZÁVĚR

Organická elektronika a fotonika jsou aplikační oblasti, které v současnosti podléhají velkému rozvoji, a to především díky skutečnosti, že je lidstvo stále více závislé na elektrické energii. Právě tyto oblasti umožňují získávat elektřinu z obnovitelných zdrojů, zejména ze slunečního záření. Pro výrobu solárního článku, zařízení schopného přeměnit světelnou energii na elektrickou, je stále dominantním materiálem křemík. V posledních letech se však stále více objevují tzv. organické solární články (OSC), jejichž funkční vrstva je tvořena organickými molekulami.

Výhodou těchto organických solárních článků je schopnost fungovat i na ohebných materiálech, což umožňuje jejich aplikaci na velké množství povrchů. Z výrobního hlediska je další výhodou užití organických látek jako funkční vrstvy solárních článků prakticky neomezené množství jejich modifikací. Ty umožňují různým způsobem upravovat jejich vlastnosti dle požadovaných kritérií. Látky využitelné v těchto oblastech jsou označovány jako tzv. „vysoce výkonné pigmenty“ a požadavky na jejich strukturu jsou zejména konjugovaný systém jednoduchých a dvojných vazeb a také přítomnost volných nosičů náboje.

Právě mezi takové molekuly patří deriváty DPP, které byly objeveny již v sedmdesátých letech minulého století a po dlouhou dobu byly využívány pouze jako pigmenty. Jejich struktura se však ukázala vyhovující i pro oblasti organické elektroniky a fotoniky, a tak se staly předmětem detailního výzkumu po celém světě. V současnosti jsou běžně používány např. jako světlo emitující vrstva v moderních displejích technologie OLED.

V experimentální části byl připraven základní thiofenový derivát DPP B/3002 a následně byla provedena modifikace tohoto derivátu a derivátu D/1002 pomocí *N,N'*-alkylace, kdy byly připraveny a identifikovány deriváty B/3007 a B/3056. Posledním typem modifikace byla příprava *N,N'*-arylovaného derivátu D/1007 ze základního fenylového derivátu DPP D/1002. Cílem do budoucna je nejen optimalizace a nalezení co největší efektivity reakčních průběhů stávajících modifikací, ale také příprava dalších, zcela nových modifikací derivátů DPP a jejich následné studium a využití v aplikačních oblastech. Předmětem zájmu budou nejen základní, symetrické molekuly DPP, ale také nesymetrické systémy, které nabízejí novou škálu možností z hlediska uplatnění v oblastech organické elektroniky a fotoniky.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KAMAT, Prashant V. Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem. C*. 2007, 111, s. 2834-2860.
- [2] BREDAS, Jean-Luc a James R. DURRANT. Organic Photovoltaics. *American Chemical Society*. 2009, vol. 42, issue 11, s. 1689-1690.
- [3] GREEN, Martin A., Keith EMERY, Yoshihiro HISHIKAWA, Wilhelm WARTA a Ewan D. DUNLOP. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2015, vol. 23, issue 1, s. 1-9. DOI: 10.1002/pip.2573. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pip.2573>
- [4] QU, Sanyin a He TIAN. Diketopyrrolopyrrole (DPP)-based materials for organic photovoltaics. *Chemical Communications*. 2012, vol. 48, issue 25. DOI: 10.1039/c2cc17886a. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cc17886a>
- [5] TIEKE, Bernd, A Raman RABINDRANATH, Kai ZHANG a Yu ZHU. Conjugated polymers containing diketopyrrolopyrrole units in the main chain. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2010, vol. 6, s. 830-845. DOI: 10.3762/bjoc.6.92. Dostupné z: <http://www.beilstein-journals.org/bjoc/content/6/1/92>
- [6] The Nobel Prize in Chemistry 2000. *Nobelprize.org: The Official Web Site of the Nobel Prize* [online]. Nobel Media AB 2014. [cit. 2015-03-28]. Dostupné z: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/.
- [7] IDTECHEX. [online]. [cit. 2015-03-28]. Dostupné z: <http://www.idtechex.com/research/topics/photovoltaics.asp>
- [8] SALEH, Baaha E. *Základy fotoniky: Svazek 1*. 1. vyd. Praha: MATFYZPRESS, 1994, 226 s. ISBN 80-858-6301-4.
- [9] CHU, Ta-Ya, Jenn-Fang CHEN, Szu-Yi CHEN, Chao-Jung CHEN a Chin H. CHEN. Highly efficient and stable inverted bottom-emission organic light emitting devices. *Applied Physics Letters*. 2006, vol. 89, issue 5, s. 053503. DOI: 10.1063/1.2268923. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/89/5/10.1063/1.2268923>
- [10] GEFROY, Bernard, Philippe LE ROY a Christophe PRAT. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polymer International*. 2006, vol. 55, issue 6, s. 572-582. DOI: 10.1002/pi.1974. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pi.1974>
- [11] KABEŠ, Karel. Organická a tištěná elektronika dobývají svět. *Automa*. 2011, č. 2, s. 54-55. Dostupné z: http://automa.cz/index.php?id_document=42991.
- [12] NEŠPŮREK, S., PROKEŠ, J., STEJSKAL, J.: Vodivé polymery: Inteligentní materiály pro nové století. *Vesmír*. 2001, 80, s. 35-37. Dostupné z: <http://www.vesmir.cz/files/file/fid/807/aid/5505>.
- [13] KLIKORKA, J., B. HÁJEK a J. VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. 2. vyd. Praha: STNL, 1989.
- [14] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie II*. Vyd. 1. V Brně: VUTIUM, 2000, 347 s. ISBN 80-214-1742-0.

- [15] ZHONG, Hongliang, Jeremy SMITH, Stephan ROSSBAUER, Andrew J. P. WHITE, Thomas D. ANTHOPOULOS a Martin HEENEY. Air-Stable and High-Mobility n-Channel Organic Transistors Based on Small-Molecule/Polymer Semiconducting Blends. *Advanced Materials*. 2012, vol. 24, issue 24, s. 3205-3211. DOI: 10.1002/adma.201200859.
- [16] VALA, M., KRAJČOVIČ, J., LUŇÁK, S., Jr., OUZZANE, I., BOUILLON, J.-P., WEITER, M. HOMO and LUMO energy levels of *N,N'*-dinitrophenyl-substituted polar diketopyrrolopyrroles (DPPs). *Dyes and Pigments*. 2014, vol. 106, s. 136-142, DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.03.005.
- [17] Spin Coat Theory. *Columbia University Clean Room*. Dostupné z: <http://www.clean.cise.columbia.edu/process/spintheory.pdf>
- [18] MCMURRY, John. *Organická chemie*. Vyd. 1. V Brně: VUTIUM, 2007, 1176 s. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [19] CHANDRAN, Deepak a Kwang-Sup LEE. Diketopyrrolopyrrole: A versatile building block for organic photovoltaic materials. *Macromolecular Research*. 2013, vol. 21, issue 3, s. 272-283. DOI: 10.1007/s13233-013-1141-3.
- [20] FARNUM, D. G., MEHTA, G., MOORE, G. G. I, SIEGAL, F. P. Attempted reformatkii reaction of benzonitrile, 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-C]pyrrole. A lactam analogue of pentalene. *Tetrahedron Letters*. 1974, vol. 15, issue 29, s. 2549-2552. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)93202-2. ISSN 00404039..
- [21] IQBAL, A., M. JOST, R. KIRCHMAYR, J. PFENNINGER, A. ROCHAT a O. WALLQUIST. The synthesis and properties of 1,4-diketo-pyrrolo[3,4-C]pyrroles. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*. 1988, vol. 97, 8-9, s. 615-644. DOI: 10.1002/bscb.19880970804. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/bscb.19880970804>
- [22] GUOQIANG, Z., KUAN, L., HAIJUN, F., YANG, L., XIAOWEI, Z., YONGFANG, L., MUJIE, Y.: The photovoltaic behaviors of PPV- and PPE- type conjugated polymers featured with diketopyrrolopyrrole (DPP) units. *Synthetic Metals*. 2009, 159, s. 1991-1995.
- [23] CLOSS, F., GOMPPER, R. *Angewandte Chemie*. 1987, vol. 99 (6), s. 564.
- [24] LUŇÁK JR., S., HAVEL, L., VYŇUCHAL, J., HORÁKOVÁ, P., KUČERÍK, J., WEITER, M., HRDINA, R., WEITER, M. The geometry and absorption of diketopyrrolo-pyrroles substituted with various aryls. *Dyes and Pigments*. 2010, vol. 85, 1-2, s. 27-36. DOI: 10.1016/j.dyepig.2009.09.014.
- [25] IQBAL, A., CASSAR, L., Ciba-Geigy Ltd., US Patent 4, 1983, 415, 685.
- [26] FAULKNER, E. B., SCHWARTZ, R. J.: *High Performance Pigments*. Weinheim: Willey-VCH, 2009. 538 s. ISBN 978-3-527-31405-8.
- [27] VYŇUCHAL, J.: Využití DPP a CPP sloučenin v elektronických a jiných aplikacích. *Výzkumná zpráva projektu MPO Tandem*. Pardubice, 2008. 29 s.
- [28] NAIK, Mallari A., N. VENKATRAMAIAH, Catherine KANIMOZHI a Satish PATIL. Influence of Side-Chain on Structural Order and Photophysical Properties in Thiophene Based Diketopyrrolopyrroles: A Systematic Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, vol. 116, issue 50, s. 26128-26137. DOI: 10.1021/jp306365q.

- [29] LUŇÁK, S., VYŇUCHAL, J., VALA, M., HAVEL, L., HRDINA, R. The synthesis, absorption and fluorescence of polar diketo-pyrrolo-pyrroles. *Dyes and Pigments*. 2009, vol. 82, issue 2, s. 102-108. DOI: 10.1016/j.dyepig.2008.12.001.
- [30] FREBORT, Štěpán, Zdeněk ELIÁŠ, Antonín LYČKA, Stanislav LUŇÁK, Jan VYŇUCHAL, Lubomír KUBÁČ, Radim HRDINA a Ladislav BURGERT. O- and N-alkylated diketopyrrolopyrrole derivatives. *Tetrahedron Letters*. 2011, vol. 52, issue 44, s. 5769-5773. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.08.113.
- [31] RIGGS, Richard L., Colin J.H. MORTON, Alexandra M.Z. SLAWIN, David M. SMITH, Nicholas J. WESTWOOD, William S.D. AUSTEN a Katie E. STUART. Synthetic studies related to diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments. Part 3: Syntheses of tri- and tetra-aryl DPPs. *Tetrahedron*. 2005, vol. 61, issue 47, s. 11230-11243. DOI: 10.1016/j.tet.2005.09.005.
- [32] ZHAO, Baomin, Kuan SUN, Feng XUE a Jianyong OUYANG. Isomers of dialkyl diketo-pyrrolo-pyrrole: Electron-deficient units for organic semiconductors. *Organic Electronics*. 2012, vol. 13, issue 11, s. 2516-2524. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.07.015.
- [33] FANG, Yuan-Qing, Matthew M. BIO, Karl B. HANSEN, Matthew S. POTTER a Andrew CLAUSEN. Magnesium Coordination-Directed N -Selective Stereospecific Alkylation of 2-Pyridones, Carbamates, and Amides Using α -Halocarboxylic Acids. *Journal of the American Chemical Society*. 2010, vol. 132, issue 44, s. 15525-15527. DOI: 10.1021/ja107709w.
- [34] DAVID, Jan, Martin WEITER, Martin VALA, Jan VYŇUCHAL a Jiří KUČERÍK. Stability and structural aspects of diketopyrrolopyrrole pigment and its N-alkyl derivatives. *Dyes and Pigments*. 2011, vol. 89, issue 2, s. 137-143. DOI: 10.1016/j.dyepig.2010.10.001.
- [35] VALA, Martin, Martin WEITER, Jan VYŇUCHAL, Petr TOMAN a Stanislav LUŇÁK. Comparative Studies of Diphenyl-Diketo-Pyrrolopyrrole Derivatives for Electroluminescence Applications. *Journal of Fluorescence*. 2008, vol. 18, issue 6, s. 1181-1186. DOI: 10.1007/s10895-008-0370-x.
- [36] JURSIK, František. *Anorganická chemie kovů*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2002, 152 s. ISBN 80-708-0504-8.
- [37] QIAN, Gang, Ji QI, James A. DAVEY, James S. WRIGHT a Zhi Yuan WANG. Family of Diazapentalene Chromophores and Narrow-Band-Gap Polymers: Synthesis, Halochromism, Halofluorism, and Visible–Near Infrared Photodetectivity. *Chemistry of Materials*. 2012, vol. 24, issue 12, s. 2364-2372. DOI: 10.1021/cm300938s.
- [38] LANGHALS, Heinz, Thomas GRUNDEI, Thomas POTRAWA a Kurt POLBORN. Highly Photostable Organic Fluorescent Pigments - A Simple Synthesis of N-Arylpyrrolopyrrolediones (DPP). *Liebigs Annalen*. 1996, vol. 1996, issue 5, s. 679-682. DOI: 10.1002/jlac.199619960506.
- [39] LANGER, Peter, Jörg WUCKELT a Manfred DÖRING. New and Efficient Synthesis of Pyrrolo[3,2-b]pyrrole-2,5-diones by Double-Anion-Capture Reactions of Ester Carbanions with Bis(imidoyl)chlorides of Oxalic Acid. *The Journal of Organic Chemistry*. 2000, vol. 65, issue 3, s. 729-734. DOI: 10.1021/jo991377u.

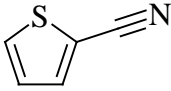
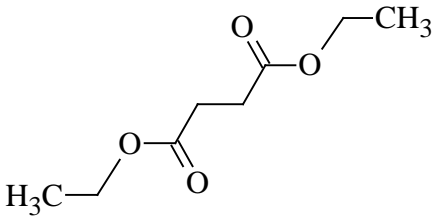
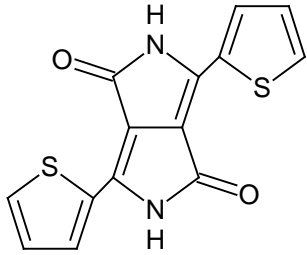
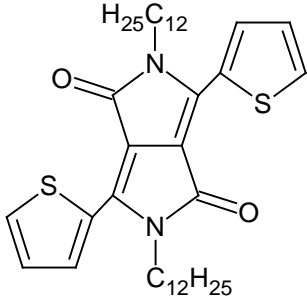
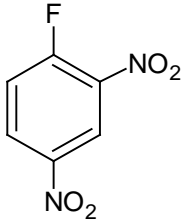
- [40] LANGER, Peter, Falko HELMHOLZ a Rita SCHROEDER. Synthesis of Unsymmetrical Pyrrolo[3,2-b]pyrrole-2,5-diones. *Synlett*. 2003, issue 15, s. 2389-2391. DOI: 10.1055/s-2003-42095.
- [41] JANSSEN, René A. J. a Jenny NELSON. Factors Limiting Device Efficiency in Organic Photovoltaics. *Advanced Materials*. 2013, vol. 25, issue 13, s. 1847-1858. DOI: 10.1002/adma.201202873.
- [42] JOST, M., ROCHAT, A. C., IQBAL, A. EP 224445 (Ciba-Geigy, 09.06.1987).
- [43] CLOSS, F., GOMPPER, R. *Angewandte Chemie*. 1987, vol. 99 (6), s. 564.
- [44] CHAN, Wai Kin, Yongming CHEN, Zhonghua PENG a Luping YU. Rational designs of multifunctional polymers. *Journal of the American Chemical Society*. 1993, vol. 115, issue 25, s. 11735-11743. DOI: 10.1021/ja00078a012.
- [45] TIEKE, Bernd a Thomas BEYERLEIN. New photoluminescent conjugated polymers with 1,4-dioxo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole (DPP) and 1,4-phenylene units in the main chain. *Macromolecular Rapid Communications*. 2000, vol. 21, s. 182-189.
- [46] PARK, Jung Ha, Eui Hyuk JUNG, Jae Woong JUNG a Won Ho JO. A Fluorinated Phenylene Unit as a Building Block for High-Performance n-Type Semiconducting Polymer. *Advanced Materials*. 2013, vol. 25, issue 18, s. 2583-2588. DOI: 10.1002/adma.201205320.
- [47] HÁJEK, Milan. *Kvantitativní FT NMR spektroskopie v praxi*. 1. vyd. Praha: Academia, 1989, 164 s. ISBN 80-200-0096-8.
- [48] SPASOV, Stefan a Ljubomir KAMENOV. *Jaderná magnetická rezonance v organické chemii*. 1. vyd. Přeložil Jan Schraml. Praha: SNTL, 1981, 198 s.

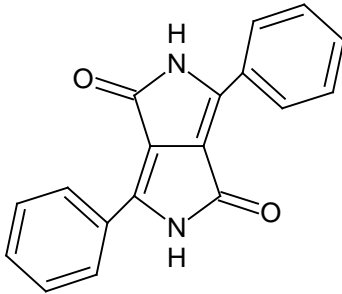
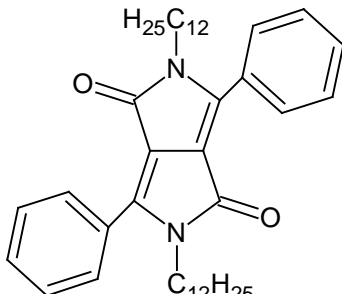
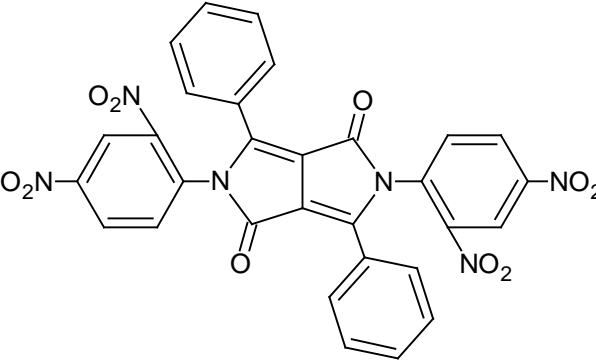
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

| <i>zkratka</i> | <i>význam</i> |
|-------------------|--|
| BDF: | benzodifuranon |
| BHJ: | objemový heteropřechod (<i>Bulk heterojunction</i>) |
| CC: | kolonová chromatografie (<i>Column chromatography</i>) |
| DCM: | dichlormethan |
| DFT: | teorie funkcionálu hustoty (<i>Density functional theory</i>) |
| DMF: | <i>N,N</i> -dimethylformamid |
| DMSO: | dimethylsulfoxid |
| DPP: | 2,5-dihydropyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4-dion, zkráceně diketopyrrolopyrrol |
| DSC: | diferenční skenovací kalorimetrie (<i>Differential scanning calorimetry</i>) |
| E ⁺ : | elektrofil |
| EDG: | elektron-donorní skupina (<i>Electron-donating group</i>) |
| EWG: | elektron-akceptorní skupina (<i>Electron-withdrawing group</i>) |
| GC: | plynová chromatografie (<i>Gas chromatography</i>) |
| HOMO: | nejvyšší elektrony obsazený molekulový orbital (<i>Highest occupied molecular orbital</i>) |
| HRMS: | vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrie, analytická metoda (<i>High resolution mass spectrometry</i>) |
| LC: | kapalinová chromatografie (<i>Liquid chromatography</i>) |
| LUMO: | nejnižší elektrony neobsazený molekulový orbital (<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>) |
| NMP: | <i>N</i> -methylpyrrolidon |
| NMR: | nukleární magnetická rezonance (<i>Nuclear magnetic resonance</i>) |
| Nu ⁻ : | nukleofil |
| OFET: | organické polem řízené tranzistory (<i>Organic field-effect transistor</i>) |
| OLED: | organická světlo emitující dioda (<i>Organic light-emitting diode</i>) |
| OSC: | organické solární články (<i>Organic solar cells</i>) |
| Pc: | ftalocyanin |
| PCBM: | derivát fullerenu (<i>Phenyl-C61-butyric acid methyl ester</i>) |
| R _F : | retenční faktor |
| RFR: | radiofrekvenční záření (<i>Radiofrequency radiation</i>) |
| TAmA: | <i>terc</i> -amylalkohol |
| THF: | tetrahydrofuran |
| TLC: | chromatografie na tenké vrstvě (<i>Thin layer chromatography</i>) |
| XRD: | rentgenová krystalografie (<i>X-ray diffraction</i>) |

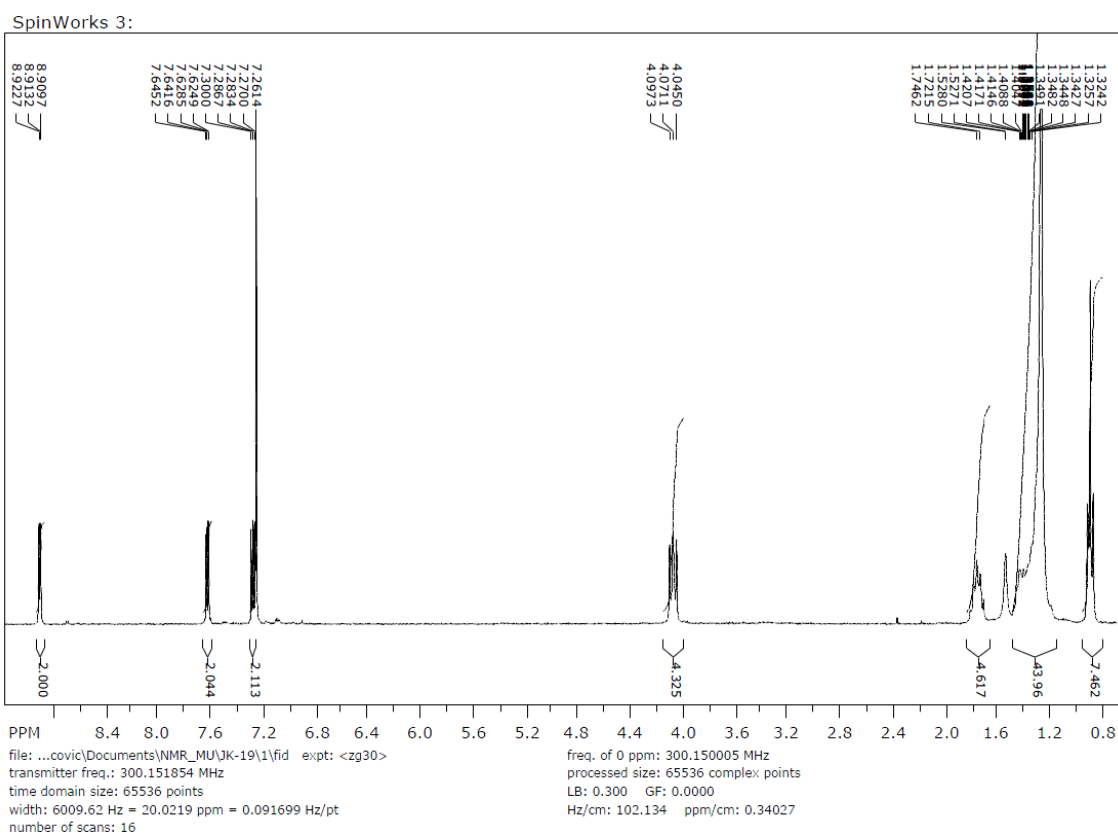
8 SEZNAM PŘÍLOH

8.1 Seznam sloučenin

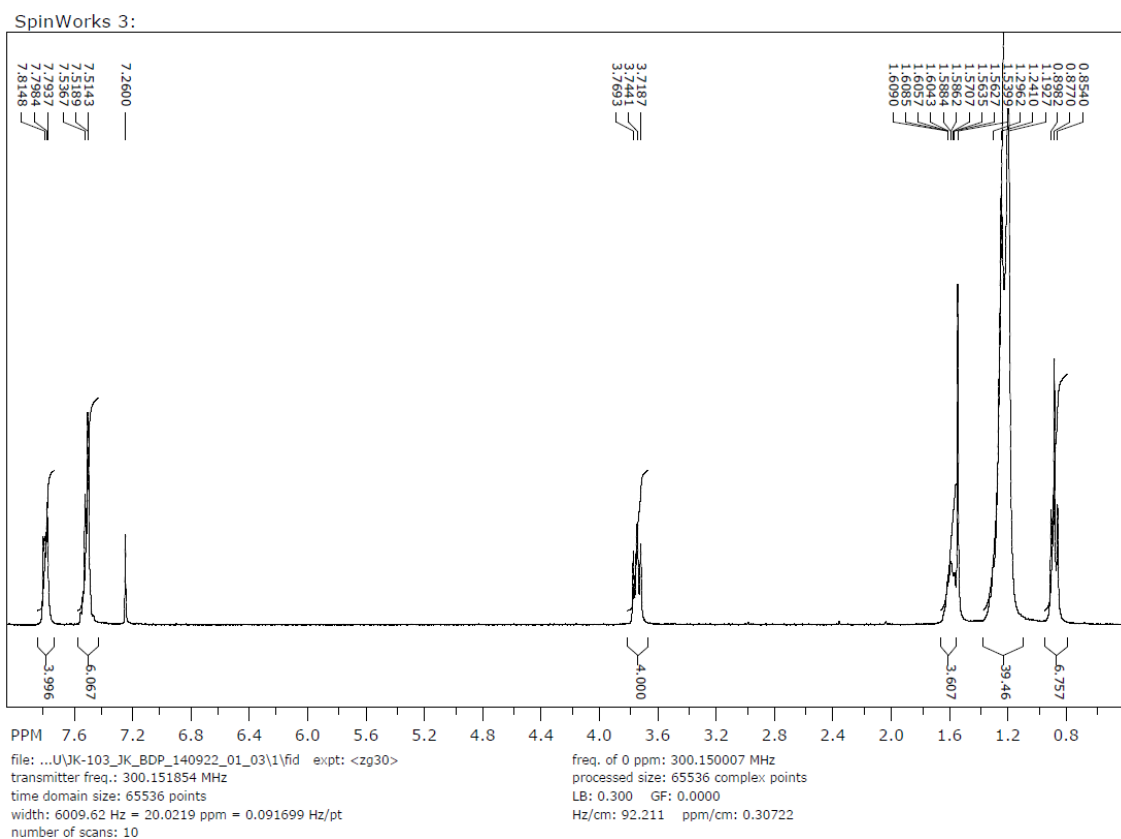
| Popis | Struktura |
|--|---|
| 1) Kód: B/3000 Název: thiofen-2-karbonitril Molekulový vzorec = C ₅ H ₃ NS Molekulová hmotnost = 109,15 g/mol |  |
| 2) Kód: B/3001 Název: diethyl-butandioát Molekulový vzorec = C ₈ H ₁₄ O ₄ Molekulová hmotnost = 174,19 g/mol |  |
| 3) Kód: B/3002 Název: 3,6-di(thiofen-2-yl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₂ S ₂ Molekulová hmotnost = 300,36 g/mol |  |
| 4) Kód: B/3006 Název: 1-bromdodekan Molekulový vzorec = C ₁₂ H ₂₅ Br Molekulová hmotnost = 249,23 g/mol | $\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ \\ \text{Br} \end{array}$ |
| 5) Kód: B/3007 Název: 2,5-didodecyl-3,6-di(thiofen-2-yl)pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion Molekulový vzorec = C ₃₈ H ₅₆ N ₂ O ₂ S ₂ Molekulová hmotnost = 636,99 g/mol |  |
| 6) Kód: D/1000 Název: 1-fluor-2,4-dinitrobenzen Molekulový vzorec = C ₆ H ₃ FN ₂ O ₄ Molekulová hmotnost = 186,10 g/mol |  |

| | |
|---|---|
| <p>7) Kód: D/1002 Název: 3,6-difenyl-2,5-dihydropyrrolo [3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₁₈H₁₂N₂O₂ Molekulová hmotnosť = 288,30 g/mol</p> |  |
| <p>8) Kód: B/3056 Název: 2,5-didodecyl-3,6-difenylpyrrolo [3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion Molekulový vzorec = C₄₂H₆₀N₂O₂ Molekulová hmotnosť = 624,94 g/mol</p> |  |
| <p>9) Kód: D/1007 Název: 2,5-bis(2,4-dinitrofenyl)-3,6- difenylpyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4(2H,5H)- dion Molekulový vzorec = C₃₀H₁₆N₆O₁₀ Molekulová hmotnosť = 620,48 g/mol</p> |  |

8.2 Naměřená NMR spektra



Obrázek 18: ^1H NMR spektrum B/3007



Obrázek 19: ^1H NMR spektrum B/3056