



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**SYNTÉZA A STUDIUM NOVÝCH DERIVÁTŮ
DIKETOPYRROLOPYRROLŮ (DPPS) PRO ORGANICKOU
ELEKTRONIKU**

THE SYNTHESIS AND STUDY OF NEW DERIVATIVES OF DIKETOPYRROLOPYRROLES FOR ORGANIC ELECTRONICS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Cigánek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP0972/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Bc. Martin Cigánek**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Syntéza a studium nových derivátů diketopyrrolopyrrolů (DPPs) pro organickou elektroniku

Zadání diplomové práce:

Cílem práce je zpracování literární rešerše aktuálního stavu problematiky. Syntéza východiskových intermediátů a finálních produktů včetně jejich charakterizace. Studium efektu N,N'-substituce, prolongace konjugace a efektu vedlejších funkčních skupin na změnu vlastností cílených molekul DPP.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

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

Bc. Martin Cigánek
student(ka)

Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce pojednává o organických pigmentech diketopyrrolopyrrolech (DPPs), které disponují vlastnostmi uplatnitelnými v atraktivních a perspektivních oblastech organické elektroniky a fotoniky. Provedena byla modifikace jejich skeletu prostřednictvím nukleofilní substituce alkylovými řetězci, kdy bylo připraveno 5 sérií derivátů. Studována byla regioselektivita *N*-alkylace a také fotofyzikální vlastnosti připravených derivátů. Klíčovým produktem této práce je *N,N'*-ethyladamantylový derivát DPP, který vykazoval ambipolární charakteristiky s excelentní hodnotou mobilit elektronů $0,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dále byla u zmíněného derivátu prodloužena π -konjugace o 1, resp. 2 thiofenové jednotky v pozicích 3,6 a zkoumán byl vliv této modifikace na optické vlastnosti výsledných derivátů. Připraven byl také nový modifikovaný *N,N'*-nesubstituovaný derivát DPP a studována byla rovněž inkorporace formylových funkčních skupin do klíčového *N,N'*-ethyladamantylového derivátu DPP.

ABSTRACT

This diploma thesis describes organic pigments of diketopyrrolopyrroles (DDPs) possessing properties applicable in attractive and perspective areas of organic electronics and photonics. The modification of the DPP skeleton was performed by nucleophilic substitution by various alkyl chains and 5 series of DPP derivatives were prepared. The regioselectivity of *N*-alkylation and also the photophysical properties of the prepared derivatives were studied. A key product of this work is the *N,N'*-ethyladamantyl derivative of DPP, which exhibited ambipolar characteristic with excellent electron mobility of $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Further, the π -conjugation of the above-mentioned DPP derivative was extended by 1 and 2 thiophene units at positions 3,6 and the effect of this modification on optical properties of the resulting derivatives was investigated. A new modified *N,N'*-unsubstituted DPP derivative was also prepared. The last point of this thesis was the study of the incorporation of formyl functional groups into the skeleton of key *N,N'*-ethyladamantyl DPP derivative.

KLÍČOVÁ SLOVA

Diketopyrrolopyrrol, ethyladamantyl, organická elektronika, *N*-alkylace, π -konjugace, ambipolární

KEYWORDS

Diketopyrrolopyrrole, ethyladamantyl, organic electronics, *N*-alkylation, π -conjugation, ambipolar

CIGÁNEK, M. *Syntéza a studium nových derivátů diketopyrrolopyrrolů (DPPs) pro organickou elektroniku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 103 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.

Prohlášení

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Jozefu Krajčovičovi, Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích a řešení této práce. Dále bych rád poděkoval kolegům z Ústavu fyzikální a spotřební chemie a také týmu z Institute for Organic Solar Cells (LIOS), Physical Chemistry na Johannes Kepler University Linz, za naměření optických a elektrických vlastností připravených látek. Děkuji také Fakultě chemické VUT v Brně a Centru materiálového výzkumu za vytvoření pracovních podmínek, bez nichž by nebylo možné realizovat experimentální část.

OBSAH

1 ÚVOD	8
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	9
2.1 Diketopyrrolopyrroly (DPPs)	9
2.1.1 Syntéza diketopyrrolopyrrolů.....	9
2.1.1.1 Reformackého syntéza.....	10
2.1.1.2 Kondenzace nitrilů s estery jantarové kyseliny.....	11
2.1.1.3 Syntéza DPP z 2,5-dihydrofuro[4,3-c]furan-1,4-dionů.....	12
2.1.1.4 Kondenzace nitrilů s 3-alkyloxykarbonyl-2-pyrrolin-5-onem	13
2.2 Deriváty diketopyrrolopyrrolů – vlastnosti a využití	14
2.2.1 <i>N,N'</i> -nesubstituované deriváty DPP	15
2.2.2 <i>N,N'</i> -substituované deriváty DPP.....	16
2.2.2.1 <i>N,N'</i> -alkylace derivátů DPP.....	17
2.2.2.2 <i>N,N'</i> -arylace derivátů DPP.....	22
2.2.2.3 <i>N,N'</i> -acylace derivátů DPP.....	23
2.2.3 Modifikace aromatických substituentů DPP v pozicích 3,6	23
2.2.3.1 Změna charakteru aromatických substituentů	23
2.2.3.2 Prodloužení π -konjugace systému	25
2.2.4 Inkorporace funkčních skupin do molekuly DPP	26
2.2.4.1 Dikyanovinyllové skupiny	28
2.2.4.2 Skupiny odvozené od derivátů karboxylových kyselin	30
2.2.5 Chinoidní struktury derivátů DPP	31
2.2.5.1 Tvorba chinoidní struktury derivátů DPP	31
2.2.5.2 Vliv alkylových řetězců na vlastnosti chinoidních derivátů DPP.....	31
3 CÍLE PRÁCE.....	34
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
4.1 Chemikálie, zařízení a software	35
4.1.1 Chemikálie	35
4.1.2 Použité přístroje, zařízení a analytické techniky.....	36
4.1.3 Použitý software.....	37
4.2 Příprava výchozích intermediátů	37
4.2.1 Syntéza thiofenového derivátu DPP (Th-DPP).....	37
4.2.2 Syntéza fenylového derivátu DPP (Ph-DPP)	38
4.2.3 Syntéza 1-(2-bromethyl)adamantanu (B/3064).....	38
4.2.4 Syntéza 1-(2-jodethyl)adamantanu (B/4079).....	39
4.3 Příprava sérií alkylovaných derivátů DPP	39
4.3.1 Thiofenový derivát DPP (Th-DPP).....	39
4.3.1.1 Alkylace dodecylbromidem (B/3006).....	40
4.3.1.2 Alkylace 2-ethylhexylbromidem (B/4046).....	40
4.3.1.3 Alkylace 1-(2-bromethyl)adamantanem (B/3064)	41
4.3.2 Fenylový derivát DPP (Ph-DPP).....	42
4.3.2.1 Alkylace dodecylbromidem (B/3006).....	42

4.3.2.2	Alkylace 1-(2-bromethyl)adamantanem (B/3064)	43
4.4	Prodloužení π -konjugace derivátu <i>N,N'</i> -EtAd-Th-DPP	44
4.4.1	Příprava <i>N,N'</i> -EtAd-3,6-bis(2,2'-bithiofen-5-yl)-DPP – přístup A	44
4.4.1.1	Syntéza 5-brom-2,2'-bithiofenu (B/4020).....	44
4.4.1.2	Syntéza 2,2'-bithiofen-5-karbonitrilu (B/4027) – A	44
4.4.2	Příprava <i>N,N'</i> -EtAd-3,6-bis(2,2'-bithiofen-5-yl)-DPP – přístup B	45
4.4.2.1	Syntéza 2,2'-bithiofen-5-karbaldehydu (B/4029).....	45
4.4.2.2	Syntéza 2,2'-bithiofen-5-karbonitrilu (B/4027) – B	46
4.4.2.3	Syntéza 3,6-bis(2,2'-bithiofen-5-yl)-DPP (B/4040)	46
4.4.2.4	Syntéza <i>N,N'</i> -EtAd-BiTh-DPP.....	47
4.4.3	Příprava <i>N,N'</i> -EtAd-3,6-bis(2,2':5',2''-terthiofen-5-yl)-DPP – přístup A.....	48
4.4.3.1	Syntéza 2-bromthiofenu (B/4002)	48
4.4.3.2	Syntéza 2,5-dibromthiofenu (B/4032).....	48
4.4.3.3	Syntéza 2,2':5',2''-terthiofenu (B/4043)	49
4.4.3.4	Syntéza 2,2':5',2''-terthiofen-5-karbaldehydu (B/4053).....	50
4.4.3.5	Syntéza 2,2':5',2''-terthiofen-5-karbonitrilu (B/4054)	50
4.4.3.6	Syntéza 3,6-bis(2,2':5',2''-terthiofen-5-yl)-DPP (B/4060).....	51
4.4.4	Příprava <i>N,N'</i> -EtAd-3,6-bis(2,2':5',2''-terthiofen-5-yl)-DPP – přístup B	52
4.4.4.1	Syntéza <i>N,N'</i> -EtAd-3,6-bis(5-bromthien-2-yl)-DPP (B/4070).....	52
4.4.4.2	Syntéza ([2,2'-bithiofen]-5-yl)tributylstannanu (B/4073).....	53
4.4.4.3	Syntéza <i>N,N'</i> -EtAd-TerTh-DPP.....	53
4.5	Příprava <i>N,N'</i> -nesubstituovaného derivátu DPP (B/4050)	54
4.5.1	Syntéza 3-dodecylthiofenu (B/3019)	54
4.5.2	Syntéza 2-brom-3-dodecylthiofenu (B/3020)	55
4.5.3	Syntéza 5-brom-4-dodecylthiofen-2-karbaldehydu (B/4045).....	56
4.5.4	Syntéza 5-brom-4-dodecylthiofen-2-karbonitrilu (B/4048).....	56
4.5.5	Syntéza derivátu B/4050	57
4.6	Inkorporace elektron-akceptorních skupin do skeletu DPP	58
4.6.1	Příprava <i>N,N'</i> -EtHex-3,6-bis(5-formylthien-2-yl)-DPP (B/4041)	58
4.6.2	Příprava <i>N,N'</i> -EtAd-3,6-bis(5-formylthien-2-yl)-DPP (B/4072)	59
4.6.2.1	Syntetický přístup A	59
4.6.2.2	Syntetický přístup B	60
4.6.2.3	Syntetický přístup C	61
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	62
5.1	Studium sérií alkylovaných derivátů DPP	62
5.1.1	Reaktivita <i>N</i> -alkylace	62
5.1.2	Termické vlastnosti (body tání derivátů)	63
5.1.3	Optické vlastnosti.....	64
5.1.3.1	Absorpční spektra	64
5.1.3.2	Emisní spektra.....	66
5.1.4	Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	67
5.1.5	Elektrické vlastnosti	68
5.2	Studium prodloužení π -konjugace derivátu <i>N,N'</i> -EtAd-Th-DPP	69

5.2.1	Syntéza cílových derivátů	69
5.2.1.1	<i>N,N'</i> -EtAd-3,6-bis(2,2'-bithiofen-5-yl)-DPP	69
5.2.1.2	<i>N,N'</i> -EtAd-3,6-bis(2,2':5',2''-terthiofen-5-yl)-DPP	70
5.2.2	Optické vlastnosti	71
5.2.2.1	Absorpční spektra	71
5.2.2.2	Emisní spektra	71
5.3	Příprava <i>N,N'</i> -nesubstituovaného derivátu DPP (B/4050)	72
5.3.1	Syntéza	72
5.4	Studium inkorporace elektron-akceptorních skupin do skeletu DPP	72
5.4.1	Syntetický přístup A – lithiace pomocí LDA	73
5.4.2	Syntetický přístup B – Vilsmeier-Haackova reakce	73
5.4.3	Syntetický přístup C – Grignardova reakce	74
6	ZÁVĚR	75
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	77
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	86
8.1	Seznam použitých zkratk	86
8.2	Seznam použitých symbolů	87
9	PŘÍLOHY	88
9.1	Seznam výchozích látek a připravených intermediátů	88
9.2	Seznam připravených cílových produktů	92
9.3	Naměřená NMR spektra nových derivátů DPP	97
9.4	Ostatní charakterizace vybraných cílových derivátů	103

1 ÚVOD

Elektrická energie dnes neodmyslitelně patří ke každodennímu životu většiny populace na světě a její potřeba se stále enormně zvyšuje. Aby se poptávce po tomto zdroji energie dalo i v budoucnu vyhovět a lidé mohli elektřinu nadále považovat za samozřejmost, jako je tomu nyní, jsou kladeny vysoké nároky na vývoj nových a stále účinnějších technologií, které dokážou elektrickou energii vyrábět. Dle mezinárodního energetického výzkumu z roku 2016, který provedla nezávislá statistická a analytická společnost EIA (*U.S. Energy Information Administration*), by se výroba elektrické energie měla do roku 2040 zvýšit o téměř 70 %¹. Zatímco v roce 2012 se vyrobilo 21,6 bilionů kWh, na rok 2020 je odhadováno 25,8 bilionů kWh a pro rok 2040 dokonce 36,5 bilionů kWh. Stále větší podíl přitom získávají obnovitelné zdroje, které jsou v současnosti vůbec nejrychleji rostoucím zdrojem energie pro výrobu elektřiny, s odhadovaným ročním nárůstem v průměru o 2,9 % mezi lety 2012 a 2040¹.

Jelikož sluneční záření produkuje přibližně desetitisíckrát větší množství energie, než je současná celosvětová spotřeba, je právě slunce považováno za jeden z nejlepších a nejdostupnějších obnovitelných zdrojů energie. V současné době stále dominující fotovoltaické solární panely z krystalického křemíku jsou na trhu přes 40 let a pravděpodobně již dosáhly svého technologického i výkonnostního vrcholu². Navíc jejich výroba i likvidace jsou značně neekonomické a velmi zatěžují životní prostředí. V budoucnu se dá tedy očekávat pokles jejich využití a naopak je předpokládán prudký nárůst tzv. organických solárních článků, které dříve uvedené nevýhody křemíkových solárních panelů smazávají².

Kromě materiálů podílejících se na výrobě elektrické energie je jedním z hlavních cílů výzkumu 21. století vyvíjet materiály, které tuto energii dovedou v elektronických zařízeních také co nejefektivněji využívat. Kladeny jsou zde rovněž vysoké nároky na výrobní náklady a vliv těchto materiálů na životní prostředí. Mnoho úsilí tak bylo vloženo do vývoje organických molekul s úzkým zakázaným pásem, které všechny tyto podmínky splňují³. Za poslední desetiletí byla vyvinuta celá řada organických polovodičů, nacházejících uplatnění v široké škále oblastí organické a tištěné elektroniky, která nyní zažívá obrovský rozmach na trhu. Dle renomovaného amerického ústavu pro výzkum trhu IDTech-Ex je odhadován vzrůst ročního obrátu z 29,28 miliard pro rok 2017 na neuvěřitelných 73,43 miliard amerických dolarů pro rok 2027⁴. V současnosti největší podíl na trhu v této oblasti tvoří organické světlo emitující diody (OLED) a tzv. vodivé inkousty, do budoucna se však očekává doslova raketový vzrůst flexibilních elektronických součástek na bázi organických polem řízených tranzistorů (OFET), tenkovrstvých senzorů a biosenzorů, nacházejících uplatnění také v medicínských aplikacích apod.⁵

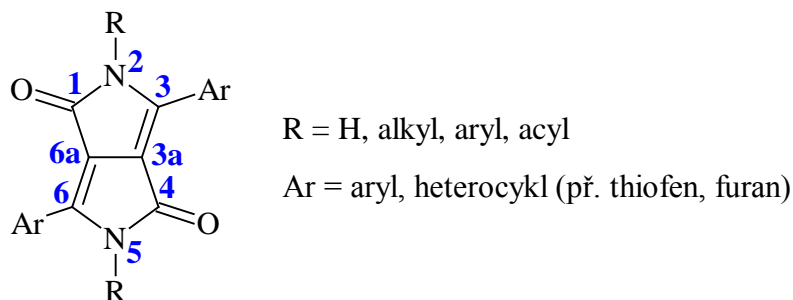
Ačkoliv na počátku výzkumu byl enormní rozvoj organických polovodičů na bázi rozpustných polymerů⁶, v posledních letech se pozornost mnohem více zaměřuje na malé organické molekuly, které oproti polymerům vynikají lepší čistotou, zpracovatelností, dobře definovanou molekulovou strukturou a tím předvídatelnějšími vlastnostmi, a také výrazně jednodušší možností modifikace⁷.

Předkládaná diplomová práce pojednává o organických pigmentech z řady diketopyrrolopyrrolů (DPPs), disponujících vlastnostmi uplatnitelnými v organické elektronice a fotonice. Jejich derivatizace je zde zaměřena právě na zlepšení těchto vlastností, což by mohlo ve velké míře přispět k dalšímu rozvoji materiálů tohoto typu a jejich následnému uvedení do praxe.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Diketopyrrolopyrroly (DPPs)

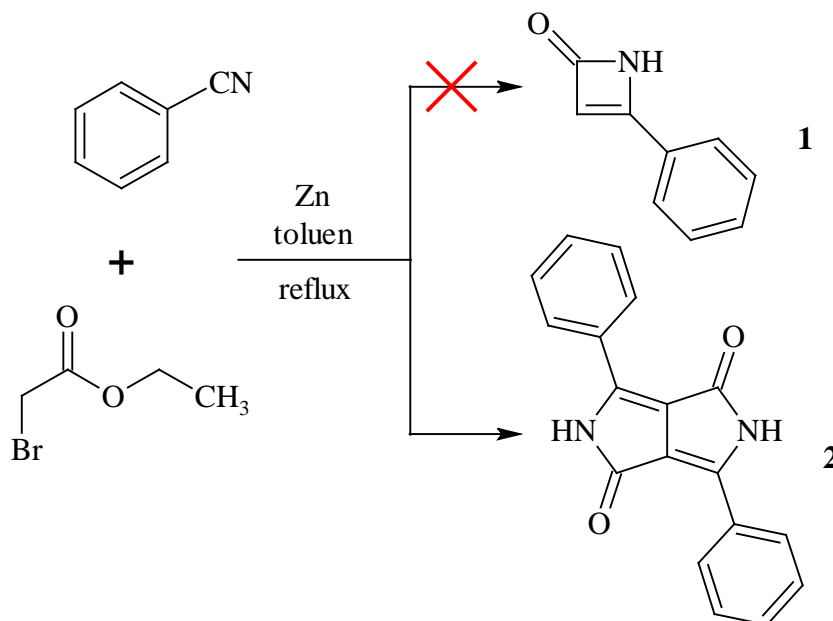
Molekula diketopyrrolopyrrolu (DPP), systematickým názvem 2,5-dihydropyrrolo[4,3-*c*]pyrrolo-1,4-dionu, je tvořena π -konjugovaným bicyklickým dilaktamem, substituovaným v pozicích 3 a 6 téměř výhradně aromatickými substituenty⁸. Základní stavební jednotkou tohoto dilaktamu je pětičlenná heterocyklická sloučenina pyrrol, obsahující dusíkatý heteroatom s nevazebným elektronovým párem v p-orbitalu, který je součástí aromatického π -elektronového systému molekuly DPP. Obecný skelet molekuly DPP je uveden na obrázku 1.



Obrázek 1: Obecný skelet molekuly DPP s číslováním atomů

2.1.1 Syntéza diketopyrrolopyrrolů

Molekula DPP (**2**) byla poprvé připravena v roce 1974, kdy se Farnum a kol.⁹ pokusili syntetizovat nenasycený β -laktam (**1**) reakcí ethylacetátu s benzonitrilem v přítomnosti zinku za podmínek Reformackého reakce (Obrázek 2). Místo požadovaného derivátu však byla v nízkém výtěžku izolována dosud neznámá látka DPP (**2**), svými vlastnostmi připomínající organický pigment.

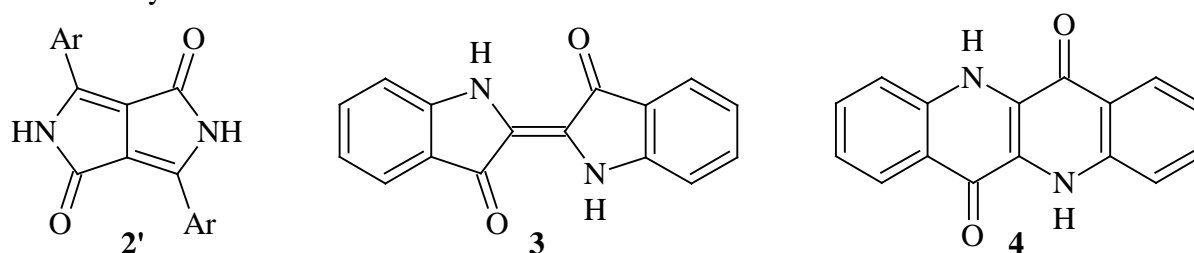


Obrázek 2: Původně předpokládaná Reformackého syntéza 2-azeotinu (**1**) a tvorba DPP (**2**)

Následoval proces optimalizace uvedené reakce s cílem zvýšit výtěžek nově objeveného produktu. Farnum a kol. však nikdy nepřekonali 20% hranici výtěžku, díky čemuž se rozhodli

i přes velmi slibné vlastnosti izolovaného DPP svoji práci na toto téma opustit a získané výsledky tak byly zveřejněny pouze jako kuriozita⁹.

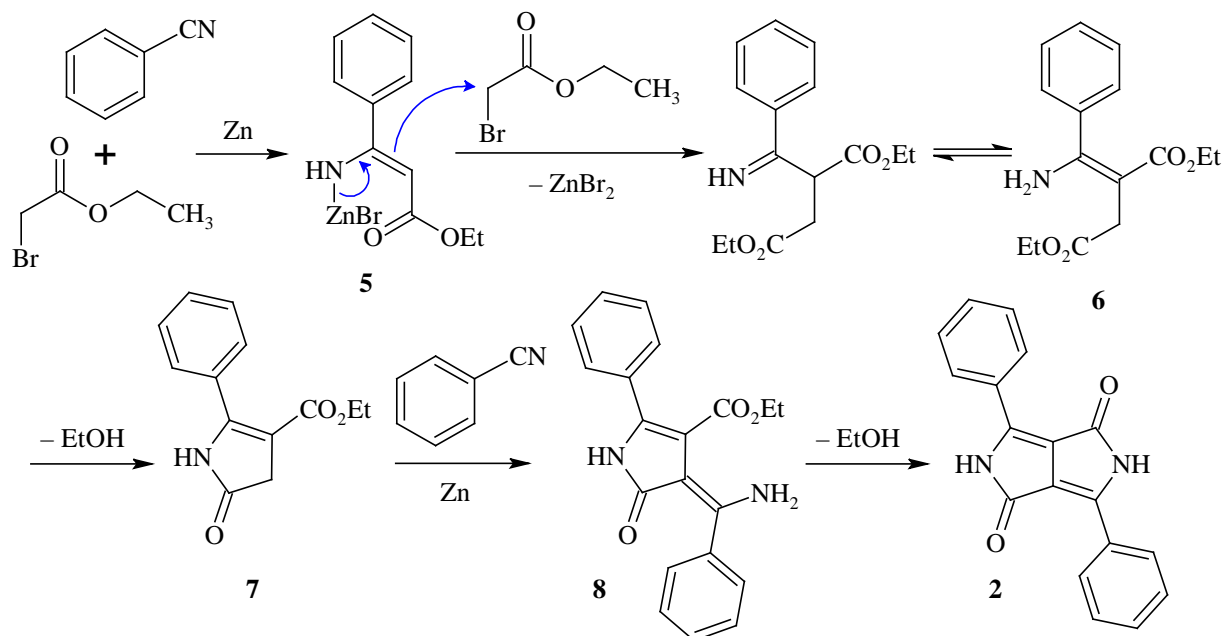
O 6 let později však tuto kuriozitu objevila při vypracovávání literární rešerše firma Ciba-Geigy AG¹⁰, kde si všimli podobnosti struktury molekuly DPP s tehdy již dobře známými organickými pigmenty, jako indigo (3) nebo epindolindion (4, Obrázek 3). To zapříčinilo opětovné studium přípravy molekuly DPP, které vedlo k rozvoji několika metod a jejich optimalizací. V následujících kapitolách budou popsány 4 vybrané metody, přičemž první 3 slouží k přípravě především symetrických derivátů DPP, zatímco poslední uvedená umožňuje přípravu výhradně asymetrických DPP, obsahujících v pozicích 3 a 6 odlišné substituenty.



Obrázek 3: Struktury organických pigmentů DPP (2'), indiga (3) a epindolindionu (4)

2.1.1.1 Reformackého syntéza

Jedná se o původní metodu přípravy derivátů DPP, kterou na počátku 80. let minulého století vyvinula firma Ciba-Geigy AG¹⁰. Reakce probíhá mechanismem uvedeným na obrázku 4, kdy reakcí benzonitrilu s ethyl bromoacetátem dochází ke vzniku soli 5, která je následně alkylována druhou molekulou ethyl bromoacetátu za tvorby intermediátu 6. Jeho zacyklením vzniká laktam 7, podléhající v dalším kroku nukleofilní adici na kyanoskupinu benzonitrilu a vzniká derivát 8. Uzavřením druhého laktamového kruhu vzniká výsledná molekula DPP (2)¹⁰.



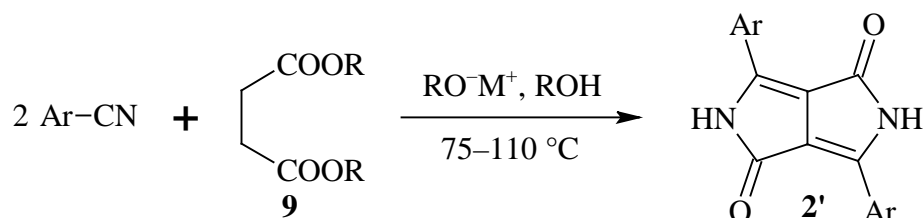
Obrázek 4: Mechanismus Reformackého syntézy molekuly DPP

Nejméně efektivním krokem celé reakce je alkylace soli (**5**) ethyl bromoacetátem. Po optimalizaci syntetického postupu bylo dosaženo celkového výtěžku 30 %, což je pro komerční výrobu stále značně neefektivní. Přesto však byla tato metoda patentována pro výrobu derivátů DPP¹¹.

Nejvyšší dosažený výtěžek molekuly DPP (**2**) Reformackého metodou byl v rozmezí 40–70 % za použití mikrovln¹². I přes tuto skutečnost zůstává v dnešní době Reformackého syntéza derivátů DPP nevhodná pro průmyslové aplikace.

2.1.1.2 Kondenzace nitrilů s estery jantarové kyseliny

Uvedená syntetická metoda využívá substrátů již obsahujících C–C vazbu ve střední části skeletu DPP (mezi atomy 3a a 6a, viz Obrázek 1), která v případě Reformackého syntézy vzniká při nejméně efektivním kroku – alkylationi soli (**5**) ethyl bromoacetátem (viz Obrázek 4). Díky tomu lze předpokládat výrazné zvýšení celkového výtěžku této metody. Retrosyntetickou analýzou byly odvozeny jako vhodné substráty benzonitril a ester kyseliny jantarové (**9**)¹⁰ (Obrázek 5).



R = *t*-Am, *t*-Bu, *i*-Pr, výjimečně Me, Et

M = Na, K

Ar = aryl, heterocykl (př. thiofen, furan)

Obrázek 5: Metoda přípravy DPP pomocí diesteru jantarové kyseliny (**9**)

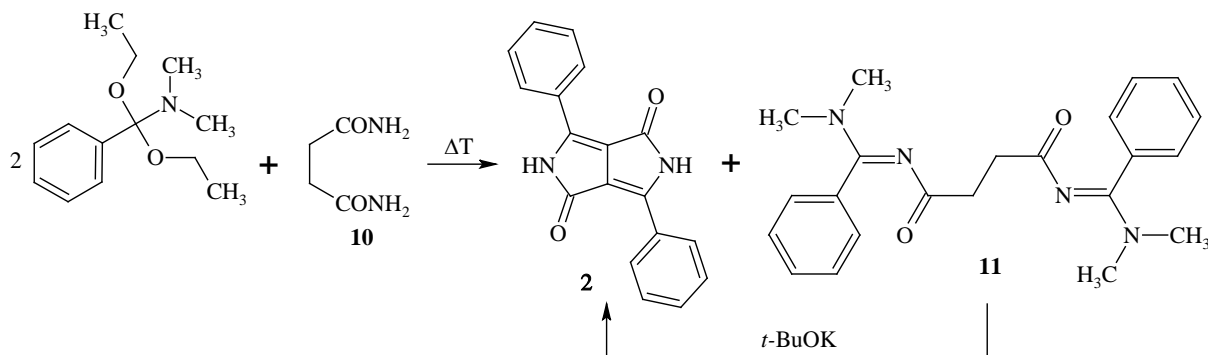
Kondenzací těchto substrátů v silně bazickém prostředí dochází ke vzniku žádoucího produktu, molekuly DPP (**2'**). Po optimalizaci této metody byly nejlepší výsledky dosaženy za použití sukcinátů terciárních alkoholů, které jsou mnohem méně náchylné k dimerizačním reakcím Claisenova typu, vedoucího k tvorbě cyklických diesterů¹⁰. Jako nejlepší báze pro tuto metodu přípravy derivátů DPP se ukázaly terciární alkoholáty, jelikož vykazují dostatečně silnou bazicitu k deprotonaci esteru jantarové kyseliny (**9**) a současně jsou slabými nukleofily pro nežádoucí adici na kyanoskupinu nitrilů¹⁰. Pozitivní vliv na výtěžek reakce má také použití rozpouštědel charakteru terciárního alkoholu, nejčastěji *tert*-amylalkoholu¹³.

Zásadní roli u této metody dále hraje charakter aromatických nitrilů, použitých na syntézu derivátu DPP. Elektronově chudé aromatické nitrily bez sterických repulzí poskytují nejvyšší výtěžky, kdy např. u thiofen-2-karbonitrilu byl derivát DPP připraven s výtěžkem 85 %¹⁴. Naopak v případě 4-dimethylaminobenzonitrilu vlivem přítomnosti elektron-donorních funkčních skupin výtěžek dramaticky klesl na pouhých 3,7 %¹⁵.

Uvedená metoda přípravy derivátů DPP je v současnosti nejvýznamnější a nejvíce používaná, a to jak v laboratorním měřítku, tak v průmyslové velkovýrobě^{16,17}. Jejimi hlavními výhodami jsou jednoduchost, snadná dostupnost a nízká cena výchozích materiálů,

dále široké spektrum použitelných aromatických nitrilů a výrazně vyšší výtěžky produkovaných pigmentů DPP. Snadná je i následná izolace a purifikace získaných produktů, naopak nevýhodou je citlivost reakce na charakter použitých nitrilů. Pomocí této metody je rovněž možné připravit asymetrické deriváty DPP. Jedná se však o velmi komplikovaný způsob, kdy je do reakční směsi přidávána ekvimolární směs 2 aromatických nitrilů, které reagují s esterem jantarové kyseliny. Vznik asymetrického derivátu je při této reakci výrazně neefektivní, jelikož souběžně vznikají také symetrické molekuly DPP příslušných arylnitrilů, jejichž separace je díky velmi omezené rozpustnosti takřka nemožná¹⁶.

Popsána byla také celá řada modifikací tohoto syntetického postupu, kde nejvýznamnější z nich je příprava derivátu DPP zahříváním diamidu jantarové kyseliny (**10**) s *N,N*-dimethylbenzamid diethyl acetalem¹⁸, jak je uvedeno na obrázku 6 níže. Tato reakce poskytuje vedle molekuly DPP (**2**) s výtěžkem 30 % také sloučeninu **11**, kterou je však možné kvantitativně převést na molekulu DPP (**2**) působením *tert*-butylalkoholátu draselného. Výsledný výtěžek derivátu DPP (**2**) se pak pohybuje okolo 60 %.

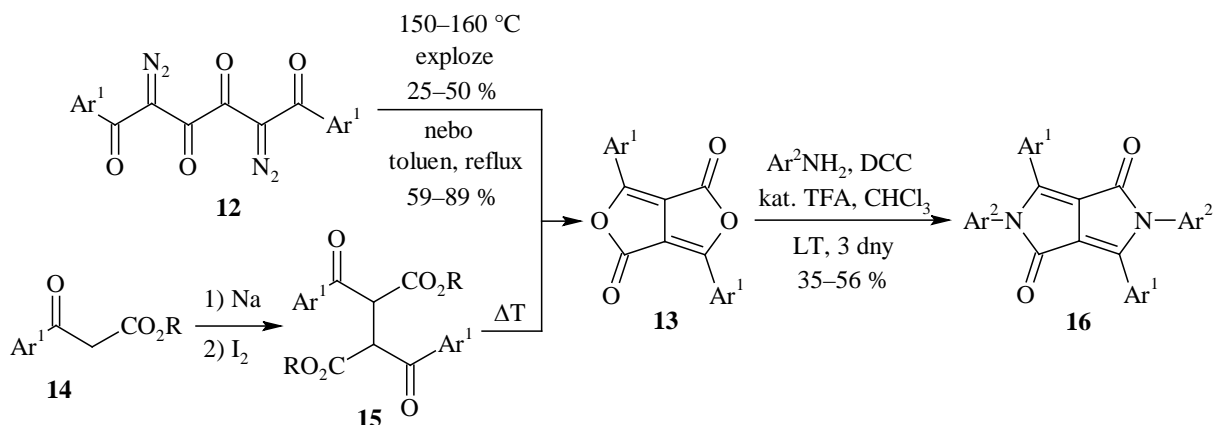


Obrázek 6: Metoda přípravy derivátu DPP pomocí diamidu jantarové kyseliny (**10**)

2.1.1.3 Syntéza DPP z 2,5-dihydrofuro[4,3-*c*]furan-1,4-dionů

Tato metoda se od předchozích dvou poměrně výrazně liší, jelikož klíčovým produktem je zde analog molekuly DPP, 3,6-diaryl-2,5-dihydrofuro[4,3-*c*]furan-1,4-dion, označovaný zkráceně jako DFF (**13**). Rubin a kol.¹⁹ tento derivát získali zahříváním nestabilních bis-diazotetraketonů (**12**) za extrémních explozivních podmínek. Podstatně lepších výtěžků bylo dosaženo za mírnějších podmínek, kdy byla suspenze látky **12** v toluenu zahřívána za refluxu. Alternativním způsobem přípravy molekuly DFF (**13**) je termolýza derivátů diacylsukcinátů (**15**), získaných ze snadno dostupných β -ketoesterů (**14**) pomocí jodu v bazickém prostředí¹⁹. Přehled těchto 3 způsobů je shrnut na obrázku 7.

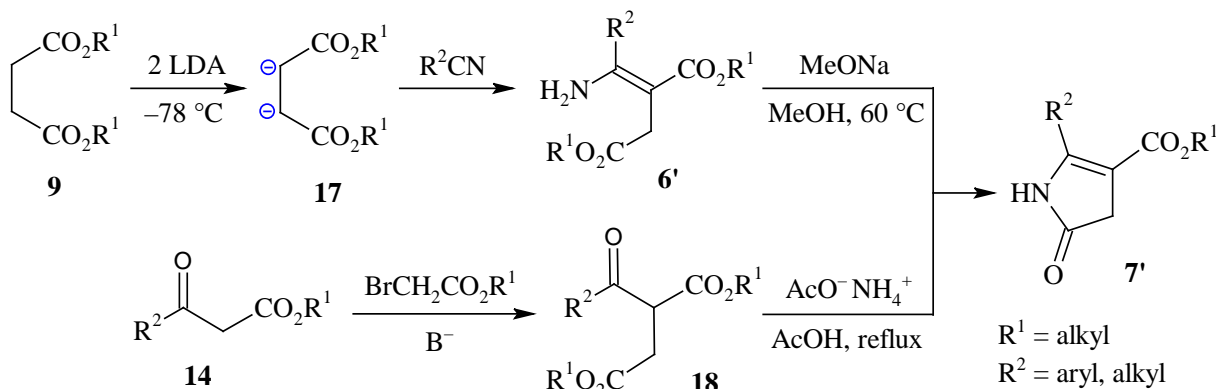
Langhals a kol. později dokázali deriváty DFF (**13**) poměrně snadno převést na *N,N'*-diarylované deriváty DPP (**16**), a to prostřednictvím reakce s aromatickými aminy v přítomnosti *N,N'*-dicyklohexylkarbodiimidu (DCC) a katalytického množství kyseliny trifluoroctové (TFA) s výtěžky v rozmezí 35–56 % (viz Obrázek 7)²⁰. Tento typ reakce je dnes běžným způsobem přípravy symetrických tetraarylovaných derivátů DPP (**16**), sloužících jako užitečné meziprodukty pro syntézu pokročilých funkčních barviv²¹.



Obrázek 7: Příprava derivátů DFF (13) a následně N,N'-diaryl DPP (16)

2.1.1.4 Kondenzace nitrilů s 3-alkyloxykarbonyl-2-pyrrolin-5-onem

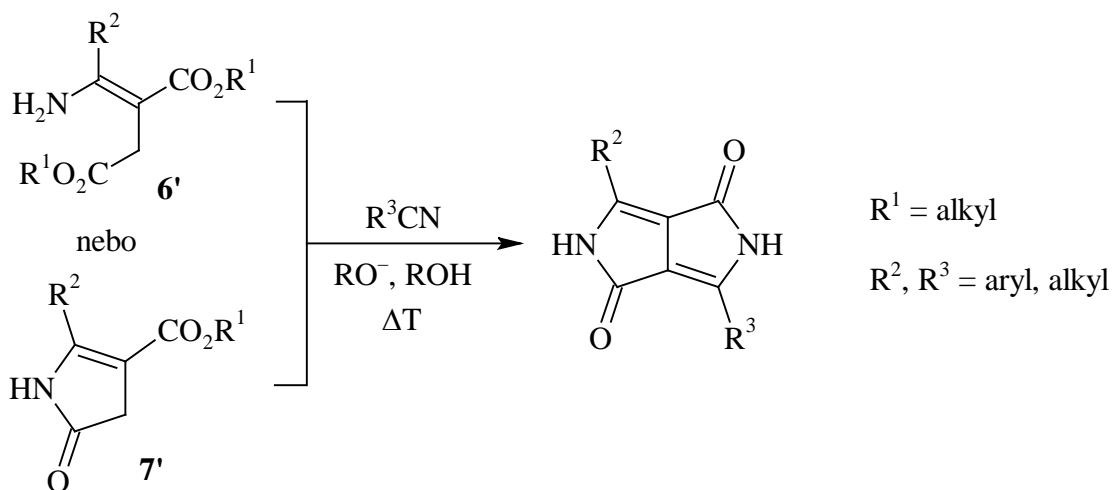
Jedná se o významnou metodu umožňující přípravu výhradně asymetrických derivátů DPP, jak již bylo dříve uvedeno. Z mechanismu Reformackého syntézy (Obrázek 4) bylo odvozeno, že reakce nitrilu s aminoesterem **6** nebo následným laktamem **7** (resp. jejich analogy **6'** a **7'** s různými R¹ a R² substituenty) poskytne molekulu DPP¹⁰.



Obrázek 8: Syntéza intermediátů 6' a 7' pro přípravu asymetrických derivátů DPP

Jak je uvedeno na obrázku 8, reakcí dianiontu esteru jantarové kyseliny (**17**) s nitrilem může být připraven aminoesterový intermediát **6'**, který následně v kyselém prostředí podléhá cyklizaci na 3-alkyloxykarbonyl-2-pyrrolin-5-on (**7'**). Tento laktam (**7'**) může být získán také z dříve uvedených β-ketoesterů (**14**), které jsou nejprve alkylovány estery kyseliny bromoctové za vzniku α-acylsukcinátu (**18**), cyklizujícího se v prostředí octanu amonného do výsledného laktamu **7'**²².

Experimentálně bylo potvrzeno, že aminoester (**6'**) i laktam (**7'**) vedou reakcí s nitrily v přítomnosti bazických alkoholátů k přípravě molekuly DPP^{22,23}, jak je znázorněno na obrázku 9. Téměř výhradně je však na syntézu asymetrických derivátů DPP využíván laktam (**7'**)²⁴ z důvodu vyšší stability a výrazně jednodušší přípravy oproti aminoesteru (**6'**), který obsahuje velmi citlivou enamínovou jednotku a u tvorby dianiontu (**17**) pomocí lithium diisopropylamidu (LDA) je vyžadováno striktně bezvodé prostředí (viz Obrázek 8).



Obrázek 9: Syntéza nesymetrické molekuly DPP ze sloučenin 6' a 7'

Velkou výhodou této metody je skutečnost, že pomocí ní mohou být připraveny jak symetrické, tak asymetrické deriváty DPP v poměrně vysokých výtěžcích. Dále umožňuje přípravu unikátních derivátů DPP substituovaných v pozicích 3 a 6 alkylovými řetězci²⁵, které není možné připravit ani jedním z dříve uvedených způsobů. Stejně jako u metody přípravy DPP kondenzací esteru jantarové kyseliny s nitrily (2.1.1.2), byla i zde pozorována závislost průběhu reakce na charakteru nitrilů. Nejvyšších výtěžků bylo dosaženo opět u elektronově chudých arylnitrilů bez přítomných sterických repulzí⁸.

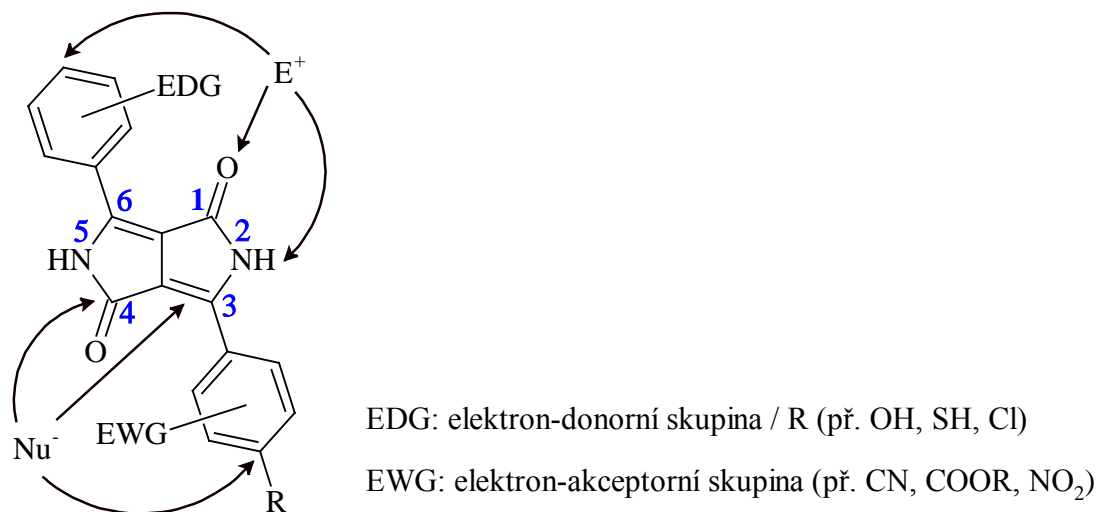
2.2 Deriváty diketopyrrolopyrrolů – vlastnosti a využití

Deriváty DPP se záhy po jejich objevu v první polovině 70. let minulého století zařadily díky svým vlastnostem mezi organické pigmenty označované jako tzv. „vysoce výkonné“ (*high performance pigments*). Vynikaly nejen intenzivní barevností, ale také značnou stabilitou vůči teplotě i okolním fyzikálním jevům. Právě tyto klíčové vlastnosti umožnily prudké rozšíření derivátů DPP do celé řady průmyslových aplikací, jako byly výroba inkoustů, povrchových barviv či materiálů k barvení plastů a vláken. Nejvíce se pak proslavil Pigment Red 254, označovaný jako „Ferrari Red“, na jehož výrobu získala v 80. letech 20. století patent firma Ciba-Geigy AG a aplikovala jej jako příměs na lakování kapot automobilů řady slavných světových značek²⁶.

O několik let později bylo zjištěno, že díky přítomnosti delokalizovaného systému π -elektronů je molekula DPP schopná účastnit se přenosu nosičů náboje, což rázem derivátům DPP otevřelo úplně nové oblasti uplatnění. Jednalo se především o organickou a tištěnou elektroniku, které nabízely a stále nabízejí nepřeberné množství aplikací, jako jsou organické světlo emitující diody (OLED)²⁷, organické solární články (OSC)²⁸, polem řízené tranzistory (OFET)²⁹, chemosenzory a biosenzory³⁰ uplatnitelné v medicínských aplikacích a spousta dalších.

Vlastnosti derivátů DPP se ale v žádném případě nedají považovat za uniformní. Klíčovou roli na vlastnosti výsledných derivátů hraje charakter substituentů v molekule DPP a také přítomnost dalších potenciálních funkčních skupin, případně fragmentů. Struktura základní molekuly DPP s aryllovými jednotkami v pozicích 3 a 6 je přístupná široké škále substitučních

reakcí, a to jak elektrofilního (E^+), tak nukleofilního (Nu^-) charakteru, jak je schematicky naznačeno na obrázku 10³¹.



Obrázek 10: Reaktivita základního fenylového derivátu DPP

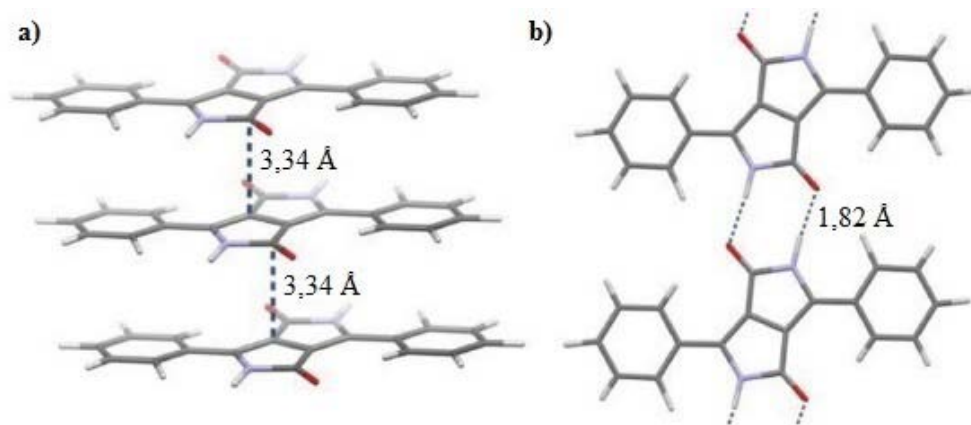
Zcela zásadní vliv na výsledné vlastnosti má nejen charakter substituentu, ale také pozice jeho navázání v molekule DPP. To umožňuje takřka neomezené možnosti modifikací těchto derivátů, kdy mohou být cíleně ovlivňovány fyzikální vlastnosti jako rozpustnost, teplotní stabilita, krystalinita, ale také optické, chemické i elektrické vlastnosti derivátů, s ohledem na jejich budoucí využití³². Tato modifikace skeletu za účelem získání požadovaných vlastností se nazývá „molekulární tuning“.

I když by se mohlo zdát, že po více než 40 letech od objevu DPP a zveřejnění několika tisíců publikací zabývajících se touto problematikou nemají deriváty DPP dále co nabídnout, opak je pravdou. Díky obrovské rozmanitosti možných modifikací skeletu DPP jsou tyto deriváty stále vysoce studovanými a neustále je u nich sledován progres v získaných vlastnostech⁸. V následujících kapitolách bude pozornost zaměřena na nejnovější poznatky právě v oblasti jednotlivých modifikací derivátů DPP.

2.2.1 *N,N'*-nesubstituované deriváty DPP

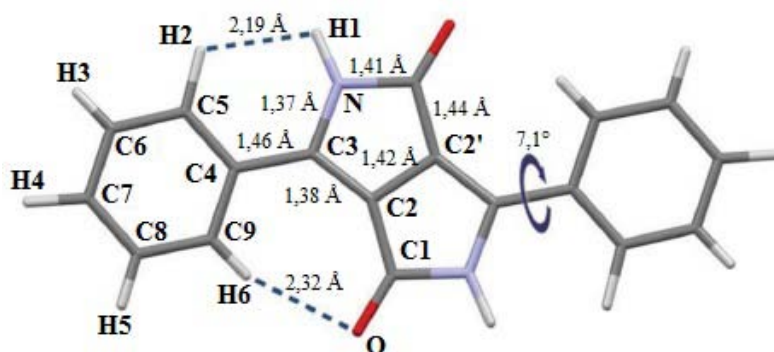
Jak již bylo popsáno v dřívějších kapitolách, skelet molekuly DPP je tvořen konjugovaným systémem π -elektronů, který je často díky vhodným aromatickým substituentům v pozicích 3 a 6 prodloužen. V pevnofázovém uspořádání pak dochází ke vzniku π - π elektronových překryvů, působících kolmo k rovině molekuly DPP. Tyto překryvy, znázorněné na obrázku 11a, vedou k vysoké termostabilitě derivátů DPP, které tak odolávají teplotám až 500 °C¹⁷. Interakce π - π jsou zodpovědné rovněž za vzdálenost rovin molekul v krystalické mřížce, která byla pro základní fenylový derivát DPP (**2**) pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) zjištěna pouhých 3,34 Å³³.

Druhou významnou interakcí, podílející se na uspořádání molekul DPP v krystalické mřížce, jsou vodíkové vazby. Tyto relativně silné interakce, které se vyskytují mezi amidovými skupinami přítomnými na obou koncích molekuly DPP, způsobují jejich uspořádání do nekonečných řetězců podél krystalu, jak je naznačeno na obrázku 11b³³.



Obrázek 11: Intermolekulární interakce mezi molekulami DPP v krystalické mřížce:
 a) π - π elektronové překryvy
 b) vodíkové vazby

Samotná molekula DPP je téměř planární. V případě fenylových substituentů v pozicích 3 a 6 (Obrázek 12) je dihedralní úhel mezi rovinami fenyly a centrální jednotkou DPP pouhých $7,1^\circ$. Mezi těmito jednotkami se nachází také poměrně silná π -konjugace, kterou potvrzuje naměřená délka vazby mezi atomy uhlíku C3–C4 pouze 1,46 Å, což poukazuje na částečný charakter dvojné vazby³³. Obdobný charakter je pozorován také na spojnici pyrrolových jader, u vazby C2–C2', jejíž délka činí jen 1,42 Å³³. Tato data tedy potvrzují, že konjugovaný systém π -elektronů prochází celým skeletem molekuly DPP.



Obrázek 12: Krystalová struktura molekuly základního fenylového derivátu DPP

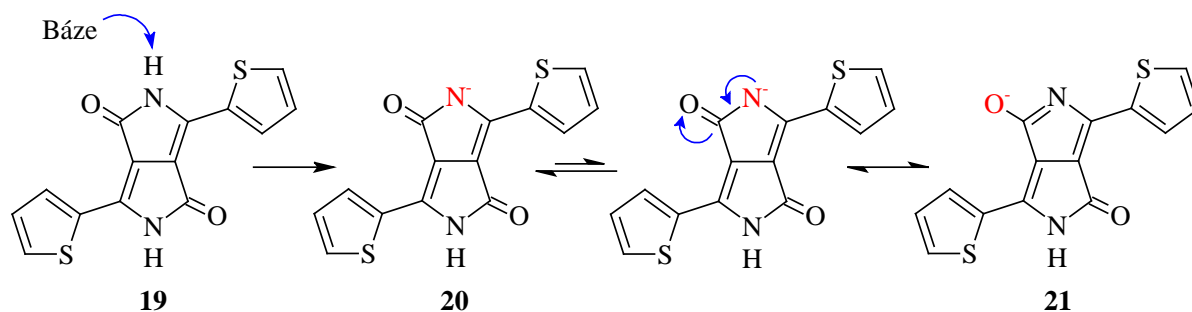
N,N' -nesubstituované deriváty DPP jsou typické zejména svojí velmi nízkou rozpustností ve většině známých rozpouštědel (př. rozpustnosti základního fenylového DPP (**2**) v N,N -dimethylformamidu je pouze 110 mg/l)¹⁶, což výrazně brání jejich širšímu využití. Tato velice slabá rozpustnost je zapříčiněna přítomností výše popsaných intermolekulárních vodíkových vazeb.

2.2.2 N,N' -substituované deriváty DPP

Začlenění substituentů na heteroatomy dusíku molekuly DPP vede k významným změnám fyzikálních i chemických vlastností výsledných derivátů. Především dochází k zamezení vzniku intermolekulárních vodíkových vazeb, popsaných v předchozí kapitole. Jejich nepřítomnost má za následek výrazné zvýšení rozpustnosti N,N' -substituovaných derivátů, což je

většinou hlavním cílem tohoto typu modifikace¹⁷. Vliv na další vlastnosti bude dále podrobněji diskutován.

Příprava derivátů substituovaných na atomech dusíku probíhá mechanismem nukleofilní substituce. Jejich vzniku tedy předchází deprotonace dusíkatých atomů v bazickém prostředí a následný vznik nukleofilů, které mají v případě molekuly DPP ambidentní charakter³⁴. To znamená, že dochází ke vzniku rezonanční struktury, kde je záporný náboj rozdělen mezi atomy dusíku (**20**) a kyslíku (**21**) amidové skupiny, jak je uvedeno na obrázku 13. Díky tomu jsou anionty DPP efektivně stabilizovány a poskytují substituční reakce typu alkylation³⁵, arylace³⁶ i acylace³⁷.



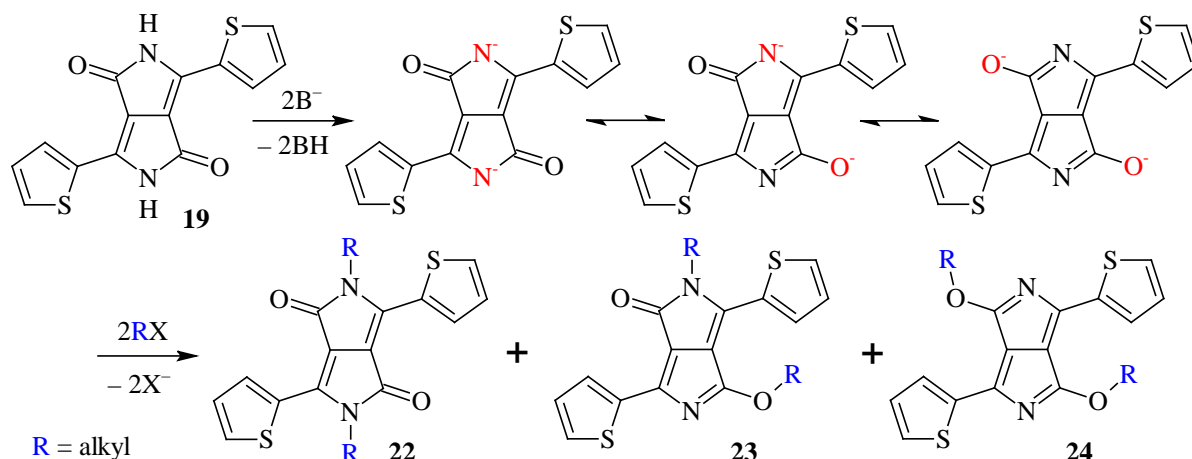
Obrázek 13: Mechanismus vzniku aniontů při nukleofilní substituci molekuly DPP

2.2.2.1 *N,N'*-alkylace derivátů DPP

Jedním z nejčastějších typů modifikace derivátů DPP je *N,N'*-alkylace. Hlavním předpokladem pro úspěšnost této reakce je rozpuštění základních derivátů DPP a tvorba jejich aniontu. Nejvhodnějšími rozpouštědly jsou polární aprotická, přičemž nejčastěji používaný je *N,N*-dimethylformamid (DMF) při teplotách reakční směsi přesahujících 100 °C³⁵. Pro nepolární deriváty, obsahující dlouhé alkylové řetězce na aromatických substituentech v pozicích 3 a 6, se ukázal být obzvláště efektivní *N*-methyl-2-pyrrolidon (NMP)³⁸. Naopak pro obtížně rozpustné deriváty je možné použít vysoce vroucí nitrobenzen³⁹, umožňující provedení reakce za teplot přesahujících 200 °C.

Pro tvorbu aniontu je nutná také přítomnost báze. Nejčastěji používanou je uhličitán draselný (K₂CO₃)³⁹, v literatuře je však popsáno užití také dalších bazicky působících látek, jako jsou např. alkoholáty^{40,41}. Výsledný *N,N'*-alkylovaný derivát je připraven reakcí vzniklého aniontu s obvykle vysokým molárním nadbytkem alkylačního činidla v podobě příslušných alkylhalogenidů, nejčastěji bromidů³⁵. Díky částečné lokalizaci záporného náboje na karbonylových atomech kyslíku aniontu DPP lze ovšem očekávat, že reakcí s alkylbromidy budou vznikat spolu s *N,N'*-substituovanými deriváty (**22**) také *N,O'*- (**23**) a *O,O'*-alkylované (**24**) produkty, jak je naznačeno na obrázku 14. Na možnost vzniku těchto vedlejších produktů poprvé poukázali Geerts a kol.⁴², ale jejich skutečnou existenci díky kontaminaci vzorků bohužel nemohli prokázat. To se podařilo až v roce 2011 Frebortovi a kol.³⁴, kteří alkylovali nesymetrický derivát DPP a předpokládali tedy vznik celkem 8 alkylovaných derivátů. Úspěšně pak izolovali a charakterizovali 4 z nich, konkrétně mono-*N*-; *N,N'*-; *N,O'*- a *O,N'*-alkylované, čímž definitivně potvrdili předpokládaný mechanismus nukleofilní substituce

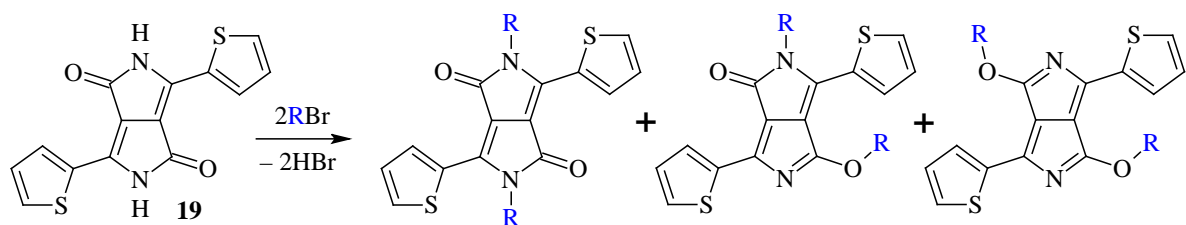
sloučenin obsahujících laktamový fragment, a tedy i vznik zmíněných vedlejších produktů (Obrázek 14).



Obrázek 14: Mechanismus vzniku N,N' -; N,O' - a O,O' -substituovaných derivátů DPP při alkylicaci

Dále byly studovány faktory ovlivňující regioselektivitu nukleofilních reakcí. Poměrně široká variabilita se nabízí v užití báze⁴³, kde může být výrazně rozdílná její síla a také charakter kationtu, podílejícího se na tvorbě intermediátu DPP v podobě soli. Nejčastěji používaný uhličitan draselný obsahuje relativně objemný draselný kation (poloměr 138 pm) oproti např. lithnému (poloměr 76 pm)⁴⁴. Další možnosti se nabízejí v použití rozpouštědel a také v reakčních podmínkách, zejména v teplotě. Geerts a kol.⁴² vyzkoušeli při alkylicaci thiofenového derivátu DPP (**19**) 2-hexyldecylovým řetězcem variací 3 různých rozpouštědel (DMF, NMP, DMSO) za rozdílných teplot v rozmezí 120–150 °C a použili také 3 zcela odlišné báze (K_2CO_3 , Cs_2CO_3 a NaH). Na získaný výtěžek N,N' -alkylovaného derivátu měly všechny tyto faktory ale minimální vliv.

V roce 2012 se pak obdobnou problematikou zabývali Zhao a kol.⁴⁵, když připravili 2 série alkylovaných derivátů thiofenového DPP (**19**) – oktylovým a 2-ethylhexylovým řetězcem (viz Obrázek 15). U alkylace 2-ethylhexylovým řetězcem navíc zvolili 2 odlišné způsoby přípravy, lišící se reakční dobou a teplotou. Při prodloužení doby reakce na dvojnásobek a zvýšení teploty ze 100 °C na 140 °C se regioselektivita reakce zlepšila ve prospěch N,N' -alkylovaného produktu, byť byl izolován v menším výtěžku než u reakce za mírnějších podmínek (36 % vs. 30 %)⁴⁵.



- | | | | |
|---|------------------------|------------------------|-----------------------|
| 1) $R = 2\text{-ethylhexyl}$, 100 °C, 6–8 hod: | N,N' -EH-DPP (36 %) | N,O' -EH-DPP (28 %) | O,O' -EH-DPP (11 %) |
| 2) $R = 2\text{-ethylhexyl}$, 140 °C, 16 hod: | N,N' -EH-DPP (30 %) | N,O' -EH-DPP (– %) | O,O' -EH-DPP (– %) |
| 3) $R = \text{oktyl}$, 100 °C, 6–8 hod: | N,N' -Okt-DPP (63 %) | N,O' -Okt-DPP (17 %) | O,O' -Okt-DPP (– %) |

Obrázek 15: Příprava dialkylovaných izomerů thiofenového derivátu DPP⁴⁵

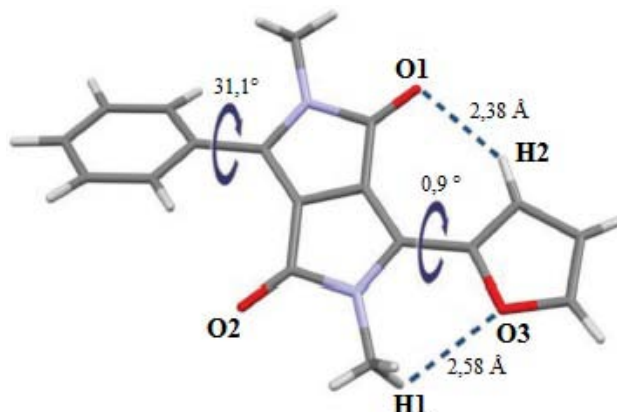
Při tomto experimentu se však ukázalo, že na regioselektivitu nukleofilní substituce derivátů DPP má zásadní vliv především charakter alkylových řetězců. Při změně alkylačního činidla z 2-ethylhexylbromidu na oktylbromid se dramaticky zvýšil podíl *N,N'*-substituovaného produktu z 36 % na 63 %. Naopak u *N,O'*-oktylového derivátu byl pozorován výrazný pokles o 11 % vůči 2-ethylhexylovému analogu a *O,O'*-oktylový derivát nebyl vůbec izolován. Důvodem je přítomnost sterických repulzí, které jsou tím větší, čím je řetězec objemnější. Nárůst těchto repulzí má za následek ponížení regioselektivity nukleofilní alkylace, jelikož atomy kyslíku jsou díky menším sterickým zábránám přednostně obsazovány objemnějšími alkylovými substituenty⁴⁵.

Vzhledem k tomu, že regioselektivita výše zmíněných reakcí je poměrně slabá a vznik vedlejších produktů je po izolaci ve vážitelných množstvích, bylo zajímavé sledovat efekt pozice navázání alkylových substituentů na finální vlastnosti produktů. Zhao a kol.⁴⁵ zjistili, že u 2-ethylhexylového derivátu dochází při rozdílných polohách alkylového řetězce k výrazným změnám optických vlastností. Ve směru od *N,N'*- po *O,O'*-substituovaný derivát byl pozorován hypsochromní posun absorpčního maxima (550 nm, 528 nm, 502 nm), nárůst molárního absorpčního koeficientu (78 890 → 113 225 M⁻¹ cm⁻¹) a také pokles energie zakázaného pásu (2,06 eV, 1,86 eV, 1,69 eV), zejména díky ponížení energetických hladin LUMO. Hladiny energií HOMO byly pro všechny 3 izomery podobné.

Zásadní roli u *N,N'*-alkylovaných derivátů DPP hraje také charakter substituentů v pozicích 3 a 6, a to jak z pohledu reaktivity vůči nukleofilní substituci, tak vlastností výsledných derivátů. Z hlediska reaktivity mohou tyto substituenty ovlivňovat kyselost protonů laktamových skupin prostřednictvím indukčních a mezomerních efektů, vyvolávat rozdílné sterické repulze a také v závislosti na charakteru mohou ovlivňovat rozpustnost pigmentů³⁹. Např. přítomnost kyanoskupin na aromatických substituentech v pozicích 3 a 6 zvyšuje vlivem mezomerního efektu kyselost derivátu, zároveň však jejich přítomnost obvykle způsobuje také výrazné snížení rozpustnosti materiálu, což vyžaduje použití mnohem agresivnějších reakčních podmínek. Vzhledem k tomu se velice obtížně dají predikovat podmínky a průběh nukleofilních reakcí³⁹.

Situace je o poznání jednodušší při posouzení vlivu aromatických substituentů v pozicích 3 a 6 na vlastnosti výsledných *N,N'*-alkylovaných derivátů DPP. V důsledku přítomnosti alkylových řetězců na heteroatomech dusíku dochází ke zvýšení sterického pnutí na aromatických substituentech, které může vést až k jejich rotaci mimo rovinu skeletu DPP, čímž je oslabena π -konjugace mezi jednotlivými částmi molekuly¹⁰. Hodnota dihedrálního úhlu (τ) mezi rovinou jádra DPP a rovinou aromatických skupin je závislá kromě charakteru alkylových řetězců také na povaze těchto aromatických substituentů. Pomocí rentgenové krystalografie bylo zjištěno, že zatímco u základního fenylového *N,N'*-nesubstituovaného derivátu (**2**) je tento úhel 7,1° (viz Obrázek 12), zavedení methyl substituentů vede k podstatnému zvýšení dihedrálního úhlu na 31,1° (viz Obrázek 16)²⁵. Objemnější alkylové substituenty způsobují výraznější vychýlení fenylového jádra vůči rovině DPP, obvykle pohybujícího se mezi 30–40°^{33,46}. Nahrazením fenylové skupiny v pozici 6 méně objemnějším furanem, jak uvádí obrázek 16, dochází vlivem poklesu sterického pnutí k významnému snížení dihedrálního úhlu na pouhých 0,9° a furanový substituent je tak téměř v jedné rovině

s jádrem DPP²⁵. K této koplanární orientaci přispívají také intramolekulární vodíkové vazby mezi atomy vodíku a kyslíku jednotek furanu, resp. jádra DPP (**H2–O1**, **O3–H1**), jak je dále vyobrazeno na obrázku 16.



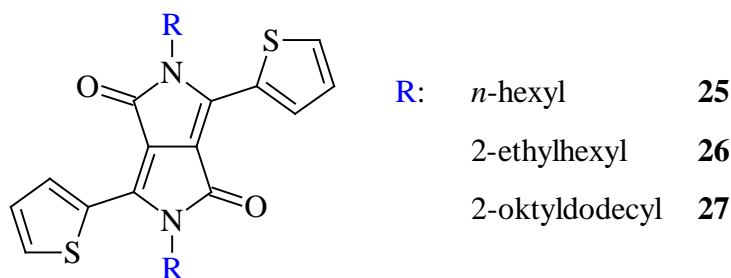
Obrázek 16: Geometrie asymetrického derivátu DPP v krystalové struktuře s hodnotami τ

Obdobný trend, jako v případě furanu vůči fenylu, lze pozorovat u thiofenových jednotek. U nich dochází také vlivem menší velikosti, způsobující nižší sterické repulze, k ponížení vychýlení těchto jednotek od roviny jádra DPP ve srovnání s fenylu. Oproti furanu je však thiofen větší a navíc zde přítomný atom síry vystupuje jako slabší akceptor vodíkových vazeb než furanový atom kyslíku. Tyto faktory mají za následek výraznější vychýlení jednotek thiofenu než v případě furanu. U derivátů alkylovaných nerozvětvenými řetězci se vychýlení thiofenových substituentů vůči jádru DPP zpravidla pohybuje okolo 10° ⁴⁷.

Modifikace derivátů DPP prostřednictvím *N,N'*-alkylací patří dlouhodobě mezi nejvýznamnější a nejčastěji využívané. Hlavním důvodem je především dříve diskutovaný zánik intermolekulárních vodíkových vazeb, vedoucí k podstatně vyšší rozpustnosti alkylovaných derivátů. Dokonce i zavedení malých methylových skupin na heteroatomy dusíku způsobí výrazné zvýšení rozpustnosti, např. u fenylového DPP (**2**) v DMF z pouhých 0,11 g/l na 3,30 g/l¹⁶. Použití delších nebo rozvětvených alkylových řetězců pak vede k dalšímu zvyšování rozpustnosti derivátů, což umožňuje poměrně širokou variabilitu modifikace této důležité vlastnosti. V případě, že pigmenty slouží jako meziprodukty pro přípravu složitějších funkčních barviv, je právě *N,N'*-alkylace základních DPP téměř vždy prvním syntetickým krokem¹⁷.

Kromě rozpustnosti má tato modifikace zásadní vliv na celou řadu dalších fotofyzikálních vlastností. Začlenění alkylových řetězců na heteroatomy dusíku molekuly DPP způsobuje ztrátu vibronické (elektronově-vibrační) struktury, rozšíření absorpčních pásů a hypsochromní posun absorpčních maxim cílových derivátů²⁷. Důležitou roli na výsledné vlastnosti těchto derivátů hraje rovněž charakter alkylového řetězce, začleněného do molekuly DPP³⁵.

Naik a kol.³⁵ na uvedené sérii molekul **25–27** (Obrázek 17) studovali fotofyzikální vlastnosti a jak jsou ovlivňovány v závislosti na charakteru alkylových substituentů.

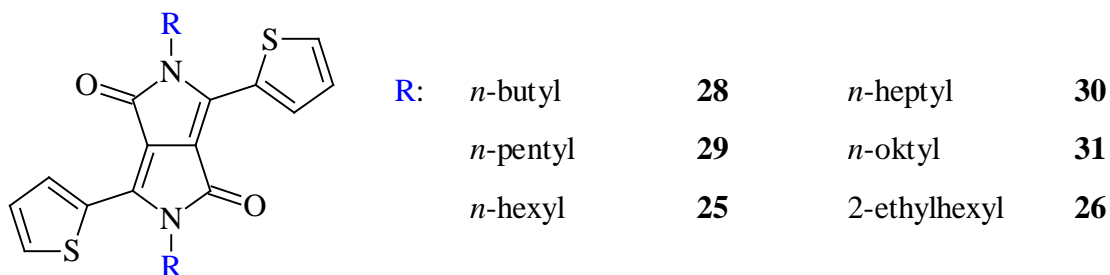


Obrázek 17: Studovaná série derivátů Naikem a kol.³⁵

Bylo zjištěno, že na absorpční spektra studovaných derivátů v roztoku nemá charakter alkylových řetězců téměř žádný vliv. Odlišná byla situace v případě absorpcí derivátů v tenkých vrstvách, kde již byly ve spektrech pozorovány rozdíly. Absorpční maxima tenkých vrstev derivátů **26** a **27** byla hypsochromně posunuta vůči derivátu **25** o 35 nm. Důvodem jsou intermolekulární interakce mezi alkylovými řetězci a thiofenovými kruhy v pozicích 3 a 6 molekuly DPP, kdy vlivem rozvětvených řetězců dochází k nárůstu sterických repulzí a tedy výraznějšímu porušení planarity molekul. To, jak již bylo zmíněno, vede k narušení konjugace mezi jednotkami skeletu, projevující se hypsochromním posunem absorpčního maxima³⁵.

Porušení planarity bylo potvrzeno pomocí rentgenové krystalografie, kdy u derivátu **25** byl naměřen torzní úhel pouze 1,91°, zatímco u derivátů **26** a **27** s rozvětvenými alkylovými řetězci bylo pozorováno vychýlení thiofenových jednotek vůči rovině jádra DPP okolo 20°. Tato změna prostorového uspořádání molekul výrazně ovlivňuje vznik π - π elektronových překryvů, což se u studovaných derivátů projevilo především změnou teplot tání, stanovených metodou diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Téměř planární derivát **25** disponoval dle předpokladů nejvyšší termostabilitou a jeho bod tání byl určen při 174 °C. U derivátu **26** byl bod tání stanoven při 127 °C a u **27** pouze při 77 °C³⁵.

Charakter alkylových řetězců má zásadní vliv také na elektrické vlastnosti výsledných derivátů DPP. Stolte a kol.⁴⁸ na uvedené sérii molekul (**25**, **26**, **28–31**, Obrázek 18) zkoumali mobility nosičů náboje v tenkovrstvých tranzistorech (TFT).



Obrázek 18: Studovaná série derivátů Stoltem a kol.⁴⁸

Všechny studované deriváty vykazovaly *p*-typové charakteristiky, tedy transport děr. Nejvyšší mobility dosáhl derivát **26** (0,090 cm² V⁻¹ s⁻¹), zatímco u DPP derivátů alkylových lineárními řetězci byly naměřeny několikanásobně nižší hodnoty (v rozmezí 0,010–0,018 cm² V⁻¹ s⁻¹). Na základě těchto zjištění byla u derivátu **26** provedena chirální vysoce účinná kapalinová chromatografie, která odhalila přítomnost 80 % mezomeru (R, S)-2-

ethylhexylu a minoritní výskyt okolo 10 % každého z enantiomerů (R, R) a (S, S). Následně provedenou monokrystalickou XRD analýzou bylo zjištěno, že daná směs izomerů derivátu **26** tvoří vysoce krystalické pevnofázové uspořádání molekul, s téměř planárním π -konjugovaným systémem ($\tau = 2^\circ$). Toto uspořádání vede k vynikajícím kontaktům π - π elektronových hladin mezi molekulami DPP uvnitř vrstvy, majícím příznivý dopad na transport nosičů náboje, v tomto případě děr⁴⁸.

Zajímavým zjištěním zde bylo, že přítomnost enantiomerů ve směsi derivátu **26** nenarušila tvorbu jejich vysoce krystalických struktur, které byly naprosto srovnatelné s uspořádáním molekul monokrystalového mezomeru (R, S)⁴⁸. Podobný jev byl pozorován Rochem a kol.⁴⁹ u derivátů perylenových bisimidů.

2.2.2.2 *N,N'*-arylace derivátů DPP

Anionty derivátů DPP mohou vystupovat také jako nukleofily v nukleofilních aromatických substitucích. Vůbec první *N,N'*-arylovaný derivát DPP, popsáný v roce 1996 Langhalsem a kol.²⁰, byl však připraven reakcí furo[4,3-*c*]furanu s anilinem. V roce 2005 Riggs a kol.³⁶ publikovali přípravu *N,N'*-diarylovaných derivátů DPP nukleofilní aromatickou substitucí za použití silně elektronově deficientního Sangerova činidla 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenu v prostředí DMF a za použití K_2CO_3 jako báze.

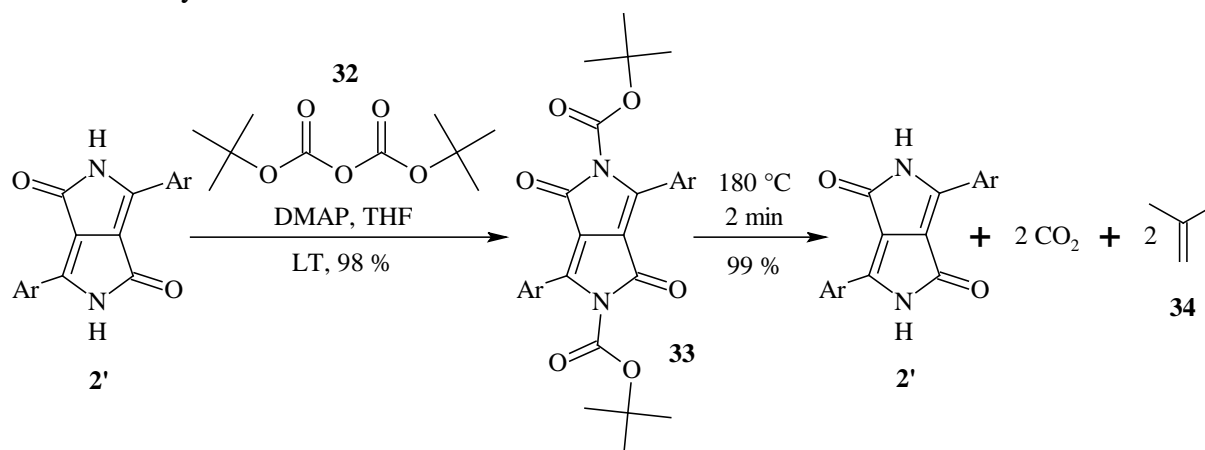
Tato metoda byla až donedávna jediným známým způsobem přípravy *N,N'*-diarylovaných derivátů DPP a použili ji také Weiter a kol. ve své práci z roku 2014⁵⁰. Zde byly vůbec poprvé studovány vlastnosti dané substituce na sérii vybraných derivátů DPP. Jako výchozí látky zde vystupovaly 2 symetrické a 2 asymetrické molekuly DPP, substituované v *para*-pozicích 3,6-fenylů elektron-akceptorními (kyanoskupiny), resp. elektron-donorními (piperidin) skupinami. Cílem *N,N'*-arylací bylo optimalizovat energie HOMO a LUMO hladin výsledných molekul pro využití ve fotovoltaiice. Ukázalo se, že zatímco energie HOMO hladin díky jejich delokalizaci po celém konjugovaném systému molekuly DPP jsou závislé na charakteru substituentů v pozicích 3 a 6, energie hladin LUMO, lokalizované výhradně na arylových jednotkách v *N,N'*-pozicích, jsou ovlivňovány těmito substituenty zcela minimálně. Naopak důsledkem modifikace *N,N'*-arylace dochází ke kompletnímu přerozdělení LUMO hladin finálních derivátů oproti výchozím molekulám. Dosaženo tak bylo energií LUMO v rozsahu $-3,65$ až $-3,69$ eV. Hodnoty okolo $-3,7$ eV jsou pro elektron-donorní materiály takřka optimální. Ve spojení s elektron-akceptorními deriváty fullerenu (PC_nBM), disponujícími energiemi LUMO v rozmezí $-4,0$ až $-4,3$ eV, jsou tyto materiály potenciálně využitelné na výrobu organických solárních článků s objemovým heteropřechodem (BHJ OSC)^{50,51}.

Pomocí nukleofilní aromatické substituce byla dále Würthnerem a kol.⁵² připravena série DPP derivátů obsahující 2-nitro-4-(trifluoromethyl)fenyl. S méně elektronově deficientními fluorovanými aromatickými sloučeninami, jako je např. 4-nitrofluorobenzen, k reakci ovšem nedochází. Selhaly také veškeré pokusy o *N,N'*-arylaci derivátů DPP *couplingovými* reakcemi pomocí jodobenzenu a za použití katalyzátorů palladia či mědi³⁶.

2.2.2.3 *N,N'*-acylace derivátů DPP

N,N'-acylace je třetí, poměrně významnou modifikací derivátů DPP na heteroatomech dusíku. Provádí se za účelem přípravy tzv. „latentních“ forem DPP derivátů (**33**). Tyto formy pigmentů slouží pro výrazné zlepšení rozpustnosti daného derivátu, přičemž je zachována možnost velmi jednoduché zpětné přeměny na původní, vysoce nerozpustnou *N,N'*-nesubstituovanou molekulu DPP (**2'**)³⁷.

Nejvýznamnější přípravou „latentního pigmentu“ je reakce základního derivátu DPP (**2'**) s di-*tert*-butyl dikarbonátem (**32**) v přítomnosti 4-dimethylaminopyridinu (DMAP) za vzniku odpovídajícího derivátu *N,N'*-substituovaného *tert*-butoxykarbonylovými skupinami (**33**). Tento pigment, vznikající až v 98% výtěžku, vyniká excelentní rozpustností a může být téměř kvantitativně převeden zpět na výchozí derivát DPP (**2'**) zahříváním na 180 °C po dobu 2 minut³⁷ (viz Obrázek 19). Stejným způsobem mohou molekuly DPP reagovat také s acylhalogenidy. Výsledkem reakce jsou příslušné *N,N'*-acylované deriváty DPP, které mohou být převedeny obdobně jako v předcházejícím případě působením tepla na nesubstituované formy⁵³.



Obrázek 19: Acylace molekuly DPP – příprava „latentního pigmentu“ (**33**) a jeho zpětná přeměna

Latentní pigmenty bývají používány díky své dobré rozpustnosti na tzv. polymerní barvení, kdy jsou homogenně distribuovány v polymerním materiálu, který je po nanesení zahříván. Tím dochází k přeměně latentní formy na vysoce stabilní pigment DPP, tvořící barevnou vrstvu³⁷.

2.2.3 Modifikace aromatických substituentů DPP v pozicích 3,6

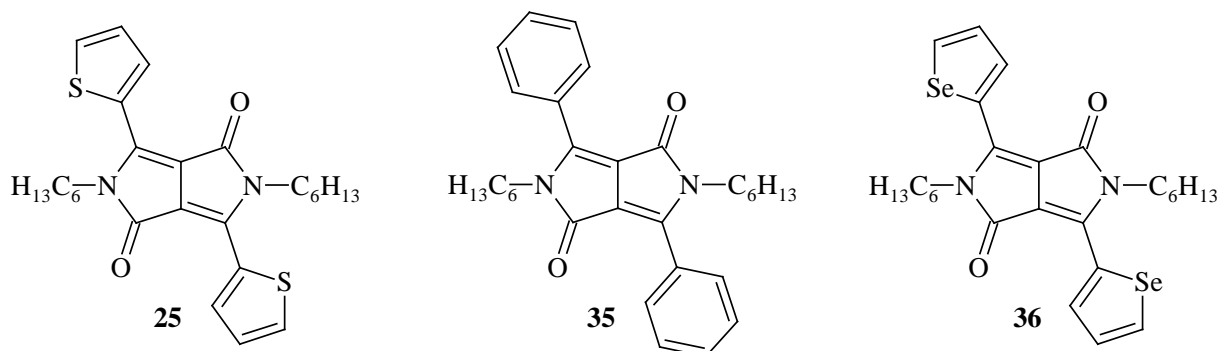
V minulé kapitole o *N,N'*-substituovaných derivátech DPP bylo stručně popsáno, že na jejich výsledné vlastnosti má kromě charakteru alkylových řetězců na heteroatomech dusíku zcela zásadní vliv také povaha aromatických substituentů v pozicích 3 a 6 DPP skeletu. V následujících kapitolách budou popsány možnosti modifikací derivátů DPP právě v této oblasti, a to jak z pohledu reaktivity, tak vlastností, které jsou nejvíce ovlivňovány.

2.2.3.1 Změna charakteru aromatických substituentů

Charakterem aromatických substituentů se zde rozumí nejen jejich velikost, ale také potenciální přítomnost různých heteroatomů v těchto jednotkách. Oba uvedené faktory

ovlivňují zejména sterické repulze v molekule DPP. Z pohledu reaktivity a vlivu na krystalickou strukturu byly srovnány substituenty benzenu, furanu a thiofenu v kapitole 2.2.2.1 *N,N'*-alkylace derivátů DPP (str. 19–20)^{10,25,39,47}.

Patil a kol. v roce 2014⁴⁶ provedli na *N,N'*-hexylových derivátech DPP studii závislosti fotofyzikálních vlastností na aromatických substituentech v pozicích 3 a 6. Studovanými aromatickými jednotkami byly thiofen (**25**), benzen (**35**) a selenofen (**36**), viz Obrázek 20.



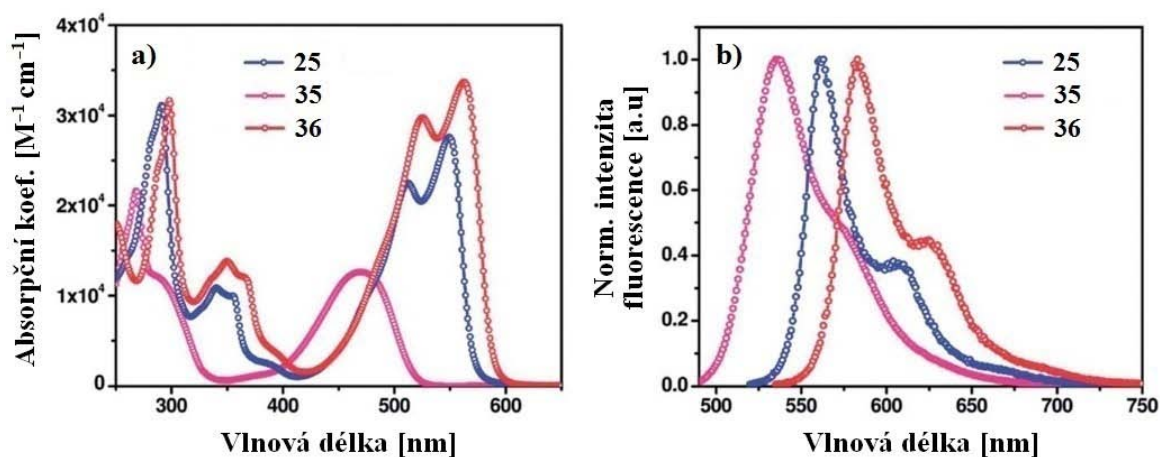
Obrázek 20: Studované deriváty s odlišnými aromatickými substituenty v pozicích 3,6

Naměřená optická spektra derivátů se v závislosti na substituentech poměrně výrazně lišila. Absorpční pás derivátu **35** měl v oblasti vlnových délek nad 400 nm charakter širokého píku bez vibronické struktury, zatímco absorpční pásy derivátů **25** a **36** vykazovaly v této oblasti charakter ostrých píků s dobře rozlišitelnými vibronickými pásy (viz Obrázek 21). Navíc jejich absorpční maxima byla oproti derivátu **35** bathochromně posunuta o 70 nm (**25**), resp. o 82 nm (**36**). Deriváty s heterocyklickými substituenty (**25** a **36**) dále vynikaly více než dvojnásobnými hodnotami molárních absorpčních koeficientů oproti fenylovým jednotkám (**35**). Naopak derivát **35** disponoval nejvyšším kvantovým výtěžkem fluorescence (85 %) a největším Stokesovým posunem (55 nm), jak shrnuje tabulka 1⁴⁶.

Tabulka 1: Naměřené fotofyzikální vlastnosti studovaných derivátů⁴⁶

Derivát	$\lambda_{\text{abs/max}}$ [nm]	ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{em/max}}$ [nm]	$\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$ [nm]	Φ_{F} [-]
25	550	27 600	562	12	0,79
35	480	12 600	535	55	0,85
36	562	33 600	583	21	0,66

Pokles fluorescence u heterocyklických derivátů **25** a **36** pravděpodobně souvisí s účinkem atomů síry, resp. selenu. Za bathochromní posuny jak v absorpčních, tak emisních spektrech těchto derivátů jsou zodpovědné 2 faktory. Prvním je větší elektron-donorní charakter thiofenu, resp. selenofenu oproti benzenovému jádru. Druhým pak menší velikost heterocyklických substituentů vedoucí k nižším sterickým repulzím, díky nimž jsou molekuly těchto derivátů více rigidní a planární. To umožňuje, jak již bylo popsáno, lepší konjugaci π -elektronů mající za následek nejen bathochromní posuny, ale také výše zmíněný charakter ostřejších absorpčních i emisních pásů s lépe patrnou vibronickou strukturou a výrazně menší Stokesovy posuny heterocyklických derivátů DPP **25** a **36** oproti fenylovému **35**⁴⁶.



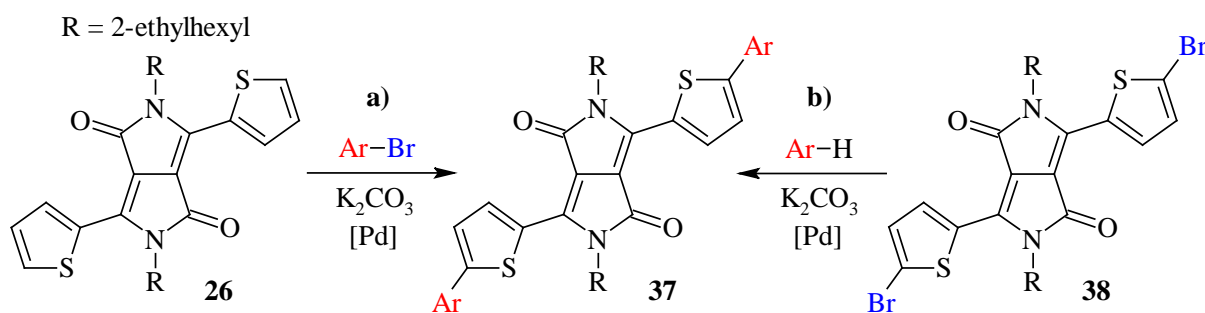
Obrázek 21: Absorpční (a) a emisní (b) spektra studovaných derivátů 25, 35 a 36⁴⁶

2.2.3.2 Prodloužení π -konjugace systému

Výrazný vliv na vlastnosti derivátů DPP má také prodloužení, neboli prolongace konjugovaného systému π -elektronů. Jedním ze způsobů přípravy takto modifikovaných derivátů je přímá arylace, kdy reagují arylhalogenidy (nejčastěji bromidy) s předem neaktivovanými areny v přítomnosti báze a kovových katalyzátorů, většinou palladia⁵⁴.

V případě přímé arylace derivátů DPP byly popsány 2 metody. V první z nich (Obrázek 22a) vystupuje jako neaktivovaný aren molekula DPP svými aromatickými substituenty v pozicích 3 a 6. Příkladem je práce Mardera a kol.⁵⁵, kde derivát *N,N'*-di(2-ethylhexyl)-bis(thien-2-yl) DPP (**26**) reagoval s příslušnými arylbromidy v prostředí DMF a K_2CO_3 a za katalýzy octanu palladnatého a kyseliny trimethyloctové. Reakce poskytují dobré výtěžky a navíc se ukázalo, že tímto způsobem se dají do molekuly DPP inkorporovat jak elektronově chudé, tak elektronově bohaté arylly⁵⁵.

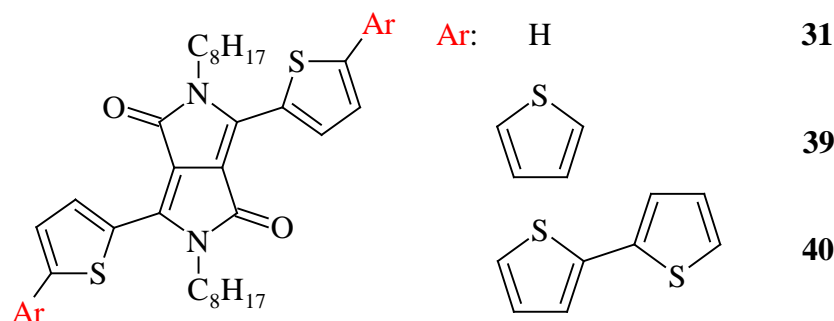
Dalším způsobem je použití arylbromidů DPP, kdy výchozími látkami jsou tedy dibromovaný derivát DPP (**38**) a příslušný aryl (viz Obrázek 22b)⁵⁶.



Obrázek 22: Prodloužení π -konjugace derivátů DPP metodami přímé arylace

K přípravě derivátů DPP s prodlouženou konjugací v pozicích 3 a 6 lze využít celou řadu dalších reakcí, převážně typu palladiem katalyzovaných organokovových *cross-couplingů*. Mezi nejčastěji používané patří *Stilleho coupling*⁵⁷ za použití organocínatých sloučenin a *Suzukiho coupling*⁵⁸ s deriváty boronových kyselin. Právě druhým jmenovaným typem reakce připravili Nguyen a kol.⁵⁹ sérii 3 derivátů DPP s rozdílnou délkou konjugace –

obsahující jednu (**31**), dvě (**39**) a tři (**40**) thiofenové jednotky v každé z pozic 3,6 (viz Obrázek 23). Na těchto derivátech byly následně zkoumány fotofyzikální vlastnosti.



Obrázek 23: Série připravených thiofenových derivátů DPP s prodlouženou konjugací

Dle očekávání došlo v důsledku prodloužení konjugace ke zvýšení termostability zkoumaných derivátů. Pomocí metody DSC byly stanoveny body tání na 143 °C (**31**), 233 °C (**39**) a 270 °C (**40**). Absorpční i emisní maxima vykazovala vlivem prolongace konjugace výrazné bathochromní posuny, přičemž si zachovala vibronický charakter. Kvantový výtěžek fluorescence zaznamenal v důsledku prodloužení aromaticity extrémní pokles z 81 % pro derivát **31** na pouhých 10 % pro derivát **40**. Naopak pozitivní vliv prodloužení π -konjugace byl pozorován při uspořádání molekul v tenkých vrstvách⁵⁹.

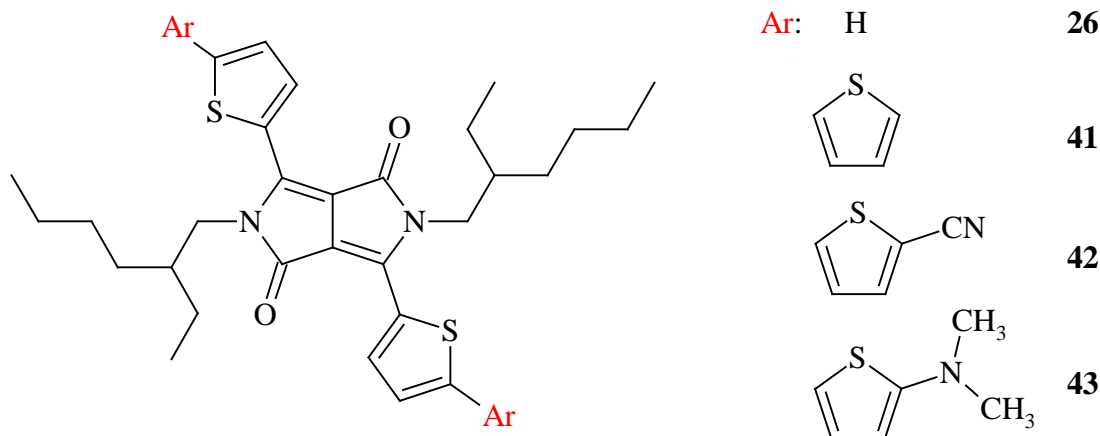
Tabulka 2: Hodnoty fotofyzikálních vlastností pro studované deriváty⁵⁹

Derivát	T_{mp} [°C]	$\lambda_{abs/max}$ [nm]	$\lambda_{em/max}$ [nm]	Φ_F [-]
31	143	549	566	0,81
39	233	613	644	0,33
40	270	641	682	0,10

Je tedy zřejmé, že i prodloužení π -konjugovaného systému v derivátech DPP umožňuje cílenou modifikaci jejich vlastností. Nabízí se zde také prakticky neomezená škála aromatických substituentů, které mohou být inkorporovány do skeletu. Navíc tyto jednotky mohou být různě kombinovány, dále modifikovány funkčními skupinami apod., což přináší další variabilitu jejich modifikací. Deriváty DPP s prodlouženým aromatickým charakterem vykazují díky svým vlastnostem značný potenciál ve výrobě optoelektronických zařízení, jako jsou OLED nebo organické solární panely⁶⁰.

2.2.4 Inkorporace funkčních skupin do molekuly DPP

Další, velmi významnou skupinou modifikací derivátů DPP, mající markantní vliv na jejich výsledné vlastnosti, je začlenění funkčních skupin na aromatické substituenty v pozicích 3 a 6 molekuly DPP. Z hlediska charakteru se funkční skupiny rozdělují na elektron-akceptorní a elektron-donorní. Pro srovnání, jakým způsobem tyto dvě odlišné skupiny ovlivňují fotofyzikální vlastnosti výsledných derivátů, byla provedena celá řada experimentů. Bürckstümmer a kol.⁶¹ připravili sérii derivátů (**26**, **41–43**, viz Obrázek 24), na nichž následně studovali vlastnosti, jejichž souhrn je uveden v tabulce 3.



Obrázek 24: Série derivátů pro studium vlivu elektron-akceptorní/donorní funkční skupiny⁶¹

Tabulka 3: Naměřené optické vlastnosti studovaných derivátů⁶¹

Derivát	$\lambda_{\text{abs/max}}$ [nm]	ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{em/max}}$ [nm]	$\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$ [nm]	Φ_{F} [-]
26	548	22 200	559	11	0,74
41	613	44 500	637	24	0,36
42	622	44 800	656	34	0,32
43	684	76 800	753	69	0,03

Vlivem prodloužení π -konjugace u derivátu **41** vůči **26** byl pozorován obdobný bathochromní posun absorpčních i emisních spekter a také výrazný pokles kvantového výtěžku fluorescence, jako v předcházející kapitole při srovnání derivátů **39** a **31** (Tabulka 2). Následné začlenění funkčních skupin do skeletu DPP **41** vedlo k bathochromním posunům maxim absorpce i emise za současného nárůstu Stokesových posunů, dále zvýšení molárních absorpčních koeficientů a naopak ponížení kvantových výtěžků fluorescence. Zatímco však u elektron-akceptorních kyanoskupin (**42**) byl posun těchto vlastností minimální oproti derivátu **41**, u elektron-donorních dimethylaminoskupin (**43**) byla pozorována výrazná změna ve všech diskutovaných oblastech, viz Tabulka 3⁶¹. Kanbara a kol.⁶² připravili rovněž sérii *N,N'*-alkylovaných derivátů DPP s elektron-akceptorními, resp. elektron-donorními funkčními skupinami, substituovanými do *para*-pozic 3,6-fenylů. Pozorovali u nich naprosto stejný trend ve vývoji vlastností, jako v předchozím případě Bürckstümmer a kol.⁶¹

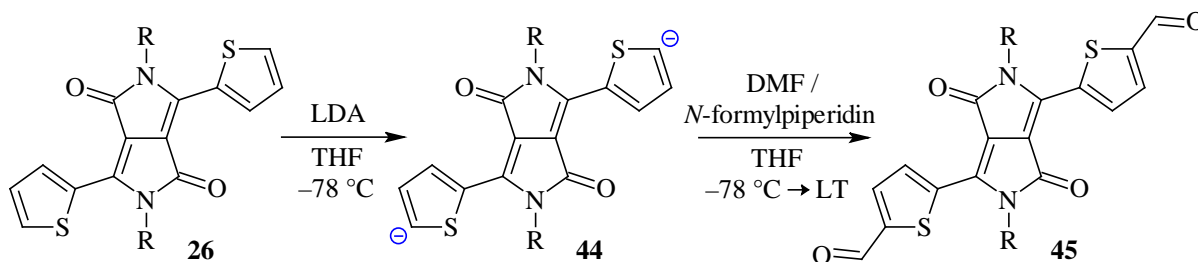
Totožný vliv na optické vlastnosti měly funkční skupiny také u *N,N'*-nesubstituovaných derivátů DPP, když Luňák a kol.⁶³ srovnávali efekt substituce elektron-donorního piperidinyly a elektron-akceptorní kyanoskupiny do *para*-pozic 3,6-fenylů základního derivátu DPP (**2**). Opět byl u obou substituentů pozorován bathochromní posun absorpčního maxima a zvýšení molárního absorpčního koeficientu, přičemž výrazně větší změny vykazoval derivát substituovaný donorními piperidinylovými jednotkami.

Na základě těchto experimentů bylo zjištěno, že optické vlastnosti jsou podstatně více ovlivňovány inkorporací elektron-donorních funkčních skupin. Hlavním důvodem je elektron-akceptorní charakter dilaktamového jádra DPP, díky kterému vzniká po začlenění silně

elektron-donorních skupin na postranní aromatické substituenty systém donor–akceptor–donor, v němž je zajišťována mnohem lepší delokalizace π -elektronů⁶³.

Naopak přítomnost elektron-akceptorních funkčních skupin ve skeletu derivátů DPP způsobuje ponížení energetických hladin LUMO, a to až pod úroveň $-4,0$ eV. To zajišťuje vysokou elektronovou afinitu, která vede ke zlepšení přenosu elektronů z kontaktních elektrod do π -konjugovaných systémů molekul DPP⁶⁴. Za předpokladu, že molekuly obsahují také solubilizující alkylové řetězce na heteroatomech dusíku, mají tyto materiály velký potenciál být využity na výrobu vysoce výkonných, v roztoku zpracovatelných OFET zařízení⁶⁵. Dále tedy bude věnována pozornost začlenění výhradně elektron-akceptorních funkčních skupin do skeletu DPP a vlivu těchto skupin na výsledné vlastnosti derivátů.

Inkorporace elektron-akceptorních substituentů na aromatické jednotky v pozicích 3,6 molekuly DPP probíhá reakcí, kdy je nejprve vytvořen anion N,N' -substituovaného derivátu DPP (**44**) vlivem působení silné báze (LDA). Následně dochází k ataku formylačního činidla v podobě nejčastěji DMF nebo N -formylpiperidinu tímto aniontem za vzniku příslušného formylového derivátu DPP (**45**)⁶⁶. Schéma reakce je znázorněno na obrázku 25.



Obrázek 25: Lithiace N,N' -alkylovaného derivátu DPP a následná tvorba diformylu DPP (**45**)

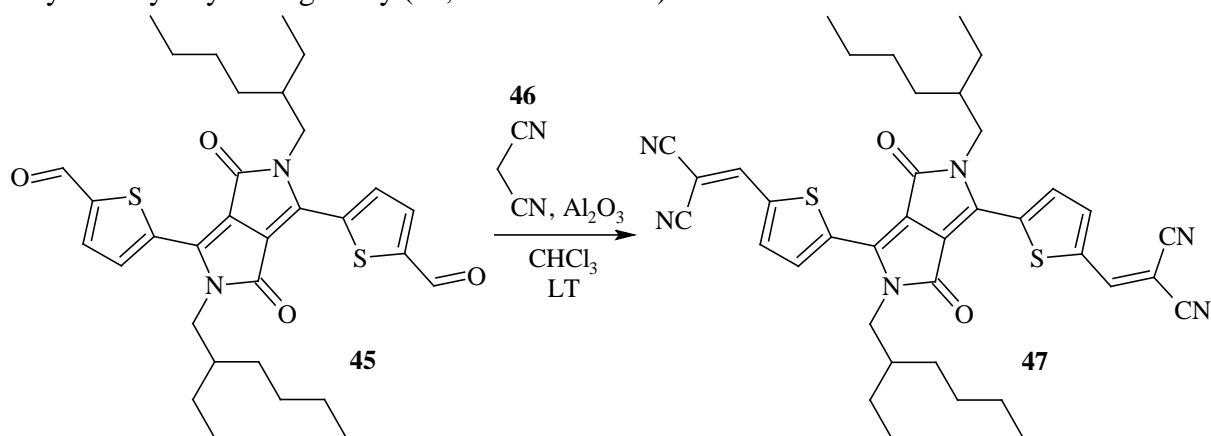
Formylové deriváty nelze v případě základního DPP (**26**) připravit elektrofilní Vilsmeier-Haackovou reakcí z důvodu silného elektron-akceptorního charakteru DPP jádra, které deaktivuje 5-pozice thiofenů pro elektrofilní atak formylačního činidla⁶⁷. Jiná je situace u derivátu DPP obsahujícího jednotky terthiofenu v pozicích 3 a 6 (**40**). Zde dochází v důsledku přítomnosti 3 thiofenových jader k potlačení elektron-akceptorního vlivu DPP jádra natolik, že jsou postranní α -pozice thiofenů přístupné elektrofilnímu ataku Vilsmeier-Haackova činidla. Weiss a kol.⁶⁸ požadovaný formylový terthiofenový derivát DPP připravili Vilsmeier-Haackovou reakcí ve výtěžku 91 %.

Formylové funkční skupiny v derivátech DPP (**45**) slouží k transformaci na v současnosti pravděpodobně nejvýznamnější, silně elektron-akceptorní dikyanovinyllové skupiny⁶⁹ s využitím Knoevenagelovy reakce, které budou popsány v následující kapitole.

2.2.4.1 Dikyanovinyllové skupiny

Dikyanovinyllové skupiny patří mezi nejsilnější elektron-akceptorní funkční skupiny, které navíc díky svému charakteru při navázání na aromatický substituent zachovávají jeho aromaticitu, resp. ji prodlužují zásluhou vinylové složky. Vzniklé struktury poté mohou poskytovat efektivní intermolekulární π - π interakce, vedoucí k progresu v oblasti tvorby krystalických struktur a s tím souvisejícími lepšími elektrickými vlastnostmi těchto derivátů⁶⁹.

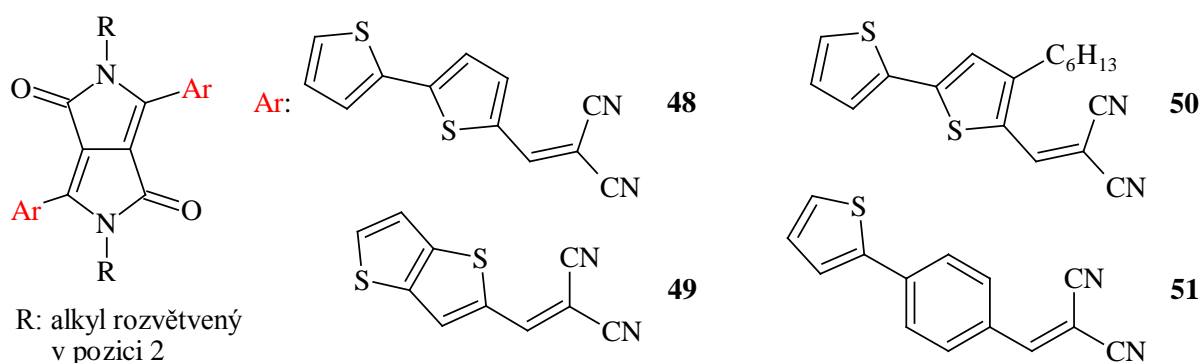
Odpovídající formyl-deriváty (**45**) za podmínek Knoevenagelovy reakce s malononitrilem (**46**) v přítomnosti β -alaninu⁶⁷ nebo oxidu hlinitého⁶⁹ a v prostředí chlorovaného rozpouštědla (DCE, CHCl_3) za laboratorní teploty poskytují odpovídající deriváty s inkorporovanými dikyanovinyloly fragmenty (**47**, viz Obrázek 26).



Obrázek 26: Příprava dikyanovinylového derivátu DPP (**47**)⁶⁷

Studii derivátu **47** pro účely *n*-typových transportních charakteristik, tedy schopnosti přenášet elektrony, provedli Park a kol.⁶⁹ Pomocí analýzy mikroskopii atomárních sil (AFM) bylo zjištěno, že derivát tvoří vysoce uspořádané lamelární krystalické vrstvy z důvodu téměř planární struktury molekuly. Toto uspořádání významně přispívá ke zvýšení mobility elektronů prostřednictvím silných π - π interakcí a překrývajícím se p-orbitalům. V zařízeních OFET založených na derivátu **47** tak bylo dosaženo excelentní hodnoty mobility elektronů až $0,96 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Tento derivát dále vyniká dobrou rozpustností v organických rozpouštědlech a vlivem silných π - π interakcí disponuje také vysokou tepelnou stabilitou (bod tání $239 \text{ }^\circ\text{C}$). Proto se využívá na výrobu *n*-typových OFET zařízení, do budoucna velmi atraktivní oblasti organické elektroniky⁶⁹.

Výzkum modifikací derivátů DPP prostřednictvím dikyanovinylolových skupin pokračoval i na sérii dalších DPP systémů (**48–51**), jejichž přehled je uveden na obrázku 27.



Obrázek 27: 4 vybrané dikyanovinylové deriváty DPP

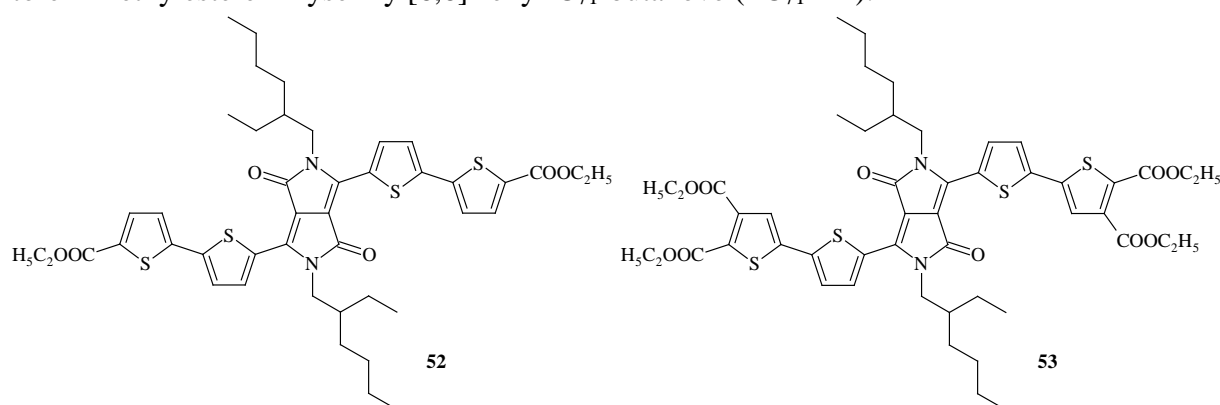
Ve srovnání s derivátem **47** došlo k prodloužení π -konjugace bithiofenem (**48**) a thieno[3,2-*b*]thiofenem (**49**)⁶⁷. Odlišný charakter aromatických substituentů vedl k mírným rozdílům v energetických hladinách HOMO a LUMO a také k rozdílné krystalinitě vrstev a uspořádání molekul derivátů v prostoru. Tyto odlišnosti měly za následek poměrně velké rozdíly v transportních charakteristikách obou materiálů. Derivát **49** vykazoval v zařízeních

OFET excelentní *n*-typové vlastnosti s mobilitou elektronů $0,80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Naopak zařízení OFET založené na materiálu **48**, tvořící vrstvy o dobré krystalinitě a souvislé morfologii, disponovaly vyváženými mobilitami pro oba typy nosičů náboje, kde naměřené hodnoty byly $0,065 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pro elektrony a $0,031 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pro díry⁶⁷. Ambipolární vlastnosti byly pozorovány rovněž u molekul **50**⁷⁰ a **51**⁷¹.

Deriváty vykazující ambipolární transportní charakteristiky jsou v současnosti mimořádně atraktivní, jelikož tato vlastnost umožňuje výrazné zjednodušení výroby elektrických obvodů, bez nutnosti selektivně deponovat *n*- a *p*-kanálové materiály, ale použít pouze jednosložkový systém tvořený právě tímto typem materiálu⁷². Obecně bývá ambipolárních vlastností docíleno vhodným výběrem jádra polovodiče a modulací jeho energetických hladin chemickou modifikací⁷³. V případě derivátů DPP se tedy jedná o kombinaci prodloužení π -konjugace aromatickými substituenty v pozicích 3,6 a inkorporaci silně elektron-akceptorních dikyanovinylových skupin na tyto jednotky.

2.2.4.2 Skupiny odvozené od derivátů karboxylových kyselin

Při vývoji nových derivátů DPP je pozornost do velké míry zaměřena také na modulaci jejich vlastností pro fotovoltaická zařízení. Organické solární články (OSCs) jsou považovány, jak již bylo zmíněno v úvodu této práce, za čistý zdroj energie do budoucna s výhodami nízkých nákladů na výrobu, nízké hmotnosti, flexibility a zpracovatelnosti v roztoku⁷⁴. Zatím nejvyšší hodnoty účinnosti přeměny světelné energie na elektřinu (PCE) v oblasti malých molekul bylo docíleno u různě modifikovaných oligothiolenových jednotek, popsanych v práci Kana a kol. z roku 2015⁷⁵, a to přibližně 10 %. Dosáhnout podobných hodnot je cílem také u derivátů DPP. Primární strategií pro získání lepších fotovoltaických výkonů (PCE) je manipulace s energetickými hladinami molekul. Velmi výhodná se v této oblasti ukázala být inkorporace elektron-akceptorních skupin odvozených od derivátů karboxylových kyselin (karboxylátové skupiny) do skeletu DPP. Dosud nejlepšího výsledku bylo dosaženo u derivátu **52** (viz Obrázek 28), popsaného v práci Chena a kol.⁷⁶, s hodnotou PCE 4,02 % ve směsi s akceptorem methylesterem kyseliny [6,6]-fenyl-C₇₁-butanové (PC₇₁BM).



Obrázek 28: Deriváty DPP s inkorporovanými karboxylátovými skupinami

Stejná skupina pak ve své práci z roku 2016⁷⁷ popsala derivát **53** s inkorporovanými karboxylátovými skupinami také v β -pozicích thiofenových jednotek. Tento derivát byl stejně jako předchozí (**52**) připraven *Stilleho couplingem*, přičemž přítomností dalších dvou elektron-akceptorních karboxylátových skupin bylo očekáváno výraznější ponížení hladin

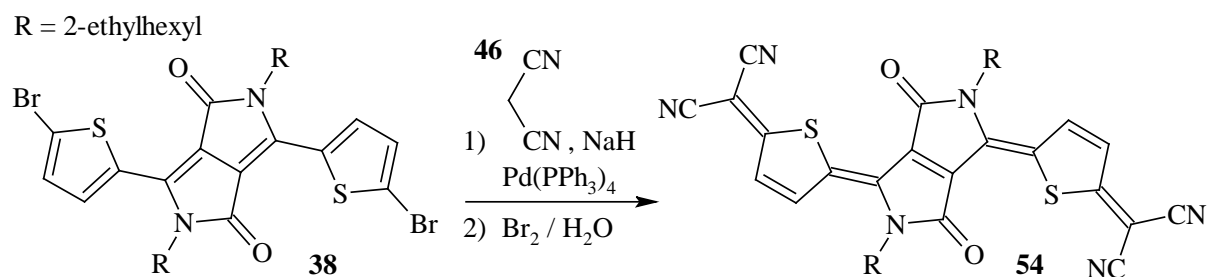
HOMO i LUMO a rovněž snížení energie zakázaného pásu. To bylo potvrzeno následnou cyklickou voltametrií (CV). Díky těmto vlastnostem získal připravený derivát **53** zajímavou schopnost vystupovat v OSC jako donor i akceptor. Dosažené hodnoty PCE byly ale v obou případech podprůměrné (1,66 % jako donor, 1,08 % jako akceptor)⁷⁷.

2.2.5 Chinoidní struktury derivátů DPP

Tvorba chinoidní struktury v molekule DPP přináší velmi důležitý faktor téměř planárního charakteru hlavního skeletu. Ten umožňuje zvýšení π - π interakcí, které vyvolávají molekulární uspořádání zlepšující schopnost transportu nosičů náboje. Chinoidní deriváty DPP vynikají *n*-typovou charakteristikou⁷⁸, umožňující jejich využití na výrobu dnes vysoce perspektivních součástek OFET, nabízejících potenciální uplatnění v celé řadě elektronických zařízení, jakými jsou např. radiofrekvenční identifikátory⁷⁹, elektronické doklady, displeje⁸⁰, senzory⁸¹ a spousta dalších. Aby materiály byly skutečně v praxi využitelné na tato zařízení, musejí být stabilní při provozu za okolní atmosféry po dlouhou dobu a několik tisíc cyklů. Na tento aspekt je také zaměřena pozornost při vývoji organických *n*-typových polovodičů⁷⁸.

2.2.5.1 Tvorba chinoidní struktury derivátů DPP

Chinoidní struktura v molekule DPP byla docílena inkorporací dikyanomethylenových skupin do α -pozic thiofenů⁷⁸. Východí molekulou byl dibromovaný *N,N'*-substituovaný derivát DPP (**38**), který byl podroben reakci s malononitrilem (**46**) v prostředí hydridu sodného a za katalýzy Pd(PPh₃)₄ (*Takahashiho couplingem*)⁸². Následnou oxidací nasycenou bromovou vodou byl získán výsledný chinoidní derivát DPP (**54**), jak je uvedeno na obrázku 29.

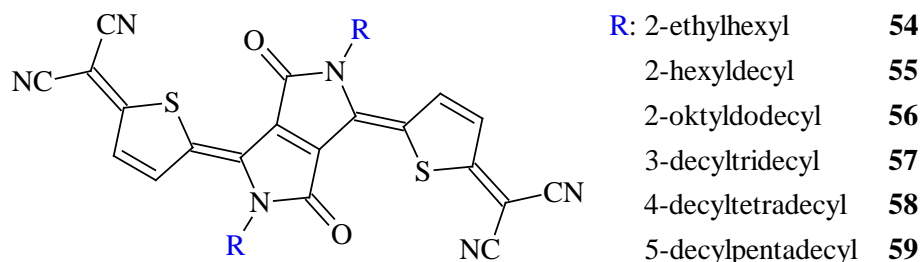


Obrázek 29: Příprava chinoidní struktury DPP inkorporací dikyanomethylenových skupin

Silně elektron-akceptorní efekt dikyanomethylenových skupin ve spojení s účinkem elektronově deficientního jádra DPP zajišťují výraznou stabilizaci LUMO hladin, a to až pod úroveň $-4,50$ eV. To má za následek nejen *n*-typové charakteristiky těchto materiálů, ale také jejich požadovanou stabilitu vůči okolním podmínkám⁷⁸.

2.2.5.2 Vliv alkylových řetězců na vlastnosti chinoidních derivátů DPP

Byl zkoumán efekt délky a také pozice rozvětvení alkylových řetězců na mezimolekulární interakce a mikrostrukturu tenkých vrstev tvořených deriváty **54–59**^{78,83}. Jejich přehled je uveden na obrázku 30 a zkoumaných vlastností v tabulce 4.



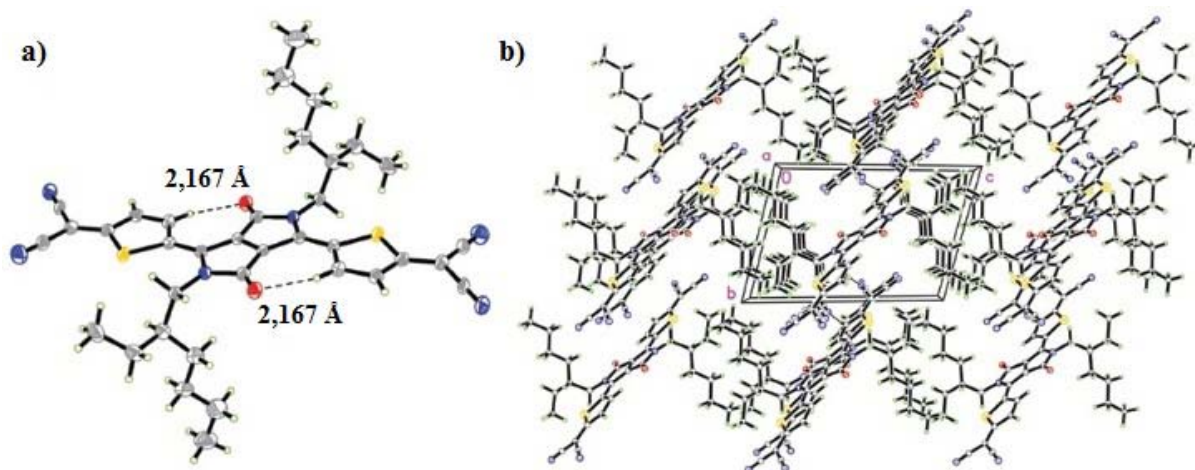
Obrázek 30: Přehled studovaných derivátů DPP s chinoidní strukturou^{78,83}

Tabulka 4: Přehled vybraných vlastností pro studované deriváty^{78,83}

Derivát	T_{MP} [°C]	$\lambda_{abs/max}$ [nm]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	E_{GAP} [eV]	$\mu_{e/max}$ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]
54	>288	642	-6,24	-4,51	1,73	0,55
55	206	643	-6,23	-4,51	1,72	0,33
56	193	642	-6,22	-4,50	1,72	0,25
57	184	642	-6,22	-4,50	1,72	0,72
58	195	642	-6,24	-4,51	1,73	0,21
59	187	642	-6,25	-4,52	1,73	0,19

Z naměřených dat (Tabulka 4) je patrné, že na fotofyzikální vlastnosti výsledných derivátů má charakter alkylového řetězce naprosto minimální vliv. Absorpční spektra všech derivátů rozpuštěných v roztoku byla velmi podobná, s maximy absorpce za téměř stejných vlnových délek (642–643 nm). Délka ani pozice rozvětvení alkylových řetězců neměly žádný vliv také na redoxní vlastnosti derivátů, kdy pomocí CV byly stanoveny energetické hladiny HOMO i LUMO, pohybující se u všech derivátů okolo -6,23 eV, resp. -4,51 eV. Stejně tedy byly také energie jejich zakázaných pásů, v rozmezí 1,72–1,73 eV^{78,83}.

Sestrojena byla OFET zařízení založená na tenkých vrstvách z připravených derivátů, na nichž byly následně měřeny *n*-typové charakteristiky. Zde se již v závislosti na různých alkylových řetězcích projevovaly poměrně výrazné rozdíly v mobilitách elektronů ($\mu_{e/max}$). Nejvyšší hodnoty bylo dosaženo u derivátu **57** (0,72 cm² V⁻¹ s⁻¹) s 3-decyltridecylovým řetězcem, následovaného derivátem **54** (0,55 cm² V⁻¹ s⁻¹) s 2-ethylhexylovým řetězcem. V případě ostatních derivátů byly naměřeny takřka poloviční a nižší hodnoty mobilit. Pro objasnění souvislostí mezi těmito transportními charakteristikami a alkylovými řetězci na heteroatomech dusíku derivátů DPP byla provedena analýza struktur tenkých vrstev pomocí AFM a XRD. Na základě výsledků analýz bylo zjištěno, že derivát **54** vykazuje vysoce planární strukturu hlavního skeletu s vyčnívajícími 2-ethylhexylovými řetězci, jak je znázorněno na obrázku 31a. V tenké vrstvě pak dochází ke vzniku lamelárních struktur s prolínajícími se rozvětvenými alkylovými substituenty v *N,N'*-pozicích derivátu **54** (viz Obrázek 31b). Důsledkem tohoto uspořádání je hladká a rovnoměrná morfologie tenkých vrstev, umožňující vynikající transportní charakteristiky materiálu⁷⁸.



Obrázek 31: a) Krystalická geometrie a b) lamelární uspořádání molekul derivátu **54** v prostoru⁷⁸

Derivát **57** rovněž disponoval výbornou krystalinitou a tvorbou vláknité sítě molekul v tenké vrstvě. Navíc u tohoto derivátu byla zjištěna vzdálenost DPP jader v prostorovém uspořádání pouhých 3,4 Å, naznačující přítomnost velmi silných intermolekulárních interakcí v tenkých vrstvách. Právě tyto faktory jsou zodpovědné za jedinečnou mobilitu elektronů v zařízeních na bázi materiálu **57**⁸³.

Bylo tedy prokázáno, že jak délka, tak pozice větvení alkylových řetězců v *N,N'*-pozicích chinoidních derivátů DPP mají zcela zásadní vliv na krystalinitu, rovnoměrnost a celistvost tenkých vrstev tvořených těmito deriváty, a také na přítomnost účinných π - π interakcí mezi molekulami ve vzniklých vrstvách. Alkylovými substituenty jsou výrazně ovlivňovány veškeré morfologické vlastnosti, úzce související se schopnostmi materiálů účastnit se transportu nosičů náboje^{78,83}. Důležitým zjištěním této studie^{78,83} bylo, že veškeré deriváty (**54–59**) vykazovaly uvedené *n*-kanálové polovodičové vlastnosti dlouhodobě stabilní i na vzduchu.

3 CÍLE PRÁCE

Cílem experimentální části této práce bylo v první řadě připravit 2 základní nesubstituované deriváty DPP, thiofenový a fenylový. Ty poté sloužily jako výchozí látky pro přípravu několika sérií modifikovaných derivátů DPP.

První sérií modifikací byla nukleofilní substituce 3 různých alkylových řetězců, s cílem izolovat pokud možno všechny vznikající deriváty (mimo hlavního *N,N'*-substituovaného produktu také *N,O'*- a *O,O'*-alkylované, jak bylo popsáno v rešeršní části v kapitole 2.2.2.1). Alkylace derivátů DPP je významnou, dlouhodobě nejvyužívanější modifikací skeletu DPP. V současnosti vychází každoročně v průměru okolo 150 vědeckých publikací a více než 200 patentů týkajících se derivátů DPP⁸, ovšem dosud naprosto neprobádanou oblastí je inkorporace objemných cyklických alkylových řetězců do skeletu DPP. Klíčovým substituentem v této práci byl zvolen adamantan, resp. jeho ethyladamantylový derivát. Jedná se o tri-cyklický uhlovodíkový derivát symetrické, téměř kubické struktury, který vykazuje mimořádně vysokou termostabilitu. Navíc disponuje vlastností samouspořádání a tvorbou rigidních a stabilních krystalů. S potenciálem přenést tyto unikátní vlastnosti do molekuly DPP a vylepšit tak její uspořádání v tenkých vrstvách, byl zvolen právě ethyladamantylový substituent jako ideální kandidát pro inkorporaci do skeletu DPP. U připraveného derivátu byly následně studovány optické i elektrické vlastnosti a také XRD analýza jeho monokrystalů. Ostatní série alkylovaných derivátů DPP sloužily pro srovnání vlivu charakteru alkylového řetězce na selektivitu *N*-alkylace a také pro studium jejich vlivu na optické vlastnosti výsledných derivátů. Dalším cílem u připravených sérií alkylovaných derivátů DPP bylo studovat efekt pozice navázání alkylových řetězců v molekule DPP na optické vlastnosti.

Druhým typem modifikace, popsané v této práci, bylo prodloužení π -konjugace připraveného *N,N'*-ethyladamantyl-thiofenového derivátu DPP prostřednictvím thiofenových jader. Za cíl bylo připravit 2 deriváty DPP, jeden prodloužený v pozicích 3 a 6 o 1, druhý o 2 thiofenové jednotky.

Dalším cílem bylo připravit *N,N'*-nesubstituovaný derivát DPP s thiofenovými jednotkami v pozicích 3 a 6, na nichž by byly inkorporovány jednak dlouhé alkylové řetězce s cílem zvýšit rozpustnost derivátu; a také atomy bromu pro následné potenciální využití derivátu na pestré škále *couplingových* či polymeračních reakcí.

Posledním typem modifikace, řešené v rámci této práce, byla inkorporace elektron-akceptorních funkčních skupin do skeletu derivátů DPP. Cílem bylo připravit deriváty DPP obsahující formylové skupiny, které budou následně využity k inkorporaci silných elektron-akceptorních skupin typu dikyanovinylolových, jak bylo popsáno v kapitole 2.2.4.1.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Chemikálie, zařízení a software

4.1.1 Chemikálie

1,2-dichlorethan (DCE), 99,8%, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
1-adamantanethanol (**B/4044**), 98%, PROVISCO CS, spol. s r.o.
2,2'-bithiofen (**B/4019**), 97%, šarže: 492-97-7, Georganics, spol. s r.o.
2-ethylhexylbromid (**B/4046**), 95%, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
2-methyltetrahydrofuran (methyl-THF), $\geq 99\%$, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
3-bromthiofen (**B/3018**), 97%, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Aceton, čistý, 99%, PENTA, spol. s r.o.
Aktivní uhlí, SILCARBON prášek, Lach-Ner, spol. s r.o.
Benzonitril (**B/3001**), $\geq 99\%$, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Brom, puriss. p.a., 99%, FLUKA
Deuterovaný dimethylsulfoxid (DMSO- d_6), 99,96 atom. % D, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Deuterovaný chloroform (CDCl₃), 99,96 atom. % D, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Diethylether, 99,5%, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Dichlormethan (DCM), p.a., 99,8%, PENTA, spol. s r.o.
Diisopropylester kyseliny jantarové (DiPEKJ, **B/4006**), p.a., 95%, Pardubice
Dodecylbromid (**B/3006**), 97%, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Ethanol, p.a., 96%, PENTA, spol. s r.o.
Ethylester kyseliny octové (ethylacetát), p.a., 99%, PENTA, spol. s r.o.
Filtreační křemelina, Celite[®] R566, Supelco, pH > 8,5, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Hořčík, $\geq 99,5\%$, hobliny, *purum for Grignard reactions*, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Hydrogenuhličitan sodný (NaHCO₃), p.a., Lach-Ner, spol. s r.o.
Hydroxid sodný (NaOH), p.a., Lach-Ner, spol. s r.o.
Hydroxylamin hydrochlorid (NH₂OH · HCl), p.a., Lach-Ner, spol. s r.o.
Chlorid [1,3-bis(difenyfosfino)propan]nikelnatý (Ni(dppp)Cl₂), Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Chlorid sodný (NaCl), p.a., Lach-Ner, spol. s r.o.
Chlorid železitý (FeCl₃), >97%, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Chloroform, p.a., 99,8%, PENTA, spol. s r.o.
Isopropylalkohol (IPA), p.a., 99,8%, PENTA, spol. s r.o.
Isopropylmagnesium chlorid (*i*-PrMgCl), 2,0M roztok v THF, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Jod, $\geq 99,8\%$, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Jodid draselný (KI), p.a., PENTA, spol. s r.o.
Kyanid měďný (CuCN), 99%, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Kyselina bromovodíková (HBr), p.a., 48%, PENTA, spol. s r.o.
Kyselina chlorovodíková (HCl), p.a., 35%, PENTA, spol. s r.o.
Kyselina octová, p.a., 99,8%, Lach-Ner, spol. s r.o.
Kyselina sírová (H₂SO₄), p.a., 96%, Lach-Ner, spol. s r.o.
Lithium diisopropylamid (LDA), 1,0M roztok v THF/hexanech, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Metanol, p.a., 99,8%, PENTA, spol. s r.o.
Methyl-*terc*-butylether (MTBE), p.a., 99,5%, Fisher Scientific, spol. s r.o.

N,N-dimethylformamid (DMF), 99,8%, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
N,N-dimethylformamid (DMF), puriss. p.a., $\geq 99,8\%$, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
N-bromsukcinimid (NBS, **B/3016**), 99%, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
n-Butyllithium (*n*-BuLi), 2,5M roztok v hexanech, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
n-Heptan, p.a., 99%, PENTA, spol. s r.o.
n-Hexan, p.a., 99%, PENTA, spol. s r.o.
N-methyl-2-pyrrolidon (NMP), 99,5%, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Octan sodný (CH₃COONa), p.a., bezvodý, Lach-Ner, spol. s r.o.
Petrolether, 40–65 °C, p.a., PENTA, spol. s r.o.
Silikagel, 60 Å, 220–440 mesh, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Síran sodný (Na₂SO₄), p.a., bezvodý, PENTA, spol. s r.o.
Sodík, v minerálním oleji, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
terc-Amylalkohol (TAmA), 98%, Maneko, spol. s r.o.
Tetrahydrofuran (THF), HPLC, Lach-Ner, spol. s r.o.
Tetrahydrofuran (THF), $\geq 99,9\%$, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Tetrakis(trifenylfosfin)palladium (Pd(PPh₃)₄), 99%, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Thiofen (**B/4031**), 99%, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Thiofen-2-karbonitril (**B/3000**), 99%, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Thiosíran sodný pentahydrát (Na₂S₂O₃ · 5H₂O), čistý, PENTA, spol. s r.o.
Toluen, p.a., 99%, PENTA, spol. s r.o.
Tributylcín chlorid, 96%, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Trichlorid fosforu (POCl₃), 98,5%, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Uhličitan cesný (Cs₂CO₃), 99%, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Uhličitan draselný (K₂CO₃), 99,99%, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.

4.1.2 Použité přístroje, zařízení a analytické techniky

FT-NMR spektrometr Bruker Avance III 300 MHz

FT-NMR spektrometr Bruker Avance III 500 MHz

- chemický posun je uváděn v [ppm], vztahující se na signál Me₄Si = 0,00 ppm

Koflerův blok nekalibrovaný, mikroskop Nagema PHMK 05

Refraktometr ABBE AR

EuroEA3000 Elemental Analyser

Thermo Scientific ITQ 700™ GC/MS analyser

PC sestava

Předvážky Scaltec SPB52

Analytické váhy KERN ABJ 220-4M

Horkovzdušná pistole Steinel® HL 2010 E

Ponorný chladič Julabo FT 902

Magnetické míchadlo s ohřevem IKA® RCT basic *safety control* s teplotním čidlem ETS D5

Ultrazvuková čistička Bandelin Sonorex RK 100 SH

Vakuová rotační odparka Heidolph Hei-VAP HL s integrovanou regulací vakua

Rotační olejová vývěva Siemens D-91056

Membránová vakuová vývěva Vacuubrand MV 2

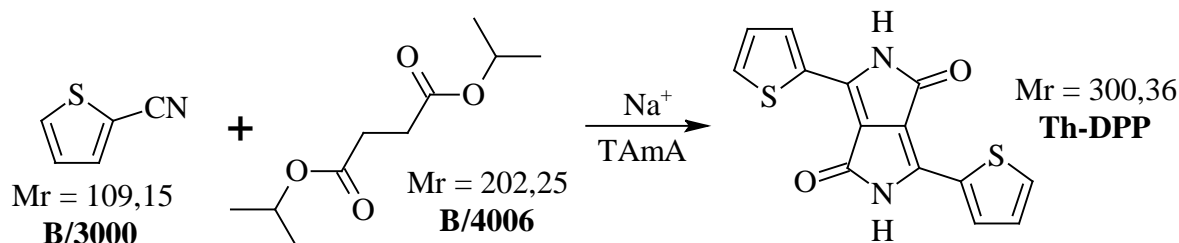
Exsikátor vakuový, vyhříváný – J.P Selecta „Vacuo-Temp“ 4000474
 Výrobník ledu ITV Q 40 C Aire Inox
 Kombinovaná chladnička AEG Santo
 Sušárna Memmert 100-800
 Automatické pipety 1–10 ml, 100–1000 µl (Orange Scientific), 20–200 µl (Biohit Proline)
 Digitální teploměr Greisinger GTH 1170 (–65 až +1 150 °C)
 UV lampa ruční, 254/366 nm – detektor pro TLC
 Kolonová chromatografie – stacionární fáze Silikagel 60 Å, 220–440 mesh
 Tenkovrstvá chromatografie (TLC) - Al-destičky 20 x 20 cm se Silikagelem 60, Supelco

4.1.3 Použitý software

Microsoft Office Word 2007/2010
 Microsoft Office Excel 2007/2010
 Thermo Scientific Xcalibur™ software
 SpinWorks 4.0.5.0
 ACD/ChemSketch

4.2 Příprava výchozích intermediátů

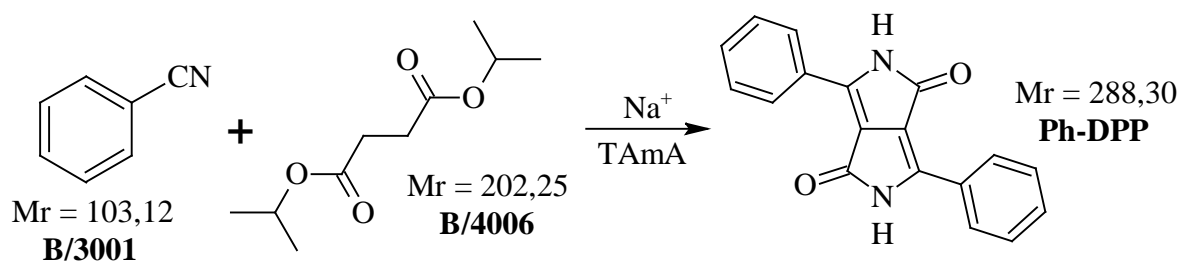
4.2.1 Syntéza thiofenového derivátu DPP (Th-DPP)



Obrázek 32: Schéma přípravy základního thiofenového derivátu DPP (**Th-DPP**)

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo ve 400 ml *terc*-amylalkoholu (TAmA) za refluxu (~102 °C) a za přítomnosti katalytického množství chloridu železitého (FeCl₃) rozpuštěno 6,01 g (0,26 mol) sodíku. Po 40 minutách byla reakční směs ochlazená na 60 °C a bylo přidáno 25,00 g (0,23 mol) látky **B/3000**. Poté byla směs opět přivedena k refluxu a postupně bylo přikapáváno po dobu 5 hodin 28,21 g (0,14 mol) látky **B/4006** rozpuštěné ve 100 ml TAmA. Směs byla do druhého dne míchána za refluxu. Poté byla ochlazená, nalita na vodu, pH směsi bylo upraveno kyselinou octovou na hodnotu 3, poté byla směs přivedena k refluxu a po dobu 6 hodin byla prováděna protolýza. Heterogenní směs byla po ochlazení na pokojovou teplotu zfiltrována, tuhý podíl byl povařen v metanolu a opět zfiltrován. Po důkladném vysušení za vakua po dobu 24 hodin bylo získáno 18 g (výtěžek: 42 %) tmavě červené práškovité látky **Th-DPP**. Bod tání >400 °C. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ = 11,21 (s, 2H), 8,20 (d, *J* = 3,01 Hz, 2H), 7,93 (d, *J* = 3,04 Hz, 2H), 7,31–7,27 (m, 2H). CHN analýza (C₁₄H₈N₂O₂S₂): teoretická = C 55,98 %; H 2,68 %; N 9,33 %, stanovená = C 55,42 %; H 2,37 %; N 9,71 %.

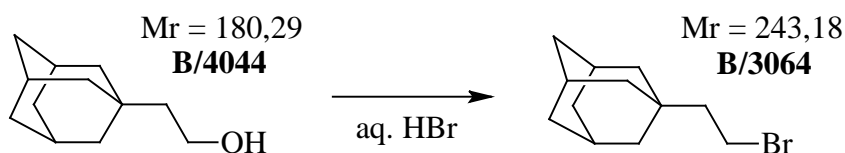
4.2.2 Syntéza fenylového derivátu DPP (Ph-DPP)



Obrázek 33: Schéma přípravy základního fenylového derivátu DPP (Ph-DPP)

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo ve 200 ml TAmA za refluxu (~102 °C) a za přítomnosti katalytického množství FeCl_3 rozpuštěno 2,53 g (110 mmol) sodíku. Po 30 minutách byla reakční směs ochlazena na 60 °C a bylo přidáno 10,00 g (97 mmol) látky **B/3001**. Poté byla směs opět přivedena k refluxu a postupně bylo přikapáváno po dobu 3 hodin 12,10 g (60 mmol) látky **B/4006** rozpuštěné ve 30 ml TAmA. Směs byla do druhého dne míchána za refluxu. Poté byla ochlazena, nalita na vodu, pH směsi bylo upraveno kyselinou octovou na hodnotu 3, poté byla směs přivedena k refluxu a po dobu 3 hodin byla prováděna protolýza. Heterogenní směs byla po ochlazení na pokojovou teplotu zfiltrována, tuhý podíl byl povařen v metanolu a opět zfiltrován. Po důkladném vysušení za vakua po dobu 20 hodin bylo získáno 6,90 g (výtěžek: 40 %) intenzivně červené práškovité látky **Ph-DPP**. Bod tání 371 °C. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ = 11,29 (s, 2H), 8,43 (m, 4H), 7,55 (m, 6H). CHN analýza ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$): teoretická = C 74,99 %; H 4,20 %; N 9,72 %, stanovená = C 74,13 %; H 3,98 %; N 10,02 %.

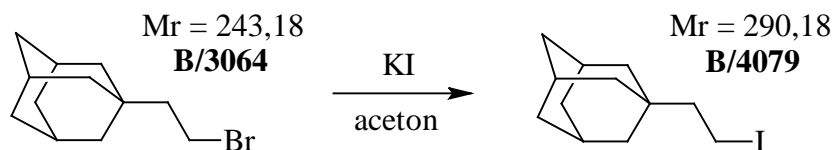
4.2.3 Syntéza 1-(2-bromethyl)adamantanu (B/3064)



Obrázek 34: Schéma přípravy 1-(2-bromethyl)adamantanu (B/3064)

Do tříhrdlé baňky bylo nalito 115 ml 48% (1,017 mol) kyseliny bromovodíkové (HBr) a bylo přidáno 22,10 g (0,123 mol) látky **B/4044**. Heterogenní směs byla míchána za refluxu (~150 °C) po dobu 22 hodin. Poté byla směs ochlazena a extrahována chloroformem. V dalším kroku byla organická fáze promyta 96% kyselinou sírovou (H_2SO_4), následně 10% roztokem hydrogenuhličitanu sodného (NaHCO_3) a vodou, poté vysušena síranem sodným (Na_2SO_4), zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite) a chloroform byl odpařen vakuovou rotační odparkou. Surový produkt byl purifikován rekrystalizací v metanolu. Získáno bylo 27,35 g (výtěžek: 92 %) bílé krystalické látky **B/3064**. Bod tání 68 °C (lit.⁸⁴ 68–69 °C). GC-MS (IT, m/z): teoretická ($\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Br}$) = 243,18; stanovená 243,11.

4.2.4 Syntéza 1-(2-jodethyl)adamantanu (B/4079)

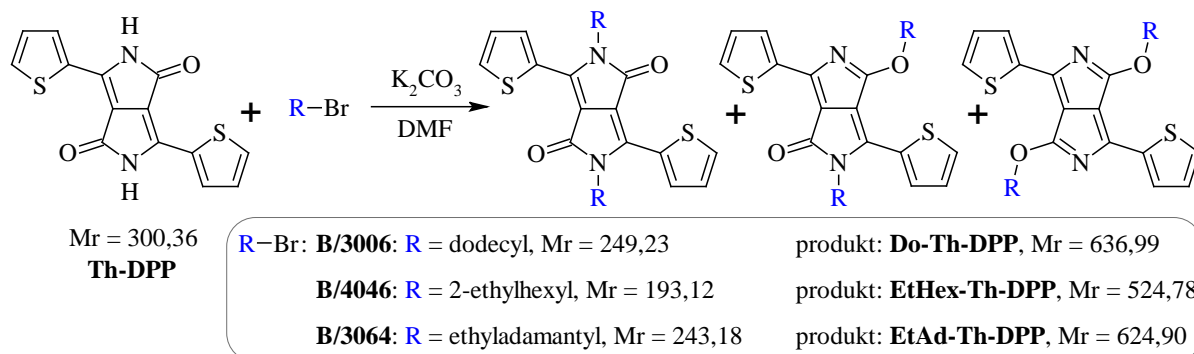


Obrázek 35: Schéma přípravy 1-(2-jodethyl)adamantanu (B/4079)

Ve 100 ml acetonu bylo rozpuštěno 6,11 g (25,13 mmol) látky **B/3064** a bylo přidáno 10,58 g (63,73 mmol) jodidu draselného (KI). Reakční směs byla poté míchána za refluxu (~60 °C olejové lázně) po dobu 20 hodin. Následná analýza směsi pomocí GC-MS (IT) prokázala 93,15% konverzi výchozí látky (**B/3064**) na požadovaný produkt (**B/4079**). Aceton byl odstraněn pomocí vakuové rotační odparky, nažloutlý pevný podíl byl rozpuštěn v methyl-*tert*-butyletheru (MTBE) a byla provedena extrakce vodou. Organická fáze byla následně promyta postupně 5% roztokem thiosíranu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), destilovanou vodou a nakonec nasyceným roztokem chloridu sodného (NaCl). Získaná organická fáze byla vysušena pomocí Na_2SO_4 , vyčeřena přídatkem malého množství aktivního uhlí a po 15 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite). Rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou, pevný podíl byl vysušen za vakua po dobu 20 hodin. Získáno bylo 7,18 g (výtěžek: 99 %) jemně nažloutlé krystalické látky **B/4079**. Bod tání 97–99 °C. GC-MS (IT, m/z): teoretická ($\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{I}$) = 290,18; stanovená 289,15.

4.3 Příprava sérií alkylovaných derivátů DPP

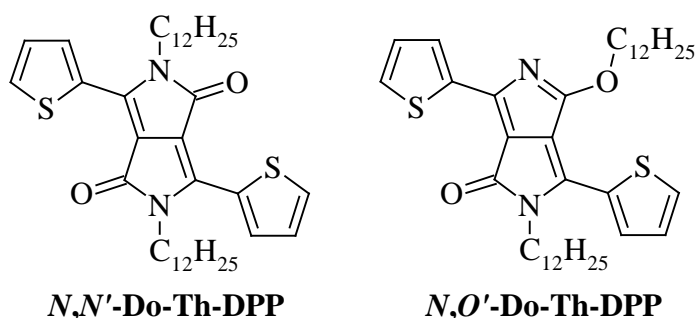
4.3.1 Thiofenový derivát DPP (Th-DPP)



Obrázek 36: Příprava 3 sérií alkylovaných thiofenových derivátů DPP

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo rozpuštěno 1,00 g (3,33 mmol) derivátu **Th-DPP** ve 45 ml bezvodého *N,N*-dimethylformamidu (DMF). Poté bylo přidáno 2,38 g (17,22 mmol) uhličitanu draselného (K_2CO_3) a teplota reakční směsi byla zvýšena na 60 °C. Po 1 hodině míchání bylo postupně přikapáno ekvimolární množství (~11,70 mmol) alkylbromidu (**R-Br**) rozpuštěného v DMF. Po 20 minutách byla teplota směsi zvýšena na 105 °C a 2 hodiny míchána. Poté bylo veškeré rozpouštědlo z reakční směsi oddestilováno za sníženého tlaku (1 mbar), pevný materiál byl suspendován v metanolu a zfiltrován. Filtrační koláč byl důsledně promyt vodou a poté opět metanolem. Po vysušení byl získán surový produkt, který byl dále podroben purifikaci.

4.3.1.1 Alkylace dodecylbromidem (B/3006)



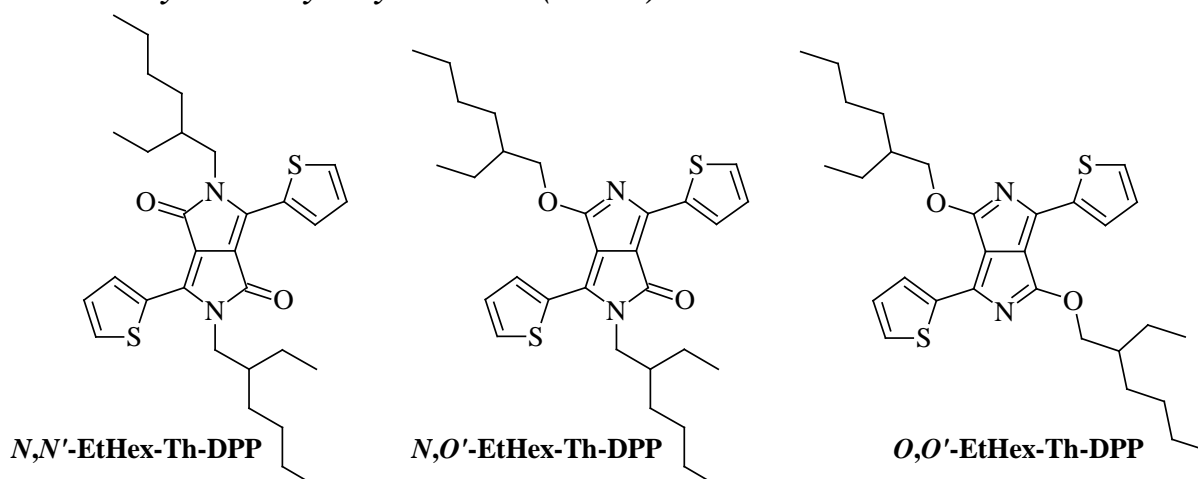
Obrázek 37: Izolované produkty alkylace *Th-DPP* dodecylbromidem (B/3006)

***N,N'*-Do-Th-DPP:** Ze surového produktu bylo získáno rekrystalizací v metanolu 1,58 g (výtěžek: 75 %) tmavě fialové krystalické látky. Bod tání 128 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 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). CHN analýza (C₃₈H₅₆N₂O₂S₂): teoretická = C 71,65 %; H 8,86 %; N 4,40 %, stanovená = C 71,42 %; H 8,62 %; N 4,61 %.

***N,O'*-Do-Th-DPP:** Purifikací kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluenem (*R_F* = 0,42) bylo ze surového produktu získáno 0,13 g (výtěžek: 6 %) tmavě fialové pevné látky. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 8,46 (s, 1H), 8,24 (d, *J* = 3,5 Hz, 1H), 7,70 (d, *J* = 4,5 Hz, 1H), 7,50 (d, *J* = 5,0 Hz, 1H), 7,26 (dd, *J* = 4,3; 1,8 Hz, 1H), 7,20 (t, *J* = 4,5 Hz, 1H), 4,59 (s, 2H), 3,98 (m, 2H), 1,86 (m, 2H), 1,72 (m, 2H), 1,39–1,25 (m, 36H), 0,88 (m, 6H). CHN analýza (C₃₈H₅₆N₂O₂S₂): teoretická = C 71,65 %; H 8,86 %; N 4,40 %, stanovená = C 71,07 %; H 8,68 %; N 4,59 %.

***O,O'*-dodecyl-thiofen DPP:** Nebyl přítomen v reakční směsi.

4.3.1.2 Alkylace 2-ethylhexylbromidem (B/4046)



Obrázek 38: Izolované produkty alkylace *Th-DPP* 2-ethylhexylbromidem (B/4046)

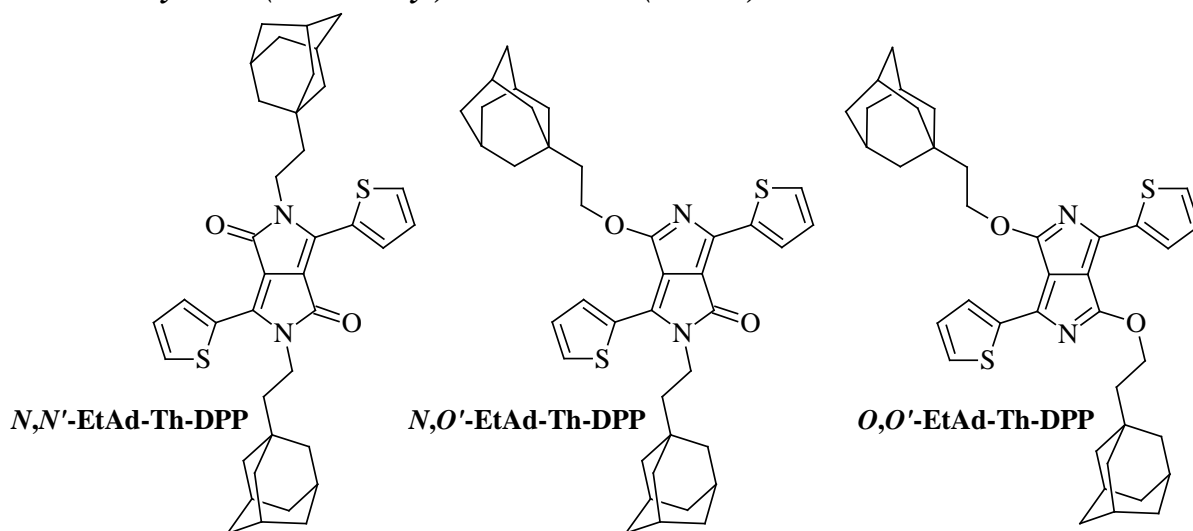
***N,N'*-EtHex-Th-DPP:** Purifikací kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluenem (*R_F* = 0,35) bylo ze surového produktu získáno 0,72 g (výtěžek: 41 %) tmavě červené pevné látky. Bod tání 126 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ =

8,88 (dd, $J = 5,1; 2,7$ Hz, 2H), 7,64 (dd, $J = 6,3; 3,9$ Hz, 2H), 7,29 (dd, $J = 7,2; 1,2$ Hz, 2H), 4,04 (m, 4H), 1,88 (m, 2H), 1,40–1,24 (m, 16H), 0,92–0,85 (m, 12H). CHN analýza ($C_{30}H_{40}N_2O_2S_2$): teoretická = C 68,66 %; H 7,68 %; N 5,34 %, stanovená = C 68,12 %; H 7,47 %; N 5,53 %.

***N,O'*-EtHex-Th-DPP**: Purifikací kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluenem ($R_F = 0,50$) bylo ze surového produktu získáno 0,32 g (výtěžek: 18 %) fialové pevné voskovité látky. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): $\delta = 8,48$ (d, $J = 3,6$ Hz, 1H), 8,19 (d, $J = 3,9$ Hz, 1H), 7,68 (dd, $J = 4,1; 1,6$ Hz, 1H), 7,50 (d, $J = 3,2$ Hz, 1H), 7,26 (dd, $J = 4,3; 1,2$ Hz, 1H), 7,20 (d, $J = 3,5$ Hz, 1H), 4,52 (m, 2H), 3,94 (m, 2H), 1,79 (m, 2H), 1,38–1,23 (m, 16H), 0,91–0,85 (m, 12H). CHN analýza ($C_{30}H_{40}N_2O_2S_2$): teoretická = C 68,66 %; H 7,68 %; N 5,34 %, stanovená = C 68,21 %; H 7,54 %; N 5,12 %.

***O,O'*-EtHex-Th-DPP**: Purifikací kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluenem ($R_F = 0,80$) bylo ze surového produktu získáno 0,05 g (výtěžek: 3 %) tmavě fialové pevné voskovité látky. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): $\delta = 8,04$ (dd, $J = 4,9; 2,4$ Hz 2H), 7,55 (dd, $J = 6,3; 3,9$ Hz, 2H), 7,18 (dd, $J = 5,7; 3,3$ Hz, 2H), 4,55 (m, 4H), 1,82 (m, 2H), 1,54–1,29 (m, 16H), 0,98–0,83 (m, 12H). CHN analýza ($C_{30}H_{40}N_2O_2S_2$): teoretická = C 68,66 %; H 7,68 %; N 5,34 %, stanovená = C 68,34 %; H 7,93 %; N 5,60 %.

4.3.1.3 Alkylace 1-(2-bromethyl)adamantanem (B/3064)



Obrázek 39: Izolované produkty alkylace *Th-DPP* 1-(2-bromethyl)adamantanem (B/3064)

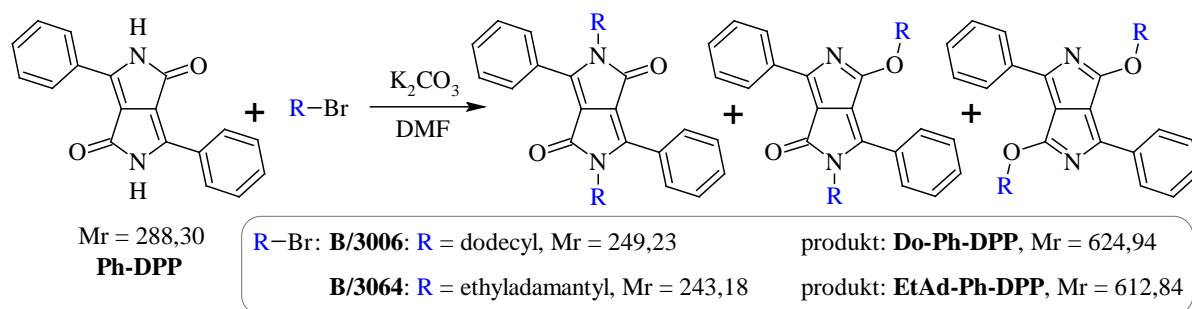
***N,N'*-EtAd-Th-DPP**: Surový produkt byl rozpuštěn v chloroformu a filtrován přes silikapad (220–440 mesh). Chloroform byl následně odpařen a rekrystalizací v toluenu bylo získáno 0,75 g (výtěžek: 36 %) fialové krystalické látky. Bod tání 326 °C. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, ppm, Obrázek 82): $\delta = 8,91$ (d, $J = 3,8$ Hz, 2H), 7,64 (d, $J = 4,9$ Hz, 2H), 7,27 (dd, $J = 6,0; 5,0$ Hz, 2H), 4,14–4,11 (m, 4H), 1,99–1,82 (m, 6H), 1,75–1,72 (m, 7H), 1,68–1,65 (m, 19H), 1,53–1,51 (m, 3H). EI [m/z]: teoretická 624,89; stanovená 624,97. CHNS analýza ($C_{38}H_{44}N_2O_2S_2$): teoretická = C 73,04 %; H 7,10 %; N 4,48 %; S 10,26 %, stanovená = C 73,15 %; H 7,08 %; N 4,42 %; S 10,38 %.

***N,O'*-EtAd-Th-DPP**: Materiál získaný odpařením toluenu z filtrátu po rekrystalizaci byl podroben purifikaci kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází

toluen/chloroform 3/1 ($R_F = 0,55$). Získáno bylo 0,42 g (výtěžek: 20 %) tmavě fialové pevné látky. Bod tání 218 °C. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm, Obrázek 83): $\delta = 8,4$ (d, $J = 3,9$ Hz, 1H), 8,25 (d, $J = 3,8$ Hz, 1H), 7,69 (dd, $J = 5,9; 4,1$ Hz, 1H), 7,49 (dd, $J = 5,6; 4,1$ Hz, 1H), 7,27 (d, $J = 3,2$ Hz, 1H), 7,24–7,17 (m, 1H), 4,67–4,63 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H), 4,06–4,00 (m, 2H), 1,98 (m, 6H), 1,75–1,67 (m, 26H), 1,62–1,53 (m, 3H). CHN analýza ($\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$): teoretická = C 73,04 %; H 7,10 %; N 4,48 %, stanovená = C 72,81 %; H 7,01 %; N 4,57 %.

O,O'-EtAd-Th-DPP: Materiál získaný odpařením toluenu z filtrátu po rekrystalizaci byl podroben purifikaci kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluen/chloroform 3/1 ($R_F = 0,88$). Získáno bylo 0,13 g (výtěžek: 6 %) tmavě fialové pevné látky. Bod tání 268 °C. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm, Obrázek 84): $\delta = 8,05$ (d, $J = 4,5$ Hz, 2H), 7,55 (d, $J = 5,5$ Hz, 2H), 7,19 (dd, $J = 8,1; 1,1$ Hz, 2H), 4,69–4,65 (m, 4H), 1,98 (m, 4H), 1,70–1,64 (m, 24H), 1,54 (s, 4H), 1,34–1,26 (m, 2H). CHN analýza ($\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$): teoretická = C 73,04 %; H 7,10 %; N 4,48 %, stanovená = C 72,96 %; H 6,99 %; N 4,51 %.

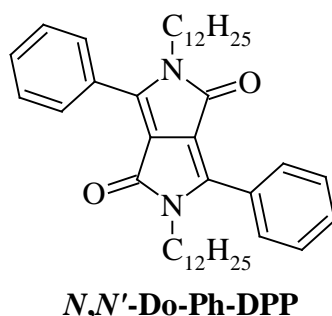
4.3.2 Fenylový derivát DPP (Ph-DPP)



Obrázek 40: Příprava 2 sérií alkylovaných fenylových derivátů DPP

Obdobným postupem jako v předchozím případě (popsaném v kapitole 4.3.1) byla připravena nukleofilní substitucí série alkylovaných derivátů, tentokrát reakcí derivátu **Ph-DPP** s alkylobromidy (**R-Br**) v přibližně 3,5-molárním nadbytku. Reakční směs byla opět nejprve zbavena rozpouštědla DMF pomocí vakuové destilace (1 mbar) a následně byl surový produkt suspendován v metanolu a zfiltrován. Poté byla provedena purifikace k získání finálních čistých produktů.

4.3.2.1 Alkylace dodecylbromidem (B/3006)



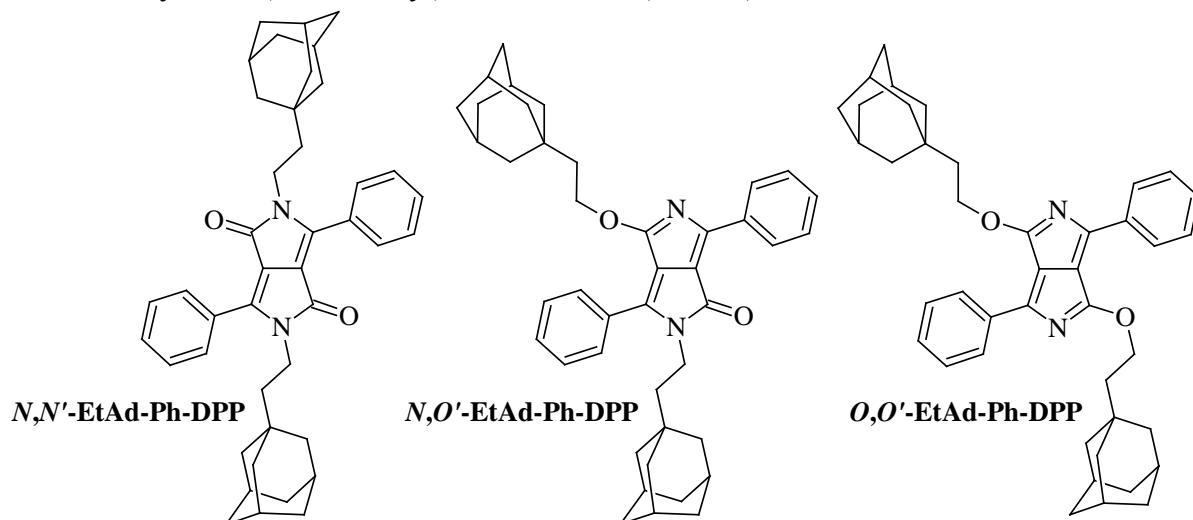
Obrázek 41: Izolované produkty alkylace **Ph-DPP** dodecylbromidem (**B/3006**)

***N,N'*-Do-Ph-DPP**: Ze surového produktu bylo získáno rekrystalizací v metanolu 1,37 g (výtěžek: 63 %) oranžové krystalické látky. Bod tání 114 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 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). CHN analýza: teoretická (C₄₂H₆₀N₂O₂) = C 80,72 %; H 9,68 %; N 4,48 %, stanovená = C 80,84 %; H 9,47 %; N 4,41 %.

***N,O'*-Do-Ph-DPP**: Produkt nebyl izolován v dostatečné čistotě.

***O,O'*-Do-Ph-DPP**: Nebyl přítomen v reakční směsi.

4.3.2.2 Alkylace 1-(2-bromethyl)adamantanem (B/3064)



Obrázek 42: Izolované produkty alkylace **Ph-DPP** 1-(2-bromethyl)adamantanem (B/3064)

***N,N'*-EtAd-Ph-DPP**: Purifikací kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluenem ($R_F = 0,15$) bylo ze surového produktu získáno 0,51 g (výtěžek: 24 %) jasně oranžové krystalické látky. Bod tání 323 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm, Obrázek 85): δ = 7,83 (m, 4H), 7,53 (m, 6H), 3,77 (m, 4H), 1,92 (s, 6H), 1,68 (d, *J* = 12 Hz, 4H), 1,58 (d, *J* = 12 Hz, 4H), 1,48–1,42 (m, 18H), 1,26 (s, 2H). CHN analýza (C₄₂H₄₈N₂O₂): teoretická = C 82,31 %; H 7,90 %; N 4,57 %, stanovená = C 82,43 %; H 7,71 %; N 4,64 %.

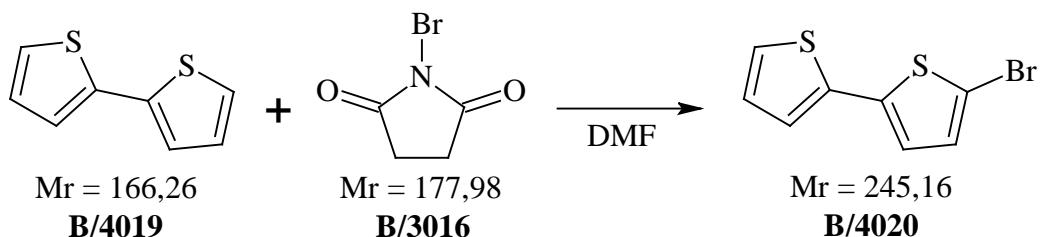
***N,O'*-EtAd-Ph-DPP**: Purifikací kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluenem ($R_F = 0,50$) bylo ze surového produktu získáno 0,38 g (výtěžek: 18 %) oranžové krystalické látky. Bod tání 223 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm, Obrázek 86): δ = 8,55 (d, *J* = 7,0 Hz, 2H), 7,69 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7,55–7,51 (m, 3H), 7,48–7,42 (m, 3H), 4,56 (s, 2H), 3,75–3,71 (m, 2H), 1,93 (s, 6H), 1,70 (m, 4H), 1,62 (m, 4H), 1,54–1,42 (m, 19H), 1,27 (s, 1H). CHN analýza (C₄₂H₄₈N₂O₂): teoretická = C 82,31 %; H 7,90 %; N 4,57 %, stanovená = C 82,16 %; H 7,62 %; N 4,71 %.

***O,O'*-EtAd-Ph-DPP**: Purifikací kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluenem ($R_F = 0,82$) bylo ze surového produktu získáno 0,09 g (výtěžek: 4 %) hnědé krystalické látky. Bod tání 270 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm, Obrázek 87): δ = 8,31 (m, 4H), 7,44 (m, 6H), 4,73 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H), 1,99 (s, 6H), 1,73–1,66 (m, 28H), 1,53 (m, 1H). CHN analýza (C₄₂H₄₈N₂O₂): teoretická = C 82,31 %; H 7,90 %; N 4,57 %, stanovená = C 82,04 %; H 7,82 %; N 4,73 %.

4.4 Prodloužení π -konjugace derivátu *N,N'*-EtAd-Th-DPP

4.4.1 Příprava *N,N'*-EtAd-3,6-bis(2,2'-bithiofen-5-yl)-DPP – přístup A

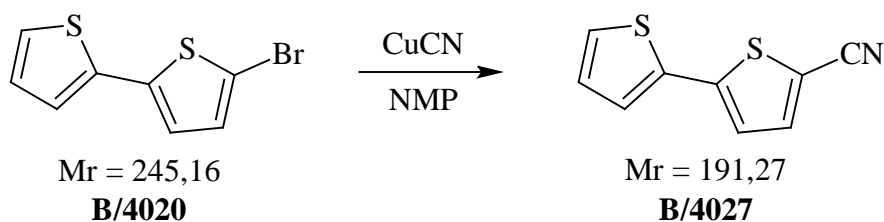
4.4.1.1 Syntéza 5-brom-2,2'-bithiofenu (B/4020)



Obrázek 43: Schéma přípravy 5-brom-2,2'-bithiofenu (B/4020)

V 35 ml DMF bylo rozpuštěno 4,02 g (24,18 mmol) látky **B/4019**, reakční směs byla ochlazena na 0 °C a fólií ochráněna před světlem. Následně bylo do směsi přikapáváno po dobu 40 minut 4,69 g (26,35 mmol) *N*-bromsukcinimidu (NBS, **B/3016**) rozpuštěného v 15 ml DMF a teplota reakční směsi byla pozvolna zvýšena na laboratorní teplotu a míchána 60 hodin. Poté byla reakční směs nalita do 100 ml destilované vody s ledem a po 20 minutách míchání byl přidán toluen a provedena extrakce. Organická fáze byla promyta destilovanou vodou, vysušena pomocí Na₂SO₄ a vyčeřena přídatkem malého množství aktivního uhlí. Po 15 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou a získáno bylo 6,06 g surového produktu. Purifikace byla provedena vakuovou destilací (4 mbar, teplota lázně 140 °C). Získáno bylo 3,75 g (výtěžek: 58 %) bílé pevné látky **B/4020**. Bod tání 32 °C (lit.⁸⁵ 32–33 °C). GC-MS (IT, *m/z*): teoretická (C₈H₅BrS₂) = 245,16; stanovená 245,94. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7,23 (d, *J* = 3,6 Hz, 1H), 7,11 (d, *J* = 3,4 Hz, 1H), 7,03 (m, 1H), 6,97 (d, *J* = 3,4 Hz, 1H), 6,93 (d, *J* = 3,3 Hz, 1H).

4.4.1.2 Syntéza 2,2'-bithiofen-5-karbonitrilu (B/4027) – A



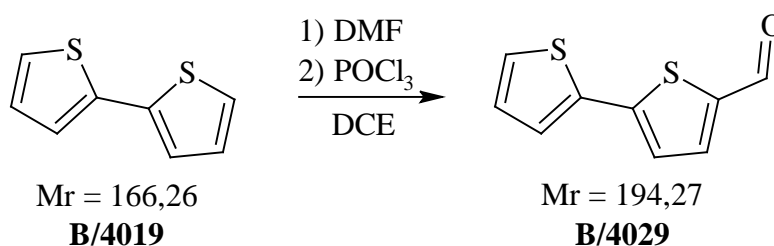
Obrázek 44: Schéma přípravy 2,2'-bithiofen-5-karbonitrilu (B/4027) z brom-derivátu

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo ve 20 ml bezvodého *N*-methyl-2-pyrrolidonu (NMP) rozpuštěno 2,01 g (8,20 mmol) látky **B/4020** a 1,45 g (16,19 mmol) kyanidu měďného (CuCN). Reakční směs byla zahřáta na 140 °C a míchána 2 dny. Poté byla směs ochlazena na laboratorní teplotu, byl přidán diethylether a provedena extrakce. Organická fáze byla následně promyta postupně 1M roztokem kyseliny chlorovodíkové (HCl), destilovanou vodou a nasyceným roztokem NaHCO₃. Extrakce byla velmi obtížná z důvodu tvorby suspenzí a špatné separace fází. Organická fáze byla poté vysušena pomocí Na₂SO₄ a vyčeřena přídatkem malého množství aktivního uhlí. Po 15 minutách intenzivního

míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou a získáno bylo 0,35 g surového produktu. Purifikace byla provedena kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluenem (R_F produktu **B/4027** = 0,76). Získáno bylo 0,08 g (výtěžek: 5 %) béžové krystalické látky **B/4027**. Bod tání 73 °C (lit.⁸⁶ 74–75 °C). GC-MS (IT, m/z): teoretická ($C_9H_5NS_2$) = 191,27; stanovená 190,93.

4.4.2 Příprava *N,N'*-EtAd-3,6-bis(2,2'-bithiofen-5-yl)-DPP – přístup B

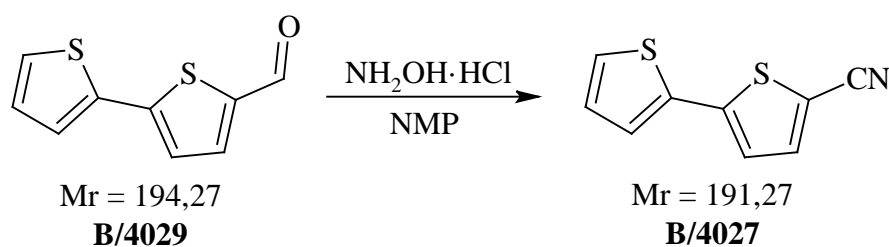
4.4.2.1 Syntéza 2,2'-bithiofen-5-karbaldehydu (**B/4029**)



Obrázek 45: Schéma přípravy 2,2'-bithiofen-5-karbaldehydu (**B/4029**)

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo v 90 ml bezvodého 1,2-dichlorethanu (DCE) rozpuštěno 6,10 g (36,69 mmol) látky **B/4019**. Poté bylo přidáno 2,60 g (35,57 mmol) bezvodého DMF a reakční směs byla ochlazená na 0 °C. Následně bylo přidáno 5,41 g (35,28 mmol) trichlorid fosforylu ($POCl_3$) a teplota reakční směsi byla zvýšena na laboratorní teplotu. Po 30 minutách míchání za laboratorní teploty byla reakční směs zahřata k refluxu (~95 °C olejové lázně) a míchána po dobu 19 hodin. Pozorován byl tmavě žlutý roztok s hnědými pevnými částicemi. Reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu a nalita do 200 ml 1M roztoku octanu sodného (CH_3COONa) s přidavkem 1 ml 2M roztoku hydroxidu sodného (NaOH) pro provedení hydrolyzy. Po 2 hodinách míchání dané směsi bylo přidáno 70 ml dichlormethanu (DCM) a byla provedena extrakce. Organická fáze byla promyta nasyceným roztokem NaCl a destilovanou vodou, následně vysušena Na_2SO_4 a vyčechena přidavkem malého množství aktivního uhlí. Po 15 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou a získáno bylo 6,80 g surového produktu. Purifikace byla provedena kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluenem (R_F produktu **B/4029** = 0,38). Získáno bylo 5,53 g (výtěžek: 82 %) hnědé krystalické látky **B/4029**. Bod tání 58 °C (lit.⁸⁷ 59 °C). GC-MS (IT, m/z): teoretická ($C_9H_6OS_2$) = 194,27; stanovená 193,90. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 9,81 (s, 1H), 7,60 (d, J = 3,8 Hz, 1H), 7,31 (d, J = 4,7 Hz, 2H), 7,22 (d, J = 3,8 Hz, 1H), 7,02 (t, J = 4,4 Hz, 1H).

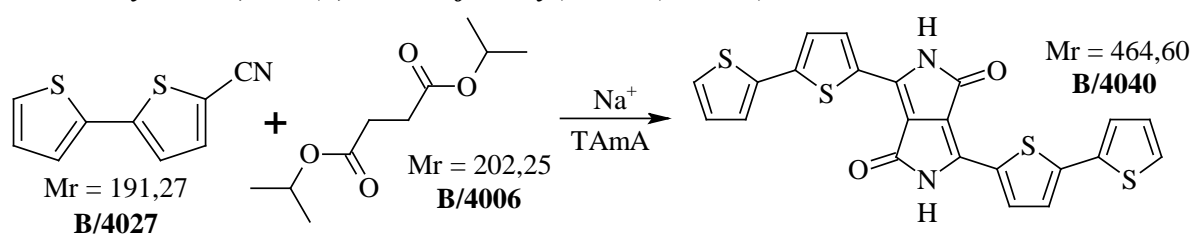
4.4.2.2 Syntéza 2,2'-bithiofen-5-karbonitrilu (B/4027) – B



Obrázek 46: Schéma přípravy 2,2'-bithiofen-5-karbonitrilu (B/4027) z formyl-derivátu

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo v 60 ml bezvodého NMP rozpuštěno 5,37 g (27,64 mmol) látky **B/4029**. Reakční směs byla přivedena k refluxu (~220 °C olejové lázně) a po 10 minutách míchání bylo přidáno 2,91 g (41,88 mmol) hydroxylamin hydrochloridu ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$). Pozorována byla změna barvy reakční směsi ze světle hnědé na tmavě hnědou. Za refluxu byla směs míchána po dobu 3 hodin, následně byla ochlazená na laboratorní teplotu, nalita do 150 ml destilované vody a po dobu 10 minut intenzivně míchána. Poté bylo přidáno 80 ml diethyletheru a byla provedena extrakce. Organická fáze byla následně promyta destilovanou vodou, poté vysušena pomocí Na_2SO_4 a vyčeřena přidávkem malého množství aktivního uhlí. Po 20 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou a získáno bylo 4,98 g surového produktu. Purifikace byla provedena kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluenem (R_F produktu **B/4027** = 0,78). Získáno bylo 4,25 g (výtěžek: 80 %) béžové krystalické látky **B/4027**. Bod tání 74,8 °C (lit.⁸⁶ 74–75 °C). GC-MS (IT, m/z): teoretická ($\text{C}_9\text{H}_5\text{NS}_2$) = 191,27; stanovená 190,91. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, ppm): $\delta = 7,94$ (d, $J = 3,8$ Hz, 1H), 7,69 (dd, $J = 5,3; 1,3$ Hz, 1H), 7,54 (dd, $J = 3,8; 1,1$ Hz, 1H), 7,42 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H), 7,16 (dd, $J = 5,0; 3,9$ Hz, 1H).

4.4.2.3 Syntéza 3,6-bis(2,2'-bithiofen-5-yl)-DPP (B/4040)

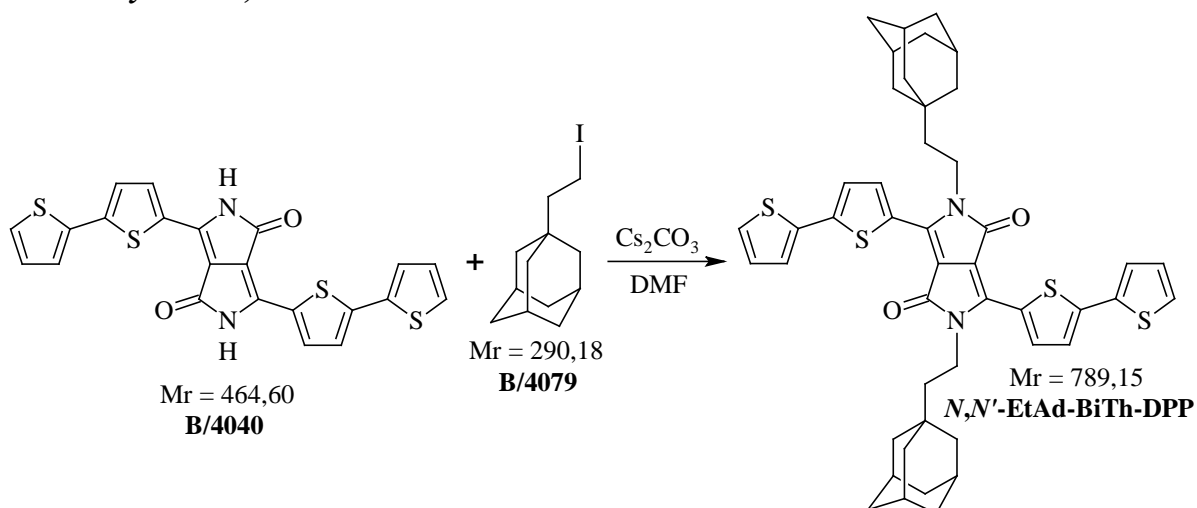


Obrázek 47: Schéma přípravy základního 3,6-bis(2,2'-bithiofen-5-yl)-DPP (B/4040)

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo ve 230 ml TAMa za refluxu (~110 °C olejové lázně) a za přítomnosti katalytického množství FeCl_3 rozpuštěno 0,78 g (33,91 mmol) sodíku. Po 30 minutách míchání byla reakční směs ochlazená na 65 °C a bylo přidáno 4,00 g (20,91 mmol) látky **B/4027**. Poté byla směs opět přivedena k refluxu a postupně bylo přikapáváno po dobu 3 hodin 2,38 g (11,77 mmol) látky **B/4006** rozpuštěné v 15 ml TAMa. Směs byla po dobu 18 hodin míchána za refluxu. Poté byla ochlazená na laboratorní teplotu, nalita do 150 ml destilované vody, pH směsi bylo upraveno kyselinou octovou na hodnotu 3, poté byla směs přivedena k refluxu a po dobu 2 hodin byla prováděna hydrolýza. Po ochlazení

na ~15 °C byla heterogenní směs zfiltrována, filtrační koláč byl promyt postupně vodou, horkým isopropylalkoholem (~80 °C) a metanolem (~60 °C). Po důkladném vysušení za vakua po dobu 24 hodin bylo získáno 1,32 g (výtěžek: 23 %) tmavě fialové práškovité látky **B/4040**. Bod tání >400 °C. CHNS analýza (C₂₂H₁₂N₂O₂S₄): teoretická = C 56,87 %; H 2,60 %; N 6,03 %; S 27,61 %, stanovená = C 57,00 %; H 2,62 %; N 6,09 %; S 26,00 %.

4.4.2.4 Syntéza *N,N'*-EtAd-BiTh-DPP

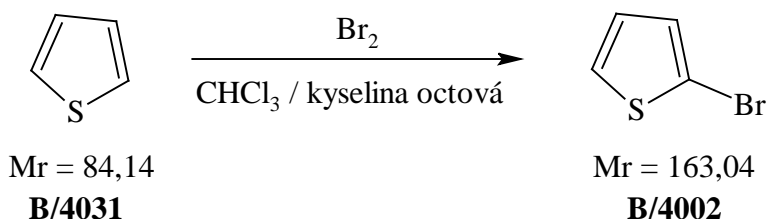


Obrázek 48: Schéma přípravy *N,N'*-diethyladamantyl-3,6-bis(2,2'-bithiophen-5-yl)-DPP

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo rozpuštěno 0,85 g (1,83 mmol) derivátu **B/4040** ve 45 ml bezvodého DMF. Poté bylo přidáno 3,60 g (11,05 mmol) uhličitanu cesného (Cs₂CO₃) a teplota reakční směsi byla zvýšena na 60 °C. Byla pozorována okamžitá změna barvy z tmavě modré na intenzivně zelenou. Po 15 minutách míchání bylo postupně přikapáno 3,58 g (12,34 mmol) látky **B/4079** rozpuštěné ve směsi 20 ml bezvodého DMF a 10 ml toluenu. Teplota reakční směsi byla zvýšena na 90 °C a intenzivně míchána. Po 1 hodině byla pozorována změna barvy směsi z intenzivně zelené na tmavě modrou. Po 3 hodinách bylo veškeré rozpouštědlo z reakční směsi oddestilováno za sníženého tlaku (1 mbar), pevný materiál byl rozpuštěn v horkém chloroformu (~60 °C) a zfiltrován. Následně byl chloroform odpařen pomocí vakuové rotační odparky a bylo získáno 0,43 g surového produktu. Purifikace byla provedena rekrystalizací ve směsi toluen/*n*-heptan 10/1. Získáno bylo 0,19 g (výtěžek: 13 %) tmavě modré krystalické látky *N,N'*-EtAd-BiTh-DPP. Bod tání >350 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm, Obrázek 88): δ = 8,91 (d, *J* = 4,2 Hz, 2H), 7,35–7,31 (m, 6H), 7,09 (t, *J* = 4,3 Hz, 2H), 4,18–4,12 (t, *J* = 8,5 Hz, 4H), 2,02 (s, 6H), 1,77–1,69 (m, 18H), 1,58–1,54 (m, 10H). EI [*m/z*]: teoretická 789,15; stanovená 789,27. CHNS analýza (C₄₆H₄₈N₂O₂S₄): teoretická = C 70,01 %; H 6,13 %; N 3,55 %; S 16,25 %, stanovená = C 74,29 %; H 6,21 %; N 3,92 %; S 16,64 %.

4.4.3 Příprava N,N'-EtAd-3,6-bis(2,2':5',2''-terthiofen-5-yl)-DPP – přístup A

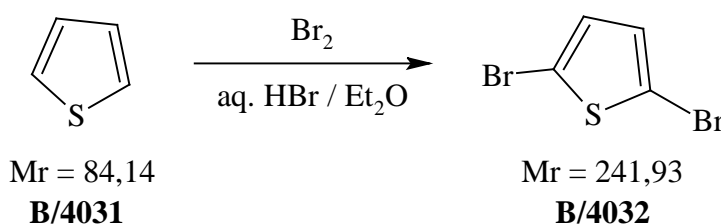
4.4.3.1 Syntéza 2-bromthiofenu (B/4002)



Obrázek 49: Schéma přípravy 2-bromthiofenu (B/4002)

Ve směsi 50 ml chloroformu a 50 ml kyseliny octové bylo rozpuštěno 32,00 g (0,380 mol) látky **B/4031**. Reakční směs byla ochlazená na 0 °C a fólií ochráněná před světlem. Následně bylo do směsi přikapáváno po dobu 4 hodin 62 g (0,388 mol) bromu a teplota reakční směsi byla pozvolna zvýšena na laboratorní teplotu a míchána 22 hodin. Poté byla reakční směs nalita do 300 ml destilované vody s ledem a po 30 minutách míchání byl přidán chloroform a provedena extrakce. Organická fáze byla promyta postupně destilovanou vodou, 5% roztokem Na₂S₂O₃ a 15% roztokem NaOH. Poté byla organická fáze vysušena pomocí Na₂SO₄ a vyčeřena přídatkem malého množství aktivního uhlí. Po 20 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou a získáno bylo 29,72 g surového produktu. Purifikace byla provedena vakuovou destilací (40 mbar, teplota lázně 64 °C). Získáno bylo 19,08 g (výtěžek: 31 %) bezbarvé kapalné látky **B/4002**. GC-MS (IT, *m/z*): teoretická (C₄H₃BrS) = 163,04; stanovená 162,78. Refrakční index: lit. *n*_{20/D} = 1,586; naměřený 1,584. Hustota: lit. $\rho_{25} = 1,684$ g/ml; stanovená $\rho = 1,684$ g/ml. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): $\delta = 7,11$ (s, 1H), 6,90 (s, 1H), 6,67 (s, 1H).

4.4.3.2 Syntéza 2,5-dibromthiofenu (B/4032)

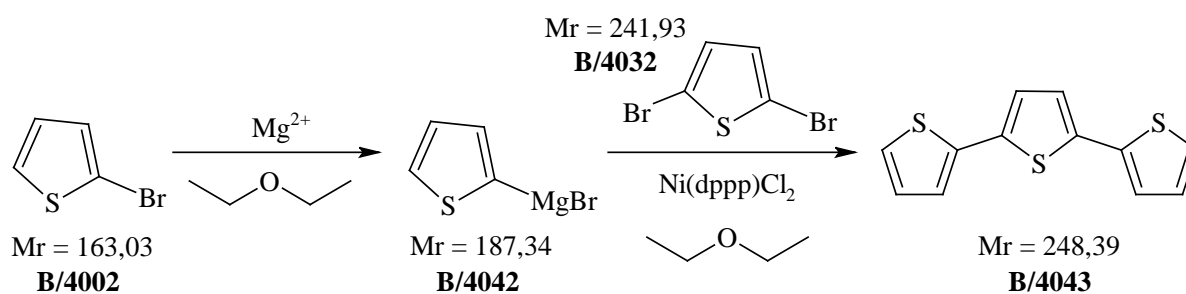


Obrázek 50: Schéma přípravy 2,5-dibromthiofenu (B/4032)

V 75 ml diethyletheru bylo rozpuštěno 30,15 g (0,358 mol) látky **B/4031** a směs byla ochlazená na -10 °C. Poté bylo přidáno 110 ml (0,972 mol) 48% HBr. Teplota reakční směsi byla opět snížena na -10 °C a poté bylo přikapáváno po dobu 40 minut 36,75 ml (0,717 mol) bromu ve 112 ml (0,990 mol) 48% HBr. Následně byla teplota reakční směsi zvýšena na 10 °C a intenzivně míchána po dobu 45 minut. Poté byla reakční směs převedena do dělicí nálevky, spodní organická fáze (~50 ml) byla odpuštěna a vodná fáze (~250 ml) byla extrahována DCM. Spojené organické fáze byly promyty nejprve 5% roztokem Na₂S₂O₃ a poté destilovanou vodou, následně byly vysušeny pomocí Na₂SO₄ a vyčeřeny přídatkem

malého množství aktivního uhlí. Po 15 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědla byla odpařena vakuovou rotační odparkou a získáno bylo 82,63 g surového produktu. Purifikace byla provedena vakuovou destilací (20 mbar, teplota lázně 90 °C). Získáno bylo 69,93 g (výtěžek: 81 %) jemně nažloutlé kapalné látky **B/4032**. GC-MS (IT, m/z): teoretická ($C_4H_2Br_2S$) = 241,93; stanovená 241,92. Refrakční index: lit. $n_{20/D}$ = 1,629; naměřený 1,628. Hustota: lit. ρ_{25} = 2,147 g/ml; stanovená ρ = 2,149 g/ml. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 6,82 (s, 2H).

4.4.3.3 Syntéza 2,2':5',2''-terthiofenu (**B/4043**)



Obrázek 51: Schéma přípravy 2,2':5',2''-terthiofenu (**B/4043**) Kumada couplingem

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo ve 20 ml čerstvě předestilovaného diethyletheru mícháno 2,48 g (102,02 mmol) hořčíku. Do této směsi bylo pomalu přikapáno 15,15 g (92,93 mmol) látky **B/4002** rozpuštěné v 60 ml čerstvě předestilovaného diethyletheru. V reakční směsi byl pozorován reflux a vznik naředlého roztoku. Po 90 minutách intenzivního míchání za refluxu bylo připraveno Grignardovo činidlo **B/4042**. Ve 40 ml čerstvě předestilovaného diethyletheru bylo rozpuštěno 9,84 g (40,67 mmol) látky **B/4032**, reakční směs byla ochlazena na -3 °C a bylo přidáno 46 mg (0,08 mmol) $Ni(dppp)Cl_2$. Tato směs byla míchána po dobu 15 minut a poté do ní bylo přikapáno připravené Grignardovo činidlo **B/4042** a reakční směs byla postupně přivedena k refluxu. Po 3 hodinách míchání za refluxu byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu a bylo do ní opatrně přilito 250 ml 1M roztoku HCl. Poté byla provedena extrakce, etherová fáze byla promyta 10% roztokem $NaHCO_3$ a destilovanou vodou. Následně byla organická fáze vysušena pomocí Na_2SO_4 a vyčeřena přidavkem malého množství aktivního uhlí. Po 15 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou a získáno bylo 11,01 g surového produktu. Purifikace produktu byla velmi obtížná. Provedena byla 2x rekrystalizace v ethanolu, 3x kolonová chromatografie na silikagelu (220–440 mesh) s mobilními fázemi toluen, toluen/*n*-heptan 5/1 a toluen/petroether 4/1 a také vakuová destilace. Získáno bylo celkově 1,25 g (výtěžek: 6 %) oranžovohnědé pevné látky **B/4043**. Bod tání 91–94 °C (lit.⁸⁵ 93–94 °C). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 7,22 (d, J = 4,7 Hz, 2H), 7,17 (d, J = 3,6 Hz, 2H), 7,06 (m, 2H), 7,02 (dd, J = 4,9; 3,7 Hz, 2H). CHS analýza ($C_{12}H_8S_3$): teoretická = C 58,02 %; H 3,25 %; S 38,73 %, stanovená = C 58,95 %; H 3,28 %; S 38,07 %.

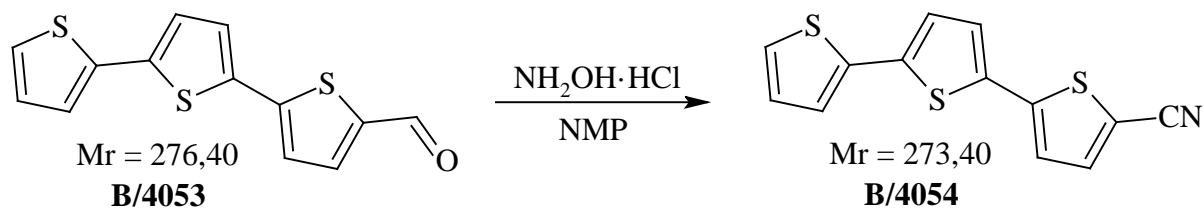
4.4.3.4 Syntéza 2,2':5',2''-terthiofen-5-karbaldehydu (B/4053)



Obrázek 52: Schéma přípravy 2,2':5',2''-terthiofen-5-karbaldehydu (B/4053)

Do vysušené baňky pod argonovou atmosférou bylo přidáno 25 ml bezvodého DCE a 0,53 g (7,25 mmol) bezvodého DMF. Reakční směs byla poté ochlazená na $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ a bylo po kapkách přidáno 1,13 g (7,37 mmol) POCl₃. Směs byla při teplotě $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5 minut míchána a následně bylo po dobu 15 minut do směsi přikapáváno 1,22 g (4,91 mmol) látky **B/4043** rozpuštěné ve 25 ml bezvodého DCE. Poté byla reakční směs pozvolna zahřívána na laboratorní teplotu a míchána po dobu 15 hodin. Pozorována byla změna barvy z tmavě hnědé na tmavě červenou. Reakční směs byla dále ochlazená na laboratorní teplotu a nalita do 60 ml 1M roztoku CH₃COONa s přídatkem 1 ml 2M roztoku NaOH pro provedení hydrolyzy. Po 3 hodinách míchání dané směsi bylo přidáno 70 ml DCM a byla provedena extrakce. Organická fáze byla promyta nasyceným roztokem NaCl a destilovanou vodou, následně vysušena Na₂SO₄ a vyčerána přídatkem malého množství aktivního uhlí. Po 15 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou a získáno bylo 1,22 g surového produktu. Purifikace byla provedena kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluenem (R_F produktu **B/4053** = 0,32). Získáno bylo 0,45 g (výtěžek: 33 %) intenzivně oranžové krystalické látky **B/4053**. Bod tání $131\text{ }^{\circ}\text{C}$ (lit.⁸⁸ $132\text{--}133\text{ }^{\circ}\text{C}$). GC-MS (IT, m/z): teoretická (C₁₃H₈OS₃) = 276,40; stanovená 275,95. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 9,87 (s, 1H), 7,69 (d, J = 3,8 Hz, 1H), 7,31–7,15 (m, 4H), 7,12 (d, J = 3,9 Hz, 1H), 7,04 (dd, J = 3,9; 4,7 Hz, 1H).

4.4.3.5 Syntéza 2,2':5',2''-terthiofen-5-karbonitrilu (B/4054)

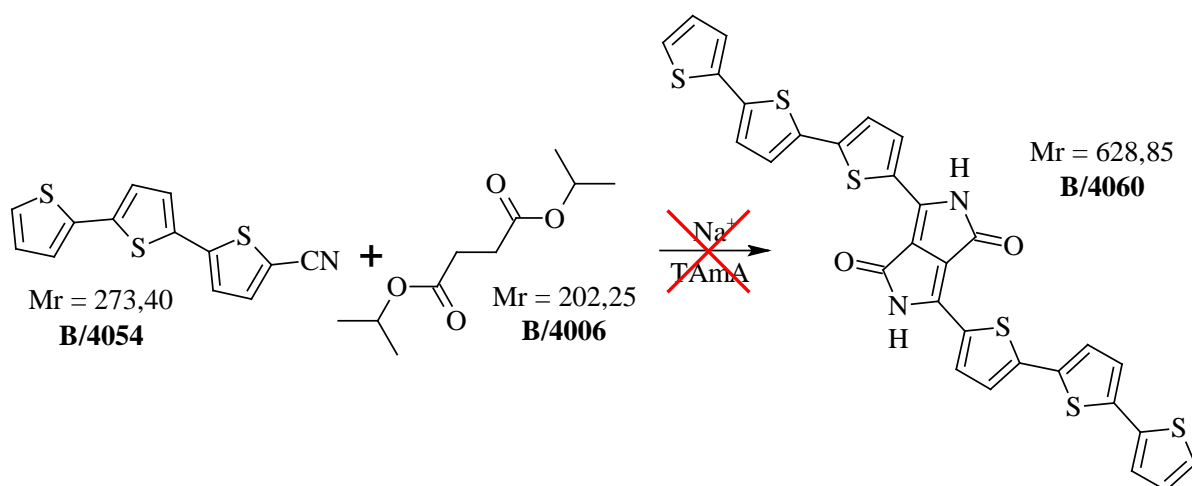


Obrázek 53: Schéma přípravy 2,2':5',2''-terthiofen-5-karbonitrilu (B/4054)

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo ve 25 ml bezvodého NMP rozpuštěno 0,42 g (1,52 mmol) látky **B/4053**. Reakční směs byla zahřívána na $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ a po 25 minutách míchání bylo přidáno 0,18 g (2,59 mmol) NH₂OH·HCl a směs byla přivedena k refluxu ($\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ olejové lázně). Pozorována byla změna barvy reakční směsi ze světle hnědé na tmavě hnědou. Za refluxu byla směs míchána po dobu 2,5 hodin, následně byla ochlazená na laboratorní teplotu, nalita do 100 ml destilované vody a po dobu 2 hodin intenzivně míchána.

Poté bylo přidáno 60 ml diethyletheru a byla provedena extrakce. Organická fáze byla následně promyta destilovanou vodou, poté vysušena pomocí Na_2SO_4 a vyčerena přídatkem malého množství aktivního uhlí. Po 20 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou a získáno bylo 0,59 g surového produktu. Purifikace byla provedena kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluenem (R_F produktu **B/4054** = 0,70). Získáno bylo 0,34 g (výtěžek: 82 %) žluté krystalické látky **B/4054**. Bod tání 115–118 °C (lit.⁸⁹ 104–105 °C). GC-MS (IT, m/z): teoretická ($\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NS}_3$) = 273,40; stanovená 272,95. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 7,78 (d, J = 3,5 Hz, 1H), 7,51 (dd, J = 3,4; 1,6 Hz, 1H), 7,42 (d, J = 3,5 Hz, 1H), 7,38 (d, J = 3,3 Hz, 1H), 7,31 (d, J = 3,4 Hz, 1H), 7,22 (d, J = 3,2 Hz, 1H), 7,08 (dd, J = 3,8; 1,4 Hz, 1H).

4.4.3.6 Syntéza 3,6-bis(2,2':5',2''-terthiofen-5-yl)-DPP (**B/4060**)

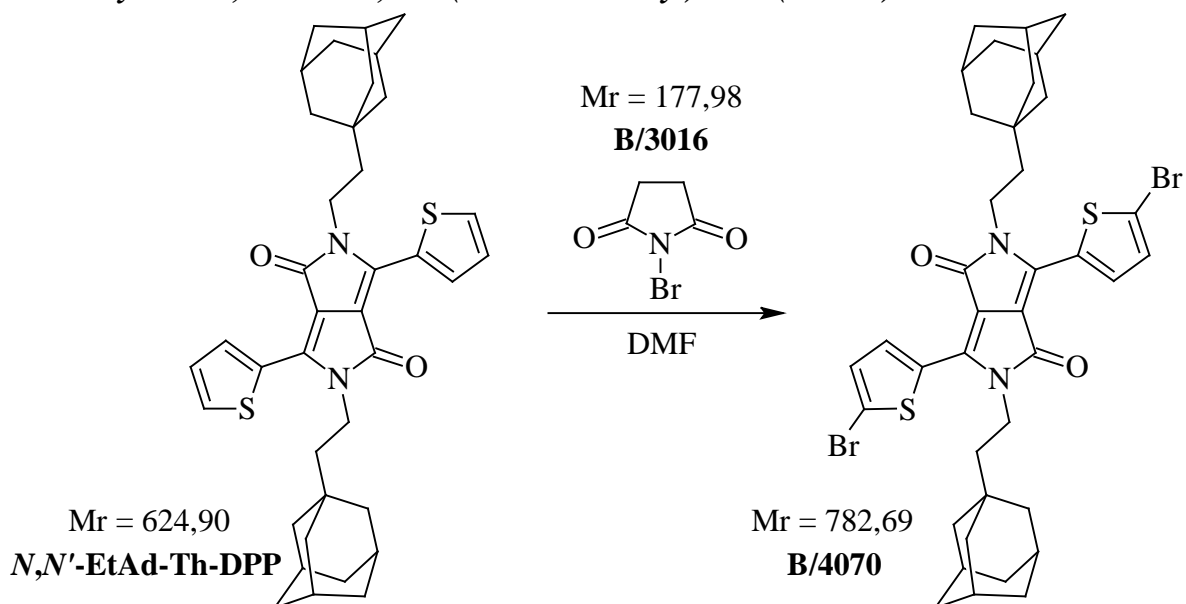


Obrázek 54: Schéma přípravy základního 3,6-bis(2,2':5',2''-terthiofen-5-yl)-DPP (**B/4060**)

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo v 50 ml TAmA za refluxu (~110 °C olejové lázně) a za přítomnosti katalytického množství FeCl_3 rozpuštěno 0,08 g (3,48 mmol) sodíku. Po 30 minutách byla reakční směs ochlazená na 65 °C a bylo přidáno 0,32 g (1,17 mmol) látky **B/4054**. Poté byla směs opět přivedena k refluxu a intenzivně míchána. Pozorována byla heterogenní směs z důvodu velmi nízké rozpustnosti látky **B/4054** v reakčním prostředí. Bylo přidáno dalších 300 ml TAmA a za refluxu byla směs míchána po dobu 2 hodin. Stále byl pozorován velký podíl nerozpuštěné látky **B/4054**. Následně byl odebrán 1 ml reakční směsi, přidán do 9 ml TAmA a tato směs byla přivedena k refluxu. I zde byl stále patrný nerozpuštěný podíl látky **B/4054**. Reakce tedy byla ukončena a požadovaný produkt **B/4060** nebyl připraven.

4.4.4 Příprava *N,N'*-EtAd-3,6-bis(2,2':5',2''-terthiofen-5-yl)-DPP – přístup B

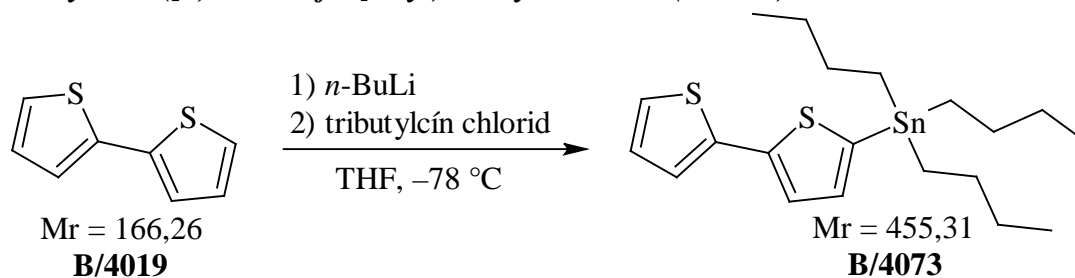
4.4.4.1 Syntéza *N,N'*-EtAd-3,6-bis(5-bromthien-2-yl)-DPP (**B/4070**)



Obrázek 55: Schéma přípravy *N,N'*-diethyladamantyl-3,6-bis(5-bromthien-2-yl)-DPP (**B/4070**)

Ve směsi 50 ml chloroformu a 5 ml kyseliny octové bylo rozpuštěno 0,73 g (1,17 mmol) látky *N,N'*-EtAd-Th-DPP. Reakční směs byla fólií ochráněna před světlem a po částech bylo přidáno 0,53 g (2,98 mmol) NBS (**B/3016**). Následně byla směs míchána za laboratorní teploty po dobu 4 dní, poté byla nalita do 250 ml destilované vody s ledem a po 20 minutách míchání byl přidán chloroform a provedena extrakce. Organická fáze byla promyta destilovanou vodou s přidavkem nasyceného roztoku NaCl, následně vysušena pomocí Na₂SO₄ a po 20 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite). Mnoho materiálu bylo usazeno ve filtrační křemelině. Ta byla tedy převedena do baňky a povařena ve 100 ml toluenu a následně zfiltrována. Oba filtráty byly sloučeny, rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou a získáno bylo 1,06 g surového produktu. Ten byl následně suspendován ve 20 ml metanolu a 30 minut byl míchán za refluxu (~68 °C olejové lázně). Poté byla směs ochlazená na laboratorní teplotu a zfiltrována, filtrační koláč byl promyt metanolem a pečlivě vysušen za vakua. Získáno bylo 0,38 g (výtěžek: 42 %) fialové krystalické látky **B/4070**. Bod tání 336–340 °C. CHNS analýza (C₃₈H₄₂Br₂N₂O₂S₂): teoretická = C 58,31 %; H 5,41 %; N 3,58 %; S 8,19 %, stanovená = C 59,70 %; H 5,81 %; N 3,63 %; S 7,15 %.

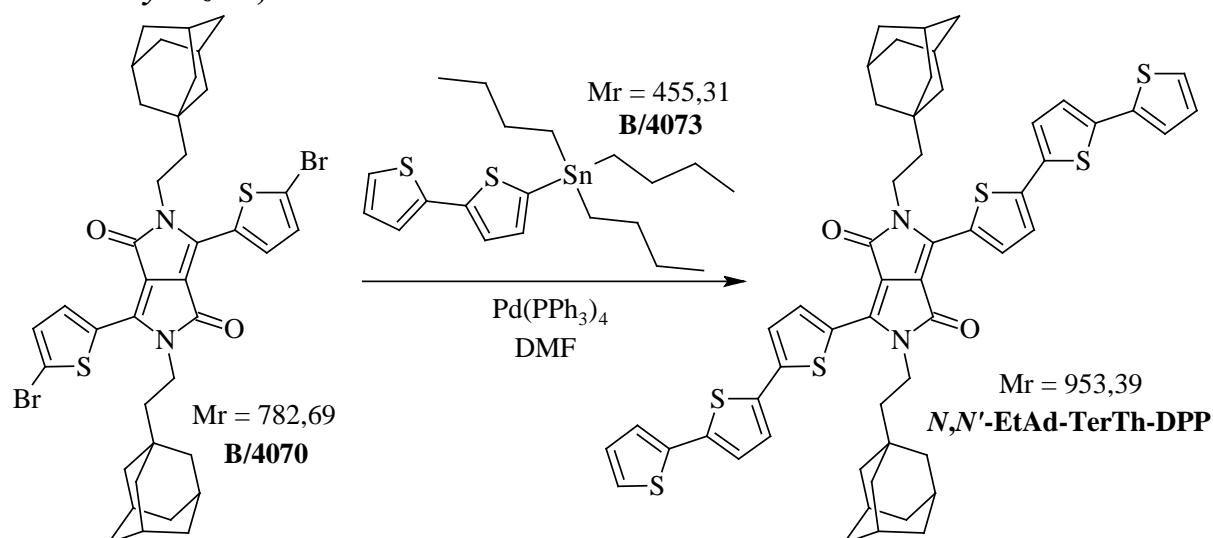
4.4.4.2 Syntéza [2,2'-bithiofen]-5-yltributylstannanu (B/4073)



Obrázek 56: Schéma přípravy [2,2'-bithiofen]-5-yltributylstannanu (B/4073)

V 70 ml bezvodého tetrahydrofuranu (THF) bylo rozpuštěno 2,01 g (12,09 mmol) látky **B/4019** a reakční směs byla ochlazena na $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poté bylo po dobu 40 minut do směsi přikapáváno 6,00 ml (15,03 mmol) 2,5M roztoku *n*-butyllithia a reakční směs byla dále po dobu 45 minut míchána při teplotě $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Následně byla směs pozvolna ohřáta na laboratorní teplotu a po 1 hodině míchání za těchto podmínek byla reakční směs opět zchlazena na teplotu $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po dobu 40 minut bylo do směsi nadávkováno 4,10 ml (15,18 mmol) tributylcín chloridu, poté byla reakční směs pozvolna zahřáta na laboratorní teplotu a míchána 18 hodin. Následně byla směs nalita do 250 ml destilované vody, po 15 minutách míchání byl přidán DCM a byla provedena extrakce. Organická fáze byla promyta destilovanou vodou s přidávkem nasyceného roztoku NaCl, následně vysušena pomocí Na_2SO_4 a vyčeřena přidávkem malého množství aktivního uhlí. Po 15 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou, poté bylo k surovému produktu přidáno 15 ml toluenu, který byl pečlivě opět odpařen s residui zbytkových rozpouštědel. Získáno bylo 5,85 g (výtěžek: 107 %) hnědého kapalného materiálu **B/4073**, který byl použit do dalšího reakčního kroku bez jakékoliv další purifikace.

4.4.4.3 Syntéza *N,N'*-EtAd-TerTh-DPP

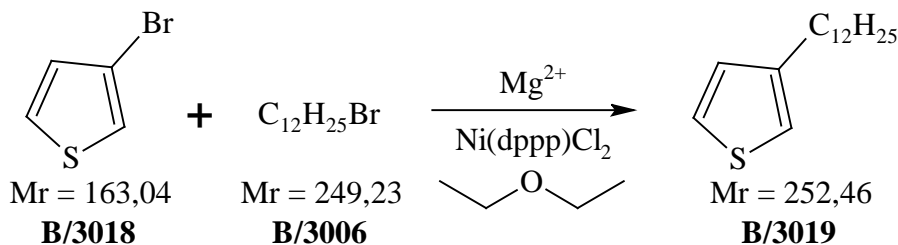


Obrázek 57: Schéma přípravy *N,N'*-diethyladamantyl-3,6-bis(2,2':5',2''-terthiofen-5-yl)-DPP

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo ve 180 ml bezvodého DMF při 125 °C rozpuštěno 0,51 g (0,65 mmol) látky **B/4070**. Poté bylo do reakční směsi přidáno 0,94 g (2,06 mmol) čerstvě připraveného Stilleho intermediátu **B/4073** a směs byla po dobu 30 minut probublávána argonem. Následně bylo do reakční směsi přidáno 0,073 g (0,063 mmol) katalyzátoru Pd(PPh₃)₄ a za daných podmínek (125 °C) byla směs míchána po dobu 3 dní. Poté bylo veškeré rozpouštědlo z reakční směsi oddestilováno za sníženého tlaku (1 mbar), pevný materiál byl rozpuštěn v chloroformu a purifikován kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází chloroformem ($R_F = 0,53$). Získáno bylo 0,107 g směsné frakce. Provedena byla další purifikace kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluen/chloroform 1/1 ($R_F = 0,36$). Získáno bylo 0,066 g produktu *N,N'*-EtAd-TerTh-DPP s minoritními nečistotami. Tento materiál byl na závěr podroben Soxhletově extrakci v toluenu. Získáno bylo 0,045 g (výtěžek: 7,4 %) modročerné pevné látky *N,N'*-EtAd-TerTh-DPP. Bod tání >350 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm, Obrázek 89): δ = 8,92 (d, $J = 4,5$ Hz, 2H), 7,30 (d, $J = 4,5$ Hz, 2H), 7,27 (m, 1H), 7,23 (d, $J = 3,5$ Hz, 4H), 7,15 (d, $J = 3,5$ Hz, 2H), 7,05 (t, $J = 4,5$ Hz, 2H), 6,82 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 4,17–4,14 (t, $J = 8,5$ Hz, 4H), 2,03 (s, 2H), 1,77–1,71 (m, 8H), 1,58–1,53 (m, 14H), 1,29–1,26 (m, 32H), 0,90–0,87 (t, $J = 6,7$ Hz, 6H). CHNS analýza (C₅₄H₅₂N₂O₂S₆): teoretická = C 68,03 %; H 5,50 %; N 2,94 %; S 20,18 %, stanovená = C 68,18 %; H 6,37 %; N 2,69 %; S 15,78 %.

4.5 Příprava *N,N'*-nesubstituovaného derivátu DPP (**B/4050**)

4.5.1 Syntéza 3-dodecylthiofenu (**B/3019**)

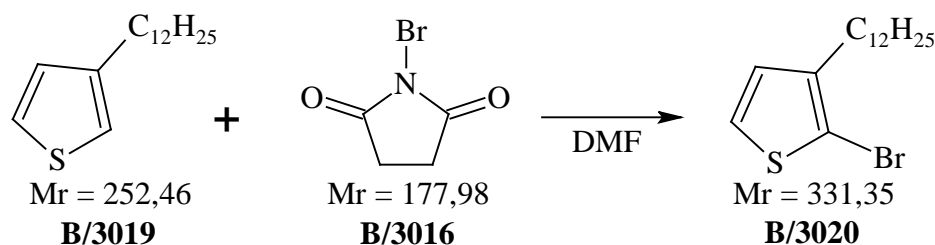


Obrázek 58: Schéma přípravy 3-dodecyl-thiofenu (**B/3019**)

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo v 60 ml čerstvě předestilovaného diethyletheru mícháno 26,00 g (1,070 mol) hořčíku s katalytickým množstvím jodu. Do této směsi bylo pomalu přikapáno 201,5 g (0,808 mol) látky **B/3006** rozpuštěné ve 190 ml čerstvě předestilovaného diethyletheru. V reakční směsi byl pozorován reflux a vznik naředěného roztoku. Po 2 hodinách intenzivního míchání za refluxu bylo připraveno Grignardovo činidlo. Ve 150 ml čerstvě předestilovaného diethyletheru bylo rozpuštěno 120 g (0,736 mol) látky **B/3018**, reakční směs byla ochlazená na 0 °C a bylo přidáno 0,30 g (0,55 mmol) Ni(dppp)Cl₂. Tato směs byla míchána po dobu 40 minut a poté do ní bylo přikapáno připravené Grignardovo činidlo. Reakční směs byla postupně přivedena k refluxu a míchána po dobu 4 hodin, během nichž bylo do směsi po částech přidáno dalších celkově 0,30 g (0,55 mmol) Ni(dppp)Cl₂. Poté byla reakční směs ochlazená na laboratorní teplotu a nalita do směsi 500 ml destilované vody s ledem a 40 ml 35% HCl. Tato směs byla intenzivně míchána 40 minut, poté byl přidán diethylether a byla provedena extrakce. Organická fáze byla promyta

destilovanou vodou, poté vysušena pomocí Na_2SO_4 a vyčeřena přidavkem malého množství aktivního uhlí. Po 20 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou a do surového produktu bylo přidáno 200 ml acetonu. Tato směs byla do druhého dne ponechána v lednici a vzniklý bílý tuhý materiál byl odfiltrován. Aceton z filtrátu byl odpařen vakuovou rotační odparkou a bylo získáno 195 g surového produktu. Purifikace byla provedena vakuovou destilací (10 mbar, teplota lázně 168 °C). Získáno bylo 126 g (výtěžek: 68 %) bezbarvé kapalné látky **B/3019**. GC-MS (IT, m/z): teoretická ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{S}$) = 252,46; stanovená 252,12. Refrakční index: lit. $n_{20/D} = 1,488$; naměřený 1,489. Hustota: lit. $\rho_{25} = 0,902$ g/ml; stanovená $\rho = 0,906$ g/ml. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7,28$ (dd, $J = 4,8; 2,2$ Hz, 1H), 6,96 (m, 2H), 2,63 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 1,62 (m, 2H), 1,38–1,27 (m, 18H), 0,87 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H).

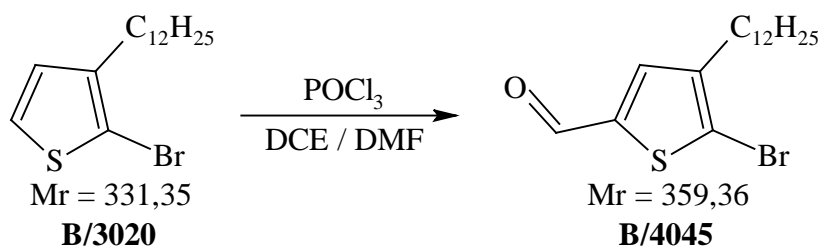
4.5.2 Syntéza 2-brom-3-dodecylthiofenu (**B/3020**)



Obrázek 59: Schéma přípravy 2-brom-3-dodecyl-thiofenu (**B/3020**)

V 55 ml DMF bylo rozpuštěno 11,00 g (43,57 mmol) látky **B/3019**, reakční směs byla ochlazená na 0 °C a fólií ochráněna před světlem. Následně bylo do směsi přikapáváno po dobu 45 minut 8,49 g (47,70 mmol) NBS (**B/3016**) rozpuštěného ve 40 ml DMF a po 2 hodinách míchání za 0 °C byla teplota reakční směsi pozvolna zvýšena na laboratorní teplotu a míchána po dobu dalších 2 hodin. Poté byla reakční směs nalita do 200 ml destilované vody s ledem a po 20 minutách míchání byl přidán toluen a provedena extrakce. Organická fáze byla promyta destilovanou vodou, vysušena pomocí Na_2SO_4 a vyčeřena přidavkem malého množství aktivního uhlí. Po 20 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou a získáno bylo 16,97 g surového produktu. Purifikace byla provedena vakuovou destilací (1 mbar, teplota lázně 150 °C). Získáno bylo 10,54 g (výtěžek: 73 %) nažloutlé kapalné látky **B/3020**. GC-MS (IT, m/z): teoretická ($\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{BrS}$) = 331,35; stanovená 331,12. Refrakční index: lit. $n_{20/D} = 1,509$; naměřený 1,513. Hustota: lit. $\rho_{25} = 1,105$ g/ml; stanovená $\rho = 1,108$ g/ml. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7,21$ (d, $J = 5,4$ Hz, 1H), 6,78 (d, $J = 5,2$ Hz, 1H), 2,55 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,58 (m, 2H), 1,32–1,26 (m, 18H), 0,88 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H).

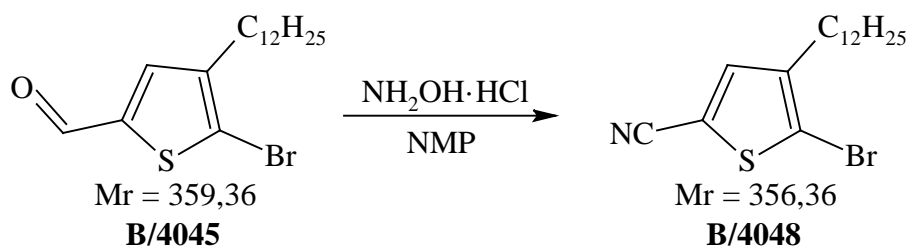
4.5.3 Syntéza 5-brom-4-dodecylthiofen-2-karbaldehydu (B/4045)



Obrázek 60: Schéma přípravy 5-brom-4-dodecylthiofen-2-karbaldehydu (B/4045)

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo ve 45 ml bezvodého DCE rozpuštěno 6,08 g (18,35 mmol) látky **B/3020**. Poté bylo přidáno 1,48 g (20,25 mmol) bezvodého DMF a reakční směs byla ochlazena na 0 °C. Následně bylo přidáno 3,35 g (21,85 mmol) POCl₃ a teplota reakční směsi byla pozvolna zvýšena na laboratorní teplotu. Po 20 minutách míchání za laboratorní teploty byla reakční směs zahřáta k refluxu (~95 °C olejové lázně) a míchána po dobu 20 hodin. Poté byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu a nalita do 170 ml 1M roztoku CH₃COONa s přidavkem 1 ml 2M roztoku NaOH pro provedení hydrolyzy. Po 2 hodinách míchání dané směsi bylo přidáno 100 ml DCM a byla provedena extrakce. Organická fáze byla promyta nasyceným roztokem NaCl a destilovanou vodou, následně vysušena Na₂SO₄ a vyčeřena přidavkem malého množství aktivního uhlí. Po 25 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou a získáno bylo 5,07 g surového produktu. Purifikace byla provedena kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluen/petrolether 1/4 (R_F produktu **B/4045** = 0,15). Získáno bylo 4,16 g (výtěžek: 63 %) žlutooranžové kapalné látky **B/4045**. GC-MS (IT, m/z): teoretická (C₁₇H₂₇BrOS) = 359,36; stanovená 358,84. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 9,77 (s, 1H), 7,53 (s, 1H), 2,57 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 1,61–1,23 (m, 20H), 0,85 (t, J = 6,5 Hz, 3H).

4.5.4 Syntéza 5-brom-4-dodecylthiofen-2-karbonitrilu (B/4048)

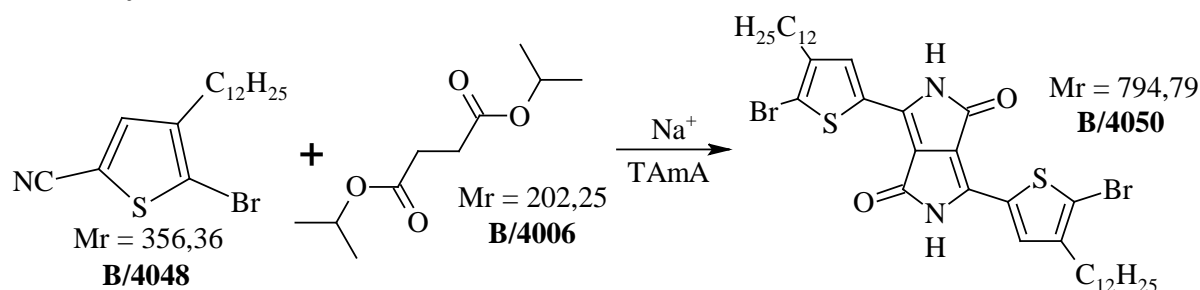


Obrázek 61: Schéma přípravy 5-brom-4-dodecylthiofen-2-karbonitrilu (B/4048)

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo ve 42 ml bezvodého NMP rozpuštěno 3,70 g (10,30 mmol) látky **B/4045**. Reakční směs byla zahřáta na 190 °C a po 25 minutách míchání bylo přidáno 1,18 g (16,98 mmol) NH₂OH·HCl a směs byla přivedena k refluxu (~220 °C olejové lázně). Pozorována byla změna barvy reakční směsi ze světle hnědé na tmavě hnědou. Za refluxu byla směs míchána po dobu 3,5 hodin, následně byla ochlazena na laboratorní teplotu, nalita do 150 ml destilované vody a po dobu 1 hodiny intenzivně míchána. Poté bylo přidáno 120 ml diethyletheru a byla provedena extrakce. Organická fáze byla

následně promyta destilovanou vodou s přidavkem nasyceného roztoku NaCl, poté vysušena pomocí Na₂SO₄ a vyčěřena přidavkem malého množství aktivního uhlí. Po 20 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou a získáno bylo 3,51 g surového produktu. Purifikace byla provedena kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází toluen/petrolether 1/1 (*R_F* produktu **B/4048** = 0,90). Získáno bylo 2,96 g (výtěžek: 81 %) jemně nažloutlé kapalné látky **B/4048**. GC-MS (IT, *m/z*): teoretická (C₁₇H₂₆BrNS) = 356,36; stanovená 356,72. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7,31 (s, 1H), 2,54 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H), 1,56 (m, 2H), 1,31–1,22 (m, 18H), 0,82 (t, *J* = 6,3 Hz, 3H).

4.5.5 Syntéza derivátu B/4050

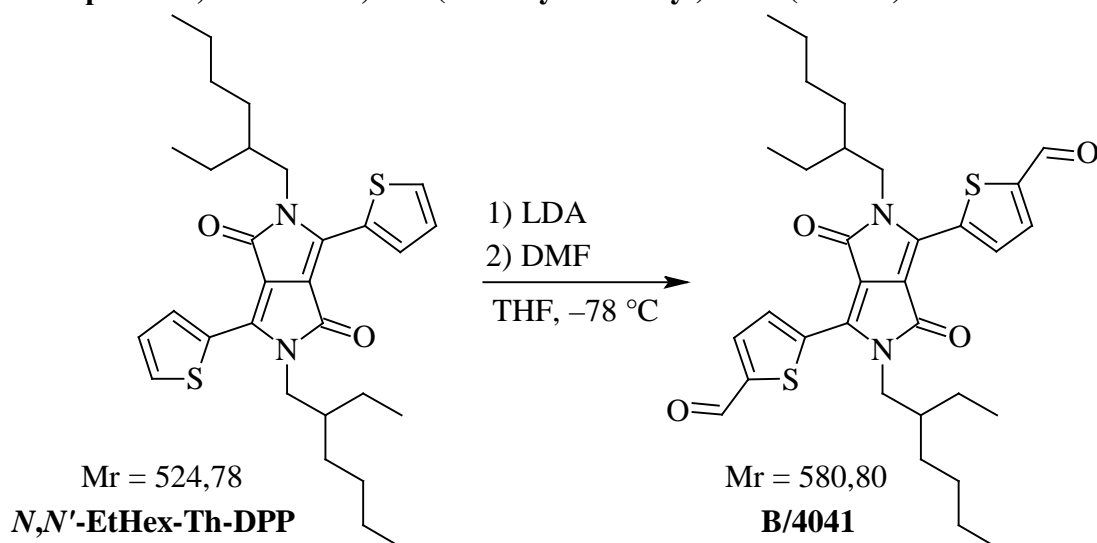


Obrázek 62: Schéma přípravy 3,6-bis(5-brom-4-dodecylthien-2-yl)-DPP (**B/4050**)

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo v 60 ml TAmA za refluxu (~110 °C olejové lázně) a za přítomnosti katalytického množství FeCl₃ rozpuštěno 0,38 g (16,52 mmol) sodíku. Po 30 minutách míchání byla reakční směs ochlazená na 65 °C a bylo přidáno 2,85 g (8,00 mmol) látky **B/4048**. Pozorován byl vznik žlutooranžového roztoku, směs byla opět přivedena k refluxu a po 40 minutách míchání bylo přikapáváno po dobu 90 minut 0,87 g (4,30 mmol) látky **B/4006** rozpuštěné v 5 ml TAmA. Směs byla po dobu 18 hodin míchána za refluxu, poté byla ochlazená na laboratorní teplotu, nalita do směsi 75 ml destilované vody a 10 ml 99,8% kyseliny octové. Tato směs byla přivedena k refluxu a po dobu 3 hodin byla prováděna hydrolyza. Po ochlazení na ~15 °C byla heterogenní směs zfiltrována, filtrační koláč byl promyt vodou a následně metanolem. Získáno bylo 0,72 g surového produktu, který byl dále rozpuštěn ve 40 ml chloroformu a sonifikován. Po úplném rozpuštění byl tento roztok přidán do 300 ml metanolu a zfiltrován. Materiál z filtračního koláče byl důkladně vysušen za vakua po dobu 24 hodin. Získáno bylo 0,32 g (výtěžek: 8 %) tmavě fialové pevné voskovité látky **B/4050**. CHNS analýza (C₃₈H₅₄Br₂N₂O₂S₂): teoretická = C 57,43 %; H 6,85 %; N 3,53 %; S 8,07 %, stanovená = C 67,00 %; H 8,21 %; N 4,28 %; S 8,32 %. Další strukturální identifikace izolované látky je v progresu.

4.6 Inkorporace elektron-akceptorních skupin do skeletu DPP

4.6.1 Příprava *N,N'*-EtHex-3,6-bis(5-formylthien-2-yl)-DPP (**B/4041**)

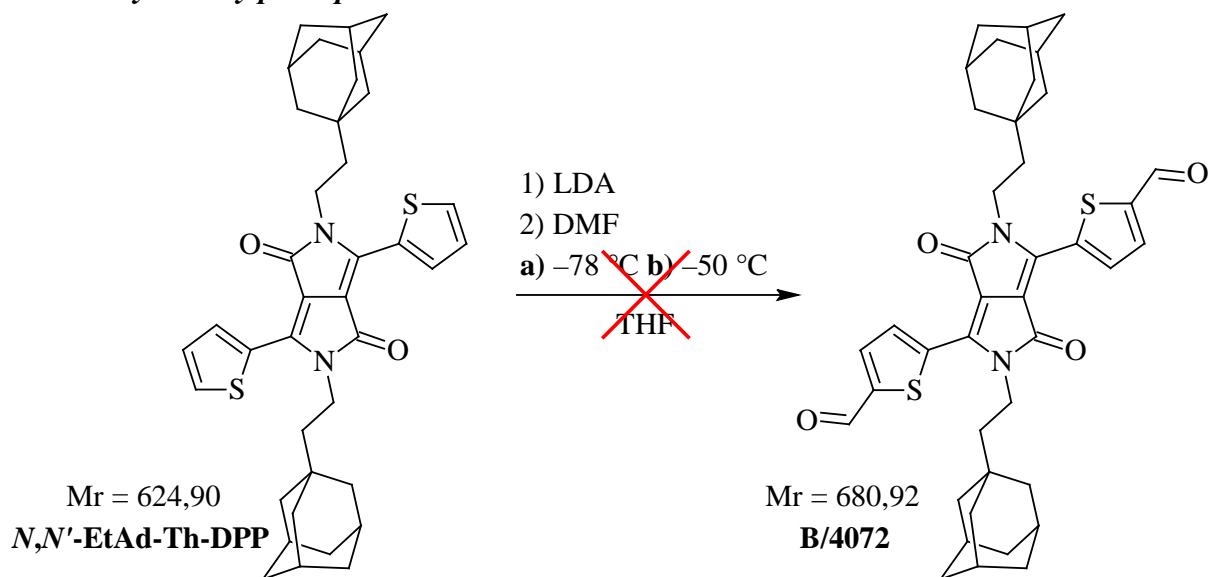


Obrázek 63: Schéma přípravy *N,N'*-EtAd-3,6-bis(5-formylthien-2-yl)-DPP (**B/4072**)

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo v 10 ml bezvodého THF rozpuštěno 0,50 g (0,953 mmol) látky *N,N'*-EtHex-Th-DPP. Reakční směs byla ochlazená na -78 °C a poté bylo po dobu 45 minut přikapáváno 3,80 ml (3,800 mmol) 1M roztoku lithium diisopropylamidu (LDA). Dále byla směs při -78 °C 2 hodiny míchána a poté bylo přidáno 0,37 g (5,062 mmol) bezvodého DMF. Následně byla teplota reakční směsi pozvolna zvýšena na 20 °C a za těchto podmínek byla míchána po dobu 4 hodin. Poté bylo do reakční směsi přidáno 80 ml DCM a byla provedena extrakce. Organická fáze byla promyta nasyceným roztokem NaCl a destilovanou vodou, následně vysušena Na_2SO_4 a vyčeřena přidávkem malého množství aktivního uhlí. Po 15 minutách intenzivního míchání byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite), rozpouštědlo bylo odpařeno vakuovou rotační odparkou a získáno bylo 0,54 g surového produktu. Purifikace byla provedena kolonovou chromatografií na silikagelu (220–440 mesh) s mobilní fází DCM/*n*-hexan/ethylacetát 6/3/1 (R_F produktu **B/4041** = 0,41). Získáno bylo 0,08 g (výťažek: 14 %) tmavě fialové pevné látky **B/4041**. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 10,03$ (s, 2H), 9,03 (d, $J = 4,2$ Hz, 2H), 7,87 (d, $J = 4,2$ Hz, 2H), 4,04 (m, 4H), 2,17 (s, 2H), 1,84–1,77 (m, 4H), 1,39–1,22 (m, 16H), 0,93–0,83 (m, 12H).

4.6.2 Příprava *N,N'*-EtAd-3,6-bis(5-formylthien-2-yl)-DPP (B/4072)

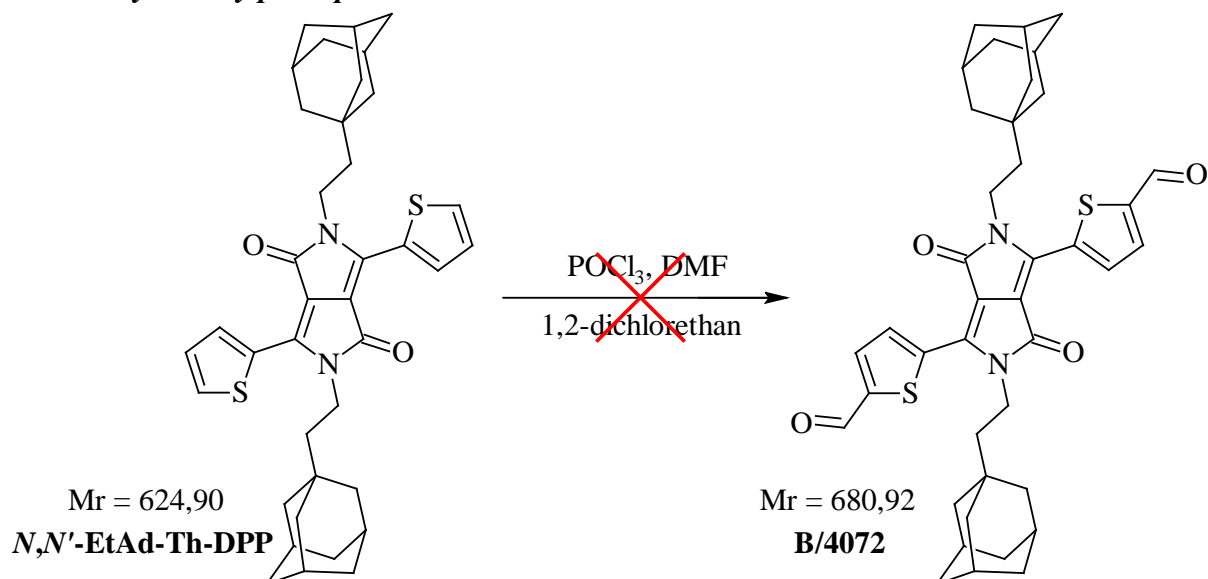
4.6.2.1 Syntetický přístup A



Obrázek 64: Schéma přípravy *N,N'*-EtAd-3,6-bis(5-formylthien-2-yl)-DPP (B/4072) – přístup A

Ve vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo ve 40 ml bezvodého THF rozpuštěno 0,052 g (0,083 mmol) látky *N,N'*-EtAd-Th-DPP a reakční směs byla ochlazená na -78 °C (a). Pozorována byla heterogenní směs s vysokým podílem nerozpuštěné látky *N,N'*-EtAd-Th-DPP. Teplota reakční směsi tedy byla upravena na -50 °C (b) a bylo přidáno dalších 40 ml bezvodého THF. Směs byla míchána po dobu 40 minut, stále byl však pozorován vysoký podíl nerozpuštěného derivátu *N,N'*-EtAd-Th-DPP. Přesto bylo do reakční směsi přikapáno po dobu 20 minut 0,35 ml (0,350 mmol) 1M roztoku LDA a směs byla při teplotě -50 °C míchána 1 hodinu. Poté bylo přidáno 0,031 g (0,424 mmol) bezvodého DMF, teplota reakční směsi byla pozvolna zvýšena na laboratorní teplotu a míchána 1 hodinu. Na základě TLC analýzy s mobilní fází toluenem byl v reakční směsi monitorován prevažující výchozí derivát *N,N'*-EtAd-Th-DPP a pravděpodobně jeho fragmenty vlivem rozkladu. Reakce tedy byla ukončena, požadovaný derivát B/4072 nebyl připraven.

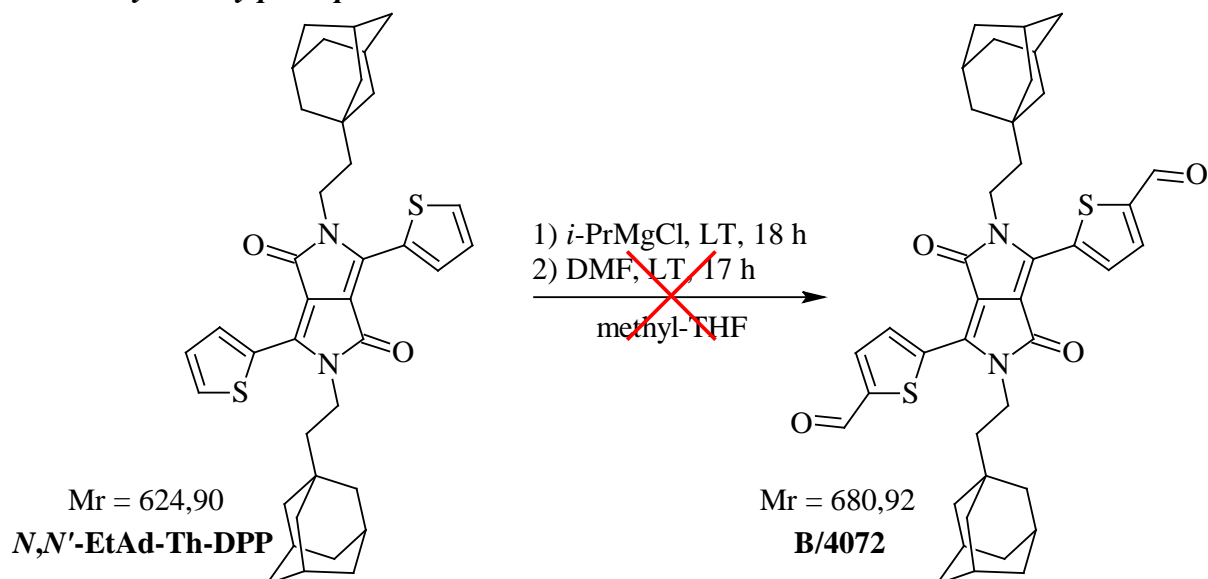
4.6.2.2 Syntetický přístup B



Obrázek 65: Schéma přípravy *N,N'*-EtAd-3,6-bis(5-formylthien-2-yl)-DPP (**B/4072**) – přístup B

Do vysušené baňky pod argonovou atmosférou byly přidány 2 ml bezvodého DMF, ochlazený na 0 °C a poté bylo po kapkách přidáno 0,15 g (0,978 mmol) POCl₃. Směs byla při teplotě 0 °C 30 minut míchána a následně bylo po dobu 20 minut do směsi přikapáváno 0,10 g (0,160 mmol) látky *N,N'*-EtAd-Th-DPP rozpuštěné ve směsi 3 ml bezvodého DMF a 3 ml bezvodého DCE. Poté byla reakční směs zahřívána na 140 °C a míchána po dobu 20 hodin. Dle TLC analýzy (eluent toluen) byl v reakční směsi pozorován pouze výchozí derivát. Přidáno tedy bylo dalších 0,10 g (0,652 mmol) POCl₃ a směs byla míchána 18 hodin. Na základě TLC analýzy byl v reakční směsi monitorován stále převažující výchozí derivát *N,N'*-EtAd-Th-DPP a pravděpodobně jeho fragmenty vlivem rozkladu. Reakce tedy byla ukončena, požadovaný derivát **B/4072** nebyl připraven.

4.6.2.3 Syntetický přístup C



Obrázek 66: Schéma přípravy *N,N'*-EtAd-3,6-bis(5-formylthien-2-yl)-DPP (**B/4072**) – přístup C

Ve vysušené Schlenkově baňce pod argonovou atmosférou bylo ve 30 ml bezvodého 2-methyl-THF rozpuštěno 0,021 g (0,034 mmol) látky ***N,N'*-EtAd-Th-DPP** a reakční směs byla za laboratorní teploty míchána do jejího úplného rozpuštění (~30 minut). Poté bylo do směsi přikapáno 29 μ l (0,058 mmol) 2M roztoku isopropylmagnesium chloridu (*i*-PrMgCl) rozpuštěného v 7 ml methyl-THF. Nebyla pozorována žádná změna zbarvení reakční směsi, přidáno tedy bylo dalších 10 μ l (0,020 mmol) 2M *i*-PrMgCl a směs byla míchána 18 hodin za laboratorní teploty. Stále nebyla pozorována žádná změna zbarvení reakční směsi, přesto bylo do směsi přidáno 0,025 g (0,342 mmol) DMF a byla míchána po dobu 17 hodin. Na základě TLC analýzy (eluent toluen) byl v reakční směsi přítomný pouze výchozí derivát ***N,N'*-EtAd-Th-DPP**. Reakce tedy byla ukončena, požadovaný derivát **B/4072** nebyl připraven.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Studium sérií alkylovaných derivátů DPP

5.1.1 Reaktivita *N*-alkylace

Inkorporace alkylových řetězců do skeletu DPP probíhá mechanismem nukleofilní substituce, kdy vzniklý ambidentní aniont DPP (viz kapitola 2.2.2.1) atakuje příslušný alkylhalogenid. Důsledkem této reakce dochází ke vzniku série *N,N'*-, *N,O'*- a *O,O'*-alkylovaných produktů.

Experimentální část předkládané práce se zabývá syntézou dvou různých derivátů DPP, a to fenylového a thiofenového analogu. V obou zmiňovaných případech DPP sloučenin byla provedena *N*-alkylace za použití rozdílných alkylačních činidel – dodecylbromidu, 2-ethylhexylbromidu a 1-(2-bromethyl)adamantanu. Pro možnost relevantního srovnání selektivity *N*-alkylace u jednotlivých derivátů DPP byly provedeny veškeré alkylační reakce za shodných podmínek (DMF/K₂CO₃ (5-molární nadbytek)/alkylhalogenid (3,5-molární nadbytek) při teplotě 105 °C po dobu 2 hodin). Přehled všech izolovaných produktů, včetně procentuálních podílů, je uveden v tabulce 5. Pozice navázání alkylových řetězců v molekule DPP byla potvrzena pomocí korelační ¹H–¹⁵N HMBC, resp. ¹H–¹³C HSQC NMR spektrometrie (viz Přílohy: kapitola 9.3, Obrázky 90–93).

Tabulka 5: Přehled izolovaných produktů nukleofilní substituce derivátů DPP alkylovými řetězci

Alkylovaný derivát DPP	<i>N,N'</i> -alkyl	<i>N,O'</i> -alkyl	<i>O,O'</i> -alkyl
	Výtěžek [%]		
Dodecyl-thiofen-DPP (Do-Th-DPP)	75	6	nevnikl
2-Ethylhexyl-thiofen-DPP (EtHex-Th-DPP)	41	18	3
Ethyladamantyl-thiofen-DPP (EtAd-Th-DPP)	36	20	6
Dodecyl-fenyl-DPP (Do-Ph-DPP)	63	neizolován	nevnikl
Ethyladamantyl-fenyl-DPP (EtAd-Ph-DPP)	24	18	4

Na základě sérií těchto experimentů tedy byla potvrzena skutečnost, že charakter alkylového řetězce má zcela zásadní vliv na selektivitu *N*-alkylace (viz kapitola 2.2.2.1). Možným důvodem této skutečnosti je přítomnost sterických repulzí v molekule derivátu DPP vlivem inkorporace alkylových řetězců. Nárůst těchto sterických repulzí je tím výraznější, čím je alkylový substituent objemnější; a vede k výraznému ponížení regioselektivity *N*-alkylace.

Alkylace thiofenového derivátu DPP pomocí dodecylbromidu poskytovala majoritní produkt *N,N'*-alkylace (75% výtěžek), zatímco *N,O'*-substituovaný derivát tvořil minoritní podíl 6 %. U fenylového DPP byl rovněž jako majoritní produkt izolován *N,N'*-alkylovaný derivát (63% výtěžek), přičemž *N,O'*-substituovaný analog se opakovaně nepodařilo izolovat v požadované čistotě pro účely strukturální charakterizace. *O,O'*-alkylované produkty nebyly na základě TLC analýzy pravděpodobně vůbec přítomné v reakčních směsích.

Při alkylaci thiofenového DPP 2-ethylhexylbromidem byl pozorován výrazný pokles majoritního *N,N'*-alkylovaného produktu na téměř poloviční podíl oproti předchozímu dodecylovému, zatímco podíl izolovaného *N,O'*-**EtHex-Th-DPP** produktu byl trojnásobný ve srovnání s derivátem *N,O'*-**Do-Th-DPP**. Navíc v případě alkylace 2-ethylhexylových řetězců byl již izolován i *O,O'*-substituovaný produkt, byť v nízkém 3% výtěžku.

Klíčovým substituentem v této práci byl zvolen ethyladamantylový řetězec, obsahující objemné tri-cyklické adamantanové jednotky téměř kubické struktury. Vzhledem k objemnosti těchto substituentů byl pozorován další úbytek *N,N'*-alkylovaného produktu, resp. nárůst *N,O'*- a *O,O'*-substituovaných derivátů oproti 2-ethylhexylovým derivátům.

Ze stanovených hodnot výtěžků izolovaných produktů (Tabulka 5) je možné pozorovat také vliv aromatických substituentů v pozicích 3 a 6 molekuly DPP na regiosektivitu nukleofilní substituce. V případě alkylace derivátů DPP s fenylovými jednotkami byl pozorován úbytek *N,N'*-alkylovaných produktů o více než 10 % oproti thiofenovým DPP, a to jak při alkykaci dodecylbromidem, tak 1-(2-bromethyl)adamantanem. Důvodem je pravděpodobně nárůst sterických repulzí vlivem rozdílných aromatických substituentů v molekule DPP. Tento jev je rovněž v souladu s informacemi popsány v literatuře (viz kapitola 2.2.2.1).

5.1.2 Termické vlastnosti (body tání derivátů)

Bod tání je ovlivňován charakterem alkylového řetězce. Přehled stanovených teplot bodu tání izolovaných krystalických produktů je uveden v tabulce 6.

Tabulka 6: Přehled naměřených teplot bodu tání izolovaných alkylovaných derivátů DPP

Alkylovaný derivát DPP	<i>N,N'</i> -alkyl	<i>N,O'</i> -alkyl	<i>O,O'</i> -alkyl
	Teplota bodu tání [°C]		
Dodecyl-thiofen-DPP (Do-Th-DPP)	128	–	neizolován
2-Ethylhexyl-thiofen-DPP (EtHex-Th-DPP)	126	–	–
Ethyladamantyl-thiofen-DPP (EtAd-Th-DPP)	326	218	268
Dodecyl-fenyl-DPP (Do-Ph-DPP)	114	neizolován	neizolován
Ethyladamantyl-fenyl-DPP (EtAd-Ph-DPP)	323	223	270

Termostabilita derivátů DPP úzce souvisí se vznikem π - π elektronových překryvů, které jsou přímo závislé na planaritě molekuly daného derivátu (viz kapitola 2.2.2.1). Inkorporací objemnějších alkylových substituentů do molekuly DPP dochází k výše diskutovanému nárůstu sterických repulzí, které mají za následek větší vychýlení aromatických substituentů od roviny jádra DPP. Toto narušení planarity molekuly vede k výrazně obtížnějšímu vzniku π - π elektronových překryvů, způsobující pokles termostability příslušného derivátu. Při srovnání naměřených teplot bodu tání derivátů *N,N'*-**Do-Th-DPP** a *N,N'*-**EtHex-Th-DPP** byla tato teorie potvrzena, kdy vlivem objemnějších 2-ethylhexylových řetězců ve srovnání s lineárními dodecylovými dochází k poklesu teploty bodu tání derivátu *N,N'*-**EtHex-Th-DPP**, byť pouze o 2 °C.

U derivátů DPP substituovaných ethyladamantylovými řetězci se dalo na základě dříve popsaného principu očekávat ještě výraznější narušení planarity molekul, vedoucí k dalšímu ponížení termostability těchto derivátů ve srovnání s *N,N'*-**EtHex-Th-DPP** (viz Přílohy: kapitola 9.4, Obrázek 94). Naměřené teploty bodu tání u ethyladamantylových derivátů DPP měly však více než 2,5-násobnou hodnotu oproti *N,N'*-**EtHex-Th-DPP**. Do vlastností

výsledných derivátů DPP se tedy projevil charakter adamantylových substituentů, které vynikají jednou z nejvyšších teplot bodu tání ze všech existujících uhlovodíků, přesahující hodnotu 200 °C. Adamantylové substituenty ovšem měly unikátní vliv také na geometrii molekul derivátů v krystalické mřížce, jelikož podobně vysoká termostabilita (viz Přílohy: kapitola 9.4, Obrázek 95) je typická pro deriváty disponující vysoce planárním uspořádáním molekul. Pro objasnění tohoto zajímavého zjištění byly krystaly ***N,N'*-EtAd-Th-DPP** dále zkoumány pomocí rentgenové krystalografie (XRD). Výsledky této analýzy budou diskutovány v kapitole 5.1.4.

Při studiu teplot bodu tání izolovaných derivátů DPP se ukázalo, že naprosto klíčový vliv na tuto vlastnost sehrává také pozice navázání alkylových řetězců v molekule. V případě derivátů DPP substituovaných dodecylovými a 2-ethylhexylými řetězci měla změna pozice substituentu z heteroatomu dusíku na atom kyslíku vliv i na skupenství materiálů, kdy se z krystalických látek v podobě *N,N'*-alkylovaných derivátů staly pevné látky voskovité povahy, kterou vykazovaly *N,O'*- i *O,O'*-substituované produkty.

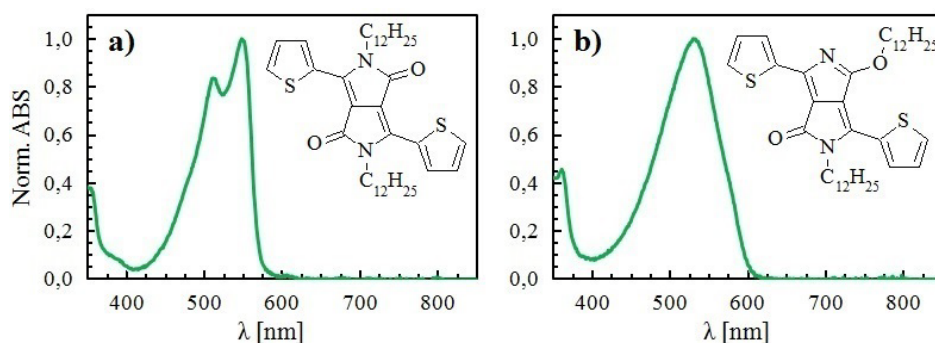
Odlišná situace byla v případě ethyladamantylových derivátů DPP, kde všechny izolované produkty byly krystalické povahy. Výrazně se ovšem lišily bodem tání, jehož nejvyšších teplot dosáhly *N,N'*-alkylované deriváty (~325 °C). U *O,O'*-substituovaných analogů byl pozorován výrazný pokles těchto teplot o přibližně 55 °C a v případě nesymetrických *N,O'*-alkylovaných produktů byly hodnoty teplot bodu tání poníženy o 100 °C oproti symetrickým *N,N'*-substituovaným derivátům. Na základě zmíněných výsledků lze předpokládat, že odlišné vlastnosti jsou způsobeny rozdílným uspořádáním molekul derivátů v krystalické mřížce, ovlivňující tvorbu π - π elektronových překryvů.

5.1.3 Optické vlastnosti

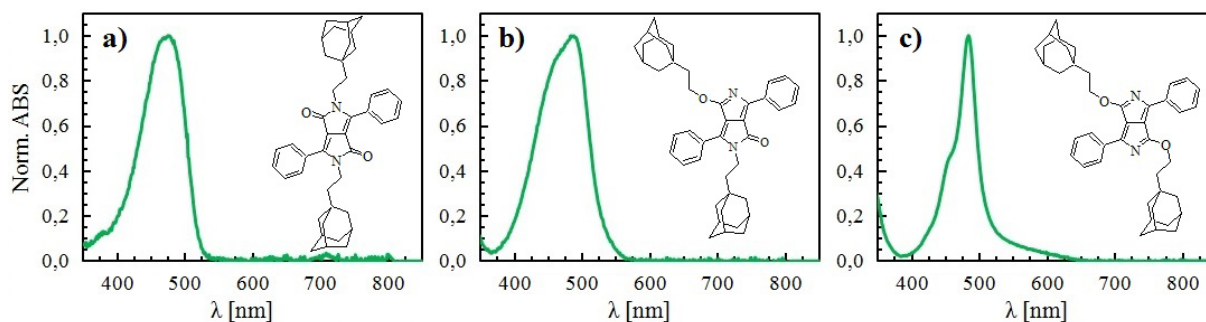
Při studiu optických vlastností připravených derivátů DPP byla pozornost zaměřena především na vliv charakteru a také pozice navázání alkylových řetězců v molekule derivátu DPP na absorpční i emisní spektra.

5.1.3.1 Absorpční spektra

Absorpční spektra byla pro všechny izolované deriváty **Do-Th-DPP** (Obrázek 67) a **EtAd-Ph-DPP** (Obrázek 68) naměřena v roztoku chloroformu (p.a., 99,8%) při koncentraci 10^{-5} mol dm⁻³.



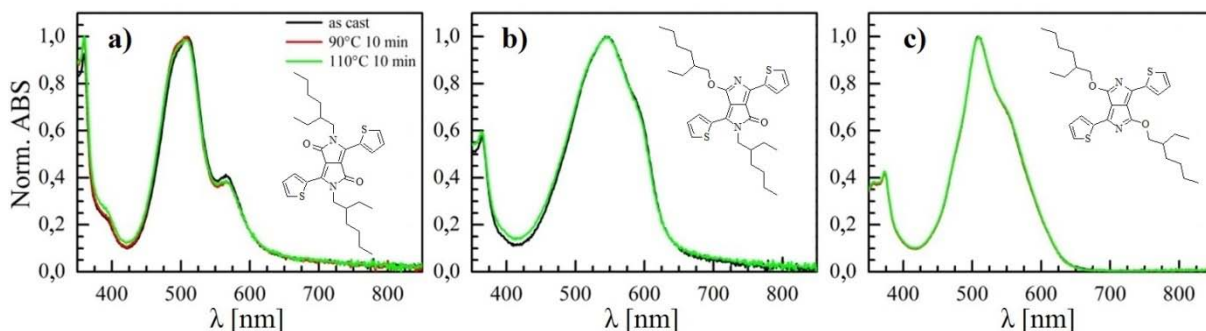
Obrázek 67: Absorpční spektra derivátů **Do-Th-DPP** v roztoku



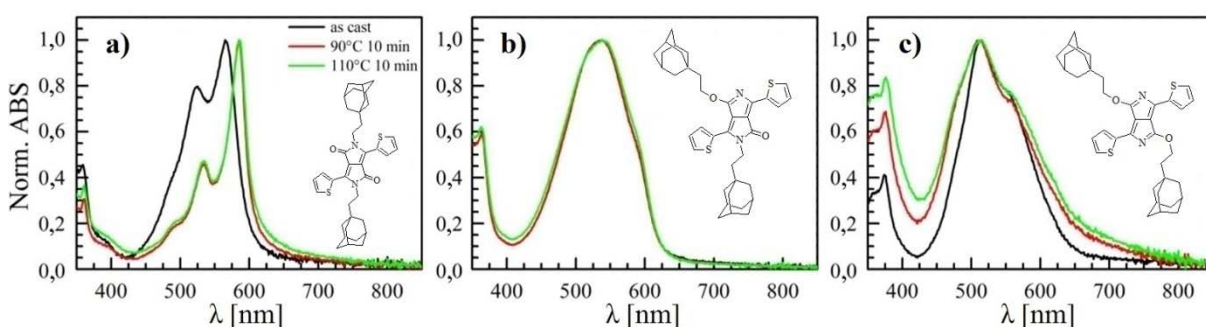
Obrázek 68: Absorpční spektra derivátů *EtAd-Ph-DPP* v roztoku

U derivátu *N,N'*-Do-Th-DPP (Obrázek 67a) bylo naměřeno absorpční maximum při 548 nm s vibronickým absorpčním ramenem při 511 nm. V případě derivátu *N,O'*-Do-Th-DPP (Obrázek 67b) byl absorpční pík více rozmytý a již bez patrného vibronického ramene. U *EtAd-Ph-DPP* derivátů byl pozorován absorpční pík bez ostrého vrcholu, s maximum v oblasti okolo 480 nm, což je charakteristické pro fenylové deriváty DPP. Změna polohy navázání substituentu v molekule DPP pak nehrála prakticky žádný vliv na charakter absorpčního spektra (Obrázek 68a–c).

Pro izolované deriváty *EtHex-Th-DPP* (Obrázek 69) a *EtAd-Th-DPP* (Obrázek 70) byla absorpční spektra naměřena v pevném stavu, kdy byly deriváty rozpuštěny v roztoku chloroformu, naneseny na substrát z křemenného skla, chloroform byl následně za vakua a laboratorní teploty odpařen a vrstva byla měřena za okolních podmínek (*as cast*). Následně byly tyto tenké vrstvy derivátů temperovány po dobu 10 minut na 90 °C a po naměření absorpčních spekter byl stejný postup opakován po temperování vrstev při 110 °C po dobu 10 minut.



Obrázek 69: Absorpční spektra derivátů *EtHex-Th-DPP* v tenké vrstvě



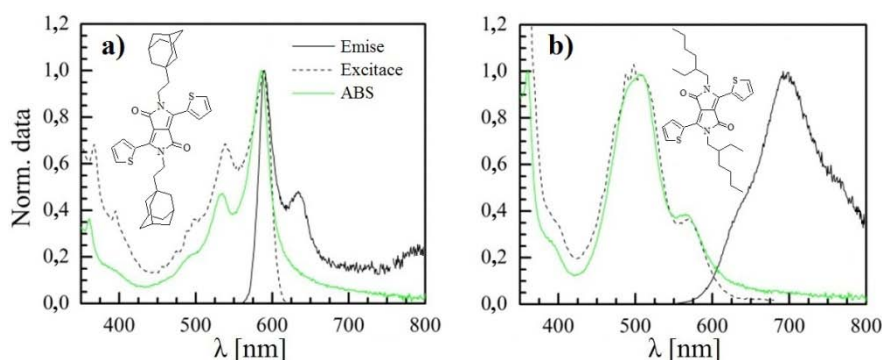
Obrázek 70: Absorpční spektra derivátů *EtAd-Th-DPP* v tenké vrstvě

Pro derivát ***N,N'*-EtAd-Th-DPP** (Obrázek 70a) je možné pozorovat bathochromní posun absorpčního maxima o přibližně 60 nm oproti derivátu ***N,N'*-EtHex-Th-DPP** (Obrázek 69a). Absorpční píky obou těchto derivátů obsahují také vibronická absorpční ramena, která se však svým charakterem liší. Zatímco u derivátu ***N,N'*-EtHex-Th-DPP** má toto rameno poměrně nízkou intenzitu absorpance a nachází se v oblasti okolo 570 nm, absorpční vibronické rameno ***N,N'*-EtAd-Th-DPP** derivátu je hypsochromně posunuto do oblasti okolo 530 nm a je také výrazně intenzivnější, a to zejména ve srovnání spekter naměřených u vrstev bez temperování (*as cast*). Následné zahřátí připravených tenkých vrstev derivátu ***N,N'*-EtAd-Th-DPP** na 90, resp. 110 °C vedlo k výraznému poklesu intenzity absorpčních ramen.

Se změnou pozice navázání alkylových řetězců u obou typů derivátů byl sledován podobný trend ve vývoji spektra. Charakter substituentu zde již nehraje významnou roli na absorpční vlastnosti materiálu.

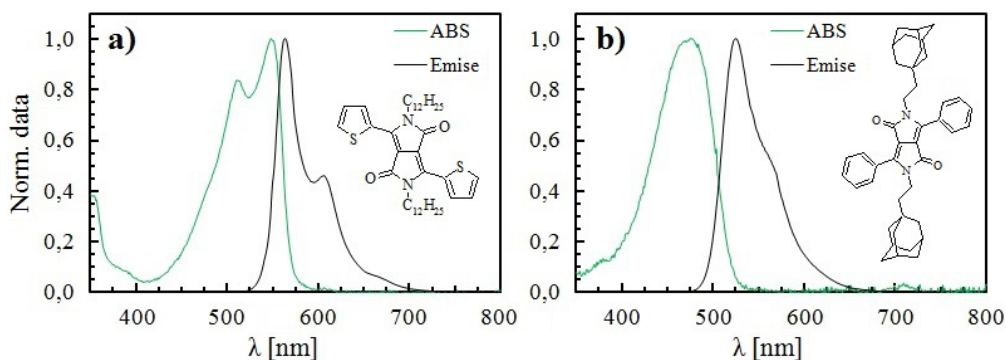
5.1.3.2 Emisní spektra

Na charakter emisních spekter měla poloha alkylových substituentů zcela zásadní vliv. V tenkých vrstvách vykazovaly fluorescenci pouze *N,N'*-substituované deriváty. U ***N,N'*-EtAd-Th-DPP** bylo pozorováno zajímavé spektrum (Obrázek 71a) s vykreslenou vibrační strukturou a překrývajícím se nultým fononem, kdy je Stokesův posun roven 0. Naopak derivát ***N,N'*-EtHex-Th-DPP** (Obrázek 71b) měl emisi z nultého fononu již potlačenou a absorpční i emisní píky byly více rozmyté, přičemž emisní maximum bylo bathochromně posunuto oproti ***N,N'*-EtAd-Th-DPP** o více než 100 nm. Z těchto poznatků vyplývá, že emisní spektra jsou výrazně ovlivňována také charakterem alkylových řetězců v molekule derivátů DPP.



Obrázek 71: Emisní spektra derivátů ***N,N'*-EtAd-Th-DPP** a ***N,N'*-EtHex-Th-DPP** v tenké vrstvě

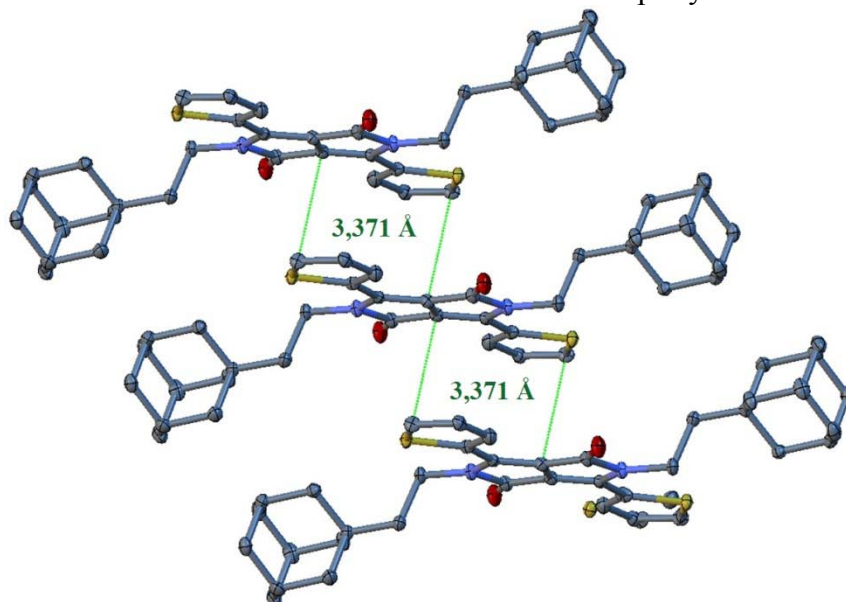
U derivátů ***N,N'*-Do-Th-DPP** a ***N,N'*-EtAd-Ph-DPP** byla emisní spektra, stejně jako absorpční, naměřena v roztoku a souhrnně jsou uvedena na následujícím obrázku 72. Charakter spekter obou derivátů se zásadně lišil. U ***N,N'*-Do-Th-DPP** byla na rozdíl od derivátu ***N,N'*-EtAd-Ph-DPP** pozorována vykreslená vibrační struktura a výrazně menší Stokesův posun (16 nm oproti 51 nm).



Obrázek 72: Emisní spektra derivátů *N,N'*-Do-Th-DPP a *N,N'*-EtAd-Ph-DPP v roztoku

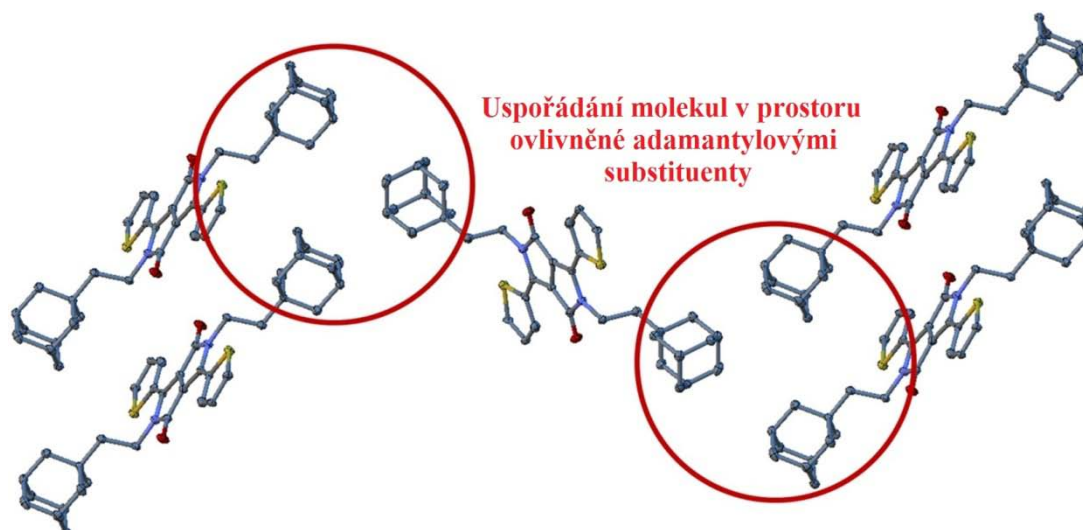
5.1.4 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

U derivátu *N,N'*-EtAd-Th-DPP byla podrobně studována geometrie molekul, jejich prostorové uspořádání a interakce v pevném stavu, a to prostřednictvím rentgenové difrakční analýzy (XRD). Monokrystaly tohoto derivátu byly vypěstovány pozvolným odpařováním směsi rozpouštědel dichlormethan/metanol 4/1 za laboratorní teploty.



Obrázek 73: Uspořádání molekul *N,N'*-EtAd-Th-DPP v krystalické mřížce

Pomocí analýzy XRD byla naměřena u derivátu *N,N'*-EtAd-Th-DPP vzdálenost mezi konjugovanými jádry při agregaci rovinami jednotek DPP k sobě pouhých 3,371 Å (viz Obrázek 73), což je o 0,414 Å méně, než v případě derivátu *N,N'*-EtHex-Th-DPP. Navíc byla pozorována téměř dokonale planární geometrie molekul derivátu *N,N'*-EtAd-Th-DPP, s hodnotou dihedrálních úhlů mezi thiofenovými jednotkami a rovinou DPP pouze 1,79°, což je u *N,N'*-substituovaných derivátů DPP naprosto unikátní vlastnost. Přitom díky objemnosti adamantylových skupin by se dal předpokládat spíše opačný jev, tedy nárůst intermolekulárních vzdáleností a také výrazné porušení planarity molekul. Pro srovnání dihedrální úhel u derivátu *N,N'*-EtHex-Th-DPP dosahuje téměř 4-násobné hodnoty (6,64°). Diskutované vlastnosti jsou přehledně shrnuty v následující kapitole v tabulce 7.



Obrázek 74: Adamantylem vyvolané skládání molekul *N,N'*-EtAd-Th-DPP v prostoru

Vysvětlením této jedinečné planární geometrie molekul derivátu *N,N'*-EtAd-Th-DPP je skutečnost, že ethyladamantylové postranní řetězce vyvolávají neobvyklé skládání molekul do triád (viz Obrázek 74), které vedou k výhodnějšímu mezimolekulárnímu uspořádání konjugovaných jader v prostoru s výjimečně nízkou vzdáleností od sebe. Důsledkem je vysoká krystalinita materiálu a tvorba silných π - π elektronových překryvů, zodpovědných za vysokou termostabilitu derivátu, která byla potvrzena termogravimetrickou analýzou (TGA, viz Přílohy: kapitola 9.4, Obrázek 95). Navíc jsou tyto vlastnosti natolik signifikantní, že výrazně usnadňují přenos nosičů náboje ve struktuře derivátu *N,N'*-EtAd-Th-DPP, a tedy vedou ke zlepšení jeho transportních charakteristik.

5.1.5 Elektrické vlastnosti

Z derivátů *N,N'*-EtHex-Th-DPP a *N,N'*-EtAd-Th-DPP byly sestrojeny funkční tenké vrstvy v organických polem řízených tranzistorech (OFET), na kterých byly studovány mobility nosičů náboje těchto materiálů. Zatímco *N,N'*-EtHex-Th-DPP vykazoval průměrné *p*-typové vlastnosti s mobilitou děr v řádu $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, tak derivát *N,N'*-EtAd-Th-DPP disponoval *p*-typovou charakteristikou o řád vyšší. Zcela nečekaně však tento derivát prokazoval také *n*-typové vlastnosti s poměrně vysokou hodnotou mobility elektronů $0,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, která se řadí k nadprůměrným i v oblasti malých molekul na bázi DPP, optimalizovaných pro *n*-typové charakteristiky zpravidla několikastupňovými syntézami, kdy bývá prodlužována aromaticita systému, případně bývají inkorporovány silné elektron-akceptorní funkční skupiny, jak bylo popsáno v rešeršní části. Dosažení takových hodnot, jaké byly naměřeny u derivátu *N,N'*-EtAd-Th-DPP, připraveného prostřednictvím jediného syntetického kroku v podobě *N*-alkylace, je naprosto unikátním a dosud nepopsaným jevem. Porovnání získaných hodnot transportních charakteristik obou diskutovaných derivátů, včetně strukturálních vlastností popsanych v předcházející kapitole, je uvedeno v následující tabulce 7.

Tabulka 7: Přehled stanovených morfologických a elektrických vlastností uvedených derivátů DPP

Derivát DPP	$l_{\text{DPP-DPP}}$ [Å]	τ [°]	μ_e [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	μ_h [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]
<i>N,N'</i> -EtHex-Th-DPP	3,785	6,64	–	$4 \cdot 10^{-3}$
<i>N,N'</i> -EtAd-Th-DPP	3,371	1,79	0,2	$5 \cdot 10^{-2}$

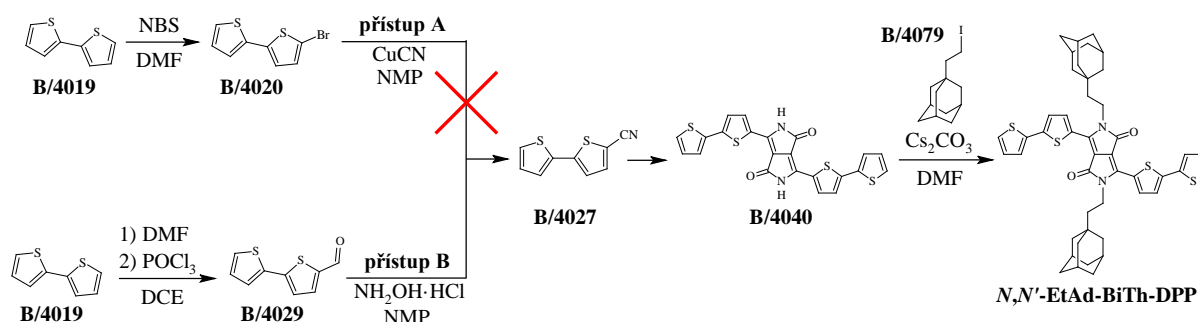
Derivát *N,N'*-EtAd-Th-DPP tedy vykazoval ambipoární charakter, poskytující vyrovnané hodnoty mobilit obou typů nosičů náboje – jak elektronů, tak děr. Díky tomu získává tento materiál obrovský potenciál uplatnění v OFET zařízeních a příbuzných oblastech.

5.2 Studium prodloužení π -konjugace derivátu *N,N'*-EtAd-Th-DPP

5.2.1 Syntéza cílových derivátů

5.2.1.1 *N,N'*-EtAd-3,6-bis(2,2'-bithiofen-5-yl)-DPP

Na přípravu bithiofenového derivátu DPP (**B/4040**) byla použita konvenční syntetická metoda, využívající kyanoderiváty s odpovídajícími aromatickými fragmenty (Obrázek 75). Následnou alkylací **B/4040** byl připraven požadovaný derivát *N,N'*-EtAd-BiTh-DPP. Tento syntetický přístup byl zvolen z důvodu lepší dostupnosti potřebných chemikálií ve srovnání s běžně užívanými *cross-coupling*ovými reakcemi pro daný typ modifikace.



Obrázek 75: Syntetický přístup A/B přípravy derivátu *N,N'*-EtAd-BiTh-DPP

Bromace 2,2'-bithiofenu (**B/4019**) byla zatížena značnou neselektivitou. Dosažený výtěžek produktu **B/4020** byl 58 % (lit.⁹⁰ 71,4 %). Tento relativně nízký výtěžek mohl být způsoben zmíněnou neselektivitou reakce a purifikací produktu pomocí vakuové destilace. Následnou reakcí brom-derivátu **B/4020** s kyanidem měďným (Obrázek 75, přístup A) byl připraven **B/4027**. Z důvodu komplikovaných extrakcí byl však odpovídající produkt **B/4027** získán v neuspokojivém výtěžku pouze 5 % (ve srovnání s výtěžkem 71 % dle lit.⁹¹).

Alternativní syntetický přístup zahrnoval formylaci derivátu **B/4019** Vilsmeier-Haackovou reakcí a následnou kyanací formyl-derivátu **B/4029** za užití hydroxylamin hydrochloridu (Obrázek 75, přístup B). Zde již byly výtěžky u obou typů reakce v souladu s literárními údaji^{92,93}, kdy formyl-derivát **B/4029** byl připraven v 82% výtěžku a kyanoderivát **B/4027** v 80% výtěžku.

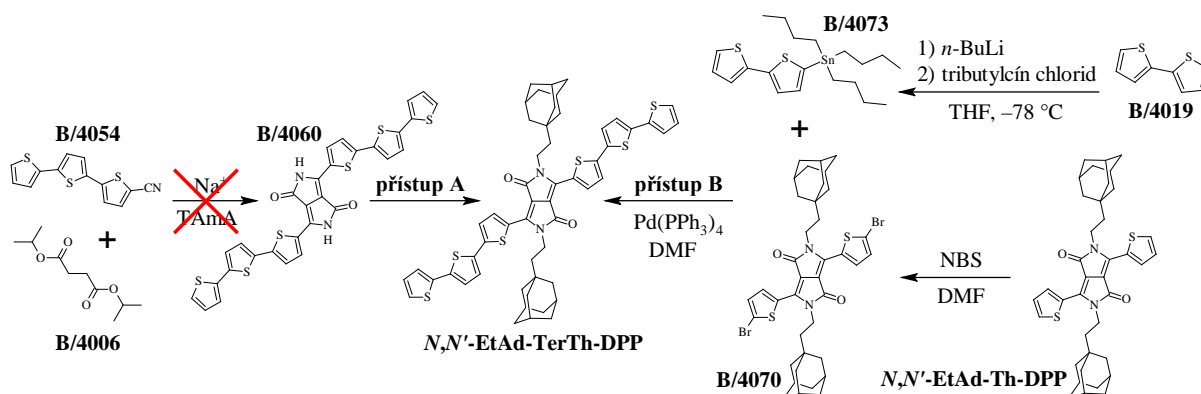
Kondenzací **B/4027** s diisopropylesterem kyseliny jantarové byl připraven derivát DPP **B/4040** ve výtěžku 23 %. V posledním kroku byla provedena *N,N'*-alkylace derivátu **B/4040**, kdy bylo pro potenciální zlepšení regioselektivity reakce použito alkylační činidlo v podobě reaktivnějšího alkyljodidu (1-(2-jodethyl)adamantan, **B/4079**) a také jako báze byl použit Cs_2CO_3 namísto K_2CO_3 ⁹⁴. Vliv těchto faktorů na *N*-alkylaci však nemůže být relevantně srovnán s alkylací derivátu **Th-DPP** pomocí příslušného alkylbromidu (**B/3064**), a to z důvodu odlišných aromatických substituentů v pozicích 3 a 6. Cílový derivát ***N,N'*-EtAd-BiTh-DPP** byl úspěšně připraven ve výtěžku 13 % a struktura byla následně potvrzena pomocí ¹H NMR a elementární analýzy. Vliv podmínek reakce na výtěžek produktu nebyl v rámci této práce optimalizován.

5.2.1.2 *N,N'*-EtAd-3,6-bis(2,2':5',2''-terthiofen-5-yl)-DPP

U přípravy derivátu ***N,N'*-EtAd-TerTh-DPP**, obsahujícího 3 thiofenové jednotky v pozicích 3 a 6, byl zvolen, stejně jako v předchozím případě, postup přípravy kyanoderivátu s odpovídajícím počtem aromatických jednotek. Ten následnou kondenzací s diesterem jantarové kyseliny měl poskytnout derivát **B/4060**. Jeho *N*-alkylací ethyladamantylovými řetězci pak měl být připraven výsledný ***N,N'*-EtAd-TerTh-DPP** (Obrázek 76, přístup A).

Bromací thiofenu byly připraveny deriváty 2-bromthiofen (**B/4002**) a 2,5-dibromthiofen (**B/4032**), které byly následně použity na přípravu 2,2':5',2''-terthiofenu (**B/4043**) *Kumada couplingem* za použití hořčíku v prostředí diethyletheru a za katalýzy $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$. Velmi komplikovaná byla purifikace, kdy čistý derivát **B/4043** byl získán až po sérii 2 rekrystalizací v ethanolu, následovanou celkem 3 kolonovými chromatografiemi s mobilními fázemi toluenem, toluen/*n*-heptan 5/1 a toluen/petrolether 4/1. Na závěr byla provedena rovněž vakuová destilace. V důsledku všech těchto purifikačních kroků byl čistý derivát **B/4043** získán pouze ve výtěžku 6 %, což je výrazně v kontrastu s literární hodnotou 55–60 %⁹⁵. V dalším kroku byla provedena Vilsmeier-Haackova formylace derivátu **B/4043**, přičemž příslušný formyl **B/4053** byl získán ve výtěžku 33 %. Tento derivát byl následně podroben reakci s hydroxylamin hydrochloridem za vzniku **B/4054**.

Zcela zásadní problém celého syntetického přístupu A nastal u přípravy molekuly DPP **B/4060**, jelikož kyanoderivát **B/4054** vykazoval nerozpustnost v *tert*-amylalkoholu, a to i při výrazném zředění na přibližně 0,1 mg/ml a za podmínek refluxu.

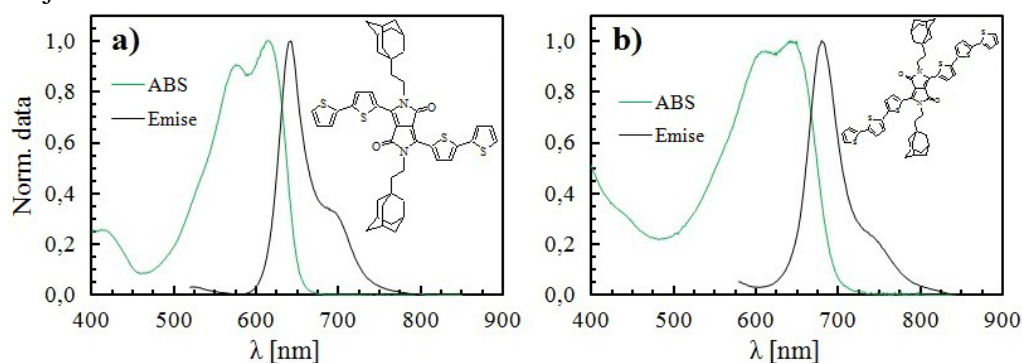


Obrázek 76: Syntetický přístup A/B přípravy derivátu ***N,N'*-EtAd-TerTh-DPP**

Navržen byl tedy syntetický přístup B (Obrázek 76), kdy byl nejprve připraven z *N,N'*-**EtAd-Th-DPP** dibromovaný derivát (**B/4070**) ve výtěžku 42 %, který pomocí *Stilleho couplingu* za použití intermediátu **B/4073** v prostředí DMF a za katalýzy Pd(PPh₃)₄ poskytl požadovaný *N,N'*-**EtAd-TerTh-DPP**. Vzhledem k omezené rozpustnosti tohoto derivátu byla však ztížena jeho purifikace. Provedeny byly celkem 2 kolonové chromatografie surového produktu s mobilními fázemi chloroformem a chloroform/toluen 1/1, následované Soxhletovou extrakcí v toluenu. Získán byl čistý cílový derivát *N,N'*-**EtAd-TerTh-DPP** ve výtěžku 7,4 %, který byl následně potvrzen pomocí ¹H NMR a elementární analýzou.

5.2.2 Optické vlastnosti

Absorpční i emisní spektra byla naměřena pro oba deriváty s prodlouženou aromaticitou v roztoku chloroformu (p.a., 99,8%) při koncentraci 10⁻⁵ mol dm⁻³ a jsou souhrnně uvedena na následujícím obrázku 77.



Obrázek 77: Absorpční/emisní spektra derivátů *N,N'*-**EtAd-BiTh-DPP** a *N,N'*-**EtAd-TerTh-DPP**

5.2.2.1 Absorpční spektra

Zatímco charakter i pozice navázání alkylových substituentů v molekule DPP mají na absorpční spektra výsledných derivátů minimální vliv, jak bylo diskutováno v kapitole 5.1.3.1, prodloužení π -konjugace skeletu vede k výraznému bathochromnímu posunu jejich absorpčního maxima. Čím je aromaticita molekuly více prolongována, tím je bathochromní posun větší, jak dokazuje srovnání zde uvedených derivátů. *N,N'*-**EtAd-TerTh-DPP** jevil absorpční maximum při 642 nm (Obrázek 77b), zatímco *N,N'*-**EtAd-BiTh-DPP** při 614 nm (Obrázek 77a). Absorpční spektra měla v obou případech podobný charakter, s vykreslenými vibronickými pásy o vysoké intenzitě.

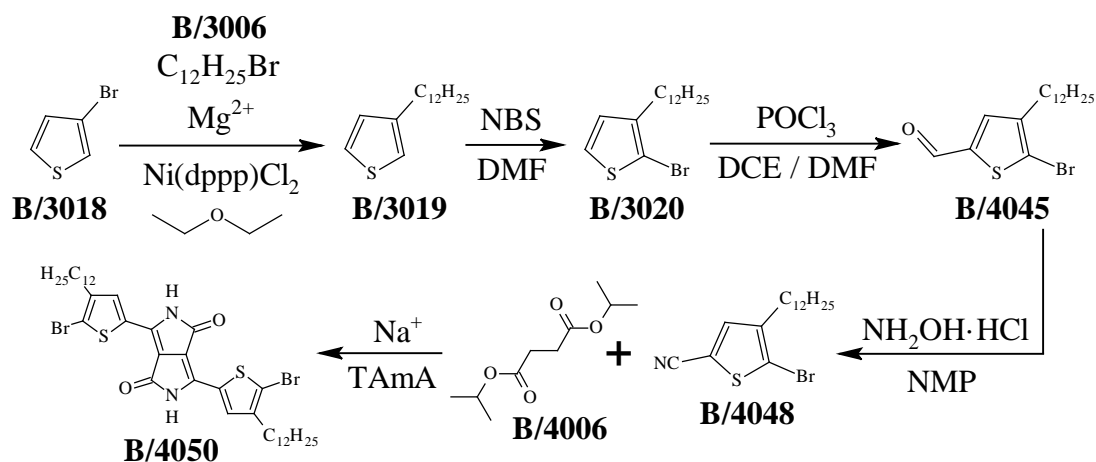
5.2.2.2 Emisní spektra

U emisních spekter diskutovaných derivátů byl pozorován podobný trend jako v případě absorpčních. Charakter pásů se významně nelišil a vlivem prolongace π -konjugace systému došlo k bathochromnímu posunu emisních maxim – z 643 nm na 680 nm. U derivátu *N,N'*-**EtAd-TerTh-DPP** byl pozorován o 9 nm větší Stokesův posun než u *N,N'*-**EtAd-BiTh-DPP**.

5.3 Příprava *N,N'*-nesubstituovaného derivátu DPP (**B/4050**)

5.3.1 Syntéza

Cílem bylo připravit *N,N'*-nesubstituovaný derivát DPP se specificky modifikovanými thiofenovými jednotkami v pozicích 3 a 6. Záměrem bylo zachovat tomuto derivátu typické vlastnosti pro základní deriváty DPP obsahující vodíkové atomy na heteroatomech dusíku, jakými jsou téměř planární struktura molekul, vznik silných π - π elektronových překryvů, nízká vzdálenost konjugovaných DPP jader od sebe v pevnofázovém uspořádání nebo tvorba intermolekulárních vodíkových vazeb (viz kapitola 2.2.1). Na thiofenové substituenty v pozicích 3,6 derivátu DPP bylo za cíl zavést lineární dodecylové řetězce pro zvýšení rozpustnosti materiálu a rovněž atomy bromu pro potenciální využití výsledného derivátu na *cross-couplingovy*, resp. polymerační reakce.



Obrázek 78: Schéma přípravy modifikovaného *N,N'*-nesubstituovaného derivátu DPP **B/4050**

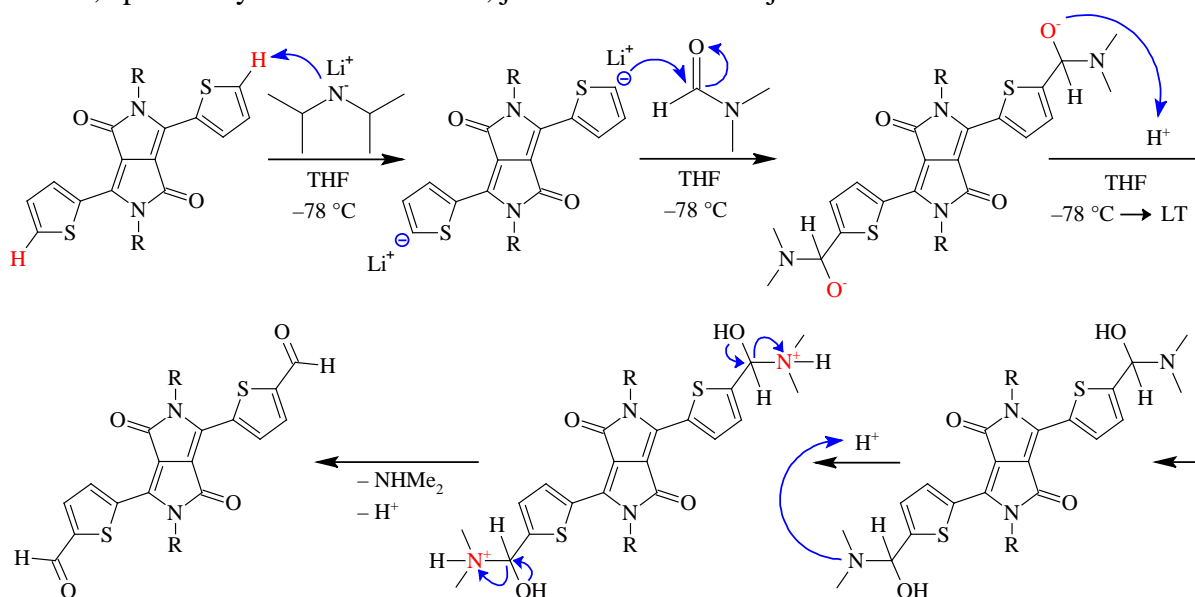
Příprava cílového derivátu **B/4050** zahrnovala celkem 5 syntetických kroků, kdy byl nejprve připraven Grignardovou reakcí komerčně získaného 3-bromthiofenu (**B/3018**) s dodecylbromidem (**B/3006**) derivát 3-dodecylthiofenu (**B/3019**) ve výtěžku 68 %. Následnou bromací byl získán v 73% výtěžku 2-brom-3-dodecylthiofenu (**B/3020**), který byl dále podroben Vilsmeier-Haackově reakci za vzniku 5-brom-4-dodecylthiofenu-2-karbaldehydu (**B/4045**) s 63% výtěžkem. Tento derivát byl poté působením hydroxylaminu hydrochloridu převeden z 81 % na 5-brom-4-dodecylthiofenu-2-karbonitril (**B/4048**), který v posledním kroku kondenzací s diesterem jantarové kyseliny poskytl s největší pravděpodobností požadovaný derivát DPP **B/4050** ve výtěžku 8 %. Strukturální identifikace izolovaného produktu je momentálně v procesu.

5.4 Studium inkorporace elektron-akceptorních skupin do skeletu DPP

Cílem byla inkorporace formylových funkčních skupin do α -pozic 3,6-thiofenových jednotek derivátů DPP, které by sloužily jako klíčové synthony pro zavedení silných elektron-akceptorních dikyanovinyllových skupin, diskutovaných v kapitole 2.2.4.1.

5.4.1 Syntetický přístup A – lithiace pomocí LDA

Pro přípravu formyl-derivátů DPP byl zvolen syntetický přístup popsáný již v kapitole 2.2.4, využívající LDA jako bázi a formylační činidlo v podobě DMF. Podrobný mechanismus této reakce, aplikovaný na molekulu DPP, je uveden na následujícím obrázku 79.



Obrázek 79: Mechanismus formylace derivátu DPP za použití LDA a DMF

Nejprve byla tato reakce provedena u derivátu *N,N'*-EtHex-Th-DPP, přičemž výsledný produkt **B/4041** byl úspěšně připraven ve výtěžku 14 %. Jeho struktura byla potvrzena pomocí ¹H NMR analýzy.

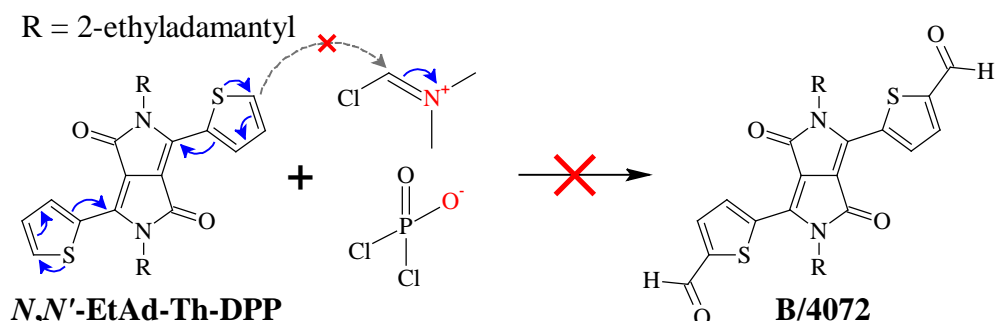
Stejný postup byl opakován u klíčového derivátu této práce – *N,N'*-EtAd-Th-DPP. Vzhledem k jeho velice omezené rozpustnosti v THF, navíc při extrémně nízkých teplotách reakční směsi (-78 °C), probíhala reakce v heterogenní fázi. Z tohoto důvodu nemohlo dojít ke vzniku požadovaného produktu **B/4072**. Teplota reakční směsi tak byla upravena na -50 °C a objem rozpouštědla THF byl zvýšen na dvojnásobek. Ani tyto změny však nevedly k úplnému rozpuštění derivátu *N,N'*-EtAd-Th-DPP, což s největší pravděpodobností stálo za neúspěchem experimentu, kdy po nadávkování LDA i následně DMF byl ve směsi pozorován stále převažující výchozí materiál.

5.4.2 Syntetický přístup B – Vilsmeier-Haackova reakce

Inkorporaci formylových funkčních skupin do aromatických systémů lze provést rovněž Vilsmeier-Haackovou reakcí, která spočívá v působení komplexu terciárního amidu s chloridem fosforu na aromáty. Tento komplex, nazývaný Vilsmeier-Haackovo činidlo, bývá nejčastěji vytvořen z DMF a POCl₃ a má elektrofilní charakter. Reakce tak probíhá pouze s elektronově bohatými aromatickými sloučeninami, které jsou přístupné ataku tohoto komplexu. Formylace derivátu DPP pomocí Vilsmeier-Haackovy reakce je v literatuře popsána jen u derivátu obsahujícího terthiofenové jednotky v pozicích 3 a 6, kde byl požadovaný produkt s inkorporovanými formylovými skupinami připraven ve výtěžku 91 %⁶⁸. Zde dochází vlivem přítomnosti 3 thiofenových jader k potlačení elektron-akceptorního vlivu DPP

jádra natolik, že jsou postranní α -pozice thiofenů přístupné interakci s elektrofilním Vilsmeier-Haackovým činidlem.

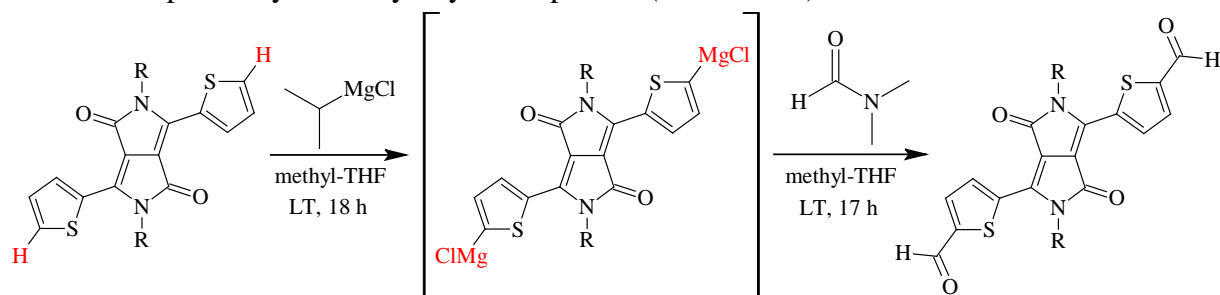
U klíčového derivátu této práce *N,N'*-EtAd-Th-DPP Vilsmeier-Haackova reakce požadovaný formyl-derivát **B/4072** neposkytla, jelikož silně elektron-akceptorní účinek DPP jádra způsobil deaktivaci thiofenových jader, znemožňující atak elektrofilního činidla.



Obrázek 80: Vilsmeier-Haackova formylace aplikovaná na derivát DPP

5.4.3 Syntetický přístup C – Grignardova reakce

Posledním způsobem přípravy formyl-derivátu **B/4072** v této práci byla zvolena Grignardova reakce, spočívající v reakci arylmagnesiumhalogenidů se sloučeninami elektrofilní povahy. Na přípravu Grignardova činidla byl použit isopropylmagnesium chlorid (*i*-PrMgCl). Při následné reakci vzniklého komplexu ClMg–DPP–MgCl s DMF byl očekáván obdobný mechanismus, jako v případě popsaném v kapitole 5.4.1 (Obrázek 79), za vzniku derivátu DPP s inkorporovanými formylovými skupinami (Obrázek 81).



Obrázek 81: Schéma přípravy formyl-derivátu DPP za použití Grignardova činidla *i*-PrMgCl a DMF

Dle uvedeného schéma byl tedy proveden experiment s derivátem *N,N'*-EtAd-Th-DPP jakožto výchozí látkou. S největší pravděpodobností však vůbec nedošlo ke vzniku Grignardova činidla v podobě komplexu ClMg–DPP–MgCl. Příčinou může být stejně jako u Vilsmeier-Haackovy reakce deaktivace α -pozic thiofenových jednotek derivátu DPP vůči metalaci hořčíkem. Řešením reaktivity systému by mohlo být nahrazení výchozího materiálu *N,N'*-EtAd-Th-DPP dibrom-derivátem **B/4070**. Ovšem užití arylbromidů na přípravu Grignardových činidel za použití *i*-PrMgCl vyžaduje obvykle podmínky extrémně nízkých teplot ($-78\text{ }^\circ\text{C}$), za kterých je derivát **B/4070** velmi omezeně rozpustný ve všech potenciálně využitelných rozpouštědlech pro tento typ reakce.

6 ZÁVĚR

První část této diplomové práce je tvořena literární rešerší, popisující aktuální stav problematiky derivátů diketopyrrolopyrrolů (DPP) a jejich modifikací. Přestože jsou tyto deriváty již po několik desítek let intenzivně studovány, nepřetržitě se objevují nové, dosud nepopsané možnosti modifikací jejich skeletu, přinášející neustálé zlepšování klíčových vlastností výsledných derivátů. Tento výrazný progres vlastností umožňuje aplikaci nových derivátů DPP ve vysoce perspektivních oblastech organické elektroniky, zahrnující kromě spotřebních součástí také v současnosti velmi populární medicínské aplikace v podobě diagnostických zařízení, biosenzorů apod. Navíc byla na základě této literární rešerše odhalena dosud neprozkoumaná oblast modifikace derivátů DPP, a to prostřednictvím inkorporace objemných cyklických alkylových substituentů do jejich skeletu.

Hlavním cílem experimentální části diplomové práce tak bylo připravit zcela nové deriváty DPP, *N,N'*-alkylované objemnými cyklickými řetězci. Klíčovým substituentem byl zvolen z důvodu jedinečných fyzikálních vlastností adamantan, resp. jeho ethyladamantylový derivát, který byl inkorporován do 2 základních derivátů DPP – thiofenového a fenylového. V důsledku značné neselektivity *N*-alkylace derivátů DPP objemnými substituenty byly připraveny 2 série o celkem 6 produktech – *N,N'*-, *N,O'*- a *O,O'*-alkylovaných ethyladamantylovými řetězci.

Za účelem studia selektivity *N*-alkylace byly připraveny další 3 série produktů. V případě alkylace thiofenového derivátu dodecylovými řetězci byly izolovány pouze *N,N'*- a *N,O'*-substituované produkty, zatímco u 2-ethylhexylového analogu byly získány všechny 3 produkty, stejně jako v případě ethyladamantylových derivátů. Při alkylaci fenylového DPP dodecylovými řetězci byl izolován v dostatečné čistotě jen *N,N'*-substituovaný produkt. Na základě porovnání podílů jednotlivých izolovaných produktů bylo zjištěno, že na selektivitu *N*-alkylace derivátů DPP má klíčový vliv charakter alkylových řetězců. S rostoucí objemností těchto substituentů vzrůstá rovněž sterické pnutí přítomné v molekule, vedoucí ke snížení regioselektivity reakce a vzniku *N,O'*- a *O,O'*-alkylovaných derivátů mimo hlavní *N,N'*-substituovaný produkt. U připravených sérií alkylovaných derivátů DPP byl dále studován vliv charakteru a také pozice navázání těchto substituentů na termální a optické vlastnosti.

Zatímco na charakter absorpčních spekter měly oba zkoumané faktory minimální vliv, v případě emisních spekter hrály velmi důležitou roli. Fluorescence byla pozorována pouze u tenkých vrstev tvořených *N,N'*-substituovanými deriváty. ***N,N'*-EtAd-Th-DPP** vykazoval velmi zajímavé spektrum s vykreslenou vibrační strukturou a překrývajícím se nultým fononem (Stokesův posun roven 0), což poukazuje na vysokou rigiditu struktury, způsobenou výhodným uspořádáním molekul v krystalické mřížce. Tomu nasvědčovala také velmi vysoká termostabilita ethyladamantylových DPP, kdy *N,N'*-substituované deriváty dosahovaly teplot bodu tání více než 320 °C.

V návaznosti na tato zjištění byla provedena rentgenová difrakční analýza monokrystalu ***N,N'*-EtAd-Th-DPP**, která odhalila neobvyklé skládání molekul do triád, vyvolané ethyladamantylovými postranními řetězci. Výsledkem je jedinečná planarita molekul derivátu ***N,N'*-EtAd-Th-DPP**, vedoucí k výhodnějšímu mezimolekulárnímu uspořádání konjugovaných jader v prostoru s výjimečně nízkou vzdáleností od sebe, umožňující tvorbu silných π - π

elektronových překryvů. Ty jsou zodpovědné za vysokou termostabilitu materiálu, mohou však výrazně ovlivnit také jeho transportní charakteristiky nábojů.

Při měření mobilit nosičů náboje v OFET zařízeních byly u derivátu ***N,N'*-EtAd-Th-DPP** zcela nečekaně objeveny ambipolární vlastnosti. Již *p*-typové transportní charakteristiky vykazoval tento materiál o řád vyšší (mobilita děr $\approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) oproti analogu ***N,N'*-EtHex-Th-DPP**. Ovšem naprosto výjimečné byly naměřené *n*-typové vlastnosti derivátu ***N,N'*-EtAd-Th-DPP**, kdy mobilita elektronů dosahovala $0,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, což je nadprůměrná hodnota i ve srovnání s materiály na bázi malých molekul DPP, optimalizovaných pro *n*-typové charakteristiky.

U derivátu ***N,N'*-EtAd-Th-DPP** tedy bylo zjištěno, že zavedení objemných adamantylových skupin do skeletu DPP přináší zcela zásadní a doposud v literatuře nepopsaný vliv na uspořádání molekul v krystalické mřížce, vedoucí k unikátním elektrickým vlastnostem materiálu. Pouhým jedním syntetickým krokem z molekuly DPP tak bylo docíleno ambipolárních charakteristik, s hodnotami mobilit zcela srovnatelnými se zatím nejvyššími popsány u materiálů cílených několikastupňovou syntézou právě na tyto vlastnosti. V oblasti pouze *N,N'*-alkylovaných derivátů DPP, bez jakékoliv další modifikace skeletu, jsou tyto hodnoty zcela jedinečné, o několik řádů převyšující ostatní příbuzné deriváty.

Dále byly v této práci úspěšně připraveny a charakterizovány 2 nové deriváty vycházející z ***N,N'*-EtAd-Th-DPP**, kdy byla prolongována jeho aromaticita v pozicích 3 a 6 prostřednictvím thiofenových jednotek. Vlivem prodloužení π -konjugace byl pozorován bathochromní posun absorpčních i emisních maxim a také nárůst Stokesova posunu z 29 nm u derivátu ***N,N'*-EtAd-BiTh-DPP** na 38 nm u ***N,N'*-EtAd-TerTh-DPP**. Studium dalších vlastností těchto připravených derivátů je stále ve fázi vývoje.

Připraven byl také zcela nový *N,N'*-nesubstituovaný derivát DPP se specificky modifikovanými thiofenovými jednotkami v pozicích 3 a 6. Studium vlastností tohoto derivátu je rovněž v procesu. Je však poměrně výrazně komplikováno nečekaně nízkou rozpustností derivátu ve většině známých organických rozpouštědel.

Skutečně velkou výzvou do budoucna je pak inkorporace silných elektron-akceptorních dikyanovinylových skupin do skeletu klíčového derivátu této práce – ***N,N'*-EtAd-Th-DPP**. Tato modifikace by na základě informací z literatury měla přinést další výrazné zlepšení elektrických vlastností výsledného derivátu, a to zejména z pohledu *n*-typových charakteristik. Klíčem k přípravě uvedeného derivátu je inkorporace formylových skupin do skeletu ***N,N'*-EtAd-Th-DPP**, což bylo hlavním cílem poslední části této práce. Ačkoliv je metoda přípravy formyl-derivátu DPP v literatuře dobře popsána, v případě ***N,N'*-EtAd-Th-DPP** byla znemožněna velmi omezenou rozpustností materiálu za vyžadovaných reakčních podmínek. Vyzkoušeny byly také alternativní způsoby formylace derivátu, ovšem vždy s negativním výsledkem. Této problematice je však nadále věnováno veškeré úsilí.

V rámci předkládané diplomové práce bylo tedy celkově připraveno a charakterizováno 36 molekul, z toho 20 intermediátů a 16 cílových produktů. Ze všech syntetizovaných molekul bylo 11 zcela nových, dosud v literatuře nepopsaných (viz Přílohy: kapitoly 9.1 a 9.2).

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- ¹ INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK 2016. *U.S. Energy Information Administration* [online]. DOE/EIA-0484 (2016). 05-11-2016. [citováno 24. 2. 2017]. Dostupné také z: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>
- ² BAGHER, A. M. Comparison of Organic Solar Cells and Inorganic Solar Cells. *International Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2014, Vol. 3, No. 3, pp. 53–58. DOI: 10.11648/j.ijrse.20140303.12. Dostupné také z: <http://www.sciencepublishinggroup.com/j/ijrse>
- ³ PONOMARENKO, S. A., Y. N. LUPONOSOV, J. MIN, et al. Design of donor–acceptor star-shaped oligomers for efficient solution-processible organic photovoltaics. *The Royal Society of Chemistry: Faraday Discuss.* 2014, Vol. 174, pp. 313–339. DOI: 10.1039/C4FD00142G. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4FD00142G>
- ⁴ IDTechEX. *Printed, Organic & Flexible Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2017-2027*. [online] 01-2017. [citováno 24. 2. 2017]. Dostupné také z: <http://www.idtechex.com/research/reports/printed-organic-and-flexible-electronics-forecasts-players-and-opportunities-2017-2027-000510.asp>
- ⁵ *The Flexible Electronics Opportunity*. Washington, D.C: National Academies Press, 2014. ISBN 978-0-309-30591-4.
- ⁶ LOSER, S., C. J. BRUNS, H. MIYAUCHI, R. P. ORTIZ, A. FACCHETTI, S. I. STUPP a T. J. MARKS. A Naphthodithiophene-Diketopyrrolopyrrole Donor Molecule for Efficient Solution-Processed Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*. 2011, Vol. 133, No. 21, pp. 8142–8145. DOI: 10.1021/ja202791n. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja202791n>
- ⁷ PALAI, A. K., A. KUMAR, S. P. MISHRA a M. PATRI. Fluorene-based conjugated poly(arylene ethynylene)s containing heteroaromatic bicycles: preparation and electro-optical properties. *Journal of Materials Science*. 2014, Vol. 49, No. 21, pp. 7408–7417. DOI: 10.1007/s10853-014-8438-2. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-014-8438-2>
- ⁸ GRZYBOWSKI, M. a D. T. GRYKO. Diketopyrrolopyrroles: Synthesis, Reactivity, and Optical Properties. *Advanced Optical Materials*. 2015, Vol. 3, No. 3, pp. 280–320. DOI: 10.1002/adom.201400559. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adom.201400559>
- ⁹ FARNUM, D. G., G. MEHTA, G. G. I. MOORE, a F. P. SIEGAL. Attempted Reformatskii reaction of benzonitrile, 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole. A lactam analogue of pentalene. *Tetrahedron Letters*. 1974, Vol. 15, No. 29, pp. 2549–2552. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)93202-2.
- ¹⁰ 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, No. 8–9, pp. 615–644. DOI: 10.1002/bscb.19880970804. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/bscb.19880970804>
- ¹¹ IQBAL, A. a L. CASSAR (Ciba-Geigy Corporation). PROCESS FOR DYEING HIGH-MOLECULAR ORGANIC MATERIAL, AND NOVEL POLYCYCLIC PIGMENTS. US Patent 4415685. Nov. 15, 1983.

- ¹² SHAABANI, A., M. DABIRI, A. BAZGIR a K. GHARANJIG. Microwave-assisted rapid synthesis of 1,4-diketo-pyrrolo[3,4-*c*]-pyrroles' derivatives under solvent-free conditions. *Dyes and Pigments*. 2006, Vol. 71, No. 1, pp. 68–72. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.06.002. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720805002123>
- ¹³ ROCHAT, A. C., L. CASSAR a A. IQBAL (Ciba-Geigy AG). PREPARATION OF PYRROLO-[3,4-*c*] PYRROLES. Eur. Pat. Appl. 94911. 11.05.1983.
- ¹⁴ HUO, L., J. HOU, H.-Y. CHEN, S. ZHANG, Y. JIANG, T. L. CHEN a Y. YANG. Bandgap and Molecular Level Control of the Low-Bandgap Polymers Based on 3,6-Dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione toward Highly Efficient Polymer Solar Cells. *Macromolecules*. 2009, Vol. 42, No. 17, pp. 6564–6571. DOI: 10.1021/ma9012972. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma9012972>
- ¹⁵ POTRAWA, T. a H. LANGHALS. Fluoreszenzfarbstoffe mit großen Stokes-Shifts - lösliche Dihydropyrrolopyrroldione. *Chemische Berichte*. 1987, Vol. 120, No. 7, pp. 1075–1078. DOI: 10.1002/cber.19871200702. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/cber.19871200702>
- ¹⁶ HAO, Z. a A. IQBAL. Some aspects of organic pigments. *Chemical Society Reviews*. 1997, Vol. 26, No. 3, pp. 203–213. DOI: 10.1039/cs9972600203. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=cs9972600203>
- ¹⁷ TIEKE, B., A. R. RABINDRANATH, K. ZHANG a Y. ZHU. Conjugated polymers containing diketopyrrolopyrrole units in the main chain. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2010, Vol. 6, pp. 830–845. DOI: 10.3762/bjoc.6.92. Dostupné také z: <http://www.beilstein-journals.org/bjoc/content/6/1/92>
- ¹⁸ CLOSS, F. a R. GOMPPER. 2,5-Diazapentalenes. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1987, Vol. 26, No. 6, pp. 552–554. DOI: 10.1002/anie.198705521. Dostupné také z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.198705521/full>
- ¹⁹ RUBIN, M. B., M. BARGURIE, S. KOSTI a M. KAFTORY. Synthesis and reactions of 1,6-diaryl-2,5-bis(diazo)-1,3,4,6-tetraoxohexanes. *Journal of the Chemical Society: Perkin Transactions 1*. 1980, pp. 2670–2677. DOI: 10.1039/p19800002670. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=p19800002670>
- ²⁰ LANGHALS, H., T. GRUNDEI, T. POTRAWA a K. POLBORN. Highly photostable organic fluorescent pigments - a simple synthesis of *N*-arylpyrrolopyrrolediones (DPP). *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1996, No. 5, pp. 679–682. ISSN:0947-3440.
- ²¹ ZHANG, K. a B. TIEKE. Highly Luminescent Polymers Containing the 2,3,5,6-Tetraarylated Pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (*N*-Aryl DPP) Chromophore in the Main Chain. *Macromolecules*. 2008, Vol. 41, No. 20, pp. 7287–7295. DOI: 10.1021/ma801376r. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma801376r>
- ²² PFENNINGER, J., A. IQBAL a A. C. ROCHAT (Ciba-Geigy AG). PYRROLINONES AND THEIR INTERMEDIATE PRODUCTS. Eur. Pat. Appl. 184981. 01.11.1985.
- ²³ PFENNINGER, J., A. IQBAL, A. C. ROCHAT a O. WALLQUIST (Ciba-Geigy AG). PYRROLO-[3,4-*c*]-PYRROLES AND PROCESS FOR THEIR PREPARATION. Eur. Pat. Appl. 184982. 01.11.1985.

- ²⁴ MORTON, C. J. H., R. L. RIGGS, D. M. SMITH, N. J. WESTWOOD, P. LIGHTFOOT a A. M. Z. SLAWIN. Synthetic studies related to diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments. Part 2: The use of esters in place of nitriles in standard DPP syntheses. *Tetrahedron*. 2005, Vol. 61, No. 3, pp. 727–738. DOI: 10.1016/j.tet.2004.10.027. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040402004017168>
- ²⁵ MORTON, C. J. H., R. GILMOUR, D. M. SMITH, P. LIGHTFOOT, A. M. Z. SLAWIN a E. J. MACLEAN. Synthetic studies related to diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments. Part 1: The search for alkenyl-DPPs. Unsaturated nitriles in standard DPP syntheses. *Tetrahedron*. 2002, Vol. 58, No. 27, pp. 5547–5565. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)00443-X. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004040200200443X>
- ²⁶ CASSAR, L., A. IQBAL a A. C. ROCHAT (Ciba-Geigy AG). PREPARATION OF 1,4-DIKETOPYRROLO-[3,4-*c*]-PYRROLES. Eur. Pat. Appl. 98808. 04.07.1983.
- ²⁷ VALA, M., M. WEITER, J. VYŇUCHAL, P. TOMAN a S. LUŇÁK. Comparative Studies of Diphenyl-Diketo-Pyrrolopyrrole Derivatives for Electroluminescence Applications. *Journal of Fluorescence*. 2008, Vol. 18, No. 6, pp. 1181–1186. DOI: 10.1007/s10895-008-0370-x. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10895-008-0370-x>
- ²⁸ GUERRERO, A. a G. GARCIA-BELMONTE. Recent Advances to Understand Morphology Stability of Organic Photovoltaics. *Nano-Micro Letters*. 2017, Vol. 9, No. 1, pp. 1–16. DOI: 10.1007/s40820-016-0107-3. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s40820-016-0107-3>
- ²⁹ GŁOWACKI, E. D., G. ROMANAZZI, C. YUMUSAK, et al. Epindolidiones-Versatile and Stable Hydrogen-Bonded Pigments for Organic Field-Effect Transistors and Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*. 2015, Vol. 25, No. 5, pp. 776–787. DOI: 10.1002/adfm.201402539. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201402539>
- ³⁰ SOKOLOV, A. N., M. E. ROBERTS a Z. BAO. Fabrication of low-cost electronic biosensors. *Materials Today*. 2009, Vol. 12, No. 9, pp. 12–20. DOI: 10.1016/S1369-7021(09)70247-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702109702470>
- ³¹ FAULKNER, E. B. a R. J. SCHWARTZ: *High Performance Pigments*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2009. 538 s. ISBN 978-3-527-31405-8.
- ³² CHANDRAN, D. a K.-S. LEE. Diketopyrrolopyrrole: A versatile building block for organic photovoltaic materials. *Macromolecular Research*. 2013, Vol. 21, No. 3, pp. 272–283. DOI: 10.1007/s13233-013-1141-3. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s13233-013-1141-3>
- ³³ MIZUGUCHI, J., A. GRUBENMANN, G. WOODEN a G. RIHS. Structures of 3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione and 2,5-dimethyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 1992, Vol. 48, No. 5, pp. 696–700. DOI: 10.1107/S0108768192003033. Dostupné také z: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108768192003033>
- ³⁴ FREBORT, Š., Z. ELIÁŠ, A. LYČKA, S. LUŇÁK, J. VYŇUCHAL, L. KUBÁČ, R. HRDINA a L. BURGERT. O- and N-alkylated diketopyrrolopyrrole derivatives. *Tetrahedron Letters*. 2011, Vol. 52, No. 44, pp. 5769–5773. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.08.113. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040403911014304>

- ³⁵ NAIK, M. A., N. VENKATRAMAIAH, C. KANIMOZHI a S. 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, No. 50, pp. 26128–26137. DOI: 10.1021/jp306365q. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp306365q>
- ³⁶ RIGGS, R. L., C. J. H. MORTON, A. M. Z. SLAWIN, D. M. SMITH, N. J. WESTWOOD, W. S. D. AUSTEN a K. E. STUART. Synthetic studies related to diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments. Part 3: Syntheses of tri- and tetra-aryl DPPs. *Tetrahedron*. 2005, Vol. 61, No. 47, pp. 11230–11243. DOI: 10.1016/j.tet.2005.09.005. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040402005015498>
- ³⁷ ZAMBOUNIS, J. S, Z. HAO, A. IQBAL (Ciba-Geigy Corporation). PYRROLO-[3,4-*c*]-PYRROLES. US Patent 5484943. Jan. 16, 1996.
- ³⁸ GRZYBOWSKI, M., E. GLODKOWSKA-MROWKA, T. STOKLOSA a D. T. GRYKO. Bright, Color-Tunable Fluorescent Dyes Based on π -Expanded Diketopyrrolopyrroles. *Organic Letters*. 2012, Vol. 14, No. 11, pp. 2670–2673. DOI: 10.1021/ol300674v. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ol300674v>
- ³⁹ JOST, M., A. IQBAL a A. C. ROCHAT (Ciba-Geigy AG). 1,4-DIKETOPYRROLO-[3,4-*c*] PYRROLES. Eur. Pat. Appl. 133156. 25.06.1984.
- ⁴⁰ RABINDRANATH, A. R., Y. ZHU, I. HEIM a B. TIEKE. Red Emitting N-Functionalized Poly(1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole) (Poly-DPP): A Deeply Colored Polymer with Unusually Large Stokes Shift. *Macromolecules*. 2006, Vol. 39, No. 24, pp. 8250–8256. DOI: 10.1021/ma061024e. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma061024e>
- ⁴¹ CELIK, S., Y. ERGUN a S. ALP. Synthesis and Spectroscopic Studies of 3,6-Diphenyl-2,5-Dihydropyrrolo[3,4-*c*]Pyrrole-1,4-Dione's N,N'-Dialkyl Derivatives. *Journal of Fluorescence*. 2009, Vol. 19, No. 5, pp. 829–835. DOI: 10.1007/s10895-009-0480-0. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10895-009-0480-0>
- ⁴² STAS, S., S. SERGEYEV a Y. GEERTS. Synthesis of diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives comprising bithiophene moieties. *Tetrahedron*. 2010, Vol. 66, No. 10, pp. 1837–1845. DOI: 10.1016/j.tet.2010.01.027. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040402010000426>
- ⁴³ FANG, Y.-Q., M. M. BIO, K. B. HANSEN, M. S. POTTER a A. 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, No. 44, 15525–15527. DOI: 10.1021/ja107709w. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja107709w>
- ⁴⁴ JURSIK, F: *Anorganická chemie kovů*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2002, 152 s. ISBN 80-708-0504-8.
- ⁴⁵ ZHAO, B., K. SUN, F. XUE a J. OUYANG. Isomers of dialkyl diketo-pyrrolo-pyrrole: Electron-deficient units for organic semiconductors. *Organic Electronics*. 2012, Vol. 13, No. 11, pp. 2516–2524. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.07.015. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S156611991200331X>

- ⁴⁶ DHAR, J., N. VENKATRAMAIAH, A. ANITHA a S. PATIL. Photophysical, electrochemical and solid state properties of diketopyrrolopyrrole based molecular materials: importance of the donor group. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014, Vol. 2, No. 17, pp. 3457–3466. DOI: 10.1039/c3tc32251c. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3tc32251c>
- ⁴⁷ LEE, O. P., A. T. YIU, P. M. BEAUJUGE, et al. Efficient Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells with High Fill Factors via Pyrene-Directed Molecular Self-Assembly. *Advanced Materials*. 2011, Vol. 23, No. 45, pp. 5359–5363. DOI: 10.1002/adma.201103177. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201103177>
- ⁴⁸ STOLTE, M., S.-L. SURARU, P. DIEMER, T. HE, Ch. BURSCHKA, U. ZSCHIESCHANG, H. KLAUK a F. WÜRTHNER. Diketopyrrolopyrrole Organic Thin-Film Transistors: Impact of Alkyl Substituents and Tolerance of Ethylhexyl Stereoisomers. *Advanced Functional Materials*. 2016, Vol. 26, No. 41, pp. 7415–7422. DOI: 10.1002/adfm.201602994. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201602994>
- ⁴⁹ ROCHE, C., H.-J. SUN, P. LEOWANAWAT, et al. A supramolecular helix that disregards chirality. *Nature Chemistry*. 2015, Vol. 8, No. 1, pp. 80–89. DOI: 10.1038/nchem.2397. Dostupné také z: <http://www.nature.com/nchem/journal/v8/n1/abs/nchem.2397.html>
- ⁵⁰ VALA, M., J. KRAJČOVIČ, S. LUŇÁK, I. OUZZANE, J.-P. BOUILLON a M. WEITER. HOMO and LUMO energy levels of *N,N'*-dinitrophenyl-substituted polar diketopyrrolopyrroles (DPPs). *Dyes and Pigments*. 2014, Vol. 106, pp. 136–142. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.03.005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720814000795>
- ⁵¹ JANSSEN, R. A. J. a J. NELSON. Factors Limiting Device Efficiency in Organic Photovoltaics. *Advanced Materials*. 2013, Vol. 25, No. 13, pp. 1847–1858. DOI: 10.1002/adma.201202873. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201202873>
- ⁵² YUE, W., S.-L. SURARU, D. BIALAS, M. MÜLLER a F. WÜRTHNER. Synthesis and Properties of a New Class of Fully Conjugated Azahexacene Analogues. *Angewandte Chemie International Edition*. 2014, Vol. 53, No. 24, pp. 6159–6162. DOI: 10.1002/anie.201403227. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201403227>
- ⁵³ SUN, B., W. HONG, H. AZIZ a Y. LI. Diketopyrrolopyrrole-based semiconducting polymer bearing thermocleavable side chains. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, Vol. 22, No. 36, pp. 18950–18955. DOI: 10.1039/c2jm33818a. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm33818a>
- ⁵⁴ MCGLACKEN, G. P. a L. M. BATEMAN. Recent advances in aryl–aryl bond formation by direct arylation. *Chemical Society Reviews*. 2009, Vol. 38, No. 8, pp. 2447–2464. DOI: 10.1039/b805701j. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b805701j>
- ⁵⁵ ZHANG, J., D.-Y. KANG, S. BARLOW a S. R. MARDER. Transition metal-catalyzed C–H activation as a route to structurally diverse di(arylthiophenyl)-diketopyrrolopyrroles. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, Vol. 22, No. 40, pp. 21392–21394. DOI: 10.1039/c2jm35398a. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm35398a>
- ⁵⁶ LIU, S.-Y., M.-M. SHI, J.-Ch. HUANG, et al. C–H activation: making diketopyrrolopyrrole derivatives easily accessible. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013, Vol. 1, No. 8, 2795–2805. DOI: 10.1039/c2ta01318e. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ta01318e>

- ⁵⁷ CHAN, W. K., Y. CHEN, Z. PENG a L. YU. Rational designs of multifunctional polymers. *Journal of the American Chemical Society*. 1993, Vol. 115, No. 25, pp. 11735–11743. DOI: 10.1021/ja00078a012. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00078a012>
- ⁵⁸ BEYERLEIN, T. a B. TIEKE. 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, No. 4, pp. 182–189. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3927(200003)21:4<182::AID-MARC182>3.0.CO;2-O. Dostupné také z: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1521-3927\(200003\)21:4%3C182::AID-MARC182%3E3.0.CO;2-O/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1521-3927(200003)21:4%3C182::AID-MARC182%3E3.0.CO;2-O/abstract)
- ⁵⁹ TAMAYO, A. B., M. TANTIWIWAT, B. WALKER a T.-Q. NGUYEN. Design, Synthesis, and Self-assembly of Oligothiophene Derivatives with a Diketopyrrolopyrrole Core. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, Vol. 112, No. 39, pp. 15543–15552. DOI: 10.1021/jp804816c. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp804816c>
- ⁶⁰ TAMAYO, A. B., B. WALKER a T.-Q. NGUYEN. A Low Band Gap, Solution Processable Oligothiophene with a Diketopyrrolopyrrole Core for Use in Organic Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, Vol. 112, No. 30, pp. 11545–11551. DOI: 10.1021/jp8031572. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp8031572>
- ⁶¹ BÜRCKSTÜMMER, H., A. WEISSENSTEIN, D. BIALAS a F. WÜRTHNER. Synthesis and Characterization of Optical and Redox Properties of Bithiophene-Functionalized Diketopyrrolopyrrole Chromophores. *The Journal of Organic Chemistry*. 2011, Vol. 76, No. 8, pp. 2426–2432. DOI: 10.1021/jo2003117. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo2003117>
- ⁶² YAMAGATA, T., J. KUWABARA a T. KANBARA. Synthesis and Characterization of Dioxopyrrolopyrrole Derivatives Having Electron-Withdrawing Groups. *European Journal of Organic Chemistry*. 2012, Vol. 2012, No. 27, pp. 5282–5290. DOI: 10.1002/ejoc.201200761. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ejoc.201200761>
- ⁶³ LUŇÁK, S., J. VYŇUCHAL, M. VALA, L. HAVEL a R. HRDINA. The synthesis, absorption and fluorescence of polar diketo-pyrrolo-pyrroles. *Dyes and Pigments*. 2009, Vol. 82, No. 2, pp. 102–108. DOI: 10.1016/j.dyepig.2008.12.001. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720808002271>
- ⁶⁴ ANTHOPOULOS, T. D., G. C. ANYFANTIS, G. C. PAPAVALASSILOU a D. M. DE LEEUW. Air-stable ambipolar organic transistors. *Applied Physics Letters*. 2007, Vol. 90, No. 12, pp. 122105. DOI: 10.1063/1.2715028. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2715028>
- ⁶⁵ SOEDA, J., T. UEMURA, Y. MIZUNO, A. NAKAO, Y. NAKAZAWA, A. FACCHETTI a J. TAKEYA. High Electron Mobility in Air for *N,N'*-1*H*,1*H*-Perfluorobutyldicyanoperylene Carboxydi-imide Solution-Crystallized Thin-Film Transistors on Hydrophobic Surfaces. *Advanced Materials*. 2011, Vol. 23, No. 32, pp. 3681–3685. DOI: 10.1002/adma.201101467. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201101467>
- ⁶⁶ KARSTEN, B. P., J. C. BIJLEVELD a R. A. J. JANSSEN. Diketopyrrolopyrroles as Acceptor Materials in Organic Photovoltaics. *Macromolecular Rapid Communications*.

- 2010, Vol. 31, No. 17, pp. 1554–1559. DOI: 10.1002/marc.201000133. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/marc.201000133>
- ⁶⁷ LIN, G., Y. QIN, J. ZHANG, Y. GUAN, H. XU, W. XU a D. ZHU. Ambipolar organic field-effect transistors based on diketopyrrolopyrrole derivatives containing different π -conjugating spacers. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016, Vol. 4, No. 20, pp. 4470–4477. DOI: 10.1039/C6TC00687F. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TC00687F>
- ⁶⁸ KIM, J., Y. S. RIM, Y. LIU, A. C. SERINO, J. C. THOMAS, H. CHEN, Y. YANG a P. S. WEISS. Interface Control in Organic Electronics Using Mixed Monolayers of Carborane-thiol Isomers. *Nano Letters*. 2014, Vol. 14, No. 5, pp. 2946–2951. DOI: 10.1021/nl501081q. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl501081q>
- ⁶⁹ YOON, W. S., S. K. PARK, I. CHO, J.-A. OH, J. H. KIM a S. Y. PARK. High-Mobility n-Type Organic Transistors Based on a Crystallized Diketopyrrolopyrrole Derivative. *Advanced Functional Materials*. 2013, Vol. 23, No. 28, pp. 3519–3524. DOI: 10.1002/adfm.201203065. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201203065>
- ⁷⁰ RIAÑO, A., P. M. BURREZO, M. J. MANCHEÑO, et al. The unusual electronic structure of ambipolar dicyanovinyl-substituted diketopyrrolopyrrole derivatives. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014, Vol. 2, No. 31, pp. 6376–6386. DOI: 10.1039/C4TC00714J. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TC00714J>
- ⁷¹ BAI, J., Y. LIU, S. OH, W. LEI, B. YIN, S. PARK a Y. KAN. A high-performance ambipolar organic field-effect transistor based on a bidirectional π -extended diketopyrrolopyrrole under ambient conditions. *The Royal Society of Chemistry: Advances*. 2015, Vol. 5, No. 66, pp. 53412–53418. DOI: 10.1039/C5RA08418K. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA08418K>
- ⁷² TANG, M. L., A. D. REICHARDT, N. MIYAKI, R. M. STOLTENBERG a Z. BAO. Ambipolar, High Performance, Acene-Based Organic Thin Film Transistors. *Journal of the American Chemical Society*. 2008, Vol. 130, No. 19, pp. 6064–6065. DOI: 10.1021/ja8005918. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja8005918>
- ⁷³ HWANG, H., D. KHIM, J.-M. YUN, E. JUNG, S.-Y. JANG, Y. H. JANG, Y.-Y. NOH a D.-Y. KIM. Quinoidal Molecules as a New Class of Ambipolar Semiconductor Originating from Amphoteric Redox Behavior. *Advanced Functional Materials*. 2015, Vol. 25, No. 7, pp. 1146–1156. DOI: 10.1002/adfm.201402758. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201402758>
- ⁷⁴ COUGHLIN, J. E., Z. B. HENSON, G. C. WELCH a G. C. BAZAN. Design and Synthesis of Molecular Donors for Solution-Processed High-Efficiency Organic Solar Cells. *Accounts of Chemical Research*. 2014, Vol. 47, No. 1, pp. 257–270. DOI: 10.1021/ar400136b. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar400136b>
- ⁷⁵ KAN, B., M. LI, Q. ZHANG, et al. A Series of Simple Oligomer-like Small Molecules Based on Oligothiophenes for Solution-Processed Solar Cells with High Efficiency. *Journal of the American Chemical Society*. 2015, Vol. 137, No. 11, pp. 3886–3893. DOI: 10.1021/jacs.5b00305. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.5b00305>
- ⁷⁶ CHEN, M., W. FU, M. SHI, X. HU, J. PAN, J. LING, H. LI a H. CHEN. An ester-functionalized diketopyrrolopyrrole molecule with appropriate energy levels for application in solution-processed organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*.

- 2013, Vol. 1, No. 1, pp. 105–111. DOI: 10.1039/C2TA00148A. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C2TA00148A>
- ⁷⁷ ZHANG, Z., W. LIU, J. YAN, M. SHI a H. CHEN. A bipolar diketopyrrolopyrrole molecule end capped with thiophene-2,3-dicarboxylate used as both electron donor and acceptor for organic solar cells. *Synthetic Metals*. 2016, Vol. 222, Part B, pp. 211–218. DOI: 10.1016/j.synthmet.2016.10.022. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677916303526>
- ⁷⁸ QIAO, Y., Y. GUO, Ch. YU, F. ZHANG, W. XU, Y. LIU a D. ZHU. Diketopyrrolopyrrole-Containing Quinoidal Small Molecules for High-Performance, Air-Stable, and Solution-Processable n-Channel Organic Field-Effect Transistors. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, Vol. 134, No. 9, pp. 4084–4087. DOI: 10.1021/ja3003183. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja3003183>
- ⁷⁹ VOSS, D. Cheap and cheerful circuits. *Nature*. 2000, Vol. 407, No. 6803, pp. 442–444. DOI: 10.1038/35035212. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/35035212>
- ⁸⁰ ANDERSSON, P., R. FORCHHEIMER, P. TEHRANI a M. BERGGREN. Printable All-Organic Electrochromic Active-Matrix Displays. *Advanced Functional Materials*. 2007, Vol. 17, No. 16, pp. 3074–3082. DOI: 10.1002/adfm.200601241. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200601241>
- ⁸¹ CRONE, B. K., A. DODABALAPUR, R. SARPESHKAR, A. GELPERIN, H. E. KATZ a Z. BAO. Organic oscillator and adaptive amplifier circuits for chemical vapor sensing. *Journal of Applied Physics*. 2002, Vol. 91, No. 12, pp. 10140–10146. DOI: 10.1063/1.1476084. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/91/12/10.1063/1.1476084>
- ⁸² USTA, H., Ch. RISKO, Z. WANG, H. HUANG, M. K. DELIOMEROGLU, A. ZHUKHOVITSKIY, A. FACCHETTI a T. J. MARKS. Design, Synthesis, and Characterization of Ladder-Type Molecules and Polymers. Air-Stable, Solution-Processable n-Channel and Ambipolar Semiconductors for Thin-Film Transistors via Experiment and Theory. *Journal of the American Chemical Society*. 2009, Vol. 131, No. 15, pp. 5586–5608. DOI: 10.1021/ja809555c. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja809555c>
- ⁸³ WANG, Ch., Y. QIN, Y. SUN, Y.-S. GUAN, W. XU a D. ZHU. Thiophene-Diketopyrrolopyrrole-Based Quinoidal Small Molecules as Solution-Processable and Air-Stable Organic Semiconductors: Tuning of the Length and Branching Position of the Alkyl Side Chain toward a High-Performance n-Channel Organic Field-Effect Transistor. *ACS Applied Materials*. 2015, Vol. 7, No. 29, pp. 15978–15987. DOI: 10.1021/acsami.5b04082. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.5b04082>
- ⁸⁴ Stetter, Hermann. *Chemische Berichte*. 1962, Vol. 95, pp. 1039–1042. CAPLUS
- ⁸⁵ CARPITA, A., R. ROSSI a C. A. VERACINI. Synthesis and ¹³C NMR characterization of some π -excessive heteropolyaromatic compounds. *Tetrahedron*. 1985, Vol. 41, No. 10, pp. 1919–1929. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)96555-X. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004040200196555X>
- ⁸⁶ ISMAIL, M. A. An efficient synthesis of 5'-(4-cyanophenyl)-2,2'-bifuran-5-carbonitrile and analogues. *Journal of Chemical Research*. 2006, Vol. 2006, No. 11, pp. 733–737. DOI: 10.3184/030823406779173334. Dostupné také z: <http://openurl.ingenta.com/>

- ⁸⁷ LESCOT, E., N. P. BUU-HOÏ a N. D. XUONG. Thiophen derivatives. Part XIV. Some problems of substitution in the 2,2'-bithienyl series. *Journal of the Chemical Society*. 1959, pp. 3234–3237. DOI: 10.1039/JR9590003234. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/DOIX>
- ⁸⁸ CHEN, R., X. YANG, H. TIAN, X. WANG, A. HAGFELDT a L. SUN. Effect of Tetrahydroquinoline Dyes Structure on the Performance of Organic Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry of Materials*. 2007, Vol. 19, No. 16, pp. 4007–4015. DOI: 10.1021/cm070617g. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm070617g>
- ⁸⁹ SOUCY-BREAU, Ch., A. M. EACHERN, L. C. LEITCH, T. ARNASON a P. MORAND. Synthesis and characterization of alkyl-, alkenyl-, acyl- and nitrogen-substituted derivatives of the potent phototoxin α -terthiophene. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 1991, Vol. 28, No. 2, pp. 411–416. DOI: 10.1002/jhet.5570280239. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jhet.5570280239>
- ⁹⁰ AHN, S., K. YABUMOTO, Y. JEONG a K. AKAGI. Low bandgap poly(thienylene-methine) derivatives bearing terarylene moieties in the side chains. *Polymer Chemistry*. 2014, Vol. 5, No. 24, pp. 6977–6989. DOI: 10.1039/C4PY00849A. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4PY00849A>
- ⁹¹ KIM, D. H., B.-L. LEE, H. MOON, et al. Liquid-Crystalline Semiconducting Copolymers with Intramolecular Donor-Acceptor Building Blocks for High-Stability Polymer Transistors. *Journal of the American Chemical Society*. 2009, Vol. 131, No. 17, pp. 6124–6132. DOI: 10.1021/ja8095569. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja8>
- ⁹² SAHU, D., H. PADHY, D. PATRA, D. KEKUDA, Ch.-W. CHU, I.-H. CHIANG a H.-Ch. LIN. Synthesis and application of H-Bonded cross-linking polymers containing a conjugated pyridyl H-Acceptor side-chain polymer and various carbazole-based H-Donor dyes bearing symmetrical cyanoacrylic acids for organic solar cells. *Polymer*. 2010, Vol. 51, No. 26, pp. 6182–6192. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.10.018. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003238611000892X>
- ⁹³ MAGNAN, F., I. KOROBKOV a J. BRUSSO. Influence of substitution pattern and enhanced π -conjugation on a family of thiophene functionalized 1,5-dithia-2,4,6,8-tetrazocines. *New Journal of Chemistry*. 2015, Vol. 39, No. 9, pp. 7272–7280. DOI: 10.1039/C5NJ01345C. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NJ01345C>
- ⁹⁴ SALVATORE, R. N., S. I. SHIN, V. L. FLANDERS a K. W. JUNG. Efficient and selective *N*-alkylation of carbamates in the presence of Cs_2CO_3 and TBAI. *Tetrahedron Letters*. 2001, Vol. 42, No. 10, pp. 1799–1801. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)00019-3. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040403901000193>
- ⁹⁵ GRÜBEL, M., S. MEISTER, U. SCHULZE, K. N. RAFTOPOULOS, F. BAUMER, Ch. M. PAPADAKIS, T. NILGES a B. RIEGER. Synthesis of Diisocyanate-Containing Thiophenes and Their Use in PDMS-Based Segmented Polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2016, Vol. 217, No. 1, pp. 59–71. DOI: 10.1002/macp.201500289. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/macp.201500289>

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

8.1 Seznam použitých zkratek

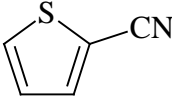
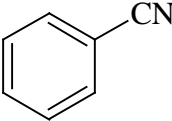

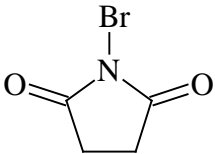
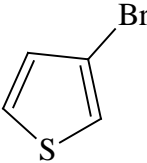
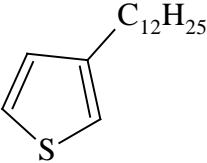
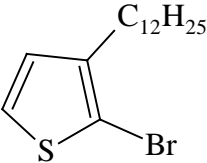
<i>zkratka</i>	<i>význam</i>
AFM	mikroskopie atomárních sil (<i>atomic force microscopy</i>)
BHJ	objemový heteropřechod (<i>bulk heterojunction</i>)
CV	cyklická voltametrie (<i>cyclic voltammetry</i>)
DCC	<i>N,N'</i> -dicyklohexylkarbodiimid
DCE	1,2-dichlorethan
DCM	dichlormethan
DFF	diketofurofuran (3,6-diaryl-2,5-dihydrofuro[4,3- <i>c</i>]furan-1,4-dion)
DiPEKJ	diisopropylester kyseliny jantarové (dipropan-2-yl butandioát)
DMAP	4-dimethylaminopyridin (<i>N,N</i> -dimethylpyridin-4-amin)
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
DPP	diketopyrrolopyrrol (2,5-dihydropyrrolo[4,3- <i>c</i>]pyrrolo-1,4-dion)
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie (<i>differential scanning calorimetry</i>)
EDG	elektron-donorní skupina (<i>electron donating group</i>)
EIA	<i>U.S. Energy Information Administration</i>
EWG	elektron-akceptorní skupina (<i>electron withdrawing group</i>)
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
IPA	isopropylalkohol (propan-2-ol)
<i>i</i> -PrMgCl	isopropylmagnesium chlorid
LDA	lithium diisopropylamid
LT	laboratorní teplota
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MTBE	methyl- <i>tert</i> -butylether (2-methoxy-2-methylpropan)
NBS	<i>N</i> -bromsukcinimid (1-brom-2,5-pyrrolidindion)
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butyllithium
NMP	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidon (1-methylpyrrolidin-2-on)
OFET	organický polem řízený tranzistor (<i>organic field-effect transistor</i>)
OLED	organická světlo emitující dioda (<i>organic light-emitting diode</i>)
OSC	organický solární článek (<i>organic solar cell</i>)
PCE	účinnost přeměny světelné energie na elektřinu (<i>power conversion efficiency</i>)
PC _n BM	derivát fullerenu (methylester kyseliny fenyl-C _n -butanové)
TAmA	<i>tert</i> -amylalkohol (2-methylbutan-2-ol)
TFA	kyselina trifluoroctová
TFT	tenkovrstvý tranzistor (<i>thin film transistor</i>)
TGA	termogravimetrická analýza (<i>thermogravimetric analysis</i>)
THF	tetrahydrofuran (oxolan)
TLC	chromatografie na tenké vrstvě (<i>thin layer chromatography</i>)
XRD	rentgenová difrakční analýza (<i>X-ray diffraction</i>)

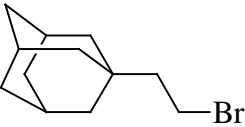
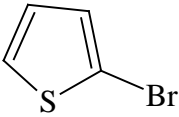
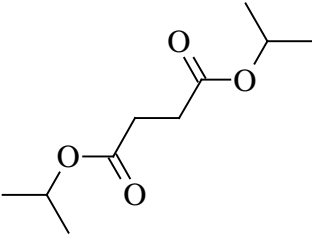
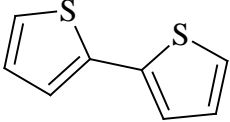
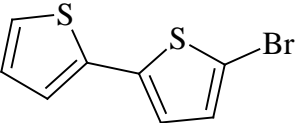
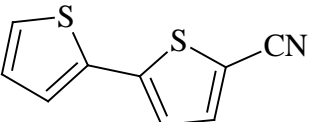
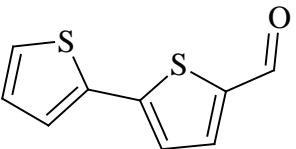
8.2 Seznam použitých symbolů

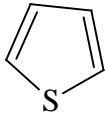
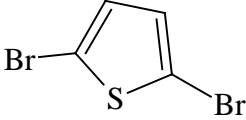
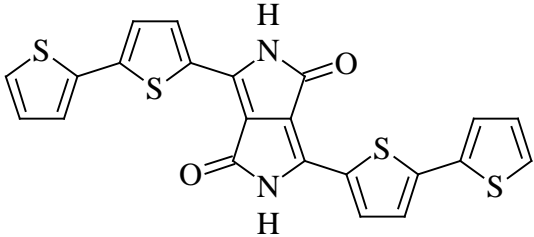
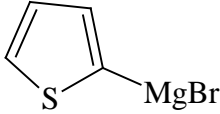
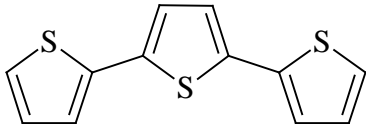
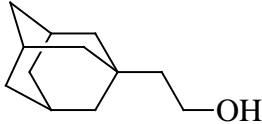
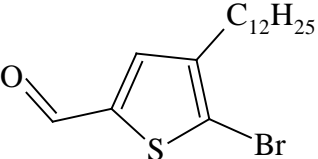
<i>zkratka</i>	<i>význam</i>
$\mu_{e/\max}$	mobilita elektronů [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]
$\mu_{h/\max}$	mobilita děr [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]
E_{GAP}	energie zakázaného pásu [eV]
E^+	elektrofil
$l_{\text{DPP-DPP}}$	vzdálenost DPP jader v krystalické mřížce [Å]
Nu^-	nukleofil
R_{F}	retenční faktor [-]
T_{mp}	teplota bodu tání [°C]
$\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$	Stokesův posun [nm]
ε_{max}	molární absorpční koeficient [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
$\lambda_{\text{abs}/\max}$	absorpční maximum [nm]
$\lambda_{\text{em}/\max}$	emisní maximum [nm]
τ	dihedrální (torzní) úhel [°]
Φ_{F}	kvantový výtěžek fluorescence [-]

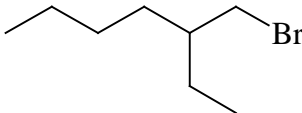
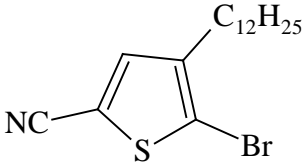
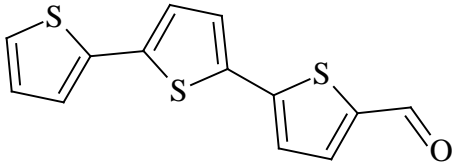
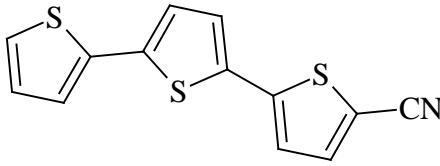
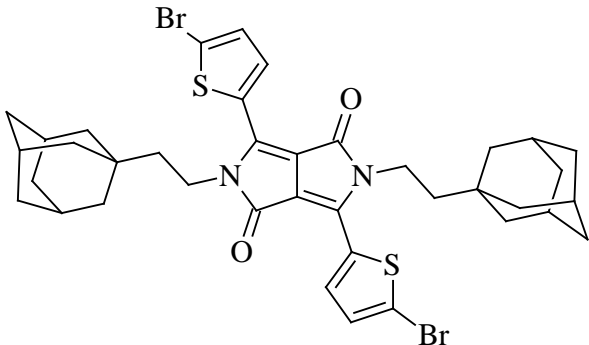
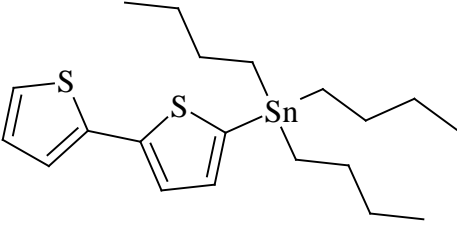
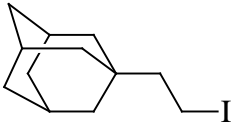
9 PŘÍLOHY

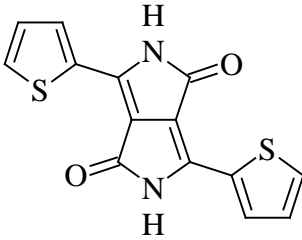
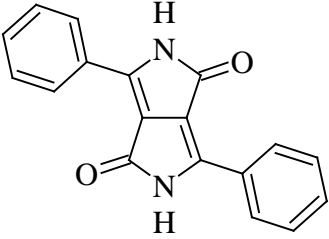
9.1 Seznam výchozích látek a připravených intermediátů

Popis	Struktura
1) Kód: B/3000 CAS registry number: 1003-31-2 Název: thiofen-2-karbonitril Molekulový vzorec = C ₅ H ₃ NS Molekulová hmotnost = 109,15 g/mol	
2) Kód: B/3001 CAS registry number: 100-47-0 Název: benzonitril Molekulový vzorec = C ₇ H ₅ N Molekulová hmotnost = 103,12 g/mol	
3) Kód: B/3006 CAS registry number: 143-15-7 Název: dodecylbromid Molekulový vzorec = C ₁₂ H ₂₅ Br Molekulová hmotnost = 249,23 g/mol	
4) Kód: B/3016 CAS registry number: 128-08-5 Název: N-bromsukcinimid Molekulový vzorec = C ₄ H ₄ BrNO ₂ Molekulová hmotnost = 177,98 g/mol	
5) Kód: B/3018 CAS registry number: 872-31-1 Název: 3-bromthiofen Molekulový vzorec = C ₄ H ₃ BrS Molekulová hmotnost = 163,04 g/mol	
6) Kód: B/3019 CAS registry number: 104934-52-3 Název: 3-dodecylthiofen Molekulový vzorec = C ₁₆ H ₂₈ S Molekulová hmotnost = 252,46 g/mol	
7) Kód: B/3020 CAS registry number: 139100-06-4 Název: 2-brom-3-dodecylthiofen Molekulový vzorec = C ₁₆ H ₂₇ BrS Molekulová hmotnost = 331,35 g/mol	

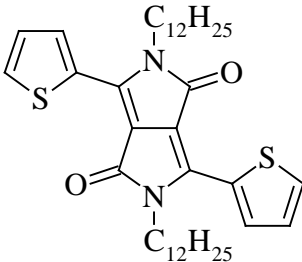
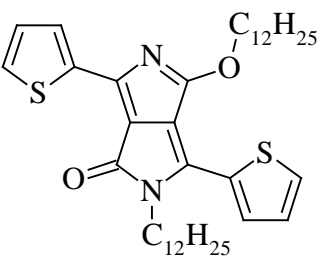
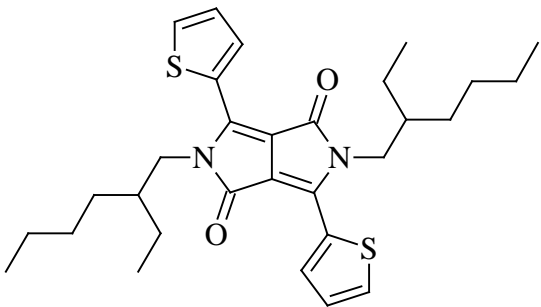
<p>8) Kód: B/3064 CAS registry number: 773-37-5 Název: 1-(2-bromethyl)adamantan Molekulový vzorec = C₁₂H₁₉Br Molekulová hmotnost = 243,18 g/mol</p>	
<p>9) Kód: B/4002 CAS registry number: 1003-09-4 Název: 2-bromthiofen Molekulový vzorec = C₄H₃BrS Molekulová hmotnost = 163,04 g/mol</p>	
<p>10) Kód: B/4006 CAS registry number: 924-88-9 Název: diisopropylester kyseliny jantarové Molekulový vzorec = C₁₀H₁₈O₄ Molekulová hmotnost = 202,25 g/mol</p>	
<p>11) Kód: B/4019 CAS registry number: 492-97-7 Název: 2,2'-bithiofen Molekulový vzorec = C₈H₆S₂ Molekulová hmotnost = 166,26 g/mol</p>	
<p>12) Kód: B/4020 CAS registry number: 3480-11-3 Název: 5-brom-2,2'-bithiofen Molekulový vzorec = C₈H₅BrS₂ Molekulová hmotnost = 245,16 g/mol</p>	
<p>13) Kód: B/4027 CAS registry number: 16278-99-2 Název: 2,2'-bithiofen-5-karbonitril Molekulový vzorec = C₉H₅NS₂ Molekulová hmotnost = 191,27 g/mol</p>	
<p>14) Kód: B/4029 CAS registry number: 3779-27-9 Název: 2,2'-bithiofen-5-karbaldehyd Molekulový vzorec = C₉H₆OS₂ Molekulová hmotnost = 194,27 g/mol</p>	

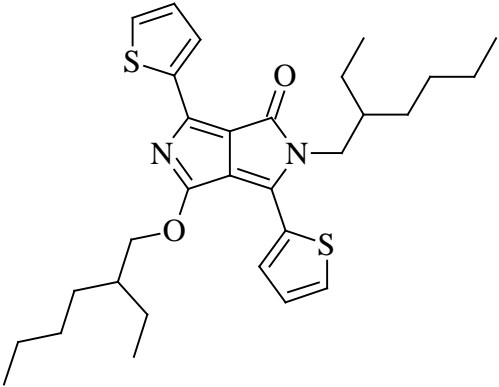
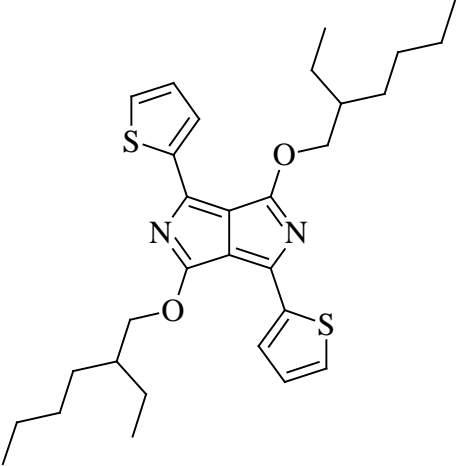
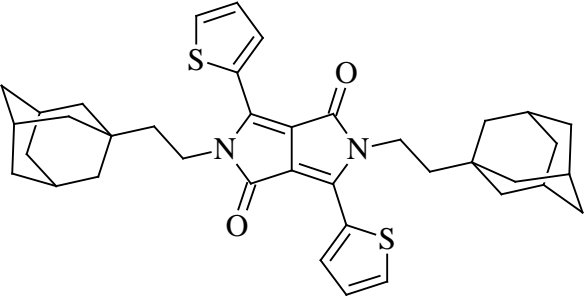
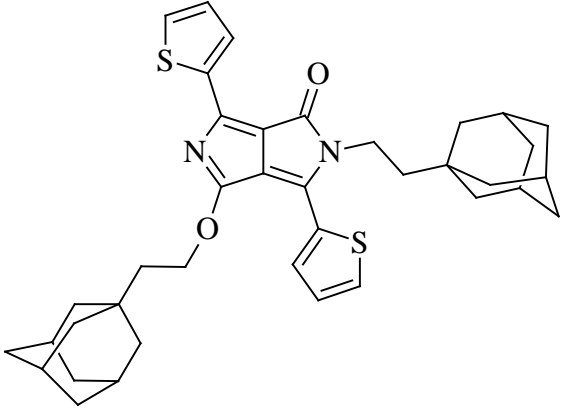
<p>15) Kód: B/4031 CAS registry number: 110-02-1 Název: thiofen Molekulový vzorec = C₄H₄S Molekulová hmotnost = 84,14 g/mol</p>	
<p>16) Kód: B/4032 CAS registry number: 3141-27-3 Název: 2,5-dibromthiofen Molekulový vzorec = C₄H₂Br₂S Molekulová hmotnost = 241,93 g/mol</p>	
<p>17) Kód: B/4040 CAS registry number: 927896-66-0 Název: 3,6-bis(2,2'-bithiofen-5-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₂₂H₁₂N₂O₂S₄ Molekulová hmotnost = 464,60 g/mol</p>	
<p>18) Kód: B/4042 CAS registry number: 5713-61-1 Název: (thien-2-yl)magnesiumbromid Molekulový vzorec = C₄H₃BrMgS Molekulová hmotnost = 187,34 g/mol</p>	
<p>19) Kód: B/4043 CAS registry number: 1081-34-1 Název: 2,2':5',2''-terthiofen Molekulový vzorec = C₁₂H₈S₃ Molekulová hmotnost = 248,39 g/mol</p>	
<p>20) Kód: B/4044 CAS registry number: 6240-11-5 Název: 1-adamantanethanol Molekulový vzorec = C₁₂H₂₀O Molekulová hmotnost = 180,29 g/mol</p>	
<p>21) Kód: B/4045 CAS registry number: 1029924-67-1 Název: 5-brom-4-dodecylthiofen-2-karbaldehyd Molekulový vzorec = C₁₇H₂₇BrOS Molekulová hmotnost = 359,36 g/mol</p>	

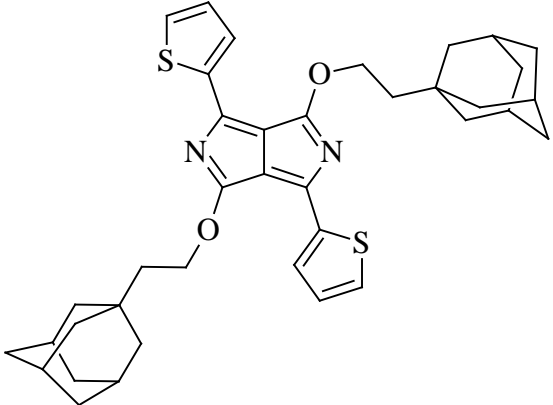
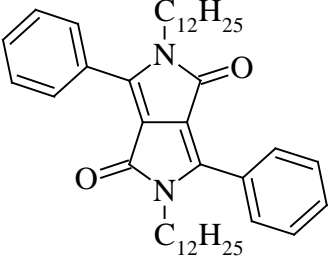
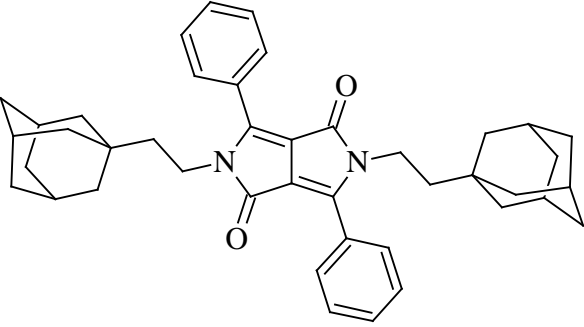
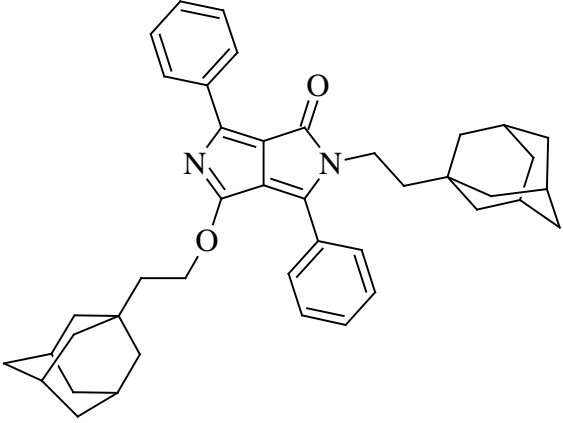
<p>22) Kód: B/4046 CAS registry number: 18908-66-2 Název: 2-ethylhexylbromid Molekulový vzorec = C₈H₁₇Br Molekulová hmotnost = 193,12 g/mol</p>	
<p>23) Kód: B/4048 CAS registry number: – (nový derivát) Název: 5-brom-4-dodecylthiofen-2-karbonitril Molekulový vzorec = C₁₇H₂₆BrNS Molekulová hmotnost = 356,36 g/mol</p>	
<p>24) Kód: B/4053 CAS registry number: 7342-41-8 Název: 2,2':5',2''-terthiofen-5-karbaldehyd Molekulový vzorec = C₁₃H₈OS₃ Molekulová hmotnost = 276,40 g/mol</p>	
<p>25) Kód: B/4054 CAS registry number: 110230-97-2 Název: 2,2':5',2''-terthiofen-5-karbonitril Molekulový vzorec = C₁₃H₇NS₃ Molekulová hmotnost = 273,40 g/mol</p>	
<p>26) Kód: B/4070 CAS registry number: – (nový derivát) Název: <i>N,N'</i>-di(2-ethyladamantyl)-3,6-bis(5-bromthien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₁₃H₇NS₃ Molekulová hmotnost = 273,40 g/mol</p>	
<p>27) Kód: B/4073 CAS registry number: 162717-58-0 Název: 2,2'-bithiofen-5-yl tributylstannan Molekulový vzorec = C₂₀H₃₂S₂Sn Molekulová hmotnost = 455,31 g/mol</p>	
<p>28) Kód: B/4079 CAS registry number: 75014-39-0 Název: 1-(2-jodethyl)adamantan Molekulový vzorec = C₁₂H₁₉I Molekulová hmotnost = 290,18 g/mol</p>	

<p>29) Kód: Th-DPP CAS registry number: 850583-75-4 Název: 2,5-dihydro-3,6-bis(thien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₁₄H₈N₂O₂S₂ Molekulová hmotnost = 300,36 g/mol</p>	
<p>30) Kód: Ph-DPP CAS registry number: 54660-00-3 Název: 2,5-dihydro-3,6-difenyl-pyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₁₈H₁₂N₂O₂ Molekulová hmotnost = 288,30 g/mol</p>	

9.2 Seznam připravených cílových produktů

Popis	Struktura
<p>1) Kód: <i>N,N'</i>-Do-Th-DPP CAS registry number: 1057401-09-8 Název: <i>N,N'</i>-didodecyl-3,6-bis(thien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₃₈H₅₆N₂O₂S₂ Molekulová hmotnost = 636,99 g/mol</p>	
<p>2) Kód: <i>N,O'</i>-Do-Th-DPP CAS registry number: – Název: <i>N</i>-dodecyl-<i>O'</i>-(dodecyl)oxy-3,6-bis(thien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₃₈H₅₆N₂O₂S₂ Molekulová hmotnost = 636,99 g/mol</p>	
<p>3) Kód: <i>N,N'</i>-EtHex-Th-DPP CAS registry number: 1185885-86-2 Název: <i>N,N'</i>-di(2-ethylhexyl)-3,6-bis(thien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₃₀H₄₀N₂O₂S₂ Molekulová hmotnost = 524,78 g/mol</p>	

<p>4) Kód: <i>N,O'</i>-EtHex-Th-DPP CAS registry number: 1380497-22-2 Název: <i>N</i>-(2-ethylhexyl)-<i>O'</i>-(2-ethylhexyl)oxy-3,6-bis(thien-2-yl)pyrrolo [3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₃₀H₄₀N₂O₂S₂ Molekulová hmotnosť = 524,78 g/mol</p>	
<p>5) Kód: <i>O,O'</i>-EtHex-Th-DPP CAS registry number: 1443743-29-0 Název: <i>O,O'</i>-di(2-ethylhexyl)oxy-3,6-bis(thien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₃₀H₄₀N₂O₂S₂ Molekulová hmotnosť = 524,78 g/mol</p>	
<p>6) Kód: <i>N,N'</i>-EtAd-Th-DPP CAS registry number: – (nový derivát) Název: <i>N,N'</i>-di(2-ethyladamantyl)-3,6-bis(thien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₃₈H₄₄N₂O₂S₂ Molekulová hmotnosť = 624,90 g/mol</p>	
<p>7) Kód: <i>N,O'</i>-EtAd-Th-DPP CAS registry number: – (nový derivát) Název: <i>N</i>-(2-ethyladamantyl)-<i>O'</i>-(2-ethyladamantyl)oxy-3,6-bis(thien-2-yl)pyrrolo [3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₃₈H₄₄N₂O₂S₂ Molekulová hmotnosť = 624,90 g/mol</p>	

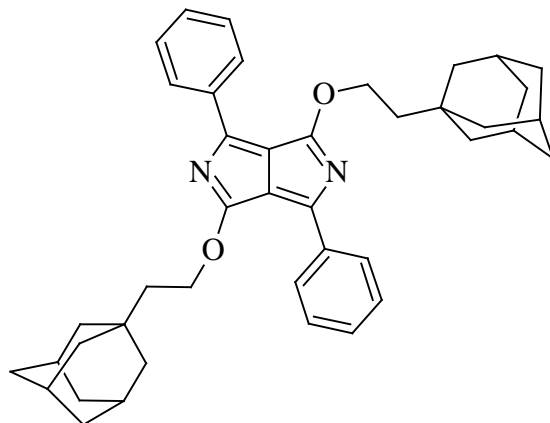
<p>8) Kód: <i>O,O'</i>-EtAd-Th-DPP CAS registry number: – (nový derivát) Název: <i>O,O'</i>-di(2-ethyladamantyl)oxy-3,6-bis(thien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₃₈H₄₄N₂O₂S₂ Molekulová hmotnosť = 624,90 g/mol</p>	
<p>9) Kód: <i>N,N'</i>-Do-Ph-DPP CAS registry number: 1224696-30-3 Název: <i>N,N'</i>-didodecyl-3,6-difenylyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₄₂H₆₀N₂O₂ Molekulová hmotnosť = 624,94 g/mol</p>	
<p>10) Kód: <i>N,N'</i>-EtAd-Ph-DPP CAS registry number: – (nový derivát) Název: <i>N,N'</i>-di(2-ethyladamantyl)-3,6-difenylyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₄₂H₄₈N₂O₂ Molekulová hmotnosť = 612,84 g/mol</p>	
<p>11) Kód: <i>N,O'</i>-EtAd-Ph-DPP CAS registry number: – (nový derivát) Název: <i>N</i>-(2-ethyladamantyl)-<i>O'</i>-(2-ethyladamantyl)oxy-3,6-difenylyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₄₂H₄₈N₂O₂ Molekulová hmotnosť = 612,84 g/mol</p>	

12) Kód: *O,O'*-EtAd-Ph-DPP

CAS registry number: – (nový derivát)

Název: *O,O'*-di(2-ethyladamantyl)oxy-3,6-difenyl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dionMolekulový vzorec = C₄₂H₄₈N₂O₂

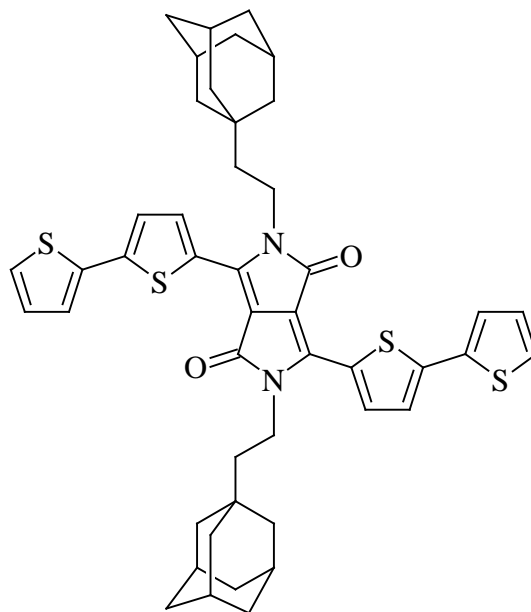
Molekulová hmotnosť = 612,84 g/mol

**13) Kód: *N,N'*-EtAd-BiTh-DPP**

CAS registry number: – (nový derivát)

Název: *N,N'*-di(2-ethyladamantyl)-3,6-bis(2,2'-bithiofen-5-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dionMolekulový vzorec = C₄₆H₄₈N₂O₂S₄

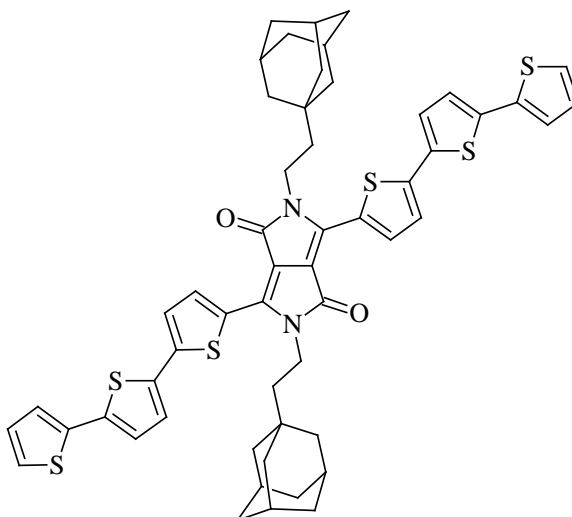
Molekulová hmotnosť = 789,15 g/mol

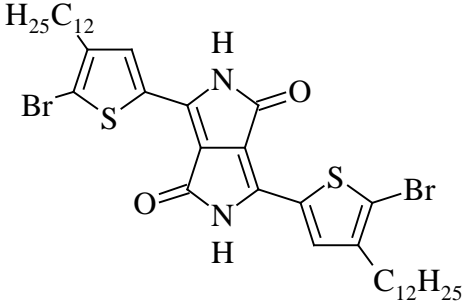
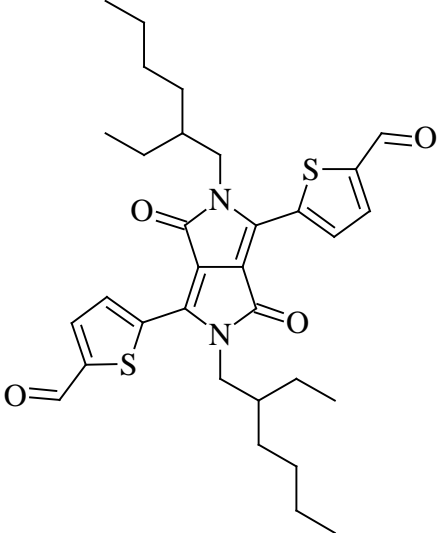
**14) Kód: *N,N'*-EtAd-TerTh-DPP**

CAS registry number: – (nový derivát)

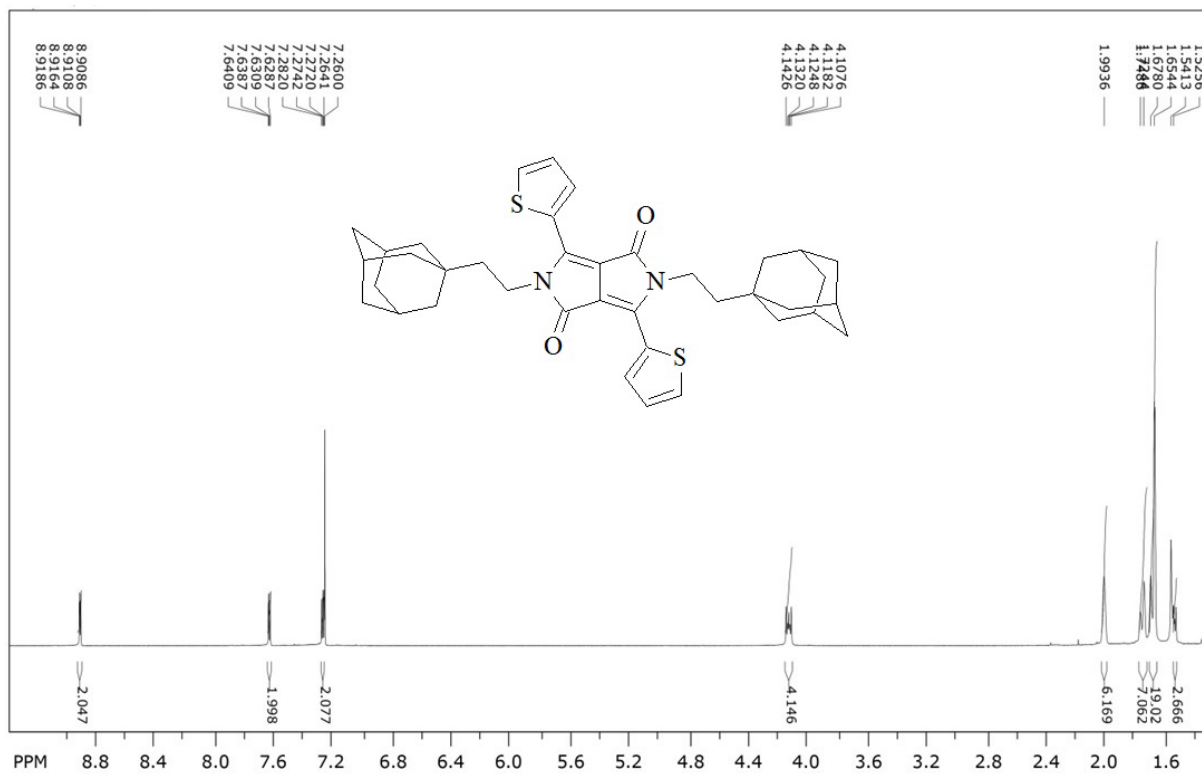
Název: *N,N'*-di(2-ethyladamantyl)-3,6-bis(2,2':5',2''-terthiofen-5-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dionMolekulový vzorec = C₅₄H₅₂N₂O₂S₆

Molekulová hmotnosť = 953,39 g/mol

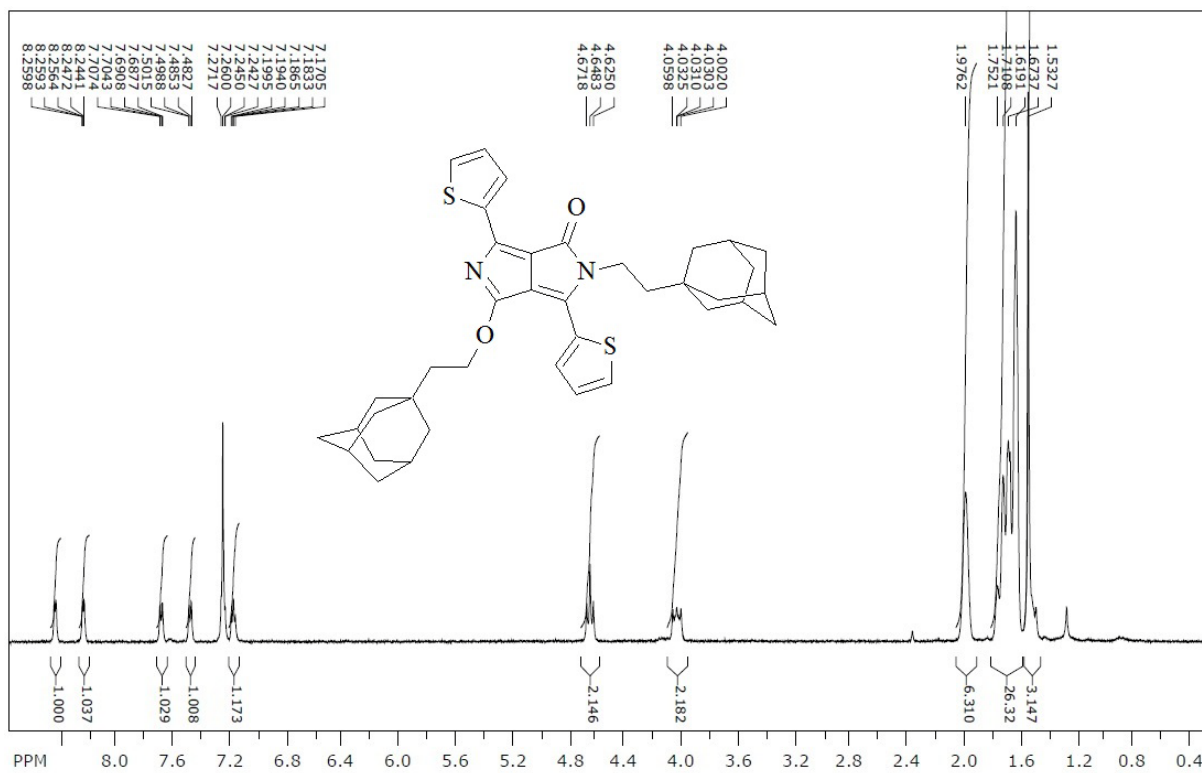


<p>15) Kód: B/4050 CAS registry number: – (nový derivát) Název: 2,5-dihydro-3,6-bis(5-brom-4-dodecylthien-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₃₈H₅₄Br₂N₂O₂S₂ Molekulová hmotnost = 794,79 g/mol</p>	
<p>16) Kód: B/4041 CAS registry number: 1239218-96-2 Název: <i>N,N'</i>-di(2-ethylhexyl)-3,6-bis(5-formylthien-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec = C₃₂H₄₀N₂O₄S₂ Molekulová hmotnost = 580,80 g/mol</p>	

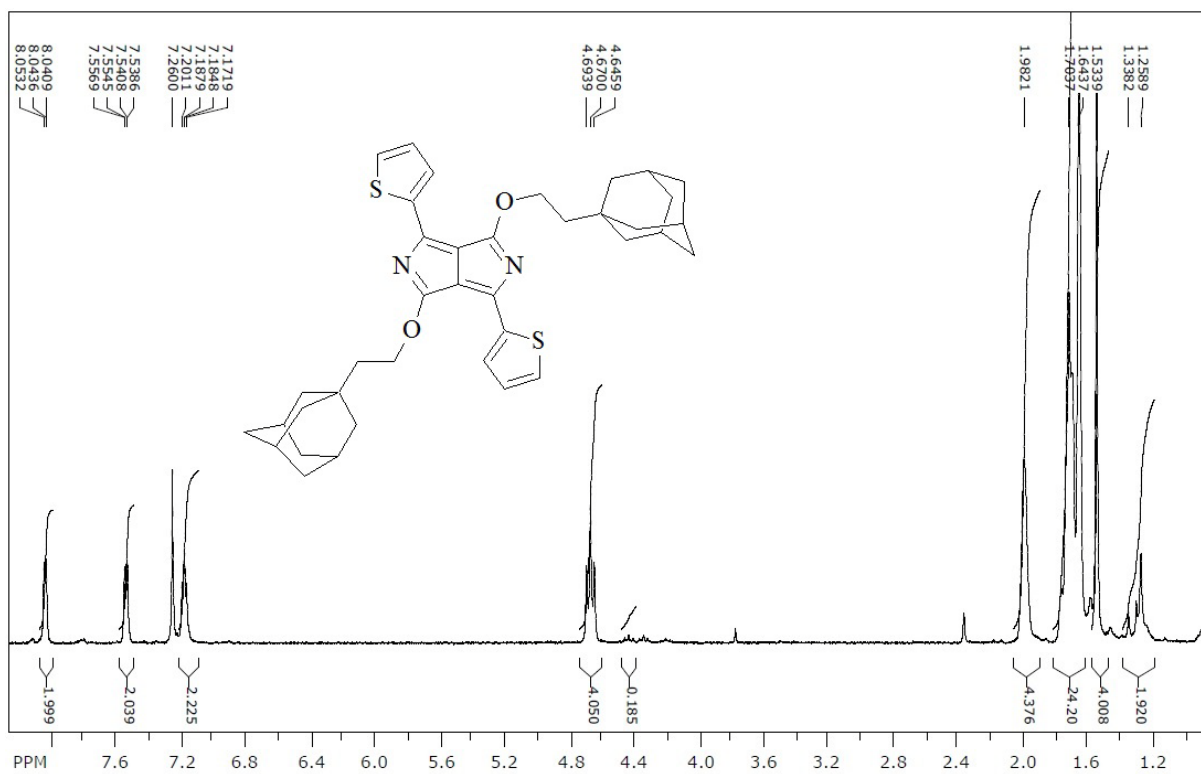
9.3 Naměřená NMR spektra nových derivátů DPP



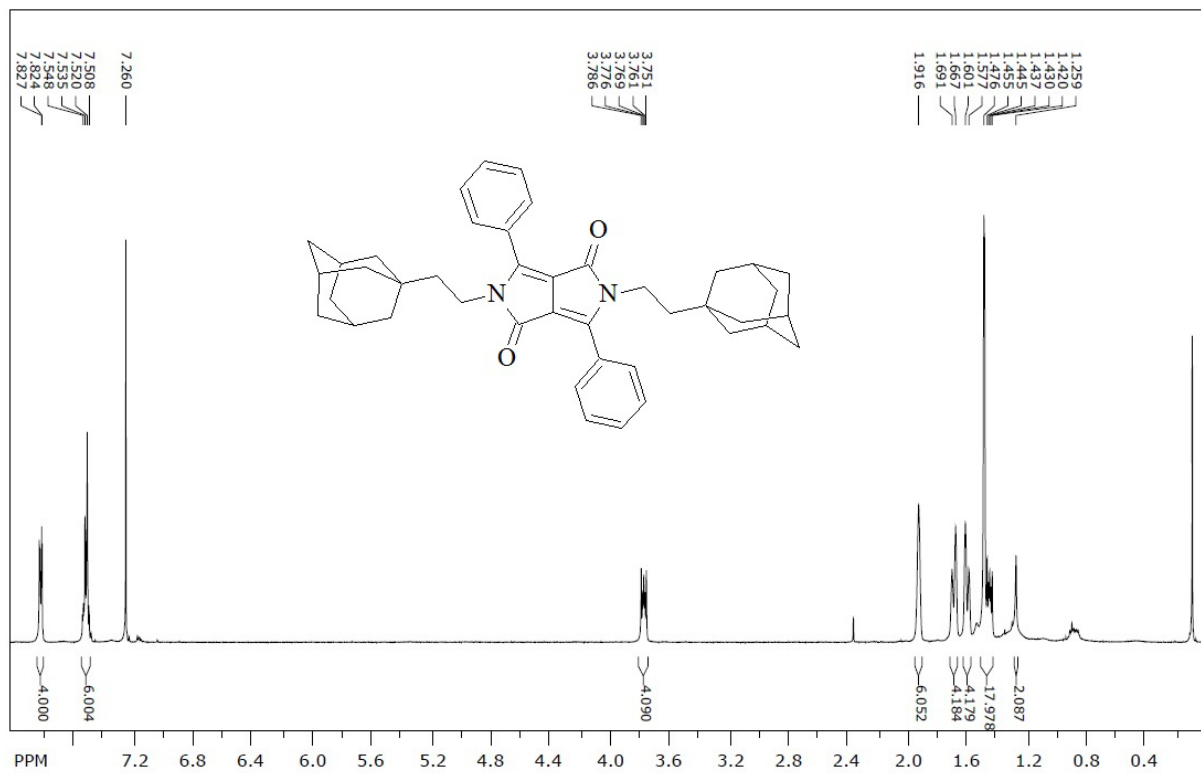
Obrázek 82: ¹H NMR spektrum derivátu N,N'-EtAd-Th-DPP



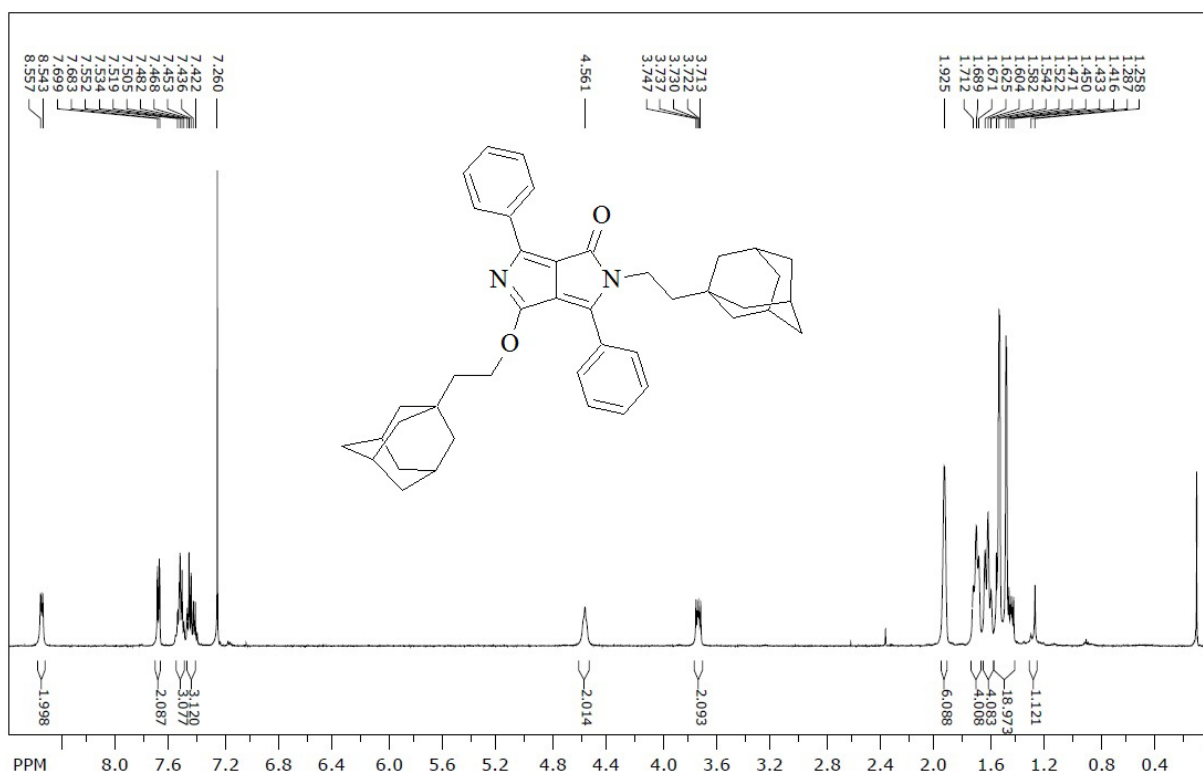
Obrázek 83: ¹H NMR spektrum derivátu N,O'-EtAd-Th-DPP



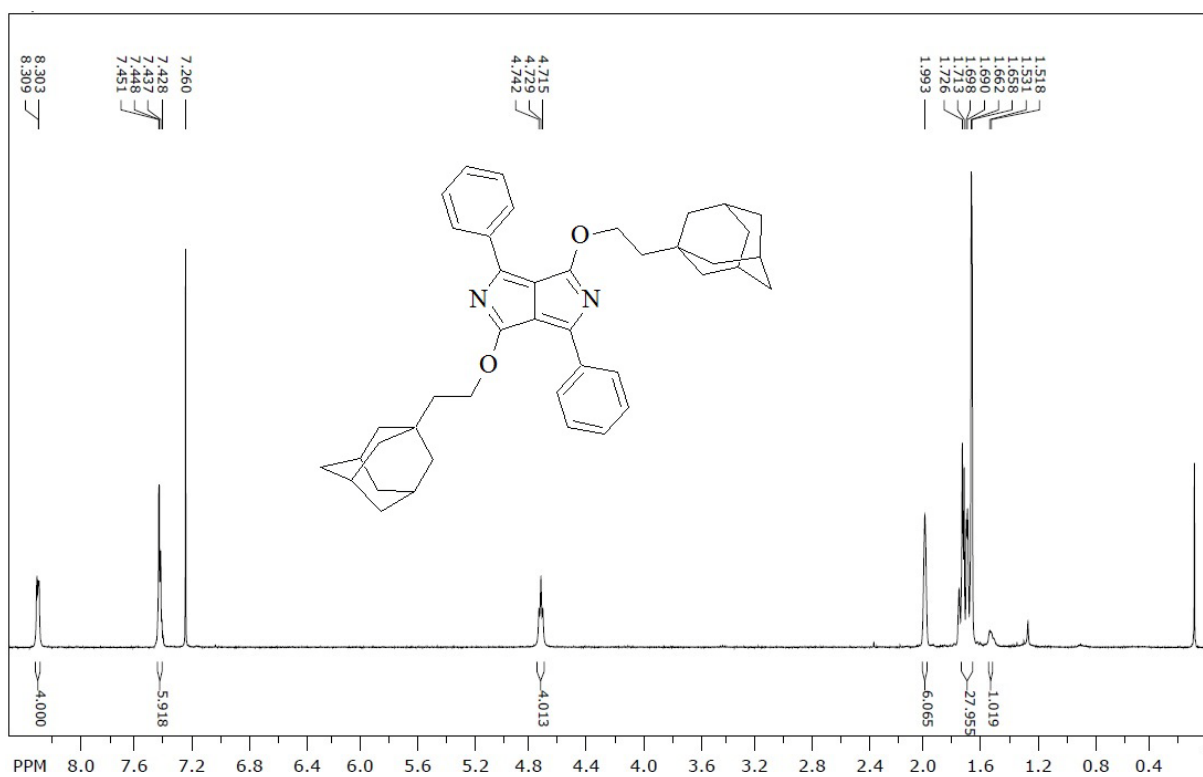
Obrázek 84: ^1H NMR spektrum derivátu *O,O'*-EtAd-Th-DPP



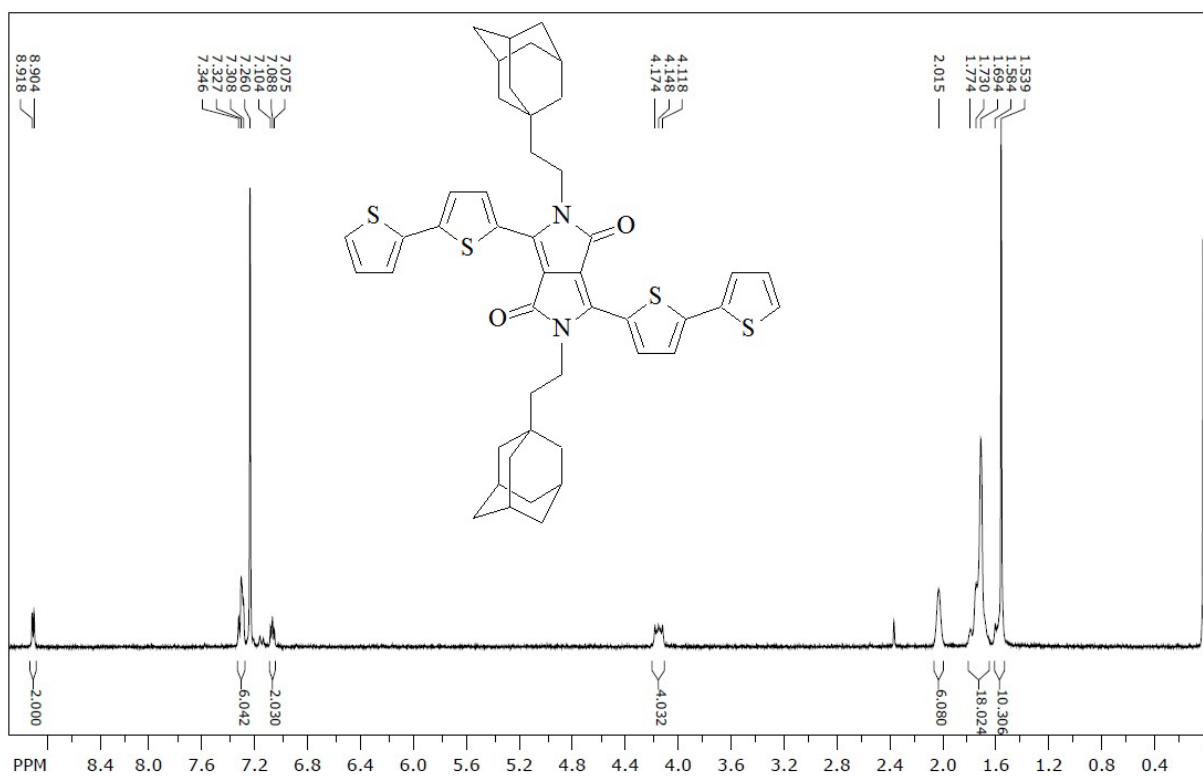
Obrázek 85: ^1H NMR spektrum derivátu *N,N'*-EtAd-Ph-DPP



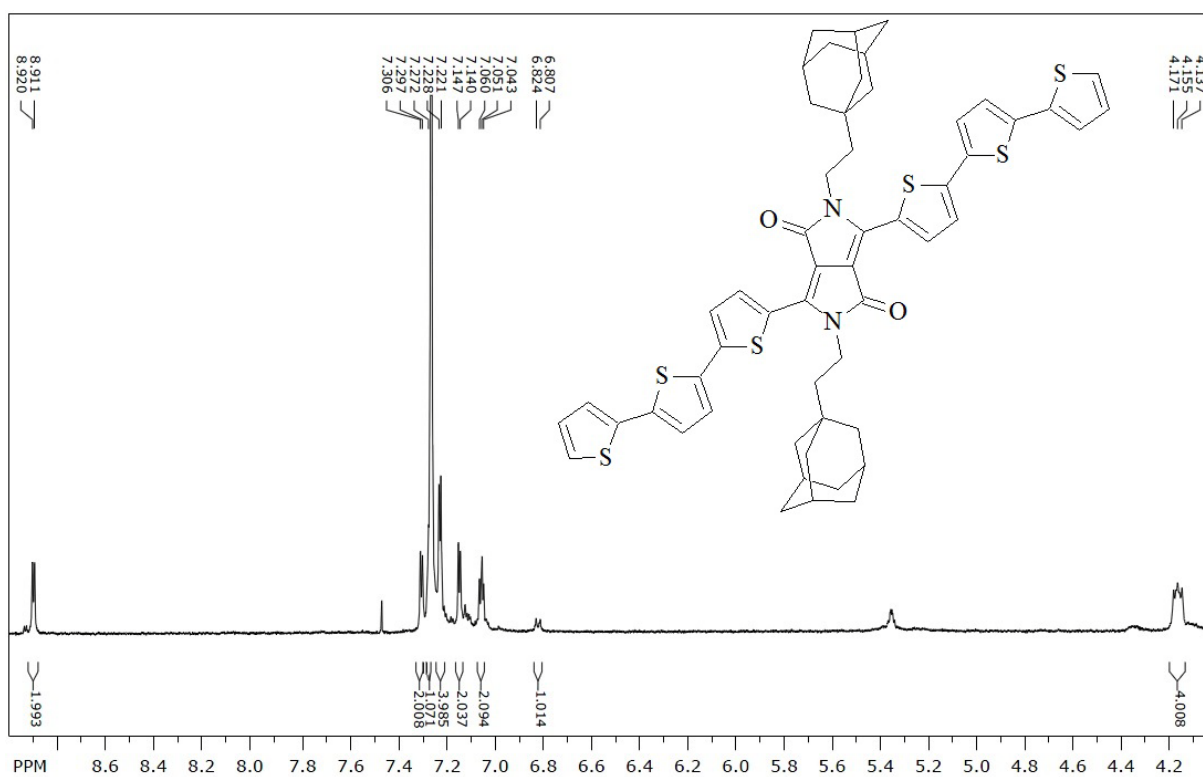
Obrázek 86: ^1H NMR spektrum derivátu *N,O'*-EtAd-Ph-DPP



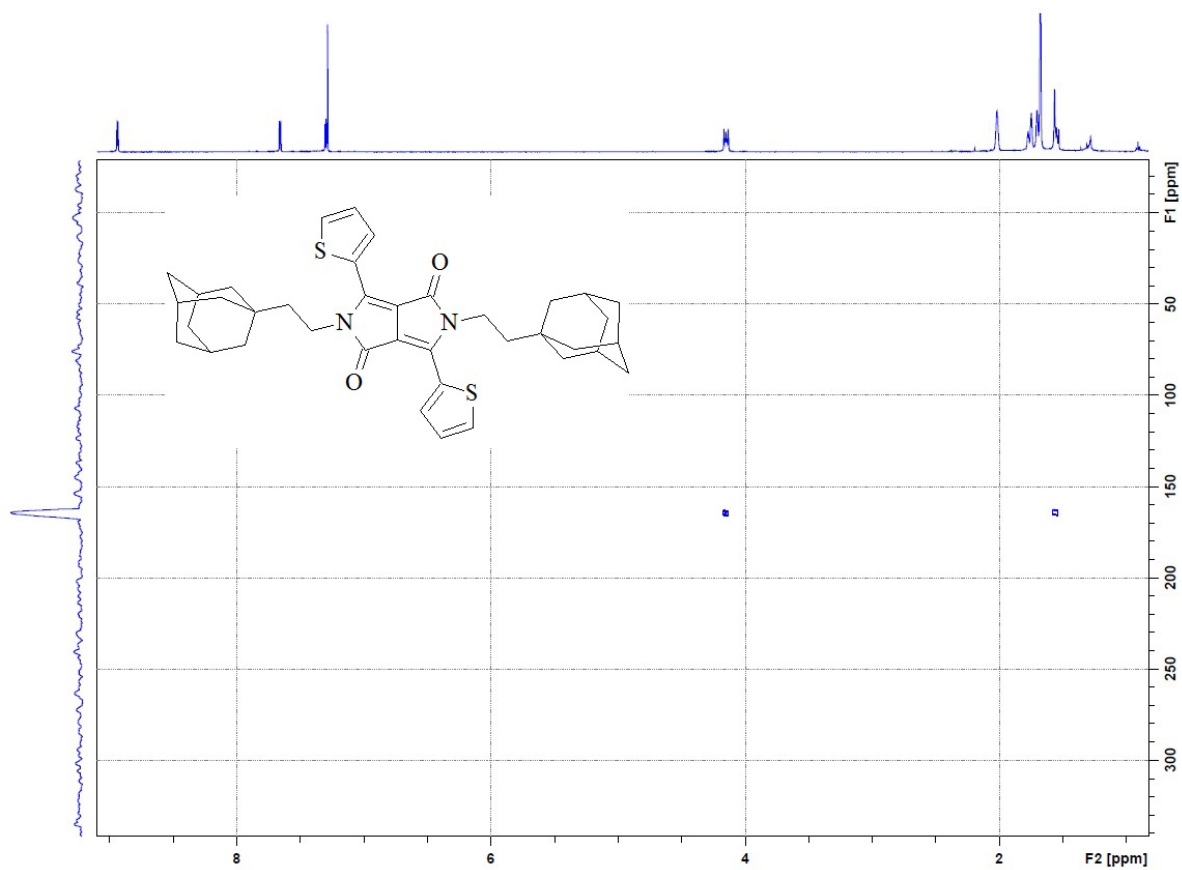
Obrázek 87: ^1H NMR spektrum derivátu *O,O'*-EtAd-Ph-DPP



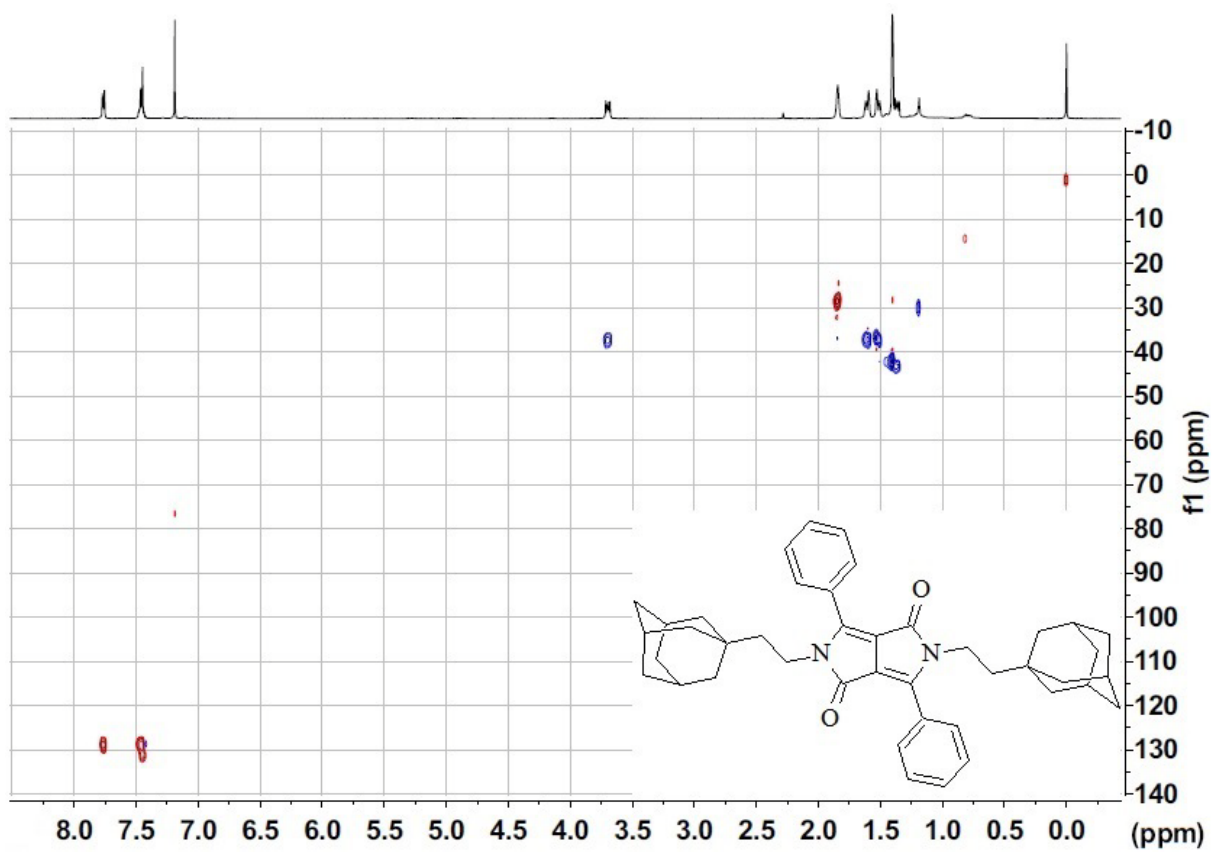
Obrázek 88: ^1H NMR spektrum derivátu *N,N'*-EtAd-BiTh-DPP



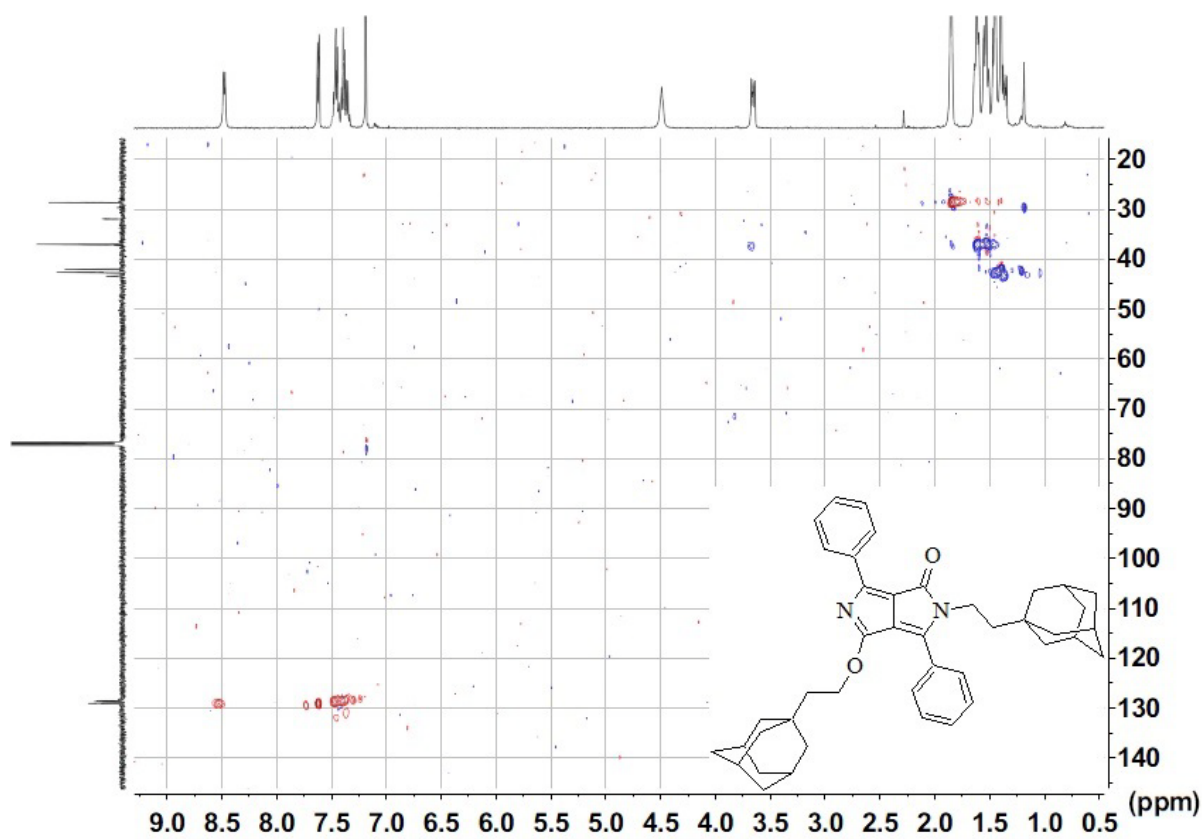
Obrázek 89: ^1H NMR spektrum aromatické oblasti a $-\text{NCH}_2$ signálu derivátu *N,N'*-EtAd-TerTh-DPP



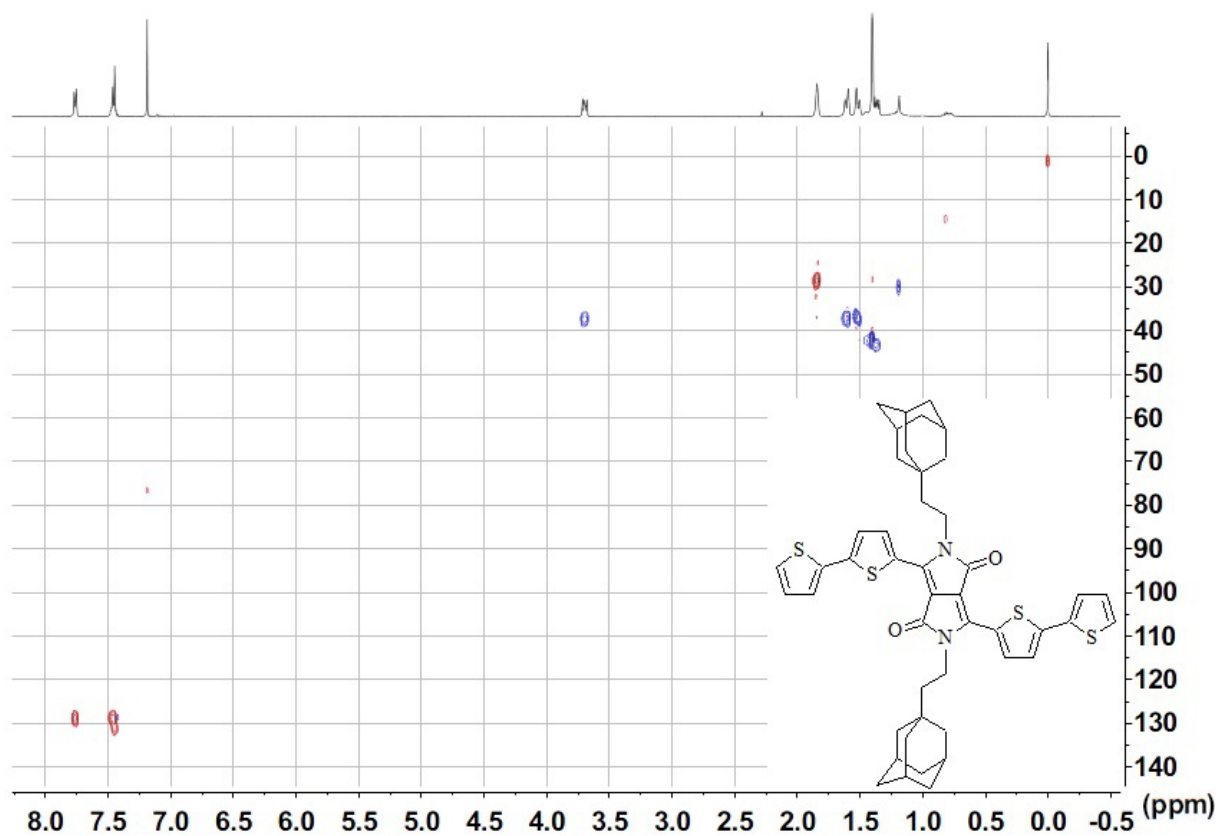
Obrázek 90: ^1H - ^{15}N HMBC korelační 2D NMR spektrum derivátu N,N' -EtAd-Th-DPP



Obrázek 91: ^1H - ^{13}C HSQC korelační 2D NMR spektrum derivátu N,N' -EtAd-Ph-DPP

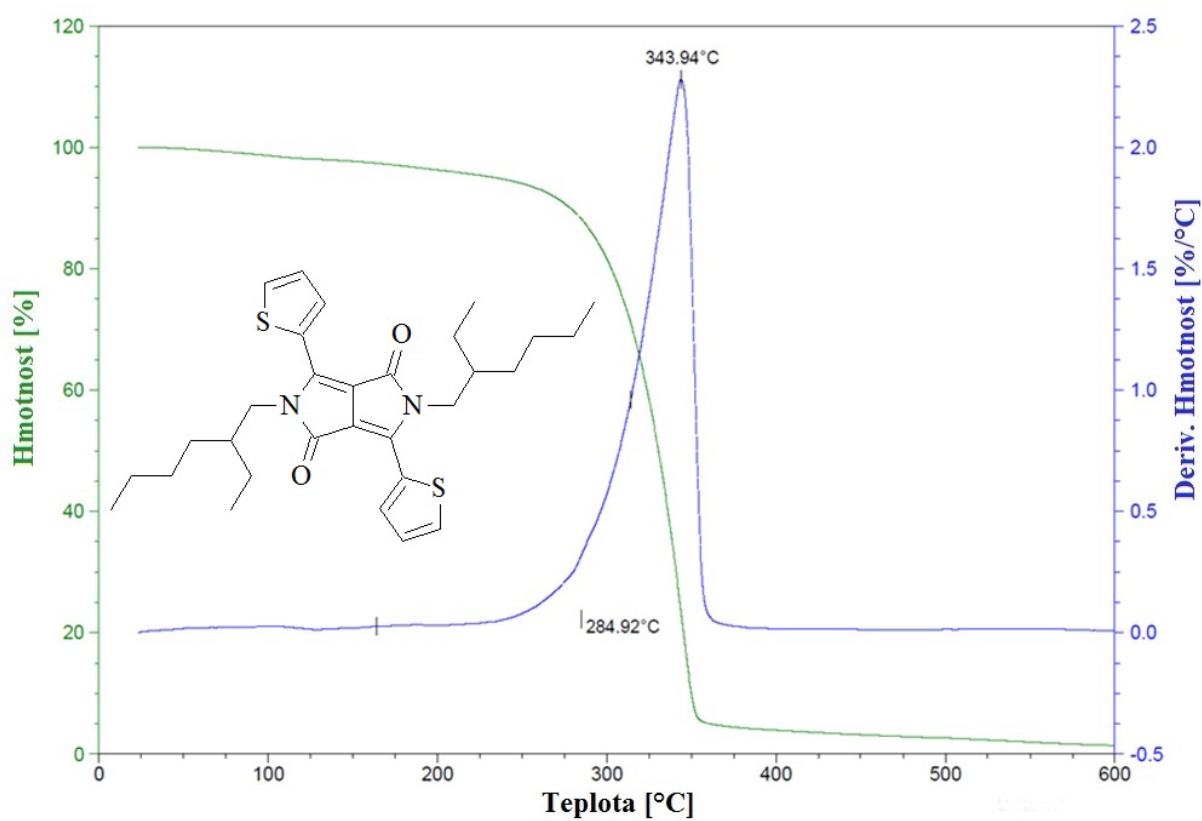


Obrázek 92: ^1H - ^{13}C HSQC korelační 2D NMR spektrum derivátu N,O' -EtAd-Ph-DPP

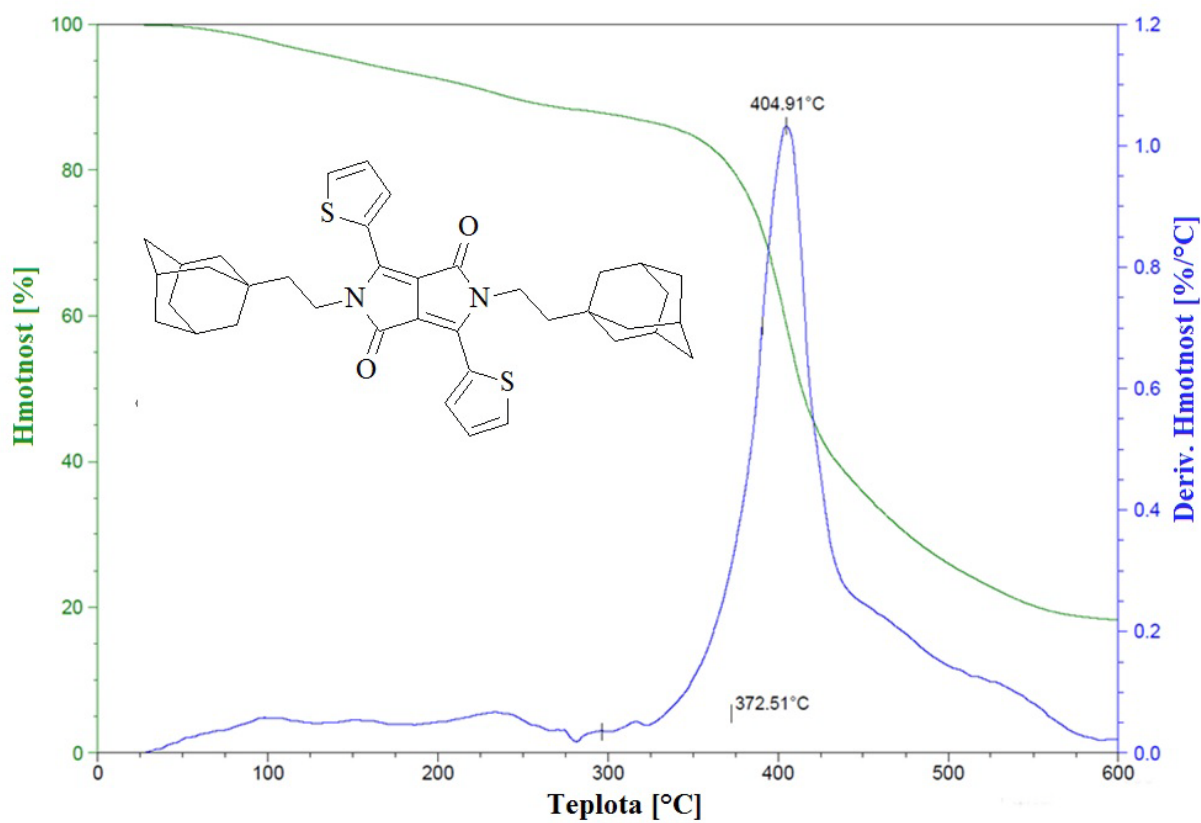


Obrázek 93: ^1H - ^{13}C HSQC korelační 2D NMR spektrum derivátu N,N' -EtAd-BiTh-DPP

9.4 Ostatní charakterizace vybraných cílových derivátů



Obrázek 94: Termogravimetrická analýza (TGA) derivátu *N,N'*-EtHex-Th-DPP



Obrázek 95: Termogravimetrická analýza (TGA) derivátu *N,N'*-EtAd-Th-DPP