



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

PŘÍPRAVA POLYMERŮ NA BÁZI DIKETOPYRROLOPYRROLŮ (DPP) PRO ORGANICKOU ELEKTRONIKU

PREPARATION OF DIKETOPYRROLOPYRROLE-BASED (DPP) POLYMERS FOR ORGANIC ELECTRONICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lukáš Solanský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Cigánek, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1643/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Lukáš Solanský**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Martin Cigánek, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Příprava polymerů na bázi diketopyrrolopyrrolů (DPP) pro organickou elektroniku

Zadání bakalářské práce:

1. Vypracovat literární rešerši pro zvolenou problematiku polymerů na bázi DPP – jejich příprava a uplatnění v organické elektronice.
2. Připravit klíčové intermediáty pro přípravu série nových polymerů na bázi DPP.

Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2022:

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

Lukáš Solanský
student

Ing. Martin Cigánek, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Moderní svět je zatížen závislostí na elektrické energii a problémy s její výrobou. Velice výhodný způsob získání elektrické energie je pomocí fotovoltaiky. Křemíkové solární články jsou však náročné a drahé na výrobu s velkým ekologickým dopadem. Z tohoto důvodu je snaha přejít na solární články založené na organických polovodičích. Mezi ně se řadí např. polymery na bázi diketopyrrolopyrrolu (DPP). Teoretická část této závěrečné práce pojednává o organické elektronice, vodivých polymerech a polymerech na bázi DPP, jejich vlastnostech a možnostech využití. Dále popisuje nejběžnější syntetické přístupy vedoucí k DPP polymerům. Experimentální část této závěrečné práce popisuje přípravu intermediátů nutných pro syntézu výsledných DPP polymerů pomocí *Stilleovy* reakce. Thiofenový derivát DPP byl nejprve *N,N'*-alkylován a následně bromován. Dále byly připraveny organocínaté intermediáty, které se společně s dibromovaným derivátem DPP účastní polymerace.

ABSTRACT

The modern world is burdened by dependence on electricity and problems with its production. A very advantageous way to gain electricity is through photovoltaics. However, the production of silicon solar cells is demanding and expensive with a high impact on the environment. For this reason, there is an effort to switch to solar cells based on organic semiconductors. These include, for example, polymers based on diketopyrrolopyrrole (DPP). The theoretical part of this thesis deals with organic electronics, conductive polymers and DPP-based polymers, their properties and applications. It further describes the most common synthetic approaches to DPP-based polymers. The experimental part of this final work describes the preparation of intermediates necessary for the synthesis of the resulting DPP-based polymers using Stille reaction. The thiophene derivative of DPP was *N,N'*-alkylated and subsequently brominated. Furthermore, organotin intermediates were prepared, which together with the dibrominated DPP derivative participate in the polymerization.

KLÍČOVÁ SLOVA

Diketopyrrolopyrrol, Vodivé polymery, Organická elektronika, *Stilleova* reakce

KEYWORDS

Diketopyrrolopyrrole, Conductive polymers, Organic electronic, Stille cross-coupling reaction

SOLANSKÝ, Lukáš. *Příprava polymerů na bázi diketopyrrolopyrrolů (DPP) pro organickou elektroniku*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/138834>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Martin Cigánek.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ:

Tímto bych rád poděkoval mému vedoucímu práce Ing. Martinu Cigánkovi, Ph.D., kolegům z Ústavu fyzikální a spotřební chemie, Fakultě chemické a rodině za psychickou a materiální podporu při vypracování této závěrečné práce.

OBSAH

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | ÚVOD..... | 7 |
| 2 | TEORETICKÁ ČÁST..... | 8 |
| 2.1 | Organická elektronika..... | 8 |
| 2.1.1 | Organické světlo emitující diody..... | 8 |
| 2.1.2 | Organické tranzistory..... | 9 |
| 2.1.3 | Organické solární články..... | 9 |
| 2.2 | Vodivé polymery..... | 10 |
| 2.3 | Diketopyrrolopyrroly..... | 12 |
| 2.4 | Polymery na bázi DPP..... | 15 |
| 2.4.1 | Kategorie DPP-polymerů..... | 16 |
| 2.4.1.1 | Difenyl-DPP polymery..... | 17 |
| 2.4.1.2 | Difuranyl-DPP polymery..... | 18 |
| 2.4.1.3 | Dithienyl-DPP polymery..... | 19 |
| 2.4.1.4 | Diselenyl-DPP polymery..... | 20 |
| 2.4.1.5 | Di-2-pyridinyl-DPP polymery..... | 20 |
| 2.4.1.6 | Dithieno[3,2-b]thienyl-DPP polymery..... | 21 |
| 2.4.2 | Syntetické přístupy přípravy DPP-polymerů..... | 22 |
| 2.4.2.1 | Syntéza diaryl-DPP..... | 22 |
| 2.4.2.2 | Přímá arylace..... | 23 |
| 2.4.2.3 | Stilleova reakce..... | 24 |
| 2.4.2.4 | Suzukiova reakce..... | 25 |
| 3 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST..... | 26 |
| 3.1 | Chemikálie..... | 26 |
| 3.2 | Použité přístroje a analytické techniky..... | 26 |
| 3.3 | Použitý software..... | 27 |
| 3.4 | Příprava intermediátů..... | 27 |
| 3.4.1 | Příprava alkylovaných DPP..... | 27 |
| 3.4.1.1 | Syntéza <i>N,N'</i> -2-ethylhexyl-thienyl-DPP..... | 27 |
| 3.4.1.2 | Syntéza <i>N,N'</i> -ethyladamantyl-thienyl-DPP..... | 28 |
| 3.4.2 | Příprava dibromovaných alkyl-DPP..... | 29 |
| 3.4.2.1 | Syntéza <i>N,N'</i> -2-ethylhexyl-dibrom-thienyl-DPP..... | 29 |
| 3.4.2.2 | Syntéza <i>N,N'</i> -ethyladamantyl-dibrom-thienyl-DPP..... | 30 |
| 3.4.3 | Příprava Stilleových intermediátů..... | 31 |
| 3.4.3.1 | Syntéza (2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-fenylen)bis(trimethylcímu)..... | 31 |

| | | |
|---------|--|----|
| 3.4.3.2 | <i>Syntéza 2,5-thienylbis(trimethylcínu)</i> | 32 |
| 3.5 | Příprava polymerů DPP | 33 |
| 3.5.1 | Syntéza polymeru B/6063 – přístup A..... | 33 |
| 3.5.2 | Syntéza polymeru B/6063 – přístup B..... | 34 |
| 4 | VÝSLEDKY A DISKUSE..... | 35 |
| 5 | ZÁVĚR..... | 37 |
| 6 | SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ..... | 38 |
| 7 | SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ | 45 |
| 8 | PŘÍLOHY | 46 |
| 8.1 | Seznam chemických látek | 46 |

1 ÚVOD

Moderní svět 21. století se potýká s řadou výzev, mezi které se řadí problémy s migrací, válkami, nedostatkem jídla a vody, globálním oteplováním, ale taktéž nedostatkem elektrické energie. Dnes si už žádný občan vyspělého státu není schopen představit život bez elektrické energie, elektrických spotřebičů, chytrých telefonů či osvětlení v domácnosti. Kdyby ze dne na den vypadly všechny elektrické sítě světa, došlo by k nemyslitelné katastrofě. Lidé by přišli o jídlo, o vodu, o možnost komunikace, o světlo, ale hlavně hospitalizovaní lidé by přišli o své přístroje života. Celý svět je dnes závislý na elektrické energii. Za rok 2020 bylo celosvětově vygenerováno v průměru 26 800 TWh elektrické energie a každý rok se tato hodnota zvyšuje řádově v procentech [1].

Elektrickou energii lidstvo získává z mnoha zdrojů, které se třídí na obnovitelné a neobnovitelné. Neobnovitelná neekologická paliva, jako jsou uhlí, zemní plyn, ropné frakce, vyrábí 61 % elektřiny na Zemi [1]. Spalováním fosilních paliv dochází k emisi ohromného množství skleníkových a kyselých plynů do atmosféry, které zapříčiňují globální oteplování a kyselé deště. Z tohoto důvodu se světem žene vůle zamezit těmto emisím a přechodu k tzv. „Zelené“ energii, kam řadíme zdroje elektrické energie s minimálními emisemi Zemi škodlivých plynů. Typickými představiteli jsou vodní elektrárny, větrné elektrárny, jaderné elektrárny a solární elektrárny. Jaderná energie již v roce 2020 pokrývala 10 % světové výroby energie [1]. Má však svá úskalí a spousta lidí se bojí možné nehody s katastrofickými důsledky díky úniku radioaktivních látek. A proto jedním z nejvíce propagovaných zdrojů energie je energie solární. Slunce je zdroj elektromagnetického záření v naší sluneční soustavě a na území České republiky dopadá za rok v průměru 1 000 kWh/m² energie [2]. Zařízení, která převádí světelnou energii na elektrickou, se nazývají solární články a již desítky let se vyrábějí z anorganického polovodiče, křemíku. Pro jeho výrobu je potřeba velké množství energie, jelikož se musí přetavit do monokrystalu. To ovšem souvisí s vysokou emisí nechtěných plynů [3].

Vědecký zájem se tedy ubírá k materiálům, které by mohly křemík nahradit a mezi vhodné kandidáty patří organické polovodiče. Ty mají využití nejen v solárních článcích, ale také jako ostatní polovodiče v elektronice a elektrických obvodech. Organické polovodiče mohou být nízkomolekulární látky, ale taktéž polymery. Organická chemie nabízí široké portfolio sloučenin, které vykazují optoelektrické vlastnosti [4][5]. Jedněmi z intenzivně zkoumaných materiálů jsou sloučeniny na bázi dikepyrrolopyrrolu (DPP), které za posledních deset let zaznamenaly veliký pokrok v tomto odvětví a řadí se mezi nejlepší aktuálně studované organické polovodiče [6]. Výzkumu jejich přípravy, modifikací a následných aplikací v organické elektronice je neustále věnována velká pozornost řady vědeckých týmů po celém světě [7].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Organická elektronika

Druhá polovina 20. století a 21. století jsou doprovázeny ohromnou expanzí technologií na poli elektrických zařízeních a jedná se o jedno z nejrychleji rozvíjejících se oblastí moderního průmyslu. Veškerá elektrická zařízení se neobejdou bez elektrické energie a pro její dopravu do těchto zařízení se využívají ty nejlepší vodivé materiály, které jsou na planetě dostupné – kovy. Elektronické součástky však nejsou tvořeny jen kovy, ale vzhledem k účelu daných součástek mohou být pro jejich výrobu použity polovodiče, a dokonce i izolanty. Mezi typické polovodiče se řadí anorganické polokovy jako křemík či germanium. Jak již bylo diskutováno dříve, dnešní moderní svět se pokouší o redukci emisí skleníkových plynů a tepelných emisí. Výroba křemíku však vyžaduje ohromné množství tepelné energie, zároveň křemíkové součástky podléhají kritice na jejich vlastnosti – jako jsou hmotnost, křehkost, neprůhlednost, nerecyklovatelnost apod [8]. Z těchto důvodů jsou vědeckou komunitou vyhledávány alternativy pro nahrazení anorganických součástek organickými.

Organické elektronické součástky, o které se dnešní svět zajímá, jsou organické světlo emitující diody (OLED), organické polem řízené tranzistory (OFET), organické solární články (OSC), organické tenkovrstvé tranzistory (OTFT), organické elektrochemické tranzistory (OECT) a další. Na přípravu organických elektrických součástek je zapotřebí organických molekul, které budou schopny vést elektrický proud, budou s elektrickým polem interagovat, anebo budou interagovat s elektromagnetickým zářením za excitace elektronu do vodivostního pásu svého či vedlejší molekuly. Vytvořit vodivé organické materiály lze dvěma způsoby. První jednodušší způsob je smíchání organického nevodivého materiálu s anorganickou vodivou příměsí. Typicky se používají nanočástice kovů, grafitu či jiných vodivých materiálů. Výsledný vodivý materiál sice vykazuje vodivé vlastnosti, ale pořád není schopen svou elektrickou vodivostí v použitelné míře nahradit anorganické vodiče [9]. Druhý způsob přípravy spočívá v syntéze molekul s konjugovanými π -vazbami a s funkčními skupinami donorového a akceptorového typu. [10]

2.1.1 Organické světlo emitující diody

Organické světlo emitující diody (OLED) jsou zdroje světla objevené vědeckým týmem Tang a kolektiv v roce 1987 [11]. Jednalo se světelný zdroj skládající se ze dvou organických tenkých vrstev na bázi tris(8-hydroxychinolin)hliníku a 1,1-bis(di-4-tolylaminofenyl)cyklohexanu. Vnější kvantová účinnost byla pouze 1 %, ale odstartovalo to vývoj a výzkum nového druhu zdroje světla. OLED jsou svojí 35letou historií dělena na tři generace, přičemž čtvrtá generace je aktuálně ve vývoji. První generace byla založena na jevu fluorescence pomocí fluorescenčních barviv. Tyto OLED však neměly vnější kvantovou účinnost větší než 3 %. Druhá generace OLED vznikala v 90. letech minulého století a využívala jevu fosforescence. Materiály, které se pro jejich stavbu používaly, měly komplexně vázané těžké kovy jako jsou iridium a platina. Díky tomu byly druhogenerační OLED schopny dosáhnout až 30% vnější kvantové účinnosti. Třetí generace OLED se však oprostila od drahých těžkých kovů kvůli jejich ceně a dopadu na životní prostředí. Vědecká komunita v 10. letech 21. století obrátila svůj záměr ke sloučeninám, které byly schopné tepelně aktivované zpožděné fluorescence

(TADF). Tento jev využívá okolní tepelné energie k zpětnému mezisystémovému přechodu (RISC) tripletního stavu na singletový stav. OLED třetí generace jsou schopny dosáhnout vnější kvantové účinnosti až 35 %. Poslední generace využívá kombinace fluorescenčního činidla a TADF pomocného činidla. TADF činidlo excituje své elektrony a volně elektron přesouvá mezi tripletním a singletním stavem. Následně předává singletní elektron fluorescenčnímu činidlu, který elektron deexcituje a poskytne fluorescenční záření. Čtvrtá generace je pořád ve vývoji, ale už teď mají vnější kvantovou účinnost 20 % [12]. OLED panely jsou hojně využívané v zobrazovacích zařízeních, jako jsou chytré telefony či televizory. [13]

2.1.2 Organické tranzistory

Organické polemi řízené tranzistory (OFET) jsou často využívány jako senzory, zesilovače nebo převodníky signálu. Jejich funkce je založena na principu klasického tranzistoru, kde proud procházející tranzistorem je závislý na ovládacím napětí. OFET mají velmi široké možnosti využití, a to od fyzikální až po biologickou detekci, přičemž jeho účel je determinován použitým organickým polovodičem, který může být citlivý na teplotu, světelné záření, přítomnost nekovalentních interakcí a další. Vzniklý OFET pak díky vlastnostem některých organických polovodičů může být průhledný nebo je ho možno umístit na ohebný podklad. [14]

Dalšími podobnými tranzistory jsou organické elektrochemické tranzistory (OECT), kde se mezi dvěma vodiči nachází polovodivý organický materiál, který je v kontaktu s detekovaným prostředím, kde se nachází roztok elektrolytu. Ionty prostupují do polovodičové vrstvy a intenzita proudu protékající OECT je pak závislá na koncentraci elektrolytu a vlastnostech polovodičové vrstvy (vodíkové interakce, interakce dipól-dipól, zhášecí a dopující efekt, přenos či zadrž náboje a další) [15][16]. OECT nachází velké uplatnění pro detekci *in vivo*, jelikož pro tuto aplikaci je velmi nevhodné používání kovových drátů pro měření aktivity neuronů. Používají se tedy materiály, které jsou tělu co nejvíce vlastní, netoxické, biologicky a ekologicky nezávadné. Vědecká komunita se proto v dnešní době hojně zabývá využitím poly(3,4-ethylendioxythiofenu) dopovaného polystyrensulfonyl sulfonátem (PEDOT:PSS). OECT založené na PEDOT:PSS můžou být použity pro měření elektrokardiogramu, elektroencefalogramu, elektromyografie a další komunikace mezi mozkiem a orgány. [16]

2.1.3 Organické solární články

Organické solární články (OSC) jsou systémy dvou polovodičových organických materiálů, kde první je elektron-akceptorní a druhý elektron-donorní. Při dopadu elektromagnetického záření dochází k excitaci elektronu, který přechází do vodivostního pásu elektron-akceptorního materiálu a v místě jeho excitace vzniká díra, která se přesouvá do valenční vrstvy elektron-donorního materiálu. Oba náboje se přesouvají k příslušným elektrodám, kde dojde k jejich odebrání ze článku [17]. U anorganických solárních článků je využíván dopovaný křemík s prvky III. a IV. skupiny. Organické solární články v historii začínaly s využitím materiálů na bázi fullerenu jako akceptory elektronů a π -konjugovaných polymerních systémů jako donory elektronů [18]. Snaha ovšem je fullerénové elektron-akceptory nahradit jinými materiály, za účelem vyšší účinnosti a snížení ceny. Velká část připravených OSC však má problém s přechodem z laboratorního měřítka na průmyslové. Dochází ke snížení efektivity v důsledku toho, že při průmyslové výrobě nedochází k nanášení vrstev s takovou přesností, tenkostí a nelze dosáhnout tak vysoké krystalinity, jako je tomu v laboratoři. Účinnost OSC je

vyjadřována jako efektivita převádět světelnou energii na elektrickou v procentech a označována zkratkou PCE z anglického *power conversion efficiency*. [5]

2.2 Vodivé polymery

Polymery jsou makromolekuly sestávající z periodicky se opakujících monomerních jednotek. Monomerní jednotky v polymeru mohou být stejné po celé délce řetězce – pak se jedná o homopolymer. Pokud se v řetězci nachází více druhů monomerních jednotek, hovoříme o kopolymeru. Kopolymery se dělí podle uspořádání monomerních jednotek v řetězci na střídavé, kdy se monomerní jednotky pravidelně střídají; statické, kdy se monomerní jednotky vyskytují nahodile; blokové, kdy monomerní jednotky stejného druhu jsou u sebe a s druhými se nijak nestřídají; a roubované, kdy se homopolymer větví s řetězcem jiného homopolymeru. Podle tvaru řetězce se dělí na lineární, rozvětvené a zesíťované. [19][20]

S polymery se člověk může potkat kdekoliv, a to nejčastěji ve formě plastů. Jsou využívány jako obalový materiál, konstrukční materiál, dekorativní materiál, izolační materiál, zdroj pro výrobu textilie a z ní oblečení, ochranné pomůcky, plakáty a mnoho dalšího [21]. Většina známých, lidem dostupných plastů, jsou polymery jako polyethylen (PE), polypropylen (PP), polytetrafluorethylen (PTFE, teflon). Tyto plasty vyráběné z ropy se vyznačují pevnou kovalentní strukturou uhlovodíkového řetězce s čtyřvazným uhlíkem v hybridizaci sp^3 . Jedná se o kovalentní σ -vazbu, která umožňuje rotaci molekuly kolem této vazby, ale taktéž jsou v ní elektrony pevně vázány, jelikož excitace σ -elektronu vyžaduje ohromné množství energie. Existuje však odvětví průmyslu, kde se s tímto typem polymerů člověk neseťká, a to je elektronika. Zde nacházejí významné uplatnění tzv. vodivé polymery, které musí obsahovat π -vazby vyžadující pro svou excitaci výrazně méně energie. Jeden elektron ovšem pro schopnost vést proud není dostačující a je k tomu nutný π -konjugovaný systém dvojných vazeb. Vodivé polymery nemusí vést pouze elektrony, ale i díry nebo oba typy nosičů náboje, poté se nazývají ambipolární.

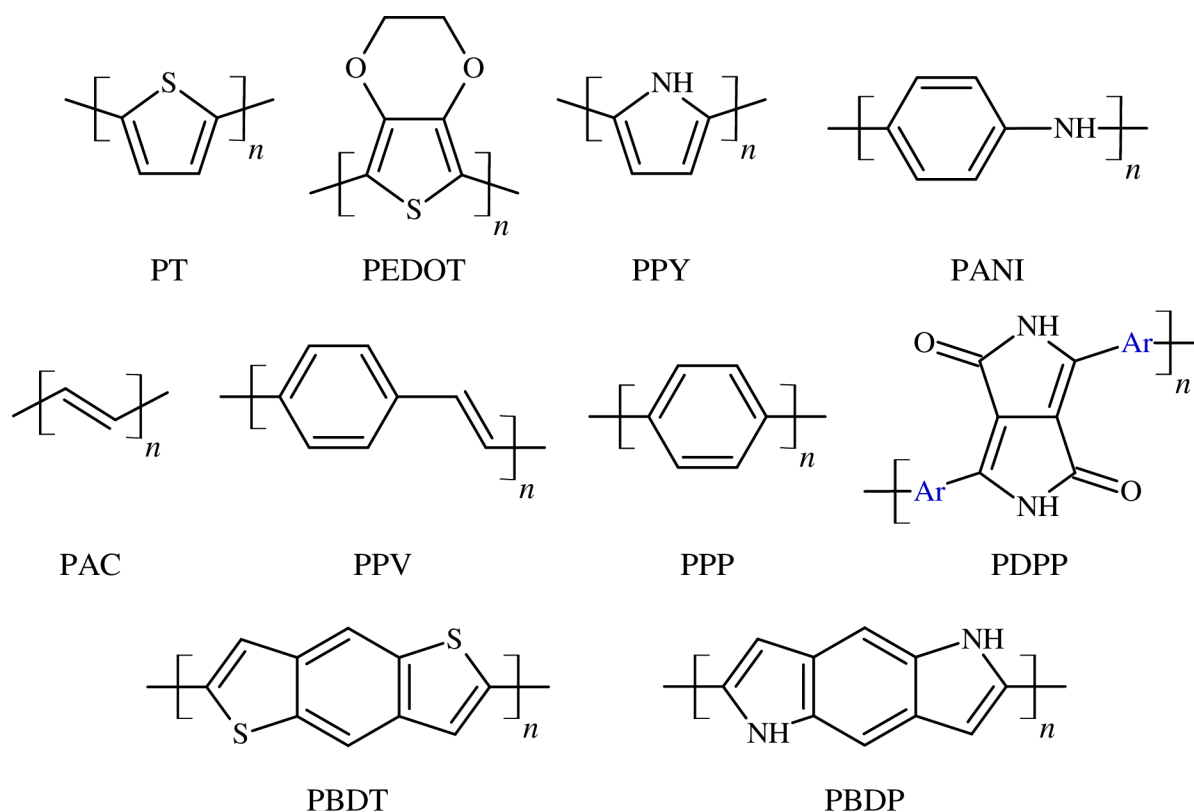
Vlastnosti vedení náboje závisí na energii nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu (HOMO) a nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu (LUMO). Energetický rozdíl HOMO a LUMO hladin je označován jako zakázaný pás. U organických polovodičů typu-*p* je vhodné, aby HOMO hladina nabývala hodnot větších než $-5,5$ eV, kdy dochází k přenosu děr [22]. Ovšem je nevhodné, aby HOMO hladina nabývala větších hodnot než $-5,0$ eV, jelikož by docházelo k vysoké pravděpodobnosti oxidace polovodiče. Pro stabilní přenos elektronů je vhodné, aby hodnota hladiny LUMO materiálu byla menší než $-4,0$ eV, kdy poté hovoříme o polovodiči typu-*n* [23]. Z výše uvedeného vyplývá, že organické polovodiče s hladinou HOMO větší než $-5,5$ eV a LUMO menší než $-4,0$ eV vykazují ambipolární transport náboje, jsou tedy schopny přenosu jak elektronů, tak děr [22][23]. U organických polovodičů se energie zakázaného pásu musí pohybovat v hodnotách menší než $1,5$ eV, jelikož nad touto hodnotou už bývají tyto materiály nevhodné pro aplikaci v polovodičových součástkách. [24]

Pomocí elektron-donorních skeletů (thiofen, furan) a funkčních skupin (alkyl, alkoxy) lze ovlivnit hladinu HOMO k vyšším hodnotám a tím zvýšit pohyblivost děr v daném polovodiči. Na druhou stranu elektron-akceptorní skelety (benzothiadiazol, benzobisthiadiazol) a skupiny (kyano, fluoro) jsou schopny svou přítomností hladinu LUMO snižovat a zvyšují pohyblivost elektronů. Pokud se v molekule pravidelně střídají elektron-akceptorní a elektron-donorní

skupiny/skelety v π -konjugovaném systému, tak poté hladina HOMO bude záviset především na elektron-dornorní skupině/skeletu a hladina LUMO na elektron-akceptorní skupině/skeletu. Těmito vlivy dojde ke snížení energie zakázaného pásu a bude potřeba méně energie pro excitaci elektronů do vodivostního pásu. Tyto polovodičové materiály pak budou vhodné do dříve zmíněné organické elektroniky. [24]

Pro vedení elektrického proudu je dále důležité, jak daný polymer krystalizuje [24]. Polymery nejsou dostatečně dlouhé na to, aby jeden řetězec propojil dva kontakty v elektrickém obvodu. Elektrony musí přecházet mezi jednotlivými řetězci. Proto je důležité, aby při krystalizaci docházelo k interakci π -elektronů mezi aromatickými jádry mezi řetězci. Těto interakci π -orbitalů se říká π - π interakce. Díky tomu nebude elektron schopen cestovat jenom po řetězci v oblaku delokalizovaných π -elektronů, ale také se pohybovat ve směru lamel krystalu a mezi lamelami. Krystalinita a π - π interakce závisí na substituentech vázaných na řetězci a planaritě řetězce. Velmi objemné substituenty a odpudivé mezimolekulové interakce tvoří zábranu při krystalizaci a brání přiblížení páteřních řetězců k sobě a jejich interakci. [4]

Intenzitu, s jakou rychlostí jsou polymery schopny přenášet náboj svou plochou, nám udává veličina pohyblivost nosičů náboje. Pohyblivost nosičů, tedy elektronů a děr, je závislá na driftové rychlosti nosiče náboje a síle, kterou na nosič působí elektrické pole. Dále je závislá na stavbě molekuly, krystalické mřížky a defektech v ní. Na rozdíl od vodičů, pohyblivost nosičů náboje u polovodičů s rostoucí teplotou stoupá, jelikož teplo je jednou z forem energie, kterou dochází ke vzniku volných nosičů náboje. [25]



Obrázek 1: Příklady základních vodivých polymerů

Vodivých polymerů existuje v dnešní době nepřehledné množství a vědecké týmy celého světa se zabývají jejich přípravou a využitím. Vzhledem k jejich rozmanitosti se dělí podle hlavních skeletů přítomných v jejich řetězci. Jedná se o polymery na bázi thiofenu (PT), 3,4-ethyldioxythiofenu (PEDOT), pyrrolu (PPY), anilinu (PANI), acetyleny (PAC), *p*-fenylenvinylenu (PPV), diketopyrrolopyrrolu (PDPP), *p*-fenylenu (PPP), benzodithiofenu (PBDT), benzodipyrrolu (PBDDP) a další (Obrázek 1). Jednotlivé jednotky se mohou kombinovat za vzniku kopolymerů a také substituovat pro zlepšení aplikačních vlastností.

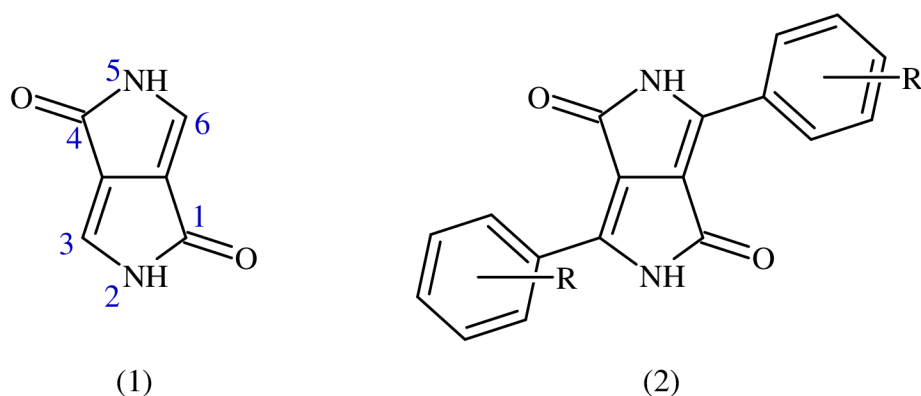
Vodivé polymery mají široké spektrum využití. Jednou z možností uplatnění jsou superkondenzátory. Kondenzátor je dielektrická součástka schopná mezi svými kontakty udržet elektrický náboj. Superkondenzátory jsou vysoce výkonné kondenzátory, které se svojí až tisíckrát větší kapacitou oproti klasickým kondenzátorům vyrovnávají každodenně používaným bateriím [26]. Bhardwaj a kolektiv roku 2020 sestrojili superkondenzátor s kapacitou 218 Wh/kg [27], přičemž průměrná alkalická AA baterie má kapacitu ~143 Wh/kg [28].

Další oblastí využití je inhibice koroze. Mechanismus je založený na pozvolném vypouštění inhibitorů z polymeru [29], na generování elektrického pole mezi polymerem a kovem [30] nebo na anodickém efektu, kdy polymer způsobí pasivaci povrchu kovu oxidem [31]. Nadále je možné použít vodivé polymery jako fotokatalyzátory v kombinaci s oxidem titaničitým, kde dochází k fotokatalytickému rozkladu organických barviv pomocí aniontu kyslíku vzniklý excitací elektronů UV zářením [32].

Vodivé polymery mají využití také v medicíně. Zavedením vodivého polymeru interagujícího s blízkým infračerveným zářením do místa organismu zasaženého rakovinou dochází po jeho ozáření k fototepelné ablaci buněk [33]. Pro bioelektroniku, jako je OEET apod., je taktéž důležité využití vodivých polymerů. Bioelektronika je důležitá pro různé vnitřní vyšetření, snímání aktivity neuronů, senzory inzulínu v krvi a podobně [4]. Vodivé polymery mají ovšem mnohem více využití. Některé jsou již zmíněny v kapitole 2.1 Organická elektronika.

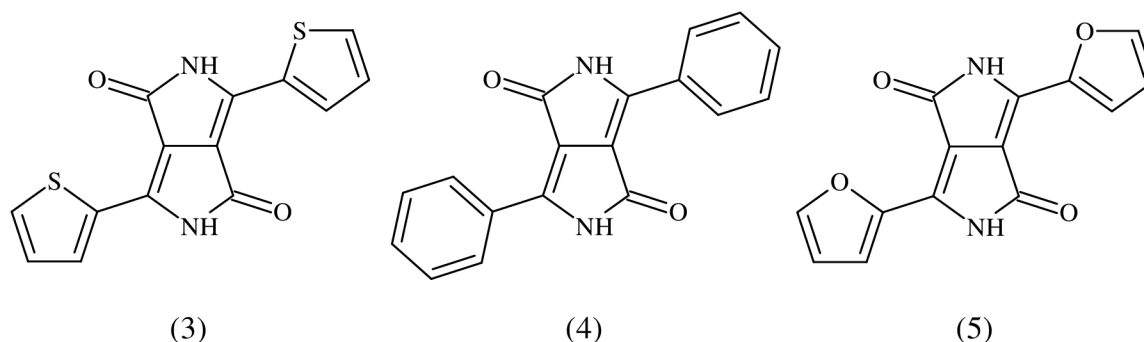
2.3 Diketopyrrolopyrroly

Diketopyrrolopyrroly jsou deriváty odvozené od základního skeletu diketopyrrolopyrrolu (DPP), systematickým názvem 2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dionu (1), jehož struktura je znázorněna na Obrázku 2. Jedná se o sloučeninu dvou pyrrolových jader s dvěma karbonylovými skupinami, obsahující π -konjugovaný systém, jelikož se konjugace účastní i volný elektronový pár dusíku a tím dochází ke vzniku aromatických jader. Tato delokalizace π -elektronů způsobuje snížení nukleofility atomu dusíku, a proto je náchylnější na odštěpení vodíku při reakcích s bázemi. Reakcí DPP s bází dochází ke vzniku DPP aniontu, který vystupuje jako nukleofil a je následně schopen substituovat například atom halogenu v halogenalkanech. Halogen je lehce odstupující skupinou a při reakci s alkalickou solí DPP dochází k navázání alkylového řetězce na heteroatom dusíku mechanismem nukleofilní substituce. [34]



Obrázek 2: Základní DPP (1) a derivát difenylu-DPP (2)

DPP bylo poprvé syntetizováno Farnumem a kolektivem v roce 1974, kdy místo 2-azetionu připravili nerozpustný červený krystalický materiál [35]. Vzhledem ke své nerozpustnosti a intenzivní barevnosti bylo DPP a jeho deriváty po dlouhý čas využívány jako pigmenty. Mezi jedny z nejznámějších DPP pigmentů využívaných v průmyslu se bezpochyby řadí Pigment Red 254, který se dodnes používá na červené lakování karoserie aut značky Ferrari pro svou stabilitu a vysokou barevnost [36][37]. Molekula DPP lze modifikovat v pozicích 2 a 5 přes atomy dusíku a v pozicích 3 a 6 přes atomy uhlíku. Do polohy 3 a 6 se pro účely organické elektroniky volí skupiny, které prodlužují konjugovaný systém π -elektronů. Syntéza využívaná pro přípravu 3 a 6 substituovaných derivátů DPP je reakce diesteru kyseliny jantarové s aromatickým karbonitrilem [38]. Výsledkem jsou diaryl-DPP, kam řadíme ze základních, v praxi běžně využívaných např. dithiofen-DPP (3), difenyl-DPP (4) a difuran-DPP (5) a jejich struktury jsou ukázány na Obrázku 3. Přítomné aryly mohou být modifikovány širokou škálou substituentů, které upravují hladiny LUMO a HOMO a lze tímto způsobem ladit elektrické a optické vlastnosti [36]. Na tyto vlastnosti má vliv i samotný aryl v molekule přítomný. Tabulka 1 ukazuje, jak se mění odstín, absorpční maximum a molární absorpční koeficient se substituenty přítomnými na benzenovém jádře v molekule difenylu-DPP (2) na Obrázku 2.

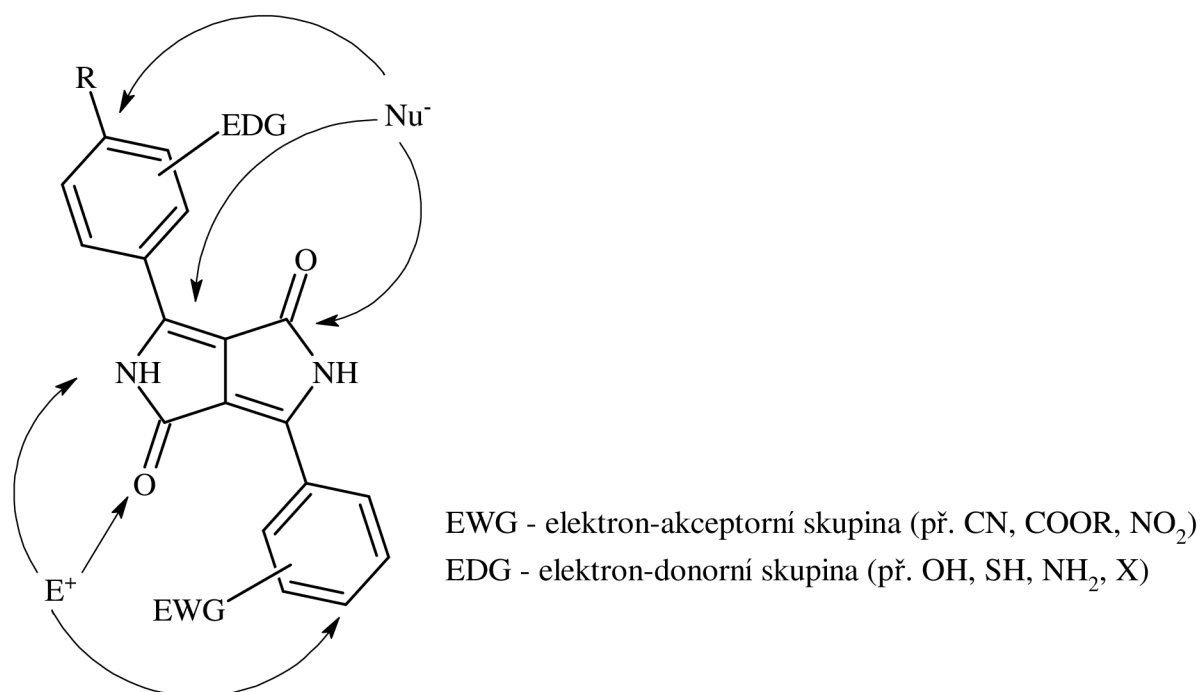


Obrázek 3: Základní diaryl-DPP

Tabulka 1: Závislost substituentu na optické vlastnosti difenyl-DPP (2) [36]

| R | Odstín | Absorpční maximum v roztoku λ_{\max} [nm] | Absorpční maximum v pevné fázi λ_{\max} [nm] | Molární absorpční koeficient ϵ [$M^{-1}\cdot cm^{-1}$] |
|--|---------------|---|--|---|
| <i>m</i> -CF ₃ | Žlutooranžová | 509 | 518 | 21500 |
| <i>m</i> -Cl | Oranžová | 512 | 528 | 27000 |
| H | Žlutočervená | 504 | 523 | 33000 |
| <i>p</i> -Br | Modrozelená | 515 | 555 | 35000 |
| <i>p</i> -N(CH ₃) ₂ | Fialovomodrá | 554 | 603 | 81500 |

Další možností modifikace molekuly DPP je substituce na atomy dusíku v poloze 2 a 5. Substituenty v těchto polohách bývají často využívány pro modifikaci rozpustnosti, biokompatibility a parametrů krystalické mřížky výsledného materiálu. Typickým příkladem je 2-ethyladamantylidithiofen-DPP, kde díky interakcím mezi jednotkami adamantanu došlo k blízkému uspořádání molekul v krystalu, a to až na 3,37 Å oproti 3,80 Å u difenyl-DPP (4) [39]. Přiblížení molekul v krystalu zlepšuje vodivostní a optické vlastnosti materiálu, jelikož elektrony putující uvnitř krystalu překonávají kratší vzdálenost mezi molekulami. *N,N'*-alkylace molekuly DPP probíhá nukleofilní substitucí nejčastěji s halogenderiváty. Volba substituentu závisí na aktuálním řešeném vědeckém problému, ale mezi ty nejčastěji používané alkyly se řadí: 2-ethylhexyl, 2-hexyldecyl, 2-decyltetradecyl, 2-ethyladamantyl, polyethylenglykol, soli kyselin alkylsulfonových, alkylsulfoxamidy a mnohé další [6][39][40].



Obrázek 4: Zobrazení reaktivních center derivátu difenyl-DPP [36]

Toto však nejsou jediné možné modifikace, kterými lze molekulu DPP upravit. DPP má hned několik reaktivních center, a ty mohou podléhat jak nukleofilním, tak elektrofilním reakcím. Dalším reakčním centrem je karbonyl, který může podléhat jak elektrofilním, tak nukleofilním reakcím. Při elektrofilní adici pak bude možnost prodloužit molekulu o další skelet za vzniku etheru. U nukleofilních reakcí lze karbonylovou funkční skupinu nahradit a získat nové deriváty, jako jsou například dithioketopyrrolopyrroly (DTPP), kde byl kyslík nahrazen sírou [41]. V DPP mohou reagovat i dvojně vazby přítomné uvnitř laktamových kruhů, ale jelikož by došlo k porušení aromaticity, tak tyto reakce nejsou žádoucí a v praxi se nevyužívají.

Poslední a velice rozšířený způsob modifikace je substituce na aromatických jádrech, která jsou k základnímu DPP skeletu připojena v polohách 3 a 6. Při těchto modifikacích jde hlavně o prodloužení konjugace π -elektronů, ale taktéž se využívají pro zlepšení stability, rozpustnosti apod. Při této modifikaci je pro dosažení zlepšení energetických, optických a elektrických vlastností důležité, aby docházelo ke střídání elektron-donorních a elektron-akceptorních skupin a skeletů [42]. Efekt, ke kterému zde dochází, se nazývá z anglického jazyka *push-pull*. Jedná se o jev, kdy dochází ke spolupráci elektron-akceptorních a elektron-donorních jednotek. Zatímco elektron-akceptorní jednotky u sebe shromažďují elektronovou hustotu π -elektronů, tak elektron-donorní jim dodávají další π -elektronovou hustotu. Tímto vznikají v molekule místa s velmi vysokou hustotou π -elektronů, tato místa jsou velmi interaktivní s elektromagnetickým zářením, jelikož molekuly s *push-pull* efektem mají velice příznivě ovlivněny energetické hladiny HOMO a LUMO, jsou význačné svou vysokou schopností vést nosiče náboje, a to elektrony i díry [43].

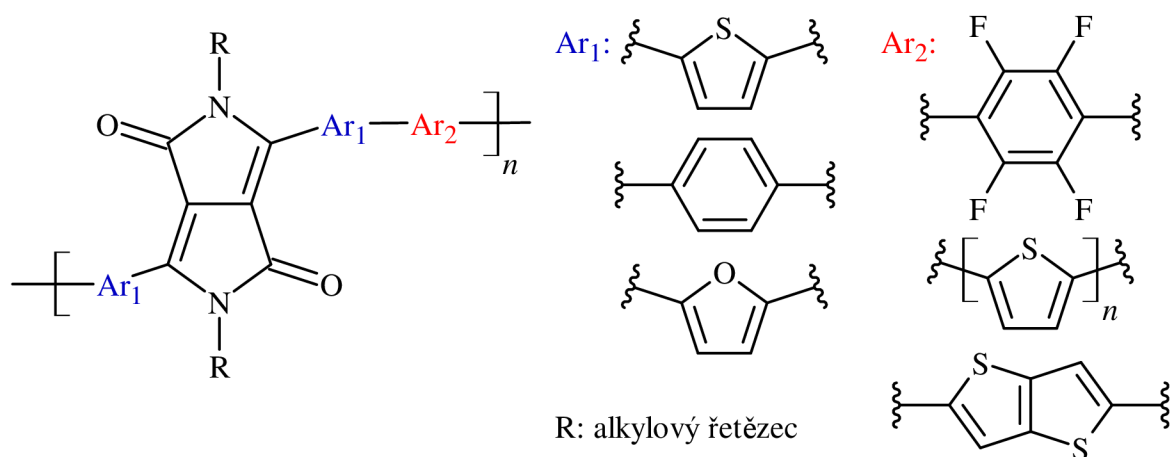
Spojováním jednotek DPP přes aromatické systémy v pozicích 3 a 6 dochází ke vzniku polymerů na bázi DPP, z nichž mnohé vynikají nadprůměrnými elektrickými, optickými a mechanickými vlastnostmi. Reaktivita derivátů DPP je vyobrazena na Obrázku 4. [36]

2.4 Polymery na bázi DPP

Jak bylo již dříve zmíněno, polymery na bázi DPP jsou makromolekulární řetězce, v jejichž stavbě se periodicky opakuje skelet DPP. Tyto polymery mohou být homopolymery, tedy polymery, kde se opakuje pouze skelet DPP jako je například dithiofen-DPP. Druhým typem polymerů, které mohou být vytvořeny, jsou kopolymery, což jsou polymery, kde se periodicky opakuje skelet DPP a s ním i skelet další, například fenyl. Jedná se však ve většině případů o kopolymery střídavé, kde se jednotlivé skelety pravidelně střídají [24][6]. Aby tyto kopolymery mohly být ve střídavé konfiguraci, je k tomu potřeba využívat specifických syntetických postupů, které budou upřesněny dále v tomto dokumentu.

Při projektování a výstavbě těchto polymerů dochází k usilovné snaze, aby byly využitelné v organické elektronice, jako jsou OSC či OFET. Musí proto vykazovat elektrické a optické vlastnosti zdánlivě srovnatelné s konvenčně používanými anorganickými polovodiči. Jedním ze základních způsobů přípravy DPP polymerů je zařazení konjugovaného systému π -elektronů po celé délce řetězce. Tímto dochází ke vzniku dostatečného množství molekulových orbitalů, které jsou potřebné pro manifestaci elektrických a optických vlastností [42]. Ovšem ani tato architektura není náhodná.

Při výstavbě je důležité dbát na to, aby výsledné energetické hladiny molekulových orbitalů, HOMO a LUMO, byly v energetické blízkosti [24]. Jak už bylo zmíněno v předchozích kapitolách, rozdíl energetických hladin HOMO a LUMO se nazývá zakázaný pás a nemůže se v něm vyskytovat žádný z excitovaných elektronů. Bude-li tento zakázaný pás mít nízkou energii, a to u polovodičů menší než 1,5 eV, poté bude energetická bariéra pro excitace elektronů dostatečně nízká a elektrony budou moci pomocí světelné a tepelné energie být excitovány do vodivostního pásu. Z tohoto důvodu se využívá výstavby, kde se střídají skelety elektron-akceptorního a donorního charakteru. Jelikož skelet DPP sám o sobě má elektron-akceptorní charakter, jako druhá jednotka v kopolymeru se tedy většinou používají elektron-donorní struktury jako jsou polythiofeny, tetrafluorbenzen, thieno[3,2-*b*]thiofen a další [6]. Příklady možných konfigurací jsou vyobrazeny na Obrázku 5.

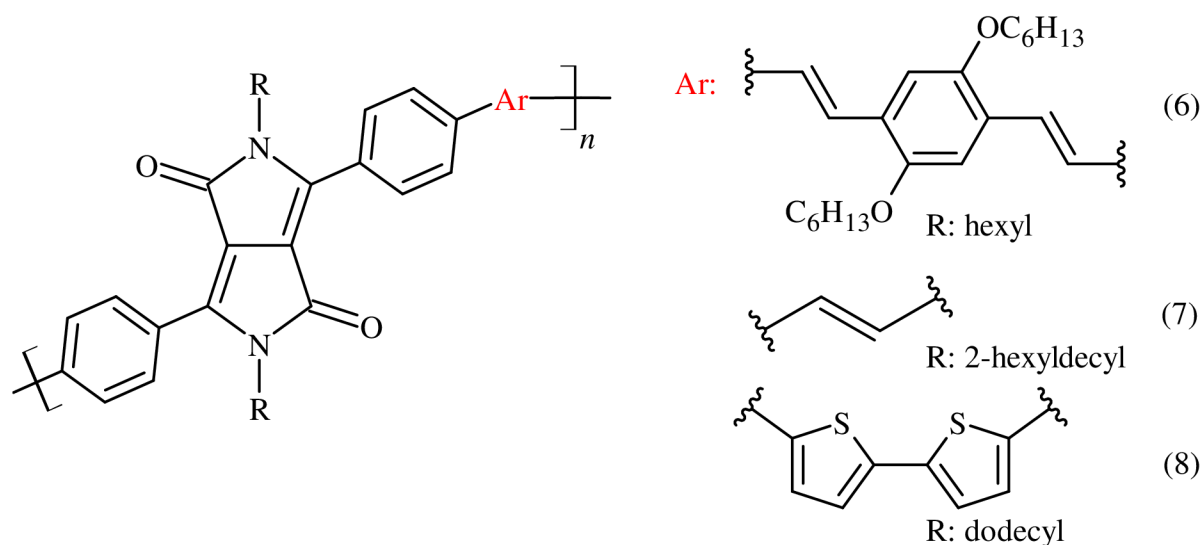


Obrázek 5: Struktura a příklady základní stavby DPP polymerů [44]

2.4.1 Kategorie DPP-polymerů

Jednou z obtížných věcí u polymerních látek jako jsou DPP-polymery je jejich kategorizace, jelikož se jedná o velice objemnou skupinu látek. Jak už bylo zmíněno, molekula DPP je modifikovatelná jak v polohách N,N' , tak v polohách 3 a 6. Při přípravě kopolymerů DPP vstupují do řetězce další charakteristické skelety a jejich deriváty. Podle těchto strukturálních kritérií a také podle výsledné oblasti využití se dají DPP-polymery kategorizovat. Nejvíce rozšířený způsob kategorizace je podle 3,6-aromatických substituentů v molekule DPP, přičemž v následujících kapitolách budou popsány ve společnosti nejvíce diskutované skupiny diaryl-DPP polymerů.

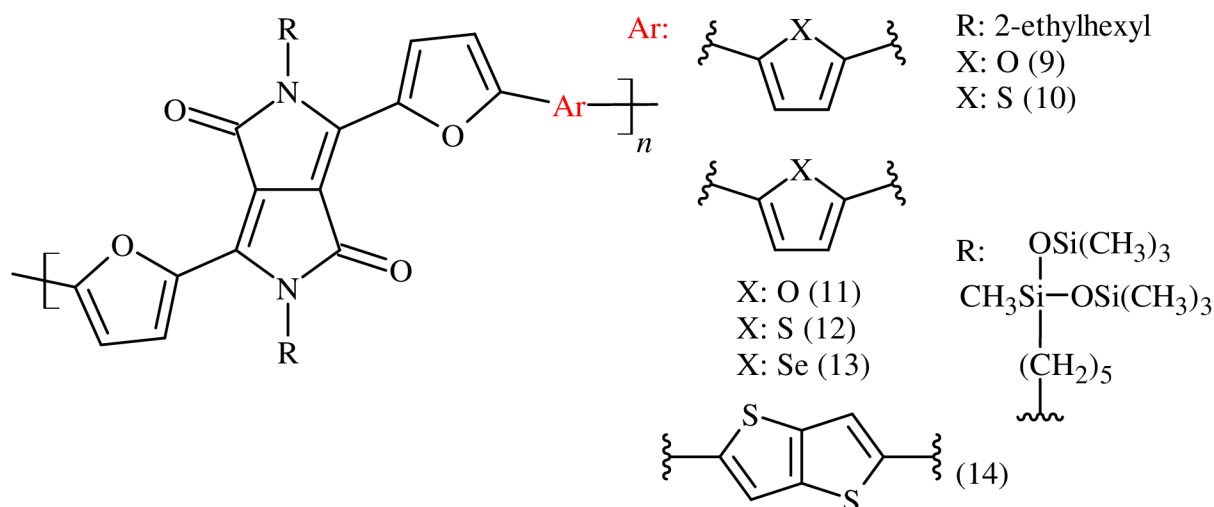
2.4.1.1 Difenyl-DPP polymery



Obrázek 6: Struktura a příklady difenyl-DPP

Jedná se o skupinu polymerů, která se řadí mezi první připravené DPP polymery. Již v roce 1993 Yu a kolektiv využili polymeru na bázi difenyl-DPP pro tvorbu fotorefrakčního zařízení a výsledky naznačovaly zářnou budoucnost pro tyto polymery [45]. Avšak v následujících letech studie ukázaly, že tyto polymery mají svá omezení. Zhang a kolektiv při své studii vlivu druhu aryl-DPP na elektrické vlastnosti prokázali, že přítomné thiofenové deriváty byly se svými hodnotami zakázaného pásu v hodnotách 1,42 eV, ale fenylový derivát (6), jehož stavba je znázorněna na Obrázku 6, pouze 1,93 eV [46]. Wu a kolektiv prováděli studii porovnání polymerů thiofenového a fenylového derivátu DPP a přípravu jejich společného kopolymeru. Připravený polymer (7) měl vysokou hodnotu energie zakázaného pásu a to 2,35 eV, jeho thiofenova obdoba 1,80 eV a výsledný statický kopolymer 1,90 eV. Kopolymeraci nedošlo ke zmenšení zakázaného pásu oproti výchozím polymerům, ale pouze ke kompenzaci mezi sebou [47]. Li a kolektiv studovali inkorporaci thiofenových jednotek do řetězce polymeru DPP. Výsledný bithiofenový polymer (8) vykazoval energii zakázaného pásu 1,90 eV a děrovou pohyblivost $0,04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [48]. Polymer s takovými vlastnostmi není využitelný pro organickou elektroniku, jelikož energie zakázaného pásu je příliš vysoká. Hlavní příčinou problémů difenyl-DPP polymerů s energetickými hladinami je jejich planarita, kdy dle kvantově-chemických výpočtů je úhel mezi rovinami DPP a fenylu 29° [49]. Tento problém se nevyskytoval u derivátu, které nebyly substituovány v polohách N,N' [36]. Díky tomu se polymery této kategorie dostaly do ústraní vědeckého zájmu.

2.4.1.2 Difuranyl-DPP polymery



Obrázek 7: Struktura a příklady difuranyl-DPP

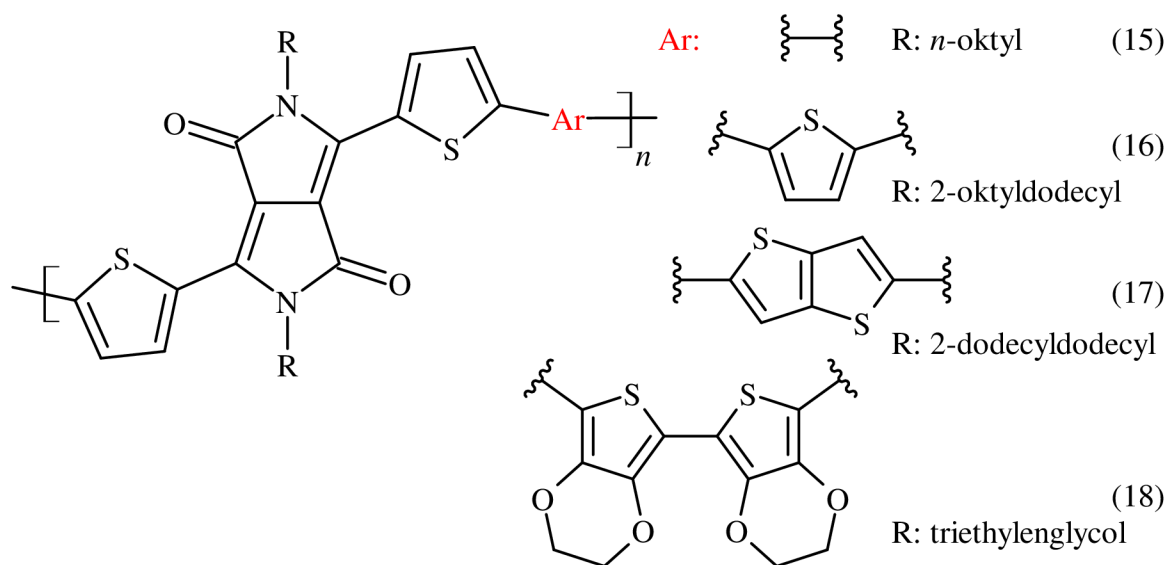
Difuranyl-DPP polymery oproti jejich fenylovým protějškům nemají sterické problémy mezi objemnými alkylovými skupinami v polohách N,N' a aromáty v pozicích 3 a 6, jelikož furan je méně objemnou skupinou než fenyl a zároveň je stabilizován intramolekulárními vodíkovými vazbami mezi atomy vodíku a kyslíku jednotek furanu a DPP. Kyslík přítomný v pětičlenném cyklu je navíc malým atomem oproti síře nebo selenu, i proto je zde vysoká pravděpodobnost koplanarity s jádrem DPP. Přítomnost furanové jednotky taktéž napomáhá lepší rozpustnosti při porovnání s dithiofenovým-DPP. Woo a kolektiv se jako jedni z prvních pokusili o studium difuranyl-DPP polymerů. Připravené polymery (9) a (10) vykazovaly energii zakázaného pásu 1,35 eV a 1,41 eV při absorpčním měření. Polymery byly dále využity pro konstrukci OSC, kde jako elektron-akceptorní složka byl použit methylester kyseliny fenyl- C_{61} -butanové (PC₆₁BM), a to v poměru polymer:PC₆₁BM 1:3. Polymer (9) vykazoval PCE 3,0 % a (10) 3,4 %. [50]

Pro použití polymeru v organické elektronice je potřeba, aby kromě schopnosti vést náboj podél řetězce byl náboj schopen přecházet mezi řetězci. Řetězce musí mezi sebou interagovat pomocí π - π interakcí a tím se k sobě při krystalizaci co nejvíce přiblížit. Jednou z možností ke zkrácení meziřetězcové vzdálenosti se ukázaly být alkylsiloxanové postranní řetězce [51]. S tímto faktem šli Lee a kolektiv do studia polymerů (11), (12), a (13) u kterých byl studován vliv chalkogenu na elektrické vlastnosti. Energie zakázaného pásu klesala od (11) ke (13), 1,64 eV, 1,61 eV a 1,53 eV. Ve stejném trendu klesala i děrová pohyblivost, 2,48 cm²/Vs, 1,99 cm²/Vs a 1,90 cm²/Vs. Elektronová pohyblivost v tomto trendu stoupala 0,15 cm²/Vs, 0,21 cm²/Vs a 0,30 cm²/Vs. Ze zmíněného vyplývá, že přítomnost objemnějšího chalkogenu způsobuje snížení energie zakázaného pásu a zvýšení pohyblivosti elektronů v polymeru. Polymer (11) pak může uplatnění najít díky své vysoké mobilitě děr v OFET. [52]

Většina používaných polymerů na bázi DPP má problémy s rozpustností a jsou většinou dobře rozpustné pouze v chlorovaných rozpouštědlech. Použitím alkylsiloxanů jsou tyto polymery schopny se rozpouštět i v nechlorovaných rozpouštědlech a přispívat tím k chemii šetrnější k životnímu prostředí. Ovšem to neznamená, že je výkon polymeru nějak zásadně

omezen. Polymer (14) od Lee a kolektivu dokázal se svou děrovou pohyblivostí vyšplhat až ke $1,82 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ v nechlorovaném a $2,40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ v chlorovaném rozpouštědle. [53]

2.4.1.3 Dithienyl-DPP polymery



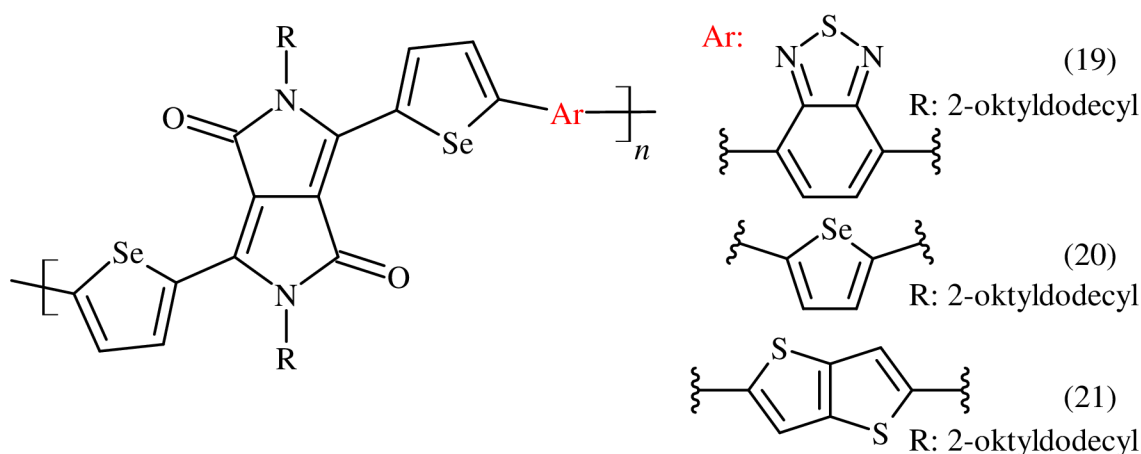
Obrázek 8: Struktura a příklady dithienyl-DPP

Jedná se zatím o jedny z neúspěšnějších DPP polymerů na poli polovodičů. Vyznačují se vysokou schopností koplanarity, a to nejen díky malé velikosti molekuly thiofenu, ale také díky interakci mezi β -vodíkem thiofenové jednotky a kyslíkem z jádra molekuly DPP. Tato planarita zajišťuje silné π - π interakce a vysokou krystalinitu materiálu [44]. Již roku 2010 Janssen a kolektiv připravili jeden z prvních dithienyl-DPP polymerů (15, Obrázek 8). Jeho zakázaný pás byl pouhých 1,24 eV a vykazoval ambipolární charakter pohyblivosti elektronů a děr, a to $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, což na nově objevený nevyladěný polymer nebylo špatné [54]. Následoval rozmach vědeckých prací se zaměřením na dithienyl-DPP polymery. Za pouhé dva roky už Lee a kolektiv připravili polymer (16) s elektronovou pohyblivostí $0,18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a děrovou pohyblivostí $1,57 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [55]. Tyto polymery jsou svou děrovou pohyblivostí využitelné například v OFET.

Další oblastí, ve které jsou dithienyl-DPP polymery využívány, je realizace OSC. Například Choi a kolektiv byli schopni připravit OSC pomocí polymeru (17) a PC₇₁BM s PCE 9,40 %. Této účinnosti bylo dosaženo formováním vrstvy ve směsi rozpouštědel chloroformu a dichlorbenzenu. Jedná se o první OSC na bázi polymeru DPP, který má zakázaný pás menší než 1,45 eV a dosahuje účinnosti blížíci se 10 %. [56]

V současnosti velice rozvíjenými organickými zařízeními jsou OEET, díky nimž je možné převádět náboj iontů na náboj elektrický. Připravený polymer (18) vykazoval kapacitu $189,6 \text{ F/cm}^3$ a zároveň vysokou stabilitu i přes pět tisíc cyklů tranzistoru v průběhu osmi hodin. Jedná se o první polymer s tak vysokou stabilitou [57]. Pro představu, fungování OEET lze přirovnat k fungování synapse, která vyšle elektrický signál při změně koncentrace, anebo změni koncentraci iontu v místě kontaktu v závislosti na ovládacím napětí.

2.4.1.4 Diselenyl-DPP polymery



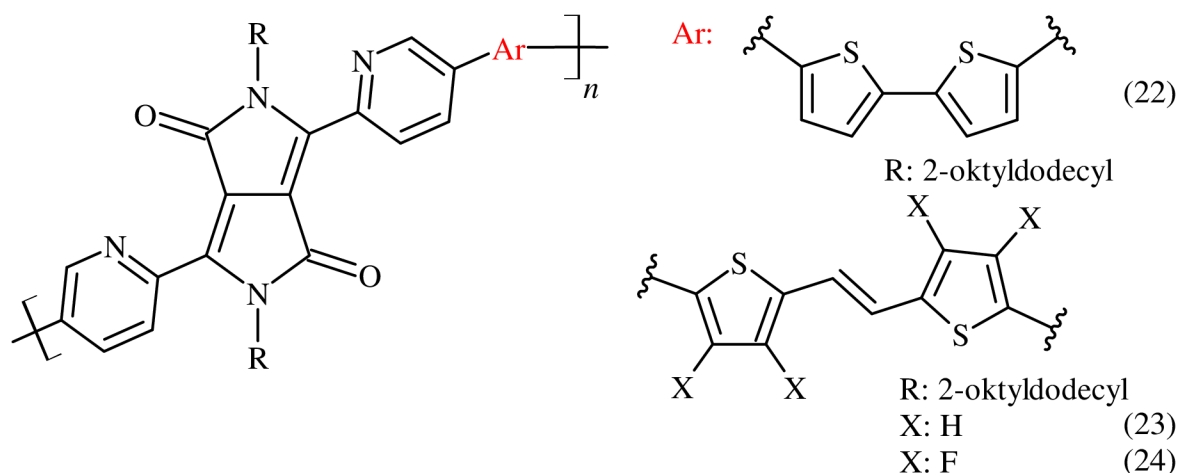
Obrázek 9: Struktura a příklady diselenyl-DPP

Selenyl je nejobjemnější ze série chalkogenových pětičlenných heterocyklů. Ačkoliv je selen velice objemným atomem, diselenyl-DPP si pořád udržuje svůj planární charakter, díky intramolekulárním vodíkovým vazbám a nižším repulzím s postranními alkylovými řetězci, než má například fenyl. Vliv selenu proti síře v pětičlenném heterocyklu na elektrooptické vlastnosti prostudovali Kronemeijer a kolektiv u polymeru (19) a jeho dithienylového analogu. Polymer (19) dosáhl změn v energetických hladinách HOMO a LUMO na hodnoty $-5,16$ eV a $-3,84$ eV z dithienylových $-5,25$ eV a $-3,77$ eV. Dále se ukázalo, že došlo ke změnám mobility elektronů z $0,57$ cm^2/Vs na $0,97$ cm^2/Vs ; a děr z $0,33$ cm^2/Vs na $0,20$ cm^2/Vs . [58]

Dále Shahid a kolektiv připravili polymery (20) a (21) a studovali jejich elektrické vlastnosti pro využití v OFET. Stanovili jejich mobility pro elektrony a díry, kde pro (20) se obě rovnaly $0,1$ cm^2/Vs a pro (21) $0,15$ cm^2/Vs a $1,10$ cm^2/Vs [59]. Z uvedeného vyplývá, že polymery na bázi diselenyl-DPP mají vysoký potenciál na poli ambipolárních polovodičů s využitím například v OFET zařízeních.

2.4.1.5 Di-2-pyridinyl-DPP polymery

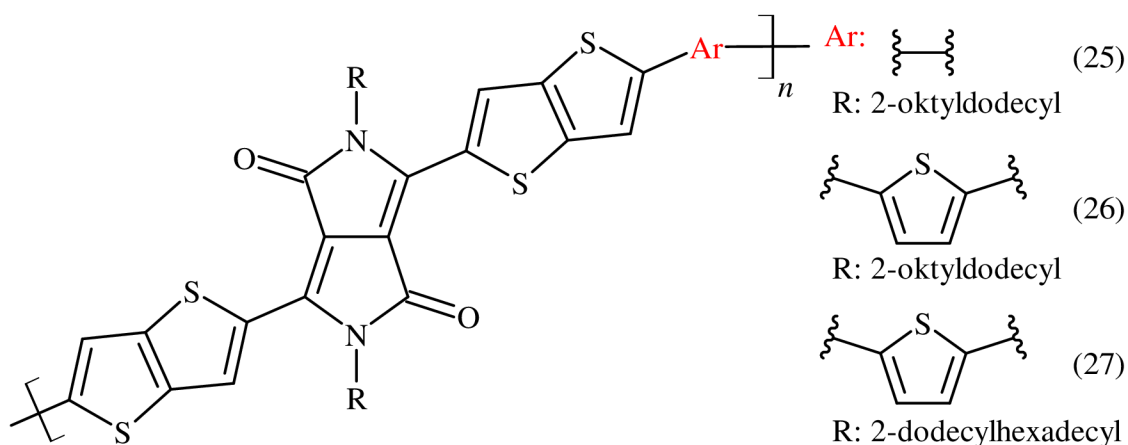
Roku 2014 Sun a kolektiv napadlo použít jako referenci polymer (8) [48] a pokusit se vyladit jeho planaritu nahrazením fenylu za 2-pyridinyl ((22), Obrázek 10). Nejprve pomocí počítačové simulace předpověděli, že zavedením 2-pyridinylu do molekuly *N,N'*-dimethyl-DPP dojde ke zmenšení úhlu mezi rovinami aromatických systémů z 29° na 0° a vytvoří tak dokonale planární systém, jako předpověděli i u *N,N'*-dimethyl-dithienyl-DPP [60]. Polymer dosáhl při testech na energii zakázaného pásu hodnoty $1,36$ eV (HOMO $-5,69$ eV a LUMO $-4,33$ eV). S takto nízko položenou hladinou LUMO je tento polymer výhodný pro elektronové dopování a transport v OTFT. Zároveň tento polymer vykazoval silné π - π interakce se vzdáleností $3,60$ Å. Díky všemu dříve zmíněnému vykazoval při testování tento materiál v konstrukci OTFT elektronovou pohyblivost $6,30$ cm^2/Vs a děrovou $2,78$ cm^2/Vs při měření za teploty 100 °C [60].



Obrázek 10: Struktura a příklady di-2-pyridinyl-DPP

Dále probíhají studie, jak zlepšit měrnou vodivost těchto materiálů. Toho jde dosáhnout zvýšením hustoty přenašečů náboje, jak provedli Yang a kolektiv [61]. Učinili tak zavedením fluoru do struktury polymeru (23), jejichž umístění je znázorněno na Obrázku 10. Výsledný polymer (24) pak vykazoval větší rigiditu, což bylo způsobeno interakcemi mezi fluorem a vodíkem pyridinového jádra. Při porovnání energií zakázaných pásů pak polymer (24) oproti (23) vykazoval větší zakázaný pás o 0,03 eV (z 1,68 eV na 1,71 eV), ovšem dodání atomů fluoru na thiofenovou jednotku způsobilo navýšení měrné vodivosti z 1,01 mS/cm na 1,30 S/cm. Tento polymer se řadí mezi polovodiče typu-*n* a zároveň vykazuje termoelektrické vlastnosti s výkonnostním faktorem 4,65 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$, díky čemuž je možné ho využít v aplikacích elektrotermálních generátorů, které na rozdíl od anorganických nejsou toxické, tepelně vodivé a jsou elastické [61].

2.4.1.6 Dithieno[3,2-*b*]thienyl-DPP polymery



Obrázek 11: Struktura a příklady dithieno[3,2-*b*]thienyl-DPP

Dithieno[3,2-*b*]thienyl-DPP polymery byly poprvé syntetizovány roku 2011 a byli za něj zodpovědní Bronstein a kolektiv. Připravili sérii dvou polymerů, (25) a (26). Homopolymer (25) sice nevykazoval vysokou děrovou pohyblivost (pouhých 0,037 cm^2/Vs), ale při aplikaci

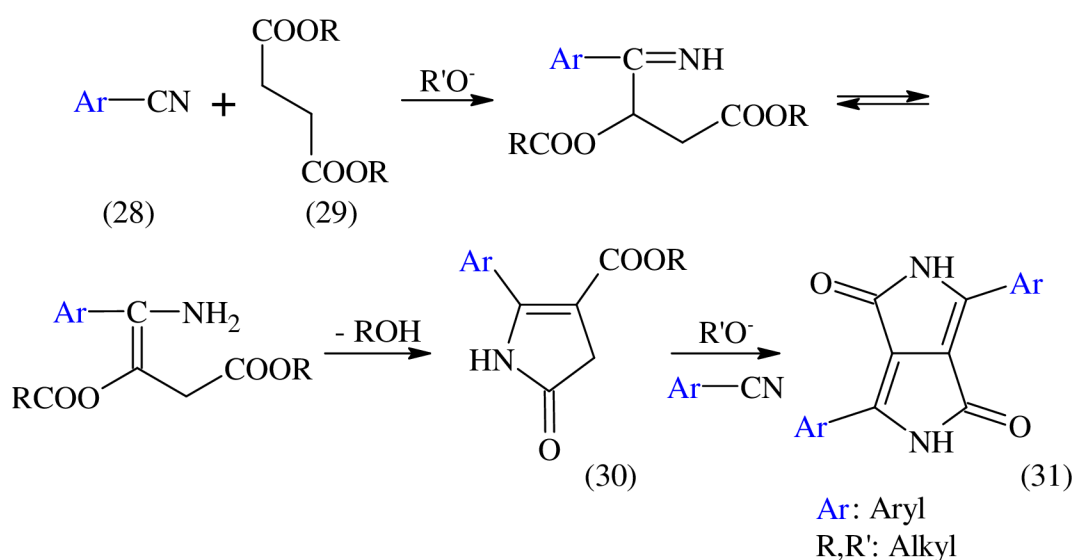
v OSC dosahoval PCE 3,0 %. Naproti tomu polymer (26) měl na tehdejší dobu dosti vysokou děrovou pohyblivost (1,42 cm²/Vs) a OSC vykazovalo PCE 5,4 %. [62]

Roku 2015 Shin a kolektiv prováděli studii závislosti vlivu rozvětveného alkylového řetězce výsledného polymeru na optoelektrické vlastnosti pro využití v OTFT a OSC. Pro OTFT se ukázala nejlepší varianta s 2-dodecylhexadecylem (27). Děrová pohyblivost tohoto polymeru byla stanovena na 1,92 cm²/Vs. Pro využití v OSC pak byl nejlepší 2-oktyldodecyl (26) s PCE 5,79 % [63]. I když se jedná o stejný polymer, jako připravil Bronstein, nedosáhl stejné hodnoty PCE, což bylo způsobeno tím, že Bronstein připravil polymer o číselném průměru molekulových hmotností 14 kDa, zatímco Shin 332,5 kDa [62][63]. Proto je důležité při přípravě polymerů dbát i na jejich výslednou velikost.

2.4.2 Syntetické přístupy přípravy DPP-polymerů

V následujících kapitolách budou zmíněny nejpoužívanější syntetické přístupy, které se používají pro přípravu DPP-polymerů. Příprava začíná již u samotné syntézy derivátů DPP, jelikož toto je determinující krok rozhodující o tom, o kterou z dříve zmíněných kategorií polymerů-DPP se bude jednat. Samotná polymerace je v aktuální době realizována třemi mechanismy: přímá arylace [64], *Suzukiova* reakce [65] a *Stilleova* reakce [6].

2.4.2.1 Syntéza diaryl-DPP



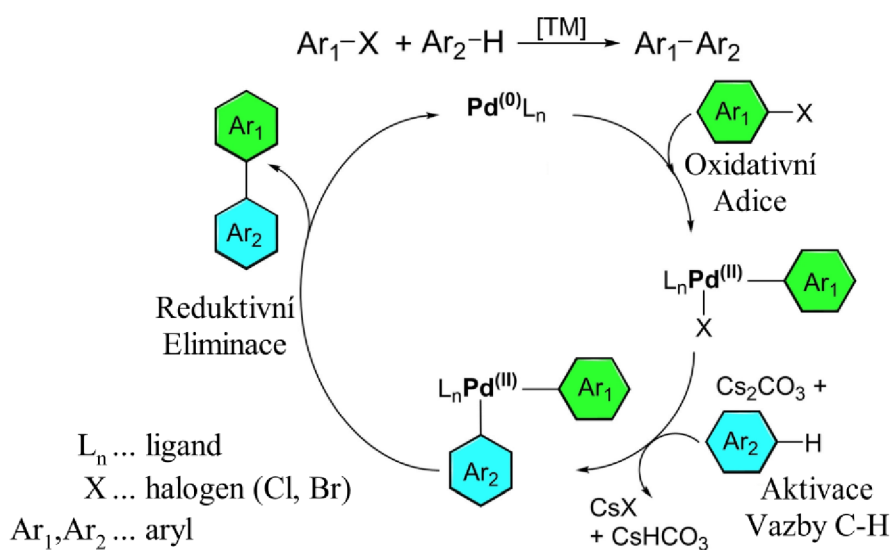
Obrázek 12: Mechanismus syntézy diaryl-DPP

Syntéza diaryl-DPP spočívá v reakci arylkarbonitrilu (28) a diesteru jantarové kyseliny (DJK) (29). Syntéza je realizována za přítomnosti silné báze, která zapříčiní adici DJK na nitrilovou skupinu. Následně dochází k uzavření laktamového kruhu a tvorbě intermediátu (30). Jeho reakcí s dalším arylkarbonitrem vzniká molekula diaryl-DPP (31). Podrobný mechanismus je vyobrazen na Obrázku 12. [66]

2.4.2.2 Přímá arylace

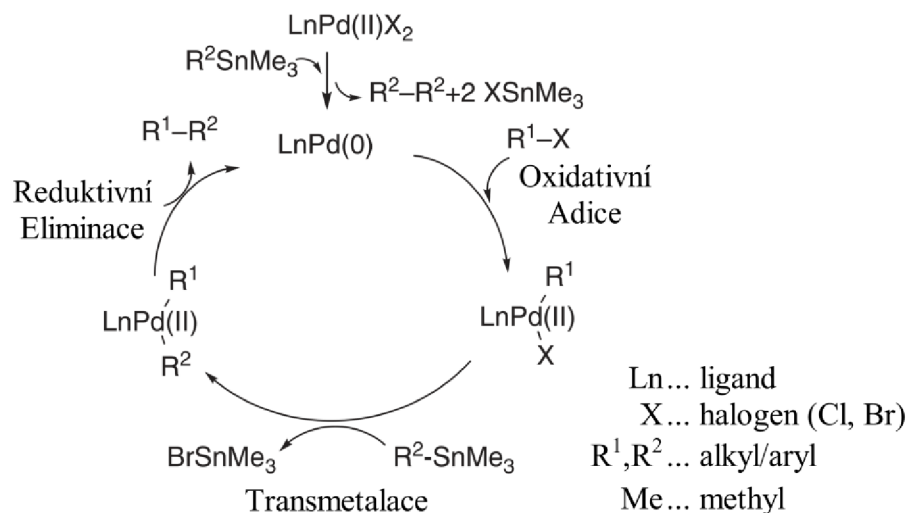
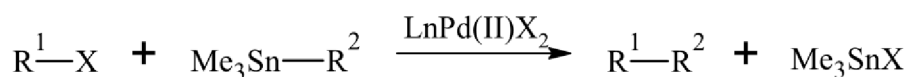
V poslední době velice slibný mechanismus polymerace se zdá být přímá arylace. Jedná se o reakci vzniku nové vazby C–C mezi dvěma aromatickými jádry. Tato reakce je katalyzována palladiovými katalyzátory a zapříčiňuje reakci dihalogenovaného a nesubstituovaného aromatického jádra. Tento druh arylace byl poprvé popsán roku 1999, kde Lemaire a kolektiv připravili homopolymer 3-alkylthiofenu s číselnou průměrnou molekulovou hmotností až 3 kDa a s regioselektivitou k 90 %. Použitý katalyzátor byl acetát palladia [67]. Od té doby proběhl intenzivní výzkum palladiových katalyzátorů využitelných v polymeracích, jedním z nejvyužívanějších katalyzátorů je kombinace *Herrmannova* katalyzátoru, kyseliny pivalové, tris(4-methoxyfenyl)fosfinu jako ligandu a uhličitanu cesného jako báze, pomocí kterých byly připraveny polymery o hmotnosti až 100 kDa [68]. Tyto polymerace jsou často prováděny za ohřevu pomocí mikrovln [69]. Na Obrázku 13 je schématické vyobrazení mechanismu přímé arylace, přičemž značení L připadá pro ligand a ve výše zmíněném případě se jedná o tris(4-methoxyfenyl)fosfin.

Tento způsob polymerace byl pro přípravu DPP-polymerů již několikrát v praxi použit, a to například Li a kolektivem, kteří roku 2018 využili přímé arylace pro přípravu kopolymeru *N,N'*-di(2-ethylhexyl)dithienyl-DPP s 4-methoxy-*N,N*-bis(4-bromofenyl)anilinem. [69]



Obrázek 13: Mechanismus přímé arylace [64]

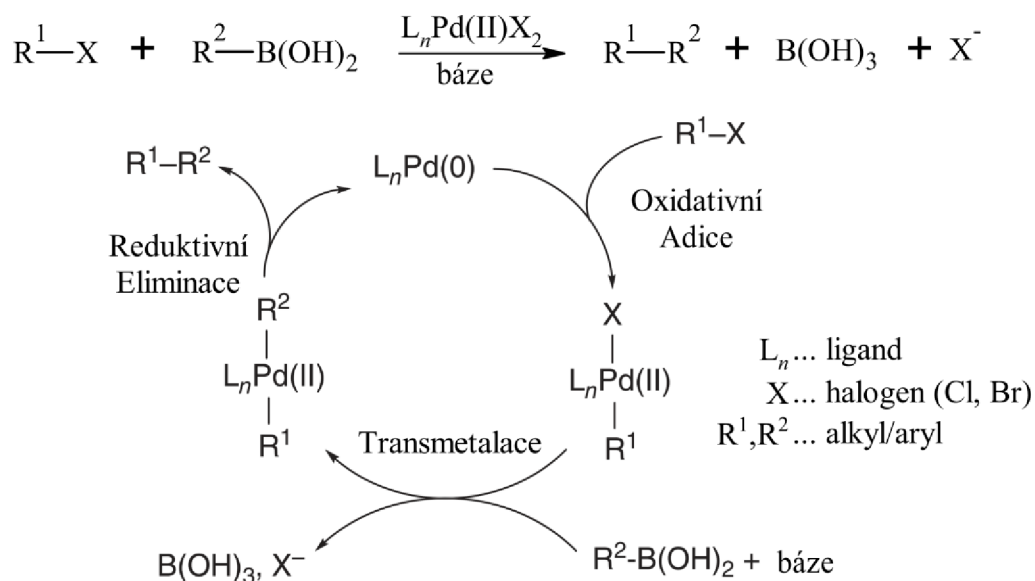
2.4.2.3 Stilleova reakce



Obrázek 14: Mechanismus Stilleovy reakce [70]

Stilleova reakce je nejvyžívanějším přístupem pro přípravu polymerů na bázi DPP [6], která byla objevena v roce 1976, ale její mechanismus popsal Stille a kolektiv až roku 1986 [71]. Jedná se o reakci mezi organocínatými a elektrofilními sloučeninami za vzniku nové C–C vazby. Jako elektrofil se používají halogenderiváty (bromidy a chloridy); a jako katalyzátory se využívají sloučeniny na bázi palladia (tetrakis(trifenylfosfin)palladium, apod). Mechanismus se skládá ze tří hlavních kroků a je popsán na Obrázku 14. Nejprve probíhá oxidativní adice halogenderivátu na palladiový katalyzátor, následovaná transmetalací, tedy záměnou halogenu v $Pd^{(II)}$ -komplexu za alkenyl/aryl organocínaté sloučeniny. Reakce je ukončena reductivní eliminací, při které vzniká výsledný produkt obsahující novou C–C vazbu a obnovuje se palladiový katalyzátor. [70]

2.4.2.4 Suzukiova reakce



Obrázek 15: Mechanismus Suzukiovy reakce [72]

Jedná se o palladiem katalyzované reakce mezi halogenderiváty a organickými deriváty kyseliny borité za vzniku nové vazby C–C. Reakce je velice regioselektivní a probíhá ve třech krocích. První je oxidativní adice organohalogenidu na palladium, následuje transmetalace s derivátem kyseliny borité a vše je zakončeno reduktivní eliminací palladnatého komplexu za vzniku výsledného produktu a obnovy katalyzátoru. Mechanismus reakce je uveden na Obrázku 15. Tuto reakci objevili Miyaura, Yamada a Suzuki roku 1979 [73]. I když se *Stilleově* reakci dost podobá, *Suzukiova* reakce potřebuje aktivovat derivát kyseliny borité báží, která zároveň ovlivňuje rychlost reduktivní eliminace. Mezi používané báze se řadí sodné a draselné uhličitany a hydroxidy [74].

Aktuálně je tento způsob polymerace ve společnosti velmi prosazován, jelikož je všeobecná snaha o to, aby byly používané chemikálie co nejvíce environmentálně přívětivé. *Suzukiova* reakce využívající deriváty kyseliny borité nezanechává tak nežádoucí stopu v životním prostředí jako toxický cín *Stilleových* intermediátů. [6]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie

1,4-dibromtetrafluorbenzen (**B/3035**), $\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
2,5-dibromthiofen (**B/4032**), 95% , Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
2-ethylhexylbromid (**B/4046**), 95% , Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Aceton, čistý, 99% , PENTA, spol. s r.o.
Aktivní uhlí, SILCARBON prášek, Lach-Ner, spol. s r.o.
Argon, Linde Gas a.s.
Diethylether, $99,5\%$, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Filtrací křemelina, Celite® R566, Supelco, $\text{pH} > 8,5$, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Hydrogenuhličitan sodný (NaHCO_3), p.a., Lach-Ner, spol. s r.o.
Chlorid sodný (NaCl), p.a., Lach-Ner, spol. s r.o.
Chlorbenzen, $99,8\%$, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Chloroform, p.a., $99,8\%$, PENTA, spol. s r.o.
Kyselina octová, p.a., $99,8\%$, Lach-Ner, spol. s r.o.
Metanol, p.a., $99,8\%$, PENTA, spol. s r.o.
N,N-dimethylformamid (DMF), $99,8\%$, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
N-bromsukcinimid (NBS, **B/3016**), 99% , Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
n-Butyllithium (*n*-BuLi), 1,6M 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.
Silikagel, 60 Å, 220-440 mesh, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Síran sodný (Na_2SO_4), p.a., bezvodý, PENTA, spol. s r.o.
Tetrahydrofuran (THF), $\geq 99,9\%$, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Tetrakis(trifenylfosfin)palladium ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), 99% , Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Toluen, p.a., 99% , PENTA, spol. s r.o.
Trimethylcín chlorid, $\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Uhličitan draselný (K_2CO_3), $99,99\%$, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.

3.2 Použité přístroje a analytické techniky

Analytické váhy KERN ABJ 220-4M
Gelová permeační chromatografie (GPC)
FT-NMR spektrometr Bruker Avance III 300 MHz
FT-NMR spektrometr Bruker Avance III 500 MHz
Horkovzdušná pistole Steinel® HL 2010 E
Koflerův blok nekalibrovaný, mikroskop Nagema PHMK 05
Kolonová chromatografie – stacionární fáze Silikagel 60 Å, 220-440 mesh
Kombinovaná chladnička AEG Santo
Magnetické míchadlo s ohřevem IKA® RCT basic safety control s teplotním čidlem ETS D5
Membránová vakuová vývěva Vacuubrand MV 2
Mikrovlnný reaktor Monowave 300 Anton Paar
PC sestava

Ponorný chladič Julabo FT 902

Předvážky Scaltec SPB52

Tenkovrstvá chromatografie (TLC) - Al-destičky 20 x 20 cm se Silikagelem 60, Supelco

Ultrazvuková čistička Bandelin Sonorex RK 100 SH

UV lampa ruční, 254/366 nm – detektor pro TLC

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

3.3 Použitý software

Microsoft Office 365 Word

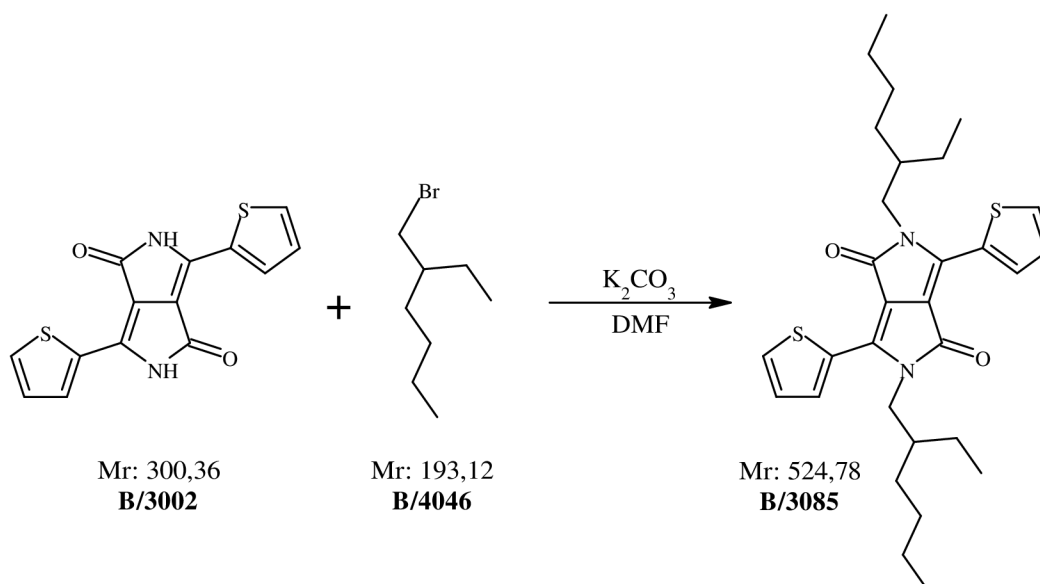
Microsoft Office 365 Excel

ACD/Lab 2020 ChemSketch

3.4 Příprava intermediátů

3.4.1 Příprava alkylovaných DPP

3.4.1.1 Syntéza *N,N'*-2-ethylhexyl-thienyl-DPP



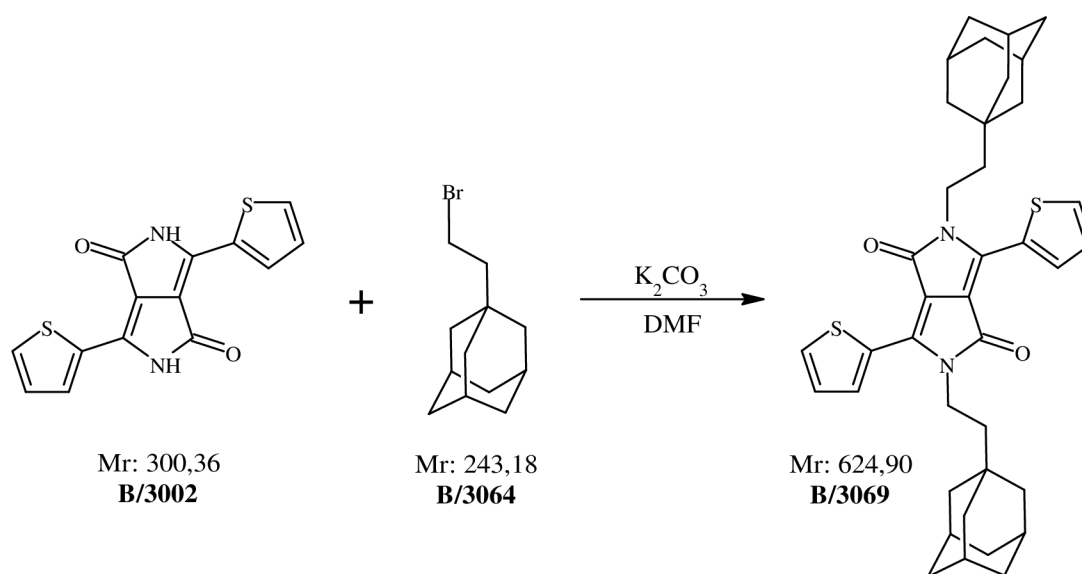
Obrázek 16: Schéma přípravy derivátu DPP B/3085

V tříhrdlé vysušené baňce s argonovou atmosférou bylo rozpuštěno 5,10 g (16,980 mmol) **B/3002** ve 120 ml DMF. Bylo přidáno 11,93 g (86,324 mmol) uhličitanu draselného a reakční směs byla 2 hodiny míchána při 60 °C. Poté bylo přidáno 12,21 g (63,225 mmol) **B/4046**. Reakční směs změnila zbarvení z temně fialové do temně červené a byla míchána po dobu 18 hodin při teplotě 125 °C. Rozpouštědlo bylo oddestilováno za sníženého tlaku a pevný podíl byl suspendován ve 350 ml toluenu a zfiltrován přes filtrační papír. Filtrační koláč byl promyt dvakrát 150 ml 80 °C toluenu k rozpuštění produktu. Organická fáze s produktem byla protřepána dvakrát 250 ml destilované vody, následně vysušena síranem sodným a zfiltrována přes filtrační křemelinu. Po odpaření bylo získáno 9,45 g temně fialového materiálu.

Surový produkt byl přečištěn krystalizací. Byl rozpuštěn ve 25 ml toluenu za refluxu po dobu jedné hodiny. Poté bylo přidáno 9 ml *n*-heptanu a roztok byl uskladněn na 2,5 hodiny do

lednice. Pevný materiál byl přefiltrován a promyt třikrát 45 ml methanolu. Po vysušení ve vakuové sušárně bylo získáno 3,003 g temně červeného materiálu. Následovalo přečištění produktu pomocí sloupcové chromatografie. Materiál byl rozdělen na dvě poloviny a přečištěn dvěma kolonami. Stacionární fází kolony bylo 100 g silikagelu (220-440 mesh) a jako mobilní fáze byl použit toluen. Materiál byl nadávkován v adsorbované formě na silikagelu. Z kolony byly odebrány frakce, které na TLC analýze vykazovaly nekontaminovanou růžovou skvrnu s retenčním faktorem $R_f = 0,30$. Po odpaření všech frakcí bylo z obou kolon získáno 2,48 g temně červeného materiálu. Produkt byl dále přečištěn suspendací v 20 ml methanolu a přefiltrován přes filtrační papír. Po vysušení filtračního koláče ve vakuové sušárně bylo získáno 2,202 g temně červeného krystalického produktu **B/3085** (výtěžek 24,7 %). Bod tání 127 °C. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 8,89$ (dd, $J = 5,1; 2,7$ Hz, 2H), 7,66 (dd, $J = 6,3; 3,9$ Hz, 2H), 7,27 (dd, $J = 7,2; 1,2$ Hz, 2H), 4,01 (m, 4H), 1,88 (m, 2H), 1,41-1,22 (m, 16H), 0,93-0,84 (m, 12H). CHN analýza ($\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$): teoretická = C 68,66 %; H 7,68 %; N 5,34 %, stanovená = C 68,15 %; H 7,45 %; N 5,52 %.

3.4.1.2 Syntéza *N,N'*-ethyladamantyl-thienyl-DPP



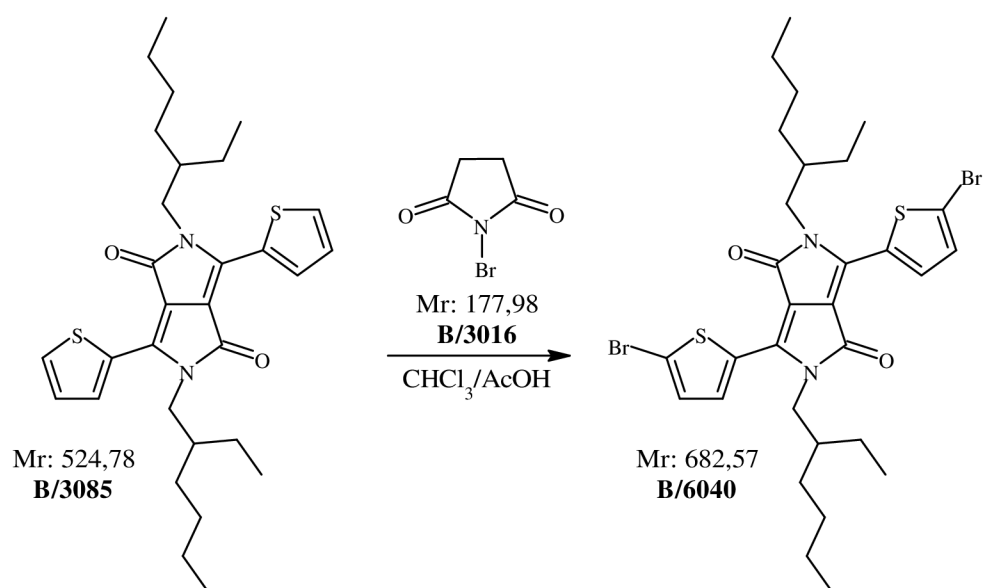
Obrázek 17: Schéma přípravy derivátu DPP **B/3069**

V tříhrdlé předem vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo rozpuštěno 1,0142 g (3,377 mmol) **B/3002** v 45 ml DMF. Bylo přidáno 2,3975 g (17,348 mmol) uhlíitanu draselného a reakční směs byla 2 hodiny míchána při 60 °C. Následně bylo přidáno 2,8997 g (11,924 mmol) **B/3064**. Reakční směs byla míchána po dobu 20 hodin při teplotě 135 °C. Rozpouštědlo bylo oddestilováno za sníženého tlaku a pevný podíl byl suspendován ve směsi 70 ml methanolu a 75 ml destilované vody a zfiltrován přes filtrační papír. Filtrační koláč byl promyt 80 ml a dvakrát 150 ml chloroformu k rozpuštění produktu. Organická fáze byla dvakrát protřepána 300 ml destilované vody a dále byla vysušena síranem sodným a zfiltrována přes filtrační křemelinu. Po odpaření rozpouštědla bylo získáno 2,5843 g temně fialového produktu.

Surový produkt byl přečištěn krystalizací. Byl rozpuštěn ve 8 ml toluenu za refluxu po dobu jedné hodiny. Byly přidány 3 ml *n*-heptanu a roztok byl uskladněn po dobu tří dnů v lednici. Pevný materiál byl přefiltrován přes filtrační papír a promyt třikrát 10 ml *n*-heptanu. Po vysušení na vzduchu bylo získáno 1,3414 g temně fialového olejovitého materiálu. Následovalo přečištění produktu pomocí sloupcové chromatografie. Stacionární fází kolony bylo 69 g silikagelu (220-440 mesh) a jako mobilní fáze byl použit toluen. Materiál byl nadávkován adsorbovaný na silikagelu. Z kolony byly odebrány frakce, které na TLC analýze vykazovaly nekontaminovanou růžovou skvrnou s retenčním faktorem $R_f = 0,38$. Po odpaření všech frakcí a vysušení bylo získáno 625 mg temně fialového krystalického materiálu **B/3069** (výtěžek 29,6 %). Bod tání 326 °C. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 8,90$ (d, $J = 3,8$ Hz, 2H), 7,65 (d, $J = 4,9$ Hz, 2H), 7,26 (dd, $J = 6,0; 5,0$ Hz, 2H), 4,13-4,10 (m, 4H), 1,98-1,81 (m, 6H), 1,76-1,73 (m, 7H), 1,69-1,64 (m, 19H), 1,52-1,50 (m, 3H). CHNS 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 %; S 10,26 %, stanovená = C 73,15 %; H 7,07 %; N 4,46 %; S 10,33 %.

3.4.2 Příprava dibromovaných alkyl-DPP

3.4.2.1 Syntéza *N,N'*-2-ethylhexyl-dibrom-thienyl-DPP

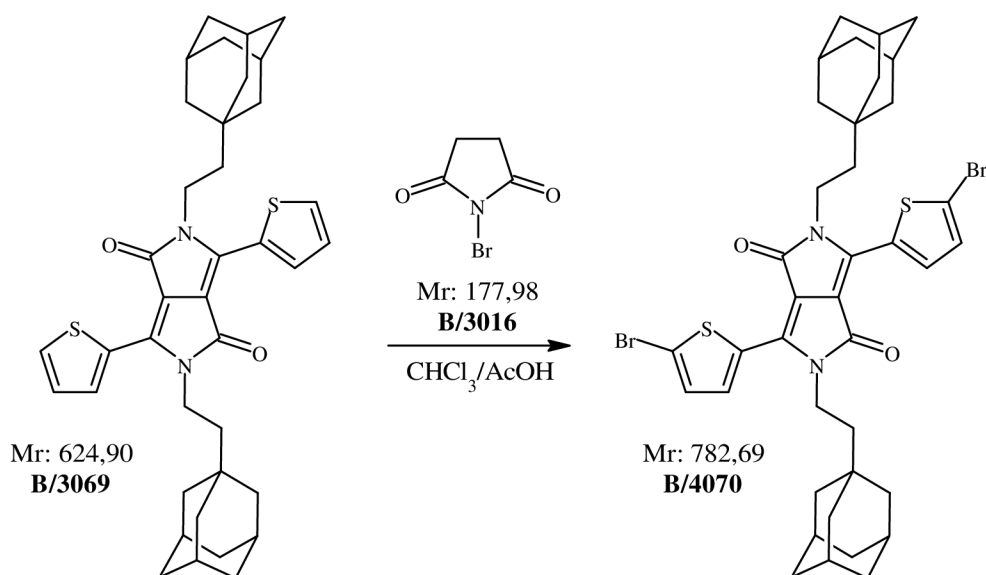


Obrázek 18: Schéma přípravy dibromovaného derivátu DPP **B/6040**

Do vysušené dvouhrdlé baňky s argonovou atmosférou bylo přidáno 1,071 g (2,041 mmol) **B/3085**, 90 ml chloroformu a 9 ml kyseliny octové. Reakční aparatura byla od světla odizolována hliníkovou fólií. Do reakční směsi bylo přidáno 0,907 g (5,096 mmol) **B/3016** a reakční směs byla míchána 47 hodin při 50 °C. Následně byla reakční směs nalita na 250 ml destilované vody s ledem. Ta byla míchána po dobu 20 minut a poté byla provedena extrakce do 100 ml chloroformu. Vodná fáze byla promyta třikrát 40 ml chloroformu a sesbírané organické fáze byly promyty třikrát 250 ml destilované vody a dále 200 ml nasyceného roztoku chloridu sodného. Organická fáze byla následně vysušena síranem sodným po dobu 80 minut a poté byla suspenze přefiltrována přes filtrační křemelinu. Po odpaření rozpouštědla bylo získáno 1,151 g temně fialového surového produktu.

Následovalo přečištění sloupcovou chromatografií. Stacionární fází kolony byl použit silikagel (220-440 mesh) a jako mobilní fáze byl využit toluen. Frakce, které na TLC analýze vykazovaly nekontaminovanou růžovou skvrnu s retenčním faktorem $R_f = 0,85$, byly přečištěny srážením v methanolu. Kontaminované frakce, které na TLC analýze vykazovaly další narůžovělou skvrnu s retenčním faktorem $R_f = 0,65$, byly přečištěny další kolonovou chromatografií silikagel/toluen. Čisté frakce byly přečištěny srážením v methanolu. Kontaminovaná frakce byla následně přečišťována krystalizací, kdy byl materiál rozpuštěn v 30 ml toluenu za refluxu po dobu 1 hodiny. Poté byly přidány 2 ml methanolu a roztok byl uskladněn na 2 dny v lednici. Poté byla pevná fáze oddělena filtrací přes filtrační papír. Filtrační koláč byl znovu přečištěn pomocí sloupcové chromatografie silikagel/toluen. Čisté frakce byly následně přečištěny srážením v methanolu. Celkový výtěžek temně fialového produktu **B/6040** byl 355 mg (výtěžek 25,5 %). Bod tání 139 °C. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 8,66$ (d, $J = 4,2$ Hz, 2H), 7,22 (d, $J = 4,2$ Hz, 2H), 3,96-3,91 (m, 4H), 1,86-1,76 (m, 2H), 1,37-1,20 (m, 16H), 0,92-0,85 (m, 12H). CHNS analýza ($\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$): teoretická = C 52,79 %, H 5,61 %, N 4,10 %, S 9,40 %; stanovená = C 53,11 %, H 5,97 %, N 4,03 %, S 9,10 %.

3.4.2.2 Syntéza *N,N'*-ethyladamantyl-dibrom-thienyl-DPP



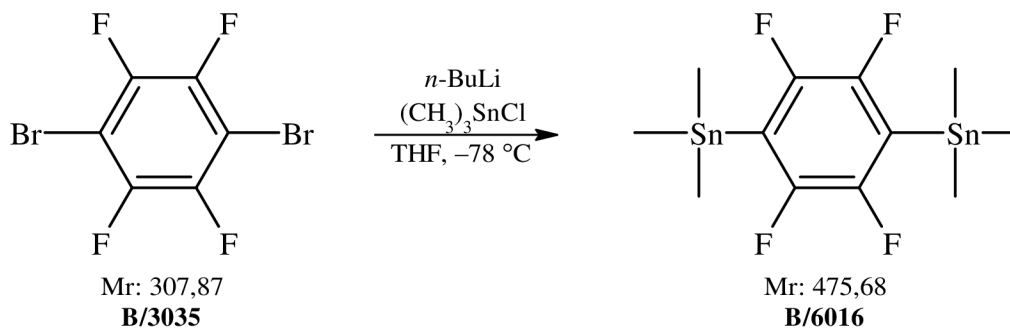
Obrázek 19: Schéma přípravy dibromovaného derivátu DPP **B/4070**

Do vysušené dvouhrdlé baňky s argonovou atmosférou bylo přidáno 500 mg (0,800 mmol) **B/3069**, 50 ml chloroformu a 5 ml kyseliny octové. Reakční aparatura byla od světelného záření odizolována hliníkovou fólií. Do reakční směsi bylo přidáno 356 mg (2,000 mmol) **B/3016** a reakční směs byla míchána 70 hodin při 50 °C. Reakční směs byla nalita na 250 ml destilované vody s ledem a byla míchána po dobu 20 minut. Poté byla reakční směs přefiltrována přes filtrační papír a promyta čtyřikrát 50 ml destilované vody a čtyřikrát 50 ml methanolu. Filtrační koláč byl vysušen ve vakuové sušárně a byl získán temně fialový krystalický produkt. Tento materiál byl na základě TLC analýzy ($R_f = 0,82$) čistý a jednalo se tak o frakci čistého produktu **B/4070**.

Pro získání dalšího množství produktu byla přečištěna fáze z předešlé extrakce. Vodná fáze byla promyta třikrát 30 ml chloroformu. Metanolvá fáze byla smíchána s 250 ml destilované vody a promyta dvakrát 20 ml chloroformu. Sloučené chloroformové frakce byly promyty 250 ml nasyceného roztoku hydrogenuhličitanu sodného, následně dvakrát 300 ml destilované vody a nakonec 250 ml nasyceného roztoku chloridu sodného. Organická fáze byla vysušena síranem sodným po dobu 80 minut a následně zfiltrována přes filtrační křemelinu. Rozpouštědlo bylo oddestilováno za sníženého tlaku. Získaný hnědozlatý materiál byl dále přečištěn krystalizací. Byl rozpuštěn v 8 ml chloroformu za refluxu. Poté byl uskladněn 10 minut v lednici a pevný podíl byl zfiltrován přes filtrační papír. Byl získán temně fialový filtrační koláč, který byl promyt methanolem a následně usušen za vakua. Následně byl filtrační koláč dále přečištěn pomocí sloupcové chromatografie. Stacionární fází byl silikagel (220-440 mesh) a mobilní fází byl toluen. Frakce, které na TLC analýze vykazovaly nekontaminovanou růžovou skvrnu s retenčním faktorem $R_f = 0,82$, byly přečištěny srážením v methanolu. Celkový výtěžek temně fialového produktu **B/4070** byl 153,9 mg (výtěžek 24,6 %). Bod tání 335–339 °C. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 8,63$ (d, $J = 4,2$ Hz, 2H), 7,22 (d, $J = 4,1$ Hz, 2H), 4,08–3,98 (m, 4H), 1,97–1,89 (m, 6H), 1,71–1,61 (m, 6H), 1,53–1,46 (m, 17H), 1,41–1,28 (m, 5H). CHNS analýza ($\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$): teoretická = C 58,31 %; H 5,41 %; N 3,58 %; S 8,19 %, stanovená = C 59,68 %; H 5,83 %; N 3,61 %; S 7,17 %.

3.4.3 Příprava Stilleových intermediátů

3.4.3.1 Syntéza (2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-fenylen)bis(trimethylcínů)

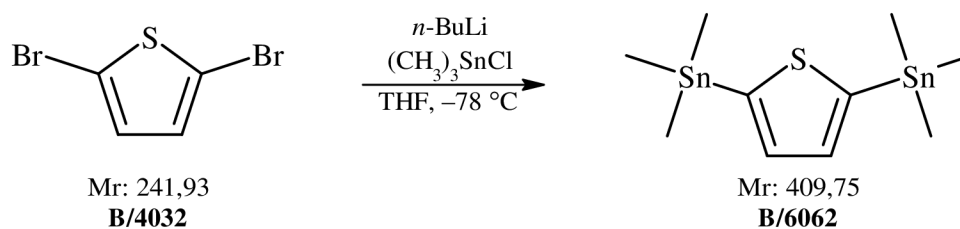


Obrázek 20: Schéma přípravy (2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-fenylen)bis(trimethylcínů)

Ve dvouhrdlé vysušené kulaté baňce s argonovou atmosférou bylo rozpuštěno 0,591 g (1,920 mmol) **B/3035** v 8 ml THF. Reakční směs byla míchána a ochlazená na -78°C . V průběhu 10 minut bylo přidáno 1,716 g 1,6M (4,038 mmol) roztoku *n*-butyllithia v hexanu. Reakční směs byla míchána 100 minut při -78°C . Následně bylo přidáno 0,807 g (4,050 mmol) trimethylcín chloridu. V dalším kroku se reakční směs nechala samovolně ohřát na laboratorní teplotu a byla míchána po dobu 20 hodin. Dále byla reakční směs nalita do 40 ml destilované vody a byla provedena extrakce. Extrakce byla opakována třikrát 20 ml diethyleteru. Sesbíraná organická fáze byla promyta dvakrát 200 ml destilované vody a 100 ml nasyceného roztoku chloridu sodného. Následně byla organická fáze vysušena síranem sodným. Bylo přidáno aktivní uhlí a směs byla míchána po 30 minut. Pak byla směs přefiltrována přes filtrační křemelinu a roztok byl zahuštěn pomocí rotační vakuové odparky.

Následovalo přečištění krystalizací. Surový produkt byl rozpuštěn ve 2 ml *n*-heptanu a uskladněn v lednici na 18 hodin. Poté byl roztok přefiltrován přes filtrační papír a byl získán jasně bílý krystalický materiál. Filtrát byl taktéž přečištěn krystalizací v 1 ml *n*-heptanu. Celkový výtěžek **B/6016** byl 393,3 mg (výtěžek 43,1 %). Bod tání: teoretická 112,5-113,5 °C [75]; stanovená 112 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0,47 (s, 18H). ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -122,91.

3.4.3.2 Syntéza 2,5-thienylbis(trimethylcínu)



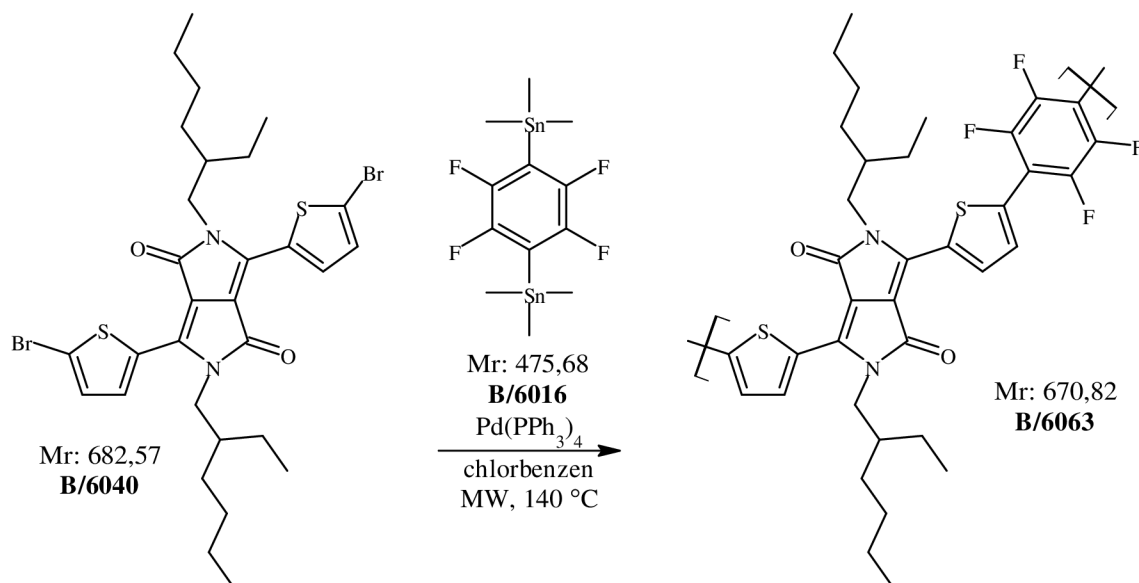
Obrázek 21: Schéma přípravy 2,5-thienylbis(trimethylcínu)

Ve dvouhrdlé vysušené baňce pod argonovou atmosférou bylo rozpuštěno 0,599 g (2,352 mmol) **B/4032** v 22 ml THF. Reakční směs byla míchána a ochlazena na -78 °C. Následně bylo během 10 minut přidáno 2,088 g 1,6M (4,913 mmol) roztoku *n*-buthyllithia v hexanu za stálého míchání a udržování teploty na -78 °C po dobu 60 minut. V další fázi bylo přidáno 0,987 g (4,953 mmol) trimethylcín chloridu. Reakční směs se pak nechala samovolně ohřát na laboratorní teplotu a byla míchána po dobu 21 hodin. Dále byla reakční směs nalita do 40 ml destilované vody a byla provedena extrakce. Extrakce byla opakována třikrát 20 ml diethyleteru. Sesbíraná organická fáze byla promyta dvakrát 200 ml destilované vody a 100 ml nasyceného roztoku chloridu sodného. Následně byla organická fáze vysušena síranem sodným a s aktivním uhlím byla míchána po dobu 30 min. V dalším kroku byla směs zfiltrována přes filtrační křemelinu a filtrát byl odpařen do sucha za získání surového produktu.

Surový produkt byl přečištěn krystalizací, kde byl rozpuštěn ve 2 ml *n*-heptanu za tepla a následně se nechal zchladnout na laboratorní teplotu, dále byl vložen do lednice na 18 hodin. Ihned po vytažení z lednice byla směs zfiltrována přes filtrační papír a filtrační koláč byl třikrát promyt 1,5 ml chladného *n*-heptanu a následně vysušen. Filtrát byl odpařen do sucha a taktéž překrystalizován v 1 ml *n*-heptanu. Celkový výtěžek světle béžového krystalického produktu **B/6062** byl 394,2 mg (výtěžek 40,9 %). Bod tání: teoretická 100-102 °C [76]; stanovená 101,5 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7,47 (2H), 0,35-0,51 (18H).

3.5 Příprava polymerů DPP

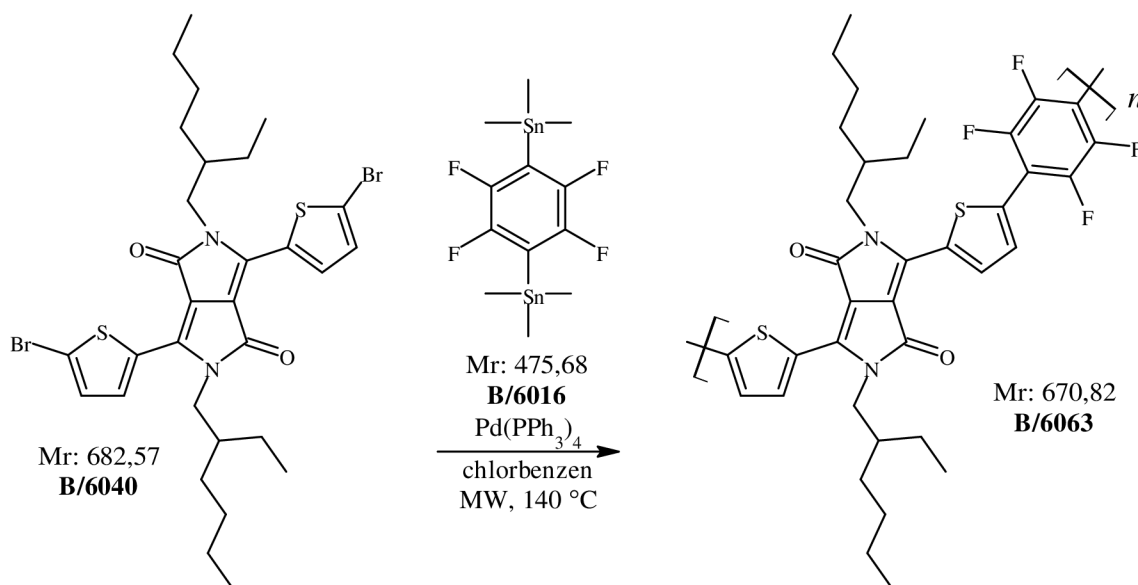
3.5.1 Syntéza polymeru B/6063 – přístup A



Obrázek 22: Schéma přípravy polymeru DPP B/6063

Ve vysušené patroně mikrovlnného reaktoru typu G10 bylo pod argonovou atmosférou rozpuštěno 17,8 mg (0,0248 mmol) **B/6040** a 12,5 mg (0,0263 mmol) **B/6016** ve 4 ml bezvodého chlorbenzenu. Reakční směs byla v sonifikátoru 10 minut odvzdušňována proudem argonu. Následně bylo přidáno 8,9 mg (0,0077 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ a reaktor byl vložen do mikrovlnného zařízení. Program zařízení byl nastaven na tři krátké intenzivní mikrovlnné pulzy mezi teplotami 110 °C a 130 °C a následně reakce probíhala za mikrovlnného ohřevu při teplotě 140 °C po dobu 2,5 hodiny. Následně bylo rozpouštědlo z reakční směsi odpařeno pomocí vakuové odparky, a poté byl pevný podíl rozpuštěn v 1 ml chloroformu a přidán do 60 ml methanolu. Vzniklý precipitát byla následně zfiltrován přes filtrační papír a bylo získáno 6,8 mg černomodrého produktu **B/6063** (výtěžek 40,9 %). GPC: $M_n = 1,119$ kDa, $M_w = 1,506$ kDa, PDI = 1,346.

3.5.2 Syntéza polymeru B/6063 – přístup B



Obrázek 23: Schéma přípravy polymeru DPP B/6063

Ve vysušené patroně mikrovlnného reaktoru typu G10 bylo pod argonovou atmosférou rozpuštěno 17,7 mg (0,0246 mmol) **B/6040** a 12,7 mg (0,0267 mmol) **B/6016** ve 4 ml chlorobenzenu. Reakční směs byla v sonifikátoru 10 minut odvzdušňována proudem argonu. Následně bylo přidáno 2,5 mg (0,0022 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ a reaktor byl vložen do mikrovlnného zařízení. Program zařízení byl nastaven na teplotu 140 °C pomocí mikrovlnného ohřevu po dobu 25 minut. Poté bylo přidáno dalších 2,8 mg (0,0024 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ a vloženo zpátky na 25 minut za stejných podmínek ohřevu. Naposled bylo přidáno 3,8 mg (0,0033 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ a vloženo zpátky na 90 minut za totožných podmínek. Rozpouštědlo z reakční směsi bylo odpařeno do zisku pevného materiálu, který byl poté rozpuštěn v 1 ml chloroformu a přidán do 60 ml methanolu. Vzniklý precipitát byl přefiltrován přes filtrační papír a bylo získáno 8,5 mg černomodrého produktu **B/6063** (výtěžek 51,4 %). GPC: $M_n = 1,087$ kDa, $M_w = 1,523$ kDa, PDI = 1,402.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Aby bylo možné provést přípravu polymerů DPP, bylo potřeba nejprve si připravit jednotlivé monomery vstupující do polymerace. Jako polymerační mechanismus byla zvolena *Stilleova* reakce. Proto bylo nejprve nutné si připravit bromované deriváty DPP a cínaté *Stilleovy* intermediáty.

Výchozím derivátem DPP se stal dithienylový derivát (**B/3002**). Ten byl *N,N'*-alkylován 2-ethylhexylbromidem (**B/4046**) a 1-(2-bromethyl)adamantanem (**B/3064**). *N,N'*-alkylace byly provedeny v prostředí *N,N*-dimethylformamidu (DMF) jako rozpouštědla. Pro reakci bylo použito 3,7násobek **B/4046** a 3,5násobek **B/3064**. Bází použitou pro vznik soli DPP byl uhličitán draselný v přibližně 5,1násobném nadbytku. Poté mechanismem nukleofilní substituce došlo k *N,N'*-alkylaci. Reakční směsi byly zpracovány a přečištěny sloupcovou chromatografií. Reakce proběhly úspěšně a byly vyizolovány produkty **B/3085** s výtěžkem 24,7 % a **B/3069** s výtěžkem 29,6 %.

Aby bylo možné tyto deriváty použít v reakci se *Stilleovými* intermediáty, bylo potřeba provést bromaci thiofenových jader do α -poloh. Bromace byla provedena pomocí bromočinidla *N*-bromsukcinimidu (NBS) v 2,5násobném nadbytku v prostředí chloroformu a kyseliny octové. Bromace probíhala elektrofilním mechanismem za nepřístupu světelného záření, které iniciuje radikálovou bromaci postranních řetězců. Po provedení bromace byly reakční směsi zpracovány a přečištěny krystalizací a sloupcovou chromatografií. Reakce proběhly úspěšně s výtěžkem **B/6040** 25,5 % a **B/4070** 24,6 %.

Následovala příprava *Stilleových* intermediátů. Pro jeho přípravu byly zvoleny 1,4-dibrom-2,3,5,6-tetrafluorbenzen (**B/3035**) a 2,5-dibromthiofen (**B/4032**). **B/3035** byl zvolen kvůli jeho předpokládaným interakcím ve výsledném polymeru, jak bylo zmíněno v kapitole 2.4.1.5. Reakce byly provedeny v prostředí tetrahydrofuranu (THF) mechanismem nukleofilní substituce. Reakce probíhaly v prostředí silné báze *n*-BuLi s trimethylcín chloridem v 2,1násobném přebytku. Reakční směsi byly po ukončení reakce zpracovány a přečištěny krystalizací s výtěžkem **B/6016** 43,1 % a **B/6062** 40,9 %.

Připravené intermediáty byly podrobeny analýze ^1H NMR spektroskopii, kterou byly potvrzeny jejich struktury. *N,N'*-alkylace a bromace měly výtěžnost reakce mezi 24-30 %, což je u těchto typů reakcí běžný a uspokojivý výsledek. Přípravy cínatých intermediátů měly výtěžnost okolo 42 %, což je méně, než by se dalo předpokládat, jelikož chemická rovnováha těchto reakcí je nakloněna ve prospěch produktů. Příčinou vysokých ztrát bylo použití purifikační metody rekrystalizace, která ale poskytuje materiál o vysoké čistotě. Mateční louhy však podle TLC analýzy měly velice podobné složení jako produkty a při jejich sloučení by se dosáhlo výtěžku okolo 70 %. Výsledky přípravy intermediátů jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2: Výsledky přípravy intermediátů pro přípravu DPP polymerů

| Intermediát | Barva | Výtěžek [mg] | Výtěžek [%] |
|---------------|---------------|--------------|-------------|
| B/3069 | Temně Fialová | 625,0 | 29,6 |
| B/3085 | Temně Červená | 2202 | 24,7 |
| B/4070 | Temně Fialová | 153,9 | 24,6 |
| B/6040 | Temně Fialová | 355,0 | 25,5 |
| B/6016 | Jasně Bílý | 393,3 | 43,1 |
| B/6062 | Světle Běžový | 394,2 | 40,9 |

V rámci této práce byla pro přípravu výsledného polymeru vybrána kombinace intermediátů **B/6016** a **B/6040**. Polymerace byla provedena mechanismem *Stilleovy* reakce vyobrazené v kapitole 2.4.2.3 a jako katalyzátor bylo použito tetrakis(trifenyfosfin)palladium ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$). Reakce probíhaly v prostředí chlorbenzenu při mikrovlnném ohřevu. Byly provedeny dva přístupy s rozdílnou distribucí katalyzátoru při reakci. Pro přípravu **B/6063** přístupem A byly použity ekvimolární množství monomerů a 30 mol.% katalyzátoru. Reakce byla iniciována třemi krátkými pulzy mezi teplotami 110 °C a 130 °C a pokračovala 2,5 hodiny při teplotě 140 °C. Reakční směs byla zpracována a přečištěna precipitací v methanolu. Reakce proběhla úspěšně a bylo získáno 6,8 mg černomodrého pevného produktu **B/6063** s výtěžkem 40,9 %.

Přístup B pro přípravu polymeru **B/6063** byl obdobný přístupu A. Jedinou změnou bylo to, že 30 mol.% katalyzátoru nebylo přidáno najednou, ale ve třech ekvivalentních množstvích v intervalech po 25 minutách. Celková doba reakce byla identická s přístupem A. Reakce proběhla úspěšně a bylo získáno 8,5 mg černomodrého pevného produktu **B/6063** s výtěžkem 51,4 %.

Polymery byly podrobeny analýze pomocí gelové permeační chromatografie (GPC), jejichž výsledky jsou uvedeny v Tabulce 3. Z výsledků je patrné, že jednotlivé polymery jsou téměř stejně velké. Distribuce katalyzátoru má tedy malý vliv na průběh polymerace, ovšem má vliv na výtěžek reakce, kdy při periodickém přidávání katalyzátoru došlo k nárůstu výtěžku o 10,5 %. Je velice pravděpodobné, že provedené polymerace mají problém se stupněm polymerace v důsledku nerozpustnosti vznikajícího polymeru v použitém rozpouštědle. Do budoucna je možnost vyladit volbu rozpouštědla, která zajistí, že reakce nebude ukončena vysrážením polymeru z reakční směsi.

Tabulka 3: Porovnání výsledků GPC analýzy

| Polymer B/6063 | M_n [kDa] | M_w [kDa] | PDI [-] |
|-----------------------|-------------|-------------|---------|
| Přístup A | 1,119 | 1,506 | 1,346 |
| Přístup B | 1,087 | 1,523 | 1,402 |

5 ZÁVĚR

První část této bakalářské práce je zaměřena na literární rešerši, která popisuje aktuální stav řešené problematiky polymerů na bázi diketopyrrolopyrrolů (DPP) a jejich přípravu. Jedná se o velice rozmanitou skupinu látek, která se neustále rozrůstá a přináší nové možnosti využití. Jejich rozmanitost je zapříčiněna vysokou modifikovatelností na páteři polymeru a na postranních řetězcích. Architektura polymeru je klíčovým faktorem pro výsledné elektrické a optické vlastnosti materiálu. Jedny ze základních podmínek, které musí být splněny v materiálu, aby vykazoval užitečné elektrické a optické vlastnosti, jsou konjugovaný systém dvojných vazeb podél řetězce, prostorové uspořádání v krystalu, planarita makromolekuly, periodická přítomnost elektron-donorních a elektron-akceptorních skupin, nízká energie zakázaného pásu pod 1,5 eV, apod. Oblast použití polymeru je závislá od struktury, např. pro aplikaci v medicíně jako senzor je nutnost přítomnosti skupin, které jsou schopny s biologickým prostředím interagovat. Využití konkrétních polymerů je velice specifické.

Organické polovodiče jsou taktéž revoluční pro své mechanické vlastnosti. Křemík je polovodič výkonný, ale je tvrdý a křehký, díky čemuž je jeho aplikace na pohyblivých substrátech nemyslitelná. Organické polymery však jsou aplikovatelné na pružné a ohebné substráty a lze je použít na ohebných solárních člancích nebo biologických vnitrotělních senzorech s možností přizpůsobení se pohybům těla. Přestože je křemík účinnější při aplikaci v solárních člancích, tak DPP polymery mají šanci a jsou při zvolení správné architektury aplikovatelné do praxe. Tranzistory a senzory jsou typickým využitím, kam jsou DPP polymery směřovány pro své vysoké mobility nosičů náboje [6].

V experimentální části byly připraveny jednotlivé intermediáty potřebné pro přípravu DPP polymeru *Stilleovou* reakcí. Thiofenový derivát DPP (**B/3002**) byl modifikován *N,N'*-alkylací, čímž byly připraveny deriváty **B/3085** a **B/3069**. V druhé fázi byly tyto produkty nabromovány, aby mohly reagovat mechanismem *Stilleovy* reakce. Bromace *N*-bromsukcinimidem (**B/3016**) vedla ke vzniku dibromovaných derivátů **B/4070** a **B/6040**. Dále byly připraveny dva organocínaté intermediáty **B/6016** a **B/6062**. Na závěr byly vybrané intermediáty **B/6016** a **B/6040** využity pro přípravu polymeru **B/6063** dvěma odlišnými přístupy, kde se lišil způsob přidavku katalyzátoru a byl sledován vliv distribuce katalyzátoru na průběh polymerace. Tato studie distribuce však nepřinesla výrazný úspěch, jelikož polymerace byla v obou případech předčasně ukončena pravděpodobně vysrážením vznikajícího polymeru z reakční směsi kvůli omezené rozpustnosti.

Do budoucna bude cílem optimalizovat reakční podmínky tak, aby nedocházelo k ukončení polymerace vlivem omezené rozpustnosti a porovnání polymerů připravených jinými reakčními mechanismy mezi sebou. Taktéž bude v zájmu připravit nové polymery s využitím připravených intermediátů v rámci této práce a připravit polymery s cílenou modifikací pro konkrétní využití v oblastech organické elektroniky a fotoniky.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Bp's Statistical Review of World Energy 2021. In: *BP p.l.c.* [online]. [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>
- [2] Slunce. In: *Skupina ČEZ* [online]. [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/o-cez/vyrobni-zdroje/obnovitelne-zdroje/slunce>
- [3] LORENC, M., J. ŠIK a L. VÁLEK. Technologie růstu monokrystalu křemíku Czochralskiho metodou. NITSCH, K. a M. RODOVÁ. *Škola růstu krystalů 2004: sborník přednášek : [Lednice 30.-31. srpna 2004]*. 2004, s. 48-57. ISBN 9788073450335.
- [4] K, Namsheer a Chandra Sekhar ROUT. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances* [online]. 2021, **11**(10), 5659-5697 [cit. 2022-04-03]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/D0RA07800J
- [5] PARK, Sungmin, Taehee KIM, Seongwon YOON, Chang Woo KOH, Han Young WOO a Hae Jung SON. Progress in Materials, Solution Processes, and Long-Term Stability for Large-Area Organic Photovoltaics. *Advanced Materials* [online]. 2020, **32**(51) [cit. 2022-04-02]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.202002217
- [6] LIU, Qian, Steven E. BOTTLE a Prashant SONAR. Developments of Diketopyrrolopyrrole-Dye-Based Organic Semiconductors for a Wide Range of Applications in Electronics. *Advanced Materials* [online]. 2020, **32**(4) [cit. 2022-04-03]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201903882
- [7] CHEON, Hyung Jin, Tae Kyu AN a Yun-Hi KIM. Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Polymers and Their Organic Field-Effect Transistor Applications: A Review. *Macromolecular Research* [online]. 2022, **30**(2), 71-84 [cit. 2022-05-19]. ISSN 1598-5032. Dostupné z: doi:10.1007/s13233-022-0015-y
- [8] OKIL, M., M. S. SALEM, Tarek M. ABDOLKADER a A. SHAKER. From Crystalline to Low-cost Silicon-based Solar Cells: a Review. *Silicon* [online]. 2022, **14**(5), 1895-1911 [cit. 2022-05-19]. ISSN 1876-990X. Dostupné z: doi:10.1007/s12633-021-01032-4
- [9] NEŠPŮREK, Stanislav, Jan PROKEŠ a Jaroslav STEJSKAL. Vodivé polymery: Inteligentní materiály pro nové století. *Vesmír*. 2001, **80**(1), 35-38.
- [10] SUN, Sam-Shajing a Larry R DALTON. *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*. 2. Baton Rouge: CRC Press, 2016. ISBN 9781466585102. Dostupné z: doi:10.1201/9781315374185
- [11] TANG, C. W. a S. A. VANSLYKE. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters* [online]. 1987, **51**(12), 913-915 [cit. 2022-04-02]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.98799
- [12] KIM, Ji Han, Kyung Hyung LEE a Jun Yeob LEE. Design of thermally activated delayed fluorescent sensitizers for high efficiency over 20% and long lifetime in yellow fluorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2020, **8**(15), 5265-5272 [cit. 2022-05-19]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/D0TC00178C

- [13] HONG, Gloria, Xuemin GAN, Céline LEONHARDT, Zhen ZHANG, Jasmin SEIBERT, Jasmin M. BUSCH a Stefan BRÄSE. A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. *Advanced Materials* [online]. 2021, **33**(9) [cit. 2022-04-02]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.202005630
- [14] WU, Xiaohan, Shun MAO, Junhong CHEN a Jia HUANG. Strategies for Improving the Performance of Sensors Based on Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* [online]. 2018, **30**(17) [cit. 2022-04-02]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201705642
- [15] PAUDEL, Pushpa Raj, Joshua TROPP, Vikash KAPHLE, Jason David AZOULAY a Björn LÜSSEM. Organic electrochemical transistors – from device models to a targeted design of materials. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2021, **9**(31), 9761-9790 [cit. 2022-05-13]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/D1TC01601F
- [16] NAWAZ, Ali, Qian LIU, Wei Lin LEONG, Kathryn E. FAIRFULL-SMITH a Prashant SONAR. Organic Electrochemical Transistors for In Vivo Bioelectronics. *Advanced Materials* [online]. 2021, **33**(49) [cit. 2022-04-02]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.202101874
- [17] DOU, Letian, Jingbi YOU, Ziruo HONG, Zheng XU, Gang LI, Robert A. STREET a Yang YANG. 25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research. *Advanced Materials* [online]. 2013, **25**(46), 6642-6671 [cit. 2022-04-02]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201302563
- [18] SARICIFTCI, N. S., L. SMILOWITZ, A. J. HEEGER a F. WUDL. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* [online]. 1992, **258**(5087), 1474-1476 [cit. 2022-04-02]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.258.5087.1474
- [19] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. : il. ; 28 cm. ISBN 80-7080-617-6.
- [20] ELIAS, Hans-Georg. *Macromolecules* [online]. 1. Weinheim: Wiley, 2009 [cit. 2022-05-13]. ISBN 9783527311750. Dostupné z: doi:10.1002/9783527627240
- [21] The Circular Economy for Plastics – A European Overview. In: *Plastics Europe* [online]. [cit. 2022-05-13]. Dostupné z: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/the-circular-economy-for-plastics-a-european-overview-2/>
- [22] ONG, Beng S., Yiliang WU, Ping LIU a Sandra GARDNER. High-Performance Semiconducting Polythiophenes for Organic Thin-Film Transistors. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2004, **126**(11), 3378-3379 [cit. 2022-05-15]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja039772w
- [23] JONES, Brooks A., Antonio FACCHETTI, Michael R. WASIELEWSKI a Tobin J. MARKS. Tuning Orbital Energetics in Arylene Diimide Semiconductors. Materials Design for Ambient Stability of n-Type Charge Transport. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2007, **129**(49), 15259-15278 [cit. 2022-05-15]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja075242e
- [24] LI, Yuning, Prashant SONAR, Leanne MURPHY a Wei HONG. High mobility diketopyrrolopyrrole (DPP)-based organic semiconductor materials for organic thin film transistors and photovoltaics. *Energy & Environmental Science* [online]. 2013, **6**(6), 1684-1710 [cit. 2022-01-05]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/c3ee00015j
- [25] STŘÍTESKÝ, Stanislav. *Elektrické transportní vlastnosti materiálů pro organickou elektroniku*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2012, 70 s. : il. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.

- [26] EYVAZI, Nasrin, Morad BIAGOOI a SeyedEhsan NEDAAEE OSKOEI. Molecular dynamics investigation of charging process in polyelectrolyte-based supercapacitors. *Scientific Reports* [online]. 2022, **12**(1) [cit. 2022-05-15]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-022-04837-4
- [27] BHARDWAJ, Preetam, Shalu SINGH, Poonam R. KHARANGARH a Andrews Nirmala GRACE. Surfactant decorated polypyrrole-carbon materials composites electrodes for supercapacitor. *Diamond and Related Materials* [online]. 2020, **108** [cit. 2022-04-03]. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2020.107989
- [28] Cylindrical Primary Lithium - Handbook and Application Manual. In: *Energizer* [online]. [cit. 2022-04-03]. Dostupné z: https://data.energizer.com/pdfs/lithiuml91192_appman.pdf
- [29] KINLEN, Patrick J., Vinod MENON a Yiwei DING. A Mechanistic Investigation of Polyaniline Corrosion Protection Using the Scanning Reference Electrode Technique. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1999, **146**(10), 3690-3695 [cit. 2022-05-15]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/1.1392535
- [30] CHANDRASEKHAR, Prasanna. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications* [online]. 2. Cham: Springer International Publishing, 2018 [cit. 2022-05-15]. ISBN 978-3-319-69376-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-69378-1
- [31] GAŠPARAC, Rahela a Charles R. MARTIN. Investigations of the Mechanism of Corrosion Inhibition by Polyaniline. Polyaniline-Coated Stainless Steel in Sulfuric Acid Solution. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2001, **148**(4), 138-145 [cit. 2022-05-15]. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.1354615
- [32] REDDY, Kakarla Raghava, K.V. KARTHIK, S.B. Benaka PRASAD, Sarvesh K. SONI, Han M. JEONG a Anjanapura V. RAGHU. Enhanced photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide/polyaniline hybrid photocatalysts. *Polyhedron* [online]. 2016, **120**, 169-174 [cit. 2022-05-15]. ISSN 02775387. Dostupné z: doi:10.1016/j.poly.2016.08.029
- [33] CHEN, Mei, Xiaoliang FANG, Shaoheng TANG a Nanfeng ZHENG. Polypyrrole nanoparticles for high-performance in vivo near-infrared photothermal cancer therapy. *Chemical Communications* [online]. 2012, **48**(71), 8934–8936 [cit. 2022-05-15]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/c2cc34463g
- [34] MCMURRY, John. *Organická chemie*. Vydání první. Přeložil Jan BUDKA, přeložil Radek CIBULKA, přeložil Dalimil DVORÁK, přeložil Jaroslav KVÍČALA, přeložil Pavel LHOTÁK, přeložil Jiří SVOBODA. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2015. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-7080-930-3.
- [35] FARNUM, Donald G., Goverdhan MEHTA, George G.I. MOORE a Frederick P. SIEGAL. Attempted reformatskii reaction of benzonitrile, 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-C]pyrrole. A lactam analogue of pentalene. *Tetrahedron Letters* [online]. 1974, **15**(29), 2549-2552 [cit. 2022-01-07]. ISSN 00404039. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-4039(01)93202-2
- [36] WALLQUIST, Olof. Diketopyrrolopyrrole (DPP) Pigments. SMITH, Hugh M., ed. *High Performance Pigments* [online]. 1. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001, s. 159-184 [cit. 2022-01-05]. ISBN 3527302042. Dostupné z: doi:10.1002/3527600493.ch11
- [37] BOSH, Jason. *The Rich Story of Pigment Red 254* [online]. In: . [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://feltmagnet.com/painting/The-Rich-Story-of-Pigment-Red-254>

- [38] KOBILKA, Brandon M., Benjamin J. HALE, Monique D. EWAN, Anton V. DUBROVSKIY, Toby L. NELSON, Volodymyr DUZHKO a Malika JEFFRIES-EL. Influence of heteroatoms on photovoltaic performance of donor–acceptor copolymers based on 2,6-di(thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']difurans and diketopyrrolopyrrole. *Polymer Chemistry* [online]. 2013, **4**(20), 5329-5336 [cit. 2022-04-03]. ISSN 1759-9954. Dostupné z: doi:10.1039/c3py00138e
- [39] KOVALENKO, Alexander, Cigdem YUMUSAK, Patricie HEINRICHOVA et al. Adamantane substitutions: a path to high-performing, soluble, versatile and sustainable organic semiconducting materials. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2017, **5**(19), 4716-4723 [cit. 2022-04-03]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C6TC05076J
- [40] DIMOV, Ivan B., Maximilian MOSER, George G. MALLIARAS a Iain MCCULLOCH. Semiconducting Polymers for Neural Applications. *Chemical Reviews* [online]. 2022, **122**(4), 4356-4396 [cit. 2022-04-03]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.1c00685
- [41] CLOSS, Fritz a Rudolf GOMPPER. 2,5-Diazapentalenes. *Angewandte Chemie International Edition in English* [online]. 1987, **26**(6), 552-554 [cit. 2022-04-06]. ISSN 0570-0833. Dostupné z: doi:10.1002/anie.198705521
- [42] GHOSH, Samrat, Sreejith SHANKAR, Divya Susan PHILIPS a Ayyappanpillai AJAYAGHOSH. Diketopyrrolopyrrole-based functional supramolecular polymers: next-generation materials for optoelectronic applications. *Materials Today Chemistry* [online]. 2020, **16** [cit. 2022-05-15]. ISSN 24685194. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtchem.2020.100242
- [43] SRINIVASA RAO, Pedada, Samantha BRIXI, Dada B. SHAIKH, Mohammad AL KOBALSI, Benoît H. LESSARD, Sidhanath V. BHOSALE a Sheshanath V. BHOSALE. The Effect of TCNE and TCNQ Acceptor Units on Triphenylamine-Naphthalenediimide Push-Pull Chromophore Properties. *European Journal of Organic Chemistry* [online]. 2021, **2021**(18), 2615-2624 [cit. 2022-05-15]. ISSN 1434-193X. Dostupné z: doi:10.1002/ejoc.202100198
- [44] YI, Zhengran, Shuai WANG a Yunqi LIU. Design of High-Mobility Diketopyrrolopyrrole-Based π -Conjugated Copolymers for Organic Thin-Film Transistors. *Advanced Materials* [online]. 2015, **27**(24), 3589-3606 [cit. 2022-05-15]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201500401
- [45] CHAN, Wai Kin, Yongming CHEN, Zhonghua PENG a Luping YU. Rational designs of multifunctional polymers. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1993, **115**(25), 11735-11743 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja00078a012
- [46] ZHANG, Guoqiang, Hao XU, Kuan LIU, Yang LI, Ligong YANG a Mujie YANG. Synthesis, characterization and comparative photovoltaic behavior of diketopyrrolopyrrole (DPP)-containing poly(phenylene vinylene)s varying at N-alkyl or 3,6-aryl substituents in DPP units. *Synthetic Metals* [online]. 2010, **160**(17-18), 1945-1952 [cit. 2022-04-09]. ISSN 03796779. Dostupné z: doi:10.1016/j.synthmet.2010.07.014
- [47] WU, Pei-Tzu, Felix Sunjoo KIM a Samson A. JENEKHE. New Poly(arylene vinylene)s Based on Diketopyrrolopyrrole for Ambipolar Transistors. *Chemistry of Materials* [online]. 2011, **23**(20), 4618-4624 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm202247a

- [48] LI, Wenting, Taegweon LEE, Soong Ju OH a Cherie R. KAGAN. Diketopyrrolopyrrole-Based π -Bridged Donor–Acceptor Polymer for Photovoltaic Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2011, **3**(10), 3874–3883 [cit. 2022-04-09]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/am200720e
- [49] MCCULLOCH, Iain, Martin HEENEY, Clare BAILEY et al. Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility. *Nature Materials* [online]. 2006, **5**(4), 328–333 [cit. 2022-04-09]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat1612
- [50] WOO, Claire H., Pierre M. BEAUJUGE, Thomas W. HOLCOMBE, Olivia P. LEE a Jean M. J. FRÉCHET. Incorporation of Furan into Low Band-Gap Polymers for Efficient Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2010, **132**(44), 15547–15549 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja108115y
- [51] KIM, Do Hwan, Alexander L. AYZNER, Anthony L. APPLETON, Kristin SCHMIDT, Jianguo MEI, Michael F. TONEY a Zhenan BAO. Comparison of the Photovoltaic Characteristics and Nanostructure of Fullerenes Blended with Conjugated Polymers with Siloxane-Terminated and Branched Aliphatic Side Chains. *Chemistry of Materials* [online]. 2013, **25**(3), 431–440 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm303572d
- [52] LEE, Sang Myeon, Hae Rang LEE, Gitish K. DUTTA, Junghoon LEE, Joon Hak OH a Changduk YANG. Furan-flanked diketopyrrolopyrrole-based chalcogenophene copolymers with siloxane hybrid side chains for organic field-effect transistors. *Polymer Chemistry* [online]. 2019, **10**(22), 2854–2862 [cit. 2022-04-09]. ISSN 1759-9954. Dostupné z: doi:10.1039/C9PY00448C
- [53] LEE, Sang Myeon, Hae Rang LEE, A-Reum HAN, Junghoon LEE, Joon Hak OH a Changduk YANG. High-Performance Furan-Containing Conjugated Polymer for Environmentally Benign Solution Processing. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2017, **9**(18), 15652–15661 [cit. 2022-04-09]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.7b04014
- [54] ZOOMBELT, Arjan P., Simon G. J. MATHIJSEN, Mathieu G. R. TURBIEZ, Martijn M. WIENK a René A. J. JANSSEN. Small band gap polymers based on diketopyrrolopyrrole. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2010, **20**(11), 2240–2246 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/b919066j
- [55] LEE, Joong Suk, Seon Kyoung SON, Sanghoon SONG et al. Importance of Solubilizing Group and Backbone Planarity in Low Band Gap Polymers for High Performance Ambipolar field-effect Transistors. *Chemistry of Materials* [online]. 2012, **24**(7), 1316–1323 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm2037487
- [56] CHOI, Hyosung, Seo-Jin KO, Taehyo KIM et al. Small-Bandgap Polymer Solar Cells with Unprecedented Short-Circuit Current Density and High Fill Factor. *Advanced Materials* [online]. 2015, **27**(21), 3318–3324 [cit. 2022-04-09]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201501132
- [57] WANG, Naixiang, Liuping XIE, Haifeng LING, Venkatesh PIRADI, Li LI, Xingzhu WANG, Xunjin ZHU a Feng YAN. Ethylenedioxythiophene incorporated diketopyrrolopyrrole conjugated polymers for high-performance organic electrochemical transistors. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2021, **9**(12), 4260–4266 [cit. 2022-04-09]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/D1TC00338K

- [58] KRONEMEIJER, Auke J., Enrico GILI, Munazza SHAHID, Jonathan RIVNAY, Alberto SALLEO, Martin HEENEY a Henning SIRRINGHAUS. A Selenophene-Based Low-Bandgap Donor-Acceptor Polymer Leading to Fast Ambipolar Logic. *Advanced Materials* [online]. 2012, **24**(12), 1558-1565 [cit. 2022-04-10]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201104522
- [59] SHAHID, Munazza, Thomas MCCARTHY-WARD, John LABRAM et al. Low band gap selenophene–diketopyrrolopyrrolepolymers exhibiting high and balanced ambipolar performance in bottom-gate transistors. *Chem. Sci* [online]. 2012, **3**(1), 181-185 [cit. 2022-04-10]. ISSN 2041-6520. Dostupné z: doi:10.1039/C1SC00477H
- [60] SUN, Bin, Wei HONG, Zhuangqing YAN, Hany AZIZ a Yuning LI. Record High Electron Mobility of 6.3 cm² V⁻¹ s⁻¹ Achieved for Polymer Semiconductors Using a New Building Block. *Advanced Materials* [online]. 2014, **26**(17), 2636-2642 [cit. 2022-04-09]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201305981
- [61] YANG, Chi-Yuan, Wen-Long JIN, Jue WANG et al. Enhancing the n-Type Conductivity and Thermoelectric Performance of Donor-Acceptor Copolymers through Donor Engineering. *Advanced Materials* [online]. 2018, **30**(43) [cit. 2022-04-09]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201802850
- [62] BRONSTEIN, Hugo, Zhuoying CHEN, Raja Shahid ASHRAF et al. Thieno[3,2- b]thiophene–Diketopyrrolopyrrole-Containing Polymers for High-Performance Organic Field-Effect Transistors and Organic Photovoltaic Devices. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2011, **133**(10), 3272-3275 [cit. 2022-04-10]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja110619k
- [63] SHIN, Jicheol, Gi Eun PARK, Dae Hee LEE, Hyun Ah UM, Tae Wan LEE, Min Ju CHO a Dong Hoon CHOI. Bis(thienothiophenyl) Diketopyrrolopyrrole-Based Conjugated Polymers with Various Branched Alkyl Side Chains and Their Applications in Thin-Film Transistors and Polymer Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2015, **7**(5), 3280-3288 [cit. 2022-04-10]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/am508026s
- [64] CHUA, Ming Hui, Zhuang Mao PNG, Qiang ZHU a Jianwei XU. Synthesis of Conjugated Polymers via Transition Metal Catalysed C–H Bond Activation. *Chemistry – An Asian Journal* [online]. 2021, **16**(19), 2896-2919 [cit. 2022-04-10]. ISSN 1861-4728. Dostupné z: doi:10.1002/asia.202100749
- [65] SAKAMOTO, Junji, Matthias REHAHN, Gerhard WEGNER a A. Dieter SCHLÜTER. Suzuki Polycondensation: Polyarylenes à la Carte. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2009, **30**(9-10), 653-687 [cit. 2022-05-15]. ISSN 10221336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.200900063
- [66] 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* [online]. 1988, **97**(8-9), 615-644 [cit. 2022-04-10]. ISSN 00379646. Dostupné z: doi:10.1002/bscb.19880970804
- [67] SE' VIGNON, Marc, Julien PAPILLON, Emmanuelle SCHULZ a Marc LEMAIRE. New synthetic method for the polymerization of alkylthiophenes. *Tetrahedron Letters* [online]. 1999, **40**(32), 5873-5876 [cit. 2022-04-10]. ISSN 00404039. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-4039(99)01164-8
- [68] WAKIOKA, Masayuki a FumiYuki OZAWA. Highly Efficient Catalysts for Direct Arylation Polymerization (DArP). *Asian Journal of Organic Chemistry* [online]. 2018, **7**(7), 1206-1216 [cit. 2022-04-10]. ISSN 21935807. Dostupné z: doi:10.1002/ajoc.201800227

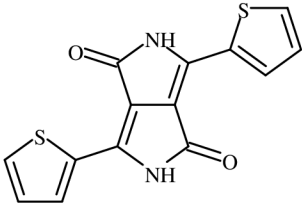
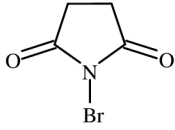
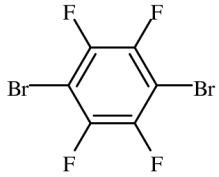
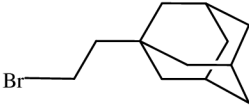
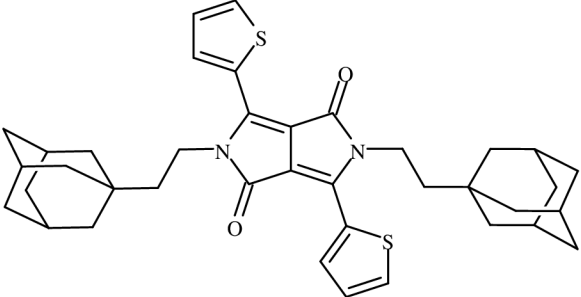
- [69] LI, Wei, Takehiko MORI a Tsuyoshi MICHINOBU. Perovskite solar cells based on hole-transporting conjugated polymers by direct arylation polycondensation. *MRS Communications* [online]. 2018, **8**(3), 1244-1253 [cit. 2022-04-10]. ISSN 2159-6859. Dostupné z: doi:10.1557/mrc.2018.119
- [70] ZHENG, Tianyue, Alexander M. SCHNEIDER a Luping YU. Stille Polycondensation: A Versatile Synthetic Approach to Functional Polymers. LECLERC, Mario a Jean-Francois MORIN, ed. *Synthetic Methods for Conjugated Polymers and Carbon Materials* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017, s. 1-58 [cit. 2022-04-10]. ISBN 9783527695959. Dostupné z: doi:10.1002/9783527695959.ch1
- [71] STILLE, John K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles [New Synthetic Methods(58)]. *Angewandte Chemie International Edition in English* [online]. 1986, **25**(6), 508-524 [cit. 2022-04-10]. ISSN 0570-0833. Dostupné z: doi:10.1002/anie.198605081
- [72] KRISHNA, Anurag, Andrey V. LUNCHEV a Andrew C. GRIMSDALE. Suzuki Polycondensation. LECLERC, Mario a Jean-Francois MORIN, ed. *Synthetic Methods for Conjugated Polymers and Carbon Materials* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017, s. 59-95 [cit. 2022-04-10]. ISBN 9783527695959. Dostupné z: doi:10.1002/9783527695959.ch2
- [73] MIYAURA, Norio, Kinji YAMADA a Akira SUZUKI. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Letters* [online]. 1979, **20**(36), 3437-3440 [cit. 2022-04-10]. ISSN 00404039. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-4039(01)95429-2
- [74] TABASSUM, Shaheera, Ameer Fawad ZAHOOR, Sajjad AHMAD, Razia NOREEN, Samreen Gul KHAN a Hamad AHMAD. Cross-coupling reactions towards the synthesis of natural products. *Molecular Diversity* [online]. 2022, **26**(1), 647-689 [cit. 2022-05-15]. ISSN 1381-1991. Dostupné z: doi:10.1007/s11030-021-10195-6
- [75] CIGÁNEK, Martin. *Modification of Organic High Performance Pigments for Applications in Organic Electronics*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zavprace/detail/129357>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection. Vedoucí práce Jozef Krajčovič.
- [76] RAMEY, Michael B., HILLE, Michael F. RUBNER, Chunyan TAN, Kirk S. SCHANZE a John R. REYNOLDS. Amplified Fluorescence Quenching and Electroluminescence of a Cationic Poly(p-phenylene-c o -thiophene) Polyelectrolyte. *Macromolecules* [online]. 2005, **38**(2), 234-243 [cit. 2022-01-22]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma048360k

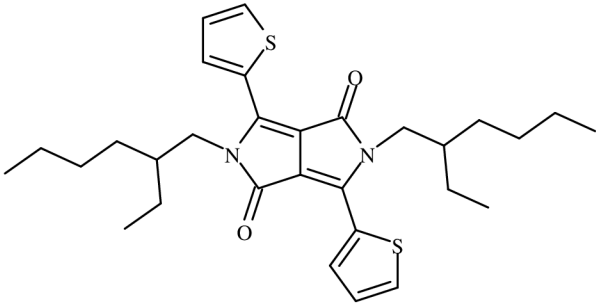
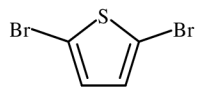
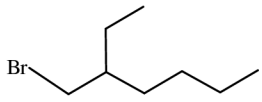
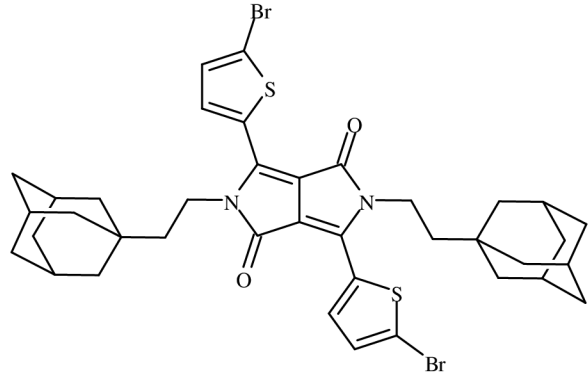
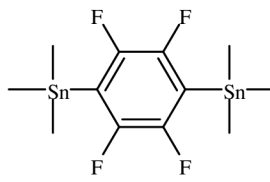
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

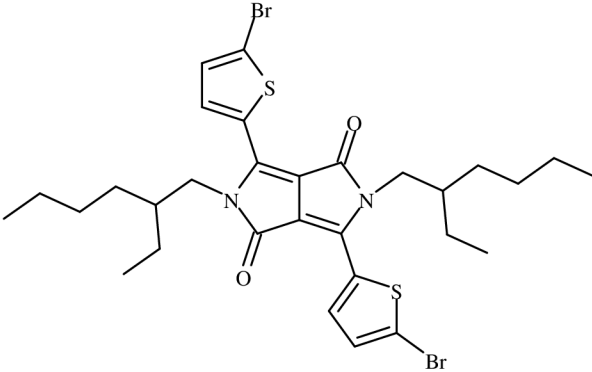
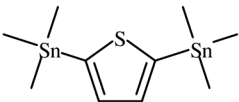
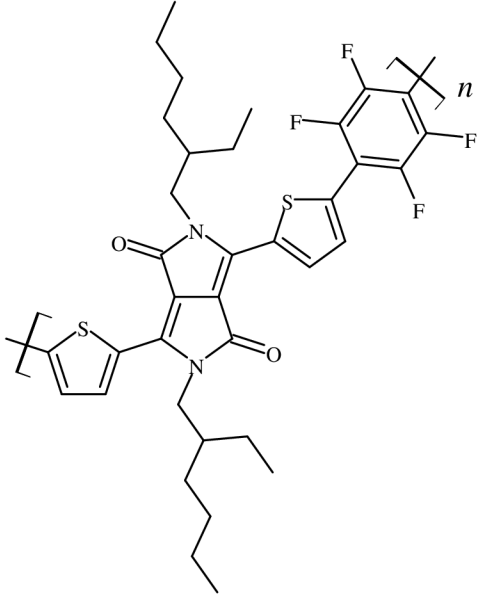
| <i>zkratka</i> | <i>význam</i> |
|-----------------------------|---|
| Å | Ångström [$1 \cdot 10^{-10}$ m] |
| DPP | 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion, zkráceně diketopyrrolopyrrol |
| DMF | dimethylformamid |
| EDG | elektron-donorní skupina (<i>Electron-donating group</i>) |
| EWG | elektron-akceptorní skupina (<i>Electron-withdrawing group</i>) |
| GPC | gelová permeační chromatografie |
| HOMO | nejvyšší obsazený molekulový orbital (<i>Highest occupied molecular orbital</i>) |
| LUMO | nejnižší neobsazený molekulový orbital (<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>) |
| M_n | číselně střední molekulová hmotnost [Da] |
| M_w | hmotnostně střední molekulová hmotnost [Da] |
| NMR | nukleární magnetická rezonance |
| OEET | organické elektrochemické tranzistory (<i>Organic electrochemical transistor</i>) |
| OLED | organické světlo emitující diody (<i>Organic light-emitting diode</i>) |
| OFET | organické polem řízené tranzistory (<i>Organic field-effect transistor</i>) |
| OSC | organické solární články (<i>Organic solar cells</i>) |
| OTFT | organické tenkovrstvé tranzistory (<i>Organic thin-film transistor</i>) |
| PCE | účinnost přeměny světelné energie na elektrickou (<i>Power conversion efficiency</i>) |
| $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ | tetrakis(trifenylfosfin)palladium |
| PDI | index polydisperzity (<i>Polydispersity index</i>) |
| R_f | retenční faktor |
| RISC | zpětný mezisystémový přechod (<i>Reverse intersystem crossing</i>) |
| TADF | tepelně aktivovaná zpožděná fluorescence (<i>Thermally activated delayed fluorescence</i>) |
| TLC | tenkovrstvá chromatografie (<i>Thin layer chromatography</i>) |
| THF | tetrahydrofuran |
| TWh | terawatthodina |

8 PŘÍLOHY

8.1 Seznam chemických látek

| Popis | Struktura |
|--|--|
| 1) Kód: B/3002 CAS číslo: 850583-75-4 Název: 2,5-dihydro-3,6-bis(thien-2-yl) pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec: $C_{14}H_8N_2O_2S_2$ Molekulová hmotnost: 300,36 g/mol |  |
| 2) Kód: B/3016 CAS číslo: 128-08-5 Název: <i>N</i> -bromsukcinimid Molekulový vzorec: $C_4H_4BrNO_2$ Molekulová hmotnost: 177,98 g/mol |  |
| 3) Kód: B/3035 CAS číslo: 344-03-6 Název: 1,4-dibrom-2,3,5,6-tetrafluor benzen Molekulový vzorec: $C_6Br_2F_4$ Molekulová hmotnost: 307,87 g/mol |  |
| 4) Kód: B/3064 CAS číslo: 773-37-5 Název: 1-(2-bromethyl)adamantan Molekulový vzorec: $C_{12}H_{19}Br$ Molekulová hmotnost: 243,18 g/mol |  |
| 5) Kód: B/3069 CAS číslo: 2409052-13-5 Název: <i>N,N'</i> -di(2-ethyladamantyl)-3,6-bis (thien-2-yl)pyrrolo[3,4-c] pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec: $C_{38}H_{44}N_2O_2S_2$ Molekulová hmotnost: 624,90 g/mol |  |

| | |
|--|--|
| <p>6) Kód: B/3085 CAS číslo: 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>7) Kód: B/4032 CAS číslo: 3141-27-3 Název: 2,5-dibromthiofen Molekulový vzorec: C₄H₂Br₂S Molekulová hmotnost: 241,93 g/mol</p> |  |
| <p>8) Kód: B/4046 CAS číslo: 18908-66-2 Název: 2-ethylhexylbromid Molekulový vzorec: C₈H₁₇Br Molekulová hmotnost: 193,12 g/mol</p> |  |
| <p>9) Kód: B/4070 CAS číslo: (-) 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: C₃₈H₄₂Br₂N₂O₂S₂ Molekulová hmotnost: 782,69 g/mol</p> |  |
| <p>10) Kód: B/6016 CAS číslo: 23653-80-7 Název: 1,1'-(2,3,5,6-tetrafluor- 1,4-fenylen)bistrimethylstannan Molekulový vzorec: C₁₂H₁₈F₄Sn₂ Molekulová hmotnost: 475,68 g/mol</p> |  |

| | |
|--|---|
| <p>11) Kód: B/6040 CAS číslo: 1000623-95-9 Název: <i>N,N'</i>-di(2-ethylhexyl)-3,6-bis(5-bromthien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec: C₃₀H₃₈Br₂N₂O₂S₂ Molekulová hmotnost: 682,57 g/mol</p> |  |
| <p>12) Kód: B/6062 CAS číslo: 86134-26-1 Název: 1,1'-(2,5-dibromthiofen) bistrimethylstannan Molekulový vzorec: C₁₀H₂₀SSn₂ Molekulová hmotnost: 409,75 g/mol</p> |  |
| <p>13) Kód: B/6063 CAS číslo: (-) Molekulový vzorec: [C₃₆H₃₈F₄N₂O₂S₂]_n Molekulová hmotnost: [670,82]_n g/mol</p> |  |