



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

NOVÉ ORGANICKÉ POLOVODIČE PRE BIOELEKTRONICKÉ APLIKÁCIE

NOVEL ORGANIC SEMICONDUCTORS FOR BIOELECTRONIC APPLICATIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Dominik Veselý

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1412/2018
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Dominik Veselý**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název bakalářské práce:

Nové organické polovodiče pre bioelektronické aplikácie

Zadání bakalářské práce:

Cielom práce je vypracovanie literárnej rešerše a rozpracovanie základných syntetických postupov pre danú problematiku.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019

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

Dominik Veselý
student(ka)

doc. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Bakalárska práca sa venuje vysoko perspektívnemu odboru bioorganickej elektroniky. Je rozdelená na teoretickú a experimentálnu časť. V teoretickej časti je rozpracovaný základný princíp fungovania elektronických zariadení pri spojení so živými systémami, ich výroba a ich praktické aplikácie. V ďalšej časti sa práca zaoberá problematikou vodivých polymérov, ako inovatívnych pokročilých materiálov pre organickú elektroniku, ich syntézou, chemickou modifikáciou a funkcionalizáciou a ich využitím pre funkčné elektronické zariadenia. Na záver je navrhnutá syntetická cesta pre prípravu nových funkčných organických materiálov pomocou modifikácie základného monoméru na molekulárnej úrovni. Na túto kapitolu plynule nadväzuje experimentálna časť, v ktorej je pripravený základný monomér najvýznamnejšieho vodivého polyméru pre bioelektronické aplikácie.

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with a highly perspective field of bioorganic electronics. It is divided into a theoretical and an experimental part. In the theoretical part of the thesis basic device functioning principles in conjunction with living organisms and production of such devices together with their practical application are elaborated on. In the next part of the thesis conductive polymers as advanced materials for organic electronics, their synthesis, chemical modification and functionalisation, but also their use for functional electronic devices are analysed. A synthetic route for preparation of new functional organic materials by the means of modification of a basic monomer on a molecular level is proposed in the final chapter. This chapter is connected with an experimental part where a basic monomer of the most important conductive polymer for bioelectronic applications is prepared.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Organická bioelektronika, polovodičové materiály, chemická derivatizácia, EDOT

KEYWORDS

Organic bioelectronics, semiconducting materials, chemical derivatization, EDOT

VESELÝ, Dominik. *Nové organické polovodiče pre bioelektronické aplikácie*. Brno, 2019. Dostupné taktiež z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116071>. Bakalárska práca. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. 51 s. Vedúci bakalárskej práce doc. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť použitá na komerčné účely iba so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

Ďakujem svojmu vedúcemu bakalárskej práce doc. Ing. Jozefovi Krajčovičovi, Ph.D. za cenné a odborné rady, ochotu a čas ktorý mi venoval pri tvorbe tejto práce. Ďalej chcem poďakovať Fakulte chemickej za vytvorenie podmienok na uskutočnenie experimentálnej časti. Taktiež ďakujem mojim kolegom z laboratória, najmä konzultantovi Ing. Jánovi Jančíkovi, za venovaný čas, ochotu, pomoc a priateľský prístup. V neposlednom rade chcem poďakovať svojej rodine a priateľom za neustálu podporu a pomoc počas celej doby môjho štúdia.

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická časť	8
2.1	Organická bioelektronika	8
2.1.1	Signalizačné dráhy a ich imitácie	8
2.1.1.1	Prenos signálov v živých systémoch	8
2.1.1.2	Organické materiály využiteľné pre prenos signálov	9
2.1.2	Úvod do polovodičových systémov	9
2.1.2.1	Organické tranzistory riadené poľom	10
2.1.2.2	Organické tenkovrstvové tranzistory	11
2.1.2.3	Organické elektrochemické tranzistory	11
2.1.2.4	Organické elektronické iónové pumpy	12
2.1.3	Technológie prípravy funkčných zariadení	12
2.1.3.1	Metódy nanášania z roztoku	13
2.1.3.2	Tlač tenkých vrstiev	13
2.1.3.3	Chemická depozícia z plynnej fázy	14
2.1.4	Aplikácie organických elektronických zariadení	14
2.2	Vodivé polyméry	15
2.2.1	Univerzálne metódy prípravy vodivých polymérov	16
2.2.1.1	Elektrochemická polymerizácia	16
2.2.1.2	Chemická oxidatívna polymerizácia	17
2.2.1.3	Cross-kaplingové reakcie	17
2.2.2	Polypyrol	18
2.2.3	Polytiofén	19
2.2.4	Polyfluorén	20
2.2.5	Poly(3,4-etyléndioxytiofén)	22
2.2.5.1	Poly(3,4-etyléndioxytiofén):poly(styrénsulfonát)	22
2.2.5.2	Modifikácia PEDOT a PEDOT:PSS	24
2.2.5.3	Syntéza funkčných EDOT derivátov	25
2.2.5.4	Aplikácie inovatívnych PEDOT materiálov	29
3	Experimentálna časť	30
3.1	Chemikálie	30

3.2	Prístroje	30
3.3	Príprava derivátu B/5008	31
3.3.1	Purifikácia derivátu B/5008.....	31
3.4	Príprava derivátu B/5009	31
3.5	Príprava derivátu B/6037	32
3.5.1	Purifikácia derivátu B/6037.....	33
3.6	Príprava derivátu B/6039	33
3.6.1	Purifikácia derivátu B/6039.....	33
4	Výsledky a diskusia.....	34
5	Záver.....	35
6	Literatúra	36
7	Zoznam použitých skratiek a symbolov	46
8	Prílohy	47
8.1	Zoznam zlúčenín	47
8.2	Spektrá	48

1 ÚVOD

Technický vývoj elektroniky a elektronických zariadení nabera v posledných desaťročiach extrémne tempo. V dnešnej dobe je ich prítomnosť v domácnosti, na pracoviskách či v školách neodmysliteľná a stávajú sa tak bežnou súčasťou každodenného života. Trendom pri vývoji týchto zariadení je pritom neustále zvyšovanie výkonu, menšie zaťažovanie životného prostredia, ekologická a nízko-nákladová výroba či miniaturizácia. Jedným z najdynamickejšie sa rozvíjajúcich odvetví tohto segmentu je bioorganická elektronika. Nové pokročilé organické materiály poskytujú možnosť modifikácie ich chemickej štruktúry, čím je možné dosiahnuť požadované charakteristiky. Popri zachovaní elektrických vlastností je tak možné dosiahnuť zlepšenia v oblasti variability výrobných procesov, celkových nákladov na výrobu, nižšej hmotnosti či záťaže životného prostredia. Nevýhodou oproti zaužívaným anorganickým materiálom je deficit v oblasti účinnosti a životnosti. Avšak vďaka intenzívnym investíciám do oblasti vývoja dochádza k postupnému zlepšovaniu aj týchto nemenej dôležitých aspektov [1, 2].

Technologický giganti na čele s firmami ako Apple, Samsung, Huawei či Sony investujú do oblasti organickej elektroniky čoraz viac peňazí, napríklad na rozvoj produktov s organickými svetlo emitujúcimi displejmi (OLED) je to približne 8 miliárd dolárov ročne. Dôvodom je aj neustále sa zvyšujúci dopyt po kvalitnejších displejoch, pričom OLED sa stáva normou najmä v oblasti mobilných elektronických zariadení. Tento trend má zvyšujúcu tendenciu, pričom sa odhaduje, že v roku 2029 dosiahnu investície do tohto priemyslu 72 miliárd dolárov ročne [3].

S neustálym vývojom sa takisto rozširuje škála aplikácií. V súčasnosti sú firmy zamerané na produkciu zariadení, ktoré sú pre človeka bežne dostupné, napríklad sú to „smart“ zariadenia ako mobilné telefóny, tablety či nositeľná elektronika. Čoraz väčší dôraz sa pritom kladie aj na rozšírenie aplikácií v oblasti starostlivosti o zdravie človeka. Už dnes sú súčasťou bežne dostupných elektronických „smart“ zariadení napríklad senzory, ktoré dokážu monitorovať srdcovú aktivitu človeka, či hladinu zlúčenín ovplyvňujúcich iné životne dôležité funkcie. Je pravdepodobné, že v budúcnosti nastane aj tejto oblasti veľký pokrok. Túto myšlienku podporuje aj štatistika firmy Thinknum, podľa ktorej firma Apple od roku 2017 rozšírila množstvo pracovných miest, zameraných na oblasť zdravia, o 400 % [4]. Aj z tohto dôvodu má neustály vývoj nových materiálov pre potreby bioorganickej elektroniky enormný význam.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Organická bioelektronika

Mladý, ale zato perspektívny a rýchlo sa rozvíjajúci odbor organickej bioelektroniky v sebe zahŕňa rozvoj a štúdiu organických elektronických zariadení, ktorých hlavnou funkciou je prevedenie biologických signálov na elektrické. Medzi široké možnosti organickej bioelektroniky patrí aj použitie pre reguláciu fyziologických procesov v bunkách, tkanivách a orgánoch. Tento proces prebieha veľmi špecifickým chemickým spôsobom a zároveň môže byť monitorovaný v reálnom čase a priestore. Aplikáciou organickej bioelektroniky sú teda živé biologické systémy, pričom cieľom je selektívne snímanie, zaznamenávanie a monitorovanie rôznych signálov a fyziologických stavov. Tieto získané parametre sú následne konvertované na elektronický výstup, ktorý je možné ďalej spracovávať. Organické elektronické materiály sú schopné viesť a spracovávať elektronické aj iónové (bio)signály, ktoré sú úzko spojené elektrón-iónovou kompenzáciou náboja. Navyše, organické štruktúry s konjugovaným systémom väzieb a polyméry môžu byť v procese syntézy cielene a špecificky modifikované za účelom dosiahnutia požadovaných fyzikálnych a chemických vlastností. Týmto spôsobom je možná produkcia bioelektronických zariadení a systémov s požadovanou flexibilitou, elasticitou a morfológiou a zároveň s chemickými vlastnosťami zabezpečujúcimi biokompatibilitu a dlhodobú stabilitu. Všetky tieto vlastnosti spoločne robia z organickej bioelektroniky unikátny komunikačný mostík, ktorý spája biológiu s modernými priemyselnými technológiami [5].

2.1.1 Signalizačné dráhy a ich imitácie

2.1.1.1 Prenos signálov v živých systémoch

Biologické signalizačné dráhy pozostávajú z celej škály rôznych molekúl, od malých katiónov a neurotransmiterov až po veľké makromolekuly ako deoxyribonukleová kyselina (DNA) a proteíny. Fyzikálna a chemická charakteristika týchto molekúl, ich celková orientácia a štruktúra definujú špecifickosť, funkčnosť a podstatu signalizácie [5].

Jednoduchým znázornením signalizácie, v zmysle elementárnej chémie, je napríklad homogénne rozložená bunka, v ktorej majú k sebe všetky biomolekuly rovnaký prístup. Práve tu väčšina komponentov signalizačnej cesty reaguje s externým zdrojom signálu a prenáša informácie o tejto interakcii k efektoru, ktorý je schopný vyvolať biologickú odpoveď. Úlohou rôznych signalizačných komponentov, ako napríklad receptory, prevodníky a enzýmy, je zadeliť rôznym signálom unikátnu identitu. Každú signalizačnú cestu si je možné predstaviť, ako kábel prenášajúci informáciu. Pretože bunky nemajú takéto „káble“, musia identitu týchto signálov v sebe niesť rôzne molekuly, aby boli informácie spracovávané usporiadaným spôsobom [6].

Vo svete biológie je veľké množstvo podobných signalizačných ciest. Pre lepšie pochopenie toho, ako tento zložitý biologický svet funguje, bolo v poslednom čase vyvinuté veľké množstvo úsilia. Výsledkom je vznik a vývoj rôznych nástrojov, ktoré sú schopné mapovať, selektívne zaznamenávať a taktiež uviesť do činnosti niektoré z týchto signalizačných ciest. Zariadenia ako molekulárne sondy, snímacie elektródy alebo polovodičové zariadenia dokážu preložiť status a koncentráciu biomolekúl na optický alebo

elektronický signál, a naopak. Týmto spôsobom je teda možné prekladať informácie medzi biologickým a technologickým svetom [5].

2.1.1.2 Organické materiály využiteľné pre prenos signálov

Prenos elektrického náboja v organických polyméroch a molekulárnych pevných látkach pútalo veľkú pozornosť vedeckej obce po dlhé desaťročia a storočia. Vo forme iónu môže elektrický náboj migrovať cez pevný organický materiál, ak ten poskytuje dostatočný pričný rez (napr. veľkosť pórov) a molekulárnu dynamiku (napr. flexibilitu). Polyméry reprezentujú unikátnu triedu materiálov pre vedenie iónov a preto sa tento materiál používa pre širokú škálu rôznych elektrochemických aplikácií [5].

V polymér-gélových elektrolytoch je veľké množstvo kvapaliny, napr. vody, uschované medzi zosieťovanými reťazcami polymérového skafoldu spoločne s disociovaným elektrolytom. Vedenie iónov prebieha skrz pevnú časť pričom vodná časť vo veľkej miere ovplyvňuje vodivosť, keďže jej prítomnosť zvyšuje disociáciu zložiek elektrolytu [7].

Ďalšou skupinou vodivých materiálov, kde je samotný polymér ionizovateľný, sú polyelektrolyty. Pod vplyvom elektrického poľa môžu v systéme migrovať proti-ióny. Na ich kompenzáciu slúži polymér, ktorý má zároveň funkciu skafoldu [8]. Polymérne elektrolyty môžu byť súčasťou rôznych elektrochemických štruktúr a vytvárajú tak zariadenia pre spracovanie signálu z nabitých biomolekúl. Sú to napríklad elektrochemické články, organické elektronické iónové pumpy (OEIP), iónové bipolárne diódy a tranzistory [5].

2.1.2 Úvod do polovodičových systémov

V aromatických a konjugovaných organických molekulách a polyméroch, zvyšuje delokalizácia π -elektrónov elektronickú mobilitu v rámci reťazca, a takisto aj medzi príbľými reťazcami vďaka interakciám medzi π -orbitálmi [9, 10]. Pridanie alebo odobratie elektrónov z takéhoto systému vyústi do zmeny elektronickej vodivosti. Vo forme pozitívne nabitých polarónov a/alebo bipolarónov, tak môže elektrický náboj migrovať v rámci/medzi rôznymi molekulami. V závislosti na elektronickej štruktúre, rozpustnosti nosičov náboja a morfológií, môžu pokročilé materiály pre organickú elektroniku preukazovať polovodivé vlastnosti, či vodivostné vlastnosti polokovu, alebo dokonca aj kovu. Tieto druhy vodivosti boli v poslednom čase vo veľkej miere skúmané v rôznych elektronických zariadeniach. Z historického hľadiska je väčšina materiálov pre organickú elektroniku syntetických, avšak vždy existoval záujem o prírodné organické vodivé materiály. V poslednom čase narastá záujem o tzv. „zelenú“ organickú elektroniku v podobe iónových vodičov, organických polovodičov a dielektrík [5].

Niektoré vodivé polyméry dokážu vytvárať pórovité filmy s vysokou kapacitou a rýchlym vedením iónov. To z nich robí veľmi atraktívne materiály najmä pre elektródové aplikácie. Medzi najväčšie výhody vodivých polymérov patrí ich jednoduchá derivatizácia na molekulárnej úrovni vďaka čomu je možná optimalizácia vlastností ako stabilita, impedancia a biokompatibilita [11]. Skupina Davida Martina bola jedna z prvých, ktoré pracovali s tenkými vodivými vrstvami založenými na vodivých polyméroch. Na vytvorenie týchto vrstiev bola použitá technika elektropolymerizácie monoméru. Medzi najväčšie výhody takto vytvorených vrstiev patrí nízka impedancia a zároveň veľmi dobrá adhézia k substrátu. Nevýhodou týchto zariadení je, že po čase strácajú svoju elektroaktivitu a to najmä pri častom

opakovaní cyklu. V praxi sa na aplikované vodivé polymérne elektródy najčastejšie používa polypyrol, prípadne poly(3,4-etyléndioxytiofén) (PEDOT) [5, 12 – 14].

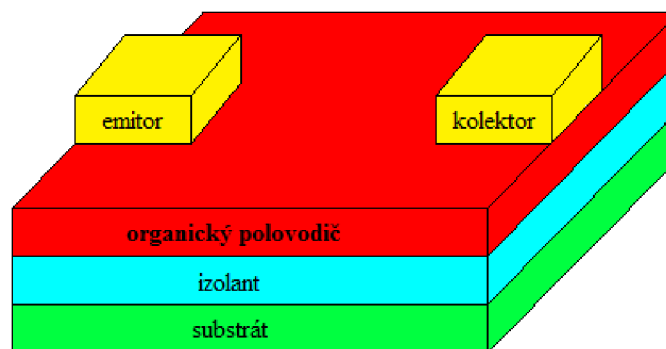
2.1.2.1 Organické tranzistory riadené poľom

Už v osemdesiatych rokoch dvadsiateho storočia boli skúmané vodivé a polovodivé polyméry a molekuly ako aktívny materiál pre možné uplatnenie v elektronických senzoch, pričom bola testovaná ich vodivosť pri kontakte s elektrón-donornými alebo -akceptornými plynmi, ako NO₂, H₂S, NH₃ a iné [15]. Tranzistory riadené poľom reprezentujú silný snímač na skúmanie vlastností prenosu fundamentálneho elektronického náboja u organických pevno fázových polovodičov. Ďalším prirodzeným krokom teda bolo vystavenie organických polovodivých tenkých filmov, ako aktívneho snímacieho elementu, rôznym plynom a výparom v štruktúre organických tranzistorov riadených poľom (OFET) [5].

Organické polovodiče majú vo všeobecnosti nižšiu mobilitu, ako anorganické polovodiče. Na generovanie dostatočného náboja preto potrebujú vyššie napätie medzi „gate“ a „drain“ elektródou. Z týchto dôvodov sú organické polovodiče menej spoľahlivé ako anorganické materiály a preto je potrebný vývoj nových inovatívnych materiálov, ktoré budú svojou lepšou senzorickou odozvou a jednoduchosťou výrobného procesu vyvažovať tieto obmedzenia. Na stabilizovanie hustoty náboja a na uľahčenie transportu náboja obsahujú organické polovodiče konjugovaný systém podjednotiek rôznych dĺžok. Prenos náboja je väčšinou realizovaný inter-molekulárne, čo vedie k nižšej mobilite ako u anorganických pevných látkach. Molekuly takto interagujú slabšie, než je typické pre atómy v anorganických polovodičoch. Pre zlepšenie mobility a pomeru on/off musia byť podjednotky kryštalizované, alebo usporiadané tak aby boli minimalizované prekážky pre prenos náboja [16].

Na zabezpečenie selektivity voči signálom je potrebná špecifická interakcia s analytom. Pre tento účel slúži receptor, ako napríklad enzým, protilátka atď. V štruktúre OFET senzoru (Obrázok 1) je možné takýto receptor zahrnúť do polovodičovej zložky, na rozhranie dielektrikum-polovodič, na rozhranie vodná fáza-polovodič alebo aj na „gate“ elektródu [5]. Biomolekuly majú schopnosť interagovať s molekulami organických polovodičov. Ich prítomnosť na rozhraní OFET zariadení dokáže pozmeniť vzťah prúd-napätie u OFET. Týmto spôsobom môže byť uskutočnená signalizácia týchto látok v prostredí, pričom je potrebné, aby bol vplyv analytu čo možno najvyšší a v ideálnom prípade aj selektívny [16].

OFET je ako elektronické zariadenie často používané na chemické či biologické snímanie, ale aj na snímanie ionizujúceho žiarenia, či vlhkosti prostredia. Na zlepšenie senzitivity a selektivity týchto senzorov sa v súčasnosti používajú rôzne techniky. Výhodou polymérov používaných v OFET je to, že inkorporáciou rôznych postranných funkčných skupín na hlavný reťazec je možné jednoducho meniť ich selektivitu, stabilitu a vlastnosti na molekulárnej úrovni. Vznikajú tak organické materiály s unikátnymi elektronickými a mechanickými vlastnosťami. Takéto materiály sú vhodné pre vývoj nízko-nákladových elektronických zariadení. Celkovou optimalizáciou sa tak rozširuje škála aplikácií OFET senzorov a vstupuje napríklad aj do oblasti starostlivosti o ľudské zdravie [17].



Obrázok 1 Schématické usporiadanie organického tranzistoru [16]

2.1.2.2 Organické tenkovrstvové tranzistory

Ďalším vhodným zariadením, pri ktorom sa využívajú organické polovodiče je organický tenkovrstvový tranzistor (OTFT). Na výkonnosť týchto zariadení má vplyv najmä ich samotná štruktúra a takisto aj vlastnosti jednotlivých rozhraní (Obrázok 1). Pre správne a účinné fungovanie OTFT je taktiež významný aj vývoj nových polovodivých materiálov. Rozhranie medzi organickým polovodičom a izolantom je miestom transportu náboja molekúl, ktoré sú zodpovedná za moduláciu prúdu. K prenosu náboja pritom dochádza na rozhraní medzi polovodičom a kovovými elektródami. Pri použití OTFT ako senzoru sa stáva omnoho dôležitým aj rozhranie medzi polovodičom a prostredím, keďže v dôsledku adsorpcie molekúl analytu dochádza ku zásadným zmenám vodivosti [18].

Táto zmena nastáva s vysokou špecifickosťou a to robí z OTFT ideálne zariadenie pre aplikáciu ako senzor v bioorganickej elektronike. Na realizáciu tohto cieľa je nevyhnutná inkorporácia biologického materiálu do štruktúry takéhoto senzoru, čím dochádza k výraznému zvýšeniu biokompatibility a zároveň aj biodegradability. Vznikajú tak zariadenia s vysokou citlivosťou a selektivitou, nízkym detekčným limitom, ľahkou inštrumentáciou a lacnou výrobnou cenou [19].

2.1.2.3 Organické elektrochemické tranzistory

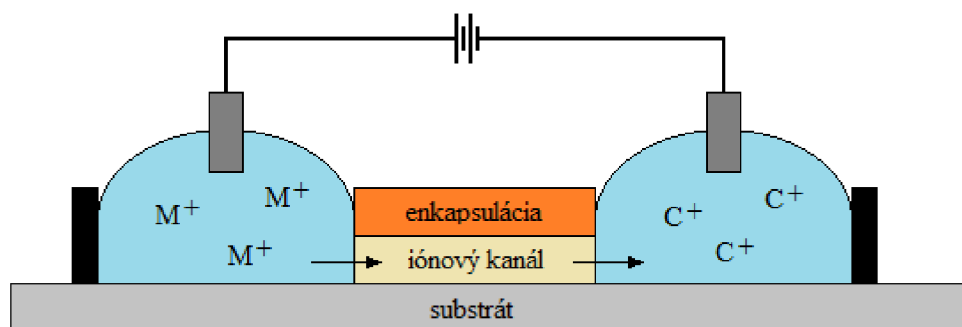
Elektrolytické „gate“ tranzistory, v ktorých sa dopovanie odohráva na úrovni polyméru sa nazývajú organické elektrochemické tranzistory (OECT). OECT dokáže poskytovať vysokú vodivosť, keďže do transportu náboja prispieva celá vrstva filmu. Tým sa odlišuje od tranzistorov riadených poľom, kde prispieva len tenká vrstva. Keďže každý polarón je kompenzovaný iónom, zmena v dopovaní vyžaduje transport iónu do a z polymérovej vrstvy [5]. Vložené napätie je rozdelené medzi „gate“ a kanál. Merané charakteristiky OECT tak závisia od konfigurácie „gate-u“, pričom maximálnu moduláciu je možné dosiahnuť pri použití väčšej alebo nepolarizovateľnej „gate“ [20].

Charakteristiky OECT je možné upravovať pomocou zmien v geometrii kanálu. Zväčšovaním šírky a hrúbky kanálu dochádza k zvýšeniu množstva odvedeného náboja, s čím je spojená aj zvýšená transkonduktancia. Naopak pri zvyšovaní dĺžky kanálu dochádza k poklesu týchto charakteristík. Frekvencia „cut-off“ je limitovaná mobilitou nosiča náboja, iónovým transportom do a z filmu a práve aj dĺžkou kanálu. Tenšie filmy na báze polymérov so sebou prinášajú limitácie v oblasti rýchlosti prepínania tranzistoru, avšak je možné pri nich dosiahnuť vyšších hodnôt transkonduktancie [21].

2.1.2.4 Organické elektronické iónové pumpy

Ióny a nabité biomolekuly môžu disponovať a následne aj indukovať veľmi špecifickú biologickú aktivitu. Z tohto dôvodu bol vždy záujem o vývoj takého zariadenia, ktoré využíva ióny ako nosiče náboja, čím sa zabezpečí kontrolovaný transport a následné uvoľnenie iónov. Jedným z takýchto zariadení je OEIP, ktorá je schopná kontrolovaného toku iónov pomocou dvoch spojených elektrolytických rezervoárov (Obrázok 2). Prvý rezervoár, nazývaný aj zdroj, je naplnený elektrolytom obsahujúcim ióny určené na transport. V druhom rezervoári je umiestnená napríklad kultúra buniek, alebo tkanivo, ktoré sú cieľom transportu iónov. Kanál spájajúci dva elektrolyty je tvorený polyaniómom. Jeho negatívny náboj je elektrostaticky kompenzovaný pohybujúcimi sa kationmi zatiaľ čo anióny sú odpudzované. Vysoký podiel pohybujúcich sa kationov robí z tohto kanálu primárne kation-vodivým. Migrácia mobilných iónov môže byť indukovaná vložением elektrického poľa medzi elektródy, ktoré sú ponorené v jednotlivých elektrolytoch na oboch koncoch kanálu. Kationy potom budú putovať z kladne nabitého elektrolytu (zdroj) cez kanál do negatívne nabitého elektrolytu (cieľ). Dávkovanie iónov/biomolekúl je potom precízne kontrolované vloženým elektrochemickým prúdom medzi elektródami [5].

Polymérna štruktúra kanálu robí z OEIP vhodné zariadenie na transport nízkomolekulárnych iónov, ktoré dokážu preniknúť polyaniónovým kanálom. V súčasnej dobe už bol preukázaný transport protónov, kovových iónov ako draslík a sodík, ale aj nízkomolekulárnych nabitých biomolekúl ako acetylcholín, glutamát a kyselina gama-aminomaslová. Prenos podobných aniónov, ako chloridové alebo anión kyseliny glutámovej je taktiež možný a to pomocou zmeny polyaniónového kanálu na polykationový. Väčšie molekuly, ako napríklad hormóny a bielkoviny, sa zatiaľ nepodarilo úspešne transportovať. Pravdepodobnou príčinou je to, že polyelektrolyt sa správa ako membrána, ktorá je priepustná len pre molekuly s určitou maximálnou veľkosťou [5].



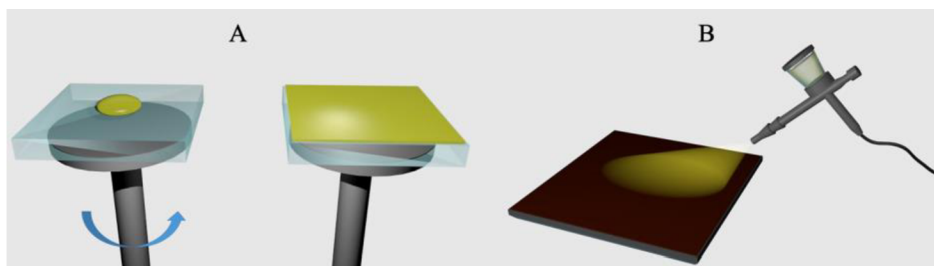
Obrázok 2 Schématické usporiadanie OEIP [22]

2.1.3 Technológie prípravy funkčných zariadení

Veľký pokrok v oblasti aplikácií vodivých polymérov bol dosiahnutý aj vďaka rozvoju techník, ktoré zabezpečovali vznik tenkých vodivých vrstiev. Jedná sa napríklad o metódy „spin coating“, „spray coating“, „doctor blade coating“, chemická depozícia z plynnej fázy (CVP), „brush painting“, tlač tenkých vrstiev, „slot-die coating“ alebo sieťotlač.

2.1.3.1 Metódy nanášania z roztoku

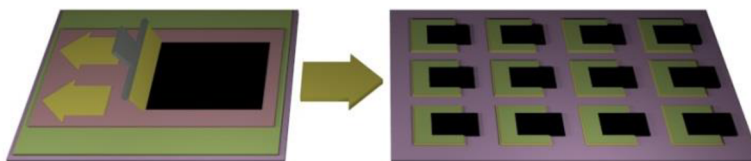
„Coating“ techniky sú veľmi jednoduché a efektívne metódy pre nanášanie tenkých vrstiev na plochý podklad. Materiál, ktorý má byť nanášaný, je najprv rozpustený, alebo dispergovaný v rozpúšťadle, čím vznikne prekursorový roztok. Rozpúšťadlo použité v prekursorovom roztoku je zvyčajne prchavé a z povrchu substrátu sa potom voľne odparuje. Kvalita vytvoreného filmu závisí od viskozity a koncentrácie prekursorového roztoku, ale aj od charakteru a vlastností použitého rozpúšťadla. V prípade metódy „spin coating“ sa prekursorový roztok aplikuje na centrum substrátu, ktorý je následne roztočený na vysoké otáčky. Na rozprestretie materiálu po celej ploche substrátu sa využíva odstredivá sila (Obrázok 3, A). Hrúbka vznikajúceho filmu závisí najmä od rýchlosti rotácie, ale aj na viskozite a koncentrácií roztoku prekursoru [23, 24]. Metóda „spray coating“ využíva na nanášanie vysokorýchlostný nosný plyn, pomocou ktorého je prekursorový roztok nasprejovaný na povrch substrátu predhriateho na vysokú teplotu (Obrázok 3, B). Všeobecne dokáže „spray coating“ poskytnúť vysokú kapacitu produkcie, precíznu kontrolu nad priamym nanášaním, efektívne využitie materiálov a kompatibilitu s širokou škálou substrátov [25 – 27].



Obrázok 3 „Spin coating“ (A) a „Spray coating“ (B) [25]

2.1.3.2 Tlač tenkých vrstiev

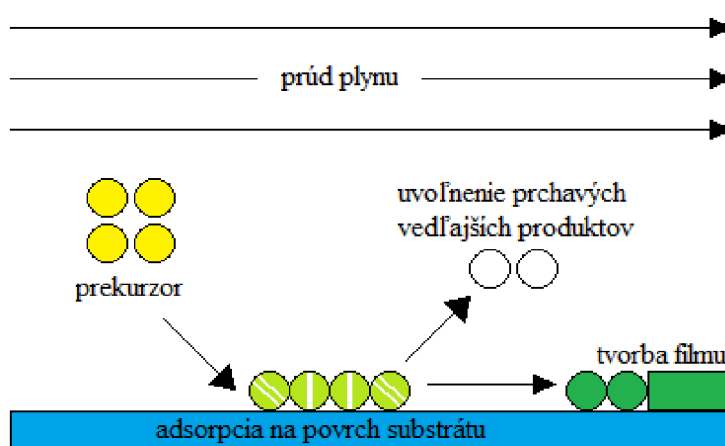
Medzi ďalšie industriálne rozšírené metódy patrí aj tlač tenkých vrstiev. Princípom tejto techniky je kvantitatívne nanášanie roztoku s malou veľkosťou častíc na flexibilné i rigidne substráty s určenou plochou (Obrázok 4). Na kvalitu výsledného produktu má vplyv niekoľko parametrov, napríklad viskozita nanášaného roztoku, charakter tlačiarne i vlastnosti rozpúšťadla. Medzi výhody patrí možnosť precíznej regulácie objemu a umiestnenia nanášaného roztoku, jednoduchá manipulácia, efektívne využitie materiálov, minimálna kontaminácia, produkcia filmov s veľkou plochou (až niekoľko metrov štvorcových), vysoká kapacita produkcie, dobrá reprodukovateľnosť a nízke výrobné náklady. V praxi sa táto technika používa na výrobu napríklad kvantových svetlo emitujúcich diód (QLED), OLED či OTFT [25, 28].



Obrázok 4 Screen printing [25]

2.1.3.3 Chemická depozícia z plynnej fázy

Medzi nemenej významné techniky na produkciu tenkých vodivých vrstiev patrí aj CVD. Základom tohto procesu je reakcia materiálu v plynnej fáze, prípadne na povrchu substrátu, čím dochádza k tvorbe pevno-fázových produktov, ktoré sa následne usadia na povrchu substrátu (Obrázok 5). Táto metóda teda zahŕňa rozklad chemického prekursoru na horúcom povrchu, čím sa na substráte tvorí priľnavá povrchová vrstva. Výhodou tejto metódy je to, že nie je potrebná prítomnosť žiadneho rozpúšťadla. Tým pádom nedochádza ku tvorbe rôznych defektov, ktoré vo vrstve vznikajú typicky pri procese odparovania roztoku. Na vlastnosti vrstvy má vplyv mnoho parametrov ako napríklad teplota a tlak plynnej fázy, rýchlosť a množstvo tečúceho plynu ale aj geometria reaktoru. Reguláciou a optimalizáciou podmienok je možné upravovať štruktúru a vlastnosti vznikajúceho produktu, ktorý tak môže byť „ušíť na mieru“ pre konkrétne aplikácie [29].



Obrázok 5 Chemická depozícia z plynnej fázy [30]

2.1.4 Aplikácie organických elektronických zariadení

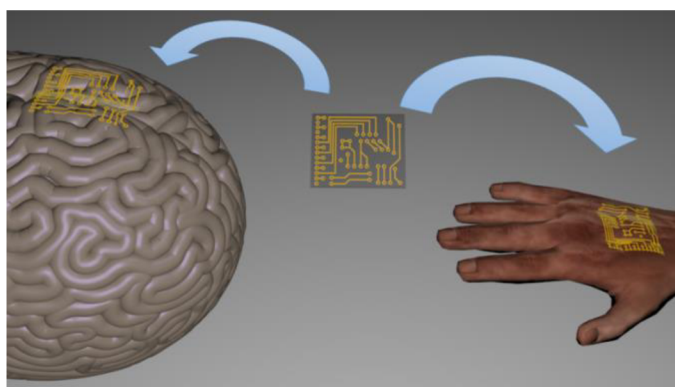
Prístroje, ktoré dokážu používať elektromagnetické pole na reguláciu biologických procesov a tým pádom interagovať so živými bunkami a tkanivami nachádzajú široké uplatnenie najmä v oblasti biomedicíny a biotechnológií. Hlavným bodom záujmu u týchto zariadení je ich samotná konštrukcia, ktorá potom následne určuje ich chemické i fyzikálne vlastnosti. Zlepšovanie vodivostných vlastností, zvyšovanie biokompatibility a znižovanie toxicity rozširuje možnosti uplatnenia organických bioelektronických zariadení v praxi [31].

Biosenzory založené na technológii OFET majú potenciál na uplatnenie v klinickej diagnostike a to vďaka svojej rýchlej a presnej odozve i vysokej citlivosti [32 – 34]. Veľkou výhodou týchto biosenzorov je to, že ich štruktúra môže byť jednoducho modifikovateľná a takpovediac upravená na mieru pre konkrétne aplikácie. Týmto sa tak vytvárajú celkom nové možnosti na vznik lacných a flexibilných bioelektronických zariadení [35]. OFET biosenzory je možné použiť na detekciu a monitorovanie pH, DNA, proteínov i peptidov, glukózy, laktátu, alebo cholesterolu (Obrázok 6) [16].

Elektrody pokryté tenkou vrstvou vodivých polymérov sú vhodné na elektrostimuláciu buniek nervového systému (Obrázok 6). Použitím vodivých polymérov sa znižuje impedancia elektródy, dochádza tak k redukcii použitého napätia, čím sa znižuje riziko vzniku

nežiadúcich vedľajších elektrochemických reakcií. Zároveň sa tým zlepšuje aj celkové zaznamenávanie signálov, keďže sa zvyšuje pomer signálu k šumu. Nevýhodou týchto zariadení je ich pomerne rýchla degradácia, ktorá je spôsobená úzkym potenciálovým rozsahom, v ktorom sú vodivé polyméry stabilné. V klinickej praxi sa elektrická stimulácia používa pri liečbe ochorení ako je Parkinsonova choroba, epilepsia, hluchota, chronická bolesť či slepota [5].

Vodivé polyméry patria medzi materiály s výbornými mechanickými vlastnosťami, excelentnou kompatibilitou s biologickými systémami, elektrickou i iónovou vodivosťou a v neposlednom rade schopnosťou tvoriť 3D pórovité štruktúry. Popri 3D štruktúrálnej podpore je elektrická vodivosť kľúčovou vlastnosťou skafoldov. Pomocou elektrických impulzov je možné regulovať správanie buniek a ovplyvňovať tak procesy ako adhézia, proliferácia, migrácia či sekrécia. Skafoldy na báze vodivých polymérov sú vhodné pre mnohé biologické aplikácie, ako tkanivové inžinierstvo, diagnostika, stimulácia nervových buniek či transport liečivých látok [36 – 38].



Obrázok 6 Aplikácie funkčných elektronických zariadení [5]

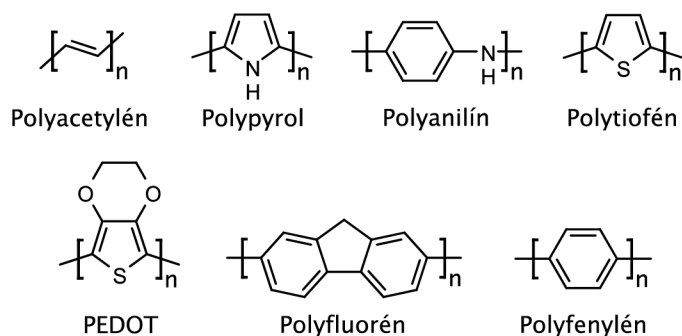
2.2 Vodivé polyméry

Medzi organické materiály s unikátnymi elektrickými a optickými vlastnosťami patria aj vodivé polyméry. Ich význam spočíva v jednoduchej, univerzálnej a nízko-nákladovej syntéze, pričom v priebehu tohto procesu je možná ich chemická funkcionalizácia. Vďaka tomu je možné zlepšovať ich optické, elektrické, elektrochemické i mechanické vlastnosti. Touto špecifickou úpravou je tak možné vytvoriť materiál vhodný pre konkrétne aplikácie [39]. Význam vodivých polymérov umocňuje aj fakt, že v roku 2000 bola trojici Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid a Hideki Shirakawa udelená Nobelova cena za chémiu „za významný objav a rozvoj elektricky vodivých polymérov“ [40].

Medzi najčastejšie používané vodivé polyméry patria polyacetylén, polypyrol, polyanilín, polytiofén, PEDOT, polyfluorén, polyfenylén a ich deriváty (Obrázok 7). Na úpravu vodivostných vlastností polymérov môžeme použiť dopovanie molekulami, ktoré slúžia ako donor alebo akceptor elektrónov pre základný reťazec. Pri použití p-typového dopantu je polymér oxidovaný, čím následne dochádza ku vzniku dierovej vodivosti. Avšak, prídanie n-typového dopantu vyvolá presun elektrónov do vodivostného pásu, čo spôsobí vznik elektrónovej vodivosti. Polyméry, ktoré nie sú dopované, dosahujú podobne nízku elektrickú vodivosť, ako majú izolanty či polovodiče. Vďaka dopingu je možné zvýšiť vodivosť

polyméru o desať a viac rádov. Redoxnými procesmi teda môže dochádzať k reversibilnej transformácii medzi stavmi, v ktorých je polymér izolantom alebo vodičom [41, 42].

Medzi základné techniky funkcionalizácie vodivých polymérov patrí fyzikálna adsorpcia, ktorú zabezpečujú statické nekovalentné interakcie medzi maticou polyméru a nabitou biomolekulou. Výsledný produkt je ale citlivý na pH, biomolekula je náchylná na uvoľnenie zo štruktúry a zároveň môže negatívne ovplyvniť vodivosť polyméru [43]. Ďalšou možnosťou je enkapsulácia biomolekúl do štruktúry vodivého polyméru procesom elektropolymerizácie. Tento prístup je výhodný najmä pri väčších biomolekulách ako DNA alebo enzýmy, pričom takto naviazané biomolekuly sú v štruktúre polyméru pevne uchytené [44].



Obrázok 7 Najvýznamnejšie vodivé polyméry

Vodivé polyméry so sebou zároveň prinášajú aj rôzne nevýhody. V štruktúre polyméru, ktorá je tvorená dlhým konjugovaným systémom, sú jednotlivé reťazce spojené silnými interakciami medzi reťazcami, kvôli ktorým je takýto materiál nerozpustný a netaviteľný. Vodivé polyméry zároveň postrádajú jednu z najdôležitejších a najužitočnejších vlastností polymérov – jednoduchosť spracovania. Medzi ďalšie problémy, najmä dopovaných polymérov, patrí nízka stabilita. Pre oblasť bioaplikácií je takisto dôležité, aby boli použité materiály plne biodegradabilné a biokompatibilné. Riešením týchto nedostatkov vodivých polymérov, je inkorporácia vhodných substituentov v podobe postranných reťazcov, ktoré zabezpečia zlepšenie požadovaných vlastností pri zachovaní vysokej vodivosti. Výsledkom je produkcia stabilných, rozpustných či biodegradabilných materiálov [45, 46].

2.2.1 Univerzálne metódy prípravy vodivých polymérov

2.2.1.1 Elektrochemická polymerizácia

Klasický proces elektrochemickej polymerizácie prebieha v systéme troch elektród (pracovná, referenčná a proti elektróda) pričom povlak polyméru vzniká na pracovnej elektróde. Medzi najväčšie výhody tejto techniky patrí tvorba povlaku priamo na substráte, možnosť regulácie hrúbky filmu, vznik polyméru v dopovanom stave, či vysoká vodivosť produktu v spojitosti s jeho prirodzenou elektroaktivitou. Morfológia a celková charakteristika vzniknutého filmu závisí od parametrov syntézy, konkrétne od povahy rozpúšťadla, elektrolytu, elektródového systému, ďalej od pH, teploty, čistoty a koncentrácie monoméru, od veľkosti použitého náboja či od reakčného času. Avšak vznikajúci povlak je veľmi krehký a zároveň silne prilnutý k povrchu elektródy a tým pádom sa veľmi ťažko odstraňuje z jej povrchu. Ďalšou nevýhodou je, že veľkosť povrchu filmu je kompletne závislá na rozmere substrátu alebo elektródy [47].

2.2.1.2 Chemická oxidatívna polymerizácia

Medzi modernejšie formy syntézy organických vodivých polymérov patrí chemická polymerizácia. Tá má oproti elektrochemickej polymerizácii mnoho výhod, ako napríklad jednoduchosť procesu, vysoká efektívnosť, nízka cena či vysoká výťažnosť. Vlastnosti a kvalita pripraveného polyméru korelujú s charakterom a koncentráciou použitého oxidačného činidla, ďalej závisia od teploty a času reakcie, od dávkovania monoméru ale aj od zvoleného rozpúšťadla a surfaktantu. Pri tejto chemickej syntéze je možné použiť celú radu oxidantov ako H_2O_2 , $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$ a takisto aj rôzne soli obsahujúce ióny prechodných kovov, napríklad Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{3+} a Mn^{7+} . V praxi sa pritom najčastejšie používa oxidácia pomocou $FeCl_3$. Ďalšou veľkou výhodou chemickej polymerizácie je to, že pri kombinácii s vhodnou maticou je možné pripraviť polyméry s nadefinovanou nanoštruktúrou, ktorá potom okrem skvelej vodivosti poskytuje aj vysoký špecifický povrch, nízku hmotnosť, vysokú rýchlosť výmeny iónov a výborné mechanické vlastnosti pri zachovaní nízkonákladovej výroby [47].

Porovnanie medzi elektrochemickou polymerizáciou a chemickou oxidatívnou polymerizáciou uvádza Tabuľka 1.

Tabuľka 1: Porovnanie chemickej a elektrochemickej polymerizácie vodivých polymérov [48]

Typ polymerizácie	Výhody	Nevýhody
Chemická polymerizácia	Veľkovýroba	Nie je možné tvoriť tenké filmy
	Post-kovalentné modifikácie	Komplikovaná syntéza
Elektrochemická polymerizácia	Tvorba tenkých filmov	Zložité odstraňovanie filmu z povrchu elektródy
	Jednoduchá syntéza	
	Inkorporácia molekúl do štruktúry	Zložitá post-kovalentná modifikácia
Simultánny doping		

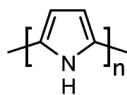
2.2.1.3 Cross-kaplingové reakcie

Výrazný pokrok v oblasti syntézy nových pokročilých organických materiálov na báze oligomérov a polymérov nastal po objavení cross-kaplingových reakcií. Tieto vysoko špecifické, ekonomicky nenáročné a ľahko realizovateľné syntetické cesty slúžia na tvorbu nových C-C väzieb. Základným princípom cross-kaplingových reakcií je spojenie medzi nukleofilom (organokovová zlúčenina) a elektrofilom (alkyl alebo aryl halogenid) pomocou katalyzátoru (komplex prechodného kovu). Kaplingová reakcia katalyzovaná kovom vo všeobecnosti zahŕňa tri základné kroky: oxidatívna adícia, transmetalácia a redukčná eliminácia. Cyklus začína adíciou halogenidu R^1-X na komplex kovu $L_nM(0)$ čím vzniká komplex $R^1L_nM(II)X$, v ktorom L_n reprezentuje jednoväzbový alebo dvojaväzbový ligand. Následnou transmetaláciou je anión halogenidu v komplexe $M(II)$ nahradený R^2 skupinou nukleofilu. Tým dochádza k produkcii diorganokovového medziproduktu $R^1R^2L_nM(II)$. V poslednom kroku dochádza k rozpadu tohto komplexu a vzniku novej C-C väzby a zároveň sa regeneruje katalyticky aktívna zložka $M(0)$, ktorá sa opätovne zapája do ďalšieho cyklu. Najvýznamnejšie cross-kaplingové reakcie sú katalyzované paládiom, pričom organokov

môže obsahovať cín (Stilleho kapling), zinok, hliník, zirkónium (Negishi), boronáty (Suzuki), prípadne sa jedná o Grignardové zlúčeniny (Kumada) [49].

2.2.2 Polypyrol

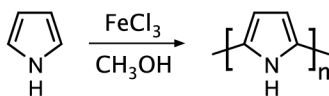
Medzi elektricky vodivé polyméry so zaujímavými vlastnosťami patrí bezpochyby polypyrol (Obrázok 8). Tento heterocyklický polymér je za bežných podmienok pevná, nerozpustná látka s amorfnou štruktúrou [50]. Vďaka jednoduchej syntéze, imponantnej elektrickej i iónovej vodivosti, vynikajúcim redoxným vlastnostiam, biokompatibilite a environmentálnej stabilite má polypyrol veľký potenciál pre aplikácie v bioorganickej elektronike a najmä v biomedicíne [48, 51, 52]. Používa sa napríklad pre neurálne implantáty, biosenzory alebo molekulárne pamäťové zariadenia. Využitím elektrickej stimulácie je možné aj aplikácia v oblasti modulácie bunkovej aktivity a s tým spojenými procesmi ako syntéza DNA, migrácia či proliferácia buniek [53, 54]. Polypyrol môže byť taktiež ľahko chemicky modifikovaný pomocou špecifických funkčných skupín a biomolekúl tak, aby bol výsledný polymér schopný interakcie s biologickými systémami a zároveň aj naďalej disponoval svojimi unikátnymi elektrickými vlastnosťami [47].



Obrázok 8 Chemická štruktúra polypyrolu

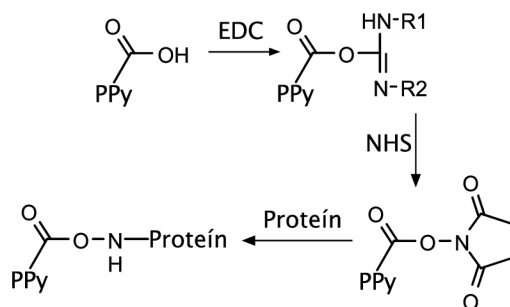
Prvý skutočne dobre vodivý polypyrol (100 S/cm) bol syntetizovaný skupinou Diaz-a v roku 1979 technikou elektrochemickej polymerizácie monoméru pyrolu [55]. Táto metóda sa prejavila ako veľmi účinná a jej význam náramne stúpol, keďže sa odvtedy veľmi často používala na prípravu vodivých polymérov čím výrazne prispela k ich ďalšiemu rozvoju [47].

Pyrol má veľmi nízku hodnotu oxidačného potenciálu (< 0.8 V), vďaka čomu je náchylný na oxidáciu, respektíve aj na chemickú (oxidatívnu) polymerizáciu. Najvyššia hodnota vodivosti (220 S/cm) bola pritom dosiahnutá pri pomere Fe³⁺ ku pyrolu 2.33:1 v prostredí metanolu, pri teplote 0 °C po dobu 20 minút (Obrázok 9) [47].



Obrázok 9 Chemická polymerizácia polypyrolu pomocou FeCl₃ [47]

Z hľadiska aplikácií v bioorganickej elektronike sú významné najmä funkčné deriváty polymérov. Medzi najvýznamnejšie a najpoužívanejšie metódy funkcionalizácie pyrolu patrí v súčasnosti kovalentné viazanie biomolekúl k štruktúre monoméru. Cielenu úpravou na molekulárnej úrovni tak vznikajú nové inovatívne materiály, navrhnuté pre konkrétne špecifické aplikácie. Príkladom takéhoto funkčného derivátu je 1-(2-karboxyetyl)pyrol (PyCOOH). Karboxylová skupina a dá nahradiť za hydroxyl sukcinimidyl esterovú skupinu technikou N-hydroxysukcinimid (NHS)/1-etyl-3-(3-dimethylaminopropyl)karboimid (EDC). Týmto NHS-EDC kaplingom je možné do štruktúry PyCOOH, respektíve jeho polyméru, inkorporovať biomolekuly viazané kovalentnou väzbou, napríklad aminokyseliny či celé proteíny (Obrázok 10) [47, 56].

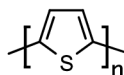


Obrázok 10 Schématické znázornenie metódy NHS/EDC [47]

Modelovým príkladom je inkorporácia protilátky pre ľudský sérový albumín pomocou techniky NHS/EDC, ktorú prezentovala skupina Mao-a. Výsledný produkt vykazuje špecifickú reaktivitu k antigénu, ľudskému sérovému albumínu, vďaka čomu nachádza uplatnenie v imunosenzorike [57]. Iná skupina okolo Miyauchi-ho dokázala do štruktúru PyCOOH inkorporovať enzým glukóza oxidázu. Vzniknutý film je možné aplikovať pre ampérometrické snímanie glukózy [58]. Skupina okolo Schmidt-a vyvinula polypyrrol s chemicky imobilizovaným rastovým faktorom pre nervové bunky, ktorý následne pomocou elektrickej stimulácie podporuje rast a vývoj nervových buniek a taktiež predlžovanie ich axónov, čoho sa využíva v tkanivovom inžinierstve [59].

2.2.3 Polytiofén

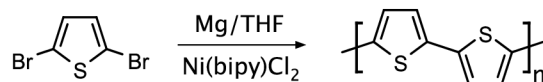
Polytiofén (Obrázok 11) je π -konjugovaný polymér, ktorý preukazuje významné a neobyčajné vlastnosti ako excelentnú environmentálnu a termálnu stabilitu, mechanickú odolnosť, vysokú a stabilnú elektrickú vodivosť. Zároveň však disponuje aj významnými magnetickými a optickými vlastnosťami. Vďaka tejto excelentnej povahe sa polytiofén využíva pre širokú škálu aplikácií, najmä v oblasti elektroniky. Na vlastnosti polytiofénu má vplyv najmä dĺžka polymérneho reťazca a typ použitého dopantu. Konjugované polytiofény a ich deriváty majú potenciál pre aplikácie v senzoch, organickej fotovoltaike, OFET, OLED i v oblasti biomedicíny. V roztoku sa polytiofén chová typicky semiflexibilne. Reťazce polyméru majú tendenciu agregovať čo má za následok nižšiu rozpustnosť, menšiu mechanickú flexibilitu a horšiu spracovateľnosť. Na prekonanie týchto závažných nedostatkov sa využívajú techniky funkcionalizácie [60].



Obrázok 11 Chemická štruktúra polytiofénu

Polytiofén bol chemicky po prvý krát pripravený v roku 1980 skupinou Yamamoto. Syntéza spočívala v reakcii 2,5-dibrómtiofénu s horčíkom v tetrahydrofuráne (THF) v prítomnosti nikel(bipyridín) dichloridu ($\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$). Reakciou horčíka s bromidom vzniká buď 2-bróm-5-magnéziumbromtiofén alebo 2-magnéziumbrom-5-brómtiofén. Vzájomným kaplingom za katalýzy Ni^{II} vzniká dimér tiofénu, ktorý má na jednom konci MgBr a na druhom Br . Táto kondenzačná reakcia pokračuje ďalej a vzniká tak nízko molekulárny polytiofén (Obrázok 12). Tento druh polymerizácie je rozšírenou formou Kumada kaplingu Grignardových reagentov na arylhalogenidy. Limitujúcim faktorom pre vznik polyméru

s vyššou molekulárnou hmotnosťou je nerozpustnosť nízkomolekulárneho polytiofénu v THF a jeho precipitácia z roztoku za daných reakčných podmienok. Touto metódou syntézy polytiofénu tak vzniká asi 78 % nerozpustného polyméru, zvyšok frakcie patrí rozpustným nízkomolekulárnym oligomérom [61].



Obrázok 12 Syntéza polytiofénu Kumada kaplingom [61]

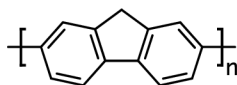
Deriváty polytiofénu ako poly(3-dodecytiofén), poly(hexyl-3-thienylacetát), poly(3-hexyloxytiofén, poly(3-tiofénocetová kyselina) a poly(3-(2-hydroxyetyl)tiofén), ktoré majú na tiofénovom kruhu v pozícii 3 rôzne funkčné skupiny ako karboxylová, esterová, éterová, hydroxylová, alebo alkylová, sa používajú ako optické senzory na detekciu prchavých organických zlúčenín ako n-hexán, toluén, THF, chloroform, dichlórmetán alebo metanol. Snímacie schopnosti pritom korelujú s konkrétnym typom interakcie (dipól-dipól, dipól-indukovaný dipól, vodíkové väzby) medzi analytom a daným polymérnym reťazcom [62, 63].

Ďalej bolo vyvinutých niekoľko vo vode rozpustných derivátov polytiofénu, ktoré slúžia pre optické snímanie molekúl. Kolorimetrická alebo fluorescenčná odozva je indukovaná interakciou medzi polymérom a analytom. Druh odozvy možno prisúdiť ku vyvolanej konformačnej zmene, prípadne k agregácií π -konjugovaného základného reťazca polyméru [64]. Príkladom takéhoto derivátu je poly(3-alkoxy-4-metyltiofén), ktorý slúži ako optický senzor pre nukleotidy, kyselinu listovú, glutatión, anorganické ióny, ióny kovov a surfaktanty [65]. Ďalej ako potenciometrický senzor glukózy bola vyvinutá elektróda pokrytá vrstvou kopolyméru poly(3-aminofenylbórová kyselina-ko-3-oktyltiofén). Schopnosť tohto kopolyméru snímať prítomnosť glukózy zabezpečuje jeho usporiadanie, v ktorom oktyltiofénová skupina funguje ako rozdeľovacia vrstva a fenylbórová skupina ako komplexotvorná vrstva [66]. Pre pacientov s diabetes je dôležité neustále monitorovanie glykovaného hemoglobínu (HbA_{1c}) v krvi. Pre tento účel bol vyvinutý vodivý polymér poly(tertiofénbenzoová kyselina), ktorý pri interakcií s HbA_{1c} poskytuje merateľný analytický signál. Toho sa využíva pri jednorazových ampérometrických senzoroach, pričom na test postačí aj kvapka krvi z prepichnutého prsta pacienta [67].

2.2.4 Polyfluorén

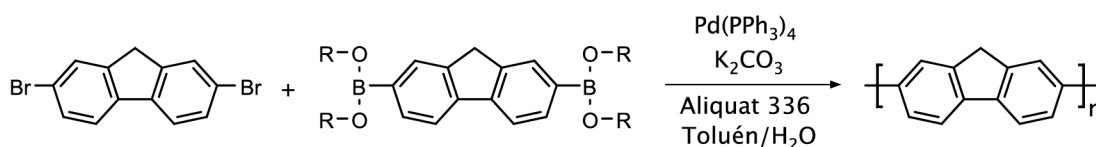
Fluorén a jeho deriváty sú rigidne, planárne aromatické systémy, ktoré sú zároveň veľmi stabilné a odolné voči fotodegradácií a termálnej oxidácií. Vďaka vysokému kvantovému výťažku fluorescencie, excelentnému transportu elektrónových dier, dobrej schopnosti tvoriť tenké vodivé vrstvy a výnimočnej chemickej stabilite sa vodivé polyméry na báze polyfluorénu (Obrázok 13) často uplatňujú najmä v oblasti svetlo emitujúcich diód. Monomér fluorénu je zároveň ľahko dostupný pre chemické štruktúrne modifikácie metódami cross-kaplingových reakcií, ktoré vedú k rozšíreniu konjugovaného systému. Týmto spôsobom je možná optimalizácia a zlepšovanie vlastností polyméru. Deriváty fluorénu dosahujú vyššie napätie pri otvorenom obvode a nižšie hodnoty pre skratový prúd a to vďaka tomu, že najvyššie obsadený molekulový orbitál (HOMO) leží na nízkej úrovni pričom mobilita náboja

je vysoká. Fluorén teda možno považovať za nádejnú stavebnú jednotku pre návrh a syntézu nových p-typových materiálov pre fotovoltaické aplikácie [68].



Obrázok 13 Chemická štruktúra polyfluorénu

Na prípravu fluorénových polymérov sa vo všeobecnosti najčastejšie používa Suzukiho kapling. Na pozíciách 2 a 7 základného monoméru fluorénu sa nachádza funkčná esterová skupina od kyseliny boritej pričom na inej jednotke monoméru je na pozíciách 2 a 7 naviazaný atóm brómu. Ako kovový katalyzátor sa používa komplex kovu paládia, napríklad tetrakis(trifenylfosfín)paládium ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$). Reakcia prebieha v zásaditom prostredí, v zmesi toluén/voda za prítomnosti medzifázového katalyzátoru Aliquat 336. Výsledný homopolymér má priemernú molekulovú hmotnosť 10 000 – 50 000 (Obrázok 14) [68, 69].



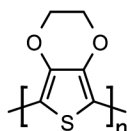
Obrázok 14 Syntéza polyfluorénu [69]

Na molekulárne modifikácie fluorénu sa najčastejšie využíva alkylácia pozície číslo 9, ktorá je pre tieto modifikácie ľahko prístupná. Avšak poly(9,9-dialkylfluorén) má príliš vysokú hodnotu šírky zakázaného pásma (3.0 eV). Pre efektívny zber slnečného žiarenia je ideálna maximálna hodnota prúdu elektrónov asi 1.7 eV. Tento problém sa dá ľahko vyriešiť inkorporáciou elektrón-akceptornej jednotky do základného reťazca polyméru, čím vzniká alternatívne donor-akceptorné usporiadanie. Výsledný kopolymér disponuje užšou šírkou zakázaného pásma a príjem slnečného žiarenia je tak oveľa efektívnejší [68].

Využitím Suzukiho kaplingu bol skupinou Holdcroft-a syntetizovaný nový kopolymér poly(9,9-dihexylfluorén-alt-bitiofén). Vďaka rozšírenému systému konjugácie medzi fluorénom a tiofénovými jednotkami je šírka zakázaného pásma znížená na hodnotu 2.41 eV. Tento materiál zároveň disponuje vysokou mobilitou elektrónových dier a definovanou morfológiou nanofázovej segregácie. Tieto vlastnosti z neho robia polymér, ktorý dokáže absorbovať vysoké energie. Aplikácie nachádza najmä v oblasti organických solárnych článkov (OSC) [70]. Skupine Bao-a sa podarilo syntetizovať vysokomolekulárny polyfluorén s inkorporovanou pentacénovou jednotkou. Na prípravu bol opäť použitý Suzukiho kapling. Výsledný kopolymér vykazuje oproti príslušnému monoméru vyššie absorpčné spektrá s červeným posunom, pričom šírka zakázaného pásma je znížená na 1.78 eV. Z tohto materiálu boli pripravené OSC, ktoré ale z dôvodu nízkeho absorpčného koeficientu pri vyšších vlnových dosahujú pomerne slabý výkon. Alternatívnou možnosťou je inkorporácia antradiťofénu, ktorý je stabilnejší ako pentacén a je takisto vhodný pre tvorbu konjugovaných polymérov. V tomto prípade je šírka zakázaného pásma znížená na hodnotu 1.98 eV [71].

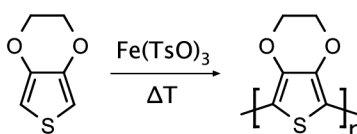
2.2.5 Poly(3,4-etyléndioxytiofén)

PEDOT (Obrázok 15) patrí v súčasnosti medzi najvýznamnejšie vodivé polyméry. Jedná sa o derivát polytiofénu, ktorý disponuje vynikajúcimi elektrickými vlastnosťami, stabilitou a biokompatibilitou. Komerčne sa produkuje vo veľkom množstve, pretože má široké uplatnenie pre rôzne elektrické zariadenia, ako napríklad kondenzátory, antistatické nátery, OLED, OSC či organické tranzistory. PEDOT a jeho deriváty teda poskytujú širokú škálu aplikácií v oblasti bioinžinierstva a medicíny, či už pri dodávaní liečivých látok, v biosenzorike, tkanivovom inžinierstve alebo pri elektrostimulácii buniek [72, 73].



Obrázok 15 Chemická štruktúra PEDOT-u

Na prípravu základného PEDOT-u sa najčastejšie využíva metóda oxidatívnej polymerizácie 3,4-etyléndioxytiofénu (EDOT). Za bežných podmienok oxidácie vzniká pozitívne nabitý reťazec PEDOT-u. Tento kladný náboj je nutné stabilizovať pomocou vhodného proti-iónu. Najvhodnejším materiálom na vytvorenie stabilného komplexu PEDOT/proti-ión sú sulfónové kyseliny. Samotný proces oxidácie potom zabezpečuje prítomnosť vhodného oxidačného činidla a proti-ión má iba funkciu stabilizátora produktu. V prípade, že bude ako proti-ión použitá malá molekula, napríklad p-toluén sulfónová kyselina, vzniká komplex vo forme tmavo modrého prášku, ktorý je potom náročný na ďalšie spracovanie. Chemickú polymerizáciu je preto nutné uskutočniť na určitý povrch, ktorý bude týmto procesom pokrytý vrstvou PEDOT filmu [74]. To je možné dosiahnuť zmiešaním roztoku EDOT monoméru a roztoku oxidačného činidla, napríklad tosylátu Fe(III) ($\text{Fe}(\text{TsO})_3$). Reakčná zmes je potom nanosená na povrch substrátu, na ktorom sa tvorí tenká vrstva napríklad metódou „spin coating“. Následným zvýšením teploty dochádza k polymerizácii EDOT-u (Obrázok 16). Keďže $\text{Fe}(\text{TsO})_3$ netvorí kryštály, tak z finálneho produktu sa ľahko odstráni vymytím vodou alebo butanolom [75].

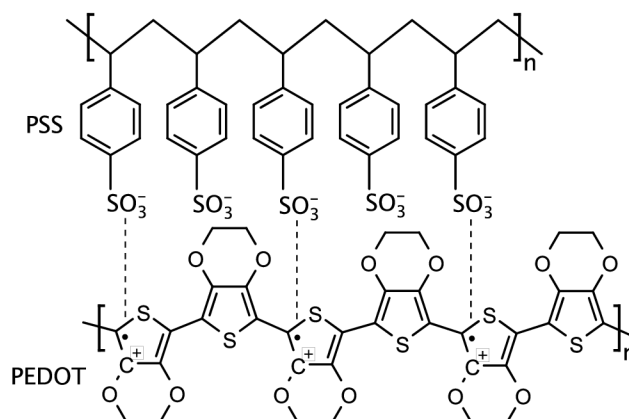


Obrázok 16 Syntéza PEDOT-u [75]

2.2.5.1 Poly(3,4-etyléndioxytiofén):poly(styrénsulfonát)

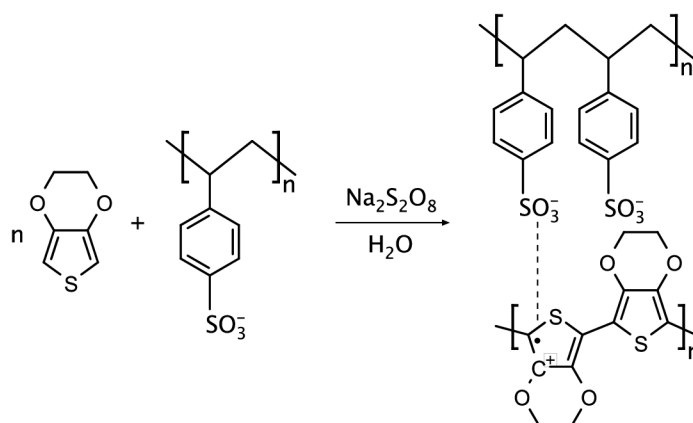
Vôbec najúspešnejším vodivým polymérom z hľadiska aplikácií je dnes PEDOT dopovaný polystyrénsulfonátom (PEDOT:PSS) (Obrázok 17). Pomocou techník ako „spin coating“, „screen printing“ alebo sieťotlač je možné z komerčne dostupného roztoku PEDOT:PSS veľmi jednoducho pripraviť tenké vodivé vrstvy. Tie potom disponujú mnohými unikátnymi vlastnosťami ako napríklad, prvotriedna priehľadnosť vo viditeľnej oblasti svetla, dobrá mechanická odolnosť, vysoká elektrická vodivosť i výstupná práca, nízky oxidačný potenciál a výborná fyzikálna i chemická stabilita. Vďaka týmto vlastnostiam nachádza PEDOT:PSS

široké uplatnenie najmä v oblasti zariadení, ktoré zabezpečujú premeny energií a signálov, ako napríklad superkondenzátory, OLED, OFET a OSC [76, 77].



Obrázok 17 Chemická štruktúra PEDOT:PSS [77]

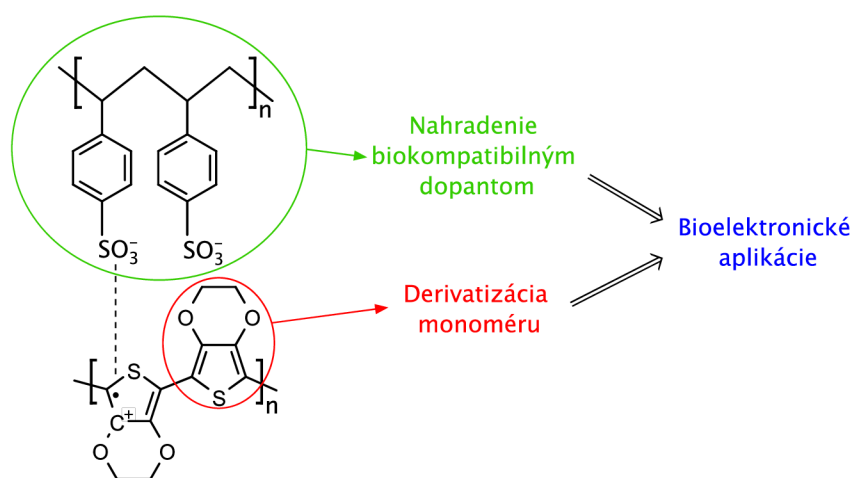
PEDOT:PSS je zvyčajne syntetizovaný metódou oxidatívnej polymerizácie EDOTU vo vodnom roztoku PSS, ako oxidačné činidlo sa používa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Vzniká tak disperzný tmavo modrý polyelektrolytický komplex pozostávajúci z kladne nabitého reťazca PEDOT-u a negatívne nabitého polyaniónového reťazca PSS. Ten má funkciu dopantu a stabilizátora, pričom silnú interakciu s kladne nabitým reťazcom PEDOT-u zabezpečujú voľné sulfonátové ióny (Obrázok 18). V závislosti na koncentrácií je komplex PEDOT:PSS stabilný po dobu mesiacov, až rokov. Zaujímavou vlastnosťou tohto komplexu PEDOT:PSS je, že po odparení rozpúšťadla vzniká film, ktorý je potom už nerozpustný v akomkoľvek známom rozpúšťadle. Táto syntetická cesta bola vyvinutá a úspešne komercializovaná firmou Bayer AG, ktorá si tento vodný disperzný komplex PEDOT:PSS zaregistrovala pod obchodnou značkou BAYTRON P [74, 78, 79].



Obrázok 18 Syntéza PEDOT:PSS [78]

V oblasti organickej elektroniky je PEDOT:PSS skutočným štandardom, keďže sa používa pre veľké množstvo aplikácií. Avšak pri prepojení elektronických zariadení s odvetvím biológie nastávajú určité obmedzenia spôsobené slabšou biokompatibilitou a biofunkčnosťou PEDOT:PSS. Pre bioelektronické aplikácie je kritickým parametrom najmä rozhranie medzi vodivým polymérom a biomolekulami/tkanivami. Tu sa na zlepšenie komunikácie využíva inkorporácia rôznych biomolekúl do štruktúry vodivých polymérov. Napríklad rôzne druhy

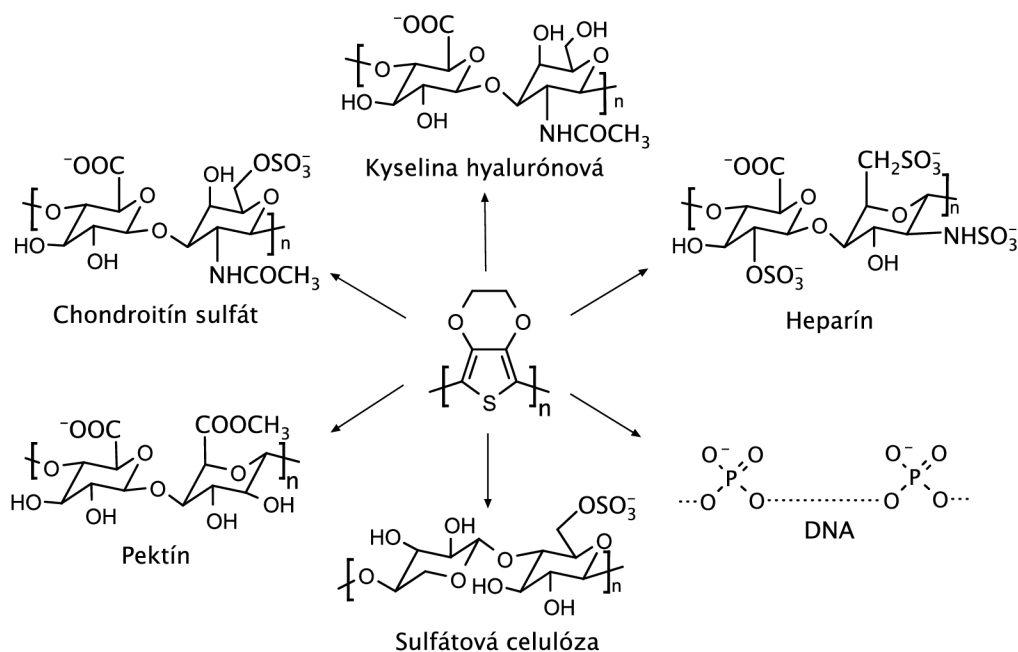
proteínov alebo nukleotidov takýmto spôsobom dokážu zabezpečiť celkové zlepšenie funkčnosti a biokompatibility vodivých polymérov. Tým je zároveň skvalitnená aj odozva živého média na takúto neživú zložku rozhrania. V prípade PEDOT:PSS sú hlavné nedostatky najmä vo funkčnosti PEDOT-u a na druhej strane aj nízke biokompatibilitate PSS. Na prekonanie týchto limitácií je nutný vývoj nových inovatívnych polymérov, ktoré budú mať vo svojej štruktúre zabudované také funkčné skupiny, ktoré zabezpečia zlepšenie biokompatibility týchto materiálov a tým aj nové možnosti aplikácií v bioorganickej elektronike (Obrázok 19) [80, 81]. Jednu z možností je nahradenie PSS adekvátnym biokompatibilným polymérom. Avšak je nutné vyberať z takých materiálov, ktoré dokážu, podobne ako PSS, v komplexe s PEDOT-om zabezpečovať funkciu dopantu a stabilizátora. Alternatívou je modifikácia PEDOT-ovej zložky a to derivatizáciou EDOT-u. Na prípravu takýchto funkčných derivátov je ale potrebné navrhnuť konkrétnu syntetickú cestu [82].



Obrázok 19 Príprava nových metariálov ako alternatíva PEDOT:PSS [82]

2.2.5.2 Modifikácia PEDOT a PEDOT:PSS

Pri elektropolymerizácii EDOT-u v prítomnosti biomolekúl ako heparín, kyselina hyalurónová, fibrinogén, karboxymetyl celulóza či pektín, vzniká PEDOT dopovaný biopolymérom (Obrázok 20). Tieto materiály vykazujú požadovanú biokompatibilitu, pre živé systémy sú neškodné a netoxické. Podobne ako u PEDOT:PSS aj v tomto prípade je možná tvorba tenkých vodivých vrstiev pomocou príslušných techník ako „inkjet printing“ či „spray coating“. Avšak relatívne nízka vodivosť týchto materiálov obmedzuje ich aplikácie [82].



Obrázok 20 Príklady syntetizovaných PEDOT:biopolymérov [82]

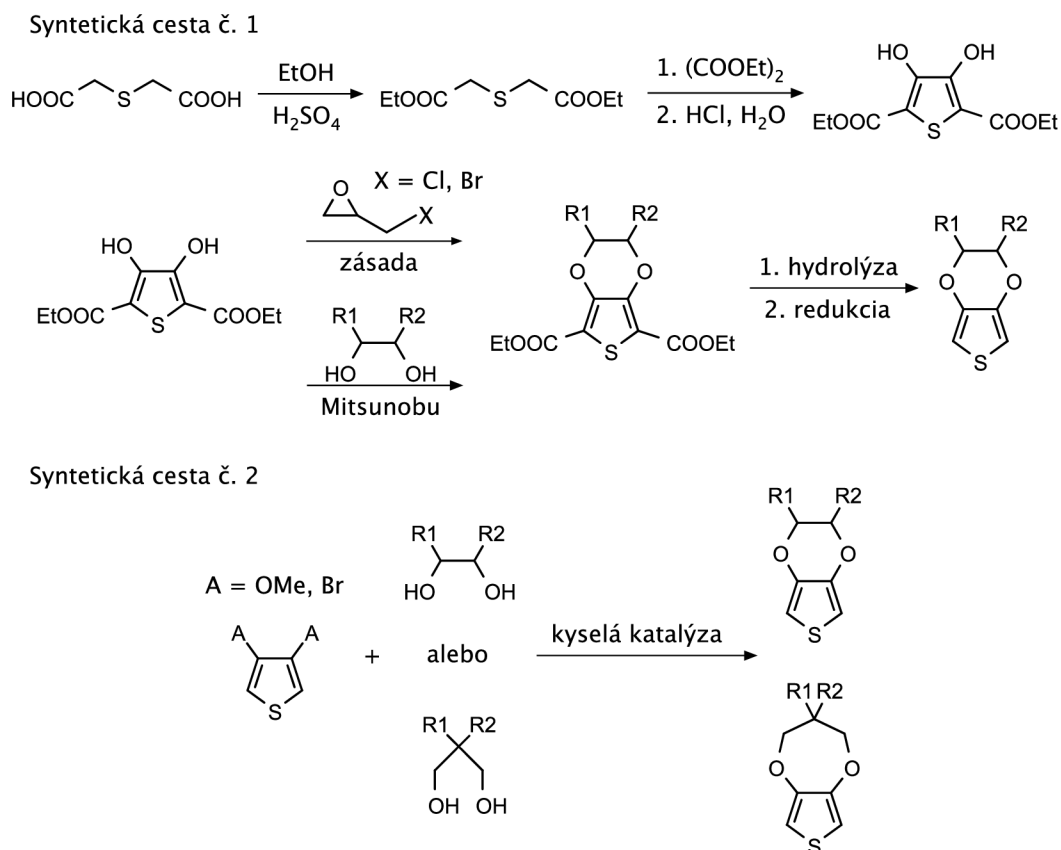
Chemická syntéza nových funkčných EDOT derivátov je naproti tomu o čosi technologicky náročnejší proces, no prináša so sebou aj niekoľko výhod. Táto technika je viac kontrolovateľná, keďže sa jedná o modifikáciu na čisto molekulárnej úrovni. Inkorporované skupiny, ktoré majú zabezpečovať zlepšenie vlastností, sú ku základnej štruktúre EDOT-u viazané pevnou kovalentnou väzbou, čím je zaručená aj potrebná celková stabilita materiálu. Navyše by sa takto odstránil aj jeden z najväčších nedostatkov vodivých polymérov – ich nízka kapacita pre uchovanie náboja. Tá je spôsobená obmedzenou úrovňou dopovania vodivých polymérov. Tento problém je možné vyriešiť inkorporáciou funkčných redoxných skupín priamo do polymérneho reťazca, ktoré by potom zabezpečovali uchovávanie náboja. Samotný prenos náboja potom zaisťuje reťazec polyméru. Týmto prístupom je tak možné nie len navýšenie kapacity náboja týchto materiálov, ale zároveň sa tým menia aj elektrochemické vlastnosti materiálov čo prináša značné rozšírenie aplikácií [83].

Pri syntéze nových materiálov je dôležitý najmä správny výber vhodných funkčných skupín, ktoré budú inkorporované do štruktúry. Jedným z najdôležitejších kritérií je zhoda potenciálov medzi dvomi elektrochemicky aktívnymi zložkami. Nevyhnutným predpokladom pre elektronickú vodivosť polymérov je redukcia (n-doping) alebo oxidácia (p-doping) základného reťazca. Tá sa odohráva v určitej špecifickej oblasti potenciálov. Práve v tomto rozmedzí sa preto musí nachádzať aj redoxný potenciál danej funkčnej skupiny. Takisto je dôležité aj správne prepojenie medzi polymérnym reťazcom a funkčnou skupinou, aby boli zachované všetky dôležité individuálne vlastnosti týchto dvoch zložiek. Niektoré typy interakcií tak môžu mať negatívny vplyv na vodivosť, schopnosť polymerizácie či na celkové elektrochemické správanie materiálu [83 – 85].

2.2.5.3 Syntéza funkčných EDOT derivátov

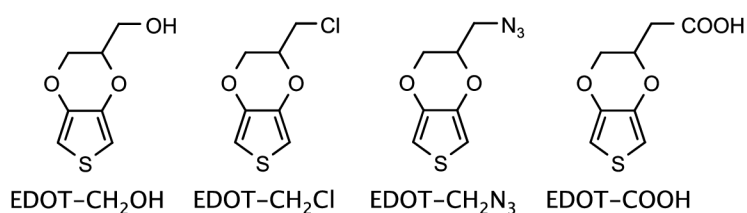
Na prípravu funkčných EDOT derivátov sú literatúre opísané dve syntetické cesty. Tá prvá zahŕňa prípravu derivátov tiofénu a dioxolánu (Obrázok 21, syntetická cesta č. 1).

V druhom prípade sa ako východiskový materiál používa tiofén substituovaný na oboch beta pozíciách, napríklad 3,4-dimetyoxytiofén alebo 3,4-dibrómtiofén (Obrázok 21, syntetická cesta č. 2). Najväčším rozdielom medzi týmito metódami je počet krokov potrebných na získanie finálneho produktu. Metóda číslo 1 síce obsahuje viac krokov, no na druhú stranu je jej realizácia finančne oveľa menej náročná, keďže cena východiskového materiálu pre metódu číslo 2 je asi 10-krát vyššia ako u metódy číslo 1 [82].



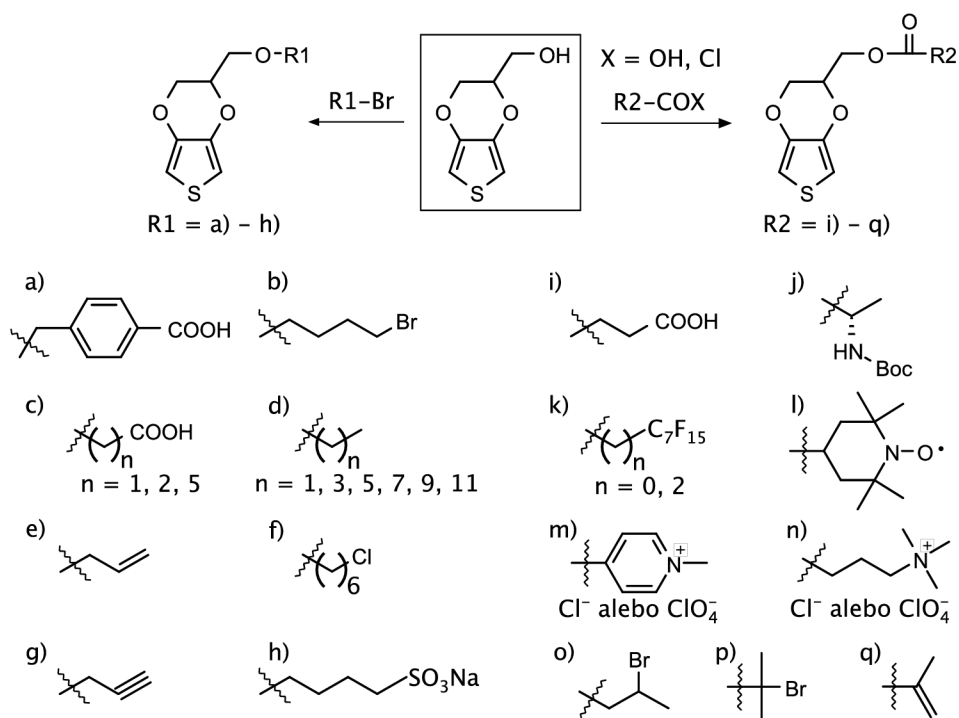
Obrázok 21 Metódy pre syntézu funkčných EDOT derivátov [82]

V súčasnosti patria medzi najvýznamnejšie funkčné EDOT deriváty hydroxymetyl-EDOT (EDOT-CH₂OH), chlórmetyl-EDOT (EDOT-CH₂Cl), azidometyl-EDOT (EDOT-CH₂N₃) a karboxy-EDOT (EDOT-COOH) (Obrázok 22). Na produkciu týchto derivátov je možné použiť obe spomenuté syntetické cesty. Polymerizáciou vznikajú funkčné vodivé polyméry disponujúce príslušnými vlastnosťami, v závislosti od prítomnej funkčnej skupiny. Medzi nesporné výhody týchto derivátov patrí prítomnosť veľmi reaktívnych funkčných skupín, ktoré značne uľahčujú prístup pre ďalšiu derivatizáciu [82].



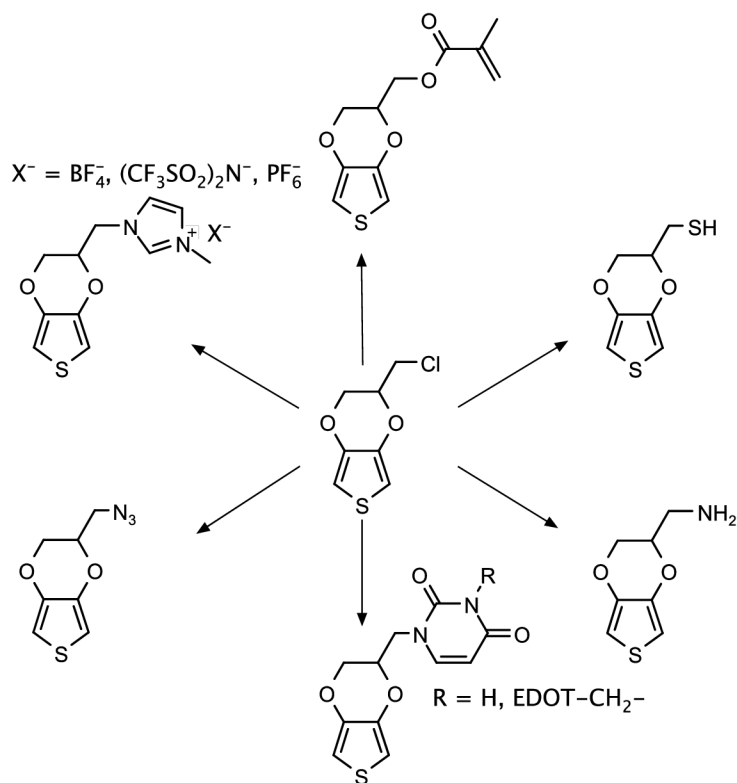
Obrázok 22 Najvýznamnejšie základné funkčné EDOT deriváty

Najvýznamnejším a najpreskúmanejším derivátom je EDOT-CH₂OH. Prítomnosť hydroxyskupiny v štruktúre monoméru zvyšuje jeho rozpustnosť vo vode. Pri jeho kopolymerizácii vzniká funkcionalizovaný PEDOT s vysokou elektrickou vodivosťou. Navyše chemická modifikácia prítomnej hydroxylovej skupiny otvára cestu k ďalším novým molekulám. Na prípravu funkčných EDOT monomérov z EDOT-CH₂OH boli vyvinuté dve hlavné metódy, (Obrázok 23). Prvá spočíva v éterifikácii hydroxylovej skupiny nukleofilnou substitúciou alkylbromidu. Takýmto spôsobom je možné ku štruktúre pripojiť aromatické i alifatické kyseliny, alifatické halogenidy, alifatické sulfonáty, ale aj alkylové, alkénové a alkinové reťazce. Druhou možnosťou je esterifikácia derivátom karboxylovej kyseliny. Vznikajú tak EDOT monoméry, ktorých štruktúra obsahuje aktivované alkény a halogenidy, pyridínium, alkylamóniové soli, nitroxidy, chránené amíny či naftalén diimid [82].



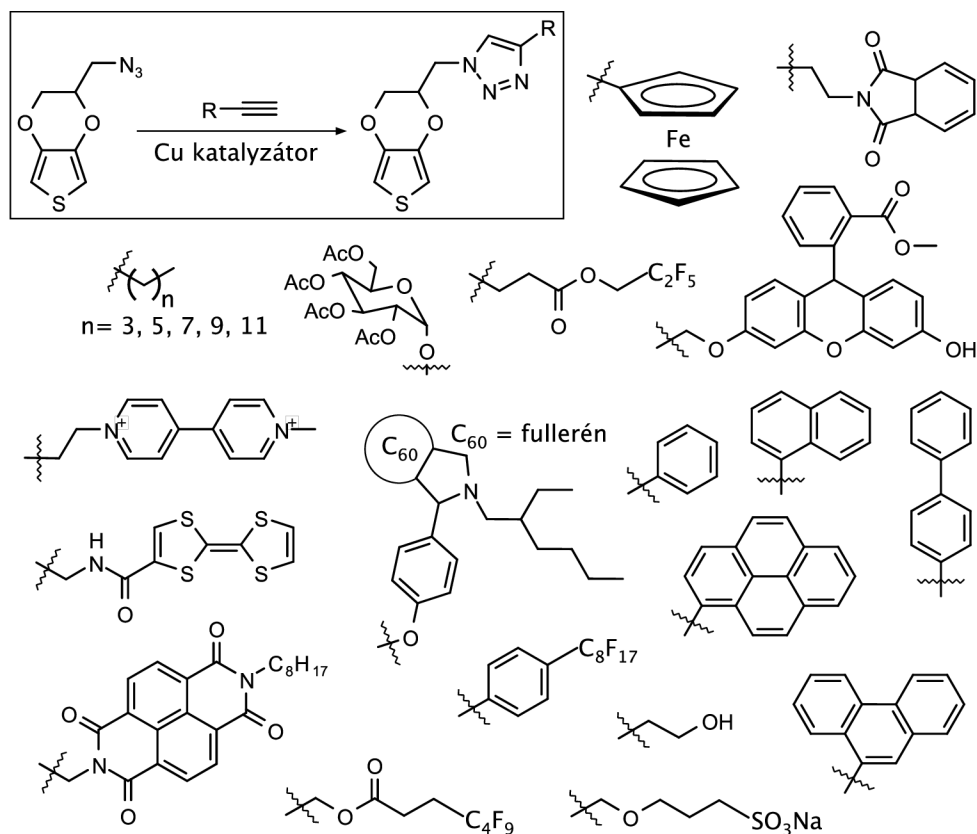
Obrázok 23 Modifikácia EDOT-CH₂OH [82]

Ďalším významným reagentom pre tvorbu nových funkčných EDOT monomérov je EDOT-CH₂Cl. Atóm chlóru je dobre odstupujúcou skupinou a môže tak byť ľahko nahradený napríklad éterovou, esterovou alebo amínovou funkčnou skupinou. Týmto spôsobom je možné do štruktúry EDOT-u zakomponovať napríklad imidazol, tiol, azid, uracil či metakrylát (Obrázok 24). Obdobné syntetické postupy fungujú aj pre brómmetyl-EDOT. Avšak navyše, vďaka prítomnému atómu brómu na terminálnom uhlíku, je možné tento derivát využiť aj v cross-kaplingových reakciách. Tento postup je možné uplatniť pre širokú škálu molekúl, selektívne tak vznikajú deriváty s definovanou štruktúrou [82].



Obrázok 24 Modifikácia EDOT-CH₂Cl [82]

Pre adíciu nových funkčných skupín poskytuje výhodné vlastnosti aj azidová skupina (Obrázok 25). Využíva sa najmä pri meďou katalyzovaných cykloadičných reakciách s terminálnymi alkínmi. Ku štruktúre takto možno pripojiť alkylovú, arylovú, halogenidovú, hydroxylovú, či sulfónovú skupinu. Takisto je možná adícia aj celých funkčných molekúl, napríklad sacharidov, fullerénu, naftalén diimidu, tetrathiafulvalénu či viologénu [82].



Obrázok 25 Modifikácia EDOT-CH₂N₃ [82]

2.2.5.4 Aplikácie inovatívnych PEDOT materiálov

Na detekciu ľudského vírusu chrípky A (H1N1) bol skupinou Miyahara syntetizovaný nový funkčný EDOT derivát. Ten má vo svojej štruktúre zakomponovaný oxylamín, na ktorý bola procesom glykozylácie chemicky naviazaná molekula sialyllaktózy. Tá slúži ako sonda pre rozpoznávanie vírusových častíc, keďže s povrchom častice poskytuje špecifické nekovalentné interakcie [86].

Lu a kolektív syntetizovali modifikovaný EDOT monómér s kovalentne naviazaným chirálnym L-alanínom. Jeho následnou elektrochemickou polymerizáciou vzniká stabilný polymér s dobrou redoxnou aktivitou. Pomocou technológií na produkciu funkčných zariadení bol z tohto materiálu pripravený ampérometrický biosenzor. Ten slúži na detekciu a monitorovanie koncentrácie vitamínu C [87].

Skupine Segura sa k EDOT monoméru podarilo kovalentne naviazať dusíkatú bázu uracil. Elektropolymerizáciou tohto EDOT-uracil monoméru vznikol korešpondujúci vodivý polymér, ktorý bol následne použitý na detekciu adenínu. Špecifickú interakciu s analytom zabezpečujú vodíkové väzby medzi príslušnými komplementárnymi dusíkatými bázami, adenínom a uracilom [88].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Chemikálie

Sigma-Aldrich:

bróm (p.a.), etylénglykol (100%), para-toluénsulfónová kyselina (98%)

Penta:

tiofén (99%), chloroform (p.a.), kyselina octová – ľadová (99,8%), oxid meďnatý (p.a.), petroléter (p.a.), dichlórmetán (p.a.), metanol (HPLC grade)

Lachner:

hydroxid sodný (p.a.), síran sodný (p.a.), aktívne uhlie (veľkosť častíc > 80 µm), izopropanol (p.a.), acetonitril (HPLC grade)

Merck:

kremelina (Celite 545), sodík (99%)

Fluka:

zinok – práškový (p.a.), silikagél 60 Å (220-440 mesh, veľkosť častíc 35–75 µm)

Lachema:

jodid draselný (p.a.)

Acros:

chlórbenzén – extra bezvodý (99,8%)

3.2 Prístroje

Bodotávok s mikroskopom, pracovný rozsah do 320 °C (presnosť ± 2 %) – Kofler

Vysokoučinná kvapalinová chromatografia (HPLC) – THERMO FISHER, stacionárna fáza BDS HYPERSIL C18 (veľkosť častíc 2,4 µm)

Thermo Scientific Trace 1300/ITQ 700™ GC/MS analyser

Predvážky Scaltec SPB52

Analytické váhy KERN ABJ 220-4M

Tepl vzdušná pištoľ Steinel® HL 2010 E

Magnetické miešadlo s ohrevom IKA® RCT basic safety control s teplotným čidlom ETS D5

Ultrazvuková čistička Bandelin Sonorex RK 100 SH

Vákuová rotačná odparka Heidolph Hei-VAP HL s integrovanou reguláciou vákua

Rotačná olejová výveva Siemens D-91056

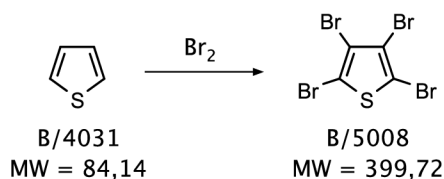
Membránová vákuová výveva Vacuubrand MV 2 37

Kombinovaná chladnička s mrazničkou AEG Santo

Chromatografia na tenkej vrstve (TLC), Al-platničky 20 x 20 cm so silikagélom 60 – Supelco

UV lampa ručná, 254/366 nm – detektor pre TLC

3.3 Príprava derivátu B/5008



Obrázok 26 Reakčná schéma prípravy derivátu B/5008

Do banky boli pridané 4 ml tiofenu rozpustené v 4 ml chloroformu. Pri teplote 0 °C bolo po kvapkách pridaných 15 ml brómu rozpustených v 4 ml chloroformu. Reakčná zmes bola zahriata na laboratórnu teplotu a pridané boli ďalšie 3 ml brómu. Reakčná zmes bola zahriata k refluxu na teplotu 100 °C, pri ktorej bola miešaná tri hodiny. Následne bolo do reakčnej zmesi pridaných 20 ml nasýteného roztoku NaOH. Reakčná zmes bola miešaná pri refluxe ďalšie dve hodiny. Po vychladnutí na laboratórnu teplotu bola reakčná zmes extrahovaná dichlórmetánom (DCM). Organická fáza bola vysušená pomocou Na₂SO₄ a sfiltrovaná s aktívnym uhlím cez kremelinu. Rozpúšťadlo bolo odparené na rotačnej vákuovej odparke a boli získané veľké biele kryštály. Hmotnosť surového produktu bola 16,21 g.

3.3.1 Purifikácia derivátu B/5008

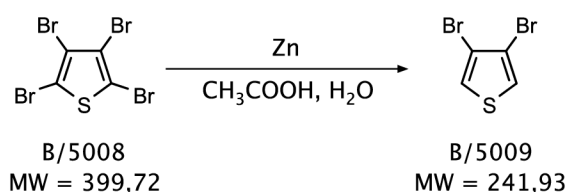
Surový produkt bol rekryštalizovaný v zmesi chloroform:izopropanol (1:1). Vznikli tak biele kryštály ihlicovitého tvaru. V prvej frakcii bolo získaných 8,47 g produktu, v druhej 5,34 g a v tretej 1,11 g.

Výtťažok reakcie = 14,92 g / 77,8 %.

GC-MS (Obrázok 31): R_t = 10,6 min; teoretické [m/z]: 399,72; stanovené [m/z]: 399,60

Teplota topenia: teoretická: 116 °C (chemspider); stanovená: 115,5 °C

3.4 Príprava derivátu B/5009



Obrázok 27 Reakčná schéma prípravy derivátu B/5009

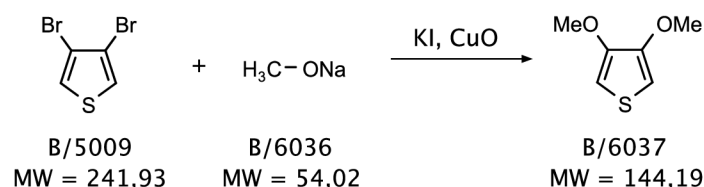
Do banky bola pridaná zmes 30 ml vody a 15 ml ľadovej kyseliny octovej. Rovnaká zmes bola naliata aj do Dean-Starkovej aparatúry. Do banky bola po častiach pridaná zmes 2,57 g 2,3,4,5-tetrabromtiofenu a 1,31 g práškoveho zinku. Reakčná zmes bola homogenizovaná a zahriata k refluxu na teplotu 130 °C. V priebehu reakcie bolo monitorované množstvo pribúdajúceho produktu v aparatúre. Po šiestich hodinách bola reakcia ukončená a z byretovej časti Dean-Starkovej aparatúry bola odobratá číra kvapalná látka s nepríjemným zápachom. HPLC analýza ukázala prítomnosť produktu s dostatočnou čistotou, ďalšia purifikácia produktu preto nebola potrebná. Hmotnosť produktu bola 1,31 g.

Výtěžok reakcie = 1,31 g / 86,6 %.

HPLC analýza, mobilná fáza acetonitril (Obrázok 32):

R_t 1 = 4,9 min (produkt)

3.5 Príprava derivátu B/6037



Obrázok 28 Reakčná schéma prípravy derivátu B/6037

Do banky pod inertnou atmosférou argónu bolo pridaných 100 ml metanolu a 1,9 g Na. Po úplnom rozpustení Na bolo do banky pridaných 1,0 g 3,4-dibrómtiofénu, 0,07 g KI a 0,33 g CuO. Reakčná zmes bola zahriata k refluxu na teplotu 82 °C. Reakcia bola monitorovaná pomocou TLC, po 24 h bol v reakčnej zmesi prítomný iba východiskový materiál.

TLC analýza, eluent petroléter, 254 nm:

R_f škvrna 1 = 0,75 – východiskový materiál

R_f škvrna 2 = 0,75 – reakčná zmes

Do reakčnej zmesi bol pridaný nový roztok metoxidu sodného, pripravený rozpustením 2 g Na v 75 ml metanolu. Po 48 h ďalšia TLC analýza neukázala žiadny progres reakcie. Do reakčnej zmesi bolo pridaných 0,07 g KI a teplota bola zvýšená na 95 °C. Po 72 h bola vykonaná TLC analýza, ktorá preukázala prítomnosť novej látky v reakčnej zmesi (možného produktu), no v menšom množstve oproti východiskovému materiálu. Prítomnosť novej látky v reakčnej zmesi bola potvrdená aj pomocou HPLC.

TLC analýza, eluent petroléter, 254 nm:

R_f škvrna 1 (intenzívna) = 0,75 – východiskový materiál

R_f škvrna 2 (menej intenzívna) = 0,31 – produkt

HPLC analýza, mobilná fáza acetonitril (Obrázok 33):

R_t 1 = 4,9 min (východiskový materiál)

R_t 2 = 4,7 min (produkt)

Do reakčnej zmesi bolo pridaných 0,13 g KI, teplota bola znížená na 91 °C. Po týždni ukázala TLC analýza minimálnu prítomnosť východiskovej látky a vysokú koncentráciu pravdepodobného produktu reakcie. Po ochladení na laboratórnu teplotu bola reakčná zmes sfiltrovaná. Filtračný koláč bol premytý petroléterom a filtrát bol naliaty do 400 ml destilovanej vody. Vzniknutý roztok bol následne extrahovaný petroléterom. Spojená organická fáza bola vysušená pomocou Na₂SO₄ a sfiltrovaná s aktívnym uhlím cez kremelinu. Rozpúšťadlo bolo odparené na rotačnej vákuovej odparke a bola získaná svetložltá kvapalná látka. Hmotnosť surového produktu bola 0,58 g.

3.5.1 Purifikácia derivátu B/6037

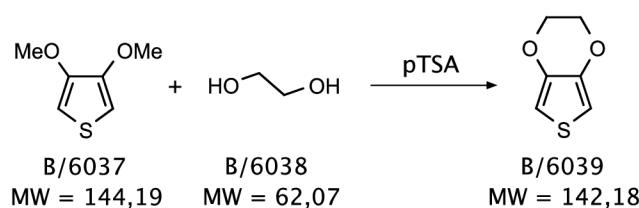
Surový produkt reakcie bol čistený pomocou kolónovej chromatografie. Ako stacionárna fáza bol použitý silikagél, ako mobilná fáza petroléter. Frakcie obsahujúce produkt boli zozbierané a zbavené rozpúšťadla pomocou rotačnej vákuovej odparky. Získaných bolo 0,32 g produktu.

Výtťažok reakcie 0,32 g / 53 %.

HPLC analýza, mobilná fáza acetonitril (Obrázok 34):

R_t 1 = 4,7 min (produkt)

3.6 Príprava derivátu B/6039



Obrázok 29 Reakčná schéma prípravy derivátu B/6039

Do banky pod inertnou atmosférou argónu bolo pridaných 0,6 ml chlórbenzénu, 100 mg 3,4-dimetoxytiofenu, 0,16 ml etylénglykolu a katalytické množstvo para-toluénsulfónovej kyseliny (pTSA). Reakčná zmes bola zahriata na teplotu 110 °C. Po 24 h bolo do reakčnej zmesi pridaných 0,08 ml etylénglykolu a katalytické množstvo pTSA. Po 48 h bola vykonaná HPLC analýza, ktorá preukázala prítomnosť novej látky v reakčnej zmesi a to vo väčšom množstve oproti východiskovému materiálu.

HPLC analýza, mobilná fáza acetonitril (Obrázok 35):

R_t 1 = 4,7 min (východiskový materiál)

R_t 2 = 4,5 min (produkt)

Po vychladnutí na laboratórnu teplotu bol z reakčnej zmesi pomocou rotačnej vákuovej odparky odstránený chlórbenzén. Reakčná zmes bola extrahovaná petroléterom a potom 5% vodným roztokom NaOH. Zo spojenej organickej fáze bolo odstránené rozpúšťadlo pomocou rotačnej vákuovej odparky. Získaná bola bezfarebná olejovitá látka. Hmotnosť surového produktu bola 84 mg.

3.6.1 Purifikácia derivátu B/6039

Surový produkt reakcie bol čistený pomocou kolónovej chromatografie. Ako stacionárna fáza bol použitý silikagél, ako mobilná fáza petroléter. Frakcie obsahujúce produkt boli zozbierané a zbavené rozpúšťadla pomocou rotačnej vákuovej odparky. Získaných bolo 70 mg produktu.

Výtťažok reakcie = 70 mg / 70 %.

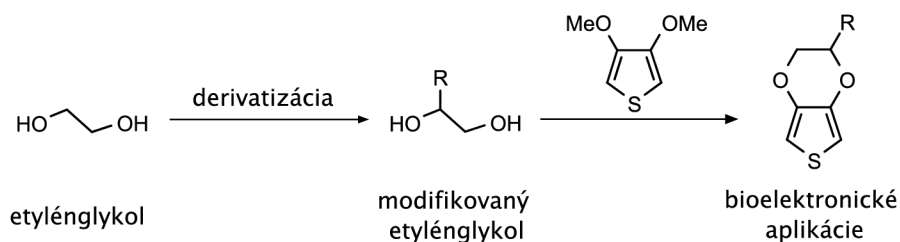
HPLC analýza, mobilná fáza acetonitril (Obrázok 36):

R_t 1 = 4,5 min (produkt)

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Cieľom experimentálnej časti tejto práce bolo pripraviť základný monomér významného vodivého polyméru PEDOT-u syntetickou cestou navrhnutou podľa získaných informácií z literárnych zdrojov. Navrhnutá syntetická cesta pozostáva zo štyroch syntetických stupňov, ktoré sú finančne a technologicky nenáročné a zároveň poskytujú aj relatívne vysoké výťažky produktov. V prípade syntézy derivátu B/5008 sa jedná o substitúciu elektrofilnú aromatickú s využitím čistého brómu vo vysokom nadbytku, vďaka čomu je dosiahnutá bromácia do všetkých štyroch pozícií tiofénového jadra. Získaný tetrabromovaný derivát vykazuje po vyčistení (frakčná kryštalizácia) vysokú čistotu, čo potvrdzuje nameraná teplota topenia aj GC-MS analýza. Pri následnej selektívnej redukcii v pozíciách α a α' s využitím Dean-Starkovej aparatury vzniká produkt B/5008. Značnou výhodou tejto aparatury je jednoduchá izolácia produktu, ktorý je navyše získaný vo vysokej čistote pre použitie v ďalšej reakcii bez dodatočnej purifikácie. Následná substitúcia halogenidu metoxy skupinou prebieha mechanizmom nukleofilnej substitúcie typu S_N2 . Pre selektivitu reakcie je dôležité najmä postupné dávkovanie metoxidu sodného do reakčnej zmesi. Takisto dôležité je zabezpečiť aj dostatočne vysokú teplotu, vďaka ktorej je kinetika reakcie posunutá na stranu produktov. V tomto syntetickom kroku je nežiadúca produkcia monosubstituovaného derivátu, ktorý sa od žiadaného disubstituovaného derivátu ťažko separuje. Posledný syntetický stupeň spočíva v transéterifikácii (nukleofilná substitúcia metoxidovej skupiny etylénglykolovou skupinou) v kyslom prostredí za produkcie požadovaného EDOT-u. Úspešná syntéza tohto produktu bola potvrdená pomocou HPLC analýzy, na základe porovnania s komerčne dostupným štandardom. Výhodou tejto reakcie je univerzálne použitie i pre substituované deriváty etylénglykolu pri rovnakých podmienkach syntézy. Týmto spôsobom bola v experimentálnej časti overená syntetická cesta k produkcii základného EDOT monoméru.

Získaný produkt syntézy môže slúžiť ako výstavbová jednotka pre produkciu kopolymérov pre pokročilé materiály využiteľné v organickej elektronike. Ďalším logickým krokom je derivatizácia EDOT monoméru na molekulárnej úrovni a tým tvorba nových funkčných derivátov. Ako perspektívny spôsob sa javí príprava derivátov etylénglykolu, pričom do ich štruktúry je potrebné zakomponovať špecifické molekuly, ktoré budú prispievať k celkovému zlepšeniu vlastností ako biokompatibilita, stabilita či elektrická vodivosť. Takýto derivát etylénglykolu je potom následne možné použiť do reakcie s 3,4-dimetyoxytiofénom čím dochádza k tvorbe žiadaného EDOT derivátu (Obrázok 30). Táto reakcia pritom prebieha za rovnakých podmienok, ako pri tvorbe základného EDOT monoméru, pričom funkčnosť tejto reakcie už bola overená v experimentálnej časti tejto práce.



Obrázok 30 Cesta k inovatívnym materiálom pre bioelektronické aplikácie

5 ZÁVER

Obrovský pokrok moderného elektronického priemyslu spôsobil v posledných desaťročiach doslova revolúciu v oblasti technológií a v mnohých aspektoch tak dramaticky zmenil životný štýl ľudí. Elektronické zariadenia tzv. „novej generácie“ si získavajú čoraz väčšiu pozornosť či už vedeckej alebo laickej obce, keďže majú potenciál prinášať do ľudského života nové, pokročilé, život uľahčujúce technológie. V tomto smere má významné postavenie organická elektronika, pričom práve v tomto odvetví vidí perspektívnu a svetlú budúcnosť aj mnoho firiem a investorov. Dôkazom je aj svetovo najväčšia medzinárodná konferencia a zároveň výstava zameraná na tlačenú a flexibilnú elektroniku – „Printed electronics USA“. V roku 2018 mali návštevníci možnosť pozrieť si najnovšie produkty od viac ako 270 vystavovateľov a vypočuť si novinky v oblasti vývoja od viac ako 250 prednášajúcich [89]. V tomto priemyselnom odvetví je pritom kľúčová najmä produkcia pokročilých materiálov s lepšími vlastnosťami, čím sa následne rozširujú možnosti aplikácií.

Veľký význam pri vývoji nových inovatívnych materiálov pre organickú elektroniku majú vodivé polyméry. Tie poskytujú širokú škálu unikátnych vlastností ako elektrická i iónová vodivosť, chemická i mechanická stabilita, jednoduchá a univerzálna syntéza či ľahký prístup k chemickej funkcionalizácii. A práve tvorba funkčných derivátov je signifikantná pre vznik nových inovatívnych materiálov s vylepšenými vlastnosťami. Modifikácia chemickej štruktúry na molekulárnej úrovni poskytuje široké možnosti pre inkorporáciu rozličných funkčných skupín či celých častí molekúl, ktoré majú potom významný vplyv na celkové zmeny charakteristík. Pre aplikácie v bioorganickej elektronike je signifikantné zlepšiť vlastnosti ako rozpustnosť vo vodnom prostredí biologického systému, biokompatibilita a biodegradabilita.

Z hľadiska aplikácií a komerčnej dostupnosti je najvýznamnejším vodivým polymérom PEDOT:PSS. Avšak pokiaľ ide o interakciu so živými médiami, ako sú bunky a tkanivá, dopĺňa PEDOT:PSS na obmedzenú biokompatibilitu a biofunkčnosť. Ako najefektívnejšie riešenie tohto problému sa javí derivatizácia monoméru. V literatúre je možné nájsť niekoľko prípadov, kedy boli syntetizované funkčné deriváty EDOT monoméru, prípadne rôzne kopolyméry, ktoré boli následne použité napríklad v tkanivovom inžinierstve či v biosenzorike. Tieto molekuly môžu zároveň slúžiť ako inšpirácia pre tvorbu nových derivátov na podobnom princípe.

V experimentálnej časti tejto práce bol podľa syntetického postupu popísaného v literatúre pripravený základný EDOT monómér. Ďalší výskum bude zameraný na prípravu nových funkčných EDOT derivátov, ktoré budú mať vo svojej štruktúre zakomponované špecifické funkčné skupiny za účelom zlepšenia vlastností a rozšírenia aplikácií vodivého polyméru.

6 LITERATÚRA

- [1] BAO, Zhenan a Jason John LOCKLIN. *Organic field-effect transistors*. Boca Raton: CRC Press, c2007. Optical science and engineering (Boca Raton, Fla.), 128. ISBN 08-493-8080-4.
- [2] BUREŠ, Filip. Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules. *RSC Adv* [online]. 2014, **4**(102), 58826-58851 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1039/C4RA11264D. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA11264D>.
- [3] IDTechEX. OLED-display-forecasts-and-technologies-2019-2029-the-global-rise-of-flexible-and-foldable-displays. [online] 11-2018. Dostupné z: <https://www.idtechex.com/research/reports/oled-display-forecasts-and-technologies-2019-2029-the-global-rise-of-flexible-and-foldable-displays-000629.asp>.
- [4] Thinknum. Apple-job-openings-for-health-related-positions-up-400%-since-2017. [online] 02-2019. Dostupné z: <https://media.thinknum.com/articles/apple-health-hiring-spreel/>.
- [5] SIMON, Daniel T., Erik O. GABRIELSSON, Klas TYBRANDT a Magnus BERGGREN. Organic Bioelectronics: Bridging the Signaling Gap between Biology and Technology. *Chemical Reviews* [online]. 2016, **116**(21), 13009-13041. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00146. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.6b00146>.
- [6] WENG, G. Complexity in Biological Signaling Systems. *Science* [online]. **284**(5411), 92-96. DOI: 10.1126/science.284.5411.92. ISSN 00368075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.284.5411.92>.
- [7] MANUEL STEPHAN, A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal* [online]. 2006, **42**(1), 21-42. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017. ISSN 00143057. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305705003733>.
- [8] HESS, M., R. G. JONES, J. KAHOVEC, et al. Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2006, **78**(11), 2067-2074. DOI: 10.1351/pac200678112067. ISSN 1365-3075. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.2006.78.issue-11/pac200678112067/pac200678112067.xml>.
- [9] POPE, Martin, Charles E. SWENBERG a Martin POPE. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1999. Monographs on the physics and chemistry of materials, 56. ISBN 9780195129632.
- [10] SHIRAKAWA, Hideki, Edwin J. LOUIS, Alan G. MACDIARMID, Chwan K. CHIANG a Alan J. HEEGER. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x . *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* [online]. 1977, (16). DOI: 10.1039/c39770000578. ISSN 0022-4936. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c39770000578>.

- [11] ASPLUND, Maria, Tobias NYBERG a Olle INGANÄS. Electroactive polymers for neural interfaces. *Polymer Chemistry* [online]. 2010, **1**(9). DOI: 10.1039/c0py00077a. ISSN 1759-9954. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0py00077a>.
- [12] CUI, Xinyan, Jamille F. HETKE, James A. WILER, David J. ANDERSON a David C. MARTIN. Electrochemical deposition and characterization of conducting polymer polypyrrole/PSS on multichannel neural probes. *Sensors and Actuators A: Physical* [online]. 2001, **93**(1), 8-18. DOI: 10.1016/S0924-4247(01)00637-9. ISSN 09244247. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424701006379>.
- [13] CUI, Xinyan, Valerie A. LEE, Yehoash, RAPHAEL, James A. WILER, Jamille F. HETKE, David J. ANDERSON a David C. MARTIN. Surface modification of neural recording electrodes with conducting polymer/biomolecule blends. *Journal of Biomedical Materials Research* [online]. 2001, **56**(2), 261-272. DOI: 10.1002/1097-4636(200108)56:2<261::AID-JBM1094>3.0.CO;2-I. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/1097-4636%28200108%2956%3A2%3C261%3A%3AAID-JBM1094%3E3.0.CO%3B2-I>.
- [14] CUI, Xinyan a David C. MARTIN. Electrochemical deposition and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on neural microelectrode arrays. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2003, **89**(1-2), 92-102. DOI: 10.1016/S0925-4005(02)00448-3. ISSN 09254005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400502004483>.
- [15] HANAWA, Tetsuro, Susumu KUWABATA, Hirofumi HASHIMOTO a Hiroshi YONEYAMA. Gas sensitivities of electropolymerized polythiophene films. *Synthetic Metals* [online]. 1989, **30**(2), 173-181. DOI: 10.1016/0379-6779(89)90787-X. ISSN 03796779. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037967798990787X>.
- [16] LI, Hui, Wei SHI, Jian SONG, Hyun-June JANG, Jennifer DAILEY, Junsheng YU a Howard E. KATZ. Chemical and Biomolecule Sensing with Organic Field-Effect Transistors. *Chemical Reviews* [online]. 2019, **119**(1), 3-35. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00016. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00016>.
- [17] SURYA, Sandeep G., Harshil N. RAVAL, Rafiq AHMAD, Prashant SONAR, Khaled N. SALAMA a V.Ramgopal RAO. Organic field effect transistors (OFETs) in environmental sensing and health monitoring: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2019, **111**, 27-36. DOI: 10.1016/j.trac.2018.11.027. ISSN 01659936. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993618303418>.
- [18] LIU, Danqing a Qian MIAO. Recent progress in interface engineering of organic thin film transistors with self-assembled monolayers. *Materials Chemistry Frontiers* [online]. 2018, **2**(1), 11-21. DOI: 10.1039/C7QM00279C. ISSN 2052-1537. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7QM00279C>.
- [19] WU, Xiaohan, Jiachen ZHOU a Jia HUANG. Integration of Biomaterials into Sensors Based on Organic Thin-Film Transistors. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2018, **39**(15). DOI: 10.1002/marc.201800084. ISSN 10221336. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/marc.201800084>.

- [20] CICOIRA, Fabio, Michele SESSOLO, Omid YAGHMAZADEH, John A. DEFRANCO, Sang Yoon YANG a George G. MALLIARAS. Influence of Device Geometry on Sensor Characteristics of Planar Organic Electrochemical Transistors. *Advanced Materials* [online]. 2010, **22**(9), 1012-1016. DOI: 10.1002/adma.200902329. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200902329>.
- [21] RIVNAY, Jonathan, Pierre LELEUX, Michele SESSOLO, Dion KHODAGHOLY, Thierry HERVÉ, Michel FIOCCHI a George G. MALLIARAS. Organic Electrochemical Transistors with Maximum Transconductance at Zero Gate Bias. *Advanced Materials* [online]. 2013, **25**(48), 7010-7014. DOI: 10.1002/adma.201303080. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201303080>.
- [22] SEITANIDOU, Maria, Juan Felipe FRANCO-GONZALEZ, Theresia Arbring SJÖSTRÖM, Igor ZOZOULENKO, Magnus BERGGREN a Daniel T. SIMON. PH Dependence of γ -Aminobutyric Acid Iontronic Transport. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2017, **121**(30), 7284-7289. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05218. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.7b05218>.
- [23] SCRIVEN, L. E. Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Proceedings* [online]. 1988, **121**. DOI: 10.1557/PROC-121-717. ISSN 1946-4274. Dostupné z: http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427400485180.
- [24] YE, Fei, Han CHEN, Fengxian XIE, et al. Soft-cover deposition of scaling-up uniform perovskite thin films for high cost-performance solar cells. *Energy & Environmental Science* [online]. 2016, **9**(7), 2295-2301. DOI: 10.1039/C6EE01411A. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EE01411A>.
- [25] RONG, Yaoguang, Yue MING, Wenxian JI, Da LI, Anyi MEI, Yue HU a Hongwei HAN. Toward Industrial-Scale Production of Perovskite Solar Cells: Screen Printing, Slot-Die Coating, and Emerging Techniques. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2018, **9**(10), 2707-2713. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b00912. ISSN 1948-7185. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcclett.8b00912>.
- [26] BARROWS, Alexander T., Andrew J. PEARSON, Chan Kyu KWAK, Alan D. F. DUNBAR, Alastair R. BUCKLEY a David G. LIDZEY. Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition. *Energy Environ. Sci* [online]. 2014, **7**(9), 2944-2950. DOI: 10.1039/C4EE01546K. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE01546K>.
- [27] HEO, Jin Hyuck, Min Ho LEE, Min Hyeok JANG a Sang Hyuk IM. Highly efficient CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x mixed halide perovskite solar cells prepared by re-dissolution and crystal grain growth via spray coating. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2016, **4**(45), 17636-17642 [cit. 2019-03-23]. DOI: 10.1039/C6TA06718B. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TA06718B>.
- [28] TONG, Sichao, Jia SUN a Junliang YANG. Printed Thin-Film Transistors: Research from China. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2018, **10**(31), 25902-25924. DOI: 10.1021/acsami.7b16413. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.7b16413>.

- [29] CAI, Zhengyang, Bilu LIU, Xiaolong ZOU a Hui-Ming CHENG. Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures. *Chemical Reviews* [online]. 2018, **118**(13), 6091-6133. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00536. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.7b00536>.
- [30] ROCKETT, Angus. *The Materials Science of Semiconductors* [online]. Boston, MA: Springer US, 2008. DOI: 10.1007/978-0-387-68650-9. ISBN 978-0-387-25653-5.
- [31] WALLACE, G. G., M. J. HIGGINS, S. E. MOULTON a C. WANG. Nanobionics: the impact of nanotechnology on implantable medical bionic devices. *Nanoscale* [online]. 2012, **4**(15). DOI: 10.1039/c2nr30758h. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2nr30758h>.
- [32] KIM, Jung-Min, Sandeep Kumar JHA, Dong-Hoon LEE, Rohit CHAND, Jon-Ho JEUN, Ik-Soo SIN a Yong-Sang KIM. Rapid pathogen detection using an organic field effect transistor. *Micro & Nano Letters* [online]. 2011, **6**(9). DOI: 10.1049/mnl.2011.0330. ISSN 17500443. Dostupné z: <https://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/mnl.2011.0330>.
- [33] LAI, S., M. BARBARO a A. BONFIGLIO. The role of polarization-induced reorientation of DNA strands on organic field-effect transistor-based biosensors sensitivity at high ionic strength. *Applied Physics Letters* [online]. 2015, **107**(10). DOI: 10.1063/1.4930303. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4930303>.
- [34] MINAMIKI, Tsukuru, Yui SASAKI, Shizuo TOKITO a Tsuyoshi MINAMI. Label-Free Direct Electrical Detection of a Histidine-Rich Protein with Sub-Femtomolar Sensitivity using an Organic Field-Effect Transistor. *ChemistryOpen* [online]. 2017, **6**(4), 472-475. DOI: 10.1002/open.201700070. ISSN 21911363. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/open.201700070>.
- [35] AL-HARDAN, Naif, Muhammad ABDUL HAMID, Naser AHMED, et al. High Sensitivity pH Sensor Based on Porous Silicon (PSi) Extended Gate Field-Effect Transistor. *Sensors* [online]. 2016, **16**(6). DOI: 10.3390/s16060839. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/16/6/839>.
- [36] JIMISON, Leslie H., Jonathan RIVNAY a Róisín M. OWENS. Conducting Polymers to Control and Monitor Cells. CICOIRA, Fabio a Clara SANTATO, ed. *Organic Electronics* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013, 2013-08-23, s. 27-67. DOI: 10.1002/9783527650965.ch02. ISBN 9783527650965. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527650965.ch02>.
- [37] COOPER, Andrew I. Conjugated Microporous Polymers. *Advanced Materials* [online]. 2009, **21**(12), 1291-1295. DOI: 10.1002/adma.200801971. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200801971>.
- [38] ANTONIO, Jadielson L.S., Luiz M. LIRA, Vinicius R. GONÇALES a Susana I. CORDOBA DE TORRESI. Fully conducting hydro-sponges with electro-swelling properties tuned by synthetic parameters. *Electrochimica Acta* [online]. 2013, **101**, 216-224. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.012. ISSN 00134686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468612017896>.

- [39] HACKETT, Alissa J., Jenny MALMSTRÖM a Jadranka TRAVAS-SEJDIC. Functionalization of conducting polymers for biointerface applications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2017, **70**, 18-33. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.03.004. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670017300734>.
- [40] The Nobel Prize. The Nobel Prize in Chemistry 2000. [online]. Dostupné z: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>.
- [41] LE, Thanh-Hai, Yukyung KIM a Hyeonseok YOON. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers* [online]. 2017, **9**(12). DOI: 10.3390/polym9040150. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4360/9/4/150>.
- [42] BREDAS, Jean Luc a G. Bryan STREET. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2002, **18**(10), 309-315. DOI: 10.1021/ar00118a005. ISSN 0001-4842. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar00118a005>.
- [43] BALINT, Richard, Nigel J. CASSIDY a Sarah H. CARTMELL. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia* [online]. 2014, **10**(6), 2341-2353. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.02.015. ISSN 17427061. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706114000671>.
- [44] LIU, Bin Liu, ed. *Conjugated Polymers for Biological and Biomedical Applications* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2018. DOI: 10.1002/9783527342747. ISBN 9783527342747.
- [45] RAMAKRISHNAN, S. Conducting Polymers: From a laboratory curiosity to the market place. *Resonance* [online]. 2011, **16**(12), 1254-1265. DOI: 10.1007/s12045-011-0141-x. ISSN 0971-8044. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12045-011-0141-x>.
- [46] KENRY a Bin LIU. Recent Advances in Biodegradable Conducting Polymers and Their Biomedical Applications. *Biomacromolecules* [online]. 2018, **19**(6), 1783-1803. DOI: 10.1021/acs.biomac.8b00275. ISSN 1525-7797. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.biomac.8b00275>.
- [47] MAO, Jifu a Ze ZHANG. Polypyrrole as Electrically Conductive Biomaterials: Synthesis, Biofunctionalization, Potential Applications and Challenges. CHUN, Heung Jae, Chan Hum PARK, Il Keun KWON a Gilson KHANG, ed. *Cutting-Edge Enabling Technologies for Regenerative Medicine* [online]. Singapore: Springer Singapore, 2018, 2018-10-25, s. 347-370. Advances in Experimental Medicine and Biology. DOI: 10.1007/978-981-13-0950-2_18. ISBN 978-981-13-0949-6. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-981-13-0950-2_18.
- [48] GUIMARD, Nathalie K., Natalia GOMEZ a Christine E. SCHMIDT. Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science* [online]. 2007, **32**(8-9), 876-921. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670007000676>.
- [49] DAHADHA, Adnan A., Mohammad M. ALDHOUN a Till OPATZ. Nickel and palladium catalyzed Kumada-Tamao-Corriu cross-coupling reactions: scope and recent

- advances. *Arkivoc* [online]. 2019, **2018**(6), 234-253. DOI: 10.24820/ark.5550190.p010.746. ISSN 1551-7012. Dostupné z: <http://www.arkat-usa.org/arkivoc-journal/browse-arkivoc/ark.5550190.p010.746>.
- [50] FONNER, John M., Christine E. SCHMIDT a Pengyu REN. A combined molecular dynamics and experimental study of doped polypyrrole. *Polymer* [online]. 2010, **51**(21), 4985-4993. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.08.024. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386110006981>.
- [51] LI, Xin-Gui, Mei-Rong HUANG, Wei DUAN a Yu-Liang YANG. Novel Multifunctional Polymers from Aromatic Diamines by Oxidative Polymerizations. *Chemical Reviews* [online]. 2002, **102**(9), 2925-3030. DOI: 10.1021/cr010423z. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr010423z>.
- [52] WANG, Lin-Xia, Xin-Gui LI a Yu-Liang YANG. Preparation, properties and applications of polypyrroles. *Reactive and Functional Polymers* [online]. 2001, **47**(2), 125-139. DOI: 10.1016/S1381-5148(00)00079-1. ISSN 13815148. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514800000791>.
- [53] WONG, J. Y., R. LANGER a D. E. INGBER. Electrically conducting polymers can noninvasively control the shape and growth of mammalian cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 1994, **91**(8), 3201-3204. DOI: 10.1073/pnas.91.8.3201. ISSN 0027-8424. Dostupné z: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.91.8.3201>.
- [54] LI, Xuefeng a John KOLEGA. Effects of Direct Current Electric Fields on Cell Migration and Actin Filament Distribution in Bovine Vascular Endothelial Cells. *Journal of Vascular Research* [online]. 2002, **39**(5), 391-404. DOI: 10.1159/000064517. ISSN 1018-1172. Dostupné z: <https://www.karger.com/Article/FullText/64517>.
- [55] DIAZ, A. F., K. Keiji KANAZAWA a Gian Piero GARDINI. Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* [online]. 1979, (14). DOI: 10.1039/c39790000635. ISSN 0022-4936. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c39790000635>.
- [56] KHAN, W, M KAPOOR a N KUMAR. Covalent attachment of proteins to functionalized polypyrrole-coated metallic surfaces for improved biocompatibility. *Acta Biomaterialia* [online]. 2007, **3**(4), 541-549. DOI: 10.1016/j.actbio.2007.01.006. ISSN 17427061. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706107000220>.
- [57] MAO, Jifu a Ze ZHANG. One-step reactivity-driven synthesis of core-shell structured electrically conducting particles for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B* [online]. 2016, **4**(32), 5429-5436. DOI: 10.1039/C6TB00642F. ISSN 2050-750X. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TB00642F>.
- [58] KOJIMA, Katsunori, Takeshi YAMAUCHI, Masato SHIMOMURA a Shinnosuke MIYAUCHI. Covalent immobilization of glucose oxidase on poly[1-(2-carboxyethyl)pyrrole] film for glucose sensing. *Polymer* [online]. 1998, **39**(11), 2079-

2082. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)00531-4. ISSN 00323861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386197005314>.
- [59] LEE, Jae Y., Chris A. BASHUR, Craig A. MILROY, Leandro FORCINITI, Aaron S. GOLDSTEIN a Christine E. SCHMIDT. Nerve Growth Factor-Immobilized Electrically Conducting Fibrous Scaffolds for Potential Use in Neural Engineering Applications. *IEEE Transactions on NanoBioscience* [online]. 2012, **11**(1), 15-21. DOI: 10.1109/TNB.2011.2159621. ISSN 1536-1241. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5934418/>.
- [60] JAYMAND, Mehdi, Maryam HATAMZADEH a Yadollah OMIDI. Modification of polythiophene by the incorporation of processable polymeric chains: Recent progress in synthesis and applications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2015, **47**, 26-69. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2014.11.004. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670015000167>.
- [61] YAMAMOTO, Takakazu, Kenichi SANESHIKA a Akio YAMAMOTO. Preparation of thermostable and electric-conducting poly(2,5-thienylene). *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* [online]. 1980, **18**(1), 9-12. DOI: 10.1002/pol.1980.130180103. ISSN 03606384. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1980.130180103>.
- [62] GONÇALVES, V.C. a D.T. BALOGH. Optical chemical sensors using polythiophene derivatives as active layer for detection of volatile organic compounds. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2012, **162**(1), 307-312. DOI: 10.1016/j.snb.2011.12.084. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400511011749>.
- [63] GONÇALVES, V. C., B. M. NUNES, D. T. BALOGH a C. A. OLIVATI. Detection of volatile organic compounds using a polythiophene derivative. *Physica status solidi (a)* [online]. 2010, **207**(7), 1756-1759. DOI: 10.1002/pssa.200983723. ISSN 18626300. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.200983723>.
- [64] ANANTHA-IYENGAR, Gopalan, Komathi SHANMUGASUNDARAM, Muthuchamy NALLAL, Kwang-Pill LEE, Michael J. WHITCOMBE, Dhana LAKSHMI a Gopalan SAI-ANAND. Functionalized conjugated polymers for sensing and molecular imprinting applications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2019, **88**, 1-129. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2018.08.001. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007967001730151X>.
- [65] NIE, T. LU, L. BAI, L. XU, J. ZHANG, K. ZHANG, O. WEN, Y a WU, L. Simultaneous Determination of Folic Acid and Uric Acid under Coexistence of L-Ascorbic Acid Using a Modified Electrode Based on Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) and Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes Composite. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2013, **8**(5), 7016-7029. ISSN 1452-3981. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol8/80507016.pdf>.
- [66] ÇİFTÇİ, Hakan, Uğur TAMER, Mine Şen TEKER a Nuran Özçiçek PEKMEZ. An enzyme free potentiometric detection of glucose based on a conducting polymer poly(3-aminophenyl boronic acid-co-3-octylthiophene). *Electrochimica Acta* [online].

- 2013, **90**, 358-365. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.019. ISSN 00134686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468612019780>.
- [67] KIM, Dong-Min a Yoon-Bo SHIM. Disposable Amperometric Glycated Hemoglobin Sensor for the Finger Prick Blood Test. *Analytical Chemistry*[online]. 2013, **85**(13), 6536-6543. DOI: 10.1021/ac401411y. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac401411y>.
- [68] CHENG, Yen-Ju, Sheng-Hsiung YANG a Chain-Shu HSU. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chemical Reviews* [online]. 2009, **109**(11), 5868-5923. DOI: 10.1021/cr900182s. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr900182s>.
- [69] ABBEL, Robert, Albertus P. H. J. SCHENNING a E.W. MEIJER. Fluorene-based materials and their supramolecular properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 2009, **47**(17), 4215-4233. DOI: 10.1002/pola.23499. ISSN 0887624X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.23499>.
- [70] SCHULZ, Gisela L., Xiwen CHEN a Steven HOLDCROFT. High band gap poly(9,9-dihexylfluorene-alt-bithiophene) blended with [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester for use in efficient photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*[online]. 2009, **94**(2). DOI: 10.1063/1.3070574. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3070574>.
- [71] OKAMOTO, Toshihiro, Ying JIANG, Fei QU, Alex C. MAYER, Jack E. PARMER, Michael D. MCGEHEE a Zhenan BAO. Synthesis and Characterization of Pentacene- and Anthradithiophene-Fluorene Conjugated Copolymers Synthesized by Suzuki Reactions. *Macromolecules* [online]. 2008, **41**(19), 6977-6980. DOI: 10.1021/ma800931a. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma800931a>.
- [72] YUE, Ruirui a Jingkun XU. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as promising organic thermoelectric materials: A mini-review. *Synthetic Metals* [online]. 2012, **162**(11-12), 912-917. DOI: 10.1016/j.synthmet.2012.04.005. ISSN 03796779. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677912001312>.
- [73] SUI, Li, Bingshu ZHANG, Jun WANG a Ainan CAI. Polymerization of PEDOT/PSS/Chitosan-Coated Electrodes for Electrochemical Bio-Sensing. *Coatings* [online]. 2017, **7**(7), 96-108. DOI: 10.3390/coatings7070096. ISSN 2079-6412. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2079-6412/7/7/96>.
- [74] LÖVENICH, Wilfried. PEDOT-properties and applications. *Polymer Science Series C* [online]. 2014, **56**(1), 135-143. DOI: 10.1134/S1811238214010068. ISSN 1811-2382. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1134/S1811238214010068>.
- [75] DE LEEUW, D.M., P.A. KRAAKMAN, P.F.G. BONGAERTS, C.M.J. MUTSAERS a D.B.M. KLAASSEN. Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulators. *Synthetic Metals* [online]. 1994, **66**(3), 263-273. DOI: 10.1016/0379-6779(94)90076-0. ISSN 03796779. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0379677994900760>.
- [76] CHEN, Shuai, Baoyang LU, Xuemin DUAN a Jingkun XU. Systematic study on chemical oxidative and solid-state polymerization of poly(3,4-

- ethylenedithiathiophene). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*[online]. 2012, **50**(10), 1967-1978. DOI: 10.1002/pola.25971. ISSN 0887624X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.25971>.
- [77] SUN, Kuan, Shupeng ZHANG, Pengcheng LI, Yijie XIA, Xiang ZHANG, Donghe DU, Furkan Halis ISIKGOR a Jianyong OUYANG. Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2015, **26**(7), 4438-4462. DOI: 10.1007/s10854-015-2895-5. ISSN 0957-4522. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-015-2895-5>.
- [78] GROENENDAAL, L., F. JONAS, D. FREITAG, H. PIELARTZIK a J. R. REYNOLDS. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials* [online]. 2000, **12**(7), 481-494. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C. ISSN 0935-9648. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200004\)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C).
- [79] MURO, Koji, Mitsuru WATANABE, Toshiyuki TAMAI, Kenji YAZAWA a Kimihiro MATSUKAWA. PEDOT/PSS nanoparticles: synthesis and properties. *RSC Advances* [online]. 2016, **6**(90), 87147-87152. DOI: 10.1039/C6RA16829A. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA16829A>.
- [80] NG, S. C., H. S. O. CHAN a W.-L. YU. Synthesis and characterization of electrically conducting copolymers of ethylenedioxythiophene and 1,3-propylenedioxythiophene with omega-functional substituents. *Journal of Materials Science Letters* [online]. 1997, **16**(10), 809-811. DOI: 10.1023/A:1018574307573. ISSN 02618028. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1018574307573>.
- [81] LIMA, Alexandre, Philippe SCHOTTLAND, Saïd SADKI a Claude CHEVROT. Electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene methanol in the presence of dodecylbenzenesulfonate. *Synthetic Metals* [online]. 1998, **93**(1), 33-41. DOI: 10.1016/S0379-6779(98)80129-X. ISSN 03796779. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037967799880129X>.
- [82] MANTIONE, Daniele, Isabel DEL AGUA, Ana SANCHEZ-SANCHEZ a David MECERREYES. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Derivatives: Innovative Conductive Polymers for Bioelectronics. *Polymers* [online]. 2017, **9**(12). DOI: 10.3390/polym9080354. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4360/9/8/354>.
- [83] YANG, Li, Xiao HUANG, Adolf GOGOLL, Maria STRØMME a Martin SJÖDIN. Effect of the Linker in Terephthalate-Functionalized Conducting Redox Polymers. *Electrochimica Acta* [online]. 2016, **222**, 149-155. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.10.183. ISSN 00134686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468616322800>.
- [84] HUANG, Xiao, Li YANG, Jonas BERGQUIST, Maria STRØMME, Adolf GOGOLL a Martin SJÖDIN. Synthesis and Redox Properties of Thiophene Terephthalate Building Blocks for Low-Potential Conducting Redox Polymers. *The Journal of Physical*


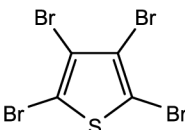
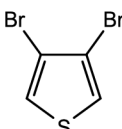
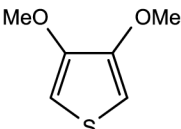
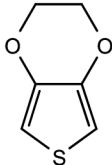
- Chemistry C* [online]. 2015, **119**(49), 27247-27254. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08518. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b08518>.
- [85] CONTE, Sean, Gabriel G. RODRÍGUEZ-CALERO, Stephen E. BURKHARDT, Michael A. LOWE a Héctor D. ABRUÑA. Designing conducting polymer films for electrochemical energy storage technologies. *RSC Adv* [online]. 2013, **3**(6), 1957-1964. DOI: 10.1039/C2RA22963C. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C2RA22963C>.
- [86] HAI, Wenfeng, Tatsuro GODA, Hiroaki TAKEUCHI, Shoji YAMAOKA, Yukichi HORIGUCHI, Akira MATSUMOTO a Yuji MIYAHARA. Specific Recognition of Human Influenza Virus with PEDOT Bearing Sialic Acid-Terminated Trisaccharides. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2017, **9**(16), 14162-14170. DOI: 10.1021/acsami.7b02523. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.7b02523>.
- [87] LU, Baoyang, Yao LU, Yangping WEN, Xuemin DUAN, Jingkun XU, Shuai CHEN a Long ZHANG. Synthesis, Characterization, and Vitamin C Detection of a Novel L-Alanine-Modified PEDOT with Enhanced Chirality. *International journal of electrochemical science* [online]. 2013, **8**(2), 2826-2841. ISSN 1452-3981. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol8/80202826.pdf>.
- [88] BAZACO, Raúl Blanco, Rafael GÓMEZ, Carlos SEOANE, Peter BÄUERLE a José L. SEGURA. Specific recognition of a nucleobase-functionalized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in aqueous media. *Tetrahedron Letters*[online]. 2009, **50**(28), 4154-4157. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.04.119. ISSN 00404039. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040403909009575>.
- [89] IDTechEX. Printed-Electronics-USA-2018. [online] 11-2018. Dostupné z: <https://www.idtechex.com/printed-electronics-usa-18/show/en/>.

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

OLED: organická svetlo emitujúca dióda
DNA: deoxyribonukleová kyselina
OEIP: organická elektronická iónová pumpa
PEDOT: poly(3,4-etyléndioxytiofén)
OFET: organický tranzistor riadený poľom
OTFT: organický tenkovrstvový tranzistor
OECT: organický elektrochemický tranzistor
CVD: chemická depozícia z plynnej fázy
QLED: kvantová svetlo emitujúca dióda
PyCOOH: 1-(2-karboxyetyl)pyrol
NHS: N-hydroxysukcínimid
EDC: 1-etyl-3-(3-dimetylamino)propylkarboimid
THF: tetrahydrofurán
Ni(bipy)Cl₂: nikel(bipyridín)dichlorid
HbA_{1c}: glykovaný hemoglobín
HOMO: najvyššie obsadený molekulový orbitál
Pd(PPh₃)₄: tetrakis(trifenylfosfín)paládium
OSC: organický solárny článok
EDOT: 3,4-etyléndioxytiofén
Fe(TsO)₃: tosylát železitý
PEDOT:PSS: poly(3,4-etyléndioxytiofén):poly(styrénsulfonát)
EDOT-CH₂OH: hydroxymetyl-EDOT
EDOT-CH₂Cl: chlórmetyl-EDOT
EDOT-CH₂N₃: azidometyl-EDOT
EDOT-COOH: karboxy-EDOT
DCM: dichlórmetán
pTSA: para-toluénsulfónová kyselina
HPLC: vysokoúčinná kvapalinová chromatografia
TLC: chromatografia na tenkej vrstve
R_t: retenčný čas
R_f: retenčný faktor

8 PRÍLOHY

8.1 Zoznam zlúčenín

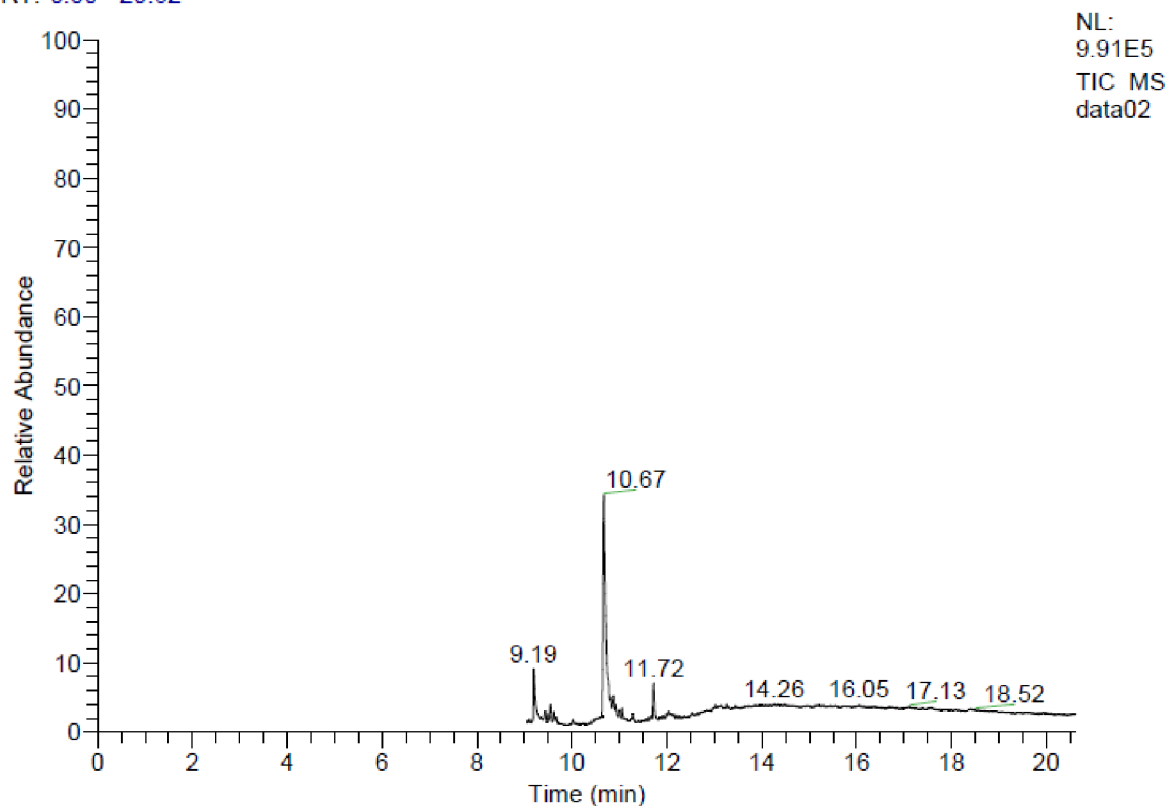
Kód	Podrobnosti	Štruktúra
B/4031	Názov: tiofén CAS registry number: 110-02-1 Molekulový vzorec: C ₄ H ₄ S Molekulová hmotnosť: 84,14 g·mol ⁻¹	
B/5008	Názov: 2,3,4,5-tetrabrómtiofén CAS registry number: 3958-03-0 Molekulový vzorec: C ₄ Br ₄ S Molekulová hmotnosť: 399,72 g·mol ⁻¹	
B/5009	Názov: 3,4-dibrómtiofén CAS registry number: 3141-26-2 Molekulový vzorec: C ₄ H ₂ Br ₂ S Molekulová hmotnosť: 241,93 g·mol ⁻¹	
B/6036	Názov: metoxid sodný CAS registry number: 124-41-4 Molekulový vzorec: CH ₃ ONa Molekulová hmotnosť: 54,02 g·mol ⁻¹	H ₃ C-ONa
B/6037	Názov: 3,4-dimetyltiofén CAS registry number: 51792-34-8 Molekulový vzorec: C ₆ H ₈ O ₂ S Molekulová hmotnosť: 144,19 g·mol ⁻¹	
B/6038	Názov: etylénglykol CAS registry number: 107-21-1 Molekulový vzorec: C ₂ H ₆ O ₂ Molekulová hmotnosť: 62,07 g·mol ⁻¹	HO-CH ₂ -CH ₂ -OH
B/6039	Názov: 3,4-etyléndioxytiofén CAS registry number: 126213-50-1 Molekulový vzorec: C ₆ H ₆ O ₂ S Molekulová hmotnosť: 142,18 g·mol ⁻¹	

8.2 Spektrá

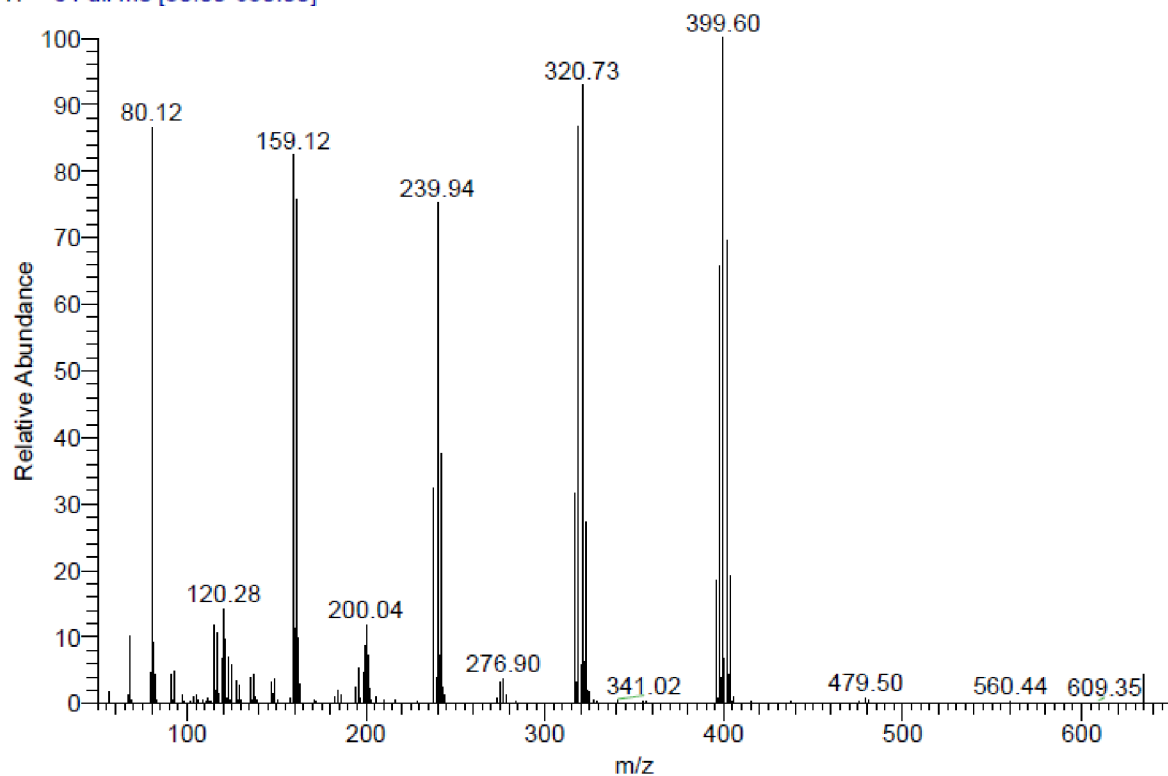
C:\Josef\Data\2018\181024\data02

10/24/2018 3:06:02 PM

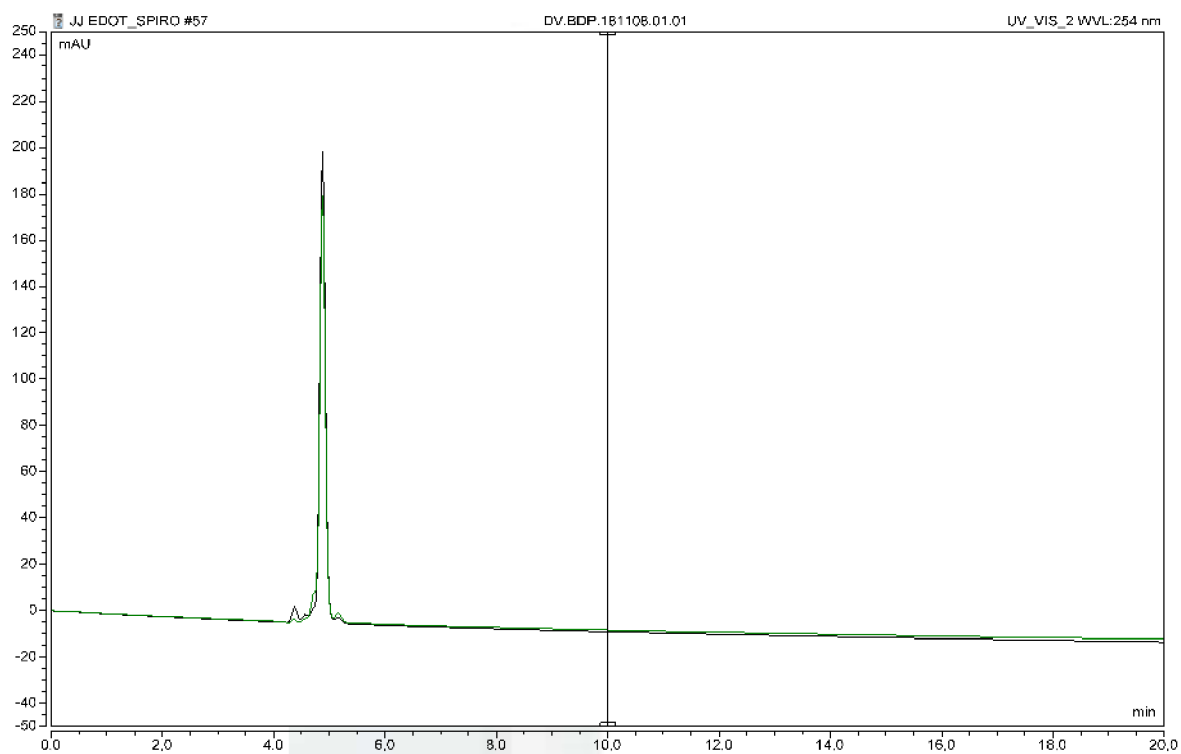
RT: 0.00 - 20.62



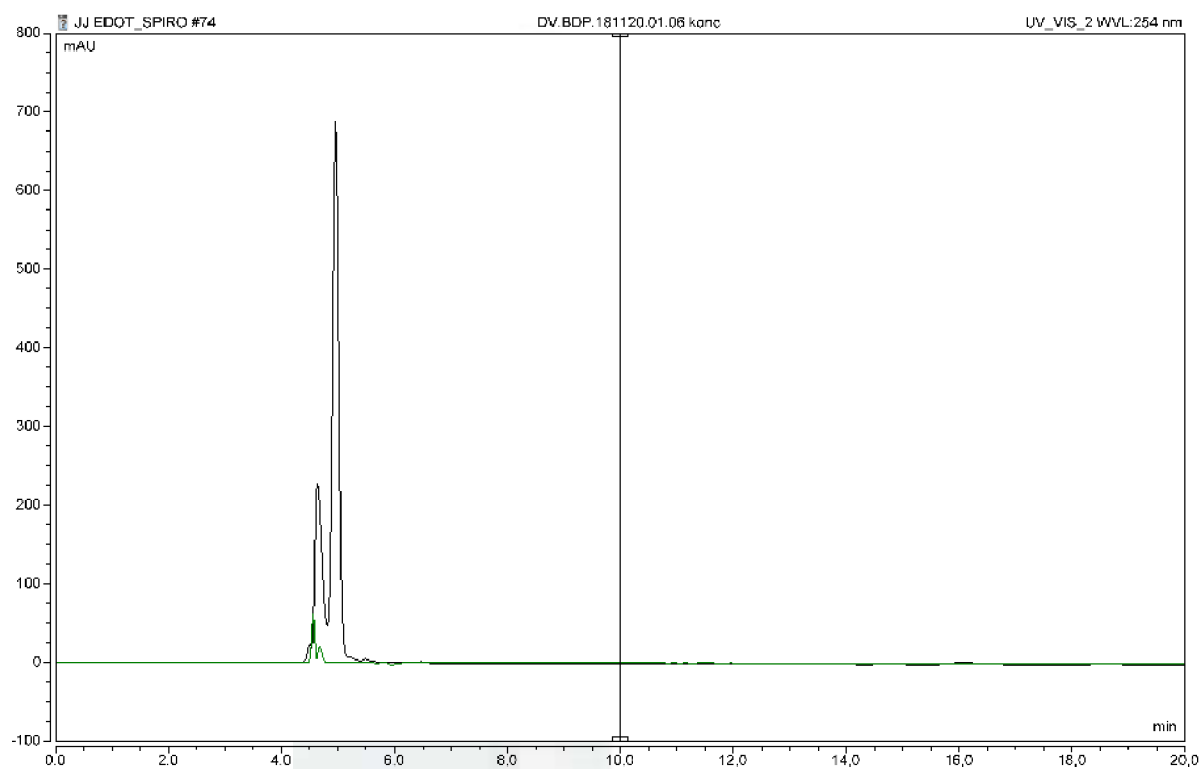
data02 #825 RT: 10.69 AV: 1 SB: 1846 3.00-10.66 , 10.74-20.62 NL: 1.95E4
T: + c Full ms [50.00-650.00]



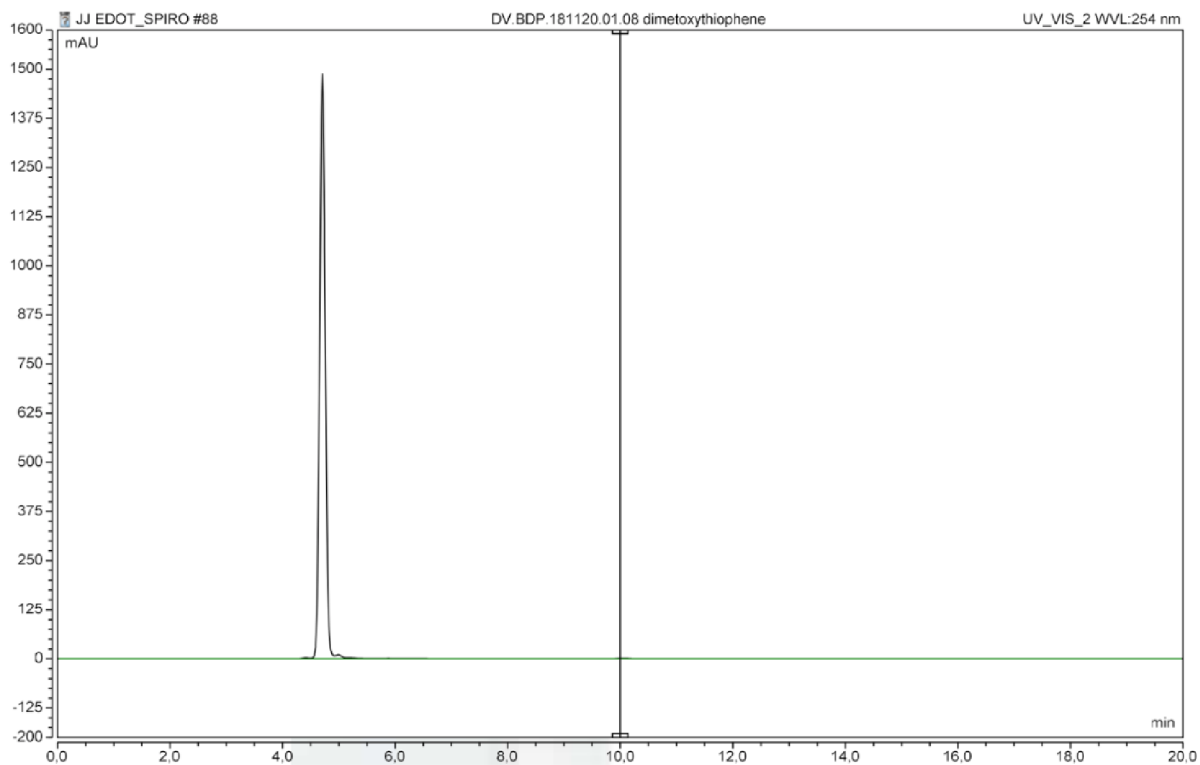
Obrázok 31 GC-MS spektrum látky B/5008



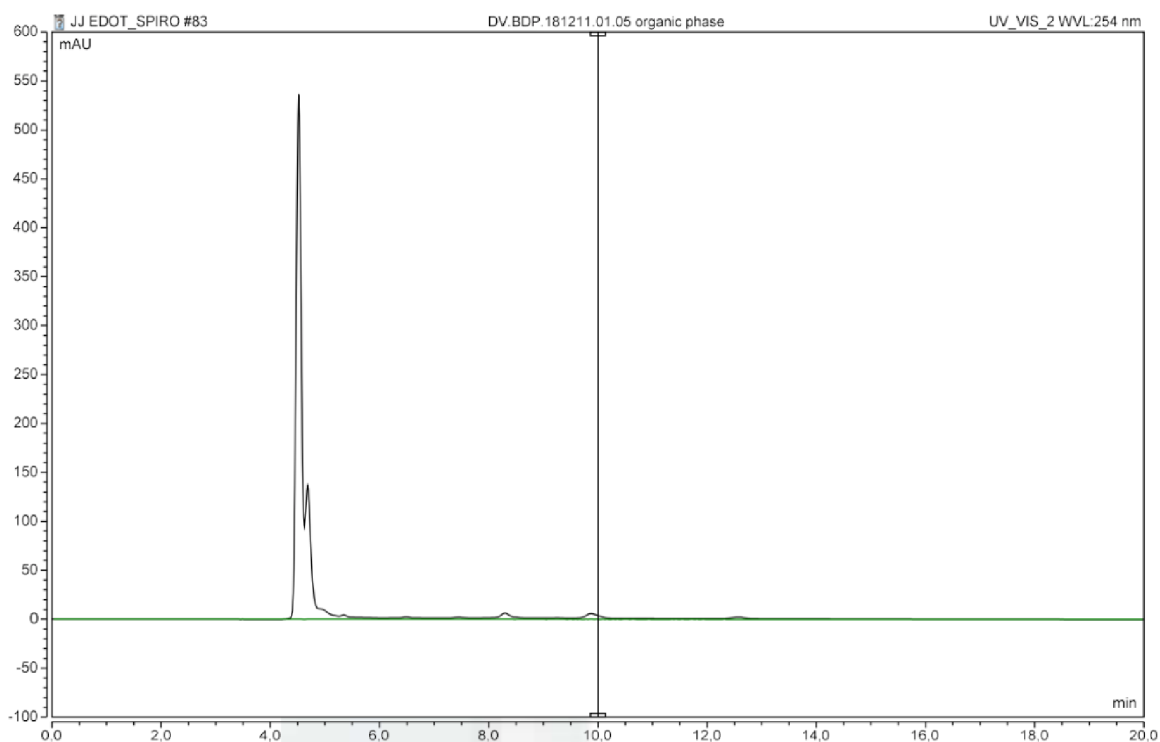
Obrázok 32 HPLC spektrum látky B/5009



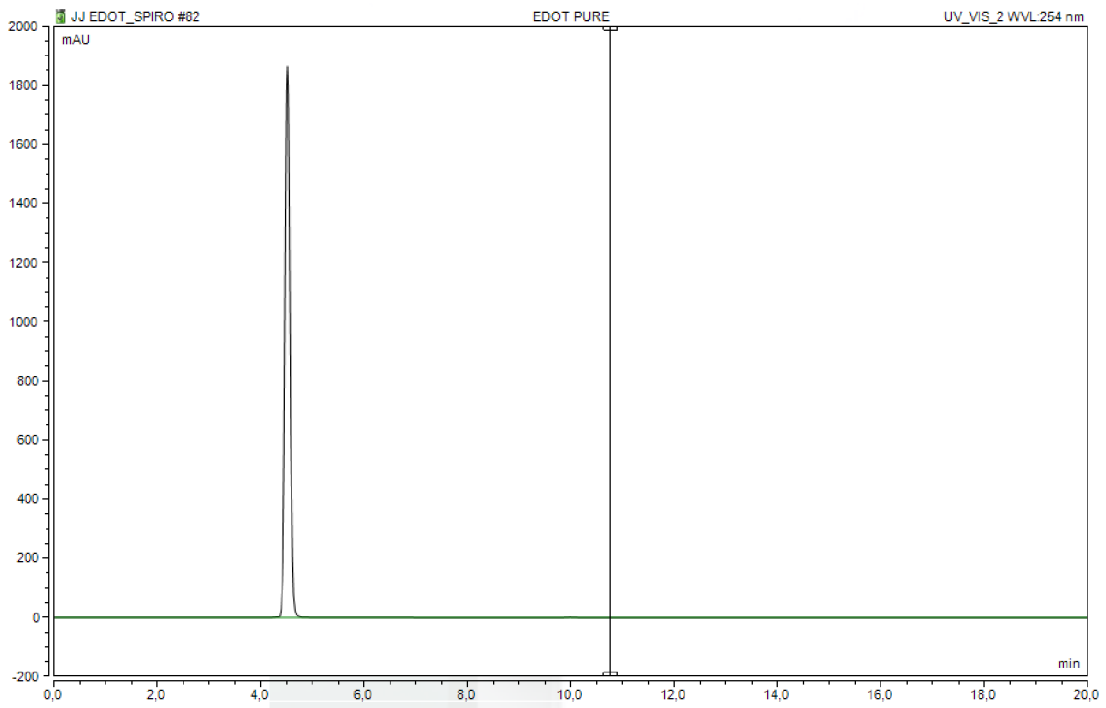
Obrázok 33 HPLC spektrum reakčnej zmesi (syntéza B/6037)



Obrázok 34 HPLC spektrum látky B/6037



Obrázok 35 HPLC spektrum reakčnej zmesi (syntéza B/6039)



Obrázok 36 HPLC spektrum látky B/6039