



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ**

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

**NOVÉ DERIVÁTY DIKETOPYRROLO[2,3-F]INDOLU
(DPI) PRO ORGANICKOU ELEKTRONIKU**

NEW DERIVATIVES OF DIKETOPYRROLO[2,3-F]INDOLE (DPIS) FOR ORGANIC ELECTRONICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jiří Šípek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Cigánek, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1874/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Student: **Jiří Šípek**
Studijní program: Aplikovaná analytická,
environmentální a forenzní chemie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Martin Cigánek, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Nové deriváty diketopyrrolo[2,3-f]indolu (DPI) pro organickou elektroniku

Zadání bakalářské práce:

- 1) Vypracovat literární rešerši o současném stavu problematiky organických polovodičů a jejich uplatnění v oblastech organické elektroniky.
- 2) Dále vypracovat rešerši o možnostech syntézy a následného využití v organické elektronice derivátů na bázi diketopyrrolo[2,3-f]indolu (DPI) a strukturně příbuzných skupin derivátů.
- 3) V rámci experimentální práce připravit skelet základního 3,7-difenylového derivátu DPI.
- 4) Následně připravit sérii N,N'-alkylovaných derivátů DPI alkylovými řetězci různého charakteru (lineární, rozvětvený, objemný).

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

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

Jiří Šípek
student

Ing. Martin Cigánek, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce pojednává o polovodiivých materiálech na bázi diketopyrroloindolů, jejich přípravě a možné aplikaci. V teoretické části práce je představen současný náhled na problematiku organické elektroniky a fotoniky, dále jsou představeny technologie využívající potenciálu organických molekul chovat se jako polovodiče schopné přenosu elektrické energie. Stručnou historií jsou připomenuty milníky důležité pro organické vodivé molekuly a polymery, včetně představení důležité kategorie vysoce-výkonných organických pigmentů a barviv, jako jsou právě diketopyrroloindoly (DPI). V další části této práce jsou shrnuty dosud známé syntetické přístupy v přípravě samotných DPI, se zaměřením na jejich thiofenové analogy a příbuzných derivátů. V experimentální části je pak popsána příprava základního skeletu molekuly DPI. Nakonec jsou představeny tři deriváty lišící se charakterem postranního alifatického řetězce ze série rozvětvených, lineárních a objemných substituentů připravených pomocí N,N'-alkylačních reakcí.

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with semiconducting materials based on diketopyrroloindoles, their preparation and possible applications. In the theoretical part of the thesis, a current overview of the issues of organic electronics and photonics is presented, and technologies using the potential of organic molecules to behave as semiconductors capable of transmitting electrical energy are presented. A brief history highlights important milestones for organic conductive molecules and polymers, including important categories of high performance organic pigments and dyes such as diketopyrroloindoles (DPI). In other parts of the work, the synthetic approaches known so far in the preparation of DPI themselves are summarized, with a focus on their thiophene analogues and related derivatives. In the experimental part, the preparation of the basic molecule of the DPI skeleton is described. Finally, three derivatives differing in the character of the aliphatic side chain from a series of branched, linear and bulky substituents prepared by means of N,N'-alkylation reactions are presented.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organická elektronika, Adamantan, Benzodipyrrolidon, Dithienylbenzodipyrrolidon

KEYWORDS

Organic electronics, Adamantane, Benzodipyrrolidone, Dithienylbenzodipyrrolidone

ŠÍPEK, Jiří. Nové deriváty diketopyrrolo[2,3-f]indolu (DPI) pro organickou elektroniku [online]. Brno, 2023 [cit. 2023-04-13]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/148115>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Martin Cigánek.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Touto formou bych rád poděkoval vedoucímu své bakalářské práce Ing. Martinu Cigánkovi, Ph.D. za cenné rady, věcné a praktické připomínky, vstřícný přístup, a také za spoustu věnovaného času, který mi při tvorbě práce věnoval. Děkuji také Fakultě chemické za vytvoření pracovních podmínek pro experimentální část a rodině za psychickou a materiální podporu při vypracování této závěrečné práce bez níž by nevznikla.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Organická elektronika	8
2.2 Energetické přechody v organických materiálech.....	8
2.3 Organické polovodiče.....	9
2.3.1 Organické polem řízené tranzistory	9
2.3.2 Organické solární články	10
2.3.3 Organické světlo emitující diody	11
2.4 Organické vodivé molekuly a polymery	11
2.4.1 Vysoce-výkonné organické pigmenty a barviva.....	12
2.5 Diketopyrroloindoly (DPI)	13
2.5.1 Syntéza základního skeletu molekuly DPI	14
2.6 Modifikace DPI	15
2.6.1 N,N'–alkylace molekuly DPI	15
2.6.1.1 Adamantan	18
2.7 Deriváty na bázi DPI	20
2.7.1 Wudleho dithienylbenzodipyrrolidon	20
2.7.1.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti dithienylbenzodipyrrolidomu	21
2.7.2 Rumerův dithienylbenzodipyrrolidon	22
2.7.2.1 Pummererova reakce	23
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
3.1 Použité chemikálie.....	25
3.2 Použité přístroje a vybavení	25
3.3 Použitý software	26
3.4 Příprava základního skeletu molekuly DPI	26
3.4.1 Příprava derivátu V/32	26
3.4.2 Příprava derivátu V/33	27
3.4.3 Příprava derivátu V/35	27
3.5 Příprava N,N'–alkylovaných derivátů DPI	28
3.5.1 Příprava derivátu V/48	28
3.5.2 Příprava derivátu V/49	29

3.5.3 Příprava derivátu V/36	30
4 VÝSLEDKY A DISKUSE	31
5 ZÁVĚR	33
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	34
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	40
8 PŘÍLOHY	41
8.1 Seznam chemických látek	41
8.2 Naměřená NMR-spektra.....	44

1 ÚVOD

V 21. století je celosvětovým tématem mimo války, hladu, či chudoby taktéž otázka energií a jejich cen. V současné době je stále dominantní zisk energie z neobnovitelných zdrojů jako je například uhlí či zemní plyn, které ovšem mají v důsledku jejich užití neblahý účinek na naši planetu. Avšak do budoucna se v důsledku lidského působení a tvorby skleníkových plynů zapříčiněných masivním využíváním neobnovitelných zdrojů, Evropská unie zavázala ke snížení emisí skleníkových plynů do roku 2030 o 55 % ve srovnání s rokem 1990 [1]. Energetická krize roku 2022 zasáhla celou Evropu, a lidstvo si uvědomilo, jak moc je závislé na energiích. Od neobnovitelných zdrojů se pomalu upouští a v otázce obnovitelné energie přicházejí na scénu alternativy v podobě nových technologií.

Oblast fotovoltaiky či fotoniky obecně využívá potenciálu a dualismu slunečního záření jakožto toku částic a elektromagnetického vlnění, kdy dochází k přeměně slunečního záření na jiné využitelné formy energie. Pro představu výroba energie ze solární fotovoltaiky vzrostla světově v roce 2021 oproti předešlému roku o rekordních 22 %, čímž překonala hodnotu 1000 TWh [2]. Předvedla tím druhý největší absolutní nárůst výroby ze všech obnovitelných technologií hned po energii z větrných elektráren. Za předpokladu, že emise skleníkových plynů budou zcela nulové se počítá do budoucna se scénářem výroby solární energie v roce 2030 okolo 7 413,9 TWh [2]. Solární fotovoltaika se tak ve většině světa stává nejlevnější možností a alternativou, ve vztahu k udržitelnosti planety, pro novou výrobu elektřiny. Na druhou stranu, za rok 2021 se solární energie v České republice vygenerovalo 2119 MW, čímž se v porovnání s rokem 2012, kdy produkce byla 2022 MW téměř vůbec nic nezměnilo. Ve srovnání se sousedními státy jako je Německo či Rakousko byl progres s využitím potenciálu slunečního záření víceméně zanedbatelný [3]. Celosvětově podíl obnovitelných zdrojů, které se podílí na výrobě elektřiny s dominancí solární a větrné energie, dosáhl v roce 2021 téměř 13 %, což je víc než celkový podíl jaderné energie (9,8 %) [4].

Krystalické křemíkové solární články stále dominují světovému fotovoltaickému trhu díky vysoké účinnosti přeměny sluneční energie na energii elektrickou, která stále dosahuje účinnosti nad 26 %, vysoké stability a nulové toxicity [5]. Na poli solárních článků využívající anorganických polovodičů se ukazuje minerál zvaný perovskit jako velmi slibný kandidát do budoucna. Díky jeho vysokému absorpčnímu koeficientu organicko-anorganického halogenidu perovskitu umožňuje použití absorpční vrstvy s tloušťkou pod 1 μm a stále dokáže efektivně převádět světelnou energii na energii elektrickou okolo 25,5 % [6]. Posledních 5 let se ovšem vědecké skupiny spíše věnují problematice organických solárních článků, které sice nemají tak vysokou účinnost, ale nabízejí řadu výhod v oblasti flexibility, finanční náročnosti či možnosti vyladit absorpční spektra aktivních materiálů. Díky tomu jsou tyto materiály atraktivní pro jiné aplikace, než jsou dodávky elektrické energie v uživatelském měřítku [7].

Organické polovodiče, které jsou základem pro řadu technologií typu organických solárních článků (OSC – *Organic solar cells*) jsou tvořeny z nízkomolekulárních či polymerních látek vykazující donor-akceptorové interakce [8]. Mezi tyto látky řadíme molekuly obsahující laktamové struktury jako jsou diketopyrrolo[3,4-c]pyrroly či jejich příbuzné modifikace diketopyrrolo[2,3-f]indoly, kterým bude věnována tato bakalářská práce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Organická elektronika

Organické materiály jakožto nízkomolekulární či polymerní látky jsou molekuly obsahující převážně atomy uhlíku a vodíku a byly po mnoho let považovány za elektrické izolanty. Objev elektrické vodivosti v organických sloučeninách lze vysledovat až do 50. let 20. století, kdy došlo ke zcela novému průlomů v této oblasti výzkumu. Elektroluminiscence z anthracenových monokrystalů byla popsána Popeem a kolektivem v roce 1963 [9]. V 70. letech 20. století Shirakawa, Heeger a MacDiarmid zjistili, že vodivost polyacetylenů lze zvýšit, a to až na úroveň blízkou úrovni typického kovu. Takto vysoká vodivost přitáhla velkou pozornost a podpořila tím rychlý vývoj v oblasti organické elektroniky. Nobelovu cenu za chemii v roce 2000 získali Heeger, MacDiarmid a Shirakawa za objev a vývoj vodivých polymerů, čímž odstartovali novou éru na poli organických polovodičů [9].

Žijeme ve světě materiálů jejichž vývoj a výzkum je rozhodující pro nové technologie. Jedním z těchto mnoha druhů materiálů jsou organické polovodiče (*Organic semiconductors*), které se těší velkému zájmu výzkumu, z důvodu jejich zcela výjimečným vlastnostem jako levná příprava, nízká hmotnost, mechanická flexibilita, snadné zpracování, vyladění funkcí molekulárním designem a bohatá dostupnost ve srovnání s anorganickými materiály. Ve skutečnosti se organické polovodiče stávají klíčovými prvky v přípravě flexibilní, tisknutelné a škálovatelné elektroniky, jako například organické světlo-emitující diody (OLED–*Organic light-emitting diodes*), organické solární články (OSC), organické polem řízené tranzistory (OFET–*Organic field-effect transistors*), termoelektrika či bioelektronika. [10]

2.2 Energetické přechody v organických materiálech

Základním předpokladem pro to, abychom mohli považovat molekulu za elektricky vodivou je pravidelnost střídání jednoduchých a dvojných vazeb tzv. konjugace v molekulární struktuře a nezbytná přítomnost pohyblivých nosičů náboje, které transport po konjugovaném řetězci zprostředkovávají. Pro transport elektrického náboje je určujícím momentem právě přeskok nositelů mezi jednotlivými řetězci systému. Přeskok je ovšem méně efektivní než přenos náboje v kovech, jelikož je silně závislý na uspořádanosti makromolekul. [11]

V případě, že je organická molekula vystavena světelnému záření, může absorbovat foton. Molekula, která je zpočátku v základním stavu elektronové energie, se může poté přesunout do elektronového stavu s vyšší energií, známého též jako excitovaný stav. Absorpcí fotonu vzniká pár elektron–díra. Tento proces absorpce je účinný, když je energie fotonu podobná mezeře mezi energetickými hladinami základního stavu a excitovaného stavu. Taková excitace představuje přechod elektronu ze základního stavu HOMO (*highest occupied molecular orbital*) do orbitalu s vyšší energií LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) [12]. Tento energetický rozdíl je označován jako E_g . Valenční pás elektronového obalu obsahující elektrony v základním stavu, je zodpovědný za tvorbu chemických vazeb. Ovšem za elektrickou vodivost zodpovídá první neobsazený elektronový pás, který se nazývá též vodivostní. V okamžiku, kdy elektrony přejdou z valenčního pásu do vodivostního, se látka stává elektricky vodivou. U látek nazývaných jako vodiče se valenční a vodivostní pás

dotýkají či v některých případech dokonce i překrývají a na přenos elektronu je tak třeba vynaložit minimální množství energie. Látky označované jako polovodiče a izolanty mají mezi těmito pásy přítomný ještě tzv. zakázaný pás, který musí elektron při přechodu z valenčního do vodivostního pásu překonat, abychom je mohli pokládat za elektricky vodivé [13].

2.3 Organické polovodiče

Polovodiče jsou nepostradatelným stavebním kamenem moderních elektronických zařízení. Obecně se jejich hodnoty zakázaného pásu pohybují v rozmezí 0,1–4 eV, což znamená, že existuje pásmová mezera mezi stavy valenčního a vodivého pásma. Tato mezera poskytuje polovodičům již zmíněné jedinečné optoelektronické vlastnosti, díky kterým se odlišují od izolantů a kovů. [14]

Polovodiče na bázi organických materiálů vykazují výrazné výhody jako jsou nízkonákladová příprava, nízká hmotnost, mechanická flexibilita, snadné zpracování, vyladění funkcí molekulárním designem (tzv. *chem tailoring*) a dostupností ve srovnání s anorganickými materiály. [14]

Obecně lze organické materiály rozdělit do dvou hlavních kategorií, tj. polymery a materiály nízkomolekulární. Mezi těmito dvěma kategoriemi jsou značné rozdíly, které samozřejmě ovlivňují jejich technologickou a chemickou výkonnost. Polymerní molekuly jsou tvořeny opakováním základní jednotky tzv. monomeru, a jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Nízkomolekulární materiály lze dále rozdělit na dvě podskupiny, a to pigmenty, které nejsou rozpustné v organických rozpouštědlech a barviva, která jsou rozpustná. V důsledku jejich chemických vlastností mohou být polymery a barviva zpracovány v roztoku např. rotačním nanášením za použití vhodných organických rozpouštědel, zatímco pigmenty musí být obecně tepelně odpařovány. [15]

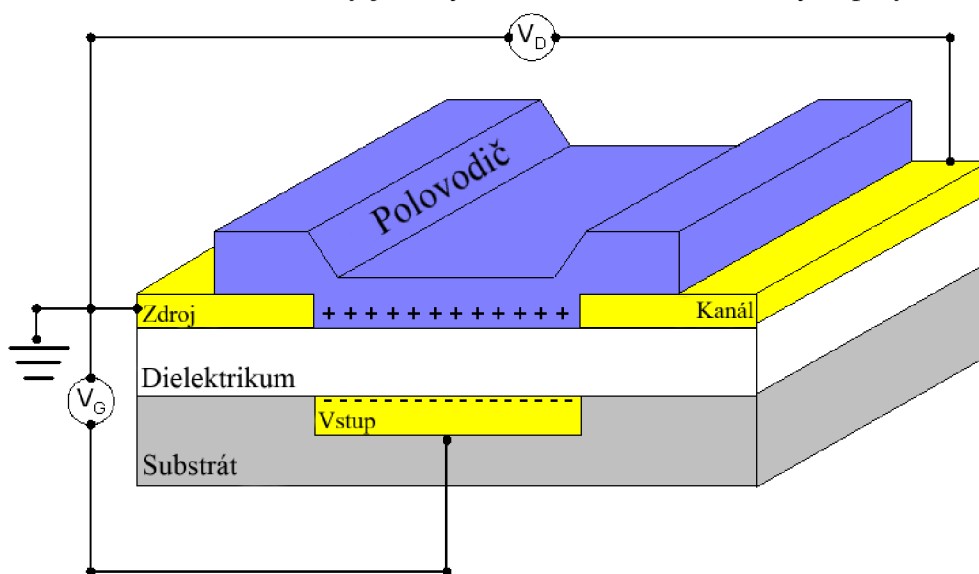
Metoda rotačního lití (tzv. *spin coating*) je postup používaný k nanášení stejnoměrných tenkých filmů na plochu substrátu. Tento proces zahrnuje nanášení malé vrstvy organické látky obsažené v roztoku zpravidla těkavého rozpouštědla, na střed substrátu a následné otáčení při vysoké rychlosti kolem 3000 rpm (*rpm—rotation per minute*) [16] [17]. Odstředivá síla způsobuje, že se organická látka roztáhne až na okraj substrátu, a nakonec z něj, po odpaření rozpouštědla, zanechá tenký film na povrchu. Konečná tloušťka filmu a dalších vlastností závisí na povaze materiálu: viskozita, rychlost vysoušení, procento pevných látek, povrchové napětí atd. K tomu přispívají faktory jako rychlost otáčení a zrychlení, přičemž platí, že čím vyšší je úhlová rychlost otáčení, tím tenčí je film [17]. *Spin coating* je široce používán v mikro výrobě, kde jej lze použít k vytváření tenkých filmů tloušťky pod 10 nm [18].

2.3.1 Organické polem řízené tranzistory

Organické polem řízené tranzistory (OFET) přitahují pozornost od doby jejich objevení Tsumurou a kolektivem v roce 1986 [19], díky jejich velkoplošné výrobě, dobré flexibilitě a lehkosti. V posledních několika desetiletích byly OFETs použity nejen v obvodech, ale také v novém snímání funkčních zařízení, jako jsou chemické senzory, biologické senzory, teplotní

senzory, pH senzory a tlakové senzory. [20] OFET senzory v těchto systémech nosičů náboje vychází z funkce delokalizovaných elektronů v π -konjugovaných systémech polovodivých organických materiálů. [21]

OFETs jsou aktivní zařízení založená na řízeném přenosu volných nosičů náboje do polovodičů. V tomto procesu se organické materiály, jako jsou nízkomolekulární látky, oligomery a polymery, používají jako polovodičové vrstvy. OFET se skládá z organické polovodičové vrstvy, elektrod (zdroj, kanál a vstup) a dielektrické vrstvy (Obrázek 1). Mezi komponenty patří vrstva polovodiče, vyrobeného obvykle z organické nízkomolekulární látky nebo polymeru. Dielektrická vrstva je konstruována anorganickými nebo organickými materiály s dobrými dielektrickými vlastnostmi. Vstupní elektroda se obvykle skládá z křemíkového substrátu a elektrody jsou vyrobené z kovů nebo vodivých polymerů. [20]



Obrázek 1: Schéma organického polem řízeného tranzistoru

2.3.2 Organické solární články

V posledních dekádách vzrůstá zájem o technologii organických solárních článků (OSC), která přesahuje účinností přeměny sluneční energie na energii elektrickou (PCE—*power conversion efficiency*) 18 %, nejen ze strany laboratorní, ale i průmyslové výroby, jelikož představuje nejdůležitější způsob využití obnovitelného zdroje energie šetrnému k životnímu prostředí [22].

Organické fotovoltaické (OPV—*Organic photovoltaics*) články jsou vyrobeny z tenkých vrstev o tloušťce zpravidla menší než 100 nm a jsou tvořeny z organických polovodivých materiálů tak, aby dokázali přeměňovat sluneční energii na energii elektrickou. Tato technologie je vhodnější pro výrobu energie ve velkém měřítku, protože organické polovodiče jsou levnější alternativou k anorganickým křemíkovým polovodičům a dají se rozdělit na základě způsobu výroby do tří typů: tenkovrstvé solární články s objemovým heteropřechodem (BHJ—*bulk heterojunction*), organické tandemové solární články (OTSC—*Organic tandem solar cells*) a organické solární články citlivé na barvivo (DSSC—*Dye-sensitized solar cells*) [23]. Obecně platí, že solární článek dokáže absorbovat světelné záření, odděluje vytvořené elektrony a díry od sebe a poté dodává elektrickou energii

na kontakty. Základním rozdílem mezi principy fungování organických a anorganických solárních článků je přímá tvorba volného náboje neseného v anorganických solárních článcích. V organických materiálech po absorpci světla následuje tvorba excitonů s typickou vazebnou energií 0,3–0,5 eV [24].

Typická struktura OSC je založena na planárním pn-heteropřechodu, který se skládá ze dvou tenkých vrstev organického polovodiče typu p (donor elektronů) a organického polovodiče typu n (akceptor elektronů) vložených mezi dvě kovové elektrody, které ideálně poskytují ohmický kontakt s organickými vrstvami. V takovém zařízení hraje rozhraní mezi donorem a akceptorem elektronů zásadní roli při generování nosičů náboje [25].

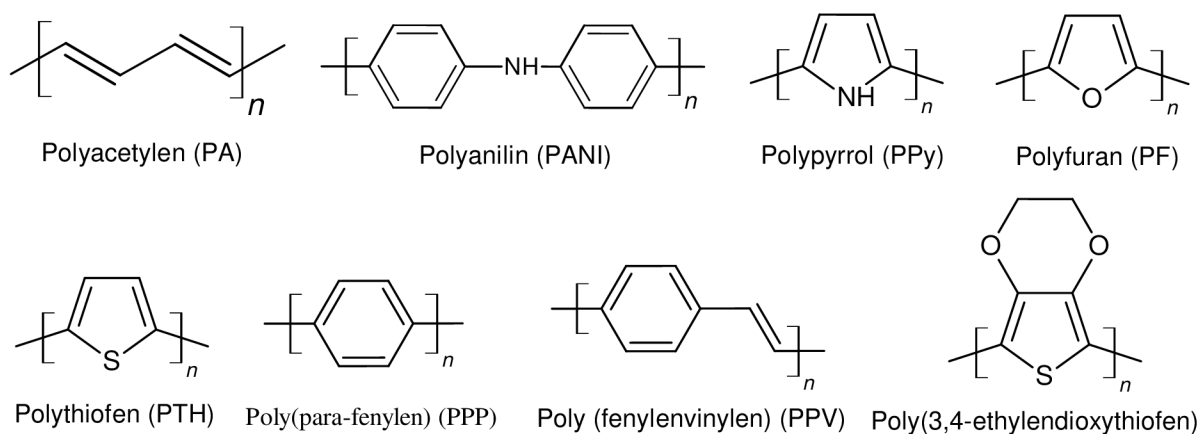
2.3.3 Organické světlo emitující diody

Organické polovodiče mají taktéž důležitý význam v rostoucí oblasti OLED technologií, která zaznamenala pozoruhodný pokrok v posledních letech [15]. Zájem o tuto oblast posilují jejich potenciální aplikace ve vývoji displejů pro počítače, mobilní telefony a televizory, založené na jejich inovativních vlastnostech, mezi které se řadí flexibilita, průhlednost, nízká hmotnost, širší barevnost a kratší reakční doba ve srovnání s tradičními displeji z tekutých krystalů [15].

Za posledních 30 let jsme byli svědky pozoruhodného růstu světelných diod na bázi organických materiálů, které představili Tang a Van Slyke jako nové elektroluminiscenční zařízení, ve kterém je vícevrstvá struktura organických tenkých filmů vložena mezi průhledné vodivé oxidy a kovové katody. OLED technologie se zařadila mezi hlavní zdroje světla pro moderní zobrazovací aplikace a nyní ji lze nalézt v mnoha zařízeních spotřební elektroniky počínaje chytrými telefony až po velké televizory, které využíváme na denní bázi. [26]

2.4 Organické vodivé molekuly a polymery

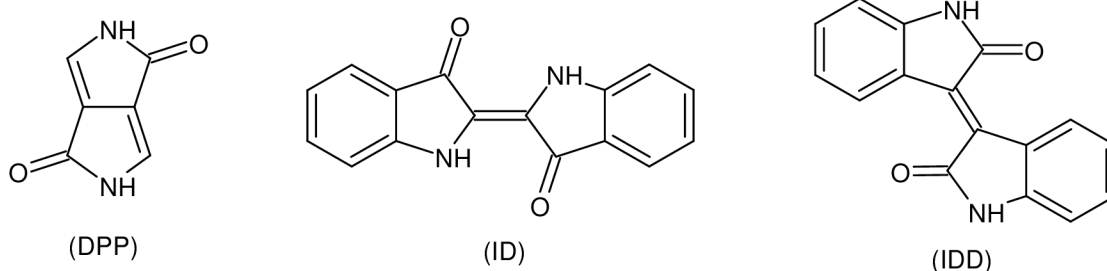
Vodivé organické polymery (OCPs–*Organic conductive polymers*) jsou třídou organických materiálů s jedinečnými elektrickými a optickými vlastnostmi, podobnými jako u anorganických polovodičů či kovů. OCPs lze syntetizovat pomocí poměrně jednoduchých, všestranných a nákladově efektivních přístupů, a navíc mohou být snadno sestaveny do supramolekulárních struktur s multifunkčními schopnostmi. [27]



Obrázek 2: Příkladů organicky vodivých polymerů

Mezi typické OCPs můžeme zařadit polyacetylen (PA), polyanilin (PANI), polypyrrol (PPy), polyfuran (PF), polythiofen (PTH), poly(para-fenylen) (PPP), poly(fenylenvinylen) (PPV) a poly(3,4-ethylendioxythiofen) (PEDOT) (Obrázek 2). Při „dopování“ polyacetylenu bromem bylo dosaženo milionkrát vyšší vodivosti než u původního acetyleny. Toto zjištění bylo odměněno Nobelovou cenou za chemii v roce 2000, kdy Alan G. MacDiarmid a Alan J. Heeger objevili $(SN)_x$ kovový nitrid síry, který ukázal vyšší elektrickou vodivost při dopování bromem. [28]

Konvenční polymery se skládají z tisíců až milionů monomerních jednotek. Jsou tuhé, krystalické až částečně amorfní a rozpustné v organických rozpouštědlech. Ovšem jejich rozpustnost a zpracovatelnost závisí zejména na připojených postranních řetězcích. Mechanické vlastnosti vodivých polymerů získávají z přítomnosti střídajících se jednoduchých a dvojných vazeb přítomných uvnitř systému. [29]



Obrázek 3: Příklady nízkomolekulárních organicky vodivých molekul

Mezi nízkomolekulární organické vodivé molekuly řadíme takové látky, které mají relativní molekulovou hmotnost v řádu desítek až stovek g/mol. Mezi typické zástupce lze řadit například diketopyrrolopyrrol (DPP), indigo (ID) a isoindigo (IID) (Obrázek 3). Právě deriváty odvozené od těchto molekul spadají do kategorie vysoce-výkonných organických pigmentů a barviv a patří k jedním z nejznámějších a nejpoužívanějších přírodních pigmentů na světě [13].

2.4.1 Vysoce-výkonné organické pigmenty a barviva

Barvy jsou důležitou součástí našeho každodenního života, a to již od pradávna. Důležitou roli v této oblasti hrají obzvláště pak materiály označované jako vysoce výkonné organické pigmenty jejichž aplikace se datuje několik tisíc let zpátky, kdy se používali hlavně k barvení a v oděvním průmyslu. [30]

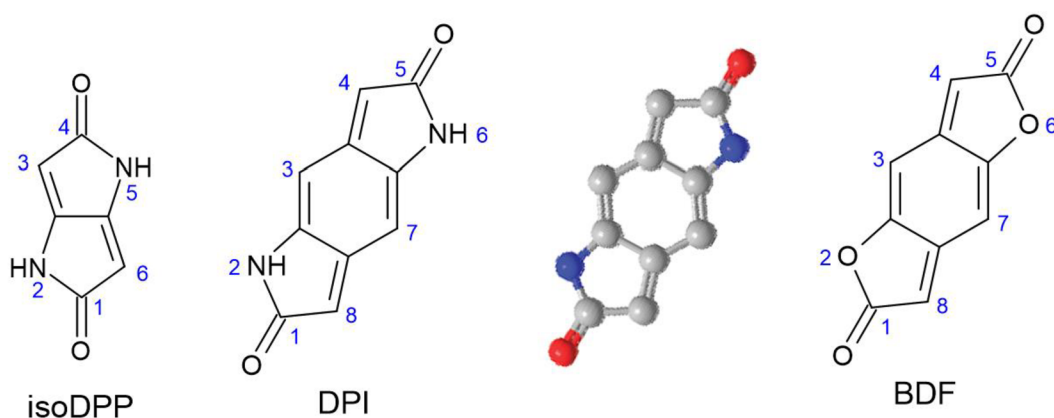
Je důležité rozlišovat dva pojmy, barviva a pigmenty. Organická barviva jsou dobře rozpustné látky v běžných organických rozpouštědlech, přičemž jim tato schopnost umožňuje zpracovatelnost v roztoku a možnost následné aplikace na zvolený substrát. Obecnou charakteristikou barviv je jejich schopnost poskytovat barvu v monomolekulární disperzní formě pouze selektivní absorpcí viditelného světla. Organické pigmenty jsou naproti tomu barevné pevné částice, které jsou ve většině rozpouštědel prakticky nerozpustné a dodávají barvu selektivní absorpcí nebo rozptylem viditelného světla. Barevné organické pigmenty se hojně používají v mnoha průmyslových odvětvích a spotřebitelském sektoru. Nejrozšířenější užití barevných organických pigmentů dnes najdeme v kosmetice, v automobilovém a strojírenském průmyslu, architektuře či stavebnictví. [31]

Organické pigmenty jsou důležitou skupinou, které byly integrovány do syntézy materiálů pro elektronické aplikace, kvůli jejich struktuře obsahující konjugovaný systém π -elektronů. Kombinují škálovatelný, levný syntetický přístup se silnými vlastnostmi absorpce světla ve viditelné oblasti slunečního spektra. Běžně se tedy používají ke konstrukci materiálů využívající světelné záření pro použití v OSC. [32]

Mnoho organických pigmentů se běžně vyskytuje v přírodě. Proto se začalo několik důležitých pigmentů vyrábět synteticky, což výrazně přispělo k jejich rozšíření a umožnilo tak jejich uplatnění v různých průmyslových odvětvích, včetně organické elektroniky a fotoniky. Navíc molekuly mnoha organických pigmentů jsou poměrně snadno chemicky modifikovatelné, což umožňuje upravit požadované vlastnosti výsledných materiálů podle zamýšlené aplikace. [30]

2.5 Diketopyrroloindoly (DPI)

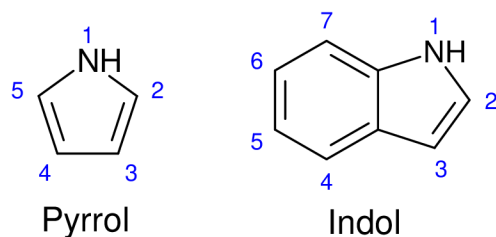
Diketopyrroloindol (DPI) je molekula původně připravená jako barvivo [33], s původním využitím v textilním průmyslu, kdy bylo poprvé vyvinuto společností Imperial Chemical Industries a od poloviny 70. let 20. století prodávané jako disperzní barvivo (kolorant) díky jeho barvě a vysoké fotochemické stabilitě [34]. Má podobnou strukturu jako molekula isoDPP (Obrázek 4), systematickým názvem 1,3,4,6-tetrarylpyrrolo[3,2-b]-pyrrol-2,5-dion [35], avšak s přidáním benzenového jádra mezi heterocykly dvou pyrrolů (Obrázek 5). Plně systematickým názvem benzo[1,2-b:4,5-b']dipyrrol-2,6(1H,5H)-dionová jednotka, také známá jako benzodipyrrolidon (BDP) či diketopyrroloindol (DPI) (Obrázek 4) [36], vykazuje strukturu s prodlouženým π -konjugovaným systémem, který snižuje LUMO energii a vede k vyšší elektronové afinitě a nižšímu zakázanému pásmu. Přítomnost heterocyklů s dusíkatým heteroatomem navázaných na benzenu navíc podporuje intermolekulární interakce, což zvyšuje transport samotného náboje. [35]



Obrázek 4: Základní skelet molekuly isoDPP, DPI a BDF

Základ DPI, jak je již z názvu patrné, vychází ze struktury aromatické organické sloučeniny indolu, který je tvořen ze šestičlenného benzenového jádra a pětičlenného pyrrolového kruhu (Obrázek 5). Konečný diketopyrroloindol je pak výsledkem kondenzace molekuly indolu a jednotky pyrrolu v pozici 2,3-f. DPI jsou velmi podobné benzodifuranonům (BDF), pouze laktonové jednotky BDF v pozicích 2 a 6 jsou nahrazeny

laktamovými jednotkami (Obrázek 4). Monomery na bázi DPI jsou navíc díky navázaným alifatickým substituentům snadno rozpustné v běžných organických rozpouštědlech. [35]



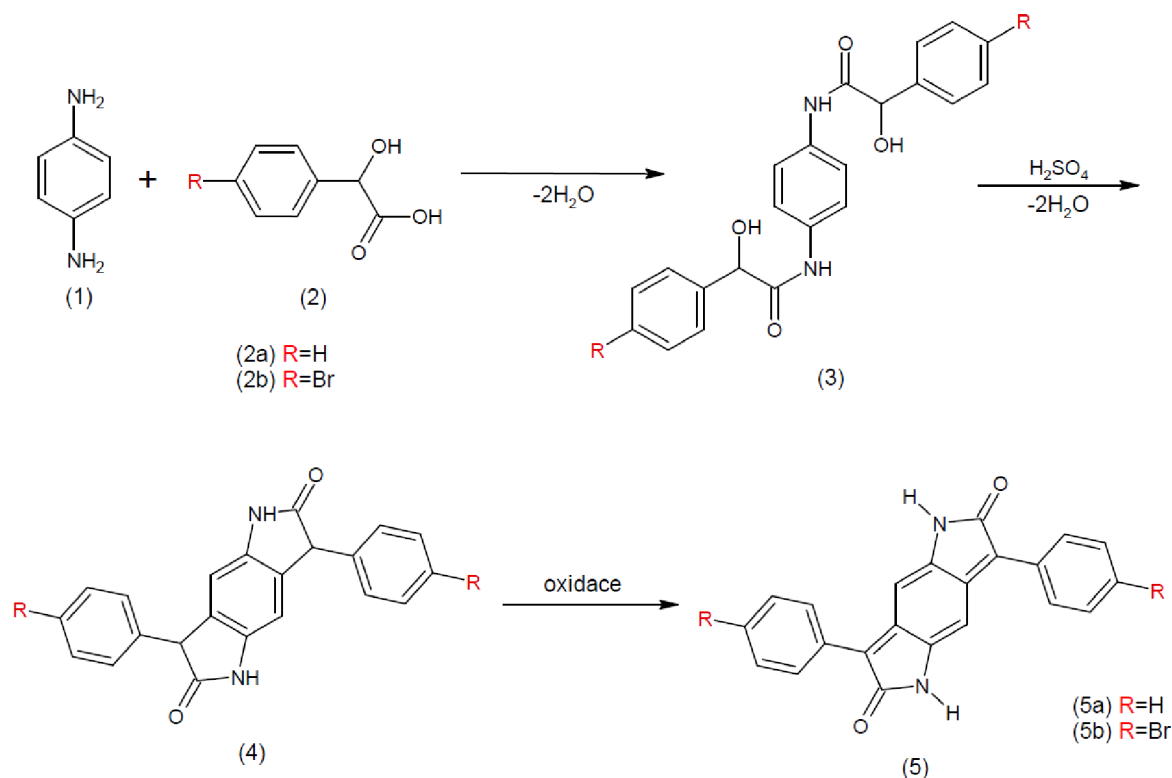
Obrázek 5: Skelet molekuly pyrrolu a indolu

Na DPI může být také nahlíženo jako na „rozšířenou“ molekulu DPP a to spojením dvou pyrrolových jader s cyklohexa-1,4-dienem, který by měl zajistit silnější mezimolekulární interakce a větší π - π překryv. Na základě elektronové struktury a molekulární geometrie, molekula DPI vykazuje povzbudivé výkony v technologiích organické elektroniky jako organické tenkovrstvé tranzistory (OTFT–*Organic thin-film transistors*) a OSC. [37]

2.5.1 Syntéza základního skeletu molekuly DPI

První zmínka o DPI pochází z roku 1980, kdy byl poprvé navržen a připraven Greenhalghem a kolektivem prostřednictvím tří syntetických kroků (Obrázek 6), avšak s poměrně nízkým celkovým výtěžkem 35 % [38].

Následující kapitola se bude věnovat syntéze základního skeletu molekuly DPI, kdy se výsledný produkt liší pouze v přítomnosti atomu H nebo Br v pozici para na benzenových jádrech vázaných na základní skelet molekuly DPI.



Obrázek 6: Syntetický postup pro přípravu základního skeletu DPI

Výchozími látkami pro celou syntézu jsou kyselina mandlová (2a) a 1,4-diaminobenzen (1). V prvním kroku syntézy dochází k aminaci v prostředí rozpouštědla chlorbenzenu a následné dehydrataci za vzniku amidu (3). Dalším krokem reakce je zacyklení molekuly v prostředí koncentrované kyseliny sírové, která umožní protonaci hydroxylové skupiny a její následné odštěpení za vzniku příslušného karbokationtu, který je následně schopný atakovat aktivovanou *ortho*-pozici benzenového jádra. Zacyklením nám tak vzniká laktamová struktura s již zabudovaným dusíkem uvnitř cyklu (4). Posledním syntetickým krokem je oxidace systému, při které dochází k přesunu elektronů s cílem vytvořit plně konjugovaný delokalizovaný systém základního skeletu molekuly DPI (5a) (Obrázek 6). Využívá se přitom oxidačního činidla peroxodisíranu draselného v bazickém prostředí vodného roztoku hydroxidu sodného v ethanolu. [33]

Poměrně výrazným rozdílem v porovnání s původním přístupem syntézy je skutečnost využití jakožto oxidačního činidla peroxidu vodíku, který ovšem zaručoval poměrně nízké výtěžky okolo 35 % [38]. S postupnou optimalizací samotné syntézy došlo v průběhu času k nahrazení peroxidu vodíku silnějším oxidačním činidlem peroxodisíranu draselného, který zvýšil výtěžnost na 80 % [33].

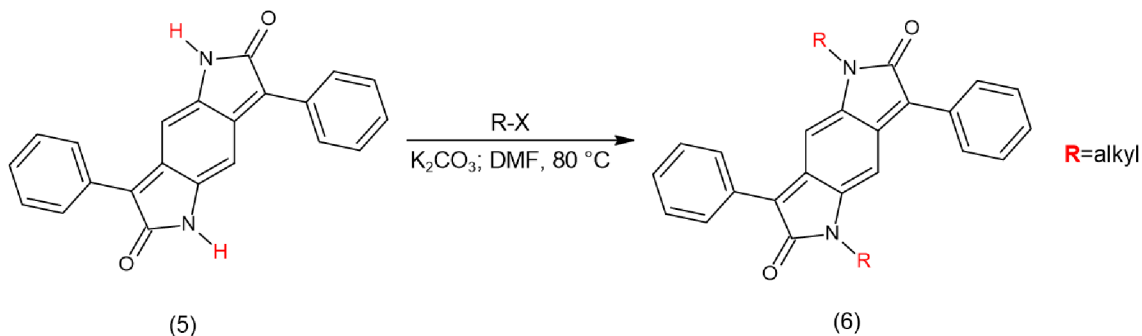
U syntézy bromovaného benzenu se postupuje obdobným způsobem jako v předešlém případě, ovšem namísto kyseliny mandlové se využívá kyseliny *para*-brommandlové (2b). Výsledným produktem je pak molekula 3,7-di(4-bromfenyl)-2,6-dioxo-1,2,5,6-tetrahydrobenzo[1,2-b:4,5-b']dipyrrol (5b), která obsahuje v pozicích *para* na benzenových jádrech atomy bromu (Obrázek 6). Výsledné výtěžky produktů dosahují 75 % [33]. Výhodou této reakce je právě přítomnost atomů bromu v pozicích vhodných pro palladiem katalyzované *cross-couplingové* reakce. Těchto reakcí může být dále využito k následným přípravám polymerů na bázi DPI [35].

Difenylem substituovaný DPI se řadí do skupiny vysoce výkonných pigmentů a vykazuje široké UV/VIS absorpční maximum mezi 452 a 470 nm s extinkčním koeficientem $42\,800\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [35]. Navíc krystalová struktura N,N'-dimethylovaného BDP derivátu je plně planární jako u isoDPP, což zajišťuje jeho plnou konjugaci. [35]

2.6 Modifikace DPI

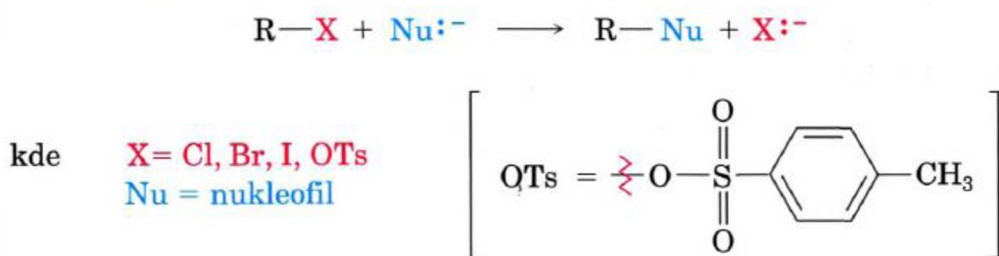
2.6.1 N,N'-alkylace molekuly DPI

Alkylace probíhá v případě molekuly DPI do pozic 2 a 6 na heteroatomy dusíku. Vznik N,N'-substituovaných derivátů probíhá mechanismem nukleofilní substituce (S_N2). Molekula DPI se v reakci se slabou bází v prostředí aprotického polárního rozpouštědla zachová jako kyselina schopná odštěpit proton H^+ vázaný na atomy dusíků a vzniká sůl schopná reagovat s alkyhalogenidem. Výsledným produktem je pak N,N'-substituovaný derivát (6) (Obrázek 7) obsahující objemné (bude diskutováno později v kapitole 2.6.1.1), lineární či rozvětvené alifatické substituenty. [39]

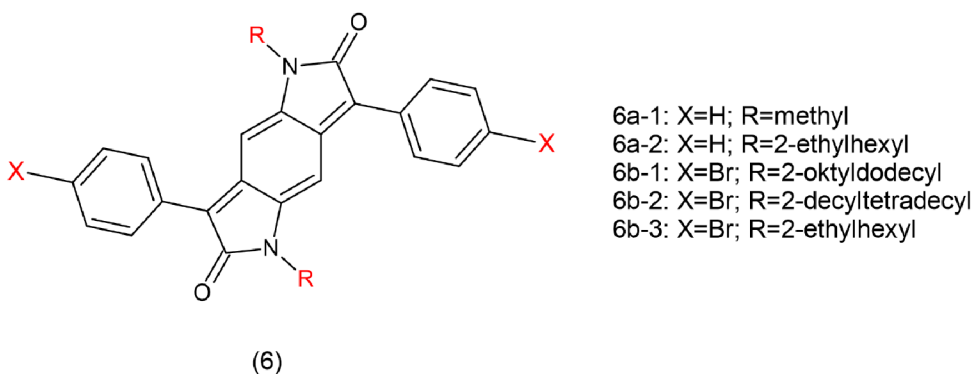


Obrázek 7: Příprava N,N' -substituovaného derivátu DPI

Substituce nukleofilní se řadí mezi nejběžněji využívané reakce v organické chemii. Mechanismus poprvé popsali E. D. Hughes a Christopher Ingold v roce 1937 a označili ho jako S_N2 reakce, což je zkratka pro substituci nukleofilní, bimolekulární (Obrázek 9). Bimolekulární znamená, že dvě molekuly, nukleofil (v našem případě atom dusíku) a příslušný halogenalkan, se účastní rychlosti určujícího kroku reakce. Základním charakterem mechanismu S_N2 reakce je, že probíhá v jednom kroku, bez tvorby meziprojektu. Přístupující nukleofil atakuje halogenalkan (případně alkyl-tosylát) z protilehlého směru vůči odstupující částici. Jelikož nukleofil přistupuje z jedné strany substrátu a připojuje se k atomu uhlíku, odstupuje halogenidový nebo tosylátový anion ze strany opačné a tím dochází ke změně konfigurace. Možné kombinace popsanych alkylovaných derivátů DPI byly zaznamenány do tabulky (Tabulka 1) včetně jejich charakteristických vlastností. [39] [40] [33] [35]

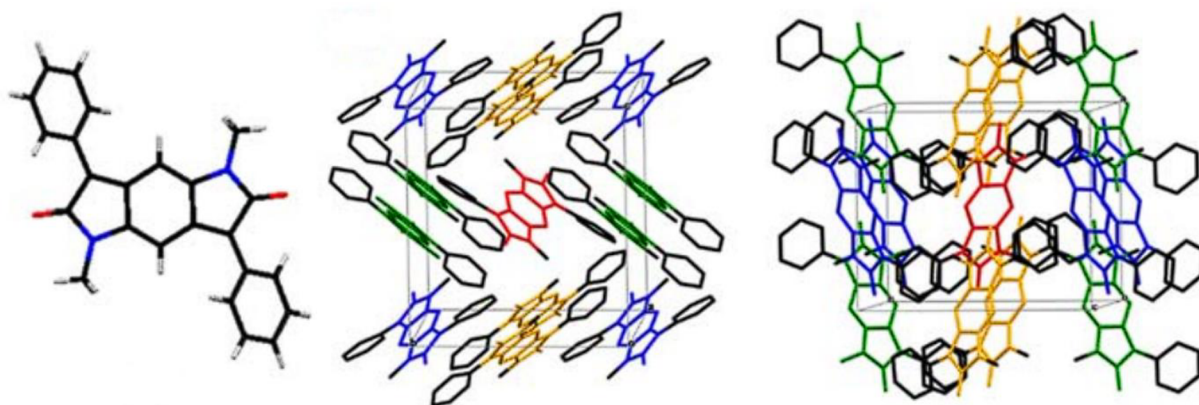


Obrázek 9: Reakční průběh nukleofilní substituční reakce



Obrázek 8: Struktura alkylovaného derivátu DPI

Jedním z dalších velmi důležitých faktorů souvisejících s morfologií vrstev je π - π překryv. Mezi molekulami dochází k působení sil přitažlivých či odpuzivých, které určují účinnost π - π interakcí. Právě tento prvek hraje klíčovou roli při vytváření vysoce organizovaných vrstev s minimálními vedlejšími účinky, jako jsou ztráty související s rekombinací, které lze například pozorovat v případě methylem alkylovaného DPI (Obrázek 10). [30] [41]



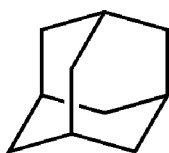
Obrázek 10: Pevné uspořádání alkylované molekuly DPI v monokrystalické buňce

Tabulka 1: Struktury popsaných derivátů DPI včetně charakteristických vlastností

Molekula	Struktura R	Název R	X	Maximální absorpce v roztoku (nm)	Maximální absorpce v tenké vrstvě (nm)	HOMO energie (eV)	LUMO energie (eV)
6a-1		methyl	H	458	-	-5,83	-3,63
6a-2		2-ethylhexyl	H	458	523	-5,90	-3,53
6b-1		2-oktyldodecyl	Br	471	519	-	-
6b-2		2-decyltetradecyl	Br	470	519	-	-
6b-3		2-ethylhexyl	Br	458	523	-	-3,53

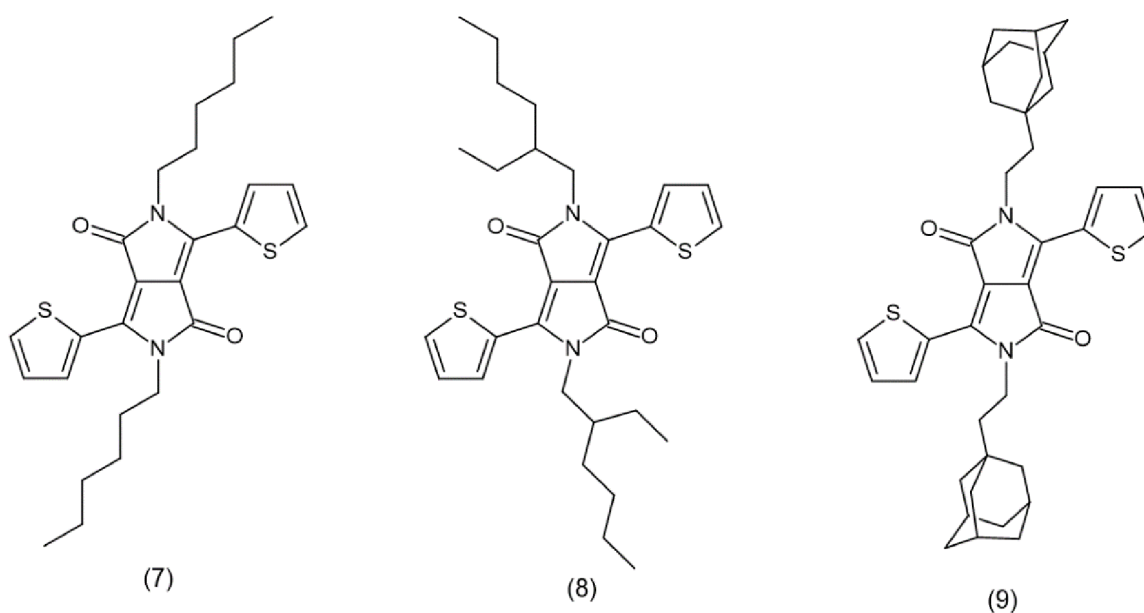
2.6.1.1 Adamantan

Zajímavou molekulou se z pohledu zavedení objemného substituentu N,N'-alkylací do π -konjugovaného systému ukázala právě molekula adamantanu. Plně systematickým názvem tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dekan (Obrázek 11) byl poprvé izolován z ropy Landou a Macháčkem v roce 1933 pomocí frakční destilace [42]. Jediným zdrojem této látky v přírodě byla dřívě ropa, která ovšem obsahovala adamantan v extrémně nízkých koncentracích v mezích 0,0001–0,03 %. Takto extrémně nízká koncentrace adamantanu a komplikovaný separační proces bránil komerční výrobě z ropy. K vyřešení tohoto problému přispěli vědci Prelog a Seiwerth, kteří dosáhli první laboratorní syntézy adamantanu v roce 1941, ačkoli výtěžek reakce byl velmi nízký 0,16 %. Situace se dramaticky změnila poté, co Schleyer a jeho tým v roce 1957 začal syntetizovat adamantan hydrogenací a izomerací dicyklopentadienu za použití chloridu hlinitého jako katalyzátoru. Syntetická cesta byla jednoduchá a výtěžnost tak zvýšila na 30–40 %. Později úpravou katalyzátoru a optimalizací reakčních podmínek byla výtěžnost vylepšena na 60 %. Touto metodou se aktuálně komerčně vyrábí molekula adamantanu. [42]



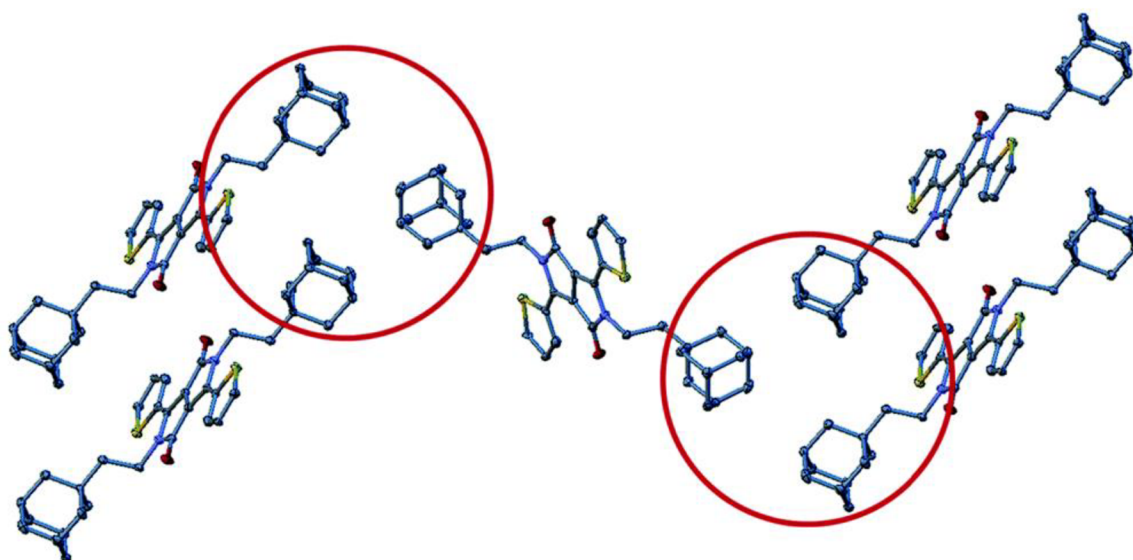
Obrázek 11: Struktura adamantanu

Adamantan tvoří plošně centrovanou kubickou mřížku díky jeho specifické tuhé struktuře bez vnitřního pnutí, což je u organických sloučenin poměrně neobvyklé. Navíc molekuly do sebe dokonale zapadají a tvoří tuhé a stabilní krystaly. Vlivy této neobvyklé struktury na fyzikálně-chemické vlastnosti jsou významné, jelikož relativně malá molekula adamantanu má jednu z nejvyšších hodnot bodu tání ze všech známých uhlovodíků. Tato schopnost samo-organizovat se do krystalů s neobvykle vysokým bodem tání byla popsána u π -konjugovaných barviv v pevném stavu. [43]

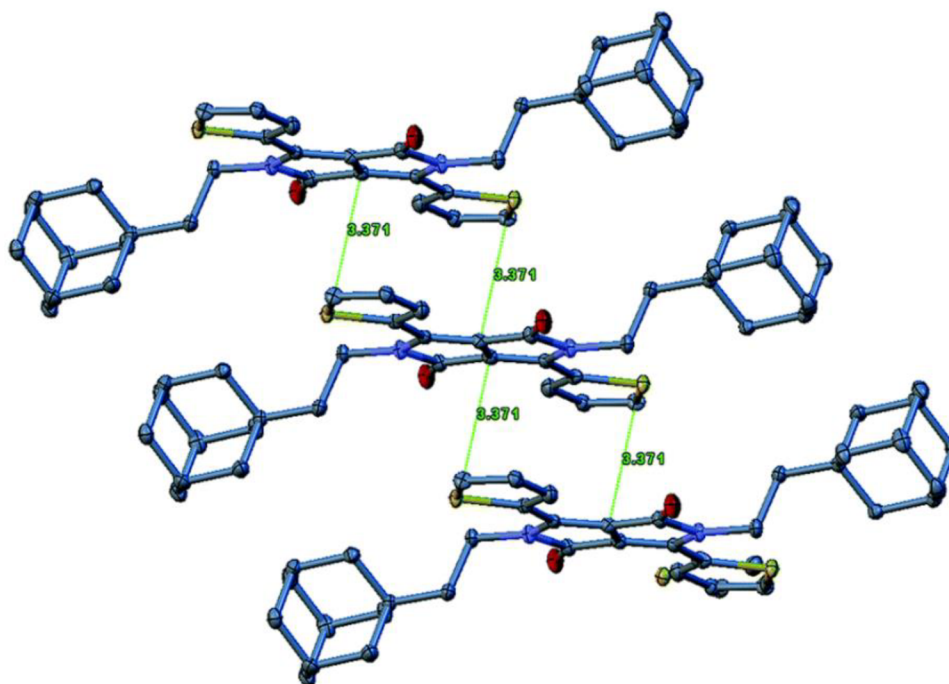


Obrázek 12: Molekulární struktury hexylem (7), 2-ethylhexylem (8) a ethyladamantylem (9) N,N'-substituovaného DPP

Kovalenko a jeho tým v roce 2017 měřením za pomoci rentgenové difrakce (XRD–X-ray diffraction) zjistili, že vzdálenost mezi pyrrolovými jádry adamantem substituovaného DPP (9) (Obrázek 12) v případě agregací rovina-rovina je pouze 3,37 Å (Obrázek 14). Pro srovnání, hexylem (7) a 2-ethylhexylem (8) N-substituované deriváty dithienylového DPP vykazují π - π stohování se vzdáleností mezi jádry 3,614 a 3,785 Å. Tento jev neobvykle krátké vzdálenosti mezi konjugovanými jádry DPP je způsoben specifickým uspořádáním molekul DPP do tzv. triád prostřednictvím van der Waalových intermolekulárních interakcí mezi adamantylovými jednotkami (Obrázek 13). Tyto síly vedou k efektivnímu π - π elektronovému překryvu. Výsledkem byly jedinečné ambipolární vlastnosti pro takto upravený materiál vykazující v zařízení OFET pohyblivost elektronů $0,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, což je vynikající hodnota pro takto modifikované deriváty. [43] [30]



Obrázek 13: Zobrazení triád (červeně označené) ethyladamantylem substituovaných molekul DPP

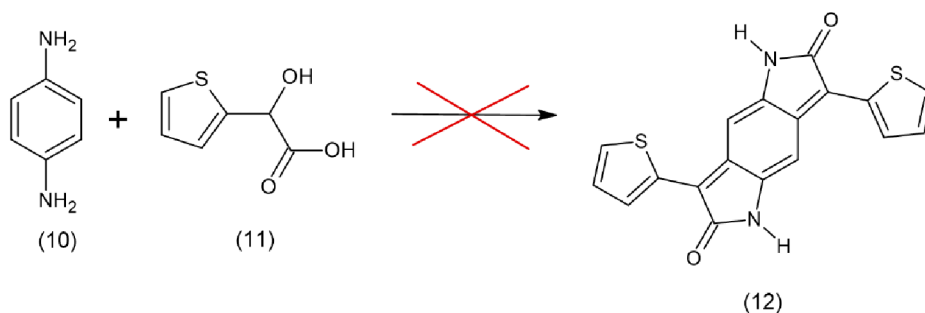


Obrázek 14: Zobrazení organizace molekul ethyladamantylem substituovaného DPP

2.7 Deriváty na bázi DPI

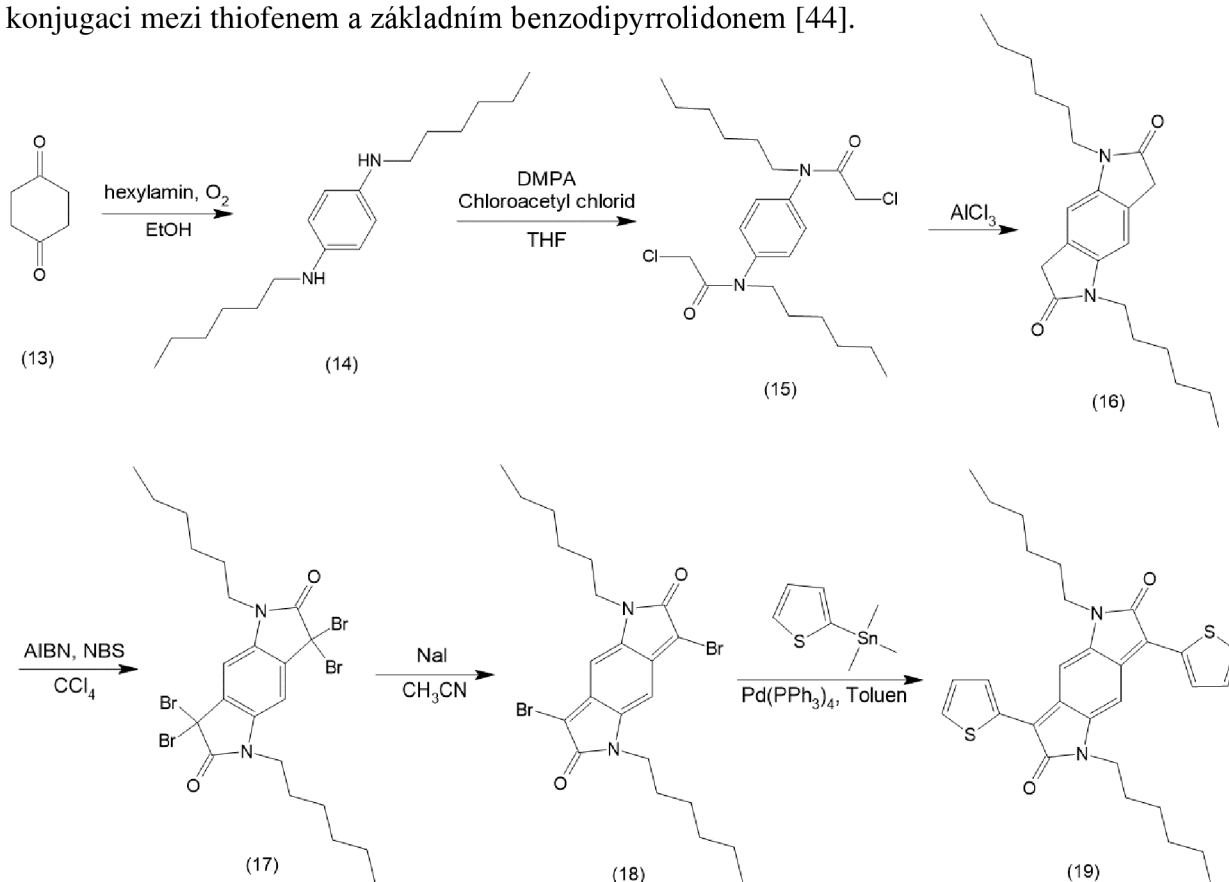
2.7.1 Wudleho dithienylbenzodipyrrolidon

Aby se snížila energie zakázaného pásu E_g derivátu DPI, bylo potřeba připravit nové deriváty thiofenem substituovaných DPI. A jelikož se ukázalo, že kondenzací *para*-fenyldiaminu (10) s kyselinou α -hydroxythiofenocetovou (11) nelze připravit požadovaný produkt (12) (Obrázek 15), musely být nalezeny alternativní cesty [35] [44].



Obrázek 15: Příprava thiofenem substituovaného derivátu DPI

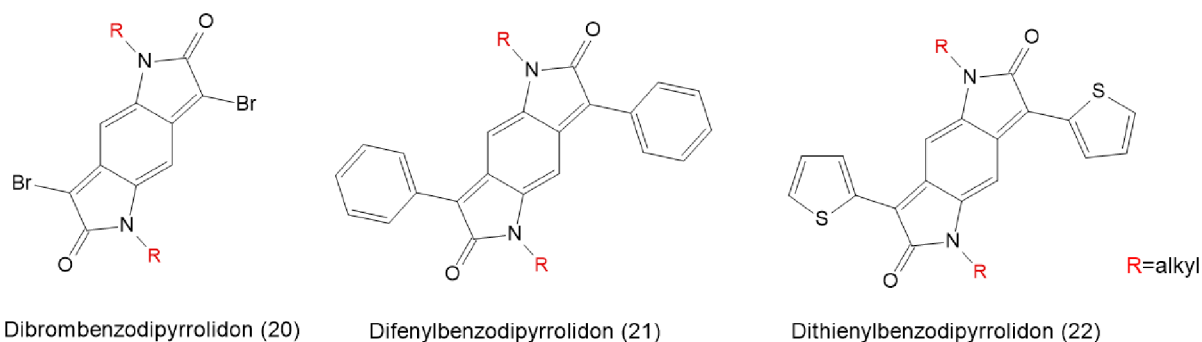
Toho se dosáhlo v roce 2013, kdy byla Wudlem a kolektivem navržena a syntetizována thiofenem substituovaná molekula DPI v pozicích 4 a 8, probíhající v šesti syntetických krocích s celkovým výtěžkem až 57 % (Obrázek 16). U získaného derivátu (19) bylo dosaženo cíle zisku maxima absorpce při delší vlnové délce (konkrétně 559 nm) v porovnání se základním fenylovým DPI (458 nm) [45] [44]. Takto výrazný bathochromní posun absorpce lze připsat thiofenu, který je bohatší na elektrony než fenyl a zvýšené konjugaci mezi thiofenem a základním benzodipyrrolidonem [44].



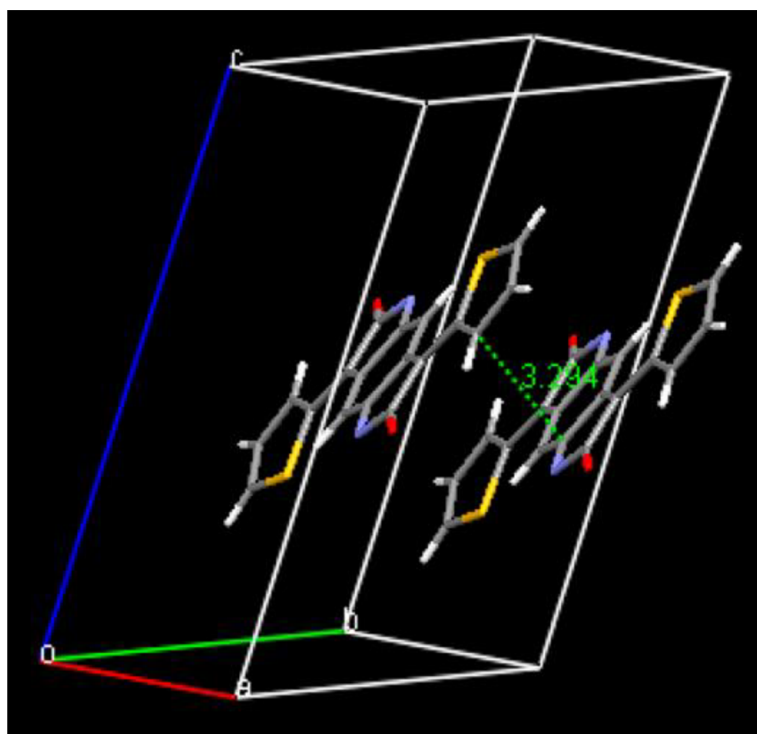
Obrázek 16: Wudlem syntetizovaná molekula dithienylbenzodipyrrolidonu

Reakcí 1,4-cyklohexandionu (13) s hexylaminem v přítomnosti kyslíku vzniká N,N'-dihexylbenzen-1,4-diamin (14), který následnou reakcí s chloracetylchloridem a DMPA ((dimethylamino)pyridin) poskytuje vznik acetamidu (15). Následné zacyklení Friedel-Craftsovou reakcí probíhá v prostředí Lewisovy kyseliny $AlCl_3$ při teplotě $190\text{ }^\circ C$ za vzniku dioxindolu (16). Klíčový intermediát, dibrombenzodipyrrolidon (18), je připraven bromací dioxindolu (16) pomocí NBS (N-bromsukcinimid) za přítomnosti AIBN (azobisisobutyronitril) v tetrachlormethanu s následnou reduktivní debromací jodidem sodným v prostředí acetonitrilu. Výsledný dithienylbenzodipyrrolidon (19) vzniká využitím *Stilleho cross-couplingové* reakce intermediátu (18) s 2-(tributylstannyl)thiofenem s výtěžkem až 70 %. [46] [44]

2.7.1.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti dithienylbenzodipyrrolidonu



Obrázek 17: Struktury derivátů DPI



Obrázek 18: Monokrystalová struktura DTBDPD

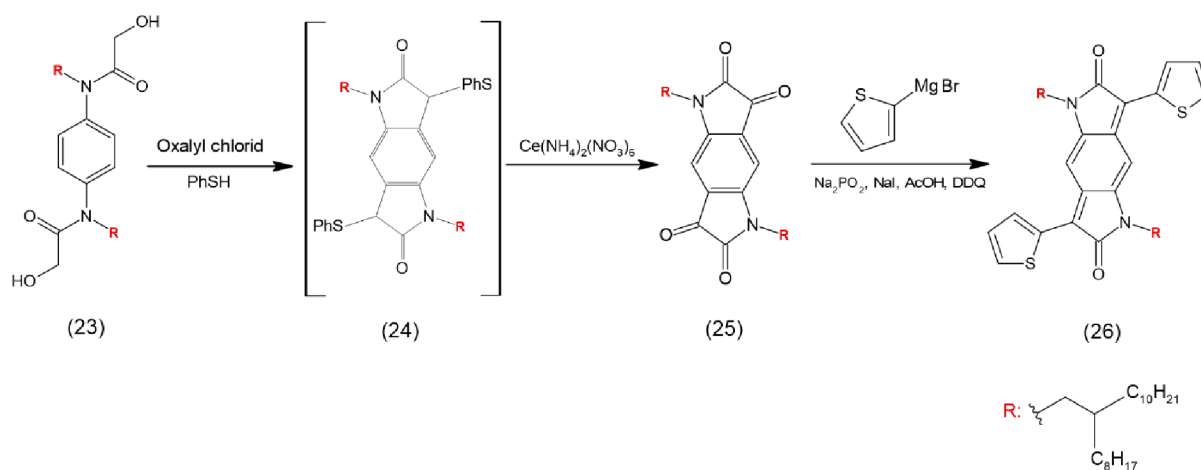
Dihedrání úhel mezi thiofenem a jádrem DPI byl snížen na $12,7^\circ$ ve srovnání s $38,0^\circ$, který vykazuje fenylový analog. Bylo zjištěno, že struktura v pevné fázi je monoklinická pro

dibrombenzodipyrrolidon (DBBDP) (20), ortorombická pro difenylbenzodipyrrolidon (DPBDPD) (21) a triklinická pro dithienylbenzodipyrrolidon (DTBDPD) (22) (Obrázek 17). Navíc nejbližší vzdálenost mezi thiofenem a centrálním benzenovým kruhem DPI v DTBDPD je 3,29 Å, což je vzdálenost mnohem menší, než 3,56 Å pozorované u DPBDPD (Obrázek 18). Tato charakteristika ukazuje na mnohem silnější π - π interakce v thiofenovém analogu které podporují bathochromní posun. V důsledku toho je UV/VIS absorpční maximum DTBDPD v roztoku při 559 nm zatím co maximum fenylového analogu 458 nm. Energetické hladiny DTBDPD byly odhadnuty pomocí optických spekter na $-3,76$ eV pro LUMO a $-5,43$ eV pro HOMO. Hladina LUMO DTBDPD byla nižší než hladina DPBDPD ($-3,53$ eV) a thiofenového DPP ($-3,25$ eV) z důvodu přítomnosti thiofenové jednotky, která je mnohem bohatší na elektrony. [44] [35]

2.7.2 Rumerův dithienylbenzodipyrrolidon

V roce 2013, pár měsíců před publikováním Wudleho dithienylbenzodipyrrolidonu, J. Rumer a jeho tým připravili bis-isatinový DPI derivát (Obrázek 19), s cílem zefektivnit p-orbitální překrývání, jež jsou ve fenylové části často zodpovědné za sterické bránění, které snižují blízké intermolekulární interakce a omezují transport nosičů náboje [47]. Takto lze nahradit fenyl thiofenem, furanem nebo jinými donorními skupinami za vzniku D-A systémů. Bohužel žádné studie se o těchto substituentech DPI nezmiňují. [45]

Bis-fenylsulfanyldihydropyrroloindoledion (24) byl připraven Pummererovou dvojsměrnou spojovací cyklizací, o které bude řeč později (2.7.2.1). Pummererův produkt byl v tomto případě převeden na bis-isatin (25) prostřednictvím oxidace za použití dusičnanu ceričito-amonného s výtěžkem 69 %. Odtud třístupňový postup, sestávající se z dvoustupňové adice Grignardova činidla, bezprostředně následované redukcí pomocí $\text{Na}_2\text{PO}_2/\text{NaI}/\text{AcOH}$ a selektivní oxidací s DDQ (2,3-dichlor-5,6-dikyan-1,4-benzochinon), umožnil přístup k výslednému produktu (26) ve výtěžku 35 % ve třech krocích. Následně je možné provést bromaci za použití NBS v prostředí rozpouštědla THF (tetrahydrofuran) v nepřítomnosti světla poskytující monomer vhodný pro další typy reakcí. [46] [35] [47]



Obrázek 19: Rumerův způsob přípravy dithienylbenzodipyrrolidonu

Dr. Miller ve skupině Prof. Proctera prokázal, že spojovací Pummererovu cyklizaci lze provést dvousměrným způsobem. Tím jsou myšleny reakce snadno dostupných bis-1,3-glyoxamidů (31) a příbuzných bis-1,4-glyoxamidů (33) s thioley (RSH) za vzniku bis-oxindolů (32,34,35) (Obrázek 21) v celkových výtěžcích 62 % pro (32) a 54 % pro směs izomerů (34) a (35), s převládajícím lineárním (34) izomerem. Byl to první popsáný příklad dvousměrné cyklizace s využitím thioniových iontů. [48] [50] [49]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Kyselina mandlová (V/17), 99%, Sigma-Aldrich spol. s r.o.
p-fenylendiamin (V/34), Sigma-Aldrich spol. s r.o.
2-ethylhexyl bromid (B/4046), 95%, Sigma-Aldrich spol. s r.o.
1-bromdodekan (B/3006), 98%, AcrosOrg spol. s r.o.
Ethyladamantylbromid (B/3064), 98%
Chlorbenzen, 99,5%, AcrosOrg-extra suchý spol. s r.o.
Ethanol čistý, 99%, PENTA spol. s r.o.
Kyselina sírová p.a., 96%, PENTA spol. s r.o.
Hydroxid sodný mikroperly p.a., 98,9%, Lachner spol. s r.o.
Peroxodisíran sodný, ≥99%, Sigma-Aldrich, spol. s r.o.
Aceton p.a., 99,5%, PENTA, spol. s r.o.
Argon technický, Siad a.s.
Filtreační křemelina, Celite® R545, velikost částic 0,02-0,1 mm, MERCK
Chlorid sodný p.a., PENTA spol. s r.o.
Methanol p.a., 99,94%, Lachner spol. s r.o.
N,N-dimethylformamid extra suchý pro syntézu, 99,98%, Fischerchemicals spol. s r.o.
n-Heptan p.a., 99%, PENTA spol. s r.o.
Silikagel, 60 Å, 220-440 mesh, Sigma-Aldrich spol. s r.o.
Síran sodný bezvodý čistý (Na₂SO₄), PENTA spol. s r.o.
Tetrahydrofuran, 99,5%, AcrosOrg-extra suchý spol. s r.o.
Uhlíčan draselný bezvodý p.a., 99,0%, PENTA spol. s r.o.
Dichlormethan p.a., 99,5%, PENTA spol. s r.o.

3.2 Použité přístroje a vybavení

Váhy analytické Radwag ABJ AS220.R2
FT-NMR spektrometr Bruker Avance III 500 MHz
Horkovzdušná pistole Extol®
Kolonová chromatografie stacionární fáze Silikagel 60 Å, 220-440 mesh
Míchačka magnetická s ohřevem MR Hei-Tec Heidolph s teplotním čidlem ETS D5
Vývěva membránová KNF N810.3FT
Bodotávek s mikroskopem Kofler

PC sestava

Váhy přesné WTC 2000 RADWAG

Tenkovrstvá chromatografie (TLC) – Al destičky se Silikagelem s indikátorem fluorescence 254 nm, Supelco Sigma-Aldrich spol. s r.o.

Lázeň ultrazvuková Bandelin electronic SONOREX, RK 100 SH

UVC-UV lampa ruční, A. Kruss optronic, 254/366 nm – detektor pro TLC

Vakuová rotační odparka Heidolph HeiVap Precision s integrovanou regulací vakua

3.3 Použitý software

Microsoft Office 365 Word

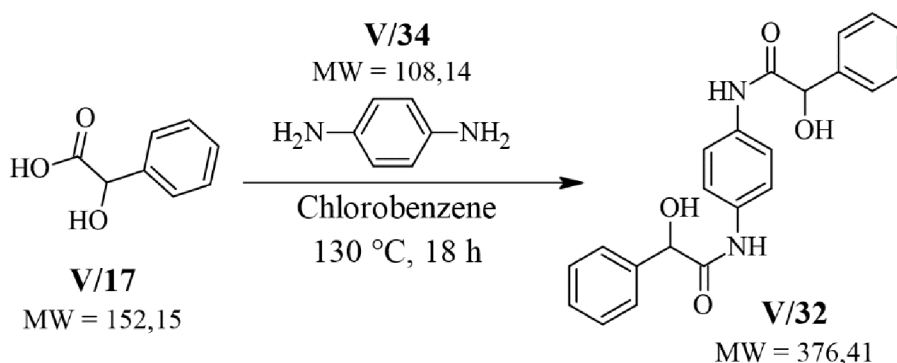
NMR MestReNova

ACD/Lab 2020 ChemSketch

Zoner Photo Studio X

3.4 Příprava základního skeletu molekuly DPI

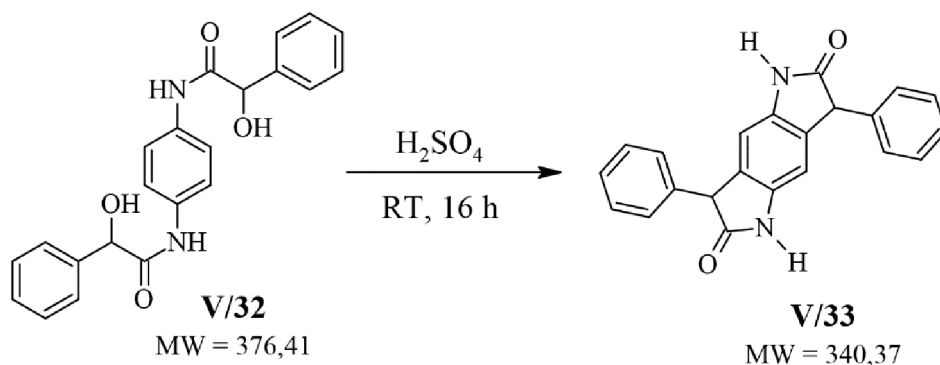
3.4.1 Příprava derivátu V/32



Obrázek 22: Schéma přípravy derivátu DPI V/32

V tříhrdlé 100ml vysušené baňce opatřené zpětným chladičem s argonovou atmosférou bylo rozpuštěno 5,006 g (32,573 mmol) V/17 a 1,174 g (10,858 mmol) V/34 ve 30 ml chlorbenzenu. Reakční směs změnila zbarvení z bílo-šedé do bílo-růžové a byla míchána po dobu 25 hodin při teplotě 130 °C. Směs se nechala následně zchladnout na pokojovou teplotu a výsledný precipitát byl zfiltrován přes Buchnerovu nálevku. Filtrační papír byl promyt 2×75 ml ethanolu. Následně byl materiál z filtračního papíru převeden na Petriho misku a sušen ve vakuové sušárně po dobu 40 minut. Bylo získáno 3,612 g bílo-šedého pevného materiálu V/32 (výtěžek 88,4 %). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ ppm 9,81 (s, 2H), 7,57 (s, 4H), 7,52 (d, J= 8,3 Hz, 4H), 7,49 (d, J= 7,1 Hz, 4H), 7,33 (t, J= 7,8 Hz, 4H), 7,25 (t, J= 7,1 Hz, 2H), 6,35 (d, J= 4,8 Hz, 2H), 5,03 (d, J= 4,9 Hz, 2H).

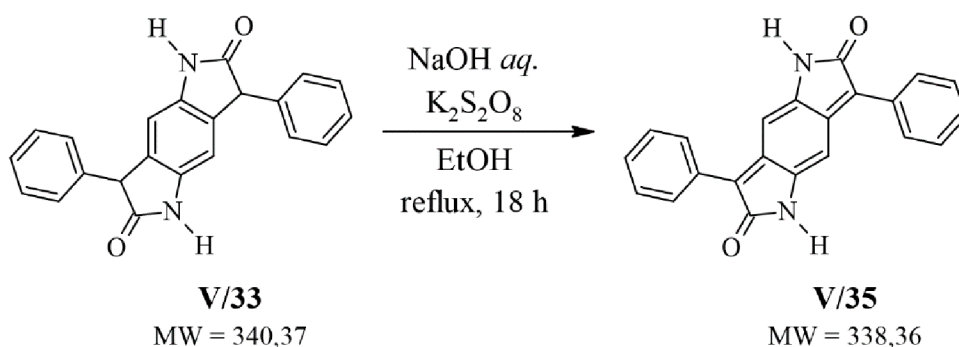
3.4.2 Příprava derivátu V/33



Obrázek 23: Schéma přípravy derivátu DPI V/33

V 100ml jednohrdlé baňce bylo rozpuštěno 3,612 g (9,479 mmol) **V/32** ve 38 ml (710,9 mmol) 96% kyseliny sírové. Byla pozorována téměř okamžitá změna zbarvení reakční směsi z bílo-šedé do hnědé. Za další 2 h byla pozorována změna barvy z hnědé do tmavě fialové. Směs byla míchána po dobu 19 hodin při pokojové teplotě. Po 19 hodinách byla směs nalita do 450 ml ledové vody. Materiál změnil téměř okamžitě barvu z tmavě fialové na světle hnědou. Směs byla míchána do doby rozpuštění veškerého ledu. Pozorovaný světle hnědý precipitát byl následně zfiltrován přes Buchnerovu nálevku, promyt 2×200 ml destilované vody a sušen pod vakuem po dobu 20 minut. Následně byl materiál přenesen na Petriho misku a vysušen ve vakuové sušárně po dobu 5,5 hodiny při teplotě 70 °C. Bylo získáno 3,156 g světle hnědého silně elektrostatického pevného materiálu **V/33** (výtěžek 97,8 %). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ ppm 10,3 (s, 2/3H), 10,2 (s, 4/3H), 7,25 – 7,34 (m, 6H), 7,13 – 7,15 (m, 8/3H), 6,79 (s, 2/3H), 6,72 – 6,79 (m, 4/3H), 6,52 (s, 4/3H), 4,7 – 4,75 (m, 4/3H), 4,50 (s, 2/15H), 3,8 (s, 8/15H).

3.4.3 Příprava derivátu V/35



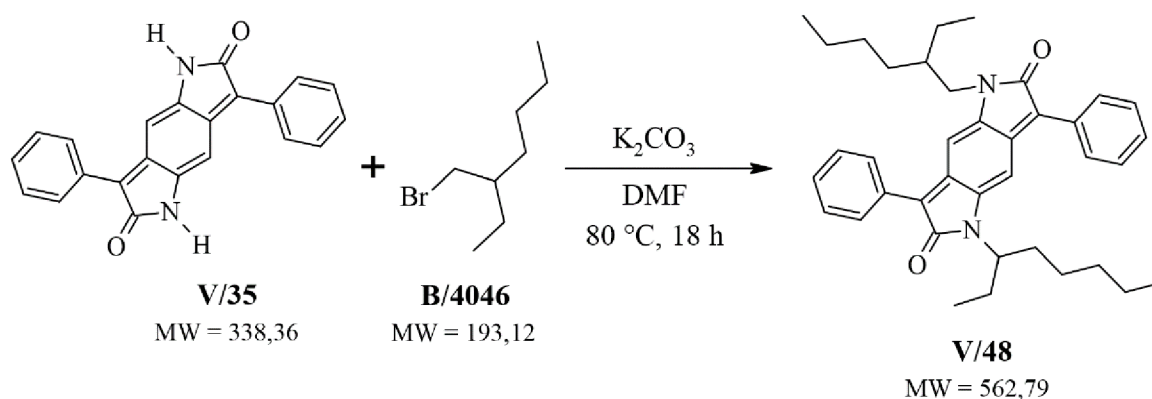
Obrázek 24: Schéma přípravy derivátu DPI V/35

V 100ml jednohrdlé baňce opatřené zpětným chladičem bylo rozpuštěno 3,156 g (9,18 mmol) **V/33** ve 40 ml ethanolu. Poté bylo přidáno k směsi **V/33** v ethanolu po kapkách za intenzivního míchání 3,3 ml 5M vodného roztoku NaOH (16,52 mmol). Bylo možné pozorovat okamžitou změnu zbarvení světle hnědé směsi na tmavě hnědou. Následně bylo do reakční směsi přidáno 6,675 g (24,69 mmol) peroxidisíranu draselného rozpuštěného ve 28 ml

destilované vody. Směs byla refluxována a míchána po dobu 2 h. Poté byla směs zchlazena na pokojovou teplotu a výsledný precipitát byl zfiltrován na Buchnerově nálevce. Filtrační koláč byl následně promyt 4×100 ml destilované vody, 2×30 ml ethanolu, a nakonec 2×30 ml acetonu a sušen pod vakuem po dobu 30 minut. Výsledný materiál byl přenesen na Petriho misku a vysušen ve vakuové sušárně po dobu 1 hodiny při teplotě 70 °C. Bylo získáno 2,312 g hnědého silně elektrostatického pevného materiálu **V/35** (výtěžek 74,4 %). Naměřený bod tání >300 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ ppm 10,25 (s, 2H), 7,6 (d, J= 7,7 Hz, 4H), 7,5 (t, J= 7,8 Hz, 4H), 7,45 (t, J= 7,5 Hz, 4H), 6,38 (s, 2H).

3.5 Příprava N,N'-alkylovaných derivátů DPI

3.5.1 Příprava derivátu V/48

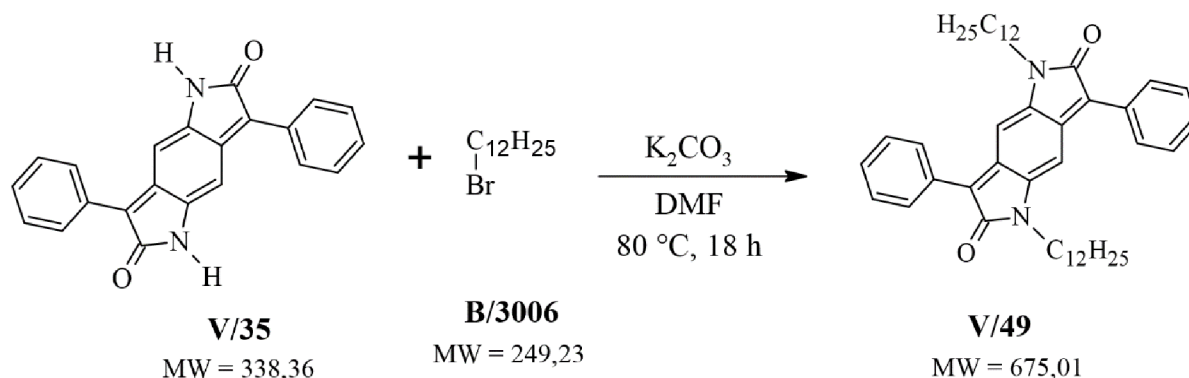


Obrázek 25: Schéma přípravy derivátu DPI V/48

Ve vysušené tříhrdlé baňce s argonovou atmosférou bylo rozpuštěno 0,539 g (1,58 mmol) **V/35** ve 15 ml DMF. Bylo přidáno 0,872 g (6,31 mmol) uhličitanu draselného a reakční směs byla 40 minut míchána při teplotě 60 °C. Poté bylo přidáno 1,218 g (6,31 mmol) **B/4046**. Byla pozorována změna barvy směsi na tmavě hnědou. Reakční směs byla následně míchána po dobu 17 hodin při teplotě 80 °C. Po 17 hodinách stálého míchání byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu. Poté byla reakční směs zbavena rozpouštědla DMF za sníženého tlaku pomocí vakuové destilace a následně byl surový produkt suspendován v metanolu a zfiltrován. Filtrační koláč byl promyt chloroformem. Bylo pozorováno tmavě-hnědé zbarvení roztoku. Poté bylo rotační vakuovou odparkou odpařeno rozpouštědlo. Bylo získáno 318 mg pevné, tmavě hnědo-zelené látky. Pomocí TLC analýzy získaného materiálu byly pozorovány 4 skvrny s různými retenčními faktory: $R_f = 0$ (výchozí látka), $R_f = 0,63$ (pravděpodobně N,O-substituovaný produkt), $R_f = 0,86$ (očekávaný N,N'-substituovaný produkt), $R_f = 0,94$ (pravděpodobně O,O'-substituovaný produkt). Následovalo přečištění produktu sloupcovou chromatografií. Stacionární fází kolony bylo 55 g silikagelu 220–440 mesh a jako mobilní fáze byl použit čistý DCM. Materiál byl rozpuštěn v čistém DCM a nanesen na kolonu. Z kolony bylo získáno 283 mg tmavě hnědo-zeleného materiálu, který TLC analýzou vykazoval nekontaminovanou hnědou skvrnu s retenčním faktorem $R_f = 0,86$. Nakonec byl produkt přečištěn precipitací v 15 ml methanolu, přefiltrován přes filtrační papír, promyt 3×10 ml methanolu a sušen pod vakuem. Výsledný materiál byl přenesen na

Petriho misku a vysušen ve vakuové sušárně po dobu 20 hodin při teplotě 55 °C. Bylo získáno 271 mg tmavě zeleno-hnědého krystalického pevného materiálu **V/48** (výtěžek 31 %). Naměřený bod tání 138 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDC13) δ 7,66 – 7,60 (m, 2H), 7,44 – 7,37 (m, 2H), 7,37 – 7,30 (m, 1H), 6,30 (s, 1H), 3,49 (ddd, J = 14,2, 7,8, 3,1 Hz, 1H), 3,42 (ddd, J = 14,3, 6,7, 2,9 Hz, 1H), 1,72 – 1,64 (m, 1H), 1,39 – 1,17 (m, 9H), 1,04 (s, 1H), 0,84 (dt, J = 23,2, 7,3 Hz, 6H).

3.5.2 Příprava derivátu V/49

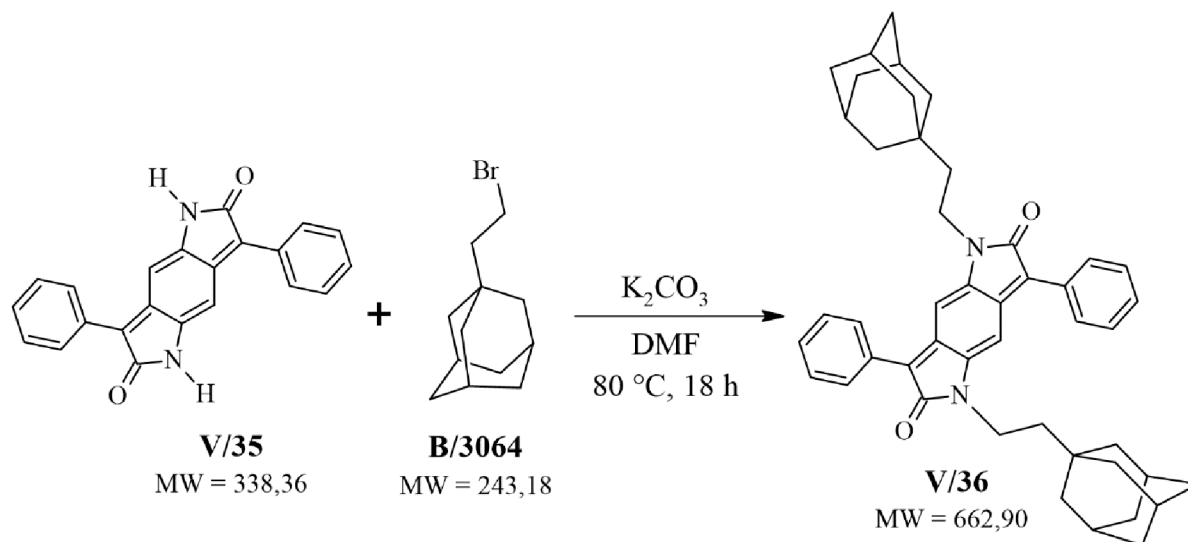


Obrázek 26: Schéma přípravy derivátu DPI V/49

Ve vysušené tříhrdlé baňce s argonovou atmosférou bylo rozpuštěno 0,400 g (1,17 mmol) **V/35** ve 8,5 ml DMF. Bylo přidáno 0,645 g (4,68 mmol) uhličitanu draselného a reakční směs byla 30 minut míchána při teplotě 60 °C. Poté bylo přidáno 1,166 g (4,68 mmol) **B/3006**. Byla pozorována změna barvy směsi na tmavě hnědou. Reakční směs byla následně míchána po dobu 22 hodin při teplotě 80 °C. Po 22 hodinách stálého míchání byla reakční směs ochlazená na laboratorní teplotu a byla vlita do 150 ml destilované vody a míchána po dobu 15 minut. Následně bylo přidáno 75 ml DCM a byla provedena extrakce. Vodná fáze byla promyta 4×50 ml DCM. Organická fáze byla nakonec promyta 2×175 ml roztokem nasyceného vodného roztoku chloridu sodného. Temně hnědý homogenní roztok byl vysušen bezvodým síranem sodným (Na₂SO₄) a směs byla následně zfiltrována přes filtrační křemelinu (Celite). Poté bylo rotační vakuovou odparkou odpařeno rozpouštědlo. Bylo získáno 1,4563 g pevné, tmavě hnědo-zelené látky. Pomocí TLC analýzy získaného materiálu byly pozorovány 4 skvrny s různými retenčními faktory: R_f = 0 (výchozí látka), R_f = 0,58 (pravděpodobně N,O-substituovaný produkt), R_f = 0,86 (očekávaný N,N'-substituovaný produkt), R_f = 0,94 (pravděpodobně O,O'-substituovaný produkt). Následovalo přečištění produktu sloupcovou chromatografií. Stacionární fází kolony bylo 160 g silikagelu 220–440 mesh a jako mobilní fáze byla použita směs DCM/n-heptan v poměru 2:1. Materiál byl rozpuštěn v čistém DCM a nanesen na kolonu. Z kolony bylo získáno 357 mg tmavě zeleného materiálu, který TLC analýzou vykazoval nekontaminovanou hnědou skvrnu s retenčním faktorem R_f = 0,86. Nakonec byl produkt přečištěn precipitací v 20 ml methanolu, přefiltrován přes filtrační papír, promyt 4×5 ml methanolu a sušen pod vakuem. Výsledný materiál byl přenesen na Petriho misku a vysušen ve vakuové sušárně po dobu několika hodin při teplotě 40 °C. Bylo získáno 290 mg tmavě zeleného krystalického pevného materiálu **V/49** (výtěžek 37 %). Naměřený

bod tání 128 °C. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7,70 (dd, $J = 7,6, 2,1$ Hz, 4H), 7,49 (dd, $J = 8,4, 6,9$ Hz, 4H), 7,45 – 7,38 (m, 2H), 6,34 (s, 2H), 3,63 (t, $J = 7,2$ Hz, 4H), 1,66 (q, $J = 7,2$ Hz, 4H), 1,54 (s, 3H), 1,41 – 1,26 (m, 16H), 1,26 (d, $J = 8,6$ Hz, 21H), 1,11 (s, 1H), 0,87 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H).

3.5.3 Příprava derivátu V/36



Obrázek 27: Schéma přípravy derivátu DPI V/36

Derivát **V/36** byl připraven obdobným postupem jako deriváty **V/49** (kapitola 3.5.2). Na jeho přípravu bylo použito 0,120 g (0,35 mmol) **V/35**, 0,195 g (1,4 mmol) uhličitanu draselného a 0,368 g (1,4 mmol) **B/3064** v prostředí 3,5 ml DMF. Reakční směs byla následně míchána po dobu 19 hodin při teplotě 80 °C. Extrakcí bylo získáno 380 g olejovité, tmavé hnědé látky. Pomocí TLC analýzy získaného materiálu byly pozorovány 4 skvrny s různými retenčními faktory: $R_f = 0$ (výchozí látka), $R_f = 0,6$ (pravděpodobně N,O–substituovaný produkt), $R_f = 0,9$ (očekávaný N,N'–substituovaný produkt), $R_f = 0,95$ (pravděpodobně O,O'–substituovaný produkt). Následovalo přečištění produktu sloupcovou chromatografií, jako mobilní fáze byl použit eluent toluen. Bylo získáno 47 mg tmavě hnědého materiálu, který TLC analýzou vykazoval nekontaminovanou hnědou skvrnu s retenčním faktorem $R_f = 0,9$. Nakonec byl produkt přečištěn precipitací v methanolu, přefiltrován a sušen pod vakuem. Výsledný materiál byl přenesen na Petriho misku a vysušen ve vakuové sušárně. Bylo získáno 29,5 mg hnědého krystalického pevného materiálu **V/36** (výtěžek 12,7 %). Naměřený bod tání >300 °C. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7,75 – 7,69 (m, 1H), 7,47 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,44 – 7,38 (m, 0H), 6,35 (s, 1H), 3,68 – 3,61 (m, 1H), 1,99 (s, 2H), 1,76 (s, 1H), 1,65 (s, 1H), 1,60 (s, 2H), 1,46 – 1,39 (m, 2H), 1,31 (s, 2H), 1,26 (s, 2H), 1,11 (s, 2H), 0,85 (s, 3H), 0,07 (s, 1H).

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

V první části experimentální práce byla nutná příprava základního skeletu molekuly DPI **V/35**, který sloužil jako prekurzor pro následné substituční reakce. Výsledky byly zaznamenány do Tabulka 2. Výchozí látkou pro celou syntézu byla kyselina mandlová **V/17** použitá v 3násobném molárním nadbytku, která v prostředí rozpouštědla chlorbenzenu reagovala s *p*-aminoanilinem **V/34** při teplotě 130 °C za vzniku 3,612 g derivátu **V/32**, kdy výtěžek činil 88,4 %. Následoval krok zacyklení derivátu **V/32** za pokojové teploty v 75násobném molárním nadbytku v prostředí koncentrované kyseliny sírové. Bylo získáno 3,156 g derivátu **V/33** s výtěžkem 97,8 %. Posledním krokem syntézy základního skeletu molekuly DPI byla oxidace derivátu **V/33**. Bylo využito oxidačního činidla peroxodisíranu draselného v 2,7násobném nadbytku v prostředí ethanolu a bazického prostředí za stálého refluxu. Bylo úspěšně získáno 2,312 g 3,7-difenylpyrrolo[2,3-*f*]indol-2,6(1*H*,5*H*)-dionu **V/35** s výtěžkem 74,4 %. Všechny připravené intermediáty byly potvrzeny pomocí NMR analýzy, jejíž výsledky se shodovaly s hodnotami popsány v literatuře [33].

Výtěžnosti jednotlivých derivátů byly zaznamenány do Tabulka 2 včetně porovnání s literaturou. Z výsledků lze konstatovat, že všechny 3 deriváty dosahují vysokých výtěžků. Jedinou výjimku tvoří poslední krok oxidace molekuly **V/33** na **V/35** popsány v původní literatuře [38], kdy z důvodu užití oxidačního činidla peroxidu vodíku tvoří výtěžnost pouze 35 %. Novějším přístupem s užitím oxidačního činidla peroxodisíranu draselného výtěžnost dosahuje 80 % [33]. Příprava základního skeletu nám otevřela cestu k bezpočtu dalších modifikací, které jsou hlavním předmětem experimentální části této bakalářské práce.

Tabulka 2: Výsledky měření při přípravě základního skeletu molekuly DPI porovnané s výsledky z literatury

Derivát	Barva	Výtěžnost (g)	Výtěžnost (%)	Výtěžnost z literatury [33] (%)	Výtěžnost z literatury [38] (%)
V/32	Bílo-šedá	3,612	88,4	80	81
V/33	Světle hnědá	3,156	97,8	90	91
V/35	Hnědá	2,312	74,4	80	35

Následně byla připravena série *N,N'*-alkylovaných derivátů DPI alkylovými řetězci různého charakteru mechanismem substituce nukleofilní bimolekulární (S_N2). Ve všech třech reakcích byl nejdříve z molekuly DPI **V/35** připraven dianiont v podobě draselné soli užitím slabé báze uhličitanu draselného. Tento dianiont následně reagoval jako nukleofil s příslušným alkylobromidem, výsledkem čehož bylo zavedení alifatických řetězců různého charakteru na heteroatomy dusíku molekuly DPI. Ve všech případech alkylace probíhala v přítomnosti aprotického rozpouštědla *N,N*-dimethylformamidu (DMF) při teplotě 80 °C v inertní argonové atmosféře.

První ze série modifikací základního skeletu DPI byla příprava derivátu s rozvětveným postranním řetězcem **V/48** pomocí alkylačního činidla 2-ethylhexylbromidu **B/4046** v 4násobném nadbytku vůči výchozí látce **V/35**. Druhý ze série modifikací základního skeletu DPI byla příprava derivátu s lineárním dodecylovým řetězcem **V/49** pomocí alkylačního činidla 1-bromdodekanu **B/3006** v 4násobném nadbytku vůči výchozí látce **V/35**. Posledním ze série modifikací byla příprava derivátu s objemnou adamantanovou strukturou **V/36** pomocí alkylačního činidla 1-(2-bromethyl)adamantanu **B/3064** v 4násobném nadbytku vůči výchozí látce **V/35**. Všechny 3 uvedené produkty byly purifikovány sloupcovou chromatografií na silikagelu, následovanou precipitací v roztoku methanolu, jak bylo podrobně popsáno v kapitole 3.5. Struktury získaných produktů byly ve všech případech potvrzeny NMR analýzou. Výtěžky 3 diskutovaných produktů jsou shrnuty v Tabulka 3, včetně naměřených bodu tání a srovnání s literárními daty.

Derivát **V/48** v porovnání s daty z literatury byl získán s relativně nízkou výtěžností, pouhých 31 %, v porovnání s 45% výtěžkem z literatury [33]. Na druhou stranu lze připravený derivát **V/48**, při srovnání s daty z literatury, považovat za velmi čistý, díky identické naměřené hodnotě bodu tání 138 °C [33] na bodotávku.

Deriváty **V/49** a **V/36** lze považovat za nové materiály, jelikož doposud nebyly v odborné literatuře popsány. Naměřená ¹H NMR spektra obou nových materiálů lze najít v kapitole 8.2 Naměřená NMR-spektra. Prakticky se jeví se jako nejslibnější materiál pro aplikace v organické elektronice derivát **V/36**, jelikož obsahuje molekulu adamantanu (viz. kapitola 2.6.1.1). Ta má jednu z nejvyšších hodnot bodů tání ze všech známých uhlovodíků a potenciálním uspořádáním molekul DPI do tzv. triád (jako v případě molekul DPP), by mohlo docházet k efektivnímu π - π elektronovému vrstvení, a tedy výjimečně malé vzdálenost mezi konjugovanými centrálními jádry DPI, což by vedlo k rychlejšímu přenosu náboje v systému. Studium vlastností tohoto derivátu bude předmětem další studie v nadcházejícím období.

Tabulka 3: Výsledky naměřených dat ze série *N,N'*-alkylovaných derivátů DPI porovnané s výsledky z literatury

Derivát	Barva	Výtěžnost (mg)	Výtěžnost (%)	Výtěžnost z literatury [33] (%)	Bod tání (°C)	Bod tání z literatury [33] (°C)
V/48	Tmavě zeleno-hnědá	271	31,0	45	138	138
V/49	Tmavě zelená	290	36,7	Nový derivát	128	Nový derivát
V/36	Hnědá	29,5	12,7	Nový derivát	>300	Nový derivát

5 ZÁVĚR

V 21. století se o oblasti organické elektroniky a fotoniky mluví ve vztahu k udržitelnosti planety. Postupně se upouští od technologií založených na využívání neobnovitelných zdrojů, které se nahrazují prozatím méně výkonnostně efektivními zdroji obnovitelnými.

Od objevu prvních organických polovodičů uběhlo již více než 70 let, a i přes to, že výkonem stále dominují křemíkové technologie, organické polovodiče se stále více přibližují a těší velkému zájmu z důvodu jejich zcela výjimečným vlastnostem. Proto, abychom mohli považovat tyto materiály za elektricky vodivé, je potřeba splnit základní kritéria: konjugovaný systém v molekulární struktuře a nezbytná přítomnost pohyblivých nosičů náboje.

První část této bakalářské práce byla věnována literární rešerši popisem současného stavu problematiky organických polovodičů, jejich uplatnění v oblastech organické elektroniky možnostech syntézy a následného využití v organické elektronice derivátů na bázi diketopyrrolo[2,3-f]indolu (DPI) a strukturně příbuzných skupin derivátů. Technologie, ve kterých se organické polovodiče uplatňují, najdeme například v organických polem řízených tranzistorech (OFET), v organických solárních článcích (OSC) nebo organických světlo-emitujících diodách (OLED). Právě molekula DPI, která se řadí do skupiny vysoce-výkonných organických pigmentů a barviv vykazuje povzbudivé výkony v technologiích organické elektroniky, jako jsou organické tenkovrstvé tranzistory a organické solární články.

V experimentální části byl připraven základní skelet molekuly DPI **V/35** 3krokovou syntetickou cestou. Následně byla úspěšně připravena série N,N'-alkylovaných derivátů DPI: s rozvětveným postranním řetězcem **V/48**, a nových derivátů s lineárním dodecylovým řetězcem **V/49** a obsahujícího objemný substituent adamantanu **V/36**.

Cílem do budoucna je určitě příprava atraktivního thiofenového derivátu DPI Wudleho cestou zmíněnou v kapitole 2.7.1. Tímto přístupem by z hlediska fyzikálně-chemických a elektrických vlastností, díky přítomnosti thiofenové jednotky, která je mnohem bohatší na elektrony, mělo docházet ke zvýšené konjugaci mezi thiofenem a základním benzodipyrrolidonem. Perspektivní jsou v současné době taktéž polymery na bázi DPI, které by bylo v zájmu připravit z prekursoru kyseliny *para*-brommandlové. Výhodou této molekuly je právě přítomnost atomů bromu v pozicích vhodných pro palladiem katalyzované *cross-couplingové* reakce umožňující chemickou polymerizaci. V oblasti bioaplikací by pak zavedení triethylenglykolových (TEG) řetězců do systému molekuly DPI mohlo najít své uplatnění ve stále rozvíjející se oblasti organické bioelektroniky, které je věnováno stále více pozornosti.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *Zelená dohoda pro Evropu* [online]. Brusel: Evropská komise, 2019 [cit. 2022-10-16]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_cs
- [2] *Solar PV power generation in the Net Zero Scenario, 2010-2030* [online]. Paříž, Francie: IEA, 2022 [cit. 2022-10-19]. Dostupné z: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/solar>
- [3] *Renewable Energy Statistics 2022, International Renewable Energy Agency* [online]. Abu Dhabi: IRENA, 2022 [cit. 2022-10-16]. Dostupné z: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2022/Jul/IRENA_Renewable_energy_statistics_2022.pdf
- [4] *Regional insight – EU* [online]. [cit. 2022-10-16]. Dostupné z: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/country-and-regional-insights/european-union.html>
- [5] SUN, Zhaoqing, Xiaoqing CHEN, Yongcai HE, Jingjie LI, Jianqiang WANG, Hui YAN a Yongzhe ZHANG. Toward Efficiency Limits of Crystalline Silicon Solar Cells: Recent Progress in High-Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [online]. 2022, **12**(23) [cit. 2022-10-19]. ISSN 1614-6832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.202200015
- [6] HU, Yingzhen, Tingting NIU, Yanghua LIU et al. Flexible Perovskite Solar Cells with High Power-Per-Weight: Progress, Application, and Perspectives. *ACS Energy Letters* [online]. 2021, **6**(8), 2917-2943 [cit. 2022-10-20]. ISSN 2380-8195. Dostupné z: doi:10.1021/acscenergylett.1c01193
- [7] LÜBKE, Dana, Paula HARTNAGEL, Johanna ANGONA a Thomas KIRCHARTZ. Comparing and Quantifying Indoor Performance of Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [online]. 2021, **11**(34) [cit. 2022-10-20]. ISSN 1614-6832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.202101474
- [8] PARK, Kwang, Ji-Young GO, Bogyu LIM a Yong-Young NOH. Recent progress in lactam-based polymer semiconductors for organic electronic devices. *Journal of Polymer Science* [online]. 2022, **60**(3), 429-485 [cit. 2022-09-26]. ISSN 2642-4150. Dostupné z: doi:10.1002/pol.20210625
- [9] CHEN, Fang-Chung. Organic Semiconductors. In: *Encyclopedia of Modern Optics* [online]. Elsevier, 2018, s. 220-231 [cit. 2022-10-20]. ISBN 9780128149829. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.09538-2

- [10] ZHANG, Qichun, Wenping HU, Henning SIRRINGHAUS a Klaus MÜLLEN. Recent Progress in Emerging Organic Semiconductors. *Advanced Materials* [online]. 2022, **34**(22) [cit. 2022-09-26]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.202108701
- [11] NEŠPŮREK, Stanislav, Jan PROKEŠ a Jaroslav STEJSKAL. *Vodivé polymery: Inteligentní materiály pro nové století* [online]. In: . s. 35-38 [cit. 2022-10-28]. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2001/cislo-1/vodive-polymery.html>
- [12] BOUDRIOUA, Azzedine, Mahmoud CHAKAROUN a Alexis FISCHER. Organic Semiconductors. In: *Organic Lasers* [online]. Elsevier, 2017, s. 1-47 [cit. 2022-10-28]. ISBN 9781785481581. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-78548-158-1.50001-8
- [13] *Příprava a studium reaktivity nové série N,N'-substituovaných diketopyrrolopyrrolů (DPP) pro organickou fotoniku*. Brno, 2015. Bakalářské práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.
- [14] PEI, Ke. Recent Advances in Molecular Doping of Organic Semiconductors. *Surfaces and Interfaces* [online]. 2022, **30**, 1-20 [cit. 2022-10-28]. ISSN 24680230. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfin.2022.101887
- [15] MARTÍN-PALMA, Raúl a José MARTÍNEZ-DUART. Novel Advanced Nanomaterials and Devices for Nanoelectronics and Photonics. In: *Nanotechnology for Microelectronics and Photonics* [online]. Elsevier, 2017, s. 243-263 [cit. 2022-10-20]. ISBN 9780323461764. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-46176-4.00011-0
- [16] MITZI, David, Laura KOSBAR, Conal MURRAY, Matthew COPEL a Ali AFZALI. High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating. *Nature* [online]. 2004, **428**(6980), 299-303 [cit. 2023-02-22]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature02389
- [17] DAVID, Tyona. A theoretical study on spin coating technique. *Techno-Press Journals* [online]. 2013, **2**(4), 195-208 [cit. 2023-02-22]. ISSN 2234-179X. Dostupné z: doi:10.12989/amr.2013.2.4.195
- [18] LOVE, Allen, Stanley MIDDLEMAN a Arthur HOCHBERG. The dynamics of bubble as vapor delivery systems. *Journal of Crystal Growth* [online]. 1993, **129**(1-2), 119-133 [cit. 2023-02-22]. ISSN 00220248. Dostupné z: doi:10.1016/0022-0248(93)90441-X
- [19] TSUMURA, A., H. KOEZUKA a T. ANDO. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Applied Physics Letters* [online]. 1986, **49**(18), 1210-1212 [cit. 2023-02-22]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.97417

- [20] LUO, Liang a Zitong LIU. Recent progress in organic field-effect transistor-based chem/bio-sensors. *VIEW* [online]. 2022, **3**(1) [cit. 2022-09-28]. ISSN 2688-268X. Dostupné z: doi:10.1002/VIW.20200115
- [21] ZHANG, Haichang, Ruonan DENG, Jing WANG et al. Crystalline Organic Pigment-Based Field-Effect Transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2017, **9**(26), 21891-21899 [cit. 2022-09-28]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.7b03170
- [22] WANG, Xuelin, Qianqian SUN, Jinhua GAO, Jian WANG, Chunyu XU, Xiaoling MA a Fujun ZHANG. Recent Progress of Organic Photovoltaics with Efficiency over 17%. *Energies* [online]. 2021, **14**(14), 1-27 [cit. 2022-10-30]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en14144200
- [23] PATHAKOTI, Kavitha, Manjunath MANUBOLU a Huey-Min HWANG. Nanotechnology Applications for Environmental Industry. In: *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications* [online]. Elsevier, 2018, s. 894-907 [cit. 2022-10-30]. ISBN 9780128133514. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-813351-4.00050-X
- [24] SUDHAKAR, Y.N., M. SELVAKUMAR a D. BHAT. Biopolymer Electrolytes for Solar Cells and Electrochemical Cells. In: *Biopolymer Electrolytes* [online]. Elsevier, 2018, s. 117-149 [cit. 2022-10-30]. ISBN 9780128134474. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-813447-4.00004-2
- [25] SHIROTA, Y. a H. KAGEYAMA. Small molecular weight materials for (opto)electronic applications: overview. In: *Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)electronic Devices* [online]. Elsevier, 2013, s. 3-82 [cit. 2022-10-30]. ISBN 9780857092656. Dostupné z: doi:10.1533/9780857098764.1.3
- [26] SONG, Jinouk, Hyeonwoo LEE, Eun JEONG, Kyung CHOI a Seunghyup YOO. Organic Light-Emitting Diodes: Pushing Toward the Limits and Beyond. *Advanced Materials* [online]. 2020, **32**(35), 1-17 [cit. 2022-10-30]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201907539
- [27] HODGSON, A.J., K. GILMORE, C. SMALL, G.G. WALLACE, I.L. MACKENZIE, T. AOKI a N. OGATA. Reactive supramolecular assemblies of mucopolysaccharide, polypyrrole and protein as controllable biocomposites for a new generation of 'intelligent biomaterials'. *Supramolecular Science* [online]. 1994, **1**(2), 77-83 [cit. 2022-11-08]. ISSN 09685677. Dostupné z: doi:10.1016/0968-5677(94)90013-2
- [28] K, Namsheer a Chandra ROUT. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances* [online]. 2021, **11**(10), 5659-5697 [cit. 2022-11-08]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/D0RA07800J

- [29] DEKKER, Marcel. *Handbook of Conducting Polymers*. Second Edition. New York: Marcel Dekker, Inc., 1986. ISBN 0-8247-0050-3.
- [30] CIGÁNEK, Martin, Jan RICHTÁR, Martin WEITER a Jozef KRAJČOVIČ. Organic π -Conjugated Molecules: From Nature to Artificial Applications. Where are the Boundaries?. *Israel Journal of Chemistry* [online]. 2022, **62**(5-6) [cit. 2022-09-28]. ISSN 0021-2148. Dostupné z: doi:10.1002/ijch.202100061
- [31] HAO, Zhimin a Abul IQBAL. Some aspects of organic pigments. *Chemical Society Reviews* [online]. 1997, **26**(3), 1-11 [cit. 2022-11-02]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/cs9972600203
- [32] MCAFEE, Seth a Gregory WELCH. Development of Organic Dye-Based Molecular Materials for Use in Fullerene-Free Organic Solar Cells. *The Chemical Record* [online]. 2019, **19**(6), 989-1007 [cit. 2022-11-02]. ISSN 1527-8999. Dostupné z: doi:10.1002/tcr.201800114
- [33] CUI, Weibin, Jonathan YUEN a Fred WUDL. Benzodipyrrolidones and Their Polymers. *Macromolecules* [online]. 2011, **44**(20), 7869-7873 [cit. 2022-09-28]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma2017293
- [34] ROBB, Maxwell, Sung-Yu KU, Fulvio BRUNETTI a Craig HAWKER. A renaissance of color: New structures and building blocks for organic electronics. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 2013, **51**(6), 1263-1271 [cit. 2022-11-14]. ISSN 0887624X. Dostupné z: doi:10.1002/pola.26531
- [35] ZHANG, Haichang a Bernd TIEKE. Conjugated polymers containing benzo- and naphthodione units in the main chain. *Polym. Chem* [online]. 2014, **5**(22), 6391-6406 [cit. 2022-10-02]. ISSN 1759-9954. Dostupné z: doi:10.1039/C4PY00695J
- [36] WANG, Zhi, Junpei KUWABARA, Akito ICHIGE, Takeshi YASUDA a Takaki KANBARA. Synthesis of n-type semiconducting polymer consisting of benzodipyrrolidone and thieno-[3,4c]-pyrrole-4,6-dione via C H direct arylation. *Synthetic Metals* [online]. 2016, **222**, 383-387 [cit. 2022-10-02]. ISSN 03796779. Dostupné z: doi:10.1016/j.synthmet.2016.10.014
- [37] GUO, Xugang, Antonio FACCHETTI a Tobin MARKS. Imide- and Amide-Functionalized Polymer Semiconductors. *Chemical Reviews* [online]. 2014, **114**(18), 8943-9021 [cit. 2022-12-05]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr500225d
- [38] GREENHALGH, C.W., J.L. CAREY a D.F. NEWTON. The synthesis of quinodimethanes in the benzodifuranone and benzodipyrrolidone series. *Dyes and Pigments* [online]. 1980, **1**(2), 103-120 [cit. 2022-09-28]. ISSN 01437208. Dostupné z: doi:10.1016/0143-7208(80)80010-6

- [39] Organická chemie. In: MCMURRY, John. *Organická chemie*. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2007, s. 1178. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [40] HONG, Wei, Chang GUO, Yuning LI, Yan ZHENG, Chun HUANG, Shaofeng LU a Antonio FACCHETTI. Synthesis and thin-film transistor performance of benzodipyrrolinone and bithiophene donor-acceptor copolymers. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, **22**(41), 22282–22289 [cit. 2023-03-15]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/c2jm34867e
- [41] WANG, Long, Changfu FENG, Chuang WU, Shaohua XIE, Yishi WU, Hongbing FU a Jiannian YAO. Efficient Singlet Fission in Loose Packing Benzodipyrrolidone Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2021, **125**(40), 22093-22099 [cit. 2022-10-06]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.1c06842
- [42] ZHOU, Yingjie, Alex D. BRITAIN, Deyuan KONG, Min XIAO, Yuezhong MENG a Luyi SUN. Derivatization of diamondoids for functional applications. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2015, **3**(27), 6947-6961 [cit. 2023-03-16]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C5TC01377A
- [43] KOVALENKO, Alexander, Cigdem YUMUSAK, Patricie HEINRICHOVA et al. Adamantane substitutions: a path to high-performing, soluble, versatile and sustainable organic semiconducting materials. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2017, **5**(19), 4716-4723 [cit. 2023-03-16]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C6TC05076J
- [44] CUI, Weibin a Fred WUDL. Dithienylbenzodipyrrolidone: New Acceptor for Donor–Acceptor Low Band Gap Polymers. *Macromolecules* [online]. 2013, **46**(18), 7232-7238 [cit. 2022-12-07]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma400008h
- [45] DENG, Zhifeng, Taotao AI, Rui LI, Wei YUAN, Kaili ZHANG, Huiling DU a Haichang ZHANG. Conjugated Polymers Containing Building Blocks 1,3,4,6-Tetraarylpyrrolo[3,2-b]pyrrole-2,5-dione (isoDPP), Benzodipyrrolidone (BDP) or Naphthodipyrrolidone (NDP): A Review. *Polymers* [online]. 2019, **11**(10), 22 [cit. 2022-12-07]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym11101683
- [46] HUANG, Jianyao a Gui YU. Recent progress in quinoidal semiconducting polymers: structural evolution and insight. *Materials Chemistry Frontiers* [online]. 2021, **5**(1), 76-96 [cit. 2022-12-07]. ISSN 2052-1537. Dostupné z: doi:10.1039/D0QM00509F
- [47] RUMER, Joseph, Matthew LEVICK, Sheng-Yao DAI et al. BPTs: thiophene-flanked benzodipyrrolidone conjugated polymers for ambipolar organic transistors. *Chemical Communications* [online]. 2013, **49**(40) [cit. 2022-10-06]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/c3cc40811f
- [48] *Two directional Pummerer cyclisations in a synthesis of dihydropyrroloindole-dione*

based monomers for organic polymer photovoltaic devices. Manchester, UK, 2013. Master of Philosophy. The University of Manchester. Vedoucí práce Prof. David J. Procter.

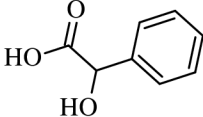
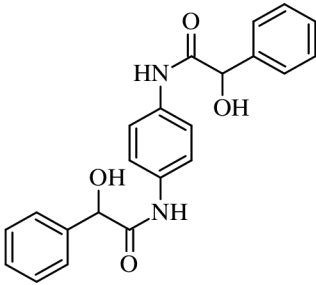
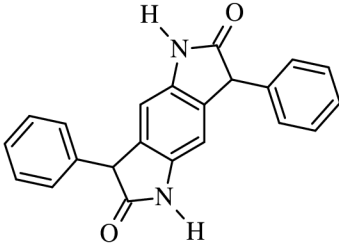
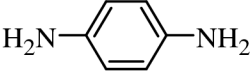
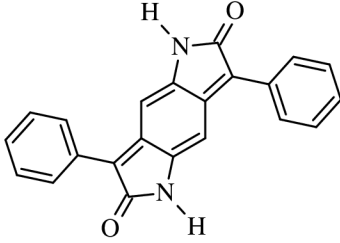
- [49] SMITH, Laura H. S., Susannah C. COOTE, Helen F. SNEDDON a David J. PROCTER. Beyond the Pummerer Reaction: Recent Developments in Thionium Ion Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2010, **49**(34), 5832-5844 [cit. 2022-12-20]. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201000517
- [50] MILLER, Marc, Johannes C. VOGEL, William TSANG, Andrew MERRIT a David J. PROCTER. Formation of N-heterocycles by the reaction of thiols with glyoxamides: exploring a connective Pummerer-type cyclisation. *Org. Biomol. Chem* [online]. 2009, **7**(3), 589-597 [cit. 2023-03-01]. ISSN 1477-0520. Dostupné z: doi:10.1039/B816608K

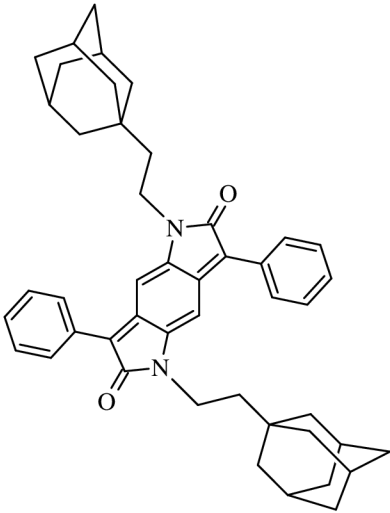
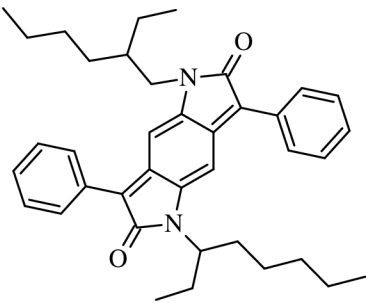
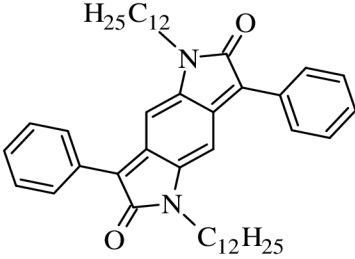
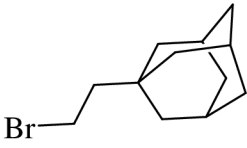
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

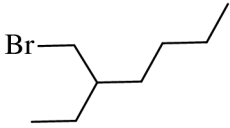
Zkratka	Význam (včetně jednotky)
TWh	terawatthodina
MW	megawatt
μm	mikrometr
OSC	organické solární články (<i>Organic solar cells</i>)
OLED	organické světlo-emitující diody (<i>Organic light-emitting diodes</i>)
OFET	organické polem řízené tranzistory (<i>Organic field-effect transistors</i>)
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>) [eV]
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>) [eV]
E _g	Zakázaný pás (<i>band gap</i>) [eV]
rpm	rotace za minutu (<i>rotation per minute</i>)
nm	nanometr
PCE	účinností přeměny energie na energii elektrickou (<i>power conversion efficiency</i>)
OPV	organická fotovoltaika (<i>Organic photovoltaics</i>)
BHJ	objemný heteropřechod (<i>bulk heterojunction</i>)
OTSC	organické tandemové solární články (<i>Organic tandem solar cell</i>)
DSSC	organické solární články citlivé na barvivo (<i>Dye-sensitized solar cell</i>)
OCPs	vodivé organické polymery (<i>Organic conductive polymers</i>)
OTFT	organické tenkovrstvé tranzistory (<i>Organic thin-film transistors</i>)
S _N 2	substituce nukleofilní bimolekulární
XRD	rentgenová difrakce (<i>X-ray diffraction</i>)
Å	Ångström [$1 \cdot 10^{-10}$ m]
DMPA	(dimethylamino)pyridin
NBS	N-bromsukcinimid
AIBN	azobisisobutyronitril
DDQ	2,3-dichlor-5,6-dikyan-1,4-benzochinon
THF	tetrahydrofuran
TFA	kyselina trifluoroctová
Tf ₂ O	kyselina trifluormethansulfonová
NCS	N-chlorsukcinimid
PhI(CN)OTf	Stangovo činidlo
PLED	polymerní světlo-emitující diody (<i>polymeric light-emitting diodes</i>)
μ _e	elektronová mobilita elektronů [cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹]
μ _h	elektronová mobilita děr [cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹]
M _n	molekulová hmotnost polymeru [Da]
PDI	index polydisperzity (<i>Polydispersity Index</i>)
NIR	blízká infračervená absorpce
IR	Infračervená absorpce
°C	stupeň Celsia
DPI	benzo[1,2-b:4,5-b']dipyrrol-2,6(1H,5H)-dion
TEG	triethylenglykol

8 PŘÍLOHY

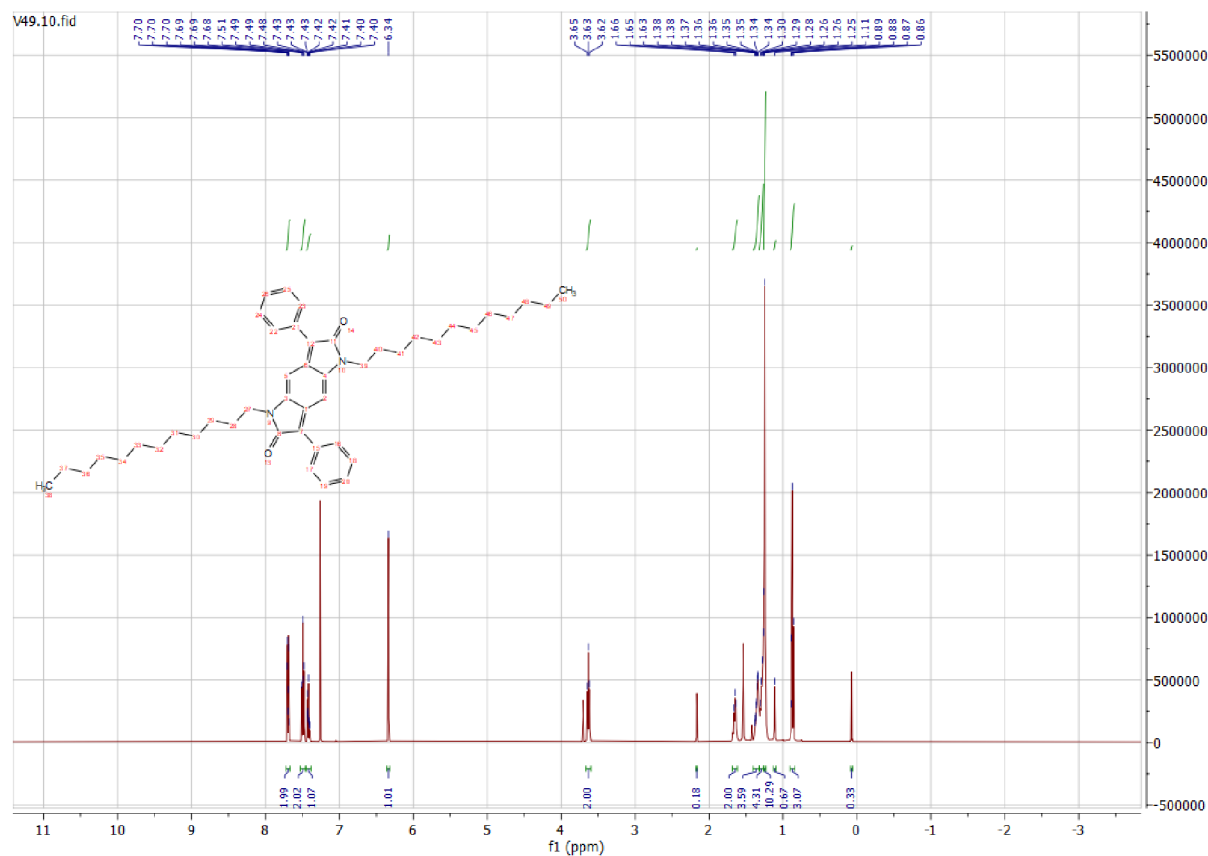
8.1 Seznam chemických látek

Popis	Struktura
<p>1) Kód: V/17 CAS číslo: 90-64-2 Název: kyselina mandlová Molekulový vzorec: $C_8H_8O_3$ Molekulová hmotnost: 152,15 g/mol</p>	
<p>2) Kód: V/32 CAS číslo: - Název: N,N'-(1,4-fenylen)bis(2-hydroxy-2-fenylacetamid) Molekulový vzorec: $C_{22}H_{20}N_2O_4$ Molekulová hmotnost: 376,41 g/mol</p>	
<p>3) Kód: V/33 CAS číslo: - Název: 3,7-difenyl-5,7-dihydropyrrolo[2,3-f]indol-2,6 (1H,3H)-dion Molekulový vzorec: $C_{22}H_{16}N_2O_2$ Molekulová hmotnost: 340,37 g/mol</p>	
<p>4) Kód: V/34 CAS číslo: 106-50-3 Název: kyselina mandlová Molekulový vzorec: $C_8H_8O_3$ Molekulová hmotnost: 152,15 g/mol</p>	
<p>5) Kód: V/35 CAS číslo: - Název: 3,7-difenylpyrrolo [2,3-f]indol 2,6(1H,5H)-dion Molekulový vzorec: $C_{22}H_{14}N_2O_2$ Molekulová hmotnost: 338,36 g/mol</p>	

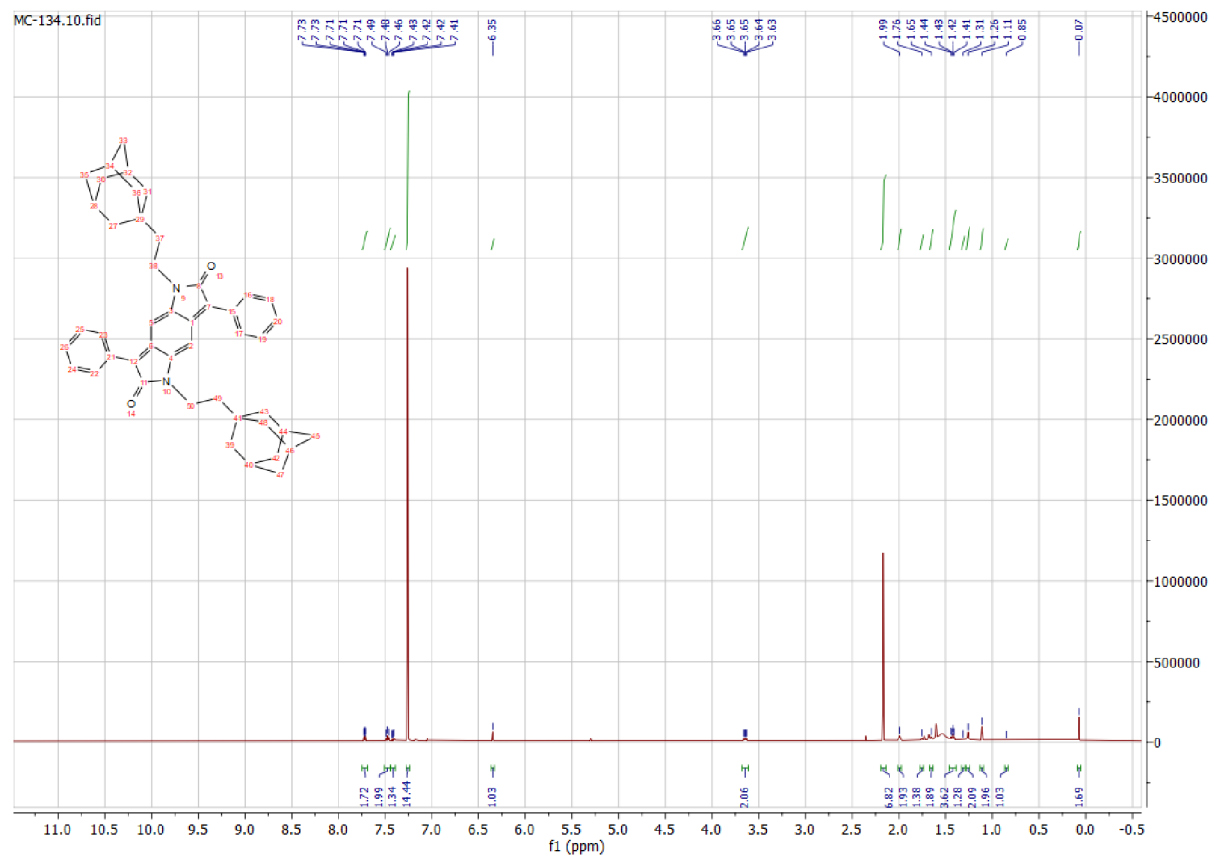
<p>6) Kód: V/36</p> <p>CAS číslo: - (nový derivát)</p> <p>Název: 1,5-di(ethyladamantyl)-3,7-difenylpyrrolo[2,3-f]indol-2,6-dion</p> <p>Molekulový vzorec: $C_{46}H_{50}N_2O_2$</p> <p>Molekulová hmotnost: 662,90 g/mol</p>	
<p>7) Kód: V/48</p> <p>CAS číslo: -</p> <p>Název: 1,5-bis(2-ethylhexyl)-3,7-difenyldipyrrolo[1,2-b:4,5-b']dipyrrol-2,6(1H,5H)-dion</p> <p>Molekulový vzorec: $C_{38}H_{46}N_2O_2$</p> <p>Molekulová hmotnost: 562,79 g/mol</p>	
<p>8) Kód: V/49</p> <p>CAS číslo: - (nový derivát)</p> <p>Název: 1,5-di(dodecyl)-3,7-difenylpyrrolo[2,3-f]indol-2,6-dion</p> <p>Molekulový vzorec: $C_{46}H_{60}N_2O_4$</p> <p>Molekulová hmotnost: 675,01 g/mol</p>	
<p>9) Kód: B/3064</p> <p>CAS číslo: 773-37-5</p> <p>Název: 1-(2-bromethyl)adamantan</p> <p>Molekulový vzorec: $C_{12}H_{19}Br$</p> <p>Molekulová hmotnost: 243,18 g/mol</p>	

<p>10) Kód: B/3006 CAS číslo: 143-15-7 Název: 1-bromdodekan Molekulový vzorec: C₁₂H₂₅Br Molekulová hmotnost: 249,23 g/mol</p>	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$
<p>11) Kód: B/4046 CAS číslo: 18908-66-2 Název: 2-ethylhexylbromid Molekulový vzorec: C₈H₁₇Br Molekulová hmotnost: 193,12 g/mol</p>	

8.2 Naměřená NMR-spektra



Obrázek 28: ^1H NMR spektrum V/49



Obrázek 29: ^1H NMR spektrum V/36