

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor č. 28-44-M/1: Aplikovaná chemie

Příprava derivátů diketopyrrolopyrrolu pomocí cross-couplingových reakcí

Adam Urbanec

**Pardubický kraj
Pardubice 2017**

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor č. 28-44-M/1: Aplikovaná chemie

Příprava derivátů diketopyrrolopyrrolu pomocí cross-couplingových reakcí

Preparation of diketopyrrolopyrrole derivatives by cross-coupling reactions

Autor: Adam Urbanec

Škola: Střední průmyslová škola chemická, Poděbradská 94, 590 09
Pardubice

Kraj: Pardubický kraj

Konzultant: Ing. Jan Podlesný

Pardubice 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval/a samostatně a použil/a jsem pouze prameny a literaturu uvedené v seznamu bibliografických záznamů.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V Pardubicích dne 21.11.2016
Adam Urbanec

Poděkování

Děkuji Ing. Janu Podlesnému za trpělivost, obětavou pomoc a skvělé vedení při tvorbě středoškolské odborné činnosti. Dále děkuji Ing. Jiřímu Tydlitátu, Ph.D. za cenné rady. Také chci poděkovat Ing. Marcele Burešové, mé třídní učitelce, za to, že mi dala příležitost věnovat se této práci a za podporu. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat všem mým přátelům, spolužákům a rodině za to, že za mnou vždy stáli a podporovali mne.

Anotace

Tato práce se zabývá 3,6-disubstituovanými deriváty diketopyrrolopyrrolu. Celkem byly připraveny čtyři cílové chromofory obsahující dva periferní elektron-donorní substituenty a centrální elektron-akceptorní diketopyrrolopyrrolové jádro. K přípravě cílových derivátů byly využity Migitova-Stilleho, Suzukiho-Miyauraova a Sonogashirova cross-couplingová reakce. Čistota a struktura připravených látek byla ověřena pomocí tenkovrstvé chromatografie, bodů tání, HR-MALDI hmotnostní spektrometrie, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie. Vztahy mezi strukturou a vlastnostmi byly studovány pomocí UV-VIS absorpční spektroskopie, diferenční kompenzační kalorimetrie a elektrochemie.

Klíčová slova

chromofor; intramolekulární přenos náboje; diketopyrrolopyrrol

Annotation

This work is focused on 3,6-disubstitued diketopyrrolopyrrole derivatives. Four target chromophores containing two peripheral electron-donor substituents and central electron-acceptor diketopyrrolopyrrole core. Migita-Stille, Suzuki-Miyaura and Sonogashira cross-coupling reactions were used for the synthesis of target chromophores. Purity and structure of all prepared compounds were verified by thin layer chromatography, melting points, HR-MALDI mass spectrometry, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. Relations between structure and properties were studied by UV-VIS absorption spectroscopy, differential scanning calorimetry and electrochemistry.

Keywords

chromophore; intramolecular charge transfer; diketopyrrolopyrrole

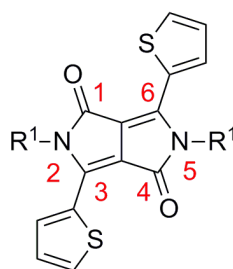
Obsah

1 Úvod.....	8
2 Teoretická část.....	9
2.1 Syntéza.....	9
2.1.1 Příprava DPP jádra 3	10
2.1.2 Příprava alkylačního činidla 6	10
2.1.3 <i>N</i> -alkylace.....	10
2.1.4 Bromace.....	10
2.1.5 Cross-couplingové reakce.....	10
2.1.6 Suzukiho-Miyaurova reakce.....	11
2.1.7 Migitova-Stilleho reakce.....	11
2.1.8 Sonogashirova reakce.....	12
2.2 Aplikace.....	13
2.2.1 Organické polem řízené tranzistory.....	13
2.2.2 Organické solární články.....	14
3 Experimentální část.....	16
3.1 Obecné metody.....	16
3.2 Příprava DPP jádra 3	17
3.3 Příprava 2-ethyl-bromoacetátu 6	17
3.4 Příprava <i>N</i> -dialkylovaného DPP derivátu 7	17
3.5 Příprava dibromovaného DPP derivátu 9	18
3.6 Příprava organocínu – prekursor pro Stilleho cross-coupling.....	18
3.7 Příprava chromoforu 13 Suzukiho cross-couplingovou reakcí.....	19
3.8 Příprava chromoforu 14 Migitovou-Stilleho cross-couplingovou reakcí.....	19
3.9 Příprava chromoforu 15a Sonogashirovou cross-coupling reakcí.....	20
3.10 Příprava chromoforu 15b Sonogashirovou cross-couplingovou reakcí	21
4 Výsledky a diskuze.....	22
4.1 Strukturní analýza.....	23
4.1.1 Nukleární magnetická rezonance.....	23
4.1.2 MALDI hmotnostní spektrometrie.....	25
4.2 Elektrochemie.....	26
4.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie.....	27

4.4 UV-VIS absorbní spektroskopie.....	28
5 Závěr.....	30
6 Použitá literatura.....	31
7 Přílohy.....	32

1 ÚVOD

Tato práce se zabývá syntézou a charakterizací chromoforů na bázi diketopyrrolopyrrolu (DPP). V molekule cílového chromoforu představuje DPP jádro centrální elektron-akceptorní jednotku, která nese periferní elektron-donorní substituenty v polohách 3 a 6 (Obrázek 1). Tyto elektron-donorní části obsahují strukturní motiv thiofenového heterocyklu. Mezi akceptorní a dvěma donorními částmi se nachází konjugovaný systém π -elektronů, tvořený trojnými vazbami nebo dalšími (hetero)aromatickými cykly. Uvedená molekulární struktura vytváří tzv. chromofory s vnitřním přenosem náboje (ICT, z angl. intramolecular charge transfer). Na základě jevu ICT se jedná o push-pull-push systém se dvěma periferními donory a jedním akceptorním jádrem.

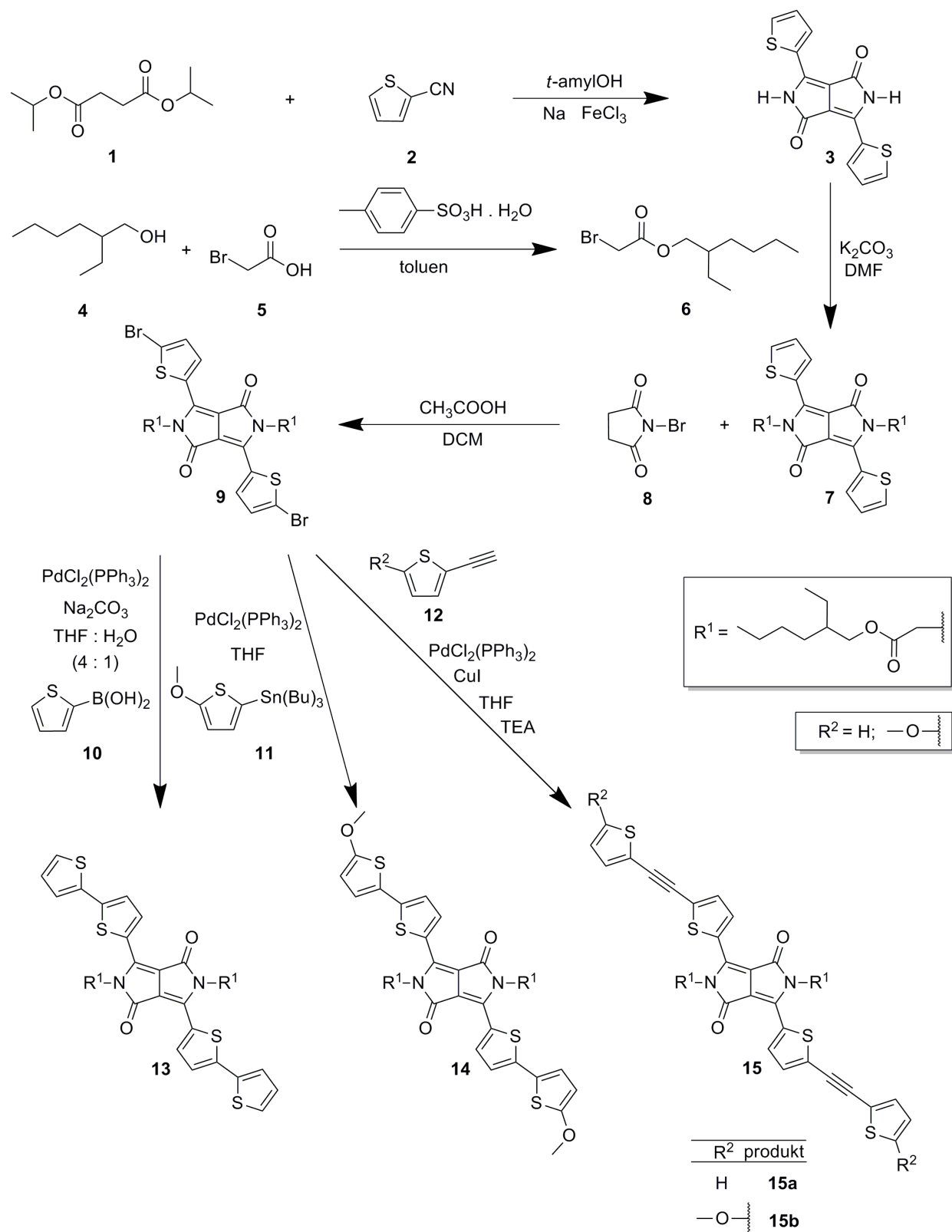


Obr. 1: Obecná struktura výchozího DPP jádra

Poprvé byla příprava DPP realizována v roce 1974, kdy bylo dosaženo pouze malého výtěžku.¹ Další způsob přípravy pochází z roku 1983.² Tato syntetická cesta je ve velké míře využívána do současnosti. První aplikace DPP se objevovaly v oblastech jako je textilní nebo automobilový průmysl, kde byly tyto látky využívány jako barviva. Dále se DPP uplatnily např. v barevných filtrech pro displeje z tekutých krystalů (LCD, z angl. liquid crystal display).² Dnes DPP chromofory nachází uplatnění např. jako organické polovodivé materiály v oblastech typu organické solární články (OSC, z angl. organic solar cells) nebo organické polemy řízení tranzistory (OFET, z angl. organic field-effect transistors).³ Pro tyto účely je možné strukturní motiv DPP aplikovat jako jednu ze stavebních jednotek polymerů a oligomerů nebo pouze jako „malou“ organickou molekulu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Syntéza



Obr. 2: Schéma syntézy cílových DPP derivátů

2.1.1 Příprava DPP jádra 3

Příprava základního DPP skeletu **3** byla provedena kondenzací di-*iso*-propylsukcinátu **1** s thiofen-2-karbonitrilem **2** v prostředí *tert*-amylalkoholátu sodného. Tato látka byla připravena *in situ* elementárním sodíkem z *tert*-amylalkoholu. Do rešakční směsi byl dále přidán chlorid železitý pro usnadnění tvorby alkoholátu.⁴

2.1.2 Příprava alkylačního činidla 6

Činidlem pro *N*-alkylaci DPP skeletu **3** byl 2-ethylhexyl-bromacetát **6**. Jeho příprava spočívá v esterifikaci bromoctové kyseliny **5** 2-ethylhexanolem **4**. Reakce byla provedena v toluenu a katalyzována kyselinou 4-toluendulfonovou.⁴

2.1.3 *N*-alkylace

Díky přítomnosti N-H skupin vytváří DPP molekula **3** velmi silné intermolekulární vodíkové vazby. Na základě této skutečnosti je DPP pigment **3** téměř nerozpustný v běžně užívaných organických rozpouštědlech. *N*-alkylací pomocí dlouhého lipofilního uhlovodíkového řetězce se rozpustnost výrazně zvýší. Jako alkylační činidlo byl aplikován 2-ethylhexyl-bromoacetát **6**. Při *N*-alkylaci DPP látek dochází ke konkurenční *O*-alkylaci, což vede k signifikantnímu snížení výtěžku.⁵ V případě 2-ethylhexyl-bromoacetátu **6** bylo dosaženo vyššího výtěžku než při použití čistě nepolárního uhlovodíkového řetězce.⁴ Nevýhodou může být přítomnost dvou atomů kyslíku v oxykarbonylové skupině. Tento strukturní motiv může při dalších modifikacích molekuly **7** způsobovat nežádoucí reaktivitu.³

2.1.4 Bromace

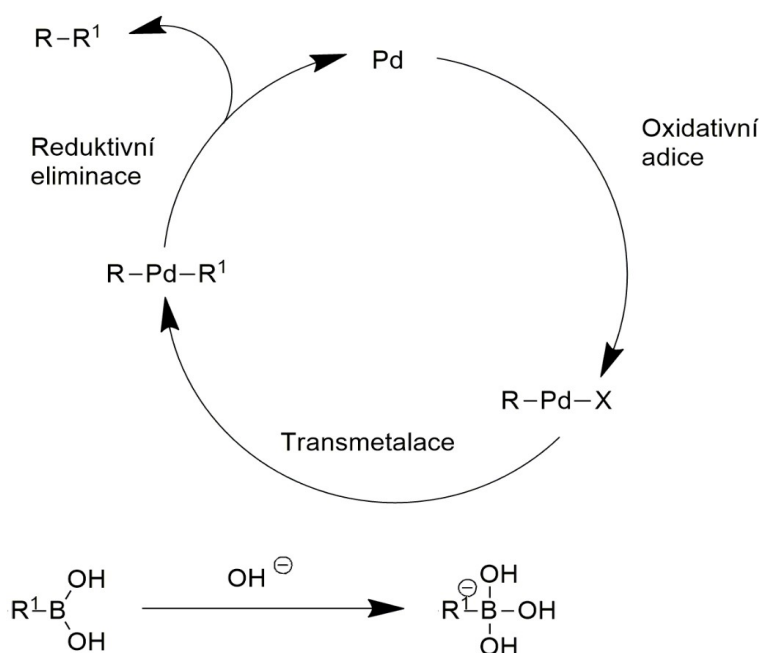
Klíčový prekurzor **9**, který figuruje jako elektrofil pro následné cross-couplingové reakce byl připraven bromací *N*-alkylovaného derivátu **7**. Bromačním činidlem byl *N*-bromosukcinimid **8** v přítomnosti kyseliny octové.³ Jako rozpouštědlo byl použit dichlormethan.⁴

2.1.5 Cross-couplingové reakce

Pro závěrečnou strukturní úpravu a vytvoření cílových derivátů **13**, **14**, **15a**, **15b** byly využity tzv. cross-couplingové reakce. Jedná se o reakci mezi halogenderivátem **9** a příslušným organokovem resp. terminálním alkykem. Všechny cross-couplingové reakce byly katalyzovány pomocí PdCl₂(PPh₃)₂. Společným rysem reakčního mechanismu pro všechny využití reakce jsou tři reakční kroky. V úvodu reakce dochází k oxidativní adici, kdy se atom palladia vmezeří mezi atomy bromu a uhlíku. Následuje transmetalace, kterou představuje náhrada atomu bromu za příslušný substituent. Závěrečným krokem reakčního cyklu je reduktivní eliminace, při které dochází k vytvoření požadované vazby uhlík-uhlík. Aplikované cross-couplingové reakce budou dále popsány jednotlivě včetně odlišností ve struktuře reagentů a v průběhu reakčního mechanismu. Pro přípravu cílových derivátů **13**, **14**, **15a**, **15b** byly využity Suzukiho-Miyaurova reakce, Migitova-Stilleho reakce a Sonogashirova reakce.

2.1.6 Suzukiho-Miyaurova reakce

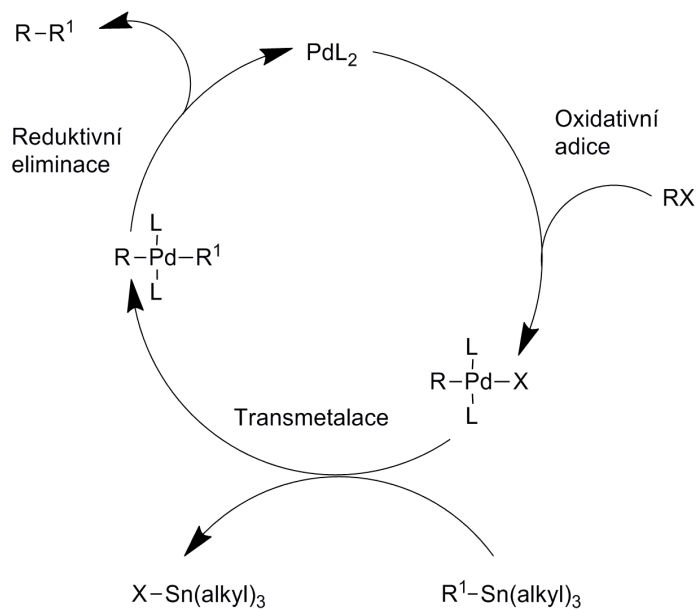
Suzukiho-Miyaurova cross-couplingová reakce se využívá k tvorbě jednoduché vazby mezi dvěma sp^2 hybridizovanými atomy uhlíku. Reaktanty jsou halogenderivát a boronová kyselina resp. její ester.⁶ Reakce vyžaduje přítomnost vody a báze pro genezi hydroxidového iontu. Tento aniont vytváří s molekulou organoboru komplex vstupující do transmetalacího stupně reakčního mechanismu. V Suzukiho-Miyaurově reakci se dále uplatňuje katalyzátor na bázi palladia (obrázek 3). Tímto způsobem byl připraven cílový chromofor **13**. Výchozími látkami byl bromderivát **9** a thienyl-2-boronová kyselina **10**. Reakce byla katalyzována pomocí $PdCl_2(PPh_3)_2$ a jako systém rozpouštědel byla použita směs THF:H₂O v objemovém poměru 4:1.



Obr. 3: Schéma mechanismu Suzukiho-Miyaurovi cross-couplingové reakce

2.1.7 Migitova-Stilleho reakce

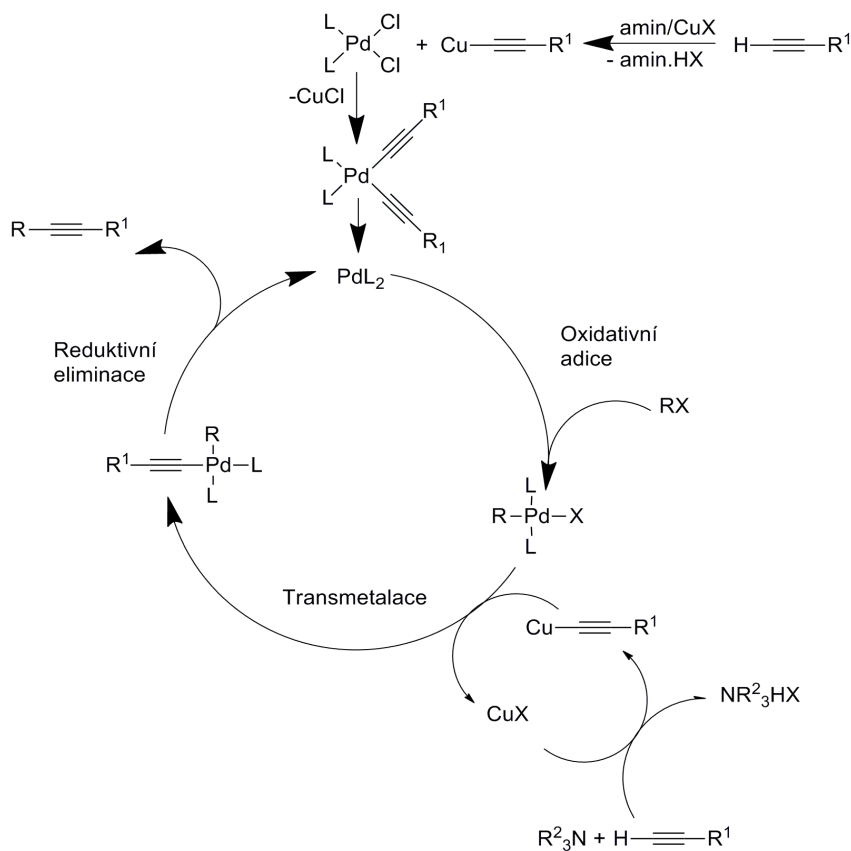
Analogicky jako Suzukiho-Miyaurova reakce slouží Migitova-Stilleho reakce ke spojení dvou sp^2 hybridizovaných atomů uhlíku přes jednoduchou vazbu. Rozdíl je v použitém organokovovém reaktantu. Do transmetalacího stupně reakčního mechanismu (obrázek 4) zde vstupuje organická sloučenina cínu.⁷ Migitovou-Stilleho cross-couplingovou reakcí byl připraven cílový chromofor **14**, pro který byly využity jako výchozí sloučeniny bromderivát **9** a organocín **11**. $PdCl_2(PPh_3)_2$ byl aplikován jako katalyzátor a reakce byla provedena v suchém THF.³



Obr. 4: Schéma mechanismu Mizunovi-Stilleho cross-couplingové reakce

2.1.8 Sonogashirova reakce

Sonogashirova cross-couplingová reakce představuje možnost vytvoření vazby mezi sp^2 a sp hybridizovanými atomy uhlíku.



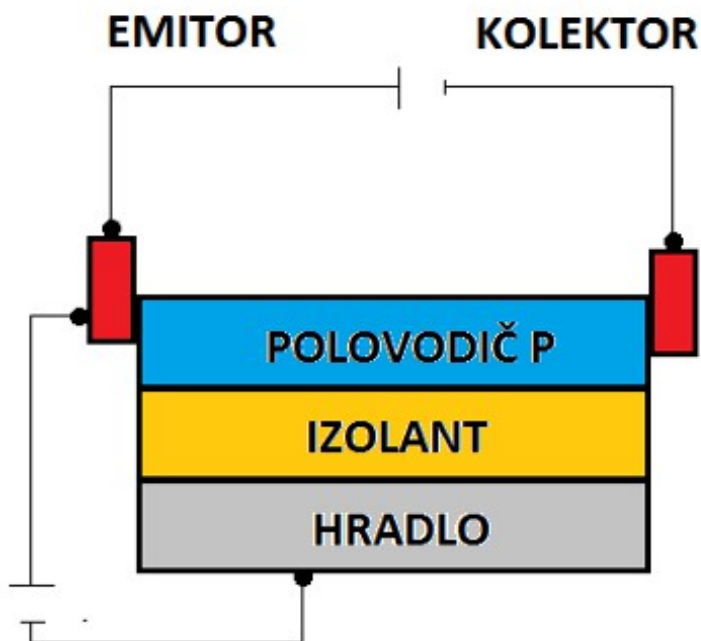
Obr. 5: Schéma mechanismu Sonogashirovy cross-couplingové reakce

Vlastními reaktanty vstupujícími do reakčního cyklu (obrázek 5) jsou halogenderivát a alkynid měďný, který je generován *in situ* z terminálního alkynu bazí, nejčastěji aminem. Jako zdroj měďného kationtu slouží ko-katalyzátor jodid měďný. V případě katalýzy reakce pomocí $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ je třeba nejprve zredukovat atom palladia z oxidačního stavu +II na oxidační stav 0. Toho je dosaženo substitucí chloridových aniontů dvěma molekulami alkynidu měďného a následnou reduktivní eliminací za vzniku „Pd⁰“ a konjugovaného alkadiynu. Sonogashirovou reakcí byly připraveny dva cílové chromofory **15a** a **15b**. Výchozími látkami pro jejich přípravu byly bromderivát **9** a terminální alkyn **12**. Reakce byla opět katalyzována $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Jako báze byl využit triethylamin a jako rozpouštědlo suchý THF.⁸

2.2 Aplikace

Diketopyrrolopyrrolové deriváty jsou v současné době nejčastěji aplikovány jako polovodiče v organických polem řízených tranzistorech (OFET) nebo jako elektron-donorní materiály v organických solárních člancích (OSC). Funkce monomerních DPP derivátů v těchto zařízeních bude více popsána v následujících kapitolách.

2.2.1 Organické polem řízené tranzistory



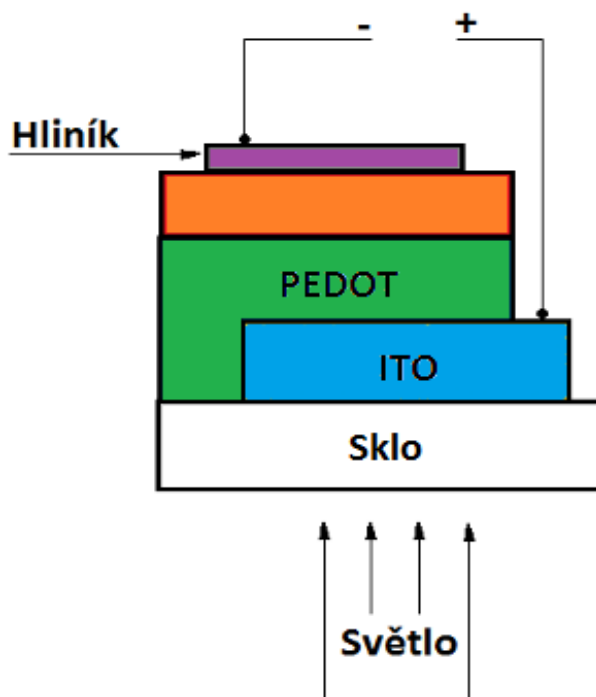
Obr. 6: Struktura organického polem řízeného tranzistoru

Tranzistory jsou jedním ze základních stavebních kamenů moderních elektrických obvodů. Jsou používány jako zesilovače signálu nebo jako přepínače (on/off). Organický polem řízený tranzistor sestává ze tří elektrod, jimiž jsou hradlo, emitor a kolektor. Mezi emitorem a

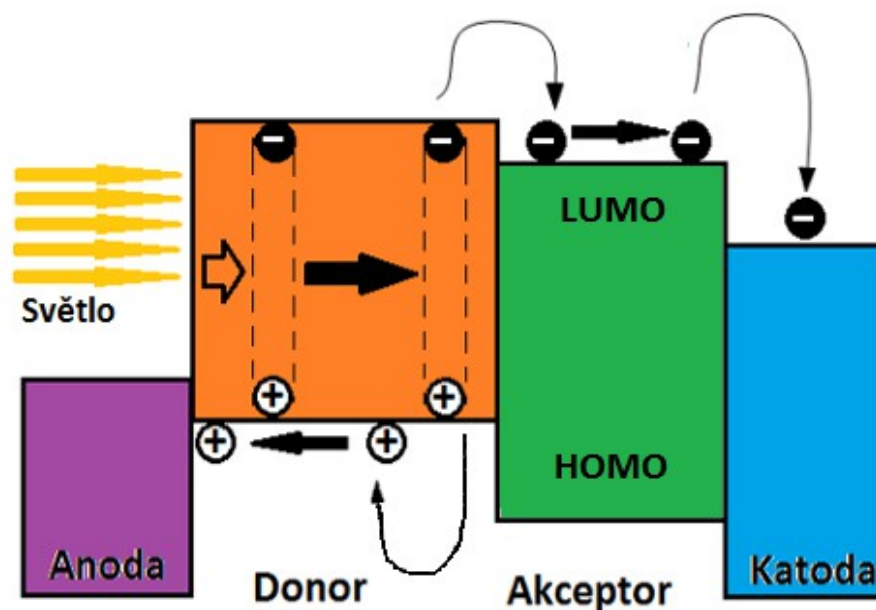
kolektorem se nachází polovodič, nejčastěji typu p. Polovodič je od hradlové elektrody odělen vrstvou izolantu (Obrázek 7). Elektrické napětí, které je přivedeno mezi hradlo a emitor, způsobí vytvoření polovodivého kanálu na rozhraní polovodič-izolant. Elektrické napětí se také nachází mezi kolektorem a emitorem, což umožňuje tok elektronových děr směrem od emitoru ke kolektoru. Modulací vstupního elektrického napětí mezi hradlem a emitorem dochází ke změně vodivosti polovodiče a tím i ke změně velikosti elektrického proudu, který prochází polovodivým kanálem.⁹

2.2.2 Organické solární články

Solární neboli fotovoltaické články jsou v dnešní době zajímavým prostředkem jak využívat energii z obnovitelného zdroje. Tyto články převádějí sluneční záření na elektrickou energii. V současnosti existuje celá řada různých typů solárních článků, které využívají anorganické i organické materiály. Organické fotovoltaické články mají vzhledem k anorganickým článkům mnoho výhod, jako je například flexibilita nebo nižší hmotnost. V porovnání s anorganickými fotovoltaickými články však doposud nedosahují vyšších hodnot účinnosti převodu světelné energie na elektrickou. Významným pozitivním aspektem organických článků je vysoká optická absorpce, která umožňuje vývoj tenkovrstvých zařízení. Nevýhodou je ovšem absorpce pouze v malé části spektra slunečního záření, což je způsobeno velkým zakázaným pásmem organických polovodičů.



Obr. 7: Vnitřní průřez organickým solárním článkem



Obr. 8: Mechanismus konverze světla na elektrickou energii v org. solárním článku

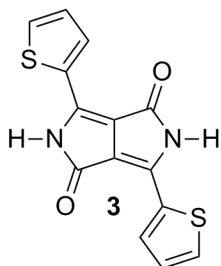
V rámci skupiny organický solárních článků existuje více typů těchto zařízení. DPP deriváty se v monomerní formě často uplatňují jako elektron-donorní materiály v tzv. organických solárních člancích s konceptem objemového heteropřechodu (BHJ, z angl. bulk heterojunction). BHJ solární článek je tvořen dvěma elektrodami, mezi nimiž se nachází tzv. aktivní vrstva. Aktivní vrstvu představuje směs elektron-donorního materiálu (např. DPP derivát) a elektron-akceptorního materiálu (např. derivát fullerenu). Mezi aktivní vrstvou a anodou je ještě vložena PEDOT (poly(3,4-ethylendioxythiofen) polymerní vrstva pro efektivnější transport elektronových děr (Obrázek 7). Funkce organické látky tedy spočívají v absorpci světla, donaci elektronů a transportu elektronových děr. Výhodou objemového heteropřechodu v porovnání s dvojvrstevným článkem, kde jsou donor a akceptor umístěny pouze ve dvou vrstvách nad sebou, je mnohem větší mezifázové rozhraní a tím i vyšší účinnost článku. Mechanismus přeměny světelné energie na elektrickou lze rozdělit do několika základních kroků. Nejprve dochází k absorpci světla organickým materiálem, což vede k excitaci elektronu z nejméně obsazeného molekulového orbitalu (HOMO, z angl. highest occupied molecular orbital) do nejnižší neobsazeného molekulového orbitalu (LUMO, z angl. lowest unoccupied molecular orbital). Tím vznikne tzv. exciton, který je tvořen elektronem a elektronovou dírou. Oba nosiče náboje však nejsou ještě odděleny, ale stále jsou vázány coulombickými silami. Následně proběhne difuze excitonu na rozhraní mezi elektron-donorním a elektron-akceptorním materiálem. Zde dojde k disociaci excitonu na volné nosiče náboje, které jsou transportovány na opačné póly článku. Tím dochází k hromadění nábojů na elektrodách zařízení (Obrázek 8). Počet vytvořených nábojů nahromaděných na elektrodách je přímo úměrný elektrickému proudu, který solární článek poskytuje.¹⁰

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Obecné metody

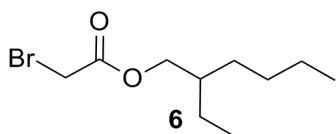
Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Suchý THF byl vždy čerstvě destilován z Na/K slitiny a difenylmethanonu pod inertní atmosférou argonu. Použitá rozpouštědla byla vakuově odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Cross-coupling reakce byly prováděny na vakuum-inertní lince ve Schlenkových baňkách. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO_2 60, velikost částic 0,040–0,063 mm, Merck) a za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem SiO_2 60 F254 (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 365 nm). Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Buchi B-540. ^1H a ^{13}C NMR spektra byla měřena v CDCl_3 při 25 °C na přístroji Bruker AVANCE III při frekvencích 400/100 MHz a Bruker AscendTM při frekvencích 500/125 MHz pro ^1H resp. ^{13}C spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me_4Si . Residuální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standardy (CDCl_3 7,25 a 77,23 ppm pro ^1H - resp. ^{13}C -NMR spektra). Interakční konstanty (J) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), br s (široký singlet), d (dublet), dd (dublet dubletu), t (triplet), q (kvartet), m (multiplet) a Th (thiofen). V ^1H -NMR spektrech se může vyskytovat překryv signálu CH skupiny 2-ethylhexylového řetězce se signálem residuální vody v CDCl_3 způsobený shodnou hodnotou chemického posunu. Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena metodou „dried droplet“ pomocí MALDI hmotnostního spektrometru LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů, v normálním hmotnostním rozsahu s rozlišením 100 000 při $m/z = 400$. Jako matrice byla použita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB). UV/Vis spektra byla měřena na spektrofotometru Hewlett-Packard 8453 v CH_2Cl_2 . Elektrochemická měření byla provedena cyklickou voltametrií (CV) a rotačně diskovou voltametrií (RDV) a to v roztoku *N,N*-dimethylformamidu, který obsahoval 0,1 M Bu_4NPF_6 jako elektrolyt, umístěného v tříelektrodové cele. Pracovní elektrodou byl Pt disk (2 mm v průměru), referenční elektrodou nasycená kalomelová elektroda (SCE) oddělená mostem od podpůrného elektrolytu, pomocnou elektrodou byl Pt drát. Voltametrická měření byla provedena na potenciostatu PGSTAT 128N operujícím se softwarem NOVA 1.7. Termální vlastnosti cílových molekul byly měřeny diferenční kompenzační kalorimetrií DSC na přístroji Mettler-Toledo STARE System DSC 2/700 opatřeným keramickým senzorem FRS 6 a chladícím systémem HUBERT TC100-MT RC 23. Termální chování cílových molekul bylo měřeno v otevřených hliníkových kelímcích pod atmosférou N_2 . DSC křivky byly stanoveny při skenovací rychlosti 3 °C/min v rozmezí 25 až 500 °C.

3.2 Příprava DPP jádra 3



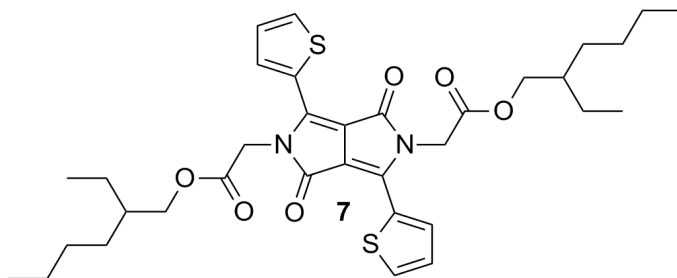
Do trojhrdlé baňky byl předložen *terc*-amylalkohol (75 ml), sodík (1 g, 43,5 mmol) a katalytické množství chloridu železitého (5 mg, 0,03 mmol). Směs byla refluxována při teplotě 145 °C až do úplného rozpuštění sodíku. Poté byl přidán thiofen-2-karbonitril 2 (2,1 ml, 22,55 mmol) a během 30 min. byl přikapáván di-*iso*-propylsukcinát (2,16 ml, 10,55 mmol). Reakční směs byla nadále refluxována při teplotě 145 °C po dobu 2 hodin. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl přidán methanol (60 ml) a kyselina chlorovodíková (7,5 ml). Vzniklá sraženina byla zfiltrována na Büchnerově nálevce a několikrát promyta methanolem. Bylo připraveno 2,76 g (87 %) sloučeniny 3 s bodem tání 298,3-299,6 °C. ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 7,35 (dd, 2H, *J*=4,8 Hz, *J*=3,6 Hz, Th), 8,01 (dd, 2H, *J*=4,8 Hz, *J*=0,8 Hz, Th), 8,25 (dd, 2H, *J*=3,6 Hz, *J*=1,2 Hz, Th), 11,30 ppm (s, 2H, Th). ¹³C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 128,80; 130,83; 131,34; 132,78; 136,22; 161,69; 185,16 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z* : vypočteno pro C₁₄H₈N₂O₂S₂⁺ : 300.0022, nalezeno 300.0026 ([M]⁺).

3.3 Příprava 2-ethyl-bromoacetátu 6



Do jednohrdlé baňky byla předložena kys. bromoctová (5 g, 21,1 mmol), která byla následně rozpuštěna v toluenu, dále byl předložen 2-ethylhexanol (6,71 ml, 42,9 mmol) a monohydrát kyseliny 4-toluensulfonové (5,13 g, 27 mmol). Na baňku byl nasazen Dimrothův chladič a směs byla refluxována 16 hodin. Po ukončení reakce byl toluen odpařen. Surový produkt byl promyt vodou a solankou, poté byl extrahován do EtOAc (3 × 50 ml). Surový produkt byl čištěn chromatograficky plugem (EtOAc:hexan; 1:9). Bylo připraveno 7,87 g (87 %) sloučeniny 6, R_f= 05 (silikagel, EtOAc:hexan, 1:9). ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 0,84 (t, 6H, *J*=7,2 Hz, CH₃), 1,24-1,36 (m, 8H, CH₂), 1,53-1,59 (m, 1H, CH₂), 3,78 (s, 2H, Br-CH₂), 4,03 ppm (dd, 2H, *J*=5,6 Hz, *J*= 2 Hz, O-CH₂). ¹³C-NMR (100 MHz, 25°C, CDCl₃): δ = 10,99; 14,01; 22,99; 23,69; 25,99; 28,91; 30,29; 38,75; 68,64; 167,44 ppm.

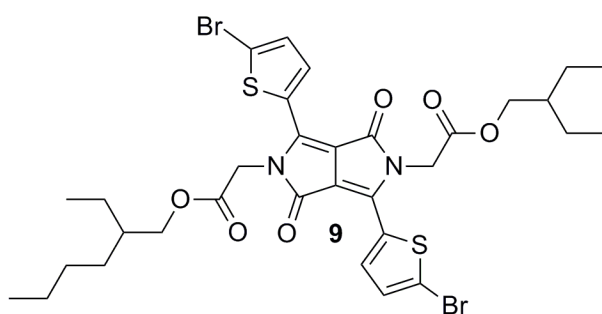
3.4 Příprava *N*-dialkylovaného DPP derivátu 7



Do dvouhrdlé baňky byl předložen DPP derivát 3 (0,07 g, 0,23 mmol), který byl rozpuštěn v DMF. Směs byla zahřata na 120 °C. Následně byl přidán uhličitan draselný (0,13 g, 0,94 mmol). Dále byl během jedné hodiny přikapáván bromester 6 (0,2 ml, 1,03 mmol). Po přidání bromesteru 6 byla směs refluxována 15 minut při 120 °C. Reakční směs byla vyextrahována do DCM (3 × 25ml) a promyta vodou. Organická vrstva byla vysušena

bezvodým síranem sodným, zfiltrována a rozpouštědlo odpařeno. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM). Bylo připraveno 1,86 g (40 %) sloučeniny **7** s bodem tání 155-156 °C a $R_f=0,23$ (silikagel, DCM). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,81$ (t, 12H, $J = 9$ Hz, CH_3), 1,20-1,29 (m, 16H, CH_2), 4,06 (d, 4H, $J = 7$ Hz, $O\text{-CH}_2$), 4,90 (s, 4H, $N\text{-CH}_2$), 7,27 (dd, 2H, $J = 6$ Hz, $J = 5$ Hz, Th), 7,61 (dd, 2H, $J = 6,5$ Hz, $J = 1,5$ Hz, Th), 8,76 ppm (dd, 2H, $J = 5$ Hz, $J = 1,5$ Hz, Th). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 11,04$; 14,18; 23,08; 23,72; 28,92; 30,36; 38,71; 43,79; 68,32; 107,69; 129,09; 129,64; 131,01; 135,36; 140,01; 161,09; 168,42 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2^+$: 640,2635, nalezeno 640,2653 ($[\text{M}]^+$).

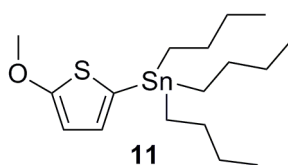
3.5 Příprava dibromovaného DPP derivátu **9**



Diketopyrrolopyrrolový derivát **7** (0,41 g, 0,63 mmol) byl rozpuštěn v DCM, dále byl přidán NBS (0,238 g, 1,3 mmol) a katalytické množství kyseliny octové. Směs byla míchána při laboratorní teplotě 3 hodiny. Reakční směs byla extrahována do DCM (3 × 50 ml), promyta vodou a surový produkt byl

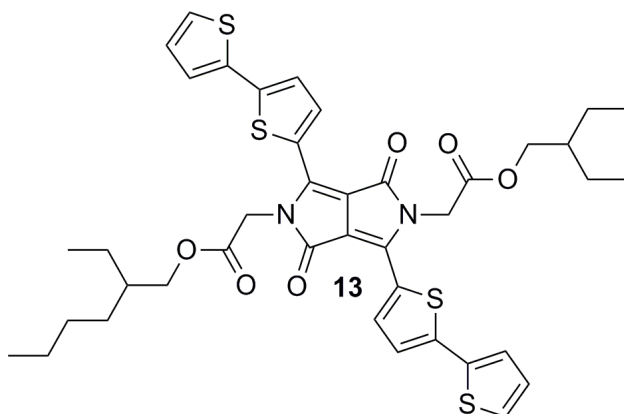
čištěn sloupcovou chromatografií. (silikagel, DCM). Bylo připraveno 0,351 g (66 %) sloučeniny **9** s bodem tání 148-150 °C a $R_f = 0,23$ (silikagel, DCM). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,85$ (t, 12H, $J = 4$ Hz, CH_3), 1,23-1,31 (m, 16H, CH_2), 4,0905 (dd, 4H, $J = 6$ Hz, $J = 1,5$ Hz, $O\text{-CH}_2$), 4,81 (s, 4H, $N\text{-CH}_2$), 7,22 (d, 2H, $J = 4$ Hz, Th), 8,49 ppm (d, 2H, $J = 4$ Hz, Th). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = 11,06$; 14,21; 23,09; 23,75; 28,96; 30,38; 38,75; 43,70; 68,49; 107,83; 119,64; 130,98; 132,09; 135,38; 138,95; 160,77; 168,16 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2^+$: 798,0825, nalezeno 798,0846 ($[\text{M}]^+$).

3.6 Příprava organocínu – prekurzor pro Stilleho cross-coupling



Do vysekurované Schlenkovy baňky byl předložen suchý THF (20 ml), ve kterém byl rozpuštěn 2-methoxythiofen (0,2272 g, 1,9 mmol) a reakční směs byla ochlazená na -78 °C. Poté bylo přidáno *n*-butyllithium (1,24 ml; 1,99 mmol). Reakční směs byla míchána 1 hodinu při této teplotě. Následně byl přidán tributylcín chlorid (0,53 ml; 1,99 mmol) a směs byla dále míchána při laboratorní teplotě 16 hodin. Surový produkt byl extrahován do DCM (3 × 25 ml), promyt vodou, vysušen bezvodým síranem sodným, zfiltrován a rozpouštědlo odpařeno. Produkt byl aplikován bez dalšího čištění. Bylo připraveno 0,6 g (78 %) sloučeniny **11**.

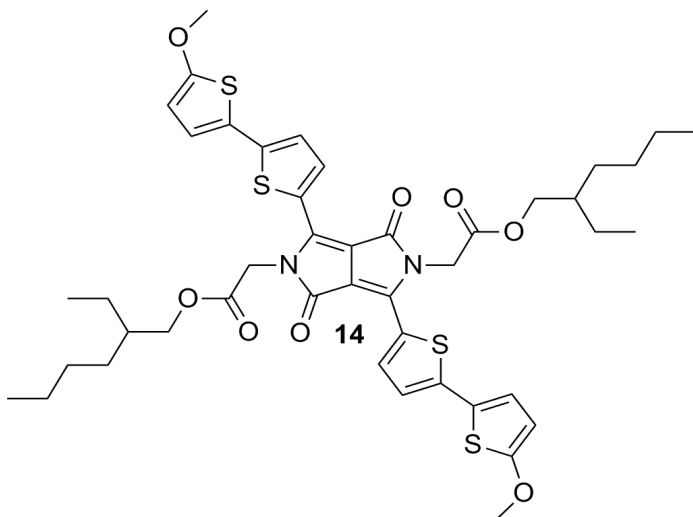
3.7 Příprava chromoforu 13 Suzukiho cross-couplingovou reakcí



Do vysekurované Schlenkovy baňky byl předložen diketopyrrolopyrrolový derivát **9** (300 mg, 0,376 mmol), kyselina 2-thienyl boronová **10** (101 mg, 0,789 mmol), THF (80 ml) a voda (20 ml). Roztok byl probubláván argonem po dobu 5 min. Poté byl přidán uhličitan sodný (84 mg, 0,789 mmol) a $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (13 mg, 0,019 mmol). Reakční směs byla zahřívána na

teplotu 65 °C po dobu 24 hodin a následně extrahována DCM (100 ml). Organický extrakt byl promyt vodou (3 × 100 ml), vysušen síranem sodným a rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM:aceton, 50:1). Produkt byl dočištěn rekrystalizací ze směsi DCM a hexanu. Bylo připraveno 112 mg (37 %) sloučeniny **13** s bodem tání 206,8-208 °C a $R_f = 0,36$ (silikagel, DCM:aceton, 50:1). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,81$ (m, 12H, CH_3), 1,27 (m, 16H, CH_2), 4,09 (dd, 4H, $J = 5,6$ Hz, $J = 1,6$ Hz, $O\text{-CH}_2$), 4,93 (s, 4H, $N\text{-CH}_2$), 7,05 (dd, 2H, $J = 5,2$ Hz, $J = 4$ Hz, Th), 7,29 (d, 4H, $J = 2,4$ Hz, Th), 7,32 (dd, 2H, $J = 4,8$ Hz, $J = 4$ Hz, Th), 8,76 ppm (d, 2H, $J = 4,4$ Hz, Th). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 11,06$; 14,17; 23,07; 23,78; 28,97; 30,40; 38,76; 43,84; 68,36; 108,06; 125,36; 125,63; 126,73; 127,93; 128,44; 135,98; 136,62; 139,07; 143,30; 161,01; 168,40 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4^+$: 804,2389, nalezeno 804,2407 ($[\text{M}]^+$). Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4$ (805,1): C 62,66; H 6,01; N 3,48; S 15,9; nalezeno C 62,01; H 5,89; N 3,31; S 15,28.

3.8 Příprava chromoforu 14 Migitovou-Stilleho cross-couplingovou reakcí

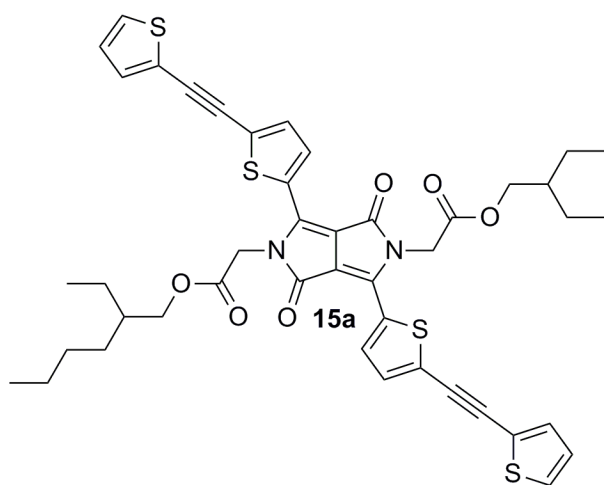


Do vysekurované Schlenkovy baňky byl předložen DPP derivát **6** (0,586 g; 0,73 mmol), který byl rozpuštěn v suchém THF (100 ml). Poté byl do reakční směsi přidán prekurzor **11** (0,6 g, 1,5 mmol). Následně byl přidán $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,026 g; 0,03 mmol). Reakční směs byla zahřívána při teplotě 65 °C po dobu 16 hodin. Poté byla přidána voda (100 ml) a byla provedena extrakce do DCM. Směs byla vysušena síranem sodným, zfiltrována

a odpařena. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM:aceton, 50:1). Bylo připraveno 0,307 g (48 %) sloučeniny **14** s bodem tání 198-200 °C a $R_f = 0,35$ (silikagel,). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,81$ (t, 12H, $J = 9,5$ Hz, CH_3), 1,2-1,32

(m, 16H, CH₂), 1,53 (m, 2H, CH), 3,92 (s, 6H, O-CH₃), 4,08 (dd, 4H, *J* = 7 Hz, *J* = 1,5 Hz, O-CH₂), 4,91 (s, 4H, N-CH₂), 6,15 (d, 2H, *J* = 5 Hz, Th), 6,95 (d, 2H, *J* = 5 Hz, Th), 7,08 (d, 2H, *J* = 5 Hz, Th), 8,72 ppm (d, 2H, *J* = 5,5 Hz, Th). ¹³C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 11,05; 14,15; 23,06; 23,79; 28,97; 30,41; 38,78; 43,83; 60,52; 68,30; 105,25; 107,68; 122,41; 123,61; 123,91; 126,70; 136,59; 138,71; 144,17; 160,98; 167,71; 168,45 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z* : vypočteno pro C₄₄H₅₂N₂O₈S₄⁺ : 864,2601, nalezeno 864,26195 ([M]⁺). Elementární analýza: vypočteno pro C₄₄H₅₂N₂O₈S₄ (865,15): C 61,08; H 6,06; N 3,24; S 14,83; nalezeno C 60,89; H 6,20; N 3,08; S 14,74.

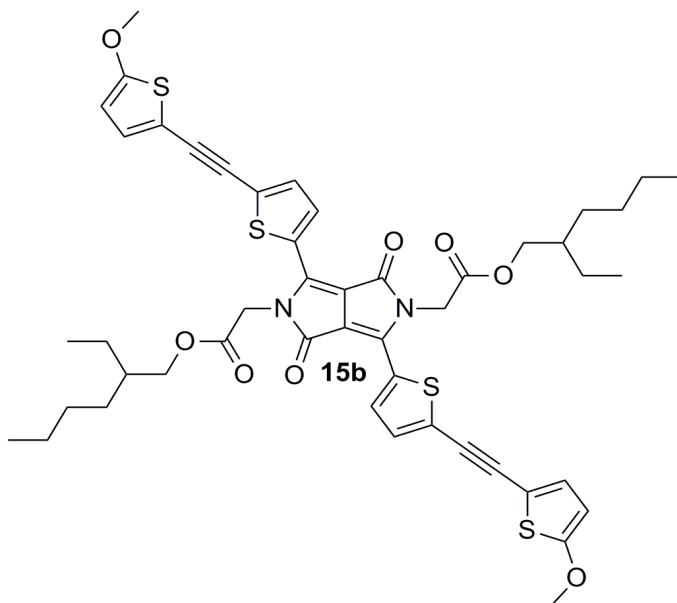
3.9 Příprava chromoforu 15a Sonogashirovou cross-coupling reakcí



Do vysekurované Schlenkovy baňky byl předložen diketopyrrolopyrrolový derivát **9** (300 mg, 0,376 mmol), 2-ethynylthiofen **12** (85 mg, 0,789 mmol), suchý tetrahydrofuran (150 ml) a triethylamin (2 ml). Roztok byl probubláván argonem po dobu 5 min. Poté byl přidán jodid měďný (4 mg, 0,019 mmol) a PdCl₂(PPh₃)₂ (13 mg, 0,019 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 65 °C po dobu 24 hodin a následně extrahována DCM (100

ml). Organický extrakt byl promyt (3 × 100 ml), vysušen síranem sodným a rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM). Produkt byl dočištěn rekrystalizací ze směsi DCM a hexanu. Bylo připraveno 135 mg (42 %) sloučeniny **15a** s bodem tání 158 -162 °C a R_f = 0,45 (silikagel, DCM). ¹H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 0,85 (t, 12H, *J* = 9 Hz, CH₃), 1,29 (m, 16H, CH₂), 4,10 (dd, 4H, *J* = 7 Hz, *J* = 2 Hz, O-CH₂), 4,91 (s, 4H, N-CH₂), 7,04 (dd, 2H, *J* = 6,5 Hz, *J* = 4,5 Hz, Th), 7,32 (dd, 2H, *J* = 4,5 Hz, *J* = 1,5 Hz, Th), 7,35 (m, 4H, Th), 8,9 ppm (d, 2H, *J* = 5,5 Hz, Th). ¹³C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 11,08; 14,20; 23,10; 23,78; 28,96; 30,39; 38,75; 43,86; 68,48; 85,83; 91,70; 108,67; 122,12; 127,59; 128,75; 128,97; 130,41; 133,18; 133,36; 135,71; 139,02; 160,89; 168,23 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z* : vypočteno pro C₄₆H₄₈N₂O₆S₄⁺ : 852,2390, nalezeno 852,2411 ([M]⁺). Elementární analýza: vypočteno pro C₄₆H₄₈N₂O₆S₄ (853,14): C 64,76; H 5,67; N 3,28; S 15,03; nalezeno C 64,37; H 5,96; N 3,20; S 15,01.

3.10 Příprava chromoforu 15b Sonogoshirovou cross-couplingovou reakcí

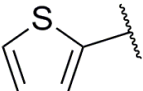
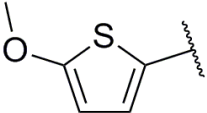
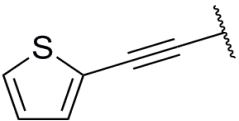
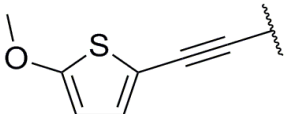


Do vysekurované Schlenkovy baňky byl předložen diketopyrrolopyrrolový derivát **9** (300 mg, 0,376 mmol), 2-ethynyl-5-methoxythiofen **12** (109 mg, 0,789 mmol), suchý tetrahydrofuran (150 ml) a triethylamin (2 ml). Roztok byl probubláván argonem po dobu 5 min. Poté byl přidán jodid měďný (4 mg, 0,019 mmol) a $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (13 mg, 0,019 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 65 °C po dobu 24 hodin a následně extrahována DCM (100 ml). Organický extrakt byl promyt (3×100 ml), vysušen síranem sodným a rozpouštědla byla odpařena. Surový

produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM). Produkt byl dočištěn rekrytalizací ze směsi DCM a hexanu. Bylo připraveno 134 mg (39 %) sloučeniny **15b** s bodem tání 142,8-144,3 °C a $R_f = 0,28$. (silikagel, DCM) $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,83$ (t, 12H, $J = 9,5$ Hz, CH_3), 1,27 (m, 16H, CH_2), 3,9 (s, 6H, O-CH_3), 4,09 (dd, 4H, $J = 7,5$ Hz, $J = 2$ Hz, O-CH_2), 4,9 (s, 4H, N-CH_2), 6,14 (d, 2H, $J = 5,5$ Hz, Th), 7 (d, 2H, $J = 5$ Hz, Th), 7,3 (d, 2H, $J = 5,5$ Hz, Th), 8,78 ppm (d, 2H, $J = 5$ Hz, Th). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 11,07$; 14,20; 23,09; 23,77; 28,95; 30,39; 38,73; 43,85; 60,45; 68,44; 84,12; 92,84; 104,69; 108,20; 108,49; 129,25; 129,91; 132,41; 132,85; 135,76; 138,91; 160,90; 168,26; 168,68 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4^+$: 912,2601, nalezeno 912,2621 ($[\text{M}]^+$). Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4$ (913,2): C 63,13; H 5,74; N 3,07; S 14,05; nalezeno C 61,89; H 5,66; N 2,90; S 13,60.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem této práce bylo připravit a charakterizovat organické chromofory obsahující ve své struktuře centrální elektron-akceptorní DPP jádro nesoucí dva periferní elektron-donorní substituenty. Celkově byly připraveny čtyři cílové chromofory, které lze porovnávat na základě strukturních odlišností jejich periferních substituentů. Deriváty **14** a **15b** se liší od derivátů **13** a **15a** přítomností methoxy skupiny na periferním donorním substituentu. Další porovnání lze provést na základě typu vazby, která odděluje periferní substituenty od thiofenového heterocyklu základního DPP jádra. Chromofory **13** a **14** obsahují pouze jednoduchou vazbu. Naproti tomu chromofory **15a** a **15b** mají ve své struktuře vloženou trojnou vazbu. Syntetický postup vedoucí k cílovým derivátům (Obrázek 2) sestával z přípravy základního DPP skeletu, jeho alkylace a následné bromace. Pro závěrečnou strukturní modifikaci byly využity cross-couplingové reakce. Strukturu periferního substituentu, typ použité cross-couplingové reakce a výtěžek pro cílové chromofory udává Tabulka 1. Všechny připravené cílové chromofory byly analyzovány pomocí bodů tání, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie a HR-MALDI hmotnostní spektrometrie. Vliv vzájemných strukturních změn na vlastnosti jednotlivých chromoforů byl studován pomocí UV-VIS absorpční spektroskopie, diferenční kompenzační kalorimetrie a elektrochemie.

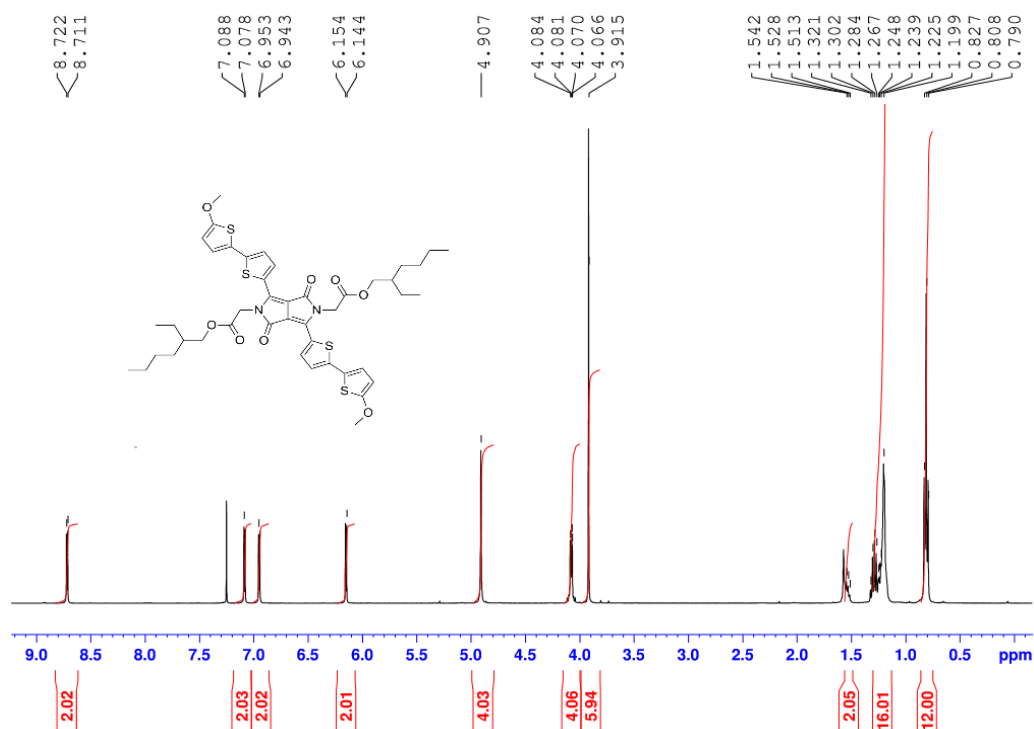
Chromofor	Periferní substituent	Typ cross-couplingové reakce	Výtěžek [%]
13		Suzukiho-Miyaurova	37
14		Migitova-Stilleho	48
15a		Sonogashirova	42
15b		Sonogashirova	39

Tabulka 1: Přehled typu periferního substituentu a typu reakce

4.1 Strukturní analýza

4.1.1 Nukleární magnetická rezonance

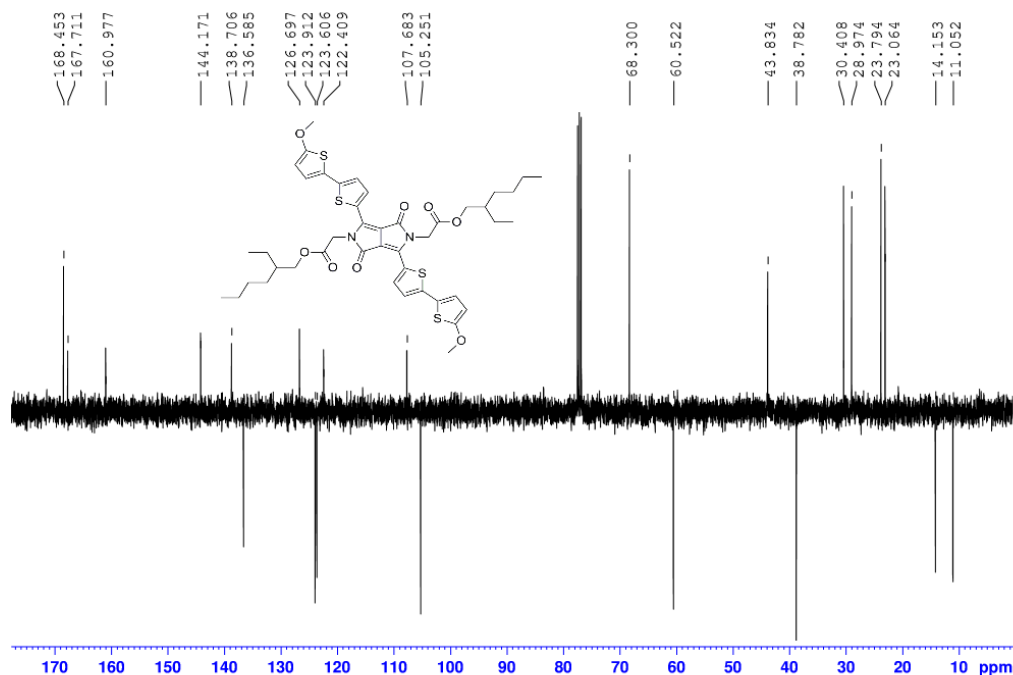
Pro modelový popis molekulární struktury připravených derivátů byl vybrán cílový chromofor **14**. Molekula vykazuje symetrii, což vede ke snížení očekávaného počtu signálů na polovinu a zdvojnásobení integrální intenzity signálů v $^1\text{H-NMR}$ spektru (Obrázek 10).



Obr. 10: $^1\text{H-NMR}$ spektrum sloučeniny **14** (500 MHz, 25 °C, CDCl_3)

V části spektra odpovídající alifatickým skupinám je patrný triplet (0,81 ppm) odpovídající všem čtyřem methylovým skupinám 2-ethylhexylacetátových řetězců. Následuje multiplet (1,20 – 1,32 ppm), který představuje signál osmi methylenových skupin připojených pouze na atomy uhlíku. Dvěma methylovým skupinám pak náleží signál (1,51 – 1,54 ppm), který se částečně překrývá se singletem reziduální vody v rozpouštědle. Určení tvaru tohoto signálu proto není zcela možné. Ve střední části spektra (3,00 – 5,00 ppm) se vyskytují tři signály, které lze přiřadit skupinám připojeným přímo na elektronegativní atomy kyslíku a dusíku. Elektronegativita těchto atomů vede k odstínění magnetického pole. Tato skutečnost způsobuje posunutí signálů směrem k vyšším hodnotám chemického posunu v porovnání se signály výše zmíněných skupin připojených pouze k jiným atomům uhlíku. Výrazný singlet (4,92 ppm) náleží oběma methoxy skupinám periferních thiofenových heterocyklů. Dva vedlejší překrývající se dublety (4,07 – 4,08 ppm) představují *O*-methylenové skupiny. Toto štěpení je způsobeno přítomností vedlejšího chirálního atomu uhlíku. *O*-methylenové skupiny jsou proto diastereotopické. Poslední singlet (4,91 ppm) střední části spektra odpovídá

N-metylenovým skupinám. Oblast spektra, ve které se nachází signály aromatických skupin (6,00 – 9,00 ppm), obsahuje čtyři dublety. Tyto signály reprezentují atomy vodíku thiofenových heterocyklů. Dublet s nejnižším chemickým posunem (6,14 – 6,15 ppm) náleží pravděpodobně atomům vodíku, které se nachází vedle methoxy skupiny. Tato skupina se vyznačuje kladným mezomerním efektem a tím stíní magnetické pole. Signál s nejvyšším chemickým posunem (8,71 – 8,72 ppm) patří patrně atomům vodíku, v jejichž blízkosti se nachází oxo skupiny 2-ethylhexylacetátových řetězců. Elektronegativní atom kyslíku způsobuje prostorové odstínění magnetického pole a zvyšuje tak chemický posun.

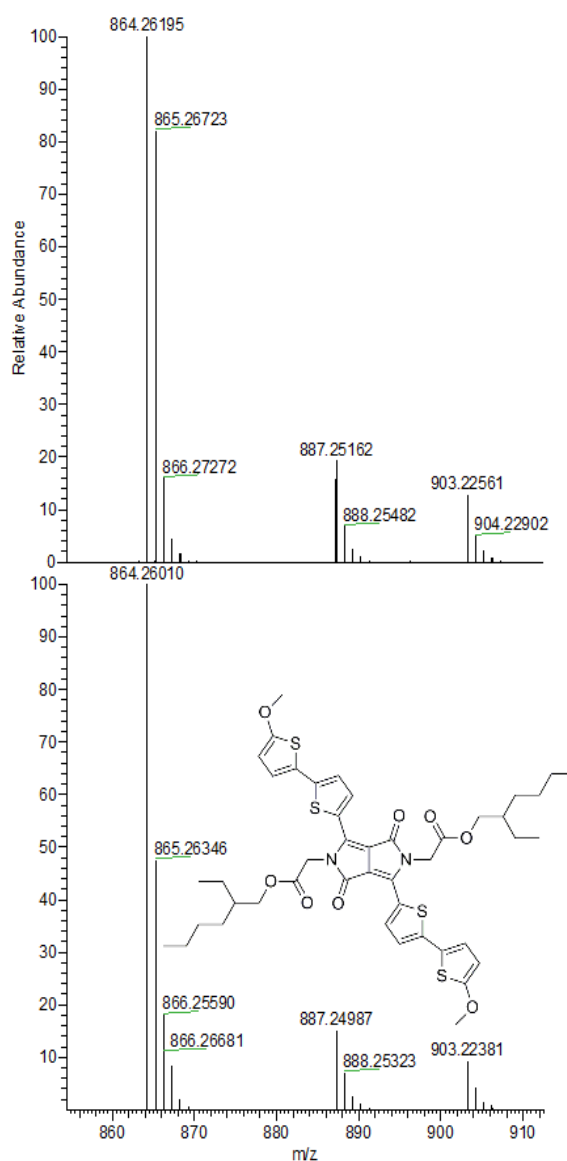


Obr. 11: ^{13}C -NMR spektrum sloučeniny **14** (100 MHz, 25 °C, CDCl_3)

Pro změření ^{13}C NMR spektra (Obrázek 11) byla využita technika APT (z angl. attached proton test), která umožňuje rozlišit atomy uhlíku podle množství navázaných atomů vodíku. Signály sekundárních a kvarterních atomů uhlíku se nachází na stejné straně jako signál rozpouštědla. Na druhé straně jsou potom viditelné signály pro primární a terciární atomy uhlíku. Signály s nejnižším chemickým posunem (14,05 – 14,15 ppm) odpovídají *C*-metylovým skupinám. V rozsahu 23,06 – 30,41 ppm je patrná čtveřice signálů naležící *C*-metylenovým skupinám. Následuje signál pro methynové skupiny (38,78 ppm). Signály pro sekundární atomy uhlíku *O*- CH_2 resp. *N*- CH_2 skupin mají hodnoty chemického posunu 43,83 resp. 68,30 ppm. Mezi těmito dvěma signály se nachází signál methoxy skupiny (60,52 ppm). Aromatickým terciárním atomům uhlíku thiofenových heterocyklů odpovídají čtyři signály v rozsahu 105,25 – 136,59 ppm. Šest signálů kvarterních aromatických atomů uhlíku základního DPP jádra a thiofenů udává rozmezí 107,68 – 160,98 ppm. Dva signály s nejvyšším chemickým posunem (167,71 – 168,45 ppm) představují karbonylové skupiny 2-ethylhexylacetátového řetězce a laktámového DPP cyklu.

4.1.2 MALDI hmotnostní spektrometrie

Tato analytická metoda slouží k potvrzení přesné molekulové hmotnosti připravených látek. V horní části Obrázku 12 je zobrazeno naměřené spektrum modelového chromoforu **14**. Dolní část Obrázku 12 představuje teoretické vypočtené spektrum s izotopovým paternem (Thermo Scientific Xcalibur). Obě spektra obsahují tři série píků. První série reprezentuje iont $[M]^+$ a jeho adukty s atomy vodíku. V druhé sérii píků je obsažen iont $[M+Na]^+$ a jeho adukty s atomy vodíku. Třetí série analogicky odpovídá iontu $[M+K]^+$. Je zřejmé, že naměřené a vypočtené spektrum si vzájemně odpovídají. Experimentálně nalezená a vypočtená hodnota m/z pro iont $[M]^+$ se shodují s relativní odchylkou 2,29 ppm, což jednoznačně potvrzuje přítomnost cílového chromoforu **14**.



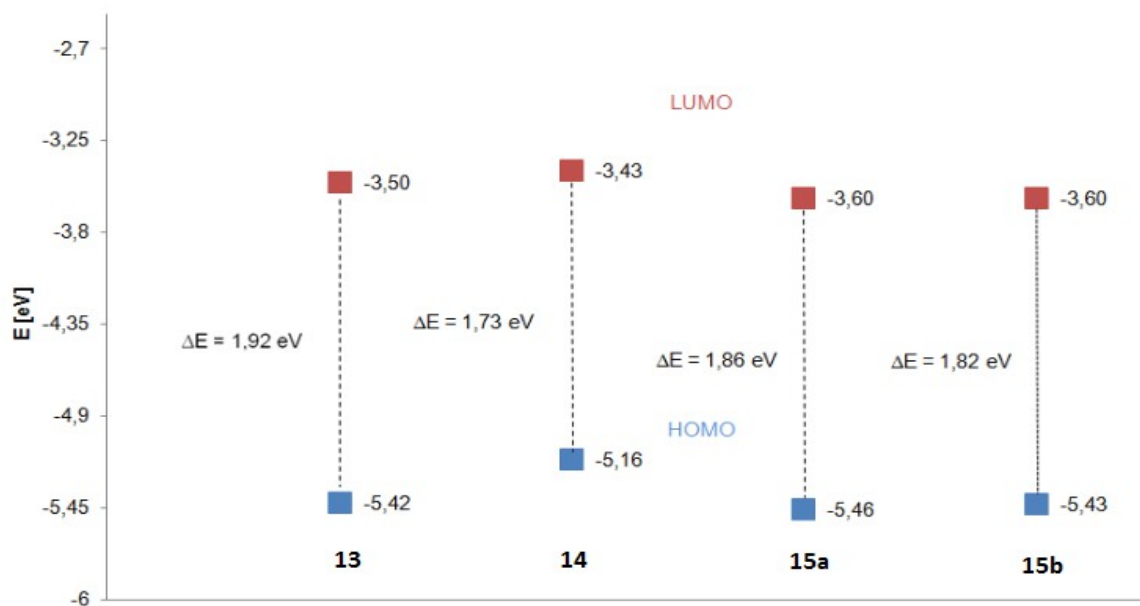
Obr. 12: MALDI spektrum sloučeniny **14**

4.2 Elektrochemie

Pomocí elektrochemie byly experimentálně určeny energetické hladiny HOMO a LUMO. Získané hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 2, kde jsou rovněž určeny energetické rozdíly mezi oběma molekulovými orbitály. Z porovnání hodnot pro chromofory **13** a **14**, které se liší pouze přítomností methoxy skupiny na koncovém thiofenovém heterocyklu je patrné, že u chromoforu **14** došlo ke zvýšení obou hladin. Tuto skutečnost lze vysvětlit elektron-donorním působením methoxy skupiny chromoforu **14** na celý π -konjugovaný systém molekuly. Dále je možné porovnat výsledky pro chromofory **13** a **15a**. Zde je jedinou strukturální odlišností trojná vazba vložená mezi oba thiofenové heterocykly. U chromoforu **15a** došlo k mírnému snížení obou energetických hladin, což potvrzuje elektron-akceptorní působení trojné vazby na celý systém. Ke stejným trendům směřuje i analogické porovnání chromoforů **15a** a **15b**, kde je opět jediným rozdílem methoxy skupina koncového thiofenu. V rámci této dvojice došlo pouze ke mírnému zvýšení hodnoty HOMO u chromoforu **15b** vzhledem k chromoforu **15a**. Energetické hladiny LUMO jsou pro oba deriváty shodné. Změny hladin jsou v případě dvojice **15a** a **15b** o jeden řád menší než u dvojice **13** a **14**. Tento fakt potvrzuje nezanedbatelné akceptorní působení trojné vazby a tudíž určité bránění intramolekulárnímu přenosu náboje. V poslední řadě lze porovnat chromofory **14** a **15b**, jenž obsahují ve své struktuře methoxy skupinu. Rozdíl je pouze v přítomnosti trojné vazby chromoforu **15b**. Hodnoty HOMO i LUMO chromoforu **15b** jsou signifikantně sníženy, což je v souladu s elektron-akceptorním vlivem trojné vazby. Hodnoty HOMO a LUMO jsou také znázorněny na Obrázku 13.

Chromofor	HOMO [eV]	LUMO [eV]	ΔE [eV]
13	-5,42	-3,5	1,92
14	-5,16	-3,43	1,73
15a	-5,46	-3,6	1,86
15b	-5,43	-3,6	1,82

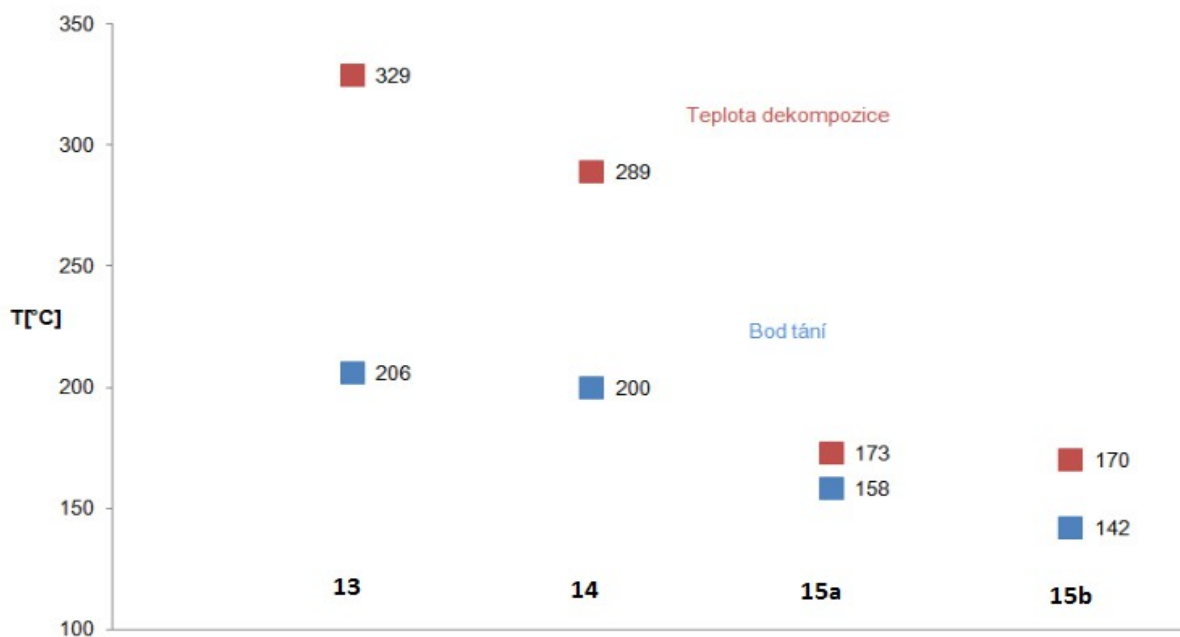
Tabulka 2: Hodnoty HOMO a LUMO v závislosti na periferním substituentu



Obr. 13: Graf zobrazující hodnoty HOMO a LUMO

4.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Na základě této termicko-analytické metody lze určit body tání připravených chromoforů a posoudit jejich tepelnou stabilitu v závislosti na vzájemných strukturálních změnách. Tabulka 3 udává souhrn získaných hodnot bodů tání a teplot dekompozice pro všechny cílové chromofory. Pro posouzení vlivu methoxy skupiny na tepelnou stabilitu lze porovnat obě dvojice (**13** a **14** resp. **15a** a **15b**), u nichž je jediným strukturálním rozdílem právě přítomnost methoxy skupiny. Je zřejmé, že v rámci obou dvojic u chromoforů **14** a **15b** nesoucích methoxy skupinu došlo k relativně mírnému snížení jak bodů tání tak teplot dekompozice. Mnohem větší změny v teplené stabilitě však způsobuje přítomnost trojné vazby. Body tání chromoforů **13** a **14**, jejichž thiofenové heterocykly jsou oddělené jednoduchou vazbou, jsou přibližně o 50 °C vyšší než u strukturálních analogů **15a** a **15b** obsahujících trojnou vazbu. Ještě výrazněji než u bodu tání došlo ke změně teploty dekompozice. Pro chromofory **15a** a **15b** způsobilo vložení trojné vazby snížení teploty dekompozice přibližně o 120 - 160 °C. Dále je patrné, že v kapalně fázi jsou stabilnější chromofory **13** a **14**. Rozdíly mezi bodem tání a teplotou dekompozice jsou u této dvojice mnohem vyšší než v případě chromoforů **15a** a **15b**. Přítomnost trojné vazby způsobuje rozklad látky krátce po přechodu z pevné do kapalně fáze. Hodnoty bodů tání a teplot dekompozice jsou také zobrazeny na Obrázku 14.



Obr. 14: Graf bodů tání

Chromofor	Bod tání [°C]	Teplota dekompozice [°C]
13	206	329
14	200	289
15a	158	173
15b	142	170

Tabulka 3: Závislost bodu tání a teploty dekompozice na periferním substituentu

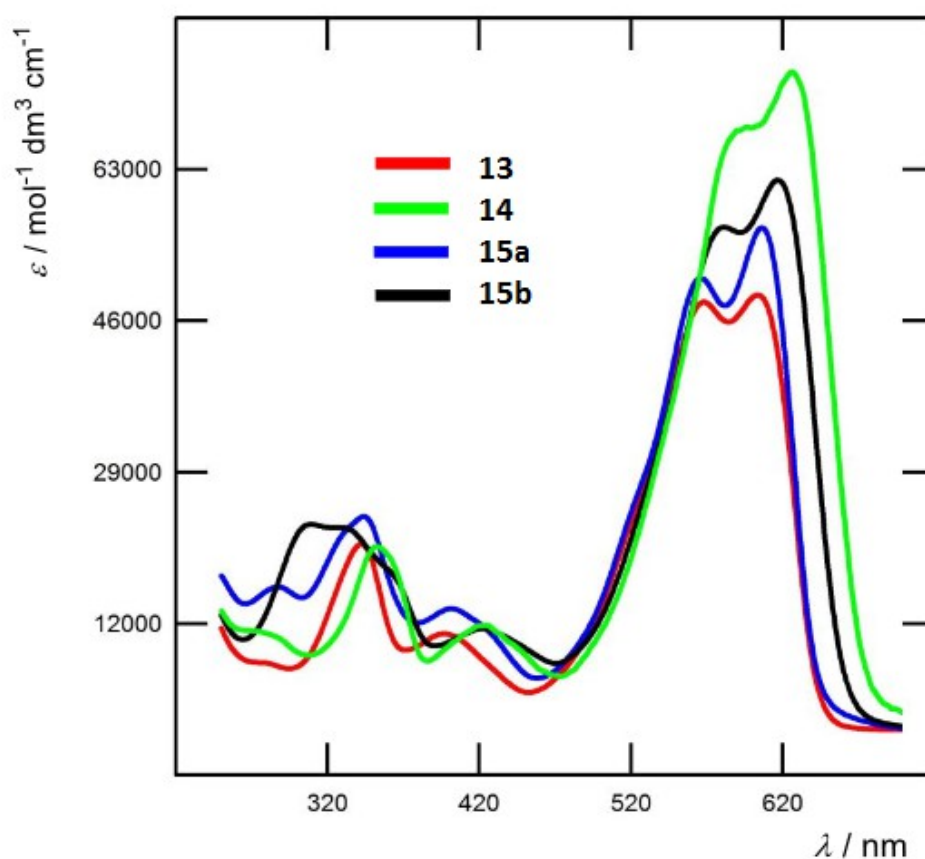
4.4 UV-VIS absorbní spektroskopie

Absorbní spektra cílových chromoforů byla měřena v dichlormethanu při koncentraci $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Spektra jsou zobrazena na Obrázku 15 jako závislost molárního absorbního koeficientu (ϵ) na vlnové délce (λ). Polohy absorbních CT-pásů jsou uvedeny v Tabulce 4. CT-pás každého chromoforu je vždy tvořen dvojpíkem. Tento fakt lze nejspíše vysvětlit na základě možné konjugace periferních donorů do obou laktamových cyklů základního DPP jádra. Vliv elektron-donorní methoxy skupiny na polohu nejdélnějšího CT-pásového absorbního pásu lze posoudit porovnáním poloh maxim absorbních pásů chromoforů **13** a **14** resp. **15a** a **15b**. Jediným strukturálním rozdílem těchto dvojic je právě přítomnost methoxy skupiny u chromoforů **14** a **15b**. Derivát **14** vykazuje bathochromní posun (směrem k vyšším hodnotám vlnové délky) o 18 nm vzhledem k derivátu **13**. Analogická situace je i u druhé dvojice, kde je

absorbční pas chromoforu **15b** bathochromně posunutý o 10 nm vůči chromoforu **15a**. Tyto rozdíly hodnot vlnové délky potvrzují elektron-donorní působení methoxy skupiny. Polohy maxim absorbčních pásů dvojic lišících se pouze vloženou trojnou vazbou jsou velmi podobné (605 nm a 607 nm pro dvojici **13** a **15a** a 623 nm a 617 nm pro dvojici **14** a **15b**). Na základě těchto hodnot vlnové délky nelze tedy jednoznačně prokázat elektron-akceptorní vliv trojné vazby.

Chromofor	λ_{\max}^A [nm]
13	605
14	623
15a	607
15b	617

Tabulka 4: Závislost polohy absorbčních pásů spektra na periferním substituentu



Obr. 15: UV-VIS spektra sloučenin **13**, **14**, **15a** a **15b**

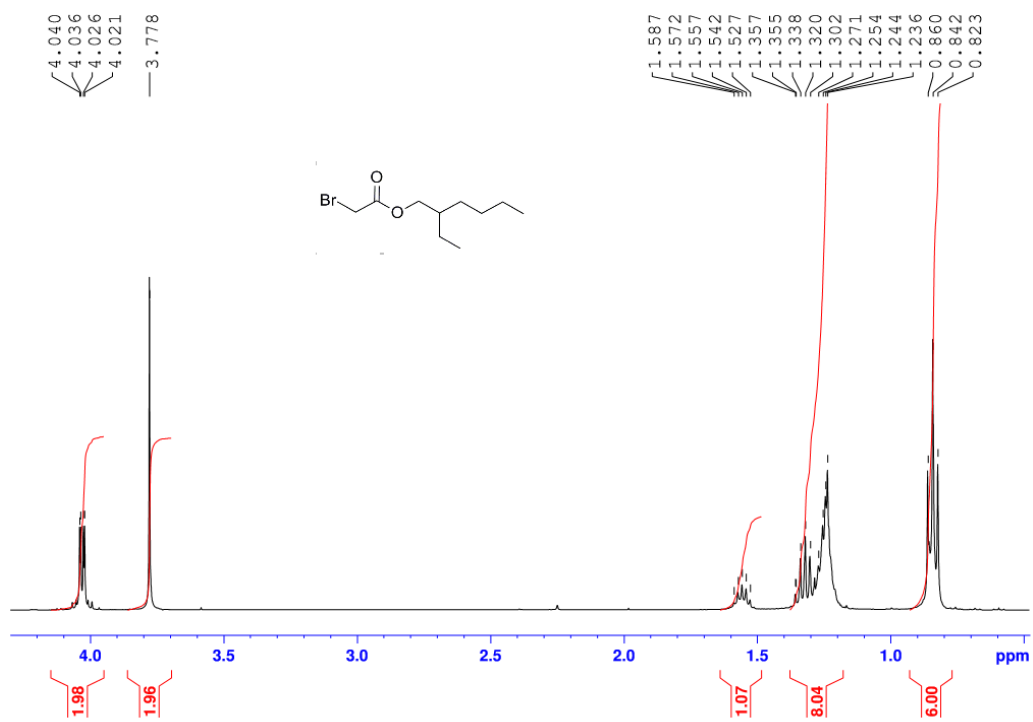
5 ZÁVĚR

Pro přípravu čtyř cílových chromoforů byla využita čtyřkroková syntetická cesta. Úvodním krokem reakční sekvence byla reakce di-iso-propylsukcinátu **1** s thiofen-2-karbonitrilem **2**. Rozpustnost DPP derivátů v běžně užívaných organických rozpouštědlech byla zvýšena pomocí dvojnásobné *N*-alkylace. Jako alkylační činidlo byl aplikován 2-ethylhexylbromacetát **6**. Bromací *N*-brosukcinimidem **8** byl následně ve třetím reakčním kroku připraven prekurzor **9**. Závěrečný krok představovaly cross-couplingové reakce. Cílové chromofory **13** – **15b** byly připraveny pomocí Migity-Stilleho, Suzukio-Miyaurovy a Sonogashirovy reakce. Struktura a čistota cílových chromoforů byla ověřena pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie, HR-MALDI hmotnostní spektrometrie a bodů tání. Chromofor **14** byl vybrán jako modelový derivát pro popis struktury připravených DPP derivátů. Veškeré signály ¹H NMR spektra odpovídají strukturnímu uspořádání cílového chromoforu. V alifatické části spektra jsou patrné signály náležící 2-ethylhexylacetátovému řetězci. V rozmezí chemického posunu 4-5 ppm jsou přítomny signály reprezentující alifatické skupiny navázané na elektronegativní atomy (*O*-CH₃, *O*-CH₂ a *N*-CH₂). V aromatické části spektra se nachází signály thiofenových heterocyklů. ¹³C NMR spektrum bylo naměřeno technikou APT, která odděluje signály primárních a terciárních atomů uhlíku od signálů sekundárních a kvartérních atomů uhlíků. Získané spektrum obsahuje všech dvacet dva předpokládaných signálů. Na základě chemického posunu lze přiřadit signály k příslušným skupinám alifatického řetězce, trojné vazby, methoxyskupin, aromatických heterocyklů i karbonylových skupin. Izotopický patern, struktura a získané *m/z* hmotnosti experimentálně změřeného MALDI spektra odpovídají modelovanému spektru. Vztahy mezi vzájemnými strukturními změnami chromoforů a jejich vlastnostmi byly studovány pomocí UV-VIS absorpční spektroskopie, elektrochemie a diferenční kompenzační kalorimetrie. Pomocí těchto metod byly potvrzeny elektrondonorní vlastnosti methoxyskupiny a elektronakceptorní vlastnosti trojné vazby.

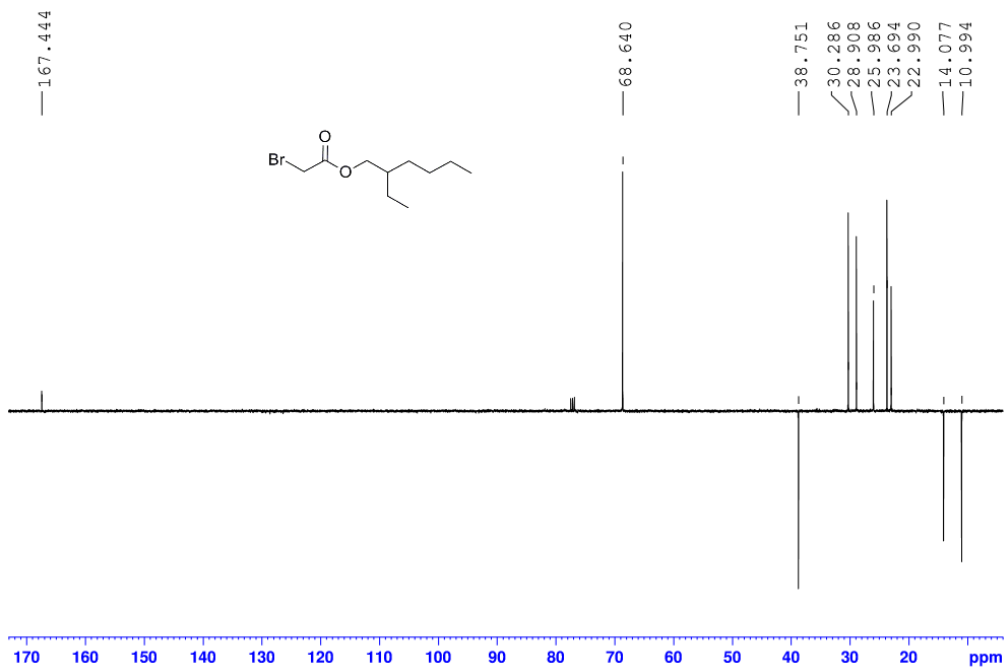
6 POUŽITÁ LITERATURA

1. Farnum D. G.; Mehta G.; Moore G. G. I.; Siegal F. P. *Tetrahedron Lett.* 1974, 2549-2552.
2. Eliáš Z. *Disertační práce. Univerzita Pardubice*, 2013.
3. Podlesný J. *Diplomová práce. Univerzita Pardubice*, 2014.
4. Stas S.; Sergeev S; Geerts Y. *Tetrahedron* 2010, 66, 1837-1845.
5. Shin W.; Yasuda T.; Watanabe G.; Yang Y. S.; Adachi Ch. *Chem. Mater.* 2013, 25, 2549-2556.
6. Lee J. S.; Son S. K.; Song S.; Kim H.; Lee D. R.; Kim K.; Ko M. J.; Choi D. H.; Kim B.; Cho J. H. *Chem. Mater.* 2012, 24, 1316-1323.
7. Ripaud E.; Demeter D.; Rousseau T.; Boucard-Cétol E.; Allain M.; Po R.; Leriche P.; Roncali J. *Dyes Pigments* 2012, 95, 126-133.
8. Yamagata T.; Kuwabara J.; Kanbara T. *Eur. J. Org. Chem.* 2012, 5282-5290.
9. Perkinson J. C. *Organic field-effect tranzistors* 2007.
10. Nagyová V. *Bakalářská práce. VUT Brno*, 2011.

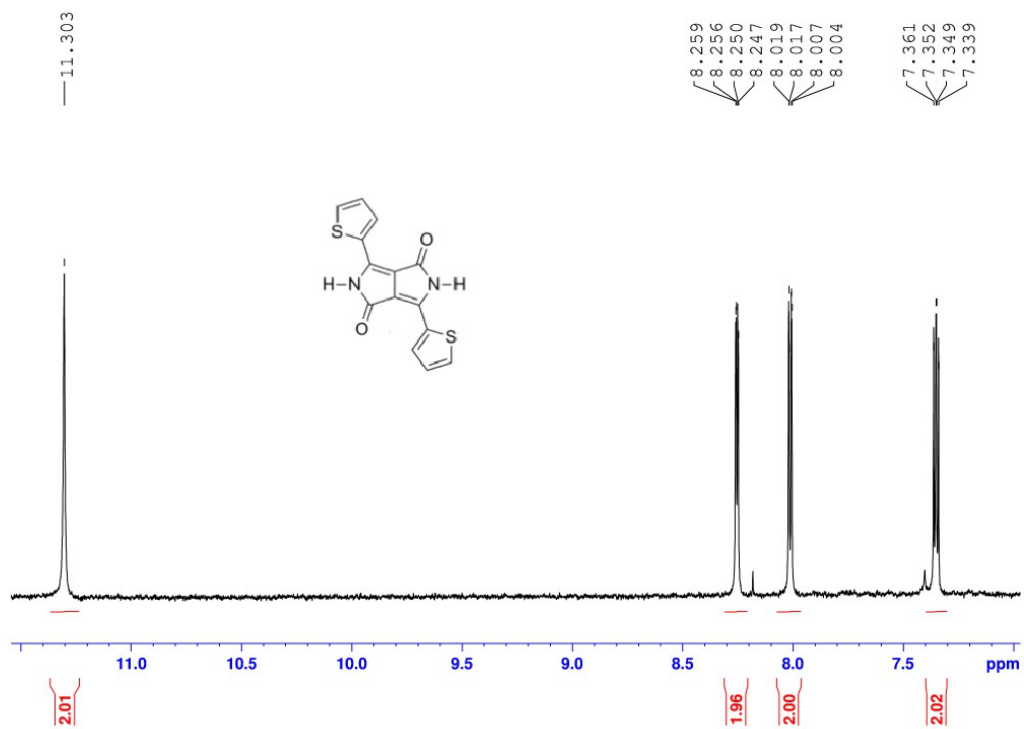
7 PŘÍLOHY



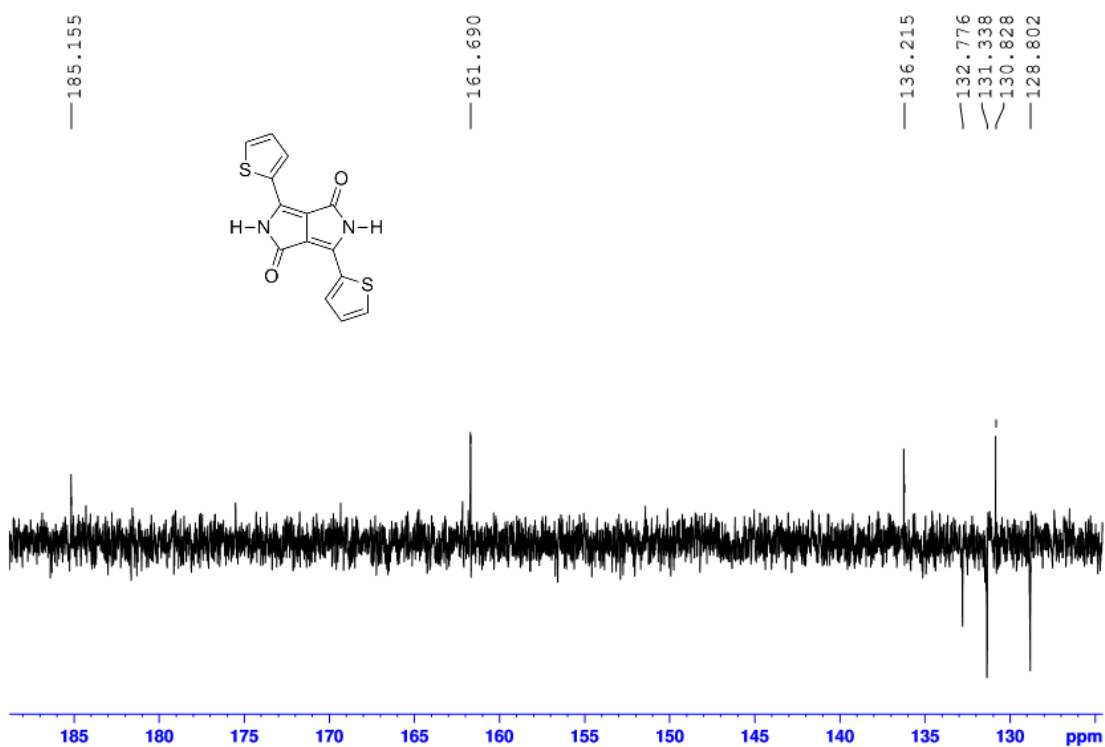
Příloha 1: ¹H-NMR spektrum sloučeniny 6 (400 MHz, 25 °C, CDCl₃)



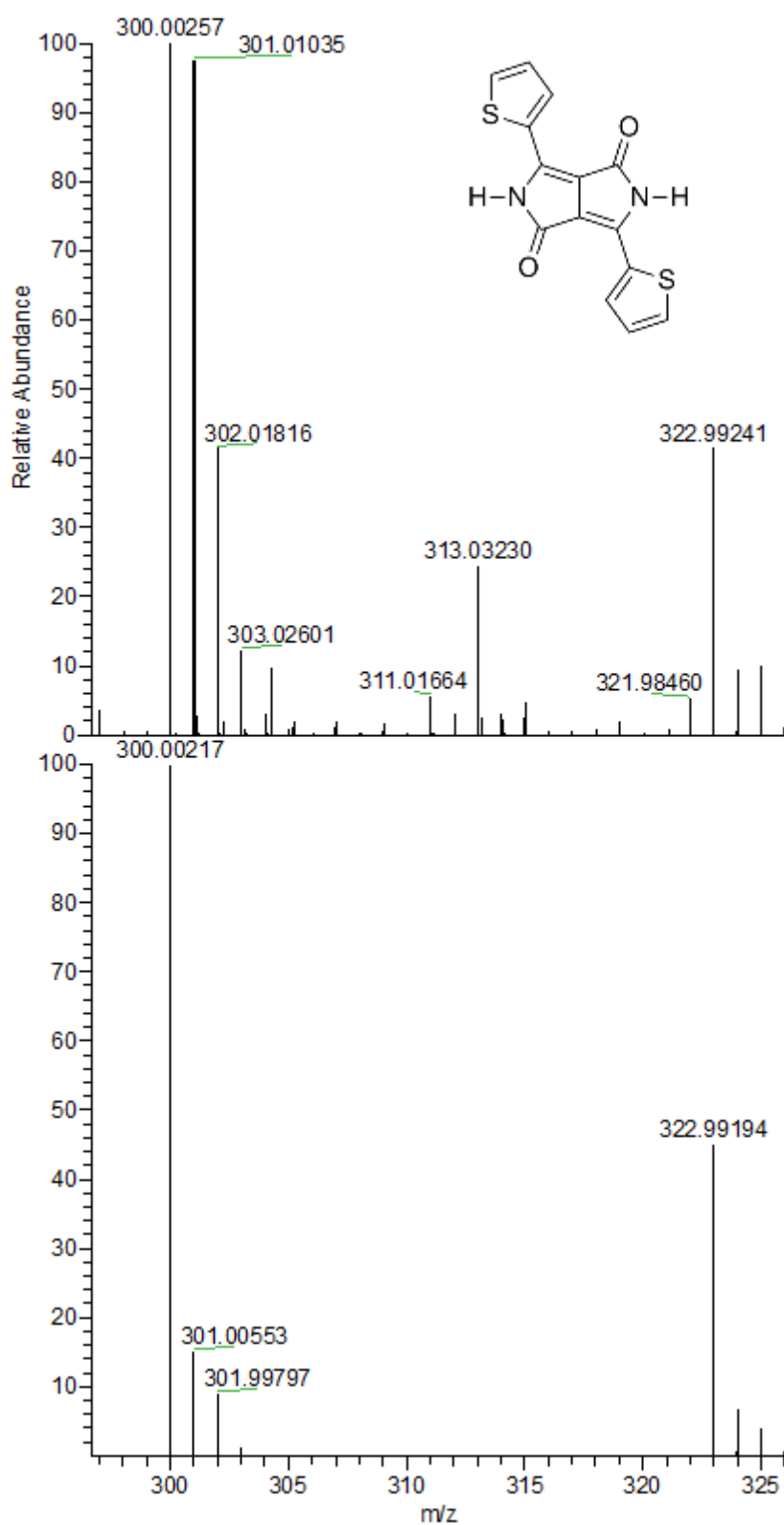
Příloha 2: ¹³C-NMR spektrum sloučeniny 6 (100 MHz, 25 °C, CDCl₃)



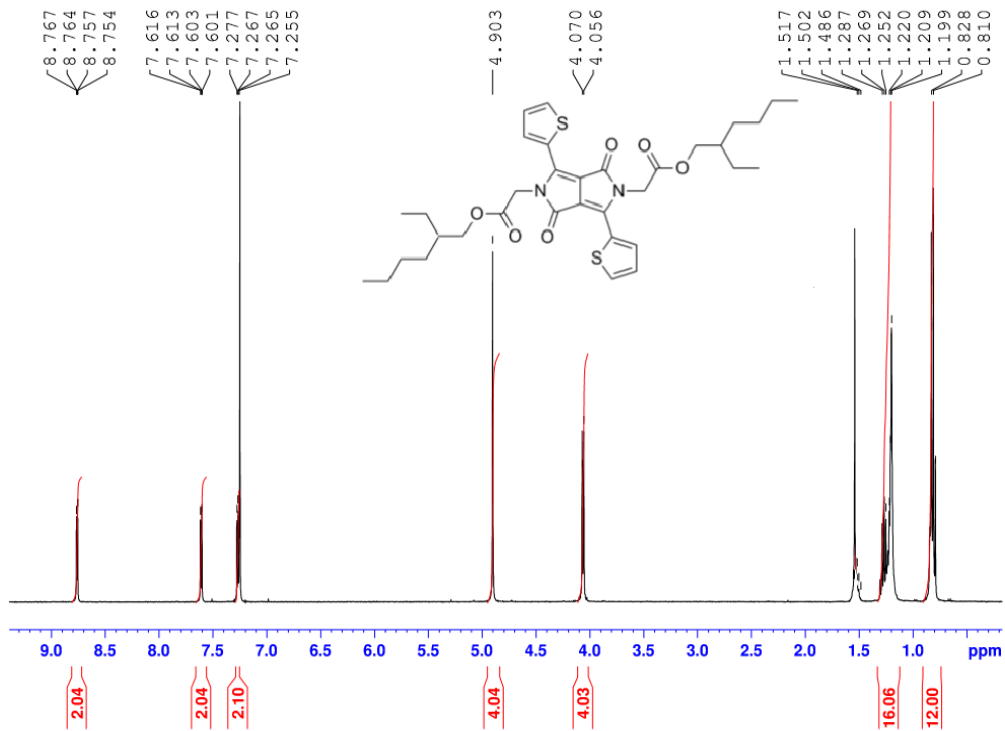
Příloha 3: ¹H-NMR spektrum sloučeniny 3 (400 MHz, 25 °C, CDCl₃)



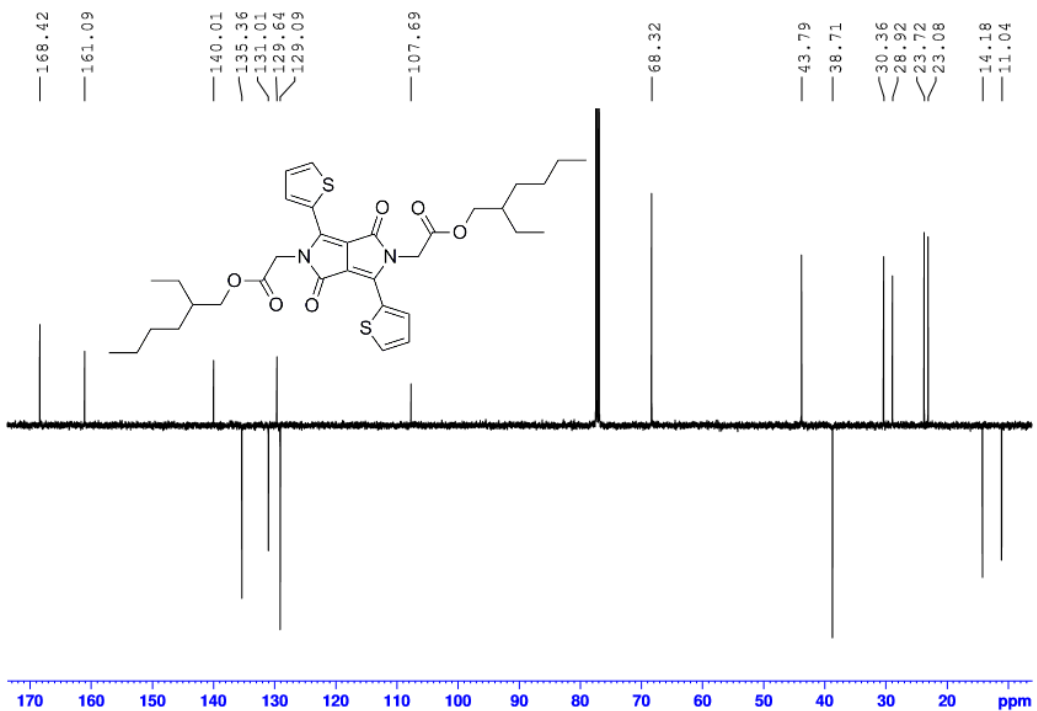
Příloha 4 - ¹³C-NMR spektrum sloučeniny 3 (100 MHz, 25 °C, CDCl₃)



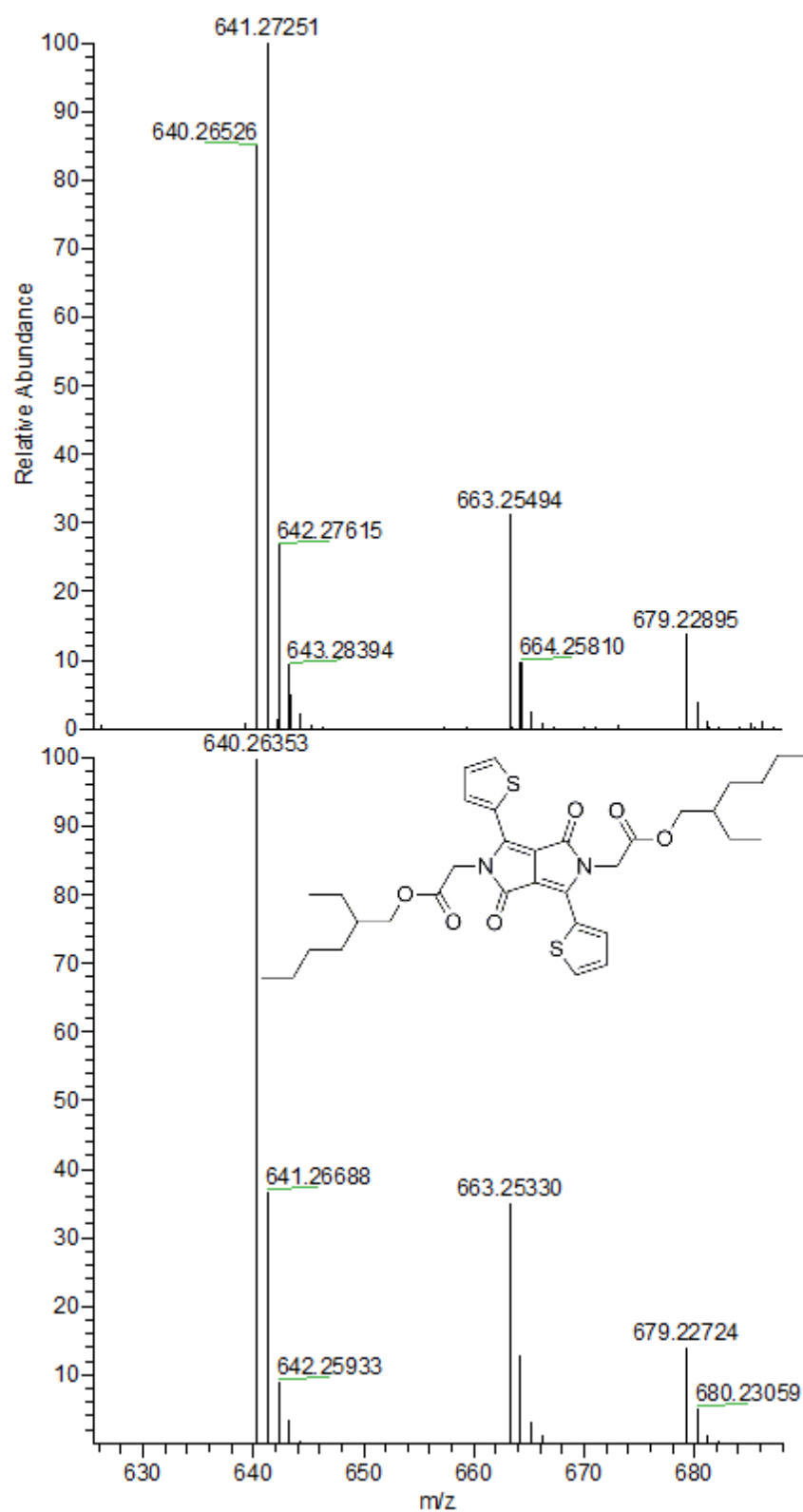
Příloha 5 - MALDI spektrum sloučeniny 3



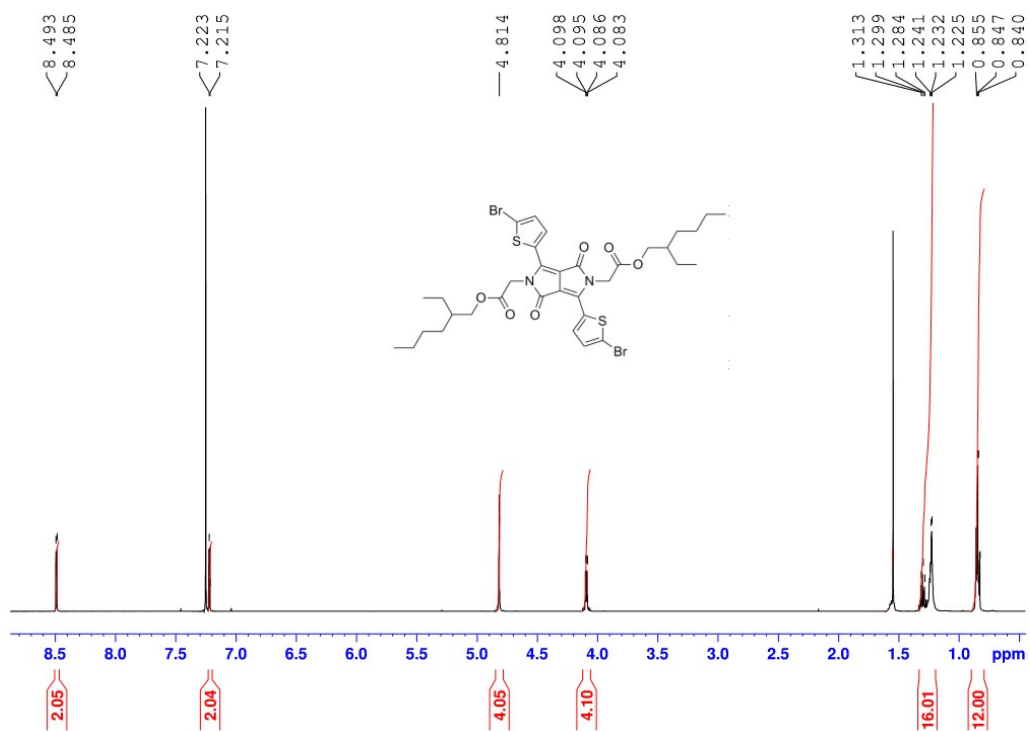
Příloha 6 - $^1\text{H-NMR}$ spektrum sloučeniny 7 (500 MHz, 25 °C, CDCl_3)



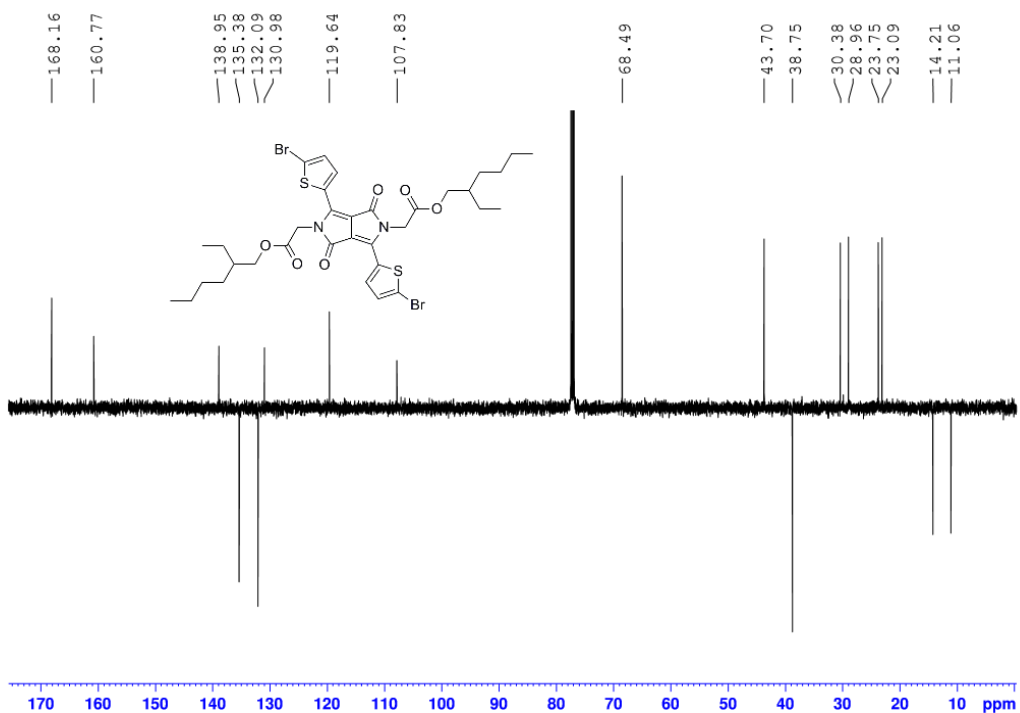
Příloha 7 - $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum sloučeniny 7 (100 MHz, 25 °C, CDCl_3)



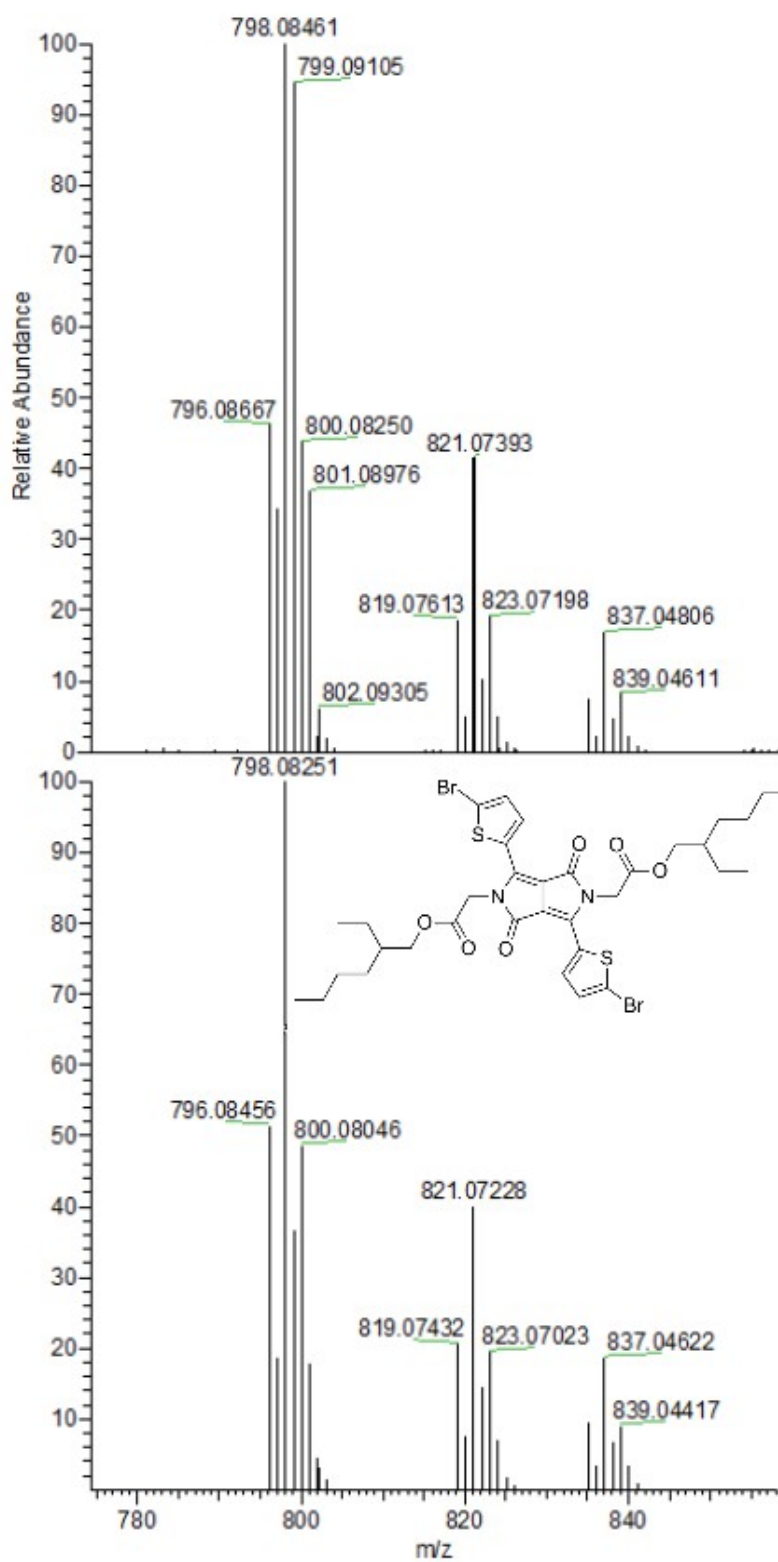
Příloha 8 - MALDI spektrum sloučeniny 7



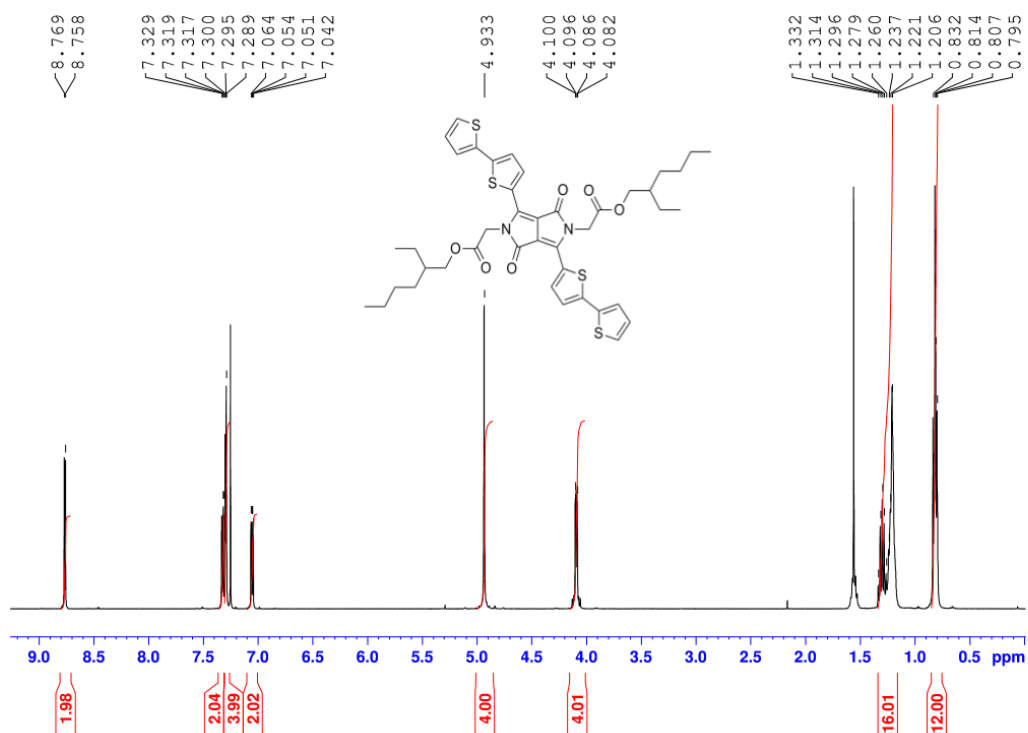
Příloha 9 – $^1\text{H-NMR}$ spektrum sloučeniny **9** (500 MHz, 25 °C, CDCl_3)



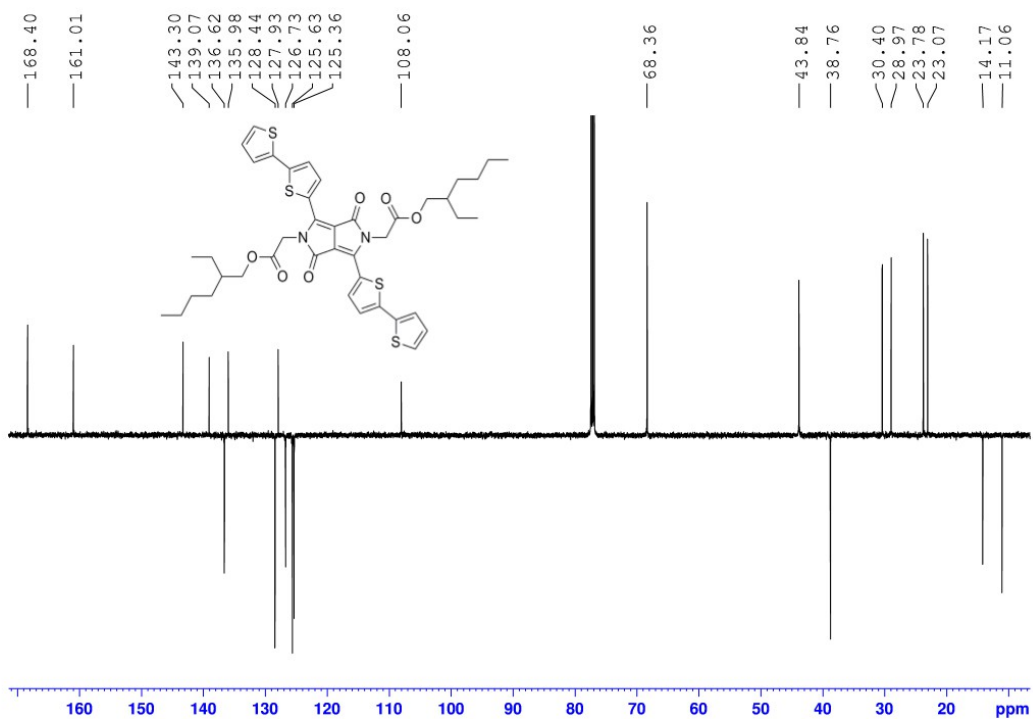
Příloha 10 - $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum sloučeniny **9** (100 MHz, 25 °C, CDCl_3)



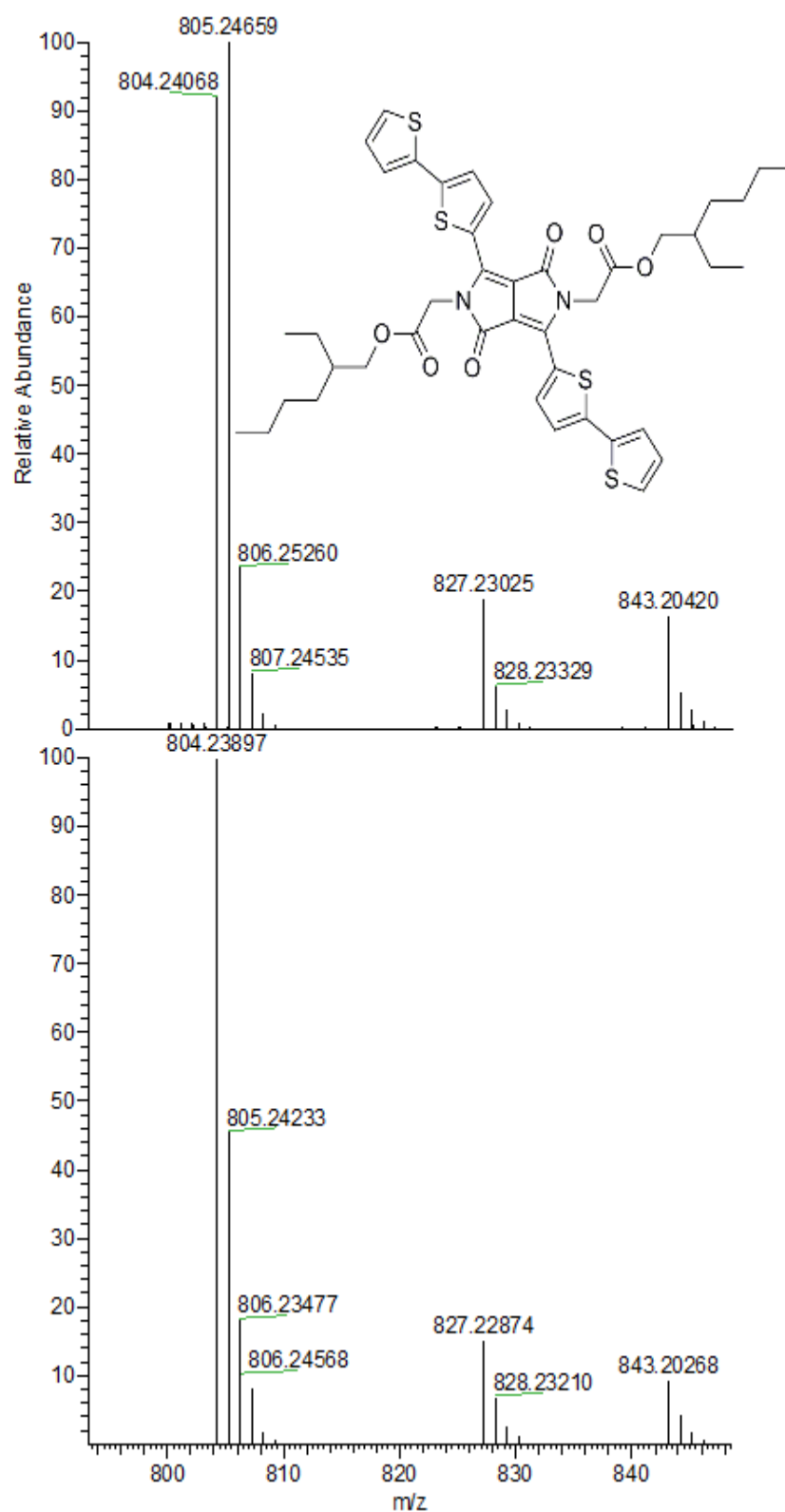
Příloha 11 - MALDI spektrum sloučeniny 9



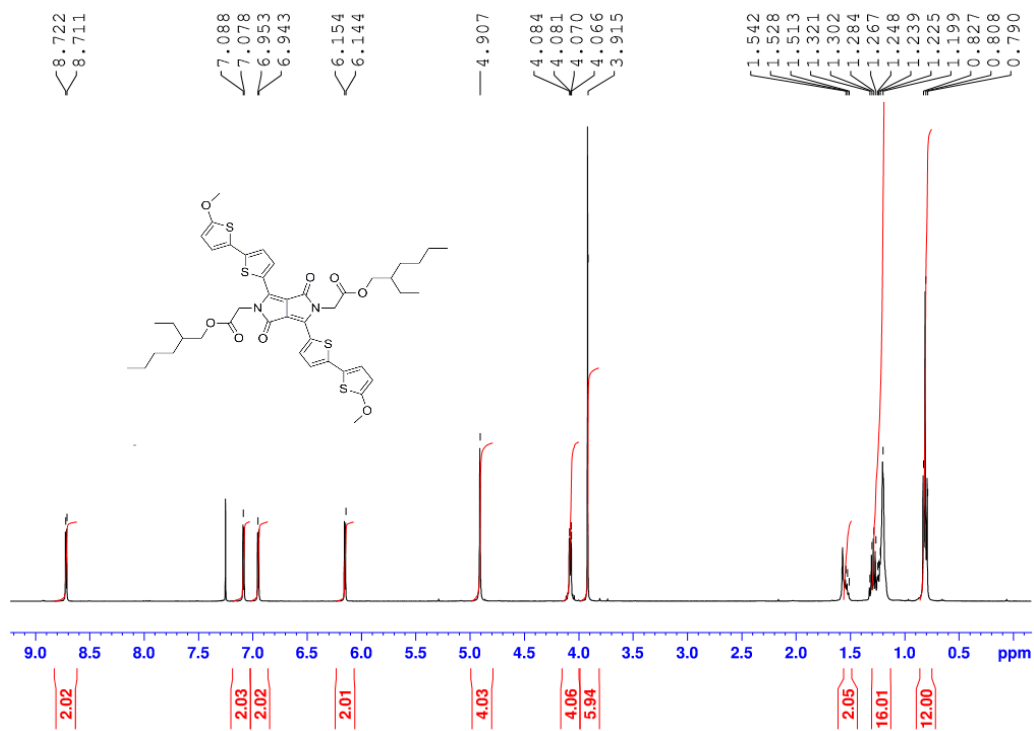
Příloha 12 - ¹H-NMR spektrum sloučeniny **13** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃)



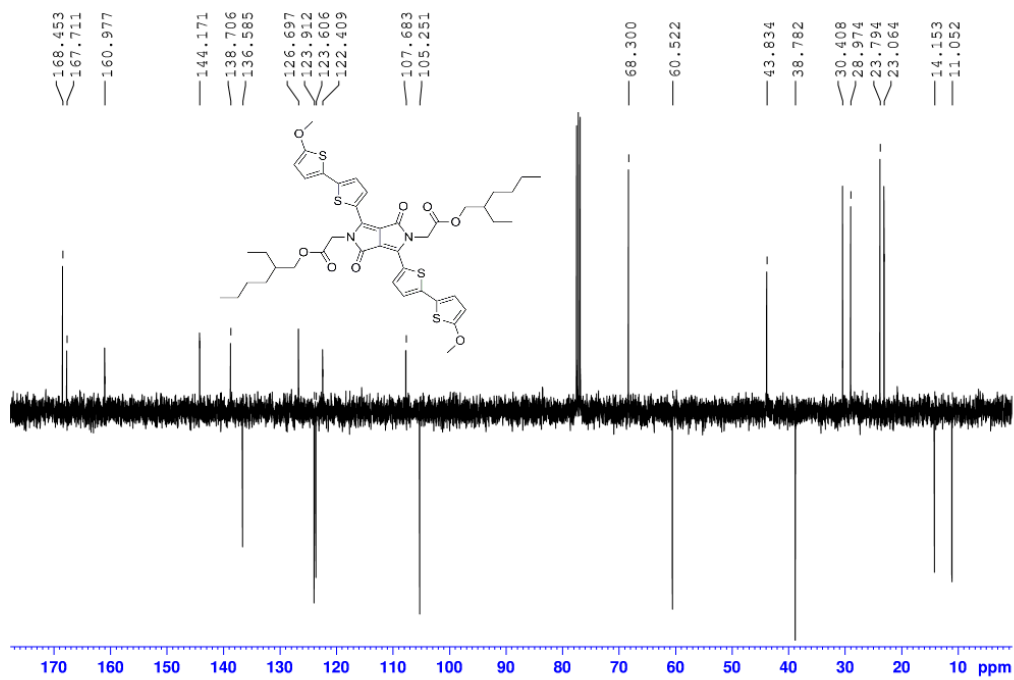
Příloha 13 - ¹³C-NMR spektrum sloučeniny **13** (100 MHz, 25 °C, CDCl₃)



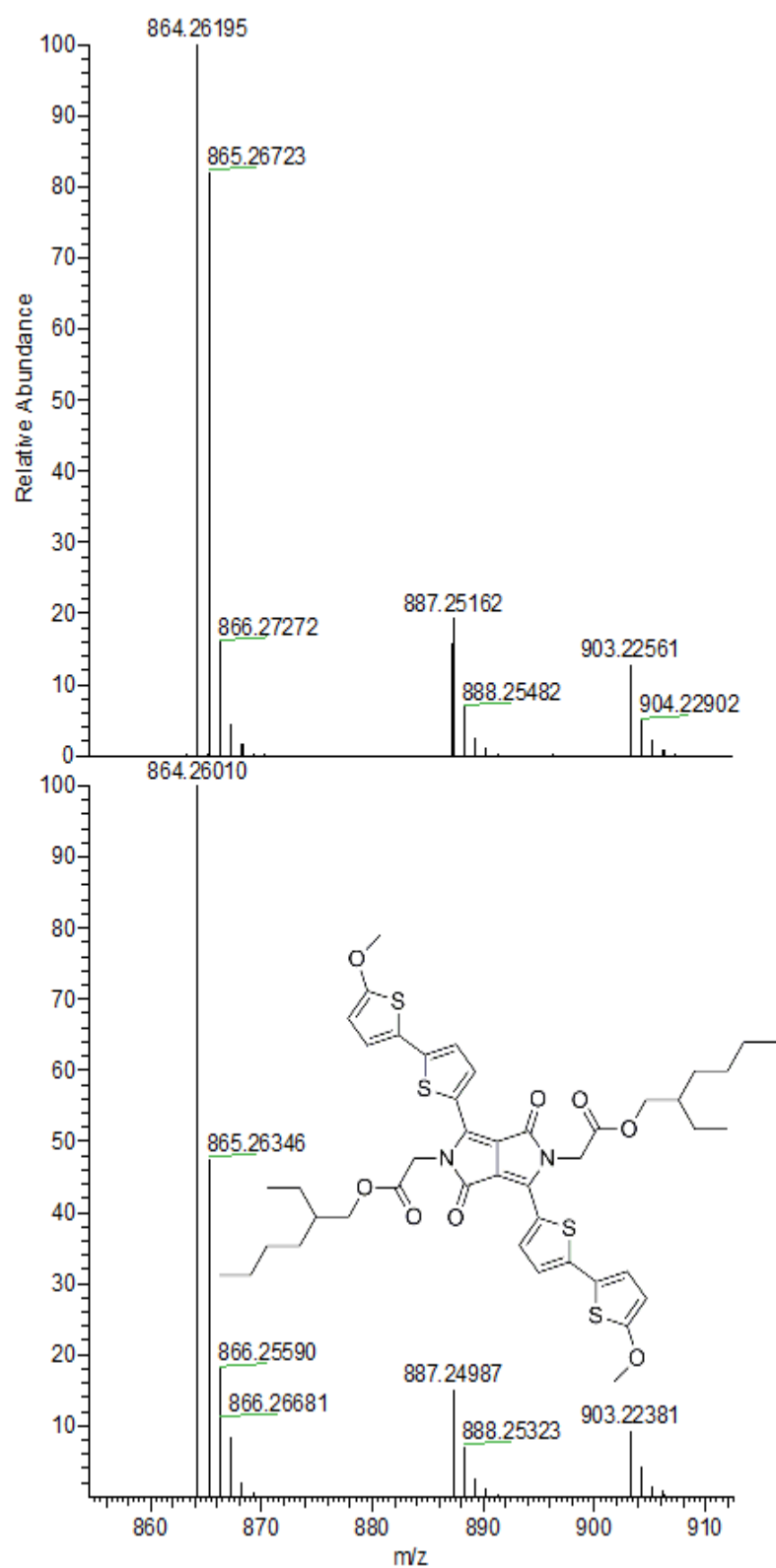
Příloha 14 - MALDI spektrum sloučeniny 13



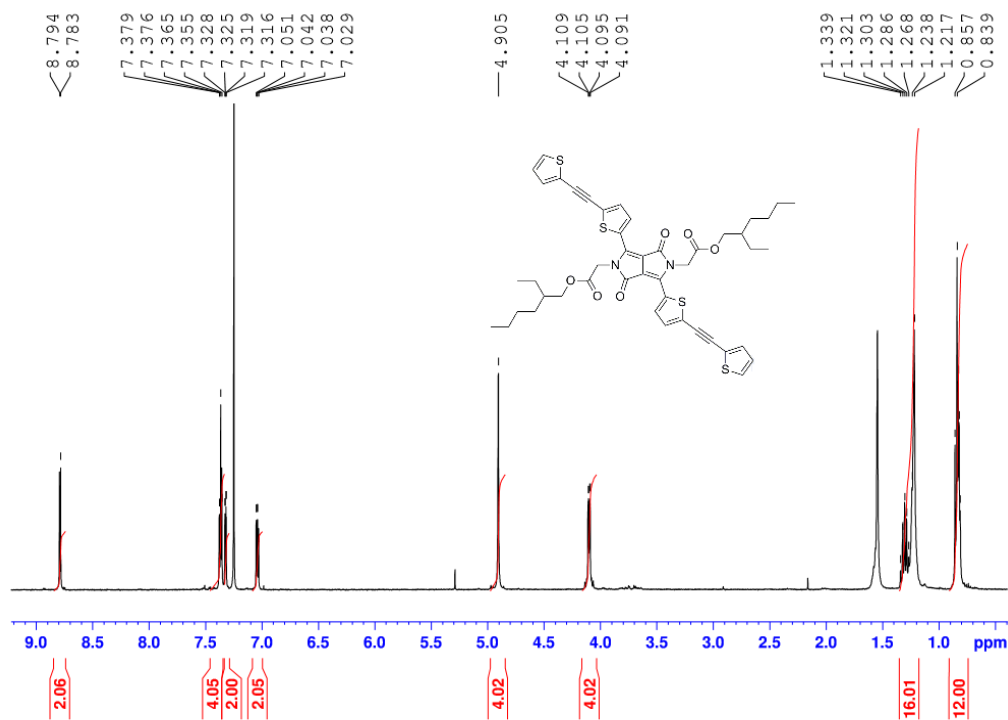
Příloha 15 - ¹H-NMR spektrum sloučeniny 14 (500 MHz, 25 °C, CDCl₃)



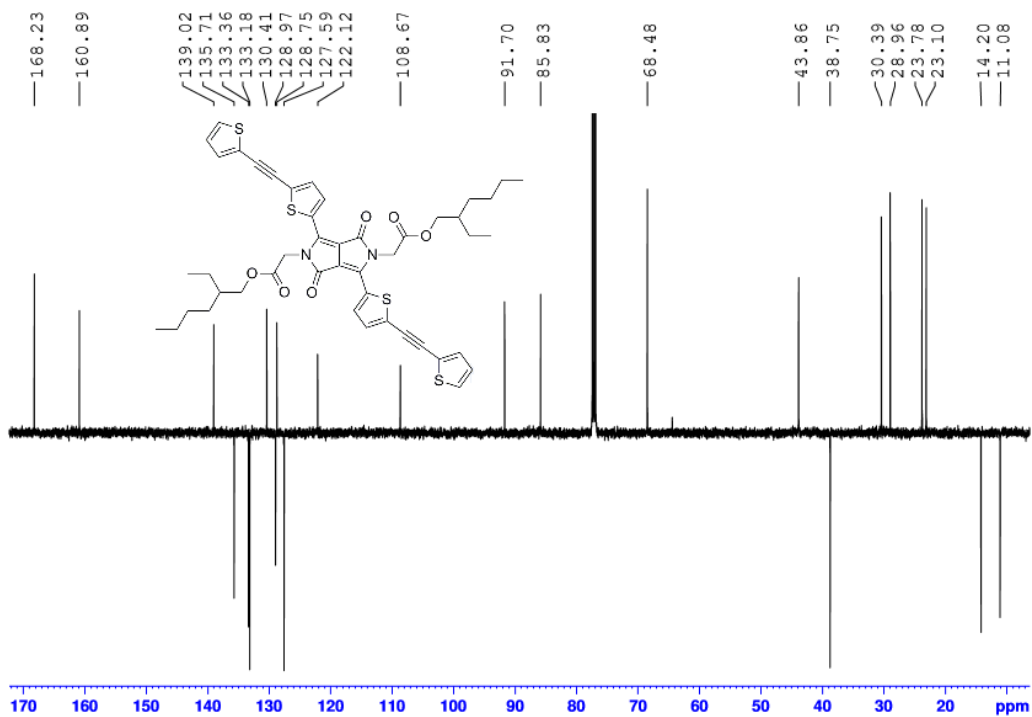
Příloha 16 - ¹³C-NMR spektrum sloučeniny 14 (100 MHz, 25 °C, CDCl₃)



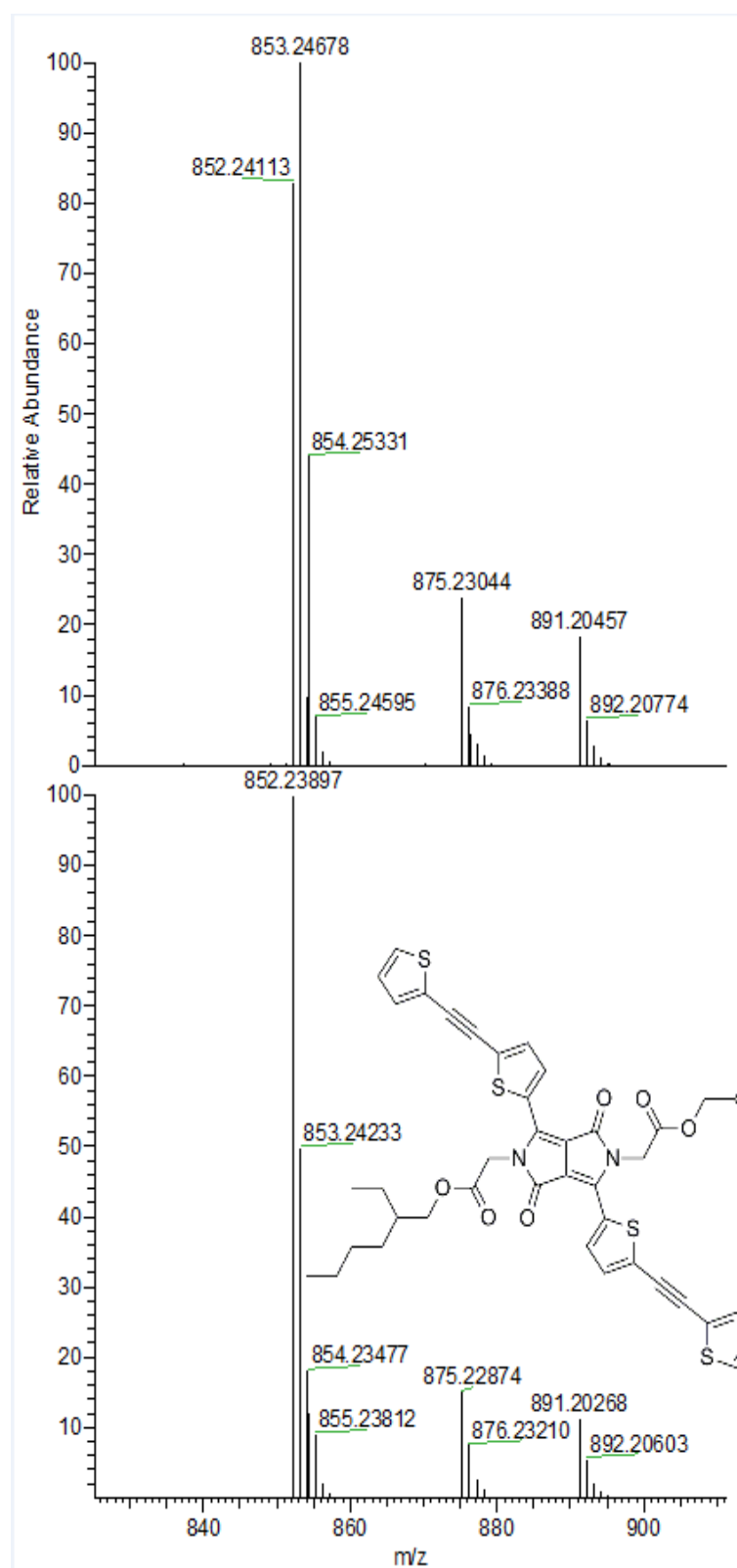
Příloha 17 – MALDI spektrum sloučeniny 14



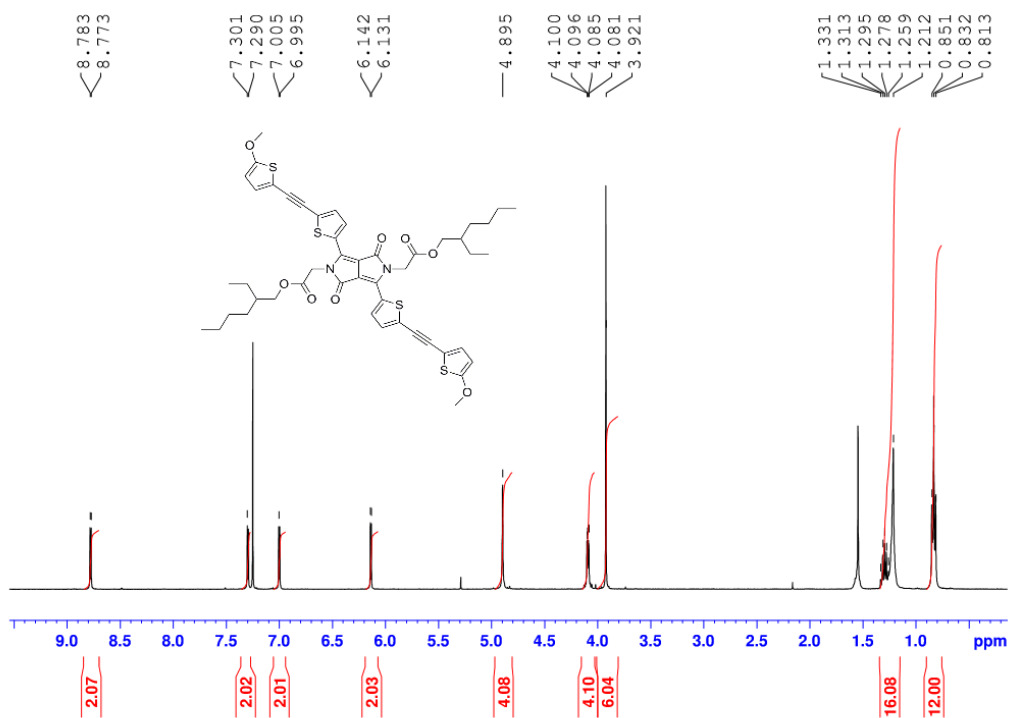
Příloha 18 – $^1\text{H-NMR}$ spektrum sloučeniny **15a** (500 MHz, 25°C , CDCl_3)



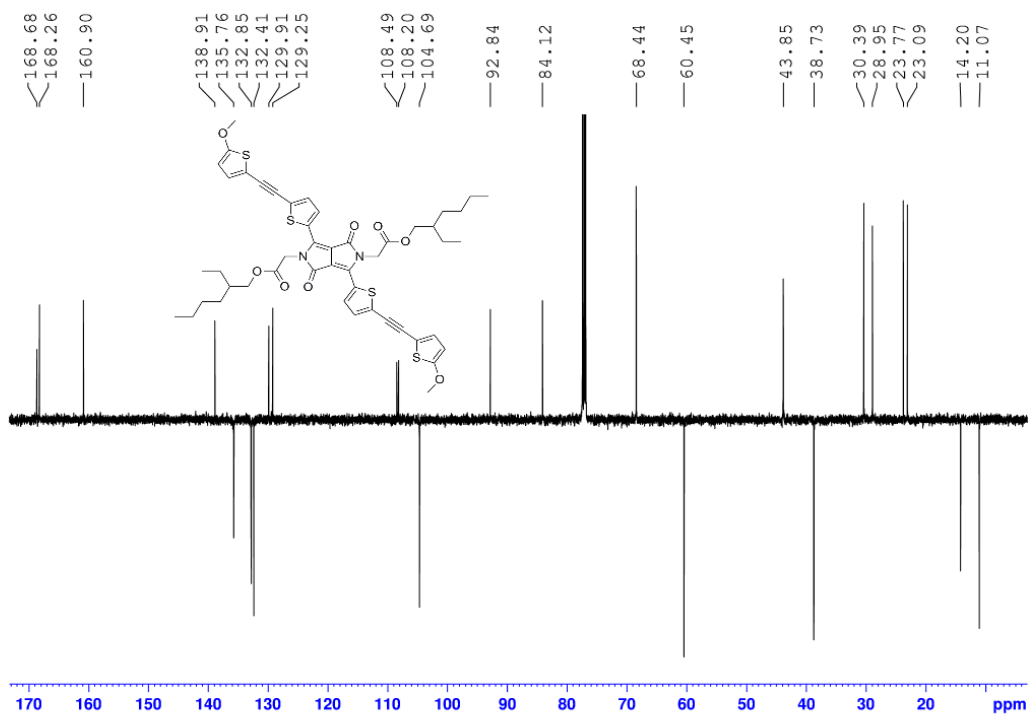
Příloha 19 – $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum sloučeniny **15a** (100 MHz, 25°C , CDCl_3)



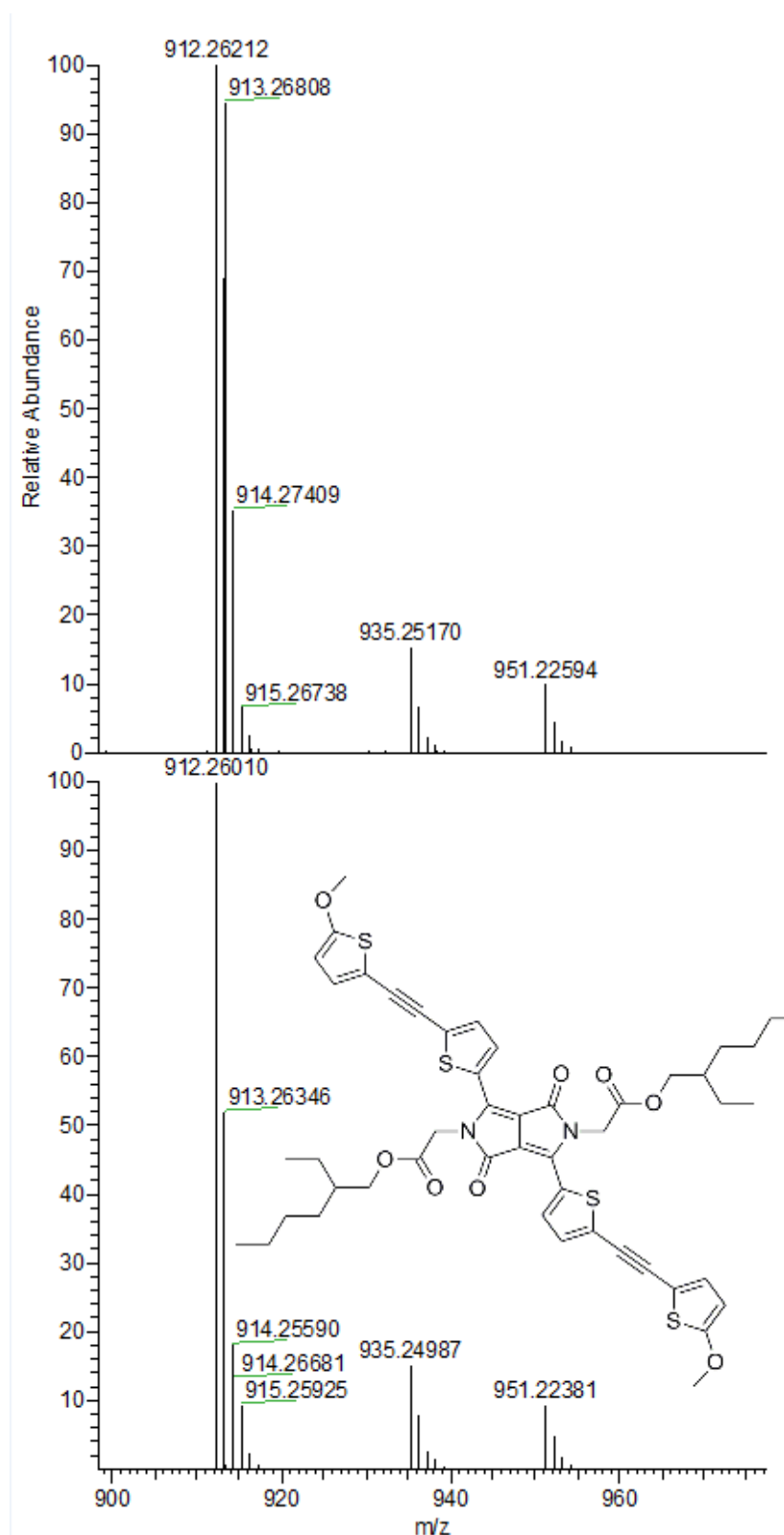
Příloha 20 – MALDI spektrum sloučeniny 15a



Příloha 21 – $^1\text{H-NMR}$ spektrum sloučeniny **15b** (500 MHz, 25 °C, CDCl_3)



Příloha 22 – $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum sloučeniny **15b** (100 MHz, 25 °C, CDCl_3)



Příloha 23 – MALDI spektrum sloučeniny **15b**