

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

Hana Stehlíková

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Ústav organické chemie a technologie

Deriváty 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dionu
jako barviva v solárních člancích

Hana Stehlíková

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Hana Stehlíková**
Osobní číslo: **C14224**
Studijní program: **B3912 Speciální chemicko-biologické obory**
Studijní obor: **Klinická biologie a chemie**
Název tématu: **Deriváty 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dionu jako barviva v solárních článkách**
Zadávající katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte literární rešerši příprav a využití organických push-pull sloučenin na bázi 2,5 dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dionu vhodných jako barviva pro solární články.
 2. Připravte alespoň dva vybrané deriváty a proveďte jejich charakterizaci dostupnými analytickými metodami.
 3. Sepište závěrečnou zprávu.
-

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:
veškerá dostupná literatura


Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Milan Klikar**
Ústav organické chemie a technologie
Konzultant bakalářské práce: **doc. Ing. Filip Bureš, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání bakalářské práce: **28. listopadu 2016**
Termín odevzdání bakalářské práce: **7. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Alexander Čegan, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují autorská práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 28. 11. 2017

Hana Stehlíková

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat především doc. Ing. Filipu Burešovi, Ph.D. a Ing. Milanu Klikarovi za trpělivost, odborné vedení, nemalou pomoc a za cenné rady při řešení bakalářské práce. Také chci poděkovat všem členům z Oddělení organických materiálů, Ústavu organické chemie a technologie, Univerzity Pardubice za všestrannou pomoc. V neposlední řadě chci rovněž poděkovat svým rodičům a přátelům za obrovskou podporu při mém studiu.

ANOTACE

Tato bakalářská práce je zaměřena na přípravu a charakterizaci 3,6-disubstituovaných derivátů 2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dionu (DPP) a jejich využitím především v oblasti solárních článků. V teoretické části jsou nejprve shrnuty základní postupy příprav DPP kruhu a následně uvedeny příklady push-pull chromoforů, jež jsou vystavěny na tomto elektron akceptorním DPP skeletu a byly uplatněny zejména v barvívem senzitivovaných solárních člancích (DSSC). V experimentální části je pak popsána příprava čtyř nových DPP chromoforů, jež mohou díky svému strukturálnímu uspořádání nalézt uplatnění právě v tomto typu solárních článků. Struktura a čistota nových DPP barviv, jakož i všech meziproductů, byla ověřena pomocí moderních analytických metod. Termální a optické chování bylo zkoumáno pomocí diferenční skenovací kalorimetrie a UV-Vis absorpční spektroskopie.

KLÍČOVÁ SLOVA

Push-pull chromofor, elektron donor/akceptor, diketopyrrolopyrrol (DPP), DSSC, kotvící skupina.

TITLE

DPP derivatives as dyes in solar cells.

ANNOTATION

This bachelor work is focused on the synthesis, characterization and application of 3,6-disubstituted derivatives of 2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (DPP) especially in the field of solar cells. In the theoretical part, a basic synthetic procedures leading to DPP scaffold have been summarized and, consequently, applications of DPP push-pull chromophores have been discussed with the emphasis put especially on the dye-sensitized solar cells (DSSC). The experimental part describes preparation of four new DPP chromophores with prospective application in DSSC. Their structure and purity have been verified by available analytical methods. Thermal and optical behavior of final chromophores have been investigated by DSC calorimetry and UV-Vis absorption spectroscopy.

KEYWORDS

Push-pull chromophore, electron donor/acceptor, diketopyrrolopyrrole (DPP), DSSC, anchoring group.

CÍLE PRÁCE

- Vypracovat literární rešerši týkající se příprav a využití push-pull chromoforů na bázi 3,6-disubstituovaných derivátů 2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dionu (DPP) a to především v oblasti barvívem senzitivovaných solárních článkách (DSSC).
- Pomocí moderních syntetických metod připravit alespoň dvě nová DPP barvíva se systematicky rozšiřovaným π -konjugovaným systémem, nesoucím vhodné kotvící skupiny.
- Ověřit struktury a čistotu všech meziproduktů i finálních DPP barvív dostupnými analytickými metodami.

OBSAH

CÍLE PRÁCE.....	8
ÚVOD.....	14
1 TEORETICKÁ ČÁST	15
1.1 Push-pull chromofory	15
1.2 Diketopyrrolopyrroly - historie, syntéza a využití	16
1.3 Barvivem senzitivované solární články (DSSC) a jejich mechanismus.....	20
1.4 Barviva pro DSSC.....	22
1.4.1 Deriváty DPP jako barviva pro DSSC	24
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	28
2.1 Obecné metody	28
2.2 Příprava výchozích látek.....	30
2.2.1 Bromace výchozího DPP barviva 35	30
2.3 Příprava DPP aldehydů.....	31
2.3.1 Příprava DPP aldehydu 38 přímou formylací	31
2.3.2 Příprava DPP aldehydu 40 Suzukiho-Miyaurovou CC reakcí	32
2.3.3 Příprava DPP aldehydu 42 Wittigovou olefinací	33
2.3.4 Příprava DPP aldehydu 43 Wittigovou olefinací	34
2.4 Syntéza finálních chromoforů Knoevenagelovou kondenzací.....	35
2.4.1 Syntéza cílového DPP chromoforu 45	35
2.4.2 Syntéza cílového DPP chromoforu 46	36
2.4.1 Syntéza cílového DPP chromoforu 47	37
2.4.1 Syntéza cílového DPP chromoforu 48	38
3 VÝSLEDKY A DISKUZE	39
3.1 Shrnutí syntézy cílových DPP chromoforů.....	39
3.2 Termální vlastnosti cílových DPP chromoforů.....	41
3.3 Absorpční vlastnosti cílových DPP chromoforů.....	42
4 ZÁVĚR	45
5 LITERATURA	47
6 PŘÍLOHY	50

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázky

Obrázek 1 <i>Obecná struktura push-pull chromoforu.</i>	15
Obrázek 2 <i>Obecná struktura 3,6-disubstituovaného diketopyrrolopyrrolu (DPP).</i>	16
Obrázek 3 <i>Princip zařízení DSSC využívající senzibilizující barviva na bázi pyridinia.^[15]</i> .	20
Obrázek 4 <i>Princip putování elektronů v DSSC.^[15]</i>	21
Obrázek 5 <i>Účinná metal-free barviva aplikovaná v DSSC člancích.</i>	23
Obrázek 6 <i>Struktury DPP chromoforů, které našly uplatnění v DSSC celách.</i>	26
Obrázek 7 <i>Termální chování cílových chromoforů 45–48.</i>	42
Obrázek 8 <i>UV-VIS absorpční spektra DPP chromoforů 45–48.</i>	43

Schémata

Schéma 1 <i>Limitní rezonanční struktury u obecného push-pull chromoforu.</i>	15
Schéma 2 <i>První uskutečněná syntéza 3,6-difenyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dionu.</i>	17
Schéma 3 <i>Syntéza DPP derivátu 4 z diesteru jantarové kyseliny.</i>	17
Schéma 4 <i>Syntéza DPP derivátu DPP 11.</i>	17
Schéma 5 <i>Optimalizovaná syntéza DPP derivátů vycházející z arylnitridů.</i>	18
Schéma 6 <i>Syntéza DPP derivátu pomocí modifikace již stávajícího kruhu.</i>	18
Schéma 7 <i>Intramolekulární cyklizace vedoucí k DPP derivátům.</i>	18
Schéma 8 <i>Využití vhodně substituovaného 2-pyrrolidonu k syntéze DPP derivátů.</i>	19
Schéma 9 <i>Alkylace N,N'-nesubstituovaných DPP derivátů.</i>	19
Schéma 10 <i>Syntéza DPP barviva 30.</i>	24
Schéma 11 <i>Příprava bromovaného DPP barviva 37.</i>	30
Schéma 12 <i>Příprava DPP aldehydu 38 přímou formylací.</i>	31
Schéma 13 <i>Příprava DPP aldehydu 40.</i>	32
Schéma 14 <i>Příprava DPP aldehydu 42.</i>	33
Schéma 15 <i>Příprava DPP aldehydu 43.</i>	34
Schéma 16 <i>Příprava cílového DPP chromoforu 45.</i>	35
Schéma 17 <i>Příprava cílového DPP chromoforu 46.</i>	36
Schéma 18 <i>Příprava cílového DPP chromoforu 47.</i>	37
Schéma 19 <i>Příprava cílového DPP chromoforu 48.</i>	38
Schéma 20 <i>Formylace a bromace základního derivátu DPP 35.</i>	39
Schéma 21 <i>Suzukiho-Miyaurova cross-couplingová reakce poskytující DPP derivát 40.</i>	40

Schéma 22 Wittigova olefinace vedoucí k aldehydům 42–43.	40
Schéma 23 Syntéza finálních chromoforů 45–48 Knoevenagelovou kondenzací.	41

Tabulky

Tabulka 1 Optické a fotovoltaické vlastnosti účinných metal-free barviv pro DSSC cely. ..	23
Tabulka 2 Optické a fotovoltaické vlastnosti vybraných DPP chromoforů pro DSSC aplikaci	25
Tabulka 3 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě bromovaného DPP barviva 37.	30
Tabulka 4 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě DPP aldehydu 38.	32
Tabulka 5 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě DPP aldehydu 40.	33
Tabulka 6 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě DPP aldehydu 42.	34
Tabulka 7 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě DPP aldehydu 43.	35
Tabulka 8 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě cílového DPP chromoforu 45.	35
Tabulka 9 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě cílového DPP chromoforu 46.	36
Tabulka 10 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě cílového DPP chromoforu 47.	37
Tabulka 11 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě cílového DPP chromoforu 48.	38
Tabulka 12 Optické vlastnosti finálních chromoforů 45–48.	43

Přílohy

Příloha 1 ¹ H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl ₃) aldehydu 38.	50
Příloha 2 ¹³ C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl ₃) aldehydu 38.	51
Příloha 3 ¹ H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl ₃) aldehydu 42.	51
Příloha 4 ¹³ C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl ₃) aldehydu 42.	51
Příloha 5 ¹ H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl ₃) aldehydu 40.	52
Příloha 6 ¹³ C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl ₃) aldehydu 40.	52
Příloha 7 ¹ H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl ₃) aldehydu 43.	53
Příloha 8 ¹³ C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl ₃) aldehydu 43.	53
Příloha 9 HR-MALDI-MS spektrum finálního chromoforu 45.	54
Příloha 10 Změřený a predikovaný HR-MALDI-MS patern finálního chromoforu 45.	54
Příloha 11 HR-MALDI-MS spektrum finálního chromoforu 46.	55
Příloha 12 Změřený a predikovaný HR-MALDI-MS patern finálního chromoforu 46.	55
Příloha 13 HR-MALDI-MS spektrum finálního chromoforu 47.	56
Příloha 14 Změřený a predikovaný HR-MALDI-MS patern finálního chromoforu 47.	56
Příloha 15 HR-MALDI-MS spektrum finálního chromoforu 48.	57
Příloha 16 Změřený a predikovaný HR-MALDI-MS patern finálního chromoforu 48.	57

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

A	= akceptor
AcOH	= kyselina octová
BHJSC	= bulk heterojunction solar cell (solární články s objemovým heteropřechodem)
Bu	= butyl
CC reakce	= cross-couplingová reakce
CDCA	= chenodeoxycholová kyselina
CDCl ₃	= deuterovaný chloroform
D	= donor
DCC	= <i>N,N</i> -dicyklohexylkarbodiimid
DCM	= dichlormethan
DDQ	= dichlordykyanbenzochinon
DHB	= 2,5-dihydroxybenzoová kyselina
DMF	= <i>N,N</i> -dimethylformamid
DMSO	= dimethylsulfoxid
DPP	= diketopyrrolopyrrol
DSC	= diferenciální skenovací kalorimetrie
DSSC	= dye-sensitized solar cells (barvivem senzitivovaný solární článek)
Et	= ethyl
EtOH	= ethanol
FTO	= fluorine doped tin oxide (fluorem dopovaná SnO ₂ elektroda)
HOMO	= highest occupied molecular orbital (nejvyšší obsazený molekulový orbital)
ICT	= intramolecular charge-transfer (intramolekulární přenos náboje)
IČ	= infračervená spektroskopie
IPCE	= incident photon to current conversion efficiency (účinnost převodu světelné energie v elektrickou)
LCD	= liquid crystal display (displej z tekutých krystalů)
LDA	= diisopropylamid lithný
LiHMDS	= lithium bis(trimethylsilyl)amid
LUMO	= lowest unoccupied molecular orbital (nejnižší neobsazený molekulový orbital)
MALDI	= matrix-assisted laser desorption/ionization (hmotnostní spektrometrie založená na laserem indukované desorpci/ionizaci vzorku za přítomnosti matrice)
Me	= methyl
MeOH	= methanol
MO	= molekulový orbital
MW	= microwave (mikrovlnné záření)

NBS	= <i>N</i> -bromsukcinimid
NMR	= nuclear magnetic resonance (nukleární magnetická rezonance)
OFET	= organic field-effect transistor (organické polem řízené tranzistory)
OPVC	= organic photovoltaics cells (organické fotovoltaické články)
PCBM	= methylester kyseliny fenyl-C61-butyrové
Ph	= fenyl
R _f	= retenční faktor
TEG	= triethylenglykol
TFA	= kyselina trifluoethanová (trifluoroctová)
Th	= thiofen
THF	= tetrahydrofuran
TLC	= tenkovrstvá chromatografie
UV	= ultrafialové záření

ÚVOD

Push-pull chromofory našly v několika posledních dekádách široké uplatnění zejména v optoelektronice a materiálové chemii. Tyto chromofory mohou obsahovat širokou škálu strukturně rozmanitých elektron akceptorních jednotek, mezi nimiž našel své široké zastoupení i kondenzovaný diketopyrrolopyrrolový kruh (DPP). Chromofory s DPP jednotkou lze s výhodou využívat hlavně v solárních člancích s objemovým heteropřechodem (BHJSC). Tato bakalářská práce se však zabývá push-pull chromofory na bázi diketopyrrolopyrrolu (DPP), jež se mohou uplatnit jako aktivní vrstvy v barvívem senzitivovaných solárních člancích (DSSC).

Hlavní náplní bakalářské práce tak byla syntéza nejméně dvou nových DPP chromoforů, které by bylo možné využít jako aktivních vrstev v DSSC zařízení. Celkově se však podařilo připravit čtyři finální DPP chromofory nesoucí periferní kyanakrylové kotvící skupiny. Pro jejich syntézu bylo využito moderních metod, především Suzukiovy-Miyaurovy cross-couplingové reakce a Wittigovy olefinace. Těmito reakcemi byly na centrální DPP skelet do poloh 3 a 6 zavedeny systematicky rozšiřované π -konjugované systémy na bázi (bi)thiofenu, nesoucí terminální formyl skupiny. Závěrečným zavedením kotvících kyanakrylových jednotek pomocí Knoevenagelovy kondenzace byla získána intenzivně barevná finální DPP barviva v uspokojivých výtěžcích. Tyto periferní akceptory/kotvící skupiny umožňují chemisorpci na povrchu TiO_2 elektrody, díky čemuž lze získané DPP chromofory aplikovat v barvívem senzitivovaných solárních člancích.

Struktura a čistota všech meziproductů i finálních DPP barviv byla ověřena pomocí TLC, ^1H a ^{13}C -NMR spektroskopie, hmotnostní MALDI spektrometrie, IČ spektroskopie či elementární analýzou. Termální a optické vlastnosti DPP barviv byly navíc zkoumány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie a UV-VIS absorpční spektroskopie.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Push-pull chromofory

Za push-pull chromofory bývají označovány organické látky, jejichž struktura je tvořena π -konjugovaným systémem obsahujícím elektron donorní a elektron akceptorní skupinu/y. Skrze π -konjugovaný systém tedy dochází ke vzájemné interakci donoru s akceptorem, která se projevuje vnitřním přenosem náboje. Tuto interakci lze popsat dvěma limitními rezonančními strukturami (aromatické vs. chinoidní uspořádání, viz *Schéma 1*). Na základě tohoto strukturálního uspořádání můžeme chromofory obecně označovat jako D- π -A systémy (*Obrázek 1*). Nejběžnějšími elektron donory (D) jsou skupiny s volnými elektronovými páry, tedy s +M/+I efektem (např. NH₂, NR₂, OR, OH, aj.). Jako typické elektron akceptory (A) jsou využívány skupiny s -M/-I efektem (např. -CN, -CHO, -NO₂, aj.).^[1] π -Konjugovaný systém bývá nejčastěji reprezentován aromatickými či heteroaromatickými cykly, jakož i konjugovaným systémem násobných vazeb. Intramolekulární přenos náboje (dále jen ICT z *angl. Intramolecular Charge-Transfer*)^[2] z donoru na akceptor má za následek tvorbu dipólů a celkovou polarizaci molekuly^[3]. ICT dále způsobuje vznik nového nízkoenergetického molekulového orbitalu, elektrony tohoto MO lze proto snadno excitovat ve viditelné oblasti spektra (HOMO/LUMO interakce), což je spojeno s výraznou barevností chromoforu.

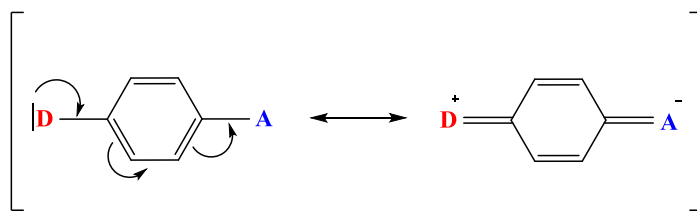
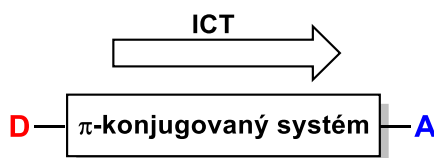


Schéma 1 Limitní rezonanční struktury u obecného push-pull chromoforu.



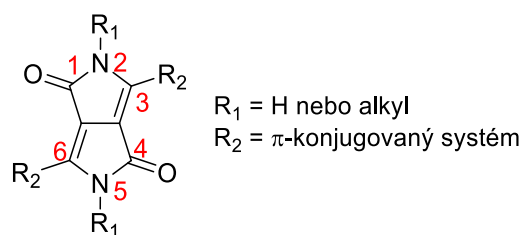
Obrázek 1 Obecná struktura push-pull chromoforu.

Po aplikační stránce si push-pull chromofory vydobily pevné místo především v nelineární optice^[2] a optoelektronice a to zejména ve fotovoltaických člancích (OPVC, z *angl. Organic Photovoltaics Cells*)^[4], v organických polem řízených

tranzistorech (OFET, z *angl. Organic Field-Effect Transistor*)^[5] a jako aktivní vrstvy v solárních článcích s objemovým heteropřechodem (BHJSC z *angl. Bulk Heterojunction Solar Cells*) a barvivem senzitivovaných solárních článcích (DSSC, z *angl. Dye-Sensitized Solar Cell*).^[6]

1.2 Diketopyrrolopyrroly - historie, syntéza a využití

2,5-Dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion neboli DPP jednotka je základem tzv. DPP barviv (*Obrázek 2*), kterým je v poslední době věnována značná pozornost. Ta vychází z atraktivních vlastností tohoto kondenzovaného DPP kruhu, který se vyznačuje výjimečnou stabilitou a schopností přitahovat elektrony. DPP jednotka je tedy elektron akceptorním prekurzorem, který lze v polohách 3 a 6 snadno substituovat vhodně zvolenými elektron donorními/ akceptorními substituenty a tím získat finální DPP chromofory s rozmanitými optoelektronickými vlastnostmi. Strukturální variabilitou DPP chromoforů lze ladit nejen optoelektronické vlastnosti, ale lze upravovat i jejich rozpustnost. Jelikož jsou DPP molekuly obecně velmi obtížně rozpustné ve většině organických rozpouštědel vyjma DMSO, jsou proto velmi často *N*-substituovány dlouhými alkylovými řetězci v polohách 2 a 5 DPP kruhu. Nejběžněji využívanými alkyly jsou *n*-hexyl, 2-ethylhexyl, triethylenglykol (TEG), apod. Kromě dlouhých alkylových řetězců lze na pyrrolové dusíky navázat řetězce obsahující esterovou skupinu.^[7]



Obrázek 2 Obecná struktura 3,6-disubstituovaného diketopyrrolopyrrolu (DPP).

První syntéza diketopyrrolopyrrolové jednotky byla uskutečněna roku 1974, kdy byl DPP derivát **4** zcela náhodou syntetizován při reakci benzonitrilu **1** s bromacetonem **2**, v níž byl očekávaným produktem laktam **3** (*Schéma 2*). Avšak výtěžnost sloučeniny **4** byla velmi malá, pohybovala se pouze mezi 5–20 %.^[7]

Další způsob přípravy DPP derivátu **4** byl popsán v roce 1983, kdy byl oproti předchozímu pokusu výchozí bromaceton nahrazen diesterem kyseliny jantarové **5** reagujícím s benzonitrilem **1** v silně bazickém prostředí (*Schéma 3*).^[8]

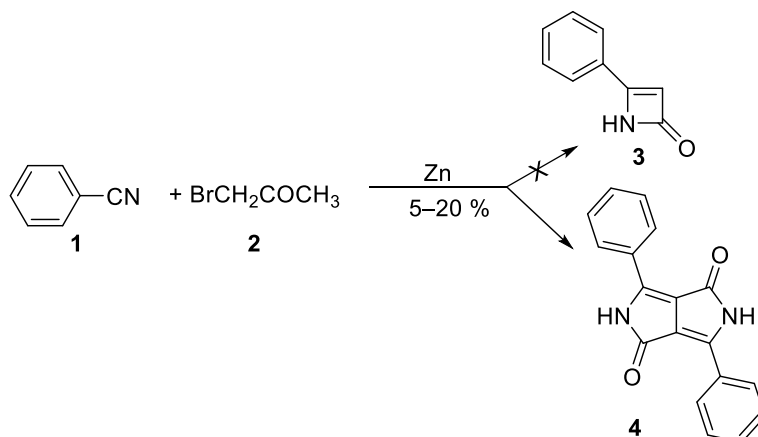


Schéma 2 První uskutečněná syntéza 3,6-difenyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dionu.

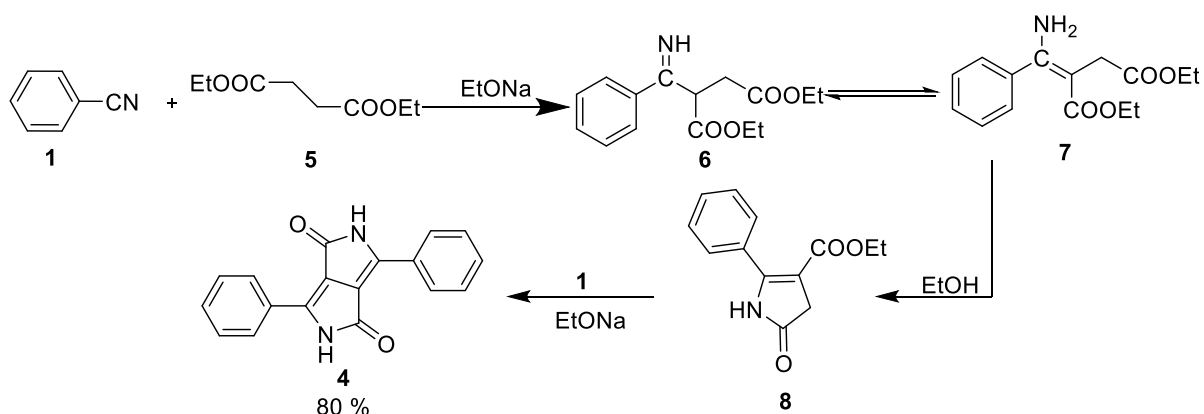


Schéma 3 Syntéza DPP derivátu 4 z diesteru jantarové kyseliny.

Základní DPP deriváty jako je např. sloučenina **4** byly používány hlavně jako barviva pro textilní a automobilový průmysl, v dnešní době se pak uplatňují především jako barevné filtry pro LCD displeje nebo v kosmetice.^[8]

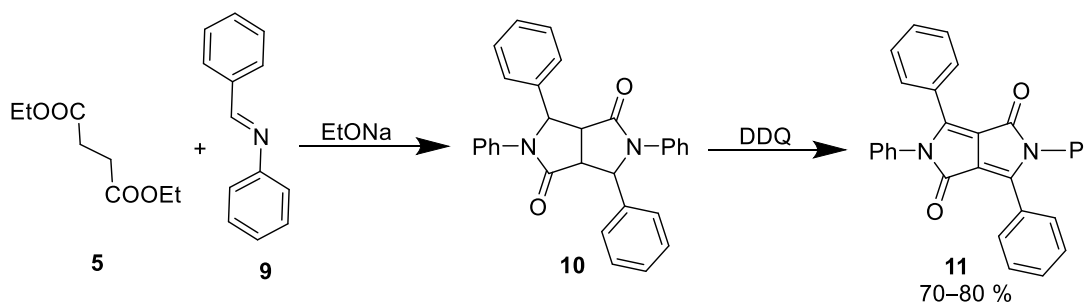


Schéma 4 Syntéza DPP derivátu DPP II.

V současnosti uvádí literatura několik optimalizovaných způsobů syntéz DPP kruhu v závislosti na typu reakce a dostupnosti výchozích látek. První kondenzační metodou je vzájemná reakce výchozího dialkylsuccinátu **5** s Shiffovou bází (např. **9**) v prostředí alkoholátu sodného. Nejprve dochází k tvorbě nasyceného laktamového bicyklu **10**, který je následně oxidován pomocí DDQ na DPP derivát **11** (

Schéma 4).^[10] Výtěžnost této reakce je velmi podobná jako při použití benzonitrilu (Schéma 3).

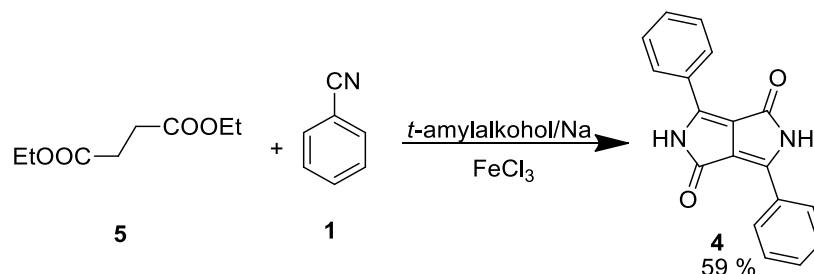


Schéma 5 Optimalizovaná syntéza DPP derivátů vycházející z arylnitrilů.

Shiffovou bázi lze pak snadno nahradit heteroarylnitrilem (popřípadě arylnitrilem) a tím připravit DPP jednotkou analogickou reakční cestou jako je uvedena na Schématu 3. V dnešní době však tato reakce probíhá za optimalizovaných reakčních podmínek a to v prostředí *tert*-amylalkoholátu sodného. Ten je generován *in situ* elementárním sodíkem z *tert*-amylalkoholu. Generování alkoholátu podporuje přítomný chlorid železitý, respektive železité ionty (Schéma 5). Převážná většina DPP derivátů je v současnosti syntetizována právě touto metodou.^[11]

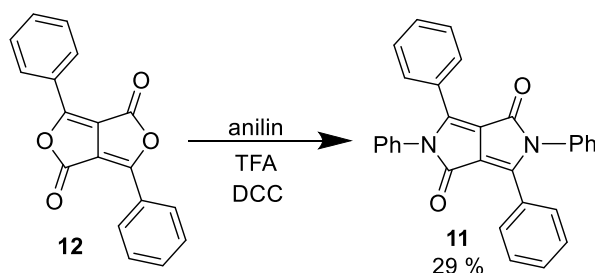


Schéma 6 Syntéza DPP derivátu pomocí modifikace již stávajícího kruhu.

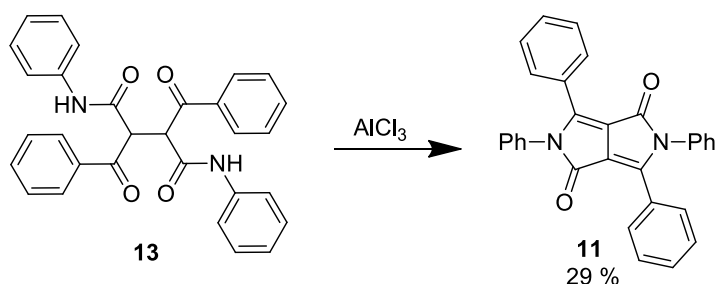


Schéma 7 Intramolekulární cyklizace vedoucí k DPP derivátům.

Další možností je využití analogické kondenzované sloučeniny a tu modifikovat v DPP derivát. Konkrétně bylo využito furanového bicyklu **12**, který byl reakcí s primárním aromatickým aminem přeměněn v pyrrolový analog **11**. Celá reakce probíhá v přítomnosti kyseliny trifluoroctové a *N,N*-dicyklohexylkarbodiimidu (DCC), který působí jako dehydratační činidlo (Schéma 6).^[12]

Mezi cyklokondenzační reakce vedoucí k DPP derivátům lze zařadit i intramolekulární reakci *bis*-anilidu **13** katalyzovanou Lewisovou kyselinou (Schéma 7).^[12]

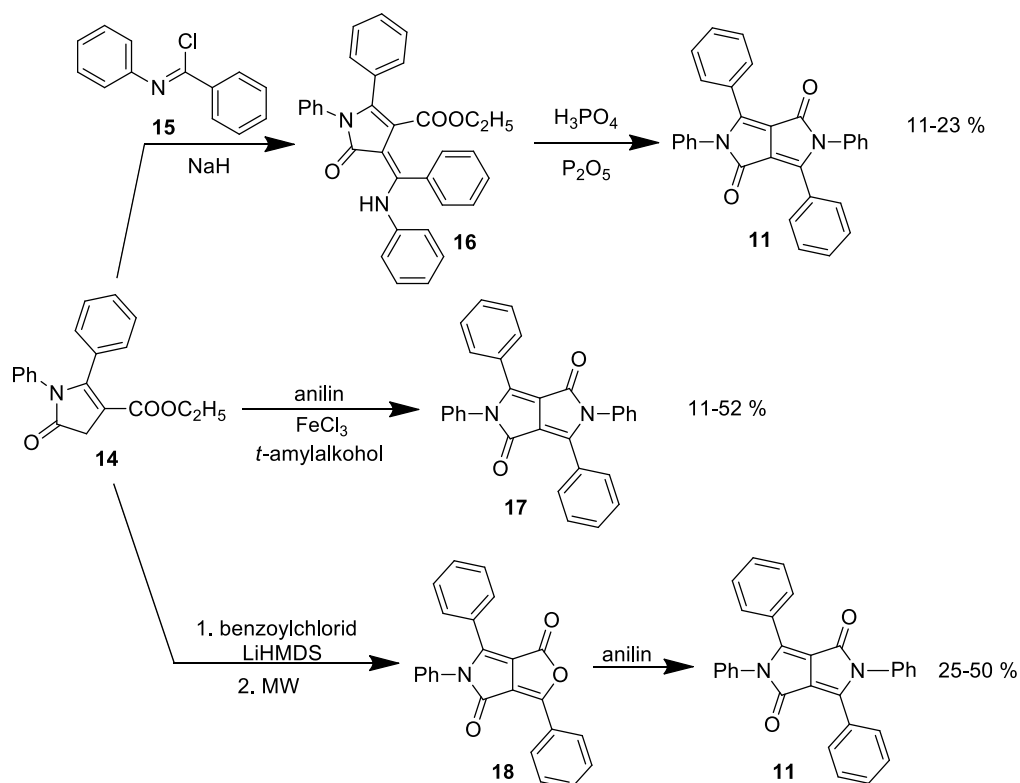


Schéma 8 Využití vhodně substituovaného 2-pyrrolidonu k syntéze DPP derivátů.

Další metody syntézy DPP kruhu jsou založeny na použití monocyklického vhodně substituovaného 2-pyrrolidonu, jako například laktamu **14** s 4-ethoxykarbonylovou skupinou. Tuto sloučeninu lze kondenzovat např. s benzoylchloridem, primárním aminem, nitrilem^[11] či s halogenidy kyselin. Těmito cestami lze získat různě substituovaný DPP kruh v uspokojivých výtěžcích (Schéma 8).

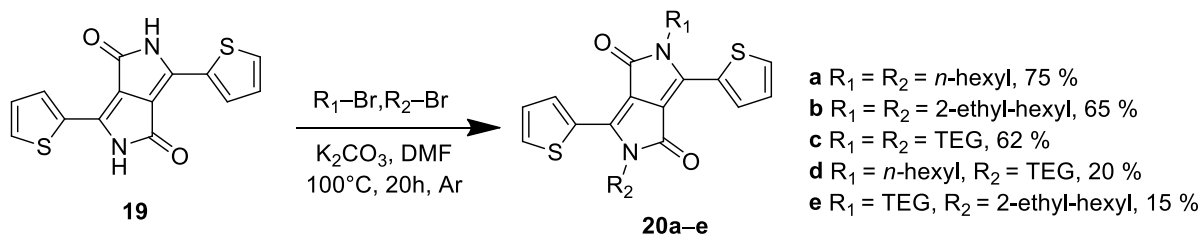
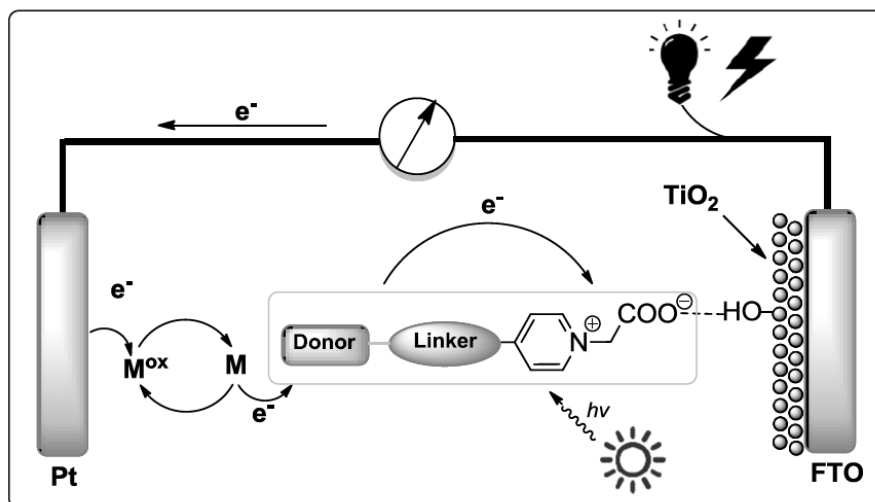


Schéma 9 Alkylace N,N' -nesubstituovaných DPP derivátů.

Alkylacemi N,N' -nesubstituovaných DPP derivátů se zabýval zejména Naik se svým kolektivem,^[13] Jako vhodný substrát zvolil především thiofenový DPP derivát **19**. Ten byl N,N' -dialkylován vhodnými alkylačními činidly za vzniku DPP derivátů **20a–e**, reakce probíhaly v bazickém prostředí K_2CO_3 v DMF (Schéma 9).

1.3 Barvívem senzitivované solární články (DSSC) a jejich mechanismus

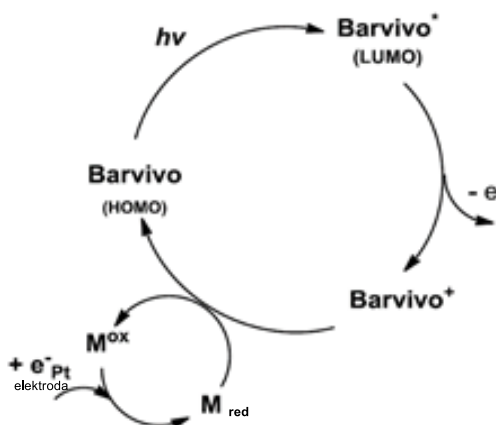
V dnešní době, kdy si lidé začínají uvědomovat, že čelí nedostatku fosilních paliv, se přední vědecké skupiny snaží přijít s novými možnostmi, jak získávat elektrickou energii. Jednou z cest je přeměna energie sluneční právě na elektrickou. Tuto přeměnu lze dnes již běžně realizovat pomocí fotovoltaických článků především na bázi amorfního křemíku. Avšak díky mnoha nevýhodám těchto anorganických materiálů představují dnes fotovoltaické články s aktivní organickou vrstvou rychle se vyvíjející obor. Výhody organických článků spočívají v nízkých nákladech na jejich výrobu, pozitivní roli hraje i fakt, že jejich konstrukci a tvar lze přizpůsobit dle aktuálních nároků na jejich použití. Jejich nevýhodou je však nižší účinnost ve srovnání s články anorganickými, dále jejich nižší stabilita a pevnost. Organická barviva používaná v solárních člancích jsou snadno připravitelná a cenově dostupnější v porovnání s materiály anorganickými. Velkým pozitivem organických barviv je fakt, že jejich optoelektronické a chemické vlastnosti (např. rozpustnost, Vis-absorpce, chemisorpce) lze velmi dobře uzpůsobovat dle konkrétních potřeb.^[13]



Obrázek 3 Princip zařízení DSSC využívající senzibilizující barviva na bázi pyridinia.^[15]

Jedním z typů solárních článků je barvívem senzitivovaná solární cela DSSC (z angl. *Dye Sensitized Solar Cell*). Jedná se o fotovoltaické zařízení sloužící k přeměně sluneční světelné energie na energii elektrickou, ve kterém je aktivní vrstva reprezentována organickým barvívem. DSSC zařízení se obecně skládá ze dvou vzájemně propojených elektrod a elektrolytu, jež je tvořen oxidačně-redukčním systémem (nejčastěji I_3^-/I^- nebo S_x^{2-}/S^{2-}). Katodou je Pt nebo uhlíková elektroda nanosená na flexibilním vodivém skle. Anodou je FTO elektroda (z angl. *Fluorine*

doped Tin Oxide), která je pokrytá tenkou vrstvou TiO_2 nebo ZnO , k níž je poutáno vhodné organické barvivo a to pomocí chemisorpce. Toto kotvení barviva na povrchu TiO_2 je dosaženo pomocí vhodné strukturní/kotvící skupiny obsažené v molekule barviva.^[16] Obecné schéma DSSC zařízení se senzibilizujícím barvivem na bázi pyridinia je uvedeno na *Obrázku 3*. Princip tohoto zařízení je vcelku jednoduchý. Nejprve dochází vlivem slunečního záření k excitaci elektronů barviva zakotveného na vrstvě TiO_2 . To znamená, že elektron okupující nejvyšší obsazenou energetickou hladinu HOMO (z angl. *Highest Occupied Molecular Orbital*) je dodanou energií excitován do nejnižší neobsazené energetické hladiny LUMO (z angl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), tento orbital je zpravidla lokalizován na akceptorní části barviva. Excitované elektrony jsou následně přenášeny z akceptorní jednotky barviva na TiO_2 elektrodu. Elektrolyt následně redukuje zoxidované barvivo, které se tak vrací do původního stavu. Zoxidovaný elektrolyt se pak ihned redukuje na druhé elektrodě. Tento elektronický cyklus lze schematicky zobrazit na *Obrázku 4*. Aby bylo možné přenášet excitované elektrony z barviva na TiO_2 elektrodu a znovu ho regenerovat, musejí se potenciálové hladiny HOMO a LUMO tohoto barviva alespoň částečně překrývat s úrovní vodivostního pásma polovodiče (TiO_2), jakož i s redukčně-oxidačním potenciálem elektrolytu použitého mezi elektrodami. Navíc je žádoucí, aby barvivo absorbovalo sluneční záření v co možná nejširším pásu viditelného spektra (pohlcení co největšího množství fotonů).^[16]



Obrázek 4 Princip putování elektronů v DSSC.^[15]

Účinnost solárního článku (dále jen IPCE z angl. *Incident Photon to Charge Carrier Efficiency*) se řadí mezi nejdůležitější fotovoltaické charakteristiky a záleží mimo jiné na použitém barvivu a jeho struktuře (elektronovém rozložení). IPCE parametr lze tedy využít k porovnání/vyhodnocení efektivity solárních článků.^[6] Udává, jaký podíl dopadajícího záření je zařízení schopné transformovat

na elektrickou energii. Díky tomuto parametru tedy můžeme, co do fotovoltaického výkonu, mezi sebou jednotlivá barviva porovnávat, avšak s přihlédnutím ke konstrukci článku, typu zvolených elektrod, elektrolytu, zdroje záření, jeho intenzitě, apod. Účinnost článku je ovlivněna nejen použitými organickými barvivy, ale i zvolenou úpravou TiO_2 vrstvy. Výzkumy ukazují, že účinnost stoupá při použití tzv. houbovitého TiO_2 , který tvoří porézní nanovrstvy namísto klasických celistvých povrchů. Dnešní DSSC cely s aktivními organickými vrstvami dosahují maximální účinnosti kolem 13 % (pro představu – solární články založené na křemíku, ať už krystalickém či amorfním dosahují účinnosti až 30 %).^[17] Přesto jsou DSSC technologie považovány za dobrou alternativu do budoucna, především kvůli jejich nízké výrobní ceně. Také způsobují menší ekologickou zátěž na rozdíl od anorganických článků, u nichž je likvidace či recyklace mnohem obtížnější.

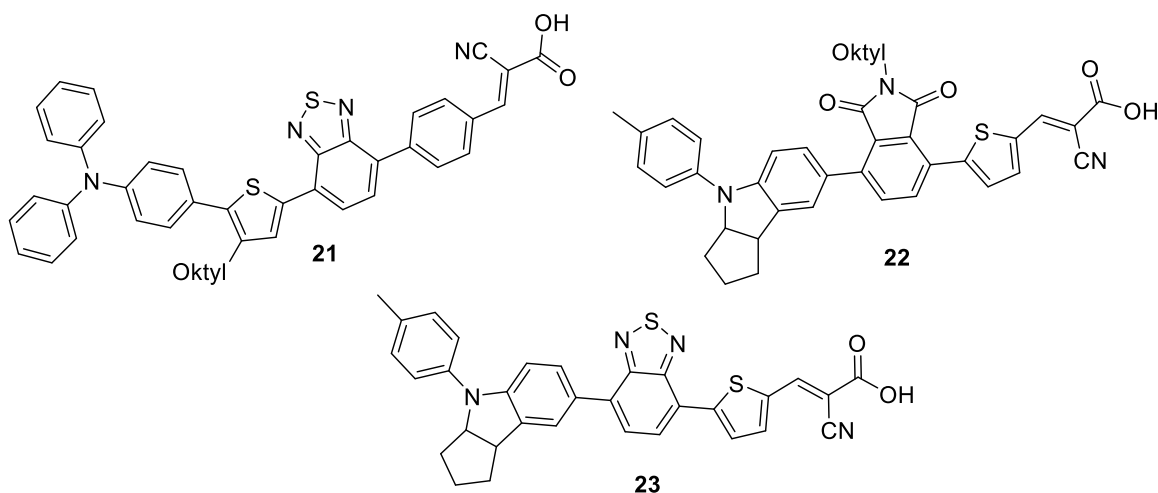
1.4 Barviva pro DSSC

Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole, jsou dnes na barviva, používaná pro DSSC aplikace, kladeny specifické nároky. Především se jedná o vhodně zvolené potenciálové hladiny HOMO/LUMO, zajišťující účinný přenos elektronů z barviva do vrstvy TiO_2 i jeho následnou regeneraci, nebo o pevnou chemisorpci na povrchu TiO_2 , která zabraňuje vymývání barviva. Rovněž je důležité, aby barvivo absorbovalo záření v co nejširším pásu vlnových délek viditelného spektra. Tím je zaručeno pohlcení širokého spektra fotonů z dopadajícího slunečního záření. V neposlední řadě je důležitá i chemická a termická stálost použitých organických barviv.

Aby se barviva nevymývala z podkladu TiO_2 elektrody, obsahují ve své struktuře jednu nebo více tzv. kotvících skupin. Nejčastěji využívanou kotvící jednotkou je karboxylová funkční skupina,^[18] často zaváděna ve formě kyanakrylové či malonové jednotky. Tyto kotvící skupiny zároveň slouží i jako pomocné elektron akceptory. Méně častými kotvami jsou pak jednotky na bázi pyridinu či tetrazolu.^[19]

V současné době lze rozdělit organická senzitivující barviva do dvou kategorií, a to na metalopolypyridinové komplexy na bázi přechodných kovů, především ruthenia,^[20] a na čistě organická, tzv. „metal-free“ barviva.^[21] Chromofory na bázi ruthenia vykazují v DSSC zařízeních obecně vysokou účinnost (10–11 %)^[6] jako důsledek širokého absorpčního rozsahu. Nicméně omezená dostupnost a cena ruthenia je problémem v případě širokého využití těchto metalo-komplexů v DSSC. V dnešní době dosahují „metal-free“ barviva v DSSC člancích maximální účinnosti pouze okolo

9 %, ^[6] leč s přihlédnutím k omezeným zdrojům ruthenia se zdají být slibné a jsou tak dále intenzivně rozvíjena. U těchto čistě organických barviv lze navíc snadno ladit jejich optoelektronické vlastnosti pomocí vhodné konstituce/substituce. Další jejich výhodou spočívá v prakticky neomezeném výběru zdrojů k jejich syntéze.^[22] Naopak mezi nevýhody oproti metalo-komplexním barvivům patří především krátká emisní životnost excitovaných stavů. Nicméně k přechodu elektronu z organického barviva do vodivostního pásu TiO₂ dochází mnohem rychleji ve srovnání s emisní životností barviva.



Obrázek 5 Účinná organická barviva aplikovaná v DSSC člancích.

Tabulka 1 Optické a fotovoltaické vlastnosti účinných metal-free barviv pro DSSC.

Barvivo	λ_{\max} [nm]	IPCE [%]
21	366/470 ^[a]	10,2
22	395 ^[b]	5,11
23	545 ^[c]	6,8

Měřeno: ^[a] ethanol, ^[b] CH₂Cl₂, ^[c] CH₃Cl+MeOH

V posledních letech probíhají intenzivní výzkumy široké palety organických barviv, která dosahují uspokojivých účinností v DSSC zařízeních. Společnými strukturálními motivy těchto barviv jsou například pyridinové,^[23] benzothiadiazolové^[24] či trifenylaminové mateřské jednotky.^[25] Na *Obrázku 5* jsou ukázány tři příklady organických barviv, která dosahují v DSSC člancích velmi vysokých účinností. Především chromofor **21** s IPCE = 10,2 % je doposud považován za jedno z nejúčinnějších nekovových organických barviv (*Tabulka 1*). Společným strukturálním prvkem těchto tří barviv je donorní *N,N*-(di)aryl anilinová jednotka, π -můstek na bázi

2,5-thienylu, kotvící kyanakrylová skupina a centrální elektron akceptorní heterocyklus odvozený od benzothiadiazolu či ftalimidu.

1.4.1 Deriváty DPP jako barviva pro DSSC

Organická barviva na bázi DPP jsou relativně hojně zkoumána v BHJSC solárních článcích. Navzdory tomu však bylo v literatuře^{[26]–[32]} nalezeno několik konkrétních DPP chromoforů, jež byly využity jako aktivní vrstvy právě v DSSC. V této kapitole tak budou uvedeny vybrané příklady DPP barviv a následně diskutovány fotovoltaické účinnosti odpovídajících DSSC článků. Využití DPP barviv v DSSC zařízeních je poměrně novým trendem, první zmínka o této aplikaci je z roku 2010.

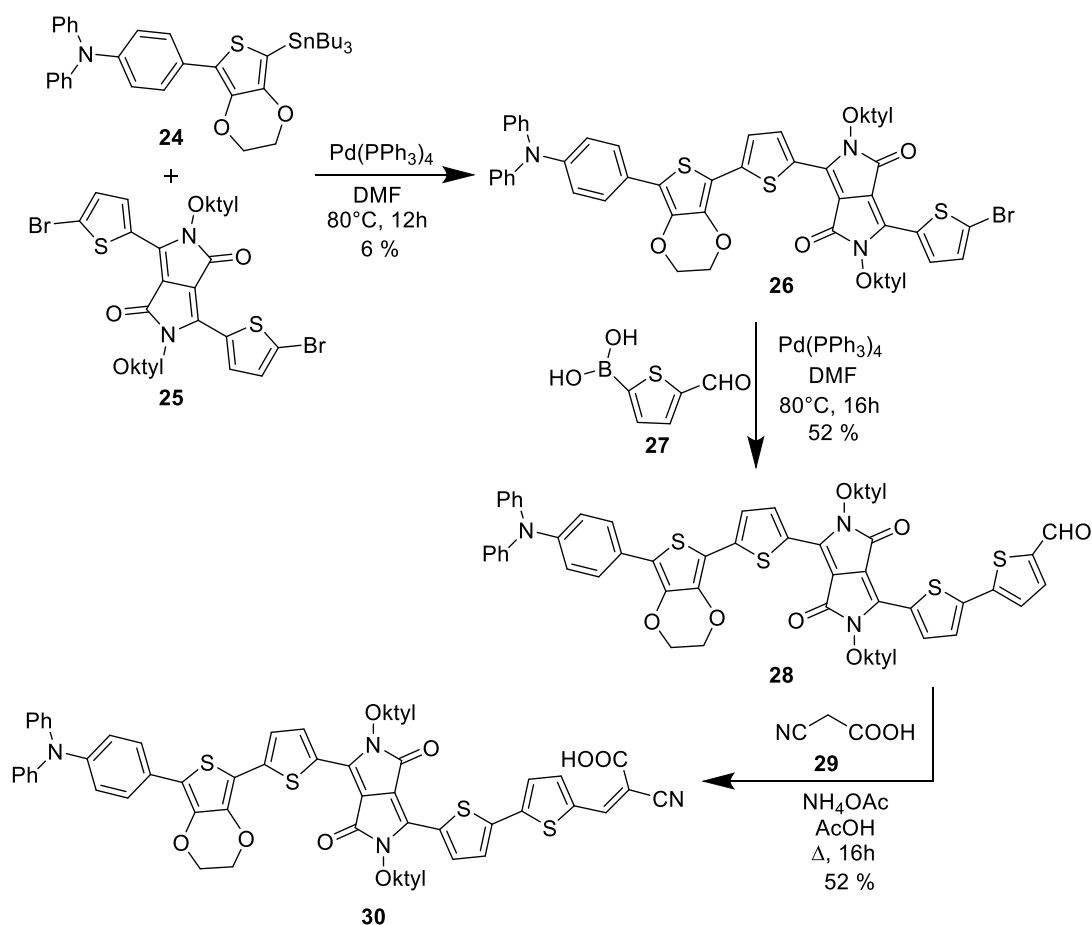


Schéma 10 Syntéza DPP barviva 30.

Prvním příkladem je DPP chromofor 30, který byl připraven Imaevým kolektivem.^[26] Toto barvivo je vystavěno na centrálním DPP kruhu, jež je substituován v polohách 3 a 6 bithiofenovými π -můstky, které jsou na jedné straně osazeny donorní TFA skupinou a na druhé větvi kotvící kyanakrylovou skupinou. Syntéza barviva 30 je uvedena na Schématu 10 a zahrnuje Stilleho a Suzukiho cross-coupling reakci, čímž je na základní DPP derivát 25 připojena donorní TFA, resp. formylová skupina.

Závěrečným krokem je poté Knoevenagelova kondenzace mezi sloučeninou **28** a kyanoctovou kyselinou **29**, čímž je finální molekula **30** opatřena kotvící kyanakrylovou skupinou. Optické a fotovoltické vlastnosti DPP chromoforu **30** jsou shrnuty v *Tabulce 2*.

Tabulka 2 Optické a fotovoltické vlastnosti vybraných DPP chromoforů pro DSSC aplikaci

Barvivo	λ_{\max} [nm]	IPCE [%]
30	658 ^[a]	2,10 ^[c]
31a	524 ^[a] /605 ^[b]	3,24 ^[c]
31b	627 ^[a] /702 ^[b]	1,45 ^[c]
32	539 ^[a] /543 ^[b]	7,96 ^[c]
33a	509 ^[a] /567 ^[b]	2,03 ^[c]
33b	521 ^[a] /582 ^[b]	1,37 ^[c]
34	492 ^[a]	3,12 ^[d]

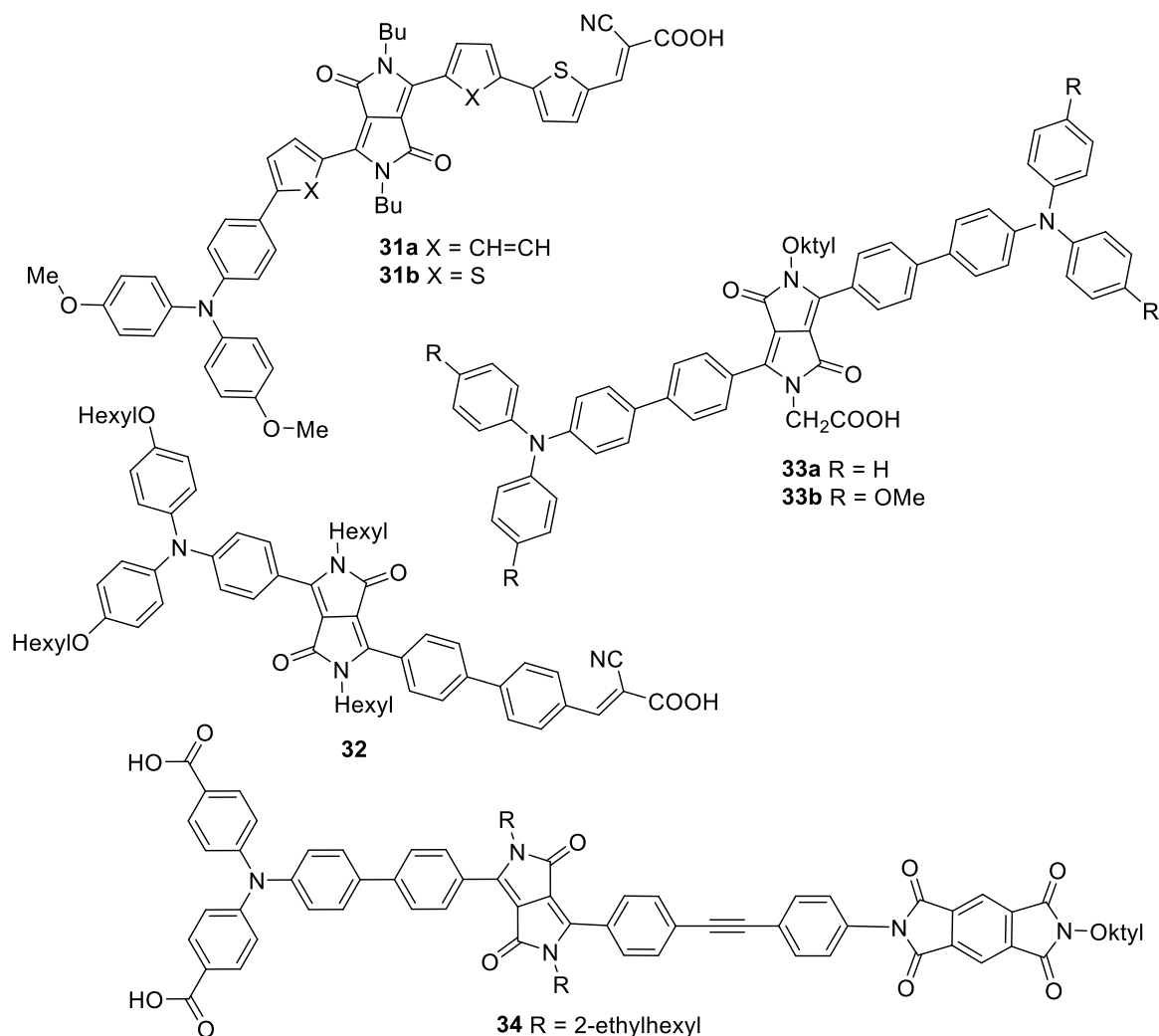
Měřeno: ^[a] v DCM; ^[b] TiO₂ film; ^[c] TiO₂ elektroda, systém (I₃⁻/I⁻), AM1,5G intenzita záření; ^[d] NiO elektroda (p-typ DSSC), PCBM/TiO_x, AM1,5G intenzita záření.

Dále zmíněné DPP chromofory byly připravovány podobnými reakčními cestami za využití moderních cross-coupling reakcí, jimiž byly na DPP skelety zaváděny různorodé donorní skupiny a π -můstky. V závěrečných krocích byly opět připojovány kotvící skupiny ve smyslu Knoevenagelovy kondenzace. Z tohoto důvodu již nebudou dále rozepisovány celé syntetické cesty, ale budou ukázány pouze finální struktury DPP chromoforů pro DSSC aplikace.

Velmi podobné DPP chromofory **31a–b** byly připraveny Quem (*Obrázek 6*).^[28] Tyto molekuly se liší od předešlého chromoforu **30** především přítomnými pomocnými methoxy donory na periferní TFA jednotce. Oba chromofory **31a–b** mají navíc zkrácený π -můstek o jednu 2,5-thienylovou spojku. U molekuly **31a** jsou navíc dvě thiofenové spojky nahrazeny za 1,4-fenylenové. To se projeví překvapivým zvýšením fotovoltické účinnosti oproti molekule **31b** o téměř 2 % (*Tabulka 2*). Porovnáním molekul **30** a **31b** dospějeme k závěru, že prodloužení π -systému o jednu 2,5-thienylovou jednotku způsobí zvýšení IPCE o více než 0,6 % (bez ohledu na vliv pomocných methoxy donorů).

Nedávno bylo Zangem^[29] připraveno barvivo **32**, které ze všech dosud známých DPP chromoforů dosahuje nejvyšší fotovoltické účinnosti v DSSC člácích. Toto barvivo **32** se liší od předchozích tím, že je jeho π -systém složen pouze z 1,4-fenylenových jednotek (*Obrázek 6*). Přítomnost těchto čistě aromatických

π -můstků pravděpodobně způsobuje nárůst fotovoltaické účinnosti až k 8 % (Tabulka 2). U molekuly **32** je elektron donorem TFA skupina se dvěma pomocnými hexyloxy donory, kotvící skupina je pak zastoupena kyanakrylovou skupinou.



Obrázek 6 Struktury DPP chromoforů, které našly uplatnění v DSSC celách.

Dva symetrické chromofory **33a–b** byly navrhnuty a syntetizovány pracovní skupinou F. Gua (Obrázek 6).^[30] Tato DPP barviva mají rovněž π -systém založen pouze na aromatických 1,4-fenolenových můstcích, stejně jako barvivo **32**. Symetrická barviva **33a–b** se však liší od předešlých tím, že mají kotvící skupinu vázanou přímo k centrálnímu DPP kruhu a to ve formě *N*-methylkarboxylové skupiny. Obě periferní větve jsou pak terminovány donorními TFA jednotkami, u molekuly **33b** navíc obohacenými o pomocné methoxy donory. Toto odlišné strukturální uspořádání DPP barviv **33a–b** s kotvící skupinou na DPP kruhu se z hlediska fotovoltaické účinnosti nejevilo výhodněji oproti DPP chromoforům s klasickým D- π -A- π -COOH

uspořádáním, neboť v DSSC zařízeních byl pro sloučeniny **33a–b** stanoven parametr *IPCE* pouze v rozmezí 1,4–2,0 % (*Tabulka 2*).

Z hlediska strukturálního uspořádání bylo nedávno připraveno velmi zajímavé DPP barvivo **34** (*Obrázek 6*).^[31] Jedno jeho rameno je tvořeno opět donorním TFA, který je oddělen od centrálního DPP skeletu 1,4-fenylenovou jednotkou. Na tuto donorní větev byly navíc umístěny dvě kotvící karboxylové skupiny. Druhé bifenylové rameno je planarizováno vloženou trojnou vazbou a zakončeno akceptorní jednotkou na bázi ftalimidu. Při aplikaci v DSSC článku však dosahovala tato strukturálně vyladěná sloučenina **34** průměrné fotovoltaiické účinnosti 3,1 % (*Tabulka 2*).

Na základě výše uvedených příkladů DPP barviv **30–34** lze vyvodit několik obecných vztahů typu „struktura-vlastnosti“. Při vzájemném porovnání jejich optického chování a fotovoltaiických účinností (*Tabulka 2*) je patrné, že bathochromně posunutá absorpční pásy nemusejí automaticky znamenat vyšší hodnotu *IPCE* parametru. U uvedených DPP chromoforů **30–34** je tomu spíše naopak a vyšších účinností je dosaženo u chromoforů s absorpčními maximy ležícími kolem 500 až 540 nm. Nezáleží tedy na pozicích nejdélnějších absorpčních pásů, ale spíše na celkovém tvaru absorpčního spektra, které by mělo pokrývat co nejširší pás viditelného spektra a umožňovat efektivní záchyt fotonů. Dále je z analýzy sktruktur DPP barviv **30–34** patrné, že pro vyšší fotovoltaiickou účinnost je vhodné tyto sloučeniny budovat spíše na aromatických 1,4-fenylenových π -můstcích než na heteroaromatických thiofenových π -spojkách (porovnej např. chromofory **31a** vs. **31b**). Jako kotvících skupin bylo využito prostých karboxylových nebo akceptorně vylepšených kyanakrylových jednotek. Pomocné donorní alkoxy substituenty sice mohou posunout absorpční maxima blíže k IČ oblasti, avšak tato substituce se nemusí kladně projevit v hodnotách *IPCE* parametru (porovnej molekuly **33a** vs. **33b**). Aby se DPP chromofory mohly využít do solárních cel, je zapotřebí jejich dobrá rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech. Tu zajišťují dlouhé alkylové *N*-substituenty navázané převážně na centrální DPP skelet barviva. Samotné alkylové skupiny však nemají výrazný vliv na optoelektronické vlastnosti DPP chromoforů. Dané fotovoltaiické účinnosti DPP barviv se samozřejmě odvíjejí nejen z jejich strukturálního uspořádání, ale jsou rovněž funkcí celkového sestavení solární cely (typ elektrod, elektrolytu, apod.), jakož i intenzity zvoleného záření a ostatních experimentálních podmínek.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Obecné metody

Činidla a rozpouštědla používaná při syntézách byla zakoupena od firem Sigma Aldrich, TCI nebo Penta a byla použita bez jejich dalšího čištění. Výchozí DPP derivát **35** byl získán v rámci spolupráce s Centrem Organické Chemie, s.r.o., Pardubice. Sodíkem sušený THF byl před použitím vždy čerstvě predestilován pod inertní atmosférou argonu. Použitá rozpouštědla byla odpařována na vakuové odparce Heidolph Laborota 4000. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO₂ 60, velikost částic 0,040–0,063 mm, Merck) s použitím komerčně dostupných rozpouštědel. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagem SiO₂ 60 F₂₅₄ (Merck) s následnou vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 365 nm). Všechny cross-couplingové reakce a Wittigovy olefinace byly prováděny ve vysekurovaných Schlenkových baňkách pod inertní atmosférou argonu. Body tání byly ověřeny v otevřených kapilárách na přístroji Büchi B-540. Termální vlastnosti cílových molekul byly měřeny diferenční skenovací 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 kelímčích pod atmosférou N₂. DSC křivky byly stanoveny při skenovací rychlosti 3 °C/min v rozmezí 25 až 400 °C. ¹H- a ¹³C-NMR spektra byla získána pomocí *Bruker Avance 400* při 400 MHz (¹H) a 100 MHz (¹³C) nebo *Bruker Ascend™* při 500 MHz (¹H) a 125 MHz (¹³C) při teplotě 25 °C v běžných deuterovaných rozpouštědlech (*d*₆-DMSO, CDCl₃). Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k reziduálním signálům rozpouštědel (CDCl₃ – 7,25 a 77,23 ppm; *d*₆-DMSO – 2,55 a 39,51 ppm pro ¹H- resp. ¹³C-NMR spektra). Interakční konstanty (*J*) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), d (doublet), dd (doublet dubletu), t (triplet), q (kvartet) a m (multiplet). 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 absorpční spektra byla měřena na přístroji HP 8453 v DMSO (*c* ≈ 10⁻⁵ M). IČ spektra byla měřena na přístroji Perkin

Elmer FT-IR spektrometru Nicolet iS50 s diamantovým ATR nástavcem. Elementární analýzy byly prováděny na přístroji EA 1108 Fisons.

Wittigova olefinace byla vedena dle obecného protokolu (metoda A).^[33] Do vysekurované Schlenkovy baňky byl předložen DPP aldehyd **38** nebo **40** (0,5 mmol) a Wittigovo činidlo **41** (1,25 mmol), tyto látky byly rozpuštěny v suchém THF (20 ml). Roztok byl probublán 15 minut argonem a následně byl přidán NaH (3 mmol). Reakční směs byla při laboratorní teplotě míchána po dobu 2 dnů. Směs byla dále extrahována vodou a DCM (3 × 70 ml), organické podíly spojeny a vysušeny bezvodým síranem sodným. Použitá rozpouštědla byla následně odpařena. Odparek byl rozpuštěn v THF (20 ml) a poté byla postupně přidávána 10% HCl (20 ml). Tato směs byla ponechána 1 hodinu reagovat. Následně byla reakční směs opět extrahována vodou (50 ml) a DCM (3 × 70 ml). Organické podíly byly spojeny a vysušeny bezvodým síranem sodným, použitá rozpouštědla byla opět odpařena. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO₂, DCM).

Knoevenagelova kondenzace byla vedena dle obecného protokolu (metoda B).^[33] Do 50 ml baňky byl předložen DPP aldehyd **38**, **40**, **42**, nebo **43** (0,2 mmol) a kyselina kyanooctová **44** (0,6 mmol). Tyto látky byly následně rozpuštěny v kyselině octové (5 ml), do roztoku byl přidán octan amonný (20 mg) a reakční směs byla refluxována po dobu 2 hodin. Po uplynutí této doby byla reakční směs nalita na vodu s ledem (150 ml) a vzniklá sraženina produktu byla odfiltrována a promyta vodou (100 ml). Surový produkt byl vysušen a dále čištěn tak, že byl převeden do baňky a za míchání promýván org. rozpouštědly s následnou dekantací. K promývání bylo v uvedeném pořadí využito hexanu (3 × 15 ml), etheru (3 × 15 ml) a DCM (25 ml). Po závěrečném promytí byl finální DPP chromofor odfiltrován a vysušen.

2.2 Příprava výchozích látek

2.2.1 Bromace výchozího DPP barviva 35

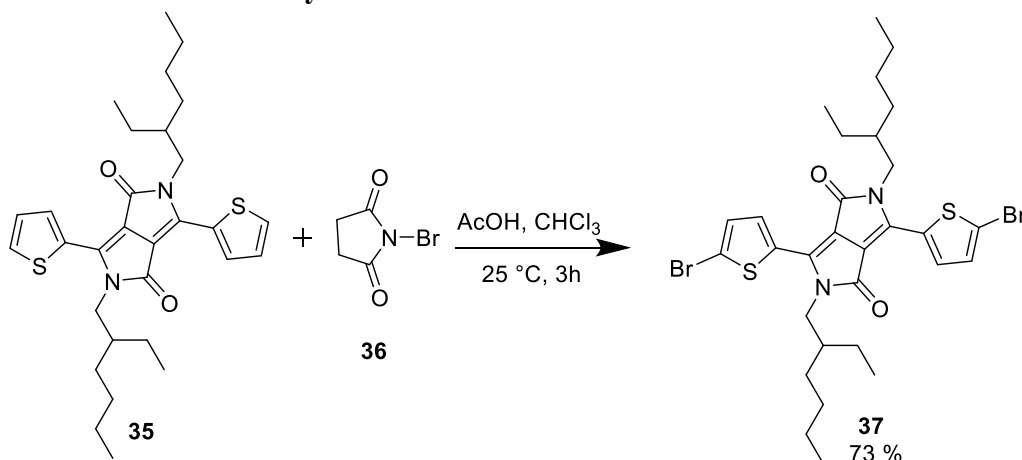


Schéma 11 Příprava bromovaného DPP barviva 37.

Bromace byla vedena dle Wua a kol.^[35] Výchozí DPP derivát **35** (263 mg; 0,5 mmol) byl rozpuštěn v chloroformu (25 ml) a k tomuto roztoku byly přidány NBS **36** (196 mg; 1,1 mmol) a kyselina octová (0,5 ml). Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 3 hodin. Poté byla nejprve reakční směs extrahována nas. roztokem Na₂CO₃ (3 × 30 ml), poté vodou a DCM (3 × 30 ml). Organické podíly byly spojeny, vysušeny bezvodým síranem sodným a použitá rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl přečištěn sloupcovou chromatografií (SiO₂, DCM). Bylo získáno 249 mg (73 %) tmavě hnědo-červeného krystalického produktu **37** s bodem tání 162–164,5 °C. $R_F = 0,9$ (SiO₂, DCM). ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 0,84\text{--}0,89$ (m, 12H, CH₃), 1,24–1,36 (m, 16H, CH₂), 1,81–1,82 (m, 2H, CH), 3,90–3,93 (m, 4H, CH₂), 7,21 (d, $J = 4,4$ Hz, 2H, CH_{th}), 8,63 ppm (d, $J = 4,0$ Hz, 2H, CH_{th}). ¹³C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 10,67; 14,28; 23,27; 23,71; 28,50; 30,32; 30,33; 39,29; 46,16; 108,17; 119,28; 131,35; 131,70; 135,66; 139,62; 161,61$ ppm. HR-MALDI-MS (DHB) m/z : kalkulováno pro C₃₀H₄₀Br₂N₂O₂S₂⁺ ([M+2H]⁺) 682,08925, nalezeno 682,07253.

Tabulka 3 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě bromovaného DPP barviva 37.

Látka	M [g/mol]	n [mmol]	Počet ekvivalentů	m [mg]	m _{produkt} [mg]	Výtěžek [%]
35	525	0,5	1	263	-	-
36	178	1,1	2,2	196	-	-
37	683	-	-	341*	249	73

*teoretický výtěžek

2.3 Příprava DPP aldehydů

2.3.1 Příprava DPP aldehydu **38** přímou formylací

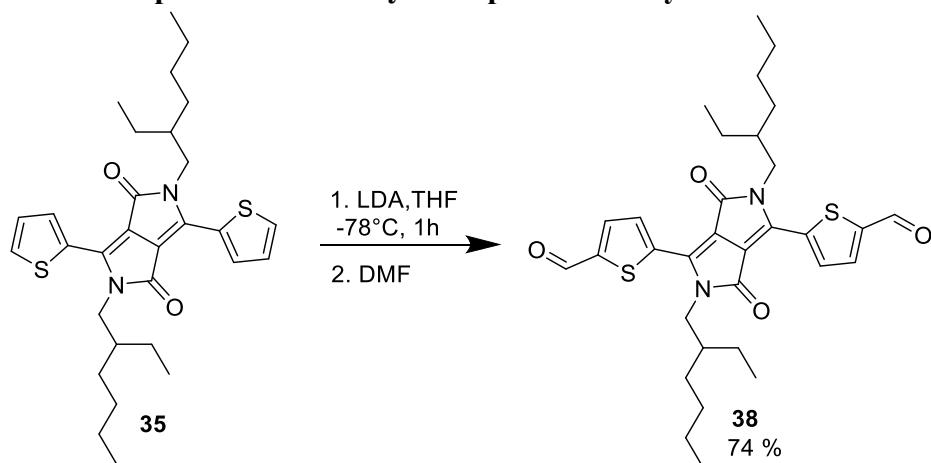


Schéma 12 Příprava DPP aldehydu **38** přímou formylací.

Přímá formylace byla vedena dle Tietzeho.^[36] Do vysekurované Schlenkovy baňky bylo předloženo výchozí DPP barvivo **35** (263 mg; 0,5 mmol) a rozpuštěno v suchém THF (25 ml). Roztok byl ochlazen na -78°C a při této teplotě bylo pomalu přikapáno 0,75 ml LDA (2 M roztok v THF). Reakční směs byla za míchání držena při této teplotě po dobu 1 hodiny. Následně bylo přidáno 0,12 ml DMF a reakce byla vyjmuta z chladicí nádoby. Reakční směs byla nadále míchána 4 hodiny při laboratorní teplotě. Po uplynutí této doby byla reakční směs extrahována vodným roztokem K_2HPO_4 (50 ml) a THF (50 ml) a následně DMC (50 ml). Organické podíly byly spojeny, vysušeny bezvodým síranem sodným a použitá rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl přečištěn sloupcovou chromatografií (SiO_2 , DCM). Bylo získáno 214 mg (74 %) tmavě modro-fialového krystalického produktu **38** s bodem tání $182\text{--}187^\circ\text{C}$. $R_F = 0,2$ (SiO_2 , DCM). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta = 0,87\text{--}0,89$ (m, 12H, CH_3), $1,22\text{--}1,36$ (m, 16H, CH_2), $1,81\text{--}1,82$ (m, 2H, CH), $3,99\text{--}4,08$ (m, 4H, CH_2), $7,86$ (d, $J = 3,6$ Hz, 2H, CH_{th}), $9,03$ (d, $J = 3,2$ Hz, 2H, CH_{th}), $10,02$ ppm (s, 2H, $\text{CH}=\text{O}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta = 10,61$; $14,24$; $23,23$; $23,64$; $28,42$; $30,24$; $30,25$; $39,44$; $46,33$; $111,03$; $136,29$; $136,40$; $136,93$; $140,77$; $146,72$; $161,56$; $183,08$ ppm. HR-MALDI-MS (DHB) m/z : kalkulováno pro $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): $581,25022$, nalezeno $581,24986$. IČ (neat): $\nu = 2925$; 1670 ; 1574 ; 1412 ; 1219 ; 1094 ; 730 ; 449 cm^{-1} .

Tabulka 4 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě DPP aldehydu 38.

Látka	M [g/mol]	n [mmol]	Počet ekvivalentů	m [mg]	m _{produkt} [mg]	Výtěžek [%]
35	525	0,5	1	263	-	-
LDA	107	1,5	3	593	-	-
DMF	73	1,6	3,2	114	-	-
38	581	-	-	290*	214	74

*teoretický výtěžek

2.3.2 Příprava DPP aldehydu 40 Suzukiho-Miyaurovou CC reakcí

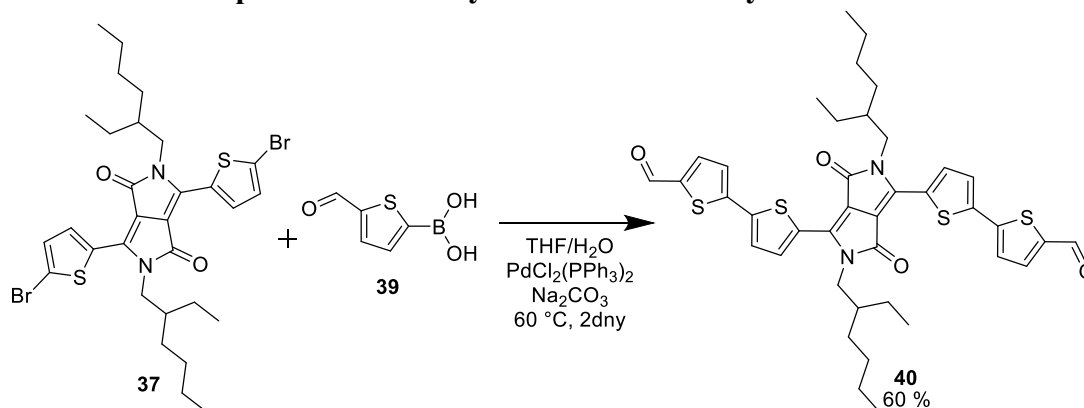


Schéma 13 Příprava DPP aldehydu 40.

Suzukiho-Miyaurova cross-couplingová (CC) reakce byla vedena dle Kulhánka a kol.^[37] Do vysekurované Schlenkovy baňky byl předložen bromovaný DPP derivát **37** (34 mg; 0,065 mmol) a boronová kyselina **39** (22 mg; 0,143 mmol). Obě tyto látky byly rozpuštěny ve směsi THF/H₂O (20:5 ml) a připravený roztok byl 15 minut probubláván argonem. Poté byly přidány katalyzátory PdCl₂(PPh₃)₂ (3 mg) a Na₂CO₃ (21 mg) a reakční směs byla pod inertní atmosférou zahřívána na 60 °C po dobu 2 dnů. Po uplynutí této doby byla reakční směs odpařena a následně extrahována vodným roztokem NH₄Cl (25 ml) a DCM (3 × 25 ml). Organické podíly byly spojeny, vysušeny bezvodým síranem sodným a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl přečištěn sloupcovou chromatografií (SiO₂, DCM:hexan 4:1). Bylo získáno 30 mg (60 %) tmavě hnědého krystalického produktu **40** s bodem tání 222–229 °C. *R_F* = 0,3 (SiO₂, DCM). ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 0,84–0,93 (m, 12H, CH₃), 1,33–1,89 (m, 16H, CH₂), 1,87–1,89 (m, 2H, CH), 3,98–4,09 (m, 4H, CH₂), 7,38 (d, *J* = 4,0 Hz, 2H, CH_{th}), 7,48 (d, *J* = 4,4 Hz, 2H, CH_{th}), 7,72 (d, *J* = 3,6 Hz, 2H, CH_{th}), 8,93 (d, *J* = 3,6 Hz, 2H, CH_{th}), 9,90 ppm (s, 2H, CH=O). ¹³C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 10,56; 14,10; 23,10; 23,64; 28,46; 29,73; 30,27; 39,29; 46,04; 109,25; 125,56; 127,10; 130,44; 136,72; 137,17; 139,49; 140,87; 143,06; 154,16; 161,53; 182,48 ppm. HR-MALDI-MS (DHB) *m/z*: kalkulováno pro C₄₀H₄₄N₂O₄S₄⁺ ([M]⁺):

744,21784, nalezeno 744,21806. IČ (neat) : $\nu = 2936, 2857, 1665, 1574, 1547, 1411, 1238, 795, 732 \text{ cm}^{-1}$.

Tabulka 5 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě DPP aldehydu **40**.

Látka	M [g/mol]	n [mmol]	Počet ekvivalentů	m [mg]	m _{produkt} [mg]	Výtěžek [%]
37	525	0,065	1	34	-	-
39	156	0,143	2,2	22	-	-
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	702	0,004	0,06	2,7	-	-
Na ₂ CO ₃	106	0,194	3	21	-	-
40	745	-	-	50*	30	60

*teoretický výtěžek

2.3.3 Příprava DPP aldehydu **42** Wittigovou olefinací

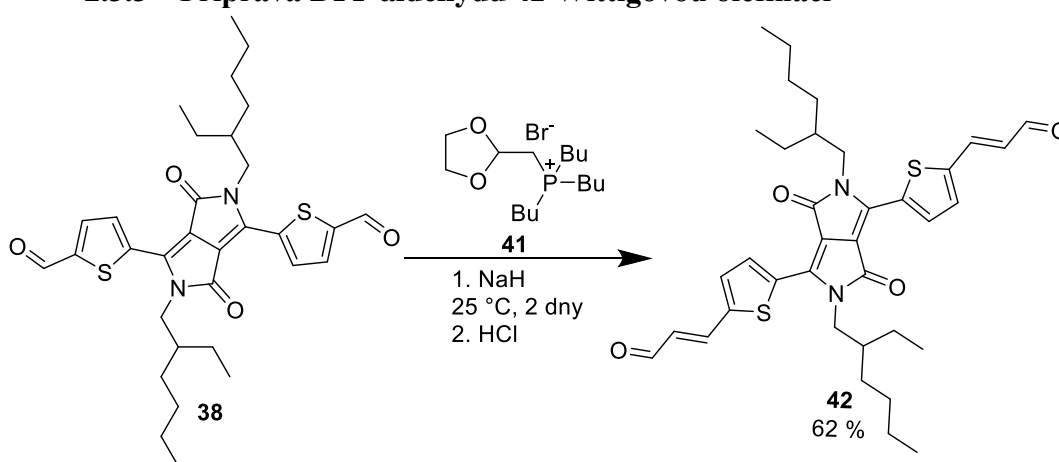


Schéma 14 Příprava DPP aldehydu **42**.

Cílový DPP aldehyd **42** byl připraven z aldehydu **38** (100 mg; 0,172 mmol) dle obecné metody A. Surový produkt byl přečištěn sloupcovou chromatografií (SiO₂, DCM). Bylo získáno 68 mg (62 %) hnědo-černého krystalického produktu **42** s bodem tání 190–199 °C. $R_F = 0,2$ (SiO₂, DCM). ¹H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 0,84\text{--}0,90$ (m, 12H, CH₃), 1,24–1,37 (m, 16H, CH₂), 1,83–1,85 (m, 2H, CH), 3,97–4,06 (m, 4H, CH₂), 6,59 (dd, $J_1 = 7,5 \text{ Hz}$, $J_2 = 16 \text{ Hz}$, 2H, CH), 7,47 (d, $J = 4 \text{ Hz}$, 2H, CH_{th}), 7,59 (d, $J = 15,5 \text{ Hz}$, 2H, CH), 8,98 (d, $J = 4,5 \text{ Hz}$, 2H, CH_{th}), 9,68 ppm (d, $J = 7,5 \text{ Hz}$, 2H, CH=O). ¹³C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 10,48; 14,08; 23,05; 23,53; 28,32; 29,72; 30,15; 39,26; 46,08; 110,10; 128,90; 132,97; 136,71; 139,78; 142,51; 143,69; 161,42; 192,44$ ppm. HR-MALDI-MS (DHB) m/z : kalkulováno pro C₃₆H₄₅N₂O₄S₂⁺ ([M+H]⁺): 633,28152, nalezeno 633,28067. IČ (neat) : $\nu = 2925, 2858, 2219, 1663, 1575, 1539, 1397, 1224, 1149, 973, 703 \text{ cm}^{-1}$.

Tabulka 6 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě DPP aldehydu 42.

Látka	M [g/mol]	n [mmol]	Počet ekvivalentů	m [mg]	m _{produkt} [mg]	Výtěžek [%]
38	581	0,172	1	100	-	-
41	369	0,413	2,4	153	-	-
NaH	24	0,532	3	13	-	-
42	633	-	-	109*	68	62

*teoretický výtěžek

2.3.4 Příprava DPP aldehydu 43 Wittigovou olefinací

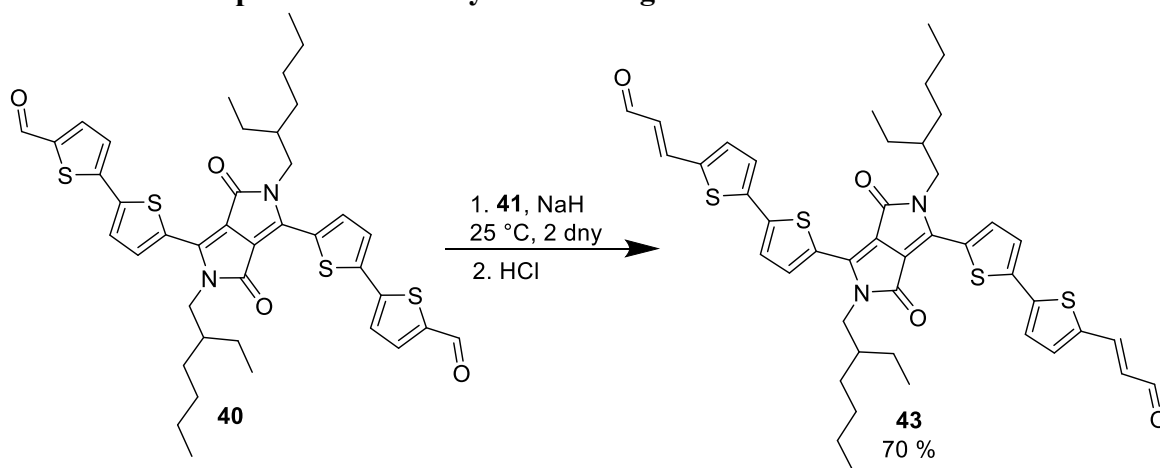


Schéma 15 Příprava DPP aldehydu 43.

Cílový DPP aldehyd **43** byl připraven z aldehydu **40** (300 mg; 0,403 mmol) dle obecné metody A. Surový produkt byl přečištěn sloupcovou chromatografií (SiO₂, DCM). Bylo získáno 216 mg (70 %) hnědo-černého krystalického produktu **43** s bodem tání 251–252 °C. $R_F = 0,8$ (SiO₂, DCM). ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 0,85\text{--}0,93$ (m, 12H, CH₃), 1,23–1,40 (m, 16H, CH₂), 1,87–1,89 (m, 2H, CH), 4,00–4,04 (m, 4H, CH₂), 6,48 (dd, $J_1 = 7,6$ Hz, $J_2 = 15,6$ Hz 2H, CH), 7,28–7,30 (m, 4H, CH_{th}), 7,36 (d, $J = 4,4$ Hz, 2H, CH_{th}), 7,52 (d, $J = 15,6$ Hz, 2H, CH), 8,92 (d, $J = 4,4$ Hz, 2H, CH_{th}), 9,63 ppm (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, CH=O). ¹³C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 10,79; 14,31; 23,32; 23,91; 28,74; 30,55; 39,54; 46,25; 109,23; 126,23; 126,37; 127,81; 129,83; 133,61; 136,97; 139,54; 139,67; 140,82; 141,74; 143,48; 161,72; 192,68$ ppm. HR-MALDI-MS (DHB) m/z : kalkulováno pro C₄₄H₄₈N₂O₄S₄⁺ ([M]⁺): 796,24914, nalezeno 796,24968. IČ (neat): $\nu = 2923, 2218, 2114, 1660, 1567, 1404, 1146, 790, 725, 472$ cm⁻¹.

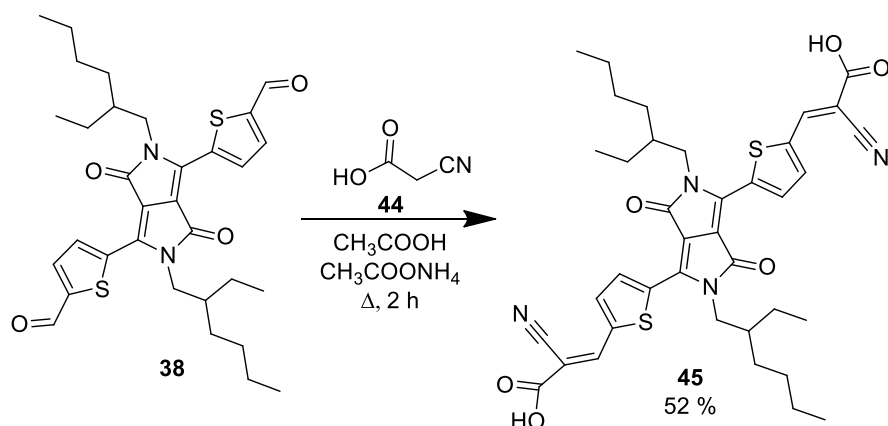
Tabulka 7 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě DPP aldehydu **43**.

Látka	M [g/mol]	n [mmol]	Počet ekvivalentů	m [mg]	m _{produkt} [mg]	Výtěžek [%]
40	745	0,403	1	300	-	-
41	369	1	2,5	370	-	-
NaH	24	1,208	3	29	-	-
43	797	-	-	309*	216	70

*teoretický výtěžek

2.4 Syntéza finálních chromoforů Knoevenagelovou kondenzací

2.4.1 Syntéza cílového DPP chromoforu **45**

**Schéma 16** Příprava cílového DPP chromoforu **45**.

Cílový DPP chromofor **45** byl připraven z aldehydu **38** (100 mg; 0,172 mmol) a kyanoctové kyseliny **44** (37 mg, 0,43 mmol) dle obecné metody B. Bylo připraveno 64 mg (52 %) tmavě hnědého krystalického produktu **45** (bronzové odlesky) s bodem tání 257–274 °C. HR-MALDI-MS (DHB) m/z : kalkulováno pro $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 715,26185, nalezeno 715,26614. IČ (neat) : $\nu = 3087, 2961, 2926, 2859, 1646, 1435, 1206, 1093, 728, 473 \text{ cm}^{-1}$. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$: C 63,84; H 5,92; N 7,84; S 8,97; nalezeno C 62,43; H 5,91; N 7,32; S 8,27.

Tabulka 8 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě cílového DPP chromoforu **45**.

Látka	M [g/mol]	n [mmol]	Počet ekvivalentů	m [mg]	m _{produkt} [mg]	Výtěžek [%]
38	581	0,172	1	100	-	-
44	85	0,430	2,5	37	-	-
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	77	0,260	1,5	20	-	-
45	715	-	-	123*	64	52

*teoretický výtěžek

2.4.2 Syntéza cílového DPP chromoforu 46

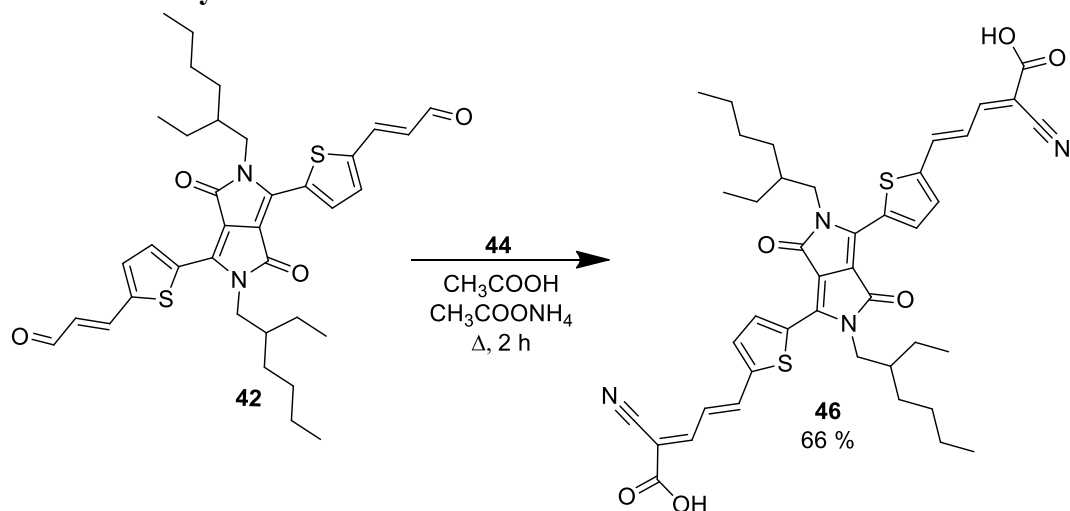


Schéma 17 Příprava cílového DPP chromoforu 46.

Finální chromofor **46** byl připraven z aldehydu **42** (60 mg; 0,095 mmol) a kyanoctové kyseliny **44** (24 mg; 0,285 mmol) dle obecné metody B. Bylo připraveno 40 mg (66 %) tmavě hnědého krystalického produktu **46** s bodem tání 272–285 °C. HR-MALDI-MS (DHB) m/z : kalkulováno pro $C_{42}H_{47}N_4O_6S_2^+$ ($[M+H]^+$): 767,29315, nalezeno 767,29154. IČ (neat): $\nu = 3084, 2924, 1661, 1595, 1547, 1075, 963, 704 \text{ cm}^{-1}$. Elementární analýza: vypočteno pro $C_{42}H_{46}N_4O_6S_2$: C 65,77; H 6,05; N 7,30; S 8,36; nalezeno C 62,11; H 5,99; N 6,64; S 7,30.

Tabulka 9 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě cílového DPP chromoforu 46.

Látka	M [g/mol]	n [mmol]	Počet ekvivalentů	m [mg]	m_{produkt} [mg]	Výtěžek [%]
42	633	0,095	1	60	-	-
44	85	0,285	3	24	-	-
CH ₃ COONH ₄	77	0,260	1,5	20	-	-
46	767	-	-	61*	40	66

*teoretický výtěžek

2.4.1 Syntéza cílového DPP chromoforu 47

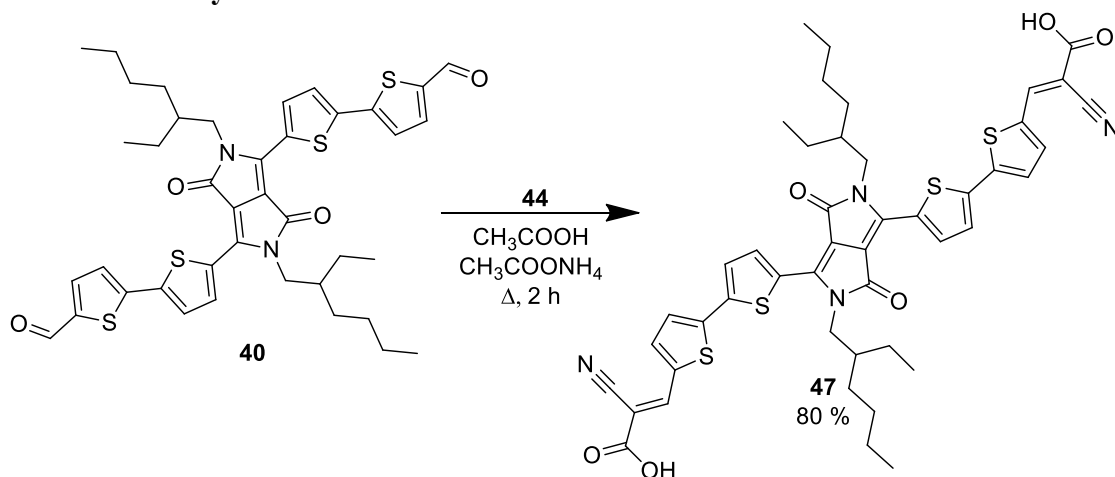


Schéma 18 Příprava cílového DPP chromoforu 47.

Finální chromofor **47** byl připraven z aldehydu **40** (230 mg; 0,309 mmol) a kyanoctové kyseliny **44** (79 mg; 0,926 mmol) dle obecné metody B. Bylo připraveno 215 mg (80 %) tmavě fialového krystalického produktu **47** s bodem tání 240–282 °C. HR-MALDI-MS (DHB) m/z : kalkulováno pro $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_4^+([\text{M}]^+)$: 878,22947, nalezeno 878,22977. IČ (neat): $\nu = 3089, 2957, 2920, 2849, 1650, 1432, 1213, 1050, 661, 466 \text{ cm}^{-1}$. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_4$: C 62,84; H 5,27; N 6,37; S 14,59; nalezeno C 61,33; H 5,28; N 5,90; S 13,45.

Tabulka 10 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě cílového DPP chromoforu 47.

Látka	M [g/mol]	n [mmol]	Počet ekvivalentů	m [mg]	m_{produkt} [mg]	Výtěžek [%]
51	745,05	0,3087	1	230	-	-
54	85	0,92611	3	79	-	-
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	77	0,25974	1,5	20	-	-
57	879,1	-	-	271,4*	215	80

*teoretický výtěžek

2.4.1 Syntéza cílového DPP chromoforu 48

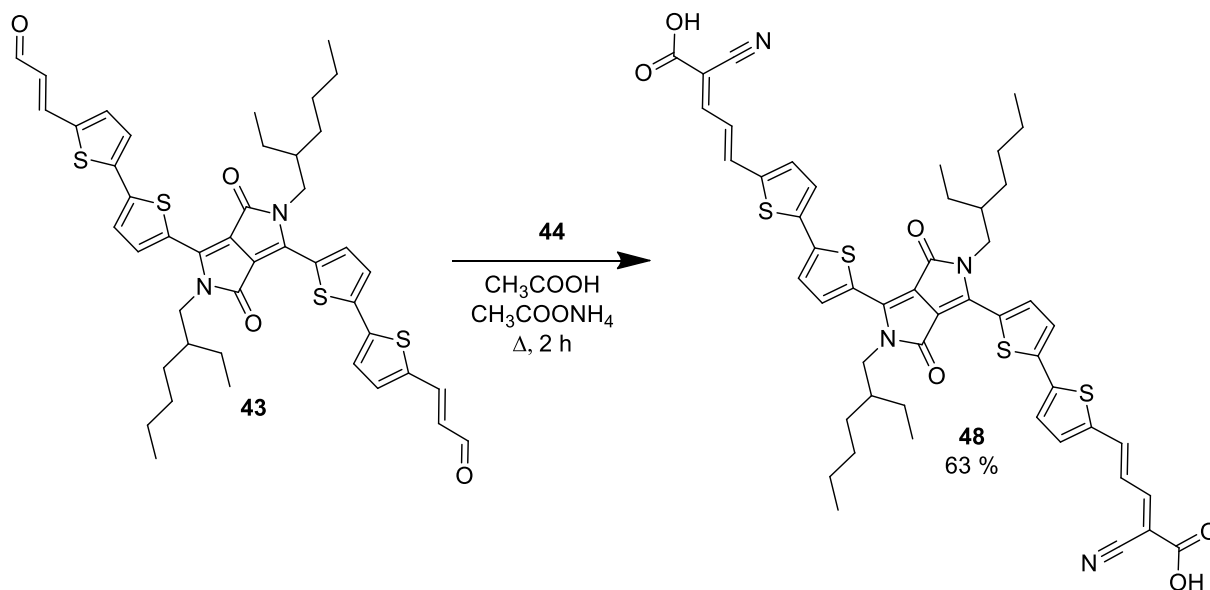


Schéma 19 Příprava cílového DPP chromoforu 48.

Finální chromofor **48** byl připraven z aldehydu **43** (120 mg; 0,156 mmol) a kyanoctové kyseliny **44** (40 mg; 0,467 mmol) dle obecné metody B. Bylo připraveno 88 mg (63 %) černého krystalického produktu **48** s rozkladnou teplotou 230 °C. HR-MALDI-MS (DHB) m/z : kalkulováno pro $\text{C}_{50}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_4^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 931,26859, nalezeno 931,26733. IČ (neat): $\nu = 3077, 2920, 2854, 1659, 1552, 1107, 949, 804, 707, 484 \text{ cm}^{-1}$. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_4$: C 64,49; H 5,41; N 6,02; S 13,77; nalezeno C 63,23; H 5,42; N 5,56; S 13,34.

Tabulka 11 Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě cílového DPP chromoforu 48.

Látka	M [g/mol]	n [mmol]	Počet ekvivalentů	m [mg]	m_{produkt} [mg]	Výtěžek [%]
43	771	0,156	1	120	-	-
44	85	0,467	3	40	-	-
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	77	0,234	1,5	18	-	-
48	931	-	-	141*	88	63

*teoretický výtěžek

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Shrnutí syntézy cílových DPP chromoforů

Návrhy struktur cílových DPP chromoforů **45–48** byly tvořeny v návaznosti na předchozí práci Ing. Jana Podlesného, který se ve své diplomové práci zabýval 3,6-disubstituovanými DPP chromofory, nesoucími různé periferní elektron donorní skupiny.^[11] V tomto roce byly jeho výsledky publikovány i formou odborné publikace.^[38] Pro tuto bakalářskou práci byly navrženy obdobné chromofory **45–48** s centrálním DPP skeletem, avšak tyto sloučeniny jsou zakončeny periferními kotvícími skupinami, které je předurčují k tomu, aby mohly být v budoucnu využity v DSSC. Cílové chromofory **45–48** jsou tedy založeny na centrálním diketopyrrolopyrrolovém skeletu, který je v polohách 3 a 6 substituován systematicky prodlužovanými π -konjugovanými systémy na bázi (bi)thiofenu. Tyto periferní větve jsou pak zakončeny kotvícími kyanakrylovými skupinami. Vyšší rozpustnost sloučenin **45–48** v běžných organických rozpouštědlech měla být zajištěna dvěma dlouhými alifatickými řetězci vázanými k centrální DPP jednotce.

Výchozí látkou pro přípravu všech čtyř cílových molekul byl derivát **35**, jehož DPP skelet je v polohách 3 a 6 disubstituován dvěma thiofenovými jednotkami. Tento derivát **35** byl buď přímo dvojnásobně formylován pomocí systému *n*-BuLi/DMF, čímž byl připraven základní aldehyd **38** v 74% výtěžku, nebo byl podroben bromaci pomocí NBS, čímž byl získán dibromovaný intermediát **37** ve srovnatelném výtěžku (Schéma 20).

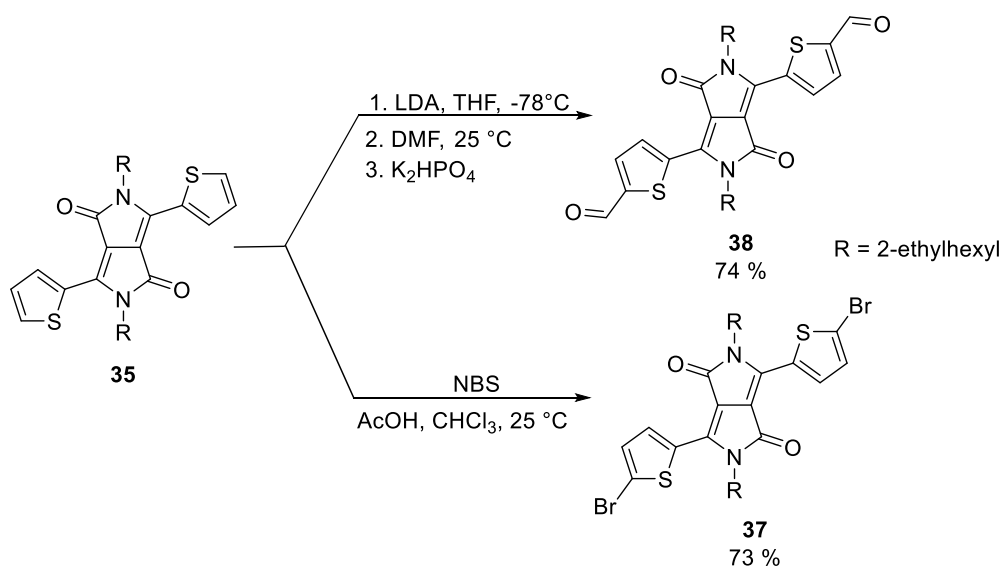


Schéma 20 Formylace a bromace základního derivátu DPP **35**.

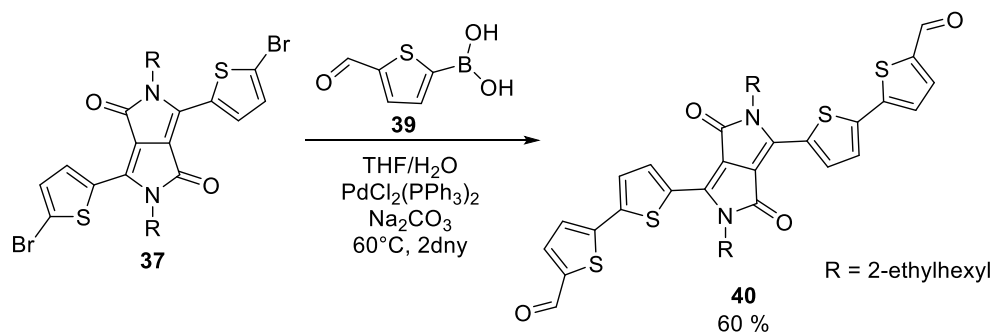


Schéma 21 Suzukiho-Miyaurova cross-couplingová reakce poskytující DPP derivát **40**.

Získaný dibromovaný derivát **37** byl v dalším kroku podroben Suzukiho-Miyaurově cross-couplingové reakci s 5-formylthiofen-2-boronovou kyselinou **39** za standardních katalytických podmínek. Touto reakcí byl v uspokojivém 60% výtěžku připraven druhý aldehyd **40**, jehož periferní větve jsou tvořeny dvěma thiofenovými jednotkami (*Schéma 21*).

Připravené aldehydy **38** a **40** nesloužily pouze jako meziprodukty při přípravě finálních chromoforů, ale rovněž jako výchozí látky pro syntézu akrylaldehydů **42–43**. U aldehydů **38** a **40** tedy došlo v každé periferní větvi k prodloužení π -konjugovaného systému o vloženou dvojnou vazbu. Toho bylo dosaženo Wittigovou olefinací a to pomocí činidla **41**. Po kyselé hydrolyze *in situ* generovaných acetalů byly získány prodloužené aldehydy **42** a **43** ve výtěžcích 60–70 % (

Schéma 22).

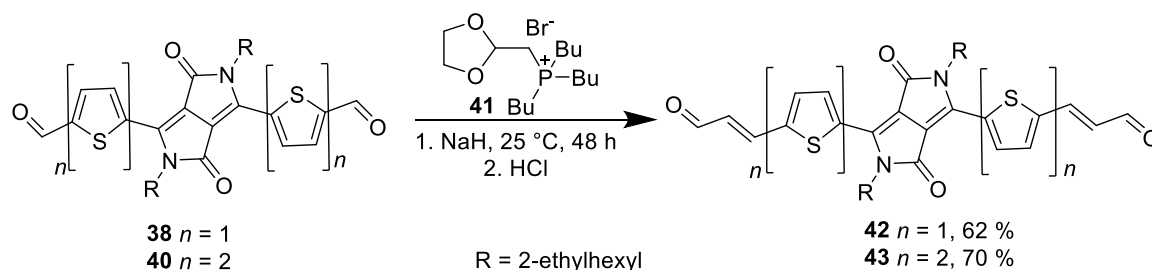


Schéma 22 Wittigova olefinace vedoucí k aldehydům **42–43**.

Závěrečná Knoevenagelova kondenzace mezi připravenými aldehydy **38**, **40**, **42–43** a kyanoctovou kyselinou **44** poskytla všechny čtyři cílové chromofory **45–48** v izolovaných výtěžcích mezi 50 až 80 %. Tyto Knoevenagelovy kondenzace byly vedeny v kyselině octové za katalýzy octanem amonným (*Schéma 23*). K úplnému doreagování výchozích aldehydů byl v těchto kondenzacích vždy použit mírný přebytek kyanoctové kyseliny **44** (2,5–3 ekvivalenty). Přítomnost dlouhých 2-ethylhexylových substituentů měla zajistit dostatečnou rozpustnost DPP chromoforů

45–48 v běžných organických rozpouštědlech. Avšak kombinace těchto nepolárních alifatických substituentů v kombinaci s velmi polárními, ionizujícími karboxylovými skupinami způsobila, že jsou chromofory **45–48** jen velmi omezeně rozpustné ve většině rozpouštědel s různou polaritou. Proto byly surové krystaly chromoforů **45–48** čištěny pouze promýváním různými typy rozpouštědel (voda, hexan, DCM). Nedoreagované výchozí látky a případné další nečistoty tak byly odstraňovány vymýváním do uvedených rozpouštědel.

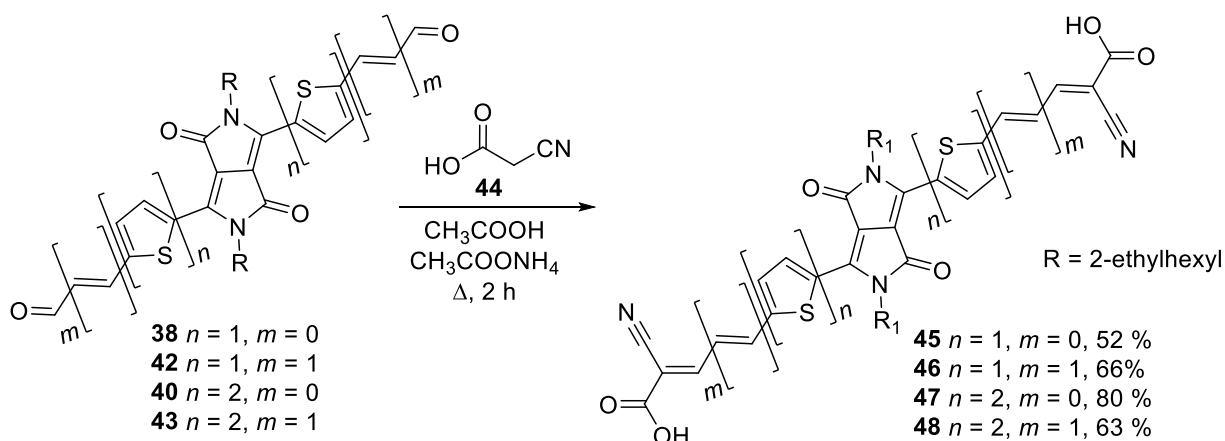


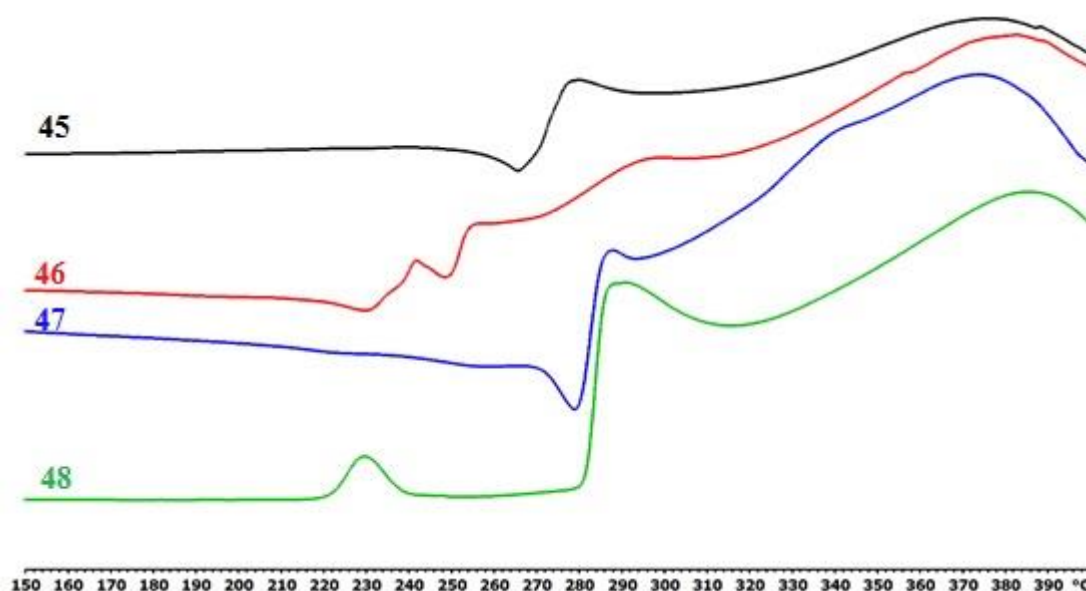
Schéma 23 Syntéza finálních chromoforů **45–48** Knoevenagelovou kondenzací.

Cílové chromofory **45–48** byly získány jako intenzivně barevné (modročerné) pevné látky, jejichž struktura a čistota však byla ověřena pouze pomocí hmotnostní MALDI spektrometrie, případně IČ spektroskopii a elementární analýzou. Zmíněná velmi nízká rozpustnost DPP chromoforů **45–48** neumožňovala jejich analýzu pomocí nukleární magnetické rezonance NMR. Naopak struktura a čistota ostatních meziproductů (bromderivátu **37** a aldehydů **38**, **40** a **42–43**) byla ověřena bez problémů tenkovrstvou chromatografií TLC, ^1H - a ^{13}C -NMR spektroskopii, respektive hmotnostní MALDI spektrometrií.

3.2 Termální vlastnosti cílových DPP chromoforů

Termální chování finálních chromoforů **45–48** bylo zkoumáno pomocí diferenční skenovací kalorimetrie DSC. Na *Obrázku 7* jsou vizualizovány reprezentativní termogramy všech cílových chromoforů **45–48**, zatímco v *Tabulka 12* jsou uvedeny jejich naměřené teploty tání (T_i) a hodnoty tepelných rozkladů (T_d). Naměřené teploty tání se pohybují v rozmezí od 257 do 272 ° C, teploty dekompozice pak leží mezi 230 a 285 ° C.

Všechny DPP chromofory **45–48** vykázaly velmi vysokou tepelnou odolnost, neboť nepodléhají tání, rozkladu ani dalším fyzikálně-termálním dějům do přibližně 220 °C. U molekul **45** a **47**, které nemají π -můstek prodloužený o dvojnou vazbu, je na jejich termogramu pozorován nejprve pozvolný nástup tání, které však proběhne jen v malé míře a okamžitě přechází v rozkladné procesy. U prodloužených DPP chromoforů **46** a **48** pak již dochází k okamžitému rozkladu vzorku bez předchozího tání. U sloučeniny **48** je navíc pozorován tzv. „solid-solid“ přechod mezi 220–235 °C. Vyjma chromoforu **46** ($T_d = 230$ °C) vykázaly ostatní cílové látky velmi podobné, ostré exotermní píky rozkladu kolem 280 °C, které byly následovány dalšími pozvolnými dekompozičními procesy.



Obrázek 7 Termální chování cílových chromoforů **45–48**.

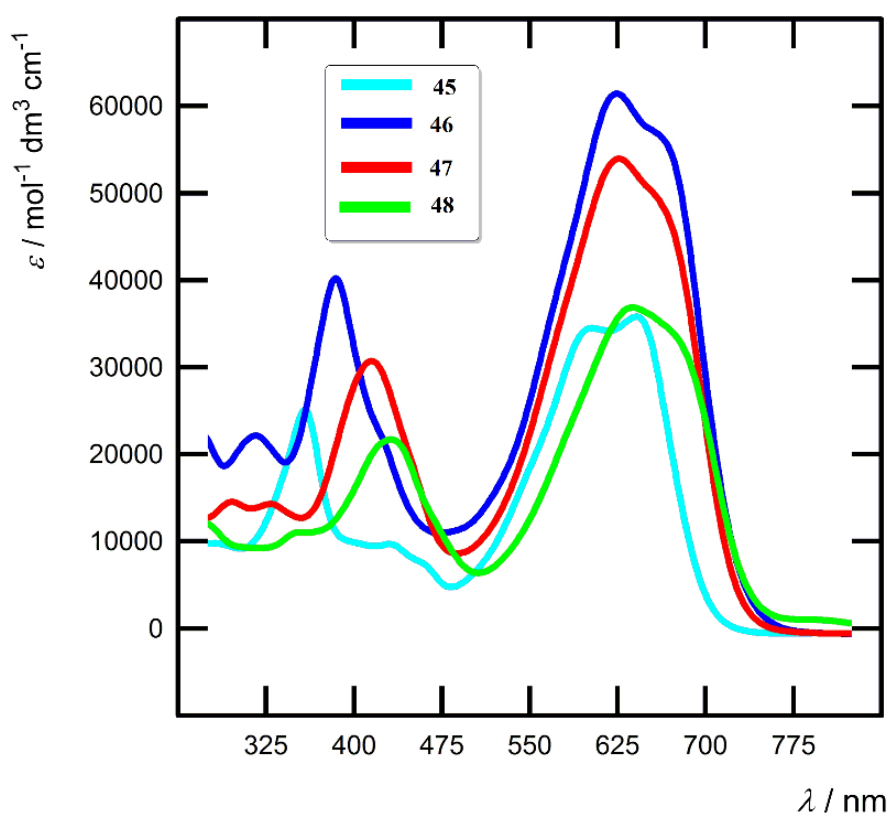
3.3 Absorpční vlastnosti cílových DPP chromoforů

Všechny čtyři cílové DPP chromofory **45–48** jsou intenzivně barvené pevné látky. Jak bylo zmíněno v kapitole 3.1, tyto chromofory jsou velmi obtížně rozpustné v běžných organických rozpouštědlech. Přesto díky velmi omezené rozpustnosti v DMSO bylo umožněno studium jejich absorpčních vlastností pomocí UV-Vis spektroskopie. V těchto zředěných roztocích pak DPP molekuly **45–48** nevykazovaly žádné emisní chování. Absorpční maxima λ_{\max} nejdélnějších absorpčních pásů (tzv. CT pásů), jakož i příslušné hodnoty molárních absorpčních koeficientů ϵ_{\max} jsou uvedeny v *Tabulce 12*. Reprezentativní absorpční spektra všech DPP chromoforů **45–48** jsou znázorněna na *Obrázku 8*. Absorpční maxima CT pásů se u všech

chromoforů pohybovala v rozmezí 602 až 635 nm, čemuž odpovídaly hodnoty $\varepsilon_{\max} = 34\text{--}62 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Tabulka 12 Optické a termální vlastnosti finálních chromoforů 45–48.

Chromofor	λ_{\max} [nm]	$\varepsilon_{\max} \cdot 10^3$ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	T_t [°C]	T_d [°C]
45	602	34,5	257	274
46	624	61,5	-	230
47	625	54	272	285
48	635	37	-	282



Obrázek 8 UV-Vis absorpční spektra DPP chromoforů 45–48.

Z analýzy absorpčních křivek DPP chromoforů 45–48 je zřejmé, že absorpční křivky jsou vždy tvořeny dvěma více či méně rozvinutými pásy, což je ve shodě s Frenkelovým modelem pro větvené oktupolární chromofory.^[39] Toto štěpení se u chromoforů 46–48 projevuje tvorbou tzv. „shoulderu“ na nízkoenergetické straně CT pásu, u DPP molekuly 45 je již tento druhý absorpční pás plně vyvinut. Z důvodu přesnosti odečítání absorpčních maxim jsou jako hodnoty λ_{\max} uvedeny maxima na vysokoenergetické straně CT pásů. Dle předpokladů dochází k nárůstu hodnot λ_{\max}

s rozšiřováním π -konjugovaného systému. Nejnižší absorpční maximum bylo proto změřeno pro základní DPP chromofor **45** ($\lambda_{\max} = 602$ nm). Prodloužení π -můstku o vloženou dvojnou vazbu (viz. **46**, $\lambda_{\max} = 624$ nm) nebo navýšení počtu thiofenových jednotek (viz. **47**, $\lambda_{\max} = 625$ nm) vede k bathochromnímu posunu CT pásů o přibližně 20 nm. Pokud provedeme tyto dvě strukturální modifikace v rámci jedné molekuly, dochází k posunu absorpčního maxima k blízké IČ oblasti o dalších 15 nm. Proto byla nejvyšší hodnota $\lambda_{\max} = 635$ nm dle očekávání naměřena pro nejrozvinutější DPP chromofor **48** (*Obrázek 8*).

4 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývala organickými push-pull chromoforů na bázi diketopyrrolopyrrolové jednotky, kterých je využíváno především v moderních oblastech optoelektroniky. V teoretické části byly nejprve zhodnoceny hlavní metody příprav kondenzovaného DPP cyklu a následně byly uvedeny příklady konkrétních 3,6-disubstituovaných DPP chromoforů, jež byly využity jako aktivní vrstvy v barvívem senzitivovaných solárních článcích. Tato DPP barviva byla nejčastěji konstruována tak, že k centrální DPP jednotce byly připojeny periferní (hetero)aromatické větve nesoucí na jedné straně elektron donorní amino skupiny, na straně druhé pak kotvící kyanakrylové akceptory. Při využití takto strukturně uspořádaných DPP chromoforů v DSSC bylo v literatuře dosaženo až 8% účinnosti solárního článku.

V návaznosti na předchozí výzkum v pracovní skupině doc. Bureše byla navržena série nových DPP barviv, které mohou najít své uplatnění v DSSC celách. Cílem této bakalářské práce bylo připravit a charakterizovat alespoň dva nové DPP chromofory. Celkově se však podařilo připravit čtyři dosud nepopsané finální molekuly, jejichž příprava byla založena na moderních syntetických postupech a práci pod vakuu-inertní linkou. Příprava cílových DPP chromoforů **45–48** vycházela z dostupné sloučeniny **35** a spočívala v přípravě čtyř aldehydů, které byly získány pomocí přímé formylace, Suzukiho-Miyaurovy CC reakce nebo Wittigovy olefinace. Knoevenagelovou kondenzací uvedených aldehydů s kyanoctovou kyselinou byly získány cílové DPP chromofory **45–48** v uspokojivých výtěžcích. Tyto molekuly jsou založeny na centrálním DPP kruhu, který je v polohách 3 a 6 systematicky substituován různě rozvinutými π -systémy na bázi (bi)thiofenu, tyto periferní větve jsou pak na obou stranách zakončeny kotvícími kyanakrylovými jednotkami. Ač byl centrální DPP kruh u všech cílových molekul *N,N'*-disubstituován dlouhými alifatickými řetězci, byly získané molekuly **45–48** velmi obtížně rozpustné v běžných organických rozpouštědlech, což znesnadňovalo jejich čištění i následnou charakterizaci. Ta proto byla provedena jen pomocí hmotnostní MALDI spektrometrie, IČ spektroskopie a elementární analýzou. Ostatní intermediáty pak byly plně charakterizovány pomocí ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie.

Termální vlastnosti cílových DPP chromoforů **45–48** byly stanoveny pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Ze získaných termogramů je zřejmé, že všechny

molekuly odolávají tepelným dějům až do 220 °C. Vyjma sloučeniny **46** ($T_d = 230$ °C) vykazují DPP chromofory velmi podobné teploty rozkladů ležící mezi 270–285 °C. Optické chování DPP sloučenin **45–48** bylo studováno UV-Vis spektroskopií. Ze získaných absorpčních spekter byly odečteny maxima CT-pásů pohybující se mezi 602–635 nm. Díky kvadrupolárnímu uspořádání vykazaly všechny molekuly zdvojené CT-pásky s více či méně rozvinutými „shouldery“ na nízkoenergetické straně CT-pásky. Dle očekávání docházelo u molekul **45–48** s prodlužujícím se π -systémem k bathochromnímu posunu jejich absorpčních pásů. Nejvyšší hodnota λ_{\max} proto byla odečtena pro DPP chromofor **48**.

Na základě strukturálního uspořádání DPP barviv **45–48** a s přihlédnutím k jejich termálním a optickým vlastnostem jsou tyto molekuly předurčeny k úspěšnému využití v DSSC článkách. Pokud tomu nezabrání jejich nízká rozpustnost, bude tato fotovoltaická aplikační stránka v blízké budoucnosti ověřena.

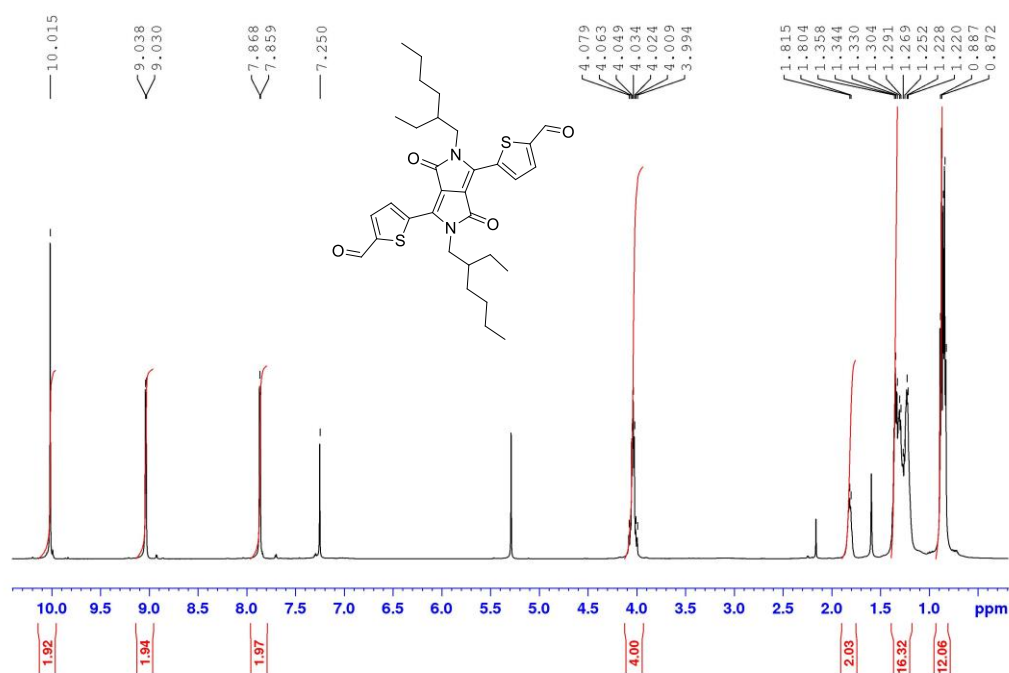
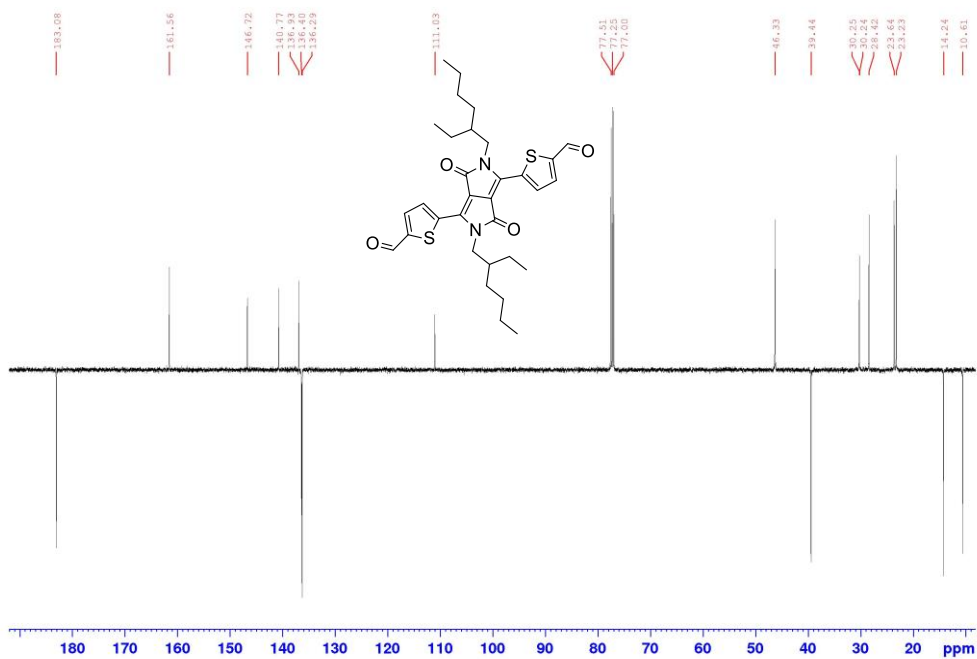
5 LITERATURA

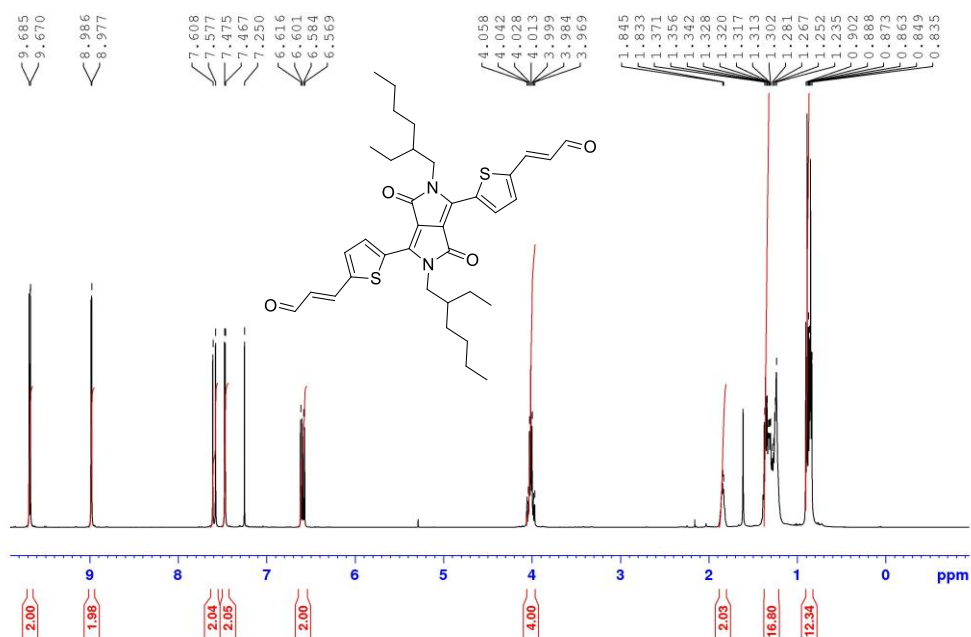
- [1]. Bureš F. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826–58851.
- [2]. Kulhánek J., Bureš F. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 25–49.
- [3]. Charvot J., Bakalářská práce - *Organická push-pull barviva na bázi trifenylaminu pro solární články*, **2016**, 14 (Upraveno).
- [4]. Hains A. W., Liang Z., Woodhouse M. A., Gregg B. A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689–6735.
- [5]. Allard S., Forster M., Souharce B., Thiem H., Scherf U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070–4098.
- [6]. Wu Y., Zhu W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2039–2058.
- [7]. Honová J., Diplomová práce – *Studium vztahu mezi strukturou a vlastnostmi derivátů diketopyrrolopyrolů*, **2011**, 19–22.
- [8]. Cigánek M., Bakalářská práce - *Příprava a studium reaktivity nové série N,N'- substituovaných diketopyrrolopyrolů (DPP) pro organickou fotoniku*, **2015**, 13–18.
- [9]. Faulkner E. B., Schwartz R. J. *Wiley J. & Sons, High Performance Pigments*, **2009**, 190. ISBN: 978-3-527-31405-8.
- [10]. Grzybowski M., Gryko D. T. *Adv. Optical Mater.* **2015**, *3*, 280–320.
- [11]. Podlesný J., Diplomová práce - *3,6-Disubstituované deriváty 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dionu*, **2014**, 15 (Upraveno).
- [12]. Riggs R. L., Morton C. J. H., Slawin A. M. Z., Smith D. M., Westwood N. J., Austen W. S. D., Stuart K. E. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11230–11243.
- [13]. Naik M. A., Venkatramaiyah N., Kanimozhi C., Patil S. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26128–26137.
- [14]. Kohjiro H., Hironori A. V knize *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Edited by Luge, A., Hegedus, S., Wiley J. & Sons, **2003**, *15*, 681–718. ISBN: 0-471-49196-9.
- [15]. Miklík D. Diplomová práce - *Pyridin jako akceptorní jednotka v push-pull derivátech*, **2015**, 22–23 (Upraveno).
- [16]. Joly D., Pelleja L., Narbey S., Oswald F., Chiron J., Clifford J. N., Palomares E., Demadrille R. *Sci. Rep.*, **2014**, *4*, 4033 (1–7).

- [17]. Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchod B. F. E., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Nazeeruddin M. K., Grätzel M. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242–247.
- [18]. Zhang L., Cole J. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7* (6), 3427–3455.
- [19]. Massin J., Ducasse L., Toupance T., Olivier C. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10677–10685.
- [20]. Robertson N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 2338–2345.
- [21]. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H., *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6595–6663.
- [22]. Kohjiro H., Sato T., Katoh R., Furube A., Ohga Y., Shinpo A., Suga S., Sayama K., Sugihara H., Arakawa H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597–606.
- [23]. Ooyama Y., Inoue S., Asada R., Ito G., Kushimoto K., Komugachi K., Imae I., Harima Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 92–100.
- [24]. Bolisetty P. M. N. K., Chun-Ting L., Thomas J. K. R., Bodedla G. B., Ho K.-C., *Tetrahedron*, **2015**, *71*, 4203–4212.
- [25]. Ning Z., Tian H. *Chem. Commun.* **2009**, 5483–5495.
- [26]. Imae I., Ito Y., Matsuura S., Harima Y. *Org. Electron.*, **2016**, *37*, 465–473.
- [27]. Li Y., Wang S., Lv Y., Li Y., Wang O. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2017**, *28*, 1489–1500.
- [28]. Qu S., Wu W., Hua J., Kong C., Long Y., Tian H. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1343–1349.
- [29]. Zang X.-F., Huang Z.-S., Wu H.-L., Iqbal Z., Wang L., Meier H., Cao D., *J. Power Sources*, **2014**, *271*, 455–464.
- [30]. Guo F., Qu S., Wu W., Li J., Ying W., Hua J., *Synthetic Met.*, **2010**, *160*, 1767–1773.
- [31]. Pham T. T. T., Saha S. K., Provost D., Farré Y., Raissi M., Pellegrin Y., Blart E., Vedraïne S., Ratier B., Aldakov D., Odobel F., Bouclé J. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 129–139.
- [32]. Luňák S., Vyňuchal J., Vala M., Havel L., Hrdina R., *Dyes. Pigments*. **2010**, *85*, 27–36.
- [33]. Blanchard-Desce M., Alain V., Bedworth P. V., Marder S. R., Fort A., Runser C., Barzoukas M., Lebus S., Wortmann R., *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1091–1104.

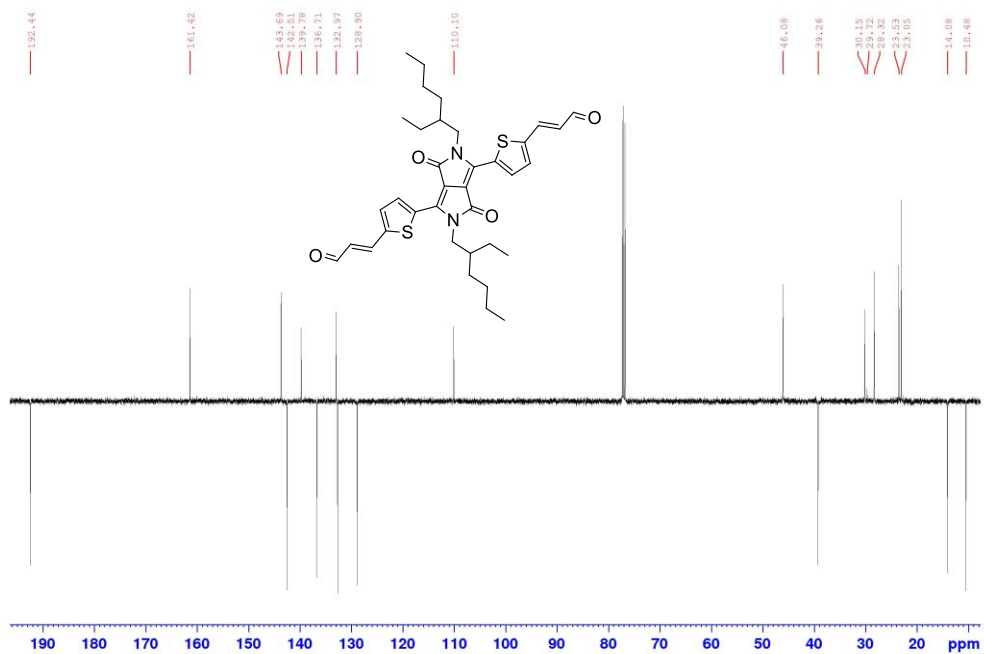
- [34]. Freeman F., Chang L. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4504–4509.
- [35]. Wu X.-F., Fu W.-F., Xu Z., Shi M., Liu F., Chen H.-Z., Wan J.-H., Thomas R. P. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *37*, 5954–5966
- [36]. Tietze L.F., Behrendt F., Major F., Krewer B., von Hof J.M. *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, *36*, 6909–6921.
- [37]. Kulhánek J., Bureš F., Kuznik W., Kityk I. V., Mikysek T., Růžička A. *Chem. Asian J.*, **2013**, *8*, 465–475.
- [38]. Podlesný J., Dokládlová L., Pytela O., Urbanec A., Klikar M., Almonasy N., Mikysek T., Jedryka J., Kityk I. V., Bureš F. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2017**, *13*, 2374–2384.
- [39]. Terenziani F., Le Droumaguet C., Katan C., Mongin O., Blanchard-Desce M., *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 723–734.

6 PŘÍLOHY

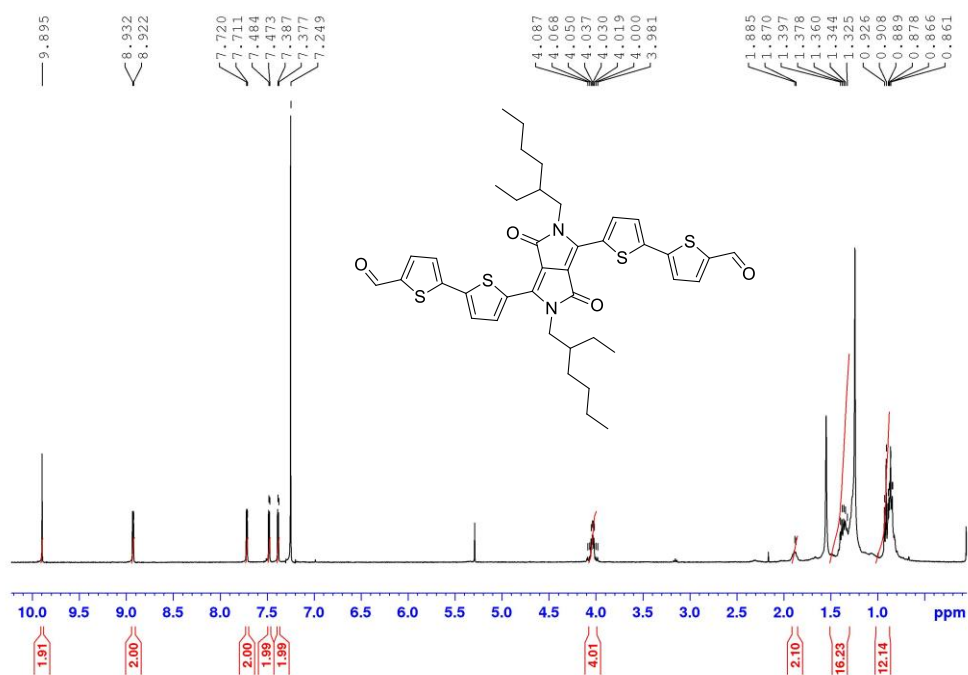
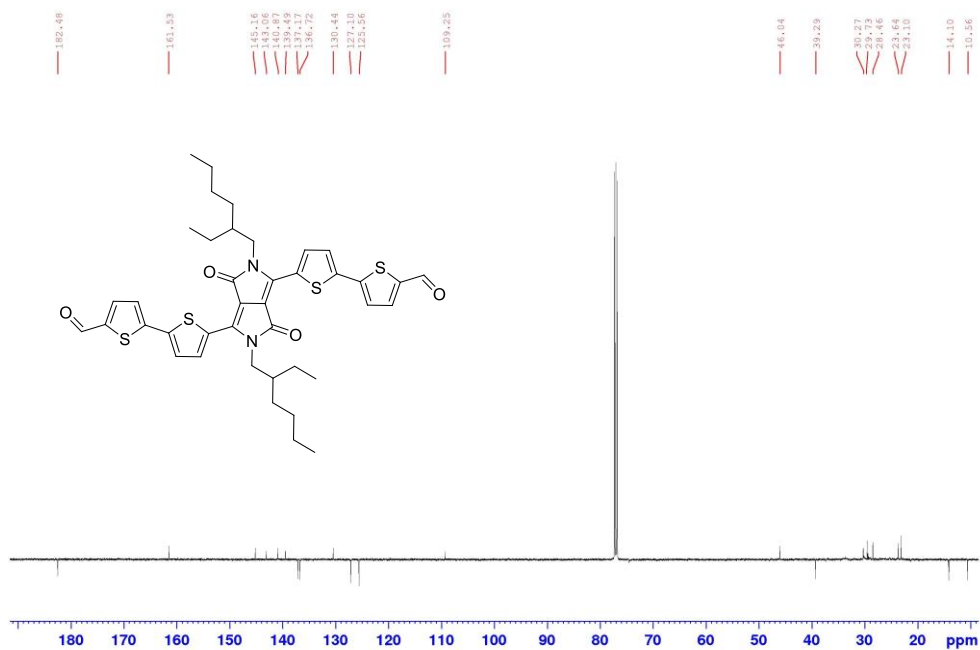
Příloha 1 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3) aldehydu 38.Příloha 2 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, CDCl_3) aldehydu 38.

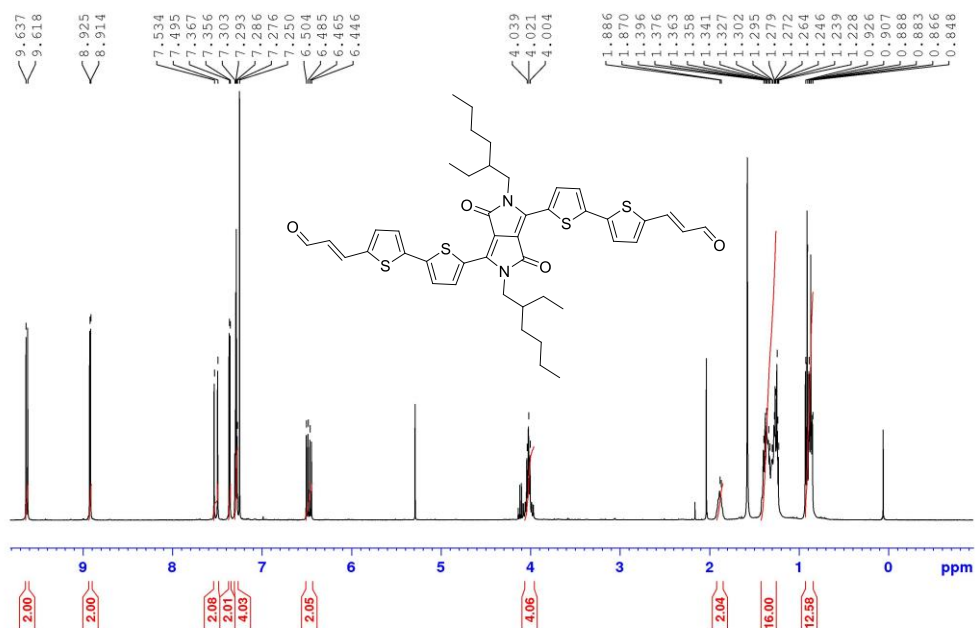
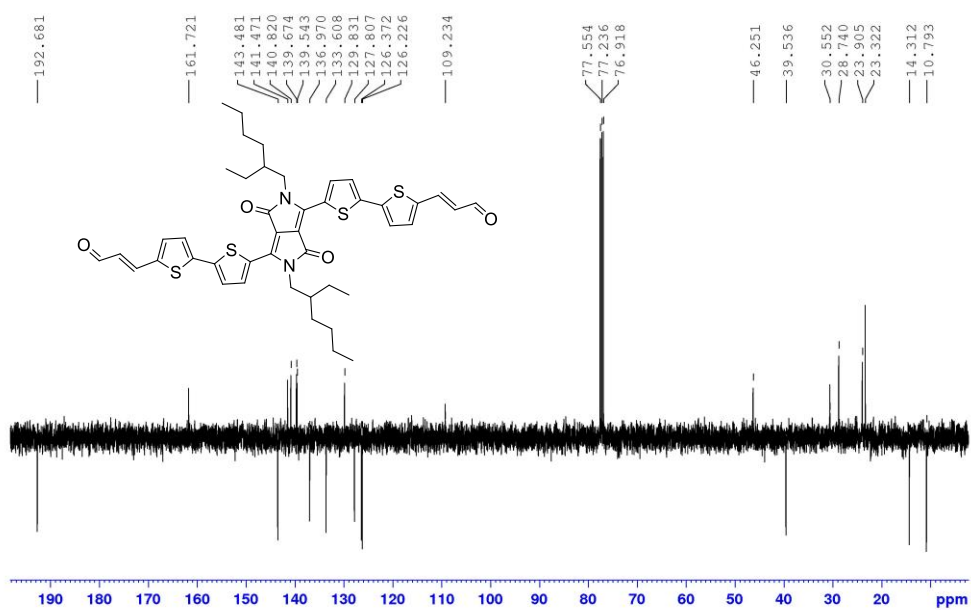


Příloha 3 ¹H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃) aldehydu 42.

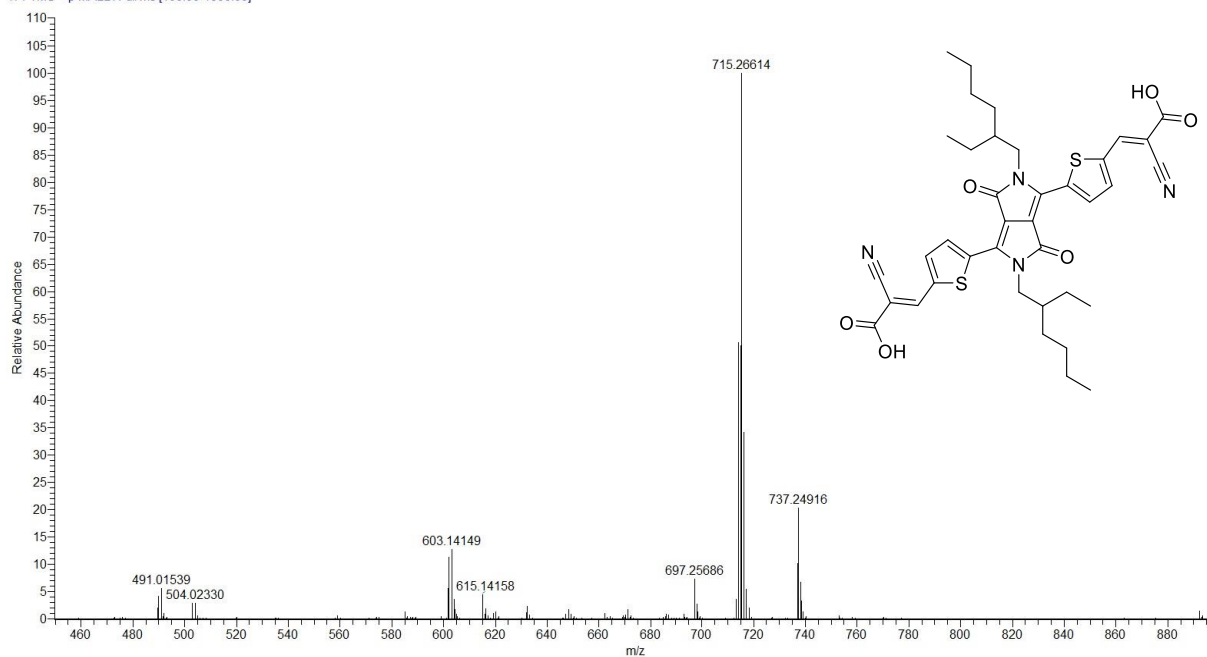


Příloha 4 ¹³C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl₃) aldehydu 42

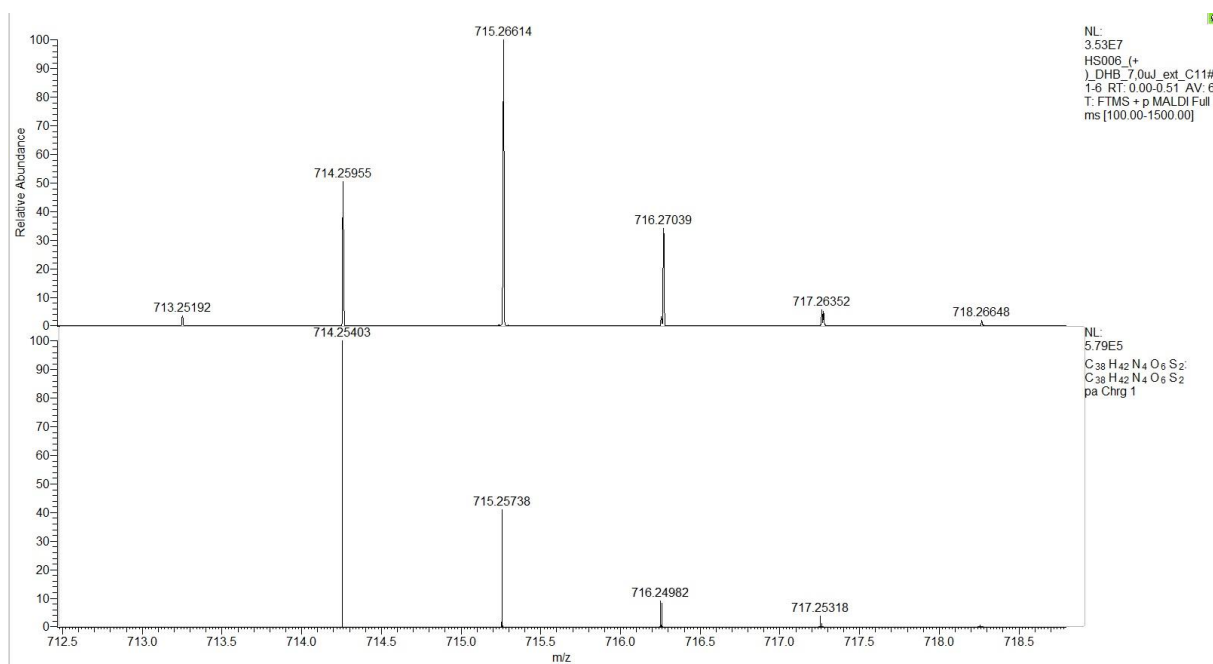
Příloha 5 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3) aldehydu 40.Příloha 6 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, CDCl_3) aldehydu 40.

Příloha 7 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3) aldehydu 43.Příloha 8 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, CDCl_3) aldehydu 43.

HS006 (+)_DHB_7.0uJ_ext_C11#1-6 RT: 0.00-0.51 AV: 6 NL: 3.53E7
T: FTMS + p MALDI Full ms [100.00-1500.00]

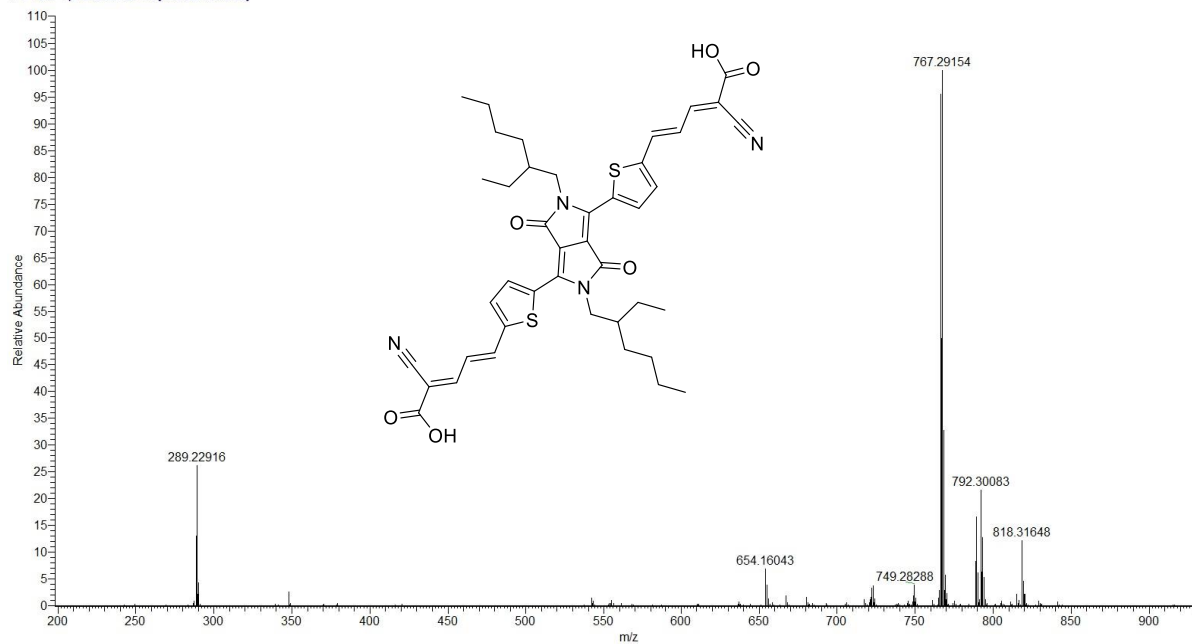


Příloha 9 HR-MALDI-MS spektrum finálního chromoforu 45.

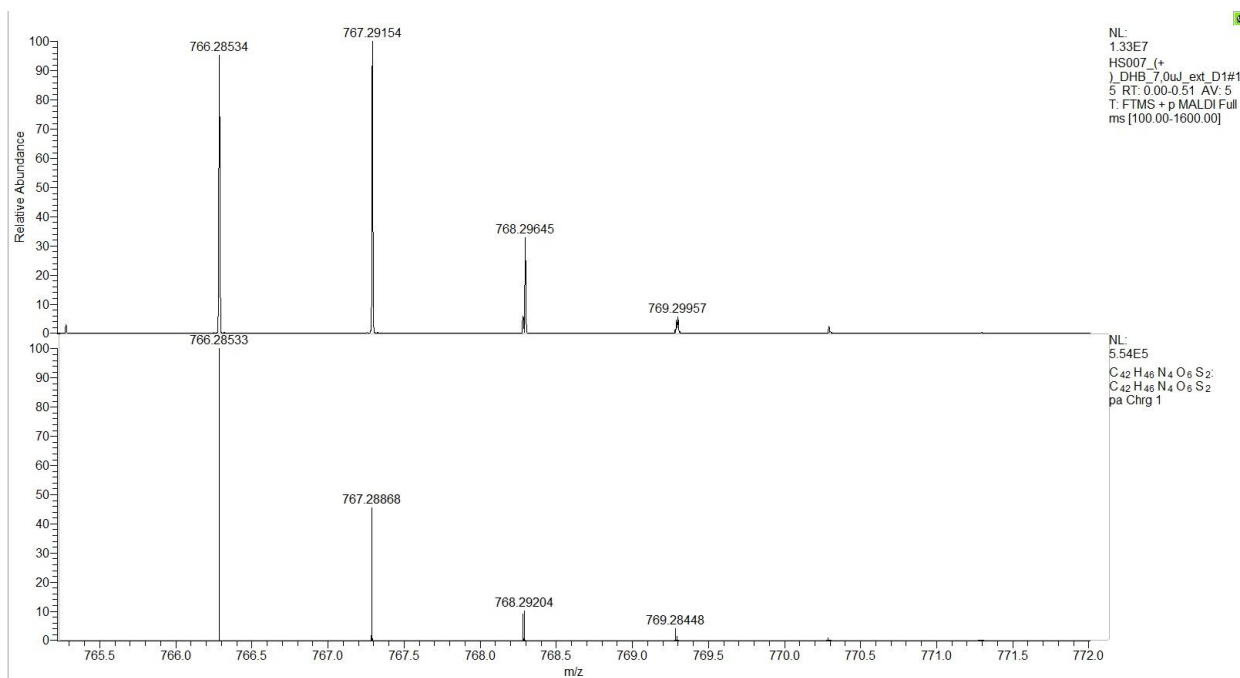


Příloha 10 Změřený a predikovaný HR-MALDI-MS patern finálního chromoforu 45.

HS007 (+)_DHB_7.0uJ_ext_D1#1-5 RT: 0.00-0.51 AV: 5 NL: 1.33E7
T: FTMS + p MALDI Full ms [100.00-1600.00]

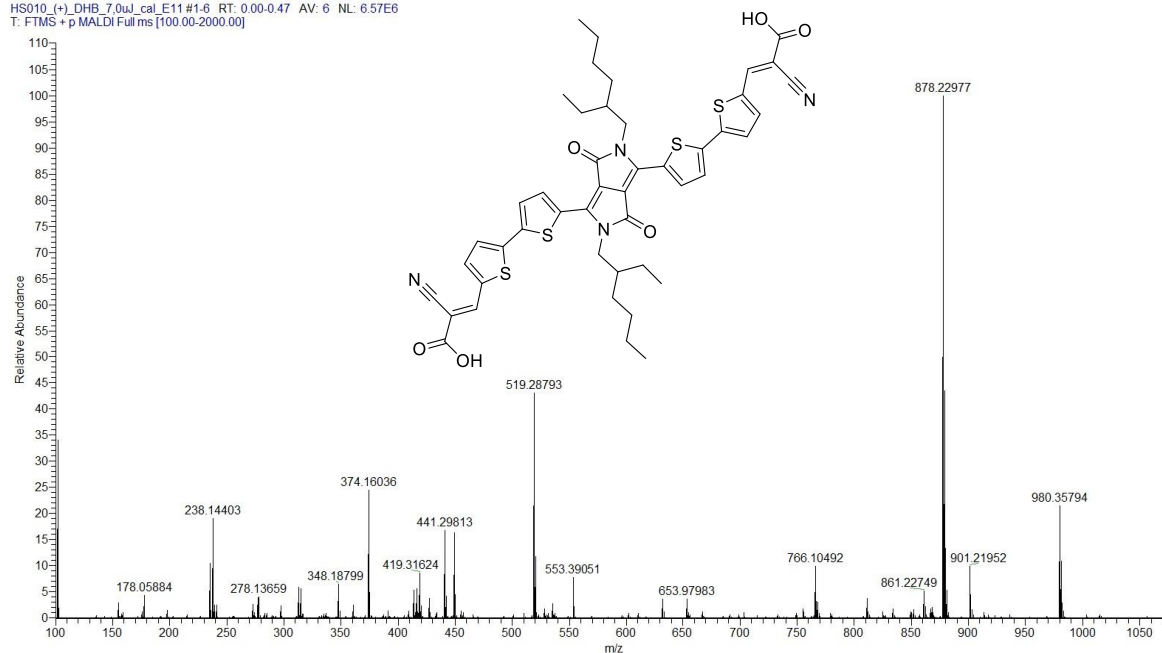


Příloha 11 HR-MALDI-MS spektrum finálního chromoforu **46**.

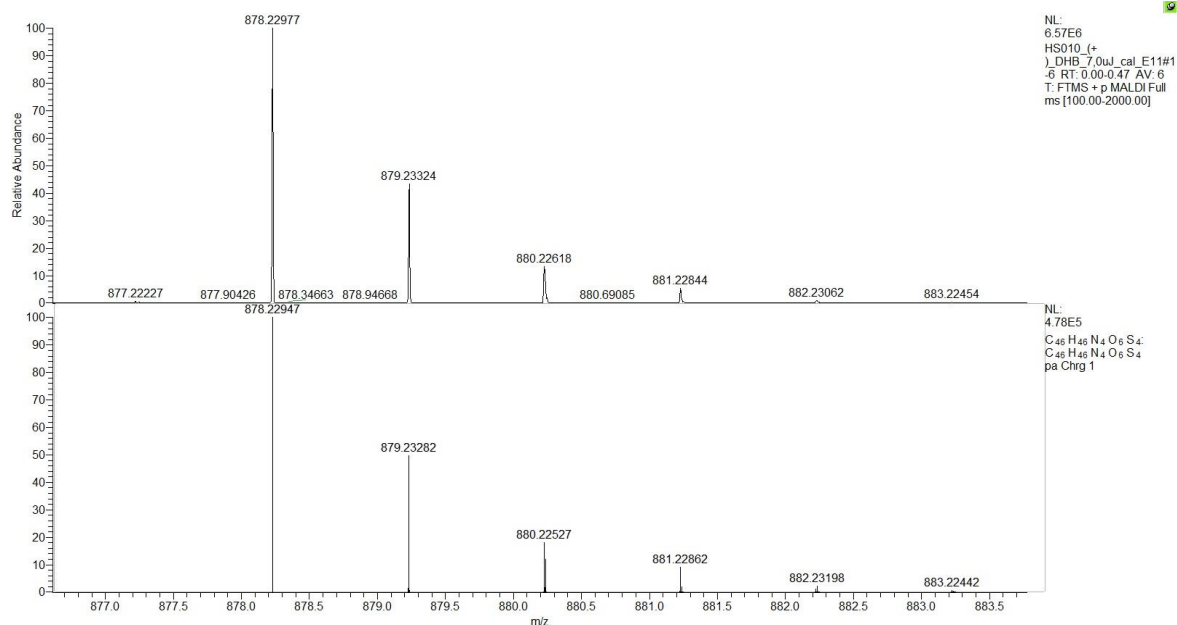


Příloha 12 Změřený a predikovaný HR-MALDI-MS patern finálního chromoforu **46**.

HS010 (+)_DHB_7.0uJ_cal_E11 #1-6 RT: 0.00-0.47 AV: 6 NL: 6.57E6
T: FTMS + p MALDI Full ms [100.00-2000.00]

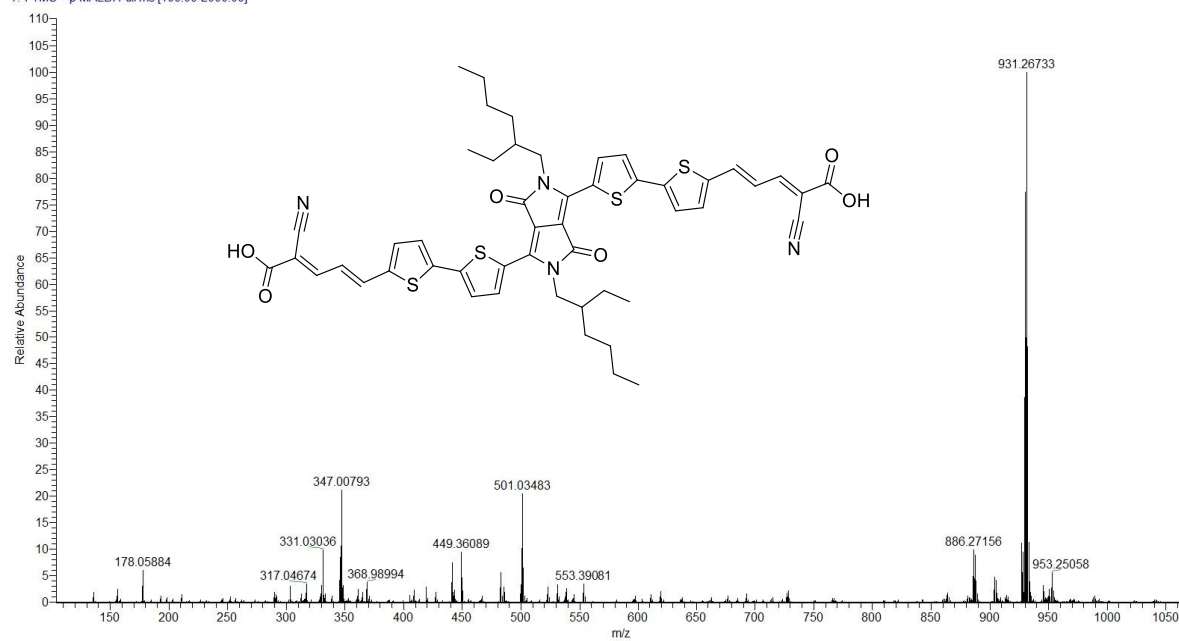


Příloha 13 HR-MALDI-MS spektrum finálního chromoforu 47.

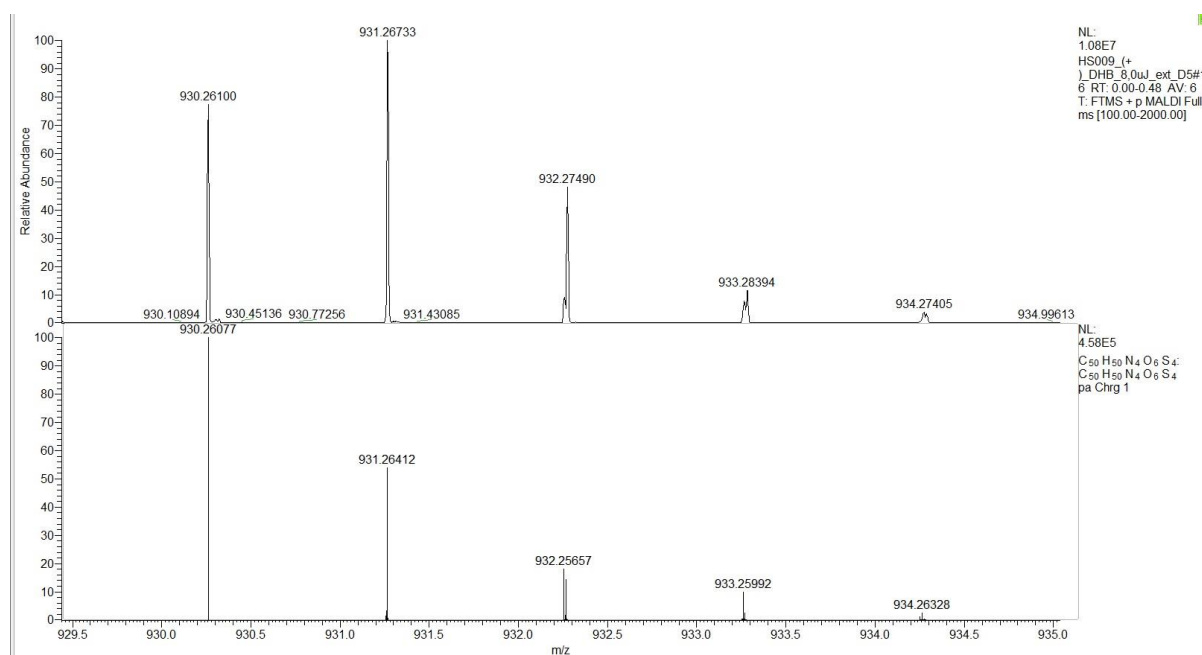


Příloha 14 Změřený a predikovaný HR-MALDI-MS patern finálního chromoforu 47.

HS009 (+)_DHB_8.0uJ_ext_D5#1-6 RT: 0.00-0.48 AV: 6 NL: 1.08E7
T: FTMS + p MALDI Full ms [100.00-2000.00]



Příloha 15 HR-MALDI-MS spektrum finálního chromoforu **48**.



Příloha 16 Změřený a predikovaný HR-MALDI-MS patern finálního chromoforu **48**.

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Deriváty 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dionu jako barviva v solárních člancích
Autor práce	Hana Stehlíková
Obor	Klinická biologie a chemie
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	Ing. Milan Klikar
Konzultant práce	doc. Ing. Filip Bureš, Ph.D.
Anotace	<p>Tato bakalářská práce je zaměřena na přípravu a charakterizaci 3,6-disubstituovaných derivátů 2,5- dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dionu (DPP) a jejich využitím především v oblasti solárních článků. V teoretické části jsou nejprve shrnuty základní postupy příprav DPP kruhu a následně uvedeny příklady push-pull chromoforů, jež jsou vystavěny na tomto elektron akceptorním DPP skeletu a byly uplatněny zejména v barvívem senzitivovaných solárních člancích (DSSC). V experimentální části je pak popsána příprava čtyř nových DPP chromoforů, jež mohou díky svému strukturálnímu uspořádání nalézt uplatnění právě v tomto typu solárních článků. Struktura a čistota těchto nových DPP barviv, jakož i všech meziproductů, byla ověřena pomocí moderních analytických metod. Termální a optické chování cílových barviv bylo zkoumáno pomocí diferenční skenovací kalorimetrie a UV-Vis absorpční spektroskopie.</p>
Klíčová slova	Push-pull chromofor, elektron donor/akceptor, diketopyrrolopyrrol (DPP), DSSC, kotvící skupina.