

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

**Využití ThDionu jako elektron-akceptorní jednotky v push-pull
molekulách.**

Bc. Eva Novotná

Diplomová práce

2019

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

**Exploring ThDione as an Electron Acceptor Unit in Push-Pull
Molecules.**

Bc. Eva Novotná

Diploma thesis

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Eva Novotná**
Osobní číslo: **C16564**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Organická chemie**
Název tématu: **Využití ThDionu jako elektron akceptorní jednotky push-pull molekulách**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

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

1. Proveďte literární rešerši přípravy a využití pětičlenných heterocyklických akceptorních jednotek push-pull molekul.
2. Vhodným syntetickým postupem připravte cyklopenta[c]thiofen-4,6-dion (ThDion) a následně ho využijte jako elektron akceptorní jednotku v alespoň pěti vybraných push-pull derivátech.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.

Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání diplomové práce:

28. února 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

10. května 2019



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

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 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 této 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 skutečností 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 6. 5. 2019

Bc. Eva Novotná

Poděkování

Mé velké děkuji patří především prof. Ing. Filipu Burešovi, Ph.D. nejen za odborné vedení, ale také za jeho vstřícnost, ochotu, přátelský přístup a trpělivost při vypracování této diplomové práce. Dále bych ráda poděkovala všem členům Ústavu organické chemie a technologie za jejich všestrannou pomoc, podporu a přátelské prostředí. Zvláště děkuji Ing. Milanovi Klikarovi, Ph.D. za veškeré rady, ochotu a pomoc s DSC analýzou a elektrochemií. Také děkuji Ing. Jiřímu Tydlitátovi, Ph.D. za pomoc s HR-MALDI-MS spektroskopií.

Velké poděkování patří mým přátelům a zejména rodině, která mne podporovala po celou dobu mého studia na vysoké škole.

ANOTACE

Byla provedena literární rešerše zaměřená na cyklopenta[*c*]thiofen-4,6-dion (ThDion), jeho syntézu a využití jako nové elektron-akceptorní jednotky push-pull molekul. Pozornost byla dále věnována akceptorním jednotkám na bázi pětičlenných heterocyklů obsahujících síru, především derivátům thiofenu. Diskutováno bylo rovněž využití jednotlivých akceptorních jednotek a push-pull systémů v organické elektronice.

V experimentální části bylo připraveno jedenáct nových push-pull chromoforů na bázi ThDionu s různými elektron-donorními skupinami jako jsou *N,N*-dimethylanilin, piperidyl-thiofen a ferrocen. π -Konjugovaný systém mezi akceptor(y)em a donorem představoval ethylenové či buta-1,3-dienylenové spojky. Syntéza zahrnovala Knoevenagelovu kondenzaci ThDionu s aldehydy nesoucími elektron donorní substituent, v případě ferrocenových derivátů rovněž přípravu těchto aldehydů. Struktura a čistota cílových sloučenin byla ověřena všemi dostupnými analytickými metodami. Základní vztahy typu struktura-vlastnosti byly studovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie, cyklickou voltametrií a Uv-Vis spektroskopii.

KLÍČOVÁ SLOVA

ThDion, elektron-akceptor, push-pull chromofor, Knoevenagelova kondenzace, intramolekulární přenos náboje.

TITLE

Exploring ThDione as an Electron Acceptor Unit in Push-Pull Molecules.

ANNOTATION

A literature search focusing on cyklopenta[*c*]thiophene-4,6-dione (ThDione), its synthesis and utilization as a new electron-accepting unit of push-pull molecules has been carried out. The attention has further been directed towards electron-acceptor units based on five-membered heterocycles containing sulfur, thiophene derivatives in particular. Application of the acceptor units and push-pull molecules in organic electronics has also been discussed.

Eleven new chromophores based on ThDione and various electron-donors such as *N,N*-dimethylaniline, piperidyl-thiophene and ferrocene have been synthesized in the Experimental part. The π -conjugated system between the acceptor(s) and the donor is represented by ethylene or buta-1,3-dienylene linkers. The structure and purity of target compounds have been verified by all available analytical methods. Fundamental structure-property relationships have been studied by differential scanning calorimetry, cyclic voltammetry and Uv-Vis spectroscopy.

KEYWORDS

ThDione, electron-acceptor, push-pull chromophore, Knoevenagel condensation, intramolecular charge-transfer.

CÍLE PRÁCE

- Provést literární rešerši přípravy a využití pětičlenných heterocyklických akceptorních jednotek push-pull molekul.
- Vhodným syntetickým postupem připravit cyklopenta[*c*]thiofen-4,6-dion (ThDion).
- V alespoň pěti vybraných push-pull derivátech využít ThDion jako elektron-akceptorní jednotku.

OBSAH

1. ÚVOD.....	18
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	21
2.1. Syntéza ThDionu.....	21
2.2. Využití ThDionu.....	21
2.3. Pětičlenné heterocyklické akceptorní jednotky.....	24
Dikyanimidazol (DCI) elektron-akceptorní jednotka.....	24
Dikyanthiazol (DCT) elektron-akceptorní jednotka.....	25
Akceptorní jednotky na bázi pětičlenných heterocyklů obsahující síru.....	26
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	36
3.1. Přístrojové vybavení.....	36
3.2. Obecná metoda pro Knoevenagelovu kondenzaci (Metoda A).....	37
3.3. Obecná metoda pro Wittigovu olefinaci (Metoda B).....	37
3.4. Syntéza chromoforů s <i>N,N</i> -dimethylanilino donorem.....	38
Chromofor 1a	38
Chromofor 1b	38
3.5. Syntéza chromoforů s piperidyl-thiofen donorem.....	39
Chromofor 2a	39
Chromofor 2b	39
Chromofor 2c	40
Chromofor 2d	40
3.6. Syntéza chromoforů s ferrocenových donorem.....	41
Chromofor 3a	41
Chromofor 3b	41
Chromofor 3c	41
Chromofor 3d	42
Chromofor 3e	42
3.7. Syntéza ferrocenových aldehydů.....	43
Aldehyd 53b	43
Aldehyd 53c	43
Aldehyd 53d	44
Aldehyd 53e	44
4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	45

4.1. Syntéza cílových push-pull molekul	45
4.2. Strukturní analýza	50
Nukleární magnetická rezonance	51
HR-MALDI-MS	52
DSC analýza	53
UV-Vis spektroskopie.....	56
Cyklická voltametrie.....	60
5. ZÁVĚR.....	65
6. LITERATURA.....	67

OBRÁZKY

Obrázek 1. Obecná struktura D- π -A systému s ICT.	18
Obrázek 2. Vznik nového MO D-A interakcí elektronů z HOMO do LUMO v D- π -A systému (převzato z Lit. ²).....	18
Obrázek 3. Základní struktura ThDionu 4	19
Obrázek 4. Struktury chromoforů 1a–b s DMA donorem.....	19
Obrázek 5. Struktury chromoforů 2a–d s PIT donorem.	19
Obrázek 6. Struktury chromoforů 3a–e s Fc donorem.	20
Obrázek 7. Pyranylidenové push-pull molekuly 8a–d , 9 nesoucí ThDion 4 jako elektron-akceptor.	22
Obrázek 8. Dipolární NLO chromofory 10–12 nesoucí ThDion 4 a TFA jako alektron-akceptor a donor s různou variací π -můstku v podobě (hetero)aromatických kruhů.	23
Obrázek 9. Kyan-substituované elektron-akceptorní jednotky na bázi pětičlenných heterocyklů.	24
Obrázek 10. Obecná struktura push-pull sloučeniny s DCI akceptorní jednotkou. ...	25
Obrázek 11. Struktura chromoforu s NMe ₂ donorem a DCT akceptorem.	25
Obrázek 12. Obecná struktura kvadrupolárních chromoforů 21 na bázi 3,4-dinitrothiofenu.	27
Obrázek 13. Tripodální push-pull molekuly na bázi TFA s periferními kyan-thiofenovými akceptorními jednotkami 26a–b	27
Obrázek 14. Struktura mezogenních sloučenin 27a–b s centrální 3,4-dikyanthiofenovou akceptorní jednotkou.....	28
Obrázek 15. Obecné struktury TCNE 28 , TCNQ 29 a (T)-TCNQ 30	28
Obrázek 16. Konjugovaná homologa (T)-TCNQ 31a–b , 32a–b s heterochinoidním systémem.	29
Obrázek 17. Substituované 33a–b a vinylové 34a–b deriváty akceptorní jednotky 31a	29
Obrázek 18. Obecná struktura derivátu isothianafalenu 37	30
Obrázek 19. Heterocyklické oligomerní chromofory 38a–c s oligothiofenovým zakončením.....	30
Obrázek 20. Optoelektronické materiály 39a–g a 40a–c s akceptorní TbT jednotkou.	31

Obrázek 21. Akceptorní materiály 41 založené na TbT pro aplikace v OPV.....	32
Obrázek 22. Kopolymery BDT 45 a DTBDT 46 s akceptorní TzVTz jednotkou pro OFET a OPV.	33
Obrázek 23. Akceptorní jednotky 47a–h založené na NDT oligomerní jednotce.	33
Obrázek 24. Boronové komplexy 48, 49a–b s akceptorní BTD jednotkou.....	34
Obrázek 25. Vysokokontrastní materiály 50a–b na bázi DOT s elektron-akceptorní BTD jednotkou.	34
Obrázek 26. Porfyrinové barviva 51a–b v D- π -A uspořádání pro DSSC zařízení. ...	35
Obrázek 27. Přehled cílových push-pull molekul.	45
Obrázek 28. Struktura a $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) spektra aromatické oblasti chromoforů 1a (nahore) a 1b (dole).	52
Obrázek 29. $^{13}\text{C-NMR}$ APT (125 MHz, CDCl_3) spektra cílových chromoforu 1a (nahore) a 1b (dole).	52
Obrázek 30. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu 3a	53
Obrázek 31. DSC křivky vybraných chromoforů 2a–d stanovené při skenovací rychlosti 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ pod inertní atmosférou N_2	55
Obrázek 32. DMF roztoky cílových chromoforů 1–3 pod viditelným světlem.	56
Obrázek 33. UV-Vis spektra cílových chromoforů 1a–b měřené v DMF (vlevo) a DCM (vpravo) ($c = 1 \times 10^{-5}$ M).	58
Obrázek 34. UV-Vis spektra cílových chromoforů 2a–d měřené v DMF (vlevo) a DCM (vpravo) ($c = 1 \times 10^{-5}$ M).	58
Obrázek 35. UV-Vis spektra cílových chromoforů 3a–e měřené v DMF (vlevo) a DCM (vpravo) ($c = 1 \times 10^{-5}$ M).	59
Obrázek 36. UV-Vis spektra cílových chromoforů 1a, 2a a 3a měřené v DMF ($c = 1 \times 10^{-5}$ M).....	60
Obrázek 37. Energetický diagram energií HOMO a LUMO pro cílové chromofory 1–3	62
Obrázek 38. Korelace optického ($1240/\lambda_{\text{max}}$) a elektrochemického (ΔE) HOMO–LUMO rozdílu.	64

SCHÉMATA

<i>Schéma 1.</i> Obecné schéma přípravy ThDionu 4	21
<i>Schéma 2.</i> Malé izomerní push-pull chromofory 15 a 18 na bázi thienothiofenů nesoucí ThDion 4 jako akceptor.....	24
<i>Schéma 3.</i> Zavedení DCI akceptorní jednotky do molekuly chromoforu 20 pomocí Suzukiho-Miyaura cross-couplingu.....	25
<i>Schéma 4.</i> Syntéza vybraného chromoforu 25 s D- π -A- π -D systémem.....	27
<i>Schéma 5.</i> Syntéza konjugovaného akceptoru 31a	30
<i>Schéma 6.</i> Přímá heteroarylační polymerace vedoucí k thiofenovému polymeru 44	32
<i>Schéma 7.</i> Syntéza cílových chromoforů 1a–b s DMA donorem.....	46
<i>Schéma 8.</i> Syntéza cílových chromoforů 2a–d s PIT donorem.....	47
<i>Schéma 9.</i> Syntéza cílových chromoforů 2a–b s Fc donorem.....	48
<i>Schéma 10.</i> Syntéza ferrocen aldehydů 53c–e a cílových chromoforů 3c–e	50

TABULKY

<i>Tabulka 1.</i> Srovnání optických a elektrochemických dat molekul 38a–c	31
<i>Tabulka 2.</i> Teploty tání a dekompozice cílových sloučenin.....	54
<i>Tabulka 3.</i> Absorpční maxima a molární absorpční koeficienty cílových chromoforů v DMF.....	56
<i>Tabulka 4.</i> Absorpční maxima a molární absorpční koeficienty cílových chromoforů v DCM.....	57
<i>Tabulka 5.</i> Elektrochemické vlastnosti cílových chromoforů 1–3	61

SEZNAM ZKRATEK

2PA	dvou-fotonová absorpce
+I/-I	kladný/záporný induktivní efekt
+M/-I	kladný/záporný mezomerní efekt
A	akceptor
Ac	acetyl
ACN	acetonitril
Ac ₂ O	acetanhydrid
BHJ	objemový heteropřechod
BDP	benzodipyrrol
B.t.	bod tání
BTD	benzothiadiazol
CDCl ₃	deuteriovaný chloroform
CT	přenos náboje
CV	cyklická voltametrie
D	donor
DCM	dichlormethan
DCV	dikyanvinyl
DCI	dikyanimidazol
DFT	teorie funkcionální hustoty
DMA	<i>N,N</i> -dimethylanilino skupina
DMSO	dimethylsulfoxid
DOT	dioxythiofen
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DSSC	barvivem senzibilizovaný solární článek
EAA	ethyl-acetoacetát
Et	ethyl
EtOAc	ethyl-acetát
Fc	ferrocen
FET	polem řízený tranzistor
GC	plynová chromatografie
HOMO	nejvýše obsazený molekulový orbital
ICT	vnitřní přenos náboje

IR	infračervená
ITO	indium-cín oxid
LUMO	nejníže neobsazený molekulový orbital
MALDI	matricí asistovaná laserová desorpce/ionizace
Me	methyl
MPA	multifotonová absorpce
MO	molekulový orbital
MS	hmotnostní spektrometrie
NIR	blízká červená oblast
NLO	nelineárně optické
NMR	nukleární magnetická rezonance
Ntz	naftobisthiadiazol
OFET	organický polem řízený tranzistor
OLED	organická světlo emitující dioda
OPV	organická fotovoltaika
OPVC	organická fotovoltaická cela
PC71BM	[6,6]-fenyl-C71-methylester kyseliny máselné
PCE	účinnost přeměny energie
Ph	fenyl
PIT	piperidyl-thiofen
PSC	polymerní solární článek
R_f	retenční faktor
RTG	rentgenový
OSC	organická solární cela
TbT	thieno[3,4- <i>b</i>]thiofen
TCF	trikyanofuran
TCNE	tetrakyanethylen
TCNEO	tetrakvanoethylenoxid
TCNQ	7,7',8,8'-tetrakvanochinodimethan
T_d	teplota tepelného rozkladu/dekompozice
TD-DFT	časově závislá teorie funkcionální hustoty
(T)-TCNQ	2,5-bis(dikyanomethylen)-2,5-dihydrothiofen
TEA	triethylamin
TFA	trifenylamin

TFB	tetrafluorbenzen
Th	thiofen
ThDion	4 <i>H</i> -cyklopenta[<i>c</i>]thiofen-4,6(5 <i>H</i>)-dionu
TLC	tenkovrstvá chromatografie
T_t	teplota tání
TzVTz	thiazol-vinylen-thiazol
UV	ultrafialová
Vis	viditelná

1. Úvod

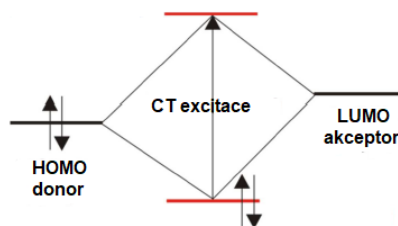
Cílem této diplomové práce je využít cyklopenta[*c*]thiofen-4,6-dion (ThDion) jako elektron-akceptorní část push-pull molekul. Dále pak popsat syntetické cesty vedoucí k těmto chromoforům. A v neposlední řadě charakterizovat jejich vlastnosti pomocí dostupných metod.

Push-pull molekuly lze obecně chápat jako rozsáhlý π -konjugovaný systém násobných vazeb. Součástí systému je také elektron-donorní (D) a elektron-akceptorní (A) jednotka. V tomto D- π -A uspořádání dochází díky elektronovým efektům obou jednotek, donoru (+I/+M) a akceptoru (-I/-M), k vnitřnímu přenosu náboje (ICT, z angl. *Intramolecular Charge-Transfer*) ve směru z donoru na akceptor (*Obrázek 1*). ICT je zodpovědný za polarizaci a vzniku dipolární molekuly.^[1]



Obrázek 1. Obecná struktura D- π -A systému s ICT.

Vlivem přenosu elektronů (ICT) mezi hraničními orbitaly v D- π -A systému, které jsou lokalizovány na donoru (HOMO) a akceptoru (LUMO), dochází při D→A interakci ke vzniku nového nízkoenergetického molekulového orbitalu (MO). Absorbací elektromagnetického záření ve viditelné oblasti spektra dochází k energeticky nenáročné excitaci elektronů v rámci nového MO (*Obrázek 2*).^[1-2] Tato vlastnost push-pull molekul je zodpovědná za jejich barevnost a následné označení jako chromofory.

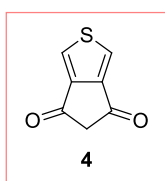


Obrázek 2. Vznik nového MO D-A interakcí elektronů z HOMO do LUMO v D- π -A systému (převzato z Lit.²).

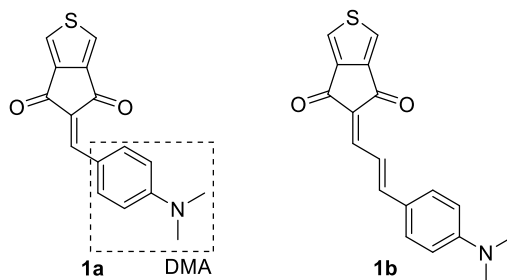
Polarizace, vznik dipolární molekuly a absorpční/emisní vlastnosti řadí push-pull chromofory mezi organické materiály nacházející široké uplatnění v materiálové vědě, zejména v organické elektronice.^[1-3] Mezi nejdůležitější

aplikace lze řadit organické světlo emitující diody OLED (z angl. *Organic Light-Emitting Diodes*), organické polem řízené tranzistory OFET (z angl. *Organic Field-Effect Transistor*), organické fotovoltaické články OPVC (z angl. *Organic PhotoVoltaic Cell*) a také senzibilizující barviva pro solární články DSSC (z angl. *Dye-Sensitized Solar Cell*).

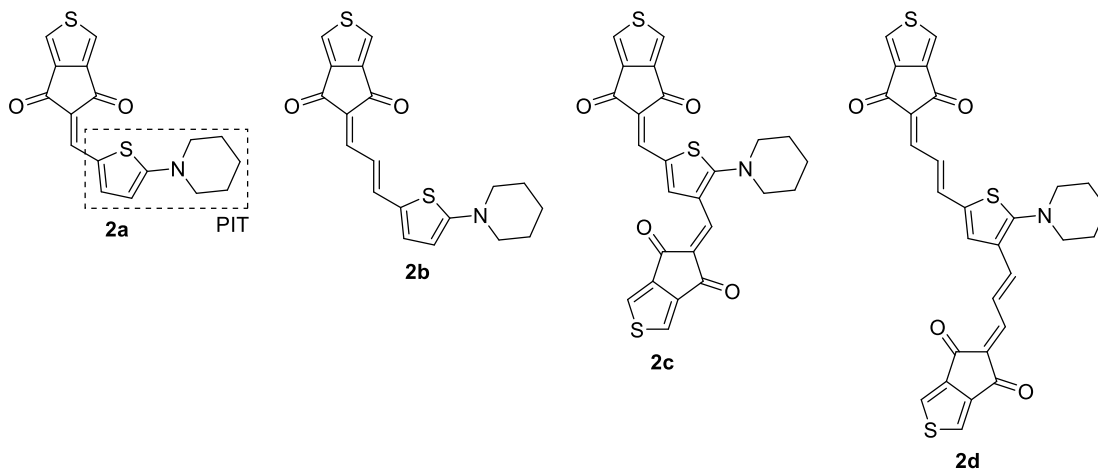
Tato práce bude zaměřena na přípravu a charakterizaci tří sérií push-pull sloučenin s ThDionem jako akceptorní částí (Obrázek 3) s různou modifikací π -můstku v podobě dvojných vazeb. Dle zavedené donorní skupiny se chromofory dělí na sérii s *N,N*-dimethylanilino donorem (DMA) **1a–b** (Obrázek 4), piperidyl-thiofen donorem (PIT) **2a–d** (Obrázek 5) a ferrocenovým donorem (Fc) **3a–e** (Obrázek 6).



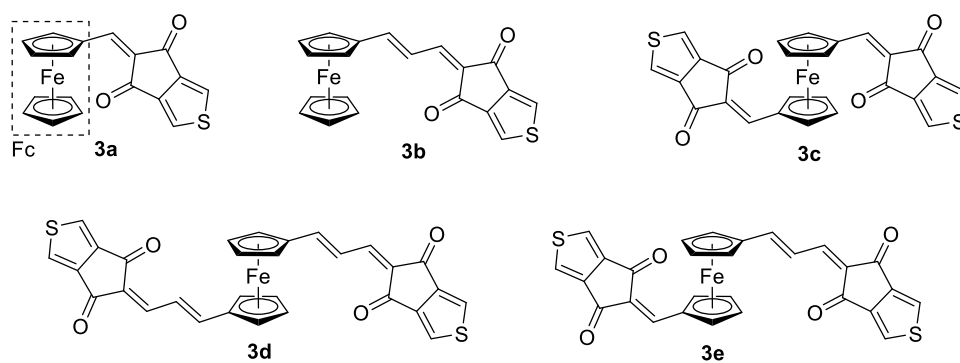
Obrázek 3. Základní struktura ThDionu **4**.



Obrázek 4. Struktury chromoforů **1a–b** s DMA donorem.



Obrázek 5. Struktury chromoforů **2a–d** s PIT donorem.



Obrázek 6. Struktury chromoforů **3a–e** s Fc donorem.

2. Teoretická část

2.1. Syntéza ThDionu

ThDion **4** představuje 1,3-dikarbonylovou sloučeninu s přikondenzovaným thiofenovým jádrem. Návrh na jeho syntézu a následná příprava byla uskutečněna v nedávné době v naší skupině.^[4–5] Tříkroková syntéza vedoucí k **4** je uvedena na *Schématu 1*. Hydrolyza komerčně dostupného thiofen-3,4-dikarbonitrilu **5** v prostředí 35% vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové poskytla thiofen-3,4-dikarboxylovou kyselinu **6**. Následnou reakcí této kyseliny **6** s acetanhydridem (Ac_2O) vznikl anhydrid **7**, který podléhal Claisenově kondenzaci s ethyl-acetoacetátem (EAA) v prostředí Ac_2O v přítomnosti triethylaminu (TEA). Finálním okyselením reakční směsi pomocí HCl došlo k hydrolyze vzniklého esteru na kyselinu, která mírným zahřevem okamžitě dekarboxylovala na cílový ThDion **4**. Celkový výtěžek reakce je ca. 50 %.

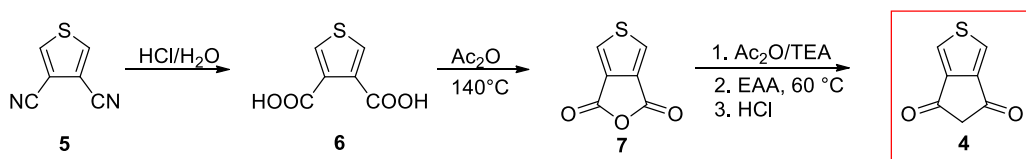
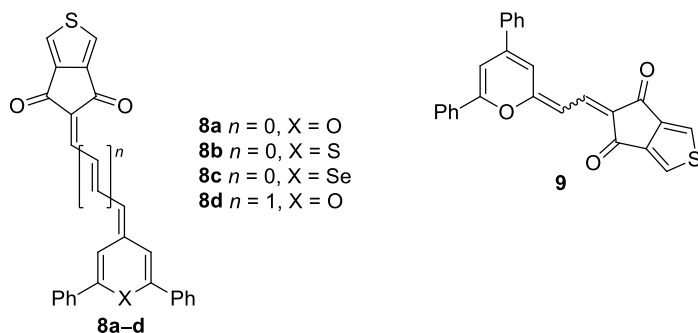


Schéma 1. Obecné schéma přípravy ThDionu **4**.

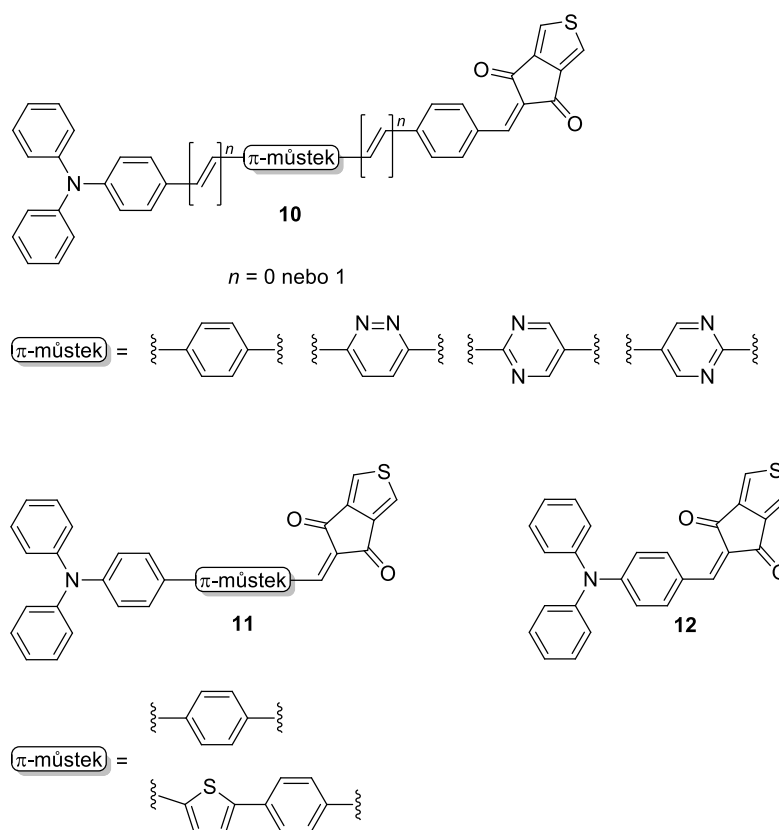
2.2. Využití ThDionu

ThDion jako nová silná elektronová skupina, která kombinuje vlastnosti polarizovatelného thiofenu a známého akceptoru indan-1,3-dionu, se stal součástí série push-pull chromoforů studovaných naší skupinou.^[5] Byla navržena a připravena řada nových chromoforů na bázi proaromatického pyranylidenu a jeho chalkogenových analogů. Ladění vlastností těchto molekul bylo dosaženo změnou akceptoru, prodloužením π -můstku, náhradou chalkogenu v pyranylidenových fragmentech a substitucí donoru pyranylidenu. Vztahy struktura-vlastnosti byly důkladně objasněny jak experimentem, tak výpočtem. U chromoforů nesoucí ThDion **8a–d** a **9** (*Obrázek 7*) byly pozorován silný ICT a nejvyšší nelineárně optické odezvy (NLO) z celé série. V rámci sledované série lze ThDion považovat za jeden z nejsilnějších akceptorů.



Obrázek 7. Pyranilidenové push-pull molekuly **8a–d**, **9** nesoucí ThDion **4** jako elektron-akceptor.

Klikar a spol.^[6] v nedávné době navrhli a připravili sérii D- π -A chromoforů **10–12** nesoucí ThDion **4** a trifenylamin (TFA) jako elektron-akceptor a donor. Byly studovány optické a elektrochemické vlastnosti těchto push-pull sloučenin, v závislosti na změně π -můstků představující různé (hetero)aromatické kruhy. Na základě měření byl pozorován nejvyšší ICT a nejlepší NLO odezvy u chromoforu obsahující 2,5-thienylenovou spojku. Prodloužení π -systémů vložením další ethylenové skupiny vedlo jak k významnému poklesu energetického rozdílu (ΔE) mezi HOMO-LUMO hladinami, tak ke zvýšení NLO odezvy. Orientace pirimidinu hrála významnou roli na hodnotě koeficientu $\mu\beta$. Zřetelně vyšší hodnoty dipolárního momentu (μ) byly pozorovány u molekul nesoucí ThDion v poloze C2 pyrimidinového jádra. Experimentální a vypočtená data naznačují vysokou aromaticitu pyrimidinových a pyridazinových derivátů, blízkých analogům benzenu a významně vyšší než u thiofenových analogů.



Obrázek 8. Dipolární NLO chromofory **10–12** nesoucí ThDion **4** a TFA jako elektron-akceptor a donor s různou variací π -můstku v podobě (hetero)aromatických kruhů.

Vztahy struktura-vlastnosti studoval Podlesný a spol.^[7] u série izomerních push-pull molekul využívající thieno[3,2-*b*]thiofen **13** a thieno[2,3-*b*]thiofen **16** (*TbT*) jako elektron-donory a ThDion **4** jako elektron-akceptor. Základní vlastnosti těchto D- π -A chromoforů **15** a **18** byly zkoumány pomocí elektrochemie, Uv-Vis absorpční spektroskopie, diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), termogravimetrie (TGA) a nelineárních optických měření doplněné DFT výpočty. Experimentální data prokázaly lepší donorní schopnost thieno[3,2-*b*]thiofenové jednotky. Absorpční maxima chromoforů **15** založených na izomeru **13** byla více bathochromně posunuta než u chromoforů **18**. V rámci studie se deriváty **15** ukázaly jako jedny z nejefektivnějších NLOforů druhého (β) a třetího (γ) řádu. Příprava push-pull sloučenin **15** a **18** zahrnovala Vilsmeier-Haackovu formylaci a následnou Knoevenagelovu kondenzaci za katalýzy Al_2O_3 (*Schéma 2*).

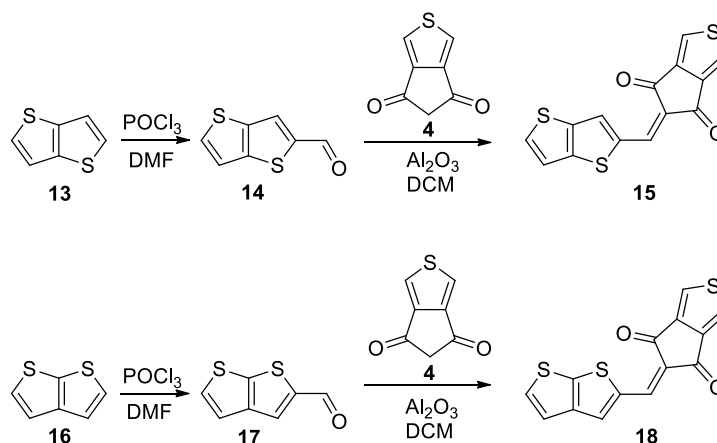
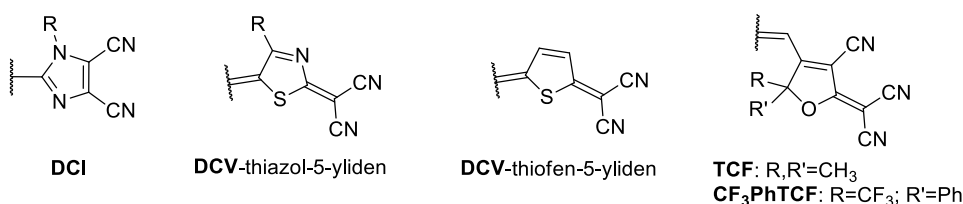


Schéma 2. Malé izomerní push-pull chromofory **15** a **18** na bázi thienothiofenů nesoucí ThDion **4** jako akceptor.

Z výše uvedených studií lze ThDion považovat za velmi silnou akceptorní jednotku. Vzhledem k tomu, že prozatím nebyly provedeny systematické studie využití ThDionu jako nové elektron-akceptorní jednotky v push-pull molekulách, předkládám svou diplomovou práci.

2.3. Pětičlenné heterocyklické akceptorní jednotky

Elektronově bohaté pětičlenné heterocykly jsou obecně považovány za elektron donory. Avšak, pokud jsou na ně vhodně zavedeny skupiny s $-I/-M$ efekty, typicky CN, NO₂, CHO nebo složitější jednotky v podobě elektronově chudých heterocyklů, lze tyto sloučeniny využít jako akceptory. Mezi známé pětičlenné heterocykly, vystupujících jako akceptorní jednotky v push-pull sloučeninách, patří např. molekuly opatřené kyan nebo dikyanvinyl (DCV) skupinou (Obrázek 9).^[1]



Obrázek 9. Kyan-substituované elektron-akceptorní jednotky na bázi pětičlenných heterocyklů.

Dikyanimidazol (DCI) elektron-akceptorní jednotka

První informace o DCI (imidazol-3,4-dikarbonitril) uvedl Woodward v roce 1950.^[8] Dále pak Rasmussen^[9] či O'Connel.^[10] Dnes je DCI široce využíván v materiálové organické chemii jako standartní akceptorová jednotka (Obrázek 9).^[11]

Do molekuly chromoforů jsou nejčastěji DCI jednotky zaváděny pomocí cross-coupling reakcí^[12–13], např. v podobě 2-brom-1-methylimidazol-4,5-dikarbonitrilu **19** (Suzukiho-Miyaurova reakce) (*Schéma 3*) nebo 1-methyl-2-vinylimidazol-4,5-dikarbonitrilu (methylvinazen; Heckova olefinace).

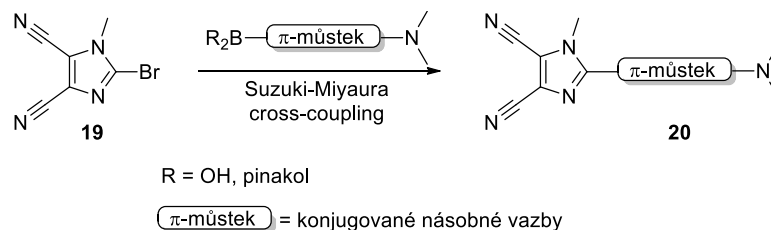
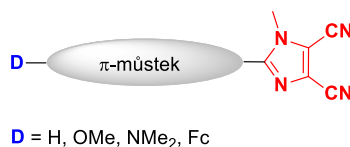


Schéma 3. Zavedení DCI akceptorní jednotky do molekuly chromoforu **20** pomocí Suzukiho-Miyaura cross-couplingu.

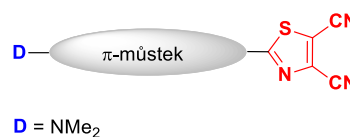
V naší skupině se push-pull sloučeninami s DCI akceptorní jednotkou hojně zabýval Kulhánek a spol.^[11,13–14] Byla popsána syntéza DCI i série chromoforů obsahující tuto jednotku s různou variací π -systému v podobě konjugovaných násobných vazeb (*Obrázek 10*). Za donory byly nejčastěji zvoleny methoxy (OMe) nebo *N,N*-dimethylamino (NMe₂) skupiny. Systematickou modifikací donorů či povahy π -můstku (délka a rovinnost), byly podrobně zkoumány elektrochemické a optické vlastnosti a byly podrobně popsány vztahy struktura-vlastnosti těchto chromoforů.^[15–16]



Obrázek 10. Obecná struktura push-pull sloučeniny s DCI akceptorní jednotkou.

Dikyanthiazol (DCT) elektron-akceptorní jednotka

Na sérii výše uvedených chromoforů navázala ve své diplomové práci Ing. Šárka Švecová.^[17] Byla syntetizována série nových chromoforů s DCT akceptorní jednotkou s analogicky modifikovaným π -systémem (*Obrázek 11*).



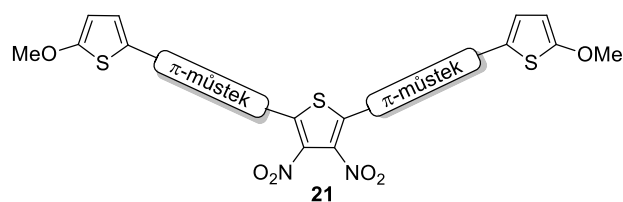
Obrázek 11. Struktura chromoforu s NMe₂ donorem a DCT akceptorem.

Bylo provedeno srovnání obou sérií push-pull molekul^[16] s DCI a DCT akceptorní a NMe₂ donorní skupinou. Na základě získaných experimentálních dat lze usuzovat na vyšší akceptorní schopnost DCT jednotky v porovnání s DCI. Tzn. zavedením síry do elektronově ochuzeného pětičlenného heterocyklu lze zvýšit jeho akceptorní vlastnosti.

Akceptorní jednotky na bázi pětičlenných heterocyklů obsahující síru

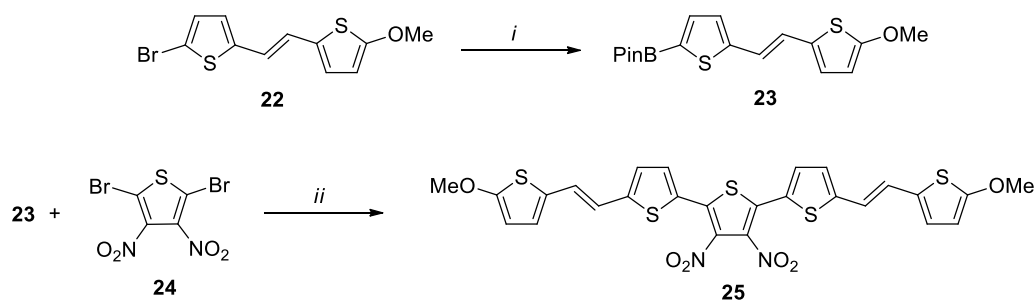
Thiofen (Th) je nejjednodušší příklad pětičlenného systému obsahující síru. Jeho aromaticita je ve srovnání s benzenem nižší, je to elektronově bohatý heteroaromát a převážně vystupuje v push-pull molekulách jako (pomocný) donor. Nicméně, zavedením skupin se zápornými elektronovými efekty (–I/–M) na jeho strukturu se stává elektronově chudým a může vystupovat jako akceptor.^[1] Pro vývoj organické optoelektroniky hrají funkční materiály na bázi thiofenu významnou roli.^[18] Thiofen se stal součástí velkého počtu D- π -A systémů nebo polymerů s využitím v organické elektronice a to buď jako (pomocný) donor nebo polarizovatelný π -můstek.

V nedávné době se naše skupina zaměřila na 3,4-dinitrothiofen jako elektron-akceptorní jednotku.^[19] Připojením donorních methoxythiofenových skupin do poloh 2 a 5 thiofenového jádra, byly navrženy a syntetizovány tři série kvadrupolárních D- π -A- π -D push-pull-push chromoforů **21** se systematicky měnícím se π -můstkem (*Obrázek 12*). Příprava zahrnovala jak Suzukiho-Myiaurovy a Sonogashirovy cross-coupling reakce, tak Knoevenagelovu kondenzaci. *Schéma 4* zobrazuje syntézu jednoho vybraného chromoforu **25**. Základní vlastnosti byly zkoumány experimentem i výpočtem a získaná data byla srovnána s podobnými systémy na bázi tetrafluorbenzenu (TFB). Energetické rozdíly HOMO–LUMO hladin (ΔE) byly u nové série **21** podstatně zúžené, což lze přisoudit vyšší akceptorní schopnosti 3,4-dinitrothiofenové jednotce a více polarizovaným π -můstkům na bázi thiofenu. S tím souvisí i vyšší nelineárně optická odezva (NLO) druhého řádu (β) obecně až o tři řády. Na druhé straně, výpočty polarizability třetího řádu (γ) byly nižší. Na základě zjištěných vlastností lze 3,4-dinitrothiofenovou jednotku považovat za vhodný heterocyklický akceptor pro konstrukci kvadrupolárních push-pull-push molekul.



π -můstek = 1,4-fenylenové, 2,5-thienylenové skupiny, násobné vazby

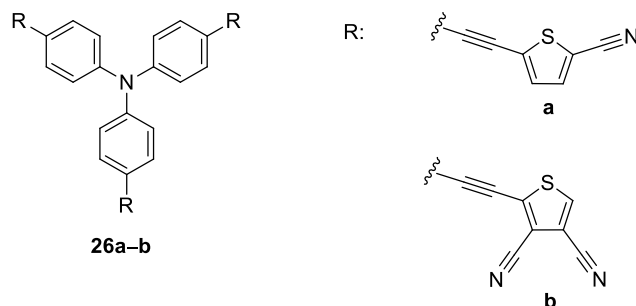
Obrázek 12. Obecná struktura kvadrupolárních chromoforů **21** na bázi 3,4-dinitrothiofenu.



i: pin_2B_2 ; MeCO_2K ; PdCl_2dppf ; DMSO -1,4-dioxan, 80°C ; 12 h
ii: $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$; Na_2CO_3 ; THF - H_2O (4:1); 80°C , 12-48 h

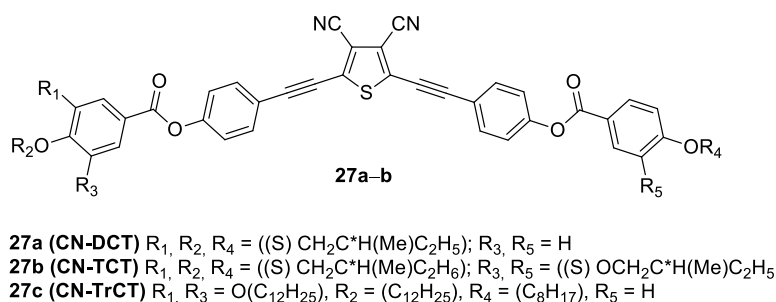
Schéma 4. Syntéza vybraného chromoforu **25** s D- π -A- π -D systémem.

O molekuly schopné multifotonové absorpce (MPA) je v rámci optoelektroniky a fotoniky obecně velký zájem. Mezi tyto organické molekuly se řadí např. tripodální D-(π -A)₃ push-pull chromofory, kterými se zabýval Bureš a spol.^[20] Byla navrhována a syntetizována série tripodálních sloučenin s TFA centrálním donorem nesoucím periferní kyan-substituované akceptorní jednotky. Byly studovány NLO vlastnosti (2PA) cílových molekul v závislosti na periferní kyan-substituované thiofenové jednotce **26a–b** (**Obrázek 13**). Studie ukázala relativně nízkou 2PA aktivitu ($\delta_{2\text{PA}}$) thiofenových chromoforů, které se tak jeví jako nevhodné pro 2PA aplikace.



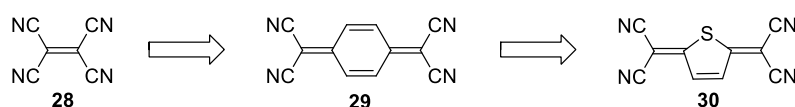
Obrázek 13. Tripodální push-pull molekuly na bázi TFA s periferními kyan-thiofenovými akceptorními jednotkami **26a–b**.

Studiem tekutých krystalů (mezomorfie) u sloučenin s centrální thiofenovou jednotkou se zabýval Eichhorn a spol.^[21] Byla zkoumána a syntetizována řada mezogenů založená na 3,4-dikyanthiofenu **27a–c** (Obrázek 14). Tato studie se zabývala tvarovými vlastnostmi tekutých krystalů **27a–c** a jejich dipóly a chiralitou. Fázové chování těchto mezogenních sloučenin bylo charakterizováno polarizační mikroskopií, tepelnou analýzou, rentgenovou difrakcí a elektrooptickou difrakcí. Prokázalo se, že kombinací ohnutého jádra a kyan skupin na centrálním thiofenovém kruhu může vést k enantiotropnímu mezomorfismu v širokém rozmezí teplot. Strukturální změnami (délka vazby, substituce postranních řetězců), byly získány nematické (N), smektické (Sm), sloupcové (Col) a kubické mezofágy.



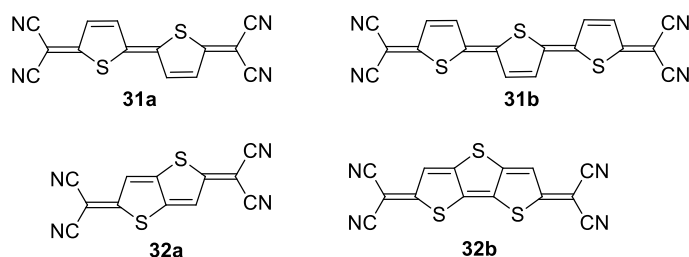
Obrázek 14. Struktura mezogenních sloučenin **27a–b** s centrální 3,4-dikyanthiofenovou akceptorní jednotkou.

Objev reaktivního akceptoru tetrakyanethylen (TCNE) **28** (Obrázek 15) v roce 1958,^[22] přiměl mnohé organické chemiky ke studiu kyan-substituovaných sloučenin s cílem získat jeho analoga. V roce 1962 Acker a spol. jako první připravili 7,7',8,8'-tetrakyanchinodimethan (TCNQ) **29** (Obrázek 15).^[23] Jedinečné vlastnosti sloučeniny **29**, zejména redukce na stabilní aniont-radikálové soli, jejich stabilita v pevném stavu, výrazně nízký elektrický odpor a tím vysoká vodivost, vedly k prozkoumání obdobných chinoidních struktur. Zavedením thiofenové jednotky do systému TCNE **28**^[24] se podařilo syntetizovat 2,5-bis(dikyanmetylen)-2,5-dihydrothiofen ((T)-TCNQ) **30** (Obrázek 15). Zde se očekávalo, že zavedení atomu síry bude výhodně přispívat k tvorbě jeho molekulárního komplexu. Ukázalo se však, že jeho vlastnosti jsou pod očekávání a jeho struktura byla proto dále vylepšována.



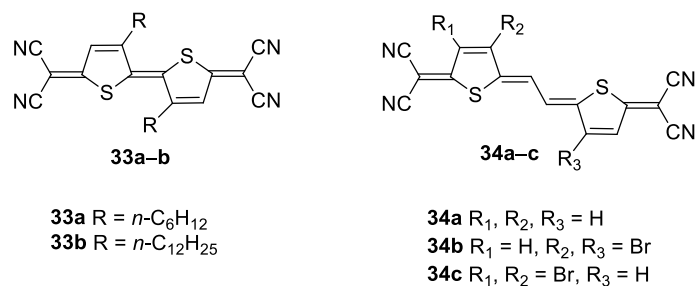
Obrázek 15. Obecné struktury TCNE **28**, TCNQ **29** a (T)-TCNQ **30**.

Rozšíření konjugovaného systému molekuly **28** o chinonové^[25–26] nebo thiofenové jednotky^[27] vedlo k homologům (T)-TCNQ **31a–b** a **32a–b** (Obrázek 16). Bylo tak dosaženo zvýšené polarizaci, minimalizace Coulombova odporu a vzniku vysoce vodivých molekulárních komplexů s vhodnými elektron-donory. RTG analýza potvrdila zvýšení intermolekulárních interakcí prostřednictvím atomů síry. Rozšířením systému se podařilo získat stabilní akceptorní jednotky s tepelnou odolností minimálně 300 °C a absorpčními maximy posunutými bathochromně v porovnání s **30**.



Obrázek 16. Konjugovaná homologa (T)-TCNQ **31a–b**, **32a–b** s heterochinoidním systémem.

U substituovaných konjugovaných derivátů (T)-TCNQ **33a–b** (Obrázek 17) byly studovány NLO vlastnosti druhého (β) a třetího (γ) řádu.^[28] Prokázalo se, že rozšíření konjugovaného systému má pozitivní vliv na NLO vlastnosti. Dalším vložení dvojné vazby mezi obě jádra lze připravit deriváty (T)-TCNQ **34a–c** (Obrázek 17).^[29]



Obrázek 17. Substituované **33a–b** a vinylové **34a–b** deriváty akceptorní jednotky **31a**.

Syntéza akceptoru **30** byla popsána již v roce 1974 Gronowitzem a Uppströmem.^[30] Reakcí 2,5-dibromthiofenu s tetrakynoethylenoxidem (TCNEO) v přítomnosti 1,2-dibromethenu byl připraven **30** s výtěžkem až 70 %. Tato cesta se ukázala vhodná i pro syntézu derivátu **32b**.^[26] Pro přípravu **31a–b/32a** se ukázalo výhodnější použití dikyanmethanu sodného^[26–27] za katalýzy Pd(PPh₃)₄ (Schéma 5). Nukleofilní substitucí výchozího dibrom derivátu **35** vznikl dianiont **36**, který se bromovou vodou oxidoval na cílovou sloučeninu **31a**.

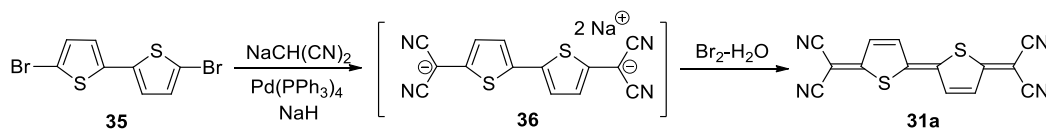
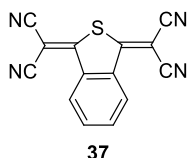


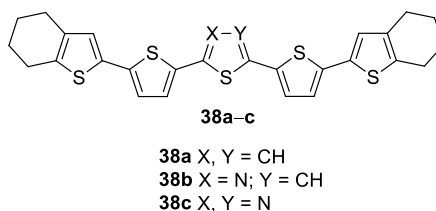
Schéma 5. Syntéza konjugovaného akceptoru **31a**.

1,3-Dihydro-1,3-bis(dikyanmetylen)isothianaften **37** (Obrázek 18) se řadí mezi první elektron-akceptory z řady isothianaftalenů.^[31] Jeho elektrochemické vlastnosti byly zkoumány pomocí cyklické voltametrie (CV) a tyto byly srovnány s thiofenovým analogem **30**. Byly zaznamenány dvě reverzibilní redoxní vlny, které odpovídají dvěma jedno-elektronovým redukcím. První i druhé půl-vlnné potenciály ($E_{1/2(\text{red1})}/E_{1/2(\text{red2})}$) **37** vykazovaly nižší hodnoty než u **30**, což lze přisoudit rozšířenější konjugaci. RTG analýzou byla potvrzena planární struktura **37**. Pro své elektron-akceptorní vlastnosti je derivát **37** zajímavý z pohledu jeho tvorby vodivých solí s vhodnými donory.



Obrázek 18. Obecná struktura derivátu isothianaftalenu **37**.

Oligothiofeny se často využívají jako aktivní komponenty v organických zařízeních. U série oligoheterocyklických chromoforů s koncovými oligothiofeny **38a–c** (Obrázek 19)^[32] byly studovány optické a elektrochemické vlastnosti. Tato studie se zaměřila na nahrazení centrální jednotky thiofenu v chromoforu **38a** za jiné heterocykly s vyšší elektron-akceptorní schopností (thiazol nebo 1,3,4-thiadiazol) **38b–c**. Ze základních dat uvedených v *Tabulce 1* lze usuzovat na relativně malé změny vlastností se změnou centrálního heterocyklu. Zejména pro své emisivní chování lze deriváty **38a–c** řadit mezi vhodné materiály pro OLED.



Obrázek 19. Heterocyklické oligomerní chromofory **38a–c** s oligothiofenovým zakončením.

Tabulka 1. Srovnání optických a elektrochemických dat molekul **38a–c**.

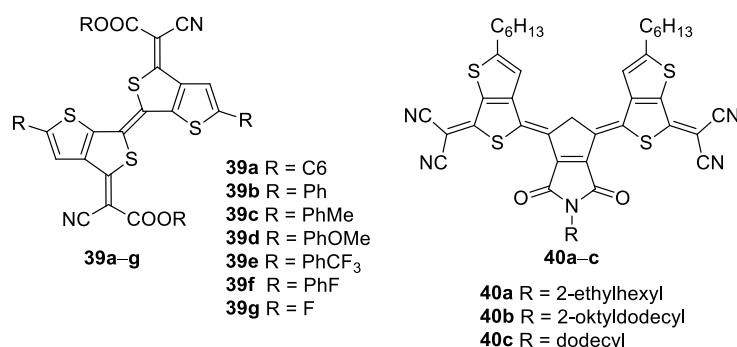
Sloučenina	λ_{\max}^A	λ_{\max}^F	$\Phi_{295\text{K}}^F$	$\Delta\bar{\nu}$	ΔE_{vyp}	ΔE_{kal}	ΔE_{opt}	ΔE_{EC}	μ
	[nm] ^a	[nm] ^a	[%] ^b	[cm ⁻¹] ^c	[eV]	[eV] ^d	[eV]	[eV] ^e	[D]
38a	431	497	19	974	4,79	2,89	2,56	2,56	0,61
38b	435	511	12	1081	4,70	2,80	2,53	2,62	1,00
38c	428	494	20	958	4,65	2,75	2,61	2,56	2,60

^a Měřeno v CH₂Cl₂ ($c = 5 \times 10^{-6}$ M pro měření absorpce, $c = 1 \times 10^{-6}$ M pro měření emise);

^b Jako externí standard byl použit 9,10-difenylnanthracen; ^c Stokesovy posuny, určeno dekonvolucí spekter; ^d Relaxační korekce o $-1,9$ eV pro interakci s rozpouštědlem.

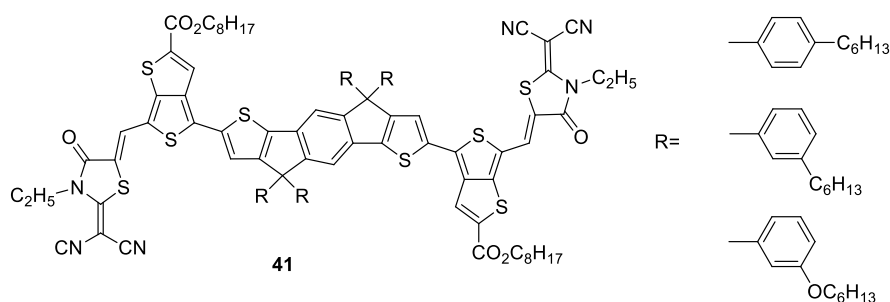
^e $\Delta E_{\text{EC}} = E_{1/2(\text{ox1})} - E_{1/2(\text{red1})}$.

Optoelektronické materiály na bázi thieno[3,4-*b*]thiofenu (*TbT*) studovaly Zhang a Zhu.^[18] Byla navržena a syntetizována řada fluoroforů **39a–g** a chinoidních polovodičů n-typu **40a–c** (Obrázek 20). *TbT* představuje asymetricky kondenzovaný bithiofen, který disponuje čtyřmi polohami pro další funkcionalizaci. Bylo zjištěno, že malé molekuly na bázi *TbT* vykazují laditelné emisivní vlastnosti napříč viditelnou (Vis) až infračervenou (IR) oblast a také vynikající výkon v OFET a OPV s rekordní pohyblivostí elektronů až $5,2 \text{ cm}^2 \times \text{V}^{-1} \times \text{s}^{-1}$.



Obrázek 20. Optoelektronické materiály **39a–g** a **40a–c** s akceptorní *TbT* jednotkou.

Pro OPV aplikace byly navrženy a připraveny akceptorní materiály **41** (Obrázek 21) obsahující dvě *TbT* jednotky.^[18,33] Základem těchto molekul je indacenodithiofen, který nese různé boční řetězce, jež výrazně ovlivňují výkon v OPV. Zařízení s vrstvou PBDB-T:**41** dosahovala vysoké účinnosti konverze elektronu na foton (PCE) až 10 %.



Obrázek 21. Akceptorní materiály **41** založené na *TbT* pro aplikace v OPV.

Yoon a spol.^[34] využili střídavou strategii zavádění donoru a akceptoru při syntéze konjugovaných thiofenových polymerů. Přímou heteroarylační polymerací se podařilo syntetizovat polymer poly[(3-alkylthiofen-2,5-yl)-*alt*-(3-kyanthiofen-2,5-diyl)] **44** (*Schéma 6*) s malým rozdílem HOMO–LUMO. Jako nejvhodnější donor se ukázal 3-alkylthiofen **42**, který se střídavě kombinoval s kyanthiofenem **43** jako akceptorem. Přítomnost kyan supiny v polymerním řetězci přispívá k silné intermolekulární interakci mezi sousedními řetězci a tím ke zlepšení krystalové struktury. Aplikací uvedených polymerů na skleněné substráty potažené indium-cín oxidem (ITO) byly vyrobeny solární články s objemovým heteropřechodem (BHJSC).

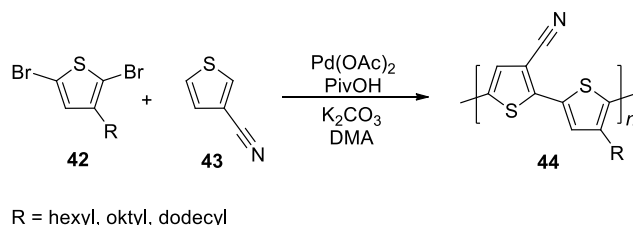
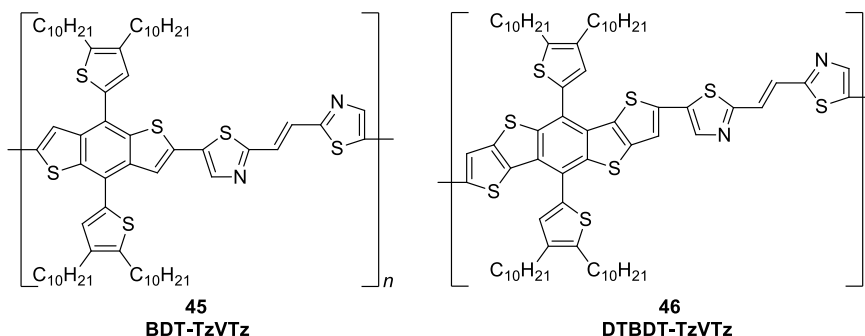


Schéma 6. Přímá heteroarylační polymerace vedoucí k thiofenovému polymeru **44**.

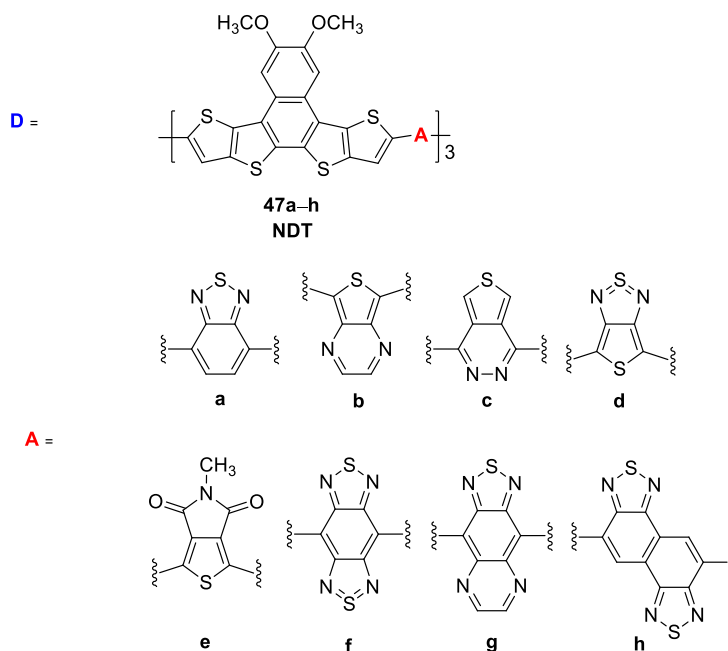
Hong a kolektiv^[35] zkoumali molekulární struktury polymerů na bázi thiazolu. Byly syntetizovány konjugované polymery s thiazol-vinylen-thiazolovou strukturou (TzVTz), která prodlužuje π -konjugaci a koplanaritu polymerních řetězců. Spojením substituovaných donorního benzo[1,3-*b*:4,5-*b'*]dithiofen (BDT) a dithieno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]-benzo[1,3-*b*:4,5-*b'*]dithiofenu (DTBDT) s akceptorní TzVTz jednotkou byly připraveny kopolymery typu BDT-TzVTz **45** a DTBDT-TzVTz **46** (*Obrázek 22*). Rozšířená koplanarita těchto kopolymerů zlepšila intermolekulární interakce a přenos náboje zkoumané v OFET a OPV zřízeních. Kopolymer na bázi DTBDT-TzVTz **46** vykazoval zřetelně vyšší výkon v obou

zařizování, což lze přisoudit vyššímu stupni delokalizace π -elektronů, vysoké krystalinitě a lepší mísitelnost s akceptorem typu PC71BM.



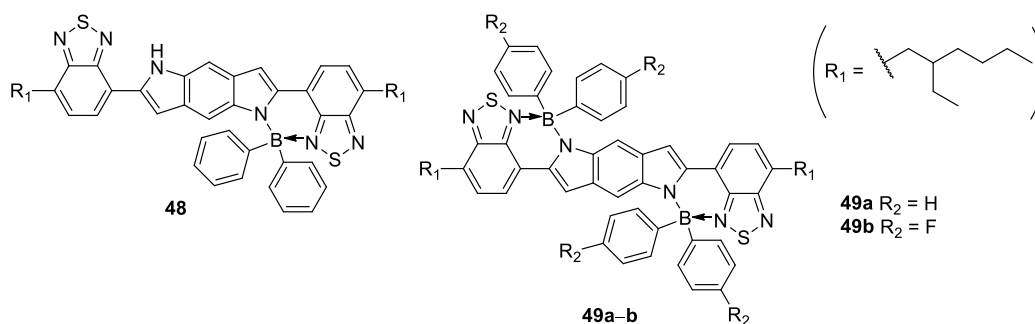
Obrázek 22. Kopolymery BDT **45** a DTBDT **46** s akceptorní TzVTz jednotkou pro OFET a OPV.

DFT výpočetní studie z roku 2017 se zabývala laděním elektronických a optických vlastností konjugovaných oligomerů s D-A systémem s aplikacemi v polymerních solárních článkách (PSC).^[36] Byla navržena řada oligomerů **47** založená na dithieno[2,3-*d*;2',3'-*d'*]-nafto-[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiofen (NDT) donorní jednotce s různými kondenzovanými heterocyklickými akceptory se sírou (*Obrázek 23*). Výpočty ukázaly oligomery **47c**, **e**, **h**, absorbující ve viditelné oblasti, jako vhodné kandidáty pro použití v solárních článkách. Na druhou stranu oligomery **47a**, **d**, **f-g**, absorbující v NIR oblasti, splňují spíše požadavky na donory s aplikací v tandemových a ternárních solárních článkách.



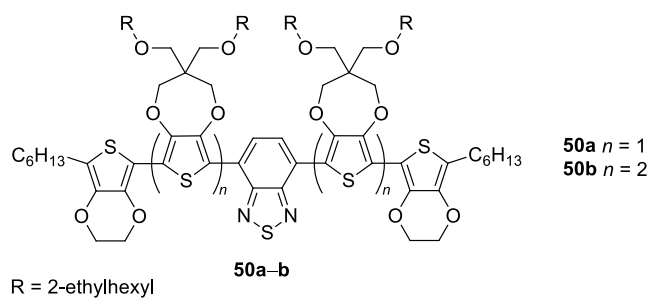
Obrázek 23. Akceptorní jednotky **47a-h** založené na NDT oligomerní jednotce.

Benzothiadiazol (BTD) **47a** byl vybrán jako vhodná akceptorní část pro syntézu boronových komplexů **48** a **49a–b** (Obrázek 24).^[37] Jeho kombinací s benzodipyrrolem (BDP) byly získány donor-akceptorové (D-A) systémy schopné absorpce v NIR. Komplexy **48** a **49** našly uplatnění jako absorbéry tepla, optické filtry, fotosenzibilátory nebo aktivní vrstvy v organických solárních člancích (OSC). BDP donorní jednotka v těchto komplexech vystupuje jako kotva kovalentně vázající atom bóru. Koordinace bóru způsobuje významný červený posun absorpčního maxima a snížení hladiny LUMO.



Obrázek 24. Boronové komplexy **48**, **49a–b** s akceptorní BTD jednotkou.

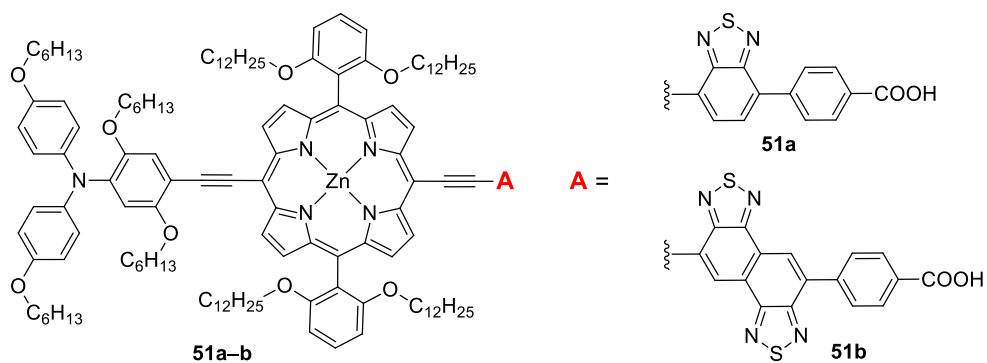
BTD akceptorní jednotka **47a** se dále uplatnila při syntéze heterocyklických konjugovaných systémů typu D-A-D **50a–b** (Obrázek 25).^[38] Základem těchto struktur je kromě BTD i dioxythiofen (DOT), který zde slouží jako donor. Byly zkoumány absorpční vlastnosti těchto systémů v neutrálním a oxidovaném stavu. Výsledné studie ukázaly, že systémy založené na BTD a DOT mohou vést ke vzniku vysokokontrastních elektrochromních materiálů.



Obrázek 25. Vysokokontrastní materiály **50a–b** na bázi DOT s elektron-akceptorní BTD jednotkou.

Push-pull molekuly typu D- π -A se ukázaly jako vhodná barviva pro polymerní solární články (PSCs), barvívem senzitivované solární články (DSSCs) a také v NLO zařízeních. Higashino a spol.^[39] se zabývali porfyrinovým barvívem **51b** s naftobisthiadiazolovou jednotkou (NTz) pro DSSC (Obrázek 26). Vlastnosti derivátu

51b byly srovnány se známým barvivem **51a** s BTD jednotkou. Přestože **51b** vykazuje bathochromně posunutou absorpci, DSSC zařízení na jeho bázi vykazovalo nižší fotovoltaický výkon.



Obrázek 26. Porphyrinové barviva **51a–b** v D- π -A uspořádání pro DSSC zařízení.

3. Experimentální část

3.1. Přístrojové vybavení

Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka, Penta nebo TCI a byla použita bez dalšího čištění. Použitá rozpouštědla byla vakuově odpařována na rotační odparce Heidolph Laborota 4001. Suchý THF byl vždy čerstvě destilován z Na/K slitiny a difenylmethanonu pod inertní atmosférou argonu. Reakce pro přípravu ferrocenových aldehydů 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 na oxidu hlinitém (Al_2O_3 60A, velikost částic 50–200 μm , Acros Organics) a za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem SiO_2 60 F₂₅₄ (Merck) a na aluminiových destičkách potažených oxidem hlinitým Al_2O_3 60 F₂₅₄ (Merck). Vizualizace byla prováděna pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm). Body tání (B.t.) byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Buchi B-540 nebo byly termální vlastnosti cílových molekul studovány pomocí diferenčního skenovacího kalorimetru Mettler-Toledo STARE System DSC 2/700 opatřeným keramickým senzorem FRS 6 a chladicím systémem HUBERT TC100-MT RC 23. Tepelné chování cílových molekul (T_t = teplota tání a T_d = teplota tepelného rozkladu/dekompozice) bylo měřeno v otevřených hliníkových kelímcích pod inertní atmosférou N_2 . DSC křivky byly stanoveny při skenovací rychlosti 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ v rozmezí 25 až 400 $^\circ\text{C}$. ^1H a ^{13}C NMR spektra byla měřena v CDCl_3 při 25 $^\circ\text{C}$ na přístrojích *Bruker AVANCE III* a *Bruker AscendTM* při frekvencích 400/500 resp. 100/125 MHz. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me_4Si . Reziduální signály rozpouštědla byly použity jako vnitřní standard (CDCl_3 – 7,25 a 77,23, pro ^1H - resp. ^{13}C -NMR spektra). Interakční konstanty (J) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), d (dublet), dd (dublet dubletu), t (triplet) a m (multiplet). Hmotová spektra byla měřena MALDI-MS ve vysokém rozlišení metodou „dried droplet“ na spektrometru *LTQ Orbitrap XL* (Thermo Fisher Scientific) s 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). Průběh

a konverze reakcí byly sledovány pomocí na GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent 7890B Series GC Custom (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0.25 mm, film 0.25 μm) opatřeného hmotovým detektorem 5977B EI MSD Bundle (EI 70 eV, rozsah 50-550 Da). UV/Vis spektra byla měřena na přístroji Hewlett-Packard 8453 v DMF. IČ spektra byla měřena na FT-IR spektrometru Nicolet iS50 s diamantovým ATR nástavcem. Cyklická voltametrie (CV) byla využita pro elektrochemická měření, které probíhalo v tříelektrodové měrné cele obsahující roztok 0,1 M Bu_4NPF_6 v DMF. Pracovní elektrodou byla skleněná uhlíková disková elektroda (průměr 2 mm) pro CV experimenty. Jako referenční elektroda byla zvolena nasycená kalomelová elektroda (SCE), oddělená můstkem od podpůrného elektrolytu. Pomocná elektroda byl platinový drát. Voltametrická měření byla provedena za pomoci integrovaného potenciostatu ER466 (eDAQ) operujícího s Echem Electrochemistry softwarem. Veškeré změřené voltamogramy byly vizualizovány pomocí softwaru OPChem.^[40] ThDion **4** byl připraven dle postupu uvedeného v kapitole 2.1. (*Schéma 1*).^[4-5] Sloučeniny **51a**, **51b**, **53a** a **53c** jsou komerčně dostupné.

3.2. Obecná metoda pro Knoevenagelovu kondenzaci (Metoda A)

ThDion (100 mg, 0,66 mmol) a aldehydy **51–53** (0,44/0,26 mmol pro jedno nebo dvojnásobnou kondenzaci) byly rozpuštěny v DCM (30 ml; pro cílové sloučeniny **1a**, **2c–b**, **3a–e**) nebo CH_3CN (30 ml; pro cílové sloučeniny **1b**, **2a**, **d**). Následně byl přikapán piperidin (5 kapek) a reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě pod dobu 12 h. Rozpouštědlo bylo odpařeno na vakuové odparce a surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie a následnou rekrystalizací ze směsi DCM/hexan (2:1).

Dle obecné metody Knoevenagelovy kondenzace^[41] byly připraveny cílové push-pull sloučeniny **1a–b**, **2a–d** a **3a–e**.

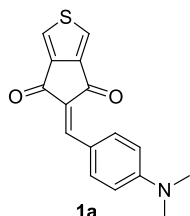
3.3. Obecná metoda pro Wittigovu olefinaci (Metoda B)

Ferrocenové aldehydy **53b**, **53d**, **53e** byly připraveny dle modifikovaného literárního postupu.^[42] Do vysekurované Schlenkovy baňky byl předložen aldehyd **53a/53c** (1,36/0,68 mmol), Wittigovo činidlo **54** (500 mg, 1,36 mmol) a suchý THF (40 ml). Vzniklý roztok byl probublán argonem (15 min) a následně byl přidán NaH (98/49 mg, 4,08/2,04 mmol). Reakční směs byla míchána pod inertní atmosférou

argonu při laboratorní teplotě po dobu 12 h. Poté byla provedena extrakce vodou (100 ml) a DCM (3 × 50 ml). Organické extrakty byly spojeny, vysušeny (Na₂SO₄) a použitá rozpouštědla byla odpařena. Pevný podíl byl rozpuštěn v THF (25 ml), následně byla přidána HCl (20 ml, 10%) a reakce byla míchána 1 h. Směs byla naředěna vodou (100 ml) a extrahována DCM (3 × 50 ml). Spojené organické podíly byly vysušeny (Na₂SO₄) a rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie.

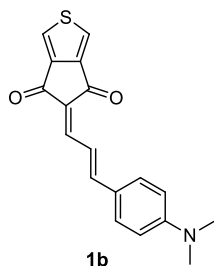
3.4. Syntéza chromoforů s *N,N*-dimethylanilino donorem

Chromofor 1a



Cílová sloučenina **1a** byla připravena z aldehydu **51a** (65,6 mg) dle obecné Metody A. Čištění surového produktu bylo provedeno sloupcovou chromatografií (SiO₂, DCM/EtOAc 3:1). Bylo získáno 31 mg (25 %) **1a** jako lesklé růžové pevné látky. $T_f = 237\text{ }^\circ\text{C}$. $R_f = 0,81$ (SiO₂, DCM/EtOAc 3:1). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 3,14$ (s, 6H, N(CH₃)₂); 6,72 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz, Ph); 7,74 (s, 1H, CH); 7,84–7,85 (m, 2H, ThDion); 8,49 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz, Ph). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 40,34$; 111,62; 122,12; 124,11; 124,16; 131,05; 138,47; 145,95; 147,55; 149,27; 154,28; 183,60; 184,95. FT-IR (HATR): $\nu = 3068, 2918, 1702, 1648, 1524, 1468, 1357, 1232, 1142, 1060, 1004, 818$. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro C₁₆H₁₃NO₂S⁺: 283,06615; nalezeno: 283,06626 ([M]⁺) ($\Delta = 0,35$ ppm).

Chromofor 1b

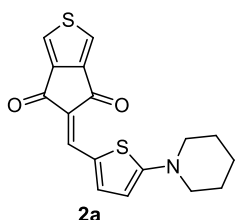


Cílová sloučenina **1b** byla připravena z aldehydu **51b** (77,1 mg) dle obecné Metody A. Čištění surového produktu bylo provedeno dvojnásobnou sloupcovou chromatografií (SiO₂, DCM/Hex 3:1 a DCM/EtOAc 5:1). Bylo získáno 88,5 mg (65 %) **1b** jako fialovomodré pevné látky. $T_f = 250\text{ }^\circ\text{C}$. $R_f = 0,84$ (SiO₂, DCM/EtOAc 5:1). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 3,08$ (s, 6H, N(CH₃)₂); 6,68 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz, Ph); 7,28 (d, 1H, $J = 15,0$ Hz, CH); 7,58 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz, Ph); 7,61 (d, 1H, $J = 12,0$ Hz, CH); 7,84–7,85 (m, 2H, ThDion); 8,24 (dd, 1H, $J = 12,0$; $J = 15,0$ Hz, CH). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 40,36$; 111,63;

119,41; 123,86; 124,15; 124,38; 131,80; 132,35; 146,55; 147,59; 148,46; 152,83; 154,35; 184,11; 184,62. FT-IR (HATR): $\nu = 2905, 1645, 1521, 1463, 1360, 1308, 1273, 1221, 1113, 990, 758$. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro $C_{18}H_{15}NO_2S^+$: 309,08180; nalezeno 309,08172 ($[M]^+$) ($\Delta = -0,26$ ppm).

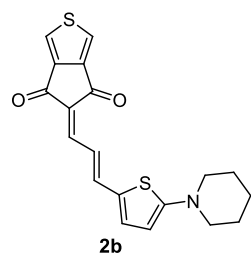
3.5. Syntéza chromoforů s piperidyl-thiofen donorem

Chromofor 2a



Cílová sloučenina **2a** byla připravena z aldehydu **52a** (86 mg) dle obecné Metody A. Čištění surového produktu bylo provedeno sloupcovou chromatografií (SiO_2 , DCM/EtOAc 3:1). Bylo získáno 48 mg (33 %) **2a** jako hnědozlaté pevné látky. $T_f = 225$ °C. $R_f = 0,63$ (SiO_2 , DCM/EtOAc 3:1). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 1,73$ (s, 6H, $3 \times CH_2$); 3,57 (s, 4H, $2 \times CH_2$); 6,27 (d, 1H, $J = 4,8$ Hz, Th); 7,54 (s, 1H, Th); 7,63 (d, 1H, $J = 2,4$ Hz, ThDion); 7,68 (d, 1H, $J = 2,4$ Hz, ThDion); 7,71 (s, 1H, CH). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 23,80; 25,49; 51,56; 108,02; 122,13; 122,56; 123,07; 138,01; 149,82; 185,04$. FT-IR (HATR): $\nu = 2934, 2855, 1683, 1626, 1462, 1361, 1240, 1153, 1075, 1004, 748$. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro $C_{17}H_{15}NO_2S_2^+$: 329,05387; nalezeno 329,05429 ($[M]^+$) ($\Delta = 1,28$ ppm).

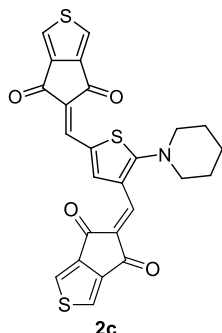
Chromofor 2b



Cílová sloučenina **2b** byla připravena z aldehydu **52b** (97,8 mg) dle obecné Metody A. Čištění surového produktu bylo provedeno dvojnásobnou sloupcovou chromatografií (SiO_2 , DCM/EtOAc 1:40, EtOAc). Bylo získáno 70 mg (45 %) **2b** jako tmavě modrozelené pevné látky. $T_f = 190$ °C. $R_f = 0,70$ (SiO_2 , EtOAc). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 1,68-1,73$ (m, 6H, $3 \times CH_2$); 3,41 (t, 4H, $J = 5,5$ Hz, $2 \times CH_2$); 6,08 (d, 1H, $J = 4,5$ Hz, Th); 7,20 (d, 1H, $J = 4,5$ Hz, Th); 7,33 (d, 1H, $J = 14$ Hz, CH); 7,50 (d, 1H, $J = 12,5$ Hz, CH); 7,72–7,78 (m, 3H, CH+ThDion). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 23,78; 25,28; 51,60; 106,28; 117,30; 122,92; 123,29; 126,25; 129,72; 139,57; 146,69; 147,64; 147,71; 167,44; 184,54$. IR (HATR): $\nu = 3088, 2922, 2849, 2111, 1680, 1632, 1565, 1520, 1409, 1337$,

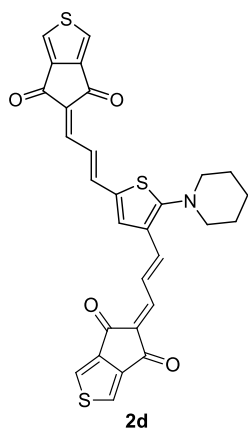
1206, 1059, 979, 744. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro $C_{19}H_{17}NO_2S_2^+$: 355,06952; nalezeno 355,06949 ($[M]^+$) ($\Delta = -0,08$).

Chromofor 2c



Cílová sloučenina **2c** byla připravena aldehydu **52c** (59 mg) dle obecné Metody A. Čištění surového produktu bylo provedeno sloupcovou chromatografií (SiO_2 , DCM/EtOAc 3:1). Bylo získáno 47 mg (37 %) **2c** jako tmavě fialové pevné látky. $T_d = 245$ °C. $R_f = 0,65$ (SiO_2 , DCM/EtOAc 3:1). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 1,80$ – $1,89$ (m, 6H, $3 \times CH_2$); 3,70 (t, 2H, $J = 5,5$ Hz, $2 \times CH_2$); 7,65 (s, 1H, Th); 7,82 (d, 2H, $J = 2$ Hz, ThDion); 7,86–7,87 (m, 3H, CH + ThDion); 7,93 (dd, 2H, $J = 2$ Hz, $J = 14$ Hz, ThDion); 8,92 (s, 1H, CH). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 23,81$; 25,91; 56,78; 118,68; 123,31; 124,34; 124,53; 125,10; 125,28; 129,02; 131,52; 136,43; 139,24; 145,82; 146,38; 146,92; 147,44; 150,23; 178,65; 182,85; 183,63; 183,84. FT-IR (HATR): $\nu = 3100$, 2919, 1707, 1658, 1550, 1453, 1369, 1276, 1212, 1152, 1063, 945, 755. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro $C_{25}H_{17}NO_4S_3^+$: 491,03247; nalezeno 491,03142 ($[M]^+$) ($\Delta = 2,14$ ppm).

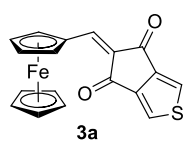
Chromofor 2d



Cílová sloučenina **2d** byla připravena z aldehydu **52d** (71,6 mg) dle obecné Metody A. Čištění surového produktu bylo provedeno sloupcovou chromatografií (SiO_2 , DCM/EtOAc 3:1). Bylo získáno 45 mg (32 %) **2d** jako tmavě fialové nerozpustné pevné látky. $T_d = 195$ °C. $R_f = 0,57$ (SiO_2 , DCM/EtOAc 3:1). IR (HATR): $\nu = 3078$, 2928, 1705, 1659, 1555, 1451, 1399, 1141, 1060, 987, 827, 760. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro $C_{29}H_{21}NO_4S_3^+$: 543,06272; nalezeno 543,06492 ($[M]^+$) ($\Delta = 4,05$).

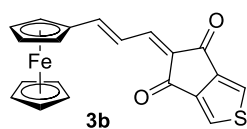
3.6. Syntéza chromoforů s ferrocenovým donorem

Chromofor 3a



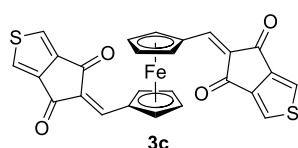
Cílová sloučenina **3a** byla připravena z aldehydu **53a** (94,2 mg) dle obecné Metody A. Čištění surového produktu bylo provedeno sloupcovou chromatografií (SiO₂, DCM/EtOAc 3:1). Bylo získáno 60 mg (39%) **3a** jako lesklé tmavě fialové pevné látky. $T_f = 172$ °C. $R_f = 0,94$ (SiO₂, DCM/EtOAc 3:1). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 4,23$ (s, 5H, Cp); 4,85 (t, 2H, $J = 2$ Hz, Cp); 5,28 (s, 2H, Cp); 7,84 (s, 1H, CH); 7,89 (d, 1H, $J = 2$ Hz, ThDion.); 7,91 (d, 1H, $J = 2$ Hz, ThDion.). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 69,87; 71,09; 75,71; 75,79; 76,36; 124,56; 124,88; 132,08; 145,89; 147,57; 151,31; 182,97; 183,73$. FT-IR (HATR): $\nu = 3109, 1715, 1665, 1590, 1526, 1478, 1355, 1207, 1000, 828, 765, 475$. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro C₁₈H₁₂FeO₂S⁺: 347,99019; nalezeno 347,99065 ([M]⁺) ($\Delta = 1,32$ ppm).

Chromofor 3b



Cílová sloučenina **3b** byla připravena z aldehydu **53b** (105,6 mg) dle obecné Metody A. Čištění surového produktu bylo provedeno nejprve rekrytalizací ze směsi DCM/hexan a poté až sloupcovou chromatografií (Al₂O₃, DCM/Hex 2:1). Bylo získáno 5 mg (3 %) **3b** jako tmavě zelené pevné látky. B.t. = 137,7–140,4 °C. $R_f = 0,47$ (Al₂O₃, DCM/Hex 2:1). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 4,19$ –4,22 (m, 5H, Cp); 4,63–4,69 (m, 4H, Cp); 7,31 (d, 1H, $J = 15$ Hz, CH); 7,51 (d, 1H, $J = 12$ Hz, CH); 7,89–7,98 (m, 3H, CH + ThDion.). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 69,97; 70,64; 73,11; 80,32; 121,66; 124,58; 124,82; 132,48; 146,52; 147,01; 147,57; 155,93; 184,04; 184,35$. IR (HATR): $\nu = 3095, 2921, 1710, 1665, 1561, 1476, 1447, 1325, 1143, 992, 762$. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro C₂₀H₁₄FeO₂S⁺: 374,00584; nalezeno 374,00625 ([M]⁺) ($\Delta = 1,10$ ppm).

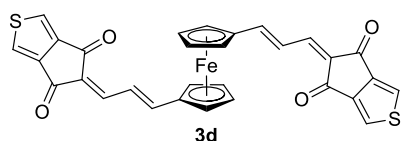
Chromofor 3c



Cílová sloučenina **3c** byla připravena z aldehydu **53c** (63 mg) dle obecné Metody A. Čištění surového produktu bylo provedeno sloupcovou chromatografií (SiO₂, DCM/EtOAc

5:1). Bylo získáno 89 mg (67 %) **3c** jako tmavě fialové pevné látky. $T_d = 200$ °C. $R_f = 0,27$ (SiO₂, DCM/EtOAc 5:1). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 4,78$ (s, 4H, Cp); 5,43 (s, 4H, Cp); 7,32 (s, 2H, CH); 7,67 (s, 4H, ThDion). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 76,52$; 78,58; 124,65; 124,73; 126,82; 133,95; 145,54; 146,48; 147,23; 182,05; 182,77. FT-IR (HATR): $\nu = 3064$, 1715, 1672, 1595, 1569, 1526, 1480, 1359, 1209, 1173, 1006, 832, 767, 485. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro C₂₆H₁₄FeO₄S₂⁺: 509,96774; nalezeno 509,96881 ([M]⁺) ($\Delta = 2,10$ ppm).

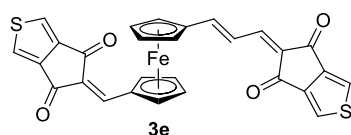
Chromofor 3d



Cílová sloučenina **3d** byla připravena z aldehydu **53d** (76,5 mg) dle obecné Metody A. Čištění surového produktu bylo provedeno sloupcovou

chromatografií (SiO₂, DCM/EtOAc 3:1). Bylo získáno 69 mg (47 %) **3d** jako tmavě zelenofialové pevné látky. $T_d = 200$ °C. $R_f = 0,36$ (SiO₂, DCM/EtOAc 5:1). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 4,60$ (d, 8H, $J = 17,2$ Hz, Fc); 6,76 (d, 2H, $J = 15$ Hz, CH); 7,30 (d, 2H, $J = 12$ Hz, CH); 7,49 (dd, 2H, $J = 12$ Hz, $J = 15$ Hz, CH); 7,62–7,68 (m, 4H, ThDion). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 71,26$; 74,13; 82,81; 123,56; 124,26; 124,39; 133,03; 146,25; 146,54; 147,27; 149,89; 183,28; 183,54. IR (HATR): $\nu = 3073$, 1704, 1661, 1559, 1475, 1445, 1325, 1145, 980, 768, 486. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro C₃₀H₁₈FeO₄S₂⁺: 561,99904; nalezeno 562,00006 ([M]⁺) ($\Delta = 1,81$ ppm).

Chromofor 3e



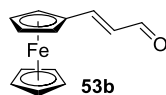
Cílová sloučenina **3e** byla připravena z aldehydu **53e** (69,7 mg) dle obecné Metody A. Čištění surového produktu bylo provedeno sloupcovou chromatografií

(SiO₂, DCM/EtOAc 3:1). Bylo získáno 46 mg (33 %) **3e** jako tmavě zelené pevné látky. $T_d = 215$ °C. $R_f = 0,54$ (SiO₂, DCM/EtOAc 5:1). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 4,58$ –4,77 (m, 6H, Fc); 5,40 (s, 2H, Fc); 6,64 (d, 1H, $J = 15$ Hz, CH); 7,13 (d, 1H, $J = 12,5$ Hz, CH); 7,31 (d, 1H, $J = 14$ Hz, CH); 7,45 (dd, 1H, $J = 12,5$ Hz, $J = 15$ Hz, CH); 7,64 (d, 2H, $J = 22$ Hz, ThDion); 7,84 (d, 2H, $J = 23$ Hz, ThDion). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 71,23$; 74,09; 76,45; 76,52; 76,88; 78,88; 83,66; 122,57; 124,68; 124,80; 124,94; 125,28; 133,11; 133,49; 146,01; 146,47;

146,64; 149,53; 182,39; 183,11; 183,17; 183,23. IR (HATR): $\nu = 3087, 1708, 1671, 1589, 1479, 1451, 1360, 1147, 991, 827, 759, 459$. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro $C_{28}H_{16}FeO_4S_2^+$: 535,98339; nalezeno 535,98439 ($[M]^+$) ($\Delta = 1,87$ ppm).

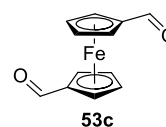
3.7. Syntéza ferrocenových aldehydů

Aldehyd 53b



Sloučenina **53b** byla připravena z komerčně dostupného aldehydu **53a** (291 mg) dle obecné Metody B. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO_2 , EtOAc/DCM 1:10). Bylo získáno 300 mg (92 %) **53b** jako lesklé oranžové pevné látky. B.t. = 98,9–100,1 °C. $R_f = 0,87$ (SiO_2 , DCM/EtOAc 10:1). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 4,16$ (s, 5H, Cp); 4,51–4,55 (m, 4H, Cp); 6,34 (dd, 1H, $J = 8; J = 15,5$ Hz, CH); 7,41 (d, 1H, $J = 15,5$ Hz, CH); 9,55 (d, 1H, $J = 8$ Hz, CH). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 69,39; 70,20; 72,14; 77,98; 126,54; 155,44; 193,48$. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro $C_{13}H_{12}FeO^+$: 240,02321; nalezeno 240,02336 ($[M]^+$) ($\Delta = 0,62$ ppm).

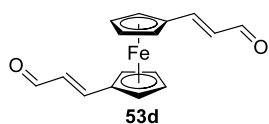
Aldehyd 53c



Sloučenina **53c** byla připravena dle literárního postupu.^[43] Ve vysekurované Schlenkově baňce byl smíchán ferrocen **55** (500 mg, 2,69 mmol) a suchý hexan (20 ml). Roztok byl za míchání probubláván argonem po dobu 10 min. Následně bylo přidáno *n*-butyllithium (3,37 ml, 5,03 mmol, 1,6M roztok v hexanu) a TMEDA (1 ml, 6,72 mmol) při teplotě 25 °C pod inertní atmosférou argonu. Reakce byla míchána po dobu 12 hod., suspenze byla ochlazená na 0 °C, byl přidán DMF (0,42 ml, 5,45 mmol) a míchání pokračovalo další 2 hodiny při laboratorní teplotě. Poté byla přidána 5M HCl (15 ml) a vzniklá směs byla extrahována diethyletherem (50 ml) a DCM (2 × 50 ml). Organické podíly byly spojeny, vysušeny bezvodým Na_2SO_4 a rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO_2 , DCM/Hex 1:1). Bylo získáno 327 mg (50 %) **53c** jako tmavě červené pevné látky. B.t. = 178,2–179,1 °C (lit.^[43] 181 °C). $R_f = 0,62$ (SiO_2 , DCM/Hex 1:1). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 4,66$ (s, 4H, Cp); 4,87 (s, 4H, Cp); 9,93 (s, 2H, CH). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C):

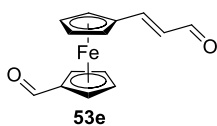
$\delta = 71,08; 74,40; 80,44; 193,09$. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro $C_{12}H_{10}FeO_2^+$: 242,00247; nalezeno 242,00272 ($[M]^+$) ($\Delta = 1,03$ ppm).

Aldehyd 53d



Sloučenina **53d** byla připravena z aldehydu **53c** (164,6 mg) dle obecné Metody B. Aldehyd **53d** byl získán spolu s aldehydem **53e** ve směsi v poměru 1:2. Surová směs byla dělena sloupcovou chromatografií (Al_2O_3 , DCM/EtOAc 10:1). Bylo získáno 58 mg (29 %) **53d** jako lesklé červenohnědé pevné látky. $B.t. = 162,9-164,0$ °C. $R_f = 0,36$ (Al_2O_3 , DCM/EtOAc 10:1). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 4,51$ (d, 8H, $J = 18$ Hz, Cp); 6,29 (dd, 2H, $J = 8; J = 16$ Hz, CH); 7,20 (d, 2H, $J = 16$ Hz, CH); 9,54 (d, 2H, $J = 8$ Hz, CH). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 70,70; 73,67; 79,46; 127,85; 152,93; 193,03$. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro $C_{16}H_{14}FeO_2^+$: 294,03377; nalezeno 294,03418 ($[M]^+$) ($\Delta = 1,39$ ppm).

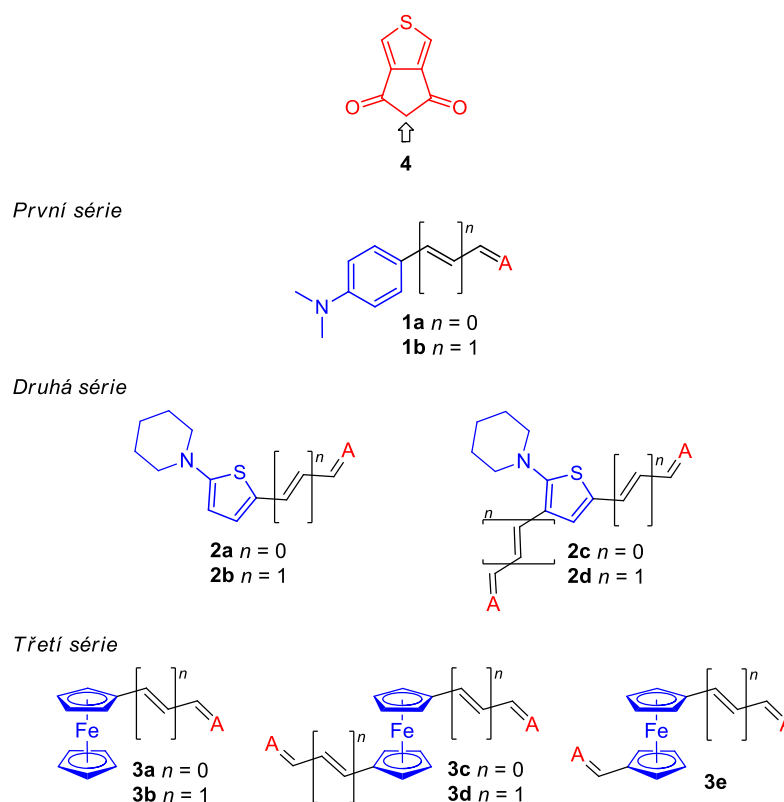
Aldehyd 53e



Sloučenina **53e** byla připravena z aldehydu **53c** (164,6 mg) dle obecné Metody B. Aldehyd **53d** byl získán spolu s aldehydem **53e** ve směsi v poměru 2:1. Surová směs byla dělena sloupcovou chromatografií (Al_2O_3 ; DCM/EtOAc 10:1). Bylo získáno 115 mg (63 %) **53e** jako oranžové olejovité látky. $R_f = 0,52$ (Al_2O_3 , DCM/EtOAc 10:1). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 4,54-4,74$ (m, 8H, Cp); 6,31 (dd, 1H, $J = 8; J = 16$ Hz, CH); 7,25 (d, 1H, $J = 16$ Hz, CH); 9,54 (d, 2H, $J = 8$ Hz, CH); 9,84 (s, 1H, CH). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 70,33; 71,26; 72,98; 74,84; 79,62; 80,28; 128,09; 152,41; 193,08; 193,20$. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z kalkul. pro $C_{14}H_{12}FeO_2^+$: 268,01812; nalezeno 268,01844 ($[M]^+$) ($\Delta = 1,19$ ppm).

4. Výsledky a diskuze

Byla navržena a syntetizována řada push-pull molekul s ThDionem **4** jako akceptorní jednotkou. Obecně lze tyto cílové sloučeniny rozdělit do tří sérií dle připojené donorní skupiny k ThDionu (*Obrázek 27*). První série sestává z chromoforů s *N,N*-dimethylanilino donorem (DMA) **1a–b**, druhá zahrnuje deriváty s piperidyl-thiofen donorem (PIT) **2a–d** a třetí s ferrocenovým donorem (Fc) **3a–e**. Akceptorní a donorní jednotky jsou spojeny prostřednictvím ethylenové či but-1,3-dienylenové spojky. ThDion **4** byl připraven dle popsaného postupu v kapitole 2.1. (*Schéma 1*). Prvotní pokusy o syntézu cílových molekul **1b** a **2b** byly již provedeny v rámci mé bakalářské práce.^[5]



Obrázek 27. Přehled cílových push-pull molekul.

4.1. Syntéza cílových push-pull molekul

Pomocí Knoevenagelovy kondenzace ThDionu **4** s vybranými elektron-donorními aldehydy byly syntetizovány finální push-pull molekuly **1–3** (Metoda A).^[41] Reakce byly provedeny v DCM nebo CH_3CN . Při jednotlivých reakcích bylo použito takové rozpouštědlo, které zajistilo lepší rozpustnost výchozích

látek a celkově tak reakce vedla k vyšším výtěžkům. Kondenzační reakce byly katalyzovány piperidinem, který jako báze deprotonoval CH₂ můstek ThDionu. Ve všech syntézách byl ThDion použit v nadbytku, a to buď 1,5 nebo 2,5 ekv. pro jedno či dvojnásobnou kondenzaci, aby došlo k maximálnímu zreagování aldehydu. Knoevenagelovy kondenzace byly prováděny při laboratorní teplotě po dobu 12 h. Reakce byly doprovázeny barevnou změnou a byly monitorovány pomocí TLC. Surové produkty byly čištěny sloupcovou chromatografií a následně rekrystalizovány. Konkrétní reakční podmínky Metody A vedoucí k jednotlivým chromoforům jsou uvedeny v experimentální části v kapitole 3.2.

Pro syntézu chromoforů první série **1a–b** byl použit komerčně dostupný 4-(*N,N*-dimethylamino)benzaldehyd **51a** a 3-[4-(*N,N*-dimethylamino)fenyl]propenal **51b** (Schéma 7). V průběhu reakce byla sledována barevná změna reakční směsi z oranžové do červené (**1a**) a ze zelené do fialové (**1b**). Čištění chromoforu **1b** bylo problematictější a musela být provedena dvojnásobná sloupcová chromatografie, což se projevilo snížením výtěžku. Po závěrečné rekrystalizaci byl získán chromofor **1a** lesklé růžové barvy ve výtěžku 25 % a fialovomodrý chromofor **1b** s 65% výtěžkem.

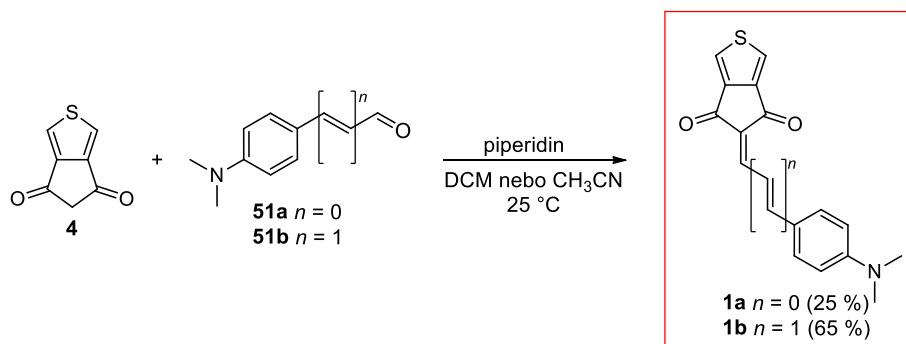


Schéma 7. Syntéza cílových chromoforů **1a–b** s DMA donorem.

Při syntéze finálních chromoforů druhé série **2a–d** (Schéma 8) byly jako reakční partneři ThDionu **4** použity lineární **52a–b** a rozvětvené **52c–d** donorní aldehydy na bázi piperidyl-thiofenu (PIT).^[44] Při kondenzačních reakcích vedoucí k lineárním chromoforům **2a–b** byly taktéž pozorovány barevné změny v průběhu reakce. Ze zelené do oranžovočervené (**2a**) a ze žlutohnědé do modré (**2b**). Lineární chromofor **2a** byl získán jako hnědozlatá pevná látka s výtěžkem 33 %. Stejně jako

u chromoforu **1b** bylo čištění surového **2b** komplikovanější a musela být provedena dvojnásobná sloupcová chromatografie. Navíc během monitorování průběhu reakce pomocí TLC byl pozorován částečný zpětný rozklad **2b** na výchozí sloučeniny. Chromofor **2b** byl získán jako modrozelená látka ve výtěžku 45 %. Dvojnásobnou kondenzací ThDionu **4** s dikarbaldehydy **52c** nebo s prodlouženým **52d** byly připraveny kvadrupolární cílové molekuly **2c–d**. U obou reakcí byly sledovány barevné změny reakční směsi ze žluté do fialové. Vzhledem k nízké rozpustnosti **2d** muselo být uzpůsobeno jeho čištění sloupcovou chromatografií, kdy byl tento nanesen na silikagel odpařením z velkého množství DCM a následně chromatograficky čištěn. Cílové molekuly pro **2c** a **2d** byly získány jako tmavě fialové látky s výtěžky 37 a 32 %.

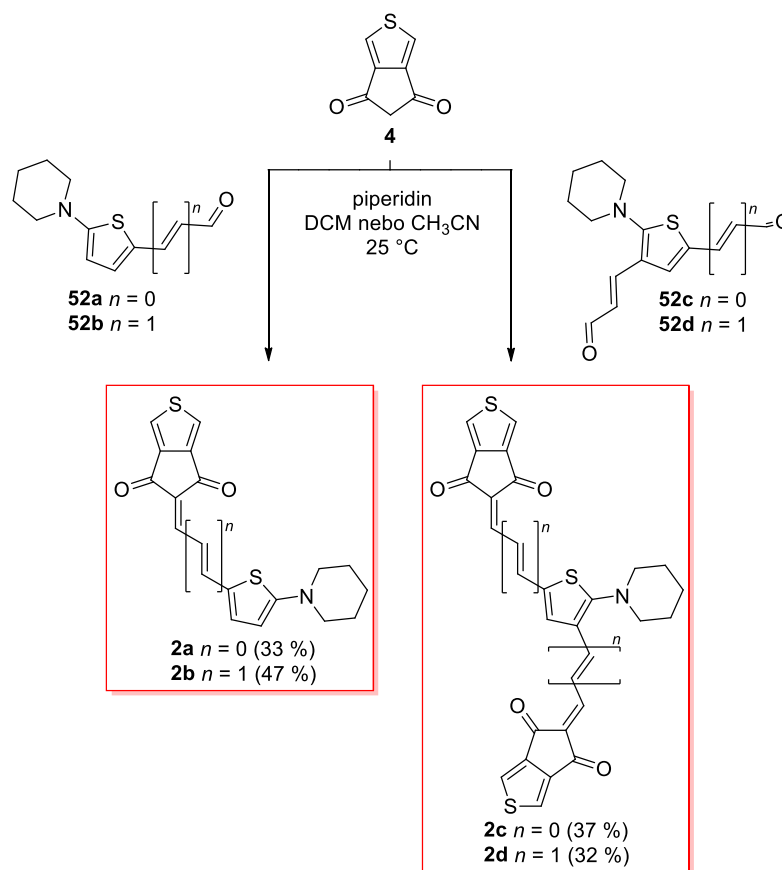


Schéma 8. Syntéza cílových chromoforů **2a–d** s PIT donorem.

Syntézy vedoucí k cílovým ferrocenovým chromoforům zahrnují navíc vlastní přípravu výchozích aldehydů **53b–e**. Chromofor **3a** byl jako jediný z této série syntetizován z komerčně dostupného ferrocenkarbaldehydu **53a** (*Schéma 9*). V průběhu jeho přípravy byla sledována barevná změna ze žluté do fialovomodré.

Po finálním čištění a rekrystalizaci byl získán jako lesklý tmavě fialový produkt ve výtěžku 39 %.

Schéma 9 zobrazuje kromě syntézy cílových chromoforů **3a–b**, také vlastní přípravu výchozího lineárního aldehydu **53b** pomocí modifikované Wittigovi olefinace (Metoda B).^[42] Reakcí **53a** s Wittigovým činidlem, tributyl(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)fosfonium bromidem **54**, a NaH v suchém THF byl získán leskle oranžový aldehyd **53a** v 92% výtěžku. Manipulace s Wittigovým činidlem byla relativně obtížná z důvodu jeho nízkého bodu tání, který se pohybuje v rozmezí 25–40 °C. Při laboratorní teplotě proto taje a práce s ním musela probíhat rychle. Cena tohoto činidla (536 Kč/g)^[45] je pro využití pro syntézy ve větším měřítku rovněž ne zcela příznivá. Aldehyd **53b** byl dále podroben Knoevenagelově kondenzaci s ThDionem **4** za vzniku cílového derivátu **3b**. Během reakce byla sledována změna barvy reakční směsi ze žlutooranžové do zelené. Čištění tohoto surového produktu se ukázalo jako nejproblematictější ze všech cílových sloučenin, což se také odrazilo na výtěžku. Nejprve byla použita běžná sloupcová chromatografie na silikagelu s mobilní fází DCM/Hexan v poměru 2:1. Při tomto čištění došlo k úplnému rozkladu produktu na výchozí sloučeniny. Další pokus o čištění **3b** byl proveden pomocí sloupcové chromatografie na oxidu hlinitém se stejnou mobilní fází. Tímto způsobem docházelo rovněž k částečnému rozkladu. Při obráceném postupu čištění, kdy byla nejprve provedena rekrystalizace a následně sloupcová chromatografie na Al₂O₃ se podařilo zachytit malé množství produktu. Přítomnost chromoforu **3b** byla potvrzena jak NMR analýzou, tak pomocí HR-MALDI-MS. Cílový chromofor **3b** byl získán jako tmavě zelená látka v nízkém výtěžku 3 %.

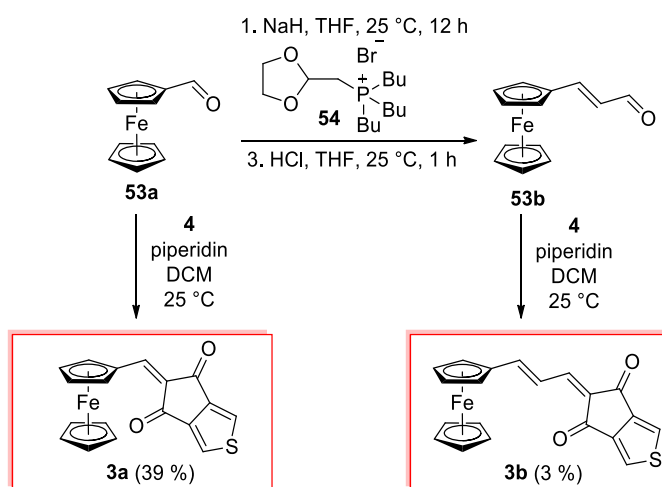


Schéma 9. Syntéza cílových chromoforů **2a–b** s Fc donorem.

Na *Schématu 10* je znázorněna příprava ferrocendikarbaldehydu **53c**, jehož syntéza byla vedena dle literárního postupu.^[43] Jedná se o komerčně dostupnou látku, ale vzhledem k jeho ceně (11820 Kč/g)^[46] bylo výhodnější provést jeho syntézu. Dvojnásobnou formylací ferrocenu **55** v suchém hexanu pomocí *n*-BuLi/TMEDA, reakcí s DMF a následném vykyselení vznikl tmavě červený dikarbaldehyd **53c** v 50% výtěžku. Žádný rozdíl ve výtěžku nebyl pozorován, pokud byla reakce provedena při teplotě menší než $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pokusy o formylaci ferrocenu **55** lithiací/reakcí s DMF v THF nebo dvojnásobnou Vilsmeier-Haackovou reakcí^[47] za využití POCl_3 a DMF k **53c** nevedly. Ferrocendikarbaldehyd **53c** byl dále využit pro přípravu větvených aldehydů **53d** resp. **53e**. Příprava těchto derivátů spočívala v dvojnásobné Wittigově olefinaci vedené dle Metody B, kdy vznikla směs symetrického a nesymetrického aldehydu **53d** a **53e** v poměru 1:2. Konverze reakce byla monitorována pomocí GC-MS. Aldehydy byly děleny s využitím sloupcové chromatografie na silikagelu a různých mobilních fází (DCM/EtOAc 1:10 nebo DCM/Hexan 3:1), což k čistým aldehydům nevedlo. Jako úspěšné se ukázalo použití sloupcové chromatografie na oxidu hlinitém s mobilní fází DCM/EtOAc 10:1. Takto optimalizovaná separace poskytla oba aldehydy v perfektní čistotě a nebylo nutné dalšího dočištění (viz NMR spektra v *Příloze 59* a *62*). Tímto způsobem byl získán symetrický červenohnědý aldehyd **53d** ve výtěžku 29 % a nesymetrický oranžový olejovitý aldehyd **53e** s výtěžkem 63 %.

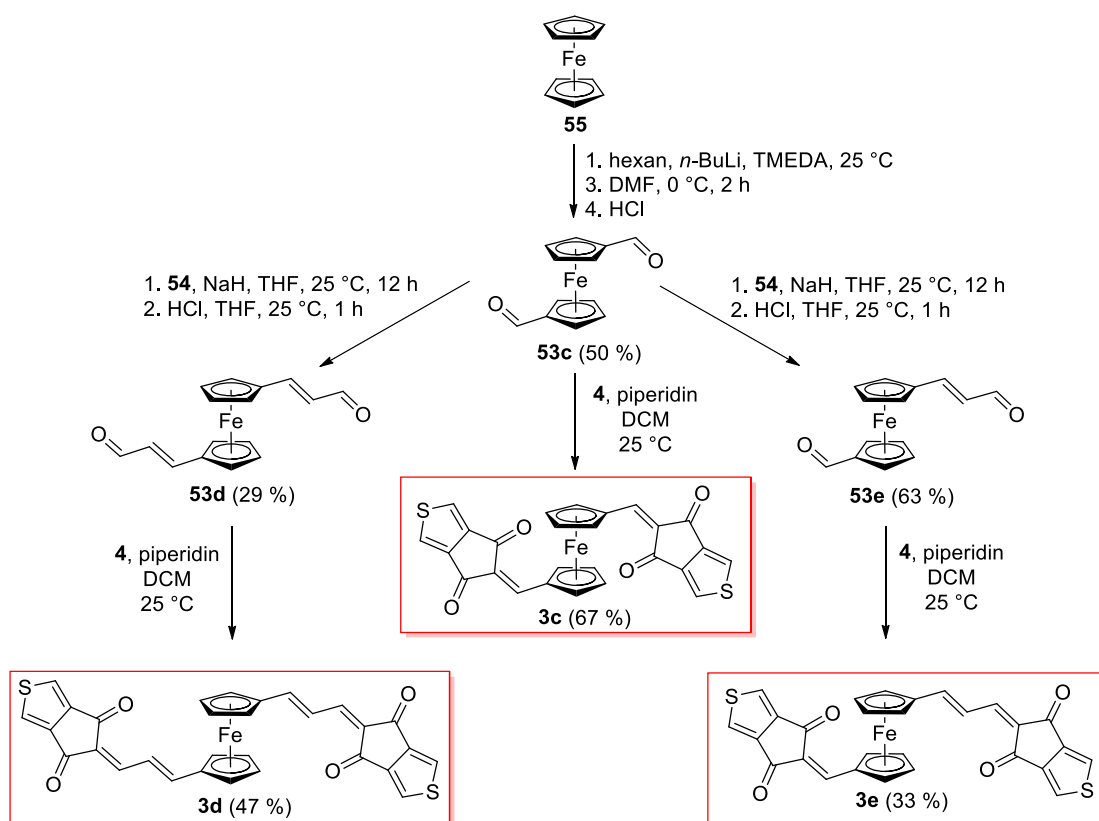


Schéma 10. Syntéza ferrocen aldehydů **53c–e** a cílových chromoforů **3c–e**.

Připravené aldehydy **53c–e** byly podrobeny finální Knoevenagelově kondenzaci s ThDionem **4** za vzniku cílových chromoforů **3c–e** (*Schéma 10*). Během reakce byly sledovány barevné změny z oranžové do fialové (**3c**) či do zelené (**3d–e**). Vzhledem ke špatné rozpustnosti všech tří produktů bylo nutné při čištění sloupcovou chromatografií surové produkty nanášet na kolonu spolu se silikagelem. Po závěrečné rekrystalizaci byl získán tmavě fialový cílový chromofor **3c** ve výtěžku 67 %, zelenofialový chromofor **3d** s výtěžkem 47 % a 33 % tmavě zeleného **3e**. Knoevenagelova kondenzace byla rovněž zkoušena přímou reakcí surové směsi dikarbalaldehydů **53d–e** s ThDionem **4**. Surová směs byla čištěna sloupcovou chromatografií stejným způsobem jako v předešlém případě. Oba chromofory **53a–b** bylo možno jednoduše oddělit a na závěr rekrystalizovat. Tento způsob neměl zásadní vliv na snížení/zvýšení výtěžku obou chromoforů.

4.2. Strukturní analýza

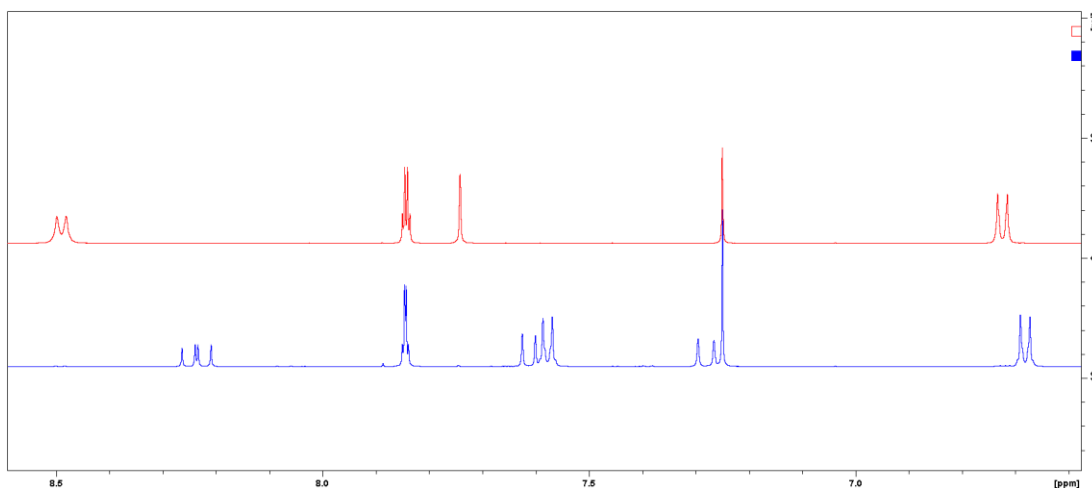
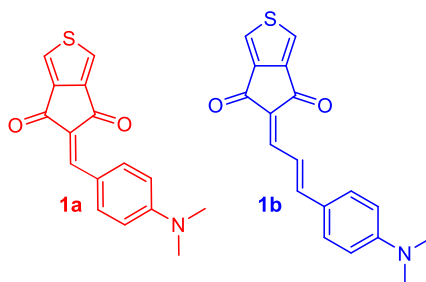
Struktura a čistota cílových chromoforů **1–3** a výchozích Fc aldehydů **53b–e** byla ověřena pomocí TLC, ^1H - a ^{13}C -NMR spektroskopie, HR-MALDI-MS a IČ

spektroskopií. Vztahy struktura-vlastnosti byly studovány pomocí DSC, UV-Vis spektroskopie a cyklické voltametrie.

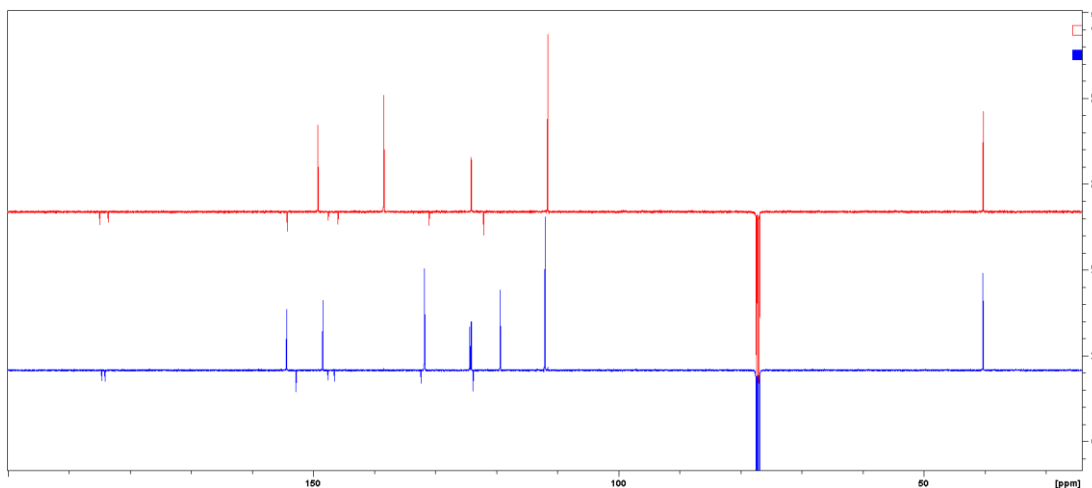
Nukleární magnetická rezonance

Jako modelové sloučeniny pro zhodnocení struktury NMR analýzou byly vybrány DMA deriváty **1a–b**, které se vzájemně liší délkou π -můstku. Srovnání $^1\text{H-NMR}$ spekter obou chromoforů ukazuje *Obrázek 28*, pro kompletní NMR spektra viz *Přílohy 1–2 a 6–7*. Obě spektra vykazují v alifatické oblasti jeden singlet *N,N*-dimethylamino skupiny v oblasti 3 ppm, v aromatické oblasti lze vždy pozorovat dva dublety typické pro nesymetrickou 1,4-disubstituci benzenu a dva multiplety pro CH skupiny ThDionu (7,7–7,9 ppm). Signály π -můstku jsou pak značně odlišné. Zatímco ve spektru chromoforu **1a** je možné pozorovat jeden singlet CH skupiny, u **1b** jsou to dva dublety a jeden dublet dubletu s interakčními konstantami 12 a 15 Hz. Ve $^{13}\text{C-NMR}$ APT spektrech (*Obrázek 29*) lze jasně rozlišit signál $\text{N}(\text{Me})_2$ skupiny okolo 40 ppm. V aromatické oblasti chromoforu **1a** je pět signálů terciárních uhlíků, které odpovídají CH skupinám ThDionu, benzenu a CH skupině π -můstku. Dále lze pozorovat sedm signálů kvarterních uhlíků, což odpovídá počtu očekávaných signálů pro sloučeninu **1a**. Jasně lze rozlišit signály C=O skupin ThDionu s chemickými posuny 184 a 185 ppm. U sloučeniny **1b** lze očekávat celkem 15 signálů v uhlíkovém spektru, z toho jeden v oblasti alifatické ($\text{N}(\text{Me})_2$ skupina). Aromatická oblast vykazuje sedm signálů terciárních uhlíků, které opět odpovídají ThDionu, benzenu a třem CH skupinám π -můstku. Sedm signálů kvarterních uhlíků je v souladu se strukturou **1a**.

$^1\text{H-NMR}$ spektra cílových chromoforů **3c–d** a aldehydů **53c–d** vykazují dvojnásobnou integrální intenzitu každého signálu, zatímco $^{13}\text{C-NMR}$ spektra vykazují poloviční počet signálů oproti počtu atomů uhlíků v molekule, což je zapříčiněno symetrií těchto molekul (viz *Přílohy 38–39, 43–44, 56–57 a 59–60*). U chromoforu **2d** nebylo možné provést NMR analýzu vzhledem k jeho špatné rozpustnosti v dostupných deuterovaných rozpouštědlech.



Obrázek 28. Struktura a $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) spektra aromatické oblasti chromoforů **1a** (nahore) a **1b** (dole).

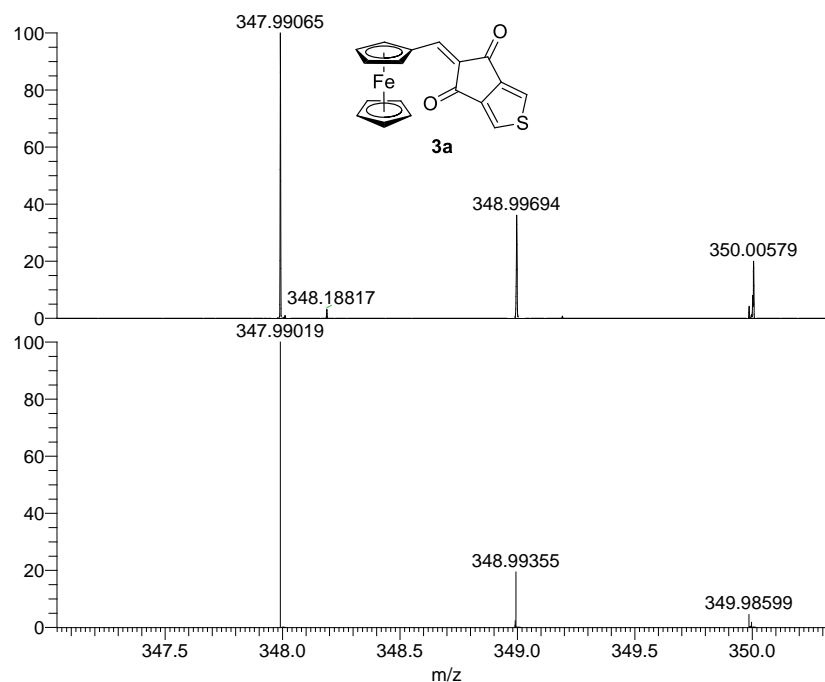


Obrázek 29. $^{13}\text{C-NMR}$ APT (125 MHz, CDCl_3) spektra cílových chromoforu **1a** (nahore) a **1b** (dole).

HR-MALDI-MS

Hmotová spektra všech cílových sloučenin byla měřena pomocí MALDI-MS ve vysokém rozlišení. Naměřená spektra byla srovnána se spektry predikovanými v programu Excalibur^[48] Za matrici byla zvolena 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB). Na *Obrázku 30* jsou znázorněny nalezené a kalkulované spektrum cílového

chromoforu **3a**. Z obou spekter je patrná shoda izotopového paternu a rovněž m/z hodnota M^+ píku, která odpovídá hodnotě predikované. Obecně se nalezené a kalkulované m/z hodnoty pro všechny cílové chromofory shodují v limitu do 4 ppm (viz Experimentální část) a lze tak strukturu a čistotu připravených cílových sloučenin považovat za prokázanou. MS spektra cílových sloučenin jsou k dispozici v sekci Přílohy.



Obrázek 30. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu **3a**.

DSC analýza

Termální chování cílových chromoforů bylo zkoumáno pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Teploty tání a teploty rozkladu byly odečteny v místě průsečíku základní linie DSC křivky a tangenty daného píku (onset bod). *Obrázek 31* zobrazuje termogramy sloučenin druhé série **2a–d**. V *Tabulce 2* jsou pak uvedeny všechny naměřené teploty tání T_i a teploty rozkladu T_d . Jednotlivé DSC křivky cílových sloučenin jsou uvedeny v přílohách. Chromofor **3b** byl z tohoto měření vyrazen z důvodu jeho nedostatečného množství.

Tabulka 2. Teploty tání a dekompozice cílových sloučenin.

Chromofor	T_t (°C)	T_d (°C)	Chromofor	T_t (°C)	T_d (°C)
1a	237	260	3a	172	195
2a	225	240	3c	/	200
2b	190	200	3d	/	210
2c	/	245	3e	/	215
2d	/	195			

T_t = teplota tání (bod průsečíku základní linie a tangenty termálního efektu = onset); T_d = teplota tepelného rozkladu/dekompozice (pyrolýza v atmosféře N₂).

Stanovené teploty tání (píky endotermního děje směřující od základní linie dolů) cílových chromoforů leží v rozmezí 172–250 °C. Teploty rozkladu (píky exotermního děje naopak směřují od základní linie nahoru) pak byly odhadnuty mezi 195–260 °C. Všechny lineární chromofory **1a–b**, **2a–b** a **3a** při zahřívání nejprve roztály (ostré endotermní píky), které posléze vykázaly nestabilitu v kapalně fázi a při pokračujícím zahřívání došlo k jejich exotermnímu rozkladu maximálně 20 °C nad jejich T_t . U sloučeniny **2a** byl navíc detekován minoritní pík eutektické nečistoty při 190 °C. Rovněž byl zaznamenán $\alpha' \rightarrow \alpha$ „solid-solid“ přechod metastabilních krystalů mezi 210–220 °C následovaný okamžitým táním stabilní α formy. Tání ferrocenového derivátu **3a** bylo zaznamenáno ve formě dvojpíku, který poukazuje na přítomnost více krystalických modifikací. Naopak všechny větvené kvadrupolární sloučeniny **2c–d** a **3c–e** se při zahřívání rozkládaly přímo bez předchozího tání. Tento rozklad zpravidla probíhal ve dvou exotermních krocích. Oba dekompoziční stupně byly termálně výrazné a zřejmé především u PIT derivátů **2c–d** (Obrázek 31). U Fc derivátů naopak docházelo v prvním stupni k velmi pozvolnému, exotermně nevýraznému rozkladu nad 200 °C následovaného velmi prudkou dekompozicí při cca 270 °C, zejména sloučeniny **3c** a **3e**. Výjimkou je derivát ferrocenu **3d**, u něhož byl detekován jeden hlavní, členěný rozkladný pík nad 220 °C a artefakt měření identifikovaný u 160 °C.

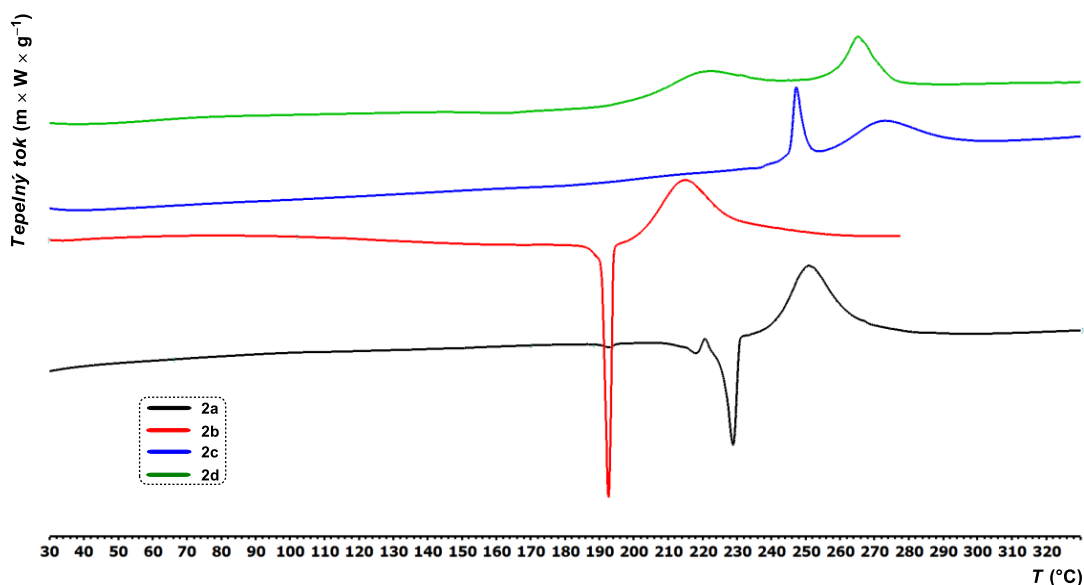
Ze získaných kalorimetrických dat lze vyvodit několik obecných vztahů mezi strukturou analyzovaného chromoforu a jeho termálními vlastnostmi:

- Lineární chromofory **1a–b**, **2a–b** a **3a** při zahřívání vždy tály, ale v kapalně fázi nebyly při pokračujícím záhřevu stabilní a téměř ihned docházelo k jejich exotermnímu rozkladu ($T_d > T_t$ o cca 5–25 °C). Naopak u kvadrupolárních

sloučenin **2c–d** a **3c–e** docházelo při zahřívání k přímé dekompozici bez předchozího roztavení.

- Prodloužení π -systému o vloženou dvojnou(é) vazbu(y) vede ke snížení termální stability pro sérii DMA a PIT chromoforů (např. **2a/c** vs. **2b/d** $\rightarrow \Delta T_d = 40\text{--}50$ °C; *Obrázek 31*). Naopak prodloužení π -systému u Fc derivátů lehce zvyšovalo jejich tepelnou odolnost (např. **3c** vs. **3d** $\rightarrow \Delta T_d = 25$ °C). Vztah mezi délkou π -konjugovaného systému a teplotou rozkladu nelze tedy pro cílové sloučeniny zobecnit. To platí i pro odečtené teploty tání.
- Naopak pozorované teploty rozkladu T_d u dvojic analogických sloučenin s lineárním a větveným strukturálním uspořádáním jsou velmi blízké (např. **2a/2b/3a** vs. **2c/2d/3c** $\rightarrow \Delta T_d = 5$ °C). Navýšení počtu akceptorních jednotek tedy nevede k ovlivnění termálního chování daného páru chromoforů.
- Z kalorimetrických dat je dále zřejmé, že na termální stabilitu má zásadní vliv především typ použitého donoru. Obecně lze tedy tvrdit, že termální odolnost je v souvislosti s donorní částí molekuly zvyšována v pořadí: Fc < PIT < DMA.

Ve shodě s výše vyvozenými vztahy struktura-vlastnosti náleží nejvyšší hodnota T_d (260 °C) sloučenině **1a** nesoucí DMA donorní jednotku. Naopak nejnižší hodnoty T_t a T_d přísluší sloučenině **3a** obsahující donorní Fc.



Obrázek 31. DSC křivky vybraných chromoforů **2a–d** stanovené při skenovací rychlosti 3 °C/min pod inertní atmosférou N_2 .

UV-Vis spektroskopie

Všechny cílové sloučeniny jsou intenzivně barevné pevné látky (Obrázek 32). Jejich optické vlastnosti byly zkoumány pomocí elektronové absorpční spektroskopie v DMF a DCM při koncentraci 1×10^{-5} M. V Tabulce 3 a 4 jsou uvedeny pozice nejdélnějších absorpčních CT-pásů (λ_{\max}) a k nim odpovídající molární extinkční koeficienty (ϵ_{\max}). Absorpční spektra jako závislost molárního extinkčního koeficientu (ϵ) na vlnové délce (λ) jsou znázorněna pro jednotlivé série na Obrázcích 33 až 35. Absorpční maxima CT-pásů byla pro všechny chromofory 1–3 nalezena v rozmezí 446–629/333–622 nm (DMF/DCM), hodnoty ϵ_{\max} pak v rozsahu 22 – $85/3$ – $96 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ (DMF/DCM).



Obrázek 32. DMF roztoky cílových chromoforů 1–3 pod viditelným světlem.

Tabulka 3. Absorpční maxima a molární absorpční koeficienty cílových chromoforů v DMF.

Chromofor	λ_{\max}	$\epsilon_{\max} \times 10^3$	$\lambda_{\max}^{\text{SH}}$	$\epsilon_{\max} \times 10^3$
	[nm/eV]	[$\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$]	[nm/eV] ^b	[$\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$]
1a	497/2,49	36	-	-
1b	553/2,24	30	-	-
2a	530/2,34	48	-	-
2b	629/1,97	46	-	-
2c	577/2,15	29	-	-
2d	596/2,08	22	-	-
3a	447/2,77 ^a	24	467/2,66	20
3b	516/2,40 ^a	38	544/2,28	32
3c	446/2,78 ^a	61	464/2,67	55
3d	518/2,39 ^a	85	544/2,28	73
3e	516/2,40 ^a	45	543/2,28	38

^a Pozice dobře rozlišitelného vysokoenergetického píku (pouze pro Fc deriváty).

^b Pozice nízkoenergetického ramínka (pouze pro Fc deriváty).

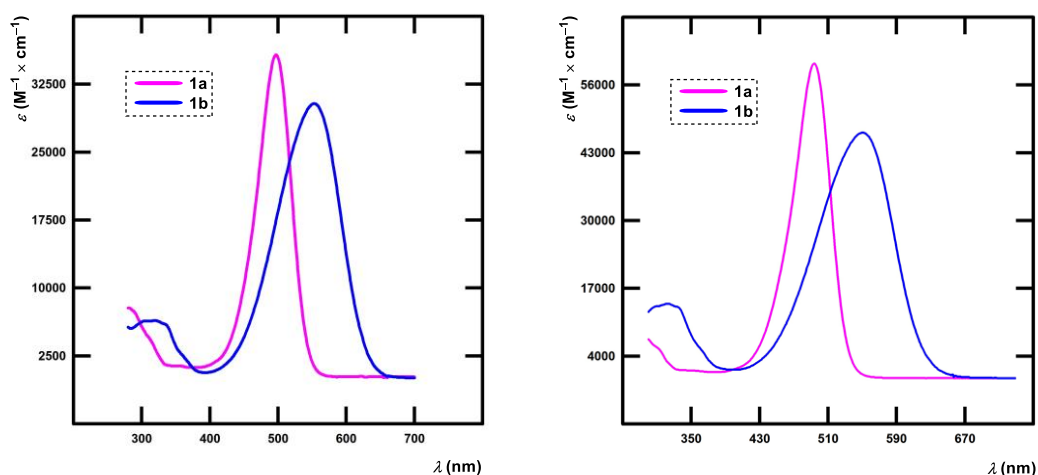
Tabulka 4. Absorpční maxima a molární absorpční koeficienty cílových chromoforů v DCM.

Chromofor	λ_{\max}	$\epsilon_{\max} \times 10^3$	$\lambda_{\max}^{\text{SH}}$	$\epsilon_{\max} \times 10^3$
	[nm/eV]	[M ⁻¹ × cm ⁻¹]	[nm/eV] ^b	[M ⁻¹ × cm ⁻¹]
1a	494/2,51	60	-	-
1b	551/2,25	47	-	-
2a	529/2,34	96	-	-
2b	622/1,99	72	-	-
2c	577/2,15	47	-	-
2d	591/2,10	46	-	-
3a	367/3,38 ^a	11	583/2,13	3
3b	416/2,98 ^a	18	602/2,06	7
3c	333/3,72 ^a	42	518/2,39	7
3d	378/3,28 ^a	75	570/2,18	14
3e	349/3,55 ^a	46	533/2,33	10

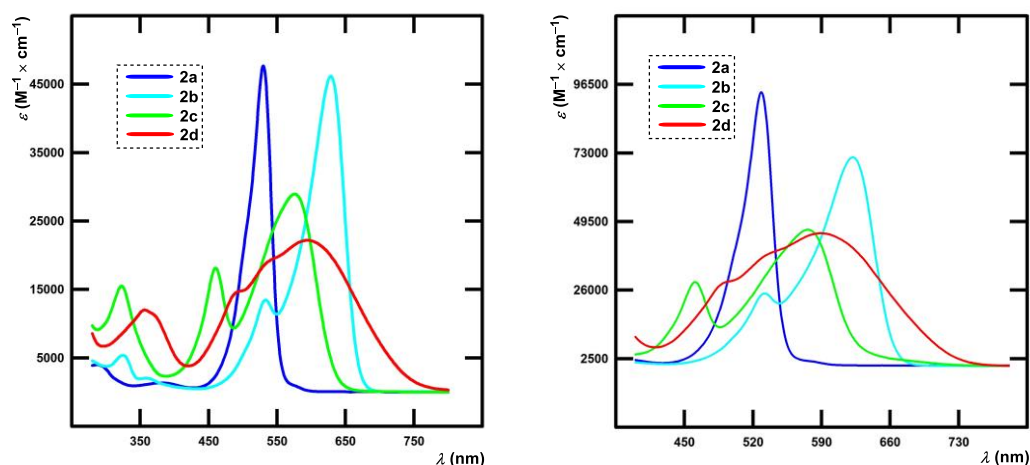
^a Pozice vysokoenergetického pásu (pouze pro Fc deriváty). ^b Pozice nízkoenergetického pásu (pouze pro Fc deriváty).

Ze získaných absorpčních spekter lze vyvodit několik obecných závěrů:

- Pro DMA a PIT série cílových sloučenin platí, že u lineárních chromoforů **1a–b** (Obrázek 33) a **2a–b** byl pozorován pouze jeden výrazný CT-pás, jehož pozice je jasně funkcí struktury konkrétního chromoforu. Naopak u větvených chromoforů **2c–d** (Obrázek 34) lze díky jejich kvadrupolárnímu uspořádání pozorovat dva píky lokalizované při nižší resp. vyšší hodnotě vlnové délky, než odpovídá pozici nejdouhovlnějšího maxima lineárního push-pull derivátu. Toto je v souladu s Frenkelovým excitonovým modelem,^[49] který předpokládá rozdělení excitovaného stavu kvadrupolárních sloučenin D-(π -A)₂ na dva pásy symetricky lokalizované pod/nad nejdouhovlnějším pásem odpovídající D- π -A molekuly. Toto pozorování je rovněž analogické předchozím v naší skupině v oblasti kvadrupolárních push-pull molekul.^[50]



Obrázek 33. UV-Vis spektra cílových chromoforů **1a–b** měřené v DMF (vlevo) a DCM (vpravo) ($c = 1 \times 10^{-5}$ M).

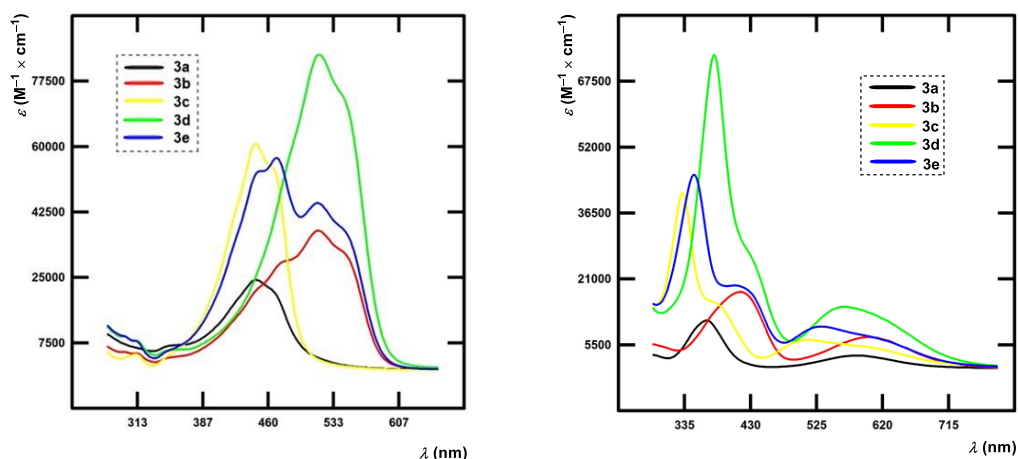


Obrázek 34. UV-Vis spektra cílových chromoforů **2a–d** měřené v DMF (vlevo) a DCM (vpravo) ($c = 1 \times 10^{-5}$ M).

- U Fc série sloučenin **3a–e** (*Obrázek 35*) je situace komplikovanější, neboť všechny chromofory v DMF vykázaly výrazně strukturované absorpční spektrum a „ramínko“ nezávisle na počtu přítomných akceptorních jednotek. Vysokoenergetický pás s nejvyšším extinkčním koeficientem (brán jako λ_{\max}) pravděpodobně odpovídá vnitřnímu přenosu náboje z donorního cyklopentadienylového kruhu. Naopak vznik ramínka na nízkoenergetické straně CT-pásu je důsledkem ICT mezi atomem železa a akceptorním ThDionem. Tento

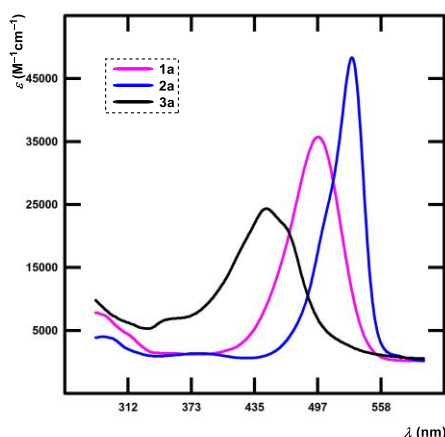
duální donorní charakter ferrocenu bylo v naší pracovní skupině nedávno objasněn.^[51]

- Absorpční spektra ferrocenových derivátů byla rovněž měřena v méně polárním DCM (*Obrázek 35* vpravo), kde lze vysokoenergetický i nízkoenergetický pás jasně rozlišit. Rovněž lze jasně vidět změnu spektra při přechodu z lineárních (**3a–b**) na kvadrupolární (**3d–e**) push-pull sloučeniny.



Obrázek 35. UV-Vis spektra cílových chromoforů **3a–e** měřené v DMF (vlevo) a DCM (vpravo) ($c = 1 \times 10^{-5}$ M).

- U PIT série sloučenin docházelo s navyšovaným větvením struktury k poklesu molárního absorpčního koeficientu (např. **2b** vs. **2d** $\rightarrow \Delta \epsilon_{\max} = 24 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$). Přesně opačná situace platí u Fc derivátů (např. **3c** vs. **3a** $\rightarrow \Delta \epsilon_{\max} = 37 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$). Nejvyšší hodnoty ϵ_{\max} byly zjištěny pro větvené chromofory **3c–d**.
- Při prodloužení π -systému o vloženou dvojnou vazbu dochází vždy k výraznému bathochromnímu posunu odpovídajícího CT-pásu a to o 19 až 99 nm (porovnání dvojic chromoforů **a/c** vs. **b/d**).
- Z absorpčních dat je dále patrné, že hodnoty λ_{\max} jsou rovněž zcela závislé na donoru a jeho schopnosti poskytovat elektrony. Pokud vzájemně porovnáme absorpční maxima analogických chromoforů v rámci všech tří sérii (např. **1a**, **2a**, **3a**, *Obrázek 36*), je patrný bathochromní posun v pořadí: **3a** (Fc, 447 nm) < **1a** (DMA, 497 nm) < **2a** (PIT, 530 nm). Změnou donoru tak lze absorpční maximum posouvat v širokém rozmezí (~ 80 nm).



Obrázek 36. UV-Vis spektra cílových chromoforů **1a**, **2a** a **3a** měřené v DMF ($c = 1 \times 10^{-5}$ M).

- Obě použitá rozpouštědla se liší svou polaritou, což lze vyjádřit pomocí normalizované stupnice polarity rozpouštědel – E_T^N (0,386 a 0,309 pro DMF a DCM).^[52–53] Srovnáním naměřených dat (*Tabulka 3 a 4*) lze konstatovat, že při přechodu z méně polárního DCM do více polárního DMF dochází k mírnému bathochromnímu posunu. Tzn. polárnější DMF je schopen lépe stabilizovat polární excitovaný stav push-pull molekul **1–3**, což se projevuje pozitivní solvatochromií.
- Z celé série připravených chromoforů vykázala nejvyšší hodnotu λ_{\max} (629 nm) lineární sloučenina **2b** obsahující PIT donor a prodloužený π -systém. Naopak nejvíce hypsochromně posunutý CT-pás ($\lambda_{\max} = 446$ nm) byl pozorován u větvené molekuly **3c** založené na Fc donoru a základním π -můstku.

Cyklická voltametrie

Elektrochemické chování cílových chromoforů **1–3** bylo zkoumáno pomocí cyklické voltametrie (0,1 M roztok Bu_4NBF_4 v ACN). Ze získaných cyklických voltamogramů byly následně odečteny pík potenciály první oxidace a redukce $E_{\text{p(ox1/red1)}}$ a ty přepočítány na energie limitních orbitalů $E_{\text{HOMO/LUMO}}$. Získaná elektrochemická data jsou uvedena v *Tabulce 5* a všechny CV diagramy jsou k dispozici v *Příloze 65 a 66*.

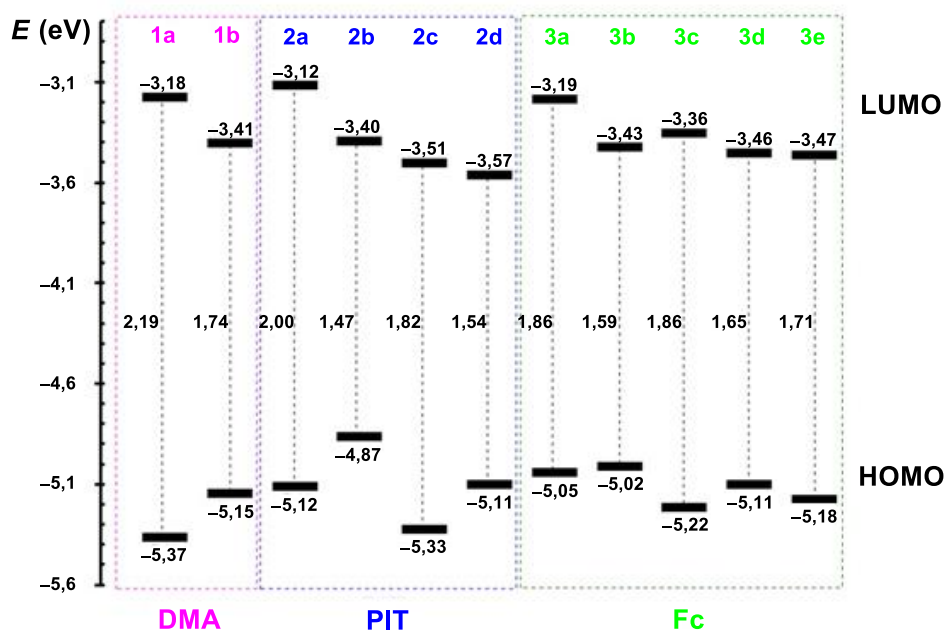
Všechny probíhající první oxidační a redukční děje byly zaznamenány jako ireverzibilní procesy (kvazi-reverzibilní redukce v případě sloučenin **1a**, **2a** a **3a**) následované dalšími oxidacemi/reduklemi. První redukce byla obecně

jednoelektronovým procesem, naopak při první oxidaci docházelo u některých chromoforů zejména u DMA a Fc série k přenosu dvou a více elektronů ($i_{\text{pox1}} > i_{\text{pred1}}$). První redukci lze předpokládat na akceptorním ThDionu a přilehlém π -konjugovaném systému, naopak první oxidace je s největší pravděpodobností lokalizována na donorní části chromoforů (DMA, PIT, Fc). První oxidace Fc chromoforů je obecně vratným procesem probíhajícím na atomu železa.^[51] Avšak ireverzibilní průběh první oxidace u této série Fc derivátů značí, že bude pravděpodobně lokalizována v oblasti Cp kruhů. Pozice $E_{\text{p(ox1/red1)}}$ jsou proto nepochybně funkcí konkrétní struktury chromoforu. Hodnoty pík potenciálů první oxidace a redukce byly odečteny v rozmezí 0,98–0,48 V, respektive –1,27 až –0,82 V. Tyto hodnoty byly po přepočtu na energie $E_{\text{HOMO/LUMO}}$ vizualizovány v energetickém diagramu (Obrázek 37).

Tabulka 5. Elektrochemické vlastnosti cílových chromoforů 1–3.

Chromofor	$E_{\text{p(ox1)}}$ (V) ^a	$E_{\text{p(red1)}}$ (V) ^a	E_{HOMO} (eV) ^b	E_{LUMO} (eV) ^b	ΔE (eV) ^c
1a	0,98	–1,21	–5,37	–3,18	2,19
1b	0,76	–0,98	–5,15	–3,41	1,74
2a	0,73	–1,27	–5,12	–3,12	2,00
2b	0,48	–0,99	–4,87	–3,40	1,47
2c	0,94	–0,88	–5,33	–3,51	1,82
2d	0,72	–0,82	–5,11	–3,57	1,54
3a	0,66	–1,20	–5,05	–3,19	1,86
3b	0,63	–0,96	–5,02	–3,43	1,59
3c	0,83	–1,03	–5,22	–3,36	1,86
3d	0,72	–0,93	–5,11	–3,46	1,65
3e	0,79	–0,92	–5,18	–3,47	1,71

^a $E_{\text{p(ox1)}}$ and $E_{\text{p(red1)}}$ jsou pík potenciály první oxidace a redukce (nevratné procesy) měřené pomocí cyklické voltametrie při skenovací rychlosti $100 \text{ m} \times \text{V} \times \text{s}^{-1}$; všechny potenciály jsou vztaženy k referenční SSCE. ^b $-E_{\text{HOMO/LUMO}} = E_{\text{p(ox1/red1)}} + 4,35$ (in DMF vs. SCE)^[54] + 0,036 (rozdíl mezi SCE (0,241 vs. SHE) a SSCE (0,205 vs. SHE)).^[55] ^c $\Delta E = -E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}$.



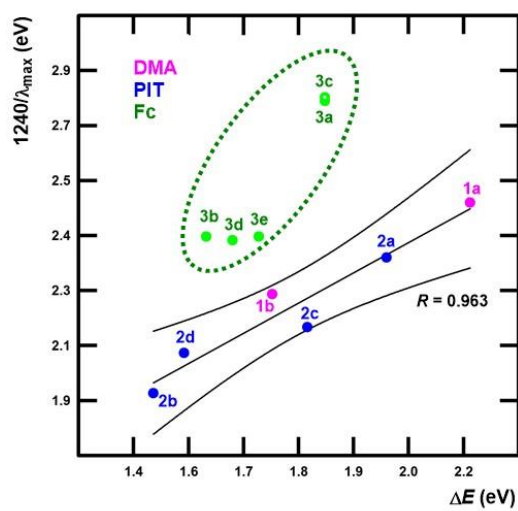
Obrázek 37. Energetický diagram energií HOMO a LUMO pro cílové chromofory 1–3.

Z energetického diagramu (Obrázek 37) je možné vyvodit několik obecných závěrů:

- Chromofory obsahující stejný π -konjugovaný můstek mají téměř konstantní hladinu LUMO (např. **1b/2b/3b** $\rightarrow E_{LUMO} = -3,41/-3,40/-3,43$ eV). Z čehož jasně plyne, že LUMO je lokalizováno na akceptorním ThDionu a přilehlém π -můstku. LUMO je tedy ovlivňováno pouze prodlužováním π -systému a jeho větvením, což se projeví poklesem E_{LUMO} přibližně o 0,25–0,45 eV (**2a** vs. **2d** $\rightarrow -3,12$ vs. $-3,57$ eV).
- HOMO hladiny jsou naopak lokalizovány na konkrétní donorní jednotce, neboť analogické chromofory v jednotlivých sériích vykazují zcela odlišné hodnoty E_{HOMO} (např. **1b/2b/3b** $\rightarrow E_{LUMO} = -5,15/-4,87/-5,02$ eV). HOMO hladina je tedy ovlivňována nejen typem donoru, ale také větvením chromoforu a délkou jeho π -systému. Vložením ethylenové spojky dochází k nárůstu E_{HOMO} u lineárních i větvených chromoforů o 0,03 až 0,25 eV. Větvené chromofory navíc vykazují výrazný pokles HOMO hladiny ve srovnání s analogickými lineárními sloučeninami (např. **2a** vs. **2c** $\rightarrow -5,12$ vs. $-5,33$ eV).
- Na rozdíl od DMA a PIT derivátů nemají strukturální změny v rámci Fc derivátů **3a–e** zásadní vliv na jejich elektrochemická data.
- Rozdíl HOMO-LUMO hladin ΔE je tedy zcela jasně řízen typem použitého donoru, volbou π -můstku a počtem akceptorních jednotek (větvením).

- Z hodnot ΔE je zřejmé, že vložení ethenyleneové spojky způsobí nejvýraznější zúžení HOMO–LUMO rozdílu napříč všemi sériemi chromoforů bez ohledu na počet akceptorů jednotek. Ve srovnání s větvenými chromofory je snížení hodnot ΔE nejmarkantnější u lineárních chromoforů (např. 0,53 eV \rightarrow **2a** vs. **2b**). Větvením obecně dochází k posunu HOMO a LUMO hladin k zápornějším hodnotám a k individuálnímu vlivu na hodnoty ΔE .
- Větvené prodloužené chromofory **2d/3d** vykazují vyšší HOMO-LUMO rozdíl než jejich lineární analoga **2b/3b** o cca 0,06 eV. Hodnota ΔE u nesymetrického chromoforu **3e** pak leží dle očekávání přesně mezi hodnotami pro symetrická analoga **3c** a **3d**.
- U chromoforů bez vložených dvojných vazeb může vést narůstající počet akceptorů k redukci HOMO-LUMO rozdílu (PIT série; **2c** = 1,82 eV vs. **2a** = 2,00 eV), nebo ho tato strukturální modifikace ovlivňovat nemusí (Fc série; pro **3a** i **3c** je ΔE = 1,86 eV).
- Nejvyšší HOMO–LUMO rozdíl byl stanoven pro základní DMA derivát **1a** (ΔE = 2,19 eV). Naopak nejvyšší rozdíl vykazoval lineární chromofor **2b**, obsahující PIT donor a ethenyleneový π -můstek (ΔE = 1,47 eV).

Z výše uvedených skutečností vyplývá, že v rámci všech sérií chromoforů dosahují nejvyšších/nejnižších hodnot ΔE odpovídající DMA/PIT deriváty. Chromofory **3** lze zařadit obtížně vzhledem ke specifickému elektrochemickému chování ferrocenu. Vzájemnou korelaci mezi elektrochemickým (*Tabulka 5*) a optickým (*Tabulka 3*) HOMO–LUMO rozdílem znázorňuje *Obrázek 38*. Zatímco chromofory **1** a **2** se standardními mezomerními donory typu DMA a PIT ukazují jasnou lineární korelaci, deriváty ferrocenu **3** se z této korelace jasně vymykají.



Obrázek 38. Korelace optického ($1240/\lambda_{\max}$) a elektrochemického (ΔE) HOMO–LUMO rozdílu.

5. Závěr

Byla provedena literární rešerše zaměřená na cyklopenta[*c*]thiofen-4,6-dion (ThDion), především na jeho syntézu a využití jako nové elektron-akceptorní jednotky push-pull molekul. Pozornost byla dále věnována akceptorním jednotkám na bázi pětičlenných heterocyklů obsahujících síru, zejména derivátům thiofenu, jejich využití a uplatnění v organické elektronice.

Experimentální část této diplomové práce byla zaměřena na zavedení ThDionu do struktury chromoforů. Syntéza zahrnovala Knoevenagelovu kondenzaci ThDionu s aldehydy nesoucími různé elektron donorní substituent jako *N,N*-dimethylanilin, piperidyl-thiofen a ferrocen. V případě ferrocenových derivátů byla rovněž provedena příprava výchozích aldehydů. Bylo připraveno jedenáct nových push-pull chromoforů na bázi ThDionu s různými elektron-donorními skupinami s π -ionjugovaným systémem představující ethylenové či buta-1,3-dienylenové spojky.

Struktura a čistota cílových sloučenin byla ověřena všemi dostupnými analytickými metodami. Základní vztahy typu struktura-vlastnosti byly studovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie, cyklickou voltametrií a Uv-Vis spektroskopii.

Experimentální data DSC analýzy ukázaly, že u lineárních chromoforů **1a–b**, **2a–b** a **3a** docházelo vždy k roztavení a při pokračujícím záhřevu docházelo k jejich exotermnímu rozkladu. Naopak u rozvětvených sloučenin **2c–d** a **3c–e** docházelo k přímé dekompozici. Dále bylo zjištěno, že prodloužením π -systému u série DMA a PIT chromoforů vedlo ke snížení termální stability, zatímco u Fc derivátů se jejich tepelná stabilita lehce zvyšovala. Na druhou stranu teploty rozkladu T_d u dvojic s analogickou strukturou vykazovaly velmi blízké hodnoty, z čehož plyne, že navýšení počtu akceptorních jednotek nevede k ovlivnění termálních vlastností daného páru sloučenin. Ukázalo se, že typ použitého donoru zásadně ovlivňuje termální stabilitu molekuly, která se zvyšovala v pořadí: Fc < PIT < DMA. Nejvyšší hodnota T_d (260 °C) byla zjištěna u sloučeniny **1a** s DMA donorní jednotku, zatímco nejnižší hodnoty T_t a T_d náleží sloučenině **3a** s donorní Fc skupinou. UV-Vis spektra vykazují absorpční maxima CT-pásů pro všechny chromofory **1–3** v rozmezí 446–629 nm. Největší bathochromní posun s hodnotou $\lambda_{\max} = 629$ nm vykázal lineární derivát **2b** obsahující PIT donor a prodloužený π -systém. Větvený chromofor **3c** založený na Fc-donoru a základním π -můstku naopak vykazoval nejvíce hypsochromně posunutý CT-pás

při $\lambda_{\max} = 446$ nm. Pomocí cyklické voltametrie byly stanoveny energie HOMO a LUMO hladin a jejich rozdíl ΔE , který se pohybovali v rozmezí $\Delta E = 1,47\text{--}2,19$ eV. Nejvyšší HOMO-LUMO rozdíl byl stanoven pro DMA derivát **1a** ($\Delta E = 2,19$ eV), naopak nejužší pro PIT chromofor **2b** s ethenylenovým π -můstkem ($\Delta E = 1,47$ eV). Zatímco standardní chromofory se standardními donory DMA a PIT vykazovaly těsnou korelaci mezi optickými a elektrochemickými vlastnostmi, ferrocenové deriváty se ukázaly více komplikované.

Celkově se ThDion ukázal jako velice zajímavá a silná akceptorní jednotka založená na 1,3-dikarbonylovém skeletu s přikondenzovaným thiofenovým jádrem. Jeho syntéza je jednoduchá a do push-pull molekuly ho lze zavést jednoduše prostřednictvím Knoevenagelovy kondenzace.

6. Literatura

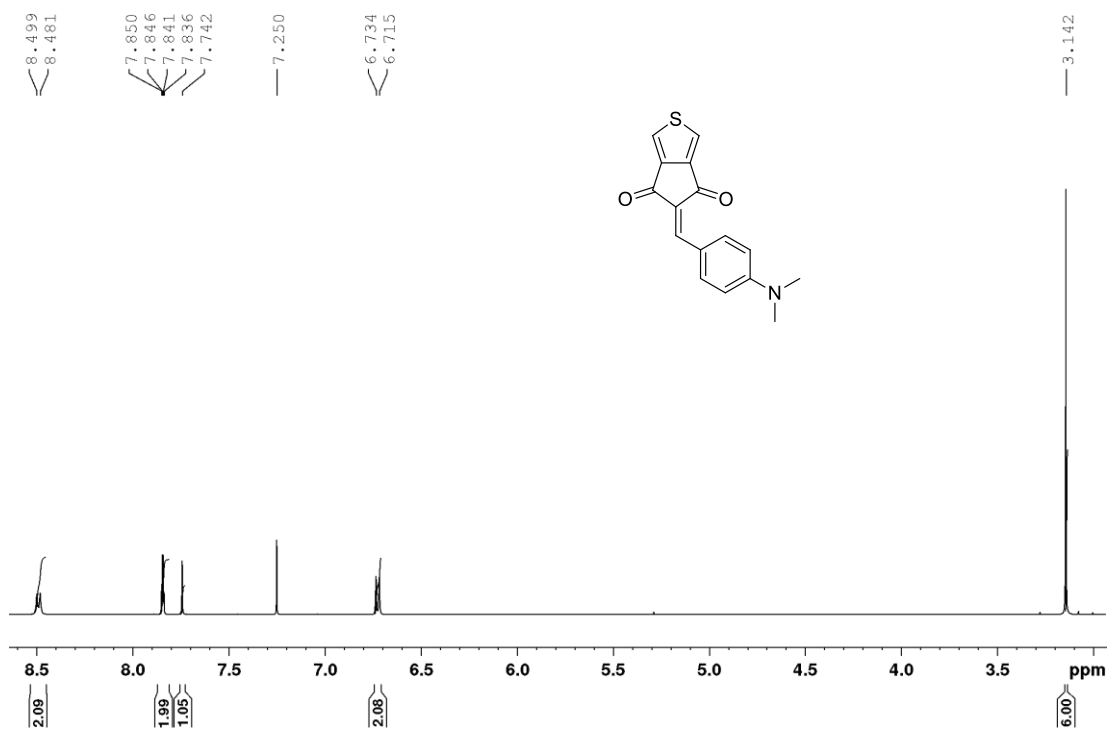
1. Bureš F. *RCS Adv.* **2014**, *4*, 58826–58851.
2. Bureš F. *Organická elektronika* [online prezentace]. **2018** [cit. 2019-06-02]. Dostupné z: <http://bures.upce.cz/>.
3. Forrest S. R.; Thompson M. E. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 923–1386.
4. Novotná E. *Cyklické kondenzované 1,3-dikarbonylované sloučeniny*. Bakalářská práce, Univerzita Pardubice **2016**.
5. Solanke P.; Achelle S.; Cabon N.; Pytela O.; Barsella A.; Caro B.; le Guen F. R.; Podlesný J.; Klikar M.; Bureš F. *Dyes Pigm.* **2016**, *134*, 129–138.
6. Klikar M.; le Poul P.; Růžička A.; Pytela O.; Barsella A.; Dorkenoo K. D.; le Guen F. R.; Bureš F.; Achelle S. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 9435–9451.
7. Podlesný J.; Pytela O.; Jelínková V.; Kityk I. V.; Ozga K.; Jedryka J.; Rudysh M.; Bureš F. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 3623–3634.
8. Woodward, D. W. *U.S. Patent* 2534331, **1950**. *Chem. Abstr.* **1951**, *45*, 5191.
9. a) Allan D. S.; Bergstrom D. F.; Rasmussen P. G. *Synth. Met.* **1988**, *25*, 139–155. b) Apen P. G.; Rasmussen P. G. *Heterocycles* **1989**, *29*, 1325–1329. c) Subrayan R. P.; Kampf, J. W.; Rasmussen, P. G. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4341–4345. d) Densmore, C. G.; Rasmussen, P. G. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5900–5910.
10. O'Connell, J. F.; Parquette, J.; Yelle, W. E.; Wang, W.; Rapoport, H. *Synthesis* **1988**, *10*, 767–771.
11. Bureš F.; Kulhánek J.; Mikysek T.; Ludvik J.; Lokaj J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2055–2058.
12. Bureš F. *Chem. Listy* **2013**, *107*, 834–842.
13. Kulhánek J.; Bureš F.; Wojciechowski A.; Makovska-Janusik M.; Gondek E.; Kityk I. V. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9440–9446.
14. Kulhánek J.; Bureš F.; Pytela O.; Mikysek T.; Ludvik J.; Růžička A. *Dyes Pigm.* **2010**, *85*, 57–65.
15. Nepraš M.; Almonasy N.; Bureš F.; Kulhánek J.; Dvořák M.; Michl M. *Dyes Pigm.* **2011**, *91*, 466–473.
16. Plaquet A.; Champagne B.; Kulhánek J.; Bureš F.; Bogdan E.; Castet F.; Ducasse L.; Rodriguez V. *Chem. Phys. Chem.* **2011**, *12*, 3245–3252.

17. Švecová Š. *Thiazol-4,5-dikarbonitril jako nová elektron akceptorní jednotka v push-pull molekulách*. Diplomová práce, Univerzita Pardubice **2016**.
18. Zhang Ch.; Zhu X. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1342–1350.
19. Kulhánek J.; Ludwig M.; Bureš F.; Tydlitát J. *Chem. Heterocyc. Compd.* **2017**, *53*, 46–53.
20. Cvejn D.; Michail E.; Polyzos I.; Almonasy N.; Pytela O.; Klikar M.; Mikysek T.; Giannetas V.; Fakis M.; Bureš F. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7345–7355.
21. Eichhorn S. H.; Paraskos A. J.; Kishikawa K.; Swager T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12742–12751.
22. Cairns T. L.; Carboni R. A.; Coffman D. D.; Engelhardt V. A.; Heckert R. E.; Little E. L.; McGeer E. G.; McKusick B. C.; Middleton W. J.; Scribner R. M.; Theobald C. W.; Winberg H. E. *J. Amer. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2775–2778.
23. Acker, D. S.; Hertler, W. R. *J. Amer. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3370–3374.
24. Kaplan M. L.; Haddon R. C.; Bramwell F. B.; Wudl F.; Marshall J. H.; Cowan D. O.; Gronowitr S. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 431–435.
25. Yui K.; Aso Y.; Otsubo T.; Ogura F. *J. Chem. Soc. Commun.* **1987**, *24*, 1816–1817.
26. Yui K.; Aso Y.; Otsubo T.; Ogura F. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1539–1546.
27. Yui K.; Ishida H.; Aso Y.; Otsubo T.; Ogura F.; Kawamoto A.; Tanaka J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1547–1555.
28. Higuchi H.; Nakayama T.; Koyama H.; Ojima J.; Wada T.; Sasabe H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2363–2377.
29. Fujii M.; Aso Y.; Otsubo T.; Ogura F. *Synth. Met.* **1993**, *55–57*, 2136–2139.
30. Gronowitz S.; Uppström B. *Acta Chem. Scand. B* **1974**, *28*, 981–985.
31. Lorey D.; Robinson K. D.; Okuda Y.; Atwood J. L.; Cava M. P. *J. Chem. Soc.* **1993**, *4*, 345–347.
32. Mitschke U.; Mena O. E.; Debaerdemaeker T.; Sokolowski M.; Bäuerle P. *Chem.-Eur. J.* **1998**, *4*, 2211–2224.
33. Zhang Ch.; Liu F.; Chen S.; Yang Ch.; Zhu X.; Zhu D. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40*, 1800393(1–7).

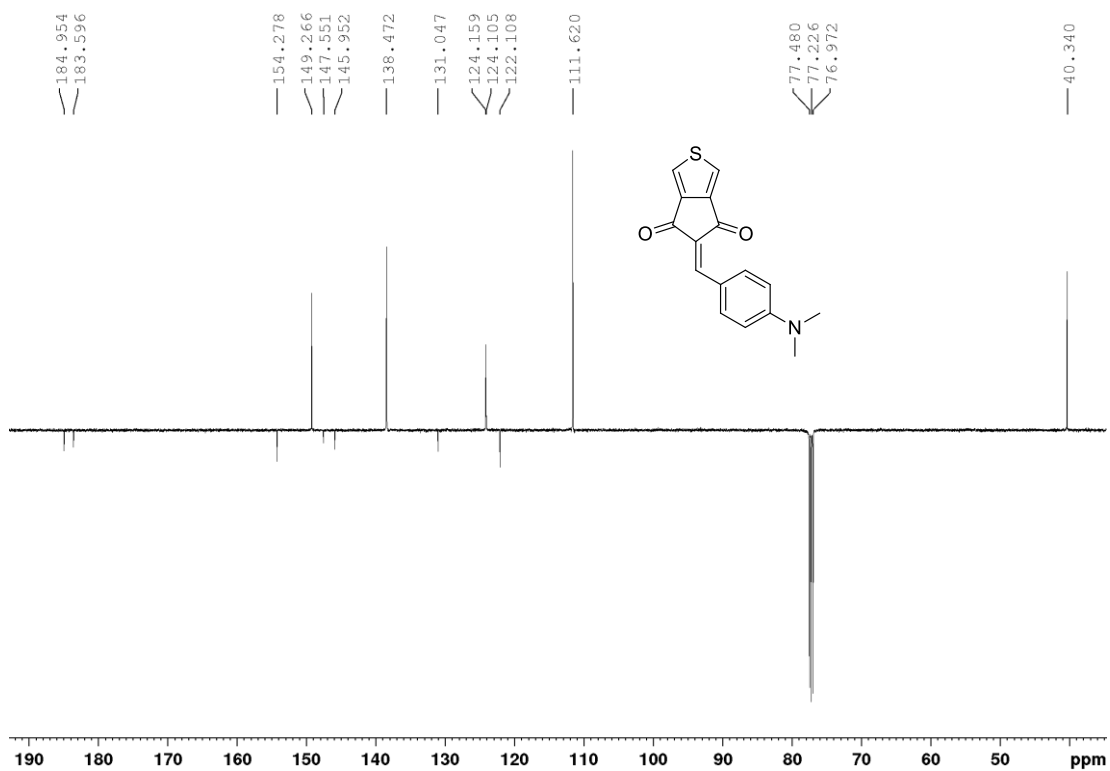
34. Yokooji A.; Satoh T.; Miura M.; Nomura M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6757–6763.
35. Hong J.; Wang C.; Cha H.; Kim H. N.; Kim Y.; Park Ch. E.; An T. K.; Kwon S-K.; Kim Y-H. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 649–656.
36. Cheng N.; Zhang Ch.; Liu Y. *J. Mol. Model.* **2017**, *23*, 225(1–12).
37. Nakamura E.; Nakamura T.; Furukawa S. *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 2016–2020.
38. Teran N. B.; Reynolds J. R. *Chem. Matter.* **2017**, *29*, 1290–1301.
39. Higashino T.; Kurumisawa Y.; Nimura S.; Iiyama H.; Imahori H. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *20–21*, 2537–2547.
40. OPChem, Pytela O., version 8.7. Dostupné z: <http://bures.upce.cz/OPgm>.
41. Stankovic E.; Toma S.; Boxel R. V.; Asselberghs I.; Persoons A. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637–639*, 426–434.
42. 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.
43. Claus R.; Lewtak J. P.; Muller T. J.; Swarts J. C. *J. Organometal. Chem.* **2013**, *740*, 61–69.
44. Jelínková V. *Konjugované deriváty thiofenu nesoucí elektron donorní a karbonylové funkční skupiny*. Bakalářská práce, Univerzita Pardubice **2015**.
45. TRIBUTYL(1,3-DIOXOLAN-2-YLMETHYL)PHOSPONIU BROMIDE. Sigma-Aldrich® [online]. Merck KGaA, ©2019 [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/741426?lang=en®ion=CZ>.
46. 1,1'-FERROCENEDICARBOXALDEHYDE. Sigma-Aldrich® [online]. Merck KGaA, ©2019 [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/496391?lang=en®ion=CZ>.
47. Downie I. M.; Martyn E. J.; Heaney H.; Shuaibar K. F. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 4015–4034.
48. Thermo Xcalibur 2.1.0 SP1.1160, Copyright 1998-2009 Thermo Fisher Scientific Inc., **2011**.

49. Cvejn D.; Michail E.; Seintis K.; Klikar M.; Pytela, O.; Mikysek T.; Bureš F. *RSC Adv.* **2016**, *16*, 12819–12828.
50. Klikar M.; Jelínková V.; Růžičková Z.; Mikysek T.; Pytela O.; Ludwig M.; Bureš F. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *19*, 2764–2779.
51. Kulhánek J.; Bureš F.; Kuznik W.; Kityk I. V.; Mikysek T.; Růžička A. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 465–475.
52. Bureš F.; Pytela O.; Diederich F. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 155–162.
53. Bureš F.; Pytela O.; Kivala M.; Diederich F. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 274–281.
54. Isse A. A.; Gennaro A. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7894–7899.
55. Sawyer D. T.; Sobkowiak A.; Roberts J. L. *Electrochemistry for chemists*. 2nd ed. New York: Wiley, 1995. ISBN 978-0-471-59468-0.

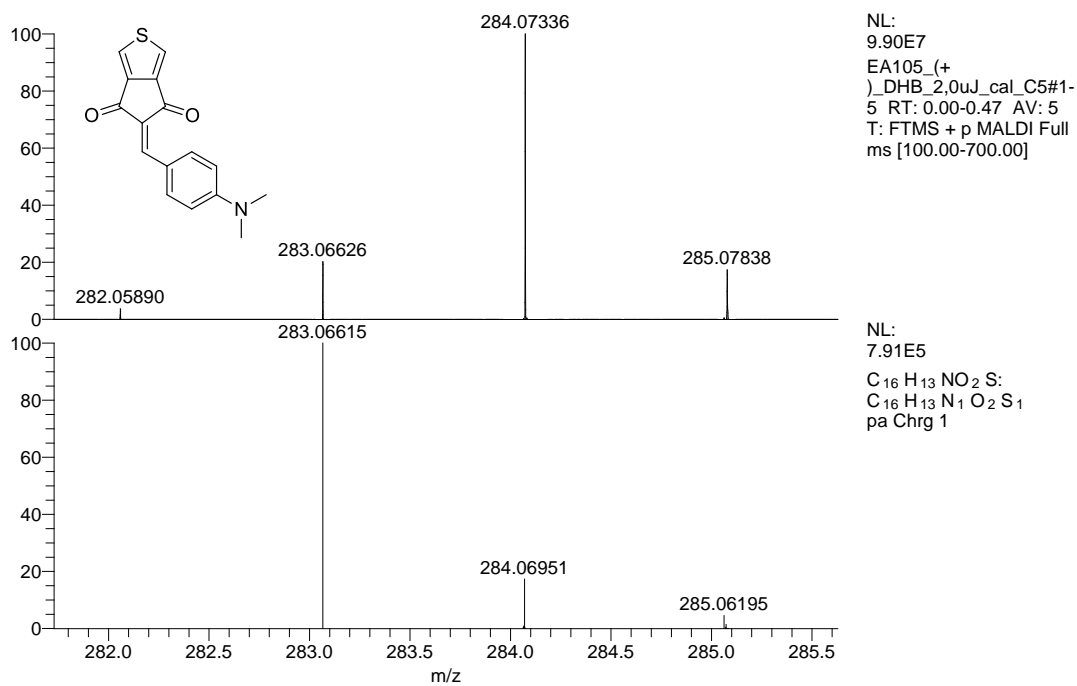
Přílohy



Příloha 1. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **1a**.



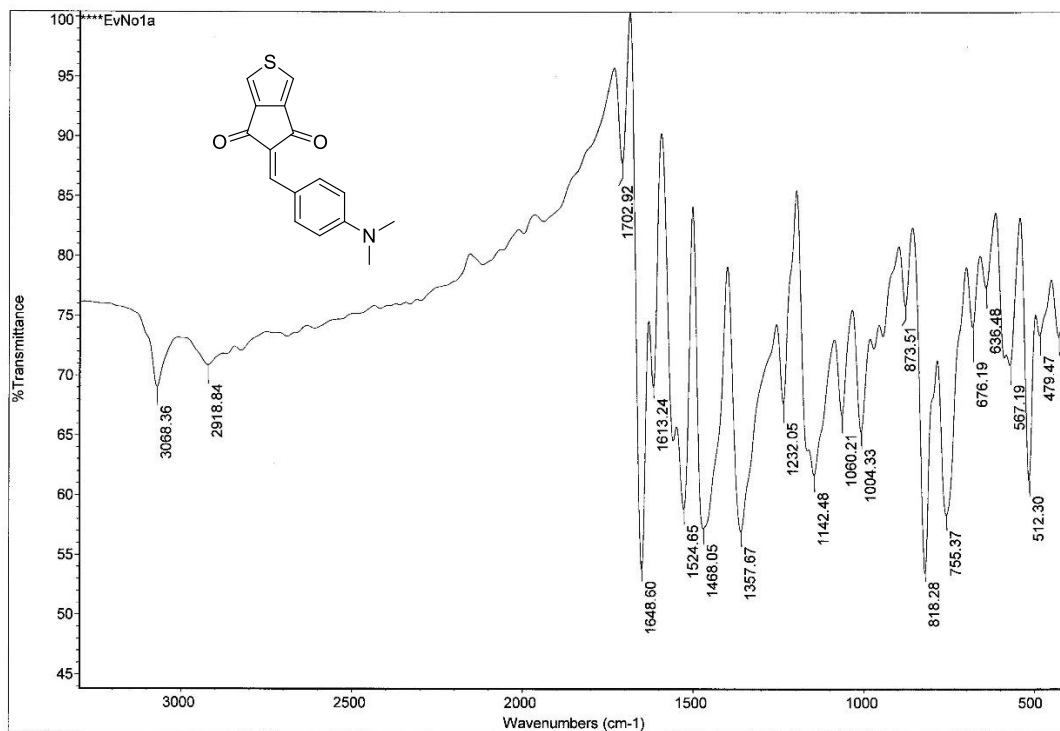
Příloha 2. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **1a**.



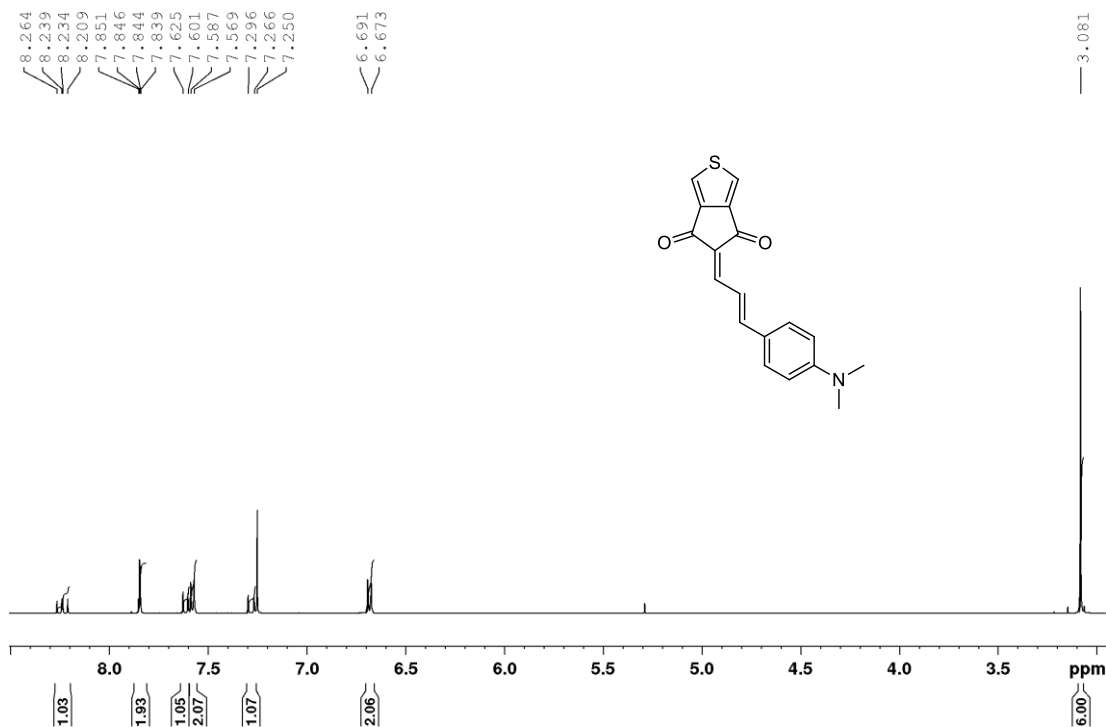
Příloha 3. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu **1a**.



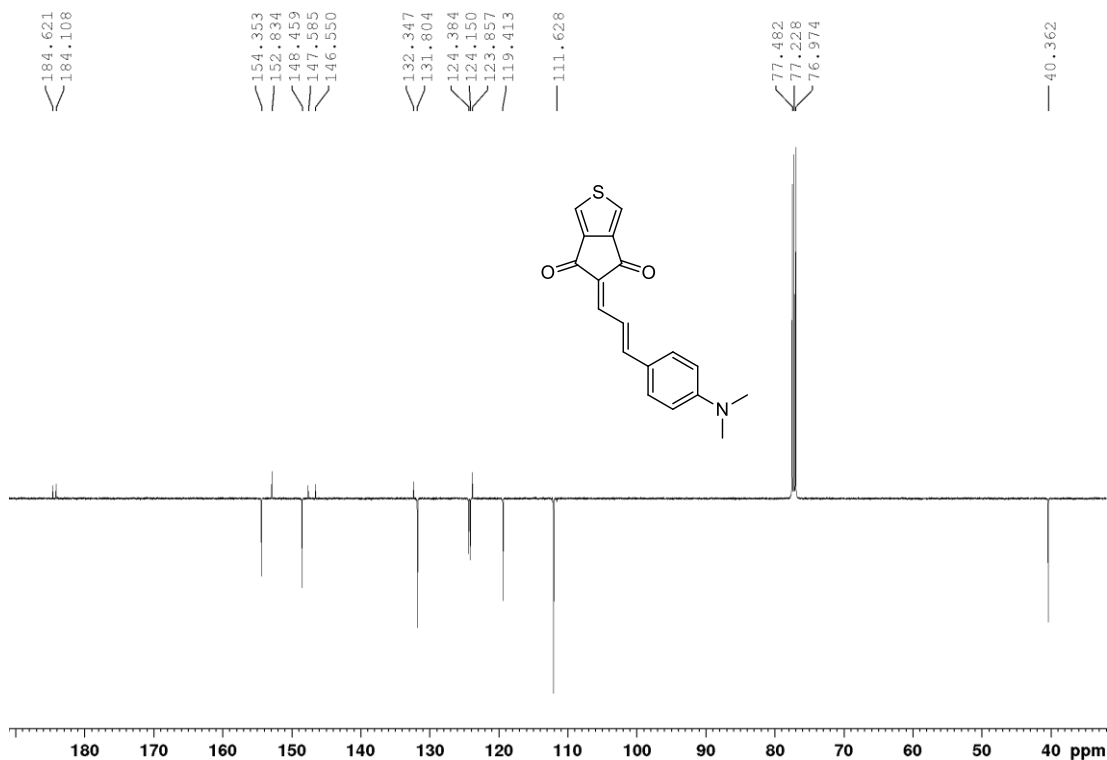
Příloha 4. Termogram chromoforu **1a**.



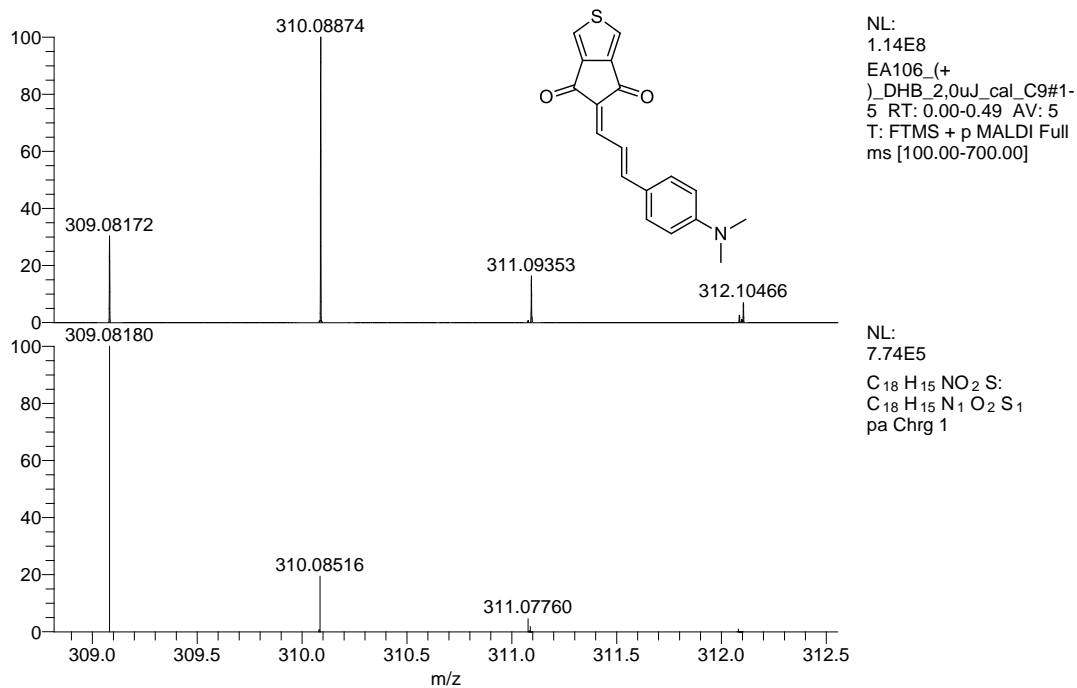
Příloha 5. IČ spektrum chromoforu **1a**.



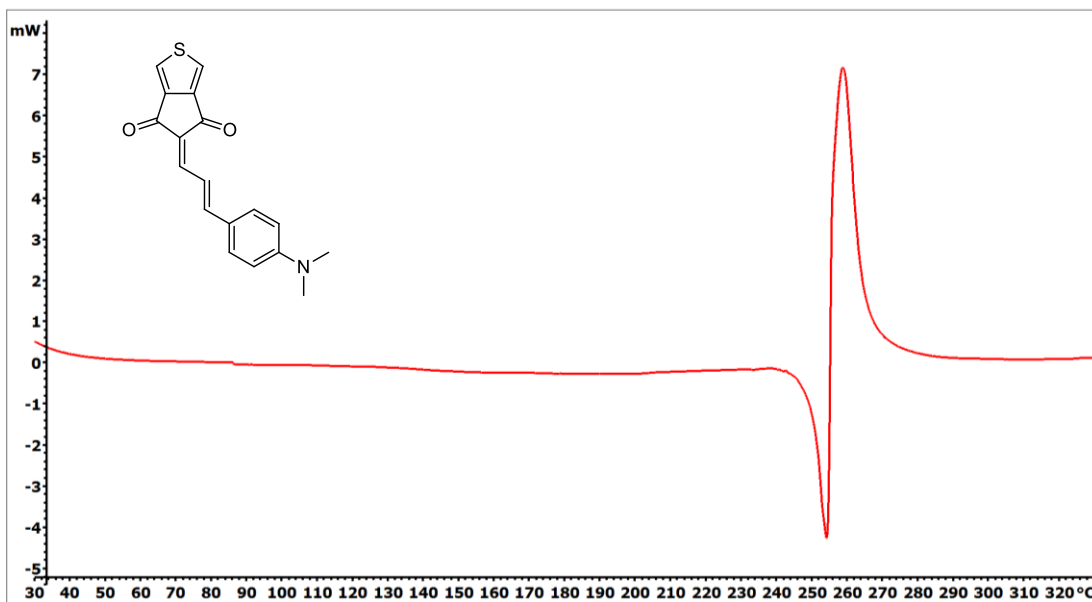
Příloha 6. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C) spektrum chromoforu **1b**.



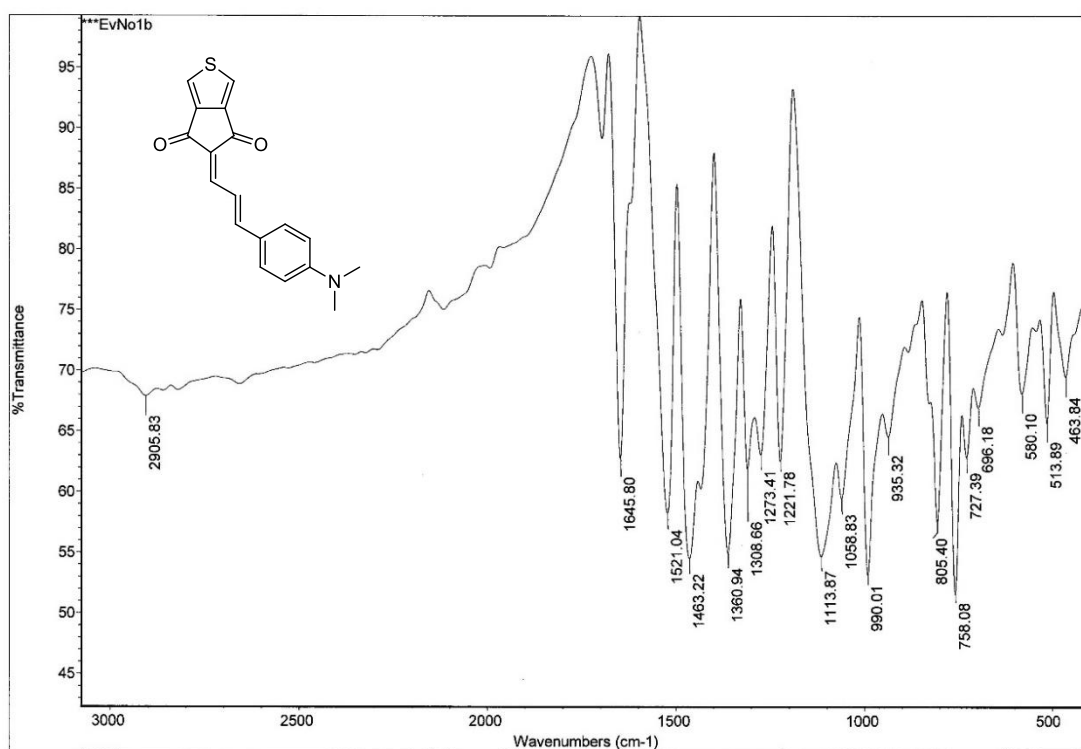
Příloha 7. ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **1b**.



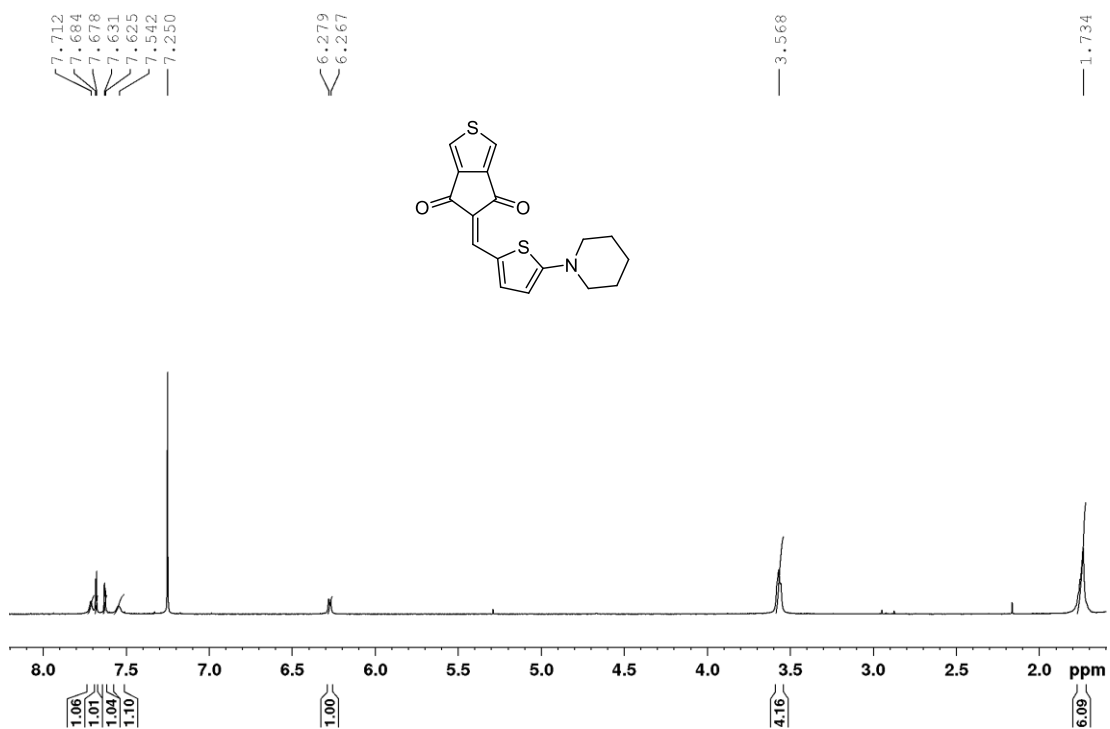
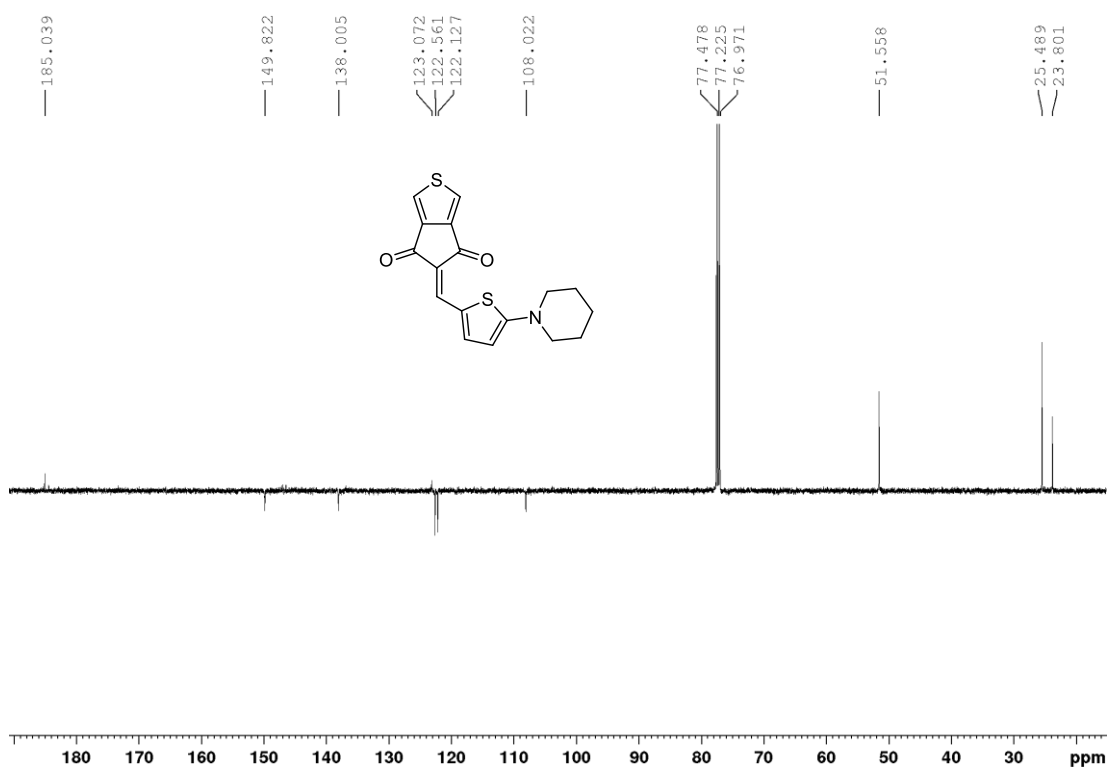
Příloha 8. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu **1b**.

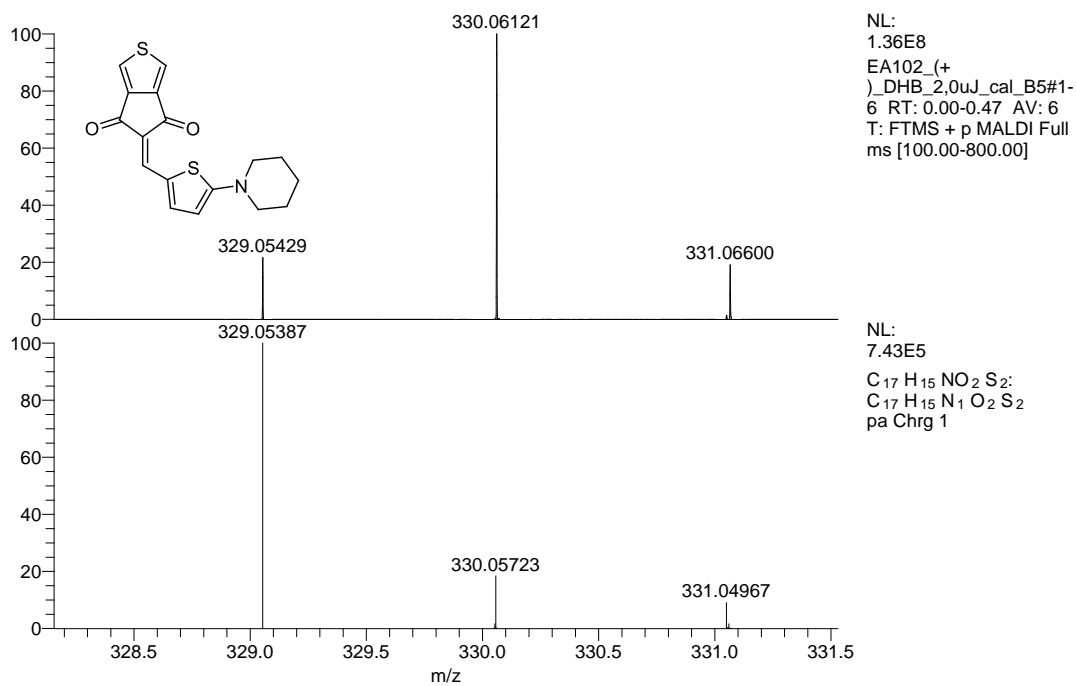


Příloha 9. Termogram chromoforu 1b.

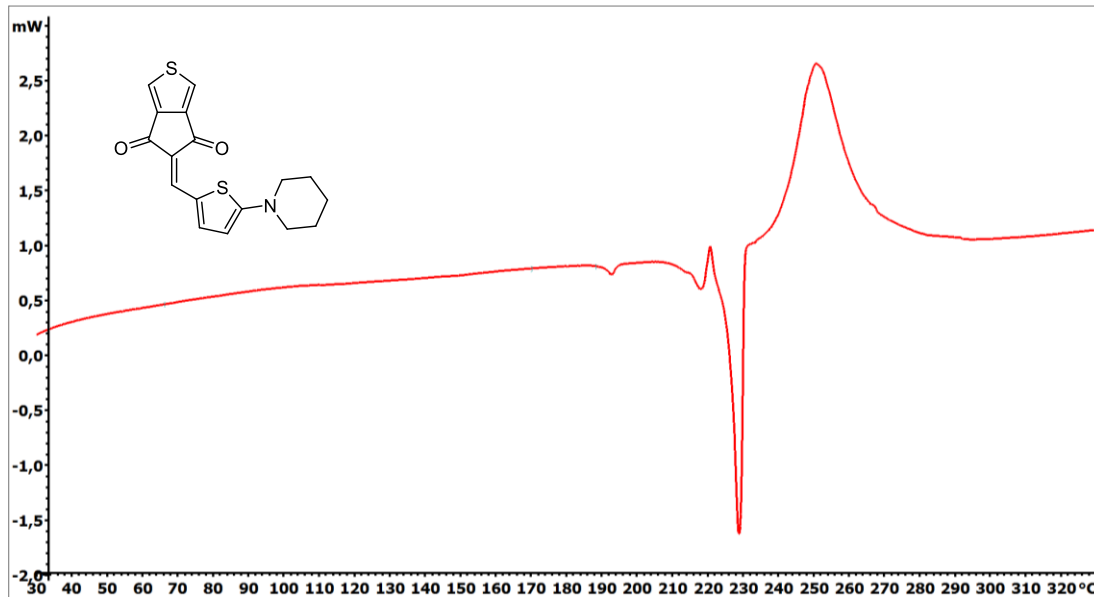


Příloha 10. IČ spektrum chromoforu 1b.

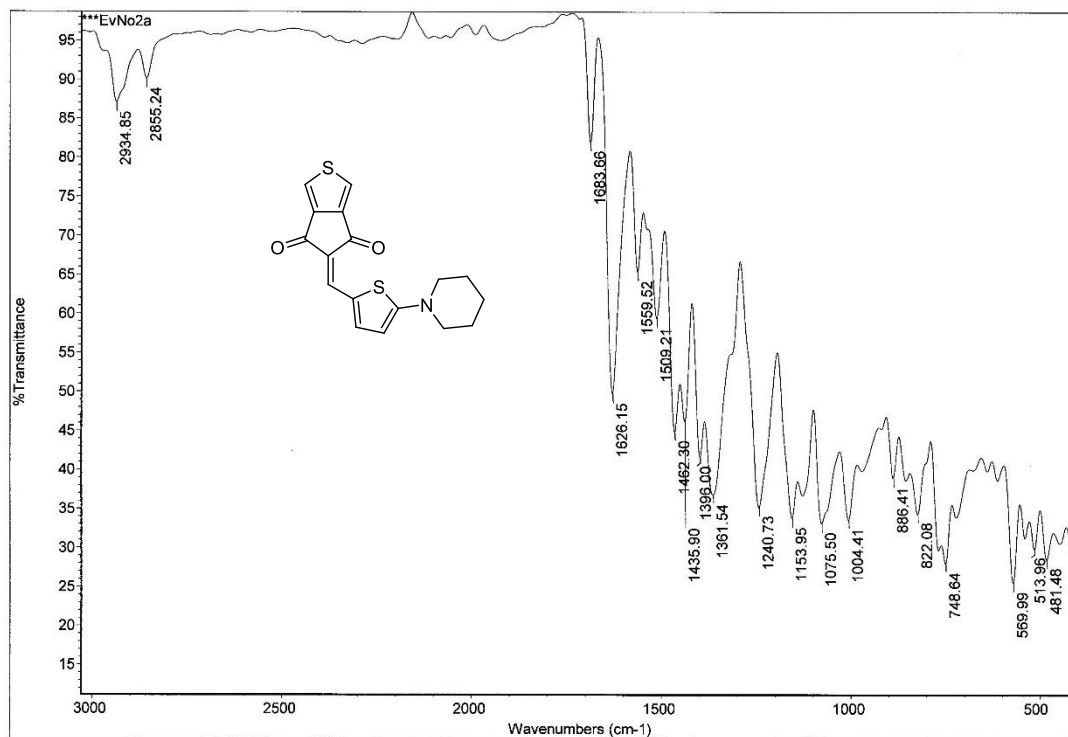
Příloha 11. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **2a**.Příloha 12. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **2a**.



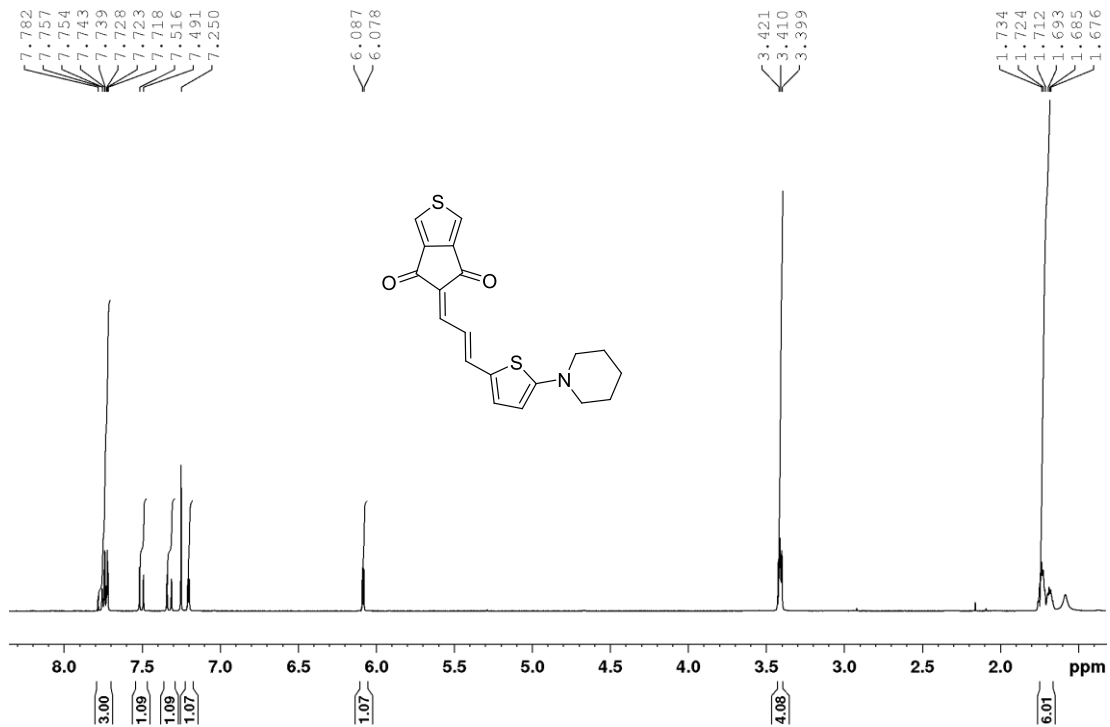
Příloha 13. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu **2a**.



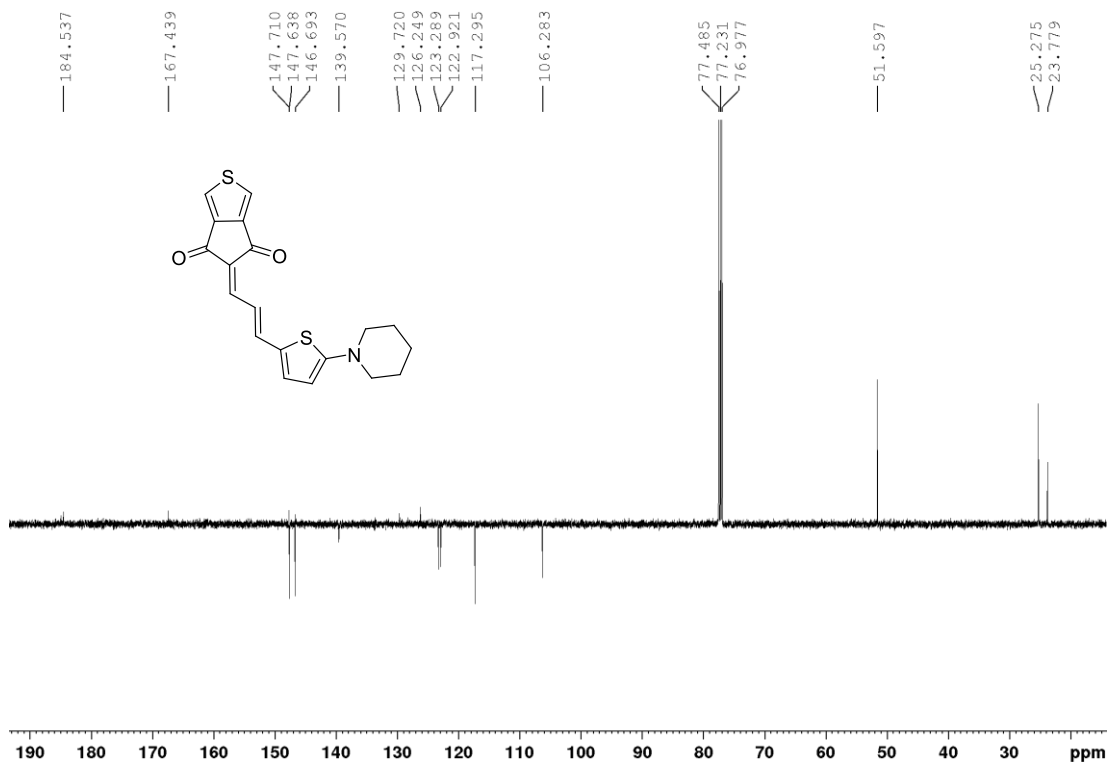
Příloha 14. Termogram chromoforu **2a**.



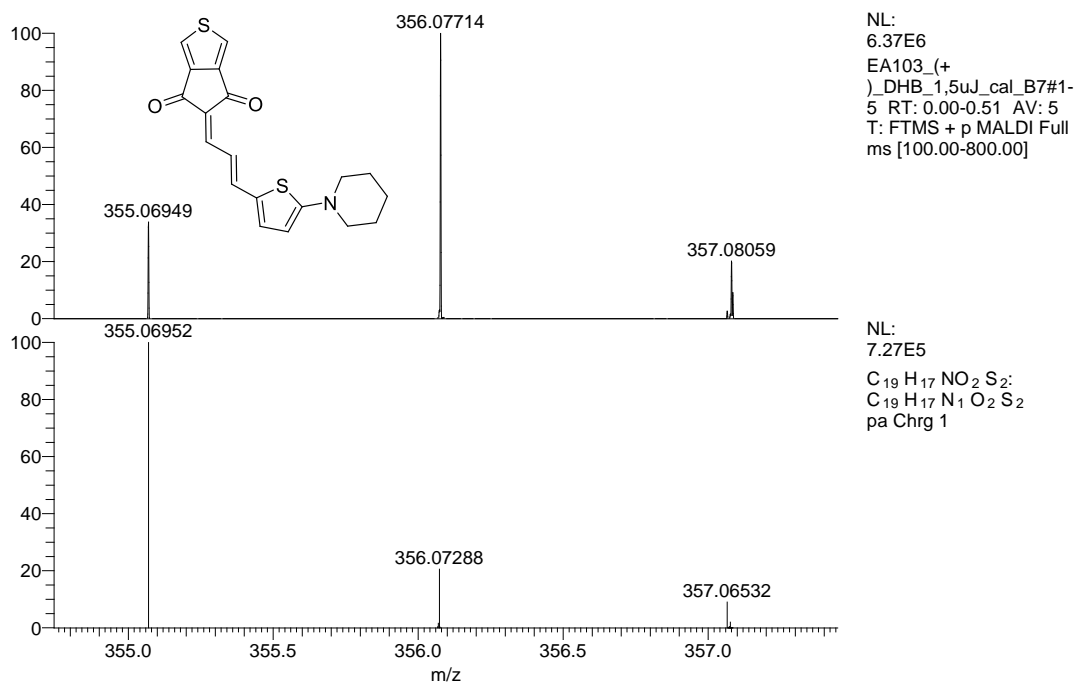
Příloha 15. IČ spektrum chromoforu **2a**.



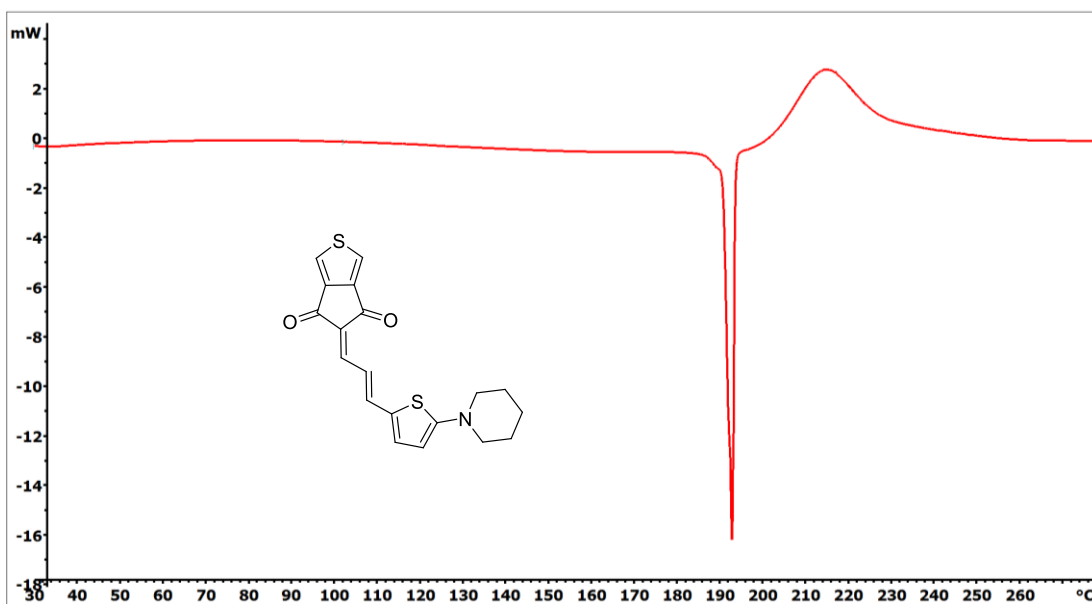
Příloha 16. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C) spektrum chromoforu **2b**.



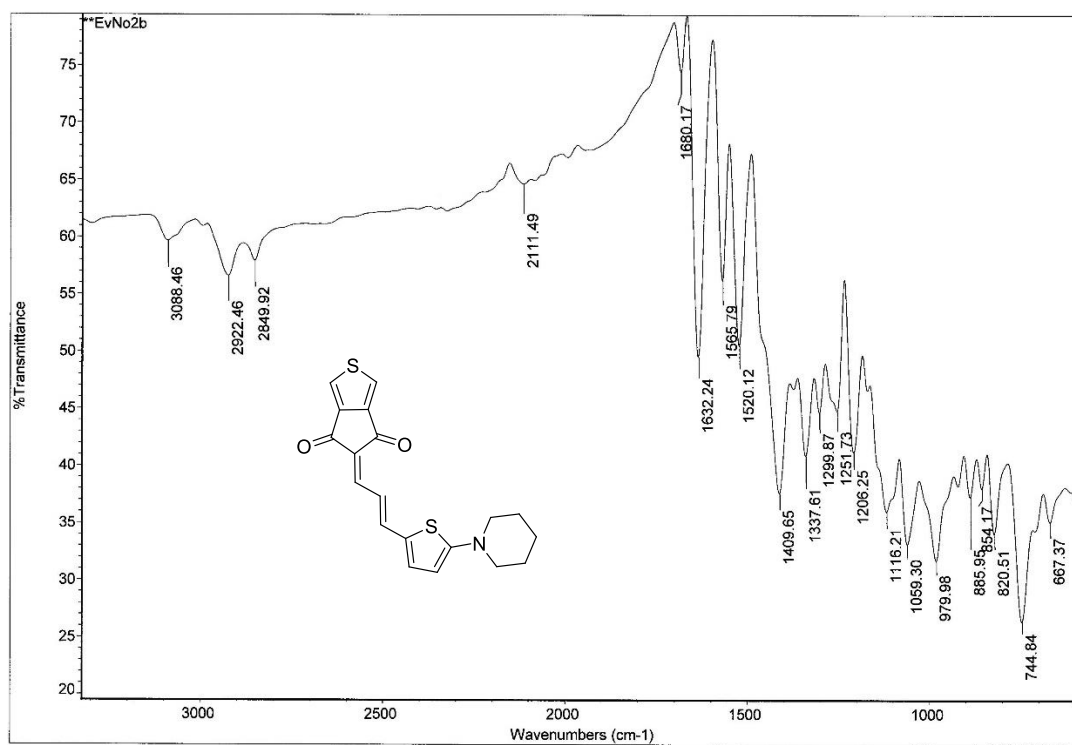
Příloha 17. ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **2b**.



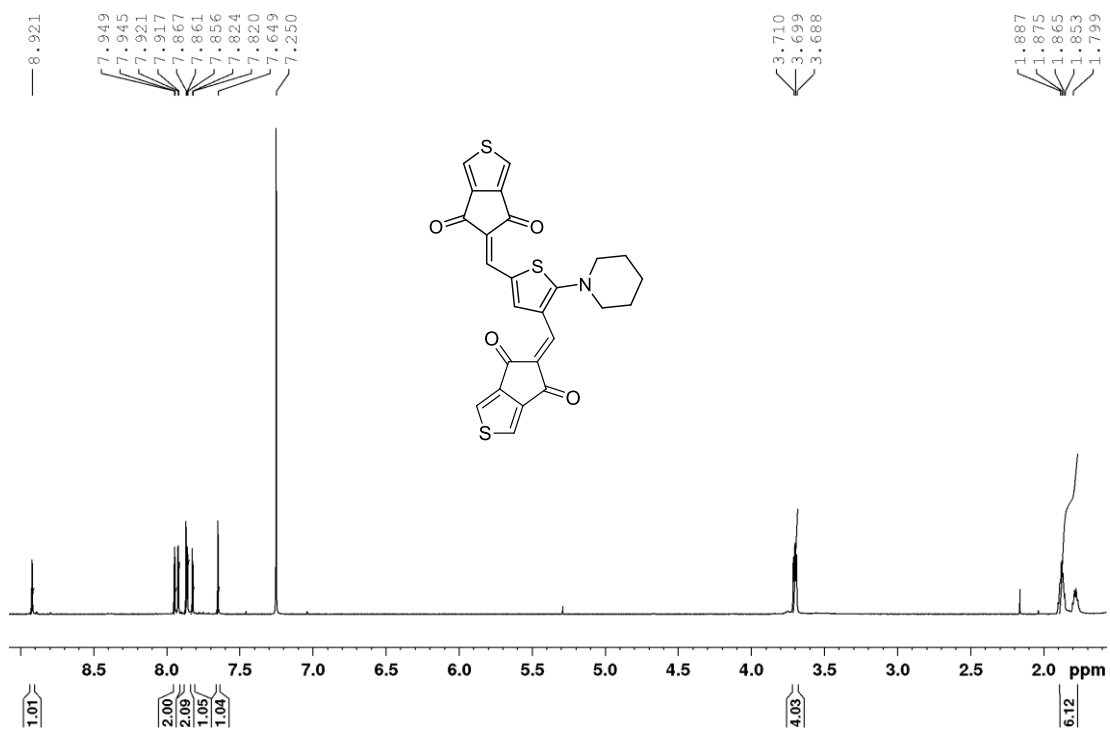
Příloha 18. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu **2b**.



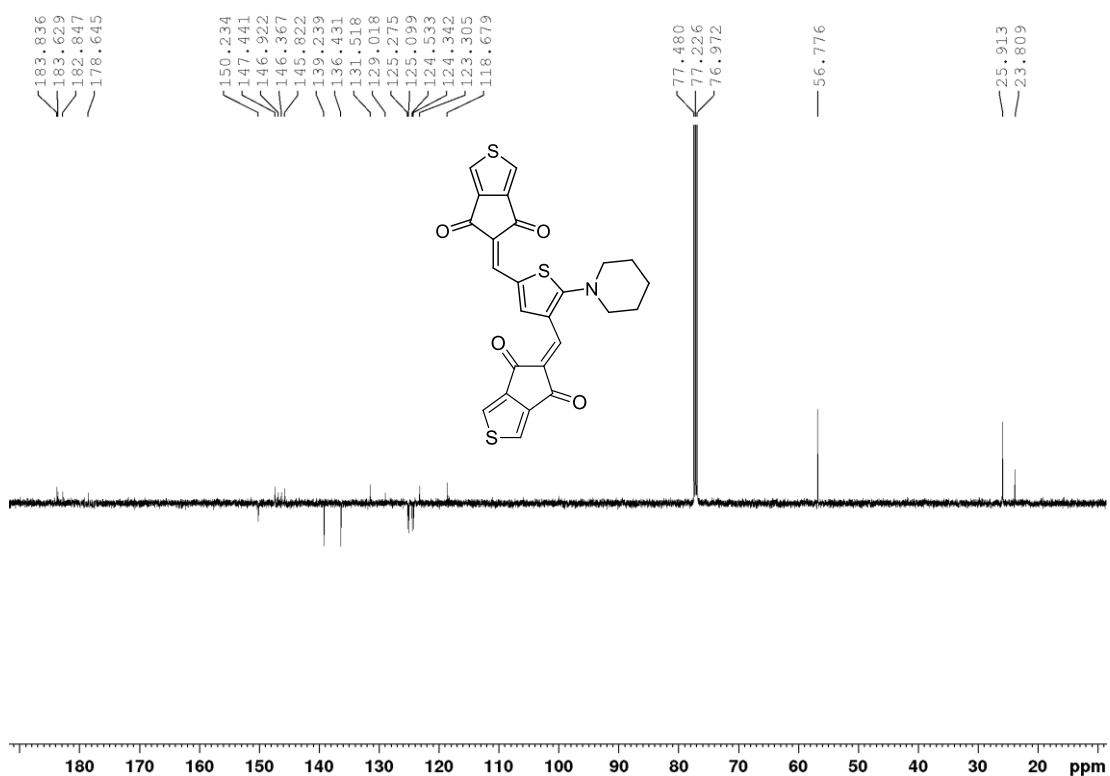
Příloha 19. Termogram chromoforu 2b.



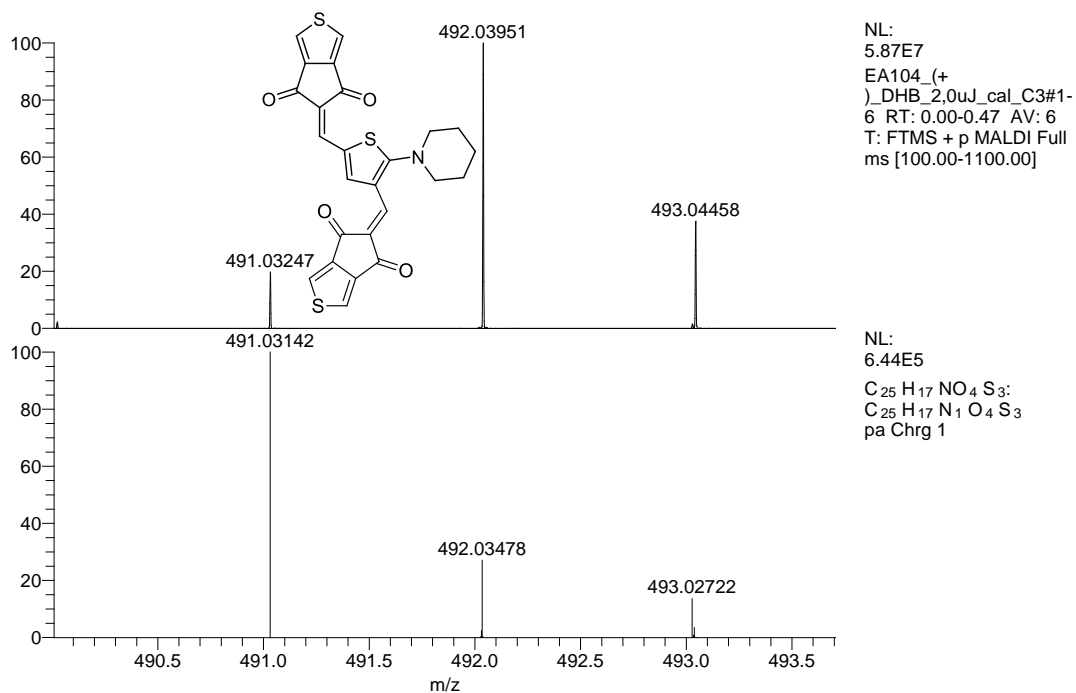
Příloha 20. IČ spektrum chromoforu 2b.



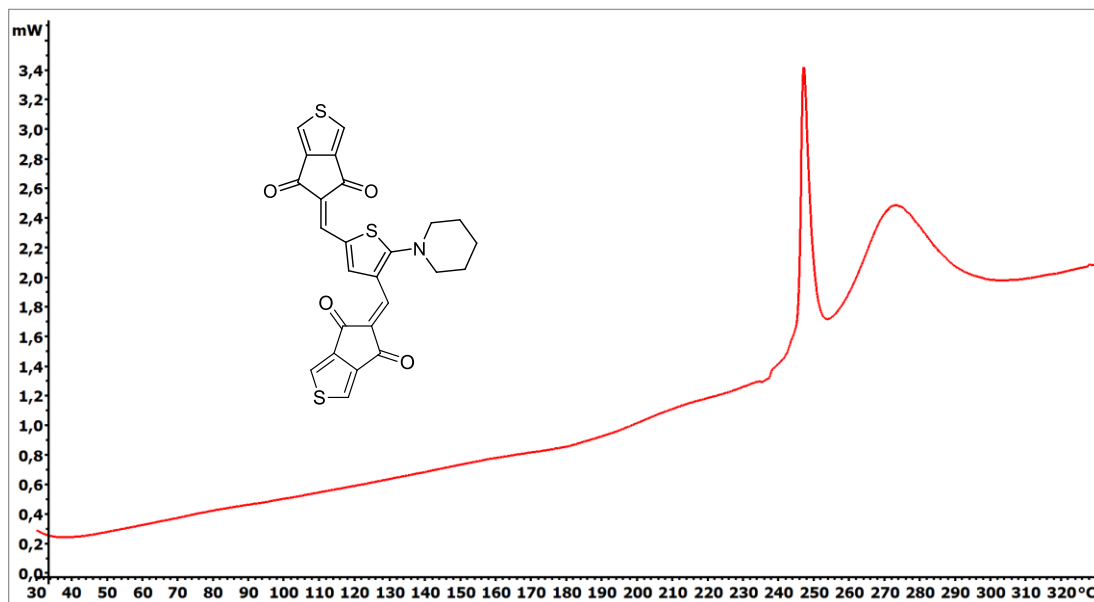
Příloha 21. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **2c**.



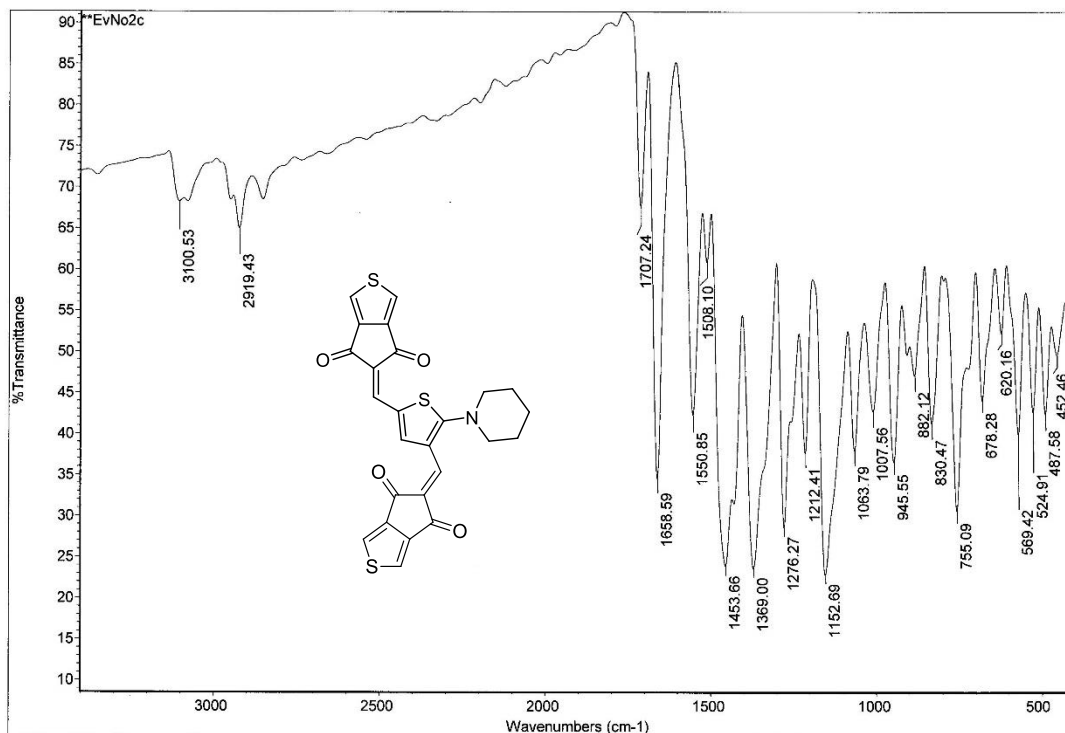
Příloha 22. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **2c**.



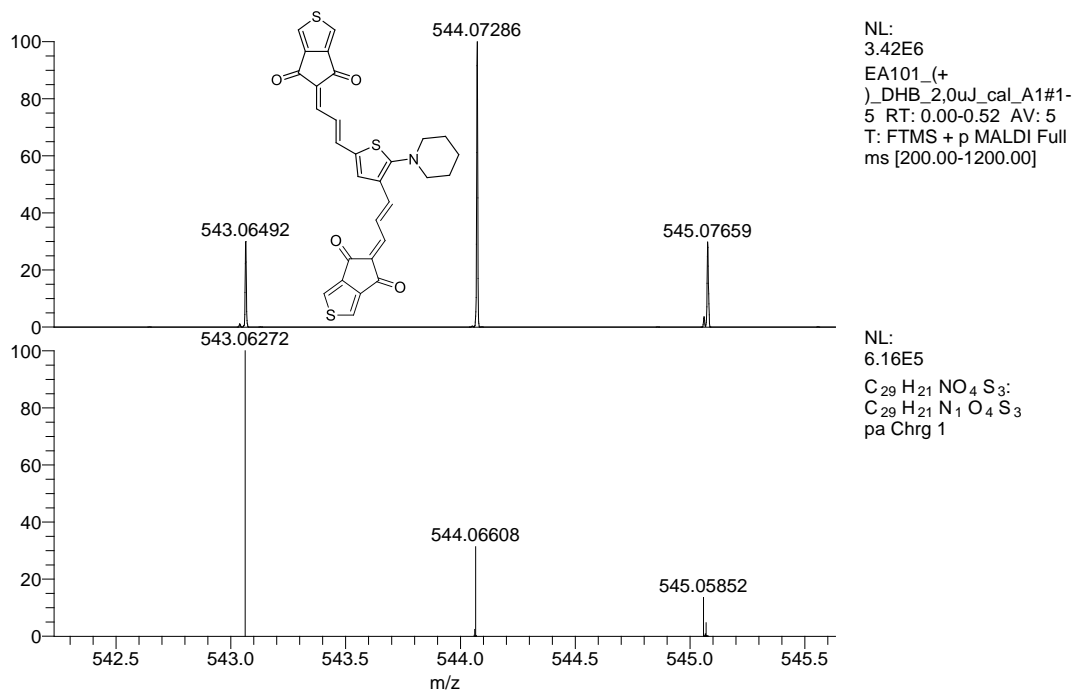
Příloha 23. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu 2c.



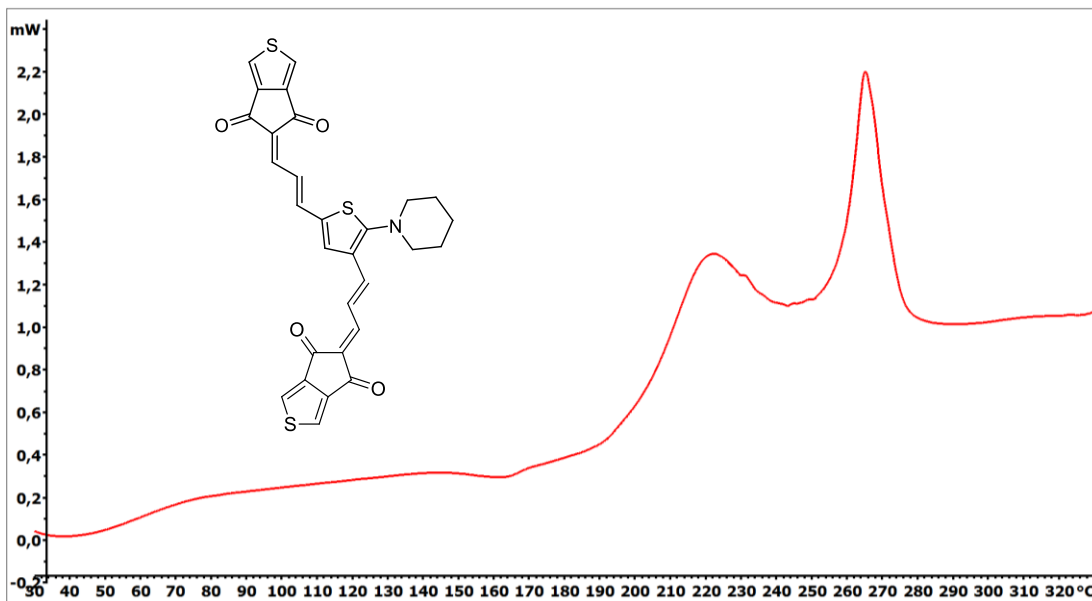
Příloha 24. Termogram chromoforu 2c.



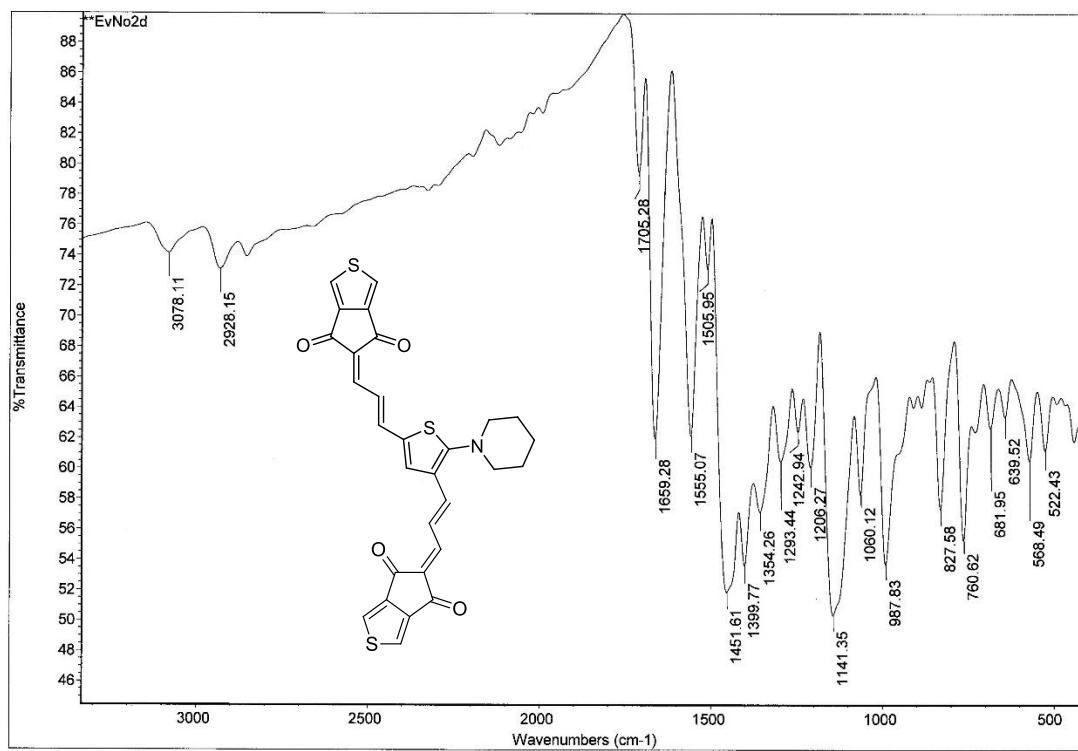
Příloha 25. IČ spektrum chromoforu 2c.



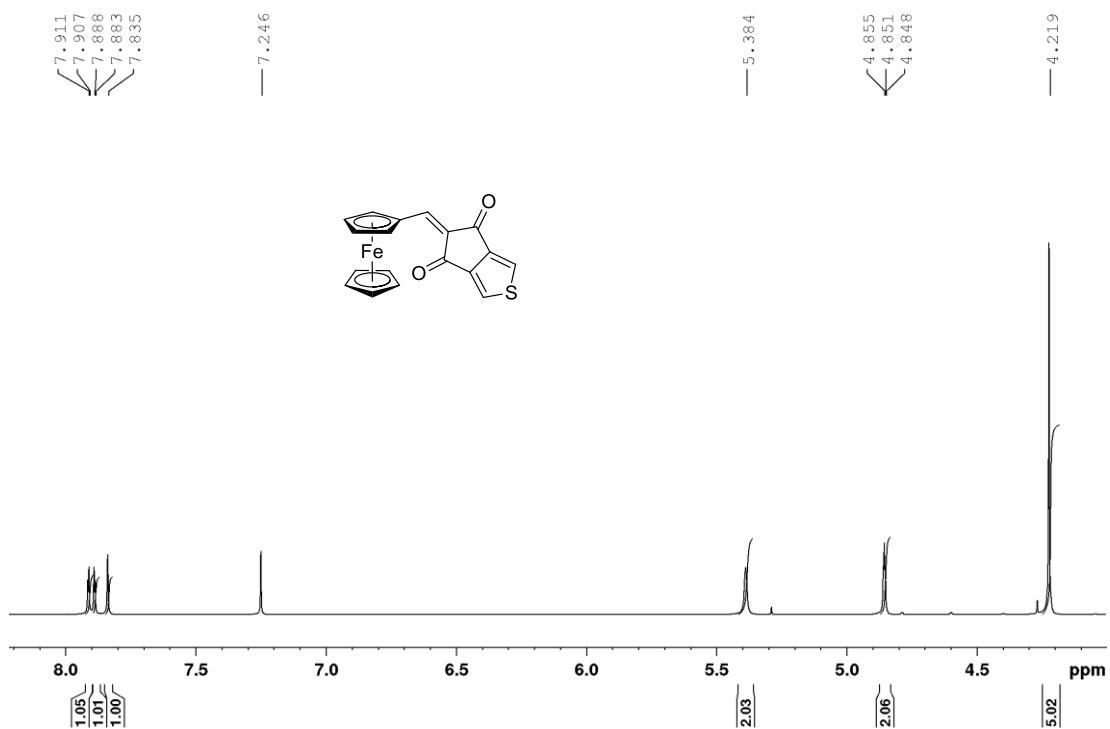
Příloha 26. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu 2d.



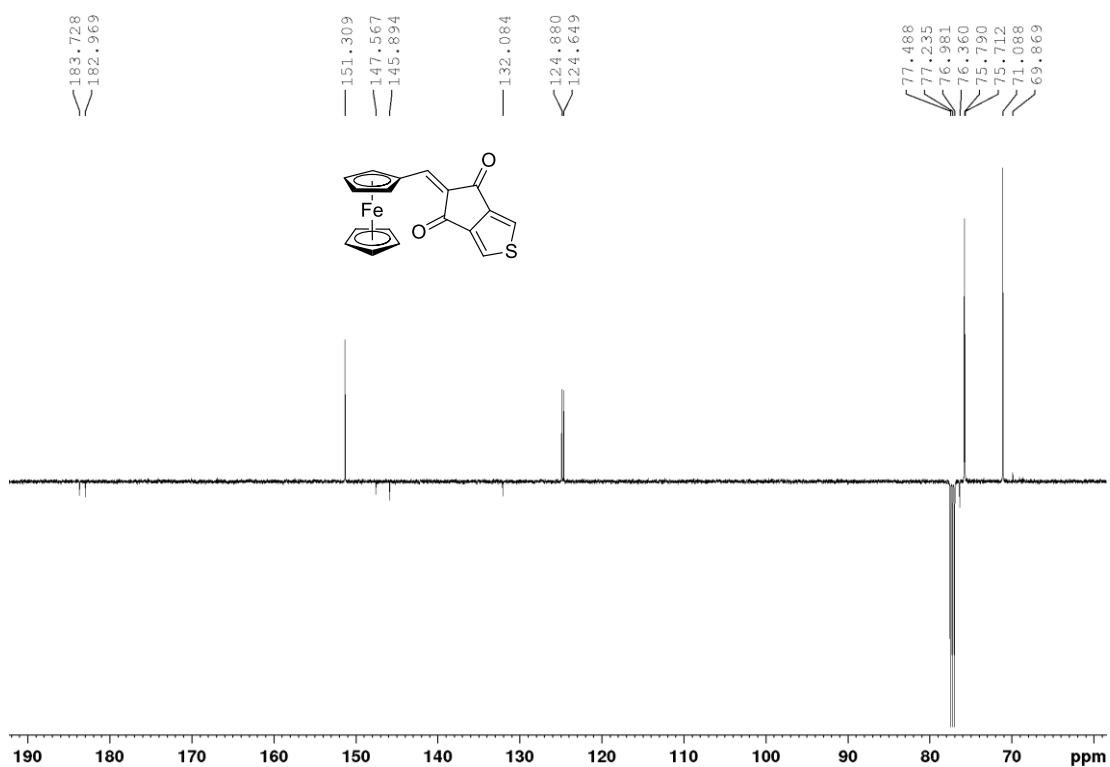
Příloha 27. Termogram chromoforu 2d.



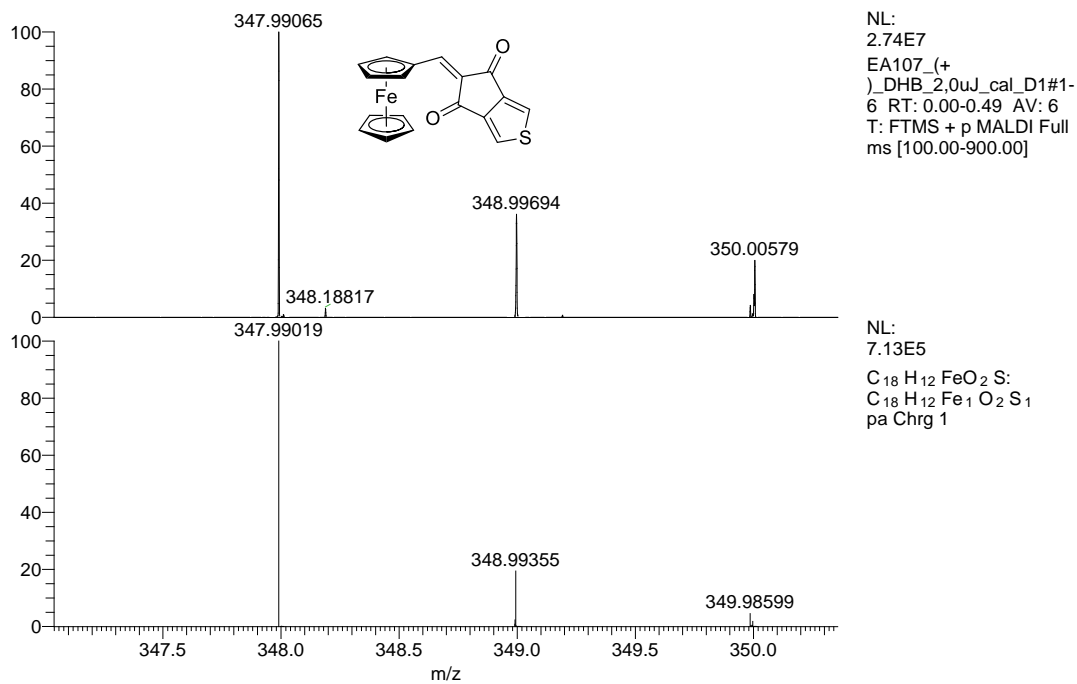
Příloha 28. IČ spektrum chromoforu 2d.



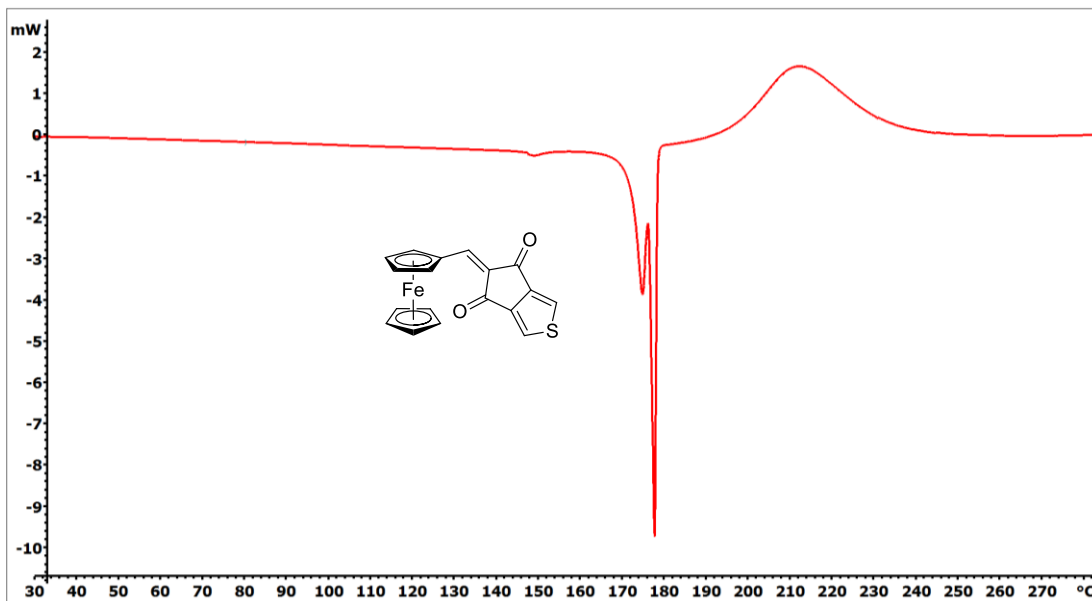
Příloha 29. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **3a**.



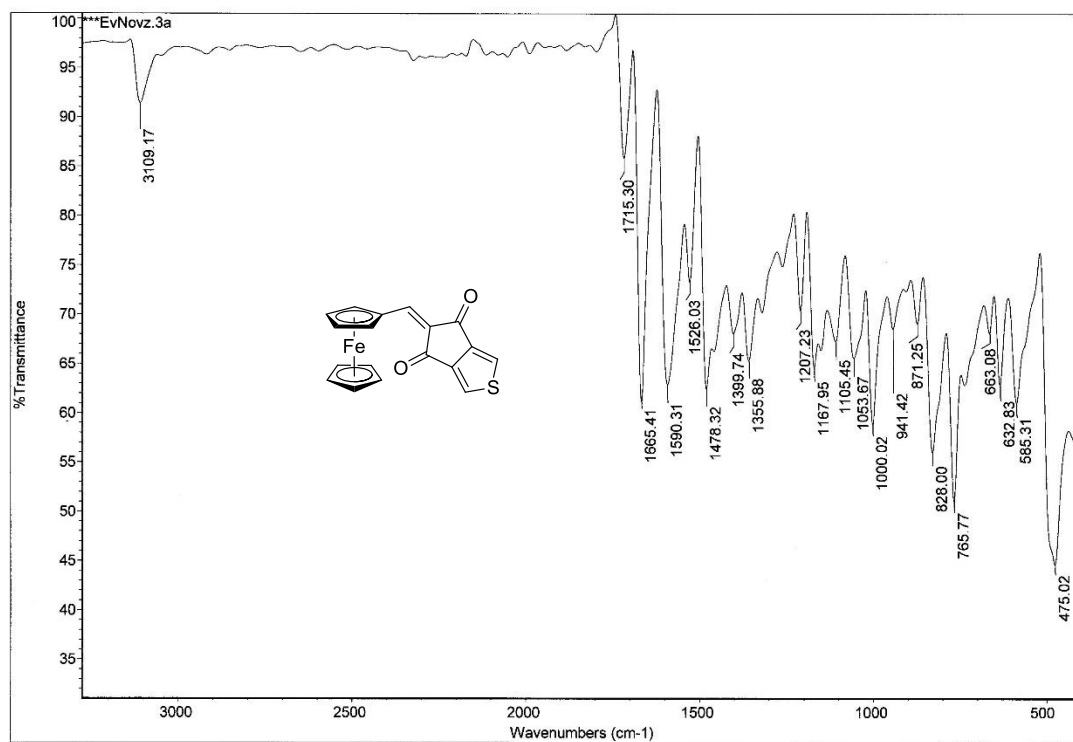
Příloha 30. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **3a**.



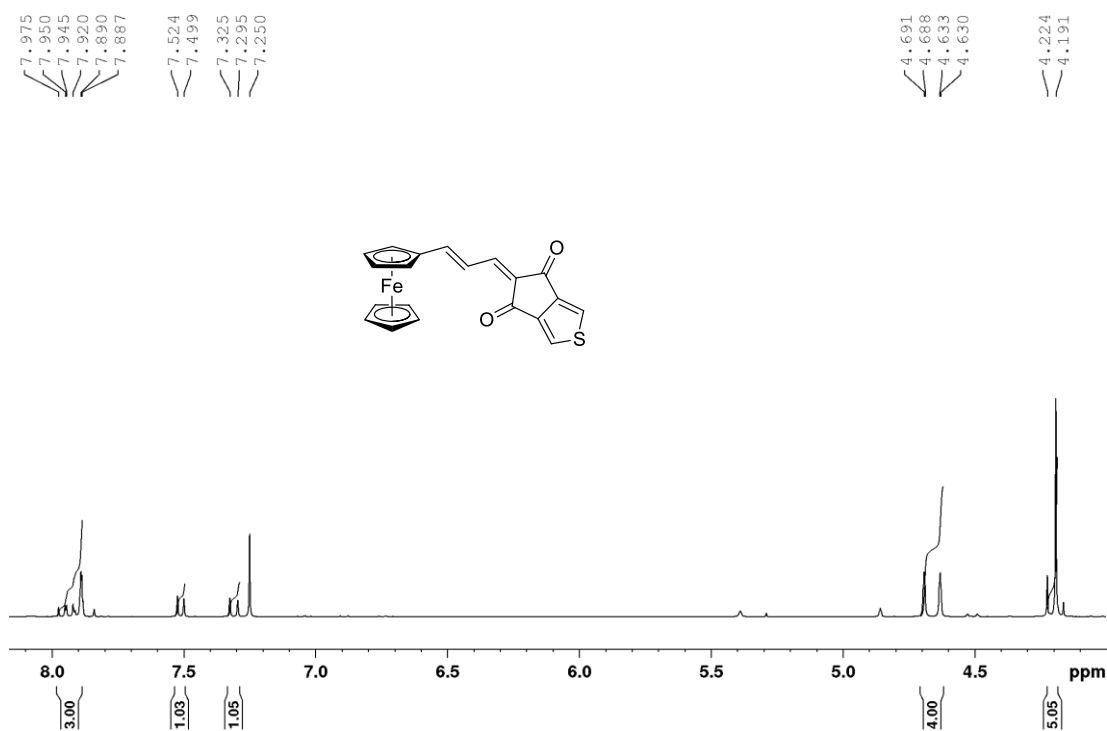
Příloha 31. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu **3a**.



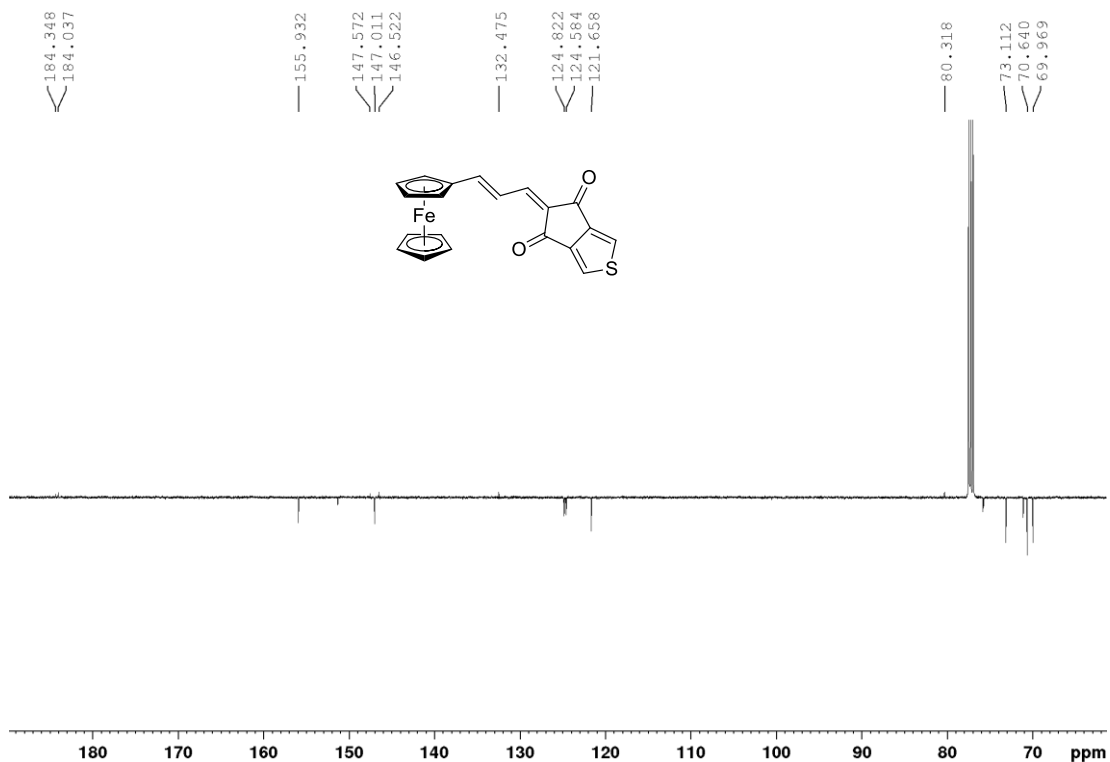
Příloha 32. Termogram chromoforu **3a**.



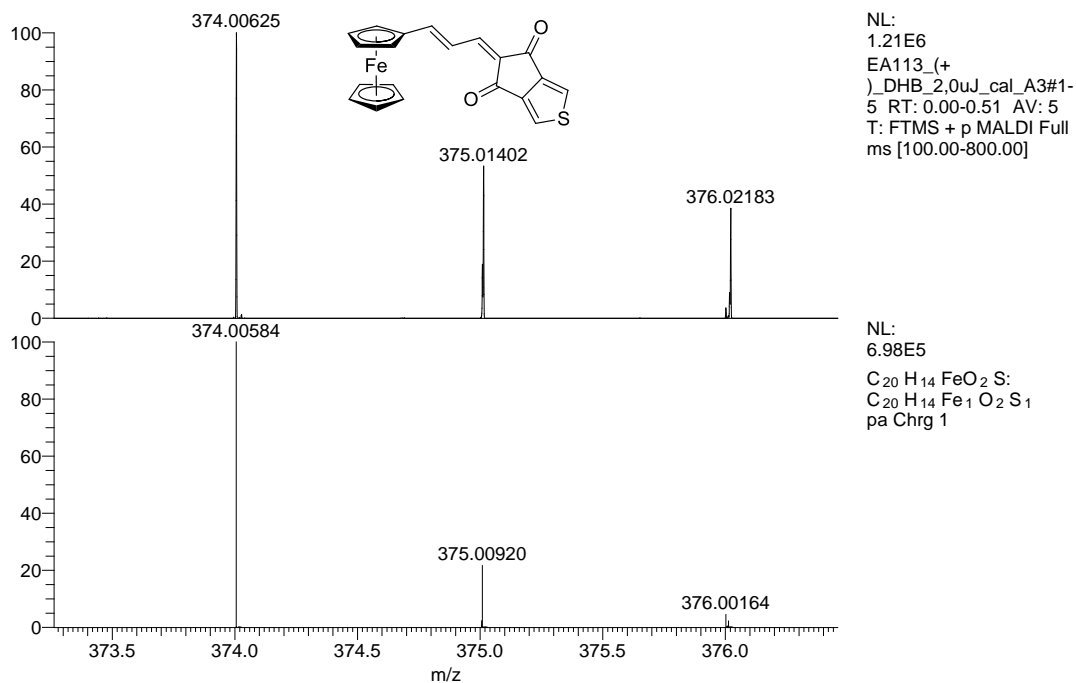
Příloha 33. IČ spektrum chromoforu 3a.



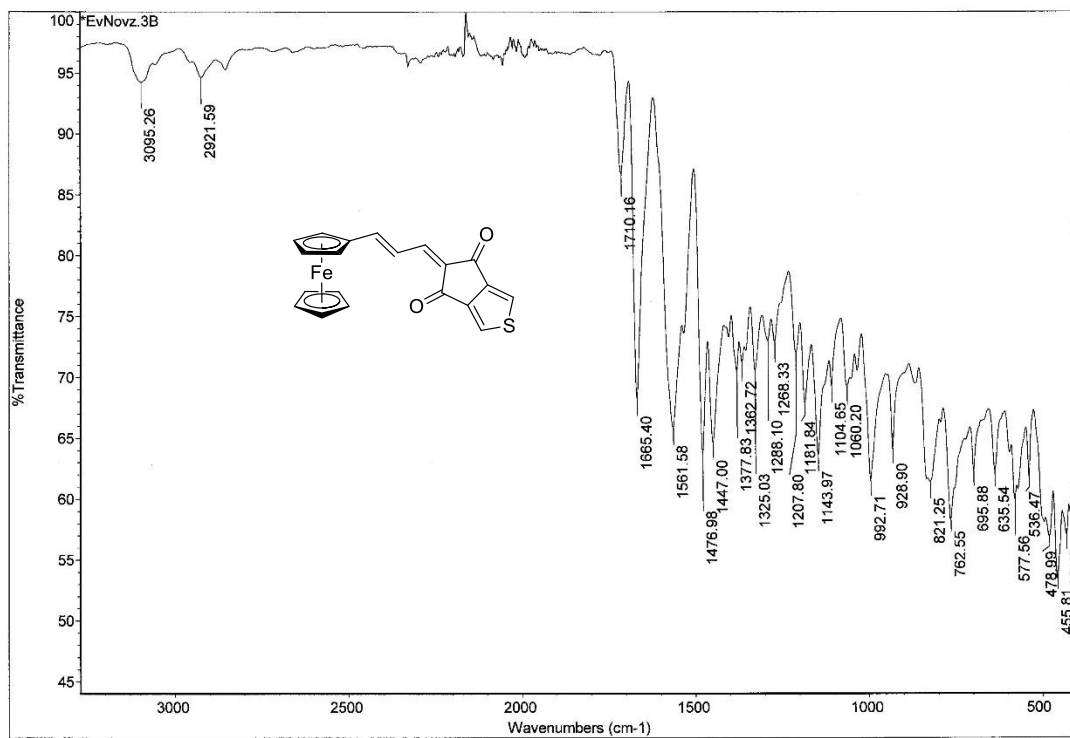
Příloha 34. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C) spektrum chromoforu 3b.



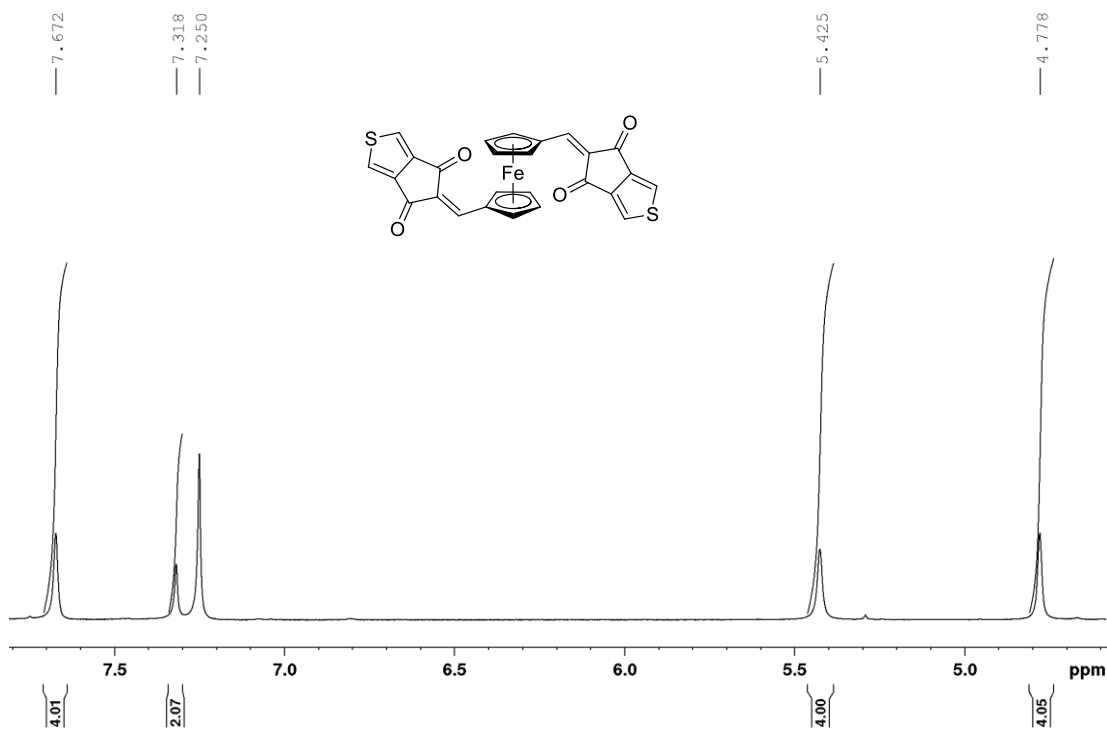
Příloha 35. ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **3b**.



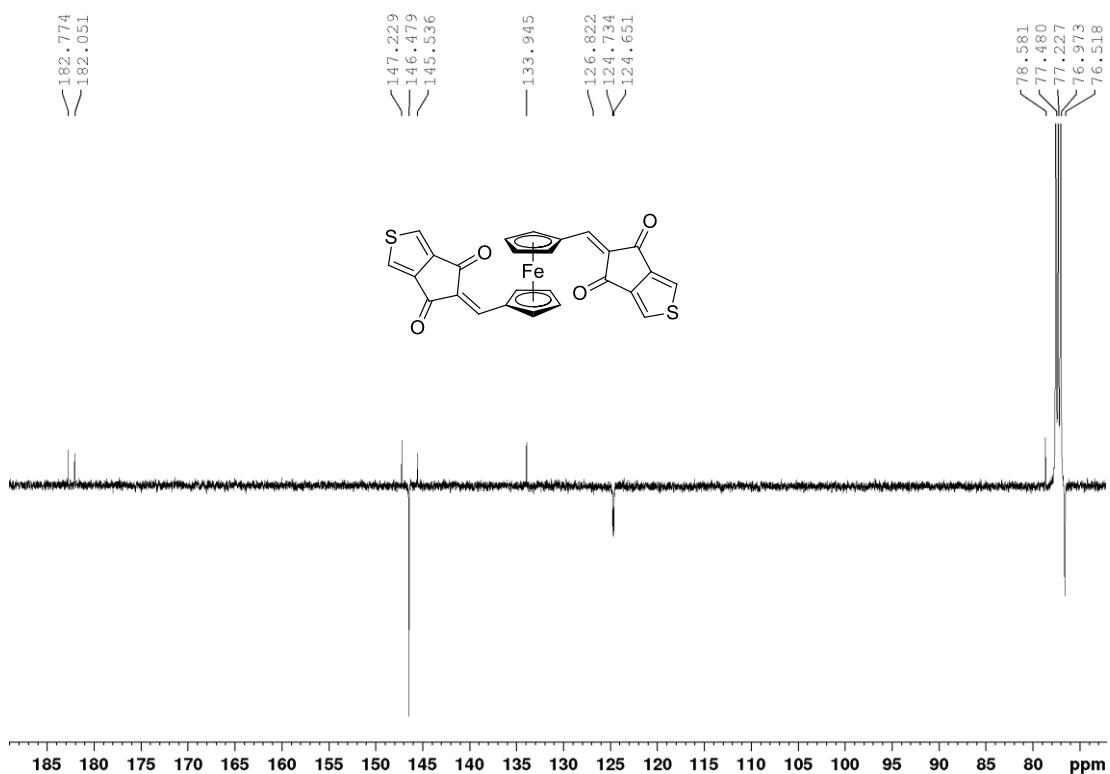
Příloha 36. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu **3b**.



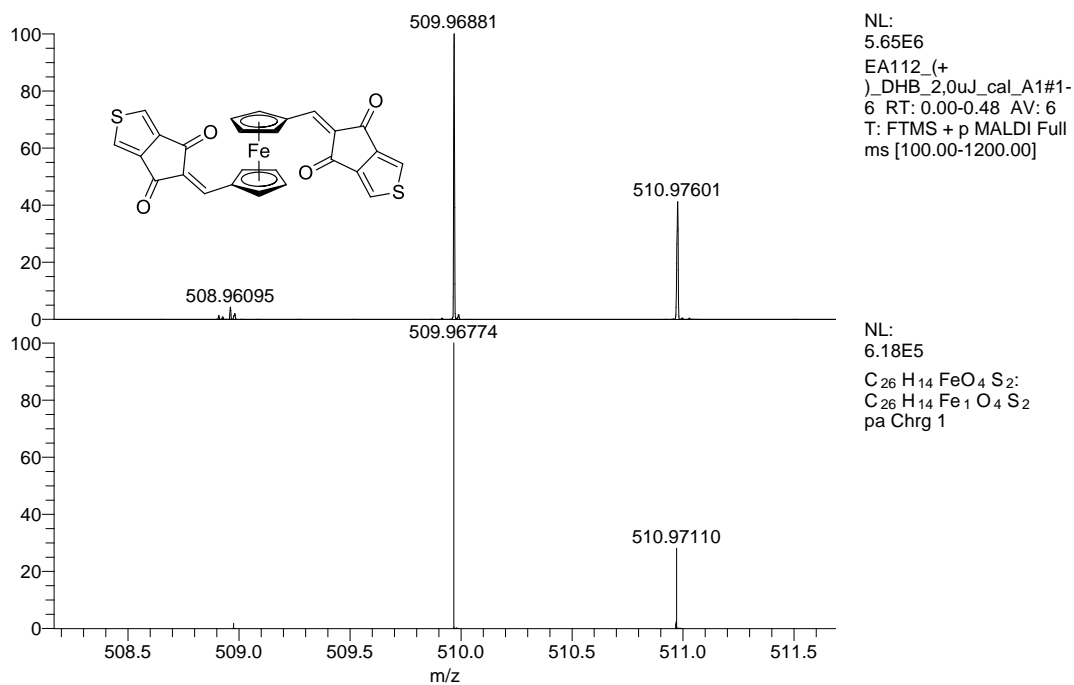
Příloha 37. IČ spektrum chromoforu 3b.



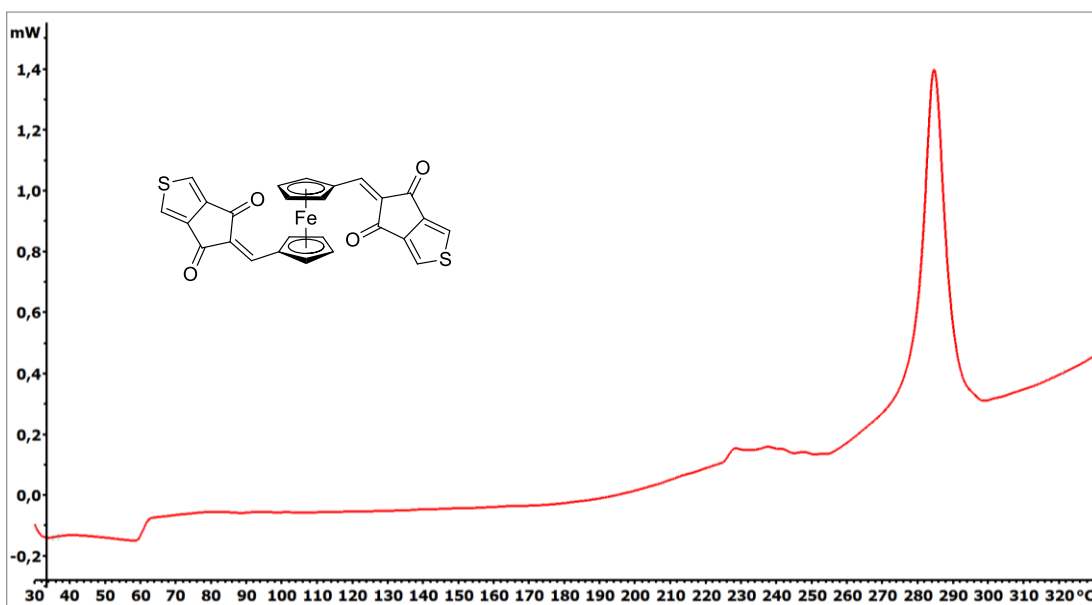
Příloha 38. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C) spektrum chromoforu 3c.



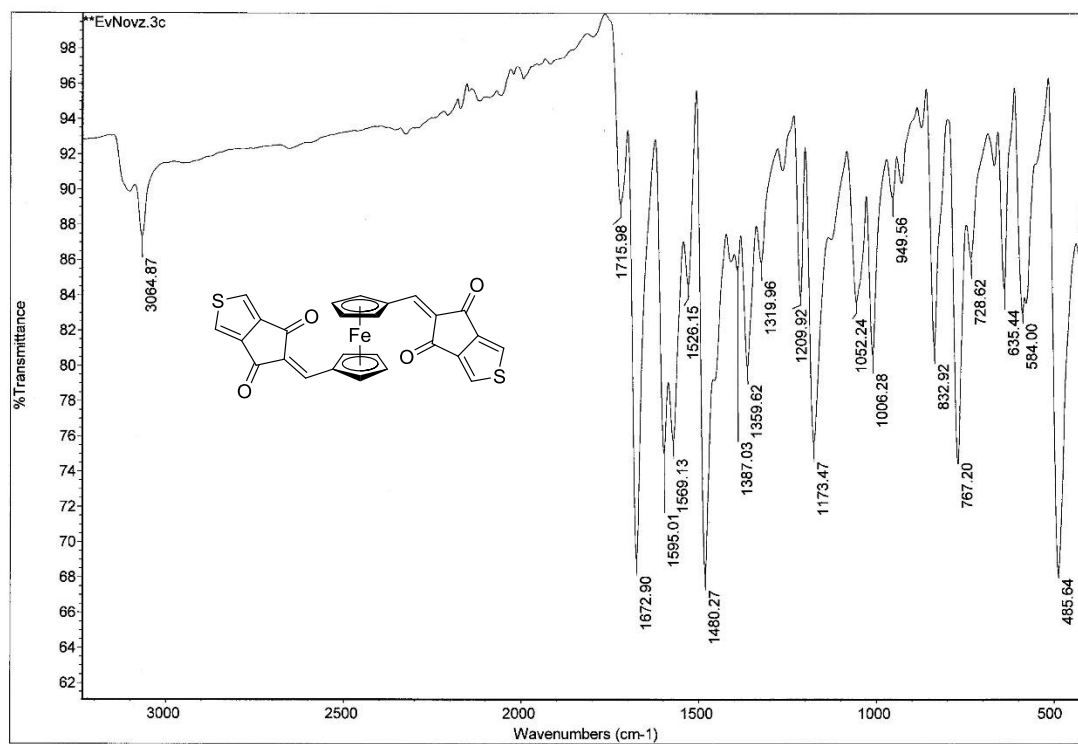
Příloha 39. ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **3c**.



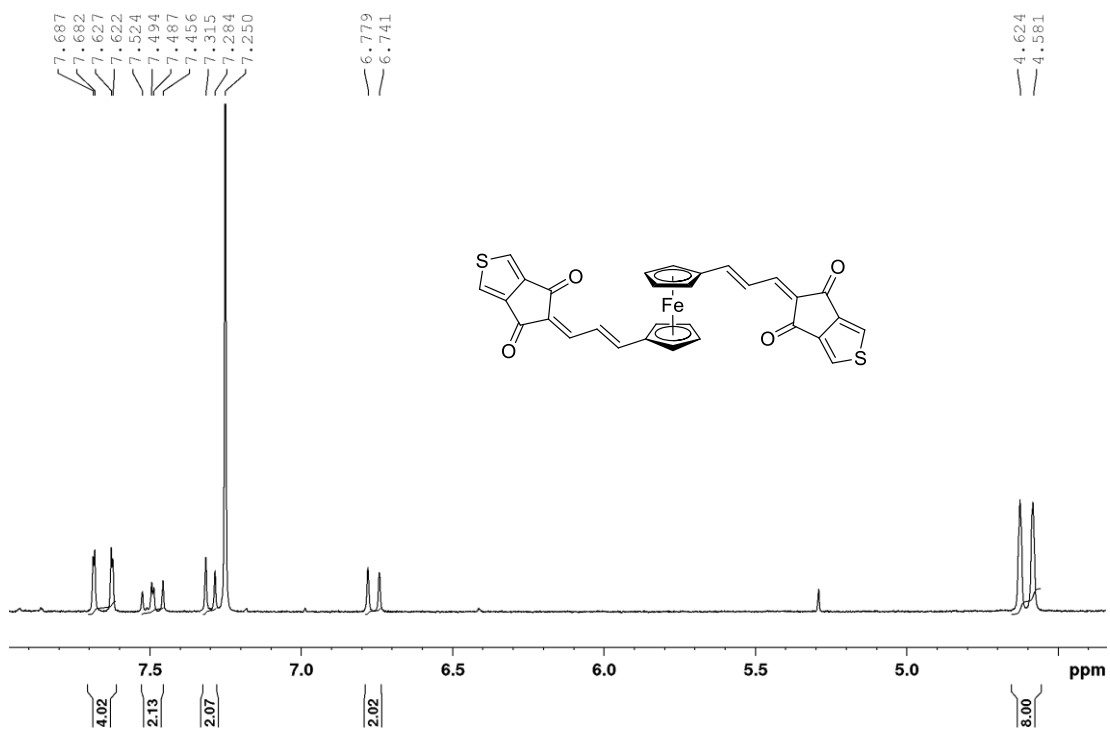
Příloha 40. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu **3c**.



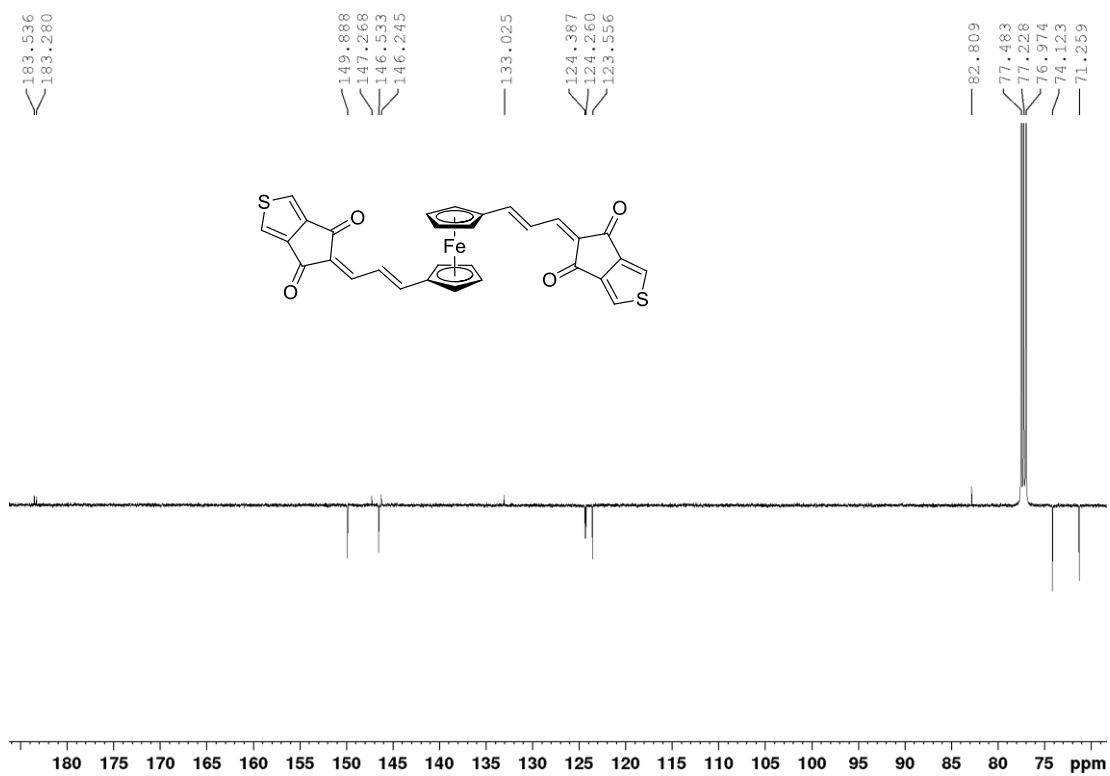
Příloha 41. Termogram chromoforu 3c.



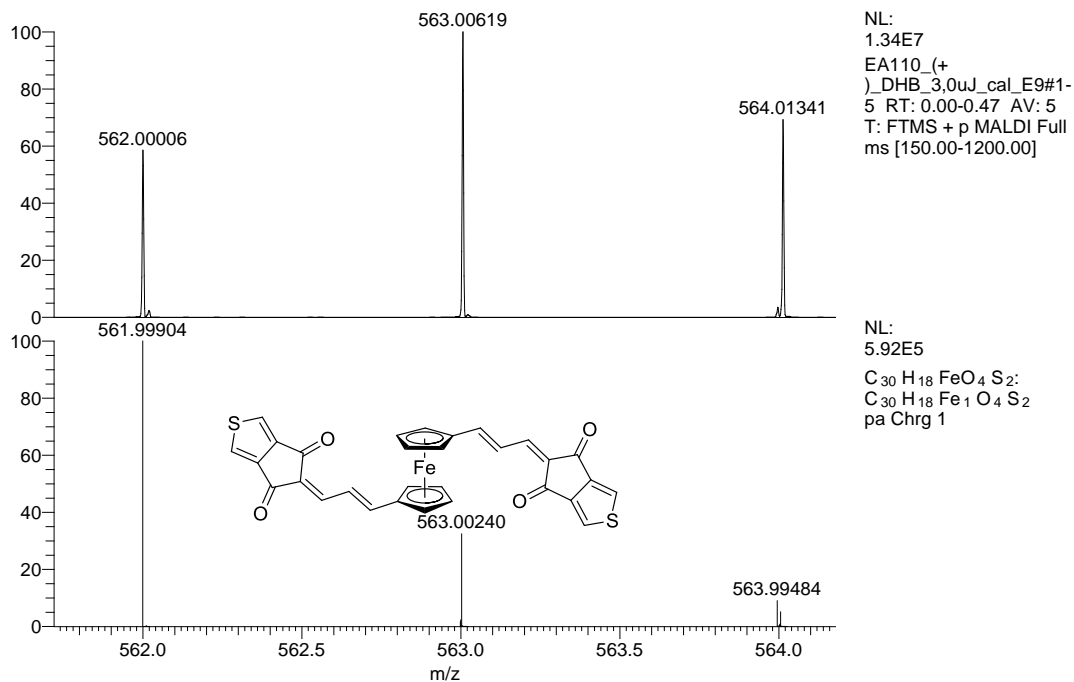
Příloha 42. IČ spektrum chromoforu 3c.



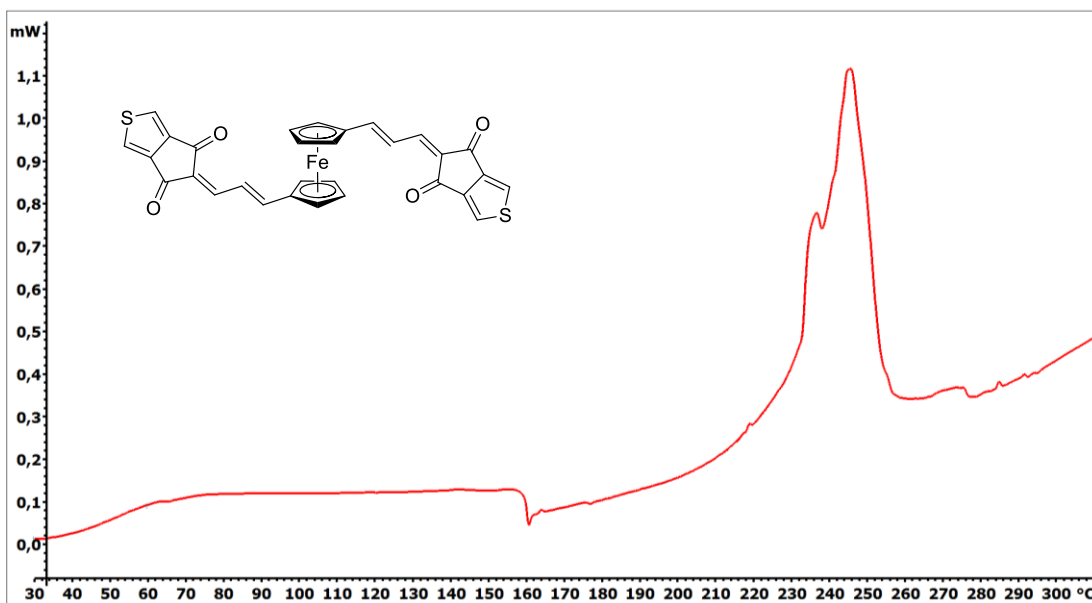
Příloha 43. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **3d**.



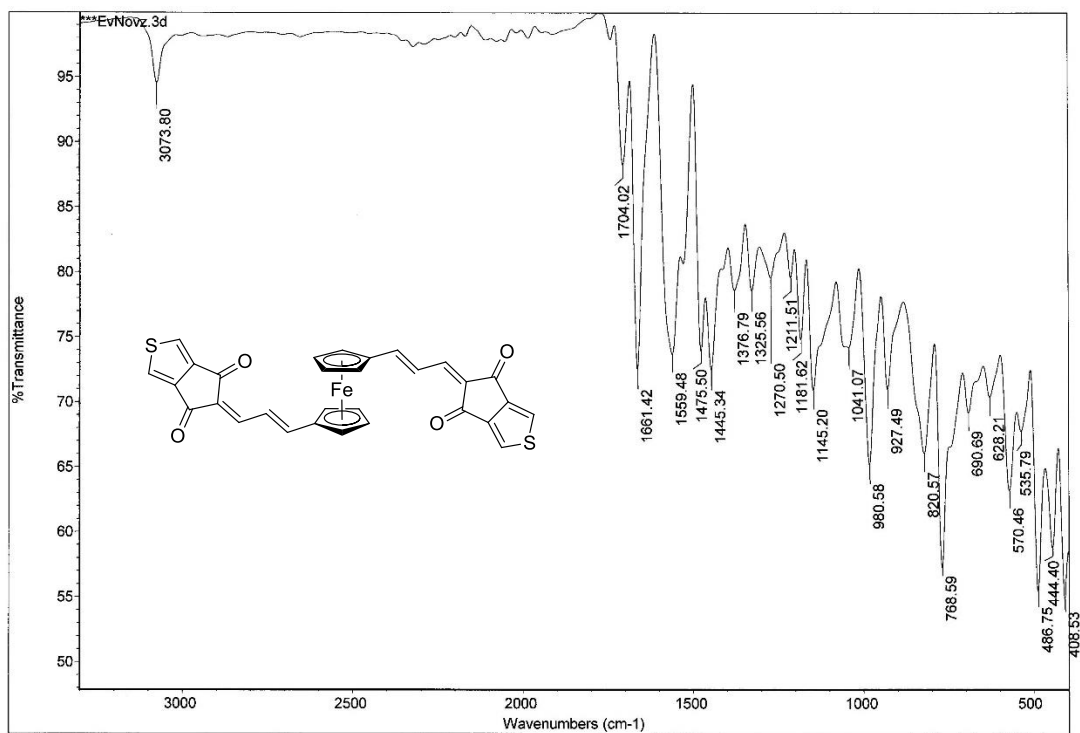
Příloha 44. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **3d**.



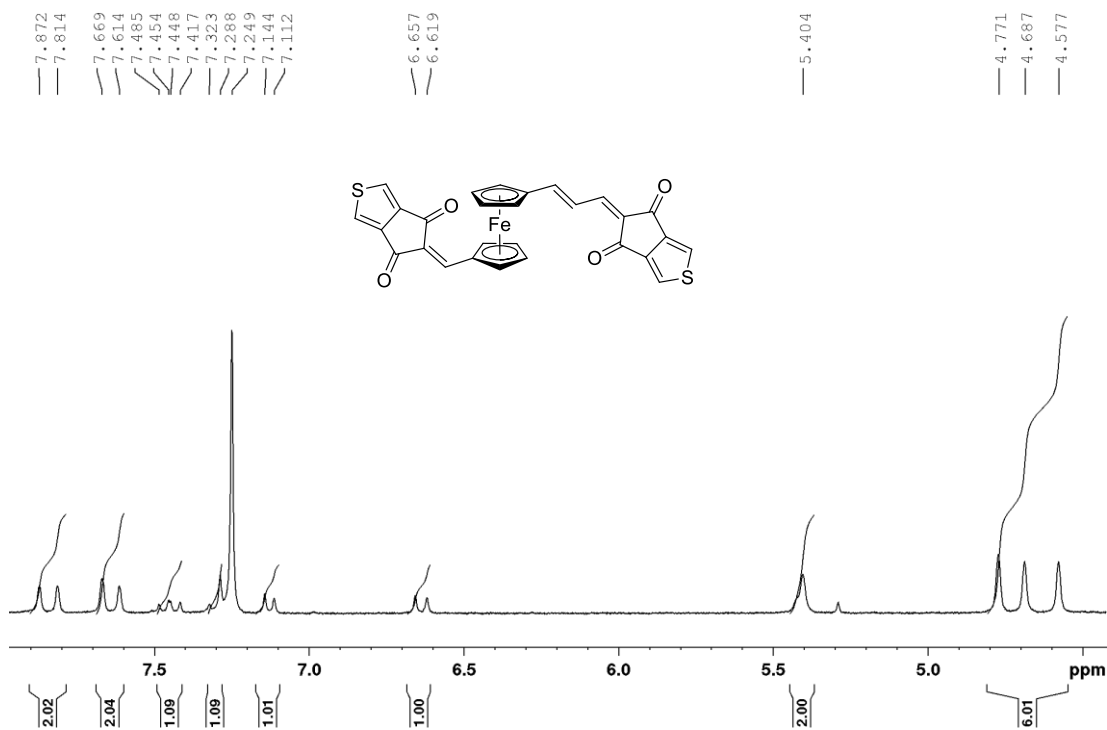
Příloha 45. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu **3d**.



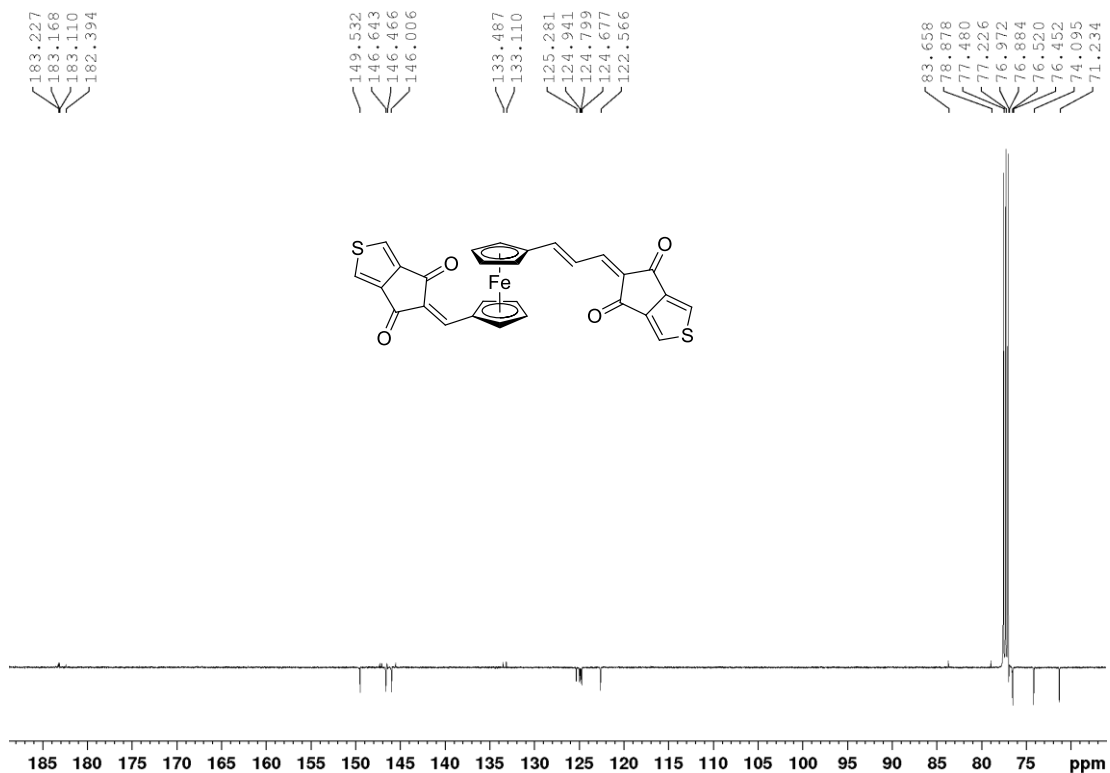
Příloha 46. Termogram chromoforu **3d**.



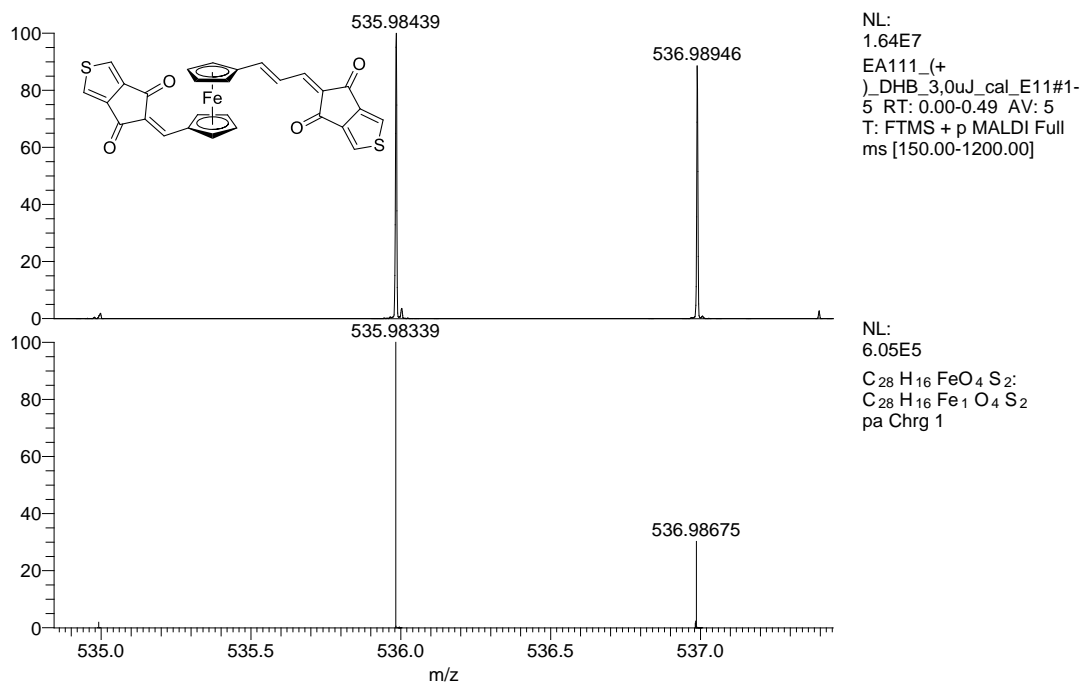
Příloha 47. IČ spektrum chromoforu **3d**.



Příloha 48. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C) spektrum chromoforu **3e**.

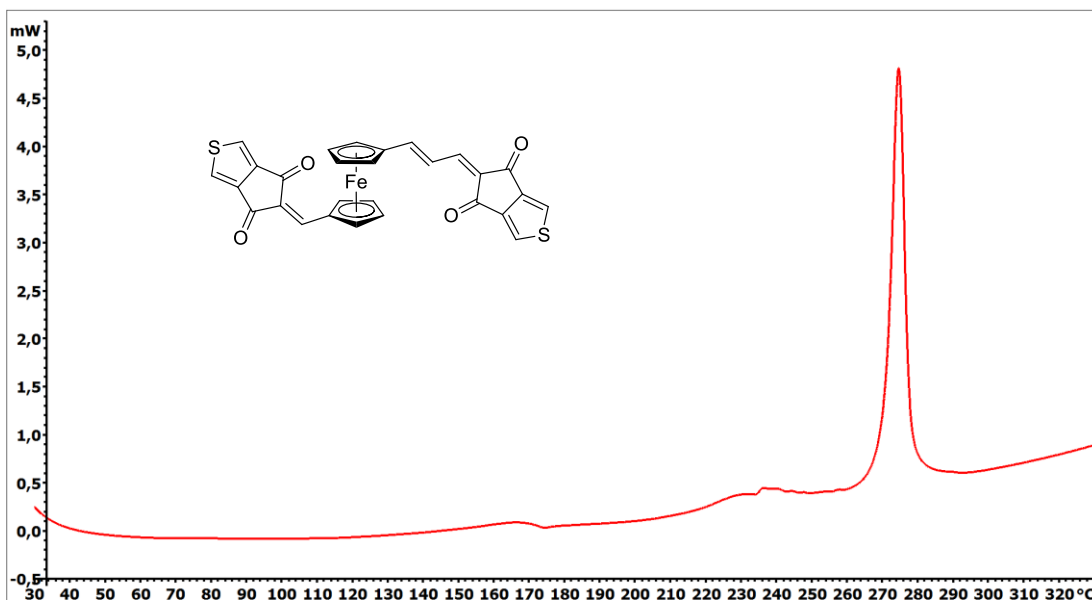


Příloha 49. ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum chromoforu **3e**.

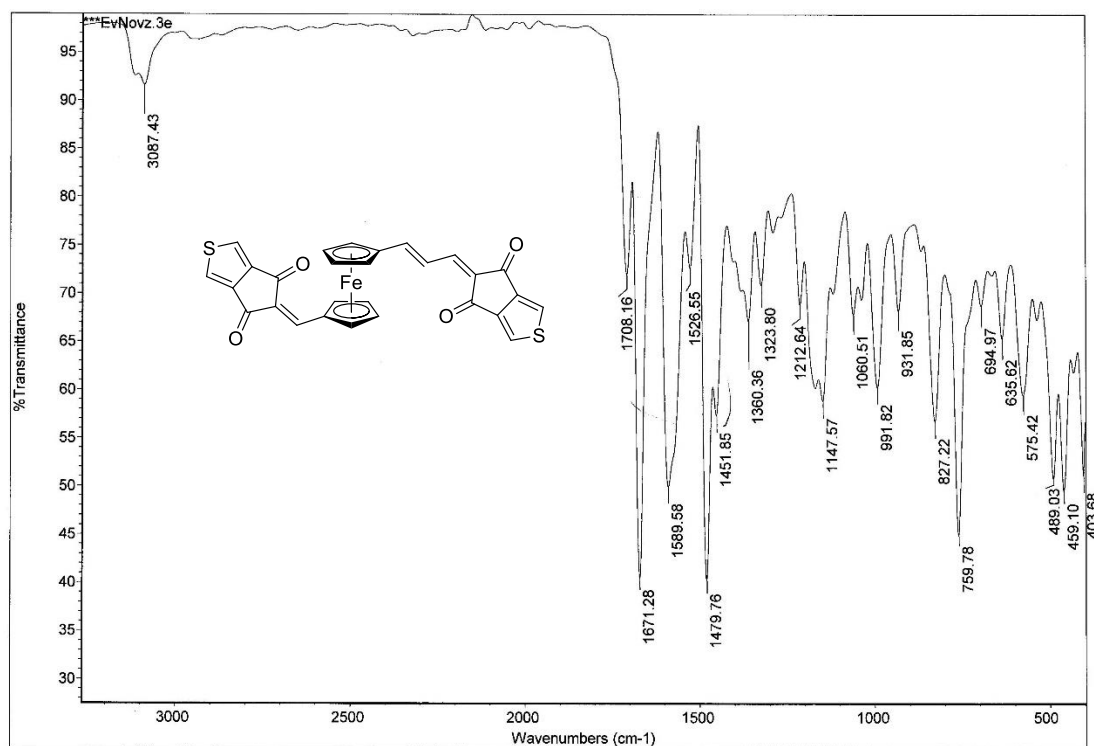


Příloha 50. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum chromoforu

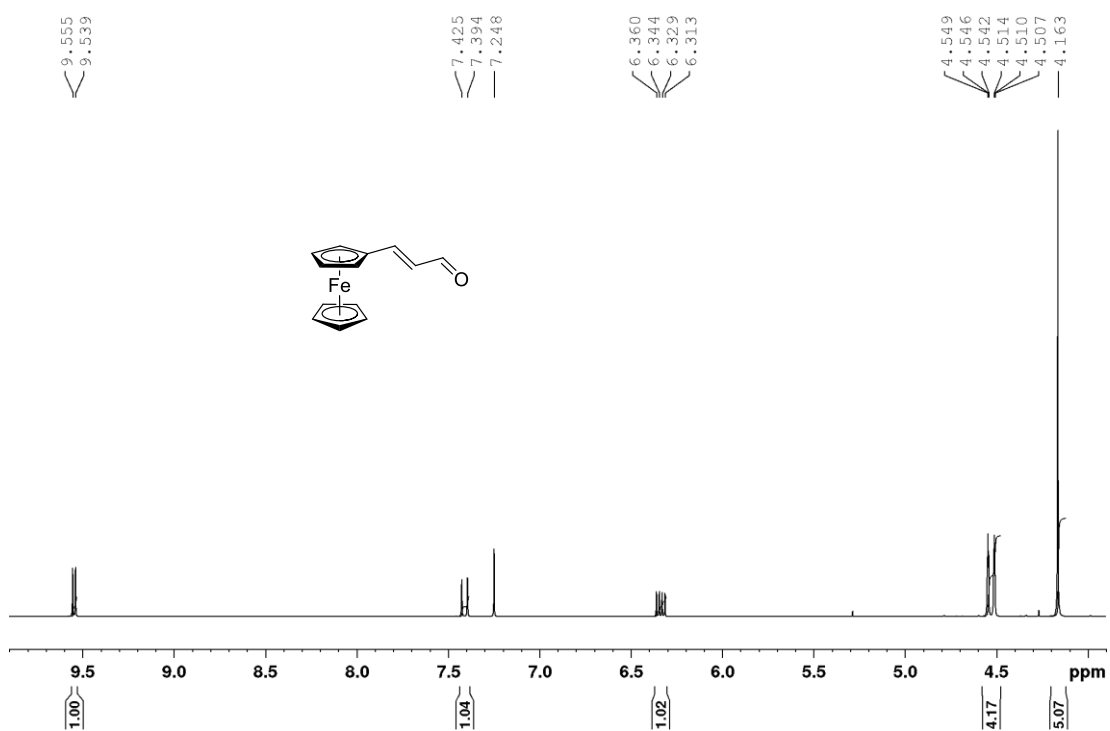
3e.



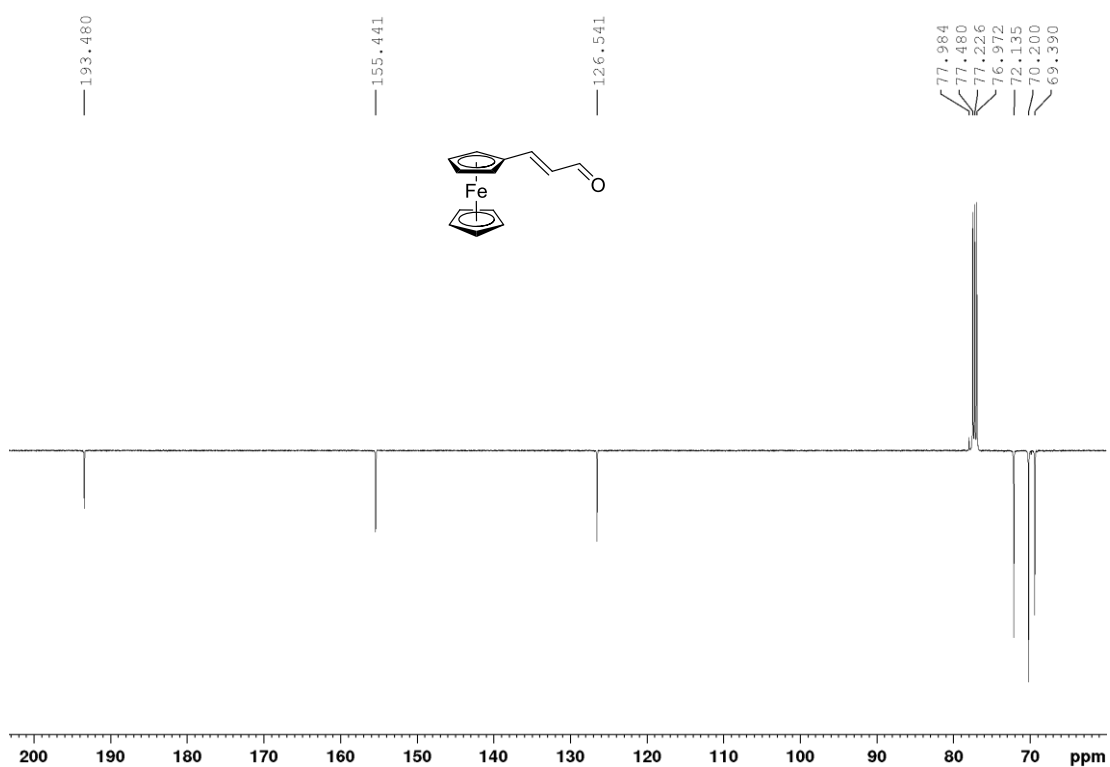
Příloha 51. Termogram chromoforu 3e.



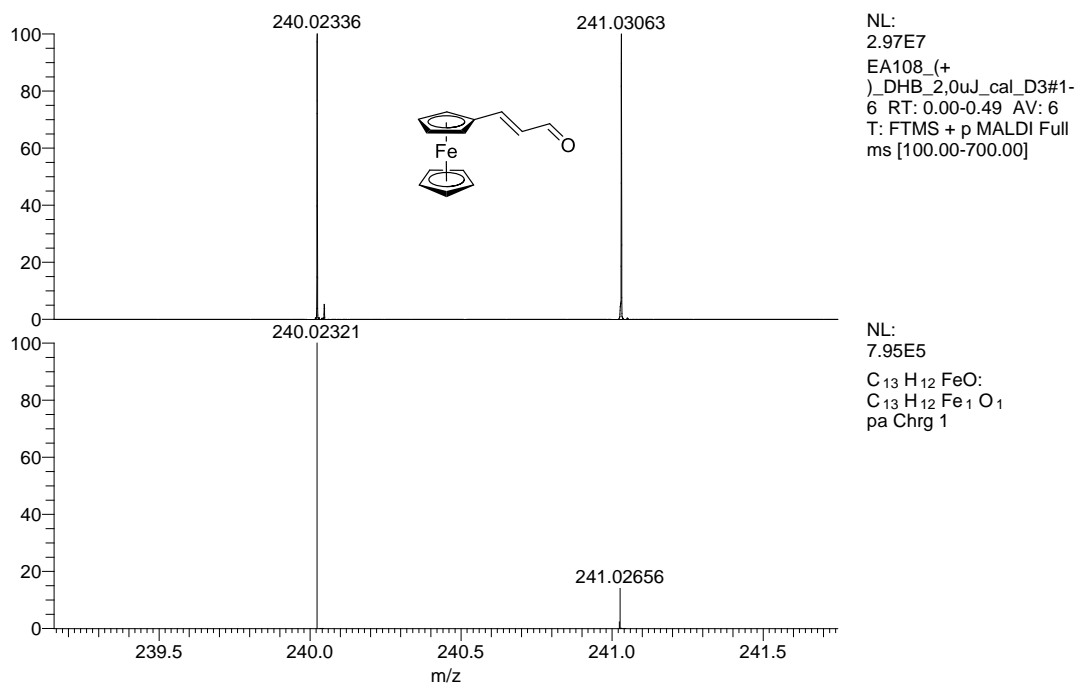
Příloha 52. IČ spektrum chromoforu 3e.



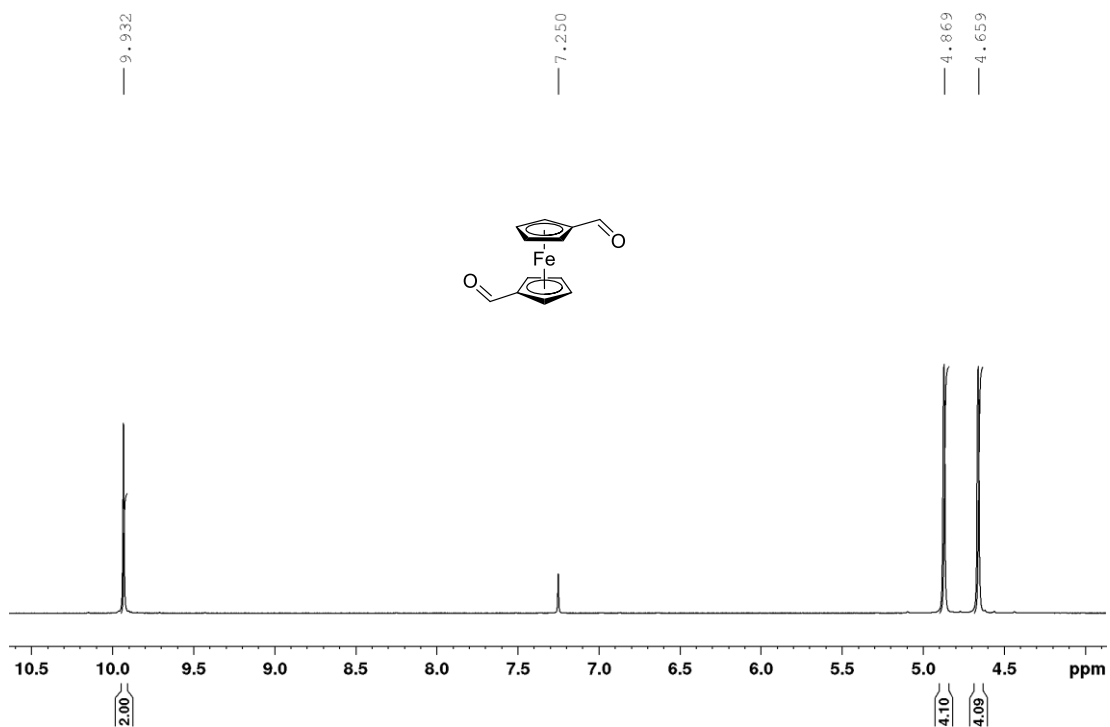
Příloha 53. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C) spektrum aldehydu **53b**.



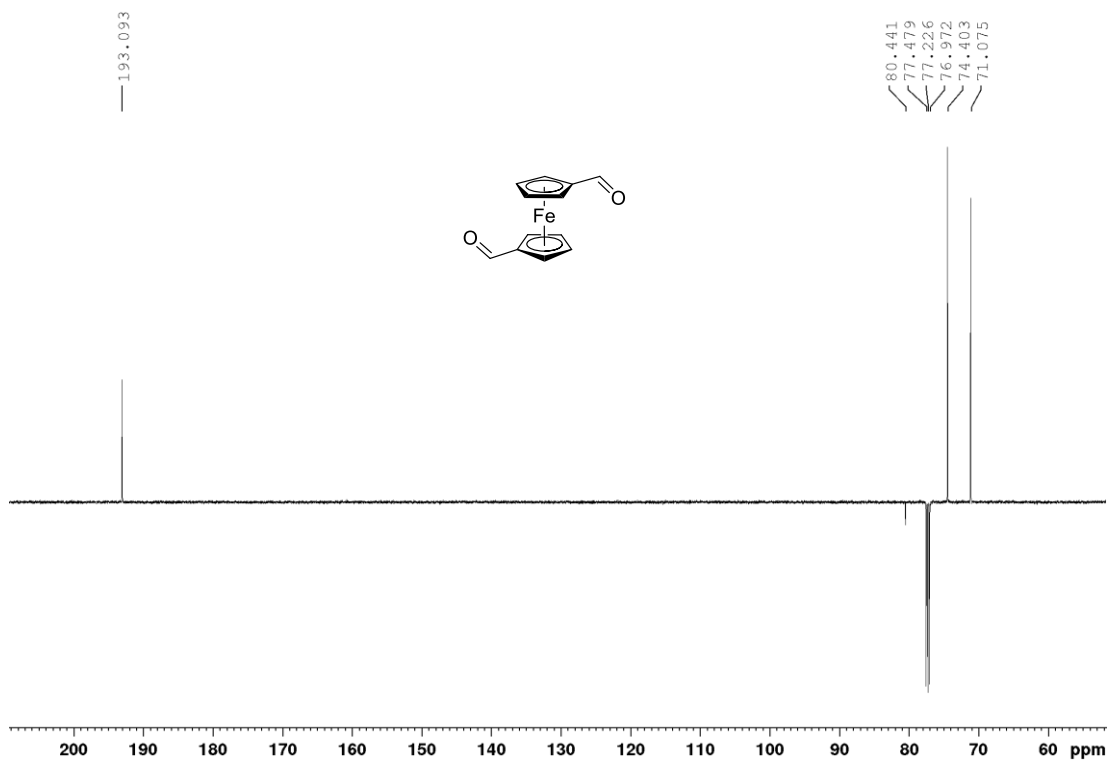
Příloha 54. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C) spektrum aldehydu **53b**.



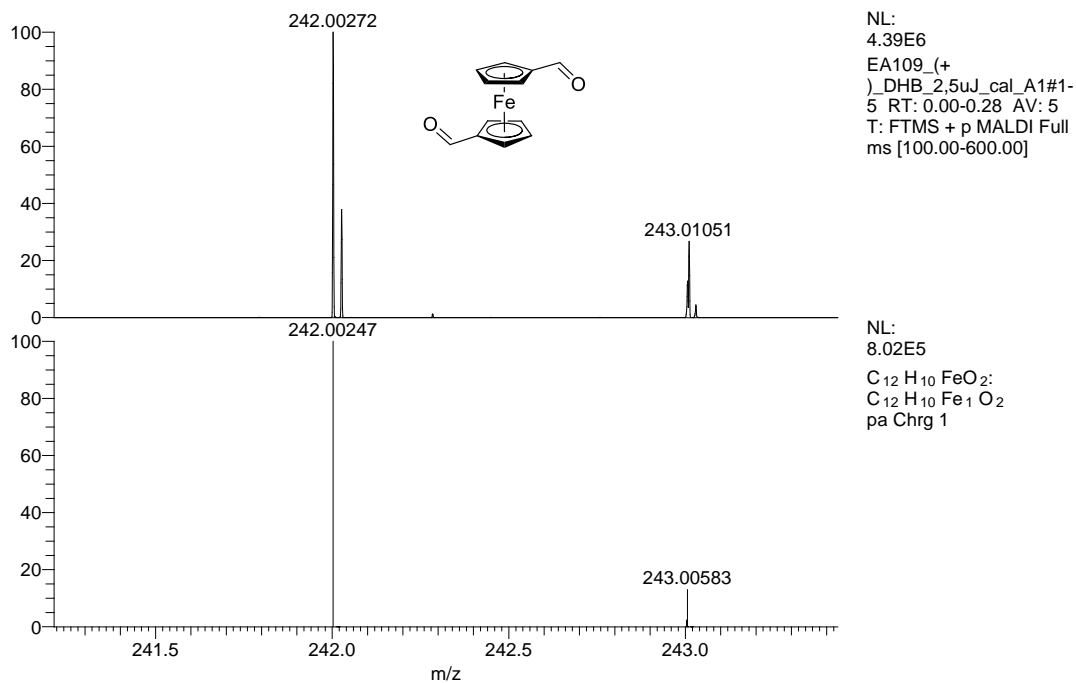
Příloha 55. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum aldehydu **53b**.



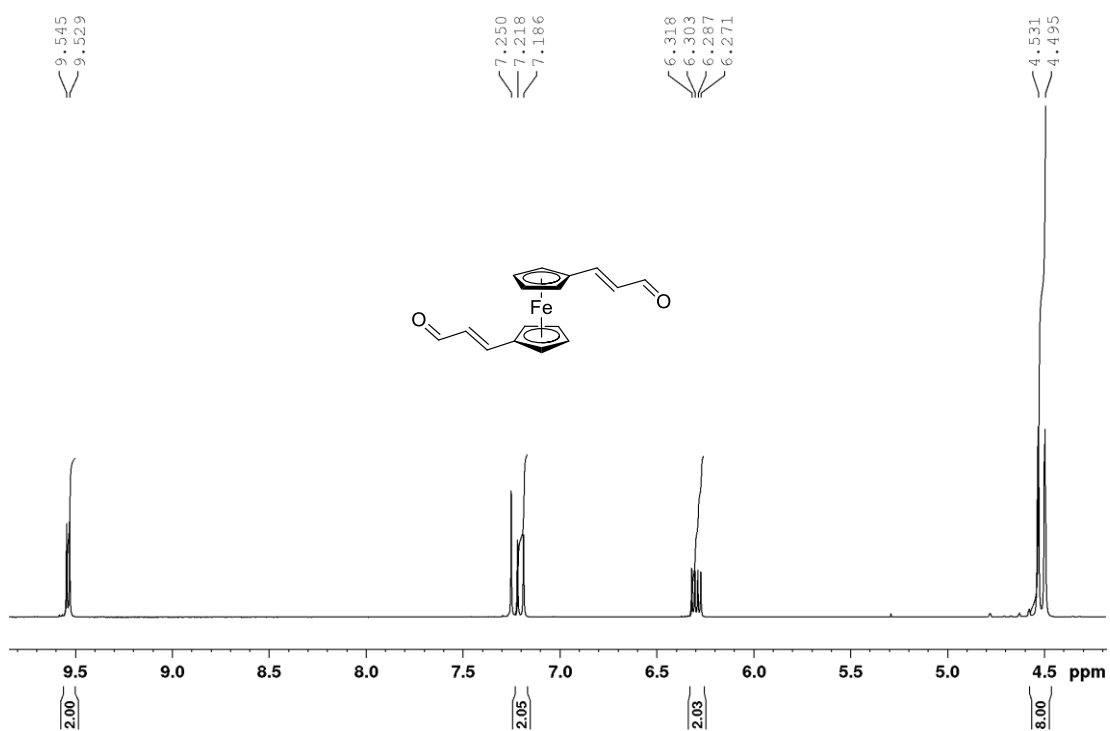
Příloha 56. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C) spektrum aldehydu **53c**.



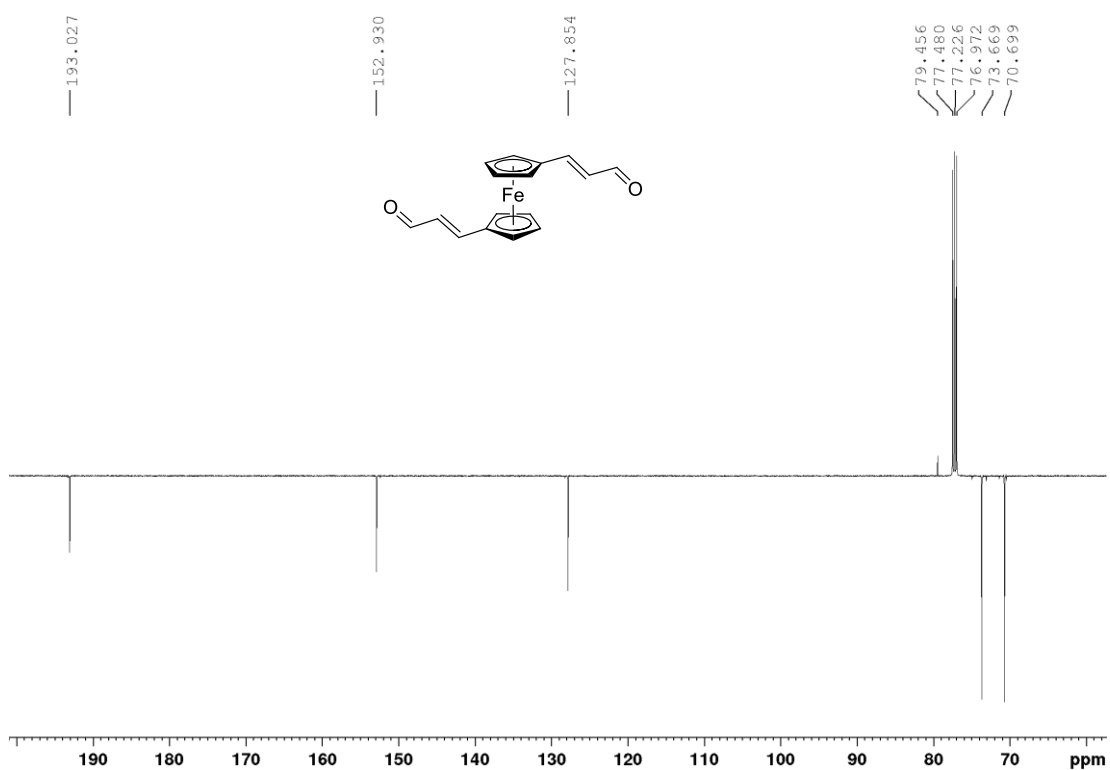
Příloha 57. ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum aldehydu **53c**.



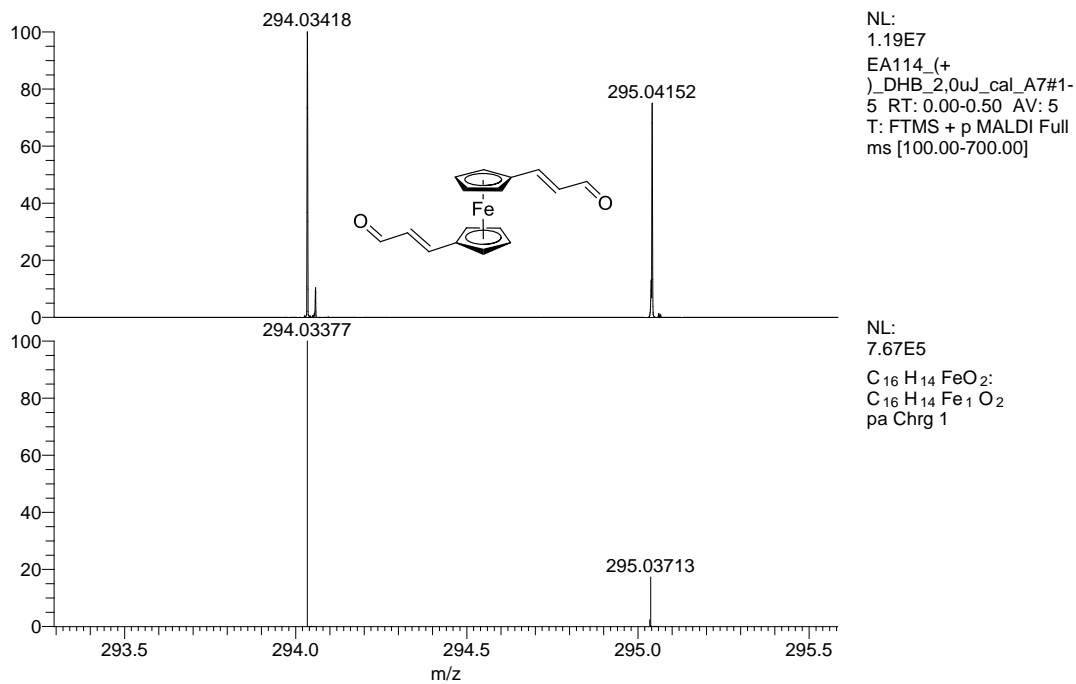
Příloha 58. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum aldehydu **53c**.



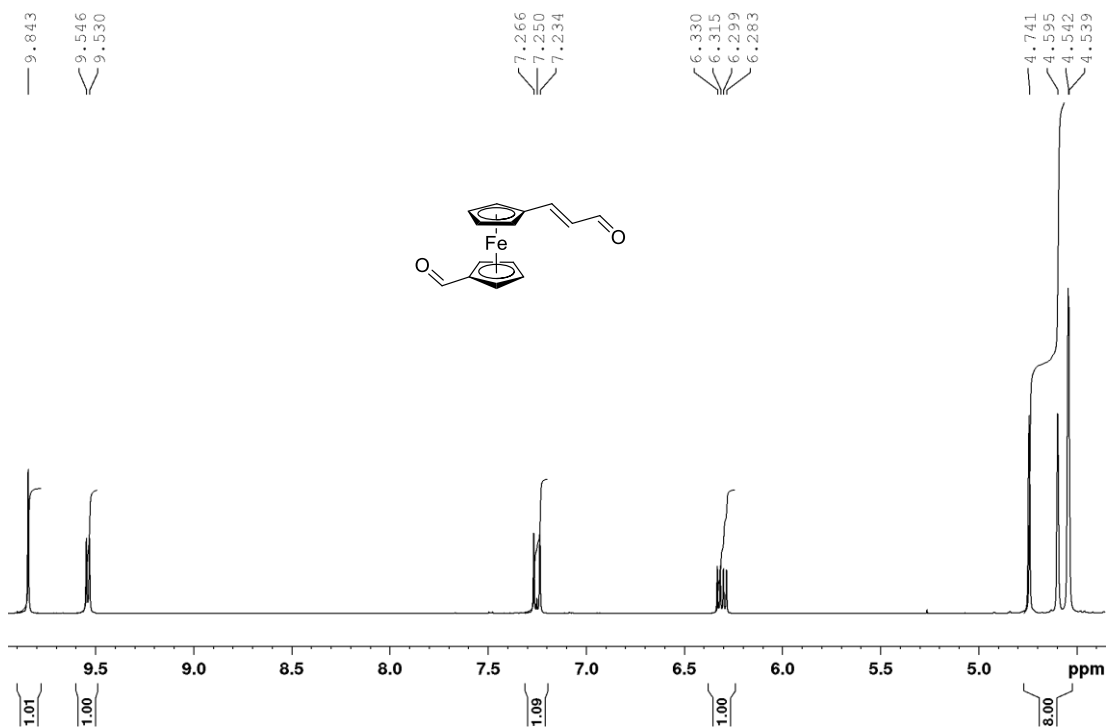
Příloha 59. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C) spektrum aldehydu **53d**.



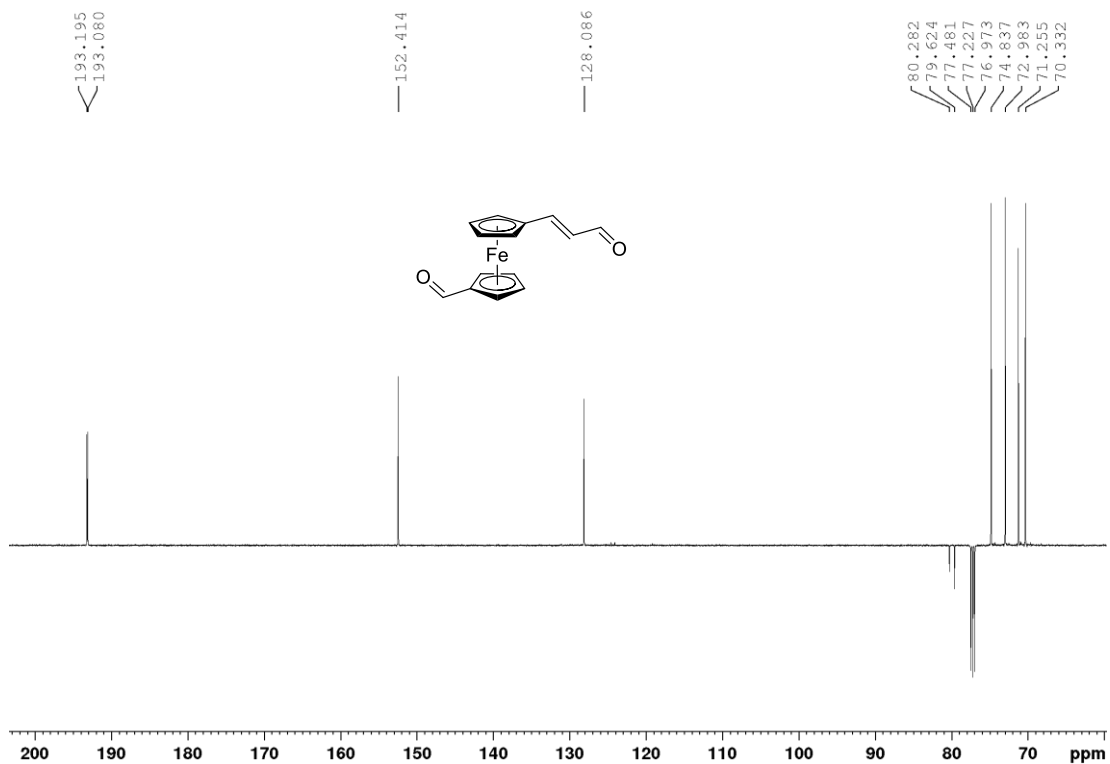
Příloha 60. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C) spektrum aldehydu **53d**.



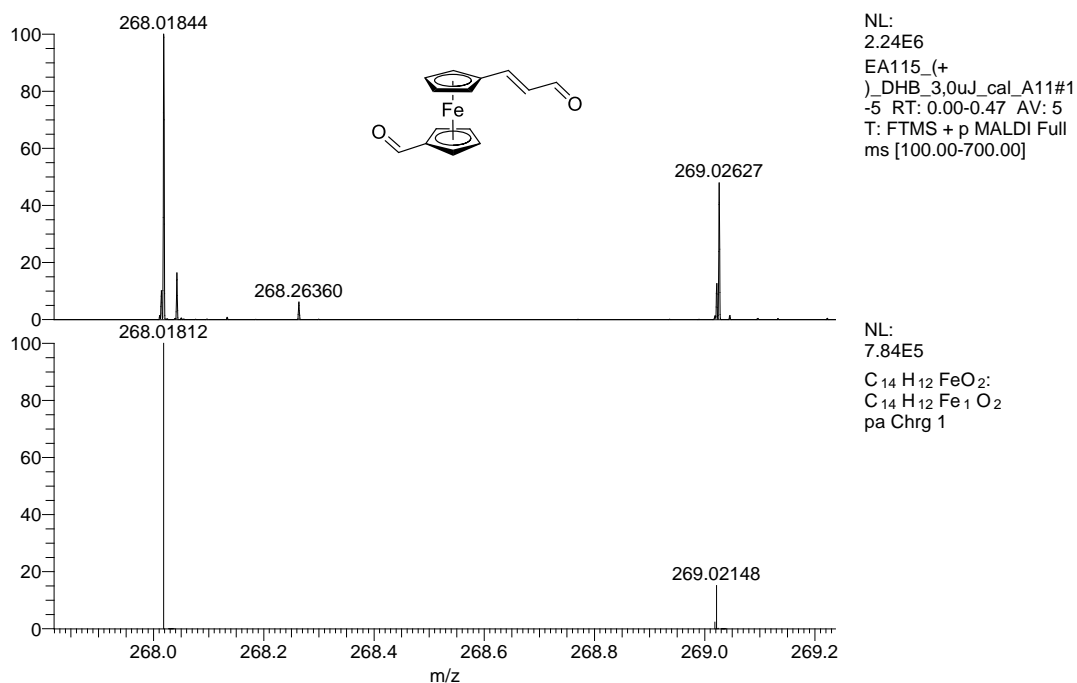
Příloha 61. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum aldehydu **53d**.



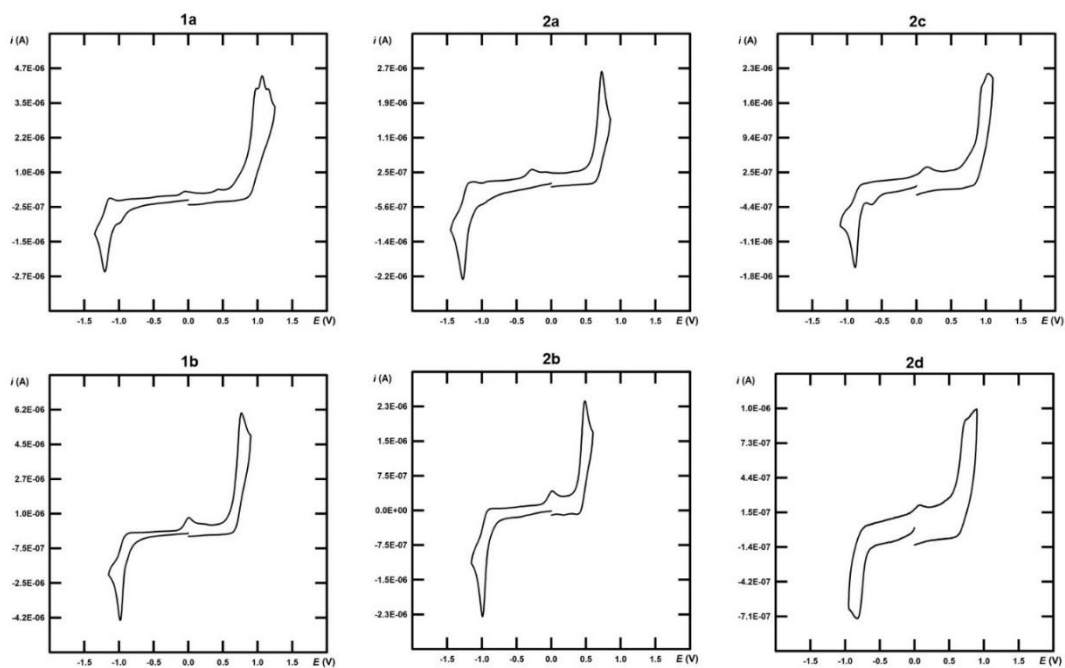
Příloha 62. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C) spektrum aldehydu **53e**.



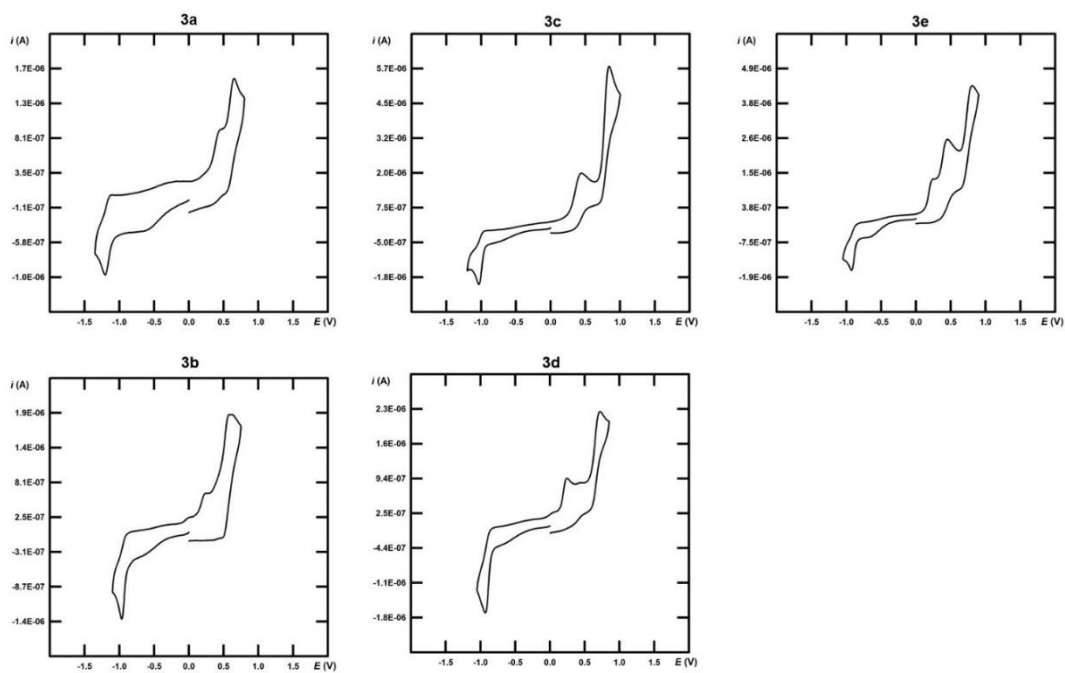
Příloha 63. ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25°C) spektrum aldehydu **53e**.



Příloha 64. Nalezené (nahore) a kalkulované (dole) HR-MALDI-MS (DHB) spektrum aldehydu **53e**.



Příloha 65. Cyklické voltamogramy cílových chromoforů **1a–b** a **2a–d**.



Příloha 66. Cyklické voltamogramy cílových chromoforů **3a–e**

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Využití ThDionu jako elektron-akceptorní jednotky v push-pull molekulách.
Autor práce	Bc. Eva Novotná
Obor	Organická chemie
Rok obhajoby	2019
Vedoucí práce	prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.
Anotace	<p>Byla provedena literární rešerše zaměřená na akceptorní jednotky na bázi pětičlenných heterocyklů obsahujících síru a jejich využití v push-pull chromoforech. Pozornost byla také věnována využití cyklopenta[<i>c</i>]thiofen-4,6-dionu (ThDion) jako nové elektron-akceptorní jednotce. Knoevenagelovou kondenzací bylo připraveno jedenáct nových push-pull chromoforů na bázi ThDionu s různými elektron-donorními skupinami (N(Me)₂, piperidyl-thiofen, ferrocen). π-Konjugovaný systém mezi akceptorem a periferními donory představoval ethylenové či but-1,3-dienylenové spojky. Všechny dostupnými analytickými metodami byla ověřena struktura a čistota cílových sloučenin (TLC, ¹H- a ¹³C-NMR, IČ, MALDI). Termální vlastnosti byly sledovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Optoelektronické vlastnosti push-pull chromoforů byly studovány cyklickou voltametrií a Uv-Vis spektroskopii.</p>
Klíčová slova	ThDion, elektron-akceptor, push-pull chromofor, Knoevenagelova kondenzace, intramolekulární přenos náboje.