

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2017

Petr Pozděna

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

**Push-Pull deriváty pyrazinu s kotvící skupinou pro TiO<sub>2</sub>**

Petr Pozděna

Bakalářská práce

2017

Školitel: doc. Ing. Filip Bureš, Ph.D.

Školitel specialista: Dr. Jan Macák

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

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Petr Pozděna**  
Osobní číslo: **C13035**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Název tématu: **Push-pull deriváty pyrazinu s kotvící skupinou pro TiO<sub>2</sub>**  
Zadávající 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 příprav a využití derivátů pyrazinu pro barvívem senzitivované solární články.
2. Vhodným postupem připravte alespoň dvě takové sloučeniny.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Všechna dostupná chemická literatura.**

Vedoucí bakalářské práce:

**doc. Ing. Filip Bureš, Ph.D.**

Ústav organické chemie a technologie

Konzultant bakalářské práce:

**Dr. Ing. Jan Macák**

Centrum materiálů a nanotechnologií

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen 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 okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 28. 2. 2017

Petr Pozděna

Chtěl bych poděkovat doc. Ing. Filipu Burešovi, Ph.D. a Dr. Ing. Janu Macákovi za odborné vedení, trpělivost a ochotu v průběhu laboratorní práce a následném sepisování závěrečné práce. Rovněž bych chtěl poděkovat svým přátelům a kolegům z Ústavu organické chemie a technologie

V neposlední řadě děkuji za podporu při studiu a sepisování této práce ze strany rodičů Petra a Bronislavy a přítelkyně Kláry.

## **Anotace**

Práce je věnována studiu a syntéze organických push-pull chromoforů na bázi pyrazinu s vhodnou kotvící skupinou pro TiO<sub>2</sub>. V teoretické části práce je vymezen pojem chromofor, jeho důležité části a využití. Dále se teoretická část zabývá barvivem senzitivovanými solárními články, jejich účinností a využitím. V experimentální části práce pojednává o přípravě dvou chromoforů na bázi dikyanpyrazinové jednotky, pro které jsou uvedeny možnosti hydrolyzy na příslušné karboxylové kyseliny. Čistota připravených sloučenin byla ověřena pomocí bodu tání, hmotnostní spektrometrie ve vysokém rozlišení, <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C-NMR spektroskopie. Základní optické vlastnosti cílových molekul byly studovány pomocí UV-VIS spektrometrie.

## **Klíčová slova**

Pyrazin, chromofor, push-pull, solární článek, kotvící skupina, TiO<sub>2</sub>, barvivem senzitivovaný solární článek, hydrolyza.

## **Title**

Push-pull pyrazine derivatives bearing anchoring group for TiO<sub>2</sub>

## **Annotation**

This thesis deals with study and synthesis of organic pyrazine-based push-pull chromophores with suitable anchoring group for TiO<sub>2</sub>. Theoretical part specifies term chromophore, its essential parts and utilization. Furthermore, dye sensitized solar cell, its effectivity and use are presented. Experimental part is focused on preparation of two chromophores based on dicyanopyrazine unit and their possible hydrolysis. Purity of target molecules was verified by melting point, high-resolution mass spectrometry, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. Fundamental optical properties were studied by UV-VIS spectrometry.

## **Key words**

Pyrazine, chromophore, push-pull, solar cell, anchoring group, TiO<sub>2</sub>, dye sensitized solar cell, hydrolysis.

---

**Obsah**

0	Úvod .....	12
1	Teoretická část .....	13
1.1	Push-pull chromofory .....	13
1.1.1	Elektron donorní skupiny .....	13
1.1.2	Elektron akceptorní skupiny .....	14
1.1.3	$\pi$ -Systém .....	14
1.2	Barvívem senzitivované solární články .....	15
1.2.1	IPCE .....	17
1.3	Využití solárních článků .....	19
1.4	Push-pull barviva na bázi pyrazinu .....	21
1.5	Kotvící skupiny .....	26
1.5.1	Kyanakrylová kyselina .....	27
1.5.2	Karboxylová kyselina .....	27
1.5.3	Fosfonová kyselina .....	27
1.5.4	Sulfonová kyselina .....	28
1.5.5	Anhydrid .....	28
2	Experimentální část .....	29
2.1	Obecné metody .....	29
2.2	Příprava chromoforu 1 .....	30
2.3	Pokus o přípravu chromoforu 2 .....	30
2.4	Příprava chromoforu 2 .....	31
2.5	Příprava boron esteru 29 .....	31
2.6	Příprava chromoforu 3 .....	32
2.7	První pokus o přípravu chromoforu 4 .....	32
2.8	Druhý pokus o přípravu chromoforu 4 .....	33
3	Výsledky a diskuze .....	34



3.1	Syntéza .....	34
3.2	Strukturní analýza.....	37
3.3	UV-VIS spektrometrie.....	42
4	Závěr.....	44
5	Literatura .....	46
6	Přílohy .....	48

## Seznam obrázků

Obrázek 1. Molekulová struktura cílových push-pull derivátů pyrazinu. ....	12
Obrázek 2. Schématické znázornění D- $\pi$ -A chromoforu a vnitřního přenosu náboje.....	13
Obrázek 3. Základní možnosti uspořádání push-pull molekul. ....	15
Obrázek 4. Barvivem senzitivovaný solární článek.....	16
Obrázek 5. Vybraná barviva pro DSSC.....	17
Obrázek 6. Počet publikací v jednotlivých letech na téma DSSC [13]. ....	20
Obrázek 7. Zastoupení oborů věnující největší pozornost DSSC technologii [14]......	20
Obrázek 8. Využívané konfigurace pyrazinu v push-pull chromoforech.....	21
Obrázek 9. Push-pull chromofory 12 – 15 s výrazným solvatochromním chováním. ....	22
Obrázek 10. Push-pull chromofory 16 a 17 pro DSSC.....	23
Obrázek 11. Tetrapodální push-pull chromofor na bázi pyrazinu. ....	24
Obrázek 12. Push-pull chromofory na bázi DCP. ....	25
Obrázek 13. Jednoduché chromofory na bázi pyrazinu.....	25
Obrázek 14. Push-pull chromofory na bázi chinoxalinu. ....	26
Obrázek 15. Push-pull chromofor, kde pyrazin je součástí $\pi$ -systému. ....	26
Obrázek 16. Chromofor s kotvící skupinou na bázi anhydridu. ....	28
Obrázek 17. Struktura a číslování chromoforu 2 pro strukturní analýzu.....	37
Obrázek 18. Experimentální $^1\text{H}$ -NMR spektrum chromoforu 2 (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ ).....	38
Obrázek 19. Teoretické $^1\text{H}$ -NMR spektrum chromoforu 2. ....	39
Obrázek 20. Experimentální $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum chromoforu 2 (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ ).....	40
Obrázek 21. Simulované $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum chromoforu 2. ....	40
Obrázek 22. Experimentální (nahore) a simulovaná (dole) HR-MALDI-MS spektra chromoforu 2.....	41
Obrázek 23. Absorpční spektra chromoforů 1, 2 a 3. ....	42

## Seznam tabulek

Tabulka 1. Elektronové vlastnosti vybraných elektron donorních a elektron akceptorních substituentů popsaných Hammettovými $\sigma_p$ a Pytelovými $\sigma^i$ substitučními konstantami [2]....	14
Tabulka 2. Optické vlastnosti chromoforů 1, 2 a 3.....	43

## Seznam schémat

Schéma 1. ICT v molekule jednoduché push-pull sloučeniny na bázi 4-nitroanilinu. ....	14
Schéma 2. Kondenzace benzilu a DAMNu za vzniku chromoforu 1. ....	34
Schéma 3. Provedené hydrolýzy chromoforu 1 za vzniku cílové molekuly 2. ....	35
Schéma 4. Příprava meziprojektu 29. ....	35
Schéma 5. Suzukiho-Miyaurova cross-coupling reakce vedoucí ke chromoforu 3. ....	36
Schéma 6. Pokusy o hydrolýzu chromoforu 3. ....	36

## **Seznam zkratek**

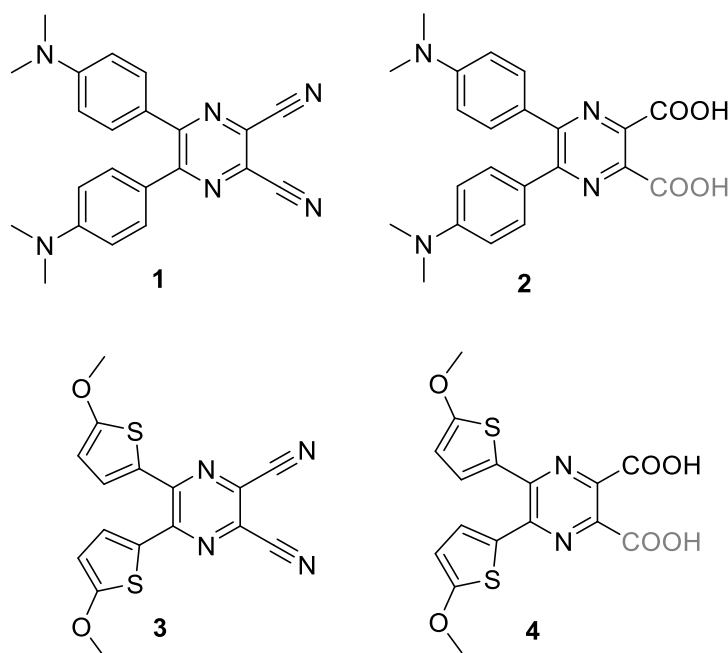
DCP	Dicyanopyrazine (dikyanpyrazin)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell (barvivem senzitivovaný solární článek)
FTO	Fluorine doped Tin Oxide Glass (sklo z oxidu cíničitého dopované fluorem)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (nejvyšší obsazený molekulový orbital)
ICT	Intramolecular Charge Transfer (intramolekulární přenos náboje)
IPCE	Incident Photon-to-Current Efficiency (efektivita převedení fotonu na proud)
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry (plynová chromatografie-hmotnostní spektrometrie)
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization (ionizace laserem za přítomnosti matrice)
OLED	Organic light-emitting diode (organická světlo emitující dioda)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (nejnižší neobsazený molekulový orbital)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (nukleární magnetická rezonance)
THF	Tetrahydrofuran (tetrahydrofuran)
APT	Attached Proton Test (test připojených vodíků, NMR technika)

## 0 Úvod

Tato bakalářská práce se zaměřuje na deriváty pyrazinu v push-pull uspořádání, které nesou ve své struktuře skupinu využitelnou pro jejich ukotvení na TiO<sub>2</sub>. Takovéto deriváty lze pak uplatnit jako organická barviva v moderních technologiích jako je např. solární články.

Základní cíle této bakalářské práce jsou:

- Provést literární rešerši příprav a využití derivátů pyrazinu pro barvívem senzitivované solární články.
- Připravit dva vybrané push-pull chromofory **1** a **3** nesoucí dvě kyan skupiny a dva různé donory (*N,N*-dimethylanilino a methoxythienyl).
- Pokusit se o hydrolyzu obou kyan skupin na karboxylové kyseliny s cílem získat push-pull deriváty **2** a **4** s COOH kotvícími skupinami.
- Provést strukturní analýzu připravených derivátů, ověřit jejich čistotu a základní fyzikálně-chemické vlastnosti.



Obrázek 1. Molekulová struktura cílových push-pull derivátů pyrazinu.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Push-pull chromofory

Slovo chromofor, jinými slovy nositel barvy, vzniklo spojením řeckých slov *chroma* (barva) a *phorein* (nést). Chromofory jsou organické molekuly se systémem delokalizovaných  $\pi$ -vazeb a opatřené elektron donory „D“ a akceptory „A“. Systém konjugovaných dvojných vazeb je nezbytný pro přenos elektronů z donorní do akceptorní části molekuly. Tyto molekuly obecně označujeme jako push-pull nebo D- $\pi$ -A systémy. Jejich základní vlastnosti, jako je barva a polarizabilita jsou určovány především mírou interakce mezi donorem a akceptorem. Tato interakce je označována jako vnitřní přenos náboje (intramolecular charge transfer, ICT) a je funkcí schopnosti donoru/akceptoru elektrony poskytovat/přijímat a celkového počtu elektronů v  $\pi$ -systému. Obrázek 1 schematicky popisuje základní skelet push-pull molekuly a ICT.



Obrázek 2. Schématické znázornění D- $\pi$ -A chromoforu a vnitřního přenosu náboje.

Jak již bylo zmíněno, chromofory jsou látky barevné. Tato vlastnost je dána schopností absorbovat elektromagnetické záření ve viditelné oblasti [1]. V posledních 20 letech prošly chromofory nebývalým rozvojem, díky svým unikátním vlastnostem především v oblasti organické elektroniky a nelineární optiky. Široké spektrum uplatnění sahá od nejnovějších elektronických a optoelektronických zařízení, přes vodiče a fotovoltaické systémy [1, 2].

### 1.1.1 Elektron donorní skupiny

Elektron donorní skupiny jsou schopny poskytovat elektrony do  $\pi$ -systému, především v důsledku přítomnosti volného elektronového páru na elektron donorní skupině a jsou tedy charakteristické svými +M a/nebo +I efekty. Typickými zástupci jsou NMe<sub>2</sub>, NPh<sub>2</sub>, NHPPh, NH<sub>2</sub>, OH, OMe a OPh. Mimo uvedených se může jednat i o speciální donory jako například různé metaloceny, případně na elektrony bohaté heteroaromáty. Schopnosti vybraných elektron donorních skupin poskytovat elektrony uvádí Tabulka 1.

### 1.1.2 Elektron akceptorní skupiny

Akceptorní skupiny jsou bohaté na elektronegativní prvky a polarizované násobné vazby, proto silně přitahují elektrony. Charakteristickými vlastnostmi těchto skupin jsou  $-M$  a  $-I$  efekty. Typicky jsou to skupiny CN, NO<sub>2</sub>, CHO, COOH a COOMe. Dále to mohou být na elektrony chudé šestičlenné heterocyklické sloučeniny. Schopnosti vybraných elektron akceptorních skupin odebírat elektrony uvádí Tabulka 1.

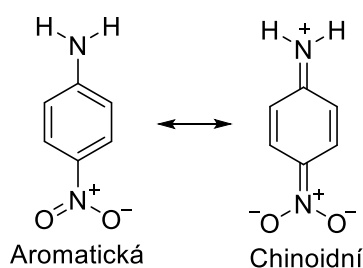
**Tabulka 1.** Elektronové vlastnosti vybraných elektron donorních a elektron akceptorních substituentů popsaných Hammettovými  $\sigma_p$  a Pytelovými  $\sigma^i$  substitučními konstantami [2].

Akceptory			Donory		
Substituent	$\sigma_p$	$\sigma^i$	Substituent	$\sigma_p$	$\sigma^i$
NO <sub>2</sub>	0,78	0,606	NMe <sub>2</sub>	-0,83	0,089
CN	0,66	0,525	NHMe	-0,70	0,094
COMe	0,5	0,286	NH <sub>2</sub>	-0,66	0,089
COPh	0,42	-	NPh <sub>2</sub>	-0,22	-
COOH	0,45	0,264	OH	-0,37	0,157
COCF <sub>3</sub>	0,80	-	OMe	-0,27	0,220

Tabulka 1 porovnává vybrané substituenty pomocí Hammettových  $\sigma_p$  a Pytelových  $\sigma^i$  substitučních konstant. Tyto konstanty udávají schopnosti substituentů odevzdat, respektive přijmout, elektrony [3].

### 1.1.3 $\pi$ -Systém

Konjugovaný systém je nedílnou součástí chromoforu a dává mu jeho nezaměnitelné vlastnosti. Polarizace elektronového mraku, resp. ICT, v důsledku přítomnosti elektron donorních a akceptorních substituentů, lze vyjádřit limitními rezonančními strukturami (chinoidní vs. aromatické uspořádání) jak zobrazuje Schéma 1 [2].

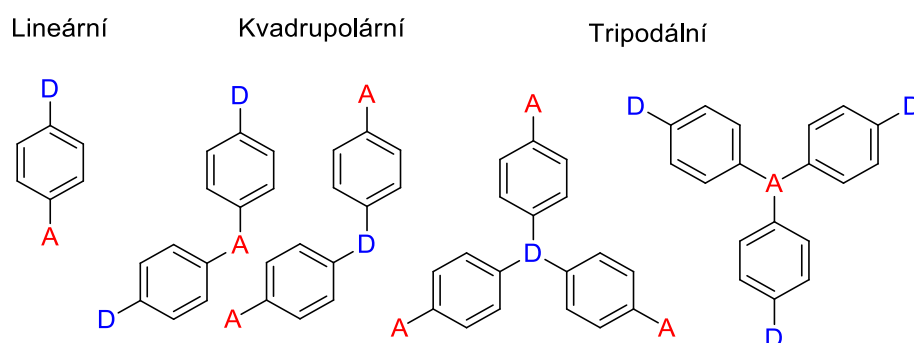


**Schéma 1.** ICT v molekule jednoduché push-pull sloučeniny na bázi 4-nitroanilinu.

$\pi$ -Systém push-pull molekul je obecně kombinován z dvojných a trojných vazeb a rovněž z (hetero)aromatických systémů (benzen, thiofen atd.). Z hlediska jeho uspořádání, lze D- $\pi$ -A systémy rozdělit do následujících skupin:

- lineární (D- $\pi$ -A),
- kvadрупolární (D- $\pi$ -A- $\pi$ -D nebo A- $\pi$ -D- $\pi$ -A),
- tripodální ((A- $\pi$ )<sub>3</sub>-D nebo (D- $\pi$ )<sub>3</sub>-A).

Zatímco první typ představuje běžné push-pull molekuly, kvadрупolární a tripodální systémy mají jeden centrální donor/akceptor opatřený dvěma či třemi periferními donory/akceptory (Obrázek 3). Vhodnou volbou  $\pi$ -systému můžeme získat molekuly neobvyklých tvarů, které mohou připomínat písmena abecedy. Nejčastěji se jedná o chromofory ve tvaru H, L, T, V, X nebo Y [4, 5].

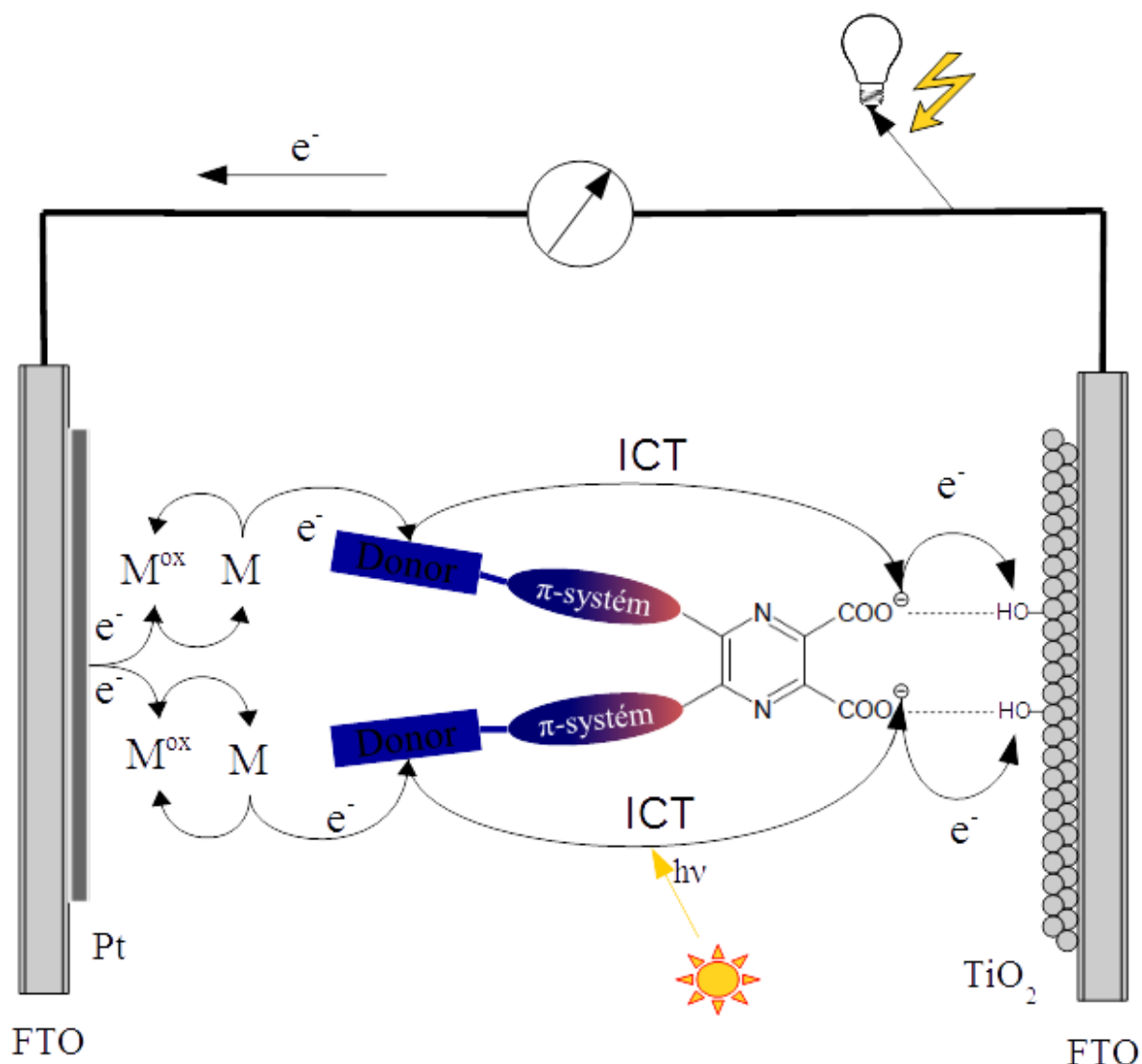


Obrázek 3. Základní možnosti uspořádání push-pull molekul.

## 1.2 Barvívem senzitivované solární články

Barvívem senzitivované solární články (dye sensitized solar cell, DSSC) je technologie vyvinutá Grätzlem v roce 1991 [6], která využívá organické barvivo absorbující viditelné záření jako zdroj energie. Organické barvivo je adsorbováno na vrstvičce oxidu kovu, která je pevně spojená s elektrodou. Toto barvivo, push-pull molekula, absorbuje elektromagnetické záření v oblasti viditelného světla, dochází k ICT a přenosu elektronu na TiO<sub>2</sub> a vzniku elektrického proudu. DSSC je schematicky znázorněný na Obrázku 4.

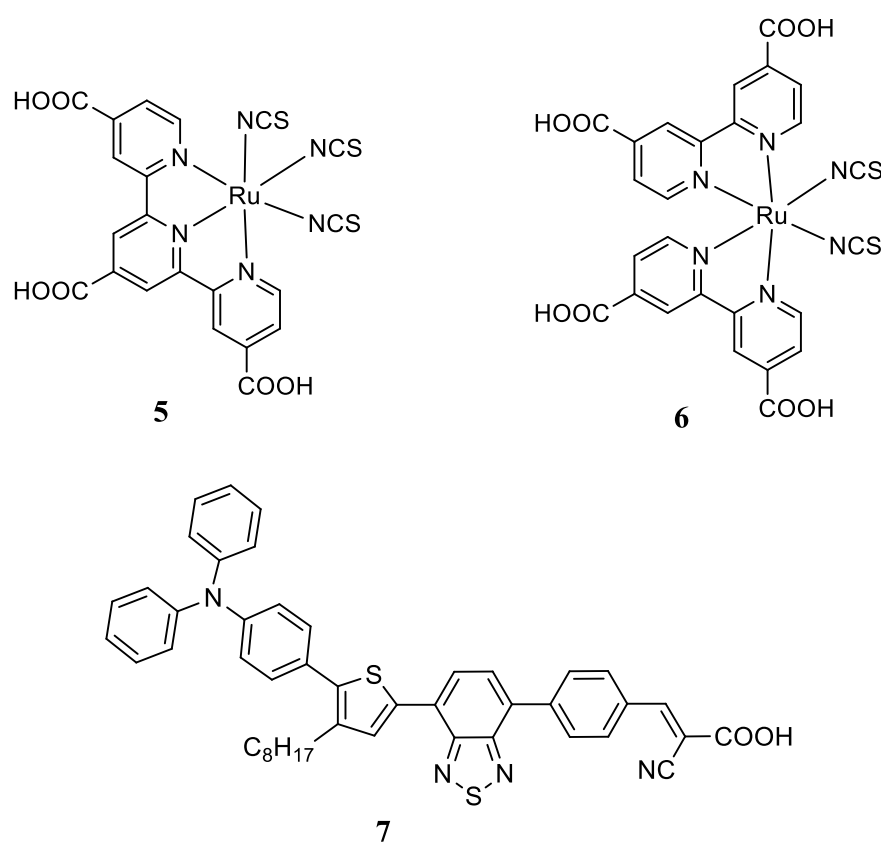




Obrázek 4. Barvivem senzitivovaný solární článěk.

Elektrody jsou složeny ze substrátu, což je nejčastěji sklo nebo plast, potažený tenkou vodivou vrstvou. Jako vodivá vrstva se nejčastěji používá fluorem dopovaný oxid cínitý (FTO) [7, 8]. K anodě je přichycena mezoporézní vrstva oxidu, nejčastěji ve formě nanočástic. Tuto vrstvu nejčastěji tvoří  $\text{TiO}_2$ , méně často pak  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  nebo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Oxid tvoří vodivou síť nanočástic pevně spojených s elektrodou. V případě  $\text{TiO}_2$  je vrstva nanočástic na anodě zhruba  $10\ \mu\text{m}$  silná. Nanočástice se svým průměrem pohybují mezi 10 až 30 nm [8]. Katoda, umístěná na druhé straně, je sestavena z již zmíněné FTO elektrody, která může být pokryta platinou, vodivým polymerem nebo uhlíkem. Nejčastěji se využívá katoda pokrytá platinou, jelikož vykazuje nejlepší stabilitu a odezvu. Nezbytnou součástí článku je roztok elektrolytu, který zajišťuje transport elektronu z katody na organické barvivo (regenerace). K tomuto účelu se užívají různé oxidačně redukční systémy jako je např.  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  [8]. Již samotný solární článěk

by pravděpodobně vykazoval odezvu při vystavení slunečnímu záření, avšak samotné oxidické vrstvy absorbují záření pouze v úzkém pásu ultrafialového záření. S výhodou se tedy používá další modifikace prostřednictvím organických barviv. Tato barviva se adsorbují na nanočástice oxidické vrstvy a významným způsobem rozšiřují spektrum absorbovaného záření směrem do viditelné oblasti. Jejich funkce tedy spočívá v absorpci elektromagnetického záření ve viditelné oblasti spektra a následnému předání elektronu do vodivostního pásu TiO<sub>2</sub>. Elektrony v barvivu jsou pak regenerovány z elektrolytu. Nejběžnějšími barvivy jsou koordinační sloučeniny ruthenia, jako jsou **5** (Black dye) a **6** (N3) nebo čistě organické substance **7** (RK1), které jsou zobrazeny na Obrázku 5.



Obrázek 5. Vybraná barviva pro DSSC.

Současný vývoj v oblasti DSSC je především směřován na design a syntézu nových barviv s vylepšenými vlastnostmi a na optimalizaci celého článku tak, aby vykazoval co největší efektivitu konverze dopadajících fotonů na elektrony (IPCE) [8].

### 1.2.1 IPCE

Zkratka IPCE pochází z anglického „Incident Photon-to-Current Efficiency“, někdy se uvádí jako vnější kvantová efektivita. Hodnota IPCE se využívá k posouzení účinnosti solárního článku. Odpovídá vytvořenému elektrickému proudu v obvodu, při vystavení

solárního článku účinku monochromatického záření, poděleným množstvím fotonů, které dopadají na povrch solárního článku. Tuto hodnotu popisuje následující rovnice [8],

$$IPCE = \frac{J_{ko} \cdot 1240}{\lambda \cdot \Phi_{dop}} \cdot 100$$

kde  $J_{ko}$  je proudová hustota v krátkém elektrickém obvodu,  $\lambda$  je vlnová délka absorbovaného záření a  $\Phi_{dop}$  je intenzita dopadajícího záření. Celková efektivita solárního článku při konverzi slunečního záření na elektrickou energii je popsána následující rovnicí,

$$\eta = \frac{J_{ko} \cdot V_{oo} \cdot FF}{\Phi_{dop}} \cdot 100$$

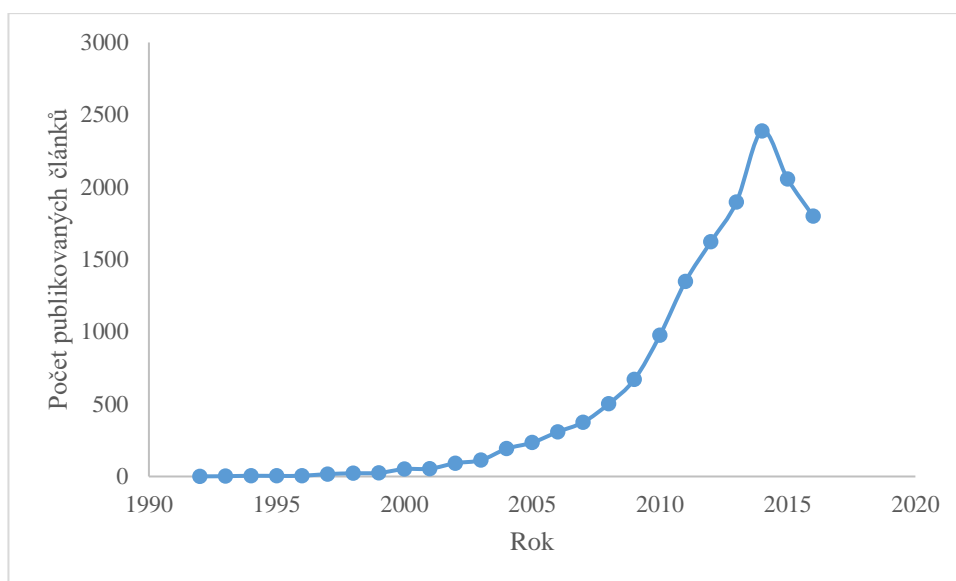
kde  $V_{oo}$  je rozdíl napětí při otevřeném obvodu a  $FF$  (fill factor) vyjadřuje ideálnost zařízení v poměru maximálního výkonu k ploše článku. Na hodnotu  $FF$  má vliv vnitřní odpor nebo špatná volba protielektrody (katody). Tento faktor nabývá hodnot od 0 do 1, hodnoty blízké se 1 zajišťuje správná volba jednotlivých komponent článku [8]. Hodnoty IPCE a  $\eta$  byly zavedeny k jednoduchému popisu článků a možnosti srovnání jejich účinnosti. Aby se tyto hodnoty daly použít jako referenční k jednotlivým článkům, jsou vytvořeny standardy pro jejich měření. Pro osvětlení článku se používá standardní spektrum vyzařované sluncem AM (air mass) 1,5 G (global). Hodnoty AM jsou odvozeny od vzdálenosti, kterou musí světlo překonat, než dorazí skrz vrstvu atmosféry k povrchu Země. Spektrum je normované rovněž jako intenzita záření  $\Phi_{dop} = 100 \text{ mW/cm}^2$  [9].

Vývoj solárních článků se posouvá rychle vpřed. Současné DSSC s barvivem black dye dosahují nejvyšších efektivit okolo 12 %. V porovnání se standardně používanými polovodičovými solárními články na bázi křemíku s jedním p-n přechodem a efektivitou okolo 30 % však DSSC technologie stále zaostává. Je potřeba si uvědomit, že polovodičový solární článek na bázi monokrystalického křemíku prošel již více než 40letým vývojem, zatímco technologie DSSC teprve 20letým [9]. Technologie DSSC tak skýtá velký potenciál pro další rozvoj. Nezanedbatelným aspektem při volbě vhodného solárního článku je ekonomické hledisko, kdy se výroba jednoho článku s použitím technologie DSSC jeví výrazně jednodušší a levnější. To by zajišťovalo možnost výroby většího množství článků, které by v celkovém součtu byly schopny vyprodukovat větší množství elektrické energie a tím i snížit její cenu [10].

### 1.3 Využití solárních článků

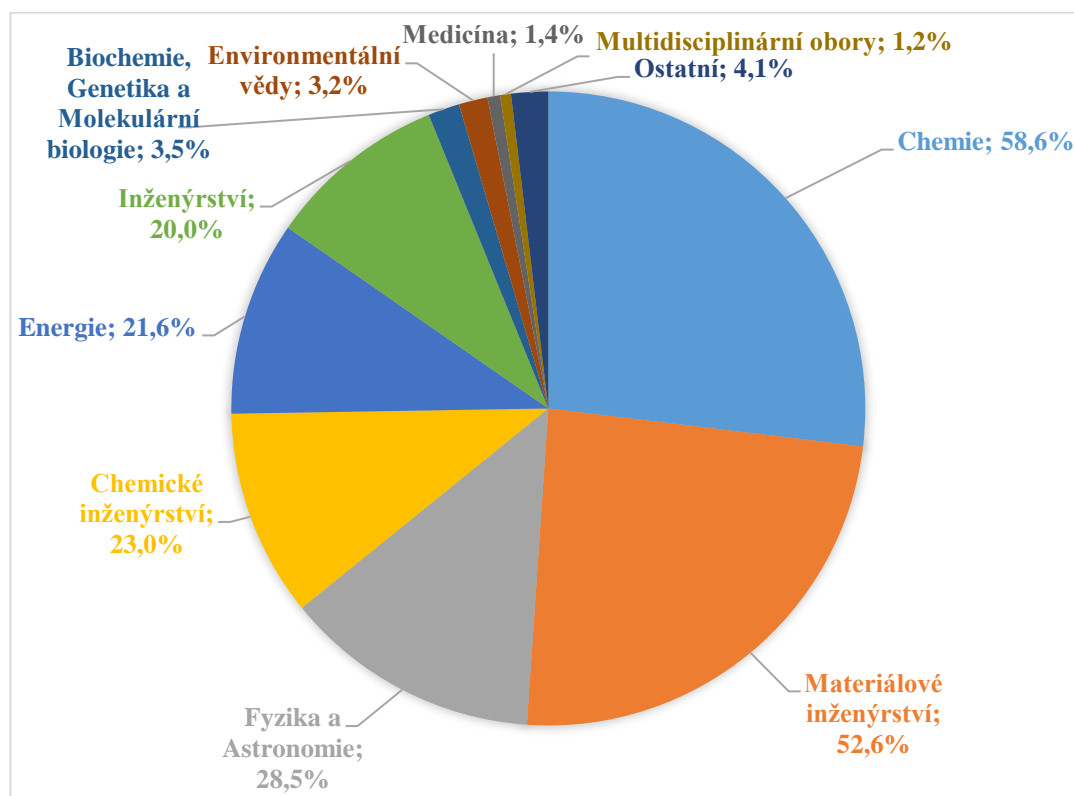
Se stále vzrůstajícím počtem obyvatel Země vzrůstá i spotřeba energie. V současné době politického a sociálního tlaku na ekologizaci energetických zdrojů, přechodu z fosilních paliv na zdroje obnovitelné, je solární energie velmi výhodnou volbou. Každý rok dopadá na Zemi 174 petawatů energie ve formě slunečního záření. Solární energie tak nabízí největší prostor pro využití naší civilizací [11]. Využití solární energie se za poslední 4 roky více než zdvojnásobilo. Podle statistik z roku 2015, byly instalovány solární články s kapacitou více než 50 GW, což činí 28% nárůst oproti roku 2014. Celková světová kapacita solárních článků se tak zvedla na 231 GW. I přes svůj velmi rychlý rozvoj zabírá solární energie pouze 1,1 % z celkové světové energetické produkce [12]. V současné době se nejrychleji rozvíjí výstavba solárních elektráren v Číně, Japonsku, USA a Německu.

Stoupající tendence využívání solární energie má velký dopad na výzkum v této oblasti. Velké úsilí je věnováno technologii DSSC od roku 1991, kdy byl publikován prof. M. Grätzelem první vědecký článek na toto téma [6]. Jeho článek byl vůbec prvním krokem k reálné aplikaci barvivem senzitivovaných solárních článků. Výzkumu v této oblasti se věnuje velké množství vědeckých pracovníků, což graficky znázorňuje Obrázek 6. Aktuální statistiky k roku 2016 však vykazují poměrně značný útlum v publikační činnosti na téma DSSC technologie. Tento fakt je pravděpodobně způsobem stále nevyřešenými nedostatky, které vývoj brzdí. Týká se to především malé efektivity článku, přítomností kapalného elektrolytu uvnitř článku a nedostatečnou stabilitou článků v čase. Všechny tyto neduhy DSSC byly známy již v počátku vývoje a počítalo se s jejich postupným odstraňováním. Vzhledem k tomu, že se tyto obtíže z dlouhodobého hlediska překonat nedaří, je pozorovaný útlum vcelku logický.



**Obrázek 6.** Počet publikací v jednotlivých letech na téma DSSC [13].

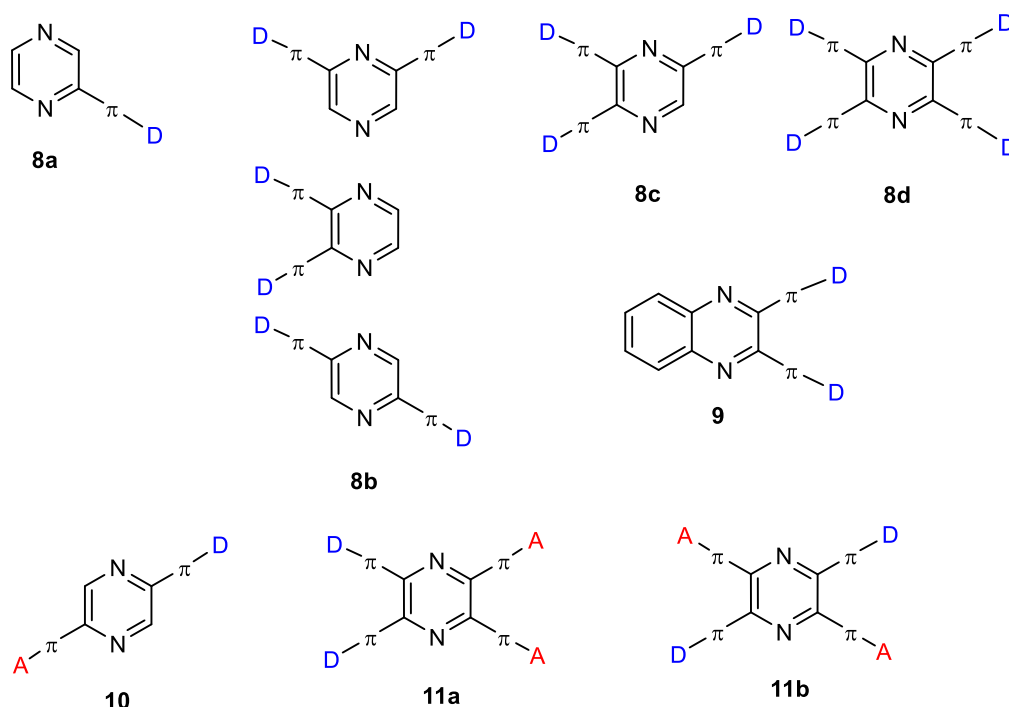
Technologie DSSC je poměrně komplexní s širokým potenciálním využitím, a proto publikace vycházejí z širokého portfolia chemických i nechemických oborů. Procentuální zastoupení počtu publikací na téma DSSC v jednotlivých oborech udává Obrázek 7. Řadu publikací lze zařadit do více než jednoho oboru, a proto je celkový procentuální součet vyšší než 100 %.



**Obrázek 7.** Zastoupení oborů věnující největší pozornost DSSC technologii [14].

## 1.4 Push-pull barviva na bázi pyrazinu

Pyrazin je šestičlenný heterocykl obsahující dva atomy dusíku, jeho systematický název je 1,4-diazin. Má vysoce  $\pi$  elektron deficitní charakter, tudíž je obecně využitelný jako akceptorní jednotka v push-pull molekulách. Na pyrazin lze principiálně připojit jeden, dva, (tři) nebo čtyři donory za vzniku sloučenin **8a–d** (Obrázek 8) [15]. V případě dvou připojených donorů jako je tomu v **8b** pak lze rozlišit i tři polohové isomery. Možností je rovněž kondenzace pyrazinového jádra např. s benzenem za vzniku derivátů chinoxalinu **9**. Pyrazin lze však využít i jako centrální konjugovaný heteroaromatický  $\pi$ -systém a opatřit ho donorem a akceptorem za vzniku push-pull sloučenin **10** nebo **11a–b**. Příklady jednotlivých typů push-pull sloučenin a jejich vlastnosti budou diskutovány dále.



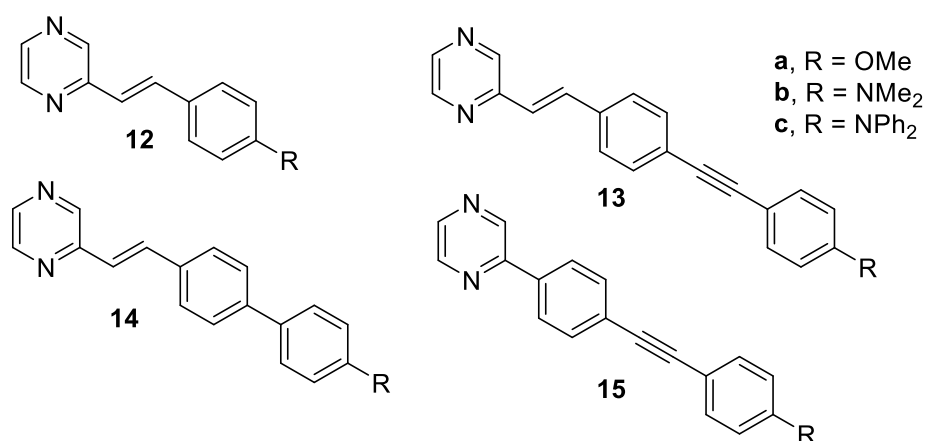
Obrázek 8. Využívané konfigurace pyrazinu v push-pull chromoforech

Push-pull deriváty na bázi pyrazinu jsou známy pro svůj silný solvatochromismus<sup>1</sup> a halochromismus<sup>2</sup>. Bylo zjištěno, že zavedením pyrazinové jednotky jako akceptoru lze získat luminiscenční materiály [16, 17]. Navíc se volné elektronové páry atomů dusíku dají protonovat nebo chelátovat a emisní chování pyrazinu tak dále modifikovat.

<sup>1</sup> Solvatochromismus je schopnost látky měnit absorpční nebo emisní spektrum v závislosti na použitém rozpouštědle.

<sup>2</sup> Halochromismus je schopnost látky měnit absorpční nebo emisní spektrum v závislosti na pH.

Hoffert et al. se ve své práci zabýval push-pull molekulami **12–15** (Obrázek 9) s jedním připojeným donorem [16]. Tyto deriváty vykazují absorpci v UV a emisi ve viditelné oblasti spektra a rovněž významné solvatochromní chování, charakteristické pro diazinové deriváty. Např. emisní maximum chromoforu **13b** v toluenu je 449 nm, zatímco v acetonu to je 629 nm. S rostoucí polaritou rozpouštědla roste i míra bathochromního<sup>3</sup> posunu emisního maxima daného chromoforu (pozitivní solvatochromismus).

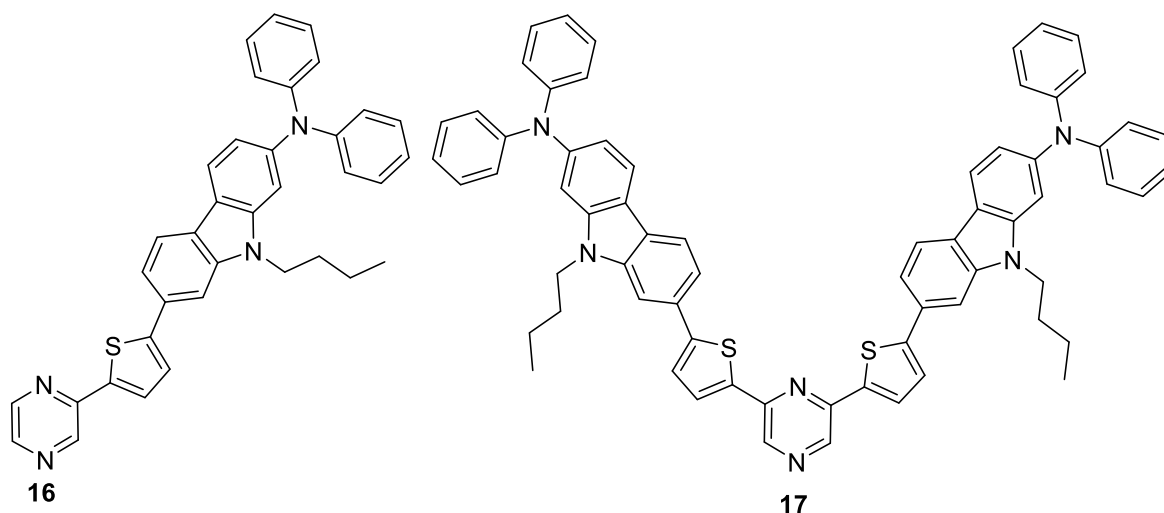


Obrázek 9. Push-pull chromofory **12 – 15** s výrazným solvatochromním chováním.

Využití pyrazinu jako akceptorní jednotky a zároveň kotvící skupiny bylo popsáno Ooyamou et al. [17]. Sloučeniny **16** a **17** (Obrázek 10) s jedním, resp. dvěma donory jsou adsorbovány na povrch  $\text{TiO}_2$  prostřednictvím tvorby pyraziniového iontu nebo vodíkovou vazbou s kyselými místy  $\text{TiO}_2$ . Oba deriváty vykazují podobná absorpční maxima při 400 resp. 420 nm. Zatímco maximální hodnoty IPCE měřené při absorpčních maximech jsou 38, resp. 50 %, hodnoty celkových efektivit solárních článků ( $\eta$ ) na bázi **16** a **17** dosahují pouze 0,89, resp. 1,26 %. Tyto nízké hodnoty efektivit lze především přisoudit hypsochromní<sup>4</sup> poloze obou absorpčních maxim a nedostatečnému pokrytí viditelné oblasti spektra. I přes celkovou nízkou efektivitu se však pyrazin jeví jako vhodná akceptorní skupina a relativně dobrá kotvící skupina, díky schopnosti efektivně přenášet elektrony z barviva na  $\text{TiO}_2$ .

<sup>3</sup> Bathochromní posun je posun absorpce světla směrem k vyšším vlnovým délkám

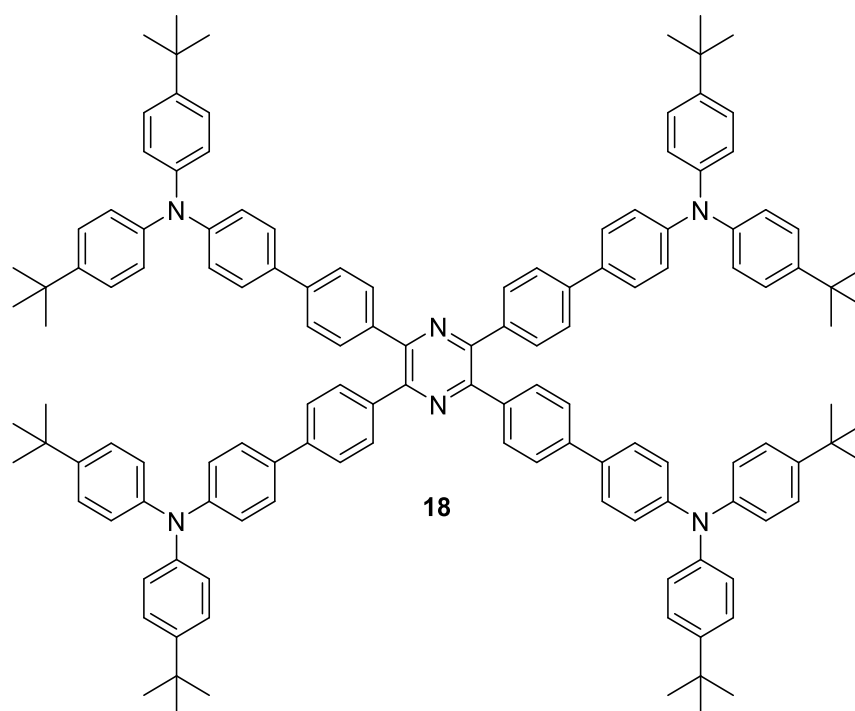
<sup>4</sup> Hypsochromní posun je posun absorpce světla směrem k nižším vlnovým délkám



Obrázek 10. Push-pull chromofory **16** a **17** pro DSSC.

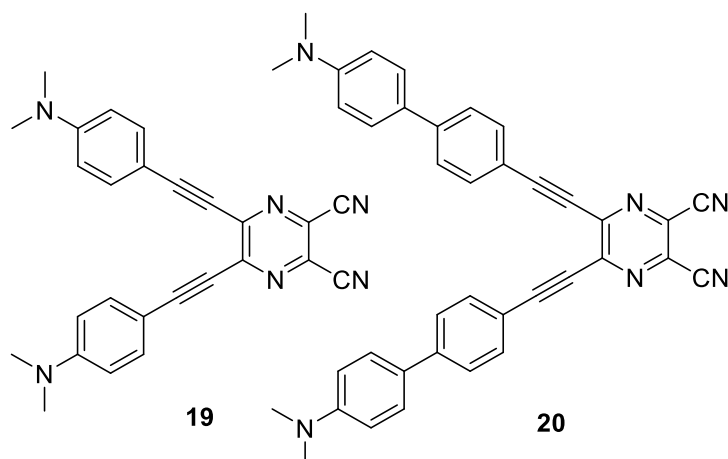
Chen et al. se ve své práci zabýval komplexními deriváty pyrazinu se zaměřením na agregaci indukovanou emisí (AIE) [18]. Pyrazinová jednotka tak našla své uplatnění i jako součást tetrapodální molekuly **18** (Obrázek 11), kde tvoří centrální akceptor. Chromofor **18** je však neplanární vlivem repulze blízkých vodíků na fenylenových můstcích. Z rentgenové difrakční spektrometrie bylo zjištěno, že **18** tvarem připomíná lodní šroub a toto prostorové uspořádání se odráží na hodnotě absorpčního maxima 390 nm. Derivát **18** lze využít jako elektroluminiscenční chromofor v OLED, pro které vykazuje vhodné emisní maximum 482 nm. Vhodné emisní maximum je dáno jevem AIE, díky němuž má chromofor **18** v krystalickém stavu vyšší fotoemisní efektivitu než v roztoku [19]. Chromofory tohoto typu rovněž vykazují dobré nelineárně-optické vlastnosti třetího druhu jako je např. dvoufotonová absorpce [18].





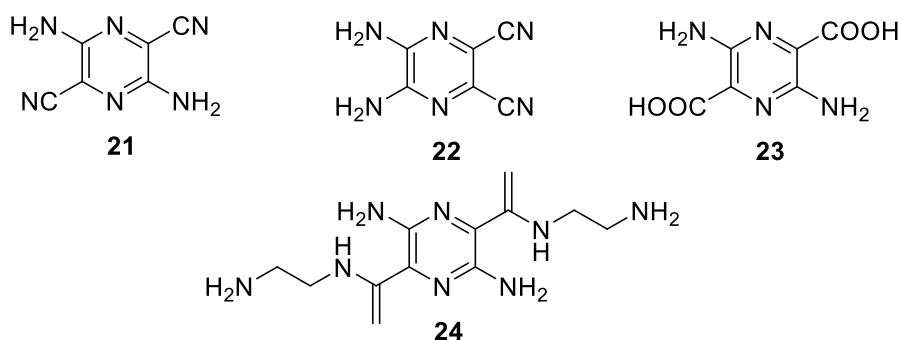
**Obrázek 11.** Tetrapodální push-pull chromofor na bázi pyrazinu.

5,6-Disubstituované deriváty na bázi pyrazin-2,3-dikarbonitrilu (2,3-dikyanpyrazin, DCP) jsou známy více než jedno století. Nejčastější uplatnění našly v herbicidech [20], ligandech určených k rozpoznávání aniontů [21], nebo v tekutých krystalech [22]. Teprve v poslední dekádě je DCP stále více využíván jako akceptorní jednotka v push-pull sloučeninách. Její předností je snadná syntéza a velmi dobrá chemická a termická stabilita. Chromofory ve tvaru písmene X obsahující DCP akceptor byly intenzivně studovány i v naší pracovní skupině [5, 23] společně s analogickými chromofory na bázi benzen-1,2-dikarbonitrilu (dikyanbenzenu, DCB). Chromofory **19** a **20** (Obrázek 12) představují dva zástupce DCP derivátů se systematicky prodlouženým  $\pi$ -systémem a *N,N*-dimethylamino donorem. Deriváty vykazují absorpční maxima 499, resp. 465 nm mají téměř planární uspořádání díky vestavěnému acetylenovému můstku a rovněž laditelné nelineárně-optické vlastnosti [23, 24].



Obrázek 12. Push-pull chromofory na bázi DCP.

Jednoduché pyrazinové chromofory **21** a **22** (Obrázek 13) byly poprvé syntetizovány Matsuokou v roce 1998 [25, 26]. Zatímco chromofor **21** vykazuje absorpční/emisní maximum při 449/528 nm a kvantovou efektivitu<sup>5</sup> 0,59, polohový izomer **22** má hodnoty 317/388 nm a 0,34. Tyto značné rozdíly jsou nejspíše způsobeny různou efektivitou ICT mezi nitrilovou a amin skupinou každého izomeru. Kyselina **23** je důležitým prekurzorem pro přípravu thioesterů a karbamových derivátů a vykazuje absorpční/emisní maximum při 410/430 nm a kvantovou efektivitu 0,4, což ve srovnání s derivátem **21** odráží nižší akceptorní sílu karboxylové kyseliny v porovnání s kyanovou skupinou. Chromofor **24** byl designován pro přípravu duálního fotoemitujícího nanoobjektu, který je možno využít k detekci změny pH [27].

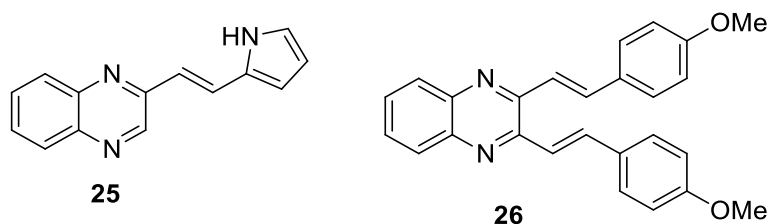


Obrázek 13. Jednoduché chromofory na bázi pyrazinu.

Chromofor **25** (Obrázek 14) na bázi chinoxalinu byl vyvinut Kudem a spol. [28]. Tento chromofor je rozpustný v řadě rozpouštědel a vykazuje solvatochromní fluorescenci v širokém rozmezí vlnových délek ( $\lambda_{em} = 430 - 607$  nm). Byl popsán jako slibný fluorescenční senzor

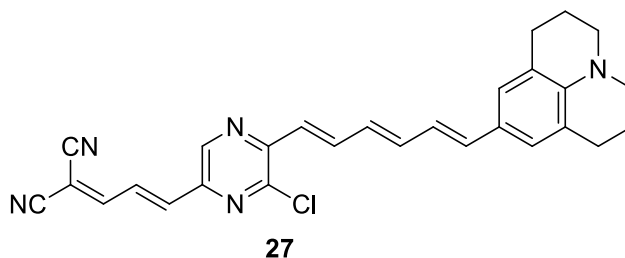
<sup>5</sup> Kvantová efektivita udává podíl emitovaných a absorbovaných fotonů.  $\Phi_F = \frac{\text{počet fotonů emitovaných}}{\text{počet fotonů absorbovaných}}$

na vazebných místech proteinů nebo obdobných molekulách ve vodné fázi. Derivát chinoxalínu **26**, připravený Thirumugamem a spol. [29], vykazuje dvě absorpční maxima a dobré fotofyzikální vlastnosti jako je stabilní a dlouhá fluorescence.



Obrázek 14. Push-pull chromofory na bázi chinoxalínu.

Chromofor **27** (Obrázek 15) s centrálním pyrazinem, dikyanvinyl akceptorem, aminofenyl donorem a výrazně prodlouženým  $\pi$ -systémem vykazuje fluorescenci až v červené oblasti spektra [24].



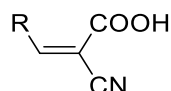
Obrázek 15. Push-pull chromofor, kde pyrazin je součástí  $\pi$ -systému.

## 1.5 Kotvící skupiny

Kotvící skupiny chromoforu jsou přímo zodpovědné za pevné spojení chromoforu a povrchu nanočástic  $\text{TiO}_2$ . Schopnost chromoforu přenést excitované elektrony do vodivostní vrstvy nanočástic  $\text{TiO}_2$  je dána pevností vazby mezi těmito dvěma jednotkami [30]. Již v počátcích vývoje technologie DSSC bylo zřejmé, že na ukotvení organických molekul na vrstvu nanočástic samotná fyzikální adsorpce není dostatečná. Tato skutečnost vedla k přípravě molekul se specifickými skupinami, jež se váží kovalentní vazbou na povrch nanočástic. Dochází tak k rovnoměrnému pokrytí povrchu nanočástic a minimalizaci desorpce chromoforu. Tyto aspekty jsou důležité pro lepší přenos elektronů a tudíž celkovou efektivitu barvivem senzitivovaného solárního článku [30]. U většiny chromoforů je ke kotvení využito buď karboxylové, nebo fosfonové kyseliny případně kyseliny sulfonové a dalších funkčních derivátů. Komplexní organické kotvící skupiny pak kombinují jednu nebo více z výše uvedených základních skupin. Méně často se využívají kotvící skupiny, jako jsou dithiokarboxylová kyselina nebo *N*-hydroxyamid. I přes snahu najít nové a efektivnější kotvící

skupiny, se zatím nepodařilo dosáhnout lepších výsledků než s použitím karboxylové či fosfonové skupiny. Do blízkosti kotvících skupin se s výhodou přidávají další akceptorní skupiny, které zlepšují ICT a zvyšují hodnoty IPCE [30, 32, 33].

### 1.5.1 Kyanakrylová kyselina



Tato skupina je využívána u čistě organických push-pull chromoforů. Její hojné využití je dáno především snadností zavedení pomocí Knoevenagelovy kondenzace karboxylové sloučeniny s kyanoctovou kyselinou a dobré elektron akceptorní schopnosti. Touto kotvící skupinou je např. vybaven i čistě organický chromofor **7** zobrazený na Obrázku 5. Chromofor **7** vykazuje absorpční píky při 366 a 470 nm a DSSC sestavené s jeho využitím dosahují efektivit přesahující 10 %. Karboxylová skupina jako součást kyanakrylové jednotky zajišťuje kovalentní vazbu mezi chromoforem a TiO<sub>2</sub>, zatímco kyan skupina slouží jako elektron akceptor zvyšující ICT [34].

### 1.5.2 Karboxylová kyselina



Jedná se o hojně využívanou kotvící skupinu u koordinačních sloučenin s centrálním atomem kovu (Ru, Zn, Cu, a jiné.). Zástupci této skupiny jsou chromofory **5** a **6** uvedené na Obrázku 5. Karboxylová skupina upřednostňuje kovalentní charakter vazby k částicím TiO<sub>2</sub>, čímž je zajištěna velmi dobrá schopnost přenosu elektronů z barviva na TiO<sub>2</sub>. Zároveň je karboxylová skupina akceptorem. Chromofory typu **5** a **6** dosahují efektivit až 12 % [34].

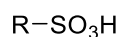
### 1.5.3 Fosfonová kyselina



Fosfonová kyselina je třetí nejvyužívanější kotvící skupinou, a to hned po karboxylové a kyanakrylové kyselině. Fosfonová skupina poskytuje vynikající kotvící stabilitu. Síla adsorpce fosfonové skupiny na povrch oxidu kovů je přibližně 80krát větší než v případě karboxylové skupiny. Míra desorpce je v případě fosfonové skupiny zanedbatelná. Všestranná koordinační chemie fosfonové skupině dovoluje vázat se na různé kovy přes P-O-M vazbu. Mnohé testy prokázaly, že karboxylová skupina desorbuje přibližně 5 až 1000krát rychleji než skupina fosfonová. Na druhou stranu míra ICT je výrazně horší než u karboxylové skupiny, což je dáno tetraedrální geometrií atomu fosforu a ztrátou konjugace [34]. Bylo zjištěno, že

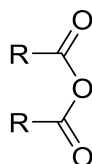
jedna fosfonová skupina je dostatečná pro ukotvení barviva na oxidu kovu a další fosfonové kotvící skupiny ve struktuře barviva již sílu adsorpce nezvyšují [34].

#### 1.5.4 Sulfonová kyselina

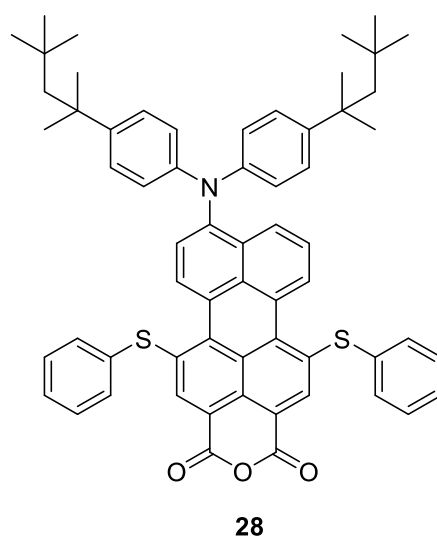


Přestože sulfonová kotvící skupina dokáže senzitivovat  $\text{TiO}_2$ , mají výsledná zařízení velmi nízkou efektivitu. Chromofory na bázi porfyriu, squarainu a azosloučenin byly testovány, ale nedosáhly vyšších efektivit jak 0,4 %. Z tohoto důvodu v DSSC technologii nenašly výrazné uplatnění [34].

#### 1.5.5 Anhydrid



Kotvící skupiny na bázi anhydridu perylen dikarboxylové kyseliny vykazují poměrně dobré výsledky v kotvení jak na  $\text{TiO}_2$ , tak na  $\text{SnO}_2$ . V počátcích vývoje technologie DSSC byla tato kotvící skupina využívána ve většině chromoforů. Ve spojení s  $\text{TiO}_2$  je rychlost přenosu elektronu v řádu femtosekund. Bohužel, většina prací zabývajících se touto kotvící skupinou nepodává dostatečně detailní informace o charakteru vazby. Např. chromofor **28** patří mezi úspěšná barviva s touto kotvící skupinou. Vykazuje absorpční maximum při 620 nm, vysokou hodnotu IPCE = 87 % a rovněž vysokou celkovou efektivitu 6,8 % [34].



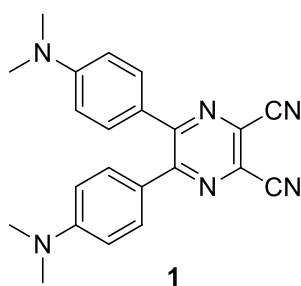
**Obrázek 16.** Chromofor s kotvící skupinou na bázi anhydridu.

## 2 Experimentální část

### 2.1 Obecné metody

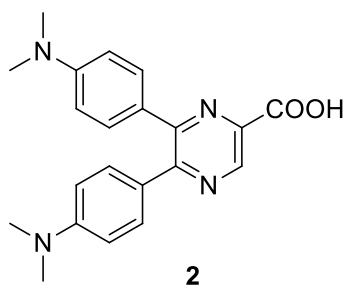
Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze, byla zakoupena od firem Aldrich nebo Penta. Před použitím nebylo provedeno další čištění. Rozpouštědla použitá při syntézách byla odpařována na odparce Heidolph Laborta 4001. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu ( $\text{SiO}_2$ , velikost částic 0,040–0,063 mm, Merck) za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na hliníkových destičkách potažených silikagelem  $\text{SiO}_2$  60 F254 (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm). Hmotnostní spektra byla měřena v GC/MS uspořádání na přístroji *Agilent Technologies 6890N Network GC System* (Kolona HP-5MS 30 m  $\times$  0,25 mm, film 0,25  $\mu\text{m}$ ), s detektorem *5973 Network Mass Selective Detector* (EI 70 eV, 33–550 Da). Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena pomocí MALDI hmotnostního spektrometru *LTQ Orbitrap XL* (Thermo Fisher Scientific, Bermen, Germany) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz) metodou „dried droplet“. Pro volbu pozice laseru byla využita předdefinovaná spirálová schémata pohybu. Spektra byla měřena v normálním hmotnostním rozsahu ( $m/z$  50–2 000) s rozlišením 100 000 při  $m/z = 400$  v režimu pozitivních iontů, jako matrice 0,2 M roztok 2,5-dihydroxybenzoové kyseliny (DHB) ve směsi s MeCN:H<sub>2</sub>O (95:5), přičemž molární poměr matrice:vzorek byl vždy přibližně 40:1. NMR spektra byla měřena na spektrometrech *Bruker Avance III* a *Bruker Ascend<sup>TM</sup>* při 400/500 MHz (<sup>1</sup>H) a 100 resp.125 MHz (<sup>13</sup>C), vždy při teplotě 25 °C. <sup>1</sup>H-NMR spektra v DMSO a CDCl<sub>3</sub> byla kalibrována na střed signálu multipletu rozpouštědla 2,55 a 7,26 ppm. <sup>13</sup>C-NMR spektra v DMSO a CDCl<sub>3</sub> byla kalibrována na střed signálu multipletu rozpouštědla 39,51 a 77,16 ppm. Pro normální měření i pro APT pulzní sekvenci bylo využito proton-dekaplujících kompozitních pulzů. Spin-spinové interakční konstanty  $J$  ( $J_{\text{H,H}}$  pokud není uvedeno jinak) jsou uvedeny v jednotkách Hertz (Hz), multiplicity signálů jsou označeny: *s* (singlet), *d* (dublet), *t* (triplet), *q* (kvartet), *m* (multiplet). UV/VIS spektra byla měřena v roztocích dichlormethanu na spektrofotometru *Hewlett-Packard 8453*. Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji *Büchi B-540*.

## 2.2 Příprava chromoforu 1



Příprava chromoforu **1** byla provedena dle literatury [23]. Do uzavíratelného, tlustostěnného, skleněného autoklávu byla předložena kyselina octová (150 ml) a byl přidán 4,4'-bis(*N,N*-dimethylamino)benzil (2,96 g; 10 mmol) a diaminomaleindinitril (3,24 g; 30 mmol). Autokláv byl uzavřen teflonovým špuntem a za stálého míchání byl celý obsah zahřát na teplotu 150 °C. Po 20 minutách reakce se začal vylučovat oranžový produkt. Za těchto podmínek reakce probíhala 2,5 h. Po reakci byla celá směs ochlazena na laboratorní teplotu, naředěna vodou a převedena do dělicí nálevky. V dělicí nálevce byla provedena čtyřnásobná extrakce dichlormethanem (4 × 25 ml). Spojené extrakty byly promyty vodou k odstranění zbytkové kyseliny octové. Organická fáze byla následně vysušena bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, přefiltrována a rozpouštědla byla odpařena na rotační vakuové odparce. Surový produkt byl přečištěn kolonovou chromatografií. Byly získány 3 g (64 %) oranžového produktu **1**. B. t. = 279,4–281,8 °C (Lit. [23] 272–275 °C); *R<sub>f</sub>* = 0,6 (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexan 1:1); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO): δ = 3,02 (s, 12H, CH<sub>3</sub>); 6,73 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, Ph); 7,51 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ph) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 39,62; 111,39; 114,85; 122,49; 127,15; 130,62; 151,71; 153,36 ppm. HR-MALDI-MS: pro C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub> ([M]<sup>+</sup>) vypočteno 368,17415; nalezeno 368,17440.

## 2.3 Pokus o přípravu chromoforu 2

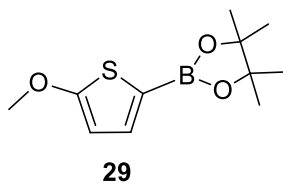


Příprava chromoforu **2** byla odvozena z analogické bazické hydrolyzy v literatuře [35]. Do zábrusové baňky s kulatým dnem byl předložen chromofor **1** (300 mg; 0,81 mmol) a dále byl přidán 30% roztok KOH (20 ml; 107 mmol) a 30% roztok H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 ml). Na baňku byl připojen zpětný chladič a celá směs byla zahřáta na 105 °C. Hydrolyza byla zastavena po 24 h. Směs byla ochlazena na laboratorní teplotu a neutralizována kyselinou chlorovodíkovou. Následně byla provedena extrakce ethylacetátem (3 × 25 ml). Spojené extrakty byly vysušeny pomocí Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, přefiltrovány a rozpouštědla byla odpařena na rotační vakuové odparce. Byla získána žlutá směs látek, jež neobsahovala chromofor **2**.

## 2.4 Příprava chromoforu 2

Druhá metoda k získání chromoforu **2** byla odvozena z principu kyselé hydrolyzy. Do zábrusové baňky s kulatým dnem byl navážen chromofor **1** (360 mg; 0,98 mmol) a dále byly předloženy koncentrovaná H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (30 ml) a H<sub>2</sub>O (30 ml). Baňka byla opatřena zpětným chladičem a reakční směs byla zahřáta na 105 °C. Hydrolyza byla zastavena po 16 h. Po ochlazení na laboratorní teplotu byla směs neutralizována vodným roztokem amoniaku. Následně byla provedena extrakce dichlormethanem (3 × 30 ml). Spojené extrakty byly vysušeny pomocí Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, přefiltrovány a rozpouštědla byla odpařena na rotační vakuové odparce. Bylo získáno 240 mg (67 %) oranžové krystalické látky. B. t. = 230,5–231,1 °C; *R<sub>f</sub>* = 0,87 (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:methanol 1:1); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO): δ = 2,98 (s, 12H, CH<sub>3</sub>); 6,69 (d, 2H, *J* = 9,2 Hz, Ph); 6,71 (d, 2H, *J* = 9,2 Hz, Ph); 7,41 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz, Ph); 7,45 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz, Ph); 8,99 (s, 1H, pyrazin) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (400MHz, DMSO): δ = 39,79; 111,33; 111,46; 124,95; 125,47; 130,22; 130,50; 138,94; 141,07; 150,46; 150,56; 150,74; 153,41; 165,56 ppm. HR-MALDI-MS: pro C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> ([M]<sup>+</sup>) vypočteno 362,17373; nalezeno 362,17390.

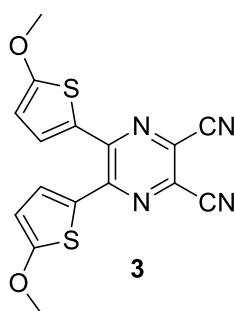
## 2.5 Příprava boron esteru 29



Pod inertní atmosférou bylo do Schlenkovy baňky předloženo suché THF (40 ml), 2-methoxythiofen (1 g; 8,76 mmol) a celá baňka byla ochlazená na -78 °C (suchý led + ethanol). Následně bylo postupně přidáváno *n*BuLi (8,2 ml; 13,12 mmol; 1,6M roztok v hexanu) za vzniku žlutě zbarveného roztoku. Byl přidán 2-*isopropoxy*-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2,08 ml; 10,1 mmol) a celá směs byla zvolna zahřáta na laboratorní teplotu a míchána po dobu 1 hodiny. Reakce byla ukončena přidávkem nasyceného roztoku chloridu amonného (30 ml). Následně byla provedena extrakce diethyletherem (3 × 25 ml). Získaný extrakt byl vysušen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, přefiltrován a rozpouštědla byla odpařena na rotační vakuové odparce. Získaný produkt byl dále čištěn pomocí kolonové chromatografie s použitím směsi rozpouštědel dichlormethan:hexan (1:1). Bylo získáno 1,4 g (67 %) světle hnědé viskózní kapaliny. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,31 (12H, s, CH<sub>3</sub>); 3,90 (3H, s, OCH<sub>3</sub>); 6,29 (1H, d, *J* = 4 Hz, Th); 7,32 ppm (1H, d, *J* = 4 Hz, Th)

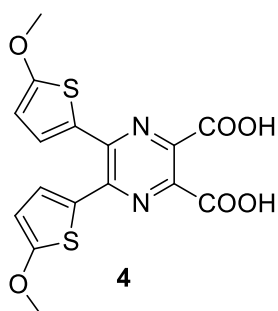


## 2.6 Příprava chromoforu 3



Příprava chromoforu **3** byla provedena dle literatury [36]. Chromofor **3** byl připravován na vakuum-inertní lince. Do vysekurované Schlenkovy baňky bylo předloženo THF (40 ml) a H<sub>2</sub>O (10 ml). Směs rozpouštědel byla probublávána argonem pro dobu 10 minut. Do baňky byl dále předložen pinakolborát **29** (500 mg; 2,08 mmol) a 4,5-dichlorpyrazin-2,3-dikarbonitril (187 mg; 0,947 mmol). Ke směsi bylo přidáno Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (43,36 mg; 0,047 mmol), SPhos (19,4 mg; 0,047 mmol) a Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (648 mg; 2 mmol). Reakce byla prováděna při teplotě 65 °C po dobu 6 hodin. Po ukončení reakce byla ke směsi přidána voda (40 ml) a celá směs byla ochlazena na laboratorní teplotu. Produkty reakce byly extrahovány dichlormethanem (3 × 40 ml). Spojené organické vrstvy byly odděleny, vysušeny pomocí Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, přefiltrovány a rozpouštědla byla odpařena na rotační vakuové odparce. Získaný surový produkt byl přečištěn pomocí rekrystalizace (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexan, 1:1). Bylo získáno 100 mg (30 %) oranžové krystalické látky (lit. 83 %). B. t. = 171–173 °C (Lit. [38] 172–173 °C); R<sub>f</sub> = 0,68 (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexan 1:1); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3,99 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 6,18 (d, 2H, J = 3,2 Hz, thiofen); 7,68 (d, 2H, J = 3,6 Hz, thiofen) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 60,75; 106,18; 113,60; 124,57; 126,15; 131,18; 146,64; 173,83 ppm. HR-MALDI-MS: pro C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ([M]<sup>+</sup>) vypočteno 354,02397; nalezeno 354,02440.

## 2.7 První pokus o přípravu chromoforu 4



Příprava chromoforu **4** byla provedena analogickým způsobem dle literatury [35]. Do zábrusové baňky s kulatým dnem byl předložen chromofor **3** (23 mg; 0,065 mmol), 15% vodný roztok NaOH (20 ml; 120 mmol) a 30% roztok H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2 ml). Baňka byla opatřena zpětným chladičem a směs byla zahřáta na 110 °C. Reakce byla ukončena po 24 hodinách a ochlazena na laboratorní teplotu. Směs byla následně zneutralizována pomocí kyseliny chlorovodíkové. Sraženina byla z vodného roztoku extrahována v dělicí nálevce dichlormethanem (3 × 25 ml). Spojené extrakty byly vysušeny, přefiltrovány a rozpouštědla byla odpařena na rotační vakuové odparce. Byla získána směs produktů, jež neobsahovala chromofor **4**.

## **2.8 Druhý pokus o přípravu chromoforu 4**

Druhá metoda pro získání chromoforu **4** byla odvozena od metody přípravy chromoforu **2**. Do zábrusové baňky s kulatým dnem byl předložen chromofor **3** (22 mg; 0,06 mmol), koncentrovaná H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (6 ml) a voda (6 ml). Baňka byla opatřena zpětným chladičem a směs byla zahřáta na 110 °C. Reakce byla ukončena po 24 hodinách a ochlazena na laboratorní teplotu. Směs byla následně zneutralizována pomocí vodného roztoku amoniaku. Sraženina byla z vodného roztoku extrahována v dělicí nálevce dichlormethanem (3 × 25 ml). Spojené extrakty byly vysušeny, přefiltrovány a rozpouštědla byla odpařena na rotační vakuové odparce. Byla získána směs produktů, jež neobsahovala chromofor **4**.

### 3 Výsledky a diskuze

#### 3.1 Syntéza

Pro získání cílového chromoforu **2** byla provedena dvoustupňová syntéza. Nejprve byl připraven odpovídající pyrazin-2,3-dikarbonitril **1** a ten byl následně podroben hydrolyze za různých podmínek, jež byly odvozeny z analogických hydrolyz aromatických nitrilů.

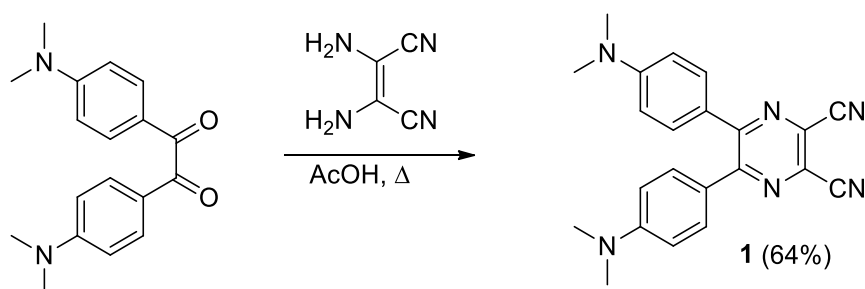


Schéma 2. Kondenzace benzilu a DAMNu za vzniku chromoforu **1**.

Kondenzace komerčně dostupného 4,4'-bis(*N,N*-dimethylamino)benzilu a diaminomaleindinitrilu (DAMN) v kyselině octové vede ke chromoforu **1** (Schéma 2). Tato kondenzace je všeobecně propracována a dle literatury [23] probíhá prakticky kvantitativně (97 %). Mé neoptimalizované pokusy vedly k chromoforu **1** ve výtěžku 64 %. Izolace produktu je poměrně jednoduchá a zahrnuje extrakci a následnou sloupcovou chromatografii.

Hydrolyze pyrazinových derivátů typu **1** nebyla dosud věnována v literatuře žádná pozornost. Získaný dinitril **1** byl proto podroben alkalické hydrolyze dle postupu odvozeného z literatury [35], která se zabývá strukturně podobnými sloučeninami (Schéma 3). V surové reakční směsi alkalické hydrolyzy však chromofor **2** nebyl nalezen, izolován byl převážně výchozí dinitril **1**. To je pravděpodobně způsobeno push-pull charakterem chromoforu **1** a výslednou elektronovou saturací obou nitrilových skupin, která snižuje jejich elektrofilní charakter a možnost ataku hydroxidovým iontem. Podmínky hydrolyzy byly proto změněny na kyselou katalýzu, která v literatuře není pro daný typ heterocyklických sloučenin vůbec popsána. Reakcí dle Schématu 3 byl získán chromofor **2** ve výtěžku 67 %. Při izolaci produktu z reakční směsi byly využity acidobazické vlastnosti chromoforu **2**, na který lze nahlížet jako na aminokyselinu s isoelektrickým bodem<sup>6</sup>. Vhodnou změnou pH bylo možné chromofor **2** vyloučit z roztoku a sraženinu následně oddělit jednoduchou extrakcí. Produkt vykazoval po extrakci dostatečnou čistotu a nebylo třeba jej dále čistit. Z provedené strukturní analýzy

<sup>6</sup> Isoelektrický bod je hodnotou pH, kdy daná molekula má nulový celkový náboj.

však bylo zjištěno, že v průběhu hydrolyzy došlo k dekarboxylaci jedné z karboxylových kyselin.

Decarboxylace 1,2-dikarboxylových, heteroaromatických sloučenin byla již dříve popsána a je využívána např. při přípravě kyseliny nikotinové z chinolinu. Samotná dekarboxylace probíhá za zvýšené teploty (zhruba 150 °C). Varem v kyselině sírové pravděpodobně dochází k dostatečnému zahřátí a samovolné dekarboxylaci na získaný chromofor **2** [36].

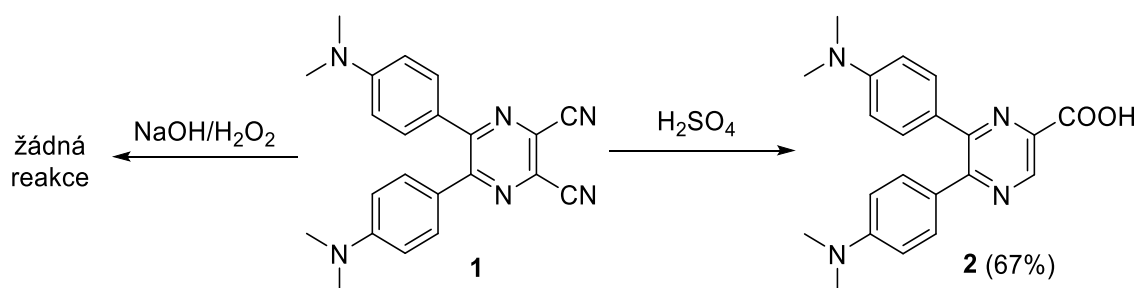


Schéma 3. Provedené hydrolyzy chromoforu **1** za vzniku cílové molekuly **2**.

Příprava meziprojektu **29**, nutného k syntéze chromoforu **3**, spočívala v DoM lithiaci 2-methoxythiofenu a následné reakci vzniklého organolithného derivátu s 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanem (*i*PrOBpin) za vzniku požadovaného esteru boronové kyseliny **29** (Schéma 4). Produkt byl získán ve výtěžku 67 %, přičemž literatura [37] uvádí 80 %. Práce byla prováděna na vakuum-inertní lince, čištění pak rychlou sloupcovou chromatografií.

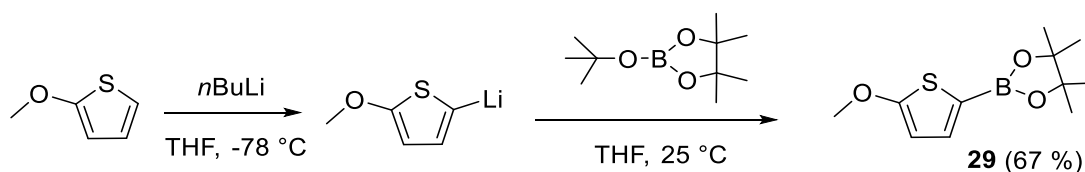


Schéma 4. Příprava meziprojektu **29**.

Syntéza chromoforu **3** byla provedena pomocí Suzukiho-Miyaurovy cross-coupling reakce mezi komerčně dostupným 5,6-dichlorpyrazin-2,3-dikarbonitrilem a boron esterem **29** (Schéma 5). Tato konkrétní reakce vyžadovala specifické podmínky a neobvyklé katalyzátory ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{SPhos}/\text{CsCO}_3$ ) vyvinuté v naší pracovní skupině [38]. Optimalizovanou reakcí lze dosáhnout výtěžku až 83 %, v mém případě jsem dosáhl výtěžku 30 %. Chromofor **3** byl čištěn krystalizací.

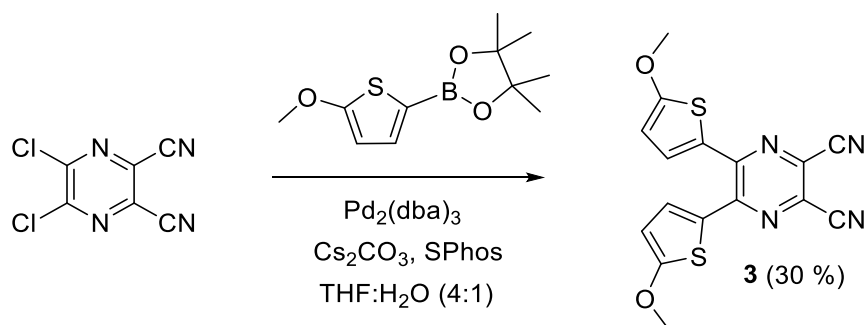


Schéma 5. Suzukiho-Miyaurova cross-coupling reakce vedoucí ke chromoforu **3**.

Hydrolýza nitrilových skupin chromoforu **3** byla provedena analogickým způsobem jako u chromoforu **1** (Schéma 6). Z provedených analytických měření získaných reakčních směsí bylo zjištěno, že neobsahují ani stopová množství požadovaného chromoforu **4**. NMR a HR-MALDI-MS měření vykazuje velké množství signálů, resp. fragmentů v produktech hydrolýzy a nejspíše tak dochází k postupné degradaci molekuly v průběhu hydrolýzy. Cílové barvivo **4** tak nebylo připraveno vůbec.

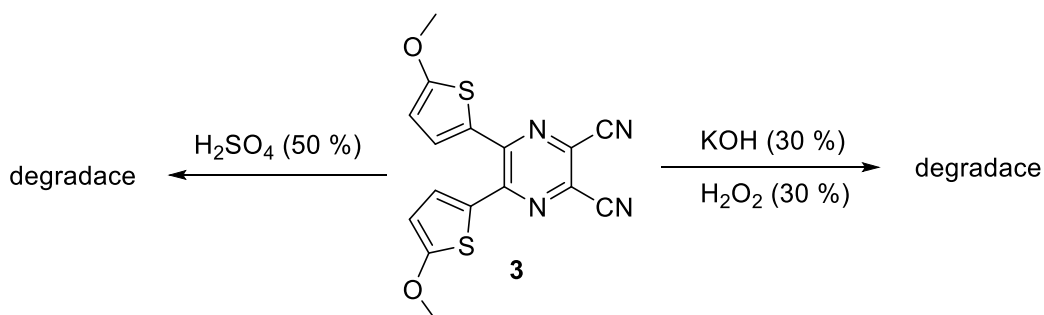
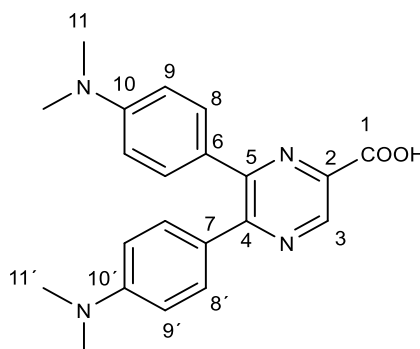


Schéma 6. Pokusy o hydrolýzu chromoforu **3**.

### 3.2 Strukturní analýza

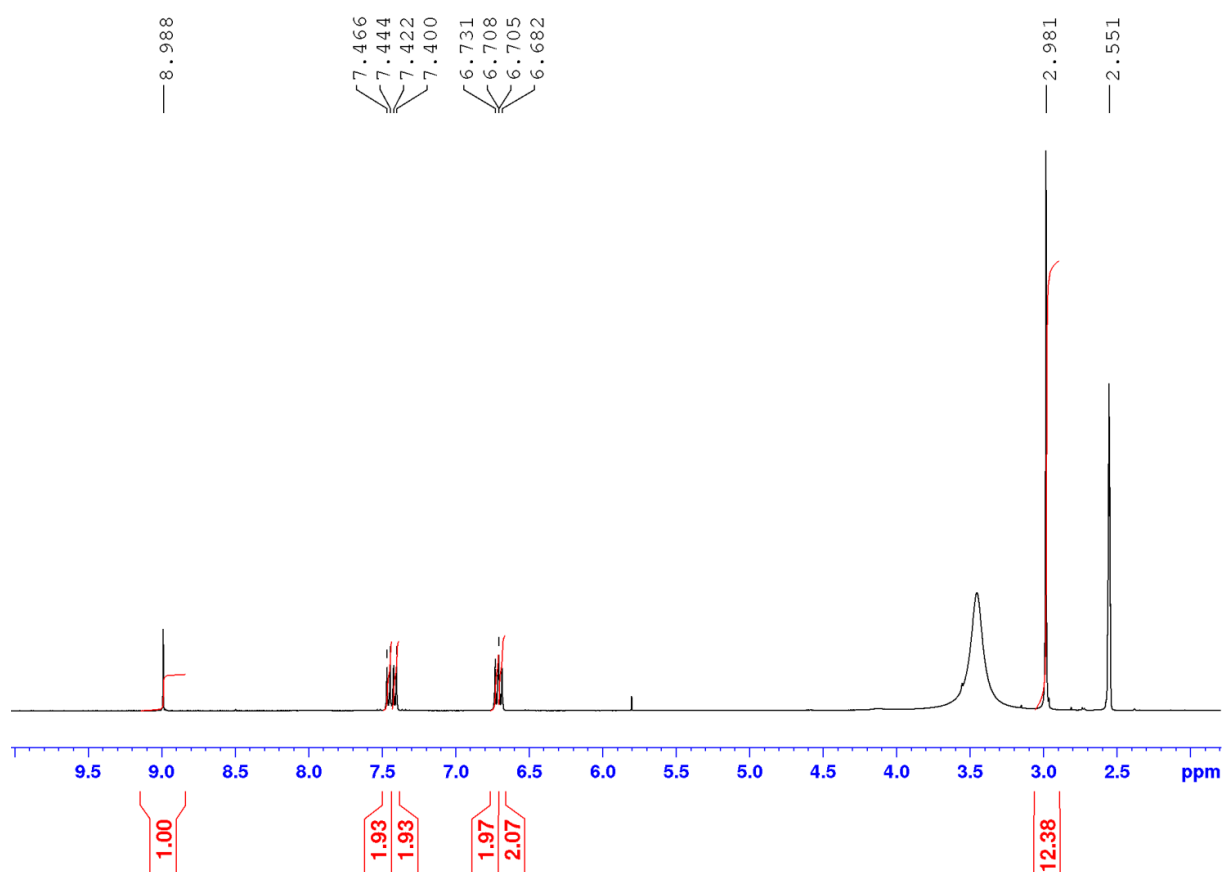
K ověření struktury syntetizovaných (mezi)produktů byly použity následující analytické metody: a) měření bodu tání, b) tenkovrstvá chromatografie, c)  $^1\text{H}$ - a  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopie a d) HR-MALDI-MS spektroskopie.



Obrázek 17. Struktura a číslování chromoforu **2** pro strukturní analýzu

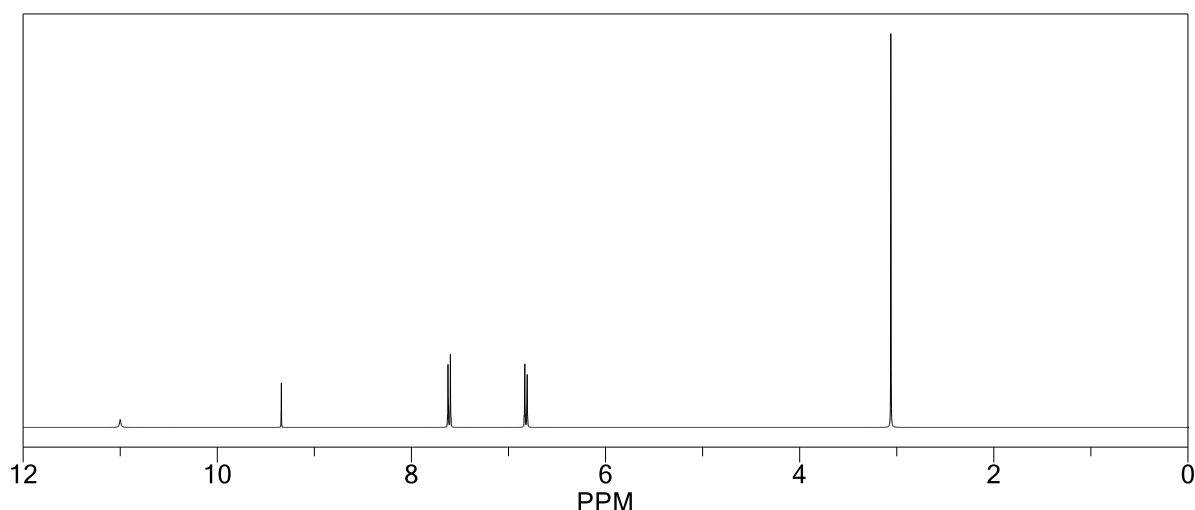
K popisu strukturní analýzy byl vybrán chromofor **2**, jelikož je jako jediný zcela novou látkou, struktura je uvedena na Obrázku 17. Pro zjednodušení jsou jednotlivé uhlíky očíslovány. Z pohledu NMR spektroskopie je důležité, zda je daná molekula symetrická. Pro chromofor **2** symetrii porušuje nově vzniklá karboxylová kyselina, jež na uhlíku 3 nemá svůj ekvivalent.

Ve  $^1\text{H}$ -NMR spektru, uvedeném na Obrázku 18, můžeme identifikovat 4 doublety s chemickými posuny 6,69; 6,72; 7,41 a 7,45 ppm, které náležejí vodíkům umístěným na uhlících 8 a 9 respektive 8' a 9'. Jednotlivé integrální intenzity  $\sim 2$  odpovídají množství vodíků v jednotlivých pozicích. Dále je zřetelný výrazně posunutý singlet s  $\delta = 8,99$  ppm, jež náleží vodíku vázaném na uhlíku 3. Integrální intenzita 1 odpovídá předpokladu. Nejvýraznější singlet s hodnotou chemického posunu 2,98 ppm a intenzitou  $\sim 12$  odpovídá všem vodíkům vázaným na uhlíku 11 respektive 11'. Vzhledem k nesymetričnosti molekuly byly pro uhlíky 11 a 11' očekávány dva separované singlety. Nicméně jejich magnetická ne-ekvivalence je velice malá (relativně velká vzdálenost uhlíků 11 a 11' od nesymetrického centra molekuly) a rozdíly v chemických posunech jsou tak minimální a ve spektru se jeví jako singlet. Mimo chromoforu **2** jsou ve spektru ještě přítomny signály rozpouštědla (DMSO, 2,55 ppm) a vody (3,42 ppm).



**Obrázek 18.** Experimentální  $^1\text{H-NMR}$  spektrum chromoforu **2** (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

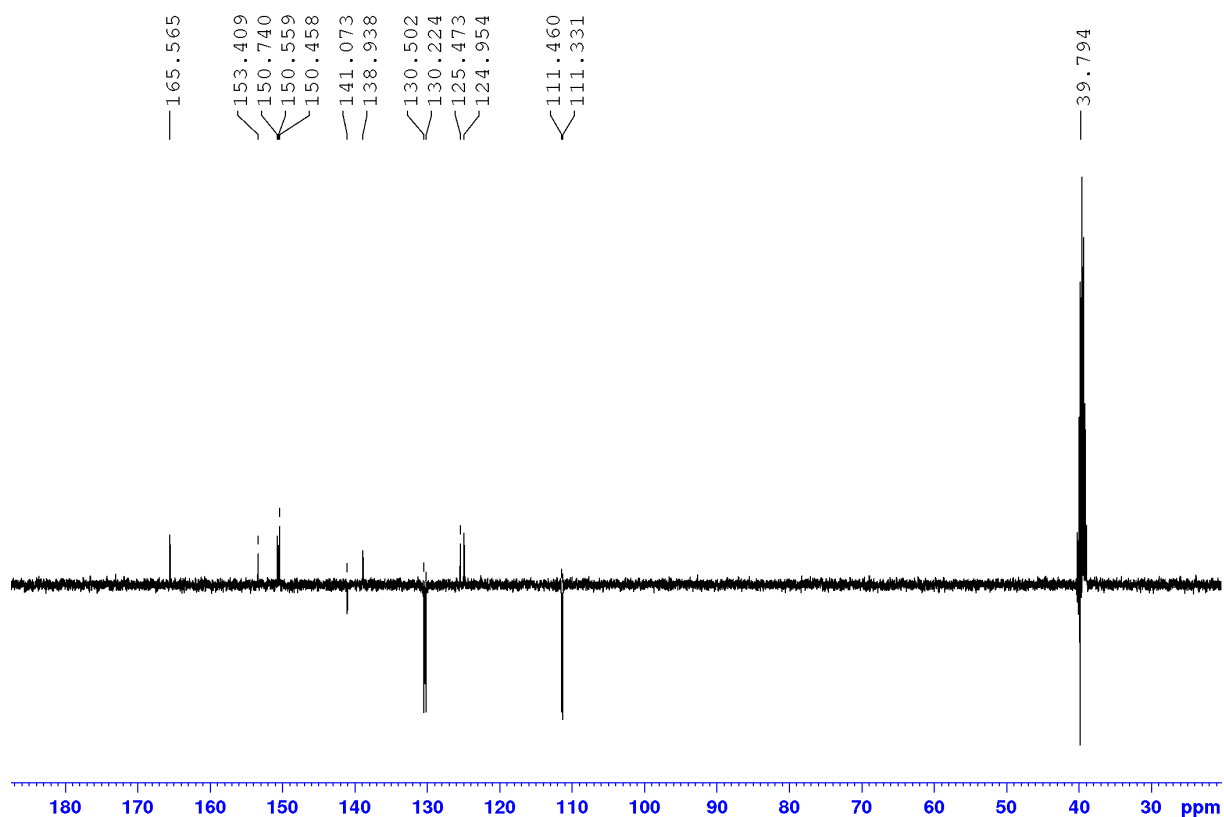
Ze simulovaného  $^1\text{H-NMR}$  spektra (generované pomocí ChemBioDraw Ultra 12.0), uvedeného na Obrázku 19, je zřejmá relativně dobrá shoda s naměřeným spektrem. Jasná je nepřítomnost signálu s přibližným chemickým posunem 11 ppm, který náleží vodíku karboxylové kyseliny. Jedná se tedy o kyselý vodík s rychlou výměnou, který je v reálných spektrech široký, skrytý v základní lince nebo je spojen se signálem přítomné vody. Simulační program rovněž dostatečně nepostihuje magnetickou ne-ekvivalenci vodíků obou aromatických jader a ukazuje dva průměrné signály namísto experimentálně zjištěných čtyř. Jeden celkový signál obou *N,N*-dimethylamino skupin je však již ve shodě s experimentálními daty.



**Obrázek 19.** Teoretické  $^1\text{H}$ -NMR spektrum chromoforu 2.

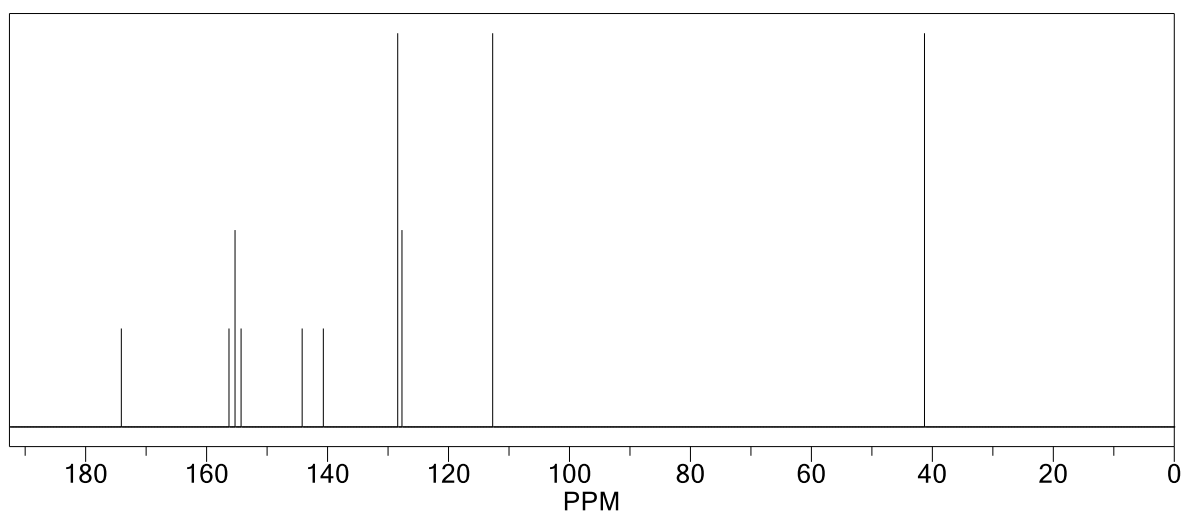
$^{13}\text{C}$ -NMR bylo měřeno pomocí techniky APT (attached proton test). U této techniky směřují signály primárních a terciálních uhlíků od základní osy směrem dolů, zatímco signály sekundárních a kvarterních uhlíků směrem nahoru (nebo naopak). Ve spektru (Obrázek 20) je přítomno šest dobře identifikovatelných signálů směřujících směrem dolů. Tyto signály náleží uhlíkům 3, 8, 8', 9, 9' a 11(11'). Uhlíky 11(11') se vyznačují chemickým posunem 39,8 ppm a jsou tak součástí multipletu rozpouštědla se s stejným chemickým posunem. Soubor dvou píků o přibližných posunech 111 a 130 ppm náleží uhlíkům 8, 9 respektive 8', 9'. Posledním signálem směřujícím směrem dolů je uhlík 3 (141,1 ppm). Celkový počet signálů směřujících směrem nahoru je osm a odpovídají uhlíkům 1, 2, 4, 5, 6, 7, 10 a 10'. V souboru těchto signálů je snadno určitelný především signál uhlíku 1 s nejvýraznějším chemickým posunem (165,5 ppm), zbylé signály je z tohoto měření obtížné přisoudit. Přesné určení signálů by vyžadovalo další měření, především korelačních spekter. Celkový počet signálů odpovídá očekávaným a rovněž potvrzuje nesymetrii molekuly.





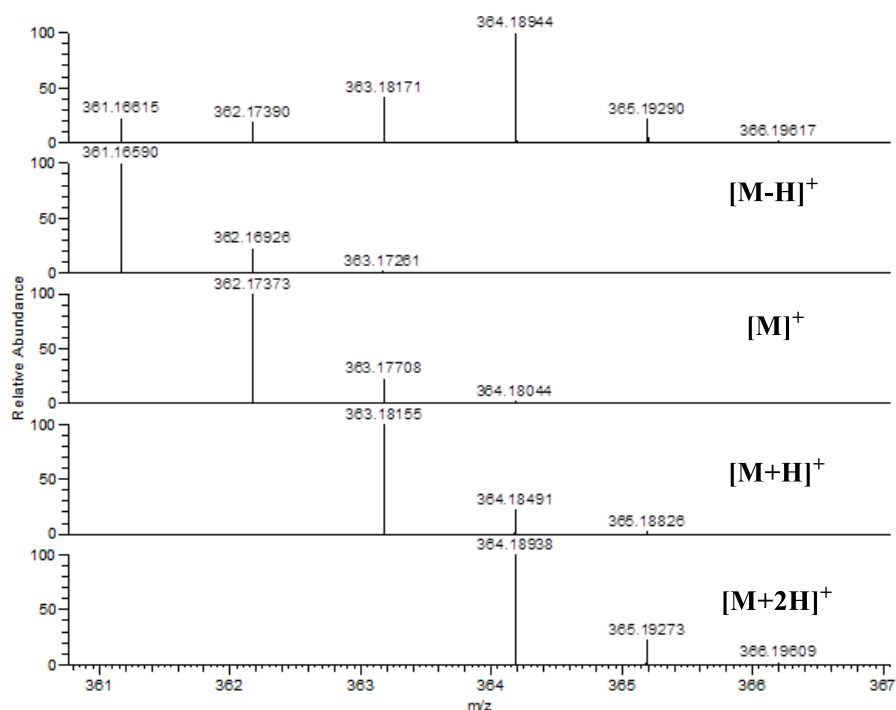
**Obrázek 20.** Experimentální  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum chromoforu **2** (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

Simulované  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum (generované pomocí ChemBioDraw Ultra 12.0) uvedené na Obrázku 21 je experimentálnímu velice podobné, jen s tím rozdílem, že nejsou signály rozděleny nahoru a dolů jako v experimentálním APT spektru. Je však vidět, že výše uvedené strukturální prvky a jim odpovídající signály lze nalézt i v simulovaném spektru.



**Obrázek 21.** Simulované  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum chromoforu **2**.

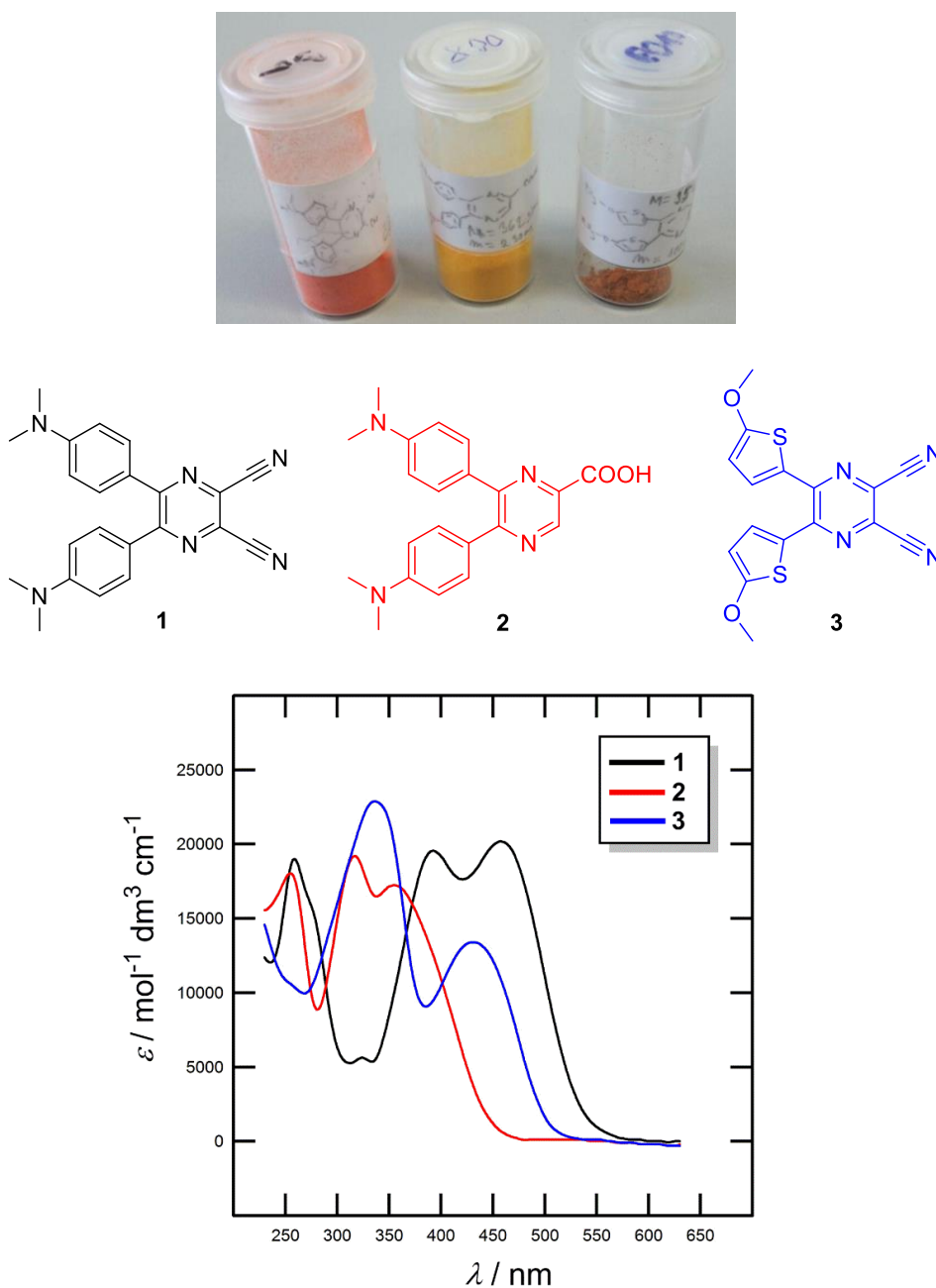
Hmotnostní spektra byla měřena ve vysokém rozlišení za použití MALDI ionizace. Na Obrázku 22 jsou uvedena experimentálně získaná data, která jsou srovnána s teoreticky kalkulovanými hodnotami. Principiálně lze z chromoforu **2** proton odštěpit a rovněž ho připojit. Tzn. za podmínek MALDI ionizace s využitím DHB matrixu lze očekávat píky  $[M-H]^+$ ,  $[M]^+$ ,  $[M+H]^+$  a popřípadě  $[M+2H]^+$ . V experimentálním spektru lze nalézt píky s  $m/z$  hodnotami 361,16615; 362,17390; 363,18171 a 364,18944 Da, které téměř přesně odpovídají simulovaným produktům  $[M-H]^+$ ,  $[M]^+$ ,  $[M+H]^+$  a  $[M+2H]^+$ . Experimentální a vypočtené hodnoty pro jednotlivé adukty se liší s odchylkami 0,7; 0,5; 0,4 a 0,2 ppm, včetně shody pozorovaného izotopového paternu z čehož lze rovněž usuzovat na dostatečnou čistotu chromoforu **2**.



Obrázek 22. Experimentální (nahore) a simulovaná (dole) HR-MALDI-MS spektra chromoforu **2**.

### 3.3 UV-VIS spektrometrie

Optické vlastnosti získaných chromoforů **1–3** byly zkoumány pomocí UV-VIS spektrometrie. Jednotlivé chromofory byly rozpuštěny v methanolu při koncentracích  $1 \times 10^{-5}$  mol/l. Pro tyto koncentrace byla změřena elektronová absorpční spektra, jako závislost molárního absorpčního koeficientu na vlnové délce. Hodnoty nejdélnějších absorpčních maxim ( $\lambda_{\max}$ ) a odpovídajících molárních absorpčních koeficientů ( $\epsilon$ ) jsou uvedeny v Tabulce 2. Vzhled, struktury a spektra cílových chromoforů **1–3** jsou znázorněna na Obrázku 23.



Obrázek 23. Absorpční spektra chromoforů **1**, **2** a **3**.

Tabulka 2. Optické vlastnosti chromoforů **1**, **2** a **3**.

Chromofor	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\varepsilon$ [mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ]
<b>1</b>	460	20200
<b>2</b>	359	17200
<b>3</b>	436	13400

Zatímco mají chromofory **1** a **3** barvu oranžovou, kyselina **2** je světle žlutá. Ve spektrech na Obrázku 23 lze rozlišit dvě sady molekul, pro něž předpokládáme podobné absorpční charakteristiky. Chromofory **1** a **3** jsou svými analogy se stejnou pyrazin-2,3-dikarbonitril akceptorní jednotkou a různými elektron donorními částmi (*N,N*-dimethylanilino a 5-methoxythiofen-2-yl). Tyto sloučeniny vykazují podobná nejdélnější absorpční maxima 460 a 436 nm. Chromofor **1** má CT-pás posunutý bathochromně o 24 nm než chromofor **3**, což je následek vyšší elektron donorní schopnosti *N,N*-dimethylanilino skupiny v porovnání 5-methoxythiofen-2-yl. Tvary absorpčních spekter a naměřené pozice absorpčních maxim pro deriváty **1** a **2** odpovídají hodnotám uvedeným v literatuře [23, 38].

Mnohem více zajímavé je však srovnání chromoforů **1** ( $\lambda_{\max} = 460$  nm) a **2** ( $\lambda_{\max} = 359$  nm), které mají stejnou donorní část a liší se pouze v charakteru a počtu akceptorních jednotek jako jsou kyan a karboxylová skupina. Jak je vidět, hydrolyzou a dekarboxylací chromoforu **1** na **2** dochází k výrazné změně barevnosti (oranžová → žlutá). Výrazný hypsochromní posun (101 nm) lze tedy přisoudit snížení efektivity ICT způsobené ztrátou jedné akceptorní CN jednotky a převedením druhé na COOH skupinu s nižší akceptorní schopností. Zavedení dobré kotvící COOH skupiny je tak doprovázeno nežádoucím posunem barevnosti chromoforu převážně do UV oblasti.

## 4 Závěr

Cílem této bakalářské práce byla syntéza push-pull chromoforů s kotvicí skupinou pro TiO<sub>2</sub>, využitelných pro DSSC technologii.

V teoretické části tato práce vymezuje pojem push-pull chromofor, jeho základní vlastnosti a strukturu. Dále pojednává o využití chromoforu v barvívem senzitivovaných solárních článkách, popisuje funkci takového článku jeho výhody a nevýhody. Práce rovněž hodnotí všeobecnou využitelnost solárních článků a jejich potenciální vývoj se zaměřením na DSSC technologii. Z provedené rešerše vyplývá, že technologie DSSC v současné době ustupuje do ústraní všeobecného zájmu. Z dlouhodobého hlediska je to dáno stále nevyřešenými nedostatky, jakými jsou malá účinnost, přítomnost kapalného elektrolytu a nedostatečná stabilita článku v čase. Následně se práce věnuje studiu chromoforů na bázi pyrazinu a jejich využití v DSSC technologii. Bylo zjištěno, že chromofory na bázi pyrazinu nedosahují tak vysoké efektivity, jako nejlepší známá barviva, ale vynikají snadností syntézy a vysokou stabilitou. Efektivita chromoforu v přenosu elektronu na vrstvu TiO<sub>2</sub> je velkou měrou závislá na kotvicí skupině, proto je rovněž pojednáno o v současné době využívaných kotvicích skupinách. Z uvedených informací vyplývá, že jedny z nejlepších kotvicích skupin jsou kyanakrylová, karboxylová a fosfonová kyselina. Tyto kotvicí skupiny se váží částečně kovalentní vazbou na povrch TiO<sub>2</sub> a zajišťují efektivní přenos elektronů.

Cílem experimentální části bylo získat push-pull chromofory na bázi pyrazinu s COOH kotvicí skupinou pro TiO<sub>2</sub>. Parciálními syntetickými cíli bylo připravit vybrané chromofory **1** a **3** nesoucí dvě kyan skupiny a dvě různé donorní skupiny (*N,N*-dimethylanilino a 5-methoxythiofen-2-yl) připojené na centrální pyrazin a následně se pokusit o hydrolýzu obou kyan skupin na karboxylové kyseliny.

V experimentální části práce je nejprve uvedena syntetická cesta k nitrilům **1** a **3** ve tvaru písmene X. Tyto funkční deriváty byly výchozími látkami pro hydrolýzu na příslušné karboxylové kyseliny. O hydrolýze námi získaných chromoforů **1** a **3** se v současné době nezmiňuje žádná literatura a práce je tudíž z tohoto pohledu inovativní. Pro chromofor **1** bylo zjištěno, že hydrolýza v prostředí hydroxidu není účinná, proto byla použita hydrolýza kyselou katalyzovaná. Tímto způsobem se podařilo připravit odpovídající karboxylovou kyselinu v relativně dobrém výtěžku. Očekávaný produkt ve formě dikarboxylové kyseliny však nevznikl. V průběhu hydrolýzy totiž jedna z karboxylových skupin dekarboxylovala a byl získán nesymetrický chromofor **2**. Z pohledu push-pull chromoforů dekarboxylace nevadí,

jelikož molekula stále obsahuje potřebnou elektron donorní i akceptorní část. Chromofor **2** byl úspěšným hydrolytickým produktem. K získání chromoforu **4** byly využity dvě syntetické cesty, jak bazicky, tak i kyselě katalyzovaná hydrolýza. Ani jedna z cest však nevedla k požadovanému hydrolytickému produktu, a to ani ve stopovém množství.

Struktura a čistota syntetizovaných produktu byla ověřena pomocí měření bodu tání, tenkovrstvé chromatografie, MALDI hmotnostních spekter,  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$ -NMR spekter. Spektra každého z dosažených produktů jsou uvedena v příloze této práce.

Optické vlastnosti získaných produktů byly studovány pomocí UV-VIS absorpčních spekter. Z nichž byly vyvozeny základní vztahy typu struktura-vlastnosti. Lze konstatovat, že hydrolýzou a následnou dekarboxylací chromoforu **1** na **2** dochází k zavedení dobré kotvicí skupiny, ale tento proces je rovněž spojen s výrazným hypsochromním posunem absorpčního maxima o 101 nm. Nejdélouhovější absorpční maximum chromoforu **2** je tak lokalizováno při 359 nm, tzn. na hraně viditelné a UV oblasti spektra. Lze proto předpokládat, že jeho aplikace v DSSC technologii bude výrazně limitována jeho nízkou absorpcí ve viditelné oblasti spektra.

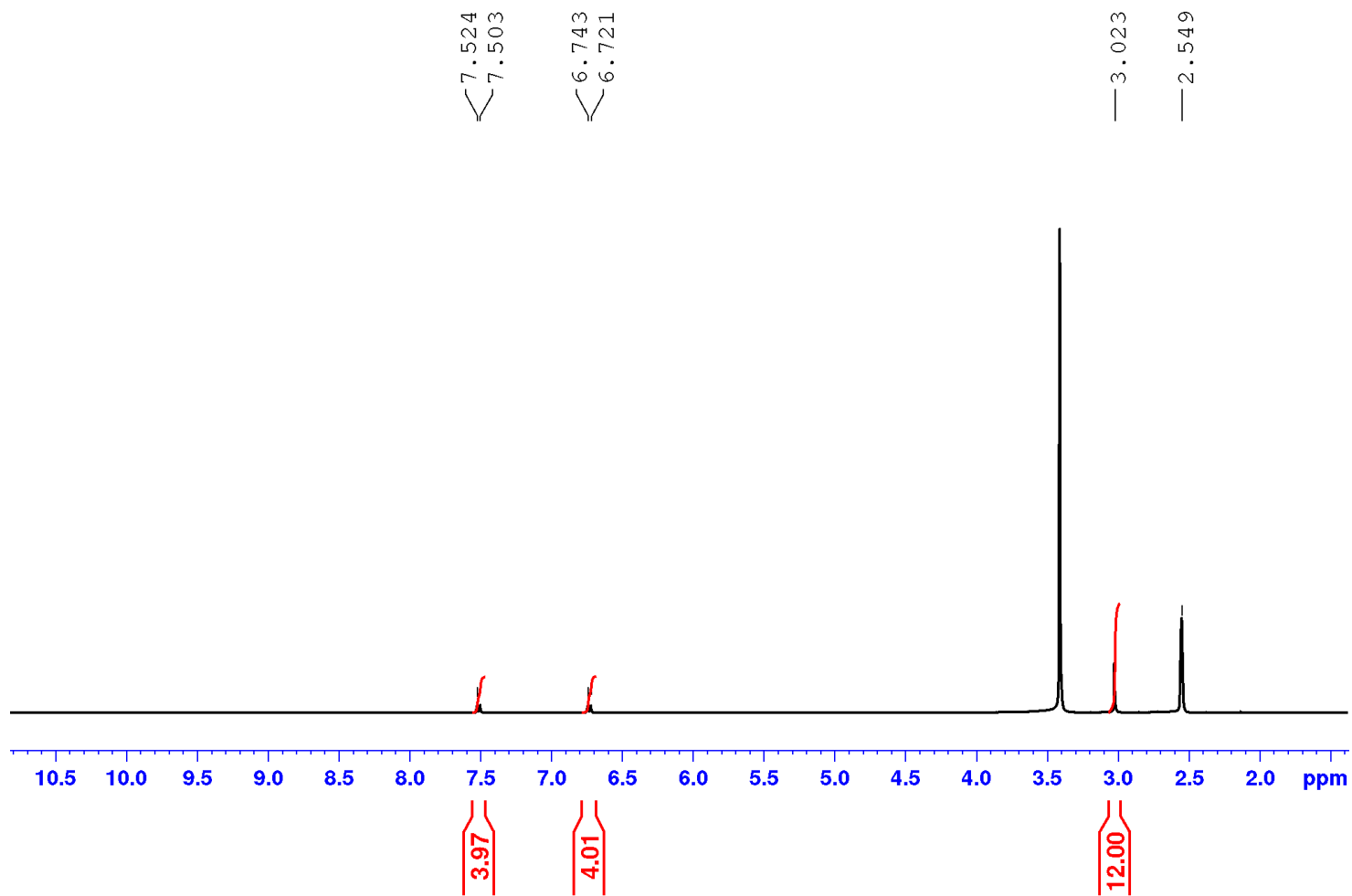
## 5 Literatura

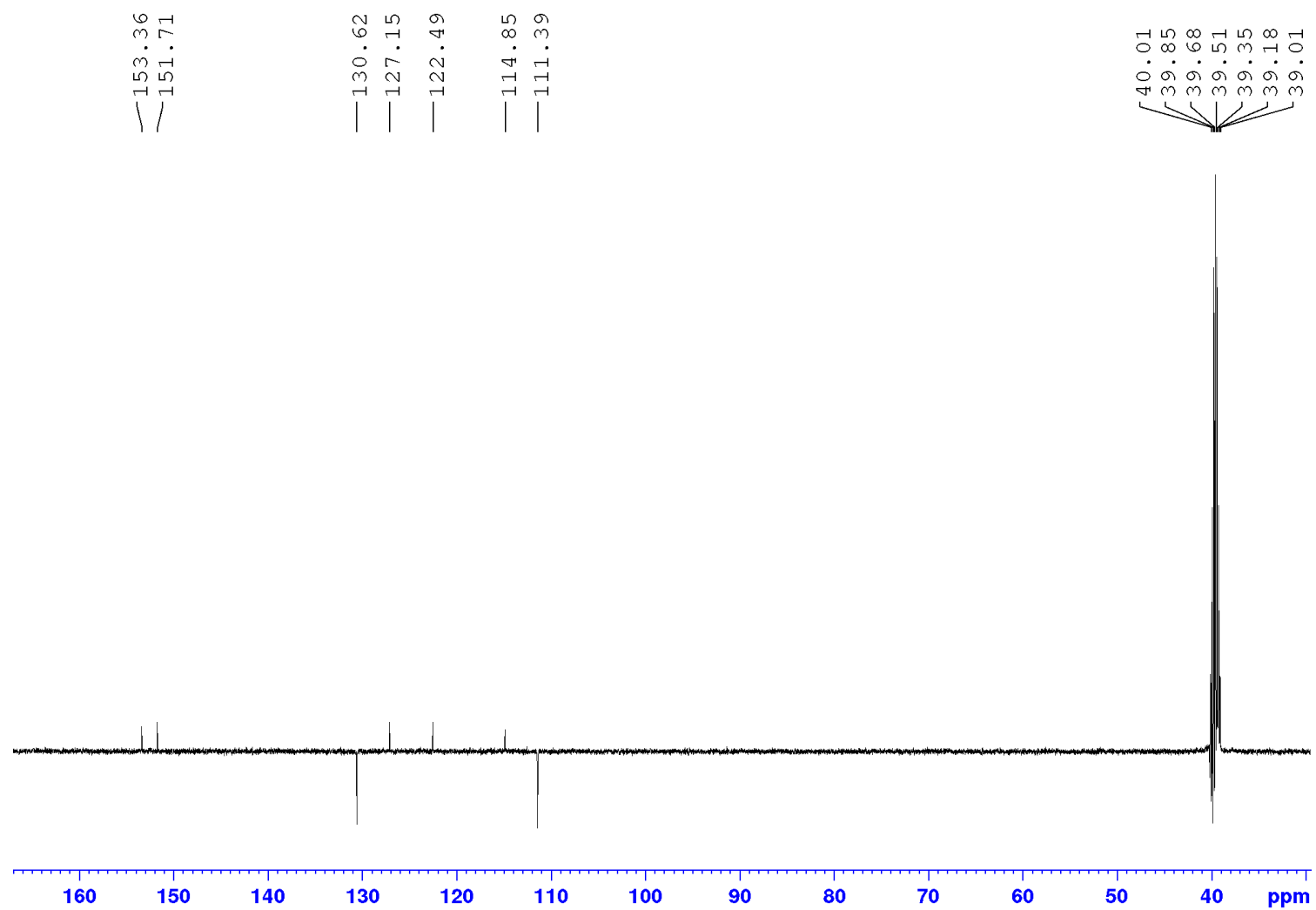
- [1] Bureš, F. *Chem. Pap.* **2013**, *107*, 834–842.
- [2] Bureš, F. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826-58851.
- [3] Pytela, O. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1995**, *60*, 1502-1528.
- [4] Klikar, M, Solanke, P., Tydlitát, J. a Bureš, F. *The Chemical Record.* **2016**, *16*, 1886-1905.
- [5] Dokládalová, L., Bureš, F., Kuznik, W., et al. *Organic.* Elsevier, **2014**, *12*, 5517-5527.
- [6] Grätzel, M. a O Reagen, B. *Nature.* London: Nat. Pub. Gr., **1991**, 6346, 737-381.
- [7] Grätzel, M. *Photochemistry Reviews.* **2003**, *4*, 145-153.
- [8] Hagfeldt, A., Boschloo G., Sun L., Kloo L. a Pettersson H. *Chemical Reviews.* **2010**, *110*, 6595-6663.
- [9] Karlsson, K. M. Disertační práce, *Royal Institute of Technology*, **2011**
- [10] Mozaffari, S., Nateghi, M. R. a Zarandi, M. B. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2017**, *71*, 675-686.
- [11] *Plasticsphotovoltaics: Learning center* [online]. [cit. 2017-02-21]. Dostupné z: <http://plasticphotovoltaics.org/lc/characterization/lc-advanced-c/lc-ipce.html>
- [12] *British Petrol Global: Solar energy* [online]. [cit. 2017-02-21]. Dostupné z: <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/renewable-energy/solar-energy.html>
- [13] Analyze search results. Year. *Scopus* [online]. [cit. 2017-03-17]. Dostupné z: <https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=16FA9B0DC88602F99C1DF21004B5513D.wsnAw8kcdt7IPYLO0V48gA%3a160&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28%22dye+sensitized%22+solar%29&sort=plf-f&sdt=cl&sot=b&sl=37&count=15208&analyzeResults=Analyze+results&cluster=scosubtype%2c%22ar%22%2ct%2c%22re%22%2ct&txGid=16FA9B0DC88602F99C1DF21004B5513D.wsnAw8kcdt7IPYLO0V48gA%3a21>
- [14] Analyze search results: Subject area. *Scopus* [online]. [cit. 2017-03-17]. Dostupné z: <https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=16FA9B0DC88602F99C1DF21004B5513D.wsnAw8kcdt7IPYLO0V48gA%3a160&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28%22dye+sensitized%22+solar%29&sort=plf-f&sdt=cl&sot=b&sl=37&count=15208&analyzeResults=Analyze+results&cluster=scosubtype%2c%22ar%22%2ct%2c%22re%22%2ct&txGid=16FA9B0DC88602F99C1DF21004B5513D.wsnAw8kcdt7IPYLO0V48gA%3a21>
- [15] Qin, Z., Wang, Y., Lu, X., et al. *Chem. - Asian J.* **2016**, *11*, 285-293.

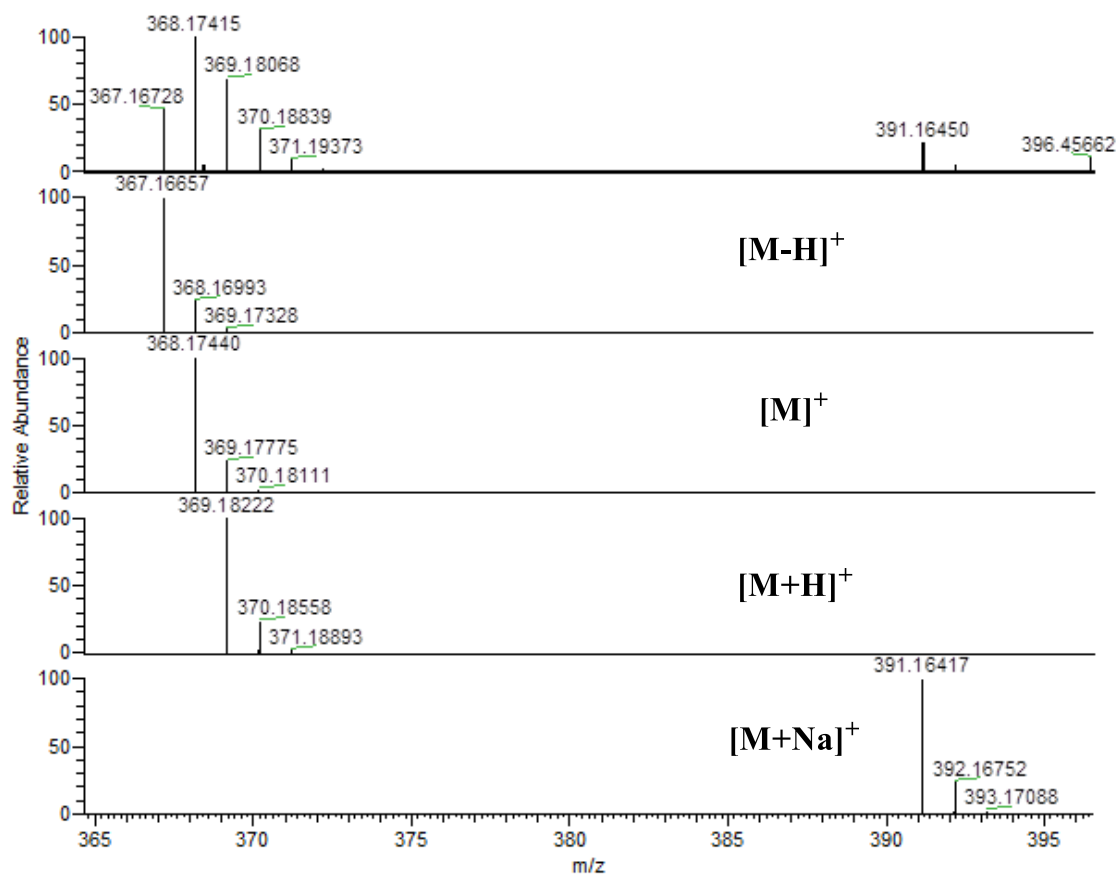
- [16] Hoffert, K., Durand, R. J., Gauthier, S., et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 523-529.
- [17] Ooyama, Y., Uenaka, K., Harima, Y. a Ohshita, J. *RSC Advances.* **2014**, 4, 30225-30228.
- [18] Chen, M., Nie, H., Song, B., et al. *Chem. - Asian J.* **2016**, 11, 285-293.
- [19] Mei, J., Leung Nelson L. C.; Kwok, Ryan T. K.; Lam, Jacky W. Y.; Tang, Ben Zhong, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11718–11940
- [20] Nakamura, A., Ataka, T., Segawa, H., et al.: *Agric. Biol. Chem.* **1983**, 47, 2923–2924
- [21] Sessler, J. L., Pantos, G. D., Katayev, E., Lynch, V. M., *Org. Lett.* **2013**, 5, 4141–4144
- [22] Ohta, K., Azumane, S., Kawahara, W., Kobayashi, N., Yamamotoi., *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2313–2320
- [23] Bureš, F., Čermáková, H., Kulhánek, J., Ludwig, M., Kuznik, W., Kityk, I. V., Mikysek, T. a Růžička, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 529–538
- [24] Achelle, S., Baudequin, C. a Plé, N. *Dyes Pigm.* 2013, **98**, 575–600.
- [25] Shirai, K, Yanagisawa, A, Takahashi, H, Fukunishi, K, Matsuoka, M. *Dyes Pigm.* **1998**, 49–68
- [26] Kim, JH, Shin, SR, Matsuoka, M, Fukunishi, K. *Dyes Pigm.* **1998**, 341-57
- [27] Lee NS, Sun G, Lin LY, Neumann WL, Freskos JN, Karwa A, et al. *J Mater Chem.* **2011**, 14193–202
- [28] Kudo, K., Momotake, A., Kanna, Y., Nishimura, Y., Arai T. *Chem Commun.* **2011**, 3867 – 9
- [29] Thirumurugan, P., Muralidharan, D., Perumal, P. *Dyes Pigm.* **2009**, 81, 245 –53
- [30] Yang, L., Sun, Z., Chen, S. a Li, Z. . *Dyes Pigm.* **2013**, 99, 29 –35
- [31] Kalyanasundaram K., Grätzel M., *Coord. Chem. Rev.* **1998** 177,347–414
- [32] Ambrosio, F., Martsinovich, N., Troisi, A. a Li, Z. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 1531–1535.
- [33] Manfredi, N., Cecconi, B., Abbotto A. *Eur J Org Chem.* **2014**, 7069–7086
- [34] Zhang, L. a Cole, J. M. *ACS Applied Materials & Interfaces.* **2015**, 7, 3427–3455
- [35] Tsuda, T., Fujishima, K., Ueda, H., *Agric. Biol. Chem.* **1981**, 45, 2129–2130
- [36] Červinka, O., Dědek, V., Ferles, M. *Organická chemie*, **1969**, 823–824
- [37] Légraré, M.; Courtemanche, M., Rochette, É., *Science*, **2015**, 349, 513–516
- [38] Zhao, Y., Zhang C., Chin K., Pytela O., Wei G., Liu H., Bureš F. a Jiang Z. *RSC Advances.* **2014**, 4, 30062–30067



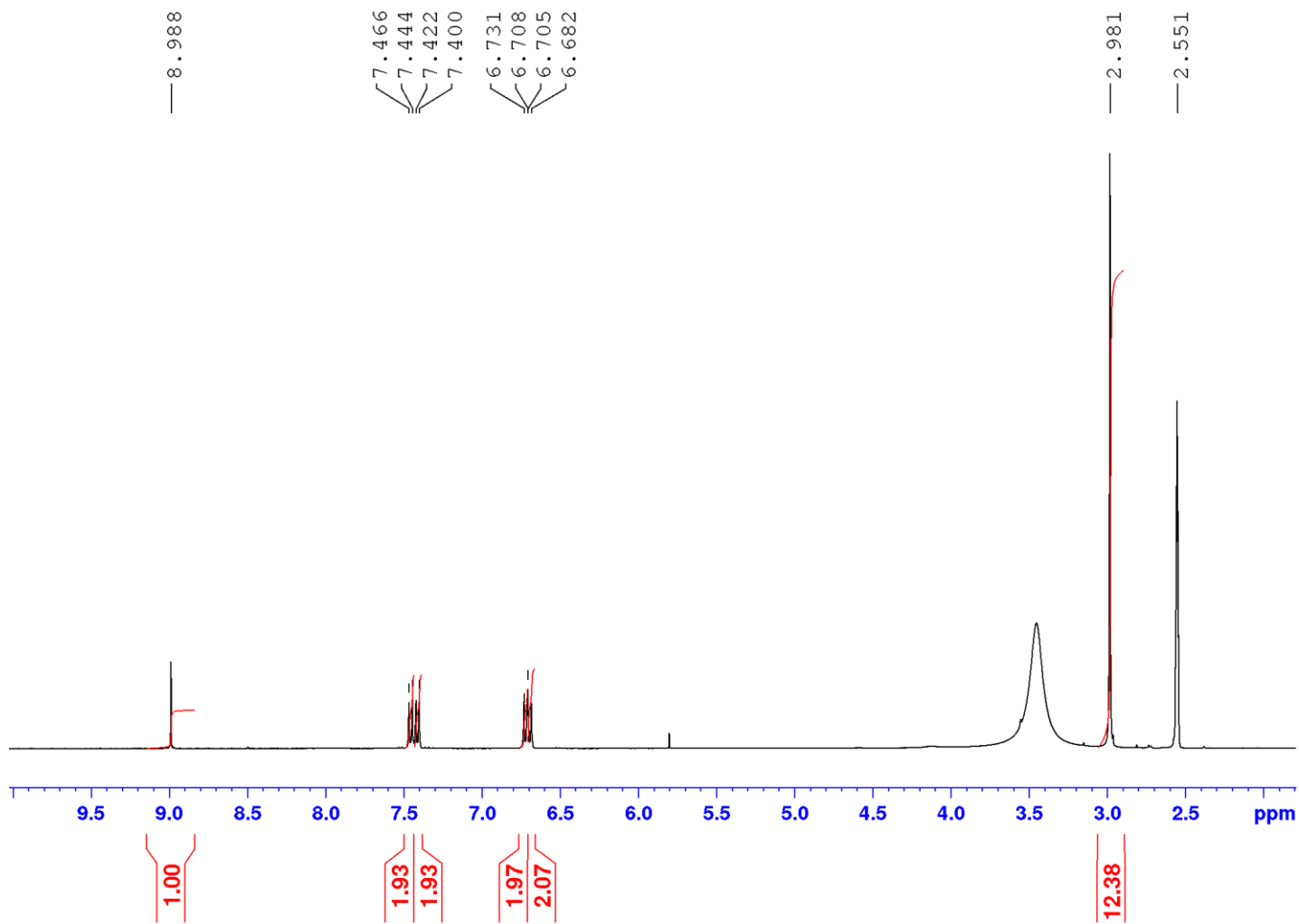
## 6 Přílohy

Příloha 1.  $^1\text{H-NMR}$  spektrum chromoforu **1** (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

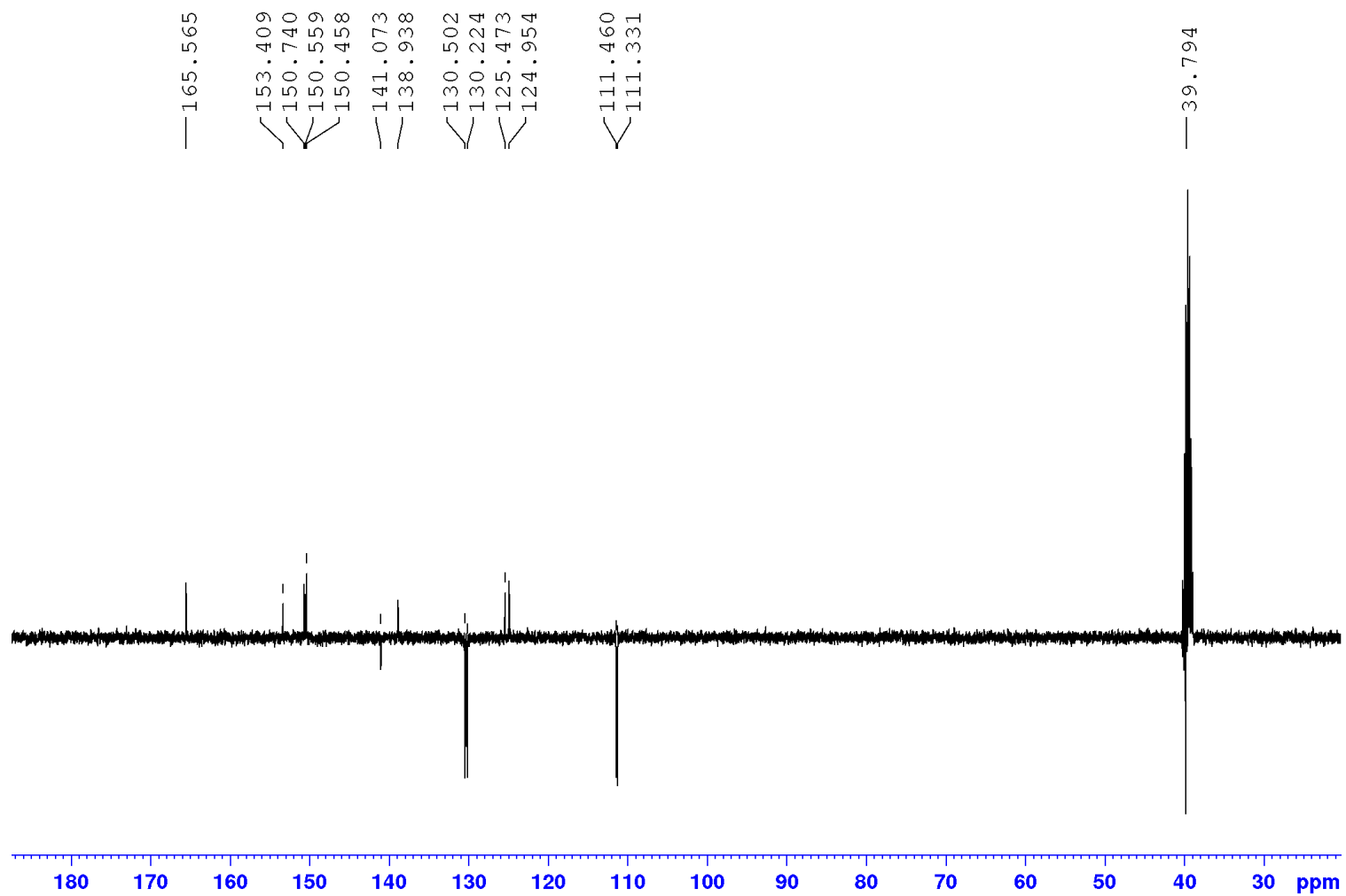
Příloha 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum chromoforu **1** (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).



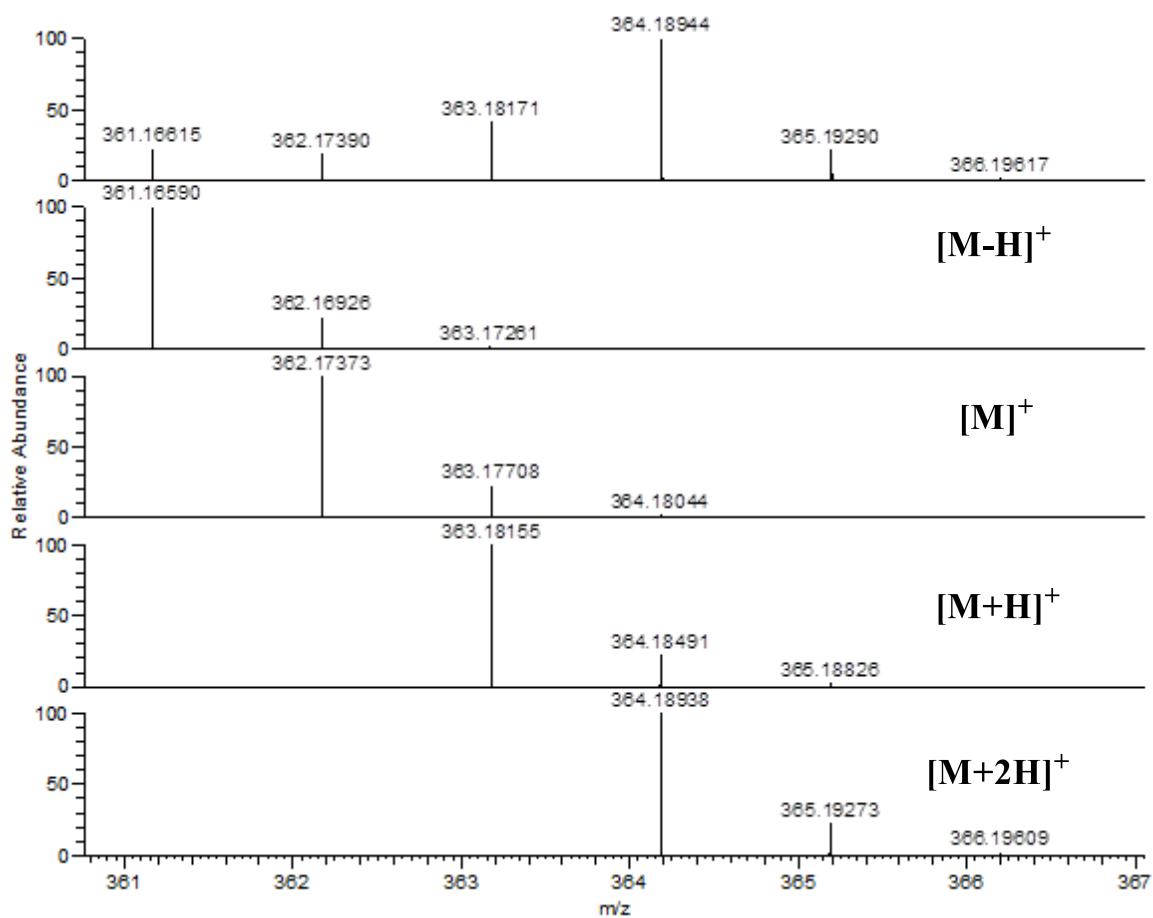
**Příloha 3.** Experimentální (nahore) a simulovaná (dole) HR-MALDI-MS spektra chromoforu 1.



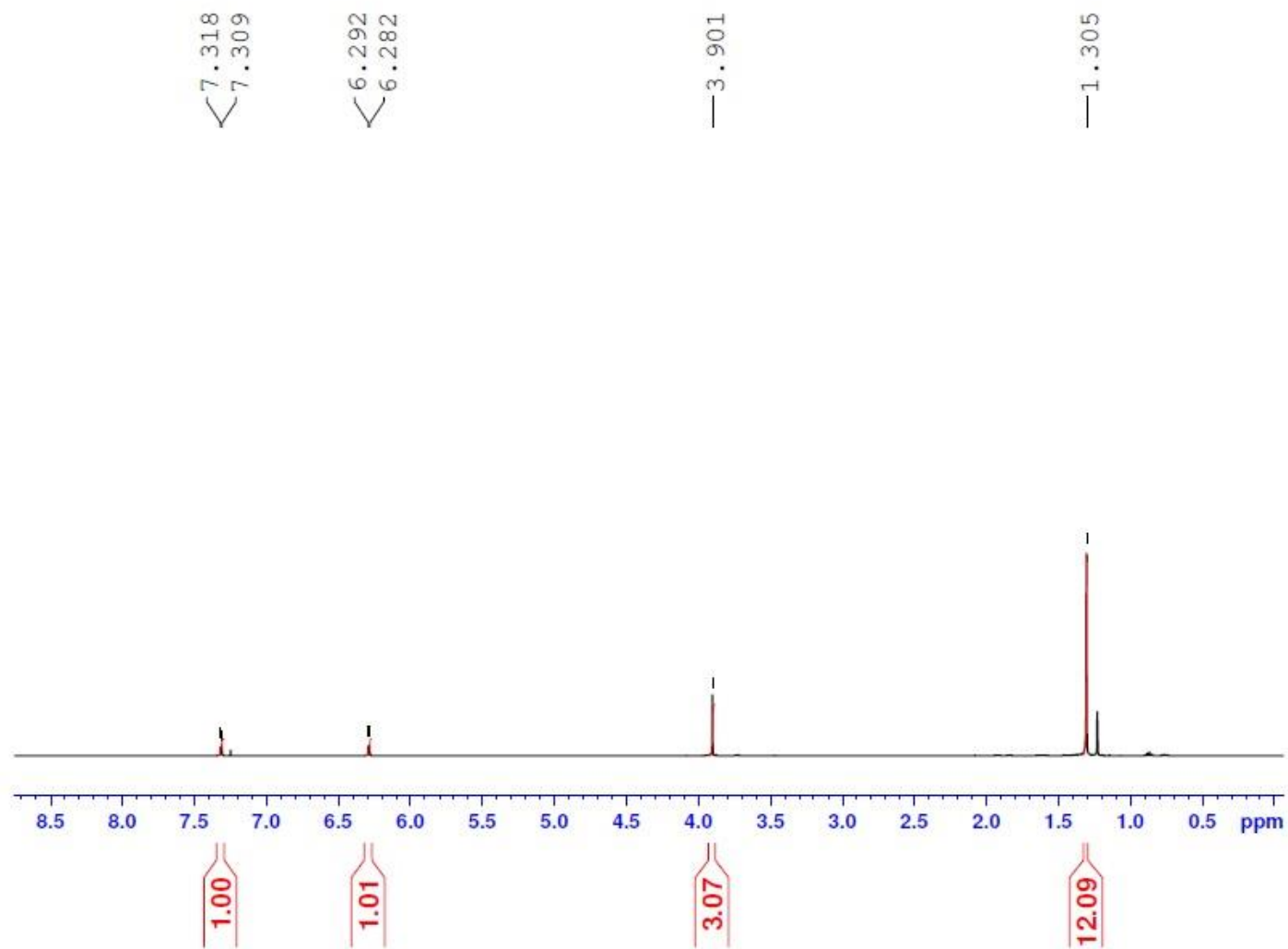
Příloha 4.  $^1\text{H}$ -NMR spektrum chromoforu 2 (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).



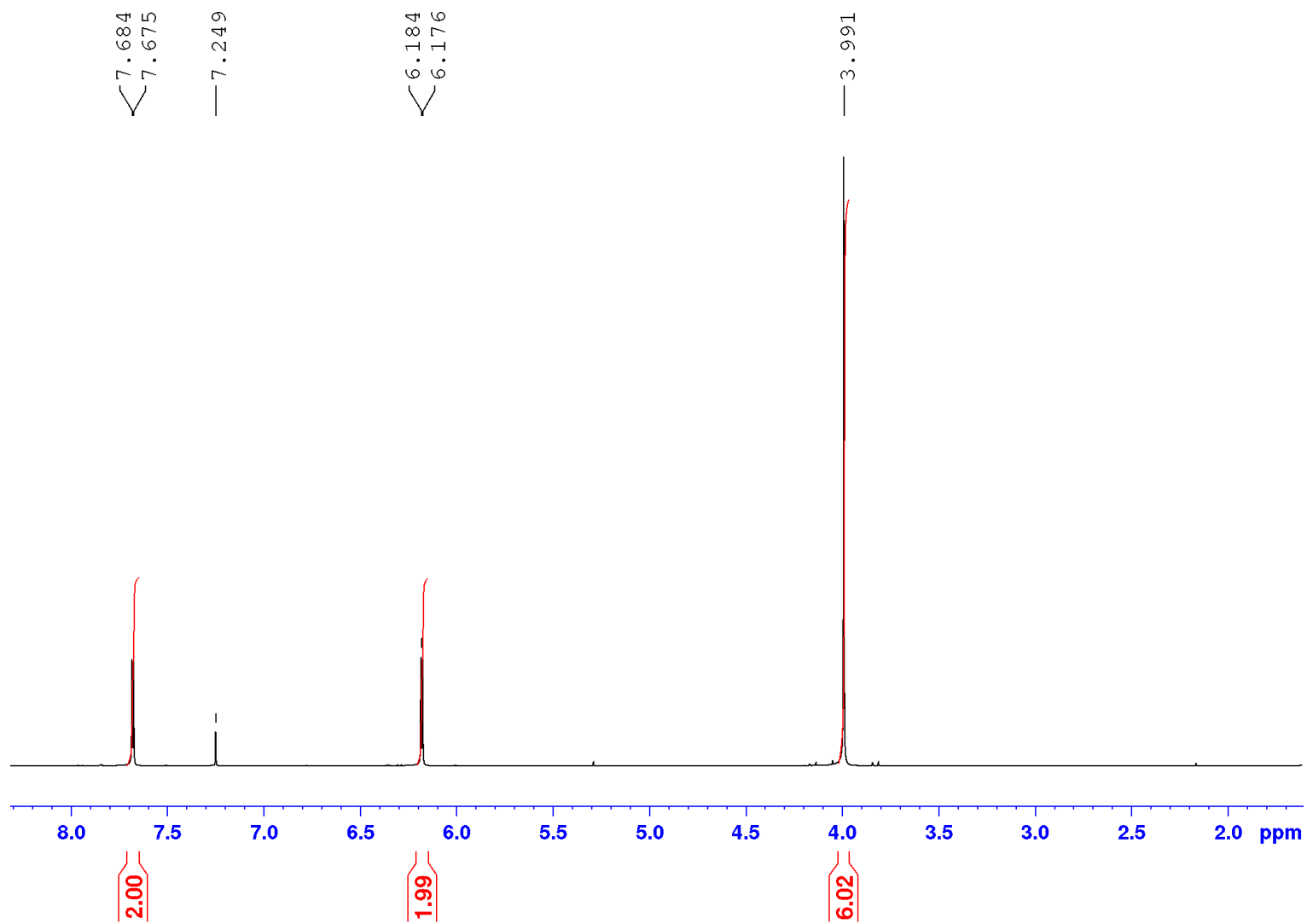
Příloha 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum chromoforu 2 (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).



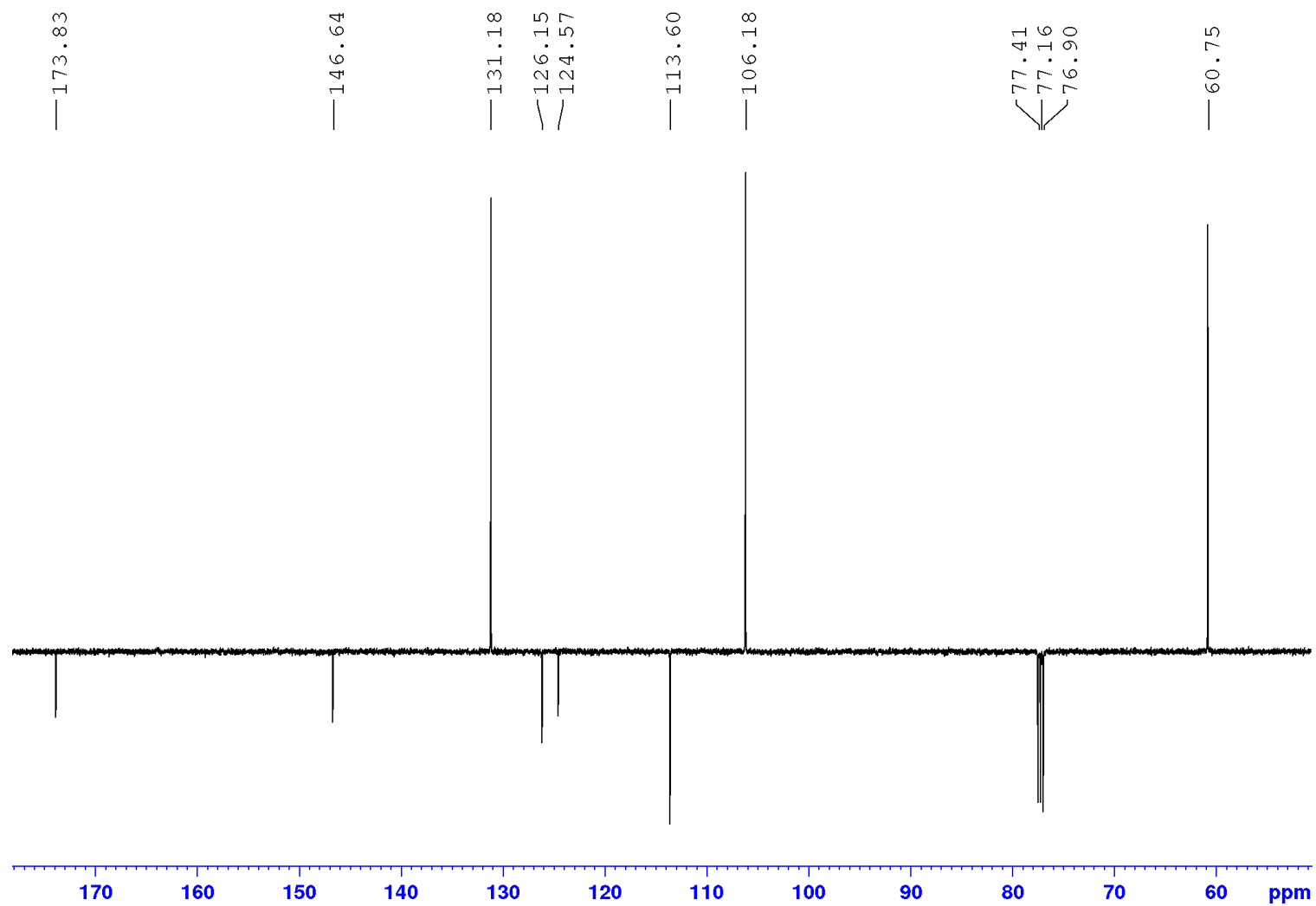
**Příloha 6.** Experimentální (nahore) a simulovaná (dole) HR MALDI MS chromoforu 2

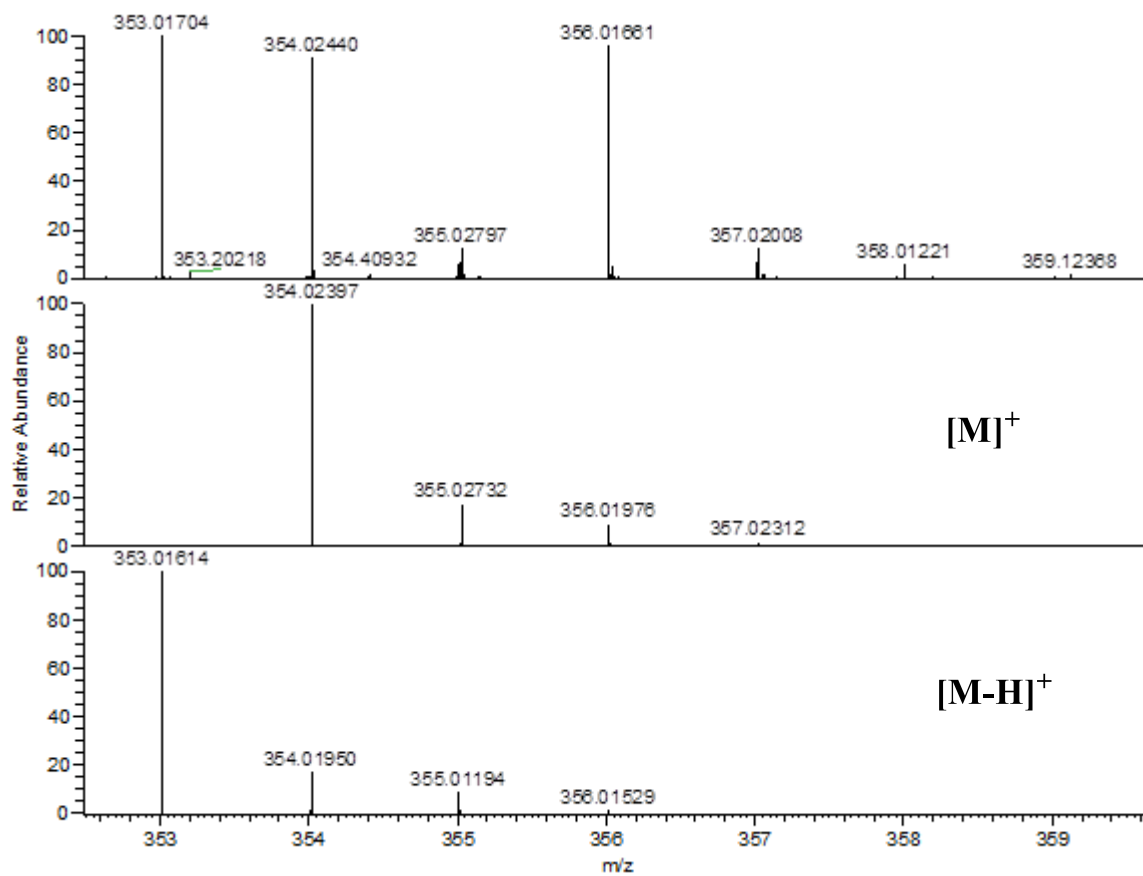


**Příloha 7.**  $^1\text{H-NMR}$  spektrum meziproduktu **29** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3-d_1$ ).

Příloha 8.  $^1\text{H-NMR}$  spektrum chromoforu **3** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3-d_1$ ).



Příloha 9.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum chromoforu **3** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3-d_1$ ).



**Příloha 10.** Experimentální (nahore) a simulovaná (dole) HR MALDI MS chromoforu 3

**Příloha 11.** Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Push-pull deriváty pyrazinu s kotvící skupinou pro TiO <sub>2</sub>
Autor práce	Petr Pozděna
Obor	Chemie a technická chemie
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	Doc. Ing. Filip Bureš, Ph.D.
Anotace	<p>Práce je věnována studiu a syntéze organických push-pull chromoforů na bázi pyrazinu s vhodnou kotvící skupinou pro TiO<sub>2</sub>. V teoretické části práce je vymezen pojem chromofor, jeho důležité části a využití. Dále se teoretická část zabývá barvívem senzitivovanými solárními články, jejich účinností a využitím. V experimentální části práce pojednává o přípravě dvou chromoforů na bázi dikyanpyrazinové jednotky, pro které jsou uvedeny možnosti hydrolýzy na příslušné karboxylové kyseliny. Čistota připravených sloučenin byla ověřena pomocí bodu tání, hmotnostní spektrometrie ve vysokém rozlišení, <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C-NMR spektroskopie. Základní optické vlastnosti cílových molekul byly studovány pomocí UV-VIS spektrometrie.</p>
Klíčová slova	Pyrazin, chromofor, push-pull, solární článek, kotvící skupina, TiO <sub>2</sub> , barvívem senzitivovaný solární článek, hydrolýza