

**Univerzita Pardubice**  
**Fakulta chemicko-technologická**

**Konjugované sloučeniny na bázi  
kondenzovaných derivátů thiofenu**

**Jan Podlesný**

**Disertační práce**

**2019**

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 29. 3. 2019

Jan Podlesný

Rád bych poděkoval prof. Ing. Filipu Burešovi, Ph.D. za všestrannou pomoc, cenné rady a konstruktivní přístup jak při realizaci experimentální práce, tak při psaní mé disertační práce a odborných publikací. Dále bych chtěl poděkovat přátelům a kolegům z Oddělení organických materiálů, Ústavu organické chemie a technologie, Univerzity Pardubice za vytvoření příjemného a motivujícího pracovního prostředí. Jmenovitě děkuji Sylvě Hladíkové za provedení elementární analýzy, Ing. Milanu Klikarovi, Ph.D. za měření diferenční skenovací kalorimetrie a elektrochemie, Ing. Patriku Paříkovi, Ph.D. za naměření většiny NMR spekter, prof. Ing. Oldřichu Pytelovi, DrSc. za provedení DFT kalkulací, Martině Sebránkové za naměření UV-VIS spekter a bezmeznou materiálovou podporu, Ing. Jiřímu Tydlitátovi, Ph.D. za naměření HR-MALDI hmotnostních spekter. Dále bych chtěl poděkovat pracovní skupině prof. Iwana V. Kityka za realizaci SHG a THG experimentů. Rovněž bych chtěl poděkovat Národnímu institutu pro materiálové vědy, Tsukuba, Japonsko a svému tamějšímu školiteli, kterým byl Dr. Yasuhiro Shirai za možnost strávit část doktorského studia na zahraniční stáži.

Mé poděkování patří také mé rodině a přátelům, kteří mě podporovali během mého celého vysokoškolského studia.

Zvláště chci poděkovat své přítelkyni Ing. Veronice Jelínkové za pomoc, nápady a velkou trpělivost v době psaní mé disertační práce.

Tato práce vznikla za podpory projektu “Baterie na bázi organických redoxních látek pro energetiku tradičních i obnovitelných zdrojů (ORGBAT)“, reg. č.: CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_025/0007445, financovaného z EFRR.

## ANOTACE

V rámci této disertační práce byla provedena literární rešerše zaměřená na syntetické postupy vedoucí k thieno[3,2-*b*]thiofenu, thieno[2,3-*b*]thiofenu a 4*H*-cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dionu. Literární rešerše se dále zabývá symetrickými strukturními modifikacemi obou thienothiofenových izomerů v polohách 2 a 5. Poslední částí literární rešerše je kapitola popisující aplikace výše zmíněných heterocyklických sloučenin v různých oblastech optoelektroniky. V experimentální části této disertační práce bylo syntetizováno celkem 14 nových D- $\pi$ -A push-pull chromoforů rozdělených do dvou sérií v závislosti na výše zmíněném použitém thienothiofenovém donoru. Aplikované akceptorní jednotky byly shodné pro obě série, tudíž vzniklo celkem 7 strukturně analogických párů cílových sloučenin. Ladění optoelektronických a termálních vlastností chromoforů bylo realizováno prostřednictvím záměny elektron-donorního thienothiofenového resp. elektron-akceptorního substituentu. Mezi využitá akceptorní jednotky patří indan-1,3-dion, *N,N*-diethylthiobarbiturová kyselina, *N,N*-dibutylbarbiturová kyselina, 4*H*-cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dion, *N*-butylrhodanin, dikyan- a trikyanvinyl. Struktura a čistota cílových chromoforů byla ověřena pomocí tenkovrstvé chromatografie, <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektroskopie, HR-MALDI hmotnostní spektrometrie a elementární analýzy. Vztahy mezi strukturou a vlastnostmi byly studovány s využitím diferenční skenovací kalorimetrie, termogravimetrické analýzy, elektrochemie, UV-VIS absorpční spektroskopie a pomocí SHG a THG experimentů. Získané výsledky byly rovněž doplněny o teoretické DFT kalkulace.

## KLÍČOVÁ SLOVA

thienothiofen, push-pull chromofor, elektron-donor/akceptor, optoelektronické vlastnosti, nelineární optika

## **TITLE**

Conjugated compounds based on condensed thiophene derivatives

## **ANOTATION**

A literature search focused on synthetic pathways leading to thieno[3,2-*b*]thiophene, thieno[3,2-*b*]thiophene and 4*H*-cyclopenta[*c*]thiophen-4,6(5*H*)-dione has been performed within the scope of this dissertation work. The literature search also covers symmetrical structural modifications of both thienothiophene isomers in the positions 2 and 5. The final part of the literature search focuses on potential applications of the aforementioned heterocyclic compounds in various optoelectronics. Fourteen new D- $\pi$ -A push-pull chromophores divided into two series were synthesized within the experimental part. Both series differ in used thienothiophene donor. The utilized acceptor units were identical for both series, thus seven structurally analogous pairs of target compounds were prepared. Tuning of the optoelectronic and thermal properties has been realized through variation of the electron-releasing and electron-withdrawing substituent respectively. Indan-1,3-dione, *N,N*-diethylthiobarbiturate, *N,N*-dibutylbarbiturate, 4*H*-cyclopenta[*c*]thiophen-4,6(5*H*)-dione, *N*-butylrhodanine, dicyano- and tricyanovinyl groups were employed as acceptor units. Structure and purity of target chromophores were verified by thin layer chromatography, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, HR-MALDI mass spectrometry and elemental analysis. Structure-property relationships were investigated by differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, electrochemistry, UV-VIS absorption spectroscopy and SHG and THG experiments. The achieved results were also supported by theoretical DFT calculations.

## **KEYWORDS**

thienothiophene, push-pull chromophore, electron-donor/acceptor, optoelectronic properties, nonlinear optics

## Cíle práce

- Vypracovat literární rešerši příprav, specifických strukturních modifikací a optoelektronických aplikací vybraných kondenzovaných derivátů thiofenu
- Syntetizovat systematické série cílových D- $\pi$ -A push-pull chromoforů sestávajících z elektron-donorních thienothiofenů
- Ověřit strukturu a čistotu cílových sloučenin a všech intermediátů pomocí všech dostupných analytických metod
- S využitím naměřených a kalkulovaných dat pro optoelektronické a termální vlastnosti interpretovat vztahy mezi strukturou a vlastnostmi cílových chromoforů

# Obsah

ZKRATKY.....	13
Úvod.....	16
1. Teoretická část .....	18
1.1. Syntézy základního skeletu thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu .....	18
1.1.1. Metoda 1.....	18
1.1.2. Metoda 2.....	19
1.1.3. Metoda 3.....	19
1.1.4. Metoda 4.....	20
1.1.5. Metoda 5.....	21
1.1.6. Metoda 6.....	22
1.2. Syntézy základního skeletu thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu .....	23
1.2.1. Metoda 7.....	23
1.2.2. Metoda 8.....	24
1.2.3. Metoda 9.....	24
1.2.4. Metoda 10 .....	25
1.2.5. Metoda 11 .....	25
1.2.6. Metoda 12 .....	26
1.2.7. Metoda 13 .....	26
1.3. Syntézy 4 <i>H</i> -cyklopenta[ <i>c</i> ]thiofen-4,6(5 <i>H</i> )-dionu .....	27
1.3.1. Metoda 14 .....	27
1.3.2. Metoda 15 .....	27
1.4. Symetrické strukturní modifikace thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu a thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu .....	29
1.4.1. Halogenace.....	29
1.4.2. Metalace .....	30
1.4.3. Formylace.....	32
1.4.4. Nukleofilní adice.....	33
1.4.5. Cross-couplingové reakce .....	34
1.4.6. Migitova-Stilleho reakce.....	34
1.4.7. Suzukiho-Miyauraova reakce .....	37
1.4.8. Sonogashirova reakce.....	39
1.4.9. Negishiho reakce.....	40
1.4.10. Přímá arylace .....	42
1.4.11. Karboxylace.....	43

1.4.12.	Alkenylace .....	43
1.4.13.	Migitova-Stilleho reakce .....	44
1.4.14.	Wittigova olefinace .....	44
1.4.15.	Heckova-Mizorokiho olefinace .....	45
1.4.16.	Hornerova-Wadsworthova-Emmonsova olefinace .....	46
1.4.17.	Přímá alkenylace .....	47
1.4.18.	Allylace-izomerace .....	47
1.4.19.	Knoevenagelova kondenzace .....	47
1.4.20.	Friedelova-Craftsova acylace .....	48
1.4.21.	Friedelova-Craftsova arylace.....	49
1.5.	Aplikace.....	50
1.5.1.	Nelineární optika (NLO) .....	50
1.5.2.	Organické světlo emitující diody (OLED).....	54
1.5.3.	Solární články.....	56
1.5.4.	Solární články s konceptem objemového heteropřechodu.....	56
1.5.5.	Barvívem sensitizované solární články .....	58
1.5.6.	Perovskitové solární články .....	59
1.5.7.	Organické polem řízené tranzistory .....	61
1.6.	Shrnutí teoretické části .....	63
2.	Experimentální část.....	64
2.1.	Obecné metody .....	64
2.2.	3-Bromthiofen-2-karbaldehyd <b>7</b> .....	65
2.3.	Methyl-thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofen-2-karboxylát <b>174</b> .....	66
2.4.	Thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofen-2-karboxylová kyselina <b>9</b> .....	66
2.5.	Thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofen <b>1</b> .....	67
2.6.	2-(Thiofen-3-yl)-1,3-dioxolan <b>175</b> .....	67
2.7.	Methyl-[3-(dioxolan-2-yl)-thiofen-2-ylthio]acetát <b>177</b> .....	68
2.8.	Methyl-[(3-formylthiofen-2-yl)thio]acetát <b>178</b> .....	68
2.9.	Methyl-thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofen-2-karboxylát <b>179</b> .....	69
2.10.	Thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofen-2-karboxylová kyselina <b>180</b> .....	69
2.11.	Thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofen <b>2</b> .....	70
2.12.	1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]furan-1,3-dion <b>181</b> .....	70
2.13.	4 <i>H</i> -Cyklopenta[ <i>c</i> ]thiofen-4,6(5 <i>H</i> )-dion <b>3</b> .....	70
2.14.	Obecná metoda pro Vilsmeierovu-Haackovu formylaci .....	71
2.14.1.	Thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofen-2-karbaldehyd <b>182</b> .....	71



2.14.2.	Thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofen-2-karbaldehyd <b>183</b> .....	72
2.15.	Obecná metoda pro Knoevenagelovu kondenzaci.....	72
2.15.1.	Chromofor <b>1a</b> .....	72
2.15.2.	Chromofor <b>1b</b> .....	73
2.15.3.	Chromofor <b>1c</b> .....	73
2.15.4.	Chromofor <b>1d</b> .....	74
2.15.5.	Chromofor <b>1e</b> .....	74
2.15.6.	Chromofor <b>1f</b> .....	75
2.15.7.	Chromofor <b>2a</b> .....	75
2.15.8.	Chromofor <b>2b</b> .....	76
2.15.9.	Chromofor <b>2c</b> .....	76
2.15.10.	Chromofor <b>2d</b> .....	77
2.15.11.	Chromofor <b>2e</b> .....	77
2.15.12.	Chromofor <b>2f</b> .....	78
2.16.	Obecná metoda pro přípravu trikyanvinylových TT derivátů.....	78
2.16.1.	Chromofor <b>1g</b> .....	78
2.16.2.	Chromofor <b>2g</b> .....	79
3.	Výsledky a diskuse.....	80
3.1.	Syntéza základního thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> .....	80
3.2.	Syntéza základního thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> .....	82
3.3.	Syntéza 4 <i>H</i> -cyklopenta[ <i>c</i> ]thiofen-4,6(5 <i>H</i> )-dionu <b>3</b> .....	83
3.4.	Syntéza cílových chromoforů <b>1a – g</b> a <b>2a – g</b> .....	84
3.4.1.	Vilsmeierova-Haackova formylace.....	84
3.4.2.	Knoevenagelova kondenzace .....	85
3.4.3.	Elektrofilní aromatická substituce s TCNE.....	85
3.5.	Termální vlastnosti .....	85
3.6.	Elektrochemie.....	87
3.7.	Lineární optické vlastnosti .....	89
3.8.	Nelineární optické vlastnosti .....	91
3.9.	DFT kalkulace .....	93
4.	Závěr .....	97
	Literatura .....	101
	Přílohy .....	113

# SEZNAM OBRÁZKŮ, SCHÉMAT, TABULEK A PŘÍLOH

<b>Obrázek 1.</b> Molekulární struktura thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> , thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> a 4 <i>H</i> -cyklopenta[ <i>c</i> ]thiofen-4,6(5 <i>H</i> )-dionu <b>3</b> .....	16
<b>Obrázek 2.</b> Příklady $\pi$ -můstků pro organické chromofory.....	17
<b>Obrázek 3.</b> Thdion <b>3</b> , indan-1,3-dion <b>4</b> a <i>N,N</i> -dibutylthiobarbiturová kyselina <b>5</b> jako akceptorní jednotky pro organické chromofory. ....	17
<b>Obrázek 4.</b> Obecná struktura produktů alkenylace thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> a thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> . ....	43
<b>Obrázek 5.</b> Molekulární struktura porfyrinového derivátu thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>148a</b> a standardu <b>148b</b> pro porovnání hodnot $\alpha$ a $\beta$ . ....	51
<b>Obrázek 6.</b> Molekulární struktura thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenových derivátů <b>148</b> a <b>149</b> pro porovnání hodnot $\mu$ a $\beta$ . ....	52
<b>Obrázek 7.</b> Molekulární struktura thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenových derivátů <b>150</b> a <b>151</b> pro porovnání hodnot $\mu$ , $\alpha$ a $\beta$ . ....	52
<b>Obrázek 8.</b> Molekulární struktura thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenových derivátů <b>152</b> a <b>153</b> pro porovnání hodnot $\beta$ . ....	53
<b>Obrázek 9.</b> Molekulární struktura Thdionových derivátů <b>154</b> a <b>155</b> s trifenyloaminovou a pyrimidinovou jednotkou pro porovnání hodnot $\mu$ a $\beta$ . ....	54
<b>Obrázek 10.</b> Příklady základních strukturních jednotek polymerů obsahujících thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofen aplikovaných v oblasti OLED.....	55
<b>Obrázek 11.</b> Příklady základních strukturních jednotek polymerů <b>158a-c</b> obsahujících thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofen aplikovaných v oblasti OLED. ....	56
<b>Obrázek 12.</b> Příklady derivátů thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu aplikovaných v BHJ solárních článcích. ....	57
<b>Obrázek 13.</b> Thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenový derivát <b>161</b> aplikovaný v oblasti BHJ solárních článků. ....	58
<b>Obrázek 14.</b> Thdionové deriváty <b>162a-c</b> aplikované v oblasti BHJ solárních článků.....	58
<b>Obrázek 15.</b> Thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenové deriváty <b>163</b> a <b>164</b> aplikované v oblasti DSSC. ....	59
<b>Obrázek 16.</b> Thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenové deriváty <b>165</b> – <b>167</b> aplikované v oblasti perovskitových solárních článků. ....	60
<b>Obrázek 17.</b> Thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenové deriváty <b>168</b> – <b>172</b> aplikované v oblasti organických polem řízených tranzistorů. ....	61
<b>Obrázek 18.</b> Thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenové deriváty <b>161</b> a <b>173</b> aplikované v oblasti organických polem řízených tranzistorů. ....	62
<b>Obrázek 19.</b> Reprezentativní TGA (červená) a DSC (černá) křivky chromoforu <b>2d</b> .....	86
<b>Obrázek 20.</b> Energetický diagram hladin EHOMO a ELUMO určených s využitím elektrochemie (černá) a DFT kalkulací (červená) pro chromofory <b>1a</b> – <b>g</b> a <b>2a</b> – <b>g</b> . ....	88
<b>Obrázek 21.</b> UV-VIS absorpční spektra chromoforů <b>1a</b> – <b>g</b> v DMF ( $1 \times 10^{-5}$ M).....	90
<b>Obrázek 22.</b> UV-VIS absorpční spektra chromoforů <b>2a</b> – <b>g</b> v DMF ( $1 \times 10^{-5}$ M).....	91
<b>Obrázek 23.</b> Porovnání absorpčních spekter chromoforů <b>1d</b> a <b>2d</b> v DMF ( $1 \times 10^{-5}$ M). ....	91
<b>Obrázek 24.</b> HOMO a LUMO lokalizace v chromoforu <b>1d</b> . ....	95
<b>Obrázek 25.</b> Struktura push-pull derivátů <b>1d</b> a <b>2d</b> s $\pi$ -systémem čistě na bázi thiofenu. ....	99
<b>Schéma 1.</b> Metoda 1 - příprava thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> .....	18
<b>Schéma 2.</b> Metoda 2 - příprava thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> .....	19
<b>Schéma 3.</b> Metoda 3 - příprava thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> .....	20
<b>Schéma 4.</b> Metoda 4 - příprava thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> .....	21
<b>Schéma 5.</b> Metoda 5 - příprava thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> .....	22
<b>Schéma 6.</b> Metoda 6 - příprava thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> .....	22
<b>Schéma 7.</b> Metoda 7 - příprava thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> .....	23
<b>Schéma 8.</b> Metoda 8 - příprava thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> .....	24
<b>Schéma 9.</b> Metoda 9 - příprava thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> .....	24
<b>Schéma 10.</b> Metoda 10 - příprava thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> .....	25
<b>Schéma 11.</b> Metoda 11 - příprava thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> .....	25
<b>Schéma 12.</b> Metoda 12 - příprava thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> .....	26
<b>Schéma 13.</b> Metoda 13 - příprava thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> .....	26

<b>Schéma 14.</b> Metoda 14 - příprava Thdionu <b>3</b> .....	27
<b>Schéma 15.</b> Metoda 15 - příprava Thdionu <b>3</b> .....	27
<b>Schéma 16.</b> Dvojnásobná halogenace thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> a thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> .....	29
<b>Schéma 17.</b> Přehled příprav organocínicitých derivátů thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu a thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu. .....	30
<b>Schéma 18.</b> Přehled příprav organoboritých derivátů thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu.....	31
<b>Schéma 19.</b> Přehled příprav organokřemičitých derivátů thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu .....	32
<b>Schéma 20.</b> Dvojnásobná formylace thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> a thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> .....	32
<b>Schéma 21.</b> Nukleofilní adice dilithné soli thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> a thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> .....	33
<b>Schéma 22.</b> Přehled organocínicitých reaktantů pro Migitovu-Stilleho reakci 2,5-dibromthieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>62a</b> .....	35
<b>Schéma 23.</b> Příklady halogenderivátů užitých v Migitově-Stilleho reakci .....	36
<b>Schéma 24.</b> Migitova-Stilleho reakce 2,5-bis(trimethylstannyl)thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>91</b> .....	37
<b>Schéma 25.</b> Suzukiho-Miyaurova reakce 2,5-dijodthieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>62b</b> .....	37
<b>Schéma 26.</b> Přehled reaktantů pro Suzukiho-Miyaurovu reakci 2,5-dibromthieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>62a</b> . .....	38
<b>Schéma 27.</b> Suzukiho-Miyaurova reakce 2,5-dibromthieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>63a</b> .....	38
<b>Schéma 28.</b> Suzukiho-Miyaurova reakce thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenového derivátu <b>98</b> .....	39
<b>Schéma 29.</b> Přehled reaktantů pro Sonogashirovu reakci thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenových derivátů .....	40
<b>Schéma 30.</b> Přehled reaktantů pro Negishiho reakci 2,5-dibromthieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>62a</b> .....	41
<b>Schéma 31.</b> Negishiho reakce thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenového derivátu <b>109</b> .....	41
<b>Schéma 32.</b> Negishiho reakce 2,5-dibromthieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>63a</b> .....	42
<b>Schéma 33.</b> Přehled reaktantů pro přímou arylaci thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> .....	42
<b>Schéma 34.</b> Dekarboxylativní přímá arylace thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> .....	43
<b>Schéma 35.</b> Karboxylace thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> .....	43
<b>Schéma 36.</b> Alkenylace thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> Migitovou-Stilleho reakcí .....	44
<b>Schéma 37.</b> Přehled reaktantů pro Wittigovu olefinaci thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> a thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> .....	45
<b>Schéma 38.</b> Alkenylace thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> Heckovou-Mizorokiho olefinací .....	46
<b>Schéma 39.</b> Alkenylace thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> Hornerovou-Wadsworthovou-Emmonsovou olefinací .....	46
<b>Schéma 40.</b> Přímá alkenylace thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> .....	47
<b>Schéma 41.</b> Alkenylace thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> allylací a následnou izomerací .....	47
<b>Schéma 42.</b> Přehled reaktantů pro Knoevenagelovu kondenzaci thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> .....	48
<b>Schéma 43.</b> Přehled reaktantů pro Fridelovu-Craftsovu acylaci thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> a thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> .....	48
<b>Schéma 44.</b> Friedelova-Craftsova arylace thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> .....	49
<b>Schéma 45.</b> Čtyřkroková syntéza základního thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> .....	80
<b>Schéma 46.</b> Šestikroková syntéza základního thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenu <b>2</b> .....	82
<b>Schéma 47.</b> Dvojkroková syntéza 4 <i>H</i> -cyklopenta[ <i>c</i> ]thiofen-4,6(5 <i>H</i> )-dionu <b>3</b> .....	83
<b>Schéma 48.</b> Syntéza cílových chromoforů <b>1a – g</b> a <b>2a – g</b> .....	84
<b>Tabulka 1.</b> Struktury a výtežky nukleofilních adicí thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenu <b>1</b> resp. <b>62a</b> .....	34
<b>Tabulka 2.</b> Experimentálně získané hodnoty $\mu$ a $\beta$ pro thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenové deriváty <b>148</b> a <b>149</b> .....	52
<b>Tabulka 3.</b> Hodnoty $\mu$ , $\alpha$ a $\beta$ pro thieno[3,2- <i>b</i> ]thiofenové deriváty <b>150</b> a <b>151</b> vypočtené pomocí DFT kalkulací .....	53
<b>Tabulka 4.</b> Experimentálně získané hodnoty $\beta$ pro thieno[2,3- <i>b</i> ]thiofenové deriváty <b>152</b> a <b>153</b> .....	54
<b>Tabulka 5.</b> Přehled optoelektronických vlastností derivátů <b>156</b> a <b>157</b> aplikovaných v oblasti OLED. .....	55
<b>Tabulka 6.</b> Přehled optických vlastností polymerů <b>158a-c</b> aplikovaných v oblasti OLED.....	56
<b>Tabulka 7.</b> Přehled optoelektronických a fotovoltaických vlastností derivátů <b>159</b> a <b>160</b> aplikovaných v oblasti BHJ solárních článků .....	57
<b>Tabulka 8.</b> Přehled optických a fotovoltaických vlastností derivátů <b>162a-c</b> aplikovaných v oblasti BHJ solárních článků.....	58

<b>Tabulka 9.</b> Přehled optoelektronických a fotovoltaických vlastností derivátů <b>163</b> a <b>164</b> aplikovaných v oblasti DSSC.....	59
<b>Tabulka 10.</b> Přehled optoelektronických a fotovoltaických vlastností derivátů <b>165 – 167</b> aplikovaných v oblasti perovskitových solárních článků. ....	60
<b>Tabulka 11.</b> Přehled optoelektronických vlastností derivátů <b>168 – 172</b> aplikovaných v oblasti organických polem řízených tranzistorů. ....	62
<b>Tabulka 12.</b> Přehled optoelektronických vlastností derivátů <b>161</b> a <b>173</b> aplikovaných v oblasti organických polem řízených tranzistorů. ....	62
<b>Tabulka 13.</b> Termální a elektrochemická data chromoforů <b>1a – g</b> a <b>2a – g</b> .....	89
<b>Tabulka 14.</b> Lineární optické a nelineární optické vlastnosti chromoforů <b>1a – g</b> a <b>2a – g</b> .....	93
<b>Tabulka 15.</b> DFT kalkulovaná data chromoforů <b>1a – g</b> a <b>2a – g</b> .....	94

<b>Příloha 1.</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum chromoforu <b>1a</b> (500 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	113
<b>Příloha 2.</b> <sup>13</sup> C APT NMR spektrum chromoforu <b>1a</b> (125 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	113
<b>Příloha 3.</b> Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu <b>1a</b> .....	114
<b>Příloha 4.</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum chromoforu <b>1b</b> (400 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	115
<b>Příloha 5.</b> <sup>13</sup> C APT NMR spektrum chromoforu <b>1b</b> (100 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	115
<b>Příloha 6.</b> Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu <b>1b</b> .....	116
<b>Příloha 7.</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum chromoforu <b>1c</b> (400 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	117
<b>Příloha 8.</b> <sup>13</sup> C APT NMR spektrum chromoforu <b>1c</b> (100 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	117
<b>Příloha 9.</b> Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu <b>1c</b> .....	118
<b>Příloha 10.</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum chromoforu <b>1d</b> (400 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	119
<b>Příloha 11.</b> <sup>13</sup> C APT NMR spektrum chromoforu <b>1d</b> (125 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	119
<b>Příloha 12.</b> Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu <b>1d</b> .....	120
<b>Příloha 13.</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum chromoforu <b>1e</b> (500 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	121
<b>Příloha 14.</b> <sup>13</sup> C APT NMR spektrum chromoforu <b>1e</b> (125 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	121
<b>Příloha 15.</b> Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu <b>1e</b> .....	122
<b>Příloha 16.</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum chromoforu <b>1f</b> (500 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	123
<b>Příloha 17.</b> <sup>13</sup> C APT NMR spektrum chromoforu <b>1f</b> (125 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	123
<b>Příloha 18.</b> Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu <b>1f</b> .....	124
<b>Příloha 19.</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum chromoforu <b>1g</b> (400 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	125
<b>Příloha 20.</b> <sup>13</sup> C APT NMR spektrum chromoforu <b>1g</b> (125 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	125
<b>Příloha 21.</b> Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu <b>1g</b> .....	126
<b>Příloha 22.</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum chromoforu <b>2a</b> (500 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	127
<b>Příloha 23.</b> <sup>13</sup> C APT NMR spektrum chromoforu <b>2a</b> (125 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	127
<b>Příloha 24.</b> Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu <b>2a</b> .....	128
<b>Příloha 25.</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum chromoforu <b>2b</b> (400 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	129
<b>Příloha 26.</b> <sup>13</sup> C APT NMR spektrum chromoforu <b>2b</b> (125 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	129
<b>Příloha 27.</b> Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu <b>2b</b> .....	130
<b>Příloha 28.</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum chromoforu <b>2c</b> (400 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	131
<b>Příloha 29.</b> <sup>13</sup> C APT NMR spektrum chromoforu <b>2c</b> (125 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	131
<b>Příloha 30.</b> Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu <b>2c</b> .....	132
<b>Příloha 31.</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum chromoforu <b>2d</b> (400 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	133
<b>Příloha 32.</b> <sup>13</sup> C APT NMR spektrum chromoforu <b>2d</b> (125 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	133
<b>Příloha 33.</b> Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu <b>2d</b> .....	134
<b>Příloha 34.</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum chromoforu <b>2e</b> (400 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	135
<b>Příloha 35.</b> <sup>13</sup> C APT NMR spektrum chromoforu <b>2e</b> (125 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	135
<b>Příloha 36.</b> Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu <b>2e</b> .....	136
<b>Příloha 37.</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum chromoforu <b>2f</b> (500 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	137
<b>Příloha 38.</b> <sup>13</sup> C APT NMR spektrum chromoforu <b>2f</b> (125 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	137
<b>Příloha 39.</b> Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu <b>2f</b> .....	138
<b>Příloha 40.</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum chromoforu <b>2g</b> (400 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	139
<b>Příloha 41.</b> <sup>13</sup> C APT NMR spektrum chromoforu <b>2g</b> (125 MHz, 25 °C, CDCl <sub>3</sub> ).....	139
<b>Příloha 42.</b> Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu <b>2g</b> .....	140

## ZKRATKY

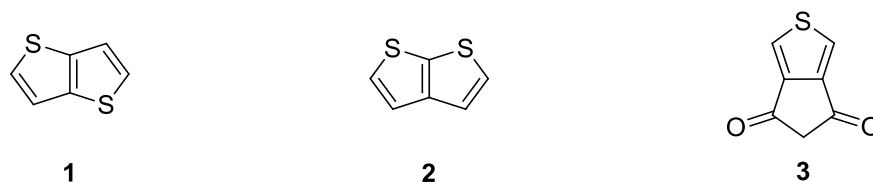
A 336	=	Aliquat 336
Ac	=	acetylová skupina
AIBN	=	azobis- <i>iso</i> -butyronitril
Bn	=	benzylová skupina
BPin	=	pinacol ester kyseliny boronové
Bu	=	butylová skupina
cod	=	cyklookta-1,5-dien
Cy	=	cyklohexylová skupina
dba	=	dibenzylidenaceton
DBU	=	1,8-diazabicyklo[5,4,0]undec-7-en
DCM	=	dichlormethan
DFT	=	z angl. density functional theory
DIBAL	=	di- <i>iso</i> -butylaluminium hydrid
DME	=	1,2-dimethoxyethan
DMF	=	<i>N,N</i> -dimethylformamid
dppb	=	1,4-bis(difenylfosfino)butan
dppf	=	1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen
EAA	=	ethyl-acetoacetát
Et	=	ethylová skupina
HMPA	=	triamid kyseliny hexamethylfosforečné
<i>i</i> -Pr	=	<i>iso</i> -propylová skupina
Ir-BPy-PMO	=	iridium-bipyridin periodický mezoporézní oxid křemičitý

LDA	=	lithium di- <i>iso</i> -propylamid
LDMAN	=	lithium 1-( <i>N,N</i> -dimethylamino)naftalenid
Me	=	methylová skupina
NBS	=	<i>N</i> -bromsukcinimid
<i>n</i> -BuLi	=	<i>n</i> -butyllithium
NCS	=	<i>N</i> -chlorsukcinimid
NHC	=	1,3-bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazol-2-ylidenová skupina
NLO	=	nelineární optika
NMP	=	<i>N</i> -methylpyrrolidon
PEPPSI- <i>i</i> Pr	=	[1,3-bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylfenyl)imidazol-2-yliden] (3-chloropyridyl)palladium dichlorid
Ph	=	fenylová skupina
PPA	=	kyselina polyfosforečná
PTSA	=	kyselina 4-methylbenzensulfonová
SHG	=	generace druhé harmonické frekvence
SPhos	=	2-dicyklohexylfosfino-2',6'-dimethoxybifenyl
<i>t</i> -Bu	=	<i>tert</i> -butylová skupina
TBAF	=	tetrabutylamonium fluorid
TCNE	=	tetrakynoethylen
TEA	=	triethylamin
TEMPO	=	2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxylový radikál
Thdion	=	4 <i>H</i> -cyklopenta[ <i>c</i> ]thiofen-4,6(5 <i>H</i> )-dion
THF	=	tetrahydrofuran
THG	=	generace třetí harmonické frekvence

THP	=	tetrahydropyran-2-ylová skupina
TMEDA	=	<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethyldiamin
tmp	=	2,2,6,6-tetramethylpiperidylová skupina
TMS	=	trimethylsilylová skupina
tol	=	tolylová skupina
TT	=	thienothiofen

## Úvod

Předmětem této disertační práce je syntéza, strukturální modifikace a aplikace kondenzovaných derivátů thiofenu. Příklady aplikací těchto látek budou zaměřeny na oblasti optoelektroniky a fotoniky. Vybrané zástupce této početné skupiny heterocyklických sloučenin reprezentují thieno[3,2-*b*]thiofen **1**, thieno[2,3-*b*]thiofen **2** a 4*H*-cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dion **3** (Thdion). Molekulární strukturu uvedených substancí znázorňuje Obrázek 1.



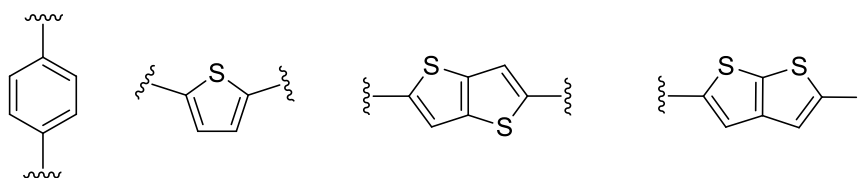
**Obrázek 1.** Molekulární struktura thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**, thieno[2,3-*b*]thiofenu **2** a 4*H*-cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dionu **3**.

Dnes již tradiční skupinu heteroatomů vyskytujících se v organických molekulách tvoří atomy dusíku, kyslíku a síry. Síra jako jediná z této trojice elementů může na základě své elektronové konfigurace obsazovat atomové orbitály typu *d*. Díky této skutečnosti má síra nejen unikátní vazebné možnosti, ale zároveň představuje velmi zajímavý prvek pro začlenění do konjugovaných systémů  $\pi$  elektronů. Přítomnost konjugovaného systému  $\pi$  elektronů v molekulární struktuře je typickým znakem tzv. organických push-pull chromoforů. Jedná se o molekuly obsahující elektron-donorní a elektron-akceptorní jednotku, které mohou být odděleny prostřednictvím  $\pi$ -můstku. Vzhledem k tomuto uspořádání pak v molekule dochází k intramolekulárnímu přenosu náboje (ICT, z angl. intramolecular charge transfer) z donorní jednotky do akceptorní a celá molekula je polarizována a získává vlastnosti, které umožňují její aplikaci v optoelektronice a fotonice.

Jednoduchou aromatickou sloučeninou síry poprvé izolovanou v roce 1883,<sup>[1]</sup> která obsahuje konjugovaný systém  $\pi$  elektronů, je pětičlenný heterocyklus thiofen. Deriváty této látky se již staly zcela neodmyslitelnou součástí optoelektronických a fotonických zařízení. Jako příklady takových derivátů thiofenu lze uvést poly-3-hexylthiofen nebo poly(3,4-ethylendioxythiofen) (PEDOT).<sup>[2]</sup> V praxi jsou deriváty thiofenu využívány zejména jako polovodiče, světlo absorbující nebo fotoluminiscenční látky. Důležitým faktorem pro některé zmíněné aplikace je kvalita ICT v užití molekule. Významný vliv na míru ICT má planarita molekuly.

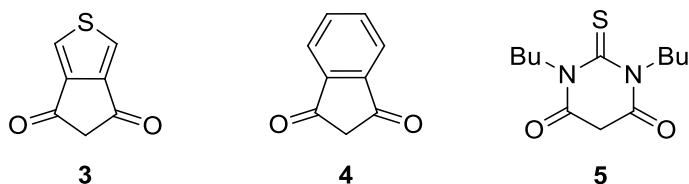


$\pi$ -Systémy na bázi thiofenu jsou často tvořeny jednotlivými thiofenovými monocykly, které jsou vzájemně spojeny jednoduchou vazbou. Mezi jednotlivými monocykly tak vzniká torzní úhel a daný strukturní prvek není planární, což vede ke snížení ICT. Thienothiofeny (TT) naopak představují zcela planární strukturní prvek, jehož začleněním do struktury chromoforu může dojít ke zvýšení ICT a tím k celkovému zlepšení požadovaných vlastností sloučeniny. V organických chromoforech může thieno[3,2-*b*]thiofen **1** resp. jeho strukturní analog thieno[2,3-*b*]thiofen **2** vystupovat jako elektron-donorní jednotka<sup>[3]</sup> nebo jako  $\pi$ -můstek,<sup>[4]</sup> který zprostředkovává ICT mezi donorem a akceptorem. Tyto bicyklické systémy mohou představovat vhodnou a slibnou alternativu k běžně užívaným  $\pi$ -můstkům jako je 1,4-fenylenová nebo 2,5-thienylenová skupina (Obrázek 2).<sup>[5]</sup>



**Obrázek 2.** Příklady  $\pi$ -můstků pro organické chromofory.

4*H*-Cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dion **3** (Thdion) může být na základě své molekulární struktury považován za derivát kyseliny malonové resp. heterocyklický analog indan-1,3-dionu **4**. Tyto deriváty jsou široce využívány jako elektron-akceptorní jednotky push-pull molekul.<sup>[6]</sup> V molekule Thdionu **3** je obsažena methylenová skupina nacházející se mezi dvěma karbonylovými funkčními skupinami, což vede k vysoké aciditě atomů vodíku této tzv. aktivní methylenové skupiny. Aktivní CH<sub>2</sub> skupina tak může sloužit jako reakční centrum pro začlenění Thdionového strukturního motivu do molekuly chromoforu prostřednictvím jednoduché Knoevenagelovy kondenzace. Svými akceptorními účinky lze Thdion **3** přirovnat k *N,N*-dibutylthiobarbiturové kyselině **5** jako k jednomu z nejsilnějších akceptorů odvozených od kyseliny malonové (Obrázek 3).<sup>[7]</sup>



**Obrázek 3.** Thdion **3**, indan-1,3-dion **4** a *N,N*-dibutylthiobarbiturová kyselina **5** jako akceptorní jednotky pro organické chromofory.

## 1. Teoretická část

### 1.1. Syntézy základního skeletu thieno[3,2-*b*]thiofenu

Literatura v současnosti udává celkem šest syntetických cest vedoucích k thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**. V závislosti na strategii syntézy byly tyto reakční sekvence rozděleny na Metody 1-6 a detailně budou diskutovány v následujícím textu.

#### 1.1.1. Metoda 1

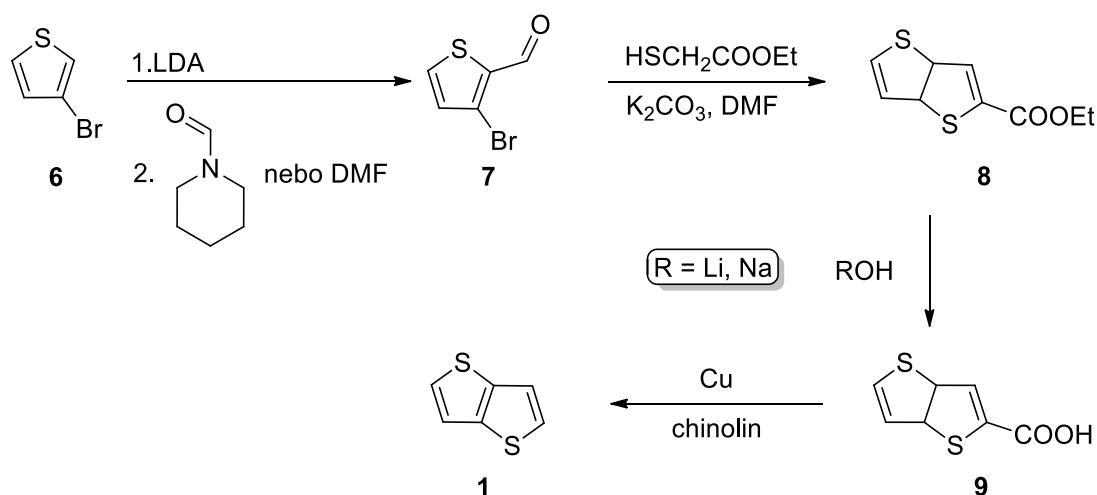


Schéma 1. Metoda 1 - příprava thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**.

Čtyřkroková reakční sekvence označená jako Metoda 1 reprezentuje jeden ze způsobů syntézy thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** (Schéma 1).<sup>[8-11]</sup> V úvodním kroku byl lithiován výchozí 3-bromthiofén **6** v poloze 2 pomocí LDA. Do molekulární struktury byla následně zavedena formylová skupina reakcí připravené lithné soli s *N*-formylpiperidinem<sup>[8,9,11]</sup> (výt. 80 %) nebo *N,N*-dimethylformamidem (výt. 93 %).<sup>[10]</sup> Aldehyd **7** podléhal v druhém reakčním kroku cykлизaci s ethyl-sulfanylacetátem v přítomnosti uhličitanu draselného jako báze (výt. 81 – 91 %). V rámci tohoto kroku docházelo ke strukturním změnám na dvou reakčních centrech derivátu **7**. Atom bromu v poloze 3 byl substituován sulfanylovou skupinou a zároveň docházelo k ataku deprotonované methylenové skupiny ethyl-sulfanylacetátu na karbonyl sloučeniny **7**. Za současné eliminace vody docházelo ke vzniku esteru **8**, který byl bazickou hydrolyzou převeden na odpovídající karboxylovou kyselinu **9** (výt. 90 – 98 %). Jako báze se uplatnil hydroxid lithný nebo hydroxid sodný. Závěrečný dekarboxylační krok byl proveden záhřevem karboxylové kyseliny **9** v chinolinu. Reakce byla katalyzována elementární mědí. Tímto způsobem byl připraven thieno[3,2-*b*]thiofén **1** ve výtěžku 82 – 88 %.

### 1.1.2. Metoda 2

Metoda 2 představuje způsob přípravy thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**, který sestává ze tří reakčních kroků (Schéma 2).<sup>[12–14]</sup> Výchozí sloučeninou byl 3-bromthiofen **6**, který byl lithiován v poloze 3 *n*-butyllithiem. Vzniklá lithná sůl reagovala s elementární sírou za vzniku thiolátu, který *in situ* substituoval atom halogenu v molekule draselné soli kyseliny chloroctové<sup>[12,13]</sup> nebo bromoctové.<sup>[14]</sup> Karboxylová kyselina **10** byla poté získána vykyselením kyselinou chlorovodíkovou (výt. 60 – 85 %). Následující cyklizaci lze dle literatury provést dvěma způsoby. Zatímco dva literární zdroje<sup>[12,13]</sup> uvádí pouze použití kyseliny sírové (výt. 10 – 14 %), autoři Leriche a kol.<sup>[14]</sup> nejprve karboxylovou kyselinu **10** převedli na příslušný acyl chlorid, který podléhal intramolekulární Friedelově-Craftsově acylaci katalyzované chloridem hlinitým jako Lewisovou kyselinou (výt. 50 %). Keton **11** byl redukován na odpovídající alkohol **12** s využitím tetrahydridoboritanu sodného<sup>[12,14]</sup> nebo tetrahydridohlinitanu lithného.<sup>[13]</sup> Neizolovaný alkohol **12** podléhal eliminaci vody v prostředí kyseliny chlorovodíkové za vzniku cílového thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** (výt. 78 – 84 %).

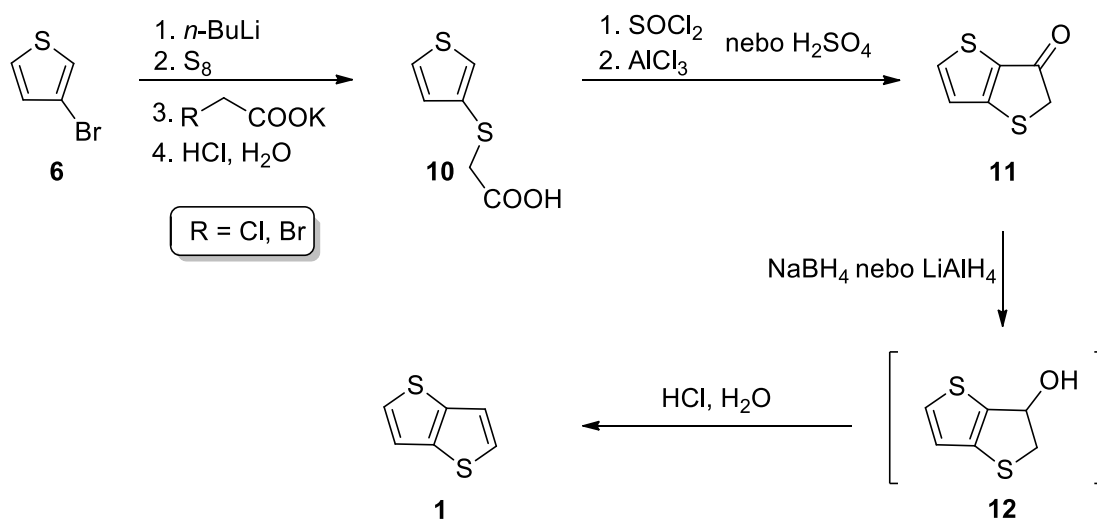
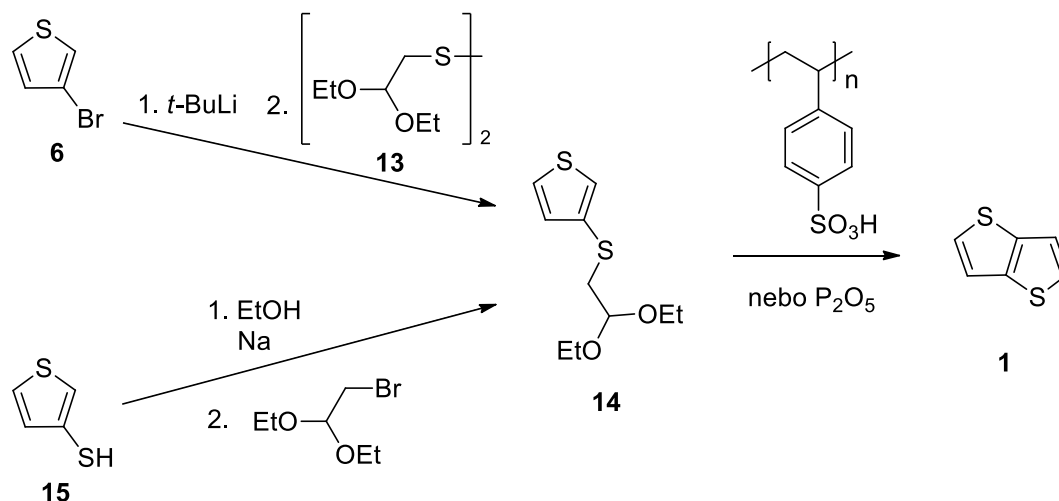


Schéma 2. Metoda 2 - příprava thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**.

### 1.1.3. Metoda 3

Thieno[3,2-*b*]thiofen **1** je možné připravit dvoukrokovou syntézou (Metoda 3), kde jako klíčový prekurzor figuruje acetal **14** (Schéma 3). Různý syntetický přístup spočívající v jeho jednokrokové přípravě popisují dva literární zdroje.<sup>[15,16]</sup> Jako výchozí substanci lze využít 3-bromthiofen **6**, který nejprve podléhal interkonverzi s *tert*-butyllithiem a následně reagoval s disulfidem **13** (výt. 94 %).<sup>[16]</sup> Alternativní cesta vychází z thien-3-ylthiolu **15**. Zde byla nejprve provedena deprotonace thiolové skupiny pomocí ethanolátu sodného generovaného *in situ* z ethanolu a elementárního

sodíku. Vzniklý sirný nukleofil nahrazoval atom bromu v molekule 2,2-diethoxyethylbromidu (výt. 66 %).<sup>[15]</sup> V závěrečném kroku byla realizována cyklizace acetalu **14** pomocí kyseliny poly(4-styrensulfony) nebo oxidu fosforečného poskytující produkt **1** ve výtěžku 71 %<sup>[16]</sup> resp. 18 %.<sup>[15]</sup>

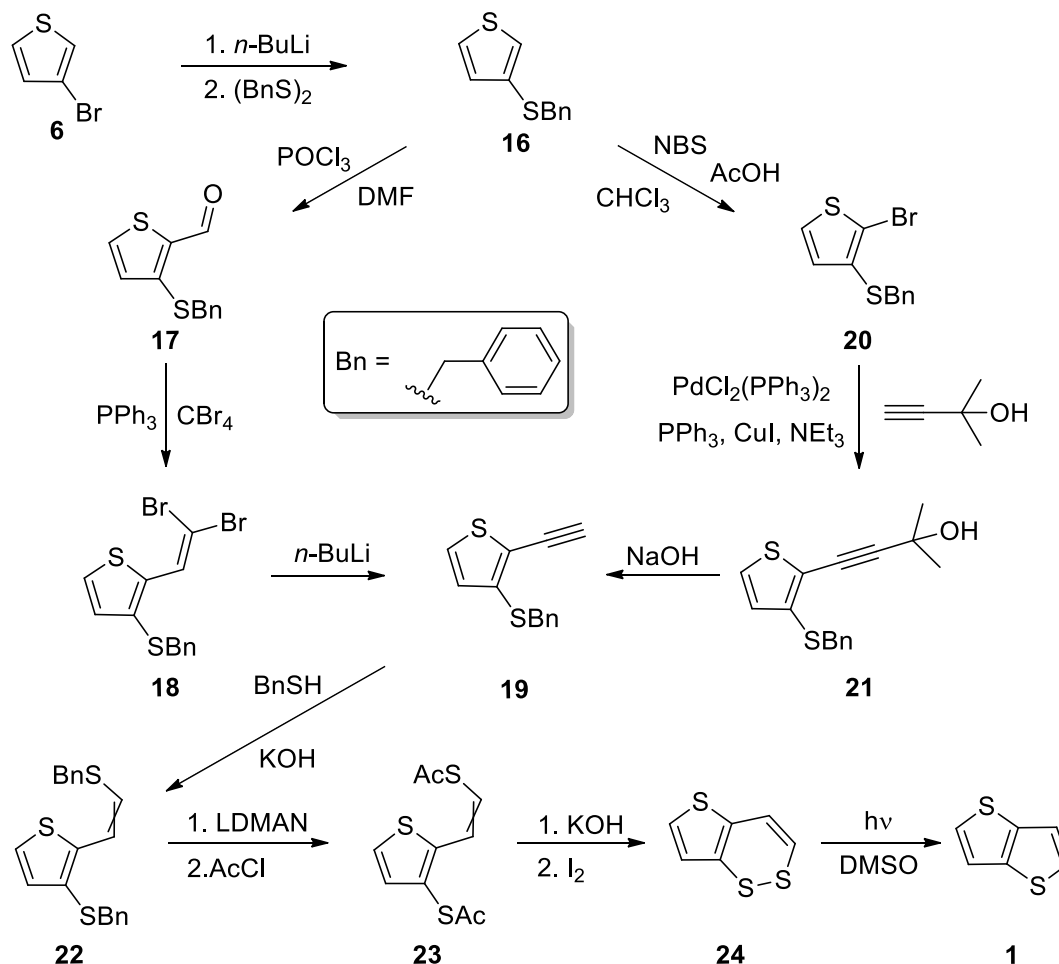


*Schéma 3.* Metoda 3 - příprava thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**.

#### 1.1.4. Metoda 4

Obsáhlou osmikrokovou reakční sekvenci (Metoda 4) vedoucí k thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** popisují autoři Schroth a kol.<sup>[17]</sup> (Schéma 4). Výchozí látkou byl 3-bromthiofen **6**, který byl lithiován v poloze 3 pomocí *n*-butyllithia. Připravená organolithná sloučenina reagovala s dibenzylsulfidem za vzniku intermediátu **16** (výt. 78 %). Od tohoto derivátu **16** vedou dále dvě samostatné tříkrokové syntetické větve, které společně končí přípravou terminálního alkynu **19**. Úvodním krokem první větve byla Vilsmeierova-Haackova formylace thiofenového derivátu **16** (výt. 79 %). Vzniklý aldehyd **17** byl v rámci Coreyovy-Fuchsovy reakce nejprve převeden na dibromalken **18** (výt. 60 %) a následně reakcí s *n*-butyllithiem na již zmíněný terminální alkyne **19** (výt. 25 %). Druhá syntetická větev byla zahájena bromací výchozího derivátu **16** v poloze 2 pomocí *N*-bromsukcinimidu v přítomnosti kyseliny octové (výt. 50 %). Tímto způsobem byl připraven elektrofil **20** pro Sonogashirovu cross-couplingovou reakci, prostřednictvím které byla do molekulární struktury zavedena trojná vazba (výt. 91 %). Klíčový prekurzor **19** byl poté získán deprotekcí acetylenové skupiny sloučeniny **21** s využitím hydroxidu sodného (výt. 95 %). Šestý krok této syntézy představoval adici benzylthiolu v přítomnosti hydroxidu draselného (výt. 87 %). Připravený intermediát **22** tak obsahuje dvě benzylsulfanylové skupiny, které byly v následujícím kroku nahrazeny za acetylové s pomocí lithium

1-(*N,N*-dimethylamino)naftalenidu (LDMAN) a acetylchloridu (výt. 40 %). Vzniklý dvojnásobný thioester **23** byl v jednom reakčním stupni bazicky hydrolyzován pomocí hydroxidu draselného a oxidován molekulárním jodem za vzniku derivátu **24** s šestičlenným heterocyklem se dvěma atomy síry. Působením denního světla následně docházelo k přesmyku na cílový thieno[3,2-*b*]thiofen **1**.



**Schéma 4.** Metoda 4 - příprava thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**.

### 1.1.5. Metoda 5

Tříkrokový syntetický způsob nesoucí označení Metoda 5 představuje další možnost jak připravit thieno[3,2-*b*]thiofen **1** (Schéma 5).<sup>[18]</sup> Výchozí látkou byl 3-bromthiofen-2-karbaldehyd **7**. V prvním kroku této reakční sekvence docházelo k náhradě atomu bromu výchozího derivátu **7** *tert*-butylthiolátem sodným, který byl připraven *in situ* z *tert*-butylthiolu a hydridu sodného (výt. 66 %). Derivát **25** následně podléhal Seyferthově-Gilbertově homologizaci s využitím dimethyl-1-diazo-2-oxo-fenylethylfosfonátu v přítomnosti uhličitanu draselného za vzniku terminálního alkynu **26** (výt. 90 %). Ten lze cyklizovat na cílový thieno[3,2-*b*]thiofen **1** za katalýzy chloridem zlatným ve výtěžku 81 %.

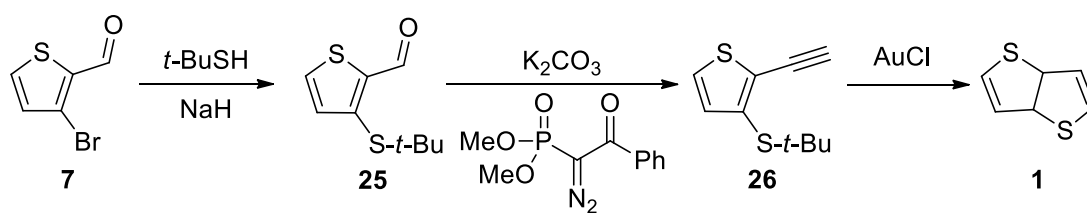


Schéma 5. Metoda 5 - příprava thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**

### 1.1.6. Metoda 6

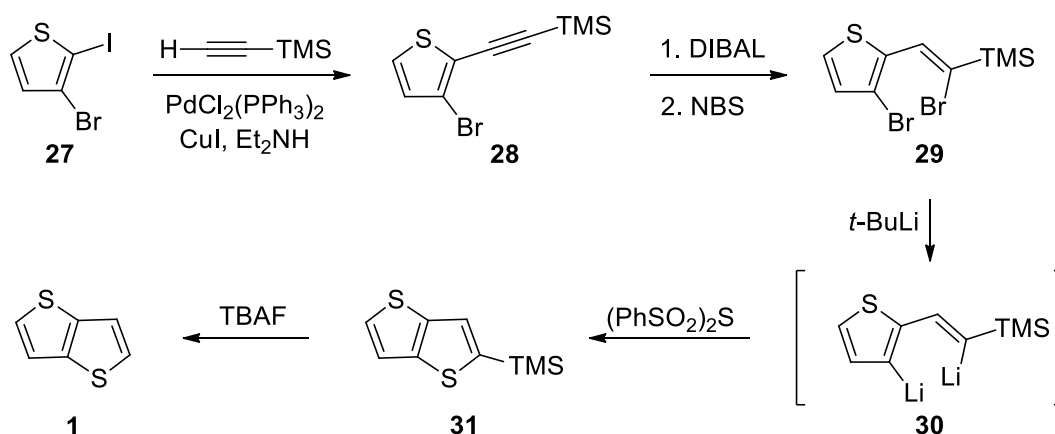


Schéma 6. Metoda 6 - příprava thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**.

Posledním z šesti v literatuře nalezených způsobů přípravy thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** je Metoda 6 (Schéma 6).<sup>[19]</sup> Jedná se o čtyřkrokovou reakční sekvenci zahájenou selektivní Sonogashirovou cross-couplingovou reakcí. Výchozí derivát představoval 3-brom-2-jodthiofen **27**, do jehož struktury byla reakcí s trimethylsilylacetylenem zavedena trojná vazba. Reakce byla katalyzována bis(trifenylfosfin)palladium dichloridem v přítomnosti jodidu měďného jako ko-katalyzátoru a diethylaminu jako báze. V následujícím reakčním stupni docházelo k hydroaluminaci trojné vazby derivátu **28** pomocí di-*iso*-butylaluminium hydridu (DIBAL). Di-*iso*-butylaluminiová skupina byla poté nahrazena bromoniovým kationem generovaným z *N*-bromsukcinimidu (výt. 90 %). Vzniklý dibromderivát **29** byl lithiován *tert*-butyllithiem za vzniku dilithné soli **30**. Inkorporace atomu síry a vytvoření druhého heterocyklu bylo realizováno reakcí s bis(fenylsulfonyl)sulfidem. V závěrečném kroku bylo poté provedeno odstranění trimethylsilylové skupiny derivátu **31** pomocí tetrabutylamonium fluoridu.

## 1.2. Syntézy základního skeletu thieno[2,3-*b*]thiofenu

### 1.2.1. Metoda 7

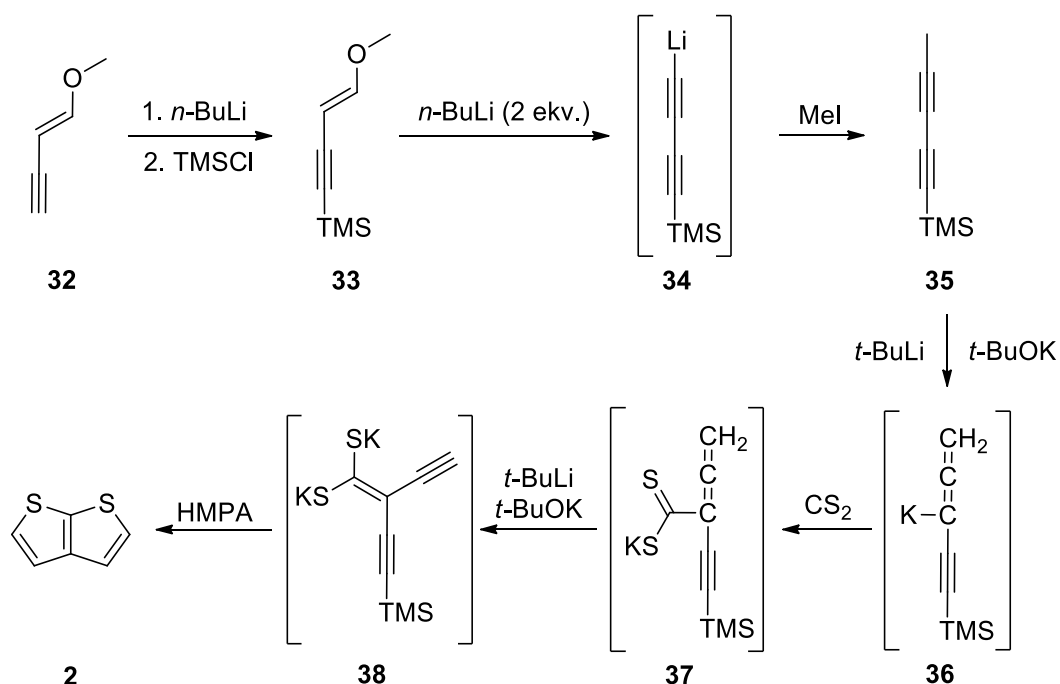
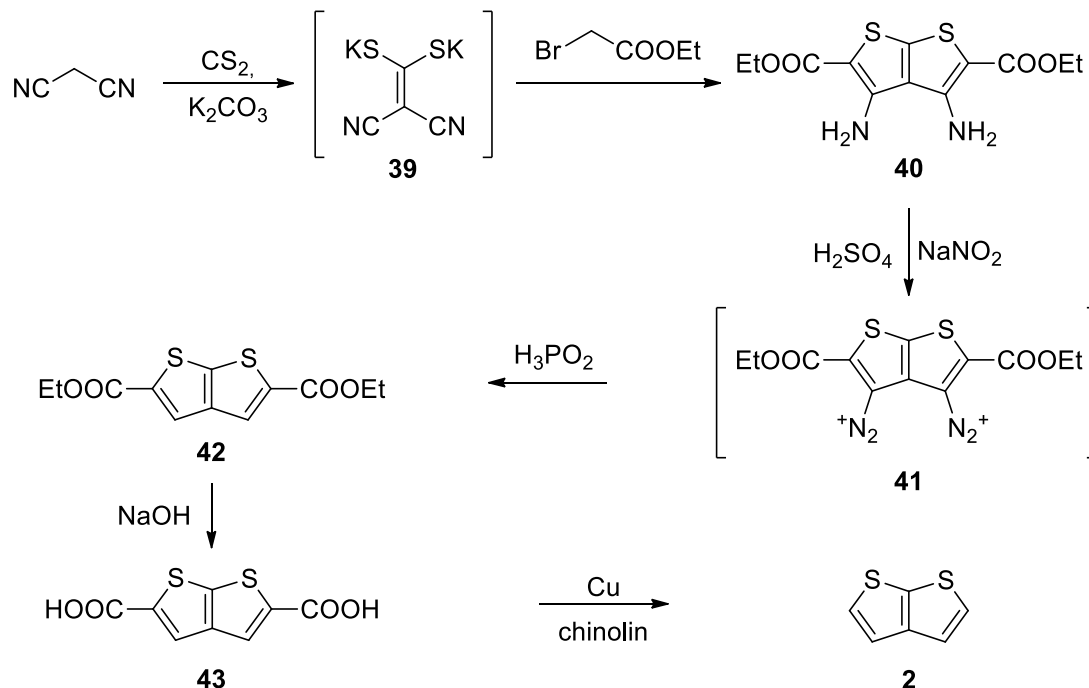


Schéma 7. Metoda 7 - příprava thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**.

Thieno[2,3-*b*]thiofen **2** lze připravit prostřednictvím reakční cesty označené jako Metoda 7, která vychází z 1-methoxybut-1-en-3-ynu **32** (Schéma 7).<sup>[20–23]</sup> U této látky byla nejprve provedena ochrana terminálního alkynu trimethylsilyl skupiny. Dvojnásobnou lithiací intermediátu **33** docházelo k eliminaci methoxidu lithného a vzniku acetylidu lithného **34**, který byl methylován methyljodidem. Převodění výchozí sloučeniny **32** na diyn **35** je možné realizovat i v rámci jednoho reakčního stupně (výt. 65 %).<sup>[22]</sup> Finální krok této reakční sekvence v sobě zahrnoval vznik tří *in situ* připravených organodraselných intermediátů. První takový intermediát představoval allen **36** připravený z diynu **35** reakcí se super bází LiC-KOR. Derivát **36** následně nukleofilně atakoval molekulu sirouhlíku za vzniku intermediátu **37**, který s dalším podílem superbáze LiC-KOR poskytoval dithiolát draselný **38**. Jeho cyklizace v prostředí triamidu kyseliny hexamethylfosforečné poskytovala cílový thieno[2,3-*b*]thiofen **2** s výtěžkem 40 – 48 %.

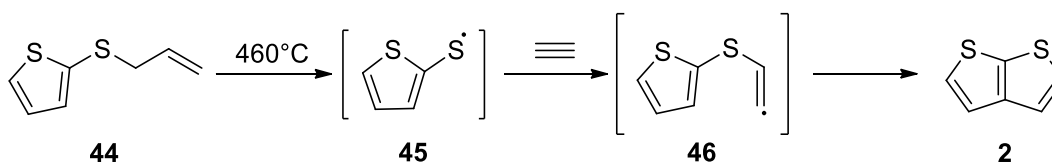
### 1.2.2. Metoda 8



**Schéma 8.** Metoda 8 - příprava thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**.

Metoda 8 reprezentuje způsob syntézy thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**, kdy docházelo k tvorbě základního skeletu substituovaného v polohách 2, 3, 4 a 5 (Schéma 8).<sup>[24]</sup> V rámci této reakční sekvence byly poté všechny substituenty postupně odbourány. Výchozí sloučeninou byl malondinitril, který se jako *C*-nukleofil adoval na molekulu sirouhlíku za vzniku draselného dithiolátu **39** *in situ*. Jeho reakce se dvěma molekulami ethyl-bromacetátu ve smyslu substituce a adice vedla k thieno[2,3-*b*]thiofenovému derivátu **40** s navázanými esterovými funkčními skupinami v polohách 2 a 5. Amino skupiny v polohách 3 a 4 byly v následujícím kroku odbourány diazotací na diazoniovou sůl **41** a následnou reakcí s kyselinou fosforovou. Diester **42** byl bazicky hydrolyzován na příslušnou dikarboxylovou kyselinu **43**, která podléhala dekarboxylaci (chinolin/Cu). Nesubstituovaný thieno[2,3-*b*]thiofen **2** byl připraven ve výtěžku 61 %.

### 1.2.3. Metoda 9

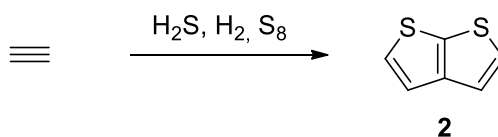


**Schéma 9.** Metoda 9 - příprava thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**.



Jednokroková syntéza probíhající v plynné fázi využívá jako výchozí sloučeninu allyl(thien-2-yl)sulfid **44** (Metoda 9, Schéma 9).<sup>[25]</sup> Nejprve docházelo k termickému rozštěpení tohoto sulfidu **44** na radikál **45**, který následně reagoval s acetylenem. Vzniklá radikálová částice **46** byla v závěru syntézy transformována na thieno[2,3-*b*]thiofen **2**. Jedná se o syntetický přístup, u kterého vznikala směs více látek. Při teplotě 460 °C však vznikal jako majoritní produkt thieno[2,3-*b*]thiofen **2** a to ve výtěžku 25 %.

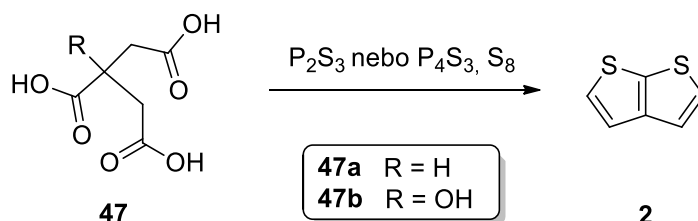
#### 1.2.4. Metoda 10



*Schéma 10.* Metoda 10 - příprava thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**.

Z počátku 20. století pochází syntetické pokusy o přípravu thieno[2,3-*b*]thiofenu **2** označené jako Metoda 10 (Schéma 10).<sup>[26–29]</sup> Jedná se o kondenzační reakce acetyleny v plynné fázi při vysokých teplotách dosahujících až 600 °C. Jako zdroj síry sloužily různé plynné směsi obsahující sulfan, vodík nebo elementární síru. Tyto reakce poskytovaly jen velmi nízké výtěžky a vedle požadovaného thieno[2,3-*b*]thiofenu **2** vznikaly v reakční směsi i další produkty.

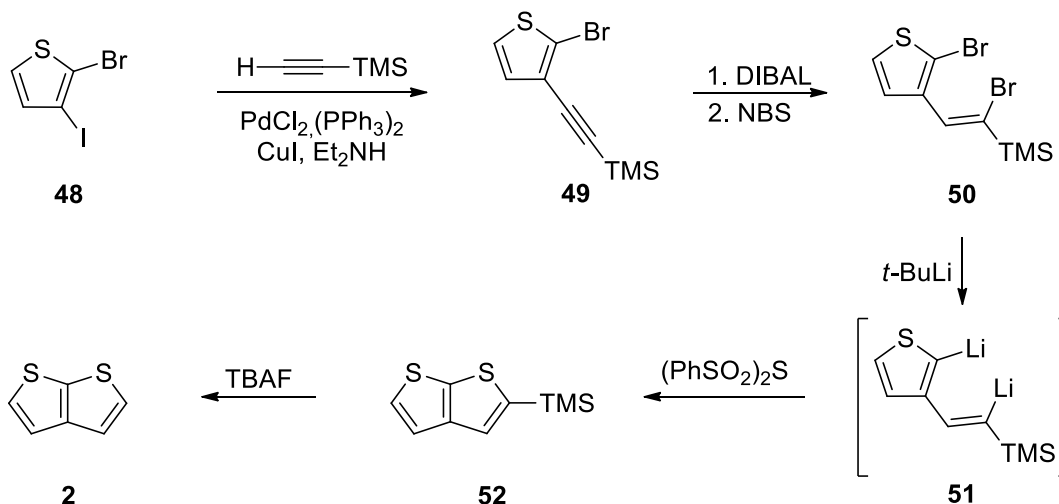
#### 1.2.5. Metoda 11



*Schéma 11.* Metoda 11 - příprava thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**.

Literární zdroje datované do konce 19. nebo první poloviny 20. století udávají možnost přípravy thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**, která vychází z trikarboxylové kyseliny **47a**<sup>[30]</sup> nebo jejího strukturního analogu kyseliny citrónové **47b** (Metoda 11, Schéma 11).<sup>[31–33]</sup> Tato reakce představuje cyklizaci derivátů **47** v přítomnosti elementární síry a sulfidů fosforu jako jsou P<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nebo P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>.

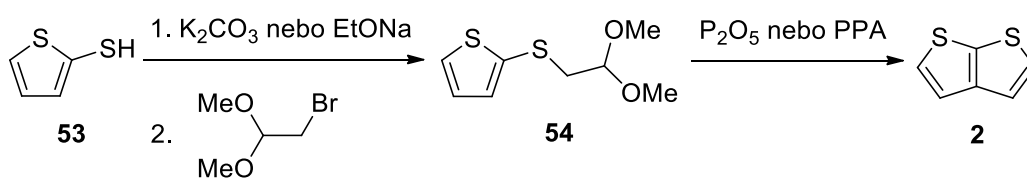
### 1.2.6. Metoda 12



*Schéma 12.* Metoda 12 - příprava thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**.

Metoda 12 představuje analogický způsob syntézy thieno[2,3-*b*]thiofenu **2** jako je Metoda 6 sloužící k přípravě thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**.<sup>[19]</sup> Obě metody obsahují naprosto identické reakční kroky. Rozdíl je pouze v opačné substituci výchozích derivátů atomy halogenů (Schéma 12). Thiolenový heterocyklus je substituován v poloze 2 atomem bromu a v poloze 3 atomem jodu. Toto opačné uspořádání vzhledem k molekule **27** zajišťuje prostřednictvím následujících strukturních modifikací opačného isomeru **2**.

### 1.2.7. Metoda 13



*Schéma 13.* Metoda 13 - příprava thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**.

Dvojkroková reakční sekvence s označením Metoda 13 (Schéma 13) tvoří analogii k Metodě 3 pro přípravu thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**.<sup>[15,34]</sup> Výchozí látkou byl 2-sulfanylthiophen **53**, který po deprotonaci uhličitanem draselným<sup>[34]</sup> nebo ethanolátem sodným<sup>[15]</sup> jakožto *S*-nukleofil nahrazoval atom bromu v molekule 1,1-dimethoxyethylbromidu (výt. 97 %). Vzniklý acetal **54** poté cyklizoval v přítomnosti oxidu fosforečného<sup>[15]</sup> nebo kyseliny polyfosforečné<sup>[34]</sup> na cílový thieno[2,3-*b*]thiophen **2** (výt. 45 %).

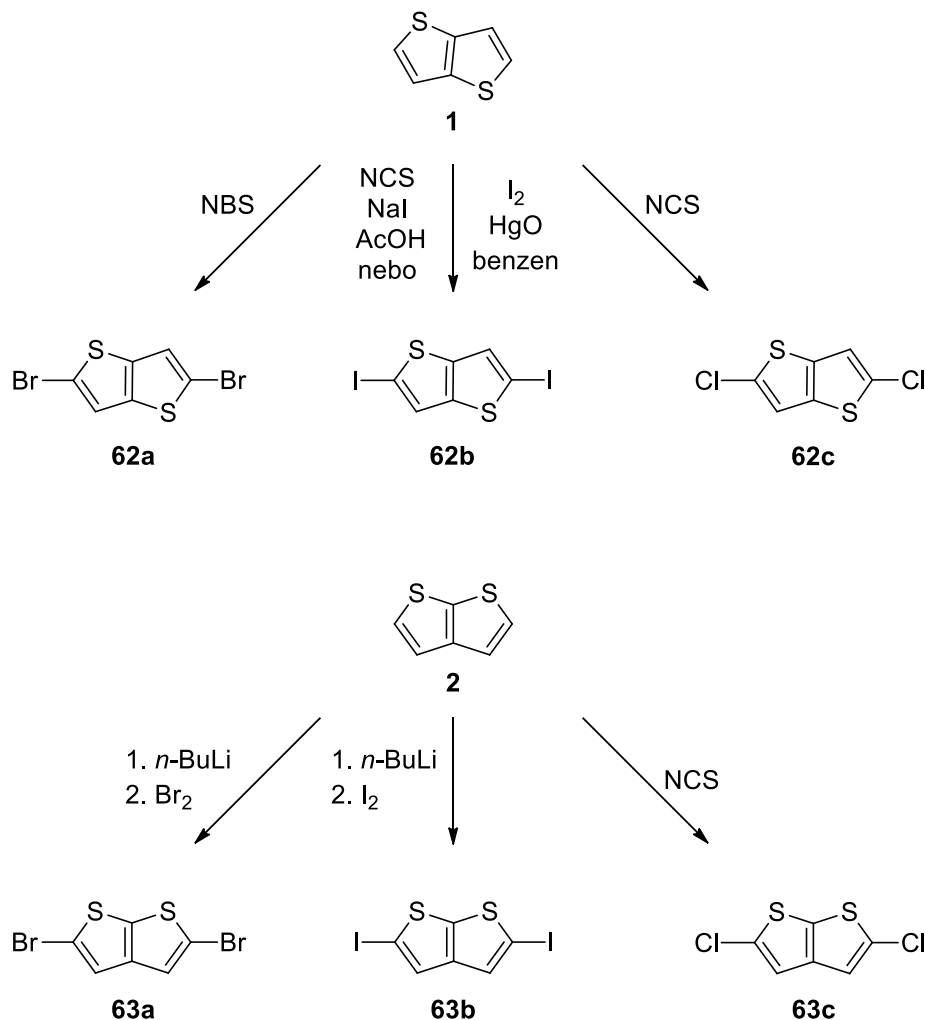


v přítomnosti triethylaminu. Amid **59** byl poté hydrolyzován kyselinou chlorovodíkovou na příslušný hydrochlorid **60**. Náhrada amino skupiny za hydroxylovou byla realizována prostřednictvím diazotace a reakce s vodou v přítomnosti kyseliny octové (výt. 70 %). Hydroxylová skupina derivátu **61** byla v závěrečném kroku syntézy oxidována na oxo skupinu za použití oxidu chromového. Cílový Thdion **3** byl připraven ve výtěžku 50 %.

## 1.4. Symetrické strukturní modifikace thieno[3,2-*b*]thiofenu a thieno[2,3-*b*]thiofenu

V následujícím textu bude pojednáno o symetrických strukturních modifikacích obou thienothiofenových sloučenin **1** a **2** v polohách 2 a 5.

### 1.4.1. Halogenace



**Schéma 16.** Dvojnásobná halogenace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** a thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**.

Pro selektivní dvojnásobnou bromaci základního thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** do poloh 2 a 5 bylo hojně využito *N*-bromsukcinimidu poskytující derivát **62a** ve výtěžku 65 – 98 %. Jako rozpouštědlo byl nejčastěji uplatněn DMF,<sup>[8,37–44]</sup> dále pak chloroform,<sup>[45]</sup> THF<sup>[46]</sup> nebo DCM<sup>[47]</sup> v přítomnosti kyseliny octové (Schéma 16).

Analogická dvojnásobná bromace thieno[2,3-*b*]thiofenu **2** vedoucí k dibromderivátu **63a** byla realizována pomocí *n*-butyllithia a molekulárního bromu.<sup>[48]</sup>

Dvojnásobná jodace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** v polohách 2 a 5 ve vysokém výtěžku 92 % byla provedena *N*-jodsukcinimidem, který byl generován *in situ*

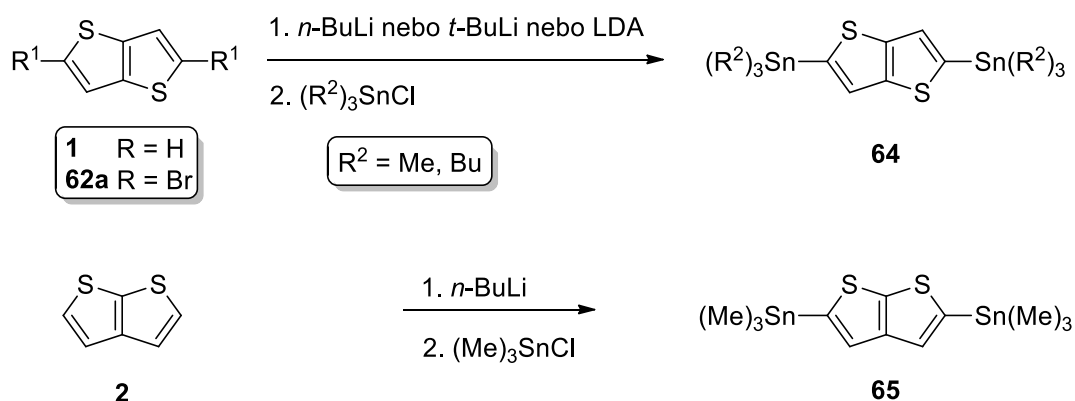
z *N*-chlorsukcinimidu jodidem sodným a kyselinou octovou.<sup>[49]</sup> Druhým způsobem provedení této reakce bylo využití molekulárního jodu a oxidu rtuťnatého v benzenu za vzniku diiodderivátu **62b**.<sup>[50]</sup>

Strukturní analog **63b** byl připraven dvojnásobnou jodací výchozího thieno[2,3-*b*]thiofenu **2** pomocí *n*-butyllithia a následné reakce s molekulárním jodem.<sup>[48]</sup>

*N*-Chlorsukcinimid byl aplikován pro přípravu 2,5-dichlorthieno[3,2-*b*]thiofenu<sup>[37]</sup> **62c** a jeho [2,3-*b*] izomeru **63c**.<sup>[51]</sup>

#### 1.4.2. Metalace

Organické sloučeniny různých kovů mohou sloužit jako nukleofily pro tzv. cross-couplingové reakce. Navázáním atomu kovu do poloh 2 a 5 thieno[3,2-*b*]thiofenu resp. thieno[2,3-*b*]thiofenu lze získat organokov, který je následně uplatněn v dvojnásobné cross-couplingové reakci. Tyto prekurzory představují organocíníčitě, organoboritě a organokřemičitě sloučeniny.

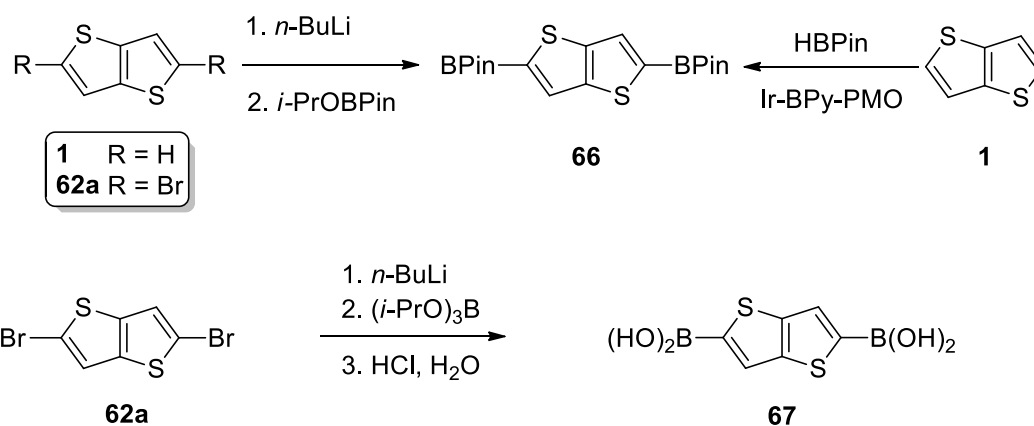


**Schéma 17.** Přehled příprav organocíníčitých derivátů thieno[3,2-*b*]thiofenu a thieno[2,3-*b*]thiofenu.

Organocíníčitě sloučeniny jsou především zajímavé z pohledu jejich využití v Migitově-Stilleho cross-couplingu. Organocíníčitě thienothiofeny lze připravit lithiací thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** pomocí *n*-butyllithia<sup>[52–54]</sup>, *terc*-butyllithia<sup>[35,55]</sup> nebo LDA<sup>[56]</sup> a následnou transmetalací s trimethylcín chloridem<sup>[35,52–54,56]</sup> nebo tributylcín chloridem<sup>[55]</sup> (Schéma 17). Tato reakce poskytla výtěžek 53 – 68 %.

Analogicky je možné tuto látku připravit z 2,5-dibromthieno[3,2-*b*]thiofenu **62a** vzájemnou interkonverzí Br-Li s využitím *n*-butyllithia a reakcí vzniklé dilithné sloučeniny s trimethylcín chloridem ve výtěžku 66 %<sup>[57,58]</sup> nebo tributylcín chloridem.<sup>[59]</sup>

2,5-Bis(trimethylcín)thieno[2,3-*b*]thiofen **65** byl syntetizován z thieno[2,3-*b*]thiofenu **2** ve výtěžku 44 % stejným způsobem jako jeho [3,2-*b*] izomer **64** při použití *n*-butyllithia a trimethylcín chloridu.<sup>[34,60,61]</sup>



**Schéma 18.** Přehled příprav organoboritých derivátů thieno[3,2-*b*]thiofenu.

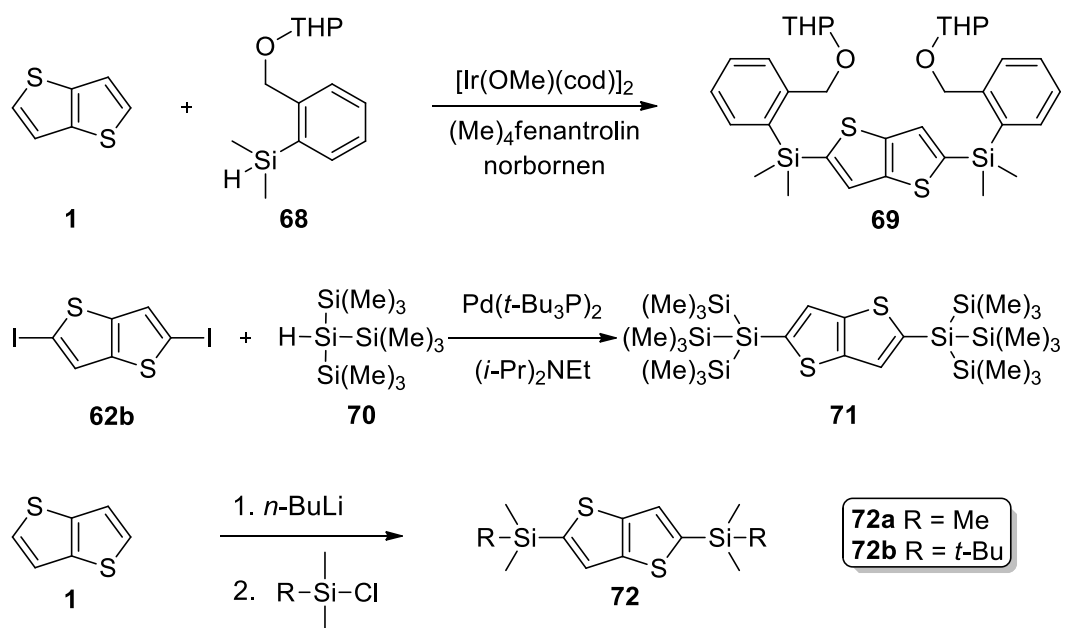
Boronové kyseliny a jejich funkční deriváty a analoga jsou vhodnými partnery pro tvorbu C-C vazeb ve smyslu Suzukiho-Miyauraovy reakce.

Například sloučeninu **66** s pinacol boronesterovými skupinami v polohách 2 a 5 lze syntetizovat z thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** (Ref.<sup>[62]</sup>) nebo jeho dibromderivátu **62a** (Ref.<sup>[63]</sup>) pomocí *n*-butyllithia a následné reakce s 4,4,5,5-tetramethyl-2-(propan-2-yloxy)-1,3,2-dioxaborolanem (výt. 61 %<sup>[62]</sup> resp. 5 %<sup>[63]</sup>). Tato látka **66** byla také syntetizována s využitím přímé borylace katalyzované iridium-bipyridin periodickým mezoporézním oxidem křemičitým s výtěžkem 99 %. Jako reaktanty se v této reakci uplatnily thieno[3,2-*b*]thiofen **1** a 4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (Schéma 18).<sup>[64]</sup>

Příprava diboronové kyseliny **67** byla provedena dvojnásobnou lithiací 2,5-dibromthieno[3,2-*b*]thiofenu **62a** *n*-butyllithiem a následnou reakcí s tri-*iso*-propyl borátem. Vzniklý atový komplex byl kyselé hydrolyzován na požadovanou diboronovou kyselinu **67** ve výtěžku 56 %.<sup>[38]</sup>

Organokřemičitý derivát thieno[3,2-*b*]thiofenu **69** byl syntetizován přímou silylací nesubstituovaného thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** silanem **68**. Reakce byla katalyzována komplexem iridia v přítomnosti 3,4,7,8-tetramethylfenantrolinu a norbornenu. Získaný prekurzor **69** pro Hiyamovu cross-couplingovou reakci byl připraven ve výtěžku 50 %.<sup>[65]</sup>

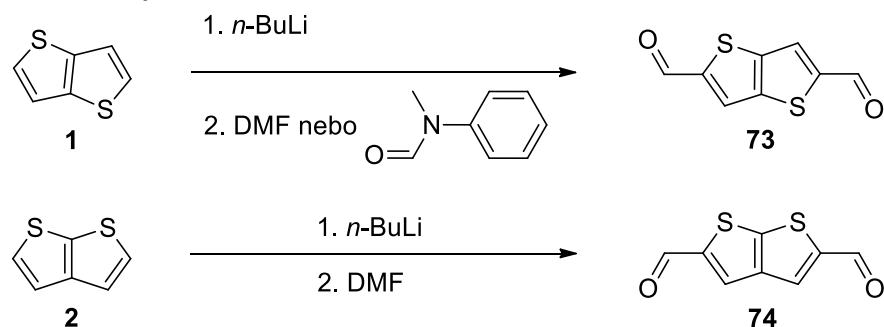
2,5-Dijodthieno[3,2-*b*]thiofen **62b** a tris(trimethylsilyl)silan **70** mohou reagovat i ve smyslu cross-couplingové reakce katalyzované Pd(*t*-Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>. Reakce poskytla silylovaný thieno[3,2-*b*]thiofenový derivát **71** ve výtěžku 36 % (Schéma 19).<sup>[66]</sup>



**Schéma 19.** Přehled příprav organokřemičitých derivátů thieno[3,2-*b*]thiofenu.

Pro přípravu silylovaných derivátů thieno[3,2-*b*]thiofenu **72** lze využít syntetický přístup spočívající v přímé dvojnásobné *ortho* lithiaci thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** a následné reakci s alkyldimethylsilyl chloridem. Literární zdroj<sup>[9]</sup> uvádí použití trimethylsilyl chloridu (výt. 66 %) nebo *terc*-butyldimethylsilyl chloridu (výt. 41 %).

#### 1.4.3. Formylace



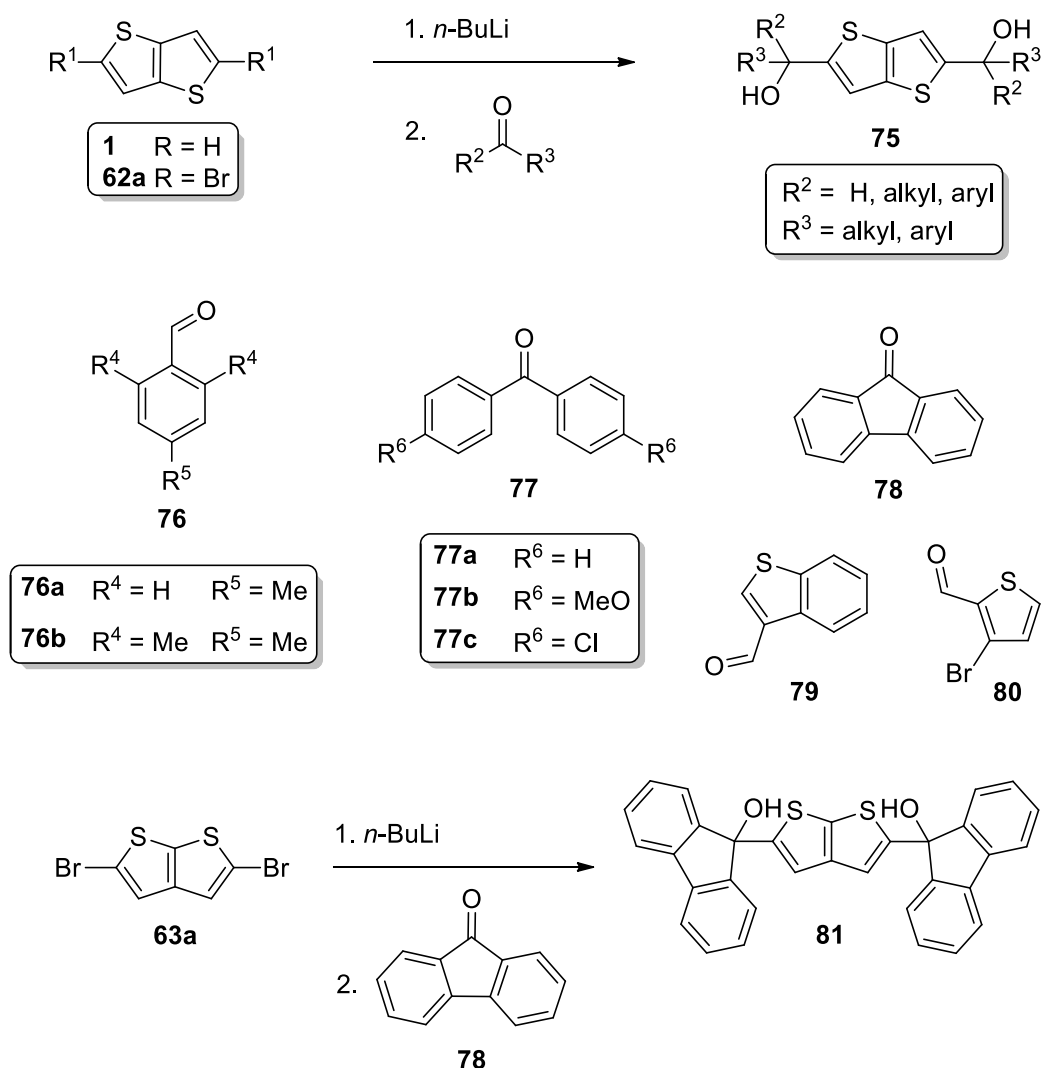
**Schéma 20.** Dvojnásobná formylace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** a thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**.

Dvojnásobnou formylací thienothiofenu lze získat reaktivní dikarbonylovou sloučeninu, která může sloužit k navázání dalších strukturních jednotek např. pomocí Knoevenagelovy kondenzace. Dialdehyd **73** byl připraven dvojnásobnou přímou *ortho* lithiací *n*-butyllithiem a následnou reakcí s formylačními činidly jako je DMF<sup>[14,67–69]</sup> (výt. 17 – 75 %) nebo *N*-fenyl-*N*-methylformamidem<sup>[70]</sup> (výt. 44 %).



Dvojnásobná formylace [2,3-*b*] izomeru **2** za vzniku dialdehydu **74** byla provedena stejným způsobem ve výtěžku 49 % (Schéma 20).<sup>[71]</sup>

#### 1.4.4. Nukleofilní adice



**Schéma 21.** Nukleofilní adice dilithné soli thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** a thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**.

Thieno[3,2-*b*]thiofen **1**, 2,5-dibromthieno[3,2-*b*]thiofen **62a** a 2,5-dibromthieno[2,3-*b*]thiofen **63a** mohou být jednoduše dilithiovány a následně adovány na aldehydy resp. ketony za vzniku derivátů **75** a **81** (Schéma 21). V případě thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** nebo jeho 2,5-dibromderivátu **62a** bylo v literatuře nalezeno více zdrojů,<sup>[72–78]</sup> jejich přehled ukazuje Tabulka 1.

Pro nukleofilní adici dilithné soli odvozené od thieno[2,3-*b*]thiofenového heterocyklu byl v literatuře nalezen jeden odkaz.<sup>[77]</sup> 2,5-Dibromthieno[2,3-*b*]thiofen **63a** byl lithiován pomocí *n*-butyllithia a následně adován na 9-fluorenol **78** v kvantitativním výtěžku.

**Tabulka 1.** Struktury a výtěžky nukleofilních adicí thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** resp. **62a**.

R <sup>1</sup>	aldehyd/keton	výtěžek [%]	literatura
H ( <b>1</b> )	<b>76a</b>	76	[73–75]
H ( <b>1</b> )	<b>76b</b>	67	[74,75]
Br ( <b>62a</b> )	<b>77a</b>	55	[78]
Br ( <b>62a</b> )	<b>77b</b>	55	[78]
Br ( <b>62a</b> )	<b>77c</b>	43	[78]
Br ( <b>62a</b> )	<b>78</b>	100	[77]
H ( <b>1</b> )	<b>79</b>	70	[72]
H ( <b>1</b> )	<b>80</b>	64	[76]

#### 1.4.5. Cross-couplingové reakce

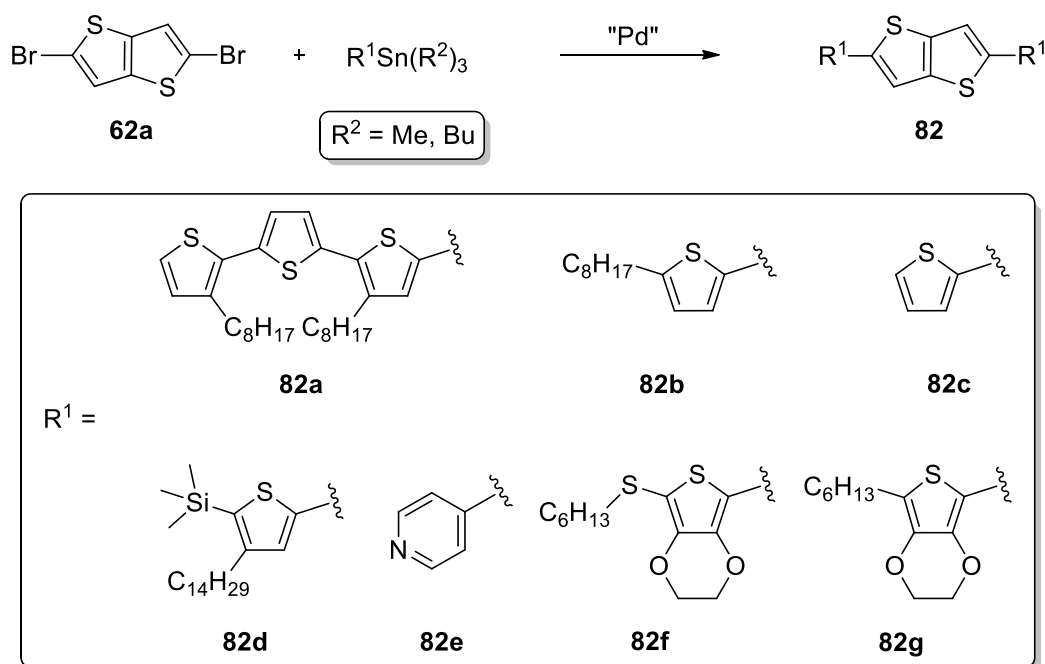
Tento druh reakcí představuje významný syntetický způsob jak připojit k základnímu thienothiofenovému bicyklickému skeletu různé strukturní jednotky a vytvořit tak delší konjugovaný systém  $\pi$ -elektronů. Díky této skutečnosti pak dochází v molekule k vnitřnímu přenosu náboje a daná látka získává vlastnosti požadované pro optoelektronické aplikace. Obecný mechanismus cross-couplingových reakcí sestává ze třech základních kroků, kterými jsou oxidativní adice, substituce ligandu v komplexu palladia a reduktivní eliminace. V mnohých cross-couplingových reakcích se druhého kroku mechanismu účastní organokov, tedy lze hovořit o transmetalaci. Obecně při cross-couplingové reakci reaguje zpravidla halogenderivát a organokov. Reakce je dále katalyzována komplexem palladia, který obsahuje různé ligandy. Tyto reakce se rozdělují v závislosti na užitém organokovu a proto budou jednotlivé typy cross-couplingových reakcí aplikované v syntéze thienothiofenových derivátů diskutovány separátně.

#### 1.4.6. Migitova-Stilleho reakce

Tento typ cross-couplingové reakce se vyznačuje užitím organocínčitých sloučenin, které vstupují do transmetalárního stupně katalytického cyklu. Migitova-Stilleho cross-couplingová reakce představuje takový způsob strukturní

modifikace thienothiofenového skeletu, při kterém dochází k vytvoření jednoduché vazby mezi dvěma atomy uhlíku s hybridizací  $sp^2$ .

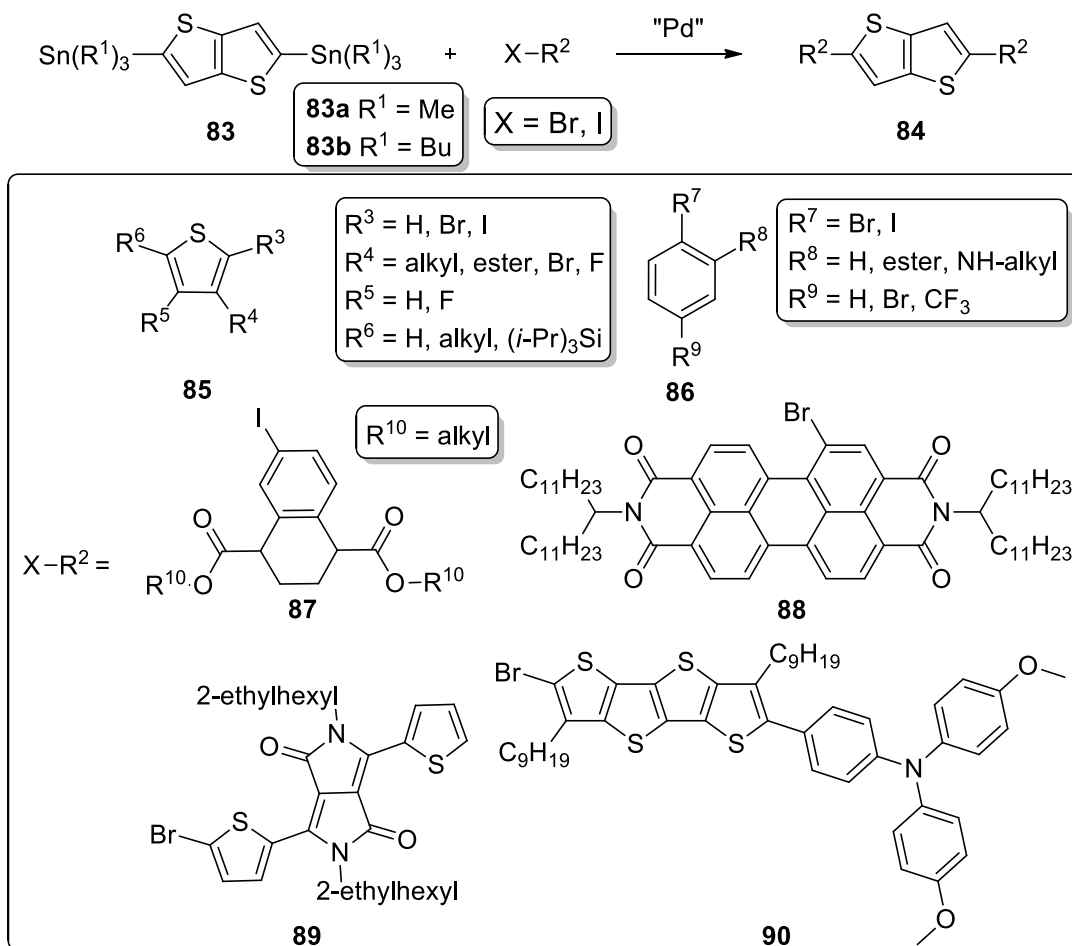
Jednotlivé aplikované organocíníčitě sloučeniny, které reagovaly s dibromderivátem **62a** zobrazuje Schéma 22. Obecný alkylový substituent organocíníčitých reaktantů označený jako  $R^2$  představuje buď methylová<sup>[79,80]</sup> nebo butylová<sup>[8,41,45,81,82]</sup> skupina. Z katalyzátorů na bázi palladia se uplatnily  $Pd(PPh_3)_4$ ,<sup>[8,45,80–82]</sup>  $Pd(OAc)_2$ <sup>[41]</sup> a  $Pd_2(dba)_3$ .<sup>[79]</sup> V některých reakcích byly dále použity další reaktanty jako je trifenylfosfin<sup>[41]</sup>, jodid měďný<sup>[82]</sup> nebo tri(*o*-tolyl)fosfin.<sup>[79]</sup> Hodnoty výtěžků se nacházely v rozmezí 24 – 87 %. Pomocí této reakce vycházející z thienothiofenového dihalogenderivátu **62a** byly provedeny strukturální modifikace pouze thieno[3,2-*b*]thiofenového skeletu. Většina strukturálních jednotek, které byly tímto způsobem připojeny, je odvozena od thiofenového heterocyklu (Schéma 22).



**Schéma 22.** Přehled organocíníčitých reaktantů pro Migitovu-Stilleho reakci 2,5-dibromthieno[3,2-*b*]thiofenu **62a**.

V Migitově-Stilleho cross-couplingové reakci vystupuje nukleofilní organocíníčitý reaktant a elektrofilní reaktant reprezentovaný halogenderivátem. Reaktantem nesoucím periferní substituenty, které jsou navázány jednoduchou vazbou na základní thienothiofenový skelet, může být jak nukleofil tak elektrofil. Thienothiofen tak může nést v polohách 2 a 5 trialkylstannylové skupiny nebo atomy halogenu.

2,5-Bis(trialkylstannyl)thieno[3,2-*b*]thiofenový derivát **83** tedy představuje v rámci Migitovy-Stilleho reakce molekulu s opačnou polaritou reakčních center v porovnání s 2,5-dibromthieno[3,2-*b*]thiofenem **62a**

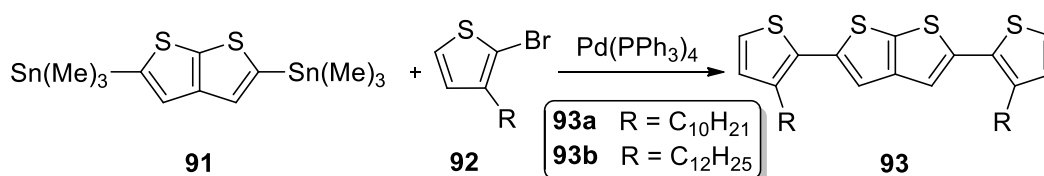


**Schéma 23.** Příklady halogenderivátů užitých v Migitově-Stilleho reakci 2,5-bis(trialkylstannyl)thieno[3,2-*b*]thiofenu **83**.

Dle počtu v literatuře nalezených odkazů je v praxi častěji preferována alternativa, kdy je reaktant nesoucí periferní substituenty produktu reprezentován halogenderivátem.<sup>[35,52,85–94,53,95–104,55,105,106,56,59,61,79,83,84]</sup> Tímto způsobem byla připravena celá řada symetrických derivátů odvozených od thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**. Velmi často se mezi periferními strukturálními jednotkami vyskytuje substituovaný thiofen **85**. Dále byla např. použita fenylová skupina **86** nesoucí substituenty v polohách 2 a 4 (Schéma 23) nebo objemné polykondenzované skupiny **88** – **90** (Schéma 23). Aplikovaný thienothiofenový cíničtý derivát **83** obsahoval ve své struktuře buď methylové nebo butylové skupiny navázané na atomy cínu. Nejčastěji využívaným katalyzátorem na bázi palladia byl tetrakis(trifenylfosfin)palladium. Dalšími využitými katalyzátory byly tris(dibenzylidenaceton)dipalladium

a bis(trifenylfosfin)palladium dichlorid. Některé literární zdroje udávají i použití dalších reaktantů, kterými jsou  $P(o\text{-tol})_3$ ,  $PPh_3$ ,  $CuI$  a  $Sphos$ . Reakce dosahovaly výtěžků v rozmezí 20 až 98 %.

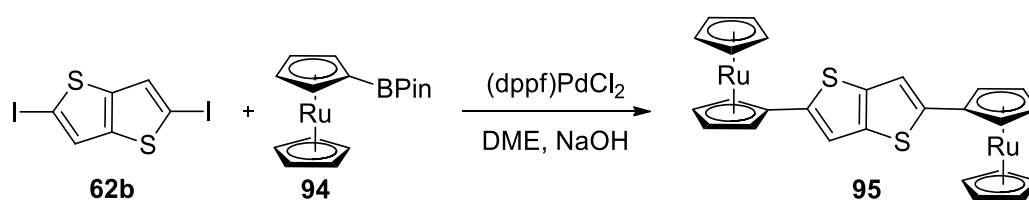
Pro přípravu thieno[2,3-*b*]thiofenového derivátu **93** lze v současnosti v literatuře nalézt dvě Migitovy-Stilleho cross-couplingové reakce vycházející z 2,5-bis(trimethylstannyl)thieno[2,3-*b*]thiofenu **91** (Schéma 24). Jedná se o reakce s 2-bromthiofenem **92** nesoucím v poloze 3 buď decylovou<sup>[107]</sup> (výt. 51 %), nebo dodecylovou<sup>[61]</sup> skupinu.



*Schéma 24.* Migitova-Stilleho reakce 2,5-bis(trimethylstannyl)thieno[2,3-*b*]thiofenu **91**.

#### 1.4.7. Suzukiho-Miyaurova reakce

Tato reakce představuje analogický způsob strukturní modifikace jako je Migitova-Stilleho reakce. I při Suzukiho-Miyaurově cross-couplingové reakci může thienothiofenový derivát vystupovat jako elektrofilní halogenderivát nebo nukleofilní organokovová sloučenina. Rozdílem oproti Migitově-Stilleho reakci je použití organoboritých sloučenin místo organocínitých. V Suzukiho-Miyaurově reakci figuruje jako reaktant účastnící se transmetalčního kroku příslušná boronová kyselina nebo její pinakol ester.

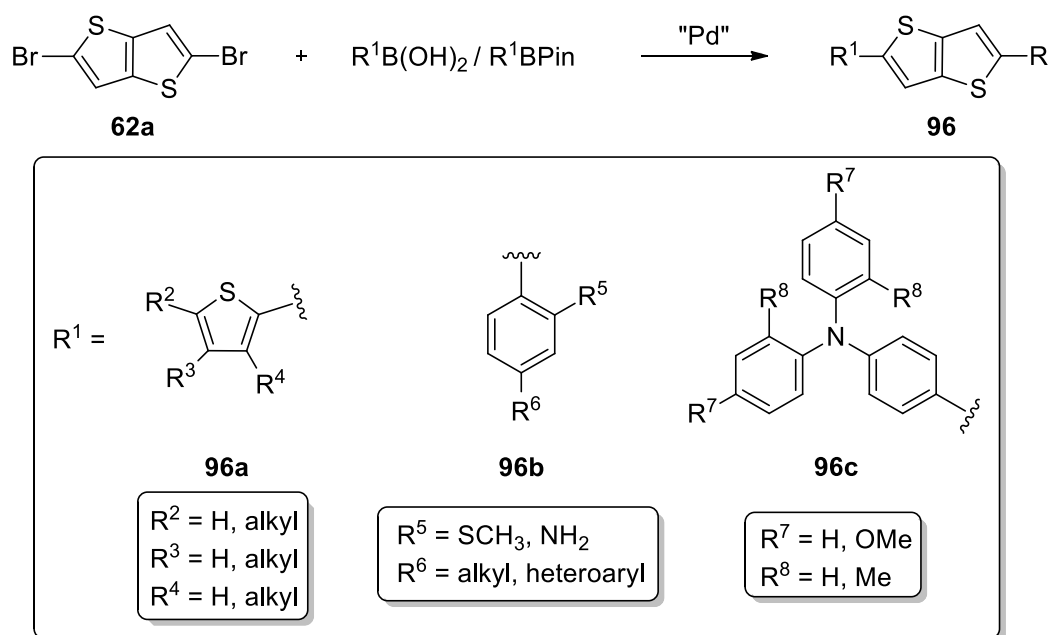


*Schéma 25.* Suzukiho-Miyaurova reakce 2,5-dijodthieno[3,2-*b*]thiofenu **62b**.

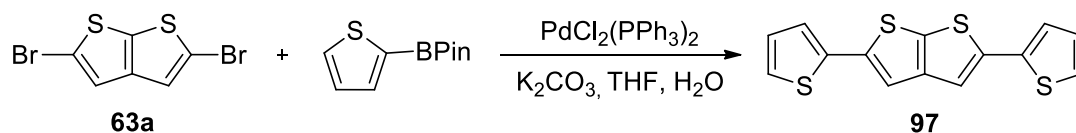
Literatura udává pouze jednu Suzukiho-Miyaurovu reakci, která využívá jako výchozí halogenderivát 2,5-dijodthieno[3,2-*b*]thiofen **62b** (Schéma 25). Jako organoboritý reaktant zde figuroval ruthenocen **94**. Reakce byla katalyzována 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocenpalladium dichloridem za vzniku derivátu **95** ve výtěžku 18 %.<sup>[108]</sup>

Schéma 26 zobrazuje vybrané příklady z široké palety organoboritých derivátů aplikovaných v Suzukiho-Miyaurově cross-couplingové reakci, která vychází

z 2,5-dibromthieno[3,2-*b*]thiofenu **62a**.<sup>[40,109,118–120,110–117]</sup> Jako organoboritý reaktant se ve většině případů uplatnil pinakol ester příslušné boronové kyseliny<sup>[40,109–116]</sup> v porovnání se samotnou boronovou kyselinou.<sup>[117–120]</sup> Z užitých katalyzátorů se nejčastěji vyskytoval Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, dále pak PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub> nebo (NHC)Pd(allyl)Cl. Některé literární zdroje se zmiňují o aplikaci dalších reaktantů jako je SPhos nebo oxid stříbrný. Ve třech reakcích byl dále použit aliquat 336 fungující jako katalyzátor fázového přenosu. Jedná se o směs *N*-methyl-*N,N,N*-trioktylamonium chloridu a *N,N,N*-decyl-*N*-methylamonium chloridu s látkovou převahou trioktylového derivátu. Nejčastěji aplikovanou bází byl pak uhličitán draselný. Mezi další užitá báze patřil fosforečnan draselný, hydrogenuhličitán sodný, uhličitán sodný a *tert*-butoxid draselný. Tímto způsobem provedené Suzukiho-Miyaurovy cross-couplingové reakce dosahovaly výtěžků 47 – 98 %.



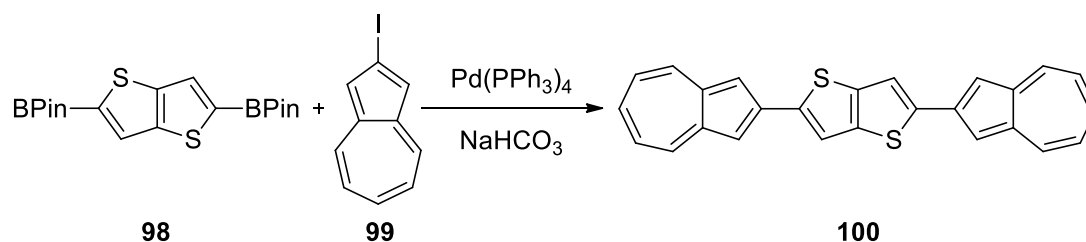
**Schéma 26.** Přehled reaktantů pro Suzukiho-Miyaurovu reakci 2,5-dibromthieno[3,2-*b*]thiofenu **62a**.



**Schéma 27.** Suzukiho-Miyaurova reakce 2,5-dibromthieno[2,3-*b*]thiofenu **63a**.

Pro strukturální modifikaci thieno[2,3-*b*]thiofenového skeletu prostřednictvím Suzukiho-Miyaurovy reakce byl v literatuře nalezen jeden odkaz (Schéma 27). Jedná se o reakci mezi dibromderivátem **63a** a thien-2-ylpinakol borátem katalyzovanou

bis(trifenylfosfin)palladium dichloridem. Produktem této reakce byl thieno[2,3-*b*]thiofenový derivát **97**, který byl připraven ve výtěžku 40 %.<sup>[116]</sup>



**Schéma 28.** Suzukiho-Miyaurova reakce thieno[3,2-*b*]thiofenového derivátu **98**.

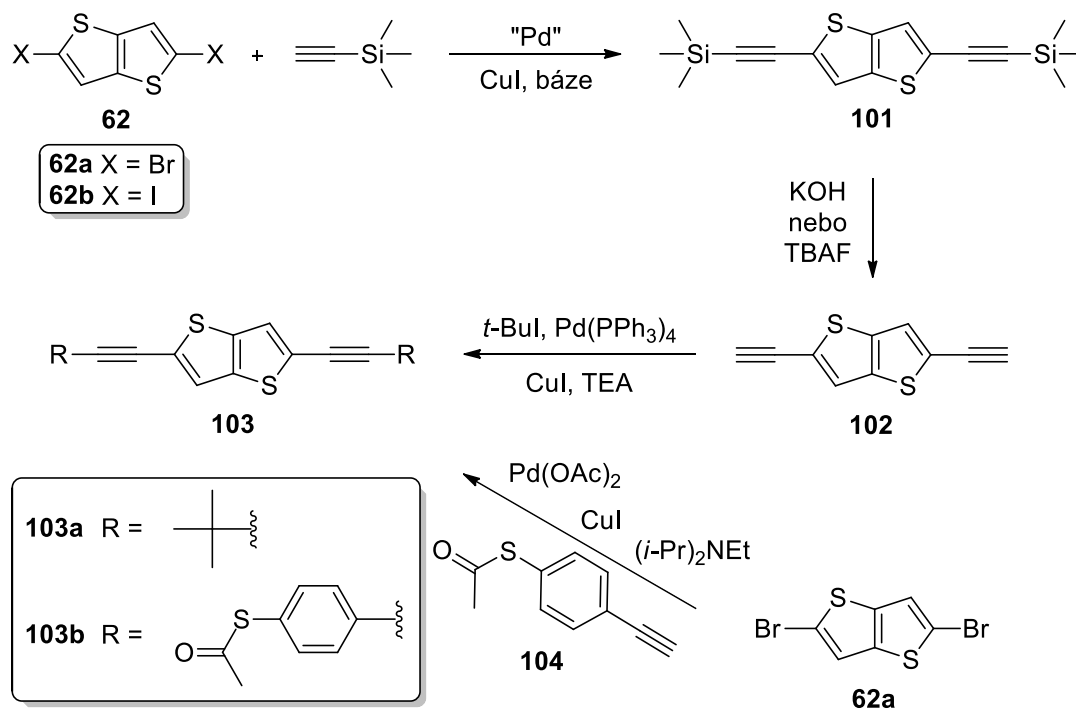
Thieno[3,2-*b*]thiofenový derivát **98** nesoucí v polohách 2 a 5 pinakol borátovou skupinu byl aplikován jako výchozí nukleofilní reaktant v dvojnásobné Suzukiho-Miyaurově reakci s bicyklickým jodderivátem **99** (Schéma 28). Reakce byla katalyzována pomocí  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  a jako báze byl uplatněn hydrogenuhličitan sodný. Výtěžek přípravy cílové látky **100** byl 40 %.<sup>[121]</sup>

#### 1.4.8. Sonogashirova reakce

Pro navázání strukturní jednotky, která je oddělená od zbytku molekuly trojnou vazbou, slouží Sonogashirova cross-couplingová reakce. Během této reakce dochází k tvorbě jednoduché vazby mezi dvěma atomy uhlíku, z nichž jeden je  $\text{sp}^2$  a druhý  $\text{sp}$  hybridizován. Tato cross-couplingová reakce je katalyzována komplexem palladia. Do transmetalacího stupně vstupuje acetylid měďný, který je generován *in situ* z terminálního alkynu pomocí ko-katalyzátoru jodidu měďného a aminu jako báze. Druhým reaktantem je pak stejně jako u výše uvedených cross-couplingových reakcí halogenderivát. Terminální alkyne může představovat thienothiofenový skelet s navázanými acetylenovými skupinami v polohách 2 a 5, který reaguje ve smyslu Sonogashirovy reakce se dvěma molekulami halogenderivátu. Reakce může být realizována i na základě opačného uspořádání reaktantů tzn. thienothiofen reprezentuje dihalogenderivát reagující se dvěma molekulami terminálního alkynu.

Pro navázání dvou acetylenových skupin do poloh 2 a 5 thieno[3,2-*b*]thiofenu byla využita Sonogashirova reakce s trimethylsilylacetylenem katalyzovaná  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ <sup>[69,122]</sup> nebo  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ <sup>[43]</sup> (Schéma 30). Výchozím halogenderivátem byl buď 2,5-dijodthieno[3,2-*b*]thiofen **62b** (Ref.<sup>[69]</sup>) nebo jeho 2,5-dibrom analog **62a**.<sup>[43,122]</sup> Jako báze byl využit triethylamin<sup>[69]</sup> nebo di-*iso*-propylamin.<sup>[43,122]</sup> Thieno[3,2-*b*]thiofenový derivát **101** byl připraven ve výtěžku 51 – 85 %. Deprotekce terminálních acetylenových skupin byla provedena pomocí hydroxidu sodného<sup>[43]</sup>

nebo tetrabutylamonium fluoridu<sup>[69]</sup> (výt. 81 – 95 %). Tímto způsobem byl získán prekurzor **102** pro dvojnásobnou Sonogashirovu reakci (Schéma 29).



**Schéma 29.** Přehled reaktantů pro Sonogashirovu reakci thieno[3,2-*b*]thiofenových derivátů.

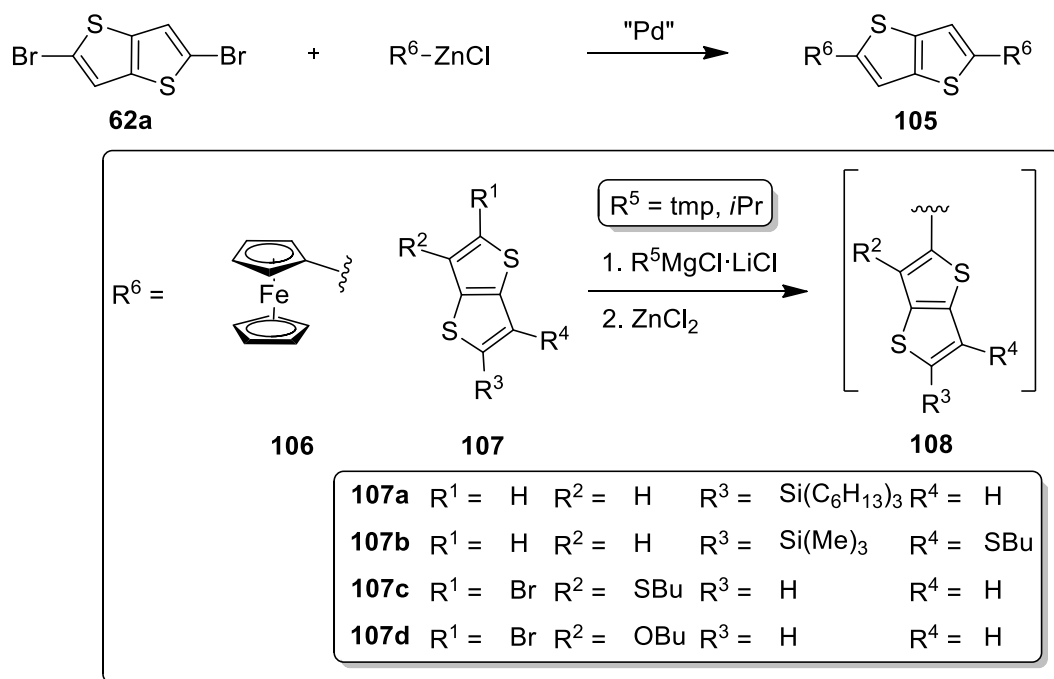
Reakcí 2,5-diethynylthieno[3,2-*b*]thiofenu **102** s *tert*-butyljodidem byl syntetizován produkt Sonogashirovy reakce **103a**. Tetrakis(trifenylfosfin)palladium byl aplikován jako katalyzátor a triethylamin jako báze. Reakce poskytla výtěžek 32 %.<sup>[69]</sup> Derivát **103b** byl připraven ve výtěžku 86 % prostřednictvím reakce mezi 2,5-dibromthieno[3,2-*b*]thiofenem **62a** a terminálním alkynem **104**. Reakce byla katalyzována octanem palladnatým a ethyl-di-*iso*-propylamin byl využit jako báze.<sup>[123]</sup>

#### 1.4.9. Negishiho reakce

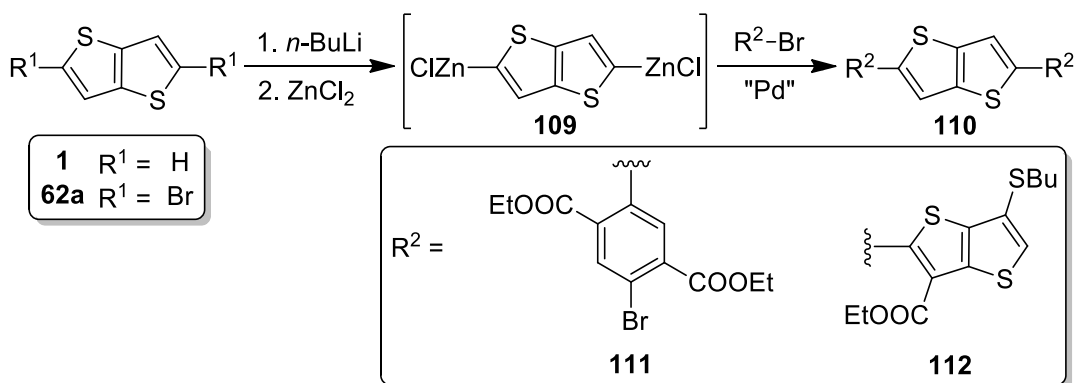
Analogii k Migitově-Stilleho a Suzukiho-Miyaurově cross-couplingové reakci představuje Negishiho reakce. Stejně jako u dvou zmíněných předešlých reakcí i v rámci Negishiho reakce dochází k tvorbě jednoduché vazby mezi dvěma atomy uhlíku s hybridizací sp<sup>2</sup>. Odlišnost spočívá v použití organozinečnatého reaktantu účastnícího se reakčního mechanismu této cross-couplingové reakce. Jako elektrofilní reaktant figuroval dibromderivát **62a** (Schéma 30). Molekulární struktura druhého nukleofilního organozinečnatého reagentu zahrnovala ferrocenovou skupinu **106**<sup>[124]</sup> nebo různě substituovaný thieno[3,2-*b*]thiofen **107**.<sup>[37]</sup> Všechny arylzinkium chloridy **108** odvozené od thieno[3,2-*b*]thiofenu byly připraveny *in situ* z obecného



derivátu **107** pomocí komplexu Grignardova činidla a chloridu lithného a následné reakce s chloridem zinečnatým. Aplikované katalyzátory představovaly PEPPSi-*i*Pr<sup>[37]</sup>, octan palladnatý v kombinaci s SPhos<sup>[37]</sup> nebo PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>[124]</sup> Tato varianta Negishiho cross-couplingové reakce poskytovala výtěžek 29 – 51 %.



**Schéma 30.** Přehled reaktantů pro Negishiho reakci 2,5-dibromthieno[3,2-*b*]thiofenu **62a**.



**Schéma 31.** Negishiho reakce thieno[3,2-*b*]thiofenového derivátu **109**.

Negishiho reakci lze realizovat i s opačnou polaritou reaktantů než jak je uvedeno výše.<sup>[37,125]</sup> Thieno[3,2-*b*]thiofenový skelet je tedy možné derivatizovat ve smyslu přípravy dizinkium dichloridu **109** (Schéma 31). Druhým reakčním partnerem je pak halogenderivát nesoucí periferní substituent produktu **110**. Výchozím derivátem pro syntézu sloučeniny **110** byl thieno[3,2-*b*]thiofen **1** resp. jeho dibromderivát **62a**. Lithiací *n*-butyllithiem a následnou reakcí s chloridem zinečnatým

byl *in situ* připraven organozinečnatý intermediát **109**. Vlastní Negishiho reakce tohoto intermediátu **109** s bromderivátem **111**<sup>[125]</sup> resp. **112**<sup>[37]</sup> byla v závěrečném stupni katalyzována tetrakis(trifenylfosfin)palladiem nebo pomocí PEPPSI-*i*Pr (výt. 43 %).<sup>[37]</sup>

V současné době dostupná literatura udává pouze jeden odkaz na dvojnásobnou Negishiho reakci realizovanou na thieno[2,3-*b*]thiofenovém skeletu (Schéma 32).<sup>[124]</sup> Reakce vycházela z dibromderivátu **63a** a ferrocenzinkium chloridu **106**. Jako katalyzátor byl uplatněn bis(trifenylfosfin)palladium dichlorid. Cílový ferrocenový derivát **113** byl připraven s výtěžkem 15 %.

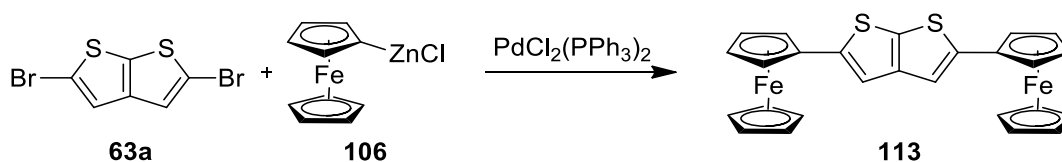


Schéma 32. Negishiho reakce 2,5-dibromthieno[2,3-*b*]thiofenu **63a**.

#### 1.4.10. Přímá arylace

Přímá arylace představuje takovou reakci, při které dochází ke tvorbě jednoduché vazby mezi dvěma atomy uhlíku s hybridizací  $sp^2$ , kdy ani jeden nepředstavuje organokovový reaktant. Reagují spolu tedy halogenderivát a aromát, u kterého dochází přímo k náhradě atomu vodíku navázaného na  $sp^2$  hybridizovaný atom uhlíku.

Pro přímou arylaci thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** vedoucí k obecnému derivátu **114** byly v literatuře nalezeny tři reakce lišící se použitým fenylovým bromderivátem (Schéma 33). Aplikované katalyzátory představovaly  $Pd_2(dba)_3$ <sup>[126]</sup> a  $PdCl(C_3H_5)(dppb)$ .<sup>[127]</sup> Ve dvou reakcích byl užit SPhos.<sup>[126]</sup> Použité báze reprezentovaly *tert*-butoxid sodný<sup>[126]</sup> a octan draselný.<sup>[127]</sup> V rámci tohoto druhu přímé arylace bylo dosaženo výtěžků 35 – 69 %.

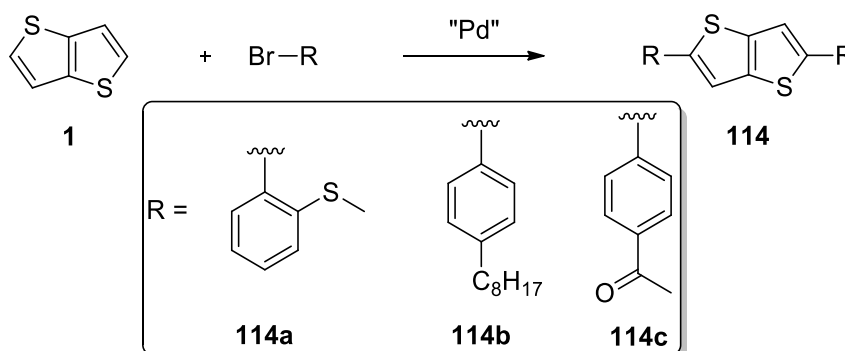


Schéma 33. Přehled reaktantů pro přímou arylaci thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**.

Literatura udává jeden odkaz<sup>[128]</sup> popisující dekarboxylativní přímou arylaci thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** s využitím karboxylové kyseliny **115**. K vytvoření jednoduché vazby dochází na vedlejším atomu uhlíku vzhledem ke karboxylové funkční skupině. Reakce byla katalyzována komplexem rhodia v přítomnosti uhličitanu stříbrného, hydrogenfosforečnanu draselného a radikálu TEMPO. Cílový derivát **116** byl připraven ve výtěžku 86 % (Schéma 34).

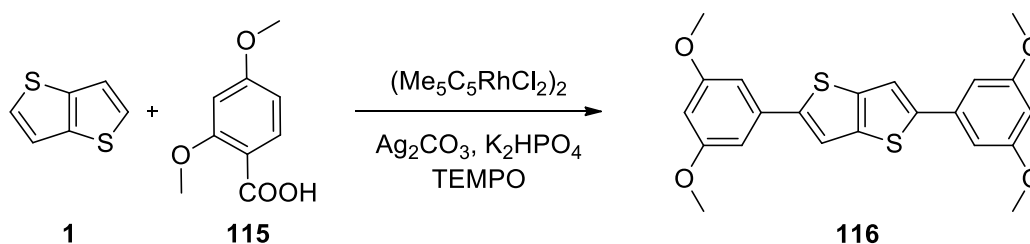


Schéma 34. Dekarboxylativní přímá arylace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**.

#### 1.4.11. Karboxylace

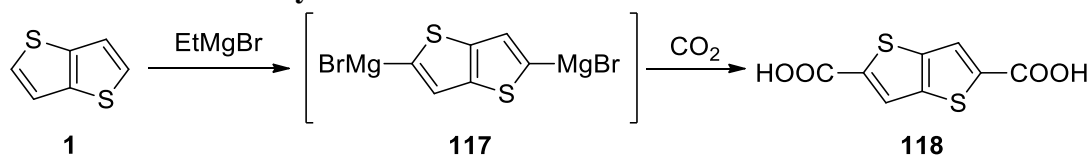
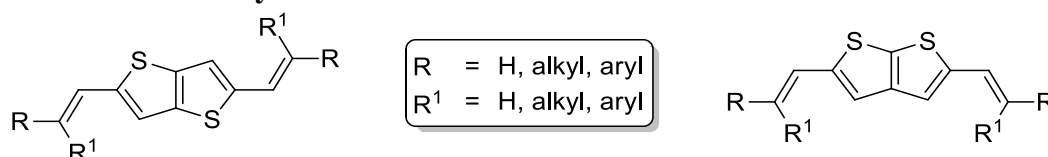


Schéma 35. Karboxylace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**.

Dvojnásobná karboxylace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** byla realizována dvojkrokovou syntézou (Schéma 35). V prvním kroku bylo pomocí ethylmagnesium bromidu vytvořeno *in situ* Grignardovo činidlo **117**, které reagovalo s oxidem uhličitým za vzniku dikarboxylové kyseliny **118**.<sup>[129]</sup> Syntéza dikarboxylové kyseliny **43** odvozené od thieno[2,3-*b*]thiofenového izomeru **2** je uvedena ve schématu 8 v rámci kapitoly 2.

#### 1.4.12. Alkenylace



Obrázek 4. Obecná struktura produktů alkenylace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** a thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**.

V této kapitole budou diskutovány takové strukturální modifikace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** a thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**, které vedou k derivátům, jejichž obecnou strukturu zobrazuje Obrázek 4. Výsledkem alkenylačních reakcí jsou thienothiofenové deriváty s periferními substituenty oddělenými od centrálního jádra dvojnou vazbou.

### 1.4.13. Migitova-Stilleho reakce

Alkenylaci thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** lze provést pomocí Migitovy-Stilleho cross-couplingové reakce (Schéma 36).<sup>[130]</sup> Organocíníčitý reaktant **120** nesoucí dvojnou vazbu byl připraven z terminálního alkyne **119** hydrostannací s využitím tributylstannylhydridu a azobis-*iso*-butyronitrilu jako radikálového iniciátoru. Elektrofilním reaktantem byl dibromderivát **62a**. Reakce poskytla výtěžek 70 % (**121a**) resp. 73 % (**121b**).

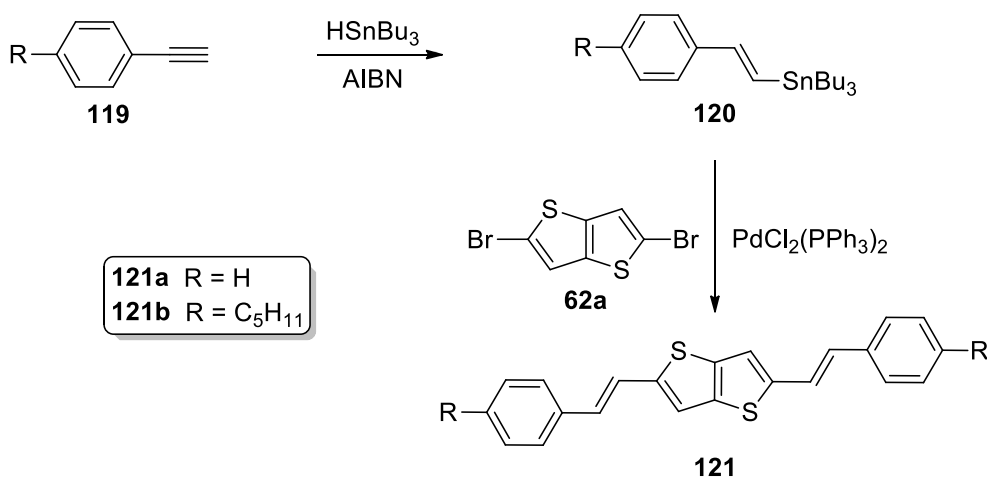


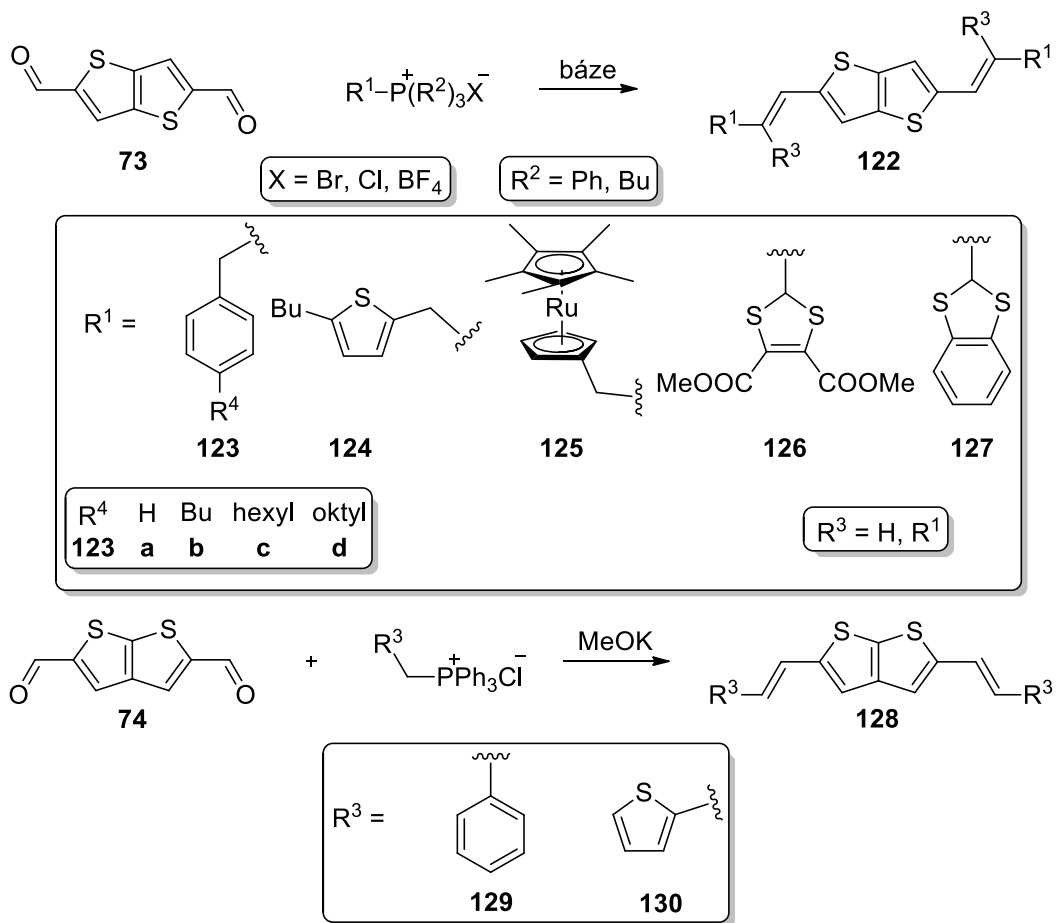
Schéma 36. Alkenylace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** Migitovou-Stilleho reakcí.

### 1.4.14. Wittigova olefinace

Nejčastěji využívaný způsob alkenylace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** reprezentuje Wittigova olefinace (Schéma 37).<sup>[14,70,131–133]</sup> Pro thieno[2,3-*b*]thiofen **2** byl v literatuře nalezen jeden odkaz popisující přípravu celkem dvou derivátů tímto způsobem.<sup>[71]</sup> Zároveň se jedná o jediný literární zdroj, který udává alkenylaci thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**.

Charakteristickým rysem této reakce je užití tri(aryl)alkylfosfonia jako reaktantu nesoucího periferní substituenty derivátů **122** resp. **128**. Výchozí sloučeninu tvoří dialdehyd **73** resp. **74**. V přítomnosti báze dochází přes stadium oxafosfetanového kruhu k tvorbě dvojné vazby a tím ke vzniku derivátů **122** a **128**. Jako báze se uplatnily methanolát lithný<sup>[70]</sup>, hydroxid draselný<sup>[131]</sup>, LDA<sup>[132]</sup>, triethylamin<sup>[14,133]</sup> nebo methanolát draselný.<sup>[71]</sup> Pro přípravu obecného alkeny **122** byly aplikovány prekurzory obsahující fenylový (**123**), thiofenový (**124**), ruthenocenový (**125**) nebo 1,3-dithiolový (**126** a **127**) strukturální motiv. Periferními

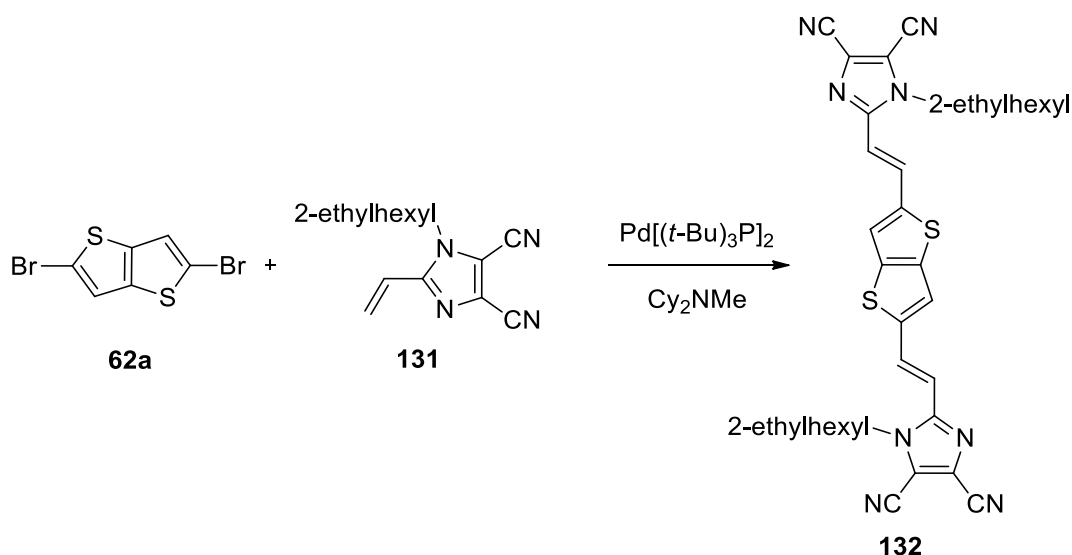
substituenty alkenů **128** jsou fenylová (**129**) nebo thien-2-ylová (**130**) skupina. Reakce dosahovala výtěžků 43 – 77 % (**122**) resp. 91 – 95 % (**128**).



**Schéma 37.** Přehled reaktantů pro Wittigovu olefinaci thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** a thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**.

#### 1.4.15. Heckova-Mizorokiho olefinace

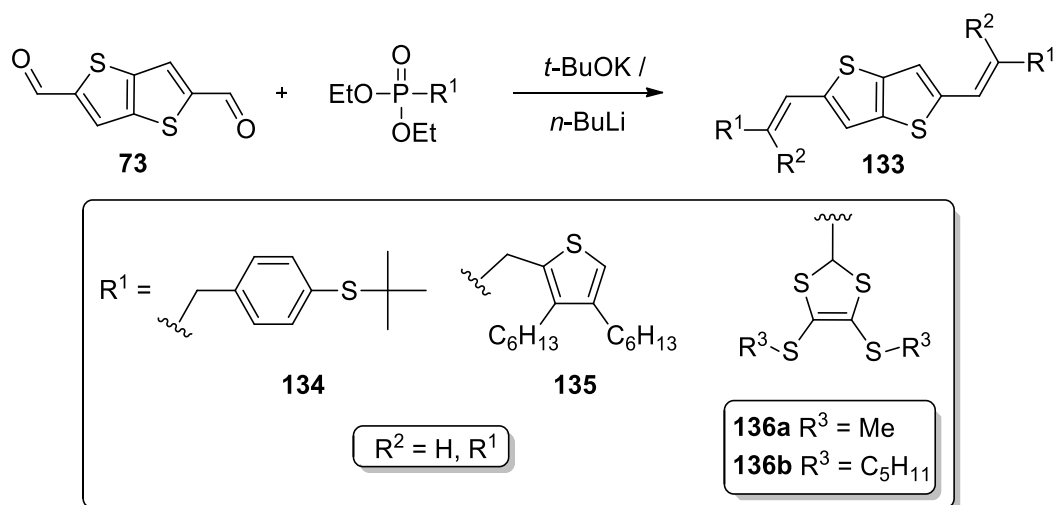
Jeden literární zdroj<sup>[134]</sup> udává alkenylaci thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** prostřednictvím Heckovy-Mizorokiho olefinace, která náleží do kategorie cross-couplingových reakcí. Tato reakce se vyznačuje přítomností terminálního alkenů, který vystupuje jako jeden z dvojice reakčních partnerů (Schéma 38). Diolefin **132** byl syntetizován z 2,5-dibromthieno[3,2-*b*]thiofenu **62a** a imidazolového alkenů **131**. Katalýza reakce byla zajištěna pomocí bis(*tri-tert*-butylfosfin)palladia. Dicyklohexyl(methyl)amin se uplatnil jako báze. Reakce poskytla výtěžek 46 %.



**Schéma 38.** Alkenylace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** Heckovou-Mizorokiho olefinací.

#### 1.4.16. Hornerova-Wadsworthova-Emmonsova olefinace

Jako alternativa k Wittigově olefinaci může sloužit Hornerova-Wadsworthova-Emmonsova olefinace, jejímž typickým znakem je použití diethylfosfonátu nesoucího substituent s aktivní methylenovou nebo methinovou skupinou.<sup>[14,69,135]</sup> V literatuře lze v současné době nalézt čtyři deriváty **133** připravené touto metodou (Schéma 39). Reakce vychází z dialdehydu **73**. Aplikovaný diethylfosfonát, jako druhý reaktant, obsahoval ve své molekulární struktuře 4-(*tert*-butylsulfanyl)fenylovou (**134**),<sup>[69]</sup> 3,4-dihexylthien-2-yllovou (**135**)<sup>[135]</sup> nebo 3,4-dialkylsulfanyl-1,3-dithiol-2-yllovou skupinu (**136**).<sup>[14]</sup> Jako báze byl užit *tert*-butanolát draselný nebo *n*-butyllithium. Výtěžek reakce činil 29 – 78 %.



**Schéma 39.** Alkenylace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** Hornerovou-Wadsworthovou-Emmonsovou olefinací.

#### 1.4.17. Přímá alkenylace

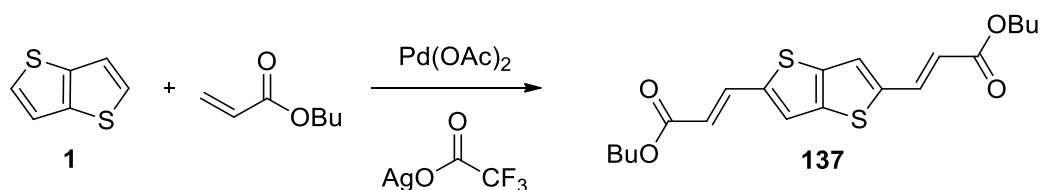


Schéma 40. Přímá alkenylace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**.

Alkenylaci katalyzovanou komplexem na bázi palladia lze realizovat i na nesubstituovaném thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** (Schéma 40). V porovnání s Heckovou-Mizorokiho olefinací, kdy je nahrazován zpravidla atom halogenu, se tedy jedná o přímou náhradu atomu vodíku. Literární zdroj<sup>[136]</sup> udává přípravu derivátu **137** při použití butyl-akrylátu jako olefinu. Katalytický systém byl tvořen octanem palladnatým v přítomnosti stříbrné soli kyseliny trifluoroctové. Výtěžek přípravy dvojnásobného alkenu **137** obsahujícího esterové funkční skupiny dosáhl 60 %.

#### 1.4.18. Allylace-izomerace

2,5-Bis(2-methylprop-1-en-1-yl)thieno[3,2-*b*]thiofen **139** byl připraven allylací thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** pomocí 3-chlor-2-methylpropenu **138**. Dle literárního zdroje<sup>[137]</sup> docházelo v této reakci nejprve k vytvoření diallylderivátu, který následně přecházel v divinylový izomer **139**. Reakce poskytující výtěžek 92 % byla katalyzována pomocí komplexu *N*-heterocyklického karbenu a mědi. Jako báze se uplatnil *tert*-amylalkoholát sodný (Schéma 41).

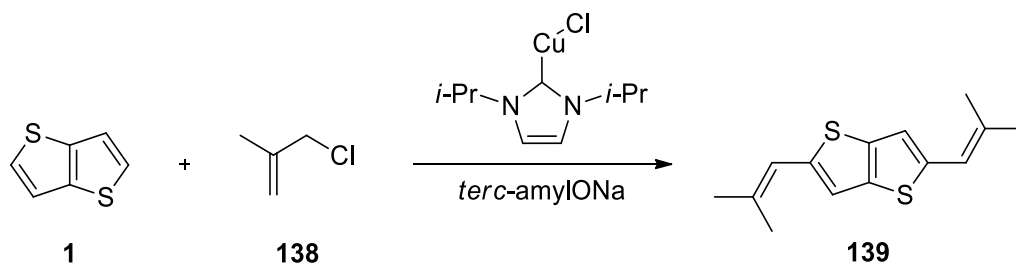
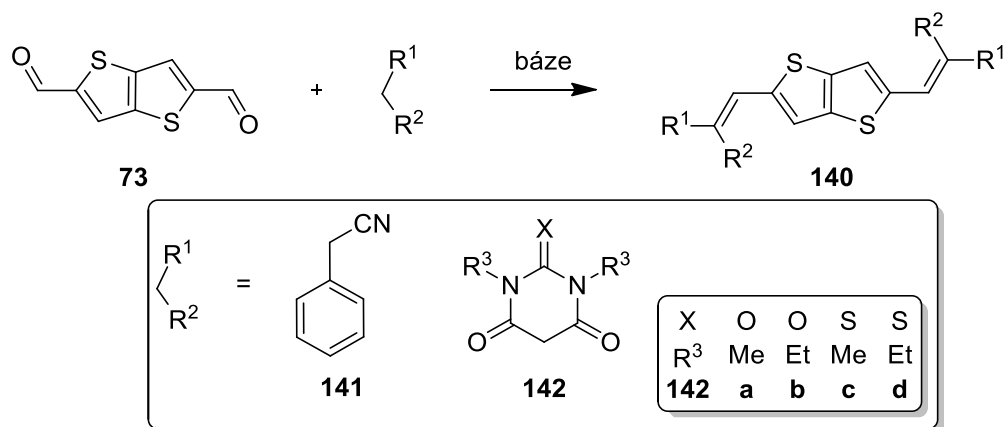


Schéma 41. Alkenylace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** allylací a následnou izomerací.

#### 1.4.19. Knoevenagelova kondenzace

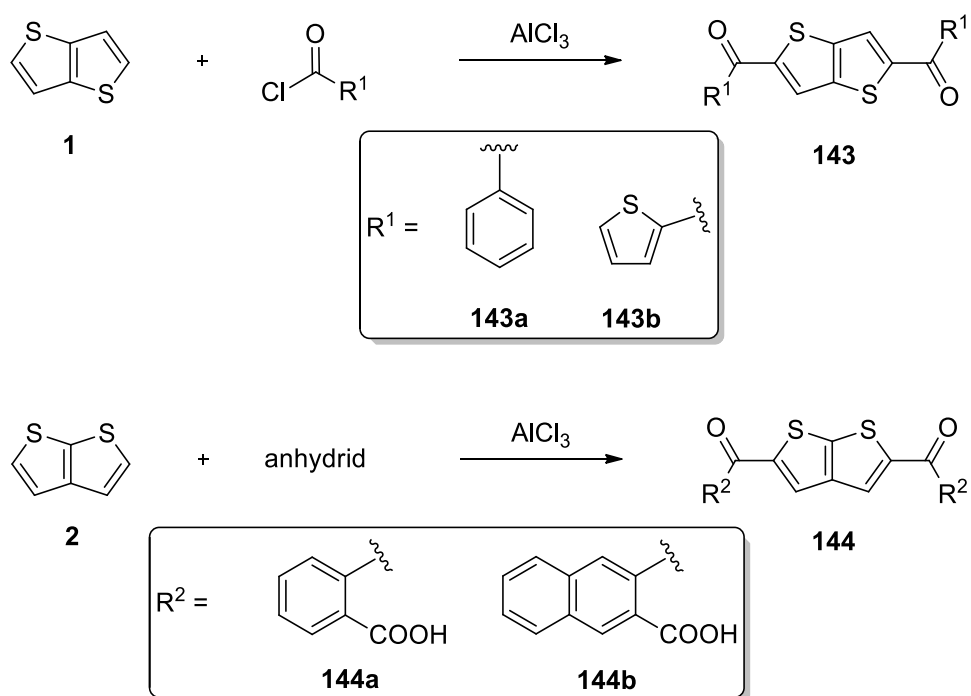
Periferní substituenty reprezentované akceptorními jednotkami lze navázat na základní thieno[3,2-*b*]thiofenový skelet pomocí Knoevenagelovy kondenzace (Schéma 42).<sup>[68,138]</sup> Jedná se o reakci mezi dialdehydem **73** a molekulou s aktivní methylenovou skupinou nesoucí kyselé atomy vodíku. Jako periferní akceptorní

substituenty byly aplikovány fenylacetonitril **141**<sup>[68]</sup> nebo *N,N*-dialkylbarbiturová resp. *N,N*-dialkylthiobarbiturová kyselina **142**.<sup>[138]</sup> *Terc*-butanolát draselný nebo piperidin byly využity jako báze. Výtěžky reakcí se pohybovaly v rozmezí 18 – 55 %.



**Schéma 42.** Přehled reaktantů pro Knoevenagelovu kondenzaci thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**.

#### 1.4.20. Friedelova-Craftsova acylace



**Schéma 43.** Přehled reaktantů pro Friedelovu-Craftsovu acylaci thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** a thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**.

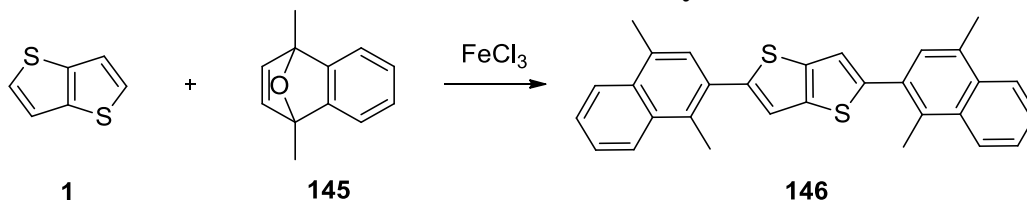
Friedelova-Craftsova acylace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** byla provedena pomocí acylchloridů<sup>[139]</sup> (Schéma 43).<sup>[139]</sup> Jako katalyzující Lewisova kyselina byl aplikován chlorid hlinitý. V závislosti na použitém acylchloridu obsahovala cílová dikarboxylová



sloučenina **143** buď fenylovou (**143a**, výt. 66 %) nebo thien-2-ylovou (**143b**, výt. 57 %) strukturní jednotku.

Pro Friedelovu-Craftsovu acylaci thieno[2,3-*b*]thiofenu **2** byly užity anhydridy kyseliny ftalové (**144a**, výt. 42 %) a 2,3-naftalendikarboxylové (**144b**, výt. 43 %).<sup>[140]</sup>

#### 1.4.21. Friedelova-Craftsova arylace



**Schéma 44.** Friedelova-Craftsova arylace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**.

Jednoduchou vazbu mezi dvěma atomy uhlíku s hybridizací  $\text{sp}^2$  lze vytvořit i prostřednictvím Friedelovy-Craftsovy arylace thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** (Schéma 44). Jako reaktant zde vystupoval epoxid **145** a jako Lewisova kyselina se uplatnil chlorid železitý. Cílový derivát **146** byl připraven ve výtěžku 81 %.<sup>[141]</sup>

## 1.5. Aplikace

### 1.5.1. Nelineární optika (NLO)

Materiály vykazující nelineárně optické vlastnosti nachází uplatnění v různých oblastech jako jsou např. informační a komunikační technologie. V rámci těchto odvětví mohou být NLO materiály obsaženy ve fotonických spínacích prvcích, z nichž lze konkrétně uvést např. plně optické spínače, bistabilní optická zařízení nebo disperzní nelineární interferometry.

Molekuly ve formě dipólu, jako jsou např. push-pull molekuly s vnitřním přenosem náboje, jsou při vložení do elektrického pole velice ochotně orientovány ve směru intenzity tohoto pole. Součet dipólových momentů všech přítomných molekul v objemové jednotce dané látky se nazývá polarizace. Závislost polarizace ( $P$ ) na intenzitě ( $E$ ) vnějšího elektrického pole popisuje rovnice 1.

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (1)$$

$\varepsilon_0$  je permitivita vakua a  $\chi^{(1)}$  elektrická susceptibilita představující konstantu úměrnosti pro závislost polarizace látky na intenzitě vnějšího elektrického pole. Elektrická susceptibilita tedy vyjadřuje míru polarizace látky vnějším elektrickým polem. Tato lineární závislost reprezentovaná rovnicí 1 však platí pouze pro nízké hodnoty intenzity vnějšího elektrického pole. Při použití elektrického pole s vysokou intenzitou (např. laserový paprsek) už není závislost  $P$  na  $E$  lineární a je určena vztahem 2 představující Taylorův rozvoj.<sup>[142]</sup>

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots) \quad (2)$$

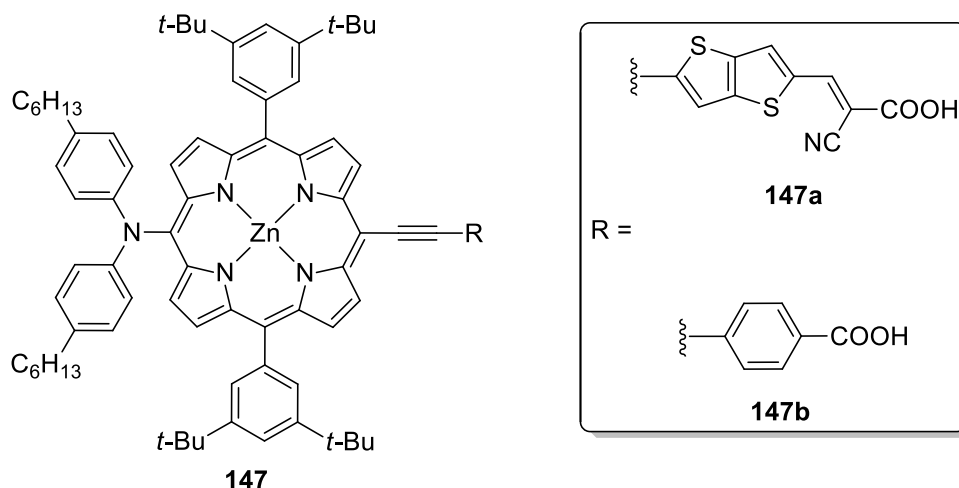
$\chi^{(2/3)}$  jsou elektrické susceptibility druhého/třetího řádu. Díky nelineární závislosti  $P$  na  $E$  může na základě interakce záření-látka docházet k celé řadě nelineárně optických jevů druhého resp. třetího řádu. Jako příklad nelineárně optického jevu lze uvést generaci druhé harmonické, kdy dochází k absorpci dvou fotonů daným optickým médiem a následně emisi jednoho fotonu o dvojnásobné frekvenci a poloviční vlnové délce. Analogicky může docházet ke generaci třetí harmonické produkující foton o trojnásobné frekvenci a třetinové vlnové délce.

V organických chromoforech závisí optická nelinearita na polarizaci  $\pi$  a  $n$  elektronů.<sup>[143]</sup> Závislost indukovaného dipólového momentu molekuly na intenzitě vnějšího elektromagnetického pole lze popsat rovnicí 3, kde  $\alpha$  představuje molekulovou polarizabilitu prvního řádu,  $\beta$  a  $\gamma$  jsou molekulové polarizability druhého

resp. třetího řádu. Koeficienty  $\beta$  a  $\gamma$  se také někdy označují jako první, resp. druhá hyperpolarizabilita.

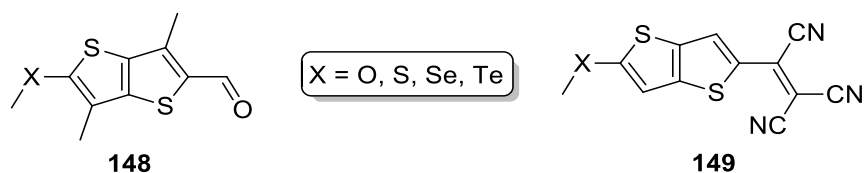
$$\mu_i = \alpha E + \frac{1}{2}\beta E^2 + \frac{1}{6}\gamma E^3 + \dots \quad (3)$$

Strukturní motiv thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** byl aplikován v teoretickém designu porfyrinového derivátu **147a** (Obrázek 5), kde autoři Balanay a kol.<sup>[144]</sup> uvádí výpočet polarizability prvního řádu  $\alpha$  a první hyperpolarizability  $\beta$ . Vypočtené hodnoty získané DFT kalkulacemi jsou následující:  $\alpha = 1,34 \times 10^{-3}$  a.u. a  $\beta = 5,70 \times 10^{-4}$  a.u.. Literární zdroj<sup>[144]</sup> také udává porovnání se standardním derivátem **147b** obsahující benzoovou kyselinu ( $\alpha = 1,15 \times 10^{-3}$  a.u.,  $\beta = 1,61 \times 10^{-4}$  a.u.). Z vypočtených hodnot je zřejmé, že náhradou benzoové kyseliny thieno[3,2-*b*]thiofenovým substituentem nesoucím zbytek kyanoctové kyseliny došlo k navýšení hodnot obou koeficientů  $\alpha$  a  $\beta$ .



**Obrázek 5.** Molekulární struktura porfyrinového derivátu thieno[3,2-*b*]thiofenu **148a** a standardu **148b** pro porovnání hodnot  $\alpha$  a  $\beta$ .

Porovnání vlivu záměny atomu chalkogenu na hodnotu dipólového momentu a první hyperpolarizability thieno[3,2-*b*]thiofenových derivátů **148** a **149** udává Blenkle a kol. (Obrázek 6).<sup>[145]</sup> Experimentální data uvedená v Tabulce **2** byla získána pomocí experimentu EFISH (z angl. electric field induced second harmonic generation). Nejvyšších hodnot koeficientu  $\beta$  bylo dosaženo u sloučenin, které na pozici obecného atomu X obsahovaly atom síry. Dalším porovnáním hodnot dipólových momentů a první hyperpolarizability strukturně analogických derivátů **148** a **149** lišících se akceptorní skupinou lze usuzovat na silnější akceptorní vlastnosti trikyanvinylové vs. formylové skupiny.

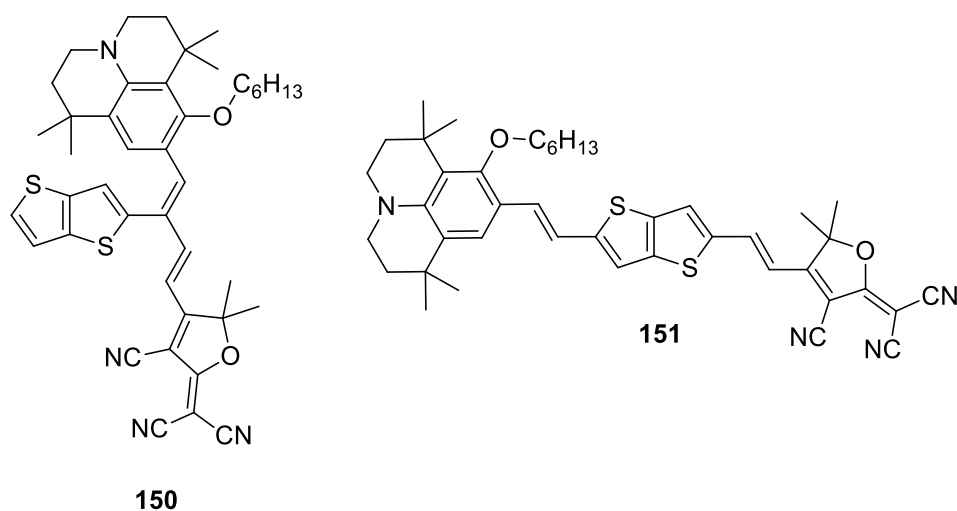


**Obrázek 6.** Molekulární struktura thieno[3,2-*b*]thiofenových derivátů **148** a **149** pro porovnání hodnot  $\mu$  a  $\beta$ .

**Tabulka 2.** Experimentálně získané hodnoty  $\mu$  a  $\beta$  pro thieno[3,2-*b*]thiofenové deriváty **148** a **149**.

sloučenina	X	$\mu$ [D]	$\beta$ [ $10^{-30}$ esu]
<b>148a</b>	S	4,6	17
<b>148b</b>	Se	4,6	15
<b>149a</b>	O	9,0	25
<b>149b</b>	S	9,5	43
<b>149c</b>	Se	10	39
<b>149d</b>	Te	10	37

Hodnoty polarizability prvního řádu, první hyperpolarizability a dipólového momentu uvedené v Tabulce 3 byly stanoveny pomocí DFT kalkulací pro thieno[3,2-*b*]thiofenové deriváty **150** a **151**.<sup>[4]</sup> Obě molekuly představují konstituční izomery. Na základě získaných dat lze říci, že 2,5-disubstituovaný derivát **151** je z uvedené dvojice citlivější vůči polarizaci vnějším elektromagnetickým polem.

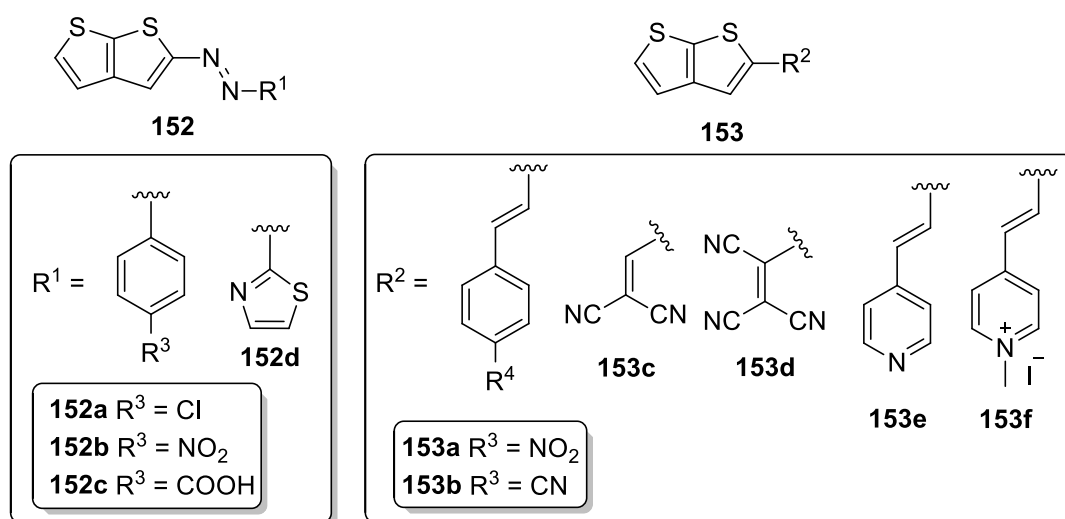


**Obrázek 7.** Molekulární struktura thieno[3,2-*b*]thiofenových derivátů **150** a **151** pro porovnání hodnot  $\mu$ ,  $\alpha$  a  $\beta$ .

**Tabulka 3.** Hodnoty  $\mu$ ,  $\alpha$  a  $\beta$  pro thieno[3,2-*b*]thiofenové deriváty **150** a **151** vypočtené pomocí DFT kalkulací.

sloučenina	$\mu$ [D]	$\alpha$ [ $10^2$ a.u.]	$\beta$ [ $10^{-30}$ esu]
<b>150</b>	22,43	7,13	322,98
<b>151</b>	25,76	9,76	1684,69

V literatuře byl nalezen jeden odkaz popisující nelineárně optické vlastnosti derivátů thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**. Autoři Mashraqui a kol.<sup>[3]</sup> uvádí přípravu dvou sérií látek **152** a **153**. Jedná se o 2-monosubstituované deriváty thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**, jejichž akceptorní jednotka je oddělena od thienothiofenu prostřednictvím azo skupiny (**152**) nebo dvojné vazby (**153**). Pro všechny uvedené sloučeniny byly zjištěny hodnoty první hyperpolarizability pomocí experimentu HRS (z angl. hyper-Rayleigh scattering) (Tabulka 4). Nejvyšší hodnoty  $\beta$  bylo dosaženo u derivátu **152c** ( $47,66 \times 10^{-30}$  esu) a **153d** ( $44,03 \times 10^{-30}$  esu), které obsahují azo můstek a karboxylovou funkční skupinu resp. olefinický můstek a trikyanvinyl akceptor.

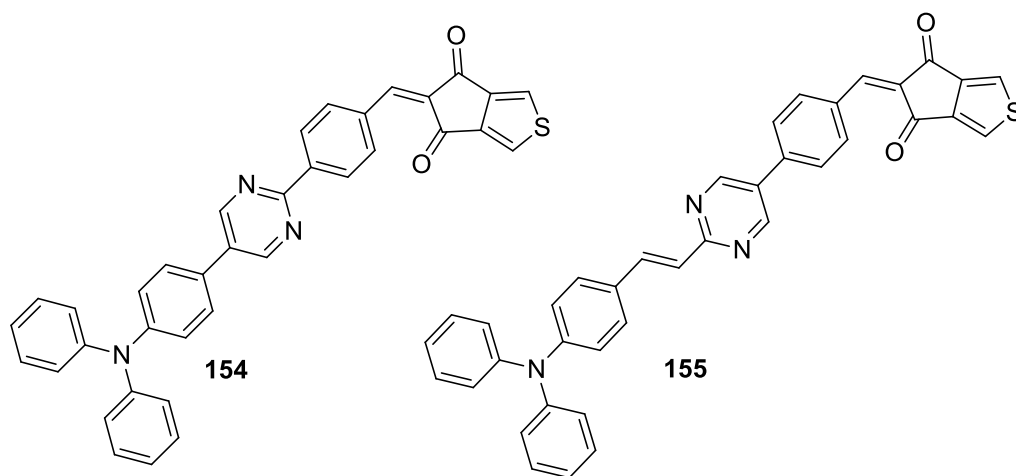


**Obrázek 8.** Molekulární struktura thieno[2,3-*b*]thiofenových derivátů **152** a **153** pro porovnání hodnot  $\beta$ .

**Tabulka 4.** Experimentálně získané hodnoty  $\beta$  pro thieno[2,3-*b*]thiofenové deriváty **152** a **153**.

sloučenina	<b>152a</b>	<b>152b</b>	<b>152c</b>	<b>152d</b>		
$\beta$ [ $10^{-30}$ esu]	34,89	40,33	47,66	46,86		
sloučenina	<b>153a</b>	<b>153b</b>	<b>153c</b>	<b>153d</b>	<b>153e</b>	<b>153f</b>
$\beta$ [ $10^{-30}$ esu]	39,59	9,59	9,58	44,03	10,05	29,01

Sérii třinácti push-pull chromoforů, které obsahují Thdionovou akceptorní skupinu publikovali autoři Klikar a kol.<sup>[7]</sup> Pro určení hodnot dipólového momentu a první hyperpolarizability byly využity DFT kalkulace. Z celé skupiny připravených substancí byly vybrány dva modelové deriváty **154** a **155**, které dosáhly nejvyšších hodnot dipólového momentu (**154**,  $\mu = 5,34$  D,  $\beta = 587 \times 10^{-30}$  esu) a první hyperpolarizability (**155**,  $\mu = 2,41$  D,  $\beta = 1407 \times 10^{-30}$  esu) (Obrázek 9).



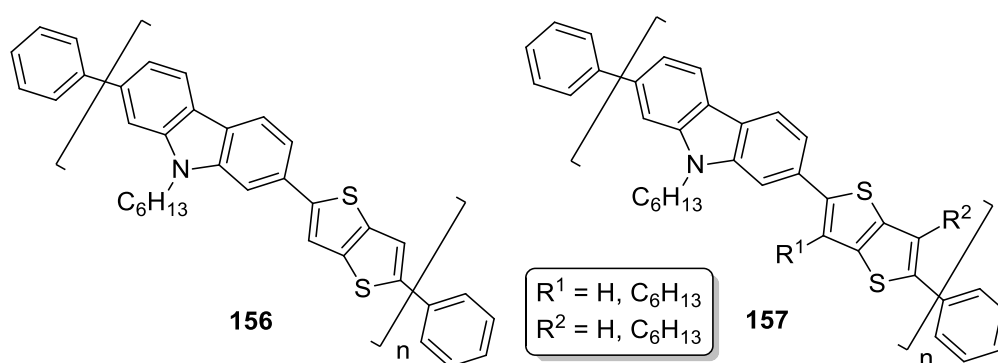
**Obrázek 9.** Molekulární struktura Thdionových derivátů **154** a **155** s trifenylaminovou a pyrimidinovou jednotkou pro porovnání hodnot  $\mu$  a  $\beta$ .

### 1.5.2. Organické světlo emitující diody (OLED)

Organická světlo emitující dioda (OLED, z angl. organic light emitting diode) je zařízení schopné převádět elektrickou energii na světelnou. Tohoto technického prvku se využívá např. při konstrukci různé zobrazovací techniky jako jsou displeje apod. OLED je tvořena dvěma opačně nabitými elektrodami, mezi nimiž se nachází jedna nebo více vrstev. Každá vrstva má v zařízení svou určitou funkci. Klíčová je emitující vrstva, která je tvořena organickým materiálem. V této organické látce dochází k rekombinaci elektronů a elektronových děr dodávaných do systému oběma

elektrodami. Při procesu rekombinace pak dochází k uvolnění energie ve formě světla. Vlnová délka emitovaného světla závisí především na energetických pozicích nejvýše obsazeného molekulového orbitalu (HOMO, z angl. highest occupied molecular orbital) a nejnižše neobsazeného molekulového orbitalu (LUMO, z angl. lowest unoccupied molecular orbital) světlo emitující organické látky.<sup>[146]</sup>

Obrázek 10 uvádí dva příklady inkorporace thieno[3,2-*b*]thiofenového strukturního motivu do základních strukturních jednotek polymerů **156** a **157**, které tvoří emitující vrstvu v organické světlo emitující diodě.<sup>[147]</sup> Oba deriváty se liší přítomností hexylových řetězců navázaných na thienothiofenový heterocykl.



**Obrázek 10.** Příklady základních strukturních jednotek polymerů obsahujících thieno[3,2-*b*]thiofen aplikovaných v oblasti OLED.

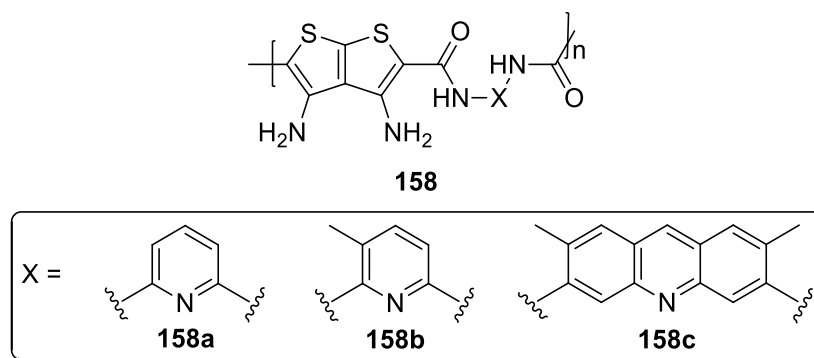
Tabulka 5 udává hodnoty energií HOMO, LUMO a jejich rozdíl, polohu absorpčního a emisního maxima a proudovou účinnost zařízení. Z hodnot proudové účinnosti je patrné, že přítomnost hexylových řetězců vedla k výraznému snížení tohoto pro OLED důležitého parametru.

**Tabulka 5.** Přehled optoelektronických vlastností derivátů **156** a **157** aplikovaných v oblasti OLED.

sloučenina	$E_{\text{HOMO}}^{\text{a}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{\text{a}}$ [eV]	$\Delta E$ [eV]	$\lambda_{\text{max}}(\text{abs})^{\text{b}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}(\text{em})^{\text{b}}$ [nm]	$\eta$ [cd·A <sup>-1</sup> ]
<b>156</b>	-5,18	-2,71	2,47	411	492	1,01
<b>157</b>	-5,24	-2,73	2,51	409	475	0,37

a: měřeno cyklickou voltametří v roztoku DCM, b: měřeno na tenké vrstvě připravené spin-coatingem z roztoku chloroformu

Thieno[2,3-*b*]thiofenový skelet byl aplikován jako součást řetězců polyamidových polymerů **158**, které byly využity jako děrová injektovací vrstva v organických světlo emitujících diodách (Obrázek 11).<sup>[148]</sup> Příslušné hodnoty emisních maxim a jasu jednotlivých polymerů jsou uvedeny v Tabulce 6.



**Obrázek 11.** Příklady základních strukturních jednotek polymerů **158a-c** obsahujících thieno[2,3-*b*]thiofen aplikovaných v oblasti OLED.

**Tabulka 6.** Přehled optických vlastností polymerů **158a-c** aplikovaných v oblasti OLED.

sloučenina	$\lambda_{\max}(\text{em})$ [nm]	$L$ [ $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
<b>158a</b>	635	14
<b>158b</b>	638	11
<b>158c</b>	641	11

### 1.5.3. Solární články

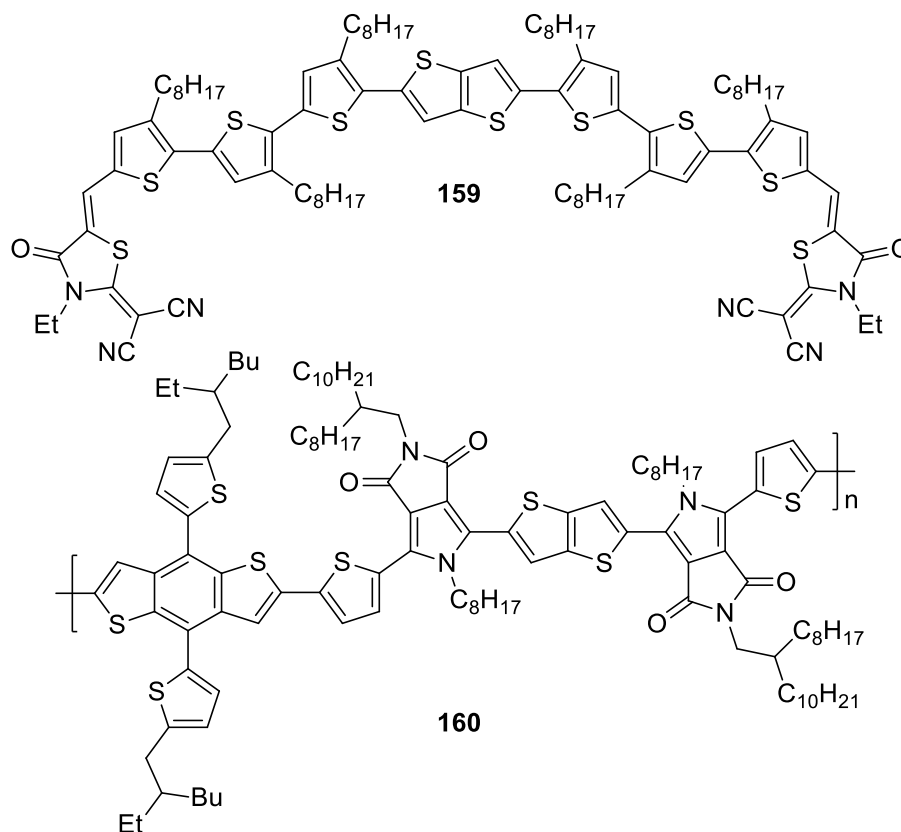
Solární články reprezentují způsob získávání energie z obnovitelného zdroje, kterým je Slunce. Jedná se tedy o zařízení schopné konvertovat elektromagnetické záření na elektrickou energii. V současnosti je věnováno velké úsilí vývoji nejnovější generace solárních článků, které obsahují organický materiál. Doposud bylo zkonstruováno mnoho různých typů organických solárních článků, kde organická látka zastává různé funkce.

### 1.5.4. Solární články s konceptem objemového heteropřechodu

Organický solární článek s konceptem objemového heteropřechodu (BHJ, z angl. bulk heterojunction) představuje zařízení tvořené dvěma elektrodami, mezi nimiž se nachází vrstvy různých látek. Zásadní význam má tzv. aktivní vrstva tvořená směsí dvou substancí. Jednou z těchto sloučenin je elektron-donorní materiál a druhou pak materiál elektron-akceptorní. Donorní materiál zároveň slouží jako světlo absorbující látka, u které dochází k excitaci elektronů a vzniku excitonů. Na mezifázovém rozhraní obou látek pak nastává separace kladných a záporných nábojů. Smísení donoru a akceptoru umožňuje dosažení velké plochy mezifázového rozhraní v porovnání s dvjovrstvým lineárním uspořádáním. Jako elektron-donorní materiály se uplatnily i deriváty thieno[3,2-*b*]thiofenu **159**<sup>[59]</sup> a **160**<sup>[96]</sup>, jejichž



molekulární struktura je znázorněna na Obrázku 12. Molekula **159** představuje monomer, kde thieno[3,2-*b*]thiofen **1** tvoří centrální jádro s navázanými substituenty v polohách 2 a 5. Thieno[3,2-*b*]thiofenový strukturní motiv se také uplatnil jako součást základní strukturní jednotky polymeru **160**. Vyšší účinnosti převodu světelné energie na elektrickou (PCE, z angl. power conversion efficiency) dosáhl monomerní derivát **159** (7,91 %). Hodnoty děrové pohyblivosti a faktoru plnění jsou pro obě látky téměř identické (Tabulka 7).



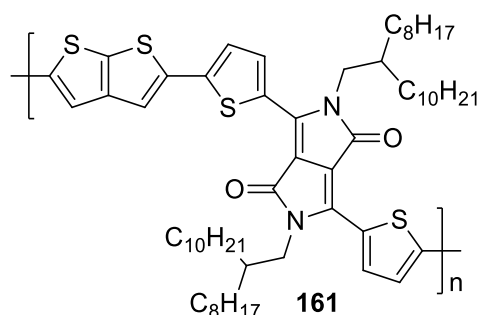
**Obrázek 12.** Příklady derivátů thieno[3,2-*b*]thiofenu aplikovaných v BHJ solárních článcích.

**Tabulka 7.** Přehled optoelektronických a fotovoltaických vlastností derivátů **159** a **160** aplikovaných v oblasti BHJ solárních článků.

sloučenina	$\lambda_{\max}^a$ [nm]	$E_{\text{HOMO}}^b$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}$ [eV]	$\Delta E$ [eV]	$\mu_{\text{h}}$ [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	PCE [%]	FF [%]
<b>159</b>	608	-5,08	-3,46	1,62	$6,40 \times 10^{-4}$	7,91	66
<b>160</b>	505	-5,42	-3,36	2,06	$6,21 \times 10^{-4}$	5,21	67
<b>161</b>	723	-5,40	-3,74	1,66	-	2,90	51

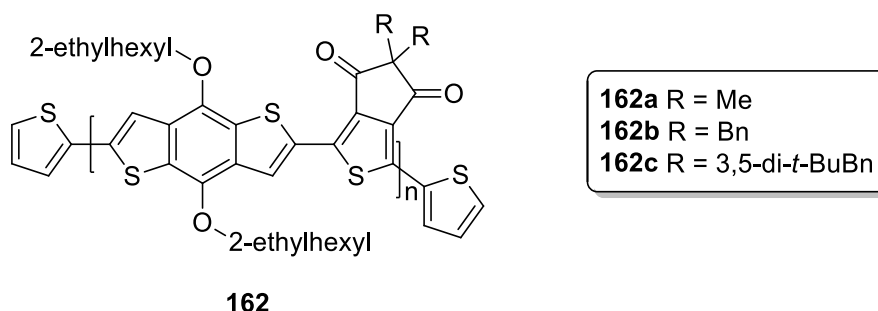
a: měřeno na tenké vrstvě, b: měřeno cyklickou voltametrií

Obrázek 13 udává základní strukturní jednotku polymeru **161**, která je založena na kombinaci thieno[2,3-*b*]thiofenu a diketopyrrolopyrrolu. BJJ solární články obsahující organický elektron-donorní materiál **161**<sup>[60]</sup> dosáhl účinnosti PCE = 2,9 % (Tabulka 8).



**Obrázek 13.** Thieno[2,3-*b*]thiofenový derivát **161** aplikovaný v oblasti BJJ solárních článků.

V oblasti BJJ solárních článků byly aplikovány i deriváty Thdionu **162** (Obrázek 14).<sup>[149]</sup> Nejvyšší hodnoty účinnosti převodu světelné energie na elektrickou (4 %, Tabulka 8) dosáhl derivát **162a** s navázanými methylovými skupinami na aktivní methylen Thdionu.



**Obrázek 14.** Thdionové deriváty **162a-c** aplikované v oblasti BJJ solárních článků.

**Tabulka 8.** Přehled optických a fotovoltaických vlastností derivátů **162a-c** aplikovaných v oblasti BJJ solárních článků

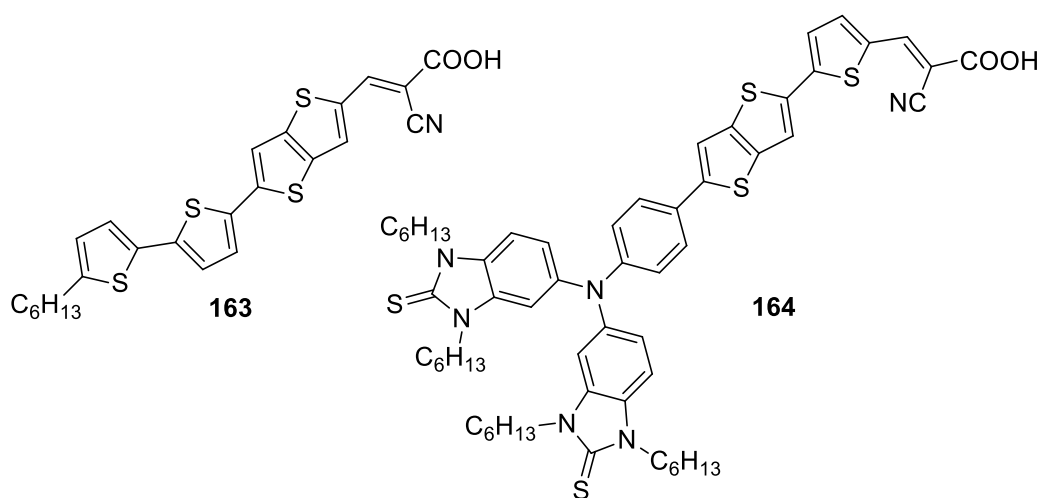
sloučenina	$\lambda_{\max}^a$ [nm]	PCE [%]	FF [%]
<b>162a</b>	665	4,0000	52
<b>162b</b>	641	0,3200	33
<b>162c</b>	616	0,0063	28

a: měřeno v tenké vrstvě

### 1.5.5. Barvívem sensitizované solární články

Funkce organického materiálu v barvívem sensitizovaných solárních článcích (DSSC, z angl. dye sensitized solar cells) spočívá v absorpci světla, což vede k excitaci

elektronů. Organické barvivo se v tomto typu článku nachází na povrchu polovodiče typu *n*, kterému excitované elektrony předává. Sensitizer je následně regenerován redoxním dějem, kterého se účastní kapalný elektrolyt. Jako polovodič typu *n* je často využíván oxid titaničitý. Pro dostatečný kontakt barviva s TiO<sub>2</sub> je proto pro molekuly organické látky typické zavedení karboxylových funkčních skupin do molekulární struktury. Dva příklady organických sensitizérů **163**<sup>[150]</sup> a **164**<sup>[46]</sup> obsahujících thieno[3,2-*b*]thiofenový skelet udává Obrázek 15. Optoelektronické a fotovoltaické vlastnosti obou organických barviv jsou uvedeny v Tabulce 9.



**Obrázek 15.** Thieno[3,2-*b*]thiofenové deriváty **163** a **164** aplikované v oblasti DSSC.

**Tabulka 9.** Přehled optoelektronických a fotovoltaických vlastností derivátů **163** a **164** aplikovaných v oblasti DSSC

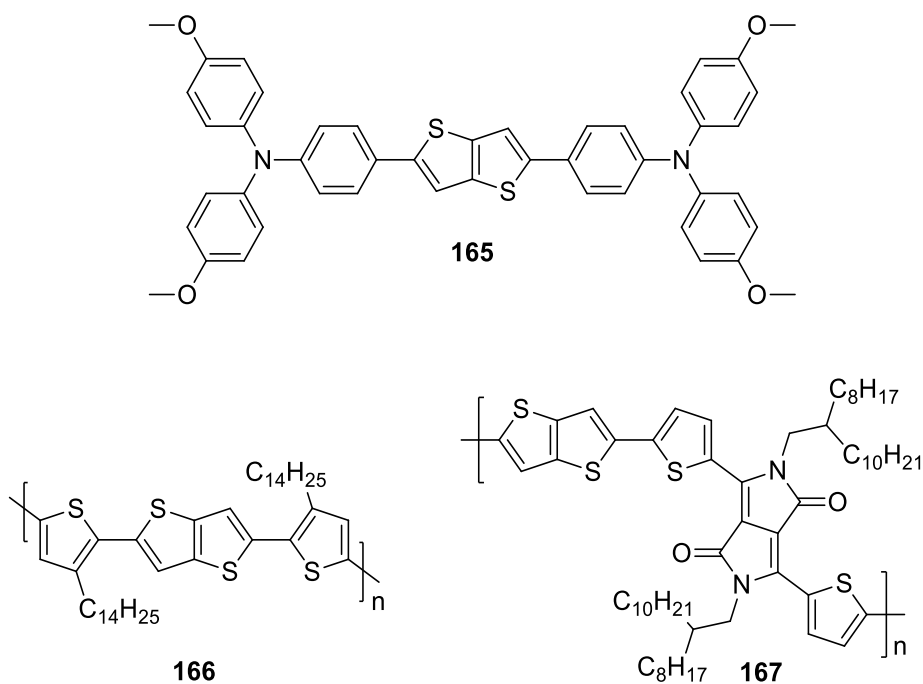
sloučenina	$\lambda_{\max}$ [nm]	$E_{\text{HOMO}}^c$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^c$ [eV]	$\Delta E$ [eV]	PCE [%]	FF [%]
<b>163</b>	433 <sup>a</sup>	-5,04	-2,34	2,70	2,49	65
<b>164</b>	483 <sup>b</sup>	-4,95	-3,75	1,20	7,38	66

a: měřeno v roztoku EtOH, b: měřeno v tenké vrstvě c: měřeno cyklickou voltametrií

### 1.5.6. Perovskitové solární články

Typ organického solárního článku, který v současnosti dosahuje nejvyšších hodnot PCE. Ústřední roli hraje tzv. perovskit, což je zpravidla komplex olova, alkylamonia a halogenidových aniontů. Tato látka se vyznačuje vysoce pravidelnou nadmolekulární strukturou, zajišťuje absorpci světla a zároveň distribuuje nosiče náboje směrem k odpovídajícím elektrodám článku. Deriváty thieno[3,2-*b*]thiofenu **165** – **167** byly využity pro tvorbu vrstvy umožňující transport

elektronových děr z perovskitu k elektrodě.<sup>[115,151]</sup> Tato vrstva by měla zároveň tvořit bariéru pro vstup elektronů a tím bránit nežádoucí rekombinaci elektron-elektronová díra. Obrázek 16 znázorňuje tři k tomuto účelu použité deriváty **165** – **167**. Polymer **167**, sestávající z jednotek obsahujících diketopyrrolopyrrolový a thieno[3,2-*b*]thiofenový strukturální motiv,<sup>[151]</sup> dosáhl velmi vysoké hodnoty děrové pohyblivosti ( $1,11 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Zároveň představuje sloučeninu, které z dané trojice odpovídá nejvyšší hodnota konverze světelné energie na elektrickou PCE = 11 % (Tabulka 10).



**Obrázek 16.** Thieno[3,2-*b*]thiofenové deriváty **165** – **167** aplikované v oblasti perovskitových solárních článků.

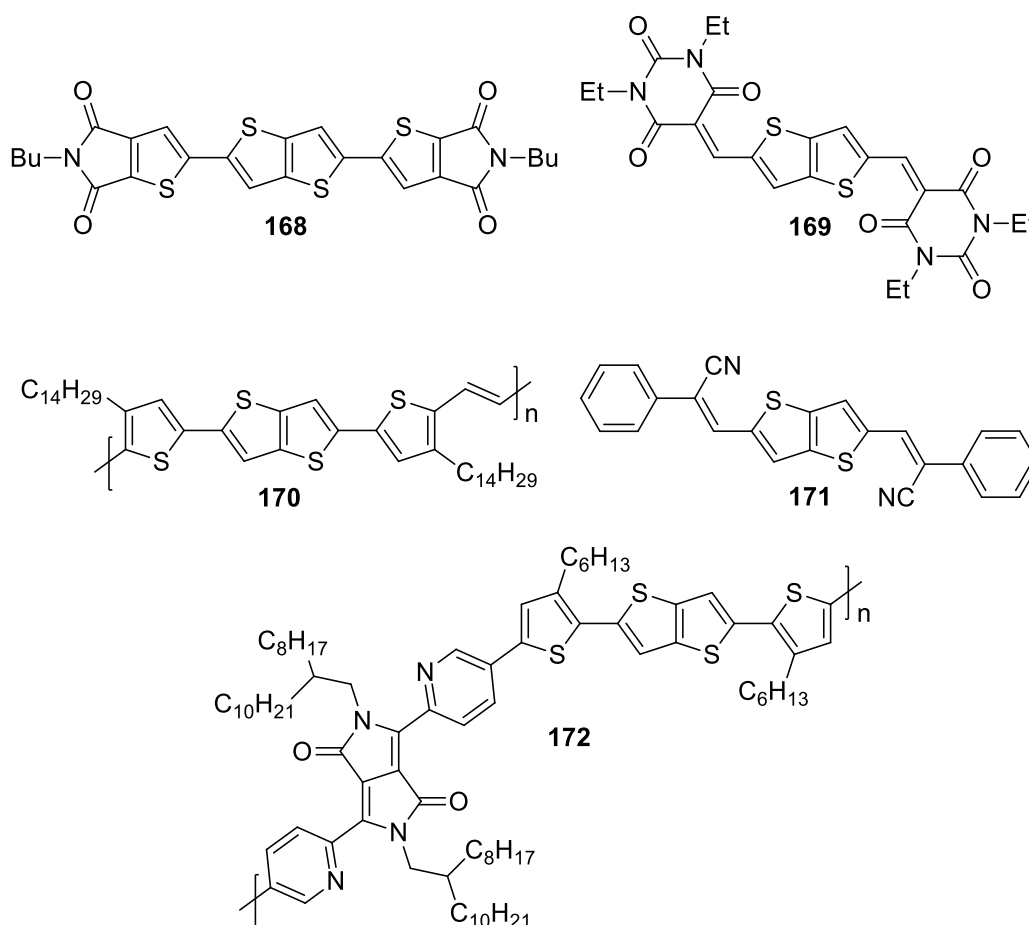
**Tabulka 10.** Přehled optoelektronických a fotovoltaických vlastností derivátů **165** – **167** aplikovaných v oblasti perovskitových solárních článků.

sloučenina	$\lambda_{\max}$ [nm]	$E_{\text{HOMO}}^{\text{b}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{\text{b}}$ [eV]	$\Delta E$ [eV]	$\mu_{\text{h}}$ [ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]	PCE [%]	FF [%]
<b>165</b>	410 <sup>a</sup>	-5,26	-2,52	2,74	$2,34 \cdot 10^{-5}$	7,42	60
<b>166</b>	-	-5,38	-3,22	2,16	$2,83 \cdot 10^{-3}$	10,6	64
<b>167</b>	-	-5,30	-3,40	1,90	1,11	11,0	66

a: měřeno v roztoku DCM, b: měřeno cyklickou voltametří

### 1.5.7. Organické polem řízené tranzistory

Organický polem řízený tranzistor (OFET, z angl. organic field effect transistor) je elektronické zařízení aplikované např. při konstrukci flexibilních displejů, mechanických sensorů nebo elektronických štítků. Organický materiál zastává v tomto zařízení úlohu polovodiče. Podle typu užitého polovodiče pak lze rozlišit jednotlivé druhy tranzistorů. Existují OFET, kde je aplikován polovodič typu *n* a tudíž vedení elektrického proudu v organickém materiálu je zprostředkováno pohybem elektronů. Pohyb elektronových děr umožňuje vedení elektrického proudu u polovodičů typu *p*. Existují i ambipolární organické polem řízené tranzistory, kde se uplatňují v různé míře oba procesy. Thieno[3,2-*b*]thiofenové deriváty **168**<sup>[97]</sup> a **169**<sup>[138]</sup> představují příklady organických polovodičů typu *n*, které byly aplikovány v oblasti OFET. Polymery **170**<sup>[79]</sup> a **172**<sup>[84]</sup> reprezentují skupinu polovodičů typu *p*. Ambipolárním organickým polovodičem s převahou elektronové vodivosti je látka **171**<sup>[68]</sup> (Obrázek 17). Optoelektronické vlastnosti těchto vybraných sloučenin pak shrnuje Tabulka 11.



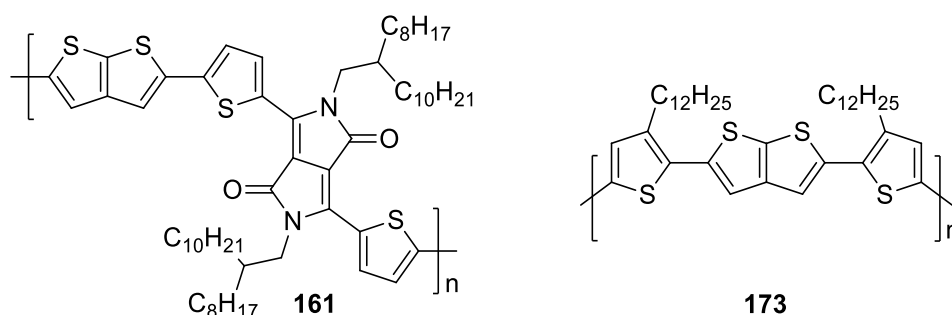
**Obrázek 17.** Thieno[3,2-*b*]thiofenové deriváty **168** – **172** aplikované v oblasti organických polem řízených tranzistorů.

**Tabulka 11.** Přehled optoelektronických vlastností derivátů **168** – **172** aplikovaných v oblasti organických palem řízených tranzistorů.

sloučenina	$\lambda_{\max}$ [nm]	$E_{\text{HOMO}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}$ [eV]	$\Delta E$ [eV]	$\mu$ [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
<b>168</b>	443 <sup>a</sup>	-5,69 <sup>b</sup>	-3,20 <sup>b</sup>	2,49	(e) 0,300
<b>169</b>	445 <sup>c</sup>	-6,64 <sup>d</sup>	-3,84 <sup>d</sup>	2,80	(e) 0,200
<b>170</b>	586 <sup>c</sup>	-4,51 <sup>d</sup>	-2,70 <sup>d</sup>	1,81	(h) 2,800
<b>171</b>	423 <sup>e</sup>	-5,91 <sup>d</sup>	-3,16 <sup>d</sup>	2,75	(e) 0,130 (h) 0,085
<b>172</b>	693 <sup>c</sup>	-5,32 <sup>b</sup>	-3,09 <sup>b</sup>	2,23	(h) 0,350

a: měřeno v roztoku DCM, b: měřeno cyklickou voltametrií, c: měřeno v tenké vrstvě, d: určeno pomocí DFT kalkulací, e: měřeno v roztoku chloroformu

Deriváty thieno[2,3-*b*]thiofenu **161**<sup>[60]</sup> a **173**<sup>[152]</sup> aplikované v oblasti OFET jsou znázorněny na Obrázku **18**. V obou případech se bicycklý thienothiofenový skelet uplatnil jako součást základní strukturní jednotky polymeru fungující v organickém palem řízeném tranzistoru jako polovodič typu *p*. Optoelektronické vlastnosti obou sloučenin jsou uvedeny v Tabulce 12.



**Obrázek 18.** Thieno[2,3-*b*]thiofenové deriváty **161** a **173** aplikované v oblasti organických palem řízených tranzistorů.

**Tabulka 12.** Přehled optoelektronických vlastností derivátů **161** a **173** aplikovaných v oblasti organických palem řízených tranzistorů.

sloučenina	$\lambda_{\max}$ [nm]	$E_{\text{HOMO}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}$ [eV]	$\Delta E$ [eV]	$\mu$ [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
<b>161</b>	723 <sup>a</sup>	-5,40 <sup>b</sup>	-3,74	1,66	0,160
<b>173</b>	-	-	-	-	0,021

a: měřeno na tenké vrstvě, b: měřeno cyklickou voltametrií

## 1.6. Shrnutí teoretické části

Provedenou literární rešerši zabývající se thieno[3,2-*b*]thiofenem, thieno[2,3-*b*]thiofenem a 4*H*-cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dionem jako vybranými zástupci skupiny kondenzovaných derivátů thiofenu lze rozdělit do třech hlavních částí. V rámci první části byly nalezeny syntetické způsoby vedoucí k základnímu skeletu všech tří zmíněných sloučenin. Pro přípravu thieno[3,2-*b*]thiofenu bylo nalezeno šest syntéz rozdělených na Metody 1 – 6. Nalezeným syntézám thieno[2,3-*b*]thiofenu odpovídá sedm reakčních cest označených jako Metoda 7 – 13. 4*H*-Cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dion lze podle současné literatury připravit pomocí dvou reakčních cest, které byly označeny jako Metoda 14 a 15. Druhá část této literární rešerše se zabývá vybranými symetrickými strukturními modifikacemi thieno[3,2-*b*]thiofenu a thieno[2,3-*b*]thiofenu v polohách 2 a 5. Velmi frekventovaným způsobem takových modifikací jsou cross-couplingové reakce, z nichž nejčastěji užitou byla Migitova-Stilleho a Suzukiho-Miyaurova reakce. Dalším častým způsobem symetrických modifikací byly různé verze alkenylačních reakcí. V počtu provedených reakcí thieno[3,2-*b*]thiofen výrazně převyšoval svůj strukturní analog thieno[2,3-*b*]thiofen. Některé strukturní modifikace byly provedeny pouze na thieno[3,2-*b*]thiofenu. V závěrečné třetí části byla věnována pozornost vybraným příkladům aplikací výše zmíněných derivátů v optoelektronických a fotonických oblastech. Detailně bylo pojednáno o aplikacích v nelineární optice, dále pak v zařízeních typu organické světlo emitující diody, solární články s konceptem objemového heteropřechodu, barvivem sensitizované solární články, perovskitové solární články a organické polem řízené tranzistory.

## 2. Experimentální část

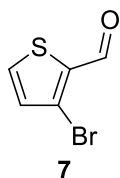
### 2.1. Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Suchý THF byl vždy čerstvě destilován z Na/K slitiny a difenylmethanonu pod inertní atmosférou argonu. Použitá rozpouštědla byla odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO<sub>2</sub> 60, velikost částic 0,040 – 0,063 mm, Merck) a za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagem SiO<sub>2</sub> 60 F<sub>254</sub> (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm). Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Büchi B-540. <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektra byla měřena v CDCl<sub>3</sub> při 25 °C na přístroji Bruker AVANCE III při frekvencích 400/100 MHz a Bruker Ascend™ při frekvencích 500/125 MHz pro <sup>1</sup>H resp. <sup>13</sup>C spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me<sub>4</sub>Si. Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (CDCl<sub>3</sub> – 7,25 a 77,23; *d*<sub>6</sub>-DMSO – 2,55 a 39,51; pro <sup>1</sup>H- resp. <sup>13</sup>C-NMR spektra). Interakční konstanty (*J*) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), br s (široký singlet), d (dublet), dd (dublet dubletu), t (triplet) a m (multiplet). Hmotová spektra byla měřena na GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent Technologies 6890N (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0,25 mm, film 0,25 μm) opatřeného hmotovým detektorem Network MS detector 5973 (EI 70 eV, rozsah 33 – 550 Da) a na GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent Technologies 7890B (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0,25 mm, film 0,25 μm) opatřeného hmotovým detektorem Network MS detector 5977B (EI 70 eV, rozsah 10 – 1050 Da). Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena metodou „dried droplet“ pomocí MALDI hmotnostního spektrometru LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů, v normálním hmotnostním rozsahu s rozlišením 100 000 při *m/z* = 400. Jako matrice byla použita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB). UV/VIS spektra byla měřena na spektrofotometru Hewlett-Packard 8453 v *N,N*-dimethylformamidu (*c* = 1 × 10<sup>-5</sup> mol·dm<sup>-3</sup>). Elementární analýzy byly prováděny na přístroji EA 1108 Fisons. Body tání cílových látek a jejich teploty dekompozice byly měřeny diferenční skenovací



kalorimetrií (DSC) na přístroji Mettler-Toledo STAR<sup>e</sup> System DSC 2/700 opatřeným keramickým senzorem FRS 6 a chladicím systémem HUBER TC100-MT RC 23. DSC měření cílových molekul bylo provedeno v otevřených hliníkových kelímcích pod atmosférou N<sub>2</sub>. DSC křivky byly stanoveny při skenovací rychlosti 3 °C/min v rozmezí 25 až 400 °C. Termogravimetrická analýza (TGA) byla provedena na přístroji Mettler-Toledo STAR<sup>e</sup> System TGA 2 opatřeným horizontální pecí LF (400 W, 1100 °C), vahami XP5 (rozlišení 1 µg) a chladicím systémem HUBER minichiller 600. TGA měření bylo provedeno v otevřených korundových kelímcích pod atmosférou N<sub>2</sub>. TGA křivky byly stanoveny při rychlosti zahřevu 3 °C/min v rozmezí 25 až 400 °C. Pro elektrochemická měření bylo využito cyklické voltametrie (CV). Měření probíhala v tříelektrodové měrné cele obsahující roztok 0,1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> v DMF. Pracovní elektrodou byla skleněná uhlíková disková elektroda (průměr 1 mm). Referenční elektrodou byla argentchloridová elektroda (SSCE) obsahující elektrolyt (3,4 M KCl). Roli pomocné elektrody zastával titanový drát potažený silnou vrstvou platiny. Všechny změřené oxidační a redukční potenciály jsou vztaženy k referenční argentchloridové elektrodě. Voltametrické měření bylo provedeno s pomocí potenciostatu ER466 (eDAQ Europe, Varšava, Polsko) operující s programem EChem Electrochemistry. Elementární analýzy byly prováděny na přístroji EA 1108 Fisons.

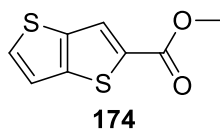
## 2.2. 3-Bromthiofen-2-karbaldehyd 7



3-Bromthiofen **6** (1,74 g, 10,67 mmol) byl rozpuštěn v suchém THF ve vysekurované Schlenkově baňce. Roztok byl ochlazen v ledové lázni na teplotu 0 °C a probubláván argonem po dobu 5 minut. Poté byl po kapkách přidán LDA (8,1 ml, 16,09 mmol, 2M roztok ve směsi THF/heptan/ethylbenzen). Reakční směs byla míchána po dobu 30 minut při teplotě 0 °C a poté byl přidán *N*-formylpiperidin (1,33 g, 11,74 mmol). Následně byla reakční směs míchána další 2 hodiny při teplotě 25 °C. Poté byl přidán nasycený vodný roztok chloridu amonného (50 ml) a surový produkt byl extrahován diethyletherem (3 × 25 ml). Spojené organické extrakty byly vysušeny bezvodým síranem sodným, zfiltrvány a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl čištěn chromatograficky plugem (silikagel, DCM/hexan, 1:1). Bylo připraveno 1,57 g (77 %) 3-bromthiofen-2-karbaldehydu **7**. Bezbarvá kapalina.  $R_f = 0,29$  (silikagel, DCM/hexan, 1:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7,11$  (d, 1H,  $J = 4,8$  Hz,

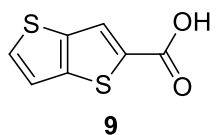
Th), 7,69 (dd, 1H,  $J = 5,2$  Hz,  $J = 1,6$  Hz, Th), 9,93 ppm (d, 1H,  $J = 1,6$  Hz, CHO).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 120,44$ ; 132,14; 134,99; 136,99; 183,08 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 191$  ( $[(\text{M})^+]$ , 100 %), 163 (3), 82 (10), 45 (5), 37 (4).

### 2.3. Methyl-thieno[3,2-*b*]thiofen-2-karboxylát 174



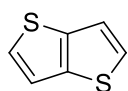
3-Bromthiofen-2-karbaldehyd **7** (374 mg, 1,96 mmol), methyl-2-sulfanylacetát (208 mg, 1,96 mmol) a uhličitan draselný (366 mg, 2,65 mmol) byly rozpuštěny v DMF (100 ml). Reakční směs byla míchána po dobu 3 hodin při teplotě 25 °C a poté byla nalita na led. Výsledná žlutá sraženina byla odfiltrována a promývána vodou až do úplného odstranění žlutě zbarvených nečistot. Čistý produkt byl vysušen ve vakuové peci. Bylo připraveno 303 mg (78 %) methyl-thieno[3,2-*b*]thiofen-2-karboxylátu **174** s bodem tání 95,7 – 96,9 °C (lit.<sup>[153]</sup> 95 – 96 °C). Bílá pevná látka;  $R_f = 0,49$  (silikagel, DCM/hexan, 1:1).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,91$  (s, 3H, *O*-CH<sub>3</sub>), 7,28 (dd, 1H,  $J = 5,2$  Hz,  $J = 0,4$  Hz, Th), 7,58 (d, 1H,  $J = 5,6$  Hz, Th), 7,99 ppm (d, 1H,  $J = 0,4$  Hz, Th).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 119,93$ ; 125,96; 131,94; 134,85; 138,96; 144,19; 163,27 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 198$  ( $[(\text{M})^+]$ , 75 %), 167 (100), 139 (30), 95 (20), 69 (15).

### 2.4. Thieno[3,2-*b*]thiofen-2-karboxylová kyselina **9**



Methyl-thieno[3,2-*b*]thiofen-2-karboxylát **174** (197 mg, 0,99 mmol) a monohydrát hydroxidu lithného (104 mg, 2,48 mmol) byly rozpuštěny ve směsi THF/voda (50 ml, 1:1). Reakční směs byla refluxována při teplotě 100 °C po dobu 4 hodin. THF byl následně odpařen a vodná fáze byla promyta diethyletherem (3 × 50 ml). Poté byl vodný roztok ochlazen v ledové lázni a surový produkt byl vysrážen koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou (36%). Výsledná bílá sraženina byla odfiltrována a promyta vodou. Čistý produkt byl vysušen ve vakuové peci. Bylo připraveno 181 mg (99 %) thieno[3,2-*b*]thiofen-2-karboxylové kyseliny **9** s bodem tání 220,1 – 222,0 °C (lit.<sup>[154]</sup> 220 – 221 °C). Bílá pevná látka.  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, 25 °C,  $d_6$ -DMSO):  $\delta = 7,56$  (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 7,98 (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 8,16 (s, 1H, Th), 13,30 ppm (br s, 1H, COOH).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, 25 °C,  $d_6$ -DMSO):  $\delta = 120,28$ ; 126,09; 132,94; 135,63; 138,55; 143,21; 163,39 ppm.

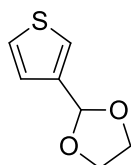
## 2.5. Thieno[3,2-*b*]thiofen 1



1

Thieno[3,2-*b*]thiofen-2-karboxylová kyselina **9** (72 mg, 0,39 mmol) byla rozpuštěna v *N*-methylpyrrolidonu (50 ml). Poté byly přidány oxid měďný (56 mg, 0,39 mmol) a *N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin (5 mg, 0,04 mmol). Reakční směs byla následně refluxována při teplotě 220 °C po dobu 1 hodiny. Po ochlazení na teplotu 25 °C byl přidán diethylether (25 ml) a zředěná kyselina chlorovodíková (25 ml, 1M). Surový produkt byl extrahován diethyletherem (3 × 25 ml). Spojené organické extrakty byly vysušeny bezvodým síranem sodným, zfiltrány a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl čištěn chromatograficky plugem (silikagel, hexan). Bylo připraveno 48 mg (87 %) thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** s bodem tání 53,8 °C (lit.<sup>[75]</sup> 53 – 58 °C). Bílá pevná látka;  $R_f = 0,36$  (silikagel, hexan).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,28$  (d, 2H,  $J = 4,5$  Hz, Th), 7,40 ppm (d, 2H,  $J = 5,0$  Hz, Th).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 119,52$ ; 127,50; 139,56 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 140$  ( $[(\text{M})^+]$ , 100 %), 96 (25), 69 (20), 45 (10).

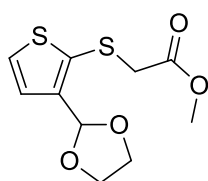
## 2.6. 2-(Thiofen-3-yl)-1,3-dioxolan 175



175

Thiofen-3-karbaldehyd **176** (1,28 g, 11,41 mmol), ethylenglykol (3,54 g, 57,07 mmol) a monohydrát kyseliny 4-methylbenzensulfonové (22 mg, 0,12 mmol) byly rozpuštěny v toluenu (100 ml). Reakční směs byla refluxována při teplotě 165 °C po dobu 6 hodin a vznikající voda byla odstraňována pomocí Deanova-Starkova návstavce. Po ochlazení na teplotu 25 °C byla reakční směs promyta nasyceným vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného (3 × 50 ml). Organická fáze byla vysušena bezvodým síranem sodným, zfiltrována a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl čištěn chromatograficky plugem (silikagel, DCM/hexan, 1:1). Bylo připraveno 1,76 g (99 %) 2-(thiofen-3-yl)-1,3-dioxolanu **175**. Žlutá kapalina.  $R_f = 0,20$  (silikagel, DCM/hexan, 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,92 - 3,98$  (m, 2H, *O*-CH<sub>2</sub>), 4,00 – 4,06 (m, 2H, *O*-CH<sub>2</sub>), 5,88 (s, 1H, *O*-CH), 7,2 (dd, 1H,  $J = 5,2$  Hz,  $J = 1,2$  Hz, Th), 7,29 (dd, 1H,  $J = 5,2$  Hz,  $J = 3,2$  Hz, Th), 7,41 ppm (d, 1H,  $J = 2,8$  Hz, Th).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 64,85$ ; 100,20; 123,47; 125,49; 126,09; 139,96 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 155$  ( $[(\text{M})^+]$ , 100 %), 111 (90), 97 (50), 84 (75), 73 (20).

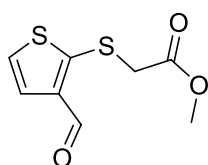
## 2.7. Methyl-[3-(dioxolan-2-yl)-thiofen-2-ylthio]acetát 177



177

2-(Thiofen-3-yl)-1,3-dioxolan **175** (1,13 g, 7,26 mmol) byl rozpuštěn v suchém THF (100 ml) ve vysekurované Schlenkově baňce. Roztok byl poté ochlazen na teplotu  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a probubláván argonem po dobu 5 minut. Následně bylo po kapkách přidáno *n*-butyllithium (3,1 ml, 7,62 mmol, 2,5M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána při teplotě  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 30 minut. Poté byla po malých dávkách přidána elementární síra (233 mg, 7,26 mmol) a reakční směs byla míchána při teplotě  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 1 hodiny. Následně byl přidán methyl-2-bromacetát (1,11 g, 7,26 mmol) a reakční směs byla míchána při teplotě  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 2 hodin. Poté byl přidán nasycený vodný roztok chloridu amonného (50 ml) a surový produkt byl extrahován diethyletherem ( $3 \times 25\text{ ml}$ ). Spojené organické extrakty byly vysušeny bezvodým síranem sodným, zfiltrvány a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, diethylether/hexan, 1:1). Bylo připraveno 680 mg (36 %) methyl-[3-(dioxolan-2-yl)-thiofen-2-ylthio]acetátu **177**. Žlutá kapalina.  $R_f = 0,20$  (silikagel, diethylether/hexan, 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,51$  (s, 2H, S-CH<sub>2</sub>), 3,66 (d, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3,98 – 4,02 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 4,06 – 4,14 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 6,03 (s, 1H, O-CH), 7,11 (d, 1H,  $J = 5,6\text{ Hz}$ , Th), 7,32 ppm (d, 1H,  $J = 5,6\text{ Hz}$ , Th).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 40,89$ ; 52,59; 65,47; 99,07; 126,72; 129,70; 131,62; 144,24; 169,61 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 260$  ( $[(\text{M})^+]$ , 17 %), 187 (100), 157 (40), 143 (35), 129 (15), 115 (10), 73 (15), 45 (20).

## 2.8. Methyl-[(3-formylthiofen-2-yl)thio]acetát 178

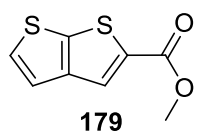


178

Methyl-[3-(dioxolan-2-yl)-thiofen-2-ylthio]acetát **177** (200 mg, 0,77 mmol) a monohydrát kyseliny 4-methylbenzensulfonové (220 mg, 1,16 mmol) byly rozpuštěny v acetonu (50 ml). Reakční směs byla míchána při teplotě  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 1 hodiny. Rozpouštědlo bylo následně odpařeno a surový produkt byl extrahován diethyletherem ( $3 \times 25\text{ ml}$ ). Spojené organické extrakty byly vysušeny bezvodým síranem sodným, zfiltrvány a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, diethylether/hexan, 1:1). Bylo připraveno 123 mg (74 %) methyl-[(3-formylthiofen-2-yl)thio]acetátu **178** s bodem tání  $53,5 - 55,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  (lit.<sup>[155]</sup>  $53 - 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Bílá pevná látka;  $R_f = 0,25$  (silikagel, diethylether/hexan, 1:1).  $^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3,63 (s, 2H, S-CH<sub>2</sub>), 3,66 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 7,29 (d, 1H,  $J$  = 5,6 Hz, Th), 7,39 (d, 1H,  $J$  = 5,6 Hz, Th), 10,06 ppm (s, 1H, CHO). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 39,86; 52,87; 12,33; 128,33; 141,90; 145,85; 168,83; 184,88 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z$  = 216 ([M]<sup>+</sup>), 20 (%), 184 (25), 157 (20), 143 (100), 129 (5), 111 (40), 85 (15), 71 (20), 45 (15).

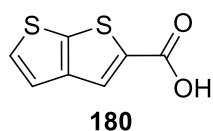
### 2.9. Methyl-thieno[2,3-*b*]thiofen-2-karboxylát 179



Methyl-[(3-formylthiofen-2-yl)thio]acetát **178** (158 mg, 0,73 mmol) a DBU (11 mg, 0,07 mmol) byly rozpuštěny v DCM (25 ml).

Reakční směs byla okamžitě ochlazena na teplotu 0 °C a míchána po dobu 30 minut. Poté byl roztok promyt vodou (3 × 25 ml) a organická fáze byla vysušena bezvodým síranem sodným, zfiltrována a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, diethylether/hexan, 1:1). Bylo připraveno 91 mg (63 %) methyl-thieno[2,3-*b*]thiofen-2-karboxylátu **179** s bodem tání 105,4 – 107,1 °C (lit.<sup>[156]</sup> 106 – 107 °C). Bílá pevná látka;  $R_f$  = 0,47 (silikagel, diethylether/hexan, 1:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3,91 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 7,26 (d, 1H,  $J$  = 5,2 Hz, Th), 7,40 (d, 1H,  $J$  = 5,2 Hz, Th), 7,94 ppm (s, 1H, Th). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 52,55; 120,81; 126,33; 129,51; 136,09; 143,45; 146,29; 163,00 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z$  = 198 ([M]<sup>+</sup>), 50 (%), 167 (100), 139 (25), 95 (20), 69 (18).

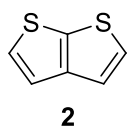
### 2.10. Thieno[2,3-*b*]thiofen-2-karboxylová kyselina 180



Methyl-thieno[2,3-*b*]thiofen-2-karboxylát **179** (49 mg, 0,25 mmol) a monohydrát hydroxidu lithného (26 mg, 0,62 mmol) byly rozpuštěny ve směsi THF/voda (25 ml, 1:1). Reakční směs byla

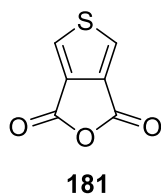
refluxována při teplotě 100 °C po dobu 4 hodin. THF byl následně odpařen a vodný roztok byl promyt diethyletherem (3 × 25 ml). Vodná fáze byla ochlazena v ledové lázni a surový produkt byl vysrážen koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou (36%). Výsledná bílá sraženina byla odfiltrována a promyta vodou. Čistý produkt byl vysušen ve vakuové peci. Bylo připraveno 42 mg (92 %) thieno[2,3-*b*]thiofen-2-karboxylové kyseliny **180** s bodem tání 243,1 – 245,7 °C (lit.<sup>[157]</sup> 246 – 247 °C). Bílá pevná látka. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 25 °C, *d*<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  = 7,43 (d, 1H,  $J$  = 5,2 Hz, Th), 7,45 (d, 1H,  $J$  = 5,2 Hz, Th), 8,00 (s, 1H, Th), 13,3 ppm (br s, 1H, COOH). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, 25 °C, *d*<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  = 120,82; 125,80; 130,87; 137,40; 142,30; 146,13; 163,22 ppm.

### 2.11. Thieno[2,3-*b*]thiofen 2



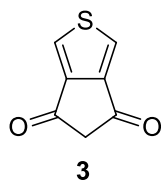
Thieno[2,3-*b*]thiofen-2-karboxylová kyselina **180** (213 mg, 1,16 mmol) byla rozpuštěna v *N*-methylpyrrolidonu (25 ml). Poté byl přidán oxid měďný (166 mg, 1,16 mmol) a *N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin (13 mg, 0,12 mmol). Reakční směs byla refluxována při teplotě 220 °C po dobu 1 hodiny. Po ochlazení na teplotu 25 °C byl přidán diethylether (20 ml) a zředěná kyselina chlorovodíková (25 ml, 1M). Surový produkt byl extrahován diethyletherem (3 × 25 ml) a spojené organické extrakty byly vysušeny bezvodým síranem sodným, zfiltrvány a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl čištěn chromatograficky plugem (silikagel, hexan). Bylo připraveno 133 mg (82 %) thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**. Bezbarvá kapalina.  $R_f = 0,37$  (silikagel, hexan).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,27$  (d, 2H,  $J = 6,0$  Hz, Th), 7,38 ppm (d, 2H,  $J = 5,0$  Hz, Th).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 119,98$ ; 128,37; 137,46; 147,18 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 140$  ( $[(\text{M})^+]$ , 100 %), 96 (20), 69 (15), 63 (8), 45 (8).

### 2.12. 1*H*,3*H*-thieno[3,4-*c*]furan-1,3-dion 181



Kyselina thiofen-3,4-dikarboxylová **55** (3,13 g, 18,18 mmol) byla rozpuštěna v acetanhydridu (30 ml) a reakční směs byla refluxována při teplotě 140 °C po dobu 12 hodin. Poté bylo rozpouštědlo odpařeno a byla provedena rekrystalizace z toluenu. Výsledná sraženina byla odfiltrována jakožto první podíl surového produktu a rozpouštědlo z matečného louhu bylo odpařeno. Druhý podíl surového produktu byl čištěn krystalizací ze směsi DCM/hexan. Spojené podíly čistého produktu byly vysušeny ve vakuové peci. Bylo připraveno 2,27 g (81 %) 1*H*,3*H*-thieno[3,4-*c*]furan-1,3-dionu **181** s bodem tání 143,2 – 144,6 °C (lit.<sup>[158]</sup> 144 – 146 °C). Světle hnědá pevná látka.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,08$  ppm (s, 2H, Th).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 129,47$ ; 135,45; 156,53 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 154$  ( $[(\text{M})^+]$ , 18 %), 110 (100), 82 (47), 50 (20), 45 (13), 38 (9).

### 2.13. 4*H*-Cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dion 3



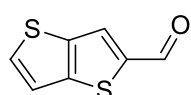
1*H*,3*H*-Thieno[3,4-*c*]furan-1,3-dion **181** (1,06 g, 6,86 mmol) byl rozpuštěn v acetanhydridu (5 ml). Poté byly přidány triethylamin (5 ml) a ethyl-acetoacetát (0,88 ml, 6,93 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 65 °C po dobu 12 hodin. Následně byl roztok po kapkách nalit na míchající se směs ledu a kyseliny chlorovodíkové (8 ml). Po roztátí veškerého

ledu byla reakční směs zahřívána na teplotu 80 °C po dobu 10 minut. Po ochlazení na teplotu 25 °C byl surový produkt extrahován dichlormethanem (100 ml) a promyt vodou (3 × 100 ml). Organická fáze byla vysušena bezvodým síranem sodným, zfiltrována a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl suspendován v diethyletheru (20 ml) a míchán při teplotě 25 °C po dobu 1 hodiny. Poté byl čistý produkt odfiltrován. Bylo připraveno 282 mg (27 %) 4*H*-cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dionu **3** s bodem tání 122 °C (dekompozice). Hnědá pevná látka. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3,53 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7,99 ppm (s, 2H, Th). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = 53,68; 125,88; 148,73; 189,74 ppm. EI-MS (70 eV): *m/z* = 152 ([M]<sup>+</sup>, 100 %), 110 (75), 96 (50), 82 (50).

## 2.14. Obecná metoda pro Vilsmeierovu-Haackovu formylaci

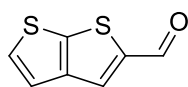
Příslušný thienothiofen **1** nebo **2** (1 g, 7,13 mmol) byl rozpuštěn v DMF (5 ml) a ochlazen na 0 °C. Poté byla po kapkách přidána směs oxychloridu fosforečného (1,96 ml, 21,39 mmol) a DMF (5 ml) ochlazená na 0 °C. Po dosažení teploty 25 °C byla reakční směs zahřívána na 60 °C po dobu 12 hodin. Výsledná směs byla nalita na vodu/led a pH bylo upraveno přidávkem nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného na hodnotu 8–9. Produkt byl extrahován dichlormethanem (3 × 100 ml), organický extrakt byl promyt vodou (3 × 200 ml), vysušen bezvodým síranem sodným, zfiltrován a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl čištěn chromatograficky plugem (silikagel, DCM/hexan, 1:1).

### 2.14.1. Thieno[3,2-*b*]thiofen-2-karbaldehyd **182**



Intermediát **182** byl syntetizován podle obecné metody pro Vilsmeierovu-Haackovu formylaci s využitím thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**. Bylo připraveno 1,115 g (93 %) aldehydu **182**. Světle hnědá pevná látka; *R<sub>f</sub>* = 0,21 (silikagel, DCM/hexan, 1:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,32 (d, 1H, *J* = 5,6 Hz, Th), 7,69 (d, 1H, *J* = 5,6 Hz, Th), 7,93 (s, 1H, Th), 9,96 ppm (s, 1H, CHO). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = 120,27; 129,25; 134,03; 139,30; 145,53; 145,84; 183,71 ppm. EI-MS (70 eV): *m/z* = 168 ([M]<sup>+</sup>, 100 %), 139 (23), 95 (18), 69 (18).

### 2.14.2. Thieno[2,3-*b*]thiofen-2-karbaldehyd **183**



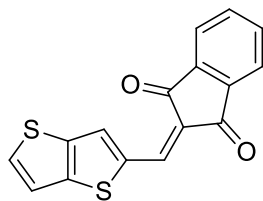
**183**

Intermediát **183** byl syntetizován podle obecné metody pro Vilsmeierovu-Haackovu formylaci s využitím thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**. Bylo připraveno 1,164 g (97 %) aldehydu **183**. Světle hnědá pevná látka;  $R_f = 0,28$  (silikagel, DCM/hexan, 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,30$  (d, 1H,  $J = 5,4$  Hz, Th), 7,44 (d, 1H,  $J = 5,4$  Hz, Th), 7,92 (s, 1H, Th), 9,93 ppm (s, 1H, CHO).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 121,51$ ; 130,34; 131,11; 142,75; 146,92; 147,83; 183,51 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 168$  ( $[\text{M}^+]$ , 100 %), 95 (25), 45 (17).

### 2.15. Obecná metoda pro Knoevenagelovu kondenzaci

Aldehyd **182** nebo **183** (70 mg, 0,42 mmol) a příslušný akceptorní prekurzor (0,62 mmol) byly rozpuštěny v DCM (20 ml). Poté byl přidán oxid hlinitý (212 mg, 2,08 mmol, Brockmann II-III) a reakční směs byla míchána při teplotě 25 °C po dobu 12 hodin. Oxid hlinitý byl následně odfiltrován a rozpouštědlo bylo odpařeno.

#### 2.15.1. Chromofor **1a**

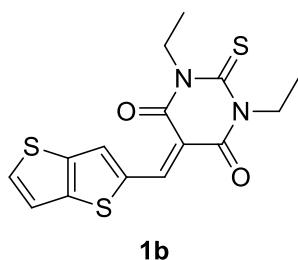


**1a**

Chromofor **1a** byl syntetizován podle obecné metody pro Knoevenagelovu kondenzaci s využitím aldehydu **182** a indan-1,3-dionu (91 mg). Surový produkt byl čištěn chromatograficky plugem (silikagel, DCM/hexan, 2:1). Bylo připraveno 122 mg (99 %) chromoforu **1a** s bodem tání 226 °C. Oranžová pevná látka;  $R_f = 0,23$  (silikagel, DCM/hexan, 2:1).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,35$  (d, 1H,  $J = 5,0$  Hz, Th), 7,70 (d, 1H,  $J = 5,0$  Hz, Th), 7,76 – 7,81 (m, 2H, ArH), 7,96 – 8,00 (m, 3H, ArH + CH), 8,37 ppm (s, 1H, Th).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 120,23$ ; 123,17; 123,26; 124,98; 133,45; 134,62; 135,12; 135,31; 137,39; 139,80; 140,29; 140,53; 142,24; 150,05; 189,63; 190,41 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 296$  ( $[\text{M}^+]$ , 100 %), 240 (36). HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  297,00385, nalezeno 297,00344. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$  (296,36): C 64,84; H 2,72; S 21,64; nalezeno C 65,09; H 2,71; S 21,70.

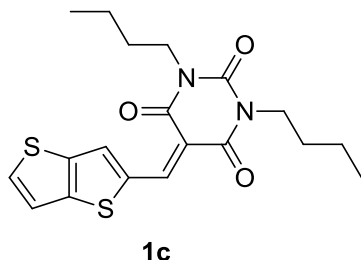


### 2.15.2. Chromofor 1b



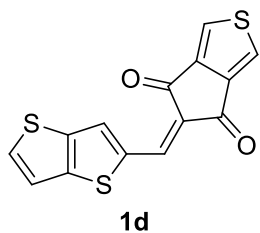
Chromofor **1b** byl syntetizován podle obecné metody pro Knoevenagelovu kondenzaci s využitím aldehydu **182** a kyseliny *N,N*-diethylthiobarbiturové (124 mg). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM/hexan, 2:1). Bylo připraveno 138 mg (94 %) chromoforu **1b** s bodem tání 226 °C. Oranžová pevná látka;  $R_f = 0,34$  (silikagel, DCM/hexan, 2:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,30 - 1,36$  (m, 6H,  $2 \times \text{CH}_3$ ), 4,55 – 4,63 (m, 4H,  $2 \times \text{N-CH}_2$ ), 7,35 (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 7,79 (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 8,12 (s, 1H, CH), 8,76 ppm (s, 1H, Th).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12,60$ ; 12,69; 43,52; 44,26; 111,31; 120,45; 136,56; 137,50; 140,05; 140,15; 151,04; 153,97; 159,92; 161,14; 178,87 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 350$  ( $[\text{M}^+]$ , 100 %), 317 (85), 192 (55), 164 (70), 153 (59), 69 (54). HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  351,02902, nalezeno 351,02965. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$  (350,48): C 51,40; H 4,03; N 7,99; S 27,45; nalezeno C 51,89; H 3,99; N 8,31; S 27,93.

### 2.15.3. Chromofor 1c



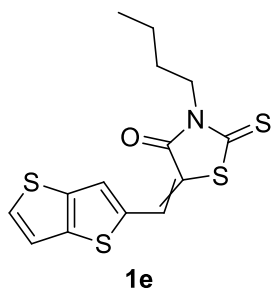
Chromofor **1c** byl syntetizován podle obecné metody pro Knoevenagelovu kondenzaci s využitím aldehydu **182** a kyseliny *N,N*-dibutylbarbiturové (149 mg). Surový produkt byl čištěn chromatograficky plugem (silikagel, DCM/hexan, 1:1). Bylo připraveno 159 mg (97 %) chromoforu **1c** s bodem tání 160 °C. Žlutá pevná látka;  $R_f = 0,12$  (silikagel, DCM/hexan, 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,94 - 0,98$  (m, 6H,  $2 \times \text{CH}_3$ ), 1,34 – 1,45 (m, 4H,  $2 \times \text{CH}_2$ ), 1,60 – 1,70 (m, 4H,  $2 \times \text{CH}_2$ ), 3,96 – 4,01 (m, 4H,  $2 \times \text{N-CH}_2$ ), 7,33 (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 7,74 (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 8,08 (s, 1H, CH), 8,74 ppm (s, 1H, Th).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13,99$ ; 14,02; 20,39; 20,44; 30,38; 30,41; 41,76; 42,42; 110,90; 120,36; 135,78; 136,89; 139,67; 139,69; 149,79; 151,08; 153,12; 161,77; 162,66 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 390$  ( $[\text{M}^+]$ , 49 %), 153 (100), 73 (65). HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$   $[\text{M} - \text{H}]^+$  389,09881, nalezeno 389,09916. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$  (390,52): C 58,44; H 5,68; N 7,17; S 16,42; nalezeno C 59,11; H 5,66; N 7,83; S 16,28.

#### 2.15.4. Chromofor 1d



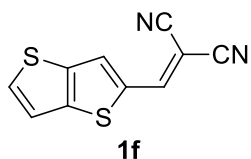
Chromofor **1d** byl syntetizován podle obecné metody pro Knoevenagelovu kondenzaci s využitím aldehydu **182** a 4*H*-cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dionu **3** (94 mg). Surový produkt byl čištěn chromatograficky plugem (silikagel, DCM). Bylo připraveno 85 mg (67 %) chromoforu **1d** s bodem tání 239 °C. Oranžová pevná látka;  $R_f = 0,26$  (silikagel, DCM).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,34$  (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 7,70 (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 7,95 (s, 2H, ThDi), 7,97 (s, 1H, CH), 8,32 ppm (s, 1H, Th).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 120,32$ ; 125,43; 125,53; 132,60; 133,75; 134,87; 138,99; 139,76; 140,37; 146,08; 147,14; 150,53; 182,79; 183,28 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 302$  ( $[\text{M}^+]$ , 100 %), 281 (19), 246 (33). HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_3$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  302,96027, nalezeno 302,96005. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_3$  (302,39): C 55,61; H 2,00; S 31,81; nalezeno C 55,96; H 1,94; S 31,63.

#### 2.15.5. Chromofor 1e



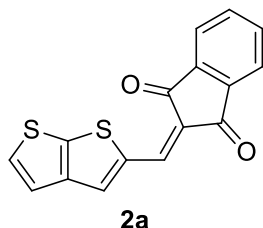
Chromofor **1e** byl syntetizován podle obecné metody pro Knoevenagelovu kondenzaci s využitím aldehydu **182** a *N*-butylrhodaninu (117 mg). Surový produkt byl čištěn chromatograficky plugem (silikagel, DCM/hexan, 1:1). Bylo připraveno 106 mg (74 %) chromoforu **1e** s bodem tání 178 °C. Žlutá pevná látka;  $R_f = 0,37$  (silikagel, DCM/hexan, 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,94 - 0,98$  (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,35 – 1,43 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,66 – 1,72 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,10 – 4,14 (m, 2H, *N*- $\text{CH}_2$ ), 7,28 – 7,32 (m, 1H, Th), 7,57 – 7,60 (m, 2H, Th + CH), 7,90 – 7,92 ppm (m, 1H, Th).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13,92$ ; 20,29; 29,27; 44,88; 120,04; 121,10; 126,18; 126,34; 131,89; 140,00; 140,54; 144,95; 167,79; 192,56 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 339$  ( $[\text{M}^+]$ , 22 %), 196 (100), 152 (17). HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NOS}_4$   $[\text{M}]^+$  338,98745, nalezeno 338,98788. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NOS}_4$  (339,52): C 49,53; H 3,86; N 4,13; S 37,78; nalezeno C 49,85; H 3,75; N 4,44; S 37,61.

### 2.15.6. Chromofor 1f



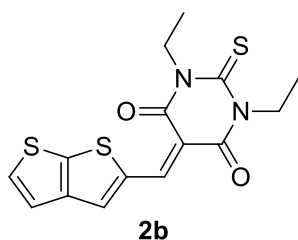
Chromofor **1f** byl syntetizován podle obecné metody pro Knoevenagelovu kondenzaci s využitím aldehydu **182** a malondinitrilu (41 mg). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM/hexan, 1:1). Bylo připraveno 74 mg (81 %) chromoforu **1f** s bodem tání 226 °C. Žlutá pevná látka;  $R_f = 0,17$  (silikagel, DCM/hexan, 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,35$  (d, 1H,  $J = 5,0$  Hz, Th), 7,77 (d, 1H,  $J = 5,0$  Hz, Th), 7,85 (s, 1H, CH), 7,95 ppm (s, 1H, Th).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 113,45$ ; 114,24; 120,19; 130,54; 136,12; 137,15; 140,24; 147,88; 151,80 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 216$  ( $[\text{M}^+]$ , 100 %), 189 (17), 165 (21), 69 (18). HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$   $[\text{M} + \text{H} + (\text{DHB})]^+$  371,01547, nalezeno 371,01541. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$  (216,28): C 55,53; H 1,86; N 12,95; S 29,65; nalezeno C 55,92; H 1,82; N 13,23; S 28,47.

### 2.15.7. Chromofor 2a



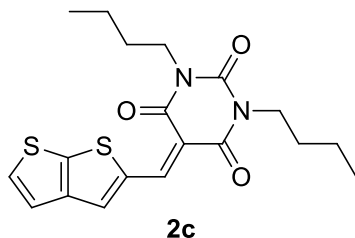
Chromofor **2a** byl syntetizován podle obecné metody pro Knoevenagelovu kondenzaci s využitím aldehydu **183** a indan-1,3-dionu (91 mg). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM/hexan, 2:1). Bylo připraveno 122 mg (99 %) chromoforu **2a** s bodem tání 233 °C. Žlutá pevná látka;  $R_f = 0,35$  (silikagel, DCM/hexan, 2:1).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,31$  (d, 1H,  $J = 5,0$  Hz, Th), 7,43 (d, 1H,  $J = 5,5$  Hz, Th), 7,76 – 7,80 (m, 2H, ArH), 7,95 – 8,00 (m, 3H, ArH + CH), 8,17 ppm (s, 1H, Th).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 120,52$ ; 123,23; 123,30; 124,61; 130,28; 134,19; 135,16; 135,35; 137,23; 140,64; 140,86; 142,19; 147,09; 150,42; 189,73; 190,47 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 296$  ( $[\text{M}^+]$ , 100 %), 240 (36). HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  296,99938, nalezeno 297,00403. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$  (296,36): C 64,84; H 2,72; S 21,64; nalezeno C 65,37; H 2,62; S 21,76.

### 2.15.8. Chromofor 2b



Chromofor **2b** byl syntetizován podle obecné metody pro Knoevenagelovu kondenzaci s využitím aldehydu **183** a kyseliny *N,N*-diethylthiobarbiturové (124 mg). Surový produkt byl čištěn krystalizací ze směsi DCM/hexan. Bylo připraveno 53 mg (36 %) chromoforu **2b** s bodem tání 216 °C. Oranžová pevná látka;  $R_f = 0,22$  (silikagel, DCM/hexan, 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,29 - 1,36$  (m, 6H,  $2 \times \text{CH}_3$ ), 4,55 – 4,63 (m, 4H,  $2 \times \text{N-CH}_2$ ), 7,32 (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 7,45 (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 8,03 (s, 1H, CH), 8,75 ppm (s, 1H, Th).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12,58$ ; 12,66; 43,51; 44,23; 110,93; 120,56; 130,79; 137,96; 140,96; 146,80; 150,93; 154,94; 160,03; 161,13; 178,84 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 350$  ( $[\text{M}^+]$ , 35 %), 341 (29), 331 (17), 317 (37), 281 (100), 253 (47), 191 (39), 78 (62), 73 (99). HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  351,02902, nalezeno 351,02896. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$  (350,48): C 51,40; H 4,03; N 7,99; S 27,45; nalezeno C 51,06; H 3,89; N 8,24; S 26,98.

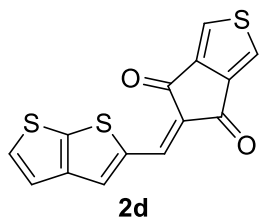
### 2.15.9. Chromofor 2c



Chromofor **2c** byl syntetizován podle obecné metody pro Knoevenagelovu kondenzaci s využitím aldehydu **183** a kyseliny *N,N*-dibutylbarbiturové (149 mg). Surový produkt byl čištěn chromatograficky plugem (silikagel, DCM/hexan, 1:1). Bylo připraveno 136 mg (83 %) chromoforu **2c** s bodem tání 150 °C. Žlutá pevná látka;  $R_f = 0,20$  (silikagel, DCM/hexan, 2:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,94 - 0,98$  (m, 6H,  $2 \times \text{CH}_3$ ), 1,34 – 1,45 (m, 4H,  $2 \times \text{CH}_2$ ), 1,59 – 1,69 (m, 4H,  $2 \times \text{CH}_2$ ), 3,96 – 4,01 (m, 4H,  $2 \times \text{N-CH}_2$ ), 7,30 (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 7,43 (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 7,98 (s, 1H, CH), 8,72 ppm (s, 1H, Th).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14,00$ ; 14,02; 20,39; 20,45; 30,37; 30,39; 41,76; 42,41; 110,53; 120,50; 130,49; 137,41; 140,50; 146,49; 149,71; 151,06; 153,85; 161,90; 162,68 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 390$  ( $[\text{M}^+]$ , 75 %), 292 (43), 281 (56), 253 (30), 192 (34), 180 (40), 164 (31), 153 (100), 140 (40), 78 (40), 73 (57). HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  391,11446, nalezeno 391,11395. Elementární analýza:

vypočteno pro C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (390,52): C 58,44; H 5,68; N 7,17; S 16,42; nalezeno C 58,83; H 5,62; N 7,19; S 16,14.

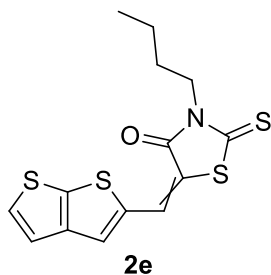
#### 2.15.10. Chromofor 2d



Chromofor **2d** byl syntetizován podle obecné metody pro Knoevenagelovu kondenzaci s využitím aldehydu **183** a 4*H*-cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dionu **3** (94 mg). Surový produkt byl čištěn chromatograficky plugem (silikagel, DCM).

Bylo připraveno 46 mg (36 %) chromoforu **2d** s bodem tání 243 °C. Pískově hnědá pevná látka;  $R_f = 0,22$  (silikagel, DCM). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7,31$  (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 7,43 (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 7,96 (s, 2H, ThDi), 7,99 (s, 1H, CH), 8,12 ppm (s, 1H, Th). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 120,53$ ; 125,49; 125,55; 130,35; 132,19; 134,46; 138,86; 140,75; 146,15; 147,05; 147,11; 150,97; 182,89; 183,34 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 302$  ([M<sup>+</sup>], 100 %), 281 (38), 253 (21), 246 (24), 191 (17), 135 (16), 78 (22), 73 (40). HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [M + H]<sup>+</sup> 302,96027, nalezeno 302,96056. Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (302,39): C 55,61; H 2,00; S 31,81; nalezeno C 56,04; H 1,95; S 33,20.

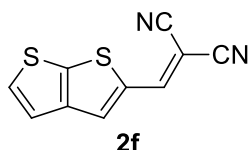
#### 2.15.11. Chromofor 2e



Chromofor **2e** byl syntetizován podle obecné metody pro Knoevenagelovu kondenzaci s využitím aldehydu **183** a *N*-butylrhodaninu (117 mg). Surový produkt byl čištěn chromatograficky plugem (silikagel, DCM/hexan, 1:1). Bylo připraveno 107 mg (75 %) chromoforu **2e** s bodem tání 162 °C. Žlutá pevná látka;  $R_f = 0,36$  (silikagel, DCM/hexan, 1:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0,96$  (t, 3H,  $J = 7,2$  Hz, CH<sub>3</sub>), 1,34 – 1,44 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,65 – 1,73 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,11 (t, 2H,  $J = 7,6$  Hz, *N*-CH<sub>2</sub>), 7,28 (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 7,36 – 7,42 (m, 1H, Th), 7,52 (s, 1H, CH), 7,75 (s, 1H, 10 mol. % izomeru 2, Th), 7,88 ppm (s, 1H, 90 mol. % izomeru 1, Th). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13,92$ ; 20,29; 29,27; 44,89; 120,55; 120,92; 126,20; 126,41; 129,98; 141,02; 144,24; 147,38; 167,79; 192,53 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 339$  ([M<sup>+</sup>], 24 %), 281 (40), 253 (21), 196 (100), 191 (16), 152 (16), 133 (14), 78 (23), 73 (45). HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NOS<sub>4</sub> [M + H]<sup>+</sup> 339,99527, nalezeno 339,99522. Elementární analýza: vypočteno

pro  $C_{14}H_{13}NOS_4$  (339,52): C 49,53; H 3,86; N 4,13; S 37,78; nalezeno C 49,87; H 3,75; N 4,43; S 38,41.

### 2.15.12. Chromofor 2f

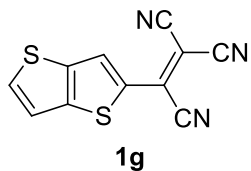


Chromofor **2f** byl syntetizován podle obecné metody pro Knoevenagelovu kondenzaci s využitím aldehydu **183** a malondinitrilu (41 mg). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM/hexan, 1:1). Bylo připraveno 74 mg (81 %) chromoforu **2f** s bodem tání 192 °C. Citronově žlutá pevná látka;  $R_f = 0,17$  (silikagel, DCM/hexan, 1:1).  $^1H$ -NMR (500 MHz, 25 °C,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7,31$  (d, 1H,  $J = 5,5$  Hz, Th), 7,48 (d, 1H,  $J = 5,5$  Hz, Th), 7,84 (s, 1H, CH), 7,89 ppm (s, 1H, Th).  $^{13}C$ -NMR (125 MHz, 25 °C,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 113,45$ ; 114,15; 120,73; 130,87; 131,39; 138,23; 146,84; 148,39; 151,66 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 216$  ( $[M^+]$ , 100 %), 189 (19), 165 (19), 69 (16). HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $C_{10}H_4N_2S_2$   $[M + H + (DHB)]^+$  371,01547, nalezeno 371,01555. Elementární analýza: vypočteno pro  $C_{10}H_4N_2S_2$  (216,28): C 55,53; H 1,86; N 12,95; S 29,65; nalezeno C 55,35; H 1,79; N 13,09; S 29,50.

## 2.16. Obecná metoda pro přípravu trikyanvinylových TT derivátů

Příslušný thienothiopen **1** nebo **2** (500 mg, 3,57 mmol) a tetrakynoethylen (548 mg, 4,28 mmol) byly rozpuštěny v DMF (5 ml). Reakční směs byla zahřívána na 80 °C po dobu 12 hodin. Po ochlazení na teplotu 25 °C byl přidán dichlormethan (100 ml). Organická fáze byla promyta vodou (3 × 100 ml), vysušena bezvodým síranem sodným, zfiltrována a rozpouštědla byla odpařena.

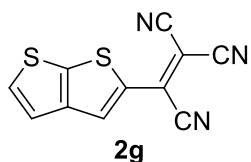
### 2.16.1. Chromofor 1g



Chromofor **1g** byl syntetizován podle obecné metody pro přípravu trikyanvinylových TT derivátů s využitím thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM/hexan, 2:1). Bylo připraveno 310 mg (36 %) chromoforu **1g** s bodem tání 241 °C. Tmavě oranžová pevná látka;  $R_f = 0,36$  (silikagel, DCM/hexan, 2:1).  $^1H$ -NMR (400 MHz, 25 °C,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7,38$  (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 7,92 (d, 1H,  $J = 5,6$  Hz, Th), 8,29 ppm (s, 1H, Th).  $^{13}C$ -NMR (125 MHz, 25 °C,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 83,60$ ; 112,05; 112,30; 112,95; 120,31; 132,02; 133,87;

135,63; 139,26; 140,93; 149,56 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 241$  ( $[M^+]$ , 100 %), 216 (19), 165 (26), 69 (25). HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $C_{11}H_3N_3S_2$   $[M + H + (DHB)]^+$  396,01072, nalezeno 396,01102. Elementární analýza: vypočteno pro  $C_{11}H_3N_3S_2$  (241,29): C 54,75; H 1,25; N 17,41; S 26,58; nalezeno C 55,16; H 1,20; N 17,70; S 26,11.

### 2.16.2. Chromofor **2g**



Chromofor **2g** byl syntetizován podle obecné metody pro přípravu trikyanvinylových TT derivátů s využitím thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM/hexan, 2:1). Bylo připraveno 388 mg (45 %) chromoforu **2g** s bodem tání 230 °C. Oranžová pevná látka;  $R_f = 0,34$  (silikagel, DCM/hexan, 2:1).  $^1H$ -NMR (400 MHz, 25 °C,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7,37$  (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, Th), 7,54 (d, 1H,  $J = 5,6$  Hz, Th), 8,24 ppm (s, 1H, Th).  $^{13}C$ -NMR (125 MHz, 25 °C,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 83,71$ ; 111,86; 112,21; 112,84; 121,02; 132,20; 132,58; 133,70; 136,41; 147,15; 150,73 ppm. EI-MS (70 eV):  $m/z = 241$  ( $[M^+]$ , 100 %), 216 (35), 214 (24), 165 (25), 69 (25). HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $C_{11}H_3N_3S_2$   $[M + H + (DHB)]^+$  396,01072, nalezeno 396,01121. Elementární analýza: vypočteno pro  $C_{11}H_3N_3S_2$  (241,29): C 54,75; H 1,25; N 17,41; S 26,58; nalezeno C 55,10; H 1,21; N 17,44; S 26,53.

### 3. Výsledky a diskuse

Cílové chromofory, jejichž molekulární struktura odpovídá D- $\pi$ -A uspořádání, mohou být rozděleny na dvě série **1** a **2**, které se vzájemně liší použitým thienothiofenovým elektron-donorem. Zatímco série **1** se vyznačuje přítomností thieno[3,2-*b*]thiofenu, série **2** je odvozena od jeho izomeru thieno[2,3-*b*]thiofenu. Každá série je tvořena sedmi push-pull molekulami (**a** – **g**), které se různí v elektron-akceptorní části. Aplikované akceptorní sloučeniny jsou shodné pro obě série, takže připravené látky **1a** – **g** a **2a** – **g** tvoří sedm strukturně analogických párů.

Reakční schéma zobrazující syntetickou cestu vedoucí k thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** zahrnuje čtyři kroky (Schéma 45). Thieno[2,3-*b*]thiofen **2** byl připraven prostřednictvím šestistupňové reakční sekvence (Schéma 46).<sup>[159]</sup> Příprava 4*H*-cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dionu **3**, reprezentujícího elektron-akceptorní kondenzovaný derivát thiofenu, byla provedena dvoukrokovou syntézou uvedenou na Schématu 47.<sup>[160]</sup> Chromofory **a** – **f** byly připraveny pomocí Vilsmeierovy-Haackovy formylace základních thienothiofenových skeletů a následné finální Knoevenagelovy kondenzace. Příprava cílových sloučenin **g** představuje elektrofilní aromatickou substituci thienothiofenů s tetrakynoethylenem (Schéma 48).

#### 3.1. Syntéza základního thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**

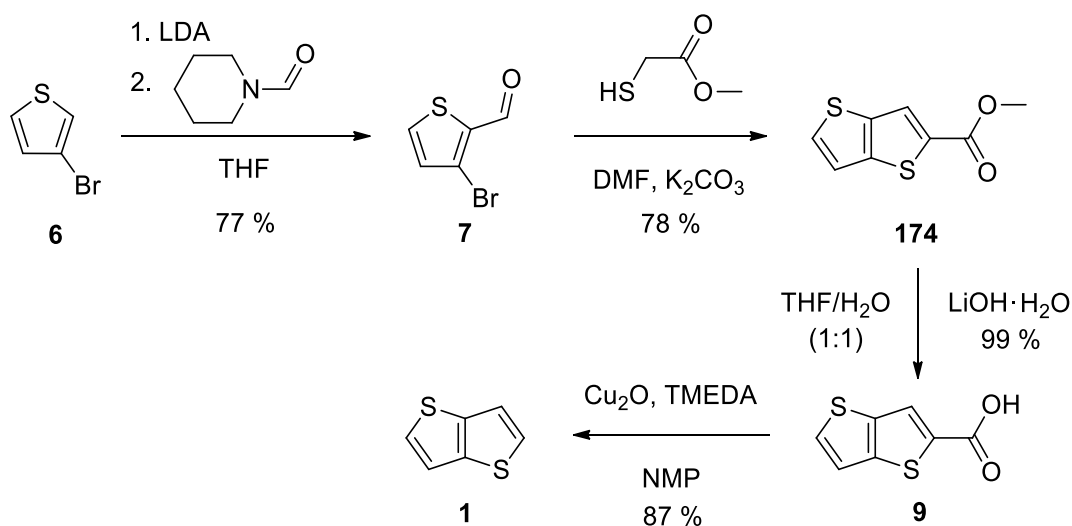


Schéma 45. Čtyřkroková syntéza základního thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**

Pro přípravu thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** byl využit syntetický způsob označený v teoretické části jako Metoda 1. Výchozí sloučeninou této reakční sekvence byl



3-bromthiofen **6**, u kterého byla nejprve provedena přímá *ortho*-lithiace v poloze 2 pomocí LDA. Vzniklá lithná sůl poté reagovala s formylačním činidlem, které představoval *N*-formylpiperidin. Požadovaný 3-bromthiofen-2-karbaldehyd **7** byl připraven v uspokojivém výtěžku 77 %.

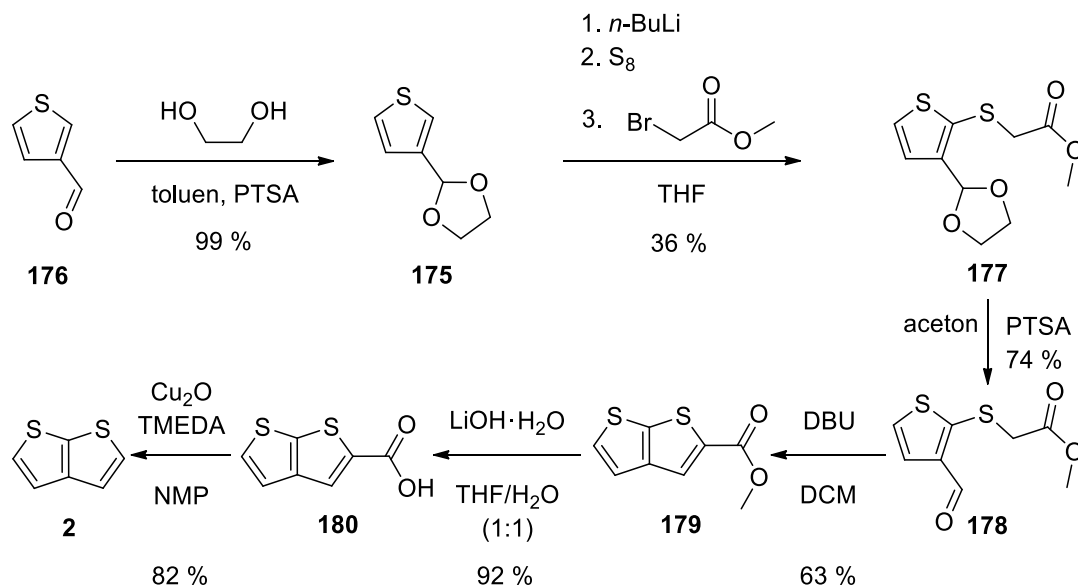
Druhý krok zahrnoval cyklizační reakci za vzniku bicyckického thienothiofenového systému. Jako činidlo byl aplikován methyl-2-sulfanylacetát, který reagoval v přítomnosti uhličitanu draselného jako báze s 3-bromthiofen-2-karbaldehydem **7**. V rámci tohoto reakčního stupně docházelo ke strukturním změnám na dvou reakčních centrech. Sulfanylová skupina činidla nahrazovala mechanismem nukleofilní aromatické substituce atom bromu v molekule substrátu. Zároveň deprotonovaná methylenová skupina methyl-2-sulfanylacetátu atakovala karbonyl substrátu a po následné eliminaci molekuly vody docházelo k vytvoření C-C vazby a vzniku druhého přikondenzovaného kruhu esteru **174**. Reakce probíhala s výtěžkem 78 %.

Připravený methyl-thieno[3,2-*b*]thiofen-2-karboxylát **174** podléhal v následujícím kroku bazicky katalyzované hydrolyze provedené pomocí monohydrátu hydroxidu lithného. Reakce probíhala ve směsi rozpouštědel THF/voda v objemovém poměru 1:1. Efektivního čištění bylo dosaženo vykyselením vzniklé lithné soli karboxylové kyseliny koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Karboxylová kyselina **9** byla připravena v téměř kvantitativním výtěžku (99 %).

V závěru této syntetické cesty byla realizována dekarboxylace kyseliny **9**. První syntetické postupy spočívaly v použití chinolinu jako rozpouštědla a jednoho látkového ekvivalentu elementární mědi jako katalyzátoru při teplotě 260 °C.<sup>[9]</sup> Za těchto podmínek sice k dekarboxylaci docházelo, nicméně požadovaný thieno[3,2-*b*]thiofen **1** byl kontaminován rozkladným produktem chinolinu, který nebylo možné odseparovat. Pro dekarboxylaci byl tedy zvolen alternativní postup uvedený v literatuře.<sup>[161]</sup> Reakce byla provedena v *N*-methylpyrrolidonu (NMP) v přítomnosti 0,05 látkového ekvivalentu oxidu měďného a *N,N,N',N'*-tetramethylethylendiaminu (TMEDA) při teplotě 140 °C. Uvedené reakční podmínky však dekarboxylaci sloučeniny **9** neumožňovaly. Po zvýšení aplikovaného látkového množství oxidu měďného na jeden látkový ekvivalent

a zvýšení teploty na 220 °C již dekarboxylace probíhala s vysokým výtěžkem 87 % a produkt bylo možné bez problému chromatograficky vyčistit.

### 3.2. Syntéza základního thieno[2,3-*b*]thiofenu 2



**Schéma 46.** Šestikroková syntéza základního thieno[2,3-*b*]thiofenu **2**

Úvodním krokem této šestistupňové reakční sekvence bylo ochránění formylové skupiny výchozího thiofen-3-karbaldehydu **176** převedením na acetal pomocí ethylenglykolu v přítomnosti katalytického množství monohydrátu kyseliny 4-methylbenzensulfonové (PTSA). Požadovaný 2-(thiofen-3-yl)-1,3-dioxolan **175** byl připraven v téměř kvantitativním výtěžku 99 %.

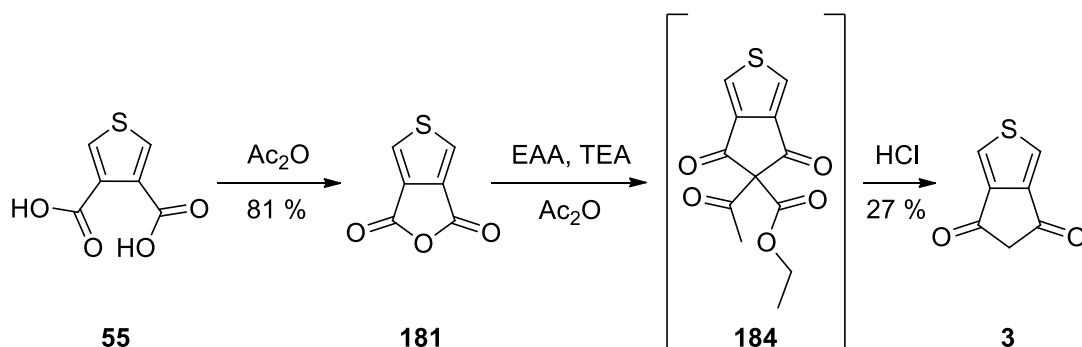
Druhý reakční krok sestával ze tří dílčích kroků provedených *in situ*. Nejprve byla selektivně provedena přímá *ortho*-lithiace sloučeniny **175** v poloze 2 s využitím *n*-butyllithia. Následná reakce připravené lithné soli s elementární sírou poskytovala thiolát, který ve smyslu nukleofilní substituce nahrazoval atom halogenu v molekule alkyl-2-halogenacetátu. V prvním syntetickém pokusu této reakce byl aplikován ethyl-2-chloracetát. Reakce však poskytla pouze zanedbatelný výtěžek. Další syntetické pokusy byly realizovány s využitím ethyl-2-bromacetátu resp. methyl-2-bromacetátu. Přítomnost atomu bromu jakožto lépe odstupující skupiny vedla ke zvýšení výtěžku až na 36 %. Vliv záměny *O*-alkylového řetězce na průběh reakce nebyl zaznamenán.

Následující reakční stupeň představoval jednoduché odchránění formylové skupiny látky **177** pomocí PTSA v acetonu. Derivát **178** byl získán v uspokojivém výtěžku 74 %.

Ve čtvrtém kroku této syntetické cesty docházelo k intramolekulární cyklizaci za vzniku esteru **179** nesoucího již thieno[2,3-*b*]thiofenový strukturní motiv. Jako báze byl využit 1,8-diazabicyklo[5,4,0]undec-7-en (DBU), který deprotonoval volnou methylenovou skupinu. Vzniklý C-nukleofil následně atakoval karbonylovou skupinu a po eliminaci molekuly vody docházelo k tvorbě bicyklického thienothiofenového systému. Reakce probíhala s dostatečným výtěžkem 63 %.

Dva závěrečné reakční stupně reprezentující hydrolyzu esteru **179** a následnou dekarboxylaci kyseliny **180** byly uskutečněny již ověřeným analogickým způsobem a za stejných podmínek jako v rámci syntézy thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**. Reakce poskytly výtěžek 92 % resp. 82 %.

### 3.3. Syntéza 4*H*-cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dionu **3**



*Schéma 47.* Dvojkroková syntéza 4*H*-cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dionu **3**

V úvodu této dvojkrokové syntézy byla provedena dehydratace výchozí kyseliny thiofen-3,4-dikarboxylové **55** v prostředí čerstvě nadestilovaného acetanhydridu. První podíl čistého anhydridu **181** byl získán rekrystalizací surového produktu z toluenu s využitím karborafinu. Pro zvýšení výtěžku reakce byl po této rekrystalizaci matečný loup odpařen a druhý podíl produktu byl získán ve stejné čistotě rekrystalizací ze směsi rozpouštědel DCM/hexan. Požadovaný anhydrid kyseliny thiofen-3,4-dikarboxylové **181** byl připraven ve vysokém výtěžku 81 %.

Druhý krok představuje převedení anhydridu **181** na odpovídající diketon **3** s aktivní methylenovou skupinou. Reakce byla provedena v acetanhydridu a jako činidlo byl využit ethyl-acetoacetát v přítomnosti nenukleofilní báze triethylaminu.

Literární zdroj<sup>[162]</sup> popisuje analogický dílčí reakční krok jako Knoevenagelovu reakci. Konverze vzniklého intermediátu **184** na požadovaný produkt byla realizována zahřevem reakční směsi ve zředěné kyselině chlorovodíkové. Relativně nízký výtěžek této reakce (27 %) byl pravděpodobně způsoben existencí mnoha *in situ* provedených parciálních reakčních kroků, které zahrnovaly Knoevenagelovu reakci, odstranění acetylové skupiny, hydrolyzu esteru a následnou dekarboxylaci.

### 3.4. Syntéza cílových chromoforů **1a – g** a **2a – g**

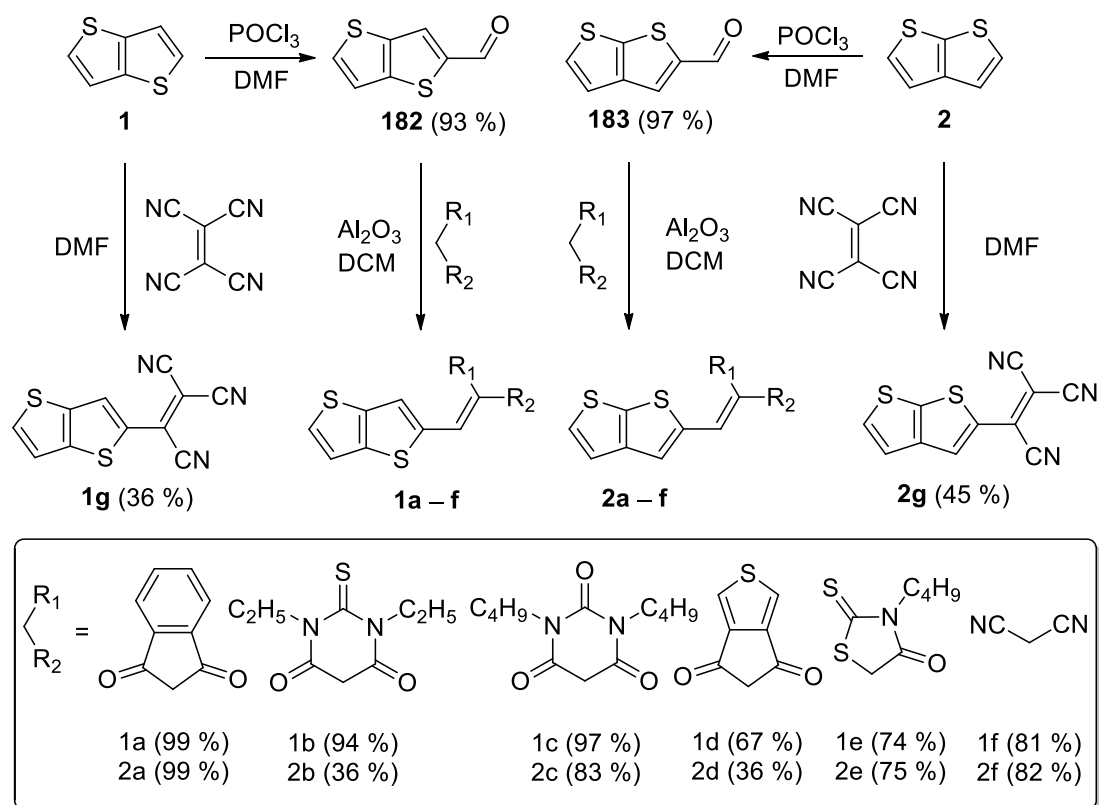


Schéma 48. Syntéza cílových chromoforů **1a – g** a **2a – g**

#### 3.4.1. Vilsmeierova-Haackova formylace

Pro syntézu cílových sloučenin **a – f** prostřednictvím Knoevenagelovy kondenzace bylo nejprve nutné připravit příslušné aldehydy **182** resp. **183**. Tyto klíčové prekursorby byly získány pomocí Vilsmeierovy-Haackovy formylace základních thienothienových skeletů **1** resp. **2**.<sup>[163]</sup> Jako první bylo třeba připravit tzv. Vilsmeierovo činidlo reakcí oxychloridu fosforečného v nadbytku DMF. Roztok byl poté přidán k roztoku odpovídajícího thienothienofenu **1** resp. **2**. Vzniklá iminiová sůl byla následně hydrolyzována na požadovaný aldehyd **182** resp. **183**, který byl připraven s velmi vysokým výtěžkem 93 % resp. 97 %.

### 3.4.2. Knoevenagelova kondenzace

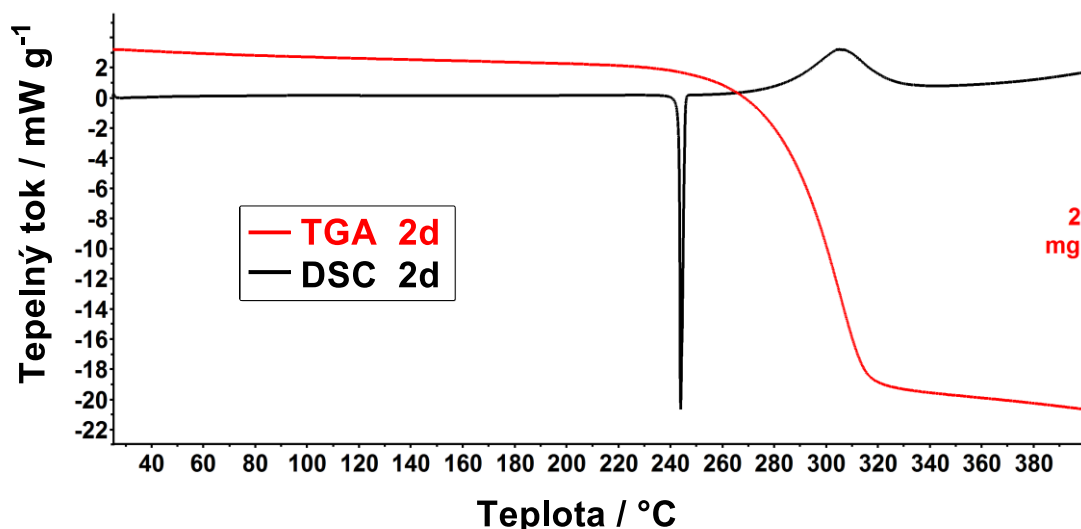
Finální Knoevenagelova kondenzace aldehydu **182** resp. **183** s příslušnou akceptorní molekulou byla realizována v dichlormethanu a katalyzována oxidem hlinitým, který se uplatnil jako Lewisova kyselina.<sup>[6]</sup> Vzhledem k faktu, že jediným vedlejším produktem byla voda, jednalo se o nenáročné čištění surových produktů pomocí sloupcové chromatografie nebo plugu. Jako elektron-akceptorní prekurzory s aktivní methylenovou skupinou byly využity indan-1,3-dion (**a**), kyselina *N,N*-diethylthiobarbiturvá (**b**), kyselina *N,N*-dibutylbarbituorvá (**c**), Thdion **3** (**d**), *N*-butylrhodanin (**e**) a malondinitril (**f**). Kromě *N*-butylrhodaninu (**e**) byly všechny použité molekuly symetrické. V případě chromoforů **1e** a **2e** byl zaznamenán vznik dvou izomerů (*E/Z*). Na základě hodnot integrálních intenzit odpovídajících signálů v NMR spektru (Příloha 34) byl poměr látkových množství těchto izomerů stanoven na 1:10. Pomocí Knoevenagelovy kondenzace bylo připraveno celkem 12 cílových chromoforů **1a – f** a **2a – f**. Výtěžky jednotlivých reakcí se pohybovaly v rozmezí 64 – 99 % kromě chromoforů **2b** (36 %) a **2d** (36 %), u nichž byl pozorován rozklad na silikagelu během chromatografického čištění.

### 3.4.3. Elektrofilní aromatická substituce s TCNE

Obě série cílových chromoforů **1** a **2** byly doplněny o sloučeniny **1g** a **2g** nesoucí trikyanvinylovou skupinu. Tyto látky byly připraveny reakcí základního thieno[3,2-*b*]thiofenu **1** resp. thieno[2,3-*b*]thiofenu **2** s tetrakvanoethylenem (TCNE) v DMF.<sup>[164]</sup> Reakce svým mechanismem odpovídá elektrofilní aromatické substituci, která však poskytovala relativně nízké výtěžky (36 % pro **1g** a 45 % pro **2g**). Byly učiněny pokusy o zvýšení výtěžku spočívající v lithiaci příslušného thienothiofenu a následné reakce s TCNE. Jako lithiační činidla byly využity LDA nebo *n*-BuLi, ale požadované produkty se tímto způsobem nepodařilo připravit.

## 3.5. Termální vlastnosti

Termální stabilita a vlastnosti cílových sloučenin **1a – g** a **2a – g** byly studovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a thermogravimetrické analýzy (TGA). Teploty tání ( $T_m$ ) a teploty dekompozice ( $T_d$ ) byly určeny s využitím DSC. Počáteční teploty tepelné degradace ( $T_i$ ) a teploty pětiprocentního úbytku hmotnosti ( $T_5$ ) byly určeny pomocí TGA. Obrázek 19 znázorňuje reprezentativní thermogram chromoforu **2d**, zatímco Tabulka 13 shrnuje hodnoty  $T_m$ ,  $T_d$ ,  $T_i$  a  $T_5$  pro všechny sloučeniny.



**Obrázek 19.** Reprezentativní TGA (červená) a DSC (černá) křivky chromoforu **2d**.

Základní nesubstituované TT izomery **1** ( $T_m = 56\text{ °C}$ )<sup>[165]</sup> a **2** ( $T_m = 6\text{ °C}$ )<sup>[32]</sup> se výrazně liší ve svých teplotách tání. Data uvedená v Tabulce 13 však spíše poukazují na dominantní vliv připojeného akceptoru na termální vlastnosti cílových chromoforů **1a – g** a **2a – g**. Na základě DSC měření mohou být tedy vyvozeny následující vztahy mezi strukturou a vlastnostmi látek **1a – g** a **2a – g**:

- Nejvyšších hodnot teploty tání bylo dosaženo pro dvojice **1d/2d** a **1g/2g** obsahující ve své struktuře Thdion **3** resp. trikyanvinylovou skupinu. (např. **1d/1g** ~  $T_m = 239/241\text{ °C}$ ).
- Začlenění *N*-butylového řetězce do molekulární struktury vedlo ke snížení teploty tání přibližně o  $65\text{ °C}$  (např. **2b/2c** ~  $T_m = 216/150\text{ °C}$ ).
- Chromofory sestávající z *N*-butylrhodaninového nebo malondinitrilového strukturního motivu prokázaly nejvyšší tepelnou stabilitu v kapalně fázi (např. **2e/2f** ~  $T_d = 340/345\text{ °C}$ ).
- Sloučeniny **1b** a **2b** substituované *N,N*-diethylthiobarbiturátovým akceptorem dosáhly nejnižších hodnot teploty dekompozice  $250\text{ °C}$ .
- Thienothiofeny **1e** a **2e** odvozené od *N*-butylrhodaninu prokázaly díky relativně nízké teplotě tání a vysoké teplotě dekompozice největší rozdíl mezi  $T_m$  a  $T_d$  ( $142\text{ °C}$  resp.  $178\text{ °C}$ ).

Analogický vliv na termální vlastnosti způsobený záměnou thienothiofenového donoru byl zaznamenán i pomocí TGA. Průměrný rozdíl hodnot  $T_i$  pro příslušné

izomerní páry chromoforů byl přibližně 7 °C. Z naměřených dat thermogravimetrické analýzy lze odvodit následující trendy:

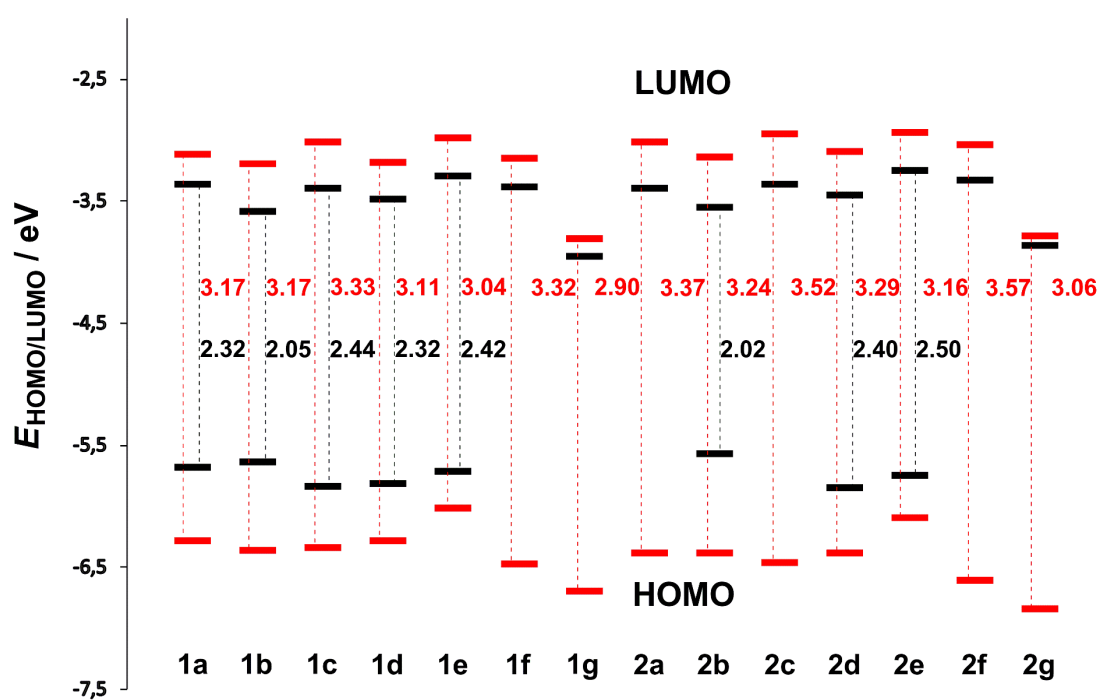
- Nejvyšší termální stabilitu prokázaly deriváty **1d** a **2d** na bázi Thdionu **3** ( $T_i = 229$  °C resp. 236 °C).
- Chromofory obsahující kyan-skupiny dosáhly nejnižších hodnot  $T_i$  (180/168 °C pro **1f/2f** a 196/184 °C pro **1g/2g**).
- Na základě porovnání získaných DSC dat, nelze pomocí TGA prokázat vliv *N*-butylového řetězce na termální vlastnosti připravených látek. Avšak deriváty **c** a **e** dosáhly výrazně vyšších hodnot  $T_i$  v porovnání s hodnotami  $T_m$ . Tato skutečnost poukazuje na jejich tepelnou stabilitu a netěkavost v kapalně fázi. (např. **1c** ~  $T_i = 226$  °C a  $T_m = 160$  °C).
- Cílové deriváty **f** a **g** nesoucí akceptorní kyan-skupiny vykázaly  $T_i$  nižší než  $T_m$  (např. **1f** ~  $T_i = 180$  °C a  $T_m = 226$  °C). Toto pozorování potvrzuje, že u chromoforů **f** a **g** dochází k procesu tepelné degradace, který DSC není schopno zachytit. Nižší hodnota  $T_i$  je v kontrastu s hodnotou  $T_m$  zejména u sloučenin **1g** a **2g**, jejichž teploty tání patří k nejvyšším v rámci obou sérií.

### 3.6. Elektrochemie

Elektrochemické chování cílových chromoforů **1a – g** a **2a – g** bylo studováno pomocí cyklické voltametrie (CV) v DMF. U všech cílových sloučenin docházelo k ireversibilní redukci kromě derivátů **1g** a **2g**, jejichž redukční proces byl reversibilní. Nevratná oxidace byla zaznamenána pro látky **1a – e**, **2b**, **2d**, a **2e**. Půlvalné potenciály první oxidace ( $E_{1/2(ox1)}$ ) chromoforů **1f**, **1g**, **2a**, **2c**, **2f** a **2g** nebylo možné určit z důvodu lokalizace oxidačního procesu mimo potenciálové okno DMF. Naměřené hodnoty půlvalnových potenciálů první oxidace ( $E_{1/2(ox1)}$ ) a první redukce ( $E_{1/2(red1)}$ ) stejně jako odpovídající energie HOMO ( $E_{HOMO}$ ) a LUMO ( $E_{LUMO}$ )<sup>[166]</sup> a jejich rozdíly ( $\Delta E$ ) jsou uvedeny v Tabulce 13 a zobrazeny v energetickém diagramu na Obrázku 20 společně s hodnotami získanými na základě DFT kalkulací.  $E_{HOMO}$  se pohybovaly v rozmezí od -5,58 až -5,86 eV, zatímco  $E_{LUMO}$  od -3,26 do -3,96 eV.  $\Delta E$  jsou v rozsahu 2,02 – 2,50 eV. Na základě naměřených elektrochemických dat mohou být vytvořeny následující závěry:

- Energetické pozice jednotlivých chromoforů v obou sériích **1** a **2** kopírují stejný trend (Obrázek 20).

- Vliv strukturálních změn byl zaznamenán především v energetických hladinách LUMO.
- Chromofory odvozené od thieno[3,2-*b*]thiofenu dosahovaly mírně nižších hodnot energie LUMO (kromě dvojice **1a/2a**).
- Průměrný rozdíl mezi energetickými hladinami HOMO resp. LUMO u příslušných izomerních párů je menší než 0,1 eV, tudíž je evidentní, že vliv TT substituentu na elektrochemické chování cílových sloučenin je minimální.
- Na základě dostupných dat lze připravené chromofory seřadit podle vzrůstající  $\Delta E$  do následující sekvence **b** > **a**  $\geq$  **d** > **e** > **c**. Toto pořadí je v souladu s klesajícím elektron-akceptorním efektem připojených akceptorů.<sup>[6]</sup>
- Ze získaných elektrochemických dat je zřejmé, že hodnoty energií LUMO derivátů obsahujících trikyanvinyl (**g**) jsou významně nižší. Tato skutečnost indikuje silnější intramolekulární přenos náboje a poukazuje na silné elektron-akceptorní působení trikyanvinylkové skupiny.



**Obrázek 20.** Energetický diagram hladin EHOMO a ELUMO určených s využitím elektrochemie (černá) a DFT kalkulací (červená) pro chromofory **1a – g** a **2a – g**.



**Tabulka 13.** Termální a elektrochemická data chromoforů **1a – g** a **2a – g**.

chromofor	$T_m$ [°C] <sup>a</sup>	$T_d$ [°C] <sup>a</sup>	$T_i$ [°C] <sup>b</sup>	$T_5$ [°C] <sup>b</sup>	$E_{1/2(ox1)}$ [V] <sup>c</sup>	$E_{1/2(red1)}$ [V] <sup>c</sup>	$E_{HOMO}$ [eV] <sup>d</sup>	$E_{LUMO}$ [eV] <sup>d</sup>	$\Delta E$ [eV]
<b>1a</b>	226	300	213	254	1,30	-1,02	-5,69	-3,37	2,32
<b>1b</b>	226	250	218	248	1,26	-0,79	-5,65	-3,60	2,05
<b>1c</b>	160	290	226	254	1,46	-0,98	-5,85	-3,41	2,44
<b>1d</b>	239	280	229	266	1,43	-0,89	-5,82	-3,50	2,32
<b>1e</b>	178	320	217	253	1,33	-1,09	-5,72	-3,30	2,42
<b>1f</b>	226	- <sup>e</sup>	180	206	- <sup>f</sup>	-0,99	-	-3,40	-
<b>1g</b>	241	305	196	219	- <sup>f</sup>	-0,43	-	-3,96	-
<b>2a</b>	233	295	215	255	- <sup>f</sup>	-0,98	-	-3,41	-
<b>2b</b>	216	250	223	247	1,19	-0,83	-5,58	-3,56	2,02
<b>2c</b>	150	285	214	248	- <sup>f</sup>	-1,02	-	-3,37	-
<b>2d</b>	243	280	236	268	1,47	-0,93	-5,86	-3,46	2,40
<b>2e</b>	162	340	217	255	1,37	-1,13	-5,76	-3,26	2,50
<b>2f</b>	192	345	168	197	- <sup>f</sup>	-1,05	-	-3,34	-
<b>2g</b>	230	270	184	211	- <sup>f</sup>	-0,52	-	-3,87	-

<sup>a</sup>Určeno pomocí DSC v otevřených hliníkových kelímcích v inertní atmosféře N<sub>2</sub> se skenovací rychlostí 3 °C/min v rozsahu teplot 25 – 400 °C. Teplota tání a teplota dekompozice byly stanoveny jako průsečík základní linie s tangentou daného termálního píku = onset. <sup>b</sup>Určeno pomocí TGA v otevřených korundových kelímcích v inertní atmosféře N<sub>2</sub> s rychlostí záhřevu 3 °C/min v rozsahu teplot 25 – 400 °C. Počáteční teplota tepelné degradace byla stanovena jako poslední společný bod TGA křivky a křivky její první derivace (DTG křivka). Teplota pětiprocentního úbytku hmotnosti byla stanovena pomocí horizontálního kroku na TGA křivce. <sup>c</sup> $E_{1/2(ox1)}$  a  $E_{1/2(red1)}$  jsou půlvolnové potenciály první oxidace a první redukce měřené v DMF. Všechny potenciály jsou vztaženy k SSCE. <sup>d</sup>Vypočteno z  $E_{1/2(ox1/red1)}$  podle rovnice  $-E_{HOMO/LUMO} = E_{1/2(ox1/red1)} + 4,35 + 0,036$ .<sup>[166]</sup> <sup>e</sup>Odpařeno při 350 °C. <sup>f</sup>Oxidační proces byl lokalizován mimo potenciálové okno DMF.

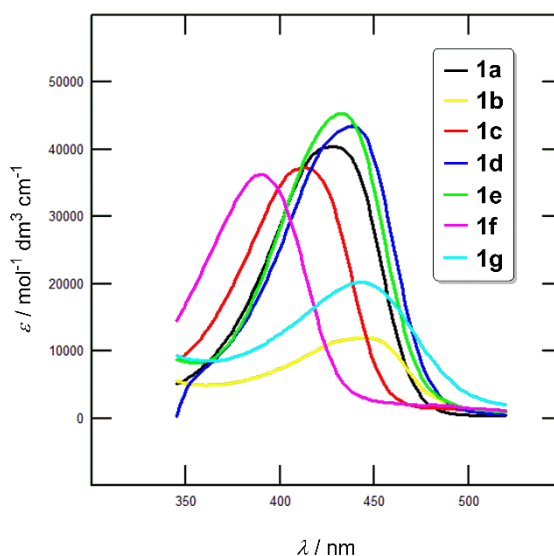
### 3.7. Lineární optické vlastnosti

Základní optické vlastnosti cílových chromoforů **1a – g** a **2a – g** byly studovány pomocí elektronové absorpční spektrometrie měřené v DMF s koncentrací  $1 \times 10^{-5}$  M. Spektra chromoforů v sérii **1** a **2** jsou znázorněna na Obrázku 21 resp. 22 jako závislost molárního extinkčního koeficientu ( $\epsilon$ ) na vlnové délce ( $\lambda$ ). Naměřená nejdélnější absorpční maxima ( $\lambda_{max}^A$ ) a odpovídající molární extinkční koeficienty ( $\epsilon$ ) jsou shrnuty v Tabulce 14. Hlavním rysem všech spekter je přítomnost jednoho CT-pásu situovaného ve spektrálním rozsahu 375 až 475 nm. Spektra na Obrázku 23 představují porovnání chromoforů **1d** a **2d**, které se liší v použitém TT izomeru. Je zřejmé, že spektrum sloučeniny **1d** je mírně bathochromně posunuto. Tento trend je patrný pro všechny strukturálně analogické páry cílových chromoforů, kde je průměrný rozdíl  $\Delta\lambda_{max}^A$  10 nm. Tento fakt implikuje mírně vyšší elektron-donorní vliv thieno[3,2-*b*]thiofenu (série **1**) vzhledem k thieno[2,3-*b*]thiofenu (série **2**). Uvedená pozorování jsou v souladu s výše zmíněnými elektrochemickými daty.

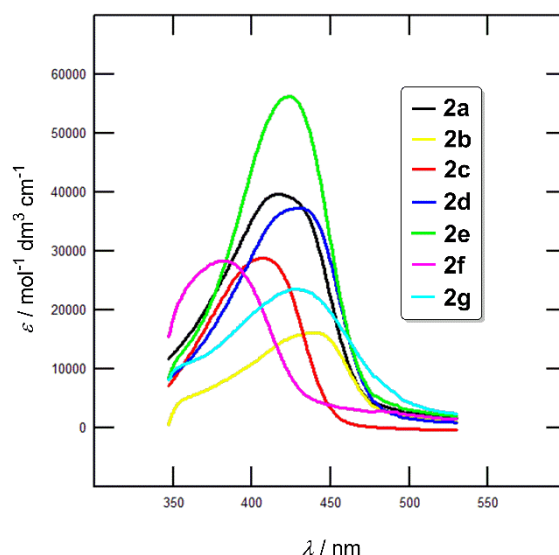
Z Obrázku 21 zobrazujícího absorpční spektra všech chromoforů v sérii **1** je patrné, že jejich nejdélnější absorpční maxima se nachází v rozsahu 389 – 446 nm a odpovídající molární extinkční koeficienty se pohybují v rozmezí

12 až  $46 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Z uvedených hodnot vyplývá, že optický energetický rozdíl TT push-pull molekul může být navázáním různého elektron-akceptorního strukturního prvku laděn v rozsahu 3,19 – 2,78 eV. Připravené sloučeniny mohou být tedy seřazeny do následující posloupnosti podle rostoucího optického energetického rozdílu: **b** > **g** ≥ **d** > **e** > **a** > **c** > **f**. Tento trend dále rozšiřuje elektrochemické výsledky a seskupuje využitě akceptory do následující sekvence podle jejich elektron-akceptorní efektivity: kyselina *N,N*-diethylthiobarbiturová > trikyanvinyl > Thdion > *N*-butylrhodanin > indan-1,3-dion > kyselina *N,N*-dibutylbarbiturová > dikyanvinyl.<sup>[6]</sup> Je evidentní, že jednoduchá O → S záměna chalkogenu jako v případě barbiturové (**c**) a thiobarbiturové kyseliny (**b**) vede k nezanedbatelnému bathochromnímu posunu. Analogická situace nastává u dvojice Thdion (**d**) a indan-1,3-dion (**a**). Zvyšující se počet kyan-skupin přináší obdobný efekt např. dikyanvinyl (**f**) a trikyanvinyl (**g**). V rámci studovaných sérií se jako průměrný elektron-akceptor ukázal pětičlenný heterocyklus *N*-butylrhodanin.

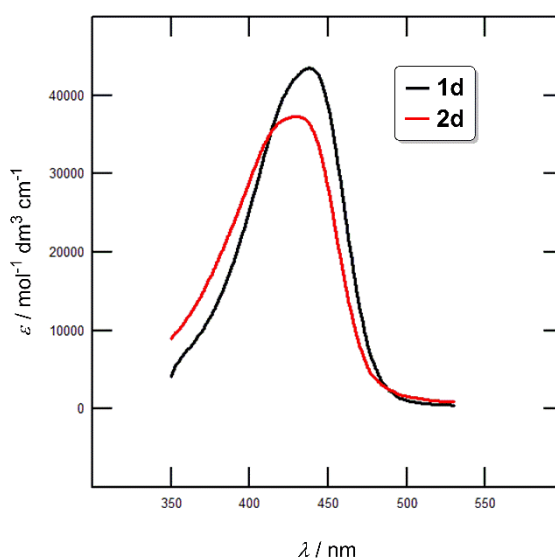
Cílové chromofory se rovněž významně různí ve svých molárních extinkčních koeficientech. Deriváty obsahující akceptory s nejvíce rozšířeným  $\pi$ -systémem (**a** a **d**) stejně jako *N*-butylrhodanin (**e**) dosáhly nejvyšších hodnot  $\epsilon$ . Naproti tomu sloučeniny s nejsilnějšími akceptory, kyselinou *N,N*-diethylthiobarbiturovou (**b**) a trikyanvinylovou skupinou (**g**) vykázaly dva až třikrát nižší hodnoty molárních extinkčních koeficientů.



**Obrázek 21.** UV-VIS absorpční spektra chromoforů **1a** – **g** v DMF ( $1 \times 10^{-5}$  M).



**Obrázek 22.** UV-VIS absorpční spektra chromoforů **2a** – **g** v DMF ( $1 \times 10^{-5}$  M).



**Obrázek 23.** Porovnání absorpčních spekter chromoforů **1d** a **2d** v DMF ( $1 \times 10^{-5}$  M).

### 3.8. Nelineární optické vlastnosti

V současnosti je věnována velká pozornost malým organickým molekulám s nelineární optickou (NLO) aktivitou<sup>[167]</sup> a to zejména vzhledem k jejich očekávané aplikaci v oblasti vysokorychlostních komunikačních modulátorů.<sup>[168]</sup> Akcentovány jsou především molekuly s uspořádáním donor/ $\pi$ -můstek obsahující různé heteroatomy.<sup>[169]</sup> Vedle lineárních optických vlastností byly tedy rovněž studovány nelineární optické vlastnosti TT chromoforů **1** a **2**, zejména generace druhé (SHG) a třetí (THG) harmonické frekvence. SHG a THG měření bylo provedeno pomocí 1064 nm Nd:YAG a 1540 nm Er:sklo fundamentálních laserových paprsků. 1540 nm paprsek byl aplikován díky nutnosti vyhnout se absorpci chromoforů v oblasti vlnové

délky třetí harmonické při 513 nm. Frekvence opakování pulzů paprsku se pohybovala v rozsahu 10 až 30 Hz. Fototermální kontrola prokázala, že teplotní změny nepřesáhly 2 – 3 K. Za účelem spektrální separace nelineárního optického signálu třetího řádu od signálu prvního řádu byla aplikována sada filtrů pro dvojnásobnou (532 nm) a trojnásobnou (513 nm) frekvencí. Jako referentní vzorky byly využity látky se známým parametrem nelineární optické susceptibility. Studované chromofory byly zabudovány do oligoetherakrylátových polymerních maticí a následně orientovány DC-elektrickým polem obdobně jako udává literární zdroj.<sup>[170]</sup>

Výsledky NLO měření shrnuje Tabulka 14. Experimentálně určené hodnoty susceptibilit druhého řádu se pohybují v rozsahu 0,62 až 2,45 pm·V<sup>-1</sup> a jsou evidentně funkcí připojeného akceptoru. Efekt použitého donorního TT izomeru je méně zřetelný. Naměřené SHG odezvy se blíží nedávno získaným parametrům susceptibilit druhého řádu substituovaných 1,3,5-trifenylypyrazolinů, které byly studovány na základě stejného experimentálního uspořádání (1,67 – 2,70 pm·V<sup>-1</sup>).<sup>[171]</sup> Nejvyšší SHG odezvy byly zaznamenány pro chromofory **1d** a **2d** (2,45 a 2,38 pm·V<sup>-1</sup>) s Thdionovým akceptorem následované svými strukturálními analogy na bázi indan-1,3-dionu **1a** a **2a** (1,71 a 2,03 pm·V<sup>-1</sup>). Nezanedbatelné NLO hodnoty byly naměřeny rovněž pro trikyanvinylové deriváty **1g** a **2g** (1,80 a 1,70 pm·V<sup>-1</sup>). Chromofory **1b** a **2b** s *N,N*-diethylthiobarbiturátovými substituenty dosáhly hodnot SHG 1,31 a 1,35 pm·V<sup>-1</sup>. Nejvyšší NLO odezvy byly tedy detekovány pro TT deriváty jak se silným elektron-akceptorem (**d**, **g**, **b**), tak pro chromofory s rozšířeným systémem  $\pi$ -elektronů (**a**). Jako méně efektivní SHG materiály se ukázaly být sloučeniny nesoucí *N,N*-dibutylbarbiturovou (**c**) *N*-butylrhodaninovou (**e**) a dikyanvinylovou (**f**) akceptorní jednotku. Měření světlem indukované SHG (PISHG) prokázalo stejné trendy nejvyšších NLO vlastností zaznamenaných pro chromofory **d**, **a** a **g**. V porovnání s např. tetranukleárními  $\pi$ -komplexy na bázi mědi obsahujícími thiazolidinonové ligandy je PISHG odezva thienothiofenových derivátů **1** a **2** stabilnější.<sup>[172]</sup> Vzhledem ke skutečnosti, že SHG odezvy TT chromoforů **1** a **2** jsou po přerušení procesu naprosto reverzibilní a žádné změny v SHG nebyly pozorovány, se TT sloučeniny **1** a **2** zdají být velmi vhodnými organickými materiály pro ladění SHG.

**Tabulka 14.** Lineární optické a nelineární optické vlastnosti chromoforů **1a – g** a **2a – g**.

chromofor	$\lambda_{\max}^A$ [nm (eV)] <sup>a</sup>	$\epsilon$ [ $\times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] <sup>a</sup>	SHG [ $\text{pm} \cdot \text{V}^{-1}$ ] <sup>b</sup>	PISHG [ $\text{pm} \cdot \text{V}^{-1}$ ] <sup>c</sup>	THG [a.u.] <sup>d</sup>
<b>1a</b>	433 (2,86)	40,5	1,71	2,01	7,97
<b>1b</b>	446 (2,78)	12,2	1,31	1,82	8,22
<b>1c</b>	414 (3,00)	37,5	0,71	1,02	1,59
<b>1d</b>	441 (2,81)	43,9	2,45	2,61	4,09
<b>1e</b>	434 (2,86)	46,0	0,78	1,12	7,40
<b>1f</b>	389 (3,19)	36,8	0,80	1,32	7,40
<b>1g</b>	445 (2,79)	20,5	1,80	2,28	7,45
<b>2a</b>	413 (3,00)	40,1	2,03	2,31	2,44
<b>2b</b>	444 (2,79)	16,4	1,35	1,83	7,30
<b>2c</b>	406 (3,05)	29,2	0,62	0,92	1,67
<b>2d</b>	430 (2,88)	37,6	2,38	2,55	3,40
<b>2e</b>	423 (2,93)	57,0	0,80	1,31	5,60
<b>2f</b>	383 (3,24)	28,6	0,76	1,35	5,60
<b>2g</b>	430 (2,88)	23,9	1,70	2,22	5,60

<sup>a</sup>Měřeno v DMF s koncentrací  $1 \times 10^{-5}$  M. <sup>b</sup>Měřeno pomocí 1064 nm fundamentálního laserového paprsku. <sup>c</sup>Světlem indukovaná SHG. <sup>d</sup>Měřeno pomocí 1540 nm fundamentálního laserového paprsku.

NLO aktivita třetího řádu u chromoforů **1** a **2** byla studována pomocí THG. Na základě dat uvedených v Tabulce 14 je evidentní, že sloučeniny **1c** a **2c** sestávající z *N,N*-dibutylbarbiturového akceptoru mají velmi nízké hodnoty THG (1,59 a 1,67 a.u.). Tato skutečnost je v kontrastu s THG hodnotami chromoforů **1b** a **2b** s *N,N*-diethylthiobarbiturovou akceptorní jednotkou. Tyto deriváty vykázaly nejvyšší THG odezvy 8,22 a 7,30 a.u., což implikuje významný vliv záměny chalkogenového atomu O  $\rightarrow$  S na nelineární optické vlastnosti cílových molekul. Náhrada přikondenzovaného benzenového jádra, které je obsaženo v indan-1,3-dionovém strukturním motivu derivátu **1a**, za thiofen chromoforu **1d** má naopak nepříznivý vliv na NLO aktivitu třetího řádu. Hodnoty THG u analogické izomerní TT dvojice **2a** a **2d** jsou však v protikladu k dvojici **1a** a **1d**. Chromofory **e**, **f** a **g** odvozené od *N*-butylrhodaninu, di- a trikyanvinylu dosáhly velmi podobných hodnot THG okolo 7,40 (série **1**) a 5,60 (série **2**). V porovnání s výše zmíněnými 1,3,5-trifenylypyrazoliny a komplexy na bázi mědi s thiazolidinonovými ligandy jsou naměřené THG odezvy thienothiofenových sloučenin **1** a **2** mírně nižší.

### 3.9. DFT kalkulace

Elektronické vlastnosti a prostorová uspořádání všech cílových chromoforů **1a – g** a **2a – g** byla studována pomocí DFT (z angl. density functional theory) kalkulací s využitím programového balíčku Gaussian<sup>®</sup> 16.<sup>[173]</sup> Geometrie molekul **1a – g** a **2a – g** byly optimalizovány pomocí metody DFT B3LYP/6-311G(2df,p). Hodnoty energie HOMO a LUMO, jejich rozdílů a dipólových momentů  $\mu$  v základním stavu v DMF jako rozpouštědla byly vypočteny na DFT B3LYP/6-311++G(2df,p) úrovni

(Tabulka 15). Hodnoty prvních hyperpolarizabilit  $\beta$  byly rovněž vypočteny na DFT B3LYP/6-311++G(2df,p) úrovni ve vakuu při 1064 nm. Hodnoty druhých hyperpolarizabilit  $\gamma$  byly vypočteny pomocí PM7 semi-empirické metody implementované v programu MOPAC<sup>[174]</sup> s využitím DFT-optimalizovaných geometrií (Tabulka 15). Elektronová absorpční spektra, nejdélnější absorpční maxima a odpovídající elektronové přechody byly vypočteny s využitím TD-DFT a ZINDO (nstates = 8) B3LYP/6-311++G(2df,p) metod (Tabulka 15). Vypočtené energie HOMO/LUMO chromoforů **1a – g** a **2a – g** se pohybovaly v rozsahu –6,85 až –6,02 eV resp. –3,81 až –2,94 eV. Jak je patrné z energetického diagramu na Obrázku 20, vypočtené  $E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$  hodnoty jsou mírně pod- a nadhodnocené v porovnání s elektrochemicky získanými hodnotami. Nicméně použitá metoda je jasně schopná popsat trendy v obou sériích a proto ji lze považovat za vhodný nástroj pro popis elektronických vlastností a prostorového uspořádání thienothiofenů **1** a **2**. Mezi kompletními experimentálními a DFT-kalkulovanými hodnotami  $E_{\text{LUMO}}$  byla nalezena těsná korelace. Z porovnání odpovídajících párů chromoforů vyplývá, že energie LUMO sloučenin v sérii **1** obsahujících thieno[3,2-*b*]thiofen je mírně nižší podobně jako v rámci elektrochemických měření.

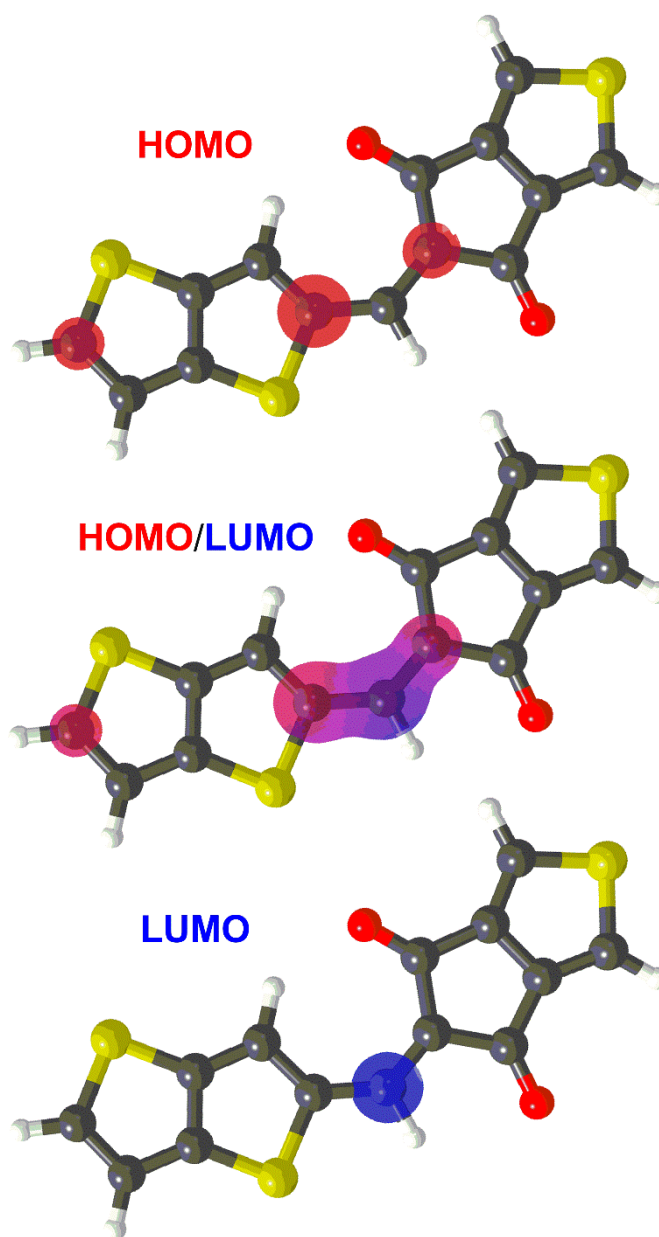
**Tabulka 15.** DFT kalkulovaná data chromoforů **1a – g** a **2a – g**

chrom.	$E_{\text{HOMO}}^{\text{DFT}}$ [eV] <sup>a</sup>	$E_{\text{LUMO}}^{\text{DFT}}$ [eV] <sup>a</sup>	$\Delta E^{\text{DFT}}$ [eV]	$\mu$ [D] <sup>a</sup>	$\beta$ [ $\times 10^{-30}$ esu] <sup>b</sup>	$\gamma$ [ $\times 10^{-25}$ esu] <sup>c</sup>	$\lambda_{\text{max}}^{\text{TD-DFT}}$ [nm (eV)] <sup>d</sup>	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ZINDO}}$ [nm(eV)] <sup>d</sup>
<b>1a</b>	–6,29	–3,12	3,17	2,9	76,8	2,06	405 (3,06)	453 (2,74)
<b>1b</b>	–6,37	–3,20	3,17	7,9	17,7	16,13	405 (3,06)	468 (2,65)
<b>1c</b>	–6,35	–3,02	3,33	5,8	33,1	17,51	368 (3,37)	459 (2,70)
<b>1d</b>	–6,29	–3,19	3,10	3,1	10,4	1,52	415 (2,99)	459 (2,70)
<b>1e</b>	–6,02	–2,99	3,03	6,7	58,0	0,98	413 (3,00)	431 (2,88)
<b>1f</b>	–6,48	–3,16	3,32	11,1	25,1	0,11	353 (3,51)	446 (2,78)
<b>1g</b>	–6,70	–3,81	2,89	12,7	57,4	0,09	398 (3,12)	467 (2,66)
<b>2a</b>	–6,39	–3,02	3,37	2,1	66,1	2,27	382 (3,25)	415 (2,99)
<b>2b</b>	–6,39	–3,15	3,24	7,7	21,4	11,33	390 (3,18)	436 (2,84)
<b>2c</b>	–6,47	–2,96	3,51	5,6	31,3	12,91	365 (3,40)	426 (2,91)
<b>2d</b>	–6,39	–3,10	3,29	2,3	88,1	1,35	392 (3,16)	422 (2,94)
<b>2e</b>	–6,10	–2,94	3,16	7,1	55,6	0,90	402 (3,08)	396 (3,13)
<b>2f</b>	–6,61	–3,04	3,57	11,6	22,2	0,03	350 (3,54)	408 (3,04)
<b>2g</b>	–6,85	–3,79	3,06	12,1	48,1	0,03	394 (3,15)	435 (2,85)

<sup>a</sup>Vypočteno na DFT B3LYP/6-311++G(2df,p) úrovni v DMF. <sup>b</sup>Vypočteno na DFT B3LYP/6-311++G(2df,p) úrovni ve vakuu při 1064 nm. <sup>c</sup>Vypočteno pomocí PM7 semi-empirické metody implementované v MOPAC. <sup>d</sup>Vypočteno na DFT B3LYP/6-311++G(2df,p) úrovni ve vakuu.

Na Obrázku 24 jsou uvedeny HOMO a LUMO lokalizace pro reprezentativní chromofor **1d**. HOMO je lokalizován převážně na thienothiofenovém donoru a částečně také v alternující poloze připojené dvojně vazby. LUMO je většinou

rozprostřen přes akceptorní jednotku a částečně přes thienothiofenový  $\pi$ -konjugovaný systém. Jak HOMO tak LUMO jsou částečně separovány, což potvrzuje CT charakter chromoforů **1** a **2**. Deriváty **1b** a **2b**, jejichž akceptorní část je tvořena *N,N*-diethylthiobarbiturovou kyselinou mají HOMO lokalizován na atomu síry thiobarbiturátu a LUMO je rozprostřen přes celý  $\pi$ -systém. Tento fakt je v souladu s nedávným pozorováním uvedeným v literárním zdroji<sup>[6]</sup> a rovněž koresponduje s lokalizacemi limitních orbitalů thiobarbiturátů bez donorů s mezomerním efektem popsaných Khuranou a kol.<sup>[175]</sup>



**Obrázek 24.** HOMO a LUMO lokalizace v chromoforu **1d**.

Vypočtené hodnoty dipólových momentů v základním stavu se nacházely v rozmezí 2,1 až 12,7 D (Tabulka 15) a jsou funkcí struktury resp. symetrie cílových sloučenin. Nejvyšších hodnot  $\mu$  (11,1 – 12,7 D) dosáhly chromofory **f** a **g** nesoucí dikyanvinylovou resp. trikyanvinylovou skupinu. Na druhé straně, nejnižší hodnoty dipólových momentů byly zaznamenány pro strukturní analogy **a** a **d** obsahující indan-1,3-dion resp. Thdion.

Elektronová absorpční spektra thienothiofenů **1** a **2** vypočtená pomocí TD-DFT metody ukázala jeden spojitý pás vyskytující se v rozsahu vlnových délek 350 – 415 nm. V porovnání s experimentálně zjištěnými hodnotami  $\lambda_{\max}^A$  jsou vypočtená maxima  $\lambda_{\max}^{\text{TD-DFT}}$  hypsochromně posunutá. Mezi oběma parametry však byla nalezena těsná korelace. Hodnoty  $\lambda_{\max}^{\text{TD-DFT}}$  chromoforů v sérii **1** jsou vzhledem k odpovídajícím derivátům v sérii **2** mírně bathochromně posunuté, což potvrzuje silnější elektron-donorní vliv thieno[3,2-*b*]thiofenu. TD-DFT kalkulace je rovněž schopná identifikovat chromofory s nejslabšími akceptory jako jsou sloučeniny **c** a **f**, ale postrádá jasný trend u zbývajících akceptorních skupin. Nejvíce bathochromně posunutá maxima látek **b**, **d** a **g** byla však potvrzena ZINDO kalkulacemi. Pozorovaný spojitý spektrální pás většinou reprezentuje HOMO → LUMO a HOMO(-1) → LUMO přechody.

Rozsah vypočtených NLO koeficientů  $\beta$  a  $\gamma$  byl 10,4 až  $76,8 \times 10^{-30}$  esu resp. 0,03 až  $17,51 \times 10^{-25}$  esu. Nejvyšší hodnoty  $\beta$  koeficientů byly vypočteny pro chromofory **a** a **d** podobně jako u SHG (hodnota pro **1g** byla brána jako odlehlý bod). Výrazné nelinearity byly rovněž vypočteny pro sloučeniny **g** a **e** s trikyanvinylovým resp. *N*-butylrhodaninovým akceptorem. Semi-empirická PM7 kalkulace koeficientu  $\gamma$  identifikovala chromofory **b** a **c** obsahující (thio)barbiturátové akceptory jakožto nejvíce aktivní. Tento fakt je v souladu s experimentálními výsledky, které staví thiobarbiturátové deriváty **1b** a **2b** do role nejvíce aktivních THG materiálů. Nicméně vypočtené hodnoty pro barbiturátové chromofory **1c** a **2c** jsou v naprosté kontradikci s experimentálními závěry.



## 4. Závěr

V rámci této disertační práce byla vypracována literární rešerše zabývající se v literatuře uvedenými syntetickými postupy pro přípravu kondenzovaných derivátů thiofenu, konkrétně thieno[3,2-*b*]thiofenu **1**, thieno[2,3-*b*]thiofenu **2** a 4*H*-cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dionu **3**. Literární rešerše byla dále zaměřena na zmapování možných symetrických strukturních modifikací dvou výše zmíněných thienothiofenových izomerů **1** a **2** v polohách 2 a 5. Finální kapitulu literární rešerše pak představuje přehled aplikací derivátů všech tří heterocyklických sloučenin **1** – **3** v různých optoelektronických oblastech.

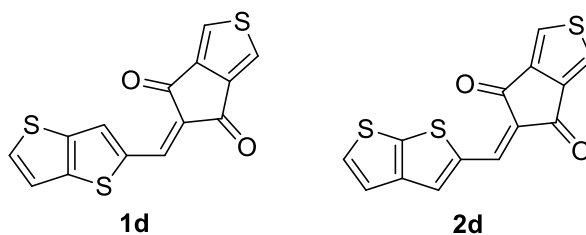
Celkem bylo připraveno 14 nových D- $\pi$ -A chromoforů **1a** – **g** a **2a** – **g** využívajících thieno[3,2-*b*]thiofen a thieno[2,3-*b*]thiofen jako elektron-donorní jednotky. Tyto chromofory lze rozdělit do dvou sérií **1** a **2** na základě přítomného TT donoru. Použité elektron-akceptorní jednotky jsou identické pro obě série, čímž došlo k vytvoření sedmi strukturně analogických párů **a** – **g**. Základní thieno[3,2-*b*]thiofen **1** byl syntetizován čtyřkrokovou reakční sekvencí označenou v Teoretické části jako Metoda 1. Jedinou odlišností byly jiné reakční podmínky závěrečného dekarboxylačního kroku. Izomerní thieno[2,3-*b*]thiofen **2** byl připraven šestikrokovou reakční cestou kombinující různé reakční kroky uvedené v literatuře s využitím poznatků získaných během přípravy izomeru **1**. Cílové chromofory byly poté připraveny dvojkrokovou (**a** – **f**) resp. jednokrokovou (**g**) strukturní modifikací základních TT skeletů **1** a **2** spočívající ve Vilsmeierově-Haackově formylaci a následné Knoevenagelově kondenzaci (**a** – **f**) resp. reakci s elektrofilním tetrakynoethylenem (**g**). Mezi akceptorní molekuly aplikované v Knoevenagelově kondenzaci patří indan-1,3-dion (**a**), kyselina *N,N*-diethylthiobarbiturová (**b**), kyselina *N,N*-dibutylbarbiturová (**c**), Thdion (**d**), *N*-butylrhodanin (**e**) a malondinitril (**f**). Fundamentální optoelektronické vlastnosti cílových chromoforů byly laděny kombinováním různých donorních a akceptorních jednotek. Pozorované vztahy mezi strukturou a vlastnostmi studovaných thienothiofenových derivátů **1a** – **g** a **2a** – **g** mohou být shrnuty do následujících dílčích závěrů:

- I přesto, že se základní TT izomery **1** a **2** liší značně ve svých bodech tání, termální vlastnosti cílových push-pull derivátů jsou ovlivněny především připojeným akceptorem. Jako termálně nejstabilnější se ukázaly být sloučeniny odvozené od Thdionu. Přítomnost butylového řetězce barbiturátových

a rhodaninových derivátů vedla k výraznému snížení bodu tání ale zároveň ke zvýšení tepelné stability v kapalně fázi.

- Elektrochemická měření poukázala na thieno[3,2-*b*]thiofen jako na TT substituent s mírně vyšší elektron-donorní schopností v porovnání s thieno[2,3-*b*]thiofenem.
- Elektronová absorpční spektroskopie prokázala bathochromní posun nejdouhovlnějších absorpčních maxim chromoforů v sérii **1** nesoucích thieno[3,2-*b*]thiofen.
- Molární extinkční koeficienty cílových látek jsou primárně závislé na délce  $\pi$ -systému.
- Na základě výše uvedených výsledků lze použité akceptorní jednotky seřadit podle velikosti jejich elektron-akceptorních efektů do následující řady: *N,N*-diethylthiobarbiturát > trikyanvinyl > Thdion > *N*-butylrhodanin > indan-1,3-dion > *N,N*-dibutylbarbiturát > dikyanvinyl.
- Obecně lze říci, že významnější vliv na optoelektronické resp. termální vlastnosti cílových chromoforů **1a – g** a **2a – g** má připojená akceptorní jednotka než donorní TT skelet.
- Push-pull molekuly **1d** a **1b** nesoucí buď polarizovatelný Thdion nebo silný thiobarbiturátový akceptor se ukázaly být nejefektivnější NLOfory druhého a třetího řádu.

Kromě využití dvou kondenzovaných thiofenových kruhů jako elektron donorní části/ $\pi$ -systému push-pull molekuly, jsem se zaměřil i na jejich využití jako elektron akceptoru. Byla proto připravena nová elektron akceptorní jednotka - 4*H*-cyklopenta[*c*]thiofen-4,6(5*H*)-dion neboli Thdion, která je strukturně analogická populárnímu indan-1,3-dionu. Syntézu Thdionu lze zvládnout ve dvou krocích. Tato sloučenina se ukázala jako velice silný a polarizovatelný elektron akceptor a byla v naší skupině již široce využita.<sup>[7,160]</sup> Kombinací připravených donorních thieno[3,2-*b*]thiofenu a thieno[2,3-*b*]thiofenu s akceptorním Thdionem byly připraveny malé izomerní push-pull chromofory **1d** a **2d** (Obrázek 25).



**Obrázek 25.** Struktura push-pull derivátů **1d** a **2d** s  $\pi$ -systémem čistě na bázi thiofenu.

Tyto sloučeniny se třemi thiofenovými kruhy lze považovat za velice slibné organické materiály pro optoelektroniku s vyváženými termálními, elektrochemickými a (ne)lineárně optickými vlastnostmi.

Vzhledem k současnému zájmu o funkcionalizované organické molekuly, mohou výše zmíněné vztahy mezi strukturou a vlastnostmi sloužit jako užitečný průvodce v designu nových molekul s odladěnými vlastnostmi.

Výše uvedené výsledky mé disertační práce byly publikovány v následujících odborných publikacích (viz. *Příloha*):

1. P. Solanke, S. Achelle, N. Cabon, O. Pytela, A. Barsella, B. Caro, F. Robin-le Guen, J. Podlesný, M. Klikar, F. Bureš, *Dyes Pigm.* **2016**, *134*, 129–138.
2. J. Podlesný, O. Pytela, M. Klikar, V. Jelínková, I. V. Kityk, K. Ozga, J. Jedryka, M. Rudysh, F. Bureš, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 3623–3634.

Tyto výsledky byly rovněž prezentovány na uvedených konferencích formou posteru:

1. Poster – 69. Zjazd chemikov, Vysoké Tatry – Horný Smokovec, Slovensko, (11. – 15. září 2017) str. 182, ISSN 1336-7242
2. Poster – 70. Sjezd chemiků, Zlín, Česká Republika, (9. – 12. září 2018) str. 355, ISSN 233-67202

Během svého doktorského studia jsem své vědecké výsledky dále publikoval v následující publikaci:

- J. Podlesný, L. Dokládalová, O. Pytela, A. Urbanec, M. Klikar, N. Almonasy, T. Míkysek, J. Jedryka, I. V. Kityk, F. Bureš, *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 2374 – 2384.

Další vědecké výsledky byly během mého doktorského studia prezentovány na uvedených konferencích formou posteru:

1. Poster – 49<sup>th</sup> Advances in Organic, Bioorganic and Pharmaceutical chemistry, Lázně Bělohrad, Česká Republika, (7. – 9. 11. 2014) str. 90
2. Poster – 68. Sjezd Chemiků, Praha, Česká Republika, (4. – 7. 9. 2016) str. 253, ISSN 2336-7202

## Literatura

- [1] V. Meyer, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1883**, *16*, 1465.
- [2] I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, V knize: *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*, John Wiley And Sons, **2009**.
- [3] S. H. Mashraqui, S. Ghadigaonkar, M. Ashraf, A. Sri Ranjini, S. Ghosh, P. K. Das, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10011–10017.
- [4] A. Zhang, H. Xiao, S. Cong, M. Zhang, H. Zhang, S. Bo, Q. Wang, Z. Zhen, X. Liu, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 370–381.
- [5] J. Kulhánek, F. Bureš, J. Opršal, W. Kuznik, T. Mikysek, A. Růžička, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 422–431.
- [6] M. Klikar, V. Jelínková, Z. Růžicková, T. Mikysek, O. Pytela, M. Ludwig, F. Bureš, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2764–2779.
- [7] M. Klikar, P. Le Poul, A. Růžička, O. Pytela, A. Barsella, K. D. Dorkenoo, F. Robin-Le Guen, F. Bureš, S. Achelle, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 9435–9451.
- [8] M. O. Ahmed, W. Pisula, S. G. Mhaisalkar, *Molecules* **2012**, *17*, 12163–12171.
- [9] L. S. Fuller, B. Iddon, K. a Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1997**, *1*, 3465–3470.
- [10] K. Kawabata, M. Takeguchi, H. Goto, *Macromolecules* **2013**, *46*, 2078–2091.
- [11] Konkuk University Industry-Academic Cooperation Foundation, Patent: *KR20100040783 A*, **2015**.
- [12] B. W. J. Archer, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 295–300.
- [13] F. Challenger, J. L. Holmes, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1837–1842.
- [14] P. Leriche, J.-M. Raimundo, M. Turbiez, V. Monroche, M. Allain, F.-X. Sauvage, J. Roncali, P. Frère, P. J. Skabara, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1324–1332.
- [15] V. V Ghaisas, B. D. Tilak, *Proc. - Indian Acad. Sci. Sect. A* **1954**, *39*, 14–17.

- [16] J. T. Henssler, A. J. Matzger, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3144–3147.
- [17] W. Schroth, H. Jordan, R. Spitzner, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7509–7528.
- [18] T. Yamamoto, K. Toyota, T. Iwamoto, N. Mor, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *623*, 613–623.
- [19] S. Yasuike, J. Kurita, T. Tsuchiya, *Heterocycles* **1997**, *45*, 1891–1894.
- [20] R. L. P. de Jong, L. Brandsma, *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 145–149.
- [21] R. L. P. de Jong, L. Brandsma, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1983**, 1056–1057.
- [22] T. Otsubo, Y. Kono, N. Hozo, H. Miyamoto, Y. Aso, F. Ogura, T. Tanaka, M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2033–2041.
- [23] G. Zweifel, S. Rajagopalan, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 700–701.
- [24] A. Comel, G. Kirsch, *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, 1167–1171.
- [25] N. A. Korchevin, É. N. Sukhomazova, N. V Russavskaya, L. P. Turchaninova, M. V Sigalov, L. V Klyba, É. N. Deryagina, M. G. Voronkov, *Chem. Heterocycl. Compd. (N. Y., NY, U. S.)* **1991**, *27*, 1049–1052.
- [26] Capelle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1908**, *4*, 151.
- [27] R. Meyer, H. Wesche, *Chem. Ber.* **1917**, *50*, 429–436.
- [28] R. Meyer, W. Meyer, *Chem. Ber.* **1918**, *51*, 1571–1587.
- [29] J. B. Peel, P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2068–2070.
- [30] D. C. Hanna, E. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1899**, *21*, 381–383.
- [31] A. Biedermann, P. Jacobson, *Chem. Ber.* **1886**, *19*, 2444–2447.
- [32] F. Challenger, J. B. Harrison, *J. Inst. Pet. Technol.* **1935**, *21*, 135–147.
- [33] H. Oster, *Chem. Ber.* **1904**, *37*, 3348–3352.
- [34] MERCK PATENT GmbH, Patent: *EP1510535 A1*, **2005**.
- [35] PLEXTRONICS INC., Patent: *WO2011028827 A2*, **2011**.
- [36] L. P. Khanh, P. Dallemagne, S. Rault, *Synlett* **1999**, 1450–1452.

- [37] T. Kunz, P. Knochel, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 866–872.
- [38] M. Dogru, M. Handloser, F. Auras, T. Kunz, D. Medina, A. Hartschuh, P. Knochel, T. Bein, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 2920–2924.
- [39] P. K. Madathil, B. Heinrich, B. Donnio, F. Mathevet, J.-L. Fave, D. Guillon, A.-J. Attias, C. Lee, T.-D. Kim, K.-S. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 6800–6804.
- [40] X. Wang, F. Zhang, J. Gao, Y. Fu, W. Zhao, R. Tang, W. Zhang, X. Zhuang, X. Feng, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10127–10133.
- [41] L. Mazur, A. Castiglione, K. Ocytko, F. Kameche, R. Macabies, A. Ainsebaa, D. Kreher, B. Heinrich, B. Donnio, S. Sanaur, et al., *Org. Electron. Phys. Mater. Appl.* **2014**, *15*, 943–953.
- [42] L. H. Chan, S. Y. Juang, M. C. Chen, Y. J. Lin, *Polymer (Guildf).* **2012**, *53*, 2334–2346.
- [43] P. Li, B. Ahrens, N. Feeder, P. R. Raithby, S. J. Teat, M. S. Khan, *Dalt. Trans.* **2005**, 874–83.
- [44] H. Zhong, Z. Li, F. Deledalle, E. C. Fregoso, M. Shahid, Z. Fei, C. B. Nielsen, N. Yaacobi-Gross, S. Rossbauer, T. D. Anthopoulos, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2040–2043.
- [45] M. Turbiez, N. Hergué, P. Leriche, P. Frère, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 7148–7151.
- [46] S. Zhu, Z. An, X. Chen, P. Chen, Q. Liu, *Dyes Pigm.* **2015**, *116*, 146–154.
- [47] L. Biniek, B. C. Schroeder, J. E. Donaghey, N. Yaacobi-Gross, R. S. Ashraf, Y. W. Soon, C. B. Nielsen, J. R. Durrant, T. D. Anthopoulos, I. McCulloch, *Macromolecules* **2013**, *46*, 727–735.
- [48] P. Fournari, P. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 583–587.
- [49] T. Yamamoto, K. Toyota, N. Morita, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1364–1366.
- [50] Bruce, *J. Inst. Pet.* **1948**, *34*, 226–229.
- [51] Bugge, *Chem. Scr.* **1972**, *2*, 137–140.

- [52] BASF SE BASF (CHINA) COMPANY LIMITED, Patent: *WO2014087300 A1*, **2014**.
- [53] RICOH COMPANY LTD., Patent: *WO2011030918 A1*, **2011**.
- [54] X. Xu, P. Cai, Y. Lu, N. S. Choon, J. Chen, X. Hu, B. S. Ong, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 424–434.
- [55] THE UNIVERSITY OF MANCHESTER, Patent: *WO2012076886 A2*, **2012**.
- [56] B. Fan, X. Xue, X. Meng, X. Sun, L. Huo, W. Ma, Y. Sun, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13930–13937.
- [57] M. Sato, A. Asami, G. Maruyama, M. Kosuge, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 56–65.
- [58] W. T. Neo, Z. Shi, C. M. Cho, S. J. Chua, J. Xu, *Chempluschem* **2015**, *80*, 1298–1305.
- [59] Q. Zhang, Y. Wang, B. Kan, X. Wan, F. Liu, W. Ni, H. Feng, T. P. Russell, Y. Chen, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15268–15271.
- [60] H. S. Lee, J. S. Lee, A. R. Jung, W. Cha, H. Kim, H. J. Son, J. H. Cho, B. S. Kim, *Polymer* **2016**, *105*, 79–87.
- [61] G. W. P. Van Pruissen, J. Brebels, K. H. Hendriks, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Macromolecules* **2015**, *48*, 2435–2443.
- [62] VERTEX PHARMACEUTICALS INCORPORATED, Patent: *WO2011119853 A1*, **2011**.
- [63] J. C. Bijleveld, R. A. M. Verstrijden, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9224.
- [64] Y. Maegawa, S. Inagaki, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 13007–13016.
- [65] Y. Minami, T. Komiyama, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1065–1067.
- [66] H. Inubushi, Y. Hattori, Y. Yamanoi, H. Nishihara, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2974–2979.
- [67] Samsung Electronics Co. Ltd., Patent: *US2008142792 A1*, **2008**.



- [68] S. Mu, K. Oniwa, T. Jin, N. Asao, M. Yamashita, S. Takaishi, *Org. Electron. Phys. Mater. Appl.* **2016**, *34*, 23–27.
- [69] A. Seidler, J. Svoboda, V. Dekoj, J. V. Chocholoušová, J. Vacek, I. G. Stará, I. Starý, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2795–2798.
- [70] H. Ito, T. Yamamoto, N. Yoshimoto, N. Tsushima, H. Muraoka, S. Ogawa, *Heteroat. Chem.* **2013**, *24*, 25–35.
- [71] J. H. Dopper, D. Oudman, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3692–3698.
- [72] SAMSUNG ELECTRONICS CO. Ltd, Patent: *US2013116447 A1*, **2013**.
- [73] H. Rath, A. Mallick, T. Ghosh, A. Kalita, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9094.
- [74] A. Mallick, J. Oh, D. Kim, H. Rath, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 8026–8031.
- [75] A. Mallick, J. Oh, M. A. Majewski, M. Stepień, D. Kim, H. Rath, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 556–566.
- [76] J. Il Park, J. W. Chung, J. Y. Kim, J. Lee, J. Y. Jung, B. Koo, B. L. Lee, S. W. Lee, Y. W. Jin, S. Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12175–12178.
- [77] N. Hayashi, Y. Mazaki, K. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6342–6347.
- [78] T. Takeda, T. Akutagawa, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 2455–2461.
- [79] Z. Fei, P. Pattanasattayavong, Y. Han, B. C. Schroeder, F. Yan, R. J. Kline, T. D. Anthopoulos, M. Heeney, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15154–15157.
- [80] K. Takahashi, T. Nihira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1855–1859.
- [81] NANKAI UNIVERSITY, Patent: *US2014142308 A1*, **2015**.
- [82] X. Zhang, A. J. Matzger, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9813–9815.
- [83] R. Rieger, D. Beckmann, W. Pisula, M. Kastler, K. Müllen, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6264–6267.
- [84] Y. J. Cheng, C. H. Chen, T. Y. Lin, C. S. Hsu, *Chem. - Asian J.* **2012**, *7*, 818–825.
- [85] RIKEN, Patent: *JP2017/43591 A*, **2017**.

- [86] MERCK PATENT GMBH, Patent: *US2015349256 A1*, **2017**.
- [87] Y.-J. Cheng, S.-W. Cheng, C.-Y. Chang, W.-S. Kao, M.-H. Liao, C.-S. Hsu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3203.
- [88] Y. C. Chang, Y. Da Chen, C. H. Chen, Y. S. Wen, J. T. Lin, H. Y. Chen, M. Y. Kuo, I. Chao, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4608–4614.
- [89] MERCK PATENT GMBH, Patent: *US2016276591 A1*, **2016**.
- [90] GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION, Patent: *WO2012142460 A1*, **2012**.
- [91] L. E. Polander, S. P. Tiwari, L. Pandey, B. M. Seifried, Q. Zhang, S. Barlow, C. Risko, J. L. Brédas, B. Kippelen, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3408–3410.
- [92] Y. Hu, S. Chen, L. Zhang, Y. Zhang, Z. Yuan, X. Zhao, Y. Chen, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5926–5931.
- [93] Z. Yuan, Y. Xiao, Y. Yang, T. Xiong, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1788–1791.
- [94] V. Tamilavan, S. Kim, J. Sung, D. Y. Lee, S. Cho, Y. Jin, J. Jeong, S. H. Park, M. H. Hyun, *Org. Electron. Phys. Mater. Appl.* **2017**, *42*, 34–41.
- [95] M. Durso, D. Gentili, C. Bettini, A. Zanelli, M. Cavallini, F. De Angelis, M. Grazia Lobello, V. Biondo, M. Muccini, R. Capelli, et al., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4298–4300.
- [96] S. Hladysh, D. Václavková, D. Vrbata, D. Bondarev, D. Havlíček, J. Svoboda, J. Zedník, J. Vohlídal, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 10718–10728.
- [97] Samsung Electronics Co. Ltd, Patent: *US2017062726 A1*, **2017**.
- [98] B. Wang, M. Wang, A. Mikhailovsky, S. Wang, G. C. Bazan, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 5031–5034.
- [99] P. Verstappen, I. Cardinaletti, T. Vangerven, W. Vanormelingen, F. Verstraeten, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, W. Maes, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 32298–32307.
- [100] Z. Yuan, Y. Xiao, X. Qian, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2772.

- [101] D. L. Crossley, I. Vitorica-Yrezabal, M. J. Humphries, M. L. Turner, M. J. Ingleson, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 12439–12448.
- [102] S. Vegiraju, Y.-Y. Liu, K. Prabakaran, J.-S. Ni, Y. Ezhumalai, H.-C. Yu, S. L. Yau, J. T. Lin, M.-C. Chen, T.-C. Lin, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 54003–54010.
- [103] J. Shao, X. Zhao, L. Wang, Q. Tang, W. Li, H. Yu, H. Tian, X. Zhang, Y. Geng, F. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 5663–5666.
- [104] C. Lu, W. C. Chen, *Chem. - Asian J.* **2013**, *8*, 2813–2821.
- [105] H. Wei, W. Chen, L. Han, T. Wang, X. Bao, X. Li, J. Liu, Y. Zhou, R. Yang, *Chem. - Asian J.* **2015**, *10*, 1791–1798.
- [106] J. Yue, S. Sun, J. Liang, W. Zhong, L. Lan, L. Ying, F. Huang, W. Yang, Y. Cao, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2470–2479.
- [107] F. Brouwer, J. Alma, H. Valkenier, T. P. Voortman, J. Hillebrand, R. C. Chiechi, J. C. Hummelen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1582–1592.
- [108] M. Sato, Y. Kubota, A. Tanemura, G. Maruyama, T. Fujihara, J. Nakayama, T. Takayanagi, K. Takahashi, K. Unoura, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4577–4588.
- [109] E. Lim, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, 5993–5997.
- [110] Changchun Hai Purunsi Technology Co. Ltd., Patent: *CN107056798 A*, **2017**.
- [111] K. Takimiya, N. Niihara, T. Otsubo, *Synthesis* **2005**, 1589–1592.
- [112] J. Huang, H. Luo, L. Wang, Y. Guo, W. Zhang, H. Chen, M. Zhu, Y. Liu, G. Yu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3300–3303.
- [113] H. Kong, D. H. Lee, I.-N. Kang, E. Lim, Y. K. Jung, J.-H. Park, T. Ahn, M. H. Yi, C. E. Park, H.-K. Shim, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1895–1902.
- [114] MERCK PATENT GMBH, Patent: *WO2005121150 A1*, **2005**.
- [115] B. Holzer, J. Bintinger, D. Lumpi, C. Choi, Y. Kim, B. Stöger, C. Hametner, M. Marchetti-Deschmann, F. Plasser, E. Horkel, et al., *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 549–563.
- [116] Y. Liu, J. Zhang, Y. Liu, G. Yu, Z. Ge, *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 1252–1256.

- [117] KYUSHU UNIVERSITY NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION ADACHI, Patent: *US2013207081 A1*, **2013**.
- [118] X. Liu, F. Kong, F. Guo, T. Cheng, W. Chen, T. Yu, J. Chen, Z. Tan, S. Dai, *Dyes Pigm.* **2017**, *139*, 129–135.
- [119] G. Turkoglu, M. E. Cinar, T. Ozturk, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 23197–23207.
- [120] Canon Kabushiki Kaisha, Patent: *EP2719702 A1*, **2014**.
- [121] Y. Yamaguchi, Y. Maruya, H. Katagiri, K. Nakayama, *Org. Lett.* **2012**, 10046–10049.
- [122] Y. P. Ou, J. Zhang, M. X. Zhang, F. Zhang, D. Kuang, F. Hartl, S. H. Liu, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11074–11086.
- [123] K. Asai, G. I. Konishi, Y. Nakajima, S. Kawauchi, F. Ozawa, K. Mizuno, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1266–1271.
- [124] H. Muraoka, Y. Watanabe, A. Takahashi, H. Kamoto, S. Ogawa, *Heteroat. Chem.* **2014**, 1–9.
- [125] Y. Li, X. Liu, F.-P. Wu, Y. Zhou, Z.-Q. Jiang, B. Song, Y. Xia, Z.-G. Zhang, F. Gao, O. Inganäs, et al., *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5890–5897.
- [126] F. Ichioka, Y. Itai, Y. Nishii, M. Miura, *Synlett* **2017**, 2812–2816.
- [127] T. M. Ha Vuong, D. Villemin, H. H. Nguyen, T. T. Le, T. T. Dang, H. Nguyen, *Chem. - Asian J.* **2017**, *12*, 2819–2826.
- [128] Y. Zhang, H. Zhao, M. Zhang, W. Su, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 3817–3821.
- [129] F. Challenger, G. M. Gibson, *J. Chem. Soc.* **1938**, 305–309.
- [130] Y. Liu, C. Di, C. Du, Y. Liu, K. Lu, W. Qiu, G. Yu, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 2231–2239.
- [131] G. Kossmehl, D. Budwill, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Tl. B Anorg. Chemie, Org. Chemie* **1985**, *40*, 1199–1213.
- [132] M. Sato, T. Kitamura, T. Masiko, K. Unoura, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 247–256.

- [133] K. Omata, M. Mamada, J. Nishida, S. Tokito, Y. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 575–581.
- [134] R. Y. C. Shin, P. Sonar, P. S. Siew, Z.-K. Chen, A. Sellinger, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3293–3298.
- [135] R. Domínguez, G. L. Schulz, P. de la Cruz, P. Bäuerle, F. Langa, *Dyes Pigm.* **2017**, *143*, 112–122.
- [136] T. Morita, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4384–4387.
- [137] W. Xie, S. Chang, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 1876–1880.
- [138] Y. Shu, A. Mikosch, K. N. Winzenberg, P. Kemppinen, C. D. Easton, A. Bilic, C. M. Forsyth, C. J. Dunn, T. B. Singh, G. E. Collis, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3895–3899.
- [139] M.-C. Chen, Y.-J. Chiang, C. Kim, Y.-J. Guo, S.-Y. Chen, Y.-J. Liang, Y.-W. Huang, T.-S. Hu, G.-H. Lee, A. Facchetti, et al., *Chem. Commun.* **2009**, 1846–1848.
- [140] Y. Ogawa, E. Takiguchi, M. Mamada, D. Kumaki, S. Tokito, H. Katagiri, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 963–967.
- [141] Y. Sawama, S. Asai, T. Kawajiri, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 2222–2229.
- [142] “Basic nonlinear optics,” Dostupné online z webu: [http://www.physics.ttk.pte.hu/files/TAMOP/FJ\\_Nonlinear\\_Optics/3\\_the\\_nonlinear\\_polarization.html](http://www.physics.ttk.pte.hu/files/TAMOP/FJ_Nonlinear_Optics/3_the_nonlinear_polarization.html), **n.d.**
- [143] F. Bureš, *Chem. List.* **2013**, *107*, 834–842.
- [144] M. P. Balanay, D. H. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 6660–6669.
- [145] M. Blenkle, P. Boldt, C. Bräuchle, W. Grahn, I. Ledoux, H. Nerenz, S. Stadler, J. Wichern, J. Zyss, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 1377–1384.
- [146] B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572–582.
- [147] W. Tang, T. Lin, L. Ke, Z.-K. Chen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7725–7738.

- [148] E. N. Rodlovskaya, V. A. Vasnev, A. V Naumkin, A. A. Vashchenko, D. O. Goriachiy, *High Perform. Polym.* **2017**, *29*, 704–707.
- [149] Z. R. Owczarczyk, W. A. Braunecker, S. D. Oosterhout, N. Kopidakis, R. E. Larsen, D. S. Ginley, D. C. Olson, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1–9.
- [150] S. S. M. Fernandes, M. C. R. Castro, I. Mesquita, L. Andrade, A. Mendes, M. M. Raposo, *Dyes Pigm.* **2017**, *136*, 46–53.
- [151] S.-H. Peng, T.-W. Huang, G. Gollavelli, C.-S. Hsu, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 5193–5198.
- [152] R. Rawcliffe, M. Shkunov, M. Heeney, S. Tierney, I. McCulloch, A. Campbell, *Chem. Commun.* **2008**, *0*, 871–873.
- [153] M. M. M. Raposo, C. Herbivo, V. Hugues, G. Clermont, M. C. R. Castro, A. Comel, M. Blanchard-Desce, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 5263–5273.
- [154] F. Challenger, G. M. Gibson, *J. Chem. Soc.* **1940**, 305–308.
- [155] Y. L. Gol'dfarb, S. A. Ozolin, V. P. Litvinov, *Chem. Heterocycl. Compd. (N. Y., NY, U. S.)* **1967**, *3*, 935–939.
- [156] J. D. Prugh, G. D. Hartman, P. J. Mallorga, B. M. Mckeever, S. R. Michelson, M. A. Murcko, H. Schwam, R. L. Smith, J. M. Sondey, J. P. Springer, et al., *J. Med. Chem.* **1991**, 1805–1818.
- [157] S. Gronowitz, M. Herslof, R. Svenson, G. Bondesson, O. Magnusson, N. E. Stjernstrom, *Acta Pharm. Suec.* **1978**, *15*, 337–360.
- [158] Y. S. Kim, H. Inui, R. J. McMahon, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9602–9608.
- [159] P. Lačný, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, **2017**.
- [160] E. Novotná, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, **2016**.
- [161] G. Cahiez, A. Moyeux, O. Gager, M. Poizat, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 790–796.
- [162] D. R. Buckle, N. J. Morgan, J. W. Ross, H. Smith, B. A. Spicer, *J. Med. Chem.* **1973**, *16*, 1334–1339.
- [163] Y. Uemura, S. Mori, K. Hara, N. Koumura, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 872–873.

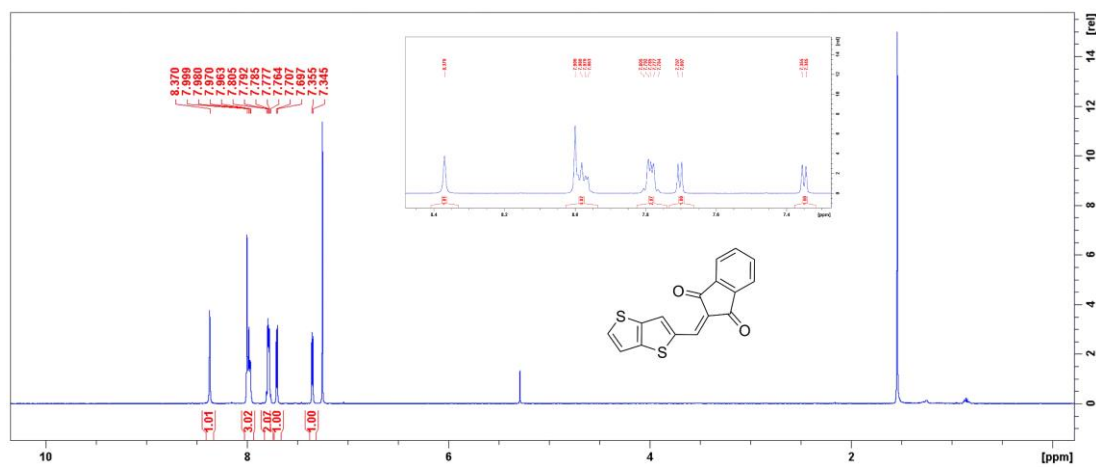
- [164] Y. Shigemitsu, B. C. Wang, Y. Nishimura, Y. Tominaga, *Dyes Pigm.* **2012**, *92*, 580–587.
- [165] K. B. Landenberger, A. J. Matzger, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3603–3609.
- [166] A. A. Isse, A. Gennaro, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7894–7899.
- [167] L. R. Dalton, P. A. Sullivan, D. H. Bale, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 25–55.
- [168] C. Haffner, W. Heni, Y. Fedoryshyn, J. Niegemann, A. Melikyan, D. L. Elder, B. Baeuerle, Y. Salamin, A. Josten, U. Koch, et al., *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 1–5.
- [169] H. Xu, D. Yang, F. Liu, M. Fu, S. Bo, X. Liu, Y. Cao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 29679–29688.
- [170] I. V. Kityk, R. I. Mervinskii, J. Kasperczyk, S. Jossi, *Mater. Lett.* **1996**, *27*, 233–237.
- [171] E. Gondek, J. Nizioł, A. Danel, M. Kucharek, J. Jędryka, P. Karasiński, N. Nosidlak, A. A. Fedorchuk, *Dyes Pigm.* **2019**, *162*, 741–745.
- [172] A. A. Fedorchuk, Y. I. Slyvka, E. A. Goreshnik, I. V. Kityk, P. Czaja, M. G. Mys'kiv, *J. Mol. Struct.* **2018**, *1171*, 644–649.
- [173] Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

[174] MOPAC2016, Version: 18.184W, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, web: <http://OpenMOPAC.net>.

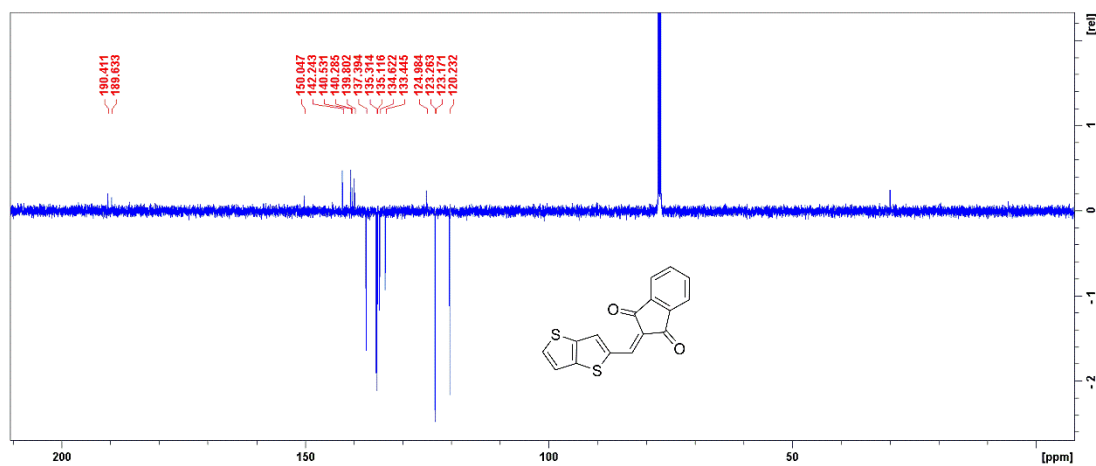
[175] K. Aggarwal, J. M. Khurana, *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *143*, 288–297.



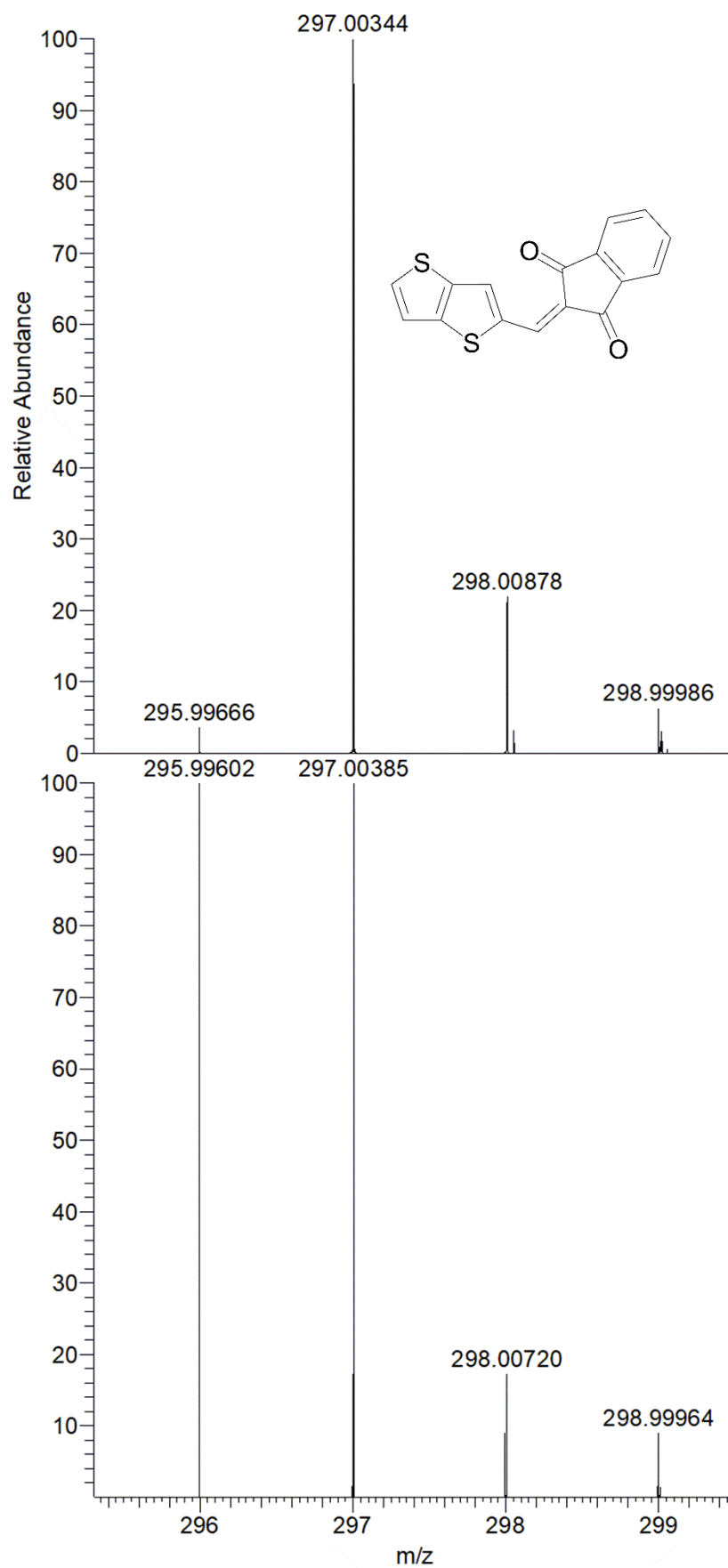
## Přílohy



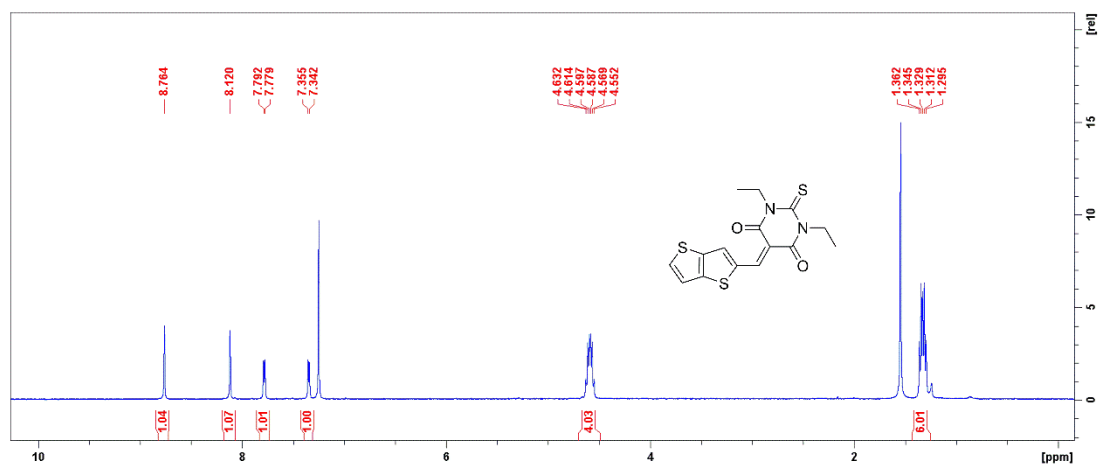
*Příloha 1.* <sup>1</sup>H NMR spektrum chromoforu **1a** (500 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>).



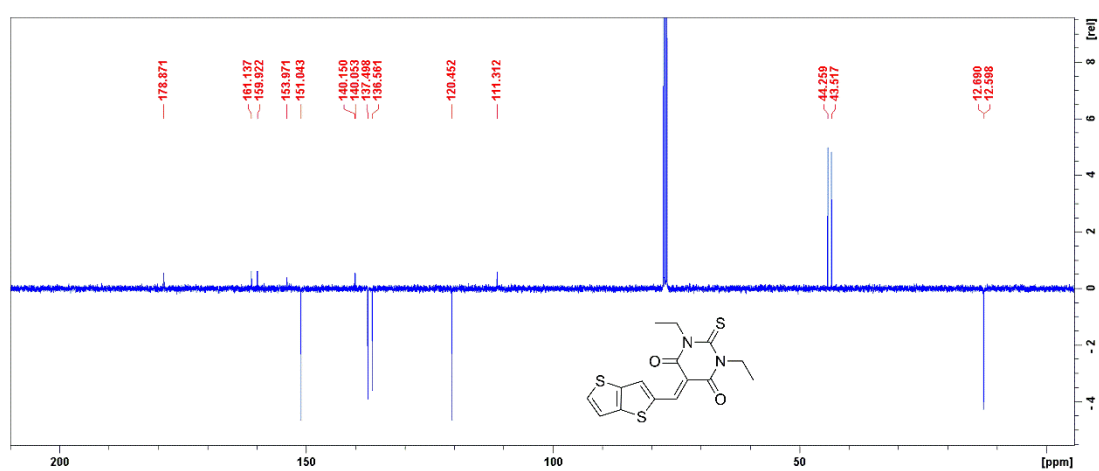
*Příloha 2.* <sup>13</sup>C APT NMR spektrum chromoforu **1a** (125 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>).



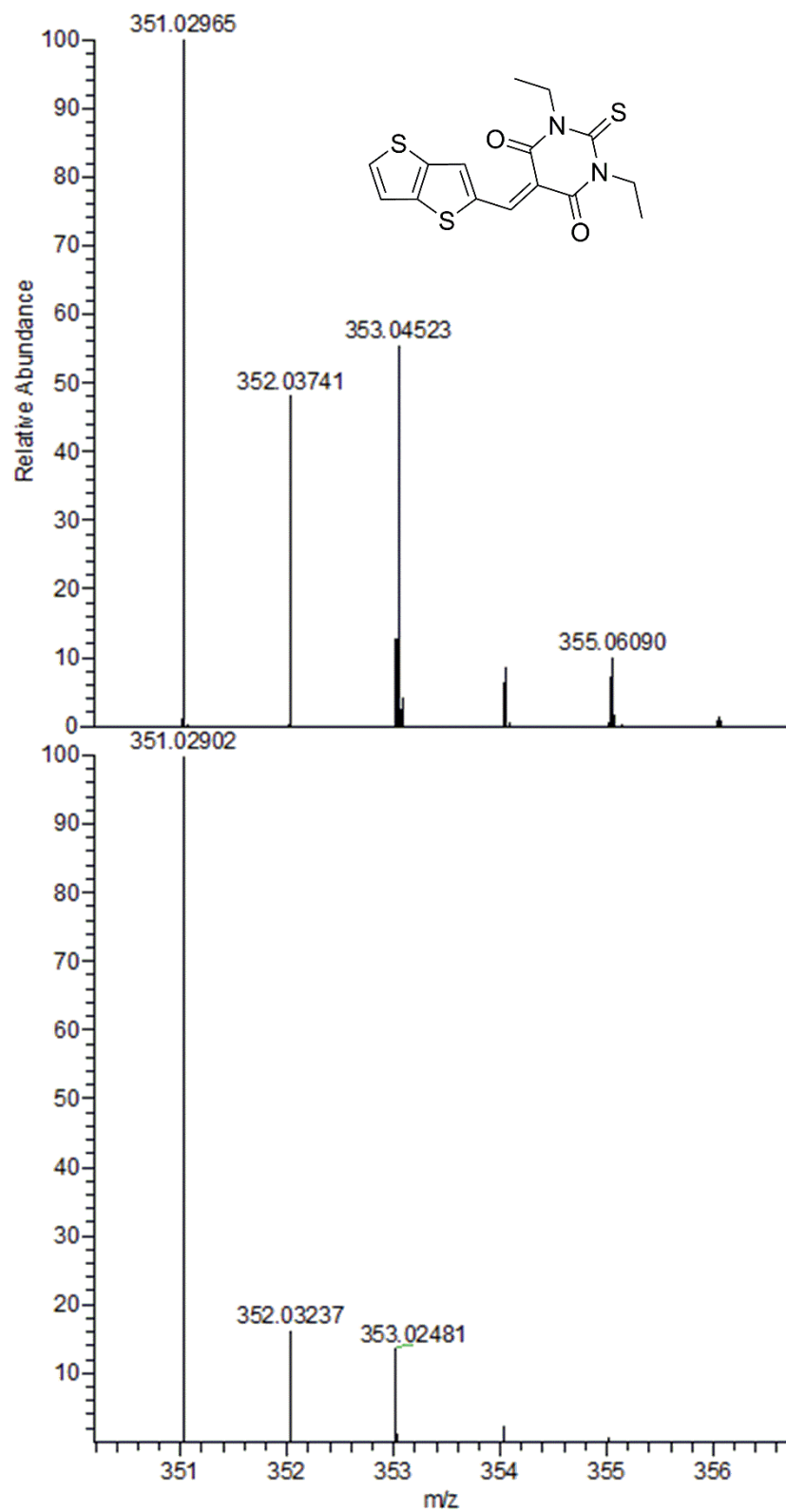
*Příloha 3.* Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu **1a**.



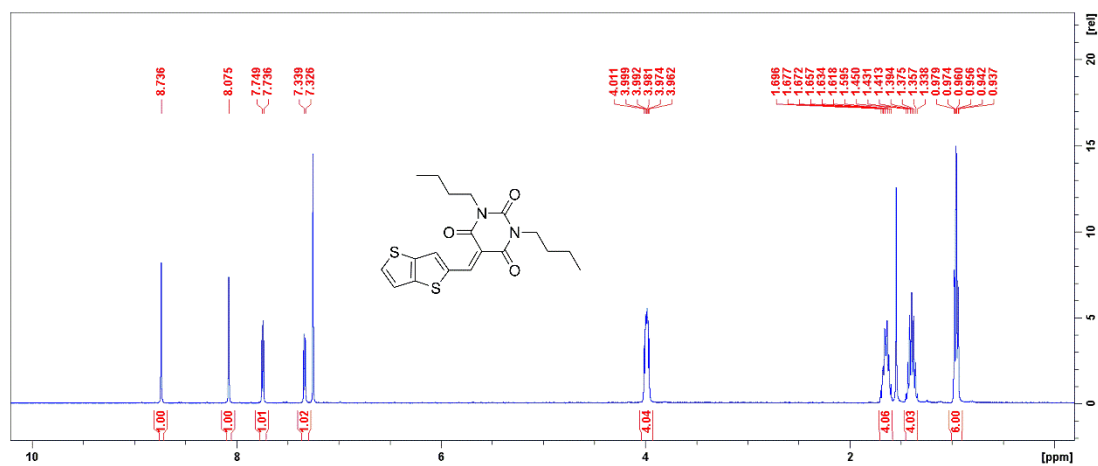
**Příloha 4.**  $^1\text{H}$  NMR spektrum chromoforu **1b** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



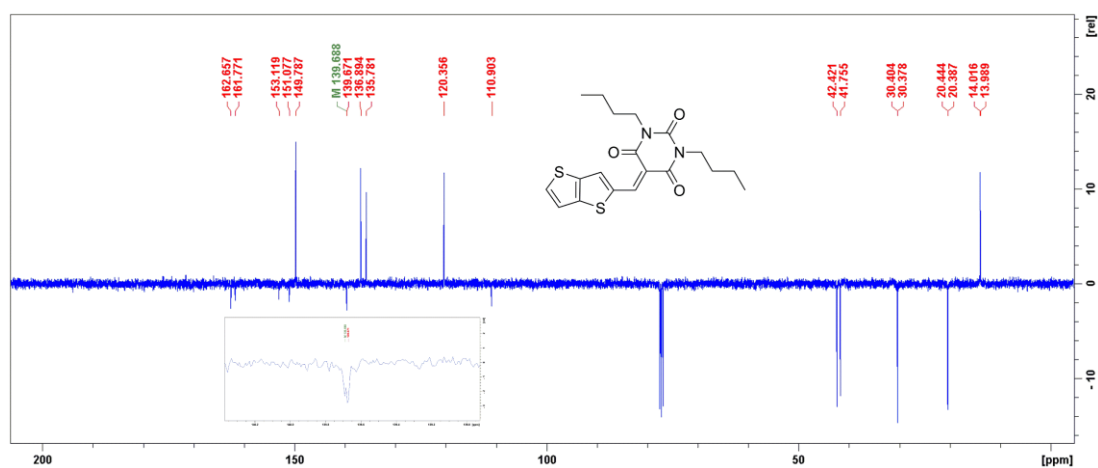
**Příloha 5.**  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektrum chromoforu **1b** (100 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



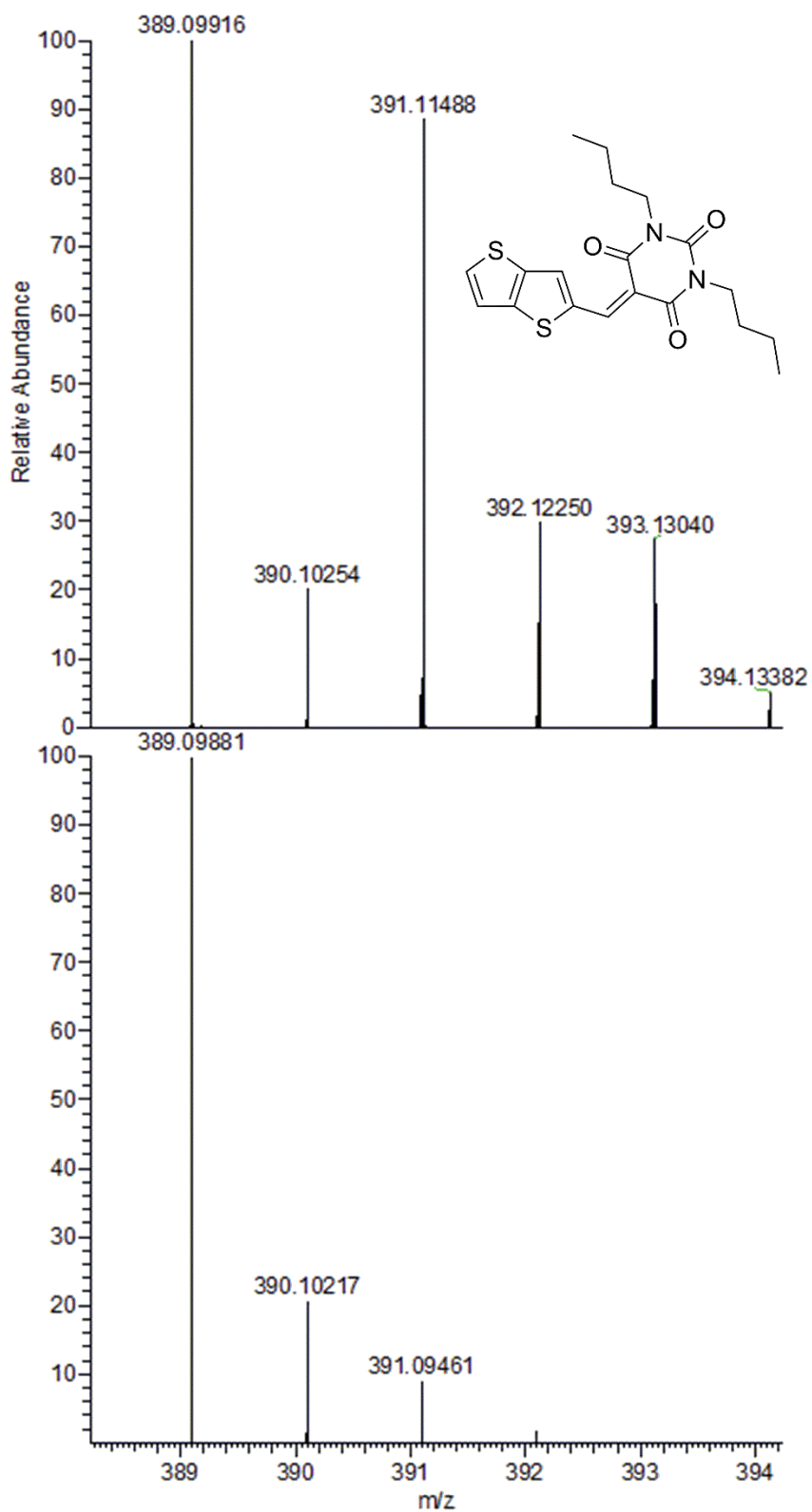
**Příloha 6.** Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu **1b**.



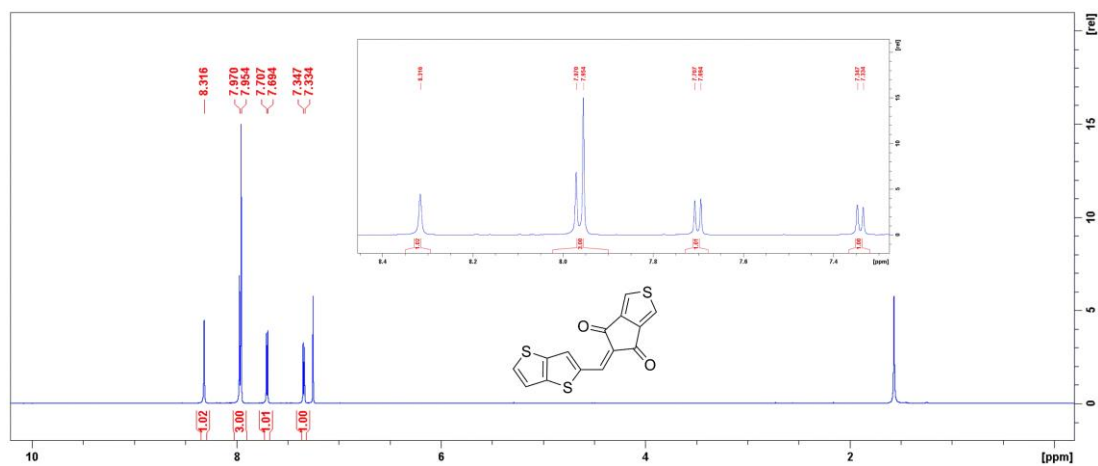
**Příloha 7.**  $^1\text{H}$  NMR spektrum chromoforu **1c** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



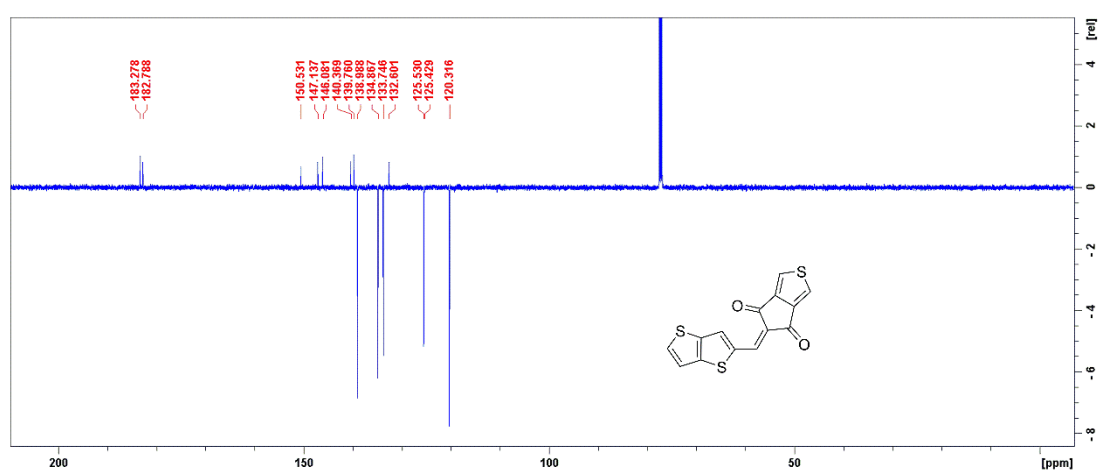
**Příloha 8.**  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektrum chromoforu **1c** (100 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



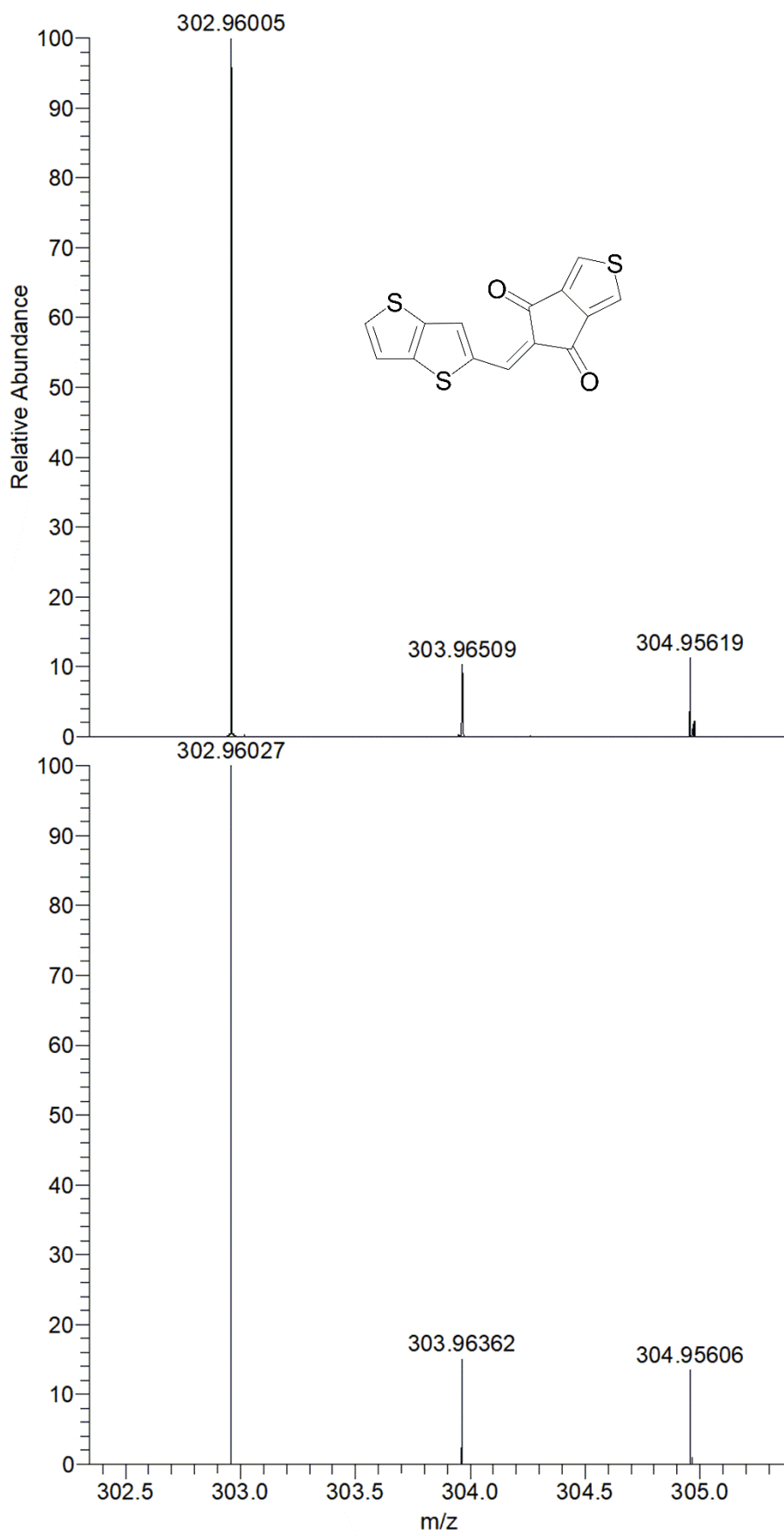
*Příloha 9.* Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu **1c**.



**Příloha 10.**  $^1\text{H}$  NMR spektrum chromoforu **1d** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

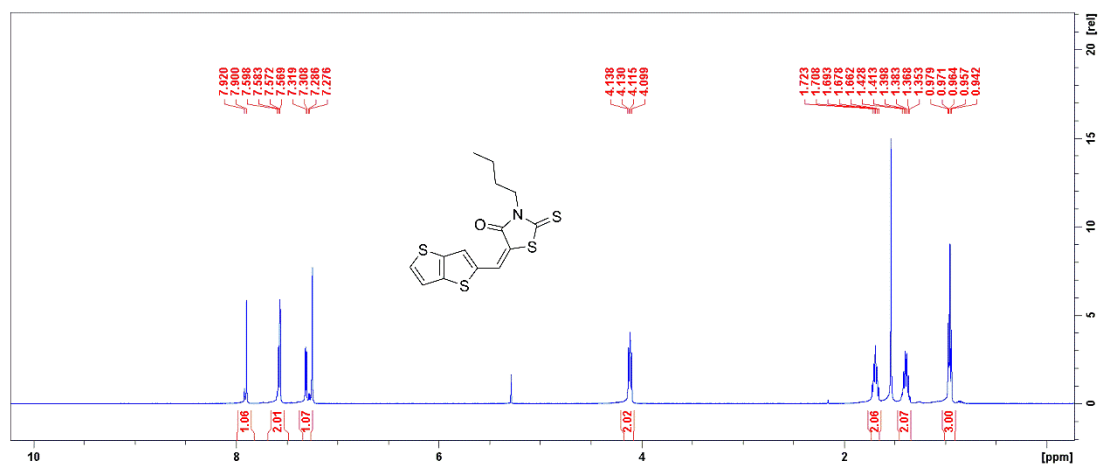


**Příloha 11.**  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektrum chromoforu **1d** (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

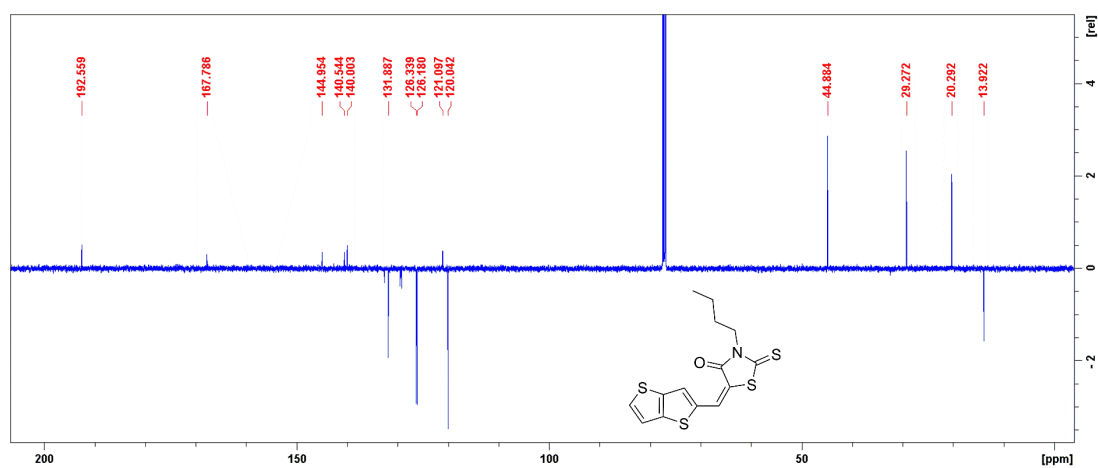


*Příloha 12.* Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu **1d**.

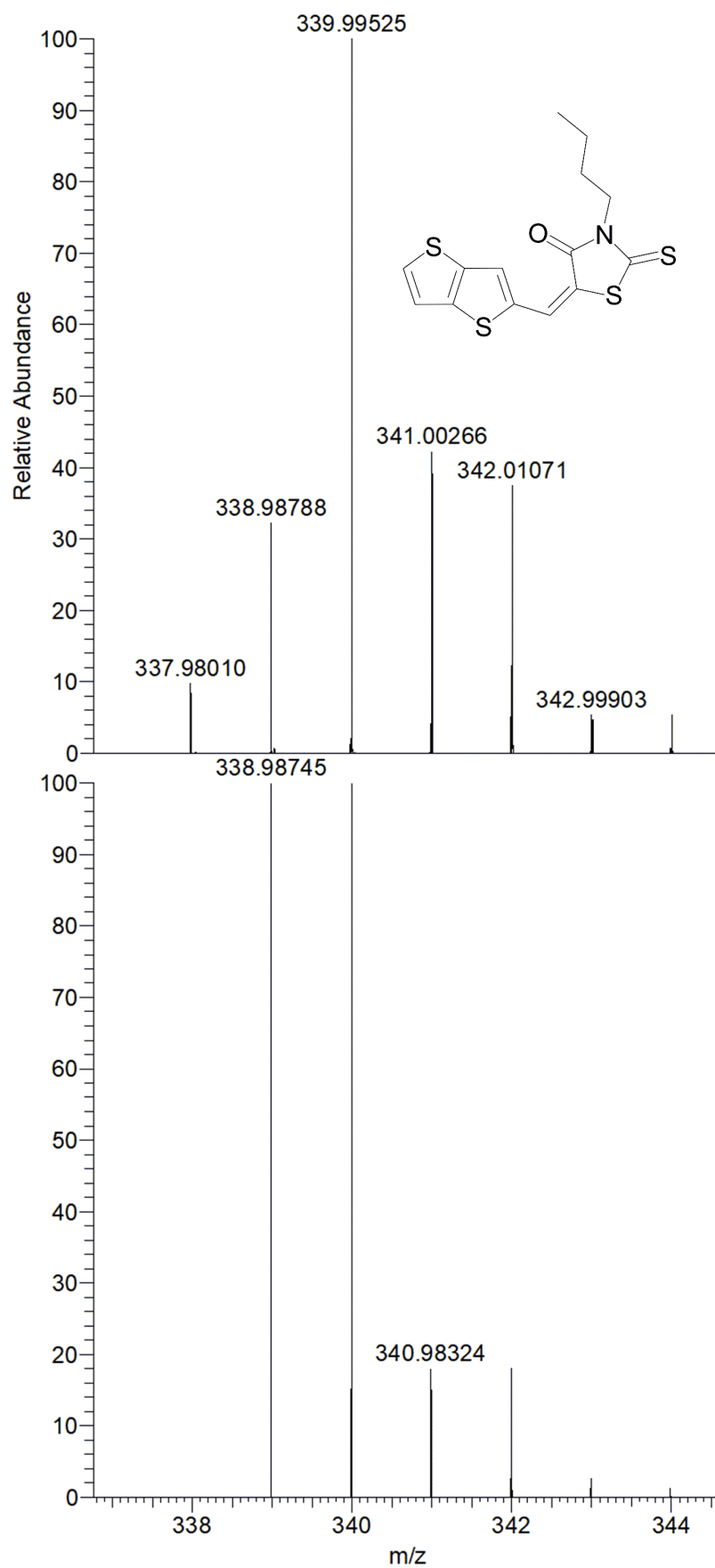




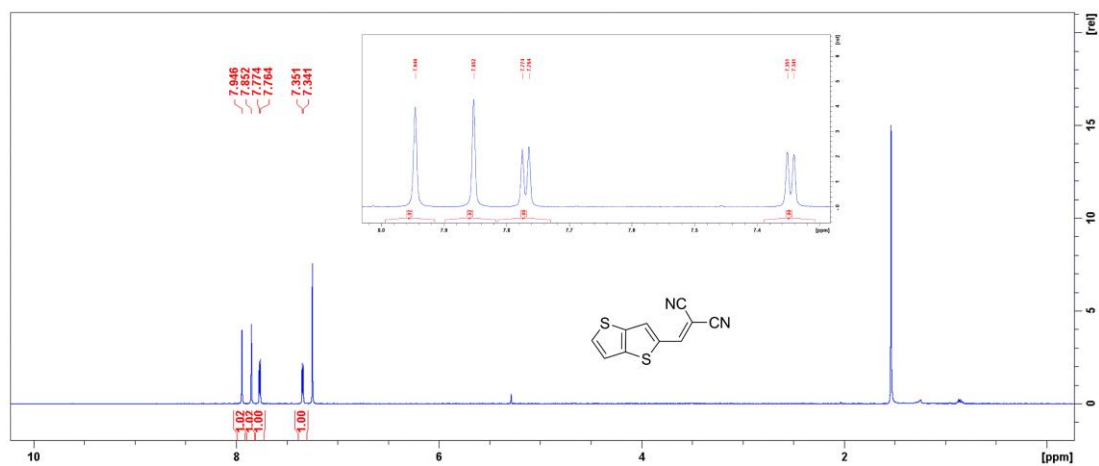
**Příloha 13.**  $^1\text{H}$  NMR spektrum chromoforu **1e** (500 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



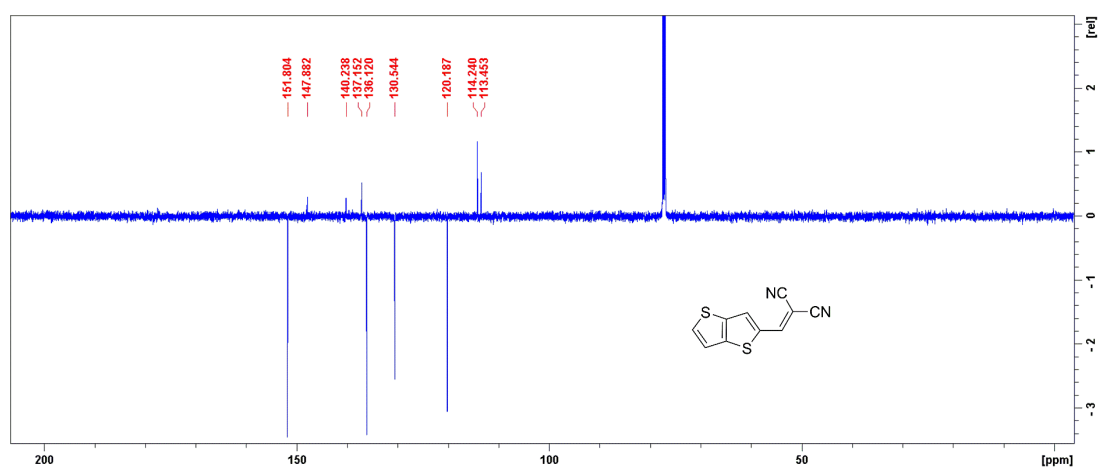
**Příloha 14.**  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektrum chromoforu **1e** (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



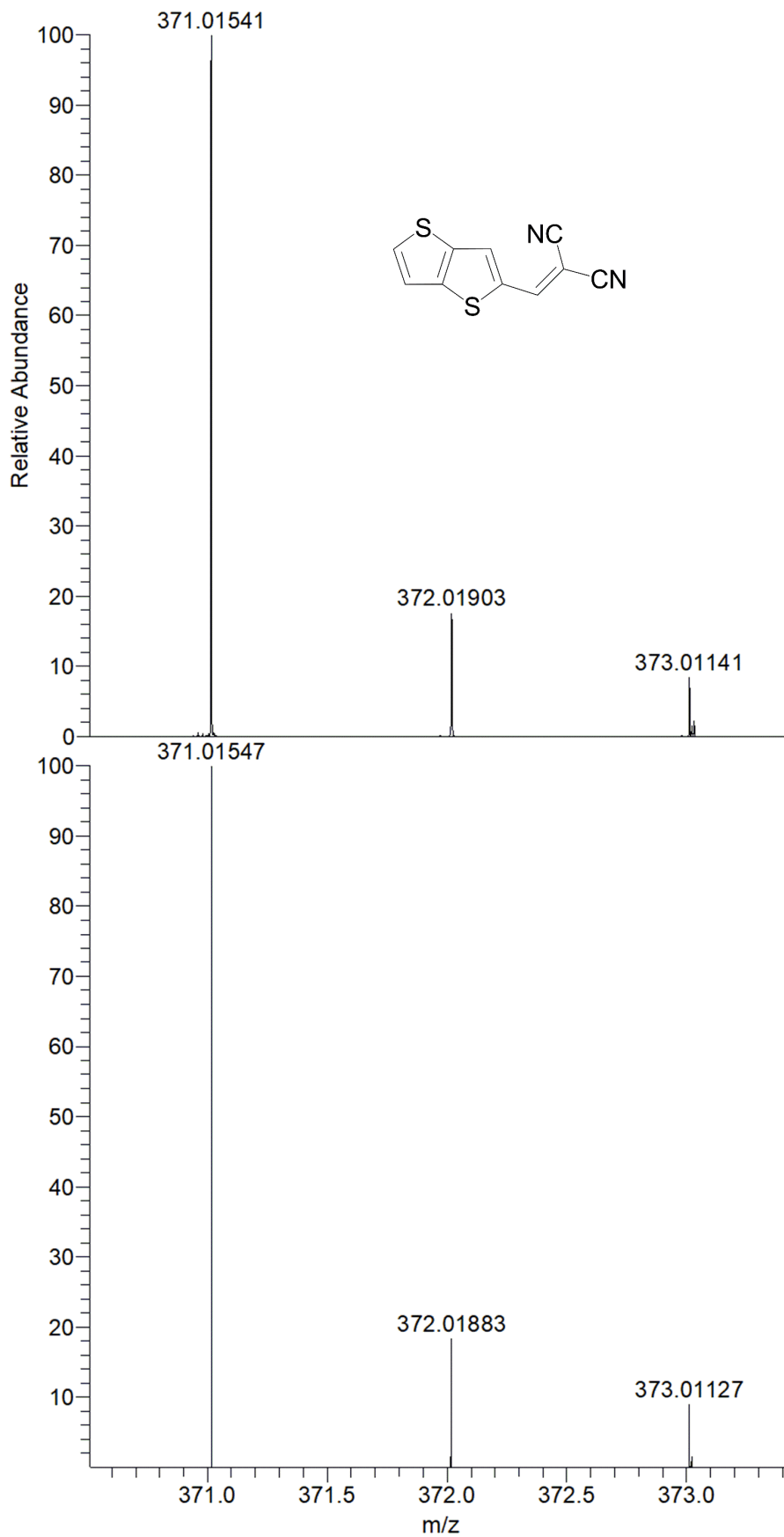
*Příloha 15.* Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu **1e**.



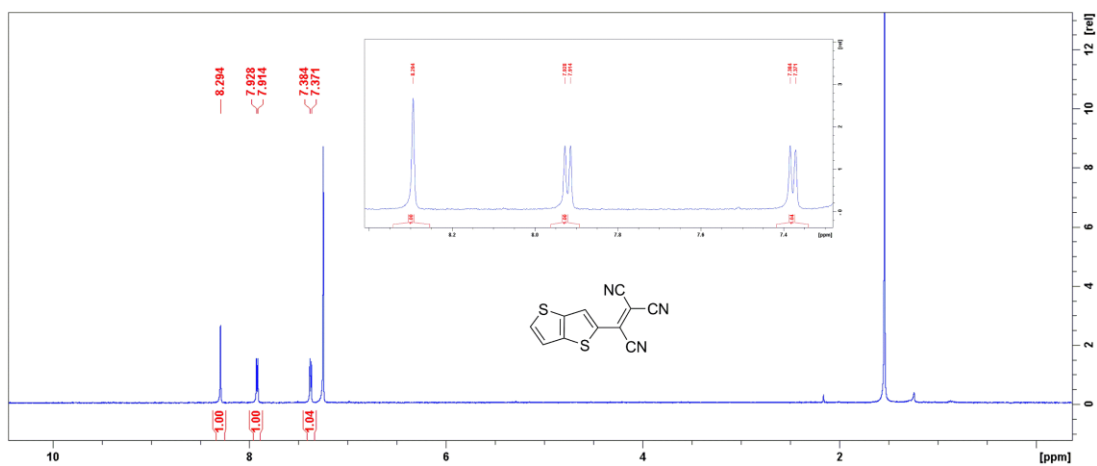
**Příloha 16.** <sup>1</sup>H NMR spektrum chromoforu **1f** (500 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>).



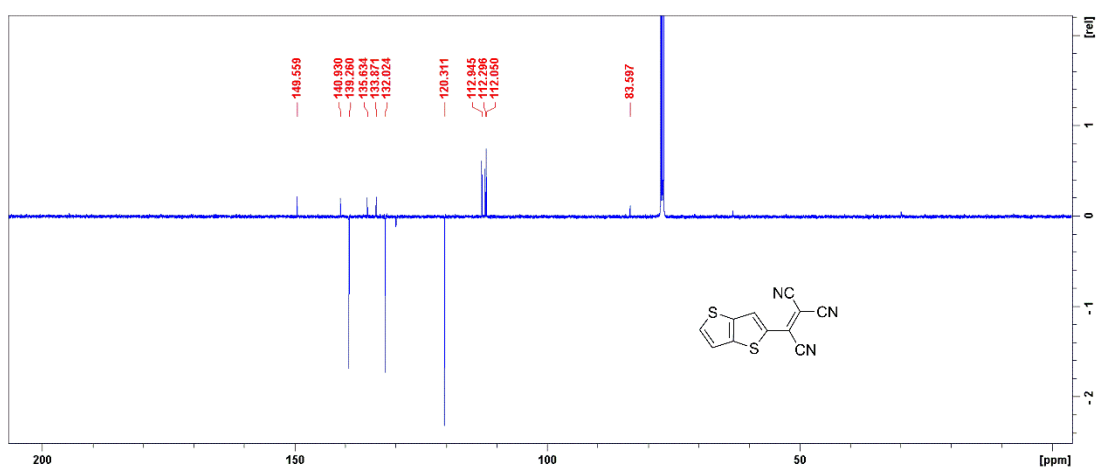
**Příloha 17.** <sup>13</sup>C APT NMR spektrum chromoforu **1f** (125 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>).



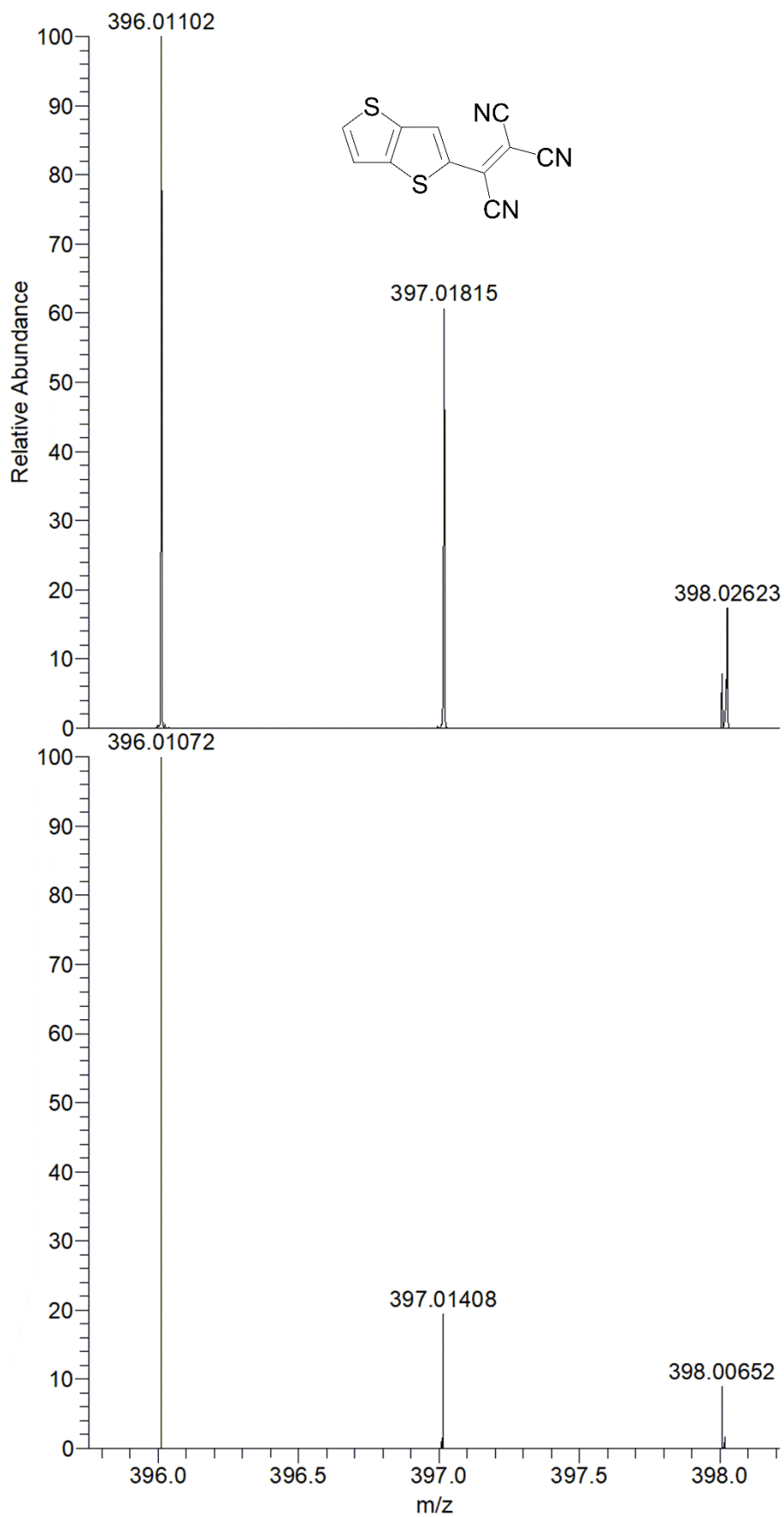
*Příloha 18.* Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu **1f**.



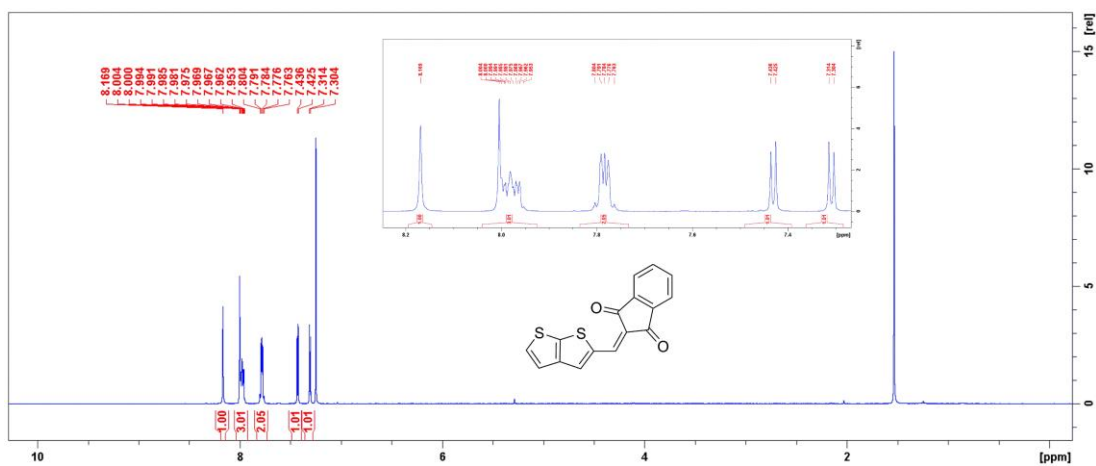
**Příloha 19.**  $^1\text{H}$  NMR spektrum chromoforu **1g** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



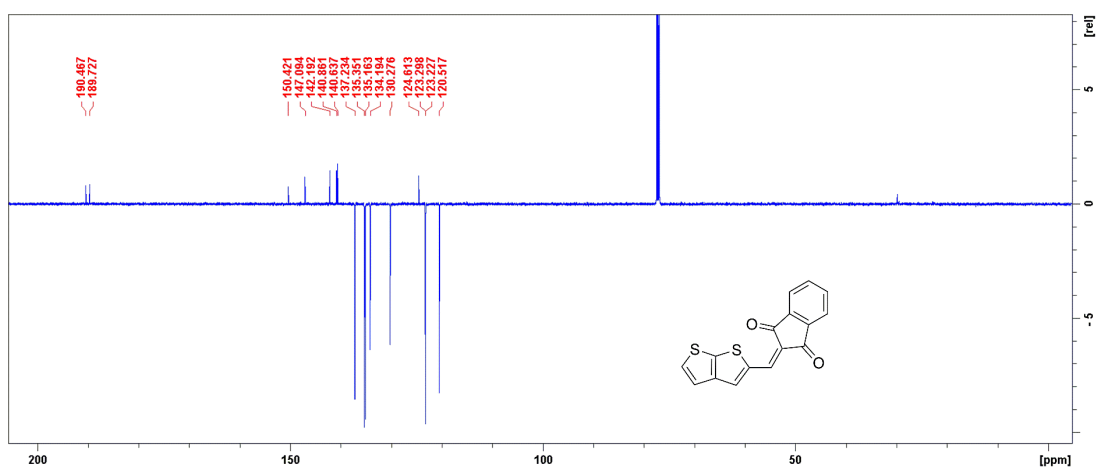
**Příloha 20.**  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektrum chromoforu **1g** (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



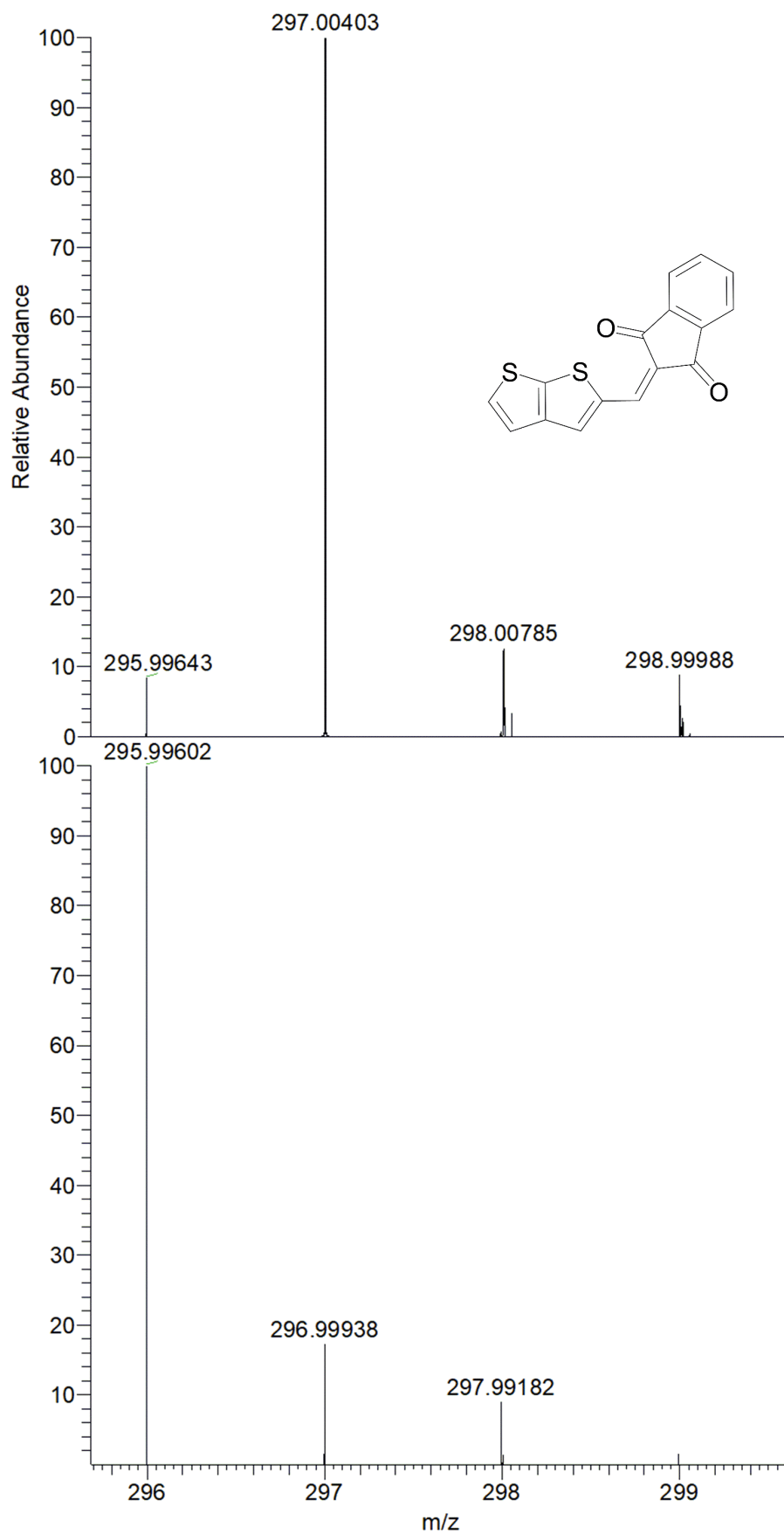
*Příloha 21.* Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu **1g**.



**Příloha 22.**  $^1\text{H NMR}$  spektrum chromoforu **2a** (500 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

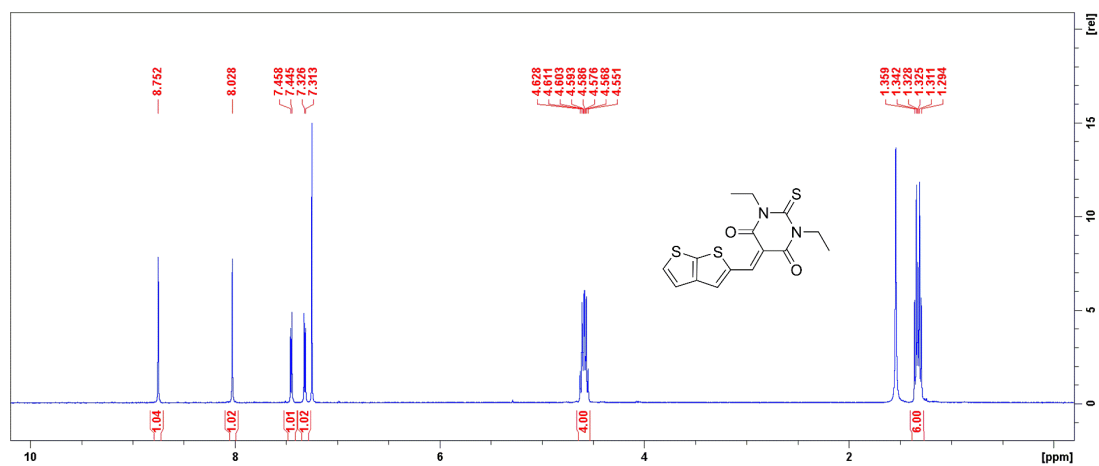


**Příloha 23.**  $^{13}\text{C APT NMR}$  spektrum chromoforu **2a** (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

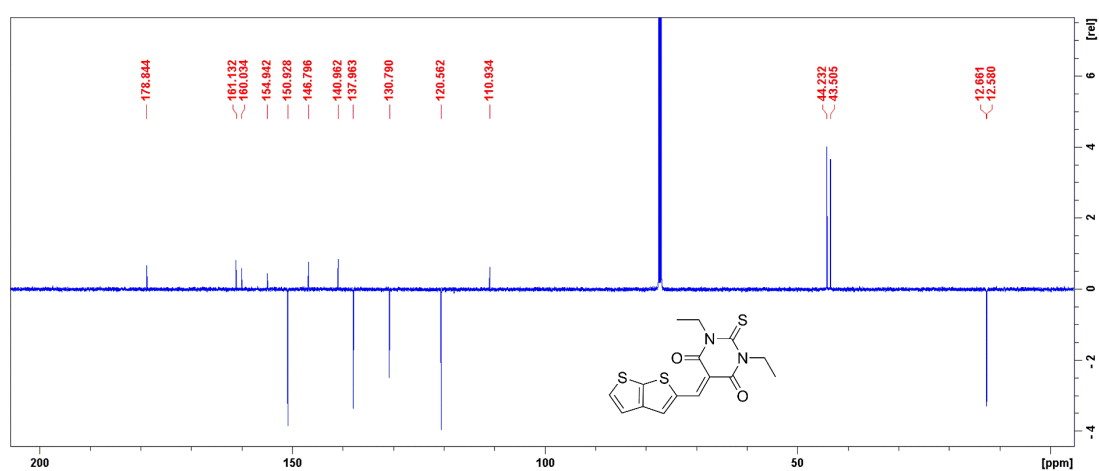


**Příloha 24.** Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu **2a**.

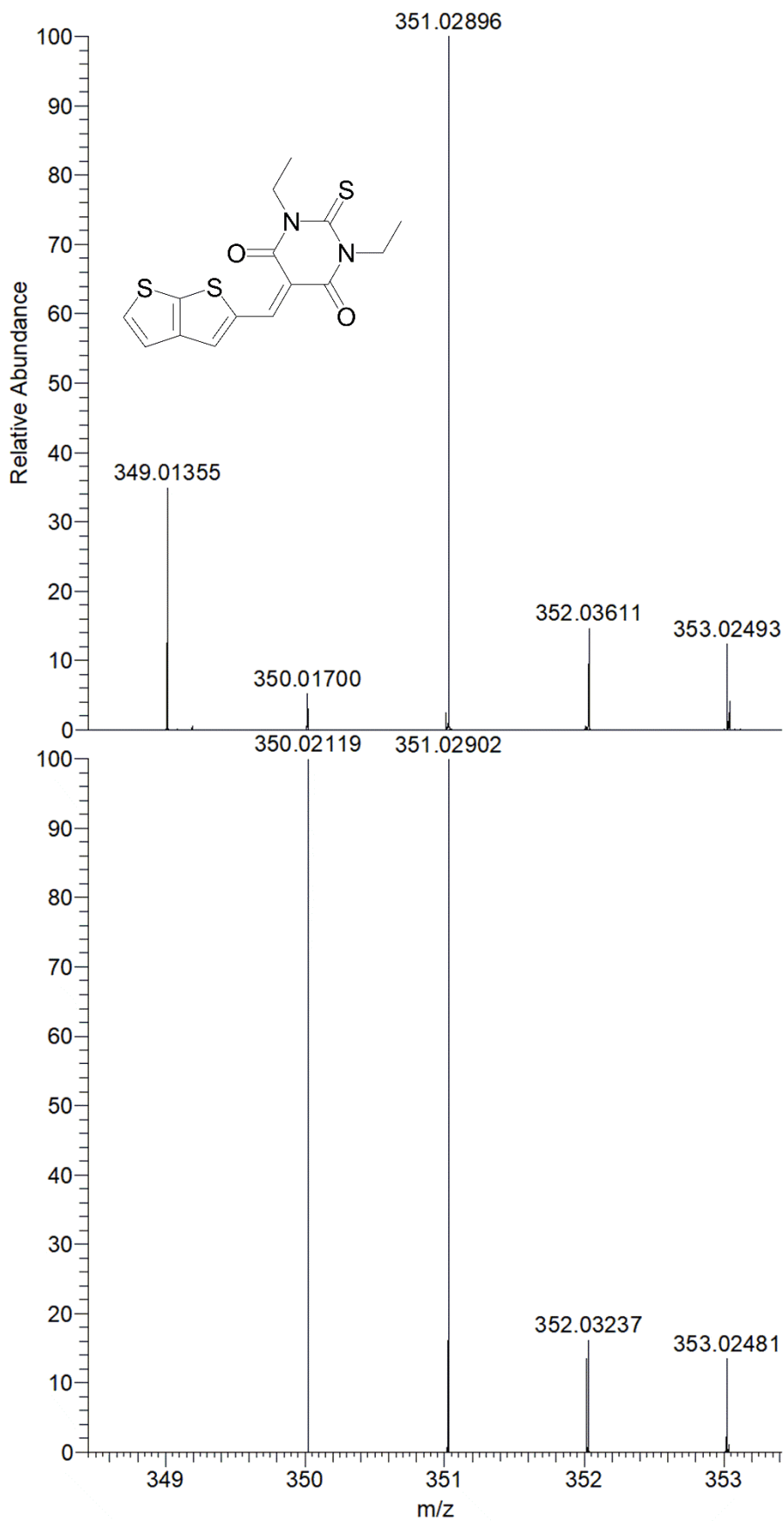




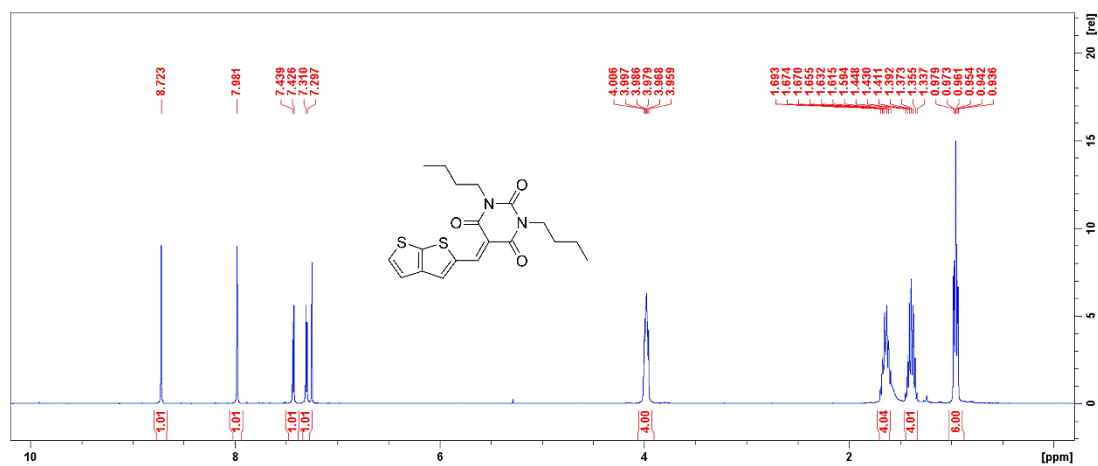
**Příloha 25.**  $^1\text{H}$  NMR spektrum chromoforu **2b** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



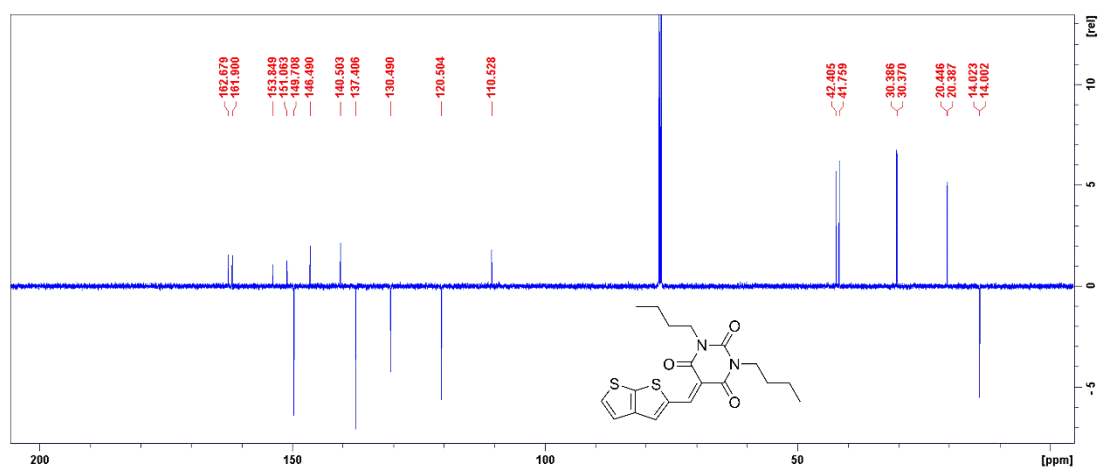
**Příloha 26.**  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektrum chromoforu **2b** (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



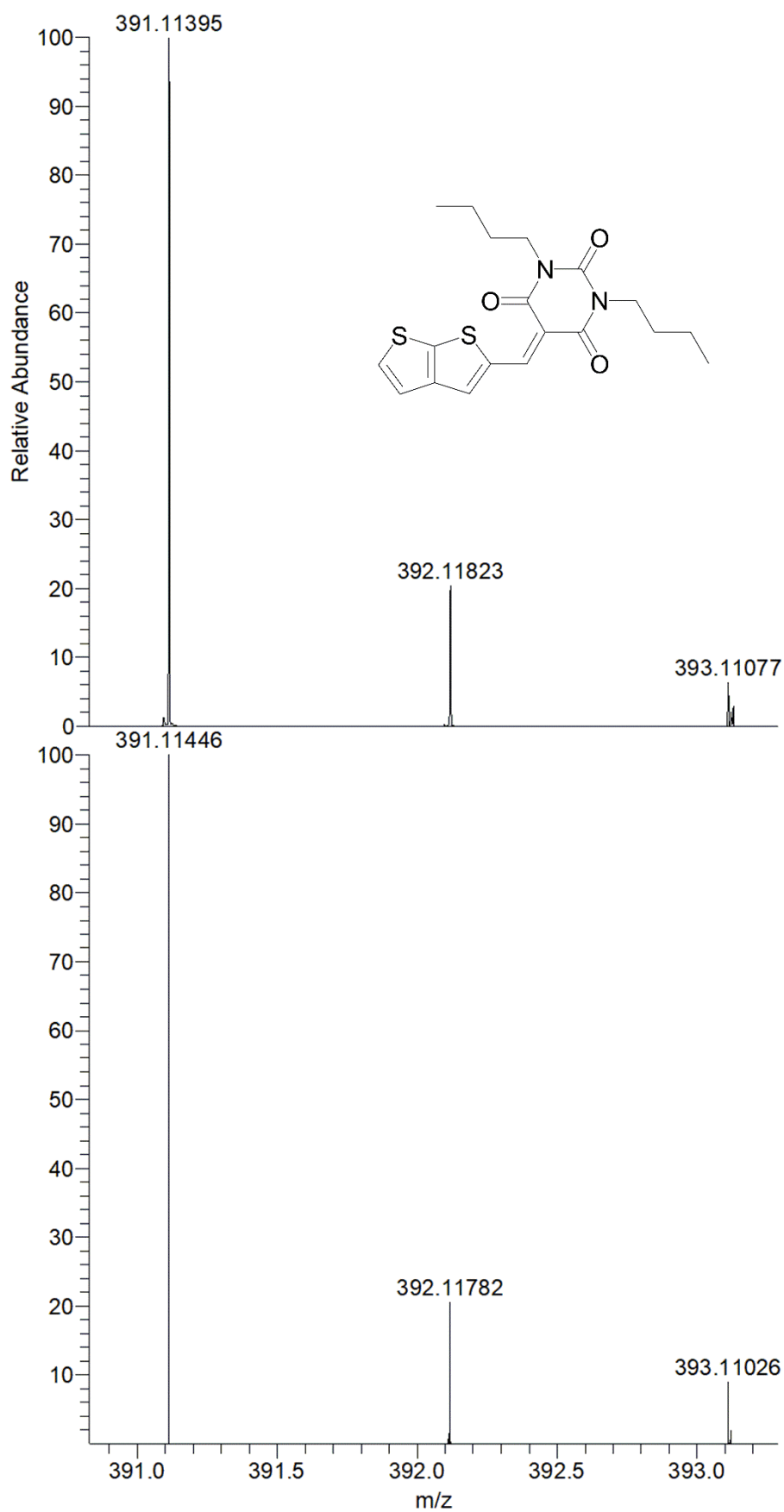
*Příloha 27.* Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu **2b**.



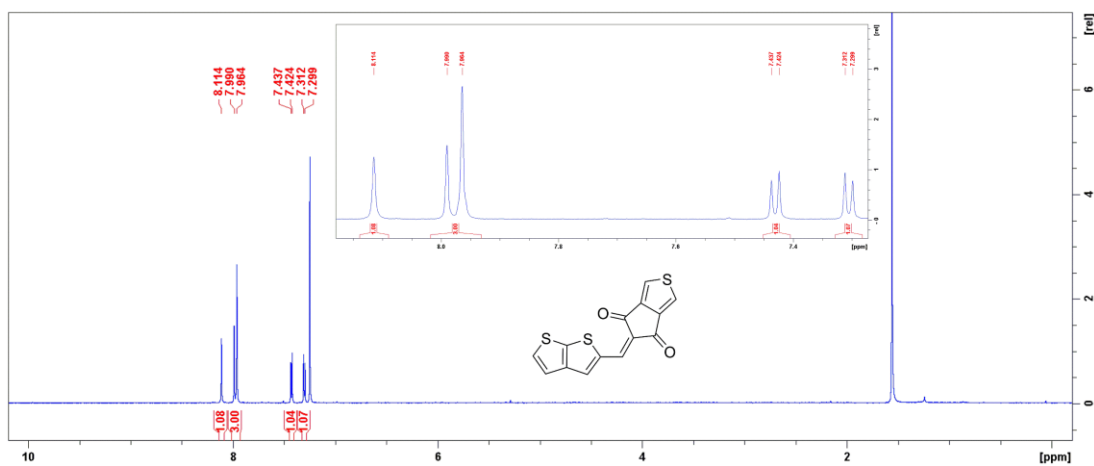
**Příloha 28.**  $^1\text{H}$  NMR spektrum chromoforu **2c** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



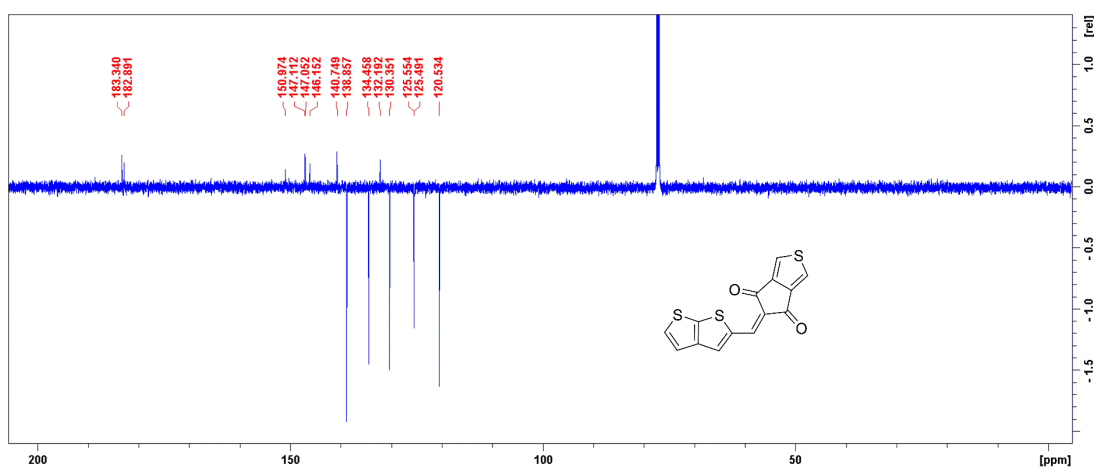
**Příloha 29.**  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektrum chromoforu **2c** (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



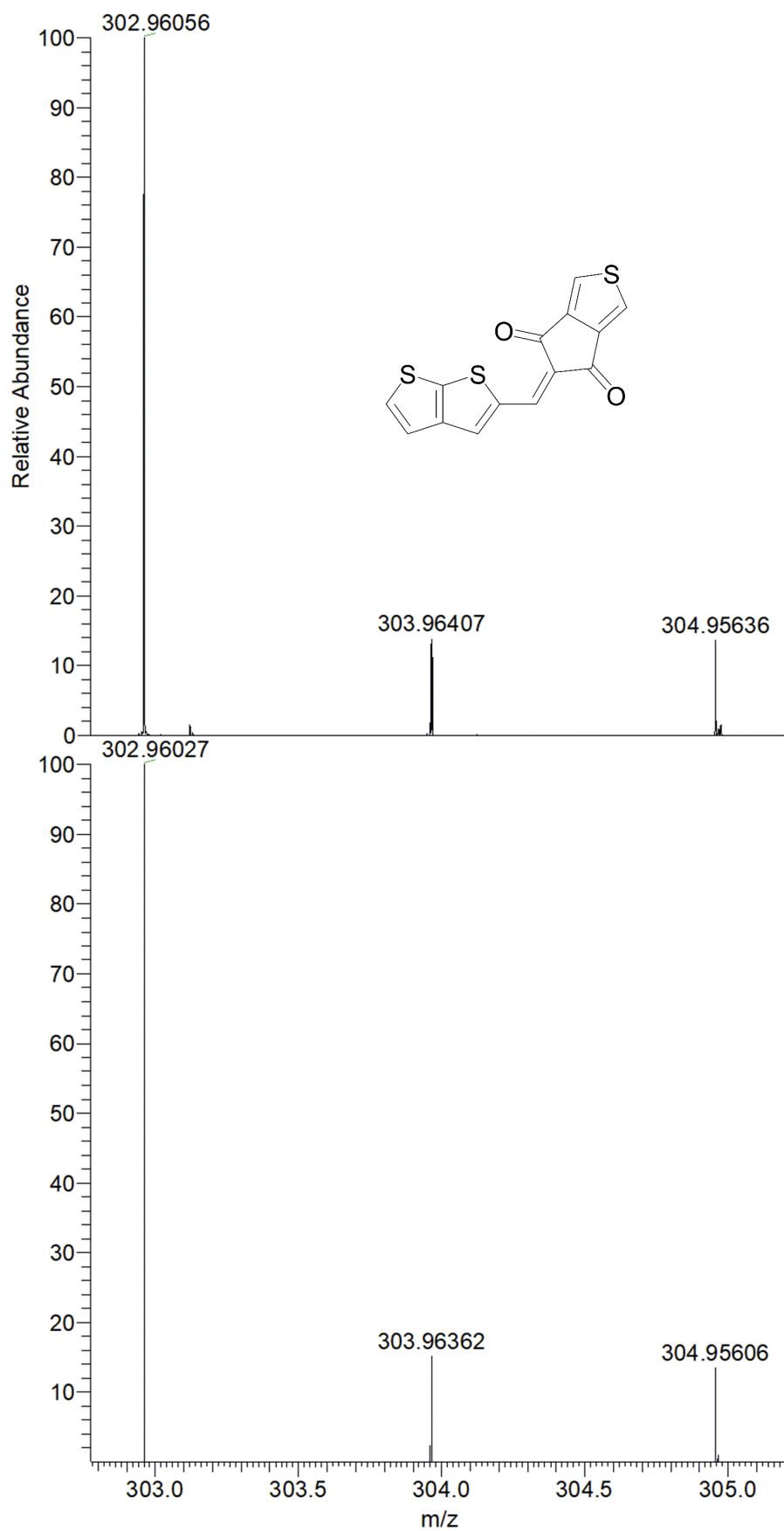
*Příloha 30.* Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu **2c**.



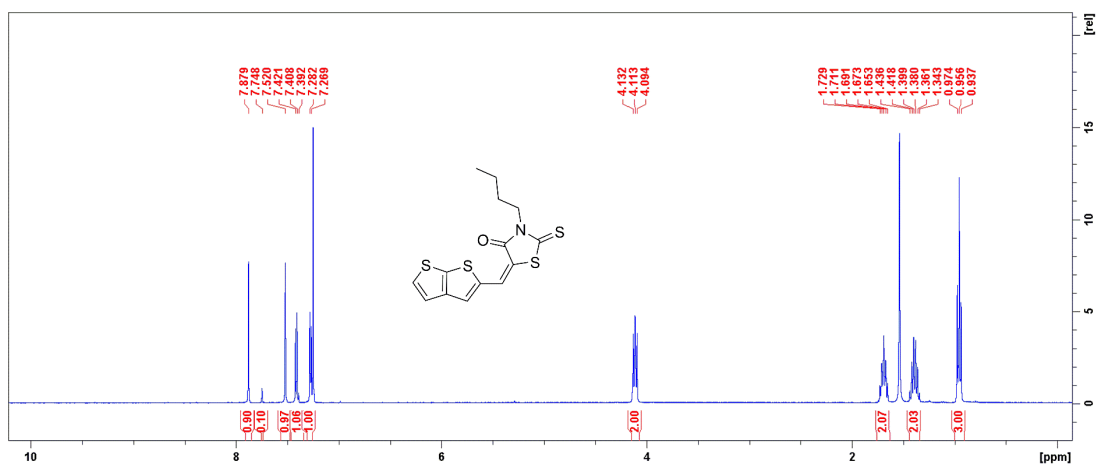
**Příloha 31.**  $^1\text{H}$  NMR spektrum chromoforu **2d** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



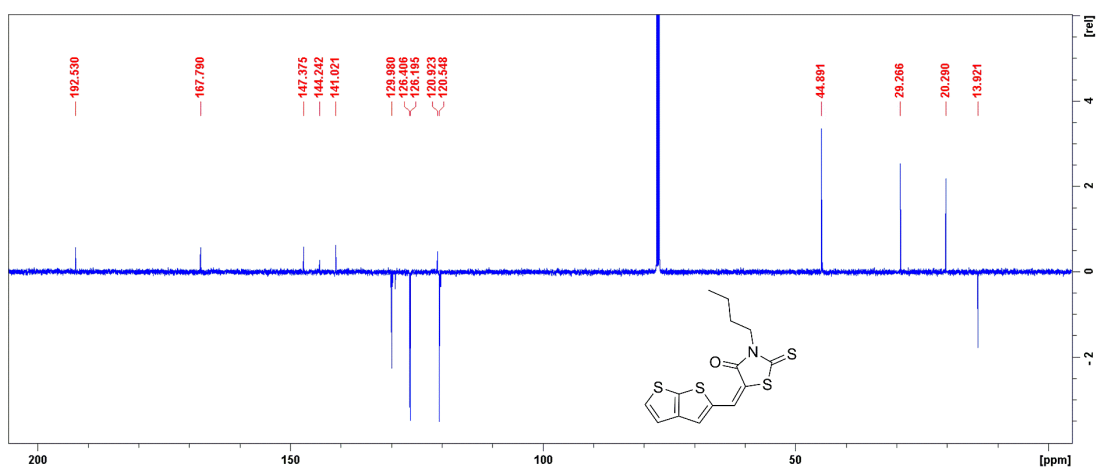
**Příloha 32.**  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektrum chromoforu **2d** (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



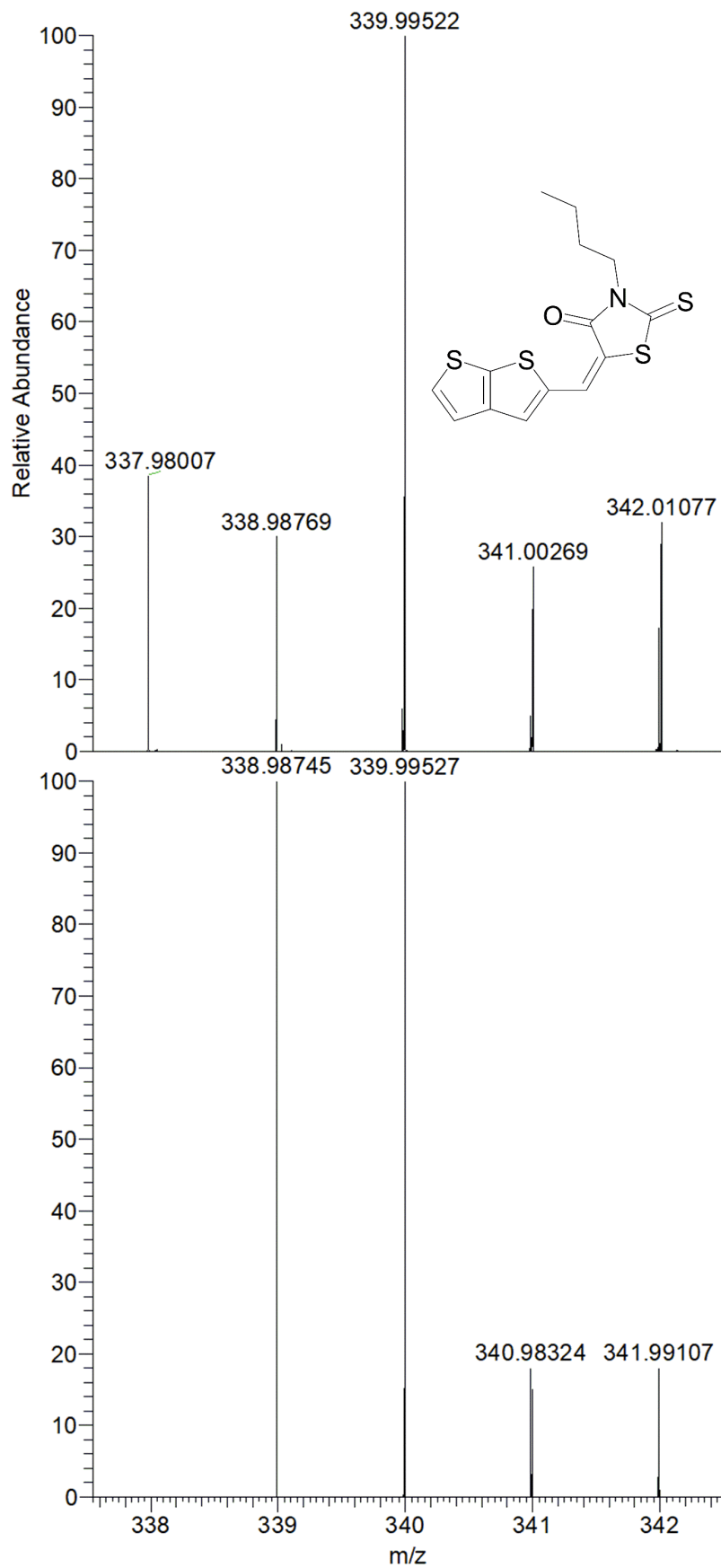
*Příloha 33.* Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu **2d**.



**Příloha 34.**  $^1\text{H}$  NMR spektrum chromoforu **2e** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

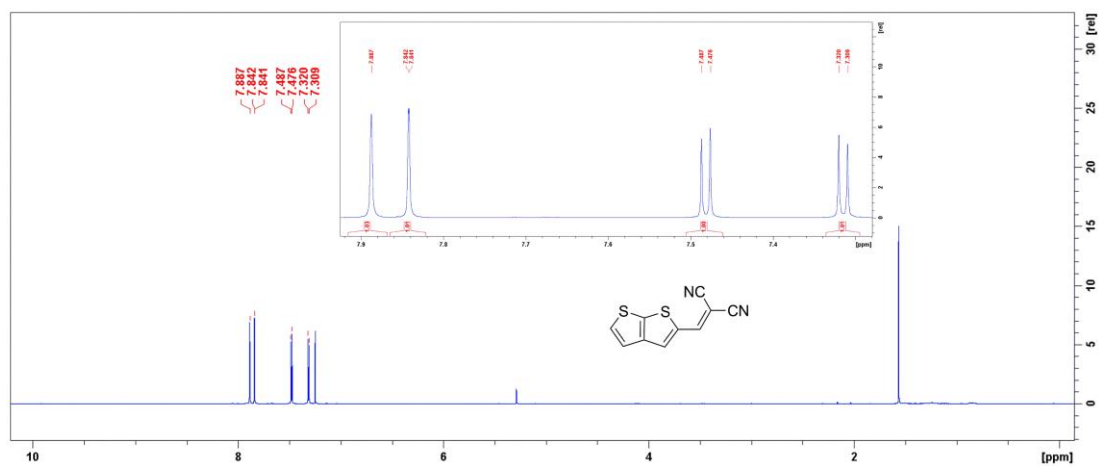


**Příloha 35.**  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektrum chromoforu **2e** (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

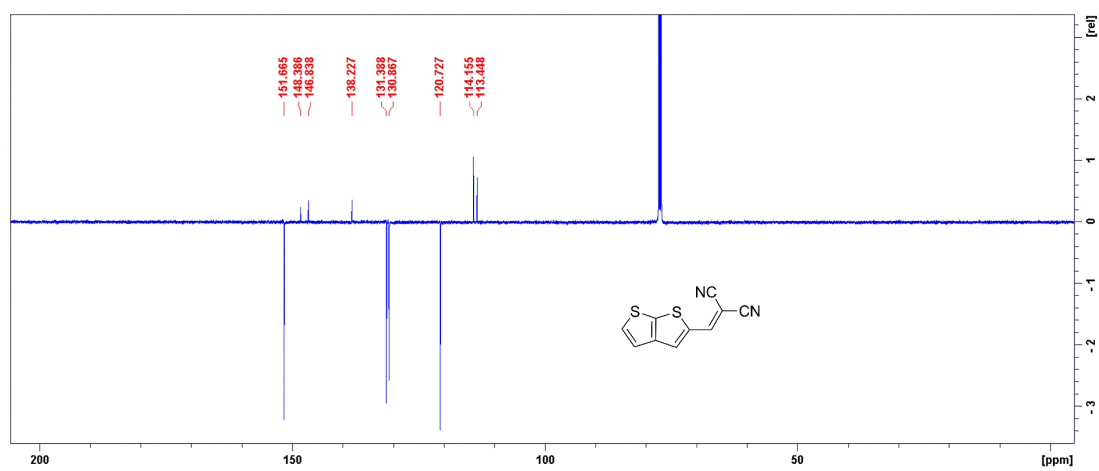


*Příloha 36.* Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu **2e**.

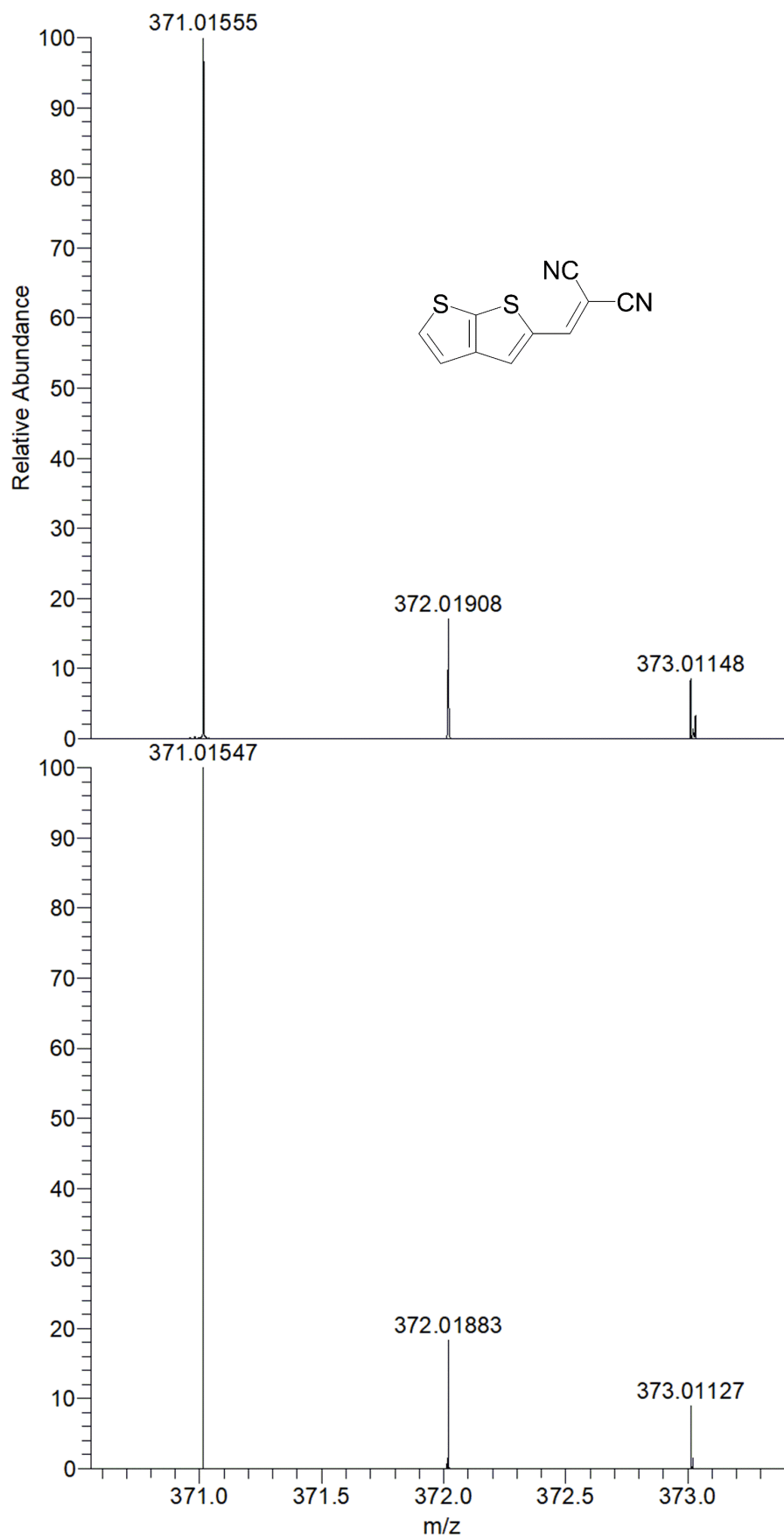




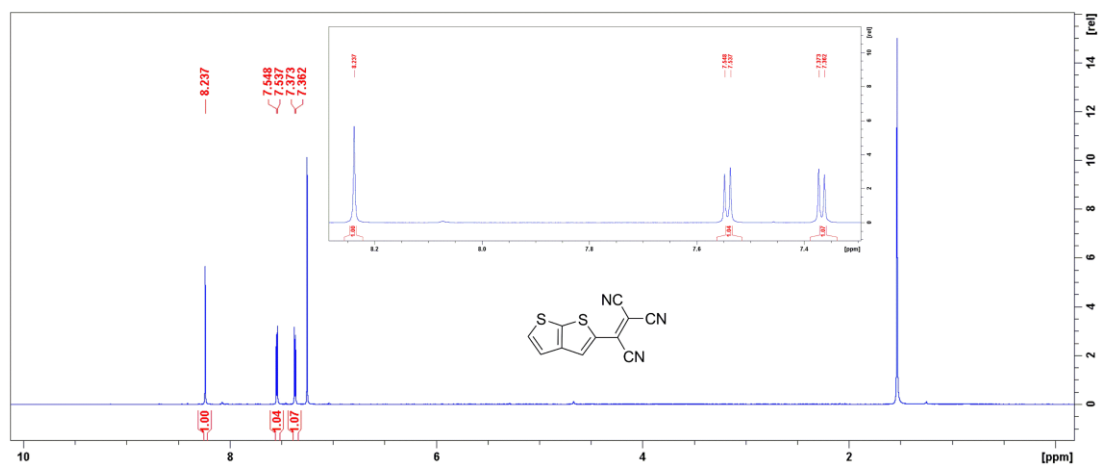
**Příloha 37.**  $^1\text{H}$  NMR spektrum chromoforu **2f** (500 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



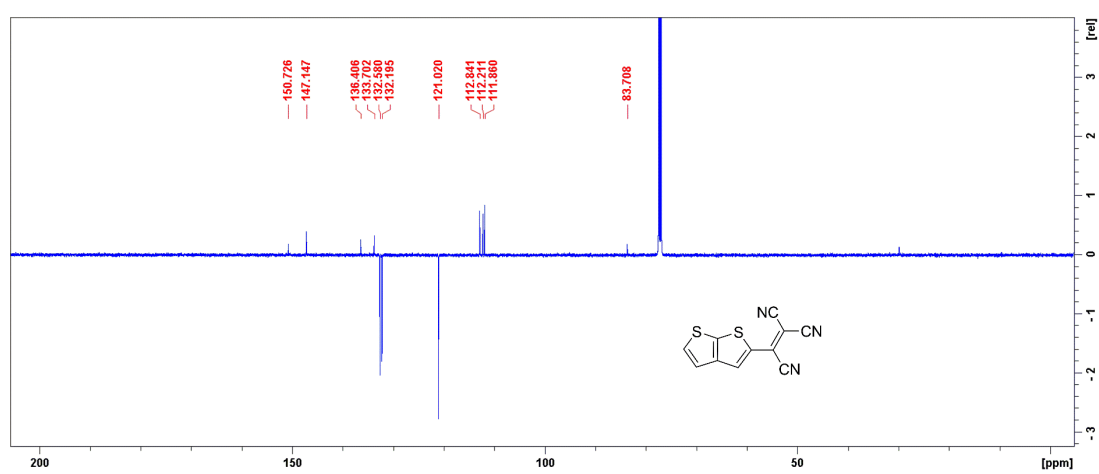
**Příloha 38.**  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektrum chromoforu **2f** (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



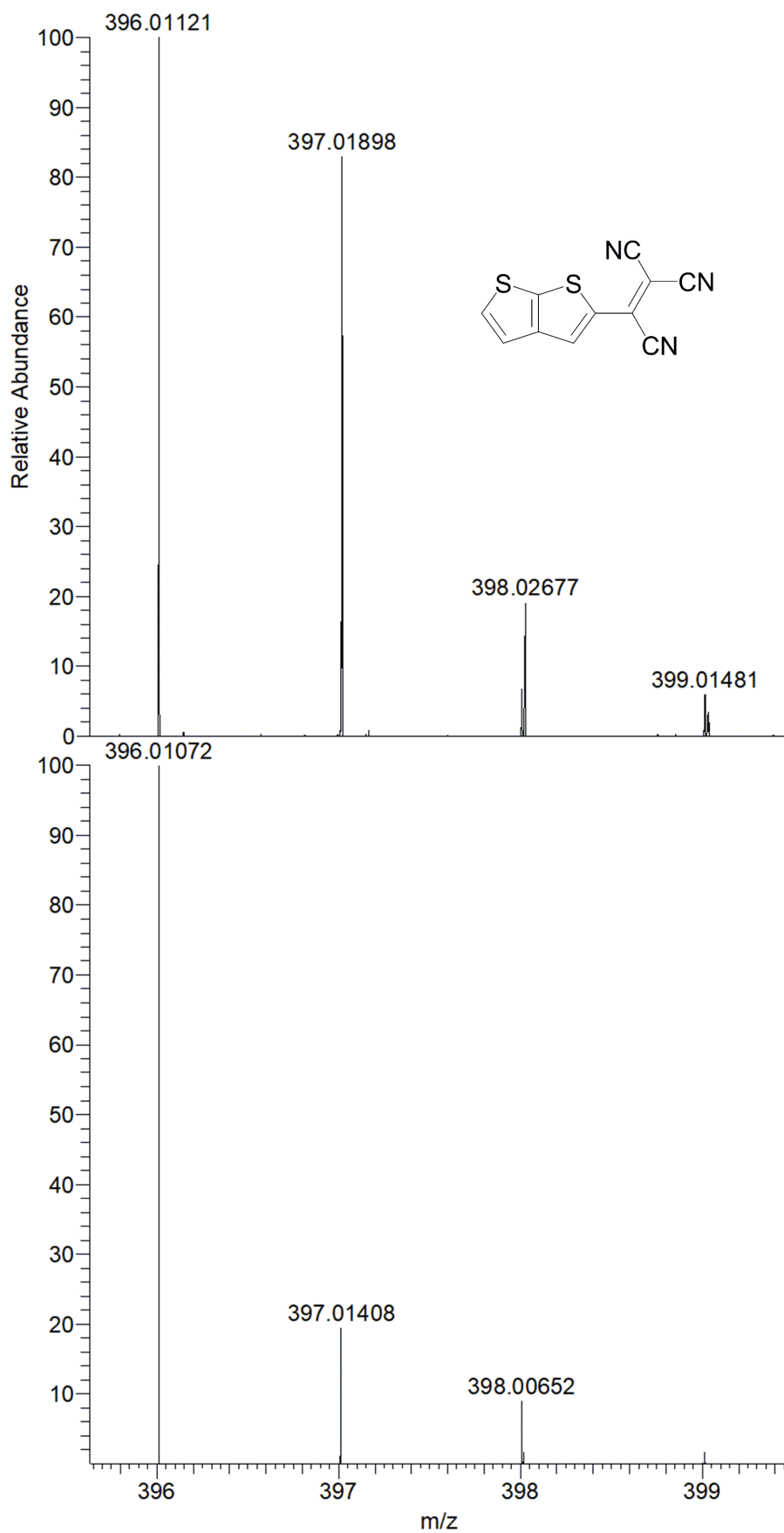
*Příloha 39.* Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu **2f**.



**Příloha 40.**  $^1\text{H}$  NMR spektrum chromoforu **2g** (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



**Příloha 41.**  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektrum chromoforu **2g** (125 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).



*Příloha 42.* Experimentální (nahore) a vypočtené (dole) MALDI spektrum chromoforu **2g**.

## ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Konjugované sloučeniny na bázi kondenzovaných derivátů thiofenu
Autor práce	Ing. Jan Podlesný
Obor	Organická chemie
Rok obhajoby	2019
Vedoucí práce	prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.
Anotace	<p>V rámci této disertační práce byla provedena literární rešerše zaměřená na syntetické postupy vedoucí k thieno[3,2-<i>b</i>]thiofenu, thieno[2,3-<i>b</i>]thiofenu a 4<i>H</i>-cyklopenta[<i>c</i>]thiofen-4,6(5<i>H</i>)-dionu. Literární rešerše se dále zabývala symetrickými strukturními modifikacemi obou thienothiofenových izomerů v polohách 2 a 5. Poslední část rešerše popisuje aplikace výše zmíněných heterocyklických sloučenin v různých oblastech optoelektroniky. V experimentální části této disertační práce bylo syntetizováno celkem 14 nových D-<math>\pi</math>-A push-pull chromoforů rozdělených do dvou sérií v závislosti na výše zmíněném použitém thienothiofenovém donoru. Aplikované akceptorní jednotky byly shodné pro obě série, tudíž vzniklo celkem 7 strukturně analogických párů cílových sloučenin. Ladění optoelektronických a termálních vlastností chromoforů bylo realizováno prostřednictvím záměny elektorn-donorního thienothiofenového resp. elektorn-akceptorního substituentu. Mezi využitě akceptorní jednotky byly zařazeny indan-1,3-dionová, <i>N,N</i>-diethylthiobarbiturátová, <i>N,N</i>-dibutylbarbiturátová, 4<i>H</i>-cyklopenta[<i>c</i>]thiofen-4,6(5<i>H</i>)-dionová, <i>N</i>-butylrhodaninová, dikyanvinyllová a trikyanvinyllová skupina. Struktura a čistota cílových chromoforů byla ověřena pomocí tenkovrstvé chromatografie, <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektroskopie, HR-MALDI hmotnostní spektrometrie a elementární analýzy. Vztahy mezi strukturou a vlastnostmi byly studovány s využitím diferenční skenovací kalorimetrie, termogravimetrické analýzy, elektrochemie, UV-VIS absorpční spektroskopie a pomocí SHG a THG experimentů. Získané výsledky byly rovněž doplněny o teoretické DFT kalkulace.</p>
Klíčová slova	thienothiofen, push-pull chromofor, elektron-donor/akceptor, optoelektronické vlastnosti, nelineární optika