

Posudek diplomové práce „3,6-Disubstituované deriváty 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dionu“

Autor: Bc. Jan Podledný

Hodnotitel: Ing. Jan Vyňuchal, Ph.D.

Diplomant v předkládané práci zaměřil pozornost na deriváty diketo-pyrrolo-pyrrolů (DPP) v souvislosti s jejich možnou aplikací v tzv. organické elektronice.

V teoretické části přehledně popsal syntetické cesty vedoucí k získání základního skeletu DPP. Dále se autor zaměřil na literární rešerši související se substitucí dusíkových atomů DPP a halogenací aromatických a heteroaromatických jader v poloze 3,6-pyrrolo-pyrrolového skeletu. Suzuki-Miyaurova, Sonogashirova, Migiti-Stilleho a Negishiho reakce jsou další popsané syntetické přístupy umožňující žádanou substituci DPP. V závěru teoretické části jsou nastíněny elektronické aplikace s možným využitím připravených derivátů. Jedná se o aplikace v tzv. OFET (Organic Field-Effect Transistor) a OPVC (Organic PhotoVoltaic Cell) zařízeních.

V experimentální části je autorem popsána příprava základního prekursoru - symetricky substituovaného derivátu DPP (sloučenina č. 105). Následně byla z důvodu zvýšení rozpustnosti provedena *N*-alkylace tohoto derivátu za obdržení derivátu s označením „106“ a poté byla provedena bromace vedoucí k výchozí sloučenině značené č. 107. Popsané cross-coupling reakce s uvedenou výchozí sloučeninou byly diplomantem použity pro přípravu čtyř nových derivátů DPP. Jednalo se o reakce se 4-(*N,N*-dimethylamino)fenylboronovou, 4-methoxyfenylboronovou, 2-thienylboronovou a 4-hydroxyfenylboronovou kyselinou. K připraveným sloučeninám byly dále připraveny analogické deriváty rozšířené o „-C≡C-“ skupinu. Zmíněné rozšíření chromoforu však nebylo provedeno pro derivát označený 111a, resp. nebyl připraven analog 111b. Na druhé straně byl připraven derivát DPP obsahující ferocen.

V diskusní části jsou porovnány výtěžky jednotlivých kroků s ohledem na oba typy použitých reakcí (Suzuki-Miyaurova a Sonogashirova reakce). Dále se autor zaměřil na studium vztahu mezi strukturou a barevností pro připravené deriváty s ohledem na zvolený substituent. Na základě absorpčních spekter v roztoku, diskutuje vliv přítomnosti trojné vazby, která dle předpokladu při architektuře modelových sloučenin způsobí planarizaci systému DPP. Tato skutečnost by se měla následně projevit i batochromním posunem absorpčních spektrů při porovnání látek série „a“ a série „b“. Autor také diskutuje vliv přítomnosti trojné z pohledu snížení interakce mezi donorní a akceptorní částí molekuly s následným hypsochromním posunem. Všechny připravené sloučeniny jsou charakterizovány pomocí techniky NMR. Dále byla použita technika IČ a MALDI-MS. V závěru práce autor uvádí navázanou mezinárodní spolupráci zaměřenou na studium připravených látek v aktivní vrstvě OFET tranzistoru.

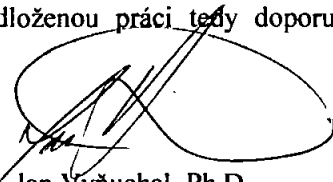
K diplomové práci bych si dovolil autorovi položit následující otázky a doporučení:

- V teoretické části práce v tabulce 1 jsou shrnuty některé optické a elektrochemické vlastnosti pro řadu polymerních sloučenin obsahující DPP jednotku. Pro případ porovnávání uvedených hodnot je vhodné podrobněji specifikovat metody a podmínky měření (rozpouštědlo, podmínky cyklické voltametrie, ... atd.). Uváděné absolutní hodnoty HOMO-LUMO hladin pro rozdílné deriváty získané z různých lit. zdrojů, resp. různým měření za rozdílných podmínek můžou být nepřesné.

- V experimentální části je pro derivát č. 105 uveden výtěžek 93 %. Vzhledem k předchozím publikovaným výsledkům a zkušenostem s průmyslovou výrobou DPP se domnívám, že byl produkt znečištěn, což vedlo k pozitivnímu ovlivnění výtěžku.
- V případě přípravy tohoto derivátu (105) je uvedeno refluxování reakční směsi při teplotě 145 °C. Domnívám se, že vzhledem k bodu varu použitého rozpouštědla (terc.-amylalkohol) došlo při sepisování práce k překlepu.
- Všechny uvedené deriváty jsou charakterizovány s využitím NMR, IČ a MALDI-MS technik. Dosažené výsledky potvrzují strukturu a vypovídají o vysoké čistotě připravených látek. V charakterizaci však není uvedena elementární analýza. Doplnění této základní analytické metody bude vyžadováno v případě následného publikování výsledků.
- Z jakého důvodu nebyla autorem připravena, případně diskutována, látka 111b? Připravením uvedeného derivátu by vznikla ucelená série látek „b“.
- V případě pokračování v práci by bylo zajímavé připravit základní chromofor série látek „a“, resp. série látek „b“. Jedná se o přípravu dvou základních (v poloze 4 nesubstituovaných) derivátů, které by následně umožnily porovnat optické, případně elektrické vlastnosti. Jednak s ohledem na vliv samotné substituce a následně s ohledem na inzerci „ $\text{—C}\equiv\text{C—}$ “ skupiny.
- Autor práce uvádí, že bylo připraveno celkem 9 push-pull chromoforů s centrálním akceptorním DPP jádrem. Vzhledem k symetrické substituci všech diskutovaných sloučenin se nejedná o přesné označení „push-pull“. Autorem připravené deriváty jsou, jak sám správně uvádí, strukturně složeny s „donorní částí-konjugovaného můstku-akceptorní část(DPP jádro)-konjugovaného můstku-donorní částí“. Označení push-pull je obvykle používáno pro nesymetrické molekuly obsahující na jedné straně konjugovaného můstku donorní a na druhé straně akceptorní skupinu (Ref. 54, případně Luňák S., Vyňuchal J., Vala M., Havel L., Hrdina R.: Synthesis, Absorption and Fluorescence of Polar Diketo-Pyrrolo-Pyrroles (DPP), Dyes and Pigments, **2009**, 82, 102–108)
- V referenci 32 je uvedena práce s aplikací cross-coupling reakcí vedoucí k přípravě *N*-substituovaných i nesubstituovaných derivátů DPP. Uvedený syntetický přístup s ohledem na obecně vyšší stabilitu *N*-nesubstituovaných derivátů by mohl být v práci více diskutován.

V předložené svázané práci byly přehozeny stránky 54 - 55, což nijak nesnižuje vysokou kvalitu a úroveň práce. Autor práce splnil všechny uvedené body zadání. Samotná práce je členěna velmi přehledně a čtivě. Diplomant vypracoval zadanou problematiku multidisciplinárně – nejen z pohledu syntézy, ale i z pohledu následné potenciální aplikace v organické elektronice. Předloženou práci tedy doporučuji k obhajobě a hodnotím stupněm

výborně.


Ing. Jan Vyňuchal, Ph.D.

Vedoucí výzkumu SBU PaB , Synthesia, a.s.