

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2018

Veronika Jelínková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

**Tetrathienylthiofen jako základní elektronově bohatý skelet π -konjugovaných
systémů**

Bc. Veronika Jelínková

Diplomová práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Veronika Jelínková**
Osobní číslo: **C15594**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Organická chemie**
Název tématu: **Tetrathienylthiofen jako základní elektronově bohatý skelet π -konjugovaných systémů**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

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

1. Proveďte literární rešerši přípravy a modifikace tetrathienylthiofenu a jeho využití především v organické elektronice.
2. Vhodným syntetickým postupem připravte tetrathienylthiofen a pokuste se o jeho další modifikace.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:
Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Filip Bureš, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie


Datum zadání diplomové práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěla poděkovat Prof. Filipu Burešovi, Ph.D. za odborné vedení, vstřícnost a trpělivost při tvorbě této diplomové práce. Dále děkuji svým kolegům a přátelům z Oddělení organických materiálů, Ústavu organické chemie a technologie, Univerzity Pardubice za jejich všestrannou pomoc a podporu. Největší dík patří mé rodině, která mi umožnila studovat a po celou dobu studií mne podporovala. V neposlední řadě bych ráda poděkovala svým přátelům.

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 18. 5. 2018

Veronika Jelínková

ANOTACE

Byla provedena literární rešerše zaměřená na syntézu a využití elektronově bohatého tetrathienylthiofenu (TTT) a jeho derivátů v π -konjugovaných systémech. V literatuře byly nalezeny tři způsoby přípravy TTT, z nichž cross-couplingové reakce byly experimentálně využity. V praktické části byla provedena optimalizace syntézy TTT pomocí Stilleho a Suzukiho-Miyauraovy reakce. Stilleho reakce se ukázala pro syntézu TTT výhodnější (86 %). S využitím těchto dvou typů cross-couplingových reakcí byly dále syntetizovány čtyři deriváty TTT nesoucí formyl, kyan, methoxy a benzo[*b*]thienyl substituenty, tři z těchto derivátů nebyly doposud v literatuře popsány. Derivát nesoucí čtyři formyl skupiny se jevil jako vhodný prekurzor pro syntézu složitějších push-pull chromoforů. Proto byly provedeny první pokusy o jeho modifikaci, a to ve smyslu Knoevenagelovy kondenzace s *N,N'*-dibutyl barbiturovou kyselinou. Základní elektronické vlastnosti připravených derivátů byly studovány pomocí PM7 semi-empirických kalkulací, které ukázaly na výrazné možnosti ladění vlastností TTT derivátů prostřednictvím periferních substituentů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tetrathienylthiofen, thiofen, elektron donor, cross-couplingové reakce, push-pull molekuly.

TITLE

Tetrathienylthiophene as a fundamental electron rich scaffold of π -conjugated system.

ANNOTATION

A literature search focusing on the synthesis and application of electron rich tetrathienylthiophene and its derivatives has been performed. Three synthetic methods leading to these compounds have been identified. The cross-coupling reactions have further been experimentally used. The optimization of TTT synthesis has been carried out utilizing Stille and Suzuki-Miyaura reactions as shown in the experimental part. The Stille reaction proved to be more suitable for the synthesis of parent TTT (86 %). Using these two types of cross coupling reactions, four TTT derivatives bearing formyl, cyano, methoxy, and benzo[*b*]thienyl substituents were synthesized. Three of these four derivatives were not published in the literature so far. The derivative bearing four formyl groups has further been used for the synthesis of push-pull chromophores via Knoevenagel condensation with *N,N'*-dibutylbarbituric acid. The fundamental electronic properties of target derivatives were studied by PM7 semi empirical calculations, which revealed a large property tuning for TTT derivatives through peripheral substitution.

KEYWORDS

Tetrathienylthiophene, thiophene, electron donor, cross-coupling reaction, push-pull molecules.

OBSAH

1. ÚVOD	15
2. TEORETICKÁ ČÁST	16
2.1. Syntéza TTT a jeho derivátů	16
2.1.1. Metoda A.....	16
2.1.2. Metoda B.....	19
2.1.3. Metoda C.....	20
2.2. Modifikace TTT	21
2.2.1. Bromace	21
2.2.2. Cross-coupling reakce.....	22
2.2.3. Oxidace	23
2.2.4. Oxidativní cyklizace.....	24
2.2.5. Polymerace.....	24
2.3. Syntéza tetrasubstituovaného thiofenu s ostatními pětičlennými heteroaromatickým substituenty	25
2.4. Deriváty TTT v organické elektronice	26
2.4.1. Organické solární články.....	26
2.4.2. Organické polemi řízené tranzistory	28
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	29
3.1. Obecné metody.....	29
3.2. Příprava organokovových prekurzorů	30
3.2.1. 5-(Tributylcín)thiofen-2-karbaldehyd 55	30
3.2.1. 5-(Tributylcín)thiofen-2-karbonitril 58	30
3.2.2. 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-metoxythiofen 59	31
3.2.1. 5-(Tributylcín)-2-metoxythiofen 60	31
3.3. Obecná metoda pro Suzukiho-Miyaurovu reakci.....	32
3.4. Obecná metoda pro Stilleho reakci.....	32
3.5. Tetra(thiofen-2-yl)thiofen 1 (TTT)	33
3.6. Tetra(5-formylthiofen-2-yl)thiofen 47	33
3.7. Sloučenina 48	34
3.8. Tetra(5-kyanthiofen-2-yl)thiofen 49	35
3.9. Tetra(5-metoxythiofen-2-yl)thiofen 50	35
3.10. Tetra(benzo[<i>b</i>]thien-2-yl)thiofen 51	36
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	38
4.1. Přehled připravených derivátů na bázi TTT	38

4.2.	Optimalizace syntézy tetra(thiofen-2-yl)thiofenu (TTT)	38
4.3.	Pokusy o další strukturní modifikace TTT	40
4.3.1.	Halogenace TTT.....	40
4.3.2.	Formylace TTT	41
4.3.3.	Zavedení kyan skupin na TTT	42
4.3.4.	Methoxy derivát TTT.....	43
4.3.5.	TTT derivát s přikondenzovaným benzenem.....	44
4.3.6.	Semi-empirické výpočty	45
5.	ZÁVĚR	47
6.	LITERATURA.....	48
7.	PŘÍLOHY	50

SEZNAM SCHÉMAT, OBRÁZKŮ A PŘÍLOH

Schémata

<i>Schéma 1.</i> Syntetické metody A–C vedoucí k derivátům TTT 1	16
<i>Schéma 2.</i> Syntéza TTT derivátů Stilleho cross-couplingem.....	17
<i>Schéma 3.</i> Příprava rozvětvených tetrathienylthiofenů 13–17 Stilleho cross-couplingem.	18
<i>Schéma 4.</i> Syntéza molekul typu 1 Suzukiho-Miyaurovým cross-couplingem.	19
<i>Schéma 5.</i> Příprava molekuly 20 Suzukiho-Miyaurovou reakcí.	19
<i>Schéma 6.</i> Syntéza molekul 1 a 7a ze substituovaného acetyleny.	20
<i>Schéma 7.</i> Příprava tetrathienylthiofenu 1 metodou C vycházející z α -hydroxyketonu 4	20
<i>Schéma 8.</i> Bromace derivátů tetrathienylthiofenu 7c a 30	21
<i>Schéma 9.</i> Modifikace bromovaného základního skeletu 1 Stilleho cross-couplingem.	22
<i>Schéma 10.</i> Prodloužení větví molekuly 32a Stilleho cross-couplingem.	22
<i>Schéma 11.</i> Oxidace periferních thiofenů v molekule tetra(benzo[b]thiofen-2yl)thiofenu 7b	23
<i>Schéma 12.</i> Sled reakcí vedoucí k produktu 40 , ve kterém je všech pět sir oxidováno.	23
<i>Schéma 13.</i> Oxidativní cyklizace molekul 18a-c , 31 a 7b	24
<i>Schéma 14.</i> Polymerace TTT.	25
<i>Schéma 15.</i> Syntéza tetrasubstitovaného thiofenu s pětičlennými heteroaromáty. .	25
<i>Schéma 16.</i> Cross-couplingové reakce vedoucí k základnímu skeletu TTT.	39
<i>Schéma 17.</i> Jodace thiofenu, procentuální zastoupení mono-, di- a trijodthiofenu z CG-MS analýzy.	40
<i>Schéma 18.</i> Neúspěšné bromace a jodace TTT prostřednictvím činidel NBS a NIS.	40
<i>Schéma 19.</i> Reakční cesty vedoucí k formyl derivátu 47	41
<i>Schéma 20.</i> Příprava organocínické sloučeniny 55	41
<i>Schéma 21.</i> Knoevenagelova kondenzace derivátu 52 s elektron akceptory.	42
<i>Schéma 22.</i> Příprava TTT push-pull derivátu 49 se čtyřmi periferními CN skupinami.	43
<i>Schéma 23.</i> Lithiace thiofen-2-karbonitrilu a jeho reakce s tributylcínchloridem. ...	43
<i>Schéma 24.</i> Syntéza tetramethoxy substituovaného TTT.	43

<i>Schéma 25.</i> Příprava organokovových derivátů methoxythiofenu.....	43
<i>Schéma 26.</i> Syntéza TTT derivátu 51 s přikondenzovanými benzenovými jádry. ...	44

Obrázky

<i>Obrázek 1.</i> Schéma push-pull chromoforu s tetrathienylthiofenem jako elektron-donorem.	15
<i>Obrázek 2.</i> Tetrathienylthiofen (TTT), thiofen (Th) a trifenylamin (TPA) s akceptorními větvemi.	15
<i>Obrázek 3.</i> Molekuly 46 a 32b obsahující TTT motiv použité v organických solárních člancích.....	26
<i>Obrázek 4.</i> Derivát 42 s aplikací v OFET.....	28
<i>Obrázek 5.</i> Cílové sloučeniny.	38
<i>Obrázek 6.</i> PM7-optimalizovaná geometrie a HOMO (červeně) a LUMO (modře) lokalizace v molekule TTT. ^[21]	38
<i>Obrázek 7.</i> HOMO(-1) a LUMO(+1) lokalizace ve vybraných TTT derivátech.	46

Přílohy

<i>Příloha 1.</i> ¹ H NMR (CDCl ₃ , 25 °C, 400 MHz) spektrum TTT 1	50
<i>Příloha 2.</i> ¹³ C NMR (CDCl ₃ , APT, 25 °C, 400 MHz) spektrum TTT 1	50
<i>Příloha 3.</i> GC-MS spektrum TTT 1	51
<i>Příloha 4.</i> HR-MALDI-MS spektrum TTT 1 , nalezená hodnota M ⁺ nahoře, kalkulovaná dole.	51
<i>Příloha 5.</i> ¹ H NMR (CDCl ₃ , 25 °C, 400 MHz) spektrum aldehydu 47	52
<i>Příloha 6.</i> ¹³ C NMR (CDCl ₃ , APT, 25 °C, 400 MHz) spektrum aldehydu 47	52
<i>Příloha 7.</i> ¹ H NMR (CDCl ₃ , 25 °C, 400 MHz) spektrum chromoforu 48	53
<i>Příloha 8.</i> HR-MALDI-MS spektrum chromoforu 48 , nalezená hodnota M ⁺ nahoře, kalkulovaná dole.	53
<i>Příloha 9.</i> ¹ H NMR (CDCl ₃ , 25 °C, 500 MHz) spektrum derivátu 49	54
<i>Příloha 10.</i> ¹³ C NMR (CDCl ₃ , APT, 25 °C, 500 MHz) spektrum aldehydu 49	54
<i>Příloha 11.</i> HR-MALDI-MS spektrum derivátu 49 , nalezená hodnota M ⁺ nahoře, kalkulovaná dole.	55
<i>Příloha 12.</i> ¹ H NMR (CDCl ₃ , 25 °C, 500 MHz) spektrum derivátu 50	55
<i>Příloha 13.</i> ¹³ C NMR (CDCl ₃ , APT, 25 °C, 500 MHz) spektrum derivátu 50	56

Příloha 14. HR-MALDI-MS spektrum derivátu 50 , nalezená hodnota M^+ nahoře, kalkulovaná dole.	56
Příloha 15. ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz) spektrum derivátu 51	57
Příloha 16. ^{13}C NMR (CDCl_3 , APT, 25 °C, 500 MHz) spektrum derivátu 51	57
Příloha 17. HR-MALDI-MS spektrum derivátu 51 , nalezená hodnota M^+ nahoře, kalkulovaná dole.	58

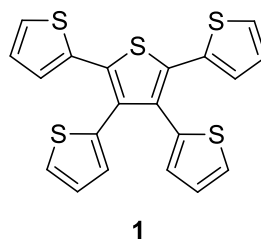
ZKRATKY

Ac	=	acetyl
Aq.	=	vodný roztok
BA	=	<i>N,N</i> -dibutyl barbiturová kyselina
BPIn	=	4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
BT	=	benzo[<i>b</i>]thiofen
Bu	=	butyl
Cy	=	cyklohexyl
Db	=	dibenzylidenaceton
DCM	=	dichlormethan
DHB	=	2,5-dihydroxybenzoová kyselina
DMF	=	<i>N,N</i> -dimethylformamid
Et	=	ethyl
GC-MS	=	plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem (gass chromatography - mass spektroskopie)
HOMO	=	nejvyšší obsazený molekulový orbital (highest occupied molecular orbital)
<i>i</i> Pr	=	isopropyl
LUMO	=	nejnižší neobsazený molekulový orbital (lowest unoccupied molecular orbital)
Me	=	methyl
NBS	=	<i>N</i> -bromsukcinimid
NIS	=	<i>N</i> -jodsukcinimid
THF	=	tetrahydrofuran
OFET	=	organický polem řízený tranzistor (organic field-effect transistor)
OLED	=	organická světlo-emitující dioda (organic light emitting diode)
OSC	=	organický solární článek (organic solar cell)
OTFTs	=	tenkovrstvé tranzistory (thin-film transistors)
Ph	=	fenyl
PTSA	=	toluen-4-sulfonová kyselina

SPhos	=	2-dicyclohexylfosfino-2',6'-dimethoxybifenyl
Th	=	thiofen
TPA	=	trifenylamin
TTT	=	tetra(thiofen-2-yl)thiofen

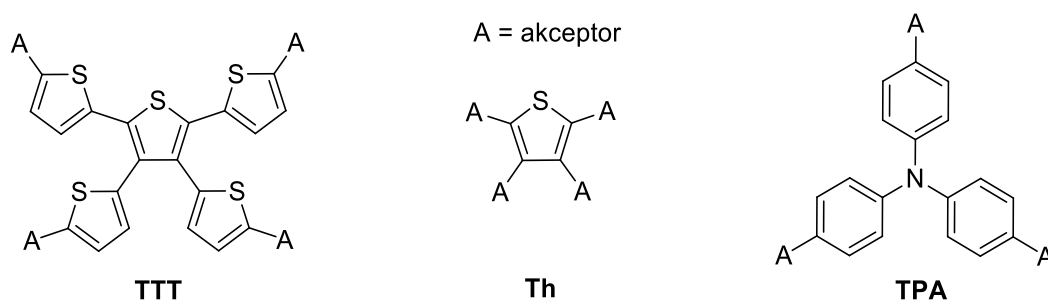
1. ÚVOD

Tato diplomová práce se zabývá tetra(thiofen-2-yl)thiofenem (tetrathienylthiofen, TTT – **1**, *Obrázek 1*) se zaměřením na jeho využití v π -konjugovaných systémech, především v push-pull uspořádání.



Obrázek 1. Schéma push-pull chromoforu s tetrathienylthiofenem jako elektron-donorem.

TTT je elektronově bohatá molekula, kterou lze využít v π -konjugovaných systémech s vnitřním přenosem náboje, kde může představovat centrální elektronové donorní centrum, na které lze navázat čtyři π -konjugované větve s periferními akceptorními substituenty za vzniku push-pull chromoforu (*Obrázek 2*). V takto uspořádaném systému dochází ke čtyřnásobnému vnitřnímu přenosu náboje z donoru na akceptory a lze ho tak označit za tetrapodální. TTT je analogický k hojně využívaným centrálním donorům na bázi trifenylaminu (TPA)^[1] nebo samotného thiofenu (Th)^[2] (*Obrázek 2*). Rozšiřuje tak paletu konjugovaných strukturních motivů vyskytujících se v push-pull molekulách, které našly rozmanité uplatnění zejména v organické elektronice (OSC, OLED, OFET, apod.)



Obrázek 2. Tetrathienylthiofen (TTT), thiofen (Th) a trifenylamin (TPA) s akceptorními větvemi.

2. TEORETICKÁ ČÁST

V následujících kapitolách diplomové práce budou probrány syntetické přístupy a konkrétní příklady přípravy TTT **1** včetně jeho derivátů. Dále budou uvedeny postupy, kterými lze molekulu **1** dále modifikovat a funkcionalizovat a poté bude pojednáno o syntéze 2,3,4,5-tetrasubstituovaném thiofenu s ostatními pětičlennými heteroaromáty. V poslední kapitole teoretické části bude nastíněno využití těchto látek v optoelektronických zařízeních.

2.1. Syntéza TTT a jeho derivátů

Syntézu základního skeletu TTT **1** resp. jeho derivátu lze podle dostupné literatury uskutečnit třemi způsoby, které jsou shrnuty ve *Schématu 1*. Tyto metody označené písmeny A–C vycházejí ze dvou různých syntetických přístupů. Centrální molekula thiofenu může do reakce vstupovat jako halogenovaný prekurzor, který je dále modifikován (metoda A) nebo je středový heterocyklus tvořen přímo při reakci (metody B a C). Jednotlivé syntetické metody A–C jsou blíže rozebrány v následujících kapitolách.

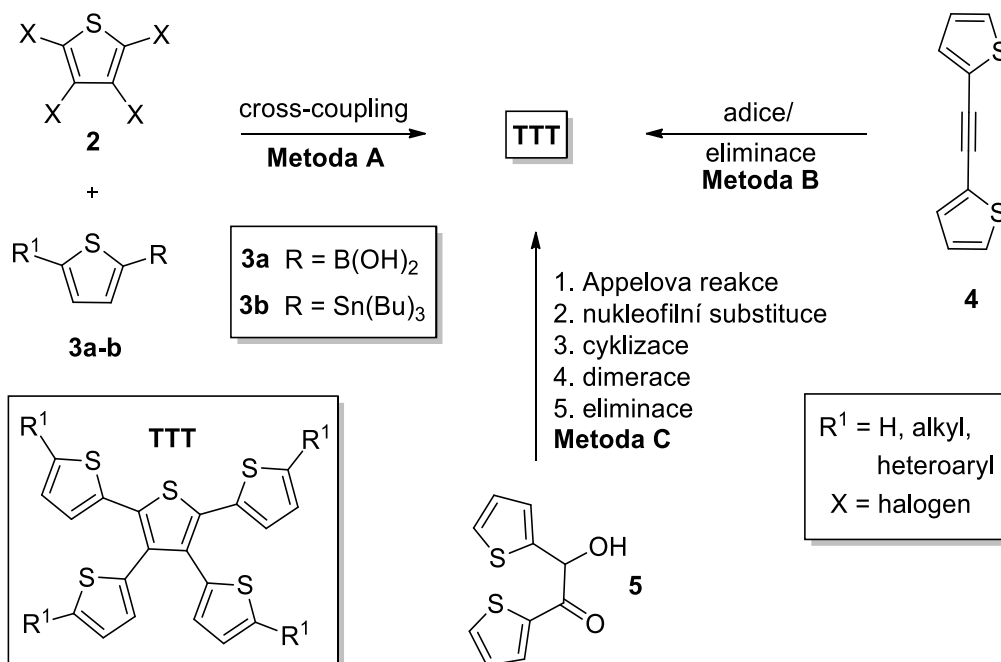


Schéma 1. Syntetické metody A–C vedoucí k derivátům TTT **1**.

2.1.1. Metoda A

Od objevu cross-couplingových reakcí patří tento typ syntéz k nejvíce využívanému způsobu přípravy molekul typu **1**. Při cross-couplingové reakci reaguje

halogenderivát s organokovovým činidlem v přítomnosti katalyzátoru, který je zpravidla tvořen komplexem palladia. Nejběžnější typy těchto katalyzátorů můžeme vidět ve *Schématu 2* a *Schématu 4*. Mechanismus cross-couplingu sestává ze tří kroků. Prvním krokem je oxidativní adice, kdy dochází k inerci atomu palladia do vazby uhlík-halogen. V dalším stupni organokov transmetaluje ligand na palladiu. Následuje redukční eliminace, která je opakem oxidativní adice a při níž dochází k redukci palladia a vytvoření žádané vazby mezi dvěma ligandy. Jednotlivé typy cross-couplingů se liší použitým kovem v organokovové sloučenině. Literatura uvádí dva druhy použitých cross-couplingů pro syntézu molekul typu **1**.

Stilleho cross-coupling spočívá v katalyzované reakci organocíníčitě sloučeniny a halogenderivátu, který ve *Schématu 2* představuje tetrabromthiofen **6**. Tato reakce umožňuje na thiofen navázat řadu substituentů na bázi thiofenu za vzniku produktů **1** a **7a–c**. Reakce jsou nejčastěji katalyzovány tetrakis(trifenylfosfin)palladiem a bis(trifenylfosfin)palladium dichloridem a výtěžky těchto reakcí se pohybují v rozmezí 46–79 %.^[3–7]

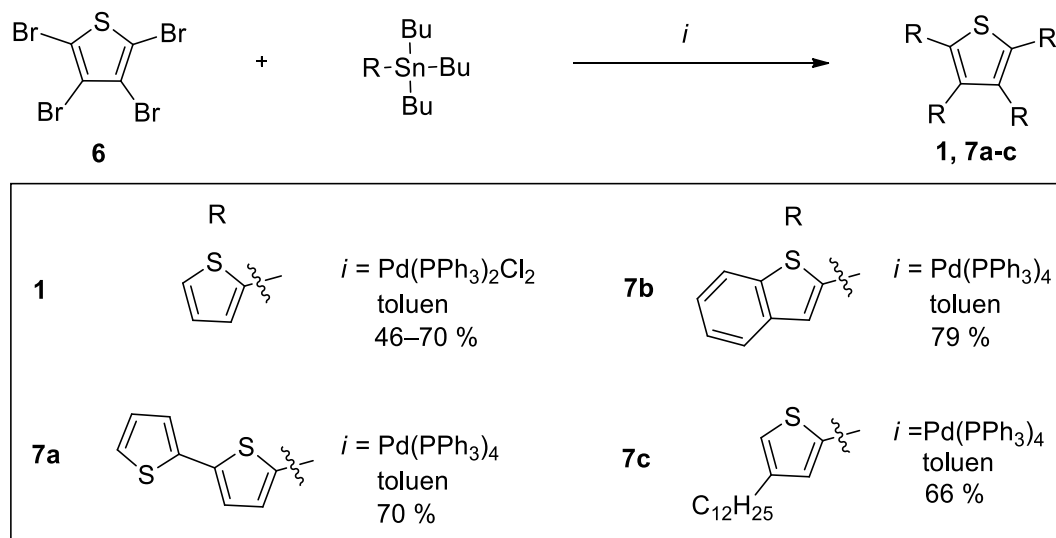


Schéma 2. Syntéza TTT derivátů Stilleho cross-couplingem.

Tohoto typu cross-couplingu lze využít i pro syntézu rozvětvených derivátů TTT, jak je vidět ve *Schématu 3*. Výchozími deriváty vstupujícími do Stilleho reakce jsou polybromovaný bithiofen **8**, trithiofeny **9** a **10**, tetrathiofen **11** a pentathiofen **12**. Tyto bromované prekurzory podléhají několikanásobné reakci s thiofencíníčitými organokovy za vzniku produktů **13–17**.^[5,8] U rozvětvených oligothiofenů **13a** a **14a**

výtěžek cross-couplingů klesá s počtem navázaných substituentů. Pro molekulu **13a** činí 65 %, avšak pro molekulu **14a** pouze 4,2 %.^[5]

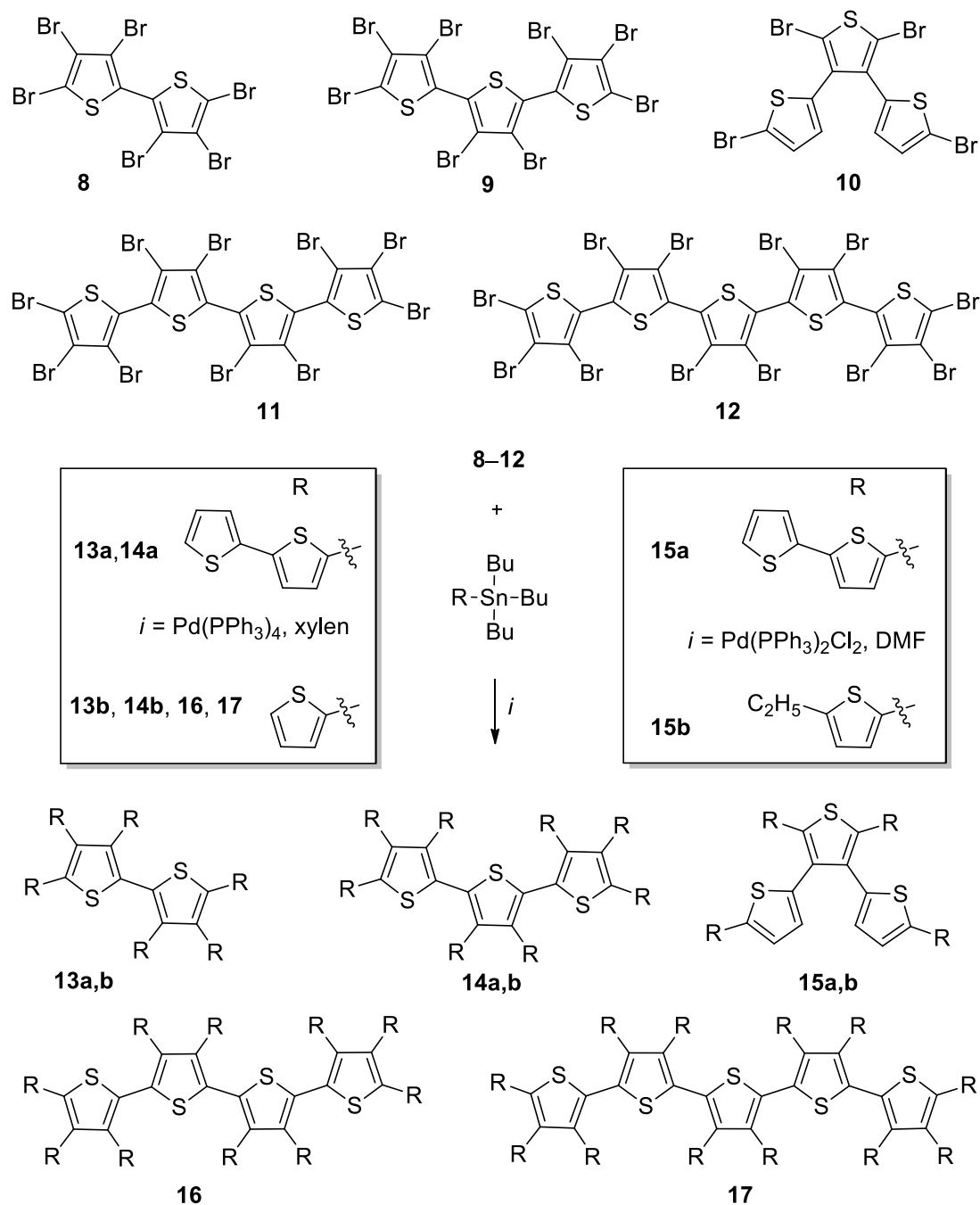


Schéma 3. Příprava rozvětvených tetrathienylthiofenů **13–17** Stilleho cross-couplingem.

Druhým typem cross-couplingu je Suzukiho-Miyaurova reakce. Jedná se o reakci holegenderitátu s vhodným derivátem bóru, kterým je nejčastěji boronová kyselina nebo její ester. Reakce vyžaduje kromě účasti palladiového katalyzátoru také přítomnost báze. *Schéma 4* uvádí čtyřnásobnou Suzukiho-Miyaurovu reakci

tetrahalogenthiofenu s různými deriváty thiofenboronové kyseliny. Při syntéze nesubstituovaného TTT (**1**) byl pro zvýšení výtěžku reakce použit fosfan L.^[9-11]

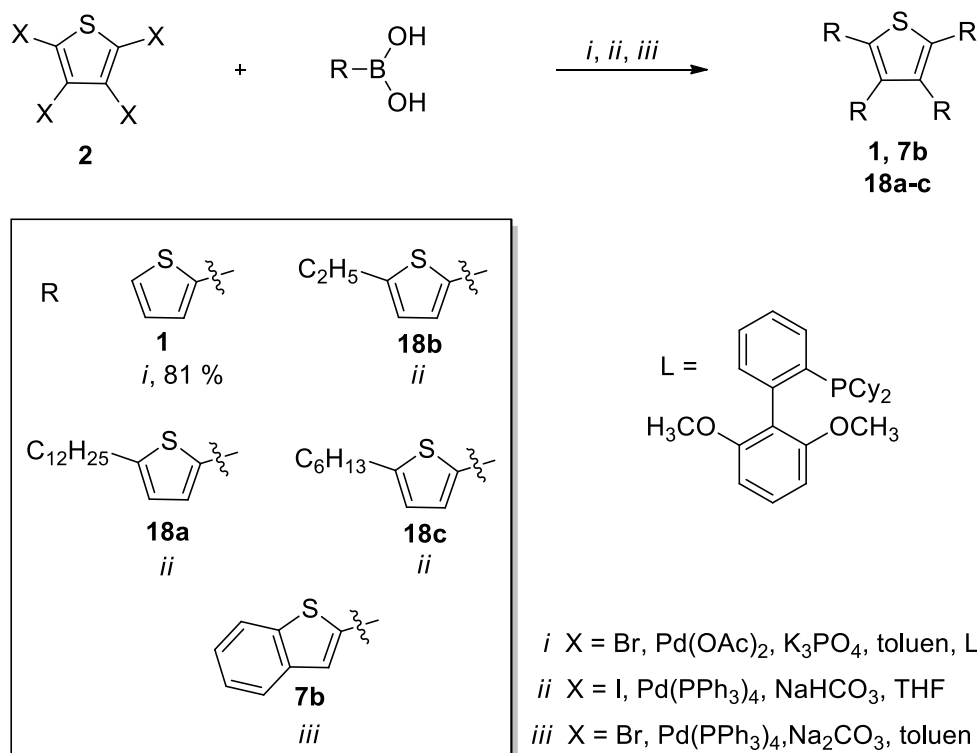


Schéma 4. Syntéza molekul typu **1** Suzukiho-Miyaurovým cross-couplingem.

Obdobně jako u Stilleho cross-couplingu lze i zde uvést příklad, ve kterém byla Suzuki-Miyaurova reakce využita pro přípravu rozvětvené nesymetrické molekuly typu **1**. Bromovaný trithiofen **10** reaguje se čtyřmi ekvivalenty thiofenboronové kyseliny **19** za katalýzy Pd(PPh₃)₄. Výtěžek produktu **20** je 65 % (Schéma 5).^[8]

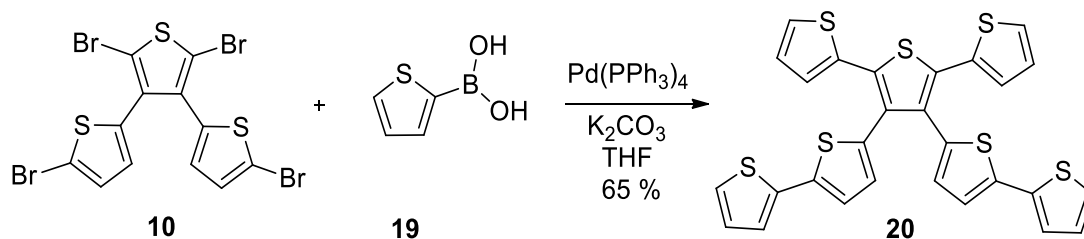


Schéma 5. Příprava molekuly **20** Suzukiho-Miyaurovou reakcí.

2.1.2. Metoda B

Podle starších literárních zdrojů může sloužit jako prekurzor pro tvorbu TTT a jeho derivátů substituovaný acetylen **21**, který reaguje s elementární sírou při

teplotě 205–215 °C. Mechanismus reakce je znázorněn ve *Schématu 6*. V prvním kroku se síra aduje na trojnou vazbu za vzniku 1,2-dithietu **22**. Následně dochází k tautomerizaci kruhu na 1,2-dithion **23**, který reaguje s další molekulou výchozího acetylenu a vzniká šestičlenný tetrasubstituovaný 1,4-dithin **24**. V posledním kroku reakce dochází k eliminaci jedné síry a vzniku produktu v 57% výtěžku pro oba deriváty **1** i **7a**.^[12,13]

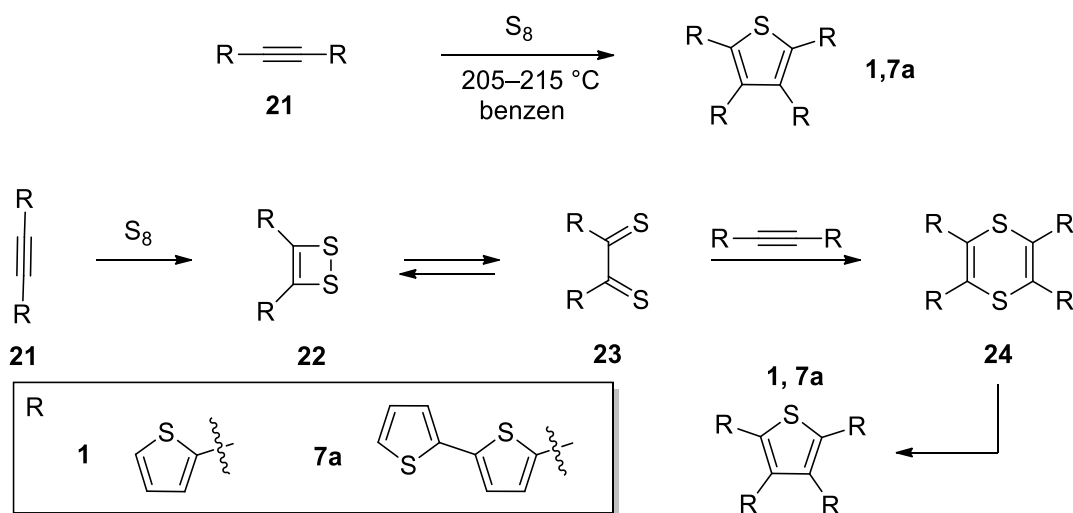


Schéma 6. Syntéza molekul **1** a **7a** ze substituovaného acetylenu.

2.1.3. Metoda C

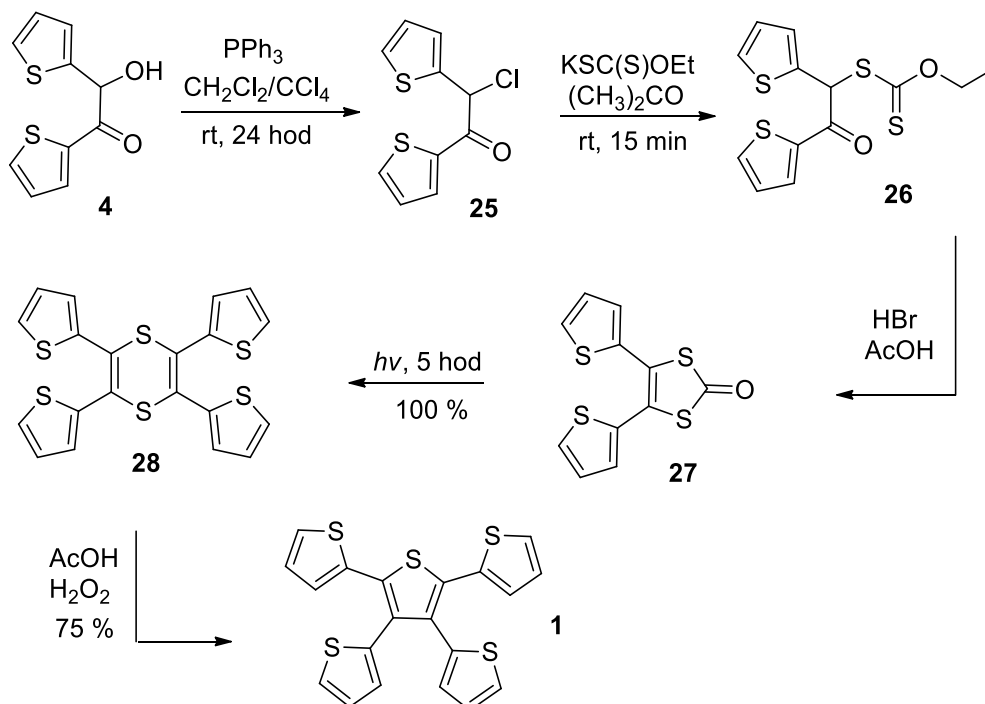


Schéma 7. Příprava tetrathienylthiofenu **1** metodou C vycházející z α -hydroxyketonu **4**.

Posledním syntetickým postupem k získání molekuly **1** je pětikroková syntéza vycházející z α -hydroxyketonu/benzoinu **4**. Ten je Appelovou reakcí převeden na α -chlorketon **25**, který následně podléhá nukleofilní substituci dithiokarbonátem draselným a takto vzniklá sloučenina **26** v kyselém prostředí cyklizuje za vzniku 1,3-dithiol-2-onu **27**. V dalším kroku dochází ke kvantitativní dimerizaci molekuly **27** za vzniku šestičlenného dithinu **28**, který obdobně jako v metodě B eliminuje síru a vzniká produkt **1** ve výtěžku 75 % (*Schéma 7*).^[14]

2.2. Modifikace TTT

2.2.1. Bromace

Zavedením bromu na základní skelet TTT lze získat reaktivní prekurzor pro další modifikace, zejména cross-couplingové reakce. Bromace je elektrofilní aromatická substituce, kde je atom vodíku nahrazován atomem bromu. U thenylových zbytků v TTT k tomu dochází selektivně v polohách 5. K realizaci této reakce se často používá *N*-bromosukcinimid. Reakce se kyselé katalyzuje, protože vodíkové kationty napomáhají uvolnění bromoniového kationtu. Přítomnost, respektive nepřítomnost kyseliny v reakci by mohla být příčinou velkého rozdílu ve výtěžcích dvou reakcí, které ukazuje *Schéma 8*, kde čtyřnásobná bromace za katalýzy kyselinou octovou poskytla 96% výtěžek produktu **29**,^[7] zatímco reakce bez katalýzy v prostředí suchého DMF pouze 38 % produktu **31**.^[15]

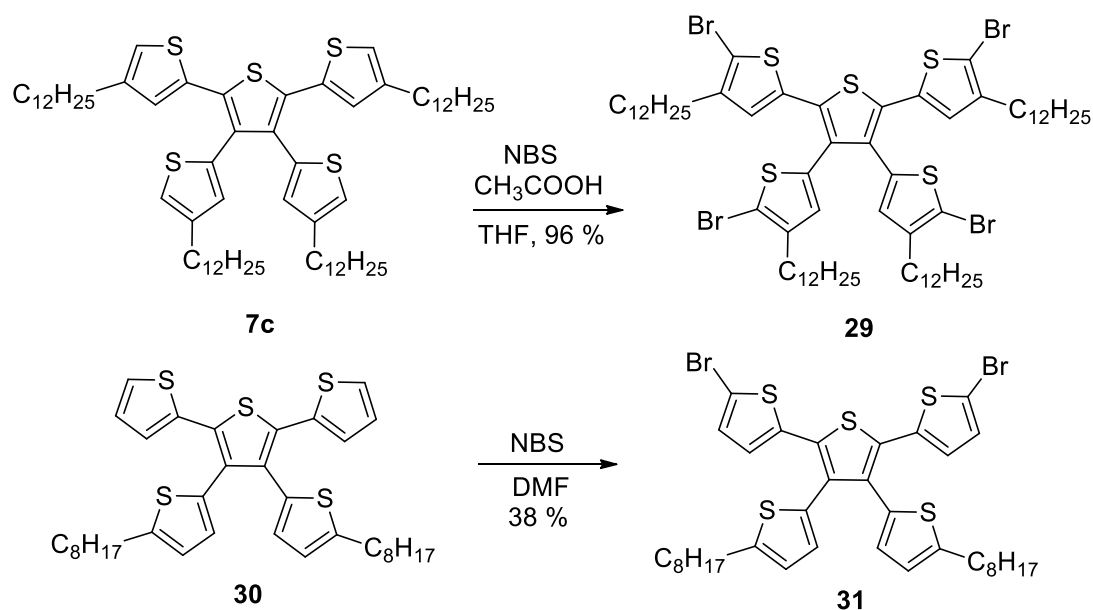


Schéma 8. Bromace derivátů tetrathienylthifenu **7c** a **30**.

2.2.2. Cross-coupling reakce

Bromované deriváty TTT uvedené v předchozí kapitole lze dále prodlužovat a modifikovat použitím cross-couplingových reakcí. *Schéma 9* znázorňuje Stilleho cross-coupling provedený na tetrabromovaném derivátu **29**. V této reakci dochází k prodloužení každé ze čtyř větví prekursoru **29** o dva, respektive o tři thiofeny ve výtěžku 33 a 35 %.^[7]

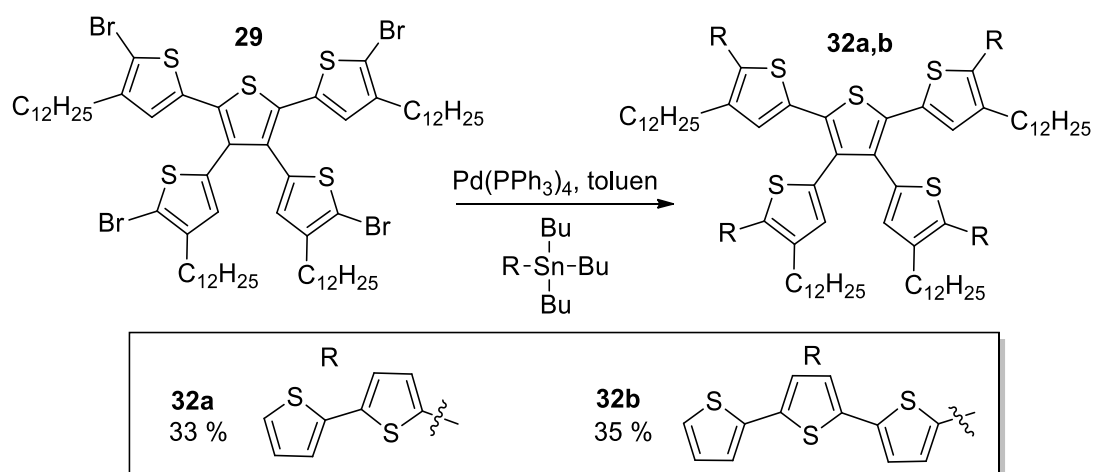


Schéma 9. Modifikace bromovaného základního skeletu **1** Stilleho cross-couplingem.

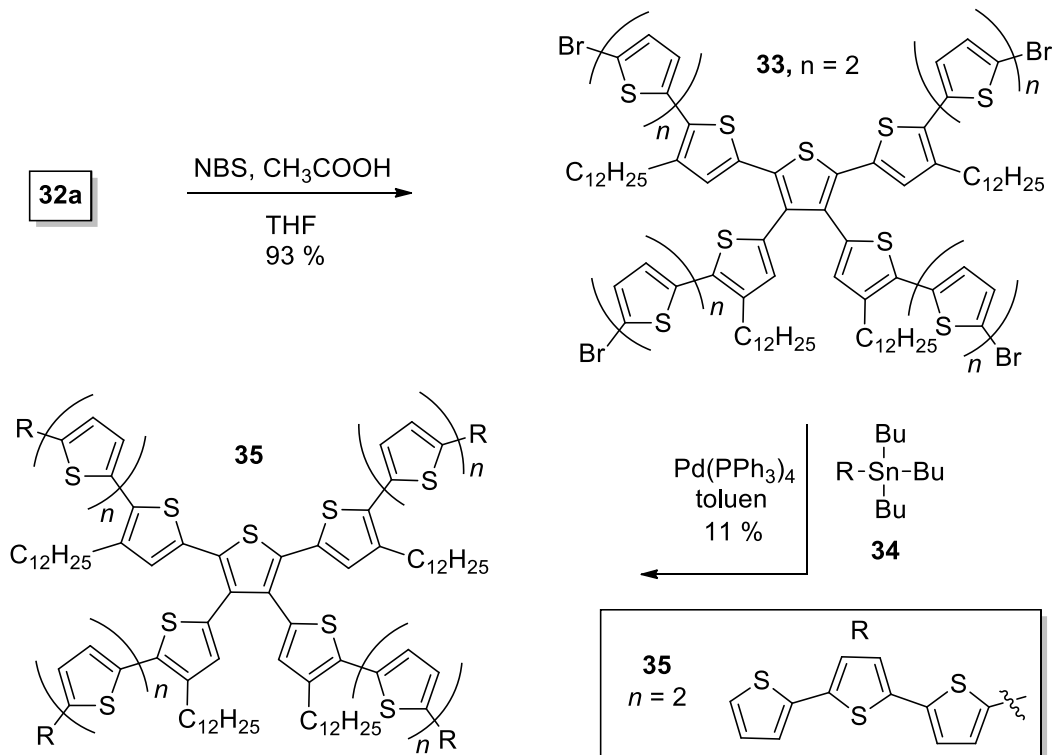


Schéma 10. Prodloužení větví molekuly **32a** Stilleho cross-couplingem.

Jeden z výše připravených produktů **32a** byl dále modifikován, jak ukazuje *Schéma 10*. V prvním kroku je provedena bromace činidlem NBS a vzniká nový bromovaný prekurzor **33**, který vstupuje do druhého Stilleho cross-couplingu. Reakcí s tributylcínthiofenem **34** vzniká konečný produkt **35** prodloužený o pět thiofenů v každé větvi.^[7]

2.2.3. Oxidace

Potash a Rozen se ve své práci zabývají oxidací molekul, které obsahují thiofenové heterocykly.^[6] Z jejich výzkumu vyplývá, že síru v thiofenu lze oxidovat na sulfon. Jako účinné oxidační činidlo se osvědčila kyselina fluorná v acetonitrilu, kterou lze zoxidovat čtyři benzo[*b*]thiofeny v molekule **7b**. Reakce vedoucí k produktu **36** probíhá v kvantitativním výtěžku. (*Schéma 11*).

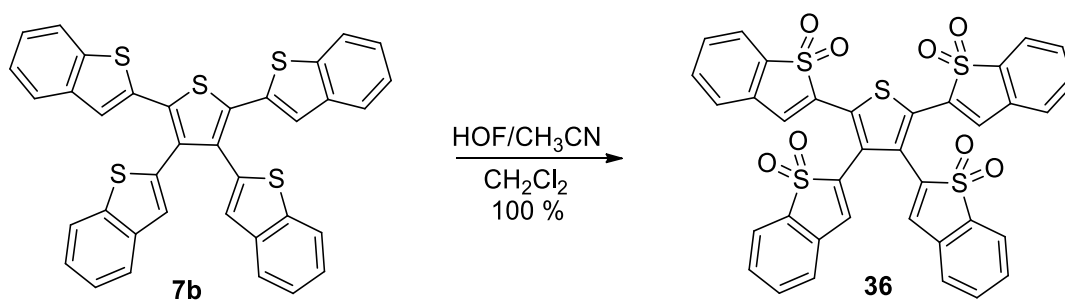


Schéma 11. Oxidace periferních thiofenů v molekule tetra(benzo[*b*]thiophen-2yl)thiofenu **7b**.

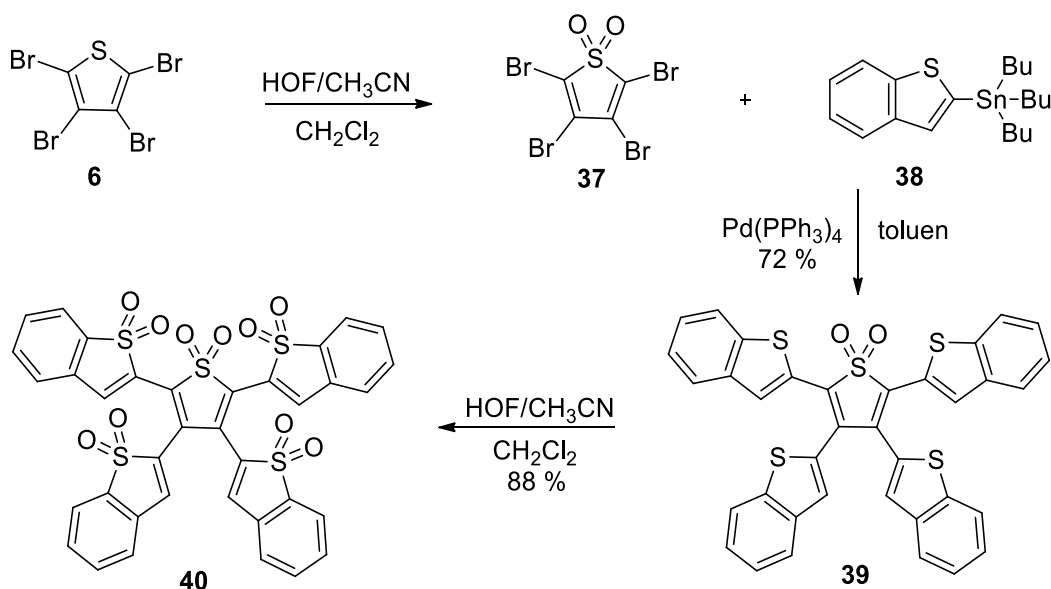


Schéma 12. Sled reakcí vedoucí k produktu **40**, ve kterém je všech pět sir oxidováno.

Středový thiofenový heterocyklus v molekule **7b** však oxidovat nelze, a to díky snížené nukleofilně síry v thiofenu a sterickým zábranám, které vytvářejí na periferní substituenty. Pro získání molekuly **40**, ve které je všech pět sir zoxidováno, byla navržena syntéza, kterou zobrazuje *Schéma 12*. Výchozí tetrabromthiofen **6** je nejprve oxidován činidlem HOF/CH₃CN a poté vstupuje do Stilleho cross-couplingu se čtyřnásobným množstvím tributylcínbenzo[*b*]thiofenu **38**. Následná oxidace poskytuje produkt **40** v 88% výtěžku.

2.2.4. Oxidativní cyklizace

Molekula TTT může podléhat oxidativní cyklizaci, při níž se tvoří vazba mezi dvěma uhlíky v poloze tři patřící dvěma sousedním thiofenům. Reakce probíhá za katalýzy chloridem železitým v přítomnosti nitromethanu. Výtěžky těchto reakcí se pohybují v rozmezí 45–80 %.^[10,15] Stejnou reakcí byl připraven 1,2,3,4,5,6,7,8-tetra(benzothieno)dibenzothiophen **42**, a to ve výtěžku 82 % (*Schéma 13*).^[11]

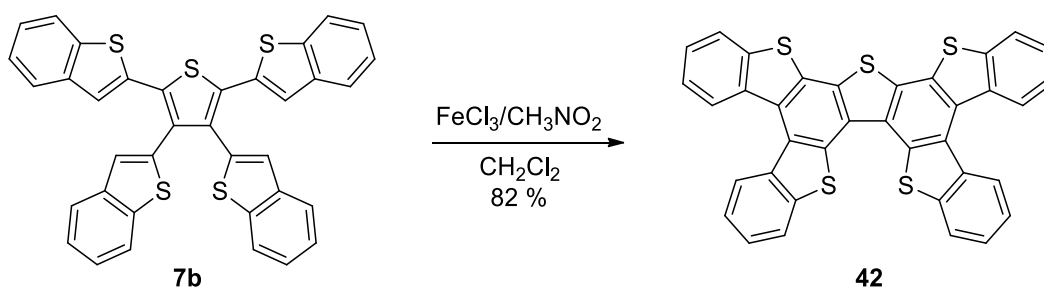
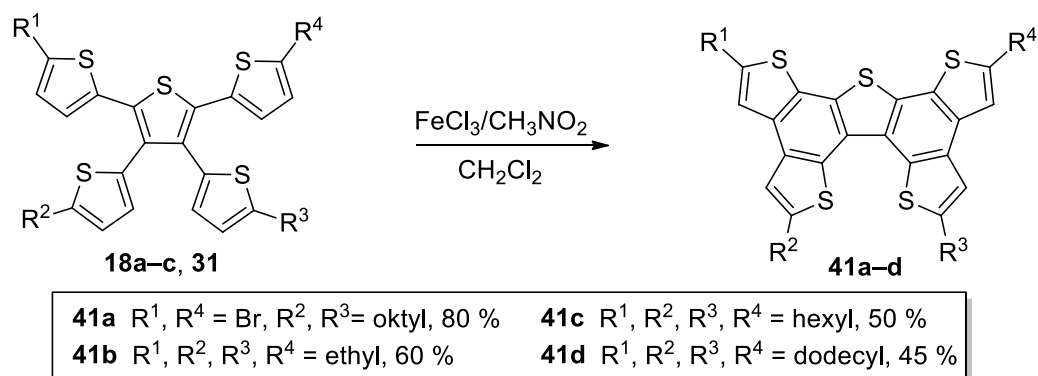


Schéma 13. Oxidativní cyklizace molekul **18a-c, 31** a **7b**.

2.2.5. Polymerace

Obdobné podmínky, které byly použity při oxidativní cyklizaci, lze aplikovat k přípravě polymeru molekuly **1**, jak je znázorněno ve *Schématu 14*. Za přítomnosti

chloridu železitého v chloroformu dochází k vytvoření vazby mezi pátým uhlíkem periferního thiofenu z jedné molekuly **1** a stejným uhlíkem thiofenu další molekuly

1. Reakce probíhá s výtěžkem 95 %.^[3]

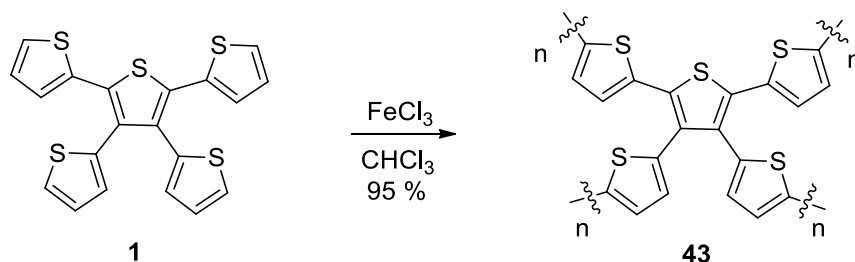


Schéma 14. Polymerace TTT.

2.3. Syntéza tetrasubstituovaného thiofenu s ostatními pětičlennými heteroaromatickým substituenty

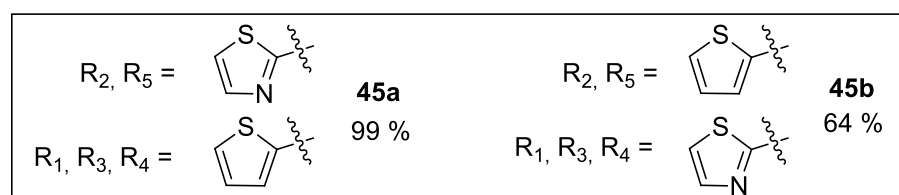
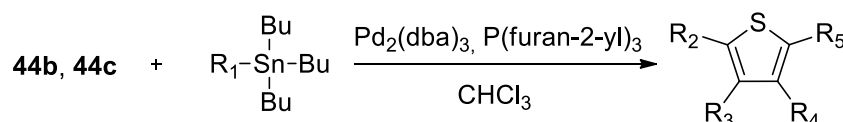
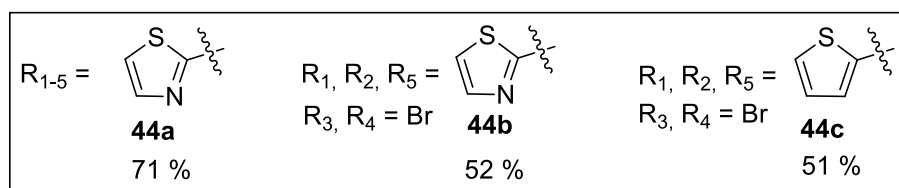
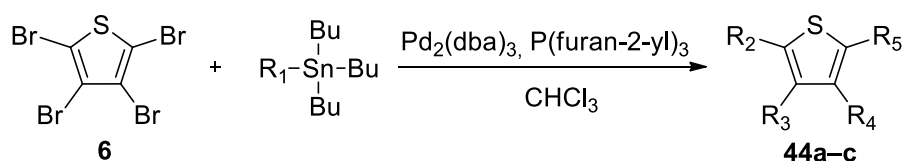


Schéma 15. Syntéza tetrasubstituovaného thiofenu s pětičlennými heteroaromáty.

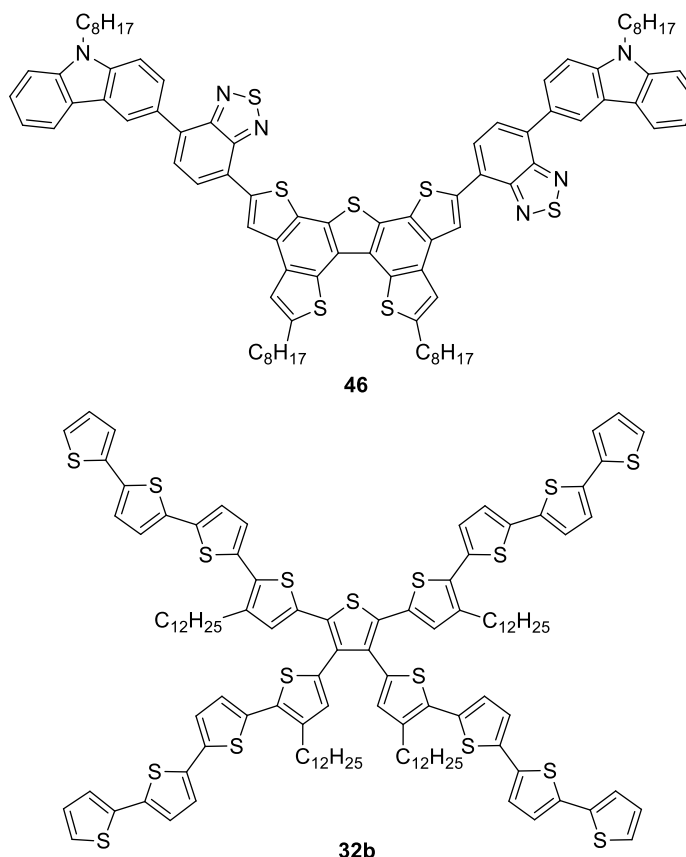
V literatuře lze nalézt pouze jednu molekulu, která má obdobné uspořádání jako TTT, tedy thiofen se čtyřmi pětičlennými heterocykly. Jedná se o tetra(thiazol-2-yl)thiofen **44a**. Tuto molekulu lze připravit Stilleho cross couplingem. Prekurzorem pro tuto reakci je tetrabromthiofen **6**, který reaguje s tributylcínthiazolem za katalýzy tris(dibenzylidenaceton)dipalladia ve výtěžku 71 %.

Za stejných podmínek dvěma po sobě jdoucími Stilleho reakcemi byly připraveny další dvě molekuly **45a** a **45b**, jejichž syntézu znázorňuje *Schéma 15*. První reakcí jsou na tetrabromthiofen do poloh 2 a 5 zavedeny dva thiazolové heterocykly za vzniku meziprojektu **44b**, respektive dva thiofenové heterocykly za vzniku molekuly **44c**. Molekula **44b** pak ve druhém kroku reaguje se dvěma ekvivalenty tributylcínthiofenu za vzniku produktu **45a** (64 %). Meziprojekt **44c** podléhá reakci s tributylcínthiazolem a vzniká sloučenina **45b** ve výtěžku 99 %.^[16] Deriváty **45a** a **45b** tak lze označit za polohové izomery.

2.4. Deriváty TTT v organické elektronice

2.4.1. Organické solární články

Solární článek je zařízení, které přeměňuje sluneční energii na elektrickou a využívá tedy obnovitelného zdroje k získání energie. Původní solární články první a druhé generace byly založeny na použití křemíku. Avšak díky nákladnosti výroby a robustnosti konstrukce byly vyvinuty články třetí generace, mezi něž patří i organické solární články.



Obrázek 3. Molekuly **46** a **32b** obsahující TTT motiv použité v organických solárních článcích.

Jejich náklady na výrobu jsou sice nižší, nicméně nedosahují takové účinnosti přeměny světelné energie na elektrickou jako články první a druhé generace. Organické solární články lze rozdělit dle typu materiálu na molekulární, využívající nízkomolekulární látky, polymerní, založené na polymerech a hybridní, které kombinují organické a anorganické materiály. Jednotlivé typy organických solárních článků se liší uspořádáním. Deriváty TTT se objevují v organických solárních člancích, které mají buď lineární architekturu, nebo jsou založeny na bázi objemového přechodu (BHJ = z angl. bulk heterojunction). Organický solární článek se skládá ze dvou opačně nabitých elektrod, mezi něž je vložen aktivní materiál. V lineárním uspořádání je aktivní materiál tvořen dvěma vrstvami elektron donorní a akceptorní látky. V BHJ článku je aktivní materiál tvořen jednou vrstvou, která obsahuje směs elektron donorního a akceptorního materiálu. Tímto uspořádáním je dosaženo vyšší mezifázové plochy, a tím vyšší účinnosti v porovnání s lineární architekturou.^[17,18] Látky obsahující strukturální motiv TTT nacházejí aplikace právě jako elektron-donorní světlo absorbující materiál v organických solárních člancích.

V literatuře lze nalézt aplikaci molekuly **46** v organickém solárním článku s lineární architekturou a použití molekuly **32b** v BHJ organickém solárním článku (*Obrázek 3*). Změřené hodnoty fotofyzikálních a elektrochemických vlastností těchto molekul jsou uvedeny v *Tabulce 1*. Jedná se o nejdélnější absorpční maximum λ_{\max}^a měřené v chloroformu, absorpční maximum λ_{\max}^b měřené v tenké vrstvě, hodnotu rozdílu HOMO a LUMO hladin E_g vypočtenou z absorpční hrany UV/VIS spektra měřeného v tenké vrstvě, cyklickou voltametrií stanovenou hodnotu HOMO/LUMO energetických hladin a účinnost konverze sluneční energie na elektrickou PCE (AM 1,5G; 100 mW m⁻²). Jak je vidět z uvedených dat, derivát **46** s planarizovaným centrálním donorem, benzthiadiazolovými akceptory a karbazolovými periferními donory vykazuje výrazně bathochromně posunutá nejdélnější absorpční maxima a rovněž nižší rozdíl HOMO–LUMO.

Tabulka 1. Experimentálně stanovené hodnoty fotofyzikálních a elektrochemických vlastností molekul **46** a **32b**.

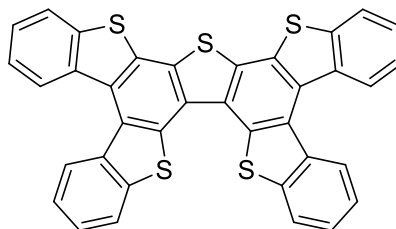
sloučenina	λ_{\max}^a [nm]	λ_{\max}^b [nm]	E_g^{opt} [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	PCE [%]	Lit.
46	506	533	1,88	−5,60	−3,28	1,04	[15]
32b	412	426	2,13	−5,26	−3,16	1,54	[7]

2.4.2. Organické polem řízené tranzistory

Tranzistory patří mezi základní součástky v moderních elektrických obvodech, které jsou využívány k zesilování signálu nebo fungují jako on/off přepínače. Organická látka se v organických polem řízených tranzistorech (OFET = z angl. organic field-effect transistor) uplatňuje jako polovodič. Ten je umístěn mezi dvě elektrody a zároveň je v kontaktu s vrstvou izolantu, která ho odděluje od třetí elektrody. Organický polovodič bývá nejčastěji typu n a v mnohých zařízeních je nanesen jako tenká dvoudimenzionální vrstva, tzv. thin-film thtransistors (OTFTs).^[19]

Literární zdroj uvádí použití molekuly **38b** (*Obrázek 3*) jako polovodičovou tenkou vrstvou v OFET.^[7] Klíčovou vlastností pro aplikaci organické látky jako polovodivého materiálu je mobilita nosiče elektrického náboje (μ), která má pro molekulu **38b** hodnotu $1,13 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Molekula tetra(benzothien)dibenzothiofenu **42**, která je uvedena na *Obrázku 4* byla také použita v zařízení OFET. Naměřená hodnota mobility nosiče elektrického proudu (μ) je pro tuto molekulu $2,62 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[11]



42

Obrázek 4. Derivát **42** s aplikací v OFET.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

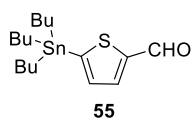
3.1. Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka, Penta nebo TCI a byla použita bez dalšího čištění. Suchý THF byl vždy čerstvě destilován z benzofenon ketylu pod inertní atmosférou argonu. Použitá rozpouštědla byla vakuově odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem SiO₂ 60 F254 (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 365 nm). Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO₂ 60, velikost částic 0.040–0.063 mm, Merck) a za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Všechny cross-couplingové reakce a reakce organokovových sloučenin byly prováděny na vakuum-inertní lince ve vysekurovaných Schlenkových nádobách. ¹H a ¹³C spektra byla měřena v CDCl₃ při 25 °C na přístroji Bruker AVANCE III při frekvencích 400/100 MHz a Bruker AscendTM při frekvencích 500/125 MHz pro ¹H, ¹³C. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me₄Si. Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (CDCl₃ – 7,25 a 77,23 ppm pro ¹H- a ¹³C-NMR spektra). Interakční konstanty *J* jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), d (dublet), t (triplet), dd (dublet dubletu) 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). Hmotová MALDI spektra ve vysokém rozlišení byla měřena na přístroji LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Německo) 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).

Organokovové sloučeniny **52–54**, **57**, **61** a **62** jsou komerčně dostupné. *N,N'*-Dibutyl barbiturová kyselina **56** byla připravena dle literárního postupu.^[20]

3.2. Příprava organokovových prekurzorů

3.2.1. 5-(Tributylcín)thiofen-2-karbaldehyd 55



Do vysekurované Schlenkovy baňky bylo předloženo 1,59 g (16,25 mmol) thiofen-2-karbaldehydu v suchém THF (250 ml). Roztok byl ochlazen na $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a probublán 10 min argonem. Poté bylo postupně přidáno 20,3 ml (32,25 mmol) *n*BuLi. Po 10 minutách bylo k roztoku přidáno 1,4 g (16,25 mmol) *N,O*-dimethylhydroxylamin hydrochloridu a reakce byla ponechána 30 minut míchat při $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Následně bylo do reakční směsi přikapáno 11,7 ml (18,75 mmol) *n*BuLi a směs byla ponechána 1 hodinu reagovat. Po uplynutí této doby bylo do reakce přidáno 4,89 g (15 mmol) Bu_3SnCl . Reakční směs byla ohřata na laboratorní teplotu a při ní ponechána 1 hodinu reagovat. Reakce byla ukončena a roztok byl naředěn NH_4Cl . Produkt byl extrahován $2 \times 50\text{ ml}$ Et_2O . Organická vrstva byla vysušena bezvodým Na_2SO_4 , zfiltrována a rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl čištěn destilací ($190\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 Torr). Bylo připraveno 2,5 g (45 %) látky **55** jako nažloutlého oleje.

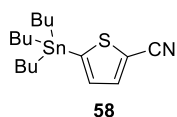
^1H NMR (CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 500 MHz): $\delta = 0,79 - 0,92$ (m, 9H, $3 \times \text{CH}_3$), $1,1 - 1,25$ (m, 6H, CH_2), $1,15 - 1,41$ (m, 1H, CH_2), $1,54 - 1,6$ (m, 6H, CH_2), $7,27$ (d, 1H, $J = 3,6\text{ Hz}$, Ar), $7,85$ (d, 1H, $J = 3,5\text{ Hz}$, Ar), $9,94$ (s, 1H, CHO) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , APT, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 500 MHz): $\delta = 11, 13,64, 27,21, 28,86, 136,21, 136,77, 149,12, 151,49, 181,94$ ppm.

^{119}Sn NMR (CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 500 MHz): $\delta = -34,25$ ppm.

MS-EI (70 eV): $m/z = 345$ ([M-Bu], 100 %), 289 (64), 231 (89).

3.2.1. 5-(Tributylcín)thiofen-2-karbonitril 58



Do vysekurované Schlenkovy baňky bylo předloženo 1,5 ml (10,6 mmol) *i*Pr₂NH v suchém THF (30 ml). Roztok byl ochlazen na $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a probublán 10 min argonem. Poté bylo postupně přidáno 6,25 ml (10,6 mmol) *n*BuLi. Roztok byl ohřát na laboratorní teplotu a znovu ochlazen na $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Následně bylo do reakční směsi přidáno 1,09 g thiofen-2-karbonitrilu (10,6 mmol). Po 10 minutách bylo k roztoku přikapáno 3,25 g Bu_3SnCl (10,6 mmol) a reakce ponechána 30 minut míchat. Po uplynutí reakční doby byla reakční směs ohřata na laboratorní teplotu a následně byla naředěna vodou.

Produkt byl extrahován 2×50 ml Et₂O. Organická vrstva byla vysušena bezvodým Na₂SO₄, zfiltrována a rozpouštědla byla odpařeno. Surový produkt byl čištěn destilací (200 °C, 3 Torr). Bylo připraveno 3,5 g (88 %) látky **58** jako bezbarvého oleje.

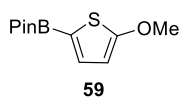
¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): δ = 0,72 – 0,93 (m, 9H, 3 × CH₃), 1,06 – 1,21 (m, 6H, CH₂), 1,24 – 1,42 (m, 1H, CH₂), 1,51 – 1,58 (m, 6H, CH₂), 7,12 (d, 1H, J = 3,5 Hz, Ar), 7,69 (d, 1H, J = 3,5 Hz, Ar) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, APT, 25 °C, 500 MHz): δ = 11,35, 13,81, 27,36, 29, 114,71, 114,94, 135,31, 137,84, 148,51 ppm.

¹¹⁹Sn NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz): δ = –32,71 ppm.

MS-EI (70 eV): m/z = 399 ([M⁺], 1 %), 345 (93), 289 (61), 231 (100).

3.2.2.5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-metoxythiofen **59**

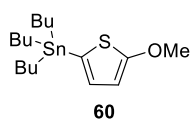


Do vysekurované Schlenkovy baňky bylo předloženo 300 mg (2,63 mmol) 2-methoxythiofenu v suchém THF (20 ml). Roztok byl ochlazen na –78 °C a probublán 10 min argonem. Poté bylo postupně přidáno 1,32 ml (2,89 mmol) *n*BuLi. Po jedné hodině bylo dále přidáno 490 mg (2,63 mmol) *i*PrOBPinu. Reakční směs byla ohřáta na laboratorní teplotu a byla ponechána reagovat jednu hodinu. Po uplynutí této doby byla reakční směs naředěna NH₄Cl. Produkt byl extrahován 2×50 ml Et₂O. Organická vrstva byla vysušena bezvodým Na₂SO₄, zfiltrována a rozpouštědla byla odpařena. Bylo získáno 90 % (580 mg) látky **59** jako světle hnědého olejovitého produktu, který byl dále použit bez čištění.

¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz): δ = 1,30 (s, 12H, 4 × CH₃), 3,88 (s, 3H, OCH₃), 6,28 (d, 1H, Th, J = 4 Hz), 7,31 (d, 1H, Th, J = 4 Hz) ppm.

MS-EI (70 eV): m/z = 240 ([M⁺], 100 %), 197 (31), 180 (54), 155 (31), 140 (54).

3.2.1. 5-(Tributylcín)-2-metoxythiofen **60**



Do vysekurované Schlenkovy baňky byly předloženy 2 g (17,54 mmol) 2-methoxythiofenu v suchém THF (30 ml). Roztok byl ochlazen na –78 °C a probublán 10 min argonem. Poté bylo postupně přidáno 7,8 ml (17,54 mmol) *n*BuLi. Po jedné hodině bylo dále přidáno

5,7 g (17,54 mmol) Bu_3SnCl . Reakční směs byla ohřáta na laboratorní teplotu a byla ponechána reagovat jednu hodinu. Po uplynutí této doby byla reakční směs naředěna NH_4Cl . Produkt byl extrahován 2×50 ml Et_2O . Organická vrstva byla vysušena bezvodým Na_2SO_4 , zfiltrována a rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl čištěn destilací (190 ° C, 3 Torr). Produkt **60** byl připraven jako světle žlutý olej (3 g, 43 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): $\delta = 0,89 - 1,03$ (m, 9H, 3 × CH_3), 0,97 – 1,15 (m, 6H, CH_2), 1,24 – 1,43 (m, 1H, CH_2), 1,48 – 1,6 (m, 6H, CH_2), 3,89 (s, 3H, OCH_3), 6,34 (d, 1H, $J = 3,4$ Hz, Ar), 6,78 (d, 1H, $J = 3,5$ Hz, Ar) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , APT, 25 °C, 500 MHz): $\delta = 10,85, 13,88, 27,47, 29,15, 60,56, 105,76, 121,71, 133,71, 172, 01$ ppm.

^{119}Sn NMR (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): $\delta = -38,23$ ppm.

MS-EI (70 eV): $m/z = 404$ ($[\text{M}^+]$, 1 %), 347 (100), 291 (73), 233 (82), 151 (29).

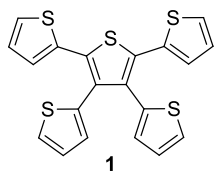
3.3. Obecná metoda pro Suzukiho-Miyauraovu reakci

Do vysekurované Schlenkovy baňky byl předložen tetrabromthiofen **6** (1 ekv.) a příslušná boronová kyselina **52**, **54**, **61** nebo její pinakolester **57**, **59** (6 ekv.). Výchozí látky byly rozpuštěny v 1,4-dioxanu nebo toluenu s vodou (4:1). Roztok byl probublán argonem po dobu 10 minut. Poté byl přidán $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,05 ekv.), SPhos (0,1 ekv.) a K_3PO_4 (8 ekv.). Reakční směs byla zahřáta na 120 ° C a při této teplotě byla ponechána reagovat 24, resp. 48 hodin. Reakční směs byla naředěna 100 ml DCM a promyta NH_4Cl . Organická vrstva byla oddělena, vysušena bezvodým Na_2SO_4 , zfiltrována a rozpouštědla byla odpařena.

3.4. Obecná metoda pro Stilleho reakci

Vysekurovaná Schlenkova baňka byla naplněna tetrabromthiofenem **6** (1 ekv.) a tributylcín derivátem **53**, **55**, **58**, **60** nebo **62** (5 ekv.) Výchozí látky byly rozpuštěny v suchém THF a roztok byl 10 minut probublán argonem. Poté byl do reakce přidán $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ (0,1 ekv.) reakční směs byla zahřáta na 65 ° C a ponechána reagovat 24, resp. 48 hodin. Reakční směs byla naředěna 100 ml DCM a promyta NH_4Cl . Organická vrstva byla oddělena, vysušena bezvodým síranem sodným, zfiltrována a rozpouštědla byla odpařena.

3.5. Tetra(thiofen-2-yl)thiofen 1 (TTT)



Suzukiho-Miyaurova reakce: TTT byl syntetizován podle obecné metody ze 100 mg (0,25 mmol) tetrabromthiofenu **6** a 192 mg (1,5 mmol) thiofen-2-boronové kyseliny **52** ve směsi toluen/voda (15ml). Reakční doba byla 48 hodin. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM:hexan 1:5, $R_f = 0,24$) a následnou rekrystalizací ze směsi DCM:hexan (1:1). Produkt **1** byl získán jako žlutá krystalická látka (31 mg, 30 %).

Stilleho cross-coupling: Reakce byla vedena dle obecné metody ze 150 mg tetrabromthiofenu **6** (0,38 mmol) a 700 mg tributylcínthiofenu **53** (1,88 mmol) v 15 ml THF. Reakční doba byla 48 hod. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM:hexan 1:5, $R_f = 0,24$). Produkt **1** byl připraven jako žlutá krystalická látka **1** (155 mg, 86 %).

B.t.: 179 °C.

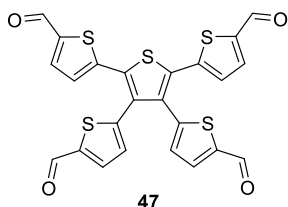
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 25 °C, 400 MHz): $\delta = 6,90$ (dd, 2H, $J = 3,6$ Hz, $J = 0,8$ Hz), 6,93 – 6,97 (m, 2H), 7,10 (dd, 2H, Ar, $J = 3,6$ Hz, $J = 0,8$ Hz), 7,19 (dd, 2H, Ar, $J = 5,2$ Hz, $J = 0,8$ Hz), 7,3 (dd, 2H, Ar, $J = 5,2$ Hz, $J = 0,8$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , APT, 25 °C, 400 MHz): $\delta = 126,50$, 126,55, 126,96, 127,08, 127,27, 129,52, 132,56, 133,47, 135,50, 135,80 ppm.

MS-EI (70 eV): $m/z = 412$ ($[\text{M}^+]$, 100 %), 367 (10), 333 (6), 285 (5), 127 (5).

HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{S}_5^+$: 411,95371, nalezeno 411,95355 (M^+).

3.6. Tetra(5-formylthiofen-2-yl)thiofen 47



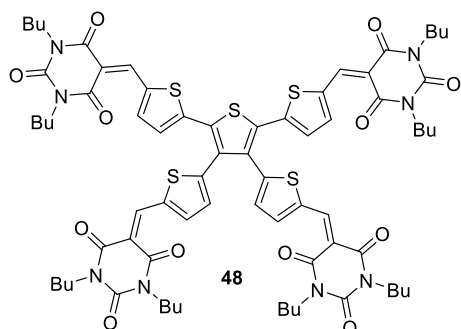
Suzukiho-Miyaurova reakce: Sloučenina **47** byla syntetizována dle obecné metody ze 100 mg (0,25 mmol) tetrabromthiofenu **6** a 240 mg (1,5 mmol) 5-formylthiofen-2-boronové kyseliny **54** ve směsi 1,4-dioxan/voda (15 ml). Reakční doba byla 48 hod. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM, $R_f = 0,01$). Produkt **47** byl získán jako žlutá pevná látka (40 mg, 30 %).

Stilleho cross-coupling: Reakce byla vedena dle obecné metody ze 150 mg tetrabromthiofenu **6** (0,375 mmol) a 780 mg tributylcínthiofenkarbaldehydu **55** (1,877 mmol) v 20 ml THF. Reakční doba byla 12 hod. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM, $R_f = 0,01$). Produkt **47** byl připraven jako žlutá krystalická látka **47** (85 mg, 42 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C, 400 MHz): $\delta = 7,05$ (d, 2H, $J = 4$ Hz), 7,2 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 7,63 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 7,65 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 9,83 (s, 2H, CHO), 9,85 (s, 2H, CHO);

^{13}C NMR (CDCl_3 , APT, 25 °C, 400 MHz): $\delta = 128,01$, 131,24, 133,12, 135,18, 136,17, 136,29, 142,56, 143,09, 144,41, 145,94, 182,60, 182,84.

3.7. Sloučenina 48



Push-pull chromofor **48** byl připraven Knoevenagelovou kondenzací. 30 mg (0,0573 mmol) aldehydu **47** bylo smícháno s 82 mg (0,435 mmol) kyseliny *N,N*-dibutylbarbiturové **56**. Látky byly rozpuštěny v 1,2-dichlorethanu (10 ml), byl přidán piperidin (0,2 ml) a reakce byla míchána

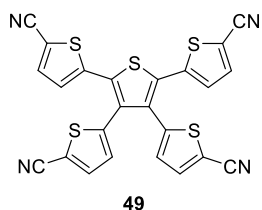
12 hod při 60 °C. Reakční směs byla naředěna DCM a promyta vodným roztokem NH_4Cl . Organická vrstva byla oddělena, vysušena síranem sodným, zfiltrována a rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt **48** byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, EtOAc:hexan 2:3, $R_f = 0,67$). Produkt **48** byl získán jako červená pevná látka (23 mg, 58 %).

B. t.: 203 °C;

^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C, 400 MHz): $\delta = 0,87 - 0,93$ (m, 24H), 1,29 – 1,38 (m, 16H), 1,58 – 1,67 (m, 6H), 3,53 – 3,71 (m, 6H), 7,05 (d, 2H, $J = 4,2$ Hz), 7,22 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 7,64 (d, 2H, $J = 4,3$ Hz), 7,76 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 8,5 (s, 2H), 8,6 (s, 2H);

HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{72}\text{H}_{86}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_5^+$: 1414,49632, nalezeno 1414,49552 ((M+2H)⁺).

3.8. Tetra(5-kyanthiofen-2-yl)thiofen 49



Suzukiho-Miyaurova reakce: Sloučenina **49** byla syntetizována podle obecné metody z 300 mg (0,75 mmol) tetrabromthiofenu **6** a 1,5 g (3,75 mmol) pinakolesteru **57** ve směsi 1,4-dioxan/voda (25 ml). Reakční doba byla 48 hodin. Surová směs byla analyzována MALDI-MS, která přítomnost produktu nepotvrdila.

Stilleho cross-coupling: Reakce byla vedena dle obecné metody z 300 mg tetrabromthiofenu **6** (0,75 mmol) a 1,5 g tributylcínkyanthiofenu **58** (1,877 mmol) v 20 ml THF. Reakční doba byla 12 hod. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM 5:1, $R_f = 0,41$). Produkt **49** byl připraven jako žlutá krystalická látka **49** (120 mg, 31 %).

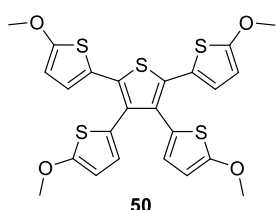
$T_{\text{dekomp.}}$: 197 °C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): $\delta = 6,95$ (d, 2H, $J = 3,85$ Hz), 7,13 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 7,51 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 7,56 (d, 2H, $J = 3,8$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , APT, 25 °C, 500 MHz): $\delta = 111,6$, 113,04, 113,15, 113,23, 127,42, 130,52, 131,54, 134,75, 137,47, 137,68, 139,63, 140,19 ppm.

HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{S}_5^+$: 514,95818, nalezeno 514,95894 (M^+).

3.9. Tetra(5-metoxythiofen-2-yl)thiofen 50



Suzukiho-Miyaurova reakce: Molekula **50** byla syntetizována podle obecné metody ze 140 mg (0,35 mmol) tetrabromthiofenu **6** a 500 mg (2,1 mmol) pinakolesteru metoxythiofen-2-boronové kyseliny **59** ve směsi 1,4-dioxan/voda (25 ml). Reakční doba byla 12 hodin. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM:hexan 2:3, $R_f = 0,27$). Produkt **51** byl získán jako hnědá krystalická látka (30 mg, 15%).

Stilleho cross-coupling: Reakce byla vedena dle obecné metody z 300 mg tetrabromthiofenu **6** (0,75 mmol) a 1,8 g tributylcínmetoxythiofenu **60** (4,5 mmol) v 20 ml THF. Reakční doba byla 12 hod. Surový produkt byl čištěn sloupcovou

chromatografií (silikagel, DCM:hexan 2:3, $R_f = 0,27$). Produkt **50** byl připraven jako hnědá krystalická látka **50** (120 mg, 31 %).

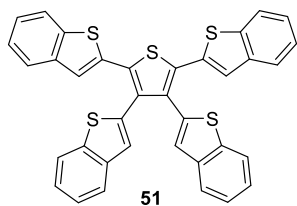
B. t.: 144 °C.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): $\delta = 3,83$ (s, 3H), 3,84 (s, 3H), 6,04 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 6,01 (d, 2H, $J = 3,9$ Hz), 6,5 (d, 2H, $J = 3,9$ Hz), 6,76 (d, 2H, $J = 4$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , APT, 25 °C, 500 MHz): $\delta = 59,94, 59,97, 103,31, 103,41, 121,49, 121,99, 123,81, 127,26, 131,25, 132,96, 167,19, 167,66$ ppm.

HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_5^+$: 531,99596, nalezeno 531,9967 (M^+).

3.10. Tetra(benzo[*b*]thien-2-yl)thiofen **51**



Suzukiho-Miyaurova reakce: Molekula **51** byla syntetizována podle obecné metody ze 100 mg (0,25 mmol) tetrabromthiofenu **6** a 267 mg (1,5 mmol) benzo[*b*]thiofen-2-boronové kyseliny **61** ve směsi 1,4-dioxan/voda (20 ml). Reakční doba byla 48 hodin.

Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM:hexan 1:5, $R_f = 0,32$) a následnou rekrystalizací ze směsi DCM:hexan (1:1). Produkt **51** byl získán jako žlutá krystalická látka (30 mg, 20 %).

Stilleho cross-coupling: Reakce byla vedena dle obecné metody ze 150 mg tetrabromthiofenu **6** (0,375 mmol) a 750 mg tributylcínbenzo[*b*]thiofenu **62** (1,877 mmol) v 20 ml THF. Reakční doba byla 48 hod. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, DCM:hexan 1:5, $R_f = 0,32$) a následnou rekrystalizací ze směsi DCM:hexan (1:1). Produkt byl připraven jako žlutá krystalická látka **51** (85 mg, 37 %).

B. t.: 196 °C.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz): $\delta = 7,23 - 7,31$ (m, 12H), 7,41 (s, 2H), 7,63 (m, 2H), 7,69 (m, 6H) ppm.

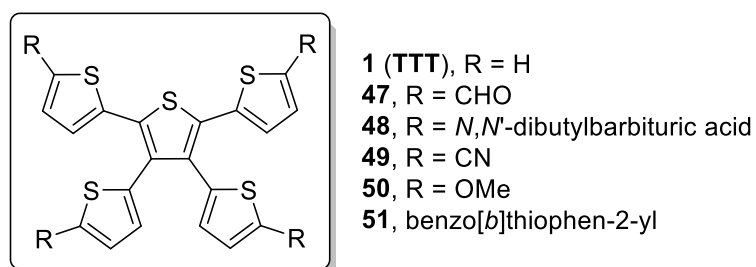
^{13}C NMR (CDCl_3 , APT, 25 °C, 500 MHz): δ = 122,1, 122,29, 123,28, 123,75, 124,02, 124,09, 124,36, 124,56, 124,84, 126,78, 133,45, 134,95, 135,03, 135,58, 139,24, 139,47, 140,37, 141,26.

HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{S}_5^+$: 612,01630, nalezeno 612,01694 (M^+).

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Přehled připravených derivátů na bázi TTT

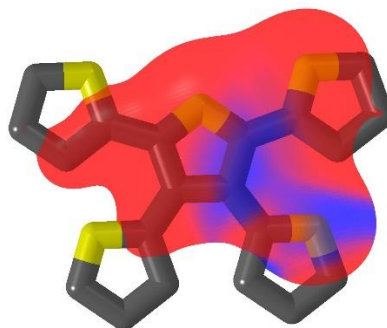
Pro přehled zde uvádím struktury a číslování všech připravených cílových derivátů na bázi TTT (*Obrázek 5*).



Obrázek 5. Cílové sloučeniny.

4.2. Optimalizace syntézy tetra(thiophen-2-yl)thiofenu (TTT)

Z pohledu organické elektroniky představuje TTT elektronově bohatý a polarizovatelný π -konjugovaný skelet, jak lze demonstrovat rozložením hraničních molekulových orbitalů HOMO a LUMO na *Obrázku 6*.



Obrázek 6. PM7-optimalizovaná geometrie a HOMO (červeně) a LUMO (modře) lokalizace v molekule TTT.^[21]

Nicméně literární rešerše odhalila pouze jeho omezené využití, což je zřejmě zapříčiněno jeho neoptimalizovanou syntézou. Problematika syntézy a modifikace derivátů TTT nebyla obecně studována. Literární zdroje jsou zaměřeny zejména na přípravu polymerů a dlouhých rozvětvených thiofenových řetězců a uvádějí čtyři možné syntetické postupy vedoucí k TTT.

Jako základní se jeví cross-couplingové metody využívající dostupného tetrabromthiofenu, zejména pak Suzukiho-Miyaurova a Stilleho reakce (*Schéma 16*). Tetrabromthiophen **6** podléhal čtyřnásobné reakci s komerčně

dostupnou thiofen-2-boronovou kyselinou **52** v přítomnosti octanu palladnatého, fosforečnanu draselného jako báze a ligandu SPhos. Touto metodou byl získán TTT ve 32% výtěžku, byť literatura uvádí výtěžek až 81 %.^[9] Reakce byla dále studována a ve smyslu obměny katalytického systému, kdy byl využit Pd₂(dba)₃ jak Pd-prekurzor a báze CsCO₃. Tato změna neměla na výtěžek reakce zásadní vliv, bylo získáno 27 % produktu. Autoři Tùng a spol. popisují, že Suzukiho-Miyaurovy reakce na tetrabromthiofenu **6** jsou výrazně inhibovány jeho stářím (zbarvením do žluta).^[9] Nicméně reakce s čerstvě připraveným, krystalizovaným ani komerčním derivátem **6** nevedly k zásadnímu zvýšení výtěžku.

Pro Stilleho reakci byl připraven 2-tributylcínthiofen **53** lithiací bromthiofenu a jeho následnou reakcí s tributylcínchloridem. Derivát **53** je však i komerčně dostupný. Stilleho cross-coupling poskytl TTT ve výrazně lepším výtěžku 76 % (Schéma 16).

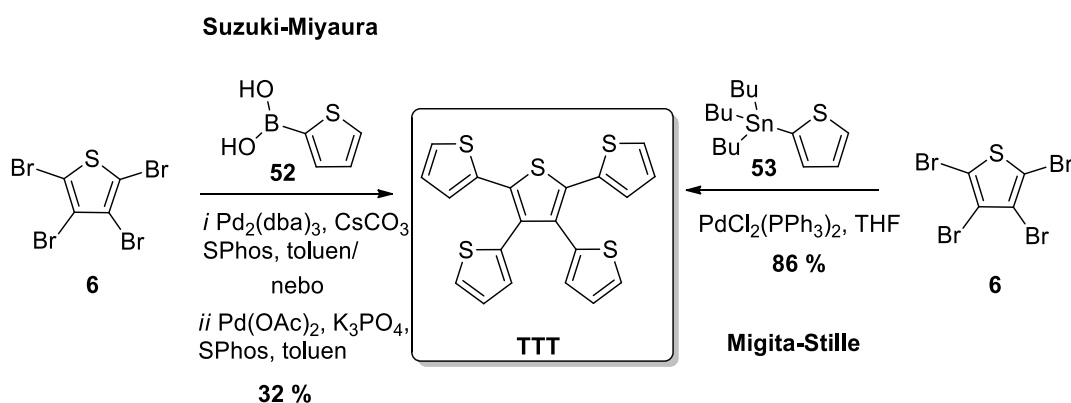


Schéma 16. Cross-couplingové reakce vedoucí k základnímu skeletu TTT.

Optimalizace syntézy byla provedena i z pohledu změny výchozího halogenderivátu ve snaze připravit reaktivnější tetrajodthiofen, který by snadněji podléhal oxidativní adici s palladiovým katalyzátorem. Byly proto provedeny pokusy o jeho syntézu vycházející z thiofenu, který byl jódován dvěma různými činidly. V prvním případě byl použit molekulární jód v přítomnosti oxidu rtuťnatého v benzenu a ve druhém *N*-jodsukcinimid (NIS) za katalýzy kyselinou *p*-toluensulfonovou v prostředí ethanolu. Ani jednou z těchto metod se však tetrajodthiofen nepodařilo připravit, v reakční směsi byly pomocí GC/MS detekovány pouze mono-, di- a trijodthiofen (Schéma 17).

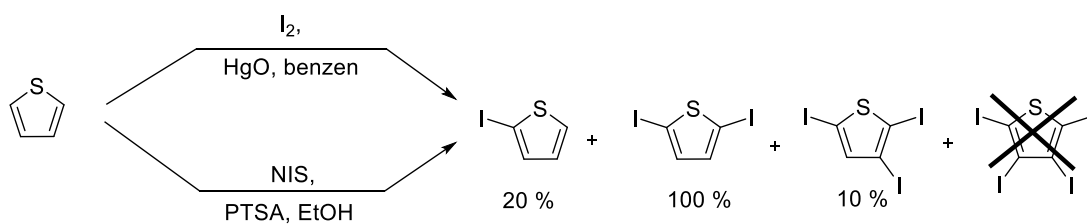


Schéma 17. Jodace thiofenu, procentuální zastoupení mono-, di- a trijodthiofenu z CG-MS analýzy.

Z provedených pokusů lze učinit závěr, že pro syntézu TTT se jeví jako nejvýhodnější postup prostřednictvím Stilleho reakce, který poskytl TTT ve výtěžku 86 %. To je v rozporu se současnou literaturou, která uvádí pro Suzukiho-Miyauraovu reakci^[9] výtěžek 81 % a pro Stilleho reakci výtěžek 40 %.^[3]

4.3. Pokusy o další strukturní modifikace TTT

4.3.1. Halogenace TTT

Elektronově bohatá molekula TTT je vhodným skeletem pro budování složitějších molekul, zejména push-pull chromoforů, kdy lze TTT osadit až čtyřmi periferními elektron akceptory a vytvořit tak tetrapodální molekulu (Obrázek 2). Z výše uvedené optimalizace přípravy TTT vyplývá, že lze provést čtyřnásobný cross-coupling na odpovídajícím tetrahalogen thiofenovém derivátu. Z tohoto důvodu se první modifikace ubíraly směrem přípravy vhodného tetrahalogen derivátu TTT (Schéma 18). Bromace a jodace TTT byla provedena pomocí NBS a NIS. MS analýza surových reakčních směsí potvrdila přítomnost obou tetrahalogen derivátů, nicméně tyto byly vždy ve směsi s příslušnými mono-, di- a trihalogen deriváty. Dělení těchto směsí se ukázalo jako velice komplikované, a proto bylo od přípravy těchto derivátů upuštěno.

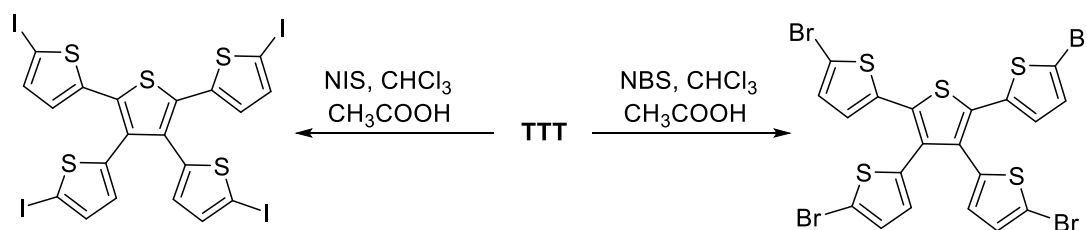


Schéma 18. Neúspěšné bromace a jodace TTT prostřednictvím činidel NBS a NIS.

4.3.2. Formylace TTT

Další modifikace TTT byly orientovány na zavedení čtyřech periferních formyl skupin, které představují rovněž reaktivní centra, a lze na nich provádět další chemické modifikace. Jako klasickou metodu pro zavedení formyl skupin byla testována čtyřnásobná Vilsmeier-Haackova formylace s využitím *N,N*-dimethylformamidu a POCl_3 , která byla úspěšná při trojnásobné formylaci trifenyloaminu [20]. Analýza surové reakční směsi formylace TTT však neprokázala přítomnost tetraformylderivátu.

Zavedení formyl skupin bylo proto provedeno přímo při budování TTT skeletu, kdy reagoval tetrabromthiofen **6** s komerčně dostupnou 5-formylthiofenboronovou kyselinou **54** ve smyslu Suzukiho-Miyaurovy reakce (Schéma 19). Analogicky samotné přípravě TTT byla testována i Stilleho reakce s tributylcínderivátem **55**, který byl připraven z thiofen-2-karbaldehydu prostřednictvím *in-situ* ochrany formyl skupiny reakcí s lithiovaným *N,O*-dimethylhydroxylaminem, lithiací prostřednictvím *n*BuLi a reakcí s Bu_3SnCl (Schéma 20). [22]

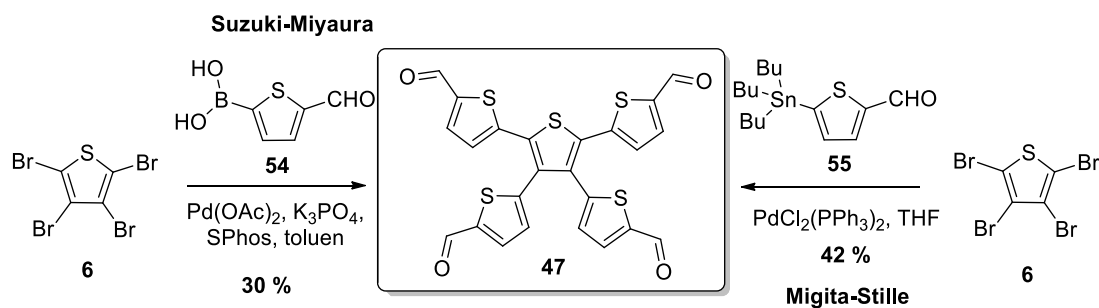


Schéma 19. Reakční cesty vedoucí k formyl derivátu **47**.

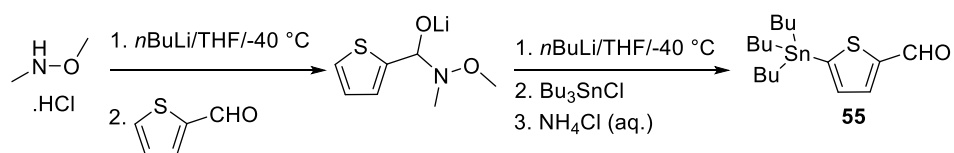


Schéma 20. Příprava organocínité sloučeniny **55**.

Jako velice obtížné se ukázalo čištění derivátu **47**, který byl těžko dělitelný od produktu trojnásobného cross-couplingu. Z provedených reakcí vyplývá, že Stilleho reakce poskytovala produkt **47** ve vyšším výtěžku.

Samotná formyl skupina představuje slabý elektron akceptor, který lze však modifikovat ve smyslu Knoevenagelovy kondenzace. Byly proto provedeny první pokusy o využití derivátu **47** jak ukazuje *Schéma 21*. Reakce s barbiturovou kyselinou **56** s využitím Al_2O_3 jako katalyzátoru nebyla úspěšná. Proto bylo v dalším pokusu použito bazické katalýzy piperidinem, která vedla k produktu **48** ve výtěžku 58 %. Knoevenagelovy reakce s elektronakceptory jako jsou malondinitril, „trikyanfuran“ a thiohydantoin cílové produkty nejspíše poskytly, nicméně díky své nízké rozpustnosti je nebylo možné dostupnými analytickými metodami důkladně potvrdit.

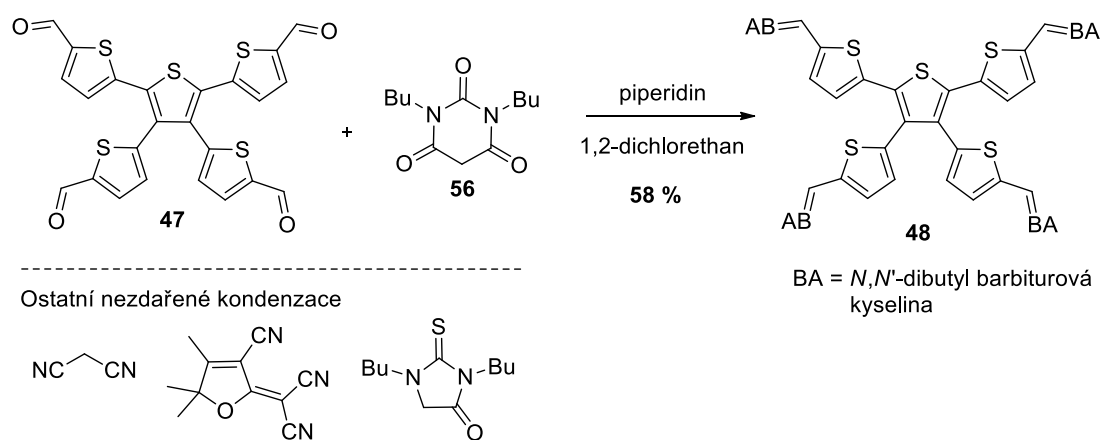


Schéma 21. Knoevenagelova kondenzace derivátu **52** s elektron akceptory.

4.3.3. Zavedení kyan skupin na TTT

Díky zápornému induktivnímu a mezomernímu efektu a rovněž lineárními uspořádání představuje kyan skupina hojně využívaný akceptor elektronů v push-pull molekulách.^[23] Další syntetické pokusy byly proto směřovány k zavedení čtyřech CN skupin na periferní thiofenová jádra TTT skeletu. Analogicky formyl derivátu **47**, byly vyzkoušeny oba typy cross-coupling reakcí vedoucí k derivátu **49**. Využití komerčně dostupného pinacol esteru 5-kyanthiofen-2-ylboronové kyseliny **57** se jeví ekonomicky a synteticky schůdnější, bohužel Suzukiho-Miyaurova reakce neposkytovala žádný produkt **49** (*Schéma 22*). Byla proto provedena příprava analogického organocínického činidla **58** s využitím lithiace thiofen-2-karbonitrilu pomocí LDA a následné reakce s tributylcínchloridem (*Schéma 23*).^[24]

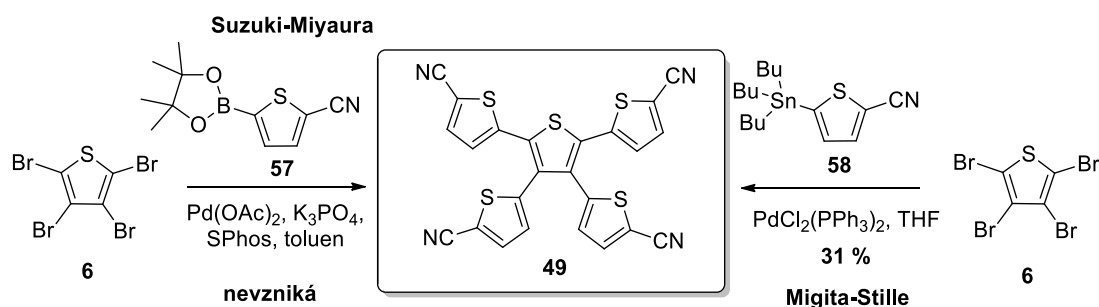


Schéma 22. Příprava TTT push-pull derivátu **49** se čtyřmi periferními CN skupinami.

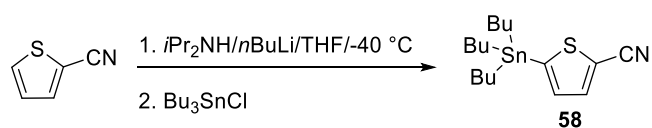


Schéma 23. Lithiace thiofen-2-karbonitrilu a jeho reakce s tributylcínchloridem.

Čtyřnásobná Stilleho reakce tetrabromthiofenu **6** s organokovem **58** poskytla produkt **49** v 31% výtěžku.

4.3.4. Methoxy derivát TTT

Možnosti modifikace TTT byly dále ověřeny zavedením periferních elektron donorů, jmenovitě methoxy skupin za vzniku push-push derivátu **50** (*Schéma 24*).

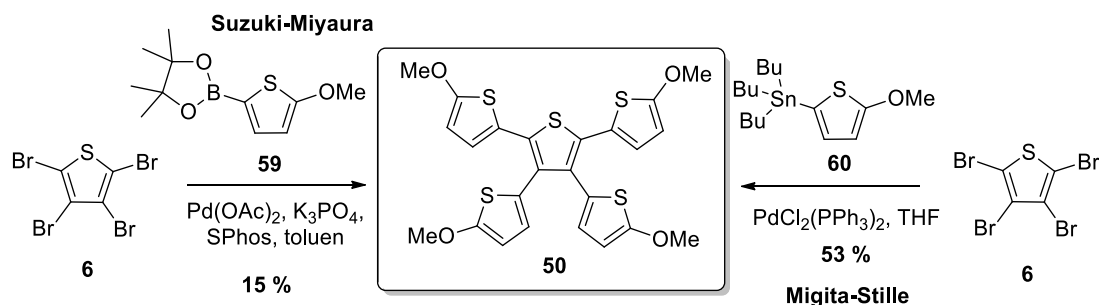


Schéma 24. Syntéza tetramethoxy substituovaného TTT.

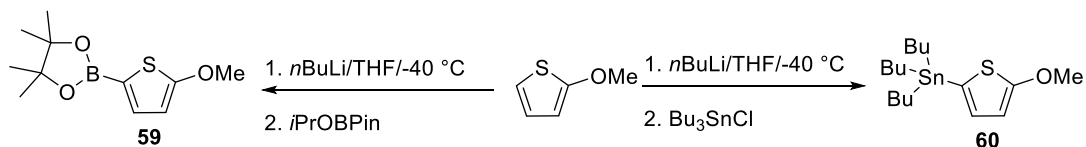


Schéma 25. Příprava organokovových derivátů methoxythiofenu.

Oba potřebné organokové prekurzory **59** a **60** byly připraveny z komerčně dostupného 2-methoxythiofenu a jeho lithiací následovanou reakcí s *i*PrOBPin nebo Bu_3SnCl (*Schéma 25*). Jejich aplikace ve čtyřnásobné Suzukiho-Miyaurově nebo Stilleho reakci poskytla kýžený TTT derivát **50** v 15 resp. 53% výtěžku.

4.3.5. TTT derivát s přikondenzovaným benzenem

Další modifikace TTT derivátu byly provedeny s cílem ověřit možnost rozšíření π -konjugovaného systému. Jako jednoduché a vhodné se jeví zavedení dalšího benzenového jádra, nejlépe přikondenzovaného, jako tomu je např. v derivátu **7b** (Schéma 2). Syntéza byla vedena analogicky výše uvedeným, oba typy cross-coupling reakcí s komerčně dostupnými organokovy **61** a **62** poskytly produkt **51** v 20 resp. 37% výtěžku (Schéma 26), původní literatura uvádí 79% výtěžek pro Stilleho reakci.^[11] Číslování derivátu **7b** bylo v rámci experimentální části změněno na **51** pro zachování jeho logického sledu.

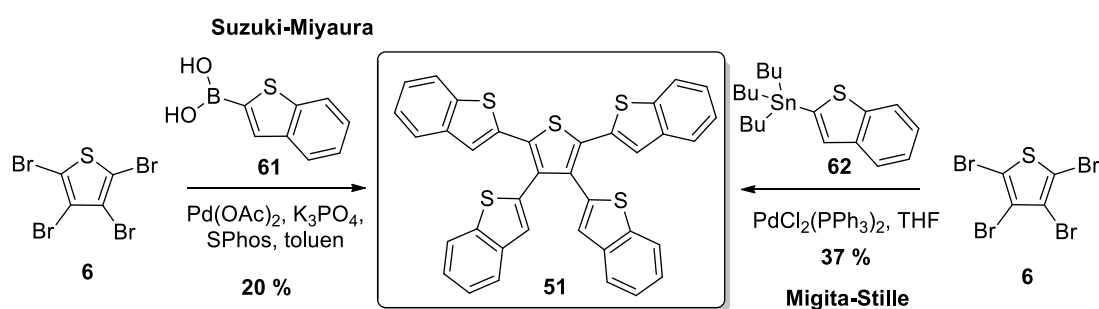


Schéma 26. Syntéza TTT derivátu **51** s přikondenzovanými benzenovými jádry.

4.3.6. Semi-empirické výpočty

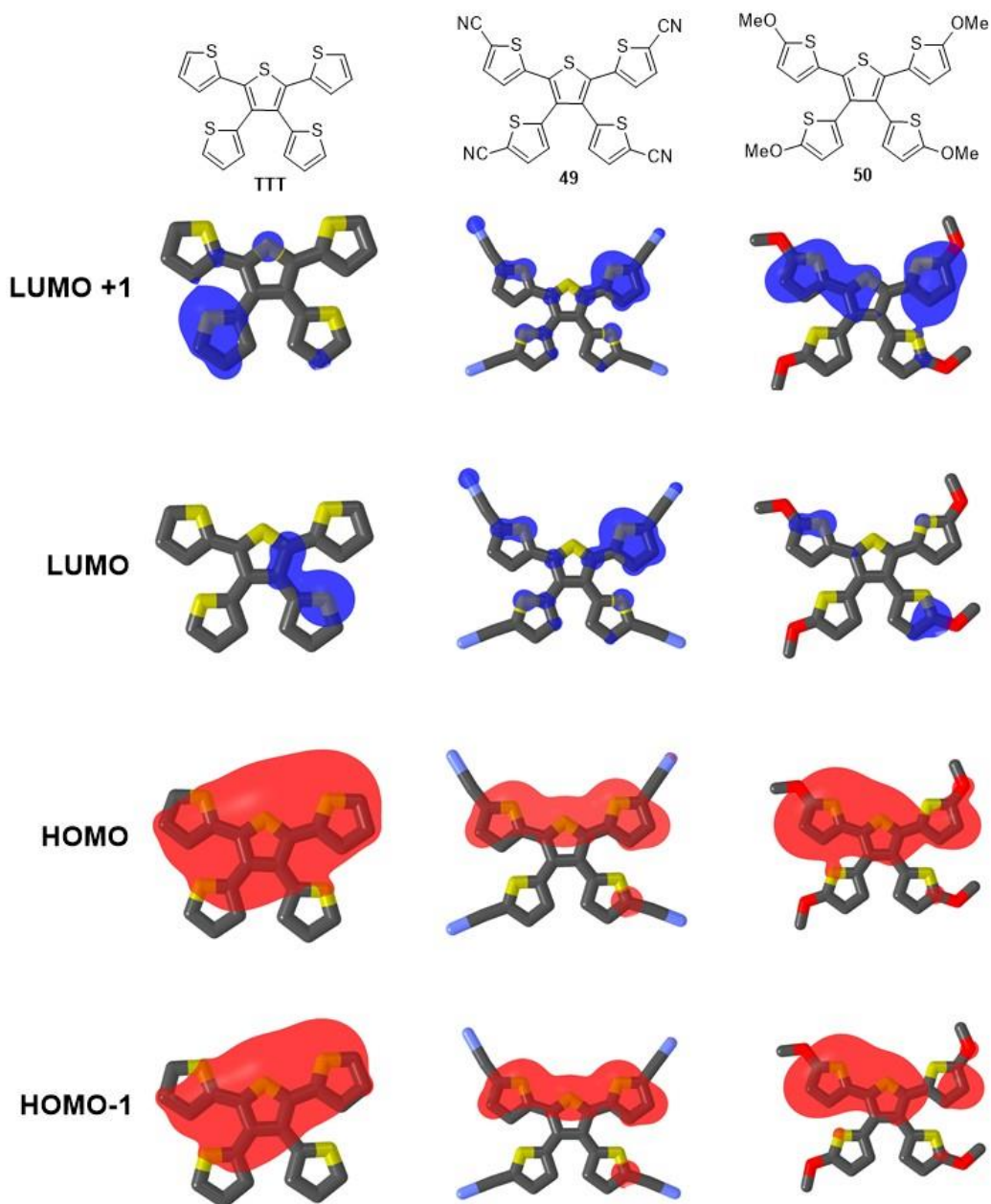
Základní elektronické vlastnosti připravených cílových derivátů **1** a **47–51** byly studovány pomocí semi-empirických PM7 kalkulací implementovaných v programu MOPAC2016.^[21] Byla provedena optimalizace geometrie a výpočet energií a lokalizací hraničních molekulových orbitalů jakožto dipólového momentu základního stavu (μ). Získaná data jsou uvedena v *Tabulce 2*, lokalizace HOMO(-1) a LUMO(+1) jsou zobrazeny na *Obrázku 7*.

Tabulka 2. Základní vypočtené charakteristiky připravených TTT derivátů.

Sloučenina	Substituent (R)	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	ΔE [eV]	μ [D]	Symetrie
1	H	-8.31	-2.25	6.06	3.8	C1
47	CHO	-6.91	-3.00	3.91	15.1	C1
48	BA*	-5.42	-3.81	1.61	60.2	Cs
49	CN	-8.76	-3.62	5.14	2.0	Cs
50	OMe	-7.32	-1.95	5.37	18.7	C1
51	BT [#]	-7.84	-2.44	5.40	6.25	C1

*BA = barbiturová kyselina; [#]BT = benzo[*b*]thiophen.

Jak je z vypočtených dat vidět, změna periferního substituentu na TTT skeletu má poměrně výrazný vliv na hodnoty energií hraničních molekulových orbitalů a jejich rozdíl (ΔE). Např. připojením čtyř akceptorních CHO skupin (**47**) na TTT poklesne HOMO-LUMO rozdíl z 6.06 na 3.91 eV. Připojením methoxy donorů (**50**) je pokles výrazně nižší a to na 5.37 eV. Dle očekávání vykázal derivát **48** s barbiturovými kyselinami nejnižší $\Delta E = 1.61$ eV. Celkově lze HOMO-LUMO rozdíl ladit v širokém rozmezí 6.06 až 1.61 eV.



Obrázek 7. HOMO(-1) a LUMO(+1) lokalizace ve vybraných TTT derivátech.

Zajímavý je rovněž pohled na změnu dipólového momentu. Zatímco symetrické a relativně planární deriváty **1** a **49** vykázaly nízké dipólové momenty 3.8 a 2.0 D, derivát **48** se čtyřmi periferním BA kruhy vykázal velice vysoký dipólový moment 60.2 D.

5. ZÁVĚR

Byla provedena literární rešerše zaměřená na přípravu a využití tetrathienylthiofenu a jeho derivátů v push-pull systémech. Byly nalezeny tři metody přípravy TTT, z nichž cross-couplingové reakce byly testovány i v rámci této diplomové práce. Jako další modifikace TTT uvádí současná literatura zejména polymerace a tvorbu dlouhých rozvětvených thiofenových řetězců, které mají uplatnění zejména v OSC a OFET.

V praktické části byla provedena optimalizace syntézy TTT dvěma způsoby, z nichž se Stilleho cross-coupling vycházející z tributylcínthiofenu a tetrabromthiofenu jeví jako efektivnější a poskytující vyšší výtěžek (86 %) než analogická Suzukiho-Miyauraova reakce (30 %). Čtyřnásobné halogenace TTT se ukázaly jako problematické a proto byly periferní substituenty zaváděny přímo při konstrukci TTT skeletu. Využity byly opět cross-couplingové reakce z nichž se Stille reakce opět jevila jako nejschůdnější. Byly připraveny TTT deriváty se čtyřmi formyl (**47**), BA (**48**), kyan (**49**), methoxy (**50**) a BT (**51**) substituenty. Deriváty **47**, **48**, **49** a **50** doposud publikovány nebyly.

Struktura a čistota cílových derivátů byla ověřena pomocí TLC, GC-MS analýzy, HR-MALDI-MS a ^1H , ^{13}C NMR spektroskopie.

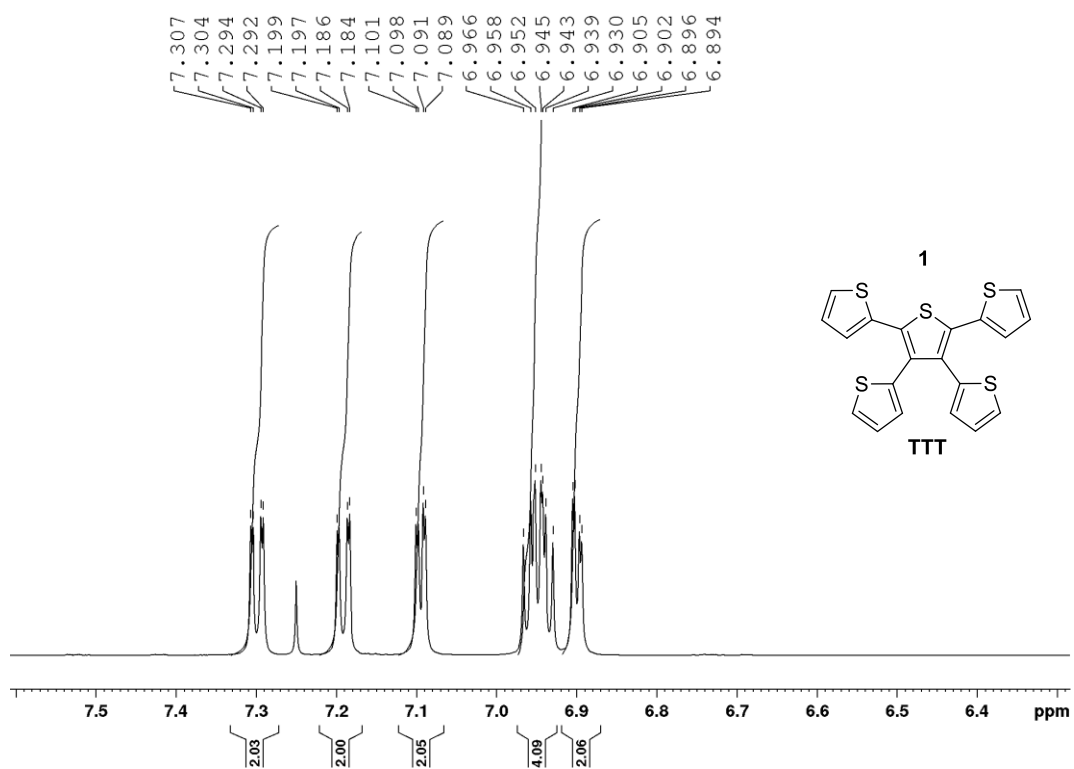
Základní elektronické vlastnosti připravených derivátů byly studovány PM7 semi-empirických kalkulací, které ukázaly na výrazné možnosti ladění vlastností TTT derivátů prostřednictvím periferních substituentů.

6. LITERATURA

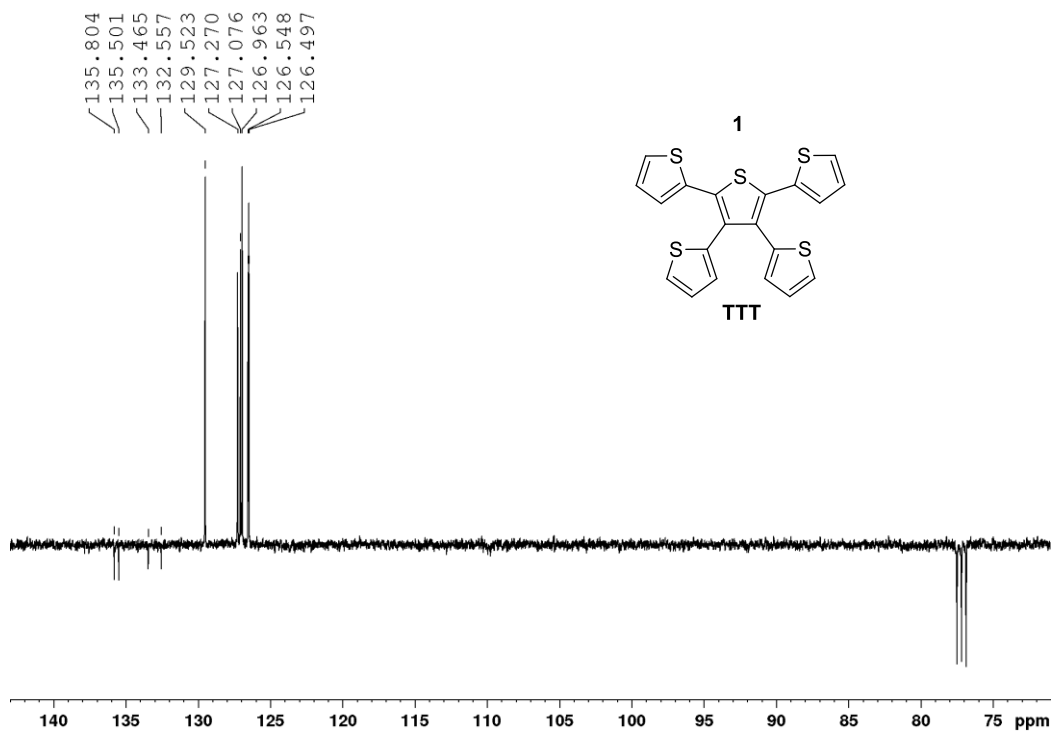
- [1] K. Seintis, D. Agathangelou, D. Cvejn, N. Almonasy, F. Bureš, V. Giannetas, M. Fakis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 16485–16497.
- [2] J. Kulhánek, M. Ludwig, F. Bureš, J. Tydlitát, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 46–53.
- [3] S. Qiao, Z. Du, W. Huang, R. Yang, *J. Solid State Chem.* **2014**, *212*, 69–72.
- [4] T. Benincori, V. Bonometti, F. De Angelis, L. Falciola, M. Muccini, P. R. Mussini, T. Pilati, G. Rampinini, S. Rizzo, S. Toffanin, et al., *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 9086–9098.
- [5] T. Benincori, M. Capaccio, F. De Angelis, L. Falciola, M. Muccini, P. Mussini, A. Ponti, S. Toffanin, P. Traldi, F. Sannicolò, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 459–471.
- [6] S. Potash, S. Rozen, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7245–7248.
- [7] H. Shang, H. Fan, Y. Liu, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9667.
- [8] X. B. Sun, Y. Q. Liu, S. Y. Chen, W. F. Qiu, G. Yu, Y. Q. Ma, T. Qi, H. J. Zhang, X. J. Xu, D. B. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 917–925.
- [9] D. T. Túng, D. T. Tuân, N. Rasool, A. Villinger, H. Reinke, C. Fischer, P. Langer, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1595–1609.
- [10] J. Wang, H. Xu, B. Li, X. P. Cao, H. L. Zhang, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 1192–1197.
- [11] X. Liu, Y. Wang, J. Gao, L. Jiang, X. Qi, W. Hao, S. Zou, H. Zhang, H. Li, W. Hu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 442–444.
- [12] J. Nakayama, R. Yomoda, M. Hoshino, *Heterocycles* **1987**, *26*, 2215–2222.
- [13] J. Nakayama, K. Sawada, A. Ishii, M. Hoshino, *Heterocycles* **1992**, *34*, 1487–1490.
- [14] M. Kalaji, P. J. Murphy, A. M. Celli, D. Donati, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7115–7118.

- [15] D. Dang, J. Fan, X. Wang, M. Xiao, J. Shi, P. Zhou, X. Duan, G. Lei, Y. Liu, W. Zhu, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 2224–2232.
- [16] K. Nagura, S. Saito, H. Yusa, H. Yamawaki, H. Fujihisa, H. Sato, Y. Shimoikeda, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10322–10325.
- [17] V. Nagyová, Bakalářská práce, VUT Brno, **2011**.
- [18] M. Šedina, Diplomová práce, VUT Brno, **2009**.
- [19] J. Perkinson, No Title, **2007**.
- [20] M. Klikar, F. Bureš, O. Pytela, T. Mikysek, Z. Padělková, A. Barsella, K. Dorkenoo, S. Achelle, *NewJ.Chem* **2013**, *37*, 4230–4240.
- [21] MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://OpenMOPAC.net> (2016).
- [22] M. Bartolini, M. Calamante, L. Zani, A. Mordini, G. Reginato, *Synthesis (Stuttg.)* **2018**, *50*, 1284–1292.
- [23] Y. Zhao, C. Zhang, F. Chin, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 30062–30067.
- [24] J. Liu, T. Tanaka, K. Sivula, A. P. Alivisatos, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6550–6551.

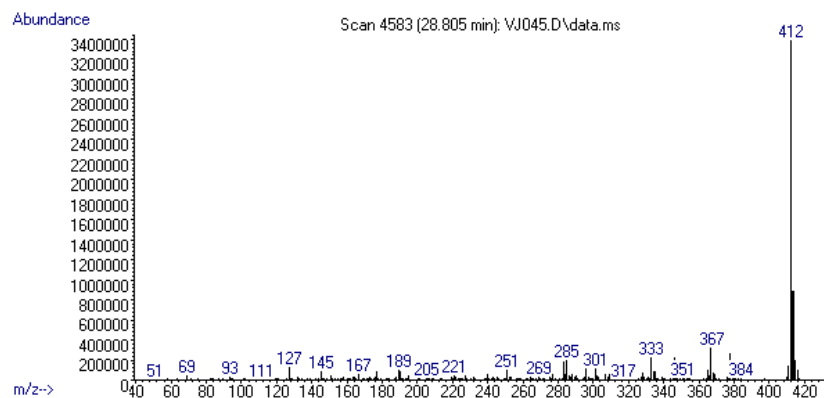
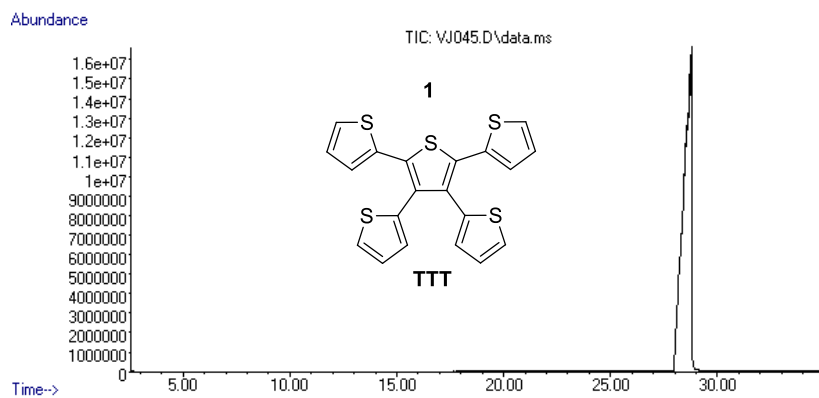
7. PŘÍLOHY



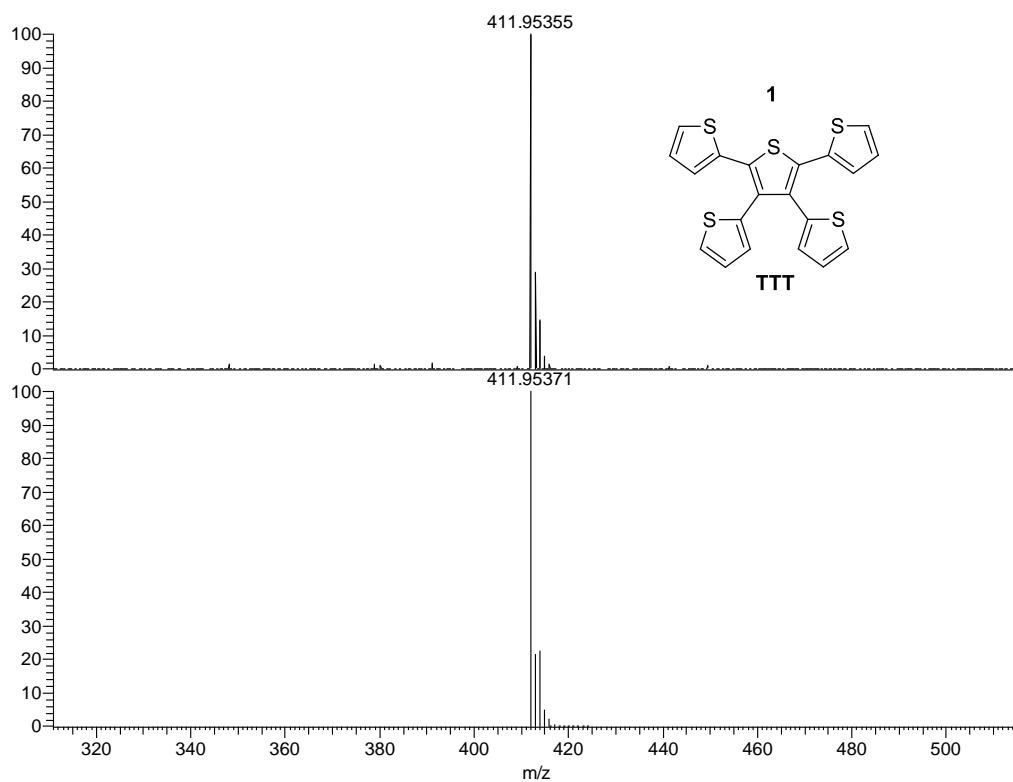
Příloha 1. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz) spektrum TTT 1.



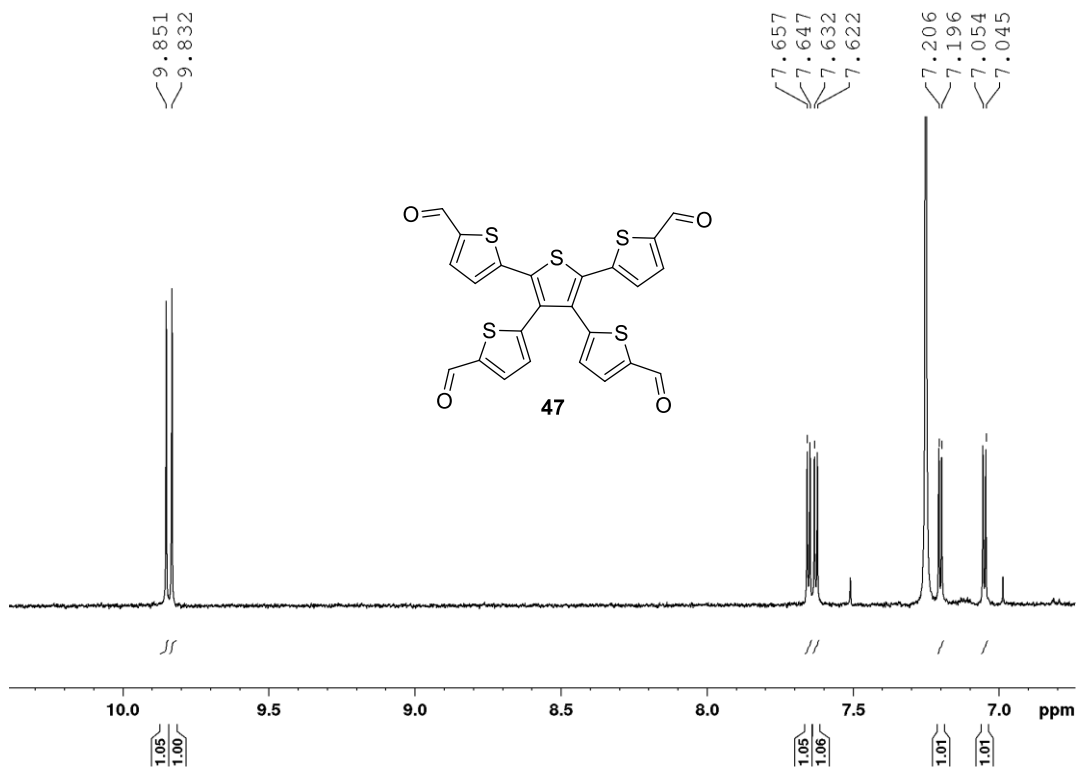
Příloha 2. ¹³C NMR (CDCl₃, APT, 25 °C, 400 MHz) spektrum TTT 1.



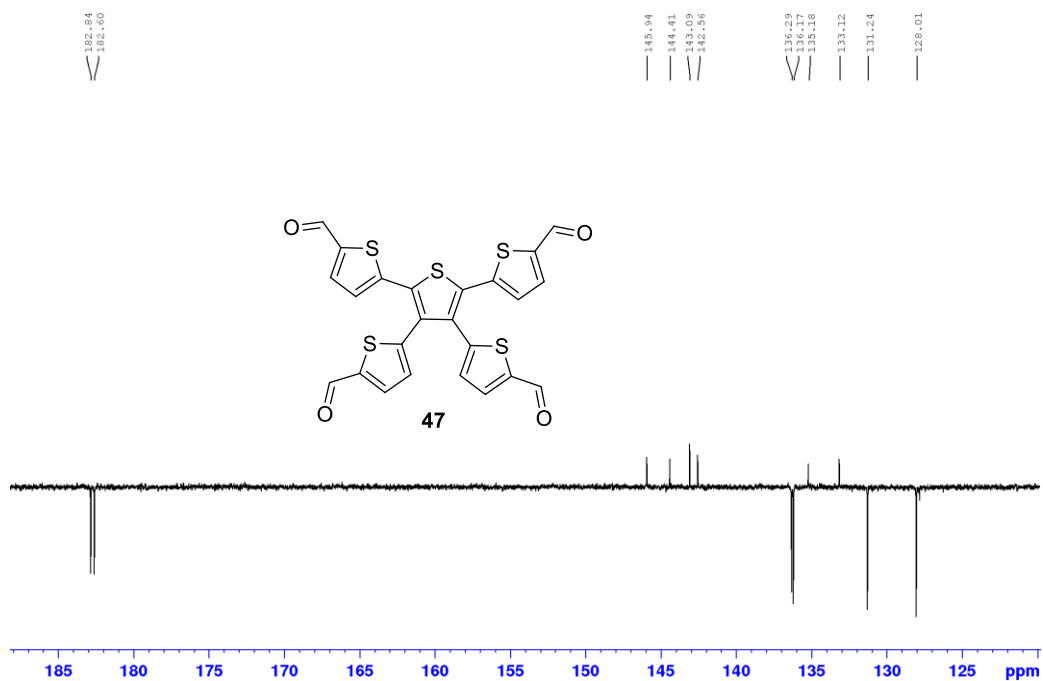
Příloha 3. GC-MS spektrum TTT 1.



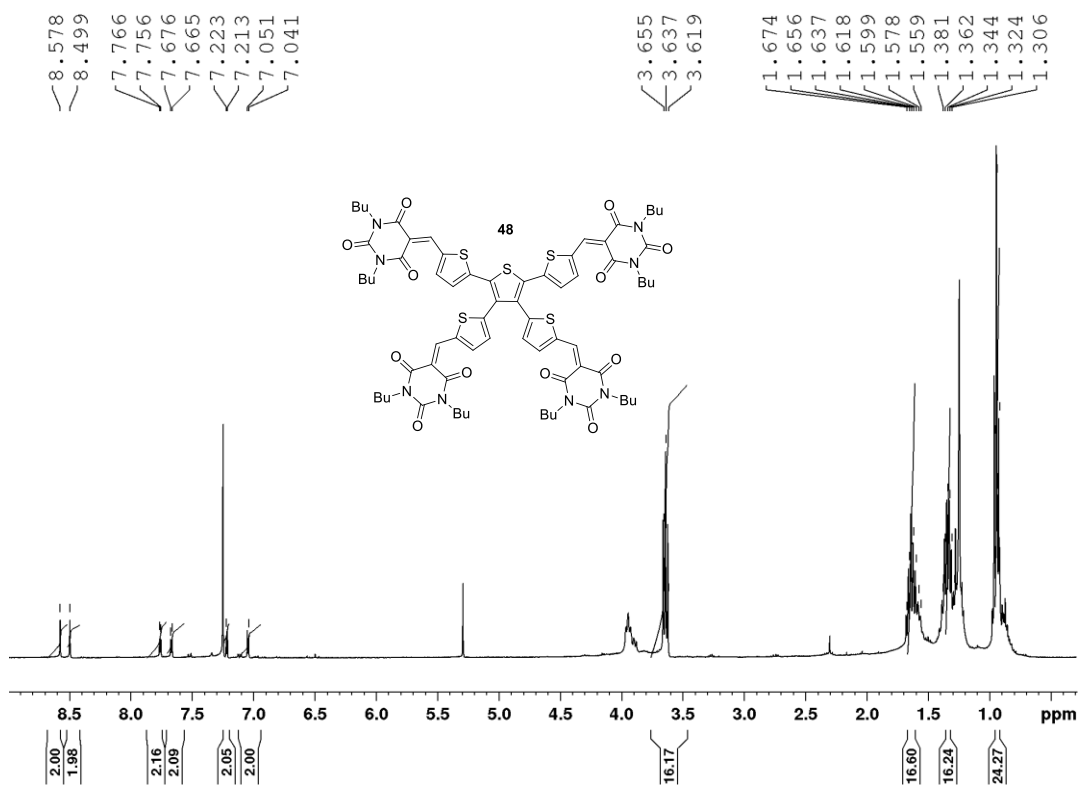
Příloha 4. HR-MALDI-MS spektrum TTT 1, nalezená hodnota M^+ nahoře, kalkulovaná dole.



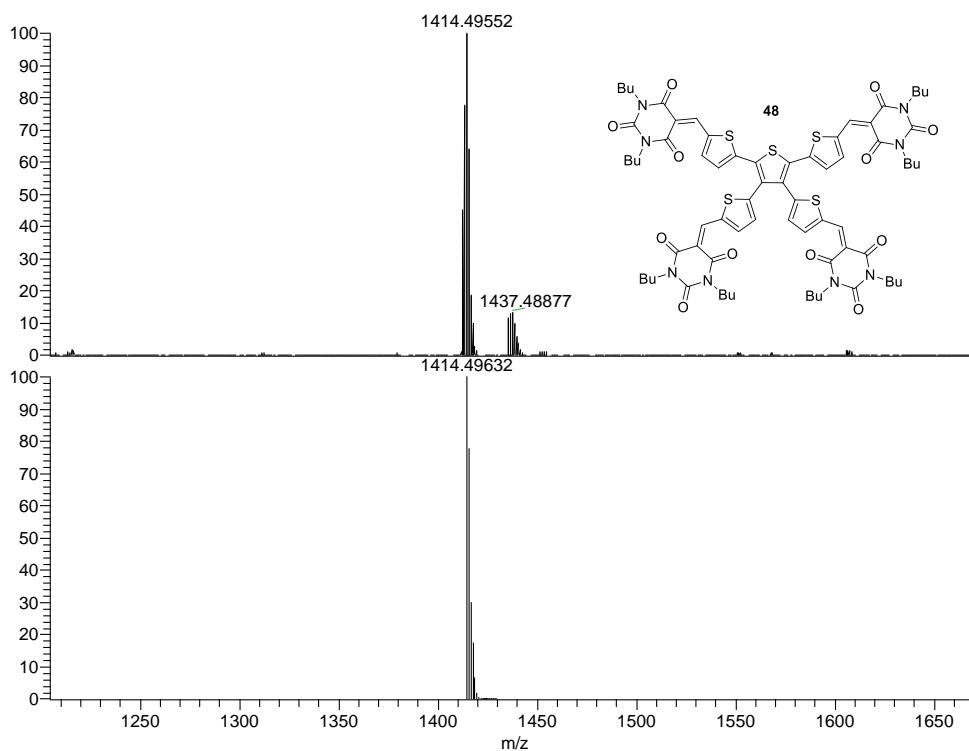
Příloha 5. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz) spektrum aldehydu **47**.



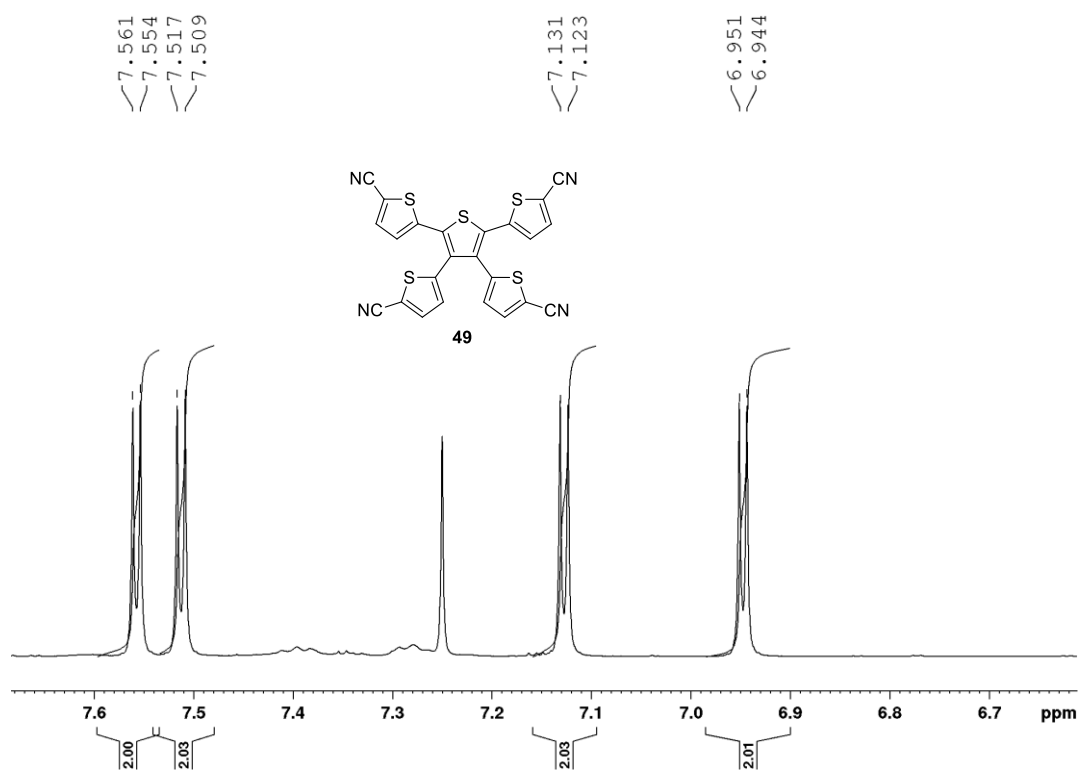
Příloha 6. ¹³C NMR (CDCl₃, APT, 25 °C, 400 MHz) spektrum aldehydu **47**.



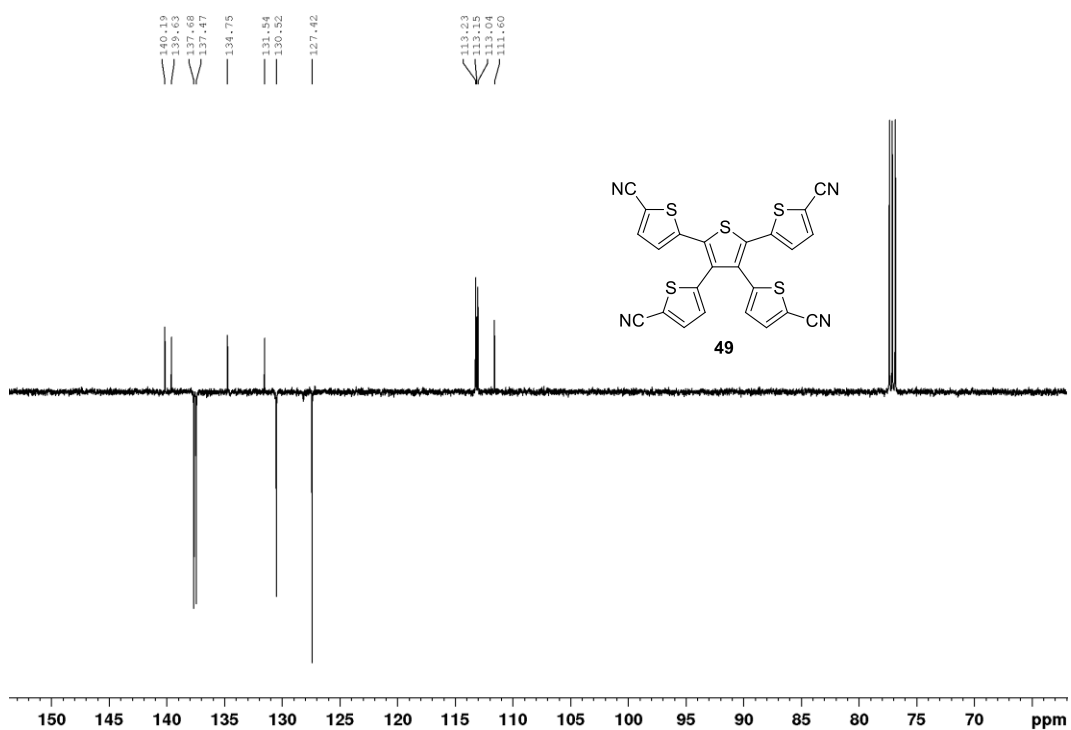
Příloha 7. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz) spektrum chromoforu **48**.



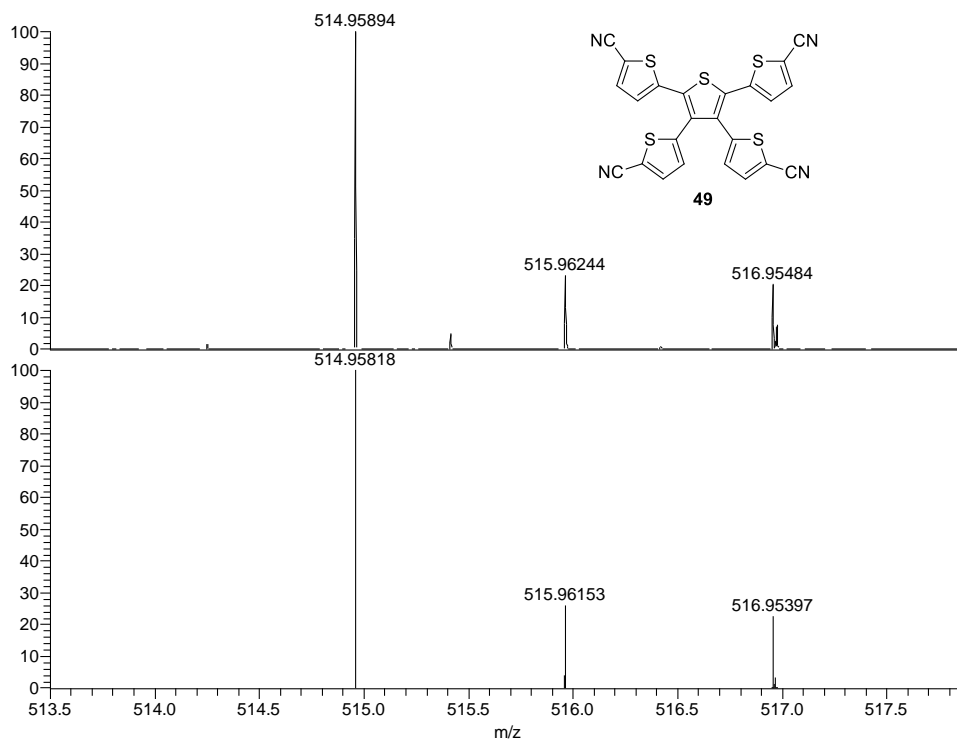
Příloha 8. HR-MALDI-MS spektrum chromoforu **48**, nalezená hodnota M⁺ nahoře, kalkuloaná dole.



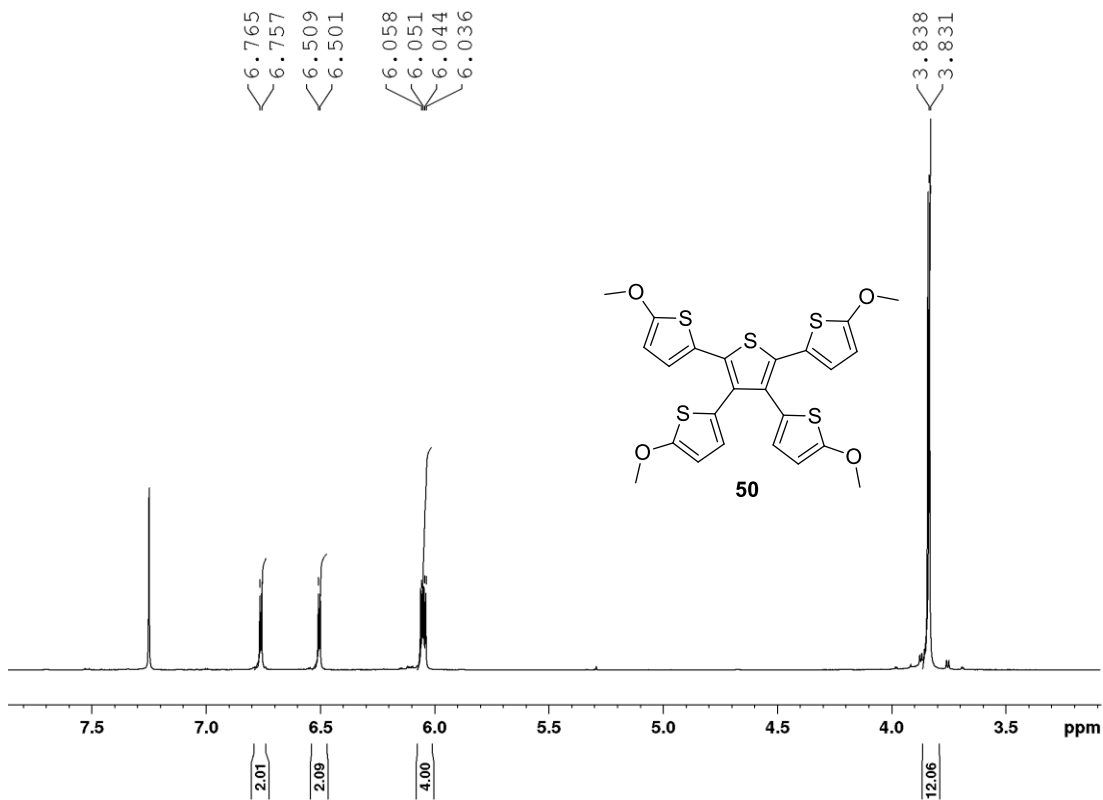
Příloha 9. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz) spektrum derivátu 49.



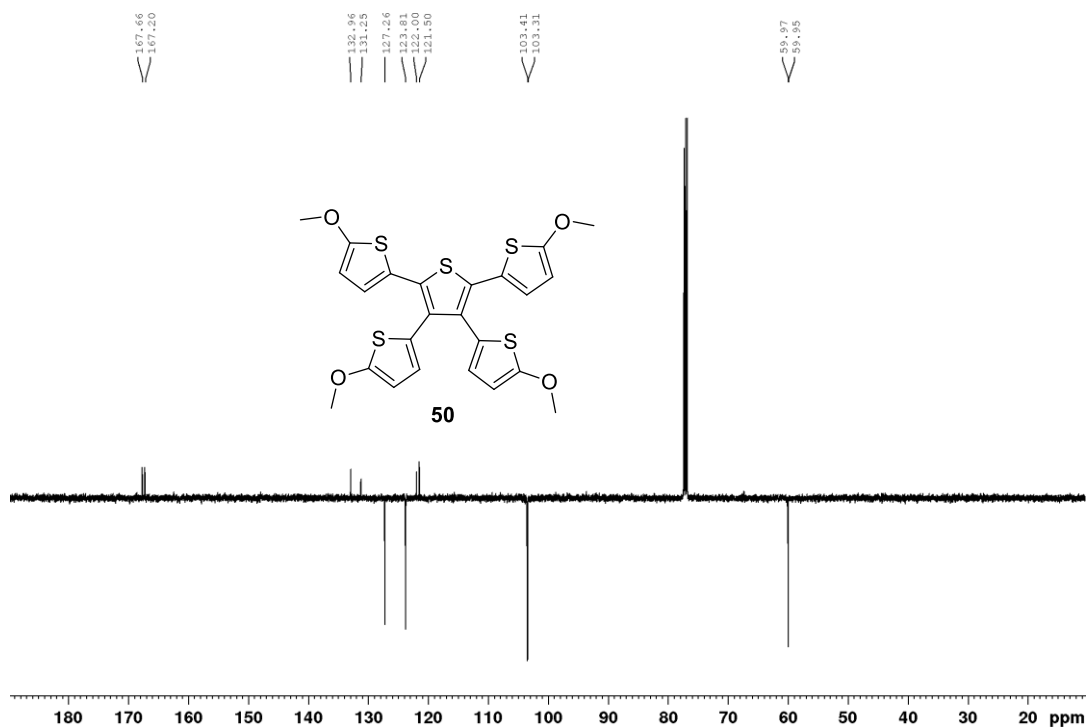
Příloha 10. ¹³C NMR (CDCl₃, APT, 25 °C, 500 MHz) spektrum aldehydu 49.



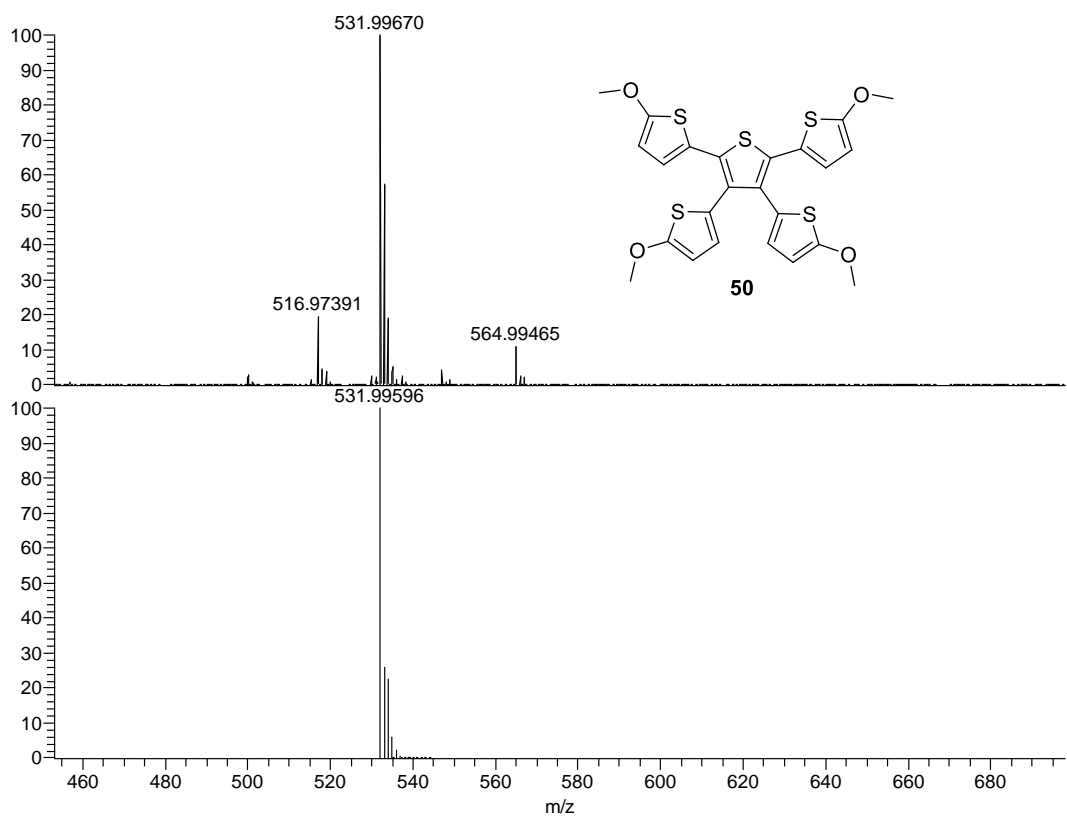
Příloha 11. HR-MALDI-MS spektrum derivátu **49**, nalezená hodnota M^+ nahoře, kalkulovaná dole



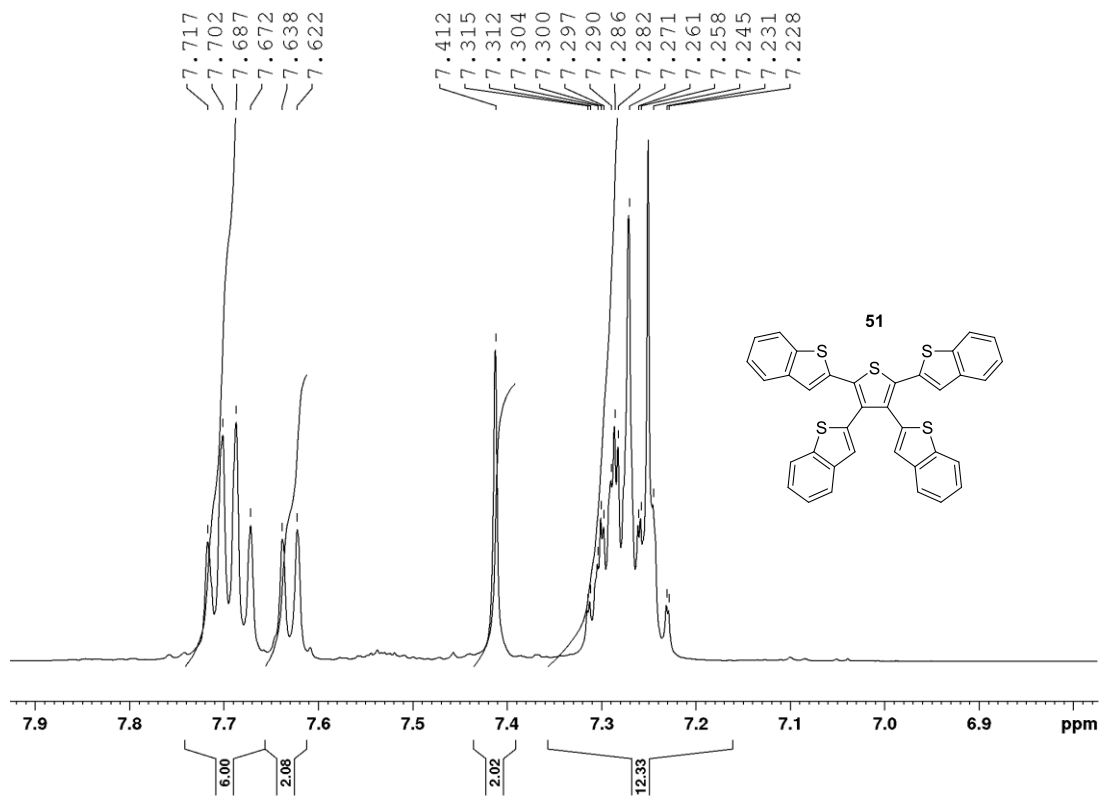
Příloha 12. ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz) spektrum derivátu **50**.



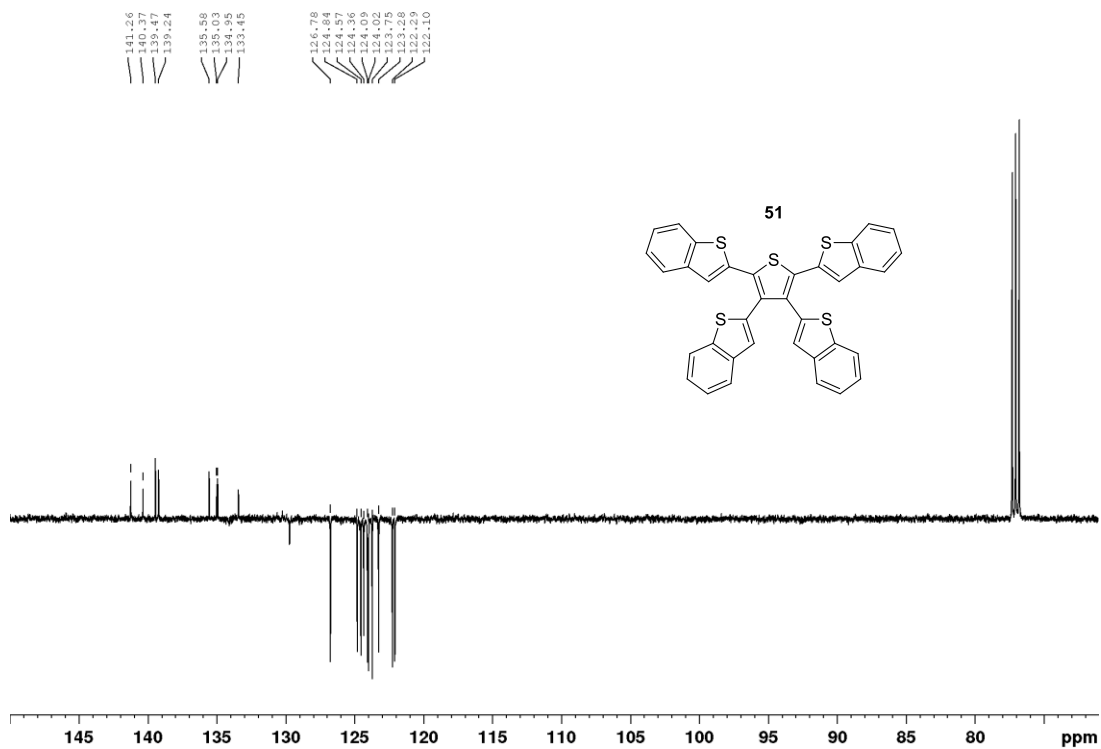
Příloha 13. ^{13}C NMR (CDCl₃, APT, 25 °C, 500 MHz) spektrum derivátu **50**.



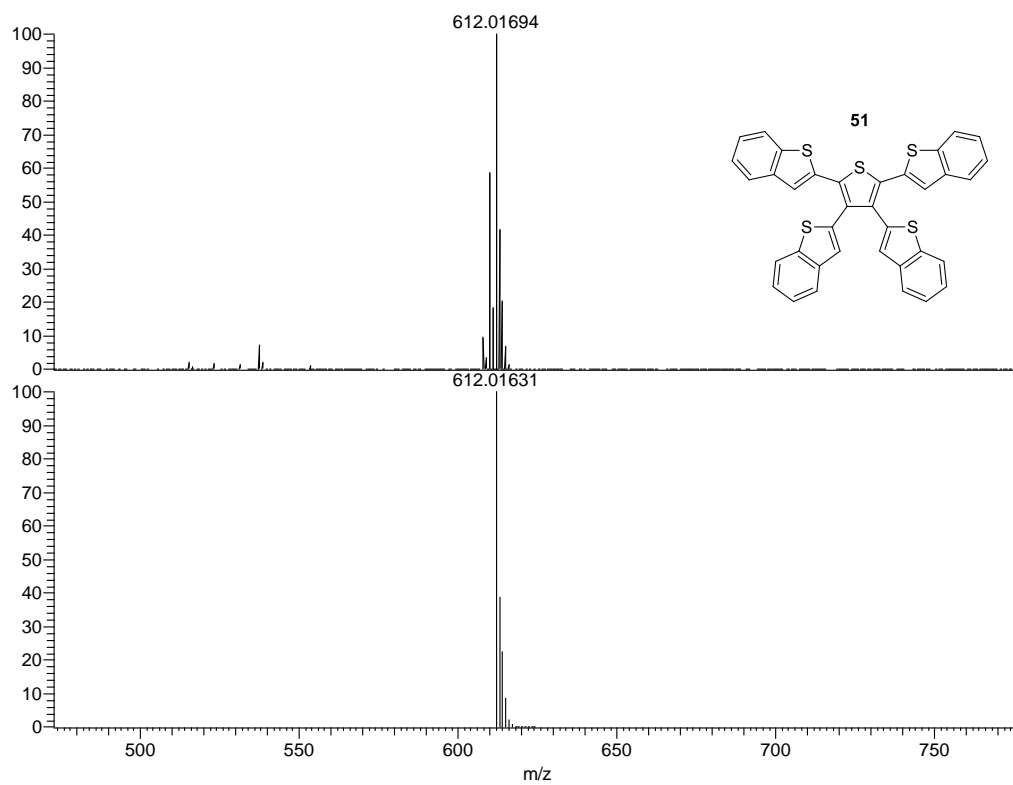
Příloha 14. HR-MALDI-MS spektrum derivátu **50**, nalezená hodnota M⁺ nahoře, kalkulovaná dole.



Příloha 15. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz) spektrum derivátu **51**.



Příloha 16. ¹³C NMR (CDCl₃, APT, 25 °C, 500 MHz) spektrum derivátu **51**.



Příloha 17. HR-MALDI-MS spektrum derivátu **51**, nalezená hodnota M^+ nahoře, kalkulovaná dole.

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Tetrathienylthiofen jako základní elektronově bohatý skelet π -konjugovaných systémů.
Autor práce	Bc. Veronika Jelínková
Obor	Organická chemie
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.
Anotace	<p>Byla provedena literární rešerše zaměřená na syntézu a využití elektronově bohatého tetrathienylthiofenu (TTT) a jeho derivátů v π-konjugovaných systémech. V literatuře byly nalezeny tři způsoby přípravy TTT, z nichž cross-couplingové reakce byly experimentálně využity. V praktické části byla provedena optimalizace syntézy TTT pomocí Stilleho a Suzukiho-Miyauraovy reakce. Stilleho reakce se ukázala pro syntézu TTT výhodnější (86 %). S využitím těchto dvou typů cross-couplingových reakcí byly dále syntetizovány čtyři deriváty TTT nesoucí formyl, kyan, methoxy a benzo[<i>b</i>]thienyl substituenty, tři z těchto derivátů nebyly doposud v literatuře popsány. Derivát nesoucí čtyři formyl skupiny se jevil jako vhodný prekurzor pro syntézu složitějších push-pull chromoforů. Proto byly provedeny první pokusy o jeho modifikaci, a to ve smyslu Knoevenagelovy kondenzace s <i>N,N'</i>-dibutyl barbiturovou kyselinou. Základní elektronické vlastnosti připravených derivátů byly studovány pomocí PM7 semi-empirických kalkulací, které ukázaly na výrazné možnosti ladění vlastností TTT derivátů prostřednictvím periferních substituentů.</p>
Klíčová slova	Tetrathienylthiofen, thiofen, elektron donor, cross-couplingové reakce, push-pull molekuly