

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

2017

Milan Klikar

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

**Deriváty malonové kyseliny jako  
akceptorní části push-pull chromoforů**

**Milan Klikar**

**Disertační práce**

**2017**

Prohlašuji:

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

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 4.9.2017

Milan Klikar

Rád bych poděkoval doc. Filipu Burešovi nejen za odborné vedení, ale zejména za přátelský a mentorský přístup a jeho pomoc jak v odborné tak i osobní sféře mého sebevzdělávání. Při vypracování této disertační práce mi pak pomohl mnoha cennými radami, trpělivostí a vstřícností při řešení širokého spektra vědeckých problémů. Dále děkuji jak členům Oddělení organických materiálů, tak ostatním členům Ústavu organické chemie a technologie za jejich přátelský a vstřícný přístup vytvářející příjemné pracovní prostředí. Speciálně bych pak rád poděkoval Bc. Veronice Jelínkové za pomoc s experimentální částí mé disertační práce, Ing. Zdeňce Růžičkové, Ph.D. za provedenou rentgenostrukturní analýzu a Ing. Tomáši Mikyskovi, Ph.D. za elektrochemická měření, dále bych rád poděkoval prof. Oldřichu Pytelovi za teoretické a výpočetní studie a polské skupině prof. Kityka (Univerzita Czestochowa) za nelineárně optická měření.

Velké poděkování patří rovněž mým přátelům a hlavně rodině, která mi umožnila studium na vysoké škole a v pokračujících studiích mě nadále podporovala.

Za finanční podporu děkuji projektům sponzorovaným Technologickou agenturou ČR (TE01020022, Flexprint).

## **ANOTACE**

Malonová kyselina a zejména její funkční deriváty vystupují velmi často jako elektron-akceptorní prekurzory při syntézách push-pull chromoforů. V této disertační práci jsou tedy diskutovány zejména přípravy a následná využití finálních push-pull chromoforů nesoucích elektron-akceptorní skupiny na bázi malonové kyseliny a jejích derivátů jako např. malondinitrilu, alkyl-kyanacetátů a Meldrumovy resp. (thio)barbiturové kyseliny. Pro porovnání akceptorních vlastností jednotlivých derivátů malonové kyseliny byla připravena rozsáhlá série push-pull chromoforů, jež obsahují osm typů akceptorních jednotek a systematicky prodlužovaný  $\pi$ -konjugovaný systém resp. rozsah strukturálního větvení. Vliv větvení na optoelektronické vlastnosti chromoforů byl rovněž detailně studován pomocí systematické série chromoforů založených na amino donoru a akceptorní *N,N'*-dibutylbarbiturové kyselině resp. malondinitrilu. Optoelektronické vlastnosti obou připravených sérií push-pull chromoforů byly zkoumány moderními analytickými metodami podpořenými teoretickými DFT kalkulacemi a získané výsledky byly kriticky diskutovány.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

malonová kyselina, push-pull chromofor, elektron-donor/akceptor, optoelektronické vlastnosti, Knoevenagelova kondenzace

## **TITLE**

Malonic acid derivatives as acceptor parts of push-pull chromophores.

## **ANNOTATION**

Malonic acid, and in particular its functional derivatives, appear very often as electron-acceptor precursors used in synthesis of push-pull chromophores. This dissertation thesis mainly focuses on the preparation and subsequent utilization of final push-pull chromophores bearing electron-acceptor units based on malonic acid and its derivatives such as malononitrile, alkyl cyanoacetates, Meldrum's and (thio)barbituric acid, respectively. In order to compare the acceptor properties of the particular malonic acid derivatives, extensive series of push-pull chromophores with systematically extended  $\pi$ -conjugated system and degree of branching has been prepared. These chromophores possess eight types of acceptor malonic units. The effect of branching has also been studied in detail. For this purpose, a systematic series of chromophores based on amino donor and *N,N'*-dibutylbarbituric acid as well as malononitrile acceptor, respectively has been prepared. The optoelectronic properties of both series of push-pull chromophores have been investigated by modern analytical methods supported by theoretical DFT calculations and the obtained results have been critically discussed.

## **KEYWORDS**

malonic acid, push-pull chromophore, electron-donor/acceptor, optoelectronic properties, Knoevenagel condensation

## CÍLE PRÁCE

- Vypracovat literární rešerši syntéz a moderního využití vybraných push-pull chromoforů nesoucích elektron-akceptorní jednotky na bázi malonové kyseliny a jejích funkčních derivátů.
- Připravit systematické série finálních push-pull chromoforů obsahující terminální elektron-akceptorní skupiny na bázi derivátů malonové kyseliny.
- Ověřit strukturu a čistotu finálních chromoforů jakož i všech meziproductů pomocí dostupných analytických metod.
- Na základě změřených/kalkulovaných optoelektronických vlastností těchto chromoforů vyvodit vztahy typu struktura-vlastnosti se zaměřením na elektron-akceptorní schopnost jednotlivých derivátů malonové kyseliny.

# OBSAH

ÚVOD.....	18
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	20
1.1 Push-pull chromofory a jejich aplikace.....	20
1.2 Úvod do nelineární optiky.....	21
1.3 Další vybrané aplikace push-pull chromoforů.....	24
1.4 Úvod do organických solárních článků.....	24
1.4.1 Barvivem senzibilizované solární cely.....	24
1.4.2 Organické solární články s objemovým heteropřechodem.....	26
1.5 Malonová kyselina.....	28
1.5.1 Malonová a kyanoctová kyselina.....	30
1.5.2 Malondinitril.....	39
1.5.3 Alkyl-kyanacetáty.....	52
1.5.4 Malonáty a Meldrumova kyselina.....	57
1.5.5 Barbiturová a thiobarbiturová kyselina.....	62
1.6 Shrnutí teoretické části.....	77
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	79
2.1 Obecné metody.....	79
2.2 Syntéza akceptorních prekurzorů vycházejících z derivátů malonové kyseliny ....	82
2.3 Syntéza první série chromoforů (studium akceptorních schopností vybraných derivátů malonové kyseliny).....	84
2.3.1 Příprava centrálního 2-( <i>N</i> -piperidiny)thiofenu (PIT).....	84
2.3.2 Příprava aldehydů s centrální PIT jednotkou.....	84
2.3.3 Závěrečná Knoevenagelova kondenzace.....	87
2.4 Syntéza druhé série chromoforů (chromofory s postupně narůstajícím strukturálním větvením – vliv multipodality).....	103
2.4.1 Syntéza výchozích aromatických jodderivátů.....	103
2.4.2 Příprava propargylových alkoholů Sonogashirovou cross-coupling reakcí..	104
2.4.3 Syntéza aldehydu <b>B42</b> přímou formylací.....	106
2.4.4 Syntéza propargylaldehydů pomocí Dessovy-Martinovy oxidace.....	107
2.4.5 Závěrečná Knoevenagelova kondenzace.....	109
3. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	121
3.1 Komplexní studie elektron-akceptorních vlastností vybraných derivátů malonové kyseliny.....	121

3.1.1	Design a syntéza cílových push-pull chromoforů (1. série).....	121
3.1.2	Rentgenostrukturní analýza .....	125
3.1.3	Termální vlastnosti .....	127
3.1.4	Elektrochemická měření .....	130
3.1.5	Absorpční spektroskopie.....	132
3.1.6	Kvantově-chemické výpočty .....	136
3.1.7	Závěrečné shrnutí akceptorních jednotek na bázi kyseliny malonové.....	139
3.2	Strukturální uspořádání chromoforu jako základní aspekt ovlivňující jeho optoelektronické vlastnosti .....	142
3.2.1	Design a syntéza cílových push-pull chromoforů.....	143
3.2.2	Termální vlastnosti .....	146
3.2.3	Elektrochemická měření .....	148
3.2.4	Lineárně optické vlastnosti – jednofotonová absorpce.....	150
3.2.5	Nelineárně optické vlastnosti – piezooptický efekt .....	153
3.2.6	Kvantově-chemické výpočty .....	155
3.2.7	Závěrečné shrnutí multipodality .....	158
4.	ZÁVĚR.....	160
5.	LITERATURA .....	163
6.	PŘÍLOHY .....	176

# SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

## Obrázky

<b>Obrázek 1</b> – Obecná struktura push-pull chromoforu a jeho limitní rezonanční struktury. ....	20
<b>Obrázek 2</b> – Obecné schéma barvivem senzibilizovaného solárního článku DSSC.....	25
<b>Obrázek 3</b> – Obecné schéma organického solárního článku s objemovým heteropřechodem BHJOSC. .....	28
<b>Obrázek 4</b> – Struktura malonové a kyanoctové kyseliny.....	30
<b>Obrázek 5</b> – Nesymetrické meso-substituované Zn-porfyriny s donorními polycyklickými aromáty a $\pi$ -systémem prodlouženým o 2-ethynylthiofenovou jednotku. ....	31
<b>Obrázek 6</b> – Zn-porfyriny s akceptorní větví v meso- nebo $\beta$ -poloze.....	31
<b>Obrázek 7</b> – Metaloporfyriny <b>4a–c</b> jako vzorové molekuly pro posouzení vlivu centrálního kovu na optoelektronické a fotovoltaické vlastnosti a porfyrin <b>5</b> s Pd-komplexovaným centrálním atomem. ....	32
<b>Obrázek 8</b> – DSSC senzibilizátory na bázi fenothiazinu, karbazolu a naftodithiofenu. ....	35
<b>Obrázek 9</b> – DSSC senzibilizátory na bázi kumarinu a Y-tvarovaná barviva nesoucí dvě donorní DMA jednotky.....	36
<b>Obrázek 10</b> – DSSC senzibilizéry tvořené donorní TFA jednotkou. ....	36
<b>Obrázek 11</b> – Série anthracenových chromoforů sloužících ke studiu vlivu kotvicí jednotky na výkonnost DSSC.....	38
<b>Obrázek 12</b> – Struktura malondinitrilu.....	39
<b>Obrázek 13</b> – Tripodální NLOfory na bázi TFA s širokou škálou periferních kyano akceptorních jednotek.....	40
<b>Obrázek 14</b> – TFA-DCV push-pull chromofory s thiofenovými můstky jako aktivní materiály pro OSC. .....	42
<b>Obrázek 15</b> – Kolorimetrické senzory na bázi triarylboranů selektivně reagující na přítomnost $F^-$ a $CN^-$ iontů. ....	43
<b>Obrázek 16</b> – Jednoduché lineární D- $\pi$ -DCV molekuly sloužící jako fluorescentní molekulární rotory (FMR). ....	44
<b>Obrázek 17</b> – Push-pull chromofory ve tvaru písmene X vedoucí k $D_2$ - $\pi$ -DCV <sub>2</sub> strukturálnímu uspořádání. ....	44
<b>Obrázek 18</b> – Push-pull chromofory ve tvaru písmene V s centrální proaromatickou 4-(dikyanmethylen)-pyranovou jednotkou. ....	45
<b>Obrázek 19</b> – Methinová barviva obsahující akceptorní mono- a bis dikyanvinyl analoga indan-1,3-dionu.....	48
<b>Obrázek 20</b> – Y-tvarované push-pull chromofory s TCF akceptorní jednotkou.....	50
<b>Obrázek 21</b> – Vybrané příklady X-tvarovaných CEE a TEE push-pull chromoforů.....	51

<b>Obrázek 22</b> – Obecná struktura alkyl-kyanacetátu.....	52
<b>Obrázek 23</b> – Y-tvarovaná TPA barviva s oktyl-kyanacetátovými akceptory pro OSC.....	53
<b>Obrázek 24</b> – Chromofory pro OSC zařízení s A- $\pi$ -D- $\pi$ -A strukturálním uspořádáním a donorem na bázi kondenzovaných pětičlenných S-, N- nebo O-heteroaromátů.....	54
<b>Obrázek 25</b> – Bezfullerenový akceptorní materiál poskytující vysoké hodnoty napětí $V_{oc}$ v OSC. ....	54
<b>Obrázek 26</b> - Cis-squarainová barviva jako atraktivní senzibilizéry pro DSSC články.....	55
<b>Obrázek 27</b> – Deriváty 9-aminoakridinia <b>86</b> využité ke studiu dynamiky ICT a merocyaninová barviva <b>87–89</b> aplikovaná ke studiu vztahů struktura-vlastnosti.....	57
<b>Obrázek 28</b> – Obecná struktura dialkyl-malonátu a Meldrumovy kyseliny.....	57
<b>Obrázek 29</b> – Chromofory s dimethyl-malonátovou akceptorní jednotkou.....	60
<b>Obrázek 30</b> – Solvatochromní barviva nesoucí akceptorní (thio)barbiturovou a Meldrumovu kyselinu.....	60
<b>Obrázek 31</b> – Obecná struktura barbiturové a 2-thiobarbiturové kyseliny.....	63
<b>Obrázek 32</b> – Chromofory se systematicky rozvíjejícím se $\pi$ -můstkem a N,N'-dibutylBK akceptorní skupinou.....	64
<b>Obrázek 33</b> – Merocyaninová barviva na bázi N,N'-dimethylBK sloužící ke studiu solvatochromního chování.....	65
<b>Obrázek 34</b> – Chromofory využívající vodíkové vazby akceptorní BK k tvorbě samoskladných supramolekulárních sítí.....	66
<b>Obrázek 35</b> –Pt(II) oligothiofeny jako slibná barviva pro SMOSC.....	67
<b>Obrázek 36</b> – Chromofory na bázi TFA s akceptorními DCV/N,N'-diethylTBK jednotkami pro p-DSSC.....	68
<b>Obrázek 37</b> – Chromofory s kotvící/akceptorní BK nebo kyanoctvou kyselinou na bázi karbazolu. ....	69
<b>Obrázek 38</b> – Kolorimetrické senzory <b>115</b> , pH-senzor <b>116</b> a fluorescenční sondy <b>117</b> s akceptorní (T)BK jednotkou.....	69
<b>Obrázek 39</b> – NIR fluorescenční sondy designované k diagnóze Alzheimerovy choroby.....	71
<b>Obrázek 40</b> – NLOfory s (T)BK akceptorem na bázi azulenu.....	72
<b>Obrázek 41</b> – NLOfory na bázi 1,3-dithiol-2-ylidenu <b>125a–f</b> a tetrathiafulvalenu <b>126a–e</b> s N,N'-dialkyl(T)BK.....	74
<b>Obrázek 42</b> – Oktupolární push-pull chromofory s centrálním proaromatickým 4H-pyranovým kruhem a vybranými akceptorními jednotkami.....	75
<b>Obrázek 43</b> – Limitní rezonanční struktury v polyenech na bázi BK a TBK – studium BLA parametru.....	76
<b>Obrázek 44</b> – Cílové lineární/větvené push-pull chromofory s osmi akceptorními jednotkami na bázi malonové kyseliny.....	122
<b>Obrázek 45</b> - ORTEP diagramy PIT aldehydů <b>A9a</b> (a), <b>A9b</b> (b), <b>A9c</b> (c) a <b>A9d</b> (d). Termální elipsoidy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností (150 K, R = 0,14, 0,03, 0,03 a 0,04). ....	126

<b>Obrázek 46</b> - ORTEP diagramy finálních chromoforů <b>A2c</b> (a), <b>A4a</b> (b), <b>A5b</b> (c), <b>A8a</b> (d) a <b>A8b</b> (e). Termální elipsoidy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností (150 K, R = 0,04, 0,05, 0,05, 0,03 a 0,04). .....	126
<b>Obrázek 47</b> - Reprezentativní DSC křivky chromoforů <b>A7a–d</b> (DBTB deriváty) stanoveny skenovací rychlostí 3 °C/min pod inertní atmosférou N <sub>2</sub> . .....	129
<b>Obrázek 48</b> – Energetický diagram přehledně vizualizující průměrné hodnoty elektrochemických (černá) a DFT kalkulovaných (červená) energií E <sub>HOMO/LUMO</sub> pro konkrétní série chromoforů s akceptorními jednotkami na bázi malonové kyseliny. ....	131
<b>Obrázek 49</b> – Reprezentativní UV-Vis absorpční spektra DBB-chromoforů <b>A6a–d</b> (a) a sloučenin <b>A1b–A8d</b> (b) v roztocích CH <sub>3</sub> OH/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (24:1) při koncentraci 1×10 <sup>-5</sup> M. ....	134
<b>Obrázek 50</b> – Porovnání průměrných optických rozdílů (1240/λ <sub>max</sub> ) pro konkrétní série akceptorních jednotek u chromoforů <b>A1–A8</b> . .....	135
<b>Obrázek 51</b> - HOMO/HOMO-1 (červená) a LUMO/LUMO+1 (modrá) lokalizace v chromoforech <b>A5b</b> (a) a <b>A8d</b> (b). .....	138
<b>Obrázek 52</b> – Závěrečná vizualizace elektron-akceptorní schopnosti jednotlivých derivátů malonové kyseliny. ....	141
<b>Obrázek 53</b> – Cílové chromofory <b>B1–B24</b> s lineárním, kvadrupolárním a tripodálním uspořádáním. ....	143
<b>Obrázek 54</b> – Reprezentativní DSC křivky chromoforů <b>B7</b> , <b>B12</b> a <b>B24</b> stanovené skenovací rychlostí 3 °C/min pod inertní atmosférou N <sub>2</sub> . .....	147
<b>Obrázek 55</b> – Energetický diagram ilustrující: a) efekt větvení/multipodalitu, b) vliv použitého akceptoru, c) rozsah π-systému, d) vliv N-substituce. ....	149
<b>Obrázek 56</b> - UV-Vis absorpční spektra vybraných chromoforů v CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ilustrující: a) vliv větvení/multipodalitu, b) typ použitého akceptoru (MDN vs. DBB), c) rozsah π-systému, d) vliv N-substituce. ....	152
<b>Obrázek 57</b> - Velikost koeficientu účinného mimo-diagonálního piezooptického efektu PO (vlnová délka 1150 nm; cw He-Ne laser) pro chromofory <b>B1–B24</b> při třech různých režimech zpracování: a) dva koherentní 1540 nm nanosekundové laserové paprsky, b) dva koherentní 770 nm pulzní nanosekundové laserové paprsky, c) dvoubarevné koherentní 1540 nm a 770 nm laserové paprsky. ....	154
<b>Obrázek 58</b> - HOMO/HOMO-1 (červená) a LUMO/LUMO+1 (modrá) lokalizace u chromoforu <b>B13</b> a HOMO/LUMO mix u molukul <b>B9</b> , <b>B19</b> a <b>B24</b> . .....	157

## Schémata

<b>Schéma 1</b> – Obecné schéma Knoevenagelovy kondenzace s malonovou kyselinou. ....	29
<b>Schéma 2</b> – Příprava jednoduchých organických barviv <b>9a–b</b> na bázi skořicového aldehydu. ....	33
<b>Schéma 3</b> – Jednoduchý syntetický přístup k senzibilizátoru na bázi indolu. ....	35
<b>Schéma 4</b> – Obecné schéma Michaelovy adice thiolů na chromofory <b>24</b> a <b>25</b> v závislosti na pH. ....	39

<b>Schéma 5</b> – Formylace trifenylaminu a následná Knoevenagelova kondenzace jako sled reakcí vedoucí k postupně větveným sloučeninám <b>30a–b</b> a <b>26f</b> .....	41
<b>Schéma 6</b> – Syntéza di- až pentakyno akceptorních jednotek vázaných na donorní TFA.....	46
<b>Schéma 7</b> – Příprava ferrocenyl substituovaného trifenylaminu <b>70</b> s multikyno akceptorními jednotkami. ....	47
<b>Schéma 8</b> – Vybraná syntéza push-pull chromoforů s akceptorem na bázi dimeru malondinitrilu. ...	48
<b>Schéma 9</b> – Příprava azo-thiazolových barviv <b>59a–c</b> s třemi typy akceptorních jednotek. ....	49
<b>Schéma 10</b> – Příprava strukturovaného TCF(-CF <sub>3</sub> ) akceptorního prekursoru. ....	49
<b>Schéma 11</b> – Příprava TCP jednotky a její zavedení do struktury push-pull chromoforu <b>68</b> . ....	51
<b>Schéma 12</b> – Příprava solvatochromního chromoforu <b>85</b> s centrálním 4H-pyranovým kruhem. ....	56
<b>Schéma 13</b> – Syntéza kopolymerního push-pull chromoforu <b>96</b> pro BHJOSC s akceptorní dibutyl-malonátovou jednotkou. ....	58
<b>Schéma 14</b> – D- $\pi$ -A deriváty ferrocenu <b>105a–b</b> s akceptorní Meldrumovou kyselinou. ....	62
<b>Schéma 15</b> – Syntéza pyrrolyl-thiazolových NLOforů <b>124a–b</b> . ....	73
<b>Schéma 16</b> – Syntéza N,N'-dibutylbarbiturové DBB a N,N'-dibutyl-2-thiobarbiturové kyseliny DBTB. ....	123
<b>Schéma 17</b> – Syntéza předfinálních PIT aldehydů <b>A9a–d</b> . ....	123
<b>Schéma 18</b> – Knoevenagelova kondenzace jako finální krok poskytující ucelenou sérii chromoforů <b>A1–A8</b> . ....	125
<b>Schéma 19</b> – Syntetické cesty vedoucí k požadovaným aldehydům <b>B42, B47–B52</b> . ....	146
<b>Schéma 20</b> – Finální Knoevenagelova kondenzace poskytující cílové chromofory <b>B1–B24</b> . ....	146

## Tabulky

<b>Tabulka 1</b> – Optické a fotovoltaické vlastnosti porfyrinů nesoucích malonovou či kyanoctvou akceptorní jednotku. ....	31
<b>Tabulka 2</b> – Optické a fotovoltaické vlastnosti barviv nesoucích malonovou či kyanoctvou jednotku. ....	33
<b>Tabulka 3</b> – Optické a fotovoltaické vlastnosti senzibilizerů na bázi kumarinu a Michlerova ketonu. ....	36
<b>Tabulka 4</b> – Optické a fotovoltaické vlastnosti senzibilizerů na bázi TFA a anthracenu. ....	38
<b>Tabulka 5</b> – Optoelektronické vlastnosti tripodálních molekul <b>26</b> s různými periferními kvano akceptory. ....	40
<b>Tabulka 6</b> – Optické a fotovoltaické vlastnosti organických matriálů s DCV akceptorem pro OSC. ....	43
<b>Tabulka 7</b> – Tepelné, LO a NLO vlastnosti V-tvarovaných 4H-pyranových derivátů <b>40</b> . ....	45
<b>Tabulka 8</b> – Absorpční maxima methinových barviv <b>55</b> s (DCV) <sub>1–2</sub> indanovou akceptorní jednotkou. ....	48
<b>Tabulka 9</b> – Lineární a nelineární optické vlastnosti azo-thiazolových barviv <b>59a–c</b> a Y-tvarovaných molekul <b>64a–c</b> s TCF akceptorní jednotkou. ....	49

<b>Tabulka 10</b> – Optické a fotovoltaické vlastnosti chromoforů s kyanacetátovým akceptorem. ....	53
<b>Tabulka 11</b> – Fluorescenční a NLO vlastnosti chromoforů <b>97a–c</b> s dimethyl-malonátovou akceptorní skupinou.....	59
<b>Tabulka 12</b> – Solvatochromní chování barviv <b>100–102</b> ve vybraných rozpouštědlech (hodnoty v nm). .....	61
<b>Tabulka 13</b> – Vybrané optoelektronické vlastnosti push-pull chromoforů <b>106a–I</b> . ....	63
<b>Tabulka 14</b> – Optické a fotovoltaické vlastnosti chromoforů <b>112–113</b> . ....	67
<b>Tabulka 15</b> – Hodnoty emisních maxim a vazebné afinity k $A\beta$ plakům fluorescenčních sond <b>118a–h</b> . .....	71
<b>Tabulka 16</b> – Lineární a nelineární optické vlastnosti push-pull chromoforů <b>124–126</b> . ....	74
<b>Tabulka 17</b> – Lineární a nelineární optické vlastnosti push-pull chromoforů <b>127–129</b> . ....	76
<b>Tabulka 18</b> – Shrnuté termální, elektrochemické a UV-Vis absorpční vlastnosti chromoforů <b>A1–A8</b> .....	133
<b>Tabulka 19</b> – DFT kalkulované parametry chromoforů <b>A1–A8</b> .....	137
<b>Tabulka 20</b> – Termální, elektrochemické, lineárně a nelineárně optické vlastnosti finálních chromoforů <b>B1–B24</b> .....	148
<b>Tabulka 21</b> – DFT kalkulované vlastnosti chromoforů <b>B1–B24</b> . ....	155

## Rovnice

<b>Rovnice 1</b> – Závislost polarizability na intenzitě elektromagnetického pole při běžném zdroji záření. .....	21
<b>Rovnice 2</b> – Závislost polarizability na intenzitě elektromagnetického pole v laserovém paprsku. ....	22
<b>Rovnice 3</b> – Závislost polarizability na intenzitě elektromagnetického pole na molekulární úrovni. .	22
<b>Rovnice 4</b> – Definice změny dvojlomu $\Delta n_{ij}$ laserového paprsku. ....	23

## Přílohy

<b>Příloha 1</b> - Korelace průměrných optických ( $1240/\lambda_{max}$ ) a elektrochemických ( $\Delta E$ ) rozdílů ( $R = 0,92$ ) pro chromofory <b>A1–A8</b> .....	176
<b>Příloha 2</b> – Korelace průměrných optických ( $1240/\lambda_{max}$ ) a kalkulovaných ( $\Delta E^{DFT}$ ) rozdílů ( $R = 0,89$ ) pro chromofory <b>A1–A8</b> .....	176
<b>Příloha 3</b> – Korelace průměrných elektrochemických ( $\Delta E$ ) a kalkulovaných ( $\Delta E^{DFT}$ ) rozdílů ( $R = 0,97$ ) pro chromofory <b>A1–A8</b> .....	177
<b>Příloha 4</b> – Vzájemná korelace nejdouhovlnějších absorpčních maxim $1240/\lambda_{max}$ a elektrochemických rozdílů $\Delta E$ ( $R = 0,86$ ) pro chromofory <b>B1–B24</b> .....	177
<b>Příloha 5</b> - Vzájemná korelace nejdouhovlnějších absorpčních maxim $1240/\lambda_{max}$ a kalkulovaných rozdílů $\Delta E_{DFT}$ ( $R = 0,83$ ) pro chromofory <b>B1–B24</b> .....	178

<b>Příloha 6</b> – <i>Vzájemná korelace elektrochemických (<math>E_{HOMO}</math>) a kalkulovaných (<math>E_{HOMO,DFT}</math>) HOMO energií</i> <i>(<math>R = 0,86</math>) pro chromofory <b>B1–B24</b>.</i> .....	178
<b>Příloha 7</b> – <i>Vzájemná korelace elektrochemických (<math>E_{LUMO}</math>) a kalkulovaných (<math>E_{LUMO,DFT}</math>) LUMO energií</i> <i>(<math>R = 0,68</math>) pro chromofory <b>B1–B24</b>.</i> .....	179
<b>Příloha 8</b> – <i>Vzájemná korelace elektrochemických (<math>\Delta E</math>) a kalkulovaných (<math>\Delta E_{DFT}</math>) rozdílů (<math>R = 0,64</math>) pro</i> <i>chromofory <b>B1–B24</b>.</i> .....	179
<b>Příloha 9</b> – <i>Sloupcový graf znázorňující trendy ve vypočtených hodnotách hyperpolarizabilit <math>\gamma</math> pro</i> <i>cílové chromofory <b>B1–B24</b>.</i> .....	180

## SEZNAM ZKRATEK

2PA	dvou-fotonová absorpce
9-AA	9-aminoakridin
$\pm I$	kladný/záporný induktivní efekt
$\pm M$	kladný/záporný mezomerní efekt
A	akceptor
A $\beta$	amyloid beta
Ac	acetyl
B3LYP	Beckeův, tříparametrový, Lee-Yang-Parrův výměně-korelační funkcionál
BHJ	objemový heteropřechod
BHJOSC	organická solární cela s objemovým heteropřechodem
BK	barbiturová kyselina
BLA	alternace vazebných délek
BTBT	[1]benzothieno[3,2- <i>b</i> ]benzothiofen
Bu	butyl
CAA	kyanoctová kyselina
CEE	kyanethynyletheny
CT	přenos náboje
CV	cyklická voltametrie
D	donor
DBB	<i>N,N'</i> -dibutylbarbiturová kyselina
DBTB	<i>N,N'</i> -dibutyl-2-thiobarbiturová kyselina
DCTB	2-[( <i>E</i> )-3-(4- <i>t</i> -butylfenyl)-2-methylprop-2-enyliden]propandinitril
DCV	dikyanvinyl
Dec	decyl
DEM	diethyl-malonát
DFT	teorie funkcionální hustoty
DHB	2,5-dihydroxybenzoová kyselina
DMA	<i>N,N'</i> -dimethylanilino
DMD	dimedon
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DSSC	barvívem senzibilizovaná solární cela
EFISH	elektrickým polem indukovaná generace druhé harmonické
EI	elektronová ionizace
EO	elektrooptické
Er:YAG	erbiem dopovaný yttrium-aluminium granátový laser
ESICT	vnitřní přenos náboje excitovaného stavu

Et	ethyl
EtHex	2-ethylhexyl
FMR	fluorescentní molekulární rotory
FT	Fourierova transformace
FTO	fluorem dopovaný oxid cíničitý
GC	plynová chromatografie
HATR	horizontálně zeslabený totální odraz
Hex	hexyl
HL60	lidské promyelocytické leukemické buňky
HOMO	nejvýše obsazený molekulový orbital
HR	vysoké rozlišení
HRS	hyper Rayleighův rozptyl
ICT	vnitřní přenos náboje
IČ	infračervená
IMPY	6-jod-2-[4-( <i>N,N</i> -dimethylamino)fenyl]imidazo[1,2- <i>a</i> ]pyridin
IND	indan-1,3-dion
IPCE	účinnost převodu dopadajícího fotonu v přenesený náboj
IPN	interpenetrační polymerní síť
IR	infračervená
ITO	indium-cín oxid
LO	lineárně optické
LUMO	nejníže neobsazený molekulový orbital
MALDI	laserová desorpce/ionizace za asistence matrice
MDN	malondinitril
Me	methyl
MEL	Meldrumova kyselina
Mes	mesitylenyl
MPA	multi-fotonová absorpce
MS	hmotnostní spektrometrie
NIR	blízká infračervená oblast
NLO	nelineárně optické
NMR	nukleární magnetická rezonance
OFET	polem řízený organický tranzistor
Okt	oktyl
OLED	organická světlo emitující dioda
OPV	organická fotovoltaika
OPVC	organická fotovoltaická cela
OSC	organická solární cela
P3HT	poly(3-hexylthiofen-2,5-diyl)

PBS	fosfátem pufovaný fyziologický roztok
PCE	účinnost přeměny energie
PCBM	methyl-([6,6]-fenyl-C <sub>61</sub> )butanoát jako derivát fullerenu
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylendioxythiofen)polystyren sulfonát
Ph	fenyl
PIT	2-( <i>N</i> -piperidiny)thiofen
PLQY	fotoluminiscenční kvantový výtěžek
<i>p</i> NA	4-nitroanilin
PO	piezo-optický
Pr	propyl
PVA	polyvinylalkohol
RDV	rotačně-disková voltametrie
$R_f$	retenční faktor
RTG	rentgenový
SCE	nasyčená kalomelová elektroda
SF8TBT	spiro-fluorenový 3D makromolekulární donor
SHG	generace druhé harmonické
SMOSC	solární cela založená na malé organické molekule
SOS	„sum-over-states“
TBK	2-thiobarbiturová kyselina
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -butyl
TCF	trikyandihydrofuran
TCNE	tetrakyanethylen
TCP	trikyanpyrrolin
TD-DFT	časově-závislá teorie funkcionální hustoty
TEE	tetraethynylethylen
TFA	trifenylamin
THF	tetrahydrofuran
THG	generace třetí harmonické
TTF	tetrathiafulvalen
Undec	undecyl
UV-Vis	ultrafialová-viditelná
VOC	těkavé organické sloučeniny

## ÚVOD

Organické push-pull chromofory jsou pro materiálovou obec fenoménem posledních 30 let. Svoje nezastupitelné místo mají především v nelineární optice, polovodičových materiálech a fotovoltaických zařízeních. Rovněž se hojně využívají jako solvatochromní, fluorescentní či kolorimetrické sondy ke studiu rozpouštědlových efektů, k rozpoznávání konkrétních iontů a ke sledování aciditních změn (pH-čidla), nebo jako senzorké látky v bio-imagingu. Nedílnou součástí organického push-pull chromoforu je  $\pi$ -konjugovaný systém násobných vazeb, který je opatřen elektron-donorními a akceptorními skupinami. Mezi velmi privilegovanou skupinu akceptorních jednotek patří ty, které vycházejí z malonové (propandiové) kyseliny. Malonová kyselina a její funkční deriváty (převážně estery, nitrily, imidy) se vyznačují kyselostí a vysokou reaktivitou aktivovaného methylenového můstku. Ten je schopen za bazické katalýzy reagovat s karbonylovými sloučeninami ve smyslu Knoevenagelovy kondenzace. Pomocí této reakce lze tak malonovou kyselinu a její deriváty snadno zavést do struktur push-pull chromoforů, ve kterých díky svým  $-M$  a  $-I$  efektům vystupují jako elektron deficitní jednotky. Výhodami malonové kyseliny a jejich derivátů jsou především komerční dostupnost nebo snadná příprava, nízká pořizovací cena, zmíněné snadné zavádění do struktur chromoforů a vysoká akceptorní schopnost. Po této stránce mezi nejpopulárnější deriváty malonové kyseliny patří zejména malondinitril, kyanoctová a barbiturová respektive thiobarbiturová kyselina. Rovněž se lze v literatuře setkat i s Meldrumovou kyselinou, dialkyl-malonátem a alkyl-kyanacetátem. Jelikož jsou deriváty malonové kyseliny i ona samotná opravdu velmi populárními akceptorními jednotkami v push-pull chromoforech, budou v této práci pro každý derivát uvedeny jen vybrané finální chromofory, nastíněny jejich vlastnosti a aplikační možnosti. Využití push-pull chromoforů na bázi akceptorní malonové kyseliny pak sahá od nelineární optiky, přes organické solární cely (především BHJOSC a DSSC) až k solvatochromním a fluorescentním sondám, jež nacházejí uplatnění v mnoha oblastech buněčného zobrazování.

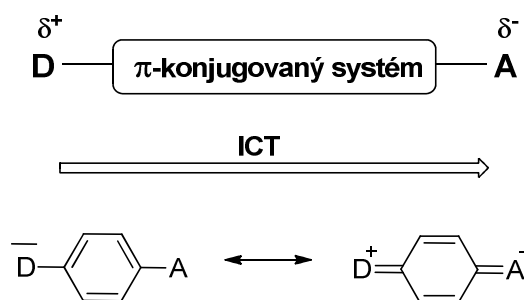
Pro ověření a porovnání elektron-akceptorních vlastností derivátů malonové kyseliny byly připraveny dvě systematické, ucelené série finálních push-pull chromoforů, nesoucí akceptorní prekurzory na bázi vybraných derivátů malonové kyseliny. Změřené optoelektronické vlastnosti těchto chromoforů byly vzájemně porovnány a pozorované trendy byly v rámci vztahů „struktura-vlastnosti“ kriticky

zhodnoceny a to zejména v závislosti na použité akceptorní jednotce, respektive na prostorovém uspořádání chromoforu a délce jeho  $\pi$ -konjugovaného systému.

## 1. TEORETICKÁ ČÁST

### 1.1 Push-pull chromofory a jejich aplikace

Push-pull chromofory se v posledních několika dekádách staly velmi populárními látkami využívanými v mnoha oblastech materiálové chemie.<sup>1-4</sup> Co jsou to tedy push-pull chromofory a proč budí takový zájem vědců z mnoha vědních oborů? Odpověď je skryta v jejich unikátním strukturálním/molekulovém uspořádání. „Chromofor“ je z definice ta část molekuly, která odpovídá za její barevnost.<sup>5</sup> Jak tato definice napovídá, jedná se o látky nesoucí takové strukturální prvky, které absorbují elektromagnetické záření ve viditelné oblasti spektra a tím způsobují barevnost látky navenek. Nejčastěji mezi tyto strukturální prvky patří především konjugované násobné vazby ve spojení s auxochromovým<sup>5</sup> seskupením atomů a funkčních skupin (karbonylová, nitro skupina, apod.). Push-pull chromofor je tedy molekula s rozsáhlým  $\pi$ -konjugovaným systémem násobných vazeb. Tento  $\pi$ -systém je navíc vybaven elektron donorními (push efekt) a elektron akceptorními (pull efekt) skupinami. V push-pull chromoforu, neboli D- $\pi$ -A systému, dochází k přímé interakci/konjugaci mezi volným elektronovým párem donoru a elektronově chudým akceptorem přes komunikační most v podobě  $\pi$ -konjugovaného systému<sup>6</sup> (Obrázek 1).



Obrázek 1 – Obecná struktura push-pull chromoforu a jeho limitní rezonanční struktury.

Mezi donorní substituenty patří skupiny s +I nebo +M efektem, typicky amino, alkoxy, alkylsulfanyl, apod. Naopak roli akceptorů zastávají skupiny nebo části molekul s -I či -M efektem. Sem patří především karbonyly, nitrily, nitro skupiny a pak složitější jednotky na bázi např. heterocyklů.  $\pi$ -Konjugovaný systém je nejčastěji reprezentován (hetero)aromatickými systémy, polyenovými řetězci, systémy násobných vazeb či jejich kombinací.<sup>7</sup> A právě vzájemná interakce mezi donorem a akceptorem, která může být vyjádřena limitními rezonančními strukturami (Obrázek 1), je zodpovědná za unikátní vlastnosti push-pull chromoforů, jež budí výše zmíněný zájem materiálové

obce. Základní vlastností D- $\pi$ -A systému je intramolekulární přenos náboje ICT (z angl. *intramolecular charge transfer*), který ve své podstatě kvantifikuje míru vzájemné interakce mezi donorem a akceptorem. Čím vyšší je ICT, tím více je molekula polarizovaná a tvoří výraznější dipól. Míra polarizace a tedy i ICT je ovlivňována počtem a silou elektron donorních a akceptorních skupin, délkou a typem  $\pi$ -konjugovaného systému, strukturálním uspořádáním D- $\pi$ -A systému a jeho planaritou (efektivitou překryvu  $\pi$ -orbitalů), atd. Důsledkem ICT je v první řadě vznik nového nízkoenergetického molekulového orbitalu. Elektrony v tomto orbitalu (HOMO) jsou snadno excitovány ze základního stavu elektromagnetickým zářením spadajícím do viditelné oblasti spektra. Tento přechod na vyšší energetickou hladinu (LUMO) se v absorpčním spektru projeví typickým nejdouhovnějším absorpčním pásem (CT-pás;  $\lambda_{\max}$ ). Díky celkové polarizaci molekuly, tvorbě dipólů a absorpčnímu/emisnímu chování se tyto push-pull molekuly staly vhodnými organickými materiály využívanými především v optoelektronických zařízeních.<sup>1,2,8</sup> Optoelektronické aplikace organických push-pull materiálů vycházejí, ve srovnání s materiály anorganickými, především ze snadné laditelnosti jejich optických ( $\lambda_{\max}$ ) a elektronických vlastností (HOMO a LUMO hladiny) a často snadného syntetického přístupu spojeného s nízkou pořizovací cenou. Využití organických materiálů je však limitováno především jejich tepelnou a chemickou stabilitou/robustností, sníženou rozpustností a eventuálně centrosymetrickým uspořádáním apod.

## 1.2 Úvod do nelineární optiky

Během posledních 30–40 let byl učiněn velký pokrok ve studiu a vývoji nových push-pull systémů. Díky jejich unikátním vlastnostem (vysoká polarizace, barevnost, absorpční, emisní a elektrochemické chování) našly uplatnění v mnoha vědních oborech, avšak nejdominantnější a historicky nejfrekventovanější aplikací je oblast nelineární optiky (NLO).<sup>3,9–12</sup> Počátky studia NLO vlastností molekul přímo souvisí s objevem laseru v roce 1960.<sup>13</sup> Pokud umístíme organickou molekulu do elektromagnetického pole nízké intenzity  $E$  (např. sluneční svit, světlo žárovky), její polarizabilita bude přímo úměrná intenzitě  $E$  tohoto záření:

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

**Rovnice 1**– Závislost polarizability na intenzitě elektromagnetického pole při běžném zdroji záření.

kde  $\chi^{(1)}$  je susceptibilita 1. řádu a  $P$  je polarizabilita, která kvantifikuje míru polarizace D- $\pi$ -A systému. Avšak při vysokých intenzitách záření, jako poskytuje zmíněný laserový paprsek, už polarizabilita molekuly přímo neodpovídá intenzitě pole, ale přechází v mocninnou řadu:

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

**Rovnice 2** – *Závislost polarizability na intenzitě elektromagnetického pole v laserovém paprsku.*

kde  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$  jsou susceptibilita prvního, druhého a třetího řádu. Ty lze však na molekulární úrovni (tj. pokud nebereme v potaz interakce mezi molekulami) nahradit tzv. molekulovými polarizabilitami, resp. hyperpolarizabilitami:

$$P = \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \dots$$

**Rovnice 3** – *Závislost polarizability na intenzitě elektromagnetického pole na molekulární úrovni.*

kde  $\alpha$  je molekulová polarizabilita 1. řádu,  $\beta$  je molekulová polarizabilita 2. řádu (první hyperpolarizabilita) a  $\gamma$  je molekulová polarizabilita 3. řádu (druhá hyperpolarizabilita). Proto tedy mluvíme o nelineárně optických vlastnostech. Tyto molekulové polarizability daného řádu, jako koeficienty úměrnosti mezi polarizabilitou molekuly a intenzitou elektromagnetického záření, se dají relativně snadno měřit a ve své podstatě kvantifikují míru polarizace push-pull chromoforů. Interakce organického materiálu (NLOforu) s elektromagnetickým zářením vysoké intenzity vyvolává reorientaci tohoto média dle směru elektromagnetického pole a vede ke vzniku nového záření/pole s jinou frekvencí (vlnovou délkou). Proto je nejběžnějším NLO procesem druhého řádu generace druhé harmonické SHG (z angl. *second-harmonic generation*), kdy po interakci laserového záření s NLOforem dochází ke generaci nového elektromagnetického pole s dvojnásobnou frekvencí resp. poloviční vlnovou délkou. Tyto procesy jsou měřeny nejčastěji pomocí experimentů EFISH (z angl. *electric field induced second-harmonic generation*) a HRS (z angl. *hyper-Rayleigh scattering*). Základní podmínkou pro pozorování NLO vlastností druhého druhu je necentrosymetrické médium. Většina organických molekul však krystaluje s centrosymetrickou mřížkou, která způsobuje ztrátu susceptibility. V současnosti však již bylo vyvinuto několik metod, jak centrosymetrickému médiu předejít. Mezi nejfrekventovanější postupy patří tvorba tzv. Langmuir-Blodgett filmů,<sup>14</sup> novější strategií je např. řízená samoskladba molekulových komponent, tzv. *molecular recognition-directed self-assembly*.<sup>15</sup>

Jak bylo zmíněno v úvodu této kapitoly, nelineární optika NLO je převládající a historicky nejčastější aplikační stránkou push-pull chromoforů. Zatímco NLO efekty druhého řádu (popsány polárními tenzory druhého stupně) vyžadují již zmíněnou acentricitu makroskopické nábojové hustoty, NLO efekty třetího řádu (popsány polárními tenzory třetího stupně) se z fenomenologického hlediska mohou objevit jak v centrosymetrickém, tak i v necentrosymetrickém prostředí.<sup>16</sup> Z několika známých NLO efektů třetího druhu je konkrétní pozornost věnována především generaci třetí harmonické THG (z angl. *third-harmonic generation*), dvou- a vícefotonové absorpci 2PA a MPA (z angl. *two or multi-photon absorption*) a elektro-optickému Kerrovu, respektive piezo-optickému efektu.<sup>17</sup> Piezo-optický PO (elasto-optický) efekt je obecně popsán polárními tenzory čtvrtého stupně ( $\pi_{ijkl}$ ). PO efekt je tedy způsoben změnami dvojlomu ( $\Delta n_{ij}$ ) laserového paprsku při aplikovaném mechanickém zatížení na měřený vzorek:

$$\Delta n_{ij} = \pi_{ijkl} \cdot \sigma_{kl}$$

**Rovnice 4** – Definice změny dvojlomu  $\Delta n_{ij}$  laserového paprsku.

kde  $\sigma_{kl}$  je tenzor mechanického stresu druhého řádu. Zatímco komponenty  $i$  a  $j$  definují polarizaci dvojlomu ve směrech  $i$  a  $j$ , komponenty  $k$  a  $l$  definují směr použitého mechanického namáhání. Na rozdíl od podobných NLO efektů třetího druhu (2PA nebo THG) závisí piezo-optický jev jak na elektronických stavech molekuly, tak i na vibračních pohybech atomů uvnitř mřížky v makroskopickém vzorku. Další zásadní roli, rovněž ovlivňující hodnoty PO koeficientů, sehrává nejen dipólový moment molekuly v základním stavu, ale také spektrální pozice jejího prvního UV-absorpčního maxima.<sup>18</sup> Právě proto není vztah PO efektu k mikroskopickým nelinearitám třetího druhu vůbec triviální. Vnější fotoindukované pole nenarušuje ve své podstatě excitované stavy daného média a interaguje hlavně s jeho dipólovými momenty (základní stav) a tím mění jeho polarizability. To vysvětluje, proč velikost dipólových momentů hraje tak zásadní roli při měření PO jevu.

Užitečným nástrojem k posouzení akceptorní/donorní schopnosti konkrétních D/A jednotek vyskytujících se v push-pull chromoforech je takzvaný parametr BLA (z angl. *bond length alternation*). Parametr BLA je definován jako rozdíl mezi průměrnou délkou jednoduchých a dvojných vazeb v polyenovém můstku a popisuje tedy alternaci vazebných délek v  $\pi$ -můstku daného chromoforu. Pro nesubstituované polyeny nebo chromofory se slabými donory a akceptory převládá "neutrální"

rezonanční struktura a ta se dominantně podílí na základním stavu polarizace, molekula má strukturu s výrazným střídáním délek vazeb mezi sousedními atomy uhlíku - BLA je pozitivní. Pokud je zvyšována síla D a A, do základního stavu polarizace již více přispívají rezonanční struktury s oddělenými náboji, což hodnotu BLA zmenšuje (z původně alternujících jednoduchých a dvojných vazeb se stává vzájemný hybrid). Máme-li systém, kde již zcela převažuje rezonanční struktura s oddělenými náboji, získáváme nejsilněji polarizovanou molekulu s již negativní hodnotou BLA (se zvyšující se polarizací D- $\pi$ -A molekuly klesá hodnota BLA). Na molekulární úrovni parametr BLA do jisté míry koreluje s velikostí hyperpolarizability  $\beta$  a je proto zásadním ukazatelem pro stanovení NLO odezvy  $\pi$ -konjugované organické molekuly.

### 1.3 Další vybrané aplikace push-pull chromoforů

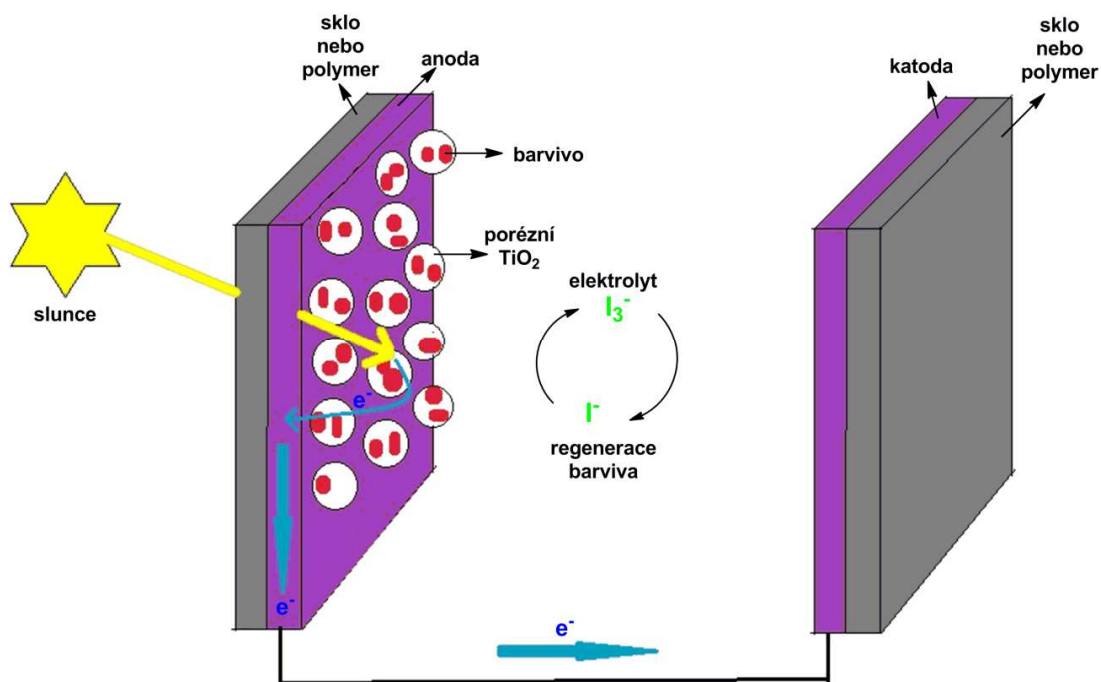
Kromě běžných NLO aplikací můžou být push-pull chromofory dále využity jako aktivní materiály pro optoelektronická zařízení typu fotovoltaických cel OPVC<sup>19</sup> (z angl. *organic photovoltaic cell*), organických světlo emitujících diod OLED<sup>4,20</sup> (z angl. *organic light-emitting diode*) nebo barvivem senzibilizujících solárních článků DSSC<sup>21-23</sup> (z angl. *dye-sensitized solar cells*) a organických solárních článků s objemovým heteropřechodem BHJOSC<sup>24</sup> (z angl. *bulk-heterojunction organic solar cell*). Push-pull chromofory jsou již dnes díky svým vodivostním vlastnostem rovněž nedílnou součástí polovodičových zařízení, příkladem mohou být tranzistory OFET<sup>25</sup> (z angl. *organic field-effect transistors*). V chemii mohou díky svým unikátním optickým vlastnostem sloužit jako fotoredox katalyzátory<sup>26</sup> nebo svoji barevností přispívat ke studiu rozpouštědlových vlivů/parametrů jako solvatochromní sondy.<sup>27-29</sup> Koordinačně/acidobazicky uzpůsobené push-pull molekuly mohou být rovněž využívány např. k detekci iontů nebo reagovat na změnu pH jako kolorimetrické senzory.<sup>30-33</sup> V medicíně mohou vystupovat mimo jiné jako sondy sloužící k měření potenciálu buněčných membrán (cellular-imaging).<sup>34-35</sup>

### 1.4 Úvod do organických solárních článků

#### 1.4.1 Barvivem senzibilizované solární cely

Narůstající globální nedostatek elektřiny vyžaduje hledání nových alternativních zdrojů energie a materiálů pro přeměnu obnovitelných zdrojů v elektrickou energii. Jednou z možností je využívat přeměny slunečního záření v elektrickou energii

pomocí solárních článků. V následujících kapitolách bude pojednáno o konkrétních push-pull chromoforech s aplikací v barvívem senzibilizovaných solárních člancích DSSC.<sup>21–23</sup> Jedná se o III. generaci solárních článků využívající na místo anorganických křemíkových materiálů organická polovodičová barviva. První DSSC zařízení bylo zkonstruováno Grätzelem a O'Reganem<sup>36</sup> v roce 1991 a od této chvíle zažívá tato metodika převodu sluneční energie v elektrickou obrovský boom.



**Obrázek 2** – Obecné schéma barvívem senzibilizovaného solárního článku DSSC.

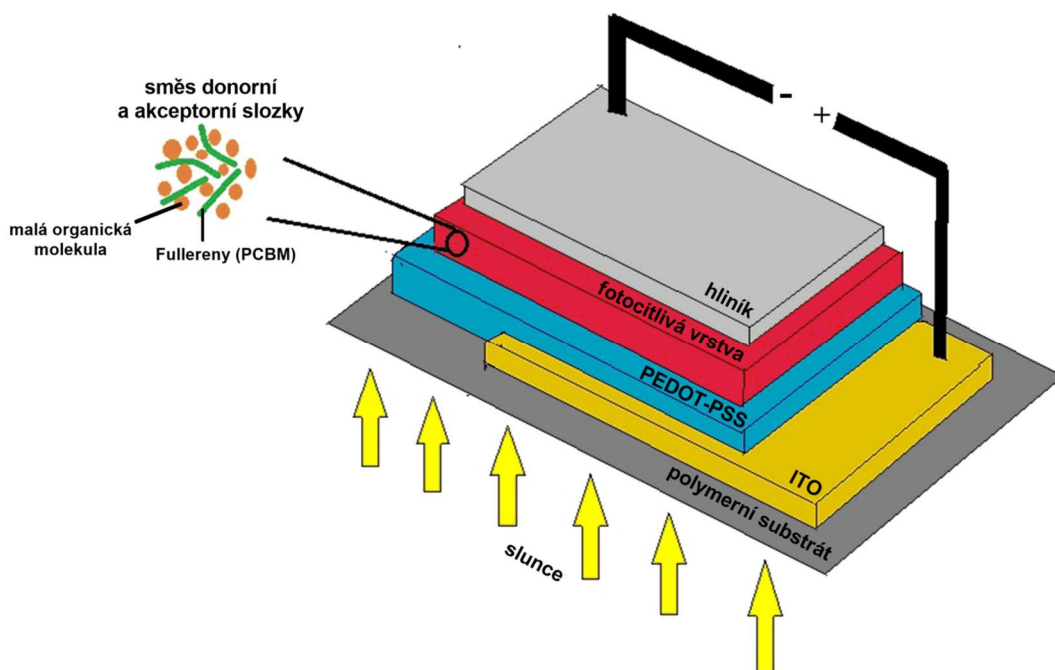
Obecně se toto zařízení skládá ze dvou propojených elektrod – platinové a fotocitlivé TiO<sub>2</sub> dopované FTO elektrody (z angl. *fluorine doped tin oxide*), které jsou umístěny v oxidačně-redukčním elektrolytu. Nejdůležitější součástí DSSC článku je pak organické senzibilizující barvivo, které je ukotveno na povrchu TiO<sub>2</sub>. Toto „kotvení“ je založeno na vzájemných atomárních interakcích mezi koordinačními centry na povrchu TiO<sub>2</sub> a vhodnými kotvícími skupinami barviva. Příkladem kotvící skupiny může být kyselá karboxylová skupina, která je buď součástí elektron-akceptoru části barviva nebo je situována v její blízkosti. Pro správnou funkčnost a účinnost DSSC zařízení musí barvivo jako celek dále splňovat několik podmínek jako jsou např. rozsah a meze jeho UV-Vis absorpce nebo úrovně HOMO a LUMO hladin. Princip tohoto zařízení pak spočívá v excitaci elektronu barviva z HOMO do LUMO pomocí slunečního záření. LUMO orbital je lokalizován na elektronově bohatém akceptoru, který je díky kotvící skupině orientován k povrchu TiO<sub>2</sub>. Dochází tak k následnému snadnému přechodu elektronu z barviva na TiO<sub>2</sub> elektrodu, tedy

k tzv. injekci elektronu. Kladně nabitě barvivo je ihned redukováno přítomným elektrolytem, ten se následně obnovuje do základního stavu na povrchu Pt elektrody (Obrázek 2). Potenciálové hladiny HOMO a LUMO barviva musí být tedy ve shodě s úrovní vodivostního pásu polovodiče ( $\text{TiO}_2$ ) a s redoxním potenciálem použitého elektrolytu. Z toho vyplývá, že má-li barvivo přijmout elektrony, hladina HOMO musí mít kladnější potenciál než daný redox systém. Pokud má naopak elektrony uvolňovat, úroveň LUMO musí mít negativnější potenciál ve srovnání s vodivostním pásmem  $\text{TiO}_2$ . Účinnost převodu světelné energie v elektrickou se pak obecně vyjadřuje pomocí *IPCE* parametru (z angl. *incident photon to charge carrier efficiency*) nebo koeficientu  $\eta$  (efektivita přeměny světelné energie). Dalšími měřenými charakteristikami jsou např. proudová hustota ( $J_{sc}$ ;  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), maximální dosažitelné napětí ( $V_{oc}$ ; V) nebo parametr určující maximální dosaženou energii ve srovnání s ideálním článkem (*FF*; %). Těmito parametry lze pak s přihlédnutím k podmínkám měření porovnávat různá organická barviva a jejich účinnosti v DSSC zařízeních. Solární články I. a II. generace na principu amorfního či mikrokrytalického křemíku pracují s účinností mezi 10 – 30 %. Avšak jejich výroba a následná likvidace je spojena s řadou potíží a finanční náročností. Organická polovodičová barviva tyto nevýhody odstraňují. Jejich pořizovací cena je mnohem nižší, barviva jsou snadno připravenelná, navíc jejich optoelektronické vlastnosti lze velmi dobře ladit. DSSC články mají navíc krátkou dobu návratnosti energie (*short-energy pay-back time*) a jejich likvidace nezatěžuje tolik životní prostředí. Naopak je obecně oproti anorganickým materiálům provází nižší účinnost, stabilita a pevnost. Ač se jejich dosažitelná účinnost pohybuje povětšinou v jednotkách procent (nejvyšší publikovaná účinnost je 13 %),<sup>37</sup> lze předpokládat, že se budou tyto zařízení rychle vyvíjet a jejich účinnost stoupat. Proto DSSC zařízení představují novou perspektivní cestu pro získávání elektrické energie z obnovitelného zdroje. Push-pull chromofory s aplikační stránkou v DSSC zařízeních budou diskutovány především v kapitole 1.5.1.

#### 1.4.2 Organické solární články s objemovým heteropřechodem

Hlavní rozdíl mezi DSSC a obecným organickým solárním článkem OSC (z angl. *organic solar cell*) je ten, že v DSSC je barvivo vázáno k anodě kovalentními vazbami (fotocitlivá elektroda) a článek obsahuje elektrolyt, kdežto u OSC je fotocitlivý materiál nanesen mezi elektrody pouze fyzikální cestou (není potřeba

přítomnost kotvící skupiny v chromoforu a přítomnost elektrolytu). U OSC (i DSSC) jsou fotocitlivé materiály a elektrody nanášeny na pružné umělohmotné substráty tzv. „roll-to-roll“ technikami (tvorba nanovrstev), jako je například sítotisk, nanášení nástřikem, inkoustový tisk, apod.<sup>38</sup> Vynecháme-li polymerní materiály, jsou fotocitlivé vrstvy OSC tvořeny „malými organickými molekulami“ → SMOSC (z angl. *small molecule organic solar cell*), jež jsou dobře rozpustné („solution processable“) a díky tomu je lze snadno nanášet výše zmíněnými technikami.<sup>38–39</sup> V dnešní době se využívá pro konstrukci OSC především směsných (donor-akceptorních) fotoaktivních vrstev s objemovým heteropřechodem BHJOSC.<sup>24</sup> Tato absorbující vrstva je tvořena směsí dvou materiálů s různými elektronovými hladinami, tzn. elektron-akceptorem (vyšší elektronová afinita a elektronový ionizační potenciál; využívá se především derivátů fullerenu - PCBM) a elektron-donorem (nižší afinita i ionizační potenciál; v našem případě malá organická molekula). Celý organický solární článek se pak skládá z průhledné anody, kterou je obvykle vodivý indium-cín oxid (ITO), nanesené na skle nebo ohebném plastovém nosiči. Ta spolu s tenkou vrstvou přirozeně vodivého systému PEDOT:PSS představuje pracovní, vysoce funkční „hole-collecting“ p-elektrodu. Následuje fotoaktivní film, na který je nanesena elektron-vodivostní n-katoda (kov, př. Al, Mg, Ca). Uspořádání BHJOSC článku je vizualizováno na *Obrázku 3*. Morfologii nanostruktur těchto heterogenních BHJ vrstev bývá obtížné kontrolovat, ale je rozhodující pro fotovoltaiický výkon. Pro efektivní funkci BHJ vrstvy je třeba obě fáze částečně separovat a utvořit tak samoskladnou perkolační síť, která umožňuje, aby elektron-donorní složka směsi byla v kontaktu s „hole-collecting“ anodou a akceptorní materiál dosahoval k elektron-vodivostní katodě, jinak by docházelo k nábojové rekombinaci a snížení účinnosti celého OSC článku. Po osvětlení BHJOSC dojde k fotoindukovanému přenosu náboje. V obecném principu to lze vysvětlit tak, že BHJ film absorbuje světelnou energii, čímž dojde ke generaci excitonů (coulombicky svázané páry elektronů a děr), které se pohybují od rozhraní donor-akceptorní vrstvy k elektrodám. Díry jsou transportovány pomocí p-vodivostního materiálu (ITO) a elektrony pomocí n-vodivé pracovní elektrody (kov). Propojení elektrod pak vede ke generaci elektrického proudu. Měří se stejné výstupní parametry jako u DSSC zařízení ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$ ), pouze koeficient  $\eta$  je vyjádřen v podobě parametru  $PCE$  (účinnost přeměny energie, z angl. *power conversion efficiency*; %). Push-pull chromofory s aplikační stránkou v OSC zařízeních budou diskutovány především v kapitole 1.5.3.



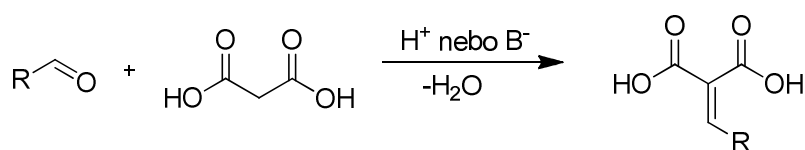
Obrázek 3 – Obecné schéma organického solárního článku s objemovým heteropřechodem BHJOSC.

### 1.5 Malonová kyselina

První zmínka o malonové (propandiové) kyselině se datuje do poloviny 19. století, konkrétně do roku 1858, kdy francouzský chemik Victor Dessaignes oxidací kyseliny jablečné pomocí  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  poprvé připravil malonovou kyselinu. Proto bylo nasnadě ji pojmenovat po jablkách (malon = řecky jablko), ve francouzštině pak tedy jako *acide malonique*.<sup>40</sup> Od této doby se stala malonová kyselina a její deriváty velmi populární a rozsáhle studovanou oblastí organické chemie. V současné době je spolu se svými funkčními deriváty široce užívanou substancí ve farmacii, agrochemii, při výrobě vitamínů, barviv, lepidel či vůní.<sup>41–42</sup> Malonová kyselina je bezbarvá, krystalická a hygroskopická látka, výborně rozpustná ve vodě (139 g/100 g vody při 22 °C) s disociačními konstantami  $\text{p}K_1 = 2,83$  a  $\text{p}K_2 = 5,70$ .<sup>41</sup> Při zahřívání nad 130 °C snadno dekarboxyluje za vzniku octové kyseliny. V přírodě se v malých množstvích vyskytuje v cukrové řepě či zelené pšenici, kde vzniká oxidační degradací jablečné kyseliny. Průmyslově se nejvíce vyrábí hydrolýzou malonátů či kyanooctové kyseliny. Ač se jedná o dikarboxylovou kyselinu, z hlediska organické syntézy je její velmi důležitou vlastností vysoká kyselost/reaktivita na centrálním methylenovém můstku. Tato kyselost je dána přítomností karboxylových funkčních skupin a možnou rezonanční stabilizací vzniklého karbaniontu. Z tohoto důvodu lze za bazické katalýzy tento  $\text{CH}_2$ -můstek velmi snadno alkylovat, arylovat nebo může podléhat aldolové

a Knoevenagelově kondenzaci. Malonová kyselina a její deriváty mohou být rovněž s výhodou využity k syntéze pyrimidinu a dalších heterocyklů.

Zmíněná Knoevenagelova kondenzace<sup>43–44</sup> je kysele či bazicky katalyzovaná reakce mezi elektrofilní karbonylovou sloučeninou a aktivním methylenovým můstkem malonové kyseliny. Kondenzací je tvořena dvojná vazba mezi původní formyl/oxo skupinou a uhlíkem C2 malonové kyseliny/funkčního derivátu, vedlejším produktem je voda (*Schéma 1*). Byly popsány různé syntetické přístupy pro provedení Knoevenagelovy kondenzace, reakci lze např. provádět v roztoku či pevné fázi za laboratorní teploty/refluxu, za využití ultrazvuku, mikrovlnného ozařování nebo fotosenzitizace.<sup>45</sup>



**Schéma 1** – Obecné schéma Knoevenagelovy kondenzace s malonovou kyselinou.

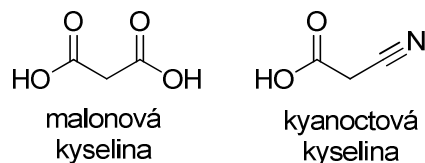
Knoevenagelova kondenzace představuje hlavní syntetický nástroj pro zavádění malonové kyseliny a jejich funkčních derivátů do struktur push-pull chromoforů, v nichž vystupují jako elektron-akceptorní jednotky. Popularita derivátů malonové kyseliny spočívá právě v jejich snadném zavádění do D- $\pi$ -A systémů, vysoké akceptorní schopnosti indukované  $-I$  a  $-M$  efekty funkčních skupin, snadné dostupnosti a ceně. Navíc lze těmito deriváty ovlivňovat acidobazické vlastnosti cílových chromoforů (malonová a kyanoctová kyselina), rozpustnost (alkyl-skupiny v malonátech, barbiturové kyselině) a jejich vhodným výběrem ladit optoelektronické vlastnosti finálních molekul. Pro konstrukci D- $\pi$ -A systémů se nejběžněji využívají tyto deriváty malonové kyseliny:

- nitrily: malondinitril,
- estery: dialkyl-malonát, Meldrumova kyselina,
- imidy: *N,N'*-dialkylbarbiturová a *N,N'*-dialkyl-2-thiobarbiturová kyselina,
- kombinace funkčních derivátů: kyanoctová kyselina, alkyl-kyanacetát.

Jelikož jsou výše zmíněné deriváty malonové kyseliny velmi hojně využívanými akceptorními jednotkami, bude v následujících kapitolách hovořeno pouze o vybraných push-pull chromoforech na bázi malonové kyseliny se zaměřením na optoelektronické aplikace.

### 1.5.1 Malonová a kyanoctová kyselina

V současnosti jsou malonová kyselina a její mononitril v podobě kyanoctové kyseliny (Obrázek 4) dominantními akceptorními jednotkami v push-pull chromoforech využívaných pro konstrukci barvivem senzibilizovaných solárních článků DSSC.<sup>21–23</sup>

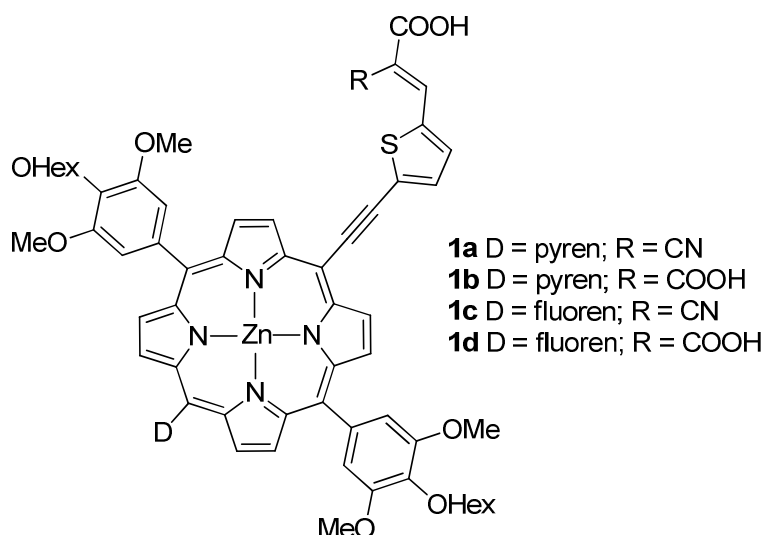


Obrázek 4 – Struktura malonové a kyanoctové kyseliny.

Největší výhodou kyanoctové kyseliny je, že kombinuje vysokou elektron-akceptorní schopnost  $-CN$  skupiny s kotvící vlastností  $-COOH$  skupiny v jednom strukturním motivu. Karboxylová funkční skupina pak zajišťuje fyzikálně-chemickou adsorpci na povrchu nanokrystalické  $TiO_2$  elektrody. LUMO chromoforu je lokalizováno přes celou akceptorní malonovou jednotku a po excitaci elektronu z HOMO do LUMO pomocí vnějšího elektromagnetického záření může docházet k jeho injekci do povrchu  $TiO_2$  anody (viz princip DSSC v kapitole 1.4.1). Kritéria pro ideální organické barvivo zahrnují správně nastavené energetické úrovně HOMO a LUMO hladin umožňující přechod elektronů do nanovrstvy  $TiO_2$  a regeneraci oxidovaného barviva daným elektrolytem, vysoký absorpční koeficient a co nejširší absorpční pás ve viditelné oblasti spektra pro zachycení co možná nejvyššího počtu fotonů.

Typickými organickými barvivy pro konstrukci DSSC článků jsou  $Ru^{2+}$  komplexované polypyridily.<sup>46</sup> Avšak použití těchto komplexních sloučenin v masovém měřítku se jeví jako nevhodné díky vysoké ceně ruthenia a podobných vzácných kovů a nízké absorpci těchto komplexů v blízké IČ oblasti viditelného spektra. Z těchto důvodů se současný trend v DSSC člancích ubírá k barvivům s  $\pi$ -konjugovanými systémy na bázi porfyrinů a ftalocyaninů, které jsou chelátovány běžně dostupnými kovy (hořčík, měď, nikl, kobalt, zinek, palladium). *Meso*-substituované porfyriny jako senzibilizovaná barviva pro DSSC byly nedávno shrnuty Torresovým kolektivem.<sup>47</sup> Hewat a spol.<sup>48</sup> navrhli a připravili čtyři nesymetrické push-pull *meso*-porfyriny **1a–d**. Na jedné straně byly jako donory využity polycyklické aromatické uhlovodíky jako pyren nebo fluoren, na straně druhé byl  $\pi$ -konjugovaný tetrapyrrolický systém prodloužen o ethynylthiofenový můstek s připojenou akceptorní jednotkou v podobě buď malonové nebo kyanoctové kyseliny.

Jako chelatující kov byl využit  $Zn^{2+}$ , zatímco alkoxy skupiny na bočních benzenových jádrech zvyšovaly celkovou rozpustnost porfyrinů (Obrázek 5). Následně byly zkoumány fotovoltaické vlastnosti těchto porfyrinových derivátů **1a–d** v DSSC člancích. Za aplikovaných experimentálních podmínek dosahoval derivát **1b**, nesoucí pyrenový donor a malonovou kyselinu jako akceptor, z dané série nejvyšší účinnosti přeměny světelné energie  $\eta = 3,14\%$  (Tabulka 1).

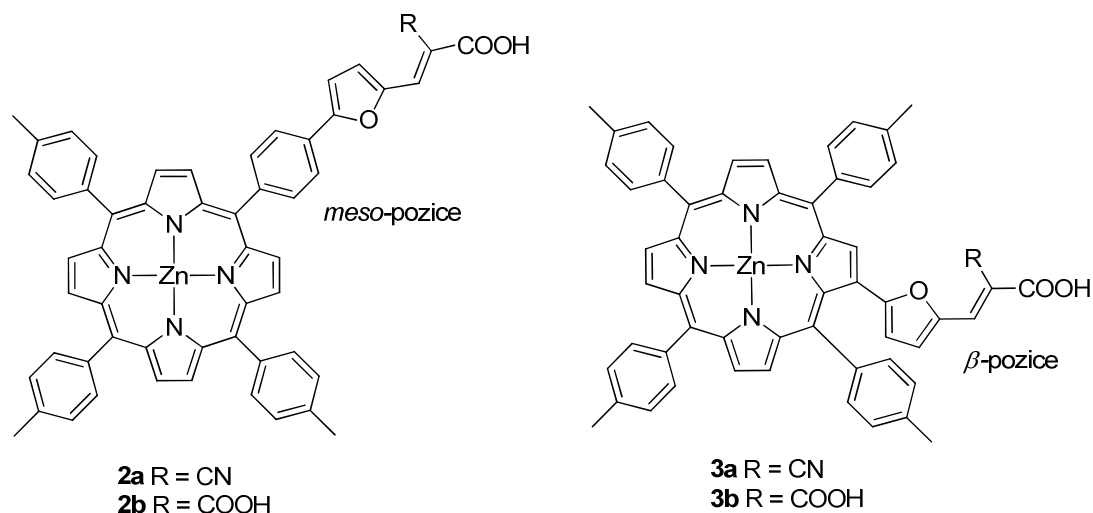


**Obrázek 5** – Nesymetrické meso-substituované Zn-porfyriny s donorními polycyklickými aromáty a  $\pi$ -systémem prodlouženým o 2-ethynylthiofenovou jednotku.

**Tabulka 1** – Optické a fotovoltaické vlastnosti porfyrinů nesoucích malonovou či kyanocitronovou akceptorní jednotku.

Sloučenina	1a	1b	1c	1d	2a	2b	3a	3b	5
$\lambda_{\max}^A$ [nm]	639 <sup>a</sup>	654 <sup>a</sup>	638 <sup>a</sup>	632 <sup>a</sup>	597 <sup>b</sup>	598 <sup>b</sup>	607 <sup>b</sup>	607 <sup>b</sup>	$\approx 420^a$
$\eta$ [%]	1,35 <sup>c</sup>	3,14 <sup>c</sup>	0,92 <sup>c</sup>	1,28 <sup>c</sup>	0,106 <sup>c</sup>	0,0013 <sup>c</sup>	0,133 <sup>c</sup>	0,102 <sup>c</sup>	0,37 <sup>c</sup>

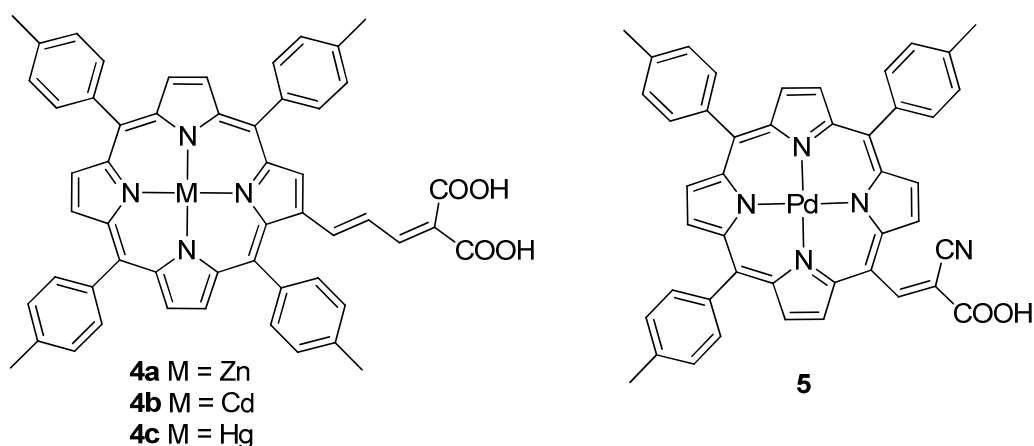
Měřeno v: <sup>a</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>b</sup>THF; <sup>c</sup>nanokrystalická TiO<sub>2</sub> elektroda, I/I<sup>3-</sup> elektrolyt, AM1,5G intenzita záření.



**Obrázek 6** – Zn-porfyriny s akceptorní větví v meso- nebo  $\beta$ -poloze.

Narraova studie<sup>49</sup> prokázala lepší optoelektronické chování, jakož i vyšší účinnost  $\eta$  u  $\beta$ -substituovaných furan-porfyrinů **3a–b** ve srovnání s jejich *meso*-analogy **2a–b** (Obrázek 6). Navíc lepšího fotovoltaického výkonu bylo dosaženo u sloučenin **2a** a **3a** obsahující kyanoctovou kotvící jednotku ve srovnání s malonovými deriváty **2b** a **3b** (Tabulka 1). Tyto experimentální závěry byly podloženy i teoretickými TD-DFT výpočty. Právě pomocí *ab initio* kalkulací byl posouzen vliv centrálního přechodného kovu na molekulární elektronovou strukturu metaloporfyrinů **4a–c** (Obrázek 7) a tím i na senzibilizující výkon v různě modifikovaných DSSC zařízeních.<sup>50</sup>

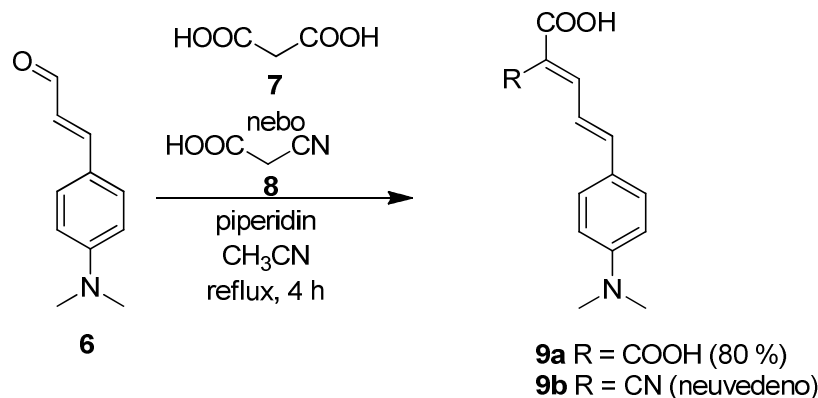
U palladiem chelatovaného nesymetrického porfyrinu **5** (Obrázek 7) s kyanoctovou kyselinou v jedné z *meso*-poloh bylo rovněž studováno jeho chování v DSSC zařízení.<sup>51</sup> Na účinnost  $\eta$  porfyrinů má tedy obecně vliv rozloha  $\pi$ -systému daného porfyrinu, typ zvolené D a A jednotky respektive chelatujícího kovu a pozice, ve kterých jsou porfyrinové makrocykly substituovány (*meso*- vs.  $\beta$ -polohy). Analogicky lze pak využít i ftalocyaninů.<sup>52</sup>



**Obrázek 7** – Metaloporfyriny **4a–c** jako vzorové molekuly pro posouzení vlivu centrálního kovu na optoelektronické a fotovoltaické vlastnosti a porfyrin **5** s Pd-komplexovaným centrálním atomem.

V poslední době se velmi populárními a slibnými stávají barviva, ve kterých se přechodný kov nevyskytuje vůbec, tzv. „metal free senzitizer“. Tato barviva zatím nedosahují účinnosti  $\eta$  jako senzibilizátory komplexující drahé kovy, avšak jejich syntéza je snadná a díky nepřítomnosti vzácných kovů ekonomicky mnohem výhodnější a taktéž ohleduplnější vůči životnímu prostředí. Nicméně s organickými barvivy jako foto-senzibilizátory je spojeno i několik nevýhod. Příkladem může být délka emise jejich excitovaných stavů, jež je zpravidla kratší než u kovových komplexů, neboť k efektivnímu oddělení náboje dochází především tehdy, pokud je

injekce elektronů z organického barviva do vodivostního pásma TiO<sub>2</sub> mnohem rychlejší ve srovnání s životností jeho emisních stavů. Další nevýhodou může být ve většině příkladů relativně ostrý absorpční pás, díky němuž je pokryta jen malá část viditelného spektra pro zachycení slunečního záření.



**Schéma 2** – Příprava jednoduchých organických barviv **9a–b** na bázi skořicového aldehydu.

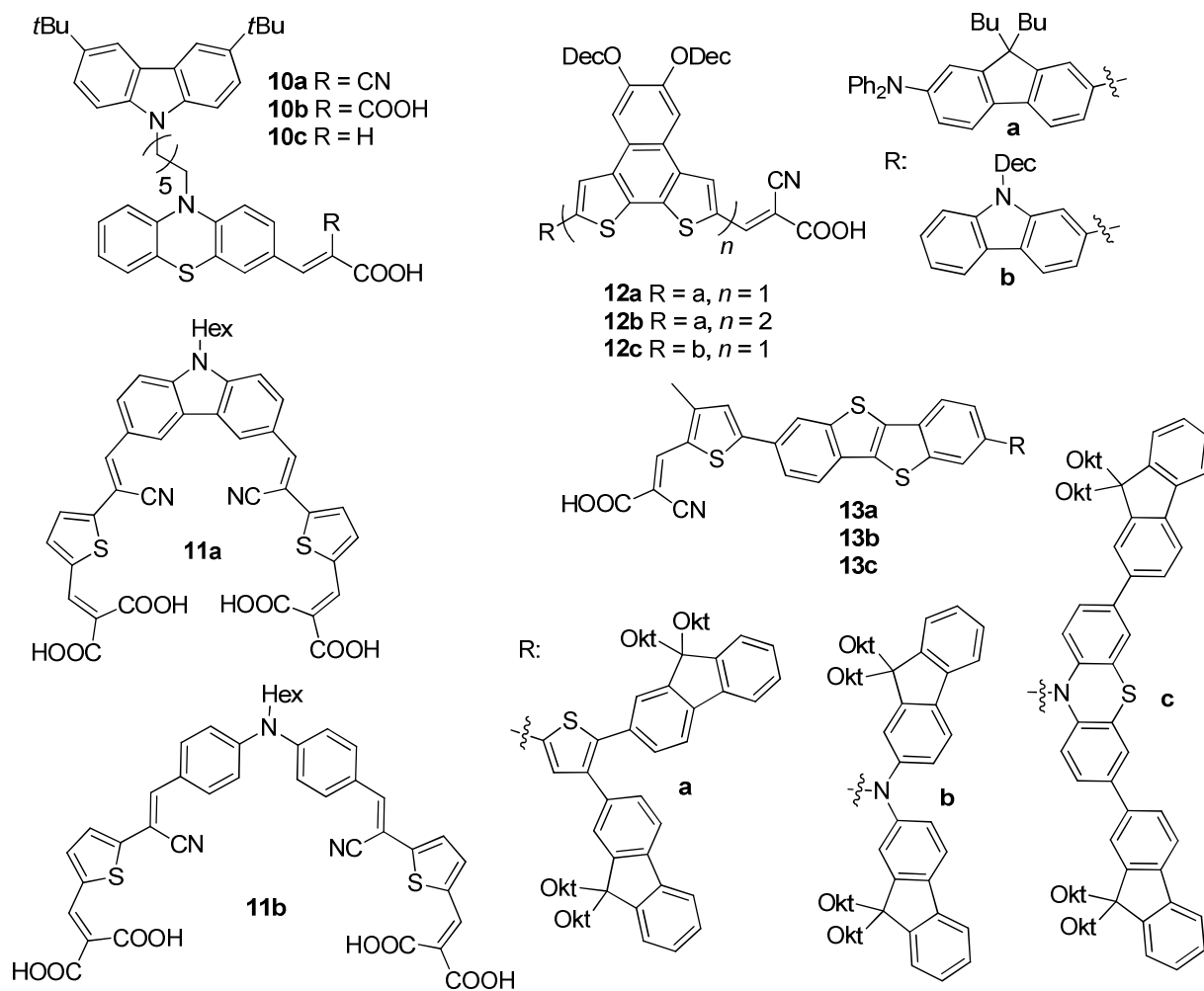
**Tabulka 2** – Optické a fotovoltaické vlastnosti barviv nesoucích malonovou či kyanoctovou jednotku.

Sloučenina	9a	9b	10a	10b	10c	11a	11b	12a	12b	12c	13a	13b	13c
$\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ [nm]	422 <sup>a</sup>	420 <sup>a</sup>	-	380 <sup>b</sup>	376 <sup>b</sup>	537 <sup>c</sup>	465 <sup>c</sup>	493 <sup>d</sup>	509 <sup>d</sup>	491 <sup>d</sup>	453 <sup>d</sup>	464 <sup>d</sup>	420 <sup>d</sup>
$\eta$ [%]	1,38 <sup>e</sup>	1,33 <sup>e</sup>	5,8 <sup>e</sup>	3,6 <sup>e</sup>	2,4 <sup>e</sup>	4,7 <sup>e</sup>	4,1 <sup>e</sup>	4,38 <sup>e</sup>	3,98 <sup>e</sup>	4,60 <sup>e</sup>	4,20 <sup>e</sup>	5,76 <sup>e</sup>	4,54 <sup>e</sup>

Měřeno v: <sup>a</sup>EtOH, <sup>b</sup>THF, <sup>c</sup>DMF, <sup>d</sup>CHCl<sub>3</sub>; <sup>e</sup>Nanokryсталická TiO<sub>2</sub>elektroda, I/I<sup>3-</sup> elektrolyt, AM1,5G intenzita záření.

Jednoduchým příkladem bezkovových organických barviv mohou být sloučeniny **9a–b**. Jejich příprava vychází z běžně dostupného 4-(*N,N*-dimethylamino)-skořicového aldehydu **6**, který za podmínek Knoevenagelovy kondenzace s malonovou **7** a kyanoctovou kyselinou **8** poskytuje cílová barviva **9a–b** (Schéma 2). Tyto velmi snadno připravitelná a levná barviva dosahují s ohledem na svoji jednoduchost relativně vysoké účinnosti přeměny světelné energie v elektrickou  $\eta$  pohybující se okolo 1,35 % (Tabulka 2).<sup>53</sup> Typickým strukturním laděním optoelektronických vlastností se vědecká komunita snaží připravit taková organická push-pull barviva, která dosahují vysokých excitačních koeficientů a širokých absorpčních pásů. A to je důvod, proč do dnešní doby existuje opravdu bohatá škála různě navržených  $\pi$ -systémů pro DSSC. Tyto  $\pi$ -systémy jsou často složeny z mnoha typů heteroaromatických kruhů, jejichž heteroatomy (N, S, O) vystupují přímo jako elektron donory. Příkladem takového donorního polyhetero-aromatického kruhu může být fenothiazin, který byl využit ke konstrukci barviv **10a–c** (Obrázek 8). V těchto barvivech plní karbazol, vázaný přes hexanový řetězec, funkci „antény“, jež přináší

několik výhod. Tato anténa potlačuje zpětný tok elektronů z  $\text{TiO}_2$  do elektrolytu tím, že formuje kompaktní izolační vrstvu barviva na povrch elektrody. Dále zachycuje fotony a skrze energetický přenos dlouhého dosahu přesměrovává zachycenou energii do vlastního fenothiazinového senzibilizátoru, rovněž působí jako pomocný donor.<sup>54</sup> Na tomto strukturním motivu byla prokázána vyšší účinnost  $\eta$  kyanoctového derivátu **10a** oproti malonovému **10b**. Z dané série však nejnižší účinnost  $\eta$  vykazoval chromofor **10c** nesoucí pouze jednu karboxylovou funkční skupinu (velmi slabý akceptor). Avšak karbazol nemusí plnit pouze roli pomocnou, ale může být centrální donorní jednotkou celého senzibilizátoru, tak jako v případě sloučeniny **11a**. Tato kvadrupolární molekula *N*-hexylkarbazolu je dále rozšířena o pomocné ethenylkyanové akceptorní a thiofenové donorní jednotky, malonová kyselina pak tvoří bi-kotvící/akceptorní část (*Obrázek 8*). Díky planaritě celého systému barviva **11a** je dosaženo lepších optoelektronických parametrů a vyššího fotovoltaického výkonu ve srovnání s neplanární sloučeninou **11b** (*Tabulka 2*). Díky prodlouženému  $\pi$ -systému a vícenásobnému počtu kotvících skupin dosahují obecně oktupolární barviva lepší vazebné síly k povrchu polovodičové elektrody a tím indukují vyšší fotoelektrickou účinnost oproti mono vázaným protějškům.<sup>55</sup> Karbazol a triarylamino skupina vystupují jako donory při konstrukci DSSC barviv **12a–c** na bázi rigidního a planárního nafto[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiofenu (*Obrázek 8*). Tento nový heteropolyaromatický systém se osvědčil jako hodnotná centrální  $\pi$ -konjugovaná jednotka pro design barviv s relativně vysokou účinností v DSSC zařízeních (viz *Tabulka 2*).<sup>56</sup> Jiné uspořádání dvou thiofenových a dvou benzenových jader může vést k centrálním  $\pi$ -můstkům na bázi planárního [1]benzothieno[3,2-*b*]benzothiofenu (BTBT). D- $\pi$ -A sloučeniny **13a–c** (*Obrázek 8*) jsou tvořeny centrálním BTBT a thiofenovým  $\pi$ -můstkem, který je na jedné straně zakončen kotvící kyanooctanovou jednotkou a na straně druhé odlišnými elektron donory (thiofen vs. amino skupina vs. fenothiazin). BTBT meziprodukt je velmi snadné syntetizovat a může být tedy připraven ve velkých množstvích.<sup>57</sup> Správným výběrem donorní jednotky lze pak ladit optické vlastnosti, upravit absorpční rozsah a optimalizovat fotovoltaický výkon (*Tabulka 2*).



Obrázek 8 – DSSC senzibilizátory na bázi fenothiazinu, karbazolu a naftodithiofenu.

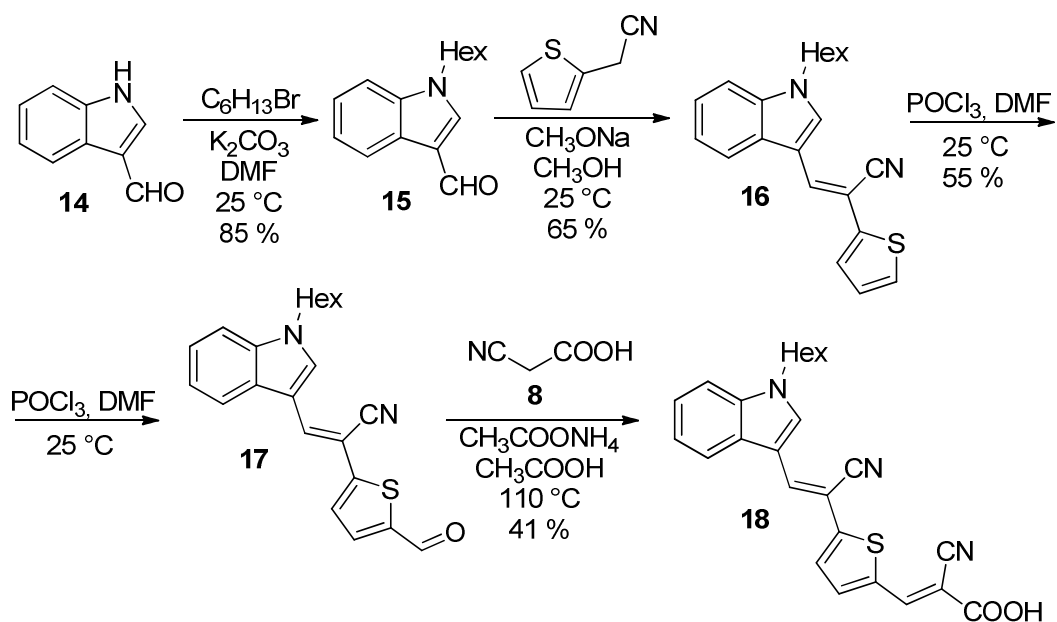
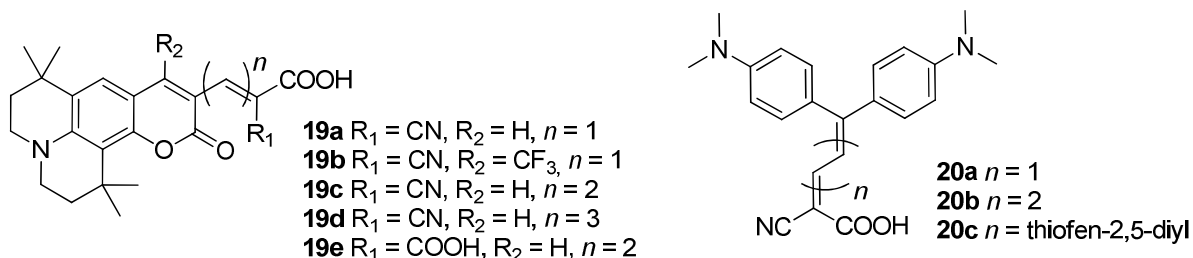


Schéma 3 – Jednoduchý syntetický přístup k senzibilizátoru na bázi indolu.

Indol, jakožto strukturální analog karbazolu, může být rovněž donorním prekurzorem ke konstrukci barviv s kotvícími skupinami. Babu<sup>58</sup> využil jednoduchou syntetickou cestu k přípravě indolového barviva **18**, která je založena na *N*-alkylaci 1*H*-indol-3-karbaldehydu **14**, následné kondenzaci *N*-alkylovaného indolu **15** s 2-(2-thienyl)acetonitrilem, formylací meziprojektu **16** a závěrečné Knoevenagelově kondenzaci aldehydu **17** s kyanooctovou kyselinou **8** poskytující cílový chromofor **18** v celkovém 13% výtěžku (Schéma 3).

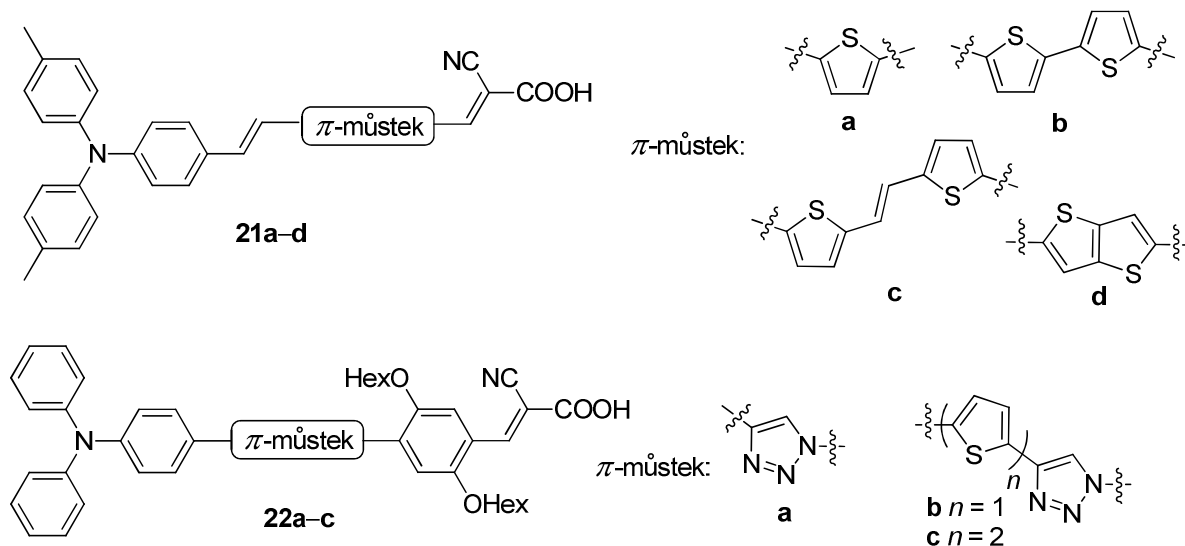


**Obrázek 9** – DSSC senzibilizátory na bázi kumarinu a Y-tvarovaná barviva nesoucí dvě donorní DMA jednotky.

**Tabulka 3** – Optické a fotovoltaické vlastnosti senzibilizerů na bázi kumarinu a Michlerova ketonu.

Sloučenina	19a	19b	19c	19d	19e	20a	20b	20c	9b
$\lambda_{\text{max}}^{\text{A}} [\text{nm}]$	493 <sup>a</sup>	477 <sup>a</sup>	504 <sup>a</sup>	506 <sup>a</sup>	486 <sup>a</sup>	465 <sup>b</sup>	501 <sup>b</sup>	469 <sup>b</sup>	454 <sup>b</sup>
$\eta$ [%]	4,1 <sup>c</sup>	3,1 <sup>c</sup>	5,2 <sup>c</sup>	3,5 <sup>c</sup>	3,7 <sup>c</sup>	5,4 <sup>d</sup>	6,8 <sup>d</sup>	5,9 <sup>d</sup>	5,5 <sup>d</sup>

Měřeno v: <sup>a</sup>MeOH, <sup>b</sup>*t*-BuOH/CH<sub>3</sub>CN 1:1; <sup>c</sup>Nanokrystalická TiO<sub>2</sub>elektroda, I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup> elektrolyt, AM1,5G intenzita záření; <sup>d</sup>Podmínky jako v *c*, navíc deoxycholová kyselina jako ko-adsorbent.



**Obrázek 10** – DSSC senzibilizéry tvořené donorní TFA jednotkou.

Barviva se strukturálním motivem na bázi kumarinu rovněž spadají mezi heteroaromatické systémy implementované v DSSC zařízeních. Z uvedených derivátů kumarinu **19a–e** (Obrázek 9) byly za aplikovaných podmínek odhaleny nejlepší

fotosenzibilizující vlastnosti u barviva **19c**, které obsahuje prodloužený  $\pi$ -systém o dvě polyenové jednotky a kyanoctovou kotvící část (*Tabulka 3*). Toto strukturní uspořádání umožňuje efektivní přenos elektronu z barviva do vodivé vrstvy nanokrystalického  $\text{TiO}_2$  rezultující ve velmi uspokojivou účinnost  $\eta = 5,2 \%$ .<sup>59</sup> Stejní autoři posléze publikovali studii, ve které designovali Y-tvarovaná barviva **20a–c** (*Obrázek 9*), která obsahují dvě donorní *N,N*-dimethylanilino (DMA) větve na bázi Michlerova ketonu, třetí je tvořena polyenovým, respektive thiofen-2,5-diylovým můstkem zakončeným periferní kyanoctovou kotvící/akceptorní jednotkou. Jako jednoduchý srovnávací lineární analog byla využita sloučenina **9b** (*Schéma 2*). Z *Tabulky 3* je patrné, že všechny tyto Y-senzibilizátory dosahují velmi vysokých fotovoltaiických účinností  $\eta$ .<sup>60</sup> Autoři tak demonstrují, že vysokého výkonu DSSC zařízení lze dosáhnout i pomocí poměrně jednoduchých molekulárních struktur senzibilizátorů s nízkými náklady na jejich přípravu a čištění. Tím se stávají slibnými adepty pro aplikaci v komerčních DSSC solárních celách. Pokud srovnáme původní a nově změřené účinnosti sloučeniny **9b** ( $\eta = 1,33$  vs.  $5,5 \%$ ), je patrný markantní rozdíl. Ten je pravděpodobně způsobený uspořádáním solární cely, užitým ko-adsorbentem a dalšími vlivy při přípravě článku.

Velmi populárním stavebním blokem je rovněž trifenylamin (TFA) využívaný jako donorní jednotka. Na *Obrázku 10* jsou uvedena čtyři lineární D- $\pi$ -A barviva **21a–d**, která systematicky mění svůj  $\pi$ -konjugovaný systém tvořený (poly)thiofenovými jádry. Donorem je di(4-methylfenyl)fenylamin, zavedenou kotvící jednotkou byla kyanoctová kyselina. Zvolený typ  $\pi$ -můstku pak hraje ústřední roli při ladění fyzikálních a fotovoltaiických vlastností. Všechny chromofory **21a–d** vykázaly významnou konverzi světelné energie v elektrickou ( $5\text{--}7 \%$ , viz *Tabulka 4*), nejlepšího výkonu však bylo dosaženo u chromoforu **21b** ( $\eta = 7 \%$ ) s bithiofenovým  $\pi$ -můstkem.<sup>61</sup> Oproti tomu barviva **22a–c** mají navíc  $\pi$ -můstek vybaven pomocnými donorními a akceptorními jednotkami (*Obrázek 10*). Pomocnou elektron deficitní jednotku zde představuje 1,2,3-triazol, který příznivě ovlivňuje intramolekulární separaci náboje.<sup>62</sup> Tím tyto D- $\pi$ -A- $\pi$ -A senzibilizéry úspěšně potlačují rekombinaci náboje na povrchu  $\text{TiO}_2$  polovodiče a vylepšují tak měřené parametry DSSC cel (*Tabulka 4*), především pak hodnoty maximálně dosažitelného napětí  $V_{oc}$ . V roce 2013 vydali Wu a Zhu<sup>63</sup> obsáhlé review věnující se právě podobným lineárním D-A- $\pi$ -A systémům a jejich výhodám v DSSC zařízeních oproti klasickým D- $\pi$ -A barvivům.

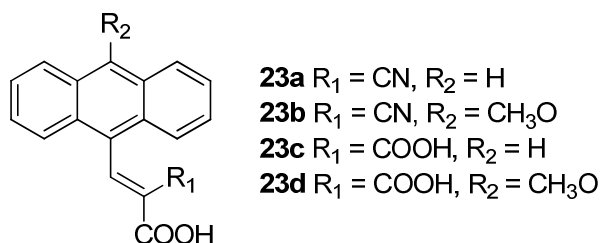
Jak již bylo zmíněno, obměnou centrální akceptorní jednotky lze provádět snadný „tuning“ molekulárních energetických hladin, posouvat CT-absorpční pásy blíže k infračervené oblasti a zřetelně vylepšit fotovoltaický výkon a stabilitu těchto senzibilizérů. V review popsali a porovnali optoelektronické a fotovoltaické vlastnosti desítek D-A- $\pi$ -A senzibilizérů, avšak jejich společným rysem byla přítomnost periferní TFA a kyanoctové jednotky jako elektron donoru respektive kotvící skupiny. Centrální akceptorní jednotky byly založeny např. na benzothiadiazolu, benzotriazolu, chinoxalinu, ftalimidu, diketopyrrolopyrrolu, thienopyrazinu, triazinu, kyan- a fluor-substituovaných systémech, apod.

**Tabulka 4** – Optické a fotovoltaické vlastnosti senzibilizérů na bázi TFA a anthracenu.

Sloučenina	21a	21b	21c	21d	22a	22b	22c	23a	23b	23c	23d
$\lambda^A_{\max}$ [nm]	437 <sup>a</sup>	457 <sup>a</sup>	473 <sup>a</sup>	443 <sup>a</sup>	400 <sup>b</sup>	373 <sup>b</sup>	406 <sup>b</sup>	406 <sup>c</sup>	417 <sup>c</sup>	387 <sup>c</sup>	400 <sup>c</sup>
$\eta$ [%]	6,71 <sup>d</sup>	7,00 <sup>d</sup>	5,12 <sup>d</sup>	6,57 <sup>d</sup>	3,46 <sup>d</sup>	4,13 <sup>d</sup>	4,81 <sup>d</sup>	0,085 <sup>d</sup>	0,099 <sup>d</sup>	0,076 <sup>d</sup>	0,033 <sup>d</sup>

Měřeno v: <sup>a</sup>DMF, <sup>b</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>c</sup>THF; <sup>d</sup>Nanokrystalická TiO<sub>2</sub>elektroda, I/I<sup>3-</sup> elektrolyt, AM1,5G intenzita záření.

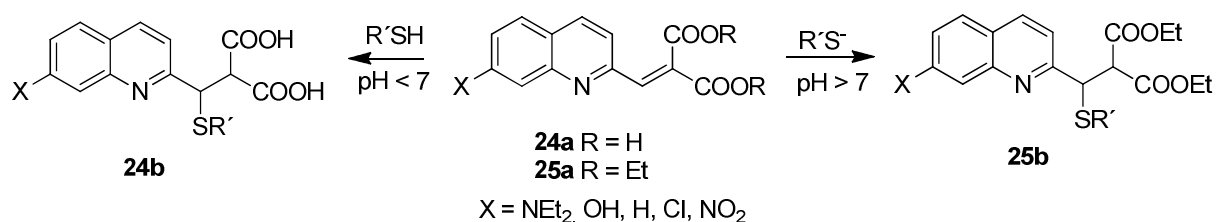
V roce 2009 vydali Giribabu a spol.<sup>64</sup> komplexní studii porovnávající vliv kyanoctové a malonové kotvící/akceptorní jednotky na fotovoltaické vlastnosti barviv pro DSSC zařízení. K této studii byly zvoleny chromofory na bázi anthracenu **23a–d** (Obrázek 11) vázané k povrchu TiO<sub>2</sub>. Barviva **23a** a **23b** nesoucí kyanoctové akceptory vykázaly nepatrně vyšší IPCE a účinnosti  $\eta$  (Tabulka 4) ve srovnání s dikarboxylovými analogy **23c** a **23d**. K detailnímu pochopení těchto závěrů bylo využito výpočetních metod. Tyto kalkulace odhalily, že kyanoctová „kotva“ je silněji vázána k povrchu TiO<sub>2</sub> ve srovnání s malonovou jednotkou, což následně vylepšuje výkonnost celé fotovoltaické cely.



**Obrázek 11** – Série anthracenových chromoforů sloužících ke studiu vlivu kotvící jednotky na výkonnost DSSC.

Z uvedené rešerše vyplývá, že lepších výsledků v DSSC zařízeních dosahují barviva nesoucí kyanoctovou kotvící jednotku oproti malonové kyselině. Avšak není to pravidlem, viz molekuly **1a–d** nebo **9a–b**, účinnost přeměny světelné energie

v elektrickou a ostatní fotovoltaické parametry vždy kriticky závisí na experimentálních podmínkách měření, jako jsou porozita připravené nanovrstvy TiO<sub>2</sub>, typ elektrolytu nebo zdroj záření, celkové uspořádání experimentu, přítomnost ko-adsorbentu a podobně. Díky tomu i látky s bathochromně posunutými CT-pásky a nižšími rozdíly HOMO a LUMO hladin v dané sérii molekul nemusí dosahovat nejlepších senzibilizujících výsledků (viz. **21c** vs. **21d** v *Tabulce 4*). Daný chromofor ovlivňuje tyto výsledky především z pohledu pozic svých HOMO a LUMO hladin (nikoli rozdílem), životností a polaritou excitovaných stavů, agregací na povrchu TiO<sub>2</sub> atd. Proto lze těžko dopředu predikovat účinnosti  $\eta$  jednotlivých chromoforů a je třeba je ověřit experimentálně.

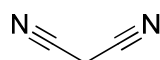


**Schéma 4** – Obecné schéma Michaelovy adice thiolů na chromofory **24** a **25** v závislosti na pH.

Malonová kyselina sloužící jako akceptorní jednotka v push-pull chromoforech je v drtivé míře využívána při syntézách barviv pro DSSC. Avšak v literatuře lze nalézt i její další aplikace. Příkladem může být citlivá a selektivní fluorescentní sonda **24a** na bázi chinolinu (*Schéma 4*), která byla spolu se svým diethylesterem **25a** aplikována k detekci thiolů v kyselém i bazickém prostředí. Na těchto fluorescentních barvivech bylo dále demonstrováno, že se mohou stát slibnými senzory Michaelova typu pro označování lysozomů v živých buňkách.<sup>65</sup>

### 1.5.2 Malondinitril

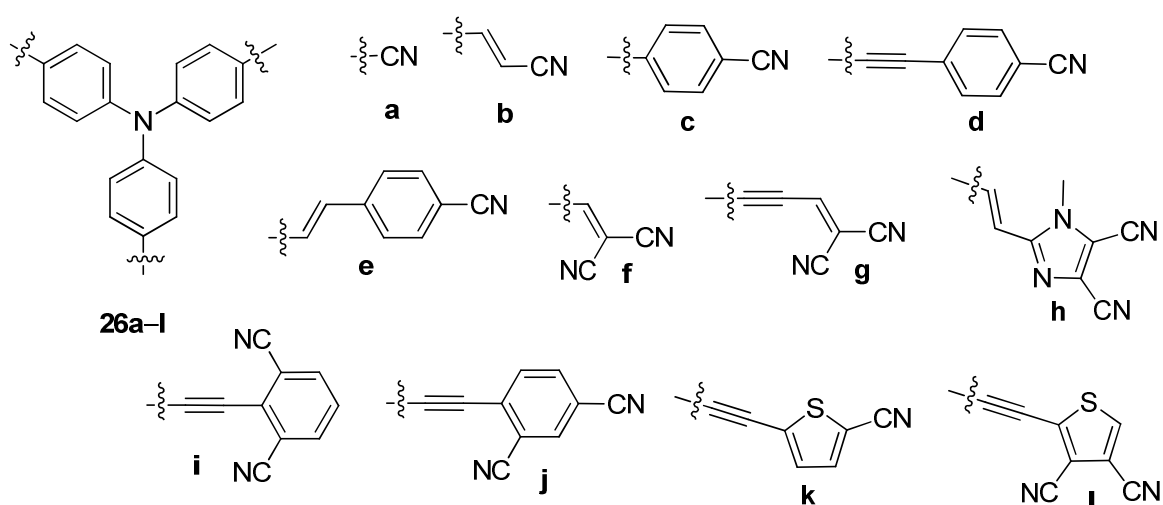
Malondinitril (*Obrázek 12*) jako slabá C-kyselina (pKa 11,2) je všestrannou sloučeninou mimořádné reaktivity. Díky reaktivitě methylenové skupiny a jedné nebo obou kyano skupin se ve velké míře používá jako reakční činidlo/intermediát poskytující důležité adiční a kondenzační produkty ve výzkumných, lékařských, průmyslových a zemědělských oborech.<sup>66</sup>



malondinitril

**Obrázek 12** – Struktura malondinitrilu.

Malondinitril je rovněž vůbec nejpůvodnějším elektronově deficitním prekurzorem odvozeným od malonové kyseliny. Velmi snadno se zavádí do struktur push-pull chromoforů pomocí Knoevenagelovy kondenzace, čímž se transformuje v dikyanvinyl (DCV) jednotku s vysokou akceptorní schopností. Malondinitril je navíc komerčně dostupný, levný a ochotně reaguje s většinou aldehydů a ketonů. To jsou důvody, proč se DCV akceptorní jednotka hojně zavádí do struktur push-pull chromoforů, jež následně nachází uplatnění v celém spektru oborů, od NLO přes celou optoelektroniku až k biochemickému zobrazování. Díky velké oblibě a rozšířenosti DCV akceptoru budou tak v této kapitole uvedeni pouze vybraní představitelé z široké plejády D- $\pi$ -DCV systémů.



**Obrázek 13** – Tripodální NLOfory na bázi TFA s širokou škálou periferních kyano akceptorních jednotek.

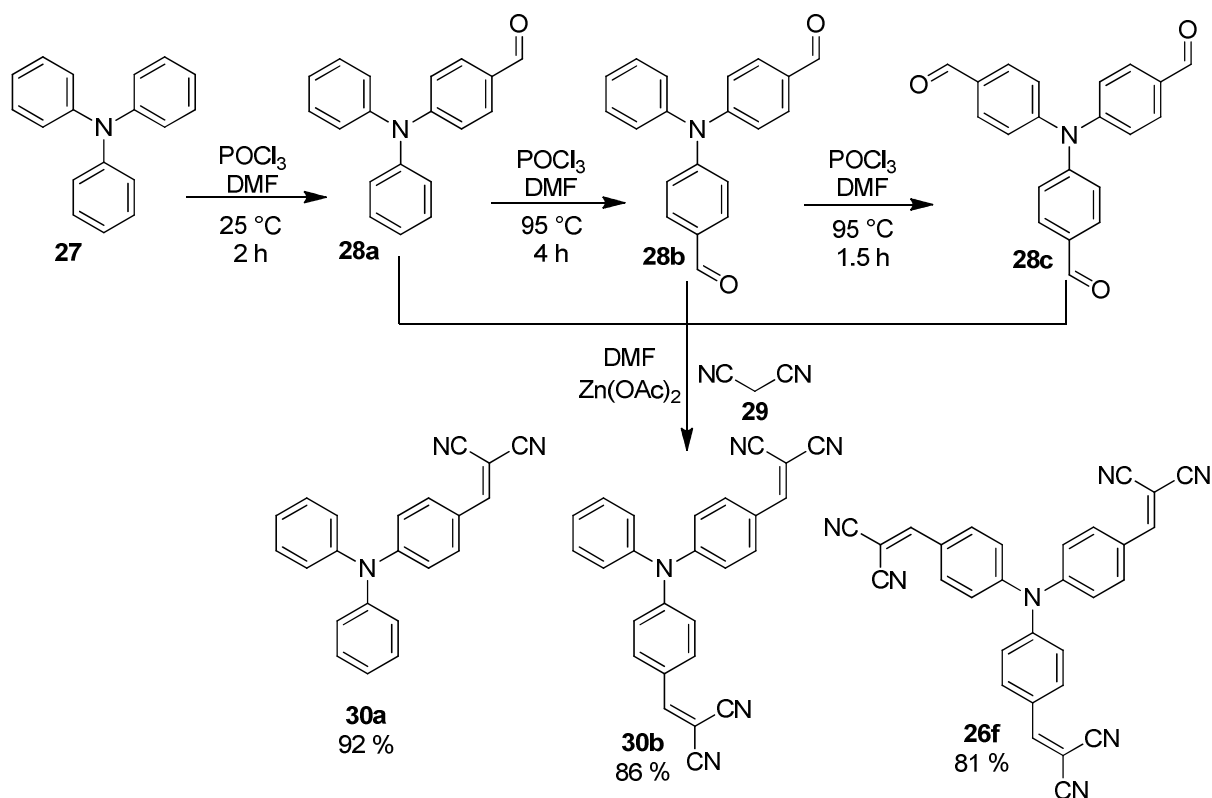
**Tabulka 5** – Optoelektronické vlastnosti tripodálních molekul **26** s různými periferními kyano akceptory.

Sloučenina	26a	26b	26c	26d	26e	26f	26g	26h	26i	26j	26k	26l
$\lambda_{\max}^A$ [nm] <sup>a</sup>	339	394	372	387	403	453	470	413	420	414	397	412
$\lambda_{\max}^F$ [nm] <sup>a</sup>	377	460	448	458	510	549	611	497	533	499	475	516
$\delta_{\text{TPA}}$ [GM] <sup>b</sup>	/	260	566	785	1100	757	667	620	852	631	148	375
$\Delta E_{\text{kalk}}$ [eV] <sup>c</sup>	4,00	3,24	3,47	3,13	2,87	2,94	2,68	3,29	2,94	2,88	2,99	2,94

Měřeno v: <sup>a</sup>THF; <sup>b</sup>Dvou-fotonová excitační fluorescenční spektroskopie v spektrálním rozmezí 750–850 nm v THF; <sup>c</sup>Kalkulováno na DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) úrovni.

Trifenylamin je obecně jedním z nejpůvodnějších prekurzorů pro zavedení elektron donoru. Je levný a dostupný, snadno podléhá halogenaci a následným cross-coupling reakcím, lithiaci, apod. Dle stupně halogenace/počtu substituovaných jader lze pak připravovat push-pull molekuly s lineárním D- $\pi$ -A, jakož i kvadrupolárním D( $\pi$ -A)<sub>2</sub> a tripodálním D( $\pi$ -A)<sub>3</sub> uspořádáním. Do dnešní doby byla připravena velmi

rozsáhlá škála barviv založených na TFA( $\pi$ -DCV) $_{1-3}$  motivu s širokým spektrem uplatnění. V naší pracovní skupině byla syntetizována série tripodálních D( $-\pi$ -A) $_3$  molekul **26a–I** na bázi TFA. Změnou periferních kyano akceptorních jednotek a variacemi  $\pi$ -systému byly modulovány nelineárně optické vlastnosti (2PA) cílových chromoforů.<sup>67</sup> Na základě experimentálních a výpočetních dat tato studie jasně demonstruje vysokou akceptorní schopnost DCV jednotky v molekulách **26f** a **26g** ve srovnání s ostatními kyanovými analogy **26** (Obrázek 13, Tabulka 5). Sloučeniny **26f** a **26g** vykazovaly nejbathochromněji posunuté absorpční ( $\lambda^A_{\max}$ ) i emisní ( $\lambda^F_{\max}$ ) CT-pásky, uspokojivou 2PA aktivitu (koeficient  $\delta_{2PA}$ ) a jedny z nejnižších kalkulovaných rozdílů HOMO a LUMO hladin ( $\Delta E$ ).

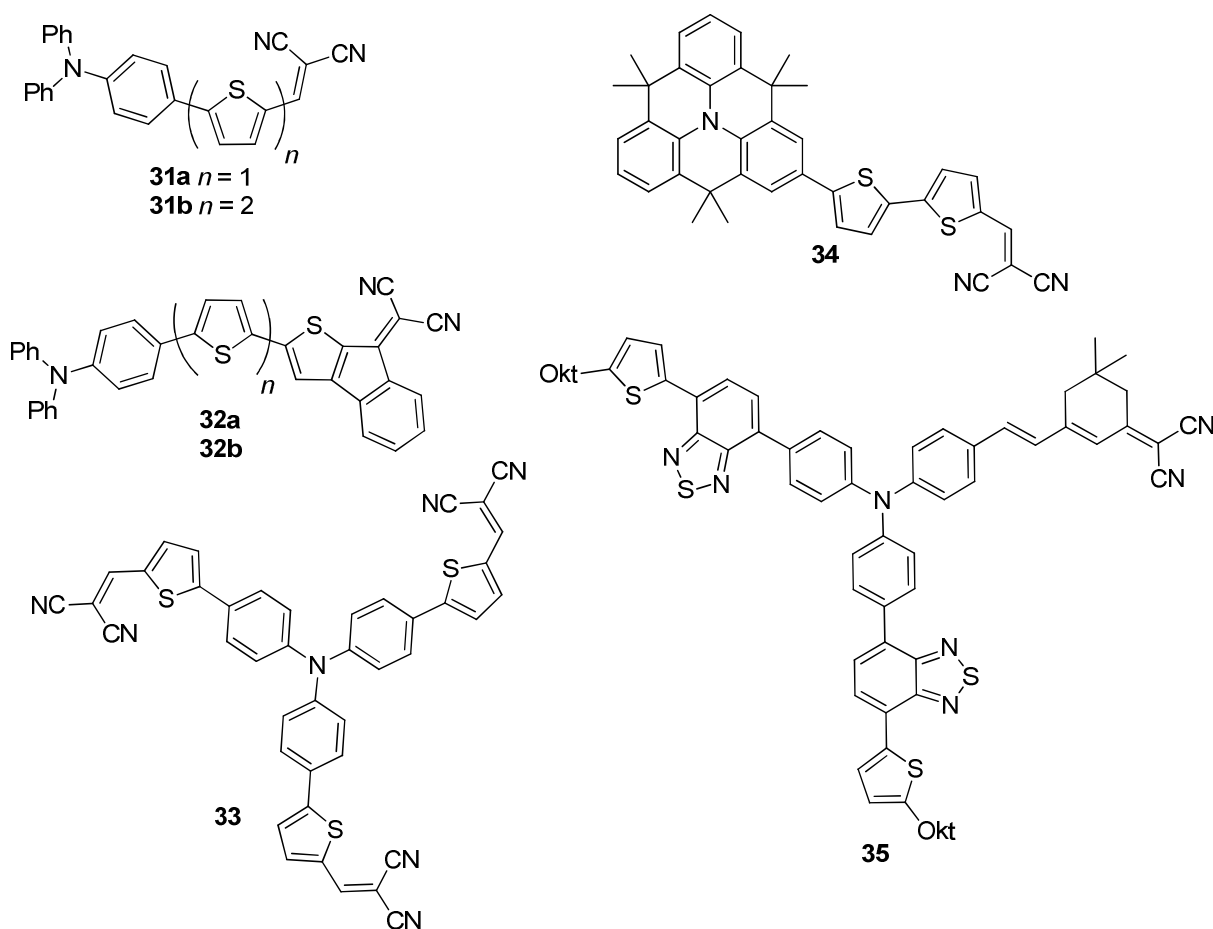


**Schéma 5** – Formylace trifenylaminu a následná Knoevenagelova kondenzace jako sled reakcí vedoucí k postupně větveným sloučeninám **30a–b** a **26f**.

Yang a spol.<sup>68</sup> studovali sérii tří molekul **30a–b** a **26f** na bázi TFA s lineárním (**30a**), kvadrupolárním (**30b**) a tripodálním (**26f**) strukturálním uspořádáním a DCV akceptorními jednotkami. Tyto sloučeniny byly připraveny postupnou Vilsmeierovou-Haackovou formylací (systém DMF/ $\text{POCl}_3$ ) trifenylaminu **27** a následnou Knoevenagelovou kondenzací aldehydů **28a–c** s malondinitrilem **29** (Schéma 5). Jelikož emisní spektra těchto látek byla silně ovlivňována polaritou použitých

rozpouštědel, byly tak chromofory **30a–b** a **26f** studovány jako solvatochromní fluorescentní barviva.

$\pi$ -Můstky mezi TFA donorní jednotkou a DCV akceptorem mohou být s výhodou prodlužovány například o vložená thiofenová jádra, jak naznačuje *Obrázek 14*. Push-pull molekuly **31–33** (a jejich strukturální analoga) posloužily pak jako fotovoltaické aktivní materiály pro organické solární cely OSC. Na jejich základě konstruované dvouvrstvé OSC s objemovým heteropřechodem dosahovaly za aplikovaných podmínek účinností přeměny světelné energie v elektrickou  $PCE = 1–3\%$  (*Tabulka 6*).<sup>69–71</sup> Pomocí methylenových spojek lze pak dále planarizovat trifenylaminové donorní jádro, tím usnadnit ICT a vylepšit tak fotovoltaický výkon OSC zařízení, viz molekula **34** vs. **31b**.<sup>71,72</sup> Dalším příkladem malé organické molekuly pro solární články (SMOSC) může být dvoudimenzionální molekula **35**, ve které je na centrální donorní TFA jádro připojena jedna větev nesoucí akceptorní DCV jednotku, zbylé větve jsou obsazeny elektron-deficitními benzothiadiazoly. Takovéto dvoudimenzionální systémy poskytují novou strategii pro design slibných fotovoltaických materiálů využitelných v SMOSC člancích.<sup>73</sup>

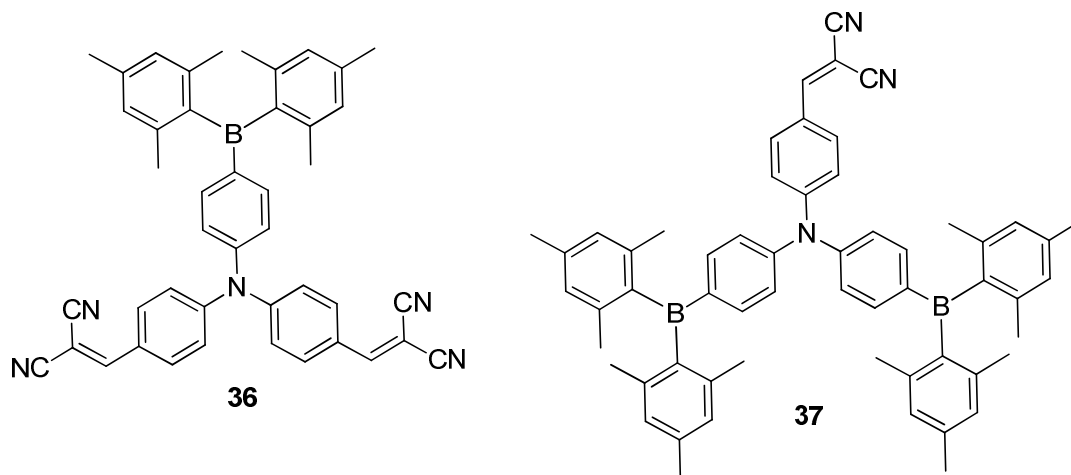


**Obrázek 14** – TFA-DCV push-pull chromofory s thiofenovými můstky jako aktivní materiály pro OSC.

**Tabulka 6** – Optické a fotovoltaické vlastnosti organických matriálů s DCV akceptorem pro OSC.

Sloučenina	31a	31b	32a	32b	33	34	35
$\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ [nm]	501 <sup>a</sup>	518 <sup>b</sup>	610 <sup>a</sup>	621 <sup>a</sup>	538 <sup>a</sup>	538 <sup>b</sup>	500 <sup>c</sup>
$\eta$ [%]	2,53 <sup>d</sup>	3,05 <sup>f</sup>	2,97 <sup>d</sup>	-	1,02 <sup>e</sup>	4,04 <sup>f</sup>	2,26 <sup>g</sup>

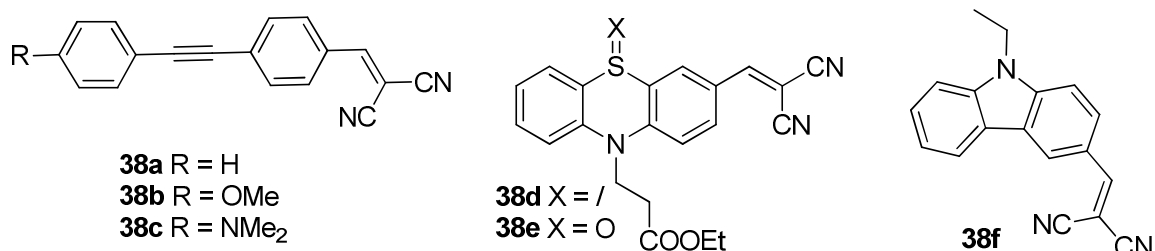
Měřeno v: <sup>a</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>b</sup>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Cl, <sup>c</sup>CHCl<sub>3</sub>; <sup>d</sup>Fulleren C<sub>60</sub> jako donor; <sup>e</sup>33/PC<sub>61</sub>BM 1:3; <sup>f</sup>31b,34/PC<sub>71</sub>BM(TiO<sub>x</sub>) 1:3; <sup>g</sup>35/PC<sub>61</sub>BM 1:2,5; <sup>d-g</sup>AM1,5G intenzita záření.

**Obrázek 15** – Kolorimetrické senzory na bázi triarylboranů selektivně reagující na přítomnost F<sup>-</sup> a CN<sup>-</sup> iontů.

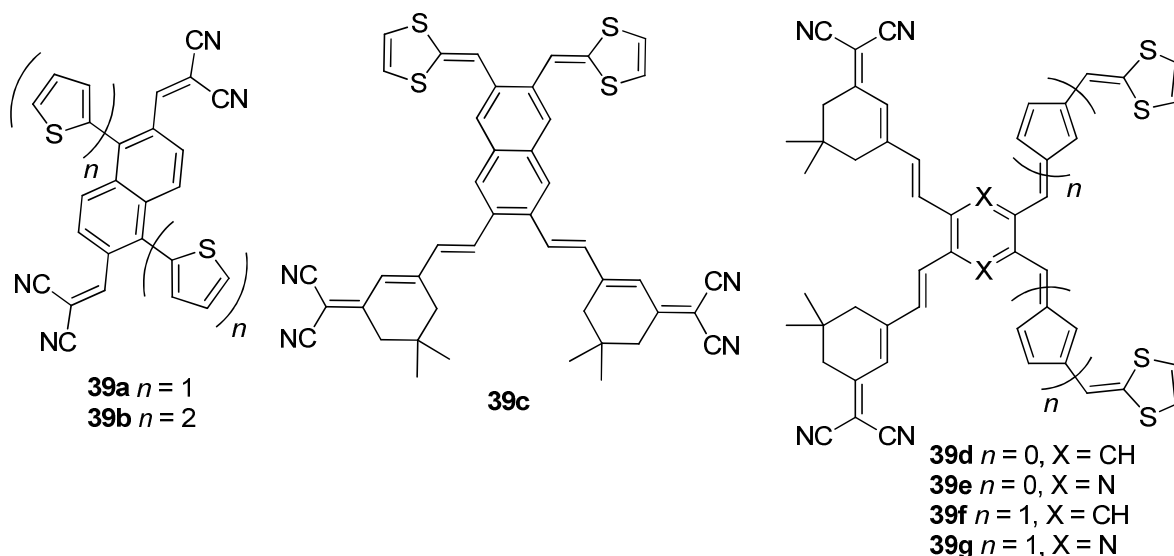
Nedávno byly Thilagarem a spol.<sup>74</sup> navrženy a syntetizovány A- $\pi$ -D(- $\pi$ -A)<sub>2</sub> triarylborany **36–37** (Obrázek 15). Díky unikátním spektrálním vlastnostem, kdy CT-pásky jsou tvořeny jak interakcí TFA donoru s DCV akceptorem tak i s BMes<sub>2</sub> jednotkou, slouží tyto triarylborany jako kolorimetrické senzory detekující přítomnost kyanidových a fluoridových aniontů. Fluoridové ionty jsou pak selektivně poutány na boranové centrum a tím je blokován odpovídající ICT přechod (TFA→BMes<sub>2</sub>), čímž dojde k červenému posunu druhého CT-pásky. Kyanidové ionty se na druhou stranu mohou vázat k oběma receptorům (DCV i BMes<sub>2</sub>) a tím potlačit oba CT-absorpční pásy. Tyto odlišné kolorimetrické projevy vůči F<sup>-</sup> či CN<sup>-</sup> iontům jsou pozorovatelné již pouhým okem a slouží tak jako vhodné nástroje k detekci zmíněných aniontů.

Lineární D- $\pi$ -DCV molekuly konstruované na široké škále  $\pi$ -konjugovaných systémů s variabilními donorními jednotkami tvoří podstatnou část všech syntetizovaných push-pull chromoforů. Pro ilustraci je zde uvedena jedna vzorová série takovýchto sloučenin. Konkrétně se jedná se o fluorescentní molekulární rotory FMR **38a–f** (Obrázek 16), které byly navrženy jako strukturně jednoduché citlivostní sondy ke studiu viskozity a polaroty rozpouštědel na základě jejich emisního chování.

Při navýšení viskozity rozpouštědla bylo pozorováno až čtyřicetinasobné zvýšení fluorescence.<sup>75</sup>



**Obrázek 16** – Jednoduché lineární D- $\pi$ -DCV molekuly sloužící jako fluorescentní molekulární rotory (FMR).

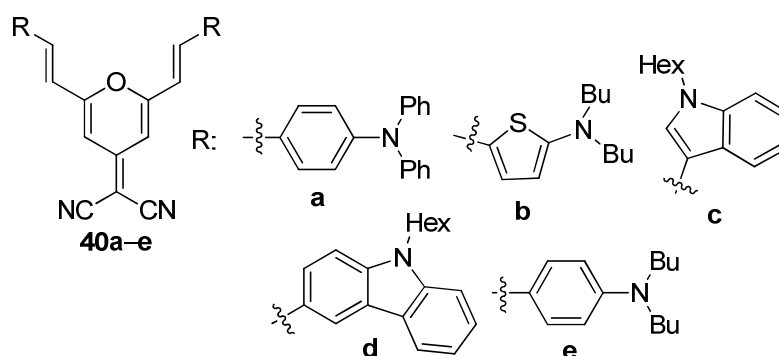


**Obrázek 17** – Push-pull chromofory ve tvaru písmene X vedoucí k D<sub>2</sub>- $\pi$ -DCV<sub>2</sub> strukturálnímu uspořádání.

Push-pull chromofory ve tvaru písmene X můžou být příkladem D<sub>2</sub>- $\pi$ -DCV<sub>2</sub> molekul s neobyčejným strukturálním uspořádáním. Takoveto X-tvarované molekuly obsahují dvě donorní a dvě akceptorní větve, které jsou propojeny centrální  $\pi$ -konjugovanou spojkou. Na *Obrázku 17* jsou uvedeny vybrané příklady X-tvarovaných push-pull chromoforů **39a–g**, ve kterých je jako  $\pi$ -spojka využit benzen (**39d,f**), pyrazin (**39e,g**) nebo naftalen (**39a–c**), donory jsou pak zastoupeny thiofenovými (**39a–b**) nebo 1,3-dithiolovými jádry (**39c–g**). Díky jejich unikátní geometrické struktuře a laditelnému (ne)lineárně optickému a elektronickému chování (ověřeno experimentálně i kalkulací) se mohou stát vhodnými dopanty pro konstrukci aktivních polymerních materiálů pro organickou elektroniku.<sup>76–77</sup>

Dalšími příklady push-pull chromoforů s mimořádným strukturálním (D- $\pi$ )<sub>2</sub>DCV uspořádáním jsou ty ve tvaru písmene V. Zde se s výhodou využívá proaromatického centrálního 4H-pyran-4-onu, který slouží jako O-heterocyklický  $\pi$ -můstek, k němuž

lze pomocí cross-coupling reakcí do pozic 3 a 5 připevnit donorní větve. Karbonylovou funkční skupinu lze pak Knoevenagelovou kondenzací modifikovat v DCV akceptor. Moylan a spol.<sup>78</sup> navrhli a syntetizovali  $C_{2v}$  symetrické 4-(dikyanmetylen)pyranové deriváty **40a–e**, ve kterých DCV jednotka interaguje s různými amin-donory skrze proaromatický 4H-pyranový můstek (Obrázek 18). Nejenže tato barviva poskytovala vysokou NLO odezvu, navíc byla teplotně velmi stabilní. Chromofor **40b** nesoucí thiofenový  $\pi$ -můstek dosahoval pak z dané série nejlepších lineárních i nelineárních optických aktivit (Tabulka 7). Díky těmto vlastnostem mohou být látky **40a–e** s výhodou aplikovány v NLO oblasti jako elektrooptické modulátory a frekvenční násobiče.



Obrázek 18 – Push-pull chromofory ve tvaru písmene V s centrální proaromatickou 4-(dikyanmetylen)-pyranovou jednotkou.

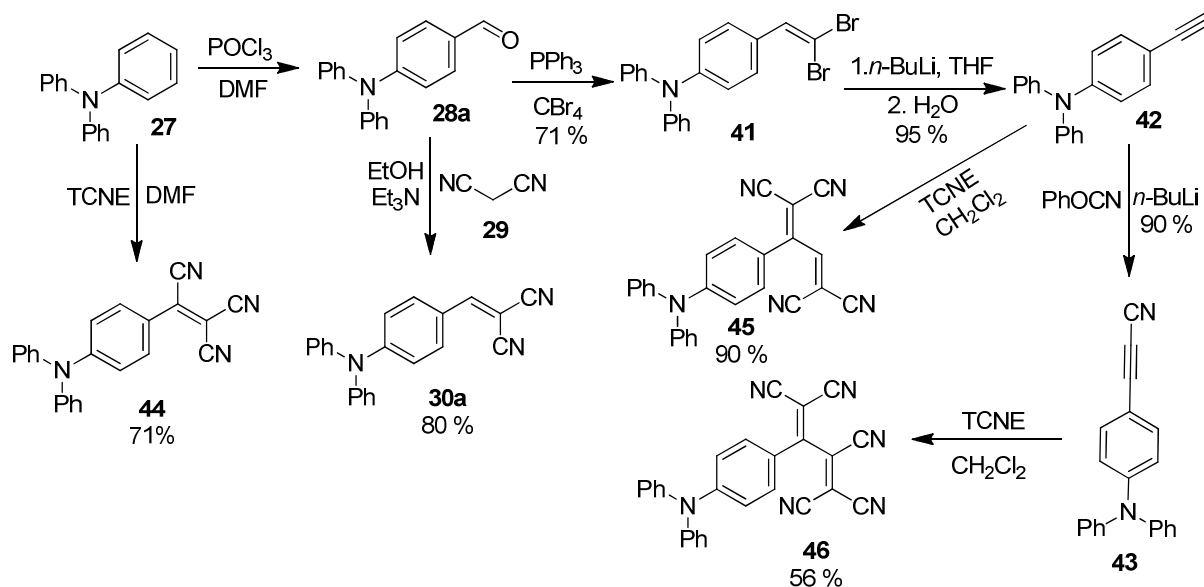
Tabulka 7 – Tepelné, LO a NLO vlastnosti V-tvarovaných 4H-pyranových derivátů **40**.

Sloučenina	40a	40b	40c	40d	40e
$\lambda_{\max}^A$ [nm] <sup>a</sup>	486	586	456	458	496
$\beta$ [ $10^{-30}$ esu] <sup>b</sup>	175	215	71	106	197
$T_d$ [°C] <sup>c</sup>	404	300	392	412	348

Měřeno v: <sup>a</sup>CHCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup>EFISH experiment při 1064 nm v CHCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup>Teplota dekompozice, měřeno pomocí DSC.

Jak už bylo zmíněno výše, DCV jednotka je velmi efektivním akceptorem ve srovnání s ostatními běžnými analogy nesoucí jednu či dvě CN skupiny. Avšak byly syntetizovány další multikyano jednotky na bázi malondinitrilu, které ještě zesilují svojí elektron-akceptorní schopnost oproti jednoduché DCV jednotce. V roce 2010 byla Wangem<sup>79</sup> připravena série molekul **30a** a **44–46**, ve které byl systematicky navyšován počet akceptorních kyano skupin. Na Schématu 6 je zobrazen jednoduchý syntetický přístup, pomocí něhož lze do struktur push-pull molekul zavést periferní di- až pentakyano akceptorní jednotky. Syntéza vycházela z TFA **27**, který podléhal buď Vilsmyerově-Haackově formylaci poskytující aldehyd **28a**, nebo přímé

elektrofilní aromatické substituci s tetrakynoethylenem (TCNE) v DMF vedoucí k trikyanvinyl derivátu **44**. Wittigova reakce mezi aldehydem **28a** a systémem  $\text{CBr}_4/\text{PPh}_3$  dále poskytovala 1,1-dibromolefin **41**. Tento aldehyd **28a** rovněž kondenzoval s malondinitrilem **29** za vzniku DCV-derivátu **30a**. Generováním bromalkynu pomocí *n*-BuLi a následnou dehydrohalogenací byl ze sloučeniny **41** připraven terminální acetylen **42**, který podléhal buď [2+2]cykloadici s TCNE na tetrakyandivinylový derivát **45**, nebo substituční reakci terminálního vodíku za nitril. Závěrečná [2+2]cykloadice mezi připravenou sloučeninou **43** a TCNE poskytla chromofor **46** s pentakyandivinylovou akceptorní jednotkou. Na základě experimentálních dat získaných pomocí rentgenostrukturní analýzy, NMR, UV-Vis absorpční spektroskopie a elektrochemických měření bylo následně ověřeno, že s rostoucím počtem kyano skupin se skutečně zvyšuje i akceptorní síla multikyano jednotek. TCNE činidlem lze analogicky substituovat i zbylá benzenová jádra trifenylaminu a získat tak oktopolární TFA chromofor se třemi akceptorními trikyanvinyl skupinami.<sup>80</sup>



**Schéma 6** – Syntéza di- až pentakyno akceptorních jednotek vázaných na donorní TFA.

V nedávné době byla publikována série organokovových push-pull chromoforů, které jsou založeny na ferrocenyl substituovaném trifenylaminu a obsahují multikyano akceptorní jednotky.<sup>81</sup> Ferrocenová jednotka slouží jako pomocný donor, neboť s kyano akceptory interaguje skrze ICT jak iont železa tak i cyklopentadienylové kruhy.<sup>82</sup> Na *Schématu 7* je uvedena syntéza vybraného ferrocenyl chromoforu **51**, který byl připraven následujícím sledem reakcí: Vilsmeierova-Haackova formylace TFA **27**, jodace aldehydu **28a**, Sonogashirova cross-coupling reakce mezi diiodderivátem **47**

a ethynylferrocenem **48**, dvojnásobná [2+2]cykloadice mezi sloučeninou **49** a TCNE a závěrečná Knoevenagelova kondenzace aldehydu **50** s malondinitrilem **29** poskytující chromofor **51** v 60% výtěžku.

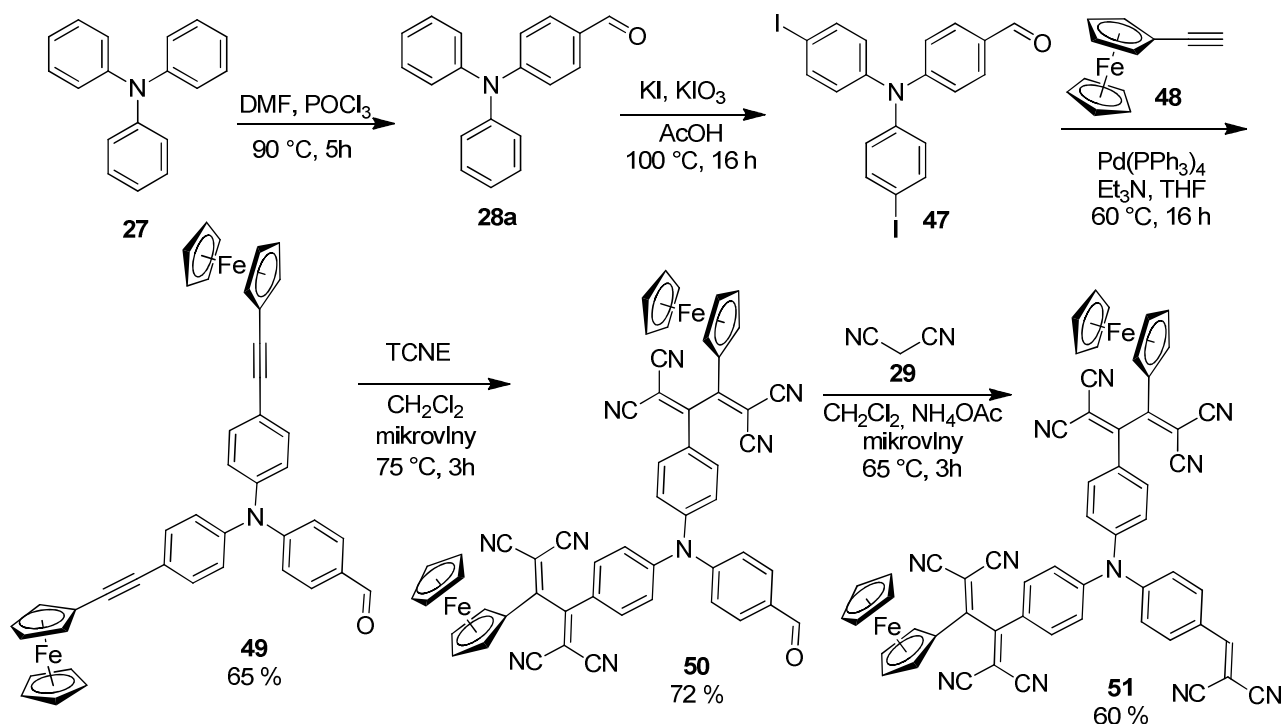
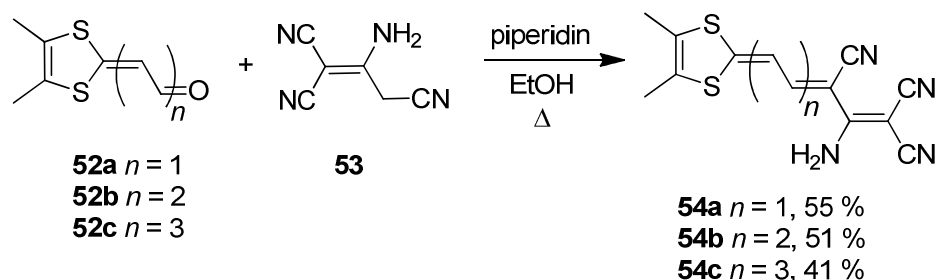


Schéma 7 – Příprava ferrocenyl substituovaného trifenylaminu **70** s multicyano akceptorními jednotkami.

2-Aminopropen-1,1,3-trikarbonitril je dimerem malondinitrilu a ač je mu věnováno mnohem méně pozornosti oproti jeho monomeru, tak i tento dimer lze s výhodou zavést jako multicyano akceptorní jednotku do struktury push-pull chromoforů. O zviditelnění dimeru malondinitrilu se zasloužil především Junek se svým kolektivem. Například v jedné z jeho prací<sup>83</sup> byla diskutována asymetrická cyaninová barviva, která byla připravena vzájemnou reakcí Fisherovy báze/aldehydu s dimerem malondinitrilu. Rovněž Knoevenagelovy kondenzace mezi 1,3-dithiol-substituovanými polyenaly **52a–c** a dimerem **53** poskytly push-pull merocyaniny **54a–c** s potvrzenou *Z*-konfigurací okolo tvořené dvojně vazby. Ač je NLO odezva druhého řádu pro merocyaniny nesoucí buď 2-amino-1,3,3-trikyanpropenyliden nebo DCV skupinu podobná, vliv volné amino skupiny na lineární optické vlastnosti se projevuje hypsochromním posunem CT-pásu. To může být vysvětleno jejím donorním charakterem v liché pozici polymethinového řetězce. Elektron donorní charakter –NH<sub>2</sub> skupiny může být však uzpůsoben prostřednictvím derivatizace např. v karbamátovou funkci.<sup>84</sup>

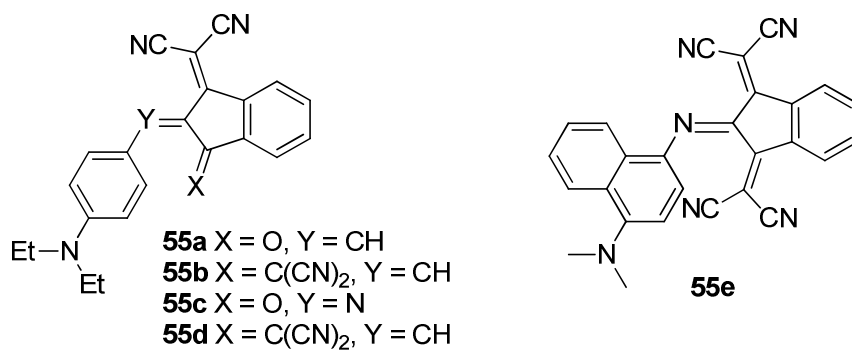


**Schéma 8** – Vybraná syntéza push-pull chromoforů s akceptorem na bázi dimeru malondinitrilu.

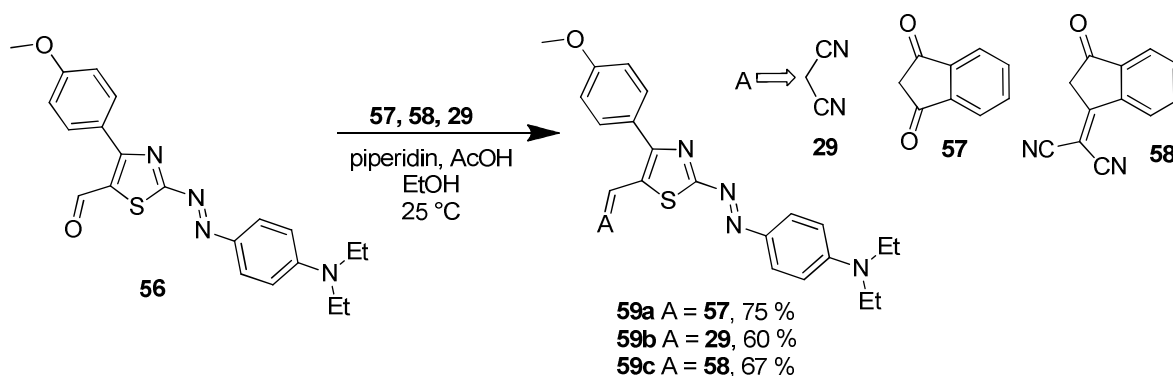
Dikyanvinyl skupinu lze rovněž zavést do struktur již zažitých elektron deficitních jednotek, zvýšit jejich akceptorní schopnost a ladit tak konečné optoelektronické vlastnosti push-pull chromoforů. Příkladem takovéto elektron deficitní jednotky může být velmi populární indan-1,3-dion, jehož jedna nebo obě elektron-akceptorní karbonylové skupiny mohou být nahrazeny DCV jednotkou. 3-Dikyanvinylindan-1-on i 1,3-bisdikyanvinylindan lze snadno připravit Knoevenagelovou kondenzací indan-1,3-dionu s jedním nebo dvěma ekvivalenty malondinitrilu. Bello a spol.<sup>85</sup> koncem 80. let jako jedni z prvních syntetizovali a studovali methinová barviva, jež obsahovala strukturální DCV analoga indan-1,3-dionu. Tyto sloučeniny tak představovaly novou třídu barviv s absorpčními pásy pohybujícími se v blízké IČ oblasti. Na *Obrázku 19* jsou uvedeny vybrané struktury těchto methinových barviv **55a–e** a v *Tabulce 8* pak jejich absorpční maxima změřená v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Z hodnot  $\lambda_{\text{max}}$  je pak zcela čitelný bathochromní posun u barviv **55b,d** s 1,3-bisdikyanvinylindanovým akceptorem ve srovnání s mono deriváty **55a,c**.

**Tabulka 8** – Absorpční maxima methinových barviv **55** s  $(\text{DCV})_{1-2}$  indanovou akceptorní jednotkou.

Sloučenina	55a	55b	55c	55d	55e
$\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ [nm]	565	608	615	762	850



**Obrázek 19** – Methinová barviva obsahující akceptorní mono- a bis dikyanvinyl analoga indan-1,3-dionu.



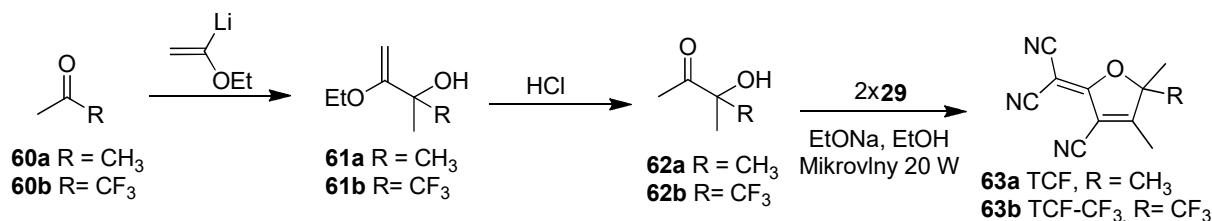
**Schéma 9** – Příprava azo-thiazolových barviv **59a–c** s třemi typy akceptorních jednotek.

Azobarviva **59a–c** (Schéma 9) na bázi thiazolu obsahují tři typy akceptorních jednotek: indan-1,3-dion, malondinitril a vzájemně utvořený hybrid 3-dikyanvinylindan-1-on. Azosloučenina **56** s formyl skupinou podléhá Knoevenagelově kondenzaci se sloučeninami **29**, **57** a **58** za vzniku finálních azo-thiazolových barviv **59a–c**. Na základě změřených lineárně i nelineárně optických vlastností lze pak porovnávat vlastnosti jednotlivých akceptorů. Všechna tato azobarviva mají dobrou NLO aktivitu, avšak derivát **59c** vykazoval více než třikrát větší nelinearity druhého řádu, čímž byla prokázána vysoká akceptorní schopnost hybridní 3-dikyanvinylindan-1-onové jednotky **58** (viz Tabulka 9).<sup>86</sup>

**Tabulka 9** – Lineárně a nelineárně optické vlastnosti azo-thiazolových barviv **59a–c** a Y-tvarovaných molekul **64a–c** s TCF akceptorní jednotkou.

Sloučenina	<b>59a</b>	<b>59b</b>	<b>59c</b>	<b>64a</b>	<b>64b</b>	<b>64c</b>
$\lambda_{\max}^{\text{A}}$ [nm] <sup>a</sup>	623	619	686	676	725	750
$\mu\beta$ [ $10^{-48}$ esu] <sup>b</sup>	1450	1550	4700	-	-	-
$r_{33}$ [pV/m] <sup>c</sup>	-	-	-	39	149	143

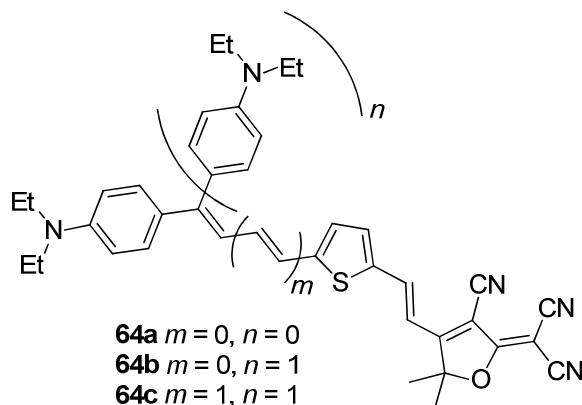
Měřeno v: <sup>a</sup>CHCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup>EFISH experiment při 1907 nm v CHCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup>Měřen amorfni polykarbonátový film s 25 hm. % média Teng-Man reflexní technikou při 1310 nm.



**Schéma 10** – Příprava strukturovaného TCF(-CF<sub>3</sub>) akceptorního prekurzoru.

Dalším velmi populárním, strukturovaným akceptorním prekurzorem na bázi malondinitrilu je trikyandihydrofuran **63a** (TCF), který lze snadno syntetizovat dle Schématu 10. Jeho akceptorní schopnost může být dále zvyšována například přítomností trifluormethyl skupiny, jako je tomu ve sloučenině **63b** (TCF-CF<sub>3</sub>).

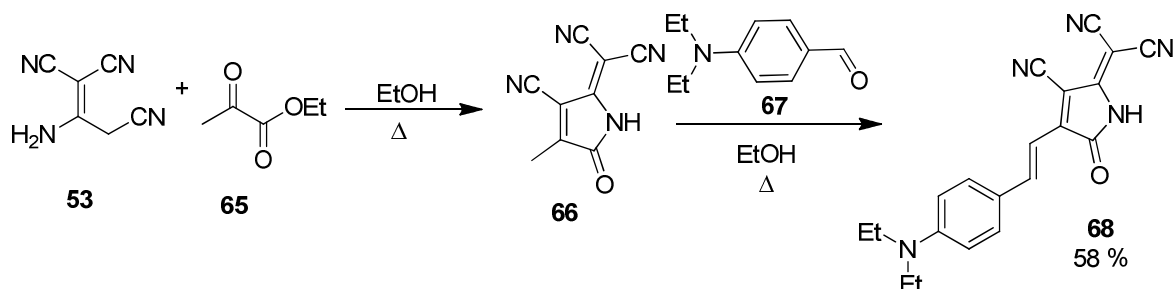
Methyl skupina v poloze čtyři TCF kruhu pak slouží jako partner pro Knoevenagelovu kondenzaci s karbonylovými sloučeninami. Velkou výhodou cílových push-pull chromoforů se zavedenou TCF jednotkou je to, že vykazují výrazně zvýšenou NLO aktivitu.<sup>87</sup>



**Obrázek 20** – Y-tvarované push-pull chromofory s TCF akceptorní jednotkou.

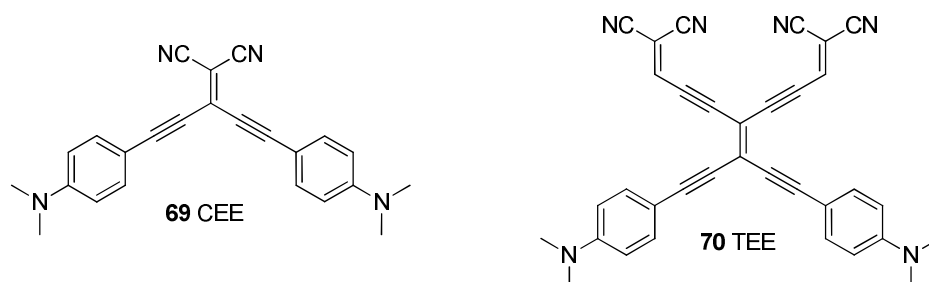
Vysoké hodnoty mikroskopické hyperpolarizability  $\beta$  push-pull chromoforů však ještě nezaručují jejich praktické využití v elektrooptických zařízeních. Cílem mnoha pracovních skupin je připravit takové chromofory, u nichž se podaří jejich mikroskopické nelineární chování převést do makroskopické roviny (docílit vysokých hodnot elektrooptického EO koeficientu  $r_{33}$ ). Pro push-pull molekuly je v makroskopickém měřítku obvyklé, že krystalují v centrosymetrických grupách a vytváří mezi sebou silné mezimolekulární elektrostatické interakce. Tyto faktory výrazně snižují jejich makroskopickou NLO odezvu v pevné fázi. K odstranění těchto nežádoucích vlivů se nejčastěji využívá řešení v podobě barvivem dopovaných polymerních filmů. Díky silné polarizaci push-pull chromoforu dochází po rozpuštění v polymerní matrici k jejich totožnému zorientování vnějším elektrickým polem a po vytvrzení polymerního filmu k uzamčení této uspořádané samoskladby. Optimální volbou koncentrace média v polymerní matrici lze navíc výrazně potlačit dipól-dipólovou intermolekulární interakci a zachovat tak elektro-optickou aktivitu i v makroskopickém měřítku. V nedávné době byly Yangem<sup>88</sup> připraveny Y-tvarované,  $D_2$ - $\pi$ -A push-pull molekuly **64a–c**, které obsahují novou bis(*N,N*-diethylanilinovou) donorní jednotku, TCF pak vystupuje jako akceptorní část (*Obrázek 20*). Vysoké kalkulované hodnoty prvních hyperpolarizací  $\beta$  těchto chromoforů byly efektivně převedeny do makroskopického měřítku. Pomocí Tengman reflexní techniky byla experimentálně potvrzena vysoká NLO odezva sloučenin **64a–c** v pólovaných polymerech vyjádřená rozsáhlými hodnotami EO koeficientů  $r_{33}$ ,

viz *Tabulka 9*. Oktupolární chromofory **64b–c** nesoucí bis(*N,N*-diethylanilinovou) donorní jednotku dosáhly téměř čtyřnásobně vyšších makroskopických nelinearit proti lineárnímu analogu **64a**. Vysoké hodnoty  $r_{33}$  naznačují, že přítomnost dvou elektronově bohatých donorních větví účinně snižuje intermolekulární elektrostatické interakce a vylepšuje makroskopickou EO aktivitu.



**Schéma 11** – Příprava TCP jednotky a její zavedení do struktury push-pull chromoforu **68**.

Vytvořit analog k dihydrofuranovému TCF akceptoru na bázi jiného pětičlenného heterocyklu se podařilo Jenovi a spol.<sup>89</sup> Ti našli inspiraci v pyrrolu a připravili trikyanpyrrolin **66** (TCP), který úspěšně implementovali do struktur vysoce účinných NLO chromoforů (např. **68**). Kondenzační reakce poskytující TCP jednotku vychází z dimeru malondinitrilu **53** a ethyl-2-oxopropanoátu **65**. Aktivní methylenová skupina TCP je pak opět přístupná Knoevenagelově kondenzaci s aldehydy, jako je např. **67**. Jedná se o tzv. „one-pot“ reakční cyklus poskytující cílové TCP chromofory v uspokojivých výtěžcích, viz *Schéma 11*.



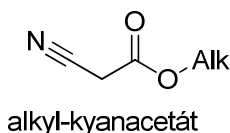
**Obrázek 21** – Vybrané příklady X-tvarovaných CEE a TEE push-pull chromoforů.

V posledním desetiletí vznikla nová třída látek tvořená X-tvarovanými push-pull chromofory, jejichž  $\pi$ -systém je reprezentován převážně kombinací dvojných a trojných vazeb, které spolu formují tzv. kyanethynyletheny (CEE) či tetraethynyletheny (TEE). Tuto třídu látek intenzivně studoval Diederich se svým kolektivem.<sup>90–92</sup> Na *Obrázku 21* jsou uvedeny vybrané CEE a TEE push-pull molekuly **69** respektive **70**. Tento typ sloučenin vykazuje vysoké NLO odezvy druhého a třetího druhu. Sloučenina **70** byla navíc NLO komunitou přijata jako NLOfor s jednou

z nejvyšších hodnot polarizabilit třetího řádu pro daný počet  $\pi$ -elektronů ( $\gamma_{\text{tot}} = 45 \cdot 10^{-48} \text{m}^5 \text{V}^{-2}$  za degenerativního čtyř-vlnného směšování při 1500 nm v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).<sup>6</sup>

### 1.5.3 Alkyl-kyanacetáty

Mezi deriváty malonové kyseliny kombinující esterovou a nitrilovou funkční skupinu patří alkyl-kyanacetáty (*Obrázek 22*). Mezi nejznámější zástupce kyanacetátů pak patří ethyl-kyanacetát, který se připravuje esterifikací kyanooctové kyseliny a nejčastěji se využívá ke Knoevenagelově kondenzacím s karbonylovými skupinami, Michaelovým adicí na  $\alpha,\beta$ -nenasyčené karbonylové sloučeniny, k alkylačním reakcím, syntézám cyklopropanů a cyklopentanů, radikálovým cyklizacím a k přípravám heterocyklů.<sup>93</sup>

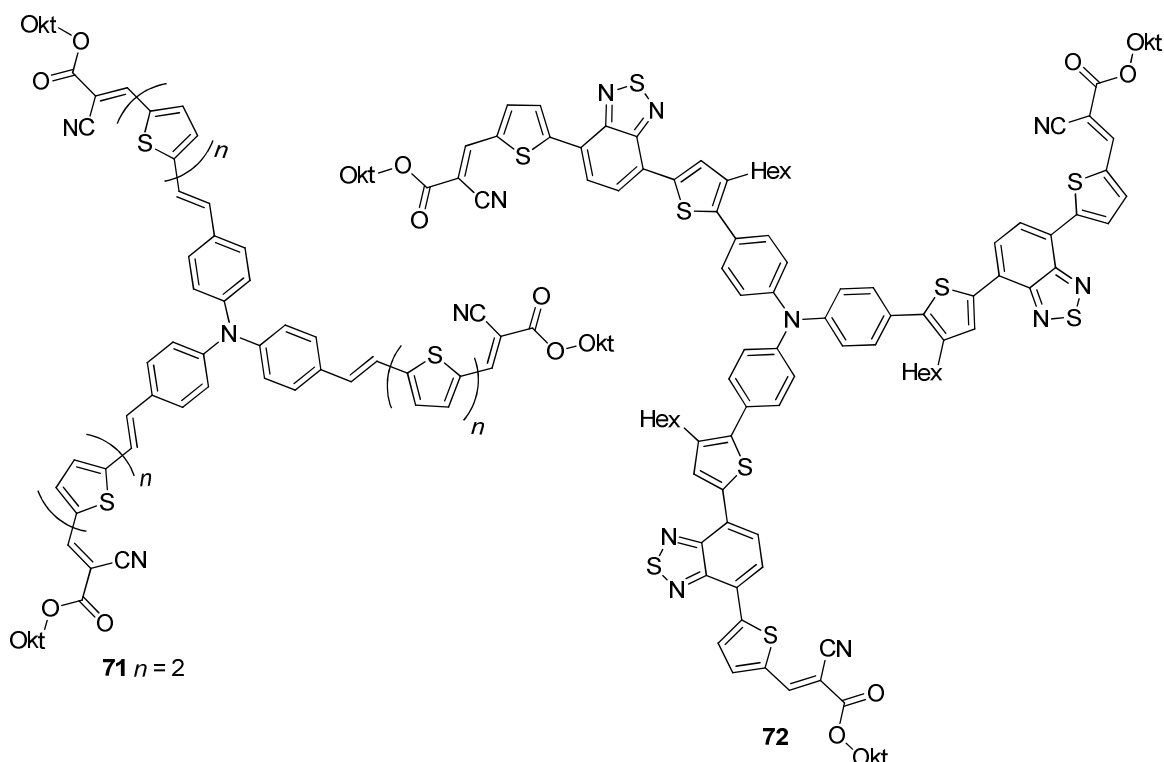


**Obrázek 22** – Obecná struktura alkyl-kyanacetátu.

Oproti malondinitrilu jsou alkyl-kyanacetáty výrazně méně využívány jako akceptorní jednotky v push-pull chromoforech. Nicméně relativně široké uplatnění našly chromofory s kyanacetátovou jednotkou hlavně jako součást aktivních vrstev organických solárních cel OSC.<sup>38–39</sup> Po zabudování do struktur push-pull chromoforů jsou alkyl-kyanacetáty obecně slabšími akceptorními jednotkami ve srovnání s DCV. Je tomu tak proto, že karbonyl v esterové funkci kyanacetátů je již částečně elektronově nasycen +M efektem alkoxy substituentu a jeho kapacita pro příjem elektronů z  $\pi$ -systému je tak snížena. Naopak v malondinitrilu vykazují obě kyano skupiny stejnou akceptorní schopnost. Velkou výhodou kyanacetátů je však možnost substituce velmi dlouhým alkylovým řetězcem (oktyl, 2-ethylhexyl) a tím razantně zvyšovat celkovou rozpustnost finálních barviv. Toho se využívá zejména v případě barviv, jejichž oligomerní kostra je tvořena řadou spojených thiofenových jader, apod. (viz následující příklady).

Kyanacetátová barviva na bázi polythiofenových jader se využívají především jako fotocitlivé materiály v SMOSC člancích.<sup>94</sup> Jako centrální jednotka těchto oligothiofenových barviv může opět obligátně vystupovat trifenylamin. Vznikají tak Y-tvarované (hvězdicovité) push-pull molekuly s hodnotami *PCE* v řádu jednotek procent (*Tabulka 10*).<sup>95–97</sup> Mezi zástupce takovýchto Y-tvarovaných molekul spadají

například sloučeniny **71** a **72**, v nichž je  $\pi$ -můstek tvořen buď vinylbithiofenem (**71**) respektive kombinací dvou thiofenů a benzothiadiazolu (**72**), roli akceptoru pak zastává oktyl-kyanacetát (Obrázek 23).



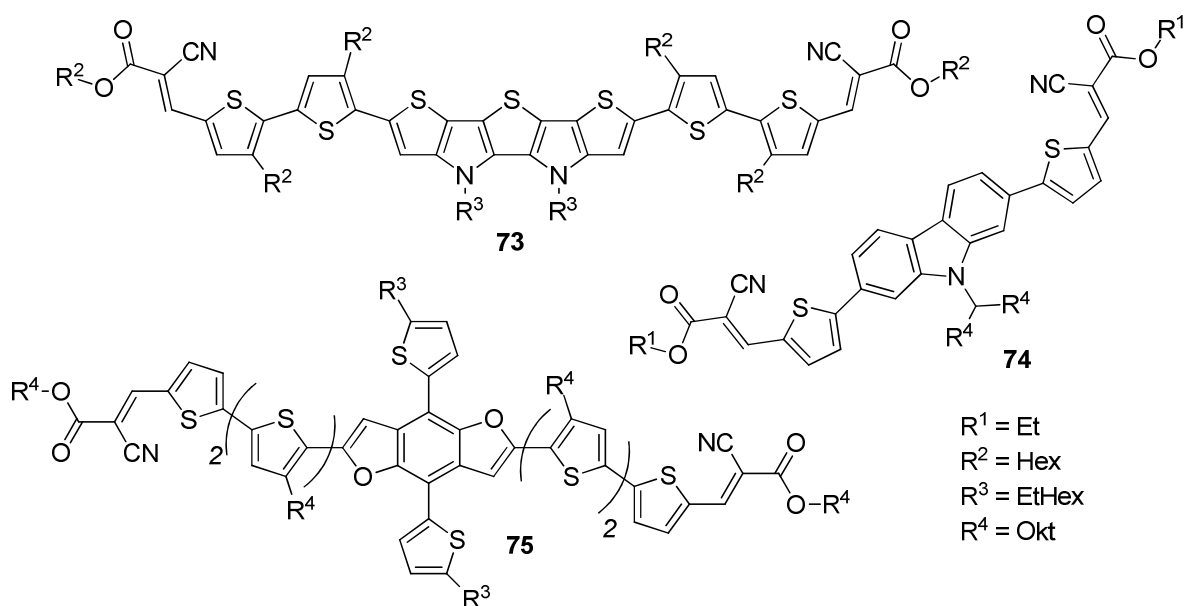
**Obrázek 23** – Y-tvarovaná TPA barviva s oktyl-kyanacetátovými akceptory pro OSC.

Velmi častou strukturální variantou pro stavbu SMOSC barviv je jejich A- $\pi$ -D- $\pi$ -A uspořádání, kdy donorem bývají kondenzované pětičlenné S-, N- nebo O-heteroaromáty. Na Obrázku 24 jsou pak uvedeny příklady vybraných barviv **73–75** s centrálním donorem na bázi S,N-heteropentacenu,<sup>98</sup> karbazolu<sup>99–100</sup> a benzodifuranu.<sup>101</sup> Jejich fotovoltaické výkony lze nalézt v Tabulce 10. Podle očekávání bylo absorpční spektrum sloučeniny **73** hypsochromně posunuto oproti analogům s DCV a indandionovými jednotkami (silnější akceptory), jež rovněž vykazovaly až o 2,5 % vyšší hodnoty PCE.<sup>98</sup>

**Tabulka 10** – Optické a fotovoltaické vlastnosti chromoforů s kyanacetátovým akceptorem.

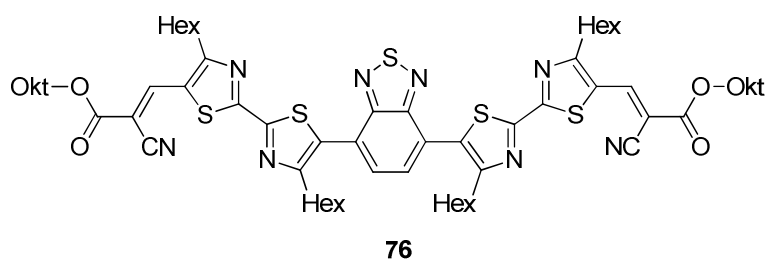
Sloučenina	71	72	73	74	75	76	77	78	79
$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	518 <sup>a</sup>	520 <sup>a</sup>	567 <sup>b</sup>	465 <sup>b</sup>	520 <sup>a</sup>	456 <sup>c</sup>	688 <sup>d</sup>	695 <sup>d</sup>	703 <sup>d</sup>
(I)PCE [%]	2,10 <sup>e</sup>	1,34 <sup>f</sup>	4,24 <sup>g</sup>	1,03 <sup>h</sup>	3,84 <sup>i</sup>	0,21 <sup>j</sup>	4,11 <sup>k</sup>	4,60 <sup>k</sup>	5,66 <sup>k</sup>

Měřeno v: <sup>a</sup>CHCl<sub>3</sub>, <sup>b</sup>1,2-dichlorbenzenu, <sup>c</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>d</sup>DMF; <sup>e</sup>**71**/PC<sub>70</sub>BM 1:3; <sup>f</sup>**72**/PC<sub>70</sub>BM 1:2; <sup>g</sup>**73**/PC<sub>71</sub>BM 1:2; <sup>h</sup>**74**/P3HT 1:1,5; <sup>i</sup>**75**/PC<sub>61</sub>BM 2:1; <sup>j</sup>**76**/SF8TBT 1:1; <sup>k</sup> TiO<sub>2</sub>katoda, I/I<sup>3-</sup> elektrolyt; <sup>e-k</sup>AM1,5G intenzita záření.



**Obrázek 24** – Chromofory pro OSC zařízení s A- $\pi$ -D- $\pi$ -A strukturálním uspořádáním a donorem na bázi kondenzovaných pětičlenných S-, N- nebo O-heteroaromátů.

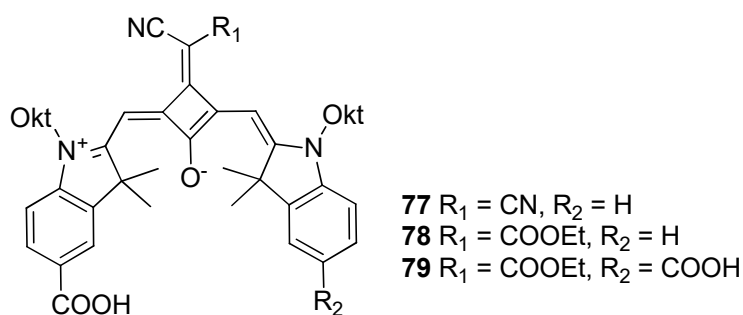
Nejčastěji jsou však chromofory pro SMOSC konstruovány tak, že střed molekuly je složen z aromatického kruhu a přikondenzovaných thiofenových jader, na něž jsou dále vázány řetězce oligomerních thiofenových jednotek, které jsou zakončeny periferními kyanacetátovými akceptory. Oligomerní řetězce jsou pak často opatřeny dlouhými alkylovými řetězci pro zvýšení rozpustnosti chromoforů. Hodnoty *PCE* takovýchto A-D( $\pi$ )-A molekul se pohybují nejčastěji v rozmezí 3–6,5 %.<sup>102–106</sup> Wang<sup>107</sup> v roce 2013 publikoval dokonce přípravu a OPV charakteristiku A-D( $\pi$ )-A oligothiofenových molekul s inkorporovaným atomem křemíku v centrálním dithienosilylovém můstku.



**Obrázek 25** – Bezfullerenový akceptorní materiál poskytující vysoké hodnoty napětí  $V_{oc}$  v OSC.

Ve většině případů je při konstrukci solárních cel s objemovým heteropřechodem aktivní fotocitlivá vrstva složena z malé organické molekuly (výše uvedené chromofory pro SMOSC) a derivátu fullerenu (PC<sub>60</sub>BM, PC<sub>71</sub>BM, atd), více v kapitole 1.4.2. Deriváty fullerenu slouží jako elektron akceptorní složka aktivní vrstvy, neboť vykazují velkou elektronovou afinitu, vysokou elektronovou mobilitu

a ultra rychlý trojrozměrný přenos náboje. Avšak mají i několik nevýhod, jako jsou nízká absorpce ve viditelné oblasti a vysoké náklady na výrobu a čištění.<sup>108</sup> Proto v současnosti upoutávají pozornost systémy bez fullerenu v aktivní vrstvě, kdy přicházejí nové akceptorní složky například na bázi perylenů.<sup>109</sup> Opačnou strategií může být využití 3D donoru (např. spiro-fluorenu SF8TBT<sup>110</sup>) a akceptorní složku fotocitlivé vrstvy může zastávat pouze malá organická molekula. Tato strategie byla aplikována Chenem a spol.,<sup>108</sup> kteří připravili nový bezfullerenový akceptorní materiál **76** (Obrázek 25), vystavěný na centrálním elektron deficitním 2,1,3-benzothiadiazolu. Ten posloužil jako nosič pro oligothiazolová ramena obsahující koncové oktyl-kyanacetátové skupiny. Atraktivní vlastností tohoto akceptorního materiálu **76** je absorpce v širokém rozmezí viditelné oblasti ve srovnání s běžně používanými fullereny. Tento přístup tak otvírá novou cestu k výkonným OPV zařízením s vysokými hodnotami  $V_{oc}$ .



**Obrázek 26** - *Cis-squarainová barviva jako atraktivní senzibilizéry pro DSSC články.*

Materiály s kyanacetátovými akceptorními jednotkami nenašly uplatnění pouze v BHJOSC, ale i v sousedním oboru solárních cel, tedy v DSSC. V roce 2014 byla popsána nová strategie molekulového designu senzibilizérů na bázi *cis*-squarainu, jejichž absorpční maxima sahala až do blízké IČ oblasti. Celkově byly připraveny tři chromofory **77–79** (Obrázek 26) lišící se typem akceptorní jednotky (DCV vs. ethyl-kyanacetát) a počtem kotvících skupin (jedna nebo dvě karboxylové skupiny). Z dat uvedených v *Tabulce 10* je zřejmé, že molekula **78** s ethyl-kyanacetátovým akceptorem má překvapivě bathochromně posunuté absorpční CT-pásky a dosahuje vyšší fotovoltaické účinnosti v DSSC ve srovnání s DCV analogem **77**. Navíc přítomnost dvou karboxylových „kotev“ ve sloučenině **79** dále vylepšuje hodnotu *IPCE* o více než jedno procento. Kromě toho solární článek využívající chromofor **79** prokázal vynikající trvanlivost. Ta byla zaručena zmíněným dvojitým ukotvením chromoforu a potlačením nábojové rekombinace pomocí alkylových skupin

vystupujících směrem od povrchu TiO<sub>2</sub>. Díky vysoké absorpční schopnosti v blízké IČ oblasti představují tato barviva důležitý průlom v konstrukci squarainových barviv pro DSSC aplikace.<sup>111</sup>

Kyanacetátová akceptorní jednotka nemusí být pouze součástí barviv pro fotovoltaické účely. Může být přítomna například i v push-pull chromoforech, u nichž jsou studovány jejich solvatochromní vlastnosti, dynamika ICT nebo obecné vztahy struktura-vlastnosti. Sloučenina **85** byla připravena dvojnásobnou Knoevenagelovou kondenzací mezi pyranovým derivátem **82** a aminobenzaldehydem **84**. Látka **82** byla získána z 2,6-dimethyl-4*H*-pyran-4-onu **80** a ethyl-kyanacetátu **81** opět Knoevenagelovou kondenzací (Schéma 12). Cílový D<sub>2</sub>-π-A chromofor **85** vykazoval prokazatelné pozitivní solvatochromní a solvatofluorchromní chování v rozpouštědlech s různou polaritou. Fluorescenční intenzita chromoforu **85** byla navíc řízena pomocí vratné protonace/deprotonace amino skupiny. Protonace donoru „vypne“ ICT uvnitř barviva a tím potlačí fluorescenci. Přidáním báze dochází k opětovnému „zapnutí“ vnitřního přenosu náboje a tím obnovení emisního chování. Těchto vlastností lze pak využít v oblastech optoelektronických inteligentních materiálů, logických obvodů, či fluorescenčních senzorů apod.<sup>112</sup>

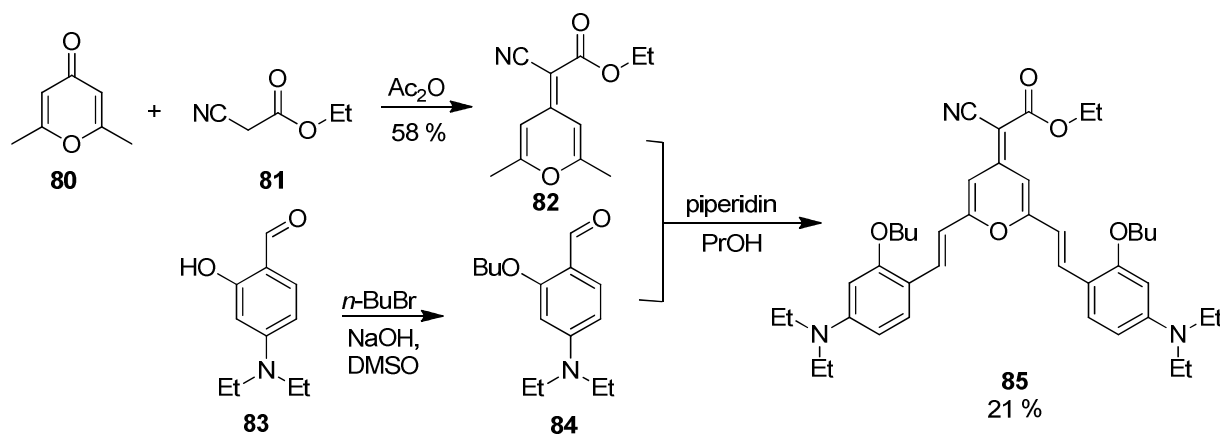
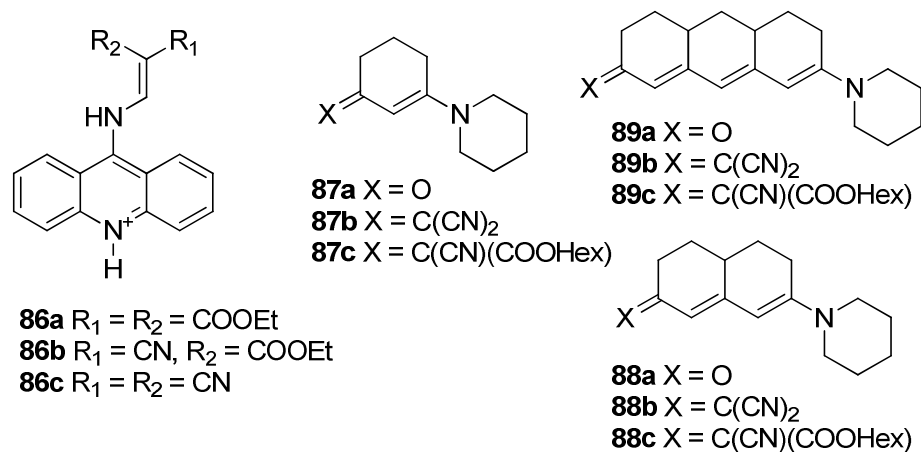


Schéma 12 – Příprava solvatochromního chromoforu **85** s centrálním 4*H*-pyranovým kruhem.

Deriváty 9-aminoakridinia **86a–c**<sup>113</sup> (Obrázek 27) a 1-aminopyrenu<sup>114</sup> obsahující tři typy akceptorních jednotek na bázi malonové kyseliny (diethyl-malonát, ethyl-kyanacetát a malondinitril) byly využity ke studiu dynamiky vnitřního přenosu náboje ICT, respektive ESICT (ICT excitovaného stavu) a to na základě jejich fotofyzikálního a fotochemického chování. Dále byl diskutován vliv intramolekulární H-vazby (vznikající mezi vodíkem amino skupiny a nitrilem/esterovou funkcí akceptoru) na ESICT.

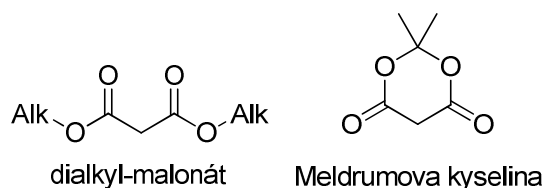


**Obrázek 27** – Deriváty 9-aminoakridinia **86** využité ke studiu dynamiky ICT a merocyaninová barviva **87–89** aplikovaná ke studiu vztahů struktura-vlastnosti.

Nedávno byly připraveny tři série rigidních tri-, penta- a heptamethinových merocyaninových barviv **87–89** s *N*-piperidyl donorem, zatímco elektron akceptorní jednotku zastávala buď karbonylová skupina, malondinitril či hexyl-kyanacetát (Obrázek 27).<sup>115</sup> Na základě absorpčního a fluorescenčního chování těchto barviv a s přihlédnutím k výpočetním datům byly následně vyvozeny vztahy struktura-vlastnosti vyplývající z délky  $\pi$ -konjugovaného řetězce a typu použité akceptorní jednotky.

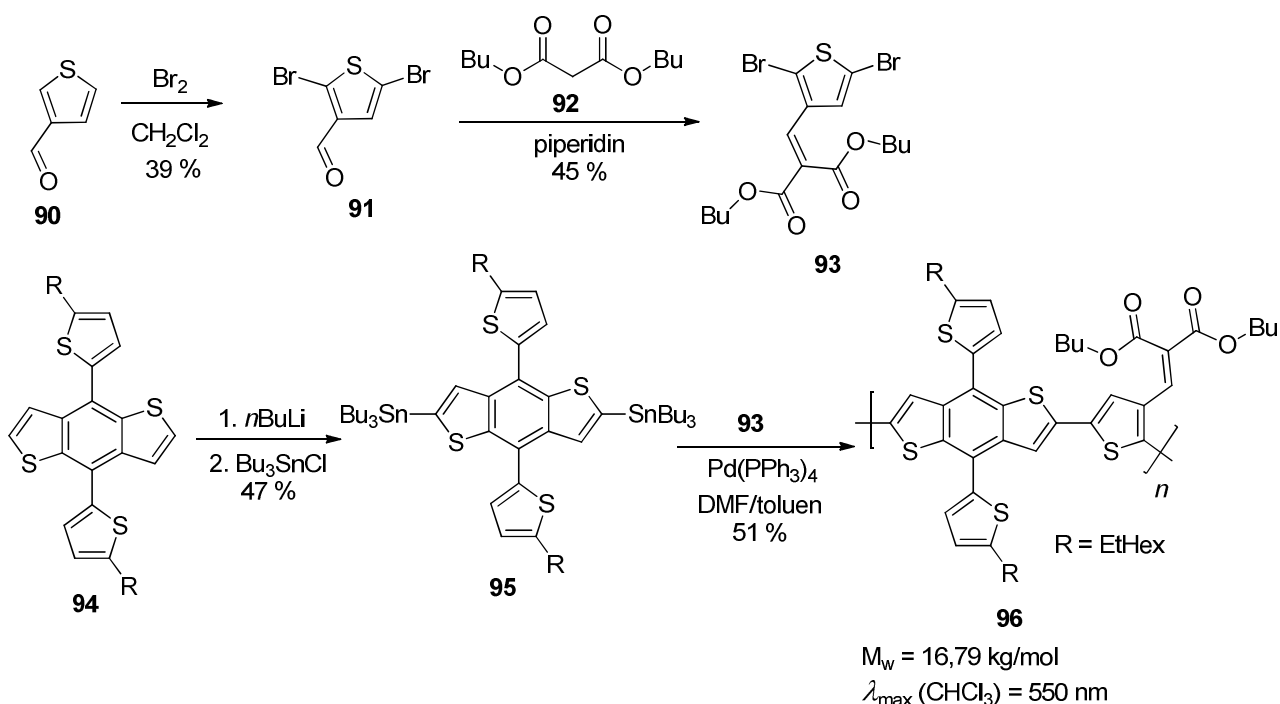
#### 1.5.4 Malonáty a Meldrumova kyselina

Ve srovnání s doposud uvedenými deriváty malonové kyseliny (kyanoctovou kyselinou, malondinitrilem a kyanacetáty) jsou její diestery velmi zřídka používanými akceptorními prekurzory pro konstrukci push-pull chromoforů. Pravděpodobně je to zapříčiněno jejich slabou akceptorní silou, jejímž důvodem je +M efekt alkoxy skupin saturujících obě elektron deficitní karbonylové skupiny. Jedinými zástupci diesterů malonové kyseliny jako akceptorů v push-pull chromoforech jsou pak dialkylmalonát a Meldrumova kyselina. Diethylmalonát je pak vůbec nejběžnějším acyklickým esterem malonové kyseliny, který podléhá celé řadě reakcí (alkylaci, acylaci, Knoevenagelově kondenzaci, Michaelově reakci, atd.) využívaných v mnoha oblastech chemie.<sup>116</sup>



**Obrázek 28** – Obecná struktura dialkylmalonátu a Meldrumovy kyseliny.

Meldrumova kyselina neboli 2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion pak reprezentuje nejpopulárnější cyklický ester malonové kyseliny, poprvé připravený A. N. Meldrumem v roce 1908 kyselé katalyzovanou kondenzací malonové kyseliny s acetonem.<sup>117</sup> Ač neobsahuje karboxylovou nebo hydroxy skupinu, je Meldrumova kyselina díky aktivnímu methylenovému můstku velmi silnou C-kyselinou s  $pK_a$  4,83 srovnatelným s octovou kyselinou. Tím se velmi liší od acyklických malonátů, jejichž  $pK_a$  se pohybuje kolem 14. To se pak projevuje v reaktivitě  $CH_2$  můstku a v odlišných reakčních podmínkách (teploty, použité báze, apod.) malonátů a Meldrumovy kyseliny.



**Schéma 13** – Syntéza kopolymerního push-pull chromoforu **96** pro BHJOSC s akceptorní dibutyl-malonátovou jednotkou.

Jak bylo zmíněno výše, malonáty resp. Meldrumova kyselina jsou oproti jiným derivátům malonové kyseliny jen sporadicky využívány jako akceptorní části push-pull chromoforů pro NLO a fotovoltaické účely. I přesto však lze nalézt v literatuře několik příkladů, ve kterých jsou dialkyl-malonát/Meldrumova kyselina součástí D- $\pi$ -A systémů. V kapitole 1.5.3 bylo uvedeno, že organické chromofory pro OSC bývají nejčastěji vystaveny na  $\pi$ -konjugovaných systémech složených z kondenzovaných thiofenových jader a aromátů. Na *Schématu 13* je ukázána příprava polymerního push-pull chromoforu **96** s dibutyl-malonátem jako akceptorní jednotkou. Syntéza byla zahájena bromací thiofen-3-karbaldehydu **90**, získaný 2,5-dibromthiofen-5-karbaldehyd **91** byl následně podroben Knoevenagelově

kondenzaci s dibutyl-malonátem **92** za vzniku akceptorního prekurzoru **93** ve 45% výtěžku. Ten pak podléhal Stilleho cross-coupling reakci s připravenou organocínčitou sloučeninou **95**. Sledem těchto reakcí byl připraven kopolymer **96** s centrální benzodithiofenovou jednotkou. Tento kopolymer byl ve směsi s PC<sub>71</sub>BM (1:3 w:w) využit jako aktivní vrstva v BHJOSC s fotovoltaickou účinností pouze 0,9 %, avšak poměrně vysokým maximálně dosažitelným napětím  $V_{oc} = 0,82$  V, které bylo o 0,29 V vyšší než s komerčně dostupným P3HT za stejných podmínek měření.<sup>118</sup>

**Tabulka 11** – Fluorescenční a NLO vlastnosti chromoforů **97a–c** s dimethyl-malonátovou akceptorní skupinou.

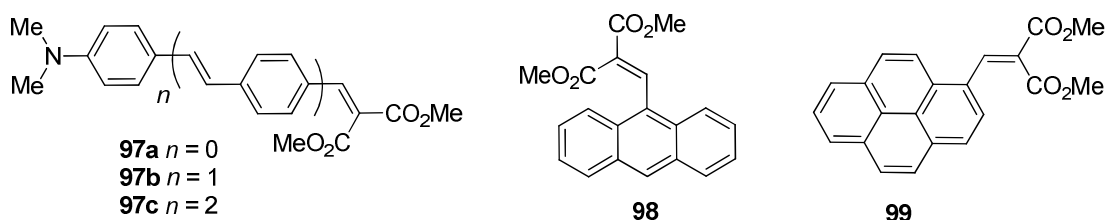
Sloučenina	<b>97a</b>	<b>97b</b>	<b>97c</b>
$\lambda_{max}^E$ [nm] <sup>a</sup>	429	534	536
PLQY [%]	0,01 <sup>b</sup>	21 <sup>c</sup>	93 <sup>c</sup>
$\mu\beta$ [10 <sup>-48</sup> esu] <sup>d</sup>	120	170	350

Měřeno v: <sup>a</sup>toluenu (10<sup>-6</sup> M); <sup>b</sup>PLQY = fotoluminiscenční kvantový výtěžek, kumarin 503 jako reference; <sup>c</sup>Fluorescein v 1M NaOH jako referenve; <sup>d</sup>EFISH experiment při 1907 nm v CHCl<sub>3</sub> (10<sup>-3</sup> mol/l).

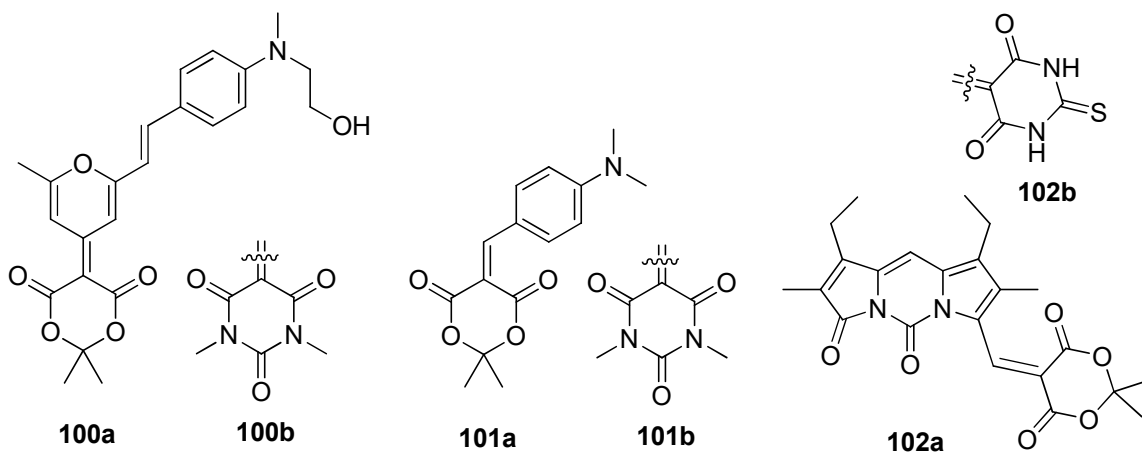
Pasini se se svým kolektivem<sup>119</sup> zabýval studiem push-pull molekul **97a–c**, ve kterých je donor reprezentován *N,N*-dimethylanilino (DMA) jednotkou a akceptor dimethyl-malonátem.  $\pi$ -Konjugovaný systém byl navíc systematicky rozšiřován pomocí *p*-fenylylvinyllových můstků (Obrázek 29). Ač se sloučeniny **97a–c** lišily vždy pouze malou strukturální změnou, tak překvapivě vykazovaly naprosto odlišné LO a NLO vlastnosti (Tabulka 11). Fluorescenční chování se u chromoforu **97a** s nejkratším  $\pi$ -linkerem projevovalo agregáčně-indukovanou emisí s dlouhou luminiscencí v pevném stavu (modrý emitör), ale potlačenou emisí v roztoku. Naopak látky **97b–c** s rozšířeným  $\pi$ -systémem vykazovaly obnovenou fotoluminiscenci ve zředěných roztocích ve srovnání s agregáčně potlačenou fluorescencí v pevném stavu. Toto odlišné chování bylo objasněno intramolekulárními rotacemi kolem jednoduchých vazeb potažmo rozdílnou supramolekulární organizací. NLO odezva uvedených chromoforů byla navíc silně závislá na koncentraci a použitém rozpouštědle, neboť u prodloužených chromoforů **97b–c** docházelo se zvyšováním koncentrace k tvorbě centrosymetrických agregátů. Sloučeniny **97a–c** mohou navíc v CH<sub>3</sub>CN rozpoznávat a koordinovat trojmocné soli lanthanoidů (Eu<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>). V závislosti na „tvrdosti“ kationtu/délce  $\pi$ -systému chromoforu dochází ke koordinaci buď k akceptorní či donorní části chromoforu (Lewisovy báze), čímž je ovlivňována

supramolekulární polarizace celého systému. Koordinace k akceptoru zesiluje jeho schopnost a dochází k červenému posunu CT-pásů, naopak koordinace k amino skupině odčerpává elektrony z donoru a způsobuje tak modrý posun absorpčních maxim → přepínatelné optoelektronické senzory.<sup>120</sup>

Chromofory na bázi akceptorní dimethyl-malonátové jednotky našly zajímavé uplatnění i v oblasti fotokatalýzy. Sloučeniny **97a**, **98** a **99** na bázi benzenu, anthracenu, respektive pyrenu (Obrázek 29) byly spolu se svými DCV analogy navrženy jako fotoiniciátory pro polymerizace epoxidů doprovázené otevřením kruhu, jakož i pro syntézu „interpenetrovaných“ polymerních sítí (IPN) za expozice viditelným světlem.<sup>121</sup> V této studii byly zkoumány role použitých donorních a akceptorních jednotek na absorpční vlastnosti, přidružené fotochemické procesy a fotoiniciační schopnosti daných barviv.



Obrázek 29 – Chromofory s dimethyl-malonátovou akceptorní jednotkou.



Obrázek 30 – Solvatochromní barviva nesoucí akceptorní (thio)barbiturovou a Meldrumovu kyselinu.

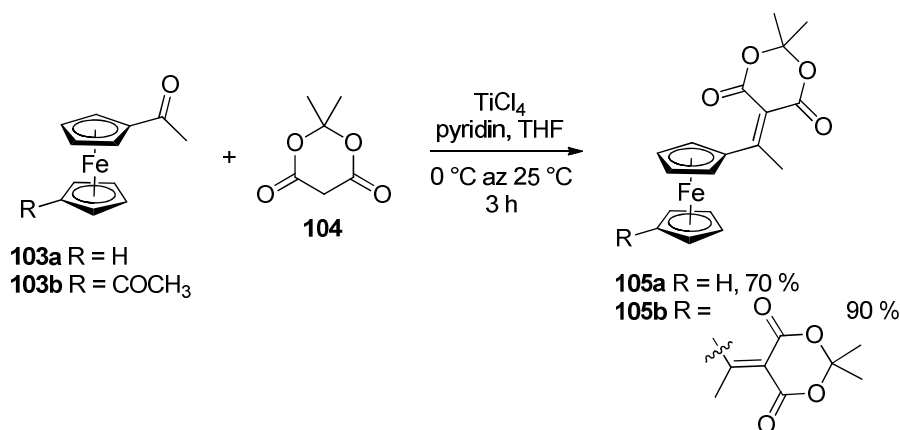
Wang a Kim<sup>122</sup> syntetizovali z 2,6-dimethyl-4H-pyran-4-onu pomocí dvojnásobné Knoevenagelovy kondenzace merocyaninová barviva **100a–b** založená buď na akceptorní Meldrumově (**100a**) nebo *N,N'*-dimethylbarbiturové kyselině (**100b**). V těchto barvivech je donor reprezentován *N,N*-dialkylamino skupinou,  $\pi$ -konjugovaný systém je pak složen ze 4-fenylvinylového můstku spojeného s 4H-pyranovým kruhem (Obrázek 30). U těchto barviv bylo sledováno jejich solvatochromní chování ve dvaadvaceti rozpouštědlech různé polarity. Deriváty

**100a–b** vykázaly evidentní pozitivní solvatochromismus (vybrané příklady v *Tabulce 12*), který se s vyšší citlivostí projevoval u chromoforu **100a** nesoucí Meldrumovu kyselinu. Obě látky tak mohou být potenciálně využity jako účinné senzory pro detekci těkavých organických sloučenin VOC (z angl. *volatile organic compound*). Obdobné pozitivní solvatochromní chování (*Tabulka 12*) bylo pozorováno rovněž u push-pull chromoforů **101a–b**, u nichž je D- $\pi$  část molekuly tvořena jednoduchou DMA částí, za akceptor byla opět zvolena Meldrumova (**101a**) a *N,N'*-dimethylbarbiturová kyselina (**101b**, viz *Obrázek 30*). Pozitivní solvatochromismus pak reflektuje jejich dipolární-polarizabilitní chování. Na základě teoretických kalkulací byly vypočtené hodnoty energií tranzitního ICT (pro dané rozpouštědlo) menší pro derivát **101b** nesoucí barbiturový kruh, z čehož lze usuzovat na jeho vyšší elektronovou afinitu ve srovnání s analogickým Meldrumovým cyklem.<sup>123</sup>

**Tabulka 12** – Solvatochromní chování barviv **100–102** ve vybraných rozpouštědlech (hodnoty v nm).

Rozpouštědlo	100a		100b		101a	101b	102a	102b
	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\text{em}}$	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\text{em}}$	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	481	569	498	592	453	440	497 <sup>a</sup>	532 <sup>a</sup>
AcOEt	492	594	497	645	452	440	-	-
CH <sub>3</sub> CN	493	614	493	654	458	448	-	-
THF	496	599	503	647	-	443	-	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	496	600	500	651	462	449	502 <sup>b</sup>	539 <sup>b</sup>
DMF	508	642	510	657	-	-	-	-
DMSO	513	646	516	657	-	-	508	537
EtOH	517	645	508	654	462	451	501 <sup>c</sup>	532 <sup>c</sup>

Měřeno v: <sup>a</sup>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; <sup>b</sup>CHCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup>MeOH.



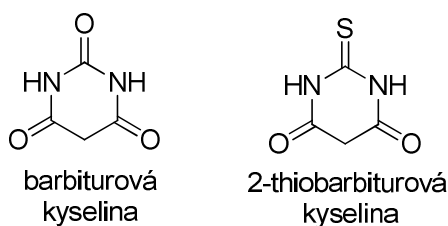
**Schéma 14** – D- $\pi$ -A deriváty ferrocenu **105a–b** s akceptorní Meldrumovou kyselinou.

Obecně jsou dipyrinony velmi intenzivními fluorofory, jejichž kvantové výtěžky se blíží 100 %. Aby došlo k dalšímu bathochromnímu posunu jejich emisních pásů, byly opatřeny v poloze 9 další elektron akceptorní jednotkou. Byly tak získány dipyrinony **102a–b** nesoucí Meldrumový (**102a**) a 2-thiobarbiturový (**102b**) akceptorní zbytek (*Obrázek 30*). Barviva **102a–b** však následně překvapivě nevykazovala žádnou fluorescenci. Pravděpodobným důvodem může být prostorová orientace připojené akceptorní skupiny, která zapříčiňuje neočekávanou ztrátu fluorescenčního chování.<sup>124</sup>

Nedávno byly skupinou B. Therriena<sup>125</sup> připraveny dva nové chromofory **105a–b** na bázi donorního ferrocenu s lineárním D- $\pi$ -A a oktupolárním A- $\pi$ -D- $\pi$ -A strukturálním uspořádáním. Jejich syntéza vycházela ze vzájemné kondenzace 1-acetyl **103a** nebo 1,1'-diacetylferrocenu **103b** a Meldrumovy kyseliny **104** za využití pyridin/TiCl<sub>4</sub> katalytického systému (*Schéma 14*). Oba produkty **105a–b** byly charakterizovány rentgenostrukturální analýzou, pomocí elektrochemických, UV-Vis a IČ spektroskopických měření, podpořené (TD)-DFT výpočty. Na základě získaných dat a ve srovnání s literaturou byla Meldrumova kyselina zařazena do kategorie středně silných elektron akceptorů. Meldrumova kyselina jako akceptor vystupuje rovněž v push-pull barvivech na bázi sulfanylpropenylidenů.<sup>126</sup>

### 1.5.5 Barbiturová a thiobarbiturová kyselina

Barbiturová (BK) nebo 2-thiobarbiturová kyselina (TBK) patří mezi nejrozšířenější cyklické deriváty (imidy) malonové kyseliny (*Obrázek 31*). Barbiturová kyselina byla objevena Adolfem von Baeyerem v roce 1864 v den svátku sv. Barbory, díky níž nese své jméno.<sup>127</sup> Avšak nárůst popularity (T)BK nastal až na počátku 20. století, kdy byl vypracován pohodlný protokol pro jejich syntézu a pozorovány jejich terapeutické vlastnosti. Samotná (T)BK však byla farmaceuticky neúčinná. Účinnost byla podmíněna nahrazením obou kyselých methylenových vodíků za alkyl či aryl substituenty, čímž vznikla známá skupina léčiv, tzv. barbituráty. C5 alkylované/arylované deriváty T(BK) tak mají uklidňující/sedativní vlastnosti, vykazují rovněž i analgetické, protizánětlivé, bakteriostatické a antisklerotické chování. Mohou snižovat krevní tlak a také se používat při léčbě diabetes. Deriváty BK a zejména TBK byly rovněž použity ve fotografickém průmyslu, dále jako antioxidanty a katalyzátory pro polymeraci např. styrenu. Rozsáhlé uplatnění našly i v analytické chemii.<sup>128</sup> Široký zájem je ve vědecké literatuře věnován TBK testu, který byl použit ke stanovení autooxidačního kažení tuků a olejů.<sup>129</sup>



**Obrázek 31** – Obecná struktura barbiturové a 2-thiobarbiturové kyseliny.

Barbiturová a 2-thiobarbiturová kyselina se řadí mezi velice silné kyseliny dosahující ve vodě hodnot  $pK_a$  4,01 pro BK, respektive 3,96 pro TBK. Obě kyseliny se vyskytují v rovnováze mezi dvěma limitními formami, a to ketoformou (heterocyklická C-kyselina) nebo enolformou (heteroaromatická O/S-kyselina).<sup>130</sup> Z pohledu enolformy lze pak na (T)BK nahlížet i jako na deriváty pyrimidinu, jedná se tedy zároveň o pseudoaromáty. U  $N,N'$ -alkylovaných derivátů (T)BK je již potlačena tvorba pyrimidinové formy a tyto alkylované deriváty se výhradně chovají jako C-kyseliny. Příprava  $N,N'$ -(ne)alkylovaných (T)BK vychází výhradně ze vzájemné kysele/bazicky katalyzované kondenzace  $N,N'$ -(ne)alkylovaných (thio)močoviny a malonové kyseliny nebo jejího diesteru.<sup>131–132</sup>

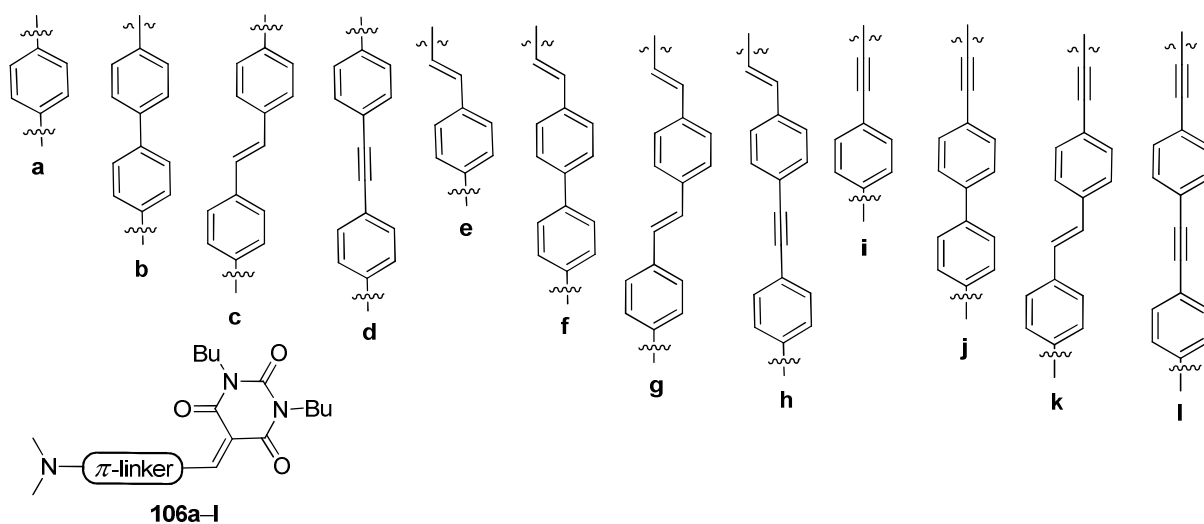
**Tabulka 13** – Vybrané optoelektronické vlastnosti push-pull chromoforů **106a–l**.

Chromofor	106a	106b	106c	106d	106e	106f	106g	106h	106i	106j	106k	106l
$\lambda_{max}[\text{nm}]^a$	462	467	493	460	527	481	508	470	503	476	501	467
$\Delta E[\text{V}]^b$	2,25	1,79	1,59	1,74	1,85	1,68	1,52	1,61	1,91	1,64	1,45	1,59
$\Delta E_{\text{kalk.}}[\text{eV}]^c$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\mu\beta[10^{-48} \text{esu}]^d$	7,29	6,90	6,76	6,85	6,87	6,60	6,40	6,46	7,13	6,76	6,50	6,76
	270	1080	1390	750	1000	1040	1880	1270	900	940	1270	870

Měřeno v: <sup>a</sup> $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ); <sup>b</sup> $\Delta E = E_{1/2(\text{ox1})} - E_{1/2(\text{red1})}$ , měřeno pomocí RDV v  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  jako elektrolyt); <sup>c</sup>Data byla kalkulována na úrovni PM7 (MOPAC2012); <sup>d</sup>Měřeno při 1907 nm v  $\text{CHCl}_3$ ,  $c$  se pohybovala v rozmezí od  $10^{-3}$  do  $10^{-2} \text{ M}$ ;  $m\beta \pm 10 \%$ .

(T)BK je díky snadné přípravě a komerční dostupnosti velmi populární a často využívanou elektron deficitní jednotkou. K dnešnímu dni našly push-pull chromofory na bázi (T)BK obdivuhodný počet aplikací a to zejména v materiálových odvětvích. Avšak s ohledem na počet (T)BK chromoforů syntetizovaných k dnešnímu dni je poněkud zarážející, že bylo věnováno jen málo úsilí studiu systematického vlivu strukturálního uspořádání a délky  $\pi$ -konjugovaného systému, spojujícího daný donor s (T)BK akceptorní jednotkou, na výsledné optoelektronické chování chromoforů. Z tohoto důvodu se v nedávné době naše pracovní skupina zaměřila na push-pull chromofory **106a–l**, jejichž optické, elektrochemické a NLO chování bylo jemně

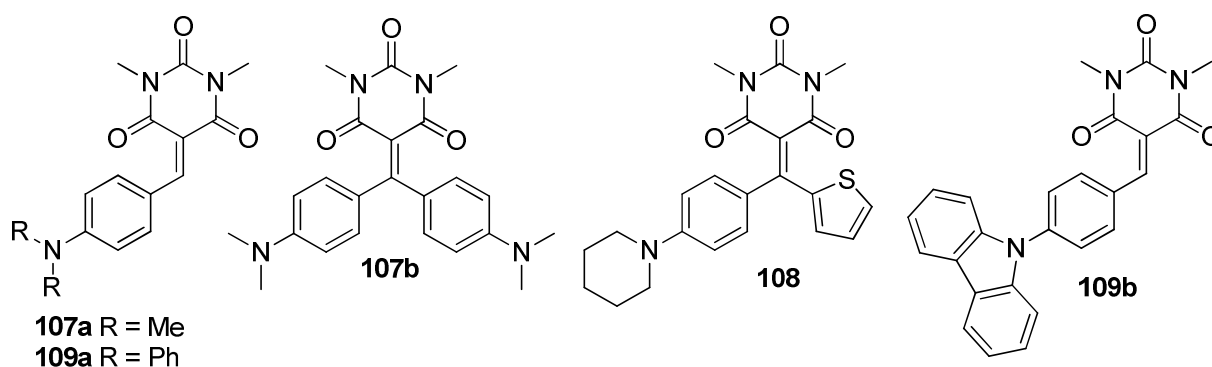
laděno rozlohou, složením a prostorovým uspořádáním použitého  $\pi$ -konjugovaného systému.  $\pi$ -Můstek byl sestaven kombinací násobných vazeb a 1,4-fenylenových jednotek, zakončen byl vždy na jedné straně donorní NMe<sub>2</sub> skupinou a na druhé *N,N'*-dibutylbarbiturovou akceptorní jednotkou (Obrázek 32).<sup>133</sup> Syntéza chromoforů **106a–l** vycházela z přípravy Me<sub>2</sub>N- $\pi$ -CH=O aldehydů (převážně pomocí cross-coupling reakcí) a jejich následné kondenzace s *N,N'*-dibutyl-barbiturovou kyselinou. Tyto modelové push-pull chromofory byly následně zkoumány pomocí rentgenostrukturní analýzy, elektrochemie ( $\Delta E$ ), UV/Vis absorpční spektroskopie ( $\lambda_{\max}$ ), výpočetních metod ( $\Delta E_{\text{kalk.}}$ ) a EFISH experimentem ( $\mu\beta$ ). Vybraná data jsou shrnuta v Tabulce 13. *N,N'*-Dibutylbarbiturová kyselina se ukázala být velmi účinným elektron-akceptorem, zajišťujícím vysoký dipolární charakter push-pull chromoforů a současně butyl substituenty zabezpečovaly dostatečnou rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech. Sloučenina **106g**, jejíž  $\pi$ -systém je tvořen kombinací tří dvojných vazeb a dvou 1,4-fenylenových jednotek, vykazovala z dané série molekul nejlépe vybalancované optoelektronické vlastnosti. Navíc pokud vezmeme v potaz relativně malý  $\pi$ -systém chromoforu **106g**, tak jeho kalkulované ( $\beta = 106 \cdot 10^{-30}$  esu) a změřené ( $\mu\beta = 1880 \cdot 10^{-48}$  esu) NLO vlastnosti jsou pozoruhodné.



Obrázek 32 – Chromofory se systematicky rozvíjejícím se  $\pi$ -můstkem a *N,N'*-dibutylBK akceptorní skupinou.

Jak bylo zmíněno výše, (T)BK je velmi oblíbeným a snadno dostupným partnerem pro Knoevenagelovy kondenzace a syntézu push-pull chromoforů. Proto bude v této kapitole diskutováno pouze několik vybraných aplikačních příkladů D- $\pi$ -(T)BK systémů. Velmi jednoduchými zástupci chromoforů nesoucích akceptorní

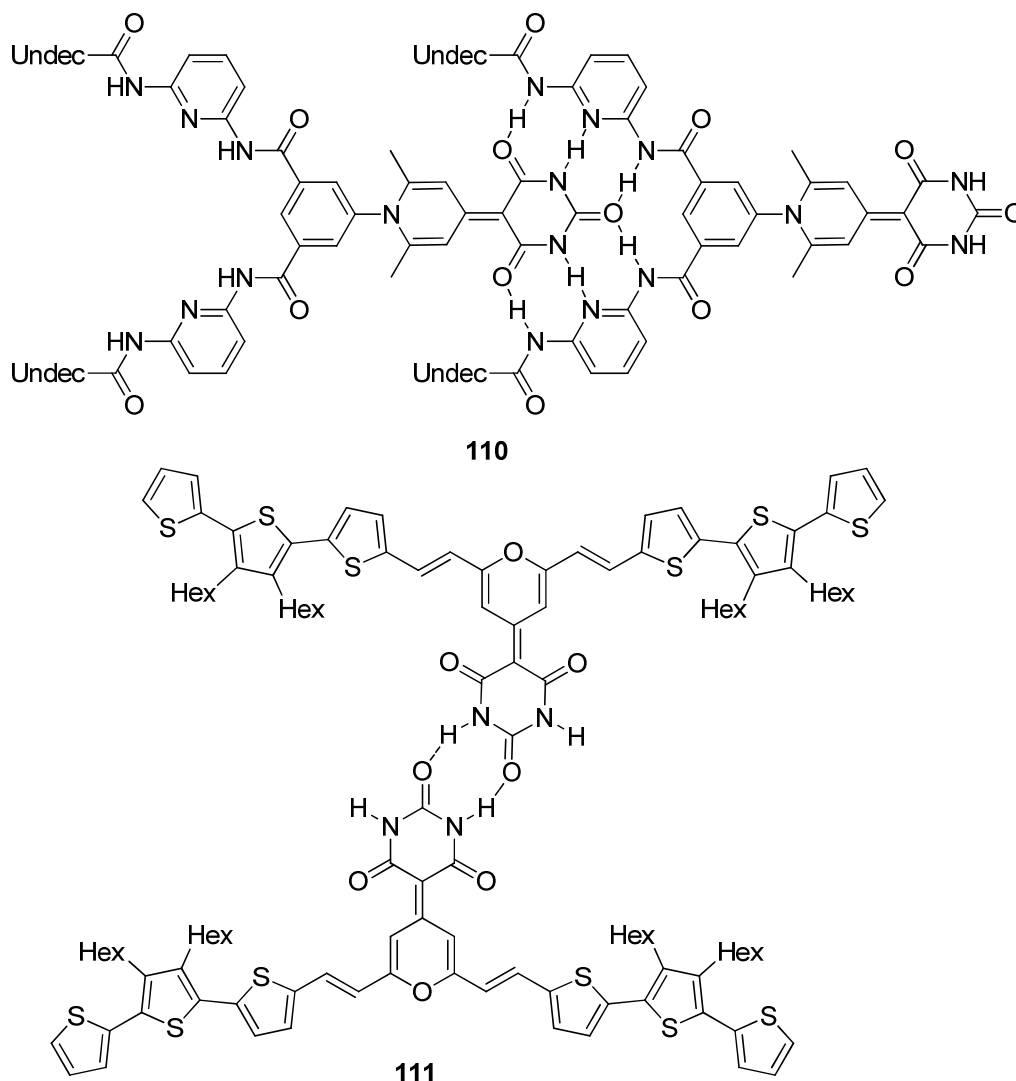
barbiturový kruh jsou sloučeniny **107a–b**, které jsou založeny na 4-(*N,N*-dimethylamino)benzaldehydu (**107a**), respektive Michlerově ketonu (**107b**; *Obrázek 33*). Solvatochromní chování těchto polarizovaných derivátů BK odhalilo skutečnost, že dochází k přechodu od interakcí „rozpouštědlo-rozpuštěná látka“ v aprotických rozpouštědlech k interakcím založeným na vodíkových vazbách v protických rozpouštědlech. Vazba vodíkovým můstkem se projevovала bathochromním posunem CT-pásů u obou chromoforů. Chromofor **107b** pak vykazoval vyšší citlivost k tomuto solvatochromnímu chování.<sup>134</sup> Obdobné merocyaninové barvivo **108**, v němž je jedna donorní DMA větev nahrazena za elektronově bohatý thiofen (*Obrázek 33*), bylo syntetizováno taktéž ke studiu rozpouštědlových efektů. Ty byly měřeny ve dvacetišesti zvolených rozpouštědlech různé polaridy.<sup>135</sup> Ke stejnému účelu posloužila i nová, lineární D- $\pi$ -A barviva **109a–b** založená na donorním TFA respektive karbazolu a akceptorní *N,N'*-dimethylbarbiturové kyselině (*Obrázek 33*). Obě barviva **109a–b** vykazovala se vzrůstající polaritou rozpouštědla pozitivní fluorescenční solvatochromismus.<sup>136</sup>



**Obrázek 33** – Merocyaninová barviva na bázi *N,N'*-dimethylBK sloužící ke studiu solvatochromního chování.

Schopnost (T)BK akceptoru tvořit H-vazby lze dokonce využít i k řízené samoskladbě supramolekulárních polymerů, jež vznikají tzv. „hlava-pata zorientováním“ merocyaninových barviv. Na *Obrázku 34* je uveden příklad takového merocyaninového barviva **110** a naznačena tvorba supramolekulární polymerní sítě pomocí vzájemné šestinásobné vodíkové interakce mezi donorním „zámkem“ a akceptorním (BK) „klíčem“. Touto samoskladbou se podařilo obejít pro dipolární látky běžnou antiparalelní agregaci, jejímž potlačením dále nedocházelo ke zhášení fluorescence. Tato polymerní síť tak může být využita jako potenciální fluorescentní materiál pro senzorické a fotonické aplikace. Isodesmický model dále

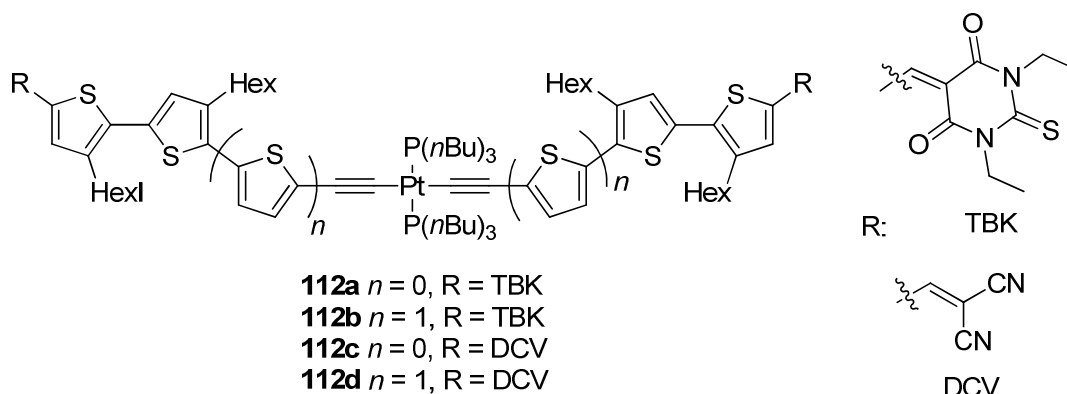
odhalil vysokou hodnotu rovnovážné konstanty pro samoskladbu barviva **110**, vysokého stupně polymerace bylo tedy dosaženo i ve zředěných roztocích.<sup>137</sup>



**Obrázek 34** – Chromofory využívající vodíkové vazby akceptorní BK k tvorbě samoskladných supramolekulárních sítí.

Na podobném principu lze k sobě intermolekulárně poutat dva push-pull chromofory tak, že je využito vzájemné vodíkové interakce mezi dvěma barbiturovými kruhy. Patilem a spol.<sup>138</sup> byl syntetizován D-A-D oligothiopen **111**, jež obsahuje centrální 4*H*-pyranový kruh nesoucí v poloze 4 akceptorní barbiturovou jednotku. Vzájemná samoskladba dvou oligothiopenů **111** pomocí vazeb vodíkovými můstky, která je naznačena na *Obrázku 34*, má za následek vysoký sklon k tvorbě samoorganizovaných nanopásků v širokém rozsahu depozitních podmínek, včetně ko-depozice s fullerenem PC<sub>60</sub>BM. Použitelnost oligothiopenu **111** pro optoelektronické účely byla zkoumána pomocí zhotoveného OFET tranzistoru (p-typ vodivosti; elektronová mobilita  $\mu = 7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ) a BHJOSC fotovoltaiického

zařízení (**111**/PC<sub>60</sub>BM 1:1; *IPCE* = 0,18 %). Nízké optoelektronické odezvy naznačují, že ačkoli je oligothiofen **111** organizován v tenkém filmu, jeho elektronová mobilita je nízká.



Obrázek 35 –Pt(II) oligothiofeny jako slibná barviva pro SMOSC.

Tabulka 14 – Optické a fotovoltaické vlastnosti chromoforů **112–113**.

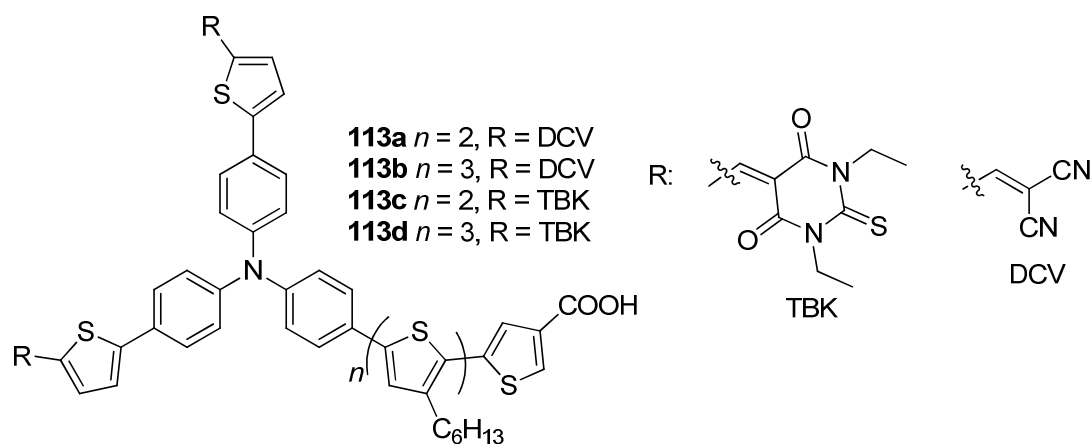
Sloučenina	<b>112a</b>	<b>112b</b>	<b>112c</b>	<b>112d</b>	<b>113a</b>	<b>113b</b>	<b>113c</b>	<b>113d</b>
$\lambda_{\max}^A$ [nm]	706 <sup>a</sup>	732 <sup>a</sup>	658 <sup>a</sup>	650 <sup>a</sup>	518 <sup>b</sup>	510 <sup>b</sup>	575 <sup>b</sup>	575 <sup>b</sup>
( <i>I</i> ) <i>PCE</i> [%]	0,88 <sup>c</sup>	1,59 <sup>d</sup>	0,17 <sup>c</sup>	1,56 <sup>c</sup>	0,18 <sup>e</sup>	0,21 <sup>e</sup>	0,23 <sup>e</sup>	0,32 <sup>e</sup>

Měřeno v: <sup>a</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>b</sup>CHCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup>**112a,c,d**/PC<sub>70</sub>BM 1:4; <sup>d</sup>**112b**/PC<sub>70</sub>BM 3:7; <sup>e</sup>NiO fotokatoda, I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup> elektrolyt; <sup>c-e</sup> AM1,5G intenzita záření.

Jinou variantou barviv pro aktivní vrstvy OSC jsou malé organické donory založené na metalovaných konjugovaných oligothiofenech. V nedávné době byly připraveny A- $\pi$ -D- $\pi$ -A oligothiofeny **112a–d** s centrální Pt(II) diethynylovou donorní spojkou oddělující dvě periferní *N,N'*-diethylthiobarbiturové nebo DCV akceptory (Obrázek 35).<sup>139</sup> Tyto molekuly vykazovaly značnou rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech, široké absorpční pásy ve viditelné oblasti spektra a nízko položené energetické hladiny HOMO, které odpovídají LUMO úrovni PC<sub>70</sub>BM. Za daných podmínek měření dosáhl v dané sérii molekul chromofor **112b** s TBK jednotkou nejvyšší hodnoty *PCE* = 1,59 % (viz Tabulka 14). Fotovoltaické výsledky naznačují, že se tyto Pt(II) oligothiofeny **112a–d** mohou stát slibnými stavebními bloky pro SMOSC s nízko položenými HOMO hladinami.

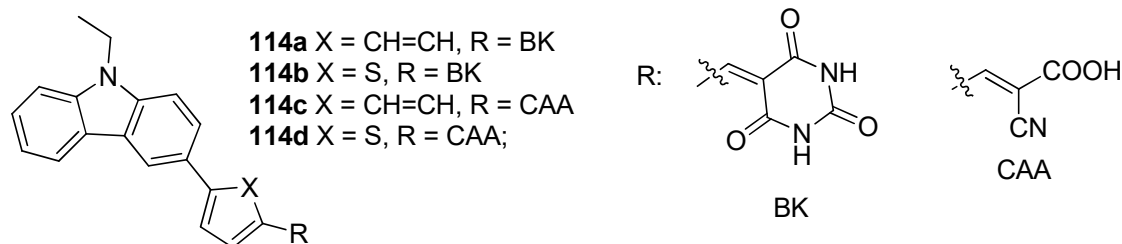
Samozřejmostí je, že byla syntetizována barviva s (T)BK akceptorní jednotkou i pro barvívem senzibilizované solární cely DSSC. V této rešerši byly dosud zmíněny pouze n-typy DSSC zařízení s fotokatodami na bázi TiO<sub>2</sub>, nicméně lze konstruovat i inverzní modely p-vodivostního typu. V nich barvivo absorbuje fotony a generuje elektrony a díry, díry jsou následně transportovány z akceptoru na donor a pak dále

vstříkovány prostřednictvím kotvící skupiny do valenční vrstvy p-polovodiče, např. NiO. Tato p-DSSC zařízení byla studována prozatím zřídka, navíc jejich celková účinnost stále zaostává oproti jejich protějškům n-typu. Proto je nezbytné dále studovat a zlepšovat výkon p-DSSC. O to se pokusil Yangův<sup>140</sup> kolektiv, který připravil sérii čtyř barviv **113a–d** založených na donorním TFA, jehož dvě větve obsahují koncové akceptorní jednotky (DCV/*N,N'*-diethylTBK), třetí je opatřena oligothiofenovým řetězcem a karboxylovou kotvící skupinou (Obrázek 36). Všechny chromofory **113a–d** vykázaly po aplikaci v p-DSSC účinnosti přeměny energie nad 0,18 %, nejvyššího  $PCE = 0,32\%$  a proudové hustoty  $J_{sc} = 6,74 \text{ mA/cm}^2$  pak dosáhlo barvivo **113d** s TBK akceptory (Tabulka 14). Tato hodnota  $J_{sc}$  se blížila doposud nejvyšší změřené proudové hustotě ( $7,65 \text{ mA/cm}^2$ )<sup>141</sup> pro p-DSSC zařízení. V obou sériích fotoaktivních materiálů **112** i **113** poskytly deriváty s 1,3-diethylTBK kruhem lepší optické a fotovoltaické výsledky ve srovnání s DCV-deriváty (rozsáhlejší absorpce sahající k blízké IČ oblasti a vyšší schopnost přenosu náboje).

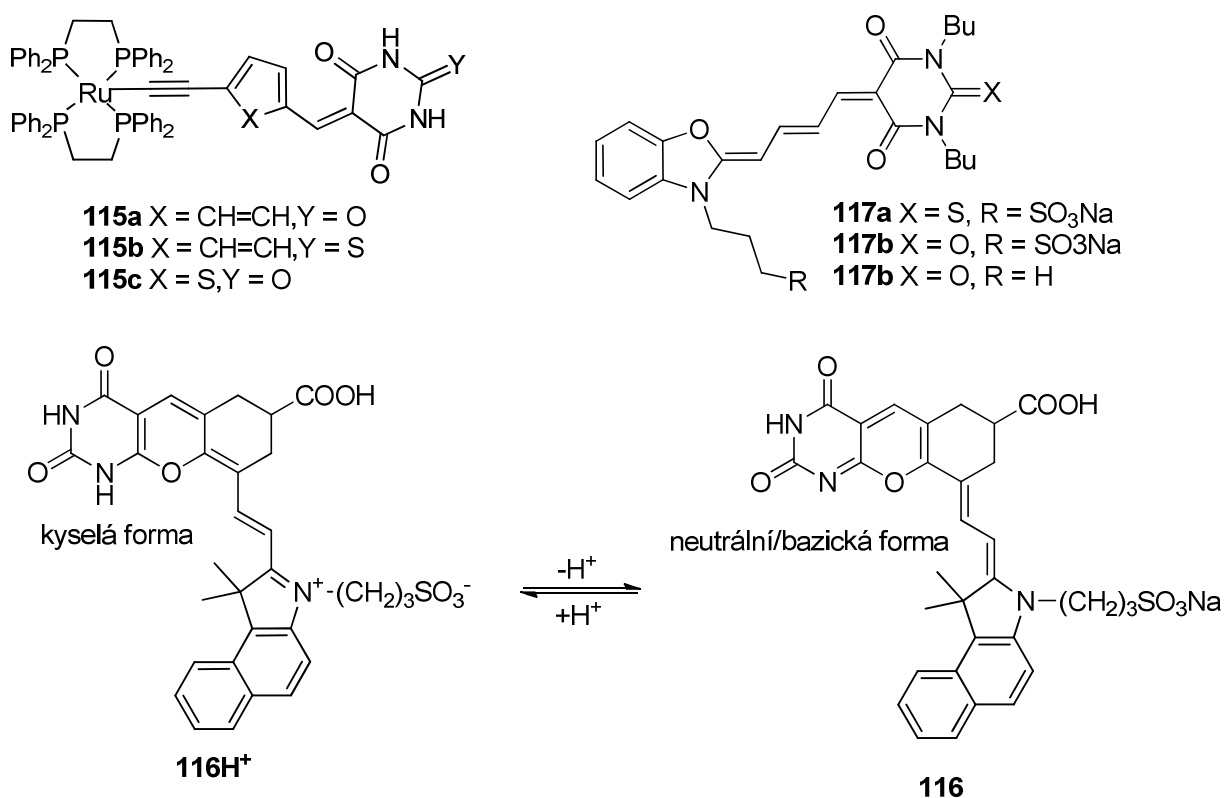


Obrázek 36 – Chromofory na bázi TFA s akceptorními DCV/*N,N'*-diethylTBK jednotkami pro p-DSSC.

Barbiturová kyselina však v barvivech pro DSSC cely nemusí vystupovat pouze jako akceptorní jednotka, ale zároveň díky slabě kyselým imidickým vodíkům může zastávat i roli kotvící skupiny. Na Obrázku 37 jsou pak uvedena čtyři D- $\pi$ -A barviva **114a–d**, v nichž je donor reprezentován *N*-ethylkarbazolem, který je přes  $\pi$ -můstek 1,4-fenylenu či 2,5-thienylenu spojen s akceptorem na bázi BK nebo kyanoctové kyseliny. Deriváty **114a–b** obsahující akceptorní/kotvící BK fragment dosáhly nejen v roztoku, ale i po adsorpci na povrchu TiO<sub>2</sub> lepších LO charakteristik ( $\lambda_{max}$ ,  $\epsilon_{max}$ ) ve srovnání s kyanoctovými analogy **114c–d**. V tomto ohledu se BK fragment jeví jako nový, slibný kotvící prvek pro design a další studia v oblasti barviv pro DSSC.<sup>142</sup>



**Obrázek 37** – Chromofory s kotvící/akceptorní BK nebo kyanoctvou kyselinnou bázi karbazolu.



**Obrázek 38** – Kolorimetrické senzory **115**, pH-senzor **116** a fluorescenční sondy **117** s akceptorní (T)BK jednotkou.

Push-pull chromofory na bázi (T)BK jsou rovněž často s výhodou využívány jako pH/aniont-citlivé a fluorescentní sondy. Anionty hrají klíčovou roli v biologických procesech, medicíně, katalýze a mnoha dalších odvětvích. Jeden z atraktivních přístupů selektivní detekce aniontů v těchto oblastech je založen na kolorimetrických senzorech. Daný typ koordinovaného aniontu individuálně ovlivní elektronové rozložení ve vzniklém komplexu, což se projeví barevnou změnou senzoru. Citlivé a selektivní kolorimetrické senzory na bázi komplexu ruthenia **115a–c** s alkynyl(hetero)aromatickým  $\pi$ -můstkem a (T)BK akceptorní jednotkou (*Obrázek 38*) byly určeny k jednoduché kolorimetrické detekci aniontů poutajících se pomocí vodíkových vazeb k NH-skupinám (T)BK receptoru. Navíc přítomnost dvou imidických skupin vede ke značné selektivitě těchto senzorů vůči fluoridovým iontům,

kteře mohou být navíc zřetelně odlišeny například od  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  či  $\text{HSO}_4^-$  aniontů.<sup>143</sup> Selektivita a citlivost je v dané sérii senzorů ovlivňována především kyselostí NH-skupin respektive elektronovou hustotou na (T)BK receptoru.

Mezi mnoha diagnostickými technikami je optický „imaging“ jednou z nejatraktivnějších zobrazovacích metod ve výzkumu a klinické praxi. V této oblasti se s výhodou využívají metody detekce založené na NIR fluorescenčních sondách (absorpční/emisní pásy v blízké IČ oblasti). NIR fluorescenční sondy na bázi cyaninových barviv jsou stále užívány pro studium biologických procesů jako je například enzymová aktivita nebo detekce prvků, iontů respektive pH přítomného v daných biologických cyklech. Neočekávaně pomocí debenzoindolizace a následné heteroannulace bylo připraveno nové pH-fluorescentní čidlo **116** (Obrázek 38) s přikondenzovaným pyrimidinovým jádrem reprezentující před heteroannulací barbiturový kruh.<sup>144</sup> Chromofor **116** je silně fluorescenční v blízké IČ oblasti a má excelentní spektrální citlivost ke změnám pH prostředí. Jeho absorpční spektra vykazují intenzivní CT-pás při 690 nm v neutrálním prostředí, po přechodu do kyselého pH dochází k výraznému hypsochromnímu posunu až k 605 nm (tato rovnováha rovněž znázorněna na Obrázku 38). Fluorescenční intenzita byla minimální při pH nižším než 2, avšak více jak šestinásobně se zvýšila při nárůstu pH od 2 do 9. Drasticky nízká hodnota  $pK_a$  (~3,5) byla změřena pro N-H disociační rovnováhu, která typicky pro uracilové deriváty dosahuje  $pK_a$  ~9,5. Tato kyselost imidických vodíků byla přičítána přítomnosti delokalizovaného kladného náboje skřez  $\pi$ -systém cyaninového barviva **116**. Volná NH-skupina je tedy tím rozhodujícím faktorem vyvolávajícím citlivost ke změnám pH.

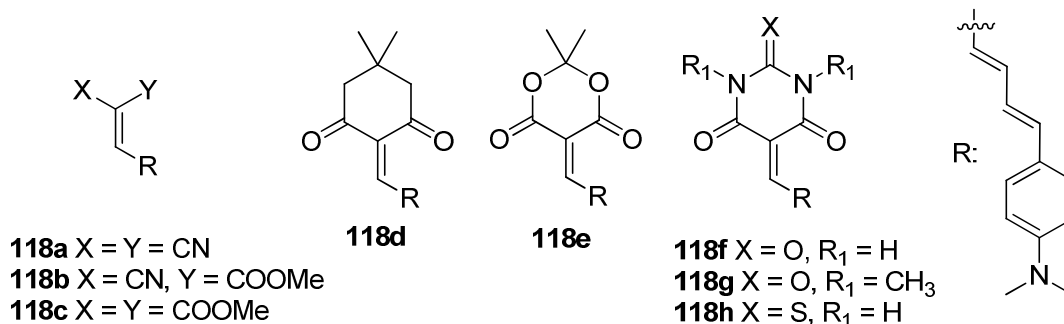
Budeme-li pokračovat v medicínálních a biologických aplikacích push-pull derivátů (T)BK, nelze vynechat merocyaninová barviva s vysokou citlivostí k rozpoznávání leukemických buněk. Merocyanin 540 (**117a**) s *N,N'*-dibutylTBK jednotkou (Obrázek 38) byl prvním fluorescenčním barvivem použitým již v 70. letech minulého století k označování leukemických a nezralých krvetvorných buněk.<sup>145</sup> Do dnešní doby byla připravena nesčetná škála obdobných merocyaninových barviv, je tedy zřejmé, že jistě existuje závislost mezi optickými a biomedicínskými vlastnostmi merocyaninů. Odhalení vzájemných korelací by pak mohlo vést k návržení lepšího a účinnějšího barviva. Studium této problematiky se zabýval např. Bennistonův kolektiv.<sup>146</sup> K testování těchto korelačních hypotéz byly syntetizovány deriváty merocyaninu 540, konkrétně chromofory **117b–c** (Obrázek 38), jejichž změřené

a kalkulované fotofyzikální vlastnosti byly porovnány s údaji zaznamenanými pro **117a**. Bylo prokázáno, že molekula **117b** silně fluoreskuje po asimilaci v HL60 leukemické buňce a že je pod osvětlením mnohem více persistentní než merocyanin 540. Nevýhodou **117b** naopak je její větší hydrofilita, díky níž obtížněji penetruje povrchem buňky. Lze tedy tvrdit, že změna délky/hydrofility alkylových substituentů, náhrada TBK kruhu za BK nebo připojení barviva k nosiči významně ovlivňuje citlivost detekce nízkých hladin leukemických buněk v krvi.

**Tabulka 15** – Hodnoty emisních maxim a vazebné afinity k A $\beta$  plakům fluorescenčních sond **118a–h**.

Sloučenina	<b>118a</b>	<b>118b</b>	<b>118c</b>	<b>118d</b>	<b>118e</b>	<b>118f</b>	<b>118g</b>	<b>118h</b>
$\lambda_{\text{max}}^{\text{E}}$ [nm] <sup>a</sup>	625	654	642	694	674	693	690	691
$K_{\text{i}}$ [nM] <sup>b</sup>	37	106	653	645	354	22	14	15

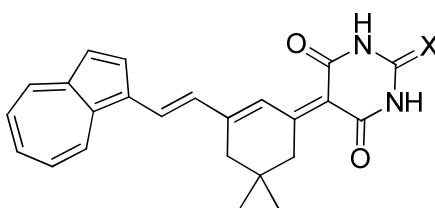
<sup>a</sup>Měřeno po navázání k A $\beta$  deponitům v PBS; <sup>b</sup>Vazebná afinita, [<sup>125</sup>I]IMPY byl použit jako radioligand.



**Obrázek 39** – NIR fluorescenční sondy designované k diagnóze Alzheimerovy choroby.

Alzheimerova choroba je neurodegenerativní až smrtelnou nemocí, která vyvolává poruchy paměti a kognitivní vady. Jako hlavní patogeneze Alzheimerovy choroby je přijímána amyloidní kaskádová hypotéza. Amyloid beta (A $\beta$ ) je název pro peptidy složené z 36–43 aminokyselin, jež jsou hlavní komponentou amyloidních plaků nacházejících se v mozku pacientů s Alzheimerovou chorobou. To naznačuje, že A $\beta$  depozity v mozku mohou být dobrými biomarkery pro diagnostiku této choroby. Pracovní skupina B. Liu<sup>147–149</sup> nedávno navrhla a rozvinula sérii NIR fluorescentních sond pro *in vivo* detekci amyloidních plaků. Tyto NIR sondy, založené na derivátech malonové kyseliny, vykazují dlouhé emisní vlnové délky, velké Stokesovy posuny a vysoké afinity k A $\beta$  agregátům. Architektura těchto chromoforů **118a–h** je založena na DMA donoru, spojeného přes  $\pi$ -konjugovaný polyenový řetězec s malonovým akceptorem. Jako prekurzory akceptorů byly zvoleny malondinitril **118a**, methyl-kyanacetát **118b**, dimethyl-malonát **118c**, Meldrumova kyselina **118e** a následně (thio)barbiturová kyselina **118f–h**. Jako 1,3-diketo analog těchto derivátů byl rovněž

použit dimedon **118d** (Obrázek 39). V prvních pokusech projevíly chromofory **118a–c** s koplanární geometrií dostatečnou afinitu a vynikající *in vivo* NIR „imaging“, zatímco sondy **118d–e** obsahující nerovinné akceptory vykazovaly sníženou vazebnou afinitu k A $\beta$  plakům. Proto byly následně zvoleny silnější akceptorní jednotky s rovinnou geometrií na bázi barbiturové kyseliny. Výsledné fluorofory **118f–h** dosahovaly ještě markantnější afinity k A $\beta$  agregátům, zejména pak fluorescenční sonda **118g** s *N,N'*-dimethylBK kruhem (Tabulka 15). Díky *in vivo* a histologickým *ex vivo* výsledkům lze konstatovat, že push-pull chromofor **118g** je novou slibnou NIR sondou pro detekci A $\beta$  depozitů v mozku.



**119a** X = O  
**119b** X = S

Obrázek 40 - NLOfory s (T)BK akceptorem na bázi azulenu.

Push-pull chromofory na bázi *N,N'*-(ne)alkylované (thio)barbiturové kyseliny nacházejí však dominantní uplatnění především v nelineární optice. Do dnešní doby byly připraveny stovky NLOforů s (T)BK akceptorem, lišící se hlavně použitou donorní částí (často na bázi heterocyklů) a rozlehlostí  $\pi$ -konjugovaného systému. Velmi neortodoxním donorním aromatickým uhlovodíkem postrádajícím heteroatom je azulen. Tento izomer naftalenu, tvořený pěti a sedmičlenným kruhem, je unikátní v tom, že porušení aromaticity je u něj vyváženo ziskem rezonanční energie za současné tvorby azulenového karbokationtu. Navíc obsahuje vysoký počet  $\pi$ -elektronů a může tedy vystupovat jako jednotka schopná poskytovat elektrony do konjugace. Toho bylo využito Shuem<sup>150</sup> při návrhu derivátů azulenu, např. **119a–b** (Obrázek 40), v nichž je azulen spojen přes konfiguračně uzavřený *trans*-polyenový most s (T)BK částí. Tyto deriváty byly teoreticky zkoumány v rovině geometrických rovnováh, elektronových spekter, ICT a hyperpolarizabilit. Hodnoty prvních hyperpolarizabilit  $\beta_0$  vypočtené s použitím SOS (z angl. *sum-over-states*) vztahu se pohybovaly od  $229 \cdot 10^{-30}$  pro **119a** po  $293 \cdot 10^{-30}$  esu pro **119b**. Z těchto hodnot je patrné, že azuleno-barbiturové molekuly mohou být zcela jistě příslibem pro oblast NLO materiálů druhého řádu.

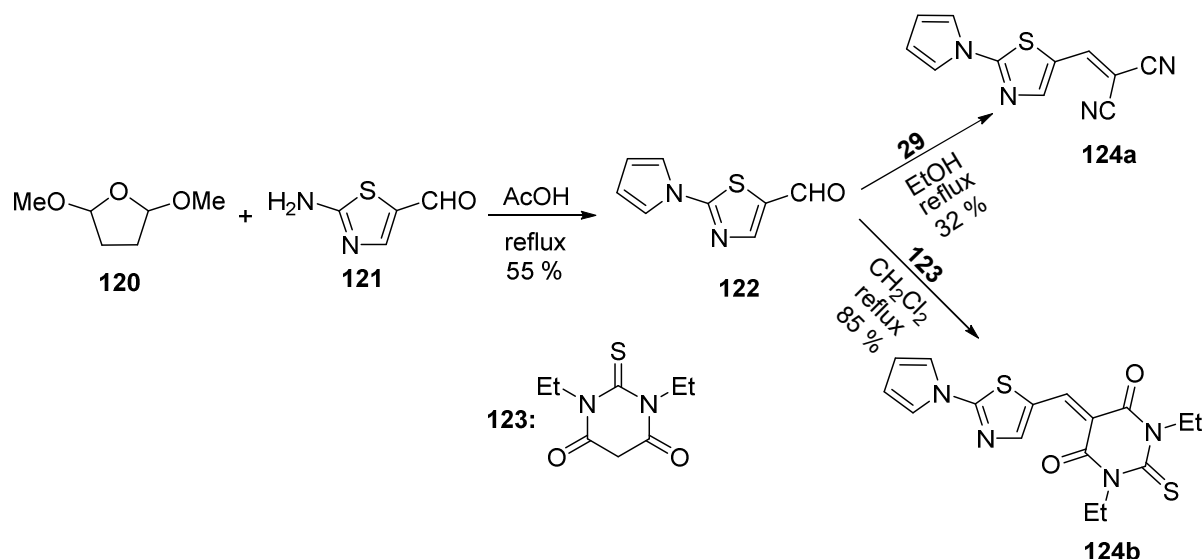


Schéma 15 – Syntéza pyrrolyl-thiazolových NLOforů 124a–b.

Tradičními donory pro NLOfory jsou však heteroaromáty s N, O a S atomy. Tyto heteroaromáty lze však kombinovat do vzájemných, velmi netradičních uskupení a dosáhnout tak velmi originálních donorních jednotek. Příkladem může být 5-formyl-2-(*N*-pyrrolyl)-thiazol **122**, který byl syntetizován modifikovanou Paal-Knorrůvou syntézou. Aldehydická skupina pak sloužila k zavedení DCV nebo *N,N'*-diethylTBK akceptorní jednotky, čímž byly získány chromofory **124a–b** (Schéma 15). K vyhodnocení NLO chování těchto pyrrolyl-thiazolů **124a–b** byla využita HRS technika. Sloučenina **124a** na bázi malondinitrilu poskytla překvapivě lepší NLO odezvu ve srovnání s thiobarbiturovým analogem **124b**, ač vykazovala horší lineárně optické vlastnosti (viz Tabulka 16). Obě nové malé molekuly na bázi pyrrolyl-thiazolu se tak mohou stát potenciálními optickými NLOfory druhého řádu (více než 10× vyšší nelinearity oproti referenci v podobě 4-nitroanilinu (*p*NA)).<sup>151</sup>

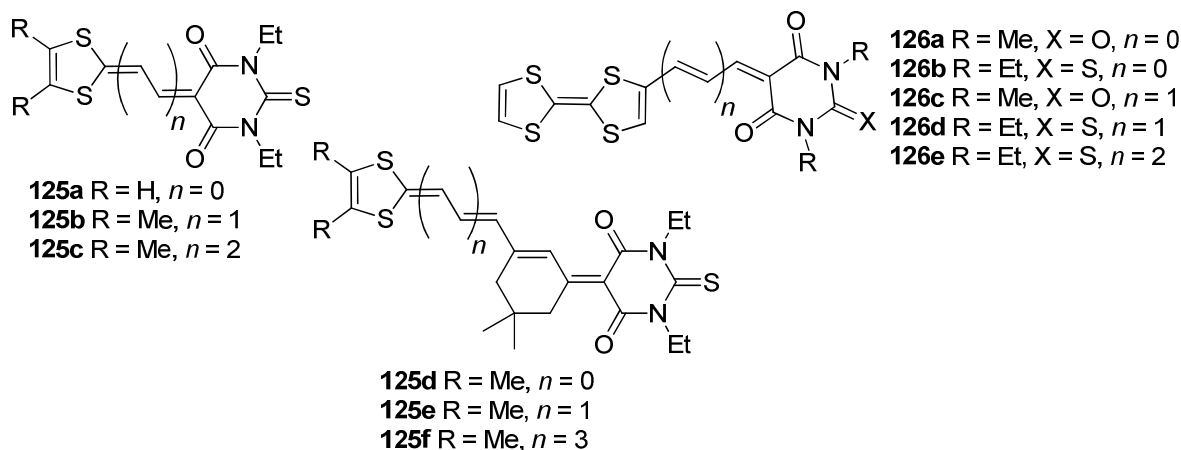
Donorní pětičlenné heterocykly se dvěma heteroatomy nemusí být zastoupeny pouze thiazolem, ale s výhodou lze využít například 1,3-dithiol-2-ylidenu se dvěma atomy síry. Villacampovou skupinou<sup>152</sup> byla připravena série merocyaninů **125a–f**, ve kterých je akceptorní skupina zastoupena *N,N'*-diethylthiobarbiturovou jednotkou, která je od 1,3-dithiolového donoru oddělena variabilním, konfiguračně (ne)uzavřeným polyenovým můstkem (Obrázek 41). Zvyšující se hodnoty NLO koeficientu  $\mu\beta$  (až  $2750 \cdot 10^{-48}$  esu pro **125f**; Tabulka 16), jsou zapříčiněny jednak proaromatickým charakterem 1,3-dithiolu, jakož i rigiditou a prodlužováním polyenového  $\pi$ -můstku. Experimentální a teoretické výsledky potvrdily, že 1,3-dithiolová část v lineárních D- $\pi$ -A chromoforech je vhodnějším donorem

elektronů pro NLO aplikace oproti tetrathiafulvalenové jednotce. Push-pull chromofory na bázi tetrathiafulvalenu (TTF) byly totiž stejnou pracovní skupinou poprvé po NLO stránce charakterizovány o pár let dříve v roce 1998.<sup>153</sup> Na *Obrázku 41* jsou uvedeny vybrané příklady TTF-NLOforů **126a–e** nesoucí buď *N,N'*-dimethylBK nebo *N,N'*-diethylTBK akceptorní jednotky. Z dat uvedených v *Tabulce 16* je zřejmé, že koeficienty  $\mu\beta$  pro **126a–e** dosahují nižších hodnot než je tomu u 1,3-dithiolových derivátů **125**. Navíc se zde výrazně projevil i efekt chalkogenu na barbiturovém kruhu, neboť NLOfory **126b** a **126d** nesoucí thiobarbiturový kruh dosahují přibližně trojnásobně vyšší NLO odezvy druhého druhu oproti sloučeninám **126a** a **126c** s klasickou barbiturovou jednotkou.

**Tabulka 16** – Lineární a nelineární optické vlastnosti push-pull chromoforů **124–126**.

Chromofor	124a	124b	125a	125b	125c	125d	125e	125f	126a	126b	126c	126d	126e
$\lambda_{\max}[\text{nm}]$	384 <sup>a</sup>	443 <sup>a</sup>	403 <sup>b</sup>	558 <sup>b</sup>	642 <sup>b</sup>	630 <sup>b</sup>	638 <sup>b</sup>	638 <sup>b</sup>	650 <sup>c</sup>	716 <sup>c</sup>	609 <sup>c</sup>	661 <sup>c</sup>	646 <sup>c</sup>
$\beta[10^{-30} \text{ esu}]^d$	530	420	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\mu\beta[10^{-48} \text{ esu}]^e$	-	-	-12	100	1100	440	2315	2746	142	480	290	760	960

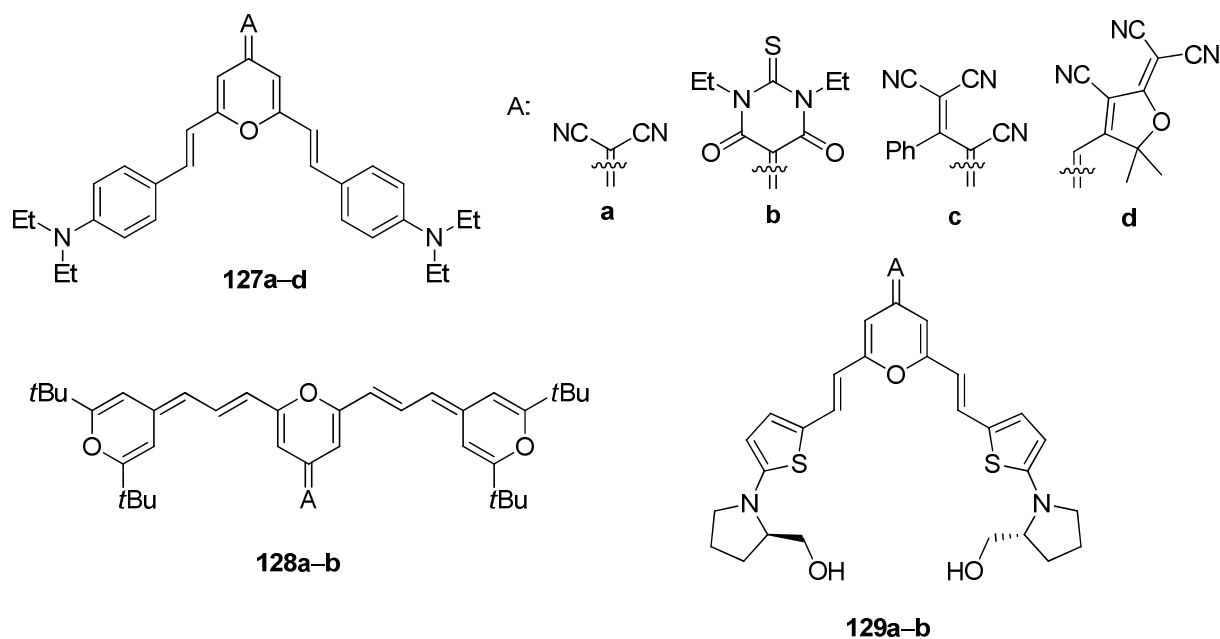
Měřeno v: <sup>a</sup>dioxanu, <sup>b</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>c</sup>DMSO; <sup>d</sup>Měřeno HRS technikou při 1064 nm v dioxanu, *pNA* jako reference; <sup>e</sup>EFISH experiment při 1907 nm dle UV-Vis buď v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nebo DMSO.



**Obrázek 41** – NLOfory na bázi 1,3-dithiol-2-ylidenu **125a–f** a tetrathiafulvalenu **126a–e** s *N,N'*-dialkyl(T)BK.

Naopak spojení (thio)barbiturové kyseliny s proaromatickým 4*H*-pyran-4-onem vede k tvorbě naprosto typické centrální  $\pi$ -A jednotky, která je hojně využívána především při konstrukci oktupolárních, V-tvarovaných NLOforů, jako je tomu například u molekul **127a–d**. Tyto dipolární molekuly jsou složeny ze dvou donorních *N,N*-diethylanilino větví připojených přes ethenylový můstek k centrálnímu 4*H*-pyranylidenu. Ten byl dále modifikován akceptory na bázi malondinitrilu,

*N,N'*-diethylTBK, 2-fenyl-1,1,3-trikyanpropenu a TCF (Obrázek 42). Na základě porovnání experimentálních dat (Tabulka 17) byl studován vliv zvolené akceptorní jednotky na výsledné lineární a nelineární optické vlastnosti látek **127a–d**. Chromofor **127c** s 2-fenyl-1,1,3-trikyanpropenovým fragmentem vykázal z dané série nejvyšší NLO odezvu druhého řádu ( $\mu\beta = 3000 \cdot 10^{-48}$  esu). Analogické lineární chromofory nedosahují ani zdaleka takových nelinearit, jako tomu je u chromoforů **127a–d** s V-uspořádáním. Navíc bylo prokázáno, že 4*H*-pyranový kruh se nechová jako pomocný donor, ale pouze jako polyenový  $\pi$ -můstek.<sup>154</sup> Následně byly na stejném principu připraveny a charakterizovány obdobné D- $\pi$ -A- $\pi$ -D molekuly **128a–b**, v nichž však již 4*H*-pyranový kruh nevystupuje pouze jako centrální  $\pi$ -konjugovaný systém, ale je zároveň periferním elektron donorem (Obrázek 42). Jak je z EFISH experimentu patrné, *N,N'*-diethylTBK derivát **128b** dosahoval ve srovnání s DCV analogem **128a** téměř dvojnásobné NLO odezvy (Tabulka 17).<sup>155</sup>



Obrázek 42 – Oktupolární push-pull chromofory s centrálním proaromatickým 4*H*-pyranovým kruhem a vybranými akceptorními jednotkami.

Do struktur V-tvarovaných 4*H*-pyranových push-pull chromoforů lze rovněž zavést i chirální centra. Ta byla v případě sloučenin **129a–b** reprezentována prolinololovými zbytky, které rovněž plní roli elektron donoru (Obrázek 42). Tyto opticky aktivní 4*H*-pyranové deriváty **129a–b** vykázaly velmi vysoké optické nelinearity druhého druhu, pro *N,N'*-diethylTBK derivát **129b** až  $7160 \cdot 10^{-48}$  esu (Tabulka 17). Volné hydroxy skupiny prolinolového fragmentu mohou být využity k tvorbě EO polymerů

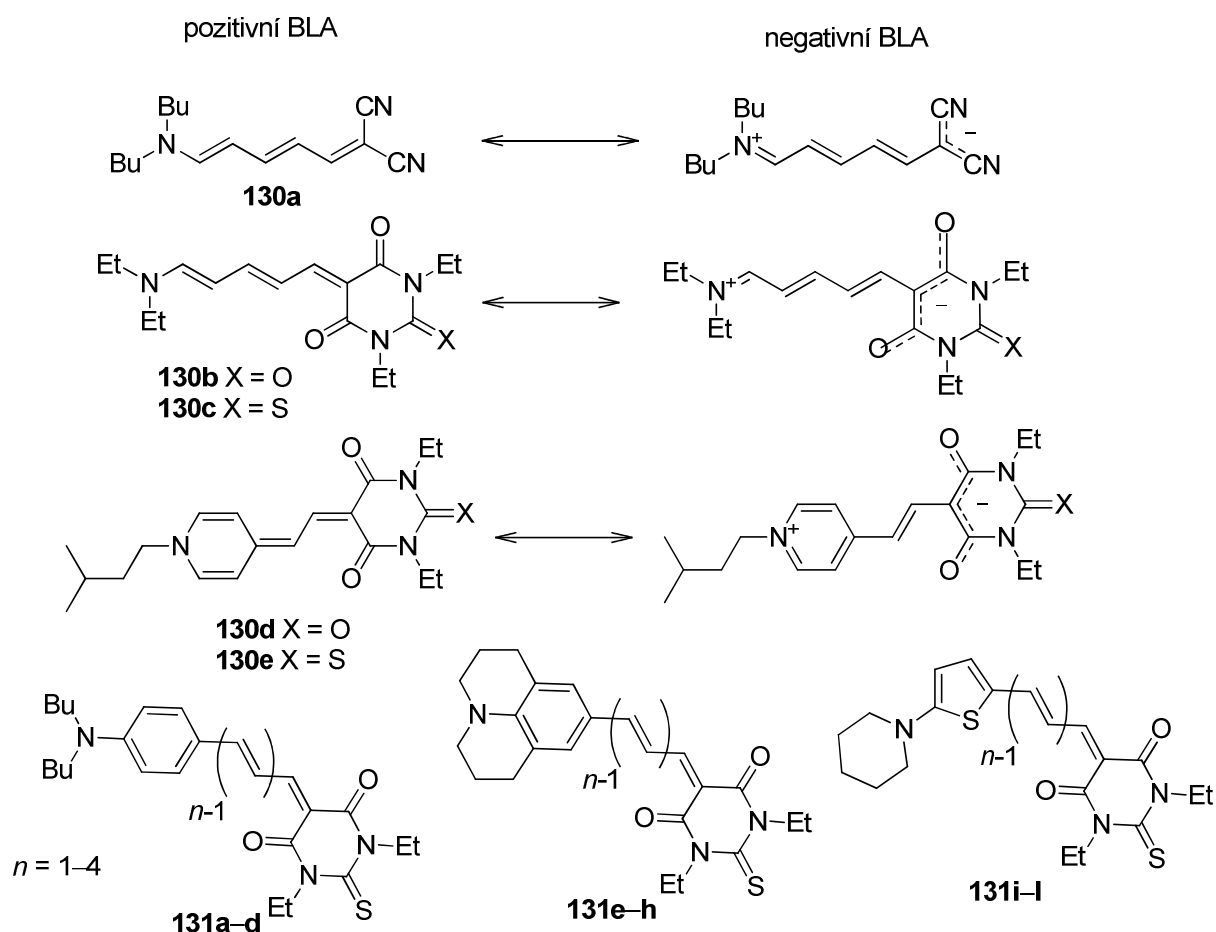
a tento chirální fragment rovněž zaručuje vznik necentrosymetrických NLO materiálů druhého druhu.<sup>156</sup>

**Tabulka 17** – Lineární a nelineární optické vlastnosti push-pull chromoforů 127–129.

Chromofor	127a	127b	127c	127d	128a	128b	129a	129b
$\lambda_{\max}$ [nm]	492 <sup>a</sup>	598 <sup>a</sup>	589 <sup>a</sup>	649 <sup>a</sup>	574 <sup>a</sup>	633 <sup>a</sup>	564 <sup>b</sup>	652 <sup>b</sup>
$\mu\beta$ [10 <sup>-48</sup> esu] <sup>c</sup>	1440	1500	3000	2202	900	1500	5920	7160

Měřeno v: <sup>a</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>b</sup>CHCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup>EFISH experiment při 1907 nm dle UV-Vis buď v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nebo DMSO.

Elektron donorní části u (T)BK-NLOforů mohou být dále reprezentovány například karbazolem a veratrolem,<sup>157</sup> ferrocenem,<sup>158</sup> *N,N*-dialkylanilinem<sup>159–161</sup> a různými dalšími dusíkatými heterocykly.<sup>162–164</sup>  $\pi$ -Můstek těchto NLOforů je pak zastupován převážně polyenovým řetězcem nebo/a 1,4-fenylenovou jednotkou.



**Obrázek 43** – Limitní rezonanční struktury v polyenech na bázi BK a TBK – studium BLA parametru.

Bourhill a spol.<sup>165</sup> se zabývali studiem merocyaninových barviv a polyenových systémů **130a–e** (Obrázek 43), u nichž se snažili kvantifikovat míru interakce mezi D a A (polarizace) respektive NLO odezvy pomocí parametru BLA (viz kapitola 1.2). Z jejich studie například vyplývá, že chromofor **130c** má o 0,014 Å menší hodnotu

BLA než barvivo **130a**, obsahuje tedy silnější akceptor. Parametr BLA byl navíc dále ovlivňován polaritou použitého rozpouštědla, neboť sloučeniny **130b–c** vykazovaly pozitivní solvatochromní efekt v nepolárních rozpouštědlech a negativní solvatochromii v rozpouštědlech polárních. Rovněž zvyšování akceptorní síly od DCV jednotky (**130a**) přes BK (**130b**) až k TBK (**130c**) mělo u těchto chromoforů za následek postupné snižování jejich koeficientu  $\mu\beta_0$  s rostoucí polaritou rozpouštědla. Design push-pull cyaninů **131a–l** (Obrázek 43) byl směřován k optimalizaci parametru BLA zaručující maximální hodnoty kvadratických hyperpolarizabilit. Experimentálně zjištěné lineární a nelineární optické vlastnosti těchto NLOforů byly vztaženy k jejich polarizaci v základním stavu (dipól momentu  $\mu$ ) respektive k BLA parametru. Bylo ověřeno, že prodlužování polyenového řetězce v každé sérii homologických sloučenin **131** rezultuje ve výrazný bathochromní posun CT-pásů, pokles BLA a exponenciální zvýšení hodnot NLO koeficientu  $\mu\beta_0$ .<sup>166</sup>

Na základě uvedené rešeršní práce lze říci, že ve srovnání s ostatními malonovými deriváty přispívá struktura barbiturového kruhu k nejvyšší polarizaci D- $\pi$ -A systémů a to díky své unikátní elektron akceptorní schopnosti. Šestičlenný barbiturový kruh zabezpečuje lepší konjugaci v porovnání s pětičlennými kruhy, jako jsou hydantoin nebo rhodanin (analoga (T)BK). Pokud bychom však měli na závěr této kapitoly vzájemně porovnat barbiturovou a 2-thiobarbiturovou jednotku, tak lze tvrdit, že optické (LO/NLO) vlastnosti závisí jednoznačně na typu chalkogenu přítomném v barbiturovém kruhu. Energie absorpčních maxim jsou u TBK-molekul obsahující atom síry menší než u sloučenin s BK kruhem. Ve většině případů dosahují TBK chromofory i vyšších hodnot optických nelinearit (viz výše uvedené příklady). Pravděpodobně je to zapříčiněno tím, že elektrony volných elektronových párů na atomu síry v TBK se lépe podílejí na delokalizaci  $\pi$ -elektronového systému a celkové polarizaci systému než je tomu u kyslíku v BK. Obecně tedy platí, že vícečlenný kruh, delší  $\pi$ -konjugovaný systém a náhrada atomu síry za atom kyslíku pozitivně ovlivňují akceptorní schopnosti daných jednotek a přispívají k zlepšené optické odezvě.

## 1.6 Shrnutí teoretické části

Akceptorní schopnost malonové kyseliny a jejich derivátů vychází ze záporného mezomerního a induktivního efektu přítomných funkčních skupin (karboxy, nitril,

apod). Tyto deriváty i malonová kyselina samotná jsou v dnešní době tak populárními akceptorními prekurzory ve světě organických push-pull chromoforů především z těchto důvodů:

- komerční dostupnost a nízká pořizovací cena,
- snadné zavedení do struktur push-pull chromoforů pomocí Knoevenagelovy kondenzace,
- rozmanitá akceptorní schopnost, díky níž lze snadno ladit optoelektronické vlastnosti cílových push-pull chromoforů.

Na výše uvedené, početné řadě vybraných chromoforů bylo dokázáno, že malonová kyselina spolu se svými deriváty může být součástí opravdu rozmanité škály organických push-pull systémů. Tyto finální D- $\pi$ -A systémy vykazují mimořádné optoelektronické vlastnosti, kterých je využíváno především v těchto aplikačních sférách:

- fotovoltaická zařízení (DSSC a BHJOSC),
- nelineární optika,
- solvatochromní/fluorescentní sondy detekující různé typy iontů či změny pH,
- medicínální využití v oblasti bio-imagingu.

Nicméně i přes zmíněnou vysokou popularitu malonové kyseliny a jejich funkčních derivátů v oblasti push-pull chromoforů chybí do této chvíle v literatuře systematická a ucelená srovnávací studie věnující se jejich akceptorním vlastnostem. Proto může tato rešeršní část disertační práce díky své rozsáhlosti, systematickému uspořádání a přehledně shrnuté aplikační stránce do jisté míry posloužit jako užitečný průvodce push-pull chromofory na bázi derivátů malonové kyseliny.

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka, TCI 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 4000. Cross-coupling reakce byly prováděny na vakuum-inertní lince ve Schlenkových baňkách. 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 silikagelem SiO<sub>2</sub> 60 F<sub>254</sub> (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm). Body tání byly stanoveny buď v otevřených kapilárách na přístroji Büchi B-540 nebo byly veškeré termální vlastnosti studovány pomocí diferenčního skenovacího kalorimetru Mettler-Toledo STARe System DSC 2/700 vybaveného FRS 6 keramickým senzorem a chladicím systémem HUBERT TC100-MT RC 23. Tepelné chování cílových sloučenin bylo měřeno v otevřených hliníkových kelímcích pod inertní atmosférou N<sub>2</sub>. DSC křivky byly stanoveny skenovací rychlostí 3 °C/min v rozmezí 25–400 °C. <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektra byla měřena v CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *d*<sub>6</sub>-DMSO a D<sub>2</sub>O 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 77,25; *d*<sub>6</sub>-DMSO – 2,55 a 39,51; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – 5,32 a 54,00; D<sub>2</sub>O – 4,80 ppm 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), d (dublet), dd (dublet dubletu), t (triplet), q (kvartet) a m (multiplet). IČ spektra byla měřena na přístroji Perkin Elmer FT-IR Spectrum BX s HATR nástavcem. 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). 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), 2-[(*E*)-3-(4-*t*-butylfenyl)-2-methylprop-2-enyliden]propandinitril (DCTB) a 9-aminoakridin (9-AA). UV/Vis spektra byla měřena na spektrofotometru Hewlett-Packard 8453 v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nebo  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  24:1. Elementární analýzy byly prováděny na přístroji EA 1108 Fisons. Pro elektrochemická měření bylo využito cyklické voltametrie (CV), rotačně-diskové voltametrie (RDV) a polarografie, měření probíhala v tříelektrodové měrné cele obsahující roztok 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  v DMF. Pracovní elektrodou byl platinový disk nebo skleněná uhlíková disková elektroda (průměr 2 mm) pro CV a RDV experimenty. Referenční elektrodou byla nasycená kalomelová elektroda (SCE), oddělená můstkem od podpůrného elektrolytu. Roli pomocné elektrody zastával platinový drát. Voltametrické měření bylo provedeno za pomoci potenciostatu PGSTAT 128N (AUTOLAB, Metrohm Autolab B.V., Utrecht, Nizozemsko) operující s NOVA 1.10 softwarem. Fotoindukovaná měření piezooptického efektu byla provedena pomocí cw He-Ne laseru (20 mW koherentní Er:YAG paprsky) při 1150 nm za využití Senarmontovy metody. Maximální změny piezooptických koeficientů byly získány pro kolizní úhel ležící v rozmezí 22–26 °.

Pro zjednodušení, celkovou přehlednost a snadnou orientaci bude experimentální část rozdělena do dvou podkapitol (2.3 a 2.4) dle syntetizovaných sérií cílových chromoforů. V první experimentální sérii, zabývající se elektron-akceptorní schopností vybraných derivátů malonové kyseliny, budou finální chromofory, jakož i výchozí látky a meziproducty, označeny písmenem A (finální chromofory **A1a–d**,...**A8a–d**). Ze stejného důvodu budou rovněž jednotlivé deriváty malonové kyseliny označovány zkratkou jejich názvu a nikoli písmenem. V druhé sérii molekul, věnující se především postupnému větvení push-pull chromoforů, budou jednotlivé finální chromofory číslovány od 1 a označeny písmenem B → **B1–B24**, výchozí látky a meziproducty pak budou číselně navazovat na finální chromofory → **B25**, atd.

*Obecná metoda pro Sonogashirovu cross-coupling reakci (metoda A):* Sonogashirova cross-coupling reakce byla provedena dle obecného protokolu.<sup>167</sup> Jodderivát **B28–B33** ( $\approx 1$  mmol) a propargylalkohol **B34** (1,2/2,4/3,6 ekv. pro jedno/dvoj/troj-násobný coupling) byly rozpuštěny ve směsi THF/ $\text{Et}_3\text{N}$  (4:1, 25 ml). Vzniklý roztok byl probubláván argonem po dobu 10 min, poté byly přidány

katalyzátory  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (0,03/0,06/0,09 ekv.) a  $\text{CuI}$  (0,03/0,06/0,09 eq.) a reakční směs byla míchána pod inertní atmosférou argonu při 25 °C po dobu 18 hod. Použitá rozpouštědla byla odpařena a surový produkt byl rozpuštěn v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 ml) a extrahován nasyceným vodným roztokem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (100 ml). Organická vrstva byla oddělena a vodná vrstva byla znovu extrahována  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 ml). Spojené organické extrakty byly vysušeny ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl následně čištěn pomocí sloupcové chromatografie.

**Obecná metoda pro Dessovu-Martinovu oxidaci (metoda B):** Dessova-Martinova oxidace byla provedena dle obecného protokolu.<sup>168–169</sup> Propargylalkohol **B35–B40** ( $\approx 1$  mmol) a Dessovo-Martinovo činidlo (1/2/3 ekv. pro jedno/dvoj/troj-násobnou oxidaci) byly rozpuštěny v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) a takto vzniklá reakční směs byla míchána při 25 °C po dobu 4 hod. Po odpaření rozpouštědla byl surový produkt čištěn pomocí sloupcové chromatografie.

**Obecná metoda pro Knoevenagelovu kondenzaci:**

- **katalýza  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (metoda C):**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalyzována Knoevenagelova kondenzace byla provedena dle obecného protokolu.<sup>170</sup> Aldehyd **A9a–A9d** nebo **B41–B52** ( $\approx 1$  mmol) a derivát malonové kyseliny (1,2/2,5/3,6 ekv. pro jedno/dvoj/trojnásobnou kondenzaci) byly rozpuštěny v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) a ke vzniklému roztoku byl přidán  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – aktivita dle Brockmanna II–III (5/10/15 ekv.). Reakční směs byla následně míchána při 25 °C po dobu 18 hod. Poté byla reakční směs zfiltrována (odstranění  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie.

Chromofory **B6**, **B10**, **B14**, **B18**, a **B22** s *N,N'*-dibutylbarbiturovou jednotkou připojenou přímo k fenylovému kruhu byly v průběhu sloupcové chromatografie částečně hydrolyzovány zpět na výchozí látky, proto byly tyto chromofory rozpuštěny v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10–20 ml) a vysráženy přidávkem hexanu. Vyloučené krystaly byly následně odfiltrovány a vysušeny.

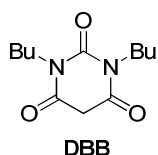
- **katalýza piperidinem (metoda D):** Piperidinem katalyzována Knoevenagelova kondenzace byla provedena dle obecného protokolu.<sup>171</sup> Aldehyd **A9a–A9d** ( $\approx 1$  mmol) a derivát malonové kyseliny (1,2/2,5 ekv. pro jedno/dvojnásobnou kondenzaci) byly rozpuštěny v  $\text{CH}_3\text{CN}$  (25 ml) a poté bylo přidáno několik kapek

piperidinu. Reakční směs byla za míchání refluxována po dobu 18 hod. Poté bylo rozpouštědlo odpařeno a surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií.

- **kondenzace s kyanooctovou kyselinou (metoda E):** Knoevenagelova kondenzace aldehydů s kyanooctovou kyselinou byla provedena dle modifikovaného literárního postupu.<sup>172</sup> Aldehyd **A9a–A9d** ( $\approx 1$  mmol) a kyanooctová kyselina **CAA** (1,5/3 ekv. pro jedno/dvojnásobnou kondenzaci) byly rozpuštěny v  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 ml) a ke vzniklému roztoku byl přidán po kapkách piperidin (0,5 ml;  $\approx 5$  ekv.). Reakční směs byla refluxována po dobu 90 min, poté bylo rozpouštědlo odpařeno a získané reziduum bylo rozpuštěno v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml). K tomuto roztoku byla po kapkách přidána octová kyselina ( $\approx 1$  ml) a reakční směs byla míchána při 25 °C po dobu 30 min. Rozpouštědlo bylo částečně odpařeno a surový produkt byl čištěn sloupcovou nebo “flash” chromatografií a poté rekrystalizován ze směsi  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ .

## 2.2 Syntéza akceptorních prekurzorů vycházejících z derivátů malonové kyseliny

### *N,N'*-Dibutylbarbiturová kyselina **DBB**

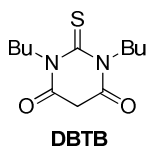


*N,N'*-Dibutylmočovina **134** byla syntetizována dle literárního postupu.<sup>173</sup> Butylamin **132** (0,7 ml, 6,85 mmol) byl rozpuštěn v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 ml) a vzniklý roztok byl ochlazen na 0 °C. Do tohoto roztoku byl po kapkách přidán butylisokyanát **133** (0,8 ml, 6,85 mmol) a reakční směs byla míchána již při 25 °C po dobu 1 hod. Rozpouštědlo bylo odpařeno a surový produkt **134** (bílá pevná látka) byl izolován v téměř kvantitativním výtěžku (1,17 g; 99 %). Surový produkt **134** byl použit v následném reakčním kroku bez dalšího čištění. EI-MS (70 eV):  $m/z$  172 ( $\text{M}^+$ , 72 %), 130 (27), 106 (27), 101 (35), 74 (44), 57 (46), 44 (100), 41 (75).

*N,N'*-Dibutylbarbiturová kyselina **DBB** byla syntetizována dle literárního postupu.<sup>174</sup> *N,N'*-Dibutylmočovina **134** (0,58 g, 3,37 mmol) a malonová kyselina **7** (0,36 g, 3,37 mmol) byly rozpuštěny v AcOH (3,9 ml). Poté byl po kapkách přidán  $\text{Ac}_2\text{O}$  (1,2 ml) a reakční směs byla míchána při 90 °C po dobu 5 hod a následně při 25 °C po dobu 18 hod. Rozpouštědla byla odpařena a surový produkt **DBB** byl čištěn sloupcovou chromatografií. Výtěžek: 0,74 g (91 %); bílo-oranžová amorfnní pevná látka; *b.t.* = 40–45 °C;  $R_f$  = 0,3 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). EI/MS (70 eV):  $m/z$  240 ( $\text{M}^+$ , 5 %), 185 (100), 98 (20), 86 (20), 70 (22), 56 (25).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):

$\delta = 0,92$  (t,  $J = 7,6$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,28–1,37 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,51–1,58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,62 (s, 2H, OCCH<sub>2</sub>CO), 3,83–3,87 ppm (m, 4H, CH<sub>2</sub>N). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 13,75, 20,12, 30,07, 39,72, 41,88, 151,48, 164,75$  ppm.

### *N,N'*-Dibutyl-2-thiobarbiturová kyselina DBTB

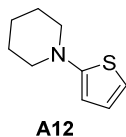


*N,N'*-Dibutylthiomočovina **136** byla syntetizována dle modifikovaného literárního postupu.<sup>173</sup> Butylamin **132** (2,15 ml, 21,74 mmol) byl rozpuštěn v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml) a vzniklý roztok byl ochlazen na 0 °C. Poté byl k roztoku po kapkách přidán butylisothiokyanát **135** (2,62 ml, 21,74 mmol) a reakční směs byla míchána při 25 °C po dobu 1 hod. Rozpouštědlo bylo odpařeno a surový produkt **136** (nažloutlá pevná látka) byl izolován téměř v kvantitativním výtěžku (4,05g; 99 %). Surový produkt **136** byl použit v následném reakčním kroku bez dalšího čištění. EI-MS (70 eV):  $m/z$  188 (M<sup>+</sup>, 100 %), 155 (25), 90 (22), 72 (30), 57 (24), 44 (28).

*N,N'*-Dibutyl-2-thiobarbiturová kyselina **DBTB** byla syntetizována dle modifikovaného literárního postupu.<sup>175</sup> Do dvouhrdlé baňky bylo předloženo 100 ml EtOH a za chlazení (0 °C) byl rozpuštěn sodík (3,5 g). Vzniklý roztok byl degasován probubláváním argonu. *N,N'*-Dibutylthiomočovina **136** (5 g, 26,6 mmol) a diethyl-malonát **DEM** (8,1 ml, 53,2 mmol) byly přidány do připraveného roztoku a ten byl následně refluxován po dobu 48 hod. Poté byla reakční směs nalita do vody (200 ml) a převážná část EtOH byla odpařena. Utvořená sraženina byla odfiltrována (nezreagovaná thiomočovina **136**) a filtrát byl nalit na ledovou drť. Ochlazený roztok byl okyselován zředěnou HCl (1:1), dokud nedošlo k vyloučení krystalů produktu (pH ~ 2). Vodná suspenze byla následně extrahována CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×100 ml). Spojené organické vrstvy byly vysušeny (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt **DBTB** byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie. Výtěžek: 2,70 g (40 %); růžovo-oranžová amorfnní pevná látka; *b.t.* = 38–46 °C;  $R_f = 0,5$  (SiO<sub>2</sub>, Hex/EtOAc 3:1). EI/MS (70 eV):  $m/z$  256 (M<sup>+</sup>, 100 %), 223 (100), 201 (76), 167 (23), 116 (37), 86 (33), 41 (25). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 0,93$  (t,  $J = 7,5$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,32–1,37 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,59–1,65 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,70 (s, 2H, OCCH<sub>2</sub>CO), 4,30–4,33 ppm (m, 4H, CH<sub>2</sub>N). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 13,94, 20,27, 29,15, 40,75, 48,13, 163,46, 180,65$  ppm.

## 2.3 Syntéza první série chromoforů (studium akceptorních schopností vybraných derivátů malonové kyseliny)

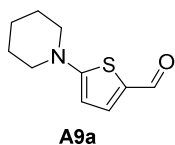
### 2.3.1 Příprava centrálního 2-(*N*-piperidinyl)thiofenu (PIT)



Uvedený PIT **A12** byl syntetizován dle literárního postupu.<sup>176</sup> Thiopen-2-thiol **A10** (20 ml, 0,215 mol) a piperidin **A11** (21,2 ml, 0,215 mol) byly rozpuštěny v 80 ml toluenu, čímž došlo k vyloučení žluté sraženiny. Vzniklá suspenze byla refluxována po dobu jedné hodiny, čímž došlo k rozpuštění sraženiny, postupnému uvolňování H<sub>2</sub>S a vzniku hnědého roztoku. Následně bylo z reakční směsi odpařeno rozpouštědlo a surový produkt byl extrahován vodou (250 ml) a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×100 ml). Spojené organické extrakty byly vysušeny (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a rozpouštědlo bylo opět odpařeno. Produkt **A12** byl následně čištěn sloupcovou chromatografií. Výtěžek: 19 g (53 %); žluto-hnědá kapalina; *R<sub>f</sub>* = 0,9 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). EI/MS (70 eV): *m/z* 167 (M<sup>+</sup>, 100 %), 126 (16), 111 (29). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1,57–1,62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,72–1,78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,14–3,17 (m, 4H, CH<sub>2</sub>N), 6,14 (dd, *J*<sub>1</sub> = 3,6 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1,2 Hz, 1H, CHth), 6,60 (dd, *J*<sub>1</sub> = 5,2 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1,2 Hz, 1H, CHth), 6,81 ppm (dd, *J*<sub>1</sub> = 5,2 Hz, *J*<sub>2</sub> = 3,6 Hz, 1H, CHth). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, 25 °C): δ = 23,9, 25,6, 53,0, 104,9, 111,8, 126,2, 160,4 ppm. Tato experimentální NMR data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>177</sup>

### 2.3.2 Příprava aldehydů s centrální PIT jednotkou

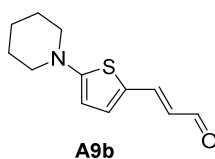
#### 5-(*N*-Piperidinyl)thiopen-2-karbaldehyd **A9a**



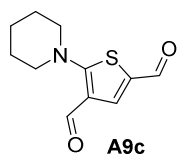
Uvedený aldehyd **A9a** byl syntetizován dle literárního postupu.<sup>166</sup> PIT **A12** (1 g, 5,98 mmol) byl rozpuštěn v suchém THF (20 ml) a vzniklý roztok byl ochlazen na –78 °C. Roztok byl probublán argonem (15 min), poté bylo přikapáno *n*-BuLi (4,8 ml, 1,6 M roztok v hexanu, 7,77 mmol) a reakční směs byla míchána při uvedené teplotě po dobu 1 hod. Po uplynutí této doby bylo do reakční směsi přidáno 0,66 ml DMF (8,37 mmol) a reakční směs byla již dále míchána mimo Dewarovu nádobu, dokud samovolně nedosáhla 25 °C (cca 30 min). Následně byla k reakční směsi přikapána zředěná HCl (5 ml, 3M) a reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě dalších 0,5 hod. K této směsi byl za míchání poté přidán NaOH (5 ml, 10 % vod. roztok) a reakční směs byla extrahována nas. vod. roztokem NaCl (200 ml) a etherem (2×100 ml). Spojené

organické extrakty byly vysušeny ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt **A9a** byl následně čištěn sloupcovou chromatografií. Výtěžek: 0,6 g (51 %); zeleno-žlutá pevná látka; *b.t.* = 95 °C;  $R_f$  = 0,7 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  6:1). EI/MS (70 eV):  $m/z$  195 ( $\text{M}^+$ , 100 %), 154 (14), 138 (25).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 1,62–1,72 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3,31–3,34 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 6,05 (d,  $J$  = 4,4 Hz, 1H, CHth), 7,45 (d,  $J$  = 4,4 Hz, 1H, CHth), 9,48 ppm (s, 1H, CHO).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 23,7, 25,1, 51,1, 104,1, 126,7, 140,5, 168,6, 180,5 ppm. Tato experimentální NMR data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>177</sup>

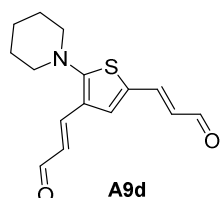
### (2E)-3-[5-(N-Piperidinyl)thiofen-2yl]akrylaldehyd **A9b**



Uvedený aldehyd **A9b** byl syntetizován dle literárního postupu.<sup>166</sup> PIT **A12** (5 g, 29,8 mmol) byl rozpuštěn v suchém THF (100 ml) a vzniklý roztok byl ochlazen na –78 °C. Roztok byl probublán argonem (15 min), poté bylo přikapáno *n*-BuLi (24,25 ml, 1,6 M roztok v hexanu, 38,8 mmol) a reakční směs byla míchána při uvedené teplotě po dobu 1 hod. Po uplynutí této doby bylo do reakční směsi přidáno 4,14 ml 3-(*N,N*-dimethylamino)akroleinu **A13** (41,8 mmol) a reakční směs byla již dále míchána mimo Dewarovu nádobu, dokud samovolně nedosáhla 25 °C (cca 30 min). Následně byla k reakční směsi přikapána zředěná HCl (25 ml, 3M) a reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě dalších 0,5 hod. K této směsi byl za míchání poté přidán NaOH (25 ml, 10 % vod. roztok) a reakční směs byla extrahována nas. vod. roztokem NaCl (300 ml) a etherem (2×150 ml). Spojené organické extrakty byly vysušeny ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl následně čištěn „flash“ chromatografií. Výtěžek: 4,88 g (84 %); červeno-hnědá pevná látka; *b.t.* = 85 °C;  $R_f$  = 0,7 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  6:1). EI/MS (70 eV):  $m/z$  221 ( $\text{M}^+$ , 83 %), 192 (26), 167 (100).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 1,59–1,63 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,66–1,71 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,25–3,28 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 5,98 (d,  $J$  = 4,4 Hz, 1H, CHth), 6,05 (dd,  $J_1$  = 15,2 Hz,  $J_2$  = 8,0 Hz, 1H, CH), 7,07 (d,  $J$  = 4,0 Hz, 1H, CHth), 7,38 (d,  $J$  = 15,2 Hz, 1H, CH), 9,42 ppm (d,  $J$  = 7,6 Hz, 1H, CHO).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 23,7, 25,1, 51,3, 104,4, 120,8, 123,3, 136,6, 146,2, 165,0, 192,6 ppm. Tato experimentální NMR data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>178</sup>

**5-(*N*-Piperidinyl)thiofen-2,4-dikarbaldehyd A9c**

Uvedený aldehyd **A9c** byl syntetizován dle modifikovaného literárního postupu.<sup>179</sup> PIT **A12** (6,5 g, 38,9 mmol) byl rozpuštěn v DMF (22 ml) a tento roztok byl ochlazen na 0 °C, poté byl po kapkách přidán POCl<sub>3</sub> (7,15 ml, 77,7 mmol). Reakční směs byla zahřívána na 50 °C po dobu 0,5 hod, poté ochlazená na laboratorní teplotu a nalita do intenzivně míchaného systému voda/led (200 ml). K tomuto roztoku byl postupně přidáván nas. vod. roztok Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dokud nebylo dosaženo pH ~ 9. Zalkalizovaný roztok byl extrahován pomocí CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×50 ml), spojené organické extrakty byly vysušeny (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt **A9c** byl čištěn „flash“ chromatografií. Výtěžek: 5,9 g (64 %); hnědá pevná látka; *b.t.* = 80 °C; *R<sub>f</sub>* = 0,7 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 6:1). EI/MS (70 eV): *m/z* 223 (M<sup>+</sup>, 100 %), 206 (45), 178 (46). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1,65–1,68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,72–1,78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,50–3,53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>N), 7,82 (s, 1H, CH<sub>th</sub>), 9,56 (s, 1H, CHO), 9,64 ppm (s, 1H, CHO). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 23,5, 25,4, 55,4, 121,1, 126,7, 143,0, 171,5, 181,6, 182,1 ppm. FT-IR (HATR): ν = 2922, 2849, 1635, 1495, 1316, 1233, 1150, 1129, 1018, 987, 625 cm<sup>-1</sup>. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: vypočteno pro C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>S<sup>+</sup> ([M+H]<sup>+</sup>): 224,07398; nalezeno 224,07405.

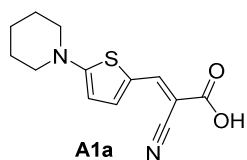
**(2*E*,2'*E*)-3,3'-[5-(*N*-Piperidinyl)thiofen-2,4-diyl]diakrylaldehyd A9d**

Uvedený aldehyd **A9d** byl syntetizován dle modifikovaného literárního postupu.<sup>166</sup> Aldehyd **A9c** (275 mg, 1,23 mmol) a Wittigovo činidlo **A14** (1 g, 2,71 mmol) byly rozpuštěny v suchém THF (40 ml). Tento roztok byl probublán argonem (15 min), poté bylo přidáno 88 mg NaH (3,7 mmol) a reakční směs byla míchána při 25 °C po dobu 12 hod. Poté byla reakční směs extrahována vodou (100 ml) a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×50 ml). Spojené organické extrakty byly vysušeny (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a rozpouštědla byla odpařena. Odpařený pevný podíl byl rozpuštěn opět v THF (25 ml), za míchání bylo k roztoku přidáno 20 ml zředěné HCl (10 %) a roztok byl míchán další 1 hod. Reakční směs byla následně extrahována vodou (100 ml) a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×50 ml). Spojené organické extrakty byly vysušeny (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií. Výtěžek: 250 mg (74 %); červeno-hnědá pevná látka; *b.t.* = 159 °C; *R<sub>f</sub>* = 0,5 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 10:1). EI/MS (70 eV): *m/z* 275 (M<sup>+</sup>, 89 %), 246 (100), 190 (24), 178 (23), 162 (24),

135 (21).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 1,61\text{--}1,65$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,73–1,78 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,14–3,16 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 6,23 (dd,  $J_1 = 15,2$  Hz,  $J_2 = 7,6$  Hz, 1H, CH), 6,38 (dd,  $J_1 = 15,6$  Hz,  $J_2 = 7,6$  Hz, 1H, CH), 7,26 (s, 1H, CHth), 7,32 (d,  $J = 15,6$  Hz, 1H, CH), 7,40 (d,  $J = 15,6$  Hz, 1H, CH), 9,52 (d,  $J = 7,6$  Hz, 1H, CHO), 9,58 ppm (d,  $J = 7,6$  Hz, 1H, CHO).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 23,7, 25,6, 56,0, 122,2, 125,5, 126,6, 128,4, 132,1, 143,6, 144,7, 166,9, 192,6, 193,7$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2937, 2363, 1652, 1594, 1521, 1119, 954, 820$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{S}^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 276,10528; nalezeno 276,10506.

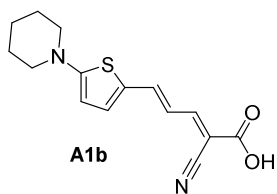
### 2.3.3 Závěrečná Knoevenagelova kondenzace

#### Chromofor A1a



Uvedený chromofor **A1a** byl syntetizován z aldehydu **A9a** (195 mg; 1 mmol) dle obecné metody E. Výtěžek: 215 mg (82 %); cihlově oranžová pevná látka;  $R_f = 0,6$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  10:1);  $b.t. = 130$  °C.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $d_6$ -DMSO, 25 °C):  $\delta = 1,66$  (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3,50–3,51 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,50 (d,  $J = 4,5$  Hz, 1H, CHth), 7,79 (d,  $J = 4,5$  Hz, 1H, CHth), 8,12 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $d_6$ -DMSO, 25 °C):  $\delta = 23,1, 24,7, 50,8, 104,6, 119,5, 119,8, 141,9, 144,1, 166,4, 166,6$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2920, 2852, 2359, 2201, 1648, 1571, 1496, 1402, 1238, 1197, 1174, 1132, 1099, 1012, 888, 758, 661$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (9-AA)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^+$  ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ ): 261,06922; nalezeno 261,07157.

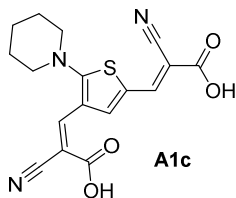
#### Chromofor A1b



Uvedený chromofor **A1b** byl syntetizován z aldehydu **A9b** (221 mg; 1 mmol) dle obecné metody E. Výtěžek: 110 mg (38 %); červeno-černá pevná látka;  $R_f = 0,6$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  10:1);  $b.t. = 155$  °C.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 25 °C):  $\delta = 1,60\text{--}1,65$  (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3,30–3,32 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,19 (d,  $J = 4,0$  Hz, 1H, CHth), 6,33 (dd,  $J_1 = 12$  Hz,  $J_2 = 15$  Hz, 1H, CH), 7,13 (d,  $J = 4,0$  Hz, 1H, CHth), 7,31 (d,  $J = 14,5$  Hz, 1H, CH), 7,70 ppm (d,  $J = 12$  Hz, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 25 °C):  $\delta = 23,2, 24,6, 50,8, 69,8, 104,5, 116,2, 118,8, 124,4, 134,5, 137,6, 150,3, 162,2, 165,8$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2834, 2361, 2210, 1584,$

1441, 1312, 1223, 1146, 1074, 964, 888, 763  $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DCTB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 289,10052; nalezeno 289,17153.

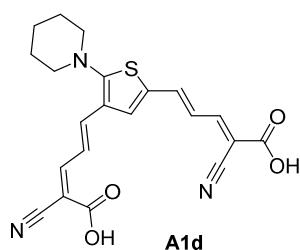
### Chromofor A1c



Uvedený chromofor **A1c** byl syntetizován z aldehydu **A9c** (223 mg; 1 mmol) dle obecné metody E. Výtěžek: 290 mg (81 %); tmavě oranžová pevná látka;  $R_f = 0,9$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  1:1).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 25 °C):  $\delta = 1,65\text{--}1,74$  (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3,36–3,38 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7,86 (s, 1H, CH), 7,90 (s, 1H, CH), 7,96 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 25 °C):  $\delta = 23,0, 25,1, 56,0, 99,4, 102,9, 115,3, 119,2, 119,7, 122,1, 137,4, 143,7, 145,0, 169,2, 169,4, 171,2$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 3404, 2210, 1603, 1444, 1357, 1338, 1288, 1183, 789$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (9-AA)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}^+$  ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ ): 356,06995; nalezeno 356,07267.

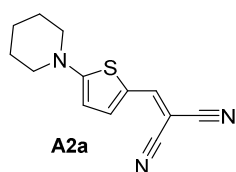
### Chromofor A1d



Uvedený chromofor **A1d** byl syntetizován z aldehydu **A9d** (276 mg; 1 mmol) dle obecné metody E. Výtěžek: 278 mg (68 %); červeno-hnědá pevná látka;  $R_f = 0,9$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 25 °C):  $\delta = 1,53\text{--}1,54$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,70 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,00–3,03 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,51 (dd,  $J_1 = 11,6$  Hz,  $J_2 = 14,8$  Hz, 1H, CH), 6,84 (dd,  $J_1 = 11,6$  Hz,  $J_2 = 15,2$  Hz, 1H, CH), 6,97 (d,  $J = 15,2$  Hz, 1H, CH), 7,26 (d,  $J = 14,8$  Hz, 1H, CH), 7,39 (s, 1H, CHth), 7,57 (d,  $J = 11,6$  Hz, 1H, CH), 7,65 ppm (d,  $J = 11,6$  Hz, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  nebylo změřeno kvůli velmi nízké rozpustnosti chromoforu **A1d** v běžných deuterovaných rozpouštědlech. FT-IR (HATR):  $\nu = 2359, 2215, 1594, 1365, 1298, 1154, 980, 789$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DCTB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 409,10908; nalezeno 409,11051.

### Chromofor A2a

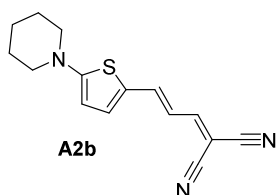


Uvedený chromofor **A2a** byl syntetizován z aldehydu **A9a** (195 mg; 1 mmol) a malondinitrilu **MDN** (79 mg; 1,2 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 200 mg (82 %); oranžová pevná látka;  $R_f = 0,75$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); *b.t.* = 143 °C (lit.<sup>177</sup> = 141–142 °C).

Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$ : C 64,17, H 5,39, N 17,27, S 13,18 %;

nalezeno C 64,09, H 5,43, N 17,19, S 12,94 %.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 1,68\text{--}1,75$  (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3,46–3,48 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,13 (d,  $J = 4,5$  Hz, 1H, CHth), 7,33 (s, 1H, CHth), 7,39 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 23,8, 25,6, 52,1, 105,9, 117,0, 117,8, 119,7, 145,7, 148,7, 170,8$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2918, 2190, 1575, 1513, 1487, 1446, 1402, 1266, 1078, 769$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 243,08247; nalezeno 243,08273. Tato experimentální data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>180</sup>

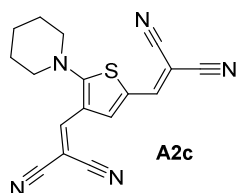
### Chromofor A2b



Uvedený chromofor **A2b** byl syntetizován z aldehydu **A9b** (222 mg; 1 mmol) a malondinitrilu **MDN** (80 mg; 1,2 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 200 mg (74 %); fialová pevná látka;  $R_f = 0,7$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $b.t. = 155$  °C. Elementární

analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ : C 66,88, H 5,61, N 15,60, S 11,90 %; nalezeno C 66,82, H 5,70, N 15,59, S 11,79 %.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 1,66\text{--}1,75$  (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3,39–3,41 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,07 (d,  $J = 4,5$  Hz, 1H, CHth), 6,42 (dd,  $J_1 = 12$  Hz,  $J_2 = 14$  Hz, 1H, CH), 7,16–7,19 (m, 2H, CHth+CH), 7,29 ppm (d,  $J = 12$  Hz, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 23,7, 25,2, 51,5, 106,0, 114,3, 114,5, 116,5, 123,8, 140,3, 143,4, 159,0, 167,4$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2919, 2852, 2189, 1578, 1514, 1421, 1326, 1218, 1166, 1127, 1058, 963$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 269,09812; nalezeno 269,09854.

### Chromofor A2c

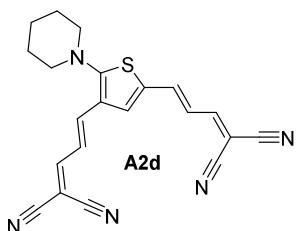


Uvedený chromofor **A2c** byl syntetizován z aldehydu **A9c** (222 mg; 1 mmol) a malondinitrilu **MDN** (165 mg; 2,5 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 261 mg (82 %); vínově červená pevná látka;  $R_f = 0,8$  ( $\text{SiO}_2$ ; EtOAc/Hex 1:1);  $b.t. = 215$  °C.

Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{S}$ : C 63,93, H 4,10, N 21,93, S 0,04 %; nalezeno C 63,70, H 4,15, N 21,89, S 9,87 %.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 1,77\text{--}1,79$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,83–1,86 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,55–3,57 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7,48 (s, 1H, CH), 7,65 (s, 1H, CH), 8,08 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 23,4, 25,7, 57,0, 113,5, 113,8, 114,4, 114,5, 114,9, 122,6, 139,6, 149,1,$

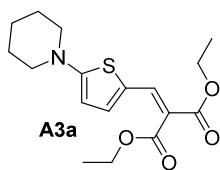
150,3, 173,9 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2923, 2208, 1538, 1502, 1442, 1350, 1225, 1198, 853 \text{ cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{S}^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 319,08862; nalezeno 319,08904.

### Chromofor A2d



Uvedený chromofor **A2d** byl syntetizován z aldehydu **A9d** (276 mg; 1 mmol) a malondinitrilu **MDN** (165 mg; 2,5 mmol) dle obecné metody C. Po sloupcové chromatografii byl pevný produkt suspendován ve 20 ml hexanu a suspenze byla refluxována po dobu 15 min. Sraženina byla poté odfiltrována, promyta 10 ml EtOAc a vysušena. Chromofor **A2d** je omezeně rozpustný v běžných chlorovaných rozpouštědlech. Výtěžek: 242 mg (65 %); černá pevná látka;  $R_f = 0,8$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $b.t. = 261 \text{ }^\circ\text{C}$ . Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{S}$ : C 67,90, H 4,61, N 18,85, S 8,63 %; nalezeno C 66,92, H 4,47, N 18,89, S 8,04 %.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1,70\text{--}1,80$  (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3,35–3,36 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,70 (dd,  $J_1 = 12 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 15 \text{ Hz}$ , 1H, CH), 6,90 (dd,  $J_1 = 11,5 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 15 \text{ Hz}$ , 1H, CH), 7,13 (d,  $J = 15 \text{ Hz}$ , 1H, CH), 7,26 (d,  $J = 14,5 \text{ Hz}$ , 1H, CH), 7,42 (s, 1H, CHth), 7,50 (d,  $J = 12 \text{ Hz}$ , 1H, CH), 7,55 ppm (d,  $J = 12 \text{ Hz}$ , 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 23,9, 26,0, 56,4, 79,2, 79,6, 113,1, 114,9, 115,0, 119,8, 120,6, 121,6, 128,0, 134,9, 141,5, 142,3, 159,6, 160,8, 170,1$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2352, 2205, 1559, 1475, 1345, 1217, 1153, 975 \text{ cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{S}^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 371,11992; nalezeno 371,12018.

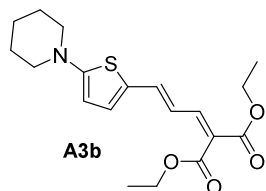
### Chromofor A3a



Uvedený chromofor **A3a** byl syntetizován z aldehydu **A9a** (195 mg; 1 mmol) a diethyl-malonátu **DEM** (192 mg; 1,2 mmol) dle obecné metody D. Výtěžek: 165 mg (49 %); žluto-oranžový viskózní olej;  $R_f = 0,6$  ( $\text{SiO}_2$ ; Hex/EtOAc 2:1). Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}$ : C 60,51, H 6,87, N 4,15, S 9,50 %; nalezeno C 60,52, H 7,00, N 4,20, S 9,49 %.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1,29$  (t,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,36 (t,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,61–1,71 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3,28–3,31 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4,23 (q,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,34 (q,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5,99 (d,  $J = 5,5 \text{ Hz}$ , 1H, CHth), 7,18 (d,  $J = 5,5 \text{ Hz}$ , 1H, CHth), 7,77 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 14,4, 14,5, 23,8, 25,2, 51,2, 61,0, 61,4, 103,9,$

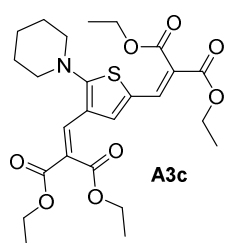
111,8, 120,4, 139,5, 141,2, 166,2, 167,2, 167,6 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2936, 2855, 1694, 1589, 1514, 1441, 1376, 1239, 1055, 887, 856, 756 \text{ cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NO}_4\text{S}^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 338,14206; nalezeno 338,14377.

### Chromofor A3b



Aldehyd **A9b** (221 mg; 1 mmol) a diethyl-malonát **DEM** (160 mg; 1 mmol) byly rozpuštěny v  $\text{CH}_3\text{CN}$  (25 ml). K připravenému roztoku byl přidán  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (510 mg; 5 mmol) a několik kapek piperidinu a reakční směs byla refluxována po dobu 4 hod, poté již míchána při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu dalších 16 hod. Reakční směs byla zfiltrována (odstranění  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt **A3b** byl čištěn sloupcovou chromatografií ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{aceton}$  100:5). Výtěžek: 280 mg (77 %); tmavě červená pevná látka;  $R_f = 0,9$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{aceton}$  100:5);  $b.t. = 62 \text{ }^\circ\text{C}$ . Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{S}$ : C 62,78, H 6,93, N 3,85, S 8,82 %; nalezeno C 62,74, H 7,11, N 3,82, S 8,71 %.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1,29$  (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $1,36$  (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $1,59\text{--}1,62$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $1,67\text{--}1,71$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $3,23\text{--}3,25$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $4,23$  (q,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $4,32$  (q,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $5,93$  (d,  $J = 4 \text{ Hz}$ , 1H, CHth),  $6,74$  (dd,  $J_1 = 12 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 15 \text{ Hz}$ , 1H, CH),  $6,92$  (d,  $J = 4 \text{ Hz}$ , 1H, CHth),  $7,03$  (d,  $J = 14,5 \text{ Hz}$ , 1H, CH),  $7,50$  ppm (d,  $J = 12 \text{ Hz}$ , 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 14,5, 14,5, 23,8, 25,2, 51,4, 61,01, 61,04, 104,2, 117,3, 118,9, 125,9, 133,9, 139,6, 148,0, 163,3, 165,8, 166,2$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2920, 2850, 2368, 1690, 1577, 1522, 1436, 1314, 1204, 1137, 1049, 1027, 749 \text{ cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{NO}_4\text{S}^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 364,15771; nalezeno 364,15930.

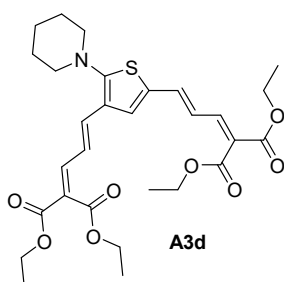
### Chromofor A3c



Uvedený chromofor **A3c** byl syntetizován z aldehydu **A9c** (222 mg; 1 mmol) a diethyl-malonátu **DEM** (400 mg; 2,5 mmol) dle obecné metody D. Výtěžek: 238 mg (47 %); žluto-hnědý viskózní olej;  $R_f = 0,8$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  20:1). Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NO}_8\text{S}$ : C 59,15, H 6,55, N 2,76, S 6,32 %; nalezeno C 59,27, H 6,70, N 2,61, S 6,12 %.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1,25\text{--}1,34$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ),  $1,57\text{--}1,61$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $1,70\text{--}1,74$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $3,14\text{--}3,17$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $4,20\text{--}4,25$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $4,30\text{--}4,36$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $7,22$

(s, 1H, CH), 7,53 (s, 1H, CH), 7,59 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 14,17, 14,29, 14,32, 23,8, 25,7, 56,2, 61,46, 61,50, 61,86, 61,89, 118,7, 118,8, 122,0, 124,1, 133,9, 135,8, 136,5, 164,8, 164,9, 166,7, 167,0, 169,6 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu$  = 2922, 2851, 1616, 1540, 1417, 1348, 1137, 1110, 1051, 1002, 973, 885, 786  $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NO}_8\text{S}^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 507,19214; nalezeno 507,19402.

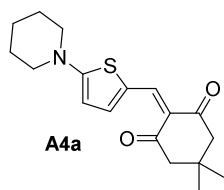
### Chromofor A3d



Aldehyd **A9d** (276 mg; 1 mmol) a diethyl-malonát **DEM** (400 mg; 2,5 mmol) byly rozpuštěny v  $\text{CH}_3\text{CN}$  (15 ml). K připravenému roztoku byl přidán  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (510 mg; 5 mmol) a několik kapek piperidinu a reakční směs byla refluxována po dobu 16 hod. Reakční směs byla zfiltrována (odstranění  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt **A3d**

byl čištěn sloupcovou chromatografií ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/Hex 2:3 a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /EtOAc 20:1). Výtěžek: 302 mg (54 %); červená pevná látka;  $R_f$  = 0,7 ( $\text{SiO}_2$ ; EtOAc/Hex 2:3); *b.t.* = 123 °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{NO}_8\text{S}$ : C 62,23, H 6,66, N 2,50, S 5,73 %; nalezeno C 61,97, H 6,82, N 2,47, S 5,61 %.  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 1,29–1,38 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1,59–1,63 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,72–1,78 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,04–3,07 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4,22–4,28 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4,31–4,37 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,86 (dd,  $J_1$  = 11,6 Hz,  $J_2$  = 14,8 Hz, 1H, CH), 6,93–7,02 (m, 3H, CH+CHth), 7,12 (s, 1H, CH), 7,44 (d,  $J$  = 11,6 Hz, 1H, CH), 7,48 ppm (dd,  $J_1$  = 1,6 Hz,  $J_2$  = 9,2 Hz, 1H, CH).  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 14,43, 14,50, 23,9, 25,8, 56,1, 61,41, 61,44, 61,46, 121,3, 121,9, 123,0, 123,3, 124,9, 129,3, 131,1, 136,4, 137,7, 145,86, 145,92, 146,7, 163,6, 165,2, 165,3, 165,7, 165,9 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu$  = 2978, 2936, 2854, 1718, 1587, 1443, 1375, 1208, 1144, 1058, 1021, 858  $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{NO}_8\text{S}^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 559,22344; nalezeno 559,22518.

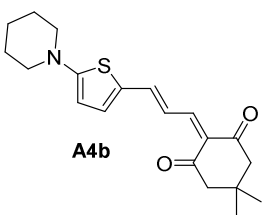
### Chromofor A4a



Uvedený chromofor **A4a** byl syntetizován z aldehydu **A9a** (195 mg; 1 mmol) a dimedonu **DMD** (168 mg; 1,2 mmol) dle obecné metody D. Výtěžek: 260 mg (82 %); oranžová pevná látka;  $R_f$  = 0,6 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /EtOAc 1:1); *b.t.* = 205 °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$ : C 68,10, H 7,30, N 4,41, S 10,10 %; nalezeno C

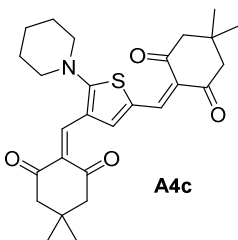
68,02, H 7,35, N 4,40, S 10,05 %.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 1,05 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,71 (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2,44 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,55–3,56 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,33 (d,  $J$  = 5 Hz, 1H, CHth), 7,62 (d,  $J$  = 4,5 Hz, 1H, CHth), 8,12 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 23,8, 25,5, 28,8, 30,8, 51,3, 52,2, 108,9, 115,4, 123,8, 143,4, 152,8, 173,7, 197,2 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu$  = 2940, 2855, 1647, 1585, 1558, 1482, 1440, 1374, 1356, 1243, 1188, 1122, 1091, 1018, 890, 758  $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 318,15223; nalezeno 318,15252.

### Chromofor A4b



Aldehyd **A9b** (221 mg; 1 mmol) a dimedon **DMD** (168 mg; 1,2 mmol) byly rozpuštěny v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 ml) a k tomuto roztoku bylo přidáno několik kapek piperidinu. Reakční směs byla míchána při 25 °C po dobu 16 hod, poté bylo odpařeno rozpouštědlo a surový produkt **A4b** byl čištěn sloupcovou chromatografií ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  1:1). Výtěžek: 85 mg (25 %); fialová pevná látka;  $R_f$  = 0,8 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  1:1);  $b.t.$  = 169 °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$ : C 69,93, H 7,34, N 4,08, S 9,34 %; nalezeno C 69,99, H 7,51, N 4,02, S 9,11 %.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 1,04 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,64–1,73 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2,44 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,38–3,40 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,07 (d,  $J$  = 4,5 Hz, 1H, CHth), 7,19 (d,  $J$  = 4,5 Hz, 1H, CHth), 7,40 (d,  $J$  = 13,5 Hz, 1H, CH), 7,79 (d,  $J$  = 12,5 Hz, 1H, CH), 7,86–7,91 ppm (m, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 23,7, 25,2, 28,8, 30,6, 51,5, 106,3, 119,1, 122,3, 126,2, 139,9, 149,5, 152,9, 167,6, 198,4 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu$  = 2935, 2851, 1613, 1540, 1346, 1212, 1108, 1002, 784  $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{S}^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 344,16788; nalezeno 344,16822.

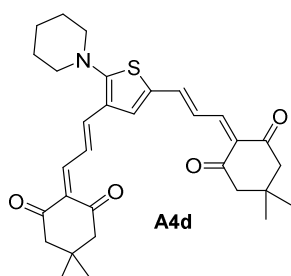
### Chromofor A4c



Aldehyd **A9c** (223 mg; 1 mmol) a dimedon **DMD** (350 mg; 2,5 mmol) byly rozpuštěny v  $\text{CHCl}_3$  (30 ml) a k tomuto roztoku bylo přidáno několik kapek piperidinu. Reakční směs byla míchána při 40 °C po dobu 16 hod, poté bylo rozpouštědlo odpařeno a surový produkt byl rozpuštěn v  $\text{EtOAc}$  (5 ml) a následně vysrážen z roztoku pomocí hexanu. Sraženina byla odfiltrována a poté

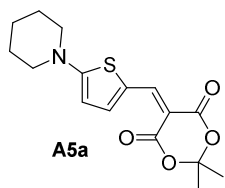
rozpuštěna a čištěna pomocí krátké „flash“ chromatografie (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/Hex 2:1). Po odpaření byl produkt opět vysrážen ze směsi EtOAc/hexan, jelikož je nestabilní na silikagelu SiO<sub>2</sub>. Výtěžek: 61 mg (13 %); červeno-fialová pevná látka;  $R_f = 0,4$  (SiO<sub>2</sub>; EtOAc/Hex 2:1);  $b.t. = 204$  °C. Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>4</sub>S: C 67,35, H 7,11, N 3,00, S 6,66 %; nalezeno C 67,21, H 7,05, N 2,98, S 6,05 %. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 1,07$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,10 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,74–1,81 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2,50 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,56 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,58 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,62 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7,86 (s, 1H, CH), 8,14 (s, 1H, CH), 8,41 ppm (s, 1H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 23,9, 26,0, 28,82, 28,84, 30,3, 30,6, 52,2, 52,6, 53,2, 54,3, 56,4, 119,0, 120,8, 123,0, 125,9, 141,9, 145,6, 152,7, 178,9, 197,48, 197,50, 198,43, 198,45$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2930, 2860, 1648, 1624, 1467, 1351, 1288, 1233, 1201, 1133, 1116, 955, 646$  cm<sup>-1</sup>. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>NO<sub>4</sub>S<sup>+</sup> ([M+H]<sup>+</sup>): 468,22031; nalezeno 468,22239.

#### Chromofor A4d



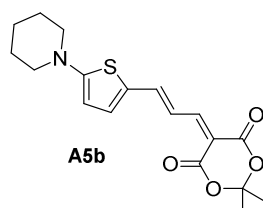
Uvedený chromofor **A4d** byl syntetizován z aldehydu **A9d** (276 mg; 1 mmol) a dimedonu **DMD** (350 mg; 2,5 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 210 mg (40 %); černá pevná látka;  $R_f = 0,85$  (SiO<sub>2</sub>; EtOAc/Hex 2:1). Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>4</sub>S: C 70,64, H 7,18, N 2,70, S 6,17 %; nalezeno C 70,31, H 7,29, N 2,47, S 5,59 %.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 1,05$ – $1,06$  (2×s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1,67–1,69 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,76–1,81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,49–2,51 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3,29–3,31 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 7,22 (d,  $J = 15$  Hz, 1H, CH), 7,33 (d,  $J = 15$  Hz, 1H, CH), 7,39 (s, 1H, CHth), 7,74 (t,  $J = 12,5$  Hz, 2H, CH), 7,93 (dd,  $J_1 = 12$  Hz,  $J_2 = 14,5$  Hz, 1H, CH), 8,03 ppm (dd,  $J_1 = 12,5$  Hz,  $J_2 = 15$  Hz, 1H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 23,8, 25,7, 28,8, 30,4, 52,42, 52,47, 54,1, 56,0, 123,3, 123,4, 123,8, 126,6, 126,9, 129,8, 133,8, 145,4, 146,3, 151,4, 152,5, 168,6, 198,1, 198,4, 199,16, 199,22$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2934, 2865, 2359, 1642, 1549, 1486, 1367, 1234, 1134, 973, 777$  cm<sup>-1</sup>. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>NO<sub>4</sub>S<sup>+</sup> ([M+H]<sup>+</sup>): 520,25161; nalezeno 520,25237.

**Chromofor A5a**

Uvedený chromofor **A5a** byl syntetizován z aldehydu **A9a** (195 mg; 1 mmol) a Meldrumovy kyseliny **MEL** (172 mg; 1,2 mmol) dle obecné metody D v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> při 25 °C. Výtěžek: 128 mg (40 %); oranžová pevná látka; *R<sub>f</sub>* = 0,4 (SiO<sub>2</sub>; Hex/EtOAc

1:2); *b.t.* = 184 °C. Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>S: C 59,79, H 5,96, N 4,36, S 9,98 %; nalezeno C 59,87, H 6,02, N 4,36, S 9,89 %. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1,71–1,73 (m, 12H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>), 3,55–3,56 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 6,28 (d, *J* = 5,2 Hz, 1H, CHth), 7,56 (d, *J* = 4,8 Hz, 1H, CHth), 8,22 ppm (s, 1H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 23,8, 25,5, 27,5, 51,6, 93,0, 103,6, 108,0, 122,1, 146,6, 151,9, 163,7, 165,8, 175,0 ppm. FT-IR (HATR): ν = 2923, 2854, 1672, 1493, 1372, 1256, 1177, 1005, 929, 770 cm<sup>-1</sup>. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: vypočteno pro C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>4</sub>S<sup>+</sup> ([M+H]<sup>+</sup>): 322,11075; nalezeno 322,13881.

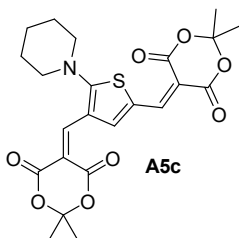
**Chromofor A5b**

Uvedený chromofor **A5b** byl syntetizován z aldehydu **A9b** (221 mg; 1 mmol) a Meldrumovy kyseliny **MEL** (216 mg; 1,5 mmol) dle obecné metody C v CH<sub>3</sub>CN při 85 °C po dobu 48 hod. Výtěžek: 153 mg (44 %); fialová pevná látka; *R<sub>f</sub>* = 0,6

(SiO<sub>2</sub>; Hex/EtOAc 1:2); *b.t.* = 213 °C. Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>S: C 62,23, H 6,09, N 4,03, S 9,23 %; nalezeno C 62,13, H 6,15, N 4,01, S 9,07 %. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1,70–1,73 (m, 12H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>), 3,42–3,45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 6,12 (d, *J* = 4,8 Hz, 1H, CHth), 7,27 (d, *J* = 4,8 Hz, 1H, CHth), 7,38 (d, *J* = 14 Hz, 1H, CH), 7,58 (t, *J* = 13,2 Hz, 1H, CH), 8,00 ppm (d, *J* = 12,8 Hz, 1H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 23,7, 25,3, 27,5, 51,7, 100,9, 103,8, 106,9, 117,6, 125,5, 141,6, 149,1, 157,6, 162,7, 165,0, 168,9 ppm. FT-IR (HATR): ν = 2852, 2358, 1673, 1514, 1469, 1410, 1349, 1210, 1138, 1112, 987, 927, 758 cm<sup>-1</sup>. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: vypočteno pro C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>S<sup>+</sup> ([M]<sup>+</sup>): 347,11858; nalezeno 347,11969.

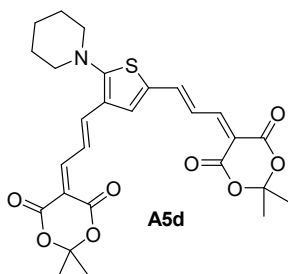
**Chromofor A5c**

Uvedený chromofor **A5c** byl syntetizován z aldehydu **A9c** (222 mg; 1 mmol) a Meldrumovy kyseliny **MEL** (360 mg; 2,5 mmol) dle obecné metody D v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> při 25 °C. Výtěžek: 180 mg (38 %); červeno-fialová pevná látka; *R<sub>f</sub>* = 0,75 (SiO<sub>2</sub>;



EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:10); *b.t.* = 199 °C. Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>8</sub>S: C 58,09, H 5,30, N 2,95, S 5,74 %; nalezeno C 57,02, H 5,04, N 2,72, S 5,91 %. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1,73 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,75 (s, 8H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>), 1,84–1,86 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,67–3,69 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 8,23 (s, 1H, CH), 8,35 (s, 1H, CH), 8,41 ppm (s, 1H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 23,7, 26,0, 27,6, 27,9, 56,9, 102,2, 104,59, 104,62, 107,0, 116,8, 122,4, 147,4, 149,6, 151,5, 160,9, 162,4, 164,0, 179,6 ppm. FT-IR (HATR): ν = 2921, 2852, 2364, 1690, 1490, 1356, 1271, 1154, 1020, 920, 787 cm<sup>-1</sup>. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: vypočteno pro C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>8</sub>S<sup>+</sup> ([M]<sup>+</sup>): 475,12954; nalezeno 475,13067.

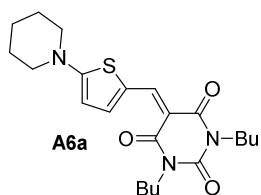
### Chromofor A5d



Uvedený chromofor **A5d** byl syntetizován z aldehydu **A9d** (276 mg; 1 mmol) a Meldrumovy kyseliny **MEL** (360 mg; 2,5 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 460 mg (87 %); černá pevná látka; *R<sub>f</sub>* = 0,8 (SiO<sub>2</sub>; EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:20). Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>8</sub>S: C 61,47, H 5,54, N 2,65, S 6,08 %; nalezeno C 61,21, H 5,64, N 2,64,

S 5,91 %. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1,73–1,74 (m, 14H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>), 1,80–1,85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,39–3,42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 7,27 (d, *J* = 15,6 Hz, 1H, CH), 7,38 (d, *J* = 14,8 Hz, 1H, CH), 7,49 (s, 1H, CH<sub>th</sub>), 7,77 (dd, *J*<sub>1</sub> = 12 Hz, *J*<sub>2</sub> = 14,8 Hz, 1H, CH), 7,93 (dd, *J*<sub>1</sub> = 12 Hz, *J*<sub>2</sub> = 14,8 Hz, 1H, CH), 8,08 ppm (dd, *J*<sub>1</sub> = 12 Hz, *J*<sub>2</sub> = 16 Hz, 2H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 23,7, 25,6, 27,8, 56,1, 104,65, 104,75, 108,2, 108,4, 122,2, 122,7, 128,7, 135,4, 145,8, 146,5, 157,4, 158,5, 161,45, 161,54, 163,6, 163,8, 170,3 ppm. FT-IR (HATR): ν = 2931, 2358, 1703, 1556, 1453, 1354, 1277, 1141, 1106, 991, 926, 787, 715 cm<sup>-1</sup>. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: vypočteno pro C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>8</sub>S<sup>+</sup> ([M]<sup>+</sup>): 527,16084; nalezeno 527,16244.

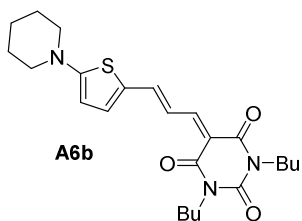
### Chromofor A6a



Uvedený chromofor **A6a** byl syntetizován z aldehydu **A9a** (195 mg; 1 mmol) a *N,N'*-dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (288 mg; 1,2 mmol) dle obecné metody D v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> při 25 °C. Výtěžek: 260 mg (62 %); oranžová pevná látka; *R<sub>f</sub>* = 0,8 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/aceton 100:5); *b.t.* = 172 °C. Elementární analýza: vypočteno pro

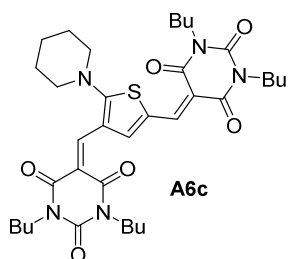
$C_{22}H_{31}N_3O_3S$ : C 63,28, H 7,48, N 10,06, S 7,68 %; nalezeno C 63,32, H 7,52, N 10,04, S 7,61 %.  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0,93 (t,  $J$  = 7,5 Hz, 6H,  $CH_3$ ), 1,34–1,38 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1,60–1,72 (m, 10H,  $CH_2$ ), 3,56–3,57 (m, 4H,  $CH_2$ ), 3,91–3,94 (m, 4H,  $CH_2$ ), 6,31 (d,  $J$  = 5 Hz, 1H, CHth), 7,60 (s, 1H, CHth), 8,30 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 14,1, 20,5, 23,8, 25,6, 30,5, 41,0, 41,8, 51,4, 99,7, 108,3, 122,7, 146,4, 151,92, 151,96, 162,9, 163,9, 174,7 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu$  = 2923, 2856, 1632, 1470, 1411, 1248, 1155, 1084, 783  $cm^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $C_{22}H_{32}N_3O_3S^+$  ( $[M+H]^+$ ): 418,21589; nalezeno 418,21567.

### Chromofor A6b



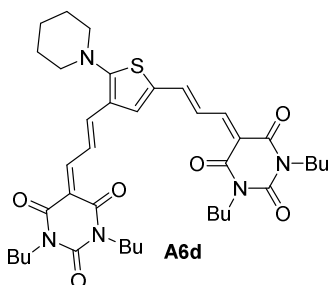
Aldehyd **A9b** (222 mg; 1 mmol) a *N,N'*-dibutylbarbiturová kyselina **DBB** (288 mg; 1,2 mmol) byly rozpuštěny v 1,2-dichlorethanu (20 ml) a k tomuto roztoku byl přidán  $Al_2O_3$  (255 mg; 2,5 mmol). Reakční směs byla refluxována po dobu 6 hod a následně míchána při 25 °C dalších 16 hod.

Poté byla reakční směs zfiltrována (odstranění  $Al_2O_3$ ) a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt **A6b** byl čištěn sloupcovou chromatografií ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /aceton 60:1). Výtěžek: 248 mg (56 %); černá pevná látka;  $R_f$  = 0,4 ( $SiO_2$ ;  $CH_2Cl_2$ ); *b.t.* = 148 °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $C_{24}H_{33}N_3O_3S$ : C 64,98, H 7,50, N 9,47, S 7,23 %; nalezeno C 64,70, H 7,56, N 9,21, S 6,98 %.  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0,90–0,93 (m, 6H,  $CH_3$ ), 1,31–1,38 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1,56–1,61 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1,63–1,70 (m, 6H,  $CH_2$ ), 3,38–3,40 (m, 4H,  $CH_2$ ), 3,88–3,92 (m, 4H,  $CH_2$ ), 6,08 (d,  $J$  = 4,8 Hz, 1H, CHth), 7,22 (d,  $J$  = 4,4 Hz, 1H, CHth), 7,38 (d,  $J$  = 13,6 Hz, 1H, CH), 7,88 (t,  $J$  = 13,2 Hz, 1H, CH), 8,01 ppm (d,  $J$  = 12,8 Hz, 1H, CH).  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 13,87, 13,90, 20,2, 20,4, 23,5, 25,1, 30,3, 30,4, 41,0, 41,5, 51,5, 106,3, 106,6, 118,1, 125,7, 140,9, 148,9, 151,6, 156,6, 162,5, 163,1, 168,2 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu$  = 2936, 2850, 1703, 1632, 1553, 1513, 1401, 1359, 1331, 1214, 1133, 1051, 993, 884, 748  $cm^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $C_{24}H_{34}N_3O_3S^+$  ( $[M+H]^+$ ): 444,23154; nalezeno 444,23174.

**Chromofor A6c**

Uvedený chromofor **A6c** byl syntetizován z aldehydu **A9c** (222 mg; 1 mmol) a *N,N'*-dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (600 mg; 2,5 mmol) dle obecné metody D při 25 °C po dobu 3 hod. Výtěžek: 448 mg (67 %); tmavě červená pevná látka;  $R_f = 0,3$  (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); *b.t.* = 127 °C. Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>35</sub>H<sub>49</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S: C 62,94, H 7,40, N 10,49,

S 4,80 %; nalezeno C 63,19, H 7,62, N 10,20, S 4,61 %. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 0,93\text{--}0,99$  (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1,34–1,43 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,58–1,62 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,76–1,86 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 3,66–3,68 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,91–3,97 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 8,26 (s, 1H, CH), 8,46 (s, 1H, CH), 8,62 ppm (s, 1H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 13,93, 13,98, 20,29, 20,32, 20,35, 20,37, 23,7, 26,1, 30,27, 30,31, 41,3, 41,8, 42,0, 42,4, 56,7, 106,5, 111,3, 118,1, 122,5, 147,1, 149,4, 151,0, 151,3, 152,4, 160,9, 162,3, 162,8, 162,9, 180,1$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2954, 2870, 1654, 1535, 1389, 1365, 1287, 1149, 1100, 950, 787$  cm<sup>-1</sup>. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: vypočteno pro C<sub>35</sub>H<sub>50</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S<sup>+</sup> ([M+H]<sup>+</sup>): 668,34763; nalezeno 668,34758.

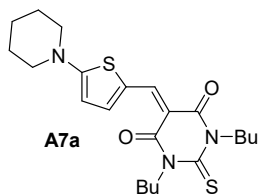
**Chromofor A6d**

Uvedený chromofor **A6d** byl syntetizován z aldehydu **A9d** (276 mg; 1 mmol) a *N,N'*-dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (600 mg; 2,5 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 634 mg (88 %); černá pevná látka;  $R_f = 0,55$  (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); *b.t.* = 178 °C; Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>39</sub>H<sub>53</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S: C 65,06, H 7,42, N 9,73,

S 4,45 %; nalezeno C 65,15, H 7,54, N 9,69, S 4,38 %. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 0,94\text{--}0,97$  (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1,32–1,43 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,58–1,64 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,71–1,81 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 3,37–3,40 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,90–3,95 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 7,27 (d,  $J = 13,6$  Hz, 1H, CH), 7,32–7,39 (m, 1H, CH), 7,52 (s, 1H, CHth), 8,06–8,12 (m, 3H, CH), 8,22 ppm (dd,  $J_1 = 12,4$  Hz,  $J_2 = 14,8$  Hz, 1H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 13,99, 14,03, 20,4, 20,5, 23,8, 25,7, 30,4, 30,5, 41,5, 41,6, 42,1, 56,1, 112,2, 112,5, 122,8, 122,9, 123,2, 129,3, 134,6, 145,4, 146,3, 151,26, 151,30, 156,6, 157,6, 162,0, 162,1, 162,6, 162,7, 169,7$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2954, 2864,$

2360, 1654, 1558, 1496, 1402, 1370, 1152, 1102, 987, 789  $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 720,37893; nalezeno 720,37825.

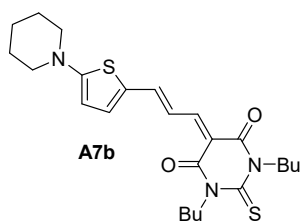
### Chromofor A7a



Uvedený chromofor **A7a** byl syntetizován z aldehydu **A9a** (196 mg; 1 mmol) a *N,N'*-dibutyl-2-thio-barbiturové kyseliny **DBTB** (308 mg; 1,2 mmol) dle obecné metody D při 25 °C. Výtěžek: 252 mg (58 %); růžovo-červená pevná látka;  $R_f = 0,65$

( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); *b.t.* = 216 °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ : C 60,94, H 7,21, N 9,69, S 14,79 %; nalezeno C 61,21, H 7,33, N 9,54, S 14,51 %.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 0,93\text{--}0,96$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,36–1,42 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,69–1,75 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 3,61–3,62 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4,45–4,50 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,39 (d,  $J = 5$  Hz, 1H, CHth), 7,63 (d,  $J = 5$  Hz, 1H, CHth), 8,28 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 14,1, 14,2, 20,5, 23,7, 25,7, 29,4, 47,5, 48,4, 51,7, 100,5, 109,6, 124,0, 146,5, 152,8, 161,1, 162,5, 175,8, 178,9$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2919, 2851, 1630, 1484, 1412, 1381, 1239, 1151, 1105, 995, 947, 886, 778$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 434,19304; nalezeno 434,19302.

### Chromofor A7b

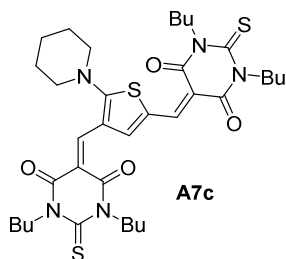


Uvedený chromofor **A7b** byl syntetizován z aldehydu **A9b** (221 mg; 1 mmol) a *N,N'*-dibutyl-2-thio-barbiturové kyseliny **DBTB** (307 mg; 1,2 mmol) dle obecné metody C při 40 °C. Výtěžek: 261 mg (57 %); tmavě zelená pevná látka;  $R_f = 0,4$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); *b.t.* = 175 °C. Elementární

analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ : C 62,71, H 7,24, N 9,14, S 13,95 %; nalezeno C 62,69, H 7,31, N 8,98, S 13,81 %.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 0,93\text{--}0,97$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,35–1,43 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,68–1,73 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 3,47–3,48 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4,44–4,48 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,19 (d,  $J = 4,8$  Hz, 1H, CHth), 7,33 (d,  $J = 4$  Hz, 1H, CHth), 7,46 (d,  $J = 13,6$  Hz, 1H, CH), 7,93 (t,  $J = 13,2$  Hz, 1H, CH), 8,04 ppm (d,  $J = 12,8$  Hz, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 14,09, 14,11, 20,45, 20,51, 23,7, 25,4, 29,37, 29,42, 47,7, 48,2, 52,0, 106,3, 108,1, 118,9, 126,4, 150,1, 157,3, 161,1, 162,1, 170,0, 179,0$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2921, 2851,$

1633, 1508, 1336, 1206, 1104, 1051, 986  $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 459,20087; nalezeno 459,20101.

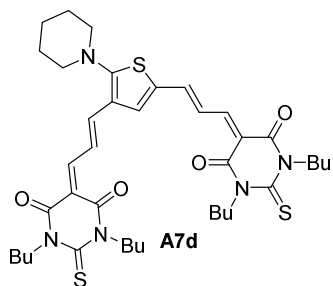
### Chromofor A7c



Uvedený chromofor **A7c** byl syntetizován z aldehydu **A9c** (222 mg; 1 mmol) a *N,N'*-dibutyl-2-thiobarbiturové kyseliny **DBTB** (640 mg; 2,5 mmol) dle obecné metody D při 25 °C. Výtěžek: 440 mg (63 %); tmavě hnědá pevná látka;  $R_f = 0,6$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$  4:1); *b.t.* = 172 °C. Elementární analýza:

vypočteno pro  $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_3$ : C 60,05, H 7,06, N 10,00, S 13,74 %; nalezeno C 60,01, H 7,13, N 9,95, S 13,57 %.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 0,93\text{--}0,99$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1,35–1,42 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,66–1,70 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,78–1,88 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3,70–3,73 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4,41–4,46 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 8,25 (s, 1H, CH), 8,44 (s, 1H, CH), 8,66 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 14,02, 14,08, 20,37, 20,39, 20,40, 23,7, 26,2, 29,2, 47,7, 48,3, 48,6, 48,8, 56,8, 107,3, 112,0, 119,0, 123,3, 148,2, 150,4, 153,2, 159,2, 160,6, 161,5, 161,6, 179,11, 179,13, 180,7$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2927, 2855, 1655, 1529, 1477, 1365, 1281, 1198, 1153, 1118, 948, 783$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_3^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 700,30194; nalezeno 700,30096.

### Chromofor A7d

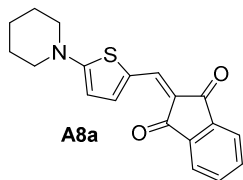


Uvedený chromofor **A7d** byl syntetizován z aldehydu **A9d** (276 mg; 1 mmol) a *N,N'*-dibutyl-2-thiobarbiturové kyseliny **DBTB** (640 mg; 2,5 mmol) dle obecné metody C v  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Výtěžek: 609 mg (81 %); černá pevná látka;  $R_f = 0,8$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{39}\text{H}_{53}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_3$ : C 62,28, H 7,10, N 9,31, S 12,79 %;

nalezeno C 62,34, H 7,21, N 9,20, S 12,49 %.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 0,93\text{--}0,98$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1,35–1,43 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,64–1,82 (m, 14H,  $\text{CH}_2$ ), 3,45–3,48 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4,41–4,45 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 7,30 (d,  $J = 14,8$  Hz, 1H, CH), 7,35–7,41 (m, 1H, CH), 7,43 (s, 1H, CHth), 8,01–8,11 (m, 3H, CH), 8,22 ppm (dd,  $J_1 = 12,4$  Hz,  $J_2 = 14,4$  Hz, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 14,01, 14,03, 20,36, 20,43, 23,7, 25,7, 29,26, 29,28, 29,32, 47,90, 47,95, 48,4, 56,2, 112,5, 112,8, 122,6, 123,5, 123,7, 129,0, 135,6, 146,2, 147,1, 157,7, 158,6, 160,25, 160,34,$

161,2, 161,3, 170,6, 179,22, 179,25 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2956, 2860, 1663, 1551, 1468, 1371, 1294, 1198, 1154, 1123, 1089, 984, 956, 785 \text{ cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_3^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 752,33324; nalezeno 752,33270.

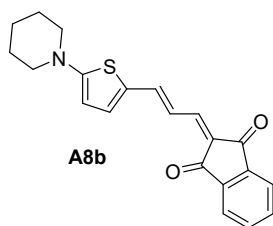
### Chromofor A8a



Uvedený chromofor **A8a** byl syntetizován z aldehydu **A9a** (195 mg; 1 mmol) a indan-1,3-dionu **IND** (175 mg; 1,2 mmol) dle obecné metody D při 25 °C. Výtěžek: 226 mg (70 %); tmavě zeleno-červená pevná látka;  $R_f = 0,6$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  10:1);

*b.t.* = 182 °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ : C 70,56, H 5,30, N 4,33, S 9,91 %; nalezeno C 70,44, H 5,52, N 4,32, S 9,79 %.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 1,70\text{--}1,72$  (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3,52–3,54 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,23 (d,  $J = 5$  Hz, 1H, CHth), 7,59–7,61 (m, 3H, CHth+CHind), 7,71 (s, 1H, CH), 7,75–7,77 ppm (m, 2H, CHind).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 23,7, 25,4, 51,4, 107,6, 114,7, 121,5, 121,8, 133,4, 133,6, 136,6, 140,3, 141,4, 149,5, 172,8, 190,8, 191,7$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2922, 2850, 1643, 1561, 1483, 1406, 1376, 1249, 1195, 1103, 1078, 746 \text{ cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{S}^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 324,10528; nalezeno 324,10454.

### Chromofor A8b

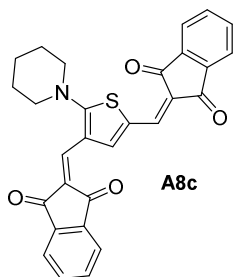


Uvedený chromofor **A8b** byl syntetizován z aldehydu **A9b** (221 mg; 1 mmol) a indan-1,3-dionu **IND** (175 mg; 1,2 mmol) dle obecné metody C při 40 °C po dobu 48 hod. Výtěžek: 178 mg (51 %); žluto-hnědá pevná látka;  $R_f = 0,7$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  20:1); *b.t.* = 204 °C. Elementární analýza:

vypočteno pro  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ : C 72,18, H 5,48, N 4,01, S 9,18 %; nalezeno C 72,04, H 5,57, N 3,97, S 8,95 %.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 1,66\text{--}1,71$  (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3,37–3,39 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,06 (t,  $J = 4,5$  Hz, 1H, CHth), 7,17 (d,  $J = 4,5$  Hz, 1H, CHth), 7,33 (dd,  $J_1 = 14,5$  Hz,  $J_2 = 2,5$  Hz, 1H, CH), 7,51 (dd,  $J_1 = 12,5$  Hz,  $J_2 = 2,5$  Hz, 1H, CH), 7,62–7,65 (m, 2H, CHind), 7,74 (dd,  $J_1 = 14,5$  Hz,  $J_2 = 3$  Hz, 1H, CH), 7,80–7,82 ppm (m, 2H, CHind).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 23,7, 25,2, 51,5, 106,0, 117,3, 121,7, 122,0, 122,3, 126,2, 133,9, 134,1, 139,0, 140,8, 142,1, 146,0, 146,3, 166,9, 191,4, 191,7$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2921, 2852,$

1642, 1561, 1517, 1418, 1350, 1210, 1101, 1058, 986, 738  $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 350,12093; nalezeno 350,12039.

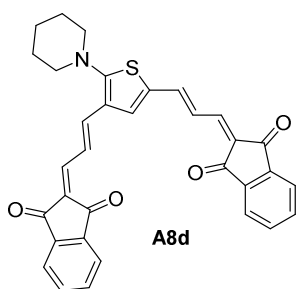
### Chromofor A8c



Uvedený chromofor **A8c** byl syntetizován z aldehydu **A9c** (222 mg; 1 mmol) a indan-1,3-dionu **IND** (366 mg; 2,5 mmol) dle obecné metody D při 25 °C. Výtěžek: 398 mg (83 %); tmavě hnědá pevná látka;  $R_f = 0,6$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  10:1);  $b.t. = 243$  °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$ : C 72,63, H 4,41, N 2,92, S 6,69 %; nalezeno C 72,56, H 4,49,

N 2,91, S 6.64 %.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 1,78\text{--}1,80$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,87–1,89 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,69–3,72 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7,68 (s, 1H, CH), 7,71–7,72 (m, 2H, CHind), 7,76–7,78 (m, 2H, CHind), 7,86–7,88 (m, 1H, CHind), 7,89–7,93 (m, 3H, CH+CHind), 7,96–7,98 (m, 1H, CHind), 9,00 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 23,8, 25,9, 56,8, 118,8, 121,2, 122,6, 122,9, 123,0, 123,2, 123,5, 123,6, 134,7, 134,97, 134,99, 135,3, 137,7, 140,2, 140,7, 141,8, 142,5, 150,0, 178,5, 189,7, 190,65, 190,66, 191,1$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 3070, 2929, 2850, 1676, 1552, 1486, 1383, 1328, 1279, 1179, 1151, 1102, 944, 878, 727, 676$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{S}^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 480,12641; nalezeno 480,12666.

### Chromofor A8d



Uvedený chromofor **A8d** byl syntetizován z aldehydu **A9d** (276 mg; 1 mmol) a indan-1,3-dionu **IND** (366 mg; 2,5 mmol) dle obecné metody C v  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Chromofor **A8d** je obtížně rozpustný v chlorovaných rozpouštědlech. Výtěžek: 430 mg (81 %); černo-zlatá pevná látka;  $R_f = 0,75$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  50:1). Elementární analýza:

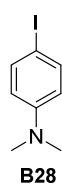
vypočteno pro  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{S}$ : C 73,56, H 4,74, N 2,63, S 6,03 %; nalezeno C 72,97, H 5,00, N 2,41, S 5,64 %.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 1,71\text{--}1,74$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,81–1,87 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,36–3,39 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7,24 (d,  $J = 15,2$  Hz, 1H, CH), 7,37 (d,  $J = 14,8$  Hz, 1H, CH), 7,50–7,57 (m, 3H, CH+CHth), 7,72–7,80 (m, 4H, CHind), 7,86–7,94 (m, 5H, CH+CHind), 8,05 ppm (dd,  $J_1 = 12$  Hz,  $J_2 = 15,2$  Hz, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 24,1, 26,1, 56,4, 121,4, 122,0, 122,9,$

123,0, 123,1, 123,4, 126,2, 126,4, 129,9, 133,64, 133,66, 135,1, 135,2, 135,3, 135,4, 141,27, 141,30, 142,59, 142,60, 143,2, 144,0, 144,5, 145,6, 168,7, 190,5, 190,7, 191,08, 191,10 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 3499, 2917, 2850, 1673, 1563, 1478, 1320, 1235, 1154, 1143, 983, 733 \text{ cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{NO}_4\text{S}^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 532,15771; nalezeno 532,15699.

## 2.4 Syntéza druhé série chromoforů (chromofory s postupně narůstajícím strukturálním větvením – vliv multipodality)

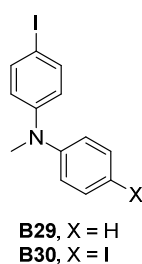
### 2.4.1 Syntéza výchozích aromatických jodderivátů

#### 4-Jod-*N,N*-dimethylanilin **B28**



Uvedená sloučenina **B28** byla syntetizována dle modifikovaného literárního postupu.<sup>181</sup> Ke směsi *N,N*-dimethylanilinu **B25** (12,12 g, 0,1 mol) a  $\text{NaHCO}_3$  (12,60 g, 0,15 mol) ve vodě (100 ml) byl za intenzivního míchání postupně přidáván  $\text{I}_2$  (22,9 g, 0,09 mol). Reakční směs byla míchána při 25 °C po dobu 3 hod a poté naředěna  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (250 ml). Intenzivně modrá organická vrstva byla oddělena a promyta vodným roztokem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (100 ml). Následně byla organická vrstva vysušena ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt **B28** byl opakovaně (3×) rekrystalizován ze směsi EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  a na závěr promyt ledovým EtOH. Výtěžek: 14,1 g (57 %); bílomodrá pevná látka. EI/MS (70 eV):  $m/z$  247 ( $\text{M}^+$ , 100 %), 119 (15), 105 (10), 77 (12). Tato experimentální data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>182</sup>

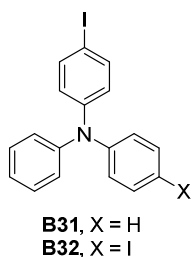
#### 4-Jod-*N*-fenyl-*N*-methylanilin **B29** a 4-jod-*N*-(4-jodfenyl)-*N*-methylanilin **B30**



Směs sloučenin **B29–B30** byla syntetizována dle modifikovaného literárního postupu.<sup>183</sup> V 500 ml baňce byl rozpuštěn  $\text{AgNO}_3$  (927 mg, 5,46 mmol) ve 20 ml glycerinu za pomoci ultrazvukové lázně. Tento roztok byl naředěn 200 ml EtOH (96 %) a poté byl přidán difenylmethylamin **B26** (1,0 g, 5,46 mmol) a  $\text{I}_2$  (1,39 g, 5,46 mmol) a reakční směs byla míchána při 25 °C po dobu 1 hod. Následně byla reakční směs zfiltrována skrz vrstvu Celitu (odstranění sraženiny  $\text{AgI}$ ) a získaný filtrát byl zahuštěn na vakuové odparce. Výsledný glycerinový roztok byl naředěn 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a extrahován vodným roztokem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (2×50 ml) a vodou (2×50 ml). Organická vrstva byla vysušena ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), a rozpouštědlo bylo odpařeno. Byla tak získána směs produktů **B29** (44 %) a **B30** (32 %) ve formě viskózního oleje v celkovém množství

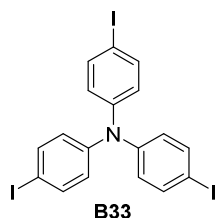
1,49 g. Uvedené výtěžky byly hrubě odhadnuty integrací píků v odpovídajícím GC spektru. Tato směs byla použita v následném reakčním kroku bez dalšího čištění. EI/MS (70 eV):  $m/z$  309 ( $M^+$ , 100 %), 181 (16), 167 (31), 91 (9), 77 (11) pro **B29** a  $m/z$  435 ( $M^+$ , 100 %), 207 (62), 180 (33), 166 (32), 76 (19) pro **B30**.

#### 4-Jod-*N,N*-difenylanilin **B31** a 4-jod-*N*-(4-jodfenyl)-*N*-fenylanilin **B32**



Směs sloučenin **B31–B32** byla syntetizována naprosto analogickým postupem jako předchozí jodderiváty **B29–B30**. Příprava směsi jodderivátů **B31–B32** pak vycházela z trifenylaminu **B27** (736 mg, 3,0 mmol). Byla získána směs mono **B31** (50 %) a dijodderivátu **B32** (25 %) ve formě světle žlutého viskózního oleje v celkovém množství 820 mg. Uvedené výtěžky byly hrubě odhadnuty integrací píků v odpovídajícím GC spektru. Tato směs byla použita v následném reakčním kroku bez dalšího čištění. EI/MS (70 eV):  $m/z$  371 ( $M^+$ , 100 %), 243 (36), 167 (32), 139 (14), 122 (14), 77 (21) pro **B31** a  $m/z$  497 ( $M^+$ , 100 %), 370 (11), 242 (62), 166 (25), 139 (26), 76 (27) pro **B32**.

#### Tris(4-jodfenyl)amin **B33**

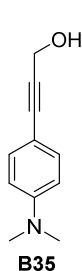


Tris(4-jodfenyl)amin **B33** byl připraven analogickým postupem jako výše uvedené jodderiváty **B29–B32**. Syntéza sloučeniny **B33** vycházela opět z trifenylaminu **B27** (736 mg, 3,0 mmol), ten však reagoval se třemi ekvivalenty  $I_2$  (2,3 g, 9 mmol). Získaný produkt **B33** byl použit v následném reakčním kroku bez dalšího čištění. Výtěžek: 1,64 g (88 %); světle žlutá, amorfnní pevná látka.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta$  = 6,80 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 6H, CHar), 7,52 ppm (d,  $J$  = 8,8 Hz, 6H, CHar).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 86,8, 126,3, 138,7, 146,8 ppm. Tato experimentální NMR data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>184</sup>

### 2.4.2 Příprava propargylových alkoholů Sonogashirovou cross-coupling reakcí

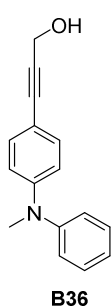
#### Propargylalkohol **B35**

Jodderivát **B28** (370 mg, 1,5 mmol) a propargylalkohol **B34** (101 mg, 1,8 mmol) byly podrobeny cross-coupling reakci dle obecné metody A. Výtěžek: 176 mg (67 %); hnědý olej;  $R_f$  = 0,8 ( $SiO_2$ ;  $CH_2Cl_2/EtOAc$  3:1). EI/MS (70 eV):  $m/z$  175 ( $M^+$ , 100 %),

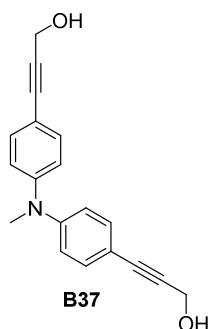


158 (45), 148 (28), 144 (42), 120 (16).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta$  = 1,65 (t,  $J$  = 5,6 Hz, 1H, OH), 2,96 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 4,48 (d,  $J$  = 5,6 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6,61 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 2H, CHar), 7,31 ppm (d,  $J$  = 8,8 Hz, 2H, CHar).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 40,4, 52,1, 85,2, 87,0, 109,4, 111,9, 133,0, 150,4 ppm. Tato experimentální NMR data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>133</sup>

### Propargylalkoholy B36 a B37



B36

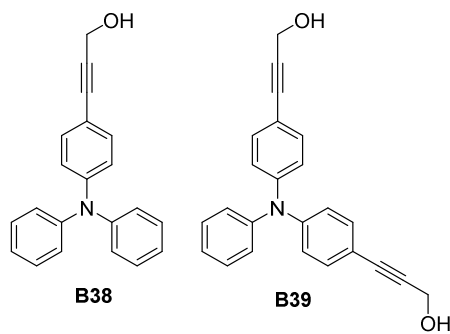


B37

Směs mono/dijodderivátu **B29–B30** (1,49 g, cca. 1:1) a propargylalkohol **B34** (420 mg, 7,5 mmol) byly podrobeny cross-coupling reakci dle obecné metody A. Oba alkoholy byly odděleny pomocí sloupcové chromatografie. Výtěžek alkoholu **B36**: 422 mg (74 % vztaženo k výchozí směsi 1:1); hnědá pevná látka;  $R_f$  = 0,8 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  3:1).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta$  = 1,65 (t,  $J$  = 6,0 Hz, 1H, OH), 3,29 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4,45 (d,  $J$  = 6,0 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6,77 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 2H, CHar), 7,06–7,12 (m, 2H, CHar), 7,23–7,33 ppm (m, 5H, CHar).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 40,8, 52,7, 87,4, 88,9, 112,2, 114,4, 117,8, 120,8, 129,0, 133,4, 148,8, 149,5 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 237,11482; nalezeno 237,11504. Výtěžek alkoholu **B37**: 345 mg (68 % vztaženo k výchozí směsi 1:1); světle hnědá pevná látka;  $R_f$  = 0,6 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  3:1);  $b.t.$  = 158–160 °C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta$  = 1,66 (t,  $J$  = 6,0 Hz, 2H, OH), 3,31 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4,48 (d,  $J$  = 6,0 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,95 (dd,  $J_1$  = 6,8 Hz,  $J_2$  = 2 Hz, 4H, CHar), 7,32 ppm (dd,  $J_1$  = 6,8 Hz,  $J_2$  = 2 Hz, 4H, CHar).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 40,2, 52,0, 86,0, 86,5, 115,4, 120,3, 133,1, 148,5 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 291,12538; nalezeno 291,12579.

### Propargylalkoholy B38 a B39

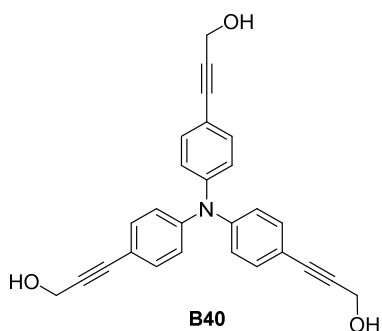
Směs mono/dijodderivátu **B31–B32** (800 mg, cca. směs 3:2) a propargylalkohol **B34** (180 mg, 3,23 mmol) byly podrobeny cross-coupling reakci dle obecné metody A. Oba alkoholy byly odděleny pomocí sloupcové chromatografie. Výtěžek alkoholu **B38**: 340 mg (88 %; vztaženo k výchozí směsi 3:2); hnědý viskózní olej;  $R_f$  = 0,9 ( $\text{SiO}_2$ ;



$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  3:1).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta$  = 1,74 (t,  $J$  = 5,6 Hz, 1H, OH), 4,48 (d,  $J$  = 5,6 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6,94–6,97 (m, 2H, CHar), 7,03–7,10 (m, 6H, CHar), 7,24–7,28 ppm (m, 6H, CHar).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 52,0, 86,1, 86,5, 115,5, 122,3, 123,8, 125,2, 129,9, 132,9, 147,4,

148,4 ppm. Tato experimentální NMR data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>185</sup> Výtěžek alkoholu **B39**: 160 mg (70 % vztaženo k výchozí směsi 3:2); hnědý viskózní olej;  $R_f$  = 0,55 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  3:1).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta$  = 1,74 (s, 2H, OH), 4,48 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,97 (d,  $J$  = 8,4 Hz, 4H, CHar), 7,07–7,09 (m, 3H, CHar), 7,25–7,30 ppm (m, 6H, CHar).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 51,9, 85,9, 86,9, 116,5, 123,4, 124,5, 125,8, 129,8, 133,0, 146,8, 147,6 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_2^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 353,14103; nalezeno 353,14128.

### Propargylalkohol B40

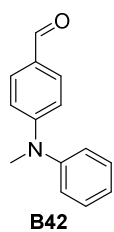


Jodderivát **B33** (935 mg, 1,5 mmol) a propargylalkohol **B34** (356 mg, 5,4 mmol) byly podrobeny cross-coupling reakci dle obecné metody A. Výtěžek: 510 mg (83 %); světle hnědá pevná látka;  $R_f$  = 0,5 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  1:1).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta$  = 2,68 (s, 3H, OH), 4,48 (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 6,98 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 6H, CHar), 7,31 ppm (d,  $J$  = 8,8 Hz, 6H, CHar).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 51,9, 85,7, 87,2, 117,4, 124,1, 133,1, 147,0 ppm. Tato experimentální NMR data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>67</sup>

### 2.4.3 Syntéza aldehydu B42 přímou formylací

#### Benzaldehyd B42

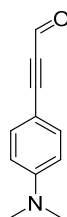
Uvedený benzaldehyd **B42** byl syntetizován dle literárního postupu.<sup>186</sup>  $n\text{BuLi}$  (4,71 ml, 7,54 mmol) bylo pomalu přikapáváno do roztoku směsi mono/dijodderivátu **B29–B30** (1,49 g, cca směs 1:1) v suchém THF (20 ml) při  $-78$  °C pod inertní atmosférou argonu a tato reakční směs byla míchána při uvedené teplotě 90 min.

**B42**

Následně byl přidán suchý DMF (0,58 ml, 7,54 mmol) a reakční směs byla za míchání samovolně zahřáta na 25 °C a poté míchána další 1 hod. Poté byla reakční směs nalita do míchající se směsi nas. vodného roztoku K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (50 ml) a 50 ml Et<sub>2</sub>O, organická fáze byla následně oddělena a vodná vrstva znovu extrahována Et<sub>2</sub>O (50 ml). Kombinované organické extrakty byly vysušeny (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a následně byla odpařena použitá rozpouštědla. Získaná surová směs produktů byla rozdělena pomocí sloupcové chromatografie (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Po této separaci byl získán požadovaný monoaldehyd **B42**, naopak dialdehyd **B43** nebyl izolován (je komerčně dostupný). Výtěžek: 410 mg (80 %, založeno na množství monojodderivátu **B29** ve výchozí směsi **B29–B30**); žlutá, amorfní pevná látka;  $R_f = 0,5$  (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). EI/MS (70 eV):  $m/z$  211 (M<sup>+</sup>, 100 %), 180 (9), 167 (35), 139 (14), 77 (24), 51 (11). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz; 25 °C):  $\delta = 3,36$  (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6,76 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, CHar), 7,20–7,27 (m, 3H, CHar), 7,39–7,43 (m, 2H, CHar), 7,67 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, CHar), 9,74 ppm (s, 1H, CHO). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 40,4, 113,5, 126,3, 126,6, 126,7, 130,1, 131,7, 146,9, 153,8, 190,4$  ppm. Tato experimentální NMR data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>187</sup>

#### 2.4.4 Syntéza propargylaldehydů pomocí Dessovy-Martinovy oxidace

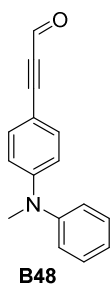
##### Propargylaldehyd B47

**B47**

Alkohol **B35** (50 mg, 0,29 mmol) byl oxidován pomocí Dessova-Martinova činidla (121 mg, 0,29 mmol) dle obecné metody B. Výtěžek: 38 mg (76 %); žluto-oranžová pevná látka;  $R_f = 0,8$  (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 3,03$  (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 6,63 (d, 2H,  $J = 8,8$  Hz, CH ar.), 7,47 (d, 2H,  $J = 8,8$  Hz, CH ar.), 9,35 (s, 1H, CH=O). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 40,19, 90,34, 100,35, 104,96, 111,74, 135,66, 152,26, 176,72$ . Tato experimentální NMR data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>188</sup>

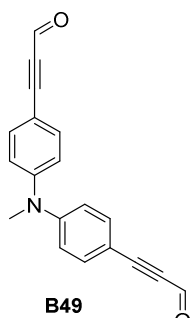
##### Propargylaldehyd B48

Alkohol **B36** (200 mg, 0,84 mmol) byl oxidován pomocí Dessova-Martinova činidla (356 mg, 0,84 mmol) dle obecné metody B. Výtěžek: 160 mg (81 %); žlutý viskózní olej;  $R_f = 0,8$  (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz; 25 °C):  $\delta = 3,35$  (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6,72 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, CHar), 7,19–7,23 (m, 3H, CHar), 7,39–7,44 (m, 4H,



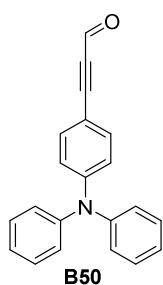
CHar), 9,36 ppm (s, 1H, CHO).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 40,4, 88,2, 96,2, 112,2, 114,0, 118,7, 121,9, 129,6, 131,6, 148,8, 149,1, 175,0$  ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 235,09917; nalezeno 235,09931.

### Propargylaldehyd B49



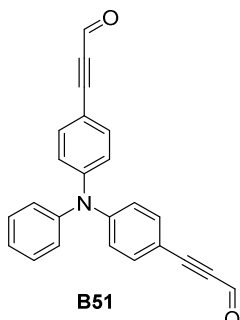
Alkohol **B37** (160 mg, 0,55 mmol) byl oxidován pomocí Dessova-Martinova činidla (467 mg, 1,1 mmol) dle obecné metody B. Výtěžek: 130 mg (82 %); žlutá pevná látka;  $R_f = 0,7$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $b.t. = 128-130$  °C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta = 3,41$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 7,06 (dd,  $J_1 = 8,8$  Hz,  $J_2 = 2$  Hz, 4H, CHar), 7,53 (dd,  $J_1 = 8,8$  Hz,  $J_2 = 2$  Hz, 4H, CHar), 9,39 ppm (s, 2H, CHO).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 40,2, 89,5, 96,6, 112,3, 120,6, 135,3, 150,1, 176,9$  ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_2^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 287,09408; nalezeno 287,09397.

### Propargylaldehyd B50



Alkohol **B38** (290 mg, 0,97 mmol) byl oxidován pomocí Dessova-Martinova činidla (411 mg, 0,97 mmol) dle obecné metody B. Výtěžek: 170 mg (59 %); žluto-hnědý viskózní olej;  $R_f = 0,8$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta = 6,94$  (dd,  $J_1 = 7,2$  Hz,  $J_2 = 2$  Hz, 2H, CHar), 7,12–7,15 (m, 6H, CHar), 7,29–7,33 (m, 4H, CHar), 7,41 (dd,  $J_1 = 7,2$  Hz,  $J_2 = 2$  Hz, 2H, CHar), 9,37 ppm (s, 1H, CHO).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C): 89,6, 97,9, 110,4, 120,3, 125,0, 126,2, 129,9, 135,1, 146,4, 151,0, 176,9 ppm. Tato experimentální NMR data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>185</sup>

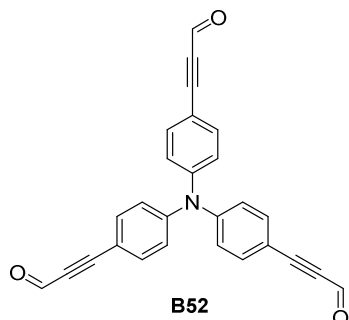
### Propargylaldehyd B51



Alkohol **B39** (140 mg, 0,4 mmol) byl oxidován pomocí Dessova-Martinova činidla (336 mg, 0,8 mmol) dle obecné metody B. Výtěžek: 101 mg (72 %); žluto-oranžová amorfnní pevná látka;  $R_f = 0,7$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta = 7,06$  (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, CHar), 7,13 (d,  $J = 7,6$  Hz, 2H, CHar), 7,20–7,24 (m, 1H, CHar), 7,34–7,38 (m, 2H, CHar), 7,48

(d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, CHar), 9,39 ppm (s, 2H, CHO).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C): 89,4, 96,2, 113,2, 123,1, 126,2, 126,9, 130,3, 135,1, 145,6, 149,5, 176,8 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{NO}_2^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 349,10973; nalezeno 349,10956.

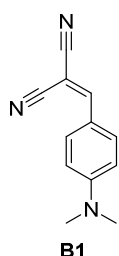
### Propargylaldehyd B52



Alkohol **B40** (250 mg, 0,61 mmol) byl oxidován pomocí Dessova-Martinoва činidla (781 mg, 1,84 mmol) dle obecné metody B. Výtěžek: 205 mg (83 %); žlutá pevná látka;  $R_f = 0,6$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta = 7,10$  (d,  $J = 8,4$  Hz, 6H, CHar), 7,52 (d,  $J = 8,4$  Hz, 6H, CHar), 9,37 ppm (s, 3H, CHO).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C): 89,3, 95,2, 114,9, 124,5, 135,2, 148,5, 176,7 ppm. Tato experimentální NMR data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>67</sup>

## 2.4.5 Závěrečná Knoevenagelova kondenzace

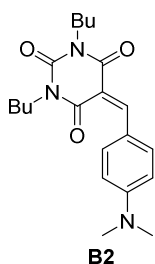
### Chromofor B1



Uvedený chromofor **B1** byl syntetizován z aldehydu **B41** (170 mg; 1,141 mmol) a malondinitrilu **MDN** (90 mg; 1,369 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 150 mg (67 %); oranžová pevná látka;  $R_f = 0,8$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); *b.t.* = 182 °C (lit.<sup>189</sup> = 150 °C). Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3$ : C 73,07, H 5,62, N 21,30 %; nalezeno C 72,98, H 5,61, N 21,20 %.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 3,13$  (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 6,67 (d,  $J = 9,2$  Hz, 2H, CHar), 7,43 (s, 1H, CH), 7,78 ppm (d,  $J = 9,2$  Hz, 2H, CHar).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 40,3$ , 111,8, 115,1, 116,2, 119,5, 134,0, 154,5, 158,2 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 197,09475; nalezeno 197,09481. Tato experimentální data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>189–191</sup>

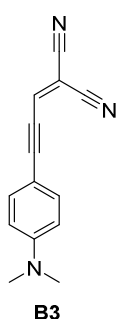
### Chromofor B2

Uvedený chromofor **B2** byl syntetizován z aldehydu **B41** (149 mg; 1,0 mmol) a *N,N'*-dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (288 mg; 1,2 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 300 mg (81 %); oranžovo-červená pevná látka;  $R_f = 0,7$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); *b.t.* = 163 °C (lit.<sup>133</sup> = 156–161 °C). Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3$ :



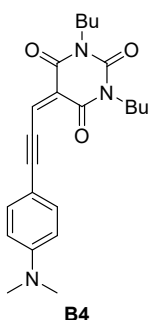
C 67,90, H 7,87, N 11,31 %; nalezeno C 67,85, H 8,00, N 11,09 %.  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 0,92\text{--}0,96$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  
 1,34–1,40 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,60–1,64 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,13 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ),  
 3,94–3,98 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,69 (d,  $J = 9,2$  Hz, 2H,  $\text{CHar}$ ), 8,37 (d,  
 $J = 9,2$  Hz, 2H,  $\text{CHar}$ ), 8,42 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  
 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 14,01, 14,04, 20,41, 20,47, 30,43, 30,46, 40,3, 41,7, 42,3, 110,3,$   
 111,2, 121,3, 139,6, 151,5, 154,5, 158,9, 161,6, 164,0 ppm. HR-FT-MALDI-MS  
 (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_3^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 372,22817; nalezeno 372,22775.  
 Tato experimentální data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>133</sup>

### Chromofor B3



Uvedený chromofor **B3** byl syntetizován z aldehydu **B47** (65 mg;  
 0,376 mmol) a malondinitrilu **MDN** (30 mg; 0,451 mmol) dle obecné  
 metody C. Výtěžek: 62 mg (75 %); fialová pevná látka;  $R_f = 0,8$  ( $\text{SiO}_2$ ;  
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); *b.t.* = 131 °C (lit.<sup>192</sup> = 130–131 °C). Elementární analýza:  
 vypočteno pro  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3$ : C 76,00, H 5,01, N 18,99 %; nalezeno C 75,97,  
 H 4,95, N 18,84 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 3,07$  (s, 6H,  
 $\text{NCH}_3$ ), 6,63 (d,  $J = 9,2$  Hz, 2H,  $\text{CHar}$ ), 7,08 (s, 1H, CH), 7,46 ppm (d,  $J = 9,2$  Hz, 2H,  
 $\text{CHar}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 40,2, 88,3, 88,5, 105,9, 111,9, 112,6,$   
 113,8, 135,8, 141,3, 152,8 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno  
 pro  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 221,09475; nalezeno 221,09480. Tato experimentální data byla  
 ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>192</sup>

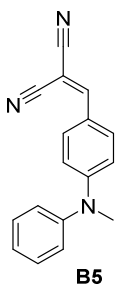
### Chromofor B4



Uvedený chromofor **B4** byl syntetizován z aldehydu **B47** (173 mg;  
 1,0 mmol) a *N,N'*-dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (288 mg;  
 1,2 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 304 mg (77 %); fialová  
 pevná látka;  $R_f = 0,7$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); *b.t.* = 143 °C  
 (lit.<sup>133</sup> = 144–148 °C). Elementární analýza: vypočteno  
 pro  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3$ : C 69,85, H 7,39, N 10,62 %; nalezeno C 70,00,  
 H 7,52, N 10,51 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 0,92\text{--}0,97$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  
 1,33–1,41 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,58–1,65 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,07 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 3,91–3,95 (m,  
 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,65 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H,  $\text{CHar}$ ), 7,58 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H,  $\text{CHar}$ ), 7,81 ppm  
 (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 13,96, 13,98, 20,36, 20,41, 30,3,$

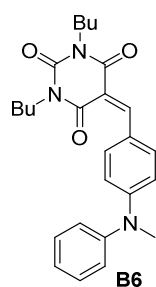
40,2, 41,6, 42,1, 94,0, 108,0, 111,8, 121,6, 125,6, 136,3, 137,4, 151,2, 152,5, 159,9, 161,9 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $C_{23}H_{30}N_3O_3^+$  ( $[M+H]^+$ ): 396,22817; nalezeno 396,22717. Tato experimentální data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>133</sup>

### Chromofor B5



Uvedený chromofor **B5** byl syntetizován z aldehydu **B42** (150 mg; 0,711 mmol) a malondinitrilu **MDN** (56 mg; 0,853 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 66 mg (94 %); oranžová pevná látka;  $R_f = 0,85$  ( $SiO_2$ ;  $CH_2Cl_2$ );  $b.t. = 115$  °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $C_{17}H_{13}N_3$ : C 78,74, H 5,05, N 16,20 %; nalezeno C 77,32, H 5,51, N 15,49 %.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz, 25 °C):  $\delta = 3,42$  (s, 3H,  $NCH_3$ ), 6,72 (d,  $J = 9,5$  Hz, 2H, CHar), 7,22 (dd,  $J_1 = 8,0$  Hz,  $J_2 = 1,0$  Hz, 2H, CHar), 7,32 (t,  $J = 7,5$  Hz, 1H, CHar), 7,45 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H, CHar), 7,47 (s, 1H, CH), 7,75 ppm (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, CHar).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 125 MHz, 25 °C):  $\delta = 40,6$ , 113,7, 114,8, 115,9, 120,8, 126,9, 127,3, 130,5, 133,7, 146,0, 154,0, 158,3 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2921$ , 2200, 1607, 1514, 1356, 1173, 1023, 814  $cm^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $C_{17}H_{13}N_3^+$  ( $[M]^+$ ): 259,11040; nalezeno 259,11063.

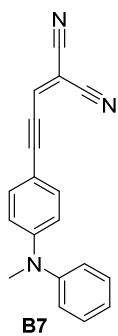
### Chromofor B6



Uvedený chromofor **B6** byl syntetizován z aldehydu **B42** (150 mg; 0,711 mmol) a  $N,N'$ -dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (256 mg; 1,066 mmol) dle obecné metody C. Surový produkt byl předložen do 10 ml hexanu a suspenze byla refluxována po dobu 15 min. Po ochlazení byla sraženina odfiltrována a tento postup čištění byl ještě jednou opakován (odstranění přebytku **DBB**). Výtěžek: 190 mg (62 %); oranžová pevná látka;  $R_f = 0,65$  ( $SiO_2$ ;  $CH_2Cl_2$ );  $b.t. = 142$  °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $C_{26}H_{31}N_3O_3$ : C 72,03, H 7,21, N 9,69 %; nalezeno C 72,09, H 7,21, N 9,69 %.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz, 25 °C):  $\delta = 0,94$ – $0,98$  (m, 6H,  $CH_3$ ), 1,37– $1,42$  (m, 4H,  $CH_2$ ), 1,59– $1,65$  (m, 4H,  $CH_2$ ), 3,43 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 3,94– $3,97$  (m, 4H,  $CH_2$ ), 6,73 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, CHar), 7,23 (dd,  $J_1 = 7,0$  Hz,  $J_2 = 1,0$  Hz, 2H, CHar), 7,29 (t,  $J = 7,0$  Hz, 1H, CHar), 7,43 (m, 2H, CHar), 8,28 (d, 2H,  $J = 9,0$  Hz, CHar), 8,41 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 125 MHz, 25 °C):  $\delta = 14,03$ , 14,05, 20,42, 20,47, 30,42, 30,43, 40,6, 41,8, 42,4, 111,3, 113,1, 122,6, 126,9, 127,0, 130,3, 138,9, 146,3,

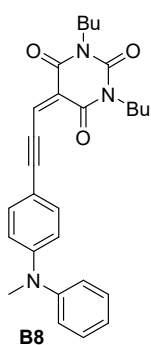
151,4, 153,8, 158,8, 161,4, 163,8 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2929, 1652, 1508, 1407, 1360, 1303, 1196, 1103, 790, 701 \text{ cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_3^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 433,23599; nalezeno 433,23650.

### Chromofor B7

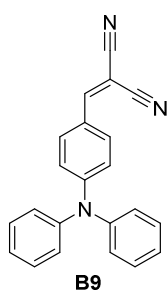


Uvedený chromofor **B7** byl syntetizován z aldehydu **B48** (90 mg; 0,383 mmol) a malondinitrilu **MDN** (30 mg; 0,459 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 66 mg (87 %); červeno-fialová pevná látka;  $R_f = 0,9$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); *b.t.* = 185 °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3$ : C 80,54, H 4,62, N 14,83 %; nalezeno C 80,36, H 4,57, N 14,79 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 3,38$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 6,71 (dd,  $J_1 = 6,8 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 1,6 \text{ Hz}$ , 2H, CHar), 7,09 (s, 1H, CH), 7,21 (dd,  $J_1 = 8,4 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 1,2 \text{ Hz}$ , 2H, CHar), 7,27 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 1H, CHar), 7,40–7,45 ppm (m, 4H, CHar).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 40,5, 88,0, 89,1, 107,7, 112,4, 113,7, 114,2, 120,7, 126,6, 126,7, 130,3, 135,5, 141,3, 146,8, 152,1$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 3596, 2317, 2154, 1590, 1540, 1369, 1318, 1253, 1180, 991, 824, 708 \text{ cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 283,11040; nalezeno 283,11062.

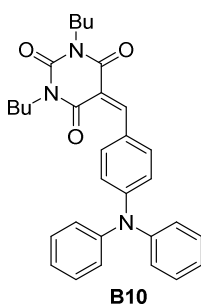
### Chromofor B8



Uvedený chromofor **B8** byl syntetizován z aldehydu **B48** (70 mg; 0,297 mmol) a *N,N'*-dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (86 mg; 0,357 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 125 mg (92 %); fialová pevná látka;  $R_f = 0,8$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); *b.t.* = 119 °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_3$ : C 73,50, H 6,83, N 9,18 %; nalezeno: C 73,49, H 6,97, N 9,12 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta = 0,93\text{--}0,97$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,35–1,39 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,60–1,64 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,38 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3,92–3,96 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,72–6,76 (m, 2H, CHar), 7,20–7,26 (m, 3H, CHar), 7,39–7,43 (m, 2H, CHar), 7,51–7,55 (m, 2H, CHar), 7,80 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 13,97, 13,99, 20,36, 20,41, 30,33, 40,5, 41,6, 42,2, 93,3, 110,0, 114,3, 122,4, 124,0, 126,2, 126,5, 130,2, 135,9, 137,2, 147,1, 151,1, 151,8, 159,8, 161,8$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2312, 2156, 1654, 1541, 1400, 1295, 1187, 1047, 978 \text{ cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_3^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 458,24382; nalezeno 458,24367.

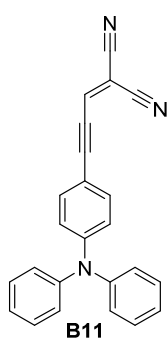
**Chromofor B9**

Uvedený chromofor **B9** byl syntetizován z aldehydu **B44** (273 mg; 1,0 mmol) a malondinitrilu **MDN** (79 mg; 1,2 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 285 mg (89 %); oranžová pevná látka;  $R_f = 0,8$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); *b.t.* = 139 °C (lit.<sup>188</sup> = 196–197 °C). Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3$ : C 82,22, H 4,70, N 13,08 %; nalezeno C 82,16, H 4,72, N 13,07 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 6,94$  (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, CHar), 7,18–7,25 (m, 6H, CHar), 7,36–7,40 (m, 4H, CHar), 7,51 (s, 1H, CH), 7,73 ppm (d,  $J = 9,2$  Hz, 2H, CHar).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 114,3, 115,4, 118,7, 123,0, 126,3, 126,9, 130,2, 133,2, 145,4, 153,7, 158,1$  ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 321,12605; nalezeno 321,12579. Tato experimentální data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>193–195</sup>

**Chromofor B10**

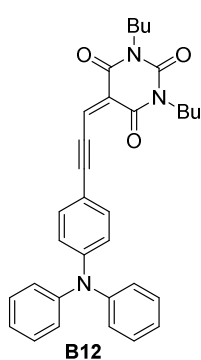
Uvedený chromofor **B10** byl syntetizován z aldehydu **B44** (213 mg; 0,781 mmol) a *N,N'*-dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (234 mg; 0,977 mmol) dle obecné metody C. Surový produkt byl předložen do 10 ml hexanu a suspenze byla refluxována po dobu 15 min. Po ochlazení byla sraženina odfiltrována a tento postup čištění byl ještě jednou opakován (odstranění přebytku **DBB**). Výtěžek: 317 mg (82 %); červená pevná látka;  $R_f = 0,7$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); *b.t.* = 108 °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3$ : C 75,13, H 6,71, N 8,48 %; nalezeno C 75,27, H 6,87, N 8,46 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 0,91$ –0,96 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,31–1,42 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,57–1,66 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,91–3,97 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,92 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, CHar), 7,16–7,20 (m, 6H, CHar), 7,31–7,35 (m, 4H, CHar), 8,20 (d,  $J = 9,2$  Hz, 2H, CHar), 8,40 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 14,0, 20,32, 20,36, 30,3, 41,7, 42,3, 112,8, 118,0, 124,8, 125,8, 126,8, 129,9, 138,0, 145,6, 151,2, 153,0, 158,2, 161,1, 163,3$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2930, 2314, 1648, 1488, 1406, 1295, 1195, 1105, 993, 757, 698$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_3^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 496,25947; nalezeno 496,25725.

**Chromofor B11**



Uvedený chromofor **B11** byl syntetizován z aldehydu **B50** (84 mg; 0,282 mmol) a malondinitrilu **MDN** (22 mg; 0,339 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 70 mg (72 %); červená pevná látka;  $R_f = 0,9$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $b.t. = 178$  °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_3$ : C 83,46, H 4,38, N 12,17 %; nalezeno C 81,95, H 4,30, N 11,72 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C):  $\delta = 6,93$  (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, CHar), 7,10 (s, 1H, CH), 7,14–7,18 (m, 6H, CHar), 7,32–7,35 (m, 4H, CHar), 7,39 ppm (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, CHar).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25 °C):  $\delta = 87,3$ , 90,5, 110,7, 112,2, 113,4, 119,0, 125,5, 126,5, 130,0, 135,1, 141,3, 146,0, 151,6 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2146$ , 1586, 1540, 1340, 1177, 996, 826, 692  $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_3^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 345,12605; nalezeno 345,12619.

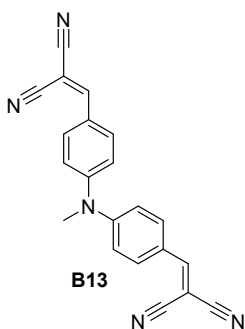
### Chromofor B12



Uvedený chromofor **B12** byl syntetizován z aldehydu **B50** (64 mg; 0,215 mmol) a  $N,N'$ -dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (62 mg; 0,258 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 80 mg (71 %); tmavě fialová pevná látka;  $R_f = 0,65$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $b.t. = 126$  °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3$ : C 76,28, H 6,40, N 8,09 %; nalezeno C 76,02, H 6,45, N 8,15 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 0,92$ – $0,96$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,33–1,40 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,57–1,64 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,90–3,95 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,95 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, CHar), 7,12–7,16 (m, 6H, CHar), 7,30–7,34 (m, 4H, CHar), 7,51 (d,  $J = 9,2$  Hz, 2H, CHar), 7,78 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 14,0$ , 20,36, 20,39, 30,3, 41,7, 42,2, 92,3, 113,2, 120,3, 121,7, 123,5, 125,1, 126,3, 129,9, 135,4, 136,9, 146,4, 151,02, 151,08, 159,6, 161,6 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2322$ , 2164, 1654, 1559, 1400, 1268, 1165, 1050, 981, 756, 694  $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_3^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 520,25947; nalezeno 520,25880.

### Chromofor B13

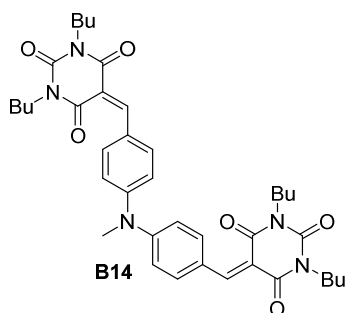
Uvedený chromofor **B13** byl syntetizován z dialdehydu **B43** (150 mg; 0,628 mmol) a malondinitrilu **MDN** (99 mg; 1,507 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 160 mg (76 %); oranžová pevná látka;  $R_f = 0,65$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $b.t. = 206$  °C. Elementární



analýza: vypočteno pro  $C_{21}H_{13}N_5$ : C 75,21, H 3,91, N 20,88 %; nalezeno C 73,93, H 3,85, N 20,31 %.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 3,53 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 7,20 (d,  $J$  = 9,2 Hz, 4H, CHar), 7,63 (s, 2H, CH), 7,89 ppm (d,  $J$  = 9,2 Hz, 4H, CHar).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 40,3, 113,5, 114,6, 121,0, 125,6, 133,1, 151,9, 158,1 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu$  = 2215, 1571, 1504, 1358, 1195, 828, 817  $cm^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ :

vypočteno pro  $C_{21}H_{13}N_5^+$  ( $[M]^+$ ): 335,11655; nalezeno 335,11671.

### Chromofor B14

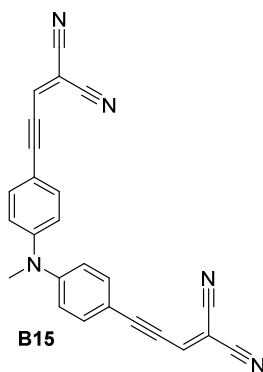


Uvedený chromofor **B14** byl syntetizován z dialdehydu **B43** (150 mg; 0,628 mmol) a *N,N'*-dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (362 mg; 1,507 mmol) dle obecné metody C. Surový produkt byl předložen do 10 ml hexanu a suspenze byla refluxována po dobu 15 min. Po ochlazení byla sraženina odfiltrována a tento postup

čištění byl ještě jednou opakován (odstranění přebytku **DBB**). Výtěžek: 200 mg (47 %); cihlově oranžová pevná látka;  $R_f$  = 0,3 ( $SiO_2$ ;  $CH_2Cl_2$ ); *b.t.* = 134 °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $C_{39}H_{49}N_5O_6$ : C 68,50, H 7,22, N 10,24 %; nalezeno C 68,32, H 7,24, N 10,25 %.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 0,92–0,97 (m, 12H,  $CH_3$ ), 1,33–1,43 (m, 8H,  $CH_2$ ), 1,60–1,67 (m, 8H,  $CH_2$ ), 3,52 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 3,93–3,99 (m, 8H,  $CH_2$ ), 7,17 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 4H, CHar), 8,24 (d,  $J$  = 9,2 Hz, 4H, CHar), 8,46 ppm (s, 2H, CH).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 13,99, 14,01, 20,38, 20,43, 30,4, 40,2, 41,9, 42,5, 115,0, 119,9, 127,1, 137,3, 151,1, 151,4, 158,0, 160,9, 163,0 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu$  = 2856, 2367, 1650, 1499, 1405, 1349, 1299, 1187, 1101, 975, 791  $cm^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $C_{39}H_{50}N_5O_6^+$  ( $[M+H]^+$ ): 684,37556; nalezeno 684,35420.

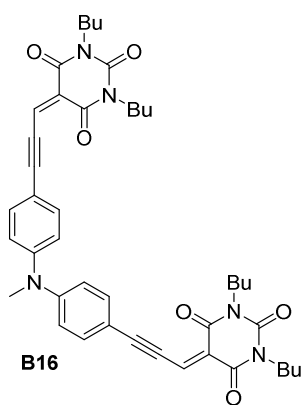
### Chromofor B15

Uvedený chromofor **B15** byl syntetizován z dialdehydu **B49** (100 mg; 0,348 mmol) a malondinitrilu **MDN** (55 mg; 0,835 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 100 mg (75 %); fialová pevná látka;  $R_f$  = 0,7 ( $SiO_2$ ;  $CH_2Cl_2$ ); *b.t.* = 182 °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $C_{25}H_{13}N_5$ : C 78,32, H 3,42, N 18,27 %; nalezeno C 77,10, H 3,46, N 17,39 %.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 3,45 (s, 3H,  $NCH_3$ ),



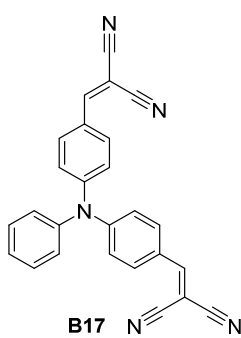
7,09–7,13 (m, 6H, CHar+CH), 7,54 ppm (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, CHar).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 40,2, 86,8, 92,0, 111,9, 113,0, 113,1, 116,9, 120,8, 135,2, 141,2, 150,3$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2308, 2161, 1589, 1537, 1333, 1263, 1104, 999, 819$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{N}_5^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 383,11655; nalezeno 383,11664.

### Chromofor B16



Uvedený chromofor **B16** byl syntetizován z dialdehydu **B49** (200 mg; 0,697 mmol) a *N,N'*-dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (401 mg; 1,672 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 460 mg (90 %); fialová pevná látka;  $R_f = 0,4$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{O}_6$ : C 70,57, H 6,75, N 9,57 %; nalezeno C 70,40, H 6,80, N 9,75 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C):  $\delta = 0,93\text{--}0,96$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1,32–1,41 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,58–1,66 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3,44 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3,92–3,95 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 7,09 (d,  $J = 9,0$  Hz, 4H, CHar), 7,63 (d,  $J = 8,5$  Hz, 4H, CHar), 7,79 ppm (s, 2H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25 °C):  $\delta = 13,97, 13,99, 20,35, 20,39, 30,3, 40,2, 41,8, 42,3, 91,8, 115,0, 119,9, 120,6, 124,2, 135,5, 136,7, 150,0, 150,9, 159,6, 161,4$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2150, 1663, 1543, 1397, 1339, 1294, 1181, 1047, 976, 756$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{N}_5\text{O}_6^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 732,37557; nalezeno 732,37580.

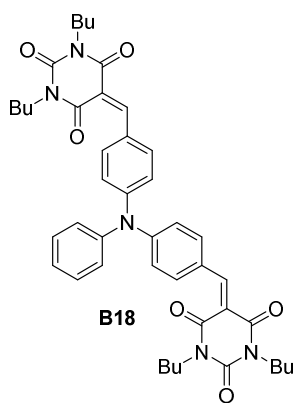
### Chromofor B17



Uvedený chromofor **B17** byl syntetizován z dialdehydu **B45** (301 mg; 1,0 mmol) a malondinitrilu **MDN** (158 mg; 2,4 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 310 mg (78 %); cihlově oranžová pevná látka;  $R_f = 0,55$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $b.t. = 226$  °C (lit.<sup>191</sup> = 228–232 °C). Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{N}_5$ : C 78,57, H 3,80, N 17,62 %; nalezeno C 78,54, H 3,83, N 17,59 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 7,17$  (d,  $J = 8,8$  Hz, 6H, CHar), 7,31–7,36 (m, 1H, CHar), 7,41–7,46 (m, 2H, CHar), 7,62 (s, 2H, CH), 7,83 ppm (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, CHar).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 113,5,$

114,5, 123,0, 126,1, 127,6, 127,7, 130,8, 132,9, 144,5, 151,5, 158,0 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $C_{26}H_{15}N_5^+$  ( $[M]^+$ ): 397,13220; nalezeno 397,13244. Tato experimentální data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>194,196</sup>

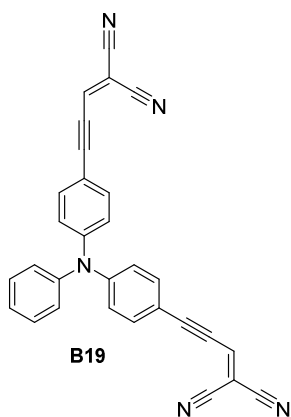
### Chromofor B18



Uvedený chromofor **B18** byl syntetizován z dialdehydu **B45** (301 mg; 1 mmol) a *N,N'*-dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (864 mg; 3,6 mmol). Obě reakční komponenty byly rozpuštěny v 15 ml  $CH_3CN$  a poté byl přidán  $Al_2O_3$  (1,02 g; 10,0 mmol). Reakční směs byla míchána při 60 °C po dobu 18 hod. Po ochlazení byla reakční směs zfiltrována a rozpouštědlo bylo odpořeno. Surový produkt byl předložen do 10 ml hexanu a suspenze byla refluxována po dobu 15 min. Po ochlazení byla sraženina odfiltrována a tento postup čištění byl ještě jednou opakován (odstranění přebytku **DBB**). Výtěžek: 550 mg (74 %); červená pevná látka;  $R_f = 0,4$  ( $SiO_2$ ;  $CH_2Cl_2$ ). Elementární analýza: vypočteno pro  $C_{44}H_{51}N_5O_6$ : C 70,85, H 6,89, N 9,39 %; nalezeno C 70,66, H 6,87, N 9,54 %.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 0,93$ – $0,97$  (m, 12H,  $CH_3$ ), 1,32–1,42 (m, 8H,  $CH_2$ ), 1,56–1,66 (m, 8H,  $CH_2$ ), 3,92–3,98 (m, 8H,  $CH_2$ ), 7,13 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, CHar), 7,20 (d,  $J = 7,2$  Hz, 2H, CHar), 7,26–7,30 (m, 1H, CHar), 7,38–7,42 (m, 2H, CHar), 8,18 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, CHar), 8,43 ppm (s, 2H, CH).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 14,0, 20,38, 20,41, 30,4, 41,9, 42,6, 115,3, 122,1, 127,0, 127,6, 127,8, 130,4, 137,1, 145,0, 150,9, 151,1, 157,8, 160,9, 163,0$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2956, 2361, 1663, 1552, 1499, 1403, 1329, 1294, 1187, 1102, 993, 791$   $cm^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $C_{44}H_{52}N_5O_6^+$  ( $[M+H]^+$ ): 746,39121; nalezeno 746,38932.

### Chromofor B19

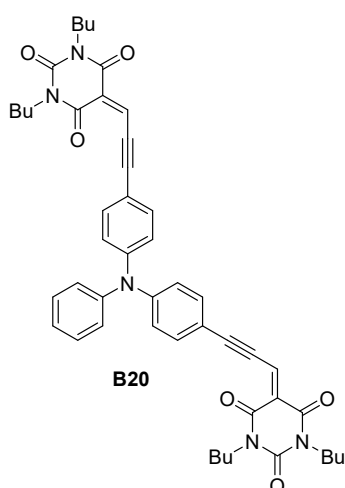
Uvedený chromofor **B19** byl syntetizován z dialdehydu **B51** (100 mg; 0,286 mmol) a malondinitrilu **MDN** (45 mg; 0,687 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 100 mg (78 %); fialová pevná látka;  $R_f = 0,75$  ( $SiO_2$ ;  $CH_2Cl_2$ ); *b.t.* = 195 °C. Elementární analýza: vypočteno pro  $C_{30}H_{15}N_5$ : C 80,88, H 3,39, N 15,72 %; nalezeno C 80,69, H 3,40, N 15,61 %.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 7,08$  (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H,



445,13268.

CHar), 7,12 (s, 2H, CH), 7,14 (d,  $J = 7,6$  Hz, 2H, CHar), 7,24–7,27 (m, 1H, CHar), 7,37–7,40 (m, 2H, CHar), 7,48 ppm (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, CHar).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25 °C):  $\delta = 86,7, 92,3, 111,9, 113,0, 113,9, 116,6, 123,1, 126,7, 127,1, 130,4, 135,1, 141,2, 145,2, 149,9$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2319, 2166, 1591, 1541, 1488, 1321, 1265, 1170, 1022, 830, 640$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{N}_5^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 445,13220; nalezeno

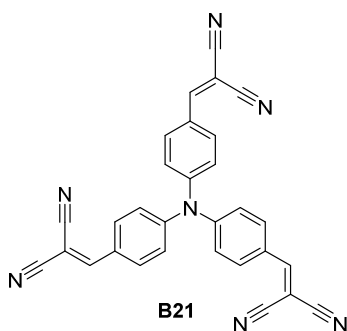
### Chromofor B20



Uvedený chromofor **B20** byl syntetizován z dialdehydu **B51** (80 mg; 0,228 mmol) a *N,N'*-dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (131 mg; 0,547 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 130 mg (72 %); tmavě červená pevná látka;  $R_f = 0,6$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{aceton}$  50:1). Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_6$ : C 72,61, H 6,47, N 8,82 %; nalezeno C 72,40, H 6,56, N 9,01 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 0,92\text{--}0,96$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1,32–1,41 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,57–1,65 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3,91–3,95 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 7,07 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, CHar), 7,14 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, CHar), 7,20–7,25 (m, 1H, CHar), 7,34–7,38 (m, 2H, CHar), 7,57 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, CHar), 7,77 ppm (s, 2H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 14,0, 20,35, 20,39, 30,3, 41,8, 42,3, 91,6, 115,9, 119,2, 123,1, 124,6, 126,2, 126,9, 130,2, 135,3, 136,5, 145,6, 149,5, 150,9, 159,5, 161,4$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2324, 2161, 1662, 1549, 1397, 1268, 1174, 1049, 997, 787$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_5\text{O}_6^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 794,39121; nalezeno 794,39186.

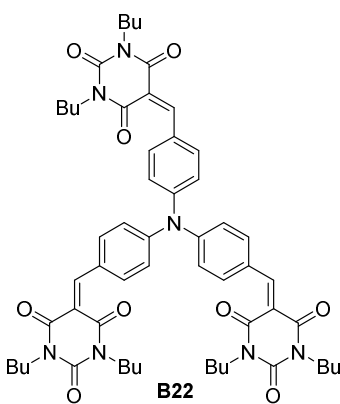
### Chromofor B21

Uvedený chromofor **B21** byl syntetizován z trialdehydu **B46** (200 mg; 0,608 mmol) a malondinitrilu **MDN** (145 mg; 2,189 mmol) dle obecné metody C. Sloupcová chromatografie byla třikrát opakována ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{aceton}$  45:5). Výtěžek: 120 mg (42 %); oranžová pevná látka;  $R_f = 0,4$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); *b.t.* = 218 °C (lit.<sup>196</sup> = 192–193 °C). Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{N}_7$ : C 76,10,

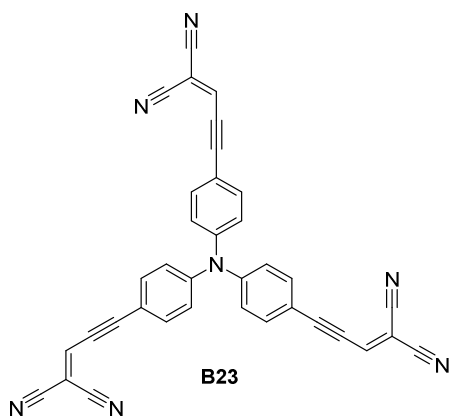


H 3,19, N 20,71 %; nalezeno C 76,31, H 3,26, N 20,61 %.  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 7,24$  (d,  $J = 8,4$  Hz, 6H, CHar), 7,69 (s, 3H, CH), 7,91 ppm (d,  $J = 8,8$  Hz, 6H, CHar).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 113,0$ , 114,0, 125,1, 127,9, 133,0, 150,3, 157,7 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{N}_7^+$  ( $[\text{M}]^+$ ): 473,13835; nalezeno 473,13855. Tato experimentální data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>67,194,196–197</sup>

### Chromofor B22

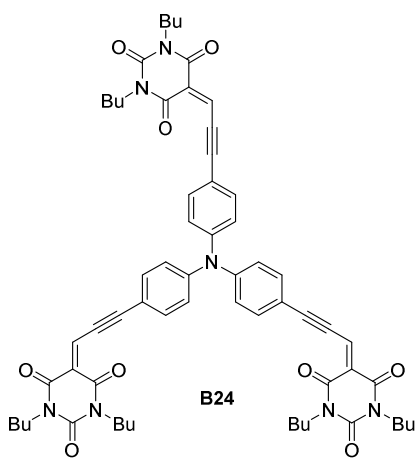


Uvedený chromofor **B22** byl syntetizován z trialdehydu **B46** (100 mg; 0,304 mmol) a *N,N'*-dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (263 mg; 1,094 mmol) dle obecné metody C. Obě reakční komponenty byly rozpuštěny v 15 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  a poté byl přidán  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (460 mg; 4,5 mmol). Reakční směs byla míchána při 60 °C po dobu 18 hod. Po ochlazení byla reakční směs zfiltrována a rozpouštědlo bylo odpořeno. Surový produkt byl předložen do 10 ml hexanu a suspenze byla refluxována po dobu 15 min. Po ochlazení byla sraženina odfiltrována a tento postup čištění byl ještě jednou opakován (odstranění přebytku **DBB**). Výtěžek: 190 mg (64 %); fialová pevná látka;  $R_f = 0,5$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{aceton}$  50:1). Elementární analýza: vypočteno pro  $\text{C}_{57}\text{H}_{69}\text{N}_7\text{O}_9$ : C 68,72, H 6,98, N 9,84 %; nalezeno C 68,44, H 6,93, N 9,68 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz; 25 °C):  $\delta = 0,94\text{--}0,97$  (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1,33–1,42 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1,60–1,65 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 3,93–3,99 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 7,21 (d,  $J = 9,0$  Hz, 6H, CHar), 8,18 (d,  $J = 8,5$  Hz, 6H, CHar), 8,46 ppm (s, 3H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25 °C):  $\delta = 14,0$ , 20,38, 20,41, 30,3, 42,0, 42,6, 116,4, 124,0, 129,2, 136,7, 149,8, 151,0, 157,5, 160,7, 162,7 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 3332$ , 2932, 2304, 1660, 1495, 1402, 1323, 1269, 1181, 1102, 791, 758  $\text{cm}^{-1}$ . HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro  $\text{C}_{57}\text{H}_{70}\text{N}_7\text{O}_9^+$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 996,52295; nalezeno 996,52909.

**Chromofor B23**

Uvedený chromofor **B23** byl syntetizován z trialdehydu **B52** (100 mg; 0,249 mmol) a malondinitrilu **MDN** (59 mg; 0,897 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 95 mg (70 %); čerevno-fialová pevná látka;  $R_f = 0,7$  (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>35</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>: C 79,26, H 2,77, N 17,97 %; nalezeno C 78,42, H 2,78, N 17,85 %. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,

400 MHz, 25 °C):  $\delta = 7,12\text{--}7,16$  (m, 9H, CHar+CH), 7,55 ppm (d,  $J = 8,8$  Hz, 6H, CHar). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 86,5, 93,4, 111,7, 112,7, 115,1, 115,9, 124,7, 135,2, 141,0, 148,8$  ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro C<sub>36</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub><sup>+</sup> ([M]<sup>+</sup>): 545,13835; nalezeno 545,13860. Tato experimentální data byla ve shodě s daty publikovanými v literatuře.<sup>67</sup>

**Chromofor B24**

Uvedený chromofor **B24** byl syntetizován z trialdehydu **B52** (30 mg; 0,075 mmol) a *N,N'*-dibutylbarbiturové kyseliny **DBB** (65 mg; 0,269 mmol) dle obecné metody C. Výtěžek: 52 mg (65 %); fialová pevná látka;  $R_f = 0,55$  (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/aceton 50:1). Elementární analýza: vypočteno pro C<sub>63</sub>H<sub>69</sub>N<sub>7</sub>O<sub>9</sub>: C 70,83, H 6,51, N 9,18 %; nalezeno C 70,69, H 6,67, N 9,22 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 0,92\text{--}0,96$  (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1,32–1,42 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1,57–1,66 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 3,91–3,95 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 7,12 (d,  $J = 8,4$  Hz, 6H, CHar), 7,62 (d,  $J = 8,8$  Hz, 6H, CHar), 7,77 ppm (s, 3H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 13,95, 13,97, 20,34, 20,38, 30,3, 41,8, 42,3, 91,4, 117,6, 117,8, 124,5, 125,2, 135,4, 136,2, 148,5, 150,8, 159,4, 161,3$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 3321, 2332, 2165, 1662, 1558, 1398, 1317, 1268, 1174, 1052, 971$  cm<sup>-1</sup>. HR-FT-MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : vypočteno pro C<sub>63</sub>H<sub>70</sub>N<sub>7</sub>O<sub>9</sub><sup>+</sup> ([M+H]<sup>+</sup>): 1068,52295; nalezeno 1068,52129.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

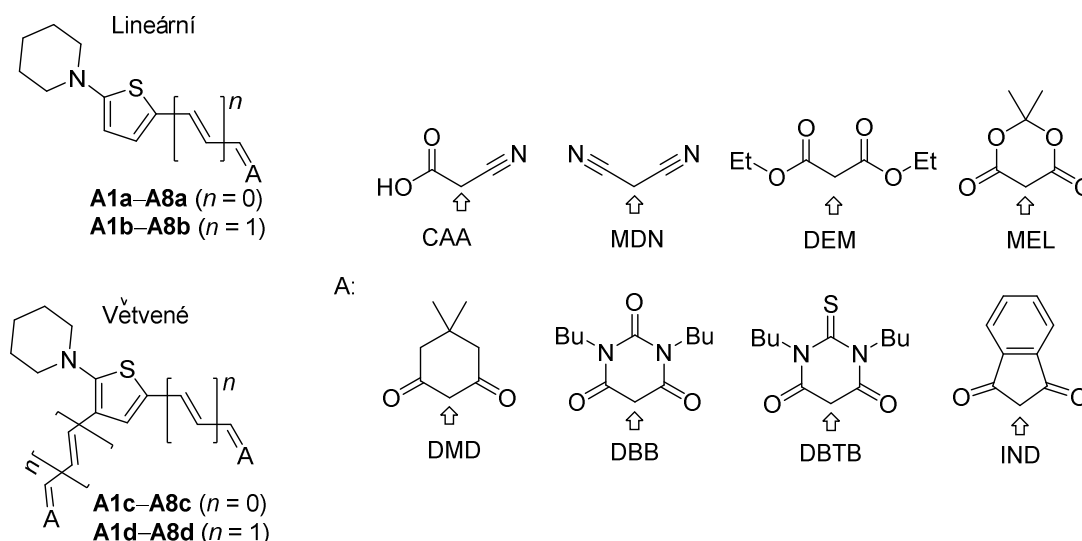
#### 3.1 Komplexní studie elektron-akceptorních vlastností vybraných derivátů malonové kyseliny

Inspirován svým předchozím výzkumem a zaměřením své diplomové práce, ve které byla dokumentována vysoká akceptorní schopnost *N,N'*-dibutylbarbiturové kyseliny, jsem se rozhodl studovat celou paletu akceptorních jednotek vycházejících z malonové kyseliny a rovněž vzájemně porovnat jejich elektron-akceptorní schopnost. Ač lze tuto akceptorní sílu velmi hrubě odhadnout z hodnot  $pK_a$ , je poněkud překvapivé, že do této doby nebyla věnována takřka žádná pozornost systematickému porovnání akceptorních vlastností jednotlivých derivátů malonové kyseliny zabudovaných do struktur push-pull chromoforů. Z tohoto důvodu byla navržena široká série finálních push-pull chromoforů s různými akceptorními jednotkami vycházejících z malonové kyseliny a jejich strukturních analogů. Elektron-akceptorní síla jednotlivých akceptorů byla pak zkoumána dostupnými experimentálními metodami (rentgenostrukturní analýzou, diferenční skenovací kalorimetrií, elektrochemickými měřeními a UV-Vis absorpční spektroskopií), jakož i teoretickými DFT kalkulacemi. Na základě změřených a vypočtených dat budou následně diskutovány a objasněny vztahy mezi strukturou chromoforu a jeho elektrooptickým chováním.

##### 3.1.1 Design a syntéza cílových push-pull chromoforů (1. série)

Ke studiu elektron-akceptorních vlastností bylo využito centrálního 2-(*N*-piperidinyl)thiofenu (PIT). Jedná se o malý donorní D- $\pi$  systém, který je vhodný právě pro studium D-A interakcí. Navíc ho lze velmi snadno syntetizovat a rovněž přináší díky alifatickému zbytku požadovanou dobrou rozpustnost ve většině organických rozpouštědel. Celkově bylo tedy navrženo a připraveno 32 modelových PIT chromoforů se systematicky obměňovanými periferními akceptory odvozenými od kyseliny malonové. Další ladění optoelektronických vlastností chromoforů bylo dosaženo jak modifikací délky  $\pi$ -systému tak i jeho konstitučním uspořádáním (jedna vs. dvě akceptorní jednotky; lineární vs. větvené uspořádání). Jako akceptorní prekurzory zkoumaných derivátů malonové kyseliny byly konkrétně využity: kyselina kyanoctová, malondinitril, diethyl-malonát, Meldrumova kyselina

a *N,N'*-dibutyl(thio)barbiturová kyselina. Kromě těchto šesti přímých derivátů zahrnuje připravená série molekul i chromofory nesoucí strukturální analogy malonové kyseliny, konkrétně 5-dimethylcyklohexan-1,3-dion (dimedon) a indan-1,3-dion. Zatímco dimedon, reprezentující analog Meldrumovy kyseliny, je velmi vzácným akceptorem v organické (opto)elektronice, indan-1,3-dion zabudovaný v push-pull chromoforech již několik dekád potvrzuje své velmi vysoké akceptorní vlastnosti.<sup>198</sup> Tato dvě komerčně dostupná 1,3-diketo analoga byla vybrána pro ucelení celé studované série, pomáhající k lepšímu objasnění strukturálních vlivů ovlivňující sílu akceptorních jednotek. Obecné struktury všech 32 chromoforů jsou zřehledněny na *Obrázku 44*.



**Obrázek 44** – Cílové lineární/větvené push-pull chromofory s osmi akceptorními jednotkami na bázi malonové kyseliny.

Podle strukturálních prvků mohou být všechny cílové chromofory **A1–A8** rozděleny do čtyř podsérií **a–d**. Číslo chromoforu určuje typ akceptoru: **1** = CAA (kyanoctová kys.), **2** = MDN (malondinitril), **3** = DEM (diethyl-malonát), **4** = MEL (Meldrumova kys.), **5** = DMD (dimedon), **6** = DBB (*N,N'*-dibutylbarbiturová kys.), **7** = DBTB (*N,N'*-dibutyl-2-thiobarbiturová kys.) a **8** = IND (indan-1,3-dion). Označení **a–d** označuje délku  $\pi$ -můstku (ethylen v sérii **a** a **c**, but-1,3-dienylen v sérii **b** a **d**), jakož i stupeň větvení (lineární **a** a **b**, rozvětvený **c** a **d**).

Syntetická strategie vedoucí k finálním chromoforům zahrnuje vlastní přípravu 2-(*N*-piperidiny)thiofenu, jeho modifikaci a zavedení ethylenových spojek a aldehydických skupin, které pak v závěrečném kroku slouží jako reakční partner při Knoevenagelových kondenzacích s osmi akceptorními prekurzory. Tyto

prekurzory jsou převážně komerčně dostupné, jmenovitě kyselina kyanoctová, malondinitril, diethyl-malonát, Meldrumova kyselina, dimedon a indan-1,3-dion. Zbývající *N,N'*-dibutylbarbiturová kyselina **DBB** byla syntetizována kyselé katalyzovanou kondenzací *N,N'*-dibutylmočoviny **134** s malonovou kyselinou **7** v 91% výtěžku. *N,N'*-dibutyl-2-thiobarbiturová kyselina **DBTB** byla připravena z odpovídající thiomčoviny **136**, která naopak podléhala bazicky katalyzované kondenzaci s diethyl-malonátem ve výtěžku 40 % (Schéma 16).

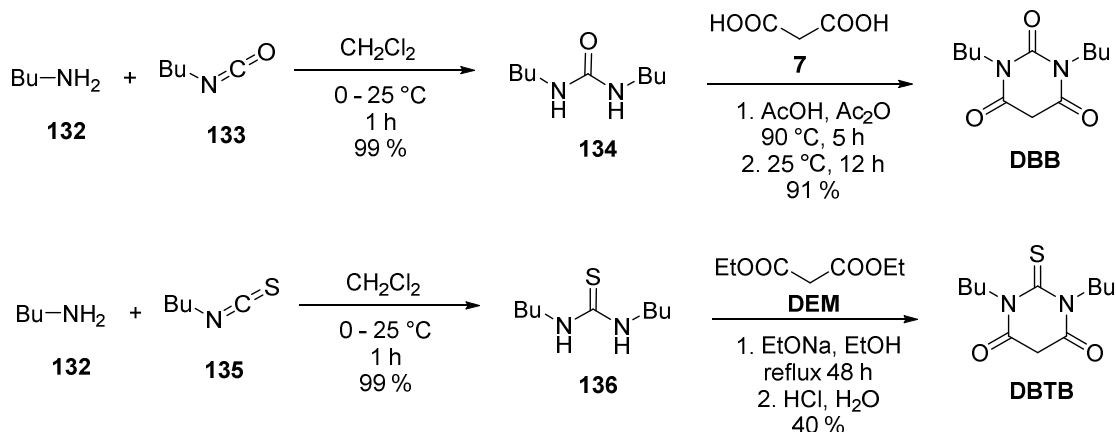


Schéma 16 – Syntéza *N,N'*-dibutylbarbiturové **DBB** a *N,N'*-dibutyl-2-thiobarbiturové kyseliny **DBTB**.

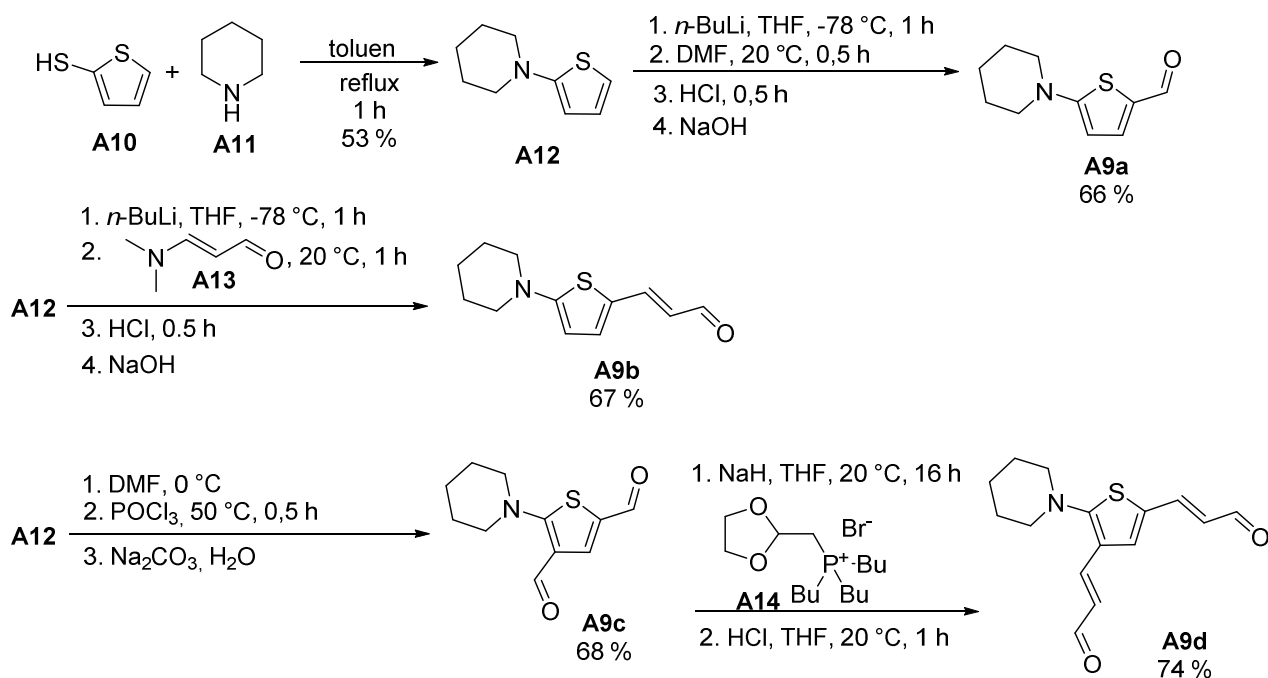


Schéma 17 – Syntéza PIT aldehydů **A9a-d**.

Na Schématu 17 je znázorněna jak příprava centrálního 2-(*N*-piperidinyl)thiofenu **A12**, získaného vzájemnou reakcí thiofen-2-thiolu **A10** a piperidinu **A11**, tak i syntéza čtyř strategických PIT aldehydů. Přímá lithiace PITu **A12** pomocí *n*-BuLi při  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  a následná reakce organolithného intermediátu s DMF poskytla fundamentální lineární

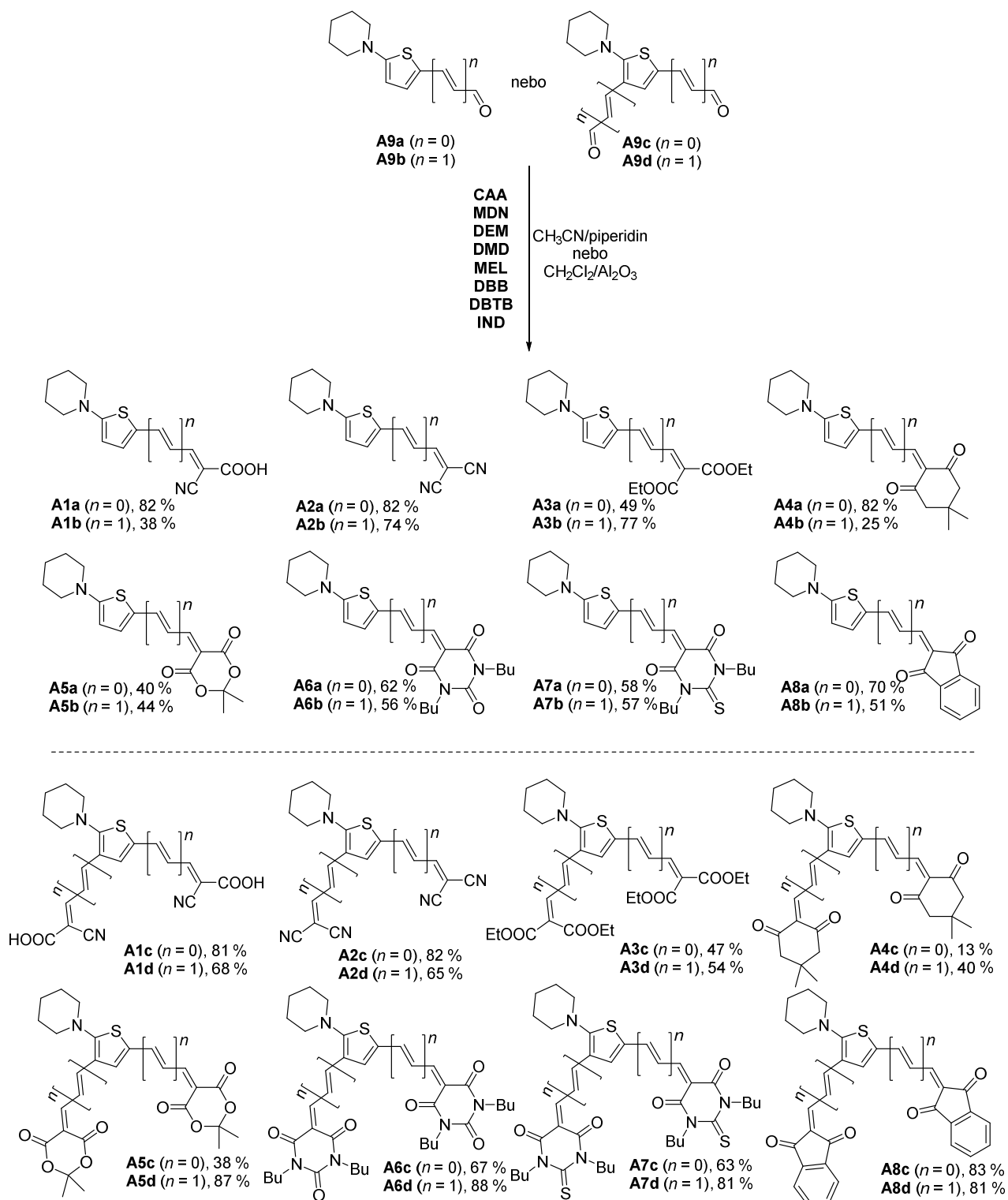


Schéma 18 – Knoevenagelova kondenzace jako finální krok poskytující ucelenou sérii chromoforů.

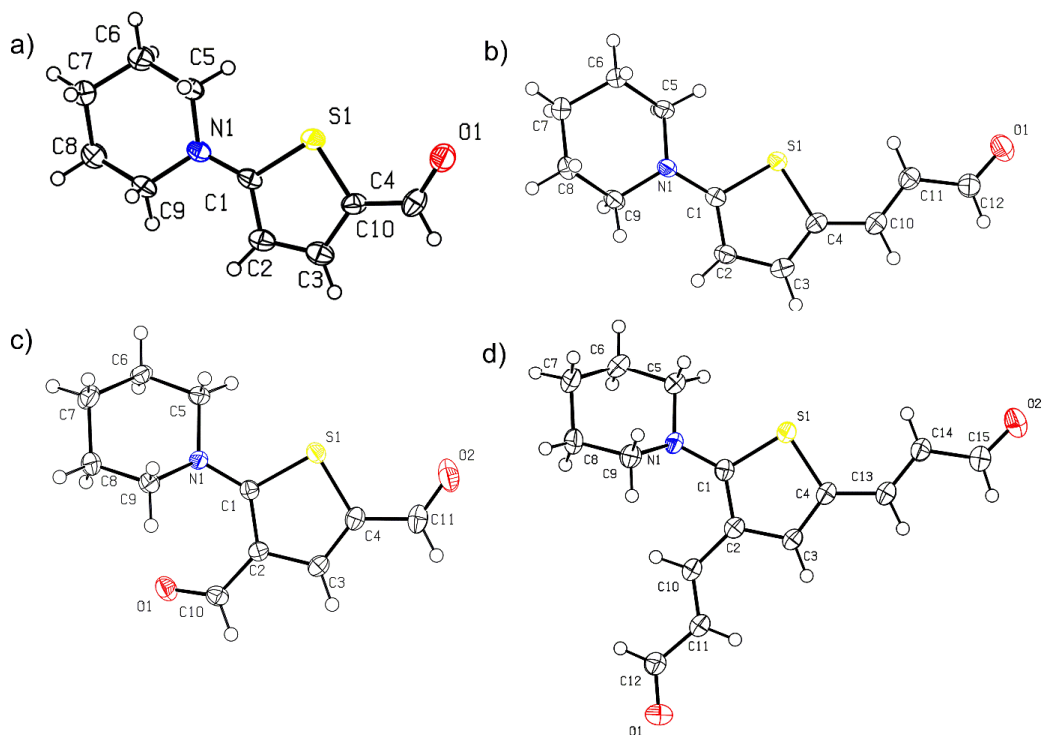
aldehyd **A9a** v 66% výtěžku. Analogická reakční sekvence, ve které byl DMF nahrazen 3-(*N,N*-dimethylamino)akroleinem **A13**, poskytla prodloužený aldehyd **A9b** ve srovnatelném 67% výtěžku. PIT **A12** rovněž podléhal přímé Vilsmeierově-Haackově formylaci, která využívá DMF/POCl<sub>3</sub> reakčního systému. Touto reakční cestou byl izolován pouze dialdehyd **A9c** bez ohledu na použité množství

DMF/ $\text{POCl}_3$ , což bylo v rozporu s literaturou.<sup>166,179</sup> Tato dvojnásobná formylace poskytovala sloučeninu **A9c** v uspokojivém výtěžku 68 %. Naopak všechny pokusy provést podobnou formylaci s akroleinem **A13** vedly k velmi exotermní reakci a rozkladu reakční směsi. Proto byl prodloužený a větvený dialdehyd **A9d** získán alternativní dvojnásobnou Wittigovou olefinací vycházející právě z dialdehydu **A9c**, jehož  $\pi$ -systém byl prodloužen pomocí komerčně dostupné fosfoniové soli **A14**. Následná hydrolyza vzniklého diacetalového meziprojektu poskytla sloučeninu **A9d** v příznivém 74% výtěžku.

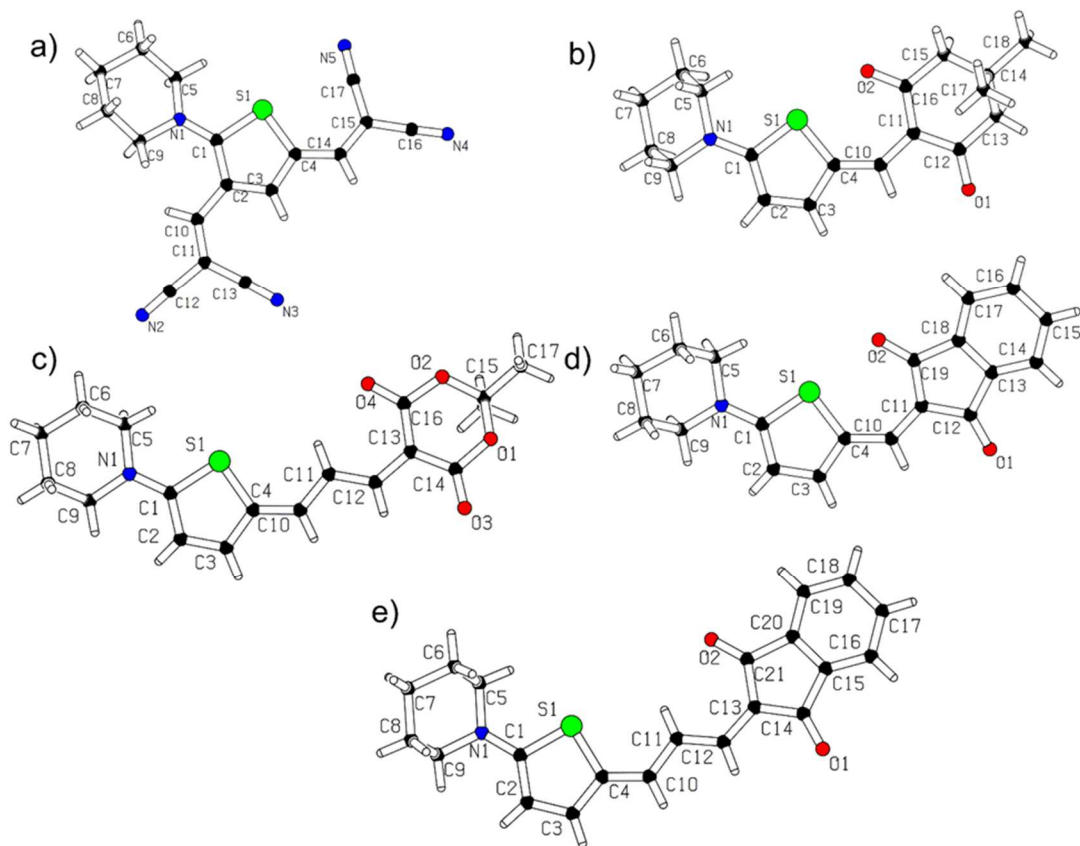
Čtyři připravené PIT aldehydy **A9a–d** pak v posledním syntetickém kroku sloužily jako reakční partneři pro Knoevenagelovy kondenzace s osmi výše uvedenými deriváty malonové kyseliny (*Schéma 18*). Vzhledem k tomu, že jednotlivé malonové deriváty vykazují různou nukleofilitu/bazicitu a rovněž aldehydy **A9a–d** mají odlišnou reaktivitu/elektrofilitu, byly reakční podmínky finálních kondenzací optimalizovány. Při některých reakcích byl obecně dobře fungující heterogenní katalyzátor  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>170</sup> (zvyšování elektrofily aldehydické skupiny – oxygenofilita Al) nahrazen piperidinem (báze – zvyšování nukleofily derivátů malonové kyseliny). Knoevenagelovy kondenzace aldehydů **A9a–d** s vlastní malonovou kyselinou **7** poskytly naprosto nerozpustné sloučeniny, které nebylo možno podrobit separačním ani charakterizačním metodám. Konkrétní reakční podmínky pro jednotlivé chromofory jsou uvedeny v experimentální části v kapitole 2.3.3. Dosažené výtěžky pak nevykazují žádné zřetelné trendy, spíše představují průnik acidobazických vlastností výchozích materiálů a použité separační techniky.

### 3.1.2 Rentgenostrukturní analýza

Krystal vhodný pro rentgenovou analýzu byl získán pomalou difúzí hexanu do dichlormethanového roztoku krystalované sloučeniny. Tímto postupem bylo získáno devět krystalů měřitelných RTG analýzou, konkrétně krystaly všech čtyř PIT aldehydů **A9a–d**, jakož i cílových chromoforů **A2c**, **A4a**, **A5b** a **A8a–b**. ORTEP diagramy všech analyzovaných sloučenin jsou zobrazeny na *Obrázcích 45–46*. Tyto diagramy zcela potvrzují navržené molekulární struktury a uspořádání konkrétního aldehydu/chromoforu v pevném stavu. ORPEP diagram aldehydu **A9c** (*Obrázek 45c*) dále potvrzuje, že pozorovaná dvojnásobná Vilsmeierova-Haackova formylace skutečně probíhá selektivně na pozicích C3 a C5 thiofenového kruhu.



Obrázek 45 - ORTEP diagramy PIT aldehydů A9a (a), A9b (b), A9c (c) a A9d (d). Termální elipsoidy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností (150 K,  $R = 0,14, 0,03, 0,03$  a  $0,04$ ).



Obrázek 46 - ORTEP diagramy finálních chromoforů A2c (a), A4a (b), A5b (c), A8a (d) a A8b (e). Termální elipsoidy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností (150 K,  $R = 0,04, 0,05, 0,05, 0,03$  a  $0,04$ ).

Akceptorové jednotky odvozené od malonové kyseliny jsou v chromoforech **A2c** (MDN), **A4a** (DMD), **A5b** (MEL) a **A8a–b** (IND) téměř dokonale rovnoběžné s centrálním thiofenovým kruhem. Bez ohledu na délku použitého  $\pi$ -můstku (ethylen nebo but-1,3-dienylen) nepřesahují dihedralní úhly mezi těmito dvěma částmi  $10^\circ$  (standardně  $1\text{--}3^\circ$ ). Tato planarita chromoforu umožňuje efektivní překrývání  $\pi$ -elektronových mraťů v celém konjugovaném systému a usnadňuje ICT mezi donorem a akceptorem. Rozvětvení chromoforu (*Obrázek 46a*) způsobuje pouze nepatrné vytočení piperidinového kruhu v důsledku jeho interakce s přilehlou akceptorní větví (v pozici C3). Piperidinový zbytek se pak nachází v židličkové konformaci.

Na základě RTG dat byly dále pozorovány změny ve vzdálenostech C–C vazeb v thiofenovém kruhu, a to v rozmezí od typické dvojné C=C vazby ( $1,34 \text{ \AA}$ ) až přibližně k  $1,42 \text{ \AA}$ . Toto prodlužování vazeb v centrálním thiofenovém cyklu může být využito k výpočtu rozsahu ICT pomocí parametru BLA (viz kapitola 1.2). Jeho chinoidní charakter/aromaticita pak může být snadno vyjádřena tzv. Birdovým indexem  $I_5$ .<sup>199</sup> Zatímco Birdův index nesubstituovaného thiofenu se rovná 66, thiofenové kruhy v chromoforech **A2c**, **A4a**, **A5b** a **A8a–b** mají hodnoty indexu  $I_5$  v rozmezí od 59 do 63. To znamená menší aromaticitu a vyšší chinoidní charakter centrálních thiofenových cyklů, čímž je prokázán efektivní vnitřní přenos náboje.

V důsledku rozsáhlého vrstvení molekul (tzv.  $\pi$ - $\pi$  stacking) podporovaného četnými vzájemnými nekovalentními interakcemi, např. C-H $\cdots$ X (elektronegativní atom) dochází k tvorbě nadmolekulárního uspořádání chromoforů **A2c**, **A4a**, **A5b** a **A8a–b** v podobě 2D řazených souborů molekul.

### 3.1.3 Termální vlastnosti

Tepelné chování sloučenin **A1–A8** bylo studováno pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Na *Obrázku 47* jsou ukázány reprezentativní termogramy cílových chromoforů **A7a–d** (DBTB chromofory), zatímco v *Tabulce 18* jsou uvedeny všechny naměřené teploty tání ( $T_f$ ) a tepelných rozkladů ( $T_d$ ). Naměřené teploty tání se pohybují v rozmezí od  $62$  do  $261^\circ \text{C}$ , teploty dekompozice pak leží mezi  $171$  a  $303^\circ \text{C}$ .

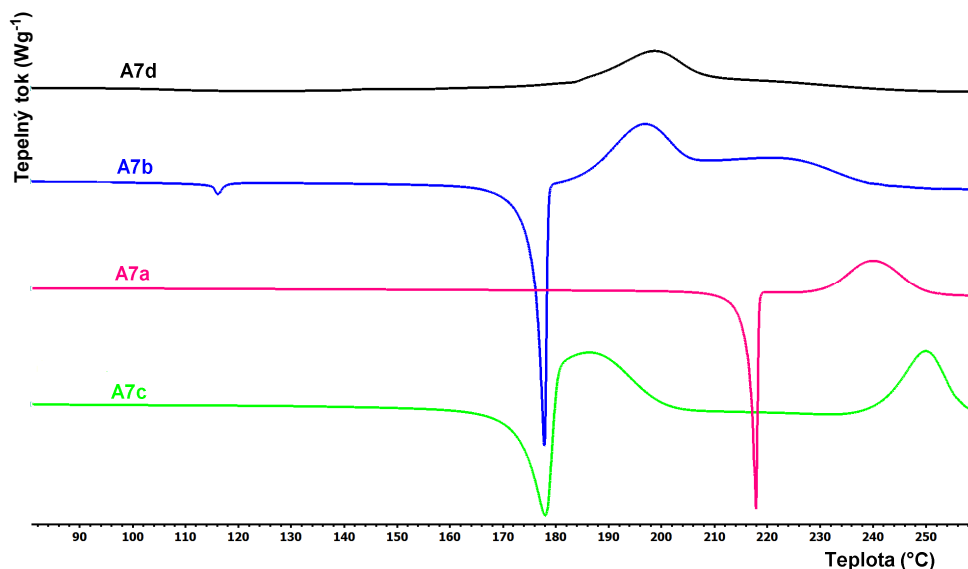
Všechny lineární chromofory v sérii **a** vykazovaly velmi ostré endotermické píky tání vyjma sloučeniny **A1a** s CAA akceptorem a chromoforu **A3a** (DEM derivát),

jež je viskózním olejem rozkládajícím se až při teplotě 269 °C. U molekul **A4a** a **A7a** byly krátce po roztavení pozorovány exotermní rozkladné děje, zatímco chromofory **A1a**, **A2a**, **A5a**, **A6a** a **A8a** byly v kapalně fázi stabilní dalších 40 až 150 °C nad jejich teplotou tání. S výjimkou sloučeniny **A3b** s DEM akceptorem ( $T_t = 62$  °C) byly u ostatních lineárních prodloužených chromoforů v sérii **b** nalezeny velmi ostré píky tání ( $T_t = 155\text{--}213$  °C), které u vzorků **A4b** (DMD), **A5b** (MEL), **A7b** (DBTB) a **A8b** (IND) okamžitě přecházely v rozkladné exotermny. Zbylé sloučeniny **A1b–A3b** a **A6b** vykazovaly jistou stabilitu v kapalně fázi. U cílových rozvětvených chromoforů v sériích **c** a **d** bylo pozorováno komplexní tepelné chování. U sloučenin **A2c** (MDN) a **A6c** (DBB) byly detekovány ostré oblasti tání, po nichž docházelo k velmi pozvolné dekompozici vzorků. Naopak procesy tání u větvených chromoforů **A4c** (DMD), **A5c** (MEL), **A7c** (DBTB) a **A8c** (IND) bezprostředně přecházely v exotermní rozkladné děje. Pro většinu sloučenin v sérii **c** bylo pozorováno několik po sobě jdoucích dekompozičních procesů. Olejovitá sloučenina **A3c** vykazovala podobné tepelné chování jako lineární DEM analog **A3a**. Zatímco vzorky větvených prodloužených chromoforů **A2d** (MDN) a **A5d** (MEL) byly rozloženy ihned po jejich roztavení, molekuly **A6d** (DBB) a zvláště **A3d** (DEM) byly naopak stabilní i v kapalně fázi. Zbylé chromofory ze série **d** (**A1d**, **A4d**, **A7d** a **A8d**) byly při zahřívání pouze rozloženy (přímá dekompozice v pevně fázi). Desorpce zbytkových/krytalických rozpouštědel byla pozorována u sloučenin **A1b**, **A1c**, **A1d**, **A5b**, **A6d** a **A8d**. U větvených sloučenin **A5c** (MEL) a **A6d** (DBB) byly navíc pozorovány tzv. polymorfni „solid-solid“ přechody při teplotách 125 a 140 °C.

Z naměřených tepelných vlastností všech cílových chromoforů můžeme odvodit tyto obecné závěry:

- Prodloužení  $\pi$ -konjugovaného systému o vloženou dvojnou vazbu/y snižuje teplotu rozkladu  $T_d$  (např. lineární řada **b** vs. **a**; *Obrázek 47*).
- Naměřené hodnoty  $T_d$  v sérii **c** a **d** jsou velmi blízké ( $\Delta T_d = 5\text{--}40$  °C) pro dvojice sloučenin se stejnými akceptory (*Obrázek 47*).
- Obecně platí, že lineární sloučeniny **A1a–8a** a **A1b–8b** vykazovaly vždy ostré píky tání, zatímco rozvětvené chromofory **A1c–8c** a **A1d–8d** často podléhaly dalším tepelným procesům nebo se rozkládaly přímo bez předchozího roztavení.

- Nejnižší teploty tání byly stanoveny pro chromofory **A3b** (62 ° C) a **A3d** (123 °C) s DEM akceptorem obsahujícím ethylové alifatické řetězce. Obecně platí, že alkylové řetězce brání krystalizaci chromoforů a významně ovlivňují teplotu tání.
- Avšak sloučeniny zakončené periferními DEM akceptory (**A3a–d**) vykazovaly průměrně nejvyšší tepelnou stabilitu/robustnost (průměrně nejvyšší  $T_d$ ). Podobně sloučeniny s CAA, MDN a IND akceptorními jednotkami (**A1a–d**, **A2a–d** a **A8a–d**) výrazně odolávaly tepelnému rozkladu.
- MEL-substituované chromofory **A5a–d** prokázaly vyšší tepelnou stabilitu ve srovnání se strukturálně podobnými DMD-molekulami **A4a–d** (vliv heteroatomu kyslíku).
- Vliv přítomného chalkogenu pak hraje roli v případě (thio)barbiturových derivátů **A6a–d** (DBB) a **A7a–d** (DBTB). Atom síry u DBTB-derivátů obecně způsobuje zvýšení teploty tání a naopak pokles dekompoziční teploty ve srovnání s DBB-analogy, jež mají přítomný atom kyslíku na vrcholu barbiturového kruhu.



**Obrázek 47** - Reprezentativní DSC křivky chromoforů **A7a–d** (DBTB deriváty) stanoveny skenovací rychlostí 3 °C/min pod inertní atmosférou  $N_2$ .

S ohledem na výše uvedené závěry byly nejvyšší teploty tání a rozkladu pozorovány pro chromofory **A2d** ( $T_d = 261$  ° C) a **A2a** ( $T_d = 303$  ° C) zakončené periferními akceptorními jednotkami na bázi malondinitrilu MDN (malý akceptor s přítomnými

heteroatomy dusíku, bez alifatických řetězců → kombinace zaručující tepelnou robustnost).

### 3.1.4 Elektrochemická měření

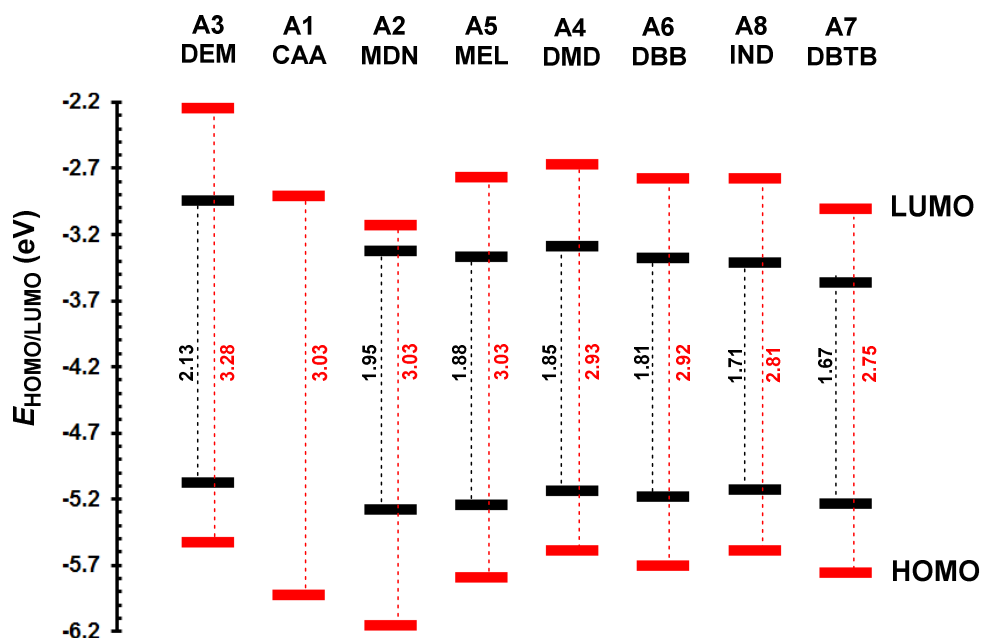
Elektrochemická měření chromoforů **A1–A8** byla realizována pomocí cyklické voltametrie (CV) a rotační diskové voltametrie (RDV) dle postupu uvedeném v kapitole 2.1. Pracovní elektrodou byla skleněná uhlíková disková elektroda. Všechny změřené elektrochemické oxidační a redukční potenciály jsou vztaženy k referenční kalomelové SCE elektrodě a tato data jsou přehledně sumarizována v *Tabulce 18*. Chromofory **A1a–d** s periferními kyanakrylovými CAA akceptory nebylo možné změřit uvedenými elektrochemickými technikami pravděpodobně kvůli vysoké kyselosti karboxylových skupin.

Hodnoty půlvlnových potenciálů  $E_{1/2}$  první oxidace a redukce byly zaznamenány v rozmezí  $E_{1/2(\text{ox1})} = 0,53\text{--}1,15$  V, respektive  $E_{1/2(\text{red1})} = -1,63$  až  $-0,52$  V. První oxidace i redukce jsou typickými jednoelektronovými procesy, které jsou následovány dalšími oxidačními a redukčními ději. Hodnoty těchto potenciálů jsou pak bezesporu přímo ovlivňovány: a) typem použité akceptorní jednotky, b) délkou  $\pi$ -konjugovaného můstku, c) celkovým prostorovým uspořádáním chromoforu/počtem akceptorních jednotek (lineární vs. větvené uspořádání); viz *Tabulka 18*. Zatímco proces první oxidace probíhá s největší pravděpodobností na donorní PIT části molekuly, první redukce je naopak situována na daném akceptoru, případně na přilehlém  $\pi$ -můstku. Všechny odečtené půlvlnové potenciály první oxidace a redukce byly následně přepočítány na hodnoty energií limitních HOMO a LUMO orbitalů ( $E_{\text{HOMO/LUMO}}$ ).<sup>200</sup> Dále budou diskutovány již pouze tyto rekalkulované hodnoty (jakož i jejich rozdíl  $\Delta E$ ), neboť se lépe vztahují např. ke kalkulovaným DFT energiím a tím přispívají k vyšší přehlednosti a srozumitelnosti diskutovaných závěrů.

Obecným trendem, patrným z obdržených elektrochemických dat, je postupné snižování hodnot  $E_{\text{HOMO}}$  v pořadí sérií **b** → **d** → **a** → **c**. Lze tedy tvrdit, že prodloužení  $\pi$ -můstku o vložené ethylenové spojky nejvýrazněji posunuje HOMO úroveň chromoforů ke kladnějším hodnotám (**b** vs. **a** nebo **d** vs. **c**). Prostorové větvení chromoforu/navýšení počtu akceptorních jednotek má opačný efekt a naopak dále snižuje hodnoty  $E_{\text{HOMO}}$  (**c** vs. **a** nebo **d** vs. **b**). Chromofory **A2/A3** nesoucí MDN/DEM akceptory pak disponují nejnižší/nejvyšší průměrnou úrovní HOMO.

Pokud se nyní zaměříme na LUMO, tak hodnoty energií těchto orbitalů  $E_{LUMO}$  obecně klesají v pořadí **a** → **b** → **c** → **d**. Na rozdíl od úrovně HOMO jsou  $E_{LUMO}$  posunuty k zápornějším hodnotám, a to jak při rozšíření  $\pi$ -systému tak i větvením chromoforu. Nejnižší/nejvyšší průměrné hodnoty  $E_{LUMO}$  byly proto stanoveny u chromoforů **A7/A3** s DBTB/DEM akceptorními jednotkami. Protože je první redukce (a tím i LUMO) lokalizována na akceptorních částech chromoforů **A1–A8**, lze tyto jednotlivé akceptorní jednotky seřadit dle průměrných hodnot energií  $E_{LUMO}$  následovně: DEM < DMD ≤ MDN ≤ MEL ≤ DBB < IND < DBTB.

Rozdíl mezi prvními oxidačními a redukčními potenciály/hladinami HOMO a LUMO (tzv. elektrochemický rozdíl  $\Delta E$ ) představuje přímý způsob vyhodnocování rozsahu ICT napříč všemi chromofory jakož i akceptorními jednotkami. K přehledné vizualizaci tohoto rozsahu ICT a porovnání akceptorní síly jednotlivých skupin může sloužit energetický diagram průměrných hodnot  $E_{HOMO/LUMO}$  pro daný kvartet chromoforů se stejnou akceptorní jednotkou, jež je znázorněn na *Obrázku 48*. Vzhledem k tomu, že elektron-donorní část (PIT) zůstala ve všech chromoforech nezměněna, lze pozorované změny v hodnotách  $E_{HOMO/LUMO}$  přisoudit následujícím strukturálním změnám:



**Obrázek 48** – Energetický diagram přehledně vizualizující průměrné hodnoty **elektrochemických** (černá) a DFT **kalkulovaných** (červená) energií  $E_{HOMO/LUMO}$  pro konkrétní sérii chromoforů s akceptorními jednotkami na bázi malonové kyseliny.

- Prodloužení  $\pi$ -konjugovaného systému (ethenylenová spojka) vždy snižuje elektrochemický rozdíl  $\Delta E$ .
- Větvení chromoforu rovněž snižuje rozdíl mezi HOMO a LUMO hladinami. Tento efekt je obzvláště patrný, pokud dochází k navýšení počtu akceptorních jednotek u neprodloužených sérií chromoforů (od lineární série **a** k rozvětvené řadě **c**), u chromoforů s ethenylenovými můstky (série **b** a **d**) spíše dominuje vliv rozšíření  $\pi$ -systému nad strukturálním větvením.
- Nejzásadnější však je, že velikost HOMO-LUMO rozdílu je u chromoforů **A1–A8** dána elektron-akceptorní silou použitých malonových jednotek připojených k PIT donoru. Podle klesajících průměrných hodnot  $\Delta E$  lze tedy jednotlivé akceptorní jednotky seřadit následovně: **DEM** < **MDN** < **MEL** ≤ **DMD** < **DBB** < **IND** < **DBTB** (viz *Obrázek 48*).

Chromofory **A7d** (1,37 eV), **A8b** a **A8d** (oba 1,49 eV) nesoucí **DBTB** a **IND** akceptorové jednotky vykazovaly tedy nejnižší rozdíl limitních hladin  $\Delta E$ . Naopak nejvíce vzdálené HOMO-LUMO hladiny byly detekovány u molekul **A3a** (2,35 eV) a **A3c** (2,41 eV), které jsou zakončené slabými **DEM** akceptory.

### 3.1.5 Absorpční spektroskopie

Všechny cílové chromofory **A1–A8** jsou intenzivně barvené pevné látky nebo oleje (**A3a**, **A3c**) s barvou přecházející od žluté po modrou. Ve většině případů nevykazují tyto chromofory žádné emisní chování. Proto byly optické absorpční vlastnosti všech sloučenin **A1–A8** zkoumány pomocí UV-Vis spektroskopie. Absorpční maxima  $\lambda_{\max}$  nejdélhovějších absorpčních pásů (tzv. CT-pásů, z *angl. charge transfer*), jakož i příslušné hodnoty molárních absorpčních koeficientů  $\epsilon_{\max}$  jsou uvedena v *Tabulce 18*. Reprezentativní absorpční spektra chromoforů **A6a–d** a **A1b–A8b** jsou znázorněna na *Obrázku 49*. Absorpční maxima CT-pásů se u všech chromoforů **A1–A8** pohybovala v rozmezí 386 až 656 nm, čemuž odpovídaly hodnoty  $\epsilon_{\max} = 15\text{--}175 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

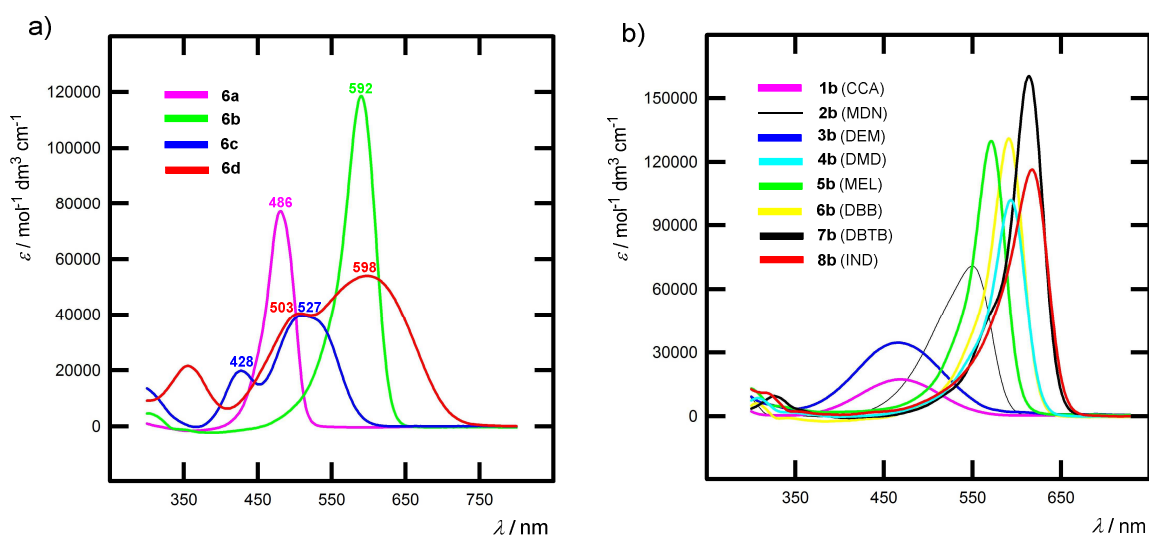
Lineární chromofory v sériích **a** a **b** vykazují vždy jeden prostý CT-pás, zatímco spektra rozvětvených molekul (**c** a **d**) jsou charakterizována dvěma více či méně rozvinutými CT-pásy (*Obrázek 49a*). Kvadrupolární povaha strukturálně větvených chromoforů se tak odráží ve zdvojených absorpčních pásech, jež jsou projevem dvou možných konjugovaných cest mezi centrálním PIT donorem a danými akceptorními

**Tabulka 18** – Shrnuté termální, elektrochemické a UV-Vis absorpční vlastnosti chromoforů A1–A8

Slouč.	$T_i$ [a] (°C)	$T_d$ [b] (°C)	$E_{1/2(ox1)}$ [c] (V)	$E_{1/2(red1)}$ [c] (V)	$\Delta E$ [c] (eV)	$E_{HOMO}$ [e] (eV)	$E_{LUMO}$ [e] (eV)	$\lambda_{max}^A$ [f] (nm/eV)	$\epsilon_{max}^A \cdot 10^3$ [f] (M <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )
<b>1a</b>	130	205	- [g]	- [g]	-	-	-	436/2,84 459/2,70 <sup>[h]</sup>	28,8 45,9 <sup>[h]</sup>
<b>2a</b>	143	303	0,95 <sup>[d]</sup>	-1,29	2,24	-5,30	-3,06	464/2,67	57,9
<b>3a</b>	-	269	0,72	-1,63	2,35	-5,07	-2,72	430/2,88	36,1
<b>4a</b>	205	217	0,83	-1,36	2,19	-5,18	-2,99	488/2,54	81,4
<b>5a</b>	184	232	0,94 <sup>[d]</sup>	-1,30 <sup>[d]</sup>	2,24	-5,29	-3,05	468/2,65	90,5
<b>6a</b>	172	251	0,88 <sup>[d]</sup>	-1,28 <sup>[d]</sup>	2,16	-5,23	-3,07	486/2,55	81,6
<b>7a</b>	216	231	0,94 <sup>[d]</sup>	-1,15 <sup>[d]</sup>	2,09	-5,29	-3,20	508/2,44	120,8
<b>8a</b>	182	243	0,80	-1,21 <sup>[d]</sup>	2,01	-5,15	-3,14	515/2,41	105,1
<b>1b</b>	155	217	- [g]	- [g]	-	-	-	468/2,65 533/2,33 <sup>[h]</sup>	17,5 23,7 <sup>[h]</sup>
<b>2b</b>	155	254	0,67	-1,02	1,69	-5,02	-3,33	551/2,25	73,3
<b>3b</b>	62	258	0,53	-1,33	1,86	-4,88	-3,02	466/2,66	35,2
<b>4b</b>	169	179	0,59	-1,03	1,62	-4,94	-3,32	594/2,09	109,8
<b>5b</b>	213	218	0,67	-0,96	1,63	-5,02	-3,39	572/2,17	142,1
<b>6b</b>	148	207	0,64	-0,95	1,59	-4,99	-3,40	592/2,09	142,1
<b>7b</b>	175	186	0,69	-0,82	1,51	-5,04	-3,53	614/2,02	174,9
<b>8b</b>	204	215	0,56 <sup>[d]</sup>	-0,93	1,49	-4,91	-3,42	619/2,00	123,0
<b>1c</b>	-	264	- [g]	- [g]	-	-	-	398/3,12 448/2,77 <sup>[h]</sup>	14,7 14,1 <sup>[h]</sup>
<b>2c</b>	215	222	1,24	-0,92	2,16	-5,59	-3,43	472/2,63	30,3
<b>3c</b>	-	298	0,96 <sup>[d]</sup>	-1,45 <sup>[d]</sup>	2,41	-5,31	-2,90	386/3,21	28,3
<b>4c</b>	204	209	0,97	-1,02	1,99	-5,32	-3,33	497/2,49	42,7
<b>5c</b>	199	205	1,15 <sup>[d]</sup>	-0,90 <sup>[d]</sup>	2,05	-5,50	-3,45	477/2,60	41,1
<b>6c</b>	127	171	1,04 <sup>[d]</sup>	-0,90	1,94	-5,39	-3,45	527/2,35	39,4
<b>7c</b>	172	179	1,09 <sup>[d]</sup>	-0,65	1,74	-5,44	-3,70	519/2,39	87,9
<b>8c</b>	243	254	1,00	-0,85	1,85	-5,35	-3,50	556/2,23	48,3
<b>1d</b>	-	250	- [g]	- [g]	-	-	-	433/2,86 465/2,67 <sup>[h]</sup>	17,8 19,1 <sup>[h]</sup>
<b>2d</b>	261	264	0,85	-0,85	1,70	-5,20	-3,50	522/2,38	36,8
<b>3d</b>	123	286	0,71	-1,21	1,92	-5,06	-3,14	423/2,93	37,1
<b>4d</b>	-	214	0,76	-0,85	1,61	-5,11	-3,50	583/2,13	29,2
<b>5d</b>	235	244	0,85	-0,75	1,60	-5,20	-3,60	579/2,14	47,8
<b>6d</b>	178	212	0,79	-0,75	1,54	-5,14	-3,60	598/2,07	54,8
<b>7d</b>	-	184	0,85	-0,52	1,37	-5,20	-3,83	656/1,89	68,0
<b>8d</b>	-	242	0,75	-0,74	1,49	-5,10	-3,61	585/2,12	43,2

[a]  $T_i$  = bod tání (průsečík mezi zákl. linií a tangentou daného termálního píku = oneseť). [b]  $T_d$  = teplota rozkladu (pyrolýza v atmosféře N<sub>2</sub>). [c]  $E_{1/2(ox1)}$  a  $E_{1/2(red1)}$  = půlvlnové potenciály první oxidace a redukce vztažené k referenční SCE elektrodě;  $\Delta E = E_{1/2(ox1)} - E_{1/2(red1)}$ . [d] Reverzibilní proces. [e]  $-E_{HOMO/LUMO} = E_{1/2(ox1/red1)} + 4,429$  (Ref<sup>200</sup>). [f] Měřeno v roztoku CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 24:1 při koncentraci 10<sup>-5</sup> M. [g] Neměřitelné. [h] Do měřených roztoků přidáno 5 μl ledové AcOH.

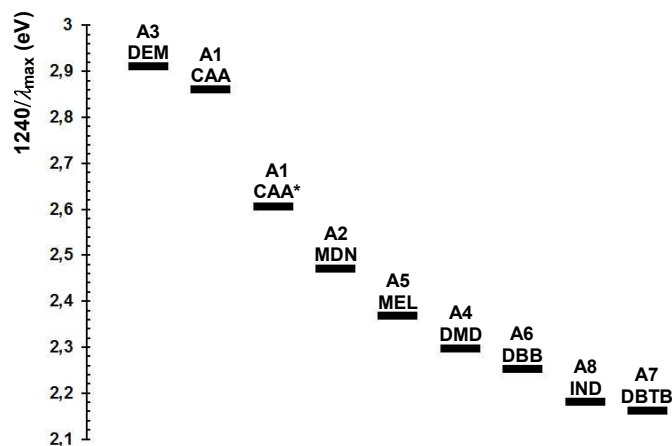
skupinami. Podle Frenkelova excitonového modelu je excitovaný stav kvadrupolární molekuly rozdělen na dvě pásma, která jsou energeticky umístěna na  $+V$  a  $-V$  úrovních ( $V$  specifikuje míru interakce mezi jednotlivými větvemi, tzv. „inter-branch coupling“) vzhledem k excitovanému stavu původní lineární/dipolární molekuly.<sup>201</sup> Pro kvadrupolární rozvětvené molekuly jsou přechody uvnitř obou pásem povoleny a je možno je pozorovat, načež pás ležící na energeticky nižší hladině disponuje vyšší oscilující silou (větší  $\epsilon_{\max}$ ). To je také případ lineárních/větvených DBB-chromoforů **A6a/A6c** a **A6b/A6d** (Obrázek 49a). Například sloučenina **A6a** má jediný CT-pás s  $\lambda_{\max} = 486$  nm a  $\epsilon_{\max} = 81,6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , zatímco absorpční spektrum jeho větveného analogu **A6c** disponuje dvěma pásy s maximy  $\lambda_{\max} = 428$  a  $527$  nm ( $\epsilon_{\max} = 24,3$  a  $39,4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Obrázek 49a také jasně demonstruje vliv prodloužení  $\pi$ -konjugovaného systému. Při přechodu od molekuly **A6a** k **A6b** nebo od **A6c** na **A6d** (vkládání jedné dvojně vazby do každé větve) se polohy nejdélnějších absorpčních maxim posunují bathochromně o  $\Delta\lambda_{\max} = 106$  respektive  $71$  nm.



**Obrázek 49** – Reprezentativní UV-Vis absorpční spektra DBB-chromoforů **A6a–d** (a) a sloučenin **A1b–A8d** (b) v roztocích  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (24:1) při koncentraci  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

V elektronových absorpčních spektrech lze nalézt trendy analogické těm, které byly diskutovány na základě elektrochemických měření (viz kap. 3.1.4). Jak lze tedy očekávat, prodloužení  $\pi$ -konjugované cesty vede ke snížení optického rozdílu ( $1240/\lambda_{\max}$ ) u daného chromoforu, viz *Tabulka 18*. Naopak vliv strukturálního větvení na optické vlastnosti chromoforu nelze jednoznačně posoudit, neboť byly pro dané dvojice chromoforů (lineární vs. větvené) pozorovány jak bathochromní tak i slabé

hypsochromní posuny jejich CT-pásů (*Tabulka 18*). Avšak dle očekávání byly volbou použité akceptorní jednotky nejvýrazněji ovlivňovány optické absorpční vlastnosti chromoforů **A1–A8**. Systematickou náhradou DEM-skupiny např. v **A3b** ( $\lambda_{\max} = 466$  nm) za DBTB nebo IND-akceptor bylo možno posunout hodnotu  $\lambda_{\max}$  k 614 nm (**A7b**) respektive až na 619 nm (**A8b**);  $\Delta\lambda_{\max} \sim 150$  nm, viz *Obrázek 49b*). Správná volba použitého akceptoru tedy umožňuje ladění optického rozdílu až o přibližně 0,7 eV. Tento fakt je přehledně vizualizován na *Obrázku 50*. Na základě průměrných hodnot optických rozdílů odvozených z absorpčních maxim  $\lambda_{\max}$  lze opět porovnat elektron-akceptorní schopnost všech použitých derivátů malonové kyseliny. Následující pořadí akceptorů je shodné s tím, uvedeným v kapitole 3.1.4 (velmi těsná vzájemná korelace optického a elektrochemického rozdílu je uvedena v *Příloze 1*):  $\text{DEM} \leq \text{CAA} < \text{MDN} < \text{MEL} < \text{DMD} \leq \text{DBB} < \text{IND} \leq \text{DBTB}$ .



**Obrázek 50** – Porovnání průměrných optických rozdílů ( $1240/\lambda_{\max}$ ) pro konkrétní sérii akceptorních jednotek u chromoforů **A1–A8**. \* Přídavek ledové AcOH.

Na základě výše diskutovaných vztahů „typ akceptoru vs. pozorované vlastnosti“ lze vyvodit následující závěry:

- DEM je nejslabším elektron-akceptorem díky oboustranné konjugaci elektronegativních karbonylů se sousedními alkoxy skupinami, naopak DBTB a IND se řadí mezi nejsilnější elektron-deficitní jednotky.
- MDN se ukázal být výkonnějším akceptorem ve srovnání s CAA, neboť u MDN nehrozí vnitřní +M rezonance a elektronová saturace jako v případě COOH skupiny uvnitř CAA akceptoru.
- Akceptorní chování CAA-derivátů silně závisí na rozsahu disociace jejich karboxylové funkční skupiny. Okyselení média kyselinou octovou

(Obrázek 50) vedlo k významnému bathochromnímu posunu CT-pásů CAA-chromoforů, neboť COOH skupina zůstala nedisociována.

- Cyklický MEL vykazoval mnohem vyšší akceptorní schopnost než lineární DEM (lakton vs. ester). Obecně jsou tedy cyklické deriváty malonové kyseliny silnějšími kyselinami a elektron-deficitními molekulami.
- Náhrada atomů kyslíku atomy uhlíku O→C (MEL vs. DMD; ester vs. keton) zvyšuje schopnost odebírat elektrony z  $\pi$ -konjugovaného systému (opět kontraproduktivní elektronové nasycení negativních karbonylů díky konjugaci s alkoxy skupinami v MEL).
- Náhrada atomu kyslíku za atom síry O→S v pozici C2 barbiturového kruhu (DBB vs. DBTB) významně ovlivňuje vlastnosti obou akceptorů (efekt chalkogenu). Vyšší atomová hmotnost a prostorová náročnost DBTB kruhu se projevuje silnějším akceptorním chováním.
- Náhrada atomu kyslíku za atom dusíku O→N jako např. u MEL vs. DBB vede k navýšení akceptorního výkonu dané cyklické *N*-jednotky.
- Při porovnání 1,3-diketo analogů malonové kyseliny (DMD vs. IND) vykazovala IND-jednotka mnohem silnější schopnost přitahovat elektrony, příčinou je přikondenzované benzenové jádro umožňující rozšíření  $\pi$ -elektronové konjugace.

### 3.1.6 Kvantově-chemické výpočty

Prostorové a elektronické vlastnosti všech cílových chromoforů **A1–A8** byly zkoumány teoretickými kvantově-chemickými výpočty a to s využitím DFT metody (z *angl. density functional theory*) za pomoci balíčku Gaussian W09.<sup>202</sup> Geometrie všech cílových molekul **A1–A8** byla optimalizována metodou DFT B3LYP/6-311++G(2d,p). Energie HOMO a LUMO  $E_{\text{HOMO/LUMO}}$  (jakož i rozdíl  $\Delta E$ ), dipólové momenty základního stavu  $\mu$  a první hyperpolarizability  $\beta$  byly rovněž kalkulovány na úrovni DFT B3LYP/6-311++G(2d,p). Všechna vypočtená data jsou shrnuta v *Tabulce 19*.

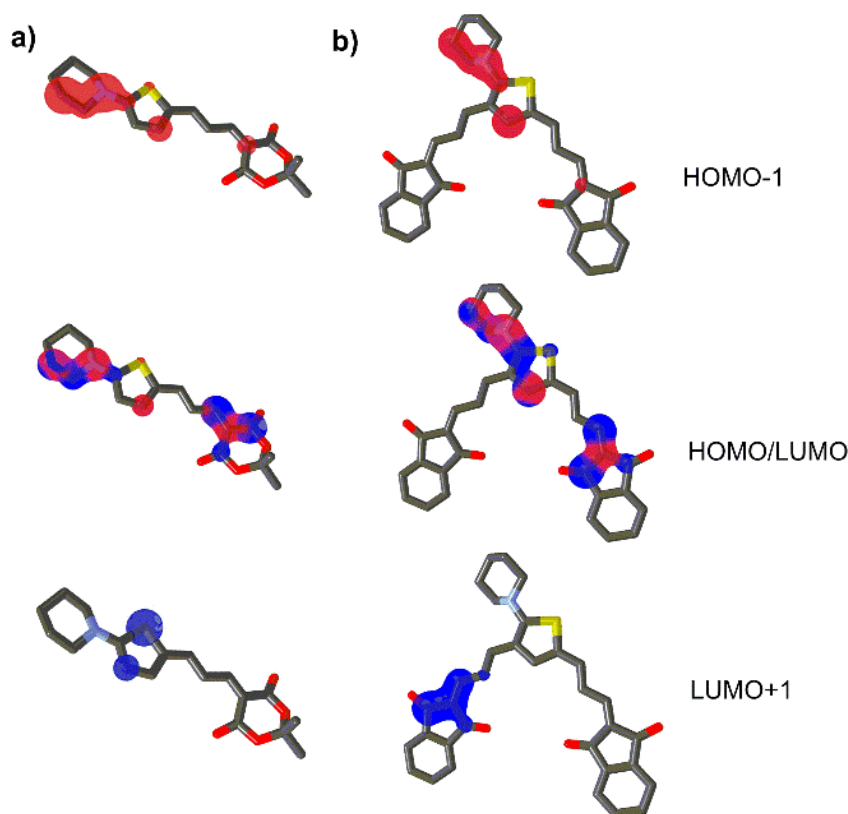
Vypočtené HOMO a LUMO energie chromoforů **A1–A8** se pohybují v rozmezí od  $-6,69$  do  $-5,27$  eV pro  $E_{\text{HOMO}}$ , respektive od  $-3,57$  do  $-1,92$  eV pro  $E_{\text{LUMO}}$ . Tyto hodnoty energií jsou samozřejmě funkcí prostorového uspořádání chromoforu (větvení/počet akceptorních jednotek), délky  $\pi$ -konjugovaného systému

(ethylenový můstek) a především typu periferní akceptorní jednotky. Vypočítané HOMO-LUMO rozdíly ( $\Delta E_{\text{DFT}}$ ) jsou obecně o něco širší než ty, které byly získány elektrochemickými měřeními, avšak trendy limitních energií jsou v celé sérii cílových molekul zřetelně zachovány, viz *Obrázek 48*. Navíc vypočítané hodnoty  $\Delta E_{\text{DFT}}$  těsně korelují s těmi experimentálními (elektrochemickými i optickými), viz *Přílohy 2–3*. Díky tomu lze použité DFT kalkulace považovat za adekvátní nástroj pro popis elektronických vlastností chromoforů **A1–A8**. Ověřením této skutečnosti může být fakt, že nejnižší hodnota  $\Delta E_{\text{DFT}}$  byla vypočtena pro chromofor **A7d** (2,47 eV) obsahující koncové DBTB-akceptory, což je ve shodě s experimentálními výsledky (*Tabulka 18*). Obecně platí, že průměrné kalkulované hodnoty  $\Delta E_{\text{DFT}}$  chromoforů **A1–A8** se z pozice využitých akceptorů postupně snižují v pořadí: DEM > CAA  $\approx$  MDN  $\approx$  MEL > DMD  $\approx$  DBB > IND > DBTB, což se velmi podobá pořadí vyvozenému z elektrochemických i optických měření (*Obrázek 48, 50*).

**Tabulka 19** – DFT kalkulované parametry chromoforů **A1–A8**

Slouč.	$E_{\text{HOMO}}^{[a]}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^{[a]}$ (eV)	$\Delta E_{\text{DFT}}^{[a]}$ (eV)	$\mu^{[a]}$ (D)	$\beta \times 10^{-30}^{[a]}$ (esu)	Slouč.	$E_{\text{HOMO}}^{[a]}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^{[a]}$ (eV)	$\Delta E_{\text{DFT}}^{[a]}$ (eV)	$\mu^{[a]}$ (D)	$\beta \times 10^{-30}^{[a]}$ (esu)
<b>1a</b>	-5,75	-2,46	3,29	10,9	34	<b>1c</b>	-6,40	-3,14	3,26	12,5	47
<b>2a</b>	-5,89	-2,67	3,22	12,8	38	<b>2c</b>	-6,69	-3,41	3,28	9,4	43
<b>3a</b>	-5,39	-1,92	3,47	7,1	52	<b>3c</b>	-5,73	-2,08	3,65	2,3	53
<b>4a</b>	-5,54	-2,31	3,23	6,8	57	<b>4c</b>	-5,86	-2,74	3,12	3,4	92
<b>5a</b>	-5,71	-2,39	3,32	8,3	41	<b>5c</b>	-6,17	-2,89	3,28	5,1	67
<b>6a</b>	-5,65	-2,41	3,24	9,2	51	<b>6c</b>	-5,99	-2,89	3,10	5,9	86
<b>7a</b>	-5,69	-2,63	3,06	10,9	30	<b>7c</b>	-6,05	-3,19	2,86	6,9	370
<b>8a</b>	-5,52	-2,47	3,05	6,9	134	<b>8c</b>	-5,76	-2,89	2,87	4,7	295
<b>1b</b>	-5,57	-2,76	2,81	15,4	194	<b>1d</b>	-5,99	-3,29	2,70	14,9	659
<b>2b</b>	-5,66	-2,88	2,78	15,1	182	<b>2d</b>	-6,39	-3,57	2,82	8,7	304
<b>3b</b>	-5,27	-2,25	3,02	10,4	198	<b>3d</b>	-5,74	-2,73	3,01	7,8	288
<b>4b</b>	-5,34	-2,61	2,73	8,6	319	<b>4d</b>	-5,60	-3,00	2,60	5,5	3343
<b>5b</b>	-5,48	-2,68	2,80	10,2	233	<b>5d</b>	-5,82	-3,13	2,69	7,0	906
<b>6b</b>	-5,44	-2,70	2,74	11,1	299	<b>6d</b>	-5,74	-3,12	2,62	9,0	2316
<b>7b</b>	-5,49	-2,88	2,61	13,1	368	<b>7d</b>	-5,82	-3,35	2,47	11,3	829
<b>8b</b>	-5,34	-2,69	2,65	8,5	707	<b>8d</b>	-5,74	-3,08	2,66	4,0	28222 <sup>[b]</sup>

<sup>[a]</sup> Kalkulováno na DFT B3LYP/6 311++G(2d,p) levelu; <sup>[b]</sup> Pravděpodobně nadhodnocená hodnota (opakovaný výpočet poskytl vždy stejný výsledek).



Obrázek 51 - *HOMO/HOMO-1* (červená) a *LUMO/LUMO+1* (modrá) lokalizace v chromoforech **A5b** (a) a **A8d** (b).

U všech cílových chromoforů **A1–A8** byly rovněž lokalizovány pozice limitních HOMO a LUMO orbitalů, tyto lokalizace jsou pro reprezentativní molekuly **A5b** a **A8d** ukázány na *Obrázku 51*. Lineární chromofory v sériích **a** a **b** (např. **A5b**) mají HOMO a HOMO-1 orbitály umístěné převážně na donorním PITu a částečně i v alternujících polohách polyenového  $\pi$ -můstku. LUMO orbital je obecně rozprostřen přes danou akceptorní jednotku a přilehlý  $\pi$ -systém, ale překvapivě zaujímá pozici i na piperidinylovém zbytku. Naopak LUMO+1 orbital je lokalizován pouze na centrální části thiofenu. Rozvětvené chromofory v sériích **c** a **d** (např. **A8d**) ukázaly velmi podobnou lokalizaci HOMO, HOMO-1 a LUMO orbitalů jako chromofory lineární. Avšak orbital LUMO+1 zaujímá vždy pozici na druhé akceptorní větvi ve srovnání s tou, která je okupována orbitalem LUMO. Toto rozdělení lokalizací LUMO/LUMO+1 orbitalů je společným rysem větvených resp. kvadrupolárních push-pull molekul.<sup>67,201,203</sup> U DBTB-sloučenin **A7a–d** jsou překvapivě HOMO orbitály umístěny na atomech síry a kyslíku kolem akceptorního thiobarbiturového kruhu.

Vypočtené hodnoty dipólmomentů  $\mu$  základního stavu chromoforů **A1–A8** leží v rozmezí od 2,3 do 15,4 D (*Tabulka 19*). Nejvyšší hodnoty  $\mu$  pak byly vypočteny

pro chromofory obsahující akceptorní CAA (**A1a–d**), MDN (**A2a–d**) a DBTB (**A7a–d**) jednotky (9–15 D). Naopak chromofory s 1,3-diketo akceptory, jmenovitě deriváty DMD (**A4a–d**) či IND (**A8a–d**), vykazovaly ze všech cílových molekul průměrně nejnižší hodnoty  $\mu$  (2–8 D). Zatímco rozšíření  $\pi$ -systému o ethenylénové spojky vede obecně k navýšení dipólového momentu, připojení druhé akceptorní skupiny (rozvětvení chromoforu) má spíše opačný dopad na hodnotu  $\mu$ .

Díky kalkulovaným hodnotám prvních hyperpolarizabilit  $\beta$  je pak dále možno diskutovat celkovou polarizovatelnost chromoforů **A1–A8** a jejich nelineárně optické vlastnosti (*Tabulka 19*). S výjimkou sloučeniny **A8d** (odlehlá hodnota  $\beta$ ) leží vypočtené hodnoty hyperpolarizabilit  $\beta$  v rozmezí dvou řádů a to od 30 do  $3343 \times 10^{-30}$  esu. V případě lineárních sérií chromoforů **a** a **b** způsobí prodloužení  $\pi$ -systému o ethenylénovou spojku významné, až šestinásobné navýšení hodnot prvních hyperpolarizabilit  $\beta$  ( $182–707 \times 10^{-30}$  esu pro **A1b–A8b**) ve srovnání se základními chromofory **A1a–A8a** ( $\beta = 30–134 \times 10^{-30}$  esu). Tento stejný, avšak výraznější trend lze pozorovat i při porovnání sérií **c** a **d**. Rozvětvení chromoforů v několika případech dále vede k navýšení hodnot  $\beta$  až o jeden řád ve srovnání s příslušnými lineárními analogy. V rámci akceptorních jednotek byly všeobecně nejvyšší NLO koeficienty vypočteny pro deriváty DBTB a IND v sériích **a–c**. Nicméně v řadě rozvětvených a prodloužených chromoforů **d** byly nejvyšší hodnoty  $\beta$  kalkulovány pro molekuly **A4d**, **A6d**, (a **A8d**) nesoucí 1,3-diketo (DMD a IND) nebo DBB akceptory. Na základě teoretických DFT kalkulací lze závěrem tvrdit, že z celé řady finálních push-pull molekul obsahují nejsilnější akceptorní jednotku právě ty, které jsou vystavěny na indan-1,3-dionu respektive (thio)barbiturové kyselině.

### 3.1.7 Závěrečné shrnutí akceptorních jednotek na bázi kyseliny malonové

Aby bylo možno studovat elektron-akceptorní vlastnosti šesti vybraných derivátů malonové kyseliny a jejich dvou 1,3-diketo analogů, byla navržena a syntetizována rozsáhlá série nových, modelových push-pull chromoforů. Nejprve byla vyvinuta přímá reakční cesta vedoucí ke čtyřem PIT aldehydům. Tyto aldehydy následně podléhaly hladké Knoevenagelově kondenzaci se zmíněnými osmi různými akceptorními prekurzory na bázi malonové kyseliny, čímž bylo celkově získáno 32 (31 nových) push-pull chromoforů **A1–A8** ve čtyřech sériích **a–d**. U těchto

chromoforů byla nejen systematicky měněna periferní akceptorní část, rovněž se lišily i celkovým prostorovým uspořádáním (počtem akceptorních jednotek/větvením) a délkou polyenového  $\pi$ -můstku. Na základě experimentálních (termálních, elektrochemických a optických) a teoretických kalkulovaných dat byly diskutovány a důkladně objasněny vztahy mezi strukturami chromoforů a jejich optoelektronickými vlastnostmi.

Navržené molekulární struktury všech PIT aldehydů **A9a–d** jakož i pěti cílových chromoforů **A2c**, **A4a**, **A5b** a **A8a–b** byly potvrzeny rentgenostrukturní analýzou. Ta odhalila u výše zmíněných sloučenin významnou planaritu jejich D- $\pi$ -A systémů (účinný překryv  $\pi$ -orbitalů podporující ICT), vysoký chinoidní charakter centrálního thiofenového kruhu a rozsáhlý  $\pi$ - $\pi$  „stacking“ v pevném stavu.

Z termální DSC analýzy plyne, že prodlužování  $\pi$ -můstku u cílových chromoforů obecně vede ke snížení jejich tepelné robustnosti, rozvětvení má většinou za následek přímý rozklad chromoforu bez předchozího tání a změna periferní akceptorní jednotky ovlivňuje teplotní závislost sloučenin **A1–A8** dle přirozené povahy akceptoru. Proto byla nejvyšší tepelná odolnost pozorována u chromoforů nesoucích MDN akceptor, vysokou tepelnou rezistenci vykazaly i deriváty CAA, DEM a IND.

Elektrochemická a spektrální data vzájemně odhalila stejné trendy a strukturní rysy, jež ovlivňují základní optoelektronické vlastnosti cílových chromoforů **A1–A8**. Prodloužení  $\pi$ -můstku a postupné rozvětvení chromoforu tedy obecně vede ke snížení jak elektrochemického tak i optického rozdílu. Avšak pozice HOMO/LUMO hladin (i jejich vzájemná vzdálenost) jsou řízeny převážně typem použitého akceptoru, jeho složením respektive elektronickým a prostorovým charakterem. Výše uvedené závěry byly dále plně podpořeny provedenými teoretickými DFT výpočty. Kalkulovaná data tudíž významně korelovala s daty experimentálními (elektrochemickými a optickými).

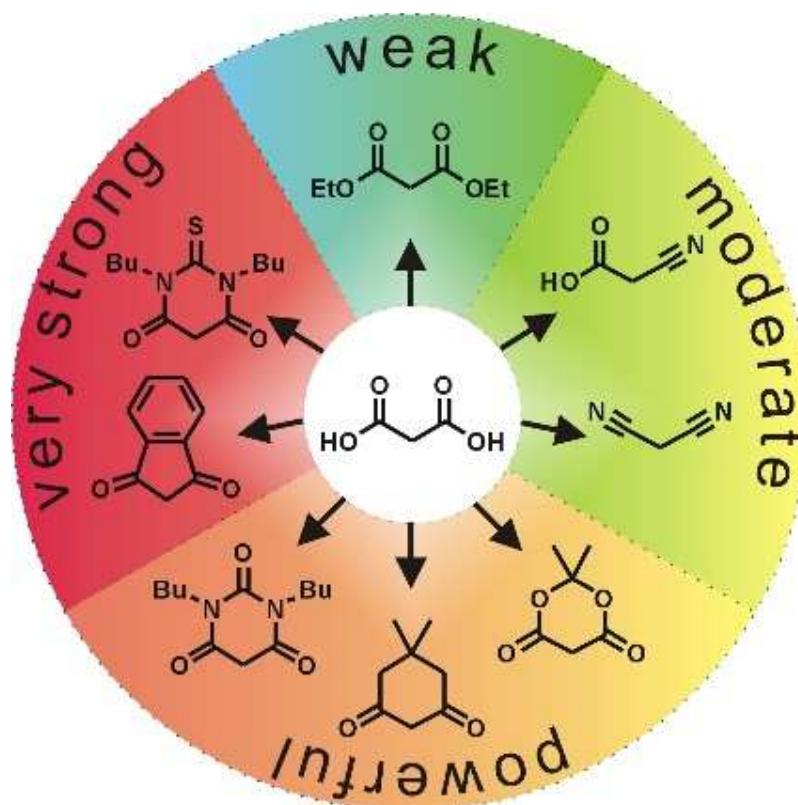
Na základě všech uvedených experimentů mohou být studované akceptorní jednotky odvozené od malonové kyseliny seřazeny dle vzrůstající akceptorní schopnosti následovně: DEM < CAA < MDN < MEL < DMD  $\leq$  DBB < IND  $\leq$  DBTB. S ohledem na toto pořadí mohou být jednotlivé malonové akceptory rozděleny dle akceptorní síly do čtyř podskupin (*Obrázek 52*):

- **slabé (weak)** – diethyl-malonát **DEM**,

- **průměrné (moderate)** – kyanoctová kyselina **CAA**; malondinitril **MDN**,
- **silné (powerful)** – kys. *N,N'*-dibutylbarbiturová **DBB** a Meldrumova **MEL**; dimedon **DMD**,
- **velmi silné (very strong)** – kyselina *N,N'*-dibutyl-2-thiobarbiturová **DBTB**; indan-1,3-dion **IND**.

Elektron-akceptorní schopnost dané malonové jednotky je pak ovlivňována především:

- elektronegativitou přítomného heteroatomu (MDN vs. DMD),
- elektronovou saturací akceptorní heterojednotky způsobenou kladným +M efektem sousedních skupin (DEM; MEL vs. DMD),
- (a)cyklickou formou akceptorní jednotky (DEM vs. MEL),
- efektem chalkogenu (DBB vs. DBTB)
- rozlehlostí  $\pi$ -systému/konjugací (DMD vs. IND).



**Obrázek 52** – Závěrečná vizualizace elektron-akceptorní schopnosti jednotlivých derivátů malonové kyseliny.

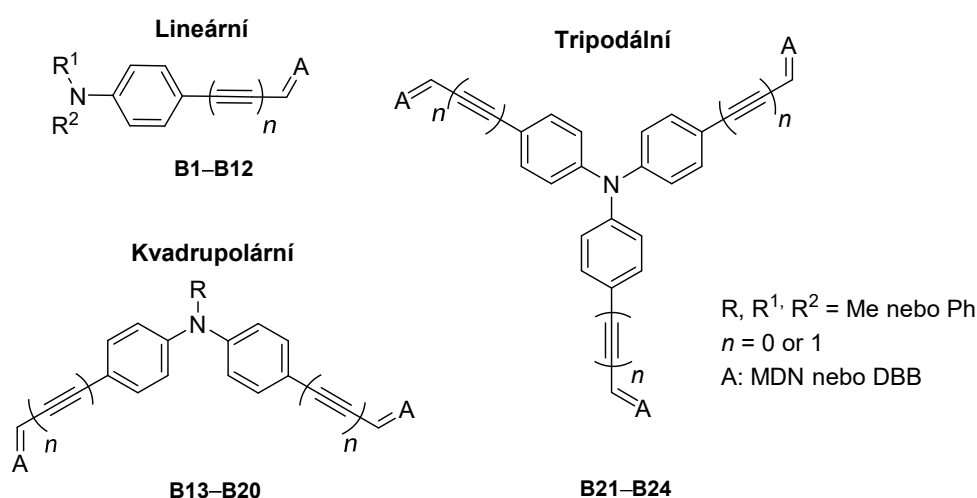
### 3.2 Strukturální uspořádání chromoforu jako základní aspekt ovlivňující jeho optoelektronické vlastnosti

Pracovní skupina doc. Bureše se v nedávné době zabývala modelovými push-pull chromofory založenými na centrálním donorním trifenylaminu (TFA), které vykazovaly pozoruhodné nelineárně optické vlastnosti (zejména dvou-fotonovou absorpci).<sup>67,203</sup> V předchozí kapitole 3.1 byly pak mimo jiné porovnávány vlastnosti chromoforů s různým strukturálním uspořádáním (efekt větvení). Jelikož je TFA ideální mateřskou molekulou pro konstrukci chromoforů s narůstajícím počtem periferních akceptorních větví, byl můj následný výzkum zaměřen na studium větvičného efektu (multipodality). Navíc z provedené literární rešerše vyplynulo, že do dnešní doby nebylo věnováno příliš mnoho pozornosti kritickému hodnocení tohoto efektu vztaženému k mateřskému trifenylaminu.<sup>204-206</sup> Mým cílem tedy bylo ověřit, zda a do jaké míry je multipodalita schopna ovlivňovat finální optoelektronické vlastnosti push-pull chromoforů vystavěných na TFA a analogických derivátech anilinu. Ve vztahu k tématu mé disertační práce byly v literatuře nalezeny různě větvené chromofory vybudované na těchto centrálních elektron-donorech, jež byly mimo jiné vybaveny periferními MDN a barbiturovými akceptory. Tyto chromofory vykazovaly silnou absorpci a emisi ve viditelné/blízké infračervené oblasti spektra, významné solvatochromní chování, úzké HOMO-LUMO rozdíly a znatelné optické nelinearity.<sup>75,79,192,197,207-209</sup> Jelikož patří tyto dvě akceptorní jednotky mezi vůbec nejčastěji využívané malonové deriváty a v předchozí kapitole bylo dokumentováno jejich odlišné akceptorní chování, byly MDN a DBB jednotky rovněž zvoleny jako periferní akceptory pro studium multipodality.

Z výše uvedených důvodů byla provedena komplexní studie, která porovnává základní vlastnosti postupně větvených push-pull molekul odvozených od *N,N*-dialkyl(aryl)anilinů. Tyto vlastnosti byly opět zkoumány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie, elektrochemie, absorpční spektroskopie a navíc pomocí NLO fotoindukované piezo-optiky. Experimentální výsledky byly znovu podpořeny teoretickými DFT výpočty. Na základě objasněných vztahů „struktura-vlastnosti“ byl zjištěn pozoruhodný vliv strukturního uspořádání na optoelektronické vlastnosti cílových push-pull chromoforů.

### 3.2.1 Design a syntéza cílových push-pull chromoforů

Ke studiu multipodality byla navržena a syntetizována rozsáhlá série 24 finálních push-pull chromoforů **B1–B24** (16 nových), u nichž dochází k postupnému zvyšování strukturálního větvení. Celkově tak bylo připraveno 12 modelových chromoforů s lineárním, 8 s kvadrupolárním a 4 s tripodálním uspořádáním. Všechny finální sloučeniny jsou navíc založeny na různě substituovaných donorních anilinech a obsahují dva typy periferních akceptorních jednotek (MDN a DBB) na bázi malonové kyseliny. Mezi donorní a akceptorní částí molekuly je rovněž systematicky měněna délka  $\pi$ -konjugovaného systému o vloženou trojnou vazbu (Obrázek 53).



**Obrázek 53** – Cílové chromofory **B1–B24** s lineárním, kvadrupolárním a tripodálním uspořádáním.

Podle strukturálního uspořádání můžeme chromofory **B1–B24** rozdělit do následujících podskupin:

- chromofory s DCV (lichá čísla) nebo DBB (sudá čísla) akceptorní jednotkou,
- základní chromofory (**B1/B2**, **B5/B6**, **B9/B10**, **B13/B14**, **B17/B18** a **B21/B22**) nebo prodloužené chromofory o vložený acetylenový můstek (**B3/B4**, **B7/B8**, **B11/B12**, **B15/B16**, **B19/B20** a **B23/B24**),
- chromofory s různým stupněm rozvětvení: lineární (**B1–B12**), kvadrupolární (**B13–B20**) a tripodální (**B21–B24**).

Navíc lineární **B1–B12** a kvadrupolární molekuly **B13–B20** mají rovněž systematicky měněné substituenty připojené k donorní amino skupině (Me nebo Ph), čímž je ovlivňována síla donoru a celková rozloha  $\pi$ -systému.

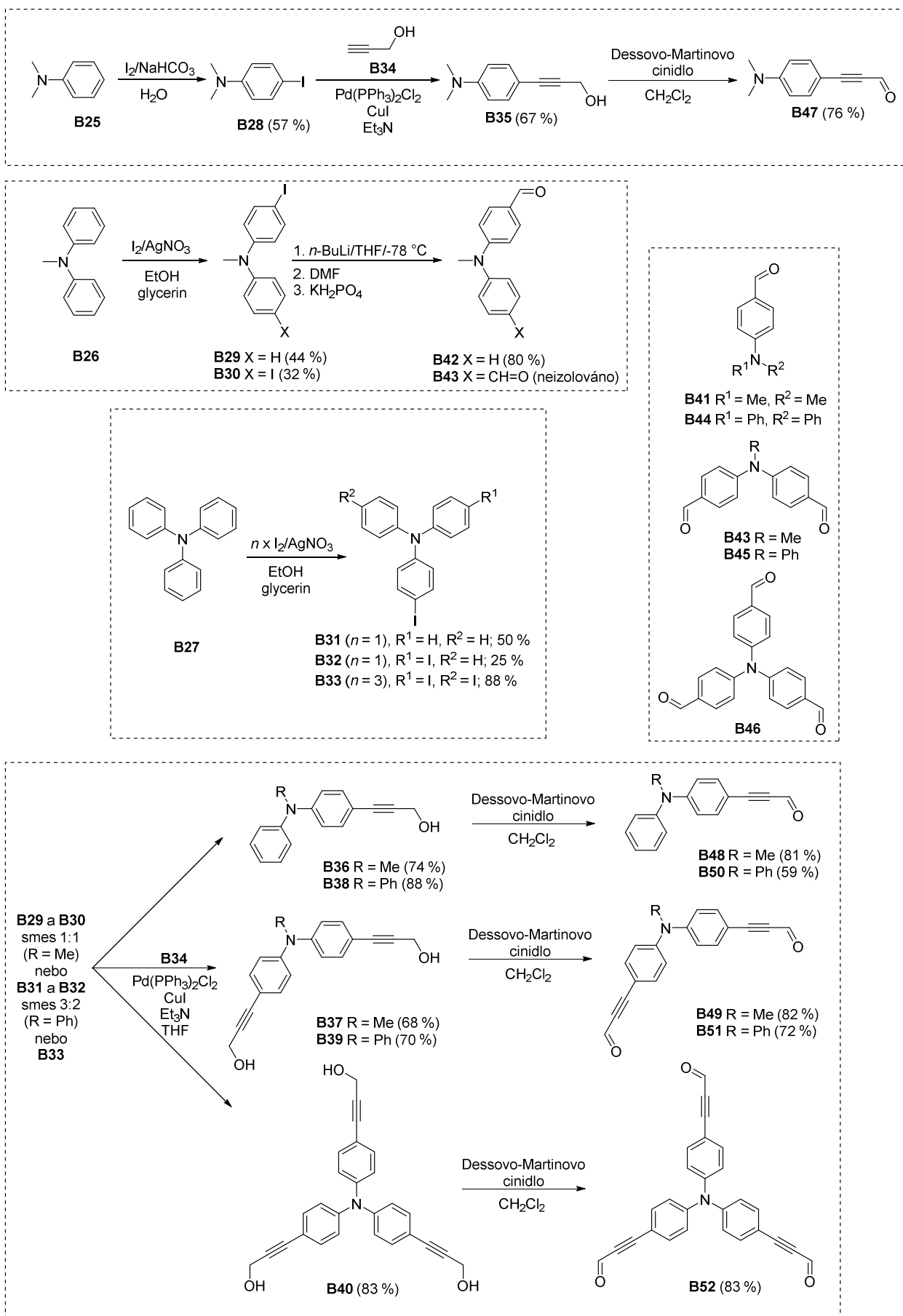


Schéma 19 – Syntetické cesty vedoucí k požadovaným aldehydům **B42**, **B47–B52**.

Cílové chromofory **B1–B24** byly obecně připraveny dvěma syntetickými cestami. První cestou byla syntéza chromoforů s krátkým  $\pi$ -systémem (bez trojné vazby) vycházející z aromatických aldehydů **B41–B46**. Zatímco aldehydy **B41** a **B43–B46** jsou komerčně dostupné, aromatický aldehyd **B42** byl připraven jodací difenylmethylaminu **B26** za použití systému  $I_2/AgNO_3$ .<sup>181</sup> Byla tak získána neoddělitelná směs mono- a diioddifenylmethylaminu **B29** a **B30**, která byla následně podrobena lithiaci při  $-78^\circ C$  za využití *n*BuLi. Organolithný intermediát byl poté formylován DMF, čímž byl získán požadovaný aromatický aldehyd **B42** v 80% výtěžku. Díky komerční dostupnosti nebyl současně vznikající aldehyd **B43** izolován (*Schéma 19*). Závěrečným krokem pak byla  $Al_2O_3$ -katalyzovaná<sup>170</sup> Knoevenagelova kondenzace mezi aromatickými aldehydy **B41–B46** a malondinitrilem MDN respektive *N,N'*-dibutylbarbiturovou kyselinou **DBB** poskytující dvojice finálních chromoforů **B1/B2**, **B5/B6**, **B9/B10**, **B13/B14**, **B17/B18** a **B21/B22** v uspokojivých výtěžcích 42 až 94 % (*Schéma 20*). Tato jednoduchá reakční sekvence poskytla 12 různě větvených chromoforů s neprodlouženými  $\pi$ -systémy a dvěma typy terminálních akceptorů.

Naopak syntéza zbylých dvojic chromoforů **B3/B4**, **B7/B8**, **B11/B12**, **B15/B16**, **B19/B20** a **B23/B24** nesoucí vložený acetylenový můstek byla založena na přípravě propargylových aldehydů **B47–B52** (*Schéma 19*). Tyto aldehydy byly syntetizovány šetrnou oxidací propargylových alkoholů **B35–B40** využívající Dessova-Martinoва činidla (perjodinan)<sup>168</sup> v 59 až 83% výtěžcích. Alkoholy **B35–B40** byly získány z odpovídajících aromatických jodderivátů **B28–B33** a propargyl alkoholu **B34** pomocí Sonogashirovy cross-coupling reakce ve výtěžcích 67–88 %. Počátečním krokem této druhé reakční cesty byla opět jodace alkyl(aryl)aminů **B25–B27** systémem  $I_2/AgNO_3(NaHCO_3)$ <sup>181,183</sup> poskytující 4-jod-*N,N*-dimethylanilin **B28**, tris(4-jodfenyl)amin **B33** a směsi jodderivátů **B29–B30** respektive **B31–B32** v uspokojivých výtěžcích. Stupeň jodace byl kontrolován množstvím použitého  $I_2$ . Jak v případě difenyl(methyl)aminu **B26** tak převážně i u trifenylaminu **B27** poskytla jodace jedním ekvivalentem  $I_2$  neoddělitelné směsi příslušných aromatických mono- a diiodderivátů **B29–B30** respektive **B33–B32**. Tyto směsi však hladce podléhaly Sonogashirově reakci s propargyl alkoholem za standardních katalytických podmínek  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ , CuI a  $Et_3N$ .<sup>167</sup> Připravené alkoholy **B36–B39** již však byly bez problému dělitelné sloupcovou chromatografií. Konečným krokem této druhé reakční

sekvence byla opět  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalyzovaná Knoevenagelova kondenzace mezi propargylovými aldehydy **B47–B52** a MDN respektive DBB (Schéma 20). Je třeba poznamenat, že tato kondenzace na prodloužených aldehydech **B47–B52** obecně poskytovala vyšší výtěžky než analogická reakce s aromatickými aldehydy **B41–B46**.

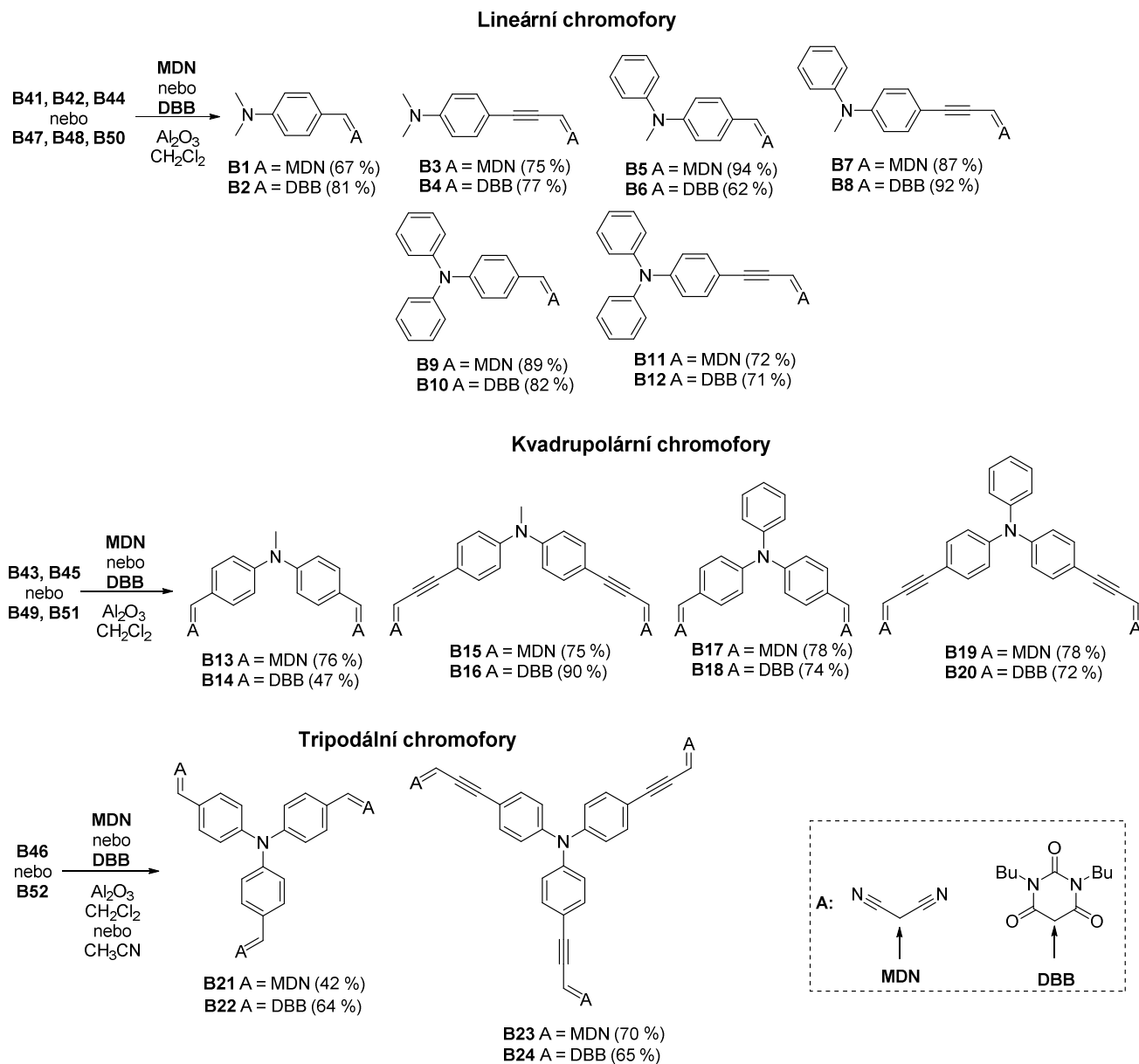
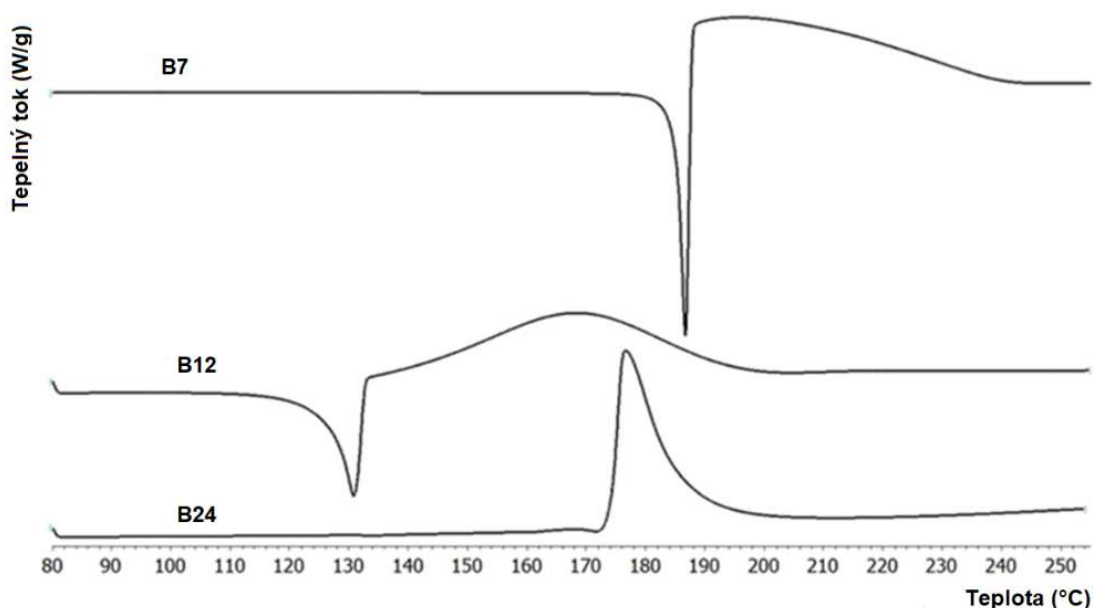


Schéma 20 – Finální Knoevenagelova kondenzace poskytující cílové chromofory **B1–B24**.

### 3.2.2 Termální vlastnosti

Termální chování chromoforů **B1–B24** bylo studováno pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Na Obrázku 53 jsou zobrazeny tři reprezentativní termogramy sloučenin **B7**, **B12** a **B24**, v Tabulce 20 jsou pak uvedeny naměřené teploty tání ( $T_i$ ) a teploty rozkladu ( $T_d$ ) pro všechny cílové sloučeniny **B1–B24**. Stanovené teploty tání se pohybují v rozmezí od 108 do 226 °C, teploty rozkladu pak

byly odhadnuty v rozmezí 115–396 °C. U nejmenší sloučeniny **B1** byl pozorován velmi ostrý pík tání/krytalizace při 182/147 °C a následné odpařování vzorku doprovázené částečným rozkladem **B1** při 332 °C. Chromofor **B9** vykazoval podobné tepelné chování, došlo u něho však k úplnému odpaření vzorku při 434 °C s parciálním rozkladem při 392 °C. U molekuly **B2** předcházela ostrým píkům tání (163 °C), krytalizace (148 °C) a rozkladu (258 °C) rovněž desorpce vlhkosti či rozpouštědla při 100 až 120 °C. Termogramy sloučenin **B3**, **B8**, **B11** a **B12** byly charakterizovány nejen táním vzorků, ale i jejich velmi pozvolným rozkladem (v rozmezí až 70 °C) a následným roztavením vznikajících dekompozitů. Naopak u chromoforů **B4**, **B7**, **B15** a **B19** byl proces tání ukončen okamžitým rozkladem vzorku. Endotermní skelný přechod kolem 220 °C a typický exotermický rozklad byl pozorován u sloučenin **B6** a **B14**, nicméně právě rozklad byl doprovázen rovněž intenzivním odpařováním vzorku. Typický monotropní „solid-solid“ přechod metastabilních krystalů byl při 195/120 °C detekován u chromoforů **B13/B14**. U větvených molekul **B16**, **B20**, **B22**, **B23**, respektive **B18** byly zaznamenány poměrně slabé, ale široké endotermní píky skelných či „solid-solid“ přechodů a to v rozmezí 55–80 °C resp. 105–125 °C. Tyto píky jsou opět projevem polymorfního chování krystalů, neboť výše uvedené chromofory velmi obtížně krytalizovaly a reprezentují tedy spíše ztuhlé sklovité materiály. Naopak u tripodální sloučeniny **B24** docházelo pouze k výraznému a velmi ostrému rozkladu při 174 °C (*Obrázek 54*).



**Obrázek 54** – Reprezentativní DSC křivky chromoforů **B7**, **B12** a **B24** stanovené skenovací rychlostí 3 °C/min pod inertní atmosférou N<sub>2</sub>.

Z vyhodnocených DSC termogramů lze vyvodit následující závěry:

- Větvení chromoforů snižuje schopnost jejich krystalizace (zejména u chromoforů nesoucích akceptorní DBB jednotku s dlouhými alifatickými Bu řetězci).
- Některé kvadrupolární a většina tripodálních molekul vykazují skelné nebo polymorfní „solid-solid“ přechody a rovněž se rozkládají přímo bez předchozího roztavení.
- Ve srovnání s analogickými DBB-deriváty dosahují chromofory s terminálními MDN akceptory vyšších teplot tání i rozkladu.
- U chromoforů s vloženým acetylenovým můstkem bylo zjištěno velmi významné snížení  $T_d$  o přibližně 100–200 °C oproti základním analogům (k rozkladu navíc docházelo buď okamžitě, nebo krátce po rozpuštění vzorku).
- Naopak chromofory bez trojné vazby jsou stabilní i v kapalném stavu.

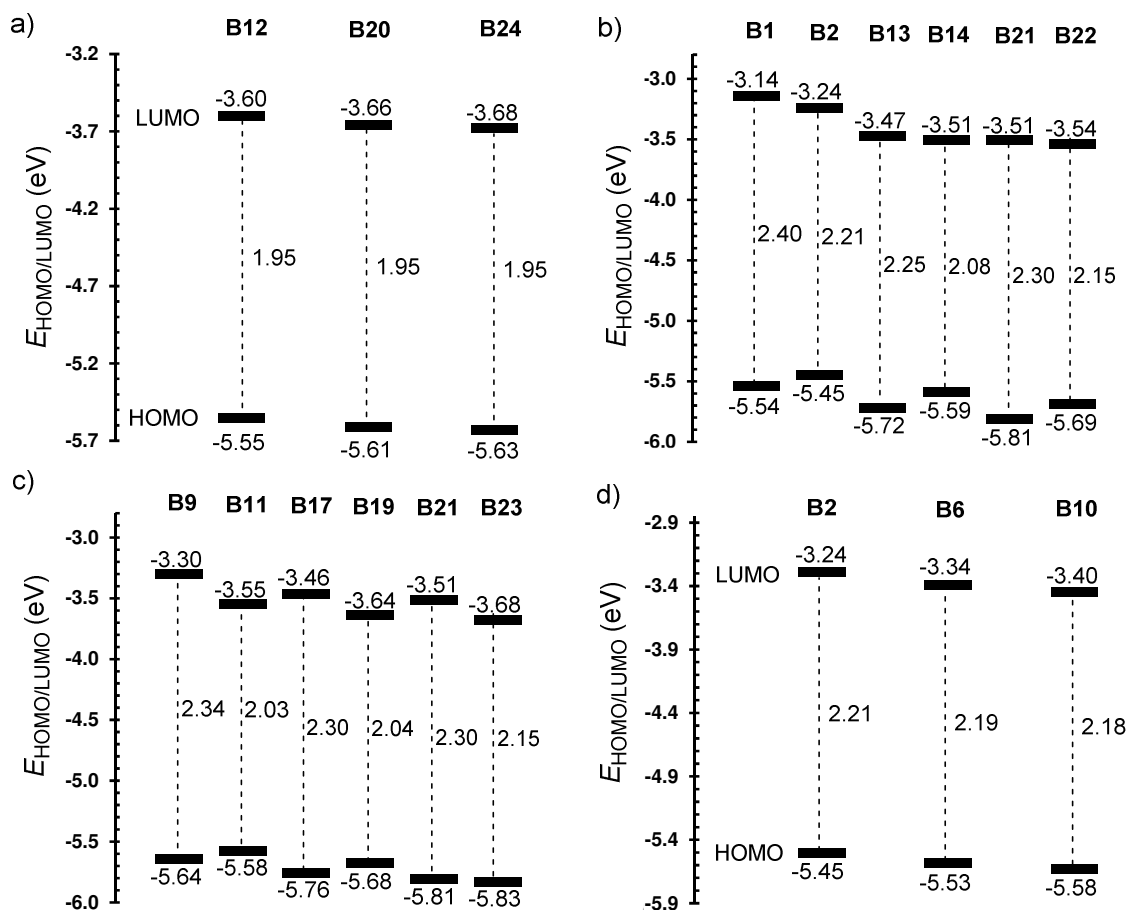
Nejvyšší teploty tání i rozkladu byly tedy změřeny pro lineární **B9**, kvadrupolární **B17** a tripodální chromofor **B21** obsahující MDN akceptor,  $\pi$ -systém bez vložených trojných vazeb a centrální donorní TFA jednotku.

### 3.2.3 Elektrochemická měření

Elektrochemická měření chromoforů **B1–B24** byla realizována pomocí cyklické voltametrie (CV), rotační diskové voltametrie (RDV) a polarografie dle postupu uvedeném v kapitole 2.1. Pracovní elektrodou byl pro CV i RDV experimenty platinový disk. Všechny změřené elektrochemické oxidační a redukční potenciály jsou vztaženy k referenční kalomelové SCE elektrodě a tato data jsou přehledně sumarizována v *Tabulce 20*.

Hodnoty půlvlnových potenciálů  $E_{1/2}$  první oxidace a redukce byly zaznamenány v rozmezí  $E_{1/2(\text{ox1})} = 0,98\text{--}1,40$  V, respektive  $E_{1/2(\text{red1})} = -1,29$  až  $-0,75$  V. První oxidace i redukce jsou typickými jednoelektronovými procesy, které jsou následovány dalšími oxidačními a redukčními ději. Hodnoty těchto potenciálů jsou pak bezesporu přímo ovlivňovány: a) strukturálním větvením/multipodalitou, b) typem použité akceptorní jednotky, c) délkou  $\pi$ -konjugovaného systému, d) typem zvolené *N*-substituce; viz *Tabulka 20*. Zatímco proces první oxidace probíhá převážně na donorní amino skupině, první redukce je s největší pravděpodobností situována na MDN či DBB akceptoru, případně na přilehlém  $\pi$ -konjugovaném systému.

Všechny odečtené půlvalnové potenciály první oxidace a redukce byly následně pře počítány na hodnoty energií limitních HOMO a LUMO orbitalů ( $E_{\text{HOMO/LUMO}}$ ),<sup>200</sup> viz *Tabulka 20*. Tyto rekalkulované hodnoty se lépe vztahují ke kalkulovaným DFT datům a tím přispívají k vyšší přehlednosti a srozumitelnosti diskutovaných závěrů.



**Obrázek 55** – Energetický diagram ilustrující: a) efekt větvení/multipodalitu, b) vliv použitého akceptoru, c) rozsah  $\pi$ -systému, d) vliv *N*-substituce.

Z naměřených elektrochemických dat lze pro chromofory **B1–B24** vyvodit následující vztahy typu struktura-vlastnosti:

- Se změnou multipodality, tedy při přechodu od lineárních ke kvadrupolárním až tripodálním chromoforům, se hodnoty HOMO-LUMO hladin ustáleně posouvají k negativnějším energetickým hladinám. Naopak efekt větvení (počet akceptorů jednotek připojených k centrálnímu amino donoru) neovlivňuje absolutní hodnoty HOMO-LUMO rozdílů (např.  $\Delta E = 1,95$  eV pro lineární **B12**, kvadrupolární **B20** i tripodální molekulu **B24**, viz *Obrázek 55a*).
- Výměna MDN akceptoru za DBB analog je doprovázena očekávaným zvýšením/snížením limitních HOMO/LUMO hladin. Na *Obrázku 55b* je

znázorněn dopad záměny obou akceptorů na dvojice chromoforů **B1/B2** (lineární), **B13/B14** (kvadrupolární) a **B21/B22** (tripodální). Zatímco změna akceptoru v případě lineární série chromoforů **B1** a **B2** ovlivňuje obě limitní energetické hladiny, u větvených chromoforů **B13/B14** a **B21/B22** zůstávají hodnoty LUMO téměř konstantní a hlavní změny jsou vidět převážně na úrovních HOMO.

- Rozšíření  $\pi$ -systému o vloženou acetylenovou spojku vyvolává podobné snížení hodnot  $\Delta E$ , jaké je patrné u náhrady akceptorů (MDN $\rightarrow$ DBB), viz *Obrázek 55c* (porovnání lineárních **B9/B11**, kvadrupolárních **B17/B19** i tripodálních chromoforů **B21/B23**). Nicméně se zvyšující se multipodalitou dochází naopak ke stabilizaci HOMO hladin a velikost HOMO-LUMO rozdílu je převážně řízena pozicí LUMO.
- Pomocné *N*-substituenty (Me nebo Ph) připojené k amino donoru ovlivňují elektrochemické chování chromoforů **B1–B24** velmi podobným způsobem jako narůstající multipodalita. Z *Obrázku 55d* je jasně patrné, že lineární chromofory **B2**, **B6** a **B10** disponují téměř identickým rozdílem ( $\Delta E \sim 2,2$  eV) a s narůstajícím počtem Ph skupin dochází k postupnému snižování HOMO i LUMO hladin.

Výše uvedené výsledky naznačují, že elektrochemické chování chromoforů **B1–B24** lze systematicky ladit jak z hlediska absolutních hodnoty  $\Delta E$ , tak i pozicemi limitních HOMO a LUMO orbitalů.

### 3.2.4 Lineárně optické vlastnosti – jednofotonová absorpce

Všechny cílové chromofory **B1–B24** jsou intenzivně barevné pevné látky se škálou barevnosti od žluté až po fialovou. Lineární optické vlastnosti byly proto zkoumány UV-Vis absorpční spektroskopií. Naopak emisní chování chromoforů **B1–B24** nebylo měřeno, neboť většina chromoforů vykazovala buď velmi slabou, nebo žádnou fluorescenci (zvláště ty s DBB-akceptorem). Absorpční maxima nejdélhovějších CT-pásů  $\lambda_{\max}$ , jakož i hodnoty molárních absorpčních koeficientů  $\epsilon_{\max}$  jsou shrnuty pro všechny cílové chromofory v *Tabulce 20*. Rozsah absorpčních maxim  $\lambda_{\max}$  se pohybuje v rozmezí od 432 do 517 nm, čemuž odpovídají hodnoty  $\epsilon_{\max} = 25\text{--}90 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

**Tabulka 20** – Termální, elektrochemické, lineárně a nelineárně optické vlastnosti finálních chromoforů **B1–B24**.

Slouč.	$T_f$ [a] (°C)	$T_d$ [b] (°C)	$E_{1/2(ox1)}$ [c] (V)	$E_{1/2(red1)}$ [c] (V)	$\Delta E$ [c] (eV)	$E_{HOMO}$ [e] (eV)	$E_{LUMO}$ [e] (eV)	$\lambda_{max}^A$ [f] (nm/eV)	$\epsilon_{max}^A \cdot 10^3$ [f] (M <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )	$PO \cdot 10^{-14}$ [g] (m <sup>2</sup> /N)
<b>B1</b>	182	332	1,11	-1,29	2,40	-5,54	-3,14	433/2,86	58,4	3,01
<b>B2</b>	163	258	1,02	-1,19	2,21	-5,45	-3,24	461/2,69	59,2	3,18
<b>B3</b>	131	139	1,03	-0,93	1,96	-5,46	-3,50	479/2,59	48,6	3,30
<b>B4</b>	143	149	0,98	-0,90	1,88	-5,41	-3,53	503/2,47	37,7	3,93
<b>B5</b>	115	346	1,17	-1,22	2,39	-5,60	-3,21	432/2,87	48,3	2,81
<b>B6</b>	142	286	1,10	-1,09	2,19	-5,53	-3,34	460/2,70	46,8	3,06
<b>B7</b>	185	187	1,13	-0,91	2,04	-5,56	-3,52	474/2,62	45,0	3,16
<b>B8</b>	119	127	1,06	-0,86	1,92	-5,49	-3,57	497/2,49	31,5	3,90
<b>B9</b>	139	392	1,21	-1,13	2,34	-5,64	-3,30	442/2,81	30,6	3,15
<b>B10</b>	108	357	1,15	-1,03	2,18	-5,58	-3,40	468/2,65	25,4	2,86
<b>B11</b>	178	184	1,15	-0,88	2,03	-5,58	-3,55	481/2,58	37,6	3,01
<b>B12</b>	126	138	1,12	-0,83	1,95	-5,55	-3,60	501/2,48	36,5	3,12
<b>B13</b>	206	340	1,29	-0,96	2,25	-5,72	-3,47	468/2,65	40,1	3,19
<b>B14</b>	134	277	1,16	-0,92	2,08	-5,59	-3,51	486/2,55	40,3	3,09
<b>B15</b>	182	189	1,33	-0,81	2,14	-5,76	-3,62	488/2,54	46,8	3,15
<b>B16</b>	-	115	1,14	-0,78	1,92	-5,57	-3,65	509/2,44	50,0	3,16
<b>B17</b>	226	396	1,33	-0,97	2,30	-5,76	-3,46	475/2,61	49,7	3,21
<b>B18</b>	-	260	1,20	-0,92	2,12	-5,63	-3,51	503/2,47	51,4	3,32
<b>B19</b>	195	201	1,25	-0,79	2,04	-5,68	-3,64	497/2,49	51,1	3,16
<b>B20</b>	-	153	1,18	-0,77	1,95	-5,61	-3,66	517/2,40	53,6	4,13
<b>B21</b>	218	373	1,38 <sup>[d]</sup>	-0,92 <sup>[d]</sup>	2,30	-5,81	-3,51	460/2,70	89,7	3,20
<b>B22</b>	-	281	1,26	-0,89	2,15	-5,69	-3,54	496/2,50	68,3	3,14
<b>B23</b>	-	182	1,40 <sup>[d]</sup>	-0,75 <sup>[d]</sup>	2,15	-5,83	-3,68	483/2,57	88,6	3,12
<b>B24</b>	-	174	1,20	-0,75	1,95	-5,63	-3,68	509/2,44	77,9	3,35

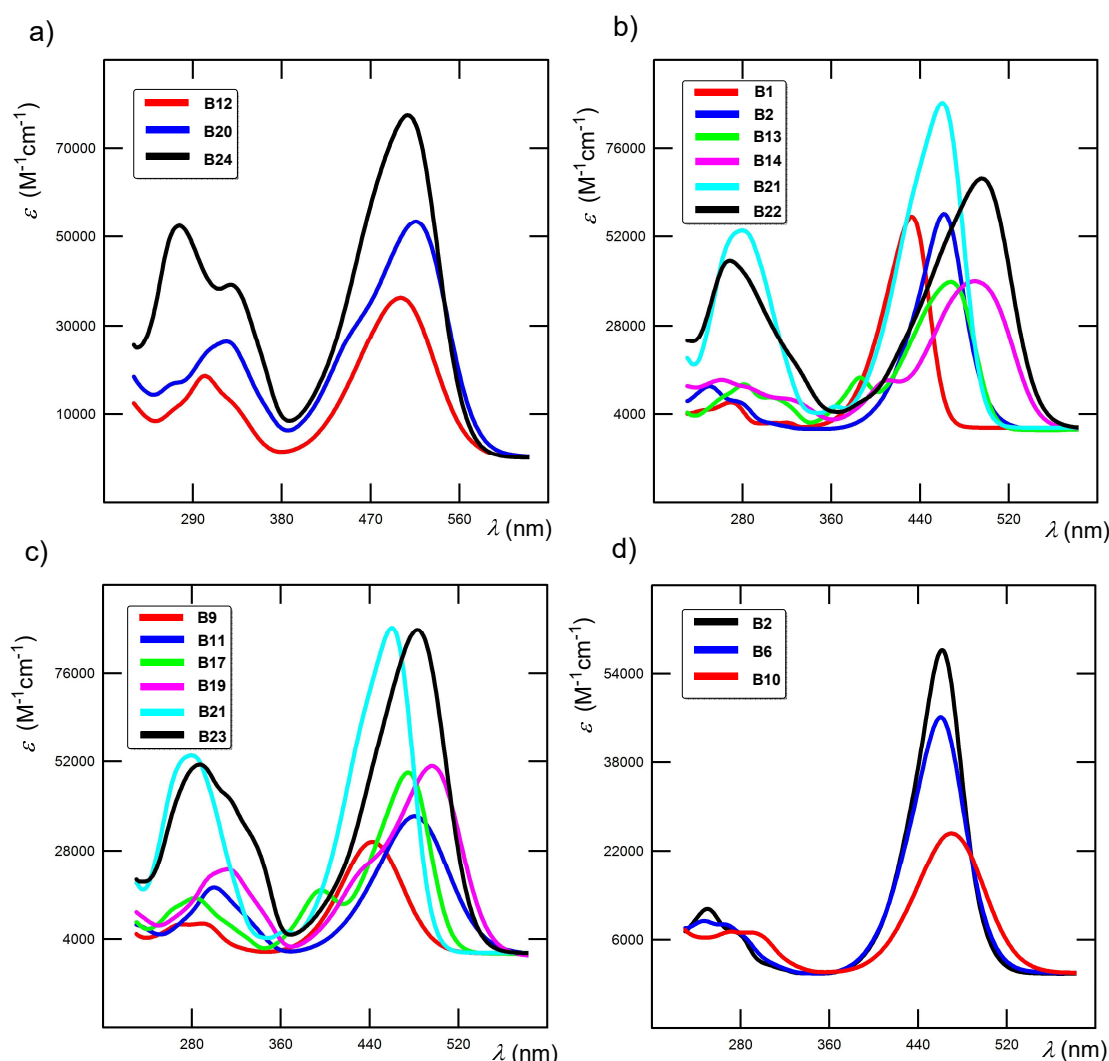
[a]  $T_f$  = bod tání (průsečík mezi zákl. linií a tangentou daného termálního píku = oneset). [b]  $T_d$  = teplota rozkladu (pyrolyza v atmosféře N<sub>2</sub>). [c]  $E_{1/2(ox1)}$  a  $E_{1/2(red1)}$  = půlvolné potenciály první oxidace a redukce vztahené k referenční SCE elektrodě;  $\Delta E = E_{1/2(ox1)} - E_{1/2(red1)}$ ; skenovací rychlost 100 mV·s<sup>-1</sup> pro CV. [d] Pouze potenciály píků, záznamy RDV nemohly být vyhodnoceny kvůli inhibici elektrody. [e]  $-E_{HOMO/LUMO} = E_{1/2(ox1/red1)} + 4,429$  (Ref.<sup>200</sup>). [f] Měřeno v roztocích CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o koncentraci 2×10<sup>-5</sup> M. [g] Maximálně dosažené fotoindukované koeficienty piezo-optického efektu při vlnové délce 1150 nm za využití cw He-Ne laserové sondy. Data jsou prezentována s korekcemi na rozptylovém pozadí.

Na základě změřených absorpčních vlastností lze opět pro chromofory **B1–B24** vyvodit fundamentální vztahy typu struktura-vlastnosti:

- Lineární chromofory **B1–B12** vykazovaly vždy pouze jeden absorpční CT-pás, jehož maxima se pohybovala mezi 432 a 503 nm.
- Naopak v absorpčních spektrech kvadrupolárních molekul **B13–B20** se uvnitř CT-pásů vyskytovaly dva vrcholy, kdy hlavní pík (468–517 nm) byl

na jedné straně (s vyšší energií) doplněn o tzv. „shoulder“ (~400 nm). Toto štěpení CT-pásů je výsledkem vzájemného propojení obou kvadrupolárních větví a lze ho opět vysvětlit na základě Frenkelova excitonového modelu.<sup>201</sup>

- Absorpční CT-pásy tripodálních molekul **B21–B24** by tedy měly vykazovat tři vrchole (excitované stavy). Nicméně dle Frenkelova modelu jsou dva tyto stavy degenerovány a měly by ležet na té straně CT-pásu, která odpovídá excitovanému stavu lineárního chromoforu (nižší energie), zatímco třetí excitovaný stav je umístěn na opačné straně CT-pásu s vyšší energií. Avšak předpokládá se, že tento třetí stav má nulovou oscilační sílu. Výsledkem je tedy fakt, že tripodální chromofory **B21–B24** vykazují pouze jeden intenzivní CT-pás s absorpčními maximy  $\lambda_{\max}$  od 460 do 509 nm.



**Obrázek 56** - UV-Vis absorpční spektra vybraných chromoforů v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ilustrující: a) vliv větvení/multipodality, b) typ použitého akceptoru (MDN vs. DBB), c) rozsah  $\pi$ -systému, d) vliv *N*-substituce.

- Z porovnání chromoforů **B12** (lineární), **B20** (kvadrupolární) a **B24** (tripodální) jasně plyne, že poloha jejich absorpčních maxim se se zvyšující multipodalitou takřka nemění (*Obrázek 56a*), pouze dochází k plynulému nárůstu molárního absorpčního koeficientu (např. rozdíl  $\Delta\varepsilon_{\max}$  mezi chromofory **B10** a **B21** činí  $64 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).
- U dvojic chromoforů, lišících se pouze typem připojeného akceptoru, je vždy dle očekávání pozorován jasný bathochromní posun absorpčním maxim ( $\sim 20\text{--}40 \text{ nm}$ ) ve prospěch DBB-derivátů oproti MDN-analogům (*Obrázek 56b*).
- Rozšíření a planarizace  $\pi$ -konjugovaného systému pomocí vložené trojné vazby vede k navýšení vnitřního přenosu náboje ICT, což se ve spektru pro daný pár chromoforů projevuje bathochromním posunem absorpčních maxim opět o  $20\text{--}40 \text{ nm}$  (*Obrázek 56c*).
- Změna pomocných *N*-substituentů připojených k amino donoru má pouze zanedbatelný vliv na pozici  $\lambda_{\max}$ , ovlivňována je spíše hodnota molárních absorpčních koeficientů, viz porovnání lineárních molekul **B2** ( $2 \times \text{Me}$ ), **B6** ( $\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) a **B10** ( $2 \times \text{Ph}$ ) na *Obrázku 56d*.

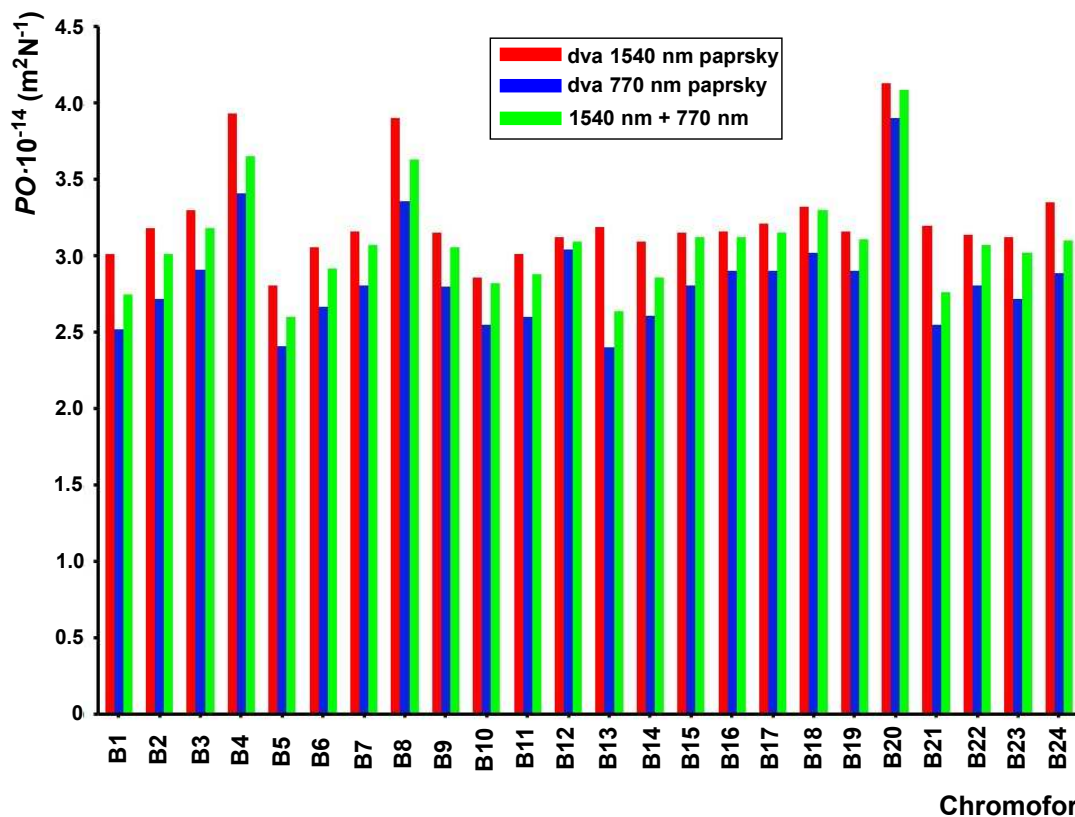
Nejpodstatnější je, že stanovené lineárně optické vlastnosti jdou obecně ruku v ruce s elektrochemickým chováním chromoforů **B1–B24**, což se projevuje vzájemnou, velmi těsnou korelací (*Příloha 4*).

### 3.2.5 Nelineárně optické vlastnosti – piezo-optický efekt

Před vlastním měřením piezo-optických (PO) efektů (viz kapitola 1.2) byly jednotlivé chromofory **B1–B24** vloženy do polymerních matric polyvinylalkoholu (PVA) a následně byly pomocí „spin-coated“ techniky získány odpovídající PVA-dopované filmy o tloušťce asi  $1\text{--}3 \mu\text{m}$ . Optimální koncentrace chromoforu poskytující maximální PO odezvu se pohybovala v rozmezí od 10 do 15 mol. %. Vzorky byly zkoumány v různých bodech povrchu filmů, aby se zabránilo nerovnoměrnosti v distribuci chromoforu. Způsob měření PO koeficientů a vlastní nastavení techniky není předmětem této diskuze, podmínky experimentu lze najít v referencích<sup>210–211</sup> i v příloženém článku.

Z pohledu organického chemika je však zásadní, jaké strukturální variace chromoforů **B1–B24** měly nejvýraznější dopad na stanovené hodnoty piezo-optických

koeficientů. Na *Obrázku 57* jsou znázorněny maximálně dosažené hodnoty fotoindukované piezo-optiky v závislosti na typu chromoforu a aplikovaném režimu zpracování (vlnové délce použitých koherentních laserových paprsků). Výčet PO koeficientů je rovněž uveden v *Tabulce 20*. Z těchto NLO dat třetího druhu lze odvodit následující závěry:



**Obrázek 57** - Velikost koeficientu účinného mimo-diagonálního piezooptického efektu PO (vlnová délka 1150 nm; cw He-Ne laser) pro chromofory **B1–B24** při třech různých režimech zpracování: **a)** dva koherentní 1540 nm nanosekundové laserové paprsky, **b)** dva koherentní 770 nm pulzní nanosekundové laserové paprsky, **c)** dvoubarevné koherentní 1540 nm a 770 nm laserové paprsky.

- V řadě lineárních chromoforů **B1–B12** se PO koeficienty obecně zvyšují následovně: **B1→B4**, **B5→B8** a **B9→12**, což je v souladu s rozšiřujícím se  $\pi$ -systémem a nahrazováním akceptorní MDN za DBB jednotku.
- Z porovnání lineárních chromoforů **B4**, **B8** a **B12** s nejvyššími hodnotami PO v dané sérii vyplývá, že rozšíření donorního  $\pi$ -systému vlivem pomocné *N*-substituce způsobuje pokles fotoindukované piezo-optiky (s narůstajícím počtem Ph skupin dochází ke snižování PO nelinearity).
- Převážně monotónní nárůst PO efektu lze pozorovat při procházení kvadrupolární série chromoforů **B13→B20**. Výjimkou je chromofor **B19**, jehož překvapivě nízká hodnota PO koeficientu je pravděpodobně dána výjimečně vysokou hodnotou dipólového momentu (viz kalkulovaná hodnota

$\mu$  v kapitole 3.2.6). Kvadrupolární chromofor **B20** (mateřský TFA donor, DBB-akceptory, rozšířený  $\pi$ -konjugovaný systém) vykazoval ze všech chromoforů **B1–B24** nejvyšší hodnotu koeficientu  $PO = 4,13 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{N}$ .

- Analogický monotónní trend v hodnotách  $PO$  efektu lze pozorovat i u tripodální série chromoforů **B21**→**B24**.

Podobně jako elektrochemické a lineárně optické vlastnosti chromoforů **B1–B24** je i piezo-optický efekt ovlivněn převážně prostorovým uspořádáním chromoforu (multipodalitou), akceptorní silou připojené elektron-deficitní jednotky (MDN vs. DBB), délkou  $\pi$ -konjugovaného systému i zvoleným donorním  $N$ -substituentem. Proto byly nejvyšší  $PO$  nelinearity v rámci daných sérií změřeny pro chromofory **B4/B8/B12** (lineární), **B20** (kvadrupolární) a **B24** (tripodální).

### 3.2.6 Kvantově-chemické výpočty

Prostorové a elektronické vlastnosti všech lineárních, kvadrupolárních i tripodálních chromoforů **B1–B24** byly rovněž zkoumány teoretickými kvantově-chemickými výpočty a to s využitím DFT metody za pomoci balíčku Gaussian W09.<sup>202</sup> Původní geometrie byly odhadnuty pomocí PM3 metody implementované v programu ArgusLab,<sup>212</sup> tyto geometrie byly následně optimalizovány metodou DFT B3LYP/6-311++G(2d,p). Energie HOMO a LUMO  $E_{\text{HOMO/LUMO}}$  (jakož i rozdíl  $\Delta E$ ) a dipólové momenty základního stavu  $\mu$  byly rovněž kalkulovány na úrovni DFT B3LYP/6-311++G(2d,p). Za účelem urychlení DFT výpočtů byla u větvených chromoforů **B16**, **B18**, **B20**, **B22** a **B24** provedena náhrada butylových řetězců na akceptorním DBB kruhu krátkými methylovými skupinami. Tato substituce nemá v rámci chromoforu téměř žádný vliv na distribuci elektronové hustoty. První i druhé hyperpolarizability ( $\beta$  a  $\gamma$ ) chromoforů **B1–B24** byly rovněž odvozeny z optimalizovaných geometrií a kalkulovány s využitím PM7 metody realizované v programu MOPAC2012.<sup>213</sup> Všechna vypočtená data jsou shrnuta v *Tabulce 21*.

Vypočtené HOMO a LUMO energie chromoforů **B1–B24** se pohybují v rozmezí od  $-6,75$  do  $-5,65$  eV pro  $E_{\text{HOMO}}$ , respektive od  $-3,88$  do  $-2,42$  eV pro  $E_{\text{LUMO}}$ . Hodnoty kalkulovaných HOMO-LUMO rozdílů ( $\Delta E_{\text{DFT}}$ ) pak leží mezi  $2,61$ – $3,45$  eV. Vypočítané hodnoty HOMO/LUMO energií i  $\Delta E_{\text{DFT}}$  navíc těsně korelují s hodnotami experimentálními (elektrochemickými i optickými), viz *Přílohy 5–8*. Díky tomu lze použité DFT kalkulace považovat za adekvátní nástroj pro popis elektronických

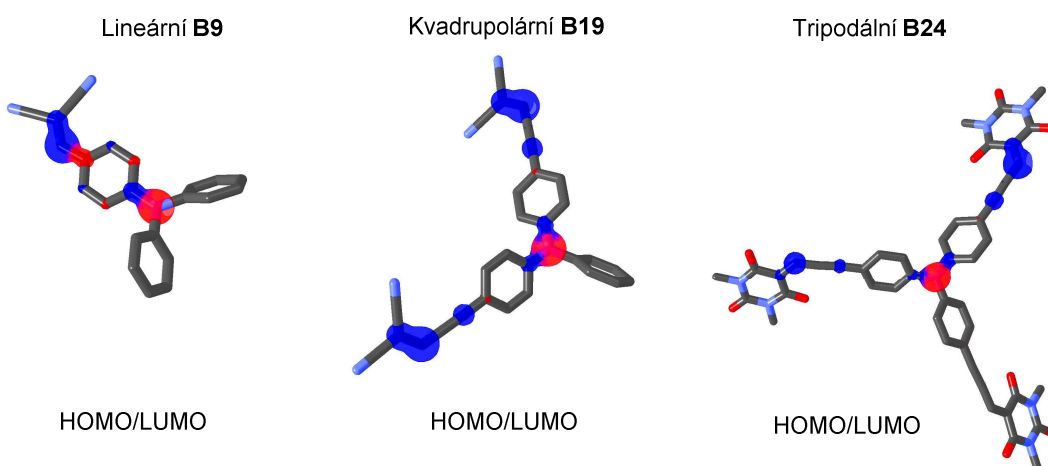
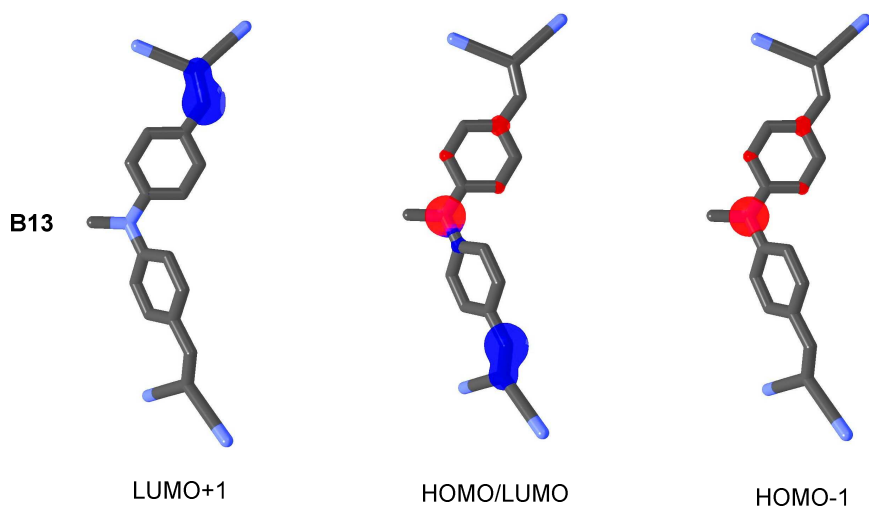
vlastností chromoforů **B1–B24**. U vypočtených hodnot HOMO/LUMO energií lze odhalit podobné trendy, jako byly odvozené z elektrochemických dat a absorpčních spekter:

- Hodnoty kalkulovaných HOMO-LUMO energií jakož i  $\Delta E_{\text{DFT}}$  primárně závisí na prostorovém uspořádání chromoforu (multipodalitě), délce  $\pi$ -konjugovaného systému a jeho planaritě (acetylenový můstek), typu periferní akceptorní jednotky (MDN vs. DBB) a rovněž na donorní *N*-substituci (Ph, Me).
- Dle očekávání způsobuje prodloužení  $\pi$ -systému o vloženou trojnou vazbu velmi významné snížení HOMO-LUMO rozdílu (např. **B1/B3** vs. **B10/B12**, viz *Tabulka 21*).
- Naopak nahrazení periferního akceptoru (MDN→DBB) vede pouze k velmi malým změnám kalkulovaných hodnot  $\Delta E_{\text{DFT}}$  (např. **B1/B2** vs. **B11/B12**) ve srovnání s experimentálními měřeními.
- Na rozdíl od experimentálních závěrů dochází rovněž s narůstajícím větvením chromoforu k postupnému (ale velmi malému) poklesu kalkulovaných energií  $\Delta E_{\text{DFT}}$ . Nejnižší hodnoty  $\Delta E_{\text{DFT}}$  byly tedy vypočteny pro tripodální prodloužené chromofory **B23/B24** (~2,62 eV). Naopak pro základní lineární chromofor **B1** byla vypočtená hodnota  $\Delta E_{\text{DFT}}$  vyšší o více než 0,8 eV.

**Tabulka 21** – DFT kalkulované vlastnosti chromoforů **B1–B24**.

Slouč.	$E_{\text{HOMO}}$ (eV) <sup>[a]</sup>	$E_{\text{LUMO}}$ (eV) <sup>[a]</sup>	$\Delta E_{\text{DFT}}$ (eV)	$\mu$ <sup>[a]</sup> (D)	$\beta \times 10^{-30}$ (esu) <sup>[b]</sup>	$\gamma \times 10^{-36}$ (esu) <sup>[b]</sup>	Slouč.	$E_{\text{HOMO}}$ (eV) <sup>[a]</sup>	$E_{\text{LUMO}}$ (eV) <sup>[a]</sup>	$\Delta E_{\text{DFT}}$ (eV)	$\mu$ <sup>[a]</sup> (D)	$\beta \times 10^{-30}$ (esu) <sup>[b]</sup>	$\gamma \times 10^{-36}$ (esu) <sup>[b]</sup>
<b>B1</b>	-6,10	-2,65	3,45	11,53	3,28	55	<b>B13</b>	-6,53	-3,56	2,97	3,39	2,27	222
<b>B2</b>	-5,82	-2,42	3,40	7,62	3,06	70	<b>B14</b>	-6,02	-3,10	2,92	4,32	2,08	183
<b>B3</b>	-5,97	-2,99	2,98	12,52	5,04	149	<b>B15</b>	-6,32	-3,65	2,67	9,75	3,92	597
<b>B4</b>	-5,71	-2,74	2,97	8,78	4,72	169	<b>B16</b>	-5,96	-3,32	2,64	5,55	3,81	617
<b>B5</b>	-6,09	-2,67	3,42	11,66	3,41	105	<b>B17</b>	-6,41	-3,48	2,93	9,30	2,93	288
<b>B6</b>	-5,82	-2,46	3,36	7,46	2,70	121	<b>B18</b>	-6,00	-3,13	2,87	4,04	2,20	293
<b>B7</b>	-5,96	-3,00	2,96	12,57	5,16	196	<b>B19</b>	-6,22	-3,58	2,64	14,05	4,92	572
<b>B8</b>	-5,72	-2,77	2,95	8,39	4,90	219	<b>B20</b>	-5,90	-3,28	2,62	4,45	5,03	744
<b>B9</b>	-5,96	-2,83	3,13	10,66	4,80	179	<b>B21</b>	-6,75	-3,78	2,97	5,84	0,27	363
<b>B10</b>	-5,72	-2,62	3,10	6,16	2,44	162	<b>B22</b>	-6,16	-3,28	2,88	0,65	0,43	411
<b>B11</b>	-5,87	-3,14	2,73	11,33	6,20	302	<b>B23</b>	-6,49	-3,88	2,61	7,75	0,29	862
<b>B12</b>	-5,65	-2,90	2,75	6,95	5,59	330	<b>B24</b>	-6,05	-3,42	2,63	1,12	0,44	1034

<sup>[a]</sup> Kalkulováno na DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) úrovni. <sup>[b]</sup> Kalkulováno pomocí MOPAC2012.



**Obrázek 58** - *HOMO/HOMO-1* (červená) a *LUMO/LUMO+1* (modrá) lokalizace u chromoforu **B13** a *HOMO/LUMO* mix u molukul **B9**, **B19** a **B24**.

Lokalizace limitních HOMO a LUMO orbitalů v reprezentativních chromoforech **B9** (lineární), **B13** a **B19** (kvadrupolární) i **B24** (tripodální) jsou ilustrovány na *Obrázku 58*. *Obrázek 58* tak prezentuje jasné oddělení nábojů a tím potvrzuje ICT-charakter finálních chromoforů **B1–B24**. Jak je běžnou praxí, limitní HOMO i HOMO–1 orbitály jsou lokalizovány na amino donoru a v alternujících polohách sousedního fenylového kruhu, zatímco LUMO orbital je rozprostřen přes periferní MDN nebo DBB akceptorní jednotku a přilehlý  $\pi$ -systém. To platí zejména pro lineární chromofory **B1–B12**. U kvadrupolárních molekul **B13–B16** (*N*-Me substituce) jsou HOMO i HOMO–1 orbitály lokalizovány opět na centrálním amino donoru, dále však již pouze v alternujících polohách jedné fenylové větve spolu s LUMO+1. Naopak limitní LUMO orbital je rozložen pouze přes druhou akceptorní

větev. U kvadrupolárních molekul **B17–B20** (TFA donor) je již LUMO orbital umístěn na obou akceptorních větvích. Tripodální chromofory **B21–B24** mají LUMO orbital rozložený na jedné nebo dvou konkrétních akceptorních větvích, zatímco třetí větev je obsazena LUMO+1. HOMO a HOMO–1 jsou nadále lokalizovány na centrálním amino donoru. Toto rozmístění limitních orbitalů je typickým znakem tripodálních TFA-chromoforů.<sup>188,214–215</sup>

Vypočítané dipólové momenty  $\mu$  základního stavu (*Tabulka 21*) leží pro lineární molekuly **B1–B12** v rozmezí od 6 do 12,5 D. Obecně nižší hodnoty  $\mu$  pak byly kalkulovány pro kvadrupolární chromofory **B13–B20** (s výjimkou molekuly **B19**, kde  $\mu = 14$  D). Pro DBB-substituované tripodální chromofory **B22** a **B24** byly spočítány velmi nízké dipólové momenty ( $\mu \approx 1$  D), zatímco analogické MDN-deriváty **B21** a **B23** vykázaly mnohem vyšší hodnoty  $\mu$ . S výjimkou chromoforu **B22** mají všechny tripodální molekuly  $C_3$  grupu symetrie.

Vypočtené molekulární optické nelinearity druhého a třetího řádu  $\beta$  a  $\gamma$  jsou pro **B1–B24** rovněž uvedeny v *Tabulce 21*. Jak je z kalkulovaných hodnot zřejmé, obě hyperpolarizability vykázaly opačné trendy. Zatímco  $\beta$  koeficienty obecně klesají s narůstajícím větvením chromoforu (symetrizací), hodnoty  $\gamma$  se neustále zvyšují v řadě chromoforů od **B1** po **B24**. Navíc vypočtené hyperpolarizability třetího řádu napodobují trendy pozorované u experimentálně získaných PO koeficientů (porovnej *Obrázek 56* a *Přílohu 9*). Citlivost NLO koeficientu  $\gamma$  se tedy výrazně zvyšuje s narůstajícím větvením chromoforu (multipodalitou) a s rozšiřováním/planarizací  $\pi$ -konjugovaného systému, méně pak záleží na zvolené akceptorní jednotce či použitém donorním  $N$ -substituentu.

### 3.2.7 Závěrečné shrnutí multipodalit

Na základě studia multipodálního uspořádání push-pull molekul byla syntetizována systematická série modelových 24 chromoforů (16 nových). K jejich syntéze byla využita aromtická jodace, Sonogashirova cross-coupling reakce, Dessova-Martinova oxidace či závěrečná Knoevenagelova kondenzace. Připravené finální chromofory se liší především svým prostorovým uspořádáním (lineární **B1–B12**, kvadrupolární **B13–B20** a tripodální molekuly **B21–B24**), elektron-deficitní povahou periferního akceptoru (MDN vs. DBB), délkou  $\pi$ -konjugovaného systému (vložené acetylenové spojky) a zvolenou donorní  $N$ -substitucí (Me vs. Ph). Na základě

experimentálních dat (termální, elektrochemické, lineárně a nelineárně optické chování) byly za podpory teoretických DFT kalkulací důkladně objasněny vztahy mezi strukturou chromoforů **B1–B24** a jejich optoelektronickými vlastnostmi.

Z pohledu termální stability bylo DSC analýzou zjištěno, že narůstající větvení chromoforu nebo nahrazení akceptoru (MDN→DBB) či vložení trojné vazby má negativní vliv na tepelnou odolnost chromoforů **B1–B24**. Postupné větvení chromoforu (multipodalita) výrazně neovlivňuje absolutní hodnoty elektrochemických HOMO-LUMO rozdílů, pouze posunuje obě limitní hladiny k nižším hodnotám. Podobný efekt byl pozorován i u změny donorního *N*-substituentu. Naopak změna periferního akceptoru, jakož i prodloužení  $\pi$ -systému velmi výrazně snižuje hodnoty  $\Delta E$ . Multipodalita má u chromoforů zřetelný vliv na tvar a velikost nejdouhovlnějších absorpčních CT-pásů. Zatímco lineární a tripodální molekuly vykazovaly pouze jediný CT-pás, u kvadrupolárních chromoforů docházelo ke štěpení absorpčních píků ve dva různě vyvinuté CT-pásky. Výrazný bathochromní posun byl zaznamenán, pokud došlo u chromoforů jednak ke změně periferního akceptoru (MDN→DBB) nebo k prodloužení a planarizaci jejich  $\pi$ -systému. Volba pomocného *N*-substituentu či multipodalita naopak ovlivňovala pozice absorpčních maxim u chromoforů **B1–B24** pouze zanedbatelně. NLO vlastnosti všech finálních chromoforů **B1–B24** byly rovněž zkoumány pomocí fotoindukovaného piezo-optického jevu. V sestupném pořadí pak byly naměřené hodnoty PO koeficientů ovlivňovány: typem akceptoru, délkou  $\pi$ -systému, multipodalitou a *N*-substitucí. Na závěr provedené, teoretické DFT kalkulace potvrdily dedukované závěry a vztahy typu struktura-vlastnosti vyplývající ze všech experimentálních stanovení.

#### 4. ZÁVĚR

Hlavním cílem této disertační práce bylo zmonitorovat situaci kolem využití malonové kyseliny a jejich funkčních derivátů v oblasti push-pull chromoforů. V rámci toho byla teoretická část rozdělena do několika podkapitol, ve kterých bylo pojednáno o problematice push-pull chromoforů, jejich speciálních vlastnostech, které je předurčují k využití zejména v moderních oblastech optoelektroniky. Ve skrze se lze v literatuře setkat se šesti deriváty malonové kyseliny (plus jí samotnou), které byly využity pro konstrukci push-pull chromoforů, dominantně pro své elektron-akceptorní vlastnosti. V rámci přehlednosti a logické posloupnosti byly vybrané, konkrétní push-pull chromofory seřazeny do několika podsérií dle typu připojeného malonového akceptoru. V daných podsériích byl uvedený výčet chromoforů strukturalizován tak, aby bylo možno s co největší návazností prezentovat změny finálních optoelektronických vlastností chromoforů ve vztahu k provedeným strukturálním modifikacím. Dokumentované moderní uplatnění vybraných chromoforů ve stále se rozvíjejících oborech bylo dáno pečlivou selekcí literárních pramenů spadajících převážně do této novodobé dekády.

Z pohledu výzkumných cílů, přinášejících nové vědecké poznatky, byla experimentální část této disertační práce zaměřena především na studium a vzájemné porovnání elektron-akceptorních vlastností jednotlivých derivátů malonové kyseliny, neboť do této chvíle nebyla v literatuře uvedena žádná systematická studie zabývající se touto problematikou. Za tímto účelem byla syntetizována rozsáhlá, systematická série 32 push-pull chromoforů založených na centrálním 2-(*N*-piperidiny)thiofenu PIT, který byl osazen osmi nejběžnějšími periferními akceptory vycházejícími z malonové kyseliny. Následné vyhodnocení experimentálních i teoretických dat umožnilo nejen kriticky porovnat elektron-akceptorní sílu jednotlivých malonových derivátů, ale zároveň i vyvodit úsudky vysvětlující tuto elektron-akceptorní variabilitu malonových derivátů. Jsem přesvědčen, že tato systematická studie elektron-akceptorních vlastností malonových derivátů může být pro širokou obec materiálových chemiků užitečným vodítkem, jak vhodně zvolit konkrétní malonový akceptor a tím docílit požadovaných optoelektronických vlastností navržených push-pull chromoforů.

V oblasti push-pull chromoforů bylo dosud syntetizováno nespočet molekul s velmi rozmanitým strukturálním uspořádáním. Toto uspořádání má pak zásadní vliv

na cílové vlastnosti těchto chromoforů. Proto dalším záměrem této disertační práce bylo alespoň částečně objasnit, jak se vliv strukturálního větvení chromoforu projeví v jeho optoelektronických vlastnostech. Jelikož doposud bylo v literatuře této problematice věnováno málo pozornosti, bylo mojí snahou zobecnit a zpřehlednit situaci kolem strukturálního větvení (multipodality). Z tohoto důvodu byla připravena rozsáhlá, systematická série 24 push-pull chromoforů (16 nových), u nichž docházelo k postupnému strukturálnímu větvení. Byly tak získány finální molekuly s lineárním, kvadrupolárním i tripodálním uspořádáním. Aby se změny ve vlastnostech chromoforů daly přičíst pouze vlivu multipodality, byly dané větve vždy identické (stejně strukturní prvky). V celé sérii 24 chromoforů byla dále systematicky měněna délka  $\pi$ -konjugovaného systému (chromofory bez nebo s vloženou trojnou vazbou), typ periferní akceptorní jednotky (MDN vs. DBB) a rovněž *N*-substituce donorní amino skupiny (Me, Ph). Ze změřených elektrochemických a lineárně i nelineárně optických dat je zřejmé, že optoelektronické chování cílových chromoforů je převážně diktováno přítomným typem akceptoru a délkou  $\pi$ -systému. Vliv postupného větvení a *N*-substituce pak zastává spíše minoritní roli. Lze tedy tvrdit, že změnou multipodality nelze dosáhnout výrazné změny v optoelektronických vlastnostech push-pull chromoforů, ale spíše specificky ladit požadované vlastnosti chromoforů tak, aby odpovídaly jejich finální aplikaci. Domnívám se tedy, že tato systematická studie může sloužit jako obecný návod pro modulování optoelektronických vlastností push-pull chromoforů.

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

1. M. Klikar, V. Jelínková, Z. Růžičková, T. Mikysek, O. Pytela, M. Ludwig, F. Bureš, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 2764–2779.
2. Klikar, I. V. Kityk, D. Kulwas, T. Mikysek, O. Pytela, F. Bureš, *New J. Chem.* **2017**, 41, 1459–1472.

Tyto výsledky byly rovněž formou posteru nebo přednášky prezentovány na uvedených konferencích:

1. Poster – ISNA 16, Facultad de Medicina, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Španělsko (5.–10.7.2015). ISNA 16 2015 Madrid - program book, str. 51 (PSA-143).

2. Poster – 67. zjazd chemikov, Grand hotel Bellevue, Horný Smokovec, Vysoké Tatry, Slovensko (7.–11.9.2015). *ChemZi* (ročník 11, číslo 1), str. 151, ISSN 1336–7242.
3. Přednáška – 68. sjezd chemiků, Konferenční centrum ČSVTS, Novotného lávka, Praha (4.–7.9.2016). *Czech Chemical Society Symposium Series 14* (5), str. 248, ISSN 2336–7202.

Během mého vysokoškolského studia jsem své vědecké výsledky dále publikoval v následujících publikacích:

1. M. Klikar, F. Bureš, O. Pytela, T. Mikysek, Z. Padělková, A. Barsella, K. Dorkenoo, S. Achelle, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 4230–4240.
2. D. Cvejn, E. Michail, I. Polyzos, N. Almonasy, O. Pytela, M. Klikar, T. Mikysek, V. Giannetas, M. Fakis, F. Bureš, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7345–7355.
3. P. Solanke, F. Bureš, O. Pytela, M. Klikar, T. Mikysek, L. Mager, A. Barsella, Z. Růžicková, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 5339–5349.
4. D. Cvejn, E. Michail, K. Seintis, M. Klikar, O. Pytela, T. Mikysek, N. Almonasy, M. Ludwig, V. Giannetas, M. Fakis, F. Bureš, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 12819–12828.
5. B. Mairychová, I. V. Kityk, A. Maciag, F. Bureš, M. Klikar, A. Růžicka, L. Dostál, R. Jambor, *Inorg. Chem.* **2016**, *6*, 1587–1594.
6. 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.
7. M. Klikar, P. Solanke, J. Tydlitát, F. Bureš, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 1886–1905 (review - *Příloha*).
8. M. Klikar, P.-le Poul, A. Růžicka, O. Pytela, A. Barsella, K. Dorkenoo, F. Robin-le Guen, F. Bureš, S. Achelle, *J. Org. Chem.* **2017**, akceptováno (DOI: 10.1021/acs.joc.7b01442).

## 5. LITERATURA

1. S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 923–1386.
2. R. D. Miller, E. A. Chandross, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1–574.
3. G. S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1245–1330.
4. Y. Ohmori, *Laser Photonics Rev.* **2010**, *4*, 300–310.
5. A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. - Gold Book*, Wiley, **1997**, 464 pp., ISBN-10: 0865426848.
6. F. Bureš, *Chem. Listy* **2013**, *107*, 834–842.
7. F. Bureš, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826–58851.
8. M. Mayor, *Chimia*, **2010**, *64*, 346–438.
9. A. Abbotto, L. Beverina, R. Bozio, S. Bradamante, C. Ferrante, G. A. Pagni, R. Signorini, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1963–1967.
10. D. M. Burland, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1–278.
11. Y. Kawabe, H. Ikeda, T. Sakai and K. Kawasaki, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1025–1031.
12. S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 804–815.
13. J. Hecht, *Opt. Eng.* **2010**, *49*, 091002.
14. L. S. Miller, D. J. Walton, P. J. W. Stone, A. M. McRoberts, *J. Mater. Sci.-Mater. El.* **1994**, *5*, 75–82.
15. V. Percec, J. Heck, G. Johansson, D. Tomazos, M. Kawasumi, P. Chu, G. Ungar, *J. Macromol. Sci. A* **1994**, *31*, 1719–1758.
16. M. Qin, C. Wang, F. Zhao, P. Zeng, P. Cai, M. Fang, G. Lu, *Opt. Eng.* **2015**, *54*, 057101.
17. L. M. Ganesan, W. Wirges, A. Mellinger and R. Gerhard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, *43*, 015401.
18. A. Majchrowski, M. Swirkowicz, S. Tkaczyk, L. Jaroszewicz, I. V. Kityk, K. Ozga, *Curr. Appl. Phys.*, **2011**, *11*, 331–333.
19. A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6689–6735.
20. D. J. Gaspar, E. Polikarpov, *OLED Fundamentals: Materials, Devices, and Processing of Organic Light-Emitting Diodes*, CRC Press, **2015**, 494 pp., ISBN: 1466515198.

21. Y. Wu, W. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2039–2058.
22. J. N. Clifford, E. Martínez-Ferrero, A. Viterisi, E. Palomares, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1635–1646.
23. M. Liang, J. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453–3488.
24. C. Duan, F. Huang, Y. Cao, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10416–10434.
25. S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070–4098.
26. Y. Zhao, C. Zhang, K. F. Chin, O. Pytela, G. Wei, H. Liu, F. Bureš, Z. Jiang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 30062–30067.
27. M. Bauer, A. Rollberg, A. Barth, S. Spange, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4475–4481.
28. F. Bureš, O. Pytela, M. Kivala, F. Diederich, *J. Phys. Org. Chem.*, **2011**, *24*, 274–281.
29. C. Reichardt, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 147–152.
30. J.-L. Fillaut, J. Andriés, J. Perruchon, J.-P. Desvergne, L. Toupet, L. Fadel, B. Zouchoune, J. Y. Saillard, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5922–5932.
31. S. Yin, V. Leen, S. Van Snick, N. Boens, W. Dehaen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6329–6331.
32. N. Niammont, N. Kimpitak, G. Tumcharern, P. Rashatasakhon, M. Sukwattanasinitt, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 25215–25220.
33. X. Qian, Y. Xiao, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2991–2994.
34. P. Fromherz, K. H. Dambacher, H. Ephardt, A. Lambacher, C. O. Müller, R. Neigl, H. Schaden, O. Schenk, T. Vetter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1333–1334.
35. H. M. Kim, B. R. Cho, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 863–872.
36. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
37. S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242–247.
38. E. Cantatore, *Applications of Organic and Printed Electronics: A Technology-Enabled Revolution* **2013**, Springer US, ISBN 978-1-4614-3160-2; C. N. Hoth, P. Schilinsky, S. A. Choulis, S. Balasubramanian, C. J. Brabec, *Chapter 2*, 27–56.

39. C. J. Brabec, J. R. Durrant, *MRS Bulletin*, **2008**, 33, 670–675.
40. W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.* **2007**, 84, 924.
41. H. Strittmatter, S. Hildbrand, P. Pollak, **2007**. Malonic acid and derivatives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
42. P. Pollak, G. Romeder, **2000**. Malonic Acid and Derivatives. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
43. R. Menegatti, **2012**. Green Chemistry – Aspects for the Knoevenagel Reaction. *Green Chemistry - Environmentally Benign Approaches*, Dr. Mazaahir Kidwai (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/36489.
44. G. Jones, **2011**. The Knoevenagel Condensation. *Organic Reactions*, 204–599.
45. A. M. Asiri, S. A. Khan, H. M. Basisi, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, 10, 6092–6105.
46. M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevery, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1613–1624.
47. M. Urbani, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12330–12396.
48. P. S. Reeta, L. Giribabu, S. Senthilarasu, M.-H. Hsu, D. K. Kumar, H. M. Upadhyaya, N. Robertson, T. Hewat, *RSC Adv.* **2014**, 4, 14165–14175.
49. V. K. Narra, H. Ullah, V. K. Singh, L. Giribabu, S. Senthilarasu, S. Z. Karazhanov, A. A. Tahir, T. K. Mallick, H. M. Upadhyaya, *Polyhedron* **2015**, 100, 313–320.
50. A. S. Shalabi, M. M. Assem, K. A. Soliman, A. M. El Mahdy, H. O. Taha, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **2014**, 26, 119–129.
51. S. A. Berhe, Z. B. Molinets, M. N. Frodeman, B. Miller, V. N. Nesterov, K. M. Haynes, C. M. Perry, M. T. Rodriguez, R. N. McDougald Jr., W. J. Youngblood, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2015**, 19, 1–11.
52. M. García-Iglesias, J.-J. Cid, J.-H. Yum, A. Forneli, P. Vázquez, M. K. Nazeeruddin, E. Palomares, M. Grätzel, T. Torres, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 189–194.
53. L. Giribabu, M. Chandrasekheram, M. L. Kantham, V. G. Reddy, D. Satyanarayana, O. S. Rao, P. Y. Reddy, *Indian J. Chem. A* **2006**, 45A, 629–634.

54. K. S.V. Gupta, J. Zhang, G. Marotta, M. A. Reddy, S. P. Singh, A. Islam, L. Han, F. De Angelis, M. Chandrasekharam, M. Pastore, *Dyes Pigments* **2015**, *113*, 536–545.
55. G. S. Reddy, S. Ramkumar, A. M. Asiri, S. Anandan, *Spectrochim. Acta A* **2015**, *145*, 531–539.
56. X. Wang, L. Guo, P. F. Xia, F. Zheng, M. S. Wong, Z. Zhu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13328–13336.
57. A. L. Capodilupo, E. Fabiano, L. De Marco, G. Ciccarella, G. Gigli, C. Martinelli, A. Cardone, *J. Org Chem.* **2016**, *81*, 3235–3245.
58. D. D. Babu, S. R. Gachumale, S. Anandan, A. V. Adhikari, *Dyes Pigments* **2015**, *112*, 183–191.
59. K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597–606.
60. K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 246–252.
61. G. Li, K.-J. Jiang, Y.-F. Li, S.-L. Li, L.-M. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11591–11599.
62. T. Duan, K. Fan, K. Li, W. Cao, C. Zhong, X. Chen, T. Peng, J. Qin, *Dyes Pigments* **2015**, *117*, 108–115.
63. Y. Wu, W. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2039–2058.
64. K. Srinivas, K. Yesudas, K. Bhanuprakash, V. J. Rao, L. Giribabu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20117–20126.
65. C.-G. Dai, X.-J. Du, Q.-H. Song, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12088–12099.
66. F. Freeman, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 591–624.
67. D. Cvejn, E. Michail, I. Polyzos, N. Almonasy, O. Pytela, M. Klikar, T. Mikysek, V. Giannetas, M. Fakis, F. Bureš, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7345–7355.
68. Y. Yang, B. Li, L. Zhang, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2013**, *183*, 46–51.
69. A. Leliège, J. Grolleau, M. Allain, P. Blanchard, D. Demeter, T. Rousseau, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9948–9960.
70. S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Aléveque, P. Frère, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459–3466.
71. K. Do, C. Kim, K. Song, S. J. Yun, J. K. Lee, J. Ko, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2013**, *115*, 52–57.

72. S. Paek, H. Choi, J. Sim, K. Song, J. K. Lee, J. Ko, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27193–27200.
73. L. Liu, H. Li, J. Bian, J. Qian, Y. Wei, J. Li, W. Tian, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 5009–5017.
74. G. R. Kumar, S. K. Sarkar, P. Thilagar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 30424–30432.
75. F. Zhou, J. Shao, Y. Yang, J. Zhao, H. Guo, X. Li, S. Ji, Z. Zhang, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4773–4787.
76. Q. Zhang, R. Tang, X. Sun, Y. Fu, X. Wang, F. Qiu, W. Zhao, S. Han, W. Wang, X. Zhuang, F. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4011–4015.
77. A. Qin, F. Bai, C. Ye, *J. Mol. Struct.-Theochem* **2003**, *631*, 79–85.
78. C. R. Moylan, S. Ermer, S. M. Lovejoy, I-H. McComb, D. S. Leung, R. Wortmann, P. Krdmer, R. J. Twieg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12950–12955.
79. X. Tang, W. Liu, J. Wu, C.-S. Lee, J. You, P. Wang, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7273–7278.
80. C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmäzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 577–587.
81. R. Maragani, R. Misra, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 3390–3399.
82. J. Kulhánek, F. Bureš, J. Opršal, W. Kuznik, T. Mikysek, A. Růžička, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 422–431.
83. C. Reidlinger, R. Dworzak, H. Junek, *Dyes Pigments* **2000**, *44*, 219–226.
84. S. Alías, R. Andreu, M. A. Cerdán, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, P. Romero, B. Villacampa, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 6539–6542.
85. K. A. Bello, L. Cheng, J. Griffiths, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 815–818.
86. R. M. El-Shishtawy, F. Borbone, Z. M. Al-amshany, A. Tuzi, A. Barsella, A. M. Asiri, A. Roviello, *Dyes Pigments* **2013**, *96*, 45–51.
87. S. Liu, M. A. Haller, H. Ma, L. R. Dalton, S.-H. Jang, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 603–607.
88. Y. Yang, H. Xu, F. Liu, H. Wang, G. Deng, P. Si, H. Huang, S. Bo, J. Liu, L. Qiu, Z. Zhen, X. Liu, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5124–5132.
89. S.-H. Jang, J. Luo, N. M. Tucker, A. Leclercq, E. Zojer, M. A. Haller, T.-D. Kim, J. W. Kang, K. Firestone, D. Bale, D. Lao, J. B. Benedict, D. Cohen, W.

- Kaminsky, B. Kahr, J.-L. Brédas, P. Reid, L. R. Dalton, A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2982–2988.
90. M. Kivala, F. Diederich, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 235–248.
91. J. C. May, I. Biaggio, F. Bureš, F. Diederich, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 251106.
92. F. Bureš, W. B. Schweizer, J. C. May, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, I. Biaggio, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5378–5387.
93. F. Freeman, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* **2001**, *Ethyl Cyanoacetate*.
94. D. H. Wang, A. K. K. Kyaw, V. Gupta, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1161–1165.
95. Y. Lin, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9655–9657.
96. S. Shen, L. Gao, C. He, Z. Zhang, Q. Sun, Y. Li, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 875–881.
97. Z. Hu, X.-D. Li, W. Zhang, A. Liang, D. Ye, Z. Liu, J. Liu, Y. Liu, J. Fang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 5591–5597.
98. H. Lee, H. Jo, D. Kim, S. Biswas, G. D. Sharma, J. Ko, *Dyes Pigments*, **2016**, *129*, 209–219.
99. Y. Kim, C. E. Song, S.-J. Moon, E. Lim, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 62739–62746.
100. P. Li, H. Tong, J. Liu, J. Ding, Z. Xie, L. Wang, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 23098–23104.
101. Z. Du, Y. Chen, W. Chen, S. Qiao, S. Wen, Q. Liu, D. Zhu, M. Sun, R. Yang, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2621–2627.
102. Y. Zhou, M. Xiao, D. Liu, Z. Du, W. Chen, D. Ouyang, L. Han, X. Wan, R. Yang, *Org. Electron.* **2015**, *17*, 355–363.
103. D. Patra, T.-Y. Huang, C.-C. Chiang, R. O. V. Maturana, C.-W. Pao, K.-C. Ho, K.-H. Wei, C.-W. Chu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9494–9500.
104. D. Patra, C.-C. Chiang, W.-A. Chen, K.-H. Wei, M.-C. Wu, C.-W. Chu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7767–7774.
105. C. Cui, J. Min, C.-L. Ho, T. Ameri, P. Yang, J. Zhao, C. J. Brabec, W.-Y. Wong, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4409–4411.
106. D. Deng, Y. Zhang, L. Zhu, J. Zhang, K. Lu, Z. Wei, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8894–8900.

107. D. Ye, X. Li, L. Yan, W. Zhang, Z. Hu, Y. Liang, J. Fang, W.-Y. Wong, X. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7622–7629.
108. L. Chen, L. Huang, D. Yang, S. Ma, X. Zhou, J. Zhang, G. Tu, C. Li, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 2657–2662.
109. K. Petritsch, J. J. Dittmer, E. A. Marseglia, R. H. Friend, A. Lux, G. G. Rozenberg, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, *61*, 63–72.
110. S. Ma, Y. Fu, D. Ni, J. Mao, Z. Xie, G. Tu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11847–11849.
111. C. Qin, Y. Numata, S. Zhang, X. Yang, A. Islam, K. Zhang, H. Chen, L. Han, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3059–3066.
112. S. Wang, S.-H. Kim, *Spectrochim. Acta A* **2009**, *72*, 677–681.
113. R. V. Pereira, M. H. Gehlen, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7539–7546.
114. R. V. Pereira, M. H. Gehlen, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *426*, 311–317.
115. K. C. Kreß, T. Fischer, J. Stumpe, W. Frey, M. Raith, O. Beiraghi, S. H. Eichhorn, S. Tussetschläger, S. Laschat, *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 223–232.
116. G. Romeder, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* **2001**, Diethyl Malonate.
117. H. McNab, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *7*, 345–358.
118. W. Zou, Y. Liu, Q. Jia, Z. Ge, *Chinese J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1522–1526.
119. C. Coluccini, A. K. Sharma, M. Caricato, A. Sironi, E. Cariati, S. Righetto, E. Tordin, C. Botta, A. Forni, D. Pasini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1666–1674.
120. M. Caricato, C. Coluccini, D. A. Vander Griend, A. Forni, D. Pasini, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 2792–2799.
121. H. Mokbel, F. Dumur, S. Telitel, L. Vidal, P. Xiao, D.-L. Versace, M.-A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.-P. Fouassier, D. Gigmes, J. Toufaily, T. Hamieh, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5679–5687.
122. S. Wang, S.-H. Kim, *Dyes Pigments* **2009**, *80*, 314–320.
123. P. Flores, M. C. Rezende, F. Jara, *Dyes Pigments* **2004**, *62*, 277–281.
124. S. E. Boiadjev, D. A. Lightner, *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*, 503–511.
125. K. Kowalski, Ł. Szczupak, J. Skiba, O. S. Abdel-Rahman, R. F. Winter, R. Czerwieńec, B. Therrien, *Organometallics* **2014**, *33*, 4697–4705.

126. L. A. Crawford, H. McNab, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2009**, *74*, 995–1009.
127. A. Baeyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1864**, *131*, 291–302.
128. R. Y. Levina, F. K. Velichko, *Russ. Chem. Rev.* **1960**, *29*, 437–459.
129. R. Guillén-Sans, M. Guzmán-Chozas, *Crit. Rev. Food Sci.* **1998**, *38*, 315–330.
130. F. Devínský a kolektiv. *Organická chémie pre farmaceutov*. Martin: Osveta, **2001**. 750 pp, ISBN: 8080630569.
131. H. Biltz, H. Wittek, *Chem. Ber.* **1921**, *54*, 1035–1058.
132. J. B. Dickey, A. R. Gray, *Org. Synth.* **1943**, *2*, 60.
133. M. Klikar, F. Bureš, O. Pytela, T. Mikysek, Z. Padělková, A. Barsella, K. Dorkenoo, S. Achelle, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 4230–4240.
134. M. C. Rezende, P. Campodonico, E. Abuin, J. Kossanyi, *Spectrochim. Acta A* **2001**, *57*, 1183–1190.
135. M. El-Sayed, S. Spange, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 264–270.
136. S.-H. Kim, Y.-S. Kim, D.-H. Lee, Y.-A. Son, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *550*, 240–249.
137. R. Schmidt, M. Stolte, M. Grüne, F. Würthner, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3766–3776.
138. R. B. K. Siram, K. Tandy, M. Horecha, P. Formanek, M. Stamm, S. Gevorgyan, F. C. Krebs, A. Kiriy, P. Meredith, P. L. Burn, E. B. Namdas, S. Patil, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14369–14376.
139. C. Cui, Y. Zhang, W. C. H. Choy, H. Li, W.-Y. Wong, *Sci. China Chem.* **2015**, *58*, 347–356.
140. F. Wu, L. Zhu, S. Zhao, Q. Song, C. Yang, *Dyes Pigments* **2016**, *124*, 93–100.
141. I. R. Perera, T. Daeneke, S. Makuta, Z. Yu, Y. Tachibana, A. Mishra, P. Bäuerle, C. A. Ohlin, U. Bach, L. Spiccia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3758–3762.
142. R. A. Irgashev, G. A. Kim, G. L. Rusinov, V. N. Charushin, *ARKIVOC* **2014**, 123–131.
143. J.-L. Fillaut, J. Andriés, J. Perruchon, J.-P. Desvergne, L. Toupet, L. Fadel, B. Zouchoune, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5922–5932.
144. H. Lee, M. Y. Berezin, K. Guo, J. Kao, S. Achilefu, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 29–32.
145. J. E. Valinsky, T. G. Easton, E. Reich, *Cell*, **1978**, *13*, 487–499.

146. A. C. Benniston, A. Harriman, C. McAvoy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 519–525.
147. M. Cui, M. Ono, H. Watanabe, H. Kimura, B. Liu, H. Saji, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3388–3394.
148. H. Fu, M. Cui, P. Tu, Z. Pan, B. Liu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11875–11878.
149. K. Zhou, H. Fu, L. Feng, M. Cui, J. Dai, B. Liu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11665–11668.
150. X. Zhou, A.-M. Ren, J.-K. Feng, X.-J. Liu, C.-C. Shu, *Chinese J. Chem.* **2004**, *22*, 38–46.
151. M. C. R. Castro, M. Belsley, M. M. M. Raposo, *Dyes Pigments* **2016**, *128*, 89–95.
152. R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3143–3146.
153. J. Garín, J. Orduna, J. I. Rupérez, R. Alcalá, B. Villacampa, C. Sánchez, N. Martín, J. L. Segura, M. González, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3577–3580.
154. R. Andreu, L. Carrasquer, J. Garín, M. J. Modrego, J. Orduna, R. Alicante, B. Villacampa, M. Allain, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2920–2924.
155. R. Andreu, E. Galán, J. Garín, V. Herrero, E. Lacarra, J. Orduna, R. Alicante, B. Villacampa, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1684–1692.
156. S.-S. P. Chou, C.-Y. Yu, *Synthetic Met.* **2004**, *142*, 259–262.
157. M. A. N. Razvi, A. H. Bakry, S. M. Afzal, S. A Khan, A. M. Asiri, *Mater. Lett.* **2015**, *144*, 131–134.
158. E. Stankovic, S. Toma, R. Van Boxel, I. Asselberghs, A. Persoons, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 426–434.
159. H. Ikeda, Y. Kawabe, T. Sakai, K. Kawasaki, *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 1803–1806.
160. C. R. Moylan, R. J. Twieg, V. Y. Lee, S. A. Swanson, K. M. Betterton, R. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12599–12600.
161. B. R. Cho, K. N. Son, S. J. Lee, T. I. Kang, M. S. Han, S. J. Jeon, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3167–3170.
162. H. Ikeda, T. Sakai, K. Kawasaki, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *179*, 551–554.
163. H.-G. Henning, L. H. Thanh, J. Laue, B. Urban, G. Reck, *Monatsh. Chem.* **1994**, *125*, 95–105.

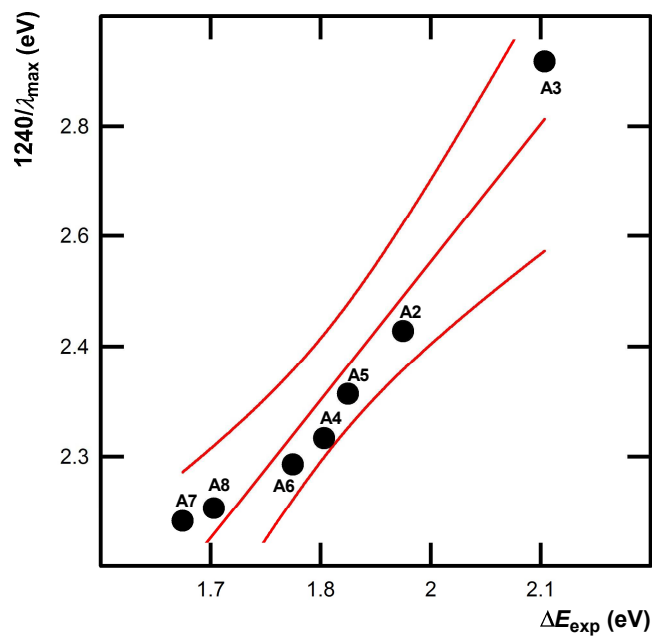
164. N. A. Davidenko, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko, A. V. Kulinich, D. A. Melenevskii, *J. Appl. Spectrosc.* **2004**, *71*, 641–647.
165. G. Bourhill, J.-L. Brédas, L.-T. Cheng, S. R. Marder, F. Meyers, J. W. Perry, B. G. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2619–2620.
166. M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1091–1104.
167. L. Dokládlová, F. Bureš, W. Kuznik, I. V. Kityk, A. Wojciechowski, T. Mikysek, N. Almonasy, M. Ramaiyan, Z. Padělková, J. Kulhánek, M. Ludwig, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 5517–5527.
168. D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 4155–4156.
169. V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 5299–5358.
170. F. Texier-Boullet, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4927–4928.
171. H. Mokbel, F. Dumur, C. R. Mayer, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gigmes, J. Toufaily, T. Hamieh, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *Dyes Pigments*, **2014**, *105*, 121–129.
172. T. Dentani, Y. Kubota, K. Funabiki, J. Jin, T. Yoshida, H. Minoura, H. Miura, M. Matsui, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 93–101.
173. M. Roman, B. Andrioletti, M. Lemaire, J.-M. Bernard, J. Schwartz, P. Barbeau, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 1506–1510.
174. A. M. Gilbert, S. Caltabiano, F. E. Koehn, Z. Chen, G. D. Francisco, J. W. Ellingboe, Y. Kharode, A.-M. Mangine, R. Francis, M. TrailSmith, D. Gralnick, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 8029–8032.
175. A. C. Benniston, A. Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2627–2634.
176. Scheithauer, Hartmann, Patent: DD63374, **1967**; *Chem. Abstr.* **1965**, *70*, 71973.
177. Z. Lu, R. J. Twieg, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 903–918.
178. R. D. A Hudson, A. R. Manning, J. F. Gallagher, M. H. Garcia, N. Lopes, I. Asselberghs, R. Van Boxel, A. Persoons, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *655*, 70–88.
179. I. M. Downie, E. J. Martyn, H. Heaney, K. F. Shuaibar, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 4015–4034.

180. X. Ma, R. Liang, F. Yang, Z. Zhao, A. Zhang, N. Song, Q. Zhou, J. Zhang, J. *Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1756–1764.
181. M. S. Yosubov, E. N. Tveryakova, E. A. Krasnokutskaya, I. A. Perederyna, V. V. Zhdankin, *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 1259–1265.
182. A. Bachki, F. Foubelo, M. Yus, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 5139–5146.
183. J. Shao, S. Ji, X. Li, J. Zhao, F. Zhou, H. Guo, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *30*, 6100–6109.
184. N. Niamnont, W. Siripornnoppakhun, P. Rashatasakhon, M. Sukwattanasinitt, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2768–2771.
185. J.-K. Fang, D.-L. An, K. Wakamatsu, T. Ishikawa, T. Iwanaga, S. Toyota, D. Matsuo, A. Orita, J. Otera, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 917–920.
186. J. Freudenberg, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16749–16753.
187. S. S. Bhojgude, T. Kaicharla, A. T. Biju, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5452–5455.
188. V. Hrobáriková, P. Hrobárik, P. Gajdoš, I. Fitis, M. Fakis, P. Persephonis, P. Zahradník, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3053–3068.
189. S. Das, S. Sen, P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *372*, 425–428.
190. J. Sutharsan, D. Lichlyter, N. E. Wright, M. Dakanali, M. A. Haidekker, E. A. Theodorakis, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 2582–2588.
191. M. Cui, M. Ono, H. Watanabe, H. Kimura, B. Liu, H. Saji, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3388–3394.
192. T. Michinobu, J. C. May, J. H. Lim, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, I. Biaggio, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2005**, *6*, 737–739.
193. X. Yang, X. Chen, X. Lu, C. Yan, Y. Xu, X. Hang, J. Qu, R. Liu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 383–390.
194. X. Li, Y.-A. Son, Y.-S. Kim, S.-H. Kim, J. Kun, J. Shin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*, 1497–1502.
195. X. Tang, W. Liu, J. Wu, Ch.-S. Lee, J. You, P. Wang, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7273–7278.
196. C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmäzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1999**, 577–587.
197. R. Lartia, C. Allain, G. Bordeau, F. Schmidt, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, M.-P. Teulade-Fichou, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1732–1744.

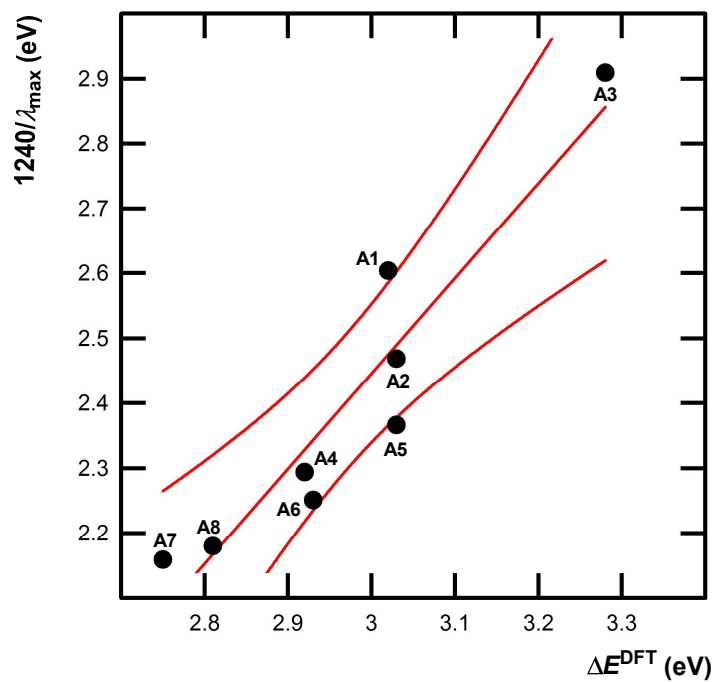
198. P. Solanke, F. Bureš, O. Pytela, M. Klikar, T. Mikysek, L. Mager, A. Barsella, Z. Růžičková, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *24*, 5339–5349.
199. C. W. Bird, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 89–92.
200. A. A. Isse, A. Gennaro, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7894–7899.
201. F. Terenziani, C. Le Droumaguet, C. Katan, O. Mongin, M. Blanchard-Desce, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 723–734.
202. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
203. D. Cvejn, E. Michail, K. Seintis, M. Klikar, O. Pytela, T. Mikysek, N. Almonasy, M. Ludwig, V. Giannetas, M. Fakis, F. Bureš, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 12819–12828.
204. X. Li, Y.-A. Son, Y.-S. Kim, S.-H. Kim, J. Kun and J. Shin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*, 1497–1502.
205. C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmäzlin, K. Meerholz and C. Bräuchle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 577–587.
206. R. Misra, R. Maragani, P. Gautam and S. M. Mobin, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 7102–7105.
207. V. D. Gupta, A. B. Tathe, V. S. Padalkar, P. G. Umape and N. Sekar, *Dyes Pigm.* **2013**, *97*, 429–439.
208. L. Kong, J. Yang, H. Zhou, S. Li, F. Hao, Q. Zhang, Y. Tu, J. Wu, Z. Xue and Y. Tian, *Sci. China: Chem.* **2013**, *56*, 106–116.

209. X. Li, S.-H. Kim, J. Kun and Y.-A. Son, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, *504*, 164–172.
210. M. Makowska-Janusik, E. Gondek, I. V. Kityk, J. Wisla, J. Sanetra, A. Danel, *Chem. Phys.* **2004**, *306*, 265–271.
211. I. V. Kityk, A. Majchrowski, J. Zmija, Z. Mierczyk, K. Nouneh, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2779–2782.
212. ArgusLab 4.0, Mark A. Thompson, Planaria Software LLC, Seattle, WA. <http://www.arguslab.com>.
213. MOPAC2012, J. J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, version 13.084W, webpage: <http://OpenMOPAC.net>.
214. M. G. Vivas, D. L. Silva, J. Malinge, M. Boujtita, R. Zaleśny, W. Bartkowiak, H. Ångren, S. Canuto, L. De Boni, E. Ishow, C. R. Mendonca, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 04447.
215. Y.-P. Tian, L. Li, Y.-Z. Zhang, J.-X. Yang, H. Zhou, J. Wu, P. Sun, L. Tao, Y. Guo, C.-K. Wang, H. Xing, W. Huang, X.-T. Tao, M.-H. Jiang, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3646–3654.

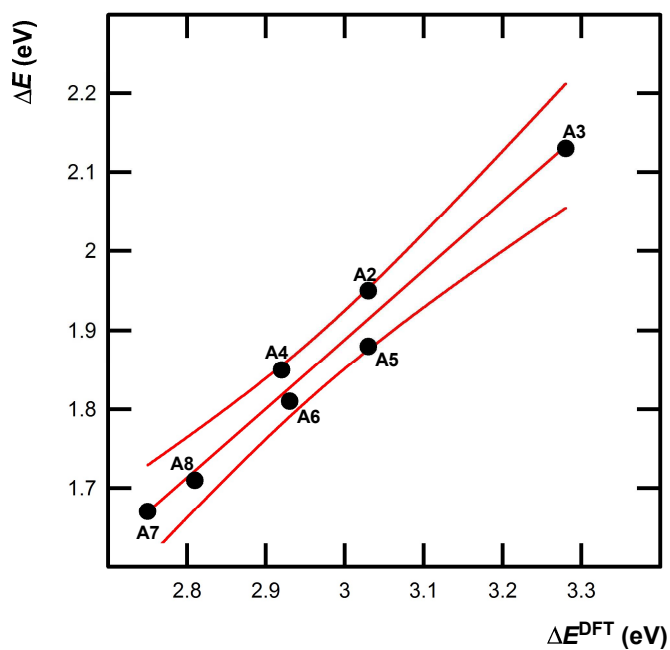
## 6. PŘÍLOHY



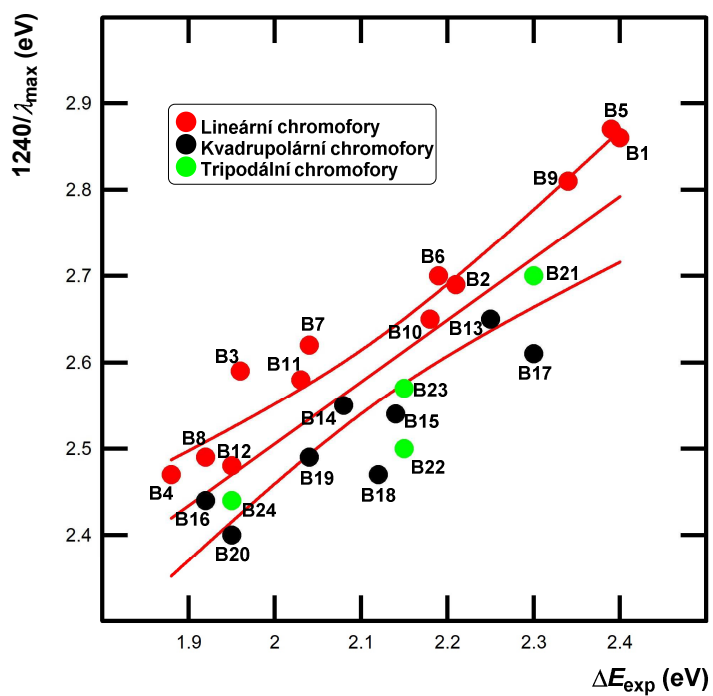
Příloha 1 - Korelace průměrných optických ( $1240/\lambda_{\text{max}}$ ) a elektrochemických ( $\Delta E$ ) rozdílů ( $R = 0,92$ ) pro chromofory A1–A8.



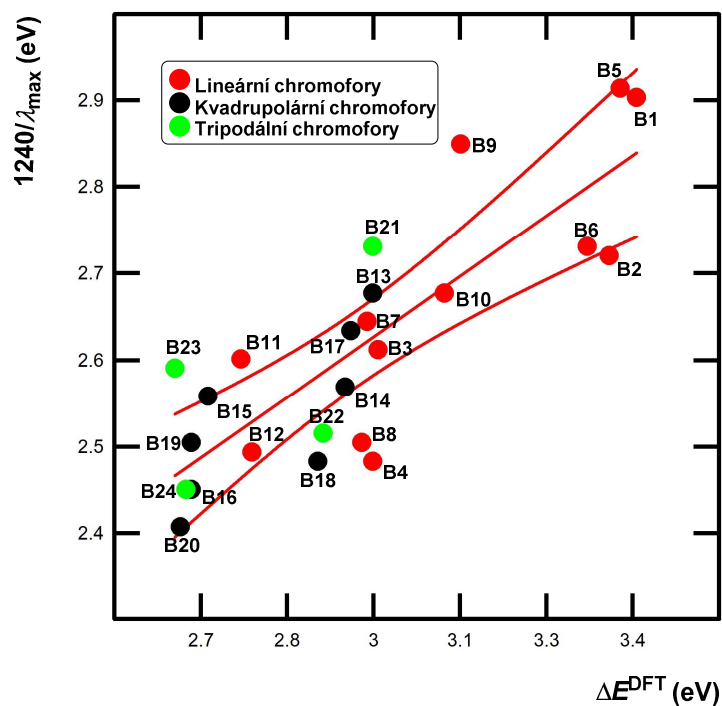
Příloha 2 - Korelace průměrných optických ( $1240/\lambda_{\text{max}}$ ) a kalkulovaných ( $\Delta E^{\text{DFT}}$ ) rozdílů ( $R = 0,89$ ) pro chromofory A1–A8.



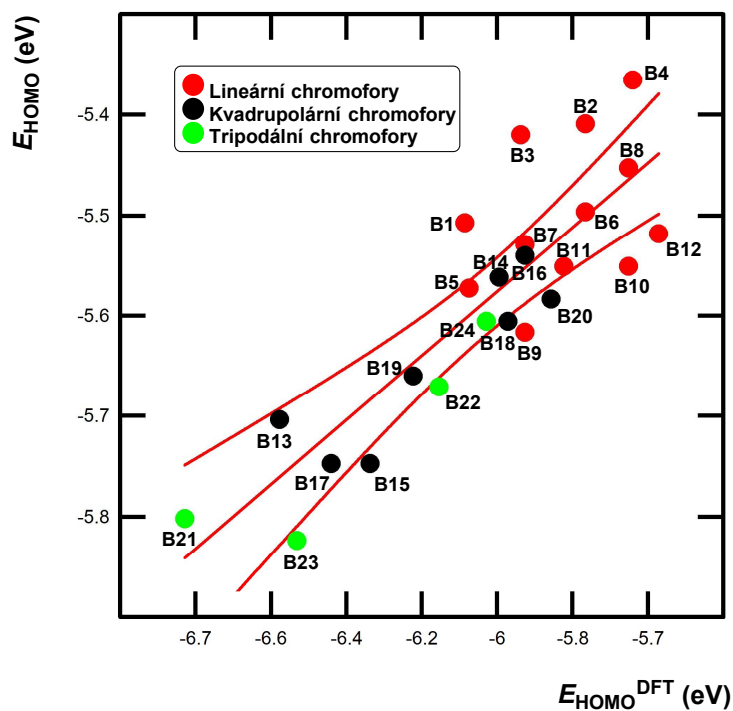
**Příloha 3** – Korelace průměrných elektrochemických ( $\Delta E$ ) a kalkulovaných ( $\Delta E^{DFT}$ ) rozdílů ( $R = 0,97$ ) pro chromofory A1–A8.



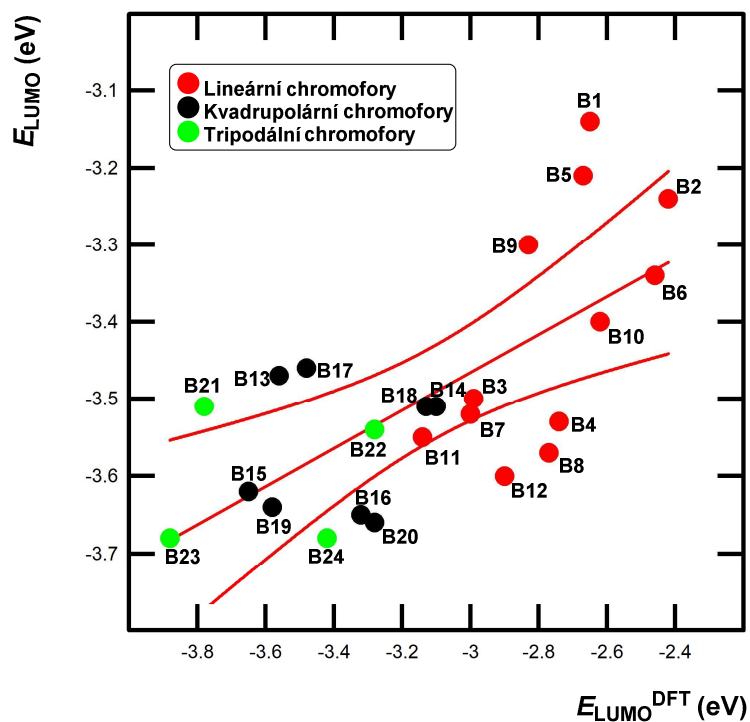
**Příloha 4** – Vzájemná korelace nejdélnějších absorpčních maxim  $1240/\lambda_{max}$  a elektrochemických rozdílů  $\Delta E$  ( $R = 0,86$ ) pro chromofory B1–B24.



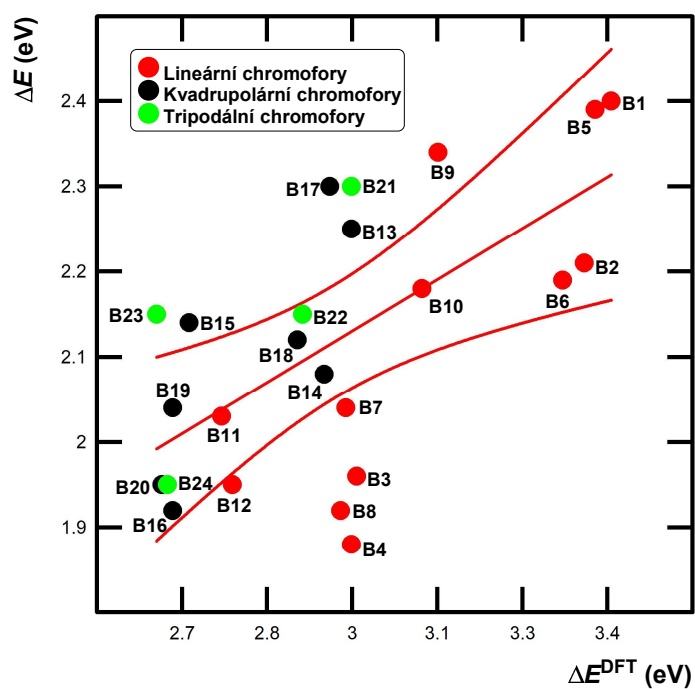
**Příloha 5** - Vzájemná korelace nejdélnějších absorpčních maxim  $1240/\lambda_{max}$  a kalkulovaných rozdílů  $\Delta E_{DFT}$  ( $R = 0,83$ ) pro chromofory **B1–B24**.



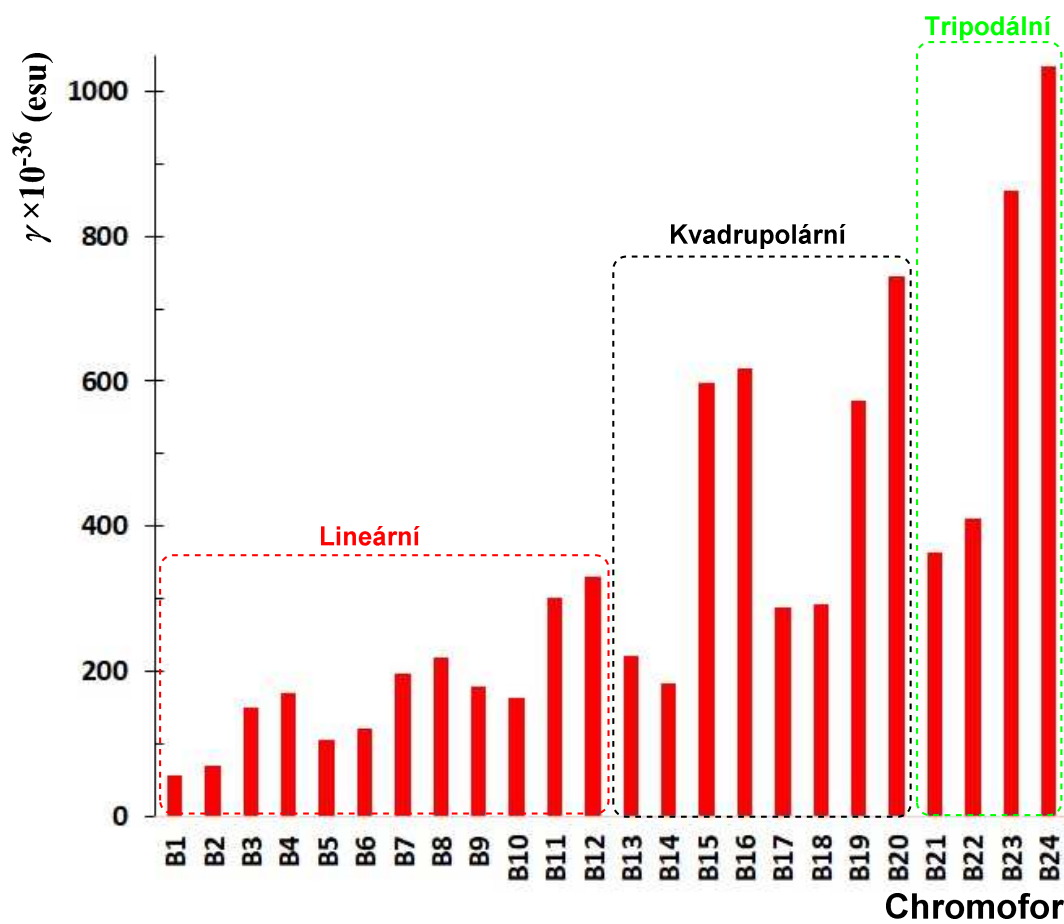
**Příloha 6** – Vzájemná korelace elektrochemických ( $E_{HOMO}$ ) a kalkulovaných ( $E_{HOMO,DFT}$ ) HOMO energií ( $R = 0,86$ ) pro chromofory **B1–B24**.



**Příloha 7** - Vzájemná korelace elektrochemických ( $E_{LUMO}$ ) a kalkulovaných ( $E_{LUMO,DFT}$ ) LUMO energií ( $R = 0,68$ ) pro chromofory **B1–B24**.



**Příloha 8** - Vzájemná korelace elektrochemických ( $\Delta E$ ) a kalkulovaných ( $\Delta E_{DFT}$ ) rozdílů ( $R = 0,64$ ) pro chromofory **B1–B24**.



Příloha 9 – Sloupcový graf znázorňující trendy ve vypočtených hodnotách hyperpolarizabilit  $\gamma$  pro cílové chromofory B1–B24.

## Donor–Acceptor Systems

# Malonic Acid Derivatives on Duty as Electron-Withdrawing Units in Push–Pull Molecules

Milan Klikar,<sup>[a]</sup> Veronika Jelínková,<sup>[a]</sup> Zdeňka Růžičková,<sup>[b]</sup> Tomáš Mikysek,<sup>[c]</sup> Oldřich Pytela,<sup>[a]</sup> Miroslav Ludwig,<sup>[a]</sup> and Filip Bureš<sup>✉[a]</sup>

**Abstract:** Based on the 2-(*N*-piperidiny)thiophene central donor, 32 model push–pull molecules with systematically varied malonic acid-derived peripheral acceptors have been prepared. Further property tuning has been achieved by modifying the  $\pi$ -linker and the structural arrangement (linear vs. quadrupolar D– $\pi$ –A systems). Malonic acid derivatives such as cyanoacetic acid, malondinitrile, diethyl malonate, Meldrum's acid, and *N,N'*-dibutyl(thio)barbituric acid as well as 1,3-diketo analogues dimedone and indan-1,3-dione were employed as acceptor moieties. Knoevenagel condensation with four thiophene aldehydes afforded the target chromophores in satisfactory yields. The

electron-withdrawing abilities of malonic acid acceptors were examined both by experiment including X-ray analysis, differential scanning calorimetry, electrochemistry, and UV/Vis absorption spectroscopy, and by DFT calculations. Details of the structure–property relationships have been elucidated. According to the increasing electron-withdrawing ability, the widely used malonic acid acceptor units can be ordered: diethyl malonate  $\leq$  cyanoacetic acid < malondinitrile < Meldrum's acid < dimedone  $\leq$  *N,N'*-dibutylbarbituric acid < indan-1,3-dione  $\leq$  *N,N'*-dibutylthio-barbituric acid.

## Introduction

Malonic acid (MA) was prepared for the first time by oxidation of malic acid by French chemist V. Dessaignes in 1858.<sup>[1]</sup> Since this early experiment, malonic acid and its derivatives became a well-known and widely studied class of organic compounds. They are extensively used in industry, especially in pharmaceuticals, agrochemicals, vitamins, dyes, adhesives, and fragrances.<sup>[2]</sup> A common feature of MA derivatives is the high reactivity of the central methylene bridge. The acidity of the CH<sub>2</sub>, induced by two neighboring carbonyl groups, allow these compounds to easily undergo alkylation, arylation, aldol and Knoevenagel condensations, and MA derivatives are also often utilized in the construction of heterocycles.<sup>[3]</sup> Knoevenagel condensation is one of the main synthetic tools used for introducing MA derivatives into the structure of push–pull chromophores. This reaction between a carbonyl compound and a substance bearing an active methylene group is generally acid- or base-catalyzed.<sup>[4]</sup>


Organic push–pull chromophores currently constitute an intensively investigated class of  $\pi$ -conjugated systems, which has found many applications across chemistry and material sciences.<sup>[5]</sup> The unique and peculiar properties of push–pull molecules such as color, (hyper)polarizability, dipolar character, and extraordinary linear and nonlinear optical behavior, are mainly induced by intramolecular charge transfer (ICT) from the electron donor through the  $\pi$ -linker to the electron acceptor.<sup>[6]</sup> Optical properties, HOMO–LUMO gap, dipole moments, hyperpolarizability coefficients, etc. are mainly dictated by the extent of the ICT. In push–pull molecules, the aforementioned fundamental properties can easily be tuned by the type of used electron donors and acceptors, length and composition of the  $\pi$ -linker, and overall chromophore arrangement.<sup>[7]</sup> The high importance of D– $\pi$ –A systems can clearly be demonstrated by their wide applications as active substances in organic electronics, molecular optics,<sup>[8]</sup> and semiconductors.<sup>[9]</sup> For many decades, MA derivatives have been widely used as electron-withdrawing parts of push–pull chromophores. Their popularity can be ascribed to their commercial availability, low price, easy incorporation into the chromophore, and relatively high electron-withdrawing character. Moreover, a suitable choice of MA derivative enables facile fine-tuning of target chromophore properties. According to the functional groups, MA derivatives can be divided into three general subgroups: (1) nitriles (e.g., cyanoacetic acid, ethyl cyanoacetate, and malondinitrile), (2) esters (e.g., dialkyl malonate and Meldrum's acid), and (3) imides [e.g., (thio)barbituric acid].

Malonic acid and cyanoacetic acid are currently privileged precursors for the construction of chromophores for dye-sensitized solar cells (DSSC).<sup>[10]</sup> The principal advantage of cyano-

[a] *Institute of Organic Chemistry and Technology, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, Pardubice, 53210, Czech Republic*  
E-mail: filip.bures@upce.cz  
<http://bures.upce.cz>

[b] *Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, Pardubice 53210, Czech Republic*

[c] *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, Pardubice 53210, Czech Republic*

 Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejoc.201700070>.

acetic acid can be seen in combining both withdrawing (-CN) and anchoring (-COOH) abilities. Malondinitrile,<sup>[11]</sup> as a starting compound for the formation of the dicyanovinyl (DCV) withdrawing unit, is one of the most popular electron-acceptor moieties ever. For instance, the DCV unit has been extensively studied by Diederich et al.<sup>[12]</sup> and recently reviewed by us.<sup>[13]</sup> More recently, we have prepared a series of model tripodal molecules with peripheral cyano acceptors including a DCV moiety. This study clearly demonstrates a strong withdrawing ability of the DCV unit compared with other used cyano acceptors.<sup>[14]</sup> In contrast, dialkyl malonates have rarely been employed in the construction of push-pull chromophores.<sup>[15]</sup> This is probably due to the weak withdrawing ability caused by +M effects of the alkoxy groups. Meldrum's acid as a cyclic ester of malonic acid is likewise rarely used in push-pull chromophores, but it has been used in some D- $\pi$ -A systems.<sup>[16]</sup> On the other hand, barbituric acid and its thio analogue are very popular MA derivatives with notable electron-withdrawing strength. These acceptor moieties are abundant in many (mero)cyanine dyes,<sup>[17]</sup> nonlinear optic chromophores,<sup>[18]</sup> solvatochromic<sup>[19]</sup> and near-infrared probes,<sup>[20]</sup> dyes for DSsCs,<sup>[21]</sup> and supramolecular complexes based on multiple H-bonding interactions.<sup>[22]</sup> In 2013, we utilized *N,N'*-dibutylbarbituric acid as a powerful and well-soluble acceptor moiety of push-pull chromophores with a systematically elongated  $\pi$ -linker.<sup>[23]</sup> Recently, we have also focused on multipodal push-pull molecules end-capped with DCV or *N,N'*-dibutylbarbituric unit(s).<sup>[24]</sup> This preceding research inspired us to study and critically compare the electron-withdrawing abilities of acceptor units based on various MA derivatives. It is quite surprising that, to our knowledge, no attempts have been made to systematically compare the electron-withdrawing strength of a wide range of malonic derivatives. Beside pure MA derivatives, this study also involves two additional 1,3-diketo analogues such as dimedone and indan-1,3-dione. Whereas dimedone, representing an analogue of Meldrum's acid, was used very rarely in organic (opto)electronics,<sup>[25]</sup> indan-1,3-dione proved to be a very powerful acceptor, for instance in our recent T-shaped chromophores.<sup>[26]</sup> The electron-withdrawing abilities of the par-

ticular MA-derivatives can be roughly estimated according to their  $pK_a$  values.

The electron-withdrawing strength of the acceptors as well as the influence of the branching and extension of the  $\pi$ -linker were investigated by electrochemistry, UV/Vis absorption spectra, DSC, X-ray analysis, and DFT quantum chemical calculations. Based on the measured and calculated data, structure-property relationships have been elucidated and are discussed.

## Results and Discussion

We designed and prepared 32 push-pull chromophores (31 new) bearing eight electron-acceptor parts as well as extended and branched  $\pi$ -conjugated systems based on 2-(*N*-piperidinyl)thiophene (PIT) donor/linker (Figure 1). The precursors of the particular MA derivative were cyanoacetic acid (CAA), malondinitrile (MDN), diethyl malonate (DEM), Meldrum's acid (MEL), *N,N'*-dibutylbarbituric acid (DBB), *N,N'*-dibutyl-2-thio-barbituric acid (DBTB), dimedone (DMD), and indan-1,3-dione (IND).

According to structural features, the target chromophores **1–8** can be divided in four subseries **a–d**. The chromophore number specifies type of the acceptor(s): **1** = CAA, **2** = MDN, **3** = DEM, **4** = DMD, **5** = MEL, **6** = DBB, **7** = DBTB, and **8** = IND. Labels **a–d** indicates length of the  $\pi$ -linker (ethynylene in series **a** and **c**; but-1,3-dienylene in series **b** and **d**) as well as degree of branching (linear **a** and **b**; branched **c** and **d**).

## Synthesis

In general, all target push-pull chromophores **1–8** were prepared through Knoevenagel condensation. Cyanoacetic acid (CAA), malondinitrile (MDN), diethyl malonate (DEM), Meldrum's acid (MEL), dimedone (DMD), and indan-1,3-dione (IND) are commercially available. The remaining acceptor precursors, namely *N,N'*-dibutylbarbituric acid (DBB) and *N,N'*-dibutyl-2-

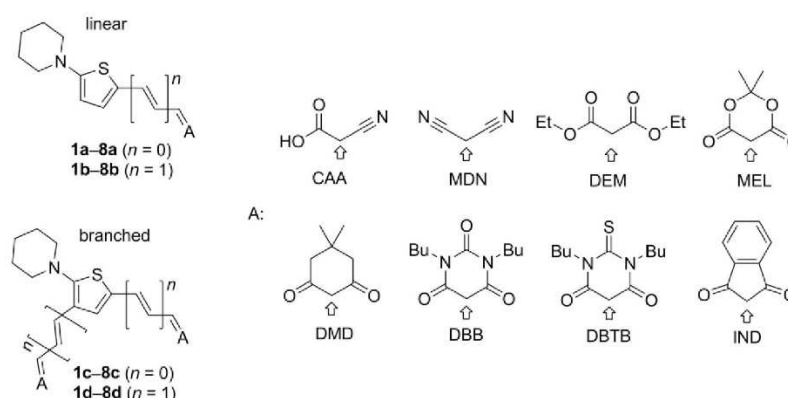
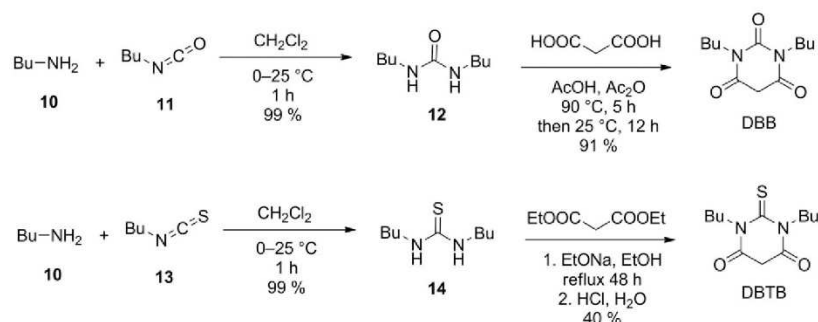


Figure 1. Target linear/branched chromophores with eight withdrawing units based on MA derivatives and its analogues.

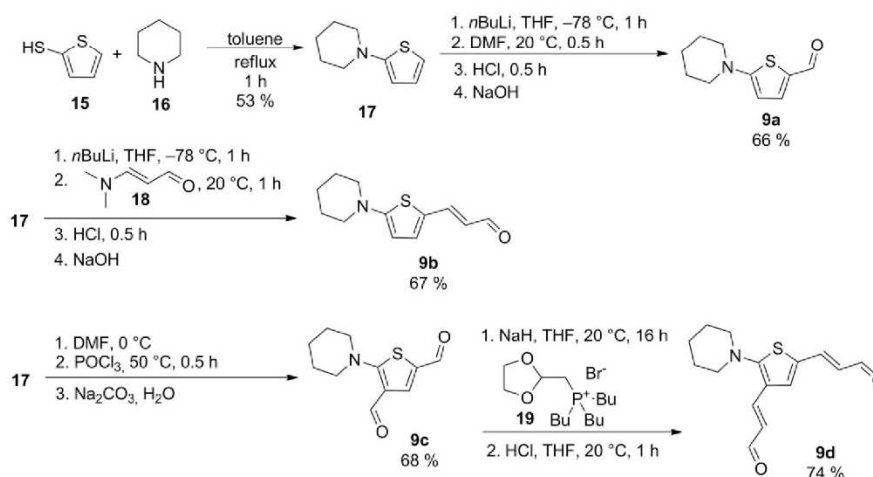
Scheme 1. Synthesis of *N,N'*-dibutyl(thio)barbituric acids DBB and DBTB.

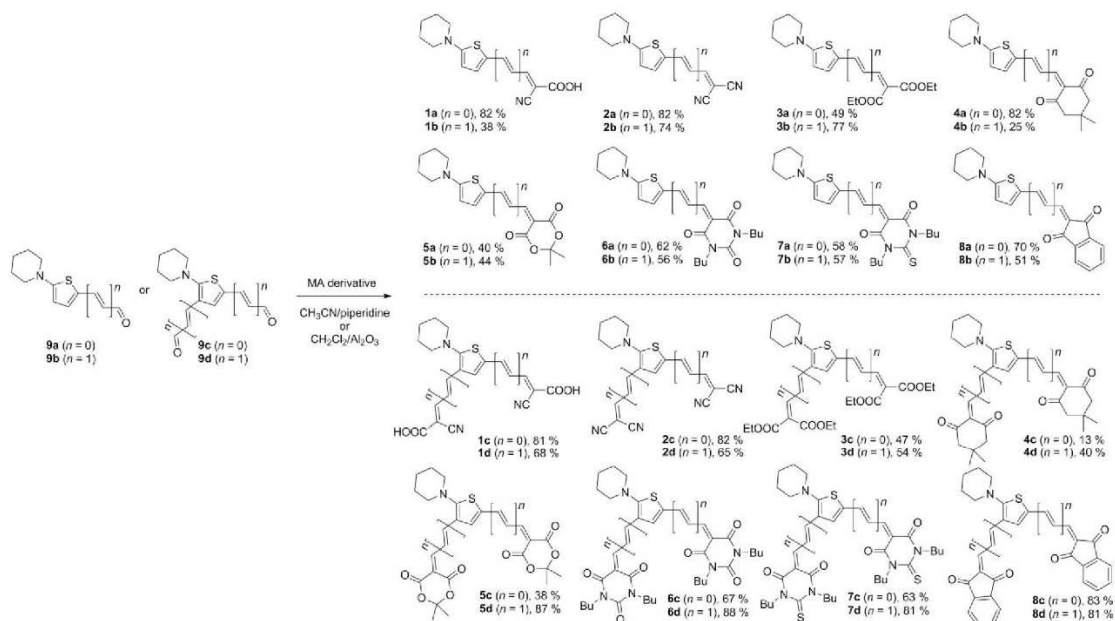
thiobarbituric acid (DBTB) were synthesized by acid/base catalyzed condensation of *N,N'*-dibutyl(thio)ureas **12** and **14** with malonic acid or diethyl malonate according to Scheme 1. Detailed synthetic procedures are given in the Supporting Information.

Scheme 2 shows overall preparations of PIT aldehydes. PIT (**17**), as a fundamental  $D/\pi$  building block, was prepared by the reaction of thiophene-2-thiol **15** with piperidine **16** with 53 % yield.<sup>[27]</sup> Its direct lithiation with *n*BuLi at  $-78$  °C and subsequent reaction with *N,N*-dimethylformamide (DMF) afforded linear aldehyde **9a** with 66 % yield.<sup>[28]</sup> A similar reaction sequence with 3-(*N,N*-dimethylamino)acrolein **18** afforded extended aldehyde **9b** with 67 % yield. PIT also underwent Vilsmeier–Haack formylation with the DMF/ $\text{POCl}_3$  system.<sup>[29]</sup> In contrast to available reports,<sup>[28,29]</sup> we have isolated only dialdehyde **9c** irrespective of the amount of DMF/ $\text{POCl}_3$  used. This twofold formylation provided branched dialdehyde **9c** in satisfactory yield of 68 %. However, all attempts to perform similar Vilsmeier–Haack formylation of **17** with **18** resulted in a very exothermic reaction and decomposition. Hence, extended dialdehyde **9d** was pre-

pared through alternative twofold Wittig elongation of **9c** by using commercially available phosphonium salt **19**.<sup>[28]</sup> Subsequent hydrolysis of the formed diacetal intermediate yielded **9d** with 74 % yield. Detailed synthetic procedures and characterization (including X-rays) of all four aldehydes **9a–d** are given in the Supporting Information.

With PIT aldehydes **9a–d** in hand, we carried out their Knoevenagel condensations with the aforementioned MA derivatives (Scheme 3). Given that the particular MA derivatives exhibit various basicity/nucleophilicity and aldehydes **9a–d** possess different reactivity/electrophilicity, the reaction conditions had to be optimized. In some reactions, a generally well-working and very convenient  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  system<sup>[30,23,12–14]</sup> had to be replaced with a  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{piperidine}$  version. The Knoevenagel reactions of **9a–d** with parent MA provided completely insoluble compounds. The particular reaction conditions are listed in the Experimental section. The attained yields do not show any notable trends, they rather represent an intersection of acid-base properties of the starting materials as well as the separation techniques used.

Scheme 2. Construction of PIT aldehydes **9a–d**.



Scheme 3. General synthetic pathway to chromophores **1–8** through Knoevenagel condensation.

### X-ray Analysis

Crystals of PIT aldehydes **9a–d** as well as target chromophores **2c**, **4a**, **5b**, and **8a–b** suitable for X-ray analysis were obtained

by slow diffusion of hexane into the corresponding dichloromethane solution. The ORTEP plots of PIT aldehydes are shown in Figure S1 in the Supporting Information, for target chromophores see Figure 2. These plots confirm the proposed molec-

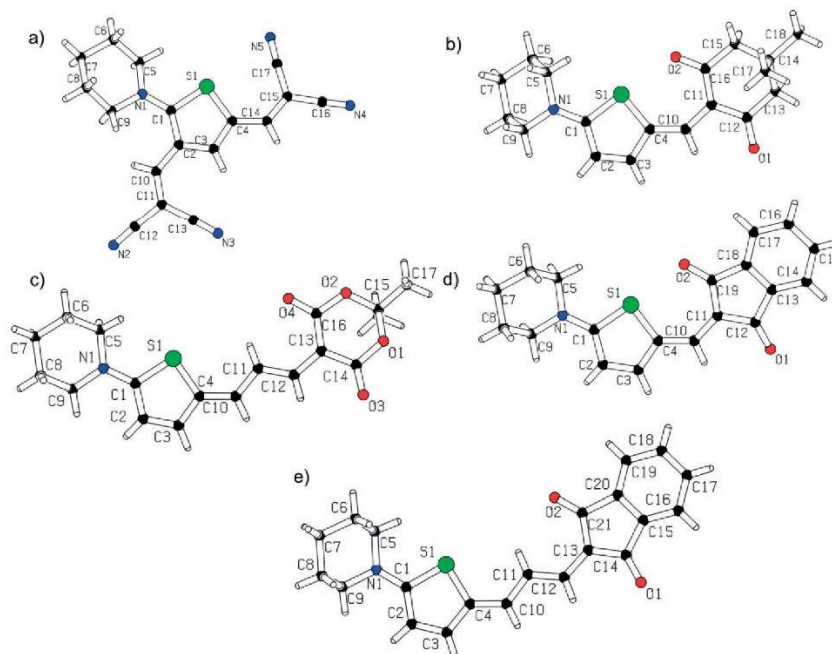


Figure 2. X-ray molecular representations of chromophores **2c** (a), **4a** (b), **5b** (c), **8a** (d), and **8b** (e).

ular structures as well as arrangement of the particular aldehyde/chromophore in the solid state. The ORTEP plot of **9c** further confirms that the observed twofold Vilsmeier–Haack formylation takes place selectively at the C3 and C5 positions of the PIT.

The MA-derived acceptor units in **2c**, **4a**, **5b**, and **8a–b** are almost perfectly co-planar with the central thiophene moiety. Regardless of the used  $\pi$ -linker (ethenylene or but-1,3-dienylene), the dihedral angles between these two moieties do not exceed  $10^\circ$  (generally  $1–3^\circ$ ). This allows efficient overlap of the  $\pi$ -electron clouds across the whole  $\pi$ -system and facilitates ICT between the donor and the acceptor. Branching of the chromophore caused only minor deviation of the piperidine ring.

A variation of the C–C bond lengths within the thiophene ring in a range from typical C=C double bond to ca  $1.42 \text{ \AA}$  has been revealed from the X-ray data. This can be attributed to elongated thiophene bonds, whereas the rest of the C–C, C–N and C–O (multiple) bonds are localized at appropriate places with lengths similar to the reported values. In this respect, the extent of the ICT can be assessed by calculating bond length alternation within the central thiophene ring. Its quinoid character/aromaticity can easily be determined by the Bird index ( $I_5$ ).<sup>[31]</sup> Whereas the Bird index of unsubstituted thiophene is 66, thiophene rings in **2c**, **4a**, **5b**, and **8a–b** possess  $I_5$  within the range of 59 to 63. This implies less aromaticity and higher quinoid character of the thiophene rings due to the ICT. However, the PIT donor connected to a powerful T-shaped, indan-1,3-dione-derived acceptor can be polarized even further, with  $I_5 = 58$ .<sup>[26b]</sup>

The supramolecular arrangement of **2c**, **4a**, **5b**, and **8a–b** reveals 2D-layered array structures due to extensive  $\pi$ – $\pi$  stacking supported by numerous noncovalent C–H...negative atom interactions.

### Thermal Properties

The thermal behavior of compounds **1–8** was studied by differential scanning calorimetry (DSC). Figure 3 shows thermograms of representative compounds **7a–d** (DBTB chromophores) and

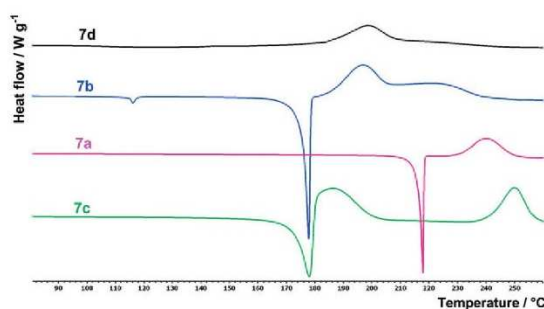


Figure 3. Representative DSC curves of compounds **7a–d** (DBTB chromophores) determined with a scanning rate of  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  under  $\text{N}_2$ .

Table 1 lists all measured melting points ( $T_m$ ) and temperatures of thermal decompositions ( $T_d$ ). All DCS curves are given in the Supporting Information. The measured melting points range from  $62$  to  $261 \text{ }^\circ\text{C}$ . The temperature of decomposition was estimated within the range of  $171–303 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Except **1a**, all linear chromophores in series **a** exhibited a very sharp endothermic peak of melting. Chromophore **3a** is a viscous oil that decomposed directly at  $269 \text{ }^\circ\text{C}$  followed by a melting of the decomposed residue. For **4a** and **7a**, the exothermic peaks of decomposition were observed shortly after melting, whereas **1a**, **2a**, **5a**, **6a**, and **8a** were stable in the liquid phase for an additional  $40–150 \text{ }^\circ\text{C}$  above their melting point. Except **3b**, bearing a DEM acceptor unit ( $T_m = 62 \text{ }^\circ\text{C}$ ), very sharp peaks of melting were found for compounds in series **b** ( $T_m = 155–213 \text{ }^\circ\text{C}$ ). In contrast to **1b–3b**, and **6b**, decomposition of **4b**, **5b**, **7b**, and **8b** followed immediately their melting.

The compounds in branched series **c** and **d** showed complex thermal behavior. Compounds **2c** and **6c** exhibited sharp melting peaks followed by gradual decomposition, whereas the melting of **4c**, **5c**, **7c**, and **8c** was immediately overset to exothermic decompositions. For most compounds in series **c** the subsequent decomposition peaks were also observed. Oily **3c** exhibited similar thermal behavior to that of **3a**. Whereas **2d** and **5d** decomposed immediately after melting, **6d** and especially **3d** were also stable in the liquid phase. In contrast, compounds **1d**, **4d**, **7d**, and **8d** decomposed directly without melting.

Desorption of the residual/crystalline solvents were observed for compounds **1b**, **1c**, **1d**, **5b**, **6d**, and **8d**. Moreover, **5c** and **6d** also showed solid–solid transitions at  $125$  and  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively.

From the measured thermal properties, we can conclude the following outcomes: (1) Elongation of the  $\pi$ -linker by embedding an additional double bond decreases  $T_d$  (e.g., linear series **b** vs. **a**; Figure 3). (2) The measured  $T_d$  values are very close ( $\Delta T_d = 5–40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) for pairs of compounds with the same acceptors in series **c** and **d** (Figure 3). (3) In general, the linear compounds **1a–8a** and **1b–8b** always showed melting peaks, whereas the branched **1c–8c** and **1d–8d** often underwent additional thermal processes or decomposed directly without melting. (4) The lowest melting points were determined for **3b** ( $62 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and **3d** ( $123 \text{ }^\circ\text{C}$ ) with DEM acceptor bearing ethyl chains. In general, alkyl chains hamper crystallization and significantly affect the melting points. (5) In contrast, compounds end-capped with DEM unit(s) (**3a–d**) exhibited the highest average  $T_d$  values. (6) Similarly, CAA-, MDN-, and IND-terminated compounds (**1a–d**, **2a–d**, and **8a–d**) significantly resisted thermal decomposition. (7) MEL-substituted **5a–d** possess higher  $T_d$  compared with structurally similar DMD **4a–d** (effect of the oxygen atoms). (8) The effect of a chalcogenide atom can distinguish DBB (**6a–d**) and DBTB (**7a–d**) derivatives. The sulfur atom in DBTB increases the melting point and generally decreases  $T_d$  compared with DBB oxygen analogues.

With respect to these conclusions, the highest melting point and decomposition temperature were observed for **2d** ( $T_d = 261 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and **2a** ( $T_d = 303 \text{ }^\circ\text{C}$ ) end-capped with MDN acceptor unit(s).

Table 1. Summarized thermal, electrochemical, and linear optical properties of chromophores **1–8**.

Compound	$T_m$ [a]	$T_d$ [b]	$E_{1/2(ox1)}$ [c]	$E_{1/2(red1)}$ [c]	$\Delta E$ [c]	$E_{HOMO}$ [e]	$E_{LUMO}$ [e]	$\lambda_{max}$ A[f]	$\epsilon_{max}$ A $\cdot 10^3$
	[°C]	[°C]	[V]	[V]	[V]	[eV]	[eV]	[nm/eV]	( $M^{-1} cm^{-1}$ )
<b>1a</b>	130	205	–[g]	–[g]	–	–	–	436/2.84, 459/2.70 <sup>[h]</sup>	28.8/45.9 <sup>[h]</sup>
<b>2a</b>	143	303	0.95 <sup>[d]</sup>	–1.29	2.24	–5.30	–3.06	464/2.67	57.9
<b>3a</b>	–	269	0.72	–1.63	2.35	–5.07	–2.72	430/2.88	36.1
<b>4a</b>	205	217	0.83	–1.36	2.19	–5.18	–2.99	488/2.54	81.4
<b>5a</b>	184	232	0.94 <sup>[d]</sup>	–1.30 <sup>[d]</sup>	2.24	–5.29	–3.05	468/2.65	90.5
<b>6a</b>	172	251	0.88 <sup>[d]</sup>	–1.28 <sup>[d]</sup>	2.16	–5.23	–3.07	486/2.55	110.6
<b>7a</b>	216	231	0.94 <sup>[d]</sup>	–1.15 <sup>[d]</sup>	2.09	–5.29	–3.20	508/2.44	120.8
<b>8a</b>	182	243	0.80	–1.21 <sup>[d]</sup>	2.01	–5.15	–3.14	515/2.41	105.1
<b>1b</b>	155	217	–[g]	–[g]	–	–	–	468/2.65, 533/2.33 <sup>[h]</sup>	17.5/23.7 <sup>[h]</sup>
<b>2b</b>	155	254	0.67	–1.02	1.69	–5.02	–3.33	551/2.25	73.3
<b>3b</b>	62	258	0.53	–1.33	1.86	–4.88	–3.02	466/2.66	35.2
<b>4b</b>	169	179	0.59	–1.03	1.62	–4.94	–3.32	594/2.09	109.8
<b>5b</b>	213	218	0.67	–0.96	1.63	–5.02	–3.39	572/2.17	142.1
<b>6b</b>	148	207	0.64	–0.95	1.59	–4.99	–3.40	592/2.09	142.1
<b>7b</b>	175	186	0.69	–0.82	1.51	–5.04	–3.53	614/2.02	174.9
<b>8b</b>	204	215	0.56 <sup>[d]</sup>	–0.93	1.49	–4.91	–3.42	619/2.00	123.0
<b>1c</b>	–	264	–[g]	–[g]	–	–	–	398/3.12, 448/2.77 <sup>[h]</sup>	14.7/14.1 <sup>[h]</sup>
<b>2c</b>	215	222	1.24	–0.92	2.16	–5.59	–3.43	472/2.63	30.3
<b>3c</b>	–	298	0.96 <sup>[d]</sup>	–1.45 <sup>[d]</sup>	2.41	–5.31	–2.90	386/3.21	28.3
<b>4c</b>	204	209	0.97	–1.02	1.99	–5.32	–3.33	497/2.49	42.7
<b>5c</b>	199	205	1.15 <sup>[d]</sup>	–0.90 <sup>[d]</sup>	2.05	–5.50	–3.45	477/2.60	41.1
<b>6c</b>	127	171	1.04 <sup>[d]</sup>	–0.90	1.94	–5.39	–3.45	527/2.35	39.4
<b>7c</b>	172	179	1.09 <sup>[d]</sup>	–0.65	1.74	–5.44	–3.70	519/2.39	87.9
<b>8c</b>	243	254	1.00	–0.85	1.85	–5.35	–3.50	556/2.23	48.3
<b>1d</b>	–	250	–[g]	–[g]	–	–	–	433/2.86, 465/2.67 <sup>[h]</sup>	17.8/19.1 <sup>[h]</sup>
<b>2d</b>	261	264	0.85	–0.85	1.70	–5.20	–3.50	522/2.38	36.8
<b>3d</b>	123	286	0.71	–1.21	1.92	–5.06	–3.14	423/2.93	37.1
<b>4d</b>	–	214	0.76	–0.85	1.61	–5.11	–3.50	583/2.13	29.2
<b>5d</b>	235	244	0.85	–0.75	1.60	–5.20	–3.60	579/2.14	47.8
<b>6d</b>	178	212	0.79	–0.75	1.54	–5.14	–3.60	598/2.07	54.8
<b>7d</b>	–	184	0.85	–0.52	1.37	–5.20	–3.83	656/1.89	68.0
<b>8d</b>	–	242	0.75	–0.74	1.49	–5.10	–3.61	585/2.12	43.2

[a]  $T_m$  = melting point (the point of intersection of a baseline and a tangent of thermal effect = onset). [b]  $T_d$  = thermal decomposition (pyrolysis in  $N_2$  atmosphere). [c]  $E_{1/2(ox1)}$  and  $E_{1/2(red1)}$  are half-wave potentials of the first oxidation and reduction, respectively; all potentials are given vs. SCE;  $\Delta E = E_{1/2(ox1)} - E_{1/2(red1)}$ . [d] Reversible process. [e]  $-E_{HOMO/LUMO} = E_{1/2(ox1/red1)} + 4.429$  (Ref.<sup>[32]</sup>). [f] Measured in  $CH_3OH/CH_2Cl_2$ , 24:1 at concentration  $10^{-5}$  M. [g] Not measurable. [h] AcOH (5  $\mu$ L) was added to measured solutions.

### Electrochemistry

Electrochemical measurements of chromophores **1–8** were carried out in *N,N*-dimethylformamide containing 0.1 M  $Bu_4NPF_6$  in a three-electrode cell by cyclic voltammetry (CV) and rotating-disk voltammetry (RDV). The working electrode was a glassy carbon disk (2 mm in diameter) for CV and RDV experiments. Saturated calomel electrodes (SCE) were used as reference and auxiliary electrodes, separated by a bridge filled with supporting electrolyte and Pt wire, respectively. All potentials are given vs. SCE. Table 1 lists the acquired data, and representative CV diagrams of compounds **2c**, **3d**, **4a**, **5b**, **6c**, **7d**, and **8a** are given in the Supporting Information. Chromophores **1a–d** with CAA acceptor(s) were not measurable by using the employed electrochemical techniques.

The values of the half-wave potentials of the first oxidation and reduction  $E_{1/2(ox1)}$  and  $E_{1/2(red1)}$  were recorded within the range of 0.53 to 1.15 and  $-1.63$  to  $-0.52$  V, respectively. The first oxidation and reduction are typical one-electron processes, followed by subsequent oxidations and reductions, and are clearly a function of the number and type of the used acceptor

unit(s) as well as the  $\pi$ -linker length (Table 1). Whereas the first oxidation most likely takes place at the PIT donor, the adjacent reduction is situated on the withdrawing moiety and the adjacent  $\pi$ -linker. All half-wave potentials of the first oxidation and reduction were further recalculated to the energies of the HOMO and LUMO ( $E_{HOMO/LUMO}$ ), respectively.<sup>[32]</sup> Hence, further discussion will be given in terms of these quantities and their differences  $\Delta E$  because these fit better to the purposes of this article. The energy level diagram of averaged values of the  $E_{HOMO/LUMO}$  for the given quartet of chromophores with the same acceptor unit is shown in Figure 4.

As a general trend, the  $E_{HOMO}$  values gradually decreased in the order **b**  $\rightarrow$  **d**  $\rightarrow$  **a**  $\rightarrow$  **c**. Hence, extension of the  $\pi$ -linker shifts the HOMO levels to more positive values most significantly (**b** vs. **a**, or **d** vs. **c**). Chromophore branching has the opposite effect and further reduces the  $E_{HOMO}$  values (**c** vs. **a**, or **d** vs. **b**). The lowest/highest averaged HOMO level belong to chromophores **2/3** bearing MDN/DEM acceptor units.

On average, the  $E_{LUMO}$  values decreased in order **a**  $\rightarrow$  **b**  $\rightarrow$  **c**  $\rightarrow$  **d**. In contrast to the HOMO levels, the  $E_{LUMO}$  is shifted to

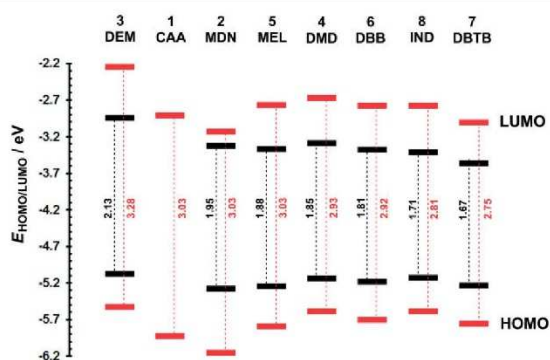


Figure 4. Energy level diagram of averaged values of the electrochemical (black) and DFT calculated (red) energies  $E_{HOMO/LUMO}$  for the particular series of MA-derived withdrawing units.

more negative values upon both extension of the  $\pi$ -system and branching in the chromophore. Hence, the lowest/highest averaged  $E_{LUMO}$  values were measured for chromophore **7/3** with DBTB/DEM acceptor units. Given that the first reduction and the LUMO are localized on the acceptor moieties of **1–8**, the energies  $E_{LUMO}$  can be used to order the acceptor units as: DEM < DMD  $\leq$  MDN  $\leq$  MEL  $\leq$  DBB < IND < DBTB.

The difference between the first oxidation and reduction potentials/HOMO and LUMO levels (electrochemical gap,  $\Delta E$ ) represents a direct way of evaluating the extent of the ICT across all withdrawing units and chromophores. Given that the electron-donating part (PIT) remained unaltered in all chromophores, the changes seen in the  $E_{HOMO/LUMO}$  can be ascribed to the structural changes in: (1) The length of the  $\pi$ -linker; its extension always reduces the  $\Delta E$ . (2) The chromophore branching, which also reduces the  $\Delta E$ ; this effect is especially pronounced when going from linear series **a** to branched series **c** and less for series **b** and **d** in which the effect of the  $\pi$ -linker elongation dominates. (3) The HOMO–LUMO gap in **1–8**, which is mostly dictated by the withdrawing unit appended to the PIT donor. According to decreasing  $\Delta E$  values, we can order the acceptor units as: DEM < MDN < MEL  $\leq$  DMD < DBB < IND < DBTB (Figure 4).

Hence, chromophores **7d** (1.37 eV), **8b**, and **8d** (both 1.49 eV) bearing DBTB and IND acceptor units possess the narrowest  $\Delta E$ . In contrast, DEM-terminated molecules **3a** (2.35 eV) and **3c** (2.41 eV) possess the largest HOMO–LUMO gaps.

### One Photon Absorption

All target chromophores **1–8** are intensely colored solids or oils with a color ranging from yellow to blue (see Figure S10 in the Supporting Information), most of them show no emissive properties. Hence, optical absorption properties were examined by UV/vis spectroscopy. The longest wavelength absorption maxima  $\lambda_{max}$  and molar absorption coefficients  $\epsilon_{max}$  are summarized in Table 1. Selected absorption spectra are shown in Figure 5; for complete listing see the Supporting Information.

The longest wavelength absorption maxima of chromophores **1–8** ranged from 386 to 656 nm with corresponding  $\epsilon_{max}$  values of 15 to  $175 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

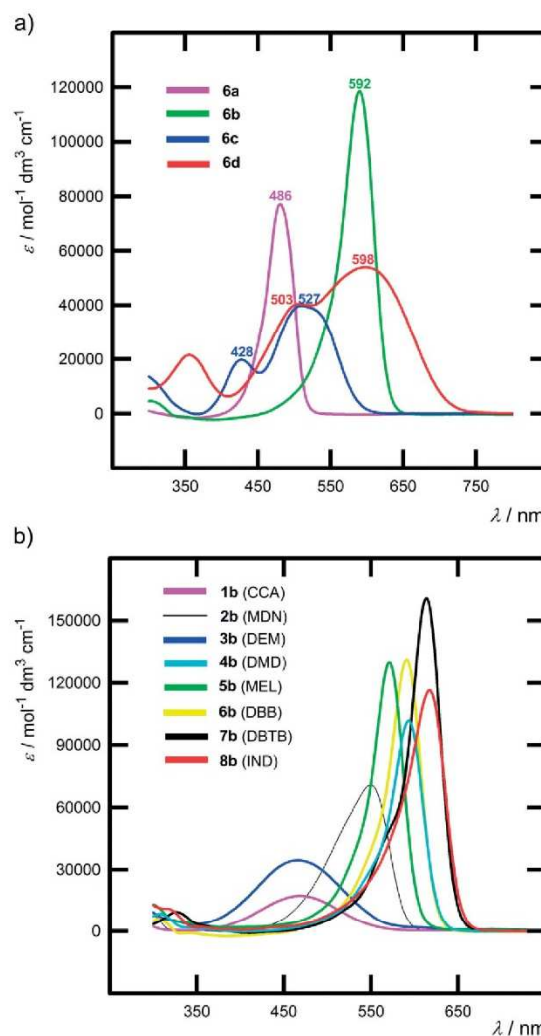


Figure 5. Representative, mathematically smoothed (ref.<sup>[33]) UV/vis absorption spectra of DBB chromophores **6a–d** (a) and **1b–8d** in  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (24:1) at concentration  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ .</sup>

Linear chromophores in series **a** and **b** always exhibit a single CT band, whereas the spectra of branched molecules in series **c** and **d** feature two more or less developed CT bands (Figure 5a). This reflects two conjugated pathways between both acceptors and the PIT central donor and their quadrupolar nature. According to the Frenkel exciton model, the excited state of a quadrupolar molecule is split into two bands that are energetically positioned at  $+V$  and  $-V$  (where  $V$  is the inter-branch coupling) relative to the excited state of the parent di-

polar molecule.<sup>[34]</sup> For quadrupolar branched molecules, both bands are one-photon allowed (observable), with the low-energy lying band possessing greater oscillator strength (larger  $\epsilon_{\text{max}}$ ). This is also the case for chromophores **6a/6c** and **6b/6d** (Figure 5a). For instance, **6a** possesses a single CT band with  $\lambda_{\text{max}} = 486$  nm and  $\epsilon_{\text{max}} = 110.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , whereas the spectrum of its quadrupolar analogue **6c** features two bands at 428 and 527 nm with  $\epsilon_{\text{max}} = 24.3$  and  $39.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , respectively. Figure 5a also clearly demonstrates the effect of  $\pi$ -linker elongation. When going from **6a** to **6b** or from **6c** to **6d** (insertion of one double bond in each branch), the positions of the longest absorption maxima shifts bathochromically with  $\Delta\lambda_{\text{max}}$  of 106 and 71 nm, respectively.

The trends seen by electrochemical measurements are also obeyed in electronic absorption spectra. Namely, extension of the  $\pi$ -linker of the chromophore reduces the optical gap (1240/ $\lambda_{\text{max}}$ ; see Table 1). Chromophore branching has no clear trends across the whole series because two peaks for quadrupolar chromophores in series **c** and **d** were observed. Hence, both redshifts and slight blueshifts were observed (Table 1). Alternation of the acceptor units affects the optical properties of chromophores **1–8** most significantly. For instance, a gradual replacement of the DEM acceptor in **3b** ( $\lambda_{\text{max}} = 466$  nm) up to DBTB or IND shifted the  $\lambda_{\text{max}}$  to 614 (**7b**) and 619 (**8b**) nm, respectively ( $\Delta\lambda_{\text{max}}$  ca. 150 nm, Figure 5b). Thus, a suitable choice of MA acceptor allows tuning of the optical gap by about 0.7 eV. Figure 6 compares the averaged optical gaps of all MA derivatives. Considering the  $\lambda_{\text{max}}$ -derived optical gaps, the withdrawing abilities of the MA derivatives showed the same trend as seen by the  $\Delta E$  values (see their correlation in Figure S55) with the order: DEM  $\leq$  CAA < MDN < MEL < DMD  $\leq$  DBB < IND  $\leq$  DBTB.

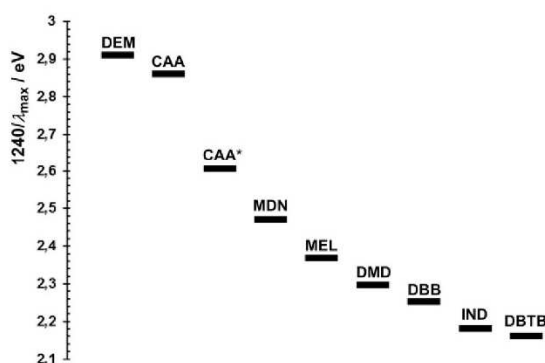


Figure 6. Comparison of averaged optical gaps (1240/ $\lambda_{\text{max}}$ ) for the series of MA-derived withdrawing units. \* Acetic acid was added.

The following structure-withdrawing property relationships can be deduced among the particular MA-acceptors: (1) DEM is the weakest electron acceptor, DBTB and IND are the most powerful. (2) MDN proved to be a stronger acceptor unit than CAA. (3) The withdrawing behavior of CAA strongly depends on the extent of the COOH dissociation. Acidification of the

media with acetic acid (Figure 6), resulted in significant redshift of the spectra as the COOH remained undissociated. (4) Cyclic MEL proved to be a much stronger acceptor than linear DEM (lactone vs. ester). Hence, cyclic MA-derivatives are generally stronger electron acceptors. (5) O $\rightarrow$ C replacement in MEL led to DMD (ester vs. ketone) with improved withdrawing ability (counterproductive saturation of the carbonyls by alkoxy groups in MEL). (6) Chalcogenide O $\rightarrow$ S replacement as in DBB vs. DBTB significantly affects the properties of both acceptors. The latter proved much stronger. (7) O $\rightarrow$ N replacements as in CAA vs. MDN or MEL vs. DBB enhances the withdrawing power; therefore, MDN and DBB are stronger acceptors than CAA and MEL, respectively. (8) When comparing 1,3-diketones DMD and IND, the latter showed much stronger withdrawing ability because the fused benzene ring allowed enlarged conjugation.

### Quantum Chemical Calculations

Spatial and electronic properties of all target chromophores **1–8** were investigated at the DFT level by using the Gaussian W09 package.<sup>[35]</sup> The geometries of molecules **1–8** were optimized by using the DFT B3LYP/6-311G(d,p) method. Energies of the HOMO and LUMO, their differences, ground-state dipole moments  $\mu$  and first hyperpolarizabilities  $\beta$  were also calculated on the DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) level. The calculated data are summarized in Table 2.

The calculated energies of the HOMO and LUMO of **1–8** range from  $-6.69$  to  $-5.27$  eV and from  $-3.57$  to  $-1.92$  eV, respectively. They are clearly a function of the branching, extension of the  $\pi$ -linker, and type of the attached acceptor moiety. The calculated HOMO–LUMO gaps ( $\Delta E^{\text{DFT}}$ ) are generally slightly wider than those obtained by electrochemistry; however, the trends within the whole series of molecules are clearly preserved (Figure 4). Moreover, the calculated HOMO–LUMO differences correlate tightly with both electrochemical and optical gaps (Figure S56–S57) and, therefore, the used DFT method can be considered as a reasonable tool describing electronic properties of **1–8**. For instance, the narrowest  $\Delta E^{\text{DFT}}$  of 2.47 eV was calculated for chromophore **7d** with DBTB acceptor moiety, which is similar to the electrochemical outcome. In general, the averaged  $\Delta E^{\text{DFT}}$  values of **1–8** decrease in the order: DEM > CAA  $\approx$  MDN  $\approx$  MEL > DMD  $\approx$  DBB > IND > DBTB, which resembles the order deduced from the electrochemical and optical properties.

The HOMO and LUMO localizations in representative chromophores **5b** and **8d** are shown in Figure 7. Complete listing is given in the Supporting Information. Molecules in linear series **a** and **b**, e.g., **5b**, possess the HOMO and the HOMO-1 localized predominantly on the piperidiny donor and partially in the alternating positions. The LUMO is spread over the MEL acceptor part, adjacent  $\pi$ -linker, and partially also on the piperidiny residue. The LUMO+1 is localized on the thiophene central part. Branched chromophores in series **c** and **d**, e.g., **8d**, showed very similar localization of the HOMO and HOMO-1, whereas the LUMO is spread mostly over the IND acceptor appended on the remote branch. The second branch closer to the piperidiny donor is occupied by the LUMO+1. This distribution

Table 2. DFT calculated parameters of chromophores **1–8**.

Compound	$E_{\text{HOMO}}^{[a]}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^{[a]}$ (eV)	$\Delta E^{\text{DFT}}$ (eV)	$\mu^{[a]}$ (D)	$\beta \times 10^{-30[a]}$ (esu)	Compound	$E_{\text{HOMO}}^{[a]}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^{[a]}$ (eV)	$\Delta E^{\text{DFT}}$ (eV)	$\mu^{[a]}$ (D)	$\beta \times 10^{-30[a]}$ (esu)
<b>1a</b>	-5.75	-2.46	3.29	10.9	34	<b>1c</b>	-6.40	-3.14	3.26	12.5	47
<b>2a</b>	-5.89	-2.67	3.22	12.8	38	<b>2c</b>	-6.69	-3.41	3.28	9.4	43
<b>3a</b>	-5.39	-1.92	3.47	7.1	52	<b>3c</b>	-5.73	-2.08	3.65	2.3	53
<b>4a</b>	-5.54	-2.31	3.23	6.8	57	<b>4c</b>	-5.86	-2.74	3.12	3.4	92
<b>5a</b>	-5.71	-2.39	3.32	8.3	41	<b>5c</b>	-6.17	-2.89	3.28	5.1	67
<b>6a</b>	-5.65	-2.41	3.24	9.2	51	<b>6c</b>	-5.99	-2.89	3.10	5.9	86
<b>7a</b>	-5.69	-2.63	3.06	10.9	30	<b>7c</b>	-6.05	-3.19	2.86	6.9	370
<b>8a</b>	-5.52	-2.47	3.05	6.9	134	<b>8c</b>	-5.76	-2.89	2.87	4.7	295
<b>1b</b>	-5.57	-2.76	2.81	15.4	194	<b>1d</b>	-5.99	-3.29	2.70	14.9	659
<b>2b</b>	-5.66	-2.88	2.78	15.1	182	<b>2d</b>	-6.39	-3.57	2.82	8.7	304
<b>3b</b>	-5.27	-2.25	3.02	10.4	198	<b>3d</b>	-5.74	-2.73	3.01	7.8	288
<b>4b</b>	-5.34	-2.61	2.73	8.6	319	<b>4d</b>	-5.60	-3.00	2.60	5.5	3343
<b>5b</b>	-5.48	-2.68	2.80	10.2	233	<b>5d</b>	-5.82	-3.13	2.69	7.0	906
<b>6b</b>	-5.44	-2.70	2.74	11.1	299	<b>6d</b>	-5.74	-3.12	2.62	9.0	2316
<b>7b</b>	-5.49	-2.88	2.61	13.1	368	<b>7d</b>	-5.82	-3.35	2.47	11.3	829
<b>8b</b>	-5.34	-2.69	2.65	8.5	707	<b>8d</b>	-5.74	-3.08	2.66	4.0	28222 <sup>[b]</sup>

[a] Calculated at the DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) level. [b] Likely to be an overestimated value (repeated calculations always with the same result).

of the LUMO orbitals is a common feature of branched push-pull molecules.<sup>[14,34]</sup> Surprisingly, chromophores **7a–d** have the HOMO localized on the sulfur and oxygen atoms of the DBTB acceptor.

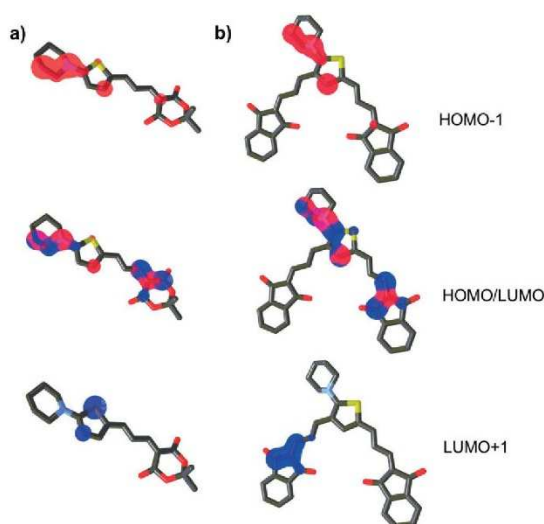


Figure 7. HOMO/HOMO-1 (red) and LUMO/LUMO+1 (blue) localizations in **5b** (a) and **8d** (b).

The calculated ground-state dipole moments range from 2.3 to 15.4 D. In general, the highest values were calculated for chromophores with CAA (**1a–d**), MDN (**2a–d**), and DBTB (**7a–d**) acceptors (9–15 D). In contrast, chromophores with diketo acceptors such as DMD (**4a–d**) and IND (**8a–d**) showed significantly diminished  $\mu$  values (2–8 D). Extension of the  $\pi$ -linker generally increased the dipole moment, whereas branching has rather the opposite effect.

Polarizabilities of the chromophores **1–8** have also been evaluated by calculating the first hyperpolarizabilities  $\beta$  (Table 2). Excluding **8d** as an outlier, the calculated  $\beta$  values range from 30 to 3343  $\times 10^{-30}$  esu. Compared to linear chromophores **1a–8a** ( $\beta = 30\text{--}134 \times 10^{-30}$  esu), extension of the  $\pi$ -linker as in **1b–8b** resulted in significant improvement of the first hyperpolarizability  $\beta$  up to 182–707  $\times 10^{-30}$  esu. Similar and even pronounced trend can be seen when comparing series **c** and **d**. Branched chromophores in series **c** and **d** possess up to one order of magnitude higher  $\beta$  values than the corresponding linear analogues in series **a** and **b**. From the MA-derived acceptor moieties, the DBTB and IND impart the strongest ICT into the molecule, which also reflects their generally highest calculated NLO coefficients in series **a–c**. However, in the branched and most extended series **d**, the highest  $\beta$  values were calculated for **4d** and **6d** (and **8d**), bearing 1,3-diketo (DMD and IND) or DBB acceptors. Hence, indan-1,3-dione and (thio)barbituric acids seems to be the most powerful acceptors from the whole series of push-pull molecules.

## Conclusions

To study the withdrawing ability of six malonic acid derivatives and two of its analogues, new model push-pull chromophores have been designed and synthesized. First, a straightforward reaction path towards four PIT aldehydes has been developed. These aldehydes underwent smooth Knoevenagel condensation with eight different MA-derivatives to afford 32 mostly new push-pull molecules **1–8** in four series **a–d**. These chromophores have systematically varied peripheral acceptor moiety, structural arrangement, and length of the  $\pi$ -linker. Detailed structure-property relationships have been elucidated by considering both experimental (thermal, electrochemical, and optical) and calculated data.

Molecular structures of all PIT aldehydes **9a–d** as well as five target chromophores **2c**, **4a**, **5b**, and **8a–b** were confirmed by

X-ray analysis, which revealed essentially planar structures, high quinoid character of the central thiophene ring, and extensive  $\pi$ - $\pi$  stacking in the solid state.

DSC analysis showed that  $\pi$ -linker extension decreased the thermal robustness, branching mostly caused direct decomposition without melting, and variation of the peripheral withdrawing moiety affected the thermal properties of **1–8** according to its nature. Hence, the highest thermal robustness has been observed for MDN-terminated molecules as well as for CAA-, DEM-, and IND-derivatives.

The electrochemical and UV/Vis absorption optical measurements revealed the same trends and structural features influencing the fundamental properties of target chromophores **1–8**. Namely, the  $\pi$ -linker extension and gradual chromophore branching reduces both electrochemical and optical gaps. However, the HOMO/LUMO levels and resulting gaps are predominantly dictated by the composition, electronic, and spatial nature of the used acceptor. A replacement of the atoms (O $\rightarrow$ C, O $\rightarrow$ N, and O $\rightarrow$ S) within the acceptor unit significantly improves its electron-withdrawing ability. Cyclic acceptors proved to be stronger than linear analogues. Extended  $\pi$ -conjugation (e.g., IND) further enhances withdrawing behavior.

The aforementioned conclusions are fully supported by the DFT calculations. The calculated data correlates tightly with the electrochemical and optical properties.

Hence, based on the experimental results as well as calculated properties, the MA-derived acceptors can be ordered as: DEM  $\leq$  CAA  $<$  MDN  $<$  MEL  $<$  DMD  $\leq$  DBB  $<$  IND  $\leq$  DBTB.

In general, the MA-derived acceptors can be classified in four subgroups: (1) Weak (DEM), (2) moderate (CAA, MDN), (3) powerful (MEL, DMD, DBB), and (4) very strong (IND, DBTB).

The main goal of this work was to investigate and critically compare the withdrawing ability of commonly used MA-derived acceptors. Therefore, a wide range of target MA-chromophores has been synthesized based on the PIT donor, which allowed proper evaluation of averaged experimental and theoretical results. We believe that the deduced outcomes may serve as a useful guide to conveniently select a suitable MA derivative for the given D- $\pi$ -A system with desired optoelectronic behavior.

## Experimental Section

**General Methods:** The preparation and characterization of *N,N'*-dibutyl(2-thio)barbituric acids, PIT **17**, and aldehydes **9a–d** are given in the Supporting Information. The remaining acceptor precursors (CAA, MDN, DEM, MEL, DMD, IND) as well as starting compounds **10**, **11**, **13**, **15**, **16**, **18**, and **19** are commercially available. All commercial chemicals, reagents and solvents were purchased from Sigma Aldrich, Acros and TCI and were used as received. THF was dried with a Puresolv<sup>TM</sup> micro solvent purification system. Lithiation and Wittig reactions were carried out in flame-dried flasks under argon. Column chromatography was carried out with silica gel 60 (particle size 0.040–0.063 mm, 230–400 mesh; Merck) and commercially available solvents. Thin-layer chromatography (TLC) was conducted on aluminum sheets coated with silica gel 60 F254, obtained from Merck, with visualization by a UV lamp (254 or 360 nm). Thermal properties were measured by differential scanning

calorimetry DSC with a Mettler-Toledo STARE System DSC 2/700 equipped with FRS 6 ceramic sensor and cooling system (HUBERT TC100-MT RC 23). Thermal behavior of the target chromophores were measured in open aluminous crucibles under N<sub>2</sub> inert atmosphere. DSC curves were determined with a scanning rate of 3 °C/min within the range 25–450 °C. Melting point and temperature of decomposition were determined as intersection of the baseline and tangent of the peak (onset point). Elemental analyses were carried out with a Fison EA 1108 instrument. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded at 400 and 100 MHz, respectively, with a Bruker AVANCE 400 instrument or at 500 and 125 MHz, respectively, with a Bruker Ascend<sup>TM</sup> 500 at 25 °C. Chemical shifts are reported in ppm relative to the signal of Me<sub>4</sub>Si. The residual solvent signal in the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra was used as an internal reference (CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  = 7.25 and 77.23 ppm; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  $\delta$  = 5.32 and 54.00; [D<sub>6</sub>]DMSO  $\delta$  = 2.55 and 39.51; D<sub>2</sub>O  $\delta$  = 4.80). Apparent resonance multiplicities are described as s (singlet), d (doublet), dd (doublet of doublet), t (triplet), q (quartet), and m (multiplet), apparent coupling constants of multiplets (<sup>2</sup>J or <sup>4</sup>J) are given in Hz. Thiophene and aromatic indan-1,3-dione signals are marked as th and ind, respectively. IR spectra were recorded as neat by using HATR adapter with a Perkin-Elmer FTIR Spectrum BX spectrometer. Mass spectra were measured with a GC-MS configuration comprised of an Agilent Technologies 6890N gas chromatograph equipped with a 5973 Network MS detector (EI 70 eV, mass range 33–550 Da). High-resolution MALDI MS spectra were measured with a MALDI mass spectrometer LTO Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) equipped with nitrogen UV laser (337 nm, 60 Hz). The LTO Orbitrap instrument was operated in positive-ion mode over a normal mass range (*m/z* 50–2000) with resolution 100 000 at *m/z* = 400. The survey crystal positioning system (survey CPS) was set for the random choice of shot position by automatic crystal recognition. 2,5-Dihydroxybenzoic acid (DHB), 2-[(*E*)-3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene]propanedinitrile (DCTB) and 9-aminoacridine (9-AA) were used as a matrix. Mass spectra were averaged over the whole MS record for all measured samples. The absorption spectra were measured with a Hewlett-Packard 8453 spectrophotometer in CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24:1 at concentration of 1  $\times$  10<sup>-5</sup> M. Voltammetric measurements were performed by using a potentiostat PGSTAT 128N (AUTOLAB, Metrohm Autolab B.V., Utrecht, The Netherlands) operated with NOVA 1.11 software.

**General Procedure for Knoevenagel Condensation of 9a–d with Cyanoacetic Acid (GP1):** Aldehyde **9a–b** (1 mmol) and cyanoacetic acid (1.5 mmol) or dialdehyde **9c–d** (1 mmol) and cyanoacetic acid (3 mmol), were dissolved in CH<sub>3</sub>CN (10 mL) and piperidine (0.5 mL; 5 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was heated to reflux for 90 min, the solvents were removed in vacuo and the residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL). Acetic acid (about 1 mL) was added dropwise and the reaction mixture was stirred at 25 °C for 30 min. The solvent was partially evaporated in vacuo and the residue was purified by column or flash chromatography and then recrystallized from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH.

**General Procedure for Knoevenagel Condensation Catalyzed by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (GP2):** Aldehyde **9a–b** (1 mmol) and acceptor precursor (1.2 mmol) or dialdehyde **9c–d** (1 mmol) and acceptor precursor (2.5 mmol), were dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 or 10 mmol, Brockmann II–III) was added. The reaction mixture was stirred at 25 °C for 18 h then filtered and the solvent was evaporated in vacuo. The crude product was purified by column chromatography.

**General Procedure for Knoevenagel Condensation Catalyzed by Piperidine (GP3):** Aldehyde **9a–b** (1 mmol) and acceptor precursor

(1.2 mmol) or dialdehyde **9c-d** (1 mmol) and acceptor precursor (2.5 mmol), were dissolved in CH<sub>3</sub>CN (25 mL) and a few drops of piperidine were added. The reaction mixture was heated to reflux for 18 h. The solvents were removed in vacuo and the crude product was purified by column chromatography.

**Chromophore 1a:** The title compound was synthesized from aldehyde **9a** (195 mg) by following general procedure GP1. Yield: 215 mg (82 %); terracotta solid; m.p. 130 °C;  $R_f = 0.6$  (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH, 10:1). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta = 1.66$  (s, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.50–3.51 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.50 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1 H, CHth), 7.79 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1 H, CHth), 8.12 ppm (s, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta = 23.11, 24.69, 50.75, 104.58, 119.47, 119.84, 141.89, 144.06, 166.39, 166.64$  ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu} = 2920, 2852, 2359, 2201, 1648, 1571, 1496, 1402, 1238, 1197, 1174, 1132, 1099, 1012, 888, 758, 661$  cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (9-AA):  $m/z$  calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S [M - H]<sup>+</sup> 261.06922; found 261.07157.

**Chromophore 1b:** The title compound was synthesized from aldehyde **9b** (221 mg) by following general procedure GP1. Yield: 110 mg (38 %); red-black solid; m.p. 155 °C;  $R_f = 0.6$  (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH, 10:1). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta = 1.60$ –1.65 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.30–3.32 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.19 (d,  $J = 4$  Hz, 1 H, CHth), 6.33 (dd,  $J_1 = 12, J_2 = 15$  Hz, 1 H, CH), 7.13 (d,  $J = 4$  Hz, 1 H, CHth), 7.31 (d,  $J = 14.5$  Hz, 1 H, CH), 7.70 ppm (d,  $J = 12$  Hz, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta = 23.18, 24.59, 50.79, 69.81, 104.48, 116.19, 118.79, 124.42, 134.53, 137.55, 150.28, 162.21, 165.83$  ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu} = 2834, 2361, 2210, 1584, 1441, 1312, 1223, 1146, 1074, 964, 888, 763$  cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DCTB):  $m/z$  calcd. for C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 289.10052; found 289.17153.

**Chromophore 1c:** The title compound was synthesized from dialdehyde **9c** (223 mg) by following general procedure GP1. Yield: 290 mg (81 %); dark orange solid.  $R_f = 0.9$  (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH, 1:1). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O, 25 °C):  $\delta = 1.65$ –1.74 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.36–3.38 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.86 (s, 1 H, CH), 7.90 (s, 1 H, CH), 7.96 ppm (s, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, D<sub>2</sub>O, 25 °C):  $\delta = 22.99, 25.14, 55.96, 99.36, 102.94, 115.30, 119.17, 119.66, 122.06, 137.44, 143.72, 145.03, 169.16, 169.36, 171.17$  ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu} = 3404, 2210, 1603, 1444, 1357, 1338, 1288, 1183, 789$  cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (9-AA):  $m/z$  calcd. for C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S [M - H]<sup>+</sup> 356.06995; found 356.07267.

**Chromophore 1d:** The title compound was synthesized from dialdehyde **9d** (276 mg) by following general procedure GP1. Yield: 278 mg (68 %); red-brown solid.  $R_f = 0.9$  (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>OH). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta = 1.53$ –1.54 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.70 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.00–3.03 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.51 (dd,  $J_1 = 11.6, J_2 = 14.8$  Hz, 1 H, CH), 6.84 (dd,  $J_1 = 11.6, J_2 = 15.2$  Hz, 1 H, CH), 6.97 (d,  $J = 15.2$  Hz, 1 H, CH), 7.26 (d,  $J = 14.8$  Hz, 1 H, CH), 7.39 (s, 1 H, CHth), 7.57 (d,  $J = 11.6$  Hz, 1 H, CH), 7.65 ppm (d,  $J = 11.6$  Hz, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR not measurable due to a low solubility of **1d** in common deuterated solvents. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu} = 2359, 2215, 1594, 1365, 1298, 1154, 980, 789$  cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DCTB):  $m/z$  calcd. for C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S [M]<sup>+</sup> 409.10908; found 409.11051.

**Chromophore 2a:** The title compound was synthesized from aldehyde **9a** (195 mg) and malondinitrile (79 mg) by following general procedure GP2. Yield: 200 mg (82 %); orange solid; m.p. 143 °C;  $R_f = 0.75$  (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S (243.33): calcd. C 64.17, H 5.39, N 17.27, S 13.18; found C 64.09, H 5.43, N 17.19, S 12.94. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 1.68$ –1.75 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.46–3.48 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.13 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1 H, CHth), 7.33 (s, 1 H, CHth), 7.39 ppm (s, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta = 23.84, 25.62, 52.06, 105.88, 116.97, 117.75, 119.68, 145.68, 148.72, 170.75$  ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu} = 2918, 2190, 1575, 1513, 1487, 1446, 1402, 1266, 1078, 769$  cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB):  $m/z$  calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S [M]<sup>+</sup> 243.08247; found 243.08273.

**Chromophore 2b:** The title compound was synthesized from aldehyde **9b** (222 mg) and malondinitrile (80 mg) by following general procedure GP2. Yield: 200 mg (74 %); violet solid; m.p. 155 °C;  $R_f = 0.7$  (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S (269.36): calcd. C 66.88, H 5.61, N 15.60, S 11.90; found C 66.82, H 5.70, N 15.59, S 11.79. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 1.66$ –1.75 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.39–3.41 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.07 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1 H, CHth), 6.42 (dd,  $J_1 = 12, J_2 = 14$  Hz, 1 H, CH), 7.16–7.19 (m, 2 H, CHth+CH), 7.29 ppm (d,  $J = 12$  Hz, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 23.67, 25.20, 51.53, 106.02, 114.32, 114.46, 116.48, 123.81, 140.28, 143.36, 159.02, 167.42$  ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu} = 2919, 2852, 2189, 1578, 1514, 1421, 1326, 1218, 1166, 1127, 1058, 963$  cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB):  $m/z$  calcd. for C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S [M]<sup>+</sup> 269.09812; found 269.09854.

**Chromophore 2c:** The title compound was synthesized from dialdehyde **9c** (222 mg) and malondinitrile (165 mg) by following general procedure GP2. Yield: 261 mg (82 %); burgundy red solid; m.p. 215 °C;  $R_f = 0.8$  (SiO<sub>2</sub>; EtOAc/Hex, 1:1). C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>S (319.38): calcd. C 63.93, H 4.10, N 21.93, S 10.04; found C 63.70, H 4.15, N 21.89, S 9.87. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 1.77$ –1.79 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.83–1.86 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.55–3.57 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.48 (s, 1 H, CH), 7.65 (s, 1 H, CH), 8.08 ppm (s, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 23.35, 25.67, 57.04, 113.51, 113.75, 114.35, 114.45, 114.91, 122.61, 139.60, 149.05, 150.31, 173.92$  ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu} = 2923, 2208, 1538, 1502, 1442, 1350, 1225, 1198, 853$  cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB):  $m/z$  calcd. for C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>S [M]<sup>+</sup> 319.08862; found 319.08904.

**Chromophore 2d:** The title compound was synthesized from dialdehyde **9d** (276 mg) and malondinitrile (165 mg) by following general procedure GP2. After column chromatography, the product was heated to reflux with hexane (20 mL). The precipitate was filtered off, washed with EtOAc (10 mL), and dried. Chromophore **2d** is sparingly soluble in common chlorinated solvents. Yield: 242 mg (65 %); black solid; m.p. 261 °C;  $R_f = 0.8$  (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>S (371.46): calcd. C 67.90, H 4.61, N 18.85, S 8.63; found C 66.92, H 4.47, N 18.89, S 8.04. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta = 1.70$ –1.80 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.35–3.36 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.70 (dd,  $J_1 = 12, J_2 = 15$  Hz, 1 H, CH), 6.90 (dd,  $J_1 = 11.5, J_2 = 15$  Hz, 1 H, CH), 7.13 (d,  $J = 15$  Hz, 1 H, CH), 7.26 (d,  $J = 14.5$  Hz, 1 H, CH), 7.42 (s, 1 H, CHth), 7.50 (d,  $J = 12$  Hz, 1 H, CH), 7.55 ppm (d,  $J = 12$  Hz, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta = 23.94, 25.95, 56.39, 79.22, 79.63, 113.07, 114.92, 115.00, 119.75, 120.59, 121.58, 128.00, 134.92, 141.47, 142.28, 159.57, 160.77, 170.12$  ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu} = 2352, 2205, 1559, 1475, 1345, 1217, 1153, 975$  cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB):  $m/z$  calcd. for C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>S [M]<sup>+</sup> 371.11992; found 371.12018.

**Chromophore 3a:** The title compound was synthesized from aldehyde **9a** (195 mg) and diethyl malonate (192 mg) by following general procedure GP3. Yield: 165 mg (49 %); yellow-orange viscous oil;  $R_f = 0.6$  (SiO<sub>2</sub>; Hex/EtOAc, 2:1). C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>S (337.43): calcd. C 60.51, H 6.87, N 4.15, S 9.50; found C 60.52, H 7.00, N 4.20, S 9.49. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 1.29$  (t,  $J = 9$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (t,  $J = 9$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.61–1.71 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.28–3.31 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 4.23 (q,  $J = 9$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.34 (q,  $J = 9$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.99 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1 H, CHth), 7.18 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1 H, CHth), 7.77 ppm (s, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 14.38, 14.54, 23.81, 25.19, 51.18, 60.98, 61.36, 103.89, 111.80, 120.42, 139.48, 141.20, 166.23, 167.15, 167.57$  ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu} = 2936, 2855, 1694, 1589, 1514, 1441, 1376, 1239, 1055, 887, 856, 756$  cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB):  $m/z$  calcd. for C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 338.14206; found 338.14377.

**Chromophore 3b:** Aldehyde **9b** (221 mg) and diethyl malonate (160 mg) were dissolved in CH<sub>3</sub>CN (25 mL), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (510 mg; 5 mmol) and a few drops of piperidine were added. The reaction mixture was heated to reflux for 4 h, subsequently stirred at 25 °C for 16 h,

filtered, and the solvent was evaporated in vacuo. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetone, 100:5). Yield: 280 mg (77 %); dark-red solid; m.p. 62 °C; *R*<sub>f</sub> = 0.9 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetone, 100:5). C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>S (363.47): calcd. C 62.78, H 6.93, N 3.85, S 8.82; found C 62.74, H 7.11, N 3.82, S 8.71. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.29 (t, *J* = 7 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (t, *J* = 7 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.59–1.62 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.67–1.71 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.23–3.25 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 4.23 (q, *J* = 7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.32 (q, *J* = 7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.93 (d, *J* = 4 Hz, 1 H, CHth), 6.74 (dd, *J*<sub>1</sub> = 12, *J*<sub>2</sub> = 15 Hz, 1 H, CH), 6.92 (d, *J* = 4 Hz, 1 H, CHth), 7.03 (d, *J* = 14.5 Hz, 1 H, CH), 7.50 ppm (d, *J* = 12 Hz, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 14.47, 14.53, 23.81, 25.16, 51.43, 61.01, 61.04, 104.24, 117.25, 118.93, 125.91, 133.86, 139.59, 148.01, 163.29, 165.79, 166.21 ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu}$  = 2920, 2850, 2368, 1690, 1577, 1522, 1436, 1314, 1204, 1137, 1049, 1027, 749 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>4</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 364.15771; found 364.15930.

**Chromophore 3c:** The title compound was synthesized from di-aldehyde **9c** (222 mg) and diethyl malonate (192 mg) by following general procedure GP3. Yield: 238 mg (47 %); yellow-brown viscous oil; *R*<sub>f</sub> = 0.8 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc, 20:1). C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>8</sub>S (507.60): calcd. C 59.15, H 6.55, N 2.76, S 6.32; found C 59.27, H 6.70, N 2.61, S 6.12. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.25–1.34 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.57–1.61 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.70–1.74 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.14–3.17 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 4.20–4.25 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 4.30–4.36 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.22 (s, 1 H, CH), 7.53 (s, 1 H, CH), 7.59 ppm (s, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 14.17, 14.29, 14.32, 23.78, 25.67, 56.19, 61.46, 61.50, 61.86, 61.89, 118.65, 118.76, 121.95, 124.12, 133.93, 135.76, 136.52, 164.80, 164.91, 166.71, 166.97, 169.58 ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu}$  = 2922, 2851, 1616, 1540, 1417, 1348, 1137, 1110, 1051, 1002, 973, 885, 786 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>8</sub>S [M]<sup>+</sup> 507.19214; found 507.19402.

**Chromophore 3d:** Aldehyde **9d** (276 mg) and diethyl malonate (400 mg) were dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (510 mg; 5 mmol) and a few drops of piperidine were added. The reaction mixture was heated to reflux for 16 h, filtered, and the solvent was evaporated in vacuo. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/Hex, 2:3 and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc, 20:1). Yield: 302 mg (54 %); red solid; m.p. 123 °C; *R*<sub>f</sub> = 0.7 (SiO<sub>2</sub>; EtOAc/Hex, 2:3). C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>8</sub>S (559.67): calcd. C 62.23, H 6.66, N 2.50, S 5.73; found C 61.97, H 6.82, N 2.47, S 5.61. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.29–1.38 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.59–1.63 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.72–1.78 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.04–3.07 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 4.22–4.28 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 4.31–4.37 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.86 (dd, *J*<sub>1</sub> = 11.6, *J*<sub>2</sub> = 14.8 Hz, 1 H, CH), 6.93–7.02 (m, 3 H, CH+CHth), 7.12 (s, 1 H, CH), 7.44 (d, *J* = 11.6 Hz, 1 H, CH), 7.48 ppm (dd, *J*<sub>1</sub> = 1.6, *J*<sub>2</sub> = 9.2 Hz, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 14.43, 14.50, 23.85, 25.82, 56.07, 61.41, 61.44, 61.46, 121.27, 121.85, 123.03, 123.33, 124.87, 129.26, 131.13, 136.40, 137.70, 145.86, 145.92, 146.67, 163.62, 165.23, 165.33, 165.71, 165.86 ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu}$  = 2978, 2936, 2854, 1718, 1587, 1443, 1375, 1208, 1144, 1058, 1021, 858 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>8</sub>S [M]<sup>+</sup> 559.22344; found 559.22518.

**Chromophore 4a:** The title compound was synthesized from aldehyde **9a** (195 mg) and dimedone (168 mg) by following general procedure GP3. Yield: 260 mg (82 %); orange solid; m.p. 205 °C; *R*<sub>f</sub> = 0.6 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc, 1:1). C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>S (317.45): calcd. C 68.10, H 7.30, N 4.41, S 10.10; found C 68.02, H 7.35, N 4.40, S 10.05. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.05 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.71 (s, 6 H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.55–3.56 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.33 (d, *J* = 5 Hz, 1 H, CHth), 7.62 (d, *J* = 4.5 Hz, 1 H, CHth), 8.12 ppm (s, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 23.82, 25.52, 28.82, 30.79, 51.28, 52.22, 108.94, 115.40, 123.77, 143.42, 152.75, 173.70, 197.24 ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu}$  = 2940, 2855, 1647, 1585, 1558, 1482, 1440, 1374,

1356, 1243, 1188, 1122, 1091, 1018, 890, 758 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 318.15223; found 318.15252.

**Chromophore 4b:** Aldehyde **9b** (221 mg) and dimedone (168 mg) were dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) and a few drops of piperidine were added. The reaction mixture was stirred at 25 °C for 16 h, the solvent was evaporated in vacuo, and the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc, 1:1). Yield: 85 mg (25 %); violet solid; m.p. 169 °C; *R*<sub>f</sub> = 0.8 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc, 1:1). C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>S (343.48): calcd. C 69.93, H 7.34, N 4.08, S 9.34; found C 69.99, H 7.51, N 4.02, S 9.11. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.04 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.64–1.73 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.38–3.40 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.07 (d, *J* = 4.5 Hz, 1 H, CHth), 7.19 (d, *J* = 4.5 Hz, 1 H, CHth), 7.40 (d, *J* = 13.5 Hz, 1 H, CH), 7.79 (d, *J* = 12.5 Hz, 1 H, CH), 7.86–7.91 ppm (m, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 23.72, 25.22, 28.80, 30.59, 51.53, 106.30, 119.10, 122.33, 126.24, 139.92, 149.54, 152.94, 167.59, 198.37 ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu}$  = 2935, 2851, 1613, 1540, 1346, 1212, 1108, 1002, 784 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>2</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 344.16788; found 344.16822.

**Chromophore 4c:** Aldehyde **9c** (223 mg) and dimedone (350 mg) were dissolved in CHCl<sub>3</sub> (30 mL) and a few drops of piperidine were added. The reaction mixture was heated at 40 °C for 16 h then the solvent was evaporated in vacuo. The crude product was dissolved in EtOAc (5 mL) and precipitated with hexane. The precipitate was filtered off, purified by filtration through a short plug (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/Hex, 2:1), and re-precipitated again from EtOAc/hexane. The product proved unstable on SiO<sub>2</sub>. Yield: 61 mg (13 %); red-violet solid; m.p. 204 °C; *R*<sub>f</sub> = 0.4 (SiO<sub>2</sub>; EtOAc/Hex, 2:1). C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>4</sub>S (467.62): calcd. C 67.35, H 7.11, N 3.00, S 6.66; found C 67.21, H 7.05, N 2.98, S 6.05. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.07 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.74–1.81 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 2.50 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.56 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.58 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.62 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.86 (s, 1 H, CH), 8.14 (s, 1 H, CH), 8.41 ppm (s, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 23.87, 26.03, 28.82, 28.84, 30.32, 30.55, 52.18, 52.58, 53.18, 54.25, 56.37, 119.01, 120.83, 123.00, 125.91, 141.88, 145.57, 152.68, 178.86, 197.48, 197.50, 198.43, 198.45 ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu}$  = 2930, 2860, 1648, 1624, 1467, 1351, 1288, 1233, 1201, 1133, 1116, 955, 646 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>NO<sub>4</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 468.22031; found 468.22239.

**Chromophore 4d:** The title compound was synthesized from di-aldehyde **9d** (276 mg) and dimedone (350 mg) by following general procedure GP2. Yield: 210 mg (40 %); black solid; *R*<sub>f</sub> = 0.85 (SiO<sub>2</sub>; EtOAc/Hex, 2:1). C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>4</sub>S (519.70): calcd. C 70.64, H 7.18, N 2.70, S 6.17; found C 70.31, H 7.29, N 2.47, S 5.59. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.05–1.06 (2xs, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.67–1.69 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.76–1.81 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.49–2.51 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.29–3.31 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.22 (d, *J* = 15 Hz, 1 H, CH), 7.33 (d, *J* = 15 Hz, 1 H, CH), 7.39 (s, 1 H, CHth), 7.74 (t, *J* = 12.5 Hz, 2 H, CH), 7.93 (dd, *J*<sub>1</sub> = 12, *J*<sub>2</sub> = 14.5 Hz, 1 H, CH), 8.03 ppm (dd, *J*<sub>1</sub> = 12.5, *J*<sub>2</sub> = 15 Hz, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 23.76, 25.65, 28.76, 30.40, 52.42, 52.47, 54.13, 55.97, 123.31, 123.41, 123.80, 126.62, 126.92, 129.75, 133.76, 145.39, 146.33, 151.39, 152.45, 168.62, 198.06, 198.36, 199.16, 199.22 ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu}$  = 2934, 2865, 2359, 1642, 1549, 1486, 1367, 1234, 1134, 973, 777 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>NO<sub>4</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 520.25161; found 520.25237.

**Chromophore 5a:** The title compound was synthesized from aldehyde **9a** (195 mg) and Meldrum's acid (172 mg) by following general procedure GP3 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 25 °C. Yield: 128 mg (40 %); orange solid; m.p. 184 °C; *R*<sub>f</sub> = 0.4 (SiO<sub>2</sub>; Hex/EtOAc, 1:2). C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>S (321.39): calcd. C 59.79, H 5.96, N 4.36, S 9.98; found C 59.87, H 6.02, N 4.36, S 9.89. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.71–1.73 (m,

12 H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>), 3.55–3.56 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.28 (d, *J* = 5.2 Hz, 1 H, CHth), 7.56 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H, CHth), 8.22 ppm (s, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 23.77, 25.54, 27.45, 51.56, 92.97, 103.58, 107.98, 122.10, 146.56, 151.91, 163.65, 165.76, 175.00 ppm. FTIR (HATR): ν̄ = 2923, 2854, 1672, 1493, 1372, 1256, 1177, 1005, 929, 770 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>4</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 322.11075; found 322.13881.

**Chromophore 5b:** The title compound was synthesized from aldehyde **9b** (221 mg) and Meldrum's acid (216 mg; 1.5 mmol) by following general procedure GP2 with CH<sub>3</sub>CN at 85 °C for 48 h. Yield: 153 mg (44 %); violet solid; m.p. 213 °C; *R*<sub>f</sub> = 0.6 (SiO<sub>2</sub>; Hex/EtOAc, 1:2). C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>S (347.43): calcd. C 62.23, H 6.09, N 4.03, S 9.23; found C 62.13, H 6.15, N 4.01, S 9.07. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.70–1.73 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>), 3.42–3.45 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.12 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H, CHth), 7.27 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H, CHth), 7.38 (d, *J* = 14 Hz, 1 H, CH), 7.58 (t, *J* = 13.2 Hz, 1 H, CH), 8.00 ppm (d, *J* = 12.8 Hz, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 23.72, 25.30, 27.53, 51.72, 100.88, 103.79, 106.92, 117.59, 125.48, 141.61, 149.09, 157.61, 162.69, 164.97, 168.87 ppm. FTIR (HATR): ν̄ = 2852, 2358, 1673, 1514, 1469, 1410, 1349, 1210, 1138, 1112, 987, 927, 758 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>S [M]<sup>+</sup> 347.11858; found 347.11969.

**Chromophore 5c:** The title compound was synthesized from aldehyde **9c** (222 mg) and Meldrum's acid (360 mg) by following general procedure GP3 with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 25 °C. Yield: 180 mg (38 %); red-violet solid; m.p. 199 °C; *R*<sub>f</sub> = 0.75 (SiO<sub>2</sub>; EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:10). C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>8</sub>S (475.51): calcd. C 58.09, H 5.30, N 2.95, S 5.74; found C 57.02, H 5.04, N 2.72, S 5.91; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.73 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 8 H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>), 1.84–1.86 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.67–3.69 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 8.23 (s, 1 H, CH), 8.35 (s, 1 H, CH), 8.41 ppm (s, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 23.66, 25.99, 27.60, 27.85, 56.85, 102.19, 104.59, 104.62, 107.03, 116.75, 122.44, 147.41, 149.57, 151.53, 160.90, 162.44, 163.99, 179.62 ppm. FTIR (HATR): ν̄ = 2921, 2852, 2364, 1690, 1490, 1356, 1271, 1154, 1020, 920, 787 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>8</sub>S [M]<sup>+</sup> 475.12954; found 475.13067.

**Chromophore 5d:** The title compound was synthesized from di-aldehyde **9d** (276 mg) and Meldrum's acid (360 mg) by following general procedure GP2. Yield: 460 mg (87 %); black solid; *R*<sub>f</sub> = 0.8 (SiO<sub>2</sub>; EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:20). C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>8</sub>S (527.59): calcd. C 61.47, H 5.54, N 2.65, S 6.08; found C 61.21, H 5.64, N 2.64, S 5.91. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.73–1.74 (m, 14 H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>), 1.80–1.85 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.39–3.42 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.27 (d, *J* = 15.6 Hz, 1 H, CH), 7.38 (d, *J* = 14.8 Hz, 1 H, CH), 7.49 (s, 1 H, CHth), 7.77 (dd, *J*<sub>1</sub> = 12, *J*<sub>2</sub> = 14.8 Hz, 1 H, CH), 7.93 (dd, *J*<sub>1</sub> = 12, *J*<sub>2</sub> = 14.8 Hz, 1 H, CH), 8.08 ppm (dd, *J*<sub>1</sub> = 12, *J*<sub>2</sub> = 16 Hz, 2 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 23.68, 25.63, 27.79, 56.11, 104.65, 104.75, 108.20, 108.39, 122.24, 122.68, 128.69, 135.42, 145.75, 146.45, 157.37, 158.49, 161.45, 161.54, 163.60, 163.76, 170.30 ppm. FTIR (HATR): ν̄ = 2931, 2358, 1703, 1556, 1453, 1354, 1277, 1141, 1106, 991, 926, 787, 715 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>8</sub>S [M]<sup>+</sup> 527.16084; found 527.16244.

**Chromophore 6a:** The title compound was synthesized from aldehyde **9a** (195 mg) and *N,N'*-dibutylbarbituric acid (288 mg) by following general procedure GP3 with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 25 °C. Yield: 260 mg (62 %); orange solid; m.p. 172 °C; *R*<sub>f</sub> = 0.8 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetone, 100:5). C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (417.57): calcd. C 63.28, H 7.48, N 10.06, S 7.68; found C 63.32, H 7.52, N 10.04, S 7.61. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 0.93 (t, *J* = 7.5 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.34–1.38 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.60–1.72 (m, 10 H, CH<sub>2</sub>), 3.56–3.57 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.91–3.94 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.31 (d, *J* = 5 Hz, 1 H, CHth), 7.60 (s, 1 H, CHth), 8.30 ppm (s, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 14.09, 20.46,

23.75, 25.55, 30.54, 41.03, 41.77, 51.37, 99.65, 108.25, 122.67, 146.42, 151.92, 151.96, 162.85, 163.90, 174.74 ppm. FTIR (HATR): ν̄ = 2923, 2856, 1632, 1470, 1411, 1248, 1155, 1084, 783 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 418.21589; found 418.21567.

**Chromophore 6b:** Aldehyde **9b** (222 mg) and *N,N'*-dibutylbarbituric acid (288 mg) were dissolved in 1,2-dichloroethane (20 mL) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (255 mg; 2.5 mmol) was added. The reaction mixture was heated to reflux for 6 h, subsequently stirred at 25 °C for 16 h, filtered, and the solvent was evaporated in vacuo. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetone, 60:1). Yield: 248 mg (56 %); black solid; m.p. 148 °C; *R*<sub>f</sub> = 0.4 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (443.60): calcd. C 64.98, H 7.50, N 9.47, S 7.23; found C 64.70, H 7.56, N 9.21, S 6.98. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 0.90–0.93 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.31–1.38 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.56–1.61 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.63–1.70 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.38–3.40 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.88–3.92 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.08 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H, CHth), 7.22 (d, *J* = 4.4 Hz, 1 H, CHth), 7.38 (d, *J* = 13.6 Hz, 1 H, CH), 7.88 (t, *J* = 13.2 Hz, 1 H, CH), 8.01 ppm (d, *J* = 12.8 Hz, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 13.87, 13.90, 20.24, 20.35, 23.53, 25.07, 30.32, 30.40, 40.99, 41.50, 51.47, 106.25, 106.60, 118.06, 125.73, 140.89, 148.86, 151.59, 156.63, 162.49, 163.14, 168.19 ppm. FTIR (HATR): ν̄ = 2936, 2850, 1703, 1632, 1553, 1513, 1401, 1359, 1331, 1214, 1133, 1051, 993, 884, 748 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 444.23154; found 444.23174.

**Chromophore 6c:** The title compound was synthesized from aldehyde **9c** (222 mg) and *N,N'*-dibutylbarbituric acid (600 mg) by following general procedure GP3 at 25 °C for 3 h. Yield: 448 mg (67 %); dark-red solid; m.p. 127 °C; *R*<sub>f</sub> = 0.3 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). C<sub>35</sub>H<sub>49</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S (667.86): calcd. C 62.94, H 7.40, N 10.49, S 4.80; found C 63.19, H 7.62, N 10.20, S 4.61. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 0.93–0.99 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.34–1.43 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.58–1.62 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.76–1.86 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.66–3.68 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.91–3.97 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 8.26 (s, 1 H, CH), 8.46 (s, 1 H, CH), 8.62 ppm (s, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 13.93, 13.98, 20.29, 20.32, 20.35, 20.37, 23.70, 26.09, 30.27, 30.31, 41.31, 41.78, 42.03, 42.35, 56.68, 106.50, 111.33, 118.06, 122.51, 147.09, 149.40, 151.00, 151.25, 152.37, 160.90, 162.28, 162.79, 162.89, 180.13 ppm. FTIR (HATR): ν̄ = 2954, 2870, 1654, 1535, 1389, 1365, 1287, 1149, 1100, 950, 787 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>35</sub>H<sub>50</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 668.34763; found 668.34758.

**Chromophore 6d:** The title compound was synthesized from di-aldehyde **9d** (276 mg) and *N,N'*-dibutylbarbituric acid (600 mg) by following general procedure GP2. Yield: 634 mg (88 %); black solid; *R*<sub>f</sub> = 0.55 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). C<sub>39</sub>H<sub>53</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S (719.94): calcd. C 65.06, H 7.42, N 9.73, S 4.45; found C 65.15, H 7.54, N 9.69, S 4.38. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 0.94–0.97 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.32–1.43 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.58–1.64 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.71–1.81 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.37–3.40 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.90–3.95 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.27 (d, *J* = 13.6 Hz, 1 H, CH), 7.32–7.39 (m, 1 H, CH), 7.52 (s, 1 H, CHth), 8.06–8.12 (m, 3 H, CH), 8.22 ppm (dd, *J*<sub>1</sub> = 12.4, *J*<sub>2</sub> = 14.8 Hz, 1 H, CH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 13.99, 14.03, 20.37, 20.47, 23.75, 25.68, 30.39, 30.46, 41.53, 41.56, 42.06, 56.12, 112.23, 112.51, 122.80, 122.91, 123.24, 129.26, 134.57, 145.35, 146.26, 151.26, 151.30, 156.57, 157.56, 162.00, 162.09, 162.55, 162.70, 169.66 ppm. FTIR (HATR): ν̄ = 2954, 2864, 2360, 1654, 1558, 1496, 1402, 1370, 1152, 1102, 987, 789 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): *m/z* calcd. for C<sub>39</sub>H<sub>54</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 720.37893; found 720.37825.

**Chromophore 7a:** The title compound was synthesized from aldehyde **9a** (196 mg) and *N,N'*-dibutyl-2-thiobarbituric acid (308 mg) by following general procedure GP3 at 25 °C. Yield: 252 mg (58 %); pink-red solid; m.p. 216 °C; *R*<sub>f</sub> = 0.65 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

(433.63): calcd. C 60.94, H 7.21, N 9.69, S 14.79; found C 61.21, H 7.33, N 9.54, S 14.51.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.93–0.96 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36–1.42 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.69–1.75 (m, 10 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.61–3.62 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.45–4.50 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.39 (d,  $J$  = 5 Hz, 1 H, CHth), 7.63 (d,  $J$  = 5 Hz, 1 H, CHth), 8.28 ppm (s, 1 H, CH).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 14.10, 14.15, 20.47, 23.73, 25.66, 29.35, 47.49, 48.36, 51.70, 100.47, 109.59, 123.97, 146.53, 152.83, 161.08, 162.49, 175.84, 178.92 ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu}$  = 2919, 2851, 1630, 1484, 1412, 1381, 1239, 1151, 1105, 995, 947, 886, 778  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  434.19304; found 434.19302.

**Chromophore 7b:** The title compound was synthesized from aldehyde **9b** (221 mg) and *N,N'*-dibutyl-2-thiobarbituric acid (307 mg) by following general procedure GP2 at 40 °C. Yield: 261 mg (57 %); dark-green solid; m.p. 175 °C;  $R_f$  = 0.4 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$  (459.66): calcd. C 62.71, H 7.24, N 9.14, S 13.95; found C 62.69, H 7.31, N 8.98, S 13.81.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.93–0.97 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35–1.43 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.68–1.73 (m, 10 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.47–3.48 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.44–4.48 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.19 (d,  $J$  = 4.8 Hz, 1 H, CHth), 7.33 (d,  $J$  = 4 Hz, 1 H, CHth), 7.46 (d,  $J$  = 13.6 Hz, 1 H, CH), 7.93 (t,  $J$  = 13.2 Hz, 1 H, CH), 8.04 ppm (d,  $J$  = 12.8 Hz, 1 H, CH).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 14.09, 14.11, 20.45, 20.51, 23.69, 25.37, 29.37, 29.42, 47.71, 48.20, 52.00, 106.27, 108.10, 118.89, 126.43, 150.07, 157.26, 161.05, 162.07, 169.99, 178.96 ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu}$  = 2921, 2851, 1633, 1508, 1336, 1206, 1104, 1051, 986  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$  [ $\text{M}$ ] $^+$  459.20087; found 459.20101.

**Chromophore 7c:** The title compound was synthesized from aldehyde **9c** (222 mg) and *N,N'*-dibutyl-2-thiobarbituric acid (640 mg) by following general procedure GP3 at 25 °C. Yield: 440 mg (63 %); dark-brown solid; m.p. 172 °C;  $R_f$  = 0.6 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hex, 4:1).  $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_3$  (699.98): calcd. C 60.05, H 7.06, N 10.00, S 13.74; found C 60.01, H 7.13, N 9.95, S 13.57.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.93–0.99 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35–1.42 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.66–1.70 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78–1.88 (m, 6 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.70–3.73 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.41–4.46 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 8.25 (s, 1 H, CH), 8.44 (s, 1 H, CH), 8.66 ppm (s, 1 H, CH).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 14.02, 14.08, 20.37, 20.39, 20.40, 23.70, 26.21, 29.23, 47.70, 48.34, 48.55, 48.80, 56.83, 107.26, 112.00, 118.95, 123.30, 148.18, 150.37, 153.16, 159.18, 160.59, 161.49, 161.58, 179.11, 179.13, 180.67 ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu}$  = 2927, 2855, 1655, 1529, 1477, 1365, 1281, 1198, 1153, 1118, 948, 783  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_3$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  700.30194; found 700.30096.

**Chromophore 7d:** The title compound was synthesized from di-aldehyde **9d** (276 mg) and *N,N'*-dibutyl-2-thiobarbituric acid (640 mg) by following general procedure GP2 in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Yield: 609 mg (81 %); black solid;  $R_f$  = 0.8 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $\text{C}_{39}\text{H}_{53}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_3$  (752.06): calcd. C 62.28, H 7.10, N 9.31, S 12.79; found C 62.34, H 7.21, N 9.20, S 12.49.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.93–0.98 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35–1.43 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.64–1.82 (m, 14 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.45–3.48 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.41–4.45 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.30 (d,  $J$  = 14.8 Hz, 1 H, CH), 7.35–7.41 (m, 1 H, CH), 7.43 (s, 1 H, CHth), 8.01–8.11 (m, 3 H, CH), 8.22 ppm (dd,  $J_1$  = 12.4,  $J_2$  = 14.4 Hz, 1 H, CH).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 14.01, 14.03, 20.36, 20.43, 23.67, 25.68, 29.26, 29.28, 29.32, 47.90, 47.95, 48.39, 56.16, 112.51, 112.80, 122.62, 123.45, 123.73, 128.98, 135.63, 146.24, 147.05, 157.65, 158.63, 160.25, 160.34, 161.15, 161.29, 170.64, 179.22, 179.25 ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2860, 1663, 1551, 1468, 1371, 1294, 1198, 1154, 1123, 1089, 984, 956, 785  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{39}\text{H}_{53}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_3$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  752.33324; found 752.33270.

**Chromophore 8a:** The title compound was synthesized from aldehyde **9a** (195 mg) and indan-1,3-dione (175 mg) by following general procedure GP3 at 25 °C. Yield: 226 mg (70 %); dark-green-red solid; m.p. 182 °C;  $R_f$  = 0.6 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /EtOAc, 10:1).  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$  (323.41): calcd. C 70.56, H 5.30, N 4.33, S 9.91; found C 70.44, H 5.52, N 4.32, S 9.79.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.70–1.72 (m, 6 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.52–3.54 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.23 (d,  $J$  = 5 Hz, 1 H, CHth), 7.59–7.61 (m, 3 H, CHth+CHind), 7.71 (s, 1 H, CH), 7.75–7.77 ppm (m, 2 H, CHind).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 23.69, 25.36, 51.38, 107.59, 114.70, 121.45, 121.75, 133.40, 133.60, 136.55, 140.34, 141.44, 149.46, 172.78, 190.82, 191.74 ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu}$  = 2922, 2850, 1643, 1561, 1483, 1406, 1376, 1249, 1195, 1103, 1078, 746  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  324.10528; found 324.10454.

**Chromophore 8b:** The title compound was synthesized from aldehyde **9b** (221 mg) and indan-1,3-dione (175 mg) by following general procedure GP2 at 40 °C for 48 h. Yield: 178 mg (51 %); tawny solid; m.p. 204 °C;  $R_f$  = 0.7 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /EtOAc, 20:1).  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$  (349.45): calcd. C 72.18, H 5.48, N 4.01, S 9.18; found C 72.04, H 5.57, N 3.97, S 8.95.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.66–1.71 (m, 6 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.37–3.39 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.06 (t,  $J$  = 4.5 Hz, 1 H, CHth), 7.17 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 1 H, CHth), 7.33 (dd,  $J_1$  = 2,  $J_2$  = 14.5 Hz, 1 H, CH), 7.51 (dd,  $J_1$  = 2.5,  $J_2$  = 12.5 Hz, 1 H, CH), 7.62–7.65 (m, 2 H, CHind), 7.74 (dd,  $J_1$  = 3,  $J_2$  = 14.5 Hz, 1 H, CH), 7.80–7.82 ppm (m, 2 H, CHind).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 23.74, 25.20, 51.51, 106.04, 117.32, 121.67, 122.01, 122.30, 126.15, 133.92, 134.11, 138.98, 140.77, 142.09, 146.04, 146.33, 166.92, 191.37, 191.67 ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu}$  = 2921, 2852, 1642, 1561, 1517, 1418, 1350, 1210, 1101, 1058, 986, 738  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  350.12093; found 350.12039.

**Chromophore 8c:** The title compound was synthesized from aldehyde **9c** (222 mg) and indan-1,3-dione (366 mg) by following general procedure GP3 at 25 °C. Yield: 398 mg (83 %); dark-brown solid; m.p. 243 °C;  $R_f$  = 0.6 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /EtOAc, 10:1).  $\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{NO}_4\text{S}$  (479.55): calcd. C 72.63, H 4.41, N 2.92, S 6.69; found C 72.56, H 4.49, N 2.91, S 6.64.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.78–1.80 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.87–1.89 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.69–3.72 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.68 (s, 1 H, CH), 7.71–7.72 (m, 2 H, CHind), 7.76–7.78 (m, 2 H, CHind), 7.86–7.88 (m, 1 H, CHind), 7.89–7.93 (m, 3 H, CH+CHind), 7.96–7.98 (m, 1 H, CHind), 9.00 ppm (s, 1 H, CH).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 23.83, 25.92, 56.80, 118.75, 121.20, 122.56, 122.88, 123.00, 123.17, 123.45, 123.57, 134.74, 134.97, 134.99, 135.26, 137.74, 140.20, 140.73, 141.80, 142.48, 149.95, 178.48, 189.74, 190.65, 190.66, 191.06 ppm. FTIR (HATR):  $\tilde{\nu}$  = 3070, 2929, 2850, 1676, 1552, 1486, 1383, 1328, 1279, 1179, 1151, 1102, 944, 878, 727, 676  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{NO}_4\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  480.12641; found 480.12666.

**Chromophore 8d:** The title compound was synthesized from di-aldehyde **9d** (256 mg) and indan-1,3-dione (366 mg) by following general procedure GP2 in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Chromophore **8d** is sparingly soluble in chlorinated solvents. Yield: 430 mg (81 %); black gold solid.  $R_f$  = 0.75 ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{CH}_3\text{OH}$ , 50:1).  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{S}$  (531.62): calcd. C 73.56, H 4.74, N 2.63, S 6.03; found C 72.97, H 5.00, N 2.41, S 5.64.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.71–1.74 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81–1.87 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.36–3.39 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.24 (d,  $J$  = 15.2 Hz, 1 H, CH), 7.37 (d,  $J$  = 14.8 Hz, 1 H, CH), 7.50–7.57 (m, 3 H, CH+CHth), 7.72–7.80 (m, 4 H, CHind), 7.86–7.94 (m, 5 H, CH+CHind), 8.05 ppm (dd,  $J_1$  = 12,  $J_2$  = 15.2 Hz, 1 H, CH).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 24.13, 26.08, 56.35, 121.43, 122.02, 122.89, 122.99, 123.07, 123.44, 126.23, 126.40, 129.85, 133.64, 133.66, 135.13, 135.19, 135.25, 135.36, 141.27, 141.30, 142.59, 142.60, 143.21, 144.04, 144.45, 145.61, 168.73, 190.49, 190.66, 191.08, 191.10 ppm. FTIR

(HATR):  $\tilde{\nu} = 3499, 2917, 2850, 1673, 1563, 1478, 1320, 1235, 1154, 1143, 983, 733 \text{ cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB):  $m/z$  calcd. for  $C_{33}H_{26}NO_4S [M + H]^+$  532.15771; found 532.15699.

### Acknowledgments

This research was supported by the Technology Agency of the Czech Republic (TE01020022, Flexprint). M. L. and F. B. are indebted to the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LG 15030).

**Keywords:** Donor–acceptor systems · Chromophores · Structure–activity relationships · Charge-transfer · Electron-withdrawing strength

- [1] W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 924.
- [2] H. Strittmatter, S. Hildbrand, P. Pollak, Malonic Acid and Derivatives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **2012**, *22*, p. 157–174.
- [3] a) P. Pollak, G. Romeder, Malonic Acid and Derivatives. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. **2000**, p. 1–22.
- [4] a) R. Menegatti, "Green Chemistry – Aspects for the Knoevenagel Reaction", in *Green Chemistry - Environmentally Benign Approaches* (Eds.: M. Kidwai, N. K. Mishra), InTech, Rijeka, **2012**, 13–32; b) G. Jones, "The Knoevenagel Condensation" in *Organic Reactions* (Ed.: S. E. Denmark), John Wiley & Sons, Hoboken, **2011**, p. 204–599; c) A. M. Asiri, S. A. Khan, H. M. Basisi, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 6092–6105.
- [5] a) S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 923–1386; b) R. D. Miller, E. A. Chandross, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1–574; c) G. S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1245–1330; d) Y. Ohmori, *Laser Photonics Rev.* **2010**, *4*, 300–310.
- [6] a) J. Kulhánek, F. Bureš, J. Opršal, W. Kuznik, T. Mikysek, A. Růžička, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 422–431; b) P. D. Jarowski, Y. Mo, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 17214–17221; c) H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2482–2506; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2536; d) J. Y. Lee, K. S. Kim, B. J. Mhin, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9484–9489; e) F. Bureš, O. Pytela, M. Kivala, F. Diederich, *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 274–281.
- [7] F. Bureš, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826–58851.
- [8] a) H. S. Nalwa, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 341–358; b) T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2175–2189; c) D. F. Eaton, *Science* **1991**, *253*, 281–287; d) L. R. Dalton, P. A. Sullivan, D. H. Bale, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 25–55.
- [9] a) P. Batail, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4887–4890; b) S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiern, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070–4098; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4138.
- [10] a) K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597–606; b) K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 246–252; c) L. Giribabu, M. Chandrasekharan, M. L. Kantham, V. G. Reddy, D. Satyanarayana, O. S. Rao, P. Y. Reddy, *Indian J. Chem. Sect A* **2006**, *45*, 629–634; d) G. Li, K.-J. Jiang, Y.-F. Li, S.-L. Li, L.-M. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11591–11599; e) K. Srinivas, K. Yesudas, K. Bhanuprakash, V. J. Rao, L. Giribabu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20117–20126; f) K. S. V. Gupta, J. Zhang, G. Marotta, M. A. Reddy, S. P. Singh, A. Islam, L. Han, F. De Angelis, M. Chandrasekharan, M. Pastore, *Dyes Pigm.* **2015**, *113*, 536–545; g) G. S. Reddy, S. Ramkumar, A. M. Asiri, S. Anandan, *Spectrochim. Acta Part A* **2015**, *145*, 531–539; h) Y. Wu, W. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2039–2058.
- [11] F. Freeman, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 591–624.
- [12] a) M. Kivala, F. Diederich, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 235–248; b) F. Bureš, W. B. Schweizer, J. C. May, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, I. Biaggio, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5378–5387; c) J. C. May, I. Biaggio, F. Bureš, F. Diederich, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 251106; d) F. Bureš, O. Pytela, F. Diederich, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 155–162; e) F. Bureš, W. B. Schweizer, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 994–1004; f) Y.-L. Wu, F. Bureš, P. D. Jarowski, W. B. Schweizer, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9592–9605; g) F. Bureš, O. Pytela, M. Kivala, F. Diederich, *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 274–281; h) A. Wojciechowski, M. M. M. Raposo, M. C. R. Castro, W. Kuznik, I. Fuks-Janczarek, M. Pokladko-Kowar, F. Bureš, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2014**, *25*, 1745–1750.
- [13] F. Bureš, *Chem. Listy* **2013**, *107*, 834–842.
- [14] D. Cvejn, E. Michail, I. Polyzos, N. Almonasy, O. Pytela, M. Klikar, T. Mikysek, V. Giannetas, M. Fakis, F. Bureš, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7345–7355.
- [15] a) W. Zou, Y. Liu, Q. Jia, Z. Ge, *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1522–1526; b) R. V. Pereira, M. H. Gehlen, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *426*, 311–317; c) C. Coluccini, A. K. Sharma, M. Caricato, A. Sironi, E. Cariati, S. Rightetto, E. Tordin, C. Botta, A. Forni, D. Pasini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1666–1674; d) H. Mokbel, F. Dumur, S. Telitel, L. Vidal, P. Xiao, D.-L. Versace, M.-A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.-P. Fouassier, D. Gignes, J. Toufaily, T. Hamieh, J. Lalevéé, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5679–5687; e) M. Caricato, C. Coluccini, D. A. Vander Griend, A. Forni, D. Pasini, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 2792–2799; f) R. V. Pereira, M. H. Gehlen, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7539–7546.
- [16] a) P. Flores, M. C. Rezende, F. Jara, *Dyes Pigm.* **2004**, *62*, 277–281; b) S. E. Boiadjev, D. A. Lightner, *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*, 503–511; c) L. A. Crawford, H. McNab, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2009**, *74*, 995–1009; d) S. Wang, S.-H. Kim, *Dyes Pigm.* **2009**, *80*, 314–320; e) K. Kowalski, Ł. Szczupak, J. Skiba, O. S. Abdel-Rahman, R. F. Winter, R. Czerwieniec, B. Therrien, *Organometallics* **2014**, *33*, 4697–4705.
- [17] a) Y. Nagao, T. Sakai, K. Kozawa, T. Urano, *Dyes Pigm.* **2007**, *73*, 344–352; b) M. C. Rezende, P. Campodonico, E. Abuin, J. Kossanyi, *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, *57*, 1183–1190; c) S.-H. Kim, Y.-S. Kim, D.-H. Lee, Y.-A. Son, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *550*, 240–249.
- [18] a) M. A. N. Razvi, A. H. Bakry, S. M. Afzal, S. A. Khan, A. M. Asiri, *Mater. Lett.* **2015**, *144*, 131–134; b) S. M. Lee, W. S. Jahng, J. H. Lee, B. K. Rhee, K. H. Park, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *411*, 496–500; c) J. Garín, J. Orduna, J. I. Rupérez, R. Alcalá, B. Villacampa, C. Sánchez, N. Martín, J. L. Segura, M. González, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3577–3580; d) R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3143–3146; e) B. R. Cho, J. T. Je, S. J. Lee, S. H. Lee, H. S. Kim, S. J. Jeon, O.-K. Song, C. H. Wang, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 2141–2144; f) X. Zhou, A.-M. Ren, J.-K. Feng, X.-J. Liu, C.-C. Shu, *Chin. J. Chem.* **2004**, *22*, 38–46.
- [19] M. El-Sayed, S. Spange, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 264–270.
- [20] a) K. Zhou, H. Fu, L. Feng, M. Cui, J. Dai, B. Liu, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 11665–11668; b) H. Lee, M. Y. Berezin, K. Guo, J. Kao, S. Achilefu, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 29–32.
- [21] F. Wu, L. Zhu, S. Zhao, Q. Song, C. Yang, *Dyes Pigm.* **2016**, *124*, 93–100.
- [22] a) S. Yagai, *J. Photochem. Photobiol. C* **2006**, *7*, 164–182; b) R. B. K. Siram, K. Tandy, M. Horecha, P. Formanek, M. Stamm, S. Gevorgyan, F. C. Krebs, A. Kiriy, P. Meredith, P. L. Burn, E. B. Namdas, S. Patil, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14369–14376; c) R. Schmidt, M. Stolte, M. Grüne, F. Würthner, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3766–3776.
- [23] M. Klikar, F. Bureš, O. Pytela, T. Mikysek, Z. Padělková, A. Barsella, K. Dorkenoo, S. Achelle, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 4230–4240.
- [24] M. Klikar, I. V. Kityk, D. Kulwas, T. Mikysek, O. Pytela, F. Bureš, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 1459–1472.
- [25] R. Nazir, B. Thorsted, E. Balčiunas, L. Mazur, I. Deperasińska, M. Samoć, J. Brewer, M. Farsari, D. T. Gryko, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 167–177.
- [26] a) P. Solanke, F. Bureš, O. Pytela, J. Kulhánek, Z. Padělková, *Synthesis* **2013**, 45, 3044–3051; b) P. Solanke, F. Bureš, O. Pytela, M. Klikar, T. Mikysek, L. Mager, A. Barsella, Z. Růžičková, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 5339–5349.
- [27] H. Hartmann, S. Scheithauer, *J. Prakt. Chem.* **1969**, *311*, 827–843.
- [28] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1091–1104.
- [29] a) I. M. Downie, E. J. Martyn, H. Heaney, K. F. Shuaibar, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 4015–4034; b) J. A. Clarke, O. Meth-Cohn, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4705–4708.
- [30] F. Texier-Boullet, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4927–4928.
- [31] a) C. W. Bird, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 89–92; b) C. W. Bird, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1409–1414; c) S. I. Kotelevskii, O. V. Prezhdo, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5715–5729; d) T. M. Krygowski, H. Szatyłowicz, O. A. Stasyuk, J. Dominikowska, M. Palusiak, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6383–6422.
- [32] A. A. Isse, A. Gennaro, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7894–7899.
- [33] OPChem, O. Pytela, version 8.1, webpage: <http://bures.upce.cz/OPgm>.



- [34] a) D. Cvejn, E. Michail, K. Seintis, M. Klikar, O. Pytela, T. Mikysek, N. Almonasy, M. Ludwig, V. Giannetas, M. Fakis, F. Bureš, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 12819–12828; b) L. Yan, X. Chen, Q. He, Y. Wang, X. Wang, Q. Guo, F. Bai, A. Xia, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 8693–8705; c) F. Terenziani, C. Le Droumaguet, C. Katan, O. Mongin, M. Blanchard-Desce, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 723–734.
- [35] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Menucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.

Received: January 18, 2017



Cite this: *New J. Chem.*, 2017, 41, 1459

## Multipodal arrangement of push–pull chromophores: a fundamental parameter affecting their electronic and optical properties†

M. Klikar,<sup>a</sup> I. V. Kityk,<sup>b</sup> D. Kulwas,<sup>b</sup> T. Mikysek,<sup>c</sup> O. Pytela<sup>a</sup> and F. Bureš<sup>\*a</sup>

A series of model push–pull molecules with linear, quadrupolar, and tripodal arrangements, a varyingly substituted amino donor, two acceptors, and a partially extended  $\pi$ -system has been prepared. Two peripheral electron acceptors, namely *N,N'*-dibutylbarbituric acid and dicyanovinyl, were employed. The fundamental properties of 24 push–pull chromophores were investigated by differential scanning calorimetry, electrochemistry, one-photon absorption spectroscopy, photoinduced piezooptics, and were supported by DFT calculations. Thorough structure–property relationships were elucidated, while a significant influence of the structural arrangement/branching on the electronic and optical properties has been revealed. The fundamental optoelectronic properties of push–pull molecules are affected by their arrangement (linear/quadrupolar/tripodal), the peripheral acceptor attached, extension and planarization of the  $\pi$ -system, and also by the type of auxiliary *N*-substituent.

Received (in Montpellier, France) 22nd September 2016.  
Accepted 12th December 2016

DOI: 10.1039/c6nj02994a

www.rsc.org/njc

### Introduction

In the last two decades, organic push–pull chromophores have become very popular materials used in many areas of chemistry and materials sciences.<sup>1</sup> However, their predominant and historically most frequent application is in nonlinear optics (NLO).<sup>2</sup> Push–pull molecules can generally be designed towards second- and third-order NLO. While the former is described by second-rank polar tensors and require macroscopic charge density acentricity, third-order NLO is described by third-rank polar tensors, which, from a phenomenological point of view, may occur both in centrosymmetrical and non-centrosymmetrical media.<sup>3</sup> Among several known nonlinear optical effects, particular attention is currently being devoted to the third harmonic generation (THG), two- and multiphoton absorption (2PA and MPA), electro-optic Kerr effect and piezooptical effects.<sup>4</sup> Beside common NLO applications, organic push–pull chromophores are currently being used as two- or multiphoton absorbers,<sup>5</sup>

active materials for optical devices such as organic photovoltaic cells (OPVCs),<sup>6</sup> organic light-emitting diodes (OLEDs),<sup>1d</sup> dye-sensitized solar cells (DSSCs),<sup>7</sup> and bulk-heterojunction solar cells (BHJSCs).<sup>8</sup> Push–pull molecules also exhibit semiconducting properties<sup>9</sup> with prospective application in organic field-effect transistors (OFETs).<sup>10</sup> The increased popularity of organic push–pull NLO-phores results from their unique intrinsic properties.

A typical push–pull molecule is made of a  $\pi$ -conjugated backbone of multiple bonds ( $\pi$ -linker) end-capped with electron donor (D) and acceptor (A) groups. This D– $\pi$ –A arrangement enables effective charge transport between the given donor and acceptor through the  $\pi$ -linker, the so-called intramolecular charge transfer (ICT). The ICT strongly polarizes the whole D– $\pi$ –A system, increases its ground state dipole moment as well as the difference in dipole moments between the ground and excited states.<sup>11</sup> Consequently, push–pull chromophores with enhanced ICT possess higher microscopic hyperpolarizabilities, however their further application is often restrained by limited stability with respect to laser power densities.<sup>12</sup> Until now, many  $\pi$ -conjugated backbones, electron donors and acceptors have been utilized to build powerful push–pull systems with enhanced NLO responses defined by their large microscopic hyperpolarizability coefficients.<sup>13</sup>

Compared to inorganic materials, a dominant advantage of organic push–pull systems can be seen in their facile and relatively inexpensive/manifold synthesis, well-defined structure, and tunable (opto)electronic properties. The latter property tuning of fundamental parameters such as the position of the longest-wavelength absorption maxima, the HOMO–LUMO gap,

<sup>a</sup> Institute of Organic Chemistry and Technology, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, Pardubice, 53210, Czech Republic. E-mail: filip.bures@upce.cz

<sup>b</sup> Faculty of Electrical Engineering, Institute of Electronic Systems, Czestochowa University of Technology, Armii Krajowej 17, Czestochowa, 42-201, Poland

<sup>c</sup> Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, Pardubice 53210, Czech Republic

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthetic details, CV curves, UV/Vis absorptions spectra, DSC curves, DFT-derived HOMO/LUMO localizations, data correlations and NMR spectra. See DOI: 10.1039/c6nj02994a

and the dipole moment as well as solubility and thermal stability can be achieved through a variation of the particular part of the D- $\pi$ -A system ( $\pi$ -linker, donor, acceptor, arrangement, planarity, etc.).<sup>14</sup>

Beside ordinary electron acceptors such as substituents with -M and -I effects, more complex electron withdrawing moieties are also frequently being used. In this respect, dicyanovinyl (DCV) is considered as a very powerful withdrawing group easily introducible *via* Knoevenagel condensation of malonodinitrile with carbonyl compounds.<sup>15</sup> *N,N'*-Dialkylbarbituric acid (BA) represents another heterocyclic, very robust, and powerful electron acceptor based on malonic acid.<sup>16</sup>

On the other hand, the D-part of push-pull molecules very often involves an amine group.<sup>14</sup> *N,N'*-Dialkylamino is considered as one of the most efficient electron releasing group used for the construction of linear push-pull molecules.<sup>17</sup> Higher multipodal chromophore arrangements such as quadrupolar and octupolar are achieved on di- or triphenylamine (DPA and TPA) donors. These central electron releasing moieties equipped with peripheral DCV and BA acceptors have been shown to be very powerful charge-transfer chromophores exhibiting strong absorption and emission in the visible/near IR region of the spectra, solvatochromic behavior, a narrowed HOMO-LUMO gap, and noticeable nonlinearities. These features predestinate them as fluorophores for OLEDs, 2PA absorbers, ion sensors, and probes for bio-imaging.<sup>18</sup>

Recently, our research group focused on model push-pull molecules containing a TPA central donor with various peripheral cyano withdrawing units. These molecules showed remarkable nonlinear optical properties, 2PA in particular.<sup>19</sup> Within these initial studies on very popular TPA derivatives, we have also preliminarily focused on the branching effect. According to the current state of the art, not much attention has been devoted to the comparison of push-pull molecules with linear, quadrupolar, and tripodal arrangements built on an identical *N,N'*-dialkyl(aryl)-anilino donor.<sup>20</sup> For these reasons, we report herein a complex study that compares the fundamental properties of gradually branched push-pull molecules derived from TPA and its amino analogues. Twenty four model chromophores 1–24 (Fig. 1) with systematically altered structures were designed, synthesized, and further investigated to thoroughly elucidate the structure-property relationships. Chromophores 1–24 possess a systematically extended  $\pi$ -conjugated system, altered acceptors, and increased degree of branching (multipodality).

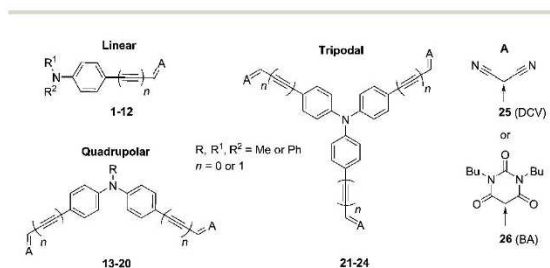


Fig. 1 Target molecules 1–24 with linear, quadrupolar, and tripodal arrangements.

While *N,N'*-dialkyl(aryl)-anilines were used as electron donors, malonodinitrile 25 and *N,N'*-dibutylbarbituric acid 26 acted as electron withdrawing moieties. The impact of these structural changes in 1–24 was investigated by electrochemistry, UV/Vis absorption spectroscopy, IR spectroscopy, and differential scanning calorimetry. The photoinduced piezooptics, a parametrical third-order optical effect described by fourth-rank polar tensors, was also studied. The photoinduction favors enhanced polarizabilities of both electronic and phonon sub-systems. The aforementioned experimental data were further supported by the results obtained from DFT calculations.

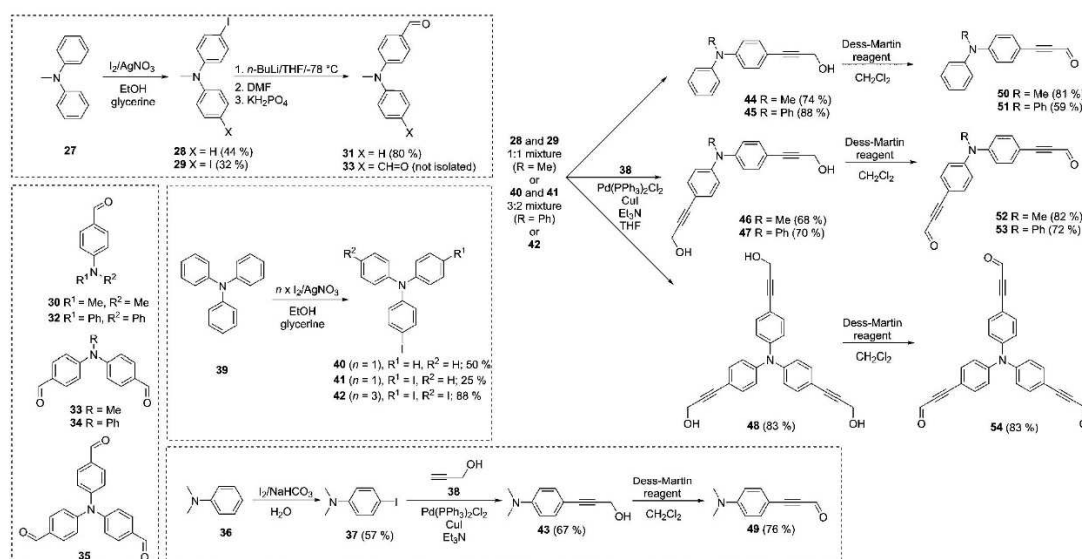
## Result and discussion

### Synthesis

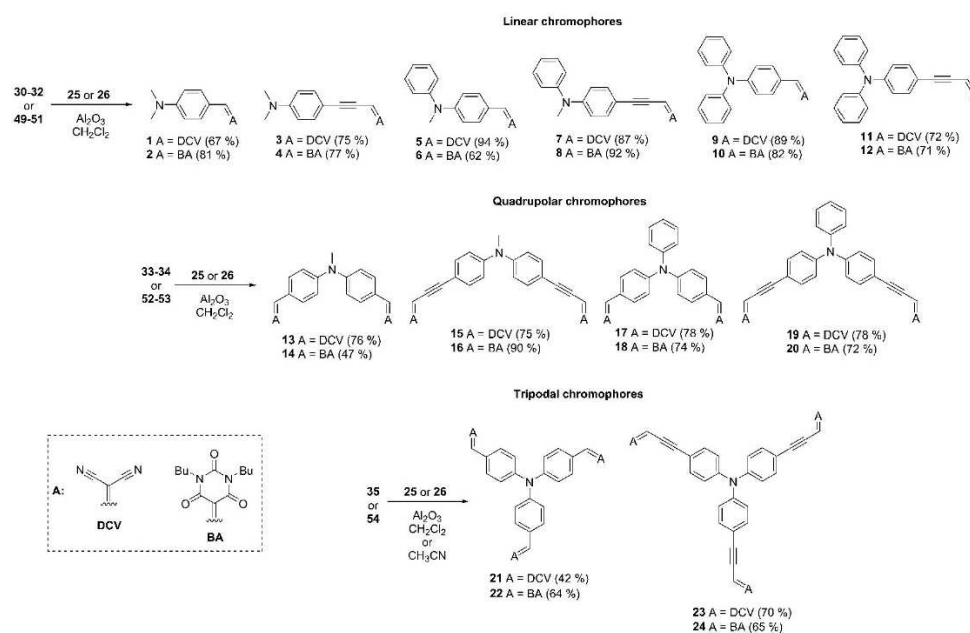
In general, target compounds 1–24 were prepared by two general pathways. The synthesis of chromophores with a less extended  $\pi$ -linker without triple bond(s) utilizes aromatic aldehydes 30–35. While aldehydes 30 and 32–35 are commercially available, aldehyde 31 was prepared from methyldiphenylamine 27. Its iodination using the  $I_2/AgNO_3$  system<sup>21</sup> afforded both mono- and diiododiphenylamines 28 and 29. This inseparable mixture was further subjected to lithiation with *n*BuLi at  $-78$  °C and subsequent formylation with DMF providing 31 in 80% yield. The simultaneously formed aldehyde 33 was discarded as a by-product (Scheme 1). The pairs of chromophores 1/2, 5/6, 9/10, 13/14, 17/18, and 21/22 were prepared *via*  $Al_2O_3$  catalyzed Knoevenagel condensation of aldehydes 30–35 with malonodinitrile 25 or *N,N'*-dibutylbarbituric acid 26 in satisfactory yields of 42–94% (Scheme 2). The latter BA derivative was prepared according to our procedure.<sup>16a,22,23</sup> This facile reaction sequence provided twelve variously arranged chromophores with two terminal acceptors.

The synthesis of chromophores 3, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 16, 19, 20, 23, and 24 bearing an additional acetylenic spacer started with the preparation of extended aldehydes 49–54 (Scheme 1). These aldehydes were synthesized by Sonogashira cross-coupling of the corresponding iodo derivatives with propargyl alcohol 38. Iodination of allyl(aryl)amines 27, 36, and 39 with the  $I_2/AgNO_3(NaHCO_3)$  system<sup>21,24</sup> afforded compounds 28–29, 37 and 40–42 in reasonable yields.

The degree of iodination was controlled by the amount of  $I_2$  used. Similarly to 28–29, mono and diiodotriphenylamines 40–41 were obtained as inseparable mixtures, which however smoothly underwent a Sonogashira reaction with 38 under standard catalytic conditions ( $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ , CuI, and  $Et_3N$ )<sup>25</sup> to afford alcohols 46–47 in yields of 68–70%. All the prepared alcohols 43–48 were easily separable by column chromatography and could be subsequently oxidized to aldehydes 49–54 in 59–83% yields by using the Dess–Martin reagent.<sup>26</sup> The final step was again  $Al_2O_3$ -catalyzed Knoevenagel condensation with 25 and 26 providing all the remaining chromophores. It should be noted that the Knoevenagel reaction on extended aldehydes 49–54 proved to be facile and gave generally higher yields than the reaction on aryl aldehydes 30–35. The experimental details



Scheme 1 Synthetic pathways towards desired aldehydes **31** and **49–54**. Dess–Martin reagent = 1,1,1-tris(acetoxy)-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3-(1*H*)-one.



Scheme 2 Final Knoevenagel condensation giving target chromophores **1–24**.

and spectral characterizations of all intermediates **28–29**, **31**, **37**, and **40–54** are given in the ESI.†

According to the structural features of chromophores **1–24**, we can divide them into the following sub-groups:

- chromophores with DCV (odd numbers) or BA (even numbers) acceptor units,

- chromophores with (3, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 16, 19, 20, 23, and 24) or without (1, 2, 5, 6, 9, 10, 13, 14, 17, 18, 21, and 22) an additional acetylenic spacer linked to the acceptor,

- chromophores with various degrees of branching: linear (**1–12**), quadrupolar (**13–20**), and tripodal (**21–24**).

In addition, molecules **1–12** and **13–20** possess systematically varied substituents appended to the amino donor (Me or Ph), which would also affect the donor strength and overall extension of the  $\pi$ -system.

### Thermal properties

The thermal behaviour of compounds **1–24** was studied by differential scanning calorimetry (DSC). Fig. 2 shows thermograms of three representative compounds **7**, **12**, and **24**, while Table 1 lists all the measured melting points ( $T_m$ ) and temperatures of thermal decompositions ( $T_d$ ). For all DSC curves see the ESI.† The measured melting points of **1–24** range from 108 to 226 °C and the temperature of decomposition was estimated within the range of 115–396 °C. Compound **1** exhibited a very sharp peak of melting/crystallization at 182/147 °C and subsequent evaporation accompanied by partial decomposition at 332 °C. Compound **9** exhibited a similar behaviour but a complete evaporation at 434 °C with partial decomposition at 392 °C was observed. For chromophore **2**, the sharp peaks of melting (163 °C), crystallization (148 °C), and decomposition (258 °C) were preceded by that of moisture/solvent desorption at 100–120 °C. Compounds **3**, **8**, **11** and **12** showed very gradual decomposition within the range of 70 °C followed by their melting. For **4**, **7**, **15**, and **19**, the melting process was terminated by an immediate rapid decomposition. The endothermic glass transition about 220 °C and a typical exothermic decomposition of compounds **6** and **14** was observed, however their decomposition was also accompanied by an endothermic curving induced probably by their intensive evaporation. For chromophores **13** and **14**, a typical monotropic solid–solid transition of metastable crystals was observed at 195 and 120 °C. The relatively weak and broad endothermic peaks in the range of 55–80 and 105–125 °C were recorded for **16**, **20**, **22**, **23**, and **18**, respectively. These extended chromophores proved difficult to crystallize and rather represent solidified glassy materials. Hence, the wide peaks most likely represent glass or solid–solid transitions. On the contrary, compound **24** showed a very sharp peak of decomposition at 174 °C.

In summary, we can deduce the following outcomes from the DSC measurements:

- Chromophore branching reduces their capability to crystallize (especially for those bearing BA acceptor units with long aliphatic butyl chains).

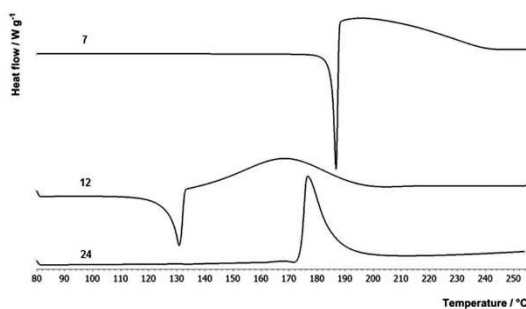


Fig. 2 Representative DSC curves of compounds **7**, **12**, and **24** determined at a scanning rate of 3 °C min<sup>-1</sup> under N<sub>2</sub>.

- Some of the quadrupolar and most tripodal chromophores showed glass or solid–solid transitions followed by decomposition without melting.

- Compared to BA derivatives, DCV-terminated molecules showed higher melting points and temperatures of decomposition.

- A very significant reduction of the decomposition temperature of about 100–200 °C was observed for derivatives with an additional acetylenic spacer (decomposition occurred either immediately or shortly after melting).

- Chromophores without triple bond(s) are stable even in a liquid state.

Hence, the highest melting point and temperature of decomposition were measured for linear **9**, quadrupolar **17** and tripodal **21** bearing DCV acceptor moieties, a  $\pi$ -linker without triple bonds and a TPA central unit.

### Electrochemistry

Electrochemical measurements of chromophores **1–24** were carried out in *N,N*-dimethylformamide containing 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> in a three-electrode cell by cyclic voltammetry (CV), rotating disk voltammetry (RDV), and polarography. The working electrode was a platinum disk (2 mm in diameter) for CV and RDV experiments. A saturated calomel electrode (SCE) separated by a bridge filled with a supporting electrolyte and a Pt wire were used as the reference and auxiliary electrodes. All potentials are given vs. SCE. The acquired data are summarized in Table 1, and the representative CV diagrams of compounds **9**, **10** and **18** are given in the ESI.†

The half-wave potentials of the first oxidation and reduction ( $E_{1/2(\text{ox1})}$  and  $E_{1/2(\text{red1})}$ ) were found within the range of 0.98 to 1.40 and  $-1.29$  to  $-0.75$  V, respectively. The first oxidation and reduction are typical one-electron processes, followed by subsequent oxidations and reductions, and are obviously a function of the used acceptor and donor, chromophore arrangements as well as nature of the  $\pi$ -linker (Table 1).

While the first oxidation takes place predominantly on the amino donor, the first reduction is mostly situated on the DCV or BA acceptors and the adjacent  $\pi$ -linker. The measured half-wave potentials were further recalculated to the energies of the HOMO and the LUMO (Table 1).<sup>27</sup> From the measured electrochemical data of **1–24**, we can draw the following conclusions and structure–property relationships:

- When going from linear to quadrupolar and tripodal chromophores, the first oxidation/reduction potentials shift steadily to more positive values. In general, chromophore branching/multipodality (number of the acceptors attached to the central amino donor) does not affect the absolute values of the HOMO–LUMO gap (e.g.  $\Delta E$  of 1.95 eV for **12**, **20**, and **24**, Fig. 3a). The branching shifts the HOMO and LUMO levels more deeply instead.

- Replacement of the DCV by the BA acceptor is accompanied by a decrease and increase of the first oxidation and reduction potentials, respectively. The energy level diagram in Fig. 3b illustrates the impact of both acceptors on the pairs of chromophores **1/2** (linear), **13/14** (quadrupolar), and **21/22** (tripodal). While the acceptor replacement affects both HOMO

Table 1 Summary of the thermal, electrochemical, linear and nonlinear optical properties of 1–24

Compound	$T_m^a$ (°C)	$T_d^b$ (°C)	$E_{1/2(\text{ox})}^c$ (V)	$E_{1/2(\text{red})}^c$ (V)	$\Delta E^c$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}^e$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^e$ (eV)	$\lambda_{\text{max}}^{Af}$ (nm eV <sup>-1</sup> )	$\epsilon_{\text{max}}^{Af}$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	PO × 10 <sup>-14</sup> g (m <sup>2</sup> N <sup>-1</sup> )
1	182	332	1.11	-1.29	2.40	-5.54	-3.14	433/2.86	58 450	3.01
2	163	258	1.02	-1.19	2.21	-5.45	-3.24	461/2.69	59 200	3.18
3	131	139	1.03	-0.93	1.96	-5.46	-3.50	479/2.59	48 550	3.30
4	143	149	0.98	-0.90	1.88	-5.41	-3.53	503/2.47	37 650	3.93
5	115	346	1.17	-1.22	2.39	-5.60	-3.21	432/2.87	48 250	2.81
6	142	286	1.10	-1.09	2.19	-5.53	-3.34	460/2.70	46 750	3.06
7	185	187	1.13	-0.91	2.04	-5.56	-3.52	474/2.62	45 050	3.16
8	119	127	1.06	-0.86	1.92	-5.49	-3.57	497/2.49	31 500	3.90
9	139	392	1.21	-1.13	2.34	-5.64	-3.30	442/2.81	30 600	3.15
10	108	357	1.15	-1.03	2.18	-5.58	-3.40	468/2.65	25 350	2.86
11	178	184	1.15	-0.88	2.03	-5.58	-3.55	481/2.58	37 550	3.01
12	126	138	1.12	-0.83	1.95	-5.55	-3.60	501/2.48	36 450	3.12
13	206	340	1.29	-0.96	2.25	-5.72	-3.47	468/2.65	40 100	3.19
14	134	277	1.16	-0.92	2.08	-5.59	-3.51	486/2.55	40 250	3.09
15	182	189	1.33	-0.81	2.14	-5.76	-3.62	488/2.54	46 750	3.15
16	—	115	1.14	-0.78	1.92	-5.57	-3.65	509/2.44	50 050	3.16
17	226	396	1.33	-0.97	2.30	-5.76	-3.46	475/2.61	49 650	3.21
18	—	260	1.20	-0.92	2.12	-5.63	-3.51	503/2.47	51 350	3.32
19	195	201	1.25	-0.79	2.04	-5.68	-3.64	497/2.49	51 100	3.16
20	—	153	1.18	-0.77	1.95	-5.61	-3.66	517/2.40	53 600	4.13
21	218	373	1.38 <sup>d</sup>	-0.92 <sup>d</sup>	2.30	-5.81	-3.51	460/2.70	89 700	3.20
22	—	281	1.26	-0.89	2.15	-5.69	-3.54	496/2.50	68 250	3.14
23	—	182	1.40 <sup>d</sup>	-0.75 <sup>d</sup>	2.15	-5.83	-3.68	483/2.57	88 600	3.12
24	—	174	1.20	-0.75	1.95	-5.63	-3.68	509/2.44	77 850	3.35

<sup>a</sup>  $T_m$  = melting point (the point of intersection of a baseline before the thermal effect with a tangent). <sup>b</sup>  $T_d$  = thermal decomposition (pyrolysis in N<sub>2</sub> atmosphere). <sup>c</sup>  $E_{1/2(\text{ox})}$  and  $E_{1/2(\text{red})}$  are the half-wave potentials of the first oxidation and reduction, respectively; all potentials are given vs. SCE;  $\Delta E = E_{1/2(\text{ox})} - E_{1/2(\text{red})}$ ; scan rate = 100 mV s<sup>-1</sup> for CV. <sup>d</sup> Only peak potentials, RDV records cannot be evaluated due to inhibition of the electrode. <sup>e</sup>  $-E_{\text{HOMO/LUMO}} = E_{1/2(\text{ox/red})} + 4.429$  (ref. 27). <sup>f</sup> Measured in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>g</sup> Maximal achieved photoinduced piezooptical coefficients at a cw He-Ne laser probing wavelength of 1150 nm. The data are presented with corrections in scattering background.

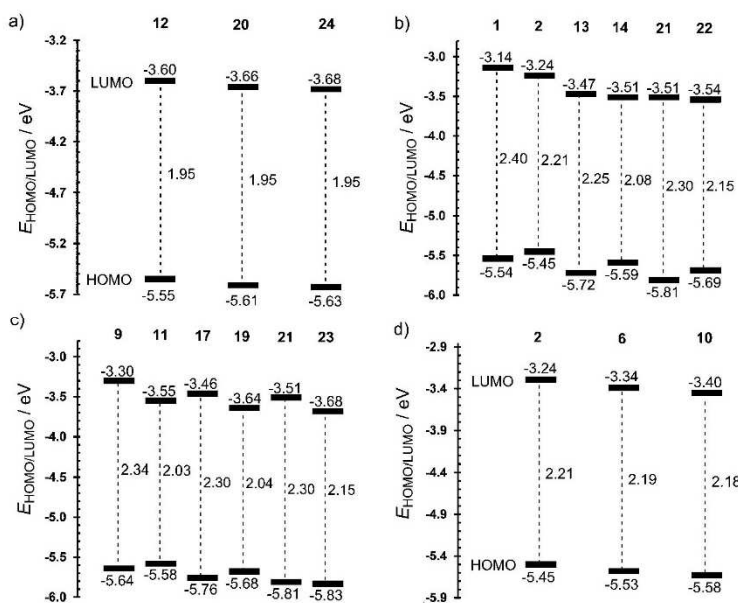


Fig. 3 Energy level diagrams illustrating the effect of branching/multipodality (a), impact of the acceptor (b), extension of the  $\pi$ -system (c), and the auxiliary  $N$ -substituent (d).

and LUMO levels for linear molecules 1 and 2, its impact on the LUMO of branched molecules is diminished. Hence, the LUMO

levels of 13/14 and 21/22 are almost identical and principal changes are seen in the HOMO.

• Extension of the  $\pi$ -linker by an additional electronegative acetylenic spacer is accompanied by a similar reduction of the  $\Delta E$  as seen for the DCV  $\rightarrow$  BA replacement. This is demonstrated in Fig. 3c for 9/11, 17/19, and 21/23. However, in contrast to the aforementioned variation of the acceptor, the HOMO becomes steady with an increased number of branches and the HOMO-LUMO gap is mostly dictated by the LUMO.

• Auxiliary substituents attached to the amino donor (Me or Ph) affect the electrochemical behaviour of 1–24 in a very similar way as branching. The energy level diagram of chromophores 2, 6, and 10 shown in Fig. 3d depicts their almost identical gap ( $\Delta E \sim 2.2$  eV) and gradually lowered HOMO/LUMO levels.

The aforementioned observations imply that the electrochemical behaviour of 1–24 can be systematically tuned both in terms of its absolute value ( $\Delta E$ ) as well as frontiers of the gap ( $E_{\text{HOMO}}$  and  $E_{\text{LUMO}}$ ).

### One photon absorption

All target chromophores 1–24 are intensely coloured solids with colours ranging from yellow to purple. Hence, linear optical properties were examined by UV-Vis spectroscopy. Some chromophores showed very weak fluorescence, most of them none (especially those with the BA acceptor), and, therefore the emission properties of 1–24 were not investigated. The longest-wavelength absorption maxima  $\lambda_{\text{max}}$  as well as molar absorption coefficients

$\epsilon_{\text{max}}$  are summarized in Table 1. All absorption spectra are found in the ESI.† The longest-wavelength absorption maxima  $\lambda_{\text{max}}$  range from 432 nm to 517 nm with molar absorption coefficients  $\epsilon_{\text{max}}$  of  $25\text{--}90 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . In a similar way as above, the fundamental structure–property relationships can be elucidated:

• Linear chromophores 1–12 always exhibited one CT-band, whose position ranges from 432 to 503 nm.

• The absorption spectra of quadrupolar chromophores 13–20 showed two peaks. Beside the main peak (468–517 nm), a shoulder located on the high-energy side of the main peak ( $\sim 400$  nm) is observed. This splitting results from the coupling between branches and can be explained by the Frenkel exciton model.<sup>19d</sup>

• Accordingly, the absorption spectra of tripodal molecules should exhibit three bands (excited states). However, two states are degenerated and lie on the low-energy side of the corresponding linear chromophore's excited state, while the third one is located on the high-energy side and is predicted to have zero oscillator strength. As a result, tripodal molecules 21–24 showed one intense CT-band with the position ranging from 460 to 509 nm.

• Hence, when going from linear to quadrupolar and tripodal chromophores, the CT-bands can be either single or structured with an increased molar absorption coefficient (e.g. from 10 to 21 is  $\Delta \epsilon_{\text{max}}$  equal to  $64\,350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). The position of the longest wavelength absorption maxima is affected only negligibly (Fig. 4a).

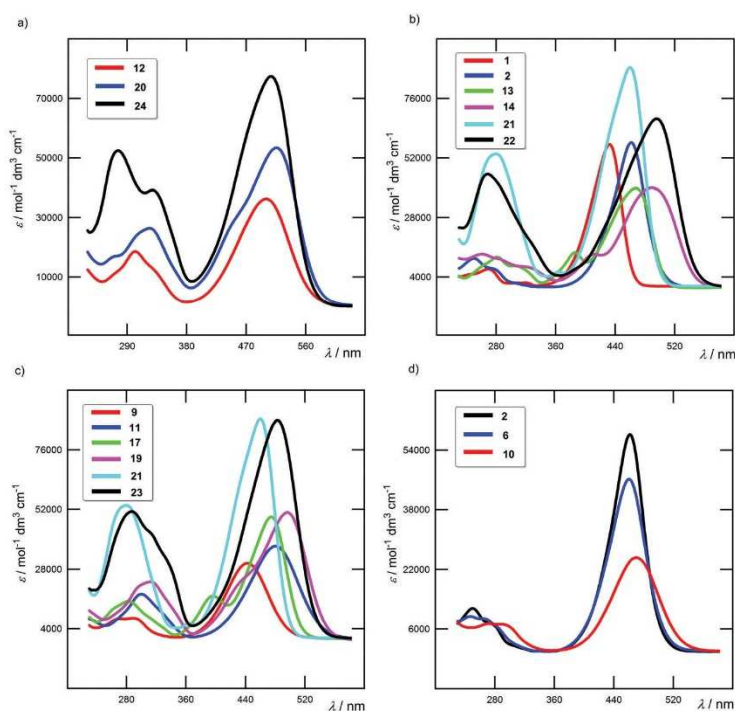


Fig. 4 UV-Vis spectra ( $2 \times 10^{-5}$  M sol. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) of selected chromophores illustrating the effect of branching/multipodality (a), impact of the acceptor (b), extension of the  $\pi$ -system (c), and the auxiliary *N*-substituent (d).

- A clear trend of the bathochromically shifted CT-band of BA over DCV substituted chromophores has been observed across all structural arrangements. A red-shift of about 20–40 nm can be seen in the pairs of molecules differing only in the acceptor unit (Fig. 4b).

- Compared to DCV-substituted chromophores, attaching a stronger electron withdrawing BA unit to linear and tripodal chromophores reduces their molar absorption coefficients. This is in contradiction to quadrupolar molecules (Fig. 4b).

- Extension and planarization of the chromophore  $\pi$ -backbone *via* an additional triple bond enhances the ICT which is reflected by a red shift of the  $\lambda_{\max}$  by about 20–40 nm for the given pair of molecules (Fig. 4c).

- Replacement of the auxiliary substituents attached on the amino donor has only diminished effect on  $\lambda_{\max}$ , especially for the linear molecules 1–12 (Fig. 4d). However, the effect of *N*-substituent increases when going to quadrupolar chromophores 13–20 or when extending the  $\pi$ -system by the acetylenic unit (*e.g.* 13 vs. 17 and 16 vs. 20, Table 1).

In general, the measured optical properties confirm the conclusions drawn from the electrochemical measurements. Both electrochemical and optical gaps showed a tight correlation (see the ESI<sup>†</sup>).

### Piezo-optical effect

Generally, the piezo-optical (elasto-optical) effect is described by fourth-rank polar tensors ( $\pi_{ijkl}$ ). The effect is caused by the changes in birefringence  $\Delta n_{ij}$  under the applied second-order mechanical stress tensors:

$$\Delta n_{ij} = \pi_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (1)$$

where  $\sigma_{kl}$  is the second-order stress tensor. The components  $i$  and  $j$  define polarizations of the birefringence in the  $i$  and  $j$  directions;  $k$  and  $l$  define the applied mechanical stress directions. Contrary to similar third-order nonlinear optical effects (2PA or THG), the piezo-optics depends both on electronic and phonon (vibration) contributions. Simultaneously, the ground state dipole moments and spectral positions of the first UV absorption maxima play a principal role. Additional photo-induced changes favour further enhancement of the elasto-optics.<sup>28</sup> Hence, its relation to the microscopic third-order optical nonlinearities is not trivial. The third-order NLO response with a simplified semi-empirical three-band approach defining the third-order optical constants is described by a fourth-rank hyperpolarizability tensor  $\gamma_{ijkl}^t$ :

$$\gamma_{ijkl}^t \cong \frac{\mu_{01}^2 \cdot (\mu_{12}^2 + \Delta\mu_1^2)}{(E_{01} - 0.5E_{02})^2 \cdot I} \quad (2)$$

where  $\mu_{01}$  is the variation of the dipole moment *i.e.* the difference between the first excited (1) and ground (0) states;  $\mu_{12}$  is the variation in the dipole moment *i.e.* the difference between the first excited (1) and higher (2) states;  $E_{01}$  is the energy of transition between ground (0) and first excited (1) states;  $E_{12}$  is the energy of transition between first (1) and higher (2) excited states including the phonon states;  $\Delta\mu_1$  is the dipole

moment difference between the ground state and the lowest charge transfer excited-state. The photoinduced external fields do not disturb substantially the excited states and interact mainly with the ground state dipole moments and vary their polarizabilities. So this explains why the role of the ground state dipole moments is prevailing here.

The particular chromophores 1–24 were embedded into the PVA polymer matrices and grown in the form of films with thickness about 1–3  $\mu\text{m}$  by the spin coating technique similar to that described in ref. 29. The optimal concentration with respect to the piezo-optical response of the chromophore (giving maximal piezo-optical response) was varied within the 10–15 mol%. The samples were explored at different points of the surfaces to avoid space non-homogeneity in the chromophore distribution. To achieve the required accuracy of the data the statistical evaluations were carried out in more than 20 different points of the specimen. The susceptibility of the method is enhanced during the use of an additional photo-treatment as was described in ref. 30 For this reason, we have performed additional photopolarization of the samples using three types of photo-induced treatments as presented in Fig. 5. The photoinduced measurements of piezo-optics were conducted using a probing cw He–Ne laser at 1150 nm for angles between two photo-inducing coherent Er:YAG beams varying within 15–42 degrees. Maximal changes in piezo-optical coefficients were obtained for incident angles varying within 22–26°. Light polarization does not play a crucial role here. The photoexcitation was performed for single 1540 and 770 nm coherent laser beams of the Gaussian profile as well as during the simultaneous excitation by these two beams. All the piezo-optical monitoring was performed using a probing 20 mW cw He–Ne laser at 1150 nm and employing the Senarmont method and a stabilized highly sensitive photomultiplier. These measurements showed the maximal piezo-optical enhancement for photoexcitations by the 1540 nm

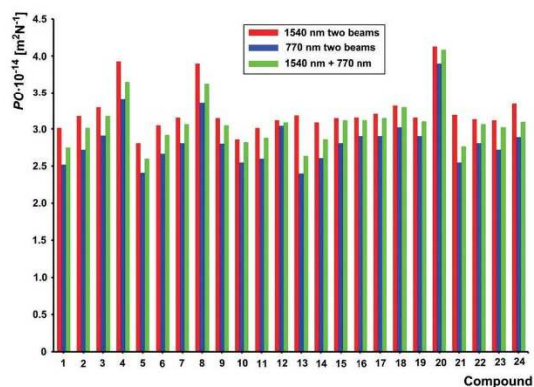


Fig. 5 Dependence of the effective off-diagonal piezo-optical coefficient PO at a wavelength of 1150 nm determined using a cw He–Ne laser for different samples in three different regimes of treatment: red color – 1540 nm two coherent nanosecond laser beams; green – 770 nm two coherent nanosecond pulsed 770 nm laser beam; blue – 1540 nm + 770 nm bicolor coherent laser beam treatment.

laser beams and less for the excitations using both 1540 and 770 nm beams. The lowest enhancement was recorded for excitations by the 770 nm beams. So one can conclude that the photoexcitation is spectrally sensitive which confirms the role of the particular interface states on the polymer-chromophore borders. The occurrence of photoinduced thermal changes leads to an enhanced photo-thermal effect. However, the maximal magnitude of piezooptics was observed when the temperature of the samples was increased by less than 3 K. The processes are completely reversible with relaxation times equal to about 5–8 s. Taking into account the scattering processes, the piezooptical coefficient does not change the values of the corresponding magnitudes by more than 3.5%.

Fig. 5 depicts the principal experimental changes in the photo-induced piezooptics for the composites measured by a method similar to that described in the ref. 31, the achieved maximal photoinduced piezooptical coefficients are listed in Table 1. From the data presented in Table 1 and Fig. 5 we can deduce the following structure–property relationships:

- Within the series of linear molecules 1–12, the POs generally increase from 1–4, 5–8, and 9–12 as a result of the extension of the  $\pi$ -system and replacement of DCV by BA acceptors.
- A comparison of linear chromophores 4, 8, and 12 with the highest POs reveals a rather detrimental effect of the chromophore extension *via* auxiliary *N*-substituents. The POs decrease in the following order of substituents: diMe > PhMe > diPh.
- A monotonous increase of the POs can be seen when going through the series of quadrupolar chromophores 13–20. Chromophore 19, which showed an exceptionally high calculated ground state dipole moment (see below), is an exception.
- Chromophore 20 with two BA acceptors and an extended  $\pi$ -system showed the highest PO of  $4.13 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ .
- A very similar trend can also be observed within tripodal molecules 21–24 with the largest PO measured for 24.

Similarly to the electrochemical and optical properties, the piezooptical effect in 1–24 is affected mostly by the chromophore arrangement, electron withdrawing nature of the appended acceptor unit, extension of the  $\pi$ -linker, and the type of auxiliary *N*-substituent. Hence, the largest POs within

the particular series were measured for chromophores 4/8/12, 20, and 24.

### Quantum chemical calculations

The spatial and electronic properties of linear, quadrupolar and tripodal chromophores 1–24 were investigated by DFT calculations using Gaussian W09 package.<sup>32</sup> The initial geometries were estimated by the PM3 method implemented in ArgusLab<sup>33</sup> and these were subsequently optimized by the DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) method. The energies of the HOMO and the LUMO, their differences, and ground state dipole moments were calculated using the DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) method. A replacement of the butyl substituents in the *N,N'*-dibutylbarbituric moiety (16, 18, 20, 22, and 24) by methyl groups has been made to accelerate the DFT calculations. This substitution has almost zero influence on the electron density distribution along the molecule. The first and second hyperpolarizabilities  $\beta$  and  $\gamma$  were deduced from the optimized geometries by employing the PM7 method implemented in MOPAC2012.<sup>34</sup> All calculated data are summarized in Table 2.

The calculated energies of the HOMO/LUMO of 1–24 range from  $-6.75/-5.65$  to  $-3.88/-2.42$  eV. Both energies correlate with the experimental HOMO/LUMO levels obtained from the electrochemical measurements (see the ESI<sup>†</sup>). Hence, the used DFT method can be considered as a reasonable tool for the description of the electronic properties of 1–24. The calculated HOMO–LUMO gaps ( $\Delta E_{\text{DFT}}$ ) range from 3.45 to 2.61 eV and correlates well with the experimentally obtained electrochemical and optical gaps (see the ESI<sup>†</sup>). Similar trends as deduced from the electrochemistry and electronic absorption spectra can also be seen from the calculated data. Namely,  $\Delta E_{\text{DFT}}$  depends primarily on the branching, character of the acceptor,  $\pi$ -linker extension/planarity as well as the auxiliary *N*-substituent. While the extension of the  $\pi$ -linker by an additional acetylenic spacer affects the gaps very significantly (e.g. 1 vs. 3 or 10 vs. 12, Table 2), the replacement of the peripheral acceptor DCV  $\rightarrow$  BA has a diminished effect (e.g. 1 vs. 2 or 11 vs. 12). In contrast to the electrochemical measurements, the calculated gaps steadily decrease when going from linear to quadrupolar and tripodal systems with the largest one being calculated for 1 and the lowest one for 23/24.

Table 2 DFT calculated properties of chromophores 1–24

Comp.	$E_{\text{HOMO}}^a$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^a$ (eV)	$\Delta E_{\text{DFT}}$ (eV)	$\mu^a$ (D)	$\beta^b$ ( $\times 10^{-29}$ esu)	$\gamma^b$ ( $\times 10^{-39}$ esu)	Comp.	$E_{\text{HOMO}}^a$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^a$ (eV)	$\Delta E_{\text{DFT}}$ (eV)	$\mu^a$ (D)	$\beta^b$ ( $\times 10^{-29}$ esu)	$\gamma^b$ ( $\times 10^{-39}$ esu)
1	-6.10	-2.65	3.45	11.53	3.28	55 350	13	-6.53	-3.56	2.97	3.39	2.27	221 961
2	-5.82	-2.42	3.40	7.62	3.06	69 718	14	-6.02	-3.10	2.92	4.32	2.08	183 453
3	-5.97	-2.99	2.98	12.52	5.04	149 186	15	-6.32	-3.65	2.67	9.75	3.92	596 987
4	-5.71	-2.74	2.97	8.78	4.72	168 758	16	-5.96	-3.32	2.64	5.55	3.81	617 470
5	-6.09	-2.67	3.42	11.66	3.41	104 914	17	-6.41	-3.48	2.93	9.30	2.93	287 712
6	-5.82	-2.46	3.36	7.46	2.70	121 188	18	-6.00	-3.13	2.87	4.04	2.20	293 088
7	-5.96	-3.00	2.96	12.57	5.16	196 459	19	-6.22	-3.58	2.64	14.05	4.92	571 624
8	-5.72	-2.77	2.95	8.39	4.90	219 360	20	-5.90	-3.28	2.62	4.45	5.03	743 544
9	-5.96	-2.83	3.13	10.66	4.80	179 186	21	-6.75	-3.78	2.97	5.84	0.27	363 524
10	-5.72	-2.62	3.10	6.16	2.44	162 357	22	-6.16	-3.28	2.88	0.65	0.43	410 994
11	-5.87	-3.14	2.73	11.33	6.20	302 020	23	-6.49	-3.88	2.61	7.75	0.29	861 877
12	-5.65	-2.90	2.75	6.95	5.59	330 064	24	-6.05	-3.42	2.63	1.12	0.44	1 033 629

<sup>a</sup> Calculated at the DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) level. <sup>b</sup> Calculated by MOPAC2012.

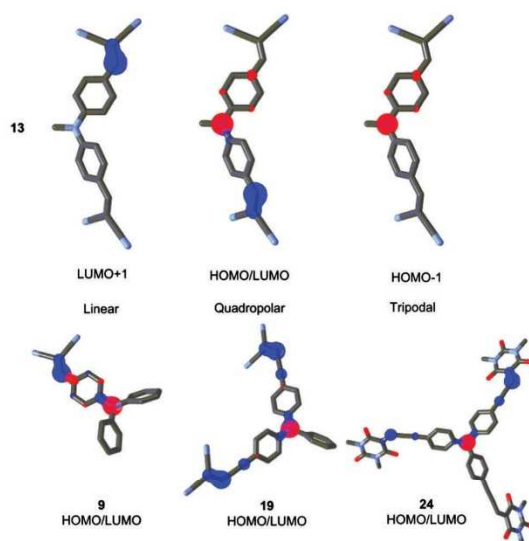


Fig. 6 HOMO/HOMO–1 (red) and LUMO/LUMO+1 (blue) localizations in **13** and a HOMO/LUMO mix in **9**, **19** and **24**.

The HOMO and LUMO localizations in representative chromophores **9**, **13**, **19** and **24** are shown in Fig. 6. For the complete listing see the ESI.† Fig. 6 shows clear charge separation and thus confirms the ICT character of chromophores **1–24**. As a general trend, the HOMO as well the HOMO–1 is localized on the amino donor and the adjacent alternating positions of the phenyl ring(s), whereas the LUMO is spread over the peripheral DCV or BA acceptor(s) and the adjacent  $\pi$ -linker. This holds true especially for linear chromophores **1–12**. In quadrupolar molecules **13–16** the HOMO/HOMO–1 is localized on the central amino donor and adjacent phenyl ring of the first branch, whereas the LUMO is spread over the second branch. The LUMO+1 occupies the first branch. In quadrupolar molecules **17–20** with the TPA donor the LUMO is situated on both branches. Tripodal chromophores **21–24** possess the LUMO spread over one or two particular branch(es), while the third branch is occupied by the LUMO+1.

The HOMO as well the HOMO–1 remained on the central amino acceptor. This is a common feature of tripodal molecules based on TPA.<sup>35</sup>

The calculated ground state dipole moments (Table 2) range from 6 to 12.5 D for linear molecules **1–12** and are generally less for quadrupolar chromophores **13–20** (except for **19**). Tripodal molecules **22** and **24** featuring BA acceptors showed very low ground state dipole moments, whereas much larger values were obtained for tripodal molecules **21** and **23** with DCV acceptors. Except for **22**, all tripodal molecules possess the C<sub>3</sub> group of symmetry.

Molecular second- and third-order optical nonlinearities  $\beta$  and  $\gamma$  were calculated and are presented in Table 2. As can be seen, both polarizabilities showed reversal trends. While  $\beta$  coefficients generally decrease with the chromophore

branching/symmetrization, the values of  $\gamma$  steadily increase when going from **1** to **24**. Moreover, the calculated third-order polarizabilities mimic the trends seen for experimentally obtained POs (compare Fig. 5 and Fig. S49 in the ESI†). Namely, the third-order NLO response increases significantly with chromophore branching and extension of the  $\pi$ -system and less affected by the acceptor replacement and the type of auxiliary *N*-substituent.

## Conclusions

A series of 24 mostly new model push–pull chromophores has been synthesized employing iodination, Sonogashira cross-coupling reaction, and finally Knoevenagel condensation. These chromophores systematically vary in the spatial arrangement (linear **1–12**, quadrupolar **13–20**, and tripodal **21–24**), withdrawing nature of the peripheral acceptor (DCV vs. BA), extension of the  $\pi$ -system, and the type and number of methyl/phenyl groups attached to the amino donor. A thorough elucidation of the structure–property relationships has been performed based on thermal, electrochemical, UV-Vis absorption, and piezooptical data further supported by DFT calculations.

Structural features such as branching, DCV  $\rightarrow$  BA replacement, and insertion of acetylenic units have a detrimental effect on the thermal stability of **1–24**. Branching does not affect the absolute values of the electrochemical HOMO–LUMO gaps but rather shifts both HOMO/LUMO levels. A similar effect has been observed for the *N*-substituent, while the type of acceptor and  $\pi$ -system extension reduced the gap significantly. The multipodal arrangement of CT-chromophores also affects the shape, size, and position of the absorption maxima. While linear and tripodal molecules showed single CT-bands, quadrupolar chromophores feature two particularly developed bands. A significant red shift has been observed when replacing DCV by BA acceptors and extending/planarizing the  $\pi$ -system. The type of auxiliary *N*-substituent influenced the absorption optical properties only negligibly. The nonlinear optical properties of **1–24** were investigated by photoinduced piezooptics. In the descending order, the measured PO coefficients were affected by the acceptor,  $\pi$ -system length, branching, and *N*-substituents. The performed DFT calculations further confirmed the experimental conclusion.

The main goal of this research work was to shed some light on basic structural features affecting the fundamental properties of push–pull chromophores having various arrangements. We believe that the aforementioned findings may serve as a general guide for modulating the properties of CT-chromophores.

## Experimental

### General

Chromophores **1**,<sup>36</sup> **2**,<sup>16a</sup> **3**,<sup>18b</sup> **4**,<sup>16a</sup> **9**,<sup>18d,20a,37</sup> **17**,<sup>20a,b</sup> **21**<sup>17b,19a,20a,b</sup> and **23**<sup>19a</sup> are known. For their synthesis and characterization, see the ESI.† The synthesis and characterization of iodo derivatives **28–29**, **37**, **40–42** and hydroxy/formyl-substituted precursors **31**, **43–48** and **49–54** are given in the ESI.† Starting

compounds **27**, **30**, **32–36**, and **39** are commercially available. THF was dried in a Puresolv™ micro solvent purification system. All commercial chemicals and solvents were purchased from suppliers such as Sigma Aldrich, Acros and TCI, and were of reagent grade and used as obtained. Sonogashira cross-coupling reaction was carried out in flame-dried flasks under argon. Column chromatography was carried out using silica gel 60 (particle size 0.040–0.063 mm, 230–400 mesh; Merck) and commercially available solvents. Thin-layer chromatography (TLC) was conducted on aluminum sheets coated with silica gel 60 F254, obtained from Merck, with visualization by a UV lamp (254 or 360 nm). IR spectra were recorded as neat using an HATR adapter on a Perkin-Elmer FTIR Spectrum BX spectrometer.

#### NMR

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded at 400/500 and 100/125 MHz, respectively, on a Bruker AVANCE III 400/500 instrument at 25 °C. Chemical shifts are reported in ppm relative to the signal of  $\text{Me}_4\text{Si}$ . The residual solvent signal in the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra was used as an internal reference ( $\text{CDCl}_3$ , 7.25 and 77.23 ppm). Apparent resonance multiplicities are described as s (singlet), d (doublet), dd (doublet of doublet), and m (multiplet), apparent coupling constants of multiplets ( $^2J$  or  $^4J$ ) are given in Hz.

#### Mass spectroscopy

Mass spectra were measured on a GC-MS configuration comprised of an Agilent Technologies 6890N gas chromatograph equipped with a 5973 Network MS detector (EI 70 eV, mass range 33–550 Da). High resolution MALDI MS spectra were measured on a MALDI mass spectrometer LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) equipped with a nitrogen UV laser (337 nm, 60 Hz). The LTQ Orbitrap instrument was operated in positive-ion mode over a normal mass range ( $m/z$  50–2000) with resolution 100 000 at  $m/z = 400$ . The survey crystal positioning system (survey CPS) was set for the random choice of shot position by automatic crystal recognition. 2,5-Dihydroxybenzoic acid (DHB) was used as a matrix. The mass spectra were averaged over the whole MS record for all the measured samples. The absorption spectra were measured on a Hewlett–Packard 8453 spectrophotometer in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at a concentration of  $2 \times 10^{-5}$  M.

#### Thermal properties

Thermal properties were measured by differential scanning calorimetry DSC using a Mettler-Toledo STARE System DSC 2/700 equipped with an FRS 6 ceramic sensor and cooling system HUBERT TC100-MT RC 23. DSC curves were determined in open aluminous crucibles under an  $\text{N}_2$  inert atmosphere and at a scanning rate of  $3\text{ °C min}^{-1}$  within the range 25–450 °C. The melting point and temperature of decomposition were determined as the intersection of the baseline and the tangent of the peak (onset point).

#### Electrochemistry

Electrochemical measurements were carried out in  $N,N$ -dimethylformamide containing 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  in a three-electrode cell by cyclic voltammetry (CV), rotating disk voltammetry (RDV)

and polarography. The working electrode was a platinum disk (2 mm in diameter) for CV and RDV experiments. A saturated calomel electrode (SCE) separated by a bridge filled with a supporting electrolyte and a Pt wire were used as the reference and auxiliary electrodes. Voltammetric measurements were performed using a potentiostat PGSTAT 128N (AUTOLAB, Metrohm Autolab B.V., Utrecht, The Netherlands) operated *via* NOVA 1.10 software.

#### NLO

The piezooptical effect was measured for two components of the piezooptical tensor: diagonal ( $\pi_{xxxx}$ ) and off-diagonal ( $\pi_{xyzz}$ ). They were defined by the directions of the applied mechanical stress. The effect for off-diagonal components was at least one order of magnitude higher. Hence, all the presentation was given solely for this component. The Senarmont method allowed carrying out the measurements of birefringence with accuracy up to  $10^{-5}$ . The photo-treatment was performed during probing and immediately after switching off the monitoring. The relaxation of the laser induced changes did not exceed several seconds. Additional control of scattering light was done.

#### DFT calculations

All calculations were carried out in Gaussian 09W package at the DFT level of theory. The initial geometry optimizations were carried out by the PM3 method implemented in program ArgusLab and subsequently by the DFT B3LYP method using the 6-311G++(2d,p) basic set. The energies of the HOMO and LUMO ( $E_{\text{HOMO}}$  and  $E_{\text{LUMO}}$ ), their differences ( $\Delta E$ ) and ground state dipole moments ( $\mu$ ) were calculated by the DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) method. The first hyperpolarizabilities were deduced from the optimized geometries using the PM7 method implemented in MOPAC2012 software. See the ESI† for more details.

#### General method for Sonogashira cross-coupling (i)

Iodo derivatives (**28–29**, **37**, **40–42**) and propargyl alcohol **38** (1.2/2.4/3.6 eq. for one/two/threefold coupling) were dissolved in a solution of THF/ $\text{Et}_3\text{N}$  (4 : 1, 25 mL). Argon was bubbled through the solution for 10 min, whereupon  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (0.03/0.06/0.09 eq.) and CuI (0.03/0.06/0.09 eq.) were added, and the reaction mixture was stirred under argon at 25 °C for 18 hours. The solvents were evaporated *in vacuo* and the residue was taken up in aq.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (100 mL) and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 50$  mL). The combined organic extracts were dried ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) and the solvents were evaporated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  to  $\text{EtOAc}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1 : 1).

#### General method for Dess–Martin oxidation (ii)

Alcohols (**43–48**) and the Dess–Martin reagent (1/2/3 eq. for one/two/threefold oxidation) were dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL). The reaction mixture was stirred at 25 °C for 4 hours. After evaporation of solvent *in vacuo* the crude product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

#### General method for Knoevenagel condensation (iii)

Aldehydes (**30–35** and **49–54**) and malonodinitrile **25** or  $N,N'$ -dibutylbarbituric acid **26** (1.2/2.4/3.6 eq. for one/two/threefold

condensation) were dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5/10/15 eq.; Brockmann activity II–III) was added. The reaction mixture was stirred at 25 °C for 18 hours. The reaction mixture was filtered and the solvent was evaporated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Chromophores **6**, **10**, **14**, **18**, and **22** with the BA unit(s) directly attached to the phenyl ring(s) were partially hydrolyzed to starting compounds during column chromatography and, therefore, they were purified by precipitation from hexane.

**Chromophore 5.** The title compound was synthesized from aldehyde **31** (150 mg; 0.711 mmol) and malonodinitrile **25** (56 mg; 0.853 mmol) following the general method (iii). Yield: 66 mg (94%); orange solid.  $R_f = 0.85$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); mp 115 °C. Found: C, 77.32; H, 5.51; N, 15.49.  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3$  requires C, 78.74; H, 5.05; N, 16.20%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz; 25 °C):  $\delta = 3.42$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 6.72 (d,  $J = 9.5$  Hz, 2H, CHar), 7.22 (dd,  $J_1 = 8.0$  Hz,  $J_2 = 1.0$  Hz, 2H, CHar), 7.32 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H, CHar), 7.45 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H, CHar), 7.47 (s, 1H, CH), 7.75 ppm (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, CHar).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25 °C):  $\delta = 40.6$ , 113.7, 114.8, 115.9, 120.8, 126.9, 127.3, 130.5, 133.7, 146.0, 154.0, 158.3 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2921$ , 2200, 1607, 1514, 1356, 1173, 1023, 814  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB): calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3$  ( $\text{M}^+$ ) 259.11040 found 259.11063.

**Chromophore 6.** The title compound was synthesized from aldehyde **31** (150 mg; 0.711 mmol) and  $N,N'$ -dibutylbarbituric acid **26** (256 mg; 1.066 mmol) following the general method (iii). The crude product was taken in hexane (10 mL) and refluxed for 15 min. After cooling, the precipitate was filtered and this purification was repeated in order to remove the excess of **26**. Yield: 190 mg (62%); orange solid.  $R_f = 0.65$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); mp 142 °C. Found: C, 72.09; H, 7.21; N, 9.69.  $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_3$  requires C, 72.03; H, 7.21; N, 9.69%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz; 25 °C):  $\delta = 0.94$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.43 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.94 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6.73 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, CHar), 7.23 (dd,  $J_1 = 7$  Hz,  $J_2 = 1.0$  Hz, 2H, CHar), 7.29 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1H, CHar), 7.43 (m, 2H, CHar), 8.28 (d, 2H,  $J = 9$  Hz, CHar), 8.41 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25 °C):  $\delta = 14.03$ , 14.05, 20.42, 20.47, 30.42, 30.43, 40.6, 41.8, 42.4, 111.3, 113.1, 122.6, 126.9, 127.0, 130.3, 138.9, 146.3, 151.4, 153.8, 158.8, 161.4, 163.8 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2929$ , 1652, 1508, 1407, 1360, 1303, 1196, 1103, 790, 701  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB): calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_3$  ( $\text{M}^+$ ) 433.23599 found 433.23650.

**Chromophore 7.** The title compound was synthesized from aldehyde **50** (90 mg; 0.383 mmol) and malonodinitrile **25** (30 mg; 0.459 mmol) following the general method (iii). Yield: 66 mg (87%); red-violet solid.  $R_f = 0.9$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); mp 185 °C. Found: C, 80.36; H, 4.57; N, 14.79.  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3$  requires C, 80.54; H, 4.62; N, 14.83%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta = 3.38$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 6.71 (dd,  $J_1 = 6.8$  Hz,  $J_2 = 1.6$  Hz, 2H, CHar), 7.09 (s, 1H, CH), 7.21 (dd,  $J_1 = 8.4$  Hz,  $J_2 = 1.2$  Hz, 2H, CHar), 7.27 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H, CHar), 7.42 ppm (m, 4H, CHar).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 40.5$ , 88.0, 89.1, 107.7, 112.4, 113.7, 114.2, 120.7, 126.6, 126.7, 130.3, 135.5, 141.3, 146.8, 152.1 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 3596$ , 2317, 2154, 1590, 1540, 1369, 1318, 1253, 1180, 991, 824, 708  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB): calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3$  ( $\text{M}^+$ ) 283.11040 found 283.11062.

**Chromophore 8.** The title compound was synthesized from aldehyde **50** (70 mg; 0.297 mmol) and  $N,N'$ -dibutylbarbituric acid **26** (86 mg; 0.357 mmol) following the general method (iii). Yield: 125 mg (92%); violet solid.  $R_f = 0.8$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); mp 119 °C. Found: C, 73.49; H, 6.97; N, 9.12.  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_3$  requires C, 73.50; H, 6.83; N, 9.18%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta = 0.93$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.60 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.38 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.92 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6.73 (m, 2H, CHar), 7.24 (m, 3H, CHar), 7.42 (m, 2H, CHar), 7.53 (m, 2H, CHar), 7.80 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 13.97$ , 13.99, 20.36, 20.41, 30.33, 40.5, 41.6, 42.2, 93.3, 110.0, 114.3, 122.4, 124.0, 126.2, 126.5, 130.2, 135.9, 137.2, 147.1, 151.1, 151.8, 159.8, 161.8 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2312$ , 2156, 1654, 1541, 1400, 1295, 1187, 1047, 978  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB): calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_3$  ( $\text{M} + \text{H}^+$ ) 458.24382 found 458.24367.

**Chromophore 10.** The title compound was synthesized from aldehyde **32** (213 mg; 0.781 mmol) and  $N,N'$ -dibutylbarbituric acid **26** (234 mg; 0.977 mmol) following the general method (iii). The crude product was taken in hexane (10 mL) and refluxed for 15 min. After cooling, the precipitate was filtered and this purification was repeated in order to remove the excess of **26**. Yield: 317 mg (82%); red solid.  $R_f = 0.7$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); mp 108 °C. Found: C, 75.27; H, 6.87; N, 8.46.  $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3$  requires C, 75.13; H, 6.71; N, 8.48%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta = 0.93$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.94 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6.92 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, CHar), 7.18 (m, 6H, CHar), 7.33 (m, 4H, CHar), 8.20 (d,  $J = 9.2$  Hz, 2H, CHar), 8.40 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 14.0$ , 20.32, 20.36, 30.3, 41.7, 42.3, 112.8, 118.0, 124.8, 125.8, 126.8, 129.9, 138.0, 145.6, 151.2, 153.0, 158.2, 161.1, 163.3 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2930$ , 2314, 1648, 1488, 1406, 1295, 1195, 1105, 993, 757, 698  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB): calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3$  ( $\text{M} + \text{H}^+$ ) 496.25947 found 496.25725.

**Chromophore 11.** The title compound was synthesized from aldehyde **51** (84 mg; 0.282 mmol) and malonodinitrile **25** (22 mg; 0.339 mmol) following the general method (iii). Yield: 70 mg (72%); red solid.  $R_f = 0.9$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); mp 178 °C. Found: C, 81.95; H, 4.30; N, 11.72.  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_3$  requires C, 83.46; H, 4.38; N, 12.17%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz; 25 °C):  $\delta = 6.93$  (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, CHar), 7.10 (s, 1H, CH), 7.16 (m, 6H, CHar), 7.33 (m, 4H, CHar), 7.39 ppm (d,  $J = 9$  Hz, 2H, CHar).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25 °C):  $\delta = 87.3$ , 90.5, 110.7, 112.2, 113.4, 119.0, 125.5, 126.5, 130.0, 135.1, 141.3, 146.0, 151.6 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2146$ , 1586, 1540, 1340, 1177, 996, 826, 692  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB): calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_3$  ( $\text{M}^+$ ) 345.12605 found 345.12619.

**Chromophore 12.** The title compound was synthesized from aldehyde **51** (64 mg; 0.215 mmol) and  $N,N'$ -dibutylbarbituric acid **26** (62 mg; 0.258 mmol) following the general method (iii). Yield: 80 mg (71%); dark violet solid.  $R_f = 0.65$  ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); mp 126 °C. Found: C, 76.02; H, 6.45; N, 8.15.  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3$  requires C, 76.28; H, 6.40; N, 8.09%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz; 25 °C):  $\delta = 0.94$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.93 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6.95 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, CHar), 7.14 (m, 6H, CHar), 7.31 (m, 4H, CHar), 7.51 (d,  $J = 9.2$  Hz, 2H, CHar), 7.78 ppm (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 14.0$ , 20.36,

20.39, 30.3, 41.7, 42.2, 92.3, 113.2, 120.3, 121.7, 123.5, 125.1, 126.3, 29.9, 135.4, 136.9, 146.4, 151.02, 151.08, 159.6, 161.6 ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2322, 2164, 1654, 1559, 1400, 1268, 1165, 1050, 981, 756, 694 \text{ cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB): calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_3$  ( $\text{M} + \text{H}^+$ )<sup>+</sup> 520.25947 found 520.25880.

**Chromophore 13.** The title compound was synthesized from aldehyde **33** (150 mg; 0.628 mmol) and malonodinitrile **25** (99 mg; 1.507 mmol) following the general method (iii). Yield: 160 mg (76%); orange solid.  $R_f = 0.65$  ( $\text{SiO}_2; \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); mp 206 °C. Found: C, 73.93; H, 3.85; N, 20.31.  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_5$  requires C, 75.21; H, 3.91; N, 20.88%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz}; 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 3.53$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.20 (d,  $J = 9.2 \text{ Hz}$ , 4H, CHar), 7.63 (s, 2H, CH), 7.89 ppm (d,  $J = 9.2 \text{ Hz}$ , 4H, CHar).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 100 \text{ MHz}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 40.3, 113.5, 114.6, 121.0, 125.6, 133.1, 151.9, 158.1$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2215, 1571, 1504, 1358, 1195, 828, 817 \text{ cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB): calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_5$  ( $\text{M}^+$ )<sup>+</sup> 335.11655 found 335.11671.

**Chromophore 14.** The title compound was synthesized from aldehyde **33** (150 mg; 0.628 mmol) and  $N,N'$ -dibutylbarbituric acid **26** (362 mg; 1.507 mmol) following the general method (iii). The crude product was taken in hexane (10 mL) and refluxed for 15 min. After cooling, the precipitate was filtered and this purification was repeated in order to remove the excess of **26**. Yield: 200 mg (47%); terracotta solid.  $R_f = 0.3$  ( $\text{SiO}_2; \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); mp 134 °C. Found: C, 68.32; H, 7.24; N, 10.25.  $\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{O}_6$  requires C, 68.50; H, 7.22; N, 10.24%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz}; 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.95$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.64 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.52 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.96 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 7.17 (d,  $J = 8.8 \text{ Hz}$ , 4H, CHar), 8.24 (d,  $J = 9.2 \text{ Hz}$ , 4H, CHar), 8.46 ppm (s, 2H, CH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 100 \text{ MHz}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 13.99, 14.01, 20.38, 20.43, 30.4, 40.2, 41.9, 42.5, 115.0, 119.9, 127.1, 137.3, 151.1, 151.4, 158.0, 160.9, 163.0$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2856, 2367, 1650, 1499, 1405, 1349, 1299, 1187, 1101, 975, 791 \text{ cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB): calcd for  $\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{N}_5\text{O}_6$  ( $\text{M} + \text{H}^+$ )<sup>+</sup> 684.37556 found 684.35420.

**Chromophore 15.** The title compound was synthesized from aldehyde **52** (100 mg; 0.348 mmol) and malonodinitrile **25** (55 mg; 0.835 mmol) following the general method (iii). Yield: 100 mg (75%); violet solid.  $R_f = 0.7$  ( $\text{SiO}_2; \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); mp 182 °C. Found: C, 77.10; H, 3.46; N, 17.39.  $\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{N}_5$  requires C, 78.32; H, 3.42; N, 18.27%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz}; 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 3.45$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.11 (m, 6H, CHar + CH), 7.54 ppm (d,  $J = 8.8 \text{ Hz}$ , 4H, CHar).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 100 \text{ MHz}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 40.2, 86.8, 92.0, 111.9, 113.0, 113.1, 116.9, 120.8, 135.2, 141.2, 150.3$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2308, 2161, 1589, 1537, 1333, 1263, 1104, 999, 819 \text{ cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB): calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{N}_5$  ( $\text{M}^+$ )<sup>+</sup> 383.11655 found 383.11664.

**Chromophore 16.** The title compound was synthesized from aldehyde **52** (200 mg; 0.697 mmol) and  $N,N'$ -dibutylbarbituric acid **26** (401 mg; 1.672 mmol) following the general method (iii). Yield: 460 mg (90%); violet solid.  $R_f = 0.4$  ( $\text{SiO}_2; \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Found: C, 70.40; H, 6.80; N, 9.75.  $\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{O}_6$  requires C, 70.57; H, 6.75; N, 9.57%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz}; 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.94$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.44 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.93 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 7.09 (d,  $J = 9.0 \text{ Hz}$ , 4H, CHar), 7.63 (d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , 4H, CHar), 7.79 ppm (s, 2H, CH).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 125 \text{ MHz}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 13.97, 13.99, 20.35, 20.39, 30.3, 40.2, 41.8, 42.3, 91.8, 115.0, 119.9, 120.6, 124.2, 135.5, 136.7, 150.0, 150.9, 159.6, 161.4$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2150, 1663, 1543, 1397, 1339, 1294, 1181, 1047, 976, 756 \text{ cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB): calcd for  $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{N}_5\text{O}_6$  ( $\text{M} + \text{H}^+$ )<sup>+</sup> 732.37557 found 732.37580.

**Chromophore 18.** The title compound was synthesized from aldehyde **34** (301 mg; 1 mmol) and  $N,N'$ -dibutylbarbituric acid **26** (864 mg; 3.6 mmol). Both reaction components were dissolved in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (15 mL),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1.02 g; 10.0 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at 60 °C for 18 h. After cooling, the solution was filtered and the solvent was evaporated *in vacuo*. The crude product was taken in hexane (10 mL) and refluxed for 15 min. After cooling, the precipitate was filtered and this purification was repeated in order to remove the excess of **26**. Yield: 550 mg (74%); red solid.  $R_f = 0.4$  ( $\text{SiO}_2; \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Found: C, 70.66; H, 6.87; N, 9.54.  $\text{C}_{44}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_6$  requires C, 70.85; H, 6.89; N, 9.39%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz}; 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.93$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.95 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 7.13 (d,  $J = 8.8 \text{ Hz}$ , 4H, CHar), 7.20 (d,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H, CHar), 7.28 (m, 1H, CHar), 7.36 (m, 2H, CHar), 8.18 (d,  $J = 8.8 \text{ Hz}$ , 4H, CHar), 8.43 ppm (s, 2H, CH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 100 \text{ MHz}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 14.0, 20.38, 20.41, 30.4, 41.9, 42.6, 115.3, 122.1, 127.0, 127.6, 127.8, 130.4, 137.1, 145.0, 150.9, 151.1, 157.8, 160.9, 163.0$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2956, 2361, 1663, 1552, 1499, 1403, 1329, 1294, 1187, 1102, 993, 791 \text{ cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB): calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_5\text{O}_6$  ( $\text{M} + \text{H}^+$ )<sup>+</sup> 746.39121 found 746.38932.

**Chromophore 19.** The title compound was synthesized from aldehyde **53** (100 mg; 0.286 mmol) and malonodinitrile **25** (45 mg; 0.687 mmol) following the general method (iii). Yield: 100 mg (78%); violet solid.  $R_f = 0.75$  ( $\text{SiO}_2; \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); mp 195 °C. Found: C, 80.69; H, 3.40; N, 15.61.  $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{N}_5$  requires C, 80.88; H, 3.39; N, 15.72%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz}; 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.08$  (d,  $J = 8.8 \text{ Hz}$ , 4H, CHar), 7.12 (s, 2H, CH), 7.14 (d,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H, CHar), 7.25 (m, 1H, CHar), 7.39 (m, 2H, CHar), 7.48 ppm (d,  $J = 8.8 \text{ Hz}$ , 4H, CHar).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 125 \text{ MHz}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 86.7, 92.3, 111.9, 113.0, 113.9, 116.6, 123.1, 126.7, 127.1, 130.4, 135.1, 141.2, 145.2, 149.9$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2319, 2166, 1591, 1541, 1488, 1321, 1265, 1170, 1022, 830, 640 \text{ cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB): calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{N}_5$  ( $\text{M}^+$ )<sup>+</sup> 445.13220 found 445.13268.

**Chromophore 20.** The title compound was synthesized from aldehyde **53** (80 mg; 0.228 mmol) and  $N,N'$ -dibutylbarbituric acid **26** (131 mg; 0.547 mmol) following the general method (iii). Yield: 130 mg (72%); dark red solid.  $R_f = 0.6$  ( $\text{SiO}_2; \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetone } 50:1$ ). Found: C, 72.40; H, 6.56; N, 9.01.  $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_6$  requires C, 72.61; H, 6.47; N, 8.82%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz}; 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.94$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.93 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 7.07 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 4H, CHar), 7.14 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, CHar), 7.23 (m, 1H, CHar), 7.36 (m, 2H, CHar), 7.57 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 4H, CHar), 7.77 ppm (s, 2H, CH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 100 \text{ MHz}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 14.0, 20.35, 20.39, 30.3, 41.8, 42.3, 91.6, 115.9, 119.2, 123.1, 124.6, 126.2, 126.9, 130.2, 135.3, 136.5, 145.6, 149.5, 150.9, 159.5, 161.4$  ppm. FT-IR (HATR):  $\nu = 2324, 2161, 1662, 1549, 1397, 1268, 1174, 1049, 997, 787 \text{ cm}^{-1}$ . HR-MALDI-MS (DHB): calcd for  $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_5\text{O}_6$  ( $\text{M} + \text{H}^+$ )<sup>+</sup> 794.39121 found 794.39186.

**Chromophore 22.** The title compound was synthesized from aldehyde **35** (100 mg; 0.304 mmol) and *N,N'*-dibutylbarbituric acid **26** (263 mg; 1.094 mmol). Both reaction components were dissolved in CH<sub>3</sub>CN (15 mL), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (460 mg; 4.5 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at 60 °C for 18 h. After cooling, the solution was filtered and the solvent was evaporated *in vacuo*. The crude product was taken in hexane (10 mL) and refluxed for 15 min. After cooling, the precipitate was filtered and this purification was repeated in order to remove the excess of **26**. Yield: 190 mg (64%); violet solid. *R*<sub>f</sub> = 0.5 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetone 50:1). Found: C, 68.44; H, 6.93; N, 9.68. C<sub>57</sub>H<sub>69</sub>N<sub>7</sub>O<sub>9</sub> requires C, 68.72; H, 6.98; N, 9.84%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz; 25 °C): δ = 0.95 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.63 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 7.21 (d, *J* = 9.0 Hz, 6H, CHar), 7.18 (d, *J* = 8.5 Hz, 6H, CHar), 8.46 ppm (s, 3H, CH). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 25 °C): δ = 14.0, 20.38, 20.41, 30.3, 42.0, 42.6, 116.4, 124.0, 129.2, 136.7, 149.8, 151.0, 157.5, 160.7, 162.7 ppm. FT-IR (HATR): ν = 3332, 2932, 2304, 1660, 1495, 1402, 1323, 1269, 1181, 1102, 791, 758 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): calcd for C<sub>57</sub>H<sub>70</sub>N<sub>7</sub>O<sub>9</sub> (M + H)<sup>+</sup> 996.52295 found 996.52909.

**Chromophore 24.** The title compound was synthesized from aldehyde **54** (30 mg; 0.075 mmol) and *N,N'*-dibutylbarbituric acid **26** (65 mg; 0.269 mmol) following the general method (iii). Yield: 52 mg (65%); violet solid. *R*<sub>f</sub> = 0.55 (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetone 50:1). Found: C, 70.69; H, 6.67; N, 9.22. C<sub>63</sub>H<sub>69</sub>N<sub>7</sub>O<sub>9</sub> requires C, 70.83; H, 6.51; N, 9.18%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz; 25 °C): δ = 0.94 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.61 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 3.93 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 7.12 (d, *J* = 8.4 Hz, 6H, CHar), 7.62 (d, *J* = 8.8 Hz, 6H, CHar), 7.77 ppm (s, 3H, CH). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, 25 °C): δ = 13.95, 13.97, 20.34, 20.38, 30.3, 41.8, 42.3, 91.4, 117.6, 117.8, 124.5, 125.2, 135.4, 136.2, 148.5, 150.8, 159.4, 161.3 ppm. FT-IR (HATR): ν = 3321, 2332, 2165, 1662, 1558, 1398, 1317, 1268, 1174, 1052, 971 cm<sup>-1</sup>. HR-MALDI-MS (DHB): calcd for C<sub>63</sub>H<sub>70</sub>N<sub>7</sub>O<sub>9</sub> (M + H)<sup>+</sup> 1068.52295 found 1068.52129.

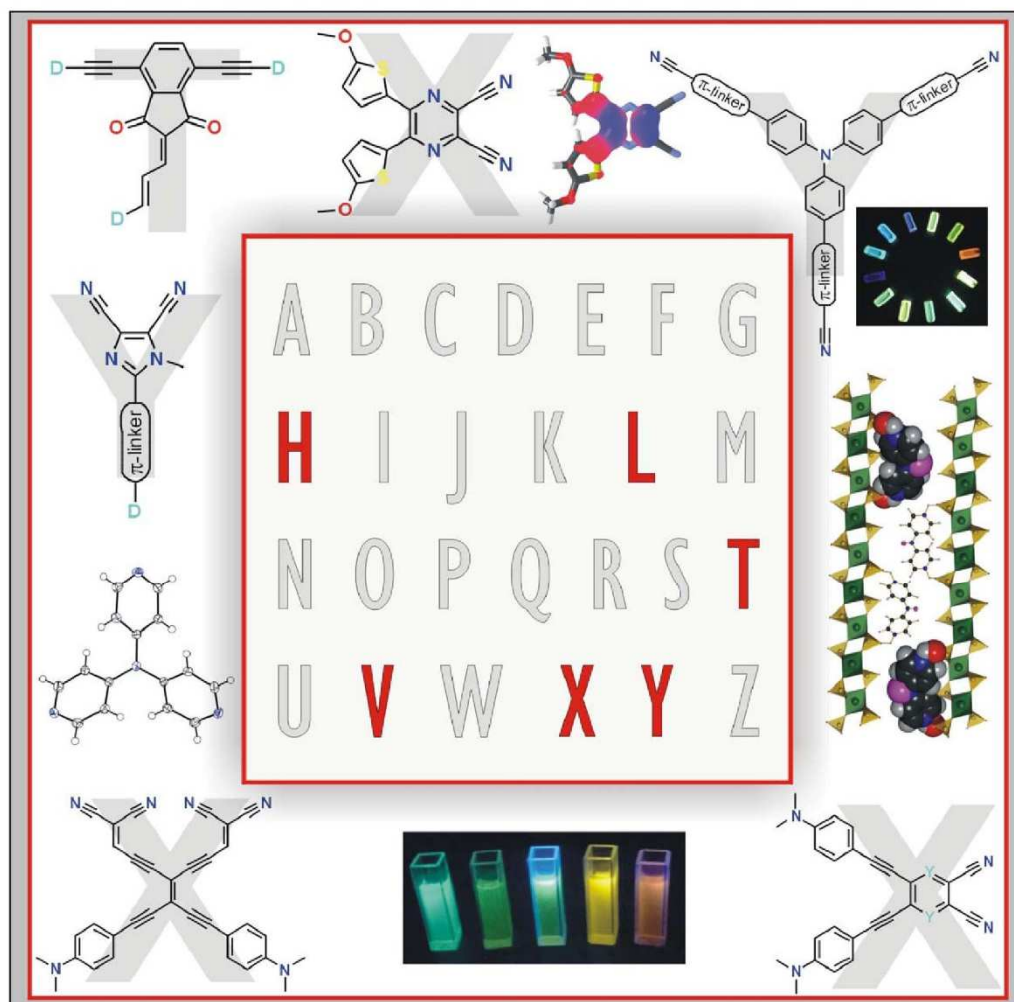
## Acknowledgements

This research was supported the Technology Agency of the Czech Republic (TE01020022, Flexprint).

## Notes and references

- (a) S. R. Forrest and M. E. Thompson, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 923; (b) R. D. Miller and E. A. Chandross, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 1; (c) G. S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng and P. N. Prasad, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1245; (d) Y. Ohmori, *Laser Photonics Rev.*, 2010, **4**, 300.
- A. Abbotto, L. Beverina, R. Bozio, S. Bradamante, C. Ferrante, G. A. Pagani and R. Signorini, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1963.
- M. Qin, C. Wang, F. Zhao, P. Zeng, P. Cai, M. Fang and G. Lu, *Opt. Eng.*, 2015, **54**, 057101.
- L. M. Ganesan, W. Wirges, A. Mellinger and R. Gerhard, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, **43**, 015401.
- (a) M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning and H. L. Anderson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 3244; (b) F. Terenziani, C. Katan, E. Badaeva, S. Tretiak and M. Blanchard-Desce, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 4641.
- A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse and B. A. Gregg, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6689.
- (a) Y. Wu and W. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2039; (b) J. N. Clifford, E. Martinez-Ferrero, A. Viterisi and E. Palomares, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1635; (c) C. Duan, K. Zhang, C. Zhong, F. Huang and Y. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 9071; (d) M. Liang and J. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 3453.
- C. Duan, F. Huang and Y. Cao, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10416.
- P. Batail, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4887.
- S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem and U. Scherf, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4070.
- (a) J. Kulhánek, F. Bureš, J. Opršal, W. Kuznik, T. Mikysek and A. Růžička, *Asian J. Org. Chem.*, 2013, **2**, 422; (b) P. D. Jarowski and Y. Mo, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 17214; (c) H. Meier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 2482; (d) J. Y. Lee, K. S. Kim and B. J. Mhin, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 9484; (e) F. Bureš, O. Pytela, M. Kivala and F. Diederich, *J. Phys. Org. Chem.*, 2011, **24**, 274.
- T. Kolev, B. Koleva, J. Kasperczyk, I. Kityk, S. Tkaczyk, M. Spitelner, A. H. Reshak and W. Kuznik, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2009, **20**, 1073.
- (a) S. R. Marder and J. W. Perry, *Adv. Mater.*, 1993, **5**, 804; (b) D. R. Kanis, M. A. Ratner and T. J. Marks, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 195; (c) L. R. Dalton, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, **15**, R897; (d) M. G. Kuzyk, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 7444.
- F. Bureš, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 58826.
- (a) E. Genin, V. Hugues, G. Clermont, C. Herbivo, M. C. R. Castro, A. Comel, M. M. M. Raposo and M. Blanchard-Desce, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2012, **11**, 1756; (b) C. Herbivo, A. Comel, G. Kirsch, A. M. C. Fonseca, M. Belsley and M. M. M. Raposo, *Dyes Pigm.*, 2010, **86**, 217; (c) F. Bureš, *Chem. Pap.*, 2013, **107**, 834; (d) A. Wojciechowski, M. M. M. Raposo, M. C. R. Castro, W. Kuznik, I. Fuks-Janczarek, M. Pokladko-Kowar and F. Bureš, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2014, **25**, 1745.
- (a) M. Klikar, F. Bureš, O. Pytela, T. Mikysek, Z. Padělková, A. Barsella, K. Dorkenoo and S. Achelle, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 4230; (b) S.-H. Kim, Y.-S. Kim, D.-H. Lee and Y.-A. Son, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2011, **550**, 240.
- (a) F. Bureš, W. B. Schweizer, J. C. May, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, I. Biaggio and F. Diederich, *Chem. – Eur. J.*, 2007, **13**, 5378; (b) F. Bureš, H. Čermáková, J. Kulhánek, M. Ludwig, W. Kuznik, I. V. Kityk, T. Mikysek and A. Růžička, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, 529; (c) L. Dokládlová, F. Bureš, W. Kuznik, I. V. Kityk, A. Wojciechowski, T. Mikysek, N. Almonasy, M. Ramaiyan, Z. Padělková, J. Kulhánek and M. Ludwig, *Org. Biomol. Chem.*, 2014, **12**, 5517; (d) J. Kulhánek, F. Bureš, T. Mikysek, J. Ludvík and O. Pytela, *Dyes Pigm.*, 2011, **90**, 48; (e) J. Kulhánek, F. Bureš, O. Pytela, T. Mikysek and J. Ludvík, *Chem. – Asian J.*, 2011, **6**, 1604; (f) J. Kulhánek, F. Bureš, O. Pytela, T. Mikysek,

- J. Ludvík and A. Růžička, *Dyes Pigm.*, 2010, **85**, 57; (g) P. Solanke, F. Bureš, O. Pytela, M. Klikar, T. Mikysek, L. Mager, A. Barseffa and Z. Růžičková, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 5339.
- 18 (a) V. D. Gupta, A. B. Tathe, V. S. Padalkar, P. G. Umape and N. Sekar, *Dyes Pigm.*, 2013, **97**, 429; (b) T. Michinobu, J. C. May, J. H. Lim, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, I. Biaggio and F. Diederich, *Chem. Commun.*, 2005, 737; (c) L. Kong, J. Yang, H. Zhou, S. Li, F. Hao, Q. Zhang, Y. Tu, J. Wu, Z. Xue and Y. Tian, *Sci. China: Chem.*, 2013, **56**, 106; (d) X. Tang, W. Liu, J. Wu, C.-S. Lee, J. You and P. Wang, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 7273; (e) F. Zhou, J. Shao, Y. Yang, J. Zhao, H. Guo, X. Li, S. Ji and Z. Zhang, *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 4773; (f) X. Li, S.-H. Kim, J. Kun and Y.-A. Son, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2009, **504**, 164; (g) R. Lartia, C. Allain, G. Bordeau, F. Schmidt, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra and M.-P. Teulade-Fichou, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 1732.
- 19 (a) D. Cvejn, E. Michail, I. Polyzos, N. Almonasy, O. Pytela, M. Klikar, T. Mikysek, V. Giannetas, M. Fakis and F. Bureš, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 7345; (b) D. Cvejn, E. Michail, K. Seintis, M. Klikar, O. Pytela, T. Mikysek, N. Almonasy, M. Ludwig, V. Giannetas, M. Fakis and F. Bureš, *RCS Adv.*, 2016, **6**, 12819.
- 20 (a) X. Li, Y.-A. Son, Y.-S. Kim, S.-H. Kim, J. Kun and J. Shin, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2012, **12**, 1497; (b) C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmälzlin, K. Meerholz and C. Bräuchle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1999, 577; (c) R. Misra, R. Maragani, P. Gautam and S. M. Mobin, *Tetrahedron Lett.*, 2014, **55**, 7102.
- 21 M. S. Yosubov, E. N. Tveryakova, E. A. Krasnokutskaya, I. A. Perederyna and V. V. Zhdankin, *Synth. Commun.*, 2007, **37**, 1259.
- 22 M. Roman, B. Andrioletti, M. Lemaire, J.-M. Bernard, J. Schwartz and P. Barbeau, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 1506.
- 23 A. M. Gilbert, S. Caltabiano, F. E. Koehn, Z.-I. Chen, G. D. Francisco, J. W. Ellingboe, Y. Kharode, A. M. Mangine, R. Francis, M. TrailSmith and D. Gralnick, *J. Med. Chem.*, 2002, **45**, 2342.
- 24 J. Shao, S. Ji, X. Li, J. Zhao, F. Zhou and H. Guo, *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 6100.
- 25 (a) J. J. La Clair, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 7676; (b) A. Auffrant, B. Jaun, P. D. Jarowski, K. N. Houk and F. Diederich, *Chem. – Eur. J.*, 2004, **10**, 2906.
- 26 (a) D. B. Dess and J. C. Martin, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 4155; (b) V. V. Zhdankin and P. J. Stang, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 5299.
- 27 A. A. Isse and A. Gennaro, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 7894.
- 28 A. Majchrowski, M. Swirkowicz, S. Tkaczyk, L. Jaroszewicz, I. V. Kityk and K. Ozga, *Curr. Appl. Phys.*, 2011, **11**, 331.
- 29 M. Makowska-Janusik, E. Gondek, I. V. Kityk, J. Wisła, J. Sanetra and A. Danel, *Chem. Phys.*, 2004, **306**, 265.
- 30 I. V. Kityk, A. Majchrowski, J. Zmija, Z. Mierczyk and K. Nouneh, *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**, 2779.
- 31 S. Tkaczyk, M. Galceran, S. Kret, M. C. Pujol, M. Aguiló, F. Diaz, A. H. Reshak and I. V. Kityk, *Acta Mater.*, 2008, **56**, 5677.
- 32 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- 33 ArgusLab 4.0, Mark A. Thompson, Planaria Software LLC, Seattle, WA, <http://www.arguslab.com>.
- 34 MOPAC2012, J. J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, version 13.084W, webpage: <http://OpenMOPAC.net>.
- 35 (a) M. G. Vivas, D. L. Silva, J. Malinge, M. Boujtita, R. Zalesny, W. Bartkowiak, H. Ångren, S. Canuto, L. De Boni, E. Ishow and C. R. Mendonca, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 04447; (b) P. Hrobárik, V. Hrobáriková, I. Sigmundová, P. Zahradník, M. Fakis, I. Polyzos and P. Persephonis, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 8726; (c) Y.-P. Tian, L. Li, Y.-Z. Zhang, J.-X. Yang, H. Zhou, J. Wu, P. Sun, L. Tao, Y. Guo, C.-K. Wang, H. Xing, W. Huang, X. T. Tao and M. H. Jiang, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3646.
- 36 (a) J. Sutharsan, D. Lichlyter, N. E. Wright, M. Dakanali, M. A. Haidekker and E. A. Theodorakis, *Tetrahedron*, 2010, **66**, 2582; (b) M. Cui, M. Ono, H. Watanabe, H. Kimura, B. Liu and H. Saji, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 3388; (c) S. Das, S. Sen and P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **372**, 425.
- 37 X. Yang, X. Chen, X. Lu, C. Yan, Y. Xu, X. Hang, J. Qu and R. Liu, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 383.

Alphabet-Inspired Design of  
(Hetero)Aromatic Push–Pull  
ChromophoresMilan Klikar,<sup>[a]</sup> Parmeshwar Solanke,<sup>[a]</sup> Jiří Tydlitát,<sup>[a]</sup> and Filip Bures<sup>\*,[a]</sup>

**ABSTRACT:** Push–pull molecules represent a unique and fascinating class of organic  $\pi$ -conjugated materials. Herein, we provide a summary of their recent extraordinary design inspired by letters of the alphabet, especially focusing on H-, L-, T-, V-, X-, and Y-shaped molecules. Representative structures from each class were presented and their fundamental properties and prospective applications were discussed. In particular, emphasis is given to molecules recently prepared in our laboratory with T-, X-, and Y-shaped arrangements based on indan-1,3-dione, benzene, pyridine, pyrazine, imidazole, and triphenylamine. These push–pull molecules turned out to be very efficient charge-transfer chromophores with tunable properties suitable for second-order nonlinear optics, two-photon absorption, reversible pH-induced and photochromic switching, photocatalysis, and intercalation.

**Keywords:** chromophores, conjugation, donor–acceptor systems, photochemistry, structure–activity relationships

## 1. Introduction

Organic push–pull molecules represent a subclass of  $\pi$ -conjugated systems that are end-capped with electron donor(s) and electron acceptor(s). The D- $\pi$ -A arrangement allows direct interaction of the donor (D) and the acceptor (A) through the  $\pi$ -system, so-called intramolecular charge transfer (ICT), and generates a new molecular orbital. The excitation of the electrons within the new orbital can be achieved by visible light, which gives push–pull molecules their color (charge-transfer (CT) chromophores). Apart from distinct optical properties, the ICT significantly polarizes the whole  $\pi$ -system and D- $\pi$ -A molecules possess a dipolar character. The ICT can graphically be expressed by limiting resonance forms (Figure 1).<sup>[1]</sup>

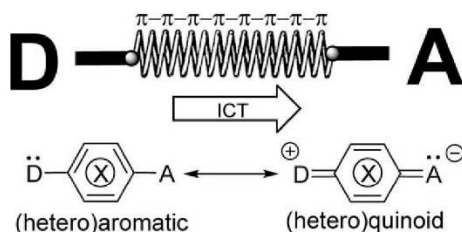
The main advantage of CT chromophores with the D- $\pi$ -A arrangement over other inorganic and organic dyes can be seen in their well-defined and tunable structures and predictable properties. In principal, the fundamental features of push–pull molecules, such as the HOMO and LUMO levels and their difference (band gap), position of the longest-wavelength absorption maxima (CT band), and dipole moment, can be modulated by alternating the A, D, and  $\pi$  parts. Variation of the electron-withdrawing and -releasing behavior of A and D, modification of the  $\pi$ -system (length, composition, and polarizability), and overall chromophore arrangement (number and mutual arrangement of the A and D moieties, planarity, and further auxiliary functionalization) currently represent well-developed tools for tailoring D- $\pi$ -A

systems towards desired applications.<sup>[1,2]</sup> In this respect, the incorporation of a heteroatom into the  $\pi$ -conjugated backbone seems to be a newer, but also powerful strategy directed towards the modulation of optoelectronic properties. Six- and five-membered heterocycles, such as azines,<sup>[3]</sup> thiophenes,<sup>[4,5]</sup> and imidazoles,<sup>[6]</sup> belong to the most widely employed heterocycles. Heteroaromatic compounds represent an alternative to hydrocarbon scaffolds, while the heteroatoms bring higher polarizability, as well as thermal and chemical robustness, and behave as auxiliary electron donors/acceptors, and constitute a place of further modification (acid/base and coordination properties).

From a historical point of view, the first push–pull organic molecules were used as dyestuffs, for example, the synthetic dye mauveine.<sup>[7]</sup> After invention of the laser in 1960, D- $\pi$ -A systems also became important media for nonlinear optics (NLOs).<sup>[8]</sup> More recently, organic push–pull molecules have notably infiltrated materials chemistry, and organic electronics and optoelectronics currently represent well-developed and burgeoning areas.<sup>[9]</sup> The concept of  $\pi$ -conjugated molecules with the D- $\pi$ -A arrangement has been advantageously utilized in dye-sensitized solar cells (DSSCs),<sup>[10]</sup> bulk-heterojunction solar cells (BHJSCs),<sup>[11]</sup> organic light-emitting diodes (OLEDs),<sup>[12]</sup> two-photon absorbers (2PAs),<sup>[13]</sup> and near-infrared absorbing dyes.<sup>[14]</sup>

In addition to the ordinary linear D- $\pi$ -A systems, CT chromophores may also adopt advanced quadrupolar (D-( $\pi$ -A)<sub>2</sub> or A-( $\pi$ -D)<sub>2</sub>) and tripodal (D-( $\pi$ -A)<sub>3</sub> or A-( $\pi$ -D)<sub>3</sub>) arrangements. In recent years, extraordinary arrangements of push–pull chromophores inspired by letters of the alphabet appeared in the literature. Hence, based on these, as well as our contributions, we cover herein the design, properties, and further use of selected classes of such peculiar chromophores. In alphabetical order, these include H-, L-, T-, V-, X-, and Y-shaped molecules, as schematically shown in Figure 2. Most frequently, the letter shape corresponds to either  $\pi$ -conjugated

<sup>[a]</sup>M. Klikar, P. Solanke, J. Týdlitát, F. Bureš  
Institute of Organic Chemistry and Technology,  
Faculty of Chemical Technology  
University of Pardubice  
Studentská 573  
Pardubice 53210 (Czech Republic)  
E-mail: filip.bures@upce.cz



**Fig. 1.** Schematic representation of a D- $\pi$ -A system and two limiting resonance forms of a (hetero)aromatic push-pull molecule (X=any heteroatom incorporated within the  $\pi$ -scaffold).

or non-conjugated chromophore backbones, whereas the electron acceptors and donors are attached to the periphery.

## 2. H-Shaped Molecules

Undoubtedly, H-shaped molecules represent one of the most extraordinary arrangements of push-pull molecules known to date. Three general classes of H chromophores with different A and D arrangements along the H-shaped backbone can be found in the current literature: 1) two parallel D- $\pi$ -A units

connected by a (non)conjugated spacer, 2) two bridged upside-down D- $\pi$ -A systems, and 3) H-shaped core bearing a central electron-withdrawing moiety and four peripheral donors.

The first class of H-shaped chromophores was extensively investigated by Zhang et al. (Figure 3).<sup>[15]</sup> 9,10-Dihydroanthracene has been utilized as a central  $\pi$ -conjugated core with hydroxy/alkoxy electron donors appended at positions C4/C5 and acceptors linked through azo spacers at C1/C8. Target push-pull molecules **1** and **2** were synthesized in a two-step reaction sequence through a key intermediate, 1,8-dihydroxy-9,10-dihydroanthracene, which was prepared from 1,8-dihydroxy-9,10-anthraquinone, followed by azo-coupling. Compared with analogous linear push-pull chromophore **1a**, two parallel D- $\pi$ -A units, as in **1**, showed a remarkably enhanced second-order NLO response, which was not accompanied by a large redshift of the longest-wavelength absorption maxima (nonlinearity-transparency trade-off; Table 1). Chromophore **2** embedded into a fluoro-containing aromatic main-chain PI afforded NLO-active organic material **3** with a high macroscopic nonlinearity,  $d_{33}$ , exceeding 70 pm/V, optical transparency above 400 nm and good thermal stability ( $T_g=198^\circ\text{C}$ ,  $T_d=245^\circ\text{C}$ ). Lu et al. further used the 9,10-

Milan Klikar was born in Turnov, Czech Republic (1988), and studied organic chemistry at the University of Pardubice (2007–2013), and is currently pursuing doctoral studies under the guidance of F. Bureš. In 2014, he joined the Institute of Organic Chemistry as a Scientific Researcher. His main research interests involve the synthesis and characterization of novel NLO-active materials, especially focusing on malonic acid derivatives, as well as the thermal behavior of organic  $\pi$ -systems.



Parmeshwar Solanke was born in India, in 1982. He received his Master's degree in organic chemistry from The Swami Ramanand Teerth Marathwada University Nanded (India). He received his PhD in 2015 from the University of Pardubice under the supervision of F. Bureš. Before starting his doctoral studies, he worked as a Research Assistant at the National Chemical Laboratory, Pune (India). His research interests include the synthesis, properties, and applications of novel materials for nonlinear optics, organic solar cells (DSSCs), and organic light-emitting diodes (OLEDs).



Jiří Tydlitát was born in Pardubice, Czech Republic (1982), and studied chemistry at the University of Pardubice (2002–2008). He received his PhD in organic chemistry (2008–2014) from the University of Pardubice. He worked as a (post)doctoral fellow in the groups of G. Mlostoń (University of Łódź, Poland, 2011) and P. Sadler (University of Warwick, UK, 2015). He currently works as an Assistant Professor at the Institute of Organic Chemistry. His research is focused on polycyclic (hetero)aromatics as basic building blocks for novel fluorophores and NLO materials.



Filip Bureš was born in Poprad, Slovakia (1979), and studied chemistry at the University of Pardubice (1997–2002). He received his PhD in organic chemistry (2003–2005) from the University of Pardubice, where he was also habilitated in 2010. He pursued (post)doctoral studies with Prof. P. Knochel (LMU, Munich) and Prof. F. Diederich (ETH, Zurich). He currently leads his own working group at the Institute of Organic Chemistry, University of Pardubice, which focuses on the design and synthesis of  $\pi$ -conjugated molecules for miscellaneous optoelectronic applications.





Fig. 2. Alphabet-inspired design of push-pull molecules.

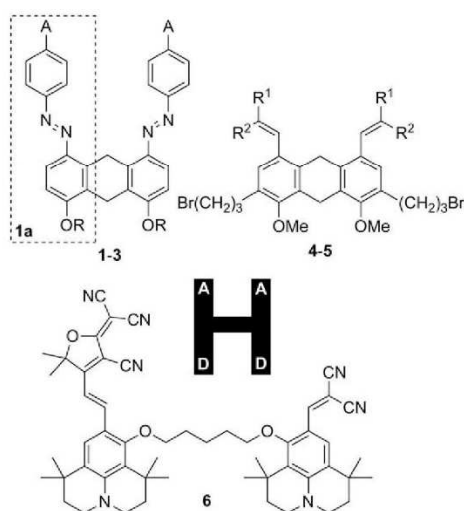
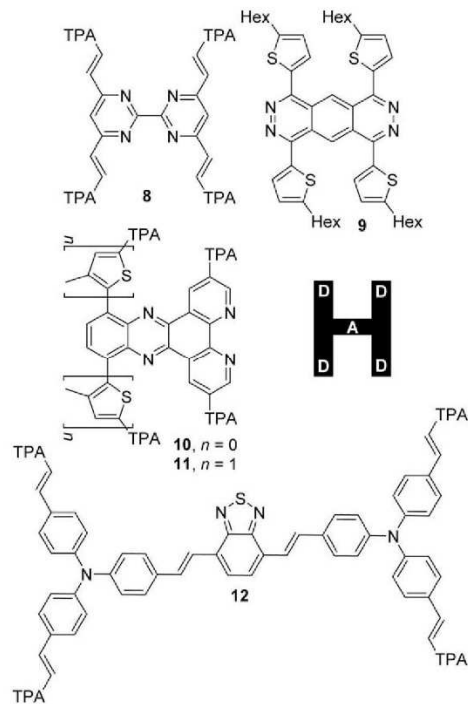
Fig. 3. H-shaped push-pull molecules with two parallel D- $\pi$ -A units.

Table 1. Fundamental properties of chromophores 1–5.

	R/R <sup>1</sup>	A/R <sup>2</sup>	$\lambda_{\max}$ [nm] <sup>[a]</sup>	NLO properties
<b>1a</b>	H	NO <sub>2</sub>	388	70/28 <sup>[b]</sup>
<b>1</b>	H	NO <sub>2</sub>	398	277/105 <sup>[b]</sup>
<b>2</b>	H	CF <sub>3</sub>	367	252/117 <sup>[b]</sup>
<b>3</b>	PI	CF <sub>3</sub>	353 <sup>[c]</sup>	70.2 <sup>[d]</sup>
<b>4</b>	H	NO <sub>2</sub>	332	4151 <sup>[e]</sup>
<b>5</b>	CN	CN	332	1538 <sup>[e]</sup>

[a] Measured in THF. [b] First hyperpolarizability ( $\beta$ )/static first hyperpolarizability ( $\beta_0$ ) measured in THF by hyper-Rayleigh scattering at 1064 nm versus *p*-nitroaniline (in  $10^{-30}$  esu). [c] Measured in poled thin polyimide (PI) films. [d] Macroscopic second-harmonic coefficient,  $d_{33}$  (in pm/V). [e]  $\mu\beta^3$  product determined by solvatochromic method versus *p*-nitroaniline (in  $10^{-48}$  esu).

dihydroanthracene parent scaffold for the construction of chromophores **4** and **5**, bearing methoxy donors and nitro and dicyanovinyl (DCV) acceptors (Figure 3 and Table 1).<sup>[16]</sup> In a very similar way as that discussed above, they demonstrated that H-shaped chromophores possessed significantly improved optical nonlinearities over mono D- $\pi$ -A systems. Interesting H-shaped chromophore **6** was prepared by Zhen et al.<sup>[17]</sup> This

Fig. 4. H-shaped push-pull molecules **8**–**12** with a central acceptor and peripheral donors (TPA=4-diphenylamino).

molecule contains two julolidine donors saturating two different electron acceptors (tricyanofuran (TCF) and DCV) across two different  $\pi$ -linkers. NLO measurements of unsymmetrical **6** embedded into polycarbonate showed improved poling efficiency, which was due to a reduced intermolecular dipole-dipole interaction (also supported by DFT calculations).

The concept of two D- $\pi$ -A azobenzenes cross-linked through a spacer into H-shaped molecules has recently also been utilized in polymer chemistry.<sup>[18]</sup> In this respect, various dendron-like, oligomeric, (hetero)aromatic, and aliphatic spacers and polymeric backbones were introduced by Li et al. It has been shown that such H-shaped chromophore embedding leads to polymeric materials with an enhanced NLO effect, optical transparency, and chemical and thermal robustness.

In contrast to previous H-shaped chromophores, the anti-parallel arrangement of two linked D- $\pi$ -A units is much scarcer, most likely due to tedious synthesis. In 2014, Dong et al. reported on push-pull tetraarylbuta-1,3-diene **7** (Figure 4), with aggregation-enhanced emission and mechanotronic fluorescence properties.<sup>[19]</sup> Among others, the D- $\pi$ -A H-shaped arrangement turned out to be the most beneficial

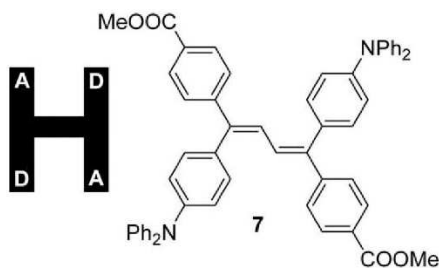


Fig. 5. H-shaped push-pull molecule **7** with two antiparallel D- $\pi$ -A units.

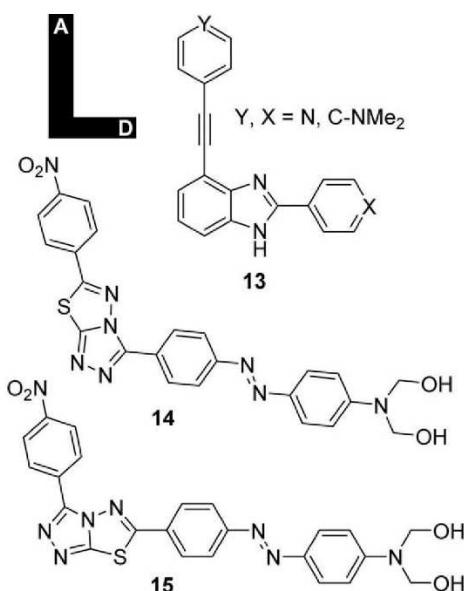


Fig. 6. L-shaped push-pull molecules **13–15** with benzo[*d*]imidazole and *s*-triazolo[3,4-*b*]thiadiazole cores.

by providing the molecule with a large dipole moment, mechanochromic contrast, and high solid-state fluorescence quantum yield.

The third group of H-shaped molecules with a central acceptor unit end-capped with four peripheral electron donors is shown in Figure 5. In these molecules, the central  $\pi$ -conjugated scaffold is often based on heterocyclic moieties, such as bipyrimidine (**8**),<sup>[20]</sup> 2,3,6,7-tetraazaanthracene (**9**),<sup>[21]</sup> dipyrrodo[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine (**10** and **11**),<sup>[22]</sup> and 2,1,3-benzothiadiazole (**12**).<sup>[23]</sup> Bipyrimidine **8** has been investigated as a  $D_{2d}$  octupolar chromophore with a large second-order nonlinear optical response ( $\beta/\beta_0=190/130 \times 10^{-30}$  esu, measured by harmonic light scattering at 1640 nm

in  $\text{CHCl}_3$ ), tetraazaanthracene **9** showed typical n-type characteristics and could be considered as a promising candidate for organic electronic devices. In phenazines **10** and **11**, the ICT can easily be tuned by extending the  $\pi$ -system with thienylene units ( $n=0$  or 1). These chromophores showed outstanding thermal stability ( $T_{d10}$  over 500°C) and were suggested as organic materials suitable for OLEDs, DSSCs, and organic field-effect transistors (OFETs). Branched benzothiadiazole derivative **12** emitted red light, with  $\lambda_{\text{max}}^{\text{E}}=621$  nm, with a fluorescence quantum yield of 33% and showed a two-photon absorption cross-section,  $\delta_{2\text{PA}}$ , of 351 GM (820 nm).

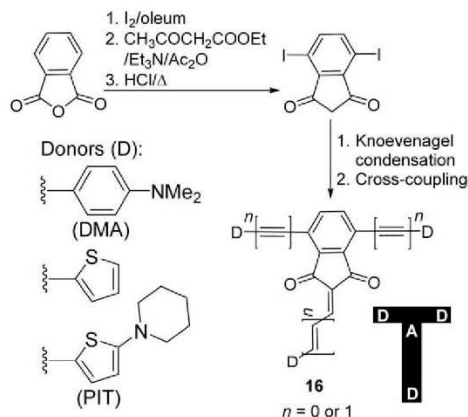
### 3. L-Shaped Molecules

Selected heterocyclic moieties can also be employed as central  $\pi$ -backbones for the construction of L-shaped push-pull molecules. Figure 6 shows two examples based on benzo[*d*]imidazoles (**13**)<sup>[24]</sup> and *s*-triazolo[3,4-*b*]thiadiazoles (**14** and **15**).<sup>[25]</sup> “Half-cruciforms” **13** could easily be synthesized in a two-step reaction sequence and were used as fluorophores that significantly responded to/sensed various bases, acids, and anions, depending on the orientation of the *N,N*-dimethylamino donor and pyridine acceptor.

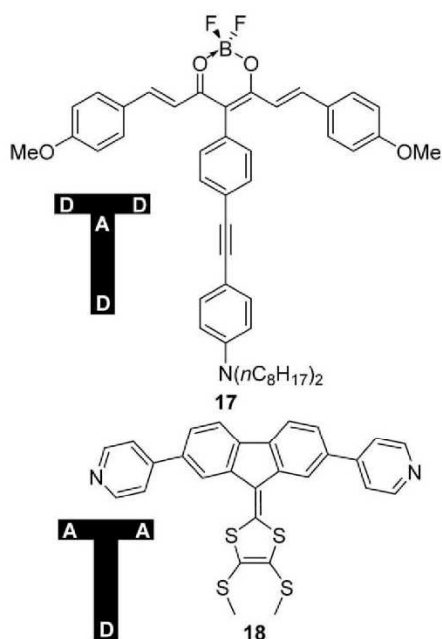
In 2009, Centore et al. introduced triazolothiazole as a new central heteroaromatic scaffold for the construction of NLOphores **14** ( $\lambda_{\text{max}}=469$  nm (DMF);  $\mu\beta=430 \times 10^{-48}$  esu (EFISH, 1900 nm, DMF)) and **15** ( $\lambda_{\text{max}}=489$  nm (DMF);  $\mu\beta=980 \times 10^{-48}$  esu (EFISH, 1900 nm, DMF)).<sup>[25]</sup> As can be seen, a proper orientation of the donor/acceptor around the parent heterocyclic core redshifts the longest-wavelength absorption maxima by 20 nm and more than doubles the NLO response.

### 4. T-Shaped Molecules

T-shaped chromophores represent another extraordinary structural arrangement of push-pull molecules. Several (hetero)aromatic  $\pi$ -backbones were utilized to construct such molecules. In 2013, we showed the first systematic modification of an indan-1,3-dione-fused benzene ring through cross-coupling reactions, leading to T-shaped chromophores **16**.<sup>[26]</sup> The straightforward synthetic pathway starts from inexpensive phthalic anhydride and its gradual iodination, Claisen condensation with ethyl-acetoacetate, and decarboxylation afforded 4,7-diiodoindan-1,3-dione as an intermediate capable of further Knoevenagel condensation and cross-coupling reaction (Scheme 1). In this modular way, various lower and peripheral electron donors can be attached to the central indan-1,3-dione acceptor to generate 16 tripodal (D- $\pi$ )<sub>2</sub>-A- $\pi$ -D molecules with systematically modified electron donors (D) and the  $\pi$ -system length ( $n$ ). These structural modifications allowed tuning of

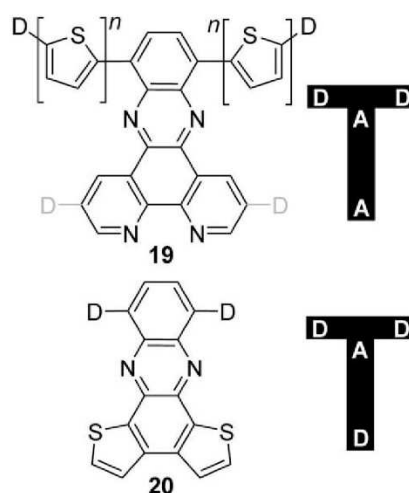


**Scheme 1.** Structure and synthesis of T-shaped chromophores **16** based on an indan-1,3-dione central acceptor moiety.



**Fig. 7.** Tripodal T-shaped chromophores **17** and **18** with  $(D-\pi)_2-A-\pi-D$  and  $(A-\pi)_2-D$  arrangements.

the electrochemical/optical gaps within the range of 2.13–1.43/2.55–1.93 eV and provided optical nonlinearities with  $\mu\beta = 230\text{--}2100 \times 10^{-48}$  esu (EFISH, 1907 nm,  $CH_2Cl_2$ ).<sup>[27]</sup> It turned out that the lower electron donor was involved in more-efficient ICT than the peripheral ones.



**Fig. 8.** Phenazine-derived CT chromophores **19** and **20**.

Fages et al. utilized 1,3-dicarbonyl compounds as part of the electron-withdrawing dioxaborine moiety in **17** (Figure 7) saturated by three peripheral methoxy and dialkylamino donors.<sup>[28]</sup> Spectral investigations of this molecule revealed photoinduced ICT from the peripheral branches, resulting in two closely lying excited states with the possibility of controlling the ICT through solvent, protonation, and complexation. 9H-Fluorene can also be used as a parent hydrocarbon scaffold for the construction of CT chromophore **18** (Figure 7) equipped with two accepting pyridin-4-yl moieties and a 1,3-dithiole donor.<sup>[29]</sup> The extent of ICT was investigated by X-ray analysis, electrochemistry, electronic absorption spectra, and was completed by DFT calculations.

Heteroaromatic phenazine is probably the most often employed  $\pi$ -backbone for the construction of T-shaped molecules bearing a central acceptor moiety. Figure 8 shows two representative derivatives, **19** and **20**, with a lower bipyridine acceptor or bithiophene donor and two peripheral donors D (TPA, carbazole, and 4-methoxyphenyl). Positioning of the D along the  $\pi$ -conjugated core of **19** significantly affected the absorption and emissive properties, as well as thermal stability. Moreover, due to a  $N=C-C=N$  (bipy) binding pocket in **19**, these chromophores can also be used as auxiliaries to chelate Ru(II).<sup>[30]</sup> The latter type of chromophores **20** showed structured absorption covering almost the whole range of visible light, provided red emission, and could grow into straight microwires in DCM/ethanol.<sup>[31]</sup> In particular, chromophore **20** equipped with TPA donors showed a high fluorescence quantum yield, large Stokes' shift, and low optical loss coefficient of 0.29 dB/ $\mu\text{m}$ , and therefore, could be considered as a promising red-emitting waveguide material. In general,

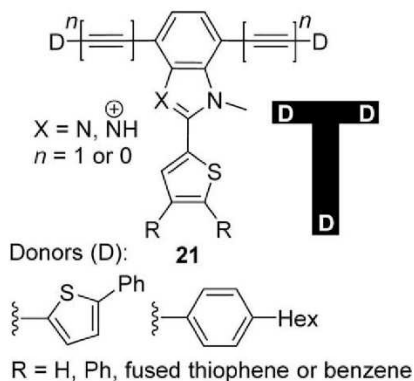


Fig. 9. T-shaped molecules **21** built on the benzo[*d*]imidazole core.

phenazine-derived T-shaped molecules proved to be chromophores well suited for tuning and controlling the ICT,<sup>[32]</sup> particularly when going to more extended bisphenazines.<sup>[33]</sup> For instance, T-shaped bisphenazines were thoroughly investigated by Lee et al. as self-assembling molecules or organogelators.<sup>[34]</sup>

Apart from six-membered diazines, benzo[*d*]imidazole can also be employed as a central heteroaromatic scaffold for the construction of either L-shaped half-cruciforms **13** (Figure 6) or T-shaped chromophores. For instance, Nakashima et al. published a series of papers focusing on 2,4,7-trisubstituted benzo[*d*]imidazole tripodal derivatives **21** (Figure 9).<sup>[35]</sup> In these molecules, the central benzo[*d*]imidazole was primarily used as an acid-responsive core, which upon protonation only redshifted the emission maxima without significantly affecting the position of the absorption CT band. In contrast to analogous linear chromophores, T-shaped **21** showed twisted intramolecular charge transfer (TICT), and therefore, orthogonally allocated branches at positions C4 and C7 seemed to be essential for the emergence of TICT. A vertical  $\pi$ -system with higher quinoid character generally suppressed the TICT emission, leading to a more planar ICT state. Benzimidazolium T-shaped molecules were also utilized as a new templating motif for the formation of [2]pseudorotaxanes, in which the T-shape arrangement greatly enhanced the association with crown ethers when compared with simple linear analogues.<sup>[36]</sup>

Some other spiro- and carbazole-derived T-shaped push-pull molecules appeared in the literature, with applications ranging from photoinduced switches to amphiphilic molecules.<sup>[37,38]</sup>

## 5. V-Shaped Molecules

V-shaped push-pull molecules (also referred to as U- or  $\Lambda$ -shaped) appear in the current literature much more often

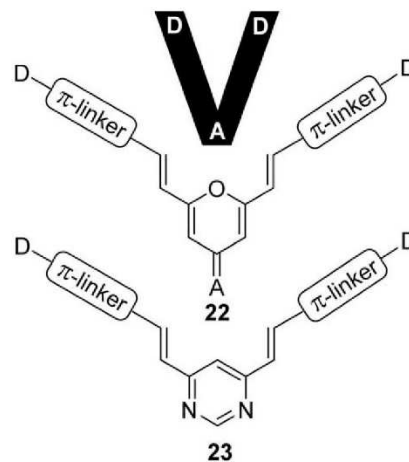


Fig. 10. Pyran- and diazine-derived V-shaped push-pull molecules.

than the previous three series. Hence, in the following section, the most common structural motives used for their construction, such as pyran, pyridine, diazines, (di)azinium salts, carbazole, and others, are summarized. Pyran belongs to one of the most widely employed heteroaromatic compounds used as either proaromatic electron donor or  $\pi$ -conjugated central moieties (Figure 10; **22**).<sup>[39]</sup> Whereas electron donors in **22** are mostly connected at the positions C2 and C6, electron-withdrawing moieties are introduced at the position C4 through a Knoevenagel reaction. The electron-releasing moieties (D) comprise *N,N*-dialkyl(aryl)amines, indole, carbazole, and proaromatic 4*H*-pyran-4-ylidene; the  $\Lambda$  part is represented by the strongest electron-withdrawing moieties, such as DCV, (thio)barbituric acid, isoxazolone, and TCF. The  $\pi$ -system is often extended through polarizable 2,5-thienylene linkers.<sup>[40]</sup> It turned out that the central pyranlylidene moiety behaved strictly as a polyenic spacer, not as an auxiliary donor, unlike the pyranlylidene terminal donor. Moreover, both C2/C6 branches can be unsymmetrically substituted, which further improves the second-order NLO response and such quadrupolar molecules possess absorption maxima reaching 700 nm with large intrinsic hyperpolarizabilities,  $\beta/\mu\beta$ , up to  $490/7160 \times 10^{-30/48}$  esu (HRS or EFISH experiments). Perspective applications of such powerful CT chromophores range from solvent probes to optic modulators, frequency doublers, and electro-optic polymers.

A very similar structural pattern to **22** can also be built on 2,6-disubstituted pyridine.<sup>[41]</sup> Moreover, the presence of a basic pyridine nitrogen atom predestines such molecules to be used as pH-sensitive chromophores; the absorption maxima of which undergo significant redshift upon protonation (the ICT enhancement via pyridine to pyridinium acceptor

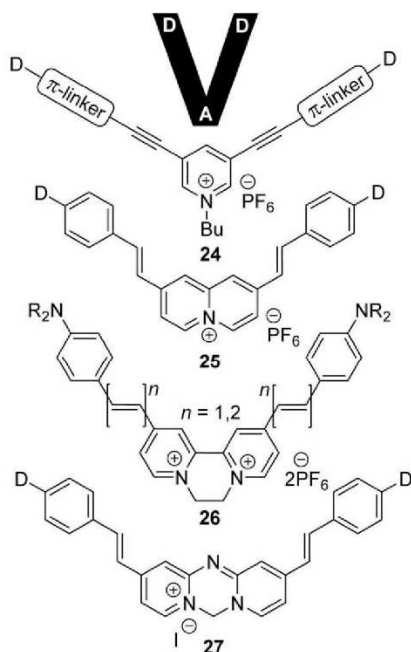


Fig. 11. Cationic V-shaped chromophores based on various azinium ions.

replacement). The concept of using a central (di)azine acceptor moiety for V-shaped push-pull molecules has recently been extended and reviewed by Achelle et al.<sup>[3a,b]</sup> For instance, 4,6-bis(arylviny)pyrimidines **23** proved to be promising CT chromophores with facile synthesis and tunable optical properties.<sup>[42]</sup> By a proper selection of the peripheral donor groups and solvents, the absorption and emission maxima can be shifted over 200 nm. Various applications of such derivatives were demonstrated, ranging from second-order NLOs, colorimetric and luminescent pH sensors, ion sensing, and halochromic materials. In particular, 4-(*N,N*-diphenylamino)-phenyl- and 6-methoxynaphthalen-2-yl-substituted derivatives proved to be efficient 2PAs with a very high  $\delta_{2PA}$  of 5093 GM (800 nm)<sup>[43]</sup> and material suitable for white organic light-emitting diodes (WOLEDs).<sup>[44]</sup> Further modification of the diazine V-shaped chromophores can be achieved by linking topology,<sup>[45]</sup> ketonization (e.g., pyrimidone),<sup>[46]</sup> fusing with an additional (hetero)aromatic ring (e.g., quinazoline, naphthyridine, bipyridine, hexaazatriphenylene – HAT),<sup>[47]</sup> and quaternization. The last approach leads to cationic chromophores, such as pyridinium **24**,<sup>[48]</sup> quinolinizinium **25**,<sup>[49]</sup> bipyridinium **26**,<sup>[50]</sup> or azacyanines **27** (Figure 11).<sup>[51]</sup>

In general, N-quaternization of azines to azinium improves its electron-withdrawing ability, which subsequently enhances the D–A interaction (ICT). It further makes the

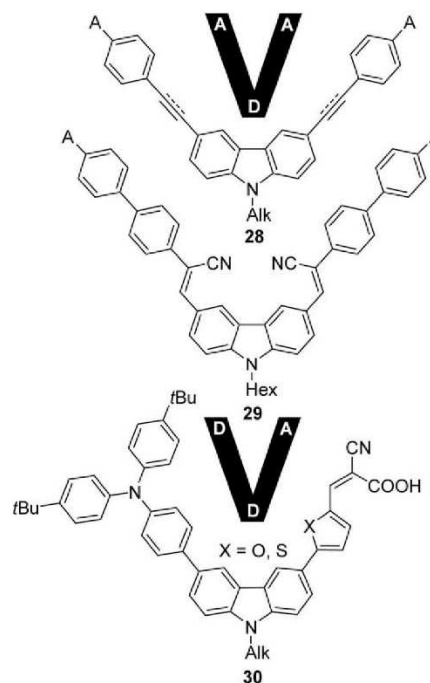
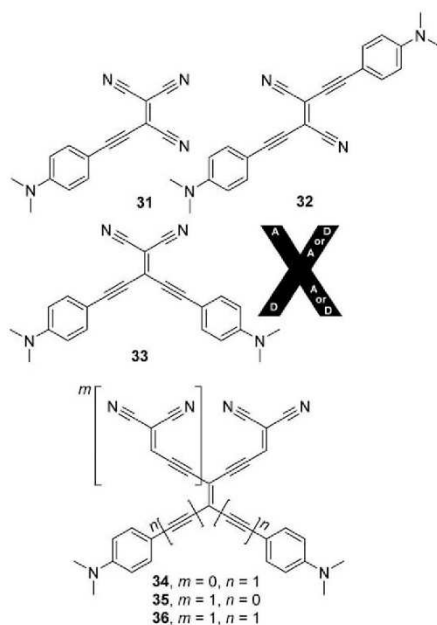


Fig. 12. Carbazole-derived V-shaped push-pull molecules for NLO and DSSC applications.

chromophore crystalline, soluble in polar solvents (hydrophilic), and improves its thermal stability.<sup>[52]</sup> Hence, in contrast to azine analogues, azinium chromophores generally possess bathochromically shifted absorption and emission maxima, lower HOMO–LUMO gaps, and larger optical nonlinearities (e.g., large 2PA activity and strong fluorescence of **25** and **27**).

In addition to the aforementioned six-membered heterocycles, V-shaped push-pull molecules were also built on some five-membered heteroaromatic compounds, such as carbazole, with a central pyrrole moiety. In contrast to electron-poor azine and azinium moieties, carbazole is employed as a central electron donor commonly equipped with two branches at positions C3/C6. For instance, Hsiue et al. investigated a series of carbazole V-shaped derivatives **28** (Figure 12) as two-dimensional chromophores with large second-order molecular polarizabilities, which could be translated into macroscopic nonlinearity upon embedding the chromophore into polymeric matrix.<sup>[53]</sup> Derivatives **28** with acetylenic spacers and peripheral formyl and nitro acceptors showed sufficient 2PA activity that allowed their use as two-photon polymerization initiators.<sup>[54]</sup> Either symmetrically or asymmetrically substituted carbazole D-( $\pi$ -A)<sub>2</sub> molecules **29** and **30**, bearing



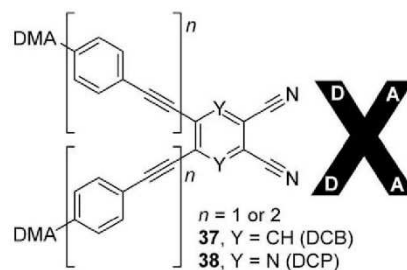
**Fig. 13.** Cyanoethynylethene (CEE) push-pull X-shaped chromophores with various number/arrangement of the donors and acceptors around the central ethene.

cyanoacrylic acid or rhodanine-3-acetic acid anchoring/acceptor groups (A), also found application as dyes suitable for DSSCs. A DSSC device based on these organic materials showed overall conversion efficiencies of 2.37 and 6.68%, respectively.<sup>[55]</sup> In addition to optoelectronic applications, Shangguan et al. showed that carbazole V-shaped molecules with two peripheral benzo[d]imidazole rings interact with G-quadruplex, and therefore, may act as potential chemotherapeutics.<sup>[56]</sup>

Similarly to carbazole D- $\pi$ -D- $\pi$ -A derivatives **30**, five-membered thiadiazole was also utilized as a parent heteroaromatic  $\pi$ -backbone for the construction of V-shaped sensitizers for DSSCs. Employing various anchoring groups, a conversion efficiency of up to 4.12% can be achieved.<sup>[57]</sup> Properly functionalized V-shaped oxazoles/thia(di)azoles or bisarylmaleimides possess mesomorphic properties or aggregation-induced enhanced emission (AIEE) and polymorphism-dependent fluorescence, as recently demonstrated by the groups of Lehman<sup>[58]</sup> or Lin.<sup>[59]</sup>

## 6. X-Shaped Molecules

Push-pull molecules adopting an X-shape belong to traditional organic D- $\pi$ -A systems. These molecules consist of four

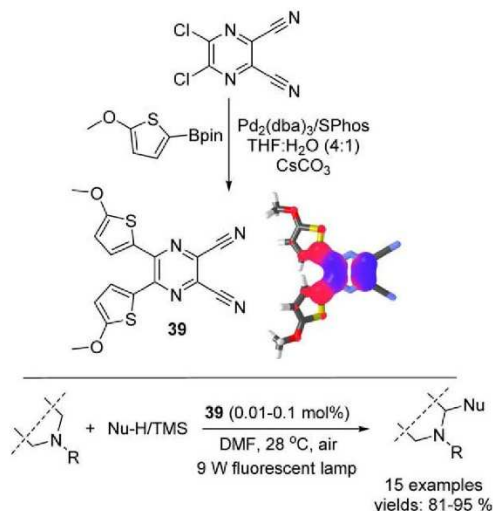


**Fig. 14.** DCB and DCP units in X-shaped CT chromophores.

branches interconnected by a central  $\pi$ -system. Typically, two branches bear electron acceptors and the other two are occupied by two donors in either parallel or antiparallel arrangements. The simplest central  $\pi$ -system is represented by a double bond. Diederich et al. have shown a new family of cyano-substituted chromophores **31–36** (Figure 13) called CEEs.<sup>[60]</sup> Despite being simple in structure, these push-pull molecules based on former tetraethynylethenes (TEEs) proved to be tunable and very powerful electron acceptors, NLO-phores, solvatochromic probes, and materials for optoelectronic applications.<sup>[61,2a]</sup> For instance, chromophore **31** turned out to form crystalline thin films for nanoscale data recording, while the most branched and extended derivative **36** showed one of the highest third-order polarizabilities  $\gamma_{\text{tot}} = 45 \times 10^{-48} \text{ m}^5 \text{V}^{-2}$  (degenerate four-wave mixing at 1500 nm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Undoubtedly, 1,2,4,5-tetrasubstituted benzene is one of the most often employed central  $\pi$ -system in X-shaped molecules. The simplest X-shaped benzene (D- $\pi$ )<sub>2</sub>-B-( $\pi$ -A)<sub>2</sub> cruciforms (B is benzene) were pioneered by Nalwa et al. in the early 1990s as NLOphores capable of forming Langmuir-Blodgett films.<sup>[62]</sup> Since then, the design, synthesis, and applications of various benzene-derived X-shaped molecules can be considered as a burgeoning area. Their two-dimensional ICT, shape, arrangement, and thus, resulting peculiar (non)linear optical properties were also extensively investigated/predicted by quantum-chemical calculations.<sup>[63]</sup> The pioneers of the modern era of X-shaped molecules are the groups of Marks,<sup>[64]</sup> Buntz,<sup>[65]</sup> and Haley.<sup>[66]</sup> They developed a large number of cruciforms and have demonstrated their applicability as NLO-phores, fluorophores, ion-sensing molecules, and so forth.

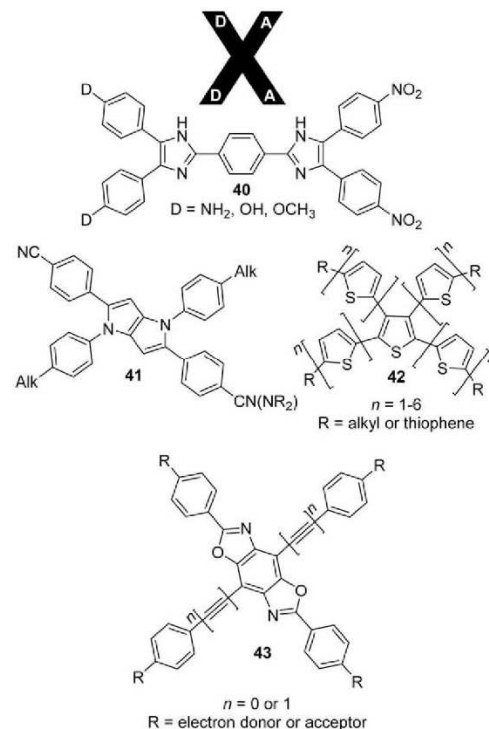
Recently, we introduced benzene-1,2-dicarbonitrile (dicyanobenzene (DCB)) as an electron-withdrawing moiety suitable for the construction of X-shaped push-pull molecules **37** with two DMA donors linked at positions C4 and C5 (Figure 14).<sup>[67]</sup> These chromophores were further compared with isolobal pyrazine derivatives **38** bearing a pyrazine-2,3-dicarbonitrile acceptor (dicyanopyrazine (DCP)).<sup>[68]</sup> It was shown that heteroaromatic pyrazine acceptors imparted



**Scheme 2.** Synthesis, molecular structure, and HOMO (red)/LUMO (blue) localizations in photoredox catalyst **39** and its application in CDC reaction.

stronger ICT than aromatic benzene, as indicated by the narrowed HOMO–LUMO gap, bathochromically shifted longest-wavelength absorption maxima, and higher quinoid character. However, further property tuning has been carried out through a systematic extension of the  $\pi$ -system by various combinations of acetylenic and 1,4-phenylene units,<sup>[69]</sup> which revealed that, especially for the most extended molecules ( $n=2$ ), the optical nonlinearities of **37/38** were dictated not only by the electron-withdrawing power of the DCB and DCP units, but gradually also by the length, composition, and planarity of the  $\pi$ -system. Hence, the most extended chromophores **37** with the DCB unit showed higher second-harmonic generation (SHG) responses than isolobal DCP chromophores **38** (e.g., 3.2/3.0 or 4.9/3.1 pm V<sup>-1</sup>).<sup>[68]</sup>

Due to their optical and redox properties, selected dicyanopyrazines **38** were also envisaged as materials capable of undergoing photoinduced single electron transfer (SET). Upon modification of the electron-donating part with 5-methoxythienyl substituents and optimization of its synthesis, a very efficient photoredox catalyst **39** has been developed (Scheme 2).<sup>[70]</sup> Its absorption maxima of 448 nm, band gap of 2.82 eV, and high ground-state dipole moment of 18.26 D proved to be well-balanced for the SET mechanism involved in the cross-dehydrogenative coupling (CDC) reaction. The high catalytic activity of **39** and scope of this reaction have been demonstrated on substituted tetrahydroisoquinolines and other amines and various nucleophiles (Scheme 2), as well as in photocatalytic oxidations, oxidative hydroxylations, and reductive dehalogenations. These reactions did not require



**Fig. 15.** Imidazole, pyrrolo[3,2-*b*]pyrrole, thiophene, and benzobisoxazole as a central  $\pi$ -cores for X-shaped molecules.

high-power light sources, long reaction times, air exclusion, or other special precautions, but provided the desired products in high yields, while the amount of **39** was less than 0.1 mol% and even 0.01%, which represents the lowest catalyst loading in current photoredox organocatalysis. Moreover, the high catalytic performance of **39** and utilization of itaconimide as a nucleophile in the CDC allowed the chemoselective control of radical cascade reactions (addition–cyclization, addition–elimination, addition–coupling, and addition–protonation), providing direct access to four new types of tetrahydroisoquinoline derivatives.<sup>[71]</sup>

DCP-derived molecules similar to **38** incorporated into a polymeric backbone were also investigated as thermally stable multi-ICT chromophores by Ye et al.<sup>[72]</sup> In addition to parent six-membered (hetero)aromatics, X-shaped chromophores can also be built on five-membered heterocycles, such as imidazole (**40**) or fused pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles (**41**; Figure 15). Two reversely disubstituted imidazoles linked by 1,4-phenylene moiety in **40** adopted the X shape and were successfully applied as NLOphores upon incorporation into a polymer (PI or PMMA), achieving good nonlinearity–transparency–

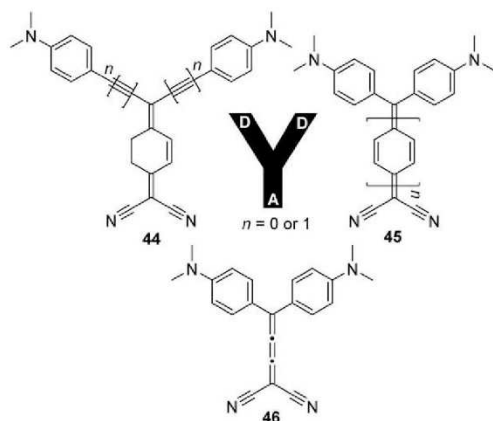


Fig. 16. Quinoid and cumulenic chromophores 44–46.

thermal stability trade-off.<sup>[73]</sup> Very recently, Gryko et al. showed a modular synthetic approach towards tetraarylpyrrolo[3,2-*b*]pyrroles (**41**, TAPPs) with four  $\pi$ -branches bearing a CN acceptor or eventually an amino donor.<sup>[74]</sup> These new  $\pi$ -conjugated materials showed appreciable fluorescent and two-photon absorbing properties. Tetrasubstituted thiophenes, especially those with an oligomeric structure, such as **42**, proved to be electroactive materials with perspective applications in organic solar cells.<sup>[75]</sup>

The central  $\pi$ -system of X-shaped molecules can be further extended to fused (hetero)aromatic compounds, such as benzobisoxazoles, to form typical cruciforms **43**. These molecules, mostly investigated by Nuckolls et al.<sup>[76]</sup> and Miljanić et al.,<sup>[77]</sup> were applied in molecular electronics or as fluorophores/fluorescent sensors.

To finish the series of X-shaped molecules, we have to mention that the X arrangement can also be achieved using fused aromatic compounds, such as naphthalene,<sup>[78]</sup> anthracene,<sup>[79]</sup> pyrene,<sup>[80]</sup> or even more extended  $\pi$ -cores.<sup>[81]</sup> The modern applications of these larger systems profit mainly from their large emissive and semiconducting character, and therefore, range from fluorophores, 2PAs, and OLEDs to OFETs.

## 7. Y-Shaped Molecules

Similarly to X-shaped molecules, Y-shaped push–pull chromophores constitute a large family of molecules, which can be constructed on a variety of  $\pi$ -scaffolds. Due to their shape and arrangement, they are often referred to as tripodal or octupolar. Nevertheless, in this section, we focus on selected Y-shaped molecules with the  $\pi$ -system built on multiple bonds, five-membered heterocycles, triphenylamine (TPA), azines, and some other related central moieties. The Y-shaped systems

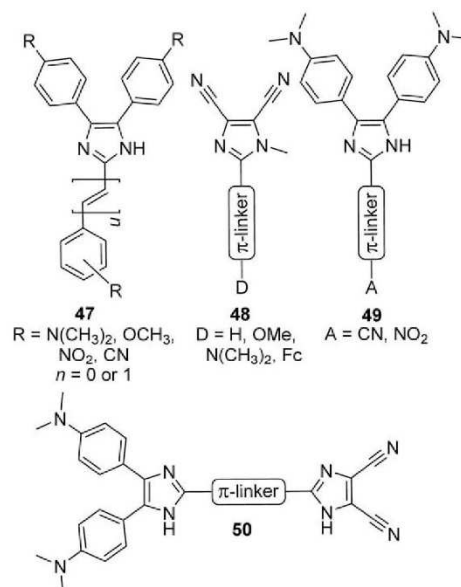
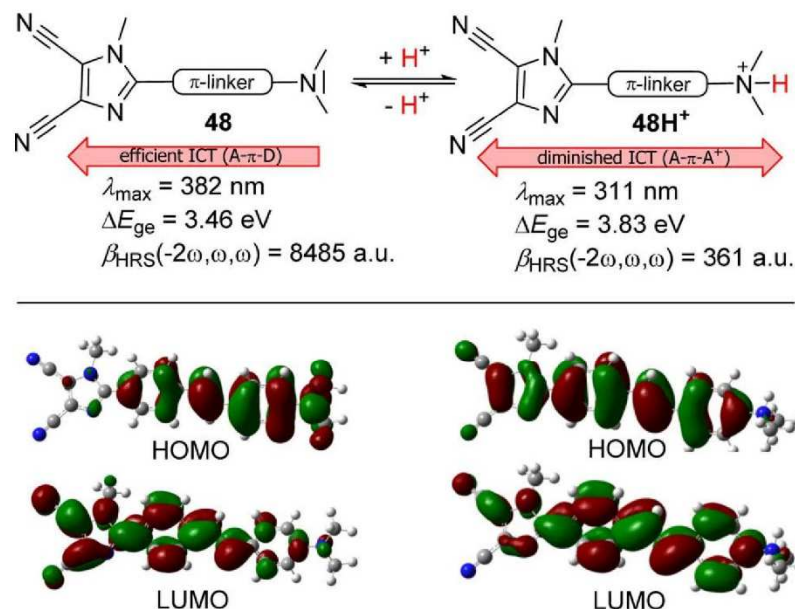


Fig. 17. Imidazole-derived Y-shaped push–pull chromophores 47–50 with various arrangements of electron acceptors and donors around the imidazole central core.

based on a combination of multiple bonds are frequently related to V(X)-shaped molecules. For instance, semi- or expanded quinoids **44** and **45**;<sup>[82]</sup> buta-1,2,3-triene **46** (Figure 16);<sup>[83]</sup> and donor–acceptor 4*H*-pyran-4-ylidene derivatives, such as **22** (Figure 10),<sup>[39e-g,42b]</sup> were investigated as proaromatic and proacetylenic chromophores with exceptionally small HOMO–LUMO gaps, as well as nonracemic NLOphores and fluorophores.

In addition to unsaturated hydrocarbon  $\pi$ -backbones in **44** and **45**, we started our research on Y shapes with heteroaromatic 1*H*-imidazole.<sup>[6]</sup> The first series of push–pull molecules **47** (Figure 17) was built on simple lophine (2,4,5-triphenylimidazole).<sup>[84]</sup> Subsequently, we focused on imidazole-4,5-dicarbonitrile (dicyanoimidazole (DCI)) as a five-membered electron acceptor related to DCP. Despite its lower electron-withdrawing ability than DCP, DCI-derived molecules **48** were easy to synthesize and turned out to be suitable model push–pull chromophores for fundamental structure–property relationships studies.<sup>[85]</sup> Both extension and branching of the  $\pi$ -system, as well as variation of the electron donor D, were thoroughly and systematically evaluated.<sup>[1]</sup>

Chromophores **49** represent the opposite arrangement of electron donors around the central imidazole core to that in **48**.<sup>[86]</sup> In **49**, positions C4 and C5 are occupied by DMA electron donors, whereas the acceptor is placed at C2 separated by



Scheme 3. The pH-triggered NLO switching of *N,N*-dimethylamino-substituted DCI chromophores **48** ( $\pi$ -linker = stilbenyl).

an additional linker. It turned out that 1*H*-imidazole was more polarizable with ICT transmitting from C4/C5 to C2 rather than vice versa. Hence, our further synthetic efforts were directed towards a combination of both imidazole moieties to afford bisimidazoles **50** bearing electron-releasing 4,5-bis[4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl]imidazole and the DCI acceptor.<sup>[87]</sup> Optoelectronic properties of imidazole derivatives **47–50** were further studied by electrochemistry, absorption/emission spectra, and SHG experiments completed by DFT calculations.<sup>[88]</sup> Whereas the DCI chromophores **48** bearing *N,N*-dimethylamino donor D were used as pH-triggered NLO switches (Scheme 3),<sup>[89]</sup> push–pull systems **48** bearing a double bond (styrene and stilbene  $\pi$ -linkers) underwent reversible E $\rightarrow$ Z photoisomerization.<sup>[90]</sup> As can be seen in Scheme 3, simple protonation taking place exclusively on the amino donor can diminish the ICT in **48**, which is reflected by the hypsochromically shifted absorption maxima ( $\Delta\lambda_{\text{max}} = 71 \text{ nm}$ ), high contrast of the NLO response between **48** and **48H<sup>+</sup>** (23.5), and increased differences between the HOMO and LUMO ( $\Delta E_{\text{ge}}$ ) and their distributions along the  $\pi$ -system (no charge separation upon protonation).

On the contrary, imidazole chromophores **49** with two DMA units showed significant light emission as a response to applied electric field, and therefore, were used as promising active materials for OLEDs.<sup>[91]</sup>

Since the pioneering work of Moylan et al.,<sup>[92]</sup> imidazole<sup>[93]</sup> and thiazole<sup>[94]</sup> become standard five-membered heterocyclic moieties widely used for the construction of Y-shaped chromophores, which were mainly utilized as robust NLO-phores, fluorophores, chemosensors, and emissive materials. Thiazole proved to be more polarizable than oxazole or imidazole, and therefore, fused thiazole and related derivatives are considerably investigated as novel central  $\pi$ -conjugated scaffolds for Y-shaped molecules.<sup>[95]</sup>

TPA is another scaffold and central electron donor widely employed in the construction of centrifugal Y-shaped molecules. Tripodal push–pull TPA derivatives are increasingly popular as 2PAs, semiconducting materials, fluorophores, biosensors, and dyes for DSSCs.<sup>[96]</sup> Despite recent progress made in understanding the 2PA process in organic push–pull systems,<sup>[13]</sup> chromophores **51** (Figure 18) with variable peripheral cyano acceptor groups and moieties were designed as model tripodal push–pull molecules to systematically elucidate structure–2PA property relationships for TPA derivatives.<sup>[97]</sup> Electron-withdrawing behavior, structure, number of CN groups, and their mutual orientation within the acceptor moiety, as well as extension and composition of the  $\pi$ -bridge have influenced the 2PA properties of **51** most significantly. In a subsequent paper, we also systematically studied branching and solvent effects on the 2PA activity of selected derivatives

51 (according to the number of R substituents).<sup>[98]</sup> It turned out that, when going from linear to quadrupolar systems, the 2PA activity increased most significantly, whereas a change

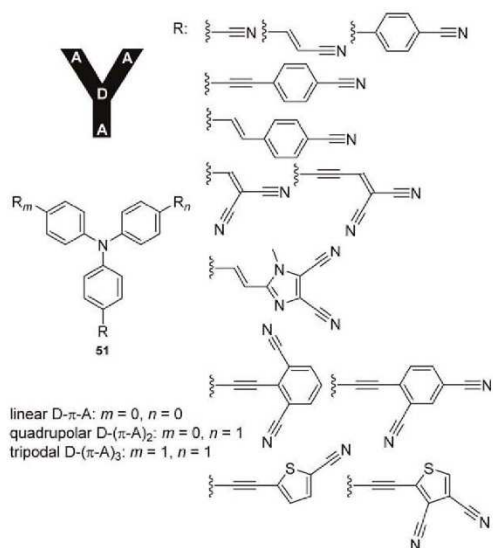


Fig. 18. TPA derivatives 51 with systematically altered peripheral (poly)ciano-substituted acceptor moieties.

from quadrupolar to tripodal arrangements had a diminished effect. However, both effects are more or less pronounced, depending on the solvent used.

The TPA core can also be conveniently equipped with heteroaromatic diazine acceptor units (pyrimidine, pyrazine,

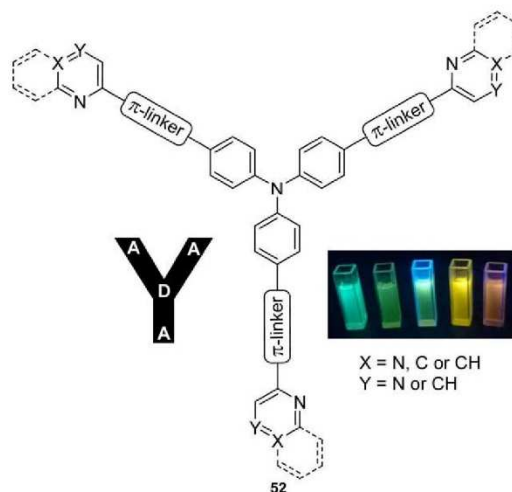
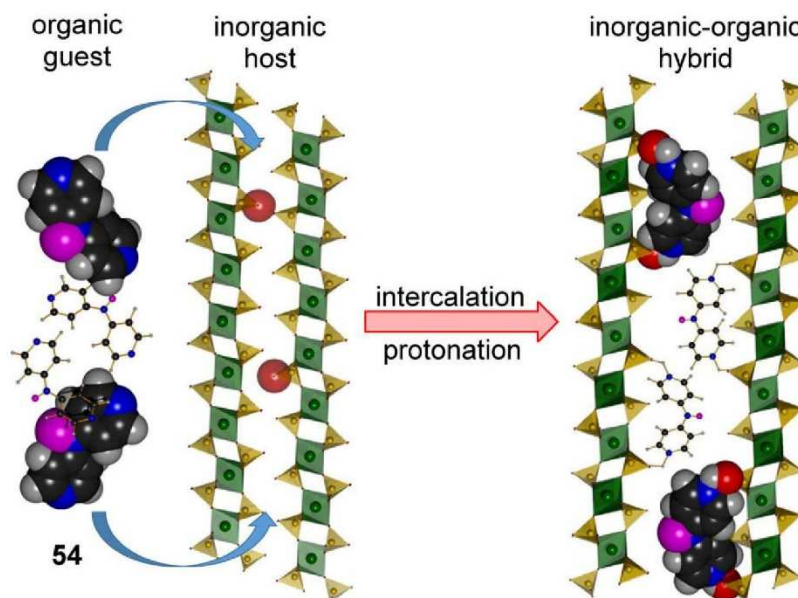


Fig. 19. Tripodal derivatives bearing peripheral diazine acceptors and their solvatochromism.



Scheme 4. Schematic representation of the intercalation process of 54 into layered inorganic hosts.

and quinoxaline) as in 2PAs **52** (Figure 19) with strong emission solvatochromism.<sup>[99]</sup>

Based on a successful approach of improving the electron-withdrawing ability of pyridine acceptors through protonation/quaternization (see above), we have envisaged that pyridine-terminated TPA derivatives represent an ideal model of chromophores bearing peripheral basic centers,

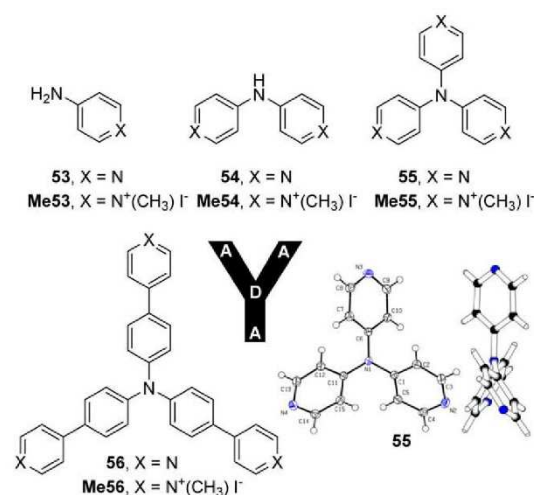


Fig. 20. Molecular structures and X-ray analysis of aminopyridine and TPA derivatives **53–56** with various spatial arrangements.

allowing their intercalation into acid layered materials (Scheme 4).<sup>[52,100]</sup>

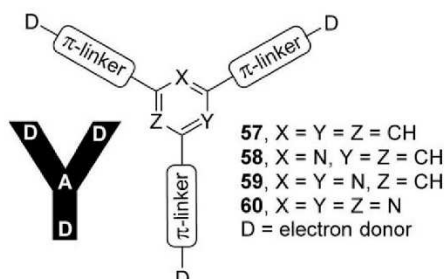
Starting from linear 4-aminopyridine **53**, we have prepared quadrupolar di- and tripodal tripyridylamines **54** and **55**, extended TPA derivative **56**, and their N-methyl analogues (**Me**; Figure 20). Despite being simple in the structure, tripyridylamine **55** has been prepared for the first time; X-ray analysis showed an almost perfectly symmetrical structure. The extent and character of the intercalation process of **53–55** (Scheme 4) into alpha modification of zirconium hydrogen phosphate (**ZrP**), zirconium 4-sulfophenylphosphonate (**ZrSPP**), and gamma modification of titanium hydrogen phosphate (**TiP**) were studied by various methods. The following features should be stressed herein: 1) the ratio of the amount of intercalated **53–55** was 6:3:2, which was inversely proportional to the charge generated at each aminopyridine guest (1:2:3); 2) **53–55** underwent (partial) protonation during intercalation, depending on the number of basic centers and acidity of the host; 3) improved thermal and chemical resistance of the organic guest upon encapsulation into inorganic host; 4) protonation improved the ICT, redshifted the  $\lambda_{\text{max}}$  and reduced the  $\Delta E$ ; and 5) supramolecular organization of **53–55** in the layered materials further enhanced their SHG responses (compare the data shown in Table 2 for **53–55**, **Me53–Me55**, and their intercalates). Thus, intercalation is a very useful strategy to achieve inorganic–organic hybrid materials with tailored (NLO) properties.

A replacement of the central nitrogen atom in TPA by phosphorus or boron leads to phosphane oxide- or borane-

Table 2. Properties and optical nonlinearities of **53–55**, **Me53–Me55**, and their intercalates.

Comp.	$\lambda_{\text{max}}$ [nm (eV)] <sup>[a]</sup>	$\Delta E$ [eV] <sup>[b]</sup>	$\mu$ [D] <sup>[b]</sup>	$\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ [10 <sup>-30</sup> esu] <sup>[c]</sup>	$d_{\text{eff}}$ [pm/V] <sup>[d]</sup>
<b>53</b>	248 (5.00)	5.86	5.36	1.06	1.34
<b>54</b>	293 (4.23)	4.95	3.64	1.44	1.56
<b>55</b>	307 (4.04)	4.72	0.02	0.01	0.35
<b>Me53</b>	271 (4.58)	5.40	0.58	1.37	1.42
<b>Me54</b>	326 (3.80) <sup>[e]</sup>	4.54	0.16	2.61	1.67
<b>Me55</b>	323 (3.84) <sup>[e]</sup>	4.41	0.06	0.13	1.04
<b>ZrSPP-53</b>	263 (4.71)	–	–	–	1.78
<b>ZrSPP-54</b>	317 (3.91)	–	–	–	1.89
<b>ZrSPP-55</b>	323 (3.84)	–	–	–	1.21
<b>ZrP-53</b>	260 (4.77)	–	–	–	1.67
<b>ZrP-54</b>	297 (4.18)	–	–	–	1.72
<b>ZrP-55</b>	305 (4.06)	–	–	–	1.45
<b>TiP-53</b>	261 (4.75)	–	–	–	2.01
<b>TiP-54</b>	305 (4.07)	–	–	–	2.21
<b>TiP-55</b>	315 (3.94)	–	–	–	1.56

[a] Measured in the solid state (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). [b] DFT calculations (at the B3LYP/6-311++G(2d,p)//B3LYP/6-311++G(2d,p) level) in DME. [c] DFT calculations (at the B3LYP/6-311++G(2d,p)//B3LYP/6-311++G(2d,p) level) in vacuum at 1064 nm. [d] Measured in oligoetheracrylate at 1064 nm ( $\pm 0.15$  pm/V). [e] Shoulder at 392 (3.16) nm (eV).



**Fig. 21.** Centripetal Y-shaped molecules **57–60** based on various (hetero)aromatic moieties.

derived tripodal push–pull molecules with noticeable NLO activity.<sup>[101]</sup> However, these molecules are complicated to prepare and generally suffer from lower stability than TPA.

The centrifugal arrangement of TPA derivatives can be reversed to centripetal if electron-deficient cores, such as 1,3,5-trisubstituted benzene **57**,<sup>[102]</sup> 2,4,6-trisubstituted pyridine **58**,<sup>[103]</sup> and pyrimidine **59**,<sup>[104]</sup> are employed (Figure 21). However, the most widely employed central electron acceptor for star-shaped centripetal push–pull molecules is undoubtedly triazine **60**.<sup>[105]</sup> Increasing the number of heteroatoms within the central ring imparts stronger ICT into the branches, and therefore, chromophores **57–60** are increasingly polarized. The applications range from second-order NLOs, 2PAs, liquid crystals, photovoltaics, and OLEDs to molecules showing aggregation-induced emission.

## 8. Conclusion

We have attempted to demonstrate herein that the recent design of organic push–pull molecules can be inspired by letters of the alphabet. This article intends to show how heterogeneously organic chemists can trifle with known patterns to combine them into novel types of  $\pi$ -conjugated molecules with the properties tailored to satisfy numerous requests of materials chemists. Various extraordinary arrangements, in particular H-, L-, T-, V-, X-, and Y-shapes, can be revealed in the current literature. We focused our research activity especially towards T-, X-, and Y-shaped molecules, which were discussed in more detail. The parent  $\pi$ -conjugated moieties utilized for the construction of these letter-shaped D- $\pi$ -A chromophores involve (hetero)aromatic compounds such as indan-1,3-dione, olefinic and acetylenic scaffolds, benzene, pyrazine, imidazole, pyridine, and TPA. These units are most often equipped with peripheral acceptors, donors, and eventually an additional  $\pi$ -linker, but the electron-releasing or -withdrawing moieties can also be incorporated directly into the

chromophore  $\pi$ -backbone. In our opinion, the most fascinating feature of push–pull molecules is their tunable properties. Hence, organic CT chromophores can be directed towards second-order NLOs, two-photon absorption, NLO switches, fluorophores, OLEDs, OFETs, DSSCs, photocatalysis, intercalation, and so forth. The current push–pull molecules can surely be considered as old friends with a new look and applications. In the near future, we eagerly expect novel letter-shaped push–pull molecules to gradually fill the whole alphabet.

## Acknowledgements

This work has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement no. [638857]). We would like to express our sincere thanks to our colleagues and collaborators for their outstanding support, contribution, and enthusiasm. Without their generous support, this multidisciplinary research would not be possible (O. Pytela, J. Kulhánek, M. Ludwig, J. Macák, T. Mikysek, N. Almonasy, V. Zima, M. Danko, A. Růžička, Z. Růžicková, F. Diederich, M. Kivala, I. Kityk, W. Kuzník, S. Achelle, A. Barsella, B. Champagne, M. Fakis, Z. Jiang).

## REFERENCES

- [1] F. Bureš, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826–58851.
- [2] a) P. D. Jarowski, Y. Mo, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 17214–17221; b) M. Kivala, F. Diederich, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 235–248; c) J. Roncali, *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 1761–1775; d) H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2482–2506; e) H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Mater. Sci. Eng.* **2001**, *32*, 1–40; f) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173–205.
- [3] a) S. Achelle, N. Plé, A. Turck, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 364–388; b) S. Achelle, N. Plé, *Curr. Org. Synth.* **2012**, *9*, 163–187; c) A. Wild, A. Winter, F. Schlüter, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1459–1511.
- [4] a) V. Malyskyi, J.-J. Simon, L. Patrone, J.-M. Raimundo, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 354–397; b) K. Takimiya, I. Osaka, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 175–188.
- [5] *Handbook of Thiophene-Based Materials, Applications in Organic Electronics and Photonics*, Vols. 1 and 2 (Eds.: I. F. Perepichka, D. F. Perepichka), Wiley, Chichester, **2009**.
- [6] a) J. Kulhánek, F. Bureš, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 25–49; b) F. Bureš, *Chem. Listy* **2013**, *107*, 834–842.
- [7] K. Hübner, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 274–275.
- [8] a) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules & Polymers*, Wiley, New York, **1991**; b) K. Y. Suponitsky, T. V. Timofeeva, M. Y. Antipin, *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 457–496.

- [9] a) Special issue on Organic Electronics and Optoelectronics (Eds.: S. R. Forrest, M. E. Thompson): *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 923–1386; b) special issue on *Materials for Electronics* (Eds.: R. D. Miller, E. A. Chandross): *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1–574; c) special issue on *Molecular Electronics—From a Visionary Concept towards Reality* (Ed.: M. Mayor): *Chimia* **2010**, *64*, 348–420.
- [10] a) Y. Wu, W. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2039–2058; b) M. Liang, J. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453–3488; c) J. N. Clifford, E. Martínez-Ferrero, A. Viterisi, E. Palomares, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1635–1646.
- [11] a) A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020–2067; b) C. Duan, F. Huang, Y. Cao, *J. Mater. Chem. C* **2012**, *22*, 10416–10434; c) B. Walker, C. Kim, T.-Q. Nguyen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 470–482.
- [12] Y. Ohmori, *Laser Photonics Rev.* **2009**, *4*, 300–310.
- [13] a) M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3244–3266; b) G. S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1245–1330.
- [14] G. Qian, Z. Y. Wang, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1006–1029.
- [15] a) C.-Z. Zhang, C. Lu, J. Zhu, G.-Y. Lu, X. Wang, Z.-W. Shi, F. Liu, Y. Cui, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6091–6093; b) C.-Z. Zhang, C. Lu, J. Zhu, C.-Y. Wang, G.-Y. Lu, C.-S. Wang, D.-L. Wu, F. Liu, Y. Cui, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4628–4641; c) C.-Z. Zhang, J. Zhu, C. Lu, G.-Y. Lu, Y. Cui, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114*, 515–517; d) C. Z. Zhang, G. Y. Lu, C. S. Wang, *Chin. Chem. Lett.* **2009**, *20*, 620–622; e) J. Zhu, C. Lu, Y. Cui, C. Zhang, G. Lu, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 244503; f) Z. Liu, G.-Y. Lu, J. Ma, *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 568–577.
- [16] J.-P. Shi, D.-L. Wu, Y. Ding, D.-H. Wu, H.-W. Hu, G.-Y. Lu, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 2770–2777.
- [17] S. Cong, A. Zhang, F. Liu, D. Yang, M. Zhang, S. Bo, X. Liu, L. Qiu, Z. Zhen, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 10497–10504.
- [18] a) W. Wu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 1523–1529; b) Z. Li, G. Qiu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Dyes Pigm.* **2012**, *94*, 16–22; c) Z. Li, W. Wu, G. Yu, Y. Liu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 856–863; d) Z. Li, Z. Li, C. Di, Z. Zhu, Q. Li, Q. Zeng, K. Zhang, Y. Liu, C. Ye, J. Qin, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6951–6961.
- [19] Y. Zhang, T. Han, S. Gu, T. Zhou, C. Zhao, Y. Guo, X. Feng, B. Tong, J. Bing, J. Shi, J. Zhi, Y. Dong, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8856–8861.
- [20] H. Akdas-Kilig, T. Roisnel, I. Ledoux, H. Le Bozec, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1470–1473.
- [21] Y. Liu, F. Zhang, C. He, D. Wu, X. Zhuang, M. Xue, Y. Liu, X. Feng, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4166–4168.
- [22] X.-X. Wang, T. Tao, J. Geng, B.-B. Ma, Y.-X. Peng, W. Huang, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 514–525.
- [23] X. Zhao, K. Cao, H. Zhou, R. Lu, *Opt. Mater.* **2014**, *36*, 950–957.
- [24] R. C. Lirag, H. T. M. Le, O. Š. Miljanić, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4304–4306.
- [25] R. Centore, S. Fusco, A. Peluso, A. Capobianco, M. Stolte, G. Archetti, H.-G. Kuball, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3535–3543.
- [26] P. Solanke, F. Bureš, O. Pytela, J. Kulhánek, Z. Padělková, *Synthesis* **2013**, *45*, 3044–3051.
- [27] P. Solanke, F. Bureš, O. Pytela, M. Klikar, T. Mikysek, L. Mager, A. Barsella, Z. Růžičková, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *24*, 5339–5349.
- [28] A. Felouat, A. D'Aleó, A. Charaf-Eddin, D. Jacquemin, B. Le Guennic, E. Kim, K. J. Lee, J. Heun, Woo, J.-C. Ribierre, J. W. Wu, F. Fages, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 6283–6295.
- [29] N. Zhigang, L. Dachao, L. Dong, X. Dong, Z. Ying, S. Wei, L. Gaonan, *Chem. Res. Chin. Univ.* **2014**, *30*, 425–430.
- [30] J. Geng, Y. Dai, X.-X. Wang, M.-Y. Hu, T. Tao, W. Huang, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 654–662.
- [31] Z.-H. Guo, T. Lei, Z.-X. Jin, J.-Y. Wang, J. Pei, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3530–3533.
- [32] X. Lu, S. Fan, J. Wu, X. Jia, Z.-S. Wang, G. Zhou, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6480–6489.
- [33] L. V. Brownell, K. A. Robins, Y. Jeong, Y. Lee, D.-C. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 25236–25247.
- [34] a) D.-C. Lee, K. Jang, K. K. McGrath, R. Uy, K. A. Robins, D. W. Hatchett, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3688–3695; b) K. Jang, J. M. Kinyanjui, D. W. Hatchett, D.-C. Lee, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2070–2076; c) K. Jang, A. D. Ranasinghe, C. Heske, D.-C. Lee, *Langmuir* **2010**, *26*, 13630–13636.
- [35] a) T. Inouchi, T. Nakashima, M. Toba, T. Kawai, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 3020–3027; b) T. Inouchi, T. Nakashima, T. Kawai, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 230–238; c) T. Inouchi, T. Nakashima, T. Kawai, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 2591–2598.
- [36] N. Noujeim, K. Zhu, V. N. Vukotic, S. J. Loeb, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2484–2487.
- [37] a) A. C. Benniston, A. Harriman, S. L. Howell, P. Li, D. P. Lydon, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 888–897; b) D. P. Lydon, P. Li, A. C. Benniston, W. McFarlane, R. W. Harrington, W. Clegg, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1653–1658.
- [38] a) K.-S. Moon, H.-J. Kim, E. Lee, M. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6807–6810; b) L. Liu, K.-S. Moon, R. Gunawidjaja, E. Lee, V. V. Tsukruk, M. Lee, *Langmuir* **2008**, *24*, 3930–3936.
- [39] a) C. R. Moylan, S. Ermer, S. M. Lovejoy, I.-H. McComb, D. S. Leung, R. Wortmann, P. Krdmer, R. J. Twieg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12950–12955; b) C. Sissa, F. Terenziani, A. Painelli, R. B. Kanth Siram, S. Patil, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 4959–4966; c) G. Koeckelberghs, L. De Groof, J. Pérez-Moreno, I. Asselberghs, K. Clays, T. Verbiest, C. Samyn, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3772–3781; d) R. Andreu, L. Carrasquer, J. Garín, M. J. Modrego, J. Orduna, R. Alicante, B. Villacampa, M. Allain, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2920–2924; e) R. Andreu, E. Galán, J. Garín, V. Herrero, E. Lacarra, J. Orduna, R. Alicante, B. Villacampa, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1684–1692; f) S.-S. P. Chou, C.-Y. Yu, *Synth. Met.* **2004**, *142*, 259–262; g) E. Gubbelmans, T. Verbiest, I. Picard, A. Persoons, C. Samyn, *Polymer* **2005**, *46*, 1784–1795.

- [40] J. Kulhánek, F. Bureš, J. Opršal, W. Kuznik, T. Mikysek, A. Růžička, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 422–431.
- [41] D. Jana, B. K. Ghorai, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7309–7316.
- [42] a) S. Achelle, I. Nouria, B. Pfaffinger, Y. Ramondenc, N. Plé, J. Rodríguez-López, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3711–3717; b) S. Achelle, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, N. Cabon, B. Caro, F. Robin-le Guen, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2804–2815; c) S. Achelle, J. R. Lopez, F. Bureš, F. Robin-le Guen, *Dyes Pigm.* **2015**, *121*, 305–311; d) S. Achelle, J. P. Malval, S. Aloise, A. Barsella, A. Spangenberg, L. Mager, H. Akdas-Kilig, J. L. Fillaut, B. Caro, F. Robin-le Guen, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 2725–2738.
- [43] J.-P. Malval, S. Achelle, L. Bodiou, A. Spangenberg, L. C. Gomez, O. Soppera, F. Robin-le Guen, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7869–7880.
- [44] S. Achelle, J. Rodríguez-López, N. Cabon, F. Robin-le Guen, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 107396–107399.
- [45] L. Skardziute, J. Dodonova, A. Voitechovicius, J. Jovaisaite, R. Komskis, A. Voitechoviciute, J. Bucevicius, K. Kazlauskas, S. Jursenas, S. Tumkevicius, *Dyes Pigm.* **2015**, *118*, 118–128.
- [46] a) J. Dhuguru, C. Gheewala, N. S. Saleesh Kumar, J. N. Wilson, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4188–4191; b) E. Adjaye-Mensah, W. G. Gonzalez, D. R. Bussé, B. Captain, J. Miksovska, J. N. Wilson, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 8671–8677.
- [47] a) S. Achelle, J. Rodríguez-López, F. Robin-le Guen, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7564–7571; b) J.-H. Huang, W.-H. Wen, Y.-Y. Sun, P.-T. Chou, J.-M. Fang, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5827–5832; c) F. Todescato, I. Fortunati, S. Carlotto, C. Ferrante, L. Grisanti, C. Sissa, A. Painelli, A. Colombo, C. Dragonetti, D. Roberto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11099–11109; d) R. Juárez, M. Ramos, J. L. Segura, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alicante, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7542–7549.
- [48] a) M. A. Ramirez, A. M. Cuadro, J. Alvarez-Builla, O. Castano, J. L. Andrés, F. Mendicuti, K. Clays, I. Asselbergh, J. J. Vaquero, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 1659–1669; b) M. A. Ramirez, T. Caneque, A. M. Cuadro, F. Mendicuti, K. Clays, I. Asselbergh, J. J. Vaquero, *ARKIVOC* **2011**, *iii*, 140–155.
- [49] E. Maçõas, G. Marcelo, S. Pinto, T. Caneque, A. M. Cuadro, J. J. Vaquero, J. M. G. Martinho, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7374–7376.
- [50] B. J. Coe, J. Fielden, S. P. Foxon, J. A. Harris, M. Helliwell, B. S. Brunshwig, I. Asselberghs, K. Clays, J. Garín, J. Orduna, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10498–10512.
- [51] M. Tasiar, V. Hugues, M. Blanchard-Desce, D. T. Gryko, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 669–673.
- [52] F. Bureš, D. Cvejn, K. Melánová, L. Beneš, J. Svoboda, V. Zima, O. Pytela, T. Mikysek, Z. Růžičková, I. V. Kityk, A. Wojciechowski, N. AlZayed, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 468–478.
- [53] a) W.-J. Kuo, G.-H. Hsiue, R.-J. Jeng, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 601–606; b) W.-J. Kuo, G.-H. Hsiue, R.-J. Jeng, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 868–878; c) H.-C. Tsai, W.-J. Kuo, G.-H. Hsiue, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 986–991.
- [54] J.-F. Xing, W.-Q. Chen, J. Gu, X.-Z. Dong, N. Takeyasu, T. Tanaka, X.-M. Duan, S. Kawata, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1433–1438.
- [55] a) S. Ramkumar, S. Manoharan, S. Anandan, *Dyes Pigm.* **2012**, *94*, 503–511; b) J. He, J. Hua, G. Hu, X. J. Yin, H. Gong, C. Li., *Dyes Pigm.* **2014**, *104*, 75–82.
- [56] Y. Wei, X. Zhang, L. Wang, Y. Liu, T. Bing, X. Liu, D. Shangquan, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 75911–75917.
- [57] G. S. Kumar, K. Srinivas, B. Shanigaram, D. Bharath, S. P. Singh, K. Bhanuprakash, V. J. Rao, A. Islam, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 13172–13181.
- [58] a) M. Lehmann, C. Köhn, H. Kresse, Z. Vakhovskaya, *Chem. Commun.* **2008**, 1768–1770; b) M. Lehmann, J. Seltmann, A. A. Auer, E. Prochnow, U. Benedikt, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1978–1988; c) J. Seltmann, A. Marini, B. Mennucci, S. Dey, S. Kumar, M. Lehmann, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2630–2636.
- [59] X. Mei, G. Wen, J. Wang, H. Yao, Y. Zhao, Z. Lin, Q. Ling, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7267–7271.
- [60] a) N. N. P. Moonen, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3044–3047; b) N. N. P. Moonen, R. Gist, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, T. Kawai, A. Kishioka, M. Gross, M. Irie, F. Diederich, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2032–2034; c) N. N. P. Moonen, W. C. Pomcranitz, R. Gist, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, T. Kawai, A. Kishioka, M. Gross, M. Irie, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3325–3341; d) F. Bureš, W. B. Schweizer, J. C. May, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, I. Biaggio, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5378–5387.
- [61] a) G. Jiang, T. Michinobu, W. Yuan, M. Feng, Y. Wen, S. Du, H. Gao, L. Jiang, Y. Song, F. Diederich, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2170–2173; b) J. C. May, I. Biaggio, F. Bureš, F. Diederich, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 251106; c) F. Bureš, O. Pytela, M. Kivala, F. Diederich, *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 274–281; e) M. G. Kuzyk, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7444–7465.
- [62] a) H. S. Nalwa, K. Nakajima, T. Watanabe, K. Nakamura, A. Yamada, S. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, 983–989; b) H. S. Nalwa, T. Watanabe, S. Miyata, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 754–758; c) H. S. Nalwa, T. Watanabe, K. Ogino, H. Saro, S. Miyata, *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 3699–3710.
- [63] a) T. Kinnibrugh, S. Bhattacharjee, P. Sullivan, C. Isborn, B. H. Robinson, B. E. Eichinger, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13512–13522; b) H.-P. Li, K. Han, G. Tang, X.-P. Shen, H.-T. Wang, Z.-M. Huang, Z.-H. Zhang, L. Bai, Z.-Y. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444*, 80–84; c) H.-P. Li, K. Han, C.-Y. Wang, X.-P. Shen, H.-T. Wang, G. Tang, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2008**, *870*, 49–52; d) P.-W. Liu, K. Zhao, G.-C. Han, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *514*, 226–233.
- [64] a) H. Kang, P. Zhu, Y. Yang, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15974–15975; b) H. Kang, G. Evmenenko, P. Dutra, K. Clays, K. Song, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6194–6205.

- [65] a) A. J. Zuccherro, P. L. McGrier, U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 397–408; b) J. Tolosa, K. M. Solntsev, L. M. Tolbert, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 523–534; c) E. A. Davey, A. J. Zuccherro, O. Trapp, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7716–7718; d) M. N. Gard, A. J. Zuccherro, G. Kuzmanich, C. Oelsner, D. Guldí, A. Dreuw, U. H. F. Bunz, M. A. Garcia-Garibay, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1000–1003; e) P. L. McGrier, K. M. Solntsev, S. Miao, L. M. Tolbert, O. R. Miranda, V. M. Rotello, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4503–4510; f) M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zuccherro, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6417–6725; g) A. J. Zuccherro, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11872–11881; h) J. N. Wilson, K. I. Hardcastle, M. Josowicz, U. H. F. Bunz, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7157–7167.
- [66] a) J. A. Marsden, J. J. Miller, L. D. Shirtcliff, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2464–2476; b) A. D. Slepko, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, K. Kamada, K. Ohta, J. A. Marsden, E. L. Spidler, J. J. Miller, M. M. Haley, *Opt. Lett.* **2006**, *31*, 3315–3317; c) E. L. Spidler, L. D. Shirtcliff, M. M. Haley, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 86–96; d) S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, E. I. Spidler, M. M. Haley, T. Majima, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2785–2793; e) D. T. Chase, B. S. Young, M. M. Haley, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4043–4051.
- [67] L. Dokládalová, F. Bureš, W. Kuznik, I. V. Kityk, A. Wójcicichowski, T. Mikysek, N. Almonasy, M. Ramaiyan, Z. Padělková, J. Kulhánek, M. Ludwig, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 5517–5527.
- [68] F. Bureš, H. Čermáková, J. Kulhánek, M. Ludwig, W. Kuznik, I. V. Kityk, T. Mikysek, A. Růžička, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 529–538.
- [69] a) N. Almonasy, F. Bureš, M. Nepraš, H. Přichystalová, G. Grampp, *Dyes Pigm.* **2014**, *108*, 50–56; b) J. Kulhánek, F. Bureš, M. Ludwig, *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5*, No. 11.
- [70] Y. Zhao, C. Zhang, K. F. Chin, O. Pytela, G. Wei, H. Liu, F. Bureš, Z. Jiang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 30062–30067.
- [71] X. Liu, X. Ye, F. Bureš, H. Liu, Z. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11443–11447.
- [72] a) Q. Anjun, K. Hu, L. Shaojun, Y. Cheng, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1517–1518; b) A. Qin, Z. Yang, F. Bai, C. Ye, *J. Polym. Sci. A1* **2003**, *41*, 2846–2853; c) A. Qin, F. Bai, C. Ye, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2003**, *631*, 79–85.
- [73] a) H. Kang, S. Li, P. Wang, W. Wu, C. Ye, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1469–1470; b) Z. Yang, S. Li, C. Ye, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1519–1520; c) S. Li, Z. Yang, C. Ye, *Chin. J. Polym. Sci.* **2004**, *22*, 453–457; d) P. Wang, P. Zhu, W. Wu, H. Kang, C. Ye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3519–3525.
- [74] a) A. Janiga, D. Bednarska, B. Thorsted, J. Brewer, D. T. Gryko, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 2874–2881; b) R. Orłowski, M. Banasiewicz, G. Clermont, F. Castet, R. Nazir, M. Blanchard-Desce, D. T. Gryko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 23724–23731.
- [75] a) X. Sun, Y. Liu, S. Chen, W. Qiu, G. Yu, Y. Ma, T. Qi, H. Zhang, X. Xu, D. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 917–925; b) X. Sun, Y. Zhou, W. Wu, Y. Liu, W. Tian, G. Yu, W. Qiu, S. Chen, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7702–7707; c) H. Shang, H. Fan, Y. Liu, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9667–9673; d) S. Bibi, P. Li, J. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13828–13841.
- [76] a) J. E. Klarke, G. S. Tulevski, K. Sugo, A. de Picciotto, K. A. White, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6030–6031; b) J. E. Klarke, G. S. Tulevski, C. Nuckolls, *Langmuir* **2004**, *20*, 10068–10072; c) G. M. Florio, J. E. Klarke, M. O. Pasamba, T. L. Werblowsky, M. Hyers, B. J. Berne, M. S. Hybertsen, C. Nuckolls, G. W. Flynn, *Langmuir* **2006**, *22*, 10003–10008.
- [77] a) J. Lim, T. A. Albright, B. R. Martin, O. S. Miljanić, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 10207–10219; b) M. A. Saeed, H. T. M. Le, O. Š. Miljanić, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2074–2083; c) H. T. M. Le, N. S. El-Hamdi, O. Š. Miljanić, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5210–5217.
- [78] a) X. Wang, J. Yan, Y. Zhou, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15872–15874; b) Q. Zhang, R. Tang, X. Sun, Y. Fu, X. Wang, F. Qiu, W. Zhao, S. Han, W. Wang, X. Zhuang, F. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4011–4015.
- [79] a) K. H. Jung, S. Y. Bac, K. H. Kim, M. J. Cho, K. Lee, Z. H. Kim, D. H. Choi, D. H. Lee, D. S. Chung, C. E. Park, *Chem. Commun.* **2009**, 5290–5292; b) H. C. Zhang, E. Q. Guo, Y. L. Zhang, P. H. Ren, W. J. Yang, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5125–5135; c) D. Zhang, Y. Gao, J. Dong, Q. Sun, W. Liu, S. Xue, W. Yang, *Dyes Pigm.* **2015**, *113*, 307–311.
- [80] a) H. Zhang, Y. Wang, K. Shao, Y. Liu, S. Chen, W. Qiu, X. Sun, T. Qi, Y. Ma, G. Yu, Z. Su, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2006**, 755–757; b) J. You, G. Lia, R. Wang, Q. Nie, Z. Wang, J. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 17825–17830; c) Z. Jin, D. Wang, X. Wang, P. Liang, Y. Mi, H. Yang, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4859–4864; d) K. R. Idzik, P. Ledwon, T. Licha, W. Kuznik, M. Lapkowski, J. Frydel, *Dyes Pigm.* **2014**, *103*, 55–61.
- [81] a) C.-H. Lee, K. N. Plunkett, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1202–1205; b) J.-B. Giguère, J. Boismenu-Lavoie, J.-F. Morin, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2404–2418.
- [82] a) F. Bureš, W. B. Schweizer, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 994–1004; b) Y.-L. Wu, F. Bureš, P. D. Jarowski, W. B. Schweizer, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9592–9605.
- [83] Y.-L. Wu, F. Tancini, W. B. Schweizer, D. Paunescu, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. D. Jarowski, E. Dalcanale, F. Diederich, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1185–1190.
- [84] A. Patel, F. Bureš, M. Ludwig, J. Kulhánek, O. Pytela, A. Růžička, *Heterocycles* **2009**, *78*, 999–1013.
- [85] a) J. Kulhánek, F. Bureš, O. Pytela, T. Mikysek, J. Ludvík, A. Růžička, *Dyes Pigm.* **2010**, *85*, 57–65; b) F. Bureš, J. Kulhánek, T. Mikysek, J. Ludvík, J. Lokaj, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2055–2058; c) J. Lokaj, J. Moncol, F. Bureš, J. Kulhánek, *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, *41*, 834–837; d) J. Kulhánek, F. Bureš, W. Kuznik, I. V. Kityk, T. Mikysek, A. Růžička, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 465–475.
- [86] J. Kulhánek, F. Bureš, T. Mikysek, J. Ludvík, O. Pytela, *Dyes Pigm.* **2011**, *90*, 48–55.

- [87] J. Kulhánek, F. Bureš, O. Pytela, T. Mikysek, J. Ludvík, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1604–1612.
- [88] a) J. Kulhánek, F. Bureš, A. Wojciechowski, M. Makowska-Janusik, E. Gondek, I. V. Kityk, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9440–9446; b) M. Nepraš, N. Almonasy, F. Bureš, J. Kulhánek, M. Dvořák, M. Michl, *Dyes Pigm.* **2011**, *91*, 466–473; c) M. Makowska-Janusik, I. V. Kityk, J. Kulhánek, F. Bureš, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12251–12258; d) M. Danko, P. Hrdlovič, J. Kulhánek, F. Bureš, *J. Fluoresc.* **2011**, *21*, 1779–1787; e) M. Danko, F. Bureš, J. Kulhánek, P. Hrdlovič, *J. Fluoresc.* **2012**, *22*, 1165–1176.
- [89] A. Plaquet, B. Champagne, J. Kulhánek, F. Bureš, E. Bogdan, F. Castet, L. Ducasse, V. Rodriguez, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3245–3252.
- [90] N. Almonasy, F. Bureš, J. Kulhánek, O. Machalický, *J. Mater. Sci. Eng. A* **2011**, *1*, 146–151.
- [91] M. Pokladko-Kowar, N. Nosidlak, E. Gondek, I. V. Kityk, F. Bureš, J. Kulhánek, P. Karasiński, *Opt. Quantum Electron.* **2016**, *48*, 82.
- [92] C. R. Moylan, R. D. Miller, R. J. Twieg, K. M. Betterton, V. Y. Lee, T. J. Matray, C. Nguyen, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1499–1508.
- [93] a) J. Santos, E. A. Mintz, O. Zehnder, C. Bosshard, X. R. Bu, P. Günter, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 805–808; b) S. Wang, L. Zhao, Z. Xu, C. Wu, S. Cheng, *Mater. Lett.* **2002**, *56*, 1035–1038; c) W. Wang, C. Ye, D. Wang, *ARKIVOC* **2003**, *ii*, 59–69; d) G. Ozturk, D. Karakas, F. Karadag, G. Ozturk, C. Yorgun, *J. Fluoresc.* **2012**, *22*, 1159–1164; e) J. Pina, J. S. Scixa de Melo, R. M. F. Batista, S. P. G. Costa, M. M. M. Raposo, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 4964–4972; f) E. Oliveira, R. M. F. Baptista, S. P. G. Costa, M. M. M. Raposo, C. Lodeiro, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10847–10857; g) R. M. F. Batista, S. P. G. Costa, M. Belsley, M. M. M. Raposo, *Dyes Pigm.* **2009**, *80*, 329–336; h) R. M. F. Batista, S. P. G. Costa, M. Belsley, C. Lodeiro, M. M. M. Raposo, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 9230–9238.
- [94] a) K. Feng, L. De Boni, L. Misoguti, C. R. Mendonça, M. Meador, F.-L. Hsu, X. R. Bu, *Chem. Commun.* **2004**, 1178–1180; b) K. Feng, F.-L. Hsu, D. Van DerVeer, K. Bota, X. R. Bu, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *165*, 223–228; c) L. De Boni, D. L. Silva, U. M. Neves, K. Feng, M. Meador, X. R. Bu, L. Misoguti, C. R. Mendonça, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 474–478; d) J. Ren, S.-M. Wang, L.-F. Wu, Z.-X. Xu, B.-H. Dong, *Dyes Pigm.* **2008**, *76*, 310–314.
- [95] a) A. Fülöpová, P. Magdolen, M. Károlyiová, I. Sigmundová, P. Zahradník, *J. Heterocycl. Chem.* **2013**, *50*, 563–567; b) E. Aqad, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, R. M. Metzger, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 768–775.
- [96] a) T. Manifar, S. Rohani, *Can. J. Chem. Eng.* **2004**, *84*, 323–334; b) Y. N. Luponosov, A. N. Solodukhin, S. A. Ponomarenko, *Polym. Sci.* **2014**, *56*, 104–134; c) Z. Ning, H. Tian, *Chem. Commun.* **2009**, 5483–5495; d) A. Mahmood, *Sol. Energy* **2016**, *123*, 127–144; e) J. Pina, J. S. Scixas de Melo, R. M. F. Batista, S. P. G. Costa, M. M. M. Raposo, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11389–11395.
- [97] D. Cvejn, E. Michail, I. Polyzos, N. Almonasy, O. Pytela, M. Klikar, T. Mikysek, V. Giannetas, M. Fakis, F. Bureš, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7345–7355.
- [98] D. Cvejn, E. Michail, K. Scintis, M. Klikar, O. Pytela, T. Mikysek, N. Almonasy, M. Ludwig, V. Giannetas, M. Fakis, F. Bureš, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 12819–12828.
- [99] D. Cvejn, S. Achelle, O. Pytela, J.-P. Malval, A. Spangenberg, A. Cabon, F. Bureš, F. Robin-le Guen, *Dyes Pigm.* **2016**, *124*, 101–109.
- [100] K. Melánová, D. Cvejn, F. Bureš, V. Zima, J. Svoboda, L. Beneš, T. Mikysek, O. Pytela, P. Knotek, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10462–10470.
- [101] a) M.-H. Ha-Thi, V. Souchon, A. Hamdi, R. Métivier, V. Alain, K. Nakatani, P. G. Lacroix, J.-P. Genêt, V. Micheler, I. Leray, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9056–9065; b) S. Yamaguchi, T. Shirasaka, K. Tamao, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4129–4132; c) Y. Liu, X. Xu, F. Zheng, Y. Cui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4538–4541; d) J. Yoshino, Y. Nakamura, S. Kunitomo, N. Hayashi, H. Higuchi, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2817–2820.
- [102] a) L. Porrès, C. Katan, O. Mongin, T. Pons, J. Mertz, M. Blanchard-Desce, *J. Mol. Struct.* **2004**, *704*, 17–24; b) M. M. Oliva, J. Casado, J. T. L. Navarrete, G. Hennrich, S. van Cleuvenbergen, I. Asselberghs, K. Clays, M. C. R. Delgado, J.-L. Brédas, J. S. S. de Melo, L. De Cola, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8223–8234; c) H.-F. Huang, S.-H. Xu, Y.-B. He, C.-C. Zhu, H.-L. Fan, X.-H. Zhou, X.-C. Gao, Y.-F. Dai, *Dyes Pigm.* **2013**, *96*, 705–713; d) S. Pelz, J. Zhang, I. Kanelidis, D. Klink, L. Hyzak, V. Wulf, O. J. Schmitz, J.-C. Gasse, R. Frahm, A. Pütz, A. Colmann, U. Lemmer, E. Holder, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 4761–4769; e) F.-A. Martin, C. Baudequin, C. Fiol-Petit, M. Darabantu, Y. Ramondenc, N. Plé, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2546–2555; f) T. Shimasaki, Y. Takiyama, Y. Nishihara, A. Morimoto, N. Teramoto, M. Shibata, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 260–263; g) S. Varghese, N. S. S. Kumar, A. Krishna, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, S. Das, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2064–2073; h) C. C. Paraschivescu, N. D. Hádade, A. G. Coman, A. Gaurier, F. Cisnetti, M. Matache, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 3961–3964; i) M.-S. Yuan, Q. Wang, W.-J. Wang, T.-B. Li, L. Wang, W. Deng, Z.-T. Du, J.-R. Wang, *Dyes Pigm.* **2012**, *95*, 236–243.
- [103] C. K. R. Nambodiri, P. B. Bisht, R. Mukkamala, B. Chandra, I. S. Aidhen, *Chem. Phys.* **2013**, *415*, 190–195.
- [104] S. Achelle, Y. Ramondenc, G. Dupas, N. Plé, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2783–2791.
- [105] a) Y. Z. Cui, Q. Fang, H. Lei, G. Xue, W. T. Yu, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 507–511; b) L. Liu, Z. Q. Zhou, J. P. Shi, C. G. Lu, Y. P. Cui, G. Y. Lu, *Chin. Chem. Lett.* **2011**, *22*, 1147–1150; c) L. Wei, J. P. Shi, Z. Q. Zhou, Y. P. Cui, H. W. Hu, G. Y. Lu, *Chin. Chem. Lett.* **2012**, *23*, 867–870; d) L. Zou, Z. Liu, X. Yan, Y. Liu, Y. Fu, J. Liu, Z. Huang, X. Chen, J. Qin, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5587–5593; e) T. Yasuda, T. Shimizu, F. Liu, G. Ungar, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13437–13444; f) G. Argouarch, R. Veillard, T. Roisnel, A. Amar, H. Meghezzi, A. Boucekkine, V. Hugues, O.

Mongin, M. Blanchard-Desce, F. Paul, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11811–11827; g) J. Liu, K. Wang, F. Xu, Z. Tang, W. Zheng, J. Zhang, C. Li, T. Yu, X. You, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6492–6496; h) V. S. Padalkar, V. S. Patil, N. Sekar, *Chem. Cent. J.* **2011**, *5*, 77; i) Y. Jiang, Y. Wang, B. Wang, J. Yang, N. He, S. Qian, J. Hua, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 157–

165; j) Y. Jiang, Y. Wang, J. Hua, J. Tang, B. Li, S. Qian, H. Tian, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4689–4691.

---

Received: February 19, 2016

Published online: ■■■■■, ■■■■■

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Deriváty malonové kyseliny jako akceptorní části push-pull chromoforů
Autor práce	Ing. Milan Klikar
Obor	Organická chemie
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	doc. Ing. Filip Bureš, Ph.D.
Anotace	<p>Malonová kyselina a zejména její funkční deriváty vystupují velmi často jako elektron-akceptorní prekurzory při syntézách push-pull chromoforů. V této disertační práci jsou tedy diskutovány zejména přípravy a následná využití finálních push-pull chromoforů nesoucích elektron-akceptorní skupiny na bázi malonové kyseliny a jejích derivátů jako např. malondinitrilu, alkyl-kyanacetátů a Meldrumovy resp. (thio)barbiturové kyseliny. Pro porovnání akceptorních vlastností jednotlivých derivátů malonové kyseliny byla připravena rozsáhlá série push-pull chromoforů, jež obsahují 8 typů akceptorních jednotek a systematicky prodlužovaný <math>\pi</math>-konjugovaný systém resp. rozsah strukturálního větvení. Vliv větvení na optoelektronické vlastnosti chromoforů byl rovněž detailně studován pomocí systematické série chromoforů založených na amino donoru a akceptorní <i>N,N'</i>-dibutylbarbiturové kyselině resp. malondinitrilu. Optoelektronické vlastnosti obou připravených sérií push-pull chromoforů byly zkoumány moderními analytickými metodami podpořenými teoretickými DFT kalkulacemi a získané výsledky byly kriticky diskutovány.</p>
Klíčová slova	malonová kyselina, push-pull chromofor, elektron-donor/akceptor, optoelektronické vlastnosti, Knoevenagelova kondenzace