

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# PŘÍPRAVA A STUDIUM SÉRIE POLYMERŮ NA BÁZI DIKETOPYRROLOPYRROLŮ (DPP) JAKO FOTOAKTIVNÍCH LÁTEK

PREPARATION AND STUDY OF A SERIES OF DIKETOPYRROLOPYRROLE (DPP)-BASED POLYMERS AS  
PHOTOACTIVE SUBSTANCES

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lukáš Solanský

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Cigánek, Ph.D.

BRNO 2024

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1972/2023 Akademický rok: 2023/24  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student: **Bc. Lukáš Solanský**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **Ing. Martin Cigánek, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Příprava a studium série polymerů na bázi diketopyrrolopyrrolů (DPP) jako fotoaktivních látek

### Zadání diplomové práce:

- 1) Vypracovat literární rešerši pojednávající o přípravě, charakterizaci a následném uplatnění polymerů na bázi organických pigmentů v oblastech organické elektroniky se zaměřením na umělou fotosyntézu
- 2) Připravit klíčové intermediáty a sérii vybraných polymerů na bázi DPP
- 3) Provést purifikaci a základní strukturní charakterizaci připravených polymerů na bázi DPP
- 4) Provést studium optických vlastností u vybraných sérií materiálů a zhodnotit jejich potenciální využití

### Termín odevzdání diplomové práce: 29.4.2024:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Lukáš Solanský  
student

Ing. Martin Cigánek, Ph.D.  
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2024

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce pojednává o polymerech na bázi organických pigmentů, jejich přípravě, charakterizacích a využití jakožto fotoaktivních látek se zaměřením na umělou fotosyntézu. Experimentální část je věnovaná přípravě polymerů na bázi diketopyrrolopyrrolů (DPP). Bylo připraveno 7 DPP derivátů s 5 různými postranními řetězci. Byly porovnány přípravy DPP polymerů pomocí *Stilleovy* reakce a přímé arylace. Díky vyšší efektivitě a nižší náročnosti přímé arylace byla tato metoda polymerace využita na přípravu série 20 polymerů složená z kombinace 5 DPP derivátů a 4 komonomerů. U syntézy několika výsledných polymerů byl pozorován vznik nerozpustného podílu, který nebylo možné dostupnými metodami charakterizovat, a i následná aplikace takových materiálů není díky tomu umožněna. Na základě získaných dat se ukázalo, že zejména objemná skupina adamantanu a komonomer tetrafluorbenzen nejsou pro přípravu polymerů vhodné, jelikož vedly k velmi omezeně rozpustným materiálům, který měly navíc nízký stupeň polymerace. Naopak polymery obsahující butyl-TEG, oktadekan, komonomer thiofen a částečně i benzothiadiazol měly stupeň polymerace v rozmezí 10-33 a vykazovaly skvělé spektrální i optoelektrické vlastnosti. Testy fotokatalytického vývoje vodíku za pomoci DPP polymerů jsou ve vývoji, ale v prvotních měřeních na vybraných materiálech polymerů (**P14** a **P20**) vodík nebyl prokazatelně detekován.

## ABSTRACT

The present diploma thesis deals with polymers based on organic pigments, their preparation, characterization and use as photoactive substances with a focus on artificial photosynthesis. The experimental part is devoted to the preparation of diketopyrrolopyrrole (DPP) based polymers. 7 DPP derivatives with 5 different side chains were prepared. The preparation of DPP polymers by Stille cross-coupling reaction and direct arylation were compared. Due to the higher efficiency and lower complexity of direct arylation, this polymerization method was used to prepare a series of 20 polymers consisting of a combination of 5 DPP derivatives and 4 comonomers. In the synthesis of several of the resulting polymers, the formation of an insoluble moiety was observed which could not be characterized by available methods, and even the subsequent application of such materials is not possible due to this. On the basis of the data obtained, it became apparent that in particular the bulky adamantane group and the comonomer tetrafluorobenzene were not suitable for the preparation of polymers, as they resulted in very limited soluble materials which, moreover, had a low degree of polymerization. In contrast, polymers containing butyl-TEG, octadecane, the comonomer thiophene and partially benzothiadiazole had degrees of polymerization in the range of 10-33 and exhibited excellent spectral and optoelectric properties. Tests of photocatalytic hydrogen evolution using DPP polymers are under development, but hydrogen was not demonstrably detected in initial measurements on selected polymer materials (**P14** and **P20**).

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Organické pigmenty, Diketopyrrolopyrroly (DPP), Příprava polymerů, Přímá arylace, Umělá fotosyntéza, Vývoj vodíku

## **KEYWORDS**

Organic pigments, Diketopyrrolopyrroles (DPP), Polymer preparation, Direct arylation, Artificial photosynthesis, Hydrogen evolution

SOLANSKÝ, Lukáš. *Příprava a studium série polymerů na bázi diketopyrrolopyrrolů (DPP) jako fotoaktivních látek*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/156658>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Martin Cigánek.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ:

*Tímto bych rád poděkoval mému vedoucímu práce Ing. Martinu Cigánkovi, Ph.D., kolegům z Ústavu fyzikální a spotřební chemie, z Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí, všem spolupracovníkům, Fakultě chemické a rodině za psychickou a materiální podporu při vypracování této závěrečné práce.*

## OBSAH

1	ÚVOD.....	9
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	10
2.1	Organické pigmenty.....	10
2.2	Polymery na bázi organických pigmentů (OPP).....	10
2.3	Příprava OPP.....	11
2.3.1	Stilleova reakce.....	13
2.3.2	Suzukiova reakce.....	15
2.3.3	Přímá arylace.....	17
2.4	Charakterizace OPP.....	20
2.4.1	Gelová permeační chromatografie (GPC).....	20
2.4.2	Nukleární magnetická rezonance (NMR).....	21
2.4.3	UV-VIS spektroskopie.....	21
2.4.4	Fotoelektronová spektroskopie na vzduchu (PESA).....	22
2.4.5	Cyklická voltametrie (CV).....	22
2.4.6	Měření mobility nosičů náboje pomocí OFET zařízení.....	23
2.5	Využití DPP polymerů v organické fotoelektronice.....	23
2.6	Umělá fotosyntéza.....	28
2.7	Použití OPP v umělé fotosyntéze.....	28
2.7.1	DPP polymery.....	29
2.7.2	Pph polymery.....	32
2.7.3	PDI polymery.....	34
2.7.4	NDI polymery.....	36
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	38
3.1	Chemikálie.....	38
3.2	Použité přístroje a analytické techniky.....	39
3.3	Použitý software.....	39
3.4	Příprava intermediátů.....	40
3.4.1	Syntéza thienyl-DPP.....	40
3.4.2	Syntéza 1-{2-[2-(2-bromoethoxy)ethoxy]ethoxy}butanu.....	41
3.4.3	Příprava <i>N,N'</i> -alkylovaných DPP.....	42
3.4.3.1	Syntéza <i>N,N'</i> -2-ethylhexyl-thienyl-DPP.....	42
3.4.3.2	Syntéza <i>N,N'</i> -ethyladamantyl-thienyl-DPP.....	42
3.4.3.3	Syntéza <i>N,N'</i> -dodecyl-thienyl-DPP.....	43
3.4.3.4	Syntéza <i>N,N'</i> -oktadecyl-thienyl-DPP.....	44

3.4.3.5	Syntéza <i>N,N'</i> -butyl-TEG-thienyl-DPP.....	45
3.4.4	Příprava dibromovaných alkyl-DPP .....	46
3.4.4.1	Syntéza <i>N,N'</i> -2-ethylhexyl-dibrom-thienyl-DPP.....	46
3.4.4.2	Syntéza <i>N,N'</i> -ethyladamantyl-dibrom-thienyl-DPP .....	47
3.4.5	Syntéza (2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-fenylen)bis(trimethylcínu).....	47
3.5	Příprava polymerů DPP Stilleovou reakcí .....	48
3.5.1	Syntéza polymeru P2 – přístup A .....	48
3.5.2	Syntéza polymeru P2 – přístup B.....	48
3.5.3	Syntéza polymeru P6 .....	49
3.6	Příprava polymerů DPP přímou arylací .....	49
3.6.1	Syntéza polymeru P1 .....	50
3.6.2	Syntéza polymeru P2 .....	51
3.6.3	Syntéza polymeru P3 .....	52
3.6.4	Syntéza polymeru P4 .....	53
3.6.5	Syntéza polymeru P5 .....	54
3.6.6	Syntéza polymeru P6 .....	55
3.6.7	Syntéza polymeru P7 .....	56
3.6.8	Syntéza polymeru P8 .....	57
3.6.9	Syntéza polymeru P9 .....	58
3.6.10	Syntéza polymeru P10 .....	58
3.6.11	Syntéza polymeru P11 .....	59
3.6.12	Syntéza polymeru P12 .....	60
3.6.13	Syntéza polymeru P13 .....	60
3.6.14	Syntéza polymeru P14 .....	61
3.6.15	Syntéza polymeru P15 .....	62
3.6.16	Syntéza polymeru P16 .....	62
3.6.17	Syntéza polymeru P17 .....	63
3.6.18	Syntéza polymeru P18 .....	64
3.6.19	Syntéza polymeru P19 .....	65
3.6.20	Syntéza polymeru P20 .....	66
4	VÝSLEDKY a DISKUZE.....	67
4.1	Příprava DPP derivátů a intermediátů.....	67
4.2	Příprava polymerů pomocí Stilleovy reakce .....	69
4.3	Příprava polymerů pomocí přímé arylace .....	70
4.4	Charakterizace polymerů .....	72
4.5	Optoelektrické vlastnosti polymerů .....	74
4.6	Test generace vodíku vybraných polymerů .....	78

5	ZÁVĚR.....	80
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	82
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK a SYMBOLŮ.....	97
8	PŘÍLOHY.....	99
8.1	Seznam molekul.....	99
8.2	NMR spektra.....	106

# 1 ÚVOD

Globální ekonomika prochází neustálým vývojem, přičemž pandemie COVID-19, geopolitické napětí a klimatické změny mají hluboký dopad na její růst. Mezinárodní měnový fond v roce 2023 prognózoval pomalý globální ekonomický růst o 0,2 % v následujících letech, což odráží trvalý vliv těchto výzev [1]. Nerovnoměrný hospodářský růst mezi různými zeměmi a regiony zdůrazňuje naléhavou potřebu efektivních a udržitelných řešení.

Tato situace je dále zkomplikována ekologickými výzvami, jako jsou změna klimatu a ztráta biodiverzity, které představují vážnou hrozbu pro naši planetu. Podle zpráv Mezivládního panelu pro změnu klimatu je nezbytné, aby se emise skleníkových plynů snížily o polovinu do roku 2030 a dosáhlo se uhlíkové neutrality do roku 2050, čímž by se zpomalilo globální oteplování a jeho negativní dopady [2]. Problémy, jako je znečištění, odlesňování a ztráta přirozených prostředí, dále zhoršují tuto ekologickou krizi, což vyžaduje nejen národní, ale i globální spolupráci a koordinované akce [2].

V kontextu současných ekonomických a ekologických výzev představuje energetický sektor jednu z klíčových oblastí, které se musí transformovat, aby bylo možné čelit těmto výzvám efektivně. Jelikož je tento sektor významným zdrojem emisí skleníkových plynů a většina světové spotřeby energie stále pochází z neobnovitelných zdrojů, jako je uhlí, ropa a zemní plyn, nabývá na významu rostoucí podíl obnovitelných zdrojů energie [3]. Tento postupný, avšak zásadní posun směrem k udržitelnějším formám energie je důležitý nejen pro řešení ekonomických a ekologických výzev, ale také pro budování odolné a udržitelné budoucnosti pro všechny [4].

Obnovitelné zdroje energie, včetně solární, větrné, vodní a geotermální energie, přinášejí řadu výhod, které přesahují pouhé snížení emisí skleníkových plynů [2]. Tyto zdroje nabízí potenciál pro lokální energetickou nezávislost, tvorbu nových pracovních míst a mají minimální dopad na životní prostředí, což je činí klíčovou součástí strategie pro budoucí energetickou bezpečnost a ekonomický růst [5].

Dalším důležitým krokem v boji proti klimatickým změnám a snižování závislosti na fosilních zdrojích je rozvoj a využití obnovitelných paliv. Ta jsou připravována z obnovitelných zdrojů anebo zcela syntetickou cestou pomocí obnovitelných zdrojů energie [6]. Mezi typické způsoby přípravy se řadí fermentace [7], transesterifikace [8], pyrolýza [9], plynová konverze [10], elektrolyza vody [11] a umělá fotosyntéza [12]. Technologie, jako je umělá fotosyntéza, které využívají přeměny světelné energie na energii chemických vazeb, představují přelom v efektivním využívání obnovitelných zdrojů a otevírají nové možnosti pro udržitelnou energetiku a ekologicky šetrnou výrobu paliv [12].

Umělá fotosyntéza je proces, který napodobuje přirozenou fotosyntézu s cílem využít energii slunce k výrobě chemických sloučenin bohatých na energii, jako je například vodík. Klíčovým krokem je použití světelné absorpce a přenosu excitovaných stavů elektronů k vytváření oxidačních a redukčních ekvivalentů, které pohání výrobu paliva, jako je oxidace vody na  $O_2$  a její redukce na  $H_2$  [13].

Výzkum a vývoj v této oblasti se zaměřuje na nalezení efektivnějších a odolnějších fotokatalyzátorů, které by mohly pracovat při nižších energiích a v širším spektru světelných podmínek. Jako jedny z materiálů vhodných pro toto použití se ukázaly být polymery na bázi organických pigmentů, jako jsou diketopyrrolopyrroly (DPP) [14], indiga [15] a další [16; 17].

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Organické pigmenty

Organické pigmenty, sloučeniny založené na chemii konjugovaných vazeb, představují fascinující kapitolu v historii a vývoji chemických materiálů. Jejich využití sahá až do dávných civilizací, kde byly používány pro barvení textilií, výrobu inkoustů a přípravu barev pro umělecká díla, což odráží jejich trvalou estetickou a praktickou hodnotu [18]. S příchodem moderní chemie se význam organických pigmentů posunul z tradičních aplikací do sféry pokročilých technologií, kde hrají klíčovou roli jako složky v organické elektronice [19], fotokatalyzátorech [20] a fotosenzibilátorech [21].

Chemická struktura organických pigmentů se vyznačuje velkou diverzitou, přičemž všechny obsahují převážně uhlíkový základ. Jsou odvozeny buď od přírodních látek nebo jsou zcela syntetické. Jejich molekulární struktura a elektronová konfigurace obsahující delokalizované  $\pi$ -elektrony a aromatické cykly jim umožňují absorbovat specifické vlnové délky světla, což jim poskytuje jejich charakteristické barvy a odstíny [19]. V porovnání s anorganickými pigmenty, které často matnější, organické pigmenty nabízejí jasnější a živější zbarvení [22].

Potenciál organických pigmentů vycházející z jejich molekulární struktury umožňuje široké využití v oblastech organické elektroniky. Díky svým jedinečným optoelektrickým vlastnostem se tyto materiály staly stěžejními pro vývoj organických světlo emitujících diod (OLED), fotovoltaických článků (OPV) organických polem řízených tranzistorů (OFET) a organických elektrochemických tranzistorů (OECT) [19]. Jejich molekulární struktura umožňuje ladění energetických hladin molekuly na míru, což optimalizuje jejich interakce s fotony a elektrony v aktivní vrstvě výše zmíněných zařízení [23].

Oproti anorganickým polovodičům umožňují také vytváření pružných, lehkých a energeticky efektivních zařízení [24]. Výhody organických polovodičů zahrnují dále nižší výrobní náklady a možnost výroby zařízení tiskem, což otevírá cestu k novým generacím elektroniky, jako jsou ohebné displeje a solární panely [25].

Navíc moderní výzkumy identifikovaly organické pigmenty jako slibné kandidáty pro fotokatalýzu pro rozklad environmentálních kontaminantů [26] nebo pro výrobu solárních paliv [27]. Tato role je zvláště relevantní v kontextu hledání udržitelných a ekologických řešení pro energetiku a ochranu životního prostředí.

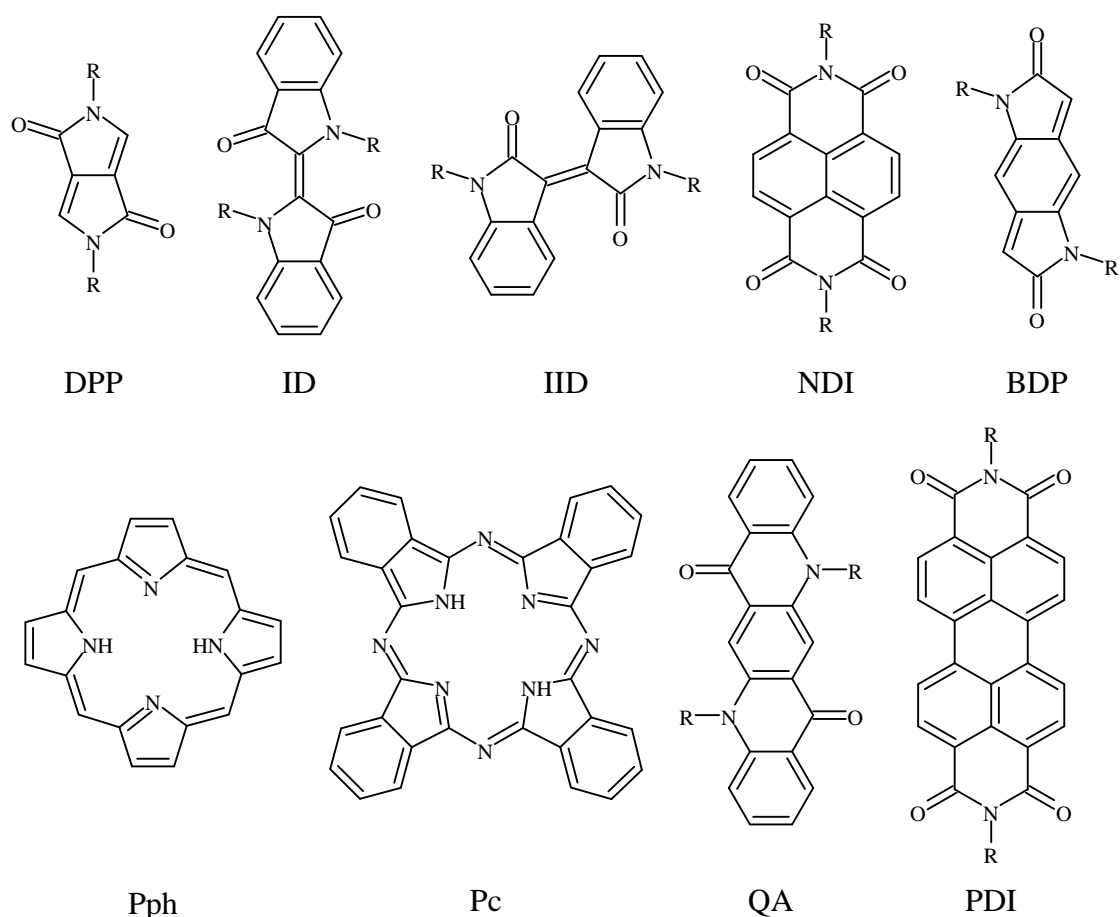
### 2.2 Polymery na bázi organických pigmentů (OPP)

Organickým pigmentům je věnována pozornost jakožto organickým polovodičům, ale i tento trend se dále vyvíjí a hledají se materiály, které je nahradí a překonají je v jejich dosavadních výkonech. Přirozeným sledem událostí se zrak vědecké komunity přesunul na téma, jak tyto pigmenty vylepšit a z podstaty věci, tedy že organické pigmenty jsou molekuly s delokalizovaným systémem  $\pi$ -elektronů, došlo na studie zvětšování delokalizovaného systému a taktéž cílené vytvoření určité nevyrovnanosti v koncentraci výskytu elektronů v tomto systému, čímž se jejich optoelektrické vlastnosti úspěšně vylepšily. [28]

Nejjednodušším způsobem prodlužování konjugovaného systému je zavedení několika takových jednotek za sebou [29]. Další studie pak ukázaly, že pokud jsou v takovém systému v pravidelných intervalech nahrazeny původní stavební bloky za jiné, které mají odlišnou

elektronovou hustotu, konkrétně pak, jedná-li se o systém skládající se jenom z elektron-akceptorních bloků a jsou periodicky nahrazeny bloky s elektron-donorním charakterem, pak dojde k vytvoření takzvaného *push-pull* systému. V něm jsou  $\pi$ -elektrony z jedné strany poskytovány a z druhé odčerpávány, a dochází ke vzniku systému, který dosahuje nižších hodnot energií zakázaného pásu, tedy rozdílem mezi energiemi nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu (HOMO) a nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu (LUMO) [30]. Energie zakázaného pásu společně s hodnotami energií hladin HOMO a LUMO jsou jedněmi ze základních charakteristik optoelektrických vlastností organických molekul.

Pigmentů existuje celá řada, ale s postupem času a uskutečněných studií byla pozornost vědecké komunity zúžena pro přípravu polymerů na deriváty pigmentů z kategorie především diketopyrrolopyrolů (DPP) [30], indiga (ID) [31], isoindiga (IID) [32], ftalocyaninů (Pc) [16], porfyrinů (Pph) [17], perylendiimidů (PDI) a naftalendiimidů (NDI) [33], benzodipyrrolidonů (BDP) [34] a chinakridonů (QA) [35]. Obrázek 1 pak vyobrazuje ilustrace základního skeletu jednotlivých pigmentů.



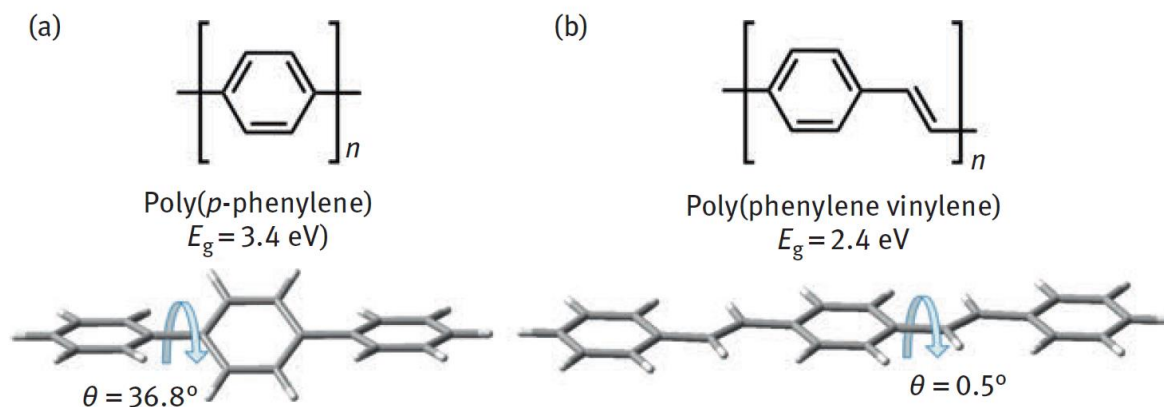
Obrázek 1: Základní struktury pigmentů

### 2.3 Příprava OPP

Jak již bylo popsáno výše, OPP se připravují zejména v konfiguraci, ve které se střídají elektron-akceptorní a elektron-donorní strukturní bloky. Na Obrázku 1 jsou vyobrazeny základní struktury pigmentů a je z nich patrné, že Pph a Pc budou s přítomným kovovým

iontem vystupovat jako donory elektronů, zatímco zbytek pigmentů bude mít elektron-akceptorní účinek. Elektron-akceptor/donorní charakter ovšem není jediným kritériem pro výběr komonomeru při polymeraci. Hlavním parametrem polovodiče je právě šířka zakázaného pásu, který je ovlivňován čtyřmi faktory: planaritou molekuly, délkou alternující vazby, aromaticitou a vlivem substituentů na rozložení elektronové hustoty. Pokud jeden faktor vybočuje z řady tak ovlivní celkovou energii zakázaného pásu, bez ohledu na ostatní faktory. [36]

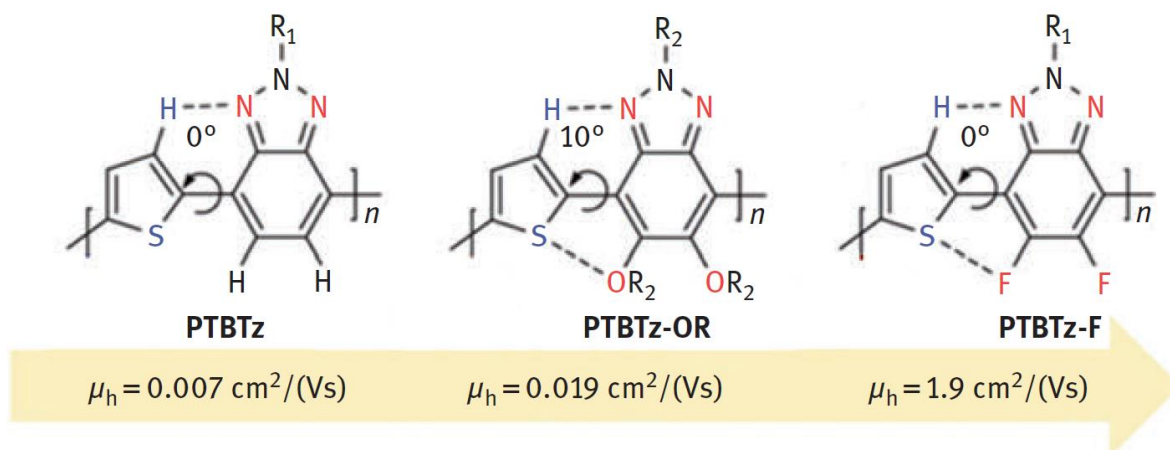
Jedním z přístupů, jak se tyto faktory dají ovlivnit je přítomnost vmezeřující se dvojně vazby. Obsahuje-li polymer řetězec benzenových jader, mezi nimiž je pouze jedna jednoduchá vazba, tak tato vazba umožňuje benzenovým jádrům volnou rotaci kolem své osy, což však narušuje planaritu. Tento problém lze vyřešit tak, že například mezi benzenová jádra se zavede ethenová skupina, která zajistí planaritu polymeru, zamezí rotaci benzenu a zároveň prodlužuje konjugaci a umožňuje prořídnutí elektronové hustoty aromatického jádra. Konkrétní případ je vyobrazen na Obrázku 2, kde lze ze simulace trojrozměrné struktury vidět značný nárůst rigidity struktury polymeru. [37]



Obrázek 2: Vliv vmezeřené dvojně vazby na rigidity polymeru [37]

Další pro polymery důležitý přístup k modifikaci je začlenění heteroatomů do cyklických struktur. Přítomnost heteroatomů silně ovlivňuje elektronovou hustotu a výsledné elektrické vlastnosti molekuly. Například přítomnost thiofenu či pyrrolu podporuje delokalizaci  $\pi$ -elektronů, jelikož mají elektronově bohatší strukturu než benzen a zároveň jsou oproti benzenu menší a vykazují menší torzní úhel ve výsledné molekule [36].

Velice důležitou možností rigidizace molekuly je využití meziatomových nekovalentních interakcí mezi atomy N–S, O–S, S–S a F–S. Tato vazba samotná však není schopná molekulu pevně uzamknout, ale pouze ji zpevnit. Pro pevné uzamknutí molekuly je nutné vytvoření intramolekulárního vodíkového můstku CH–O nebo CH–N [38]. Přítomnost těchto vazeb se pak jasně projevuje na výsledných vlastnostech molekuly, viz Obrázek 3.



Obrázek 3: Vliv intramolekulárních interakcí na rigiditu a pohyblivost náboje [39]

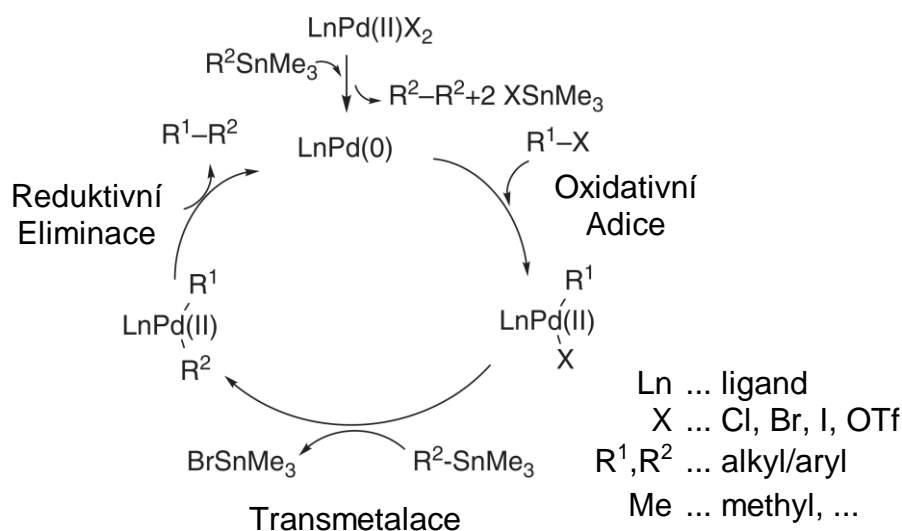
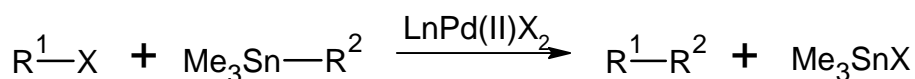
A v neposlední řadě je potřeba zmínit také vliv alifatických řetězců. Jedná se o hlavní způsob ovlivnění rozpustnosti výsledného materiálu, ale zároveň může ovlivnit reorganizační energii a působit na planaritu molekuly. Je běžnou praxí využívat dlouhých alkylových řetězců pro zvýšení rozpustnosti a zpracovatelnosti. Při výběru postranního řetězce je potřeba dbát na to, jestli lineární či rozvětvený řetězec nezpůsobí sterické problémy při uspořádání materiálu v pevné fázi [36]. Nebo naopak lze využít postranního řetězce pro zlepšení uspořádání v prostoru specifickými skupinami a interakcemi, jako je například adamantan [40] nebo perfluorované planární deriváty s mezimolekulární interakcí F–F [41].

Po naplánování struktury polymeru je na místě vybrat vhodný syntetický přístup. OPP se v nejčastěji připravují jednou ze tří následujících reakcí: *Stilleova reakce* (z ang. *Stille coupling reaction*) [42], *Suzukiova reakce* (z ang. *Suzuki coupling reaction*) [43] a *přímá arylace* (z ang. *Direct arylation*) [44].

### 2.3.1 Stilleova reakce

*Stilleovy* reakce, pojmenované po zesnulém Johnu Kennethu Stilleovi, jsou palladiem katalyzované reakce sloužící k tvorbě vazby C–C mezi organickými molekulami patřící do skupiny *cross-coupling* reakcí. Tato metoda zahrnuje spojení organického halidu s organocínatou sloučeninou v přítomnosti palladiového katalyzátoru [45]. Reakce je široce využívána v organické syntéze, především pro spojování řetězců obsahujících sp<sup>2</sup> hybridizovaný uhlík, jako jsou arylové, alkenylové a allylové skupiny, s použitím halogenidů nebo triflátů (OTf) jako lehce odstupujících skupin [46].

Stille při své práci navázal na základy, které položili Eaborn a Migita koncem 70. let 20. století. Eabornova metoda zahrnovala tvorbu diaryl produktů s využitím organocínatých reagentů, zatímco Migita rozšířil tuto metodu o spojování acylchloridů s organocínatými reagenty za vzniku ketonů s výtěžnostmi do 87 % [47]. Migita také úspěšně provedl reakce aryl- a acylhalogenidů s allylcínatými reagenty za nižších teplot, což vedlo k různorodým výtěžky od 4 % do 100 % [48]. Stille stavěl na těchto základech a v roce 1978 zveřejnil výsledky úspěšné reakce mnoha alkylcínatých sloučenin s různými acyl- a arylhalogenidy za mírnějších podmínek a s vyššími výtěžky od 76 % do 99 % [49].



Obrázek 4: Mechanismus Stilleovy reakce [50]

*Stilleova* reakce využívá palladiový katalyzátor, který může být zdrojem katalyzátoru ve formě 18- nebo 16-elektronového Pd(0) komplexu, například Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nebo Pd(dba)<sub>2</sub>. Prostřednictvím disociace ligandu se může přeměnit na 14-elektronový Pd(0), což je aktivní forma katalyzátoru [51]. Mechanismus, který je vyobrazen na Obrázku 4, se skládá ze tří hlavních kroků: oxidativní adice, transmetalace a reductivní eliminace.

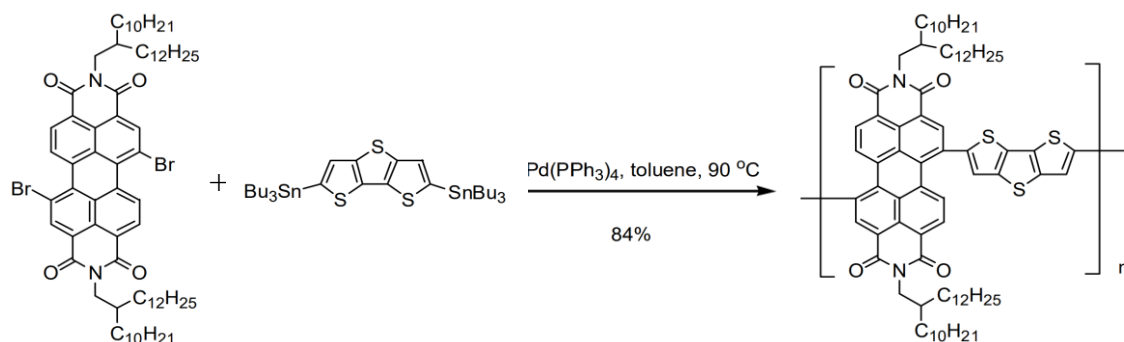
Alkylový halogenid nejprve provede oxidativní adici na palladium způsobem, který vede ke vzniku 16-elektronového intermediátu Pd(II). Tento meziprodukt je v rychlé rovnováze mezi *cis* a *trans* formou, přičemž použití objemných ligandů na katalyzátoru činí *trans* produkt termodynamicky stabilnějším [52].

Druhým krokem je transmetalace. *Stilleova* reakce využívá organocínaté sloučeniny jako transmetalací činitel. Cín, obvykle vázaný na allyl-, alkenyl-, nebo arylskupiny, spolu s R<sup>2</sup> skupinou vytvoří čtyřčlenný kruh s palladiovým centrem a halogenidem, což vede k 18-elektronovému přechodovému stavu. Poté halogenid cínaté sloučeniny odstupuje a R<sup>2</sup> skupina zůstává vázaná na palladium [53].

V posledním kroku se nejprve musí dvě *trans*-R skupiny izomerizovat zpět do *cis* konformace, aby mohly podstoupit koordinovanou reductivní eliminaci. Tento proces přemění katalyzátor zpět na 14-elektronový Pd(0) a vytvoří požadovanou vazbu mezi R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup> skupinami [54].

*Stilleova* reakce je jednou z nejvíce používaných mechanismů pro přípravu OPP, a to kvůli své všestrannosti a univerzálnosti [42]. Tento typ reakce má bohužel i své stinné stránky. Pracuje se zde s organocínatými sloučeninami, které jsou známé svou toxicitou a je proto vždy nutné pracovat se zvýšenou opatrností. V dnešní době je *Stilleova* reakce velice oblíbená [55] a *Stilleovy* reagenty jsou často lehce komerčně dostupné [56].

Příklad využití *Stilleovy* reakce pro přípravu OPP je ilustrován na syntéze PDI polymeru, kterou provedli Xiaowei Zhan a kolektiv v roce 2007 [57], viz Obrázek 5. Zde využili dibromovaného PDI a bis(tri-*n*-butylstannyl)dithienothiofenu. Jako katalyzátor zvolili Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> a použili jej pro reakci v 0,02 ekvimolárním množství. Reakce probíhala po dobu 2 dní při 90 °C, následně byla zpracována a materiál přečištěn pomocí *Soxhletovy* extrakce, a nakonec pomocí chromatografické kolony s definovanou velikostí náplně pro separaci podle velikosti. Tímto dosáhli výtěžku 84 % a výsledný polymer měl střední hmotnostní molekulovou hmotnost (M<sub>w</sub>) 15 kDa.



Obrázek 5: Příprava PDI-dithienothiofenového kopolymeru [57]

### 2.3.2 Suzukiova reakce

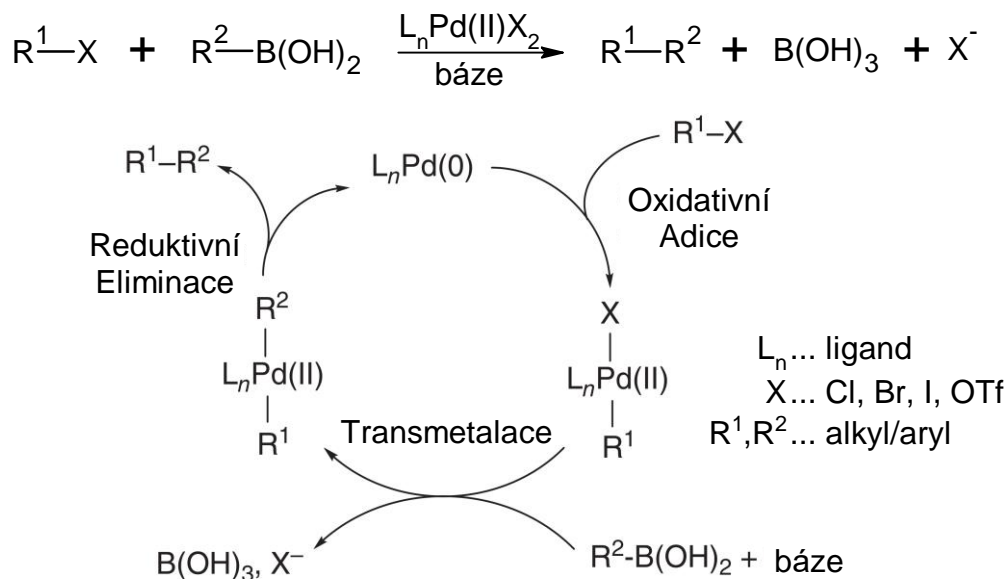
*Suzukiova* reakce je katalyzovaná reakce, typicky s použitím palladia, mezi alkenyl, aryl nebo alkynyl organoboronátem a halogenidem nebo OTf za zásaditých podmínek. Tato reakce se používá k výstavbě vazeb C–C pro přípravu konjugovaných systémů alkenů, styrenů nebo biarylových sloučenin [58].

*Suzukiova* reakce je průkopnická v oblasti *cross-coupling* reakcí a od jejího prvního publikování, pány Suzukim a Miyauro v roce 1981 [59], byla důkladně studována. *Suzukiova* reakce je často srovnávána se *Stilleovou* reakcí, protože bor má podobnou elektronegativitu jako cín, který se používá pro transmetalaci ve *Stilleových* reakcích. Oba mechanismy mají podobný reakční rozsah a postupují podle podobného mechanismového cyklu. *Stilleova* reakce pracuje s vysoce toxickými látkami a může být finančně náročnější, ale zároveň je více univerzální, jelikož *Suzukiova* reakce není vhodná pro materiály citlivé na zásadité prostředí [58].

Taktéž v *Suzukiově* mechanismovém cyklu probíhají tři základní kroky: oxidativní adice, transmetalace a redukční eliminace [59]; které jsou ilustrovány na Obrázku 6.

V prvním kroku v oxidativní adici reagují aryl halogenidy s Pd(0)-komplexem, což vede ke vzniku Pd(II)-komplexu. Tento krok je rychlostně určující a relativní reaktivita klesá v pořadí  $i > \text{OTf} > \text{Br} > \text{Cl}$  [60]. Mechanismus oxidativní adice obsahuje reakci typu S<sub>N</sub>2, která je založena na jednoznačných důkazech o stereochemické inverzi konformace u alkyl halogenidů [61]. Vzniklý *cis* izomer pak samovolně podléhá izomerizaci na stabilnější *trans* izomer [62].

V dalším kroku za účasti zásady dochází k přenosu aryl nebo alkyl skupiny z organoboritanu na Pd(II)-komplex. Během tohoto kroku byly ve studiích identifikovány a charakterizovány tři různé intermediáty [63], ale i přesto si transmetalace zachovává stereochemii [64].

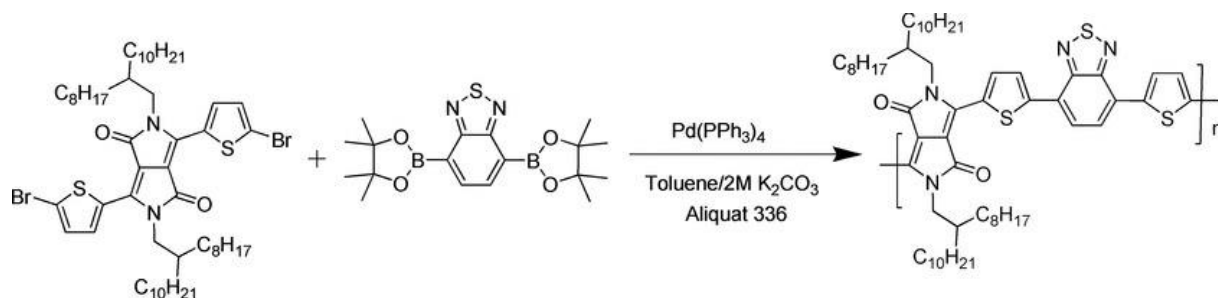


Obrázek 6: Mechanismus Suzukiovy reakce [65]

V posledním kroku reductivní eliminace je opět nutná izomerace, jelikož eliminace probíhá pouze u *cis* izomeru [54]. Tento krok vede k vytvoření požadovaného produktu a regeneraci původního Pd(0)-komplexu. Kinetické studie ukázaly, že reductivní eliminace podléhá kinetice prvního řádu, což znamená, že rychlost reakce závisí pouze na koncentraci Pd(II)-komplexu který podlehl transmetalaci [54].

Celý proces probíhá za účasti různých katalytických systémů s různými katalyzátory, ligandy a rozpouštědly, která mohou zahrnovat další procesy v katalytickém cyklu, včetně asociace a disociace ligandů nebo rozpouštědel [66]. Tyto tři základní výše zmíněné kroky však jsou základními stavebními kameny, které se nevyhnutelně odehrávají, jak bylo prokázáno [60; 67].

Výhodami organoboritanů je jejich snadná příprava, stabilita a absence toxicity na rozdíl od organocínatých sloučenin. Reakční podmínky jsou mírnější a ekologičtější, čímž se zvyšuje tolerance oproti ostatním přítomným funkčním skupinám [58]. Zároveň většina vedlejších produktů syntézy jsou rozpustné ve vodě, čímž se zlepšuje zpracovatelnost reakční směsi a vyšší využitelnost těchto reakcí ve velkovýrobě v průmyslu [68].



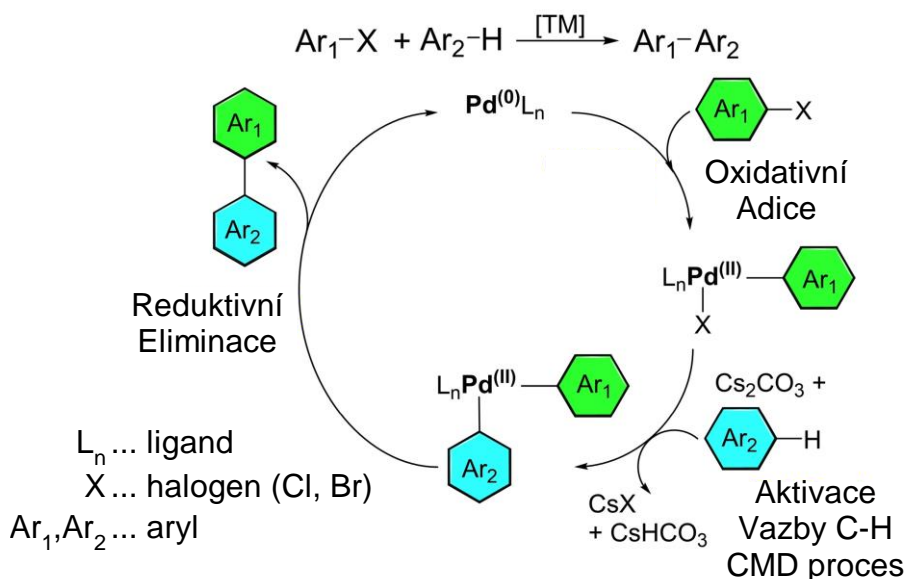
Obrázek 7: Příprava DPP polymeru pomocí Suzukiovy reakce [69]

Příkladem využití této reakce může posloužit syntéza polymeru thiofen-DPP s 2-oktyldodecylóvými postranními řetězci a benzothiadiazolem jako komonomerem, kterou uskutečnili Sonar a kolektiv v roce 2010 [69] a je znázorněna na Obrázku 7. Zde použili pro reakci ekvimolární množství jednotlivých komonomerů, 60 násobek uhličitanu draselného, 2 kapky aliquat 336 a 0,06 ekvimolární množství  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . Následně reakci nechali probíhat při 80 °C po dobu tří dnů a následně reakční směs zpracovali. Surový produkt purifikovali pomocí Soxhletovy extrakce. Konečný produkt dostali s výtěžkem 69 % a  $M_w = 60,2$  kDa.

### 2.3.3 Přímá arylace

Přímá arylace (DArP), anebo konkrétně pro přípravu polymerů přímá arylační polymerace, představuje významný pokrok v syntéze konjugovaných polymerů pomocí *cross-coupling* reakcí, neboť nabízí atomově účinnější, nákladově efektivnější a ekologičtější způsob ve srovnání s tradičními metodami, které vyžadují organokovová činidla [70]. Tento přístup v zásadě využívá aktivaci C-H vazeb katalyzovanou kovy k přímé tvorbě C-C vazeb mezi arylhalogenidy, areny nebo heteroareny, čímž se zefektivňuje polymerační proces tím, že odpadá nutnost předběžné funkcionalizace obou vazebných partnerů [71].

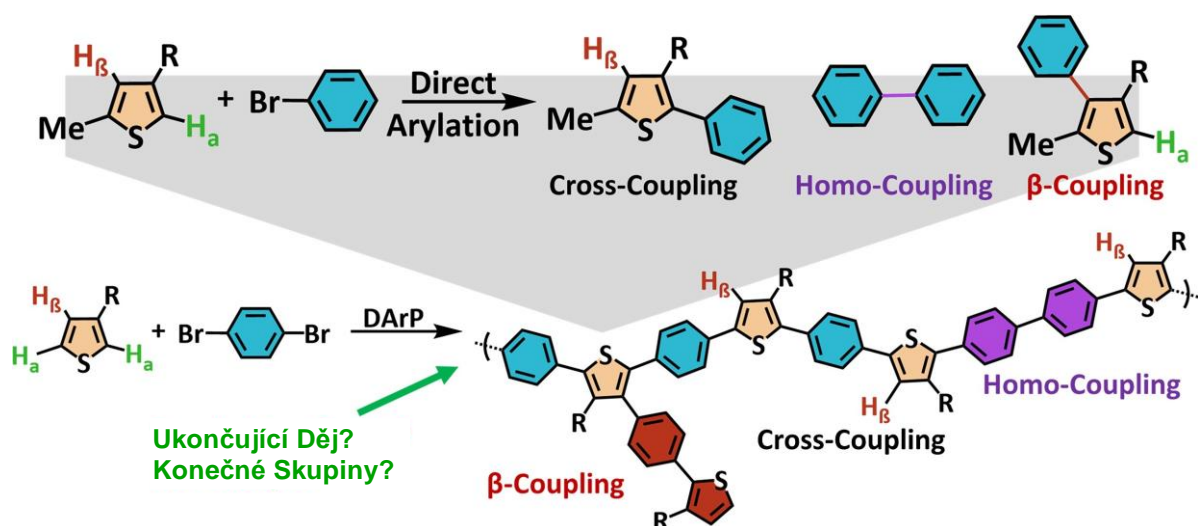
Původně byla koncepce přímé arylace za vzniku C-C vazeb prostřednictvím kovem podporované aktivace C-H známa [72], ale nebyla pro syntézu polymerů široce využívána. Zásadní posun v této oblasti přinesla práce Lemaira a kolektivu z konce 90. let 20. století [73], kteří se pokusili o přímou arylační polymeraci derivátů thiofenu. Tyto první pokusy však poskytly pouze oligomery, což zdůraznilo potřebu dalšího vývoje k dosažení vyšších molekulových hmotností vhodných pro praktické aplikace. V následujících letech byl zaznamenán pouze sporadický pokrok, až do obnovení zájmu kolem roku 2010, který byl poznamenán významnými zprávami Kumary a kolektivu [74] a zejména Ozawy a kolektivu [75], kteří prokázali životaschopnost DArP pro syntézu poly(3-hexylthiofenu) se značnou molekulovou hmotností ( $M_w = 30,6$  kDa). Tyto úspěchy podtrhly potenciál DArP jako praktické metody pro výrobu konjugovaných polymerů.



Obrázek 8: Mechanismus přímé arylace [76]

Mechanismus DARp zahrnuje tři klíčové kroky (viz Obrázek 8): oxidativní adici, transmetalaci a reductivní eliminaci, které usnadňuje palladiový katalyzátor a které jsou obvykle podporovány bází a v mnoha systémech přidávkem karboxylové kyseliny [77]. Oxidativní adice zahrnuje reakci palladiového katalyzátoru s arylhalogenidem za vzniku komplexu Pd<sup>(II)</sup>-Ar<sub>1</sub>. Tento komplex pak prochází transmetalací, při níž se arylová skupina přenáší z palladia na aren nebo heteroaren za asistence deprotonace C-H vazby. Tato deprotonace je unikátní a u ostatních výše zmíněných mechanismů přípravy C-C vazby se nevyskytuje. Nakonec se reductivní eliminací vytvoří nová vazba C-C, čímž se regeneruje katalyzátor Pd<sup>(0)</sup> [70].

Podstatným aspektem mechanismu DARp je aktivace vazby C-H, kterou lze ovlivnit několika faktory, včetně přítomnosti karboxylátových nebo uhličitánových bází, které usnadňují proces sladěné metalací deprotonace (CMD) [72]. Tento proces CMD má zásadní význam pro snížení energetické bariéry pro aktivaci C-H, zejména při syntéze polythiofenů, kde se významnou výzvou stává regioselektivita a minimalizace vedlejších reakcí, jako je *homo-coupling*, tedy reakce molekul sama se sebou, nebo eliminace *β-coupling*, což jsou defekty, při kterých dochází ke vzniku C-C vazby na nesprávném místě molekuly [78], defekty jsou vyobrazeny na Obrázku 9.

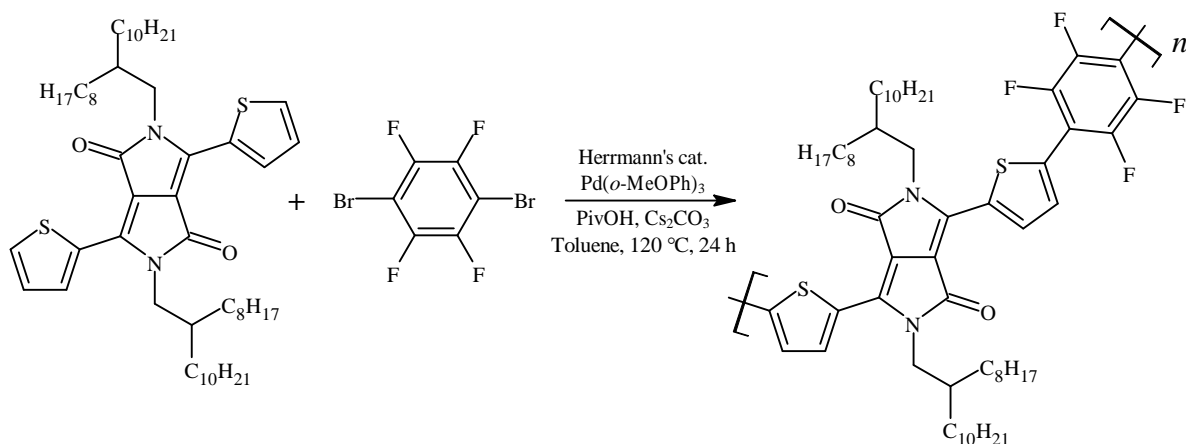


Obrázek 9: Defekty při DArP polymeracích [70]

Značné úsilí bylo zaměřeno na optimalizaci podmínek DArP s cílem zvýšit selektivitu, zvýšit molekulovou hmotnost a omezit defekty ve struktuře polymeru [79]. Tyto optimalizace zahrnují úpravu katalytického systému, báze, rozpouštědla a teploty s cílem zlepšit účinnost a rozsah reakce [79; 80; 81; 82]. Inovace v designu ligandů, zejména použití fosfinových ligandů, rovněž sehrály rozhodující roli při zvyšování reaktivity a selektivity procesu DArP [75].

Vývoj DArP podtrhuje jeho rostoucí význam jako nástroje pro syntézu konjugovaných polymerů s různými aplikacemi v elektronice, fotovoltaice a dalších pokročilých materiálech [83; 84]. Probíhající výzkum se zaměřuje na další pochopení mechanistických složitostí DArP a rozšíření jeho použitelnosti na širší škálu monomerů a polymerních architektur [70].

Názorným příkladem využití DArP pro syntézu polymerů je příprava thienyl-DPP polymeru s tetrafluorobenzenovou komonomerní jednotkou, který ve své studii zhotovili Wang a kolektiv v roce 2015 [85]. Přítomnost tetrafluorbenzenu vedle thiofenové skupiny napomáhá k rigidizaci struktury a lepšímu prostorovému skládání, taktéž to napomáhá ke zvýšení donor-akceptorového efektu a tvorbě ambipolárních materiálů, tedy materiálů s vlastnostmi přenášet jak elektrony, tak díry. V této studii připravili polymer pomocí DArP za využití *Hermannova* katalyzátoru, ligandu P(o-MeOPh)<sub>3</sub>, pivalové kyseliny a Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> v prostředí toluenu při teplotě 120 °C po dobu 24 hodin, jak je znázorněno na Obrázku 10. Poměr oproti monomerům byl katalyzátor : ligand : kyselina : báze 0,02 : 0,08 : 0,30 : 2,30. Následně reakční směs zpracovali a provedli purifikaci pomocí *Soxhletovy* extrakce. Tímto způsobem získali výsledný produkt s výtěžkem 99 % a M<sub>w</sub> = 76,4 kDa [85].



Obrázek 10: Příprava DPP polymeru pomocí přímé arylace [85]

## 2.4 Charakterizace OPP

Polovodičové polymery, jako jsou ty na bázi organických pigmentů, je nutno charakterizovat jak po stránce strukturních vlastností, tak optoelektrických vlastností [29]. Základní charakteristikou každého polymeru je jeho molekulová hmotnost a struktura, přičemž k těmto charakterizacím se využívá technik gelové permeační chromatografie (GPC) a nukleární magnetické rezonance (NMR). Mezi důležité optoelektrické vlastnosti se řadí absorpční a emisní spektra, hodnoty energetických hladin HOMO a LUMO a s nimi spojenou energii zakázaného pásu a následně mobilitu nosičů náboje, která je důležitá pro využití v organické elektronice [36].

### 2.4.1 Gelová permeační chromatografie (GPC)

Gelová permeační chromatografie (GPC), známá také jako velikostní vylučovací chromatografie (SEC), je technika chromatografie, která umožňuje oddělit molekuly podle jejich velikosti. Tato metoda je široce využívána při analýze polymerů, biopolymerů a dalších makromolekul. GPC byla vyvinuta v 50. letech 20. století jako metoda pro analýzu polymerů. První komerční systémy pro GPC byly uvedeny na trh v 60. letech [86]. od té doby se technologie GPC vyvíjela a zahrnuje nyní pokročilé detekční techniky, jako jsou multiúhlové laserové rozptylové detektory (MALS) a viskozimetry, které umožňují detailnější analýzu vlastností polymerů [87].

Princip GPC spočívá v tom, že vzorek se injektuje do kolony naplněné porézním gelem. Molekuly ve vzorku se pak pohybují skrz kolonu různými rychlostmi, závisle na jejich velikosti. Velké molekuly nejsou schopny proniknout do pórů gelu a procházejí kolonou rychleji, zatímco menší molekuly pronikají do pórů a jejich cesta kolonou je delší. Výsledkem je, že molekuly jsou odděleny podle velikosti, s největšími molekulami eluujícími jako první [87].

GPC se využívá v řadě aplikací, zvláště v polymerové chemii a biochemii, kde je potřeba charakterizovat velikostní distribuci makromolekul, jelikož jsou tyto parametry klíčové pro pochopení vlastností polymerů [39]. V biochemii se GPC používá pro analýzu proteinů, nukleových kyselin a jiných biopolymerů, aby se zjistila jejich molekulová hmotnost, čistota a složení [88]. GPC může být využita k sledování konformačních změn makromolekul

v různých prostředích nebo v přítomnosti různých ligandů. A v neposlední řadě se kromě analytických aplikací někdy používá GPC i pro přípravné účely, jako je čištění specifických frakcí polymerů nebo proteinů pro další analýzu nebo aplikace [57].

#### **2.4.2 Nukleární magnetická rezonance (NMR)**

Nukleární magnetická rezonance (NMR) je analytická technika, která se používá k podrobné strukturní charakterizaci a kvantifikaci molekul v chemii, biochemii a materiálových vědách, včetně studia polymerů.

NMR byla poprvé demonstrována jako analytická technika v roce 1946 fyziky Felixem Blochem a Edwardem Mills Purcellem, za což obdrželi Nobelovu cenu za fyziku v roce 1952 [89; 90]. V prvních desetiletích po svém objevu byla NMR používána především ve fyzice a chemii pro základní vědecký výzkum. od 70. let 20. století došlo k významnému rozvoji NMR spektroskopie, včetně zavedení Fourierovy transformace (FT) [91], dvourozměrné (2D) NMR spektroskopie [92] a vysokorozlišovacích technik [93; 94], což rozšířilo její použití v biochemii a polymerové vědě.

NMR spektroskopie využívá skutečnosti, že některá atomová jádra mají vlastní magnetický moment a spin. Když jsou tato jádra vložena do vnějšího magnetického pole, orientují se buď paralelně nebo antiparalelně k poli. Při aplikaci rádiové frekvence (RF) pulsu o určité frekvenci, která odpovídá energetickému rozdílu mezi dvěma orientacemi, jádra absorbují energii a přecházejí z nižšího energetického stavu do vyššího. Když RF impuls skončí, jádra se vracejí do svého původního stavu a emitují energii, která je detekována jako NMR signál. Tento signál může být analyzován pro získání informací o chemickém prostředí, struktuře a dynamice molekul [95].

NMR spektroskopie se stala klíčovou technikou pro charakterizaci polymerů, jelikož umožňuje identifikovat monomerní jednotky, zjistit jejich sekvenční uspořádání v polymeru a analyzovat koncové skupiny polymeru. To pomáhá při určování molekulární architektury polymerů [79].

#### **2.4.3 UV-VIS spektroskopie**

UV-VIS spektroskopie je analytická technika založená na absorpci ultrafialového záření (UV) a viditelného světla (VIS) molekulami. UV-VIS spektroskopie má své kořeny v 19. století, kdy byly položeny základy pro studium interakcí světla s materiály. Významný rozvoj této techniky nastal ve 20. století s příchodem kvantové mechaniky, která poskytla teoretický základ pro pochopení elektronových přechodů v molekulách. S rozvojem elektroniky a počítačové technologie se UV-VIS spektroskopie stala přesnou a rychlou analytickou metodou, přístupnou pro široké spektrum aplikací [96; 97].

UV-VIS spektroskopie využívá faktu, že molekuly mohou absorbovat energii ve formě světla v ultrafialové a viditelné části spektra, což vede k elektronovým přechodům mezi různými energetickými stavy. Absorbance světla molekulou závisí na vlnové délce světla a na molekulární struktuře látky. Absorpční spektra jsou charakteristická pro každou molekulu a mohou být použita pro její identifikaci a kvantifikaci [96]. Doplnkovou metodou k UV-VIS je fluorescenční spektroskopie, která naopak studuje světlo emitované molekulami po excitaci, což rovněž poskytuje informace o molekulární struktuře [98].

UV-VIS spektroskopie je užitečná pro charakterizaci polymerů z několika důvodů. Polymery s konjugovanými  $\pi$ -elektronovými systémy často vykazují silnou absorpci v UV-VIS spektru. Tato vlastnost je využívána pro studium elektronové struktury, převážně pro identifikaci zakázaného pásu molekul a konformace těchto polymerů [99]. Dále se dají využít pro identifikaci specifických chromoforů ve struktuře polymeru a využít jejich absorpce ke kvantitativnímu stanovení [100]. UV-VIS spektroskopie se dále využívá k monitorování změn v polymeru vystaveném UV záření, což je klíčové pro posouzení fotostability a degradace materiálů [101]. A nakonec u fluoreskujících polymerů lze využít fluorescenční spektroskopii k studiu emisních vlastností a spekter, což je důležité pro aplikace v oblastech jako jsou optoelektronika a senzory [102].

#### **2.4.4 Fotoelektronová spektroskopie na vzduchu (PESA)**

Fotoelektronová spektroskopie na vzduchu (PESA), specificky zaměřená na stanovení energetických hladin HOMO, představuje důležitou techniku v chemii a materiálových vědách [103]. Energetické hladiny molekulových orbitalů jsou klíčové pro pochopení elektronových vlastností molekul a materiálů, zejména v kontextu organické elektroniky a fotovoltaiky.

Původ fotoelektronové spektroskopie (PES) sahá do 60. let 20. století, kdy byla poprvé využívána pro studium energetických hladin v pevných látkách. S postupným vývojem se PES stala zásadním nástrojem pro analýzu elektronové struktury materiálů [104]. Přechod k měření na vzduchu (PESA) představoval významný pokrok, který byl uskutečněn na konci 20. A začátku 21. století díky inovacím ve vakuové technice a vývoji diferenciálních tlakových systémů, což umožnilo provádění experimentů při atmosférickém tlaku [103].

PESA pro stanovení HOMO energetických hladin funguje na principu osvětlení vzorku fotony s dostatečnou energií, aby byly schopny vybudit elektrony z HOMO hladiny. Elektrony jsou následně emitovány z materiálu a jejich kinetická energie je následně změřena. Rozdíl mezi energií fotonů a kinetickou energií emitovaných elektronů odpovídá energii HOMO hladiny. Tato metoda vyžaduje přesné detekční a analytické techniky, aby se kompenzovaly efekty interakce elektronů s atmosférickými plyny [103].

PESA je zásadní pro charakterizaci organických polovodičů, které jsou používány v OLED, OPV a OFET. Stanovení HOMO hladin pomáhá optimalizovat energetické rozhraní mezi různými vrstvami zařízení, což je klíčové pro zvýšení jejich efektivity a životnosti [70]. Dále umožňuje sledovat změny v elektronové struktuře během chemických reakcí v reálném čase, což přináší cenné informace o průběhu reakce a meziproduktech [105].

#### **2.4.5 Cyklická voltametrie (CV)**

Cyklická voltametrie (CV) je elektrochemická technika, která se vyznačuje svou schopností poskytovat podrobné informace o redoxních vlastnostech analyzovaných sloučenin, včetně polymerů. CV byla vyvinuta a stala se populární v 20. století, přičemž začala být široce využívána v 50. A 60. letech [106]. od té doby se stala jednou z nejčastěji používaných elektrochemických technik díky své schopnosti poskytovat rychlé a přesné informace o elektrochemických reakcích a procesech [107].

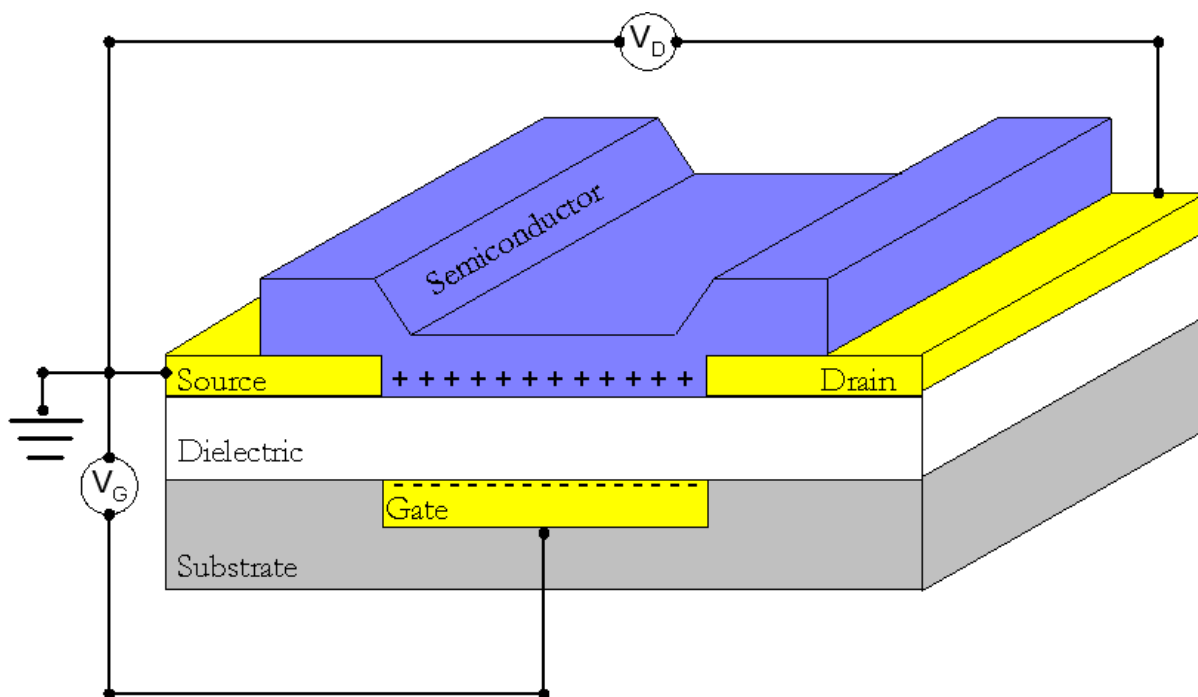
V CV se mění potenciál elektrody v kontrolovaném rozsahu a rychlosti, což vede k oxidaci nebo redukci analyzovaných sloučenin na elektrodě. Tento potenciálový rozsah je aplikován v cyklické formě, čímž se zaznamenává proudová odezva systému na změny potenciálu.

Proudová odezva je závislá na rychlosti potenciálového skoku a koncentraci analyzované sloučeniny. Změny v proudové odezvě poskytují informace o elektrochemických vlastnostech analytu, včetně redoxních potenciálů, energetických hladinách HOMO a LUMO, kinetiky reakce a možných chemických reakcích, které se odehrávají během elektrochemického procesu [108].

#### 2.4.6 Měření mobility nosičů náboje pomocí OFET zařízení

OFET se začaly intenzivněji rozvíjet na konci 20. století jako součást širšího průzkumu organické elektroniky. První úspěšný OFET byl vyroben v roce 1986, což představovalo významný krok k praktickému využití organických polovodičů [109]. Od té doby došlo k rychlému rozvoji materiálů pro OFET, designu zařízení a výrobních technik [110].

OFET fungují na principu řízení proudu mezi dvěma elektrodami, emitorem a kolektorem (z ang. *source* a *drain*), aplikací napětí na třetí elektrodu, hradla (z ang. *gate*). Tento proces je umožněn použitím organického polovodičového materiálu jako aktivní vrstvy. Schématické znázornění OFET, viz Obrázek 11. Aplikace napětí na hradlo vytváří elektrické pole, které indukuje kanál nosičů náboje (elektronů nebo děr) v organické vrstvě blízko rozhraní s dielektrickou vrstvou. Pohyb nosičů náboje mezi emitorem a kolektorem je pak modulován napětím na hradlu, což umožňuje řízení proudu přes tranzistor [111]. Pohyblivost nosičů náboje je pak možné určit z voltampérové charakteristiky OFET zařízení, jenž bylo připraveno z organického polovodičového materiálu, který je studován [112].

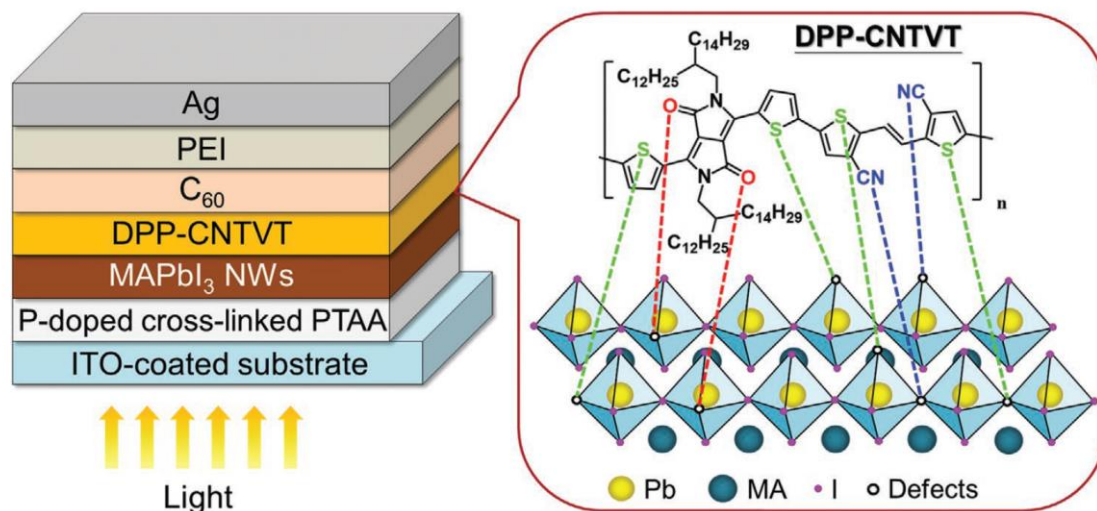


Obrázek 11: Schématické znázornění struktury OFET zařízení [113]

## 2.5 Využití DPP polymerů v organické fotoelektronice

Polymery na bázi DPP nacházejí uplatnění díky svým vlastnostem v širokém spektru organické elektroniky, kde podstatnou část tvoří fotoelektronika, jako jsou fotodetektory [114], OLED zařízení [115] či OPV zařízení [116]. Najdou se však i jiná fotoaktivní využití, například

fotorezistivní materiály, které pomocí UV záření mohou nabýt požadovaného tvaru architektury tranzistoru, elektrody či tištěného spoje [117], nebo využití elektrochemiluminiscence pro stanovení dusitanů v potravinách [118]. V následcích odstavcích jsou v krátkosti zmíněny úspěchy vědecké komunity ve využití DPP polymerů za poslední roky.

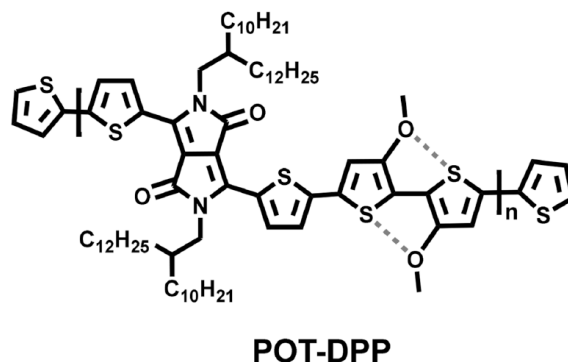


Obrázek 12: Fotodetektor dle Chih-Yu Changa [114]

V roce 2021 Chih-Yu Chang a kolektiv [114] připravili vysoce účinný, samonapájející a dlouhodobě stabilní fotodetektor založený na perovskitových nanodrátčích (NW) a *n*-typového DPP polymeru **DPP-CNTVT** jako multifunkční mezifázové vrstvy, viz Obrázek 12. Ukázalo se, že funkční skupiny polymeru pasivují defekty NW a tím napomáhají ke zlepšení jejich optoelektrických vlastností. S touto kombinací materiálů pak výsledný detektor měl širokou spektrální odezvu (400-980 nm) a pozoruhodný výkon za nulového přepětí až  $0,50 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ . Není možné opomenout jeho vysokou specifickou detekční schopností blízkých se  $10^{14}$  Jones a nebývale širokou lineární dynamickou odezvu téměř 265 dB při vlnové délce 720 nm. Ještě důležitější je dlouhodobá stabilita, která si zachovává  $\approx 90 \%$  původní detekční schopnosti po 15 300 h nepřetržitého provozu. Díky všem těmto vlastnostem je možné se těšit komerčního využití, jelikož ještě žádný samonapájející se detektor nedosahoval takovýchto kvalit a hned jako první se nabízí použití do senzorů detekující obsah kyslíku v krvi.

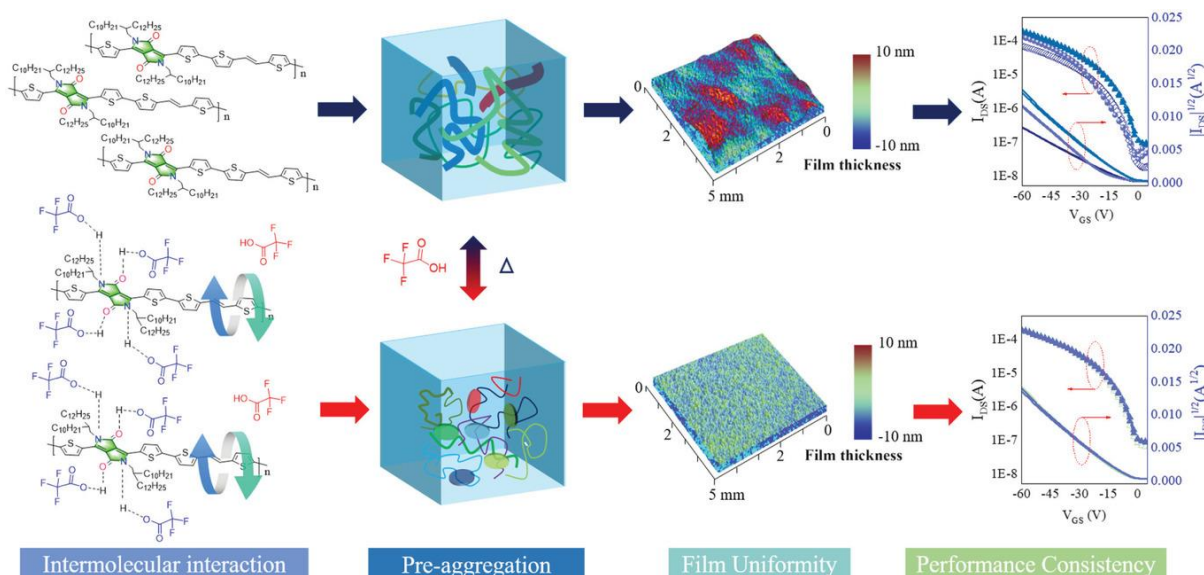
V roce 2022 Yuan Zhou a kolektiv [119] připravili za použití *Stilleovy* reakce a úspěšně použili ve fotodetektoru konjugovaný polymer **POT-DPP**, který se skládá z DPP a 3,3'-dimethoxy-2,2'-bithiofenu, viz Obrázek 13. Díky zavedení methoxy postranních řetězců se díky nekovalentních interakcí mezi methoxy postranními řetězci a sousedními thiofenovými skupinami zlepšila planarita páteře polymeru, což přispělo ke zmenšení hodnoty zakázaného pásu, silnější agregaci, menší mezi molekulové vzdálenosti a vyšší dielektrické konstantě **POT-DPP** ve srovnání s polymerem **PDQT** bez methoxy postranních řetězců. Kromě toho fotodetektor založený na směsi **POT-DPP:PC<sub>71</sub>BM** vykazovaly vysokou specifickou detekční schopnost přes  $10^{13}$  Jones a lineární dynamický rozsah 153 dB. Zde lze vidět, že i bez použití perovskitů jako v předchozím případě jde připravit materiál s obstojnými vlastnostmi pro

fotodetekci za využití efektu nekovalentních interakcí pro rigidizaci polymeru, jak již bylo zmíněno v kapitole 2.3 Příprava OPP.



Obrázek 13: DPP polymer dle Yuan Zhou [119]

V roce 2021 Yanwei Liu a kolektiv [115] připravili DPP polymer **PDVT-C10c** a zaměřili se na zhotovení velkoplošné homogenní tenké vrstvy pro OLED. Vyvinuli metodu, ve které pomocí kyseliny trifluoroctové (TFA) zamezili polymeru v jeho přirozené agregaci a tvorbu stabilního inkoustu amorfnní homogenní vrstvy, která je pro správnou funkci OLED důležitá. Nebyla by homogenní došlo by ke generaci světla taktéž nehomogenně, což je nežádoucí. S tímto inkoustem pak vyrobili sadu OLED zařízení o rozměru 5 na 5 cm. Výsledný OLED vykazoval vysokou konzistenci vrstvy a výkonu, viz Obrázek 14. Při vloženém napětí mezi emitor-kolektor  $-50$  V a konstantním napětí na hradle  $-50$  V došlo ke generaci modré elektroluminiscence o jasu přesahující  $100 \text{ cd}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Výkon OLED bude potřeba optimalizovat změnou dielektrické vrstvy CPMMA, která ho v tomto experimentu nakonec omezovala.

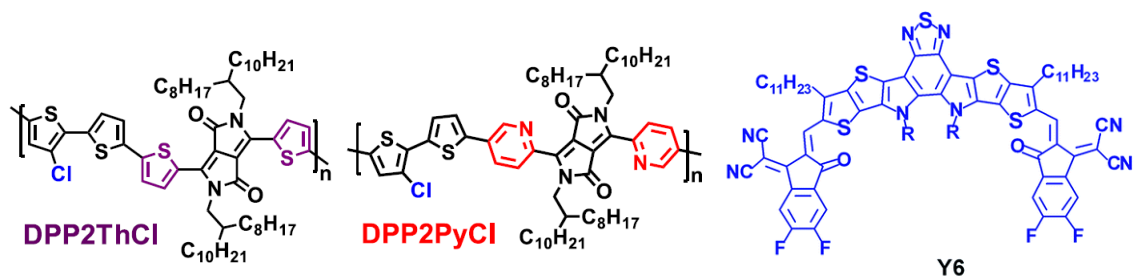


Obrázek 14: Příprava homogenní tenké vrstvy **PDVT-C10c** dle Yanwei Liu [115]

**PDVT-C10c**, díky své téměř amorfnní struktuře a uniformitě filmu, zajišťuje vysoce konzistentní výkon ve velkoplošných aplikacích, což je kritické pro výrobu flexibilních

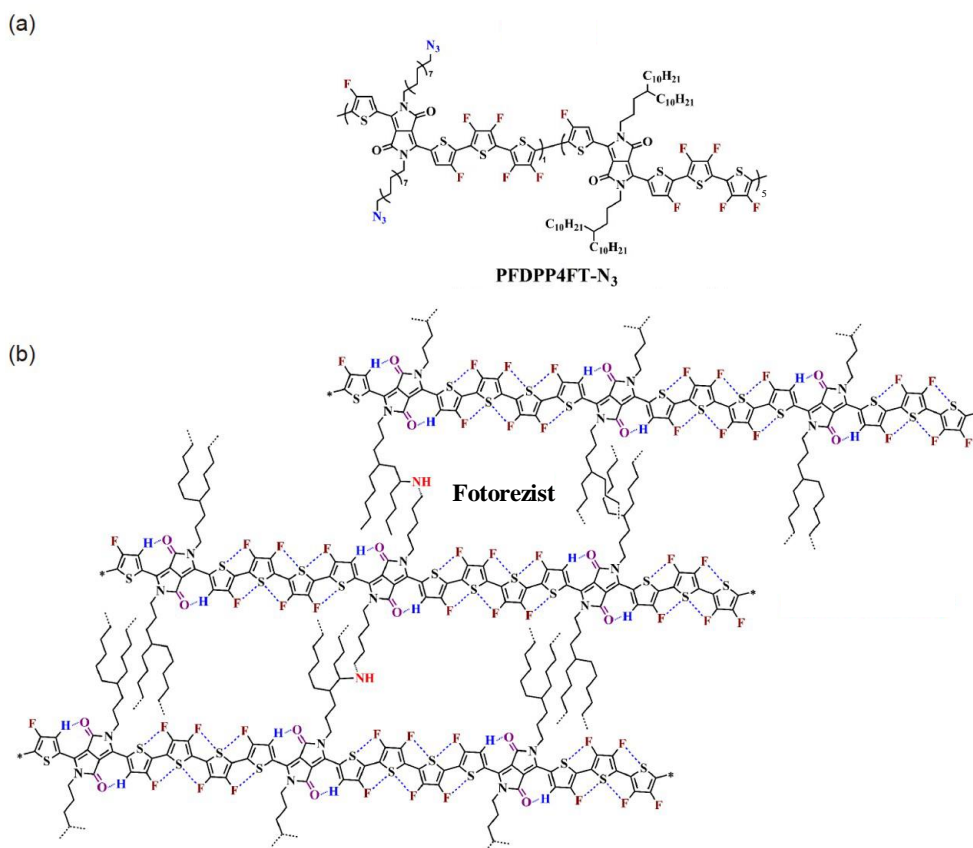
a spolehlivých OLED zařízení. Tento polymer tedy slibuje zlepšení ve vývoji cenově dostupných a flexibilních displejů pro široké použití v moderní elektronice.

Ačkoli DPP polymery byly úspěšně zkoumány ve fullerénových OPV s vysokou účinností konverze energie (PCE), jejich nefullerénové OPV zůstávají méně prozkoumané. Zde Kakaraparthy Kranthiraja a kolektiv v roce 2022 [116] vyvinuli polymery na bázi DPP obsahující monochlorovaný bithiofen (**DPP2ThCl** a **DPP2PyCl**), kde DPP jednotka byla obklopena thiofenem, resp. pyridinem, viz Obrázek 15. **DPP2ThCl** vykazoval ve srovnání s **DPP2PyCl** rozšířenou fotoabsorpcí a nižší vazebnou energií excitonů. OPV těchto polymerů ve směsi s ITIC, IT-4F, **Y6** a PC<sub>71</sub>BM ukázaly PCE 5,15 % pro **DPP2ThCl:Y6**, zatímco ostatní směsi poskytly nižší hodnoty (0,07-4,07 %). Výhodnost **DPP2ThCl:Y6** byla zdůvodněna jeho zvýšenou planaritou a krystalinitou, hladkou morfologií vrstvy, nízkým Flory-Hugginsovým interakčním parametrem a lepšími vlastnostmi transportu náboje. Dále analyzovali PCE všech směsí pomocí strojového učení, které identifikovalo jako nejdůležitější vlastnost posun HOMO donorů a akceptorů. Tato zjištění zdůrazňují význam strukturní modifikace polymerů na bázi DPP pro zlepšení PCE.



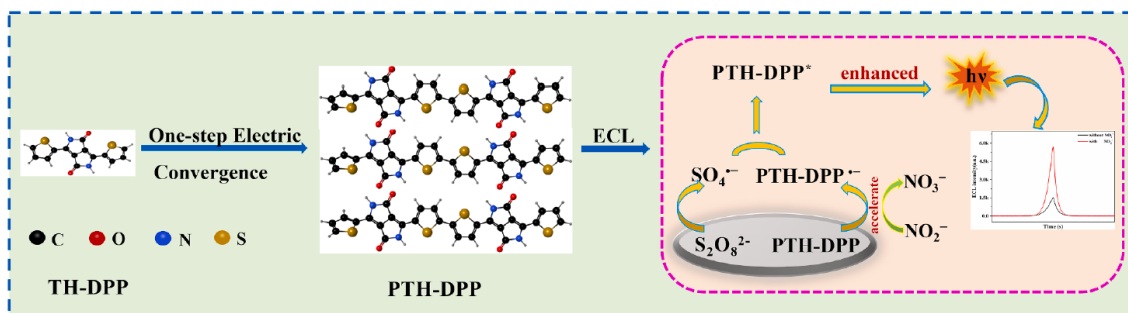
Obrázek 15: DPP polymery dle Kakaraparthy Kranthiraja a Y6 [116]

Fotorezisty jsou nezbytné pro výrobu flexibilní elektroniky pomocí fotolitografických procesů [120]. Jednosložkový polovodičový fotorezist vykazuje jak polovodičové, tak fotovytvrzující vlastnosti, a díky tomu lze zjednodušit proces výroby zařízení. Návrh polymerního fotorezistu s ambipolárními polovodičovými vlastnostmi je komplikovaný a hraje zde roli mnoho faktorů [121]. Na tento problém se zaměřili Wenlin Jiang a kolektiv v roce 2022 [117] a světu přináší jednosložkový polovodičový fotorezist (**PFDDPP4FT-N<sub>3</sub>**) začleněním azidových skupin a nekovalentních konformačních zámeků, viz Obrázek 16. Výsledky ukazují, že **PFDDPP4FT-N<sub>3</sub>** vykazuje ambipolární polovodičové vlastnosti s mobilitou děr až 1,12 a elektronů až 1,17 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. Kromě toho OFET vytvořený po vytvrzení **PFDDPP4FT-N<sub>3</sub>** rovněž vykazuje ambipolární polovodičové vlastnosti s pohyblivostí děr a elektronů až 0,66 a 0,80 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. Tyto výsledky nabízejí jednoduchou, ale účinnou strategii návrhu vysoce výkonných jednosložkových polovodičových fotorezistů, které mají velký potenciál pro flexibilní elektroniku.



Obrázek 16: Fotorezist dle Wenlin Jiang: a) **PFDPP4FT-N<sub>3</sub>** a b) struktura po osvitu [117]

Poslední ukázkou využití DPP polymerů ve fotoaktivních aplikacích je elektrochemiluminiscenční (ECL) stanovení obsahu dusitanů v potravinách. Yanping Li a kolektiv v roce 2022 [118] připravili tenkou vrstvu elektropolymerací základního derivátu thienyl-DPP na uhlíkové elektrodě, viz Obrázek 17. Tato elektroda pak v prostředí 0,1 M  $K_2S_2O_8$  a 0,1 M fosfátového pufru reaguje s dusitany za emise ECL. Oproti jiným ECL emitorům dochází k reakci za nižšího potenciálu, což umožňuje vyšší citlivost. Bylo prokázáno, že ECL senzor má široký lineární rozsah 0,3 až 100  $\mu\text{M}$  a 100 až 1 000  $\mu\text{M}$ , uspokojivé detekční limity 0,08  $\mu\text{M}$  a vynikající stabilitu pro detekci dusitanů. Kromě toho senzor ECL vykazoval dobrou specifitu pro dusitany v přítomnosti různých rušivých látek a bude možné ho použít k detekci praktických vzorků.



Obrázek 17: Detekce dusitanů dle Yanping Li [118]

## 2.6 Umělá fotosyntéza

Umělá fotosyntéza je pokročilý chemický proces, který napodobuje přirozenou fotosyntézu – tedy proces, při kterém zelené rostliny, řasy a některé bakterie přeměňují světelnou energii ze slunce na chemickou energii. Schopnost rostlin provádět fotosyntézu je založen na přítomnosti zeleného barviva na bázi porfyriu – chlorofylu, který se účastní ve fotosyntetickém aparátu rostlin absorpce světla, excitace elektronů a fotolýze vody. Tyto procesy hrají klíčovou roli ve velkém koloběhu přírody, neboť umožňuje při přeměně oxidu uhličitého a vody na kyslík a organické sloučeniny za využití sluneční energie [122]. Umělá fotosyntéza se snaží tento proces napodobit s cílem vytvářet udržitelné a obnovitelné zdroje energie, například vodík nebo metanol, z oxidu uhličitého a vody s využitím slunečního záření [123; 124].

Historie a vývoj umělé fotosyntézy sahají do minulého století, kdy vědci začali prozkoumávat možnosti využití sluneční energie pro přímou výrobu chemické energie [125]. Během let se objevily různé přístupy a materiály, které by mohly napodobit klíčové aspekty přirozené fotosyntézy, jako je absorpce světla, přeměna energie a katalýza chemických reakcí potřebných pro výrobu paliv [13; 126].

Mechanismus umělé fotosyntézy zahrnuje několik kritických kroků. Prvním krokem je absorpce světelné energie pomocí fotokatalyzátorů [127] nebo polovodičových materiálů [128]. Tyto materiály absorbují světlo a vytvářejí excitované stavy, které umožňují přenos elektronů. Následně dochází k rozštěpení vody na kyslík a vodík nebo k redukci CO<sub>2</sub> na užitečná paliva, jako jsou metanol nebo jiné uhlovodíky, přičemž tuto část katalyzují specifické katalyzátory [129]. Cílem je dosáhnout efektivního a udržitelného procesu, který by mohl sloužit jako alternativa k fosilním palivům.

Využití umělé fotosyntézy je široké. Může pomoci snížit závislost na fosilních palivech a přispět k řešení problémů souvisejících se změnou klimatu tím, že umožní uchovávání solární energie ve formě chemické energie, která je snadno skladovatelná a přepravitelná [130]. Umělá fotosyntéza může najít uplatnění v produkci čistého vodíku pro palivové články, syntéze ekologických paliv pro dopravu nebo dokonce v technologiích pro zachycování a využití CO<sub>2</sub> [129].

Přestože umělá fotosyntéza nabízí slibné řešení pro udržitelnou výrobu energie, stále čelí řadě výzev. Mezi hlavní překážky patří hledání efektivních a stabilních fotokatalyzátorů, které mohou pracovat ve viditelném spektru světla, vývoj odolných a aktivních katalyzátorů pro štěpení vody a redukci CO<sub>2</sub>, a celková integrace těchto komponent do účinných systémů pro praktické využití [129]. Navíc je nutné zlepšit energetickou efektivitu celého procesu a snížit náklady na výrobu a údržbu systémů umělé fotosyntézy, aby byly konkurenceschopné s tradičními způsoby výroby energie [130].

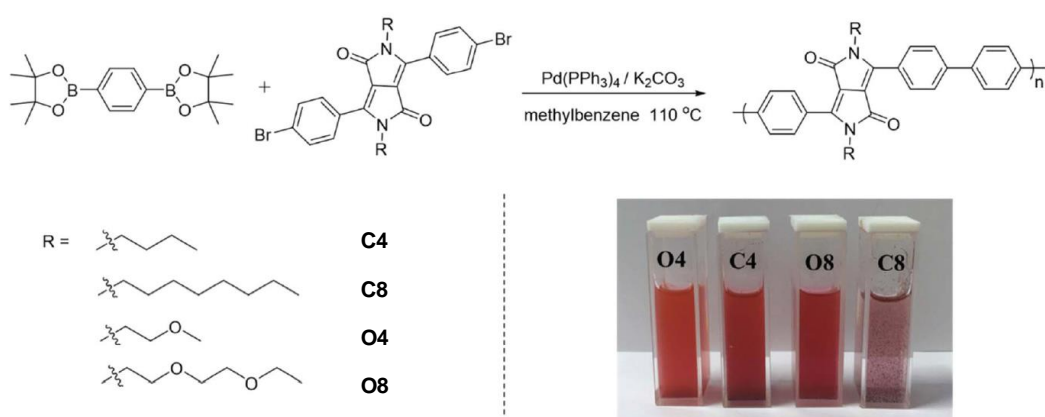
## 2.7 Použití OPP v umělé fotosyntéze

Využití polymerů na bázi pigmentů se začalo pro umělou fotosyntézu aktivněji studovat teprve v posledních deseti letech a studií na toto konkrétní téma zatím není mnoho. Z tohoto důvodu je pozornost věnována zatím jen malé skupině OPP jako jsou porfyriuové a DPP polymery.

### 2.7.1 DPP polymery

Ruimin Diao a kolektiv se v roce 2019 zaměřovali na zlepšení fotokatalytického výkonu polymerů na bázi DPP při vývinu vodíku za pomoci studie vlivu postranních řetězců [14]. Tyto polymery byly syntetizovány s benzenem jako donorem a DPP jednotkou s různými postranními řetězci jako akceptorem. Výzkumníci měnili délku postranního řetězce a zaváděli atomy kyslíku do alkylového řetězce, aby zvýšili hydrofilní vlastnosti polymerů. Cílem tohoto inženýrství postranních řetězců bylo podpořit fotokatalytický výkon rozšířením absorpčního spektra a zvýšením smáčivosti polymeru.

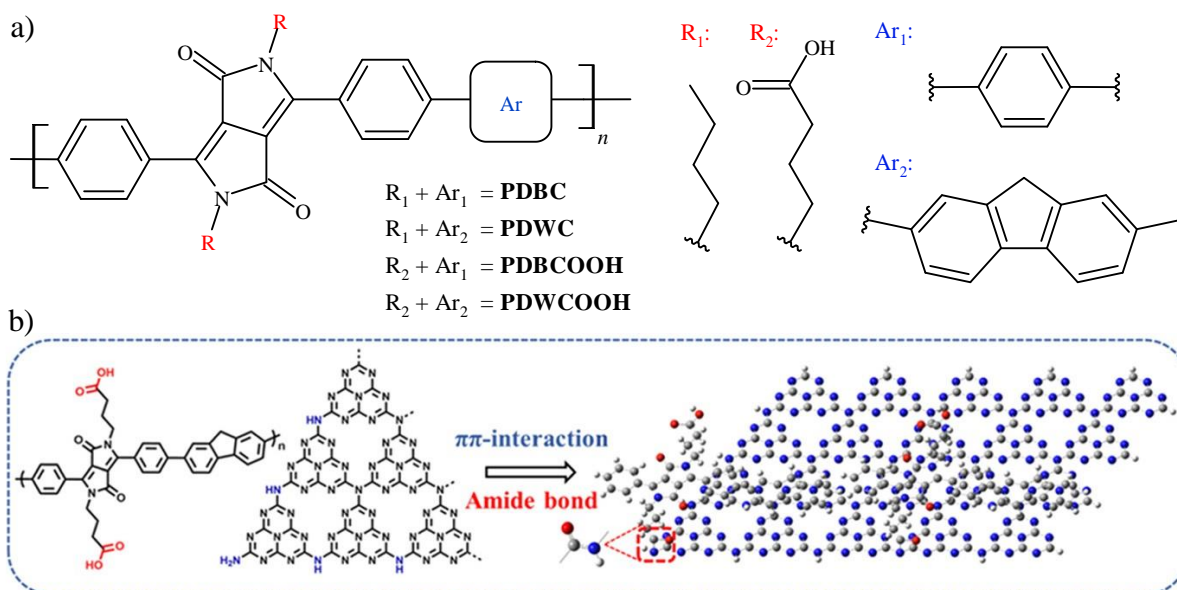
Syntéza zahrnovala přípravu monomerních derivátů DPP **C4**, **C8**, **O4** a **O8**, každý s různou délkou postranního řetězce a obsahem atomů kyslíku. Vzniklé monomery byly poté polymerizovány pomocí palladiem katalyzované *Suzuki*ovy reakce, viz Obrázek 18.



Obrázek 18: Příprava polymerů DPP podle Ruimin Diao a kolektivu [14]

Výsledné polymery vykazovaly značné rozdíly v rychlosti vývoje vodíku (z ang. *hydrogen evolution reaction*, HER), přičemž derivát **O4**, který má krátké butoxylové postranní řetězce, vykazoval nejvyšší HER  $5,5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  ve viditelném světle ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) s 1% hmot. obsahem sorbované Pt. V porovnání s derivátem **C8**, který má dlouhé oktylové postranní řetězce, se jednalo o 110násobné zvýšení. Pozoruhodné je, že derivát **O4** dosáhl zdánlivého kvantového výtěžku (z ang. *apparent quantum yield*, AQY) 5,7 % při 450 nm a dokonce i při 600 nm stále vykazoval vysoký AQY 1,13 %. Práce zdůrazňuje zásadní roli designu polymerů a inženýrství postranních řetězců při optimalizaci vlastností konjugovaných polymerů pro konkrétní aplikace.

V jiné studii v roce 2023 využili Xinman Liu a kolektiv přístup založený na kombinaci kovalentních a nekovalentních interakcí [27]. Tento přístup spočívá ve vytvoření systému zaváděním polymerů na bázi DPP s postranními řetězci obsahujícími karboxylové nebo alkylové funkční skupiny spolu s fluorenyl/fenyl komonomerními jednotkami (viz Obrázek 19a) do matrice  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , což vedlo k efektivní fotokatalytické produkci vodíku štěpením vody.

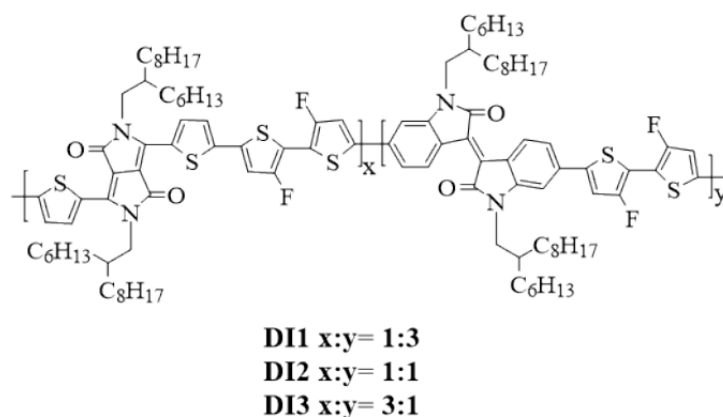


Obrázek 19: DPP polymer sendvič dle Xinman Liu: a) DPP polymery; b) výsledný systém [27]

Polymery byly připraveny pomocí *Suzukiovy* reakce a dále kombinovány s  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  za účelem vytvoření amidové vazby mezi terminálními aminoskupinami a karboxylovými skupinami v bočních řetězcích DPP (viz Obrázek 19b). V důsledku vytvoření amidové vazby bylo dosaženo vysoké hodnoty HER  $35,7 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  pro systém **PDWCOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** s patrným AQY 28,2 % při 550 nm.

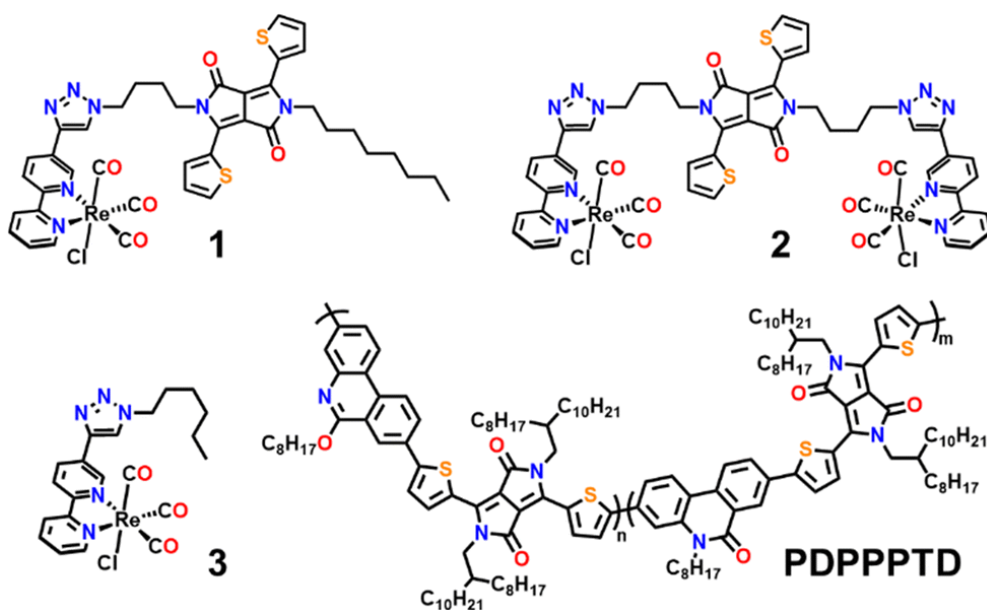
Výsledný systém pak ukázal téměř 40krát vyšší HER než čisté  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , což ukazuje na efektivní návrh a konstrukci tohoto systému pro fotokatalýzu. Tato studie otevírá novou cestu k posílení charakteristik přenosu elektronů materiálu na povrchu během fotokatalytického procesu.

Následná studie, kterou v roce 2022 zveřejnili Zhengxu Jiao a kolektiv [15], pak využívá podobného principu jako ta předchozí za využití  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  a organického polymeru. Tentokrát se však jedná o kopolymer DPP a IID, který byl připraven kopolymerací fluorovaného 2,2'-bithiofenu s různými poměry DPP a IID pomocí *Stilleovy* reakce, které jsou vyobrazeny na Obrázku 20. Přístup kombinuje strategie kopolymerizace a fluorace za účelem rozšíření  $\pi$ -síťové interakce a zvýšení intramolekulárních interakcí. To vede k širokému a silnému absorpčnímu rozsahu od 350 do 900 nm a efektivnějšímu oddělení fotoexcitovaných nábojů, což výrazně zvyšuje HER na  $16,01 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  pro **g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/DI1** oproti  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  samotného  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [131].



Obrázek 20: DPP IID polymery dle Zhengxu Jiao [15]

Výsledný polymer vykazuje silnou absorpci ve viditelné a blízké infračervené oblasti, která je doplňková k absorpčnímu spektru g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, čímž se rozšiřuje absorpční spektrum do blízké infračervené oblasti. To umožňuje využít širší spektrum slunečního záření pro fotokatalytickou aktivitu, což je zásadní pro zvýšení celkové účinnosti přeměny solární energie na vodík.



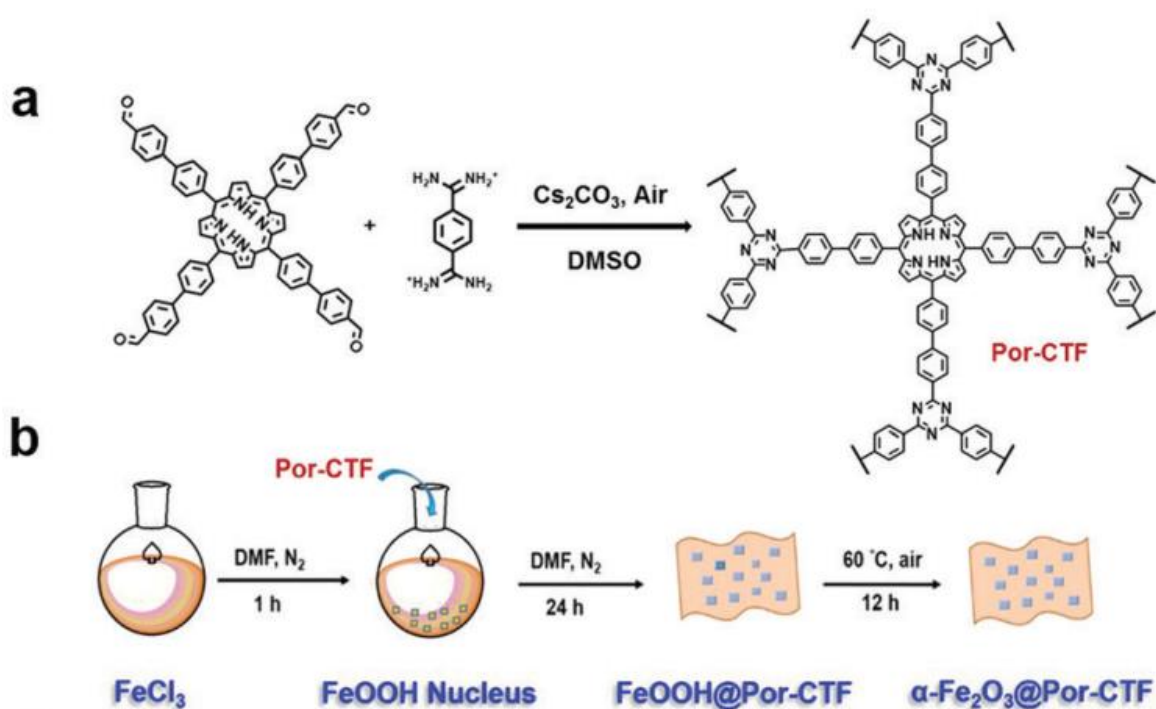
Obrázek 21: Katalyzátory a polymer ve studii dle Cody R. Carr [132]

Pro poslední studii v této kategorii zde nebude řešeno generování vodíku ale naopak útlum generace vodíku, jelikož tato studie se zaměřuje na redukcí CO<sub>2</sub> a vznik vodíku je zde nežádoucí. Studii vypracovali Cody R. Carr a kolektiv v roce 2022 [132], a využívají zde molekul DPP jako nosiče pro aktivní skupiny pro redukcí CO<sub>2</sub> na bázi [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] pro elektro- a fotokatalyzované reakce, viz Obrázek 21. Připravené katalyzátory byly následně proměřovány v sorbované formě na grafitový papír anebo na grafitový papír pokrytý vrstvičkou polymeru **PDPPPTD**. Následně pak u vzorků s DPP polymerem došlo ke snížení generace vodíku až o desítky procent. Aktuálně pak tento tým pracuje na tvorbě polymerů s inkorporovanými aktivními skupinami pro redukcí CO<sub>2</sub>.

## 2.7.2 Pph polymery

Polymery na bázi porfyrinů jsou pro elektro- a fotokatalytické reakce často skloňovány, jelikož mohou (společně s ftalocyaniny) ve své struktuře vázat iont kovu, jehož přítomnost je pro katalyzované reakce často prospěšná. S porfyriny se lidstvo setkává už desetitisíce let, poněvadž patří mezi nejrozšířenější pigmenty na planetě, jenž jsou fotosyntetické pigmenty rostlin – chlorofyly. Tedy není pochyby, že se lidstvo nechává přírodou inspirovat a věnuje se výzkumu, jak tento pigment upravit a vylepšit pro maximalizaci efektivity jeho využití.

Siquan Zhang a kolektiv v roce 2020 [133] pracovali na systému fotokatalytické redukce  $\text{CO}_2$  a pro své studium si vybrali polymerní síť na bázi porfyrinu a triazinu jako zprostředkovatele přenosu elektronů. Jako kokatalyst zde slouží částice  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , schématické znázornění viz Obrázek 22.

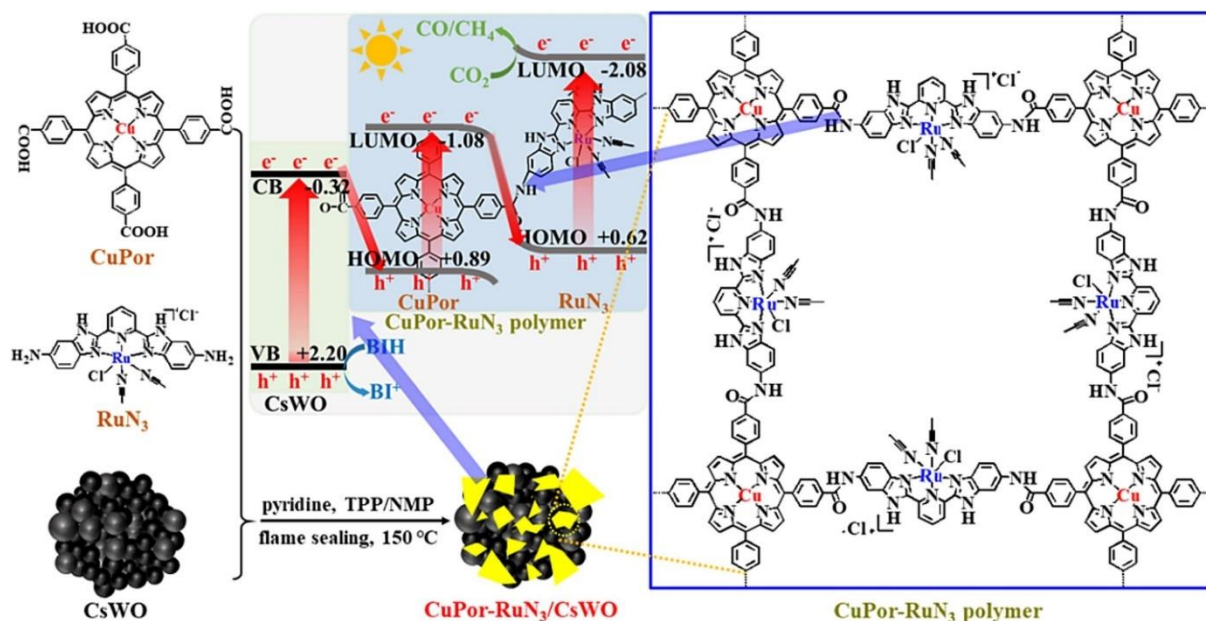


Obrázek 22: a) porfyrinová polymerní síť; b) příprava výsledného katalyzátoru [133]

Materiál, označovaný jako  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @Por-CTF, byl syntetizován pomocí strategie *in situ*, která zahrnovala růst nanočástic  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na polymerní síti porfyrinu (**Por-CTF**). Výsledný polymer vykazoval velký měrný povrch, velikost pórů a strukturní stabilitu až do teploty 400 °C.

Tento hybridní materiál byl poté použit v systému umělé fotosyntézy pro fotokatalytickou redukci  $\text{CO}_2$  na CO, přičemž bylo dosaženo katalytické rychlosti vývoje CO  $8,0 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$  na 20 mg fotokatalyzátoru a 5 mg  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se selektivitou vzniku CO 93 %, která byla ve srovnání se samotným fotokatalyzátorem výrazně lepší. Nejvyšší vyhodnocená AQE byla 1,43 % při vlnové délce 450 nm. Inovativní přístup spočívající v integraci nanočástic  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  do rámce **Por-CTF** usnadnil přenos elektronů, a tím zvýšil fotokatalytickou aktivitu při redukci  $\text{CO}_2$ .

Dalším příkladem Pph polymeru využitelného pro umělou fotosyntézu připravili Yulai Guo a kolektiv v roce 2024 [134]. Jednalo se o polymerní materiál spojující měďnaté porfyriny, ruteniové pinzetové komplexy a  $\text{Cs}_{0,33}\text{WO}_3$ , vytvářející kompozitní fotokatalyzátor pro redukcí  $\text{CO}_2$ , jak lze vidět na Obrázku 23.



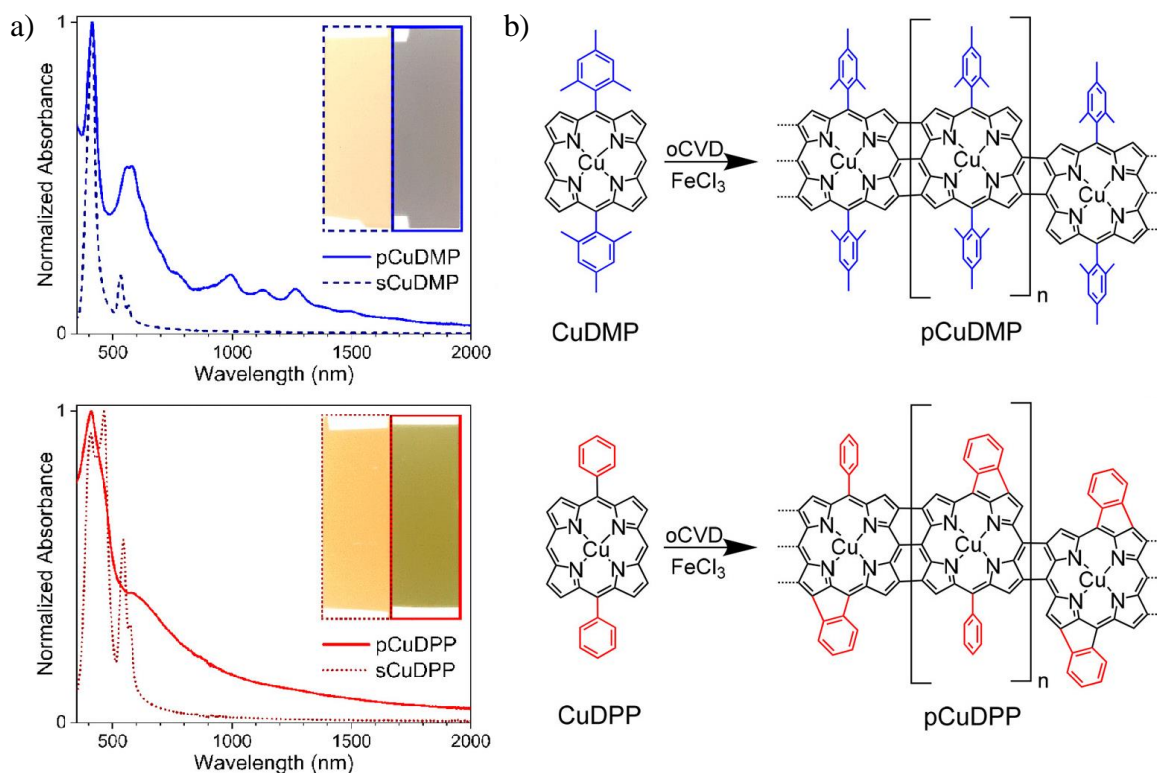
Obrázek 23: Pph polymer dle Yulai Guo [134]

Polymerní materiál, označovaný jako **CuPor-RuN<sub>3</sub>/CsWO**, pak vykazoval pod viditelným světlem z Xe lampy o výkonu 300 W fotoredukci se ziskem CO až  $9\,113\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  a  $\text{CH}_4$   $119\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , což představuje významný pokrok oproti jiným organickým nebo hybridním systémům fotokatalýzy  $\text{CO}_2$ , které se se svými výsledky pohybují až o dva řády níže [135; 136]. Materiál tak demonstruje mimořádnou účinnost ve fotokatalytické redukcí  $\text{CO}_2$ , s vysokým výtěžkem a selektivitou pro produkci CO.

Dalším příkladem porfyrinového polymeru je tenkovrstvý kondenzát připravený z porfyrinů s komplexovanou mědí, připravených metodou oxidativní chemické depozice (oCVD). Tento inovativní přístup vyvinuli Ali M. Huerta-Flores a kolektiv v Lucemburském institutu vědy a technologie v roce 2020 [137].

Příprava zahrnovala použití měďnatého 5,15-(dimesityl)porfyrinu (**CuDMP**) a měďnatého 5,15-(difenyl)porfyrinu (**CuDPP**) jako monomerů, které pak za specifických podmínek reagovaly s chloridem železitým jako oxidovadlem. Tímto postupem byly získány dva typy tenkých filmů: **pCuDMP** a **pCuDPP** (viz Obrázek 24).

Tyto filmy vykazují jedinečné a výhodné vlastnosti pro katalýzu, zejména při výrobě vodíku fotokatalýzou ve viditelném světle. Lze pozorovat výrazné snížení energie potřebného pro reakci vývoje vodíku ve srovnání s neoxidovanými referenčními filmy. Toto zvýšení výkonu se připisuje dobře definovaným aktivním místům a vysokému stupni konjugace uvnitř porfyrinových makrocyklů, což usnadňuje účinnou separaci a přenos náboje během fotokatalytického procesu.

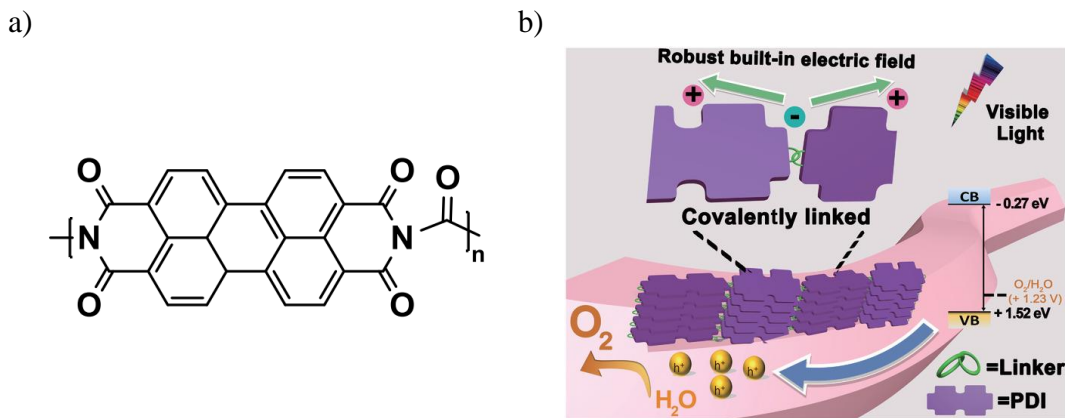


Obrázek 24: Pph polymer dle Ali M. Huerta-Flores: a) vzorky a absorpční spektra polymerní vrstvy a referenčního neoxidované porfyrinové vrstvy; b) struktura Pph polymeru [137]

Materiály mají pozoruhodnou stabilitu a účinnost při generování vodíku při vystavení viditelnému světlu, což je činí velmi atraktivními pro aplikace v oblasti obnovitelných zdrojů energie. Poznatky získané studiem katalytické výkonnosti těchto materiálů, zejména vlivu porfyrinových substituentů na fotokatalytickou aktivitu, nabízejí cenné směry pro budoucí návrh a konstrukci heterogenních katalyzátorů na bázi Pph polymerů.

### 2.7.3 PDI polymery

Další skupinou polymerů využitelnou pro umělou fotosyntézu se ukázaly být polymery na bázi perylendiimidu. V roce 2020 Zijian Zhang a kolektiv [138] připravili polymer na bázi PDI za využití močoviny což vedlo ke vzniku polymeru s nanopáskovou morfologií (**Urea-PDI**). Výsledný polymer **Urea-PDI** se vyznačuje vysokou krystalinitou a obsahuje robustní vestavěné elektrické pole, což přispívá k jeho vynikajícímu fotokatalytickému výkonu pro oxidaci vody na kyslík bez použití kovových katalyzátorů, viz Obrázek 25. S rychlostí evoluce kyslíku  $3\,223,9\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  pod viditelným světlem je jeho výkon více jak stokrát vyšší než u konvenčních supramolekulárních PDI fotokatalyzátorů [139]. Klíčovými vlastnostmi, které přispívají k jeho vysoké efektivitě, jsou hluboká valenční pásma (+1,52 eV oproti standardní vodíkové elektrodě) a silná oxidující schopnost díky kovalentně vázaným konjugovaným molekulám. **Urea-PDI** také prokázal výjimečnou stabilitu s nulovým poklesem výkonu po 100 hodinách nepřetržitého ozařování.

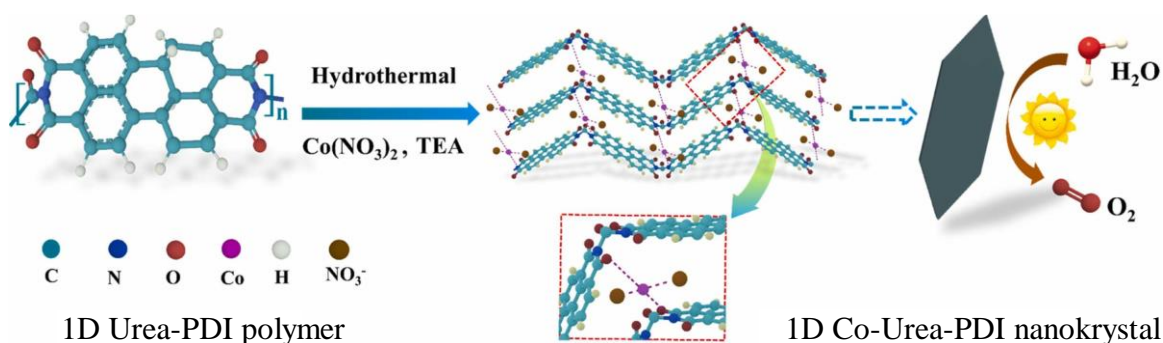


Obrázek 25: a) **Urea-PDI**; b) schématická ilustrace funkce **Urea-PDI** při ozařování [138]

Tento materiál nabízí novou platformu pro využití ve fotokatalytické oxidaci vody, což může přispět k výrobě čisté energie. Jeho vysoká efektivita a stabilita, společně s absencí potřeby drahých kovových kokatalyzátorů, jej činí slibným kandidátem pro budoucí aplikace v oblasti udržitelné konverze a využití solární energie.

Na předchozí práci pak v roce 2022 navázali Aihui Cao a kolektiv [140] a provedli inkorporaci kobaltu do struktury polymeru **Urea-PDI** a vytvořili **Co-Urea-PDI**. Ten byl syntetizován hydrotermální reakcí, při které byly molekuly  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  vloženy mezi jednotlivé řetězce **Urea-PDI**. Tento proces vedl k vytvoření jednorozměrných nanokrystalů **Co-Urea-PDI** (viz Obrázek 26) které vykazují vynikající dispergovatelnost ve vodě a jsou schopné efektivně absorbovat viditelné světlo.

Výsledný **Co-Urea-PDI** polymer vykazuje zvýšenou fotokatalytickou aktivitu pro evoluci kyslíku z vody pod viditelným světlem ve srovnání s čistým Urea-PDI. Tato zvýšená aktivita je přisuzována heteropřechodovému uspořádání mezi Urea-PDI řetězcí a  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  molekulami, která umožňuje efektivnější generaci a přenos excitonů s delší životností. Kromě toho bylo zjištěno, že během fotokatalýzy dochází k *in situ* tvorbě  $\text{CoOOH}$  jako katalyzátoru pro oxidaci vody, což dále zvyšuje fotokatalytickou aktivitu materiálu.

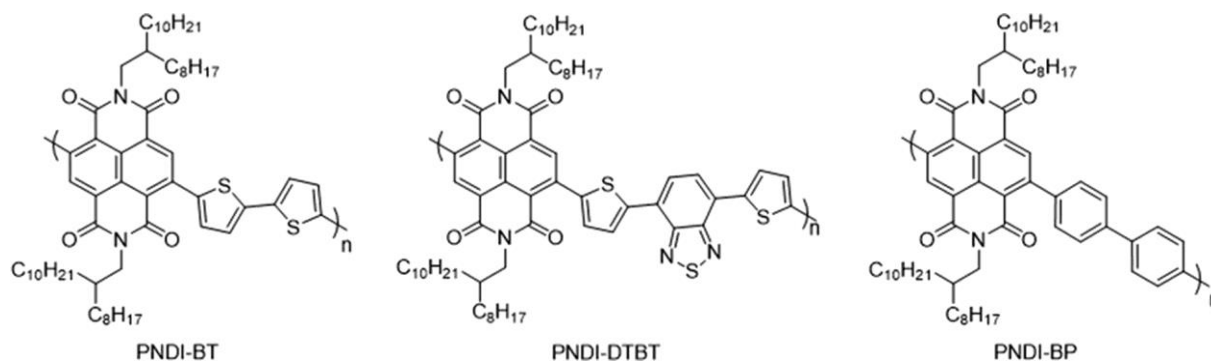


Obrázek 26: **Co-Urea-PDI** dle Aihui Cao [140]

Díky svým výjimečným fotokatalytickým vlastnostem pro oxidaci vody pod viditelným světlem lze **Co-Urea-PDI** použít pro různé aplikace v oblasti umělé fotosyntézy, včetně produkce kyslíku a potenciálně vodíku.

## 2.7.4 NDI polymery

Další pomalu se rozvíjející skupinou látek využitelných k umělé fotosyntéze jsou polymery na bázi NDI. V roce 2022 Shih-Hao Wang a kolektiv [141] se pustili do přípravy NDI polymerů a to **PNDI-BT**, **PNDI-DTBT** a **PNDI-BP**, které jsou znázorněné na Obrázku 27. Polymery byly připraveny pomocí *Stilleovy* reakce a přečištěny pomocí *Soxhletovy* extrakce



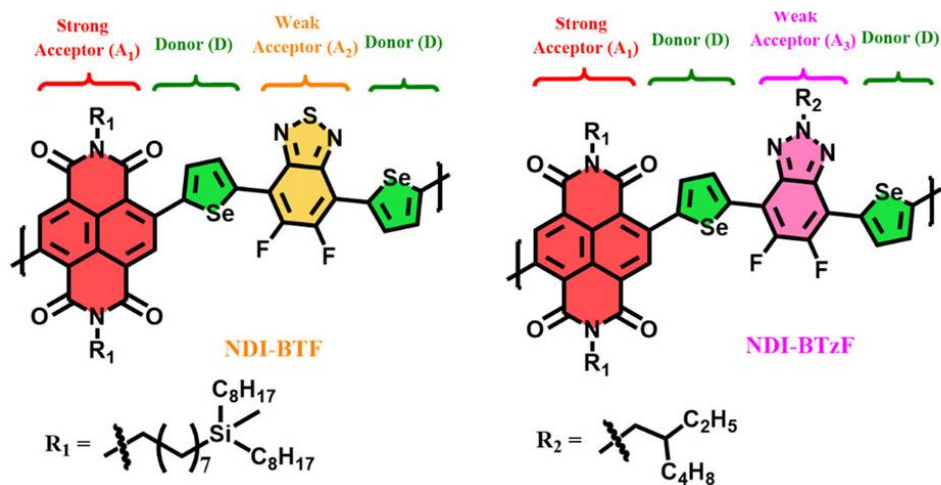
Obrázek 27: NDI polymery dle Shih-Hao Wang [141]

Tyto polymery byly využity jako organické katalyzátory pro fotochemickou redukci CO<sub>2</sub>. V reakci, která trvala 18 hodin, polymery **PNDI-BT** a **PNDI-DTBT** přeměnily CO<sub>2</sub> na CO s výnosy 16,3 a 31,1 μmol·g<sup>-1</sup>. Pozoruhodné je, že i když měl **PNDI-BP** nejslabší schopnost absorbovat světlo ze všech tří testovaných polymerních katalyzátorů, byl schopen produkovat nejen CO (90,0 μmol·g<sup>-1</sup>), ale i CH<sub>4</sub> (1,7 μmol·g<sup>-1</sup>) v přítomnosti H<sub>2</sub>O, a to bez potřeby kokatalyzátorů nebo obětních reagentů. Vysoká rozpustnost těchto lineárních polymerů v obvyklých organických rozpouštědlech umožňuje snadné využití porézního substrátu k rozšíření povrchu katalyzátoru v kontaktu s CO<sub>2</sub>, čímž se zvyšuje katalytická efektivita. Rozšíření reakčního povrchu aplikací **PNDI-BP** na molekulová síta a zaměnění H<sub>2</sub>O za směs H<sub>2</sub>O/TEA vedlo ke zdvojnásobení výtěžku CO na 198,9 μmol·g<sup>-1</sup> a zvýšení produkce CH<sub>4</sub> téměř 36krát na 61,4 μmol·g<sup>-1</sup>. Vyšší katalytická aktivita **PNDI-BP** byla přičítána hlavně prodloužení životnosti excitonů a elektronů, zpomalení rekombinace nábojů a snížení odporu při přenosu náboje mezi fázemi. Zvláště pozoruhodná byla extrémní stabilita katalytické aktivity **PNDI-BP**, která přesáhla 330 hodin redukce CO<sub>2</sub>.

Další studie pod vedením Islama M. A. Mekhemera v roce 2024 [142] provedla přípravu a charakterizaci dvou polymerů, **NDI-BTF** a **NDI-BTzF**. Jedná se o polymery se strukturou *push-pull*, kde se pravidelně střídají donory a akceptory elektronů, jak lze vidět na Obrázku 28. Polymery byly připraveny pomocí *Stilleovy* reakce a byla testována jejich schopnost generovat vodík pomocí slunečního záření. Generace probíhala ve formě polymerových teček dispergovaných ve vodě, a to buď za přítomnosti nebo absence surfaktantu. Bylo zjištěno, že polymerové tečky vykazují vysokou fotokatalytickou aktivitu a vynikající fotostabilitu, což je klíčové pro budoucí komercializaci vodíkové výroby na velké škále.

**NDI-BTF** s přítomností surfaktantu vykazovaly vysoké fotokatalytické účinnosti a stabilitu s Pt-kokatalyzátorem po dobu 72 hodin. Pro jednotlivé polymery **NDI-BTF** a **NDI-BTzF** pak hodnoty HER byly 1 490,7 a 525 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> bez přítomnosti surfaktantu, 3 409,6 a 634,6 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> za přítomnosti surfaktantu PS-PEG-COOH a 482 a 144 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> za přítomnosti surfaktantu Triton. Z výsledků jasně vyplývá, že přítomnost Tritonu utlačovala

vývoj vodíku, ale naopak PS-PEG-COOH ho podporoval. Obzvláště pak pro **NDI-BTF** došlo k nárůstu HER o téměř 2,3násobek.



Obrázek 28: NDI polymery dle Islam M. A. Mekhmer [142]

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Chemikálie

18-crown-6, 99%, Thermo Scientific, spol. S r.o.  
1,4-dibrombenzen (**A12**), 98%, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
1,4-dibromtetrafluorbenzen (**A10**),  $\geq 99,9\%$ , Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
2,5-dibromthiofen (**A14**), 95%, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
2-ethylhexylbromid (**A6**), 95%, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
4,7-dibrombenzo[c]-1,2,5-thiadiazol (**A13**), 95%, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
Aceton, čistý, 99%, PENTA, spol. S r.o.  
Aktivní uhlí, SILCARBON prášek, Lach-Ner, spol. S r.o.  
Argon, Linde Gas a.s.  
Diethylether, 99,5%, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
Dichlormethan (DCM), 99%, PENTA, spol. S r.o.  
Diisopropylester kyseliny jantarové (DiPEKJ, **A2**), p.a., 95%, Pardubice  
Ethanol,  $\geq 95,7\%$ , denaturovaný, PENTA, spol. S r.o.  
Ethylester kyseliny octové (ethylacetát), p.a., 99%, PENTA, spol. S r.o.  
Filtreační křemelina, Celite® R566, Supelco, pH > 8,5, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
Hexahydrát kyseliny hexachloroplatičitanové ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 99,95%, Thermo Scientific, spol. S r.o.  
Hydrogenuhličitan sodný ( $\text{NaHCO}_3$ ), p.a., Lach-Ner, spol. S r.o.  
Chlorid sodný ( $\text{NaCl}$ ), p.a., Lach-Ner, spol. S r.o.  
Chlorid železitý ( $\text{FeCl}_3$ ),  $> 97\%$ , bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
Chlorbenzen, 99,8%, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
Chloroform, p.a., 99,8%, PENTA, spol. S r.o.  
Isopropylalkohol (IPA), p.a., 99,8%, PENTA, spol. S r.o.  
Kyselina octová ( $\text{AcOH}$ ), p.a., 99,8%, Lach-Ner, spol. S r.o.  
Kyselina pivalová (PivOH), 99%, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
Methanol, p.a., 99,8%, PENTA, spol. S r.o.  
*N,N*-dimethylformamid (DMF), 99,8%, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
*N*-bromsukcinimid (NBS), 99%, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
*n*-Butyllithium (*n*-BuLi), 1,6M roztok v hexanech, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
*n*-Heptan, p.a., 99%, PENTA, spol. S r.o.  
*n*-Hexan, p.a., 99%, PENTA, spol. S r.o.  
Petrolether, 40-65 °C, p.a., PENTA, spol. S r.o.  
Silikagel, 60 Å, 220-440 mesh, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
Síran sodný ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), p.a., bezvodý, PENTA, spol. S r.o.  
Sodík, v minerálním oleji, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
*terc*-Amylalkohol (TAmA), 98%, Maneko, spol. S r.o.  
Tetrahydrofuran (THF),  $\geq 99,9\%$ , bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
Tetrachloroplatnatan draselný ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ),  $\geq 99,9\%$ , Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
Tetrakis(trifenylfosfin)palladium ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ), 99%, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
Thiofen-2-karbonitril (**A1**), 99%, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.

Toluen, 99.85%, extra suchý přes molekulární síto, Thermo Scientific, spol. S r.o.  
Toluen, p.a., 99%, PENTA, spol. S r.o.  
*trans*-Bis(acetato)bis[*o*-(di-*o*-tolylfosfino)benzyl]dipalladium(II) (Herrmannův katalyzátor), 99%, Thermo Scientific, spol. S r.o.  
Triethanolamin (TEOA), ≥99,9%, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
Triethyleneglykolmonobutylether (**A4**), 98%, Alfa Aesar, spol. S r.o.  
Trifenyfosfin (PPh<sub>3</sub>), 98%, Fluorochem, spol. S r.o.  
Trimethylcín chlorid, ≥99,9%, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
Tris(2-methoxyfenyl)fosfin (P(*o*-MeOPh)<sub>3</sub>), >97%, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
Uhlíčan cesný (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 99,9%, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.  
Uhlíčan draselný (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 99,99%, bezvodý, Sigma-Aldrich, spol. S r.o.

### 3.2 Použité přístroje a analytické techniky

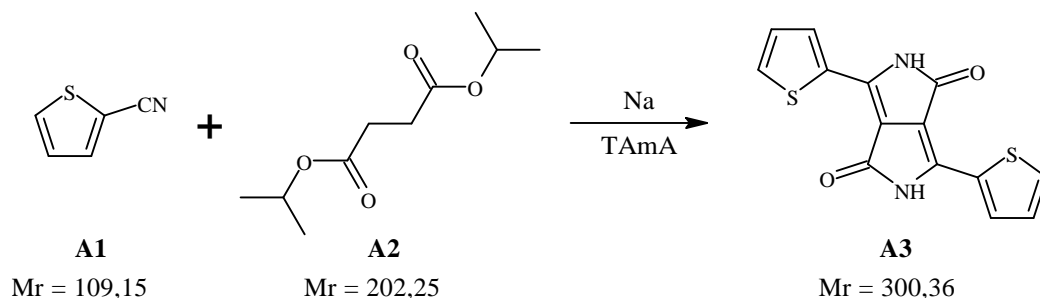
Analytické váhy KERN ABJ 220-4M  
Automatické pipety 1–10 ml, 100–1000 µl (Orange Scientific), 20–200 µl (Biohit Proline)  
Gelová permeační chromatografie (GPC), CHCl<sub>3</sub>, 23 °C, Agilent Series 1100  
Exsikátor vakuový, vyhříváný-J.P Selecta „Vacuo-Temp“ 4000474  
FT-NMR spektrometr Bruker Avance III 300 MHz  
FT-NMR spektrometr Bruker Avance III 500 MHz  
Horkovzdušná pistole Steinel® HL 2010 E  
Koflerův blok nekalibrovaný, mikroskop Nagema PHMK 05  
Kolonová chromatografie-stacionární fáze Silikagel 60 Å, 220-440 mesh  
Kombinovaná chladnička AEG Santo  
Magnetické míchadlo s ohřevem IKA® RCT basic safety control s teplotním čidlem ETS D5  
Membránová vakuová vývěva Vacuubrand MV 2  
Membránový filtr (Cytiva Supor 200)  
Mikrovlnný reaktor Monowave 300 Anton Paar  
LED dioda, bílá 6500 K, Thorlabs, MCWHD3, minimální světelný výkon 2,35 W [143]  
PC sestava  
Plynová chromatografie (GC), TRACE 1300 ThermoScientific, 5 Å, dusík, TCD detektor  
Ponorný chladič Julabo FT 902  
Předvážky Scaltec SPB52  
Tenkovrstvá chromatografie (TLC) - Al-destičky 20 x 20 cm se Silikagelem 60, Supelco  
Ultrafialová fotoelektronová mikroskopie, Oxfordská stáž Dominika Veselého  
Ultrazvuková čistička Bandelin Sonorex RK 100 SH  
UV lampa ruční, 254/366 nm-detektor pro TLC  
UV-VIS spektrofotometr Specord 50 plus, Analytik Jena  
Vakuová rotační odparka Heidolph Hei-VAP HL s integrovanou regulací vakua  
Výrobník ledu ITV Q 40 C Aire Inox

### 3.3 Použitý software

Microsoft Office 365 Word  
Microsoft Office 365 Excel

### 3.4 Příprava intermediátů

#### 3.4.1 Syntéza thienyl-DPP

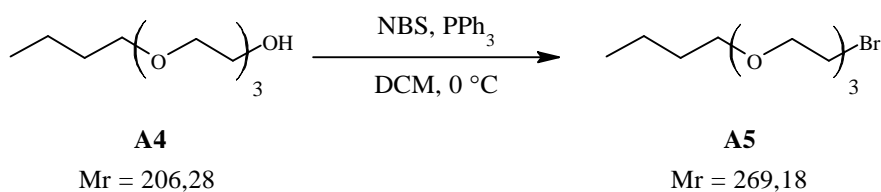


Obrázek 29: Schéma přípravy derivátu **A3**

Do tříhrdlé baňky o objemu 500 ml s argonovou atmosférou bylo přidáno 150 ml TAmA a při míchání přivedeno k teplotě 105 °C. Následně bylo přidáno 2,44 g (106,09 mmol) kovového sodíku a mícháno za refluxu. Bylo přidáno katalytické množství FeCl<sub>3</sub> a během 40 minut míchání se veškerý kovový sodík spotřeboval. Poté byla reakční směs ochlazena na teplotu 60 °C, bylo přidáno 9,90 g (90,68 mmol) **A1** a opět ohřáta k refluxu, během kterého došlo ke změně zbarvení do temně hnědé. Dále bylo postupně během 1,5 h přidáno 11,93 g (58,99 mmol) **A2** rozpuštěné v 50 ml TAmA a reakční směs byla míchána do dalšího dne. Následně byla přidána směs 100 ml destilované vody a 10 ml kyseliny octové a byla za refluxu míchána po dobu 2 h. Reakční směs byla poté schlazena na laboratorní teplotu a zfiltrována přes filtrační papír a promyta 5krát 100 ml destilované vody a 200 ml horkého IPA pro získání 30,6 g vlhkého surového produktu.

Surový produkt byl poté převeden do 500ml baňky a byl míchán za refluxu s 300 ml methanolu po dobu 1 h. Následně byla směs zfiltrována přes filtrační papír a promyta 8krát 100 ml vroucí vody a 3krát 100 ml methanolu a následně byl materiál dosušen ve vakuové sušárně při 50 °C po dobu 30 h pro získání 8,124 g temně červeného pevného materiálu **A3** (výťažek 45,9 %). Bod tání: > 400 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): δ = 11,21 (s, 2H), 8,19 (d, *J* = 3,02 Hz, 2H), 7,93 (d, *J* = 3,05 Hz, 2H), 7,30-7,26 (m, 2H). CHN analýza (C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>): teoretická = C 55,98 %; H 2,68 %; N 9,33 %, stanovená = C 55,86 %; H 2,75 %; N 9,26 %.

### 3.4.2 Syntéza 1-{2-[2-(2-bromoethoxy)ethoxy]ethoxy}butanu



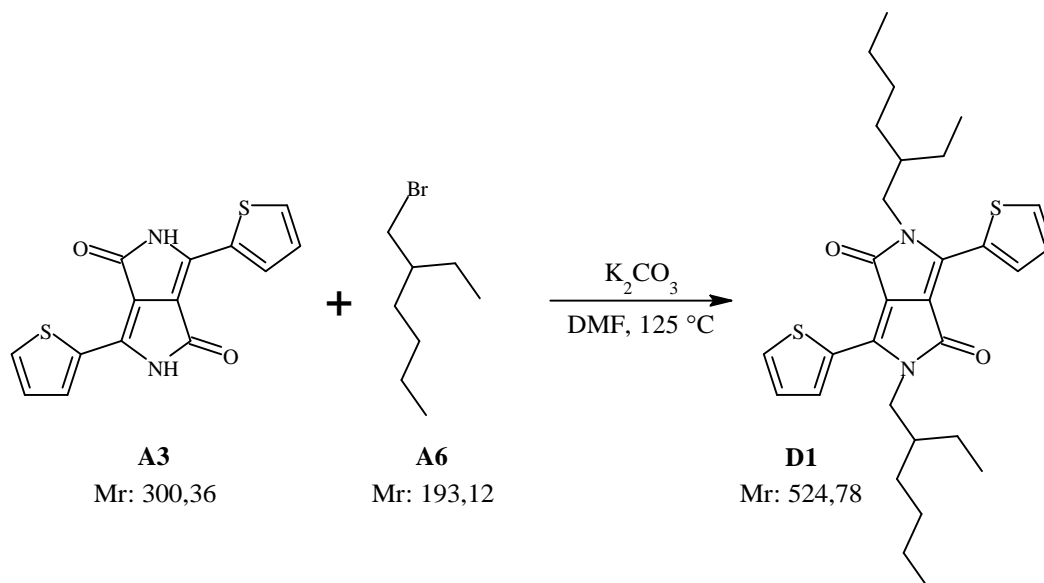
Obrázek 30: Schéma přípravy derivátu A5

Do 500ml vysušené tříhrdlé baňce s argonovou atmosférou bylo přidáno 10,01 g (48,526 mmol) **A4**, 12,98 g (49,487 mmol) PPh<sub>3</sub> a 240 ml DCM a reakční směs byla za stálého míchání schlazena v ledové lázni na 0 °C. Jakmile se vše rozpustilo bylo přidáno 8,72 g (48,994 mmol) NBS a aparatura byla zakryta alobalovou fólií pro zamezení přístupu světla. Poté byla reakční směs spontánně ohřáta na laboratorní teplotu a byla míchána po dobu 41 h. Následně bylo z reakční směsi za sníženého tlaku oddestilováno rozpouštědlo, 400 ml heptanu bylo přidáno a reakční směs byla zfiltrována přes filtrační křemelinu. Filtrát byl následně odpařen na vakuové rotační odparce pro získání 13,59 g kapalného lehkého surového produktu.

Následně byl surový produkt přečištěn pomocí sloupcové chromatografie. Stacionární fází kolony bylo 200 g silikagelu (220-440 mesh) a jako mobilní fáze byl použit diethylether. Materiál byl nadávkován na kolonu a byly odebrány frakce, které na TLC analýze vykazovaly po vyvinutí v manganistanu skvrnou s retenčním faktorem  $R_f = 0,93$ . Po odpaření všech frakcí bylo z kolony získáno 11,71 g kapalného materiálu. Produkt byl dále přečištěn rozpuštěním v 200 ml *n*-heptanu a přefiltrováním přes filtrační křemelinu. Po odpaření rozpouštědla filtrátu za použití rotační vakuové odparky bylo získáno 11,55 g čiré kapaliny (výtěžek 90,2 %). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 3,81 (t, *J* = 6,4 Hz, 1H), 3,74-3,62 (m, 3H), 3,63 (s, 0H), 3,63-3,54 (m, 1H), 3,46 (td, *J* = 6,5, 3,1 Hz, 2H), 1,56 (ddt, *J* = 8,9, 7,9, 6,5 Hz, 1H), 1,43-1,30 (m, 1H), 0,91 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H).

### 3.4.3 Příprava *N,N'*-alkylovaných DPP

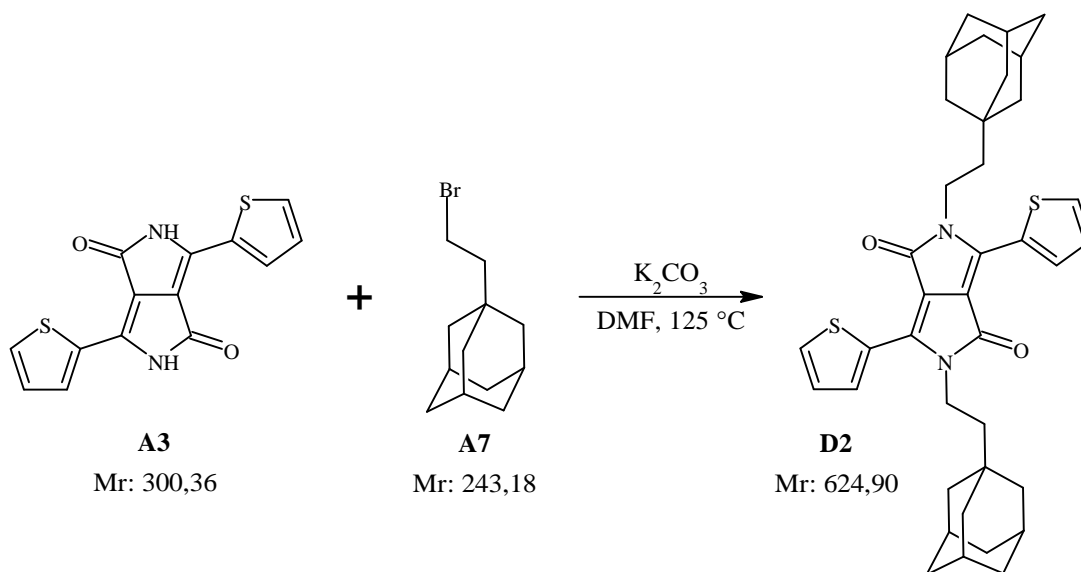
#### 3.4.3.1 Syntéza *N,N'*-2-ethylhexyl-thienyl-DPP



Obrázek 31: Schéma přípravy derivátu DPP **D1**

Materiál **D1** byl připraven podle postupu uvedeného v mé předešlé závěrečné práci [144] a to za zisku 2,202 g temně červeného krystalického materiálu (výtěžek 24,7 %). Bod tání 127 °C.  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 8,89$  (dd,  $J = 5,1; 2,7$  Hz, 2H), 7,66 (dd,  $J = 6,3; 3,9$  Hz, 2H), 7,27 (dd,  $J = 7,2; 1,2$  Hz, 2H), 4,01 (m, 4H), 1,88 (m, 2H), 1,41-1,22 (m, 16H), 0,93-0,84 (m, 12H). CHN analýza ( $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ): teoretická = C 68,66 %; H 7,68 %; N 5,34 %, stanovená = C 68,15 %; H 7,45 %; N 5,52 %.

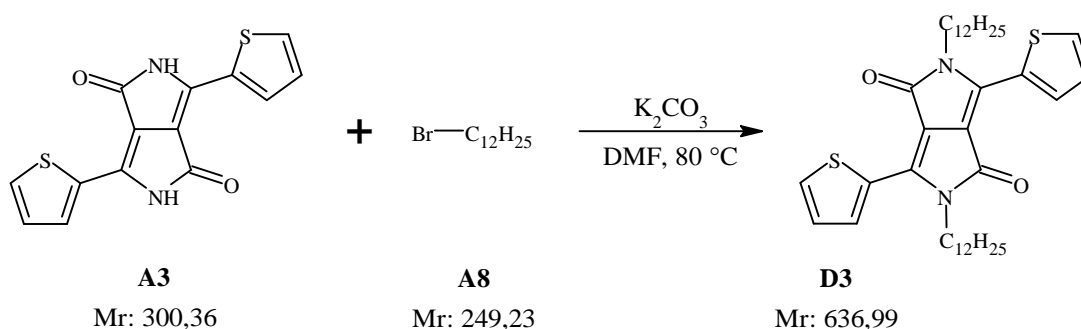
#### 3.4.3.2 Syntéza *N,N'*-ethyladamantyl-thienyl-DPP



Obrázek 32: Schéma přípravy derivátu DPP **D2**

Materiál **D2** byl připraven podle postupu uvedeného v mé předešlé závěrečné práci [144], ale tentokrát bylo použito 1,526 g (5,080 mmol) **A3**, 4,323 g (17,777 mmol) **A7**, 3,528 g (25,528 mmol)  $K_2CO_3$  a 75 ml DMF, a to za zisku 1,089 g temně fialového krystalického materiálu (výtěžek 34,3 %). Bod tání 327 °C.  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  = 8,91 (d,  $J$  = 3,8 Hz, 2H), 7,64 (d,  $J$  = 4,9 Hz, 2H), 7,27 (dd,  $J$  = 6,0; 5,0 Hz, 2H), 4,14-4,11 (m, 4H), 1,98-1,80 (m, 6H), 1,77-1,74 (m, 7H), 1,68-1,63 (m, 19H), 1,51-1,49 (m, 3H). CHNS analýza ( $C_{38}H_{44}N_2O_2S_2$ ): teoretická = C 73,04 %; H 7,10 %; N 4,48 %; s 10,26 %, stanovená = C 73,16 %; H 7,06 %; N 4,47 %; s 10,35 %.

### 3.4.3.3 Syntéza *N,N'*-dodecyl-thienyl-DPP

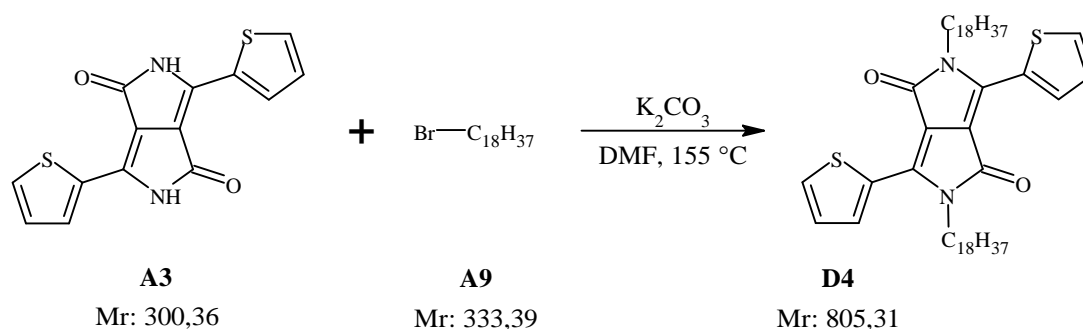


Obrázek 33: Schéma přípravy derivátu DPP **D3**

V 50ml tříhrdlé vysušené baňce s argonovou atmosférou bylo rozpuštěno 600 mg (1,998 mmol) **A3** ve 24 ml DMF. Bylo přidáno 1,310 g (9,479 mmol)  $K_2CO_3$  a reakční směs byla 1 h míchána při 60 °C. Poté bylo přidáno 1,750 g (7,022 mmol) **A8**. Reakční směs změnila zbarvení z temně fialové do temně červené a byla míchána po dobu 20 h při teplotě 80 °C. Rozpouštědlo bylo oddestilováno za sníženého tlaku a pevný podíl byl suspendován ve 40 ml methanolu a zfiltrován přes filtrační papír. Filtrační koláč byl promyt 100 ml methanolu a poté 300 ml 80 °C toluenu k rozpuštění produktu. Následně bylo rozpouštědlo odpařeno na vakuové rotační odparce pro zisk 3,36 g temně fialového materiálu.

Surový produkt byl přečištěn pomocí sloupcové chromatografie. Stacionární fázi kolony bylo 200 g silikagelu (220-440 mesh) a jako mobilní fáze byl použit toluen. Materiál byl nadávkován v adsorbované formě na filtrační křemelině. Z kolony byly odebrány frakce, které na TLC analýze vykazovaly nekontaminovanou červenou skvrnu s retenčním faktorem  $R_f = 0,46$ . Kontaminované frakce byly přečištěny pomocí druhé sloupcové chromatografie s obsahem 75 g silikagelu (220-440 mesh). Čisté frakce z obou kolon byly zbaveny rozpouštědla na vakuové rotační odparce a byly následně přečištěny suspendací v methanolu a zfiltrovány přes filtrační papír. Nakonec byl filtrační koláč dosušen ve vakuové sušárně při 50 °C po dobu 20 h pro zisk 908 mg temně fialovočerveného krystalického produktu **D3** (výtěžek 75,1 %). Bod tání 127 °C.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  = 8,91 (dd,  $J$  = 3,8, 1,1 Hz, 2H), 7,64 (dd,  $J$  = 5,0, 1,1 Hz, 2H), 7,39-7,26 (m, 2H), 4,06 (t,  $J$  = 7,8 Hz, 4H), 1,75-1,42 (m, 4H), 1,36-1,20 (m, 36H), 0,87 (t,  $J$  = 6,5 Hz, 6H). CHN analýza ( $C_{38}H_{56}N_2O_2S_2$ ): teoretická = C 71,65 %; H 8,86 %; N 4,40 %, stanovená = C 71,54 %; H 8,92 %; N 4,31 %.

### 3.4.3.4 Syntéza *N,N'*-oktadecyl-thienyl-DPP

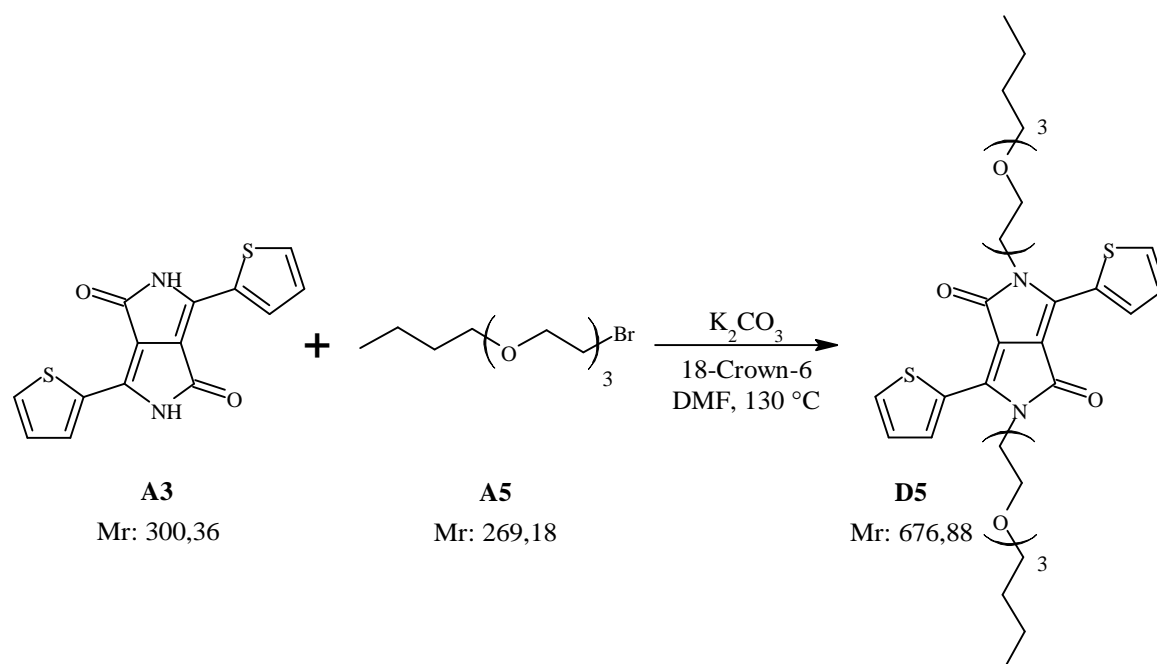


Obrázek 34: Schéma přípravy derivátu DPP **D4**

V 50ml tříhrdlé vysušené baňce s argonovou atmosférou bylo rozpuštěno 605 mg (2,014 mmol) **A3** ve 24 ml DMF. Bylo přidáno 1,325 g (9,587 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a reakční směs byla 1 h míchána při 60 °C. Poté bylo přidáno 2,280 g (6,839 mmol) **A9**. Reakční směs změnila zbarvení z temně fialové do temně červené a byla míchána po dobu 22 h při teplotě 155 °C. Rozpouštědlo bylo oddestilováno za sníženého tlaku a pevný podíl byl suspendován ve 40 ml methanolu a zfiltrován přes filtrační papír. Filtrační koláč byl promyt 100 ml methanolu a poté 300 ml 80 °C toluenu k rozpuštění produktu. Následně bylo rozpouštědlo odpařeno na vakuové rotační odparce pro zisk 2,03 g temně fialového materiálu.

Surový produkt byl přečištěn pomocí sloupcové chromatografie. Stacionární fázi kolony bylo 200 g silikagelu (220-440 mesh) a jako mobilní fáze byl použit chloroform/petrolether v poměru 3/1 (v/v). Materiál byl nadávkován rozpuštěný v chloroformu. Z kolony byly odebrány frakce, které na TLC analýze vykazovaly nekontaminovanou růžovou skvrnou s retenčním faktorem R<sub>f</sub> = 0,49. Kontaminované frakce byly přečištěny pomocí druhé sloupcové chromatografie s obsahem 75 g silikagelu (220-440 mesh). Čisté frakce z obou kolon byly zbaveny rozpouštědla na vakuové rotační odparce a byly následně přečištěny suspendací v methanolu a zfiltrovány přes filtrační papír. Nakonec byl filtrační koláč dosušen ve vakuové sušárně při 50 °C po dobu 21 h pro zisk 613 mg temně fialovočerveného krystalického produktu **D4** (výtěžek 39,8 %). Bod tání 125 °C. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 8,92 (dd, J = 3,9, 1,2 Hz, 2H), 7,63 (dd, J = 5,0, 1,1 Hz, 2H), 7,28 (dd, J = 5,1, 3,9 Hz, 2H), 4,10-4,04 (m, 4H), 1,74 (ddd, J = 12,3, 10,0, 6,7 Hz, 4H), 1,45-1,23 (m, 60H), 0,92-0,84 (m, 6H). CHN analýza (C<sub>50</sub>H<sub>80</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>): teoretická = C 74,57 %; H 10,01 %; N 3,48 %, stanovená = C 74,65 %; H 10,12 %; N 3,42 %.

### 3.4.3.5 Syntéza *N,N'*-butyl-TEG-thienyl-DPP



Obrázek 35: Schéma přípravy derivátu DPP D5

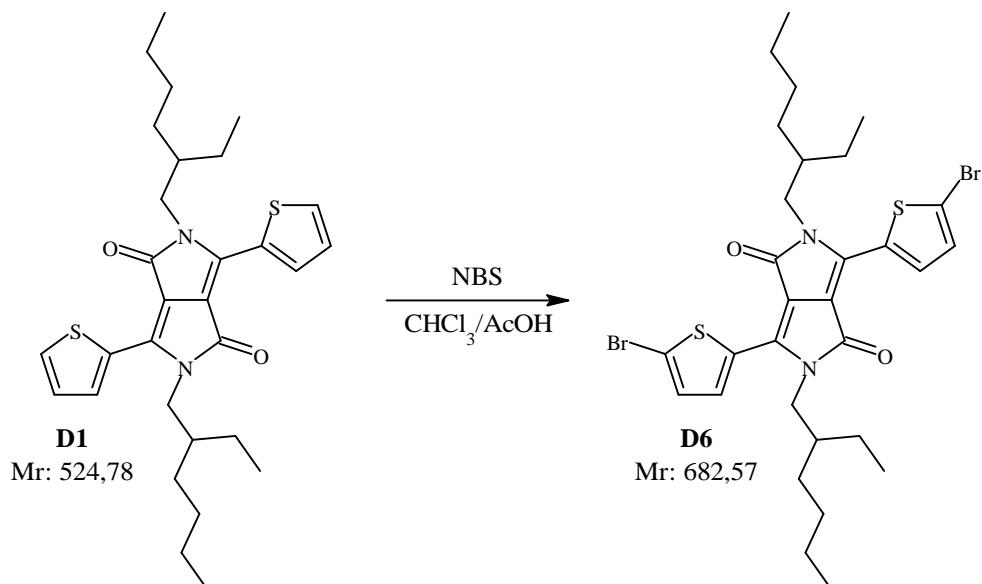
V 50ml dvouhrdlé vysušené baňce s argonovou atmosférou bylo rozpuštěno 704 mg (2,343 mmol) **A3** ve 22,5 ml DMF. Bylo přidáno 1,595 g (11,540 mmol)  $K_2CO_3$ , 61,9 mg (0,234 mmol) 18-Crown-6 rozpuštěného v 0,5 ml DMF a reakční směs byla 1 h míchána při  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Poté bylo přidáno 2,638 g (9,800 mmol) **A5**. Reakční směs změnila zbarvení z temně fialové do sytě červené a byla míchána po dobu 21 h při teplotě  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Poté byla reakční směs zfiltrována přes filtrační papír a filtrační koláč byl vymyt 4krát 30 ml ethylacetátu. Následně byla provedena extrakce filtrátu 3krát 70 ml destilované vody. Voda byla extrahována se 120 ml ethylacetátu a nakonec všechny organické frakce byly extrahovány s nasyceným roztokem NaCl. Organická fáze dále vysušena pomocí bezvodého  $Na_2SO_4$  a zfiltrována přes filtrační křemelinu. Na vakuové rotační odparce bylo odstraněno rozpouštědlo pro získání 2,594 g temně červené olejovité kapaliny.

Surový produkt byl přečištěn pomocí sloupcové chromatografie. Stacionární fází kolony bylo 250 g silikagelu (220-440 mesh) a jako mobilní fáze byl použit chloroform/acetone v poměru 5/1 (v/v). Materiál byl nadávkován rozpuštěný v eluční směsi. Z kolony byly odebrány frakce, které na TLC analýze vykazovaly nekontaminovanou růžovou skvrnu s retenčním faktorem  $R_f = 0,86$ . Kontaminované frakce byly přečištěny pomocí druhé sloupcové chromatografie s obsahem 100 g silikagelu (220-440 mesh). Čisté frakce z obou kolon byly zbaveny rozpouštědla na vakuové rotační odparce a byly následně přečištěny suspendací v *n*-heptanu za  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , následně ochlazeny na  $0\text{ }^\circ\text{C}$  a zfiltrovány přes filtrační membránu. Nakonec byl filtrační koláč dosušen ve vakuové sušárně při  $50\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 11 h pro získání 856 mg temně fialového voskovitého materiálu **D5** (výťažek 54,8 %). Bod tání  $51\text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta = 8,75$  (dd,  $J = 3,9, 1,2$  Hz, 2H), 7,63 (dd,  $J = 5,0, 1,2$  Hz, 2H), 7,29-7,22 (m, 2H), 4,27 (t,  $J = 6,4$  Hz, 4H), 3,79 (t,  $J = 6,4$  Hz, 4H), 3,67-3,49 (m, 16H), 3,42 (t,  $J = 6,7$  Hz, 4H), 1,58-1,49 (m, 4H), 1,40-1,28 (m, 4H), 0,90 (t,  $J = 7,4$  Hz, 6H). NMR

spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 64. CHN analýza ( $C_{34}H_{48}N_2O_8S_2$ ): teoretická = C 60,33 %; H 7,15 %; N 4,14 %, stanovená = C 60,45 %; H 7,22 %; N 4,08 %.

### 3.4.4 Příprava dibromovaných alkyl-DPP

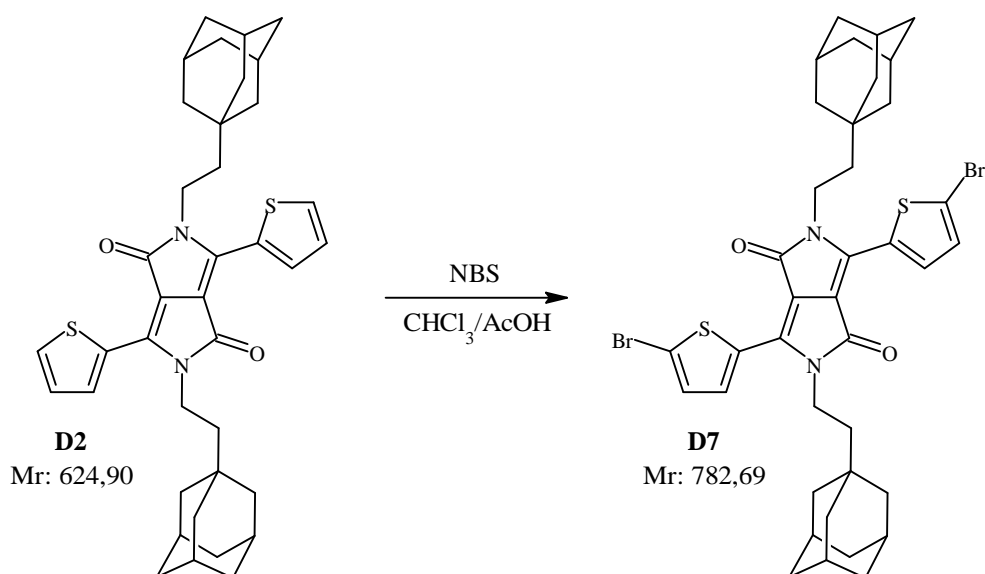
#### 3.4.4.1 Syntéza *N,N'*-2-ethylhexyl-dibrom-thienyl-DPP



Obrázek 36: Schéma přípravy dibromovaného derivátu DPP **D6**

Materiál **D6** byl připraven podle postupu uvedeného v mé předešlé závěrečné práci [144] a to za zisku 355 mg temně fialového materiálu (výtěžek 25,5 %). Bod tání 139 °C.  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  = 8,66 (d,  $J$  = 4,2 Hz, 2H), 7,22 (d,  $J$  = 4,2 Hz, 2H), 3,96-3,91 (m, 4H), 1,86-1,76 (m, 2H), 1,37-1,20 (m, 16H), 0,92-0,85 (m, 12H). CHNS analýza ( $C_{30}H_{38}Br_2N_2O_2S_2$ ): teoretická = C 52,79 %, H 5,61 %, N 4,10 %, s 9,40 %; stanovená = C 53,11 %, H 5,97 %, N 4,03 %, s 9,10 %.

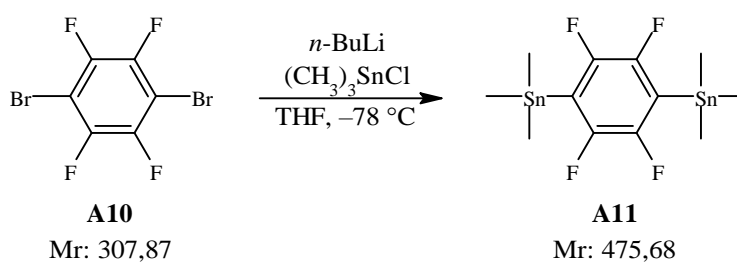
### 3.4.4.2 Syntéza *N,N'*-ethyladamantyl-dibrom-thienyl-DPP



Obrázek 37: Schéma přípravy dibromovaného derivátu DPP **D7**

Materiál **D7** byl připraven podle postupu uvedeného v mé předešlé závěrečné práci [144] a to za zisku 153,9 mg temně fialového materiálu (výtěžek 24,6 %). Bod tání 336 °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 8,63$  (d,  $J = 4,2$  Hz, 2H), 7,22 (d,  $J = 4,1$  Hz, 2H), 4,08-3,98 (m, 4H), 1,97-1,89 (m, 6H), 1,71-1,61 (m, 6H), 1,53-1,46 (m, 17H), 1,41-1,28 (m, 5H). CHNS analýza ( $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ): teoretická = C 58,31 %; H 5,41 %; N 3,58 %; s 8,19 %, stanovená = C 59,68 %; H 5,83 %; N 3,61 %; s 7,17 %.

### 3.4.5 Syntéza (2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-fenylen)bis(trimethylcínu)

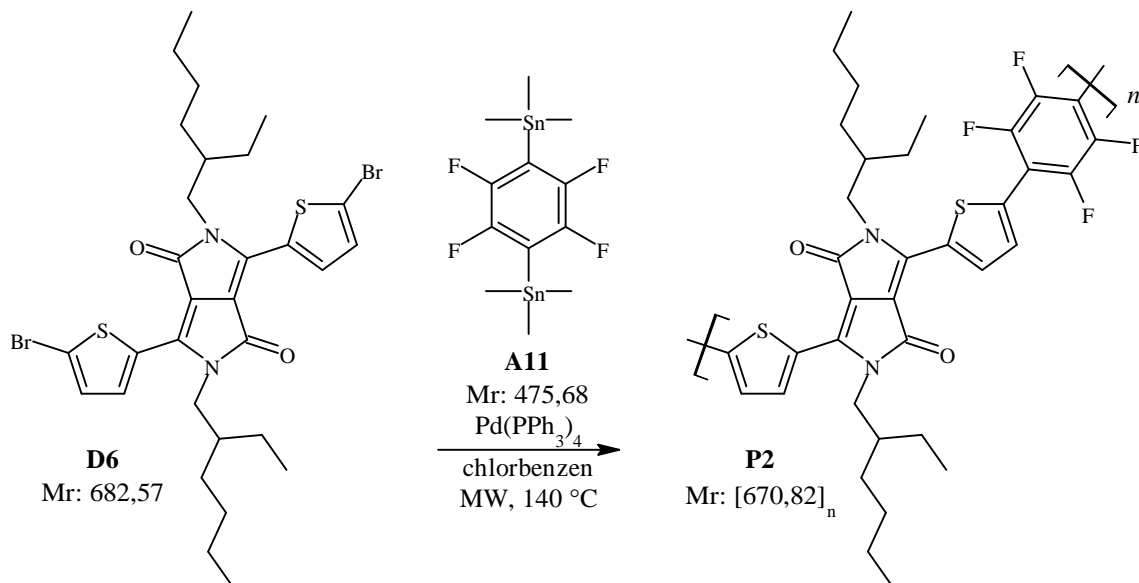


Obrázek 38: Schéma přípravy molekuly **A11**

Materiál **A11** byl připraven podle postupu uvedeného v mé předešlé závěrečné práci [144] a to za zisku 393,3 mg jasně bílého krystalického materiálu (výtěžek 43,1 %). Bod tání: teoretická 112,5-113,5 °C [145]; stanovená 112 °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 0,47$  (s, 18H).  $^{19}\text{F}$  NMR (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = -122,91$ .

### 3.5 Příprava polymerů DPP Stilleovou reakcí

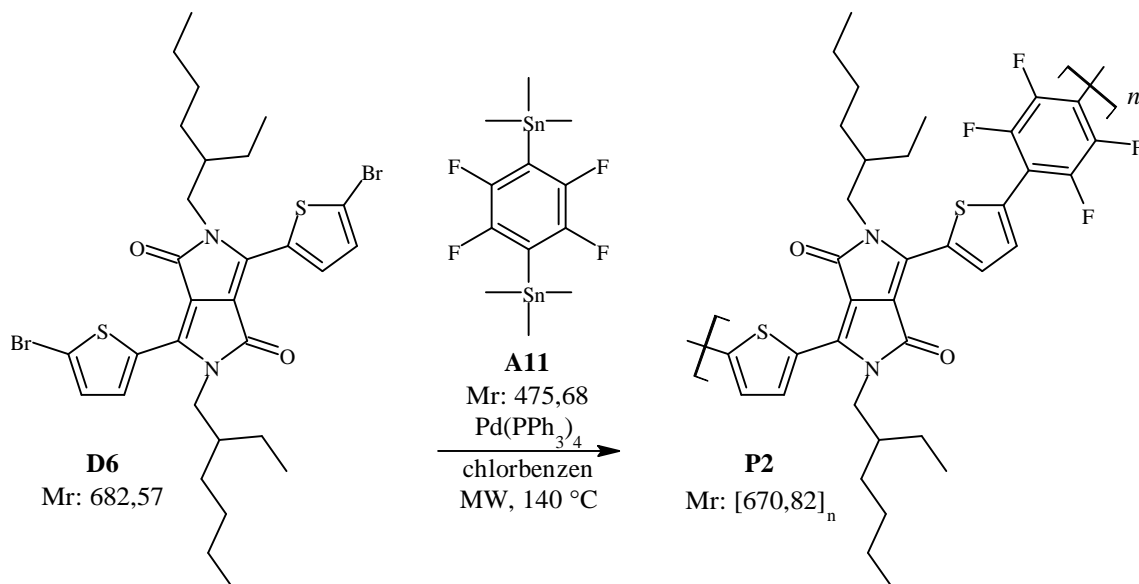
#### 3.5.1 Syntéza polymeru P2 – přístup A



Obrázek 39: Schéma přípravy polymeru P2

Materiál P2 byl připraven podle postupu a uvedeného v mé předešlé závěrečné práci [144] a to za zisku 6,8 mg černomodrého pevného materiálu (výtěžek 40,9 %). GPC:  $M_n = 1,119$  kDa,  $M_w = 1,506$  kDa,  $D = 1,346$ .

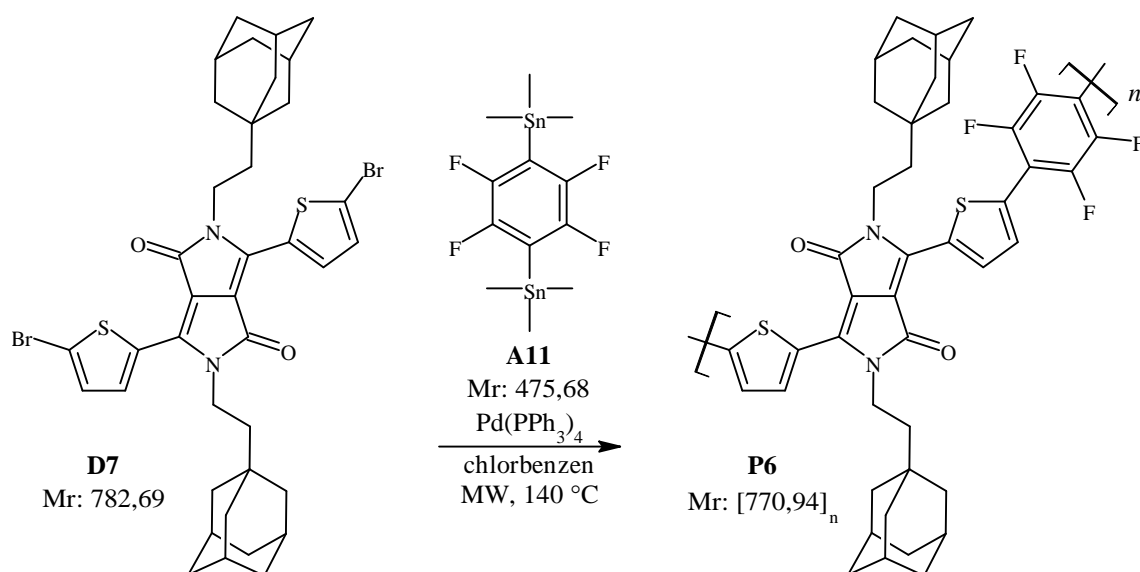
#### 3.5.2 Syntéza polymeru P2 – přístup B



Obrázek 40: Schéma přípravy polymeru P2

Materiál P2 byl připraven podle postupu B uvedeného v mé předešlé závěrečné práci [144] a to za zisku 8,5 mg černomodrého pevného materiálu (výtěžek 51,4 %). GPC:  $M_n = 1,087$  kDa,  $M_w = 1,523$  kDa,  $D = 1,402$ .

### 3.5.3 Syntéza polymeru P6



Obrázek 41: Schéma přípravy polymeru DPP **P6**

Ve vysušené patroně mikrovlnného reaktoru typu G30 bylo pod argonovou atmosférou rozpuštěno 50,4 mg (64,39  $\mu\text{mol}$ ) **D7** a 30,7 mg (64,54  $\mu\text{mol}$ ) **A11** ve 12 ml bezvodého chlorbenzenu. Reakční směs byla v sonifikátoru 10 minut odvzdušňována proudem argonu. Následně bylo přidáno 7,0 mg (6,058  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  a reaktor byl vložen do mikrovlnného zařízení. Program zařízení byl nastaven na tři krátké intenzivní mikrovlnné pulzy mezi teplotami 110 °C a 130 °C a následně reakce probíhala za mikrovlnného ohřevu při teplotě 140 °C po dobu 2,5 hodiny. Následně bylo rozpouštědlo z reakční směsi odpařeno pomocí vakuové odparky, a poté byl pevný podíl rozpuštěn v 4 ml chloroformu a přidán do 160 ml methanolu. Vzniklý precipitát byla následně zfiltrován přes filtrační papír pro získání 38,8 mg černomodrého pevného materiálu **P6** (výtěžek 82,3 %). GPC:  $M_n = 497,8 \text{ Da}$ ,  $M_w = 653,4 \text{ Da}$ ,  $D = 1,313$ .

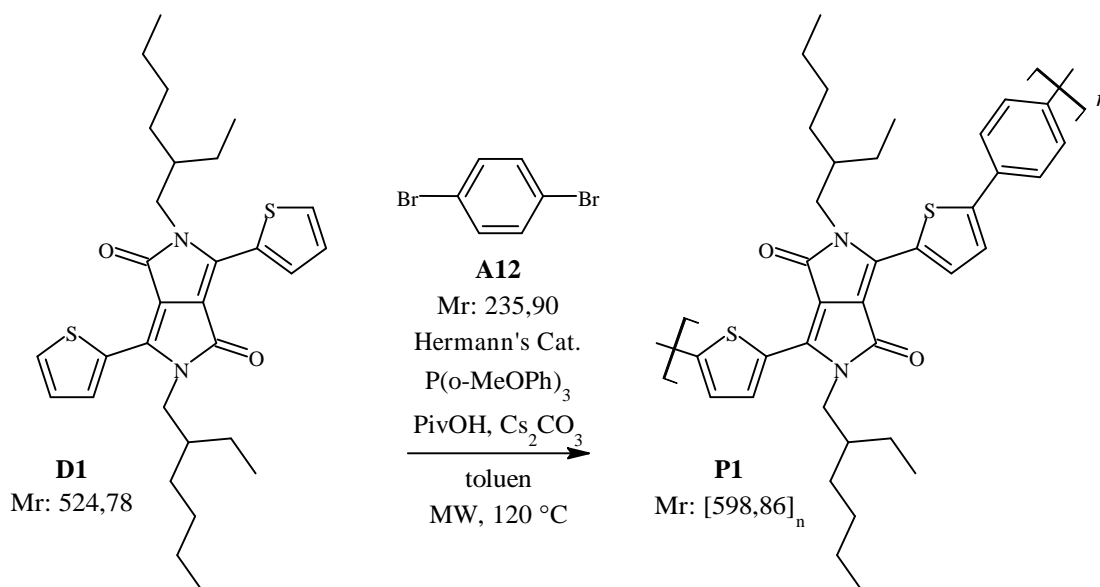
### 3.6 Příprava polymerů DPP přímou arylací

Následuje příprava série 20 polymerů pomocí přímé arylace a obecný postup je následující:

Ve vysušené patroně mikrovlnného reaktoru typu G10 bylo pod argonovou atmosférou smícháno 1 ekvimolární množství DPP derivátu (**D1** až **D5**), 1 ekvimolární množství komonomeru (**A10**, **A12** až **A14**), 0,02 ekvimolární množství *Hermannova* katalyzátoru, 0,04 ekvimolární množství  $\text{P}(o\text{-MeOPh})_3$ , 1 ekvimolární množství  $\text{PivOH}$ , 3 ekvimolární množství  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  a vysušený toluen pro vznik 0,1 M roztoku DPP derivátu. Reakční směs byla v sonifikátoru 10 minut odvzdušňována proudem argonu. Patrona byla následně vložena do mikrovlnného zařízení. Program zařízení byl nastaven tak, aby pomocí mikrovlnného ohřevu došlo k ohřátí reakční směsi na teplotu 120 °C a při této teplotě reakce probíhala po dobu 2 h. Po ukončení reakce byl obsah patrony rozpuštěn v 1,5 ml toluenu a precipitován do 150 ml methanolu, kde byla suspenze míchána po dobu 0,5 h. Následně byla suspenze filtrována přes filtrační membránu pro získání surového produktu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolem, acetonem a *n*-heptanem. Následně byla provedena extrakce chloroformem a po odpaření rozpouštědla na vakuové odparce byl materiál rozpuštěn ve 2 ml chloroformu a precipitován do 200 ml methanolu a následně zfiltrován přes filtrační membránu. Po vysušení ve vakuové sušárně byl získán finální produkt a nerozpustný podíl z patrony *Soxhletova* extraktoru.

### 3.6.1 Syntéza polymeru **P1**

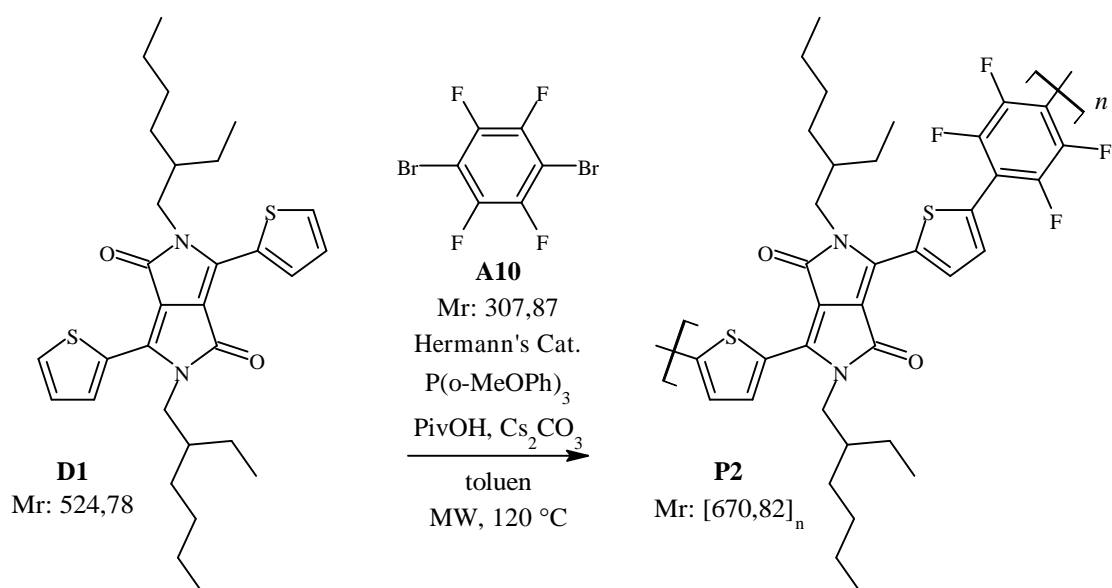


Obrázek 42: Schéma přípravy polymeru **P1**

Do reakce bylo použito 133,1 mg (241,6 μmol) **D1**, 57,4 mg (243,3 μmol) **A12**, 5,1 mg (5,439 μmol) *Hermannova* katalyzátoru, 4,3 mg (12,20 μmol) P(*o*-MeOPh)<sub>3</sub>, 24,2 mg (237,0 μmol) PivOH, 235,0 mg (721,3 μmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 2,5 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 147,4 mg pevného surového produktu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolem (18 h), acetonem (5 h) a *n*-heptanem (0,5 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (3 h). Konečný zisk 6,6 mg pevného temně modrofialového polymeru **P1** (výtěžek 4,6 %). Po extrakci v patroně zůstalo 101,0 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výtěžek 70,0 %). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 8,98 (s, 2H), 8,90 (d, *J* = 3,9 Hz, 2H), 7,73 (d, *J* = 4,4 Hz, 1H), 7,65 (d, *J* = 26,4 Hz, 3H), 7,53 (s, 4H), 4,09 (s, 4H), 2,22 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 1,26 (s, 11H), 0,88 (dd, *J* = 7,7, 5,1 Hz, 17H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 65. GPC: M<sub>n</sub> = 2,538 kDa, M<sub>w</sub> = 3,884 kDa, D = 1,530.

### 3.6.2 Syntéza polymeru P2

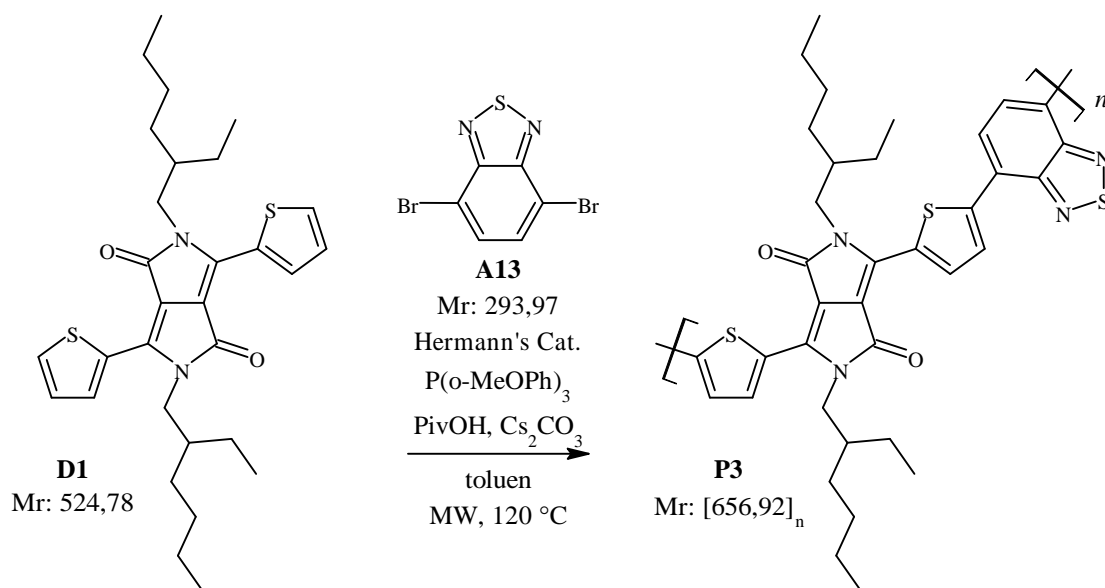


Obrázek 43: Schéma přípravy polymeru P2

Do reakce bylo použito 131,7 mg (238,4  $\mu\text{mol}$ ) **D1**, 74,6 mg (242,3  $\mu\text{mol}$ ) **A10**, 4,8 mg (5,119  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 2,7 mg (7,663  $\mu\text{mol}$ ) P(o-MeOPh)<sub>3</sub>, 23,9 mg (234,0  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 233,9 mg (717,9  $\mu\text{mol}$ ) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 2,5 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 135,5 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolem (18 h), acetonem (24 h) a *n*-heptanem (22 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (20 h). Konečný získán 37,2 mg pevného temně modrého polymeru **P2** (výťažek 23,3 %). Po extrakci se z patrony nepodařilo získat žádný nerozpustný materiál. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 9,11 (dd,  $J$  = 44,7, 4,3 Hz, 2H), 9,01 (dd,  $J$  = 35,5, 4,6 Hz, 2H), 7,91-7,84 (m, 3H), 7,69-7,59 (m, 2H), 4,08 (dd,  $J$  = 15,8, 8,0 Hz, 4H), 1,28 (d,  $J$  = 5,0 Hz, 12H), 0,89 (d,  $J$  = 7,6 Hz, 16H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 66. GPC:  $M_n$  = 2,111 kDa,  $M_w$  = 2,911 kDa,  $D$  = 1,379.

### 3.6.3 Syntéza polymeru P3

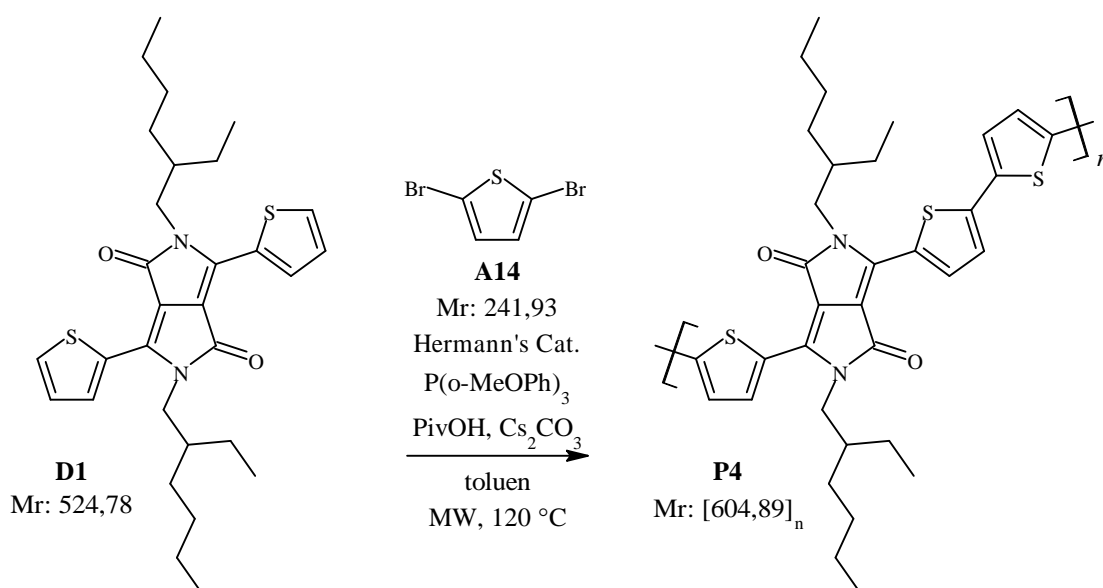


Obrázek 44: Schéma přípravy polymeru P3

Do reakce bylo použito 139,5 mg (252,5  $\mu\text{mol}$ ) **D1**, 78,5 mg (253,7  $\mu\text{mol}$ ) **A13**, 4,9 mg (5,226  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,5 mg (9,933  $\mu\text{mol}$ )  $P(o\text{-MeOPh})_3$ , 26,7 mg (261,4  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 252,0 mg (773,4  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  a 2,5 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 175,8 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolom (3,5 h), acetonem (1 h) a *n*-heptanem (20 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (21 h). Konečný zisk 9,4 mg pevného, temně modrého, silně elektrostaticky interagujícího, polymeru **P3** (výťažek 5,6 %). Po extrakci v patroně poté zůstalo 16,4 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výťažek 9,9 %).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 9,18\text{-}9,03$  (m, 2H), 8,96-8,85 (m, 1H), 8,19 (d,  $J = 4,3$  Hz, 1H), 8,12 (s, 1H), 8,05-7,81 (m, 3H), 7,62 (d,  $J = 5,2$  Hz, 1H), 7,20 (d,  $J = 24,0$  Hz, 1H), 4,21-3,96 (m, 4H), 1,47-0,84 (m, 28H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 67. GPC:  $M_n = 1,687$  kDa,  $M_w = 2,952$  kDa,  $D = 1,750$ .

### 3.6.4 Syntéza polymeru P4

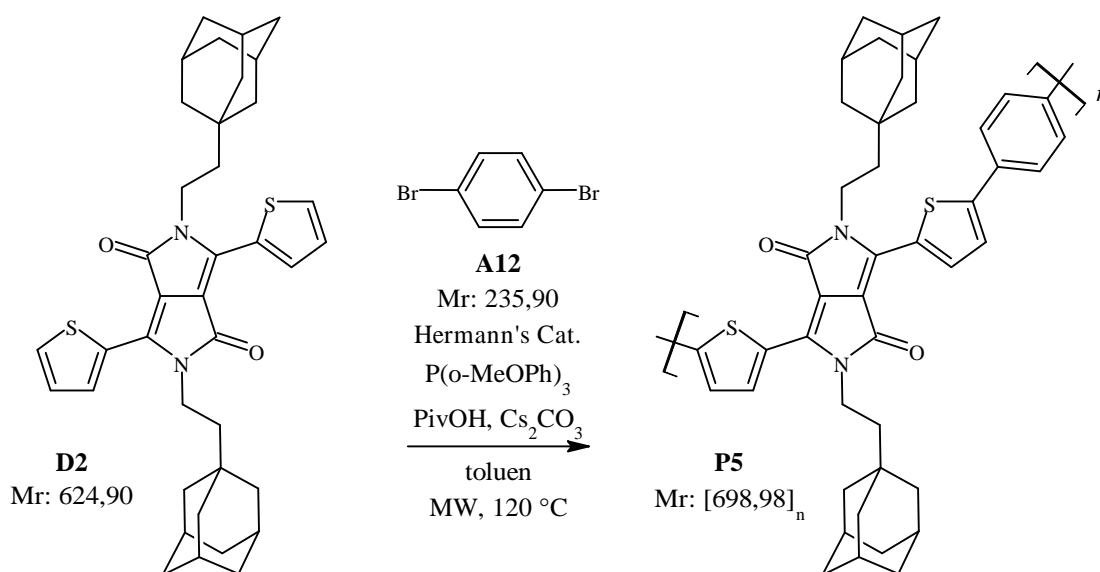


Obrázek 45: Schéma přípravy polymeru P4

Do reakce bylo použito 134,6 mg (243,6  $\mu\text{mol}$ ) **D1**, 58,1 mg (240,2  $\mu\text{mol}$ ) **A14**, 5,2 mg (5,546  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,7 mg (10,50  $\mu\text{mol}$ ) P(o-MeOPh)<sub>3</sub>, 24,3 mg (237,9  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 237,0 mg (727,4  $\mu\text{mol}$ ) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 2,5 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 156,2 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolem (14 h), acetonem (3,5 h) a *n*-heptanem (30 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (2 h). Konečný zisk 71,4 mg pevného temně fialového polymeru **P4** (výtěžek 49,0 %). Po extrakci v patroně poté zůstalo 7,0 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výtěžek 4,8 %). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 8,98-8,88 (m, 3H), 7,62 (s, 1H), 7,37-7,30 (m, 2H), 7,29-7,27 (m, 1H), 4,04 (s, 4H), 2,22 (t,  $J$  = 7,7 Hz, 1H), 1,31-1,24 (m, 11H), 0,94-0,84 (m, 17H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 68. GPC:  $M_n$  = 3,461 kDa,  $M_w$  = 8,080 kDa,  $D$  = 2,335.

### 3.6.5 Syntéza polymeru P5

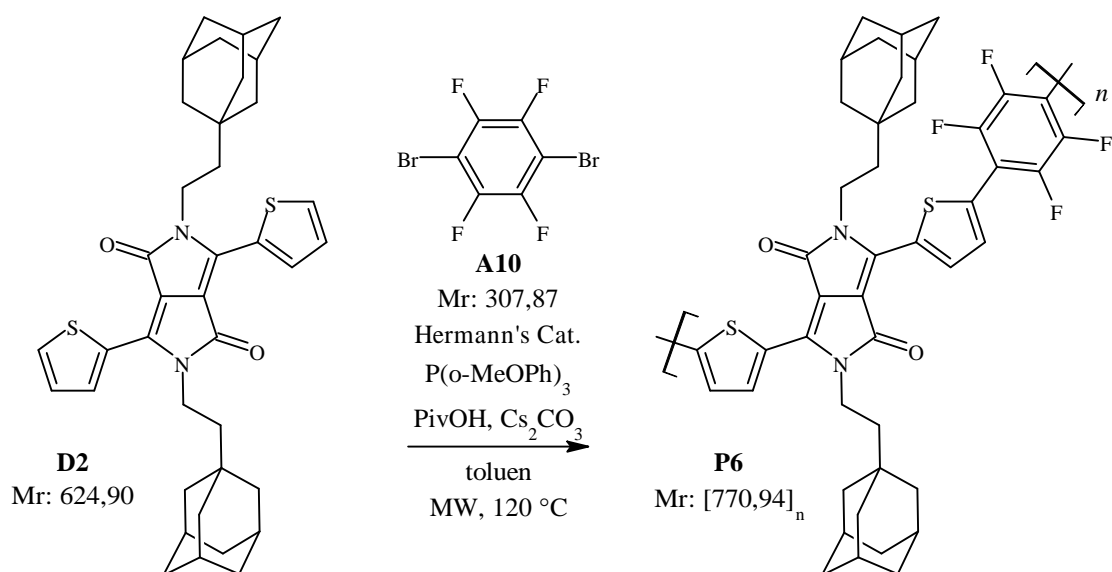


Obrázek 46: Schéma přípravy polymeru P5

Do reakce bylo použito 150,3 mg (228,5  $\mu$ mol) **D2**, 55,2 mg (229,3  $\mu$ mol) **A12**, 4,0 mg (4,266  $\mu$ mol) *Hermannova* katalyzátoru, 3,4 mg (9,649  $\mu$ mol) P(o-MeOPh)<sub>3</sub>, 24,9 mg (243,8  $\mu$ mol) PivOH, 226,5 mg (695,2  $\mu$ mol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 2,25 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 151,2 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolem (4 h), acetonem (17 h) a *n*-heptanem (4 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (17 h). Konečný zisk 15,0 mg temně fialového pevného polymeru **P5** (výtěžek 9,4 %). Po extrakci v patroně poté zůstalo 45,8 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výtěžek 28,7 %), <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 8,90 (d, *J* = 4,2 Hz, 1H), 7,56 (q, *J* = 8,6 Hz, 4H), 7,47-7,44 (m, 2H), 4,19-4,12 (m, 4H), 2,22 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 1,68 (s, 7H), 1,53 (s, 20H), 1,50 (s, 3H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 69. GPC:  $M_n$  = 0,672 kDa,  $M_w$  = 0,8965 kDa, *D* = 1,333.

### 3.6.6 Syntéza polymeru P6

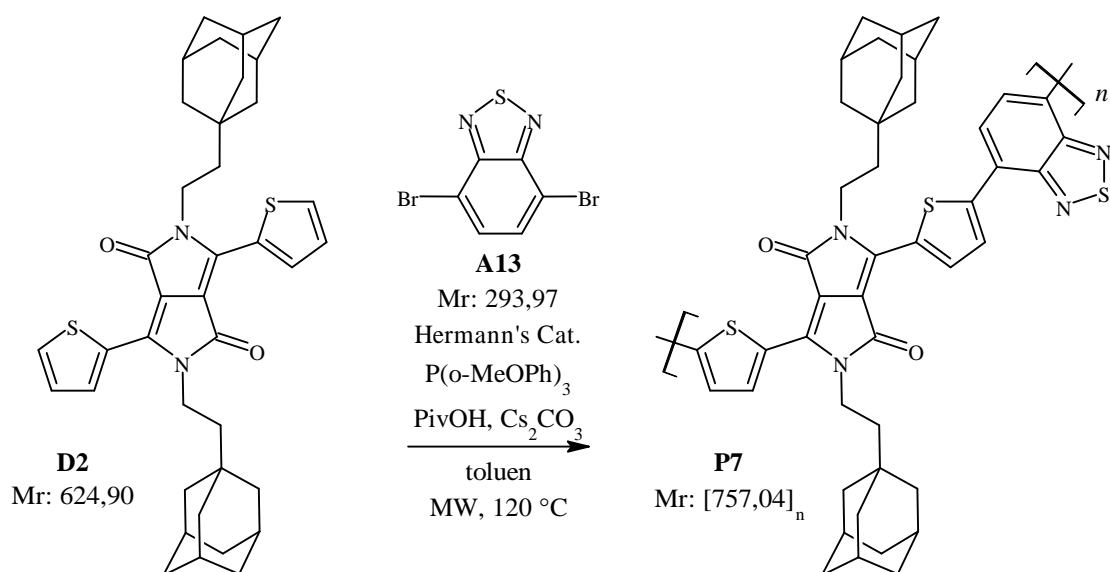


Obrázek 47: Schéma přípravy polymeru P6

Do reakce bylo použito 149,8 mg (227,7  $\mu\text{mol}$ ) **D2**, 71,5 mg (232,2  $\mu\text{mol}$ ) **A10**, 4,6 mg (4,906  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,3 mg (9,365  $\mu\text{mol}$ )  $P(o\text{-MeOPh})_3$ , 24,5 mg (239,9  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 225,7 mg (692,7  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  a 2,25 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 190,0 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanol (18 h), acetonem (1,5 h) a *n*-heptanem (1,5 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (20 h). Konečný zisk 22,3 mg pevného tmavě fialového materiálu polymeru **P6** (výtěžek 12,7 %). Po extrakci v patroně poté zůstalo 120,6 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výtěžek 68,6 %).  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 9,06$  (d,  $J = 4,1$  Hz, 1H), 9,01-8,96 (m, 1H), 7,84-7,76 (m, 2H), 7,70-7,61 (m, 2H), 7,35-7,28 (m, 2H), 4,22-4,11 (m, 4H), 2,01 (s, 6H), 1,71-1,66 (m, 9H), 1,53 (s, 20H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 70. GPC:  $M_n = 0,646$  kDa,  $M_w = 0,974$  kDa,  $D = 1,508$ .

### 3.6.7 Syntéza polymeru P7

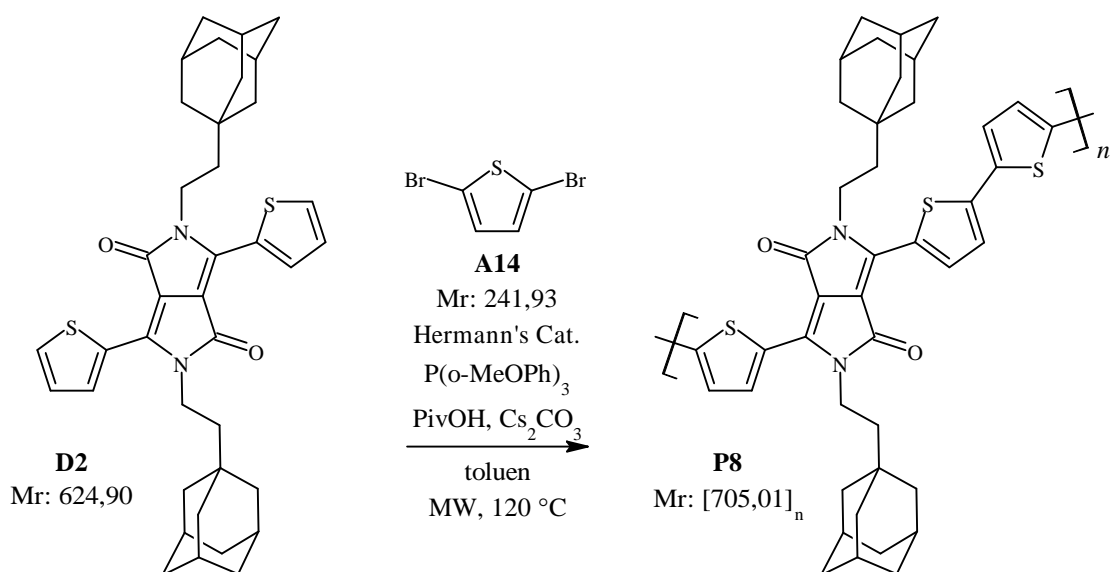


Obrázek 48: Schéma přípravy polymeru P7

Do reakce bylo použito 150,2 mg (228,4  $\mu\text{mol}$ ) **D2**, 65,9 mg (224,2  $\mu\text{mol}$ ) **A13**, 5,3 mg (5,652  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,5 mg (9,933  $\mu\text{mol}$ ) P(o-MeOPh)<sub>3</sub>, 23,1 mg (226,2  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 226,7 mg (695,8  $\mu\text{mol}$ ) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 2,3 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 199,6 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolem (19 h), acetonem (1,5 h) a *n*-heptanem (1,5 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (42 h). Konečný získán 13,2 mg pevného tmavě fialového polymeru **P7** (výtěžek 7,6 %). Po extrakci v patroně poté zůstalo 139,3 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výtěžek 80,7 %). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 9,12 (dd,  $J$  = 16,7, 4,1 Hz, 1H), 8,97-8,91 (m, 1H), 8,15-8,09 (m, 1H), 7,89 (dd,  $J$  = 7,8, 1,4 Hz, 1H), 7,80-7,63 (m, 3H), 7,44 (d,  $J$  = 7,7 Hz, 1H), 7,25-7,21 (m, 1H), 4,23 (d,  $J$  = 73,2 Hz, 4H), 2,25-1,99 (m, 6H), 1,53 (s, 28H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 71. GPC:  $M_n$  = 0,748 kDa,  $M_w$  = 1,351 kDa,  $D$  = 1,351.

### 3.6.8 Syntéza polymeru P8

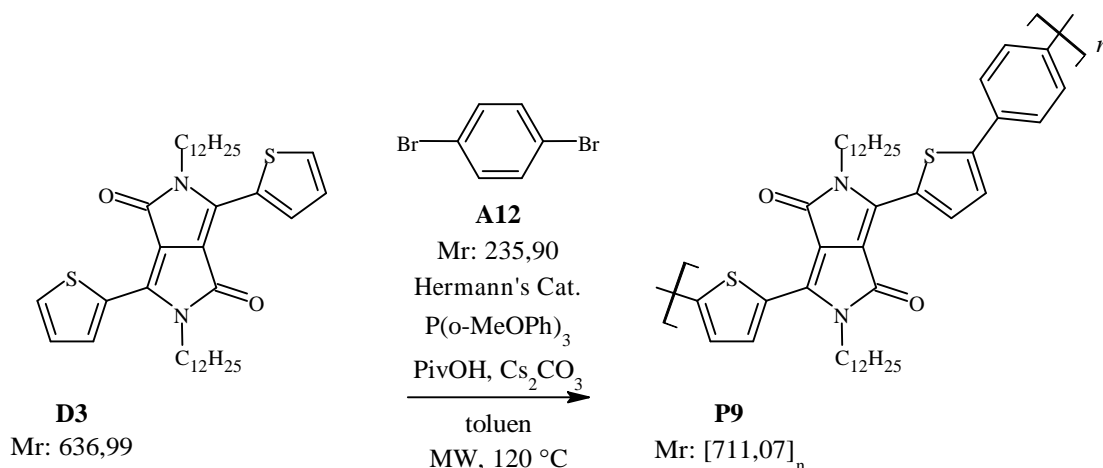


Obrázek 49: Schéma přípravy polymeru P8

Do reakce bylo použito 151,6 mg (230,5  $\mu\text{mol}$ ) **D2**, 53,0 mg (219,1  $\mu\text{mol}$ ) **A14**, 4,7 mg (5,012  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,8 mg (10,78  $\mu\text{mol}$ )  $P(o\text{-MeOPh})_3$ , 24,4 mg (238,9  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 223,8 mg (686,9  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  a 2,25 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 162,6 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolem (16,5 h), acetonem (1,5 h) a *n*-heptanem (1,5 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (2,5 h). Konečný zisk 22,7 mg pevného temně fialového polymeru **P8** (výtěžek 14,1 %). Po extrakci v patroně poté zůstalo 49,3 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výtěžek 30,7 %).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 8,92$  (s, 4H), 7,64 (s, 1H), 7,31 (s, 6H), 7,04 (s, 1H), 4,14 (s, 4H), 2,04-1,98 (m, 6H), 1,72-1,68 (m, 8H), 1,57 (s, 20H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 72. GPC:  $M_n = 1,019$  kDa,  $M_w = 1,451$  kDa,  $D = 1,424$ .

### 3.6.9 Syntéza polymeru P9

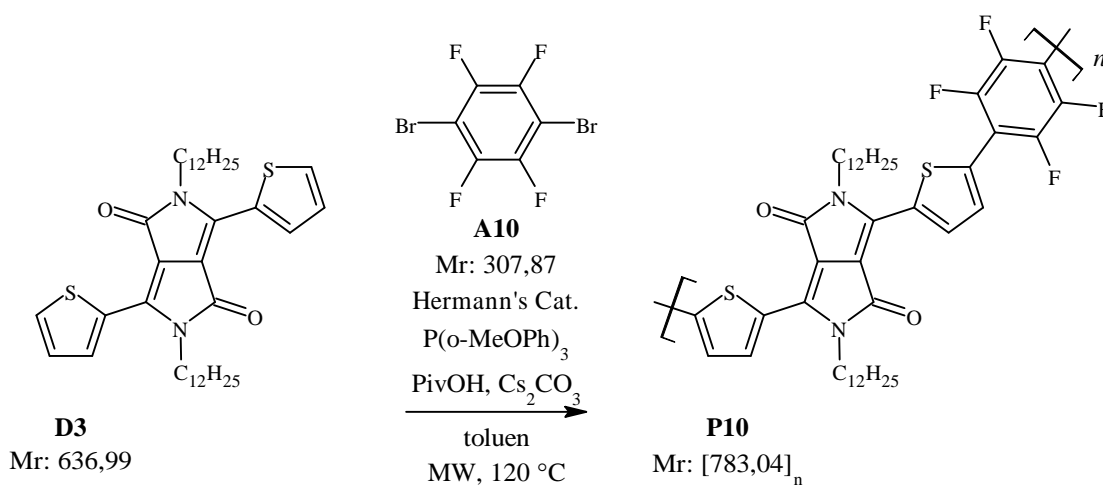


Obrázek 50: Schéma přípravy polymeru P9

Do reakce bylo použito 150,5 mg (224,0  $\mu$ mol) **D3**, 51,9 mg (220,0  $\mu$ mol) **A12**, 5,0 mg (5,332  $\mu$ mol) *Hermannova* katalyzátoru, 3,2 mg (9,082  $\mu$ mol) P(o-MeOPh)<sub>3</sub>, 23,4 mg (229,1  $\mu$ mol) PivOH, 221,5 mg (679,8  $\mu$ mol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 2,5 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 201,2 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolem (15 h), acetonem (2,5 h) a *n*-heptanem (1 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (3 h). Konečný získán 15,9 mg pevného tmavě fialového polymeru **P9** (výťažek 10,0 %). Po extrakci v patroně poté zůstalo 74,8 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výťažek 47,0 %). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 8,99-8,92 (m, 2H), 7,74 (d,  $J$  = 5,1 Hz, 1H), 7,71-7,62 (m, 3H), 7,56-7,39 (m, 4H), 7,30-7,28 (m, 1H), 4,11 (s, 4H), 1,47 (s, 4H), 1,25 (d,  $J$  = 5,3 Hz, 36H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 73. GPC:  $M_n$  = 1,606 kDa,  $M_w$  = 4,312 kDa,  $D$  = 2,684.

### 3.6.10 Syntéza polymeru P10

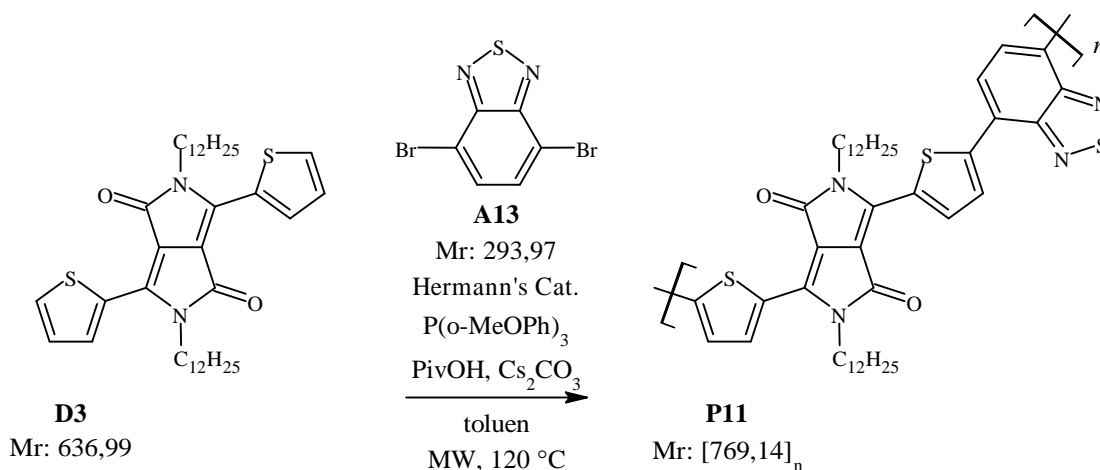


Obrázek 51: Schéma přípravy polymeru P10

Do reakce bylo použito 150,2 mg (224,0  $\mu\text{mol}$ ) **D3**, 69,5 mg (225,7  $\mu\text{mol}$ ) **A10**, 4,7 mg (5,012  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,7 mg (10,50  $\mu\text{mol}$ )  $\text{P}(o\text{-MeOPh})_3$ , 23,5 mg (230,1  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 222,4 mg (682,6  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  a 2,5 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 178,7 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolem (20 h), acetonem (20 h) a *n*-heptanem (2,5 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (21 h). Konečný zisk 57,5 mg pevného tmavě fialového polymeru **P10** (výťažek 32,8 %). Po extrakci v patroně poté zůstalo 0,1 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výťažek 0,1 %).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 9.04$  (d,  $J = 4.3$  Hz, 1H), 9.00 (dd,  $J = 3.9, 1.2$  Hz, 1H), 7.88 (d,  $J = 4.2$  Hz, 1H), 7.68 (dd,  $J = 5.0, 1.2$  Hz, 1H), 7.31 (dd,  $J = 5.0, 3.9$  Hz, 1H), 4.11 (dt,  $J = 15.7, 7.9$  Hz, 4H), 1.25 (d,  $J = 6.3$  Hz, 28H), 0.90-0.84 (m, 6H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 74. GPC:  $M_n = 1,655$  kDa,  $M_w = 1,800$  kDa,  $D = 1,087$ .

### 3.6.11 Syntéza polymeru P11

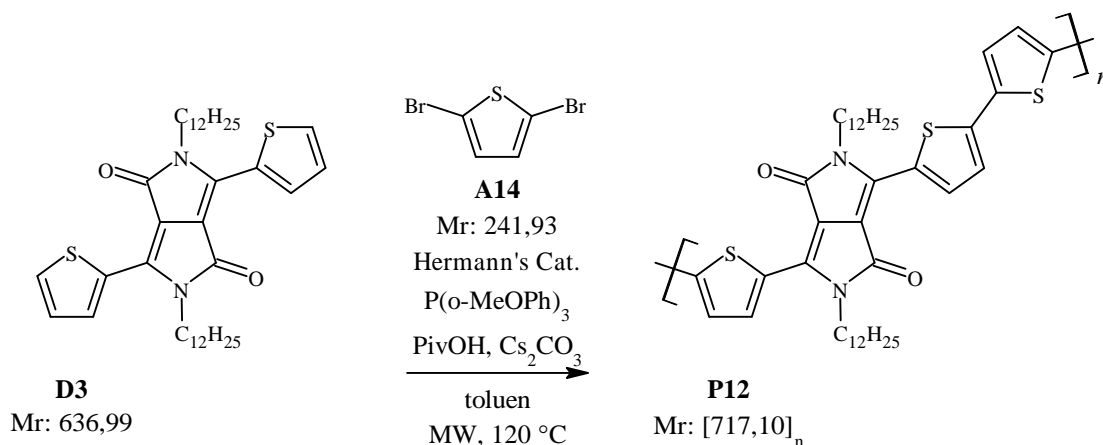


Obrázek 52: Schéma přípravy polymeru **P11**

Do reakce bylo použito 150,9 mg (225,1  $\mu\text{mol}$ ) **D3**, 65,1 mg (221,5  $\mu\text{mol}$ ) **A13**, 4,4 mg (4,693  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,2 mg (9,062  $\mu\text{mol}$ )  $\text{P}(o\text{-MeOPh})_3$ , 22,8 mg (223,2  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 218,9 mg (671,8  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  a 2,25 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 194,1 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolem (1,5 h), acetonem (2 h) a *n*-heptanem (16,5 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (4,5 h). Konečný zisk 16,9 mg pevného tmavě fialového polymeru **P11** (výťažek 9,8 %). Po extrakci v patroně poté zůstalo 87,8 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výťažek 51,0 %).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 9.00$  (dd,  $J = 56.3, 4.1$  Hz, 1H), 8.19 (d,  $J = 4.2$  Hz, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.60 (d,  $J = 4.9$  Hz, 1H), 4.12 (d,  $J = 49.1$  Hz, 4H), 1.24 (d,  $J = 16.6$  Hz, 40H), 0.86 (dt,  $J = 13.3, 6.6$  Hz, 6H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 75. GPC:  $M_n = 1,522$  kDa,  $M_w = 2,898$  kDa,  $D = 1,904$ .

### 3.6.12 Syntéza polymeru P12

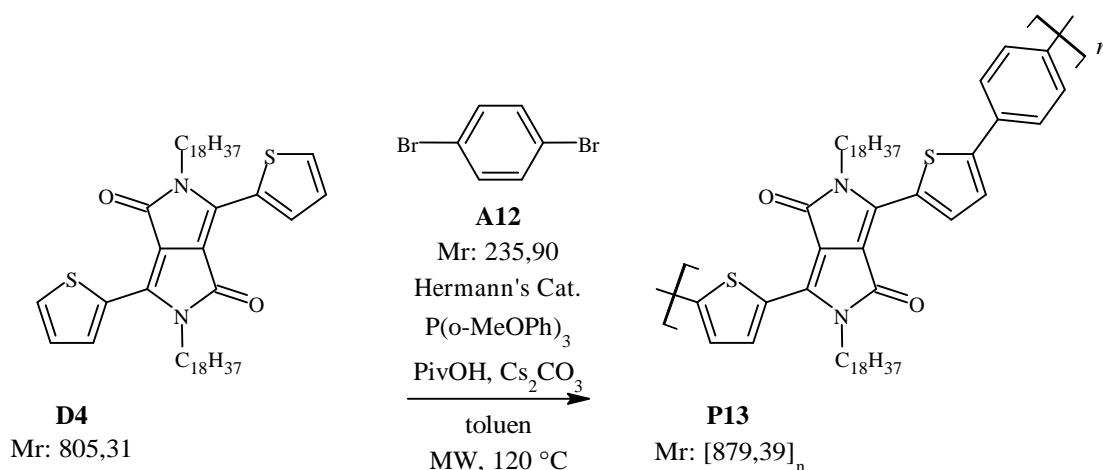


Obrázek 53: Schéma přípravy polymeru **P12**

Do reakce bylo použito 150,4 mg (224,3  $\mu\text{mol}$ ) **D3**, 63,6 mg (249,7  $\mu\text{mol}$ ) **A14**, 4,4 mg (4,693  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,9 mg (11,07  $\mu\text{mol}$ ) P(o-MeOPh)<sub>3</sub>, 23,5 mg (230,1  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 219,9 mg (674,9  $\mu\text{mol}$ ) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 2,25 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 168,3 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanol (2 h), acetonem (18 h) a *n*-heptanem (3,5 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (42 h). Konečný zisk 63,6 mg pevného temně fialovomodrého polymeru **P12** (výtěžek 39,6 %). Po extrakci v patroně poté zůstalo 1,4 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výtěžek 0,9 %). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 8,93 (s, 2H), 7,64 (d, *J* = 5,2 Hz, 1H), 7,36 (d, *J* = 4,1 Hz, 1H), 7,30-7,27 (m, 1H), 4,08 (s, 4H), 1,26 (s, 36H), 0,90-0,86 (m, 6H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 76. GPC:  $M_n$  = 3,797 kDa,  $M_w$  = 11,777 kDa, *D* = 3,101.

### 3.6.13 Syntéza polymeru P13



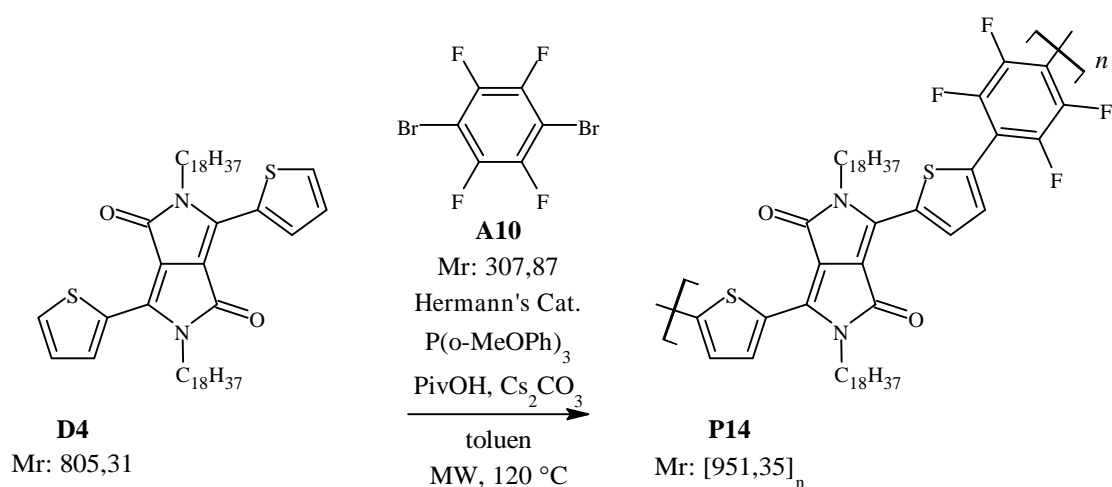
Obrázek 54: Schéma přípravy polymeru **P13**

Do reakce bylo použito 181,2 mg (213,8  $\mu\text{mol}$ ) **D4**, 52,1 mg (220,9  $\mu\text{mol}$ ) **A12**, 4,8 mg (5,119  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,7 mg (10,50  $\mu\text{mol}$ ) P(o-MeOPh)<sub>3</sub>, 22,3 mg

(218,3  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 209,0 mg (641,5  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  a 2,25 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 198,6 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolom (15 h), acetonem (2,5 h) a *n*-heptanem (2 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (17 h). Konečný zisk 62,1 mg pevného temně fialového polymeru **P13** (výtěžek 33,3 %). Po extrakci v patroně poté zůstalo 15,4 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výtěžek 8,2 %).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 8.96$  (d,  $J = 22.6$  Hz, 2H), 7.74-7.63 (m, 3H), 7.54-7.40 (m, 4H), 4.12 (s, 4H), 1.25 (d,  $J = 10.0$  Hz, 60H), 0.89-0.85 (m, 6H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 77. GPC:  $M_n = 4,506$  kDa,  $M_w = 16,450$  kDa,  $D = 3,651$ .

### 3.6.14 Syntéza polymeru P14

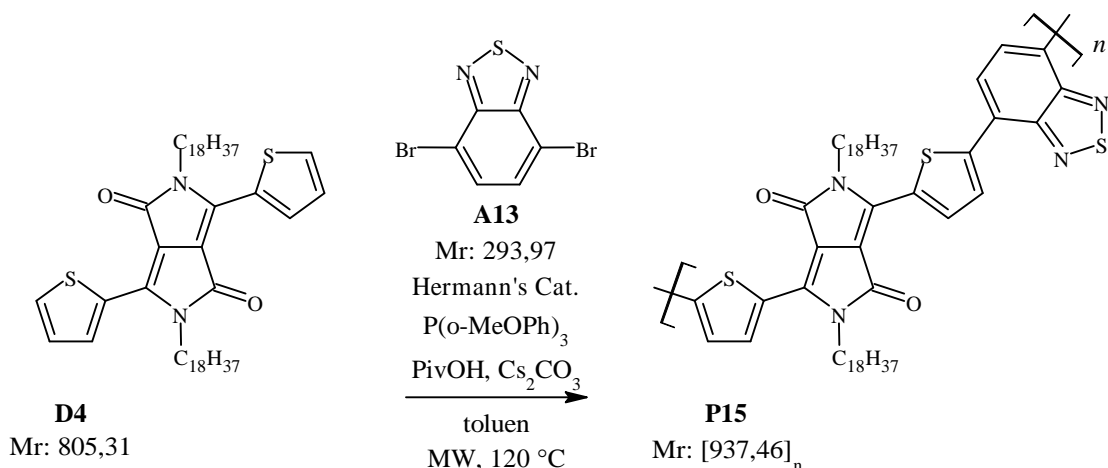


Obrázek 55: Schéma přípravy polymeru **P14**

Do reakce bylo použito 180,6 mg (213,0  $\mu\text{mol}$ ) **D4**, 65,2 mg (211,8  $\mu\text{mol}$ ) **A10**, 4,2 mg (4,479  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,0 mg (8,514  $\mu\text{mol}$ )  $\text{P}(o\text{-MeOPh})_3$ , 22,1 mg (216,4  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 210,1 mg (644,8  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  a 2,15 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 206,9 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolom (45 h), acetonem (2 h) a *n*-heptanem (18 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (4,5 h). Konečný zisk 75,5 mg pevného temně fialového polymeru **P14** (výtěžek 37,4 %). Po extrakci v patroně poté zůstalo 14,3 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výtěžek 7,1 %).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 9.02$  (d,  $J = 21.3$  Hz, 2H), 7.88 (s, 1H), 7.68-7.66 (m, 1H), 7.32-7.30 (m, 1H), 4.12 (s, 4H), 1.24 (d,  $J = 10.7$  Hz, 60H), 0.89-0.86 (m, 6H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 78. GPC:  $M_n = 1,298$  kDa,  $M_w = 3,190$  kDa,  $D = 2,457$ .

### 3.6.15 Syntéza polymeru P15

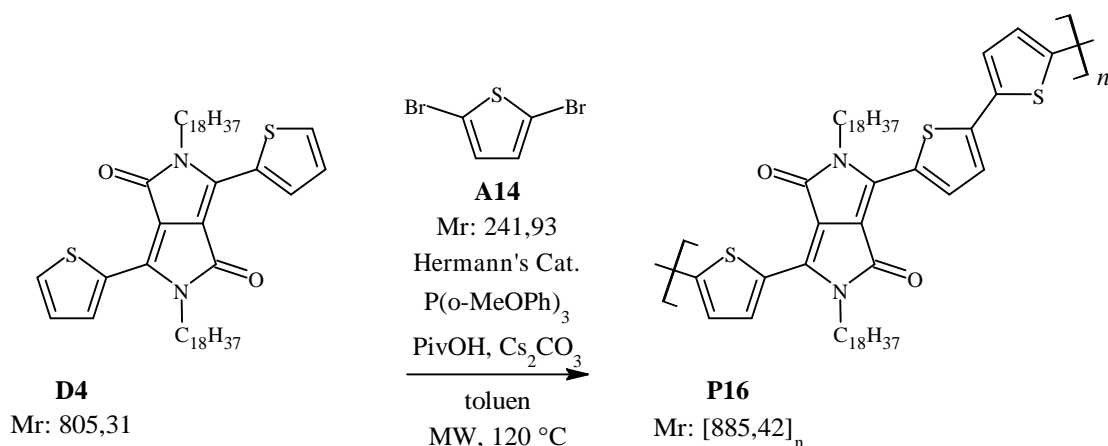


Obrázek 56: Schéma přípravy polymeru P15

Do reakce bylo použito 180,8 mg (213,3  $\mu\text{mol}$ ) **D4**, 65,2 mg (210,7  $\mu\text{mol}$ ) **A13**, 4,9 mg (5,226  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,6 mg (10,22  $\mu\text{mol}$ ) P(o-MeOPh)<sub>3</sub>, 22,2 mg (217,4  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 211,1 mg (647,9  $\mu\text{mol}$ ) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 2,15 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 211,2 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolem (2 h), acetonem (1,5 h) a *n*-heptanem (18,5 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (3 h). Konečný zisk 49,7 mg pevného tmavě fialového polymeru **P15** (výtěžek 25,0 %). Po extrakci v patroně poté zůstalo 13,5 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výtěžek 6,8 %). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 9.02 (d,  $J$  = 54.5 Hz, 1H), 8.14 (d,  $J$  = 90.7 Hz, 1H), 7.64 (s, 1H), 4.14 (d,  $J$  = 50.8 Hz, 4H), 1.43-1.19 (m, 63H), 0.87 (dd,  $J$  = 13.5, 6.7 Hz, 6H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 79. GPC:  $M_n$  = 2,061 kDa,  $M_w$  = 25,090 kDa,  $D$  = 12,180.

### 3.6.16 Syntéza polymeru P16

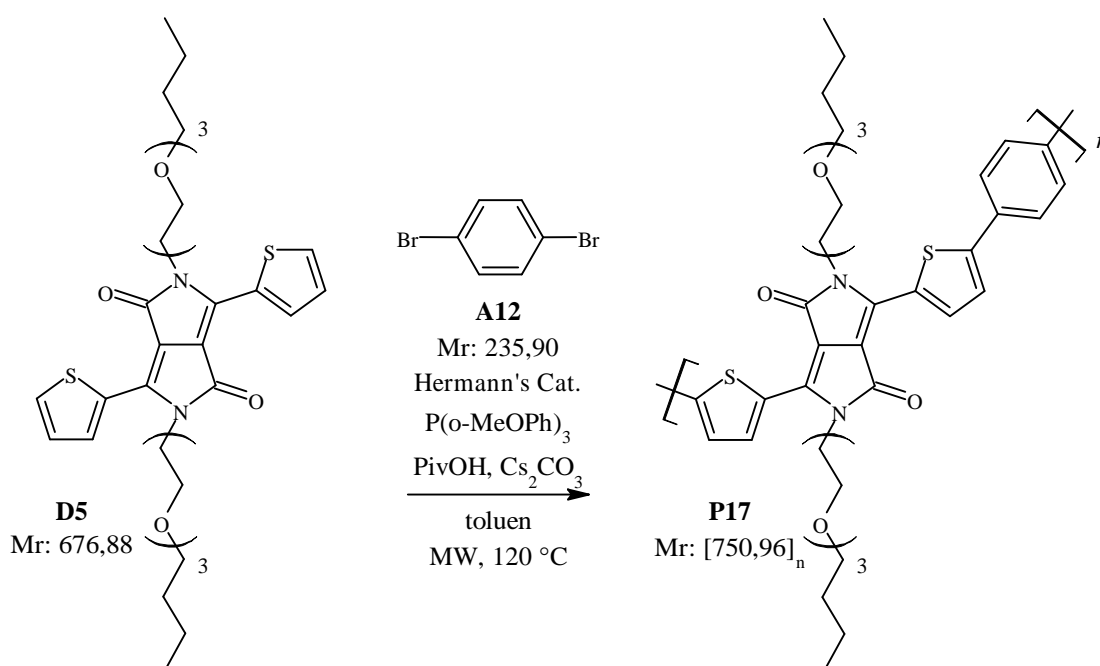


Obrázek 57: Schéma přípravy polymeru P16

Do reakce bylo použito 180,2 mg (212,6  $\mu\text{mol}$ ) **D4**, 63,0 mg (247,4  $\mu\text{mol}$ ) **A14**, 4,1 mg (4,373  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,2 mg (9,082  $\mu\text{mol}$ )  $\text{P}(o\text{-MeOPh})_3$ , 22,5 mg (220,3  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 208,9 mg (641,2  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  a 2,15 ml vysušeného toluenu. Po zpracování reakce byl získán 196,1 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to ethanolem (4 h), acetonem (2 h) a *n*-heptanem (16,5 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (2 h). Konečný zisk 27,9 mg pevného temně fialového polymeru **P16** (výtěžek 14,8 %). Po extrakci se z patrony nepodařilo získat žádný nerozpustný materiál.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 8.93$  (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H), 7.64 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 7.38-7.35 (m, 1H), 7.30-7.27 (m, 1H), 4.07 (s, 4H), 1.38-1.21 (m, 60H), 0.90-0.84 (m, 6H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 80. GPC:  $M_n = 8,751$  kDa,  $M_w = 29,370$  kDa,  $D = 3,356$ .

### 3.6.17 Syntéza polymeru P17



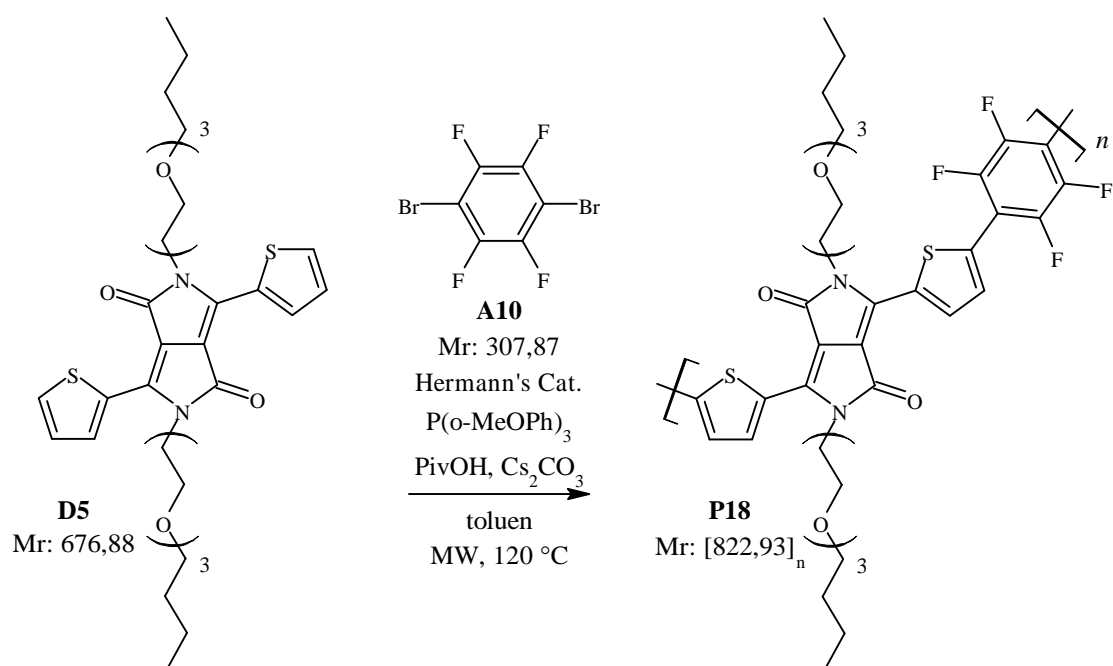
Obrázek 58: Schéma přípravy polymeru **P17**

Do reakce bylo použito 142,5 mg (200,0  $\mu\text{mol}$ ) **D5**, 47,7 mg (202,2  $\mu\text{mol}$ ) **A12**, 4,5 mg (4,799  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,7 mg (10,50  $\mu\text{mol}$ )  $\text{P}(o\text{-MeOPh})_3$ , 22,4 mg (219,3  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 192,3 mg (590,2  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  a 2 ml vysušeného toluenu. Reakční směs byla v sonifikátoru 5 minut odvzdušňována proudem argonu. Patrona byla následně vložena do mikrovlnného zařízení. Program zařízení byl nastaven tak, aby pomocí mikrovlnného ohřevu došlo k ohřátí reakční směsi na teplotu 120 °C a při této teplotě reakce probíhala po dobu 0,5 h, jelikož následovně došlo k chybě na přístroji. Po ukončení reakce byl obsah patrony rozpuštěn v 1,5 ml toluenu a precipitován do 150 ml methanolu, kde byla suspenze míchána po dobu 0,5 h. Následně byla suspenze filtrována přes filtrační papír pro získání 140,7 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to *n*-heptanem (19 h), acetonem (2 h) a ethanolem (16 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (8 h)

Konečný zisk 58,8 mg pevného temně fialového polymeru **P17** (výtěžek 39,8 %). Po extrakci v patroně poté zůstalo 21,0 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výtěžek 14,2 %).  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.54\text{--}7.40$  (m, 4H), 8.84 (s, 1H), 7.75–7.61 (m, 3H), 4.32 (s, 4H), 3.70–3.66 (m, 4H), 3.63–3.50 (m, 16H), 3.40 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H), 1.34–1.29 (m, 4H), 0.90–0.86 (m, 6H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 81. GPC:  $M_n = 5,327$  kDa,  $M_w = 12,000$  kDa,  $D = 2,253$ .

### 3.6.18 Syntéza polymeru **P18**

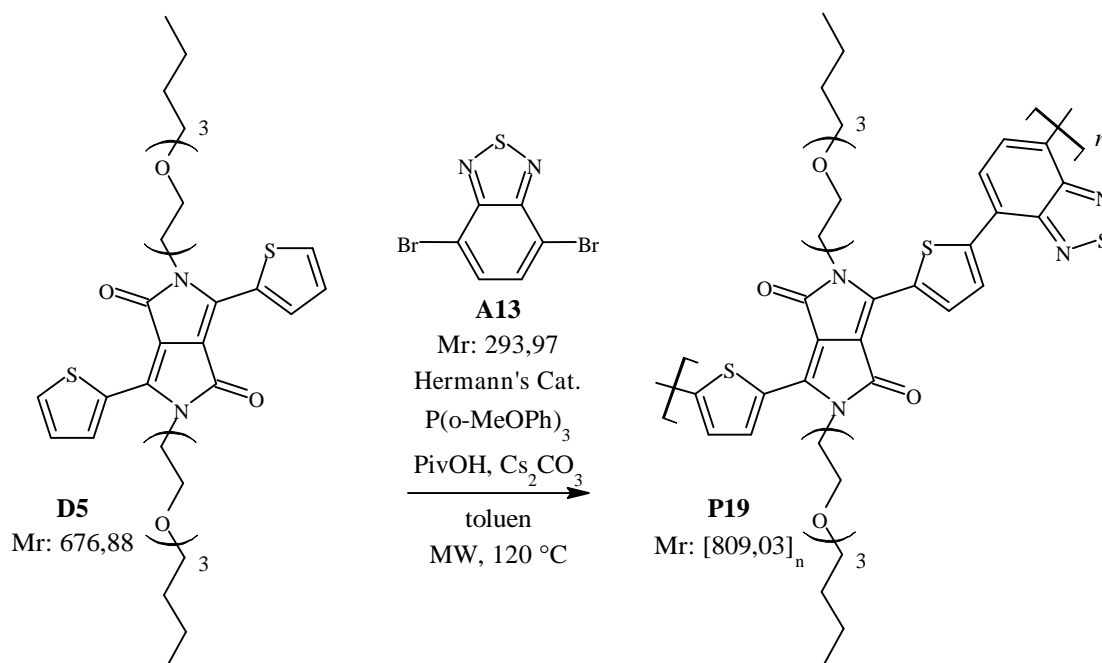


Obrázek 59: Schéma přípravy polymeru **P18**

Do reakce bylo použito 150,1 mg (210,7  $\mu\text{mol}$ ) **D5**, 65,5 mg (212,8  $\mu\text{mol}$ ) **A10**, 4,5 mg (4,799  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,0 mg (8,514  $\mu\text{mol}$ )  $\text{P}(o\text{-MeOPh})_3$ , 21,9 mg (214,4  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PivOH}$ , 209,8 mg (634,9  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  a 2,1 ml vysušeného toluenu. Po ukončení reakce byl obsah patrony rozpuštěn v 1,5 ml toluenu a precipitován do 150 ml *n*-heptanu, kde byla suspenze míchána po dobu 0,5 h. Následně byla suspenze filtrována přes filtrační membránu pro zisk 341,4 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to *n*-heptanem (20 h), acetonem (2 h) a ethanolom (3,5 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (21 h) Konečný zisk 71,7 mg pevného červenofialového silně elektrostaticky interagujícího polymeru **P18** (výtěžek 41,4 %). Po extrakci se z patrony nepodařilo získat žádný nerozpustný materiál.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 9.02\text{--}8.80$  (m, 4H), 7.84 (dd,  $J = 7.3, 4.2$  Hz, 1H), 7.78–7.57 (m, 3H), 4.31 (dt,  $J = 13.2, 4.8$  Hz, 4H), 3.73–3.54 (m, 16H), 3.52 (tt,  $J = 4.5, 2.4$  Hz, 4H), 3.44–3.39 (m, 4H), 1.33 (ddt,  $J = 14.7, 9.7, 7.5$  Hz, 4H), 0.89 (dt,  $J = 8.8, 7.3$  Hz, 6H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 82. GPC:  $M_n = 2,730$  kDa,  $M_w = 3,512$  kDa,  $D = 1,286$ .

### 3.6.19 Syntéza polymeru P19

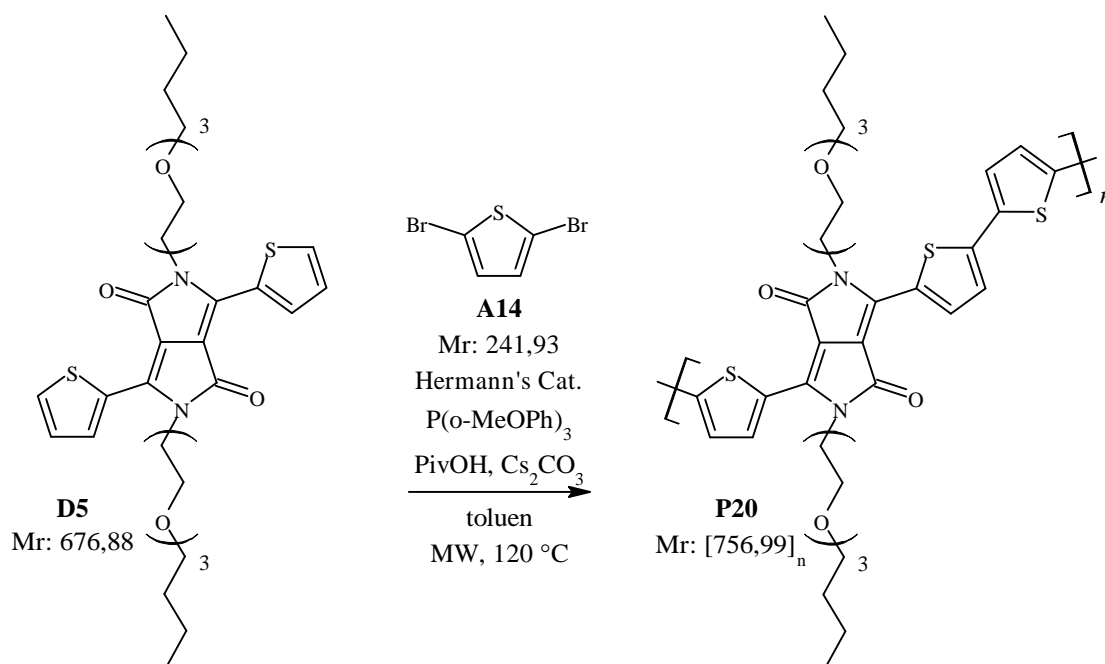


Obrázek 60: Schéma přípravy polymeru **P19**

Do reakce bylo použito 151,4 mg (212,5  $\mu\text{mol}$ ) **D5**, 65,1 mg (210,4  $\mu\text{mol}$ ) **A13**, 4,9 mg (5,226  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 3,3 mg (9,365  $\mu\text{mol}$ ) P(o-MeOPh)<sub>3</sub>, 21,8 mg (213,5  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 211,0 mg (649,6  $\mu\text{mol}$ ) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 2,1 ml vysušeného toluenu. Po ukončení reakce byl obsah patrony rozpuštěn v 1,5 ml toluenu a precipitován do 150 ml *n*-heptanu, kde byla suspenze míchána po dobu 0,25 h. Následně byla suspenze filtrována přes filtrační membránu pro získání 374,9 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to *n*-heptanem (19 h), acetonem (2,5 h) a ethanolom (26 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (4 h). Konečný zisk 20,4 mg pevného tmavě fialového silně elektrostaticky interagujícího polymeru **P19** (výtěžek 12,0 %). Po extrakci v patronech poté zůstalo 38,3 mg nerozpustného tmavě modrofialového materiálu (výtěžek 22,5 %). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 8.98-8.65 (m, 2H), 8.22 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.04 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 7.73-7.57 (m, 3H), 7.24-7.20 (m, 1H), 4.33 (d, *J* = 61.2 Hz, 4H), 3.74-3.56 (m, 16H), 3.50 (d, *J* = 17.4 Hz, 4H), 3.43-3.35 (m, 4H), 1.82-1.67 (m, 4H), 1.32 (d, *J* = 14.6 Hz, 4H), 0.92-0.83 (m, 6H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 83. GPC:  $M_n$  = 4,158 kDa,  $M_w$  = 9,245 kDa, *D* = 2,223.

### 3.6.20 Syntéza polymeru P20



Obrázek 61: Schéma přípravy polymeru **P20**

Do reakce bylo použito 151,8 mg (213,1  $\mu\text{mol}$ ) **D5**, 82,2 mg (322,8  $\mu\text{mol}$ ) **A14**, 5,2 mg (5,546  $\mu\text{mol}$ ) *Hermannova* katalyzátoru, 2,9 mg (8,230  $\mu\text{mol}$ ) P(*o*-MeOPh)<sub>3</sub>, 21,8 mg (213,5  $\mu\text{mol}$ ) PivOH, 207,5 mg (636,9  $\mu\text{mol}$ ) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 2,1 ml vysušeného toluenu. Po ukončení reakce byl obsah patроны rozpuštěn v 1,5 ml toluenu a precipitován do 150 ml *n*-heptanu, kde byla suspenze míchána po dobu 0,5 h. Následně byla suspenze filtrována přes filtrační membránu pro zisk 150,3 mg pevného materiálu.

Surový produkt byl purifikován pomocí *Soxhletovy* extrakce a to *n*-heptanem (0,75 h), acetonem (2 h) a ethanolom (19 h). Následně byla provedena extrakce chloroformem (20 h). Konečný zisk 116,3 mg pevného polymeru **P20** (výtěžek 73,0 %). Po extrakci se z patроны nepodařilo získat žádný nerozpustný materiál. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 8.78 (d,  $J$  = 16.9 Hz, 2H), 7.63 (s, 1H), 7.47-7.27 (m, 4H), 7.03 (s, 1H), 4.29 (s, 4H), 3.68-3.50 (m, 20H), 3.41 (q,  $J$  = 6.9, 5.7 Hz, 4H), 1.33 (dd,  $J$  = 14.9, 7.1 Hz, 4H), 0.91-0.86 (m, 6H). NMR spektrum viz kapitola 8.2 NMR spektra Obrázek 84. GPC:  $M_n$  = 5,588 kDa,  $M_w$  = 23,550 kDa,  $D$  = 4,215.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Příprava DPP derivátů a intermediátů

Přípravu série polymerů na bázi DPP bylo potřeba začít syntézou samotného pigmentového skeletu, a to konkrétně thienyl-DPP (**A3**). Syntéza spočívala ve dvojité kondenzaci diisopropylesteru kyseliny jantarové (**A2**) s thiofen-2-karbonitrilem (**A1**) v prostředí *tert*-amylalkoholu. Reakce byla iniciována působením silné báze ve formě alkoholátu, který byl připraven reakcí alkoholu s kovovým sodíkem za refluxu. Do reakce vstupují látky **A1:A2:Na** v molárním poměru 2:1,3:2,3. Druhého dne byla reakční směs zpracována, surový produkt přečištěn suspendací a bylo získáno 8,12 g látky **A3** s výtěžkem necelých 46 %.

Před samotnou syntézou jednotlivých derivátů DPP bylo potřeba si zajistit jednotlivá alkylační činidla. Pro tento účel byly vybrány: 1-{2-[2-(2-bromethoxy)ethoxy]ethoxy}-butan (**A5**), 2-ethylhexylbromid (**A6**), 1-(2-bromethyl)adamantan (**A7**), 1-bromdodekan (**A8**), 1-bromoktadekan (**A9**). Látky **A6** až **A9** byly komerčně pořízeny, zatímco molekulu **A5** bylo nutno připravit.

Syntéza molekuly **A5** spočívala v bromaci 2-[2-(2-butoxyethoxy)ethoxy]ethan-1-olu (**A4**). Jedná se o  $S_E$  reakci látky **A4** s *N*-bromsukcinimidem (NBS) za přítomnosti  $PPh_3$  v prostředí DCM za teploty 0 °C. Do reakce vstupují látky **A4:NBS:PPh<sub>3</sub>** v molárním poměru 1:1,02:1,02. Aparaturu je během reakce nutné odizolovat od světelného záření, které iniciuje v tomto případě nežádoucí radikálovou bromaci. Po 41 h byla reakce zpracována, surový produkt přečištěn pomocí sloupcové chromatografie a bylo získáno 11,55 g čiré kapaliny látky **A5** s výtěžkem 90 %.

Tabulka 1: Reakční podmínky a výtěžky alkylačních reakcí

DPP derivát	Alkyl	Molární poměr				Teplota [°C]	Čas [h]	Výtěžek [%]
		A3	A5-A9	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Crown			
<b>D1</b>	2-ethylhexyl	1,0	3,7 <b>A6</b>	5,1	–	125	18	24,7
<b>D2</b>	2-ethyladamantyl	1,0	3,5 <b>A7</b>	5,0	–	125	17	34,3
<b>D3</b>	dodecyl	1,0	3,7 <b>A8</b>	5,0	–	80	20	75,1
<b>D4</b>	oktadecyl	1,0	3,5 <b>A9</b>	5,0	–	155	21	39,8
<b>D5</b>	butyl-TEG	1,0	4,0 <b>A5</b>	5,0	0,1	130	21	54,8

Jakmile byla všechna alkylační činidla k dispozici, bylo možné přistoupit k syntézám jednotlivých *N,N'*-alkylovaných derivátů DPP **D1** až **D5**. Reakce spočívá v přípravě soli molekuly **A3** pomocí  $K_2CO_3$  a následnou  $S_N2$  alkylačního činidla, to vše v prostředí DMF. Konkrétní reakční podmínky a výtěžky jsou v Tabulce 1. Rozličnost výsledků jsou způsobeny náchylností  $S_N2$  reakce na sterické interakce a selektivitou *N,N'*-alkylace. Objemné a rozvětvené řetězce vykazují nižší výtěžky než dlouhé lineární řetězce. Dalším faktorem je selektivita, jelikož vzniklá sůl DPP je ambidentního charakteru a substituce může probíhat jak na atom dusíku, tak kyslíku [145]. Příprava derivátu **D5** se od ostatních liší. Aby mohla být reakce úspěšně provedena, je nutná přítomnost látky 18-crown-6. Vychází to z povahy molekuly **A5**, která patří do kategorie látek zvané podandy, které jsou známé svoji komplexací

s kationty. Z toho důvodu reakce neprobíhá, jelikož ve formě komplexu s draselným iontem nemůže vstupovat do reakce. Molekula 18-crown-6 z kategorie crownů váže draselné ionty pevněji než podand **A5**, a tím umožňuje průběh reakce. Výsledné deriváty **D1-D5** byly přečištěny pomocí sloupcových chromatografií a rekrystalizací.

Jako první přístup pro přípravu polymerů byla vybrána *Stillova* reakce. Jak je psáno v kapitole 2.3.1 *Stilleova* reakce, do reakce vstupuje organocínatá sloučenina s halogenderivátem. Z tohoto důvodu bylo nutné syntetizovat dibromované deriváty DPP **D6** a **D7** vycházející z molekul **D1** a **D2**. Připraveny byly pouze tyto 2 deriváty, jelikož od přípravy polymerů tímto způsobem se upustilo, důvody viz kapitola 4.2 Příprava polymerů pomocí *Stilleovy* reakce.

Bromace molekul **D1** a **D2** probíhala pomocí činidla NBS v prostředí chloroformu a kyseliny octové v poměru 10:1. Do reakce vstupují **D1/D2**:NBS v molárním poměru 1,0:2,5, další podmínky a výtěžky jsou uvedeny v Tabulce 2. Opět se jedná o reakci  $S_E$  jako u předchozí bromace, a tudíž musí být znemožněn přístup světelného záření do reakční směsi. Bližší informace o těchto dvou reakcích jsou diskutovány v mé předešlé závěrečné práci [144].

Tabulka 2: Reakční podmínky a výtěžky bromací molekul **D1** a **D2**

DPP Derivát	Teplota [°C]	Čas [h]	Výtěžek [%]
<b>D6</b>	50	47	25,5
<b>D7</b>	50	70	24,6

Poslední syntézou v této podkapitole je příprava organocínatého intermediátu pro *Stilleovu* reakci a konkrétně byl vybrán (2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-fenylen)bis(trimethylcín) (**A11**). Jeho příprava je založena na reakci  $S_N2$  *p*-dibromtetrafluorbenzenu (**A10**) s bází *n*-BuLi za vzniku lithné sloučeniny a následné transmetalaci s  $(CH_3)_3SnCl$  za teploty  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  v prostředí THF. Po 20 h byla reakce ukončena a zpracována a surový produkt přečištěn rekrystalizací za zisku bílého krystalického materiálu. Bližší informace jsou opět v mé předešlé závěrečné práci [144].

Tabulka 3: Teploty tání připravených molekul

Molekula	Teplota tání [°C]
<b>A3</b>	> 400
<b>A5</b>	Kapalina
<b>A11</b>	112
<b>D1</b>	127
<b>D2</b>	327
<b>D3</b>	127
<b>D4</b>	125
<b>D5</b>	51
<b>D6</b>	139
<b>D7</b>	336

Všechny materiály připravené v této podkapitole byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, elementární analýzy a teploty tání. NMR spektroskopie potvrdila strukturu připravených materiálů, a to včetně nového v literatuře dosud nepopsaného DPP derivátu **D5**, jehož výsledné <sup>1</sup>H NMR spektrum je uvedeno v kapitole 8.2 NMR spektra, Obrázek 64. Velice zajímavé jsou rozdíly naměřených hodnot teplot tání připravených molekul, a to především mezi deriváty **D5**, **D2** a **D7**, viz Tabulka 3. Ze získaných hodnot je patrné, že přítomnost adamantylových skupin značně přispívá k mezimolekulovým interakcím a k výhodnému skládání molekul v prostoru, což lze pozorovat i na vysokých teplotách tání molekul **D2** a **D7** oproti DPP derivátům s alifatickými řetězci. Na druhou stranu molekula **D5** vykazuje značné snížení teploty tání na 51 °C, což je s vysokou pravděpodobností způsobeno sterickým bráněním způsobeným butyl-triethylglykolovými (butyl-TEG) řetězci, které na rozdíl od svých alifatických protějšků budou mít větší tendenci interagovat s DPP jádrem a svou přítomností bránit ostatním molekulám v zaujmutí stabilní pozice v krystalické mřížce. Tento fenomén je jasně pozorovatelný již u procesu krystalizace. Jestliže je taveninu molekuly **D5** zchlazena pod teplotu tuhnutí, tak trvá dlouhé minuty, než materiál zatuhne. Tato absence pevnosti v krystalické mřížce je jasně znát už při pohledu na samotný materiál, jelikož se jedná o sice pevný, ale voskovitý materiál. Pro popis termických vlastností a krystalinity by bylo nutné provést podrobnější studii pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), na kterou ale v rámci této práce bohužel nebyl prostor.

## 4.2 Příprava polymerů pomocí Stilleovy reakce

První přístup pro přípravu DPP polymerů byl pomocí *Stilleovy* reakce. Tímto mechanismem byly provedeny celkem 3 polymerace: 2krát pro přípravu polymeru **P2** a 1krát polymeru **P6**. Avšak ani u jedné z reakcí nebylo dosaženo uspokojivých výsledků.

Experimenty probíhaly následovně. Dibromované DPP deriváty **D6** a **D7** se účastnily reakce s komonomerním prekurzorem **A11** za přítomnosti katalyzátoru Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> v prostředí chlorbenzenu a za mikrovlnného ohřevu při 140 °C po dobu 2,5 h. Následně byla reakce zpracována, získané materiály byly přečištěny precipitací a výsledné polymery byly charakterizovány pomocí GPC analýzy. Experimentální přístup pro polymer **P2** se lišil v dávkování katalyzátoru (přístup A: všechny katalyzátor přidán najednou; přístup B: katalyzátor přidán postupně ve 3 dávkách s odstupem 25 minut). Molární poměry, výtěžky a výsledky GPC analýzy jsou uvedeny v následující Tabulce 4.

Tabulka 4: Podmínky a výsledky přípravy polymerů **P2** a **P6** pomocí *Stilleovy* reakce

Polymer	Molární poměr			Výtěžek [%]	M <sub>n</sub> [Da]	M <sub>w</sub> [Da]	D [-]	DP <sub>w</sub> [-]
	D6-D7	A11	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>					
<b>P2</b> – A	1,00	1,00	0,30	40,6	1 119	1 506	1,356	2,2
<b>P2</b> – B	1,00	1,00	0,30	51,4	1 087	1 523	1,402	2,3
<b>P6</b>	1,00	1,00	0,08	82,3	498	653	1,313	0,8

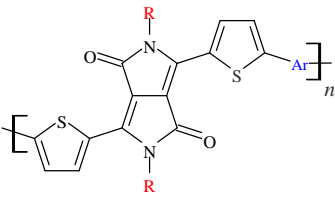
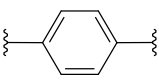
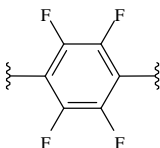
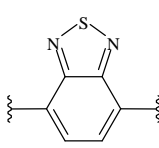
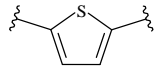
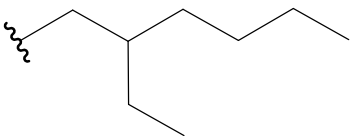
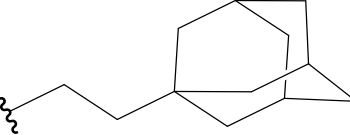
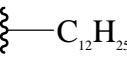
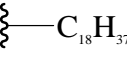
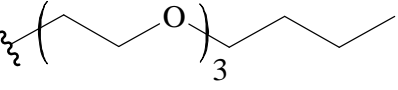
Výtěžky reakcí se nachází v rozmezí 40 až 82 %, což je obstojné, ale po provedení charakterizace pomocí GPC byly zjištěny velmi nízké stupně polymerace. Molekulové hmotnosti polymerů **P2** byly rovny M<sub>w</sub> = 1,5 kDa a **P6** M<sub>w</sub> = 0,65 kDa, což po přepočtu na

hmotnostně vážený průměrný stupeň polymerace ( $DP_w$ ) odpovídalo hodnotám  $\sim 2$  a  $\sim 1$ . To znamená, že frakce polymerů rozpustné v chloroformu obsahují maximálně dimery. Tato syntetická cesta využívající *Stilleovy* reakce k přípravě výsledných polymerů tak bohužel nebyla příliš úspěšná. Při zohlednění dalších faktorů, jakými jsou poměrně náročné podmínky na přípravu *Stilleových* cínatých intermediátů a jejich vysoká toxicita, bylo rozhodnuto tuto syntetickou cestu opustit a přejít na modernější, jednodušší a ekologicky přívětivější cestu přímé arylace.

### 4.3 Příprava polymerů pomocí přímé arylace

Příprava polymerů pomocí přímé arylace, jejíž mechanismus je vysvětlen v kapitole 2.3.3 Přímá arylace, je hlavní náplní této práce a věnuje se syntéze série 20 polymerů složených z kombinace 5 neaktivovaných DPP derivátů **D1** až **D5** a 4 aktivovaných dibromovaných komonomerních jednotek: 1,4-dibrombenzenu (**A12**), 1,4-dibrom-2,3,5,6-tetrafluorbenzenu (**A10**), 4,7-dibrom-2,1,3-benzothiadiazolu (**A13**) a 2,5-dibromthiofenu (**A14**).

Tabulka 5: Výtěžky přípravy polymerů pomocí přímé arylace, <sup>a</sup> nerozpustný podíl

		Ar			
					
R		<b>P1</b> 4,6 % (70,0 %) <sup>a</sup>	<b>P2</b> 23,3 % (0 %)	<b>P3</b> 5,6 % (9,9 %)	<b>P4</b> 49,0 % (4,8 %)
		<b>P5</b> 9,4 % (28,7 %)	<b>P6</b> 12,7 % (68,6 %)	<b>P7</b> 7,6 % (80,7 %)	<b>P8</b> 14,1 % (30,7 %)
		<b>P9</b> 10,0 % (47,0 %)	<b>P10</b> 32,8 % (0,1 %)	<b>P11</b> 9,8 % (51,0 %)	<b>P12</b> 39,6 % (0,9 %)
		<b>P13</b> 33,3 % (8,2 %)	<b>P14</b> 37,4 % (7,1 %)	<b>P15</b> 25,0 % (6,8 %)	<b>P16</b> 14,8 % (0 %)
		<b>P17</b> 39,8 % (14,2 %)	<b>P18</b> 41,4 % (0 %)	<b>P19</b> 12,0 % (22,5 %)	<b>P20</b> 73,0 % (0 %)

Všech 20 polymerů bylo připraveno podle stejného obecného postupu. Syntéza spočívala v reakci DPP derivátu, komonomerní jednotky, *Hermannova* katalyzátoru,  $P(o\text{-MeOPh})_3$ , PivOH a  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (molární poměr 1,00 : 1,00 : 0,02 : 0,04 : 1,00 : 3,00) v prostředí toluenu za

mikrovlňného ohřevu při 120 °C po dobu 2 hodin. Reakční směs byla následně zpracována a purifikována pomocí *Soxhletovy* extrakce sadou rozpouštědel. Nakonec byl finální polymer vymyt chloroformem a v patroně obvykle zůstal také nerozpustný podíl. Následující Tabulka 5 obsahuje výtěžky jednotlivých syntéz včetně nerozpustných podílů.

Skrz celou sérii se výtěžky různí od necelých 5 % do 73 %. To je způsobeno především odlišnou rozpustností polymerů, která závisí na volbě postranního řetězce, komonomerní jednotky a stupni polymerace. Obecně v průměru nejhorsích výsledků dosahují polymery obsahující adamantan (až 14 %, **P5-P8**), mají největší podíl nerozpustného podílu (až 81 %) a nejmenší DP<sub>w</sub> (až 2, viz Tabulka 6). Ten největší problém zde pravděpodobně hraje právě rozpustnost. Silné interakce adamantanů zmenšují mezimolekulové vzdálenosti v krystalu polymeru, což vzhledem k četnosti výskytu na jedné molekule a nasčítané síle nekovalentních interakcí mezi nimi, nejspíš vede k tomu případu, že rozpouštědlo už není schopné od sebe dva řetězce polymeru oddělit, když už se jednou spojí. Taktéž je možné, že ve 2D ploše do sebe řetězce polymeru zapadají tak, jako články zipu používané u oblečení. Potvrzení hypotézy by však vyžadovalo provedení krystalografické studie nerozpustných frakcí polymerů.

Trochu lepších výtěžků dosahovaly polymery obsahující krátký rozvětvený řetězec 2-ethylhexylu a lineárního středně dlouhého řetězce dodecylu. Ty se ale značně liší v závislosti na volbě komonomeru. Zatímco v přítomnosti benzenu a benzothiadiazolu nepřekročily výtěžky výsledných polymerů 6 (**P1, P3**), resp. 10 % (**P9, P11**), tak s tetrafluorbenzenem se pohybovaly okolo 23 (**P2**), resp. 33 % (**P10**) a největší výtěžky měly polymery obsahující thiofen a to přibližně 49 (**P4**), resp. 40 % (**P12**).

Pokud však byl přítomný dlouhý lineární řetězec oktadecyl, tak došlo k nečekanému zvratu, jelikož s thiofenem byl výtěžek polymeru nejnižší, necelých 15 % (**P16**), benzothiadiazolem 25 % (**P15**) a zbytek 33 % (**P13**) a 37 % (**P14**). Nejvyšší a zároveň trochu paradoxní pak byly výtěžky s butyl-TEG postranním řetězcem. Nečekaný byl propad výtěžku polymeru **P19** obsahující benzothiadiazol na 12 %, přičemž s thiofenem dosahoval 73 % (**P20**) a u zbytku aromatických komonomerů kolem 40 % (**P17, P18**). Vysvětlení, proč nastal takový propad ve výtěžku, a tedy i v rozpustnosti není znám, ale je možné, že nastala nekovalentní interakce mezi postranním řetězcem a benzothiadiazolem, čímž se omezila schopnost solvatace postranního řetězce. Pro určení vlivu rozpouštědla by však musela být provedena hlubší studie.

Zásadním problémem při zpracování byl nerozpustný produkt a jeho ztráty při *Soxhletově* extrakci. Purifikace polymeru byla prováděna pomocí extrakce v celulosových patronách. Během tohoto procesu docházelo k difuzi polymeru do patrony a k adsorpci na nají vlákna. Vzhledem k poměrně velkému povrchu patrony a malému množství polymeru pak docházelo ke ztrátám nerozpustného materiálu až v desítkách procent. Samotná přítomnost nerozpustného produktu se dá vysvětlit 2 hlavními příčinami. Vysoký polymerační stupeň a přítomnost defektů ve struktuře polymeru. Defekty, které mohou vznikat během procesu polymerace, jsou popsány v kapitole 2.3.3 Přímá arylace, přičemž největší váha se dá připsat defektům větvení polymerního řetězce, při kterých bude rozpustnost dramaticky klesat; a defektům koncových skupin, při kterých se na konci řetězce polymeru může nacházet například molekula rozpouštědla, což by zde konkrétně byl toluen. Nerozpustný polymer má minimální využití, jelikož se prakticky nedá charakterizovat běžně dostupnými metodami, a také není možná jeho zpracovatelnost v roztoku, umožňující uplatnění těchto materiálů v zařízeních organické

elektroniky. Z pohledu aplikace je právě zpracovatelnost v roztoku pro tyto materiály klíčová, jelikož polymery není možné aplikovat metodou napařování, která je zdaleka nejčastější pro malé molekuly.

Celkově pak v této syntetické sérii bylo připraveno 20 polymerů a 17 z nich (s výjimkou **P1**, **P3** a **P4**) je nových, dosud nepopsaných v odborné literatuře. Mnohé z připravených materiálů však mají zásadní problém s omezenou rozpustností v běžných organických rozpouštědlech. Z výsledků je patrné, že přítomnost dlouhých alifatických řetězců pomáhá zvýšit rozpustnost výsledných polymerů, a proto je vhodné vyzkoušet do budoucna kromě lineárních i rozvětvené řetězce. Dále bylo pozorováno, že rozpustnost zvyšují také řetězce obsahující heteroatomy, zde konkrétně kyslíku. Volba komonomeru pak na výtěžek polymerace nemá vždy stejný vliv, ale je závislá na konkrétním DPP derivátu. Obecně přítomnost thiofenu výtěžek ve většině případů nejvíce zvyšuje, naopak benzen a benzothiadiazolu snižuje.

#### 4.4 Charakterizace polymerů

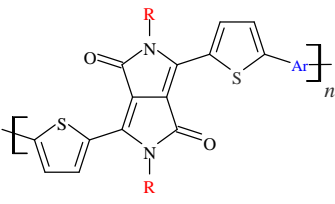
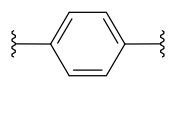
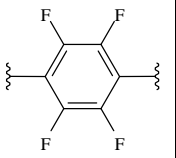
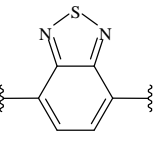
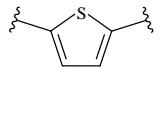
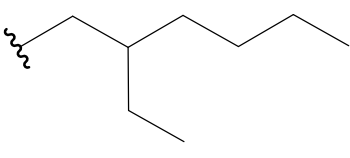
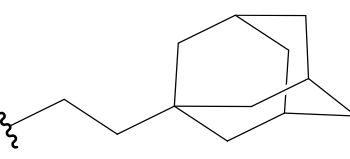
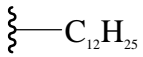
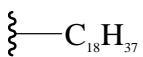
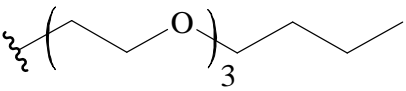
Připravené polymery byly z pohledu struktury analyzovány pomocí  $^1\text{H}$  NMR pro potvrzení struktury a GPC pro stanovení molekulové hmotnosti. Měření  $^1\text{H}$  NMR bylo prováděno v deuterovaném chloroformu s koncentrací polymeru  $\sim 1,5$  mg/ml za spolupráce s NMR oddělením MUNI v Brně, čímž jim tímto děkuji. Výsledná spektra jsou vyobrazena v kapitole 8.2 NMR spektra. Z nich je patrné, že polymerní materiály nemají vysokou intenzitu signálu, základní linie obsahuje v mnoha případech značný šum, pravděpodobně způsobený přítomností rozpouštědla, nečistot nebo vedlejších látek, které mohou interferovat s NMR signály a vytvářet pozorovaný šum. Dále jsou signály poměrně rozptýleny, což se u polymerů děje běžně. Může za to jejich komplexní struktura s různými funkčními skupinami a prostorovým uspořádáním výsledných polymerů. Z těchto důvodů pak některá spektra bylo obtížné vyhodnotit a nebylo možné identifikovat všechny protony.

Měření molekulových hmotností pomocí GPC bylo provedeno za  $23\text{ }^\circ\text{C}$  v chloroformu o koncentraci  $0,5$  mg/ml kolegy Ing. Silvestrem Figallou, Ph.D. a Ing. Vojtěchem Jaškem, čímž jim tímto děkuji. Výsledky stanovení jsou shrnuty v Tabulce 6 a jsou zde uvedeny střední početní molekulové hmotnosti ( $M_n$ ), střední hmotnostní molekulové hmotnosti ( $M_w$ ), index polydisperzity ( $D$ ) a hmotnostně vážený průměrný polymerační stupeň ( $DP_w = M_w/M_r$ ). Obecně se  $M_w$  pohybují v rozmezí od  $0,9$  do  $29,4$  kDa a polymeračním stupněm od  $1,3$  do  $33,2$ .

Nejhorší výsledky v této kategorii mají opět polymery obsahující adamantan s  $DP_w$  až  $2$  (**P5-P8**). Je pravděpodobné, že vzhledem k tomu, kolik nerozpustného materiálu bylo získáno, muselo dojít k určité formě nevratné krystalizace, jak už je psáno v kapitole 4.3 Příprava polymerů pomocí přímé arylace, Bohužel v pevné formě není možné stanovit molekulovou hmotnost materiálu. Další nevhodnou kombinací se ukázaly být polymery obsahující tetrafluorbenzenovou jednotku, které ani s jedním typem postranního řetězce nedosáhly na  $DP_w = 5$  (**P2**, **P6**, **P10**, **P14**, **P18**). Taktéž polymery ze skupiny ethylhexylu a dodecylu **P3** a **P11** s benzothiadiazolovým komonomerem měly  $DP_w$  do  $5$  a **P1** a **P9** s benzenem bezmála  $6$ . Zbýlých  $8$  připravených polymerů dosahovaly slibných výsledků s  $DP_w$  od  $11,4$  do  $33,2$ . Zde spadá série obsahující thiofenový komonomer **P4**, **P12**, **P16** a **P20**, butyl-TEG **P17** a **P19** a oktadecyl **P13** a **P15**. Nejdelšími polymery z celé práce jsou **P16** s  $DP_w = 33$  a **P20** s  $DP_w = 31$ . Obecně jsou nejdelšími polymery ty obsahující oktadecyl nebo

thiofenovou jednotku v dané sérii. Zajímavostí je, že ačkoliv se ukazuje trend, kdy benzothiadiazolové polymery jsou kratší než benzenové, tak zrovna u oktadecylu je výsledek opačný.

Tabulka 6: Výsledky GPC analýzy; <sup>a</sup>  $M_n$  [kDa], <sup>b</sup>  $M_w$  [kDa], <sup>c</sup>  $D$  [-], <sup>d</sup>  $DP_w$  [-]

		Ar			
					
<b>R</b>		<b>P1</b> 2,538 <sup>a</sup> 3,884 <sup>b</sup> 1,530 <sup>c</sup> 6,5 <sup>d</sup>	<b>P2</b> 2,111 2,911 1,379 4,3	<b>P3</b> 1,687 2,952 1,750 4,5	<b>P4</b> 3,461 8,080 2,335 13,4
		<b>P5</b> 0,672 0,897 1,333 1,3	<b>P6</b> 0,646 0,974 1,508 1,3	<b>P7</b> 0,748 1,010 1,351 1,3	<b>P8</b> 1,019 1,451 1,424 2,1
		<b>P9</b> 1,606 4,312 2,684 6,1	<b>P10</b> 1,655 1,800 1,087 2,3	<b>P11</b> 1,522 2,898 1,904 3,8	<b>P12</b> 3,797 11,777 3,101 16,4
		<b>P13</b> 4,506 16,450 3,651 18,7	<b>P14</b> 1,298 3,190 2,457 3,4	<b>P15</b> 2,061 25,090 12,180 26,8	<b>P16</b> 8,751 29,370 3,356 33,2
		<b>P17</b> 5,327 12,000 2,253 16,0	<b>P18</b> 2,730 3,512 1,286 4,3	<b>P19</b> 4,158 9,245 2,223 11,4	<b>P20</b> 5,588 23,550 4,215 31,1

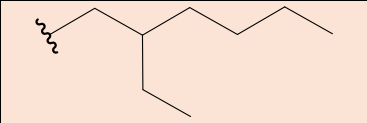
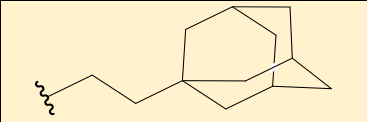
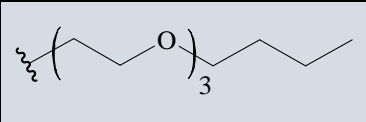
V této práci charakterizace připravených polymerů proběhla úspěšně, bohužel nerozpustné frakce nebylo možné charakterizovat. Čtyři syntetizované materiály obsahující adamantan měly rozpustné maximálně dimery, byly u nich však získány spousty nerozpustných podílů, u kterých nebylo možné polymerační stupeň stanovit. Další skupina látek byla tvořena 8 oligomery s  $DP_w$  od 2,3 do 6,5. A nakonec bylo získáno 8 výsledných polymerů s vysokou

hodnotou  $DP_w$  11,4 až 33,2, které by mohly být nejvhodnější pro praktické aplikace v organické elektronice.

#### 4.5 Optoelektrické vlastnosti polymerů

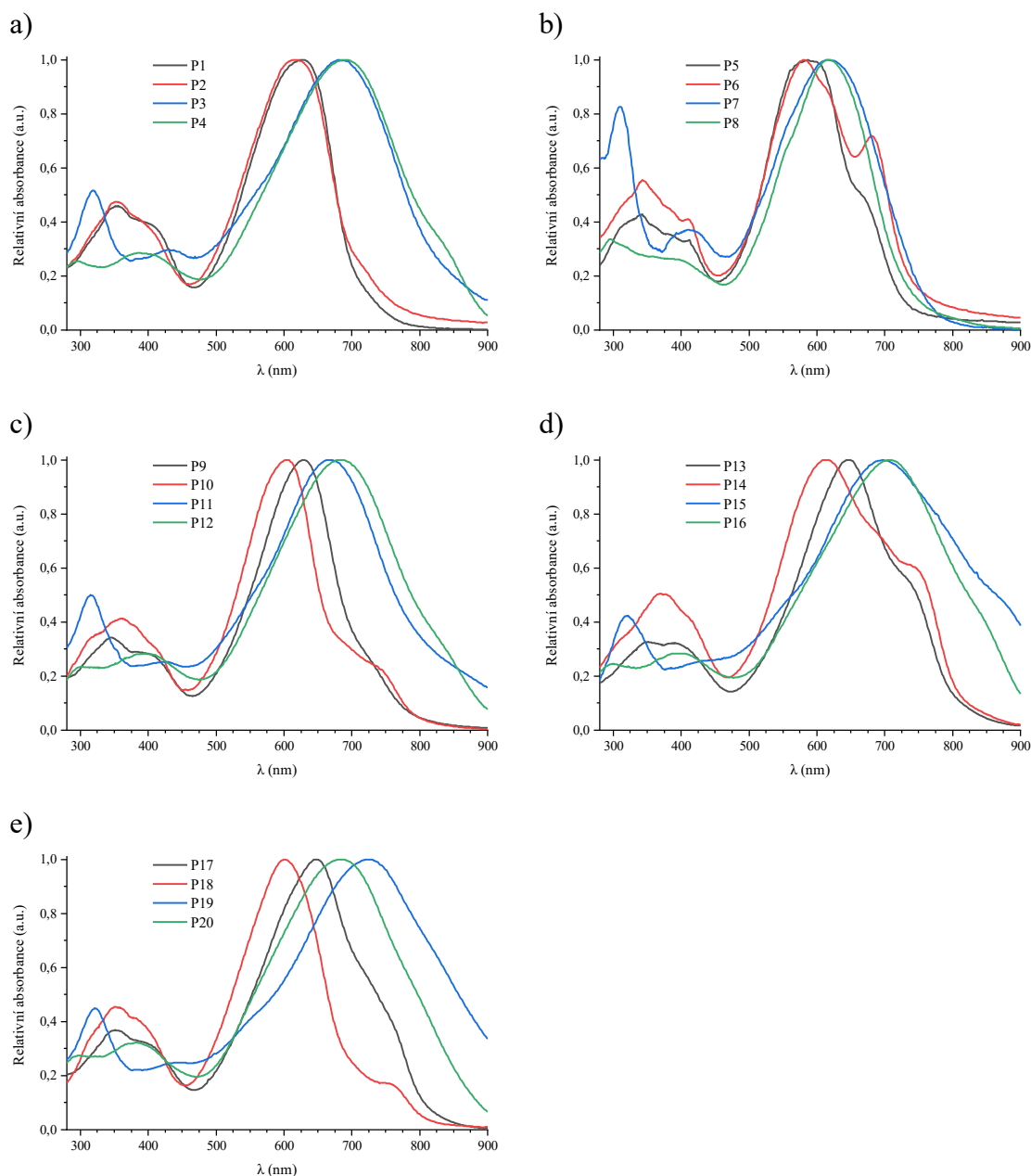
Celá připravená série polymerů byla analyzována pomocí absorpční UV-VIS spektroskopie ve spolupráci s kolegou Ing. Janem Truksou, Ph.D., čímž mu tímto děkuji. Pro měření absorpčních spekter v rozmezích 280-900 nm byly použity roztoky polymerů v chloroformu o koncentraci 12,5 mg/l s optickou délkou 1 cm. Celé spektrální záznamy jsou k nahlédnutí seřazené podle DPP derivátu (podle alkylového řetězce – po řádech v Tabulce 6) na Obrázku 62 a komonomeru (po sloupcích v Tabulce 6) na Obrázku 63. V Obrázku 62 jsou grafy rozřizené na 5 dílčích obrázků a)-e) podle rozdílných alkyl řetězců na DPP derivátu, přičemž v těchto dílčích obrázcích je porovnáván vliv komonomerní jednotky. Poté v Obrázku 63 jsou grafy rozřizené na 4 dílčí obrázky a)-d) podle komonomerních jednotek, a v jednotlivých obrázcích je porovnáván vliv alkylových řetězců. Vlnové délky maxima absorpce jsou uvedeny v Tabulce 7 zároveň se stupněm polymerace.

Tabulka 7: Maxima absorpce v roztoku  $CHCl_3$  a  $DP_w$

Alkyl	Polymer	$DP_w$ [-]	$\lambda_{MAX}$ [nm]	Polymer	$DP_w$ [-]	$\lambda_{MAX}$ [nm]
	<b>P1</b>	6,5	628	<b>P11</b>	3,8	669
	<b>P2</b>	4,3	617	<b>P12</b>	16,4	682
	<b>P3</b>	4,5	680	<b>P13</b>	18,7	645
	<b>P4</b>	13,4	689	<b>P14</b>	3,4	609
$\text{---C}_{12}\text{H}_{25}$	<b>P5</b>	1,3	587	<b>P15</b>	26,8	697
	<b>P6</b>	1,3	580	<b>P16</b>	33,2	705
$\text{---C}_{18}\text{H}_{37}$	<b>P7</b>	1,3	617	<b>P17</b>	16,0	648
	<b>P8</b>	2,1	616	<b>P18</b>	4,3	601
	<b>P9</b>	6,1	630	<b>P19*</b>	11,4	726
	<b>P10</b>	2,3	606	<b>P20*</b>	31,1	683

Při pohledu na spektra na Obrázku 63 je zjevně pozorovatelné, že oblast 280-460 nm silně závisí na zvoleném komonomeru, jelikož tvary a intenzity signálu jsou téměř identické, až na pár výjimek jako je například **P7** (Obrázek 63c), kde v oblasti okolo 300 a 400 nm dochází ke značné zesílení absorpce. Různé takové odchylky se nacházejí u všech materiálů obsahující adamantan (**P5-P8**). To může být způsobeno tím, že na rozdíl od ostatních se jedná o dimery. Taktéž zde lze pozorovat nejmenší  $\lambda_{MAX}$  v rozmezí 580-617 nm, což je také důvod proč na rozdíl od ostatních se tyto roztoky jeví fialové, zatím co ostatní jsou v různých odstínech modré.

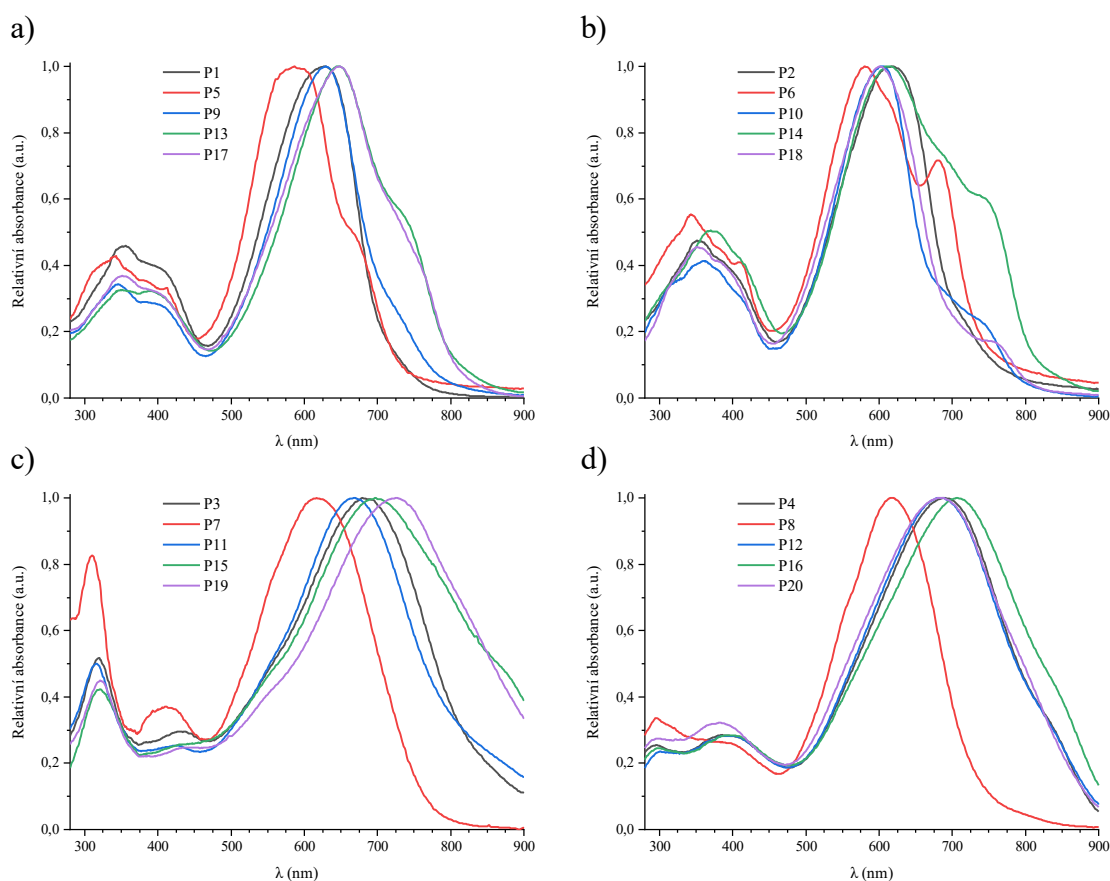
Pro všechna spektra je společný výrazný absorpční pás v oblasti nad přibližně 550 nm. S výjimkou thiofenových komonomerů je tvar pásu zřejmě ovlivněn typem použitého komonomeru. Například lze pozorovat nástup druhého absorpčního píku u tetrafluorbenzenových polymerů (Obrázek 62b), který může být produktem jiné konformace polymeru. Podobný jev se nachází i u samotných benzenových substituentů, kde se projevuje pouze jako rameno hlavního píku. Na základě dostupných informací však nelze posoudit, zda se nejedná pouze o excitaci do vyššího vibračního stavu, velikost absorpcí tomu však nenasvědčuje.



Obrázek 62: UV-VIS absorpční spektra polymerů pro jednotlivé DPP deriváty; a) D1, b) D2, c) D3, d) D4 a e) D5

U derivátů **P3-P19** (Obrázek 63c) dochází pouze k relativně pravidelnému červenému posunu a rozšíření absorpčního pásu – dokládá vliv více delokalizovaných elektronů z komonomeru a pravděpodobně méně uspořádané řetězce, více vibračních a rotačních stavů. Alkylový substituent ovlivňuje hlavně vlnovou délku absorpce. Výrazný modrý posun u adamantanových derivátů však může být způsoben velmi nízkým stupněm polymerace. Absorpční píky adamantylových derivátů jsou však nejužší, což může dokládat větší rigiditu molekuly, méně vibrací a rotací.

Poloha primárních píků se posouvá od menších k větším vlnovým délkám v pořadí tetrafluorbenzen, benzen, benzothiadiazol, thiofen. Výjimkou jsou u Obrázku 62b kde benzothiadiazol a thiofen mají stejné maximum z důsledku nízkého DPw, čímž se konjugace neprojeví, a u Obrázku 62e je maximum benzothiadiazolu dokonce níže položené. Srovnání molekul **P19** a **P20** je však složité vzhledem ke dvojnásobnému rozdílu délky řetězce – to může být celý důvod posunu. Vliv délky polymeru na spektrum lze pozorovat při porovnání Obrázku 63b a Obrázku 63c, kdy graf b) má téměř stejná maxima a délku řetězců, ale polymery v grafu c) s rozdílnou délkou řetězce mají rozdílnou polohu maxima i když změna polohy není proporcčně stejná pro různé DPP deriváty. Tento jev může být způsoben i efektem rozpouštědla. Studium těchto vlivů by mohlo být cílem další závěrečné práce.



Obrázek 63: UV-VIS absorpční spektra polymerů pro jednotlivé komonomery: a) **A12**, b) **A10**, c) **A13** a d) **A14**

Pomineme-li polymery obsahující adamantan, tak  $\lambda_{MAX}$  pro jednotlivé komonomery jsou dosti konzistentní: tetrafluorbenzen 601-617 nm, benzen 628-648 nm, benzothiadiazol 669-726 nm a thiofen 682-705 nm. Odtud lze vidět, že nejhorší výsledky vykazují polymery **P2**, **P10**, **P14** a **P18** viz Obrázek 63b. Příčinou této skutečnosti s velikou pravděpodobností je jejich  $DP_w$ , který se pohybuje v rozmezí 2,1 až 4,3. Přítomnost tetrafluorbenzenu musí napomáhat v rigidizaci polymeru (ale může se rigidizovat v nesprávné konformaci), jak bylo psáno v kapitole 2.3 Příprava OPP, čímž bohužel došlo k snížení rozpustnosti polymeru na tetramery, které se optickými vlastnostmi nemohou rovnat svým dlouhým protějškům, konjugace se u tetrameru téměř neprojeví v porovnání s 10-20 členným řetězcem. Další, tentokrát s trochu lepší spektrální odezvou jsou polymery **P1**, **P9**, **P13** a **P17** obsahující komonomer benzen. **P1** a **P9** vykazovaly nízkou rozpustnost a  $DP_w$  kolem 6. To znamená, že moc neodlišují od jich zmíněných a mají  $\lambda_{MAX}$  okolo 629 nm. Pro **P13** a **P17** došlo ke zlepšení  $DP_w$ , konkrétně 18,7 a 16,0. Téměř 3násobný  $DP_w$  posunul  $\lambda_{MAX}$  na hodnoty 645 a 648 nm, což dělá rozdíl o necelých 20 nm.

Lepších výsledků poté dosahují polymery s obsahem benzothiadiazolu a thiofenu, kde střední  $\lambda_{MAX}$  odpovídá  $\approx 690$  nm, a to v mezích 669-726 nm a 682-705 nm. Přítomnost thiofenu má větší konzistenci v  $\lambda_{MAX}$ , kde pro **P4**, **P12** a **P20** se pohybují kolem 682 nm. **P16** pak vybočuje z řady s  $\lambda_{MAX} = 705$  nm. Podíváme-li se, jak to souvisí s  $DP_w$ , tak pro **P4**, **P12**, **P16** a **P20** jsou 13,4, 16,4, 33,2 a 31,1. Což naznačuje, že pro **P20** je přítomná určitá anomálie\*, jelikož má  $\lambda_{MAX} = 683$  nm. Ta může být způsobena efektem rozpouštědla na glykolovaných postranních řetězcích namísto čistých alkylů.  $\lambda_{MAX}$  odpovídá úrovni **P4** a **P12**, i když **P20** má 2násobný  $DP_w$ . Poslední skupina polymeru obsahujících benzothiadiazol má větší rozptyl hodnot  $\lambda_{MAX}$  než ty předchozí, ale zato zde patří materiál **P19** s největší  $\lambda_{MAX}$  a vykazuje vysokou absorpci blízké IČ oblasti. V této kategorii jsou **P3**, **P11**, **P15** a **P19** s  $\lambda_{MAX}$  680, 669, 697 a 726 nm a  $DP_w$  4,5, 3,8, 26,8 a 11,4. Pro **P3**, **P11** a **P15** vypadají výsledky adekvátně, ale pro **P19** je zde anomálie\*, kde i přes nižší  $DP_w$  se ukázala vysoká  $\lambda_{MAX}$ . Kombinace butyl-TEGu a benzothiadiazolu musí být doprovázena nějakými speciálními synergickými interakcemi, které ji napomáhají tak dobrým výsledkům.

Výsledky UV-VIS spektroskopie krásně demonstrují jak se díky různé kombinaci postranních řetězců a komonomerů dá ladit absorpční spektrum materiálu a s tím související i spektrum emisní. Schopnost látky absorbovat a emitovat je důležitou vlastností pro fotoaktivních aplikací, ať už se jedná o využití v OLED, senzibilizátorech či další, viz kapitola 2.5 Využití DPP polymerů v organické fotoelektronice.

Vybraná sada 7 polymerů byla proměřena pro zjištění energie hladiny HOMO pomocí metody PESA a bylo provedeno absorpční měření tenkých vrstev pro stanovení hodnot zakázaného pásu a výpočtu energie hladiny LUMO. Tyto měření byla provedena kolegou Ing. Dominikem Veselým při jeho stáži na Oxfordské Univerzitě, čímž mu tímto děkuji. Tenké vrstvy byly připraveny pomocí metody rotačního lití (*spin coating*) při 1 000 RPM 40  $\mu$ l roztoku chloroformu o koncentraci 7 mg/ml na skleněný substrát o velikosti 20 na 20 mm o tloušťce 0,16-0,19 mm. Výsledky jeho měření jsou uvedeny v Tabulce 8 společně s porovnáním s naměřenými  $\lambda_{MAX}$  v roztoku chloroformu, jenž bylo uvedeno výše.

Pro měření byly vybrány polymery **P1**, **P4**, **P5**, **P8**, **P10**, **P12** a **P17**. Z PESA měření byly získány energie HOMO hladin, které se pohybovaly v rozmezí 5,13-5,44 eV. Dále bylo

provedeno měření absorpčních spekter a spočetly se energie zakázaných pásů ( $E_g$ ), 1,39-1,74 eV. Ze zjištěných informací se výpočtem zjistily energie hladin LUMO, 3,61-3,89 eV. Z pohledu  $E_g$  dopadly nejhůře dimery **P5** a **P8** (1,74 a 1,70 eV) s adamantanem, zatím co nejlépe dopadly polymery obsahující komonomer thiofen s velkým  $DP_w$  **P4** a **P12** (1,39 a 1,44 eV), u kterých jde pozorovat z měřené série nejnižší hodnoty energií HOMO 5,18 a 5,13 eV. Vzhledem k tak malému počtu proměřených polymerů, nejde vyvodit další závislosti.

Dalším pozorovatelným jevem je bathochromní posun  $\lambda_{MAX}$  tenké vrstvy oproti roztoku u všech vzorků kromě **P8**, kde zůstává téměř neměnná. Velikost posunu nabývá hodnot od 5 do 69 nm, přičemž nejvyšší posun má dimer **P5**, což bude způsobeno vlastností adamantanů, které zmenšují mezimolekulové vzdálenosti ve struktuře krystalu, díky nekovalentním interakcím mezi jednotkami adamantanu.

Stanovení energie HOMO a LUMO je důležité pro využití v organické elektronice a fotokatalytických aplikacích. I přes nemožnost provést měření na celé sérii polymerů jde jasně z výsledků pozorovat, že vhodnou kombinací postranního řetězce, komonomeru a stupně polymerace lze naladit výsledný materiál na požadované vlastnosti pro konkrétní aplikaci.

Tabulka 8: Výsledky měření optoelektrických vlastností z Oxfordu od Ing. Dominika Veselého;  $\lambda_{MAX}$  v roztoku a  $DP_w$  z Tabulky 7

Polymer	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$E_g$ [eV]	$\lambda_{max}$ ;Vrstva [nm]	$\lambda_{max}$ ;Roztok [nm]	$DP_w$ [-]
<b>P1</b>	5,29	3,64	1,65	636	628	6,5
<b>P4</b>	5,18	3,79	1,39	713	689	13,4
<b>P5</b>	5,40	3,66	1,74	656	587	1,3
<b>P8</b>	5,31	3,61	1,70	611	616	2,1
<b>P10</b>	5,44	3,89	1,55	611	606	2,3
<b>P12</b>	5,13	3,69	1,44	708	682	16,4
<b>P17</b>	5,32	3,79	1,53	680	648	4,3

#### 4.6 Test generace vodíku vybraných polymerů

Jednou z možných aplikací OPP je jejich využití v umělé fotosyntéze jako například k vývoji vodíku. Nad rámec této práce byl zahájen vývoj metodiky pro využití výše připravených polymerů jako fotokatalyzátoru pro vývoj vodíku, ve spolupráci s kolegyní Ing. Lucií Ivanovou, čímž jí tímto děkuji. Polymery na bázi DPP už byly úspěšně využity v této aplikaci, jak je psáno v kapitole 2.7.1 DPP polymery.

Tabulka 9: Výtěžky sorpce Pt na **P14** a **P20**

	$m_{P+Pt}$ [mg]	
	$K_2PtCl_4$	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$
<b>P14</b>	3,7	1,9
<b>P20</b>	3,0	2,6

V prvním kroku byla provedena sorpce Pt na polymery **P14** a **P20**, aby se získal polymer s 3,6% hm. obsahem Pt. Byla připravena disperze 5 mg polymeru ve směsi 3 ml destilované a 1 ml methanolu. Bylo přidáno 40  $\mu$ l 8,5 mg/ml vodného roztoku  $K_2PtCl_4$  a směs byla za míchání ozařována bílou LED diodou o výkonu 2,4 W po dobu 5 h. Poté byla disperze centrifugována a pevný podíl oddělen a usušen ve vakuové sušárně. Sorpce byla provedena ještě obdobným způsobem s 48  $\mu$ l 10 mg/ml vodného roztoku  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ . Výtěžky viz Tabulka 9. Centrifugace se ukazuje být dosti ztrátovou metodou separace při tak malých množstvích polymeru.

Druhým krokem byl samotný test generace vodíku. Připravený fotokatalyzátor byl dispergován za pomoci ultrazvuku ve 10 ml směsi destilované vody a triethanolaminu v poměru 5:1 a proběhlo probublávání dusíkem pro odstranění kyslíku z kapaliny a prostoru nad ní. Následovalo ozařování míchané disperze bílým světelným LED zdrojem o příkonu 2,4 W (zářivý tok  $8,32 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) a po 2 h bylo provedeno měření atmosféry nad disperzí pomocí GC s TCD detektorem. Z výsledků měření není možné určit, zdali je systém nefunkční nebo vyžaduje jinou konfiguraci měření. Do budoucna jsou plánovány rozsáhle optimalizace, například použití světelného zdroje s větším zářivým tokem. Celá metodologie je teprve ve vývoji a bude potřeba ještě hodně vývoje a optimalizace. Fotokatalytický vývoj vodíku je velice prestižní záležitostí a moderní svět se spoléhá na využití vodíku jako náhradu fosilních paliv.

## 5 ZÁVĚR

První část této diplomové práce je věnovaná literární rešerši popisující polymery na bázi organických pigmentů (OPP), jejich přípravy, charakterizace a využití jako fotoaktivních látek se zaměřením na umělou fotosyntézu. Organické pigmenty už dávno nejsou jenom materiály potřebné pro výrobu barev, ale již dlouhá léta hrají zásadní roli ve vývoji moderní elektroniky, fotokatalyzátorů a fotosenzibilizátorů. Neustále se hledají nové materiály, které ve všech ohledech předčí ty staré a jedinečnou možností, jak toho dosáhnout, je polymerové inženýrství. OPP nabízí pokročilé polovodičové vlastnosti a možnosti uplatnění v širokém spektru aplikací. Jejich příprava ovšem vyžaduje důkladné plánování struktury výsledného polymeru pro dosažení cíleného výsledku. Hlavní kroky syntézy OPP zahrnují volbu pigmentu, inženýrství postranních řetězců a přípravu základního konjugovaného skeletu, čímž se otevírají dveře pro vznik nekonečného množství nových materiálů. Přípravu OPP lze realizovat různými syntetickými mechanismy, ale nejmodernějším přístupem je využití přímé arylace, která na rozdíl od ostatních dosud hojně využívaných přístupů nevyžaduje speciální intermediáty na bázi organokovových sloučenin, což má pozitivní ekologický i ekonomický dopad.

Využití OPP ve fotoaktivních aplikacích je sice poměrně čerstvé, ale o to horlivěji se žene kupředu. Studie se zaměřují na vývoj vodíku, kyslíku, methanu, redukce CO<sub>2</sub> či polovodičových fotorezistů, přičemž mnohé je ještě neobjeveno. Nadějnými materiály se ukazují být polymery na bázi diketopyrrolopyrrolů (DPP), a právě i proto se experimentální část této diplomové práce zaměřovala na přípravu, charakterizaci, stanovení základních optoelektrických vlastností a potencionální využití takových polymerů.

Cílená série 20 polymerů byla založena na 5 derivátech DPP a 4 komonomerních aromatických jednotkách. Prvním krokem byla syntéza skeletu thienyl-DPP (**A3**). *N,N'*-alkylované deriváty DPP byly vybrány tak, aby byly co nejrůznorodější, tudíž obsahovaly krátký rozvětvený (2-ethylhexyl), objemný (2-ethyladamantyl), dva lineární různě dlouhé (dodecyl a oktadecyl) a řetězec obsahující heteroatomy kyslíku (butyl-TEG). Pro přípravu derivátů byly potřeba alkylační činidla **A5** až **A9**. Látky **A6** až **A9** byly komerčně pořízeny, ale molekulu **A5** bylo nutno připravit bromací butyl-triethylenglykolu (**A4**) pomocí NBS. Následnou *N,N'*-alkylací byly připraveny deriváty **D1** až **D5**. Derivát **D5** obsahující butyl-TEG řetězce je nová, dosud nepopsaná molekula a vyznačuje se velice nízkou teplotou tání 51 °C.

Jelikož původní myšlenka byla připravit polymery pomocí *Stilleovy* reakce, tak byly ještě připraveny dibromované deriváty **D6** a **D7** bromací **D1** a **D2** za využití NBS. V neposlední řadě byl připraven *Stilleův* organocinátý intermediát **A11**. S využitím **D6**, **D7** a **A11** byly připraveny polymery **P2** a **P6**. Bohužel, ani při snaze optimalizovat dávkování katalyzátoru se nepovedlo připravit polymery s polymeračním stupněm (DP<sub>w</sub>) větší než ≈2 a ≈1. Z důvodu nízkého DP<sub>w</sub> a náročné přípravy intermediátů se změnil syntetický přístup na přímou arylaci.

Finální série 20 polymerů **P1** až **P20** byla připravena za využití DPP alkylovaných derivátů **D1** až **D5** a komonomerů benzenu, tetrafluorbenzenu, benzothiadiazolu a thiofenu. Kromě **P1**, **P3** a **P4** se jedná o nové, dosud v odborné literatuře nepopsané molekuly. Téměř všechny připravené polymery obsahovaly nerozpustný podíl, který není možné analyzovat, přičemž tento podíl u materiálů obsahujících adamantan byl až 80 % teoretického výtěžku. To ukazuje na značný problém s rozpustností těchto polymerů, prakticky znemožňující jejich následnou

aplikaci. Původ nerozpustné frakce pravděpodobně vychází z vysokého stupně polymerace, anebo z defektů přítomných na řetězci polymeru.

Přípravené polymery vykazovaly  $DP_w$  v rozmezí od 1,3 do 33,2. Z GPC analýzy jednotlivých polymerů vyplývá, že přítomnost adamantanu silně snižuje rozpustnost, když jejich rozpustné frakce obsahovaly pouze dimery. Dále přítomnost tetrafluorbenzenu taktéž snižovala rozpustnost a  $DP_w$  nepřesahovala 5. Nejlepší  $DP_w$  měly dlouhý postranní řetězec oktadekan a polární řetězec butyl-TEG, oba s thiofenovou komonomerní jednotku. Díky tomu dosahovaly polymery **P16** a **P20** nejvyšších hodnot  $DP_w$  a to 33,2 a 31,1.

Za pomoci UV-VIS spektroskopie byly proměřeny absorpční spektra, kdy vlnové délky maxima absorbance ( $\lambda_{MAX}$ ) se v celé sérii pohybovaly mezi 580 až 726 nm. Tvar spektra je silně ovlivněn jednotkou komonomeru, avšak rozdílný postranní řetězec a polymerační stupeň také způsobují změny poloh  $\lambda_{MAX}$ . Dimery s ethyladamantylem měly nejnižší  $\lambda_{MAX}$  okolo 600 nm, zatímco **P16** a **P19** vykazovaly nejvyšší  $\lambda_{MAX} = 705$  a 726 nm s poměrně výraznou absorpcí v blízké infračervené oblasti.

Pro vybraných 7 polymerů bylo metodou PESA provedeno stanovení energetických hladin HOMO, které se pohybovaly v rozmezí 5,13-5,44 eV. Dále bylo provedeno měření absorpčních spekter, na základě nichž byly spočteny energie zakázaných pásů ( $E_g$ ), jejichž hodnoty byly stanoveny 1,39-1,74 eV. Ze zjištěných informací se výpočtem zjistily také energie hladin LUMO, které vyšly v rozmezí 3,61-3,89 eV. Z pohledu  $E_g$  ho měly největší dimery **P5** a **P8** (1,74 a 1,70 eV) s adamantanem, zatím co neužší ho měly polymery obsahující komonomer thiofen s velkým  $DP_w$  **P4** a **P12** (1,39 a 1,44 eV), u kterých jde pozorovat z měřené série nejnižší hodnoty energií HOMO 5,18 a 5,13 eV.

Posledním měřením byl test generace vodíku polymerů **P14** a **P20**. Metodologie tohoto měření je teprve ve vývoji a nepodařilo se při testu prokazatelně detekovat vznikající vodík. Na vině mohou být zdroj světla s nízkým zářivým tokem, konfigurace měření či nevhodně připravená katalytická disperze.

Jelikož mnohé z připravených výsledných polymerů vykazovaly poměrně omezenou rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech, znemožňující nebo velmi omezující jejich následnou charakterizaci i aplikaci, bude velmi žádoucí se v dalším výzkumu zaměřit na strukturní modifikace pro zvýšení rozpustnosti vhodnou volbou postranních řetězců, popřípadě jejich přidání i na jiné pozice molekuly polymeru. Následně provést studii vlivu délky řetězce polymeru a efektu rozpouštědla na optické vlastnosti. Dále charakter nerozpustných podílů by měl být do budoucna jasně vysvětlen. Jsou-li způsobeny defekty, bude potřeba optimalizovat reakční podmínky, aby k těmto defektům nedocházelo. Pro zjištění plného aplikačního potenciálu připravených materiálů, a to nejen v oblasti fotokatalyzátorů a fotosenzitizátorů, ale také v zařízeních typu OFET nebo OLED, bude nutné získané polymery dále charakterizovat z pohledu optoelektrických vlastností, zejména stanovením pohyblivostí nosičů náboje v OFET zařízeních a HOMO/LUMO hladin u zbývajících zástupců série.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *World Economic Outlook, January 2023 Update*. online. 1. INTERNATIONAL MONETARY FUND, 2023. ISBN 9798400232244. Dostupné z: <https://doi.org/10.5089/9798400232244.081>. [cit. 2024-03-22].
- [2] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC), (ed.). *Climate Change 2022 - Mitigation of Climate Change*. online. 1. Cambridge University Press, 2023. ISBN 9781009157926. Dostupné z: <https://doi.org/10.1017/9781009157926>. [cit. 2024-03-22].
- [3] *Global Renewables Outlook: Energy transformation 2050*. online. Edition: 2020. IRENA, 2020. ISBN 978-92-9260-238-3. Dostupné z: <https://www.irena.org/publications/2020/Apr/Global-Renewables-Outlook-2020>. [cit. 2024-03-22].
- [4] *Renewables 2022: Analysis and forecast to 2027*. online. Ver. 1. Paris: IEA, 2022. Dostupné z: <https://www.iea.org/reports/renewables-2022/executive-summary>. [cit. 2024-03-22].
- [5] THOUBBORON, Kerry. The advantages and disadvantages of renewable energy. online. In: *EnergySage*. 2022. Dostupné z: <https://www.energysage.com/about-clean-energy/advantages-and-disadvantages-of-renewable-energy/>. [cit. 2024-03-22].
- [6] HUBER, George W.; IBORRA, Sara a CORMA, Avelino. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. online. *Chemical Reviews*. 2006, roč. 106, č. 9, s. 4044-4098. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cr068360d>. [cit. 2024-03-22].
- [7] ADEN, A; RUTH, M; IBSEN, K; JECHURA, J; NEEVES, K et al. Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover. *National Renewable Energy Laboratory*. 2002, s. 1-154. Dostupné z: <https://doi.org/10.2172/15001119>.
- [8] MA, Fangrui a HANNA, Milford A. Biodiesel production: a review | Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1. online. *Bioresource Technology*. 1999, roč. 70, č. 1, s. 1-15. ISSN 09608524. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5). [cit. 2024-03-22].
- [9] HUBER, George W. a DUMESIC, James A. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. online. *Catalysis Today*. 2006, roč. 111, č. 1-2, s. 119-132. ISSN 09205861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.010>. [cit. 2024-03-22].
- [10] MILNE, T A; EVANS, R J a ABATZAGLOU, N. Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion: Their Nature, Formation, and Conversion. *National Renewable Energy Laboratory*. 1998, s. 1-204. Dostupné z: <https://doi.org/10.2172/3726>.
- [11] ZHU, Jing; HU, Liangsheng; ZHAO, Pengxiang; LEE, Lawrence Yoon Suk a WONG, Kwok-Yin. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. online. *Chemical Reviews*. 2020, roč. 120, č. 2, s. 851-918. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00248>. [cit. 2024-03-22].

- [12] GUST, Devens; MOORE, Thomas A. a MOORE, Ana L. Solar Fuels via Artificial Photosynthesis. online. *Accounts of Chemical Research*. 2009, roč. 42, č. 12, s. 1890-1898. ISSN 0001-4842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ar900209b>. [cit. 2024-03-22].
- [13] ALSTRUM-ACEVEDO, James H.; BRENNAMAN, M. Kyle a MEYER, Thomas J. Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis. 2. online. *Inorganic Chemistry*. 2005, roč. 44, č. 20, s. 6802-6827. ISSN 0020-1669. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ic050904r>. [cit. 2024-03-22].
- [14] DIAO, Ruimin; YE, Haonan; YANG, Zhicheng; ZHANG, Shicong; KONG, Kangyi et al. Significant improvement of photocatalytic hydrogen evolution of diketopyrrolopyrrole-based donor–acceptor conjugated polymers through side-chain engineering. online. *Polymer Chemistry*. 2019, roč. 10, č. 47, s. 6473-6480. ISSN 1759-9954. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C9PY01404G>. [cit. 2024-03-22].
- [15] JIAO, Zhengxu; WANG, Jintao; LI, Zhanfeng; TIAN, Yue; LIU, Baoyou et al. Synergetic Effects of Random Copolymerization/Backbone Fluorination and Heterojunction of Terpolymer/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Enhance Photocatalytic Hydrogen Evolution. online. *Solar RRL*. 2022, roč. 6, č. 12, s. 1-11. ISSN 2367-198X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/solr.202200664>. [cit. 2024-03-22].
- [16] SHANTHARAJA, ; GIDDAERAPPA, ; SAJJAN, Veeresh A. a LOKESH, Koodlur Sannegowda. Polymeric cobalt phthalocyanine on nickel foam as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023, roč. 48, č. 92, s. 35850-35861. ISSN 03603199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.023>. [cit. 2024-03-24].
- [17] OCUANE, Neidy; GE, Yulu; SANDOVAL-PAUKER, Christian a VILLAGRÁN, Dino. Bifunctional porphyrin-based metal–organic polymers for electrochemical water splitting. online. *Dalton Transactions*. 2024, roč. 53, č. 5, s. 2306-2317. ISSN 1477-9226. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D3DT03371F>. [cit. 2024-03-24].
- [18] ORNA, Mary Virginia a FONTANI, Marco. The Modernity of Ancient Pigments: A Historical Approach. online. *Colorants*. 2022, roč. 1, č. 3, s. 307-346. ISSN 2079-6447. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/colorants1030019>. [cit. 2024-03-24].
- [19] GSÄNGER, Marcel; BIALAS, David; HUANG, Lizhen; STOLTE, Matthias a WÜRTHNER, Frank. Organic Semiconductors based on Dyes and Color Pigments. online. *Advanced Materials*. 2016, roč. 28, č. 19, s. 3615-3645. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201505440>. [cit. 2024-03-24].
- [20] SANCHEZ, Clément; BELLEVILLE, Philippe; POPALL, Michael a NICOLE, Lionel. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. online. *Chemical Society Reviews*. 2011, roč. 40, č. 2, s. 696-753. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c0cs00136h>. [cit. 2024-03-24].
- [21] ZHANG, Xiaojie; JIN, Zhiliang; LI, Yuexiang; LI, Shuben a LU, Gongxuan. Photosensitized reduction of water to hydrogen using novel Maya blue-like organic–inorganic hybrid material. online. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, roč. 333, č. 1, s. 285-293. ISSN 00219797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.013>. [cit. 2024-03-24].
- [22] CHRISTIE, Robert. *Colour Chemistry (2nd Edition)*. 2nd edition. La Vergne: Royal Society of Chemistry, 2015. ISBN 9781849733281.

- [23] GŁOWACKI, Eric Daniel; VOSS, Gundula a SARICIFTCI, Niyazi Serdar. 25th Anniversary Article: Progress in Chemistry and Applications of Functional Indigos for Organic Electronics. online. *Advanced Materials*. 2013, roč. 25, č. 47, s. 6783-6800. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201302652>. [cit. 2024-03-24].
- [24] YLIKUNNARI, Mari; VÄLIMÄKI, Marja; VÄISÄNEN, Kaisa-Leena; KRAFT, Thomas M; SLIZ, Rafal et al. Flexible OPV modules for highly efficient indoor applications. online. *Flexible and Printed Electronics*. 2020, roč. 5, č. 1, s. 1-8. ISSN 2058-8585. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/2058-8585/ab6e73>. [cit. 2024-03-24].
- [25] REN, Maosheng; SWEELSEN, Jörgen; GROSSIORD, Nadia; GORTER, Harrie; EGGENHUISEN, Tamara Marijke et al. Inkjet Printing Technology for OPV Applications. online. *Journal of Imaging Science and Technology*. 2012, roč. 56, č. 4, s. 40504-1-40504-5. ISSN 1943-3522. Dostupné z: <https://doi.org/10.2352/J.ImagingSci.Technol.2012.56.4.040504>. [cit. 2024-03-24].
- [26] GKIKA, Despina A.; LADOMENOU, Kalliopi; BOUOUDINA, Mohamed; MITROPOULOS, Athanasios C. a KYZAS, George Z. Adsorption and photocatalytic applications of porphyrin-based materials for environmental separation processes: A review. online. *Science of The Total Environment*. 2024, roč. 908, č. 168293, s. 1-25. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168293>. [cit. 2024-03-24].
- [27] LIU, Xinman; WANG, Zhiqiang; FENG, Shufan; ZHANG, Xiaolong; XU, Huihui et al. Covalent Amide Bonding Interaction and  $\pi$ - $\pi$  Stacking Constructed Carboxyl-Functionalized Diketopyrrolopyrrole Heterojunctions with Promoted Photocatalysis Performance. online. *Macromolecules*. 2023, roč. 56, č. 20, s. 8275-8289. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c01496>. [cit. 2024-03-24].
- [28] DING, Li; YU, Zi-Di; WANG, Xiao-Ye; YAO, Ze-Fan; LU, Yang et al. Polymer Semiconductors: Synthesis, Processing, and Applications. online. *Chemical Reviews*. 2023, roč. 123, č. 12, s. 7421-7497. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00696>. [cit. 2024-03-24].
- [29] K, Namsheer a ROUT, Chandra Sekhar. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. online. *RSC Advances*. 2021, roč. 11, č. 10, s. 5659-5697. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D0RA07800J>. [cit. 2024-03-24].
- [30] LI, Yuning; SONAR, Prashant; MURPHY, Lianne a HONG, Wei. High mobility diketopyrrolopyrrole (DPP)-based organic semiconductor materials for organic thin film transistors and photovoltaics. online. *Energy & Environmental Science*. 2013, roč. 6, č. 6, s. 1684-1710. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c3ee00015j>. [cit. 2022-01-05].
- [31] KOLACZKOWSKI, Matthew A. a LIU, Yi. Functional Organic Semiconductors Based on Bay-Annulated Indigo (BAI). online. *The Chemical Record*. 2019, roč. 19, č. 6, s. 1062-1077. ISSN 1527-8999. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/tcr.201800159>. [cit. 2024-03-24].
- [32] LEI, Ting; WANG, Jie-Yu a PEI, Jian. Design, Synthesis, and Structure-Property Relationships of Isoindigo-Based Conjugated Polymers. online. *Accounts of Chemical Research*. 2014, roč. 47, č. 4, s. 1117-1126. ISSN 0001-4842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ar400254j>. [cit. 2024-03-24].

- [33] ZHAN, Xiaowei; FACCHETTI, Antonio; BARLOW, Stephen; MARKS, Tobin J.; RATNER, Mark A. et al. Rylene and Related Diimides for Organic Electronics. online. *Advanced Materials*. 2011, roč. 23, č. 2, s. 268-284. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201001402>. [cit. 2024-03-24].
- [34] DENG, Zhifeng; AI, Taotao; LI, Rui; YUAN, Wei; ZHANG, Kaili et al. Conjugated Polymers Containing Building Blocks 1,3,4,6-Tetraarylpyrrolo[3,2-b]pyrrole-2,5-dione (isoDPP), Benzodipyrrolidone (BDP) or Naphthodipyrrolidone (NDP): A Review. online. *Polymers*. 2019, roč. 11, č. 10, s. 1-22. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym11101683>. [cit. 2024-03-24].
- [35] KIM, Doo Hun; JEON, Sung Jae; HAN, Yong Woon; KIM, Young Hoon; YANG, Nam Gyu et al. Design and synthesis of the quinacridone-based donor polymers for application to organic solar cells. online. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021, roč. 101, s. 135-143. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.020>. [cit. 2024-03-24].
- [36] SCHNEIDER, Julia A. a PEREPICHKA, Dmitrii F. 1. Design Principles for Organic Semiconductors. online. In: VAN DE VEN, Theodorus a SOLDERA, Armand (ed.). *Advanced Materials*. Ver. 1. De Gruyter, 2019, s. 1-50. ISBN 9783110537734. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/9783110537734-001>. [cit. 2024-03-24].
- [37] PIZZOFERRATO, R.; BERLIOCCHI, M.; DI CARLO, A.; LUGLI, P.; VENANZI, M. et al. Improvement of the Extended One-Pot (EOP) Procedure To Form Poly(aryleneethynylene)s and Investigation of Their Electrical and Optical Properties. online. *Macromolecules*. 2003, roč. 36, č. 7, s. 2215-2223. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma0216829>. [cit. 2024-03-25].
- [38] JACKSON, Nicholas E.; SAVOIE, Brett M.; KOHLSTEDT, Kevin L.; OLVERA DE LA CRUZ, Monica; SCHATZ, George C. et al. Controlling Conformations of Conjugated Polymers and Small Molecules: The Role of Nonbonding Interactions. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2013, roč. 135, č. 28, s. 10475-10483. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja403667s>. [cit. 2024-03-24].
- [39] YUM, Seungjib; AN, Tae Kyu; WANG, Xiaowei; LEE, Wonho; UDDIN, Mohammad Afsar et al. Benzotriazole-Containing Planar Conjugated Polymers with Noncovalent Conformational Locks for Thermally Stable and Efficient Polymer Field-Effect Transistors. online. *Chemistry of Materials*. 2014, roč. 26, č. 6, s. 2147-2154. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cm4042346>. [cit. 2024-03-24].
- [40] KOVALENKO, Alexander; YUMUSAK, Cigdem; HEINRICHOVA, Patricie; STRITESKY, Stanislav; FEKETE, Ladislav et al. Adamantane substitutions: a path to high-performing, soluble, versatile and sustainable organic semiconducting materials. online. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017, roč. 5, č. 19, s. 4716-4723. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C6TC05076J>. [cit. 2022-04-03].
- [41] SAKAMOTO, Youichi; SUZUKI, Toshiyasu; KOBAYASHI, Masafumi; GAO, Yuan; FUKAI, Yasushi et al. Perfluoropentacene: High-Performance p-n Junctions and Complementary Circuits with Pentacene. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2004, roč. 126, č. 26, s. 8138-8140. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja0476258>. [cit. 2024-03-24].

- [42] LI, Yuning; SONAR, Prashant; SINGH, Samarendra P.; SOH, Mui Siang; VAN MEURS, Martin et al. Annealing-Free High-Mobility Diketopyrrolopyrrole–Quaterthiophene Copolymer for Solution-Processed Organic Thin Film Transistors. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2011, roč. 133, č. 7, s. 2198-2204. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja1085996>. [cit. 2024-03-24].
- [43] CUI, Weibin; YUEN, Jonathan a WUDL, Fred. Benzodipyrrolidones and Their Polymers. online. *Macromolecules*. 2011, roč. 44, č. 20, s. 7869-7873. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma2017293>. [cit. 2024-03-24].
- [44] WANG, Kai; HUANG, Jing; KO, Jieun; LEONG, Wei Lin a WANG, Mingfeng. Direct arylation polymerization toward ultra-low bandgap poly(thienoisindigo- alt -diketopyrrolepyrrole) conjugated polymers: The effect of  $\beta$ -protection on the polymerization and properties of the polymers. online. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2017, roč. 55, č. 19, s. 3205-3213. ISSN 0887-624X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pola.28658>. [cit. 2024-03-24].
- [45] LENZ, Robert W. In memory of John Kenneth Stille. online. *Macromolecules*. 1990, roč. 23, č. 9, s. 2417-2418. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma00211a001>. [cit. 2024-03-25].
- [46] STILLE, John K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles[New Synthetic Methods(58)]. online. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1986, roč. 25, č. 6, s. 508-524. ISSN 0570-0833. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.198605081>. [cit. 2022-04-10].
- [47] AZARIAN, Davoud; DUA, Sujan S.; EABORN, Colin a WALTON, David R.M. Reactions of organic halides with R<sub>3</sub>MMR<sub>3</sub> compounds (M = Si, Ge, Sn) in the presence of tetrakis(triarylphosphine)palladium. online. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1976, roč. 117, č. 3, s. 55-57. ISSN 0022328X. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)91902-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)91902-8). [cit. 2024-03-25].
- [48] KOSUGI, Masanori; SHIMIZU, Yutaka a MIGITA, Toshihiko. ALKYLATION, ARYLATION, AND VINYLATION OF ACYL CHLORIDES BY MEANS OF ORGANOTIN COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF CATALYTIC AMOUNTS OF TETRAKIS(TRIPHENYLPHOSPHINE)PALLADIUM(O). online. *Chemistry Letters*. 1977, roč. 6, č. 12, s. 1423-1424. ISSN 0366-7022. Dostupné z: <https://doi.org/10.1246/cl.1977.1423>. [cit. 2024-03-25].
- [49] MILSTEIN, D. a STILLE, J. K. Palladium-catalyzed coupling of tetraorganotin compounds with aryl and benzyl halides. Synthetic utility and mechanism. online. *Journal of the American Chemical Society*. 1979, roč. 101, č. 17, s. 4992-4998. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja00511a032>. [cit. 2024-03-25].
- [50] ZHENG, Tianyue; SCHNEIDER, Alexander M. a YU, Luping. Stille Polycondensation: A Versatile Synthetic Approach to Functional Polymers. online. In: LECLERC, Mario a MORIN, Jean-Francois (ed.). *Synthetic Methods for Conjugated Polymers and Carbon Materials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017, s. 1-58. ISBN 9783527695959. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9783527695959.ch1>. [cit. 2022-04-10].
- [51] ESPINET, Pablo a ECHAVARREN, Antonio M. The Mechanisms of the Stille Reaction. online. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004, roč. 43, č. 36, s. 4704-4734. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.200300638>. [cit. 2024-03-25].

- [52] PÉREZ-TEMPRANO, Mónica H.; GALLEGGO, Ana M.; CASARES, Juan A. a ESPINET, Pablo. Stille Coupling of Alkynyl Stannane and Aryl Iodide, a Many-Pathways Reaction: The Importance of Isomerization. online. *Organometallics*. 2011, roč. 30, č. 3, s. 611-617. ISSN 0276-7333. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/om100978w>. [cit. 2024-03-25].
- [53] GARCÍA-MELCHOR, Max; BRAGA, Atualpa A. C.; LLEDÓS, Agustí; UJAQUE, Gregori a MASERAS, Feliu. Computational Perspective on Pd-Catalyzed C–C Cross-Coupling Reaction Mechanisms. online. *Accounts of Chemical Research*. 2013, roč. 46, č. 11, s. 2626-2634. ISSN 0001-4842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ar400080r>. [cit. 2024-03-25].
- [54] GILLIE, Arlene a STILLE, J. K. Mechanisms of 1,1-reductive elimination from palladium. online. *Journal of the American Chemical Society*. 1980, roč. 102, č. 15, s. 4933-4941. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja00535a018>. [cit. 2024-03-25].
- [55] LIU, Qian; BOTTLE, Steven E. a SONAR, Prashant. Developments of Diketopyrrolopyrrole-Dye-Based Organic Semiconductors for a Wide Range of Applications in Electronics. online. *Advanced Materials*. 2020, roč. 32, č. 4. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201903882>. [cit. 2022-04-03].
- [56] *Sigma-Aldrich*. online. 2024. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/search/stannane?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=stannane&type=product>. [cit. 2024-03-25].
- [57] ZHAN, Xiaowei; TAN, Zhan'ao; DOMERCQ, Benoit; AN, Zesheng; ZHANG, Xuan et al. A High-Mobility Electron-Transport Polymer with Broad Absorption and Its Use in Field-Effect Transistors and All-Polymer Solar Cells. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2007, roč. 129, č. 23, s. 7246-7247. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja071760d>. [cit. 2024-03-25].
- [58] SUZUKI, Akira. Organoborane coupling reactions (Suzuki coupling). online. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*. 2004, roč. 80, č. 8, s. 359-371. ISSN 0386-2208. Dostupné z: <https://doi.org/10.2183/pjab.80.359>. [cit. 2024-03-25].
- [59] MIYAURA, N.; YANAGI, T. a SUZUKI, A. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases. online. *Synthetic Communications*. 2006, roč. 11, č. 7, s. 513-519. ISSN 0039-7911. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00397918108063618>. [cit. 2024-03-25].
- [60] ALIPRANTIS, Antonios O. a CANARY, James W. Observation of Catalytic Intermediates in the Suzuki Reaction by Electrospray Mass Spectrometry. online. *Journal of the American Chemical Society*. 1994, roč. 116, č. 15, s. 6985-6986. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja00094a083>. [cit. 2024-03-25].
- [61] STILLE, John K. a LAU, Kreisler S. Y. Mechanisms of oxidative addition of organic halides to Group 8 transition-metal complexes. online. *Accounts of Chemical Research*. 1977, roč. 10, č. 12, s. 434-442. ISSN 0001-4842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ar50120a002>. [cit. 2024-03-25].
- [62] CASADO, Arturo L. a ESPINET, Pablo. On the Configuration Resulting from Oxidative Addition of RX to Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and the Mechanism of the cis-to-trans Isomerization of [PdRX(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] Complexes (R = Aryl, X = Halide). online. *Organometallics*. 1998, roč. 17, č. 5, s. 954-959. ISSN 0276-7333. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/om9709502>. [cit. 2024-03-25].

- [63] THOMAS, Andy A. a DENMARK, Scott E. Pre-transmetalation intermediates in the Suzuki-Miyaura reaction revealed: The missing link. online. *Science*. 2016, roč. 352, č. 6283, s. 329-332. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1126/science.aad6981>. [cit. 2024-03-25].
- [64] RIDGWAY, Brian H. a WOERPEL, K. A. Transmetalation of Alkylboranes to Palladium in the Suzuki Coupling Reaction Proceeds with Retention of Stereochemistry. online. *The Journal of Organic Chemistry*. 1998, roč. 63, č. 3, s. 458-460. ISSN 0022-3263. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jo970803d>. [cit. 2024-03-25].
- [65] KRISHNA, Anurag; LUNCHEV, Andrey V. a GRIMSDALE, Andrew C. Suzuki Polycondensation. online. In: LECLERC, Mario a MORIN, Jean-Francois (ed.). *Synthetic Methods for Conjugated Polymers and Carbon Materials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017, s. 59-95. ISBN 9783527695959. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9783527695959.ch2>. [cit. 2022-04-10].
- [66] BARDER, Timothy E.; WALKER, Shawn D.; MARTINELLI, Joseph R. a BUCHWALD, Stephen L. Catalysts for Suzuki–Miyaura Coupling Processes: Scope and Studies of the Effect of Ligand Structure. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, roč. 127, č. 13, s. 4685-4696. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja042491j>. [cit. 2024-03-25].
- [67] FITTON, P. a RICK, E.A. The addition of aryl halides to tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0). online. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1971, roč. 28, č. 2, s. 287-291. ISSN 0022328X. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)84578-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)84578-7). [cit. 2024-03-25].
- [68] PAUL, Susmita; ISLAM, Md. Mominul a ISLAM, Sk. Manirul. Suzuki–Miyaura reaction by heterogeneously supported Pd in water: recent studies. online. *RSC Advances*. 2015, roč. 5, č. 53, s. 42193-42221. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C4RA17308B>. [cit. 2024-03-25].
- [69] SONAR, Prashant; SINGH, Samarendra P.; LI, Yuning; SOH, Mui Siang a DODABALAPUR, Ananth. A Low-Bandgap Diketopyrrolopyrrole-Benzothiadiazole-Based Copolymer for High-Mobility Ambipolar Organic Thin-Film Transistors. online. *Advanced Materials*. 2010, roč. 22, č. 47, s. 5409-5413. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201002973>. [cit. 2024-03-25].
- [70] GOBALASINGHAM, Nimal S. a THOMPSON, Barry C. Direct arylation polymerization: A guide to optimal conditions for effective conjugated polymers. online. *Progress in Polymer Science*. 2018, roč. 83, č. , s. 135-201. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.002>. [cit. 2024-03-25].
- [71] CAMPEAU, Louis-Charles a FAGNOU, Keith. Palladium-catalyzed direct arylation of simple arenes in synthesis of biaryl molecules. online. *Chemical Communications*. 2006, roč. 2006, č. 12, s. 1253-1264. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/b515481m>. [cit. 2024-03-25].
- [72] ALBERICO, Dino; SCOTT, Mark E. a LAUTENS, Mark. Aryl–Aryl Bond Formation by Transition-Metal-Catalyzed Direct Arylation. online. *Chemical Reviews*. 2007, roč. 107, č. 1, s. 174-238. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cr0509760>. [cit. 2024-03-25].

- [73] SE'VIGNON, Marc; PAPILLON, Julien; SCHULZ, Emmanuelle a LEMAIRE, Marc. New synthetic method for the polymerization of alkylthiophenes. online. *Tetrahedron Letters*. 1999, roč. 40, č. 32, s. 5873-5876. ISSN 00404039. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)01164-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)01164-8). [cit. 2024-03-25].
- [74] KUMAR, Anshu a KUMAR, Anil. Single step reductive polymerization of functional 3,4-propylenedioxythiophenes via direct C–H arylation catalyzed by palladium acetate. online. *Polym. Chem.* 2010, roč. 1, č. 3, s. 286-288. ISSN 1759-9954. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/B9PY00265K>. [cit. 2024-03-25].
- [75] WANG, Qifeng; TAKITA, Ryo; KIKUZAKI, Yuuta a OZAWA, Fumiyuki. Palladium-Catalyzed Dehydrohalogenative Polycondensation of 2-Bromo-3-hexylthiophene: An Efficient Approach to Head-to-Tail Poly(3-hexylthiophene). online. *Journal of the American Chemical Society*. 2010, roč. 132, č. 33, s. 11420-11421. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja105767z>. [cit. 2024-03-25].
- [76] CHUA, Ming Hui; PNG, Zhuang Mao; ZHU, Qiang a XU, Jianwei. Synthesis of Conjugated Polymers via Transition Metal Catalysed C–H Bond Activation. online. *Chemistry – An Asian Journal*. 2021, roč. 16, č. 19, s. 2896-2919. ISSN 1861-4728. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/asia.202100749>. [cit. 2022-04-10].
- [77] WAKIOKA, Masayuki; NAKAMURA, Yuki; WANG, Qifeng a OZAWA, Fumiyuki. Direct Arylation of 2-Methylthiophene with Isolated [PdAr( $\mu$ -O 2 CR)(PPh 3 )] n Complexes: Kinetics and Mechanism. online. *Organometallics*. 2012, roč. 31, č. 13, s. 4810-4816. ISSN 0276-7333. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/om300367k>. [cit. 2024-03-25].
- [78] LAVENOT, L.; GOZZI, C.; ILG, K.; ORLOVA, I.; PENALVA, V. et al. Extension of the Heck reaction to the arylation of activated thiophenes. online. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1998, roč. 567, č. 1-2, s. 49-55. ISSN 0022328X. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(98\)00667-6](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(98)00667-6). [cit. 2024-03-25].
- [79] RUDENKO, Andrey E. a THOMPSON, Barry C. Optimization of direct arylation polymerization (DARp) through the identification and control of defects in polymer structure. online. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2015, roč. 53, č. 2, s. 135-147. ISSN 0887-624X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pola.27279>. [cit. 2024-03-25].
- [80] SCHIEFER, Daniel; KOMBER, Hartmut; MUGWANGA KEHEZE, Fanuel; KUNZ, Susanna; HANSELMANN, Ralf et al. Poly(3-(2,5-dioctylphenyl)thiophene) Synthesized by Direct Arylation Polycondensation: End Groups, Defects, and Crystallinity. online. *Macromolecules*. 2016, roč. 49, č. 19, s. 7230-7237. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01795>. [cit. 2024-03-26].
- [81] MATSIDIK, Rukiya; KOMBER, Hartmut a SOMMER, Michael. Rational Use of Aromatic Solvents for Direct Arylation Polycondensation: C–H Reactivity versus Solvent Quality. online. *ACS Macro Letters*. 2015, roč. 4, č. 12, s. 1346-1350. ISSN 2161-1653. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00783>. [cit. 2024-03-26].
- [82] LU, Wei; KUWABARA, Junpei a KANBARA, Takaki. Polycondensation of Dibromofluorene Analogues with Tetrafluorobenzene via Direct Arylation. online. *Macromolecules*. 2011, roč. 44, č. 6, s. 1252-1255. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma1028517>. [cit. 2024-03-26].

- [83] HOMYAK, Patrick D.; LIU, Yao; HARRIS, Jared D.; LIU, Feng; CARTER, Kenneth R. et al. Systematic Fluorination of P3HT: Synthesis of P(3HT-co-3H4FT)s by Direct Arylation Polymerization, Characterization, and Device Performance in OPVs. online. *Macromolecules*. 2016, roč. 49, č. 8, s. 3028-3037. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00386>. [cit. 2024-03-26].
- [84] KUWABARA, Junpei; YASUDA, Takeshi; CHOI, Seong Jib; LU, Wei; YAMAZAKI, Koutarou et al. Direct Arylation Polycondensation: A Promising Method for the Synthesis of Highly Pure, High-Molecular-Weight Conjugated Polymers Needed for Improving the Performance of Organic Photovoltaics. online. *Advanced Functional Materials*. 2014, roč. 24, č. 21, s. 3226-3233. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.201302851>. [cit. 2024-03-26].
- [85] WANG, Kai; WANG, Guojie a WANG, Mingfeng. Balanced Ambipolar Poly(diketopyrrolopyrrole-alt-tetrafluorobenzene) Semiconducting Polymers Synthesized via Direct Arylation Polymerization. online. *Macromolecular Rapid Communications*. 2015, roč. 36, č. 24, s. 2162-2170. ISSN 1022-1336. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/marc.201500377>. [cit. 2024-03-26].
- [86] STRIEGEL, André M. Size-Exclusion Chromatography: A Twenty-First Century Perspective. online. *Chromatographia*. 2022, roč. 85, č. 4, s. 307-313. ISSN 0009-5893. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10337-022-04143-1>. [cit. 2024-03-26].
- [87] STRIEGEL, André M.; YAU, Wallace W.; KIRKLAND, Joseph J. a BLY, Donald D. *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*. online. 2. Wiley, 2009. ISBN 9780471201724. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9780470442876>. [cit. 2024-03-26].
- [88] HOFMANN, Andreas a CLOKIE, Samuel (ed.). *Wilson and Walker's Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology*. online. 8. ed. Cambridge University Press, 2018. ISBN 9781107162273. Dostupné z: <https://doi.org/10.1017/9781107162273>. [cit. 2024-03-26].
- [89] BLOCH, F.; HANSEN, W. W. a PACKARD, Martin. Nuclear Induction. online. *Physical Review*. 1946, roč. 69, č. 3-4, s. 127-127. ISSN 0031-899X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.69.127>. [cit. 2024-03-26].
- [90] PURCELL, E. M.; TORREY, H. C. a POUND, R. V. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. online. *Physical Review*. 1946, roč. 69, č. 1-2, s. 37-38. ISSN 0031-899X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.69.37>. [cit. 2024-03-26].
- [91] ERNST, R. R. a ANDERSON, W. A. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance. online. *Review of Scientific Instruments*. 1966, roč. 37, č. 1, s. 93-102. ISSN 0034-6748. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1719961>. [cit. 2024-03-26].
- [92] JEENER, J. Pulse pair techniques in high resolution NMR. *Ampere International Summer School II, Basko Polje, Yugoslavia*. 1971.
- [93] ANDREW, E. R.; BRADBURY, A. a EADES, R. G. Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed. online. *Nature*. 1958, roč. 182, č. 4650, s. 1659-1659. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/1821659a0>. [cit. 2024-03-26].
- [94] SERBER, Zach a DÖTSCH, Volker. In-Cell NMR Spectroscopy. online. *Biochemistry*. 2001, roč. 40, č. 48, s. 14317-14323. ISSN 0006-2960. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/bi011751w>. [cit. 2024-03-26].

- [95] BERTINI, Ivano; MOLINARI, Henriette a NICCOLAI, Neri. *NMR and biomolecular structure*. 1. Weinheim: VCH, 1991. ISBN 3-527-28222-X.
- [96] EDWARDS, Alison A. a ALEXANDER, Bruce D. UV-Visible Absorption Spectroscopy, Organic Applications. online. In: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 1. Elsevier, 2017, s. 511-519. ISBN 9780128032244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00013-3>. [cit. 2024-03-26].
- [97] COLE, Kenneth a LEVINE, Barry S. Ultraviolet-Visible Spectrophotometry. online. In: LEVINE, Barry S. a KERRIGAN, SARAH (ed.). *Principles of Forensic Toxicology*. 1. Cham: Springer International Publishing, 2020, s. 127-134. ISBN 978-3-030-42916-4. Dostupné z: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-42917-1\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-030-42917-1_10). [cit. 2024-03-26].
- [98] SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J. a CROUCH, S.R. *Principles of Instrumental Analysis*. 1. Cengage Learning, 2017. ISBN 9781337468039. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=D13EDQAAQBAJ>.
- [99] CHU, Qinghui a PANG, Yi. Molecular Aggregation of Poly[(1,3-phenyleneethynylene)-*alt*-oligo(2,5-dialkoxy-1,4-phenyleneethynylene)]: Effects of Solvent, Temperature, and Polymer Conformation. online. *Macromolecules*. 2003, roč. 36, č. 12, s. 4614-4618. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma034449z>. [cit. 2024-03-26].
- [100] SILVA-BUZANELLO, Rosana Aparecida da; FERRO, Ana Caroline; BONA, Evandro; CARDOZO-FILHO, Lúcio; ARAÚJO, Pedro Henrique Hermes de et al. Validation of an Ultraviolet-visible (UV-Vis) technique for the quantitative determination of curcumin in poly(l-lactic acid) nanoparticles. online. *Food Chemistry*. 2015, roč. 172, č. , s. 99-104. ISSN 03088146. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.016>. [cit. 2024-03-26].
- [101] MALINAUSKAS, Albertas a HOLZE, Rudolf. In situ UV-VIS spectroelectrochemical study of polyaniline degradation. online. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999, roč. 73, č. 2, s. 287-294. ISSN 0021-8995. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990711\)73:2287::AID-APP153.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990711)73:2287::AID-APP153.0.CO;2-S). [cit. 2024-03-26].
- [102] RAJA, Tanzeela N. a BROUWER, Albert M. Fluorescence Spectroscopy in Polymer Science. online. In: DEMCHENKO, Alexander P. (ed.). *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology III*. 1. Springer Series on Fluorescence. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, s. 91-117. ISBN 978-3-642-18034-7. Dostupné z: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-18035-4\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-18035-4_3). [cit. 2024-03-26].
- [103] SALMERON, M a SCHLOGL, R. Ambient pressure photoelectron spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology. online. *Surface Science Reports*. 2008, roč. 63, č. 4, s. 169-199. ISSN 01675729. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.01.001>. [cit. 2024-03-26].
- [104] HÜFNER, Stefan. *Photoelectron Spectroscopy*. online. 3rd ed. Advanced Texts in Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. ISBN 978-3-642-07520-9. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09280-4>. [cit. 2024-03-26].
- [105] LOCHBRUNNER, S; LARSEN, J.J; SHAFFER, J.P; SCHMITT, M; SCHULTZ, T et al. Methods and applications of femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy. online. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2000, roč. 112, č. 1-3, s. 183-198. ISSN 03682048. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(00\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(00)00212-7). [cit. 2024-03-26].

- [106] HEINZE, Jürgen. Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”. New Analytical Methods (25). online. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1984, roč. 23, č. 11, s. 831-847. ISSN 0570-0833. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.198408313>. [cit. 2024-03-26].
- [107] SAVÉANT, Jean-Michel. *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*. online. 1. Wiley, 2006. ISBN 9780471445739. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/0471758078>. [cit. 2024-03-26].
- [108] ELGRISHI, Noémie; ROUNTREE, Kelley J.; MCCARTHY, Brian D.; ROUNTREE, Eric S.; EISENHART, Thomas T. et al. A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. online. *Journal of Chemical Education*. 2018, roč. 95, č. 2, s. 197-206. ISSN 0021-9584. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>. [cit. 2024-03-26].
- [109] TSUMURA, A.; KOEZUKA, H. a ANDO, T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. online. *Applied Physics Letters*. 1986, roč. 49, č. 18, s. 1210-1212. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.97417>. [cit. 2024-03-26].
- [110] WENG, Yun; YU, Zhaohui; WU, Ti; LIANG, Lijuan a LIU, Shengzhen. Recent progress in stretchable organic field-effect transistors: key materials, fabrication and applications. online. *New Journal of Chemistry*. 2023, roč. 47, č. 11, s. 5086-5109. ISSN 1144-0546. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D2NJ06190B>. [cit. 2024-04-21].
- [111] NEWMAN, Christopher R.; FRISBIE, C. Daniel; DA SILVA FILHO, Demetrio A.; BRÉDAS, Jean-Luc; EWBank, Paul C. et al. Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors. online. *Chemistry of Materials*. 2004, roč. 16, č. 23, s. 4436-4451. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cm049391x>. [cit. 2024-03-26].
- [112] KOKIL, Akshay; YANG, Ke a KUMAR, Jayant. Techniques for characterization of charge carrier mobility in organic semiconductors. online. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2012, roč. 50, č. 15, s. 1130-1144. ISSN 0887-6266. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/polb.23103>. [cit. 2024-03-26].
- [113] Schematic of the OFETs geometry. online. In: *University of Cagliari*. 2024. Dostupné z: <https://sites.unica.it/dealab/organic-field-effect-transistors-ofets/>. [cit. 2024-04-21].
- [114] CHANG, Chih-Yu; WU, Kuan-Si a CHANG, Chun-Ya. N-Type Conjugated Polymer as Multi-Functional Interfacial Layer for High-Performance and Ultra-Stable Self-Powered Photodetectors Based on Perovskite Nanowires. online. *Advanced Functional Materials*. 2022, roč. 32, č. 8, s. 1-13. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.202108356>. [cit. 2024-04-21].
- [115] LIU, Yanwei; ZHAO, Zhiyuan; ZHU, Mingliang; HUANG, Xin; WEI, Xiaofang et al. Realizing Diketopyrrolopyrrole Polymer-Based Uniform Large-Area Transistors for Active Circuit via Protonic Acid Mediated Molecular Self-Assembly. online. *Advanced Electronic Materials*. 2022, roč. 8, č. 2, s. 1-9. ISSN 2199-160X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/aelm.202100881>. [cit. 2024-04-21].
- [116] KRANTHIRAJA, Kakaraparthi; MUROTANI, Kazuharu; HAMADA, Fumiya a SAEKI, Akinori. Diketopyrrolopyrrole-Based Chlorinated Bithiophene Polymers for Organic Solar Cells: Effect of Thiophene or Pyridine Flank. online. *ACS Applied Electronic Materials*. 2022, roč. 4, č. 4, s. 2086-2094. ISSN 2637-6113. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00239>. [cit. 2024-04-21].

- [117] JIANG, Wenlin; YU, Xiaobo; LI, Cheng; ZHANG, Xisha; ZHANG, Guanxin et al. Fluoro-substituted DPP-bisthiophene conjugated polymer with azides in the side chains as ambipolar semiconductor and photoresist. online. *Science China Chemistry*. 2022, roč. 65, č. 9, s. 1791-1797. ISSN 1674-7291. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11426-022-1279-x>. [cit. 2024-04-21].
- [118] LI, Yanping; ZHOU, Hong; ZHANG, Jihui; CUI, Bo a FANG, Yishan. Determination of nitrite in food based on its sensitizing effect on cathodic electrochemiluminescence of conductive PTH-DPP films. online. *Food Chemistry*. 2022, roč. 397, č. 15, s. 1-8. ISSN 03088146. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133760>. [cit. 2024-04-21].
- [119] ZHOU, Yuan; WANG, Qian; GUO, Pengzhi; YOU, Xiaoqing; LI, Xianzheng et al. Highly Sensitive Broad Light Response Organic Photodetectors from Pyrrolo[3,4- c ]pyrrole-1,4-dione-Based Conjugated Polymer with Noncovalent Conformational Locks. online. *ACS Applied Electronic Materials*. 2022, roč. 4, č. 9, s. 4396-4405. ISSN 2637-6113. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00657>. [cit. 2024-04-21].
- [120] SIRRINGHAUS, Henning. 25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon. online. *Advanced Materials*. 2014, roč. 26, č. 9, s. 1319-1335. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201304346>. [cit. 2024-04-21].
- [121] FREUDENBERG, Jan; JÄNSCH, Daniel; HINKEL, Felix a BUNZ, Uwe H. F. Immobilization Strategies for Organic Semiconducting Conjugated Polymers. online. *Chemical Reviews*. 2018, roč. 118, č. 11, s. 5598-5689. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00063>. [cit. 2024-04-21].
- [122] SINGHAL, G. S.; RENGER, G.; SOPORY, S. K.; IRRGANG, K.-D. a GOVINDJEE, (ed.). *Concepts in Photobiology*. online. 1. Dordrecht: Springer Netherlands, 1999. ISBN 978-94-010-6026-4. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-94-011-4832-0>. [cit. 2024-04-03].
- [123] FAJRINA, Nur a TAHIR, Muhammad. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019, roč. 44, č. 2, s. 540-577. ISSN 03603199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>. [cit. 2024-04-03].
- [124] HOUSE, Ralph L.; IHA, Neyde Yukie Murakami; COPPO, Rodolfo L.; ALIBABAEI, Leila; SHERMAN, Benjamin D. et al. Artificial photosynthesis: Where are we now? Where can we go?. online. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2015, roč. 25, č. , s. 32-45. ISSN 13895567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.002>. [cit. 2024-04-03].
- [125] MEYER, Thomas J. Chemical approaches to artificial photosynthesis. online. *Accounts of Chemical Research*. 1989, roč. 22, č. 5, s. 163-170. ISSN 0001-4842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ar00161a001>. [cit. 2024-04-03].
- [126] JIANG, Xiao; NIE, Xiaowa; GUO, Xinwen; SONG, Chunshan a CHEN, Jingguang G. Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis. online. *Chemical Reviews*. 2020, roč. 120, č. 15, s. 7984-8034. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723>. [cit. 2024-04-03].

- [127] JIANG, Chaoran; MONIZ, Savio J. A.; WANG, Aiqin; ZHANG, Tao a TANG, Junwang. Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges. online. *Chemical Society Reviews*. 2017, roč. 46, č. 15, s. 4645-4660. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C6CS00306K>. [cit. 2024-04-03].
- [128] ZHANG, Mi; LU, Meng; LANG, Zhong-Ling; LIU, Jiang; LIU, Ming et al. Semiconductor/Covalent-Organic-Framework Z-Scheme Heterojunctions for Artificial Photosynthesis. online. *Angewandte Chemie International Edition*. 2020, roč. 59, č. 16, s. 6500-6506. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.202000929>. [cit. 2024-04-03].
- [129] ABAS, Naeem; KALAIR, Esmat; KALAIR, Anam; HASAN, Qadeer ul a KHAN, Nasrullah. Nature inspired artificial photosynthesis technologies for hydrogen production: Barriers and challenges. online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020, roč. 45, č. 41, s. 20787-20799. ISSN 03603199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.010>. [cit. 2024-04-03].
- [130] KIM, Dohyung; SAKIMOTO, Kelsey K.; HONG, Dachao a YANG, Peidong. Artificial Photosynthesis for Sustainable Fuel and Chemical Production. online. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015, roč. 54, č. 11, s. 3259-3266. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.201409116>. [cit. 2024-04-03].
- [131] ZANG, Shaohong; ZHANG, Guigang; YANG, Pengju; ZHENG, Dandan a WANG, Xinchun. Polymeric Donor–Acceptor Heterostructures for Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution without Using Pt Cocatalysts. online. *Chemistry – A European Journal*. 2019, roč. 25, č. 24, s. 6102-6107. ISSN 0947-6539. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/chem.201900414>. [cit. 2024-04-08].
- [132] CARR, Cody R.; KOENIG, Josh D. B.; GRANT, Michael J.; PIERS, Warren E. a WELCH, Gregory C. Boosting CO<sub>2</sub>-to-CO evolution using a bimetallic diketopyrrolopyrrole tethered rhenium bipyridine catalyst. online. *Catalysis Science & Technology*. 2022, roč. 12, č. 21, s. 6427-6436. ISSN 2044-4753. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D2CY01453J>. [cit. 2024-04-03].
- [133] ZHANG, Siquan; WANG, Shengyao; GUO, Liping; CHEN, Hao; TAN, Bien et al. An artificial photosynthesis system comprising a covalent triazine framework as an electron relay facilitator for photochemical carbon dioxide reduction. online. *Journal of Materials Chemistry C*. 2020, roč. 8, č. 1, s. 192-200. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C9TC05297F>. [cit. 2024-04-08].
- [134] GUO, Yulai; CHEN, Shengtao; LI, Xinming; XIAO, Jiangrong; LI, Renjie et al. Fabrication of copper porphyrin-ruthenium pincer complex coupled polymer/Cs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> Z-scheme composite photocatalyst for highly efficient CO<sub>2</sub> conversion. online. *Applied Surface Science*. 2024, roč. 657, č. 1, s. 1-12. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159798>. [cit. 2024-04-08].
- [135] ZHONG, Wanfu; SA, Rongjian; LI, Liuyi; HE, Yajun; LI, Lingyun et al. A Covalent Organic Framework Bearing Single Ni Sites as a Synergistic Photocatalyst for Selective Photoreduction of CO<sub>2</sub> to CO. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2019, roč. 141, č. 18, s. 7615-7621. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02997>. [cit. 2024-04-08].

- [136] FANG, Zhi-Bin; LIU, Ting-Ting; LIU, Junxue; JIN, Shengye; WU, Xin-Ping et al. Boosting Interfacial Charge-Transfer Kinetics for Efficient Overall CO<sub>2</sub> Photoreduction via Rational Design of Coordination Spheres on Metal–Organic Frameworks. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2020, roč. 142, č. 28, s. 12515-12523. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05530>. [cit. 2024-04-08].
- [137] HUERTA-FLORES, Ali M.; BENGASI, Giuseppe; BABA, Kamal a BOSCHER, Nicolas D. Fused Porphyrin Thin Films as Heterogeneous Visible-Light Active Photocatalysts with Well-Defined Active Metal Sites for Hydrogen Generation. online. *ACS Applied Energy Materials*. 2020, roč. 3, č. 10, s. 9848-9855. ISSN 2574-0962. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01545>. [cit. 2024-04-08].
- [138] ZHANG, Zijian; CHEN, Xianjie; ZHANG, Hanjie; LIU, Weixu; ZHU, Wei et al. A Highly Crystalline Perylene Imide Polymer with the Robust Built-In Electric Field for Efficient Photocatalytic Water Oxidation. online. *Advanced Materials*. 2020, roč. 32, č. 32, s. 1-6. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201907746>. [cit. 2024-04-08].
- [139] ZHANG, Zijian; WANG, Jun; LIU, Di; LUO, Wenjiao; ZHANG, Mo et al. Highly Efficient Organic Photocatalyst with Full Visible Light Spectrum through  $\pi$ - $\pi$  Stacking of TCNQ–PTCDI. online. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016, roč. 8, č. 44, s. 30225-30231. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsaem.6b10186>. [cit. 2024-04-08].
- [140] CAO, Aihui; LI, Renfu; XU, Xiao; HUANG, Weifeng; HE, Ying et al. Cobalt-intercalated one-dimensional nanocrystals of urea perylene imide polymer for enhanced visible-light photocatalytic water oxidation. online. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2022, roč. 309, č. 15, s. 1-10. ISSN 09263373. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121293>. [cit. 2024-04-08].
- [141] WANG, Shih-Hao; KHURSHID, Farheen; CHEN, Pin-Zhen; LAI, Ying-Ren; CAI, Cheng-Wei et al. Solution-Processable Naphthalene Diimide-Based Conjugated Polymers as Organocatalysts for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reaction with Extremely Stable Catalytic Activity for Over 330 Hours. online. *Chemistry of Materials*. 2022, roč. 34, č. 11, s. 4955-4963. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00168>. [cit. 2024-04-08].
- [142] MEKHEMER, Islam M. A.; WU, Ying-Sheng; ELEWA, Ahmed M.; CHEN, Wen-Chang; CHUEH, Chu-Chen et al. Naphthalenediimide-Based Polymer Dots with Dual Acceptors as a New Class of Photocatalysts for Photocatalytic Hydrogen Generation under Visible Light Irradiation. online. *Solar RRL*. 2024, roč. 8, č. 6, s. 1-9. ISSN 2367-198X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/solr.202300994>. [cit. 2024-04-08].
- [143] Specifikace LED diody MCWHD3 společnosti Thorlabs. online. In: *Thorlabs*. 2018. Dostupné z: <https://seltokphotonics.com/upload/iblock/fb8/fb8dbe674be47660f3be3fc5760d7cc2.pdf>. [cit. 2024-04-27].
- [144] SOLANSKÝ, Lukáš. *Příprava polymerů na bázi diketopyrrolopyrrolů (DPP) pro organickou elektroniku*. Bakalářská práce, vedoucí Martin Cigánek. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/138834>.

- [145] CIGÁNEK, Martin. *Modification of Organic High Performance Pigments for Applications in Organic Electronics*. Dizertační práce, vedoucí Jozef Krajčovič. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection., 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zavprace/detail/129357>.

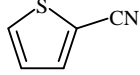
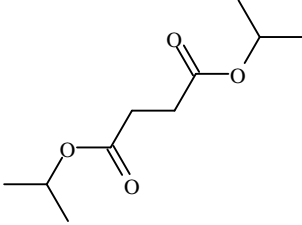
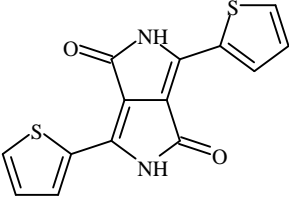
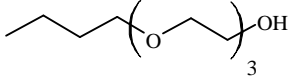
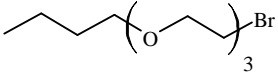
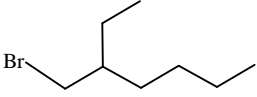
## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

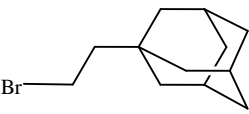
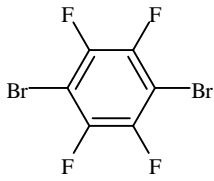
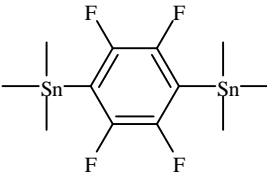
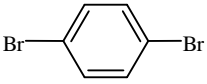
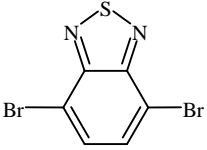
<i>zkratka</i>	<i>význam</i>
2D	dvourozměrné
Å	Ångström [ $1 \cdot 10^{-10}$ m]
AQY	zdánlivý kvantový výtěžek ( <i>Apparent quantum yield</i> )
BDP	benzodipyrrolidon
CMD	sladěná metalační deprotonace ( <i>Coordinated metalation deprotonation</i> )
CV	cyklická voltametrie
D	index polydisperzity ( <i>Polydispersity index</i> )
DArP	přímá arylační polymerace ( <i>Direct arylation polymerization</i> )
DPP	diketopyrrolopyrrol
DP <sub>w</sub>	hmotnostně vážený stupeň polymerace ( <i>Weight average degree of polymerization</i> )
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie ( <i>Differential scanning calorimetry</i> )
ECL	elektrochemiluminiscence
E <sub>g</sub>	energie zakázaného pásu
FT	Fourierova transformace
GPC	gelová permeační chromatografie
HER	rychlosti vývoje vodíku ( <i>Hydrogen evolution reaction</i> )
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital ( <i>Highest occupied molecular orbital</i> )
ID	indigo
IID	isoindigo
λ <sub>MAX</sub>	vlnová délka maxima absorpce
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital ( <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> )
MALS	víceúhlový rozptyl světla ( <i>Multi-angle light scattering</i> )
M <sub>n</sub>	číselně střední molekulová hmotnost
M <sub>w</sub>	hmotnostně střední molekulová hmotnost
NDI	naftalendiimid
NMR	nukleární magnetická rezonance
NW	nanodráty ( <i>Nanowires</i> )
oCVD	oxidativní chemické depozice ( <i>Oxidative chemical vapor deposition</i> )
OECT	organické elektrochemické tranzistory ( <i>Organic electrochemical transistor</i> )
OFET	organické polem řízené tranzistory ( <i>Organic field-effect transistor</i> )
OLED	organické světlo emitující diody ( <i>Organic light-emitting diode</i> )
OPP	polymery na bázi organických pigmentů ( <i>Organic pigment polymer</i> )
OPV	organické fotovoltaika ( <i>Organic photovoltaic</i> )
OTFT	organické tenkovrstvé tranzistory ( <i>Organic thin-film transistor</i> )
Pc	ftalocyanin ( <i>Phtalocyanine</i> )
PCE	účinnost přeměny světelné energie na elektrickou ( <i>Power conversion efficiency</i> )
PDI	perylendiimid
PES	fotoelektronová spektroskopie ( <i>Photoelectron spectroscopy</i> )

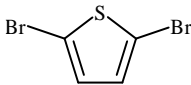
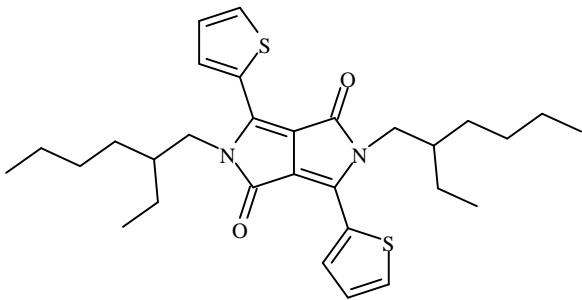
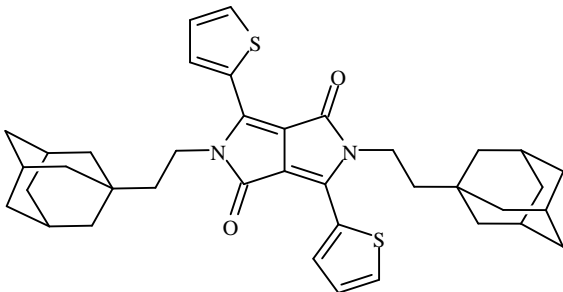
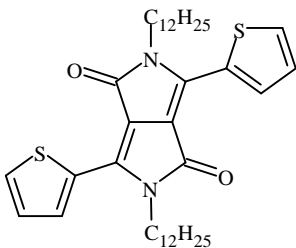
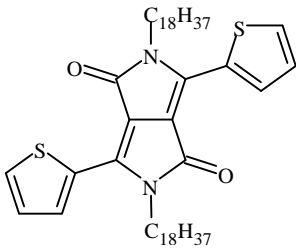
<i>zkratka</i>	<i>význam</i>
PESA	fotoelektronová spektroskopie na vzduchu ( <i>Photoelectron spectroscopy in air</i> )
Pph	porfyrin ( <i>Porphyrine</i> )
QA	chinakridon ( <i>Quinacridone</i> )
R <sub>f</sub>	retenční faktor
RF	rádiové frekvence
SEC	velikostní vylučovací chromatografie ( <i>Size-exclusion chromatography</i> )
TLC	tenkovrstvá chromatografie ( <i>Thin layer chromatography</i> )
UV	ultrafialové záření ( <i>Ultraviolet light</i> )
VIS	viditelné světlo ( <i>Visible light</i> )

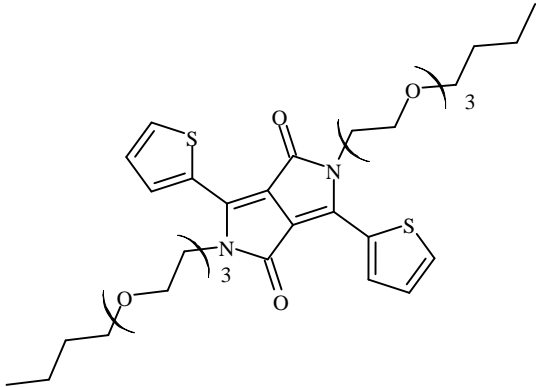
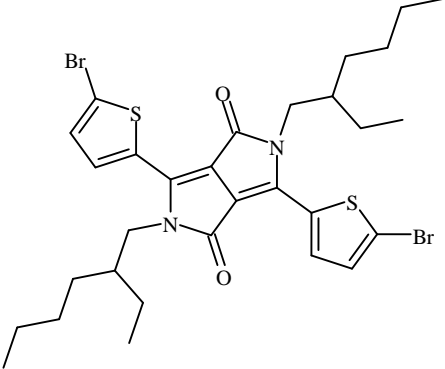
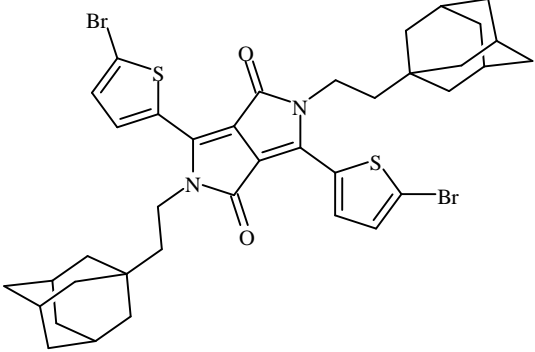
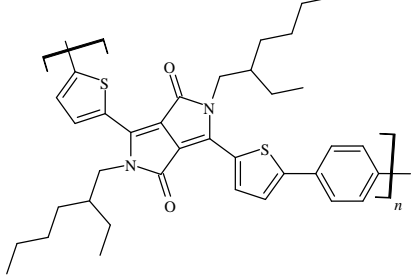
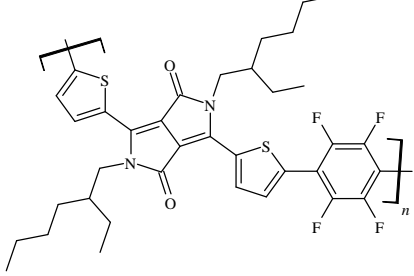
## 8 PŘÍLOHY

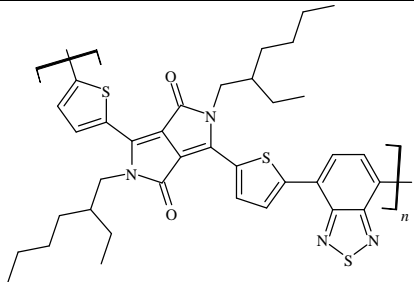
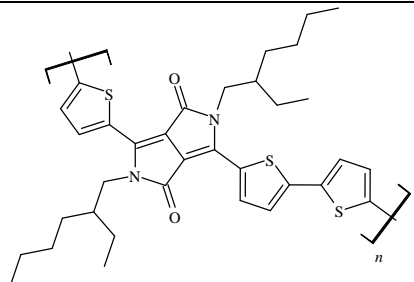
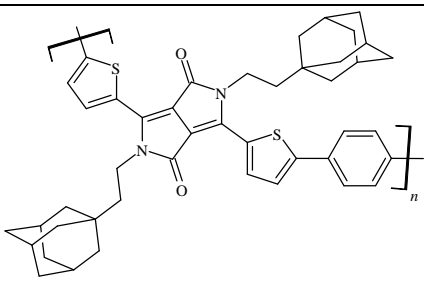
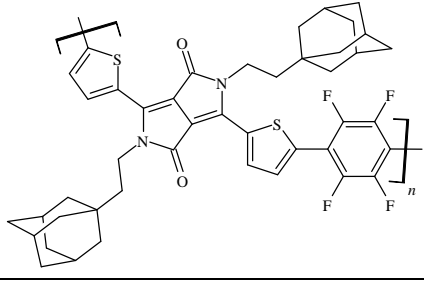
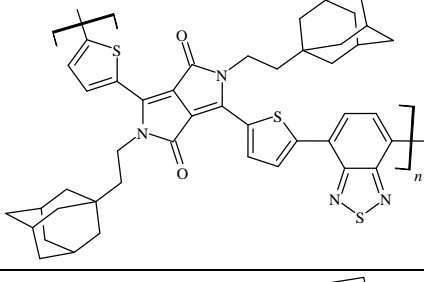
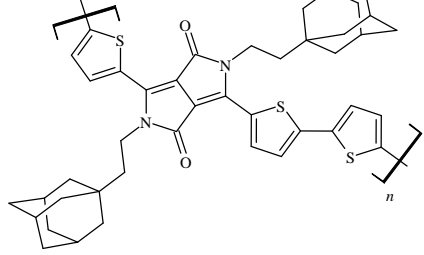
### 8.1 Seznam molekul

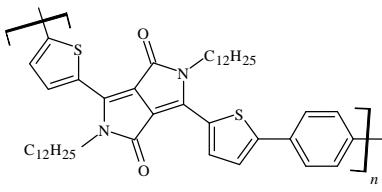
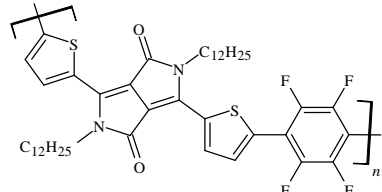
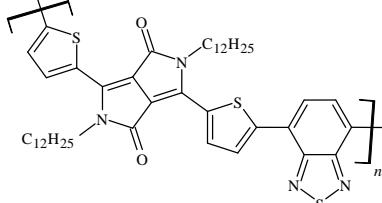
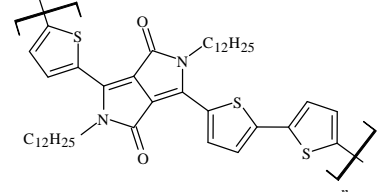
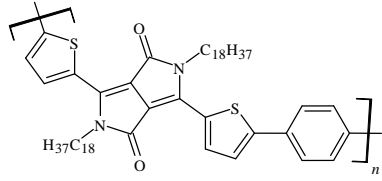
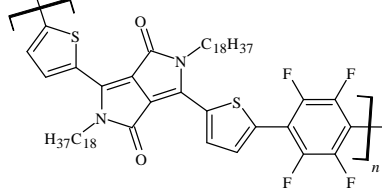
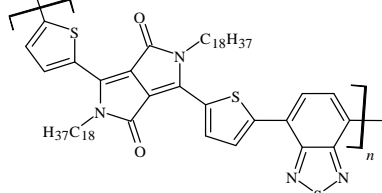
Popis	Struktura
<b>1) Kód: A1</b> CAS číslo: 1003-31-2 Název: 2-thienylkarbonitril Molekulový vzorec: $C_5H_3NS$ Molekulová hmotnost: 109,15 g/mol	
<b>2) Kód: A2</b> CAS číslo: 924-88-9 Název: 1,4-bis(1-methylethyl) ester kyseliny butandiové Molekulový vzorec: $C_{10}H_{18}O_4$ Molekulová hmotnost: 202,25 g/mol	
<b>3) Kód: A3</b> CAS číslo: 850583-75-4 Název: 2,5-dihydro-3,6-bis(thien-2-yl) pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion Molekulový vzorec: $C_{14}H_8N_2O_2S_2$ Molekulová hmotnost: 300,36 g/mol	
<b>4) Kód: A4</b> CAS číslo: 143-22-6 Název: 2-[2-(2-butoxyethoxy)ethoxy] ethan-1-ol Molekulový vzorec: $C_{10}H_{22}O_4$ Molekulová hmotnost: 206,28 g/mol	
<b>5) Kód: A5</b> CAS číslo: 64773-81-5 Název: 1-[2-[2-(2-bromethoxy)ethoxy] ethoxy]butan Molekulový vzorec: $C_{10}H_{21}BrO_3$ Molekulová hmotnost: 269,18 g/mol	
<b>6) Kód: A6</b> CAS číslo: 18908-66-2 Název: 2-ethylhexylbromid Molekulový vzorec: $C_8H_{17}Br$ Molekulová hmotnost: 193,12 g/mol	

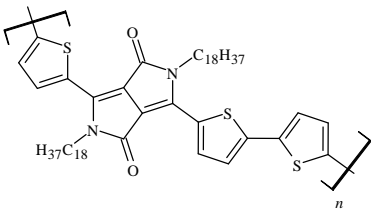
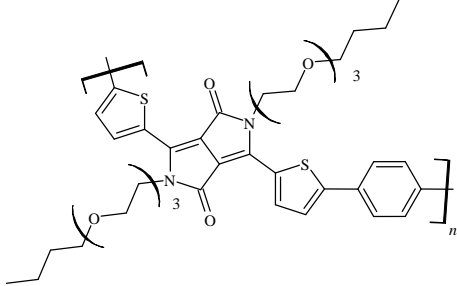
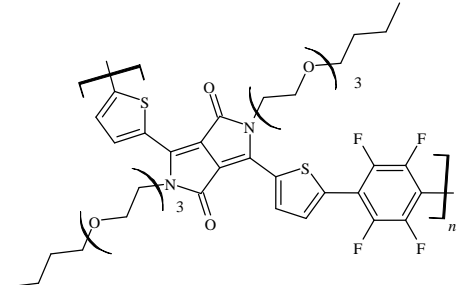
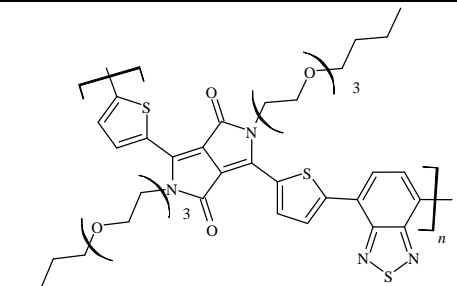
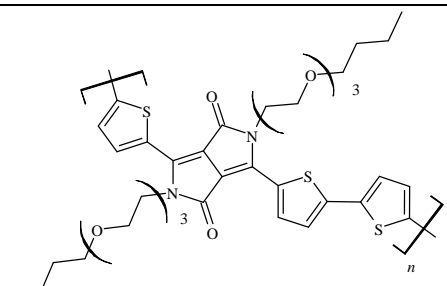
Popis	Struktura
<p><b>7) Kód: A7</b>  CAS číslo: 773-37-5  Název: 1-(2-bromethyl)adamantan  Molekulový vzorec: C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>Br  Molekulová hmotnost: 243,18 g/mol</p>	
<p><b>8) Kód: A8</b>  CAS číslo: 143-15-7  Název: 1-bromdodekan  Molekulový vzorec: C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Br  Molekulová hmotnost: 249,23 g/mol</p>	<p>Br—C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></p>
<p><b>9) Kód: A9</b>  CAS číslo: 112-89-0  Název: 1-bromoktadekan  Molekulový vzorec: C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>Br  Molekulová hmotnost: 333,39 g/mol</p>	<p>Br—C<sub>18</sub>H<sub>37</sub></p>
<p><b>10) Kód: A10</b>  CAS číslo: 344-03-6  Název: 1,4-dibrom-2,3,5,6-tetrafluor benzen  Molekulový vzorec: C<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>4</sub>  Molekulová hmotnost: 307,87 g/mol</p>	
<p><b>11) Kód: A11</b>  CAS číslo: 23653-80-7  Název: 1,1'-(2,3,5,6-tetrafluor- 1,4-fenylen)bistrimethylstannan  Molekulový vzorec: C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>F<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>  Molekulová hmotnost: 475,68 g/mol</p>	
<p><b>12) Kód: A12</b>  CAS číslo: 106-37-6  Název: 1,4-dibrombenzen  Molekulový vzorec: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>  Molekulová hmotnost: 235,90 g/mol</p>	
<p><b>13) Kód: A13</b>  CAS číslo: 15155-41-6  Název: 4,7-dibrom-2,1,3-benzothiadiazol  Molekulový vzorec: C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S  Molekulová hmotnost: 293,97 g/mol</p>	

Popis	Struktura
<p><b>14) Kód: A14</b>  <b>CAS číslo:</b> 3141-27-3  <b>Název:</b> 2,5-dibromthiofen  <b>Molekulový vzorec:</b> C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S  <b>Molekulová hmotnost:</b> 241,93 g/mol</p>	
<p><b>15) Kód: D1</b>  <b>CAS číslo:</b> 1185885-86-2  <b>Název:</b> <i>N,N'</i>-di(2-ethylhexyl)-3,6-bis  (thien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]  pyrrol-1,4-dion  <b>Molekulový vzorec:</b> C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  <b>Molekulová hmotnost:</b> 524,78 g/mol</p>	
<p><b>16) Kód: D2</b>  <b>CAS číslo:</b> 2409052-13-5  <b>Název:</b> <i>N,N'</i>-di(2-ethyladamantyl)-3,6-bis  (thien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]  pyrrol-1,4-dion  <b>Molekulový vzorec:</b> C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  <b>Molekulová hmotnost:</b> 624,90 g/mol</p>	
<p><b>17) Kód: D3</b>  <b>CAS číslo:</b> 1057401-09-8  <b>Název:</b> <i>N,N'</i>-di(dodecyl)-3,6-bis  (thien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]  pyrrol-1,4-dion  <b>Molekulový vzorec:</b> C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  <b>Molekulová hmotnost:</b> 636,99 g/mol</p>	
<p><b>18) Kód: D4</b>  <b>CAS číslo:</b> 1128109-51-2  <b>Název:</b> <i>N,N'</i>-di(oktadecyl)-3,6-bis  (thien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]  pyrrol-1,4-dion  <b>Molekulový vzorec:</b> C<sub>50</sub>H<sub>80</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  <b>Molekulová hmotnost:</b> 636,99 g/mol</p>	

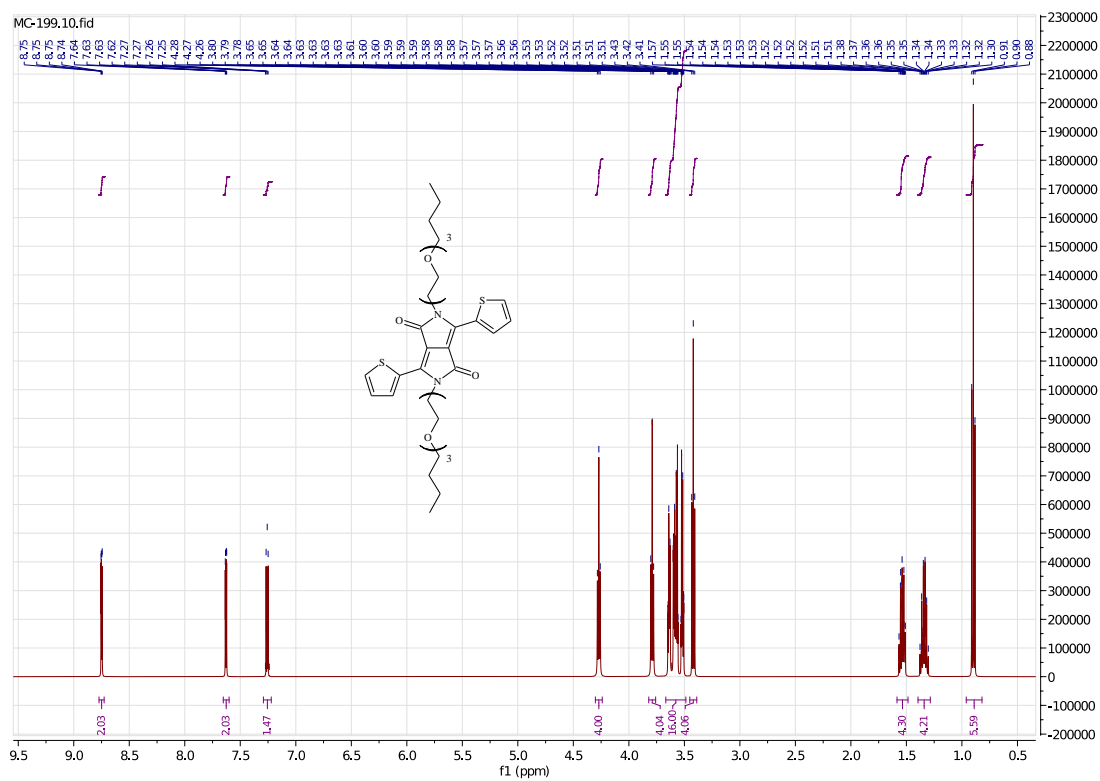
Popis	Struktura
<p><b>19) Kód: D5</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Název:</b> <i>N,N'</i>-di(2-[2-(2-Butoxyethoxy)ethoxy]ethyl)-3,6-bis(thien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion  <b>Molekulový vzorec:</b> C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>  <b>Molekulová hmotnost:</b> 676,88 g/mol</p>	
<p><b>20) Kód: D6</b>  <b>CAS číslo:</b> 1000623-95-9  <b>Název:</b> <i>N,N'</i>-di(2-ethylhexyl)-3,6-bis(5-bromthien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion  <b>Molekulový vzorec:</b> C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  <b>Molekulová hmotnost:</b> 682,57 g/mol</p>	
<p><b>21) Kód: D7</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Název:</b> <i>N,N'</i>-di(2-ethyladamantyl)-3,6-bis(5-bromthien-2-yl)pyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion  <b>Molekulový vzorec:</b> C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  <b>Molekulová hmotnost:</b> 782,69 g/mol</p>	
<p><b>22) Kód: P1</b>  <b>CAS číslo:</b> 1809036-08-5  <b>Molekulový vzorec:</b> [C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sub>n</sub>  <b>Molekulová hmotnost:</b> [598,86]<sub>n</sub> g/mol</p>	
<p><b>23) Kód: P2</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> [C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sub>n</sub>  <b>Molekulová hmotnost:</b> [670,82]<sub>n</sub> g/mol</p>	

Popis	Struktura
<p><b>24) Kód: P3</b>  <b>CAS číslo:</b> 2096458-52-3  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{36}H_{40}N_4O_2S_3]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[656,92]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>25) Kód: P4</b>  <b>CAS číslo:</b> 1809036-07-4  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{34}H_{40}N_2O_2S_3]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[604,89]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>26) Kód: P5</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{44}H_{46}N_2O_2S_2]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[698,98]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>27) Kód: P6</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{44}H_{42}F_4N_2O_2S_2]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[770,94]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>28) Kód: P7</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{44}H_{44}N_4O_2S_3]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[757,04]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>29) Kód: P8</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{42}H_{44}N_2O_2S_3]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[705,01]_n</math> g/mol</p>	

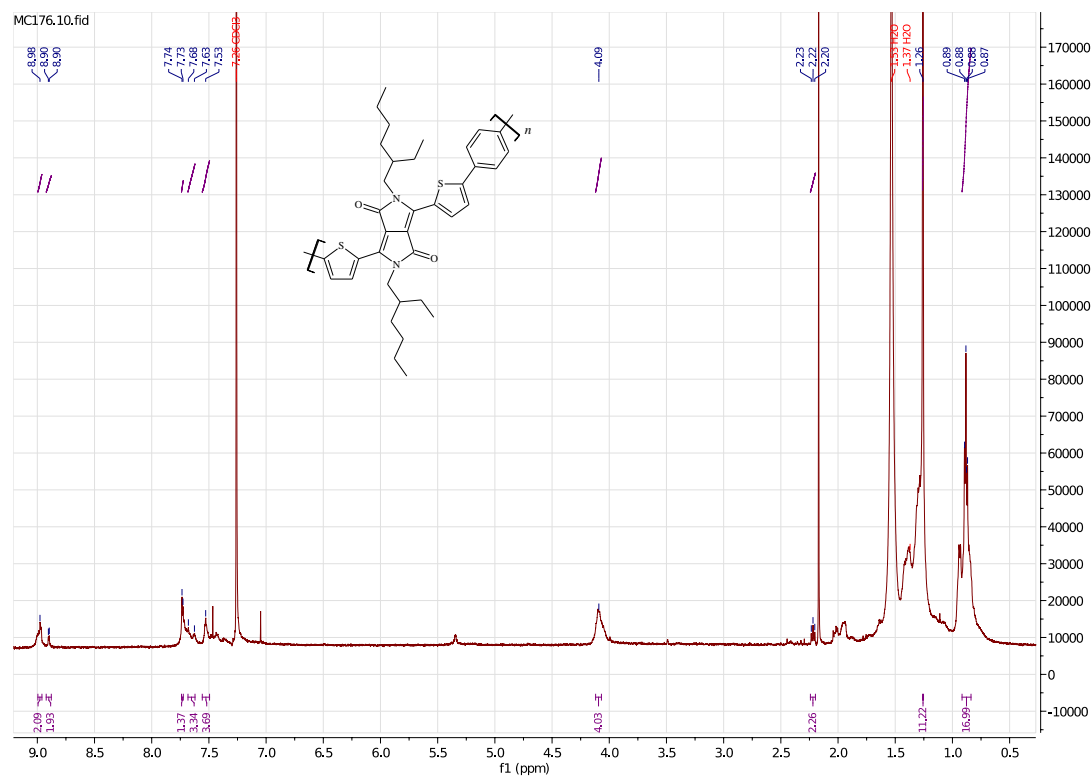
Popis	Struktura
<p><b>30) Kód: P9</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{44}H_{58}N_2O_2S_2]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[711,07]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>31) Kód: P10</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{44}H_{54}F_4N_2O_2S_2]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[783,04]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>32) Kód: P11</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{44}H_{56}N_4O_2S_3]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[769,14]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>33) Kód: P12</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{42}H_{56}N_2O_2S_3]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[717,10]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>34) Kód: P13</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{56}H_{82}N_2O_2S_2]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[879,39]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>35) Kód: P14</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{56}H_{78}F_4N_2O_2S_2]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[951,35]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>36) Kód: P15</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{56}H_{80}N_4O_2S_3]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[937,46]_n</math> g/mol</p>	

Popis	Struktura
<p><b>37) Kód: P16</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{54}H_{80}N_2O_2S_3]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[885,42]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>38) Kód: P17</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{40}H_{50}N_2O_8S_2]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[750,96]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>39) Kód: P18</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{40}H_{46}F_4N_2O_8S_2]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[822,93]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>40) Kód: P19</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{40}H_{48}N_4O_8S_3]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[809,03]_n</math> g/mol</p>	
<p><b>41) Kód: P20</b>  <b>CAS číslo:</b> Nová molekula  <b>Molekulový vzorec:</b> <math>[C_{38}H_{48}N_2O_8S_3]_n</math>  <b>Molekulová hmotnost:</b> <math>[756,99]_n</math> g/mol</p>	

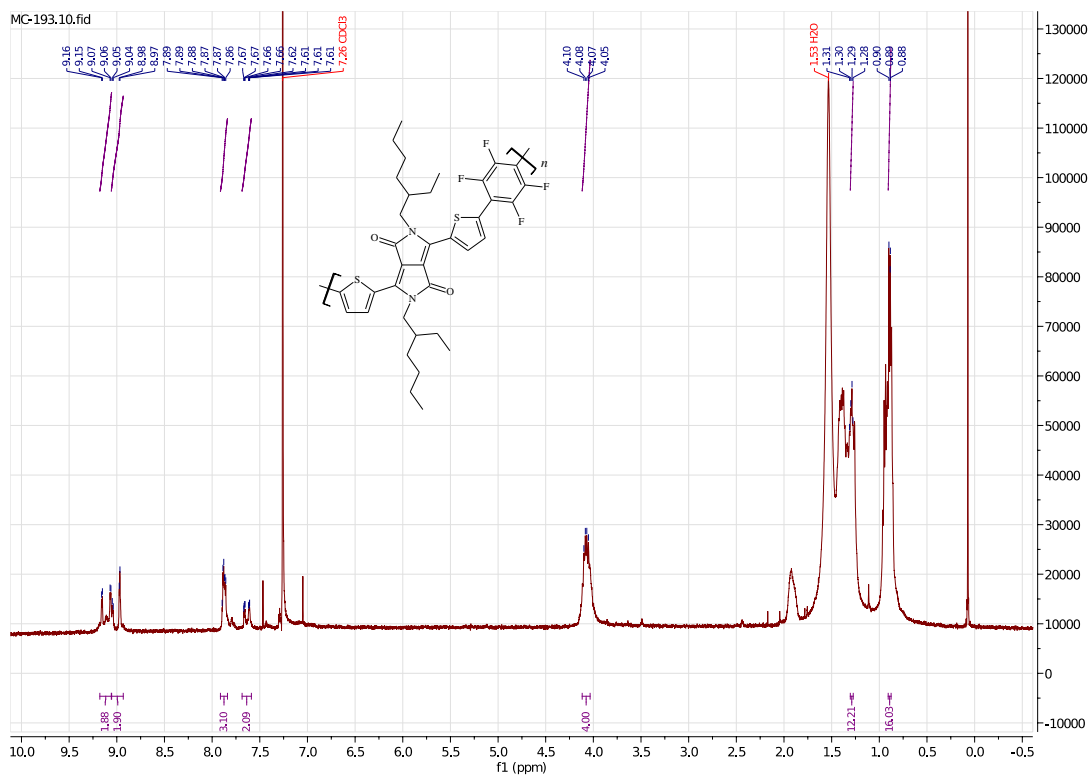
## 8.2 NMR spektra



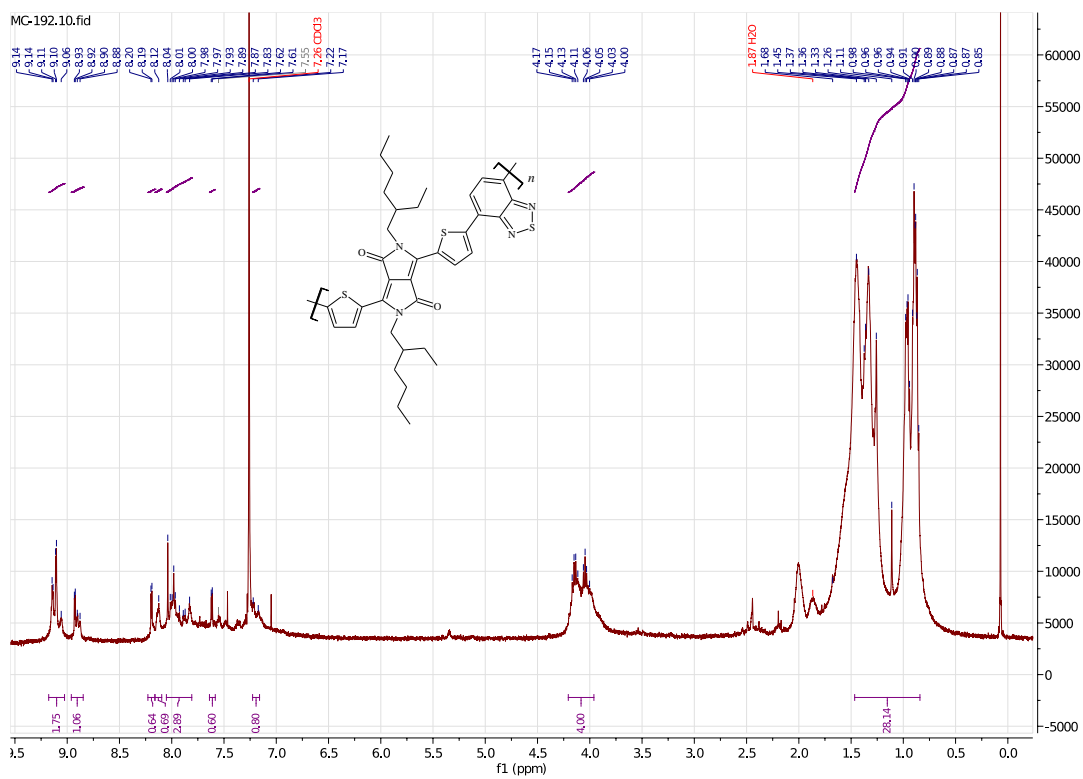
Obrázek 64:  $^1\text{H}$  NMR spektrum molekuly **D5**



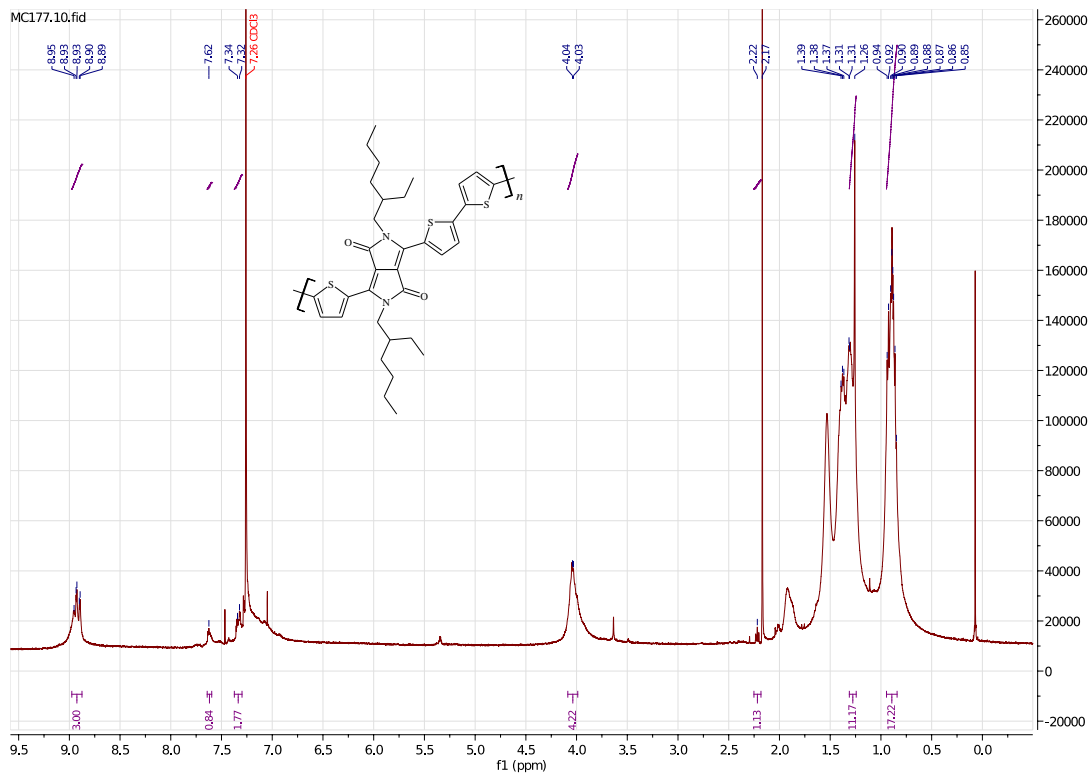
Obrázek 65:  $^1\text{H}$  NMR spektrum polymeru **P1**



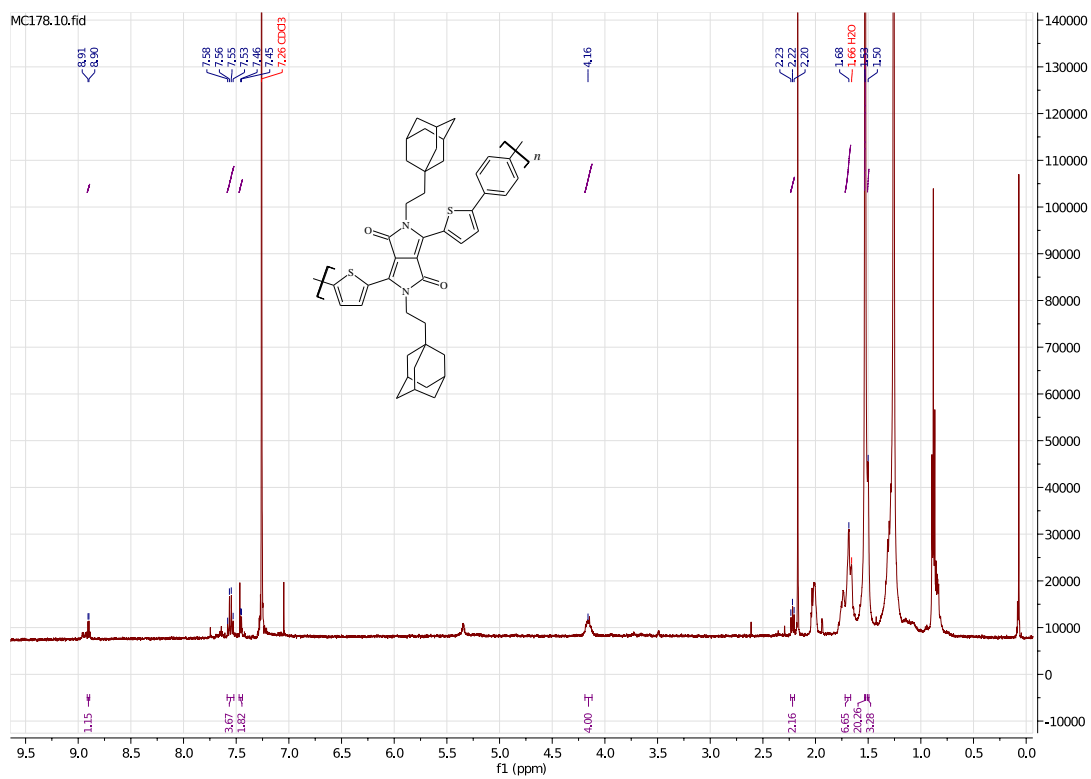
Obrázek 66:  $^1\text{H}$  NMR spektrum polymeru P2



Obrázek 67:  $^1\text{H}$  NMR spektrum polymeru P3

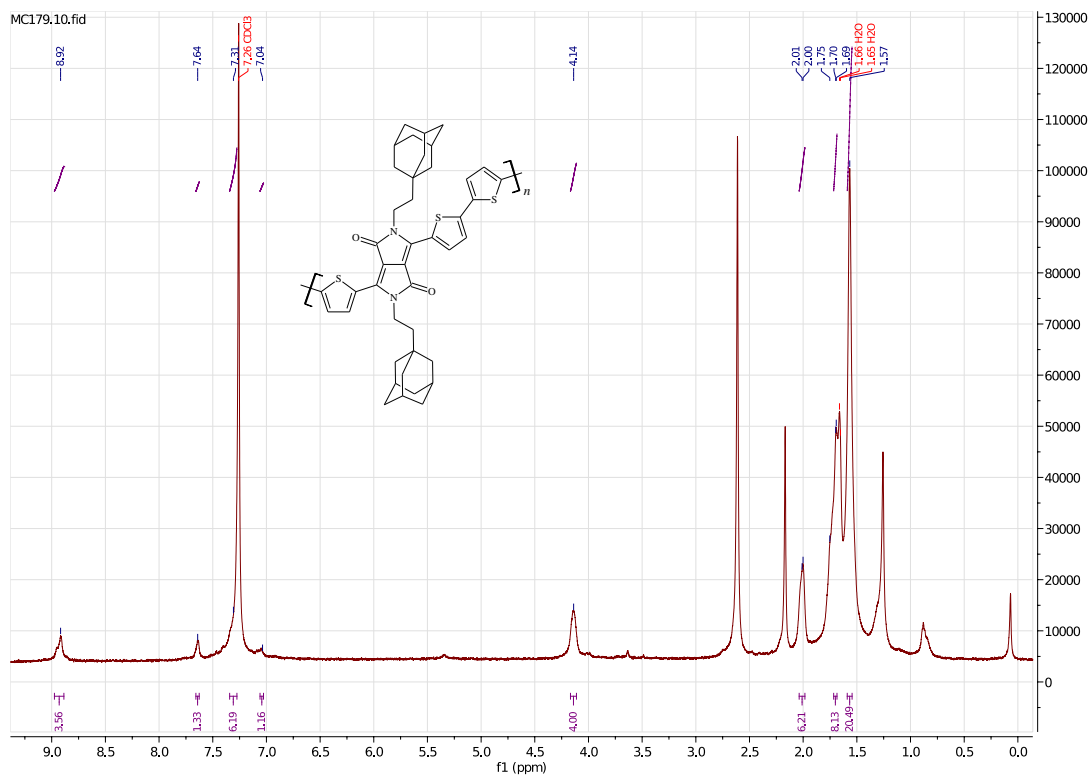


Obrázek 68:  $^1\text{H}$  NMR spektrum polymeru P4

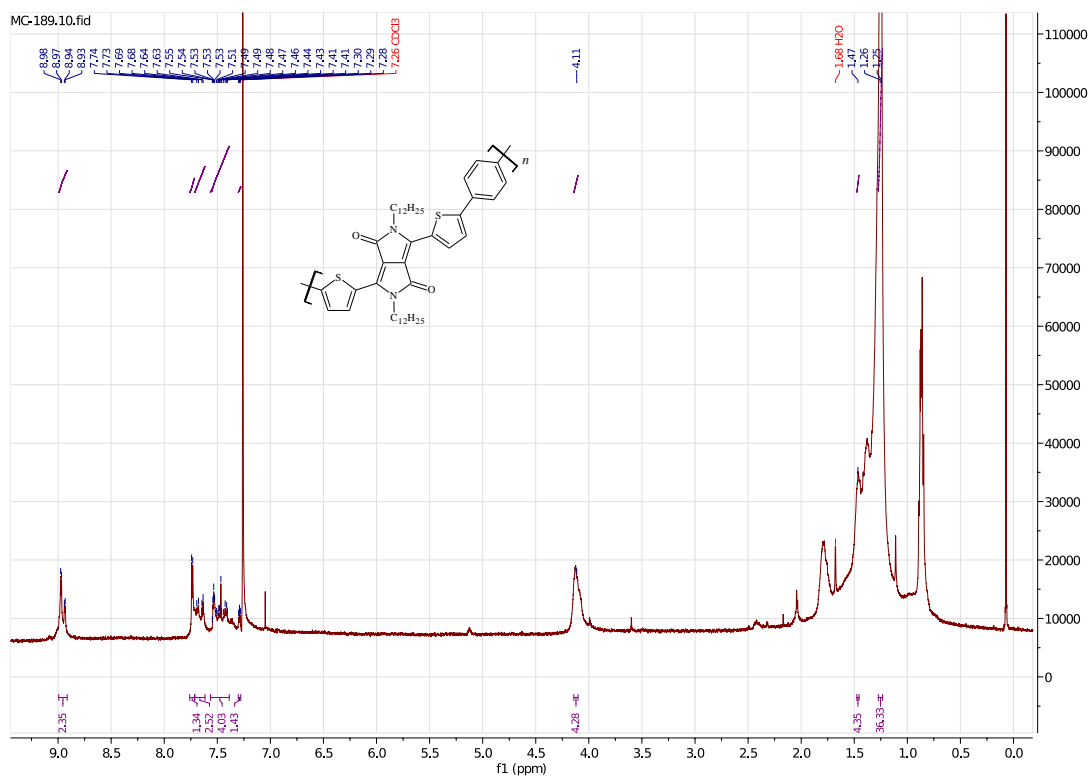


Obrázek 69:  $^1\text{H}$  NMR spektrum polymeru P5

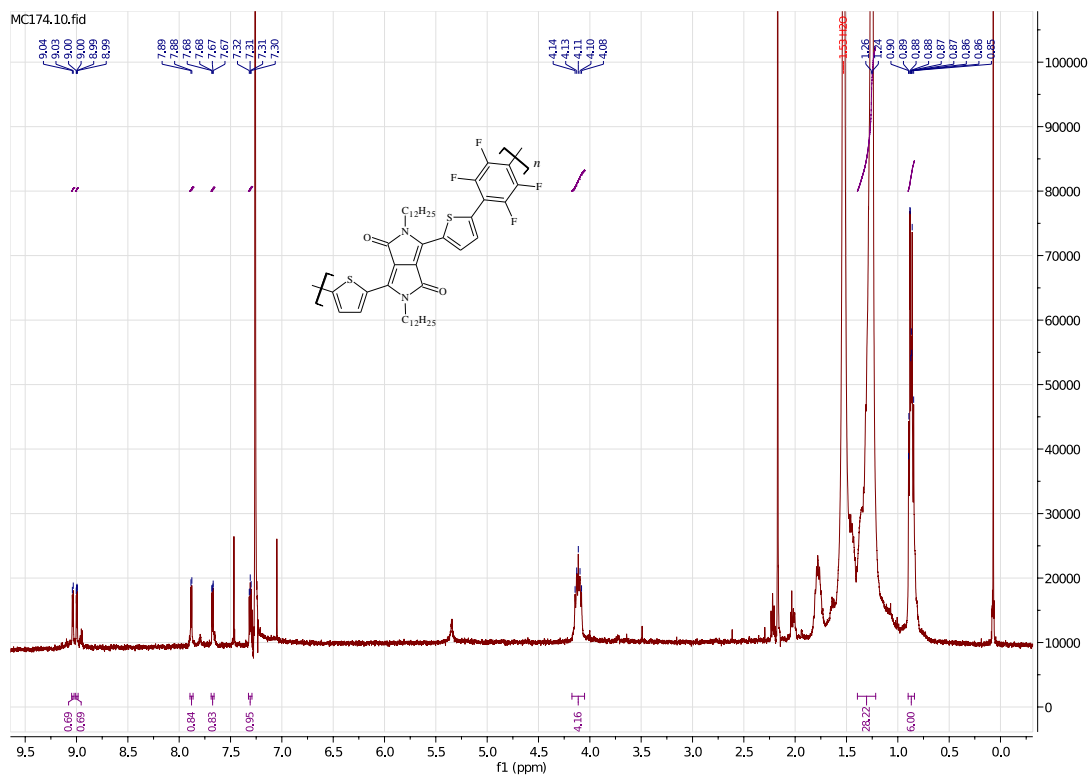




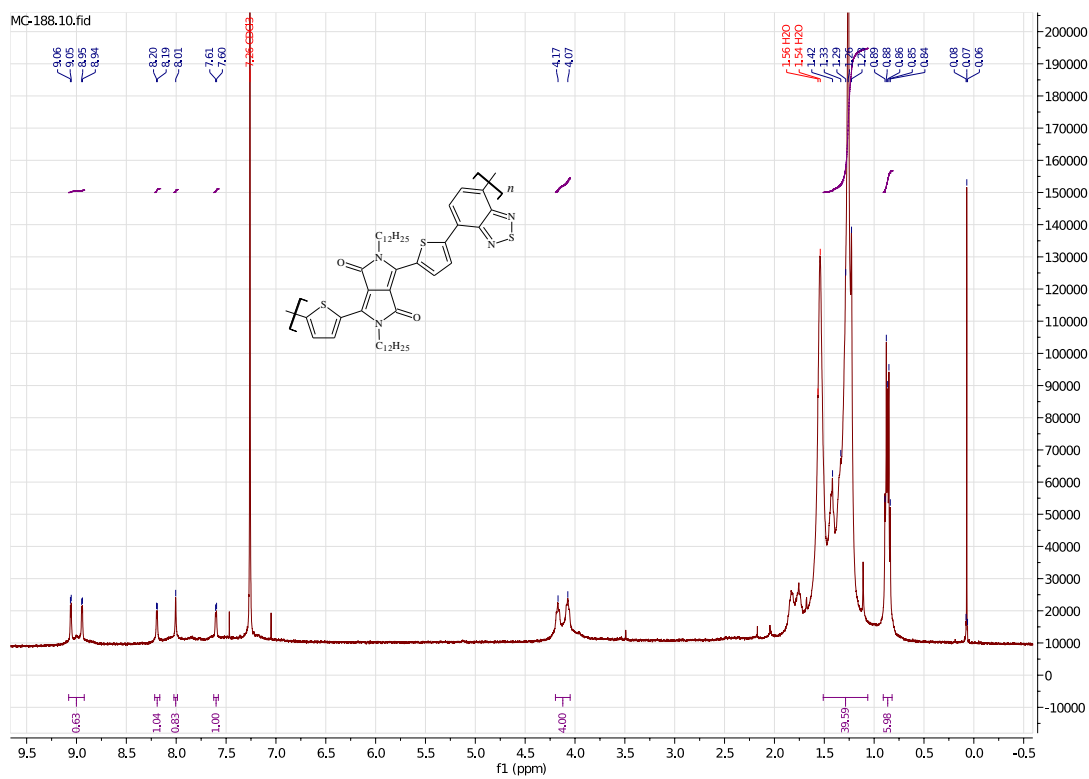
Obrázek 72:  $^1\text{H}$  NMR spektrum polymeru P8



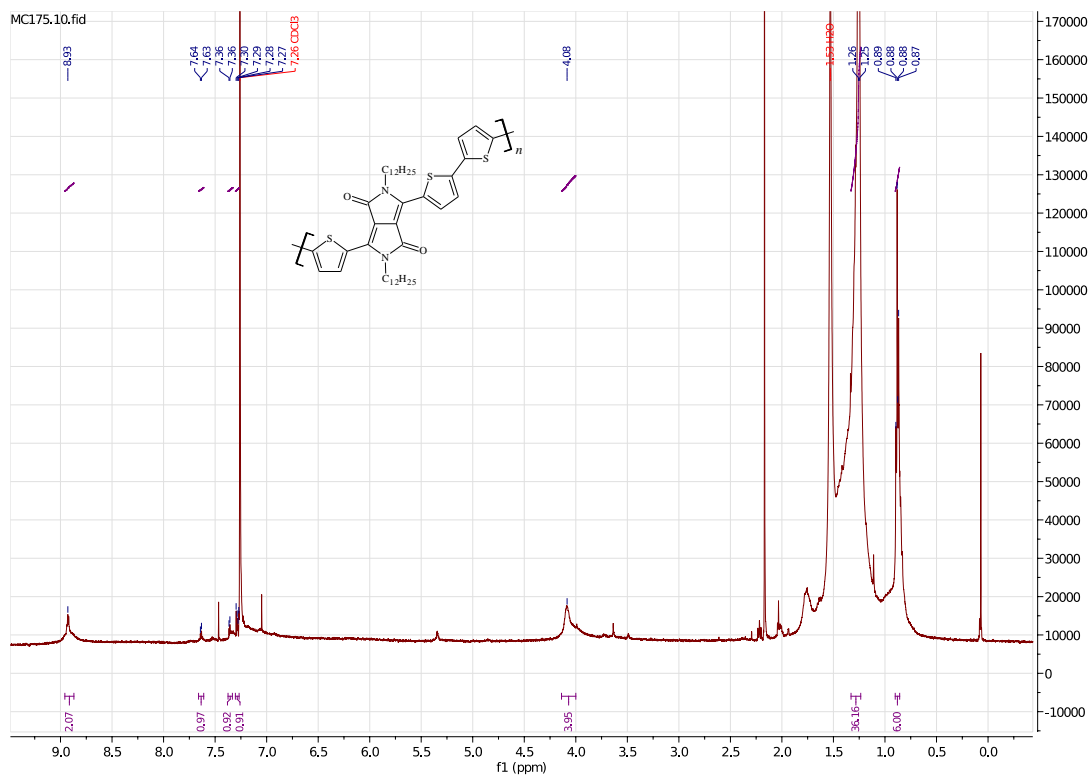
Obrázek 73:  $^1\text{H}$  NMR spektrum polymeru P9



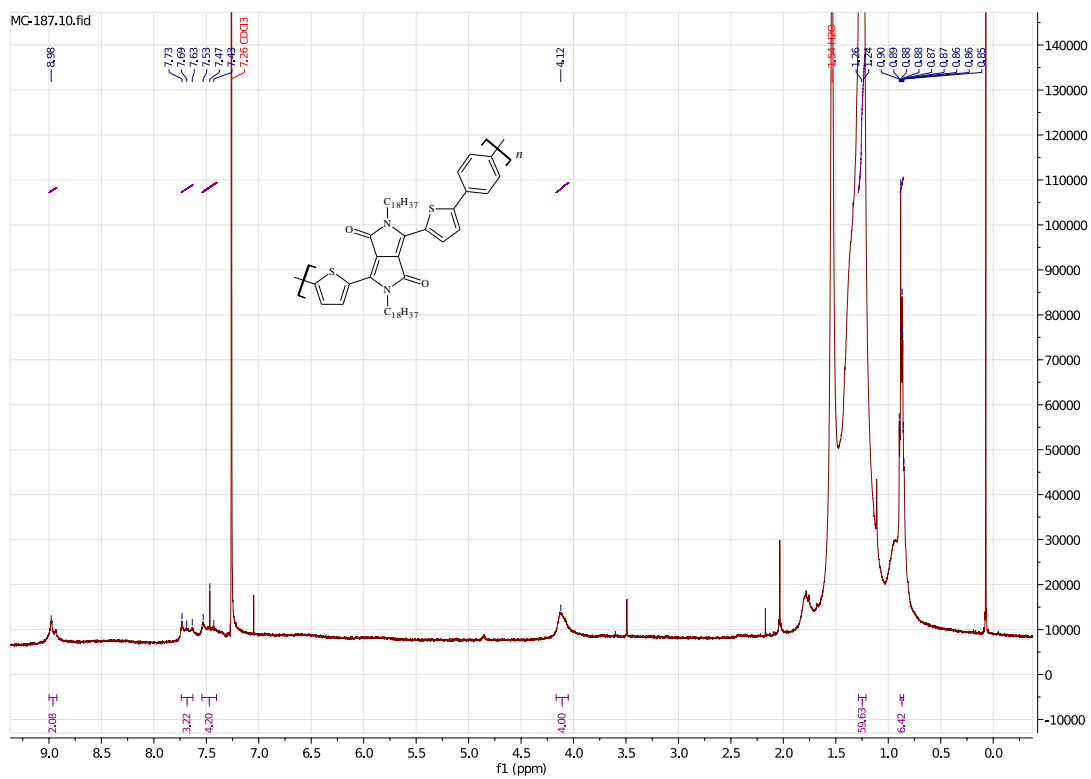
Obrázek 74:  $^1\text{H}$  NMR spektrum polymeru P10



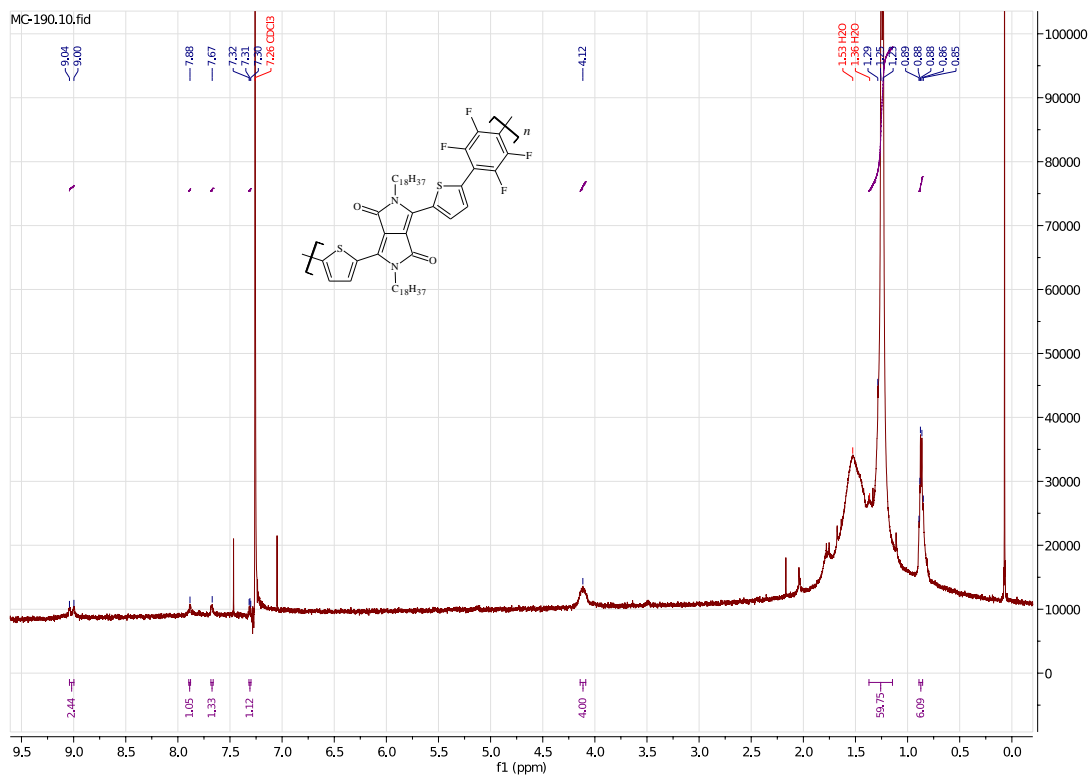
Obrázek 75:  $^1\text{H}$  NMR spektrum polymeru P11



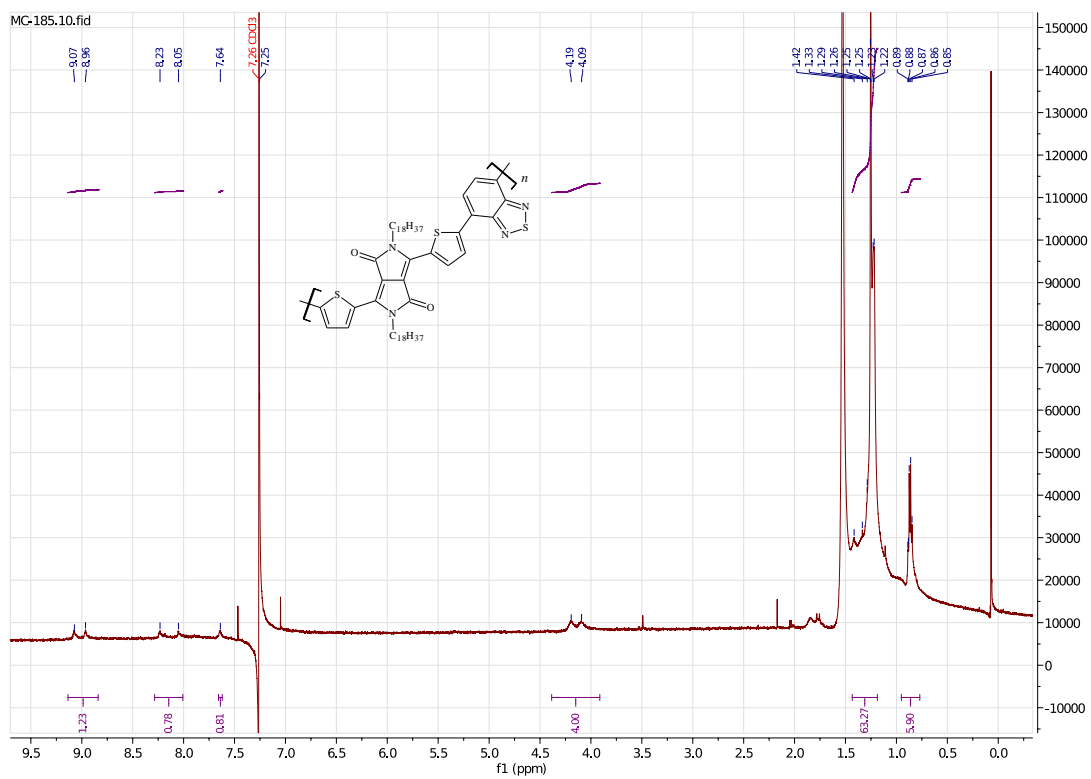
Obrázek 76:  $^1\text{H}$  NMR spektrum polymeru P12



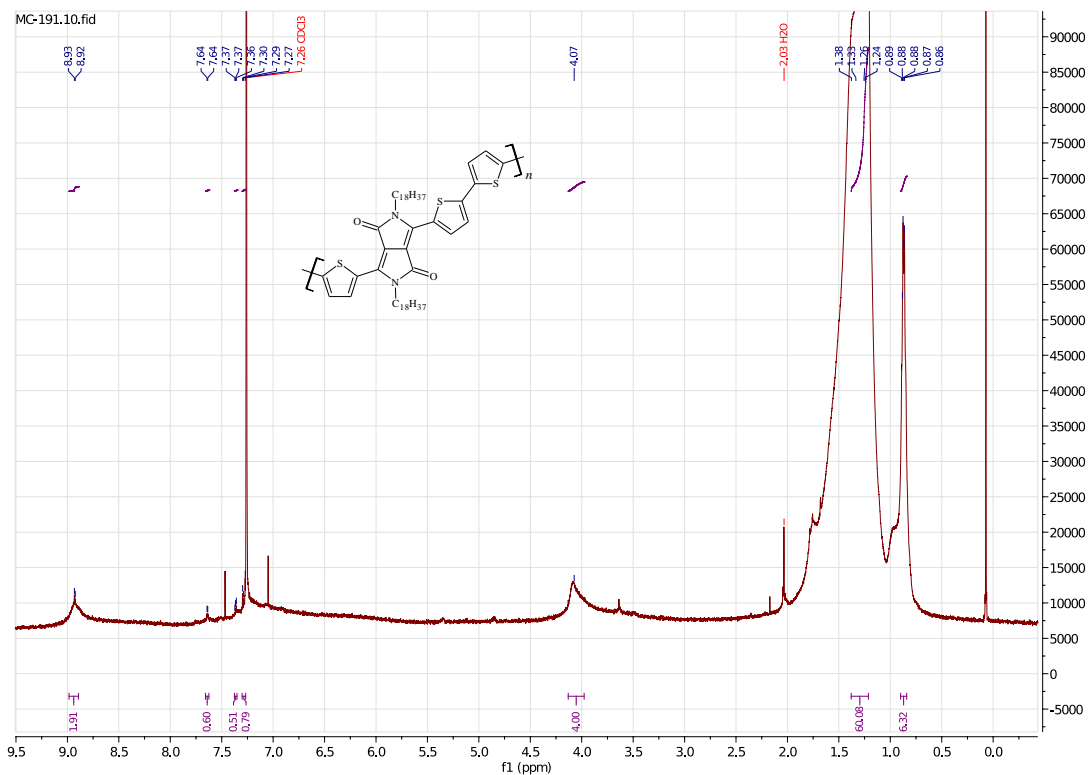
Obrázek 77:  $^1\text{H}$  NMR spektrum polymeru P13



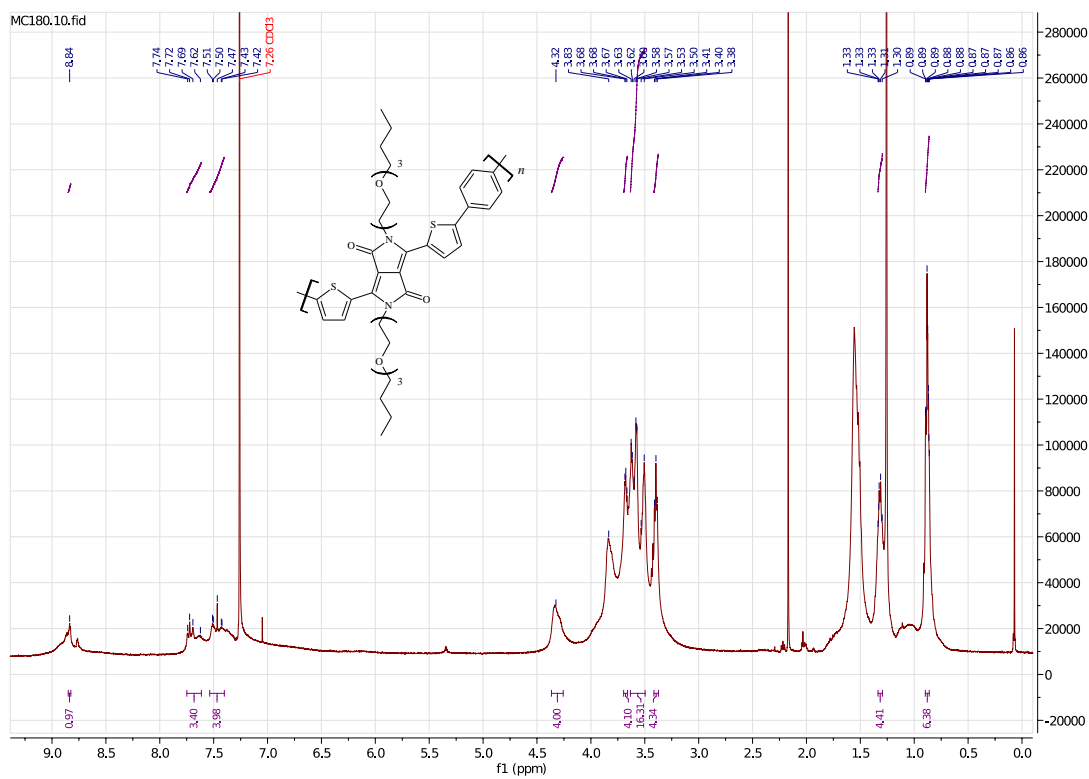
Obrázek 78: <sup>1</sup>H NMR spektrum polymeru P14



Obrázek 79: <sup>1</sup>H NMR spektrum polymeru P15

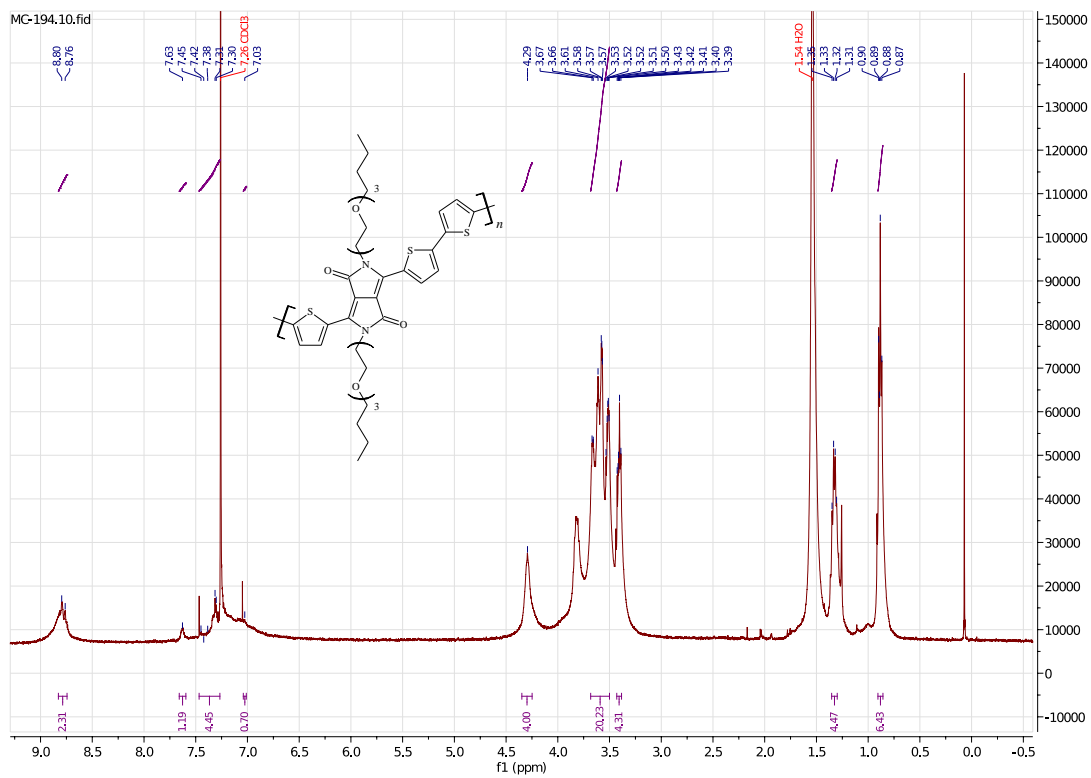


Obrázek 80:  $^1\text{H}$  NMR spektrum polymeru P16



Obrázek 81:  $^1\text{H}$  NMR spektrum polymeru P17





Obrázek 84:  $^1\text{H}$  NMR spektrum polymeru P20