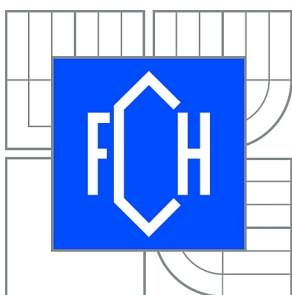


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

CENTRUM MATERIÁLOVÉHO VÝZKUMU

FACULTY OF CHEMISTRY

MATERIALS RESEARCH CENTRE

SYNTÉZA A STUDIUM NOVÝCH TYPŮ DIFURANONOVÝCH HETEROCYKLŮ VYUŽITELNÝCH PRO OPTOELEKTRONICKÉ APLIKACE

SYNTHESIS AND STUDIES OF NOVEL DIFURANONE HETEROCYCLES FOR
OPTOELECTRONIC APPLICATIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MARTIN SZOTKOWSKI

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JOZEF KRAJČOVIČ, Ph.D.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0812/2013** Akademický rok: **2013/2014**
Ústav: Centrum materiálového výzkumu
Student(ka): **Martin Szotkowski**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace (2808R031)
Vedoucí práce **Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Syntéza a studium nových typů difuranonových heterocyklů využitelných pro optoelektronické aplikace

Zadání bakalářské práce:

Cílem práce je vypracování literární rešerše pro zvolenou problematiku a syntéza klíčových intermediátů pro přípravu nové série benzodifuranonových heterocyklů. Studium syntetických možností pro přípravu benzodifuranonových derivátů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 23.5.2014

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Martin Szotkowski
Student(ka)

Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Organická elektronika je progresivní vědní oblast kombinující znalosti mnoha oborů zabývající se studiem a aplikačními možnostmi organických molekul jak z oblasti nízkomolekulárního segmentu, tak oligomerů a polymerů. Funkční organické materiály jsou charakteristické svými vynikajícími vlastnostmi a jejich strukturální variabilitou. V této práci jsou rozebrány vlastnosti, aplikace a historie vývoje benzodifuranonů a diketopyrrolopyrrolů jakožto zástupců „chytrých“ molekul. Dále, jsou zde popsány jednotlivé syntetické přístupy k přípravě symetrických a nesymetrických benzodifuranonů.

Experimentální část bakalářské práce se zabývá přípravou výchozího intermediátu hydroxy(thiofen-2-yl)octové kyseliny pro přípravu analogů benzodifuranonů obsahujících thiofenové aromatické jádro.

ABSTRACT

Organic electronics is a progressive field of science that combines knowledge of many disciplines concerned with the study and application possibilities of organic molecules from both, the low-molecular segment as well as the oligomers and polymers. Such molecules are well recognizable by their excellent properties and variability of their structure. This thesis deals with properties, applications and brief research review of benzodifuranones and diketopyrrolopyrroles as the representatives of smart molecules. Furthermore various synthetic approaches to the preparation of both symmetrical and unsymmetrical benzodifuranones are described.

Experimental part is focused on the development of hydroxy(thiophene-2-yl) acetic acid initial intermediate for the development of benzodifuranone analogues containing aromatic thiophene core.

KLÍČOVÁ SLOVA

Benzodifuranon, Hydroxy(thiofen-2-yl)octová kyselina, Organická elektronika, Diketopyrrolopyrrol

KEYWORDS

Benzodifuranone, Hydroxy(thiophene-2-yl)acetic acid, Organic electronics, Diketopyrrolopyrrole

SZOTKOWSKI, M. Syntéza a studium nových typů difuranonových heterocyklů využitelných pro optoelektronické aplikace. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 41 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.

Prohlášení

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

.....
podpis studenta

Poděkování: Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Jozefu Krajčovičovi Ph.D. za jeho čas, ochotu, rady a odborné vedení práce. Děkuji Fakultě chemické za vytvoření pracovních podmínek a možnost realizovat tuto práci. V neposlední řadě chci poděkovat své rodině a mým přátelům za podporu, bez které by tato práce nemohla vzniknout.

OBSAH

ABSTRAKT	3
ABSTRACT	3
KLÍČOVÁ SLOVA	3
KEYWORDS	3
Obsah	5
Cíl práce	7
1 Úvod	8
2 Teoretická část	9
2.1 Organická elektronika	9
2.1.1 Molekuly pro organickou elektroniku	10
2.1.2 Molekuly s úzkým zakázaným pásem	10
2.2 DPP a jeho deriváty	10
2.3 Benzodifuranony	12
2.3.1 Příprava benzodifuranonu	13
2.3.2 Syntéza klíčových intermediátů pro syntézu BDF skeletů	14
2.3.2.1 Příprava α -hydroxy kyseliny z aryl aldehydů	14
2.3.2.2 Příprava α -hydroxy kyseliny z aryl-methyl ketonů	15
2.3.2.3 Využití Friedel-Craftsovy acylace v syntéze α -hydroxy kyselin	18
2.3.3 Příprava derivátů benzofuranonu	19
2.3.3.1 Příprava mono-kondenzátu	19
2.3.3.2 Asymetrické BDF	20
2.3.3.3 Symetrické BDF	22
2.3.4 Příprava analogů BDF	23
2.3.4.1 Thiofen a jeho syntetické využití pro modifikaci BDF skeletů	23
2.4 Separační techniky v organické syntéze	24
2.4.1 Chromatografické metody	24
2.4.1.1 Tenkovrstvá chromatografie	25
2.4.1.2 Kolonová chromatografie	25
3 Experimentální část	26
3.1 Chemikálie	26
3.2 Seznam použitých přístrojů a analytických technik:	26
3.3 Syntéza kyseliny hydroxy(thiofen-2-yl)octové (V/14)	26
3.3.1 Příprava ethyl 2-oxo-2-(thiofen-2-yl)acetátu (V/12)	26
3.3.2 Příprava ethyl hydroxy(thiofen-2-yl)acetátu (V/13)	27
3.3.3 Příprava hydroxy(thiofen-2-yl)octové kyseliny (V/14)	28

4	Výsledky a diskuze	29
5	Závěr	30
6	Seznam použitých zdrojů	31
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	34
8	Přílohy	35
	Použité analytické přístroje	35
	Seznam sloučenin	37
	Naměřená NMR spektra	38

CÍL PRÁCE

Předkládaná bakalářská práce je rozdělená na dvě části. Cílem teoretické části je studium aktuálních literárních poznatků v problematice benzodifuranonů (BDF) pro využití těchto skeletů v organické elektronice a fotonice. Cílem druhé části je syntéza klíčového intermediátu hydroxy(thiofen-2-yl)octové kyseliny (V/14) pro syntézu thiofenových analogů BDF skeletů.

1 ÚVOD

Současná spotřeba neobnovitelných zdrojů elektrické energie je dlouhodobě neudržitelná a enormně rostoucí poptávka po energii na celém světě klade velký důraz na zkoumání a využití čistých a obnovitelných zdrojů energie. Jedním z nejdůležitějších dlouhodobých řešení je získání elektrické energie ze slunečního záření pomocí fotovoltaických technologií. Ze všech známých obnovitelných zdrojů elektrické energie je sluneční záření spolehlivým a dlouhodobým zdrojem, na které se lidstvo může spolehnout na dalších 5 miliard let. Odhaduje se, že v roce 2050 bude spotřeba elektrické energie 28-35 TW, což je spotřeba, kterou dnes lidstvo s využitím fosilních paliv i ostatních známých zdrojů energie nedokáže pokrýt [1]. V porovnání s ostatními druhy obnovitelných zdrojů elektrické energie (biomasa, hydroenergie, vítr a geotermální energie), se solární energie využívá velmi málo. Z toho je patrné, že solární energie je obnovitelný zdroj s velkým potenciálem a může se stát energií budoucnosti. Přestože využití fotovoltaiky dramaticky roste, v kontextu globální spotřeby energie, představuje spotřeba fotovoltaické energie pouze zanedbatelnou část.

Krystalické křemíkové fotovoltaické články jsou velmi stabilní s odhadovanou provozní životností více než 25 let a účinnostmi přibližně 12-17 %. Výrobní a provozní náklady jsou však příliš vysoké, což je jeden z hlavních důvodů, proč jsou fotovoltaické technologie zatím málo využívané. Nové technologie na bázi organických materiálů nabízí vnitřní pružnost, nízké náklady a velmi rychlé metody výroby. V současné době dosahuje konverze energie u organických fotovoltaických zařízení až 8% s krátkou provozní životností. Sjednocenou výzvou všech vědeckých týmů je kombinace efektivity, stability a zpracování ve velkém měřítku [1,2,4].

Zájem o organickou a tištěnou elektroniku po celém světě enormně roste a vyvolává velké investice do výstavby nových výrobních linek. Dle informací amerického institutu pro výzkum trhu IDTech-Ex bylo v roce 2009 na světovém trhu s organickou a tištěnou elektroniku dosaženo ročního obrátu asi tři miliardy amerických dolarů. Odhaduje se, že tento obrát vzroste do roku 2015 na přibližně 15 miliard, a do roku 2025 na gigantických 250 miliard dolarů. Očekává se, že organická elektronika v budoucnu ovlivní všechna hospodářská odvětví, přičemž do některých vnese změny dokonce převratné [2,3].

Mezi organické materiály, používané a studované v souvislosti s využitím v organické elektronice, se řadí také molekuly benzodifuranonů a diketopyrrolopyrrolů. Využití a optoelektronické vlastnosti diketopyrrolopyrrolů (DPP) a jejich derivátů jsou již dlouhou dobu předmětem intenzivního výzkumu. DPP a jejich deriváty se vyznačují svou variabilitou, světlostálostí, vysokým molárním absorpčním koeficientem, odolností vůči teplu a chemikáliím [5-7]. Benzodifuranonový skelet (BDF) se vyznačuje obdobnou strukturou jako výše zmíněné DPP. Lze tedy předpokládat, že BDF a jeho deriváty se budou vyznačovat podobnými optoelektronickými a fyzikálně-chemickými vlastnostmi jako DPP. Vhodnou volbou substituentů lze připravit molekuly schopné absorpce v širokém spektru elektromagnetického záření.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Organická elektronika

Organická elektronika je multidisciplinární, progresivní, moderní vědní oblast kombinující znalosti z elektroniky, chemie, materiálového inženýrství, nanotechnologie a biotechnologie. Jednou z divizí organické elektroniky je i organická optoelektronika zabývající se studiem, návrhem a konstrukcí prvků a soustav pro přenos, transformaci, záznam a uchování elektrických a optických signálů. Další důležitou oblastí tohoto oboru je studium soustav pro přenos a transformaci energie, které jsou principiálně založené na využití vlastností účinku optického záření na hmotu či vlivu hmotného prostředí na elektromagnetické pole optického oboru. Intenzivní vývoj optoelektroniky probíhá již 2 desetiletí a je založen na poznatcích ze širokého spektra jiných vědních oborů [8,9].

Kombinací nových vodivých materiálů, většinou na bázi polymerů, s postupy hromadné výroby, jako jsou techniky plošného a kontinuálního rotačního tisku, umožňuje v masovém měřítku konstrukci levných součástí a vývoj součástí nových. Z nepřehledného množství způsobů využití organické elektroniky lze zmínit např.: srolovatelné displeje, obvazy a náplasti s integrovanými senzory, inteligentní textilie, svítící tapety, flexibilní fotovoltaické články, tištěnou elektroniku, organické elektroluminiscenční diody (OLED), elektronické čtečky a mnoho dalších. OLED displeje a solární panely patří k nejrozvinutějším oblastem organické elektroniky, jejichž komerční produkty jsou již dostupné na trhu. Další rozvíjenou možností je vývoj organických senzorů a biosenzorů [2,8,9].

Součástky na bázi organických materiálů jsou ideálním technologickým řešením. Nespornými výhodami těchto zařízení oproti ekvivalentům na bázi anorganických materiálů jsou malá hmotnost, flexibilita, šetrnost k životnímu prostředí, nižší technická náročnost a nižší cena. Nevýhodou však stále zůstává malá účinnost a životnost, avšak díky intenzivnímu výzkumu se daří tyto parametry výrazně zlepšovat [8].

Důležitým parametrem molekul využitelných v organické elektronice je vodivost, a ve fotonice interakce těchto materiálů se světlem. Organické nízkomolekulární „chytré“ molekuly byly dlouhou dobu známé a využívány pouze jako barevné pigmenty. Makromolekulárními látkami byly pouze plasty, jakýsi opak kovů. Tyto zažité skutečnosti vyvrátila v nedávné době výzkum mnoha vědců. První polymer s vodivými vlastnostmi vytvořil v 18. století německý chemik Unverdorbe, který oxidací anilinu získával zelené oxidační produkty, které lze dnes označit za polyaniliny. V roce 1970 byl objeven melanin jako organický polovodič. Následným studiem bylo zjištěno, že melanin dokáže vydávat záblesk světla (elektroluminiscenci) a vykazuje negativní vnitřní odpor [11-14]. Vzrůstající zájem o vodivé polymery se projevil na konci 70. let s příchodem polyacetyleny. Profesorům Hideki Shirakawovi, Alanu J. Heegerovi a Alanu G. MacDiarmidovi se podařilo využít polyacetylen jako organický polymer s vysokou elektrickou vodivostí. Tímto se nastartovala éra využívání organických sloučenin v mikroelektronice. Za svůj výzkum dostali v roce 2000 Nobelovu cenu za objev a vývoj elektricky vodivých polymerů [14].

2.1.1 Molekuly pro organickou elektroniku

Mezi hlavní parametry, které určují výkon elektronických součástek, se řadí elektrické, optické a mechanické vlastnosti použitých materiálů, jako jsou vysoký molární absorpční koeficient, vysoká pohyblivost generovaného náboje či fluorescence a další. Do této skupiny lze zařadit skupinu tzv. „chytrých“ molekul. Tyto molekuly jsou charakteristické relativně malou molekulovou hmotností, vysokým molárním absorpčním koeficientem a stabilitou. „Chytré“ molekuly lze vhodně dimerizovat i polymerizovat. Řadíme zde např. molekuly benzodifuranonů (BDF), diketopyrrolopyrrolů (DPP) a další. Konjugovaný systém vazeb zvyšuje stabilitu a fluorescenční vlastnosti. Tyto rozsáhlé komplexy mohou být různě substituovány či polymerovány. Vlivem těchto úprav lze umocnit specifické vlastnosti (rozpuštěnost), nebo získat naprosto nové vlastnosti jako fluorescenci, fosforescenci a další [2,4,8].

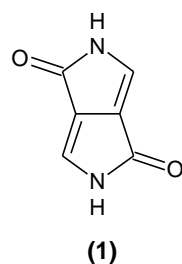
2.1.2 Molekuly s úzkým zakázaným pásem

Schopnost organické molekuly excitovat elektron je vyjádřena rozdílem energií jednotlivých hladin HOMO a LUMO. HOMO (z anglického Highest Occupied Molecular Orbital) a LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) jsou charakteristické pro každou molekulu. HOMO popisuje nejvyšší elektrony obsazenou hladinu molekulového orbitalu. LUMO naopak popisuje, nejnižší elektrony neobsazenou hladinu molekulového orbitalu. Excitované elektrony jsou zodpovědné za vodivost dané molekuly. Výhodou již zmíněných „chytrých“ molekul je možnost celé řady transformací a substitucí. Těmito změnami se ovlivňují také energetické hladiny HOMO a LUMO. Cílem vědeckých týmů je připravit molekulu s malým rozdílem těchto hladin a tudíž molekulu snadno excitovatelnou [15].

Pokud molekula obsahuje jen σ vazby, energetický rozdíl mezi HOMO a LUMO je poměrně velký. Přechod elektronu ze σ vazebného orbitalu do σ antivazebného ($\sigma \rightarrow \sigma^*$), vyžaduje velké energetické kvantum z tzv. vakuové UV oblasti. Méně energie je potřeba pro přechod z π vazebného do π antivazebného ($\pi \rightarrow \pi^*$); nebo pro přechod z n nevazebného do π antivazebného ($n \rightarrow \pi^*$), orbitalu. Takové molekuly s jednou násobnou vazbou nebo s nevazebným elektronovým párem vyžadují energetické kvantum z oblasti vlnových délek kolem 200 nm. Zapojení více násobných vazeb do konjugace vede ke snížení energetického rozdílu mezi HOMO a LUMO orbitaly tak, že k absorpci dochází v blízké UV nebo dokonce ve viditelné oblasti [15].

2.2 DPP a jeho deriváty

V 80. letech minulého století byla na trh uvedena poprvé molekula DPP (1) (Obr. 1) a to jako vysoce účinný pigment [6,16]. Postupem času byla vyvinuta celá řada pigmentů vycházejících z původní struktury DPP, jež našla uplatnění jako barviva pro barvení tkanin, plastů či součástí inkoustů. Po dlouho dobu zůstávaly DPP pouze jako účinná a stabilní barviva se širokým spektrem jednotlivých barevných odstínů. Objevem schopnosti některých polymerů a přírodních molekul vést elektrický proud (viz kapitola 3) se zájem vědeckých týmů zaměřil na tyto molekuly. Tento zájem odborníků o DPP se ještě více projevil objevem vodivosti polymerů obsahujících DPP molekuly [7,8].



Obr. 1: Základní DPP skelet

Počátky syntézy DPP se datují do roku 1974, kdy Farnum reakcí benzonitrilu (2) a bromomethyl ethyl karbonátu (3) připravil 3,6-difenyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (4) (Schéma 1) [5].

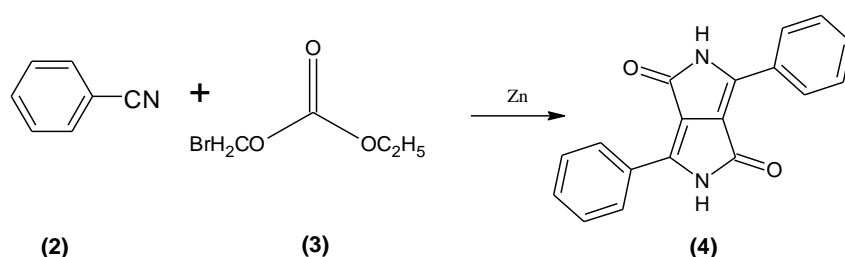


Schéma 1: Příprava fenylového derivátu DPP

V roce 1983 prezentovali Iqbal, Cassar a Rochat jednoduchou syntetickou cestu přípravy DPP derivátů (Schéma 2) [6]. Reakcí benzonitrilu (2) s estery kyseliny jantarové (5) lze působením báze v jednom kroku přes meziprodukt (6) připravit ve velkém výtěžku fenylový derivát DPP (4) [6,16]. Uvedenou syntetickou cestu lze aplikovat i na přípravu širokého portfolia nesymetricky substituovaných DPP derivátů.

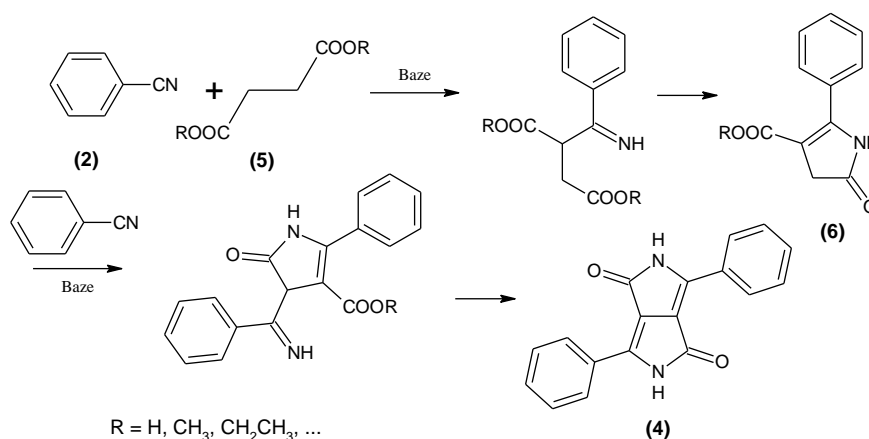


Schéma 2: Příprava DPP derivátů

DPP a jejich deriváty vykazují mimořádnou odolnost vůči teplu, světlu, chemikáliím a povětrnostním podmínkám. Disponují také vynikajícími fyzikálními a fyzikálně-chemickými vlastnostmi, jako je vysoký molární absorpční koeficient či vysoká teplota tání vzhledem k nízké molekulové hmotnosti. Silné vodíkové můstky mezi laktamovými jednotkami zvyšují stabilitu řetězových struktur v pevném stavu. Na druhou stranu jsou zodpovědné za velmi malou rozpustnost [7]. Krátké vzdálenosti mezi fenylovým jádrem a laktamovou skupinou vedou k molekulárnímu překryvu π - π interakcí. Elektronické interakce a silné mezimolekulární síly jsou také zodpovědné za vysokou tepelnou stabilitu až do 500 °C [7,17].

Různé strukturální úpravy učinily z DPP zajímavé materiály pro moderní optické a elektronické technologie. Vzhledem k zajímavým vlastnostem derivátů diketopyrrolopyrrolů existuje i celá řada dalších možných aplikací, které již byly zkoumány (např. latentní pigmenty, náboj generující materiály pro laserové tiskárny, systémy pro uložení informací, polovodičové barvivové lasery nebo detektory plynů). Zařízení založená na DPP derivátech kopolymerizované s oligothiopheny, dosáhla dobrých účinností na poli organických solárních článků [7,9,17].

2.3 Benzodifuranony

BDF se staly v poměrně krátkém časovém horizontu lukrativním skeletem v širokém aplikačním spektru. V současnosti patří deriváty BDF mezi komerční barviva díky jejich vynikajícím vlastnostem jako jsou sublimační stálost, mycí vlastnosti a jasné zářivé barvy. Nahradily donedávna hojně používaná azobarviva a antrachinonová barviva, která disponovala širokou paletou odstínů, zejména červené a modré barvy. Dále disponují vysokou barvicí schopností a světlostálostí. Obecně lze zkonstatovat, že BDF chromofor vykazuje vysokou stabilitu a jas [19,20].

Molekuly BDF jsou charakteristické širokým spektrem barevnosti. Barevný odstín BDF závisí na substituentu R na fenylovém jádře, který ovlivňuje absorpci záření určitých vlnových délek. Variabilitou substituentů napojených na BDF skelet, lze zásadním způsobem modifikovat barevný efekt těchto molekul (auxochromu). Zavedením různých substituentů, může dojít k posunutí absorpce, a to k vyšším vlnovým délkám (bathochromní efekt), nebo k nižším vlnovým délkám, (hypsochromní efekt). Kromě těchto vnitřních efektů, mohou mít vliv na posun absorpčního signálu také intramolekulární síly, které mohou být způsobeny polaritou nebo pH daného rozpouštědla a také vznikem vodíkových můstků [19,20].

Např. je-li BDF nesubstituován ($R = H$), potom se jedná o velmi brilantní žlut s vysokými absorpčními koeficienty. Je-li R alkoxy ($R = OCH_3$, apod.) skupina v para poloze fenylového jádra BDF derivátu, potom se jedná o brilantní červeně. Lze připravit i modř ($R = N(CH_3)_2$). Problém modři spočívá v tom, že je již za vyšších teplot poměrně nestálá [21]. Z uvedených skutečností plyne, že se z pohledu možností barevné modifikace a optoelektronických vlastností jedná o zcela výjimečné a pro technologicky využitelné aplikace atraktivní skelety.

Počátky syntézy benzodifuranonů se datují na začátek 80. let 20. století. Již v roce 1960 Junek uskutečnil reakci benzoquinonu (7) a kyseliny kyanooctové (8) bez použití katalyzátoru (Schéma 3), produktem které byla látka intenzivní červené barvy [22].

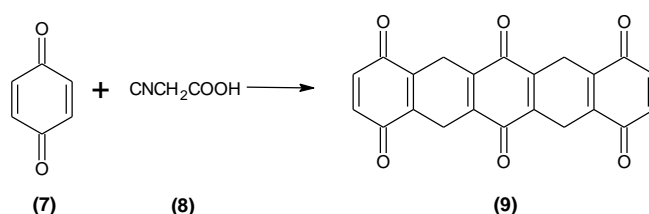


Schéma 3: Předpokládaná příprava pentacenchinonu

Domníval se však, že uvedenou reakcí vzniká lineární struktura pentacenchinonu (9) [22]. Následně však byla tato skutečnost studována dál, a bylo zjištěno, že reakce benzochinonu (7) a kyseliny kyanooctové (8) vede k dvojité kondenzaci a vzniku benzodihydrofuranonu (10). Vzniklý benzodihydrofuranon lze poté lehce oxidovat vzduchem za vzniku molekuly BDF (11) obsahující konjugovaný systém násobných vazeb (Schéma 4) [20].

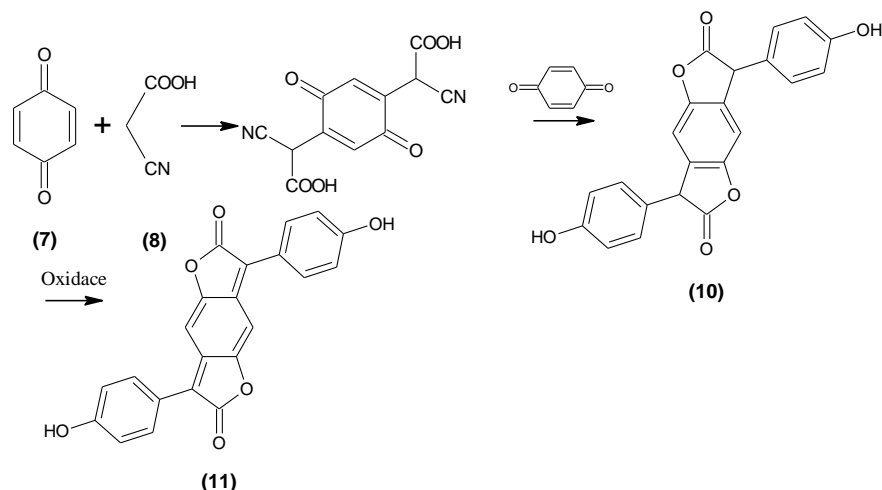


Schéma 4: Syntetický přístup přípravy BDF z kyseliny kyanooctové

2.3.1 Příprava benzodifuranonu

Jak již bylo zmíněno, syntéza BDF, derivátů a strukturních analogů probíhá v několika syntetických stupních. Možností a cest k přípravě je celá řada. V rámci této práce bude uvedeno několik syntetických přístupů, které jsou vhodné zejména pro laboratorní přípravu. Důležitou informací je i mechanismus vzniku BDF skeletů. V literatuře se objevují převážně dva předpokládané mechanismy vzniku BDF skeletů (Schéma 5). V prvním případě (A) se jedná o kysele katalyzovanou esterifikaci, kdy po protonaci karboxylové funkce (I) nastává nukleofilní atak fenolické hydroxy skupiny (II) a vzniku esteru (III). Ester poté podléhá intramolekulové cyklizaci za vzniku molekuly obsahující laktonový cyklus (14). V druhém případě (B), dochází k protonaci α -hydroxy skupiny a její dehydrataci. Vzniklý karbokation (IV) reaguje za podmínek S_E reakce s hydrochinonem (V) a následnou intramolekulovou cyklizací meziprojektu (VI) dochází k vzniku laktonu (14) [23,24].

Výchozím materiálem pro syntézu BDF jsou deriváty α -hydroxy kyselin (12). Vhodnou volbou jednotlivých intermediátů lze připravit řadu symetrických i nesymetrických BDF skeletů (11), což umožňuje cíleně upravovat a studovat vlastnosti BDF molekul.

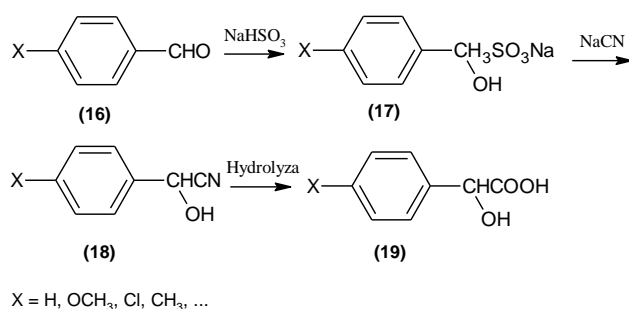


Schéma 6: Příprava α -hydroxy kyseliny z aryl-aldehydů

Uvedenou syntetickou cestou lze připravit alkoxy deriváty s využitím *p*-alkoxy benzaldehydu jako výchozího materiálu. Vhodnou kombinací lze zejména u nesymetrických BDF skeletů ovlivnit rozpustnost, absorpční pás a další vlastnosti [21,25,26].

Deriváty *p*-alkoxymandlové kyseliny (22) mohou být také připraveny alkyací *p*-hydroxymandlové kyseliny (20) ve vodném prostředí. Tato metoda je poměrně nová a zatím se využívá převážně v multigramové syntéze. Jedná se o nukleofilní substituční reakci, ve které se využívá vyšší reaktivita fenolické hydroxy skupiny pro tvorbu fenolátů. Interakcí *p*-hydroxymandlové kyseliny s roztokem hydroxidu sodného vzniká příslušná sůl. V dalším kroku reaguje sůl 4-hydroxymandlové kyseliny (21) s alkylačním činidlem, jako je např. propylbromid a dimethylsulfát při pH 12. Následným okyslením vzniklého produktu se získává finální produkt (Schéma 7) [21,27].

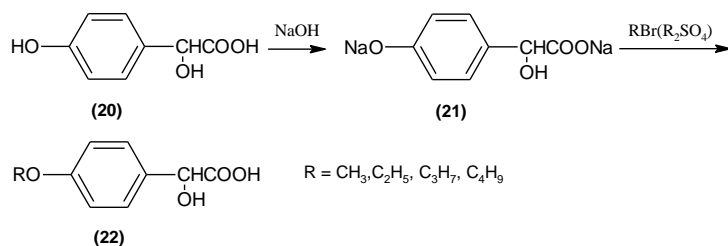


Schéma 7: Příprava *p*-alkoxymandlové kyseliny alkyací *p*-hydroxymandlové kyseliny

2.3.2.2 Příprava α -hydroxy kyseliny z aryl-methyl ketonů

Oxidace aryl-methyl ketonů za podmínek Cannizzarovy reakce využívá přítomnost ytterbiového katalyzátoru. Použitou sloučeninou je zde ytterbium triflát, který se prokázal jako velmi účinný katalyzátor při podpoře syntézy α -hydroxy kyselin (24) nebo příslušných isopropyl esterů ze substituovaných aromatických glyoxalů a aryl-methyl ketonů (23). Reakce poskytující příslušné produkty byla provedena za mírných podmínek ve vodném prostředí. Výtěžky těchto syntéz se pohybují mezi 78-99 % a bez nutnosti použití následných purifikačních metod (Schéma 8) [28].

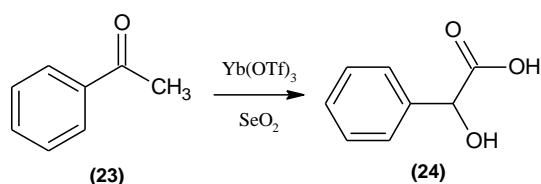


Schéma 8: Příprava α -hydroxy kyseliny z aryl-methyl ketonů mechanismem Cannizzarovy reakce

Cannizzarova reakce v syntéze α -hydroxy kyselin

Cannizzarova reakce je jednou z nejstarších reakcí popsanou v syntetické organické chemii [29]. Reakce je obvykle katalyzována působením silných bází, které se aplikují ve stechiometrických množstvích při vyšších teplotách. Kromě toho, že vyžaduje vysoké teplotní podmínky, má Cannizzarova reakce poměrně omezené využití a rozsah, s výjimkou molekul, kde dochází k intramolekulárním přesmykům. Pokud jsou však jako výchozí látky využity právě arylované glyoxaly, je intramolekulární Cannizzarova reakce jedna z neúčinnějších cest pro syntézu kyseliny mandlové, jejích derivátů a dalších α -hydroxy kyselin, které nachází své uplatnění v průmyslu [28].

Alternativa s využitím Lewisových kyselin

V poslední době byly vyvinuty metody syntézy α -hydroxy kyselin a jejich derivátů s použitím Lewisových kyselin, které nahradily do té doby používané „tradiční“ Brønstedovy zásady [30]. Výhoda použití katalytických množství Lewisových kyselin spočívá především v eliminaci kompetitivních vedlejších reakcí, které se často objevovaly, když byla syntéza prováděna v silně bazickém prostředí. Zmíněná bazicky katalyzovaná reakce byla donedávna jediná známá metoda přípravy α -hydroxy kyselin, než v roce 2000 Morken a kolektiv představili první využití Lewisovy kyseliny při syntéze α -hydroxy kyseliny [31]. Ve své práci objasnili využití 10 mol % $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v prostředí isopropanolu/dichlormethanu za laboratorní teploty. Výtěžky těchto reakcí se pohybují v rozmezí 46-80 %. Je nutné poznamenat, že další typické Lewisovy kyseliny (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Y^{3+}) a jiné soli přechodných kovů neposkytují žádnou reakci nebo jsou výtěžky jejich reakcí velmi nízké i za použití vysokých teplot. Takové experimenty jsou také doprovázeny poměrně velkým množstvím nežádoucích vedlejších reakcí [30,31].

Mechanismus prezentovaný Morkenem reprezentuje efektivní metodu transformace glyoxalů na příslušné deriváty esterů α -hydroxy kyselin. Použití jedovatého a nebezpečného Cr^{3+} ve spojení s chloristany v prostředí halogenovaných rozpouštědel, nemožnost regenerace katalyzátoru a nutnost použití kolonové chromatografie pro čištění produktu, činí tuto metodu nevhodnou zejména pro výrobu ve velkém měřítku a nebezpečnou pro životní prostředí. Z toho vyplývá nutnost vyvinutí nové metody syntézy, která by neměla tak dramatický dopad na životní prostředí a zároveň by poskytovala vysokou výtěžnost produktů.

Využití ytterbium triflátu v syntéze α -hydroxy kyselin

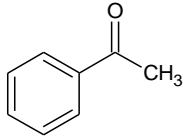
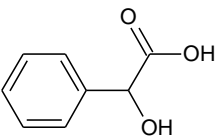
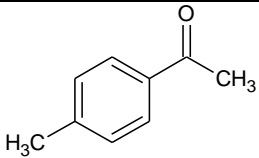
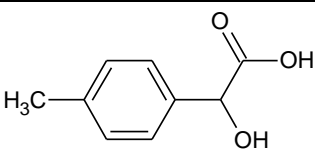
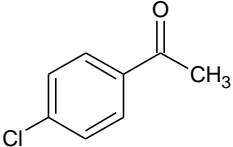
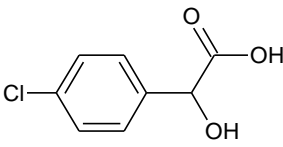
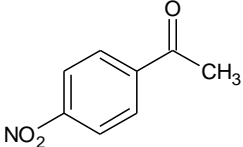
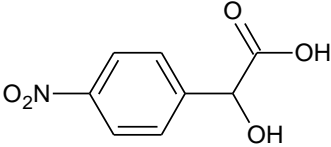
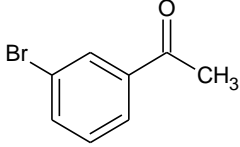
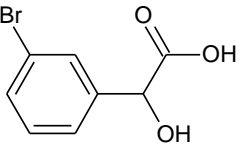
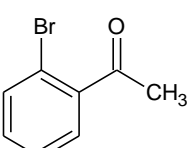
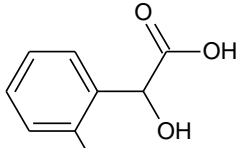
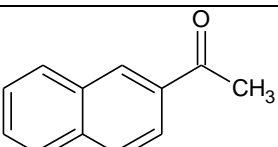
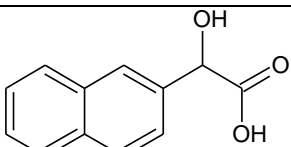
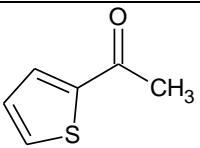
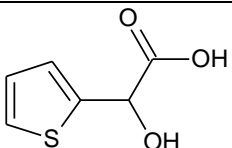
V nedávné době se výzkum v oblasti přípravy α -hydroxy kyselin a jejich derivátů začal zabývat využitím katalytických účinků triflátů lanthanoidů v syntetické organické chemii. Tyto molekuly si velmi rychle našly své stálé místo v třídě Lewisových kyselin, protože jsou ve vodě stabilní, netoxické, recyklovatelné a jejich využití v syntéze je již významné a intenzivním výzkumem se neustále rozrůstá [28].

Ytterbium triflát produkuje za použití aromatických glyoxalů estery α -hydroxy kyselin, ale i α -hydroxy kyseliny přímo z arylovaných methylketonů. Ytterbium je mezi prvky lanthanoidů „nejtvrdší“ a nejvíce oxofilní díky svému malému jadernému poloměru. Z toho vyplývá, že silná koordinace atomu kyslíku z karbonylové skupiny na Yb^{3+} má za následek značné zvětšení reaktivity této funkční skupiny. Zmiňovaný efekt byl i experimentálně verifikován, kdy se ve vysokých výtěžcích transformovaly jednotlivé ketony a aldehydy katalyzované $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ [28].

Vzhledem k tomu, že tvorba glyoxalů a Cannizzarova reakce zahrnuje karbonylové funkce ve struktuře jednotlivých molekul, je nasnadě, že Yb je ideálním katalyzátorem a účinně podporuje oxidaci methylové skupiny v kombinaci s SeO_2 a následnou transformaci glyoxalu na příslušnou α -hydroxy kyselinu. Tímto se usnadnila i celá syntéza, kdy oba kroky lze provést v jedné reakční směsi (Schéma 8) [28].

Mechanismus reakce se skládá ze dvou kroků. V první fázi je methylová skupina působením oxidu seleničitého oxidována za vzniku diolu. V druhé fázi dochází mechanismem Cannizzarovy reakce k intramolekulárnímu přesmyku a vzniku α -hydroxy kyseliny. Tento postup byl otestován na větším množství výchozích látek. Příkladem je již výše zmíněná příprava kyseliny mandlové (24) z acetofenonu (23) (Schéma 8). Výsledky jsou zobrazeny v následující tabulce (Tabulka 1) [28].

Tabulka 1

Substrát	Produkt	Výtěžek [%]
		90
		97
		84
		99
		78
		78
		99
		85

Vysoké výtěžky jsou způsobeny předpokládanou koordinací karbonylového kyslíku s Yb. Tímto se zvýší citlivost methylové skupiny na oxidaci, a to nejen působením elektronických efektů, ale také tím, že oxidace poskytuje stabilní chelát vznikající mezi kovovým centrem a hydratovanou formou glyoxalu z něhož poté vnitřní transformací vzniká finální produkt.

Nespornou výhodou je možnost využití vody jako rozpouštědla. Po ukončení reakce se pomocí hydroxidu sodného získá anorganický podíl ve formě precipitátu. Vzniklý precipitát se odfiltruje a transformuje zpět do aktivní formy. Přebytek oxidu seleničitého a meziproductů obsahujících selen se odstraní adsorpcí na křemelině. Reakce je selektivní a jednotlivé produkty se získávají ve vysoké čistotě a výtěžku. Na druhou stranu jsou však filtrace, adsorpce a sušení technologicky, časově a finančně náročné procesy a lze se domnívat, že tato metoda zůstane pouze v rozměrech multigramové syntézy [28].

Využití perfluorooktan sulfonátů

Poměrně novou metodou je využití nových Lewisových kyselin obsahujících kovy vzácných zemin tzv. perfluorooktan sulfonátů ($\text{RE}(\text{OSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17})_3$, $\text{RE}(\text{OPf}_3)_3$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$) [25]. Tyto kovy jsou známy pro své charakteristické vlastnosti jako je nízká hygroskopicitata, vynikající rozpustnost ve fluorovaných rozpouštědlech, snadná manipulace a recyklovatelnost. Perfluorovaná karbonová rozpouštědla se vyznačují unikátními vlastnostmi, které z nich činí zajímavou alternativu k běžně používaným organickým rozpouštědlům [32]. Molekuly obsahující perfluorované skupiny se přednostně rozpouštějí v těchto rozpouštědlech a lze je proto velmi snadno vyextrahovat z reakční směsi.

Katalyzátorem syntézy je perfluorooktan sulfonát, který působí jako Lewisova kyselina a vytvoří s výchozí látkou komplex. Vniklý komplex je následně oxidován SeO_2 a poté intramolekulárním přesmykem vzniká α -hydroxy kyselina (Schéma 9) [25].

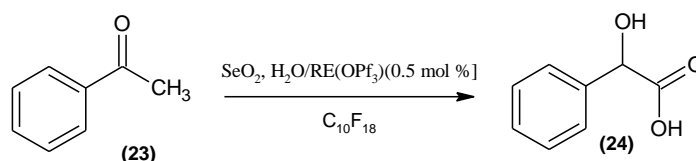


Schéma 9: Příprava α -hydroxy kyseliny s využitím perfluorooktan sulfonátů

Nespornou výhodou této metody je jednoduchá izolace produktů. Reakce poskytují velmi dobré až téměř kvantitativní výtěžky v širokém spektru zvolených výchozích látek [25].

2.3.2.3 Využití Friedel-Craftsovy acylace v syntéze α -hydroxy kyselin

Účinným a synteticky jednoduchým přístupem je také využití Friedel-Craftsovy acylace v syntéze α -hydroxy kyselin. Jako výchozí materiál pro přípravu α -hydroxy kyselin lze využít celou řadu sloučenin. Reakcí R-chloro(oxo) acetátu (26) s aromatickými a heteroaromatickými sloučeninami (25) mechanismem Friedel-Craftsovy acylace dochází ke vzniku meziproductu α -ketoesteru kyseliny (27), který je následně redukován za vzniku α -hydroxyesteru kyseliny (28). Posledním krokem reakce je hydrolyza esteru za vzniku α -hydroxy kyseliny (29) (Schéma 10) [23,34].

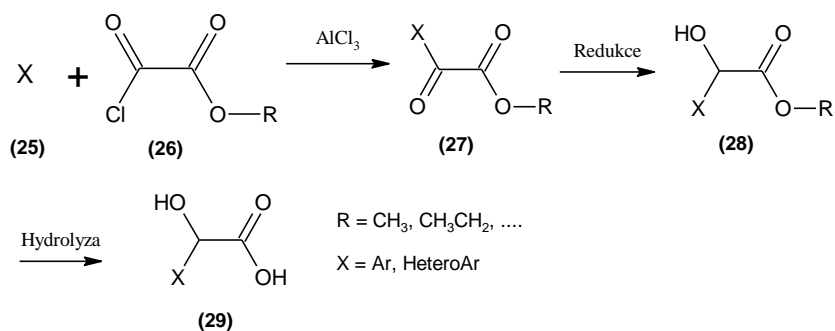
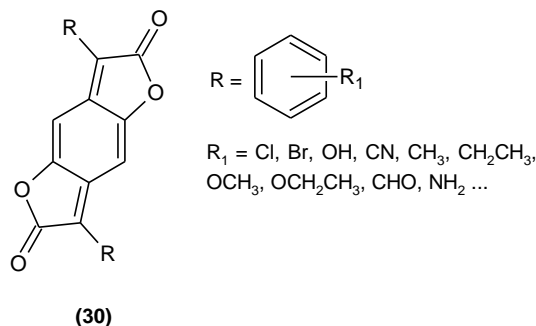


Schéma 10: Příprava α -hydroxy kyseliny využitím mechanismu Friedel-Craftsovy acylace

2.3.3 Příprava derivátů benzofuranonu

Syntéza BDF derivátů (30) pomocí kondenzačních reakcí lze principiálně rozdělit na dva přístupy. První z nich je příprava monokondenzátu a následná druhá kondenzace umožňující přípravu jak symetrických tak nesymetrických derivátů BDF. Druhým z přístupů je přímá di-kondenzace, která vede k přípravě pouze symetrických derivátů BDF (Obr. 3). Z dostupných literárních zdrojů se k přípravě BDF používá řada rozpouštědel jako kyselina octová, kyselina sírová, 1,2,4-trichlorbenzen, 1,4-dichlorbenzen. Z používaných oxidovadel lze zmínit např. nitrobenzen, chloranil, persíran amonný, *p*-toluensulfonová kyselina. Volba oxidovadla se odvíjí od zvoleného rozpouštědla, a to především na základě rozpustnosti v daném systému a jeho účinnosti [21,33].



Obr. 3: Základní BDF skelet

2.3.3.1 Příprava mono-kondenzátu

Jak již bylo výše zmíněno, jedním z přístupů syntézy BDF je využití monokondenzace. Tento přístup je zvláště vhodný pro přípravu nesymetrických derivátů a poskytuje široké spektrum variability jednotlivých derivátů. Tímto postupem lze snadno a efektivně pracovat s vlvy jednotlivých funkčních skupin navázaných na arylovém jádře k zajištění požadovaných fyzikálně-chemických a optoelektronických vlastností. Navíc lze monokondenzovaný intermediát podrobit čistícím procedurám a získat tak pokročilý produkt o definované struktuře a čistotě. Monokondenzovaný derivát je klíčovým intermediátem v syntéze BDF skeletů. Na jejich syntézu lze využít různě substituované deriváty α -hydroxy kyselin (12) typu mandlové kyseliny, které za podmínek kondenzační reakce poskytují odpovídající BDF deriváty. Pro přípravu monokondenzátu (14) lze využít dvou přístupů. Prvním je reakce odpovídajícího derivátu alkoxy-mandlové kyseliny (15) s hydrochinonem (13) v ekvimolárním poměru v prostředí 73 % kyseliny sírové při teplotě 80-120 °C (Schéma 11) [21].

Druhou metodou je obdobná reakce hydrochinonu (13) a substituované mandlové kyseliny (15) za mírnějších podmínek v prostředí kyseliny octové s katalytickým přídavkem kyseliny sírové (Schéma 11) [21]. Uzavřením laktonového cyklu na vzniklém intermediátu dochází k značnému zvýšení reaktivity volné hydroxy skupiny pro další kondenzaci. Proto také při finální kondenzaci není třeba využívat tak vysokých teplot zmiňovaných výše v textu.

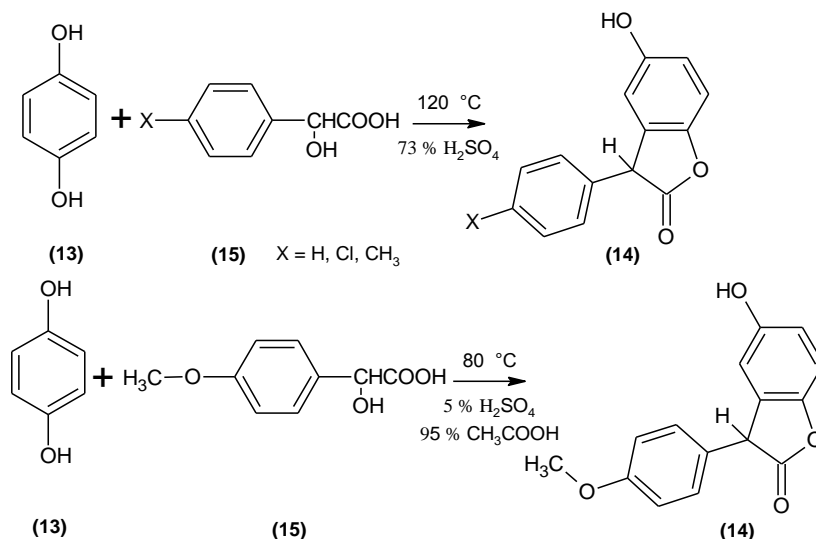


Schéma 11: Příprava monokondenzátu

2.3.3.2 *Asymetrické BDF*

Asymetrické BDF skelety jsou vhodné zejména pro nově se rozvíjející aplikační obory, jako výše jmenovanou optoelektroniku. Nespornou výhodou nesymetrického BDF skeletu je jeho variabilita substituentů, jež ovlivňuje jak fyzikálně-chemické vlastnosti, tak i rozpustnost a optoelektronické vlastnosti.

Asymetrické červené benzodifuranony

Výchozími látkami pro tyto typy sloučenin jsou monokondenzované intermediáty jako např. 5-hydroxy-3-fenyl-1-benzofura-2(3H)-non (31) substituovaný v para poloze a molekula *p*-alkoxy-mandlové kyseliny (15). Meziprodukt (32) reakce vzniká kondenzací a je poté oxidován na příslušný BDF (33) chloranilem nebo persíranem amonným (Schéma 12). Využívány jsou dva typy rozpouštědel, inertní rozpouštědla jako chlorbenzen s malým množstvím *p*-toluensulfonové kyseliny a kyselina octová s katalytickým množstvím kyseliny sírové [21].

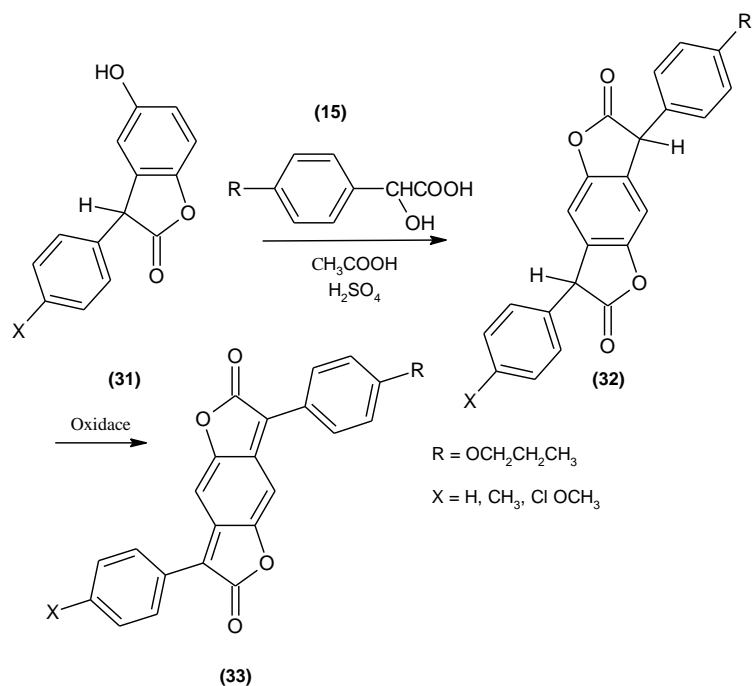


Schéma 12: Příprava asymetrických červených BDF

Asymetrické modré benzodifuranony

Modré BDF (37) lze připravit dvěma syntetickými způsoby. První ze způsobů syntézy je kondenzace s využitím ekvimolárního množství 5-hydroxy-3-fenyl-1-benzofuran-2(3H)-onu (34) a dianilinoctové kyseliny (35) v prostředí *o*-dichlorbenzenu refluxem po dobu jednoho až dvou dní. Vzniklý meziprodukt (36) je dále oxidován použitím nitrobenzenu nebo chloranilu (Schéma 14) [21].

Přípravu dianilinoctové kyseliny (35) lze uskutečnit reakcí kyseliny glyoxalové (38) s deriváty anilinu (39) v roztoku methanolu s přidavkem vody (Schéma 13). Vzniklý produkt je izolován z reakční směsi ve formě precipitátu ochlazením roztoku již s kvalitou, která nevyžaduje další purifikační procesy [21].

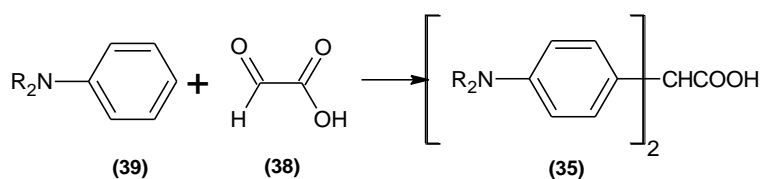


Schéma 13: Příprava dianilinoctové kyseliny

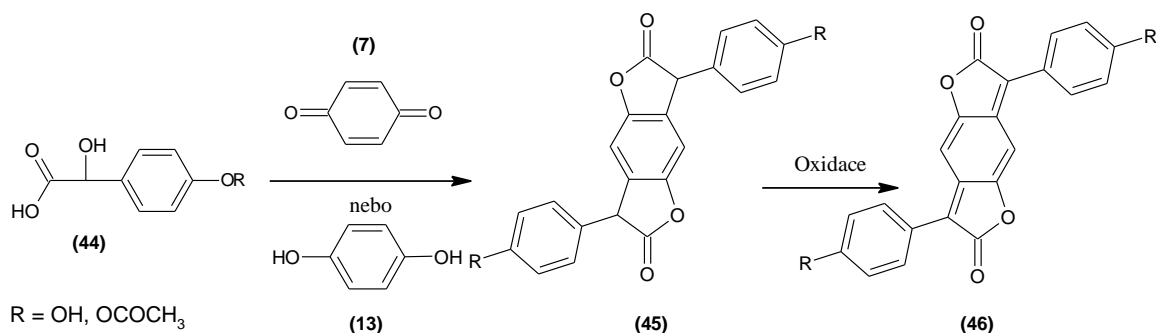
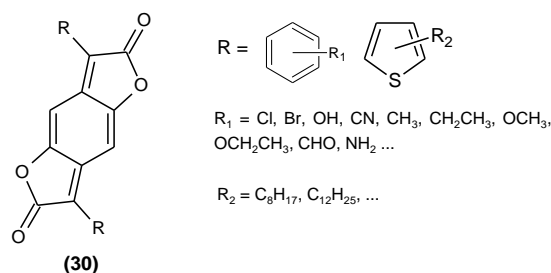


Schéma 16: Příprava symetrických BDF

2.3.4 Příprava analogů BDF

Jak již bylo zmíněno v 5. kapitole, základní BDF skelet lze různě substituovat za vzniku symetrických i nesymetrických BDF (30) (Obr. 4). Tímto způsobem lze připravit celou řadu nových velmi zajímavých derivátů BDF s odlišnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi využitelnými jak pro barvířský průmysl, tak pro rozvíjející se optoelektroniku. Navíc lze modifikovat základní fenylový derivát tím, že se nahradí jeho thiofenovým analogem.



Obr. 4: Základní BDF a jeho analogy

2.3.4.1 Thiofen a jeho syntetické využití pro modifikaci BDF skeletů

Thiofen je pětičlenný heterocyklický systém, jehož primárním zdrojem je především ropa. Z pohledu reaktivity jsou thiofen a jeho deriváty mnohem aktivnější, než příslušné fenylové analogy. Nejreaktivnějším centrem thiofenu je bezesporu α -uhlík a většina reakcí a transformací se odehrává výhradně v této poloze. Z pětičlenných heterocyklických sloučenin vykazuje thiofen největší aromatický charakter. Oproti benzenu má větší elektronovou hustotu, což způsobuje výrazné snížení aktivační energie pro S_EAr reakce, které jsou pro thiofen charakteristické a představují hlavní skupinu reakcí tohoto heterocyklického systému. Na rozdíl od benzenu, obsahuje thiofen také relativně kyselé protony. Thiofenové jádro ochotně podstupuje nitraci [35], sulfonaci [36], Vilsmeier-Haackovu formylaci [37], Friedel-Craftsovu acylaci [38] a v neposlední řadě také halogenaci [39].

Díky všem těmto vlastnostem je thiofen velmi variabilní molekulou, která skýtá nespočet možností substituce, transformace a polymerizace. Jeho nízká cena, stabilita, vlastnosti analogické benzenu a jednoduchá manipulace jsou také obrovskou výhodou. Proto byl thiofen vybrán pro syntézu analogů BDF. Navázáním alkylového řetězce do polohy 3 thiofenového jádra se signifikantně zvyšuje rozpustnost jak výchozího materiálu, tak vzniklého BDF. Očekává se lepší manipulovatelnost pro studium nově připravených derivátů BDF.

2.4.1.1 Tenkovrstvá chromatografie

Tenkovrstvá chromatografie (TLC) je velmi rychlá a účinná metoda využívaná v mnoha oborech, zejména v organické syntéze a biochemii. V organické syntéze se používá k vyhodnocení průběhu reakce. Využívá se porovnání s již identifikovaným standardem k posouzení, zda již reakce proběhla, nebo je třeba dále pokračovat za jiných podmínek. V průběhu separace převládá adsorpční mechanismus. K rozdílné adsorpci látek dochází vlivem interakcí mezi povrchem pevné fáze uspořádané v tenké vrstvě a analyty ve směsi roztoku. Rozhodující jsou zde různé hodnoty adsorpčních koeficientů látek v rozdělované směsi. Samotná adsorpce může být výsledkem fyzikálních sil na mezifázi pevná látka – roztok nebo plyn [15].

Chromatogram se vyvíjí při průchodu směsi rozpouštědel různé polariry. Rozpouštědla se poté testují postupně od nejméně polárních k polárnějším. Obsah vody v polárních rozpouštědlech zvyšuje jejich polaritu. Stacionární fází pro TLC bývá tenká vrstva silikagelu, mikrocelulózy, polyamidu nebo oxidu hlinitého o vhodné velikosti zrn. Často se využívá pojiva (např. škrob). Sorbent se smíchá s pojivem a vzniklá kaše se nanese na skleněnou desku nebo hliníkovou folii. Vrstvy sorbentu se poté aktivují sušením. Při vyvíjení chromatogramu se nejčastěji využívá vzestupná varianta ve svislé poloze v jednosměrném nebo dvousměrném provedení. Vzestupná chromatografie má větší rozlišovací schopnost (spolupůsobení gravitační síly). TLC umožňuje rychlou a přesnou analýzu především organických látek, příměsí, nečistot, farmak, drog, reziduí ale i iontů prvků. Je vhodnou orientační metodou pro následné podrobnější kvantitativní vyhodnocení např. kapalinovou chromatografií [15].

Míru pohyblivosti analytu v dané chromatografické soustavě vyjadřuje hodnota tzv. retenčního faktoru (R_f). Hodnota R_f v sobě zahrnuje velikost interakčních sil analytu s MF a SF. Velikost R_f se určuje jako poměr vzdálenosti, kterou urazí skvrna stanovovaného analytu ku vzdálenosti, kterou urazí čelo rozpouštědla. Při dodržení stejných podmínek teploty, složení MF a SF, je R_f hodnota daného analytu snadno reprodukovatelná a poskytuje možnost tvorby standartů [15].

$$R_f = \frac{X}{Y}$$

Rovnice 1: Výpočet retenčního faktoru

2.4.1.2 Kolonová chromatografie

Kolonová chromatografie využívající silikagel je jednou z mála univerzálních metod čištění reakčních směsí. Separační princip je založen na adsorpci, stejně jako v případě TLC. V běžné praxi se využívá hmotnostního poměru 25:1 silikagel:analyt. Nejpoužívanější stacionární fází v organické chemii je silikagel o velikosti 220-440 nm. Nevýhodou této metody je práce se silně toxickým silikagelem, jehož malé částice se snadno vdechují a dostávají do plic, kde způsobují vážně dýchací problémy. Pro přípravu kolony je nutné zvolit vhodnou eluční směs, na základě výsledků získaných z TLC [15].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část se zabývá přípravou hydroxy(thiofen-2-yl)octové kyseliny, jakožto výchozího intermediátu pro přípravu BDF skeletů obsahujících thiofenové aromatické jádro. Je zde shrnut celý syntetický přístup s využitím Friedel-Craftsovy acylace a optimalizace celého procesu.

3.1 Chemikálie

Sigma-Aldrich: thiofen (> 99 %), ethyl 2-chloro-2-oxoacetát (> 98 %), borohydrid sodný (> 96 %) a Silikagel 60 (220-440 mesh)

Fluka: chlorid hlinitý (> 99 %)

Penta: hydroxid draselný (> 99 %), ethanol, diethyléter a heptan v kvalitě p.a. a byly použity v syntéze bez dalšího čištění.

3.2 Seznam použitých přístrojů a analytických technik:

HPLC – ULTIMATE 3000, DAD detektor, Stacionární fáze C₁₈ kolona (reverzní fáze), Mobilní fáze ACN:H₂O 80:20 izokraticky, průtok 0,5 ml/min, teplota kolony 30 °C

Kolonová chromatografie - Silikagel 60 (220-440 mesh)

TLC – Destičky Supelco, detektor UV lampa 254 nm

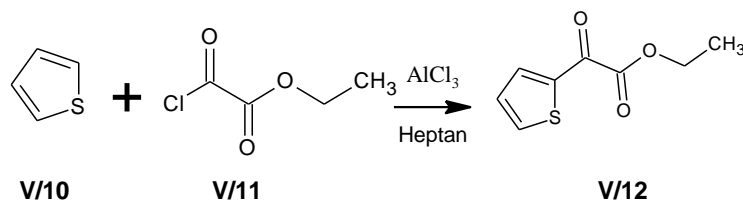
NMR – Bruker Shield 300 MHz, chemický posun je uváděn v ppm, vztahující se na signál Me₄Si (0,00 ppm), pro reziduální signál rozpouštědla bylo použité referenční rozpouštědlo CDCl₃ δ 7,26 ppm

EI-MS – THERMO FISCHER ITQ 700, přímá DEP a DIP sonda,

3.3 Syntéza kyseliny hydroxy(thiofen-2-yl)octové (V/14)

Příprava hydroxy(thiofen-2-yl)octové kyseliny (V/14) je stěžejní pro přípravu thiofenových analogů BDF skeletů.

3.3.1 Příprava ethyl 2-oxo-2-(thiofen-2-yl)acetátu (V/12)



5 g V/10 (0,059 mol) bylo vloženo do suché trojhrdlé baňky obsahující inertní argonovou atmosféru společně se 150 ml heptanu. Reakční směs byla pomalu ochlazena na -8 °C (led + NaCl). Poté bylo za stálého míchání po dobu 10 minut přidáváno 10,30 g (0,075 mol) AlCl₃. Do heterogenní směsi bylo přidáno 8,92 g (0,065 mol) V/11 a reakční směs byla míchána 30 minut a interní teplota se zvedla na 21 °C. Vzorek pro TLC analýzu byl rozpuštěn ve směsi 5 ml vody a 1 ml toluenu a neutralizován NaHCO₃. Postup byl opakován 3 krát. Výsledná organická vrstva byla použita pro analýzu. Průběh experimentu byl sledován TLC a HPLC analýzou.

TLC analýza, eluent: chloroform

R_f výchozí látky 0,35

R_f nové skvrny (produktu) 0,55

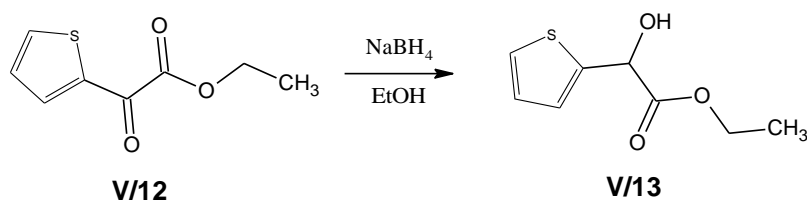
Po 47 hodinách byla reakční směs nalita do 200 ml ochlazeného roztoku 2M HCl. Systém byl 60 minut míchán. Fáze byly od sebe odděleny. Vodná fáze byla extrahována 50 ml THF. Kombinované organické fáze se promyly 1M vodním roztokem NaHCO₃. Poté byla organická fáze promyta vodou, vysušena tuhým Na₂SO₄ a zfiltrována s aktivním uhlím přes filtrační křemelinu a rozpouštědla odpařena pomocí rotační vakuové odparky. Surový produkt byl čištěn kolonovou chromatografií za použití 70 g silikagelu (eluent: chloroform:toluen 8:2). Frakce obsahující produkt byly smíchány, rozpouštědlo odpařeno rotační vakuovou odparkou.-Výtěžek: 6,61 g (38,2 %) oleje tmavě žluté barvy.

HPLC: 96,5 %

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8,13 (d, 1H) 7,82 (d, 1H) 7,20 (t, 1H) 4,37 (t, CH₃) 1,38 (d, CH₂)

MS (EI): *m/z* = 185,2 [M – H]⁺

3.3.2 Příprava ethyl hydroxy(thiofen-2-yl)acetátu (V/13)



6,61 g (0,036 mol) V/12 z předchozí reakce bylo vloženo do suché trojhrdlé baňky obsahující inertní argonovou atmosféru a rozpuštěno v 200 ml ethanolu. Reakční směs byla ochlazená na 0 °C (led + NaCl). Do reakční směsi bylo přidáno ve čtyřech dávkách 0,70 g (0,019 mol) NaBH₄. Reakční směs byla zvolna ohřívána na teplotu laboratoře a míchána 45 minut. Průběh experimentu byl sledován TLC a HPLC analýzou.

TLC analýza, eluent: toluen

R_f výchozí látky 0,55

R_f nové skvrny 0,79

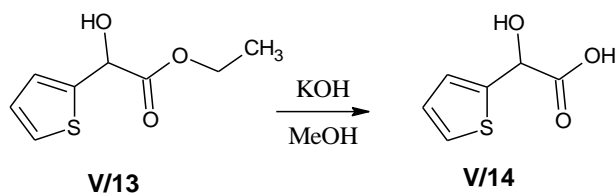
Z reakční směsi bylo vakuově odpařeno rozpouštědlo rotační vakuovou odparkou a zbytek byl extrahován ve směsi ledové vody a Et₂O. Byla získána jemně oranžová kapalina v Et₂O. Poté byla organická fáze promyta roztokem NaCl, vysušena tuhým Na₂SO₄ a zfiltrována s aktivním uhlím přes filtrační křemelinu a rozpouštědla odpařena pomocí rotační vakuové odparky. Výtěžek: 4,30 g (64,9 %) oleje světle žluté barvy.

HPLC: 91,2 %

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm) δ 7,28 (d, 1H) 7,10 (d, 1H) 7,01 (t, 1H) 5,4 (s, CH) 4,3 (t, CH₃) 1,3 (d, CH₂)

MS (EI): *m/z* = 187,1 [M – H]⁺

3.3.3 Příprava hydroxy(thiofen-2-yl)octové kyseliny (V/14)



4,3 g (0,023 mol) V/13 byl vloženo do kulaté baňky obsahující inertní argonovou atmosféru a rozpuštěno ve 100 ml methanolu při teplotě 0 °C (led + NaCl). Poté byl pomalu přidáván koncentrovaný roztok hydroxidu sodného (3M). Reakční směs byla pozvolna zahřívána na teplotu laboratoře a míchána přes noc. Průběh experimentu byl sledován TLC a HPLC analýzou.

TLC analýza, eluent: toluen

R_f výchozí látky 0,78

R_f nové skvrny 0,00

Z reakční směsi bylo odpařeno rozpouštědlo rotační vakuovou odparkou. Odparek byl smíchán s 50 ml vody a okyselen kyselinou chlorovodíkovou na pH 2,5-3. Směs byla extrahována EtAc. Poté byla organická fáze promyta vodou, vysušena tuhým Na₂SO₄ a zfiltrována s aktivním uhlím přes filtrační křemelinu a rozpouštědla odpařena pomocí rotační vakuové odparky. Výtěžek: 2,14 g (58,9 %) oleje žluté barvy.

HPLC: 97,2 %

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm): δ 7,33 (d, 1H), 7,17 (d, 1H), 7,02 (t, 1H), 5,52 (s, 1H)

MS (EI): *m/z* = 159,2 [M – H]⁺

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro syntézu různě modifikovaných BDF skeletů je nezbytnou součástí příprava odpovídajících α -hydroxy kyselin. Experimentální část bakalářské práce byla proto zaměřena na vypracování vhodné syntetické metody, která by poskytovala požadované α -hydroxy kyseliny v dostatečných výtěžcích a s požadovanou čistotou ($\geq 95\%$). Experiment se proto soustředil na přípravu hydroxy(thiofen-2-yl)octové kyseliny (V/14).

Syntéza výchozí alfa-hydroxy kyseliny (V/14) se skládá ze tří syntetických stupňů. První z nich je Friedel-Craftsova acylace, při které byly experimentálně testované různé podmínky reakce s ohledem na výtěžek a čistotu produktu V/12. Původně zvolená nepolární rozpouštědla poskytovala nízké výtěžky a reakční doba byla nepoměrně dlouhá. Z dané série pokusů se jevila jako nejlepší možnost halogenovaná rozpouštědla. V halogenovaných rozpouštědlech, jako je např. dichlormethan (DCM), dochází k lepší interakci Lewisovy kyseliny s acylačním činidlem a tím i ke zvýšení efektivity reakce. Doba reakce se zkrátila ze 40 hodin na 2 hodiny. Zpracování reakční směsi se zefektivnilo, díky lepší rozpustnosti produktu v DCM a byl také zaznamenán snadnější průběh extrakcí z vodného prostředí.

Následující syntetický stupeň je redukce V/12 a příprava redukovaného derivátu V/13. Redukce byla prováděna borohydridem sodným v prostředí ethanolu. Na základě předběžných výsledků lze zkonstatovat, že redukce poskytovala uspokojivé výtěžky požadovaného hydroxy derivátu. Nevýhodou však byla poměrně náročná kontrola reakčních podmínek, zejména času a teploty. Při zvýšené teplotě ($15\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) byl pozorován i produkt redukce esterové funkce a vznik nežádoucího diolu. Zpracování reakční směsi vyžadovalo zvláštní pozornost s ohledem na to, že dochází k částečné hydrolýze esteru V/13 na příslušnou kyselinu V/14. Uvedená skutečnost by se mohla využít pro zkrácení procesu přípravy α -hydroxy kyselin, kdy by se během izolace produktu V/14 in-situ provedla i bazická hydrolýza nově připraveného esteru V/13. Zmíněná úvaha však musí být podpořena vynikající konverzí V/12 na V/13 během redukce. V případě, že se EtOH při transformaci V/12 na V/13 nahradil THF, eliminoval se vznik nežádoucího diolu z původních 15 % na 3 % (sledováno pomocí HPLC). Z tohoto důvodu byl pro další reakce využit THF, ve kterém se i derivát V/12 velmi dobře rozpouští. Nejvyšší výtěžky produktu V/13 (83 %) se získaly při použití 0.2 mol ekvivalentu NaBH_4 na výchozí V/12 derivát.

Pro účely hydrolýzy hydroxy esteru V/13 byly testovány dva přístupy, a to kysele a bazicky katalyzovaná hydrolýza. V případě kyselé hydrolýzy V/13 bylo již na základě prvních experimentů zjištěno, že pro danou molekulu V/14 neposkytuje uspokojivé výtěžky i za použití dlouhých reakčních časů (více než 20 h). Oproti tomuto se bazická hydrolýza ukázala jako rychlá a efektivní metoda pro získání požadovaného produktu V/14. Okyselením reakční směsi a následnou extrakcí do organické fáze je získán výsledný materiál ve vysokém výtěžku a čistotě (98 % HPLC). Výsledný produkt V/14 lze efektivně čistit pomocí převodu na sodnou sůl, extrakcí vodných roztoků s organickým rozpouštědlem a následným převodem na volnou kyselinu. Zmíněnou procedurou lze získat produkt, který je vyhovujícím výchozím derivátem pro přípravu BDF skeletů. Struktura všech intermediátů byla potvrzena pomocí $^1\text{H NMR}$ a MS (EI).

Popsaná syntetická cesta pro syntézu α -hydroxy kyselin se dá uplatnit i pro různě substituované thiofeny, převážné v pozici 3-thiofenového jádra, což může přispět k obohacení strukturální variability BDF skeletů.

5 ZÁVĚR

Využití solární energie jako obnovitelného zdroje energie neustále stoupá. Z toho vyplývající požadavky na účinné materiály pro fotovoltaické články nutí vědce po celém světě studovat a zkoumat nové možnosti, nové materiály. Touto cestou se ubírá poměrně nový progresivní obor organické elektroniky. Organická elektronika využívá variability a rozmanitosti organických molekul, mezi něž řadíme i „chytré“ molekuly. „Chytré“ molekuly díky svým vynikajícím vlastnostem a variabilitě nabízí možnost budování levných a účinných organických fotovoltaických článků, které by nahradily v současnosti používané anorganické materiály.

Vlastnosti „chytrých“ molekul vychází z jejich struktury a skeletu. Příkladem jsou molekuly DPP a BDF. Molekuly připravené v 2. polovině 20. století byly využívány pouze jako pigmenty. Objevem vodivosti organických polymerů se dostaly do popředí zájmu vědců zabývajících se touto tematikou. V dnešní době, jsou nízkomolekulární látky středobodem výzkumných aktivit mnoha vědeckých týmů pro jejich využití v optoelektronických aplikacích, zejména ve výše zmíněných fotovoltaických člancích. Součástky na bázi organických nízkomolekulárních látek si již v dnešní době našly uplatnění v mnoha oborech optoelektroniky jako jsou OLED displeje, inteligentní textilie, lékařské přístroje a mnoho dalších.

V experimentální části práce byl připraven a identifikován výchozí intermediát V/14 pro syntézu thiofenového analogu BDF. Syntetický postup byl postupně optimalizován a značně se zefektivnil z pohledu výtěžků a čistoty klíčového intermediátu V/14 pro syntézu BDF skeletů. Připravený intermediát V/14 bude využit ke kondenzačním reakcím a přípravě jak symetrických, tak nesymetrických BDF analogů. Dále budou studována výše zmíněná oxidační činidla, zejména jejich účinnost a selektivita v závislosti na volbě rozpouštědla a substrátu.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] YU, G., J. GAO, J. C. HUMMELEN, F. WUDL a A. J. HEEGER. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*. 1995-12-15, vol. 270, issue 5243, s. 1789-1791. DOI: 10.1126/science.270.5243.1789.
- [2] C., Weibin a F. WUDL. Dithienylbenzodipyrrolidone: New Acceptor for Donor–Acceptor Low Band Gap Polymers. *Macromolecules*. 2013-09-24, vol. 46, issue 18, s. 7232-7238. DOI: 10.1021/ma400008h
- [3] IDTECHEX. [online]. [cit. 2014-04-10]. Dostupné z: <http://www.idtechex.com/>
- [4] PFLEGER, J. Polymerní nanostruktury v optoelektronice. In: *Výuková přednáška pro učitele středních škol o využití polymerův optoelektronice: fyzikální principy, příklady aplikací*. Praha: Akademie věd České republiky, 2007, s. 12. ISBN 80-86675-08-4.
- [5] FARNUM, D. G., Goverdhan MEHTA, G. G.I. MOORE a F. P. SIEGAL. Attempted reformatskii reaction of benzonitrile, 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-C]pyrrole. A lactam analogue of pentalene. *Tetrahedron Letters*. 1974, vol. 15, issue 29, s. 2549-2552. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)93202-2.
- [6] IQBAL a L CASSAR. Process for dyeing high-molecular organic material, and novel polycyclic pigments [patent]. US4415685 A. 1983
- [7] MIZUGUCHI, J., A. GRUBENMANN, G. WOODEN a G. RIHS. Structures of 3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione and 2,5-dimethyl-3,6-diphenylpyrrolo [3,4-c]pyrrole-1,4-dione. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. vol. 48, issue 5, s. 696-700. DOI: 10.1107/S0108768192003033.
- [8] SO, F. *Organic electronics: Materials, Processing, Devices and Applications*. Boca Raton, 2010. ISBN 978-1-4200-7290-7.
- [9] WEITER, M. Vývoj a aplikace organických fotovoltaičických systémů. *SOLAR technika: časopis zaměřený na solárnu a FV techniku*. 2010, č. 2, 34 – 35.
- [10] H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, A.G. MacDIARMID, C.K. CHIANG, A.J. HEEGER Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x *Journal of the Chemical Society and Chemical Communications* (1977), pp. 578–580
- [11] D.D. ATEH, H.A. NAVSARIA, P. VADGAMA. Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues *J R Soc Interface*, 3 (2006), pp. 741–752
- [12] S. BOUSALEM, A. YASSAR, T. BASINSKA, B. MIKSA, S. SLOMKOWSKI, A. AZIOUNE *et al.* Synthesis, characterization and biomedical applications of functionalized polypyrrole-coated polystyrene latex particles *Polym Adv Technol*, 14 (2003), pp. 820–825
- [13] BERNARDUS MOSTERT, A., B.J. POWELL a P. MEREDITH. On the origin of electrical conductivity in the bio-electronic material melanin. *Applied Physics Letters*. 2012, vol. 100, issue 9, s. 093701-. DOI: 10.1063/1.3688491.
- [14] The Nobel Prize in Chemistry 2000. Nobelprize.org: The Official Web Site of the Nobel Prize [online]. c 2012 [cit. 2014-04-11]. Dostupné z: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/.
- [15] SOMMER, L. *Základy analytické chemie II*. Vyd. 1. V Brně: Vutium, 2000, 347 s. ISBN 80-214-1742-0.
- [16] A. IQBAL, M. JOST, R. KIRCHMAYER, J. PFENNINGER, A.C. ROCHAT, O. WALLQUIST Synthesis and properties of 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrroles *Bulletin des Societes Chimiques Belges*, 97 (8–9) (1988), pp. 615–643

- [17] MIZUGUCHI, J. Correlation between Crystal and Electronic Structures in Diketopyrrolopyrrole Pigments as Viewed from Exciton Coupling Effects. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2000, vol. 104, issue 9, s. 1817-1821. DOI: 10.1021/jp992302x.
- [18] PHOTONICS21. Strategic Research Agenda: Organic & Large Area Electronics. 2009, 69 s
- [19] GREENHALGH, C.W., J.L. CAREY a D.F. NEWTON. The synthesis of quinodimethanes in the benzodifuranone and benzodipyrrolidone series. *Dyes and Pigments*. 1980, vol. 1, issue 2, s. 103-120. DOI: 10.1016/0143-7208(80)80010-6.
- [20] GREENLAGH, C. W.; CAREY, J. L.; HALL, N.; NEWTON, D. F. *Journal of Society of Dyers and Colourists*. 1994, 110, 178.
- [21] HALLAS, G a Chun YOON. The synthesis and properties of red and blue benzodifuranones. *Dyes and Pigments*. 2001, vol. 48, issue 2, s. 107-119. DOI: 10.1016/S0143-7208(00)00092-9.
- [22] KAI, Z. *New Conjugated Polymers: Based on Benzodifuranone and Diketopyrrolopyrrole*. Kolín nad Rýnem, 2010. 214 s. Dizertační práce. Univerzita v Kolíně nad Rýnem. Vedoucí práce Prof. Dr. Bernd Tieke.
- [23] SMITH, M. B. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. 5th Ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2001. ISBN 04-715-8589-0.
- [24] CHEN, L., F. ZHOU, T. SHI aj. ZHOU. Metal-Free Tandem Friedel–Crafts/Lactonization Reaction to Benzofuranones Bearing a Quaternary Center at C3 Position. *The Journal of Organic Chemistry*. 2012-05-04, vol. 77, issue 9, s. 4354-4362. DOI: 10.1021/jo300395x.
- [25] SHEN, M. a C. CHEN. Rare earth (III) perfluorooctanesulfonates catalyzed synthesis of α -hydroxy-arylacetic acids from aryl methyl ketones in fluorous media. *Catalysis Communications*. 2007, vol. 8, issue 6, s. 871-875. DOI: 10.1016/j.catcom.2006.08.045.
- [26] XU, H. a Y. CHEN. An efficient and practical synthesis of mandelic acid by combination of complex phase transfer catalyst and ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2008, vol. 15, issue 6, s. 930-932. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2008.03.001.
- [27] CERÓN-CARRASCO, J. P., A. RIPOCHE, F. ODOBEL a D. JACQUEMIN. Excited-state nature in benzodifuranone dyes. *Dyes and Pigments*. 2012, vol. 92, issue 3, s. 1144-1152. DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.07.016.
- [28] CURINI, Massimo, Francesco EPIFANO, Salvatore GENOVESE, M. Carla MARCOTULLIO a Ornelio ROSATI. Ytterbium Triflate-Promoted Tandem One-Pot Oxidation–Cannizzaro Reaction of Aryl Methyl Ketones: New Acceptor for Donor–Acceptor Low Band Gap Polymers. *Organic Letters*. 2005, vol. 7, issue 7, s. 1331-1333. DOI: 10.1021/ol050125e.
- [29] GEISSMAN, T. A. *Organic Reactions*. 1944, 2,94-113
- [30] RUSSELL, A. E., S. P. MILLER, J. P. MORKEN a J. R. WILLARD. Efficient Lewis Acid Catalyzed Intramolecular Cannizzaro Reaction. *The Journal of Organic Chemistry*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2000, vol. 65, issue 24, s. 8381-8383. DOI: 10.1021/jo0010734.
- [31] HUNGER, K. *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Vyd. 1. Weinheim: Wiley-VCH, c2003, xxiv, 660 p. ISBN 35-273-0426-6.
- [32] E.D. WOLF, G.V. KOTEN, B. DEELMAN, *Journal of Chemical Society Review* 28 (1999) 37–41

- [33] HUNTER, James Stuart, Robert Joseph LINDSAY, Ronald Wynford KENYON a Derek THORP. IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC. *Manufacturing process for benzodifuranones*[patent]. Gb. 2151611 A, 8429168. Uděleno 24. červen 1985. Zapsáno 19. listopad 1984.
- [34] WANG X, WANG Y, DA-MING DU and XU J. Solvent-free, AlCl₃-promoted tandem Friedel–Crafts reaction of arenes and aldehydes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006; 255: s 31–35.
- [35] BABASINIAN, V.S. *Organic Syntheses*. 1934, vol. 14.
- [36] STEINKOPF, W., OHSE, W. *Justus Liebigs Annual. Chemistry.*, 1924, 437, 14
- [37] WESTON, Arthur W., R. J. MICHAELS, Cliff S. HAMILTON a Joe R. WILLARD. 2-Thenaldehyde. *Organic Syntheses*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2003-04-28. DOI: 10.1002/0471264180.os031.38.
- [38] PENNANEN, S. I. *Heterocycles*, 1976, 4, 1021
- [39] BRANDSMA, L., DE JONG, R. L. P. *Synthetic Communication*, 1990, 20, 10
- [40] ARK PHARM, Inc. [online]. [cit. 2014-05-06]. Dostupné z: <http://www.arkpharminc.com/web/index.html>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

DPP	Diketopyrrolopyrrol
BDF	Benzodifuranon
OLED	Organic light emitting device (displej využívající technologii organických elektroluminiscenčních diod)
THF	Tetrahydrofuran
NMR	Nuclear magnetic resonance spectroscopy (Spektroskopie nukleární magnetické rezonance)
HPLC	High performance liquid chromatography (Vysokoúčinná kapalinová chromatografie)
TLC	Thin layer chromatography (chromatografie na tenké vrstvě)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (nejvyšší elektrony obsazený molekulový orbital)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Nejnižší elektrony neobsazený molekulový orbital)
EA	Ethyl acetát
DCM	Dichlormethan
R	Alkylový řetězec
ACN	Acetonitril
SF	Stationary phase (Stacionární fáze)
MF	Mobile phase (Mobilní fáze)
EI	Electron ionization (Elektronová ionizace)
DEP	Direct exposure probe (Přímá sonda pro dávkování kapalin)
DIP	Direct insertion probe (Přímá sonda pro dávkování pevných látek)
MS	Mass Spectrometry (Hmotnostní spektrometrie)
R _f	Retenční faktor
UV	Ultrafialové záření

8 PŘÍLOHY

Použité analytické přístroje



Obr. 5: HPLC ULTIMATE 3000


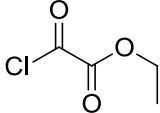
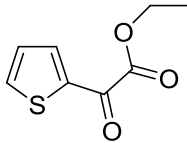
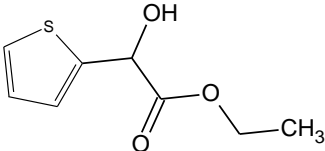
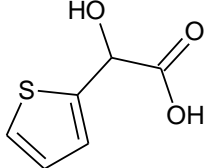
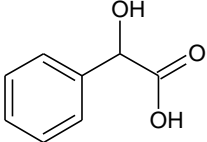


Obr. 6: GC-MS ITQ 700

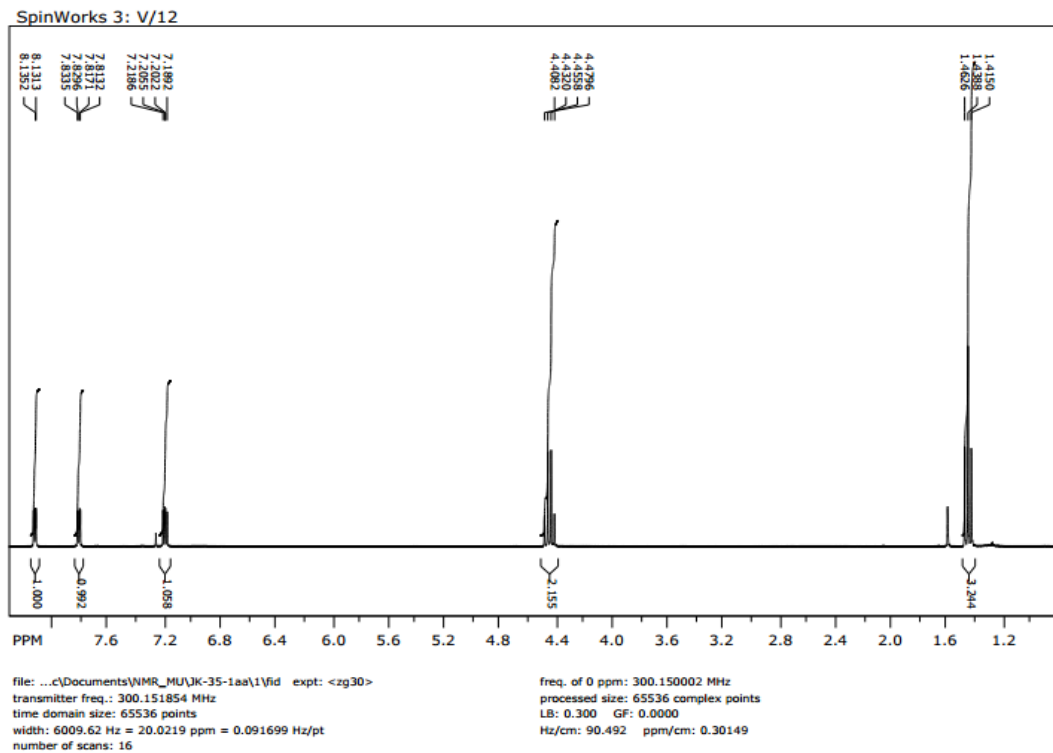


Obr. 7: NMR Bruker Shield 300 MHz

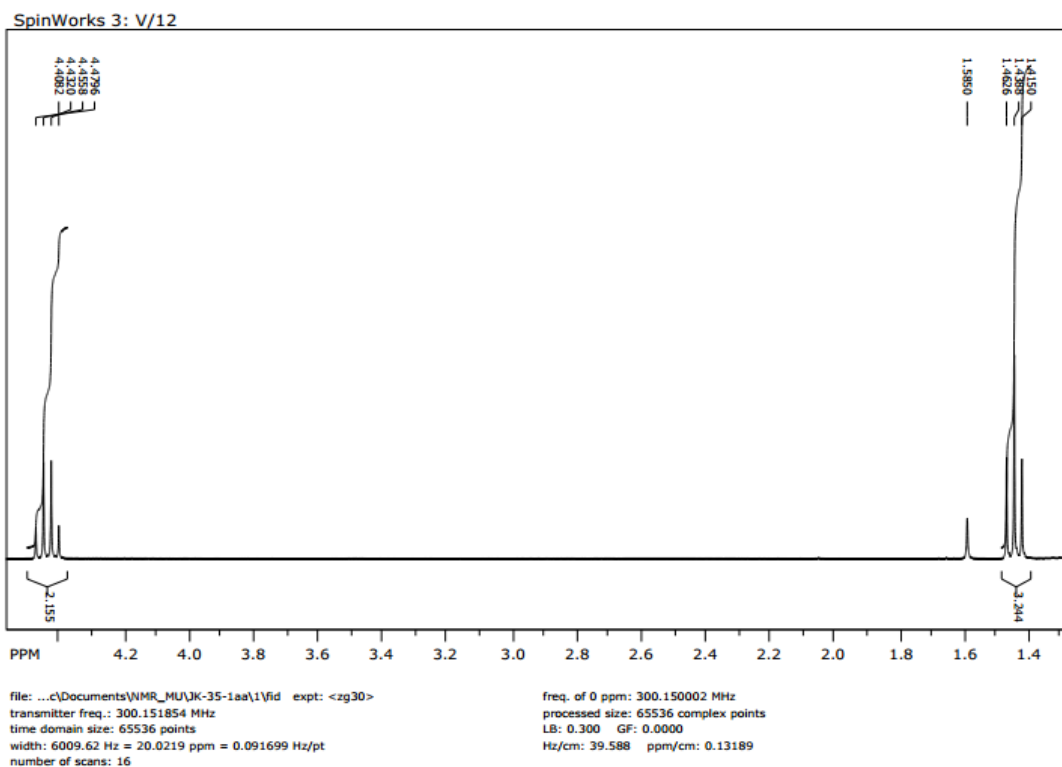
Seznam sloučenin

Popis	Struktura
<p>1. Kód: V/10 Název: thiofen Molekulový vzorec = C₄H₄S Molekulová hmotnost = 84.14 g/mol</p>	
<p>2. Kód: V/11 Název: ethyl 2-chloro-2-oxoacetát Molekulový vzorec = C₄H₅ClO₃ Molekulová hmotnost = 136.53g/mol</p>	
<p>3. Kód: V/12 Název: ethyl 2-oxo-2-(thiofen-2-yl)acetát Molekulový vzorec = C₈H₈O₃S Molekulová hmotnost = 184.21 g/mol</p>	
<p>4. Kód: V/13 Název: ethyl hydroxy(thiofen-2-yl)acetát Molekulový vzorec = C₈H₁₀O₃S Molekulová hmotnost = 186.22 g/mol</p>	
<p>5. Kód: V/14 Název: hydroxy(thiofen-2-yl)octová kyselina Molekulový vzorec = C₆H₆O₃S Molekulová hmotnost = 158.18 g/mol</p>	
<p>6. Kód: V/18 Název: hydroxy(fenyl)octová kyselina Molekulový vzorec = C₈H₈O₃ Molekulová hmotnost = 152,15 g/mol</p>	

Naměřená NMR spektra

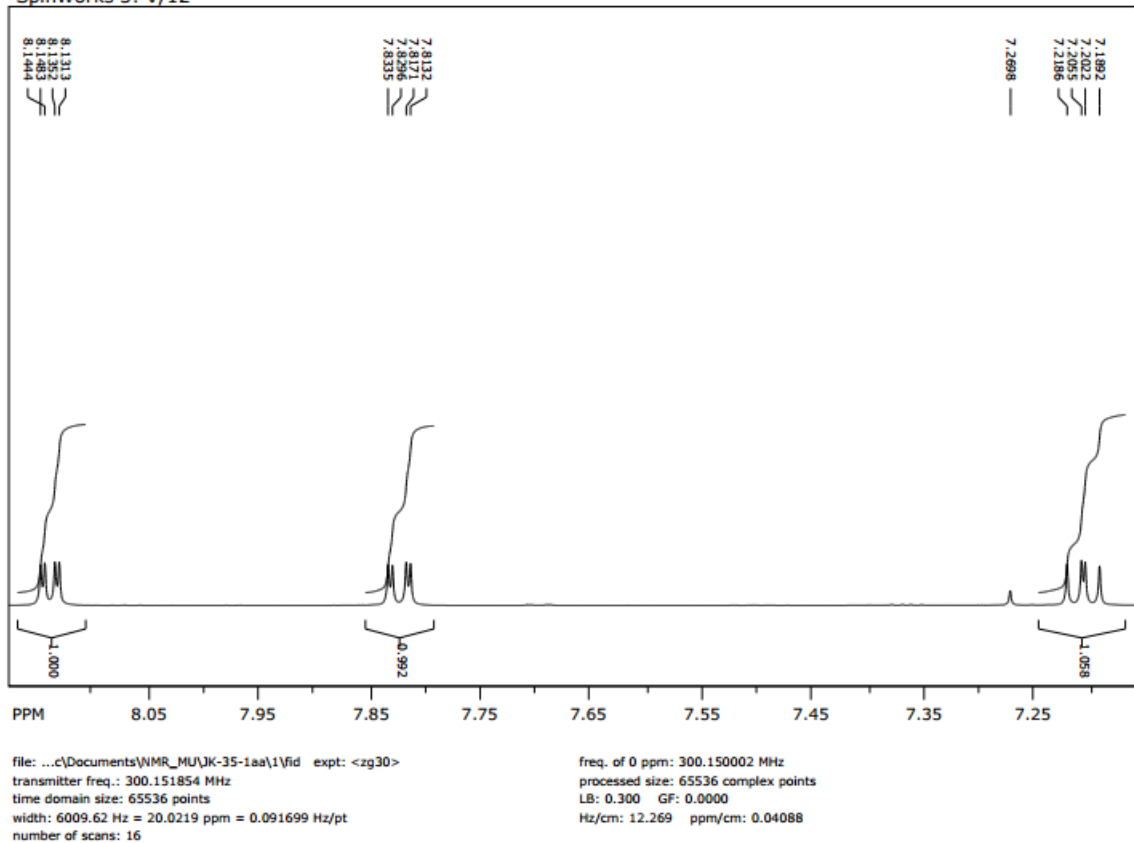


Obr. 8: ¹H NMR spektrum V/12



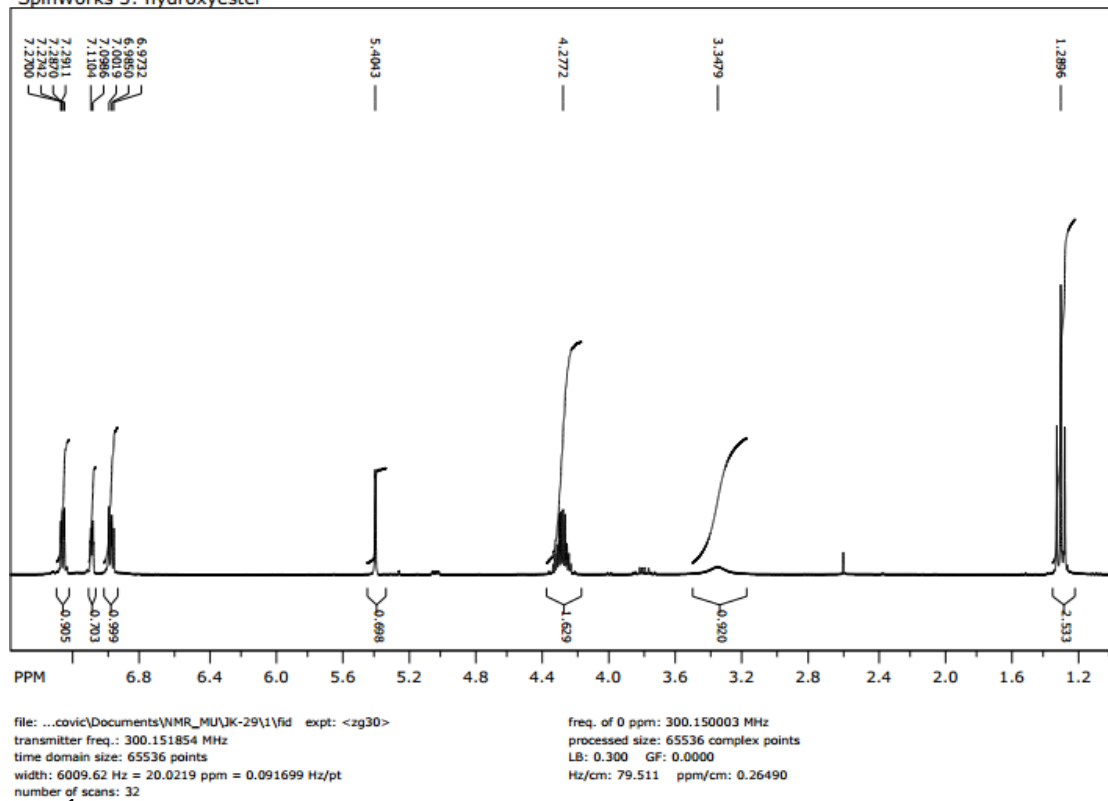
Obr. 9: ¹H NMR spektrum V/12 – detail alifatické oblasti

SpinWorks 3: V/12

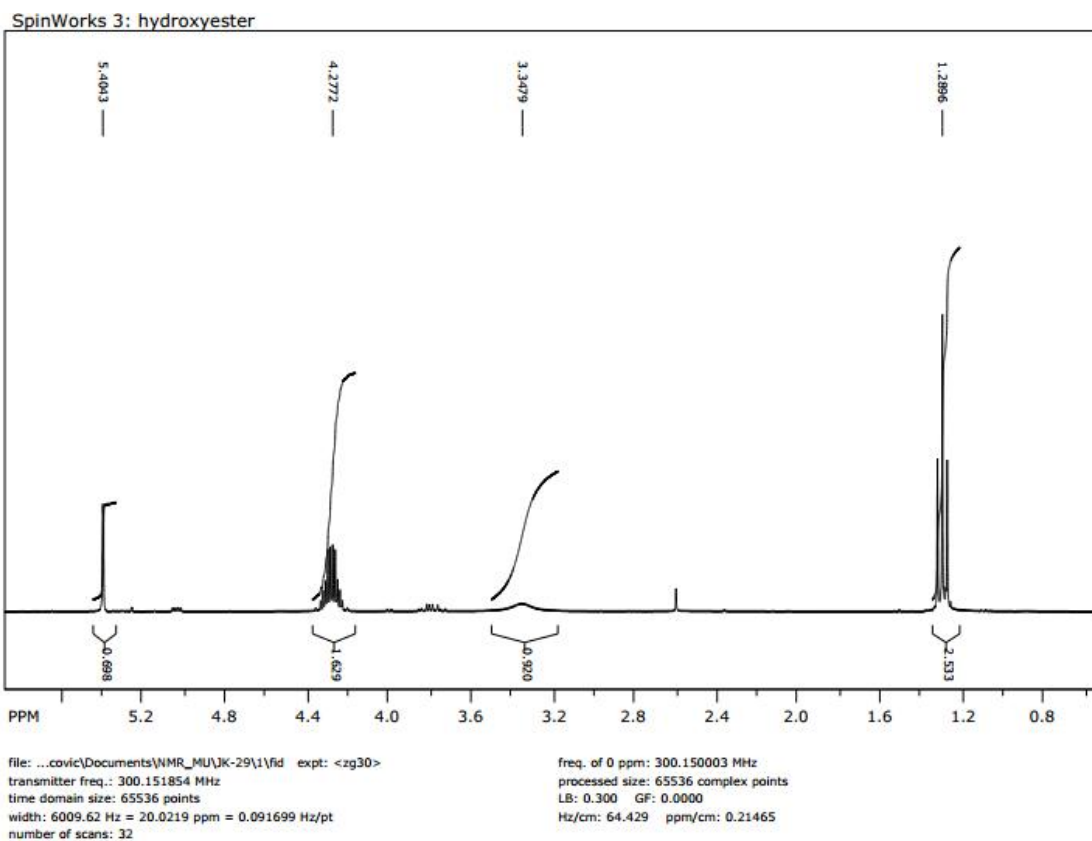


Obr. 10: ¹H NMR spektrum V/12 - detail aromatické oblasti

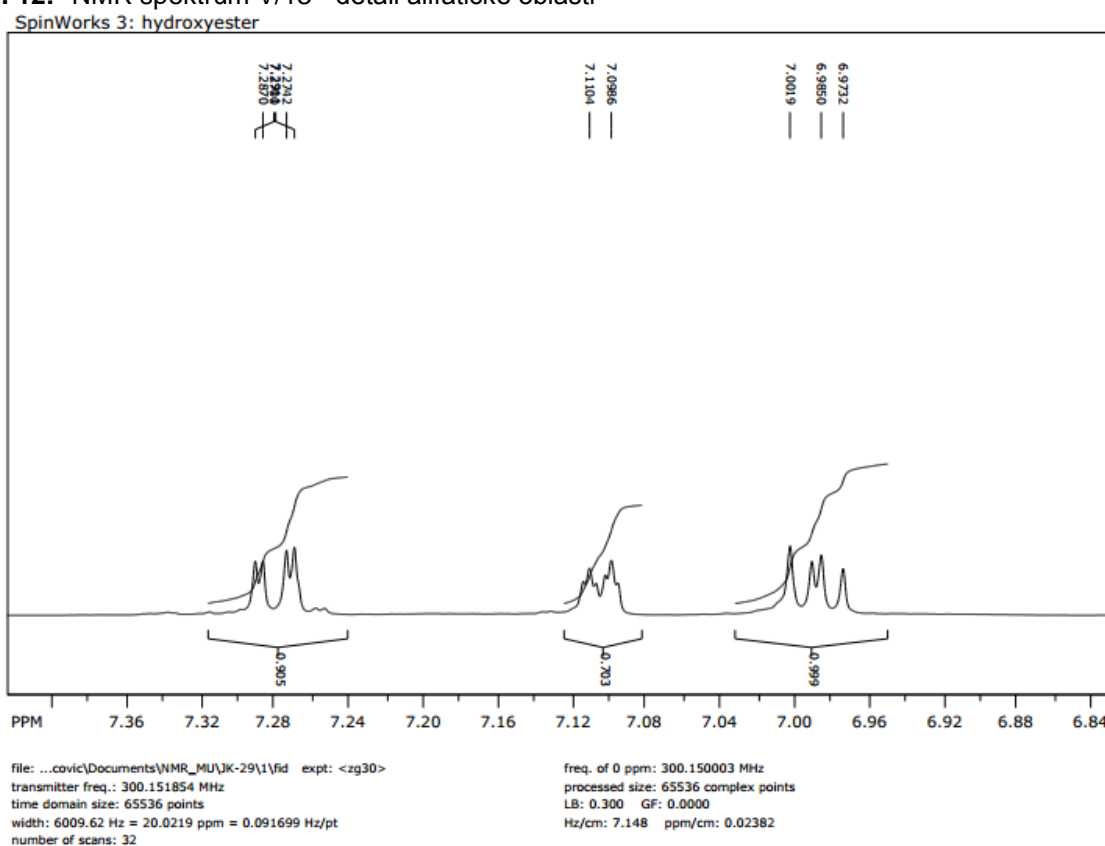
SpinWorks 3: hydroxyester



Obr. 11: ¹H NMR spektrum V/13

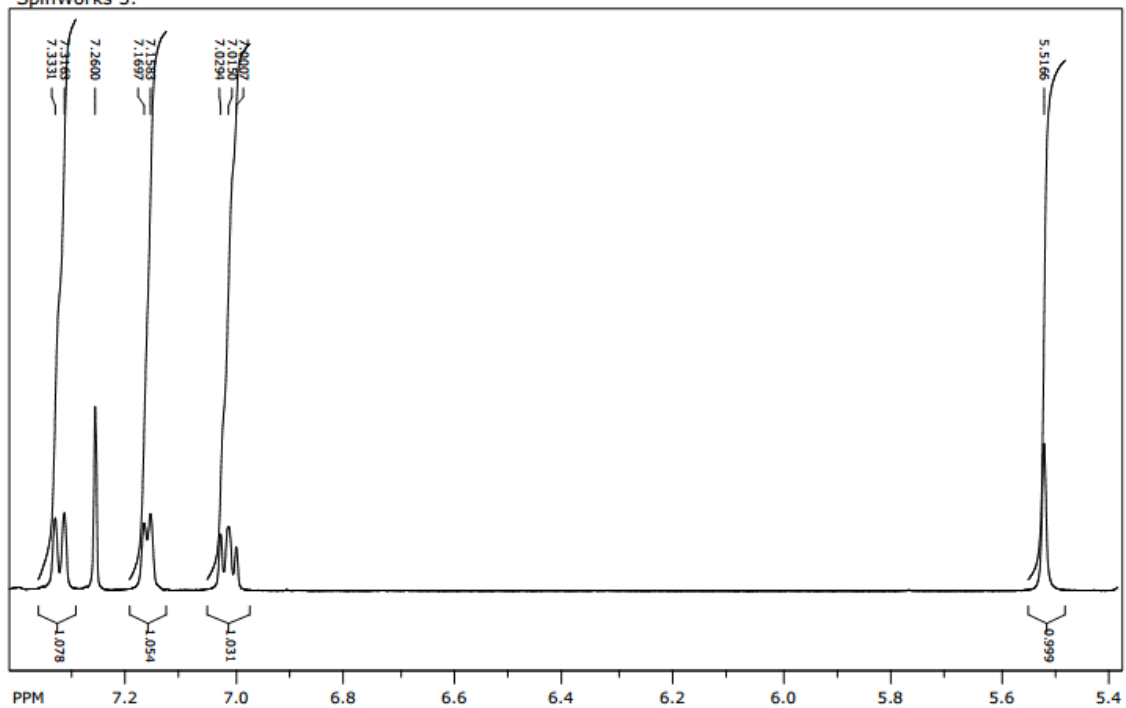


Obr. 12: ^1NMR spektrum V/13 - detail alifatické oblasti



Obr. 13: ^1NMR spektrum V/13 - detail aromatické oblasti

SpinWorks 3:



file: ...jovic\Documents\NMR_MU\JK_1\1\fid exp: <zg30>
transmitter freq.: 300.151854 MHz
time domain size: 65536 points
width: 6009.62 Hz = 20.0219 ppm = 0.091699 Hz/pt
number of scans: 16

freq. of 0 ppm: 300.150006 MHz
processed size: 65536 complex points
LB: 0.300 GF: 0.0000
Hz/cm: 24.449 ppm/cm: 0.08146

Obr. 14: ¹H NMR spektrum V/14