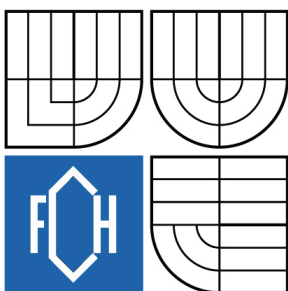


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

STUDIUM THIOFENOVÝCH OLIGO-KOPOLYMERŮ: SYNTÉZA A OPTOELEKTRONICKÉ VLASTNOSTI

STUDY OF THIOPHENE OLIGO-COPOLYMERS: SYNTHESIS AND OPTOELECTRONIC
PROPERTIES

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. JOZEF KRAJČOVIČ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. ZDENĚK FRIEDL, CSc.

BRNO 2010

ABSTRAKT

Disertační práce se zabývá syntézou a studiem thiofenových monomerů, oligomerů a kopolymerů. Syntéza pomocí oxidativní polymerizace poskytla thieno[3,4-b]pyrazinové deriváty pro přípravu nové série kopolymerů na bázi 3-dodecylthiofenu a pyrazinových monomerů. Chemickou optimalizací Kumadova kaplinku byla vyvinuta efektivní syntetická metoda přípravy 3-alkylthiofenů a thiofenových oligomerů. Metoda je realizovatelná i v multikilogramovém měřítku s možností přechodu do poloprovozní produkce. Druhá část disertační práce je zaměřena na syntézu a studium nových sloučenin na bázi thiofenu, které se skládají jak z 2,3-diaza-1,3-butadienových můstků se dvěma koncovými chromofory, tak i z molekul, ve kterých jsou dvě thiofenové jednotky propojené v α -poloze pyrazinovým nebo hydrazinovým můstkem. Konečně byl syntetizován nový typ alternujícího regulárního kopolymeru 2,2':5',2''-terthiofen-5,5'-dikarboxylové kyseliny (TDCA) s polyethylenoxidem (PEO). Použití TEM techniky prokázalo tvorbu polymerních nanosubjednotek ve formě separovaných fází v pevném stavu.

ABSTRACT

Thesis presents synthesis and study of thiophene monomers, oligomers and polymers. The new series of thieno[3,4-b]pyrazine copolymers based on 3-dodecylthiophene and pyrazine monomers were prepared by oxidative polymerization with FeCl_3 . The effective synthetic method for preparation of 3-alkylthiophenes and thiophene oligomers was developed by optimizing of Kumada cross-coupling. The mentioned method could be realized for multikilos scale with possibility of transfer to pilot plant production. The second part of thesis focuses on synthesis and study of new thiophene compounds, which consist of both 2,3-diazo-1,3-butadiene bridge with two terminal chromophores and two thiophene units linked together via α -position by pyrazine or hydrazine bridge. Finally, the new type of regular alternating copolymer consists of 2,2':5',2''-terthiophene-5,5'-dicarboxylic acid (TEDA) and polyethyleneoxide (PEO) was prepared. Formation of polymer nano-subunits as separated phases in solid state was confirmed by TEM.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vodivé polymery, polythiofeny, poly(3-alkylthiofeny), terthiofeny, 2,3-bis-tridecylthieno[3,4-b]-pyrazin, 3-dodecylthiofen, bis(2'-thienyl)pyrazinové deriváty, přemostěné oligothiofenové deriváty

KEYWORDS

Conductive polymers, polythiophenes, poly(3-alkylthiophenes), terthiophenes, 2,3-bis-tridecylthieno[3,4-b]-pyrazine, 3-dodecylthiophene, bis(2'-thienyl)pyrazine derivatives, oligothiophene bridged derivatives

1.	Úvod	2
2.	Teoretická část.....	2
2.1.	Konjugované polymery	2
2.2.	Thiofen a jeho syntetické využití v oblasti vodivých polymerů	3
3.	Cíle disertační práce	5
4.	Úvod do problematiky disertační práce.....	5
5.	Výsledky a diskuze.....	5
5.3.	Thieno[3,4-b]pyrazinové kopolymery.....	5
5.4.	Syntéza a studium thiofenových oligomerů s chemickým přemostěním	9
5.5.	Blokové kopolymery	13
6.	Závěr.....	15
7.	Seznam použitéch zdrojů.....	19
8.	Seznam použitých zkratek a symbolů	20

1. ÚVOD

Během několika posledních desítek let byl zaznamenán enormní nárůst zájmu jak z akademické, tak průmyslové sféry o dva typy materiálů: organické polymery a anorganické polovodiče. Požadavky moderních technologií současné doby se soustřeďují hlavně na rychlejší, menší a levnější elektronické součástky nejenom s oblasti snadno připravitelných anorganických polovodičů, ale hlavně na vývoj nových organických elektronických součástek, které by našli průmyslové využití. Vlastnosti jako jsou nízká hmotnost, výborná zpracovatelnost, mechanická flexibilita, barevná variabilita a protikorozní odolnost předurčují organické polymerní materiály pro náhradu anorganických polovodičů a kovů v nejrůznějších aplikačních oblastech.

Před třiceti lety Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid a Hideki Shirakawa zjistili, že *trans*-polyacetylen připravený za podmínek chemické oxidace¹ je schopen vést elektrický proud, čímž zásadně změnili úhel pohledu na praktické využití polymerů a odstartovali enormní vlnu zájmu o organické vodivé polymery. Za objev a vývoj vodivých polymerů byli tyto tři vědci v roce 2000 honorováni Nobelovou Cenou²⁻⁵.

S vývojem a postupným zdokonalováním mechanických, chemických, elektrických a optoelektronických vlastností vodivých polymerů, dochází i k jejich implementaci do nových technologií, z kterých mnohé jsou zařazeny do výrobních programů popředních světových firem ze specializací např. na mikroelektroniku, optoelektroniku a fotovoltaiku.

Předkládaná dizertační práce řeší část této problematiky, přičemž na přípravu molekul se zmiňovanými vlastnostmi zkoumá možnosti syntézy a využití nových thiofenových, ologothiefenových monomerů a kopolymerů.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Konjugované polymery

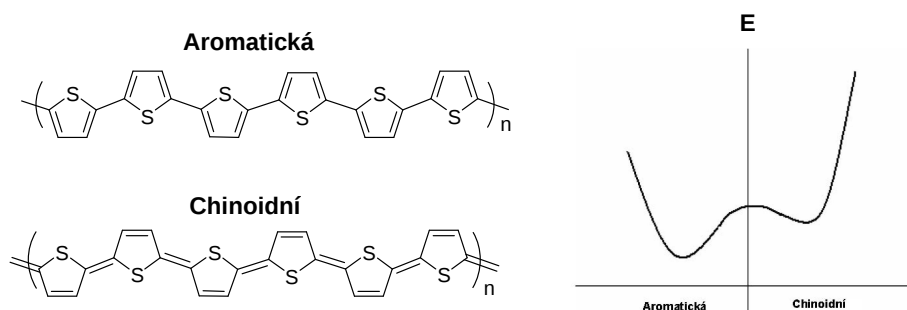
Různé typy organických molekul mají schopnost za daných specifických podmínek vázat se na přesně definovaném místě v molekule a vytvářet tak zcela nové molekulární seskupení, pro které se používá pojem polymer. Do kategorie organických polymerů, které se staly nedílnou součástí každodenního života, se řadí i specifická skupina látek s elektrovodivými vlastnostmi, které se nazývají konjugované polymery.

Konjugované polymery upoutali na sebe pozornost, která je způsobená univerzálními aplikačními možnostmi těchto materiálů na poli vodivých polymerů a stali se jednou z hlavních složek elektronických organických materiálů. Konjugované polymery mají všestranné využití v optoelektronice jako polymerní světlo emitující diody (PLEDs)⁶⁻¹¹, polymerní tranzistory řízené polem (PFETs)¹²⁻¹⁴, senzory¹⁵, fotodetektory¹⁶, polymerní fotovoltaické články (PPVCs) a polymerní solární články (PSCs)¹⁷⁻¹⁹.

Hlavním aspektem, který stál za mimořádným vědeckým objevem již dříve zmiňovaných vědců Heegera, MacDiarmida a Shirakawy bylo zjištění, že nevodivý polyacetylen (PA), který byl exponován v oxidačním prostředí parami jódu, zvýšil svoji elektrickou vodivost víc než bilion krát²⁰. To vedlo k syntéze i jiných různých typů polymerů s π -konjugovaným systémem, kam patří i polymery na bázi heterocyklických sloučenin⁶.

To co aromatické a heteroaromatické konjugované polymerů odlišuje od alifatických polymerních systémů je především:

- existence jejich dvou mezomérních forem, aromatické a chinoidní (**Obrázek 1**):
- větší environmentální stabilita
- strukturální variabilita, která umožňuje formovat jejich elektronické a elektrochemické vlastnosti různorodou kombinací monomerních jednotek



Obrázek 1 Znázornění energie pro nedegenerovaný základní stav konjugovaných polymerů. Základní energetický stav vyjadřuje nižší energii pro aromatickou formu polythiofenu

Mezi novými typy konjugovaných polymerů mají své nenahraditelné postavení právě sloučeniny na bázi thiofenu. Polymery a kopolymery využívající thiofen jako stavební jednotku se vyznačují chemickou, termickou a environmentální stabilitou, což ve spojení s elektrickými vlastnostmi vodivých polymerů přináší možnost získání nových materiálů se zajímavými vlastnostmi.

2.2. Thiofen a jeho syntetické využití v oblasti vodivých polymerů

Deriváty thiofenu našli své nenahraditelné uplatnění na poli nově se formujících vědeckých multidisciplinárních oborů, které spojuje společný fenomén; vodivé polymery.

Polymery thiofenu disponují rozmanitou strukturální variabilitou, která se významně podílí na jejich elektrických vlastnostech. Díky tomu se polythiofeny jako vodivé materiály dostali do centra zájmu hlavně proto, že jejich vodivost je minimálně ovlivněna substituenty nacházejícími se na thiofenovém jádře²¹⁻²³. Univerzálnost polythiofenů a jejich derivátů se potvrzuje i v technologicky využitelných vlastnostech již zmiňovaných v kap. 1

Polythiofeny, jako plně konjugované polymerní systémy vykazují velice slabou rozpustnost v organických rozpouštědlech, což je způsobeno silnými π -interakcemi mezi aromatickými jádry²⁴.

Problém malé rozpustnosti polythiofenů a tím i obmezené manipulovatelnosti se odstranil zavedením alkyl-substituentu do polohy 3, nebo 3,4-thiofenového jádra. V roce 1985 byl Elsenbaumerem připraven první poly(3-alkyl)thiofen (P3AT), použitím nikl-katalyzované „cross-coupling“ (C-C) reakce za účelem získání rozpustného a lépe manipulovatelného polythiofenu²⁵⁻²⁶. Rozpustný a snadno manipulovatelný film tvořen P3AT byl touto metodou připraven s regioregularitou asi 50% - 80% a s $M_w = 5000$ ²⁷. Přibližně ve stejném období Yoshino a kol. připravil P3ATs pomocí oxidativní polymerizace s použitím $FeCl_3$ ²⁸. Tato metoda však už poskytla polymer s $M_w = 30\,000 - 300\,000$. P3ATs obsahující alkyl skupinu delší než butyl jsou snadno zpracovatelné ve formě roztoků, které umožňují tvorbu filmů. Filmy vlivem oxidace můžou vykazovat vodivost vyšší než $40 \pm 5\ S\ cm^{-1}$ ^{25-26,29}. Neregulární P3ATs vykazují po dopování pomocí jodu vodivost od 0.1 do $10\ S\ cm^{-1}$.

Rozpustnost 3-alkylthiofenů organických rozpouštědlech umožňuje syntézu delších oligomerních konglomerátů, které slouží jako modely, pro lepší pochopení polymerních systémů.

Proces přípravy 3- a 3,4-disubstituovaných thiofenů je mnohem složitější než příprava 2-substituovaných thiofenů. Tato skutečnost vychází z rozdílné reaktivity α - a β -uhlíkových atomů thiofenového jádra³⁰.

3-Substituované thiofeny můžou být v principu připravené dvěma rozdílnými způsoby: použitím thiofenu, resp. modifikovaného thiofenu substituovaného v poloze 3 (např. halogenem), nebo použitím acyklických molekul jako výchozího materiálu. Z acyklických molekul možno použít různé thioetery, merkaptany,³¹⁻³² sloučeniny obsahující dvojné vazby, nebo jiné funkční skupiny³³⁻³⁴. Tento způsob je však často nevyhovující z důvodu vzniku velkého množství 2-substituovaného thiofenu jako vedlejšího produktu.

Jednou z metod přípravy 3- a 3,4-disubstituovaných thiofenů je využití 2,5-dihalogenthiofenů z víceřých důvodů: relativně jednoduchá syntetická dostupnost, možnost selektivního odstranění atomů halogenů z polohy 2,5- thiofenového jádra, čímž se otvírá celá řada syntetických možností na přípravu nových, v literatuře doposud nepopsaných sloučenin. Schéma 1 znázorňuje číslování atomů uhlíků a nomenklaturu u thiofenu **1** a terthienylu **2**.

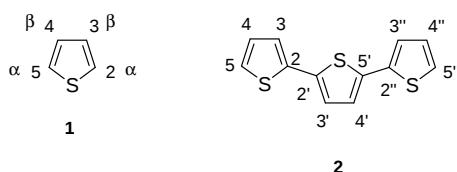


Schéma 1

3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

- syntéza a studium fyzikálních vlastností nových thiofenových kopolymerů obsahujících pyrazinový heterocyklus, které se vyznačují úzkým zakázaným pásem.
- příprava a studium nových thiofenových monomerů propojených chemickým můstkem a jeho vliv na fyzikální vlastnosti molekuly.
- příprava blokových kopolymeru na báze vhodného thiofenového prekurzoru a polyethylenoxidu.
- charakterizace struktur syntetizovaných molekul dostupnými analytickými metodami, stanovení UV-VIS a EPR jako parametru pro zkoumání vlastností molekul s potenciálním využitím v aplikačních oblastech.

4. ÚVOD DO PROBLEMATIKY DISERTAČNÍ PRÁCE

Disertační práce se věnuje moderním a multidisciplinárním trendům v populární oblasti vodivých polymerů s cílem připravit nové a originální oligomery a kopolymery na báze thiofenu.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

5.3. Thieno[3,4-*b*]pyrazinové kopolymery

V první části dizertační práce jsme se zaměřili na syntézu kopolymerů, které jsou charakteristické nízkou hodnotou zakázaného pásu. Cílem kopolymerizací bylo získat snadno manipulovatelný kopolymer, rozpustný v běžných organických rozpouštědlech, vykazující vlastnosti materiálů dosahujících nízkou hodnotou E_g . Jako stavební blok pro tento typ materiálů byl použit thieno[3,4-*b*]pyrazin jako elektronakceptor a 3-dodecylthiofen jako elektrondonor. Při výběru monomerních jednotek jsme vycházeli z literárních poznatků o thieno[3,4-*b*]pyrazinech, které nacházejí široké použití při přípravě polymerů s úzkým zakázaným pásem. 3-Dodecylthiofen sehrává klíčovou roli v mechanických vlastnostech kopolymeru. Právě přítomnost 3-dodecylthiofenu způsobuje, že polymerní materiál se stává rozpustným v běžných organických rozpouštědlech. To úzce souvisí s následním studiem struktury polymerního materiálu a jeho vlastností.

Důvodem proč tyto materiály disponují úzkým zakázaným pásem (resp. energií zakázaného pásu E_g) je nárůst chinoidního charakteru konjugovaného řetězce na úkor aromatického.

Polyisothianafte (PITN) byl prvním prototypem polymeru, který využíval zmiňovaný fakt³⁵. Přítomnost přikondenzovaného benzenového jádra k thiofenu způsobuje stabilitu chinoidních příspěvků. Výsledkem tohoto efektu je pokles hodnoty E_g v případě polythiofenu z 2 - 2.2 eV na hodnotu 1 – 1.1 eV u PITN.

Zmiňované vlastnosti se také očekávaly od nové série thiofenových derivátů, které obsahují přikondenzovaný pyrazinový heterocykl.

První práce, která zmiňovala thieno[3,4-*b*]pyrazin byla syntéza 2,3-difenylothieno[3,4-*b*]pyrazinu, kterou publikoval v roce 1957 Imoto a kol³⁶. Od té doby bylo publikováno velké množství prací zabývajících se problematikou thieno[3,4-*b*]pyrazinů.

Jako základné syntetické prekurzory sloužící k přípravě různých typů thieno[3,4-*b*]pyrazinů lze považovat thiofen-3,4-diaminu **5** a diketon obecné struktury **11** (Schéma 2).

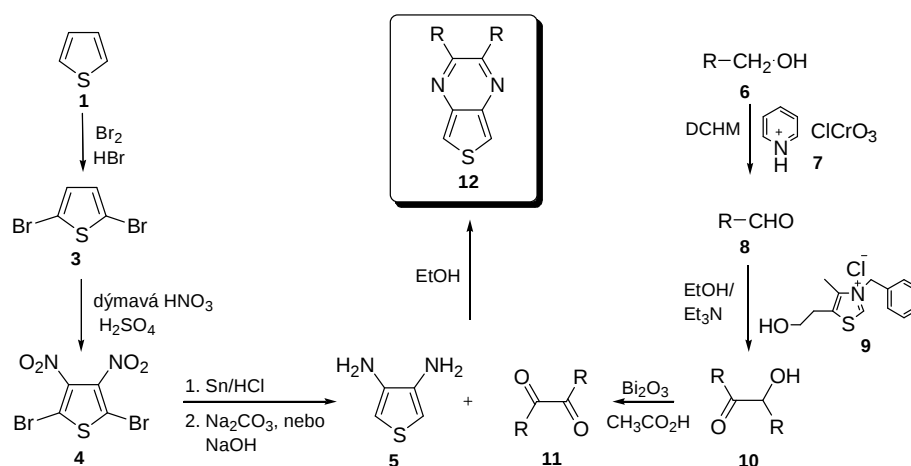


Schéma 2

V rámci disertační práce byla řešená multigramová syntéza sloučeniny **5**. Jedná se o vysoce nestabilní molekulu, která se vyskytovala v nabídce několika komerčních dodavatelů a byla dostupná ve formě soli hexachlorcínatanu diamonného $[\text{SnCl}_6^{2-}][\text{NH}_4^+]_2$. Kvůli zmiňované nestabilitě této molekuly se na několik let stala komerčně prakticky nedostupnou. V současné době je nabízená ve stabilnější formě jako dihydrochlorid, resp. dihydrochlorid. Bromaci thiofenu **1** vzniká sloučenina **12**, jejíž dibromderivát **3** za podmínek nitrace pomocí nitrační směsi poskytuje produkt **4**. V případě, že se nepoužije dýmavá kyselina dusičná, dochází ke vzniku pouze mononitroderivátu. Následnou reakci **4** s Sn a HCl dochází k redukci obou nitro skupin v polohách 3,4- a obou atomů bromu v polohách 2,5-thiofenového jádra. Převod soli hexachlorcínatanu diamonného $[\text{SnCl}_6^{2-}][\text{NH}_4^+]_2$ na volnou bázi lze uskutečnit roztokem Na_2CO_3 nebo NaOH ve směsi diethyl éter voda (1:1). α -Dion **11** byl připraven z odpovídajícího alkoholu **6**, který se oxidoval pomocí pyridinium chlorchromátu (PCC) **7** na příslušný aldehyd **8**. Aldehyd následně za podmínek benzoinové kondenzace a katalýzy pomocí 3-benzyl-5-(2-hydroxyetyl)-4-methyl-1,3-thiazolium chloridu **9** poskytuje hydroxyketon **10**. Hydroxy skupina v této molekule byla oxidována pomocí Bi_2O_3 na

požadovaný α -dion. Vzhledem k neuspokojivým výsledkům této reakce (výtěžky **11** cca. 40%) byla zkoušena i metoda oxidace pomocí dusičnanu amonného a octanu měďnatého, která se používá na oxidaci produktů benzoinové kondenzace, jako jsou např. benzil a furil⁹⁰. Průběh oxidace vykazoval mnohem vyšší selektivitu a výtěžky ketonů dosahovaly uspokojivé hodnoty (cca. 70%).

Kondenzace thiofen-3,4-diaminu **5** s α -dionem **11** v ethanolu poskytuje požadované thieno[3,4-*b*]pyraziny ve vysokých výtěžcích.

Použitá syntetická metoda představuje jednoduchý způsob přípravy 2,3-disubstituovaných thieno[3,4-*b*]pyrazinů, ze kterých lze získat různorodé deriváty obsahující dlouhé alkyl substituenty sloužící jako pokročilé prekurzory k přípravě rozpustných polythieno[3,4-*b*]pyrazinů. Uvedená syntetická metoda byla využita pro přípravu dvou typů monomerů na bázi thieno[3,4-*b*]pyrazinu. V prvním případě se jednalo o 2,3-bis-tridecylthieno[3,4-*b*]pyrazin (TTP) **13** a v případě druhém o dipyrido[3,2-*a*;2',3'-*c*]-thien-[3,4-*c*]azin (DPTA) **14**. Obě monomerní jednotky byly za podmínek oxidativní kopolymerizace pomocí FeCl_3 kopolymerované s 3-dodecylthiofenem **15**. Z každého thieno[3,4-*b*]pyrazinového monomeru byly připraveny dva typy kopolymerů v molárních poměrech thieno[3,4-*b*]pyrazin/3-dodecylthiofen 1/1 a 1/3 (**Schéma 2**).

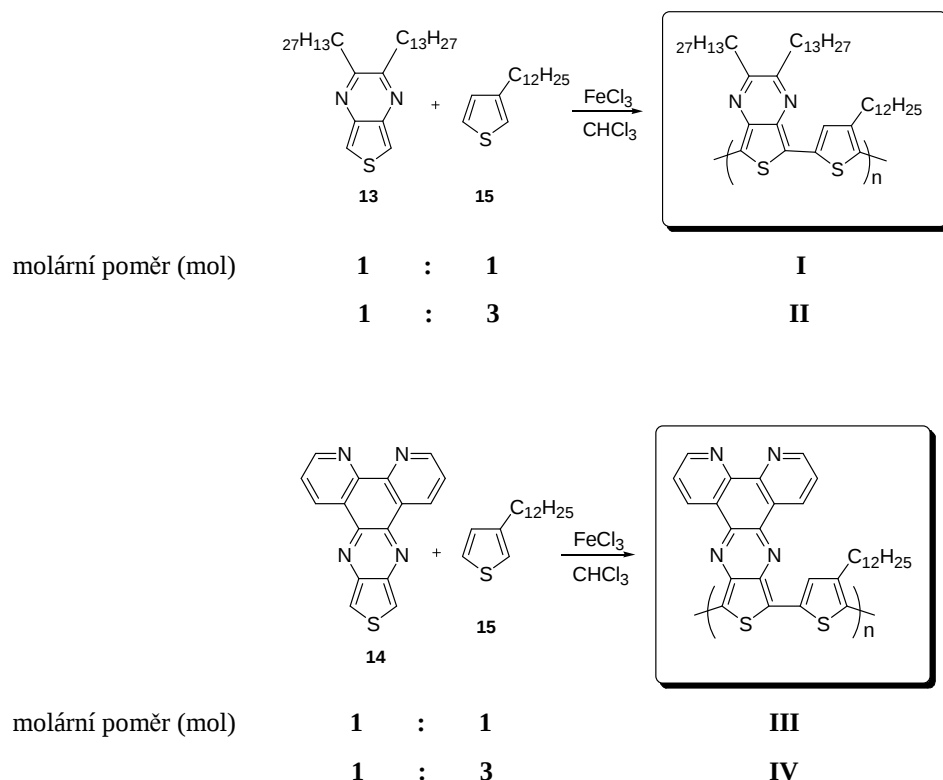
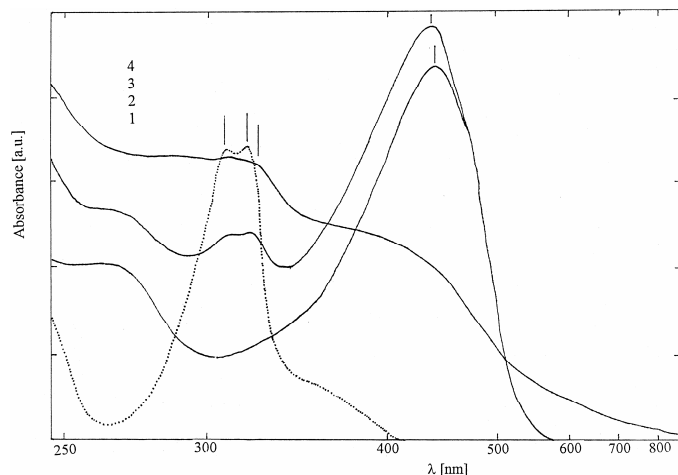


Schéma 2

Na Obrázku 2 jsou uvedena UV-VIS spektra syntetizovaných monomerů a kopolymerů **I** a **II**. U kopolymerů **II** s poměrem monomerů TTP/DDT/1:3 je možné pozorovat, že ve srovnání

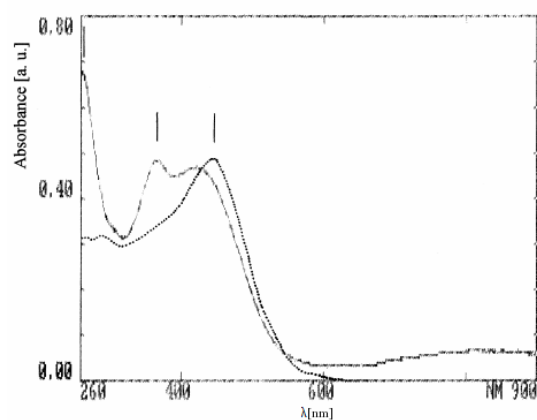
s čistým poly(3-dodecylthiofenem) (PDDT) je maximum absorpce posunuté k vyšší energii. Přítomnost pyrazinového monomeru v kopolymeru **II** byla detekovaná absorpčním pásem s λ_{max} 320 nm, v případě kopolymeru **I** (poměr 1:1) byl tento pás posunut na hodnotu 325 nm. Ve srovnání s čistým monomerem TTP je patrné, že tento absorpční pás vykazuje



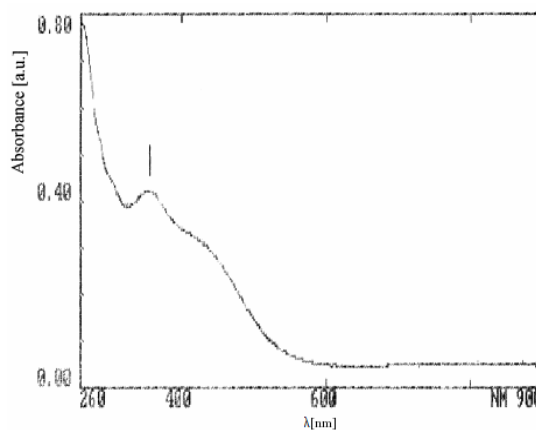
batochromní posun vůči monomeru v obou syntetizovaných kopolymerech. Tyto výsledky naznačují, že kopolymerizační reakce vede ke vzájemnému spojení TTP a DDT. Dále je možné pozorovat prodloužení absorpce nad 900 nm v případě kopolymeru **I**.

Obrázek 2 UV-VIS spektra v chloroforme: (1) TTP, (2) PDDT, (3) kopolymer **II**, (4) kopolymer **I**

Porovnáním obou spekter kopolymeru **III** a **IV** (Obrázek 3, 4) je patrné, že tvar absorpční křivky je závislý na molárním poměru monomerů participujících na reakci. U kopolymeru **IV** (molární poměr DPTA:DDT/1:3) ve srovnání s čistým PDDT lze pozorovat posun absorpčního maxima k vyšším energiím (ze 442 na 422 nm). Pozoruje se také nárůst absorpce nad 900 nm v obou případech syntetizovaných kopolymerů **III** a **IV**.



Obrázek 3 UV-VIS spektra v chloroforme: kopolymer **IV** (-), PDDT (...)



Obrázek 4 UV-VIS spektra v chloroforme: kopolymer **III**

Tento fakt je charakteristický pro polymery s úzkým zakázaným pásem na bázi 2,3-(*R,R*)-thieno[3,4-*b*]pyrazinu.

5.4. Syntéza a studium thiofenových oligomerů s chemickým přemostěním

V další části disertační práce jsme se zaměřili na syntézu a studium nových sloučenin na bázi thiofenu, které se skládají:

- z 2,3-diaza-1,3-butadienových můstku se dvěma koncovými chromofory, které obsahují 1-3 v α -polohách propojené thiofenové jednotky. V těchto typech molekul je potlačen dienový charakter nespárovaných elektronů na dusíku. Na druhé straně atomy dusíku v řetězci způsobují lepší termickou stabilitu než čisté oligothiofeny. Tento fakt může být důležitý z hlediska technologické aplikace.
- z molekul, ve kterých jsou dvě thiofenové jednotky propojené (přes α -polohy) pyrazinovým můstkem a jeho vhodně modifikovanými analogy, které mohou ovlivňovat elektrické a optické vlastnosti celého systému.

Thiofenové deriváty byly cíleně připraveny za účelem sledování vlivu délky řetězce a molekulární symetrie na elektronová absorpční spektra. Další oblasti zájmu bylo sledovat, jakým způsobem můžou variace chemické struktury společně s polohou můstku ovlivňovat polarizabilitu (α) a hyperpolarizabilitu druhého řádu (γ).

2,2'-Bithiofen **16** a terthiofen **2** lze za podmínek Vilsmeierovy-Haackovy reakce formylovat do polohy α -příslušného thiofenového derivátu a získat tak monoformylderiváty **17**, **18**. Reakce formylace však není selektivní a dochází i ke vzniku di-formyl produktů (α - α'). Proto bylo nezbytné izolované reakční směsi čistit pomocí kolonové chromatografie, která poskytla požadované intermediáty ve vyhovující čistotě (**Schéma 3**)

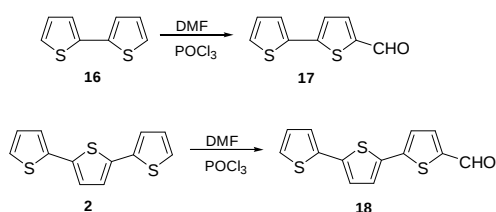
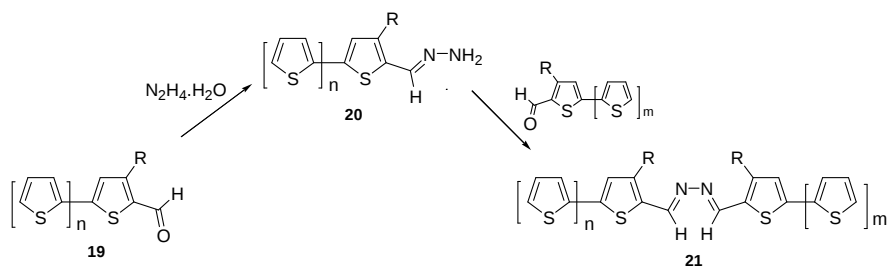


Schéma 3

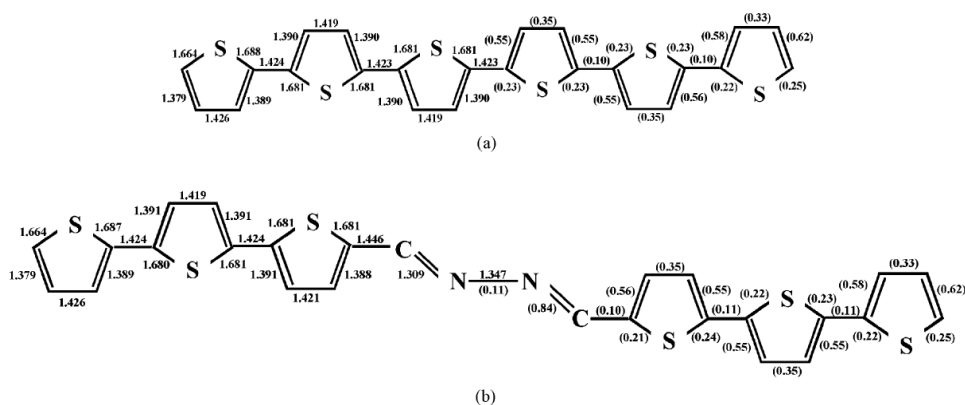
Příslušné formyl deriváty thiofenů sloužily jako výchozí materiál pro syntézu cílených struktur (**Schéma 4**).



19a	20a	21a	R = H	n = 0	m = 0
19b	20b	21b	R = CH ₃	n = 0	m = 0
19c	20c	21c	R = H	n = 1	m = 0
		21d	R = H	n = 1	m = 1
19d	20d	21d	R = H	n = 2	m = 0
		21f	R = H	n = 2	m = 1
		21g	R = H	n = 2	m = 2

Schéma 4

Byla provedena optimalizace geometrie neutrálně přemostěných oligomerů (IIIa-IIIg), jako i α - (T2), α - (T3), α - (T4), α - (T5), α - (T6) a α - (T7) thiofenů. Pro zachování π -konjugace podél celé molekuly byla zvolená all-*trans* planární konformace. Obrázek 5 znázorňuje vizualizaci molekul nejdelšího oligomeru IIIg a T6 s odpovídajícími délkami vazeb (AM1).



Obrázek 5 Schématická struktura vazebních délek (v Å) (AM1), (a) pro T6, (b) pro IIIg sloučeninu v all-*trans* planární konformaci

Srovnáním údajů lze pozorovat zanedbatelný efekt hydrazinového můstku na vyváženost geometrie aromatických thiofenových kruhů. Lze konstatovat, že 2,3-diaza-1,3-butadienové můstky nemají zásadní vliv na aromaticitu thiofenových chromoforů.

Na přípravu 3-alkylthiofenů i thiofenových oligomerů byla použita metoda pomocí Kumada kaplinku za katalýzy Ni(dppp)Cl₂³⁷.

V rámci disertační práce byly vyvíjené i multigramové syntetické postupy thiofenových derivátů a mnohé z nich se dají uplatnit i multikilogramových měřících. Celkově byly tímto typem cross-kaplinku připravené 3 zásadní výchozí sloučeniny (**Schéma 5**).

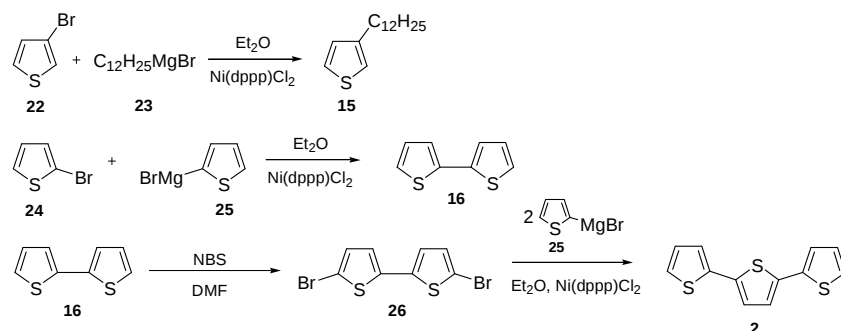


Schéma 5

Na přípravu 3-dodecylthiofenu **15** se použil 3-bromthiofen **22** a dodecylbromid, z kterého se předem připravilo odpovídající Grignardovo činidlo **23** v diethyletheru. Organokovové činidlo se následně nechalo reagovat s 3-bromthiofenem **22** a výsledný produkt se finalizoval destilací za sníženého tlaku pomocí olejové vývěvy. Při počátečních experimentech přípravy 3-alkylthiofenů se průběh reakce monitoroval pouze pomocí tenkovrstvé chromatografie (TLC). Později při optimalizačních reakcích, zaměřených na co nejvyšší efektivitu reakce, byl průběh reakce sledován pomocí plynové chromatografie (GC), což se ukázalo jako ideální volba pro tento typ molekul. Právě GC metoda pomohla usnadnit optimalizační procesy. Během analýz bylo možné na chromatogramu reakční směsi pozorovat vznik dvou hlavních nečistot. Později byly tyto nečistoty izolované jako samostatné frakce při vakuové destilaci. V obou případech se jednalo o produkty tzv. homokaplinku a struktury těchto nečistot byly potvrzeny pomocí LC-MS a NMR. V prvním případě se jednalo o homokaplovaný produkt 3,3'-bithiofen a v případě druhém byla identifikovaná struktura odpovídající alifatické nečistotě sumárního vzorce $C_{24}H_{50}$. Za hlavní atributy zlepšení efektivity reakce lze považovat zvýšení selektivity cross-kaplinku a zkrácení reakční doby. Víceru literárních zdrojů udává dobu reakce 20 h³⁸⁻³⁹ avšak v optimalizovaných postupech se podařilo zkrátit reakční čas na 3h. Bylo zjištěno, že důležitým faktorem, kterým lze ovlivnit průběh reakce, je způsob dávkování katalyzátoru, kterého účinnost na reakční cykly s časem prudce klesá. Postupným přidáváním katalyzátoru do reakční směsi byla zabezpečena jeho vysoká efektivita, což vedlo i k zásadnímu zkrácení reakční doby.

Byly uskutečněny i experimenty za účelem nahrazení vysoce nebezpečného diethyletheru za často používaný tetrahydrofuran (THF). Experimenty však nepotvrdili výhodnost použití THF pro tento typ reakce. Již příprava samotného Grignardoveho činidla z 1-bromdodekanu vykazovala problematický průběh, což zřejmě přímo souvisí s poměrně složitou tvorbou komplexů mezi Grignardovým činidlem a rozpouštědlem. V případě použití THF se zaznamenaly nízké výtěžky reakce (20-30 %).

Nově vypracovaný originální postup přípravy 3-dodecylthiofenů **15** je aplikovatelný jak pro přípravu komerčně dodávaných 3-alkylthiofenů, tak i pro 3-alkylthiofeny originální.

2,2'-Bithiofen **16** byl připraven z 2-bromthiofenu **24** a odpovídajícího Grignardovho činidla **25** v diethyletheru. Produkt lze přechistit vakuovou destilací.

Terthiofen **2** se připravoval reakcí 5,5'-dibrom-2,2'-bithiofenu **26**, který lze získat bromací **16** s *N*-bromsukcinimidem (NBS) v přítomnosti *N,N*-dimethylformamidu (DMF). Dibromovaný meziprodukt **26** poskytuje se dvěma moly předem připraveného Grignardovho činidla **25** finální produkt **2**. Terthiofen **2** lze přechistit krystalizací z ethanolu.

Byly studovány thiofenové deriváty propojené (přes α -polohy) různě substituovaným pyrazinovým můstkem (Schéma 6).

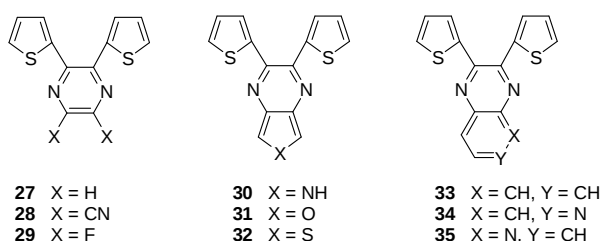


Schéma 6

Dle našich výsledků hodnoty $\lambda_{\max}$ vypočtené pomocí ZINDO/S metody pro nestabilnější konformery uvažovaných sloučenin leží v rozsahu 364 až 389 nm. Naměřené hodnoty $\lambda_{\max}$ v reálných systémech vykazují bathochromní efekt v důsledku jak změny polarity prostředí, tak i planárnější strukturou stabilnějších konformerů.

Jednoduchý pyrazinový můstek **27** vykazuje nejnižší $\lambda_{\max}$ a zavedením kyanoskupin **28** nebo atomu fluoru **29** dojde k nárůstu o 20 nm. Z pohledu $\lambda_{\max}$, ko-kondenzace s pyrrolem **30** je více výhodná, než s thiofenem **32** a furanem **31**, který se jeví jako nejméně vhodný. Z těchto důvodů jsou mnohem výhodnější šestičlankové kruhy **33**, **34** a **35**. Pro přímé srovnání kvantově chemických predikcí s experimentálními daty byly syntetizované chemické struktury, které se navzájem liší jak donor-akceptorními vlastnostmi, tak i charakterem vzájemného přemostění (Schéma 7).

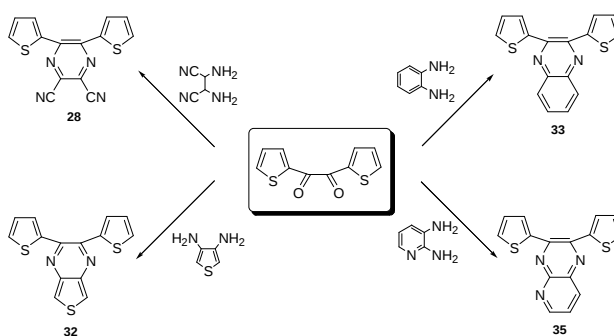
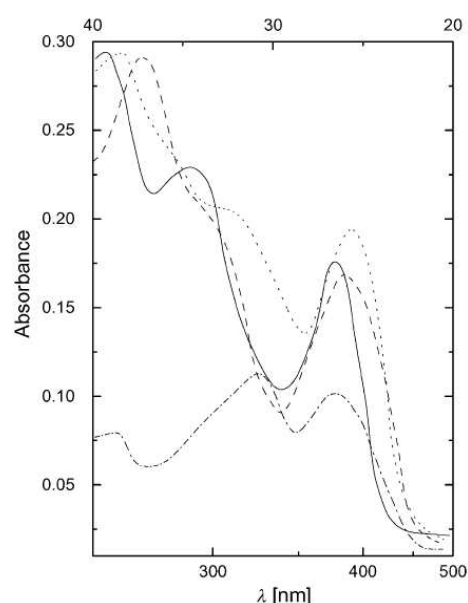


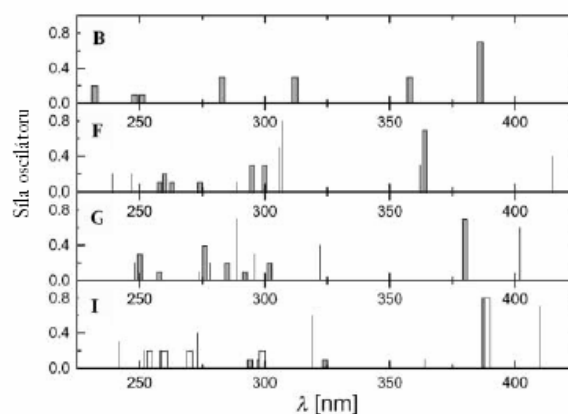
Schéma 7

Absorpční a fluorescenční spektra byla měřena v methanolu a cyklohexanu. Obrázek 6 znázorňuje absorpční spektra thiofenových derivátů měřených v methanolu. Jak je ze záznamu patrné dají se pozorovat intenzivní a poměrně rozptýlené pásy vyskytující se zhruba při 250-280, 290-330 a 370-420 nm. Pásy s nejdelší vlnovou délkou odpovídají delokalizovaným π - π^* přechodům. Naměřené hodnoty se shodují s teoretickou predikcí, výjimkou je molekula **32**.

Ve srovnání s molekulami **32**, **33** a **35** dochází k poklesu absorpční schopnosti v molekule **28** důsledkem přítomnosti kyanoskupin na chinoxalinovém kruhu. Molární absorpční koeficienty pro všechny molekuly vykazují nižší hodnoty v cyklohexanu než v polárním methanolu.



Obrázek 6 UV-VIS spektra v methanolu molekula **28** (—•—•—), **32** (---), **33** (—) a **35** (•••)



Obrázek 7 ZINDO/S počítaných UV-VIS spekter pro nejstabilnější konformery

5.5. Blokové kopolymery

Schopnost molekul prostorové agregace a zároveň přenosu náboje jsou jedny z klíčových faktorů, které ovlivňují využití konjugovaných materiálů v elektronických aplikacích.

Blokové kopolymery schopné samostatně organizujících struktur v roztoku jsou předmětem intenzivního výzkumu více než 30 let.

Vlnu enormního zájmu o blokové kopolymery odstartovali jedinečnými vlastnosti těchto molekul, mezi které se řadí schopnost tvorby samostatně organizujících supramolekulárních struktur, vznikajících v různorodých podmínkách⁴⁰. Kromě toho amorfni-amorfni di-blokové kopolymery, kapalně krystalické-amorfni a semi-krystalické-amorfni di-blokové kopolymery poutají na sebe značnou pozornost, která se odvíjí od schopnosti těchto systémů vytvářet

supramolekulární samoorganizující struktury o různých velikostech⁴¹. Jako příklad může sloužit mikrofázová separace di-blokového-kopolymerů, která se obvykle uskutečňuje v škále několika nanometrů, přičemž krystalizace krystalických bloků se odehrává na úrovni agregace atomů, za tvorby schémat (struktur) o délce až několika desítek nanometrů.

Manipulace s délkami participujících bloků a environmentálních parametrů jako jsou např. výběr rozpouštědla, přidavek aditiv nebo teplota, rezultují do vzniku široké morfologické škály (kruhy, tyče, dutiny, lamely, trubice). Morfologie těchto agregátů je závislá od rovnováhy mezi jednotlivými příspěvky k volné energii agregace: prodloužení hlavního řetězce, povrchová energie a meziřetězcové interakce⁴². Z uvedených faktů plyne, že morfologie může být ovlivněna a kontrolována mnohými faktory, které mají vliv na volné energie jednoho, nebo více zmiňovaných příspěvků, no zřejmé je, že jedním z hlavních faktorů ovlivňujících morfologii je samotná struktura blokového kopolymeru.

Fyzikální elementy které nejzásadnějším způsobem určují finální fázi a morfologickou krystalinitu krystalicky-amorfního di-blokového kopolymeru jsou: mikrofázová separace di-blokového kopolymeru, krystalizace krystalizovatelných bloků a v neposlední řadě vitrifikace amorfních bloků s čím také souvisejí i teplotní parametry⁴³.

Klíčovou roli ve vlastnostech polymerů sehrává právě stupeň krystalinity⁴⁴⁻⁴⁶. V závislosti od toho na jaké aplikační účely bude využíván polymerní materiál je potřebné zohlednit parametre struktury a morfologie.

My jsme se zaměřili na nový typ alternujícího kopolymeru na bázi 2,2':5',2''-terthiofenu **2** polykondenzovaného s polyethylenoxidem (PEO)⁴⁷.

K přípravě kopolymeru bylo potřebné syntetizovat odpovídající terthiofenový monomer **33**. 2,2':5',2''-terthiofen **2** se reakcí s *n*-butyllithiem v diethyletheru převede na dilithnou sůl při -78°C. Při tomto typu reakce se využívá rozdílná reaktivita (kyselost) protonů v α -polohách terthiofenu vůči silným bazickým činidlům. Dochází téměř ke kvantitativnímu převodu obou protonů v α -polohách na dilithnou sůl. Přidavkem tuhého oxidu uhličitého se dilithná sůl vlivem nukleofilního ataku reaktivního intermediátu na oxid uhličitý převede na dikarboxylovou kyselinu **36**. Vzhledem k tomu, že acylchloridy jsou mnohem reaktivnější než příslušné karboxylové kyseliny, připravil se příslušný diacylchlorid **37** reakcí prekursoru **36** s thionylchloridem. Získaný diacylchlorid **37** poskytuje s polyethylenoxidem za podmínek esterifikace v přítomnosti pyridinu cílený kopolymer **38**. (Schéma 8)

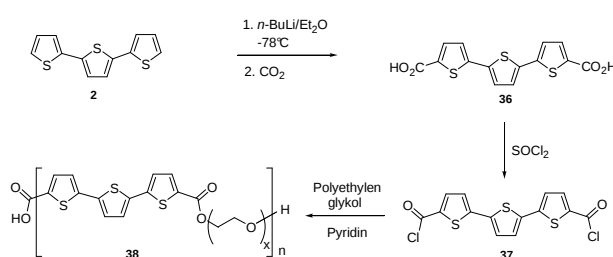


Schéma 8

Tento typ kopolymeru disponuje naprosto rozdílnými chemickými strukturami jednotlivých sub-jednotek tvořících polymerní řetězec a proto byla očekávaná fázová separace (kratší řetězec méně polárního thiofenového trimeru a delší řetězec polárního polyethylenoxidu).

6. ZÁVĚR

Konjugované polymery představují novou skupinu polovodičů, které se od konvenčních polovodičů na bázi anorganických materiálů odlišují především výbornou manipulovatelností, což z nich dělá materiály budoucnosti, použitelné v různých aplikacích, jako např. světlo emitujících diodách, tranzistorech (thin film), solárních článcích, senzorech, plastických laserech nebo v nelineárních optických systémech.

V disertační práci jsme se zaměřili na přípravu monomerů a polymerů na bázi thiofenu s cílem objasnit jeden z nejzákladnějších fenoménů těchto materiálů, kterým je vzájemný vztah mezi strukturou a výslednými vlastnostmi připravených materiálů.

Byla připravena nová série kopolymerů na bázi 3-dodecylthiofenu a pyrazinových monomerů pomocí oxidativní polymerizace (TTP a DPTA) s chloridem železitým. Na přípravu 3-dodecylthiofenu, byl použit Kumadův kaplink. Nové kopolymery byly charakterizované pomocí UV-VIS, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ a EPR spekter. Výsledné kopolymery jsou díky přítomnosti alkylového řetězce na thiofenovém jádře dobře rozpustné v běžných organických rozpouštědlech (chloroform, DCM, THF a toluen). Bylo zjištěno, že optické vlastnosti kopolymerů závisí od vzájemného molárního poměru monomerů použitých v reakci. Vyšší obsah TTP vytváří podmínky pro vznik polymeru s úzkým zakázaným pásem, jehož konec absorpce je více než 900 nm (1.38 eV).

Z pohledu chemické optimalizace byl vyvinut snadný a efektivní proces využívající Kumadova kaplinku na přípravu různých 3-alkylthiofenů a thiofenových oligomerů. Metoda je realizovatelná i v multikilogramovém měřítku s možností přechodu do poloprovozní produkce.

Další oblastí zájmu byla syntéza a studium materiálů vykazujících nelineární optické vlastnosti. Výzkum nadějných organických NLO materiálů pro různorodé aplikace je multidisciplinární záležitost, která zahrnuje teoretické studie podporované experimentem.

V práci jsme se zaměřili na pyrazinové deriváty thiofenu ve kterých dochází ke střídání donorních a akceptorních jednotek a k rozdílnému přemostění mezi jednotlivými subjednotkami. U těchto typů monomerů jsme předpokládali velké hodnoty α a γ koeficientů. Věnovali jsme se systematickému studiu třech skupin oligothiofenu obsahujících pyrazinový můstek. Konformační analýza a výpočet absorpčních spekter všech stabilních konformerů byl uskutečněn pomocí kvantově chemických metod. Teoretické údaje pro většinu stabilních konformerů předpokládaly existenci pásů s nejdelší vlnovou délkou připadající na $\pi-\pi^*$ přechody delokalizovaných molekulových orbitalů při 354-389 nm. Vliv variability

přemostění u monomerů na elektronické lineární a NLO vlastnosti byl zkoumán použitím variační TDHF metody. Na základě experimentálně získaných profilů optických spekter můžeme konstatovat, že byly v dobré shodě s navrhovanými modelovými strukturami.

Výsledky spektrálních měření nově syntetizovaných sloučenin jednoznačně prokazují, že kondenzací šestičlenného aromatického kruhu s molekulou pyrazinu dochází ke zlepšení optických vlastností (kvantový výtěžek, doba života) systémů s postranními thiofenovými kruhy a mohly by tedy sloužit k přípravě elektrooptických materiálů.

Na semiempirické kvantově chemické úrovni byly vypočteny rovnovážné geometrie, elektronové distribuce a elektronová absorpční spektra pro série přemostěných a nepřemostěných oligothiofenů v planární *all-trans* konformaci. Předpokládané hodnoty $\lambda_{\max}$ jsou v dobré shodě s experimentálními údaji. Vliv variability můstku na elektronová spektra a NLO vlastnosti byl studován pomocí TDHF metody a konfrontován s údaji publikovanými pro nesubstituované oligothiofeny. Je pravděpodobné, že hydrazinový můstek mírně snižuje NLO hodnoty a tak tlumí efekt externího pole na tyto můstky.

Z pohledu syntetického byla připravená originální série sloučenin s hydrazinovým můstkem spojujícím chromofory pětičlenné aromatické kruhy, když až doposud byly připraveny s tímto můstkem pouze šestičlenné heteroaromatické cykly. Studované molekuly mohou být využité pro cyklizační reakce hydrazinových můstků, které poskytnou heteroaromatické můstky. Z pohledu technologie materiálů jsme získali sloučeniny s lepší termickou stabilitou a rozpustností než samotné oligothiofeny.

Lze konstatovat, že tento typ přemostěných bis-thienylů může reprezentovat nový směr materiálového výzkumu v optoelektronice. Lze předpokládat, že další chemická modifikace těchto sloučenin může ještě zlepšit jejich chemické a optické vlastnosti.

Byla studovaná i spektrální charakteristika thiofenových derivátů přemostěných pyrazinem a také terthiofenových chromoforů obsahujících elektronakceptorní kyano nebo hydrazo skupiny. Absorpce, fluorescence a doby života byly měřeny v roztoku (methanol, cyklohexan) a v polymerní matrici (PS, PMMA a PVC). Deriváty se dvěma thiofenovými jednotkami substituované na pyrazinu vykazovali nižší vlnočty pásů v oblasti 380–390 nm a $\log \varepsilon \sim 4.0$.

V práci je dále popsána absorpce, emise a doba života dvou thiofenových kruhů propojených s heterocyklickým pyrazinovým kruhem. Cílem této studie bylo navrhnout strukturní jednotky na bázi thiofenu s narůstajícím výtěžkem radiačního rozpadu (kvantový výtěžek emise) a prodloužit doby života v polymerních matricích pro aplikační účely jako OLED, termochromismus nebo solvatochromismus.

Spektrální data zkoumaných derivátů ukazují, že spojení thiofenu pyrazinovým kruhem poskytují jak nárůst, tak i pokles fluorescence v závislosti na struktuře heterocyklické jednotky. Prodloužení elektronového systému terthiofenu vhodným substituentem má za následek zlepšení spektrálních vlastností. Dopování těchto derivátů v polymerní matrici neposkytuje změnu vzhledu základních spekter ve srovnání s roztokem.

Byl syntetizován nový typ alternujícího regulárního kopolymeru 2,2':5',2''-terthiofen-5,5'-dikarboxylové kyseliny (TDCA) s polyethylenoxidem (PEO). Kopolymer je rozpustný v DMSO a DMF. Použitím TEM bylo určeno, že důsledkem rozdílných chemických struktur polymerních subjednotek jsou tvořeny separované fáze v pevném stavu na sub-nanometrové hladině. Na základě XRD a DSC měření můžeme říct, že takové chování kopolymeru způsobuje přítomnost dvou separovaných fází s rozdílnými chemickými strukturami. Jedna, která je uspořádaná z terthiofenových segmentů, a druhá z neuspořádaných řetězců PEO. Na Obrázku 7⁴⁷ je snímek kopolymerního filmu získaný pomocí TEM. Ostrý snímek, může znázorňovat přítomnost terthiofenových chromoforů, které obsahují atomy síry (tmavé linie na obrázku). Z obrázku je také patrné, že film má lamelární strukturu (šířka mezi tmavými liniemi je 0,6–0,8 nm). Na základě tohoto pozorování se můžeme domnívat, že během odpařování DMF, dochází ke vzniku separovaných regionů rozdílných složek. Tato domněnka plyne také z komplikované DSC křivky. Film takovéto struktury může hledat uplatnění v konstrukci nových optoelektronických součástek s vysokým rozlišením na základě vodivých polymerů.

S cílem rozšířit studii thieno[3,4-*b*]pyrazinových derivátů byla uskutečněná syntéza aromatických thieno[3,4-*b*]pyrazinových monomerů, ze kterých byly následně připraveny kopolymeru 3-dodecylthiofenu (**Schéma 9**).

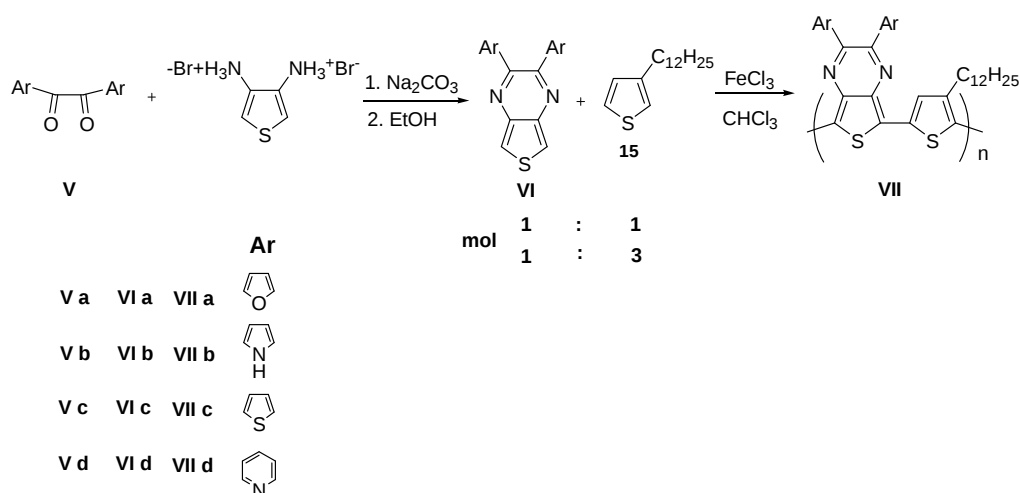


Schéma 9

Cílem bylo zjistit vliv rozdílných aromatických segmentů a vliv obsahu elektronakceptorní složky (3-dodecylthiofen) na elektrické a optoelektronické vlastnosti syntetizovaných kopolymerů. Byla připravená série kopolymerů (**VII**), kde byl nastavován vzájemný molární poměr použitých monomerů. Z každého thieno[3,4-*b*]pyrazinového monomeru (**VI**) byly připraveny dva typy kopolymerů v molárních poměrech thieno[3,4-*b*]pyrazin : 3-dodecylthiofen 1:1 a 1:3. Celkově bylo připraveno 5 monomerů (4 thieno[3,4-*b*]pyrazinových

a 3-dodecylthio-fenových) a 8 nových thieno[3,4-*b*]pyrazinových kopolymerů, jejichž studium stále pokračuje. Získané výsledky studia těchto kopolymerů budou podkladem pro rukopis práce v renomovaném časopise.

Byla uskutečněná syntéza nových "hvězdicových" (star-shaped) monomerů a získané výsledky byly prezentovány v letech 2008/2009 na dvou zahraničních konferencích. V centru pozornosti posledních deseti let stojí hvězdicové monomery zejména kvůli svému 3D tvaru. Ve srovnání s lineárními analogy mají hvězdicové monomery procesní výhody spojené s jejich kompaktním tvarem⁴⁸. Budování super-strukturovaných molekul (makromolekul) je perspektivní cestou přípravy konjugovaných polymerů s ohledem na nové vlastnosti makrostruktur⁴⁹⁻⁵⁰.

Pro syntézu hvězdicových thiofenových monomerů (**VIII**) jsme využili různě substituovaných thiofenů, které v poloze 2 obsahovaly karbonylovou skupinu. Takto substituovaný thiofen v přítomnosti chloridu křemičitého podstupuje trimerizační reakci (**Schéma 10**).

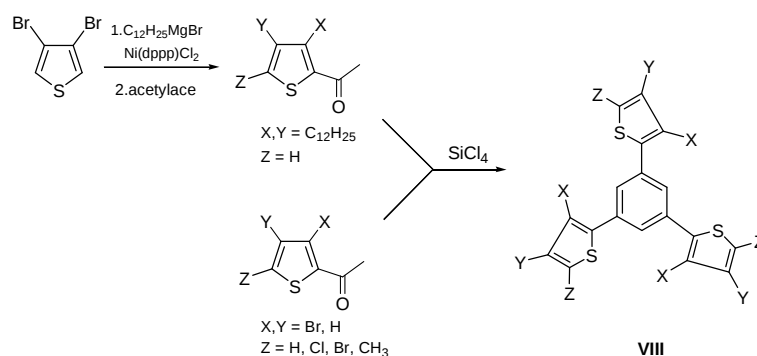


Schéma 10

Výsledkem je snadná syntetická cesta pro přípravu nových 1,3,5-tris(oligothienyl)benzenů, které mohou sloužit jako stavební bloky k přípravě nových materiálů využitelných v optoelektronice a vykazujících supramolekulární strukturu v pevném stavu.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. Chiang, C.K., et al.: *Physical Review Letters*, 1977, 39, 1098-1101
2. *The Nobel Prize Foundation*. [cited November 2007], Available from: <http://nobelprize.org/>)
3. Shirakawa, H.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2574-2580
4. MacDiarmid, A. G.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2581-2590
5. Heeger, A. J.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2591-2611
6. Roncali, J.: *Chem. Rew.*, 1992, 92, 711-738
7. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. B., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burn, P. L., Holmes, A. B.: *Nature*, 1990, 347, 539
8. Hide, F., Diaz-Garcia, M. A., Schwartz, B. J., Heeger, A. J.: *Acc. Chem. Res.*, 1997, 30, 430
9. Friend, R. H., Gymer, R. W., Holmes, A. B., Burroughes, J. H., Marks, R. N., Taliani, C., Bradley, D. D. C., Dos Santos, D. A., Brédas, J. L., Lögdlund, M., Salaneck, W. R.: *Nature*, 1999, 397, 121
10. Gross, M., Müller, D. C., Nothofer, H. G., Scherf, U., Neher, D., Bräuchle, C., Meerholz, K.: *Nature*, 2000, 405, 661
11. Müller, D. C., Falcou, A., Reckefuss, N., Rojahn, M., Wlederhirm, V., Rudati, P., Frohne, H., Nuyken, O., Becker, H., Meerhotz, K.: *Nature*, 2003, 421, 829
12. Sirringhaus, H., Tessler, N., Friend, R. H.: *Science*, 1998, 280, 1741
13. Svensson, M., Zhang, F. L., Veenstra, S. C., Verhees, W. J. H., Hummelen, J. C., Kroon, J. M., Inganäs, O., Andersson, M. R.: *Adv. Mater.*, 2003, 15, 988
14. Coakley, K. M., McGehee, M. D.: *Chem. Mater.*, 2004, 16, 4533
15. Chen, L., McBranch, D. W., Wang, H., Helgeson, R., Wudl, F., Whitten, D. G.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1999, 96, 12287
16. Yu, G., Wang, J., McElvain, J., Heeger, A. J.: *Adv. Mater.*, 1998, 10, 1431
17. Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., Reynolds, J. R.: *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed. Marcel Dekker: New York, 1998, Chapters 32-38, ISBN 0-8247-0050-3
18. Brabec, C. J., Dyakonov, V., Parisi, J., Sariciftci, N. S.: *Organic Photovoltaics: Concepts and Realization*, Springer-Verlag Berlin And Heidelberg GmbH & Co. Kg Germany, 2003, ISBN: 9783540004059 (354000405X)
19. Skotheim, T. A., Reynolds, J.: *Conjugated Polymers: Processing and Applications*, Taylor and Francis: Oxford, 2006, ISBN 1420043609
20. Chiang, C. K., et al.: *Physical Review Letters*, 1977, 39, 1098-1101
21. Bäuerle, P.: *Adv. Mater.*, 1993, 5, 879
22. Yen, K. Y., Miller, G. G., Elsenbaumer, R. L.: *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 1986, 1346
23. Sato, M., Tanaka, S., Kaeriyama, K.: *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 1986, 873
24. Ballauff, M.: *Angew Chem Int Ed Eng*, 1989, 28 (3), 253
25. Elsenbaumer, R. L., Jen, K. Y., Oboodi, R.: *Synthetic Metals*, 1986, 15, 169-174
26. Jen, K. Y., Miller, G. G., Elsenbaumer, R. L.: *J Chem Soc Chem Commun*, 1986 17, 1346
27. Mao, H., Xu, B., Holdcroft, S.: *Macromolecules*, 1993, 26 (5), 1163
28. Sugimoto, R., Takeda, S., Gu, H. B., Toshiho, K.: *Chem Express*, 1986, 1635

29. Hotta, S., Rughooputh, S. D. D. V., Heeger, A. J., Wudl, F.: *Macromolecules*, 1987, 20, 212
30. Katritzky, A. R., Rees, Ch. W., Scriven, E. F. V.: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon, 1996, ISBN: 9780080420721
31. Butler, A. R., Henry, J. B.: *J. Chem. Soc., B*, 1970, 398
32. Campaigne, E., Monroe, P. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 2445
33. Veal, K. T., Grinter, T. J.: EP 38121
34. Duus, F.: *Tetrahedron*, 1976, 32, 2817
35. Wudln, F., Kobayashi, M., Heeger, A. J.: *J Org Chem*, 1984, 49
36. Motoyama, R.; Sato, D.; Imoto, E.: *Nippon Kagaku Zasshi* 1957, 78, 793
37. Tamao, K., Kodaky, S., Nakajma, I., Kumada, M., Minato, A., Suzuki, K.: *Tetrahedron*, 1982, 28, 3347
38. Andreani, F., Salatelli, E., Lanzi, M.: *Polymer*, 1996, 37, 661
39. Liu, B., Yu, W., Lai, Y., Huang, W.: *Macromolecules*, **2000**, 33, 8945
40. Matsen, M. W., Bates, F. S.: *Macromolecules*, 1996, 29, 1001
41. Muthukumar, M., Ober, C. K., Thomas, E. L.: *Science*, 1998, 277, 1225
42. Halperin, A., Tirrell, M., Lodge, T. P.: *Adv. Polym. Sci.*, 1992, 100, 31–71
43. Zhu, L., Chen, Y., Zhang, A., Calhoun, B. H., Chun, M., Quirk, R., P., Cheng, S. Z. D., Hsiao, B. S., Yeh, F., Hashimoto, T.: *Phys. Rev.* 1999, B 60, 10022
44. Hsu, W.-P., Levon, K., Ho, K.-S., Myerson, A. S., Kwei, T. K.: *Macromolecules*, 1993, 26, 1318
45. Kim, J. H., Sung, H. K., Kim, H. J., Yoon, C. O., Lee, H.: *Synth. Met.*, 1997, 84, 71
46. Kim, N. Y., Labinis, P. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 7162
47. Čík, G., Krajčovič, J., Hubinová, M., Krištín, J., Červeň, I., Šeršen, F.: *Synthetic Metals*, 2004, 140, 301-307
48. Zheng, G., Pan, C.: *Polymer*, 2005, 46, 2802
49. Sonmez, G., Meng, H., Wudl, F.: *Chem. Mater.*, 2004, 16, 574
50. Roncali, J.: *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, 147

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ATs	3-alkylthiofeny
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
dppb	difenylfosfinobutan
dppe	difenylfosfinoetan
DPTA	dipyrido[3,2- <i>a</i> ;2',3'- <i>c</i>]-thien-[3,4- <i>c</i>]azin
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
EFP	fotonem indukované elektrické pole
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
eV	elektronvolt
FT-IR	furierovy transformace infračervené spektroskopie
LC-MS	kapalinová chromatografie-hmotnostní spektrometrie
Mol	jednotka pro látkové množství
M _w	molekulová hmotnost (g.mol ⁻¹)
NBS	<i>N</i> -bromsukcinimid

NLO	nelineární optika
nm	nanometr
NMR	nukleární magnetická rezonance
OLED	organické elektroluminiscenční diody
P3ATs	poly(3-alkyl)thiofeny
PEO	polyethylenoxid
PFETs	polymerní tranzistory řízené polem
PITN	polyisothianafte
PLEDs	polymerní světlo emitující diody
PMMA	polymethyl metakrylát
PS	polystyren
PSCs	polymerní solární články
PVC	polyvinylchlorid
TDCA	2,2':5',2''-terthiofen-5,5'-dicarboxylová kyselina
TDHF	časově závislý Hartreeho-Fockův model
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
THF	tetrahydrofuran
TTP	2,3-bis-tridecylthieno[3,4- <i>b</i>]-pyrazin
UV	ultrafialová spektroskopie
VIS	absorpční spektroskopie ve viditelné oblasti
XRD	rentgenová difrakce
ZINDO/S	zerner's intermediate neglect of differential overlap
λ_{abs}	vlnová délka

PUBLIKACE

Publikační činnost související s disertační prací:

1. Krajčovič, J., Čík, G., Végh, D., Šeršeň, F.: *Synthetic Metals* 105, 79-84 (1999)
2. Čík, G., Krajčovič, J., Veis, P., Végh, D., Šeršeň, F.: *Synthetic Metals* 118, 111-119 (2001)
3. Lukeš, V., Breza, M., Végh, D., Hrdlovič, P., Krajčovič, J., Laurinc, V.: *Synthetic Metals* 124, 279-286 (2001)
4. Hrdlovič, P., Krajčovič, J., Végh, D.: *J. Photochemistry and Photobiology (sec. A)* 144, 73-81 (2001)
5. Lukeš, V., Breza, M., Végh, D., Hrdlovič, P., Krajčovič, J., Laurince, V.: *Synthetic Metals* 129, 85-94 (2002)
6. Čík, G., Krajčovič, J., Hubinová, M., Krištín, J., Červeň, I., Šeršen, F.: *Synthetic Metals* 140, 301-307 (2004)

Publikační činnost mimo oblast disertační práce:

1. Bartl, J., Beňovský, P., Krajčovič, J.: Synthesis of Paliperidone, **WO/2009/074333**
2. Bartl, J., Beňovský, P., Krajčovič, J.: Paliperidone ketone, **WO/2010/003703**

Příspěvek na domácích a mezinárodních sympoziích:

1. Krajčovič J., Végh D., Čík G.: Synthesis of new substituted 3-dodecylthiophene derivatives with electronic and optical properties, XXIII. Konference organických chemiků, 7.-10. Zář 1998, Litomyšl, Česká Republika
2. Krajčovič J., Végh D., Čík G.: New method of preparation of 3-dodecylthiophene and 3,4-bis-dodecylthiophene, 51. Zjazd chemických spoločností, 6.-9. September 1999, Nitra, Slovenská Republika
3. Krajčovič J., Végh D., Čík G. and Pálszegi T.: Study of Kumada coupling reactions in 3,4-bis-dodecylthiophene series, XXIVth Conference of Organic Chemistry on Advances in Organic chemistry, 28.-30. Jún 2000, Piešťany, Slovenská Republika
4. Krajčovič J., Végh D., Čík G. and Pálszegi T.: Synthesis of 3- and 3,4-bis-dodecylthiophene as precursor of solvent soluble conductive polymers, 8th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry, 24.-27. September 2000, Bled, Slovenia
5. Krajčovič J., Végh D., Čík G., Pálszegi T.: Selective synthesis of α -substituted oligothiophenes with 3,4-bis-dodecylthiophene group, 52. Sjezd chemických spoločností, 17.-20. Zář 2000, České Budějovice, Česká Republika
6. Krajčovič J., Hrdlovič P., Végh D.: Bisthiophenes and terthiophenes linked with heterocyclic unit; Spectral properties in polymer matrices, 53. Zjazd chemických spoločností, 3.-6. September 2001, Banská Bystrica, Slovenská Republika

7. Végh D., Andicsová A., Tisovský P., Végh Z., Krajčovič J.: Synthesis of new heterocyclic star shaped molecules for amorphous glassy light emitting diodes, 51 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego Oraz stowarzyszenia Inżynierów I Techników Przemysłu Chemicznego, 7.-11. September 2008, Opole, Polsko
8. Végh D., Krajčovič J., Végh Z., Andicsová A.: Synthesis of New 3,4-didocylthiophene derivatives for amorphous Glassy light emitting. 52. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego. 12.-16. September 2009, Lodz, Polsko

ŽIVOTOPIS

Jméno a příjmení: Ing. Jozef Krajčovič
Datum narození: 30.03.1972

Vzdělání:
2005 – současnost Doktorský studijní program
Fakulta chemická, VUT Brno
1992 - 1997 Slovenská technická univerzita,
Chemickotechnologická fakulta, Bratislava, SR
Ing.

Zaměstnání:
2005 - současnost Synthron, s.r.o., Blansko
Oddělení R&D, vedoucí projektu
2002 - 2005 Provisco CS, s.r.o.
Jednatel společnosti, výzkumný a vývojový pracovník
2001 –2002 Slovenská Akadémie věd, Ústav polymerů, Bratislava, SR
Výzkumný pracovník
1997 - 2000 STU, Chemickotechnologická fakulta,
Katedra organické chemie, Bratislava, SR
Výzkumný pracovník