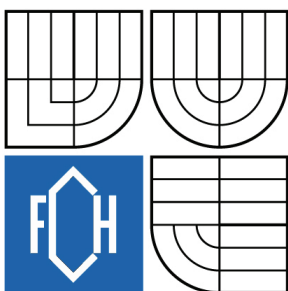


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

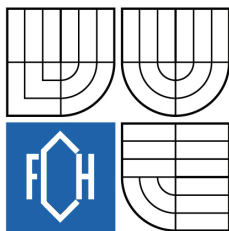
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. JOZEF KRAJČOVIČ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. ZDENĚK FRIEDL, CSc.

BRNO 2010



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

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	FCH-DIZ0015/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Ing. Jozef Krajčovič	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (P2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808V016)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Studium thiofenových oligo-kopolymerů: syntéza a optoelektronické vlastnosti

Zadání dizertační 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 thiofenoveho prekursoru a polyethylenoxidu.
- Charakterizace struktur syntetizovaných molekul dostupnými analytickými metodami, stanovení UV-VIS a EPR parametrů pro zkoumání vlastností molekul s potenciálním využitím v aplikačních oblastech.

Termín odevzdání dizertační práce: 30.4.2010

Dizertační práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Jozef Krajčovič
Student(ka)

prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.3.2010

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

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

Bibliografická citace mé práce:

KRAJČOVIČ, J. *Studium thiofenových oligo-kopolymerů: syntéza a optoelektronické vlastnosti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 127 s. Vedoucí disertační práce prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že předložená disertační práce byla vypracovaná samostatně a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Tato práce je z hlediska obsahu majetek Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem školitele disertační práce a děkana FCH VUT.

V Brně dne.....

.....
podpis

Poděkování

Na tomto místě bych rád vyjádřil poděkování svému školiteli Prof. RNDr. Zdenkovi Friedlovi, CSc. za jeho všestrannou pomoc a podporu při vzniku této práce.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Danielovi Véghovi, DrSc., který stál na počátku této práce a provázel ji až do konce svým odborným vedením a cennými radami.

Mé poděkování patří i Prof. Ing. Gabrielovi Číkovi, CSc., Prof. RNDr. Pavlovi Hrdlovičovi, DrSc. a Doc. Ing. Vladimírovi Lukešovi, PhD. za cenné diskuze, odborné rady a příjemnou spolupráci.

Taktéž děkuji Doc. Ing. Martinu Weiterovi, PhD. za jeho připomínky a všestrannou podporu.

Děkuji Chemické fakultě za vytvoření pracovních podmínek a možnost realizovat tuto práci.

V neposlední řadě se chci poděkovat své rodině a mým přátelům za podporu, bez které by tato práce nemohla vzniknout.

Nakonec chci poděkovat všem, kteří mi věřili.

1.	Úvod	2
2.	Konjugované polymery	3
2.1.	Princip π -konjugace a efekt dopování.....	8
3.	Cíle disertační práce	12
4.	Thiofen a jeho syntetické využití v oblasti vodivých polymerů	13
4.1.	Reaktivita thiofenu	14
5.	Problematika disertační práce	16
5.1.	Materiály s úzkým zakázaným pásem.....	16
5.2.	Thieno[3,4-b]pyrazinové kopolymery.....	17
5.3.	Syntéza a studium thiofenových oligomerů s chemickým přemostěním	20
5.4.	Blokové kopolymery	23
6.	Syntéza π -konjugovaných oligothiofenů.....	25
6.1.	Základní metody syntézy konjugovaných polymerů	25
6.1.1.	Tvorba aryl – aryl vazby pomocí oxidativních reakcí za tvorby C-C vazeb.....	26
6.1.2.	Kovem katalyzovaná tvorba aryl – aryl vazby (cross-kaplink).....	28
6.1.2.1.	Kumadův kaplink	29
6.1.2.2.	Stilleho kaplink	31
6.1.2.3.	Suzukiho kaplink.....	32
6.1.2.4.	Sonogashirův kaplink	34
6.1.3.	Reikeho metoda přípravy regioregulárních poly(3-alkylthiofenů)	37
6.1.4.	Příprava heterocyklů uzavřením kruhu acyklických prekurzorů	37
7.	Vodivé polymery s úzkým zakázaným pásem	38
7.1.	Donor-akceptorní vlastnosti π -konjugovaných polymerů	38
8.	Od návrhu ke kontrole optických vlastností π -konjugovaných polymerů na bázi thiofenu.....	42
8.1.	Individuální vliv jednotlivých příspěvků	43
8.1.1.	Střídání délky vazeb	43
8.1.2.	Rezonanční energie E_{Res}	44
8.1.3.	Konjugační délka – odchylka od planarity.....	44
8.1.4.	Vliv substituentů	45
8.1.5.	Intermolekulární interakce	47
8.2.	Intermolekulární agregace molekul.....	48
8.3.	Kontrolovaný návrh π -konjugovaných polymerů v praxi.....	50
9.	Původ konjugovaných můstků	50
9.1.	Délka vazby jako strukturní parametr predikce vlastností materiálů.....	53
10.	Nelineární optika	54
10.1.	Druhá a třetí hyperpolarizabilita.....	55
10.2.	Efekt centra symetrie.....	56
11.	Závěr.....	59
12.	Seznam použitých zdrojů	63
	Seznam použitých zkratk a symbolů	76
	Seznam příloh.....	78

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 současně 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. Vývoj a výzkum organických polymerů a polovodičů poutá zájem vědních oborů, jako jsou např. chemie, fyzika pevného stavu, optoelektronika, elektrochemie a materiálové inženýrství.

Mezi nesporné výhody organických vodivých polymerů patří např. oxidační stabilita, jednoduchá zpracovatelnost a vhodné optické vlastnosti. Výjimečnost těchto materiálů spočívá i v tom, že jejich finální parametry se dají přizpůsobit konkrétním požadavkům a umožňují tak připravit materiály doslova „šité“ na míru nebo vytvořit materiály zcela nové a originální.

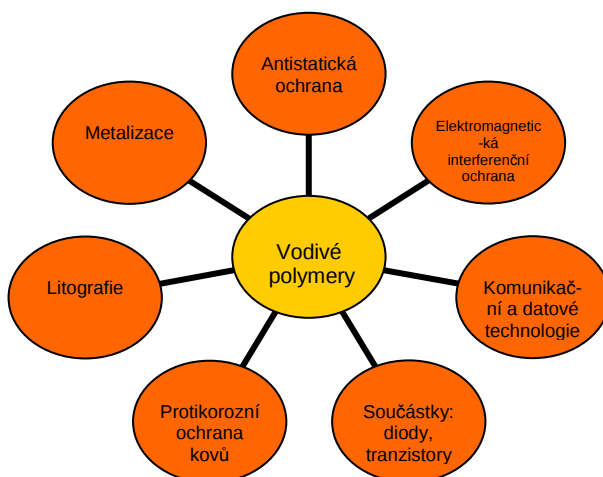
I když se musí zohlednit fakt, že organické polymery mají ve své struktuře a fyzikálně-chemických vlastnostech množství fundamentálních defektů, jsou velmi intenzívně studované s ohledem na jejich potenciální multifunkční technologické aplikace zaměřené na mnohatunové výrobní procesy.

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.

V současné době je k dispozici velké množství polymerních materiálů, buď to přírodního, nebo syntetického původu. Všechny tyto materiály mají jeden základní prvek; jsou tvořené z monomerních jednotek, které při procesu polymerace vytvoří dlouhý řetězec makromolekul. Výsledný polymerní materiál může například ve formě roztoku sloužit k přípravě tenkých a flexibilních filmů pomocí techniky rotačního nanášení, nebo nachází využití v nových technologiích tisku. Skutečnost, že při technologických aplikacích polymerních materiálů je možné pracovat ve formě roztoků má klíčový význam pro samotnou výrobu a cenu výsledných produktů.

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

fírem ze specializací např. na mikroelektroniku, optoelektroniku, fotovoltaiiku a další z polymerů budou postupně uplatňované do praxe⁶ (**Obrázek 1**).



Obrázek 1 Využití vodivých polymerů v různých aplikačních oblastech

2. 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)⁷⁻¹², polymerní tranzistory řízené polem (PFETs)¹³⁻¹⁵, senzory¹⁶, fotodetektory¹⁷, polymerní fotovoltaiické články (PPVCs) a polymerní solární články (PSCs)¹⁸⁻²⁰. Dle účelu využití a druhu elektronické součástky je nezbytné nastavení jejich parametrů, jako jsou např. šířka zakázaného pásu, rozpustnost, luminiscence, absorpance atd.

Když svoji pozornost soustředíme na organické polovodiče, zjistíme značně odlišnosti od konvenčních anorganických polovodičů, což se připisuje k unikátním vlastnostem těchto organických materiálů, mezi které kromě nízké hmotnosti, dobré zpracovatelnosti patří:

- extrémně vysoké hodnoty molárních absorpčních koeficientů některých organických barviv. UV spektra sahají do viditelné oblasti, čímž poskytují možnost přípravy velmi tenkých fotodetektorů a fotovoltaiických článků²¹.
- nízký indexem lomu spolu s téměř nulovou reabsorpcí organických LED-s²²
- možnost přípravy takřka neomezeného počtu chemických sloučenin a jejich vlastnosti přizpůsobit konkrétním požadavkům
- možnost uchovávat organické polovodiče při pokojové teplotě a vynikající kompatibilita s flexibilními substráty

Základní stavební jednotkou, ze které se ve většině případů skládá i hlavní řetězec organického polymerního materiálu, jsou atomy uhlíku. Elektrická vodivost polymerních materiálů závisí od elektronických stavů, které se tvoří mezi atomy uhlíku podél celého polymerního řetězce a dosahuje hodnot od izolantů přes polovodiče až k vodičům. Hodnota vodivosti závisí od morfologie, celkového chemického charakteru polymeru a od vlivu substituentů vázaných na polymerní řetězec.

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 krát²³. To vedlo k syntéze i jiných různých typů polymerů s π -konjugovaným systémem, kam patří i polymery na bázi heterocyklických sloučenin⁷. Charakteristickým strukturálním rysem konjugovaných polymerů je konjugovaný π -systém který se táhne podél velkého počtu opakujících se monomerních jednotek, tvořících polymerní řetězec. U polyheterocyklů se vyskytuje sp^2p_x uhlíkový řetězec stabilizován heteroatomem, který vytváří analogii s *cis*-(PA)(CH)_x. Vzhledem k strukturální a elektronické jednoduchosti byl PA detailně studován pomocí semiempirických a *ab initio* metod a sehrál klíčovou roli v poznávání a teoretických aspektech vodivých polymerů²⁴⁻²⁵.

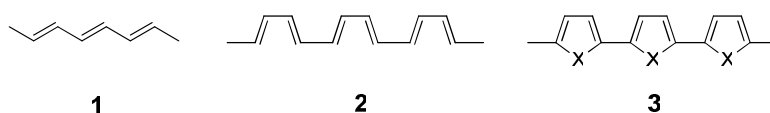
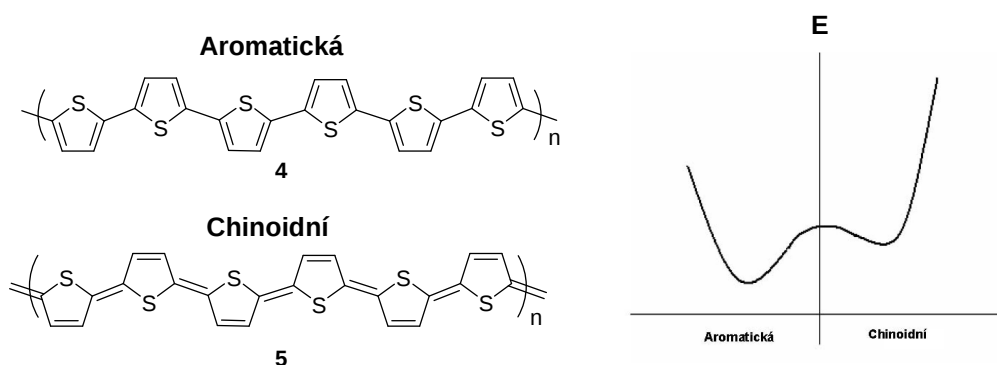


Schéma 1 *Struktura konjugovaných polymerů: (1) trans- (2) cis-PA (3) poly-heterocyklus*

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

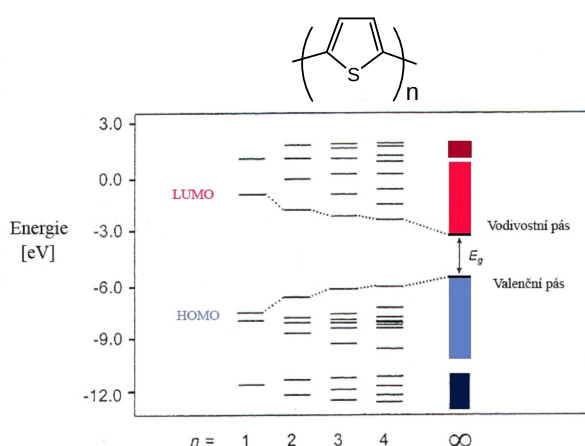
- existence jejich dvou mezomérních forem, aromatické a chinoidní (**Obrázek 2**):
- větší environmentální stabilita

- strukturální variabilita, která umožňuje formovat jejich elektronické a elektrochemické vlastnosti různorodou kombinací monomerních jednotek



Obrázek 2 Znáznornění energie pro nedegenerovaný základní stav konjugovaných polymerů. Základní energetický stav vyjadřuje nižší energii pro aromatickou formu polythiofenu

Konjugované polymery mají elektrony organizované především pásy, než v diskretních hladinách a jejich základní energetické stavy jsou buďto kompletně obsazené, nebo prázdné. Struktura pásu konjugovaných polymerů vychází z interakce π -orbitalů opakujících se jednotek v polymerním řetězci. Tento fakt vystihuje Obrázek 3, ve kterém jsou znázorněné energetické hladiny oligothiofenů s $n = 1-4$ a polythiofenu jako funkce oligomerní délky. Přídavkem každé nové thiofenové jednotky nastane hybridizace energetických hladin HOMO a LUMO, což vede ke vzniku nových a nových hladin až do bodu, kdy je dosaženo přiblížení těchto energetických hladin.

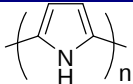
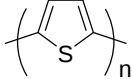
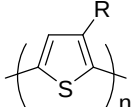
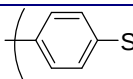
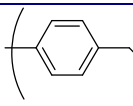
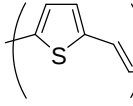
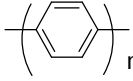
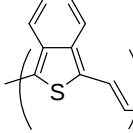
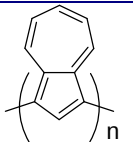
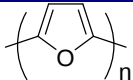
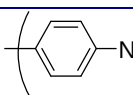


Obrázek 3 Znáznornění energetických hladin HOMO, LUMO v oligothiofenech s $n = 1-4$, E_g představuje šířku zakázaného pásu²⁸

Na elektrických vlastnostech polymerů se zásadním způsobem podílí jejich elektronová struktura. Z pohledu chemie lze polymery rozdělit do několika skupin:

- polymery, které obsahují jednoduché C-C σ -vazby v hlavním řetězci, jejichž elektrony jsou silně lokalizovány. Jedná se o izolanty s energií zakázaného pásu 8-10 eV.
- polymery obsahující s mnohačetnými aromatickými, nebo heteroaromatickými skupinami zabudovanými do struktury polymeru jako boční skupiny, nebo jako izolované skupiny v hlavním řetězci. Obvykle absorbují jenom krátkovlnné světlo pod 400 nm a v této oblasti jsou vodivé.
- polymery s vysokým stupněm π -konjugace v hlavním řetězci. Jedná se o skupinu polymerů zajímavých z hlediska molekulárních vodičů.
- polymery s π -konjugací v hlavním řetězci obsahující postranné řetězce s π -konjugovanými chromofory.
- polymery s σ -konjugovanými hlavními řetězci. Jde o výborné fotovodiče s vysokou pohyblivostí děr, řádově $10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Tabulka 1 Tabulka sumarizuje reprezentativní zastupitele často používaných konjugovaných polymerů.

Polymer	Struktura	Dopant	Vodivost [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]
Polyacetylen	$(\text{C}_2\text{H}_2)_n$	I_2 , Br_2 , Li , Na , AsF_5	10 000
Polypyrol		BF_4^- , ClO_4^-	500-7500
Polythiofen		BF_4^- , ClO_4^-	1000
Poly(3-alkylthiofen)		BF_4^- , ClO_4^-	1000-10 000
Polyfenylen sulfid		AsF_5	500
Polyfenylen vinylen		AsF_5	10 000
Polythienylen vinylen		AsF_5	2700
Polyfenylen		AsF_5 , Li , Na	1000
Polyisothianaften		BF_4^- , ClO_4^-	50
Polyazulen		BF_4^- , ClO_4^-	1
Polyfuran		BF_4^- , ClO_4^-	100
Polyanilin		HCl	200

2.1. Princip π -konjugace a efekt dopování

Název konjugované polymery lze odvodit od typu vazeb, prostřednictvím kterých dochází k propojení sousedních atomů uhlíků v polymerním řetězci. Co tedy odlišuje běžné všudypřítomné polymery od konjugovaných polymerů schopných vést elektrický proud? Jako příklad lze uvést průmyslově často využívaný polyethylen (PE), ve kterém je každý atom uhlíku vázán dvěma atomy uhlíku a dvěma atomy vodíku (**Schéma 2**).

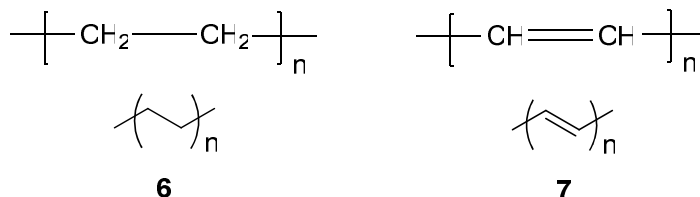
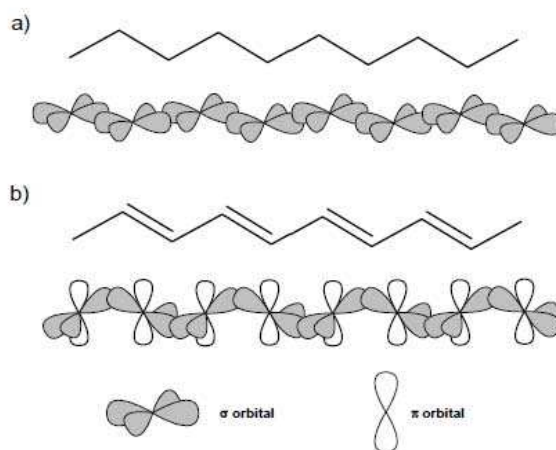


Schéma 2 Chemická struktura (6) Polyethylen, (7) Polyacetylen

Při tetraedrální sp^3 hybridizaci, ve které se atom uhlíku nachází, je obklopen čtyřmi σ -vazbami. Valenční elektrony jsou lokalizované v molekulovém orbitalu, který neumožní přenos náboje, tudíž nemůže dojít k vedení elektrického proudu. Naproti tomu u strukturálně nejjednoduššího typu konjugovaného polymeru, PA s velmi podobnou chemickou strukturou, je atom uhlíku v trigonální sp^2 hybridizaci vázán třemi σ -vazbami. Protože molekula obsahuje i dvojné vazby, zbývá každému uhlíku ještě po jednom elektronu v orbitalu $2p_z$, které vytvoří orbital nový, v němž elektronová hustota dosáhne maxima na obou stranách vazby nad rovinou i pod rovinou molekuly. Elektrony, které se účastní na nově vytvořeném orbitalu, jsou delokalizované podél celého polymerního řetězce a účastní se přenosu náboje. Tyto elektrony nesou název π -elektrony a vazba mezi nimi je označovaná jako π -vazba. π -orbitaly jsou z poloviny obsazené elektrony, tak že dva elektrony opačného spinu přináležejí jednomu atomu uhlíku. Následkem toho jsou délky vazeb mezi sousedními atomy uhlíku nerovnoměrné a pás je rozdělen na plně obsazený π - valenční a neobsazený π^* - vodivostní pás s E_g mezi těmito pásy 1.5 eV. Výsledkem je vznik konjugované molekulární struktury s alternujícími jednoduchými a dvojitými vazbami mezi atomy uhlíku.



Obrázek 4 Schématické znázornění atomových orbitalů v elektronové struktuře a – polyethylenu, b – trans-polyacetyleny. V polyethyleny je každý uhlíkový atom vázán čtyřmi σ -vazbami s jinými atomy (2 atomy uhlíku a 2 atomy vodíku). V polyacetyleny je atom uhlíku vázán třemi σ -vazbami a jednou π -vazbou, což má za následek střídání jednoduchých a dvojných vazeb.

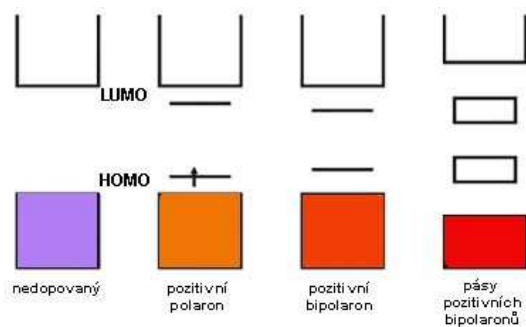
Jak již bylo zmiňováno, většina molekulárních sloučenin jsou izolanty. Zakázaný pás těchto materiálů je příliš široký (přes 3-4 eV) na to aby se mohla uskutečnit excitace a přenos náboje. Polovodiče disponují úzkým zakázaným pásem (pod 3 eV), který umožňuje za podmínek excitace, přenos náboje do vodivostního pásu. U polovodičů není překryv dvou pásů dostatečně účinný, proto je jejich vodivost obvykle podstatně nižší jako u vodičů na bázi kovu.

Pro zlepšení vodivých vlastností konjugovaných polymerů se využívá dopování.

Dopování konjugovaných polymerů může být označen jako reverzibilní proces, při kterém dochází k zásadním změnám elektrických a spektroskopických vlastností těchto materiálů, přidáním cizorodé látky (dopantu). Konjugované polymery mohou být dopovány různými způsoby: chemický nebo elektrochemický, injektováním náboje, foto dopováním a acido - bazickým dopováním²⁶⁻²⁷. Dopování může být pozitivní (p-dopování), nebo negativní (n-dopování). Pozitivní dopování konjugovaných polymerů znamená, že se elektron odstraní z valenčního pásu (přidáním pozitivního náboje „díry“) a negativní dopování nastává v případě, když se do vodivostního pásu elektron přidá.

Vlivem p-, nebo n-dopování dochází ke vzniku dvou nových stavů, které se tvoří v zakázaném páse mezi valenčním a vodivostním pásem. Vlivem těchto stavů dochází ke snížení energie zakázaného pásu (E_g) a posunu absorpce k větším vlnovým délkám. Proto také často vznikají intenzivně zbarvené polymery s velkou intenzitou absorpce.

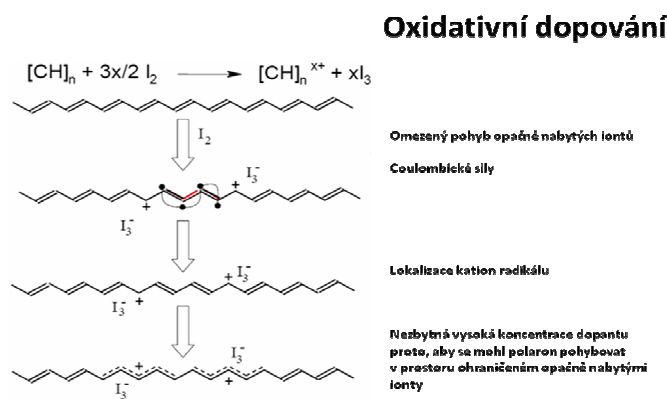
Při vysoce dopovaných materiálech může nastat překrývání stavů uvnitř zakázaného pásu a dramatický pokles šířky zakázaného pásu (**Obrázek 5**).



Obrázek 5 Dopování způsobené překrytí vrstev HOMO a LUMO

Dopováním se také zvětšuje množství přenesených nábojů v polymerním řetězci. Chemickým dopováním se nabíjí polymerní film pomocí chemické oxidace, nebo redukce vhodným typem dopantu. Dopant zabudovaný do polymerního řetězce, disponující opačným nábojem je v rovnováze s nábojem polymeru. Ve většině elektrochemických systémů může být polymerní film reverzibilně dopován, nebo dedopován pomocí oxidace nebo redukce.

Přítomnost vysoké koncentrace opačného iontu vysvětluje, proč se na dosáhnutí vodivosti polymerů, která se blíží až k vodivosti kovu používá velké množství dopantu (kolem jednoho váhového procenta) (**Obrázek 6**). Naproti tomu anorganické polovodiče často využívají obsah dopantu méně než jedno ppm.



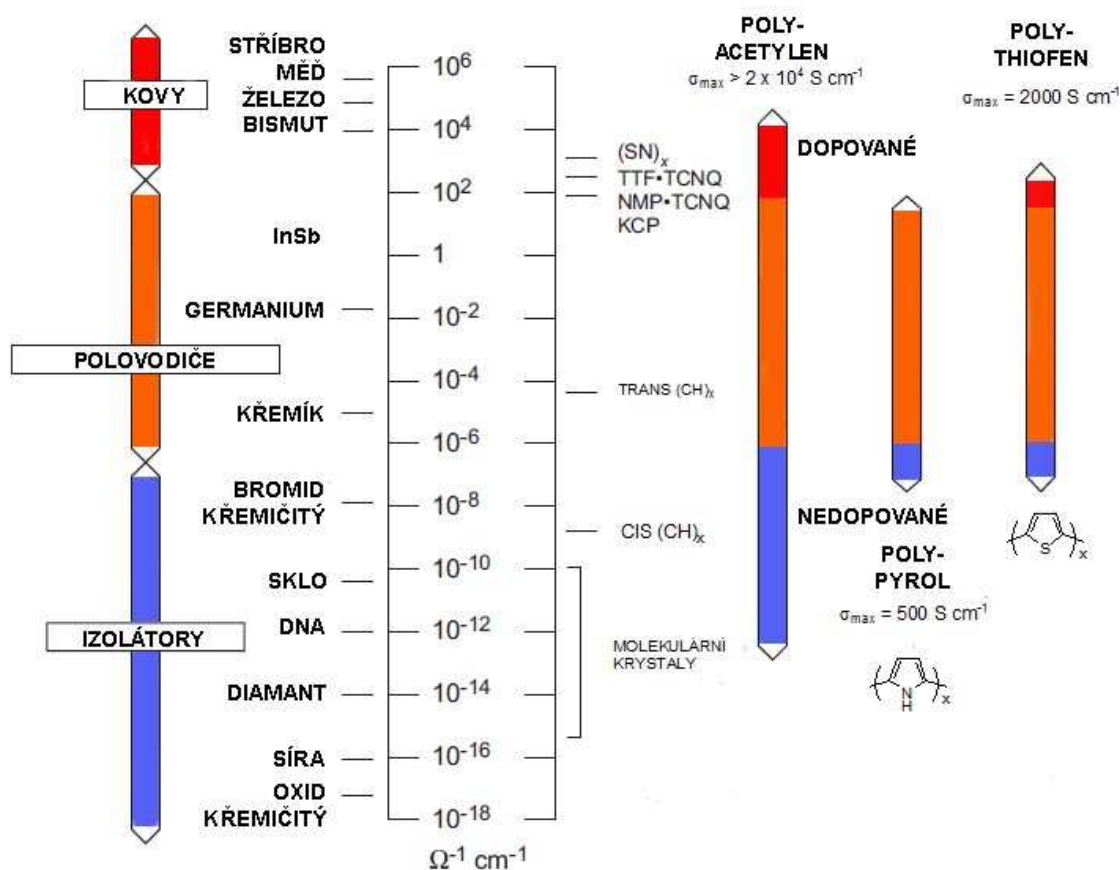
Obrázek 6 Schematické znázornění oxidativního dopování polymerního řetězce pomocí jodu

Skutečnost, že dopant zásadně mění charakterové vlastnosti polymerů, umožňuje variovat mezi různými typy dopantů a přizpůsobovat vlastnosti dopovaného polymeru podle aktuálních potřeb. K nejčastěji používaným n-dopantům patří: I_2 , AsF_5 , IF_5 nebo HSO_3F .

Do skupiny p-dopantů se řadí např.: kovový sodík, draslík nebo lithium.

Vlivem dopování, putující náboj mění strukturu polymeru, zvětšuje se délka dvojných vazeb a zkracují se vazby jednoduché. V případě heterocyklických polymerů to má za následek preference chinoidní formy podél polymerního řetězce a prudký pokles energie zakázaného pásu (E_g)²⁸.

Obrázek 7 znázorňuje rozsah typických vodivostí běžných materiálů z kategorie vodičů, polovodičů a izolantů. Hodnoty vodivostí tří často používaných vodivých polymerů znázorněných na Obrázku 7 se pohybují v oblastech od vodivosti kovů až k izolátorům v závislosti od stupně dopování. Tento efekt vyjadřuje již zmiňované unikátní vlastnosti vodivých polymerů.



Obrázek 7 Rozsah vodivostí běžně používaných vodivých polymerů, která se pohybuje od vodivosti kovů až k izolátorům (převzato z Handbook of Conducting Polymers²⁹).

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 thiofenoveho 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. THIOFEN A JEHO SYNTETICKÉ VYUŽITÍ V OBLASTI VODIVÝCH POLYMERŮ

Vývoj chemie thiofenu, kterého historie sahá do druhé poloviny 19. století (1882) se může rozdělit do tří období: éra Victora Meyera (objevitel thiofenu), období Steinkopfa³⁰ a moderní výzkum počínající s objevením syntézy thiofenu z butanu a síry³¹, čím se stal připravený v neobmezených množstvích.

Během dvou období byl výzkum thiofenu zaměřen hlavně na substituční reakce. Dokumentuje to i podrobní práce Steinkopfa³⁰ zabývající se přípravou rozdílných izomerů jednoduchých thiofenů. Zájem o chemii thiofenu neustal ani po objevení nových syntéz přípravy této sloučeniny, naopak hledali se cesty, které by vedly ke komplexnějšímu využití thiofenového jádra v organické syntéze za účelem přípravy např. farmakologicky účinných látek, nebo jiných prakticky využitelných sloučenin.

Objevení derivátů thiofenu v houbách a ve vyšších rostlinách mělo za následek zvýšení zájmu o chemii přírodních látek thiofenu. 2,2':5',2"-terthiofen **9** byl po prvé izolovaný ze speciální odrůdy afrického marigolu³² a vykazuje insekticidní a nematocidní vlastnosti. Thiambutény zaujali svými analgetickými účinky³³⁻³⁵ a jejich derivatizací se získá kombinace analgetických a antitusických vlastností³⁶.

Thiofeny substituované v poloze 3 aromatického jádra nacházejí využití jako klíčové syntony v organické chemii³⁷ a substráty na přípravu přírodních intermediátů s potenciálními farmakologickými účinky³⁸⁻³⁹. Jejich biologické účinky se využívají i v agrochemii jako pesticidy.

Kromě již zmiňovaných širokospektrálních vlastností derivátů thiofenu našel thiofen 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 substituentmi nacházejícími se na thiofenovém jádře⁴⁰⁻⁴². Univerzálnost polythiofenů a jejich derivátů se potvrzuje i v technologicky využitelných vlastnostech již zmiňovaných v kap. 2

Polythiofeny, jako plně konjugované polymerní systémy vykazují velice slabou rozpustnost v organických rozpouštědlech, což je způsobeno silnými π -interakcemi mezi aromatickými jádry⁴³.

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 nikell-katalyzované „cross-coupling“ (C-C) reakce za účelem získání rozpustného a lépe manipulovatelného polythiofenu⁴⁴⁻⁴⁵. Rozpustný a snadno manipulovatelný film tvořen P3AT byl touto metodou připraven s regioregularitou asi 50% - 80% a s $M_w = 5000$ ⁴⁶. Přibližně ve stejném období

Yoshino a kol. připravil P3ATs pomocí oxidativní polymerizace s použitím FeCl_3 ⁴⁷. 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 $40 \pm 5 \text{ S cm}^{-1}$ ^{44-45,48}. 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 jádra⁴⁹.

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,⁵⁰⁻⁵¹ sloučeniny obsahující dvojné vazby, nebo jiné funkční skupiny⁵²⁻⁵³. 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 více 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 3 znázorňuje číslování atomů uhlíků a nomenklaturu u thiofenu **8** a terthienylu **9**.

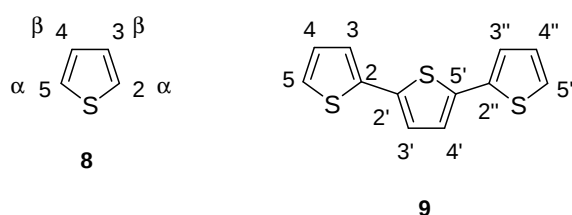


Schéma 3

4.1. Reaktivita thiofenu

Thiofen **8** je pětičlenný heterocyklický systém, který se formálně považuje za analog cyklopentadienu ve kterém je skupina $-\text{CH}_2-$ nahrazena heteroatomem (sírou).

Přírodním zdrojem thiofenu je především ropa. Naproti tomu oligothiofeny se v přírodě nacházejí ojediněle a v malých množstvích (kap. 4). Na přípravu oligothiofenů byla vyvinuta celá řada syntetických metod, no poslední dobou jsou pro tento typ molekul využívány efektivní kovem katalyzované reakce.

Thiofen a jeho deriváty jsou z pohledu reaktivity mnohem aktivnější než fenylové analogy. Uhlíky situované v α -polohách (**Schéma 3**) jsou nejreaktivnější centra thiofenového jádra a většina transformací se odehrává výhradně na α -uhlících. Reakce spojené s otevřením aromatického kruhu, jak je to např. u furanu, jsou mnohem obtížnější proveditelné a vyžadují speciální reakční podmínky.

Z pětičlenných heterocyklických sloučenin má thiofen nejvíce aromatický charakter. Na rozdíl od benzenu má jádro thiofenu vyšší elektronovou hustotu, což způsobuje výrazné snížení potřebné aktivační energie pro S_EAr reakce, které jsou pro thiofen charakteristické a představují důležitou skupinu reakcí tohoto heterocyklického systému.

U thiofenů, jeho derivátů a oligothiofenů ochotně dochází k nitraci⁵⁴, sulfonaci⁵⁵, Vilsmeierově-Haackově formylaci⁵⁶, Friedelově-Craftsově acylaci⁵⁷ a v neposledním řadě halogenaci⁵⁸.

Thiofen má na rozdíl od benzenu relativně kyselé protony. Pomocí butyllithia (*n*-BuLi) dochází k deprotonaci thiofenu a to v závislosti od vzájemných molárních poměrů (thiofen/ *n*-BuLi). Může docházet ke vzniku mono- **10** a di-lithiovaných **11** produktů. Největší kyselost vykazují α -protony (**Schéma 4**).

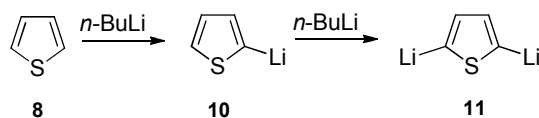


Schéma 4

Bromace thiofenu **8** probíhá až na tetrabromthiofen **12**. Znova platí, že α -polohy se budou obsazovat jako první. Při tomto typu reakce dochází ke vzniku směsi izomerů, no mnohem větší selektivity se získá, když se bromace provádí při 0°C. Reduktivní debromace se dá provést selektivně. V případě použití dvou molárních ekvivalentů redukčního činidla se preferenčně odstraňují atomy bromu z poloh 2- a 5- thiofenového jádra. Možno konstatovat, že jde o jeden z nejvýhodnějších způsobů přípravy 3- a 3,4- substituovaných thiofenů⁵⁸ (**Schéma 5**).

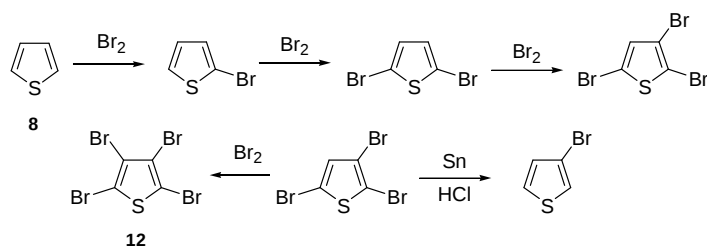


Schéma 5

Jak thienyllithné sloučeniny, tak bromthiofeny jsou reaktivní intermediáty, které se dají využít k přípravě thiofenových oligomerů. Oligothiofeny diskutované v této disertační práci jsou α -kaplované produkty. Je možné vytvořit i β -kaplované oligothiofeny⁵⁹, tyto deriváty však mají redukovanou mobilitu elektronů a tudíž ztrácejí atraktivitu pro aplikační využití.

3-Alkylované thiofeny mají samozřejmě dvě neekvivalentní α -polohy. Za podmínek lithiace lze získat produkty v určitém poměru, který závisí od povahy substituentu a použitého lithiačního činidla. Elektronodonorní substituenty jako jsou např. halogen deriváty, kyslík nebo dusík, můžou koordinovat s lithiačním činidlem. Výsledkem je selektivní substituce do polohy 2 thiofenového jádra. Z mnoha příkladů lze uvést 3-methoxythiofen⁶⁰ a 3-fenoxythiofen⁶¹, které přednostně poskytují 3-metoxi- a 3-fenoxy-2-thienyllithiované deriváty. Tyto látky můžou být stabilizované pomocí intra-, nebo intermolekulární komplexaci. 3-Fluor-⁶², 3-chlor-⁶³, 3-brom-⁶⁴ a 3-iodthiofen⁶⁴, poskytují selektivně metalované produkty v poloze 2.

Na rozdíl od výše zmíněných informací, 3-alkylthiofeny neposkytují selektivní metalaci a dochází ke vzniku 2- a 5-lithiovaných derivátů. Jejich vzájemný poměr ovlivňuje zejména velikost přítomné alkylové skupiny a methylační činidlo.

5. Problematika disertační práce

Disertační práce se věnuje moderním a multidisciplinárním trendům v populární oblasti vodivých polymerů.

5.1. Materiály s úzkým zakázaným pásem

Vlastnosti a celkový charakter polymeru lze ovlivňovat různými způsoby. Může se jednat o vlivy, vnitřního, nebo vnějšího charakteru. Návrh molekuly se odvíjí od teoretických poznatků získaných dostupnými kvantově chemickými kalkulacemi a následně na základě přípustných aproximací zvolit inklinaci k určitému syntetickému fragmentu. Zvolený fragment lze vhodným způsobem rozvíjet, modifikovat a následně inkorporovat do cílené struktury. Pojednání o vhodnosti resp. nevhodnosti té či oné struktury pro aplikační účely různého charakteru vedou k jednomu z nejdůležitějších pilířů vlastní architektury molekul, kterým je pochopení vzájemného vztahu mezi konstitucí (strukturou) molekuly a její vlastnostmi.

Pohled do vnitra molekuly, na její energetické stavy odhalí důležitost propojení struktura vs. vlastnosti. Každá molekula (polymer) disponuje určitou energií, která se odehrává na molekulární úrovni a od které se odvíjejí i její možnosti aplikačního využití. Cílem pro návrh molekuly (polymeru) je minimální energetická náročnost na dosažení co největších požadovaných odezev. Molekulové orbitály sehrávají v energetické problematice molekuly klíčovou roli. Konkrétně se jedná o nejvyšší obsazený (HOMO) a nejnižší neobsazený

(LUMO) molekulový orbital a jejich vzdálenost od sebe, která je vyjádřena hodnotou energie E_g . E_g a její redukce prostřednictvím které lze získat posun absorpce v nedopovaných polymerech od viditelné přes infračervenou až k elektromagnetickému spektru, je předmětem intenzivního výzkumu. E_g je však závislá od množství faktorů, no dá se výrazně ovlivnit výběrem substituentů vázaných v molekule resp. polymerním řetězci.

Příčin proč se zabývat výzkumem materiálů s nízkou hodnotou E_g (< 1.5 eV) je hned několik:

- nižší hodnoty E_g umožňují dosahovat hodnoty vodivosti polymerů v dopovaném stavu blízké hodnotám vodivosti kovů⁶⁵⁻⁶⁸
- tyto materiály disponují zvýšenou fotokonduktivitou⁶⁹
- materiály s nízkou hodnotou E_g dosahují velkých hodnot nelineárních optických koeficientů⁷⁰, čím se stávají atraktivní v aplikacích pro nelineární optiku
- poskytují transparentní materiály v dopovaném stavu, vhodné pro potenciální aplikace ve vývoji elektrochromických součástí⁷¹

Disertační práce je se zaměřena na syntézu monomerů, které slouží pro přípravu kopolymerů na bázi 3-alkylthiofenu. Z literárních údajů pojednávajících o 3-alkylthiofenech a jejich heterocyklických nebo benzoidních aromatických kopolymerech⁷²⁻⁷³ bylo zjištěno, že se dají získat polymery u kterých elektrické a optické vlastnosti budou záviset jak od struktury samotného konjugovaného polymerního řetězce, tak i od typu monomérních jednotek. Dalším zajímavým specifickým těchto typů kopolymerů je jejich výborná zpracovatelnost a manipulovatelnost způsobená přítomností alkylových skupin na thiofenovém jádře, co umožňuje jejich výbornou rozpustnost v běžných typech organických rozpouštědel a nabízí využití v různých aplikačních oblastech.

5.2. Thieno[3,4-*b*]pyrazinové kopolymer

Interakce elektron-foton a korelační efekty elektron-elektron resultují do lokalizace π -elektronů podél konjugovaného řetězce s hodnotou E_g větší než 1.5 eV⁷⁴⁻⁷⁵. U polyaromatických systémů se vyskytuje nedegenerovaný základní stav a jsou možné dvě rozdílné strukturní formy: aromatická a chinoidní⁷⁵ (**Obrázek 2**). I když je aromatická forma polymerního řetězce energeticky více stabilní, teoretické práce dokazují, že chinoidní forma by měla existovat ve spojitosti s nižšími hodnotami E_g ⁷⁶.

Nárůst chinoidního charakteru konjugovaného řetězce na úkor aromatického se stal základem pro strategii syntézy konjugovaných polymerů se sníženou hodnotou E_g . Snaha o přípravu polymerů s co nejmenší hodnotou E_g přivedla výzkumné týmy k syntéze derivátů thiofenu, které obsahují anelovanou aromatickou resp. heteroaromatickou část na thiofenovém jádře.

Polyisothianafte (PITN) byl prvním prototypem polymeru, který využíval zmiňovaný koncept⁷⁷. 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. Jak se později ukázalo, atomy dusíku z piperazinového skeletu výrazně přispívají k redukci sterických interakcí se sousedními thiofenovými kruhy. Pomocí rentgenové analýzy molekuly **13** se zjistilo, že tři kruhy v molekule jsou téměř koplanární a intermolekulární vzdálenost mezi atomy dusíku a síry sousedního thiofenu (3.13 Å) jsou kratší, než součet van der Waalsových poloměrů (3.35 Å) (**Schéma 6**)⁷⁸.

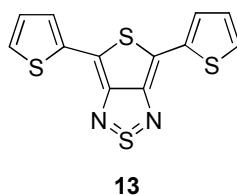


Schéma 6

Thieno[3,4-*b*]pyrazinové deriváty se během krátké doby staly významnými prekurzory pro přípravu konjugovaných polymerů s nízkou hodnotou E_g , která plyne z teoretických výpočtů, na základě kterých by hodnota E_g mohla dosahovat méně než 0.8 eV⁷⁹. Thieno[3,4-*b*]pyrazinové deriváty jsou příkladem střídání aromatických a chinoidních jednotek, způsobujících pokles hodnoty E_g polymeru⁸⁰. Thiofen tady vystupuje jako donor elektronů a thienopyrazin jako akceptor elektronů.

Očekávané nízké hodnoty E_g , vycházejí z předpokladů, že daný typ molekuly bude významně přispívat ke stabilizaci chinoidní formy polymeru, což následně povede k poklesu žádaného parametru (E_g)⁸¹. První práce, která zmiňovala thieno[3,4-*b*]pyrazin byla syntéza 2,3-difenylthieno[3,4-*b*]pyrazinu, kterou publikoval v roce 1957 Imoto a kol⁸². V roce 1981 Binder⁸³ a kol. publikovali modifikovanou přípravu pro dimethylované analogy. Již v roce 1992 byla publikovaná práce Pomerantza a kol., který jako první popisoval přípravu poly(dihexylthieno[3,4-*b*]pyrazinového derivátu) polymerací monomeru za použití FeCl_3 , přičemž hodnota E_g získaného polymeru byla 0.95 ± 0.10 eV⁸⁴. V roce 1995 následovaly práce Kuzmanyho a kol., kteří studovali série poly(2,3-dialkythieno[3,4-*b*]pyrazinových derivátů, které byli polymerizované pomocí FeCl_3 se zaměřením na studium Ramanových spekter syntetizovaných polymerů⁸⁵⁻⁸⁶. Z těchto prací plyne, že studované polymery vykazovaly chinoidní charakter v základním stavu, který se vlivem dopování měnil na aromatický. Od té doby bylo publikováno velké množství prací zabývajících se problematikou thieno[3,4-*b*]pyrazinů.

Předkládaná disertační práce se zabývá jak syntézou aplikačně vhodných thieno[3,4-*b*]pyrazinových derivátů, tak i jejich využití na přípravu kopolymerů⁸⁷⁻⁸⁸. Jako monomerní jednotky sloužili vhodně substituované deriváty thieno[3,4-*b*]pyrazinů a 3-dodecylthiofen. Cílem kopolymerizací bylo získat snadno manipulovatelný kopolymer, rozpustný v běžných organických rozpouštědlech, vykazující vlastnosti materiálů dosahujících nízkou hodnotou E_g . Thieno[3,4-*b*]pyrazin a jeho 2,3-disubstituované analogy byli syntetizované metodou, která je znázorněná na schémě 7.

Jako základné syntetické prekurzory sloužící k přípravě různých typů thieno[3,4-*b*]pyrazinů lze považovat 3,4-diaminothiofen **16** a diketon obecné struktury **22**.

V rámci disertační práce byla řešená multigramová syntéza sloučeniny **16**. 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. dihydrobromid. Kromě firem asijského původu má tuto molekulu v nabídce pouze fy. Across Organics.

Bromaci thiofenu **8** vzniká sloučenina **23**, jejíž dibromderivát **14** za podmínek nitrace pomocí nitrační směsi poskytuje produkt **15**. V případě, že se nepoužije dýmavá kyselina dusičná, dochází ke vzniku pouze mononitroderivátu. Následnou reakci **15** s Sn a HCl dochází k redukci obou nitro skupin v polohách 3,4- a obou atomů bromu v polohách 2,5-thiofenového jádra. Vzhledem k tomu, že se reakce uskutečnila v kyselém prostředí kyseliny chlorovodíkové, výslední produkt se izoloval⁸⁹ ve formě hexachlorcínatanu diamonného $[\text{SnCl}_6^{2-}][\text{NH}_4^+]_2$ ⁸⁹. Následný převod na volnou bázi lze uskutečnit roztokem Na_2CO_3 nebo NaOH ve směsi diethylether-voda (1:1). Izolovaný thiofen-3,4-diamin **16** se vyznačuje již zmiňovanou nestabilitou a proto je potřebné s ním okamžitě pracovat, tudíž není vhodný pro skladování.

α -Dion **22** byl připraven z odpovídajícího alkoholu **17**, který se oxidoval pomocí pyridinium chlorchromátu (PCC) **18** na příslušný aldehyd **19**. Aldehyd následně za podmínek benzoinové kondenzace a katalýzy pomocí 3-benzyl-5-(2-hydroxyetyl)-4-methyl-1,3-thiazolium chloridu **20** poskytuje α -hydroxyketon **21**. Hydroxy skupina v této molekule byla oxidována pomocí Bi_2O_3 na požadovaný α -dion. I když metoda oxidace α -hydroxyketonu **21** pomocí Bi_2O_3 poskytovala požadovaný diketon **22**, reakce probíhala s nízkou selektivitou a konečné výtěžky dieketonu byly cca. 40%. Vzhledem k neuspokojivým výsledkům této reakce 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 **16** s α -dionem **22** 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.

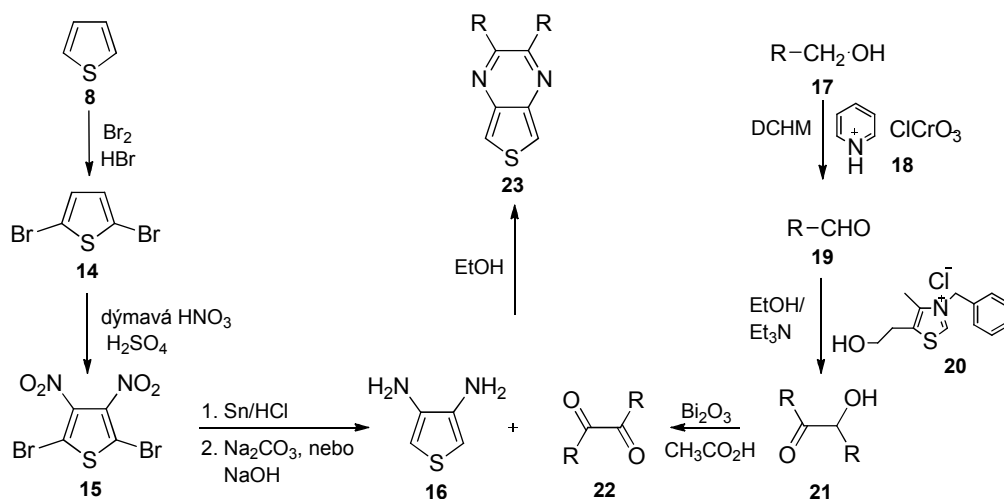


Schéma 7

5.3. Syntéza a studium thiofenových oligomerů s chemickým přemostěním

Konjugované organické molekuly jsou vhodnými kandidáty pro aplikace jako je optická nelinearita přičemž spektrální charakteristiky zauímají důležité pozice v moderním výzkumu, protože jsou cenově dostupné, mají nízké dielektrické konstanty, rychlou nelineární odezvu a jsou snadno integrovatelné do pasivních i aktivních součástek. Když jsou polymerní struktury získané jako vysoce amorfni materiál, jejich individuální oligomery jsou v centru pozornosti také, pro jejich snadno definovanou strukturu a dobrou manipulaci. Mezi nejčastěji používané syntetické strategie pro optimalizaci vlastností materiálů se považuje zavedení elektrondonorních a elektronakceptorních substituentů ve specifických polohách molekuly a/nebo chemickou modifikaci s molekulárními můstky mezi dvěma (nebo více) aromatickými chromofory. Typ monomerní jednotky, která slouží jako základní stavební blok v konjugovaném přemostění, je nejdůležitější strukturální parametr, který formuje elektrické a optické vlastnosti chromoforu tím, že ovlivňuje π -elektronovou delokalizaci. Fragmenty konjugovaného přemostění mají zásadní vliv na kontrolu celkových vlastností materiálů a na vhodnost jejich specifických aplikací.

Optimální geometrie izolovaných molekul, které obsahují několik konjugovaných aromatických kruhů, může být chápána jako jemná (mírná) rovnováha mezi dvěma dominantními silami. První pochází z π -elektronové struktury a nutí jednotlivé aromatické

kruhy ke koplanaritě. Druhá ze sil je způsobená vzájemnou repulzí jader nebo σ -elektronových hustot a obvykle má za následek opačné efekty.

Vzájemný vliv dvou (nebo více) thiofenových chromoforů závisí na kvalitě můstků mezi nimi. Struktura, aromaticita a polarizabilita můstků může být významně ovlivňovaná heteroatomami, které se nacházejí na skeletu. Pochopení vzájemných vlivů těchto faktorů může sehrát klíčovou roli v moderním molekulárním inženýrství.

Disertační práce byla zaměřena 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.

Aby bylo možné připravit a následně studovat cílové struktury, kterých syntéza je popsána v publikacích⁹¹⁻⁹², bylo nezbytné provést syntézy požadovaných výchozích látek. I když jsou již v současnosti 3-dodecylthiofen **26**, 2,2'-bithiofen **29** a 2,2':5',2''-terthiofen **9** komerčně dostupné, v době začátku experimentálních prací bylo potřebné tyto sloučeniny syntetizovat. Na přípravu 3-alkylthiofenů i thiofenových oligomeroů byla použita metoda Kumadova kaplinku za katalýzy $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ ⁹³.

V rámci disertační práce byly vyvíjené i multigramové syntetické postupy thiofenových derivátů a mnohé z nich se dají uplatnit i multikilogramových měřítcích. Celkově byly tímto typem cross-kaplinku připravené 3 zásadní výchozí sloučeniny (**Schéma 8**).

Na přípravu 3-dodecylthiofenu **26** se použil 3-bromthiofen **24** a dodecylbromid, z kterého se předem připravilo odpovídající Grignardovo činidlo **25** v diethyletheru. Organokovové činidlo se následně nechalo reagovat s 3-bromthiofenem **24** 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 (kap. 6.1.2.1) 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. Více literárních zdrojů udává dobu reakce 20 h⁹⁴⁻⁹⁵ 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 Grignardového 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 **26** je aplikovatelný jak pro přípravu komerčně dodávaných 3-alkylthiofenů, tak i pro 3-alkylthiofeny originální.

2,2'-Bithiofen **29** byl připraven z 2-bromthiofenu **27** a odpovídajícího Grignardovho činidla **28** v diethyletheru. Produkt lze přechistit vakuovou destilací.

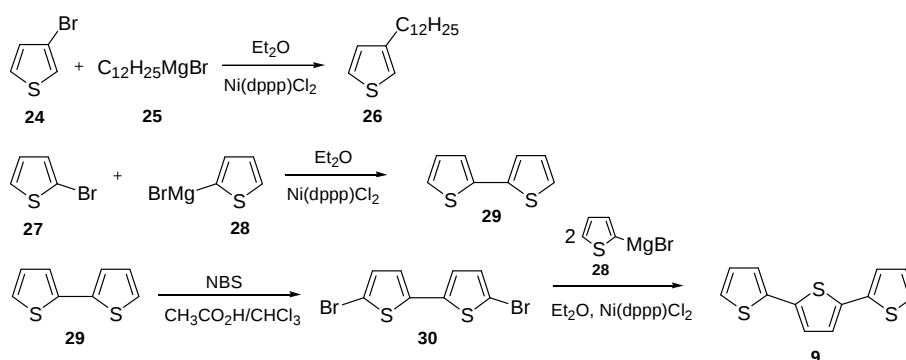


Schéma 8

Terthiofen **9** se připravoval reakcí 5,5'-dibrom-2,2'-bithiofenu **30**, který lze získat bromací **29** s *N*-bromsukcinimidem (NBS) v přítomnosti *N,N*-dimethylformamidu (DMF). Dibromovaný meziprodukt **30** poskytuje se dvěma moly předem připraveného Grignardovho činidla **28** finální produkt **9**. Terthiofen **9** lze přechistit krystalizací z ethanolu.

Uvedený postup přípravy kaplovaných thiofenů, může být použit i na syntézu vyšších a více komplikovanějších oligothiofenů. Reaktivita dithienylu a terthienylu se zásadně neodlišuje od reaktivity thiofenu, tudíž α -uhlíky thiofenu reagují podobným způsobem jako α -uhlíky

bithiofenu resp. terthiofenu. To umožňuje provádět reakce přípravy různě velkých oligothiofenů za použití definovaných stavebních jednotek.

2,2'-Bithiofen **29** a terthiofen **9** lze za podmínek Vilsmeierovy-Haackovy reakce formylovat do polohy α -příslušného thiofenového derivátu a získat tak monoformylderiváty **31**, **32**. 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 9**).

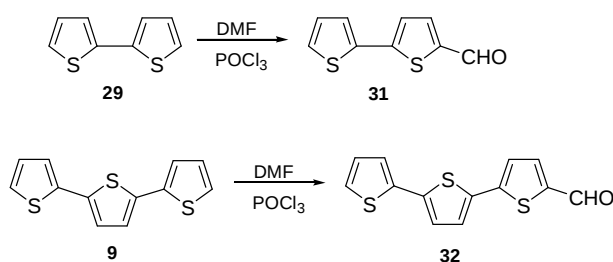


Schéma 9

Konformační analýzy syntetizovaných molekul byly zpracované za použití semiempirické AM1 metody. Elektronové absorpční spektra pro stabilní konformery byly vypočteny pomocí ZINDO/S metody. Zjišťování vlivu variability můstků na polarizabilitu a druhou hyperpolarizabilitu bylo uskutečněno pomocí metody AMI zahrnující časově závislý Hartreeho-Fockův model (TDHF)⁹¹⁻⁹².

Dále byla studovaná spektrální charakteristika thienopyrazinových derivátů, které byly srovnány s terthiofenem přemostěným pomocí 2,3-diaza-1,3-butadienových můstků obsahujících navíc kyano skupinu. Absorpce, fluorescence a doby života byly měřeny v roztoku (methanol, cyklohexan) a v polymerní matrici (polystyren (PS), polymethylmethakrylát (PMMA), a polyvinylchlorid (PVC)). Cílem této studie bylo navrhnout strukturní jednotky na bázi thiofenu s narůstajícím výtěžkem radiačního rozpadu (tj. kvantového výtěžku emise) a prodloužit jejich dobu života v polymerních matricích pro aplikační účely jako např. v organických elektroluminiscenčních diodách (OLED)⁹⁶.

5.4. 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 vlastnostmi těchto molekul, mezi které se řadí schopnost tvorby samostatně organizujících supramolekulárních struktur, vznikajících v různorodých podmínkách⁹⁷. 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 velikostech⁹⁸. 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, přídavek 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 interakce⁹⁹. 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-amorfniho di-blokového kopolymeru jsou: mikrofázová separace di-blokového kopolymeru, krystalizace krystalizovatelných bloků a v neposlední řadě vitifikace amorfniho bloků s čím také souvisejí i teplotní parametry¹⁰⁰.

Klíčovou roli ve vlastnostech polymerů sehrává právě stupeň krystalinity¹⁰¹⁻¹⁰³. 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 **9** polykondenzovaného s polyethylenoxidem (PEO)¹⁰⁴.

K přípravě kopolymeru bylo potřebné syntetizovat odpovídající terthiofenový monomer **33**. 2,2':5',2"-terthiofen **9** 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. Přídavkem tuhého oxidu uhličitýho se dilithná sůl vlivem nukleofilního ataku reaktivního intermediátu na oxid uhličitý převede na dikarboxylovou kyselinu **33**. Vzhledem k tomu, že acylchloridy jsou mnohem reaktivnější než příslušné karboxylové kyseliny, připravil se příslušný diacylchlorid **34** reakcí prekursoru **33** s thionylchloridem. Získaný diacylchlorid **34** poskytuje s polyethylenoxidem za podmínek esterifikace v přítomnosti pyridinu cílený kopolymer **35**. (**Schéma 10**)

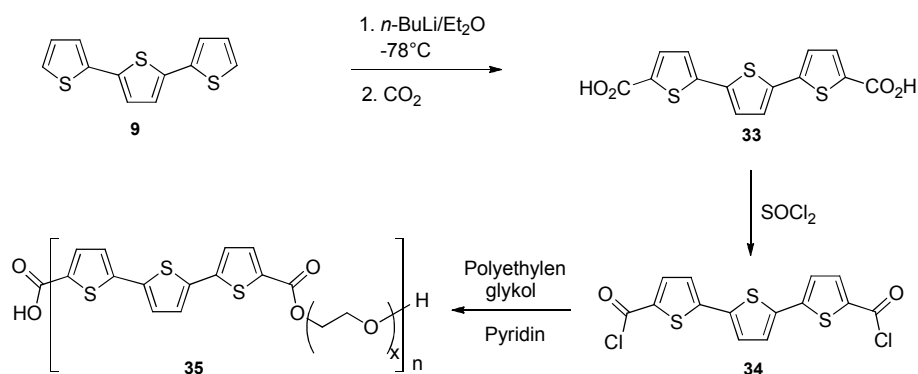


Schéma 10

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. Syntéza π -konjugovaných oligothiofenů

6.1. Základní metody syntézy konjugovaných polymerů

Během vývoje syntetických cest zaměřených na získání lineárních konjugovaných oligothiofenů se odzkoušelo několik chemických přístupů vedoucích k tvorbě definovaných oligomerních jednotek. Vyvinuté syntetické přístupy však ztrácejí na atraktivitě hlavně kvůli aspektům, jako jsou (izomerická) čistota, výtěžek a využitelnosti pro syntézu delších oligomerů¹⁰⁵⁻¹⁰⁶.

Všeobecným problémem nesubstituovaného π -systému oligothiofenů, který se vyznačuje rigidním charakterem je fakt, že s narůstající délkou oligomerního řetězce prudce klesá i jeho rozpustnost. Z tohoto důvodu se nepřipravují delší homology než oktamery¹⁰⁷⁻¹⁰⁸. Tolik sledovaný parametr rozpustnosti není klíčový jenom pro syntézu, purifikaci a charakterizaci oligomerů, ale i pro aplikační účely. Zavedením alkyl skupiny do oligomerního systému se může eliminovat, nebo i odstranit jeden z hlavních handicapů těchto skupin sloučenin. Alkyl skupiny v α -polohách, umožňují syntézu prodloužených oligomerů s počtem jednotek od oktamerů do dekamerů¹⁰⁹, avšak k dostatečnému zvýšení rozpustnosti nedochází. S mnohem větší efektivitou na rozpustnost systému působí zavedení alkylsubstituentu do β -polohy thiofenového jádra. Takto substituovaný alkylový řetězec může oslabovat π -konjugovaný systém tím, že se zkroutí kolem sousedních thiofenových jader, nebo může potlačovat proces prostorové agregace molekul v tuhém stavu. Tyto skutečnosti byli zjištěni v mnoha případech hlavně však u materiálů připravených za posledních deset let¹¹⁰⁻¹¹⁶.

Bylo také prokázáno, že v thiofenech substituovaných tímto způsobem, se vyskytuje vysoce organizované prostorové uspořádání, ve kterém boční řetězce neinteragují s jinými jednotkami a neovlivňují základnou elektronickou strukturu a vodivost oligothiofenů¹¹⁷⁻¹¹⁸.

Na přípravu konjugovaných oligothiofenů vázaných v polohách α lze z mnoha syntetických přístupů vybrat dva nejfrekventovanější. V prvním případě jde o výstavbu C-C vazby (aryl-aryl) pomocí organokovových reagentů a v případě druhém se jedná o reakce acyklických prekurzorů, kdy vhodným uzavřením kruhu dochází ke vzniku oligothiofenových stavebních jednotek.

6.1.1. Tvorba aryl – aryl vazby pomocí oxidativních reakcí za tvorby C-C vazeb

Jednou z nejpoužívanějších metod syntézy σ -(C-C) vazeb je kovem katalyzovaná reakce organických halogenderivátů. Jíž v třicátých letech minulého století byla Steinkopffem syntetizovaná a charakterizovaná celá řada nesubstituovaných oligothiofenů až po septithiofen¹¹⁹⁻¹²¹ **37**. Na syntézu byla použita analogie Ullmanovy reakce 2-jodthiofenu **36** katalyzovaná kovovou mědí (**Schéma 11**).

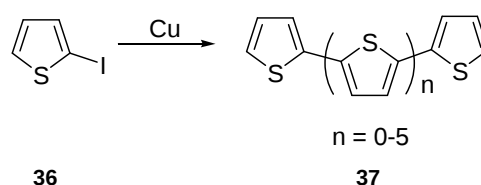


Schéma 11

Nesrovnatelně výhodnější a univerzálnější metodou pro přípravu oligothiofenů je oxidativní reakce organokovových sloučenin, jako jsou např. oligothiényl-magnesium, nebo reaktivnější oligothiényl-lithium se solemi přechodných kovů, hlavně s chloridem měďnatým¹²²⁻¹²³. Zavedení lithia do molekuly thiofenu se uskutečňuje buď přímou deprotonací nebo substitucí halogenderivátu za pomoci *n*-butyllithia (*n*-BuLi), nebo lithiumdiisopropylamidu (LDA) jako báze. Obvykle se reakce provádí s ekvimolárním množstvím báze a vždy je zaznamenán i proces dilithiace jako vedlejší reakce. Na základě mnoha experimentálních výsledků platí, že selektivita reakce v takovémto uspořádání klesá s narůstající délkou oligothiofenového řetězce. Důvodem této skutečnosti je, že α -protony delších oligomerů jsou kyslejší než u oligomerů s kratším řetězcem. Proto při lithiaci, která se uskutečňuje deprotonací, lze vždy pozorovat i tvorbu dimeru, který vzniká jako nežádoucí vedlejší produkt¹²⁴⁻¹²⁶. S ohledem na zmiňované nedostatky tohoto typu přípravy oligothiofenů, se v roce 1996 Bäuerlemu a kol. podařilo připravit do té doby nejdelší oligothiofeny, jako izomericky čisté α -substituované homology oligothiofenu s postranním dodecylovým řetězcem¹²⁷ **38** (**Schéma 12**).

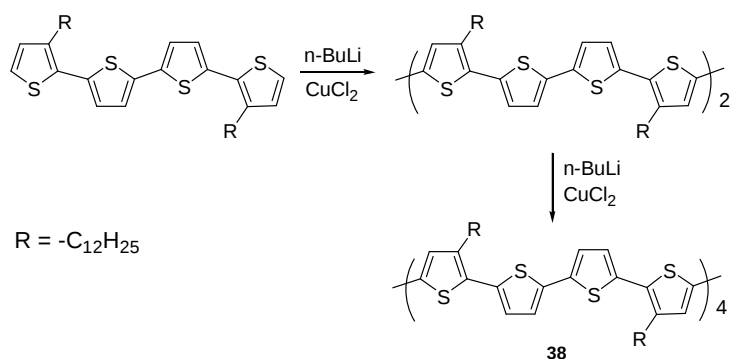


Schéma 12

Poly(3-alkylthiofeny) vykazují mnohonásobně vyšší rozpustnost než nesubstituované polythiofeny, přičemž disponují porovnatelnými elektrickými a optickými vlastnostmi¹²⁸⁻¹²⁹. V roce 1986 Sato a kol.¹³⁰ a Lemaire a kol.¹³¹ publikovali elektrochemickou polymerizaci polythiofenu. O několik měsíců později Sugimoto a kol.¹³² uskutečnili první chemickou polymerizaci 3-alkylthiofenu v přítomnosti 4 ekvivalentů chloridu železitého jako oxidačního činidla za použití chloroformu. Mechanismus tohoto typu reakce znázorňuje schéma 13.

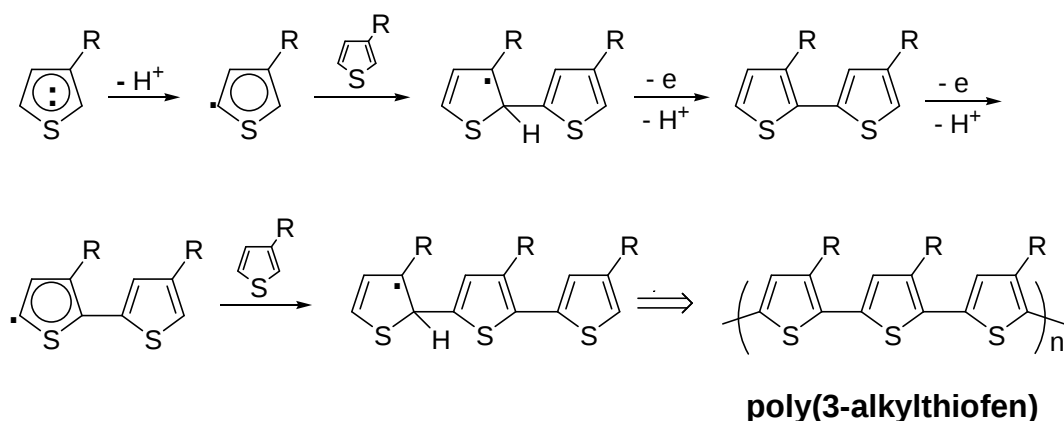


Schéma 13

V oxidativním prostředí chloridu železitého tvoří 3-alkylthiophen radikál-kation se spinovou hustotou soustředěnou převážně v polohách 2 a 5 thiofenového jádra, schopného vzájemně se propojovat a tvořit tak polymer. Metodou oxidativní polymerizace se získávají vysokomolekulární polymery, které však obsahují množství strukturálních defektů způsobených sterickými repulzemi, které se vyskytují mezi thiofenovými jádry a sousedním alkylsubstituentem. Při propojení hlava- hlava se pozoruje neplanární konformace což se projevívá snížením konjugace a tím dochází ke vzniku nežádoucí vlastnosti konečného polymeru¹³³.

Syntetická metoda využívající chlorid železitý se rychle rozšířila a byla použita při syntéze různých typů polymerů z 3-alkylthiofenů. Následně probíhala celá řada studií zaměřených na vztah mezi strukturální regularitou a molekulovou hmotností získaných polymerů a celkového

chování polymeru s ohledem na vodivost v kombinaci s využitelnými mechanickými vlastnostmi¹³⁴⁻¹³⁵.

Vznik možných strukturálních defektů lze minimalizovat několika způsoby:

- uskutečněním reakce při nižších teplotách
- použitím oxidačních činidel na bázi vanadia¹³⁶⁻¹³⁷
- použitím kovem-katalyzovaných reakcí¹³⁸⁻¹³⁹, které umožní vznik poly(3-alkylthiofenů) s vysokým stupněm regioregularity

6.1.2. Kovem katalyzovaná tvorba aryl – aryl vazby (cross-kaplink)

S rostoucím zájmem o konjugované polymery a oligomery se hledali vhodné syntetické možnosti, které by s vysokou efektivitou vedli k získání těchto materiálů. Vhodnou a vysoce účinnou metodou tvorby C-C vazby, která se považuje za jednu z nejuniverzálnějších syntetických cest k získání oligothiofenů o různých délkách řetězců jsou kovem katalyzované cross-kaplinkové reakce. Cross-kaplinkové reakce jsou ve všeobecnosti katalyzované komplexem přechodového kovu, hlavně niklu a paladia¹⁴⁰⁻¹⁴².

Mechanismus tohoto typu katalýzy je stejný jako u běžných typů reakcí a zahrnuje:

1. oxidativní adici arylhalogenidu na kovový katalyzátor
2. transmetalaci katalytického komplexu a organokovového činidla za vzniku diorganokovového systému
3. reduktivní eliminaci, která poskytuje vazbu aryl-aryl a současně regeneruje katalyzátor do dalšího cyklu.

Obecná schéma cross-kaplinkového mechanismu znázorňuje schéma 14.

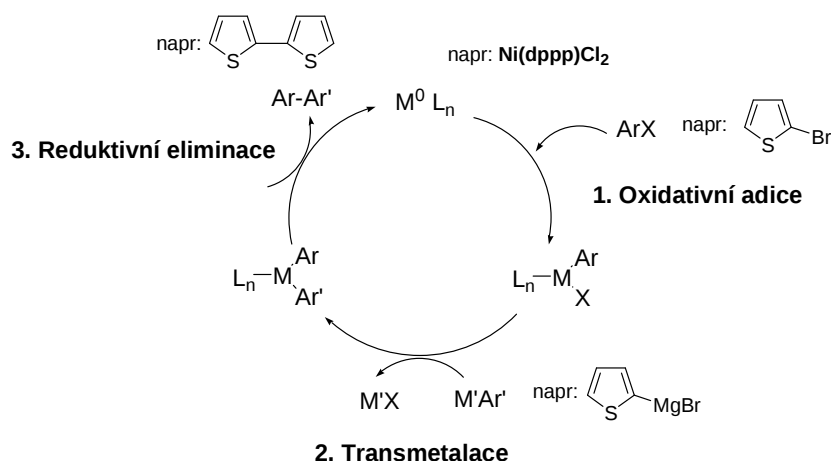


Schéma 14

První příklad přechodovým kovem katalyzované cross-kaplinkové reakce, ve které se použil Ni katalyzátor, byl publikován v roce 1972 a jako organokovové činidlo byl použit Grignardův reagent. S postupem času se vyvíjeli syntetické metody za použitím další typů organokovových reagentů, jako např.: lithium, bor, hliník, zirkonium, zinek, měď a cín. Použití této metody s variací katalyzátorů budou diskutovány v následujících kapitolách.

6.1.2.1. Kumadův kaplink

Kumada¹⁴³ a Corriu¹⁴⁴ současně v roce 1972 publikovali efektivní a rychlý způsob tvorby C-C vazby (**Schéma 15**). Jednalo se o cross-kaplink mezi Grignardovým činidlem a příslušným aryl nebo alkenyl halogenidem za katalyzy Ni-komplexem. Tento typ reakce je univerzální a umožňuje syntézu široké škály nenasycených organických sloučenin. Kaplink je selektivní, použitelný pro různé typy Grignardových sloučenin (alkyl nebo aryl) a organických halogenidů majících uhlík v sp^2 -hybridizaci (aryl nebo vinyl).

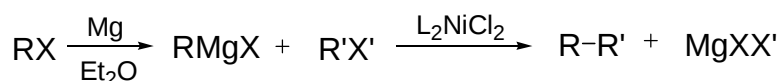


Schéma 15

V prvním kroku dochází k reakci dihalogenníkl-fosfinového katalyzátoru se dvěma ekvivalenty Grignardovho činidla za tvorby reaktivního intermediátu. Následuje reakce s organickým halogenidem $R'X'$, který transformuje reaktivní intermediát na aktivní formu za současně eliminace homo-kaplinku produktu $R-R$. Následkem toho, může tento krok produkovat nežádoucí homo-kaplink jako vedlejší produkt reakce, kterého obsah se mění v závislosti od použitého množství katalyzátoru. V následujícím kroku, je halogen X' nahrazen organickou skupinou R , která pochází z dalšího ekvivalentu Grignardovho činidla a dochází k vytvoření dvou organických kaplinkových komponent na niklovém komplexu. Přídavkem dalšího organického halogenidu do tohoto komplexu se spouští poslední kruh uzavírající stupeň, ve kterém intermediát uvolňuje očekávaný produkt $R-R'$ a zároveň generuje aktivní katalytickou složku.

Bromthiofeny ochotně reagují s alkyl nebo aryl Grignardovým činidlem v přítomnosti katalytického množství $Ni(dppp)Cl_2$ ($dppp$ - diphenylphosphinopropane) za tvorby cross-kaplinkových produktů¹⁴⁵⁻¹⁴⁶.

Kumadův cross-kaplink byl poprvé použit Elsenbaumerem a kol.¹⁴⁷⁻¹⁴⁸ na přípravu rozpustných PATs (**Schéma 16**). Metoda využívá 2,5-dijod-3-alkylthiofenu **39** na tvorbu organokovové sloučeniny s hořčíkem, která v přítomnosti niklového katalyzátoru $Ni(dppp)Br_2$ zahájí polymerizaci a poskytuje polymerní produkt **40**.

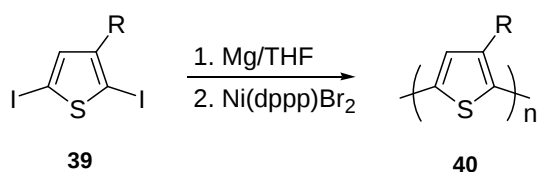


Schéma 16

Protože PATs nejsou centrosymetrické, důležitým požadavkem na výsledný polymer je regio-regularita. Vzhledem k tomuto faktu se PATs můžou kaplovat způsobem: hlava-hlava, hlava-pata, pata-pata jako demonstruje kap. 8.1.5, schéma 35. PATs syntetizované Elsenbaumerem měli náhodnou regioregularitu¹⁴⁷⁻¹⁴⁸.

Významným přínosem v syntéze regio-regulárních konjugovaných polymerů je práce McCullough a kol., který publikovali dvě syntetické cesty přípravy regio-regulárních PATs (>98% hlava-pata kaplink). Oba přístupy se v literatuře objevují jako McCulloughovy¹⁴⁹⁻¹⁵⁰ a Grignard Metatesis (GRIM) metody¹⁵¹⁻¹⁵² (**Schéma 17**)

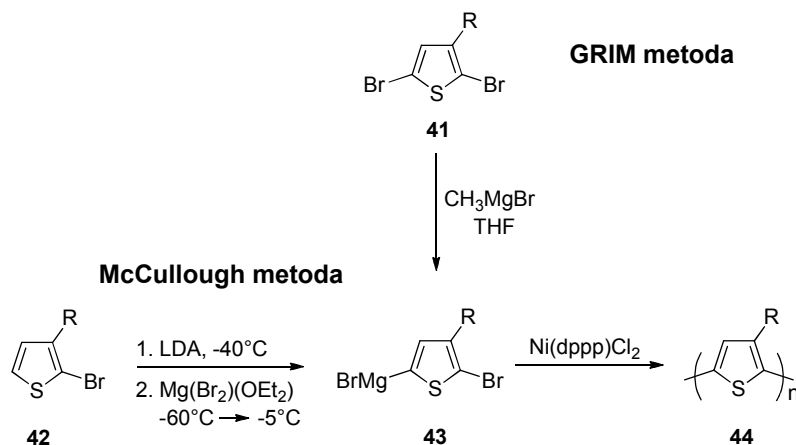


Schéma 17

K dosažení vysoké regioregularity využívá McCullough 2-brom-3-alkylované deriváty thiofenu **42**, které jsou selektivně lithiované do polohy 5- pomocí lithium diisopropylaminu (LDA) při nízké teplotě (-60°C). Získá se 2-brom-3-alkyl-5-lithiothiofen, který je následně konvertován na Grignardovo činidlo reakcí s $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Výsledný 2-brom-5-(brommagnesium)-3-alkylthiofen **43** reaguje s 2-brom-3-alkylthiofenem **42** v přítomnosti katalyzátoru Ni(dppp)Cl_2 na regio-regulární poly(3-alkylthiofen) **44**.

GRIM metoda se považuje za velice jednoduchou syntetickou cestu, která vede k získání regio-regulárních PATs. Využívá snadnou transformaci 2,5-dibrom-3-alkylthiofenů **41** na 2-brom-5-(brommagnesium)-3-alkylthiofeny **43** pomocí methyilmagnesium bromidu. Organokovový intermediát reaguje v přítomnosti niklového katalyzátoru na regio-regulární PATs **44** ve vysokých výtěžcích (60-70%).

Použitelnost Kumadovy reakce je omezena v případech, kdy se organická sloučenina obtížně dává do Grignardova činidla, nebo když je nízká reaktivita halogenderivátu vůči hořčíku (neposkytuje s dostatečnou konverzí organokovové činidlo). V takovýchto případech dochází k tvorbě významného množství nežádáného homo kaplovaného vedlejšího produktu. V oligothiofenové chemii lze pozorovat sníženou reaktivitu halogenderivátu ke tvorbě Grignardova činidla u haloarylů, které obsahují více než dva thiofenové kruhy. Bromterthiofen pro svoji délku netvoří Grignardovo činidlo a syntéza delších oligothiofenů za použití Kumadovy reakce je omezená na postupné prodlužování řetězce pomocí mono, nebo bithiofenových jednotek. Dalším z kritických faktorů omezujících použití Kumadovy reakce je reaktivita vůči funkčním skupinám jako jsou amino-, nitril-, ester-, nebo karbonylová skupina. Problém vysoké reaktivity za podmínek reakce, při které dochází k tvorbě C-C vazby lze řešit použitím méně reaktivních a méně nukleofilních organokovů (např. Sn, B, Zn) se širokým záběrem na funkční skupiny.

6.1.2.2. Stilleho kaplink

V současné době často používaný paladiem katalyzovaný kaplink organocínatých sloučenin je znám jako Stilleho reakce¹⁵³⁻¹⁵⁶ (**Schéma 18**). Důvodů narůstajícího zájmu o tento typ reakce je několik: snadná dostupnost organostannátů, stabilita vůči atmosférickým podmínkám a kompatibilita se širokou škálou funkčních skupin.

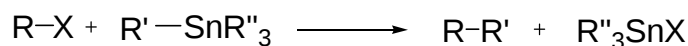
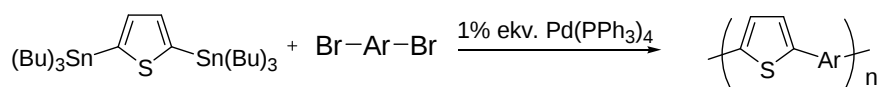


Schéma 18

Organostannáty typu $R'SnR''_3$ mohou být připraveny z příslušného organolithného derivátu $R'Li$ reakcí s trialkylstannylchloridem R''_3SnCl , nebo reakcí příslušného halogenderivátu $R'X$ s hexaalkyldistannatem $R''_3Sn-SnR''_3$. Sloučenina R' může reprezentovat alkynyl, alkenyl, aryl, alkyl nebo benzyl a R'' je obvykle metyl nebo butyl derivát. Z organických halogenidů RX , které se nejčastěji používají na kaplinkové reakce lze zmínit aryljodidy, -trifláty, -bromidy a -chloridy.

V syntéze oligothiofenů se reakcí Stilleho typu využívá především na přípravu směsí thiofenu s jinými heterocyklickými sloučeninami¹⁵⁷⁻¹⁶¹, nebo slouží k přípravě substituovaných oligothiofenů zejména u 3,4-ethylendioxythiofenů (EDOT), které figurují jako stavební jednotky pro polymery na bázi EDOT.

Stilleho kaplink se také vyznačuje svojí univerzálností tvořit konjugované polymery při polykondenzačních reakcích (**Schéma 19**).



Ar - aromatická skupina

Schéma 19

Jednou z hlavních nevýhod tohoto typu reakce je použití toxických sloučenin cínu.

6.1.2.3. Suzukiho kaplink

Na počátku 80 let minulého století, Suzuki a Miyaura¹⁶²⁻¹⁶³ iniciovali hlavní zlepšení palladiem-katalyzované tvorby C-C vazby mezi aromatickými sloučeninami, použitím boronových kyselin **45** jako nukleofilních partnerů pro reakce. Pd-katalyzovaný Suzukiho-Miyauranův cross-kaplink je jedna s nejefektivnějších metod tvorby C-C vazby a jako metoda tvorby biarylů **46** je v současné době nejpoužívanější (Schéma 20)¹⁶⁴⁻¹⁷¹.

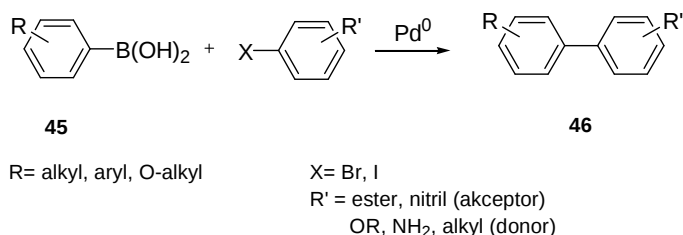


Schéma 20

Příčin proč je Suzukiho-Miyauranův cross-kaplink, který využívá nižší elektropozitivity boru, používán s větší frekvencí je několik. Jednou s hlavních výhod tohoto typu reakce je použití jemných reakčních podmínek a komerční dostupnost různorodých boronových kyselin, které jsou z environmentálního hlediska bezpečnější než jiná organokovová činidla. Vykazuje dobrou výtěžnost produktů, dokonce i v stericky bráněných polohách a taktéž je tolerantní k širokému spektru funkčních skupin. V neposlední řadě manipulace a odstraňování vedlejších produktů obsahujících bor je mnohem jednodušší než u jiných organokovových činidel, zvláště při syntéze ve větších objemech.

I když je v některých případech poměrně složité připravit požadovaný reaktant, s deriváty boronových kyselin je snadná manipulace a tím, že je možné s nimi pracovat i ve vodním prostředí, zdaleka nepředstavují tak závažná rizika jako jiná organokovová činidla. Suzuki reakce poskytuje vysoké výtěžky, dobrou selektivitou a možnost použití ve větším měřítku.

Hlavní pokrok Suzukiho-Miyauraovy reakce byl zaznamenán v posledních dvaceti letech a byl publikován v několika vědeckých publikacích^{168,172-173}.

Tato univerzální metoda je vhodná i k přípravě alternujících kopolymerů a je tolerantní k širokému spektru funkčních skupin. Často se využívá k syntéze fluorenových typů polymerů¹⁷⁴⁻¹⁷⁵ (**Schéma 21**).

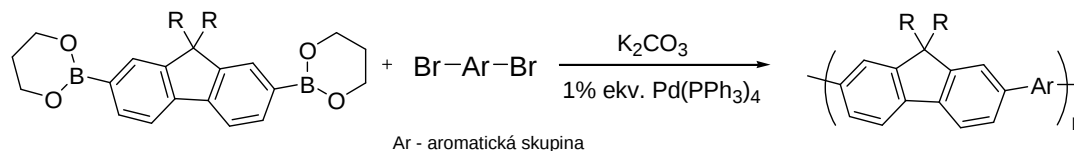


Schéma 21

Byly publikované i práce, ve kterých se Suzukiho reakce využívá i na syntézu v pevné fázi^{172,176} s aplikací na přípravu oligothiofenů¹⁷⁷.

Suzukiho-Miyauraův cross-kaplink se využívá také na polykondenzace a může se uskutečnit dvěma způsoby (**Schéma 22**). V prvním AB typu¹⁷⁸ se polykondenzace uskutečňuje přes bifunkční monomer **47**. Typ AA/BB na polykondenzaci využívá dva rozdílně substituované monomery **49** a **50**, které poskytují alternativní kopolyмеры **51**¹⁷⁹⁻¹⁸⁰.

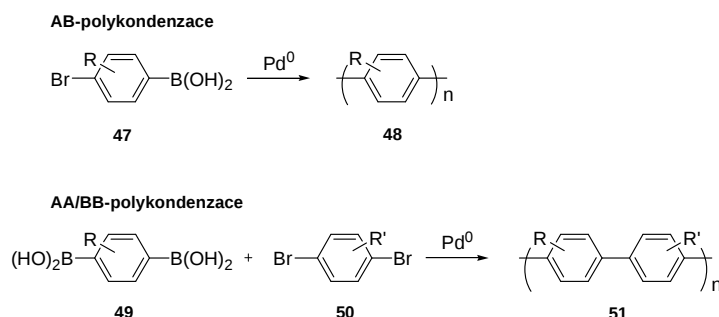


Schéma 22

Kaplink reakce organických boronových sloučenin se uskutečňuje jenom v přítomnosti báze. Suzukiho reakce se dle navrhovaného mechanismu (**Schéma 14**) odlišuje v tom, že vyžaduje použití dvou ekvivalentů báze. Důvodem je slabá nukleofilita organické skupiny vázané s atomem boru, pro transfer z boru na paladium v transmetalacním kroku. Je to způsobeno silně kovalentním charakterem B-C vazby v boronových sloučeninách. Proto je nezbytné zvýšit nukleofilní charakter karbaniontu organických skupin tvorbou organoboratu s tetravalentním atomem boru za použití báze. Nejlepší výsledky byli dosaženy za použití relativně slabé báze, přičemž Na₂CO₃ je používán nejčastěji. V případě stericky bráněných molekul lze použít i silné báze jako např. Ba(OH)₂ nebo K₃PO₄.

Nejpoužívanějším katalyzátorem pro Suzukiho cross-kaplinkové reakce je Pd(PPh₃)₄, ale jsou využitelné i jiné typy katalyzátorů jako např. Pd(dppb)Cl₂, PdCl₂(PPh₃)₂, Pd(OAc)₂ a PdCl₂.

Fosfinový ligand typu $\text{PPh}_2(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$ se používá při cross-kaplinkové reakci uskutečňované ve vodném prostředí.

6.1.2.4. Sonogashirův kaplink

Pd-katalyzovaný kaplink terminálních alkynů s aromatickými bromidy nebo jodidy v přítomnosti aminů jako rozpouštědel, byl znám od roku 1975. Tento typ reakce se nazývá Heckova-Cassarova-Sonogashiraova-Hagiharaova reakce a na tvorbu C-C vazby je v organické syntéze často používána¹⁸¹⁻¹⁸³ (**Schéma 23**). Vyznačuje se vhodností použití na tvorbu jednoduché C-C vazby sp - a sp^2 -hybridizovaným uhlíkem.

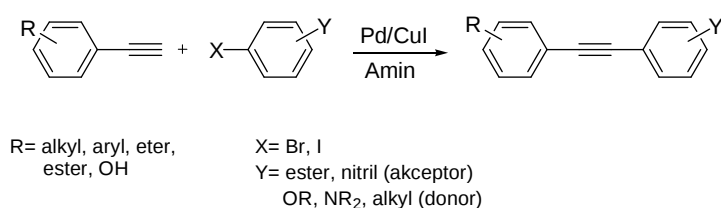


Schéma 23

Na průběhu reakce se aktivně podílejí jak brom-, tak i jodaromatické deriváty. U arylbromidů je samotný kaplink podmíněn zvýšenou teplotou, které hodnota je kolem 80°C. Odpovídající jodidy jsou schopné reagovat mnohem rychleji a v kvantitativních výtěžcích i při pokojové teplotě. Příčiny rozdílné reaktivity halogenderivátů jsou jak termodynamického, tak i kinetického charakteru. Jodderiváty se v případě své dostupnosti preferují pro tento typ Pd-katalyzovaného cross-kaplinku.

Použití různých typů aminů v kombinaci s jinými rozpouštědly mají v reakci Sonogashirova typu zásadní vliv na výtěžek a čistotu produktu. Výsledky vlivu piperidinu, pyrrolidinu a morfolinu mají pozitivní charakter. Zvláště piperidin je vhodný pro tento reakce a zdá se, že v případě jodidů překonává i dobře reagující triethylamin. Na druhé straně však není jeho použití vhodné pro reakce arylbromidů na terminální alkyny. Pro reakce bromidů je výhodnější použít triethylamin, nebo Hüningovu bázi di(isopropyl)ethylamin¹⁸⁴⁻¹⁸⁸.

Dalším faktorem, který má vliv na rychlost reakce je koncentrace reaktantů. Ke zvýšení koncentrace je nutné v některých případech použití ko-solventu na zlepšení rozpustnosti, především při vzniku polymerů. Jako ko-solventy lze použít THF, diethylether, toluen, chloroform nebo dichlormethan.

Tabulka 2 *Stručné shrnutí využití jednotlivých typů kovem katalyzovaných kaplink reakcí spolu s jejími výhodami a omezeními.*

Typ reakce	Schéma	
Kumadova-Corriuova	$\text{Ar-X} + \text{Ar'-Mg.Y} \xrightarrow{\text{kat. Ni}} \text{Ar-Ar'} + \text{X.MgY}$	
	Výhody	Omezení
	- mírné reakční podmínky - nepoužívá sofistikované Pd ligandy - obvyčejně dobré výtěžky a selektivita - využívá i Ni komplexy ve funkci katalyzátorů - snadná dostupnost Grignardových činidel jak v laboratorní, tak i v průmyslové sféře	- citlivost na vlhkost a snížená použitelnost pro určité funkční skupiny - toxicita Ni komplexů - bezpečnostní opatření spojené s použitím Grignardových činidel - nakládání s velkými objemy Mg odpadu
Stilleho	$\text{R-X} + \text{R' -SnR''}_3 \xrightarrow{\text{kat. Pd}} \text{R-R'} + \text{R''}_3\text{SnX}$	
	Výhody	Omezení
	- snadná dostupnost organických sloučenin cínu - stabilita vůči atmosférickým podmínkám - vynikající kompatibilita se širokou škálou funkčních skupin - použití dostupných Pd katalyzátorů - dobré výtěžky a selektivita	- nevhodnost pro velkoobjemovou výrobu z důvodu použití stechiometrického množství Sn - vysoká toxicita Sn sloučenin - zpracování Sn odpadů - vysoká cena Sn sloučenin

Suzukiho-Miyauraova	$\text{Ar-X} + \text{Ar}'\text{-B} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{kat. Pd}} \text{Ar-Ar}' + \text{X-B} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	
	Výhody	Omezení
	- komerční dostupnost širokého portfolia boronových kyselin a esterů - dobré výtěžky a selektivita - použití velmi malého množství katalyzátorů - stabilita boronových kyselin vůči: ohřevu, kyslíku a vodě - mírné reakční podmínky s použitím vody jako rozpouštědla - jednoduchá separace anorganických sloučenin bóru z reakční směsi - flexibilita ke funkčním skupinám	- malé množství komerčně dostupných esterů boronových kyselin pro výrobu ve velkých objemech - výchozí boronové kyseliny může být obtížné připravit v požadované čistotě - toxicita boronových kyselin a derivátů boranů
Sonogashirova	$\text{Ar-X} + \text{H-C}\equiv\text{C-R} \xrightarrow{\text{kat. Pd}} \text{Ar-C}\equiv\text{C-R} + \text{HX}$	
	Výhody	Omezení
	- možno použít Pd-Cu, Pd a levnější Cu komplexy s dobrou selektivitou a výtěžky - tolerance vůči funkčním skupinám - omezení organokovových odpadů	- zvýšené rizika v souvislosti s použitím alkynyl derivátů především ve velkoobjemové produkci

6.1.3. Reikeho metoda přípravy regioregulárních poly(3-alkylthiofenů)

Reike a kol. vyvinuli syntetickou metodu, kterou lze získat regioregulární poly(3-alkylthiofeny)¹⁸⁹⁻¹⁹². Reikeho polymerizační metoda využívá one-pot reakci, ve které dochází k regioselektivnímu oxidativnímu spojení reaktivního Reikeho zinku s halogenderivátem v poloze 2 a 5 2,5-dibrom-3-alkylthiofenu **41** za vzniku intermediátů **52** a **53**. Takto připravený intermediát reaguje v přítomnosti katalyzátoru Ni(dppe)Cl₂ (dppe = diphenylphosphinoehtane) za vzniku regioregulárního poly(3-alkylthiofenu) **44**. V případě, že se jako katalyzátor použije Pd(PPh₃)₄ (PPh₃ = triphenylphosphine) efekt regioregularity se ztrácí a získá se regio-náhodný polymer **54** (Schéma 24). S ohledem na tento fakt, lze předpokládat, že prostorová velikost katalyzátoru (kov a ligandy) zásadním způsobem ovlivňuje regio-spezifitu ve výsledném polymeru¹⁸⁹.

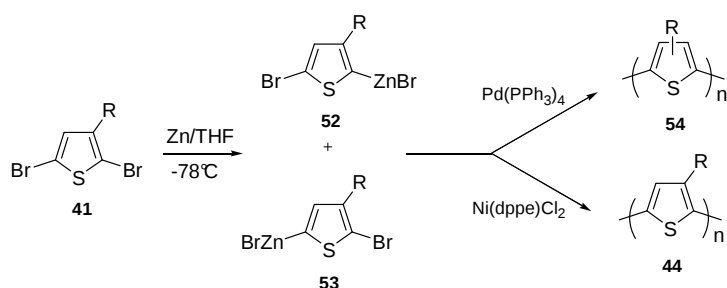


Schéma 24

6.1.4. Příprava heterocyklů uzavřením kruhu acyklických prekurzorů

Na přípravu různých typů oligotiofenů lze kromě aryl-aryl kaplinkových reakcí využít i jinou vhodnou syntetickou metodu. Jedná se o reakce, při kterých z acyklických prekurzorů použitím vhodných činidel vznikají nové aromatické kruhy¹⁹³⁻¹⁹⁴

Pomocí různě substituovaných 1,4-diketonů **55** lze snadným způsobem budovat thiofenové jádro použitím činidla schopného poskytovat atom síry. Nejčastěji používané činidly jsou sulfan v kombinaci chlorovodíkem, sulfid fosforečný a Lawessonovo činidlo¹⁹⁵⁻¹⁹⁸ (Schéma 25)

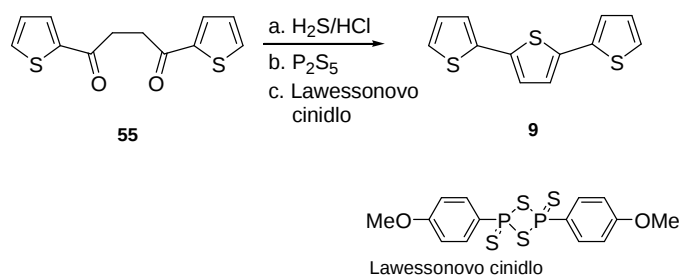


Schéma 25

7. Vodivé polymery s úzkým zakázaným pásem

Peierls¹⁹⁹ již v roce 1956 předpokládal existenci zakázaného pásu u jednodimenzionálních systémů dlouho předtím, než byl poprvé v roce 1971 Shirakawem²⁰⁰ syntetizován polyacetylen. Individuální faktory, které sehrávají důležitou roli při syntéze polymerů s úzkým zakázaným pásem, jsou střídání délky vazeb, aromaticita, konjugací délka, substituční efekty a mezimolekulové interakce. Modifikace strukturních elementů zásadním způsobem ovlivňuje šířku zakázaného pásu konjugovaných polymerů. K dosažení požadovaného efektu na snížení hodnoty zakázaného pásu, lze využít dva obecné přístupy:

- syntéza push-pull polymerů, ve kterých dochází k alternaci elektronově bohatých a elektronově chudobných jednotek (donor-akceptorový přístup)
- propojení aromatických jader pomocí trojné vazby

Vysvětlení funkčnosti methinového přemostění je v tom, že charakter násobné vazby brání volné rotaci propojených jader a přispívá tak ke zlepšení planarity struktury. Tyto materiály byli intenzivně studovány za účelem pochopení vlastností a specifického chování vodivých polymerů²⁰¹⁻²⁰³, které spadají do kategorie polymerů s úzkým zakázaným pásem. S využitím teoretických výsledků byli na studium navrženy systémy se sníženým zakázaným pásem jako např. poly-ethylendioxythiofen²⁰⁴, polydithienothiofeny²⁰⁵⁻²⁰⁷, nebo jejich kopolymery.

Minimalizace zakázaného pásu je důležitý faktor pro získání maximální možné neutrální vodivosti konjugovaných polymerů. Polymery u kterých se vyskytuje hodnota zakázaného pásu 2 eV a výš spadají do kategorie středního až vyššího pásu. Polymery s hodnotou zakázaného pásu menší než 0.8 eV se považují za materiály s úzkým zakázaným pásem²⁰⁸.

Vzhledem k tomu, že vodivé polymery poskytují takřka nekonečné strukturní variace, kontrola zakázaného pásu je předmětem neustálého zájmu. Předem nastavená hodnota zakázaného pásu může poskytovat polymer s požadovanými elektrickými a optickými vlastnostmi. V případě, že by se podařila hodnota zakázaného pásu přiblížit nule, získal by se reální vodivý polymer^{201,209-210}. Reální vodivý polymer je π -konjugovaný polymer, který nevyžaduje dopování a je charakterizován elektricky neutrálním konjugovaným systémem.

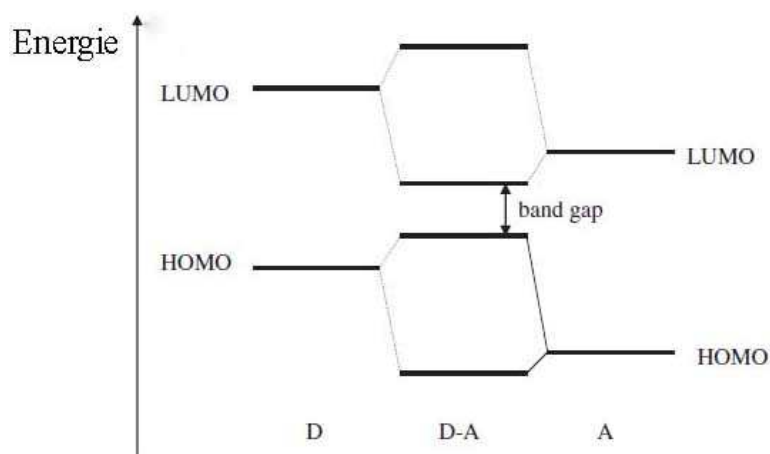
7.1. Donor-akceptorní vlastnosti π -konjugovaných polymerů

Ve všeobecnosti, cílem donor-akceptorního (D-A) přístupu je minimalizace energie zakázaného pásu za účelem maximálního zlepšení, jak z oblasti optických tak i elektrických vlastností polymeru. Interakce donor-akceptorních částí umocňuje charakter dvojných vazeb mezi opakujícími se jednotkami, které stabilizují chinoidní formu a snižují hodnotu zakázaného pásu uvnitř polymerního řetězce. Strategie k dosažení tohoto efektu je zabezpečit

pravidelné střídání opakujících se jednotek typu D-A kde jednotka D je silně elektrondonorní a jednotka A je silně elektronakceptorní část.

Kvantově chemické výpočty naznačují, že hybridizace energetických hladin donorní a akceptorní složky poskytují D-A systém s překvapivě nízkým rozdílem hodnot energií mezi HOMO-LUMO orbitaly²¹¹.

V případě, že energetické hladiny HOMO orbitalů donoru a LUMO orbitalů akceptoru jsou velmi podobné, výsledná struktura bude vykazovat nízkou hodnotu E_g . Tato závislost je znázorněna na Obrázku 8 (viz Ref.²¹²). Rozšířením hybridizace podél polymerního řetězce se dále redukuje zakázaný pás.



Obrázek 8 Interakce molekulových orbitalů donorní (D) a akceptorní (A) části se získá extrémní snížení energie HOMO-LUMO v D-A monomeru

Jiným způsobem jakým lze docílit redukcí zakázaného pásu, je zvýšit efekt donorních a akceptorních jednotek k zesílení orbitálových interakcí. Zavedením elektronakceptorních skupin do D-A systému způsobí, snížení hladin LUMO a tím se redukuje E_g . Naopak, elektrondonorní substituenty redukují E_g zvýšením hladin HOMO. To je důvod, proč se pro dosažení extrémně nízké hodnoty E_g vyžaduje použití silných elektrondonorních a elektronakceptorních skupin. Roncali ve své práci shrnul syntetické principy, kterými lze připravit lineární π -konjugované systémy se sníženou hodnotou zakázaného pásu²⁰¹.

Hodně používané elektrondonorní systémy jsou různě modifikované thiofeny a pyrroly, které v mnoha případech představují pro dané aplikace nejlepší volbu. Charakteristickým rysem pro oba zmiňované heterocykly je variabilita chemických transformací, která je podmíněna vysokou elektronovou hustotou aromatických jader. Nejčastěji využívanými elektroakceptorními substituenty jsou kyano- a nitroskupiny.

Kopolymery, které obsahují elektroakceptorní části jako například: chinoxaliny, pyraziny nebo thiadiazoly se vyznačují nízkou hodnotou zakázaného pásu. Vhodnou kombinací těchto

elektrondonorních a elektronakceptorních monomerních skupin lze vytvořit různorodou škálu polymerů, pro které bude charakteristická právě nízká hodnota zakázaného pásu. Několik reprezentativních příkladů uvádí **Schéma 26**^{212, 213-215}.

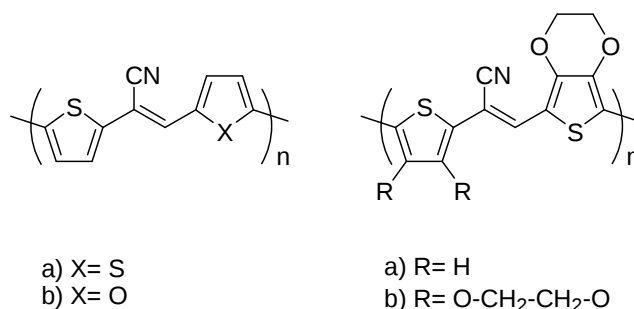


Schéma 26

Zhang a Tour ve své práci popisují přípravu polythiofenu **56**, ve kterém figurují pravidelně se opakující nitroskupiny jako elektronakceptor a aminoskupiny jako elektrondonor²¹⁶ (**Schéma 27**).

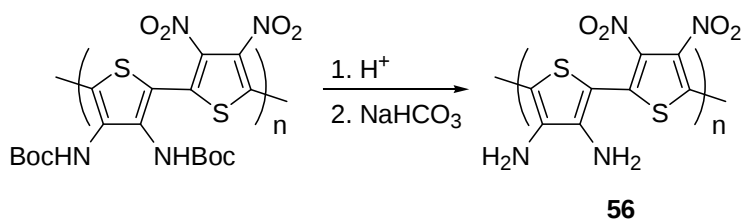


Schéma 27

Hodnoty E_g polymeru **56** jsou 1.4 eV v roztoku a 1.1 eV v pevné fázi. Naměřené nízké hodnoty E_g v pevné fázi naznačují preferenci mezomerní struktury **57**, která zvyšuje rigiditu konjugovaného řetězce. V případě roztoku je tento efekt pravděpodobně velmi slabý (**Schéma 28**).

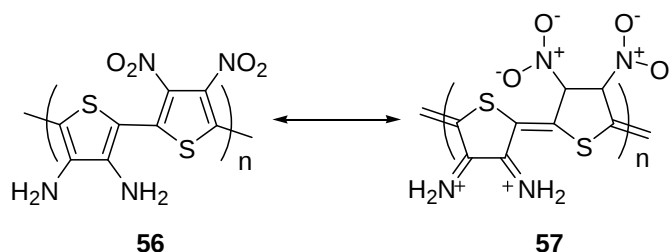


Schéma 28

Yamashita a kol. popsal různé typy polymerů s nízkou hodnotou zakázaného pásu, které obsahují pyrazinové a thiadiazolové akceptorní jednotky propojené s fenylovým nebo thiofenovým jádrem²¹⁷⁻²¹⁸.

Polymery, ve kterých jsou elektroakceptorní jednotky propojené s thiofenovým kruhem, se vyznačují svojí schopností významně redukovat E_g . Vzhledem k tomu, že pozice pro vytvoření C-C vazeb jsou součástí pěti-členného thiofenového kruhu, projevuje se větší vliv elektrondonorního atomu síry na orbitalové koeficienty. Množství trimerních derivátů thiofenů, nesoucích na středovém thiofenovém kruhu pyrazinovou nebo thiadiazolovou část, tvoří za podmínek elektropolymerace polymery s redukovanou hodnotou zakázaného pásu **58** a **59** (Schéma 29). Volbou vhodných substituentů pro pyrazinové a thiofenové jádro možno docílit kontrolu nad optickou absorpcí a redoxními vlastnostmi polymeru **58**.

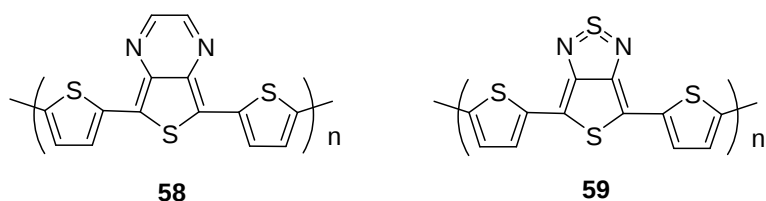


Schéma 29

Extrémně nízkých hodnot E_g až 0.36 eV se dosáhlo elektropolymerací bithiofenového monomeru **60**, obsahujícího alternující pyrazinové a dioxoethylenové jednotky za vzniku D-A polymeru **61** (Schéma 30)²¹⁹.

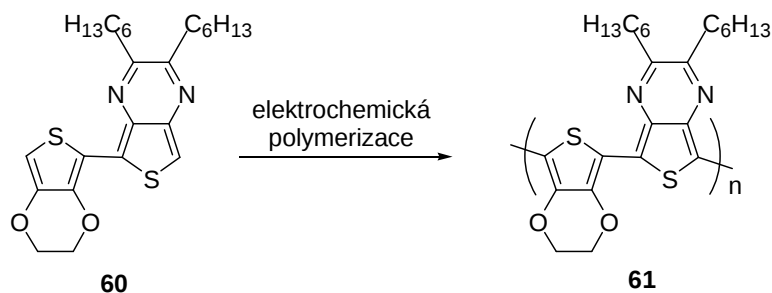


Schéma 30

S rostoucím zájmem o alternující D-A polymery obsahující nízkou hodnotou zakázaného pásu, se zvedala poptávka po materiálech schopných rozpouštět se v různých typech rozpouštědel. Některé z rozpustných konjugovaných polymerů obsahujících pyrrol/benzothiadiazol **62** a thiofen/chinoxalin **63** byly studovány několika autory²²⁰⁻²²². V poslední době mnoho výzkumných skupin zaměřilo své aktivity na alternující polymery fluorenu a 4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazolu **13** (DBT)²²³⁻²²⁷ (Schéma 31).

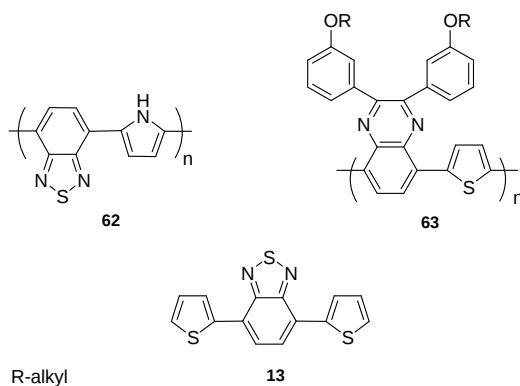


Schéma 31

8. Od návrhu ke kontrole optických vlastností π -konjugovaných polymerů na bázi thiofenu

Obecně je známo, že π -konjugované polymery představují novou skupinu materiálů, která v sobě kombinuje optické vlastnosti s elektronovými vlastnostmi polovodičů, jednoduché zpracování v následných aplikacích a v neposlední řadě speciální vlastnosti, které postrádají jejich alternativní anorganické struktury.

Vývoj substituovaných konjugovaných polymerů byl zaměřen na některé z vlastností, které mohou být upravovány pomocí molekulového inženýrství.

Strukturální variabilita řetězců konjugovaných polymerů, jako např.: poly(*p*-fenylenvinylem), polyfenylen, polythiofen a polyfluoren, se ukázala jako velice důležitý parametr, který vede k získávání různobarevných modifikací polymerů.

Jedním z nejdůležitějších úkolů studia konjugovaných polymerů je pochopení vzájemného vztahu mezi strukturou a vlastnostmi polymerů, které mohou následně vést k návrhu nových molekulových struktur s předem očekávanými vlastnostmi. Vhodným výběrem substituentů pro daný monomer lze snadno ovlivnit a nastavit vlastnosti polymeru pro potřebu potenciálních aplikací. Fenomén struktura vs. vlastnosti vychází ze základních fyzikálních a chemických konceptů. Problematice polythiofenů a jeho derivátů již byla věnovaná značná pozornost²²⁸⁻²³¹. Nejdiskutovanějším tématem však nadále zůstává vzájemný vztah mezi elektronovou strukturou a lépe specifikovaným zakázaným pásem s ohledem na geometrickou strukturu polymerů.

Šířka zakázaného pásu polyaromatických lineárních π -konjugovaných systémů se skládá z pěti příspěvků:

$$E_g = E_{\delta r} + E_{\theta} + E_{\text{Res}} + E_{\text{Sub}} + E_{\text{int}} \quad (1)$$

$E_{\delta r}$ – energie, která souvisí se střídáním délky vazeb

E_{θ} – vztahuje se na odchylku od planarity

E_{Res} – rezonanční energie aromatického kruhu

E_{Sub} – indukční a mesomerní efekty možných substituentů

E_{int} – mezimolekulová, nebo meziřetězová interakce v pevném stavu

8.1. Individuální vliv jednotlivých příspěvků

8.1.1. Střídání délky vazeb

V mnoha teoretických publikacích je zmiňovaná Peierlsova nestabilita, která závisí od stupně střídání délky vazeb v konjugovaném řetězci. Představuje hlavní příspěvek ke konečné hodnotě E_g v lineárních π -konjugovaných systémech. Příspěvek hodnoty E_{dr} k celkovému E_g , vychází z rozdílných délek jednoduchých a dvojitých vazeb. Polyaromatické konjugované polymery, které disponují nedegenerovaným základním stavem se nachází ve dvou energeticky rozdílných strukturních formách: aromatické a chinoidní. Chinoidní forma vykazuje ve většině případů menší E_g .

Aktuální zájem o konjugované polymery s co nejmenší hodnotou E_g je podmíněn předpokladem pro zlepšení nelineárních optických vlastností, transparentnosti v regionu viditelného spektra a akceptovatelnou vodivostí²⁰¹. Hodnota E_g polythiofenů, která leží v rozmezí 2.1-2.2 eV patří mezi nejmenší ze skupiny aromatických a heteroaromatických konjugovaných polymerů²³²⁻²³⁴. Jeden z nejvýznamnějších parametrů, který má zásadní vliv na konečnou hodnotu E_g , je manipulace se střídáním délky vazeb. Na základě teoretických výpočtů za použití Valence Effective Hamiltonian (VEH) metody se prokázalo, že po zavedení chinoidní struktury do geometrie polythiofenu dochází k lineárnímu poklesu E_g s narůstajícím chinoidním charakterem systému²³⁵.

Rozšířený π -elektronový systém u planárních monomerů, které slouží na přípravu odpovídajících polymerů, není dostačující pro eliminaci E_g a je nevyhnutné upravit strukturu polymeru, za účelem získání maximálního redukujícího efektu na hodnotu E_g . Schopnost heterocyklů vytvářet chinoidní typ polymerního řetězce obsahujícího hypervalentní atomy je účinný způsob a je podpořen i teoretickou predikcí k dosažení nižší hodnoty E_g . Další z faktorů přispívajících ke snížení hodnoty E_g jsou krátké intermolekulární S-N interakce a intramolekulární vodíkové vazby.

Studiem absorpčních spekter modrého polymerního filmu **64**²³⁶ se zjistilo, že hodnota $\lambda_{\text{max}} = 886$ nm a hodnota $E_g = 1$ eV po elektrochemické kompenzaci. Jiná teoretická publikace²³⁷ uvádí hodnotu E_g 2.3 eV pro planární chinoidní formu polymeru **64**.

Kvantově chemické výpočty polymerů **64** a **68** předpokládají neplanární strukturu jejich aromatických forem, způsobenou sterickými interakcemi mezi atomy síry a vodíků²³⁸. Planární chinoidní forma **64** byla o 8,4 kJ stabilnější, než příslušná aromatická neplanární forma. Polymery **65** a **66**, vykazují mnohem větší planaritu jak v aromatické, tak v chinoidní formě, zatím co polymer **67** je neplanární (**Schéma 32**).

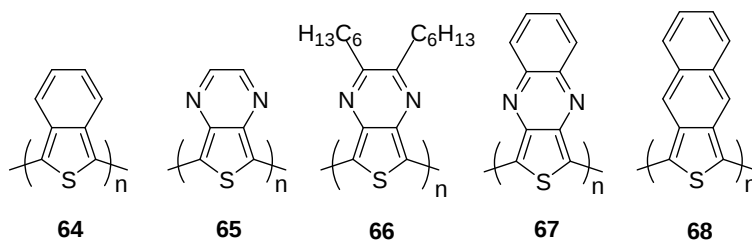


Schéma 32

8.1.2. Rezonanční energie E_{Res}

Zásadní rozdíl mezi $(\text{C}_2\text{H}_2)_x$ a polyaromatickými konjugovanými systémy spočívá v rezonanční energii monomerních jednotek. Ve většině případů jsou polymerní řetězce konjugovaných polymerů tvořené z aromatických monomerních jednotek, jejichž delokalizační energie je konzervována polymerní strukturou. Právě tato energie je v konkurenci s π -elektrony, které se nacházející mimo aromatické kruhy a jsou delokalizované podél řetězce. Příspěvek heteroatomu nebo skupiny, která zabezpečuje přemostění aromatických jader na celkovou hodnotu E_g , byl předmětem studií mnoha teoretických prací. Otázka vazebných délek delokalizovaných jednotek, nebo fixace vazebných délek v aromatických konjugovaných systémech nadále zůstává předmětem intenzivního výzkumu. V každém případě E_{Res} přispívá významnou složkou k celkové hodnotě E_g .

8.1.3. Konjugační délka – odchylka od planarity

Přítomnost jednoduchých vazeb nacházejících se mezi aromatickými jádry v oligomerním, nebo polymerním řetězci umožňuje jejich volnou rotaci kolem těchto σ -vazeb. Vzhledem k tomu, že překryv orbitalu se pohybuje v rozsahu $\cos \alpha$ úhlu vytočení, vzniklé odchylky z koplanarity způsobují nárůst E_g . Tento fakt byl intenzivně studován na polythiofenech a jejich oligomerech. Podle teoretických studií podpořených experimentálními výsledky je zřejmé, že thiofenove oligomery a jejich odpovídající kation-radikály nejsou planární, ale podléhají silné strukturální neuspořádanosti právě vlivem rotace.

Jeden ze základních rysů konjugovaných polymerů a oligomerů je přítomnost intenzivní interakce mezi elektronovým stavem a konformací polymeru. Jedná se o dva konkurenční efekty. V prvním případě je energeticky favorizována *s-trans* konformace, protože stabilizační energie způsobuje maximální delokalizaci π -elektronů v této konformaci. Druhý efekt spočívá v entropii. V případě, že jsou molekuly přítomné v roztoku, dochází ke konformační variabilitě, která zvyšuje entropii a molekula může tvořit množství konformačních forem limitovaných stabilizační energií. Polymery, které obsahují flexibilní vedlejší řetězec, jsou schopny přecházet do různých konformací, které jsou omezené elektronovým stavem π -konjugovaného systému. Z přítomnosti π -konjugace se také odvíjí

barevnost a elektronová spektra těchto materiálů. Různé substituenty vázané na thiofenovém jádře mohou vykazovat rozdílné vlivy v závislosti na jejich charakteru a podílet se tak na konformačních změnách v polymerním řetězci.

Na rozdíl od lineárních řetězců alkyl derivátů, rozvětvené alkyl skupiny drastickým způsobem ovlivňují efektivní konjugaci polymerního řetězce a v některých případech snižují schopnost polymerizace monomerních jednotek.

Při pokusu o polymerizaci 3-isopropylthiofenu **69** nedošlo ke vzniku odpovídajícího polymeru. 3-Isobutylthiofen **70** sice polymer poskytuje, avšak podstatně méně konjugovaný a s menší vodivostí jako jeho lineární analog²³⁹⁻²⁴⁰. Zcela výjimečný případ představuje 3-cyklopropylthiofen **71**, který velice ochotně polymerizuje a poskytuje polymer s vysokou vodivostí. Důvod tohoto chování spočívá v tom, že redukované hodnoty vazebných uhlů v uzavřeném cyklopropanovém skeletu netvoří sterickou zábranu při tvorbě C-C vazby během polymerizace (**Schéma 33**).

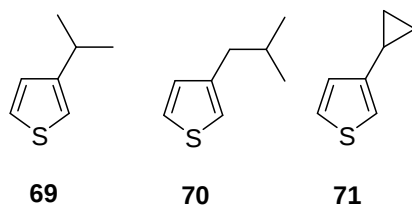


Schéma 33

Poly(3,4-dialkylthiofen) **72** disponuje vyšším oxidačním potenciálem, optickými band gapy a nižší vodivostí než odpovídající mono substituovaný polymer²⁴¹. Tým, že polohy 3- a 4-thiofenoveho jádra jsou obsazené, jediná možná substituce na aromatické jádro se dá uskutečnit do poloh 2- a 5- , ve kterých ale dochází ke sterickým interakcím mezi substituenty. Vzájemné prostorové interakce následně vedou k narušení konjugovaného π -systému a ke ztrátě efektivní konjugace (**Schéma 34**).

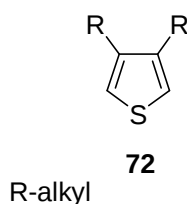


Schéma 34

8.1.4. Vliv substituentů

Nejčastějším způsobem jakým je možno ovlivnit HOMO a LUMO hladiny π -elektronového systému, je zavedení elektrondonorních nebo elektronakceptorních substituentů, které buď

zvyšují hladinu energie HOMO, nebo snižují energetickou hladinu LUMO prostřednictvím indukčních a mezomerních efektů v závislosti od charakteru příslušného substituentu.

Konečné vlastnosti polymerů skládajících se ze substituovaných thiofenů využitelných pro různé aplikace, mohou být dopředu stanovené výběrem vhodných funkčních skupin, kterými lze snadným způsobem docílit požadované vlastnosti polymeru.

Výzkum elektroluminiscence polythiofenů se provádí přes celou oblast viditelného spektra²⁴². Značný vliv alkyl substituentů na koplanaritu molekuly lze pozorovat na změnách absorpčních spekter a naopak málo ovlivňují transport elektronů v molekule²⁴³. Jestli se v molekule objevují velké rozdíly v torzních uhlech jednotlivých kruhů, způsobené substituenty, lze pozorovat v absorpčním spektru modrý posun a navíc vliv substituentů je patrný i ve fluorescenčních spektrech, ve kterých se projevuje strukturní organizace molekuly. Z tohoto důvodu má β -substituce větší vliv na fluorescenci než α -substituce²⁴⁴. Podobně lze tvrdit, že elektrondonorní a elektronakceptorní skupiny mají mnohem větší vliv než jednoduché alkyl deriváty.

Z existence π -konjugace v polythiofenech se odvozuje jejich barevnost a elektronová spektra. Na základě elektronových absorpčních spekter polyalkylthiofenů se stanovuje konec pásu kolem hodnoty 2 eV, což je hodnota typická pro sérii čistých P3AT. Absorpční maxima dosahují hodnot 460-600 nm. Oxidační potenciál monomeru klesá s prodlužující se délkou alkylového řetězce²⁴⁵⁻²⁴⁶, což způsobuje mnohem lepší stability vůči oxidacím. Rozpustnost polyalkylthiofenů se zvětšuje s množstvím uhlíku v alkylovém řetězci. V případě, že délka řetězce přesáhne 7 - 9 atomů uhlíků, dochází k nárůstu konjugací délky v polymerním řetězci a ke zlepšení elektrochemické reverzibility.

Elektrondonorní skupiny, jako např. methoxy skupina zásadně snižuje hodnotu energie E_g . Vodivé polymery obsahující tuto skupinu jsou v anion-dopovaném stavu často transparentní. Absorpční maxima 3-substituovaných polythiofenů jsou uvedené v tabulce 3.

Tabulka 3 *Absorpční maxima 3-substituovaných polythiofenů*

Substituent	λ_{abs} (nm)	Forma
-CH ₃	506	Film
-C ₂ H ₅	460	Film
-C ₄ H ₉	434	Roztok
-C ₄ H ₉ ^a	426	—
-C ₆ H ₁₃	434	Roztok
-C ₆ H ₁₃	504	Film
-C ₁₂ H ₂₅	521	Film
-C ₆ F ₁₃ C ₃ H ₆	496	Film
-HO ₃ SC ₂ H ₄	425	H ₂ O
-C ₆ H ₅	564	Film
-OCH ₃	480	Film
-Br	500	Film

a) – isobutyl

Efekty sterických vlivů jsou mnohem patrnější u 3,4-disubstituovaných polythiofenů²⁴⁷. Na první pohled by se zdálo, že disubstituované thiofenové monomery mohou sloužit jako ideální stavební prvky pro tvorbu regioregulárního polymerního řetězce. Dva alkylsubstituenty na každém kruhu však generují velké množství sterických interakcí, které do značné míry snižují konjugaci²⁴⁸. Uspokojivější výsledky poskytují odpovídající alkoxy deriváty, které vykazují menší sterické interakce a mohou být polymerizované za mírnějších podmínek²⁴⁹.

8.1.5. Intermolekulární interakce

Vytváření supramolekulární architektury polymerů může být dosaženo kontrolou mikrostruktur makromolekul a jejich ukládání v prostoru. Regioregularita je první strukturální parametr, který se sleduje za účelem tvorby regulárního polymerního řetězce. Elektrooptické vlastnosti polykonjugovaných systémů jsou ovlivněné hlavně prostorovou agregací molekul. Prostorové uspořádání monomerních jednotek v substituovaném polythiofenů s objemnými substituenty může zajistit určité konformační rysy a co je důležité, řídí stupeň π - π konjugace mezi sousedními aromatickými jádry²⁵⁰⁻²⁵¹. Tyto vlivy zásadně mění elektrické a optické vlastnosti polymerů. Konjugované polymery v pevné fázi vykazují nižší hodnoty E_g jako v případě, když je umožněná vzájemná interakce mezi řetězci. Objemné vedlejší řetězce zároveň brání intermolekulárním interakcím mezi hlavními řetězci.

Existují tři možné způsoby propojení nesymetrických 3-alkylthiofenů mezi polohami 2- a 5-thiofenového jádra. První z nich je 2,5' neboli hlava-pata (HT) **73**, druhý je 2,2' pojmenovaný

jako hlava-hlava (HH) **74** a třetí pozůstává s propojení poloh 5,5' s označením pata-pata (TT) **75** (Schéma 35).

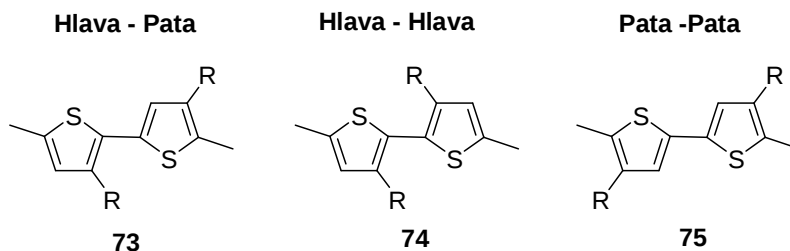


Schéma 35

Všechny zmiňované způsoby vzájemného propojení aromatických jader poskytují produkty ve třech možných regiochemických propojeních, HH, HT a TT, které vytváří směs čtyř chemicky odlišných triád regioizomerů²⁵²⁻²⁵³. U substituovaných polythiopenů, ve kterých se vyskytuje sterický nevýhodné HH propojení, lze pozorovat značnou ztrátu konjugace. Jiná situace nastává u regioregulárních HT poly(3-alkylthiopenů), které snadno dosahují nízkoenergetickou planární konformaci, která zabezpečí tvorbu polymerů s vysokým stupněm konjugace.

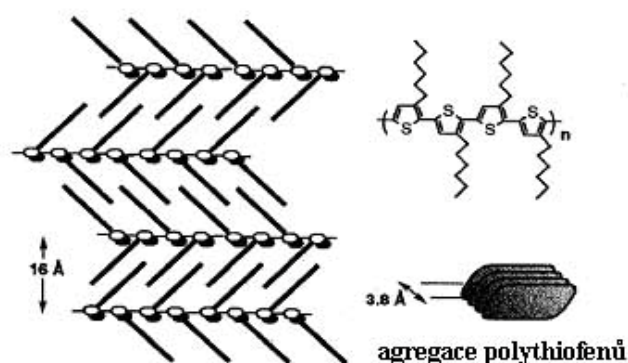
Pomocí *ab initio* metod byli studované energetické vlivy na prostorové uspořádání všech možných regioizomerů PATs (čtyři oligomerické triády)²⁵⁴⁻²⁵⁵. Ze získaných výsledků je plyne, že v uspořádání HT-HT je preferovaná *trans*-koplanární orientace thiofenových jader. Výhodnost HT uspořádání pro poly(3-alkylthiopeny) byla prokázána i krystalografickým studiem HT-HT oligomerů 3-methylthiopenu²⁵⁶, přičemž bylo zjištěno, že torzní uhly HT trimeru 3-methylthiopenu dosahují hodnoty 7°-8°.

Zavedením uspořádání HH do systému dochází k dramatické změně vypočtené konformace s ohledem na destabilizující efekt tohoto uspořádání. Thiofenová jádra se nacházejí v *trans*-konformaci, ale v tomto případě vykazují přibližně 40° odchylku od koplanarity²⁵⁵. Na základě výpočtů provedených v plynné fázi je zřejmé, že jádra nemohou dosáhnout planárního stavu. Dále bylo potvrzeno, že propojení HH má destabilizující efekt na konjugaci; blokuje mezimolekulový přenos náboje, čehož výsledkem je nižší elektrická vodivost než v případě polythiopenů, které interakce HH neobsahují²⁵⁷.

8.2. Intermolekulární agregace molekul

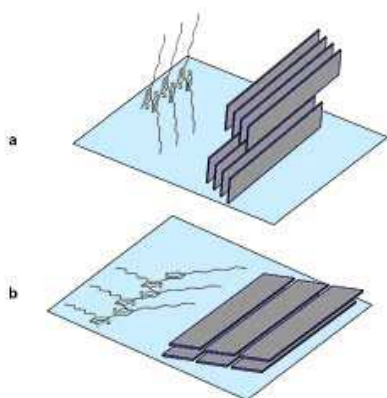
Schopnost molekul organizovat a agregovat se v prostoru sehraává zásadní roli při formování optických a elektronických vlastností π -konjugovaných polymerů. Vliv vedlejších řetězců a celkový chemický a fyzikální charakter molekul způsobuje, že molekuly se mohou ukládat do energeticky nejvýhodnějších seskupení a podle určitého klíče vytvářet samoorganizované struktury. Prostorové uspořádání molekul může být ovlivňované různými typy molekulárních

interakcí, jako např.: π -agregací, vodíkovými vazbami, hydrofobními a polárními asociacemi a v neposlední řadě van der Waalsovými interakcemi (**Obrázek 9**).



Obrázek 9 Samoorganizovaná struktura regioregulárního poly(3-hexylthiofenu)²⁹

U π -konjugovaných polymerů se π - π interakce považují za hybnou sílu prostorového uspořádání molekul. Samoorganizovaná agregace konjugovaných alkyl substituovaných thiofenů je předmětem intenzivního výzkumu²⁵⁸⁻²⁶⁰. McCullough a kol.²⁵⁵⁻²⁶¹ ve svých pracích popisuje pozitivní efekt molekulárního seskupování regioregulárních polythiofenů na jejich elektrické a optické vlastnosti a poukazuje na to, že regularita a prostorové uspořádání molekul významně přispívá k zlepšení celkových vlastností těchto materiálů. Velké množství publikací bylo věnováno vlivům rozdílných substituentů na optoelektronické vlastnosti konjugovaných polymerů a v případě alkylovaných derivátů se prokázal minimální efekt ovlivnění zásadních charakterových vlastností polymerů²⁶²⁻²⁶⁴. V závislosti od charakteru vedlejších substituentů dochází k velkému množství vzájemných mezimolekulárních interakcí, které vedou k rozdílným typům molekulárních agregací (**Obrázek 10**).



Obrázek 10 Dvě rozdílné možnosti orientace polyalkylthiofenu v prostotu. a - orientace s rovinou, b – mimorovinná orientace

8.3. Kontrolovaný návrh π -konjugovaných polymerů v praxi

Fotoluminiscenční vlastnosti a dynamika excitovaných stavů byla studovaná na různých oligomerických a polymerických thiofenových materiálech²⁶⁵⁻²⁶⁷. Pomocí časově rozlišené fluorescenční spektroskopie byli studovány β -alkylované oligothiofeny, které obsahují 4, 8, 12 a 16 thiofenových jader²⁶⁸. Na rozdíl od absorpčních spekter, fluorescenční emisní spektra těchto sloučenin vykazují vibrační strukturu, která je způsobena rigiditou polymerního řetězce v S_1 stavu, ve kterém chinoidní elektronová struktura nutí molekulu po excitaci k planarizaci. Důsledkem toho nedochází k modrému posunu emisních maxim jako v případě nesubstituovaných oligotiofenů.

Studie vlivu délky alkylového řetězce u polyalkylthiofenů jako aktivních materiálů prokázala, že velikost bočního alkylsubstituentu nemá zásadný vliv na efektivitu LED diod²⁶⁹. Bylo prokázáno, že přidavek komplexu ruthenia(II) nebo europia(II) do těchto typů polymerů zlepší vlastnosti LED²⁷⁰.

Zkoumání vlivů mezimolekulových interakcí na absorpci a emisi konjugovaných oligomerů a polymerů bylo předmětem různých teoretických studií, které potvrzují mohutné zhášení luminiscence pro vysoce symetrické komplexy s krátkou mezimolekulovou vzdáleností²⁷¹.

Většina konjugovaných polymerů, které se využívají na výrobu LED, jsou v podstatě p-dopované, π -přesycené polymery, které mají mnohem větší schopnost transportovat díry, než elektrony²⁷². Toto je problém nesymetrického přenosu náboje a představuje pro π -konjugované polymery jedno z hlavních omezení efektivity elektroluminiscence LED.

Hledání nových elektron-transportních materiálů s amorfním charakterem, které jsou schopny zlepšit chování transportních procesů vedlo k syntéze sloučenin **76** s 5,5'-bis(dimesitylboryl) skupinami, které jsou situované na koncích bi- a terthiofenů²⁷³ (Schéma 36).

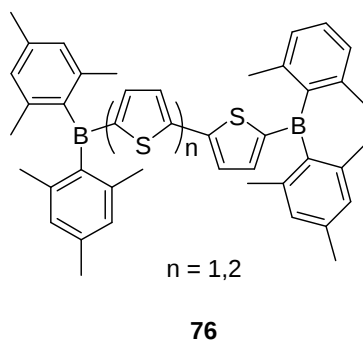


Schéma 36

9. Původ konjugovaných můstků

Typ monomerní jednotky, která slouží jako základní stavební blok v konjugovaném přemostění, je nejdůležitější strukturální parametr, který formuje elektrické a optické vlastnosti chromoforu tím, že ovlivňuje π -elektronovou delokalizaci. Fragmenty

konjugovaného přemostění mají zásadní vliv na kontrolu celkových vlastností materiálů a na vhodnost jejich specifických aplikací.

V problematice vodivých polymerů, byly výzkumné aktivity zaměřeny na elektrickou vodivost a dopování π -konjugovaných polymerů. U těchto typů molekul platí, že šířka zakázaného pásu E_g klesá lineárně, jako funkce nárůstu chinoidního charakteru polymerního řetězce.

Z často používaných vodivých polymerů, má polythiofen v obou konfiguracích (aromatické i chinoidní) menší hodnotu E_g (ve srovnání s PPP nebo PPy) o méně než 1 eV. Kromě toho se u PT podařila snížit hodnota E_g téměř k nule.

Na základě těchto výsledků je zřejmé, že v aromatických konjugovaných polymerech není pokles E_g funkcí poklesu střídání délky vazeb známé z polyacetylenového typu sloučenin, ale spíše jako funkce nárůstu chinoidního charakteru polymerního řetězce. Mimo to se aromatický systém považuje za možný fragment přemostění. PT se díky jejich příznivým vlastnostem staly jedněmi z nejlepších materiálů pro návrh nových polymerů s nízkou hodnotou zakázaného pásu²⁷⁴.

I když většina organických chromoforů, které se využívají pro NLO aplikace a obsahují můstky tvořené aromatickými částmi (benzen, heterocyklus), neposkytují tak velké NLO odezvy jako nearomatické můstky např. polyény a kumulény, což také plyne i z množství teoretických i experimentálních prací²⁷⁵⁻²⁷⁹.

Polyény často používané jako π -konjugované jednotky v NLO materiálech představují nejefektivnější způsob přenosu náboje mezi donorními a akceptorními skupinami^{275,280}. Na základě teoretických výpočtů se předpokládá, že donor-akceptorní polyeny **77** jsou podstatně více efektivní pro NLO systémy než odpovídající aromatické polyeny **79**²⁸¹⁻²⁸². Donor-akceptorní polyeny **78** a **79** mají náboj lokalizovaný na koncích skupin, kde je stabilizován energeticky výhodnější acetylenickou formou, nebo je stabilizován v aromatickém π -systému (Schéma 37).

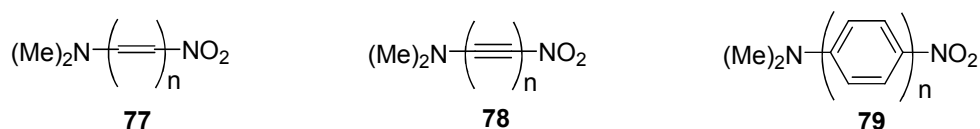


Schéma 37

U polyenu **77** lze pozorovat mnohem efektivnější delokalizaci náboje, způsobenou složením neutrální i nabitě formy z podobných π -systémů střídajících se izoenergetických jednoduchých a dvojných vazeb. To může být také vysvětlením lepších NLO vlastností polyenu **77**.

Předešlá fakta naznačují, že inkorporaci benzenového kruhu do donor-akceptorního polyenu dochází k omezení hyperpolarizability. Příčiny těchto omezení spočívají v delokalizační

energii benzenového jádra. Na eliminaci nežádoucích dějů je možno využít místo homocyklických kruhů jako chromoforických můstků snadněji delokalizovatelné pěti-člankové heteroaromatické kruhy a tak docílit zlepšení NLO vlastností materiálů²⁸³⁻²⁸⁷.

Rao a kol. provedli studie několika skupin donor-akceptorních sloučenin, ve kterých byl benzenové jádro nahrazeno heterocyklickou sloučeninou s jedním heteroatomem (X, Y – S, O, NH, **80-83**), nebo dvěma heteroatomy (X – S, O, NH, **84, 85**) jako konjugovaným můstkem²⁸⁸ (**Schéma 38**).

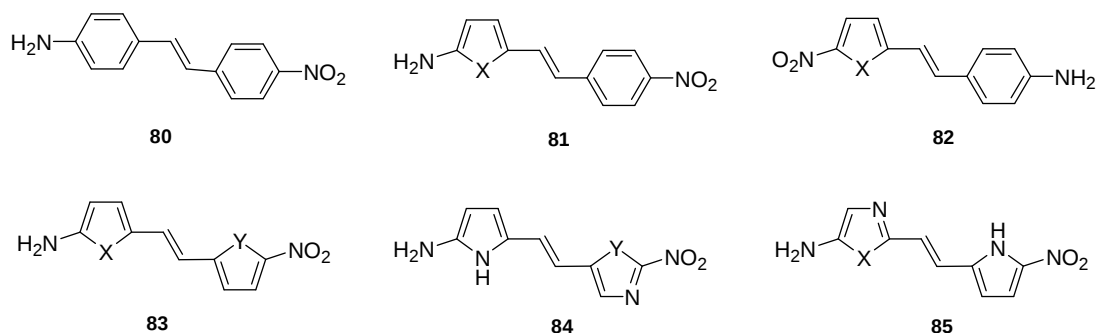


Schéma 38

Na základě teoretických výpočtů bylo pozorováno, že jednoznačnější výsledky poskytují molekuly obsahující dva heteroatomy (**84, 85**). Substituce benzenového jádra elektrondonorní NH₂ skupinou v případě **80** způsobuje zlepšení vlastností, které klesají v řadě: pyrrol > furan > thiofen pro mono-heteroaromatické kruhy **81** a imidazol > oxazo > thiazol pro kruhy s dvěma heteroatomy **85**. V sérii molekul se dvěma thiofenovými jádry v systému lze pozorovat zvýšenou NLO aktivitu druhého řádu ve srovnání se systémem obsahující pouze jednu thiofenenovou jednotku.

Pozorované trendy molekulárních charakteristik byly podpořené analýzou delokalizační energie a elektronovým charakterem aromatických systémů. Energetické bariery způsobené konjugacním můstkem významně ovlivňují schopnost tvořit vazby mezi donorními a akceptorními substituenty. Nižší energetická bariéra aromatické delokalizace by měla přispět ke zvýšení první hyperpolarizability. Pěti-člankové heteroaromáty; thiofen (121.4 kJ mol⁻¹), pyrrol (87.9 kJ mol⁻¹) a furan (67.0 kJ mol⁻¹) vykazují nižší delokalizační energii jako benzen (150.7 kJ mol⁻¹)²⁸⁹. Předpokládá se, že budou indukovat i přenos náboje efektivněji než benzen.

Elektronová hustota jádra pět-člankových heterocyklů klesá v řadě pyrrol > furan > thiofen. Deficit elektronů u heterocyklů se dvěma heteroatomy klesá v řadě thiazol > oxazol > imidazol¹². V případě, že dojde k poklesu elektronové hustoty heterocyklu, poklesne donorní schopnost aminoskupiny a zároveň vzroste elektronakceptorní vliv heterocyklu k aminoskupině mezomerním efektem. Podobně při poklesu elektronové hustoty heterocyklů

a současném působení elektronových efektů vázané nitroskupiny dochází ke snížení celkové elektrondonorní schopnosti heterocyklů.

U pyrrolu jako u elektronově nejbohatšího pěti-člankového heterocyklu je zvýšená donorní schopnost aminoskupiny v **81** výsledkem zvýšeného přenosu náboje. U monoheterocyklů obsahujících dva heteroatomy je elektronefektivní charakter způsoben $-C=N-$ vazbou. Thiazol vystupuje jako nejvíce elektronefektivní heterocyklus a v kombinaci s nitroskupinou výrazně zvyšuje elektronakceptorní efekt v **84** a snižuje elektrondonorní efekt aminoskupiny v **85**.

Konečně teoretické studie Rao a kol. vedly k závěru, že elektronová hustota dominuje v řídicím mechanismu elektronových efektů působících přes heterocyklus (který zde vystupuje jako doplňkový donor elektronů v můstku) na elektronické a nelineární vlastnosti druhého řádu²⁹⁰.

Lze konstatovat, že současným zavedením silného elektrondonoru do systému s vysokou elektronovou hustotou (pyrrol, furan, nebo thiofen) a silného elektronakceptoru do elektron deficitního systému jako pyrazin nebo tetrazin, se získají chromofory s enormním vlivem na NLO vlastnosti. Je zřejmé, že elektronová hustota je důležitým kritériem pro tvorbu nových chromoforů se zvýšenými nelineárními vlastnostmi druhého řádu.

9.1. Délka vazby jako strukturní parametr predikce vlastností materiálů

Marder a kol. předpokládal, že optimálnější NLO vlastností určitého molekulárního chromoforu mohou být dosaženy deformací konjugovaného můstku stabilní polyenické struktury (jako např. **86**) přes částečně iontovou plně delokalizovanou strukturu **87**, která vede ke vzniku struktury se separovaným nábojem **88**^{275, 291-295} (Schéma 39). Deformace lze dosáhnout vhodným výběrem donorních a akceptorních substituentů a polaritou rozpouštědla. Je zřejmé, že charakter rozpouštědla má důležitý vliv na strukturu a tím i na elektronické vlastnosti organických materiálů s prodlouženou π -konjugací²⁹⁶⁻²⁹⁹. Všeobecně užívaná kvantifikace těchto dějů využívá efektu střídání délek vazeb (BLA), který je definován jako průměrný rozdíl délky sousedících vazeb v konjugované cestě nebo jako průměr systematicky střídaných π -vazeb (BOA). Důsledkem rozsáhlého střídání délek vazeb dochází k podstatným změnám v lineárních i nelineárních vlastnostech materiálů.

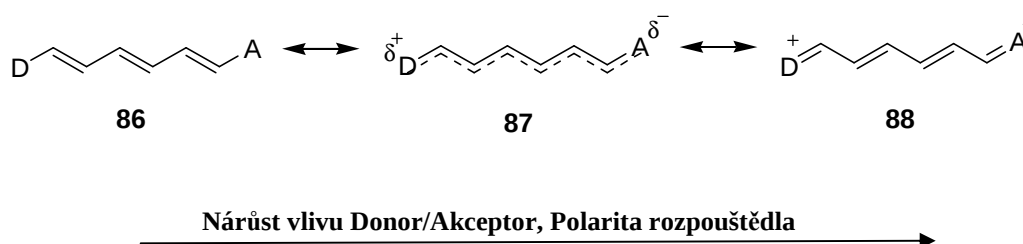
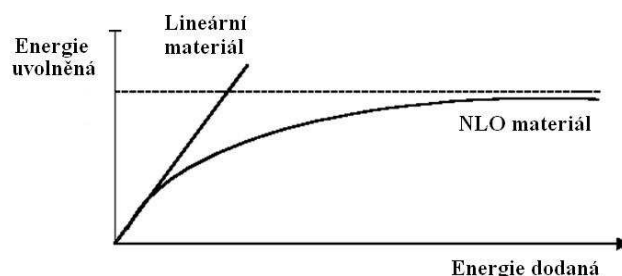


Schéma 39

10. NELINEÁRNÍ OPTIKA

Příčinou nelineárních optických vlastností jsou interakce hmoty s optickým polem, při kterých dochází k polarizačním odezvám nelineárního směru. Nelineární optické jevy se stávají předmětem zájmu v případě, že materiál je schopen emitovat světlo velkých intenzit. Jako příklad nelineárních optických vlastností materiálů lze uvést schopnost materiálu měnit frekvenci a intenzitu světla, nebo měnit přestup světla přes médium. Všechny tyto nelineární vlastnosti byly využity při konstrukci různých zařízení, jako např. optických spínačů³⁰⁰, frekvenčních pamětí optických dat³⁰²⁻³⁰⁴ nebo v dvofotonové fluorescenční mikroskopii³⁰⁵⁻³⁰⁶.



Graf 1 Schematický diagram znázorňující energetické rozdíly v lineárních a nelineárních optických materiálech

V případě, že se materiál exponuje optickým polem (jako např. světelným zářením) určité frekvence, dochází v materiálu k oscilaci elektronů o definované odezvě. U lineárních absorpčních procesů jsou tyto oscilace harmonické s dopadajícím světlem a absorbovaná energie může být re-emitovaná v podobě sekundárního světla o stejné frekvenci. U nelineárních procesů se ale vyskytují neharmonické oscilace elektronů a re-emitované světlo může mít rozdílnou frekvenci a amplitudu oproti dopadajícímu světlu.

V oblasti nelineární optiky dominovaly především anorganické materiály jako lithium niobát (LiNbO_3), který byl využíván v aplikacích elektrooptické modulace³⁰⁷. Ačkoli se použití anorganických materiálů v nelineární optice mohlo zdát výhodným, nenašly tyto materiály širší využití z důvodu velmi složité přípravy vyhovujících krystalů vysoké kvality a jejich inkorporace do elektronických součástek. Dalším z nedostatků anorganických materiálů je jejich relativně pomalá odezva na optickou proměnu, což lze vysvětlit tím, že anorganický materiál obsahuje iontové nebo kovalentní vazby a vytváří tak celistvý blok. Takový materiál lze považovat za jednu velkou molekulu, ve které jsou elektrony méně přístupné než v molekulách organických. Anorganické krystaly vykazují odezvu na externího elektrické

pole tvořené pohybujícími se kationty a anionty, což vede k lepší lokalizaci separovaného náboje. V tomto případě je čas odezvy limitován škálou vibrací³⁰⁸.

V organických materiálech jsou elektrony více přístupné k interakci se světlem, z čeho plyne nárůst NLO-efektů, které poskytují mohutnější a rychlejší odezvy. Zmiňované výhody spolu s možností neomezeného plánování struktur organických molekul staví tyto materiály na špici v oblasti zájmu a aplikací, čímž předčí i anorganické materiály. Jedná se hlavně o organické struktury s rozsáhle delokalizovaným π -systémem. Je známo, že π -elektrony jsou mnohem více citlivé na působení externího optického pole. Při interakci jsou poměrně slabě poutány k jádru a tak umožňují π -delokalizaci po celé délce řetězce a vyvolávají tak velkou a rychlou polarizaci³⁰⁹⁻³¹⁰.

Odezva média na indukované elektrické pole (světlo) je vyjádřena pojmem polarizace. Tato závislost je na molekulární úrovni popsána rovnicí 2.

$$\mathbf{p}_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij}\mathbf{E}_j + \beta_{ijk}\mathbf{E}_j\mathbf{E}_k + \gamma_{ijkl}\mathbf{E}_j\mathbf{E}_k\mathbf{E}_l \quad (2)$$

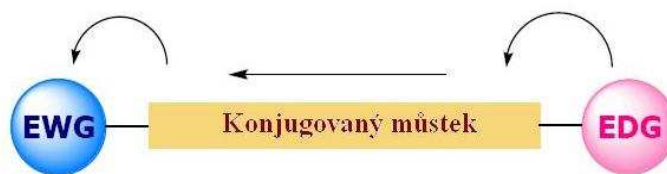
kde $\mathbf{p}_i$ představuje molární polarizaci, μ_i^0 je permanentní dipólový moment molekuly ve směru i , α_{ij} je lineární polarizabilita odpovídá za efekty jako jsou: odraz světla a refrakce. β_{ijk} je druhá hyperpolarizabilita a γ_{ijkl} je třetí hyperpolarizabilita. $\mathbf{E}_j$, $\mathbf{E}_k$ a $\mathbf{E}_l$ jsou složky externí elektrická pole v rovinách j , k a l .

10.1. Druhá a třetí hyperpolarizabilita

Efekty druhé hyperpolarizability asociují s tenzorem β v rovnici 2. K tomu aby molekula byla schopna vykazovat efekty druhého řádu, měla by obsahovat delokalizovaný π -systém schopný odezvy na vnější elektrické pole s asymetrickým rozložením elektronů. Ve dvousložkovém (dvojdimenzionálním) modelu je druhá hyperpolarizabilita úměrná změně dipólového momentu, tj. rozdílu energií mezi základním a excitovaným stavem a intenzitě přechodu do excitovaného stavu³¹¹.

Jak se ukázalo, právě asymetrie sehrává klíčovou roli při odezvách u druhé hyperpolarizability. Ve skutečnosti dochází k zániku všech efektů stejného řádu v centrosymetrických systémech³¹². To je také důvod, proč se pozornost výzkumných týmů soustředila na návrh struktur a přípravu molekul, které by disponovali těmito vlastnostmi a dosahovali by vysoké hodnoty β ³¹³⁻³¹⁴.

Optickou nelinearitu u organických molekul je možno obecně ovlivňovat donor-akceptorním přístupem. V případě, že molekula obsahuje silnou elektrondonorní (EDG) a elektronakceptorní (EWG) skupinu (**Obrázek 11**), zvyšuje se přenos náboje, což je první ze získaných příspěvků. Druhým je prodloužení konjugační délky vzájemným propojením donor-akceptorních skupin.



Obrázek 11

Tyto struktury se vyznačují nesymetrickým rozložením elektronové hustoty, což zásadně ovlivňuje NLO odezvy. Excitace je doprovázena přenosem náboje z donorního konce systému na konec akceptorní prostřednictvím konjugovaného můstku, který ovlivňuje silovou konstantu oscilátoru a v konečném důsledku absorpční koeficientem. Proto je pro dosažení co nejlepších NLO vlastností materiálů potřebné dělat selekci jak při použití donorních a akceptorních substituentů, tak i ve výběru struktury vhodného můstku. Můstek může být tvořen konjugovanými dvojnými nebo trojnými vazbami, které se mohou kombinovat s aromatickými nebo heteroaromatickými kruhy.

Jako příklad lze uvést alkenové můstky, které ve většině případů mnohem efektivněji zprostředkují přemostění molekul než můstky alkynové z důvodu vyššího stupně vnitřní konjugace ethylenového přemostění u π -konjugovaných systémů. Příkladem druhé hyperpolarizability může být generace druhé harmonické složky a elektrooptický efekt.

NLO efekty třetího řádu jsou reprezentovány prostřednictvím tenzoru γ . I tady lze uvažovat o vzájemném vztahu mezi elektronovou strukturou a geometrií molekuly, obzvlášť důležitá je délka π -konjugovaného systému. Relaxace geometrie a vznik nelineárních excitací je mnohem pomalejší jako v případě změn v π -elektronovém rozložení. Posun π -elektronové hustoty má za následek velké a rychlé změny polarizability v π -elektronových sítích³⁰⁸.

NLO efekty třetího řádu reprezentují třetí harmonická generace³¹⁵ (generace světla s trojnásobní frekvencí), nelineární absorpce, dvou- fotonová absorpce³¹⁶ a reverzní satureovaná absorpce³¹⁷⁻³¹⁹.

10.2. Efekt centra symetrie

Zatím co všechny organické materiály vykazují NLO vlastnosti třetího řádu, druhý řád NLO má omezení týkající se symetrie molekuly (aproximace elektrických dipólů). Jedná se o zásadní požadavek kladený na strukturu materiálu, protože jenom molekuly, které neobsahují centrum symetrie, vykazují NLO vlastnosti druhého řádu (pro dosažení nenulové makroskopické susceptibility)³²⁰⁻³²².

Požadavky symetrie, nato aby byl materiál schopen vykazovat NLO vlastnosti druhého řádu jsou snadno pochopitelné z faktu, že když materiál obsahuje centrum inverze, druhý řád (NLO) indukuje polarizaci prostřednictvím dvou elektrických polí. Tato pole působí proti

sobě stejně velkou intenzitou v opačném směru, čehož výsledkem je ekvivalentní amplituda opačné fáze, vyjádřená dle rovnice 3.

$$(\tilde{P}(-\tilde{E}) = -\tilde{P}(\tilde{E})) \quad (3)$$

A podmínka je zapsaná dle rovnice 4:

$$\tilde{P}(-\tilde{E}) = \chi^{(2)} \tilde{E} \tilde{E} = -\tilde{P}(\tilde{E}) = \chi^{(2)} \tilde{E} \tilde{E} \rightarrow \chi^{(2)} \tilde{E} \tilde{E} = \chi^{(2)} \tilde{E} \tilde{E} \rightarrow \chi^{(2)} = 0 \quad (4)$$

Nepřítomnost center symetrie (což by nemělo být spojováno s anizotropií, protože NLO materiály, které jsou opticky anizotropní, mohou být i centrosymetrické) je nezbytnou podmínkou pro NLO materiály druhého řádu. To samé platí i na molekulové úrovni, kde je materiál tvořen chromofory vykazujícími NLO vlastnosti druhého řádu jenom v případě, kdy je narušená centrosymetrie. Na dosažení co nejlepších NLO efektů druhého řádu je nezbytné eliminovat chromofory obsahující centrum symetrie.

Centrosymetrie se stala pro NLO materiály druhého řádu natolik důležitá, že snaha o její eliminaci byla předmětem mnohých teoretických prací³²³. Většina materiálů patří do kategorie centrosymetrických, tak jako i většina organických látek krystalizuje právě do centrosymetrických krystalových tříd. U kapalin a plynů, dochází k centrosymetrickému uspořádání náhodným pohybem částic. Necentrosymetrické donor-akceptorní molekuly se mohou orientovat takovým způsobem, že bude docházet k orientační symetrii, což může vést ke snížení NLO odezvy. To je také důvod, proč je potřebné zabezpečit orientaci dipólů do jednoho směru.

Přístupů pro eliminaci nežádoucích jevu při NLO vlastnostech druhého řádu spojených s centry symetrie je několik. Jedním z nejčastěji používaných je inkorporace chromoforů do anorganické, nebo organické polymerní matrice pomocí pólování elektrickým polem (*electric field poling, EFP*)³²⁴⁻³²⁵. Proces se uskutečňuje tak, že v první fázi se polymer zahřeje na teplotu blízkou teplotě skelného přechodu (T_g) a v další fázi následuje aplikace elektrického pole, čím se dosáhne optimálního uspořádání chromoforů kovalentně propojených s polymerní maticí³²⁶. Kovalentní inkorporace se dosáhne zabudováním požadovaných chromoforů ve formě monomerů při polymerizační reakci, nebo propojením chromoforů pomocí funkčních skupin navázaných na polymerním řetězci. Chromofory se tímto způsobem stávají součástí polymerního vedlejšího řetězce, avšak musí být schopné překonat náročné reakční podmínky polymerizačních reakcí. Po ochlazení polymeru pod teplotu T_g dojde k fixaci struktury, přičemž platí, že výsledná elektrická susceptibilita druhého řádu závisí na nelineární polarizabilitě druhého řádu chromoforů a jejich schopnosti vzájemného uspořádání. Efektivita procesu *EFP*, který se snaží eliminovat centrosymetrii³²⁷, závisí také na hustotě inkorporovaných chromoforů do polymeru. Cílem je získat vysoký stupeň uspořádání a

schopnost fixace tohoto uspořádání pro dlouhé časové úseky (v jednotkách let), i při teplotách $> 80^{\circ}\text{C}$. Z těchto důvodů je při výběru vhodných chromoforů nezbytné přihlížet nejenom na velkou odezvu nelineární polarizability druhého řádu ale i na jejich termickou stabilitu mnohdy přesahující 200°C .

11. 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 oxidační 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 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 π - π^*

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 kvanově 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 $\lambda_{\max}$ a silové konstanty 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 7¹⁰⁴ 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 kopolymery 3-dodecylthiofenu (**Schéma 40**).

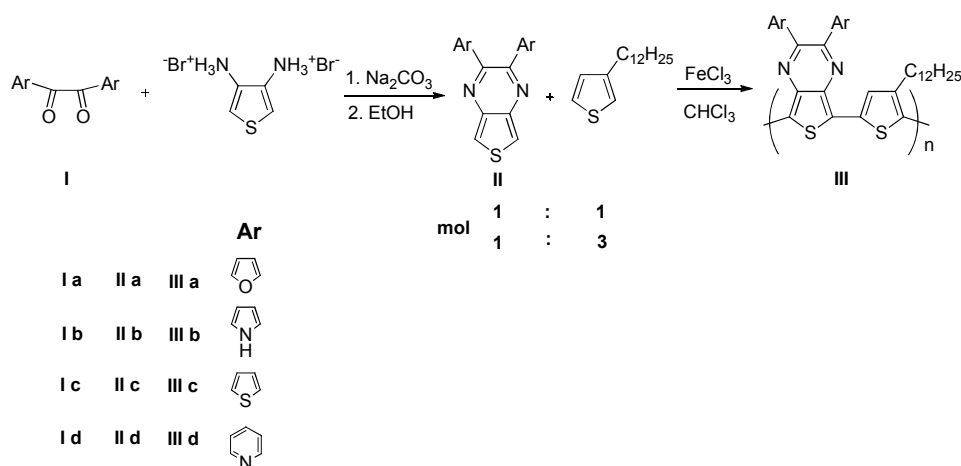


Schéma 40

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, kde byl nastavován vzájemný molární poměr použitých monomerů. 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. Celkově bylo připraveno 5 monomerů (4 thieno[3,4-*b*]pyrazinových a 3-dodecylthiofenových) 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 tvarem³²⁸. Budování super- strukturovaných molekul (makromolekul) je v problematice konjugovaných polymerů populární oblast, kvůli zájmu o nové vlastnosti těchto makrostruktur³²⁹⁻³³⁰.

Pro syntézu hvězdicových thiofenových monomerů jsme využili různě substituovaných thiofenů, které v poloze 2 obsahovaly karbonylovou skupinu. Takto substituovaný thiofen v přítomnosti chloridu křemičitého podstupuje trimerizační reakci (**Schéma 41**).

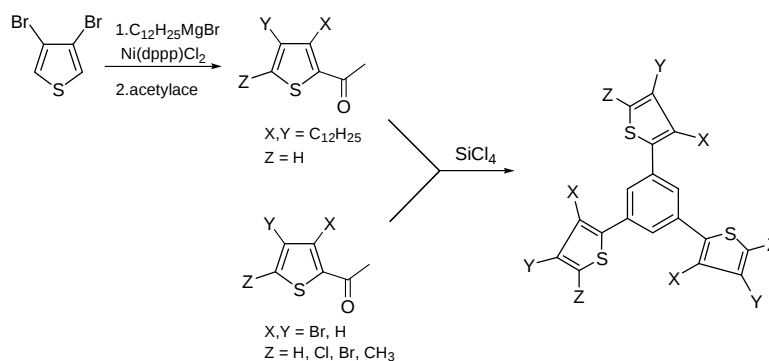


Schéma 41

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.

12. 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. Forrest, S. R.: *Nature*, 2004, 428, 911-918
7. Roncali, J.: *Chem. Rew.*, 1992, 92, 711-738
8. 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
9. Hide, F., Diaz-Garcia, M. A., Schwartz, B. J., Heeger, A. J.: *Acc. Chem. Res.*, 1997, 30, 430
10. 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., Lögdahl, M., Salaneck, W. R.: *Nature*, 1999, 397, 121
11. Gross, M., Müller, D. C., Nothofer, H. G., Scherf, U., Neher, D., Bräuchle, C., Meerholz, K.: *Nature*, 2000, 405, 661
12. Müller, D. C., Falcou, A., Reckefuss, N., Rojahn, M., Wloderhirm, V., Rudati, P., Frohne, H., Nuyken, O., Becker, H., Meerhotz, K.: *Nature*, 2003, 421, 829
13. Sirringhaus, H., Tessler, N., Friend, R. H.: *Science*, 1998, 280, 1741
14. 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
15. Coakley, K. M., McGehee, M. D.: *Chem. Mater.*, 2004, 16, 4533
16. Chen, L., McBranch, D. W., Wang, H., Helgeson, R., Wudl, F., Whitten, D. G.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1999, 96, 12287
17. Yu, G., Wang, J., McElvain, J., Heeger, A. J.: *Adv. Mater.*, 1998, 10, 1431
18. 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
19. 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)
20. Skotheim, T. A., Reynolds, J.: *Conjugated Polymers: Processing and Applications*, Taylor and Francis: Oxford, 2006, ISBN 1420043609
21. Tang, C. W.: *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48, 183
22. Tang, C. W., Van Slyke, S. A.: *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51, 913

23. Chiang, C. K., et al.: *Physical Review Letters*, 1977, 39, 1098-1101
24. Stan, J. A., van Gisbergen, Baerends, E. J.: *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 10489
25. Liegener C. M.: *J. Chem. Phys.*, 1988, 88, 6999
26. MacDiarmid, A. G.: *Synth. Met.*, 2001, 125, 11-22
27. Heeger, A. J.: *Synth. Met.*, 2001, 125, 23-42
28. Ajayaghosh, A.: *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 32, 181
29. Skotheim, T. A., Reynolds, J.: *Handbook of Conducting Polymers*, 2 Volume Set
Editor(s): Intex, Tucson, Arizona, USA; Series: Handbook of Conducting Polymers,
Third Edition, ISBN: 9781574446654
30. Steinkopf, W.: *Die Chemie des Thiophenes* Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig,
1941
31. Rasmussen, H. E., Hansford, R. C., Sachanen, A. N.: *Ind. Eng. Chem.*, 1946, 38, 367
32. Zechmeister, L., Sease, J.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 273
33. Kametani, T., Akazawa, T.: *Yakugaku Zasshi*, 1953, 73, 649
34. Hirao, I., Mizunuma, K., Hayashi, M.: *Yakugaku Zasshi*, 1954, 74, 105
35. Zabuuchi, T.: *Chem.&Pharm. Bull.*, 1960, 8, 1041
36. Shigematsu, N., Hayashi, G.: *Yakugaku Zasshi*, 1961, 81, 421
37. Fuller, L. S., Pratt, J. W., Yates, F. S.: *Informations Chimie*, 1979, 187, 147
38. Marwah, P., Marwah, A. K., Shankar Rao, G.: *Synth. Commun*, 1989, 19, 2809
39. Raznolds, P. W.: *J. Heterocycl. Chem*, 1984, 21, 1231
40. Bäuerle, P.: *Adv. Mater.*, 1993, 5, 879
41. Yen, K. Y., Miller, G. G., Elsenbaumer, R. L.: *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 1986,
1346
42. Sato, M., Tanaka, S., Kaeriyama, K.: *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 1986, 873
43. Ballauff, M.: *Angew Chem Int Ed Eng*, 1989, 28 (3), 253
44. Elsenbaumer, R. L., Jen, K. Y., Oboodi, R.: *Synthetic Metals*, 1986, 15, 169-174
45. Jen, K. Y., Miller, G. G., Elsenbaumer, R. L.: *J Chem Soc Chem Commun*, 1986 17,
1346
46. Mao, H., Xu, B., Holdcroft, S.: *Macromolecules*, 1993, 26 (5), 1163
47. Sugimoto, R., Takeda, S., Gu, H. B., Toshiba, K.: *Chem Express*, 1986, 1635
48. Hotta, S., Rughooputh, S. D. D. V., Heeger, A. J., Wudl, F.: *Macromolecules*, 1987,
20, 212
49. Katritzky, A. R., Rees, Ch. W., Scriven, E. F. V.: *Comprehensive Heterocyclic
Chemistry*, Pergamon, 1996, ISBN: 9780080420721
50. Butler, A. R., Henry, J. B.: *J. Chem. Soc., B*, 1970, 398
51. Campaigne, E., Monroe, P. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 2445
52. Veal, K. T., Grinter, T. J.: EP 38121
53. Duus, F.: *Tetrahedron*, 1976, 32, 2817

54. Babasinian, V.S.: *Org. Syn*, 1943, 2, 466
55. Steinkopf, W., Ohse, W.: *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1924, 437, 14
56. Weston, A. W., Michaels, R. J.: *Org. Syn.*, 1963, 4, 915
57. Pennanen, S. I.: *Heterocycles*, 1976, 4, 1021
58. Brandsma, L., de Jong, R. L. P.: *Synth. Comm.*, 1990, 20, 10
59. He, M., Zhang, F.: *J.Org. Chem.*, 2007, 72, 442
60. Gronowitz, S.: *Arkiv Kemi*, 1958, 12, 239
61. Watthey, W. H., Desai, M.: *J. Org. Chem*, 1982. 47, 1755
62. Gronowitz, S., Rose'n, U.: *Chem. Scripta*, 1971, 1, 33
63. ICI Fr Patent 2,140,127 (1973)
64. Gronowitz, S., Frejd, T., Karlsson, O., Lawitz, K., Pedaja, P., Pettersson, K.: *Chem. Scripta*, 1981, 18, 192
65. Jenekhe, S. A.: *Nature*, 1986, 322, 345
66. Jenekhe, S. A.: *Macromolecules*, 1986, 19, 2663
67. Chen, W.-C., Jenekhe, S. A.: *Macromolecules*, 1995, 28, 454
68. Chen, W.-C., Jenekhe, S. A.: *Macromolecules*, 1995, 28, 465
69. Gorman, C. B., Grubbs, R. H.: *Conjugated Polymers*, ed. J. L. Bredas and R. Silbey. Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1991, ISBN: 0792314034
70. Wu, W., Kivelson, S.: *Synth. Met.*, 1989, 28, 575
71. Williams, G. R. J.: *J. Molec. Electron.*, 1990, 6, 99
72. Nalva, H.S.: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 2-4, Wiley, Chichester, 1997, ISBN: 978-0-471-96275-5
73. Skotheim, T. A., Elsembaumer, R. L., Reynolds, J. R.: *Handbook Conducting Polymers*, 2nd Edition, Marcel Dekker, INC., NewYork, 1998, ISBN: 0824700503
74. Peierls, R. E.: *Quantum Theory of Solids*, London: Oxford University Press, 1956, ISBN: 0471825638
75. Kertesz, M., Choi, C. H., Yang, S.: *Chem Rev*, 2005, 105
76. Bredas, J. L.: *J.Chem Phys*, 1985, 82
77. Wudln, F., Kobayashi, M., Heeger, A. J: *J Org Chem*, 1984, 49
78. Tanaka, S., Yamashita, Y.:*Synth. Met*, 1993, 55-57, 1251
79. Nayak, K., Marynick, D. S.: *Macromolecules*, 1990, 23, 2237
80. Katimura, C., Tanaka, S., Yamashita, Y.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 1585
81. Wudl, F., Kobayashi, M., Heeger A. J.: *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3382
82. Motoyama, R.; Sato, D.; Imoto, E.: *Nippon Kagaku Zasshi* 1957, 78, 793
83. Binder, D.; Noe, C. R.; Geisler, F.; Hillebrand, F.: *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* 1981, 314, 564.
84. Pomerantz, M., Chaloner-Gill, B., Gardiny, L. O., Tseng, J. J., Pomerantz, W. J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992: 1672

85. Kastner, J., Kuzmany, H., Vegh, D., Landl, M., Cuff, L., Kertesz, M.: *Synth. Met.*, 1995, 69, 593
86. Kastner, J., Kuzmany, H., Vegh, D., Landl, M., Cuff, L., Kertesz, M.: *Macromolecules*, 1995, 28, 2922
87. Krajčovič, J., Čík, G., Végh, D., Šeršen, F.: *Synthetic Metals*, 1999, 105, 79-84
88. Čík, G., Krajčovič, J., Veis, P., Végh, D., Šeršen, F.: *Synthetic Metals*, 2001, 118, 111-119
89. Outurquin, F., Paulmier, C.: *Bull. Soc. Chim. Fr., II* **1983**, 153
90. Vogel, A. I., Tatchell, A. R., Furnis, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P. W. G.: Textbook of practical organic chemistry, Fifth edition, Longman group UK limited 1989, ISBN 0-582-46236-3 str 1045
91. Lukeš, V., Breza, M., Végh, D., Hrdlovič, P., Krajčovič, J., Laurinc, V.: *Synthetic Metals*, 2001, 124, 279-286
92. Lukeš, V., Breza, M., Végh, D., Hrdlovič, P., Krajčovič, J., Laurinc, V.: *Synthetic Metals*, 2002, 129, 85-94
93. Tamao, K., Kodaky, S., Nakajma, I., Kumada, M., Minato, A., Suzuki, K.: *Tetrahedron*, 1982, 28, 3347
94. Andreani, F., Salatelli, E., Lanzi, M.: *Polymer*, 1996, 37, 661
95. Liu, B., Yu, W., Lai, Y., Huang, W.: *Macromolecules*, **2000**, 33, 8945
96. Hrdlovič, P., Krajčovič, J., Végh, D.: *J. Photochemistry and Photobiology (sec. A)*, 2001, 144, 73-81
97. Matsen, M. W., Bates, F. S.: *Macromolecules*, 1996, 29, 1001
98. Muthukumar, M., Ober, C. K., Thomas, E. L.: *Science*, 1998, 277, 1225
99. Halperin, A., Tirrell, M., Lodge, T. P.: *Adv. Polym. Sci.*, 1992, 100, 31-71
100. 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
101. Hsu, W.-P., Levon, K., Ho, K.-S., Myerson, A. S., Kwei, T. K.: *Macromolecules*, 1993, 26, 1318
102. Kim, J. H., Sung, H. K., Kim, H. J., Yoon, C. O., Lee, H.: *Synth. Met.*, 1997, 84, 71
103. Kim, N. Y., Labinis, P. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 7162
104. Čík, G., Krajčovič, J., Hubinová, M., Krištín, J., Červeň, I., Šeršen, F.: *Synthetic Metals*, 2004, 140, 301-307
105. Müllen, K., Wegner, G.: *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Eds.: K. Müllen, G. Wegner, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998, pp. 105-197, ISBN: 3-527-29438-4
106. Fichou, D.: *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Eds.: Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999, ISBN: 3527294457
107. Nakayama, J., Konishi, T., Hoshino, M.: *Heterocycles*, 1987, 26, 1793-1796

108. Fu, Z., Fichou, D., Garnier, F.: *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 267, 339-342
109. Zotti, G., Schiavon, G., Berlin, A., Pagani, G.: *Chem. Mater.*, 1993, 5, 430-436
110. Otsubo, T., Aso, Y., Takimiya, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2001, 74, 1789-1801
111. Nakanishi, H., Sumi, N., Aso, Y., Otsubo, T.: *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 8632-8633
112. Mustafa, A. H., Shepherd, M. K.: *Chem. Commun.*, 1998, 2743-2744
113. Bäuerle, P., Fischer, T., Bildlingmeier, B., Stabel, A., Rabe, J. P.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 303-307
114. Sato, M., Hiroi, M.: *Polymer*, 1996, 37, 1685-1689
115. Kirschbaum, T., Briehn, C. A., Bäuerle, P.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000, 1211-1216
116. Yassar, A., Delabougli, D., Hmyene, M., Nessak, B., Horowitz, G., Garnier, F.: *Adv. Mater.*, 1992, 4, 490-494
117. Kirschbaum, T., Azumi, R., Mena-Osteritz, E., Bäuerle, P.: *New. J. Chem.*, 1999, 241-250
118. Azumi, R., Götz, G., Debaerdemaeker, T., Bäuerle, P.: *Chem. Eur. J.*, 2000, 6, 735-744
119. Steinkopf, W., Köhler, W.: *Lieb. Ann. Chem.*, 1936, 522, 17-31
120. Steinkopf, W., Petersdorf, H.-J., Gording, R.: *Lieb. Ann. Chem.*, 1937, 527, 272-274
121. Steinkopf, W., Leitsmann, R., Hofmann, K.-H.: *Lieb. Ann. Chem.*, 1941, 546, 180-184.
122. Plenio, H.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36, 348-350
123. Müller, P., Uson, I., Hensel, V., Schlüter, A. D., Scheldrick, G. M.: *Helvetica Chimica Acta*, 2001, 84, 778-785
124. Kagan, J., Arora, S. K.: *Heterocycles*, 1983, 20, 1937-1940
125. Gronowitz, S., Cederlund, B., Hörnfeldt, A.-B.: *Chem. Scr.*, 1974, 5, 217-226
126. Kaufmann, T., Lexy, H.: *Chem. Ber.*, 1981, 114, 3674-3683
127. Bäuerle, P., Fischer, T., Bildlingmeier, B., Stabel, A., Rabe, J. P.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 303-307
128. Sato, M., Tanaka, S., Kaeriyama, K.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 873-874
129. Jen, K. Y., Miller, G. G., Elsenbaumer, R. L.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1346-1347
130. Sato, M., Tanaka, S., Kaeriyama, K.: *Synth. Met.*, 1986, 14, 279-280
131. Lemaire, M., Garreau, R., Roncali, J., Garnier, F., Hannecart, E.: *French Patent 8,604,744*, 1986
132. Sugimoto, R.-I., Takeda, S., Gu, H. B., Yoshino, K.: *Chem. Express*, 1986, 1, 635-636
133. Mao, H., Xu, B., Holdcroft, S.: *Macromolecules*, 1993, 26, 1163
134. Leclerc, M., Diaz, F. M., Wegner, G.: *Makromol. Chem.*, 1989, 190, 3105-3116
135. Goedel, W. A., Somanathan, N. S., Enkelmann, V., Wegner, G.: *Makromol. Chem.*, 1992, 193, 1195-1206

136. Amou, S., Haba, O., Shirato, K., Hayakawa, T., Ueda, M., Takeuchi, K., Asai, M.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37, 1943
137. Haba, O., Hayakawa, T., Ueda, M., Kawaguchi, H., Kawazoe, T.: *Reactive & Functional Polymers*, 1998, 37, 163
138. McCulloch, R. D., Lowe, R. D., Jayaraman, M., Ewbank, P. C., Anderson, D. L., Tristran-Nagle, S.: *Synth.Met.*, 1993, 55, 1198-1199
139. Chen, T. A., Rieke, R. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10087-10088
140. Fu, G. C, Littke, A. F.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2003, 22, 4176-4211
141. Hassan, J., Sevignon, M., Gozzi, C., Schulz, E., Lemaire, M.: *Chem. Rev.* 2002, 102, 1359-1469
142. Diederich, F., Stang, P. J.: *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Eds.: Wiley-VCH, New York, 1998
143. Tamao, K., Sumitani, K., Kumada, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 4374-4376
144. Corriu, R. J. P., Masse, J. P.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 144-145
145. Tamao, K., Komada, S., Nakajima, I., Kumada, M.: *Tetrahedron*, 1982, 38, 3347-3354
146. Kumada, M.: *Pure Appl. Chem.*, 1980, 52, 669-679
147. Jen, K. Y., Oboodi, R., Elsenbaumer, R. L.: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1985, 53, 79
148. Elsenbaumer, R. L., Jen, K. -Y., Oboodi, R.: *Synth. Met.*, 1986, 15, 169
149. McCullough, R. D., Lowe, R. D.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 70
150. McCullough, R. D., Lowe, R. D., Jayaraman, M., Anderson, D. L.: *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 904
151. Loewe, R. S., Khersonsky, S. M., McCullough, R. D.: *Adv. Mater.*, 1999, 11, 250
152. Loewe, R. S., Ewbank, P. C., Liu, J., Zhai, L., McCullough, R. D.: *Macromolecules*, 2001, 34, 4324
153. Stille, J. K.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 25, 508-524
154. Mitchell, T. N.: *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Eds.: F. Diederich, P. J. Stang, Wiley-VCH, New York, 1998, Kapitola 4, ISBN: 3527305181
155. Fu, G. C, Littke, A. F.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2003, 22, 4176-4211
156. Hassan, J., Sevignon, M., Gozzi, C., Schulz, E., Lemaire, M.: *Chem. Rev.*, 2002, 102, 1359-1469
157. Wu, R., Schumm, J. S, Pearson, D. L., Tour, J. M.: *J. Org. Chem.*, 1996, 61, 6906-6921
158. Zhu, S. S, Swager, T. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 12568-12577
159. Hucke, A., Cava, M. P.: *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 7413-7417
160. Mitschke, U., Mena-Osteritz, E., Debaerdemaeker, T., Sokolowski, M., Bäuerle, P.: *Chem. Eur. J.*, 1998, 4, 2211-2224
161. Zotti, G., Zecchin, S., Schiavon, G., Berlin, S., Penso, M.: *Chem. Mater.* 1999, 9, 2123-2125

162. Miyaura, N., Suzuki, A.: *Chem. Commun.*, 1979, 866
163. Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A.: *Synth. Commun.*, 1981, 11, 513
164. Suzuki, A.: *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 1749
165. Suzuki, A.: *Pure Appl. Chem.*, 1991, 63, 419
166. Martin, A. R., Yang, Y.: *Acta Chem. Scand.*, 1993, 47, 221
167. Suzuki, A.: *Pure Appl. Chem.*, 1994, 66, 213
168. Miyaura, N., Suzuki, A.: *Chem. Rev.*, 1995, 95, 2457
169. Miyaura, N.: *Advances in Metal-organic Chemistry*, Libeskind, L. S., Ed., Jai: London, 1998, Vol. 6, pp 187–243, ISBN: 978-1-55938-406-3
170. Suzuki, A.: *J. Organomet. Chem.*, 1999, 576, 147
171. Suzuki, A.: *In Organoboranes for Syntheses*. ACS Symposium Series 783, Ramachandran, P. V., Brown, H. C., Eds., American Chemical Society: Washington, DC, 2001, pp 80–93, ISBN: 9780841237087
172. Fu G. C., Littke A. F.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2003, 22, 4176-4211
173. Hassan J., Sevignon M., Gozzi C., Schulz E., Lemaire M.: *Chem. Rev.*, 2002, 102, 1359-1469
174. Ranger M., Leclerc M.: *Chem. Commun.*, 1997, 1597
175. Tsuei B., Reddinger J. L., Sotzing G. A., Soloducho J., Katritzky A. R., Reynolds J. R.: *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 2189
176. Lorsche B. A., Kurth M. J.: *Chem. Rev.*, 1999, 99, 1549-1582
177. Kirschbaum T., Briehn C. A., Bäuerle P.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000, 1211-1216
178. Rehahn, M., Schlüter, A. D., Wegner, G., Feast, W. J.: *Polymer* 1989, 30, 1054
179. Rehahn, M., Schlüter, A. D., Wegner, G.: *Macromol. Chem.* 1990, 191, 1991
180. Remmers, M., Schulze, M., Wegner, G.: *Macromol. Rapid Commun.*, 1996, 17, 239
181. Dieck, H. A., Heck, R. F.: *J. Organomet. Chem.*, 1975, 93, 259
182. Cassar, I. J.: *Organomet. Chem.*, 1975, 93, 253
183. Sonogashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N.: *Tetrahedron Lett.*, 1975, 16, 4467
184. Halkyard, C. E., Rampey, M. E., Kloppenburg, L., Studer-Martinez, S. L., Bunz, U. H. F.: *Macromolecules*, 1998, 31, 8655
185. Pschirer, N. G., Bunz, U. H. F.: *Macromolecules*, 2000, 33, 3961
186. Pschirer, N. G., Miteva, T., Evans, U., Roberts, R. S., Marshall, A. R., Neher, D., Myrick, M. L., Bunz, U. H. F.: *Chem. Mater.*, 2001, 13, 2691
187. Bangcuyo, C. G., Evans, U., Myrick, M. L., Bunz, U. H. F.: *Macromolecules*, 2001, 34, 7592
188. Bangcuyo, C. G., Rampey-Vaughn, M. E., Quan, L. T., Angel, S. M., Smith, M. D., Bunz, U. H. F.: *Macromolecules*, 2002, 35, 1563
189. Chen, T. A., Reike, R. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10087

190. Chen, T. A., O'Brian, R. A., Reike R. D.: *Macromolecules* 1993, 26, 3462
191. Chen, T. A., Reike, R. D.: *Synth. Met.* 1993, 60, 175
192. Chen, T. A., Wu, X., Reike, R. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 233
193. Hakansson, R.: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Volume 44, Part 5: *Thiophene and Its Derivates*, Eds. S. Gronowitz, John Wiley, 1992, ISBN: 978-0-471-52944-6
194. Nakajama, J., Konishi, T., Hoshino, M.: *Heterocycles*, 1988, 27, 1731-1733
195. Wynberg, H., Metselaar, J.: *Synth. Commun.*, 1984, 14, 1-9
196. Asano, T., Ito, S., Saito, N., Hatakeda, K.: *Heterocycles*, 1977, 6, 317-320
197. Merz, A., Ellinger, F.: *Synthesis*, 1991, 462-464
198. ten Hoeve, W., Wynberg, H., Havinga, E. E., Meijer, E. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 5887-5889
199. Peierls, R. E.: *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London, 1955 ISBN: 019850781X
200. Shirakawa H., Ikeda S.: *Polym. J.*, 1997, 2, 231
201. Roncali, J.: *Chem. Rev.*, 1997, 97, 173
202. Bredas, J. L.: *Adv. Mater.*, 1995, 7, 263
203. Dkhissi, A., Louwet, F., Groenendaal, L., Beljonne, B., Lazzaroni, R., Bredas, J. L.: *Chem. Phys. Lett*, 2002, 359, 466
204. Groenendaal, L., Jonas, B. F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J. R.: *Adv. Mater.*, 2000, 12, 481
205. Aribizzani, C., Castellani, M., Cerroni, C. G., Mastagostino, M.: *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 423, 23
206. Castellani, M., Lazzaroni, R., Bredas, J. L., Luzzati, S.: *Synthetic Metals*, 1999, 101, 175
207. Cravino, A., Neugebauer, H., Luzzati, S., Castellani, M., Petr, A., Dunsch, L., Sariciftci, N. S.: *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 3583
208. Boudreaux, D. S., Chance, R. R., Bredas, J. L., Silbey, R.: *Phys Rev. B: Condens. Matter.*, 1983, 28, 6927
209. Higgins, S. J.: *Chem. Soc. Rev.*, 1997, 26, 247
210. Bäuerle, P.: *Adv. Mater.*, 1993, 5, 879
211. Brocks, G., Tol, A.: *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 1838
212. Ajayaghosh, A.: *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 32, 181
213. Ho, H. A., Brisset, H., Frère, P., Roncali, J.: *Chem. Commun.* 1995, 2309
214. Zotti, G., Zecchin, S., Schiavon, G., Berlin, A., Pagani, G., Borgonovo, M., Lazzaroni, R.: *Chem. Mater.*, 1997, 9, 2876
215. Lin, S.-C., Chen, J.-A., Liu, M.-H., Su, Y. O., Leung, M.-K.: *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 5059

216. Zhang, Q. T., Tour, J. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 5355
217. Kitamura, C., Tanaka, S., Yamashita, Y.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 1585
218. Kitamura, C., Tanaka, S., Yamashita, Y.: *Chem. Mater.*, 1996, 8, 570
219. Akoudad, S., Roncali, J.: *Chem. Commun.*, 1998, 2081
220. Dhanabalan, A., van Dongen, J. L. J., van Duren, J. K. J., Janssen, H. M., van Hal, P. A., Janssen, R. A. J.: *Macromolecules*, 2001, 34, 2495
221. Dhanabalan, A., van Duren, J. K. J., van Hal, P. A., van Dongen, J. L. J., Janssen, R. A. J.: *Adv. Funct. Mater.*, 2001, 11, 255
222. Yamamoto, T., Lee, B. -L., Kokubo, H., Kishida, H., Hirota, K., Wakabayashi, T., Okamoto, H.: *Macromol. Rapid. Commun.*, 2003, 24, 440
223. Woo, E. P., Inbasekaran, M., Shiang, W., Roof, G. R.: WO 1997, 9905184
224. Yang, J., Jiang, C. Y., Zhang, Y., Yang, R. Q., Yang, W., Hou, Q., Cao, Y.: *Macromolecules*, 2004, 37, 1211
225. Huang, J., Xu, Y. S., Hou, Q., Yang, W., Yuan, M., Cao, Y.: *Macromol. Rapid. Commun.*, 2002, 23, 709
226. Huang, J., Niu, Y. H., Yang, W., Mo, Y. Q., Yuan, M., Cao, Y.: *Macromolecules*, 2002, 35, 6080
227. Hou, Q., Zhou, Q., Zhang, Y., Yang, W., Yang, R., Cao, Y.: *Macromolecules* 2004, 37, 6299
228. Zornil, J., Beljonne, D., Bredas, J. L.: *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 842
229. Müllen, K., Wegner, G.: *Electronic Materials: The Oligomeric Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, ISBN: 9783527294381
230. Kwon, O., McKee, M. L.: *J. Phys. Chem.*, 2000, A104, 7106
231. Hutchison, G. R., Ratner, M. A., Marks, T. J.: *J. Phys. Chem.*, 2002, A106, 10596
232. Tourillon, G., Garnier F.: *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 135, 173
233. Tourillon, G., Garnier, F.: *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 161, 407
234. Wudl, F., Kobayashi, M., Colaneri, N., Boysel, M., Heeger, A. J.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 118, 199
235. Bredas, J. L.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 118, 49
236. Kobayashi, M., Colaneri, N., Boysel, M., Wudl, F., Heeger, A. J.: *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 5717
237. Hong, S. Y. D., Marynick, S.: *Macromolecules*, 1992, 25, 4562
238. Nayak, K., Marynick, D. S.: *Macromolecules*, 1990, 23, 2237
239. Runcali, J., Garreau, R., Yassar, A., Marque, P., Garnier, F., Lemaire, M.: *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 6706
240. Hotta, S.: *Synthetic Metals*, 1988, 22, 103
241. Tourillon, G., Garnier, F.: *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 161, 51

242. Anderson, M. R., Thomas, O., Mammo, W., Svensson, M., Theander, M., Inganas, O.: *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 1933
243. Van Hutten, P. F., Gill, R. E., Herrema, J. K., Gadzioannou, G.: *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 3218
244. Yassar, A., Horowitz, G., Balat, P., Wintgens, V., Hmyene, M., Delore F., Srivastava, P., Lang, P., Garnier, F.: *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 9155
245. Runcali, J., Garnier, F., Lemaire, M., Garreau, R.: *Synthetic Metals*, 1986, 15, 323
246. Inganas, O., Liedberg, B., Wu, C. R., Wynberg, H.: *Synthetic Metals*, 1985, 112, 239
247. Pron, A., Rannou, P.: *Prog. Polym. Sci.*, 2002, 27, 135
248. Leclerc, M., Daoust, G.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 3, 273
249. Daoust, G., Leclerc, M.: *Macromolecules*, 1991, 24, 455
250. Anderson, M. R., Beggren, M., Inganas, O., Gustafsson, G.: *Macromolecules*, 1995, 28, 7525
251. Bolognesi, A., Porzio, W., Bajo, G., Zannoni, G., Fannig, L.: *Acta. Polym.*, 1999, 50, 151
252. Sato, M., Morii, H.: *Polym. Commun.*, 1991, 32, 42
253. Sato, M., Morii, H.: *Macromolecules*, 1991, 24, 1196
254. Barbarella, G., Bongini, A., Zambianchi, M.: *Macromolecules*, 1994, 27, 3039
255. McCullough, R. D., Lowe, R. D., Jayaraman, M. D., Anderson, L.: *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 904
256. Barbarella, G., Zambianchi, M., Bongini, A., Antolini, L.: *Adv. Mater.*, 1994, 5, 61
257. Baughman, R. H., Chance, R. R.: *J. Appl. Phys.*, 1976, 47, 4295
258. Yamamoto, T., Komarudin, D., Arai, M. B., Lee, L., Suganuma, H., Asakawa, N., Inoue, Y., Kubota, K., Sasaki, S., Fukuda, T., Matsuda, H.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 2047
259. Huang, F., Wang, H. L., Feldstein, M., MacDiarmid, A. G., Hsieh, B. R., Epstein, E. J.: *Synth. Met.*, 1997, 85, 1283
260. Guckian, K. M., Schweitzer, B. A., Ren, X. F., Shiels, C. J., Paris, P. L., Tahmassebi, D. C., Kool, E. T.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 8182
261. McCullough, R. D., Lowe, R. D.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 5, 70
262. Huang, F., Wang, H. L., Feldstein, M., MacDiarmid, A. G., Hsieh, B. R., Epstein, A. J.: *Synth. Met.* 1997, 85, 1283
263. Chuah, B. S., Cacialli, F., Santos, D. A., Feeder, N., Davies, J. E., Moratti, S. C., Homes, A. B., Friend, R. H., Breda, J. L.: *Synth. Met.* 1999)102, 935 (
264. Dottinger, S. E., Hohloch, M., Segura, J. L., Steinhuber, E., Hanack, M., Tompertand, A., Oelkrug, D.: *Adv. Mater.*, 1997, 9, 233
265. Gigli, G., Lomascolo, M., Cingolani, R., Barbarella, M., Zambianchi, M., Antolini, F.: *Appl Phys Lett.*, 1998, 73, 2414

266. Garnier, F., Horowitz, G., Valat, P., Kouki, F., Wintgens, V.: *Appl Phys Lett.*, 1998, 72, 2087
267. Shiga, T., Ikara, T., Okada, A.: *J Appl Polym Sci.*, 1998, 67, 259
268. Egehaaf, H.-J., Oelkrug, D., Gebauer, W., Sokolowski, M., Umbach, E., Fischer, Th., Bäuerle, P.: *Opt. Mater.*, 1998, 9, 59
269. Barta, P., Sanetra, J., Zagorska, M.: *Synthetic Metals*, 1998, 94, 119
270. Cazeca, M. J., Chittibabu, K. G., Kim, J., Kumar, J., Jain, A., Jung, S.-D., Tripathy, S. K.: *Synthetic Metals*, 1998, 98, 45
271. Cornil, J., dos Santos, D. A., Crispin, X., Silbey, R., Brédas, J. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 1289
272. Kraft, A., Grimsdale, A. C., Holme, A. B.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, 37, 402
273. Noda, T., Sirota, Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 9714
274. Bredas, J. L.: *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 3808-3811
275. Marder, S. R., Perry, J. W., Bourhiu, G., Gorman, C. B., Tiemann, B. G., Mansour, K.: *Science*, 1993, 261, 186-189
276. Jain, M., Chandrasekhar, J.: *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 4044-4049
277. Cheng, L.-T., Tam, W., Stevenson, S. H., Meridith, G. R., Rikken, G., Marder, S. R.: *Phys. Chem.*, 1991, 95, 10631-10643
278. Albert, I. D. L., Morley, J. O., Pugh, D.: *J. Chem. Soc, Faraday Trans 2*, 1994, 90, 2617-2622
279. Bourhiu, G., Bredas, J.-L., Marder, S. R., Meyers, F., Perry, J. W., Tiemann, B. G.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, J16, 2619-2620
280. Meyers, F., Bredas, J. L., Zyss, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 2914-2921
281. Albert, I. D. L., Morley, J. O., Pugh, D.: *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 1763-1766
282. Morley, J. O.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 3009-3013
283. Rao, V. P., Jen, A. K-Y., Wong, K. Y., Drost, K. J.: *Tetrahedron Lett.*, 1993, 34, 1747-1750
284. Rao, V. P., Jen, A. K-Y., Wong, K. Y., Drost, K. J.: *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, 1118-1120
285. Jen, A. K-Y., Rao, V. P., Wong, K. Y., Drost, K. J.: *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, 90-92
286. Wong, K. Y., Jen, A. K-Y., Rao, V. P.: *Phys. Rev. A*, 1994, 49, 3077-3080
287. Rao, V. P., Cai, Y., Y; Jen, A. K-Y.: *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 1689-1690
288. Rao, V. P., Jen, A. K.-Y., Chandrasekhar, J., Namboothiri, I. N. N., Rathna, A.: *Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 12443-12448
289. Gilchrist, T. L.: *Heterocyclic Chemistry*; John Wiley & Sons Inc.: New York, 1992, ISBN: 9780470218051

290. Rao, P., Jen, A. K.-Y., Chandrasekhar, J., Namboothiri, I. N. N., Rathna, A.: *Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 12443-12448
291. Marder, S. R., Beratan, D. N., Cheng, L.-T.: *Science*, 1991, 252, 103-106
292. Gorman, C. B., Marder, S. R.: *Chem. Mater.*, 1995, 7, 215-220
293. Meyers, F., Marder, S. R., Pierce, B. M., Bredas, J.-L.: *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 228, 171-176
294. Meyers, F., Bredas, J.-L., Pierce, B. M., Marder, S. R.: *Nonlinear Opt.*, 1995, 14, 61-71
295. Meyers, F., Marder, S. R., Pierce, B. M., Bredas, J.-L.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 10703-10714
296. Bublitz, G. U., Ortiz, R., Marder, S. R., Boxer, S. G.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 3365-3376
297. Bublitz, G. U., Ortiz, R., Runser, C., Fort, A., Barzoukas, M., Marder, S. R., Boxer, S. G.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 2311-2312
298. Allin, S. B., Leslie, T. M., Lumpkin, R. S.: *Chem. Mater.*, 1996, 8, 428-432
299. Albert, I. D. L., Marks, T. J., Ratner, M. A.: *J. Phys. Chem.*, 1996, 700, 9714-9725
300. Bredas, J. L.; Adant, C.; Tackx, P.; Persoons, A.; Pierce, B. M.: *Chem. Rev.*, 1994, 94, 243
301. Prasad, P. N.; Williams, D. J.: *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, 1990
302. Maruo, S.; Nakamura, O.; Kawata, S.: *Optics Letters*, 1997, 22, 132
303. Strickler, J. H.; Webb, W. W.: *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 1991, 1398, 107
304. Xue, Q.; Yeung, E. S.: *Nature*, 1995, 373, 681
305. Petty, J. T., Johnson, M. E., Goodwin, P. M., Martin, J. C., Jett, J. H., Keller, R. A.: *Analytical Chemistry*, 1995, 67, 1755
306. Denk, W.; Strickler, J. H.; Webb, W. W.: *Science*, 1990, 248, 73
307. Nalwa, H. S., Watanabe, T., Miyata, S.: *Nonlinear Opt. Org. Mol. Polym.* CRC Press, Boca Raton, 1996, 89, ISBN: 9780849389238
308. Bredas, J. L., Adant, C., Tackx, P., Persoons, A., Pierce, B. M.: *Chemical Reviews*, 1994, 94, 243
309. Nalwa, H. S.: *Nonlinear Opt. Org. Mol. Polym.* CRC Press, Boca Raton, 1996, 611, ISBN: 9780849389238
310. Prasad, P. N., Williams, D. J.: *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, N. Y., 1991, ISBN: 978-0-471-51562-3
311. Stiegman, A. E., Graham, E., Perry, K. J., Khundkar, L. R., Cheby, L. T., Perry, J. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 7658
312. Shi, S.: *Contemporary Physics*, 1994, 35, 21

313. Marks, T. J., Ratner, M. A.: *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1995, 34, 155
314. Denning, R. G.: *Journal of Materials Chemistry*, 1995, 5, 365
315. Kajzar, F.: *Optical Engineering*, 1998, 60, 767
316. Kershaw, S.: *Optical Engineering*, 1998, 60, 515
317. Sun, Y. P., Riggs, J. E.: *International Reviews in Physical Chemistry*, 1999, 18, 43
318. Tutt, L. W., Boggess, T. F.: *Progress in Quantum Electronics*, 1993, 17, 299
319. Perry, J. W.: *Nonlinear Opt. Org. Mol. Polym.* CRC Press, Boca Raton, 1997, 813, ISBN 9780849389238
320. Burland, D. M.: *Chem. Rev.*, 1994, 94, 1-278
321. Zyss, J.: *Molecular Nonlinear Optics*, Academic Press, Boston, 1994, ISBN: 0127844503
322. Van der Boom, M. E.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2002, 41, 3363-3366
323. Marder, S. R., Perry, J. W., Schaeffer, W. P.: *Science*, 1989, 245, 626
324. Burland, D. M., Miller, R. D., Walsh, C. A.: *Chem. Rev.*, 1994, 94, 31
325. Dalton, L. R., Harper, A. W., Ghosn, R., Steier, W. H., Ziari, M., Fetterman, H., Shi, Y., Mustacich, R. V., Jen, A. K., Shea, K. J.: *Chem. Mat.*, 1995, 7, 1060-1081
326. Thayumanavan, S., Mendez, J., Marder, S. R.: *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 4289
327. Gilmour, S., Montgomery, R. A., Marder, S. R., Cheng, L.-T., Jen, A. K.-Y., Cai, Y., Perry, J. W., Dalton, L. R.: *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1603
328. Zheng, G., Pan, C.: *Polymer*, 2005, 46, 2802
329. Sonmez, G., Meng, H., Wudl, F.: *Chem. Mater.*, 2004, 16, 574
330. Roncali, J.: *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, 147

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	akceptor
AM 1	austin model 1
ATs	3-alkylthiofeny
BLA	střídání délky vazeb
BOA	pořadí střídaných π -vazeb
D	donor
D-A	donor-akceptorní
DBT	4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol
DCM	dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
dppb	difenylfosfinobutan
dppe	difenylfosfinoetan
dppp	difenylfosfinopropan
DPTA	dipyrido[3,2-a;2',3'-c]-thien-[3,4-c]azine
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
EDG	elektrondonorní
EDOT	3,4-etylendioxytiofen
EFP	fotonem indukované elektrické pole
E_g	šířka zakázaného pásu
E_{int}	mezimolekulová, nebo meziřetězcová interakce v pevném stavu
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
E_{Res}	rezonanční energie aromatického kruhu
E_{Sub}	indukční a mesomerní efekty možných substituentů
eV	elektronvolt
EWG	elektronakceptorní
$E_{\delta r}$	energie, která souvisí se střídáním délky vazeb
E_{θ}	energie, která se vztahuje na odchylku od planarity
FT-IR	furierovy transformace infračervené spektroskopie
GC	plynová chromatografie
GRIM	grignard metatesis
HH	hlava-hlava
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital
HT	hlava-pata
IR	infračervená spektroskopie
Kcal	kilokalorie
LC-MS	kapalinová chromatografie-hmotnostní spektrometrie
LDA	lithiumdiizopropylamid
LED	světlo emitující dioda
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital
Mol	jednotka pro látkové množství
M_w	molekulová hmotnost ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
NBS	<i>N</i> -bromsukcinimid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butyllithium
NLO	nelineární optika

nm	nanometr
NMR	nukleární magnetická rezonance
OLED	organické elektroluminiscenční diody
P3ATs	poly(3-alkyl)thiofeny
PA	polyacethylen
PE	polyethylen
PEO	polyethylenoxid
PFETs	polymerní tranzistory řízené polem
PITN	polyisothianaften
PLEDs	polymerní světlo emitující diody
PMMA	polymethyl methakrylát
PPh ₃	trifenylfosfin
ppm	parts per milion
PPP	polyfenylen
PPVCs	polymerní fotovoltaiické články
PPy	polypyrrol
PS	polystyren
PSCs	polymerní solární články
PT	polythiofen
PVC	polyvinylchlorid
S _E Ar	substituční elektrofilní reakce
TDCA	2,2':5',2''-terthiofen-5,5'-dicarboxylova kyselina
TDHF	časově závislý Hartreeho-Fockův model
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
T _g	teplota blízká teplotě skelného přechodu
THF	tetrahydrofuran
TT	pata-pata
TTP	2,3-bis-tridecylthieno[3,4- <i>b</i>]-pyrazin
UV	ultrafialová spektroskopie
VEH	Valence Effective Hamiltonian
VIS	absorpční spektroskopie ve viditelné oblasti
XRD	rentgenova difrakce
ZINDO/S	zerner's intermediate neglect of differential overlap
λ _{abs}	vlnová délka

SEZNAM PŘÍLOH

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

Synthesis of the copolymer of 2,3-di(1-tridecyl)thieno[3,4-*b*]pyrazine with 3-dodecylthiophene using the chemical oxidation with iron trichloride

J. Krajčovič^a, G. Čík^{b,*}, D. Végh^a, F. Šeršēň^c

^a Department of Organic Chemistry, Slovak University of Technology, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

^b Department of Environmental Science, Slovak University of Technology, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

^c Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovak Republic

Accepted 13 January 1999

Abstract

By applying the method of chemical oxidative polymerization with FeCl₃, the copolymer of 2,3-bis-tridecylthieno[3,4-*b*]-pyrazine (TTP) and 3-dodecylthiophene (DDT) was synthesized. The copolymer was characterized by the UV–VIS, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and EPR spectroscopy. The product is soluble in a common organic solvent (chloroform, dichloroethane, tetrahydrofuran, and toluene). The copolymer with a higher TTP content exhibits the properties of the low-band-gap polymers with an absorption edge above 900 nm (1.38 eV). © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: 2,3-Bis-tridecylthieno[3,4-*b*]-pyrazine; 3-Dodecylthiophene; Iron trichloride

1. Introduction

Alkylated polythiophenes were synthesized to achieve a good solubility of the conjugated polymer in organic solvents, the physico-chemical properties of which can be changed by p- or n-doping [1]. In recent years, the researchers effort has been aimed at the synthesis of low-band-gap conductive polymers to reduce the band gap [2]. At the same time, the most convenient structures of monomers giving rise to easily processable and dissoluble polymers are searched for. In this work, the synthesis of the copolymer of 3-dodecylthiophene (DDT) and 2,3-di(1-tridecyl)thieno[3,4-*b*]pyrazine (TTP), which produces dissoluble copolymers in common organic solvents due to long alkyl chains after the chemical polymerization with FeCl₃, is presented.

2. Experimental

The copolymerization of TTP and DDT was carried out according to the following procedure: 12.3 mmol of the

non-aqueous FeCl₃, into which the TTP and DDT mixture in 24 ml chloroform (the molar ratio of TTP:DDT = 1:1 or 1:3) was slowly dropwise added at room temperature, was dissolved into 50 ml of freshly distilled and dried out chloroform. The reaction was under way for 48 h at constant stirring. After finishing the copolymerization the reaction mixture was extracted four times in 30 ml of water and then dedoped by adding 40 ml ammonia. Chloroform portion was three times washed out by distilled water and the copolymer precipitated into methanol. Precipitation from the chloroform solution was repeated three times. The dedoped and cleaned out copolymer was filtered off and dried out in the vacuum drier. The yield represented 73%.

UV–VIS spectra in chloroform were measured using M-40 apparatus (Zeiss, Germany) with the accuracy of ±0.03 nm. FT-IR spectra were measured in the KBr tables on PU 9900 apparatus (Philips) with accuracy of ±0.01 cm⁻¹. ¹H- and ¹³C-NMR spectra were measured on spectrometer VXR-300 (Varian) in CDCl₃. EPR spectra were measured on ERS-230 apparatus (ZWG Akad. Wiss., Germany) in the X-region at the microwave output of 5 mV and modulation amplitude of 0.5 mT.

* Corresponding author. Tel.: +42-732-69-21; Fax: +42-749-31-98

For calculation of ^1H - and ^{13}C -NMR spectra the ACD/NMR 1.0 programme (LABS) was used. The interval of reliability of the chemical shift was 0.5 ppm.

3. Results and discussion

Fig. 1 (Table 1) indicates UV–VIS spectra of the TTP and DDT synthesized copolymers in chloroform. Here, for comparison, are illustrated also the spectra of TTP and poly(3-dodecylthiophene) (PDDT), respectively. On comparing their course, one may see that the shape of absorption curves is dependent on the ratio of monomer participating in the reaction. As for the copolymer with the ratio of TTP:DDT = 1:3 (CP-I), it is possible to observe that, in contrast to the pure PDDT, the shift of the absorption maximum leads towards higher energies and so does also the left shoulder of the main absorption band in the same direction. This absorption band belongs to the conjugated system of polymer double bonds [1]. The fact that the maximum of the absorption band and that of the left shoulder shifts to higher energies suggests that the copolymerization causes diminishing of the effective conjugated length along polymer chains during its wider distribution. This is brought about by the incorporation of TTP into the polymer chain of PDDT where the former increases, due to the presence of two long alkyls in the positions 2 and 3, the mutual repulsion with DDT alkyls and thereby also the mutual rotation of monomeric units in the mixed oligomers. The presence of the pyrazine monomer in the CP-I copolymer was detectable by the absorption band having the maximum at 320 nm; in the case of the CP-II copolymer (obtained by the copolymerization of TTP:DDT = 1:1) this

Table 1

UV–VIS spectra of synthesized copolymers in chloroform

Substance	λ_{max} [nm]
TTP	308,316
PDDT ^a	442
CP-I ^b	436
CP-II ^c	323 (shoulder)

^a Pure PDDT.

^b Copolymer obtained at the molar ratio of TTP:DDT = 1:3.

^c Copolymer obtained at the molar ratio of TTP:DDT = 1:1.

band shifted to the value of 325 nm. The comparison with the pure monomer of TTP showed that this absorption band shifted towards the monomer in the bathochromic direction in both synthesized copolymers. It follows that the copolymerization reaction leads to the mutual linking of TTP and DDT. Obviously, this effect is more pronounced especially when a higher amount of TTP is used in the reaction, which causes a decrease in the intensity of the absorption band assigned to the conjugated PDDT chains. On the other hand, one may observe an extended absorption above 900 nm. This fact is characteristic of the low-band-gap polymers based on the 2,3-*R,R*-thieno[3,4-*b*]pyrazine [3,4].

The results of the FT-IR spectra of synthesized copolymers are shown together with the TTP and PDDT spectra in Table 2. They reveal that synthesized CP-I and CP-II copolymers differ from TTP monomer and PDDT polymer spectra mainly in the shift of aromatic bands (aromatic C–H stretching at ca. 3050 to 3120 cm^{-1} ; ring stretching near 1520 to 1450 cm^{-1} and aromatic out-of-plane vibrations at 750 to 830 cm^{-1}). By comparing the aromatic C–H stretching of vibrations on the aromatic thiophene

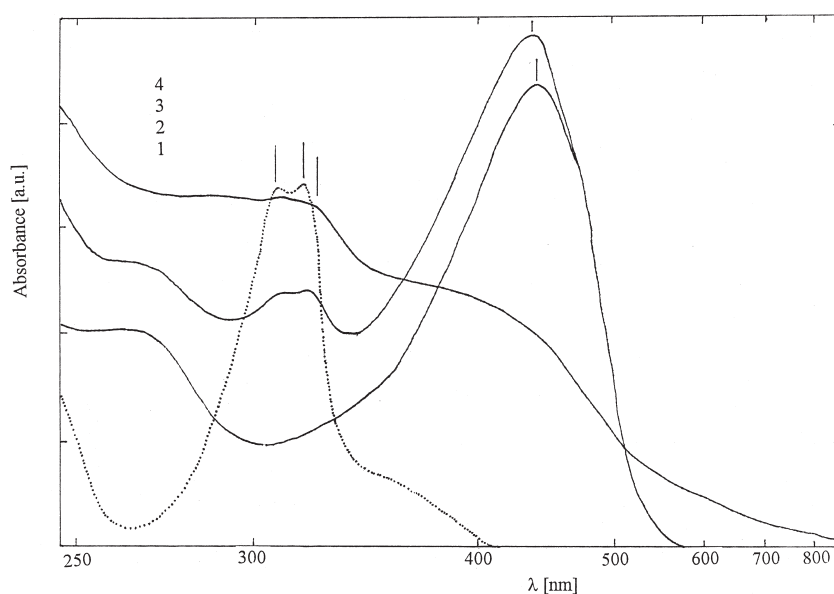
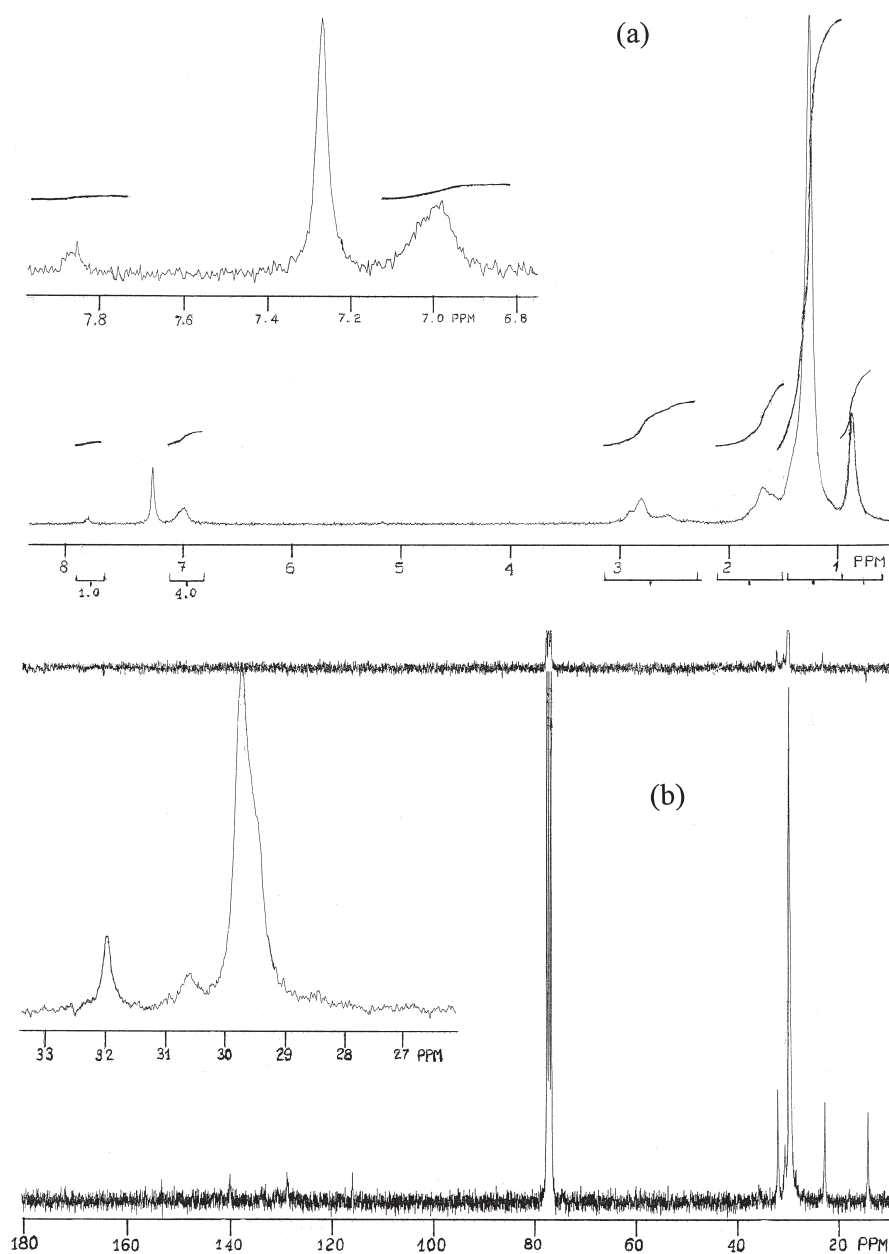


Fig. 1. UV–VIS spectra in chloroform: (1) TTP, (2) PDDT, (3) CP-I, (4) CP-II.

Table 2

Comparison of the IR absorption bands of synthesized copolymers [cm⁻¹]

	Aromatics C–H	Alifatics C–H			Ring		Methyl	Aromatic C–H out-of-plane	Methyl rock
					(as)	(s)			
TTP	3090.26	2951.33	2922.53	2849.22	1516.24	1468.02	1371.56	794.77	723.40
PDDT	3057.56	2954.12	2922.53	2851.15	1510.45	1462.23	1373.49	823.71	719.54
CP-I	3088.43	2954.14	2922.53	2851.15	1508.53	1468.02	1373.49	825.64	721.47
	3055.63					1462.23		794.77	
CP-II		2954.21	2954.46	2853.08	1514.31	1462.23	1373.49	835.28	719.54
								760.05	

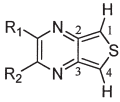
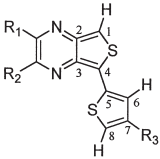
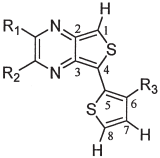
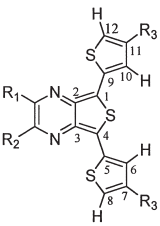
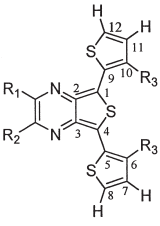
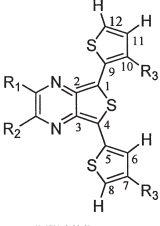
Fig. 2. ¹H- and ¹³C-NMR spectra of the CP-I copolymer in CDCl₃.

core of the TTP monomer and CP-I copolymer it is possible to see that the maximum of this band shifted to lower energies, which suggests that the indicated monomer was linked to the next thiophene core (probably DDT)

through conjugation. The same shift can be observed for the aromatic C–H out-of-plane vibrations of the CP-II copolymer (760.05 cm^{-1}) vs. the TTP monomer (794.77 cm^{-1}).

Table 3

Calculated ^1H - and ^{13}C -NMR spectra of TTP and its dimers and trimers with DDT

	$^1\text{H}[\text{ppm}]$	$^{13}\text{C}[\text{ppm}]$
	$\text{H}_1=8.11$ $\text{H}_4=8.11$ measured = 7.81 (singlet)	$\text{C}_1=125.41$ $\text{C}_2=140.04$ $\text{C}_3=140.04$ $\text{C}_4=125.41$
 (HT)	$\text{H}_1=8.11$ $\text{H}_6=7.67$ $\text{H}_8=7.14$	$\text{C}_1=124.67$ $\text{C}_2=138.98$ $\text{C}_3=135.10$ $\text{C}_4=120.09$ $\text{C}_5=142.86$ $\text{C}_6=124.97$ $\text{C}_7=145.62$ $\text{C}_8=119.92$
 (HH)	$\text{H}_1=8.17$ $\text{H}_7=6.93$ $\text{H}_8=7.38$	$\text{C}_1=124.67$ $\text{C}_2=138.16$ $\text{C}_3=135.27$ $\text{C}_4=119.26$ $\text{C}_5=142.27$ $\text{C}_6=149.16$ $\text{C}_7=135.46$ $\text{C}_8=120.60$
 (HT-HT)	$\text{H}_6=7.76$ $\text{H}_8=7.04$ $\text{H}_{10}=7.76$ $\text{H}_{12}=7.04$	$\text{C}_1=119.03$ $\text{C}_2=139.14$ $\text{C}_3=133.33$ $\text{C}_4=119.03$ $\text{C}_5=139.02$ $\text{C}_6=122.14$ $\text{C}_7=144.23$ $\text{C}_8=119.92$ $\text{C}_9=139.02$ $\text{C}_{10}=122.14$ $\text{C}_{11}=144.23$ $\text{C}_{12}=119.92$
 (HH-HH)	$\text{H}_7=6.83$ $\text{H}_8=7.27$ $\text{H}_{11}=6.83$ $\text{H}_{12}=7.28$	$\text{C}_1=125.21$ $\text{C}_2=125.21$ $\text{C}_3=133.39$ $\text{C}_4=133.39$ $\text{C}_5=141.09$ $\text{C}_6=153.18$ $\text{C}_7=137.14$ $\text{C}_8=120.60$ $\text{C}_9=141.09$ $\text{C}_{10}=153.18$ $\text{C}_{11}=137.14$ $\text{C}_{12}=120.60$
 (HT-HH)	$\text{H}_6=7.76$ $\text{H}_8=7.04$ $\text{H}_{11}=6.83$ $\text{H}_{12}=7.28$	$\text{C}_1=123.27$ $\text{C}_2=129.27$ $\text{C}_3=134.29$ $\text{C}_4=133.22$ $\text{C}_5=142.32$ $\text{C}_6=122.14$ $\text{C}_7=144.23$ $\text{C}_8=119.92$ $\text{C}_9=141.16$ $\text{C}_{10}=153.18$ $\text{C}_{11}=137.14$ $\text{C}_{12}=120.60$

$\text{R}_{1,2} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{R}_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

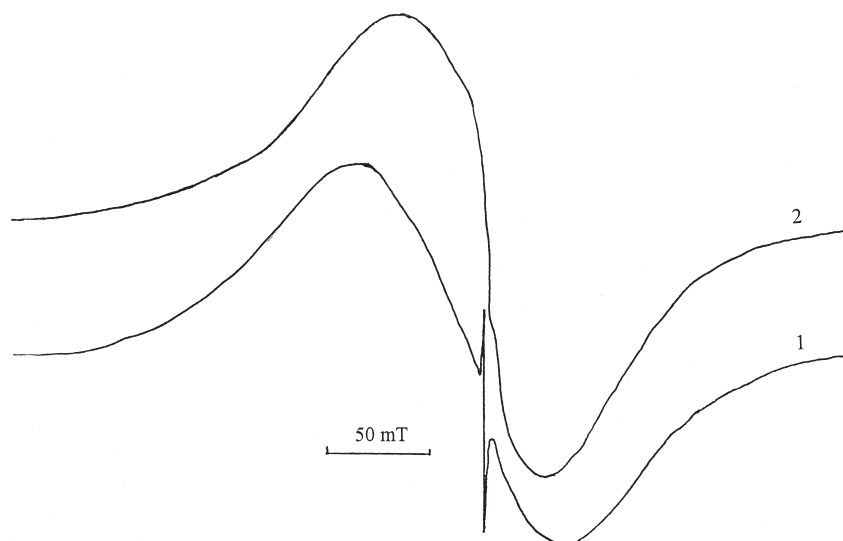


Fig. 3. EPR spectra of CP-I (1) and CP-II (2) copolymers in the solid phase.

^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra of the CP-II copolymer are illustrated in Fig. 2. Table 3 indicates calculated spectra of the TTP monomer, of its two dimers with DDT (H–T and H–H) and three configuration triades (HT–HT, HH–HH, HT–HH). On the ^1H -NMR spectrum it is possible to observe a wide signal in the region of 6.85 to 7.10 ppm as well as that in the region of 7.84 to 7.91 ppm, both assigned to aromatic hydrogens. The aromatic hydrogen of TTP displayed the signal (singlet) at 7.81 ppm. From the ^1H -NMR spectra it follows that the copolymerization of TTP and DDT gives rise to various configurational units, which showed itself by the appearance of wide bands in the spectrum, without the unambiguous identification of their maxima. In the ^{13}C -NMR spectrum four main signals at 115.86, 128.58 to 127.77, 139.85 to 140.05 and 153.19 ppm in the aromatic region (115 up to 155 ppm) were identified. The measured signals of the ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra can be compared to the calculated ones (Table 3). The comparison shows that a wide band in the region of 7.84 to 7.91 ppm may be assigned to aromatic terminal hydrogens of the variously structured diades and triades of TTP and DDT. By comparing the measured ^{13}C -NMR spectrum and calculated spectra it is possible to find out that aromatic carbons of the thiophene core occur in the region from 119 to 155 ppm. The measured carbon at 115.86 ppm can be ascribed either to the carbon on the thiophene core of TTP (C_1 at HT–HT) or to the α -carbon (HT diade and HT–HH triade). According to the simulated spectra, the signal measured at 153.19 ppm belongs to the terminal α -carbon in the HT–HH or HH–HH triades. The results from the analysis of NMR spectra indicated that the copolymerization of TTP and DDT induces, with all probability, a wider distribution of various configurational orderings, which can be confirmed also by the UV–VIS and FT-IR spectra.

To verify the potential configurational distortions, the EPR spectra of synthesized copolymers were measured. Figs. 3 and 4 demonstrates the EPR spectrum of CP-I and CP-II copolymers. Their shape suggests that the spectrum of CP-I is composed of two signals: wide ($\Delta B_{\text{pp}} = 75 \text{ mT}$, $g = 2.030 \pm 0.004$) and narrow ($\Delta B_{\text{pp}} = 0.5 \text{ mT}$, $g = 2.0042 \pm 0.0006$). The similar shape was found for the

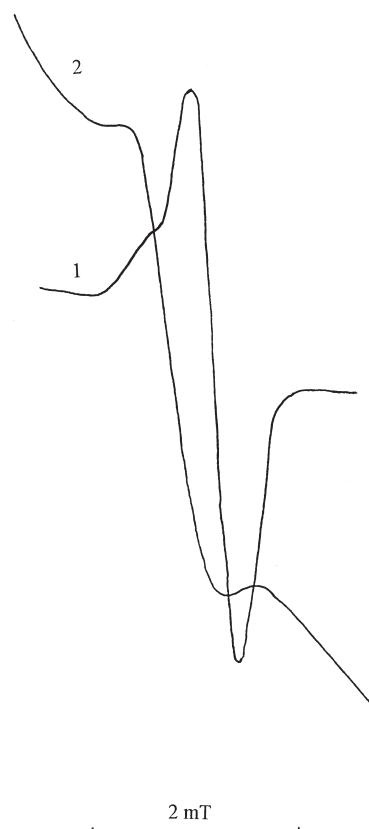


Fig. 4. EPR spectra of CP-I (1) and CP-II (2) (narrow line).

CP-II copolymer (wide signal $\Delta B_{pp} = 48$ mT, $g = 2.010 \pm 0.004$ and narrow signal $\Delta B_{pp} = 1.0$ mT, $g = 2.0060 \pm 0.0008$). The number of spins in the CP-I was 4.8×10^{20} spins g^{-1} according to the wide signal and 1.6×10^{15} spins g^{-1} according to the narrow signal. In the CP-II copolymer, the number of spins was 1.69×10^{21} spins g^{-1} according to the wide signal and 2.47×10^{15} spins g^{-1} according to the narrow signal. The shape of these signals is similar to that measured for the pure PDDT with a high amount of nonstereoregular distortions (HT:HH = 61:39%) [5]. The narrow signal belongs to localized spins in the shorter conjugated chain and the wide signal is assigned to polarons which are in an intra- and/or inter-chain interaction. The values of the number of spins were of the same order as those measured in our previous works [5,6].

4. Conclusion

The method of oxidative polymerization with iron trichloride was used for the synthesis of the copolymer of

DDT and TTP. The synthesized copolymer is easily processable and dissoluble in common organic solvents (chloroform, dichloromethane, tetrahydrofuran, and toluene). It has been found that optical copolymer properties depend on the ratio of monomers used in the reaction. The higher content of TTP creates conditions for the production of the low-band-gap polymer with an adsorption edge above 900 nm (1.38 eV). Synthesized copolymers have a high content of spins which are in a mutual interaction.

References

- [1] H.S. Nalva (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vols. 2–4, Wiley, Chichester, 1997.
- [2] J. Roncali, *Chem. Rev.* 97 (1997) 173.
- [3] M. Pomerantz, B. Chaloner-Gill, L.O. Harding, J.J. Tseng, W.J. Pomerantz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972 (1992).
- [4] J. Kastner, H. Kuzmany, D. Végh, M. Landl, L. Cuff, M. Kertesz, *Macromolecules* 28 (1995) 2922.
- [5] G. Čík, F. Šeršen, L. Dlháň, L. Szabo, J. Bartuš, *Synth. Met.* 75 (1995) 43.
- [6] F. Šeršen, G. Čík, L. Szabo, L. Dlháň, *Synth. Met.* 80 (1996) 297.

Characterization and properties of the copolymer of dipyrido-[3,2-a; 2',3'-c]-thien-[3,4-c]azine with 3-dodecylthiophene

G. Čík^{a,*}, J. Krajčovič^b, P. Veis^c, D. Végh^b, F. Šeršň^d

^aDepartment of Environmental Science, Slovak University of Technology, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

^bDepartment of Organic Chemistry, Slovak University of Technology, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

^cDepartment of Plasma Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovak Republic

^dFaculty of Natural Sciences, Institute of Chemistry, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovak Republic

Accepted 26 July 2000

Abstract

The method of chemical oxidative polymerization with FeCl_3 was used to synthesize the copolymer of dipyrido-[3,2-a; 2',3'-c]-thien-[3,4-c]azine (DPTA) and 3-dodecylthiophene (DDT). The copolymer was characterized by UV–VIS, Raman, ^1H and ^{13}C NMR and EPR spectroscopy. It has been found that the DPTA/DDT copolymer exhibits properties of the low-band-gap polymer ($E_g < 1.38$ eV, 900 nm). The product is soluble in common organic solutions (chloroform, dichloroethane, tetrahydrofuran, toluene). © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Conductive polymers; 3-Dodecylthiophene; Polythiophenes; Dipyrido-[3,2-a;2',3'-c]-thien-[3,4-c]azine; Polarons

1. Introduction

The copolymerization of alkylthiophenes with various heterocyclic and/or benzenoid aromatic monomers [1,2] allows one to obtain conductive polymers, the electrical and optical properties of which depend on the internal conjugated polymer chain structure and on the type of monomeric units. Thus, the new types of treatable and soluble conductive polymers can be synthesized with the prospect for their practical application. In our previous work [3], the synthesis and properties of the copolymer of 2,3-di(1-tridecyl)thieno[3,4-b]pyrazine (TTP) with 3-dodecylthiophene (DDT), which exhibits properties of the low-band-gap polymer and, at the same time, a good solubility in common organic solutions, were described. In this work, the properties of the new copolymer based on dipyrido-[3,2-a; 2',3'-c]-thien-[3,4-c]azine (DPTA) of the general formula and on 3-dodecylthiophene were characterized. The copolymers of this type were prepared similarly as those of TTP [3], i.e. by oxidative polymerization with FeCl_3 . In as much as the DPTA/DDT copolymer contains also the 1,10-phenanthroline-type complex-forming chromophore in the backbone, this fact can be employed for modification of

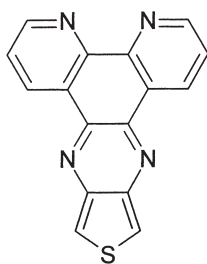
spectral properties of the conductive polymer system (Scheme 1).

2. Experimental

Synthesis of the monomer (DPTA) was published elsewhere [4]. The copolymerization of DPTA and DDT was carried out with FeCl_3 in accordance with the procedure applied in our preceding work during the synthesis of the TTP/DDT copolymer [3]. The procedure was following: 12.3 mmol of the non-aqueous FeCl_3 was dissolved in 50 ml of freshly distilled and dried out chloroform, into which the DPTA/DDT mixture in 24 ml chloroform (the molar ratio of DPTA:DDT = 1:3 or 1:1) was slowly dropwise added at room temperature. The reaction was under way for 48 h at constant stirring. After finishing the polymerization the reaction mixture was extracted four times in 30 ml of water and then dedoped three times by adding 40 ml of ammonia. The chloroform portion was three times washed out by distilled water and the copolymer precipitated into methanol. The precipitation from the chloroform solution was repeated three times. The dedoped and cleaned out copolymer was filtered off and dried out in the vacuum drier. The synthesis was performed at two different molar ratios of DPTA/DDT: 1/3 (CP-1) and 1/1 (CP-2). Both copolymers exhibited a good solubility in common organic solutions

* Corresponding author. Tel.: +421-7-59325386;
fax: +421-7-52493198.

E-mail address: cik@chtf.stuba.sk (G. Čík).



Scheme 1.

such as chloroform, dichloroethane, tetrahydrofuran and toluene. The yields represented 72 (CP-1) and 75% (CP-2), respectively. The same procedure for homopolymerization of DPTA was used, but the received product (HDPTA) was not dissolved in any known organic solution (yield was 61%). Elemental analyses (Elementary Analyzer EA 1108 CHNS-O, CARLO ERBA) of the synthesized polymers were following.

HDPTA 67.65% C, 2.11% H, 19.57% N, 11.20% S (theoretical), 66.55% C, 2.03% H, 18.92% N, 10.89% S (experimental), CP-1 69.72% C, 9.19% H, 3.14% N, 12.82% S, CP-2 67.84% C, 8.67% H, 4.09% N, 11.61% S.

The same procedure was used for the synthesis of poly(3-dodecylthiophene) (PDDT).

The UV–VIS spectra in chloroform were measured by the PU-8800 apparatus (Philips Analytical) with an accuracy of ± 0.3 nm. For the measurement, the solutions of the polymers in the concentration of 2.5×10^{-2} g l⁻¹ were prepared.

The Raman spectra were measured according to the work [5] for the pyrazine-type polythiophene. The spectra were obtained in backscattering geometry using a micro-Raman spectrometer LabRaman (Join Yvon–Dilor–Horiba). In order to distinguish between Raman and photoluminescence (PL) peaks and also to see the influence of different excitation, two lasers (HeNe at 632 nm and diode one at 782 nm) were used. The laser beam was focused onto the sample surface with a completely stigmatic optic microscope Olympus (model BX 40). As the polymer sample was very thin (only a few micrometers), the use of the objective with maximal enlargement (100 times) and the low confocal hole at the same time were inevitable. These microscope parameters enabled one to scan the Raman spectra from the spot of about 1 μ m diameter and from the surface layer less thick than 2 μ m. The Raman spectrum of the polymers was recorded from the samples prepared on the mirror polished silicon wafer as pure silicon possesses no PL spectrum in this region. The monomer sample (DPTA) was prepared in the crystals with a size of a few tens of micrometers, so the Raman spectrum could be recorded without complications. The spectrum resolution, of course, depends on the wave-number and the used laser, but generally it was less than 1 cm⁻¹. The thin films of copolymers and monomeric DPTA were formed on the silicon substrate by casting. The film thickness was measured with the Talysurf apparatus (Rank Taylor Hobson, England) based on the principle of apical

contact surface scanning. The thickness of the polymer film was within the range of 6–10 μ m.

The ¹H and ¹³C NMR spectra were measured on the FT NMR VXR-300 spectrometer (Varian) in CDCl₃. For the calculation of ¹H and ¹³C NMR spectra the ACD/NMR 1.0 program (LABS) was used. The interval of reliability of the chemical shift was 0.5 ppm.

The EPR spectra were measured by the ERS-230 apparatus (ZWG, Academy of Science, Germany) in the X-region at a microwave output of 5 mV and a modulation amplitude of 0.5 mT.

3. Results and discussion

Fig. 1b and c (Table 1) illustrates spectra of the DPTA/DDT copolymers in chloroform synthesized at various molar ratios in the reaction mixture (CP-1, DPTA/DDT = 1:3; CP-2, DPTA/DDT = 1:1). Here, for comparison, also the spectrum of the DPTA monomer (1a) and poly(3-dodecylthiophene) (PDDT, 1b) is illustrated. By comparing the spectra of both copolymers one may see that the shape of absorption curves is dependent on the ratio of monomer participating in the reaction. As for the copolymer with the ratio of DPTA/DDT = 1:3 (CP-1), it is possible to observe that, in contrast to the pure PDDT, the shift of the absorption maximum leads towards higher energies (from 442 to 422 nm). The fact that the maximum of the absorption band of the PDDT chain shifts to the higher energy suggests that the copolymerization causes diminishing of the effective conjugated length along polymer chains with its wider distribution. This is brought about by incorporation of the large DPTA into the PDDT polymer chain. The presence of DPTA monomer in the CP-1 copolymer was detectable by absorption bands having their maxima at 366.0 and 265.0 nm; in the case of the CP-2 copolymer (obtained by the copolymerization of DPTA/DDT = 1:1) these bands shifted to the values of 355.0 and 262.5 nm, respectively. The comparison with the pure monomer of DPTA showed (Table 1) that these absorption bands shifted towards the monomer ($\lambda_{\text{max}} = 368.0$ nm ($\epsilon = 25600$ l mol⁻¹ cm⁻¹ in chloroform), 284.0 nm) in the hypsochromic direction in

Table 1
UV–VIS spectra of the DPTA monomer and its copolymers with DDT (CP-1 and CP-2)^a

Substance	λ_{max} (nm)
DPTA	368.0 ($\epsilon = 25600$ l mol ⁻¹ cm ⁻¹) 306.5
PDDT(a)	442.0
CP-1	422.0 366.0 265.0
CP-2	355.0 262.5

^a Poly(3-dodecylthiophene) [7].

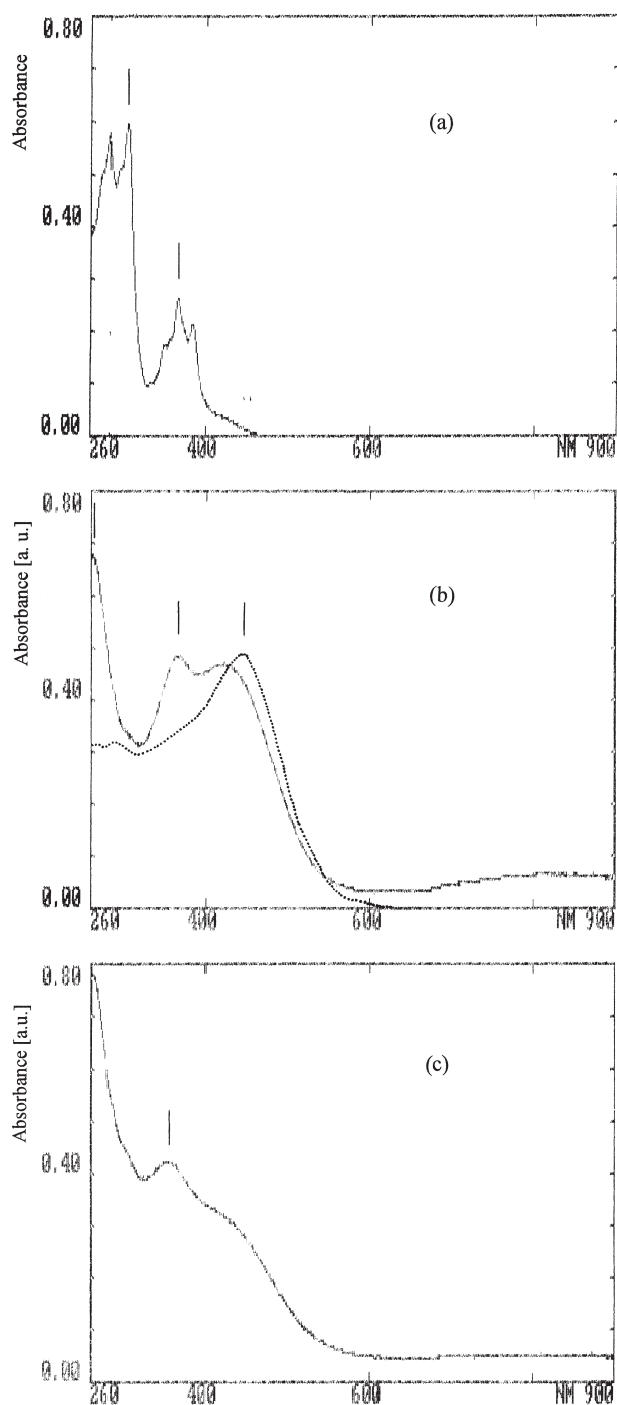


Fig. 1. UV-VIS spectra in chloroform: (a) DPTA; (b) CP-1 (—), PDDT (...); (c) CP-2.

both synthesized copolymers. On the other hand, one may observe an extended absorption above 900 nm. This fact is characteristic of the pyrazine-type low-band-gap polymers [5,6].

The ^1H and ^{13}C NMR spectra of DPTA monomer and the aromatic area of the CP-2 copolymer are illustrated in Figs. 2 and 3. Table 2 indicates calculated spectra of the DPTA monomer and of its three configuration triads (HH-HH,

Table 2

Calculated ^1H and ^{13}C NMR spectra of DPTA and its trimers with DDT^a

	^1H (ppm)	^{13}C (ppm)
	$\text{H}_{3,4} = 8.65$ $\text{H}_{11,16} = 8.88$ $\text{H}_{12,15} = 7.79$ $\text{H}_{13,14} = 8.90$	$\text{C}_{3,4} = 126.03$ $\text{C}_{1,2} = 140.95$ $\text{C}_{5,6} = 145.91$ $\text{C}_{11,16} = 136.31$ $\text{C}_{7,10} = 120.18$ $\text{C}_{12,15} = 120.75$ $\text{C}_{8,9} = 154.84$ $\text{C}_{13,14} = 150.36$
	$\text{H}_{11,16} = 8.84$ $\text{H}_{12,15} = 7.79$ $\text{H}_{13,14} = 8.89$ $\text{H}_{18} = 7.28$ $\text{H}_{19} = 6.82$ $\text{H}_{22} = 7.28$ $\text{H}_{23} = 6.82$	$\text{C}_{3,4} = 124.56$ $\text{C}_{1,2} = 134.31$ $\text{C}_{5,6} = 156.91$ $\text{C}_{11,16} = 135.08$ $\text{C}_{7,10} = 122.38$ $\text{C}_{12,15} = 120.14$ $\text{C}_{8,9} = 153.68$ $\text{C}_{13,14} = 150.72$ $\text{C}_{17,21} = 144.16$ $\text{C}_{18,22} = 120.60$ $\text{C}_{19,23} = 137.14$ $\text{C}_{20,24} = 149.78$
	$\text{H}_{11,16} = 8.86$ $\text{H}_{12,15} = 7.79$ $\text{H}_{13,14} = 8.89$ $\text{H}_{18} = 7.04$ $\text{H}_{20} = 6.70$ $\text{H}_{22} = 7.28$ $\text{H}_{23} = 6.70$	$\text{C}_{3,4} = 125.17$ $\text{C}_{1,2} = 134.14$ $\text{C}_{5,6} = 156.98$ $\text{C}_{11,16} = 135.08$ $\text{C}_{7,10} = 122.38$ $\text{C}_{12,15} = 120.14$ $\text{C}_{8,9} = 153.61$ $\text{C}_{13,14} = 150.72$ $\text{C}_{17} = 135.86$ $\text{C}_{18} = 119.92$ $\text{C}_{19} = 135.86$ $\text{C}_{20} = 126.33$ $\text{C}_{21} = 144.24$ $\text{C}_{22} = 120.60$ $\text{C}_{23} = 137.14$ $\text{C}_{24} = 149.78$
	$\text{H}_{11,16} = 8.86$ $\text{H}_{12,15} = 7.79$ $\text{H}_{13,14} = 8.89$ $\text{H}_{18,22} = 7.04$ $\text{H}_{19,23} = 7.77$	$\text{C}_{3,4} = 123.44$ $\text{C}_{1,2} = 134.96$ $\text{C}_{5,6} = 156.96$ $\text{C}_{11,16} = 135.08$ $\text{C}_{7,10} = 122.38$ $\text{C}_{12,15} = 120.14$ $\text{C}_{8,9} = 153.61$ $\text{C}_{13,14} = 150.72$ $\text{C}_{17,21} = 135.94$ $\text{C}_{18,22} = 119.92$ $\text{C}_{19,23} = 144.23$ $\text{C}_{20,24} = 126.33$

^a R = $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

HH-HT, HT-HT). On the ^1H NMR spectrum of the CP-2 copolymer it is possible to observe a wide signal in the region of 6.8 to 7.2 ppm as well as in the region of 8.6 to 9.8 ppm, both regions being assigned to aromatic hydrogens. The aromatic hydrogens of DPTA displayed signals from 7.716 to 7.758 ppm; at 8.179 and 8.298 ppm; from 9.211 to 9.231 ppm, and from 9.448 to 9.480 ppm, respectively. From the ^1H NMR spectrum of the CP-2 copolymer it follows that

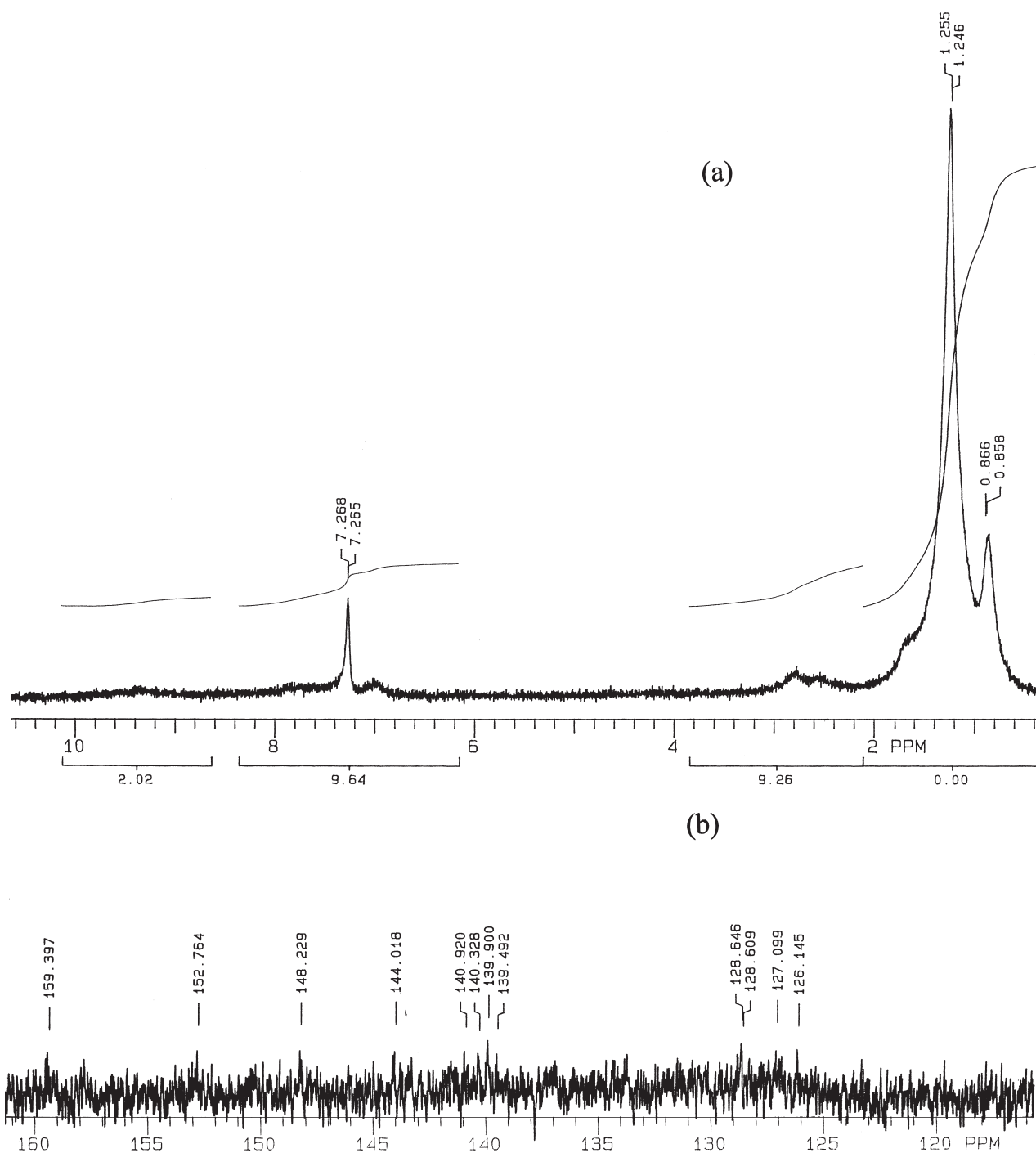


Fig. 3. (a) ^1H and (b) ^{13}C NMR spectra of the aromatic area of CP-2 in CDCl_3 .

spectra can be compared to the calculated ones (Table 2). The comparison suggests that a wide band in the region of 8.6–9.8 ppm may be assigned to aromatic hydrogens of the variously structured triades of DPTA and DDT. By comparing the measured ^{13}C NMR spectrum and the calculated spectra it is possible to find out that aromatic carbons of the thiophene monomers (DPTA and DDT) occur in the region from 119 to 156 ppm. According to simulated spectra, the signal measured at 152.764 ppm belongs to the carbon

DPTA atoms $\text{C}_{8,9}$, the signal at 159.229 ppm belongs to the carbon DPTA atoms $\text{C}_{5,6}$, and the signal at 148.229 ppm can be assigned to the carbon atom C_{24} at configurational HH-HH or HH-HT triades, respectively (Table 2). The analysis of the NMR spectra indicated that the copolymerization of DPTA and DDT induced, with all probability, a wider distribution of various configurational orderings of a random, statistical composition. This assumption can be made also on the basis of the results obtained from the

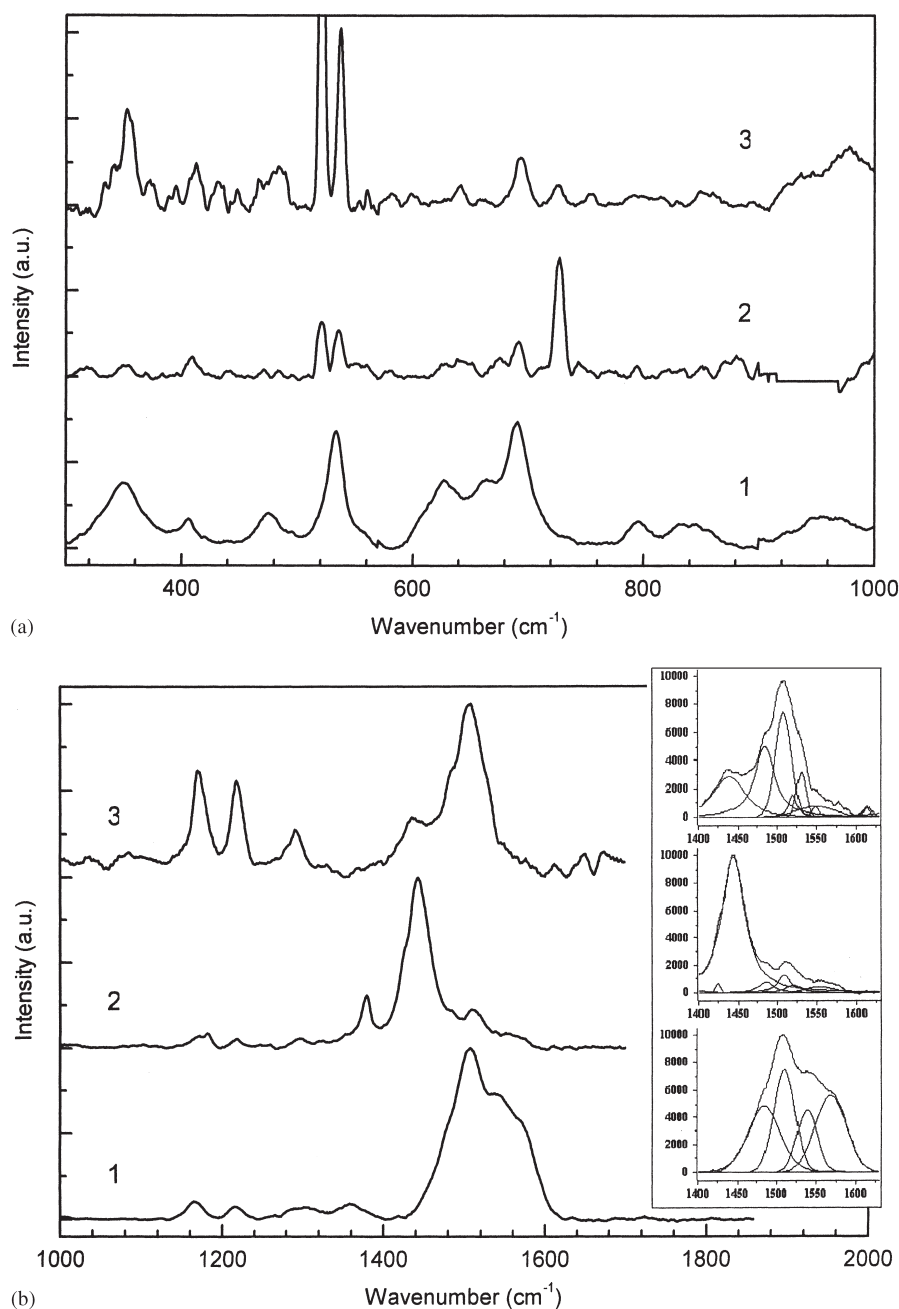


Fig. 4. Raman spectra of the CP-2 copolymer: (1) DPTA monomer ($\lambda_{\text{exc}} = 632$ nm); (2) CP-2 ($\lambda_{\text{exc}} = 632$ nm); (3) CP-2 ($\lambda_{\text{exc}} = 780$ nm).

elemental analysis of the copolymers and according to the measured UV–VIS spectra.

To verify potential configurational distortions, the Raman and EPR spectra of synthesized copolymers were measured. Fig. 4 demonstrates the Raman spectra of DPTA monomer and CP-2 copolymer. Locations of the measured bands of both substances are shown in Table 3. The DPTA spectrum was gained at the excitation wavelength of 632 nm and the CP-2 spectrum at the wavelengths of 632 and 780 nm, respectively. Band locations correspond approximately to the measured and calculated spectra for poly(3-alkylthiophenes) [8] as well as for the pyrazine-type thiophenic

homopolymers [5]. From the Raman spectra presented it follows that at the excitation energy of 632 nm the DPTA monomer yields another spectrum in comparison with CP-2 at the same excitation energy. This can be explained in such a way that band shifts as well as relative intensity values are influenced by the presence of DDT in the backbone. Furthermore, from the spectra it follows (Table 3, Fig. 4) that the visible vibrations such as C_{β} –H bend, C_{α} – C_{ext} stretch (inter-ring); C_{β} = C_{β} and $C=C$ (sym; as) stretch [8] appear, most probably due to the conjugated interconnection of DDT with DPTA. This can be confirmed by a decrease of the excitation energy (780 nm) stimulating a change in the CP-2 spectrum

Table 3
Raman spectra of the DPTA monomer, CP-2, and poly(3-octylthiophene)^a (POT) (cm⁻¹)

DPTA ^b	CP-2 ^c	CP-2 ^d	POT calculated	POT experimental	Assignment to POT ^a
1570.87	1564.79	1563.59			
1541.61	1552.48	1548.01			
1508.90	1539.92	1529.65	1511	1515	C _α =C _β (as) stretch
	1520.36	1518.51			
	1507.83	1506.79			
	1487.02	1484.93			
1478.17	1443.65	1438.23	1436	1438	C _α =C _β (sym) stretch
	1424.02		1431		
1359.67	1379.29	1387.91	1384	1385	C _β =C _β stretch
1300.90	1361.47	1367.73	1373	1375	
	1336.33	1328.92			
	1322.41	1292.23			
1259.54	1258.97	1266.44	1208	1200	C _α =C _{ext} stretch (inter-ring)
1216.74	1247.77	1218.68	1207		
	1218.64				
1166.74	1182.48	1177.85	1190	1148	C _β -H bend
	1170.32	1169.12	1160	1143	
	1144.86	1158.51			
		1086.83	1015	–	C _β -C _{subs} stretch
		1036.83	1008		
		1036.95			
963.38	878.91	976.87			
856.68	851.01	862.34			
845.03	826.86	851.01			
832.02		828.60			
795.73		812.79			
662.19	794.12	801.01	732	748	C-S-C def.
627.27	744.09	791.05	415		
	727.34	771.15	716	724	C-S-C def.
	711.09	754.15	589		
	691.94	725.85			
	675.53	693.99			
	643.84	680.88			
		660.58			
		640.97			
		629.94			
533.08	552.33	537.39	562	–	X-sensitive (combinations translation-rotation)
475.57	535.35	520.99	491		
415.03	520.71	481.62	386		
349.28	440.70	411.39	278		
	408.63	353.23			
	350.88				
	316.96				

^a Drawn from [8].

^b λ_{exc} = 632 nm.

^c λ_{exc} = 632 nm.

^d λ_{exc} = 780 nm.

versus the spectrum obtained at the excitation energy of 632 nm (strengthening of X-sensitive trans-rot. def. at ca 537 cm⁻¹, strengthening of C_β-H bend and C_α-C_{ext} stretch at ca 1170 to 1180 cm⁻¹ and 1214 to 1218 cm; weakening of C_α=C_β stretch (sym) at ca 1443 cm⁻¹ and strengthening of C=C stretch (as) at ca 1507 cm⁻¹). Such an effect can be ascribed to the activation of “longer” conjugated fragments

taking place during the excitation induced by a lower energy and, in the particular case, being represented by a DPTA molecule connected through a conjugation with a DDT molecule. This can be confirmed by the fact that the DPTA activated by the energy of 632 nm gives the relative intensity values for the main absorption bands (aromatic region) which are similar to CP-2 excited by the energy of

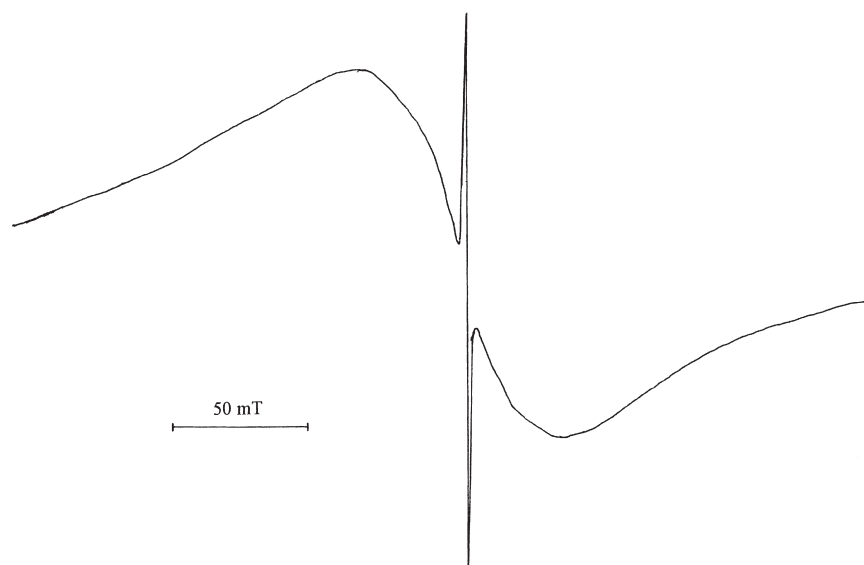


Fig. 5. EPR spectrum of CP-2 in the solid phase.

780 nm (Fig. 4). In support of this idea it is possible to claim that the excitation initiated by a lower energy ($\lambda = 780$ nm) causes a shift of maxima in the direction of smaller wavenumbers within the whole aromatic system (1400 – 1600 cm^{-1}). The comparable conclusions were drawn by authors of the work [5] who proved that pyrazine thiophenic homopolymers in the basic undoped state assumed the quinoid form (greater effective conjugation length), meanwhile in the doped state they passed into the benzoid form. Thus, a change in the ratio of intensities of the principle absorption bands (aromatic region) was observed when the band intensity was increased at 1520 cm^{-1} and decreased at 1560 cm^{-1} due to the lower energy excitation of quinoid parts of the polymer chain (greater conjugation length) when using lower energies.

Fig. 5 indicates the EPR spectrum of CP-2 in the solid phase. The shape of this spectrum suggests that it is composed of two signals: wide ($\Delta B_{pp} = 72$ mT; $g = 2.00 \pm 0.004$) and narrow ($\Delta B_{pp} = 0.75$ mT; $g = 2.002 \pm 0.0002$). Almost the identical shape was registered in the case of CP-1 (wide signal $\Delta B_{pp} = 75$ mT; $g = 2.00 \pm 0.004$ and the narrow signal $\Delta B_{pp} = 0.70$ mT; $g = 2.0054 \pm 0.00008$). The number of spins for CP-2 calculated from the wide signal represented 1.1×10^{19} spin g^{-1} and from the narrow signal 1.5×10^{17} spin g^{-1} . As regards CP-1, the number of spins calculated from the wide signal was 3.3×10^{19} spin g^{-1} and from the narrow signal 1.0×10^{17} spin g^{-1} . The spectra presented showed that the shape of signals was similar to that measured by us for the PDDT homopolymer with a high content of stereoregular defects (HT:HH $\sim$ 61:39%) [9] as well as for the DDT/TTP copolymer [3]. The narrow signal belongs to spins localized along shorter conjugated polymer chains and the wide signal may be assigned to polarons which are in the intra- and/or inter-chain interaction. The number of spins represented approximately such an order of

values as in works [3,9]. By comparing the measured spins for CP-2 with those for CP-1, it is possible to ascertain that in the former case the higher number of spins was calculated from the narrow signal, whereas in the latter case the higher number of spins being assigned to inter- and/or intrachain-interacting polarons was calculated from the wide signal. This can be explained by the fact that in the case of CP-1 the large DPTA monomer contained in the copolymer brings about a considerable (co)planarity distortion of “poly(3-dodecylthiophene)” subchains, which leads, most probably, to the rise of inter-chain interactions of the polymer DDT fragments. From the calculated number of spins, it follows that if the higher amount of DDT is engaged in the reaction (with regard to the amount of DPTA), the higher number of spins “passes” into the mutual interaction (the number of interchain-interacting spins according to the wide signal is the 3.3 times higher for CP-1 than for CP-2). Considering this fact it is possible to assume that it is polarons situated on the “poly(3-dodecylthiophene)” (PDDT) which enter the intra- and/or interchain interaction.

4. Conclusion

The method of oxidative polymerization with iron trichloride was used to synthesize the copolymer of 3-dodecylthiophene and dipyrrodo-[3,2-a; 2',3'-c]-thien-[3,4-c]azine (DPTA). This copolymer was characterized by UV-VIS, ^1H and ^{13}C NMR, Raman and EPR spectroscopy. It has been found that optical copolymer properties depend on the ratio of monomers applied in the synthesis. The presence of DPTA in the reaction mixture creates conditions for the generation of the low-band-gap polymer ($E_g < 1.38$ eV; 900 nm). The presence of 1,10-phenanthroline chromophore in the DPTA structure allows one to modify optical

properties in the polymer system. Synthesized copolymers are soluble in common organic solutions (chloroform, dichloroethane, tetrahydrofuran, toluene) and have a high content of spins which are in the mutual interaction.

Acknowledgements

This work has been supported by the Ministry of Education in the Slovak Republic (Grant No. 1/5219/98).

References

- [1] H.S. Nalva (Ed.), Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 2–4, Wiley, Chichester, 1997.
- [2] T.A. Skotheim, R.L. Elsembaumer, J.R. Reynolds (Eds.), Handbook of Conducting Polymers, 2nd Edition, Marcel Dekker, INC., New York, 1998.
- [3] J. Krajčovič, G. Čík, D. Végh, F. Šeršeň, Synth. Met. 105 (1999) 79.
- [4] D. Végh, M. Landl, H. Kuzmany, J. Kastner, P. Zálupský, G. Čík, Symposium on Heterocyclic Compounds: Synthesis, Structure, and Biological Activity, Hradec Králové, Czech Republic, June 28–July 1 1995, p. 129.
- [5] J. Kastner, H. Kuzmany, D. Végh, M. Landl, L. Cuff, M. Kertezs, Macromolecules 28 (1995) 2922.
- [6] M. Pomerantz, B. Chalonel-Gill, L.O. Harding, J.J. Tseng, W.J. Pomerantz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972 (1992).
- [7] R.D. McCullough, R.D. Lowe, M. Jayaraman, D.L. Anderson, J. Org. Chem. 58 (1993) 904.
- [8] G. Loran, J.Y. Mevellec, J.P. Buisson, S. Lefrant, Synth. Met. 55/57 (1993) 587.
- [9] G. Čík, F. Šeršeň, L. Dlháň, L. Szabo, J. Bartuš, Synth. Met. 75 (1995) 43.

Non-linear optical properties of new bridged bis-thienyls

I. Pyrazine-based bridges: theory, synthesis and spectra

Vladimír Lukeš^{a,*}, Martin Breza^b, Daniel Végh^c, Pavol Hrdlovič^d,
Jozef Krajčovič^c, Viliam Laurinc^a

^aDepartment of Chemical Physics, Slovak University of Technology, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava, Slovak Republic

^bDepartment of Physical Chemistry, Slovak University of Technology, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava, Slovak Republic

^cDepartment of Organic Chemistry, Slovak University of Technology, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava, Slovak Republic

^dPolymer Institute, Slovak Academy of Science, Dúbravská cesta 9, SK-842 36 Bratislava, Slovak Republic

Accepted 8 March 2001

Abstract

The conformational analysis of 2,3-bis(2'-thienyl)pyrazine (A), 2,3-dicyano-5,6-bis(2'-thienyl)pyrazine (B), 2,3-difluoro-5,6-bis(2'-thienyl)pyrazine (C), 2,3-bis(2'-thienyl)furo[3,4-b]pyrazine (D), 2,3-bis(2'-thienyl)pyrrolo[3,4-b]pyrazine (E), 2,3-bis(2'-thienyl)thieno[3,4-b]pyrazine (F), 2,3-bis(2'-thienyl)quinoxaline (G), 2,3-bis(2'-thienyl)pyrido[3,4-b]pyrazine (H) and 2,3-bis(2'-thienyl)pyrido[2,3-b]pyrazine (I) is elaborated using semiempirical Austin Model 1 (AM1) method. The electron absorption spectra for stable conformers are calculated by ZINDO/S method. The influence of the bridge variations on the electronic polarisability and second hyperpolarisability is investigated using the time-dependent Hartree–Fock method in AM1 approach. The synthesis and spectral measurements of the most promising B, F, G and I compounds are presented. Our results indicate that the G and I ones seem to be suitable candidates for the subsequent preparation of the electro-optical materials. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Bis(2'-thienyl)pyrazine derivatives; Synthesis; Polarizability; Second-order hyperpolarizability; Electron absorption and luminescence spectra

1. Introduction

Materials with optimal optical non-linearities and spectral properties are required in the development of high-level technologies like telecommunication, optical and computing systems. Organic materials are of particular interest due to their high structural variability, low dielectric constants, fast non-linear optical response and high off-resonance non-linear susceptibilities [1–7].

Non-linear optical (NLO) effects are generally described within the electric dipole approximation [1,2]. Explicitly, in frequency domain (ω), the vector elements of dipole moment of molecule μ_i , determining molecular optical polarisation, are expressed as follows

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l \quad (1)$$

where $\mu_i^{(0)}$ denotes the vector elements of the static permanent dipole moment, $E_{j(kl)}$ represents the external electric

field of frequency $\omega_{j(kl)}$ and α , β , γ are tensors that correspond to the polarizability, first- and second-order hyperpolarisabilities, respectively (the indices i, j, k and l run over x, y and z axis, respectively). The measurable analogues of the hyperpolarisabilities in real systems (e.g. in bulk materials) are the susceptibilities [1,2]. The understanding of the relation between optical properties and molecular structure is the key tool for a rational design of new electronic fabrics. During recent years, poly- and oligo-thiophene derivatives, formerly known for their biological importance and as highly ordered molecular assemblies, have been the subject of numerous theoretical and experimental investigations as electronic semiconductors and non-linear optical materials [8–14]. As known for many years, their first-order hyperpolarisabilities are small and so the second-order ones are of high interest. The ability to tailor the structure of conjugated polythiophenes allows the rational synthesis of conductive and electroactive oligomers as well as polymers with a broad range of electronic properties.

Among suggested synthetic strategies for the material property optimisation, one involves usually the alternation of acceptor and donor substituents in the conjugated chain

* Corresponding author. Fax: +421-7-524-93-198.
E-mail address: lukes@chelin.chtf.stuba.sk (V. Lukeš).

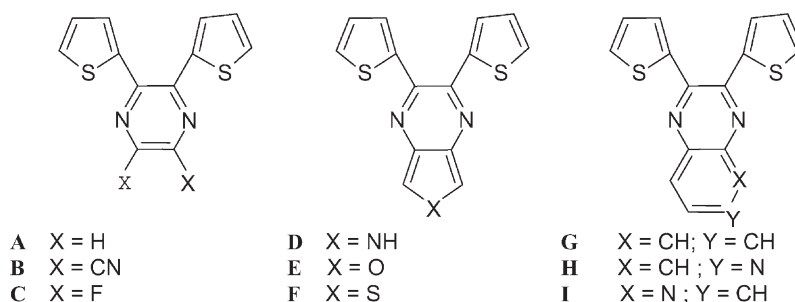


Fig. 1. Structure of the compounds under study.

and/or chain lengths variations. On the other hand, the variation of bridges between two (or more) well working chromophores might represent the perspective alternative way that has been outside the standard approaches in the past years [4]. These bridges should be conjugated systems, which is the fundamental condition for good electron transfer within the whole molecule. In addition, the steric interactions can be used to control the extent of conjugation.

Following this approach, we will focus our attention to the molecules that are constituted of two thiophene units joined (in α -positions) by pyrazine bridge or its analogue properly designed to modulate the electronic and optical properties of the whole system (see Fig. 1).

The aim of our study is to propose the compounds suitable for the subsequent application in optical material research. Our treatment consists of several steps. At first, it is necessary to investigate how various conformations of selected molecules with π -electron system are related to their electron absorption spectra and how the specific variations in molecular design within the pyrazine bridge can modify the off-resonant linear (polarisability, α) and non-linear optical (second-order hyperpolarisability, γ) response. Based on these results, the promising compounds with high polarisability and hyperpolarisability components will be synthesised. Their measured optical properties will be subsequently compared with our theoretical predictions. The most perspective materials might be the suitable candidates for the consecutive development of more complex systems (such as oligomers and polymers).

2. Methods and materials

2.1. Quantum-chemical methods

The geometries of individual conformers have been optimised (at the Hartree–Fock level) using the standard semi-empirical Austin Model 1 (AM1) method [15] of the Hyperchem package [16] (energy cut-off 10^{-5} kcal mol $^{-1}$, final RMS energy gradient under 0.01 kcal mol $^{-1}$ Ang $^{-1}$). Their electron absorption spectra have been calculated using the semiempirical ZINDO/S method (modified INDO method parametrised to reproduce UV/visible spectroscopic

data) with single electron configuration interaction within 10 occupied and 10 lowest unoccupied molecular orbitals. Polarisabilities, α , and second-order hyperpolarisabilities, γ , of the above-mentioned stable conformers are evaluated using the AM1 method within the time-dependent Hartree–Fock (TDHF) approach [17] (MOPAC 7.0 program package [18,19]). The calculated components of the (hyper)-polarisability tensors will be presented in the form of the orientationally averaged quantities. The mean values of polarisability are obtained from its components as

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2)$$

The averaged second-order hyperpolarisabilities $\langle \gamma \rangle$ were obtained as

$$\langle \gamma \rangle = \frac{[\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})]}{5} \quad (3)$$

where γ_{ijkl} are the tensor components calculated for the THG technique (see e.g. [1,2]).

The β hyperpolarisability is not calculated because its values for the studied compounds are so small that the AM1 scheme could be wrong.

2.2. Instrumentation for optical experiments

UV/VIS absorption spectra were recorded on a M-40 spectrophotometer (C. Zeiss, Jena, FRG). Emission spectra were recorded on a Perkin-Elmer MPF-4 spectrofluorimeter (Norfolk, Conn., USA), which was connected through an interface and an A/D converter to a microcomputer for data collection processing [20]. Emission of solutions was measured in 1 cm cuvettes using a right-angle arrangement.

Fluorescence lifetime measurements were performed on a LIF 200 (Lasertechnik Ltd., Berlin, FRG), which operates as a stroboscope. The excitation source was a nitrogen laser ($\lambda = 337$ nm) and emission was selected by cut-off filters. The output signal was digitalised and transferred to a microcomputer [21]. Since the lifetime is short, deconvolution of instrument function from measured decay was needed. Simple phase plane method assuming a monoexponential decay was used [22,23]. The standard deviation $G^{1/2} = \Sigma((I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}})^2/n)^{1/2}$, where I_{exp} and I_{calc} are experimental and calculated intensities of emission, respectively,

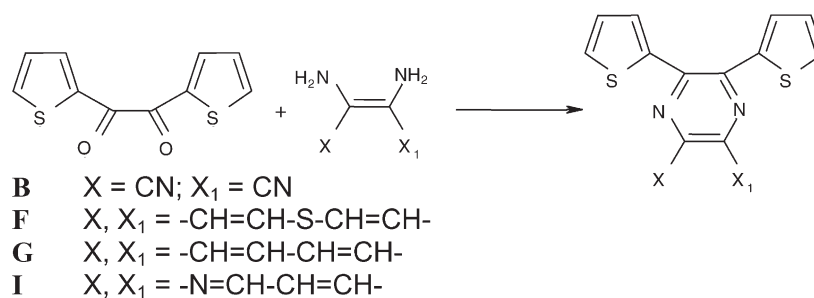


Fig. 2. Synthesis scheme of selected compounds.

was used to judge the quality of the fit. Monoexponential decays were assumed for $G^{1/2} < 5\%$. All measurements were done at the room temperature (298 K).

2.3. Preparation

Compounds B, F, G and I (see Fig. 1) have been prepared by condensation of 2,2'-thienyl (mp 81–82°C) [24] with *o*-diamines as diaminomaleonitrile (Aldrich, mp 178–179°C); 1,2-phenylenediamine (Aldrich, mp 103–105°C); 2,3-diaminopyridine (Aldrich, mp 114–116°C) and 3,4-diaminothiophene (Acrôs, mp 96–97°C) in absolute ethanol by the scheme depicted in Fig. 2. The crude product was obtained by precipitation and purified by crystallisation or chromatographed on silica gel (Merck 60). All of the reagents used are commercially available and were used without further purification. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded at 300 MHz on Varian VXR-300 NMR spectrometer, with chemical shifts referenced to TMS and to solvent residues (DMSO- d_6) and coupling constants calculated in Hertz. Mass spectra (EI) were measured with a GC/MS 25 RFA instrument (Kratos, Analytical, Manchester), equipped with a direct inlet system at a ionising electron energy 70 eV, trap current 100 mA at temperature of the ion source 200°C. IR spectra were measured on spectrometer PU 9800 FTIR, KBr.

2.3.1. B: 2,3-Dicyano-5,6-bis(2'-thienyl)pyrazine

Melting point (mp): 180–182°C (ethanol), 87% yield.

Analytical calculations for $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2$ (294.23): C, 57.12; H, 2.05; S, 21.79. Found: C, 56.91; H, 1.94; S, 21.51.

Mass ($M^{\bullet+}$ 294, 90%): 261, 250, 249, 111, 110, 109 (100%), 93, 82, 70, 69, 64, 58, 45.

^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, ppm): 7.63 (dd, 2H, H-3,3', $J_{3,4} = 3.7$ Hz, $J_{3,5} = 0.8$ Hz), 7.66 (dd, 2H, H-5,5', $J_{5,4} = 4.1$ Hz, $J_{5,3} = 0.8$ Hz), 7.14 (t, 2H, H-4,4', $J_{4,5} = 4.1$ Hz, $J_{4,3} = 3.7$ Hz).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): 147.9, 137.9, 133.1, 131.4, 128.5, 128.1, 113.0.

IR (KBr; ν/cm^{-1}): 3100 (CH), 2239 (CN), 1527 (C=N), 1502 (C=C).

2.3.2. F: 2,3-Bis-(2'-thienyl)thieno[3,4-*b*]pyrazine

Melting point: 183–185°C, 70% yield.

Analytical calculation for $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_3$ (300.41): C, 55.97; H, 2.68; S, 32.02. Found: C, 55.54; H, 2.57; S, 31.78.

Mass ($M^{\bullet+}$ 300, 80%): 267, 255, 217, 191, 150, 128, 111, 82 (100%), 71, 69, 64, 57, 45, 39.

^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, ppm): 8.33 (s, 2H, H-2,5), 7.77 (dd, 2H, H-5,5', $J_{5,4} = 5.2$ Hz, $J_{5,3} = 1.2$ Hz), 7.09 (dd, 2H, H-3,3', $J_{3,4} = 3.7$ Hz, $J_{3,5} = 1.2$ Hz), 7.06 (dd, 2H, H-4,4', $J_{4,5} = 5.1$ Hz, $J_{4,3} = 3.7$ Hz).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, ppm): 145.79, 141.24, 140.06, 129.79, 129.62, 127.67, 118.54.

2.3.3. G: 2,3-Bis-(2'-thienyl)quinoxaline

Melting point: 143–145°C (ethanol) [24–26], 89% yield.

^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, ppm): 8.0 (m, 2H, H- C_6H_4 , $J = 8.8$ Hz, $J = 1.4$ Hz), 7.79 (m, 2H, H- C_6H_4 , $J = 8.8$ Hz, $J = 6.6$ Hz), 7.75 (dd, 2H, H-5,5', $J_{5,4} = 5.2$ Hz, $J_{5,3} = 1.2$ Hz), 7.17 (dd, 2H, H-3,3', $J_{3,4} = 3.7$ Hz, $J_{3,5} = 1.2$ Hz), 7.06 (dd, 2H, H-4,4', $J_{4,5} = 5.1$ Hz, $J_{4,3} = 3.7$ Hz).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): 146.1, 140.8, 139.8, 130.6, 129.8, 129.4, 128.4, 127.8.

2.3.4. I: 2,3-Bis-(2'-thienyl)pyrido[2,3-*b*]pyrazine

Melting point: 124–125°C, 75% yield.

Analytical calculation for $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$ (295.02): C, 60.99; H, 3.07; S, 21.71. Found: C, 60.79; H, 3.01; S, 21.51.

Mass ($M^{\bullet+}$ 295, 20%): 221, 185, 186, 111 (100%), 83, 71, 57, 45, 39.

^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, ppm): 9.08 (m, 1H), 8.44 (m, 2H), 7.80 (dd, 2H, H-5,5'), 7.29 (dd, 2H, H-4,4'), 7.11 (dd, 2H, H-3,3').

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, ppm): 154.6, 148.6, 148.4, 146.9, 140.6, 140.1, 137.3, 135.1, 131.0, 130.3, 130.1, 129.9, 127.9, 127.8, 125.9.

3. Results and discussion

3.1. Quantum-chemical results

Optimal geometries of isolated molecules containing several conjugated aromatic rings may be understood as the result of a delicate balance between two dominant forces. The first one originates in π -electron structure and forces the

individual aromatic rings to co-planarity (i.e. to common nodal plane). The latter one is caused by mutual repulsion of atomic nuclei or σ -electron densities and has (usually) opposite consequences. According to our experience, AM1 describes their balance best of all semiempirical methods of quantum chemistry and is comparable with *ab initio* treatments using medium basis sets with polarisation functions.

The conformations of 2,3-bis(2'-thienyl)-pyrazine and their derivatives may be described by (S–C)_{thiophene}–(C–N)_{pyrazine} dihedral angles (δ_1 and δ_2 , see Table 1). We present only the isomers that are not interconnected by the bridge mirror planes (i.e. only mutual signs of δ_1 and δ_2 are important, their order is important in H and I systems only) and differ over 5° in the thiophene ring torsion (due to numerical accuracy reasons). Their bridge aromaticity varies with the size of the aromatic system (A < D, E, F, G, H), with the substituents influencing its π -electron density (B–A–C) and with the quality of heteroatoms in the molecule (D–E–F and G–H, I) as well as with their position (H–I). As a consequence, a different number of stable conformers is obtained by AM1 conformational analysis of individual molecules (despite lower symmetry of pyrido–pyrazine bridges, see Table 1). Only some molecules may have stable planar conformers (G, H and I). The common feature of molecules studied is the existence of the most stable conformer (with the lowest H_f value) at dihedral angles near 122° and -157° (with the accuracy better than 4° which may be explained by above-mentioned numerical reasons).

The aromaticity of individual conformers may be measured by their lowest π – π^* transition energy or corresponding maximal wavelength $\lambda_{\max}$ (see Table 1). Unfortunately, various molecular sizes and bridges allow its use for individual conformers of the same molecule only. This indicates the need to find one-dimensional geometric parameter based on thiophene rings torsions in our systems. Their projections to the pyrazine bridge plane are proportional to the cosines of above-mentioned dihedral angles and correspond to two-dimensional vector. The “planarity” P may be defined as the a -multiple of its absolute value

$$P = a(\cos^2 \delta_1 + \cos^2 \delta_2)^{0.5} \quad (4)$$

where $a = +1$ and -1 correspond to the antiparallel (equal cosines signs) and parallel (opposite cosines signs) of both thiophenes projections to the pyrazine bridge plane, respectively. The suitability of this parameter for some optical properties will be discussed later.

It is well known fact (see e.g. [27]) that the planarity of the molecule should support its NLO response as well as the luminescence properties like the lifetime and quantum yields. Non-planar systems have smaller π – π overlaps and consequently a reduced conjugation length, i.e. lower absorption maximum. This might be demonstrated on substituted and unsubstituted bithiophene (2T) and terthiophene (3T). The $\lambda_{\max}$ of 2T is 303 nm [28] (in ethanol), of 3T is 353 nm etc. (in *n*-decane) [30]. The observed blue shifts for

3,3'-didecyl-2,2'-bithiophene (280 = nm in *n*-hexane [29]) and for 3',4'-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophene ($\lambda_{\max} = 334$ nm in *n*-decane [30]) indicates a less planar conformation. From application point of view, it is suitable to shift this value to the visible region (e.g. to obtain light emitting devices of controlled colour [31,32]). As was mentioned, this may be achieved by the chain lengthening but at the expense of the structure and composition control (mixture of several by-products). Thus, it is advantageous to find the basic monomer unit with the $\lambda_{\max}$ shifted to visible region to prepare the oligomer with the minimal number of building units.

According to our results, the ZINDO/S calculated values of $\lambda_{\max}$ of the most stable conformers of our compounds are between 364 and 389 nm (see Table 1). For comparison, $\lambda_{\max}$ calculated by the ZINDO/S for AM1 optimised all-trans geometries of 2T and 3T (interring torsion angle $\Theta = 150^\circ$) are 330 and 370 nm, respectively [33].

Here, it must be mentioned that $\lambda_{\max}$ values measured in real systems are shifted to higher values due to environment polarity as well as due to more planar structures of stable conformers. However, the trends calculated for a series of similar compounds in vacuo are usually preserved also in real systems. The data in Table 1 allow to decide qualitatively how the variations of the bridge aromaticity influence the $\lambda_{\max}$ position.

The simple pyrazine bridge (compound A) exhibits the lowest $\lambda_{\max}$. Introducing CN (compound B) or F (compound C) shifts its value to more than 20 nm higher values. The size increase of the bridge, in general, shifts $\lambda_{\max}$ to higher values but not without exceptions (e.g. E molecules containing condensed furane ring). From the point of view of $\lambda_{\max}$, the co-condensation with pyrrole (compound D) is more advantageous than with thiophene (compound F) and the furane (compound E) seems to be the least advantageous. For this purpose, the six-membered rings (compounds G, H and I) are even more advantageous. The differences between G and H, I are very small (ca. 10 nm).

The synthesis of new optical materials for technological applications requires also a good physical intuition about the mechanism that control the molecular optical response to an external field. The many-electron wave functions contain too complex information and, thus, it is unlikely to provide physical insight into the structure–function relationship. The calculated microscopic linear and non-linear quantities offer a reasonable compromise. Fig. 3 shows the averaged static α values calculated for the individual conformers of selected molecules. As can be seen from Fig. 3a, the inclusion of the pure pyrazine bridge between the separate thiophene rings leads to the $\langle \alpha \rangle$ values of about 130–170 au. The substitution of electron-donor CN groups to the pyrazine ring (compound B) leads to ca. 30% increase of this value. On the other side, the electron-acceptor fluorine atoms (compound C) have the minimal affects. The condensation of the aromatic five- and six-membered rings to the pyrazine one affects the polarizability similarly like in the case of compound B (see Fig. 3b

Table 1
Description and selected properties of the stable conformers of the systems under study

Model	δ_1^a (degree)	δ_2^a (degree)	H_f^b (kcal/mol)	$\lambda_{\max}$ (nm)	f^c	Planarity	Dipole moment (D)
A1	−61	−162	111.2	376	0.3	−1.068	1.13
A2	99	−37	112.0	324	0.5	−0.814	0.97
A3	−93	−92	113.0	285	0.2	0.063	0.41
A4	125	−156	109.0	360	0.5	1.079	1.09
A5	−38	−38	111.7	354	0.8	1.114	0.15
A6	157	155	110.3	350	0.5	1.292	0.99
B1	−60	−165	186.8	413	0.3	−1.088	6.73
B2	35	−100	187.8	384	0.5	−0.837	6.29
B3	126	−159	184.7	386	0.7	1.103	6.90
B4	−36	−36	187.4	419	0.5	1.144	6.10
C1	−63	−163	34.4	398	0.3	−1.059	3.96
C2	36	−100	35.1	374	0.4	−0.827	3.61
C3	−156	124	32.2	381	0.5	1.071	4.09
C4	−37	−37	34.9	412	0.4	1.129	3.31
D1	161	65	151.9	406	0.2	−1.036	2.82
D2	−45	98	152.3	371	0.4	−0.721	2.98
D3	−48	−48	152.4	401	0.5	0.946	2.91
D4	−154	119	149.9	374	0.2	1.021	2.61
D5	152	152	151.4	407	0.4	1.249	2.17
E1	162	65	119.6	417	0.1	−1.041	1.58
E2	−45	98	120.1	414	0.1	−0.721	1.12
E3	−46	−46	120.1	403	0.5	0.982	0.67
E4	−155	118	117.7	354	0.6	1.021	1.54
F1	162	64	141.1	390	0.1	−1.047	1.45
F2	−44	98	141.6	412	0.1	−0.733	1.50
F3	−45	−45	141.6	417	0.1	1.000	1.26
F4	−155	120	139.1	364	0.7	1.035	1.20
F5	−152	−152	140.4	415	0.4	1.249	0.90
G1	180	0	147.3	371	0.7	−1.414	0.80
G2	−164	−61	133.8	375	0.2	−1.077	1.20
G3	−98	44	134.4	345	0.6	−0.733	0.90
G4	−91	−88	134.3	374	0.7	−0.039	0.07
G5	122	−156	131.7	380	0.7	1.056	1.07
G6	−41	−41	134.3	406	0.6	1.067	0.06
G7	154	154	132.9	402	0.6	1.271	0.90
G8	0	0	153.1	368	0.7	1.414	0.90
G9	180	180	138.3	373	0.8	1.414	0.91
H1	180	0	157.4	399	0.7	−1.414	2.96
H2	0	180	157.4	397	0.7	−1.414	2.46
H3	−62	−165	143.7	413	0.2	−1.074	2.97
H4	−163	62	143.9	404	0.2	−1.065	3.46
H5	−99	40	144.5	375	0.5	−0.782	2.96
H6	41	−100	144.6	378	0.5	−0.774	2.68
H7	41	42	144.4	410	0.6	1.059	2.64
H8	−157	122	141.9	380	0.6	1.062	1.59
H9	122	−157	141.7	375	0.7	1.062	2.92
H10	0	0	163.3	401	0.5	1.414	1.78
H11	180	180	148.3	399	0.7	1.414	3.48
I1	180	0	164.3	384	0.8	−1.414	2.73
I2	0	180	164.1	385	0.8	−1.414	1.09
I3	−61	−164	150.7	411	0.4	−1.077	1.36
I4	−164	−63	150.7	412	0.4	−1.063	3.08
I5	39	−100	151.3	355	0.7	−0.796	1.76
I6	−98	41	151.5	384	0.6	−0.767	2.63
I7	−157	122	148.7	388	0.8	1.062	2.92
I8	122	−157	148.7	389	0.8	1.062	1.59
I9	39	42	151.2	386	0.8	1.075	1.97
I10	154	154	149.8	410	0.7	1.271	2.31
I11	0	0	170.0	381	0.8	1.414	1.95
I12	180	180	155.2	385	0.9	1.414	2.28

^a (S–C)_{thiophene} – (C–N)_{pyrazine} dihedral angle. For H and I, δ_1 belongs to the thiophene on the bridge side with more nitrogen atoms.

^b Heat of formation.

^c Oscillator strength.

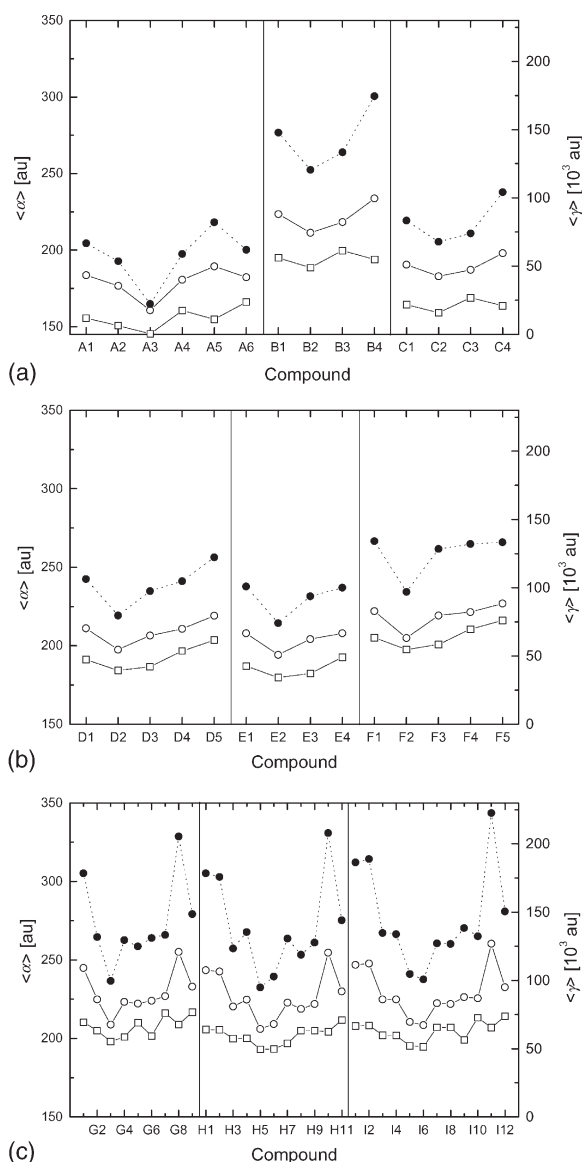


Fig. 3. The dependence of $\langle\alpha\rangle$ and $\langle\gamma\rangle$ on the conformation for: (a) A, B, C; (b) D, E, F; (c) G, H, I compounds. The squares stand for $\langle\alpha\rangle$ and circles for $\langle\gamma\rangle$ values. The open symbols correspond to the static ($\hbar\omega = 0.00$ eV) and the solid symbols to the dynamic ($\hbar\omega = 0.65$ eV) values.

and c). In all cases, the presented conformers exhibit the uniform dependence of $\langle\alpha\rangle$ on the torsional angles. The values for perpendicular geometries are smaller than for the planar structures. The origin of this fact might be explained by the natural reduction of the aromaticity caused by the mutual rings torsion (decrease of individual π chromophores interaction with the deviation from the common nodal plane).

The large α values are associated, in general, with even larger γ ones. Therefore, the results for the electronic averaged second-order hyperpolarisabilities $\langle\gamma\rangle$, calculated for the third harmonic generation (THG) experiment, are mostly qualitatively similar to $\langle\alpha\rangle$ (see right axis of Fig. 3). The values obtained for more perpendicular geometries are

lower than the values calculated in planar arrangements. All magnitudes are positive which indicates the self-focusing behaviours of studied materials [1,2].

The resulting effect of the connecting bridges on the above discussed electro-optical quantities might be estimated from the comparison with the small unsubstituted oligothiophenes. The AM1 polarisabilities obtained for all-trans optimised structures (at $\Theta = 150^\circ$) of the bithiophene, terthiophene and quaterthiophene are 108.1, 177.6 and 254.6 au [33], respectively. Indeed, these calculated values correspond to 70–80% of the experimental static polarisabilities [34]. The AM1/TDHF hyperpolarisabilities obtained for the same structures of the bithiophene, terthiophene and quaterthiophene are 36 (10^3 au), 179 (10^3 au) and 464 (10^3 au) [33], respectively. From these comparison, it is clear that the studied compounds quantitatively offer the α and γ values corresponding to three or four connected thiophene rings.

Our results are till now represented only by the static ($\hbar\omega \rightarrow 0.0$ eV) optical quantities. To get also the picture about the effect of dispersion, we have already elaborated the frequency-dependent calculations of the second-order hyperpolarisabilities. The dynamic off-resonance values of $\langle\gamma\rangle$ obtained for the electric field frequency 0.65 eV (1907 nm) are depicted by the solid symbols in Fig. 4. One can see that the planar arrangements reveal the greater

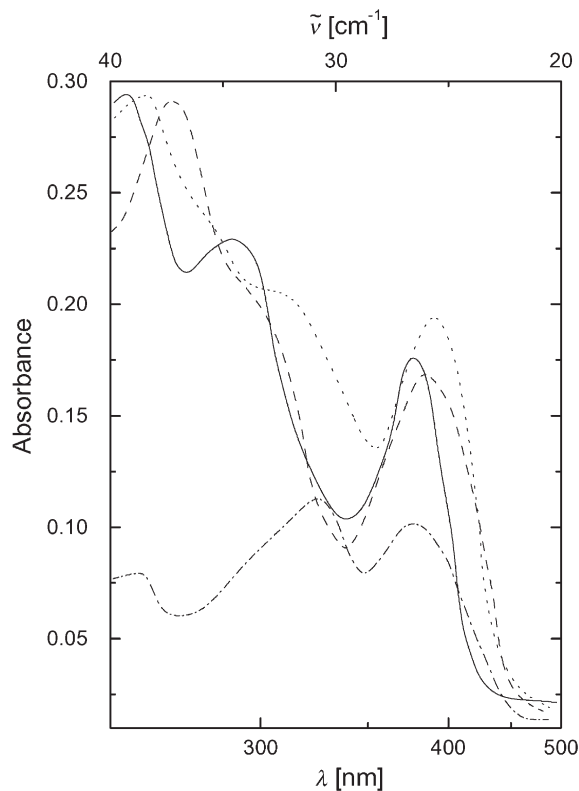


Fig. 4. Electron absorption spectra of B (· · ·), F (---), G (—) and I (· · ·) probes dissolved in methanol ($c = 10^{-5}$ mol dm $^{-3}$, room temperature).

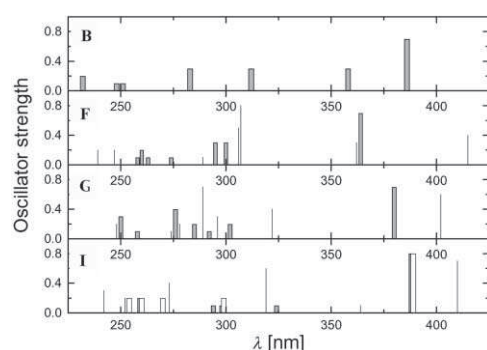


Fig. 5. The scheme of ZINDO/S calculated electron absorption spectra for the most stable conformers of synthesised compounds (filled bars for B3, F4, G5 and I8, and empty bars for I9) and the conformers with $\Delta H_f < 1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (lines for F5, G7 and I10) (see Table 1). The y-axis represents the oscillator strength (in arbitrary units).

sensitivity on the external electric field than the perpendicular one (compare e.g. the data for F1 with F2 or G1 with G3).

Based on the above results, we may exclude the compounds A, C, D and E from further experimental investigations due to smaller γ values. Among G, H and I compounds with high averaged γ quantities, we resolved to study only two of them due to synthetic reasons. Consequently, we have proposed the compounds B, F, G and I for the synthesis (among these ones, only G is described in the literature [24–26]).

3.2. Optical measurements

The absorption and fluorescence spectra were investigated in polar (methanol) and non-polar (cyclohexane) solvents, which are able to dissolve the synthesised molecules. The shapes of absorption spectra of thiophene derivatives

measured in methanol are depicted in Fig. 4. These records exhibit three relatively strong and very diffuse bands occurring roughly at 250–280, 290–330 and 370–420 nm. The longest wavelength bands attributed to the delocalised $\pi-\pi^*$ transition reveal the similar λ_{max} for the compounds B, G and F, I, respectively. Except F, these results are in agreement with our theoretical findings (see Fig. 5). The predicted position of λ_{max} for the most stable conformers or the conformers which might affect the measurements (ΔH_f is approximately less than $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) confirms the relative position of the remaining spectral transitions, too.

The presence of CN groups on the quinoxaline ring (compound B) decreases the absorption ability in comparison with F, G and I probes. For all derivatives, the molar extinction coefficient is lower in the cyclohexane than in polar methanol. On the other hand, the weak hypsochromic shift was observed for the F molecule only (see Table 2). It might indicate that the hydrogen bonds are of minimal importance in the studied systems. Theoretical calculations predict the existence of at least four dominant bands (see Fig. 5) what is not in contradiction with the experimental measurement. The spectral curves exhibit very wide central band which might be the cover of two sub-bands.

The observable luminescence properties under the described experimental conditions exhibit the compounds G and I only. The excitation wavelength corresponds to the maximum of longest wavelength band in the range 380–395 nm and the fluorescence spectrum exhibits rather broad, structureless band. The quantum yield of emission of both derivatives is around 0.2, which is comparable with anthracene and five-times greater than for pure terthiophene (0.04) (see Table 2). The fluorescence of G is red shifted in cyclohexane versus methanol where the Stokes shift around 5200 cm^{-1} is observed. The I derivative yields no measurable emission in cyclohexane. The medium large Stokes shifts ($2900\text{--}5300 \text{ cm}^{-1}$) indicate that the conformational

Table 2
Spectral characteristics of synthesised compounds measured in methanol (MeOH) and cyclohexane (Cy)

Compound	Medium	λ_{abs}^a (nm)	$\log \epsilon^b$	λ_{exc}^c (nm)	λ_{em}^d (nm)	Φ^e	τ^f (ns)	$G^{1/2g}$	$\Delta\nu^h$ (cm^{-1})
B	MeOH	382	4.01						
B	Cy	382	3.18						
F	MeOH	388	4.24						
F	Cy	394	4.01						
G	MeOH	381	4.26	388	455	0.17	0.12	1.2	5 269
G	Cy	382	3.87	380	429	0.10	0.10	1.0	2 878
I	MeOH	392	4.30	395	478	0.13			4 590
I	Cy	392	3.52						

^a Maximum of the longest wavelength absorption band.

^b Decadic molar extinction coefficient, $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

^c Excitation wavelength.

^d Maximum of the fluorescence band.

^e Quantum yield of fluorescence based on anthracene in methanol as standard ($\Phi = 0.21$).

^f Lifetime of fluorescence in solution at $c = 0.0001 \text{ mol dm}^{-3}$.

^g Standard error of measurement according to [21].

^h Stokes shift.

changes occurring upon the relaxation of the singlet excited state are less important than those found in other molecules (e.g. 9000 cm^{-1} for 3,3'-didecyl-2,2'-bithiophene [29]).

The lifetime of emission of G is around 0.1 ns in solution, which is the limit of resolution of our experimental set up. The absence of measurable emission of B and F indicates that non-radiation channel is more effective as radiation one for these derivatives. In derivative F, the sulphur (of the thiophene condensed to quinoxaline) increases the intersystem crossing due to higher spin-orbit interaction. In derivative B, two cyano groups might have the similar effect.

4. Conclusion

The development of organic NLO materials for device applications is a multidisciplinary effort which involves the theoretical studies supported by experiments. In this article, the systematic study of the three groups of oligothiophenes joined with pyrazine-based bridges is presented (see Fig. 1). The conformation analysis and electron absorption spectra for all stable conformers were calculated by quantum-chemical methods. Our theoretical data predict for the most stable conformers (see Table 1), the existence of the longest wavelength bands attributed to the delocalised π - π^* MOs occurring at 354–389 nm. The influence of the bridge variations on the electronic linear and NLO properties has been then investigated using variational TDHF method. Four compounds (B, F, G, H) with predicted large α and γ values were prepared. The measured optical spectra supported the predicted trends.

In conclusion, the spectral data of the investigated molecules show that the condensation of the aromatic six-membered aromatic ring to the pyrazine molecule can significantly improve the optical properties (such as quantum yield and life-time) of the systems with side thiophene rings. It seems that these compounds should be suitable candidates for the subsequent preparation (e.g. condensation) of electro-optical materials [35].

Acknowledgements

V.L., M.B., D.V. and J.K. thank the Austrian Federal Ministry of Science and Transport for the material and financial support in the framework of Ost-West-Kooperation-H, bm: wv GZ.45.452/2-III/2/99. This work has been supported also by the Slovak Scientific Grant Agency (Projects nos. 1/7355/20, 1/7388/20, 2/7009/20, 1/8109/01).

References

- [1] P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 1991.
- [2] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, 1995.
- [3] J.L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, *Chem. Rev.* 94 (1994) 243.
- [4] S.R. Marder, J.W. Perry, G. Bourhill, C.B. Gorman, B.G. Tiemann, K. Mansour, *Science* 261 (1993) 186.
- [5] A. Göller, U.W. Grummt, *Int. J. Quantum Chem.* 77 (2000) 727.
- [6] M. Schulz, S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 452.
- [7] K. Mullen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley, New York, 1998.
- [8] T. Kobayashi, M. Yoshizawa, U. Stamm, M. Taiji, M. Hasegawa, *J. Opt. Soc., Am. B.* 7 (1990) 1558.
- [9] M.T. Zhao, B.P. Singh, P.N. Prasad, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5535.
- [10] U.S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.* 17 (1996) 1161.
- [11] M.T. Zhao, B.P. Singh, P.N. Prasad, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5535.
- [12] D. Beljonne, Z. Shuai, J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 8819.
- [13] N. DiCesare, M. Belletete, M. Leclerc, G. Durocher, *Synth. Metals* 94 (1998) 291.
- [14] N. DiCesare, M. Belletete, C. Marrano, M. Leclerc, G. Durocher, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 5142.
- [15] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebish, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [16] HYPERCHEM, release 3 for Windows, Hypercube, Inc. 1993.
- [17] S.P. Karna, M. Dupuis, *J. Comp. Chem.* 12 (1991) 487.
- [18] J.J.P. Stewart, *MOPAC 93.00 Manual*, Fujitsu Ltd., Tokyo, 1993.
- [19] J.P. Stewart, *J. Comp. Aided Mol. Design* 4 (1990) 1.
- [20] G. Moyze, J. Mlýnek, D. Jurčák, P. Hrdlovič, *Chem. Listy* 86 (1992) 57.
- [21] D. Jurčák, J. Mlýnek, G. Moyze, P. Hrdlovič, *Chem. Listy* 86 (1989) 531.
- [22] J.N. Demas, A.W. Adamson, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 2463.
- [23] J.N. Demas, *Excited State Lifetime Measurements*, Appendix E, Academic Press, New York, 1983, p. 245.
- [24] I. Deschamps, W.J. King, F.F. Nord, *J. Chem. Soc.* 184 (1949) 14.
- [25] C. Ochoa, J. Rodriguez, *J. Heterocyclic Chem.* 34 (1997) 1053.
- [26] T. Kauffmann, M. Ghanem, R. Otter, *Chem. Ber.* 115 (1982) 459.
- [27] K.K. Innes, In: K.N. Rao, C.W. Meethus (Eds.), *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, Academic Press, New York, London, 1972, p. 179.
- [28] W. Paa, J.-P. Yang, S. Rentsch, *Appl. Phys. B.* 71 (2000) 443.
- [29] N. DiCesare, M. Belletete, F. Raymond, M. Leclerc, G. Durocher, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 776.
- [30] N. DiCesare, M. Belletete, C. Marrano, M. Leclerc, G. Durocher, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 795.
- [31] J. Cornil, D. Beljonne, D.A. dos Santos, Z. Shuai, J.L. Brédas, *Synth. Metals* 78 (1996) 209.
- [32] H.-J. Egelhaaf, P. Bäuerle, K. Rauer, V. Hoffmann, D. Oelkrug, *Synth. Metals* 61 (1994) 143.
- [33] V. Lukeš, M. Breza, T. Pálszegi, V. Laurinc, I. Vrábel, *Macromol. Theory Simul.*, submitted for publication.
- [34] M.T. Zhao, B.P. Singh, P.N. Prasad, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5535.
- [35] W. Graupner, S. Tasch, G. Leising, In: G. Hadzioannou, P.F. van Hutten (Eds.), *Solid-State Aspects of Conjugated Semiconductors*, Wiley, Weinheim, 2000, p. 259.

Spectral characteristics of bithiophenes and terthiophenes linked with heterocyclic unit in solution and polymer matrix

Pavol Hrdlovič^{a,*}, Jozef Krajčovič^b, Daniel Végh^b

^a Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, 842 36 Dubravská cesta 9, Bratislava, Slovak Republic

^b Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, 821 37 Radlinského 9, Bratislava, Slovak Republic

Received 9 April 2001; received in revised form 18 July 2001; accepted 7 August 2001

Abstract

Spectral characteristics of derivatives of thiophene substituted on heteroaromatic cycle as pyrazine was compared with terthiophene linked with cyano and hydrazo groups. The absorption, fluorescence and its lifetime were measured in solution (methanol, cyclohexane) and in polymer matrices (polystyrene, PS; polymethyl methacrylate, PMMA; and polyvinyl chloride, PVC). Derivatives with two thiophene units substitute on pyrazine exhibit the lowest wavenumber band in the region $26,320\text{--}25,600\text{ cm}^{-1}$ and $\log \epsilon \sim 4.0$, which is not influenced by the medium. Derivatives with benzene and pyridine ring annealed to pyrazine (2,3-bis-(2'-thienyl)quinoxaline (I), 2,3-bis-(2'-thienyl)pyrido[2,3-b]pyrazine (III)) exhibit fluorescence in polar methanol with maximum at $22,200\text{ cm}^{-1}$ and quantum yield of about 0.2 which is blue-shifted in going to non-polar solvent. The maximum fluorescence is slightly blue-shifted in polymer matrices as compared to methanol. Derivatives with annealed thiophene to pyrazine or substituted with two cyano groups (2,3-bis-(2'-thienyl)thieno[3,4-b]pyrazine (II), 2,3-dicyano-5,6-bis(2'-thienyl)pyrazine (IV)) do not yield any emission. Derivatives with terthiophene structural units ([2,2',5',2'']-terthiophene-[2]-thienylacrylonitrile (V) [2,2',5',2'']-terthiophene-5-carbaldehydehydrazone (VI)) exhibit fluorescence with maximum around $20,000\text{ cm}^{-1}$. The lifetime of fluorescence of all thiophene was 1 ns or shorter. The polymer matrices increase the intensity of fluorescence to some extent and prolong the lifetime of thiophene derivatives. Derivative VI exhibits some tendency to an aggregation at higher concentration above 0.01 mol kg^{-1} in polymer matrices. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Thiophenes; Terthiophenes; Pyrazines; Polymer matrices; Absorption; Fluorescence; Lifetime

1. Introduction

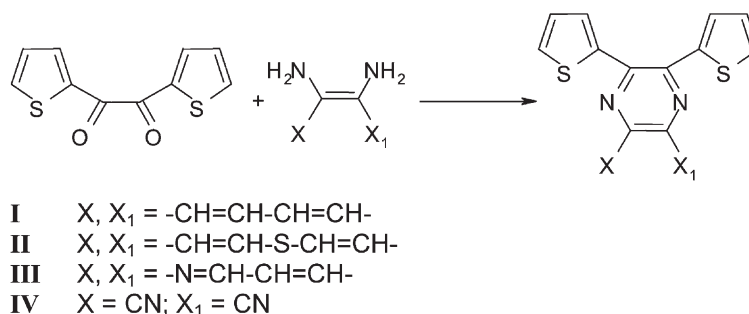
Conjugated organic polymers are of great interest because of their technical applications in molecular electronics, non-linear optics, as organic light emitting diodes, field effect transistors and sensors. In this respect, polythiophenes or its substituted derivatives are very promising materials [1,2]. Oligomers and polymers of substituted thiophenes have attracted much attention due to their conducting and spectral properties, and their processibility based on their solubility in common organic solvents. They have been subject of a number of photo-physical studies concerning the influence of microstructural changes of oligomers and polymers prepared in different way on their luminescent spectral properties [3–9]. The substitution of thiophene on the ring results in the increase in the solubility of oligomers and polymers in organic solvents and induces interesting phenomena such as solvatochromism and thermochromism [5,6]. Becker et al.

[3,4] found that the spectral properties of unsubstituted oligothiophene depend on the number of rings linked together. The increase of molar extinction coefficient, quantum yield of emission and lifetime was observed in going from bithiophene to oligomer with $n = 7$ due to less effective intersystem crossing (ISC) process in oligomers with longer chain.

The ISC process is determined by three factors: (1) the spin–orbit coupling factor, (2) the overlap which contains the energy difference of the corresponding singlet and triplet states in the denominator and the Franck–Condon integral, and (3) the density of original and terminal states. The main reasons for the effective ISC of oligothiophenes ($n = 2, 3$), determined by time resolved femto-second spectroscopy, are the high spin–orbit coupling factor due to sulphur and almost isoenergetic positions of S_1 and T_2 states determined by photo-detachment photoelectron spectroscopy [9].

In this paper, we report the spectral properties namely absorption, emission and lifetime of emission of two thiophene rings linked with the heterocyclic ring as pyrazine (Scheme 1, compounds I–IV). In one derivative, thiophene is a part of the heterocycle ring system (II) as well. In

* Corresponding author. Tel.: +421-254773448; fax: +421-254775923.
 E-mail address: upolhrdl@savba.sk (P. Hrdlovič).



Scheme 1.

other two derivatives, terthiophene chromophores are linked with electron accepting cyano (**V**) or hydrazo group (**VI**). The spectral properties in non-polar and polar solutions are compared with those in polymer matrices. The aim of the study is to suggest the structural units based on thiophene with increased yield of radiation decay (quantum yield of emission) and prolonged lifetime in polymer matrices for application as organic light emitting diodes and exhibiting thermochromism or solvatochromism.

2. Experimental

The derivatives of thiophene **I–IV** (Scheme 1) have been prepared by the condensation of 2,2'-thienil (mp 81–82°C) [10] with *o*-diamines as 1,2-phenylenediamine (Aldrich, mp 103–105°C), 3,4-diaminothiophene (Across, mp 96–97°C), 2,3-diaminopyridine (Aldrich, mp 114–116°C), diaminomaleonitrile (DAMN) (Aldrich, mp 178–179°C), and employing the following general procedure. A 10 mmol solution of *o*-diamines in 100 ml of absolute ethanol was treated with 10 mmol of 2,2'-thienil and 1 ml of acetic acid and then heated under reflux for 4 h. The warm solution was neutralized with 1 N NaHCO₃ and the precipitate was collected after cooling. The crude product was obtained and purified by crystallization or separated on silica gel (Merck 60).

2.1. 2,3-Bis-(2'-thienyl)quinoxaline (**I**)

mp: 143–145°C (ethanol) (89% yield) [10–12]. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, ppm): 8.0 (m, 2H, H-C₆H₄, *J* = 8.8 Hz, *J* = 1.4 Hz), 7.79 (m, 2H, H-C₆H₄, *J* = 8.8 Hz, *J* = 6.6 Hz), 7.75 (dd, 2H, H-5,5', *J*_{5,4} = 5.2 Hz, *J*_{5,3} = 1.2 Hz), 7.17 (dd, 2H, H-3,3', *J*_{3,4} = 3.7 Hz, *J*_{3,5} = 1.2 Hz), 7.06 (dd, 2H, H-4,4', *J*_{4,5} = 5.1 Hz, *J*_{4,3} = 3.7 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75.47 MHz): 146.1, 140.8, 139.8, 130.6, 129.8, 129.4, 128.4, 127.8.

IR (KBr; ν cm⁻¹): 3111, 3093, 3068, 3056, 2924, 2850, 1637, 1522, 1423, 1133, 853, 761, 711. UV (methanol): λ_{max}, nm (log ε, dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 226 (4.34), 255 (4.50), 291 (4.39), 381 (4.26).

2.2. 2,3-Bis-(2'-thienyl)thieno[3,4-*b*]pyrazine (**II**)

mp: 183–185°C (70% yield). Anal. Calc. for C₁₄H₈N₂S₃ (300.41): C, 55.97; H, 2.68; S, 32.02. Found: C, 55.54; H, 2.57; S, 31.78. Mass (*M*⁺ 300, 80%): 267, 255, 217, 191, 150, 128, 111, 82 (100%), 71, 69, 64, 57, 45, 39. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, ppm): 8.33 (s, 2H, H-2,5), 7.77 (dd, 2H, H-5,5', *J*_{5,4} = 5.2 Hz, *J*_{5,3} = 1.2 Hz), 7.09 (dd, 2H, H-3,3', *J*_{3,4} = 3.7 Hz, *J*_{3,5} = 1.2 Hz), 7.06 (dd, 2H, H-4,4', *J*_{4,5} = 5.1 Hz, *J*_{4,3} = 3.7 Hz). ¹³C NMR (DMSO-d₆, 75.47 MHz, ppm): 145.79, 141.24, 140.06, 129.79, 129.62, 127.67, 118.54.

IR (KBr; ν cm⁻¹): 3108, 3085, 3071, 2923, 2854, 1638, 1541, 1429, 1422, 1278, 1080, 864, 765, 723, 707. UV (methanol): 269 (4.49), 388 (4.24).

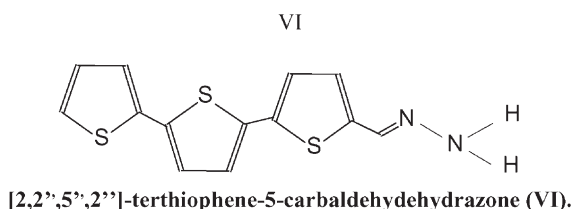
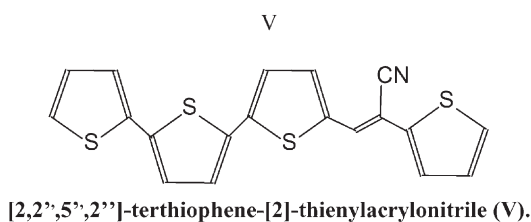
2.3. 2,3-Bis-(2'-thienyl)pyrido[2,3-*b*]pyrazine (**III**)

mp: 124–125°C (75% yield). Anal. Calc. for C₁₅H₉N₃S₂ (295.02): C, 60.99; H, 3.07; S, 21.71. Found: C, 60.79; H, 3.01; S, 21.51. Mass (*M*⁺ 295, 20%): 221, 185, 186, 111 (100%), 83, 71, 57, 45, 39. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, ppm): 9.08 (m, 1H), 8.44 (m, 2H), 7.80 (dd, 2H, H-5,5'), 7.29 (dd, 2H, H-4,4'), 7.11 (dd, 2H, H-3,3'). ¹³C NMR (DMSO-d₆, 75.47 MHz): 154.6, 148.6, 148.4, 146.9, 140.6, 140.1, 137.3, 135.1, 131.0, 130.3, 130.1, 129.9, 127.9, 127.8, 125.9.

IR (KBr; ν cm⁻¹): 3095, 3073, 2963, 2926, 1718, 1636, 1442, 1418, 1232, 1183, 1044, 786, 715. UV (methanol): 259 (4.50), 308 (4.34), 392 (4.30).

2.4. 2,3-Dicyano-5,6-bis(2'-thienyl)pyrazine (**IV**)

mp: 180–182°C (ethanol), (87% yield). Anal. Calc. for C₁₄H₆N₄S₂ (294.23): C, 57.12; H, 2.05; S, 21.79. Found: C, 56.91; H, 1.94; S, 21.51. Mass (*M*⁺ 294, 90%), 261, 250, 249, 111, 110, 109 (100%), 93, 82, 70, 69, 64, 58, 45. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, ppm): 7.63 (dd, 2H, H-3,3', *J*_{3,4} = 3.7 Hz, *J*_{3,5} = 0.8 Hz), 7.66 (dd, 2H, H-5,5', *J*_{5,4} = 4.1 Hz, *J*_{5,3} = 0.8 Hz), 7.14 (t, 2H, H-4,4', *J*_{4,5} =



Scheme 2.

4.1 Hz, $J_{4,3} = 3.7$ Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.47 MHz): 147.9, 137.9, 133.1, 131.4, 128.5, 128.1, 113.0.

IR (KBr; $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3118, 3100, 3086, 2242, 1637, 1509, 1500, 1419, 1370, 1076, 1059, 855, 846, 739, 728. UV (methanol): 219 (4.07), 254 (3.87), 326 (4.07), 382 (4.01).

The structures of derivatives with terthiophene structural units **V** and **VI** are given in Scheme 2.

2.5. [2,2',5',2'']-Terthiophene-[2]-thienylacrylonitrile (V)

A solution of [2,2',5',2'']-terthiophene-5-carbaldehyde (1 g, 3.61 mmol) in 500 ml dry ethanol was treated under reflux with 2-thiopheneacetonitrile (0.44 g, 3.61 mmol) and 2 ml 0.1 N sodium ethanolate in ethanol for 5 h. After cooling, the red precipitate was filtered and crystallized from ethanol. Yield: 0.99 g (72%); mp: 152–157°C. Anal. Calc. for $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NS}_4$ (381.56): C, 59.81; H, 2.91; N, 3.67; S, 33.61. Found: C, 59.64; H, 2.87; N, 3.52; S, 33.43. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): 7.43, 7.15 (dd, 2H, C-H, C-H_{arom}, $J = 3.9$), 7.39–7.02 (m, 10H, C-H_{arom}). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.47 MHz, ppm): 141.74, 138.96, 138.05, 136.18, 135.01, 133.88, 131.76, 128.33, 128.28, 128.05, 126.86, 125.93, 125.08, 124.66, 124.22, 123.87, 117.12, 102.28.

IR (KBr; $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3130, 3110, 2210, 1579, 1441, 1068, 796. UV (methanol): 253 (4.19), 267 (4.11), 336 (3.98), 427 (4.63).

2.6. [2,2',5',2'']-Terthiophene-5-carbaldehydehydrazone (VI)

A solution of [2,2',5',2'']-terthiophene-5-carbaldehyde (1 g, 3.61 mmol) in dry ethanol (500 ml) was treated under reflux with hydrazine hydrate (0.15 g, 4.69 mmol) for 10 h. After cooling, the solvent was evaporated and solid product was crystallized from ethanol. Yield: 0.66 g (63%); mp: 272–274°C. Anal. Calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3$ (290.43):

C, 53.76; H, 3.47; N, 9.65; S, 33.12. Found: C, 53.52; H, 3.38; N, 9.48; S, 32.95. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): 7.84 (s, 1H, CH=N), 7.23–6.93 (m, 7H, CH_{arom}), 5.50 (s, 2H, NH₂). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.47 MHz): 138.98, 137.49, 137.28, 136.99, 136.59, 135.99, 127.91, 127.39, 124.69, 124.63, 124.43, 123.83, 123.44.

IR (KBr; $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3300, 3050, 1605, 1466, 1448, 1080, 812, 725. UV (methanol): 246 (4.16), 311 (3.74), 387 (4.59).

All of the reagents used are commercially available and were used without further purification. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded at 80 and 300 MHz, respectively, on a Tesla BS 487C and Varian VXR-300 NMR spectrometer, with chemical shifts referenced to TMS and to solvent residues (DMSO-d_6) and coupling constants calculated in Hertz. Mass spectra (EI) were measured with a GC–MS 25 RFA instrument (Kratos Analytical Manchester, UK), equipped with a direct inlet system at an ionization electron energy 70 eV, trap current of 100 mA at temperature of the ion source 200 °C. IR spectra were measured on spectrometer PU 9800 FTIR and Impact 400 (Nicolet) in KBr pellets. The solvents methanol for UV (Slavus s.r.o., Bratislava), cyclohexane for UV (Merck, Darmstadt, Germany) were used. Anthracene (Lachema, Brno, ČR) used as the standard, was zonally refined. Quencher 1-oxo-2,2',6,6'-tetramethyl-4-hydroxypiperidine was the same as used previously [13].

Polymer films doped with the derivatives of thiophene were prepared by casting from solution. The following films were used as matrices: polystyrene (PS, Krasten, Kaučuk Kralupy a.s., CR, (SEC (chloroform) $M_n = 93,700$ $M_w/M_n = 2.7$)), polymethyl methacrylate (PMMA, Povazské Chemické Závody, a.s. Zilina, SR, $M_v = 1.01 \times 10^5$), polyvinyl chloride (PVC, Neralit 628, Spolana Neratovice, a.s., ČR $M_v = 1.11 \times 10^5$). Films were prepared by casting 0.02–2 mg of probe in 1 ml chloroform or tetrahydrofuran solution of polymer (5 g/100 ml) on a quartz or glass plate (28 mm $\times$ 35 mm).

UV–VIS absorption spectra were recorded on a model M-40 spectrophotometer (C. Zeiss, Jena Germany). Emission spectra were recorded on a Perkin-Elmer MPF-4 spectrofluorimeter (Norfolk, CT, USA), which was connected through an interface and an ac–dc converter to a microcomputer for data collection, processing and plotting on an X – Y plotter [14]. The excitation wavelength was at the maximum of the longest wavelength band in the range 380–420 nm. Emission of solutions was measured in 1 cm cuvettes using a right-angle arrangement. The quantum yields for emission were determined relative to anthracene in methanol. Emission of polymer films was measured in a front-face arrangement using a Perkin-Elmer solid sample holder. The relative quantum yield for emission of each probe in each polymer film, was determined using anthracene as a standard doped in the same polymer. Polymer films were checked for the background emission, which was at least an order of magnitude lower in the most unfavorable case (low concentration of probe and high background emission).

Table 1
Spectral characteristics of 2,3-bis(2'-thienyl)quinoxaline (**I**)

Medium	$\nu_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (cm ⁻¹)	$\log \epsilon^{\text{b}}$	$\nu_{\text{exc}}^{\text{c}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{em}}^{\text{d}}$ (cm ⁻¹)	Φ^{e}	τ^{f}	$G^{1/2\text{g}}$	$\Delta\nu^{\text{h}}$ (cm ⁻¹)
MeOH	26250	4.26	25770	21980	0.17	0.12	1.2	4270
Cy	26180	3.87	26320	23310	0.10	0.10	1.0	2870
PS	25910	3.90	25970	22780	0.32	0.36, 0.16 ⁱ	1.9	3130
PMMA	26180	4.01	25770	22990	0.20	0.51, 0.67 ⁱ	1.7	3190
PVC	26180	3.88	25970	22830	0.18	0.51, 0.68 ⁱ	3.7	3350

^a Maximum of the lowest wavenumber absorption band.

^b Decadic molar extinction coefficient (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹).

^c Excitation wavenumber.

^d Maximum of the fluorescence band.

^e Quantum yield of fluorescence relative to anthracene in methanol ($\phi = 0.21$).

^f Lifetime of fluorescence in solution at $c = 0.0001$ mol dm⁻³ and $c = 0.01$ mol kg⁻¹ in film evaluated according to [16,17].

^g S.E. of measurement according to [16].

^h Stoke's shift.

ⁱ Lifetime of fluorescence in film at 0.01 mol kg⁻¹ measured on LIF 200 connected to a PC, evaluated by program of J. Snyder, 1988 based on [17,18].

The relative quantum yields in film were determined according to the following relation [15]:

$$\Phi_{\text{F}} = \Phi_{\text{F}}^{\text{S}} \frac{\int_0^{\infty} I_{\text{F}}(\nu) d\nu}{\int_0^{\infty} I_{\text{F}}^{\text{S}}(\nu) d\nu} \left(\frac{1 - 10^{-A^{\text{S}}}}{1 - 10^{-A}} \right) \quad (1)$$

where $\Phi_{\text{F}}^{\text{S}}$ is the quantum yield of anthracene as a standard which was assumed to be 0.21 for all environments. For relative quantum yield, the value of $\Phi_{\text{F}}^{\text{S}}$ for anthracene was put at 1. Integrals $\int_0^{\infty} I_{\text{F}}(\nu) d\nu$ and $\int_0^{\infty} I_{\text{F}}^{\text{S}}(\nu) d\nu$ are the areas under the emission curve of the investigated compound and standard, and A and A^{S} are the absorbances of the investigated compound and standard, respectively.

Fluorescence lifetime measurements were performed on a LIF 200 (Lasertechnik Ltd., Berlin, Germany), which operates as a stroboscope. The excitation source was a nitrogen laser ($\lambda = 337$ nm) and emission was selected by cut-off filters. The output signal was digitized and transferred to a microcomputer [16]. Since the lifetime is short, deconvolution of instrument function from the measured decay was needed. Simple phase plane method was used, assuming that

Table 2
Absorption spectra of 2,3-bis(2'-thienyl)thieno[3,4-b]pyrazine (**II**)

Medium	$\nu_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (cm ⁻¹)	$\log \epsilon^{\text{b}}$
MeOH	25770	4.24
Cy	25380	4.01
PS	25770	3.88
PMMA	25970	3.73
PVC	25770	3.98

^a Maximum of the lowest wavenumber absorption band.

^b Decadic molar extinction coefficient (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹).

the decay is monoexponential [17,18]. The S.D. is given by $G^{1/2} = \sum((I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}})^2/n)^{1/2}$, where I_{exp} and I_{calc} are the experimental and calculated intensities of emission, respectively. They were used to judge the quality of fit. It was assumed that decays were monoexponential if $G^{1/2} < 5\%$.

Static and time-resolved measurements were performed on the solution and the polymer films in the presence of air.

Relevant spectral data of derivatives **I–VI** in various media are given in Tables 1–6.

Table 3
Spectral characteristics of 2,3-bis(2'-thienyl)pyrido[3,4-b]pyrazine (**III**).

Medium	$\nu_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (cm ⁻¹)	$\log \epsilon^{\text{b}}$	$\nu_{\text{exc}}^{\text{c}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{em}}^{\text{d}}$ (cm ⁻¹)	Φ^{e}	τ^{f}	$G^{1/2\text{g}}$	$\Delta\nu^{\text{h}}$ (cm ⁻¹)
MeOH	25510	4.30	25320	25320	0.13			4590
Cy	25510	3.52						
PS	25320	3.95	25320	21790	0.17	0.3 ⁱ		3530
PMMA	25770	4.18	25320	21790	0.14	1.0, 0.7 ⁱ	5.3	3990
PVC	25380	4.15	25000	21100	0.17	0.8, 1.6 ⁱ	9.3	4280

^a Maximum of the lowest wavenumber absorption band.

^b Decadic molar extinction coefficient (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹).

^c Excitation wavenumber.

^d Maximum of fluorescence band.

^e Quantum yield of fluorescence relative to anthracene in methanol ($\phi = 0.21$).

^f Lifetime of fluorescence in solution at $c = 0.0001$ mol dm⁻³ and $c = 0.01$ mol kg⁻¹ in film evaluated according to [16,17].

^g Standard error of measurement according to [16].

^h Stoke's shift.

ⁱ Lifetime of fluorescence in film at 0.01 mol kg⁻¹ measured on LIF 200 connected to PC, evaluated by software of J. Snyder 1988 based on [17,18].

Table 4
Absorption spectra of 2,3-dicyano-5,6-bis(2'-thienyl)pyrazine (**IV**)

Medium	ν_{abs}^a (cm ⁻¹)	log ϵ^b
MeOH	26180	4.01
Cy	26180	3.18
PS	233109	3.20
PMMA	23470	3.26
PVC	23700	3.48

^a Maximum of the lowest wavenumber absorption band.

^b Decadic molar extinction coefficient (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹).

3. Results and discussion

The absorption and fluorescence spectra were measured in non-polar and polar solvents (cyclohexane, methanol), which are solvents still dissolving the derivatives of thiophene. These compounds seem to be well compatible with polymer matrices at concentrations 0.001 and 0.01 mol kg⁻¹. The polarity of the used polymer matrices lies between the limits given by the used solvents. The dynamics of the solvent envelope in the low molecular solvent is substantially faster than in glassy polymer matrix. The shape of

absorption spectra of disubstituted thiophene derivatives on heterocyclic ring (pyrazine) for all derivatives (**I–III**) are quite similar (Fig. 1). The longest wavelength band in the region 26,300–25,600 cm⁻¹ is clearly distinct but it is rather broad expressed as FWHM equal 5200 cm⁻¹. The substitution of two cyano groups on the pyrazine ring decreases the absorption ability of **IV** (Fig. 1). For all the derivatives, **I–IV**, the molar extinction coefficient is lower in the non-polar solvent than in polar methanol. The values of the molar extinction coefficients in polymer films are loaded with higher error than in solution. They lie usually between the values determined in the solvents. In case of **IV**, the values of molar extinction coefficient are lower in polymer films than in methanol and similar as in cyclohexane (Table 4).

The absorption and fluorescence spectra of derivatives **I** and **III** in different media are shown in Figs. 2 and 3. The fluorescence of derivatives **I** and **III** is rather broad, structureless band and FWHM is 2300 cm⁻¹. The quantum yield of emission of both derivatives is around 0.2, which is comparable with anthracene (Tables 1 and 3). The fluorescence of **I** is red-shifted in going from cyclohexane to methanol where the largest Stoke's shift is around 4200 cm⁻¹ but in

Table 5
Spectral properties of [2,2',5',2'']-terthiophene-[2]-thienylacrylonitrile (**V**)

Medium	ν_{abs}^a (cm ⁻¹)	log ϵ^b	ν_{exc}^c (cm ⁻¹)	ν_{em}^d (cm ⁻¹)	Φ^e	τ^f (ns)	$G^{1/2g}$	$\Delta\nu^h$ (cm ⁻¹)
MeOH	23420	4.63	25000	18830	0.05	1.0	7.5	4590
Cy	23920	4.37	23810	19760	0.04			4160
PS	22880	4.03	23810	18320	0.13	1.3, 1.2 ⁱ	6.9	4560
PMMA	22880	4.40	21320	18380	0.23	0.7, 0.5 ⁱ	2.8	4500
PVC	22320	4.41	22730	17760	0.12	0.5, 0.4 ⁱ	3.8	4560

^a Maximum of the lowest wavenumber absorption band.

^b Decadic molar extinction coefficient (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹).

^c Excitation wavenumber.

^d Maximum of the fluorescence band.

^e Quantum yield of fluorescence relative to anthracene in methanol ($\Phi = 0.21$).

^f Lifetime of fluorescence in solution at $c = 0.0001$ mol dm⁻³ and $c = 0.01$ mol kg⁻¹ in film evaluated according to [16].

^g Standard error of measurement according to [16].

^h Stoke's shift.

ⁱ Lifetime of fluorescence in film at 0.01 mol kg⁻¹ measured on LIF 200 connected to PC, evaluated by software of J. Snyder 1988 based on [17,18].

Table 6
Spectral properties of [2,2',5',2'']-terthiophene-5-carbaldehydehydrazone (**VI**)

Medium	ν_{abs}^a (cm ⁻¹)	log ϵ^b	ν_{exc}^c (cm ⁻¹)	ν_{em}^d (cm ⁻¹)	Φ^e	τ^f (ns)	$G^{1/2g}$	$\Delta\nu^h$ (cm ⁻¹)
MeOH	25710	4.82	25000	19500	0.1	1.1	4.5	6210
Cy	26180	4.80	26320	21550, 21320	0.03	0.4	2.4	4860
PS	25510, 22520s	4.19, 4.04	25000	21140	0.21	0.5, 0.9 ⁱ	5.6	4370
PMMA	25380, 23700s	4.62	25060	21230	0.13	1.2, 0.7, 0.8 ⁱ	3.3, 5.0	4150
PVC	25190, 22220s	4.25	23810	21190	0.10	1.0 ⁱ		4000

^a Maximum of the lowest wavenumber absorption band; s mean shoulder.

^b Decadic molar extinction coefficient (dm³ mol⁻¹ cm^{-1s}).

^c Excitation wavenumber.

^d Maximum of the fluorescence band.

^e Quantum yield of fluorescence relative to anthracene in methanol ($\Phi = 0.21$).

^f Lifetime of fluorescence in solution at $c = 0.0001$ mol dm⁻³ and $c = 0.01$ mol kg⁻¹ in film evaluated according to [16,17].

^g Standard error of measurement according to [16].

^h Stoke's shift.

ⁱ Lifetime of fluorescence in film at 0.01 mol kg⁻¹ measured on LIF 200 connected to PC, evaluated by program of J. Snyder 1988 based on [17,18].

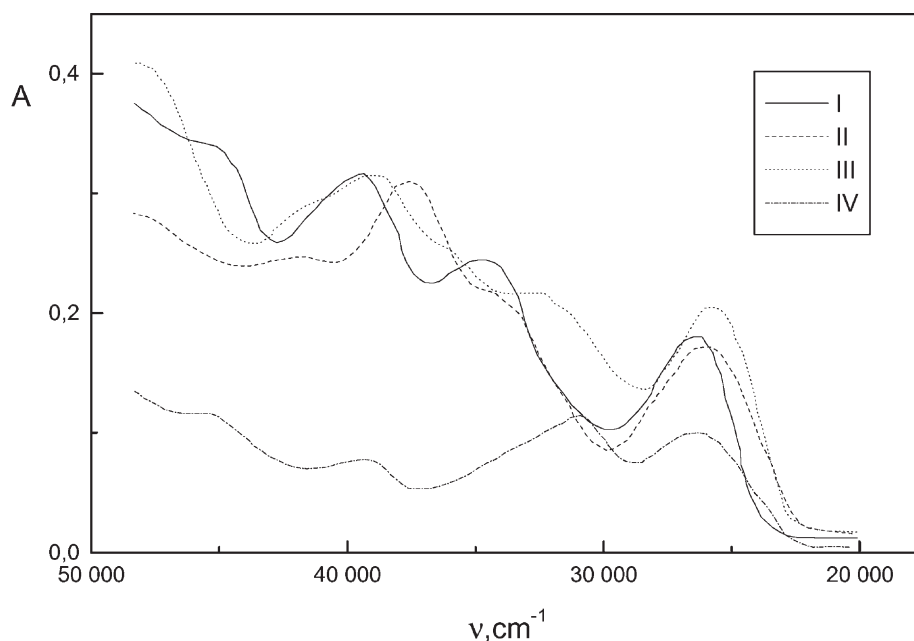


Fig. 1. Absorption spectra of derivatives of thiophene in methanol at $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ for **I** (solid line), **II** (dashed line), **III** (dotted line) and **IV** (dash dotted line).

most other media it is around 3000 cm^{-1} . In polymer matrices, maximum of the fluorescence lies between these limiting values. Derivative **III** does not yield measurable emission in cyclohexane, which might be due to the change of character of the lowest excited state of the fused pyridine ring. The lifetime of emission of **I** is around 0.1 ns in

solution, which is the limit of resolution of the used experimental set-up. In polymer matrices lifetime of fluorescence of **I** is rather longer. Although the values of lifetime are charged with large error, some prolongation of lifetime in polymer matrices is evident. The lifetime of **III**, around 1 ns, was determined in polymer matrices only. The absence of

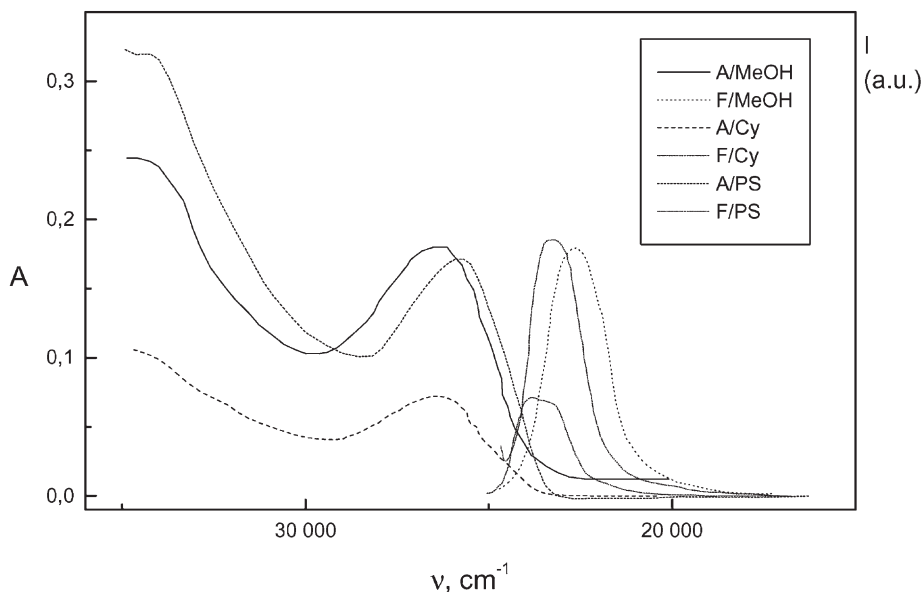


Fig. 2. Absorption (*A*) and fluorescence (*F*) spectra of **I** in methanol (MeOH) at $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (*A* (solid line) and *F* (dotted line)), in cyclohexane (Cy) at $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (*A* (dashed line), *F* (dash dotted line)) and in PS at $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ (*A* (short dashed line), *F* (short dotted line)). The fluorescence bands are normalized to the respective absorption bands.

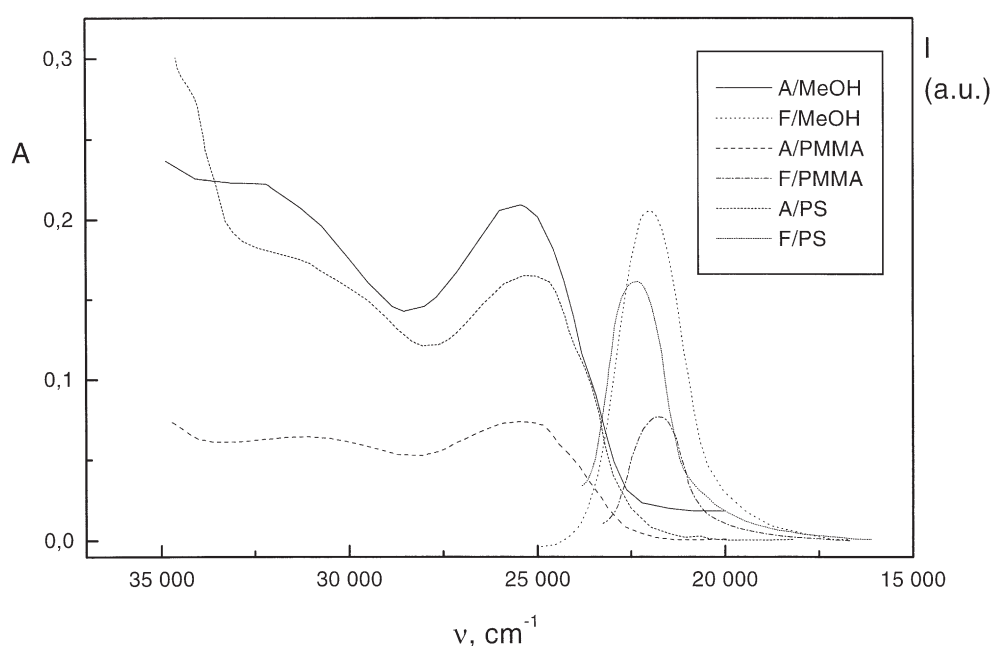


Fig. 3. Absorption (*A*) and fluorescence (*F*) spectra of **III** in methanol (MeOH) at 10^{-5} mol dm $^{-3}$ (*A* (solid line), *F* (dotted line)), PMMA at 0.001 mol kg $^{-1}$ (*A* (dashed line), *F* (dash dotted line)) and in PS at 0.001 mol kg $^{-1}$ (*A* (short dashed line), *F* (short dotted line)). The fluorescence bands are normalized to the respective absorption bands.

measurable emission of **II** and **IV** indicates that radiationless channel is more effective than the radiative one for these derivatives. In derivative **II**, the sulphur of the fused thiophene to pyrazine probably increases the intersystem crossing due to higher spin–orbit interaction [3]. In derivative **IV**, the two cyano groups could have similar effect.

Absorption and fluorescence spectra of derivatives **V** and **VI** are shown in Figs. 4 and 5. The absorption spectra of derivatives with terthiophene units **V** and **VI** are dominated by the intense lowest wavenumber band around 23,250 cm $^{-1}$ with FWHM = 5000 cm $^{-1}$ for **V**. It is hypsochromically shifted to 25,640 cm $^{-1}$ for **VI** as for pyrazine type

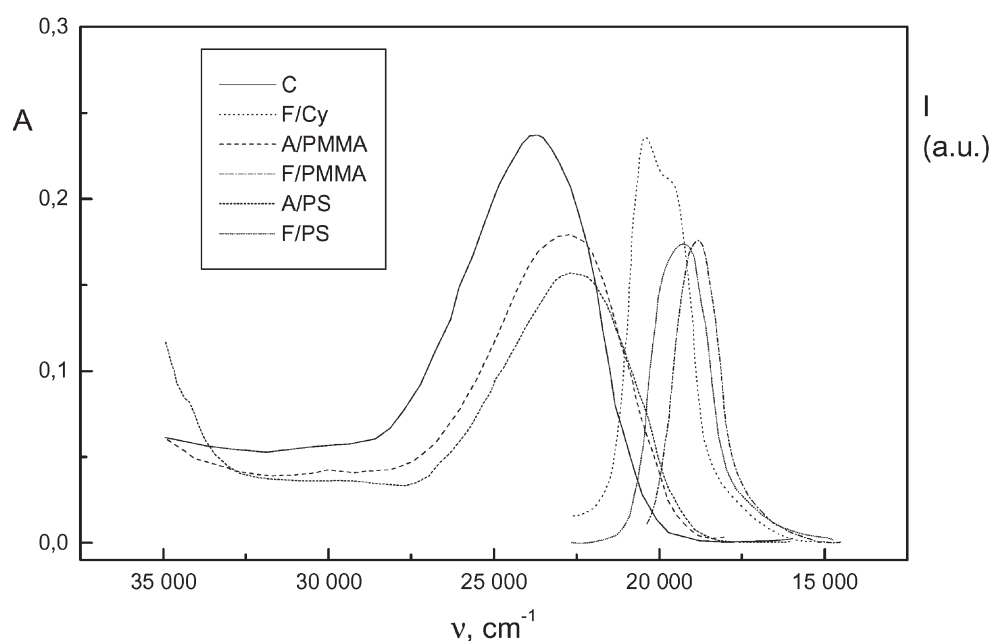


Fig. 4. Absorption (*A*) and fluorescence (*F*) spectra of **V** in cyclohexane (Cy) at 10^{-5} mol dm $^{-3}$ (*A* (solid line), *F* (dotted line)), PMMA at 0.001 mol kg $^{-1}$ (*A* (dashed line), *F* (dash dotted line)) and in PS at 0.001 mol kg $^{-1}$ (*A* (short dashed line), *F* (short dotted line)). The fluorescence bands are normalized to the respective absorption bands.

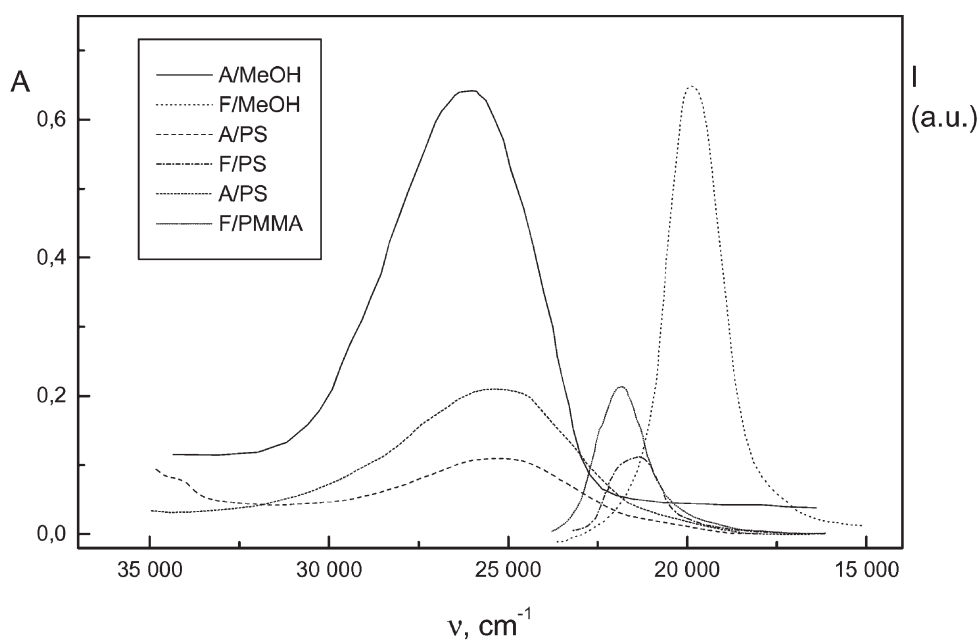


Fig. 5. Absorption (*A*) and fluorescence (*F*) spectra of **VI** in methanol (MeOH) at 10^{-5} mol dm $^{-3}$ (*A* (solid line), *F* (dotted line)), in PS at 0.001 mol kg $^{-1}$ (*A* (dashed line), *F* (dotted line)) and in PMMA at 0.001 mol kg $^{-1}$ (*A* (short dashed line), *F* (short dash dotted line)). The fluorescence bands are normalized to the respective absorption bands.

derivatives. The electron acceptor acrylonitrile with thiophene ring attached in **V** interacts more strongly with terthiophene chromophore than azine group, although both substituents extend the electronic system.

The main features of absorption spectra of derivatives under study in solution and in polymer matrices are nearly the same for all the derivatives **I–VI** (Figs. 2–5). At higher

concentration of all the derivatives under study in polymer matrices (0.01 mol kg $^{-1}$) there is slight extension of the edge of the lowest wavenumber band to red in the polymer matrices. This extension is clearly seen as a shoulder in Fig. 6 for **VI** in the PS matrix above $25,000$ cm $^{-1}$. Comparison of the shape of absorption band at lower concentration (0.001 mol kg $^{-1}$) with that at higher concentration

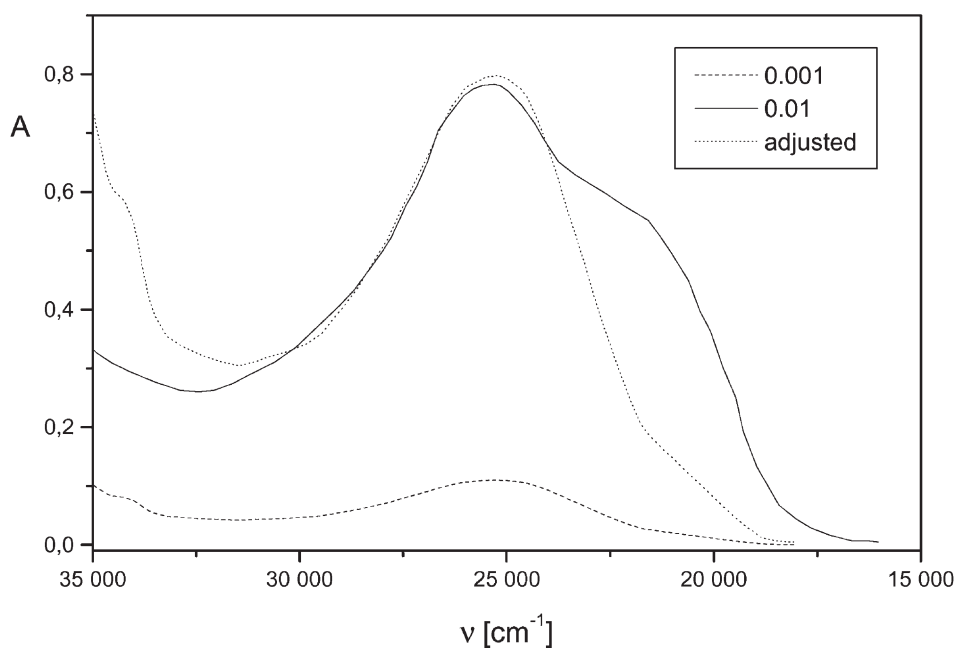


Fig. 6. Comparison of absorption spectrum of **VI** in PS matrix at 0.001 mol kg $^{-1}$ (dashed line) and at 0.01 mol kg $^{-1}$ (solid line). Dotted line is the absorption at lower concentration adjusted to the height of absorption at higher concentration.

(0.001 mol kg⁻¹) clearly shows that this extension of the absorption band is a concentration effect. The excitation spectra of **VI** in the polymer matrices exhibit the same features as the absorption spectra at lower and higher concentrations of dopant in polymer matrix namely shoulder at lower wavenumber side of the band. Maximum of the excitation spectrum of **VI** in all polymer matrices is red-shifted about 600 cm⁻¹ as compared to the absorption band. This might indicate some aggregation of these derivatives at higher concentration in polymer matrices. Clearly, **VI** exhibits a distinct aggregation in polymer matrices.

Derivative **V**, in which terthiophene chromophore is in conjugation with acrylonitrile group, yields fluorescence with maximum in the range 20,000–18,900 cm⁻¹ in solution and with low quantum yield 0.05 (Table 5). The fluorescence in all polymer matrices is red-shifted as compared with the solution showing some sign of shoulder at high wavenumber edge (Fig. 4). The quantum yield of fluorescence is higher around 0.1. The lifetime of fluorescence is around 1 ns. It was difficult to measure lifetime of **V** in cyclohexane due to the weak signal. It is shortened in polar polymer matrices (Table 5). The Stoke's shift is large about 4500 cm⁻¹ indicating that the geometry of ground and singlet excited states could be rather different.

Derivative **VI**, in which terthiophene chromophore are linked with azine group, exhibits fluorescence with maximum in the range 21,300–19,000 cm⁻¹ blue-shifted in comparison to **V** (Fig. 5). This fact indicates that singlet energy is higher and consequently the extent of conjugation in ground or excited states is lower than in **V**. The quantum yield of emission is comparable in polar methanol and in polymer matrices with anthracene; but substantially lower in non-polar cyclohexane. In cyclohexane, **VI** exhibits some shoulder at the high wavenumber side of the broad band while in other media only the broad band is observed. The lifetime of fluorescence of **VI** in most media is around 1 ns (Table 6). Although by linking of terthiophene chromophore with azido and 1-cyano-1-thiophenylethynyl groups, the electronic system is extended, no substantial increase is observed in the quantum yield and lifetime, which are parameters important for the application of these materials as organic light emitting diodes.

The fluorescence of these derivatives based on thiophene is effectively quenched by stable free radical 1-oxo-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine indicating that singlet state of these derivatives is well above the one of quencher (Table 7). Since we know the lifetime of fluorescence, bimolecular rate constant of quenching can be calculated. The value of k_q is slightly higher for anthracene but substantially higher for derivative **I**. Although the lifetime determination is loaded with high error, the values of k_q are rather high above the bimolecular rate constant limited by diffusion. Reason for such effective quenching might either be the formation of ground state complex or some other mechanism connected with the presence of paramagnetic centre of the free radical.

Table 7

Quenching of thiophene derivatives **I–VI** by 1-oxo-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinom in methanol

Chromophores	K_{SV} (mol dm ³)	τ (ns)	$k_q \times 10^{10}$ (dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)
Anthracene	268	4	6.7
I	155	0.1	155
II			
III	110	1.6	7.1
IV			
V	114	1.0	11.4
VI	81	1.1	7.4

In conclusion, the spectral data of the investigated derivatives show that linking of thiophene to heterocyclic pyrazine ring results in both increase as well as decrease in fluorescence, depending on the structure of the heterocyclic unit. The extension of terthiophene electronic system by substitution results in some improvement in the spectral properties. The doping of these derivatives in polymer matrices does not change the basic spectral features as compared in solution. In some cases, higher quantum yield and longer lifetime is observed for the derivatives (mainly **I**) doped in polymer matrix.

Acknowledgements

The authors thank grant agency, VEGA for the financial support through the grants 1/7355/20, 2/7009/20 and 1/8109/01.

References

- [1] D. Fichou (Ed.), Handbook of Oligothiophenes, VCH/Verlag, Weinheim 1999.
- [2] G. Schopf, G. Kossmehl, Adv. Polym. Sci. 127 (1997) 1.
- [3] R.S. Becker, J.S. Seixas de Melo, A.L. Maçanita, F. Elisei, Pure Appl. Chem. 67 (1995) 9.
- [4] R.S. Becker, J.S. Seixas de Melo, A.L. Maçanita, F. Elisei, J. Phys. Chem. 100 (1996) 18683.
- [5] N. DiCesare, M. Belleté, A. Donat-Bouillud, M. Leclerc, G. Durocher, J. Lumin. 81 (1999) 111.
- [6] M. Fall, J.-J. Aaron, M.M. Dieng, C. Parkányi, Polymer 41 (2000) 4047.
- [7] J.J. Aaron, M. Fall, Spectrochem. Acta A 56 (2000) 1391.
- [8] M. Fall, J.J. Aaron, D. Gnigues-Sall, J. Fluoresc. 10 (2000) 107.
- [9] W. Paa, J.-P. Yang, S. Rentsch, Appl. Phys. B 71 (2000) 443.
- [10] I. Deschamps, W.J. King, F.F. Nord, J. Chem. Soc. 184 (1949) 14.
- [11] C. Ochoa, J. Rodriguez, J. Heterocyclic Chem. 34 (1997) 1053.
- [12] T. Kauffmann, M. Ghanem, R. Otter, Chem. Ber. 115 (1982) 459.
- [13] Š. Chmela, P. Hrdlovič, Chem. Papers 38 (1984) 199.
- [14] G. Moyze, J. Mlýnek, D. Jurčák, P. Hrdlovič, Chem. Listy 86 (1992) 57.
- [15] A. Kowski, A. Kubicki, B. Kulinski, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 71 (1993) 161.
- [16] D. Jurčák, J. Mlýnek, G. Moyze, P. Hrdlovič, Chem. Listy 86 (1989) 531.
- [17] J.N. Demas, A.W. Adamson, J. Phys. Chem. 75 (1971) 2463.
- [18] J.N. Demas, Excited State Lifetime Measurements, Appendix E, Academic Press, New York, 1983, p. 245.

Optical properties of 2,3-diaza-1,3-butadiene bridged oligothiophenes

A combined experimental and theoretical study

Vladimír Lukeš^{a,*}, Martin Breza^b, Daniel Végh^c, Pavol Hrdlovič^d,
Jozef Krajčovič^c, Viliam Laurinc^a

^aDepartment of Chemical Physics, Slovak University of Technology, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava, Slovak Republic

^bDepartment of Physical Chemistry, Slovak University of Technology, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava, Slovak Republic

^cDepartment of Organic Chemistry, Slovak University of Technology, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava, Slovak Republic

^dPolymer Institute, Slovak Academy of Science, Dúbravská cesta 9, SK-842 36 Bratislava, Slovak Republic

Received 24 January 2002; received in revised form 11 March 2002; accepted 11 March 2002

Abstract

The syntheses, spectral measurements and the AM1 (Austin model 1) geometry optimisation of *N,N'*-bis-thiophen-2-ylmethylene-hydrazine (**IIIa**), *N,N'*-bis-(3-methyl-thiophen-2-ylmethylene)-hydrazine (**IIIb**), *N*-[2,2']-bithiophen-5-ylmethylene-*N'*-thiophen-2-ylmethylene-hydrazine (**IIIc**), *N,N'*-bis-[2,2']-bithiophen-5-ylmethylene-hydrazine (**IIId**), *N*-[2,2'; 5',2'']-terthiophen-5-ylmethylene-*N'*-thiophene-2-ylmethylene-hydrazine (**IIIe**), *N*-[2,2']-bithiophen-5-ylmethylene-*N'*-[2,2'; 5',2'']-terthiophen-5-ylmethylene-hydrazine (**IIIff**) and *N,N'*-bis-[2,2'; 5',2'']-terthiophen-5-ylmethylene-hydrazine (**IIIg**) are elaborated. The electron absorption spectra for all-*trans* conformers are obtained by ZINDO/S method and compared with the experimental data. The influence of the chain length on the electronic polarisability and second-order hyperpolarisability is investigated using the time-dependent Hartree–Fock method in AM1 approach. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Oligothiophenes; Oligothiophene bridged derivatives; Syntheses; Polarizability; Second-order hyperpolarizability; Electron absorption and luminescence spectra

1. Introduction

Conjugated organic molecules with suitable optical nonlinearities and spectral characteristics occupy a prominent position in modern research because of their high cost-effectiveness, low dielectric constants, fast non-linear optical response and easy integration into passive and active devices [1–6]. Whereas the polymeric structures are obtained as highly amorphous materials, their individual oligomers are of particular interest owing to their relatively well-defined structure and easier manipulation (e.g. solubility, purification, film preparation).

Non-linear optical (NLO) effects are generally described within the electric dipole approximation [1,3]. Explicitly, in frequency domain (ω), the vector component in the i th molecular fixed-coordinate direction of the electric field induced dipole moment for an isolated molecule is

expressed as follows:

$$\begin{aligned} \mu_i = & \mu_i^{(0)} + \alpha_{ij}(-\omega; \omega_1) E_j(\omega_1) \\ & + \beta_{ijk}(-\omega; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \\ & + \gamma_{ijkl}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) \end{aligned} \quad (1)$$

where $\mu_i^{(0)}$ denotes the vector element of the static permanent dipole moment, $E_{j(kl)}$ represents the external electric field of frequency $\omega_{1(23)}$ and α_{ij} , β_{ijk} , γ_{ijkl} are tensors that correspond to the polarizability, first- and second-order hyperpolarisabilities, respectively (the indices i , j , k and l refer to a molecule-based coordinate system). The measurable analogues of the hyperpolarisabilities in real systems (e.g. in bulk materials) are the susceptibilities [1].

Among the commonly used synthetic strategies for the material property optimisation [1,4,7–12], one involves also the addition of electron donor and acceptor substituents in the specific positions of molecule and/or chemical modification of molecular bridges between two (or more) aromatic chromophores. The length variations of the side chromophore systems represent another alternative [8,9].

* Corresponding author. Fax: +421-7-524-93-198.
E-mail address: lukes@chelin.chtf.stuba.sk (V. Lukeš).

Identifying the relationship between physical properties and molecular structure is the key to the rational designing of new electronic fabrics. The ability to tailor the structure of conjugated molecules allows the rational synthesis of conductive and electroactive oligomers and polymers with a broad range of electronic properties. This might be illustrated on the series of the well defined and non-substituted small oligothiophenes, T_n , with n monomers per molecule. Their absorption spectra [13] span with the chain size from the UV region ($\lambda_{\max}$ of 302 nm for T2, 350 nm for T3, 391 nm for T4) to the visible ($\lambda_{\max}$ of 412 nm for T5, 429 nm for T6, etc.) one. On the contrary, their S_1 excited states undergo a geometrical relaxation to a planar molecule with quinoid-like structure, resulting in a structured emission band. The fluorescence quantum yield is extremely low for T2 (0.014) and T3 (0.04), increases to 0.36 for T5, but decreases at higher oligomers. On the other hand, the triplet quantum yield has the highest value of 0.99 for T2 and then decreases (0.95 for T3, 0.73 for T4, 0.59 for T5, etc.) [14].

The experimental data for the linear and non-linear optical properties reveal the initial strong increase with chain length, too. The averaged polarisability values ($\langle\alpha\rangle$) measured by Zhao et al. [9] (in tetrahydrofuran solutions at 589 nm) and extrapolated to the static limits by Champagne et al. [15] are: 124.2 au for T2, 195.8 au for T3, 377.7 au for T4, 652.1 au for T5 and 1418.0 au for T6. The available static values of hyperpolarisabilities ($\langle\gamma\rangle$) obtained for the structures of T2, T3, T4, T5 and T6 are 9.4×10^3 , 47.2×10^3 , 116.9×10^3 , 235.1×10^3 and 738.6×10^3 au, respectively. Unfortunately, all these experiments depend strongly on the solubility (i.e. low solubility of T5, T6 and larger molecules permitted study of only a very low concentration range with large errors), solvents (solvatochromism [16]) and/or temperature (thermochromism [17]).

In relation to these facts, the direct comparison of the available theoretical results for the oligothiophenes with the published experimental ones remains still problematic. Semiempirical AM1 (Austin model 1) polarisability values for the pure thiophene oligomers (T2, T3, T4, T5 and T6) [18,19] are in good agreement with CPHF ab initio calculations [15] in 3-21G basis sets (99.2, 164.5, 237.1, 313.7, 392.8 and 473.4 au, respectively). The calculation results based on the INDO/MRD-CI SOS method [20] are ca. 68% underestimated in comparison with the experimental static values. The static AM1 $\langle\gamma\rangle$ value indicate ca. fivefold overestimation in comparison with INDO/MRD-CI SOS results. SOS method describes satisfactorily the experimental static $\langle\gamma\rangle$ data of oligothiophenes [20] containing up to five rings, whereas its value for sexithiophene corresponds better to AM1/TDHF result (see Fig. 4 in [18]).

The large conformational variability occurring within the same organic molecule complicates the theoretical description of processes in these systems. The very precise theoretical calculations can predict the preferred chain conformational structure at least in the gas phase. For instance, the ab initio calculations of isolated terthiophene

molecule [21–23] using good basis sets show the highest stability of non-planar all-*trans* conformation with inter-ring torsion angle of ca. 150° . It was found that internal rotational potentials obtained by semiempirical AM1 method are too flat but in qualitative agreement with those found by the most advanced ab initio calculations [16,23]. Semiempirical PM3 method does not give accurate conformations (wrong relative stabilities) and INDO method prefers planar conformations due to neglecting small steric interactions [23].

The situation in liquid and especially in solid-state systems is more complicated. The resulting overall conformational structure of various oligothiophenes is determined by an energetic compromise between an intramolecular potential (where steric repulsions and delocalisation energy are taken into account) and an intermolecular potential (involves all forces between the chain and the environment) [24–26].

The torsional dependence of the optical properties ($\lambda_{\max}$, polarisabilities and second-order hyperpolarisabilities) within oligothiophene conformers exhibits the uniform shape (similar as the cosine-squared functions) [19,27] with maxima for planar structures. Thus the quantum-chemical calculations performed on the fixed planar geometries may produce correct trends [4,15] which are satisfactory for suggesting suitable candidates for technological application.

Mutual influence of two (or more) thiophene chromophores depends on the quality of the bridges between them. The structure, aromaticity and polarisability of the bridge may be significantly influenced by heteroatoms introduced into its skeleton. Understanding the mutual influences of these factors will play a key role in modern molecular engineering. Recent studies are concentrated mainly on phenylene chromophores with carbon bridges [1–6]. Thiophene-based molecules with aromatic heteronuclear bridges have been also investigated [5,11]. However, these ones with non-aromatic bridges remain outside the scope of systematic research in this field.

Following the above mentioned works, we will focus attention on new compounds consisting of 2,3-diaza-1,3-butadiene bridge with two end-capped chromophores containing one, two or three thiophene units (joined in α -positions, see Fig. 1). In this type of compounds, the diene character is suppressed by unpaired electrons on nitrogens. On the other hand, the nitrogen atoms in the backbone cause better thermal stability (e.g. flame retardant [7]) than in pure oligothiophenes. This might be important from the technological point of view.

The main aim of our study is to investigate: (i) the influence of the chain length and molecular symmetry on electron absorption spectra; (ii) how the specific variations in molecular design (symmetry) within the position of the bridge between thiophene chromophores can modify the electronic off-resonant linear (polarisability, $\langle\alpha\rangle$) and NLO (second-order hyperpolarisability, $\langle\gamma\rangle$) response. The unsubstituted oligothiophenes are not β interesting materials. Their values are so small that the AM1 scheme can produce incorrect values. In order to demonstrate the effect of the

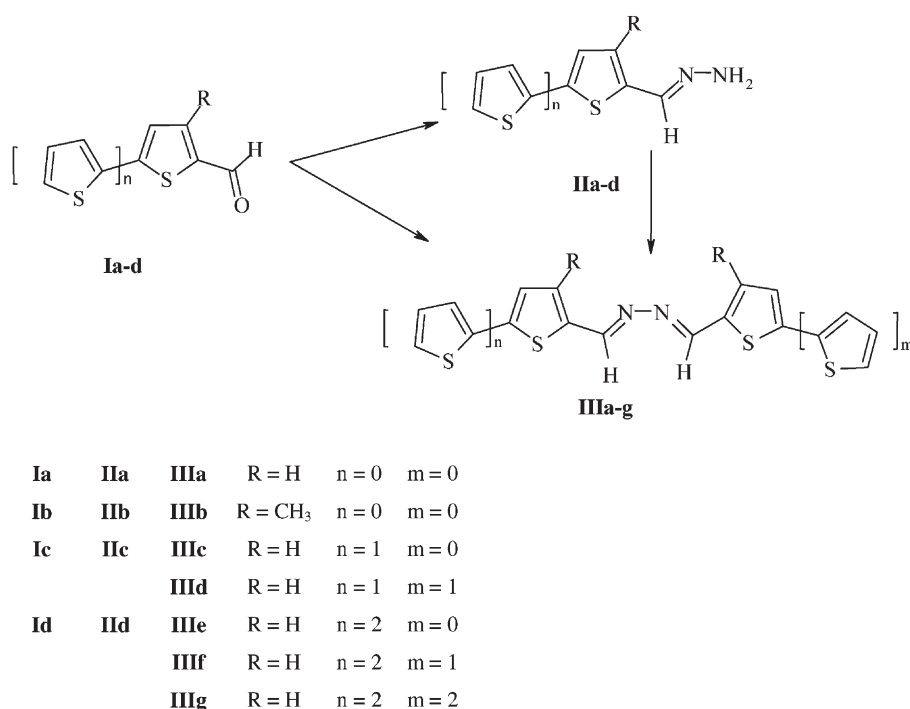


Fig. 1. The reaction scheme and the notation of the compounds under study.

incorporation of conjugated bridge between the thiophene rings, our results will be analysed in relation to those obtained on α -thiophene oligomers of similar sizes. In the experimental part of this work, the reaction scheme and synthesis of the studied compounds will be presented. Their measured optical properties (absorption, luminescence) will be discussed and compared with our theoretical predictions.

2. Methods and materials

2.1. Quantum-chemical methods

The ground-state geometry of isolated oligomers (denoted as T2–T6 and **IIIa–IIIg**, see Fig. 1) are optimised (at the Hartree–Fock level) using the standard semiempirical AM1 method [28,29] of the MOPAC 7.0 package [30] (energy cut-off of 10^{-5} kcal/mol, final RMS energy gradient under 0.01 kcal mol⁻¹ Å⁻¹). The chains are fixed to be all-*trans* planar.

On the basis of the optimised geometries, the electronic spectra are calculated by standard semiempirical ZINDO/S method for single excitations from 15 highest occupied to 15 lowest unoccupied molecular orbitals at single level of theory using σ – σ and π – π overlap weighting factors of 1.3 and 0.7, respectively [31,32]. The electronic polarisabilities, α , and second-order hyperpolarisabilities, γ , of the above mentioned conformations are evaluated by the AM1 method within the time-dependent Hartree–Fock (TDHF) approach [33] using MOPAC 7.0 program package [30]. The calculated components of the (hyper)polarisability

tensors will be presented in the form of the orientationally averaged quantities. The mean values of polarisability $\langle\alpha\rangle$ are obtained from its components as

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3}[\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}] \quad (2)$$

The averaged second-order hyperpolarisabilities $\langle\gamma\rangle$ are obtained as the isotropic average for the third harmonic generation (THG) technique

$$\langle\gamma\rangle = \sum_{\xi,\eta} \frac{\gamma_{\xi\xi\eta\eta} + \gamma_{\xi\eta\xi\eta} + \gamma_{\xi\eta\eta\xi}}{15} \quad (3)$$

where $\xi, \eta = x, y, z$ (see, e.g. [1,3]).

2.2. Preparation

All the reagents and solvents used are commercially available and used without further purification: thiophene-2-carbaldehyde (**Ia**) boiling point (b.p.) 197–198 °C (Aldrich), 3-methyl-thiophene-2-carbaldehyde (**Ib**) b.p. 83–85 °C at 0.66 kPa (Merck), [2,2′]-bithiophenyl-5-carbaldehyde (**Ic**) melting point (m.p.) 57–59 °C [34], [2,2′; 5′,2′′]-terthiophene-5-carbaldehyde (**Id**), 140–141 °C [35]. ¹H NMR spectra were recorded at 300 MHz on Varian VXR-300 NMR spectrometer, with chemical shifts referenced to TMS and coupling constants calculated in hertz. Infrared spectra were measured on spectrometer PU 9800 FTIR (KBr).

2.2.1. **IIa**: thiophen-2-ylmethylene-hydrazine

The hydrazine monohydrate (100%) (16.5 g; 0.33 mol) was added for 1 h to a solution of thiophene-2-carbaldehyde

(**Ia**) (11.2 g; 0.1 mol) in 50 ml of diethylether at 0 °C. The mixture was stirred for further 1 h at 0 °C and 5 h at 25 °C. The solid was collected (after cooling the mixture to 0 °C) by suction filtration and washed with water. The final product was recrystallised from ethanol.

Melting point: 63–65 °C, lit. 61–65 °C (diethylether) [36], 80% yield (yellow crystals). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm): 7.90 (s, 1H, CH=), 7.22 (d, 1H, CH-aromatic, $J = 4.8$ Hz), 6.80–7.10 (m, 2H, CH-aromatic), 5.43 (bs, 2H, NH₂). IR (KBr) $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3360.

2.2.2. **Iib**: (3-methyl-thiophen-2-ylmethylene)-hydrazine

The hydrazine monohydrate (16.5 g; 0.33 mol) was added for 1 h to a solution of 3-methyl-thiophene-2-carbaldehyde (**Ib**) (12.5 g; 0.1 mol) in 50 ml of ethanol at 0 °C. The mixture was stirred for further 1 h at 0 °C and 5 h at 25 °C. The solid was collected by suction filtration and washed with water. The final product was recrystallised from ethanol.

Melting point: 49–50 °C (ethanol), 80% yield (yellow crystals). Analytical calculation for C₆H₈N₂S (140.04): C, 51.40%; H, 5.75%; S, 22.87%. Found: C, 51.22%; H, 5.68%; S, 22.70%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm): 7.94 (s, 1H, CH=), 7.12 (d, 1H, CH-aromatic, $J = 4.8$ Hz), 6.78 (d, 1H, CH-aromatic, $J = 4.8$ Hz), 4.82 (bs, 2H, NH₂), 2.29 (s, 3H, CH₃). IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3362.

2.2.3. **Iic**: [2,2']-bithiophen-5-ylmethylene-hydrazine

The hydrazine monohydrate (100%) (10 g; 0.2 mol) was added for 1 h to a solution of [2,2']-bithiophenyl-5-carbaldehyde (**Ic**) (1.94 g; 0.01 mol) in 100 ml of ethanol at 25 °C. The mixture was stirred for further 5 h at 25 °C and 5 h at 80 °C. The product was purified (after evaporation the solvent) by column chromatography using silica gel (Merck 60) and toluene as eluent.

Melting point: 162–163 °C, 60% yield (orange crystals). Analytical calculation for C₉H₈N₂S₂ (208.01): C, 51.89%; H, 3.87%; S, 30.79%. Found: C, 51.77%; H, 3.79%; S, 30.92%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm): 7.87 (s, 1H, CH=), 7.40–7.07 (m, 5H, CH-aromatic), 5.47 (bs, 2H, NH₂). IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3362.

2.2.4. **Iid**: [2,2'; 5',2'']-terthiophen-5-ylmethylene-hydrazine

The solution of [2,2'; 5',2'']-terthiophene-5-carbaldehyde (**Id**) (1 g; 0.036 mol), hydrazine hydrate (0.15 g; 0.047 mol) in 500 ml of dry ethanol was treated under reflux for 10 h. The solvent was evaporated and solid product was crystallised from ethanol.

Melting point: 272–274 °C, lit. 272–274 °C [12], 63% yield (orange crystals). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm): 7.84 (s, 1H, CH=), 7.23–6.93 (m, 7H, CH-aromatic), 5.50 (s, 2H, NH₂). IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3300.

2.2.5. **Iia**: N,N'-bis-thiophen-2-ylmethylene-hydrazine

The thiophene-2-carbaldehyde (22.4 g; 0.2 mol) was added dropwise (over a period of 30 min) to the stirred

mixture of pulverised hydrazine sulphate (13 g; 0.1 mol), 90 ml of water and 13 ml of concentrated aqueous ammonia ($d = 0.88$) at 25 °C. The mixture was further stirred for 1 h at 25 °C and 1 h at 80 °C. The solid was collected (after cooling to room temperature) by suction filtration and washed with water. The final product was recrystallised from ethanol.

Melting point: 158–159 °C (ethanol), lit. 156–159 °C [36], yield 80% (yellow crystals). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm): 8.79 (s, 2H, CH=), 7.40–7.75 (m, 4H, CH-aromatic), 7.00–7.12 (m, 2H, CH-aromatic). IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 1610.

2.2.6. **Iib**: N,N'-bis-(3-methyl-thiophen-2-ylmethylene)-hydrazine

The 3-methyl-thiophene-2-carbaldehyde (25.2 g; 0.2 mol) dissolved in 50 ml of ethanol was added dropwise (over a period of 30 min) to the stirred mixture of pulverised hydrazine sulphate (13 g; 0.1 mol), 100 ml of water–ethanol (1:1) and 13 ml of concentrated aqueous ammonia ($d = 0.88$) at 25 °C. The mixture was further stirred for 1 h at 25 °C and 1 h at 80 °C. The solid (crystallised after partial evaporation of solvent) was collected by suction filtration and washed with water. The final product was recrystallised from ethanol.

Melting point: 164–168 °C (ethanol), yield 80% (yellow crystals). Analytical calculation for C₁₂H₁₂N₂S₂ (248.04): C, 58.03%; H, 4.87%; S, 25.82%. Found: C, 58.61%; H, 4.94%; S, 25.51%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm): 8.85 (s, 2H, CH=), 7.35 (d, 2H, CH-aromatic, $J = 4.8$ Hz), 6.90 (d, 2H, CH-aromatic, $J = 4.8$ Hz), 2.40 (s, 6H, CH₃). IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 1613.

2.2.7. **Iic**: N-[2,2']-bithiophen-5-ylmethylene-N'-thiophene-2-ylmethylene-hydrazine

The solution of [2,2']-bithiophen-5-ylmethylene-hydrazine (**Ic**) (2.08 g; 0.01 mol), thiophene-2-carbaldehyde (**Ia**) (1.12 g; 0.01 mol) in 250 ml of dry ethanol was treated under reflux for 24 h. The solvent was evaporated. The solid product was purified by column chromatography using silica gel (Merck 60) and toluene as eluent.

Melting point: 159–161 °C, yield 52% (orange crystals). Analytical calculations for C₁₄H₁₀N₂S₃ (302.00): C, 55.60%; H, 3.33%; S, 31.81%. Found: C, 55.69%; H, 3.43%; S, 32.11%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm): 8.70 (s, 2H, CH=), 7.37–7.04 (m, 8H, CH-aromatic). IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 1613.

2.2.8. **Iid**: N,N'-bis-[2,2']-bithiophen-5-ylmethylene-hydrazine

The hydrazine sulphate (0.65 g; 0.005 mol) dissolved in 100 ml of water–ethanol (1:1) and in 10 ml of concentrated aqueous ammonia ($d = 0.88$) was added to the solution of [2,2']-bithiophenyl-5-carbaldehyde (**Ic**) (1.94 g; 0.01 mol) in 100 ml of ethanol at 25 °C. The mixture was stirred for 5 h at 25 °C and 5 h at 80 °C.

The product was purified (after evaporation of the solvent) by column chromatography using silica gel (Merck 60) and toluene as eluent.

Melting point: 202–203 °C, yield 68% (orange crystals). Analytical calculations for $C_{18}H_{12}N_2S_4$ (383.99): C, 56.22%; H, 3.15%; S, 33.35%. Found: C, 56.69%; H, 3.10%; S, 33.51%. 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz), δ (ppm): 8.70 (s, 1H, CH=), 8.22 (s, 1H, CH=), 7.37–7.04 (m, 10H, CH-aromatic). IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 1613.

2.2.9. **IIIe**: *N*-[2,2'; 5',2'']-terthiophen-5-ylmethylene-*N'*-thiophen-2-ylmethylene-hydrazine

The solution of [2,2'; 5',2'']-terthiophene-5-carbaldehydehydrazone (**IIId**) (0.8 g; 0.0028 mol), thiophene-2-carbaldehyde (**Ia**) (0.37 g; 0.0033 mol) in 360 ml of dry methanol was treated under reflux for 24 h. The precipitate was filtered (after cooling to room temperature) and the product was purified by column chromatography using silica gel (Merck 60) and toluene as eluent.

Melting point: 159–161 °C, yield 52% (orange crystals). Analytical calculations for $C_{18}H_{12}N_2S_4$ (383.99): C, 56.22%; H, 3.15%; S, 33.35%. Found: C, 56.47%; H, 3.22%; S, 33.19%. 1H NMR ($THF-d_8$, 300 MHz), δ (ppm): 8.63 (s, 1H, CH=), 8.58 (s, 1H, CH=), 7.48–6.91 (m, 10H, CH-aromatic). IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 1620.

2.2.10. **IIIf**: *N*-[2,2'; 5',2'']-bithiophen-5-ylmethylene-*N'*-[2,2'; 5',2'']-terthiophen-5-ylmethylene-hydrazine

The solution of [2,2'; 5',2'']-terthiophene-5-carbaldehydehydrazone (**IIId**) (1 g; 0.0034 mol), [2,2']-bithiophenyl-5-carbaldehyde (**Ic**) (0.8 g; 0.004 mol) in 450 ml of dry methanol was treated under reflux for 24 h. The precipitate was filtered (after cooling to room temperature) and the product was purified by column chromatography using silica gel (Merck 60) and toluene as eluent.

Melting point: 189–191 °C, yield 65% (orange crystals). Analytical calculation for $C_{22}H_{14}N_2S_5$ (465.98): C, 56.62%; H, 3.02%; S, 34.40%. Found: C, 56.39%; H, 2.91%; S, 34.18%. 1H NMR ($THF-d_8$, 300 MHz), δ (ppm): 8.58 (s, 1H, CH=), 8.14 (s, 1H, CH=), 7.38–6.94 (m, 12H, CH-aromatic). IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 1625.

2.2.11. **IIIg**: *N,N'*-bis-[2,2'; 5',2'']-terthiophen-5-ylmethylene-hydrazine

The solution of [2,2'; 5',2'']-terthiophene-5-carbaldehyde (**Id**) (1 g; 0.0036 mol), hydrazine hydrate (0.058 g; 0.0018 mol) in 500 ml of dry ethanol was treated under reflux for 24 h. The precipitate was filtered (after cooling to room temperature) and purified by crystallisation from ethanol.

Melting point: 277–278 °C, yield 39% (red crystals). Analytical calculations for $C_{26}H_{16}N_2S_6$ (548.81): C, 56.90%; H, 2.94%; S, 35.06%. Found: C, 56.81%; H, 2.89%; S, 34.95%. 1H NMR ($DMSO-d_6$, 300 MHz), δ (ppm): 8.75 (s, 1H, CH=), 8.27 (s, 1H, CH=), 7.66–7.12 (m, 14H, CH-aromatic). IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 1598.

2.3. Instrumentation for optical experiments

The absorption spectra were recorded on a model M-40 spectrophotometer (C. Zeiss, Jena, FRG). Emission spectra were recorded on a Perkin-Elmer MPF-4 spectrofluorimeter (Norfolk, CT), which was connected through an interface and an A/D converter to a microcomputer for data collection, processing and recording [37]. The excitation wavelength was at the maximum of longest wavelength band in the range 427–451 nm. Emission of solutions was measured in 1 cm cuvettes using a right-angle arrangement. The quantum yields for emission were determined relative to anthracene in chloroform. All measurements were done at room temperature (298 K).

3. Results and discussion

3.1. Quantum-chemical results

Non-bridged oligothiophenes have been the object of many studies [1,4,18–20] and so they may serve as the reference systems in this paper. Our treatment is not able to bring such an in-depth analysis of the origin of the non-linear response in the systems under study as CEO and SOS methods based on ZINDO/S Hamiltonian [3,4]. Thus, we restrict our conclusions to some ideas of practical importance.

The geometry optimisation of the neutral bridged oligomers (**IIIa–IIIg**) as well as of α -bithiophene (T2); α -terthiophene (T3), α -quaterthiophene (T4), α -quinquethiophene (T5), α -sexithiophene (T6) and α -heptathiophene (T7) has been carried out. In order to preserve the π -conjugation through the whole molecule, which is responsible for their striking properties, the all-*trans* planar conformation was chosen. Relevant AM1 bond lengths and the π - π bond orders of the longest bridged oligomer **IIIg** and T6 molecule are visualised in Fig. 2. The comparison of these data shows the vanishing influence of the hydrazine bridge on the equilibrium geometries within aromatic thiophene rings ($\Delta r \sim 0.002$ Å). Similarly, only a little influence on the bond orders may be concluded. The same holds for all the systems under study. Thus the 2,3-diaza-1,3-butadiene bridges exhibit no significant influence on the aromaticity of the thiophene chromophores.

More interesting conclusions can be arrived at on the influence of the chain length variations on the maximal wavelengths (λ_{max}) corresponding to the lowest singlet-singlet (S_0 – S_1) transitions. According to our results, the values of λ_{max} for the pure oligothiophene series ranged from 316 (T2) to 506 (T7) nm and for the bridged molecules from 334 (**IIIa**) to 468 nm (**IIIg**) (see Table 1, the systems are ordered according to the increasing number of π electrons). The observed red shifts increase with the number of π electrons. However, the hydrazine bridge dumps this sensitivity on the additional aromatic rings. On the other hand, the

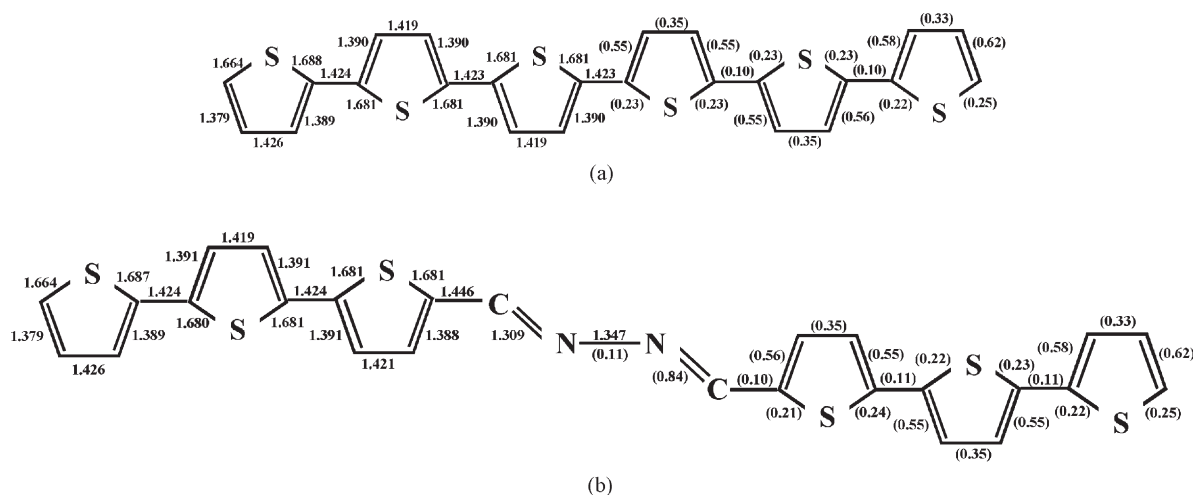


Fig. 2. The schematic structure, AM1 bond lengths (in Å) and corresponding π – π bond orders (in parentheses) of T6 and IIIg compounds in all-*trans* planar conformation.

increase of the intensity (oscillator strength) of the S_0 – S_1 transition with the chain length is slower for the T_n series.

Here, it must be mentioned that $\lambda_{\max}$ values measured in real systems are shifted by environmental influences as well as due to non-planarity of stable conformers. Nevertheless, the trends calculated for a series of similar compounds in vacuo are usually preserved also in real systems. The data in Table 1 allow us to estimate qualitatively the influence of the bridge insertion and chain lengths variations on the $\lambda_{\max}$ position. The predicted increase of $\lambda_{\max}$ due to the presence of methyl groups in β -positions is about 17 nm (see compounds IIIa and IIIb). The role of the molecular symmetry is important as demonstrated by the IIIc and IIId molecules (see Table 1), where the bridge position in the less-symmetric case leads to higher red shift (16 nm).

The synthesis of new optical materials for technological applications requires good physical intuition on the possible mechanisms that control the molecular optical response to an external field. The information contained in many electron wave functions is too complex and so it is unlikely to provide physical insight into the structure–function relationship. The calculated microscopic linear and non-linear quantities offer a reasonable compromise. Table 1 collects the averaged static α values calculated within CPHF approach for the selected molecules. As can be seen, the bridge insertion between the isolated thiophene rings leads to the $\langle\alpha\rangle$ values of ca. 60–80 au. Including electron donor CH_3 groups to the thiophene ring (IIIb) might improve this value by ca. 10%. Every additional aromatic five-membered ring leads to increasing polarisability values

Table 1

Maximal ZINDO/S wavelengths ($\lambda_{\max}$), the orientationally averaged static polarisabilities ($\langle\alpha\rangle$) and second-order hyperpolarisabilities ($\langle\gamma\rangle$) calculated by coupled Hartree–Fock methods for planar all-*trans* structures. The symbol n denotes the number of π electrons and l represents the length of the conjugated framework (the distance between the most distant carbons)

Compound	n	l (Å)	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\langle\alpha\rangle$ (au)	$\langle\gamma\rangle^b$ ($\times 10^3$ au)	$\langle\alpha\rangle/l^c$ (au/Å)	$\langle\gamma\rangle/l^b$ ($\times 10^3$ au/Å)	A^c ($\times 10^{-3}$)	B^c (eV^{-1})
T2	12	6.3	316 (0.8)	102.8	37.5 (63.4)	16.3	6.0 (10.1)	21.4 (3)	5.4 (2)
IIIa	16	10.9	334 (1.7)	164.0	190.3 (336.8)	15.0	17.5 (30.1)	24.1 (3)	5.3 (2)
IIIb	16	10.9	340 (1.6)	181.5	192.9 (347.3)	16.7	17.7 (31.9)	24.2 (3)	5.4 (2)
T3	18	10.1	373 (1.4)	172.6	190.5 (411.2)	17.1	18.9 (40.7)	24.6 (2)	5.9 (2)
IIIc	22	14.7	386 (2.1)	240.4	492.8 (1046.1)	16.4	33.5 (71.2)	25.9 (3)	5.8 (2)
T4	24	14.0	418 (1.8)	249.9	524.5 (1387.8)	17.9	37.5 (99.1)	19.9 (2)	6.7 (1)
IIId	28	18.6	417 (2.6)	320.6	946.9 (2265.4)	17.2	50.9 (121.8)	26.1 (2)	6.1 (1)
IIIe	28	18.6	430 (2.4)	321.1	966.2 (2469.2)	17.3	51.9 (132.8)	24.9 (2)	6.4 (1)
T5	30	17.8	457 (2.3)	331.7	1045.1 (3259.1)	18.6	58.7 (183.1)	21.9 (2)	7.0 (1)
IIIf	34	22.4	448 (3.0)	403.6	1545.1 (4241.2)	18.0	69.0 (189.3)	24.6 (2)	6.6 (1)
T6	36	21.6	484 (2.7)	416.1	1724.7 (6144.8)	19.3	79.8 (284.5)	19.5 (1)	7.5 (1)
IIIg	40	26.2	468 (3.4)	488.0	2240.4 (6757.5)	18.6	85.5 (257.9)	23.3 (1)	6.9 (1)
T7	42	25.5	506 (3.1)	502.2	2527.4 (10041.8)	19.7	99.1 (393.8)	17.2 (1)	7.9 (1)

^a The oscillator strength values are given in parentheses.

^b The dynamic quantities ($\omega = 0.65$ eV) are given in parentheses.

^c See Eq. (4).

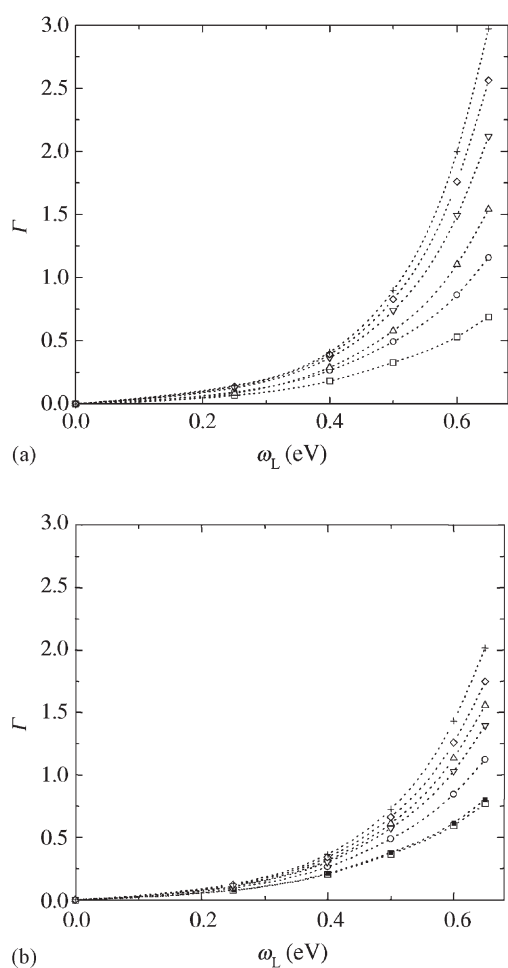


Fig. 3. The AM1/TDHF dispersion of THG second-order hyperpolarisabilities for: (a) T2 (□), T3 (○), T4 (△), T5 (▽), T6 (◇), T7 (+) compounds; (b) **IIIa** (□), **IIIb** (■), **IIIc** (○), **IIId** (△), **IIIe** (▽), **IIIf** (◇), **IIIg** (+) compounds.

(again ca. 60–80 au). The qualitatively similar behaviour (see, e.g. the values for **IIIa**, **IIIb** and **IIId**, **IIIe** in Table 1) may be seen from the averaged second-order electronic hyperpolarisabilities $\langle\gamma\rangle$. Their positive magnitudes indicate the self-focusing behaviour of the studied materials [1,2].

Our results have been represented only by the static ($\hbar\omega \rightarrow 0.0$ eV) optical quantities till now. In order to obtain also the picture on the effect of dispersion, we have already calculated these quantities at several optical wavelengths. Obtained results are depicted in Fig. 3 and the dynamic values of $\langle\gamma\rangle$ for 0.65 eV (1907 nm) are included in Table 1. The frequency dependence of electronic $\langle\gamma\rangle$ quantities below the first electronic resonance may be expressed [3,18,38] by simple exponential function

$$\Gamma = \left[\frac{\langle\gamma\rangle}{\langle\gamma_0\rangle} - 1 \right] = A e^{B\omega_L} \quad (4)$$

where $\omega_L^2 = \omega^2 + \omega_i^2 + \omega_j^2 + \omega_k^2$ [38]. For the major NLO processes $\omega_L^2 = k \times \omega^2$, therefore $k(\text{THG}) = 12$. The B

exponent values increase in all cases with the number of π electrons (see Table 1). The significant differences between the thiophene oligomers and their bridged analogues are observed for T5–T7 and **IIIf** and **IIIg**. It seems that the presence of the hydrazine bridge reduces the effects of the external field on the electronic NLO properties.

In order to rationalise the differences in the optical properties of studied systems, we have scaled all values by the length of the conjugated framework l (defined as the distance between the most distant carbons) analogously to [39]. These values show that the optical properties of **IIIa**, **IIIb**; **IIIc**; **IIId**, **IIIe**; **IIIf** and **IIIg** remind these ones of T3; T4; T5; T6 and T7, respectively. The slightly larger values of ratios of optical response $\langle\alpha\rangle$ and/or $\langle\gamma\rangle$ versus l length for the T n series might be explained by better and uniform π -conjugation along the whole molecular chain (see Fig. 2).

3.2. Optical measurements

The absorption and fluorescence spectra were investigated in polar (chloroform) solvent, which is able to dissolve the synthesised molecules. The shapes of absorption spectra of thiophene derivatives are depicted in Figs. 4 and 5. In the examined region between 250 and 500 nm these records exhibit two (for **IIIa** and **IIIb**), three (for **IIId–IIIg**) or four (for **IIIc**) diffuse bands. Despite the fact that the absorption bands are a superposition of the absorption of different conformers with small energy differences ($\Delta E < kT$) and their interaction with solvent molecules, the theoretical values of λ_{max} for the all-*trans* conformers (see Table 1) are in good agreement with the experimental trends (similar to unsubstituted oligothiophenes, see Section 1 and Table 1). The longest wavelength bands attributed to the delocalised π – π^* transitions are red shifted proportionally to the number of thiophene rings (as in unsubstituted oligothiophenes) and their positions are also sensitive on the substitution and molecular symmetry. The expected increase of λ_{max} due to the introduction of methyl groups in β -positions (see compounds **IIIa** and **IIIb** in Table 1 and Fig. 4) agrees with the experimental value of 10 nm. The small red shift of λ_{max} value due to the symmetry changes (see compounds **IIId** and **IIIe** in Table 1 and Figs. 3 and 4) is distinguished also in experimental spectra. In all cases, the increase of the calculated oscillator strength on the chain length increase is reflected in experimental molar extinction coefficients (see Table 2).

The luminescence spectra measured for **IIIe–IIIg** compounds exhibit rather broad, structureless band (see Fig. 5). The excitation wavelength corresponds to the maximum of the longest wavelength band in the range 427–451 nm and the maximum emission wavelength depends on the conjugation length of the oligomer (see Table 2). Similar trends in fluorescence spectra have been observed for larger oligothiophenes in dioxane solution at room temperature [40] (λ_{max} of 437 nm for T4, 482 nm for T5, 502 nm for

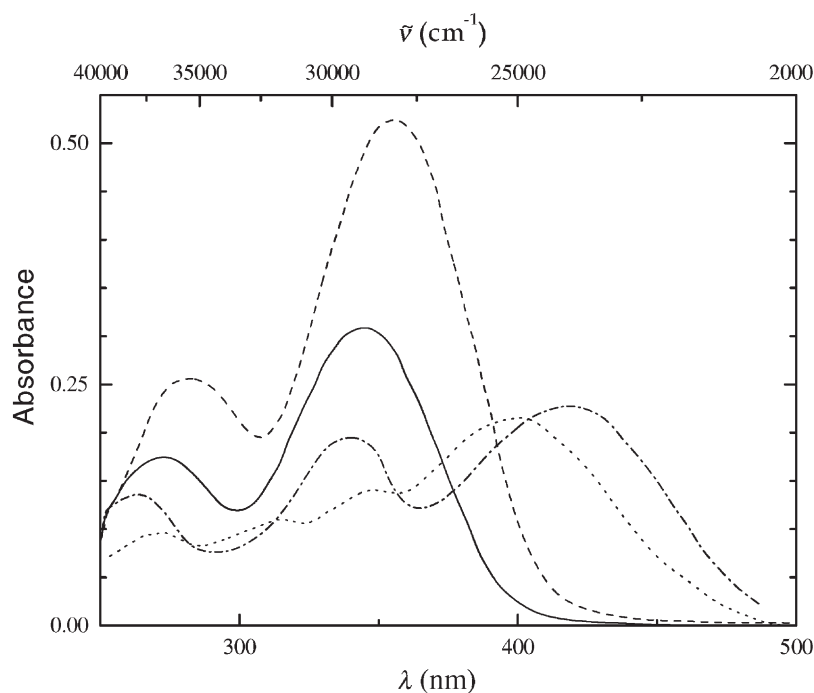


Fig. 4. Electron absorption spectra of **IIIa** (—), **IIIb** (---), **IIIc** (···) and **IIId** (-·-) probes dissolved in chloroform ($c = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ at room temperature).

T6 and 522 nm for T7). The medium large Stokes shifts in our measurements ($2900\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$) indicate that the conformational changes occurring upon the relaxation of the singlet excited state are less important than those found in

unsubstituted oligothiophenes (Δn of 2626 cm^{-1} for T4, 3233 cm^{-1} for T5, 3015 cm^{-1} for T6 and 3518 cm^{-1} for T7) [40]. The quantum yield of emission of our derivatives in the solvent used is ca. 0.1.

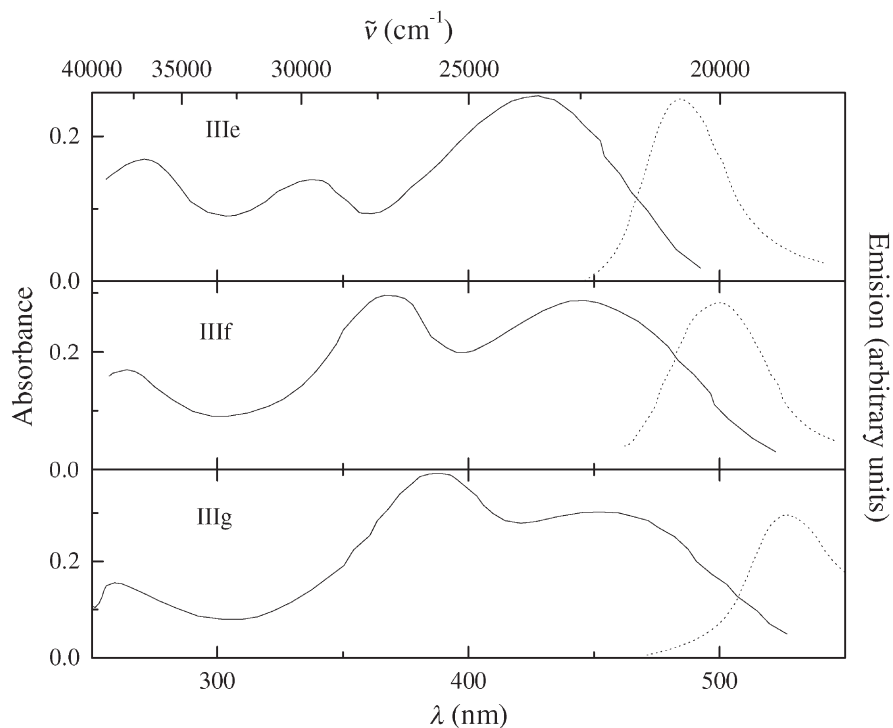


Fig. 5. Electron absorption (left axis: solid lines) and luminescence (right axis: dotted lines) spectra of **IIIe–IIIg** probes dissolved in chloroform ($c = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ at room temperature).

Table 2
Spectral characteristics of synthesised compounds measured in chloroform

Compound	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\log \epsilon^{\text{b}}$	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\log \epsilon^{\text{b}}$	$\lambda_{\text{exc}}^{\text{c}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{d}}$ (nm)	$\phi_{\text{r}}(A)^{\text{e}}$	Stokes shift, $\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
IIIa	281	4.23	346	4.49				
IIIb	283	4.42	356	4.72				
IIIc	347	4.18	403	4.29				
IIId	340	4.29	422	4.36				
IIIe	340	4.22	426	4.50	427	498	0.12	3400
IIIf	368	4.58	443	4.57	442	508	0.09	2915
IIIg	390	4.66	452	4.55	451	541	0.07	3636

^a Maximum of the first two longest wavelength absorption bands.

^b Decadic molar extinction coefficient (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹).

^c Excitation wavelength.

^d Maximum of the fluorescence band.

^e Relative quantum yield to anthracene in chloroform ($\phi = 0.21$).

4. Conclusion

The development of promising organic NLO materials for device applications is a multidisciplinary effort that involves the theoretical studies supported by experiments. In this paper, the systematic study of the simple oligothiophene chromophores joined with 2,3-diaza-1,3-butadiene (hydrazine) bridge is presented (see Fig. 1). The optimal geometries, electron structures and electron absorption spectra of the series of bridged and non-bridged oligothiophenes in planar all-*trans* conformations were obtained by semiempirical quantum-chemical methods. The predicted λ_{max} values and oscillator strengths are in good agreement with the experimental data (see Tables 1 and 2). The influence of the bridge variations on the electronic spectra and NLO properties has been investigated using TDHF method and discussed with the data published for the unsubstituted oligothiophenes. It seems that the hydrazine bridge slightly lowers the NLO quantities and dampens the effects of the external field on them.

From the synthesis point of view, a series of original compounds with hydrazine bridge joining two chromophores of five-membered aromatic rings have been prepared. Only the molecules composed of six-membered aromatic rings without heteroatoms (phenylenes) with this bridge have been synthesised till now [41]. The compounds under study may be used as starting reagents for the cyclisation reactions of the hydrazine bridge leading to the formation of heteroaromatic bridges [11]. From the technological point of view, we have obtained compounds with better thermal stability and solubility than oligothiophenes. However, the electrical and optical properties of both type of compounds do not differ significantly.

Finally, it may be concluded that this type of bridged bis-thienyls might represent a new basis for material research in optoelectronics. Further chemical modifications (side substitution) of these compounds should improve their chemical and optical properties.

Acknowledgements

This work has been supported by the Austrian Federal Ministry for Education, Science and Culture (project of the Ost-West-Kooperation-H, bm: wv GZ 45.452/2-III/2/99) and by Slovak Grant Agency (project Nos. 1/7355/20, 1/7388/20, 2/7009/20 and 1/8109/01).

References

- [1] P.N. Prasad, D.J. Williams, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers, Wiley, New York, 1991.
- [2] J.M. André, J. Delhalle, J.L. Brédas, Quantum Chemistry Aided Design of Organic Polymers. An Introduction to the Quantum Chemistry of Polymers and its Applications, World Scientific, Singapore, 1991.
- [3] S. Mukamel, Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy, Oxford University Press, New York, 1995.
- [4] J.L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, Chem. Rev. 94 (1994) 243.
- [5] M. Lögdlund, P. Dannetun, W.R. Salaneck, in: T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds (Eds.), Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, New York, 1998, p. 667.
- [6] J. Cornil, D. Beljonne, J.L. Brédas, in: K. Müllen, G. Wegner (Eds.), Electronic Materials: The Oligomer Approach, Wiley/VCH, Weinheim, New York, 1998, p. 432.
- [7] J. Walker, Sci. Am. 235 (1978) 4.
- [8] M.T. Zhao, B.P. Singh, P.N. Prasad, J. Chem. Phys. 89 (1988) 5535.
- [9] M.T. Zhao, M. Samoc, B.P. Singh, P.N. Prasad, J. Phys. Chem. 93 (1989) 7916.
- [10] R.D. Schuetz, G.P. Nilles, J. Org. Chem. 36 (1971) 2486.
- [11] V. Lukeš, M. Breza, D. Végh, P. Hrdlovič, J. Krajčovič, V. Laurinc, Synth. Met. 124 (2001) 279.
- [12] P. Hrdlovič, J. Krajčovič, D. Végh, J. Photochem. Photobiol. A 144 (2001) 73.
- [13] J.W. Sease, L. Zechmeister, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 270.
- [14] W. Paa, J.-P. Yang, S. Rentsch, Appl. Phys. B 71 (2000) 443.
- [15] B. Champagne, D.H. Mosley, J.M. André, J. Chem. Phys. 100 (1994) 2034.
- [16] N. Di Cèsare, M. Belletête, C. Marrano, M. Leclerc, G. Durocher, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 5142.
- [17] N. Di Cèsare, M. Belletête, G. Durocher, M. Leclerc, Chem. Phys. Lett. 275 (1997) 533.
- [18] U.S. Choi, Bull. Korean Chem. Soc. 17 (1996) 1161.

- [19] V. Lukeš, M. Breza, T. Pálszegi, V. Laurinc, I. Vrábel, *Macromol. Theory Simul.* 572 (2001) 151.
- [20] D. Beljonne, Z. Shuai, J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 8819.
- [21] M. Belletête, N. Di Césare, M. Leclerc, G. Durocher, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 31 (1997) 85.
- [22] M. Ciofalo, G. La Manna, *Chem. Phys. Lett.* 263 (1996) 73.
- [23] C. Alemán, L. Júlia, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 1524.
- [24] C. Roux, M. Leclerc, *Macromolecules* 25 (1992) 2141.
- [25] C. Roux, K. Faid, M. Leclerc, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 14 (1993) 461.
- [26] C. Roux, J.-Y. Bergeron, M. Leclerc, *Makromol. Chem.* 194 (1993) 869.
- [27] M. Breza, V. Lukeš, I. Vrábel, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 572 (2001) 151.
- [28] M.J.S. Dewar, Y.C. Yuan, *Inorg. Chem.* 29 (1992) 3881.
- [29] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [30] J.J.P. Stewart, *MOPAC 93.00 Manual*, Fujitsu Limited, Tokyo, 1993.
- [31] *HYPERCHEM*, Release 3 for Windows, Hypercube, Inc., 1993.
- [32] M.C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner, U.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 589.
- [33] S.P. Karna, M. Dupuis, *J. Comp. Chem.* 12 (1991) 487.
- [34] W. Yen, Y. Yun, Y. Jui-Ming, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2659.
- [35] J. Nakayama, Y. Nakamura, T. Tajiri, *Heterocycles* 24 (1986) 637.
- [36] G. Mass, Ch. Hummel, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3679.
- [37] G. Moyze, J. Mlýnek, D. Jurčák, P. Hrdlovič, *Chem. Listy* 86 (1992) 57.
- [38] C. Hättig, *Mol. Phys.* 94 (1998) 455.
- [39] C. Adant, D. Beljonne, J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 8048.
- [40] R.S. Becker, J. Seixas de Melo, A.L. Macanita, F. Elisei, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 18683.
- [41] R. Centore, C. Garziallo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1997) 79.

Properties of copolymer of 2,2':5',2''-terthiophene-5,5''-dicarboxylic acid and polyethylene oxide

G. Čík^{a,*}, J. Krajčovič^b, M. Hubinová^a, J. Krištín^c, I. Červený^d, F. Šeršeň^c

^a Department of Environmental Engineering, Slovak University of Technology, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

^b Department of Organic Chemistry, Slovak University of Technology, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

^c Faculty of Natural Science, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovak Republic

^d Faculty of Electrical Engineering and Information Technology, Ilkovičova 9, 812 19 Bratislava, Slovak Republic

Received 27 March 2003; received in revised form 2 June 2003; accepted 10 June 2003

Abstract

A new type of alternating regular copolymer of 2,2':5',2''-terthiophene-5,5''-dicarboxylic acid (TDCA) with polyethylene oxide (PEO) was synthesized. The product was characterized by NMR, UV-Vis and fluorescence spectra, EPR spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and DSC measurements. Copolymer is dissolved in dimethylformamide (DMFA) and dimethylsulfoxide (DMSO). Using TEM, it was ascertained that due to a different chemical structure of polymeric sub-units the separated phases in the solid state are formed on a sub-nanometer level.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Conducting polymers; Separated phases; Polythiophenes; Polyethylene oxide

1. Introduction

Block copolymers are of great scientific interest due to their self-assembled supra-molecular structures formed under various conditions [1]. In diblock copolymers, the well-known phase morphologies include lamellae, double gyroids, cylinders, and spheres. In the weak segregation limit, order-to-order and order-to-disorder transitions are of most interest. Besides amorphous–amorphous diblock copolymers, liquid crystalline–amorphous diblock copolymers and semi-crystalline amorphous diblock copolymers have obtained substantial attention, because molecular and supra-molecular self-assemblies can form at different length scales [2]. For example, micro-phase separation of the diblock copolymers usually occurs on a scale of a few nm, and crystallization of the crystalline blocks is on an atomic packing scheme of a few tenths of nm.

Generally, three compacting physical events determine the final phase and crystalline morphologies of a crystalline–amorphous diblock copolymer, i.e. the micro-phase separation of the diblock copolymer, the crystallization of the crystallizable blocks, and the vitrification of the amorphous

blocks. Accordingly, three temperature parameters associated with these physical events are of great importance, namely, the order–disorder transition temperature of the diblock copolymer (T_{ODT}), the crystallization temperature of the crystallizable blocks (T_c), and the glass transition temperature of the amorphous blocks (T_g) [3].

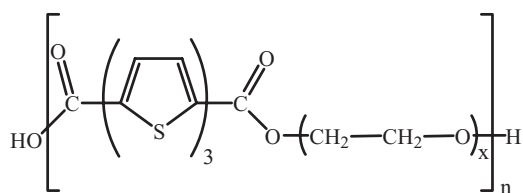
The properties of the conducting polymers are strongly dependent on the morphology and structure of the polymer material. Especially, the degree of crystallinity plays a crucial role in the properties of the polymers [4–6]. Depending on the application where the polymer material will be used the structure and morphology are important parameters. Fabrications of complex composite films, such as bilayers [7], multilayers [8], and immobilization of interesting components in the polymer matrix (biomolecules or inorganic small molecules) [9] are applications with high demands on the film structure.

In this work synthesis of a new alternating copolymer (Scheme 1) of 2,2':5',2''-terthiophene-5,5''-dicarboxylic acid by polycondensation of dichloride with polyethylene oxide (PEO) and its properties are presented. In this type of copolymer, based on different chemical structure of sub-units of the backbone, the separation of the phases is very probable (the shorter chain of the lower polar thiophene trimer and longer chains of polar polyethylene oxide). As a result a new structure with regularly alternating regions

* Corresponding author. Tel.: +421-7-59325386;

fax: +421-7-52493198.

E-mail address: cik@chtf.stuba.sk (G. Čík).



Scheme 1.

of conducting oligomeric thiophene (trimer) and insulating PEO on the nano-scale can be established. Block copolymer formed by blocks of insulating sub-units and conjugated polymers can be used to prepare an active film that can be utilized for construction of different opto-electronic devices on a nanometer level.

2. Experimental

2.1. 2,2':5',2''-Terthiophene-5,5''-dicarbonyl dichloride

2,2':5',2''-Terthiophene-5,5''-dicarboxylic acid (TDCA) was synthesized according to work [10]. To 100 ml of dry di-

ethyl ether was added 5 g (0.02 mol) of 2,2':5',2''-terthiophene (Aldrich) in a 250 ml flask under nitrogen. Once the terthiophene was solubilized, 6.25 ml of *n*-butyllithium (1.6 M, Aldrich) was added at room temperature. The mixture was stirred for 30 min and then cooled to -78°C and treated with an excess of solid CO_2 . The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and hydrolyzed with a large quantity of water. The formed lithium salt was extracted several times with diethyl ether. The aqueous solution was then acidified with 2N HCl in order to precipitate the desired dicarboxylic acid. Product was finally dried under vacuum at 100°C for 24 h. Yield = 64%, mp = $226\text{--}229^{\circ}\text{C}$.

Elemental analysis (Elementary Analyzer EA 1108 CHNS-O, CARLO ERBA):

- theoretical: 49.9% C, 2.3% H, 28.5% S, 19.3% O;
- experimental: 48.8% C, 2.25% H, 26.6% S.

Thionylchloride (3.75 g, 0.03 mol) was slowly added dropwise to a suspension of TDCA (3.36 g, 0.01 mol) in benzene (800 ml) maintained at 50°C . The resulting mixture was kept under reflux for 12 h, cooled to room

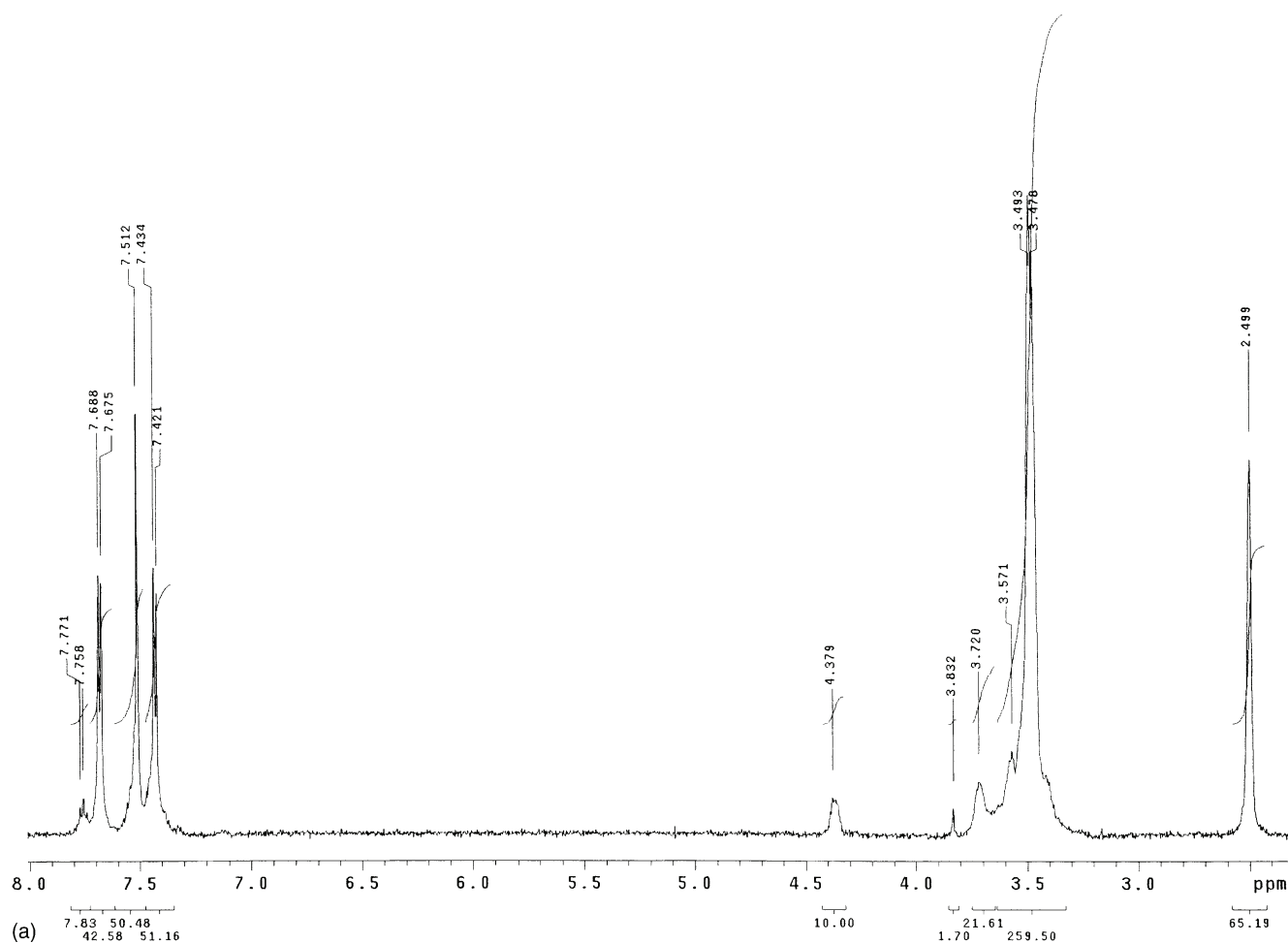


Fig. 1. (a) ^1H and (b) ^{13}C NMR spectra of synthesized copolymer in DMSO-d_6 .

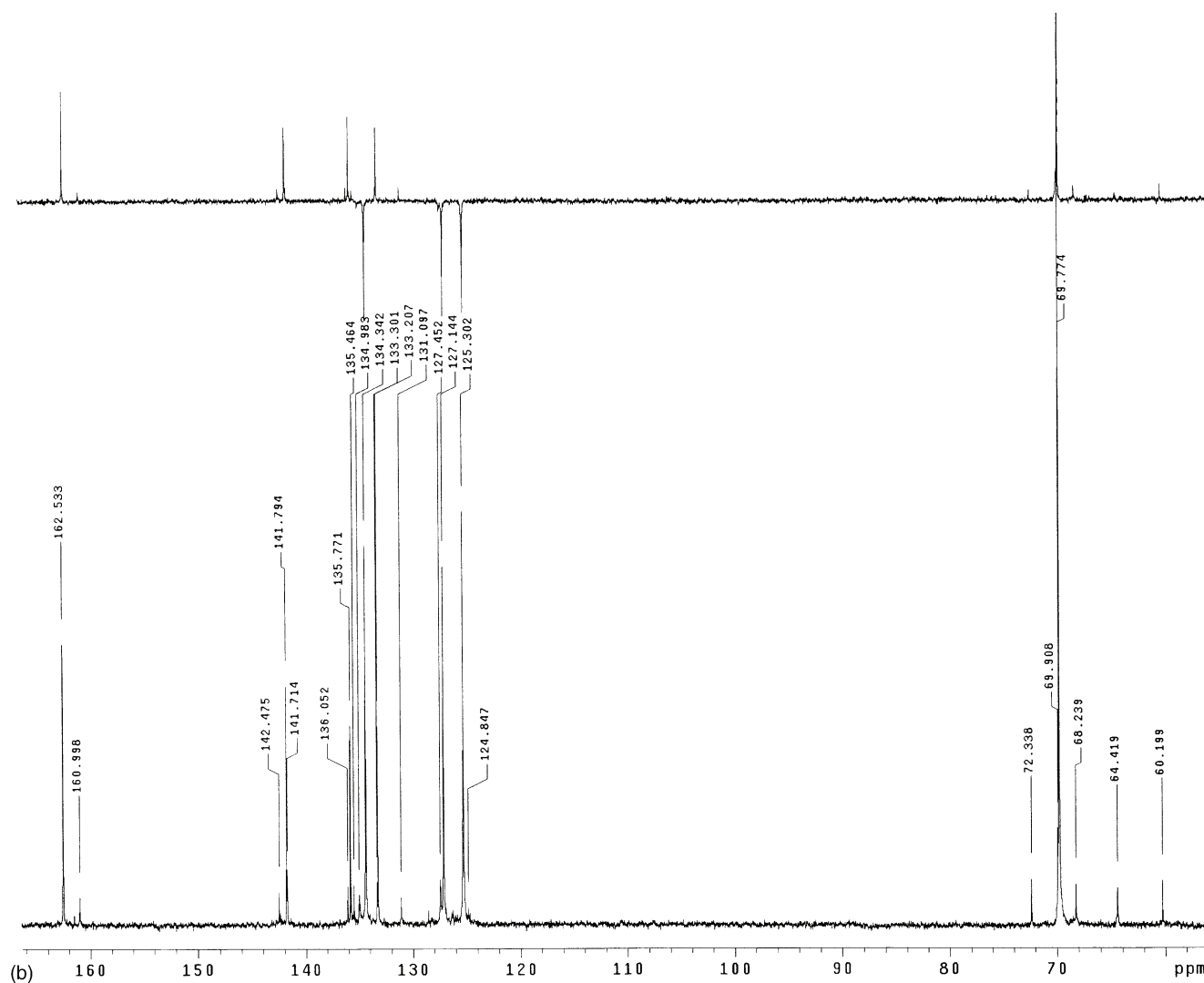


Fig. 1. (Continued).

temperature, filtered and solvent was evaporated. Obtained crystalline compound was purified with flash chromatography on silica gel using toluene as the eluent, to give pure 2,2':5',2''-terthiophene-5,5''-dicarbonyl dichloride with a yield 3.13 g (84%), mp = 186–188 °C. Elemental analysis:

- theoretical: 41.18% C, 1.48% H, 23.7% S, 17.53% Cl, 15.81% O;
- experimental: 43.90% C, 1.78% H, 24.7% S.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) 7.90 (s, 1H); 7.65 (d, 2H, $J = 3.9$ Hz); 7.24 (d, 2H, $J = 3.6$), ^{13}C NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) 162.93; 142.23; 136.22; 133.81; 133.43; 126.06; 124.38.

2.2. Copolymer of TDCA and polyethylene oxide

A solution of polyethylene glycol (1.8 g, 2 mmol, $M_n = 600$, Slovasol 600, Slovaca co., Slovakia) in

dichloromethane (15 ml) was added dropwise during 0.5 h to the stirred solution of 2,2':5',2''-terthiophene-5,5''-dicarbonyl dichloride (0.73 g, 2 mmol) in dichloromethane, solid product was filtered, washed with water (1×5 ml) and dried. Yield = 0.6 g (38%). Elemental analysis: 48.9% C, 2.42% H, 11.1% S.

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 300 MHz, ppm) 7.68 (d, xH, $J = 3.6$ Hz); 7.51 (s, xH); 7.43 (d, xH, $J = 3.9$ Hz); 3.49 (m, xH), ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 300 MHz, ppm) 162.51; 160.99; 141.78; 135.76; 134.32; 133.20; 127.44; 125.29; 69.76.

The ^1H and ^{13}C NMR spectra were measured on an FT NMR VXR-300 spectrometer (Varian) in CDCl_3 (diacid- and dicarbonyl dichloride terthiophene) and in $\text{DMSO}-d_6$ (copolymer).

The UV-Vis spectrum of copolymer was measured by a PU-8000 apparatus (Philips Analytical) with accuracy of ± 0.3 nm in dimethylsulfoxide (DMSO). For the measurement, a solution of the copolymer in concentration of $2.5 \times 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$ was prepared.

Fluorescence spectra were measured on a Hitachi F 2000 (Japan) apparatus in dimethylsulfoxide in a 1 cm quartz cell.

A Bruker 200 D EPR spectrometer with an Aspect 2000 computer was used to measure the EPR spectrum. A typical setting for the EPR experiment was as follows: gains 10^4 to 10^5 ; time constant 50 or 100 ms; sweep time 20 or 50 s; modulation amplitude 0.005–0.05 mT; microwave power 10 mW. The g -value was determined with uncertainty of ± 0.0001 a marker containing 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH; Sigma) built into the spectrometer. The measurement of EPR spectrum was accomplished in a 3-mm o.d. quartz EPR tube.

The X-ray diffraction (XRD) data were collected by a horizontal goniometer in the interval of 12 – 40° (2θ) with the step of 0.02° in symmetrical Bragg–Brentano reflection mode. The measurement was performed by Cu $K\alpha$ radiation (filtered $K\beta$ line).

DSC results were obtained with a differential scanning calorimeter SHIMADZU 60 (Japan) for the temperature range -20 to 180°C . The rate of heating was $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

TEM images were obtained using an analytical transmission microscope TEM 2000 FX with ACID 20, with an energy-dispersive spectrometer LINK AN 1000 (Jeol). Transmitted electrons were generated by an electron jet with acceleration 160 kV. Resolution for TEM was 0.28 nm. For the photographic image, plan film Kodak was used. Sample of the film for TEM was prepared from the DMFA solution (4 g l^{-1}) that was deposited on a copper screen grid (with

the cell size of $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$) and with ca. 5 nm carbon layer following by evaporation of the solvent. The surface of the polymeric film was not specially treated.

3. Results and discussion

The ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra of the copolymer are illustrated in Fig. 1. In the ^1H NMR spectrum, it is possible to observe a wide signal in the region 3.47–4.37 ppm (methylene hydrogens). The aromatic hydrogens of the copolymer displayed signals from 7.42 to 7.77 ppm. In the ^{13}C NMR spectrum carbons in ranges 60.19–72.33 and 124.84–142.47 ppm can be registered. The first range belongs to the carbons of $-\text{CH}_2\text{O}-$ groups and second to the aromatic carbons of thiophenic rings. As the signals of the carbonyl groups (166.99 and 162.53 ppm) have different intensity, it is presumed that the polymer chain ends with a carboxyl group on one side and ester with a PEO chain on the other.

UV-Vis spectrum of the copolymer in DMSO is in Fig. 2. From this spectrum, it results that the copolymer shows λ_{max} at 406 nm which can be assigned to terthienyl chromophore in the main chain and with absorption edge ~ 500 nm.

In Fig. 3, there is demonstrated the fluorescence spectrum of the copolymer in DMSO and compared with the fluorescence spectrum of the pure solvent at the same excitation energy ($\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm). From the spectrum, it follows that the copolymer shows maximum fluorescence in the blue-green

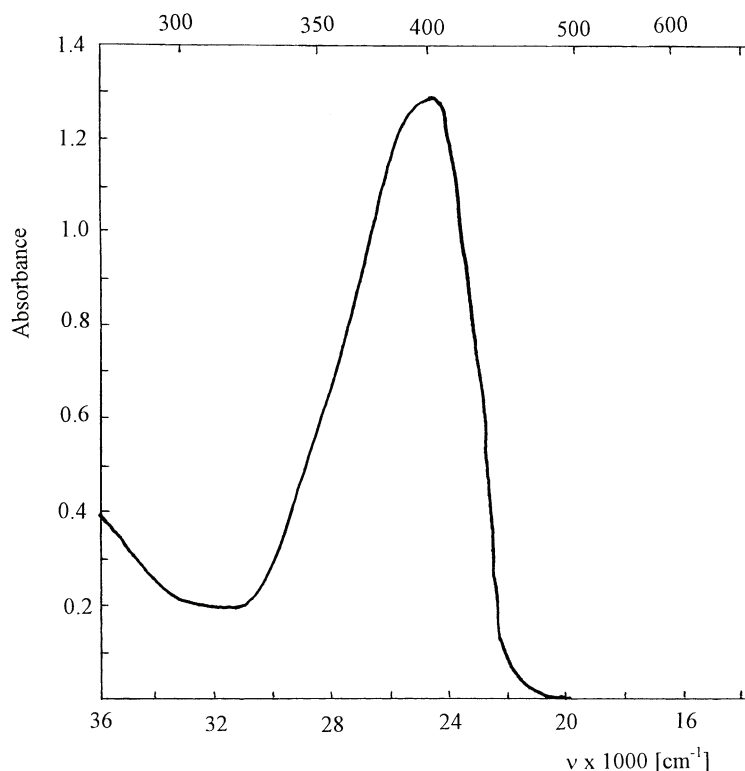


Fig. 2. UV-Vis spectrum of copolymer in DMSO ($c = 1\text{ mg ml}^{-1}$).

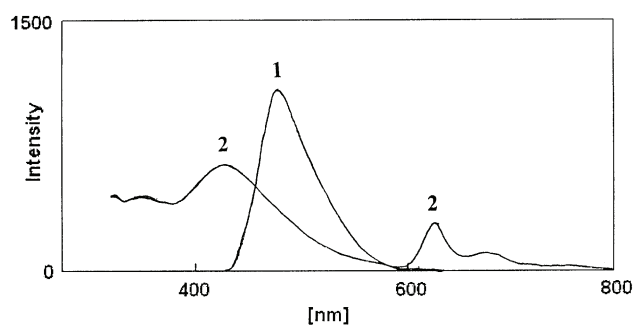


Fig. 3. Fluorescence spectra (1) copolymer in DMSO (2) pure DMSO ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$).

spectral region ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 482 \text{ nm}$). Fluorescence can be attributed to the presence of terthienylene chromophores.

To confirm the presence of terthiophene in the copolymer, we measured the EPR spectrum (Fig. 4) in solid phase. The measurement confirmed the presence of an EPR signal with $g = 2.0016 \pm 0.002$ that can be attributed to the polarons localized on terthienylene chromophores.

The structure of the synthesized copolymer was studied by X-ray diffraction method (Fig. 5). The X-ray diffraction pattern has an atypical character, neither crystalline nor amorphous. It was possible to recognize three broad peaks, which are insufficient to deduce structural parameters of the material properly. A monoclinic cell was proposed with the lattice parameters: $a = 3.052 \text{ nm}$, $b = 0.786 \text{ nm}$, $c = 0.609 \text{ nm}$, $\beta = 91.8^\circ$, in agreement with the values published in work [11] for oligomeric thiophenes consisting of four monomeric units. A fit was achieved at the accuracy of

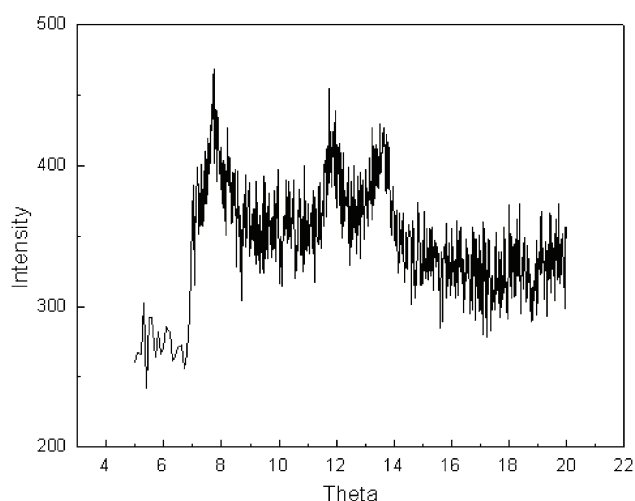


Fig. 5. XRD record of synthesized copolymer.

line position of 0.03° . The diffraction indices for the three observed lines, calculated by this procedure are of (2 0 1), (5 1 1), and (5 2 0). The indices are of low values, except for number 5, but it also can be accepted because of the proposed big value of the lattice parameter. This fit should be accepted only moderately, because of a low number of the lines. On the other hand the observed lines cannot be identified as the line of PEO which we anticipated as a component of the resulting copolymer (the lattice parameters of PEO were taken from work [12]). This result enables us to suggest, that the microcrystals of PEO are of very little dimensions or very irregular, not detectable by X-ray diffraction.

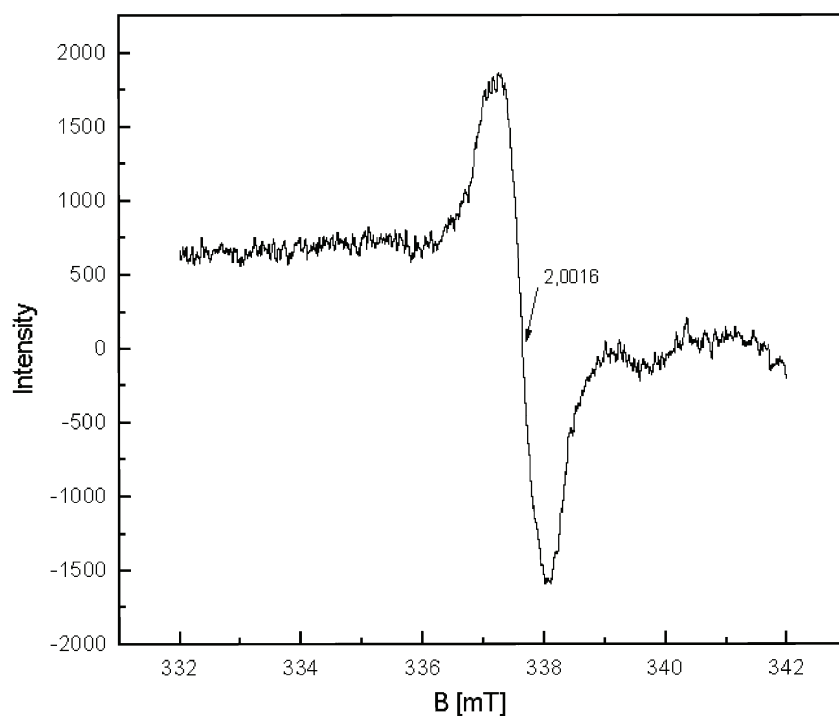


Fig. 4. EPR spectrum of copolymer in solid phase.

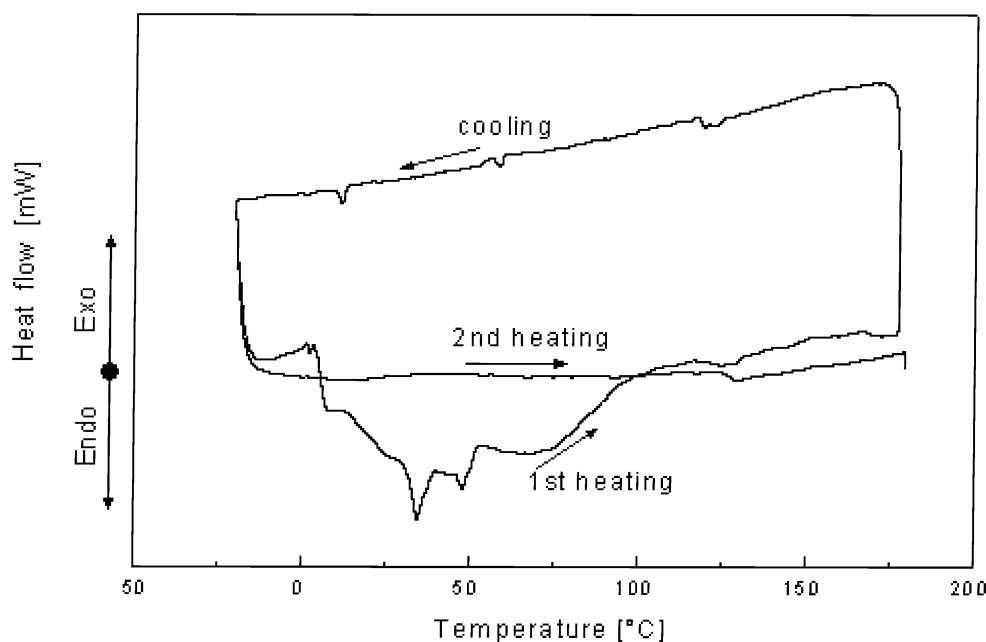


Fig. 6. DSC curves of copolymer (a) first heating, (b) cooling, (c) second heating.

This assumption was also confirmed by DSC measurements (Fig. 6). The first heating showed a wide endotherm (from ca. 15 up to 100 °C) with visible peaks at 34.3 and 47.8 °C. These peaks were not noticeable during cooling of the sample or repeated heating. The explanation for this is likely to be that the sample contains very small microcrystals.

Considering XRD and DSC measurements we assumed that such behaviour can be caused by the presence of two separated phases, with different chemical structures. One, which belongs to “ordered” terthiophene segments and the other to “non-ordered”, composed of the PEO chains.

In Fig. 7, the TEM image of the copolymer film is illustrated. “Sharp” image, which we obtained, can result from the presence of terthiophene chromophores, which contain sulphur atoms (“dark” lines in the picture). In Fig. 7, it can be seen that the film has a “lamellar” structure (width between dark lines is 0.6–0.8 nm). On the basis of this fact it can be assumed that during the evaporation of the solvent (DMFA), separated regions of different phases are generated, but transition (mixed) regions may be localized between the separated phases, as well. This assumption results also from the “complicated” DSC curve.

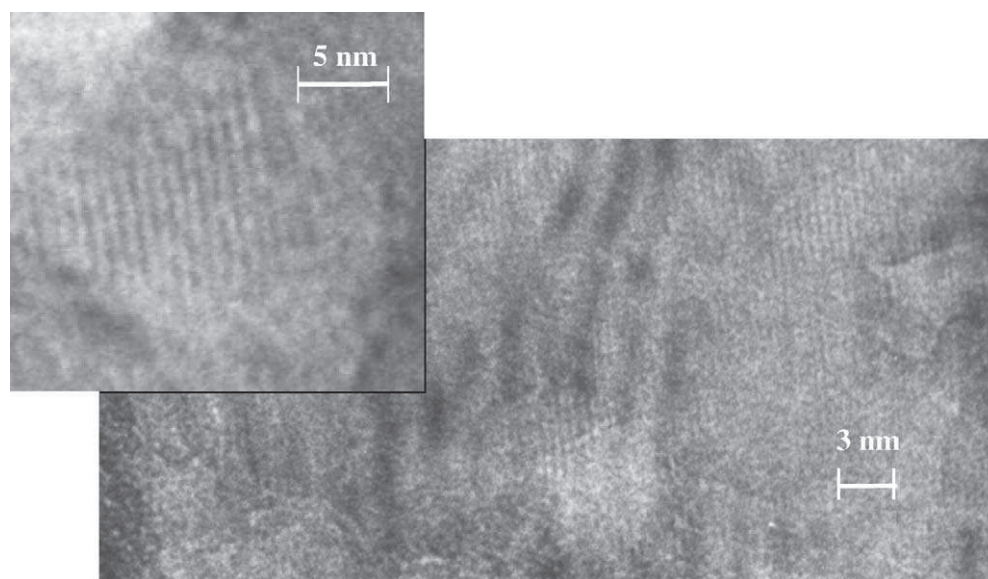


Fig. 7. TEM image of copolymer film.

4. Conclusion

A new type of alternating regular copolymer of 2,2':5',2''-terthiophene-5,5''-dicarboxylic acid with polyethylene oxide was synthesized. The product was characterized by NMR, UV-Vis and fluorescence spectra, EPR spectroscopy, X-ray diffraction and DSC measurements. Copolymer is dissolved in dimethylformamide (DMFA) and dimethylsulfoxide. TEM images show that in the copolymer two phases are separated. One is likely constituted from terthiophene aggregations and second from PEO chains. The film forms a “fibrous” very soft structure, with width between lines 0.6 and 0.8 nm. Films of this structure can find application in constructing “new” opto-electronic devices with high resolution, based on properties of conducting polymers.

Acknowledgements

The work has been supported by the Ministry of Education in the Slovak Republic (Grant no. 1/8109/01).

References

- [1] M.W. Matsen, F.S. Bates, *Macromolecules* 29 (1996) 1001.
- [2] M. Muthukumar, C.K. Ober, E.L. Thomas, *Science* 277 (1998) 1225.
- [3] L. Zhu, Y. Chen, A. Zhang, B.H. Calhoun, M. Chun, R.P. Quirk, S.Z.D. Cheng, B.S. Hsiao, F. Yeh, T. Hashimoto, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 10022.
- [4] W.-P. Hsu, K. Levon, K.-S. Ho, A.S. Myerson, T.K. Kwei, *Macromolecules* 26 (1993) 1318.
- [5] J.H. Kim, H.K. Sung, H.J. Kim, C.O. Yoon, H. Lee, *Synth. Met.* 84 (1997) 71.
- [6] N.Y. Kim, P.E. Labinis, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 7162.
- [7] C. Kvarnström, A. Ivaska, *Synth. Met.* 84 (1997) 593.
- [8] C. Kvarnström, R.-M. Latonen, A. Ivaska, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 451 (1997) 425.
- [9] A. Ivaska, *Electroanalysis* 3 (1991) 247.
- [10] M. Belletete, L. Mazerolle, N. Desroiers, M. Leclerc, G. Durocher, *Macromolecules* 28 (1995) 8587–8597.
- [11] D. Fichow (Ed.), *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley/VCH Weinheim/New York, 1999, p. 200.
- [12] Y. Takahashi, H. Tadokoro, *Macromolecules* 6 (1973) 72.