

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 746*

*ISSN 1213-418X*

**Jozef Krajčovič**

**VZÁJEMNÝ VZTAH MEZI STRUKTUROU  
A VLASTNOSTMI MOLEKUL  
PRO ORGANICKOU ELEKTRONIKU**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
FAKULTA CHEMICKÁ  
Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

doc. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.

**VZÁJEMNÝ VZTAH MEZI STRUKTUROU  
A VLASTNOSTMI MOLEKUL  
PRO ORGANICKOU ELEKTRONIKU**

STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIP OF MOLECULES  
FOR ORGANIC ELECTRONICS

TEZE SOUBORU PRACÍ K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ  
V OBORU CHEMIE, TECHNOLOGIE A VLASTNOSTI MATERIÁLŮ



BRNO 2023

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Organická elektronika, organické polovodiče, thiofen, para-bis(2-thienyl)fenylenové trimery, adamantan, vysoce výkonné pigmenty, diketopyrrolopyrroly (DPPs), bioinspirované polovodiče

## **KEYWORDS**

Organic electronics, organic semiconductors, thiophene, para-bis(2-thienyl) phenylene trimmers, adamantane, high performance pigments, diketopyrrolopyrroles (DPPs), bioinspired semiconductors

## OBSAH

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1   | PŘEDSTAVENÍ AUTORA .....   | 4  |
| 2   | ÚVOD.....  | 7  |
| 3   | THIOFEN .....  | 8  |
| 3.1 | Thieno[3,4-b]pyrazinové kopolymery .....   | 8  |
| 3.2 | Thiofenové oligomery obsahující chemické můstky .....  | 9  |
| 3.3 | Samooorganizované systémy a role adamantanového motivu<br>v syntéze thiofenových derivátů..... | 11 |
| 3.4 | Organické polovodivé materiály na bázi para-bis(2-thienyl)<br>fenylenu.....                    | 11 |
| 3.5 | Glykolované thiofen-tetrafluorfenylenové kopolymery pro bio-<br>elektronické aplikace.....     | 13 |
| 3.6 | Nový typ regioregulárního polythiofenového polymeru .....                                      | 14 |
| 4   | MOLEKULÁRNÍ „LADĚNÍ“ VYSOCE VÝKONNÝCH PIGMENTŮ<br>PRO ORGANICKOU ELEKTRONIKU .....             | 15 |
| 4.1 | Nové <i>N,N'</i> -arylace diketopyrrolopyrolů (DPPs) .....                                     | 16 |
| 4.2 | <i>N,N'</i> -substituce; Ethyladamantový motiv a vliv nesymetrie .....                         | 17 |
| 4.3 | Nové elektrooptické vlastnosti Epindolidionových<br>a Chinakridonových barviv .....            | 19 |
| 4.4 | Sírné analoga DPP.....   | 20 |
| 5   | BIO-INSPIROVANÉ POLOVODIČE NA BÁZI RIBOFLAVINU .....   | 21 |
| 5.1 | Deriváty Riboflavinu pro pokročilé aplikace.....   | 21 |
| 6   | ZÁVĚR.....   | 25 |
| 7   | LITERATURA .....   | 26 |

# 1 PŘEDSTAVENÍ AUTORA



## OSOBNÍ ÚDAJE

Jméno a příjmení Jozef Krajčovič  
E-mail krajcovic@fch.vut.cz  
Datum narození 30.03.1972

## VZDĚLÁNÍ

2018 Doc.  
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Chemická  
Téma habilitační práce: Nové materiály pro organickou elektroniku a fotoniku; Aplikovaná organická syntéza ve farmaceutickém průmyslu.

2010 Ph.D.  
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Chemická  
Téma dizertační práce: Studium thiofenových oligo-kopolymerů: syntéza a optoelektronické vlastnosti

1997 Ing.  
Slovenská technická univerzita  
Fakulta chemickej a potravinárskej technologie Bratislava, SK  
Téma diplomové práce: Deriváty pipekolinové kyseliny v syntéze tricyklických systémů

## PRACOVNÍ ZKUŠENOSTI

2018 Docent  
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Chemická

2011 Akademický pracovník  
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Chemická

2005-2011 Projektový vedoucí chemického R&D  
Synthon s.r.o., Blansko

|           |   |
|-----------|---|
| 2002-2005 | Jednatel<br>PROVISCO CS s.r.o., Brno  |
| 2001-2002 | Výzkumný pracovník (CZVS)<br>Slovenská akademie věd, Ústav polymérov, Bratislava, SK                                      |
| 1997-2001 | Výzkumný pracovník<br>Slovenská technická univerzita,<br>Fakulta chemickéj a potravinárskej technologie<br>Bratislava, SK |

## VĚDECKÉ AKTIVITY

|                          |  |
|--------------------------|--|
|                          | <p><b>Syntéza pokročilých organických molekul</b>, oligomerů a <math>\pi</math>-konjugovaných polymerů pro aplikace v různých oblastech organické elektroniky, jako jsou optoelektronické, fotovoltaické a bioorganické aplikace a také fotokatalytické procesy (fotokatalytické štěpení vody).</p> <p><b>Studium a syntéza nových <math>\pi</math>-konjugovaných heterocyklických systémů</b>, chemie organických barviv a pigmentů (diketopyrrolopyrroly (DPP), peryleny, indigo atd.). Molekulární „ladění“ pomocí alkylových substitucí a syntéza samoorganizovaných <math>\pi</math>-konjugovaných molekul. <i>Cross-coupling</i> reakce, tvorba nových C-C vazeb. Chemie thiofenů, oligo a polythiofeny.</p> <p><b>Syntéza přírodou inspirovaných molekul pro organickou bioelektroniku</b>, chemie Adamantanu, příprava hybridních monokrystalů perovskitu a perovskitových nanočástic.</p> |
| Výsledky výzkumu         | 39 publikací v peer-review časopisech (WOS), 284 citací (WOS), H-index 12 (WOS)  |
| Vybraná grantová činnost | Hlavní řešitel<br>Mezinárodní projekt, CZ01/2020, 8J20AT025, Novel Flavin Derivatives for Artificial Photosynthesis, Austrian Agency for International Cooperation in Education and Research (OEAD-GmbH, WTZ cooperation Austrian/Czech Republic)<br>TRIO, Ministerstvo průmyslu a obchodu, FV20022, Pokročilé adamantany<br>Inovační Voucher, Ministerstvo průmyslu a obchodu HS16659209, Test elektrodového systému fotonických součástek pro aplikaci do průmyslového skla<br>Inovační Voucher, Ministerstvo průmyslu a obchodu, SR16759232, Výzkum anorganických inkoustů<br>Člen řešitelského týmu dalších 6 projektů GAČR, 2 projektů TAČR, 2 aplikačních projektů Ministerstva průmyslu a obchodu a dalších projektů.   |

## PEDAGOGICKÉ AKTIVITY

|                            |  |
|----------------------------|--|
| Garant studijního programu | Chemie a technologie ochrany životního prostředí   |
| Garant předmětu            | Organická chemie I, II (BSP), Organic chemistry I, II (BSP), Praktikum z organické chemie (BSP), Týmový projekt ŽP I, II (BSP), Bakalářská práce, ŽP (BSP), Vybrané kapitoly pokročilé organické |

|                      |   |
|----------------------|---|
|                      | chemie (NSP), Green chemistry (Double degree) (NSP), Advances in organic chemistry (Double degree) (NSP), Nukleární magnetická resonance (NSP), Experimentální a analytické techniky praktické organické syntézy (DSP), Syntetické metody přípravy organických materiálů pro organickou elektroniku a fotoniku (DSP)  |
| Vedení studentů      |   |
| Školitel             | Aktuální studenti: 3 PhD studenti, 1 student bakalářského studia  |
|                      | Obhájené práce: 4 PhD studenti, 5 studentů navazujícího studia, 10 studentů bakalářského studia   |
| Školitel specialista | Obhájené práce: 1 PhD student   |
| Další aktivity       | Člen vědecké rady Fakulty Chemické VUT v Brně (od 2018)<br>Hodnotitel návrhů grantových projektů a grantových zpráv<br>Recenzent odborných publikací<br>Člen komise pro bakalářské zkoušky obor Chemie a technologie ochrany životního prostředí VUT v Brně<br>Člen komise pro magisterské státní zkoušky obor Chemie a technologie ochrany životního prostředí VUT v Brně<br>Vypracování oponentských posudků bakalářských prací, magisterských prací a disertačních prací (VUT v Brně, UTB Zlín, FCHPT, STU Bratislava) |

## 2 ÚVOD

Všestrannost a prakticky neomezená strukturální variabilita organických molekul vytváří bohatý designový prostor pro konstituci materiálů uplatnitelných v širokém spektru aplikací. Od 80 let minulého století, kdy byl popsán první organický polovodivý tranzistor, zaznamenává obor organická elektronika mimořádný zájem jak vědecké, tak průmyslové komunity. Vysoké nároky na definici struktury cílových organických molekul jsou kladeny zejména při potenciálu pro zavedení materiálů do konkrétních součástek jako jsou organické polemy řízené tranzistory (OFET), organické elektrochemické tranzistory (OECT), organické světlo emitující diody (OLED) nebo organické solární články (OSC) a další.

Důležité faktory, které ovlivňují optoelektronické vlastnosti organických polovodičů jsou elektronické vlastnosti jednotlivých molekul a molekulární orientace. K dosažení špičkových polovodivých organických materiálů je nezbytné věnovat pozornost především na i. strukturu konjugovaného řetězce, ii. charakter implementovaného heteroatomu, iii. povahu bočního řetězce. Vhodně cílenou strukturou lze modifikovat energetické hladiny, planaritu, rozpustnost polovodivých materiálů, čímž se ovlivňuje např. transport náboje a celkové chování materiálů v elektronických zařízeních.

V široké oblasti využitelnosti organické elektroniky dominují dva typy materiálů, a to molekulární a polymerní polovodiče. Výhodou polymerů je intra- a inter-řetězcový transport, relativně snadná modifikovatelnost při řešení adekvátní funkcionalizace a široký syntetický prostor pro různorodé chemické variace. Na druhou stranu jsou náročné na dosažení vysokého standardu čistoty, strukturální regioregularity, polydisperzity a molekulovou hmotnost. Molekulární polovodiče se vyznačují snadnější syntetickou dostupností, definovanou chemickou čistotou, přesnou charakterizací chemické struktury a možností použití širokého spektra depozičních technik (jak roztokové, tak i vakuové).

Pro konstrukci funkčních a účinných organických polovodičů lze využít několik přístupů, jedním z nejprostudovanějších je princip Donor-Akceptor (D-A). Mnohé nové akceptorní stavební bloky, jako jsou deriváty isoindiga, naftalenu či perilendiimidu (NDI), deriváty diketopyrrolopyrrolu (DPP) a mnohé další, významným způsobem přispěly ke zlepšení polovodivých vlastností materiálů a jsou systematicky začleňované do nových struktur. Dalším ze způsobů, jak efektivně přistupovat k syntéze pro dosažení požadovaných vlastností nových materiálů je tzv. strategie dizajnu postranních řetězců. Tímto přístupem lze ovlivnit prostorové uspořádání jak konjugovaných polymerů, tak molekulárních systémů.

Předkládané teze se zabývají právě zmíněnými metodami konstituce pokročilých organických jak  $\pi$ -konjugovaných, tak molekulárních systémů a podrobně sledují dopad struktury na optoelektronické vlastnosti.

Kapitola 3 se věnuje různě funkcionalizovaným derivátům thiofenu, které v současné době patří mezi jedny z nejvíce studovaných syntetických motivů pro aplikace v organické elektronice. Je zde věnován prostor jak vlivu donor-akceptorních přístupů, tak i vlivu substituce postranních řetězců na vlastnosti molekul. Kapitola také nabídne zcela nový přístup v podobě vhodně substituovaných thiofenů pomocí objemných adamantanových fragmentů ve studiu efektu Van der Waalsových interakcí na optoelektronické vlastnosti syntetizovaných polovodičů.

Kapitola 4 se zabývá studiem organických vysoce výkonných pigmentů, vykazujících polovodivé vlastnosti. Problémem těchto materiálů je nízká rozpustnost v organických rozpouštědlech a tím značně snížena možnost jejich využití v konkrétních aplikacích. Vhodnou derivatizací laktamových motivů lze ovlivňovat rozpustnost, a především prostorové uspořádání  $\pi$ -konjugovaných systémů na molekulární úrovni. V kapitole 5 jsou diskutované výsledky syntézy a vlastnosti bio-inspirovaných derivátů flavinu pro potenciální aplikace ve fotokatalytických procesech.



### 3 THIOFEN

Thiofen a jeho deriváty se za posledních 30 let jednoznačně zařadily do kategorie materiálů, které představují novou generaci v aplikovatelnosti do nových elektronických a optoelektronických součástek. Thiofen je studován jak v nízkomolekulárních látkách a oligomerech, tak i v podobě různě modifikovaných  $\pi$ -konjugovaných polymerů a ko-polymerů. Důvodů, proč jsou tyto systémy tak atraktivní pro studium a finální aplikace, je hned několik: vynikající tepelná a environmentální stabilita, rozpustnost, zpracovatelnost, mimořádná chemická modifikovatelnost a vysoká vodivost při dopování.

Systémy obsahující thiofenová jádra lze modifikovat jak v 2,5- (hlavní řetězec), tak 3,4- pozicích (postranní řetězec). V prvním zmíněném se jedná především o „ladění“ energetických stavů systémů prodloužením efektivní konjugace, modifikace torzních uhlů atd. Druhá ze zmíněných substitucí má signifikantní příspěvek k rozpustnosti a tím velmi dobré manipulovatelnosti s novými materiály s dopadem na pokročilé aplikace, jako jsou tiskové technologie se široce spektrálním portfoliem využitelnosti. Dalším z klíčových aspektů substituce postranním řetězcem je schopnost materiálů tvořit organizované struktury s vysokým stupněm morfologie, což často bývá kritický parametr pro elektrické a fyzikální vlastnosti nově syntetizovaných materiálů.

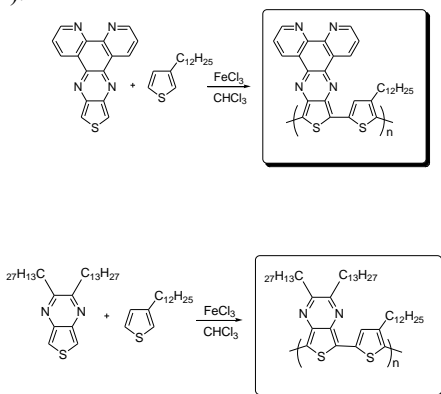
V následujících kapitolách shrnu výsledky výzkumu, který byl zaměřen na syntézu a studium vlastností přesně modifikovaných derivátů thiofenu.

#### 3.1 Thieno[3,4-b]pyrazinové kopolymery

Od počátků výzkumu nových polovodičových organických materiálů je jedním z nejdůležitějších parametrů hodnota mezi zakázaným a vodivostním pásem, tzv. šířka zakázaného pásu  $E_g$ . Tento parametr vychází z předpokladu, že elektrická vodivost materiálů závisí právě na hodnotě  $E_g$  a při jeho nízkých hodnotách by mohl poskytovat větší mobilitu elektronů a tím i zvýšenou elektrickou vodivost. Materiály, které vykazují  $E_g$  v rozmezí 1.5–2.0 eV se považují za systémy s úzkým zakázaným pásem, tedy vhodné pro dosažení optimálních vlastností pro konkrétní aplikace<sup>1</sup>.

Molekuly na bázi thieno[3,4-b]pyrazinu (TP) byly poprvé zkoumány na počátku 90 let minulého století. Hned v úvodu výzkumu těchto zajímavých stavebních bloků se TP staly velmi populárními a ukázalo se, že jsou použitelné při výrobě konjugovaných materiálů s úzkým zakázaným pásem.

V první práci [P1] je uvedena syntéza a studium vlastností nově připravených kopolymerů na bázi TP (Obrázek 1).



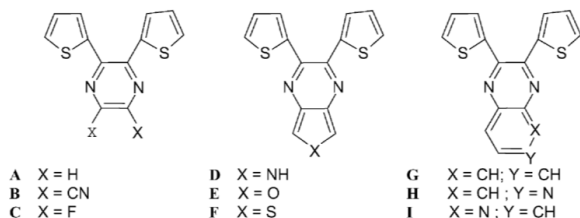
Obrázek 1: Vybrané kopolymery studované v práci [P1]

<sup>1</sup>Rasmussen S. C., et al., *Chem. Commun.*, 2011, 47, 11394, DOI: 10.1039/C1CC12754C

V rámci výzkumu syntetické cesty byla navržena jednoduchá metoda 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. Na základě výsledků měření absorpčních spekter je zřejmé, že kopolymerizační reakce způsobují prodloužení absorpce nad 900 nm u syntetizovaných kopolymerů, což jsou charakteristické rysy materiálů s úzkým zakázaným pásem.

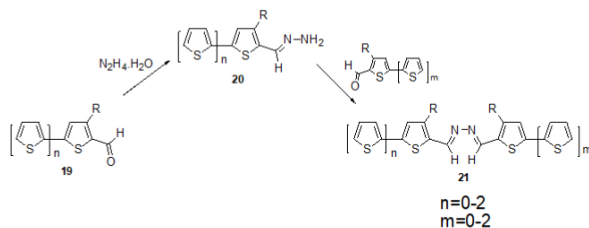
### 3.2 Thiofenové oligomery obsahující chemické můstky

Volba vhodného chemického můstku spojujícího jednotlivé thiofenové subjednotky ovlivňuje především přesnou geometrii molekuly, která má zásadní dopad při formování rezonancí, jako jsou aromatická a chinoidní. Ve většině případů se jedná o můstky konjugované, které ovlivňují  $\pi$ -elektronovou delokalizaci. Může se jednat o jednoduché systémy obsahující uhlíkové fragmenty, nebo i jiné typy konstituované především z dusíkových atomů. Práce [P2] a [P3] studují vliv jednotlivých přemostění, ať už se jedná o diaza – můstky, můstky obsahující vhodně substituovanou C=C dvojnou vazbu, nebo díky vzniku chinoidních forem zabezpečující efektivní  $\pi$ -elektronovou delokalizaci. V práci [P2] byly syntetizovány a studovány thiofenové deriváty propojené (přes  $\alpha$ -polohy) různě substituovaným pyrazinovým můstkem (Obrázek 2).



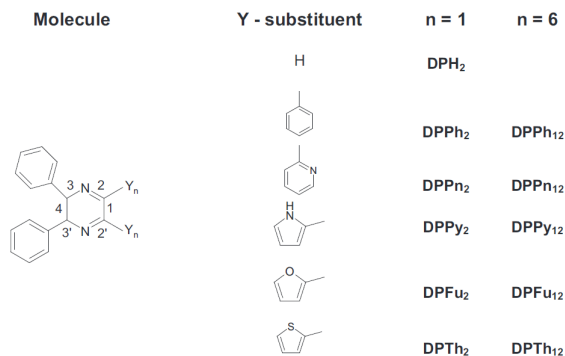
Obrázek 2: Studované pyrazinové systémy v práci [P2]

Nově syntetizované deriváty se navzájem lišily jak donor-akceptorními vlastnostmi, tak i charakterem vzájemného přemostění. Bylo prokázáno, že charakter substituce jako jsou elektron-akceptorní skupiny (-F, -CN) nebo změna heteroatomu, ovlivňují energetické stavy molekul a dochází ke změnám v absorpčních spektrech. Práce navíc indikuje vhodnost použitelné substituce s ohledem na případné aplikace. V práci [P3] byly studovány nelineární optické vlastnosti syntetizovaných typů 2,3-diaza-1,3-butadienových thiofenů, ve kterých se měnil počet aromatických jednotek (Obrázek 3). Byla počítána optimalizovaná struktura s ohledem na torzní úhly.



Obrázek 3: Vybrané 2,3-diaza-1,3-butadienové thiofenové deriváty v práci [P3]

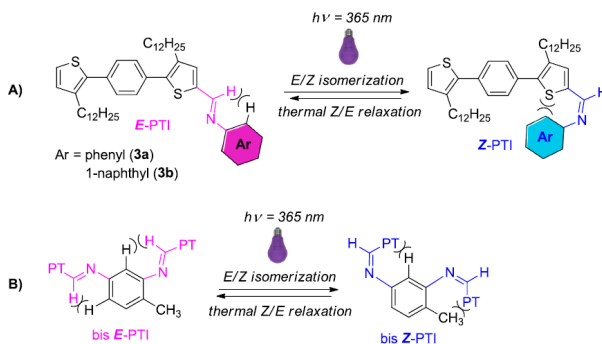
Práce [P4] se zabývá syntézou a charakterizací čtyř nových (2*S*,3*S*)-2,3-difenyl-5,6-diheteroaryl-2,3-dihydropyraziny, které obsahují různé heterocykly jako pyridin (DPPn2), pyrrol (DPPy2), thiofen (DPTh2) a furan (DPFu2) s ohledem na efekt heteroaromatů na molekulární struktury (2*S*,3*S*)-2,3-difenyl-2,3-dihydropyrazinového motivu (Obrázek 4). Studie je důležitá hlavně z pohledu implementace šestičlenných *N*-heterocyklických sloučenin, jako jsou di-hydropyraziny, piperaziny a/nebo pyraziny, které mohou také představovat možnou centrální molekulu pro jednotky spojující aromatické oligomery.



Obrázek 4: Syntetizované pyrazinové deriváty v práci [P4]

Byla pozorována intenzivní fluorescence u derivátů obsahujících heteroaromatický dusík. Navrhovaná kombinace (2*S*,3*S*)-2,3-difenyl-2,3-dihydropyrazinových můstků s arylovou nebo heteroarylovou oligomerní jednotkou může sloužit pro přípravu polovodiče v podobě alternujících ko-polymerů s přesně definovaným řetězcem.

Nové typy přemostěných bishienylů mohou představovat dobrý základ pro materiálový výzkum v optoelektronice a chemické modifikace, zejména formou postranních řetězců a funkčních skupin, mohou zlepšovat optické vlastnosti daných materiálů. Práce [P5] se věnuje problematice molekulárních přepínačů na bázi fenylen-thienylových iminů (Obrázek 5).

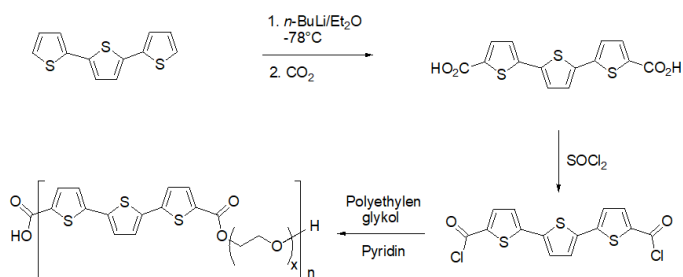


Obrázek 5: Syntetizované deriváty fenylen-thienylových iminů v práci [P5]

U syntetizovaných molekul byla pozorována rychlá E/Z odezva v toluenu a acetonitrilu ozařováním pomocí UV světla při vlnové délce 365 nm. Za daných podmínek docházelo ke změně nestabilních *Z* izomerů na isomery *E*. Studie popisuje vlastnosti molekul v rychlém izomerizačním cyklu *E/Z/E* a zároveň diskutuje dynamickou kontrolu nad geometrickými změnami způsobenými specifickou vlnovou délkou v UV oblasti.

### 3.3 Samoorganizované systémy a role adamantanového motivu v syntéze thiofenových derivátů

Schopnost molekul prostorové agregace a zároveň přenosu náboje jsou jedny z klíčových faktorů, které ovlivňují využití konjugovaných materiálů v elektronických aplikacích. Strukturální homogenita a regioregularita eliminují nežádoucí defekty, které se vytvářejí během např. depozičních technik jak z pevné, tak kapalně fáze. Blokované kopolymery se vyznačují jedinečnými vlastnostmi, mezi které se řadí schopnost tvorby samostatně organizujících supramolekulárních struktur. Mohou tvořit amorfni-amorfni diblokové kopolymery, kapalně krystalické-amorfni a semi-krystalické-amorfni diblokové kopolymery. Typickým příkladem může být mikrofázová separace diblokového kopolymeru, která se obvykle uskutečňuje ve škále několika nanometrů, přičemž krystalizace krystalických bloků se odehrává na úrovni agregace atomů za tvorby schémat (struktur) o délce až několika desítek nanometrů<sup>2</sup>. Práce [P6] se zaměřuje na syntézu a studium nového typu alternujícího kopolymeru na bázi 2,2':5',2''-terthiofenu polykondenzovaného s polyethylenoxidem (PEO) (Obrázek 6).



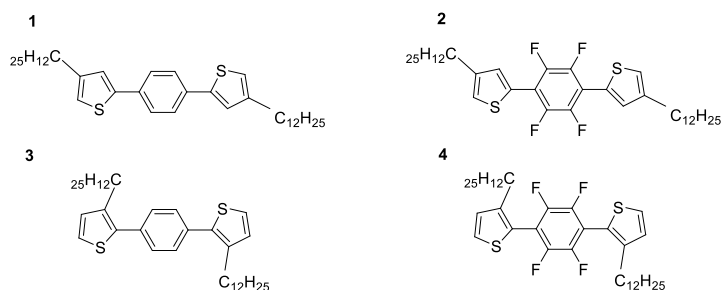
**Obrázek 6:** *Syntéza kopolymeru na bázi 2,2':5',2''-terthiofenu polykondenzovaného s polyethylenoxidem v práci [P6]*

Nově syntetizovaný kopolymer vykazuje očekávanou fázovou separaci (kratší řetězec méně polárního thiofenového trimeru a delší řetězec polárního polyethylenoxidu) s ohledem na chemickou různorodost jednotlivých subjednotek tvořících polymerní řetězec.

### 3.4 Organické polovodivé materiály na bázi para-bis(2-thienyl)fenylenu

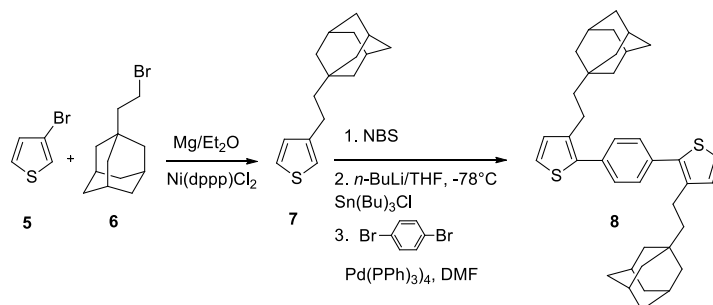
Konjugované organické molekuly se řadí mezi perspektivní materiály pro využití v optických, elektronických a optoelektronických aplikacích. Mnohé z těchto potenciálních molekul disponují velkým  $\pi$ -elektronovým systémem a rigidním skeletem, což má za následek omezenou rozpustnost v běžně používaných organických rozpouštědlech. Důsledkem toho se stávají těžko studovatelné a omezeně použitelné pro různorodé aplikace. Jednou z efektivních metod, jak lze zvýšit rozpustnost konjugovaných skeletů, je zavedení alkylových řetězců do těchto systémů. Problematice délky a charakteru alkylového řetězce na pevno-fázové optické, elektronické a optoelektronické vlastnosti nebylo zatím v literatuře věnováno dostatek pozornosti. V pracích [P7] a [P8] je proto zkoumán jak charakter alkylových substituentů, tak efekt silně elektron-akceptorních skupin alokovaných na centrálním fenyllovém jádře z pohledu změny geometrie a optických vlastností finálních struktur. Pro účely studie optických vlastností výše zmíněných materiálů byla provedena syntéza čtyř klíčových thienyl-fenylenových trimerů **1**, **2**, **3** a **4** (sloučeniny z [P7]), ze kterých derivát **4** (sloučenina z [P7]) byl originální a v literatuře doposud nepopsaný (Obrázek 7).

<sup>2</sup>Muthukumar, M. et al., Science, 1998, 277, 12



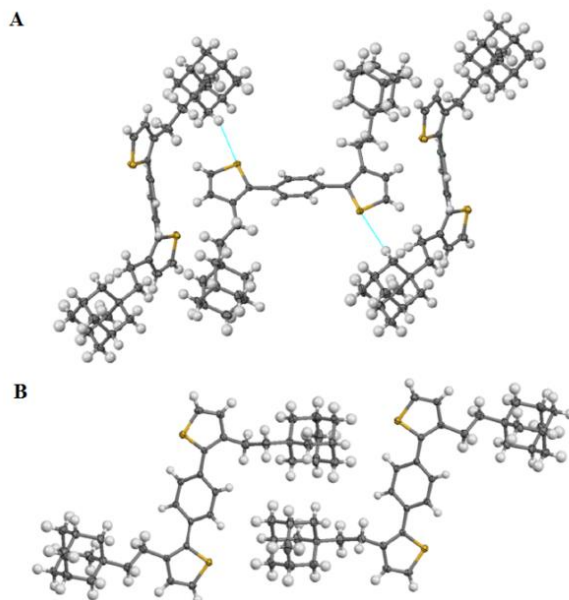
**Obrázek 7:** Deriváty *para-bis(2-thienyl)phenylenu* studované v práci [P7]

Bylo zjištěno, že změnou pozice postranních řetězců „in“ a „out“ lze zásadním způsobem ovlivňovat fluorescenci v pevné fázi. Kvantové výtěžky fluorescence se pohybovaly v rozmezí 4 % až 40 % v závislosti na typu substituce. V návaznosti na získané výsledky byla navržena další nová molekula, která koncepčně vychází z thienyl-fenylenového motivu. Práce [P8] se zabývá základní změnou oproti dříve popsané strategii, a to implementace objemného adamantanového derivátu jako postranního řetězce solubilizujícího fragmentu. Zároveň byl očekáván signifikantní vliv na organizaci molekul v prostoru (Obrázek 8).



**Obrázek 8:** Syntéza klíčového adamantan obsahujícího derivátu **8** v práci [P8]

Ve srovnání se všemi popsanými deriváty, právě ethyl-adamantylový derivát poskytuje nejvyšší kvantové výtěžky fluorescence v pevné fázi (modrá oblast) o hodnotě vyšší než 50 %. Jedná se o zcela excelentní výsledek srovnatelný s často využívanými komplexními sloučeninami. Navíc ethyl-adamantylový derivát vykazuje vysoký bod tání (přibližně 250 °C). Na základě demonstrováných vlastností materiálu lze konstatovat, že nově syntetizovaný a doposud v literatuře nepopsaný derivát má vysoký potenciál pro průmyslové aplikace. X-ray analýza prokazuje, že nová molekula **8** (sloučenina z [P8]) disponuje vysokým stupněm samoorganizované struktury s trojdimensionálním (3D) uspořádáním v prostoru (Obrázek 9). Zavedením ethyl-adamantanových postranních řetězců do trimeru (p-(T)2P) demonstrujeme schopnost materiálu tvořit krystaly s vysokým stupněm prostorové organizovanosti, což se projeví zvýšením bodu tání a kvantového výtěžku fluorescence.



**Obrázek 9:** A-Uspořádání sloučeniny 8 v krystalické mřížce, B-Adamantylem vyvolané skládání molekul v prostoru popisovaná v práci [P8]

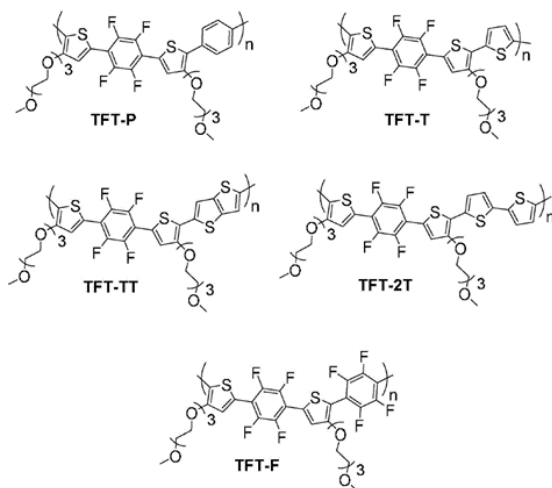
### 3.5 Glykolované thiofen-tetrafluorfenylenové kopolymery pro bio-elektronické aplikace

Práce [P9] se zabývá syntézou pěti nových donor-akceptorních glykolovaných thiofen-tetrafluorfenylenových kopolymerů pro organické elektrochemické transistory (OECT), které se využívají v organické bio-elektronice (Obrázek 10). Pomocí těchto součástí dochází k úspěšné stimulaci neuronů, pro záznam elektrokardiografu nebo skenování svalové aktivity<sup>3</sup>.

Postranní řetězce polymeru zabezpečují vyšší rozpustnost, která je předpokladem zpracovatelnosti v roztoku. Výběr postranního řetězce však také značně ovlivňuje  $\pi$ - $\pi$  prostorové uspořádání, a tedy mobilitu nosičů náboje. Začlenění triethylglykolových postranních řetězců přináší několik zásadních výhod:

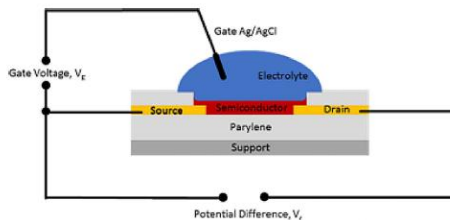
- výraznější *push-pull* efekt díky kladnému mezomernímu účinku atomu kyslíku připojeného přímo na thiofen, což může vést k vyšší pevnosti konjugovaného řetězce
- vyšší flexibilita glykolových řetězců a jejich konstantní dipól, což vede ke kratším  $\pi$ - $\pi$  mezimolekulovým vzdálenostem hlavních řetězců polymerů
- glykolové řetězce mají vysokou afinitu k polárním rozpouštědlům (rozpustnost ve vodě)

<sup>3</sup>A. Campana, et al., Adv. Mater., 2014, 26, 3874–3878, DOI: 10.1002/adma.201400263



**Obrázek 10:** Chemické struktury syntetizovaných kopolymerů studovaných v práci [P9]

Právě zmiňovaná afinita k vodě umožňuje průnik iontů z vodného elektrolytu do tenkého filmu polymeru. Iontová vodivost je přitom zásadním předpokladem pro vytvoření fungujícího organického elektrochemického tranzistoru (OECT). Pro uvedené materiály byly studovány optické, elektrochemické a tranzistorové charakterizace. Byla prokázána reverzibilní redoxní charakteristika tenkého filmu polymeru ve vodném vs. organickém rozpouštědle jako výsledek implementace postranních glykolových řetězců umožňující smíšenou iontovou a elektronovou vodivost. Thiofenový kopolymer TFT-T vykazoval dobré vlastnosti jako aktivní kanál pro organický elektrochemický tranzistor (Obrázek 11).

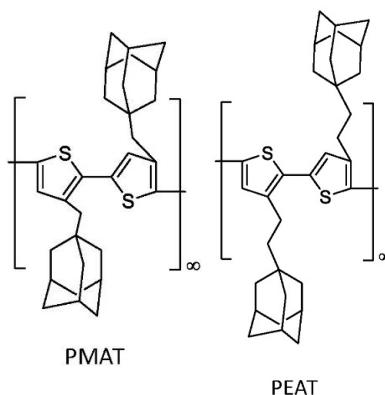


**Obrázek 11:** OECT součástka studovaná v práci [P9]

### 3.6 Nový typ regioregulárního polythiofenového polymeru

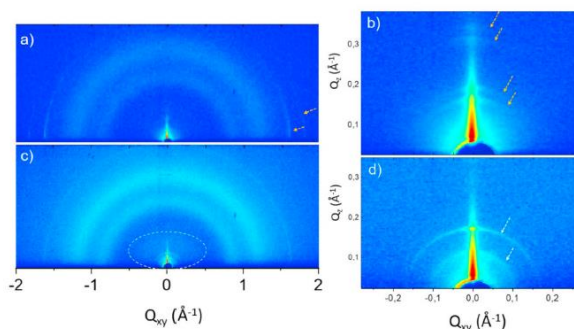
Oligothiofeny a polythiofeny představují typické komerční organické polovodivé materiály používané při výrobě různých optoelektronických zařízení. Nesubstituovaný aromatický hlavní řetězec podléhá silné agregaci oligomerních nebo polymerních řetězců, což vede k nerozpustnosti a problémům se zpracovatelností daných systémů<sup>4</sup>. Práce [P10] studuje originální návrh nových thiofenových regioregulárních polymerů, obsahujících adamantanový motiv. Uvedené materiály jsou přímým konkurentem k nejvíce studovanému poly(3-hexylthiofenu) (P3HT) (Obrázek 12).

<sup>4</sup>Cozzi F., at al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1019, DOI: 10.1002/anie.199510191



**Obrázek 12:** Unikátní regioregulární oligothiofeny z práce [P10]

Jedná se o první studii tohoto typu na polythiofenech, jelikož do dnešní doby není publikován polythiofen obsahující adamantanový motiv. Pro pochopení mezimolekulové orientace v prostoru byly materiály měřeny pomocí GIWAXS metody. Na základě uvedeného experimentu lze konstatovat přítomnost jak krystalické, tak amorfni fáze. PMAT se vyznačuje vyšší krystalinitou a preferovanou orientací. Oba typy polymeru poskytují tzv. „edge-on“ orientaci (Obrázek 13).



**Obrázek 13:** Dvoudimenzionální GIWAXS měření z polymerů PMAT a PEAT z práce [P10]

Nově připravené polymery vykazují výbornou zpracovatelnost a schopnost tvořit tenké filmy. Navíc vykazují výbornou termickou a chemickou stabilitu. Na základě DSC měření neposkytují skelný přechod. Optické a elektrické vlastnosti těchto materiálů jsou v plné shodě s P3HT, čímž se jedná o velice zajímavou alternativu k přípravě stabilních součástech s dlouhou dobou využitelnosti.

## 4 MOLEKULÁRNÍ „LADĚNÍ“ VYSOCE VÝKONNÝCH PIGMENTŮ PRO ORGANICKOU ELEKTRONIKU

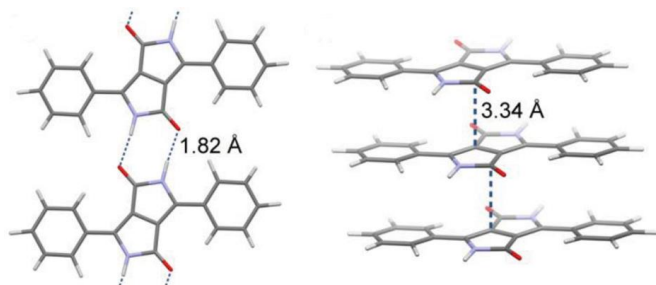
Materiály označované jako vysoce výkonné organické pigmenty jsou rozsáhlou skupinou látek vykazujících intenzivní zbarvení a vysokou stabilitu vůči environmentálním jevům, jako je např. teplota nebo vlhkost. Jejich několik tisíc let staré aplikace jsou známé v podobě barvení a oděvního průmyslu. Nicméně během posledních desetiletí intenzivního výzkumu těchto molekul se zjistilo, že molekuly mnoha organických pigmentů jsou schopné přenosu náboje v důsledku přítomnosti delokalizovaného systému  $\pi$ -elektronů. Mnohé z těchto molekul jsou také chemicky snadno



modifikovatelné, což velmi efektivně umožňuje měnit jejich vlastnosti. Díky přirozené schopnosti absorbovat světlo v širokém pásmu absorpce, nacházejí často využití v organické fotovoltaice.

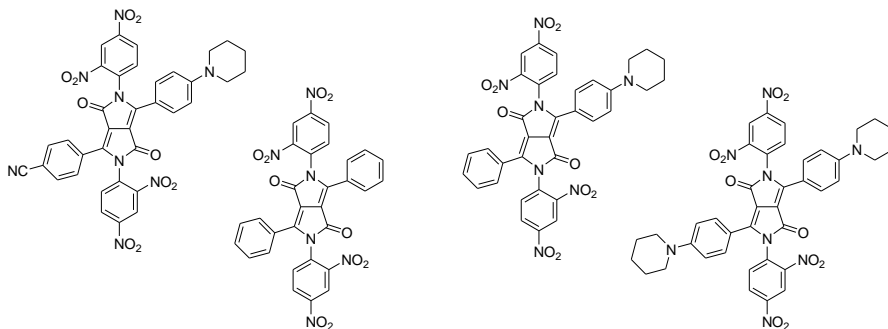
#### 4.1 Nové *N,N'*-arylace diketopyrrolopyrrolů (DPPs)

Diketopyrrolopyrroly (DPPs) (2,5-dihydropyrrolo[4,3-*c*]pyrrol-1,4-dion) se v současnosti řadí mezi nejčastěji používaná organická barviva. DPPs disponují jedinečnými schopnostmi, jako jsou intenzivní barva, excelentní stabilita a nízká rozpustnost, které je předurčují na různorodé aplikace. Důležitou schopností DPP derivátů je jejich schopnost tvořit intramolekulární vodíkové vazby, což vede k planarizaci celého systému. V důsledku toho dochází ke vzniku vysoce agregovaných struktur, vyznačujících se extrémně slabou rozpustností v organických rozpouštědlech. To přináší celou řadu omezení, která souvisí s jejich využitím pro jednotlivé typy aplikací (Obrázek 14).



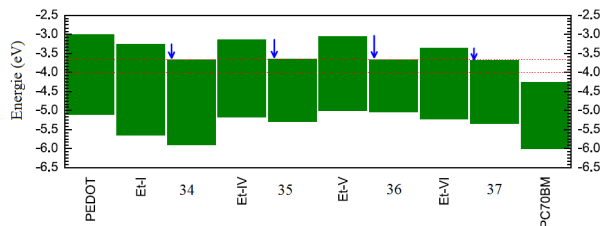
**Obrázek 14:** Intermolekulární interakce mezi molekulami DPP v krystalické mřížce

Zavedení substituentů na dusíkové atomy v molekulách DPP vede k významným změnám fyzikálních vlastností daných materiálů. Důsledkem různých typů interakcí dochází také k narušení  $\pi$ -konjugace mezi jednotlivými částmi molekul, což úzce souvisí také s dihedrálními uhly mezi rovinou DPP skeletu a aromatickými substituenty. Jemné „ladění“ energetických hladin HOMO a LUMO zásadním způsobem ovlivňuje šířku zakázaného pásu dané molekuly a lze ho modifikovat několika přístupy. V literatuře jsou často diskutovány vlastnosti *N*-substituovaných DPP molekul a také jednoznačný efekt elektron-donorního fragmentu alkylových skupin na delokalizaci náboje v DPP skeletech a jejich rozpustnost. Práce [P11] studuje efekt elektron-akceptorních arylových substituentů na vlastnosti DPP derivátů. Doposud nebyla v literatuře studována možnost *N*-substituce DPP derivátů jako nástroj pro modifikaci *Eg* (Obrázek 15).



**Obrázek 15:** Nové deriváty DPP obsahující *N,N'*-arylované elektronakceptorní substituenty z práce [P11]

Z měření cyklické voltamperometrie plyne, že energetické hodnoty hladin LUMO se úzce přiblížily (3.65–3.69 eV) k požadovaným hodnotám využitelných pro aplikace v organické fotovoltaice (Obrázek 16).

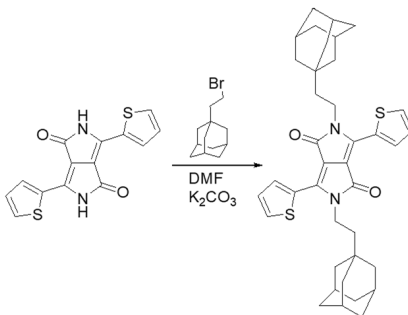


**Obrázek 16:** Znárodnění HOMO a LUMO hladin studovaných sloučenin z práce [P11]

Z uvedené studie je zřejmé, že zmíněná substituce silně elektron-akceptorních dinitro-fenylenových skupin má zásadní dopad na rozložení energetických hladin HOMO a LUMO ve skeletu DPP. Na základě studií byl zjištěn důležitý fakt, že LUMO hladina je lokalizovaná do *N*-dinitrofenylových substituentů a je natolik dominantní, že se stává nezávislá od zbytku molekuly DPP, tudíž i od substituentů vázaných na aromatických jádrech v 3,6-pozicích DPP skeletu. Je také důležité zmínit, že uvedené substituce způsobují bathochromní efekt nově připravených DPP derivátů, případně elektron-donorních substituentů na 3,6-pozicích, což má za následek zvýšení schopnosti proměny světelné energie na elektrickou energii s ohledem na spektrální profil slunečního záření.

#### 4.2 *N,N'*-substituce; Ethyladamantový motiv a vliv nesymetrie

Práce [P12] a [P13] popisují nové modifikace DPP derivátů pomocí *N,N'*-substitucí originálním ethyladamantanovým derivátem a vliv nesymetrické substituce alkylových skupin v DPP skeletech. V práci [P12] je popsána jednostupňová metoda syntézy termicky stabilního, v organických rozpouštědlech rozpustného *N,N'*-substituovaného DPP derivátu (Obrázek 17).

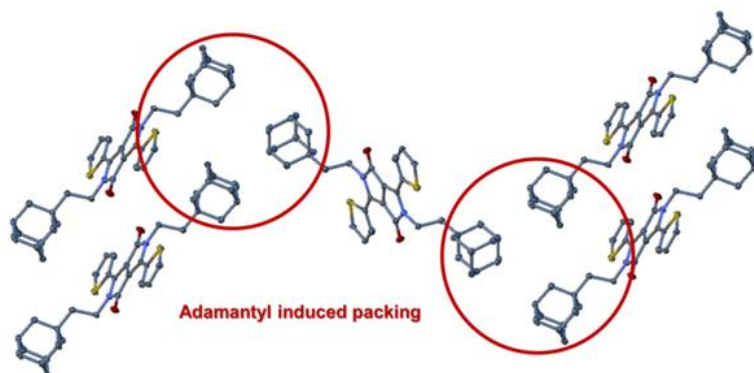


**Obrázek 17:** Substituce DPP ethyladamantylovým derivátem z práce [P12]

Uvedená metoda substituce laktamového skeletu Ethyladamantanovými deriváty představuje univerzální metodu aplikovatelnou pro celé portfolio molekul, čímž se stává obecná a snadno využitelná v budoucích technologiích. Právě ethyladamantyl je klíčovým fragmentem nově připravené molekuly s ohledem na jeho specifickou rigiditu, nevykazující prvky deformace a s kubicky-centrovanou mřížkou, naprosto netypickou pro organické molekuly<sup>5</sup>.

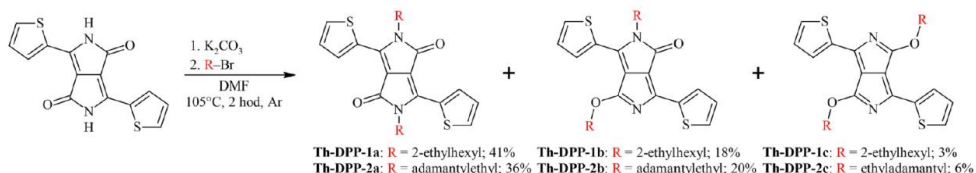
<sup>5</sup>Raymond C. F. *et al.*, Chem. Rev. 1964, 64 (3), 277

Adamantan má díky tomu excelentní schopnost tvořit samo-organizované krystalové struktury vykazující vysoké body tání. Z uskutečněných experimentů je patrné, že ethyladamantylový- derivát DPP vykazuje ambipolární vlastnosti a dosahuje hodnotu děrové vodivosti  $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V s})$ , což je o několik řádů vyšší hodnota ve srovnání s mobilitami nesubstituovaného derivátu DPP  $9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V s})$  a derivátu obsahujícího N-ethyl-hexylové substituenty  $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V s})$ . X-ray analýza potvrdila schopnost tvořit samoorganizované celky v krystalu s efektivnější  $\pi$ - $\pi$  vzdáleností mezi konjugovanými jádry (Obrázek 18). To usnadňuje přeskok náboje mezi  $\pi$ - $\pi$  interagujícími DPP jednotkami, což činí tento materiál jako potenciálně atraktivní pro elektronické aplikace.



**Obrázek 18:** Adamantylem indukovaná samoorganizace (X-ray) z práce [P12]

V práci [P13] je popsána detailní studie vlivu symetrické a nesymetrické alkyl-substituce na DPP regioizomery, zároveň pojednává o rozdílných typech substituentů, a to od lineárních, přes rozvětvené, až po objemné alkylové fragmenty. Jedná se tedy o příklady  $N,N'$ -,  $N,O'$ - a  $O,O'$ -substituce (Obrázek 19).

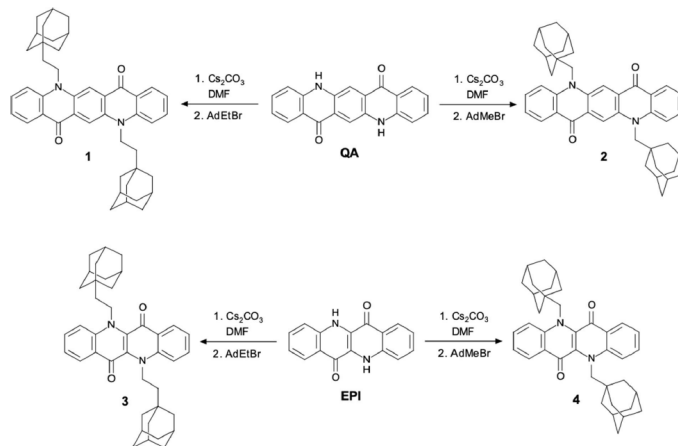


**Obrázek 19:** Syntetizované deriváty DPP, studované v práci [P13]

Na základě provedené studie bylo zjištěno, že alkyl-substituce různých typů alkylových fragmentů nemá zásadní vliv na optické vlastnosti a charakter jednotlivých optických spekter se mění jen minimálně. Na druhé straně lze pozorovat vyšší stupeň krystalinity ve filmech u nesymetrického 2-ethylhexyl  $N,O'$ -derivátu. Alkylace ethyladamantylem přináší vysoký stupeň prostorové orientace v tenkých vrstvách jak u  $N,N'$ - tak i u  $N,O'$ -izomerů a zároveň dochází ke zvýšení teploty degradace takřka o  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  z hodnoty  $289 \text{ }^\circ\text{C}$  pro  $N,N'$ -ethylhexyl na  $368 \text{ }^\circ\text{C}$  pro  $N,N'$ -ethyladamantylový derivát DPP.

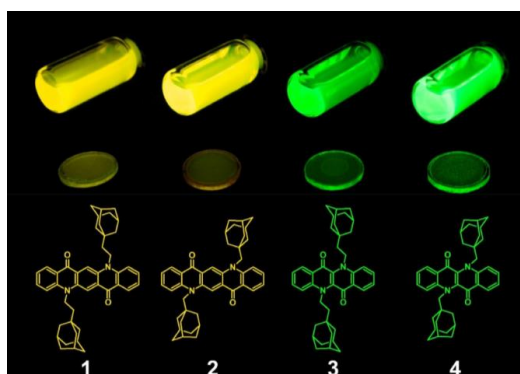
### 4.3 Nové elektrooptické vlastnosti Epindolidionových a Chinakridonových barviv

Práce [P14] jako první sleduje vliv objemných alkyl-substituentů na Epindolidion a Chinakridon. Zmiňované pigmenty byly podrobně studovány kvůli jejich vysoké termické a chemické/fotochemické stabilitě, nízké toxicitě a účinné dvourozměrné molekulární asociaci v krystalové struktuře přes vodíkové vazby, čímž se uplatnily jako pokročilé organické polovodiče<sup>6</sup>. *N,N'*-alkylace vede k přerušení vodíkových vazeb a ke změnám v molekulární organizaci v pevném stavu a dalším změnám fyzikálně-chemických vlastností, zejména optickým a elektrickým. Je také pozorována nízká tepelná a oxidační stabilita.



**Obrázek 20:** Syntetizované deriváty Epindolidionu a Chinakridonu, studované v práci [P14]

Syntéza všech čtyř nově připravených derivátů není procedurálně náročná a skládá se z jednoho syntetického stupně (Obrázek 20). O to zajímavější jsou dosažené výsledky. Připravené sloučeniny vykazují výraznou fluorescence jak v roztoku, tak i v pevné fázi (Obrázek 21), což u nesubstituovaných derivátů není možné pozorovat. Navíc *N,N'*-alkylace vede k velmi dobré rozpustnosti těchto systémů v běžných organických rozpouštědlech. Lze je proto použít i pro roztokové depozice.



**Obrázek 21:** Výrazná fluorescence studovaných derivátů v práci [P14]

<sup>6</sup>E. D. Głowacki, *at al.*, Adv. Mater. 2013, 25, 1563–1569, DOI: 10.1002/adma.201204039

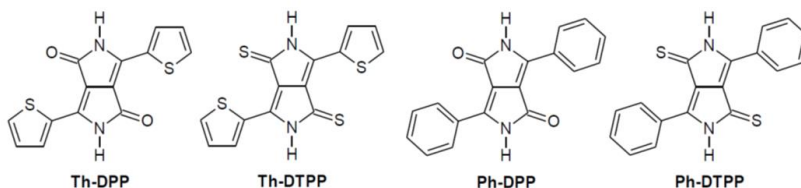
Tak jako ve výše zmiňované [P12] byla pozorována adamantanem indukovaná samoorganizace, stejný typ vysoce orientovaného prostorového uspořádání lze pozorovat u všech derivátů. Dalším významným parametrem je již zmiňovaná termická stabilita, kde v případě ethyladamantylem *N,N'*-sustituovaný epindolidion vykazuje vyšší hodnoty termického rozkladu jak nesustituovaný výchozí materiál (Tabulka 1). Daná skutečnost je zcela jedinečná a příspěvek adamantylových skupin převyšuje všechny doposud naměřené hodnoty. Uvedené skutečnosti naprosto zásadním způsobem mění uhel pohledu využitelnosti těchto organických polovodičů.

| TGA analyses data. |                                   |
|--------------------|-----------------------------------|
| Compound           | Temperature of decomposition/(°C) |
| QA                 | 535 <sup>[14]</sup>               |
| 1                  | 463                               |
| 2                  | 443                               |
| EPI                | 400 <sup>[14]</sup>               |
| 3                  | 412                               |
| 4                  | 397                               |

**Tabulka 1:** Experimentálně získané hodnoty TGA pro nově syntetizované deriváty [P14]

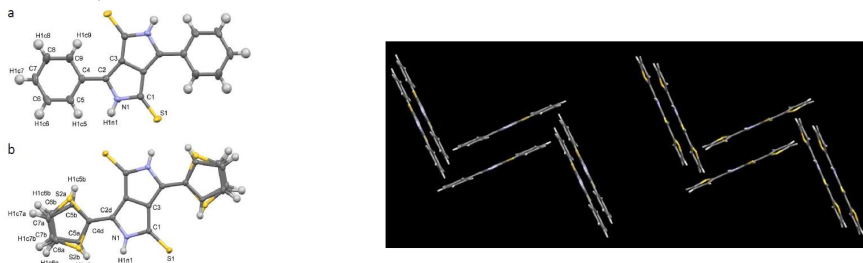
#### 4.4 Sírné analoga DPP

V práci [P15] jsou systematicky studována unikátní 1,4-dithioketo analoga (DTPP) odvozených od diketopyrrolopyrrolů (DPP) (Obrázek 22). Ukázalo se, že transformace di-laktamu na dithiolaktam představuje vynikající platformu pro studium stabilní formy molekul s úzkým zakázaným pásem, které disponují nízkými hodnotami LUMO a mohly by být využitelné jako *n*-typové polovodiče. Uvedená transformace představuje snadný syntetický proces, poskytující vysoké výtěžky syntézy.



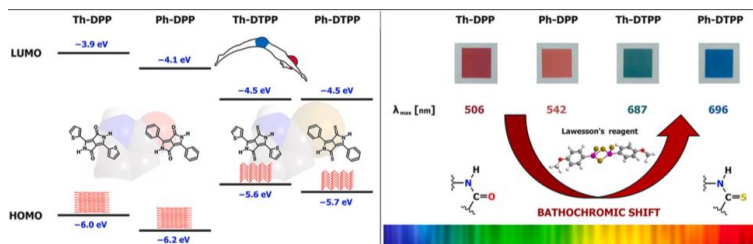
**Obrázek 22:** DPP a DTPP deriváty studované v práci [P15]

Tato práce je originální i v tom, že jako první popisuje rentgenovou studii thiofenového analoga DTPP (Th-DTPP), jehož výsledkem je identifikovaná krystalová struktura „rybí kost“ (*herringbone structure*) (Obrázek 23).



**Obrázek 23:** X-ray *Ph-DTPP* a *Th-DTPP* derivátů studovaných v práci [P15]

Současně potvrzena přítomnost CS-HN vodíkové vazby významně přispívá k relativně vysoké teplotě rozkladu, a to přes 380 °C. Thionace umožňuje molekulární flexibilitu a dramaticky bathochromní posun (přes 100 nm). Studie vlivu thionace DPP pigmentů jednoznačně potvrdila významný efekt jak na molekulární strukturu, tak na tvorbu organizované formy v pevné fázi s dopadem na optické a elektrické vlastnosti materiálů (Obrázek 24).



Obrázek 24: Grafický abstrakt v práci [P15]

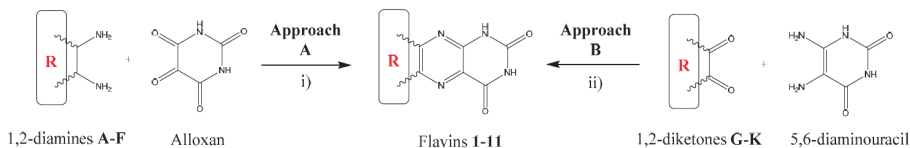
## 5 BIO-INSPIROVANÉ POLOVODIČE NA BÁZI RIBOFLAVINU

Přírodní a přírodou inspirované konjugované organické materiály se postupně častěji vyskytují napříč nejmodernějšími aplikacemi pro organickou elektroniku a bio-elektroniku. S ohledem na jejich biokompatibilitu, nízkou toxicitu, všestrannost a trvalou udržitelnost spolu s potenciálem pro nízkonákladovou výrobu je zřejmé, že se jedná o perspektivní materiály pro bio-organické vědy a technologie polovodičů, jako jsou ultratenké elektronické platformy pro chirurgii a zařízení pro lékařskou diagnózu, měkkou robotiku a biologicky odbouratelnou elektroniku.

Flaviny jsou přírodní organické konjugované materiály, o kterých je známo, že jsou z pohledu chemické modifikace extrémně univerzální, což umožňuje cesty k nespočtům alternacím za účelem získání požadovaných vlastností. V neposlední řadě je lze využít jako stavební bloky pro syntézu alternujících ko-polymerů a přípravu specifických organokovových komplexů.

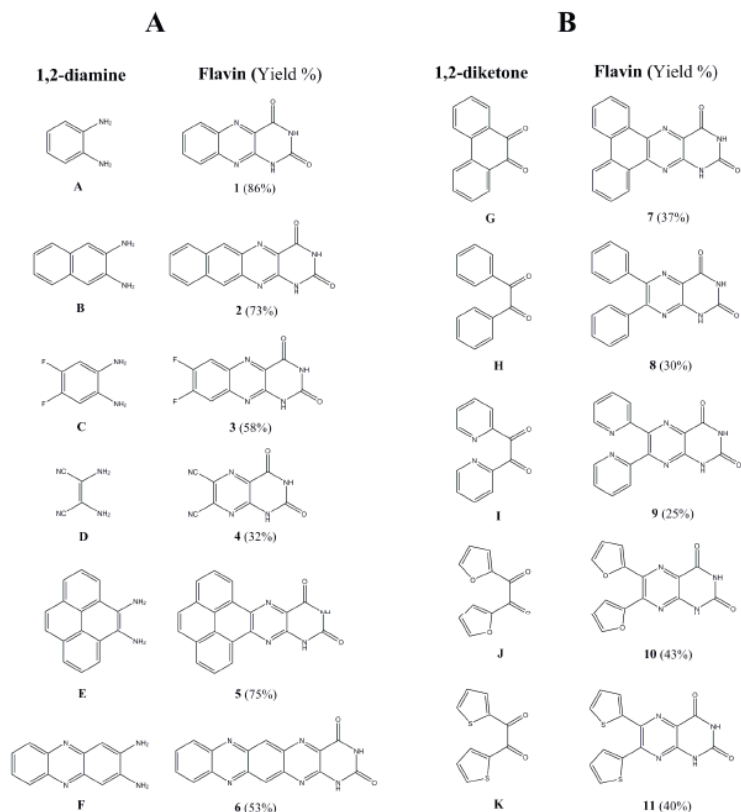
### 5.1 Deriváty Riboflavinu pro pokročilé aplikace

Práce [P16-18] se věnují syntéze a studiu nových substituovaných flavinů, které jsou hojně zastoupeny v živočišné i rostlinné říši jako součást flavoproteinů a koenzymů. Obsahují benzo[g]pteridinové části, které lze úspěšně syntetizovat několika syntetickými cestami. V práci [P16] jsou použity dva syntetické přístupy (označené jako A a B) (Obrázek 25).



Obrázek 25: Syntetické přístupy syntézy nových flavinových derivátů studovaných v práci [P16]

Oba přístupy se liší ve zdroji uracilové části konečného flavinu. Klíčovým krokem syntézy je vytvoření centrálního pyrazinového kruhu kondenzací vhodného 1,2-diketonu s 1,2-diaminem. Oba přístupy se doplňují a umožňují přípravu strukturálně pokročilých derivátů flavinu (Obrázek 26) s relativně jednoduchou syntetickou koncepcí.



**Obrázek 26:** Syntetizované deriváty v práci [P16]

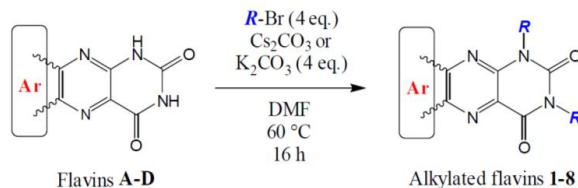
TGA analýza prokázala vysokou tepelnou stabilitu flavinových derivátů dosahující 450 °C pro sloučeninu **6** z [P16]. Série kondenzovaných flavinových derivátů (sloučeniny **1–7** z [P16]) vykazovaly progresivní nárůst teploty rozkladu. U rozvětvených derivátů (sloučeniny **8–11** [P16]) byly naměřené teploty rozkladu v rozmezí 305.6 °C (sloučenina **10** [P16]) až 354.2 °C (sloučenina **11** [P16]). Z uvedených měření lze konstatovat, že naměřené hodnoty jsou pro organické molekuly nadprůměrně vysoké, což předurčuje tyto materiály k využití pro aplikace v organické elektronice. Na základě elektrochemických měření vykazují nově syntetizované materiály zajímavé elektrochemické chování vhodné pro katalytické reakce, jako je např. výroba kyslíku.

Systematická studie týkající se kvantově-chemických výpočtů a optických měření vybraných flavinových derivátů studuje práce [P17]. Byl studován účinek velikosti kondenzovaného aromatického systému na výchozí benzo[g]pteridinovou skupinu. Dále byly studovány optické vlastnosti iso-tautomerů a deprotonovaných jednotek, které byly také teoreticky kvantifikovány.

Práce [P18] je přímým pokračováním studie provedené v práci [P16], kde bylo cílenou selekcí připraveno portfolio originálních alkylovaných (rozpuštěných) flavinových derivátů. Důvodem byla jejich velice nízká rozpustnost a tím omezená zpracovatelnost. Zavedením alkylových substituentů na atomy dusíku v polohách N1 a N3 alloxazinového jádra dochází k blokadě intermolekulárních vodíkových vazeb a zlepšení rozpustnosti. Dále bylo zjištěno, že charakter alkylového substituentu může významně změnit další fyzikálně-chemické vlastnosti, jako je tepelná stabilita a molekulární



organizace. Syntéza probíhá v jednom syntetickém stupni, kde pomocí nukleofilní substituce dochází k zavedení alkylových derivátů (Obrázek 27).



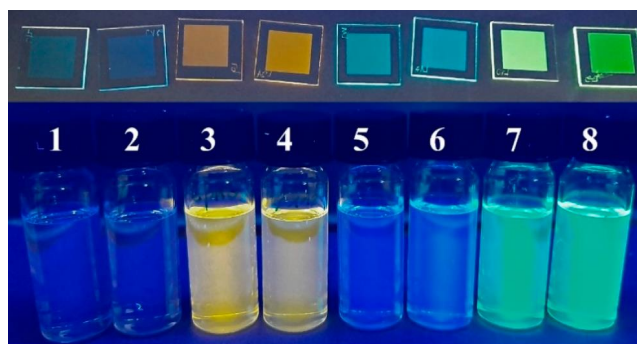
**Obrázek 27:** Syntetický přístup syntézy nových alkylovaných flavinových derivátů studovaných v práci [P18]

Celkově bylo syntetizováno 8 nových  $N,N'$ -alkylovaných derivátů, se zavedením butylového a ethyladamantylového fragmentu (Obrázek 28).

| Flavin            | A | B | C | D |
|-------------------|---|---|---|---|
| Alkyl substituent |   |   |   |   |
|                   | 1 | 3 | 5 | 7 |
|                   | 2 | 4 | 6 | 8 |

**Obrázek 28:** Syntetizované deriváty v práci [P18]

Dle studia optických vlastností nových materiálů bylo zjištěno, že rozšíření konjugovaného systému alloxazinové skupiny batochromně posouvá absorpci a emisi spektra jak v tenké vrstvě, tak v roztoku nezávisle na připojeném alkylovém řetězci.  $N,N'$ -alkylace také umožnila studovat vzorky jak v roztoku, tak v tenké vrstvě (Obrázek 29).



**Obrázek 29:** Roztoky a tenké vrstvy syntetizovaných derivátů v práci [P18]

Měření TGA prokázala vysokou tepelnou stabilitu flavinových derivátů s nejvyšší dosaženou teplotou rozkladu 475 °C pro sloučeniny **6** a **8** z [P18]. Tepelná stabilita závisí na velikosti  $\pi$ -konjugovaného systému a na povaze alkylového substituentu. Termální stabilita alkylovaných



flavinů se obecně zvyšuje s prodlužováním  $\pi$ -konjugovaného systému. Porovnáním vlivu alkylové substituce na tepelnou stabilitu butyl-substituovaných flavinů (sloučeniny **1**, **3**, **5** a **7** z [P18]) lze pozorovat, že je nižší ve srovnání s ethyladamantyl-substituovanými deriváty (sloučeniny **2**, **4**, **6** a **8** z [P18]). Lze předpokládat, že rozdíl v teplotách rozkladu je způsoben vlivem objemných tuhých ethyladamantylových fragmentů, které mohou přispívat k tepelné stabilitě silnějšími intermolekulárními Van der Walsovými interakcemi v pevném stavu ve srovnání s krátkými lineárními butylovými skupinami (Tabulka 2).

| Flavin                         | 1           | 2           | 3           | 4           | 5           | 6    | 7           | 8    | A    | B    | C    | D    |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|-------------|------|------|------|------|------|
| Decomposition temperature (°C) | 274         | 380         | 338         | 422         | 385         | 475  | 364         | 475  | 377  | 393  | 398  | 421  |
| Melting point (°C)             | 135–<br>137 | 251–<br>252 | 210–<br>211 | 308–<br>309 | 197–<br>198 | >350 | 240–<br>241 | >350 | >350 | >350 | >350 | >350 |

**Tabulka 2:** Výsledky TGA a bodů tání molekul studovaných v práci [P18]

## 6 ZÁVĚR

Předkládané teze představují částečnou reflexi takřka 25 let působení autora v oblasti Organické chemie a Organické syntézy v procesu materiálového výzkumu. Po celou dosavadní kariéru se autor z různých profesních pozic věnuje aktivitám v oblasti výzkumu a vývoje směřujícím k návrhu, syntéze a optimalizaci organických reakcí, které vedou k přípravě nových organických struktur. Základním mottem těchto aktivit je vzájemný vztah mezi strukturou a vlastnostmi organických materiálů a hledání jejich optimálních struktur vhodných pro konkrétní aplikace.

Studium thiofenu, jeho reaktivity, syntetické modularity pro aplikace v organické elektronice se stalo hned od počátku zavedení tohoto oboru velice studované téma. Autor rozvíjí několik důležitých směrů na poli thiofenové chemie jak v problematice syntézy monomerů, tak polymerů a v neposlední řadě i alternujících ko-polymerů jako materiálů pro další studium. Velmi dobře rozpracované aplikace, jako jsou polem řízené tranzistory (OFET), organické světlo emitující diody (OLED), organické fotovoltaičké systémy (OSC), organické elektrochemické tranzistory (OECT), nositelná elektronika, paměťové zařízení a další se neobejdou bez přítomnosti thiofenových jednotek, a to v jakékoliv podobě. Všechny uvedené aplikace už dnes hrají a budou v budoucnu nesporně hrát klíčovou roli v segmentu nových „chytrých“ technologií, jejichž důkazem je neustálé navyšování investic do tohoto sektoru. Nejedná se však jenom o výše zmíněné aplikace, ale i o silný potenciál thiofenových struktur v zelené a udržitelné chemii formou např. fotokatalytického štěpení vody nebo valorizace oxidu uhličitého, což jsou aktuálně velké výzvy v souvislosti s globálními environmentálními a energetickými problémy lidstva.

Neméně důležitou součástí autorova výzkumu je problematika vysoce výkonných pigmentů jakožto stabilních funkčních  $\pi$ -konjugovaných polovodičů. V kombinaci s výše zmiňovaným thiofenem vytváří celé portfolio funkčních systémů.

Bio-inspirované polovodičové systémy přináší zcela nový a moderní přístup ke studiu organických materiálů. Vychází z přírodního námětu, kde po dobu molekulární evoluce docházelo v přírodě k přesně definovaným molekulovým entitám, které mají exaktně určenou roli. V současnosti se jedná o jeden z nejmodernějších přístupů aplikace organických molekul do slibně rozvíjejícího se oboru bioorganické elektroniky.

Předkládaná studie je nositelem celé řady originálních přístupů a původních výsledků, které reflektují nejmodernější trendy materiálového výzkumu. Využívají organickou syntézu jako nástroj k produkci nových molekul, jejichž design je v mnoha případech podmíněn kvantově-chemickými přístupy pro vytvoření co neoptimálnějších struktur v různorodých aplikacích. Z dosažených výsledků je zřejmé, jak je výzkum na platformě optimalizací struktur organických molekul pro aplikace v organické elektronice různorodý. Zohledňuje jak aspekty chemických modifikací základních skeletů pro vytvoření funkčních materiálů, tak i intermolekulové asociace při tvorbě vysoce organizovaných systémů. Očekává se neustálý progres v oblasti výzkumu nových organických molekul pro stále mladý obor organické elektroniky, který může ústít k excelentním výstupům s celosvětovým dopadem pro společnost.

## 7 LITERATURA

- [P1] ČÍK, G., KRAJČOVIČ, J., VEIS, P., VÉGH, D., ŠERŠEŇ, F.: Characterization and properties of the copolymer of dipyrido-[3,2-a; 20,30-c]-thien-[3,4-c]azine with 3- dodecylthiophene. *SYNTHETIC METALS* 118, 111-119 (2001)
- [P2] LUKEŠ, V., BREZA, M., VÉGH, D., HRDLOVIČ, P., KRAJČOVIČ, J., LAURINC, V.: Non-linear optical properties of new bridged bis-thienyls I. Pyrazine - based bridges: theory, synthesis and spectra. *SYNTHETIC METALS* 124, 279-286 (2001)
- [P3] LUKEŠ, V., BREZA, M., VÉGH, D., HRDLOVIČ, P., KRAJČOVIČ, J., LAURINC, V.: Optical properties of 2,3-diaza-1,3- butadiene bridged oligothiophenes A combined experimental and theoretical study. *SYNTHETIC METALS* 129, 85-94 (2002)
- [P4] LUKEŠ, V., ANDICS ECKSTEIN, A., VÉGH, D., WEITER, M., KRAJČOVIČ, J.: Electronic structure and spectroscopic properties of (2S,3S)- 2,3- diphenyl-5,6-diheteroaryl-2,3-dihydropyrazines and their model oligomers. *SYNTHETIC METALS* 199, 319–328 (2015), DOI: 10.1016/j.synthmet.2014.11.035
- [P5] VESELÝ, D., JANČÍK, J., WEITER, M., BLASI, D., IVANOVA, N., KRAJČOVIČ, J., GEORGIEV, A.: Fast E/Z UV-light response T-type photoswitching of phenylene-thienyl imines. *JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A: CHEMISTRY* 430, 113994 (2022), DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.113994
- [P6] ČÍK, G., KRAJČOVIČ, J., HUBINOVÁ, M., KRIŠTÍN, J., ČERVENĚ, I., ŠERŠEŇ, F.: Properties of copolymer of 2,2':5,2'-terthiophene-5,5'- dicarboxylicacid and polyethylene oxide. *SYNTHETIC METALS* 140, 301-307 (2004), DOI: 10.1016/s0379-6779(03)00378-3
- [P7] KRAJČOVIČ, J., KOVALENKO, A., HEINRICHOVÁ, P., VALA, M., WEITER, M.: Solid-state deep blue and UV fluorescent dyes based on para-bis(2-thienyl)phenylene. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, 167, 222–226 (2015), DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.06.043
- [P8] KRAJČOVIČ, J., KOVALENKO, A., HEINRICHOVÁ, P., VALA, M., WEITER, M.: Adamanthy side groups boosting the efficiency and thermal stability of organic solid state fluorescent dyes. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, 175, 94-99 (2016), DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.02.019
- [P9] PARR, Z. S., HALAKSA, R., FINN, P.A., RASHID, R.B., KOVALENKO, A., WEITER, M., RIVNAY, J., KRAJČOVIČ, J., NIELSEN, C.H.B.: Glycolated Thiophene-Tetrafluorophenylene Copolymers for Bioelectronic Applications: Synthesis by Direct Heteroarylation Polymerisation. *CHEMPLUSCHEM*, 84, 1384-1390 (2019), DOI: 10.1002/cplu.201900254
- [P10] JANČÍK, J., POSPÍŠIL, J., KRATOCHVÍL, M., TRUKSA, J., ALTAMURA, D., GIANNINI, C., WEITER, M., BLASI, D., LUKEŠ, V., GŁOWACKI, E.D., KRAJČOVIČ, J.: Novel adamantane substituted polythiophenes as competitors to Poly(3-Hexylthiophene). *POLYMER* 258, 125274 (2022), DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125274
- [P11] VALA, M., KRAJČOVIČ, J., LUŇÁK, S., OUZZANE, I., BOUILLON, J.-P., WEITER, M.: HOMO and LUMO energy levels of N,N- dinitrophenyl-substituted polar diketopyrrolopyrroles (DPP). *DYES AND PIGMENTS* 106, 136-142 (2014), DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.03.005
- [P12] KOVALENKO, A., YUMUSAK, C., HEINRICHOVA, P., STRITESKY, S., FEKETE, L., VALA, M., WEITER, M., SARICIFTCI, N.S., KRAJCOVIC, J.: Adamantane substitutions: a path to high-performing, soluble, versatile and sustainable organic semiconducting materials. *JOURNAL OF MATERIAL CHEMISTRY C*, 5, 4716-4723 (2017), DOI: 10.1039/C6TC05076J
- [P13] CIGÁNEK, M., HEINRICHOVÁ, P., KOVALENKO, A., KUČERÍK, J., VALA, M., WEITER, M., KRAJČOVIČ, J.: Improved crystallinity of the asymmetrical diketopyrrolopyrrole derivatives by the adamantane substitution. *DYES AND PIGMENTS*, 175, (2020), DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.108141
- [P14] RICHTAR, J., CIGANEK, M., JANCIK PROCHAZKOVA, A., KOVALENKO, A., SEELAJAROEN, H., KRATOCHVÍL, M., WEITER, M., YUMUSAK, C., SARICIFTCI, N.S., LUKES, V., KRAJCOVIC, J.: Adamantane Substitution Effects on Crystallization and Electrooptical Properties of Epindolidione and Quinacridone Dyes. *CHEMPHOTOCHEM* 5, 1059-1070 (2021), DOI: 10.1002/cptc.202100127
- [P15] KRATOCHVIL, M., CIGANEK, M., YUMUSAK, C., SEELAJAROEN, H., CISAROVA, I., FABRY, J., VALA, M., LUNAK, S., WEITER, M., SARICIFTCI, N.S., KRAJCOVIC, J.: Near-infrared absorbing hydrogen-bondeddithioketopyrrolopyrrole (DTPP) n-type semiconductors. *DYES AND PIGMENTS*, 197, 109884 (2022), DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109884
- [P16] RICHTAR, J., HEINRICHOVA, P., APAYDIN, D., SCHMIEDOVA, V., YUMUSAK, C., KOVALENKO, A., WEITER, M., SARICIFTCI, N.S., KRAJCOVIC, J.: Novel Riboflavin-Inspired Conjugated Bio-Organic Semiconductors. *MOLECULES*, 23, (2018), DOI: 10.3390/molecules23092271
- [P17] CAGARDOVA, D., TRUKSA, J., MICHALIK, M., RICHTAR, J., WEITER, M., KRAJCOVIC, J., LUKES, V.: Spectroscopic behavior of alloxazine-based dyes with extended aromaticity: Theory vs Experiment. *OPTICAL MATERIALS*, 117, 111205-111221 (2021), DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111205
- [P18] RICHTAR, J., IVANOVA, L., WHANG, D.R., YUMUSAK, C., WIELEND, D., WEITER, M., SCHARBER, M. C., KOVALENKO, A., SARICIFTCI, N.S., KRAJCOVIC, J.: Tunable properties of nature-inspired N,N'-alkylated riboflavin semiconductors. *MOLECULES*, 26, 27-43 (2021), DOI: 10.3390/molecules26010027