

Příprava stavebních bloků pro syntézu polymerních memristorů.

Lucie Jelečková

Bakalářská práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav chemie

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Lucie Jelečková
Osobní číslo:	T23737
Studijní program:	B0721A210002 Technologie a hodnocení potravin
Specializace:	Chemie a analýza potravin
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Příprava stavebních bloků pro syntézu polymerních memristorů

Zásady pro vypracování

I. Teoretická část

1. Zpracovat literární rešerši pojednávající o přípravě, vlastnostech a využití vybraných syntetických memristorů.

II. Praktická část

- Připravit několik vybraných chromoforů obsahujících chinolonový motiv.
- Na základě dostupné literatury navrhnout a prakticky ověřit syntézu sloučenin na bázi dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrolu.
- Izolované produkty charakterizovat dostupnými metodami instrumentální analýzy.
- Vyhodnotit výsledky experimentů a sepsat bakalářskou práci.

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. McMURRY, J.: Organická chemie. 2007, VUTUM Brno.
2. SVOBODA, J.: Organická syntéza I. 2000, VŠCHT Praha.
3. FOULGER, S. H.; BANDERA, Y.; GRANT, B.; VILČÁKOVÁ, J.; SÁHA, P.: Exploiting multiple percolation in two-terminal memristor to achieve a multitude of resistive states. *J. Mater. Chem. C* 2021, 9, 8975–8986.
4. FÖRTSCH, S.; VOGT, A.; BÄUERLE, P.: New methods for the synthesis of 4*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole. *J. Phys. Org. Chem.* 2017, 30, 3743.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Roman Kimmel, Ph.D.**
Ústav chemie

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2025**

Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2025**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Michal Rouchal, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 20. února 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení bakalářské práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – bakalářskou práci – nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá; neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji, že

- jsem na bakalářské práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....
podpis autora

ABSTRAKT

Bakalářská práce se věnuje perspektivní oblasti polymerních materiálů pro memristivní aplikace, přičemž klade důraz na návrh a syntézu nové skupiny monomerů s cílenými strukturními vlastnostmi. Úvodní rešeršní část poskytuje komplexní přehled typologie memristorů, jejich současného využití a relevantních polymerizačních metod. Následně se práce zaměřuje na syntetické strategie a strukturní modifikace klíčových komponent využívaných v memristorových zařízeních. Experimentální část detailně představuje dvě strategické syntetické dráhy směřující k přípravě cílových monomerů. Příprava vychází z (benzo)chinolindionových chromoforů připojených přes linker na jednotku DTP. Průběh a výsledky provedených reakcí byly potvrzeny a ilustrovány daty získanými z analytických instrumentálních metod, přičemž příslušná spektra jsou podrobně popsána a interpretována v sekci věnované výsledkům a diskusi.

Klíčová slova: memristory, polymery, chinolindiony, DTP, nukleofilní substituce, benzochinolindiony

ABSTRACT

The bachelor thesis focuses on the promising field of polymeric materials for memristive applications, with emphasis on the design and synthesis of a new group of monomers with targeted structural properties. An introductory research section provides a comprehensive overview of memristor typology, their current applications and relevant polymerization methods. In relation to this, the work focuses on synthetic strategies and structural modifications of key components used in memristor devices. The experimental part presents in detail two strategic synthetic pathways towards the preparation of target monomers. The preparation is based on (benzo)quinolindione chromophores connected via a linker to a DTP unit. The progress and results of the reactions carried out were confirmed and illustrated by data obtained from analytical instrumental methods, and the corresponding spectra are described and interpreted in the results and discussion section.

Keywords: memristors, polymers, quinolinediones, DTP, nucleophilic substitution, benzoquinolinediones

Nejdříve bych chtěla poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Romanu Kimmelovi, Ph.D., za jeho nesmírnou trpělivost, povzbuzení, cenné rady a čas, který mi věnoval. Nadále bych chtěla poděkovat Ing. Petru Janovskému, Ph.D. za pomoc při měření GC/MS spekter a kolegynce Bc. Anetě Šteiglové za asistenci při zpracování dat. Děkuji také Ing. Lence Trhlíkové za provedené elementární analýzy.

Poděkování také patří mým spolužákům, Timei a Lukášovi, za psychickou oporu a za všechny ty společné chvíle v laboratoři i mimo ni.

Největší poděkování patří mé rodině, že mě celou dobu mé cesty podporovali a věřili ve mě. Poslední poděkování patří mému příteli, že tu vždy pro mě byl.

„Když je cesta k cíli moc jednoduchá, není to dobrý cíl!“ – Dan Přibáň

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYMERNÍ MEMRISTORY.....	13
1.1 OBECNÉ VYUŽITÍ MEMRISTORŮ	14
1.2 PRINCIP FUNGOVÁNÍ MEMRISTORŮ	15
1.3 DĚLENÍ MEMRISTORŮ DLE MATERIÁLOVÉHO SLOŽENÍ.....	15
1.3.1 Oxidové memristory.....	15
1.3.2 Chalkogenidové memristory	16
1.3.3 Feroelektrické memristory	17
1.3.4 Organické memristory.....	17
1.4 POLYMERIZACE	18
1.4.1 Radikálová polymerizace	19
1.4.2 Další typy polymerizací	21
1.4.3 Způsoby polymerizace	21
2 PŘÍPRAVA A MODIFIKACE STRUKTUR PRO MEMRISTORY	23
2.1 DITHIENO[3,2- <i>B</i> :2',3'- <i>D</i>]PYRROLY	23
2.1.1 Stručná charakteristika	23
2.1.2 Syntéza dithienopyrrolu	24
2.1.3 <i>N</i> -Substituce dithienopyrrolu	27
2.2 BENZOCHINOLINONY.....	30
2.2.1 Příprava benzochinolinonů.....	31
II EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
3 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	34
3.1 ÚVOD A CÍLE PRÁCE	34
3.2 STRATEGIE SYNTÉZY MONOMERŮ	34
3.3 SYNTETICKÁ DRÁHA A.....	35
3.4 SYNTETICKÁ DRÁHA B	40
4 CHARAKTERIZAČNÍ METODY A PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ.....	49
5 POPIS SYNTETICKÝCH POSTUPŮ S CHARAKTERIZACÍ PŘIPRAVENÝCH SLOUČENIN.....	50
5.1 PŘÍPRAVA BENZOCHINOLINDIONŮ 1B,C	50
5.2 ACETYLACE BENZOCHINOLINDIONŮ 1B NEBO 1C	51
5.3 POKUS O PŘIPOJENÍ 3-BROMPROPYLOVÉ SKUPINY NA 4- ACETOXYCHINOLINON.....	51
5.4 POKUS O PŘIPOJENÍ 6-BROMHEXYLOVÉ SKUPINY NA 4-ACETOXYCHINOLINON	51
5.5 CHLORACE BENZOCHINOLINDIONŮ 1B,C	52

5.6	AZIDACE CHLOR(BENZO)CHINOLINDIONŮ 5A–C	53
5.7	PŘÍPRAVA <i>N</i> -(6-BROMHEXYL)CHINOLIN-2,4-DIONU 7A	55
5.8	PŘIPOJOVÁNÍ DTP K (BROMHEXYL)CHINOLINDIONU 7A	56
ZÁVĚR.....		57
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		59
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		60

ÚVOD

Memristory, elektronické prvky s potenciálem pro zásadní inovace v paměťových technologiích a pokročilých výpočetních architekturách, jsou v centru pozornosti současného výzkumu. Teoretický koncept memristoru, definovaného Leonem Chua v roce 1971 jako čtvrtý základní prvek elektronického obvodu, se ukazuje jako klíčový pro vývoj nových technologií. Schopnost uchování informace i po přerušení napájení a perspektiva využití v neuromorfních systémech jsou hlavní hnací silou intenzivního výzkumu v této disciplíně. Vzhledem k rostoucím požadavkům na miniaturizaci a energetickou účinnost elektronických zařízení se výzkum memristorů zaměřuje na optimalizaci materiálů a metod jejich přípravy. V rešeršní části lze nalézt různé přístupy k návrhu memristorových systémů, které zahrnují využití jak anorganických materiálů, tak i organických polovodičů a polymerních sloučenin.

Polymerní materiály hrají významnou roli ve vývoji memristorů, neboť nabízejí možnost syntézy molekul s přesně definovanými elektroaktivními vlastnostmi. Tyto materiály jsou považovány za perspektivní pro aplikace ve flexibilní elektronice, biokompatibilních zařízeních a nových typech paměťových médií, což podněcuje výzkumné úsilí po celém světě.

Současný stav výzkumu v oblasti syntézy polymerních materiálů pro memristorové aplikace je však do značné míry omezen na několik málo typů polymerů a metod jejich modifikace. Většina publikací se zaměřuje na chemické úpravy komerčně dostupných polymerů nebo na syntézu konjugovaných polymerů. Přestože je komerčně dostupná škála substituovaných monomerů, jejich relativně vysoká cena často vede k nutnosti laboratorní přípravy, což zvyšuje počet syntetických kroků a snižuje celkový výtěžek.

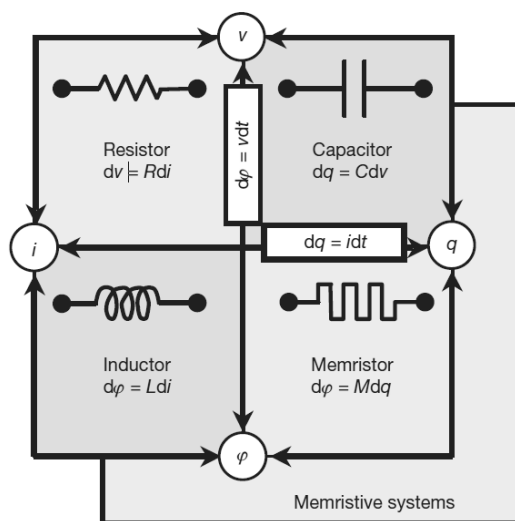
Tyto skutečnosti, tj. potenciál memristorů pro budoucí technologický vývoj a omezené možnosti syntézy polymerních materiálů pro tyto aplikace, motivovaly naši studii, jejímž cílem je návrh a studium nových syntetických postupů vycházejících z běžně dostupných a ekonomicky výhodných surovin pro přípravu polymerů vhodných pro memristorové systémy.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERNÍ MEMRISTORY

Memristor představuje jeden z nejzajímavějších konceptů v oboru elektroniky. První teoretická zmínka o elementu s názvem „memristor“ (= memory resistor; zkratka pro paměťový rezistor) se objevila v roce 1971, kde ji Leon Chua popsal jako dvoukoncový obvodový element, který do té doby nebyl schopen existence bez vnitřního napájecího zdroje. Věřil, že kromě základních prvků pasivního obvodu, rezistoru, kondenzátoru a induktoru, by měl existovat i čtvrtý element, který pojmenoval memristorem. Chua vycházel z teoretické symetrie mezi již známými prvky a využil jejich odvozených vlastností k vytvoření odpovídajícího matematického odůvodnění.

Stopy o podobných principech sahají mnohem dál do minulosti, konkrétně do doby nejméně před 500 miliony let. Fosilní nálezy naznačují, že existovaly medúzovité ryby plně vybaveny memristory s iontovým kanálem, který reagoval na elektrické podněty a generoval akční potenciál.¹ Dalším důležitým datem v historii memristorů je rok 1801, kdy se Sir Humphry Davy zasloužil o vývoj obloukové lampy. Tehdy netušil, že by konstrukce jeho výbojky mohla vykazovat stejné elektrické chování, které můžeme přirovnat k povaze memristorů, ovšem současné vědecké výzkumy tento objev potvrzují.² Teprve až v roce 2008 byl syntetizován první fyzický memristor v laboratorním prostředí.³



Obrázek 1. Čtyři základní dvoukoncové obvodové prvky.⁴

Polymerní memristory patří mezi zařízení, která využívají jedinečné chemické a fyzikální vlastnosti polymerů k uchovávání a řízení informace prostřednictvím změny

vodivosti. Z chemického hlediska lze jejich složení rozdělit do několika klíčových komponent:

- Polymerní matrice tvoří základní strukturu materiálu. Většinou bývají tvořeny konjugovanými polymery s delokalizovanými π -elektrony, které zajišťují transport náboje (např. polymer s karbazolovými skupinami). Poskytuje mechanickou stabilitu, flexibilitu a slouží jako médium pro rovnoměrné rozmístění aktivních složek.
- Donorová a akceptorová část je důležitá pro přenos náboje, zároveň je zodpovědná za tvorbu bipolaronů^a a v důsledku změn konformace v polymerním řetězci zvyšuje vodivost polymeru.⁵
- Elektrody zajišťují elektrický kontakt mezi aktivní vrstvou a zbytkem elektrického obvodu. Nejčastěji jsou vytvořeny z čistého kovu nebo jeho oxidu anebo grafitu.

1.1 Obecné využití memristorů

Memristory na bázi polymerů hrají důležité role nejen při výrobě různých paměťových zařízení a digitálních obvodů, ale své uplatnění nalézají i v nanomedicině a biomedicině při vývoji umělých nervových systémů nebo v informačních technologiích, kde v neuromorfních počítačích napodobují funkci biologických neuronů a synapsí. Současně také díky své náhodnosti představují slibné komponenty v oblasti hardwarové bezpečnosti.⁶ Existují také tzv. vodivé polymery, které vykazují mimořádně dobrou elektrickou vodivost, čímž pozvolna nahrazují využívání tradičních křemíkových polovodičů.⁷

Významným problémem memristorů je jejich nestálé chování. V závislosti na výrobních procesech mohou mít různou odezvu na stejný signál, čímž se komplikuje optimalizace obvodů. Dalším důležitým nedostatkem je jejich krátká životnost, která může být ovlivněna jejich opotřebením a stárnutím. Mechanické namáhání materiálů, cyklické změny odporu a nepředvídatelné poruchy způsobené vnějšími vlivy často vedou k tomu, že zařízení mohou selhávat nebo se projevovat odchylkami od očekávaného chování. Citlivé jsou také na měnící se teplotu, změny napětí a na kolísání proudu. Mohou být náchylné k poruchám nebo chybám a v současné době je jejich výroba složitá a finančně nákladná.

^a Bipolaron je molekula nebo část makromolekulárního řetězce obsahující dva kladné náboje v konjugovaném systému. Náboje mohou být umístěny ve středu řetězce nebo na jeho konci. Bipolarony se vyskytují v dopovaných vodivých polymerech jako je např. polythiofen.

1.2 Princip fungování memristorů

Memristor, jako pasivní elektronická součástka, má schopnost si pamatovat předešlé proudové i napěťové stavy. Tato „paměť“ se projevuje změnou elektrického odporu závislého na velikosti prošlého náboje. Jinými slovy řečeno, memristor si „pamatuje“ jakým způsobem byl v minulosti vybuzen a informaci si uchovává i po odpojení napájení.

V organických a polymerních memristorech je funkčnost založena na jevu zvaném perkolace. Tento jev umožňuje vznik vodivých cest uvnitř materiálu tím, že se přeuspořádávají jeho základní stavební prvky - tj. polymerní řetězce obsahující elektroaktivní skupiny (dojde k přeskupení, změně orientace nebo jejich vzdálenosti). V případě dvoukoncových organických/polymerních memristorů se může využívat tzv. vícenásobné perkolace. To znamená, že elektroaktivní skupiny postupně mění své prostorové uspořádání, například prostřednictvím konformačních změn, a tím vytvářejí různé vodivé stavy, které jsou klíčové pro funkci paměťových prvků.⁸ V praxi se to zjišťuje nepřímo pomocí zařízení, které zaznamenává prošlý proud při aplikaci pulzu, jehož hodnoty se porovnávají v závislosti na čase. Integrací získaných dat o proudu a čase se spočítá celkový náboj.⁹

Z konstrukčního hlediska sestává memristor z vodivých elektrod, aktivní vrstvy s proměnlivou elektrickou vodivostí a z rozhraní mezi těmito komponenty, které umožňují dynamickou změnu elektrických vlastností. Při působení elektrického napětí, v aktivní vrstvě dochází k migraci iontů nebo změnám v oxidačních stavech, což se projeví změnou odporu a ten zůstává neměnný, dokud nedojde k dalšímu zásahu.

1.3 Dělení memristorů dle materiálového složení

1.3.1 Oxidové memristory

Významnou roli v této skupině hraje oxid zinečnatý, který ve formě tenkých filmů vyniká schopností měnit elektrický odpor (= resistivní přepínání) díky přítomnosti defektů, jako jsou kyslíkové vakance. Tyto defekty umožňují vznik a zánik vodivých filamentů, které vedou ke změnám odporu materiálu.¹⁰ Při přípravě kompozitů v alkalickém prostředí má ZnO vysokou koncentraci hydroxylových skupin a kyslíkových vakancí, které zajišťují stabilní odezvu v rozsahu 11–95 % relativní vlhkosti po dobu 30 dní.¹¹

Další často využívanou látkou je oxid titaničitý, který pod vlivem elektrického pole změnou valenčních stavů podporuje elektrochemickou metalizaci (= proces, při kterém dochází k migraci kovových kationtů v elektrolytu). Jeho výhodou je, že se vyznačuje vysokou korozní odolností v kyselém prostředí.¹² V kompozitech vytváří TiO_2 spolu s Al_2O_3 hustou oxidační vrstvou, která brání další oxidaci až do 800 °C.¹³

V této skupině nachází uplatnění také oxid měďnatý, který se podobně jako oxid titaničitý využívá pro elektrochemickou metalizaci.¹⁴ Z důvodu spolehlivosti, výrobní kvality nebo stability zařízení je důležitá kontrola stechiometrie materiálů. Vlastnosti těchto materiálů lze upravovat jejich dopováním různými příměsemi, kterými mohou být jak kovové, tak i nekovové prvky. Oxidové materiály nabízejí dobrou kombinaci spolehlivosti, jednoduché výroby, stability a kompatibility s průmyslovými technologiemi. Oxidy jako TiO_2 nebo ZnO jsou velmi stabilní vůči oxidaci, vysokým teplotám i vlhkosti. To zajišťuje, že materiál nemění své vlastnosti v průběhu času nebo v náročném provozním prostředí.

U oxidových memristorů se polymerizace neuplatňuje, protože hlavní aktivní vrstvou je anorganický oxidový materiál. Pokud se kombinuje s organickými příměsemi, může se využívat radikálové polymerizace nebo sol-gel metody.

1.3.2 Chalkogenidové memristory

V memristivních zařízeních se nejčastěji používají sloučeniny obsahující germanium a tellur, konkrétně pak sloučenina $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ve formě tenkého filmu,¹⁵ která slouží jako materiál pro změnu odporu. Takový materiál je relativně stabilní vůči oxidaci a vlhkosti, tím je zajištěna dlouhodobá udržitelnost.

Pro umožnění řízených změn odporu se do této vrstvy zavádějí stříbrné kationty, které slouží jako mobilní iontový zdroj. Tyto ionty se během provozu zařízení účastní redoxních procesů, při nichž dochází k jejich migraci a vytváření nebo narušování vodivých filamentů.¹⁶ Funkce memristoru je založena na kombinaci elektronických a iontových mechanismů (tj. iontová migrace, generování a ruptura vodivých filamentů, pohyb iontů stříbra, ...) k dosažení spolehlivého a efektivního řízení odporu. Stejně jako v případě oxidových memristorů se ani u chalkogenidových memristorů polymerizační procesy typicky nepoužívají, jelikož funkční aktivní vrstva je tvořena anorganickým chalkogenidovým materiálem.

1.3.3 Feroelektrické memristory

První typ ze skupiny feroelektrických memristorů je založen na perovskitickém materiálu CaTiO_3 . Pokud na něj působí elektrické pole, může se měnit jeho vnitřní elektronové uspořádání, čímž může měnit směr svých vnitřních elektrických dipólů. Díky této vlastnosti se dá modifikovat, jak dobře materiál vede elektrický proud.¹⁷ Dalším používaným materiálem je BiFeO_3 , který je schopný kombinovat feroelektrické a magnetické vlastnosti. Toho se využívá při výrobě multifunkčních zařízení. Velkou nevýhodou je, že jeho používání je omezeno tepelnou stabilitou. Známé jsou také memristory na bázi titaničitanu-zirkoničitanu olovnatého, protože spolehlivě reagují na změny elektrického pole, jsou stabilní i při častém používání a bez zhoršení svých vlastností mění stavy z vodivého na nevodivý. Ovšem obsah olova v těchto materiálech vyvolává u ekologických aktivistů značné obavy. Autoři výše zmíněného článku mimo jiné i uvádějí další plány ve vývoji zařízení zaměřující se na konstrukci bifunkčních elektrokatalyzátorů pro dlouhodobé dobíjecí zinko-vzdušné baterie.

Pro tento typ memristorů se nejčastěji při výrobě materiálu používá radikálová polymerizace a pro nanesení na zařízení technika spin-coating^b.¹⁸

1.3.4 Organické memristory

Zahájení prací na samotné syntéze sloučenin tvořících základ těchto zařízení předchází důmyslné navržení organických molekul, které fungují jako aktivní prvky schopné měnit uspořádání atomů, iontů a polarizačních domén v závislosti na elektrickém podnětu. Základem jsou především konjugované systémy s delokalizovanými π -elektrony, které jednoduše a efektivně přenášejí náboj. Jde o komplexní systémy, kde je vodivostní chování určeno elektronovými interakcemi, prostorovým uspořádáním atomů a mezimolekulárními vazbami.

V České republice se studiem organických memristorů zabývá vědecký tým vedený RNDr. Jiřím Pflögerem, CSc. z Ústavu makromolekulární chemie Akademie Věd ČR. Jejich výzkum je mimo jiné zaměřený na využití karbazolových derivátů s navázanou

^b Spin-coating je technika pro nanášení tenkých a rovnoměrných vrstev na ploché substráty. Kapalný materiál se aplikuje na střed substrátu, který se poté rychle otáčí (1 000–10 000 ot./min). Odstředivá síla rozprostře kapalinu do tenké vrstvy, přebytek je odstraněn a rozpouštědlo se postupně odpaří. Tloušťka vrstvy závisí na otáčkách, viskozitě roztoku a těkavosti rozpouštědla. Výhodou je rychlost, jednoduchost a možnost tvorby vrstev v rozsahu nanometrů až mikrometrů.¹⁸

dithienopyrrolovou (DTP) jednotkou.^{19–21} Prokázali, že karbazolová skupina usnadňuje přenos náboje a umožňuje dosažení více rezistivních stavů, což je klíčové pro napodobení biologického chování synapsí a pro další možný vývoj v neuromorfním inženýrství. Slibné výsledky poskytují i memristory na bázi dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d'*]pyrrolu v kombinaci s karbazoly.⁸ V jednom z jejich projektů úspěšně syntetizovali polymer,²² který lze využít jako generátor náhodných čísel s relativně nízkou spotřebou energie. Díky dvěma mechanismům, elektroaktivním heterocyklům a konjugované struktuře polymeru, memristor mění svůj odpor náhodným způsobem v závislosti na napětí a jeho vodivost se mění v závislosti na předchozí historii.

Elektron donorovou a akceptorovou skupinu, která by tvořila vyrovnaný přenos náboje, také nabízí chinoliny ve spojení např. s triarylaminy,²³ nebo koordinační komplex složený ze tří 8-hydroxychinolinových ligandů, kde je hliník vázán na vzniklý konjugovaný systém. Tento komplex je běžnou součástí organických světelných diod. Mimo jeho luminiscenční vlastnosti byly u něho zjištěny také paměťové charakteristiky využitelné v memristorech.²⁴

Kromě dalších materiálů použitých v organických memristorech jako polyanilin a polyazulen se kvůli optimalizaci vlastností zařízení kombinují polymery s nanočásticemi (např. supertenká forma uhlíku - grafen, uhlíkové nanotrubičky, ...).

1.4 Polymerizace

Polymerizací²⁵ lze nazvat chemický proces, kdy se nízkomolekulární sloučeniny (= monomery) spojují za vzniku vysokomolekulárních látek (= polymery). Aby polymerizace mohla probíhat, musí mít monomery dvě reaktivní skupiny, díky kterým se mohou periodicky spojovat do dlouhých řetězců. Před samotnou polymerací je důležitá čistota monomerů, protože i malé množství nečistot by mohlo ovlivnit celý průběh polymerace. Nejrozšířenějším způsobem výroby polymerů je řetězová polymerace. Při ní dochází ke štěpení π - nebo σ - vazeb v molekulách, volné elektrony se spojují za vzniku nových σ -vazeb, které jsou energeticky stabilnější než vazby původní. Vnitřní energie systému se značně zmenší, což se ve výsledku projeví uvolněním reakčního tepla. Následující kapitoly se zaměřují na nejčastější typy polymerizačních reakcí.

1.4.1 Radikálová polymerizace

Celý proces je odstartován vzniklými radikály (nejčastěji z peroxidů nebo z azosloučenin²⁶), které se stávají aktivními centry této polymerace. Jelikož je volný radikál zakončen nepárovým elektronem, snadno reaguje s nenasycenými i jinými sloučeninami. Několik po sobě jdoucích reakcí vede k růstu řetězce. Aby se monomer mohl připojit na již rostoucí řetězec, potřebuje jeden elektron z původní dvojné vazby. Ten druhý elektron z vazby se přesune na konec řetězce a svou reaktivitou zprostředkovává další nárůst. Ukončení polymerace probíhá vnějším zásahem (přidáním inhibitorů) nebo až do vyčerpání monomeru.²⁵

Polymerační schopnost monomeru je značně ovlivněná vzdáleností koncových atomů uhlíků v molekulách, které by se měly k sobě přiblížit alespoň na vzdálenost jednoduché chemické vazby. V opačném případě by mohlo jít o tzv. sterickou zábranu, kdy objemný substituent omezí přiblížení reaktivních center. Klíčový krok je převedení monomerů do aktivního stavu iniciace. Na základě dodané energie využívané pro iniciaci přípravy polymerních memristorů rozlišujeme tyto typy: redoxní polymerizace, fotopolymerizace, elektropolymerizace a méně často termopolymerizace.

Redoxní polymerizace

Pro redoxní polymerizaci je typické využití chemické energie k vytvoření radikálů, kde se elektrony přesouvají mezi oxidujícím a redukčním činidlem. Tyto radikály jsou iniciátory polymerizace. Příkladem může být Fentonova reakce, kde vzniklé hydroxylové radikály iniciují polymerizaci. Klíčovým faktorem pro zajištění elektrické vodivosti výsledného polymeru je soulad redoxních potenciálů mezi hlavním polymerním řetězcem a připojenými (pendantními) skupinami, jako jsou například chinony²⁷ nebo ferrocen. Velkou výhodou je efektivita při nízkých teplotách, která se uplatňuje při vytváření konjugovaných systémů s vysokou elektrickou vodivostí, např. při polymerizaci polyanilinu.²⁸

Fotopolymerizace

Při fotopolymerizaci se monomery polymerizují vlivem světelného zdroje s vysokou energií (např. UV záření). Fotoiniciátor (např. benzofenon) absorbuje světlo a rozkládá se na volné radikály nebo ionty. Právě tyto reaktivní částice aktivují monomery k řetězové polymerační reakci a postupně se připojují k rostoucímu řetězci. V souladu s aktuálním výzkumem v oblasti memristorů a fotopolymerizace se vyvíjejí materiály, které kombinují polypyrrol, poly(3,4-ethylenedioxythiofen), akrylátové nebo epoxidové pryskyřice.²⁹

Elektropolymerizace

Elektropolymerizace je elektrochemický proces, při kterém se na povrchu elektrody tvoří vodivý polymerní film. Tento děj začíná buď elektrochemickou oxidací (anodická elektropolymerizace) nebo elektrochemickou redukcí (katodická elektropolymerizace) monomerových jednotek. To vede k tvorbě radikálů, které následně iniciují tvorbu polymerního řetězce. Monomer pro elektropolymerizaci bývá obvykle rozpuštěn v elektrolytickém roztoku, ať už ve vodném nebo organickém a celý děj se odehrává v elektrochemické buňce. Vlastnosti polymerního filmu jsou zásadně ovlivněny vhodným rozpouštědlem (např. acetonitril, dichlormethan), materiálem a strukturou pracovní elektrody, teplotou, napětím a koncentrací monomeru. Podle způsobu řízení proudu/potenciálu rozlišujeme tyto typy:

- Galvanostatická polymerizace probíhá při konstantním proudu, což vede k stejné rychlosti tvorby polymeru a často k tvorbě dopovaných polymerů. Anionty se začleňují do struktury polymeru jako protiionty (dopanty), zajišťují elektroneutralitu a zvyšují vodivost.³⁰
- Potenciostatická technika zahrnuje polymerační reakci při konstantním potenciálu iniciovanou oxidací elektroaktivního monomeru. Je důležité nastavit potenciál tak, aby se předešlo přeoxidování, jinak může dojít ke snížení elektroaktivity a vodivosti polymeru.
- Potenciodynamická polymerizace využívá cyklickou voltametrii, kde je monomer vystaven střídajícím se hodnotám potenciálu. Tímto způsobem se polymerní film střídavě nachází v nevodivém a vodivém stavu na základě cyklického skenování.

Celý proces je tak pod efektivní kontrolou a efektivně jsou řízeny i vlastnosti výsledného polymeru. Při daném elektrochemickém polymerizačním procesu jsou nejvhodnější volbou látky polyanilin, polypyrrol nebo polythiofen.³¹ V oblasti vodivých polymerů je to jedna z nejpoužívanějších metod.

Termopolymerizace

U zbývajících typů, termopolymerizace, dochází k řetězení monomerů za zvýšené teploty. Vysoká teplota způsobuje rozklad specifických iniciátorů (peroxydy nebo azosloučeniny) a tím umožňuje aktivaci monomerů. Tento způsob je běžně používán pro výrobu polyethylentereftalátu (PET), polyethylenafthalátu (PEN) a polydimethylsiloxanu

(PDMS).³² Při vysokých teplotách zároveň hrozí potencionální degradace polymerů na nespécifické fragmenty nebo až na původní monomery.³³ Vodivé polymery, jako jsou polyanilin (PANI), polypyrrol (PPy) a poly(3,4-etylendioxythiofen) (PEDOT), nejsou vhodné pro tento typ polymerizace, jelikož jsou na vysoké teploty poměrně citlivé.

1.4.2 Další typy polymerizací

Kromě radikálové polymerace existuje řada další polymeračních mechanismů, mezi něž patří iontová polymerizace (aniontová i kationtová), koordinační polymerizace, nebo stupňovité reakce – polykondenzace a polyadice.²⁵ Tyto metody se sice široce uplatňují při syntéze běžných polymerních materiálů (např. polyamidů, polyesterů, polyolefinů), avšak pro přípravu vodivých polymerů nejsou typické ani běžně využívány. Z tohoto důvodu nejsou v rámci této práce podrobně rozebírány.

1.4.3 Způsoby polymerizace

Vodivé polymery se z technologického pohledu vyrábí dvěma způsoby: emulzní nebo roztokovou polymerací. Preferována je metoda emulzní, protože umožňuje lepší kontrolu vlastností výsledného polymeru.

Emulzní polymerace probíhá v heterogenním systému: nejčastěji ve vodném prostředí a v přítomnosti emulgátorů a iniciátorů rozpustných ve vodě. Monomer, který je ve vodě špatně či jen málo rozpustný, se za pomoci emulgátorů disperguje do podoby drobných kapek. Polymerace začíná uvolněním volných radikálů iniciátoru, které iniciují růst polymerního řetězce v jednotlivých monomerových kapkách. Postupně vzniká latex, který lze dále zpracovat – odpařením vody získáme suchý polymerní film nebo hmotu. Také je možnost nechat polymer jako vodnou disperzi.^{25, 34}

Oproti tomu roztoková polymerace je realizována v homogenním roztoku. Monomer se rozpustí ve vhodném rozpouštědle (může jít o organické rozpouštědlo nebo vodu), k němuž se přidá iniciátor za tvorby čirého roztoku, ve kterém se odehrává polymerace. Po zahájení polymerace uvolněním radikálů rostou polymerní řetězce přímo v roztoku až do doby, dokud je vznikající polymer stále rozpustný. Výsledný polymer se následně získá odpařením rozpouštědla nebo vysrážením v jiném médiu, což představuje na rozdíl od emulzní polymerace krok navíc.^{25, 34}

Kromě výše zmíněných metod existuje také bloková a suspenzní polymerace. Nenabízejí dostatečnou kontrolu nad chemickou strukturou a oxidačně-redukčními podmínkami, které jsou potřebné pro syntézu. Suspenzní polymerace se primárně využívá při syntéze izolátorů (polystyren nebo polyvinylchlorid). Bloková polymerizace probíhá bez rozpouštědla a hlavním nedostatkem je špatné odvádění tepla, čímž mohou vznikat rozvětvené makromolekuly.²⁵

2 PŘÍPRAVA A MODIFIKACE STRUKTUR PRO MEMRISTORY

Následující kapitola se věnuje podrobné analýze dvěma látkám a jejich možným modifikacím, neboť tyto komponenty tvoří základní stavební bloky pro polymerní memristory a jsou nedílnou součástí experimentální části této práce.

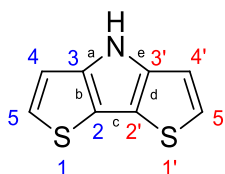
2.1 Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrroly

2.1.1 Stručná charakteristika

Struktura této organické heterocyklické sloučeniny, jak je možné vidět na **Obrázku 2**, je tvořena v centrální části pyrrolovým kruhem, ke kterému jsou z obou stran přikondenzovány dva thiofeny. Při pokojové teplotě se nachází v podobě bílého prášku s teplotou tání 167–168 °C. Rozpouští se v chloroformu, tetrahydrofuranu (THF) nebo toluenu.^{36, 38}

Na molekule DTP jsou dvě reaktivní místa, která mají nukleofilní charakter. Atom dusíku pyrrolového jádra v důsledku volného elektronového páru reaguje s elektrofilními činidly, a tudíž je možné jej poměrně snadno alkylovat. Druhým místem jsou α -polohy thiofenů (na **Obrázku 2** polohy 5 a 5'), kde je jejich reaktivita dána konjugací a aromatickým charakterem thiofenových kruhů. Tyto polohy jsou vlivem zvýšené elektronové hustoty náchylné k elektrofilním aromatickým substitucím, mezi které můžeme zařadit například bromaci, nitraci nebo acylaci.

Proces odštěpování a přijímání protonu je plně reverzibilní a jakékoli změny se mohou projevit tak, že molekula bude vykazovat specifické absorpční spektrum v UV–Vis oblasti (tzn. posun absorpčního maxima, změny v intenzitě a tvaru absorpčního spektra). DTP s navázanými postranními řetězci (na atomu dusíku pyrrolu nebo na α -pozicích thiofenu) zlepšují celkovou rozpustnost látky. Zakomponování do větších molekul nebo polymerů je umožněno postranními řetězci nebo samotným atomem dusíku. Na základě těchto vlastností má DTP široké uplatnění v organické elektronice, optických senzorech a materiálech reagujících na změny prostředí.³⁵



Obrázek 2. Molekulární struktura a číslování dithienopyrrolu.

2.1.2 Syntéza dithienopyrrolu

Jedna z nejběžnějších metod syntézy DTP uvedená v literatuře, a jedna z hlavních trendů a metod v organické syntéze, je postavena na principu Buchwaldovy–Hartwigovy aminace. Tato metoda využívá palladiem katalyzovanou reakci, při které se arylhalogeny spojují s aminy a vytvářejí se tak C–N vazby. Fosfinové ligandy napomáhají stabilizaci palladiového katalyzátoru a tím zvyšují jejich celkovou účinnost. Tato metoda je obecně aplikovatelná na různé aromatické halogenidy a substituované aminy.

Mechanismus Buchwaldovy–Hartwigovy aminace je rozčleněn na 3 části (**Schéma 1**). V prvním kroku dochází k oxidativní adici, kde Pd^0 v redukované formě reaguje s arylhalogenem za tvorby arylpalladiového komplexu. Ve druhém kroku se ke komplexu připojí amin a v následujícím kroku je pomocí báze amin deprotonován a vytváří se tím vysoce reaktivní reaktivní aryl-palladiový amidokomplex. V posledním kroku se reduktivní aminací uvolní arylamin, který dále podléhá β -hydridové eliminaci za vzniku iminu a dehydrohalogenovaného arenu. Katalyzátor se regeneruje a tím je uzavřen cyklus.

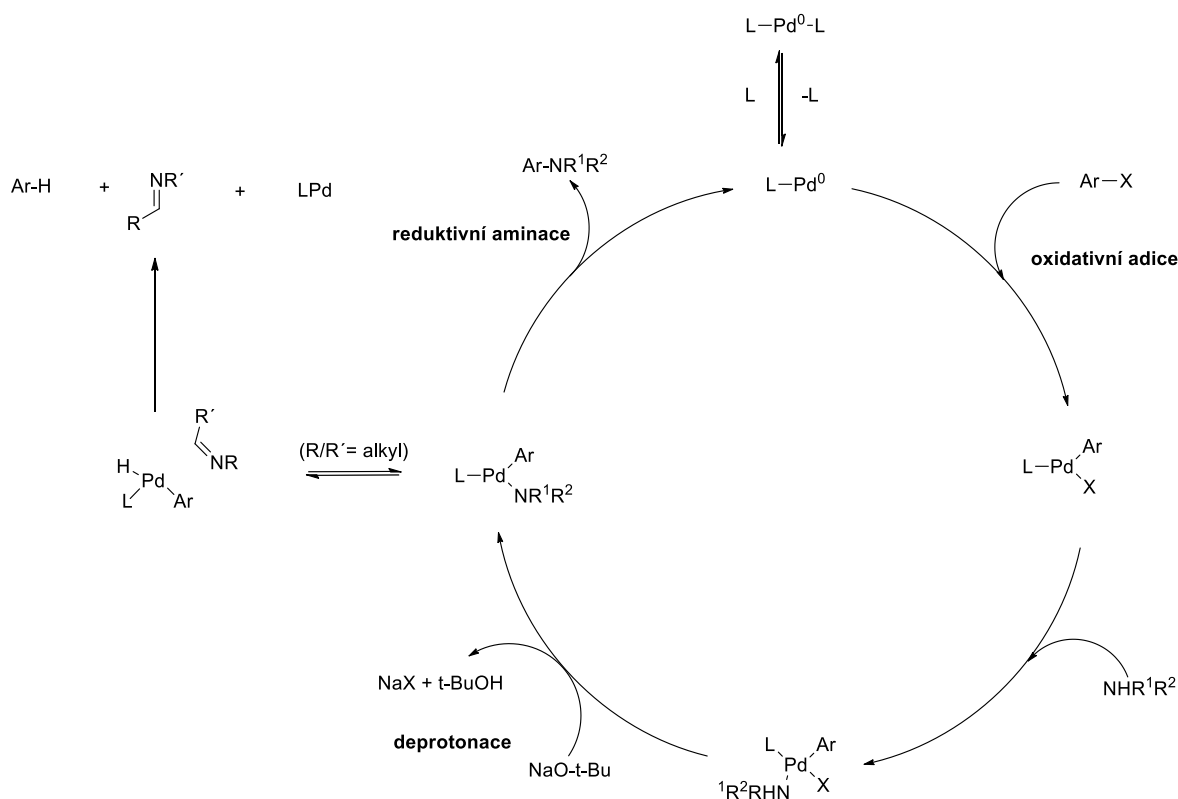


Schéma 1. Obecný mechanismus Buchwaldovy–Hartwigovy aminace.

Metoda přípravy DTP využívající mechanismus Buchwaldovy-Hartwigovy aminace, která slibuje více než dobré výtěžky, spočívá v reakci horkého (80 °C) toluenového roztoku 3,3'-dibrom-2,2'-bithiofenu (**1**) s trifenylsilylaminem za katalýzy *t*-BuONa a Pd₂(dba)₃ v kombinaci s ligandem v podobě tri-*t*-butylfosfinu (**Schéma 2** metoda B).³⁶

Ve stejné publikaci je uvedena také dvoukroková strategie přípravy daného heterocyklu s využitím *t*-butyloxykarbonylové (Boc) chránicí skupiny (**Schéma 2** metoda A). Během této Ullmanovy aminační reakce je z výchozí látky **1** a *t*-butylkarbamátu za katalýzy měďnou solí vytvořen Boc-chráněný meziprodukt, *t*-butyl-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol-4-karboxylát (**2**), ze kterého je následně netradičním způsobem, účinkem K₂CO₃ v methanolu, odstraněna chránicí skupina. Autoři citovaného článku nižší výtěžek prvního kroku přisuzují interakcím vznikajícího meziproduktu s měďným katalyzátorem, čímž je snižována jeho katalytická aktivita.

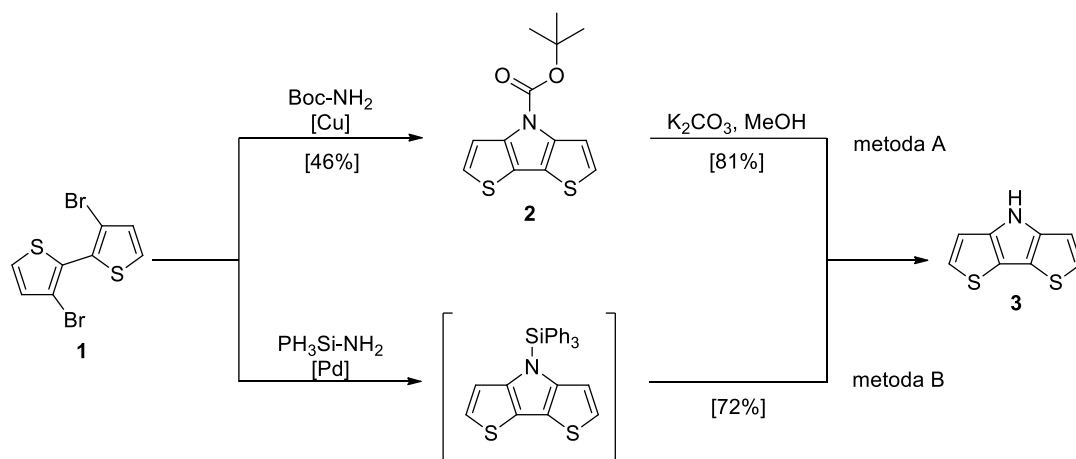


Schéma 2. Syntéza DTP Buchwaldovou-Hartwigovou a Ullmanovou aminací.

Součástí výše zmíněné studie³⁶ byly popsány i další 3 postupy, kterými lze připravit DTP z 3,3'-dibrom-2,2'-bithiofenu (**3**). Jimi nejlépe označený přístup byl s trifenylsilylaminem, který lze provést v 1 reakční nádobě, poskytuje nejvyšší výtěžky a představuje nejvýhodnější průmyslové využití.

O dva roky později byl vydán článek, v němž pro přípravu DTP využili reakci, která po dvoudenním varu toluenového roztoku stejné výchozí látky **1** a benzamidu s malým množstvím vody a za asistence báze, katalyzátoru a ligandu poskytla po zpracování reakční směsi produkt s dobrým výtěžkem (**Schéma 3**).³⁷

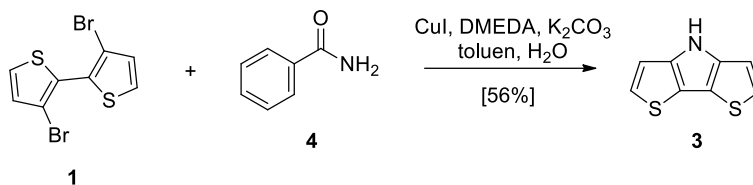


Schéma 3. Reakce dibrombithiofenu s benzamidem.

Pro přípravu DTP lze využít i Cadoganovy reakce, která je často používána k tvorbě indolů, pyrrolů nebo jiných *N*-heterocyklů. Jedná se o intramolekulární cyklizaci *N*-heterocyklů. V návaznosti na tuto metodu byla směs 3-nitro-2,2'-bithiofenu (5) s triethylfosfitem zahřívána v mikrovlnném reaktoru výkonem 300 W na 210 °C po dobu 2 hodin (**Schéma 4**). Jelikož reakce, pravděpodobně vlivem velmi vysoké reaktivity nestabilního nitrenového meziproductu nebo drsnými reakčními podmínkami, byla zatížena vznikem značného množství vedlejších látek, byl výsledný produkt získán pouze s 11% výtěžkem, tudíž metodu nelze považovat za efektivní.

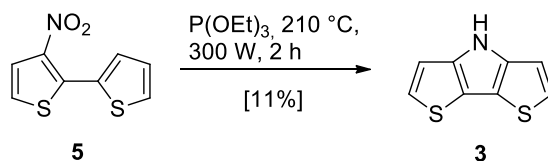


Schéma 4. Syntéza DTP Cadoganovou reakcí.

Následující postup představuje termolytickou cyklizaci 3-azido-2,2'-bithiofenu (6). Vařením roztoku této termolabilní sloučeniny v chlorbenzenu pod zpětným chladičem dochází k samovolnému uvolňování molekulárního N₂, čímž z azidové skupiny (-N₃) přechodně vzniká imidový anion a jeho spontánní interakcí s druhým thiofenem v poloze 3 zapříčiní zformování centrálního pyrrolového kruhu DTP. Tento zajímavý postup, absolutně nenáročný na vybavení laboratoře, slibuje za velmi krátkou dobu (30 min) vysoký výtěžek heterocyklu (**Schéma 5**).³⁸

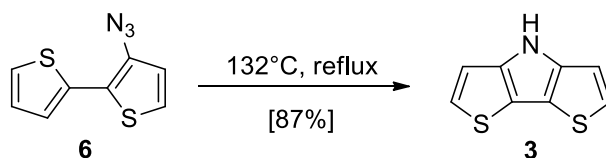


Schéma 5. Termolytická cyklizace 3 azido-2,2'-bithiofenu.

2.1.3 N-Substituce dithienopyrrolu

V literatuře v souvislosti s naším zájmem, což je substituce na atomu dusíku DTP, je možné najít celou spoustu reakcí vedoucích k různým *N*-alkylovaným, *N*-arylovaným, *N*-acylovaným nebo *N*-chráněným derivátům, které jsou připravovány za různými účely, mezi něž lze zařadit například zvýšení rozpustnosti a reaktivity, posun energetických hladin nebo optimalizaci interakce s okolním prostředím. Jelikož je pro syntézu našich cílových sloučenin důležitá substituce atomu vodíku vázaného k heteroatomu pyrrolového kruhu DTP uhlovodíkovým zbytkem, je v této kapitole popsáno několik alkylací a arylací.

Zaměříme-li se na syntézu *N*-alkylovaných derivátů, je možné obecně říci, že chemici v této oblasti nejsou nikterak kreativní. V podstatě jsou výhradně využívány alkylhalogenidy v kombinaci s vhodnými bázemi. Metoda uvedená ve **Schématu 6** vychází z reakce DTP **3** s 1-brom-7-ethylundekánem (**7**) v *N,N*-dimethylformamidu (DMF) v přítomnosti hydroxidu draselného, který slouží jednak k deprotonaci cyklického aminu a jednak k neutralizaci vznikajícího bromovodíku. Touto reakcí bylo po 16hodinovém ohřevu reakční směsi a purifikaci produktu získáno 89 % očekávaného alkylderivátu.³⁷

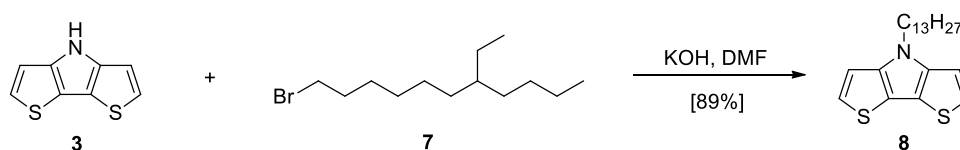


Schéma 6. Alkylace DTP v roztoku polárního rozpouštědla.

Kromě alkylace prováděné v roztoku jsou známy i postupy realizované v emulzi. Jako příklady byly vybrány reakce DTP s halogenovanými alkany/enem ve dvoufázové směsi tvořené alkalickou vodou a benzenem s rozpuštěným tetrabutylammonium-hydrogensulfátem jako katalyzátorem fázového přenosu. Oproti předchozímu způsobu sice reakce probíhaly při laboratorní teplotě, ale poskytovaly o dost nižší výtěžky požadovaných produktů a to i za cenu mnohem delší doby (**Schéma 8**).³⁹

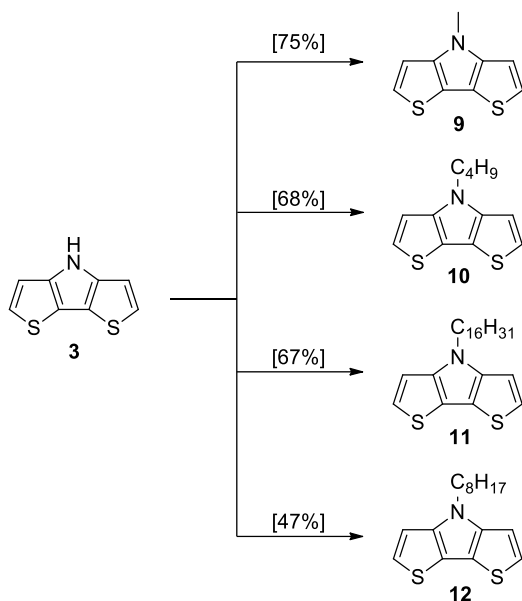


Schéma 7. Alkylace DTP ve dvoufázové směsi.

Podobný princip popsali i autoři,⁴⁰ kteří se nechali inspirovat výše představenou substitucí. Záměnou benzenu za toluen a alkylbromidu za alkyljodid a zvýšením reakční teploty na 70 °C bylo možné po 24 hodinách a po chromatografické purifikaci surové směsi získat výsledný produkt s fantastickým výtěžkem (**Schéma 9**).

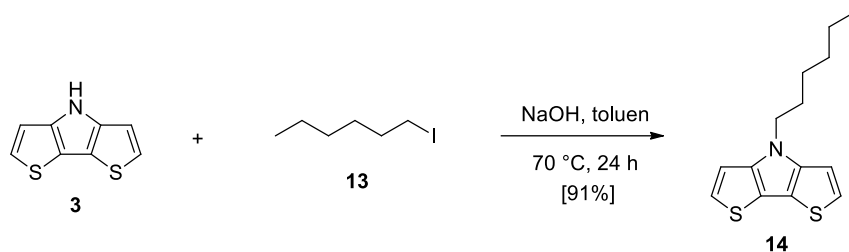


Schéma 8. Druhé podmínky nukleofilní substituce ve dvoufázové směsi.

Při podrobnějším porovnání *N*-alkylačních reakcí DTP je možné shledat následující závěry. Volba halogenu má zásadní vliv na kinetiku a selektivitu alkylace. Alkyljodidy jsou oproti alkylbromidům více reaktivní, proto se mohou provádět experimenty za mírnějších podmínek, což se pozitivně odráží na celkové reakční době a na vyšším výtěžku.

Drtivá většina postupů vedených k *N*-arylovým derivátům DTP využívá mechanismus již dříve popsané Buchwaldovy-Hartwigovy aminační reakce. Tento způsob použili i Vogt, A. et al., kteří ve svém článku studovali vliv tří katalytických systémů, konkrétně Pd(OAc)₂/*t*-Bu₃P, Pd₂(dba)₃/*t*-Bu₃P nebo CuI, na cross-couplingové reakce DTP

s různými bromareny (**Schéma 9**).⁴¹ Arylové substituenty byly autory pečlivě vybírány na základě jim předem známých schopností ovlivnit optické a redoxní vlastnosti DTP.

Nejpevněji se DTP vázal 9,9-dimethylfluorenyl **17**, pravděpodobně díky jeho rozsáhlé π -konjugaci fluorenylového jádra. Slibné výsledky také poskytovaly reakce, při nichž byly připojovány *p*-methoxyfenylové **18** a 2-naftylové **19** substituenty k DTP jednotce. Naopak nejméně substituce DTP s 2-brombifenylenem **15** a s derivátem 6-halogennaftalendikarboximidu **16**. Autoři článku tvrdí, že nízký výtěžek byl nejspíš způsoben kombinací sterických překážek bránící přístupu substrátu ke katalyzátoru a nepříznivých elektronických efektů snižujících jeho reaktivitu.

Zavedením skupin s výraznou π -soustavou (jako je 9,9-dimethylfluorenyl) lze zvýšit rozsah konjugace, což vede ke zlepšení stability, absorpčních a emisních vlastností, anebo pomocí elektronicky bohatších substituentů (např. *p*-methoxyfenylyl) upravit redoxní chování.

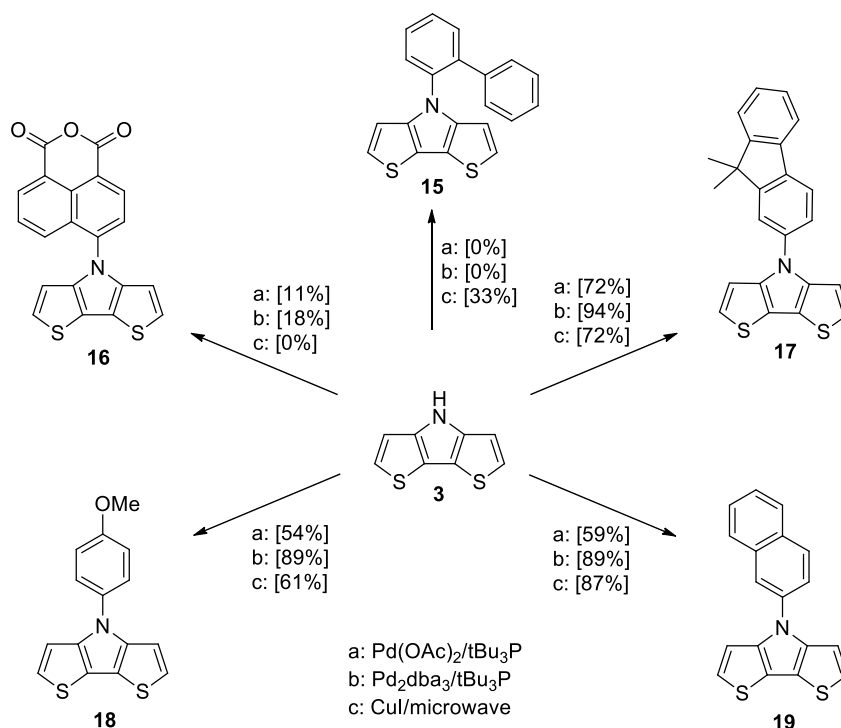


Schéma 9. Vliv katalytických systémů na cross-couplingové reakce DTP s bromareny.

Ve srovnání s předchozí metodou se tento postup pro *N*-heteroarylovou substituci převážně odlišuje v typu použitého katalyzátoru. Autorům⁴² se reakcí DTP **3** s 2-hexyl-5-jodthiofenem (**20**) katalyzovanou práškovou mědí podařilo připravit *N*-thiofenylový derivát DTP **21** s dobrým výtěžkem (**Schéma 10**).

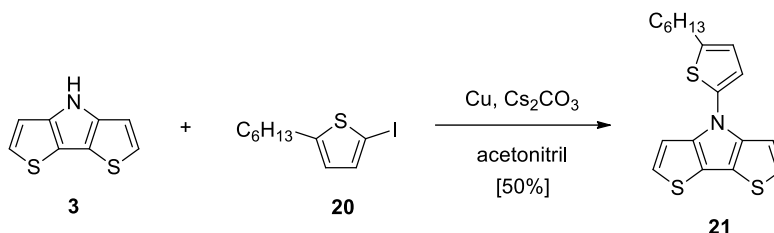
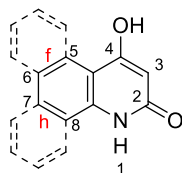


Schéma 10. Substituce DTP novým heterocyklem katalyzovaná mědí.

2.2 Benzochinolinony

Tyto heterocyklické aromatické sloučeniny, jejichž strukturu tvoří pyridinový kruh kondenzovaný se dvěma benzenovými jádry, respektive s naftalenem, disponují rozsáhlým konjugovaným systémem, jenž způsobuje výraznou delokalizaci π -elektronů, která se mimo jiné projevuje i v posunu absorpčních pásem směrem k delším vlnovým délkám (batochromní posun). Na základě orientace benzenového kruhu rozlišujeme izomer *f* a izomer *h* (**Obrázek 3**). Přítomnost oxo a hydroxylové funkční skupiny nejen zvyšuje afinitu k polárním rozpouštědlům, která se projevuje lepší rozpustností v organických rozpouštědlech, ale také podporuje existenci dynamické tautomerie, kdy rovnováha mezi keto a enol formami má vliv na distribuci elektronové hustoty a ovlivňuje tak dipólové momenty a vibrační frekvence molekuly.



Obrázek 3. Struktura izomerů hydroxybenzochinolinonů.

Podle dostupné literatury má izomer *f* experimentálně stanovený teplotu tání přibližně 390 °C⁴³, jeho vzhled nebyl doposud dostupnými zdroji popsán. Zatímco izomer *h* taje v rozmezí 315–318 °C a vypadá jako světle růžová pevná látka.⁴⁴ Dosavadní odborné publikace bohužel neposkytují rozsáhlý a detailní popis chemických vlastností těchto sloučenin.

Hydroxybenzochinolinony ve své molekule obsahují 4 reaktivní místa (**Obrázek 3**), která umožňují jejich modifikaci:

1. Karbonylová skupina (C=O) v poloze 2 může reagovat s nukleofily (aminy nebo alkoholy).

2. Hydroxylová skupina ($-\text{OH}$) v pozici 4 vykazuje nukleofilní charakter, a tudíž je schopna reagovat s elektrofilními látkami (např. alkylhalogenidy nebo acylhalogenidy).
3. Aromatická jádra (naftalenová část sloučeniny) mohou podstupovat elektrofilní aromatickou substituci (např. nitraci, bromaci nebo sulfonaci).
4. Heterocyklický atom dusíku přispívá k delokalizaci elektronů a má tak vliv na distribuci elektronů, umožňuje tautomerizaci a jelikož má nukleofilní charakter, může být alkylován.

S ohledem na prokázané antimikrobiální, analgetické, antivirové a protinádorové účinky⁴⁵ některých derivátů 4-hydroxychinolin-2-onů je odůvodněné předpokládat, že i hydroxybenzochinolinony by mohly vykazovat podobnou biologickou aktivitu, která ovšem doposud nebyla prověřena.

2.2.1 Příprava benzochinolinonů

Jak už bylo naznačeno v přechozích odstavcích, tím, že je oblast těchto sloučenin poměrně neprozkoumaná, bylo popsáno jen pár možných postupů, kterými lze zmiňované deriváty připravit.

První způsob je reakce (**Schéma 11**) α -aminonaftalenu (**22**) s diethylmalonátem (**23**) v přebytku polyfosforečné kyseliny ($\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$, PPA), jejichž směs byla dle tří různých zdrojů^{44,46,47} zahřívána na teplotu $140\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1–6 hodin. Po zpracování a přečištění reakční směsi byl výsledný produkt **24** izolován jako bezbarvá až světle růžová pevná látka s výtěžkem 50–63 %.

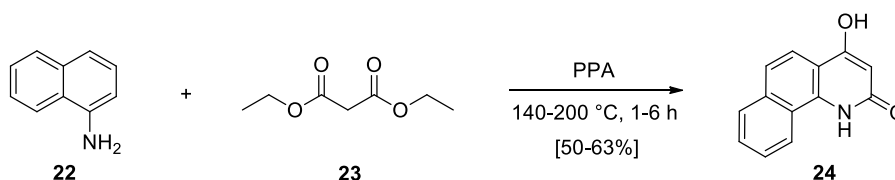


Schéma 11. Reakce naftalenaminu s diesterem kyseliny malonové.

Alternativním přístupem je příprava vycházející z 3-(naftalen-1-ylamino)-3-oxopropanové kyseliny (**25**), která byla rozpuštěna v methansulfonové kyselině s přidavkem dehydratačního činidla, oxidu fosforečného, a půl hodiny zahřívána na $120\text{ }^\circ\text{C}$ (**Schéma 12**). Po ukončení reakce, zpracování získané směsi jejím zředěním vodou a filtrací vzniklé

suspenze a po následné purifikaci surového produktu jeho rozpuštěním v louhu a opětovným vysrážením kyselinou, byl v podobě tmavě růžového prášku získán hydroxybenzochinolinon **24** s výtěžkem 66 %.⁴⁴

Jiní autoři za stejným účelem, to je pro přípravu hydroxybenzochinolinonu **24**, použili stejnou výchozí látku **25**, ovšem v prostředí jiného reakčního média, polyfosforečné kyseliny, a za mírně vyšší teploty (140 °C). Tímto způsobem byl izolován identický produkt, avšak s trochu nižším výtěžkem (53%).⁴⁸

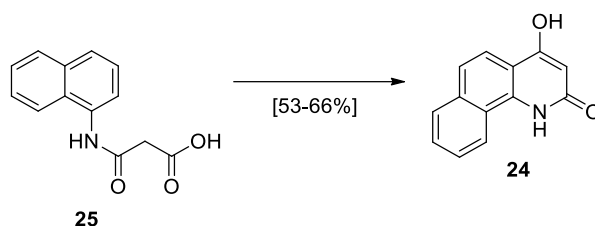


Schéma 12. Cyklizace sloučeniny **25** v prostředí MeSO₃H nebo v PPA.

Všechny výše uvedené syntetické postupy byly navrženy s primárním cílem získat hydroxybenzo[*h*]chinolinon. Pro syntézu hydroxybenzo[*f*]chinolinonu nebyl nalezen žádný konkrétní postup. Lze však teoreticky uvažovat o využití stejných metod, ovšem výchozí látkou by měl být jiný regioizomer.

II EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Úvod a cíle práce

V souladu s poznatky uvedenými v rešeršní části práce roste zájem o polymerní memristory a jejich aplikace pronikají do stále širšího spektra oborů. Právě v kontextu tohoto dynamického vývoje bylo hlavním cílem bakalářské práce navrhnout, syntetizovat a charakterizovat novou skupinu polymerních materiálů s možným potenciálním využitím v memristivních součástkách.

Jelikož náplň této BP má doplňovat studovanou problematiku na Centru polymerních systémů UTB,⁸ která je v rámci projektu GAČR zaměřená na pozorování memristivního chování modifikovaných DTP polymerů, byl na nás kladen požadavek, zdalipak bychom se mohli pokusit o syntézu monomeru, který by obsahoval DTP jednotku, jakožto osvědčeného stavebního bloku polymeru, a nějaký dusíkatý heterocyklický chromofor, nejlépe však s planárním konjugovaným systémem, vzájemně propojené nasyceným alifatickým linkerem, ideálně šestiuhlíkatým řetězcem.

Protože se naše výzkumná skupina Ústavu chemie, vedená docentem Kafkou a doktorem Kimmelem, již několik let zaměřuje na studium a reaktivitu derivátů chinolindionů, byl výběr tohoto heterocyklu jako základního skeletu chromoforu logickým krokem. Dále pak bylo stanoveno, že základní chinolinové kostry budou pro rozšíření konjugovaného systému obohaceny fenylovým substituentem.

3.2 Strategie syntézy monomerů

Na základě výše definovaných rysů byly navrženy 3 základní monomery, jejichž základním motivem je *N*-((dithienopyrrol-4-yl)hexyl)chinolinonová, respektive *N*-((dithienopyrrol-4-yl)hexyl)benzo[*f*]chinolinonová a *N*-((dithienopyrrol-4-yl)hexyl)benzo[*h*]chinolinonová jednotka.

Za účelem naplnění tohoto cíle byla vypracována syntetická strategie, která vychází ze snadno variabilních a dostupných 3-fenyl-4-hydroxychinolin-2-onů nebo jejich tricyklických analogů (v textu souhrnně označovány (benzo)chinolinony **1**). Jelikož bylo v plánu připojit alifatický řetězec k atomu dusíku, bylo nezbytné ochránit hydroxylovou skupinu v poloze 4, aby byla znemožněna potenciální konkurenční substituční reakce vedoucí k tvorbě příslušných hexyloxylových derivátů, případně ke vzniku oligomerních až

polymerních řetězců, v nichž se pravidelně střídá (benzo)chinolinonový **1** motiv s hexylenovým linkerem střídavě připojeným přes *N*-1 a *O*-C-4. V dalších krocích, po vhodné úpravě výchozího substrátu acetylovou skupinou, bylo zamýšleno připojení 6.bromhexylového řetězce k atomu dusíku (benzo)chinolinonového skeletu **2** následované nukleofilní substitucí halogenu alifatické části molekuly **3** dithienopyrrolem (**Schéma 13**).

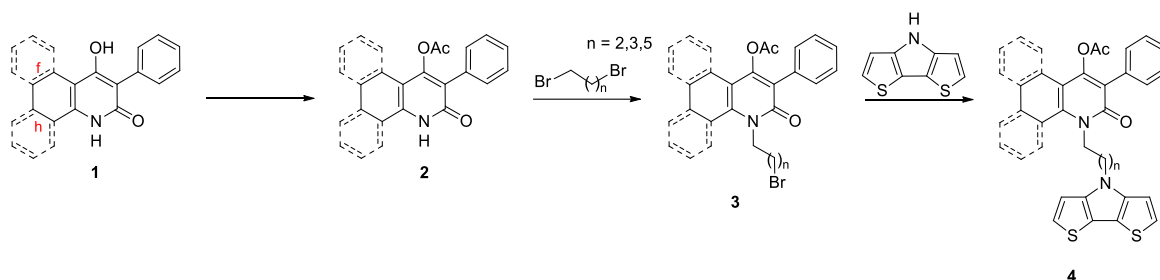


Schéma 13. Navržená syntetická dráha A.

3.3 Syntetická dráha A

Elementárním úkolem bylo nashromáždit dostatečné množství výchozích hydroxyderivátů **1**. Jak již bylo výše sděleno, část lidí z Ústavu chemie se mnoho let zabývá reaktivitou chinolinonů, a proto bylo možné 4-acetoxy-3-fenylchinolin-2-on (**2a**) získat z laboratorních zásob obsahujících poměrně rozmanitou skupinu příbuzných látek, a tudíž nebylo potřebné si jej připravovat. Oproti tomu, acetoxybenzochinolinony **2b,c** bylo nutné syntetizovat. I když s přípravou těchto látek nemáme bližší zkušenosti, vycházeli jsme ze známého, dobře optimalizovaného postupu⁴⁹ využívaného při konstrukci 4-hydroxychinolinonového skeletu. V podstatě se jednalo o dvoustupňovou termální kondenzaci naftylaminů s diethyl-fenylmalonátem (**Schéma 14**). Tyto reakce, jež měly zcela standardní průběh, nečinily sebemenší problémy a díky souběžnému destilaci odstraňovanému ethanolu, který se při reakci uvolňuje, byla chemická rovnováha posunuta ve prospěch produktů **1b,c** natolik, že je bylo možné během několika hodin získat s fantastickými výtěžky pohybujícími se kolem 95 %.

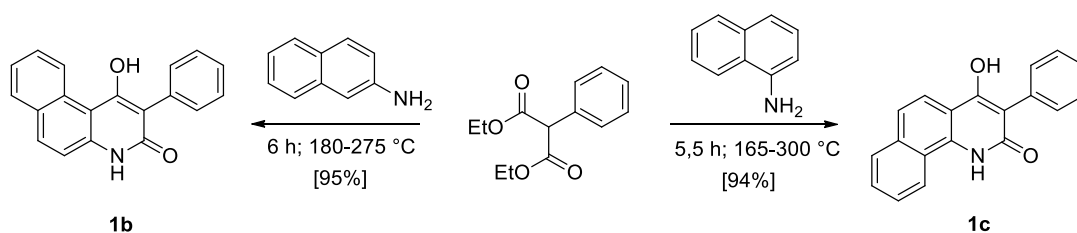


Schéma 14. Termální kondenzace naftylaminů s malonáty.

mělo jednat o dvě naprosto nové sloučeniny, bylo nezbytné izolované produkty plně strukturně charakterizovat.

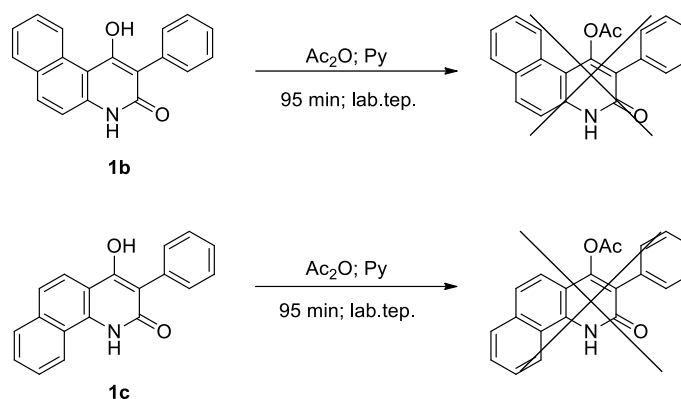


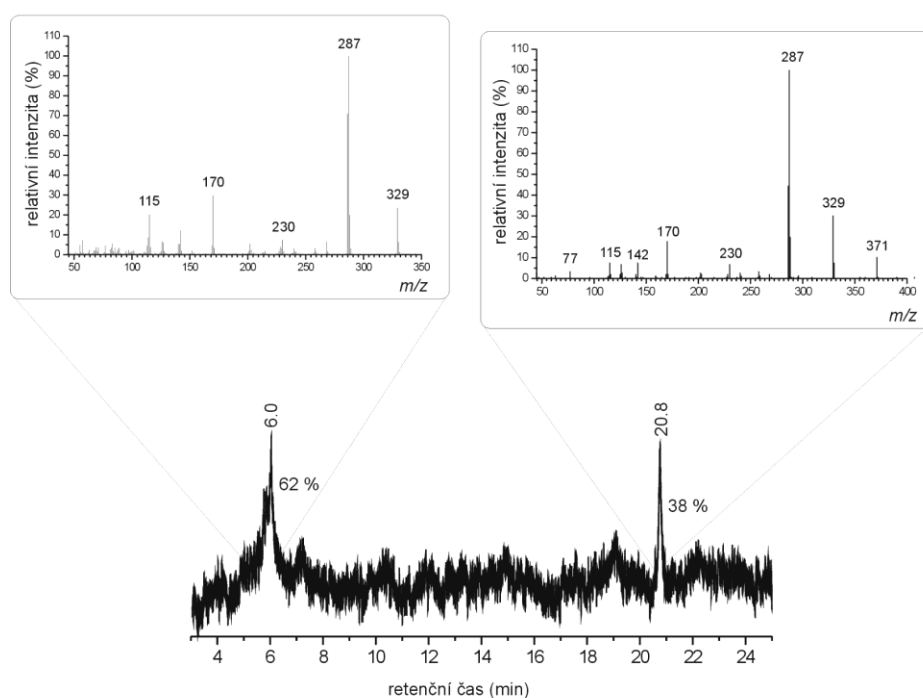
Schéma 15. Protekce hydroxylové skupiny benzochinolinonů **1b,c**.

Jelikož by měla NMR analýza poskytnout nezvratné důkazy o pravosti připravených sloučenin, byla jí byla věnována pozornost jako první. V případě, že by došlo k připojení acetylové skupiny k molekule, neměl by v ^1H NMR spektrech být přítomný singlet při cca 10 ppm (u slouč. **1b,c** signál $-\text{OH}$ skupiny) a naopak by se měl objevit velký ostrý singlet v oblasti 1–3 ppm charakterizující tři protony methylové skupiny acetylu. Při hledání vhodného rozpouštědla pro přípravu vzorků jsme však narazili na dosti zásadní a neočekávanou překážku v podobě nedostatečné rozpustnosti produktů prakticky ve všech dostupných rozpouštědlech. Vzdurovaly polárním protickým (voda, methanol, ethanol, kyselina octová), polárním aprotickým (aceton, ethyl-acetát, acetonitril, dichlorethan, dioxan) i slabě polárním rozpouštědlům (benzen, cyklohexan, toluen, diethylether). I přes tuto skutečnost bylo zkušebně 10 mg vzorku několik minut střídavě mícháno v horkém $\text{DMSO}-d_6$ anebo CDCl_3 a vkládáno do ultrazvukové lázně, a změřeno ^1H NMR spektrum chladných filtrátů získaných suspenzí, ovšem bezúspěšně. Analyzované sloučeniny byly v obou rozpouštědlech natolik nerozpustné, že se nepodařilo získat žádná rozumná spektra.

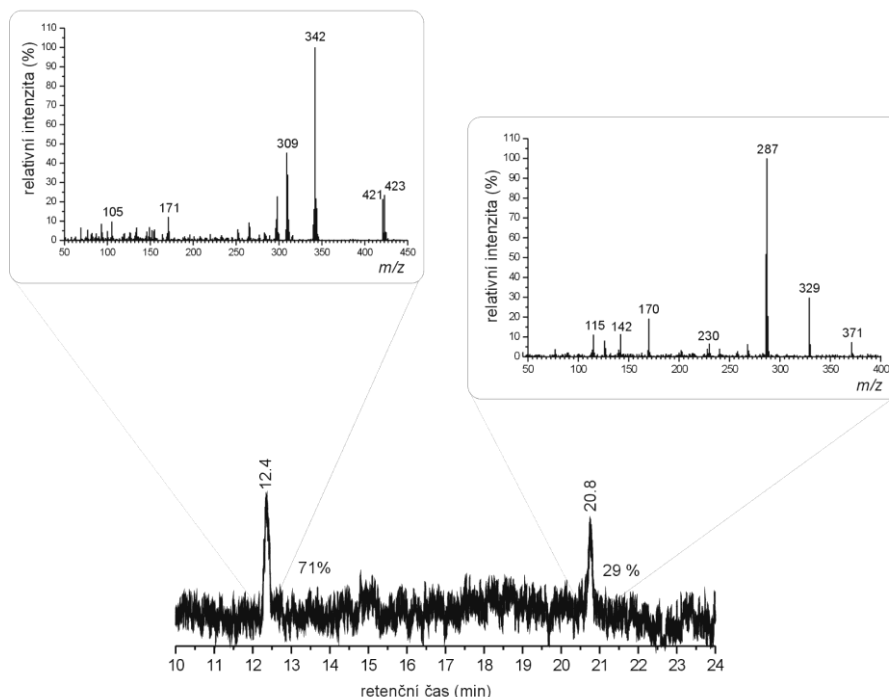
Vzhledem k limitující překážce v podobě nedostatečné rozpustnosti produktů v širokém spektru běžně dostupných rozpouštědel, byla vyvinuta snaha o jejich analýzu alespoň plynovou chromatografií s hmotnostním spektrometrem (GC/MS). Díky vysoké citlivosti této analytické metody se u obou pevných materiálů izolovaných z reakce sloučenin **1b,c** s acetanhydridem podařilo chromatografií jejich zplyněných roztoků získat jisté výsledky. V obou případech chromatogramy ukazovaly (**Obrázek 5, 6**), i když pravděpodobně díky velmi omezené rozpustnosti nebyly intenzity píků nikterak vysoké, že

se jedná o směs dvou látek. Při pohledu na hmotnostní (MS) spektra (**Obrázek 5**) látek tvořících směs získanou acetylací **1b** je velmi pravděpodobné, že sloučenina, jež projde chromatografickou kolonou přibližně během 21 min, je *O*- a *N*-diacetylovaný derivát ($M_{EX} = 371,1$). Z molekulového iontu ($m/z = 329$) MS spektra druhé složky směsi ($R_t = 6$ min) je zřejmé, že k původní molekule sice byla připojena acetylová jednotka, avšak není jasné, ke které části, zdali přes atom kyslíku nebo dusíku.

Obdobné výsledky byly pozorovány i u GC/MS analýzy taktéž problematicky rozpustné a dle TLC neseparovatelné směsi získané acetylací **1c**. V chromatogramu (**Obrázek 6**) jsou zřetelné, avšak opět ne zcela intenzivní dva píky, z nichž jeden s R_t 20,8 min charakterizuje sloučeninu, která byla dříve identifikována jako *O*- a *N*-diacetylovaný derivát ($M_{EX} = 371,1$), zatímco druhý ($R_t = 12,4$ min) svými MS spektry neodpovídá ani výchozí látce, ba dokonce ani, na základě fragmentační cesty molekulového iontu s $423\ m/z$, derivátu nesoucímu acetylovou skupinu.



Obrázek 5. Chromatogram získané směsi z acetylce **1b** a MS spektra obsažených látek.



Obrázek 6. Chromatogram získané směsi z acetylace **1c** a MS spektra obsažených látek.

Vzhledem k tomu, že z acetylací benzochinolinonů **1b,c** byly získány směsi velmi neochotně rozpustných různě acetylovaných derivátů, bylo dále v navržené syntetické cestě pokračováno s 4-acetoxy-3-fenylchinolin-2-onem (**2a**), který, jak již bylo výše uvedeno, byl získán z laboratorních zásob laboratoře U15/410. Pro alkylaci atomu dusíku chinolinonového heterocyklu byly hledány vhodné podmínky k interakci chinolin-2-onu **2a** s primárními dihalogenalkany, ze kterých byl, pro svůj krátký řetězec a tudíž menší náchylnost k tvorbě bis(*N*-chinolinonyl)propylenových „činek“, vybrán 1,3-dibrompropan.

Primární pokus o *N*-(3-brompropylaci) byl realizován mícháním roztoku výchozí látky **2a** a ekvivalentního množství dibrompropanu v DMF za přítomnosti suspendovaného uhličitanu při laboratorní teplotě. Jelikož se během tří dnů v reakční směsi dle TLC neodehrály v podstatě žádné změny, byl dále obsah baňky zahříván 3 h na 50 °C. Ovšem ani v tomto případě nedošlo k žádné výrazné přeměně výchozí látky (**Schéma 16**).

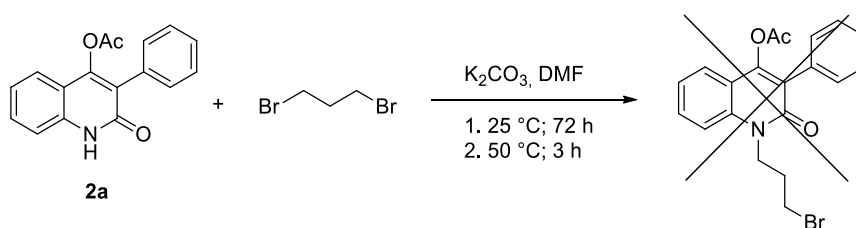


Schéma 16. Neúspěšná *N*-alkylace 4-acetoxychinolinonu **2a**.

Po tomto nezdaru bylo rozhodnuto, že bude původní experiment modifikován. Nejen že bude zaměněn dibrompropan za dibromhexan, ale také bude pozorován vliv ještě jiných anorganických a organických bází v kombinaci se dvěma rozpouštědly za různých teplot. I když bylo uskutečněno značné množství pokusů o *N*-alkylaci, jejíž nastavené podmínky jsou patrné z tabulky **Schématu 17**, prakticky žádný nevedl k touženému cíli. Buď za daných podmínek výchozí materiál vzdoroval natolik, že bylo pozorováno pouze stopové množství vznikajících produktů (řádek 4), anebo naopak poskytoval natolik složité směsi produktů (řádek 1, 2, 3 a 5), ze kterých nebylo možné, ani opakovanou sloupcovou chromatografií, izolovat žádné chemické individuum.

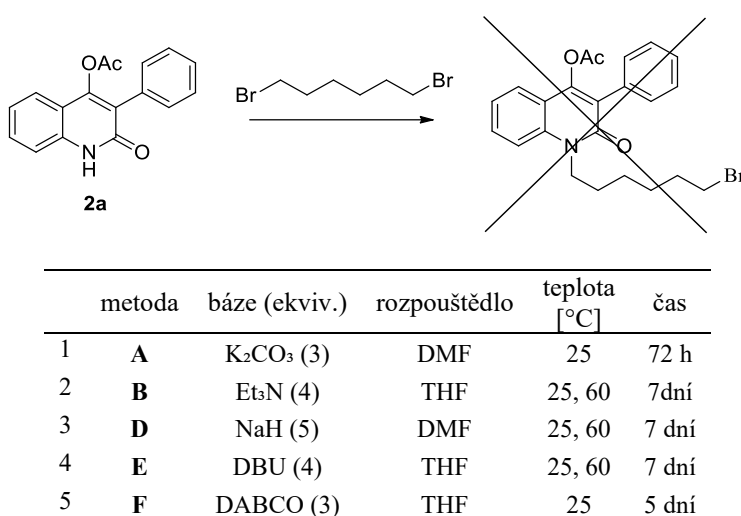


Schéma 17. Studium vlivu reakčních podmínek na alkylaci 4-acetoxychinolin-2-onu **2a**.

Z neúspěšných pokusů popisovaných výše, jsme dospěli k závěru, že na sloučeniny typu **2a** se snadno halogenalkylový řetězec navázat nepodaří. Abychom neztráceli čas, byla navržena nová alternativní syntetická strategie.

3.4 Syntetická dráha B

Na základě již dříve studované problematiky zaobírající se přípravou triazolových derivátů chinolindionu víme, že dusíkový atom tohoto heterocyklu v poloze 1 lze poměrně snadno 3-brompropynem alkylovat.⁵⁰ Proto v nové syntetické strategii byly, i za cenu mírného narušení zcela prokonjugovaného systému původně zamýšlených 4-hydroxy- **1** respektive 4-acetoxychinolinonových derivátů **2**, vybrány sloučeniny s pyridin-2,4-dionovou jednotkou jako výchozí látky. Sloučeniny mající 3-substituovaný (benzo)chinolin-2,4-dionový motiv je velmi snadné získat halogenací

4-hydroxy(benzo)chinolin-2-onů **1** (Schéma 18). Dále pak navržený plán, pro značně reaktivní (substituovatelný) halogen v poloze 3, uvažuje konverzi sloučenin **5** na odpovídající 3-azidoderiváty **6**, jejichž následná úprava směřovaná k finálním monomerům **8** je v podstatě identická jako tomu bylo v Syntetické dráze A.

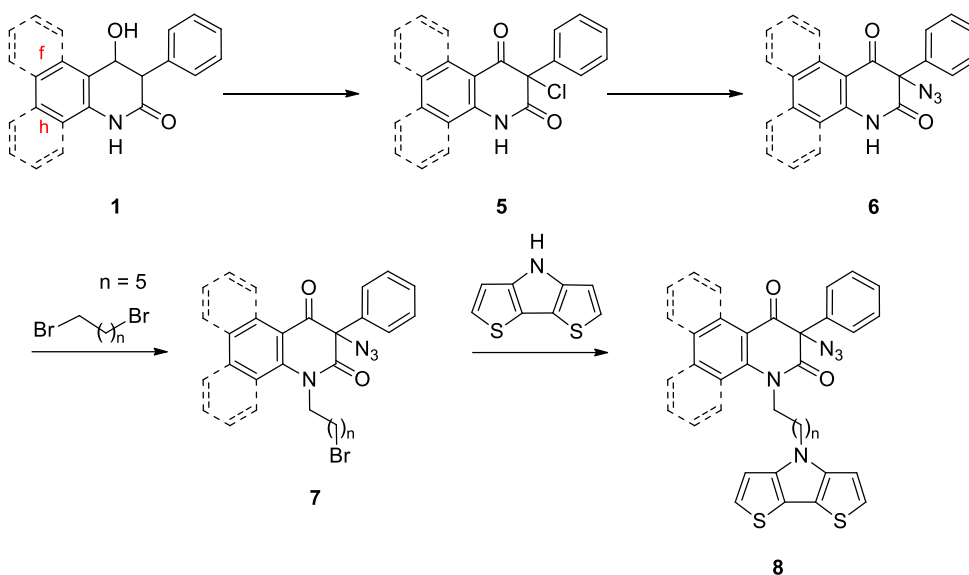


Schéma 18. Navržená syntetická dráha B.

Pro ověření předtuchy, že pyridin-2,4-dionový kruh je možné *N*-alkylovat a dodržet navržený plán, byl zapotřebí 3-azido-3-fenylchinolin-2,4-dion (**6a**). Jelikož tato konkrétní látka nebyla součástí archivu laboratoře U15/410, bylo nevyhnutelné ji připravit. Avšak naštěstí 3-chlor-3-fenylchinolin-2,4-dion (**5a**) byl v laboratoři volně k dispozici. Po potvrzení jeho čistoty bylo přistoupeno k nukleofilní substituci chloridového iontu za azidovou skupinu (Schéma 19). Reakce probíhala dle již dříve odzkoušených podmínek, to je v roztoku DMF s 50% nadbytkem azidu sodného při laboratorní teplotě,⁴⁹ a poskytla očekávaný produkt **6a**, jak tomu běžně bývá, s fantastickým výtěžkem. Jelikož se jedná o známou látku byla její totožnost ověřena srovnáním IČ a ^1H NMR spekter s údaji uvedenými^{50, 51} v literatuře.

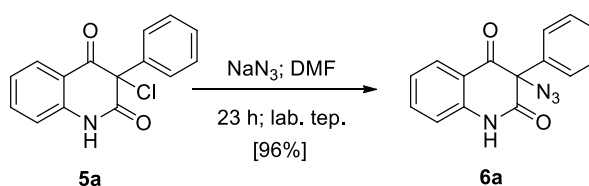
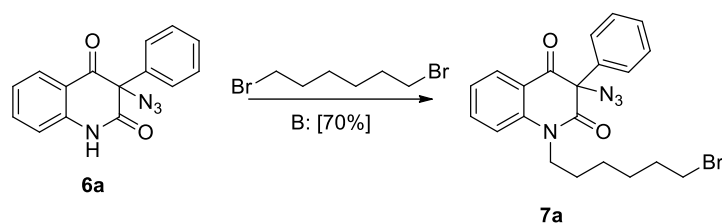


Schéma 19. Zavedení azidové skupiny nukleofilní substitucí.

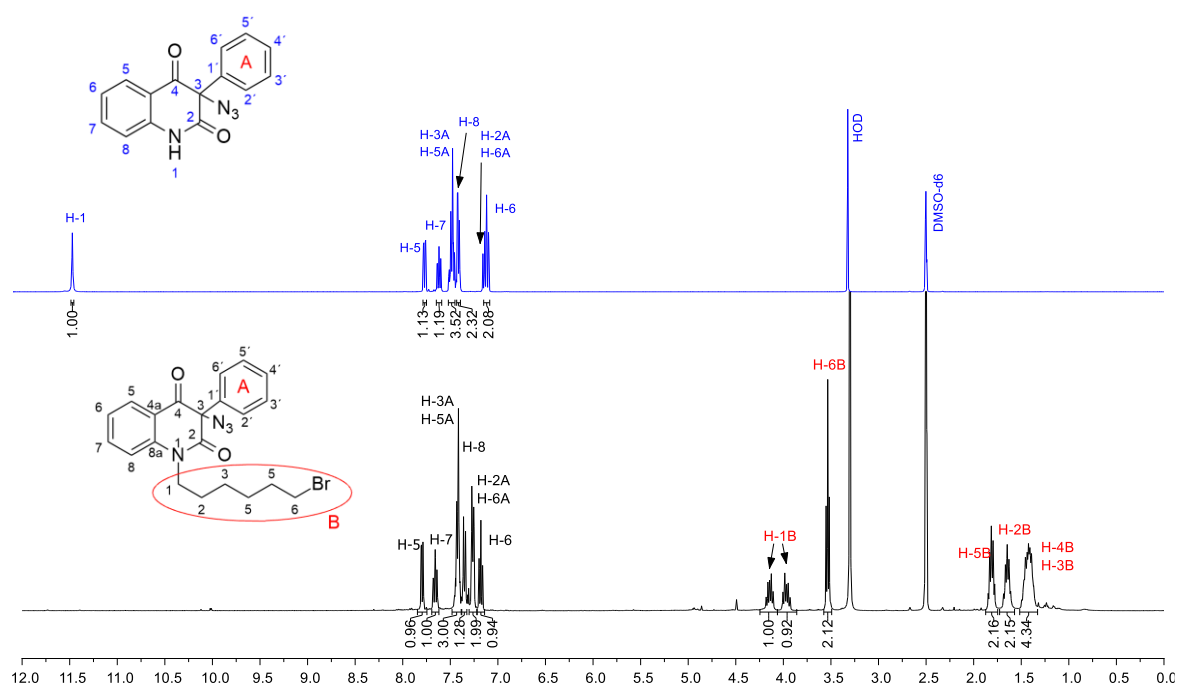
Po získání dostatečného množství čistého azidoderivátu **6a** bylo možné se pokusit o připojení alkylového řetězce. Nejprve byl ponechán reagovat roztok výchozí látky **6a** s 1,6-dibromhexanem v tetrahydrofuranu (THF) za bazického účinku triethylaminu. Jelikož se po 24 hodinách míchání při laboratorní teplotě dle TLC, která indikovala pouze minimální konverzi výchozí látky, původní směs prakticky nezměnila, byla dále 12 hodin vařena pod zpětným chladičem. Nicméně ani zvýšením teploty nevedlo k signifikantnímu úbytku výchozí látky (**Schéma 20**).



metoda	báze (ekviv.)	rozpuštědlo	teplota [°C]	čas [h]	výtěžek [%]
A	Et ₃ N (3)	THF	25; 60	24; 12	–
B	K ₂ CO ₃ (3)	DMF	25	24	69

Schéma 20. Pokusy o navázání 6-bromhexylového řetězce.

Modifikací reakčních podmínek, konkrétně však záměnou terciálního trialkylaminu za uhličitan draselný a THF za polárnější DMF, bylo dosaženo úspěchu. Analýza reakční směsi pomocí TLC po 24 hodinách ukázala, že výchozí látka **6a** byla zcela přeměněna výhradně v jeden produkt, u kterého byla po izolaci a přečištění na sloupci silikagelu změřena NMR spektra (**Obrázek 7**). Pomineme-li signály mezi 7–8 ppm popisující chování protonů aromatických částí molekuly, je zcela zřejmé, že oproti ¹H NMR spektru výchozí látky **6a** vymizel ostrý singlet při 11,4 ppm charakterizující proton cyklické amidové skupiny chinolindionového skeletu. Dále se pak v oblasti 0–5 ppm identického spektra objevilo 6 signálů, které dle jejich integrálních ploch a detailnějšího rozboru 2D NMR korelací byly připsány protonům hexylenového řetězce. Tyto indicie bezpochyby prokazovaly identitu posledního plánovaného meziproductu **6a** navržené syntetické dráhy, který se podařil získat v požadované čistotě a s velmi dobrým výtěžkem (**Schéma 20**).



Obrázek 8. ¹H NMR spektrum sloučeniny **7a** (dole) a výchozí látky **6a** (nahore).

Po úspěšné optimalizaci tohoto reakčního kroku, který byl pro nás zatím klíčový, jsme bezprostředně přistoupili k ověření jeho aplikovatelnosti na strukturně objemnějších analogích **1b** a **1c**, jejichž příprava je popsána na začátku diskusní části této bakalářské práce.

Vhodná úprava základních substrátů **1b** a **1c** spočívala v jejich dvoustupňové přeměně na odpovídající azidoderiváty. Nejprve dle navrženého schématu byly výchozí hydroxybenzochinolinony vystaveny reakcím se sulfurylchloridem v dioxanu při mírně zvýšené teplotě (Schéma 21). Zvolené podmínky halogenace, jak je pro tyto reakce u nalogických hydroxychinolonů běžné, vedly k formování téměř výhradně jednoho hlavního produktu.

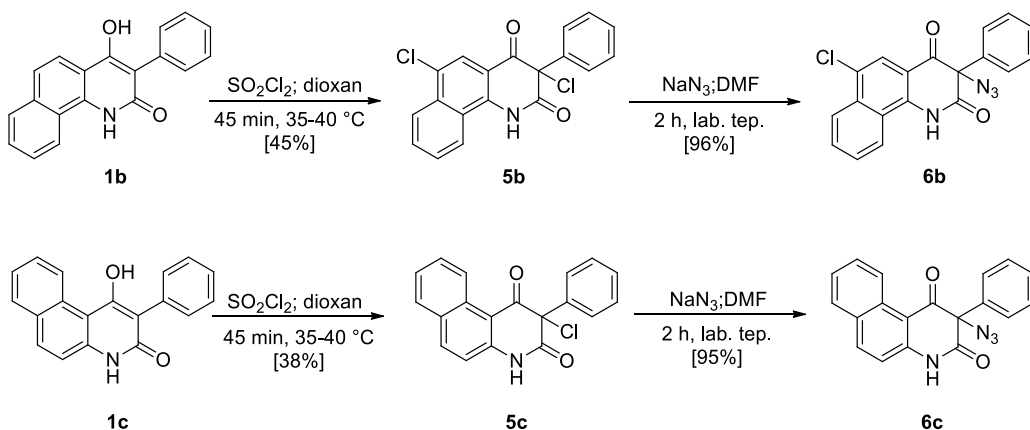
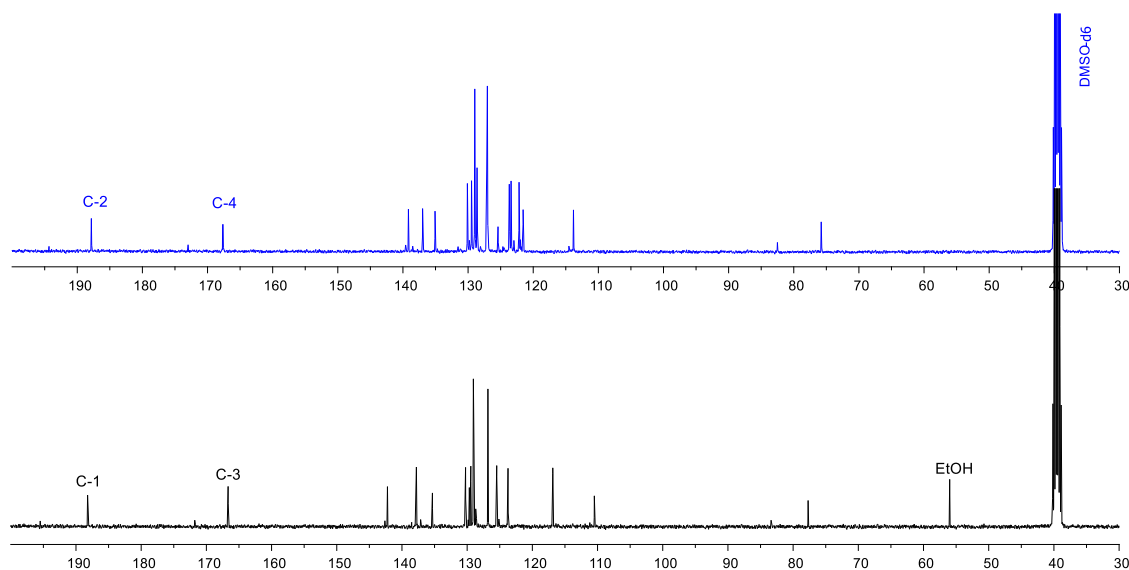


Schéma 21. Dvoukroková přeměna hydroxy(benzo)chinolinonů vedoucí k azidoderivátům.

Zatímco 1D NMR spektra izolovaného produktu z chlorace sloučeniny **1c** odpovídaly navržené struktuře očekávané látky **5c**, analýza produktu z druhé reakce signalizovala jisté nesrovnalosti (**Obrázek 10**). ^{13}C NMR spektrum sice přítomností signálů při 187,8 ppm (oxoskupina) a 167,7 ppm (amidová oxoskupina) jasně dokazovalo oxidaci hydroxypyridinonového kruhu na pyridindionový, ovšem v ^1H NMR spektru prokazatelně chyběl signál jednoho protonu, který byl později na základě korelací vodíkových a uhlíkových jader v HMBC a HSQC spektrech určen jako H-6. Z těchto informací bylo vyvozeno, že při adici chloru na dvojnou vazbu mezi atomy uhlíku C-3 a C-4 dochází současně i k elektrofilní substituci na prostředním aromatickém kruhu základního heterocyklu. Tuto myšlenku, přítomnost dvou atomů chloru v molekule, podpořila i elementární analýza vzorku.

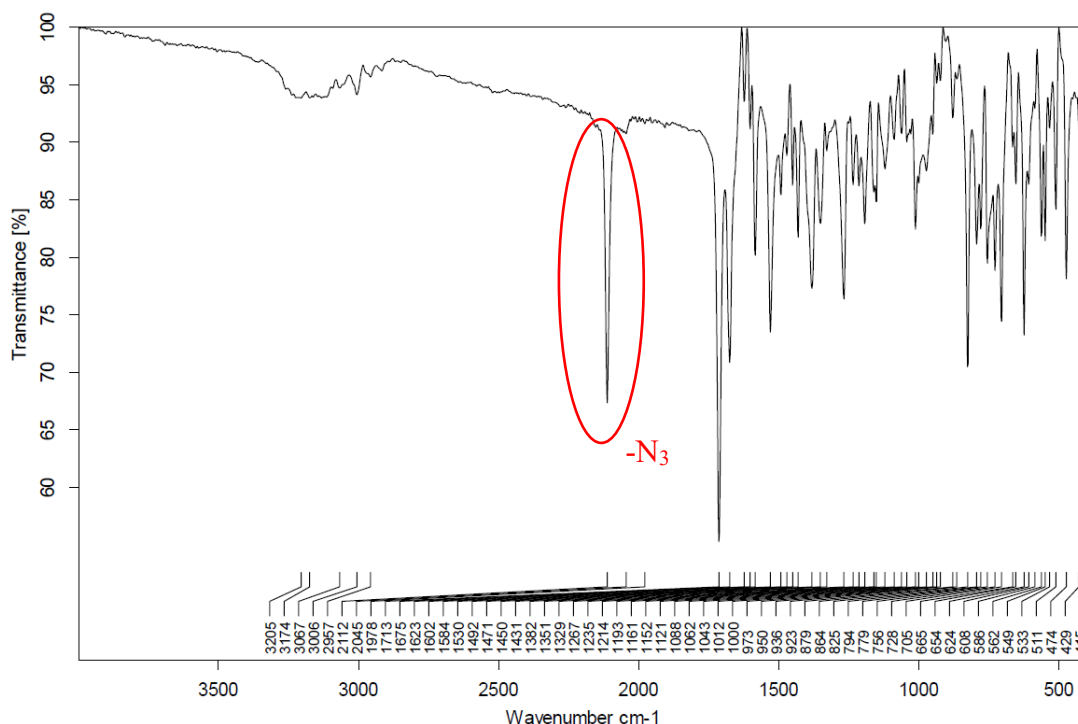


Obrázek 9. ^{13}C NMR spektra produktů z halogenací hydroxybenzochinolinonů **1b** (nahore) a **1c** (dole).

Pro vnímavého čtenáře mohou být, v závislosti na předchozí tvrzení ohledně selektivity reakce a uvedené krátké reakční doby absolutní přeměny výchozího substrátu, zarážející nízké relativní výtěžky halogenovaných produktů (**Schéma 21**). Jejich velikosti byly dotčeny jejich nestabilitou v teplých roztocích připravovaných za účelem závěrečné purifikace krystalizací anebo vyšší mírou rozpustnosti.

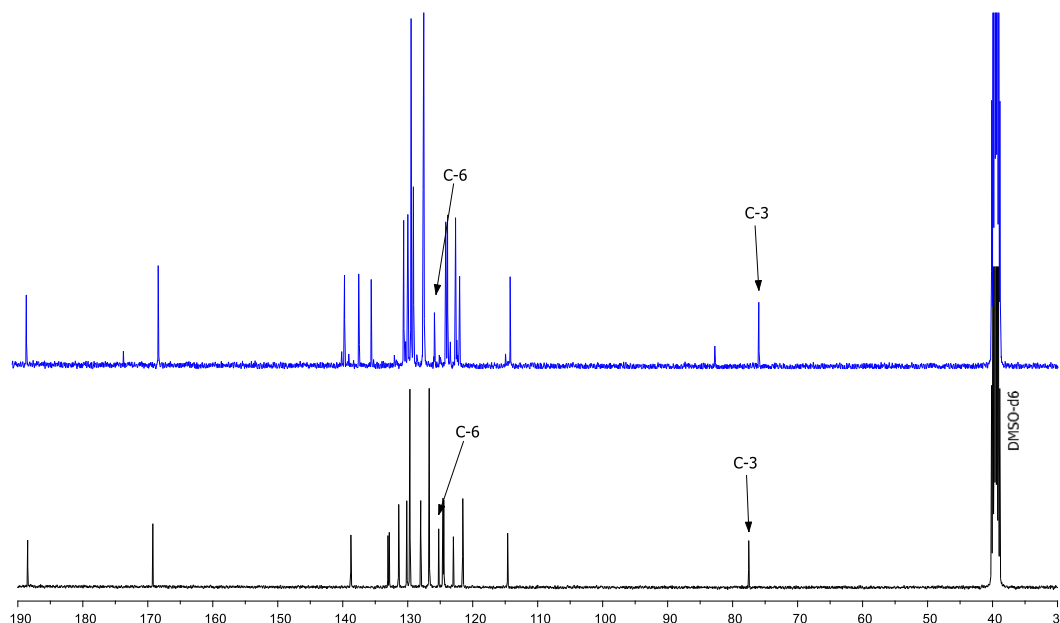
Získané chlorderiváty **5b,c** byly následně, za shodných podmínek jako tomu bylo u sloučeniny **5a**, vystaveny účinkům azidu sodného v DMF. Tyto reakce, při kterých byly

výchozí látky během 2 hodin zcela spotřebovány, poskytly prakticky pouze jeden produkt. Po změření jejich IR spekter (**Obrázek 11**) bylo nesporné (**6b** - absorpční pás při 2110 cm^{-1} ; **6c** - absorpční pás při 2122 cm^{-1}), že atakem azidového iontu nastala substituce iontu chloridového.



Obrázek 10. IR spektrum izolované látky z reakce sloučeniny **5c** s azidem.

Ovšem u dichlorované sloučeniny **5b** nebylo absolutně jisté, že proběhla nukleofilní substituce selektivně v poloze 3. Tento otazník byl zodpovězen po srovnání ^{13}C NMR spekter výchozího dihalogenderivátu a izolovaného produktu (**Obrázek 12**). Zaměříme-li se na signály atomu uhlíku C-6 a C-3, ke kterým byl v původní molekule připojen atom chloru, je možné si všimnout, že chemický posun signálů charakterizujících atomy uhlíku C-6 se významně neliší, oproti tomu se signál náležící C-3 produktu výrazně posunul k vyšším ppm. Z těchto získaných informací je téměř jisté, že při reakci došlo k jednonásobné nukleofilní substituci selektivně probíhající na atomu uhlíku C-3.



Obrázek 11. ^{13}C NMR spektra výchozího dichlorderivátu **5b** (nahore) a produktu **6b** (dole), jeho reakce s azidem.

Vzhledem ke krátkému časovému horizontu do odevzdání této práce bylo jasné, že dokončit přípravu původně tří zamýšlených příbuzných monomerů nebude v našich silách. Proto bylo rozhodnuto, že bude veškerá pozornost soustředěna na dokončení alespoň jednoho z nich. Nejblíže ke stanovenému cíli byl *N*-alkylovaný 3-azidochinolindion **7a**, k jehož volnému konci alifatického řetězce bylo potřebné připojit DTP jednotku.

Vzhledem ke značně vysoké pořizovací ceně DTP (1 g = ± 700 USD) bylo pro hledání vhodných podmínek reakce nezbytné experimentovat s velmi malými navážkami reaktantů, což v souvislosti s minimalizací ztrát při zpracování reakční směsi a purifikaci hlavních produktů vyžadovalo velmi pečlivou práci. Při průzkumu literatury zaměřeného na podmínky umožňující alkylaci DTP vyplynulo, že je tato substituce nejčastěji prováděna za přítomnosti silné báze v aprotickém polárním rozpouštědle. V našem případě byl DTP zkoušen alkylovat *N*-(6-bromhexyl)chinolindionem **7a** za asistence hydroxidu draselného v DMF.

Monitorování složení reakčního roztoku v čase ukazovalo pozvolnou konverzi původního materiálu v nepřiliš komplikovanou směs, v níž dominovala jedna hlavní látka. Během zpracování reakční směsi zředěním ledovou vodou, její extrakcí organickým rozpouštědlem a odpařením přebytečných těkavých látek a purifikaci surového oleje sloupcovou chromatografií, docházelo ke vzniku vedlejších látek, které nebyly dříve na TLC detekovány. Vrchol těchto nežádoucích přeměn nastal během několikadenního stání

odpařených frakcí v neuzavřené baňce volně položené na laboratorním stole. Přibližně během týdne došlo k absolutní změně tuhého, původně mírně nahnědlého oleje na asfaltově černý. Po zkušebním změření ^1H NMR spektra této temné hmoty vyplynulo, že se jedná o směs více než dvou látek. Pravděpodobně nastala oxidace nebo dokonce polymerace DTP jednotky.

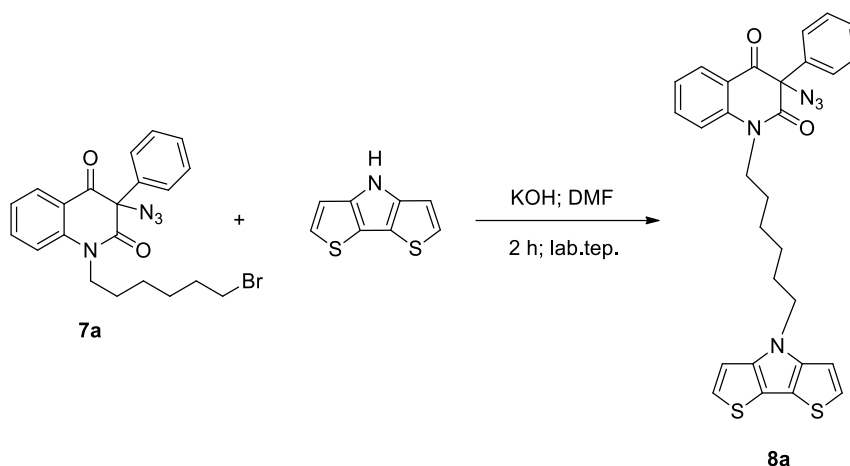
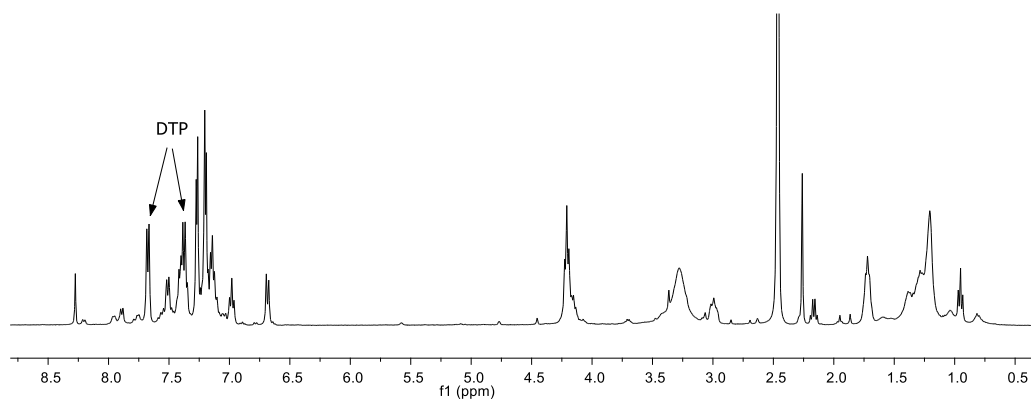


Schéma 22. Pokusy o připojení DTP jednotky.

Na základě nabytých zkušeností s chováním izolátu z diskutované substituce, byla tato reakce opakována za lépe definovaných podmínek, tím je na mysli, že následující experiment byl proveden v suchém DMF a pod ochranou inertní atmosférou argonu. Průběh reakce a izolace produktu se od předchozího pokusu nikterak zásadně nelišila, to znamená, že po dvou hodinách byl izolován převážně jeden produkt, který se z důvodu snahy o minimalizaci časového intervalu, kdy je v kontaktu s kyselým a vlhkým silikagelem, nepodařil ideálně přečistit. Z důvodu kontaminace hlavního produktu vedlejšími doprovodnými látkami se nepodařilo strukturu očekávaného produktu s jistotou potvrdit, nicméně dle výskytu intenzivních signálů (dubletů) při cca 7,40 ppm a 7,68 ppm se přítomnost DTP heterocyklu přímo nabízí. Zásadní důkazy o tom, jestli je k atomu dusíku pyrrolového kruhu DTP skutečně připojen hexylový řetězec nesoucí chinolindionovou jednotku, poskytnou až dvoudimenzionální NMR experimenty, pro které je nezbytné látku ještě opakovaně purifikovat.



Obrázek 12. ^1H NMR spektrum získané směsí z reakce sloučeniny **7a** s DTP.

4 CHARAKTERIZAČNÍ METODY A PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ

Chemikálie a rozpouštědla použité při syntéze v experimentální části byly získány od komerčních zdrojů Merck, VWR, Fisher Scientific a Siot Trade. Průběh probíhajících reakcí a čistota získaných produktů byla monitorována pomocí tenkovrstvé chromatografie provedené na hliníkovém plechu (Alugram® SIL G/UV 254; 220–240 mesh; Macherey-Nagel) potažené vrstvou silikagelu s fluorescenčním indikátorem aktivním při 254 nm.

Na sloupcovou kapalinovou chromatografii byl použit Silica gel s velikostí pórů 60 Å a velikostí částic 35–75 µm. Teploty tání byly změřeny na Koflerově bloku (Helmut Hund GmbH, Wetzlar) a nebyly korigovány. Infračervená spektra (IČ) byla měřena FT-IR spektrometrem značky Alpha (Bruker optic, GmbH Ettlingen, Germany) s využitím KBr tablet.

NMR spektra byla měřena na spektrometru JEOL ECZ 400 při frekvenci 400 MHz (^1H), 101 MHz (^{13}C). Měření probíhala standardně při teplotě 300 K. ^1H NMR byla korigována na signál residua DMSO- d_6 s chemickým posunem δ 2,50 ppm a CDCl_3 s posunem 7,26 ppm. ^{13}C NMR spektra byla korigována na ^{13}C signál DMSO- d_6 s chemickým posunem 39,50 ppm. Uvedené chemické posuny jsou uvedeny v ppm. Multiplicita signálů je popsána zkratkami: s (singlet), d (doublet), dd (doublet doublet), t (triplet) a m (multiplet).

Chromatografická data byla získána pomocí plynového chromatografu spojeného s kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem (GC-MS), konkrétně šlo o model Shimadzu GCMS-QP2010 vybavený kolonou od společnosti Supelco o rozměrech 30 metrů délky, vnitřním průměru 0,32 milimetru a tloušťce stacionární fáze 0,25 mikrometru. Teplotní program použitý pro všechny analýzy byl následující: 250 °C/30 min, 25 °C/min a teplotou nástřiku 250 °C. Nosným plynem bylo helium, iontový zdroj 200 °C, 70 eV.

5 POPIS SYNTETICKÝCH POSTUPŮ S CHARAKTERIZACÍ PŘIPRAVENÝCH SLOUČENIN

5.1 Příprava benzochinolinindionů 1b,c

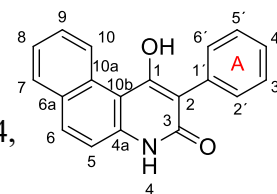
Směs α - nebo β -naftylaminu (100 mmol) v diethyl-fenylmalonátu (110 mmol) byla po dobu uvedenou ve **Schéma 14** zahřívána na kovové lázni, jejíž teplota se, dle rychlosti destilace uvolňovaného ethanolu, postupně zvyšovala od 165 °C až do 300 °C. Po ukončení ohřevu byl reakční roztok za horka opatrně nalit do 250 ml toluenu, kde došlo k vyloučení krystalické látky, která byla přefiltrována přes fritu a opakovaně (3×100 ml) macerována toluenem.

1-Hydroxy-2-fenylbenzo[*f*]chinolin-3(4*H*)-on (1b)

Nahnědlá krystalická látka: výtěžek 95 %, teplota tání (t_f) = 340–345 °C

R_f = 0,1 (5/3 PE/EtOAc)

IČ spektrum (tableta KBr), cm^{-1} : 3500, 3119, 3008, 2859, 2352, 2024, 1415, 1085, 1060, 1025, 979, 898, 745, 651.



^1H NMR spektrum (DMSO, 400 MHz), ppm: δ 7,36 (t, 1H, H-4A); 7,41–7,49 (m, 5H, H-2A, H-6A, H-3A, H-5A, H-8); 7,51 (s, 1H, H-5); 7,58–7,62 (m, 1H, H-9); 7,94 (d, 1H, H-7); 8,02 (d, 1H, H-6); 9,39 (d, 1H, H-10); 10,03 (s, 1H, OH); 11,86 (s, 1H, H-4).

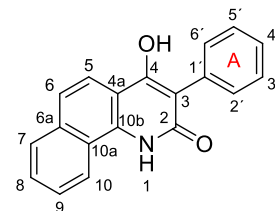
^{13}C NMR spektrum (DMSO, 101 MHz), ppm: δ 124,3 (C-8); 126,7 (C-10); 127,8 (C-4A); 128,1 (C-9); 128,8 (C-3A, C-5A); 129,6 (C-7); 130,15 (C-6a); 130,4 (C-10a); 132,1 (C-2A, C-6A); 132,8 (C-6); 133,6 (C-1A); 161,0 (C-1); 161,6 (C-3).

4-Hydroxy-3-fenylbenzo[*h*]chinolin-2(1*H*)-on (1c)

Světle žlutá krystalická látka: výtěžek 94 %, t_f = nad 360 °C

R_f = 0,12 (5/3 PE/EtOH)

IČ spektrum (tableta KBr), cm^{-1} : 3500, 3046, 2108, 1885, 1594, 1220, 1208, 1152, 1084, 984, 811, 654.



^1H NMR spektrum (DMSO, 400 MHz), ppm: δ 7,37 (m, 4H, H-4A); 7,44–7,50 (m, 4H, H-3A, H-5A, H-2A, H-6A); 7,59–7,69 (m, 3H, H-9, H-6, H-8); 7,97 (dd, 1H, H-7); 8,04 (d, 1H, H-5); 8,94 (dd, 1H, H-10); 10,23 (s, 1H, OH); 11,99 (s, 1H, H-1).

^{13}C NMR spektrum (DMSO, 101 MHz), ppm: δ 111,24 (C-4a); 112,65 (C-3); 120,17 (C-5); 121,40 (C-10a); 121,48 (C-6); 122,57 (C-10); 126,37 (C-9); 126,93 (C-4A); 127,79 (C-3A, C-5A); 127,81 (C-8); 128,29 (C-7); 131,20 (C-2A, C-6A); 133,23 (C-1A); 133,82 (C-6a); 135,03 (C-10b); 158,32 (C-4); 163,15 (C-2).

5.2 Acetylace benzochinolindionů **1b** nebo **1c**

V baňce byl smíchán benzochinolonový derivát **1b,c** (5 mmol) s 15 ml pyridinu (15–20 ml). Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 15 minut, dokud nedošlo k úplnému rozpuštění. Poté bylo k roztoku přikapáváno 10 ml Ac_2O . Po přidání 6 ml Ac_2O začala vznikat bílá suspenze. Reakce byla ukončena po 95 minutách míchání. Vzniklá suspenze byla přefiltrována přes fritu a promyta diethyl etherem.

5.3 Pokus o připojení 3-brompropylové skupiny na 4-acetoxychinolinon

K míchanému bezbarvému roztoku 4-acetoxychinolonu **2a** (1 mmol) v 10 ml DMF byl za laboratorní teploty přidán K_2CO_3 (3 mmol). Po 10 min míchání byla vzniklá bezbarvá suspenze během 30 min přikapána k předem připravenému roztoku dibrompropanu (3 mmol) v 5 ml DMF. Získaná reakční směs byla 72 h intenzivně míchána za laboratorní teploty. Protože se po provedeném monitoringu na TLC zjistilo, že se ve směsi neobjevuje žádný produkt, byla směs zahřívána pod refluxem na teplotu 50 °C po dobu 3 h. Po zpracování směsi a jeho analýze pomocí TLC byla výsledná směs zlikvidována.

5.4 Pokus o připojení 6-bromhexylové skupiny na 4-acetoxychinolinon

K míchanému bezbarvému roztoku 4-acetoxychinolonu **2a** (1 mmol) v 5 ml rozpouštědla (dle **Schéma 17**) byla za laboratorní teploty přidána báze (3 mmol; specifikována ve **Schématu 17**). Po 20 minutách míchání byla vzniklá bezbarvá suspenze během 30 minut přikapána k předem připravenému roztoku dibromhexanu (3 mmol) v 5 ml téhož rozpouštědla. Získaná reakční směs byla intenzivně míchána za laboratorní teploty po dobu 2 až 120 hodin. Po ukončení reakce byla bílá suspenze nalita na 200 ml ledové tříště. Vodná fáze byla extrahována 4 × 10 ml chloroformu. Spojené organické vrstvy byly

vysušeny síranem sodným (Na_2SO_4), přefiltrovány a odpařeny na rotační vakuové odparce (RVO) do sucha.

Modifikace postupu v závislosti na použité bázi

Et_3N : Po počátečním míchání za laboratorní teploty byla reakční směs zahřívána na 60 °C.

Po třech dnech od zahájení reakce byl přidán další podíl triethylaminu (1 mmol).

NaH : Po počátečním míchání byl přidán další podíl hydridu sodného (1 mmol). Následně byla suspenze míchána jeden den za laboratorní teploty a poté zahřívána pod zpětným chladičem na 60 °C po dobu šesti dnů.

DBU : Po počátečním míchání reakční směsi bylo pokračováno zahříváním na 60 °C pod zpětným chladičem po dobu 18 hodin. Poté byl přidán další podíl DBU (1 mmol) a v zahřívání se pokračovalo.

DABCO : Po ukončení reakční doby byla bílá suspenze odfiltrována a filtrát byl následně nalit na ledovou tříšť.

5.5 Chlorace benzochinolindionů 1b,c

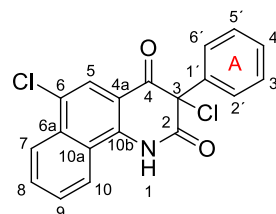
K míchané béžové suspenzi benzochinolonu (1 mmol) v 10 ml dioxanu vytemperované na teplotu 35–40 °C byl během 1 min přikapáván SO_2Cl_2 (4,8 mmol). Během přikapávání se barva měnila na žlutou a docházelo k postupnému rozpouštění pevné látky. Po 45 min ohřevu byl žlutý roztok nalit do 100 ml ledové vody, ve které se po chvíli vyloučilo jisté množství pevné látky, která byla po rozpuštění ledu odfiltrována přes fritu, důkladně promyta vodou a na vzduchu vysušena. Vodný filtrát byl převeden do děličky, kde byl extrahován 5 × 10 ml CHCl_3 . Ze spojených, vysušených (Na_2SO_4) a přefiltrovaných organických extraktů byly na RVO odpařeny přebytečné těkavé látky.

3,6-Dichlor-3-fenylbenzo[h]chinolin-2,4(1H,3H)-dion (5b)

Žlutá krystalická látka: výtěžek 38 %, t_f = 201–205 °C

R_f = 0,46 (5/3 PE/EtOAc)

IČ spektrum (tableta KBr), cm^{-1} : 3205, 3141, 1707, 1670, 1574, 1352, 1164, 1061, 852, 604, 547, 462.



^1H NMR spektrum (DMSO, 400 MHz), ppm: δ 7,42 (m, 5H, H-5A, H-3A, H-4A, H-2A, H-6A); 7,76 (t, 1H, H-9); 7,88 (dd, 2H, H-5, H-8); 8,20 (d, 1H, H-7); 8,74 (d, 1H, H-10); 11,72 (s, 1H, H-1).

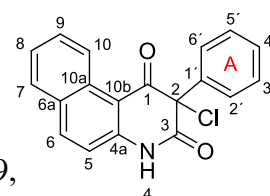
^{13}C NMR spektrum (DMSO, 101 MHz), ppm: δ 75,8 (C-3); 113,8 (C-4a); 121,5 (C-5); 122,2 (C-10a); 123,4 (C-10); 123,7 (C-7); 125,4 (C-6); 127,0 (C-2A, C-6A); 128,6 (C-9); 129,0 (C-3A, C-5A); 129,4 (C-4A); 130,1 (C-8); 135,1 (C-1A); 137,0 (C-6a); 139,1 (C-10b); 167,6 (C-2); 187,8 (C-4).

2-Chlor-2-fenylbenzo[*f*]chinolin-1,3(2*H*,4*H*)-dion (5c)

Žlutá krystalická látka: výtěžek 45 %, $t_f = 198\text{--}203\text{ }^\circ\text{C}$

$R_f = 0,3$ (5/3 PE/EtOAc)

IČ spektrum (tableta KBr), cm^{-1} : 3174, 3093, 2906, 1707, 1672, 1599, 1489, 1380, 1113, 1082, 1034, 909, 819, 688, 606, 615, 462.



^1H NMR spektrum (DMSO, 400 MHz), ppm: δ 7,29 (d, 1H, H-5); 7,40 (d, 5H, H-4A, H-3A, H-5A, H-2A, H-6A); 7,49 (t, 1H, H-8); 7,68 (t, 1H, H-9); 7,90 (d, 1H, H-7); 8,16 (d, 1H, H-6); 8,93 (d, 1H, H-10); 11,70 (s, 1H, H-4).

^{13}C NMR spektrum (DMSO, 101 MHz), ppm: δ 77,8 (C-2); 110,5 (C-10b); 116,8 (C-5); 123,7 (C-10); 125,4 (C-8); 126,8 (C-2A, C-6A); 129,0 (C-7); 129,04 (C-3A, C-5A); 129,4 (C-4A); 129,7 (C-6a); 130,2 (C-9); 130,3 (C-10a); 135,3 (C-1A); 137,8 (C-6); 142,2 (C-4a); 166,6 (C-3); 188,2 (C-1).

5.6 Azidace chlor(benzo)chinolindionů 5a–c

K míchanému roztoku chlor(benzo)chinolindionů **5a–c** (10 mmol) v 50 ml DMF byl za laboratorní teploty během 5 min po částech přidán NaN_3 (15 mmol). Reakční směs byla 23 h intenzivně míchána při laboratorní teplotě v temnu.

Po ukončení reakce byla žlutá reakční suspenze nalita na 200 ml ledové tříště, kde se relativně okamžitě vyloučilo velké množství pevné látky, která byla po rozpuštění ledu odfiltrována přes fritu, důkladně promyta vodou, vysušena. Vodný filtrát byl převeden do děličky, kde byl extrahován $4 \times 10\text{ ml CHCl}_3$. Ze spojených, vysušených (Na_2SO_4) a přefiltrovaných organických extraktů byly na RVO odpařeny přebytečné těkavé látky.

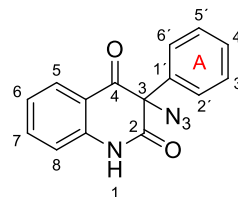
3-Azido-3-fenylchinolin-2,4-dion (6a)

Světle okrová pevná látka: výtěžek 97 %, $t_f = 160\text{--}166\text{ }^\circ\text{C}$

$R_f = 0,18$ (40/1 $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$), $R_f = 0,17$ (19/1 $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$)

IČ spektrum (tableta KBr), cm^{-1} : 3707, 3243, 3065, 2924, 2495, 2105, 1706, 1686, 1484, 1256, 772, 611, 524.

^1H NMR spektrum (DMSO, 400 MHz), ppm: δ 7,08–7,21 (m, 3H, H-2A, H-6A, H-6); 7,38–7,47 (m, 4H, H-4A, H-3A, H-5A, H-8); 7,56–7,63 (m, 1H, H-7), 7,68–7,74 (dd, 1H, H-5); 11,44 (s, 1H, H-1).

**3-Azido-3-fenylbenzo[h]chinolin-2,4(1H,3H)-dion (6b)**

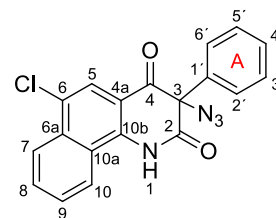
Žlutá pevná látka: výtěžek 96 %, $t_f = 165\text{--}168\text{ }^\circ\text{C}$

$R_f = 0,24$ (9/1 BE/EtOAc)

IČ spektrum (tableta KBr), cm^{-1} : 3351, 3242, 3134, 2218, 2113, 1703, 1673, 1473, 1371, 1262, 780, 731, 605, 511.

^1H NMR spektrum (DMSO, 400 MHz), ppm: δ 7,40–7,46 (m, 5H, H-2A, H-3A, H-4A, H-5A, H-6A); 7,75 (t, 1H, H-9); 7,83 (s, 1H, H-5); 7,87 (t, 1H, H-8); 8,18 (d, 1H, H-7); 8,71 (d, 1H, H-10); 11,68 (s, 1H, H-1).

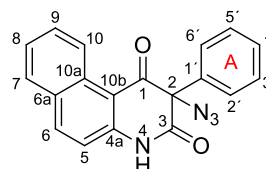
^{13}C NMR spektrum (DMSO, 101 MHz), ppm: δ 77,5 (C-3); 114,63 (C-4a); 121,54 (C-5); 122,99 (C-10a); 124,46 (C-10); 124,59 (C-7); 125,26 (C-2A, C-6A); 128,02 (C-9); 129,68 (C-3A, C-5A); 131,40 (C-8); 132,85 (C-1A); 133,06 (C-6a); 138,76 (C-10b); 169,24 (C-2); 188,51 (C-4).

**2-Azido-2-fenylbenzo[f]chinolin-1,3(2H,4H)-dion (6c)**

Bíložlutá pevná látka: výtěžek 95 %, $t_f = 163\text{--}169\text{ }^\circ\text{C}$

$R_f = 0,22$ (5/3 PE/EtOAc)

IČ spektrum (tableta KBr), cm^{-1} : 3205, 2957, 2112, 1713, 1675, 1584, 1000, 973, 779, 624, 562, 533.



^1H NMR spektrum (DMSO, 400 MHz), ppm: δ 7,24 (d, 1H, H-5); 7,41 (m, 5H, H-4A, H-3A, H-5A, H-2A, H-6A); 7,48 (t, 1H, H-8); 7,65 (t, 1H, H-9); 7,90 (d, 1H, H-7); 8,14 (d, 1H, H-6); 8,90 (d, 1H, H-10); 11,63 (s, 1H, H-4).

5.7 Příprava *N*-(6-bromhexyl)chinolin-2,4-dionu 7a

Tmavě žlutá suspenze získaná 30 min mícháním 3-azidochinolindionu **6a** (1 mmol) s K_2CO_3 (3 mmol) v 10 ml DMF byla při laboratorní teplotě během 30 min přikapána do předem připraveného roztoku dibromhexanu (3 mmol) v 10 ml DMF. Po přidání několika prvních kapek, suspenze ihned změnila barvu na světle oranžovou. Po 24 h míchání při laboratorní teplotě byla sytě žlutá reakční směs nalita do 200 ml ledové tříště, kde do okamžiku rozpuštění veškerého ledu nedošlo k vyloučení žádného filtrovatelného pevného podílu, proto byl získaný vodný roztok extrahován 5×10 ml CHCl_3 . Z vysušeného (Na_2SO_4) a přefiltrovaného organického extraktu byly na RVO odpařeny přebytečné těkavé látky.

3-Azido-1-(6-bromhexyl)-3-fenylchinolin-2,4(1*H*,3*H*)-dion (7a)

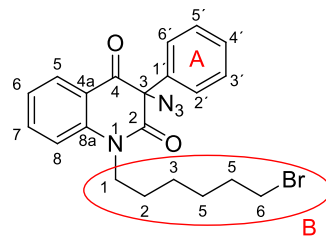
Nažloutlá pevná látka: výtěžek 68 %, $t_f = 200\text{--}206^\circ\text{C}$

$R_f = 0,5$ (5/3 PE/EtOH), $R_f = 0,18$ (5/1 PE/EtOH)

IČ spektrum (tableta KBr), cm^{-1} : 2937, 2868, 2113, 1712, 1675, 1601, 1488, 1372, 1247, 879, 763, 697, 662.

^1H NMR spektrum (DMSO, 400 MHz), ppm: δ 1,39–1,47 (m, 2H, H-4B, H-3B); 1,66 (m, 1H, H-2B); 1,78–1,85 (m, 1H, H-5B); 3,53 (t, 1H, H-6B); 3,93–4,00 (m, 1H, H-1B); 4,11–4,18 (m, 1H, H-1B); 7,18 (t, 1H, H-6); 7,26 (dd, 2H, H-2A, H-6A); 7,35 (d, 1H, H-6); 7,45 (m, 3H, H-3A, H-4A, H-5A); 7,64–7,68 (m, 1H, H-7); 7,79 (d, 1H, H-5).

^{13}C NMR spektrum (DMSO, 101 MHz), ppm: δ 25,3 (C-3B); 26,2 (C-2B); 27,2 (C-4B); 32,1 (C-5B); 34,9 (C-6B); 43,0 (C-1B); 78,0 (C-3); 115,9 (C-8); 120,7 (C-4A); 123,4 (C-6); 126,6 (C-2A, C-6A); 127,6 (C-5); 129,6 (C-3A, C-5A); 130,0 (C-4A); 132,95 (C-1B), 136,5 (C-7); 140,9 (C-8a), 167,2 (C-2); 188,7 (C-4).



5.8 Připojování DTP k (bromhexyl)chinolindionu 7a

K bezbarvému roztoku DTP (0,2 mmol; 0,8 ekviv,) s KOH (1,1 mmol; 4,6 ekviv,) ve 20 ml DMF, míchanému 15 minut při laboratorní teplotě, byl během 30 minut po částech přidáván chinolindion **7a** (0,24 mmol) v 15 ml DMF. Suspenze ihned změnila barvu na světle hnědou. Po 2 h míchání při laboratorní teplotě byla reakční směs odpařena na RVO, poté nalita do 50 ml ledové tříště, kde do okamžiku rozpuštění veškerého ledu nedošlo k vyloučení žádného filtrovatelného pevného podílu, proto byla získaná žlutá vodná emulze extrahována 4×10 ml DCM. Z vysušeného (Na_2SO_4) a přefiltrovaného organického extraktu byly na RVO odpařeny přebytečné těkavé látky.

ZÁVĚR

Závěrem lze konstatovat, že tato bakalářská práce si kladla za cíl navrhnout, syntetizovat a charakterizovat novou skupinu polymerních materiálů s potenciálním využitím v memristivních součástkách. Snahou bylo propojení osvědčené DTP jednotky s dusíkatými heterocyklickými chromofory, konkrétně s deriváty chinolindionů a benzochinolinonů, propojených alifatickým linkerem. K dosažení cílové syntézy monomerů byly navrženy dvě odlišné strategie přípravy.

Syntetická dráha A vycházela z přípravy výchozích látek **1b** a **1c** dvoustupňovou termální kondenzací naftylaminů s diethylmalonátem, která v obou případech proběhla ochotně. Následně na to byly u získaných hydroxybenzochinolinonů provedeny pokusy o ochránění hydroxylové skupiny. U produktů získaných acetylací jsme narazili na neočekávané problémy s jejich rozpustností, což znemožnilo jejich plnou NMR charakterizaci. Nicméně velmi omezená rozpustnost izolátů byla pro GC/MS analýzu dostatečná. V obou případech se jich výsledků potvrdilo, že se jedná o směs dvou látek. Z acetylce **1b** GC/MS naznačila přítomnost *O,N*-diacetylovaného derivátu a monoacetylovaného derivátu s nejasným místem acetylce. Podobně tak z acetylce **1c** GC/MS detekovala směs, kde jedna složka odpovídala *O,N*-diacetylovanému derivátu a druhá neodpovídala ani výchozí látce, ani monoacetylovanému derivátu. Z tohoto důvodu bylo přistoupeno k *N*-alkylacím 4-acetoxychinolinonu **2a** s dihalogenalkany, které rovněž nevedly k uspokojivým výsledkům, a to ani za různých reakčních podmínek.

Vzhledem k výše uvedeným komplikacím byla navržena alternativní **syntetická dráha B**, vycházející z reaktivity dusíkového atomu v poloze 1 pyridin-2,4-dionového uskupení. Tato strategie zahrnovala halogenaci (benzo)chinolinonů **1** na odpovídající halogenderiváty **5a-c**, jejich následnou konverzi na azidoderiváty **6a-c** a alkylaci. Syntéza 3-azido-3-fenylchinolin-2,4-dionu (**6a**) proběhla bez komplikací s uspokojivým výtěžkem dle dříve odzkoušených podmínek. Aplikace obdobného postupu na strukturně komplexnější analogy **5b** a **5c** vedla k izolaci odpovídajících azidoderivátů **6b** a **6c**, přičemž chlorace jednoho z meziproduktů **5b** vykazovala vedlejší elektrofilní substituci.

S ohledem na časové omezení se práce soustředila na dokončení syntézy alespoň jednoho cílového monomeru, konkrétně *N*-alkylovaného 3-azidochinolindionu **7a** s připojením DTP jednotky. Při optimalizaci *N*-alkylace azidoderivátu **6a** 1,6-dibromhexanem se jako účinná báze ukázal pouze K_2CO_3 . Alternativní podmínky pro

navázání DTP za bazických podmínek (KOH) vedly k tvorbě komplikované směsi. Přes opakovaný pokus za inertní atmosféry se nepodařilo získat čistý produkt pro jednoznačnou strukturní charakterizaci, ačkoliv dle předběžné ^1H NMR analýzy potvrzují navázání DTP heterocyklu na základě výskytu intenzivních signálů charakteristických pro DTP. Pro finální potvrzení struktury cílového monomeru je nutné provést další purifikační procesy a následné 2D NMR analýzy.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Ac	acetát
Boc	t-butyloxykarbonylová chránicí skupina
Bu	butyl
CDCl ₃	chloroform (deuterovaný)
COSY	Correlation Spectroscopy
dba	dibenzylidenaceton
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	dimethylformamid
DMSO-d ₆	deuterovaný dimethylsulfoxid
DTP	dithienopyrrol
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IČ	infračervená spektroskopie
MS	hmotnostní spektrometrie
NMR	Nukleární magnetická rezonance
PANI	polyanilin
PEDOT	poly(3,4-etylendioxythiofen)
PEN	polyethylenafthalát
PET	polyethylentereftalát
PDMS	polydimethylsiloxan
PPA	polyfosforečná kyselina
PPy	polypyrrol
Py	pyridin
THF	tetrahydrofuran
TLC	tenkovrstvá chromatografie

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- ¹ Chua, L., Sirakoulis, G. C., & Adamatzky, A. (2019). Handbook of memristor networks. In *Handbook of Memristor Networks*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-76375-0>
- ² Chua, L. (2014). If it's pinched it's a memristor. *Semiconductor Science and Technology*, 29(10). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/10/104001>
- ³ Hayes, B. (2011). The memristor. *American Scientist*, 99(2). <https://doi.org/10.1511/2011.89.106>
- ⁴ Strukov, D. B., Snider, G. S., Stewart, D. R., & Williams, R. S. (2008). The missing memristor found. *Nature*, 453(7191). <https://doi.org/10.1038/nature06932>
- ⁵ Devreese, J. T. (2003). Polarons. In *digital Encyclopedia of Applied Physics*. <https://doi.org/10.1002/3527600434.eap347>
- ⁶ Y. Pang, B. Gao, B. Lin, H. Qian, H. Wu, Memristors for Hardware Security Applications. *Adv. Electron. Mater.* 2019, 5, 1800872. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800872>
- ⁷ Yuan, Y., Li, Z., & Wang, Z. (2023). A realistic assessment of the prospect of silicon be replaced by other materials for IC applications. *Journal of Physics: Conference Series*, 2497(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2497/1/012014>
- ⁸ Foulger, S. H., Bandera, Y., Grant, B., Vilčáková, J., Sába, P., & Foulger, S. H. (2021). Exploiting multiple percolation in two-terminal memristor to achieve a multitude of resistive states. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(28). <https://doi.org/10.1039/d1tc00987g>
- ⁹ BIOLEK, D., BIOLEK, Z. and BIOLKOVÁ, V., 2009. Memristor a jeho místo v teorii obvodů. *Slaboproudý obzor*, roč. 65, pp.P1-P16.
- ¹⁰ Kumar, A., Das, M., & Mukherjee, S. (2018). Oxide Based Memristors: Fabrication, Mechanism, and Application. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.10384-4>
- ¹¹ Yu, S., Zhang, H., Zhang, J., & Li, Z. (2019). Effects of pH on high-performance ZnO resistive humidity sensors using one-step synthesis. *Sensors (Switzerland)*, 19(23). <https://doi.org/10.3390/s19235267>
- ¹² Minhas, B., Dino, S., Zuo, Y., Qian, H., & Zhao, X. (2021). Improvement of corrosion resistance of tio2 layers in strong acidic solutions by anodizing and thermal oxidation treatment. *Materials*, 14(5). <https://doi.org/10.3390/ma14051188>
- ¹³ Li, B., Gao, R., Guo, H., & Fan, C. (2021). High temperature oxidation behaviors of bao/tio2 binary oxide-enhanced nial-based composites. *Materials*, 14(21). <https://doi.org/10.3390/ma14216510>
- ¹⁴ Ahmadi, M. T., Arashloo, B. A., & Nguyen, T. K. (2021). Analytical modeling of graphene oxide based memristor. *Ain Shams Engineering Journal*, 12(2). <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.08.026>
- ¹⁵ Lee, S. Y., Ryu, J. J., Seo, H. K., Sohn, H., Kim, G. H., & Yang, M. K. (2024). Ag-dispersive chalcogenide media for readily activated electronic memristor. *Applied Surface Science*, 644. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158747>
- ¹⁶ Zhao, M., Li, R., & Xue, J. (2020). Atomic bridge memristor based on silver and two-dimensional GeSe. *AIP Advances*, 10(4). <https://doi.org/10.1063/5.0002082>
- ¹⁷ Du, J., Sun, B., Yang, C., Cao, Z., Zhou, G., Wang, H., & Chen, Y. (2025). Ferroelectric memristor and its neuromorphic computing applications. *Materials Today Physics*, 50, 101607. <https://doi.org/10.1016/J.MTPHYS.2024.101607>
- ¹⁸ Moreira, J., Vale, A. C., & Alves, N. M. (2021). Spin-coated freestanding films for biomedical applications. In *Journal of Materials Chemistry B* (Vol. 9, Issue 18). <https://doi.org/10.1039/d1tb00233c>

- ¹⁹ Panthi, Y. R., Pflieger, J., Výprachtický, D., Pandey, A., Thottappali, M. A., Šeděnková, I., Konefał, M., & Foulger, S. H. (2023). Rewritable resistive memory effect in poly[N-(3-(9H-carbazol-9-yl)propyl)-methacrylamide] memristor. *Journal of Materials Chemistry C*, 11(48). <https://doi.org/10.1039/d3tc03394e>
- ²⁰ Pandey, A., Chernyshev, A., Panthi, Y. R., Zedník, J., Šturcová, A., Konefał, M., Kočková, O., Foulger, S. H., Vohlídal, J., & Pflieger, J. (2024). Synapse-Mimicking Memristors Based on 3,6-Di(tpy)-9-Phenylcarbazole Unimer and Its Copolymer with Cobalt(II) Ions. *Polymers*, 16(4). <https://doi.org/10.3390/polym16040542>
- ²¹ Panthi, Yadu Ram, Ambika Pandey, Adriana Šturcová, Drahomír Výprachtický, Stephen H. Foulger a Jiří Pflieger. Emulating synaptic plasticity with a poly[N-(3-(9H-carbazol-9-yl)propyl) methacrylamide] memristor. *Materials Advances*. 2024, 2024-08-12, 5(16), 6388-6398. ISSN 2633-5409. doi:10.1039/D4MA00399C
- ²² Foulger, S. H., Bandera, Y., Grant, B., & Pflieger, J. (2023). Random Number Generation with a Hybrid Conjugated Polymer Memristor. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 70(2). <https://doi.org/10.1109/TED.2022.3228973>
- ²³ Angela, V. M., Harshini, D., Anjali, A., Imran, P. M., Bhuvanesh, N. S. P., & Nagarajan, S. (2023). Enhancing the Resistive Switching Behavior of WORM Memory Devices Using D- π -A Based Ester-Flanked Quinolines*. *Chemistry - A European Journal*, 29(8). <https://doi.org/10.1002/chem.202202569>
- ²⁴ Tu, C. H., Lai, Y. S., & Kwong, D. L. (2006). Memory effect in the current - Voltage characteristic of 8-hydroquinoline aluminum salt films. *IEEE Electron Device Letters*, 27(5). <https://doi.org/10.1109/LED.2006.872915>
- ²⁵ ČERNÝ, František. *Chemická technologie polymerů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1982
- ²⁶ Prucker, O., & Rühe, J. (1998). Mechanism of radical chain polymerizations initiated by azo compounds covalently bound to the surface of spherical particles. *Macromolecules*, 31(3). <https://doi.org/10.1021/ma970661p>
- ²⁷ Sterby, Mia. "Electrochemical Characterizations of Conducting Redox Polymers: Electron Transport in PEDOT/Quinone Systems." PhD diss., Acta Universitatis Upsaliensis, 2019.
- ²⁸ PUD, A.A., S.P. ROGALSKY, G.S. SHAPOVAL a A.A. KORZHENKO. The polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite. *Synthetic Metals* [online]. 1999, 99(2), 175-179. ISSN 03796779. doi:10.1016/S0379-6779(98)01478-7
- ²⁹ Lang, M., Hirner, S., Wiesbrock, F., & Fuchs, P. (2022). A Review on Modeling Cure Kinetics and Mechanisms of Photopolymerization. *Polymers*, 14(10). <https://doi.org/10.3390/polym14102074>
- ³⁰ Cabala, R., Meister, V., & Potje-Kamloth, K. (1997). Effect of competitive doping on sensing properties of polypyrrole. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, 93(1). <https://doi.org/10.1039/a604780g>
- ³¹ Fomo, G., Waryo, T., Feleni, U., Baker, P., & Iwuoha, E. (2019). Electrochemical Polymerization - Functional Polymers. In *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*.
- ³² XU, Jiaming, Ziwang LUO, Long CHEN, Xuhui ZHOU, Haozhe ZHANG, Yuanjin ZHENG a Lei WEI. Recent advances in flexible memristors for advanced computing and sensing. *Materials Horizons* [online]. 2024, 2024-08-28, 11(17), 4015-4036. ISSN 2051-6347. Dostupné z: doi:10.1039/D4MH00291A
- ³³ Pielichowski, K., Njuguna, J., & Majka, T. M. (2022). Thermal Degradation of Polymeric Materials, Second Edition. In *Thermal Degradation of Polymeric Materials, Second Edition*. <https://doi.org/10.1016/C2019-0-04932-1>
- ³⁴ G. W. Ehrenstein, R. P. T. (2001). Polymeric materials: structure, properties, applications. In *Hanser Verlag*.
- ³⁵ Functional 4H-Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole Derivatives in Base- Dopable Conjugated Polymers and Oligomers. *Macromolecules* [online]. 2020, 53(15), 6649–6655.
- ³⁶ Förtsch, S., Vogt, A., & Bäuerle, P. (2017). New methods for the synthesis of 4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 30(9). <https://doi.org/10.1002/poc.3743>

- ³⁷ Zhou, J., Yin, X., Dong, Z., Ali, A., Song, Z., Shrestha, N., Bista, S. S., Bao, Q., Ellingson, R. J., Yan, Y., & Tang, W. (2019). Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole Cored p-Type Semiconductors Enabling 20 % Efficiency Dopant-Free Perovskite Solar Cells. *Angewandte Chemie - International Edition*, 58(39). <https://doi.org/10.1002/anie.201905624>
- ³⁸ Zanirato, P., Spagnolo, P., & Zanardi, G. (1983). Thermal decomposition of o-azidobithienyls. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. <https://doi.org/10.1039/p19830002551>
- ³⁹ Berlin, A., Pagani, G., Zotti, G., & Schiavon, G. (1992). Electrochemical polymerization of 1 H ,7 H -pyrrolo[2',3':4,5]-thieno[3,2- b]pyrrole and 4 H -dithieno[3,2- b ;2',3'- d]pyrrole . *Die Makromolekulare Chemie*, 193(2). <https://doi.org/10.1002/macp.1992.021930212>
- ⁴⁰ Vogt, A., Stümpges, F., Bajrami, J., Baumgarten, D., Millan, J., Mena-Osteritz, E., & Bäuerle, P. (2023). Tunable Regioselectivity in C–H-Activated Direct Arylation Reactions of Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrroles. *Chemistry - A European Journal*, 29(60). <https://doi.org/10.1002/chem.202301867>
- ⁴¹ Vogt, A., Schwer, F., Förtsch, S., Lorenz, C., Mena-Osteritz, E., Aubele, A., Kraus, T., & Bäuerle, P. (2021). Broadly Applicable Synthesis of Arylated Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrroles as Building Blocks for Organic Electronic Materials. *Chemistry - A European Journal*, 27(48). <https://doi.org/10.1002/chem.202101478>
- ⁴² Yin, X., Zhou, J., Song, Z., Dong, Z., Bao, Q., Shrestha, N., Bista, S. S., Ellingson, R. J., Yan, Y., & Tang, W. (2019). Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole-Cored Hole Transport Material Enabling Over 21% Efficiency Dopant-Free Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 29(38). <https://doi.org/10.1002/adfm.201904300>
- ⁴³ Ismail, M. M., & Abass, M. (2001). Chemistry of substituted quinolinones IV. Regioselective nucleophilic substitution of 1,3-dichlorobenzo[f]quinoline. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 18(4). <https://doi.org/10.1080/10406630108233821>
- ⁴⁴ RUFCHAH, Enayatollah Moradi a Hessamoddin YOUSEFI. Chemical Transformation of 4-Hydroxyquinoline-2(1H)-Onestosome New Simple Derivatives: Synthesis and Spectral Characterization. *INDIAN JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY* . 2024, 34(01) . ISSN 09711627. doi:10.59467/IJHC.2024.34.55
- ⁴⁵ Kumar, S., Bawa, S., & Gupta, H. (2010). Biological Activities of Quinoline Derivatives. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 9(14). <https://doi.org/10.2174/138955709791012247>
- ⁴⁶ Banerji, B., Killi, S. K., Katarkar, A., Chatterjee, S., Tangella, Y., Prodhan, C., & Chaudhuri, K. (2017). Neo-tanshinlactone D-ring modified novel analogues induce apoptosis in human breast cancer cell via DNA damage. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 25(1). <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.10.026>
- ⁴⁷ Mirsadeghi, F. A., Rufchahi, E. M., & Zarrabi, S. (2022). Spectral characterization and computational studies of some new synthesized 3-arylazo-4-hydroxybenzo[h]quinolin-2(1H)-one dyes. *Journal of Molecular Structure*, 1268. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133726>
- ⁴⁸ Moradi Rufchahi, E. O., & Pourbabaea, M. (2016). Efficient synthesis of 4-hydroxybenzo[h]quinoline-2(1H)-one and some derivatives. *Journal of Chemical Research*, 40(5). <https://doi.org/10.3184/174751916X14599583786239>
- ⁴⁹ Kafka, S., Klásek, A., Polis, J., & Košmrlj, J. (2002). Syntheses of 3-aminoquinoline-2,4(1H,3H)-diones. *Heterocycles*, 57(9). <https://doi.org/10.3987/com-02-9522>
- ⁵⁰ Milićević, D., Kimmel, R., Gazvoda, M., Urankar, D., Kafka, S., & Košmrlj, J. (2018). Synthesis of bis(1,2,3-triazole) functionalized quinoline-2,4-diones †. *Molecules*, 23(9). <https://doi.org/10.3390/molecules23092310>
- ⁵¹ Stadlbauer, W., Laschober, R., Lutschouig, H., Schindler, G., & Kappe, T. (1992). Halogenation reactions in position 3 of quinoline-2,4-dione systems by electrophilic substitution and halogen exchange. *Monatshefte Für Chemie Chemical Monthly*, 123(6–7). <https://doi.org/10.1007/BF00816857>