

Syntéza polymerů s karbazolovými funkčními skupinami na bázi bithiofenového hlavního řetězce

Bc. Nela Slobodová

Diplomová práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Nela Slobodová
Osobní číslo:	T23291
Studijní program:	N0722A130001 Inženýrství polymerů
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Syntéza polymerů s karbazolovými funkčními skupinami na bázi bithiofenového hlavního řetězce

Zásady pro vypracování

- Vypracujte literární rešerši na téma syntézy monomerů obsahujících karbazolovou funkční skupinu, možnosti následné polymerace a přípravy vrstvených elektrických elementů vhodných pro studium memristivních vlastností.
- Navrhněte a otestujte vhodnou syntézu monomerů a polymerů.
- Připravte sérii polymerů s různou primární strukturou (délka alifatického řetězce mezi karbazolovou funkční skupinou a hlavním řetězcem).
- Připravené monomery a polymery charakterizujte (NMR, DSC), dosažené výsledky vhodně graficky zpracujte, diskutujte a vypracujte závěry.

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

Seznam doporučené literatury:

1. McFarlane, Tucker M.; Zdyrko, Bogdan; Bandera, Yuriy; Worley, Deanna; Klep, Oleksandr; Jurča, Marek; Tonkin, Chip; Foulger, Stephen H.; Vilčáková, Jarmila; Sáha, Petr; Pflieger, Jiří. Design rules for carbazole derivatized: N -alkyl methacrylate polymeric memristors. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, roč. 6, č. 10, s. 2533-2545. ISSN 2050-7526
2. Grant Benjamin; Bandera Yuriy; Foulger, Stephen H.; Vilčáková, Jarmila; Sáha, Petr; Pflieger Jiří: Boolean and elementary algebra with a roll-to-roll printed electrochemical memristor, *Advanced Materials Technologies*, 2022, 7, Article Number2101108, DOI:10.1002/admt.202101108
3. Foulger, Stephen H.; Bandera, Yuriy; Benjamin Grant; Vilčáková, Jarmila; Sáha, Petr: Exploiting multiple percolation in two-terminal memristor to achieve a multitude of resistive. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, vol. 9, pp.8975-8986, DOI10.1039/d1tc00987g

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Marek Jurča, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2025**
Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2025**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 3. března 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním diplomové práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení diplomové práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- na moji diplomovou 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 – diplomovou 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 diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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 diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....

podpis autora

ABSTRAKT

Cílem diplomové práce bylo syntetizovat monomery obsahující různou délku alifatického řetězce mezi karbazolovou a dithienopyrrolovou funkční skupinou, které vykazují memristivní chování. Byly vyzkoušeny dva druhy postupu přípravy monomerů. První postup byl již proveden týmem Dr. Foulgera a druhý postup byl upravený tak, aby bylo možné syntetizovat monomery s různými délkami řetězce mezi zmíněnými aromatickými skupinami. Připravené monomery byly následně polymerovány oxidační polymerací pomocí FeCl_3 a elektropolymerací na ITO substrát. Monomery i polymery byly poté charakterizovány metodami FTIR a UV-Vis, ze kterých byla vypočítána šířka zakázaného pásu (band gapu) a podle této šířky byly monomery klasifikovány jako izolanty a polymery jako polovodiče. Polymery byla poté charakterizovány pomocí cyklovoltametrického měření a byla vypočítána hodnota energie hladiny HOMO a LUMO. Polymer pC12DTP byl následně otestován pomocí pulzního měření a bylo pozorováno, že se chová jako memristor.

Klíčová slova: Memristor, DTP materiály, elektropolymerace, oxidační polymerace, FTIR, UV-Vis, band gap, pulzní měření.

ABSTRACT

The aim of the thesis was to synthesize monomers containing different lengths of aliphatic chain between carbazole and dithienopyrrole functional group, which exhibit memristive behaviour. Two types of monomer preparation procedure were tried. The first procedure had already been carried out by Dr. Foulger's team and the second procedure was modified to synthesize monomers with different chain lengths between the aforementioned aromatic groups. The prepared monomers were then polymerized by oxidative polymerization with FeCl_3 and electropolymerization on an ITO substrate. The monomers and polymers were then characterized by FTIR and UV-Vis methods, from which the width of the forbidden band (band gap) was calculated and according to this width the monomers were classified as insulators and the polymers as semiconductors. The polymers were then characterized using cyclic voltammetric measurements and the HOMO and LUMO energy level was calculated. The pC12DTP polymer was then tested using pulse measurements and was observed to behave like a memristor.

Keywords: Memristor, DTP materials, electropolymerization, oxidative polymerization, FTIR, UV-Vis, band gap, pulse measurement.

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu Ing. Markovi Jurčovi, Ph.D. za konzultace, optimismus a podporu během psaní této práce. Dále bych ráda poděkovala prof. Ing. Jarmile Vilčákové, Ph.D. a Ing. Anitě Eckstein, Ph.D. za cenné rady a skvělou atmosféru. Nesmím také zapomenout na svého přítele, přátele a rodinu, kteří byli mou oporou během celého studia, vám všem také patří velké Díky.

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 MEMRISTORY.....	13
1.1 VLASTNOSTI.....	14
1.1.1 Potenciace a deprese.....	14
1.1.2 Memristance	14
1.1.3 Hysterezní smyčka	14
1.2 OBECNÉ VYUŽITÍ	15
1.3 DĚLENÍ.....	15
1.3.1 Volatilní a nevolatilní memristory	16
1.4 ORGANICKÉ (POLYMERNÍ) A ANORGANICKÉ MEMRISTORY	17
1.4.1 Organické (polymerní) memristory.....	17
1.4.2 Anorganické memristory	18
2 PŘÍPRAVA MONOMERU A POLYMERU	20
2.1 SYNTÉZA MONOMERU.....	20
2.1.1 Gabrielova syntéza	20
2.1.2 Hydrazinolýza	20
2.1.3 Nukleofilní substituce SN2	20
2.1.4 Buchwald-Hartwigova aminace	21
2.2 PŘÍPRAVA POLYMERU.....	22
2.2.1 Oxidační polymerace.....	22
2.2.2 Elektropolymerace.....	23
3 VRSTVENÉ MATERIÁLY.....	24
3.1 HOMO A LUMO HLADINY	24
3.2 PŘÍPRAVA.....	25
3.2.1 Spin-coating.....	25
3.2.2 Dip-coating.....	25
4 CHARAKTERIZAČNÍ METODY	27
4.1 NUKLEÁRNÍ MAGNETICKÁ REZONANCE (NMR)	27
4.2 CYKlická VOLTAMETRIE.....	28
4.3 FTIR	29
4.4 UV-VIS.....	30
4.5 PULZNÍ MĚŘENÍ	30
II PRAKTICKÁ ČÁST	31
5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A PŘÍSTROJE	32
6 SYNTÉZA MONOMERŮ	33

6.1	PŮVODNÍ SYNTÉZA	33
6.1.1	9-(6-Azidohexyl)-9H-karbazol (1)	33
6.1.2	6-(9H-Karbazol-9-yl)hexan-1-amin (2)	33
6.1.3	4-(6-(9H-Carbazol-9-yl)hexyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d] pyrrole (C6DPT).	34
6.2	NOVÝ POSTUP SYNTÉZY.....	34
6.2.1	Obecná syntéza 2-(X-Bromoalkyl) isoindoline-1,3-dione	35
6.2.2	Obecná syntéza 2-(X-(9H-Carbazol-9-yl) alkyl) isoindoline-1,3-dione	37
6.2.3	Obecný postup syntézy X-(9H-Carbazol-9-yl) alkyl-1-aminu.....	39
6.2.4	Obecná syntéza monomerů	41
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	44
7.1	ELEKTROPOLYMERACE.....	44
7.2	OXIDAČNÍ POLYMERACE.....	45
7.3	CHARAKTERIZAČNÍ METODY	46
7.3.1	FTIR	46
7.3.2	UV-VIS	47
7.3.3	Cyklická voltametrie	50
7.3.4	Pulzní měření.....	53
	ZÁVĚR.....	58
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	59
	SEZNAM OBRÁZKŮ	64
	SEZNAM TABULEK.....	66
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	67

ÚVOD

Existují tři základní prvky elektrického obvodu, a to kondenzátor, který vynalezl Ewald Georg von Kleist v roce 1745, rezistor, který vynalezl Georg Simon Ohm v roce 1827, a cívku, kterou vynalezl Michael Faraday v roce 1831. V roce 1971 Leon Chua představil čtvrtý základní obvodový prvek, který pojmenoval jako memristor (memory + resistor), protože vykazoval hysterezní vlastnost paměti a zároveň vlastnosti rezistoru[1]. Pro zkoumání memristivního chování byla použita řada materiálů, jako jsou oxidy kovů, chalkogenid, křemík, perovskit (ABX_3), a organické (polymerní) látky [2].

π -Konjugované polymery mají zásadní význam v energetice a jejich aplikace se rozšiřují na flexibilní elektronická zařízení a senzory, což z nich činí základní materiály pro moderní technologie [3]. π - konjugované polymery vykazují výjimečný potenciál díky svému rozšířenému π -elektronovému systému, který podporuje delokalizaci elektronů. Tato vlastnost zvyšuje jejich vhodnost pro pokročilé elektronické aplikace. Značný zájem vzbudily zejména organické π -konjugované materiály obsahující dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrol (DTP) [4]. Deriváty na bázi DTP vykazují rozšířený konjugací systém a silnou schopnost donace elektronů, což je dáno jejich strukturou jádra thiofen-pyrrol-thiofen. N- substituované deriváty DTP prokázaly vynikající potenciál v organické elektronice a nabízejí slibné možnosti pro budoucí inovace v optoelektronických a energetických technologiích [5]. Polymery na bázi DTP byly použity v memristorech, což je třída pokročilých elektronických součástek, které jsou schopny zachovat svůj odporový stav i po přerušení napájení [6].

Cílem diplomové práce bylo syntetizovat karbazolové monomery polymerů s memristivními vlastnostmi, jejich následná polymerace a charakterizace.

I**TEORETICKÁ ČÁST**

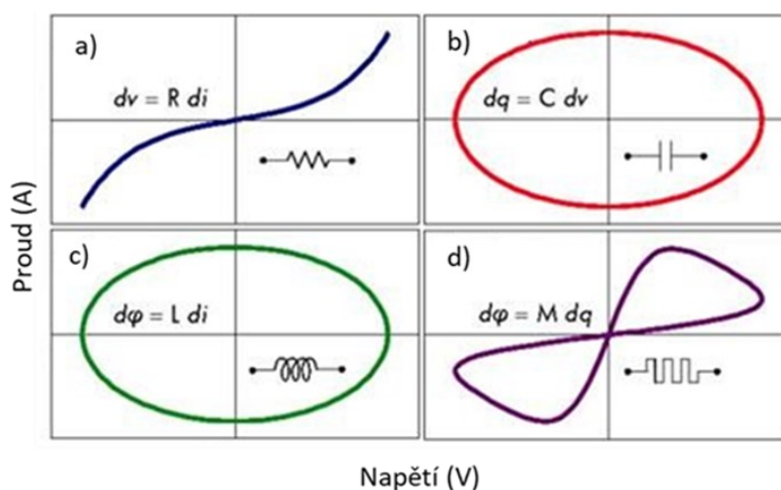
1 MEMRISTORY

Pojem memristor, rezistor s pamětí, jako čtvrtý základní prvek (vedle rezistoru, cívky a kondenzátoru, viz obr. 1) elektrického obvodu, představil Leon Chua v roce 1971 [7, 8]. Definoval, že memristor je dvoukoncové zařízení, které popisuje nelineární vztah mezi magnetickým tokem a elektrickým nábojem a jeho odpor se mění v závislosti na množství náboje, který zařízením protéká. Takový vztah je matematicky popsán jako:

$$d\varphi = M dQ \quad (1)$$

Kde φ znázorňuje magnetický tok, M memristanci a Q elektrický náboj [9].

Leon Chua dále rozšířil definici memristoru na jakékoli dvoukoncové zařízení, které vykazuje sevřenou hysterezní smyčku v závislosti proudu na napětí, je-li řízeno jakýmkoli dvoupólovým periodickým průběhem napětí nebo proudu, a to pro jakékoli počáteční podmínky [9].



Obrázek 1: Voltampérové charakteristiky: a) nelineárního rezistoru, b) kondenzátoru, c) cívky, d) memristoru, převzato z: [10].

1.1 Vlastnosti

Memristor se funkčně chová jako synapse. Zajímavé vlastnosti tohoto zařízení, jako jsou flexibilita, extrémní přizpůsobivost a schopnost zapamatovat si poslední stav odporu, z něj činí vhodné zařízení pro nápodobu biologických synapsí [11].

1.1.1 Potenciace a deprese

Potenciace a deprese jsou dva základní procesy, které probíhají v synapsích a jsou základem složitějších pravidel učení. Během potenciace se vodivost synapse zvyšuje a během deprese se snižuje. Změny způsobené během potenciace nebo deprese mohou mít také různou proměnlivost: mohou přetrvávat a být dlouhodobé (dlouhodobá potenciace a deprese) nebo jejich účinky mohou v průběhu času odeznít a považovat se za krátkodobé (krátkodobá potenciace a deprese) [12].

1.1.2 Memristance

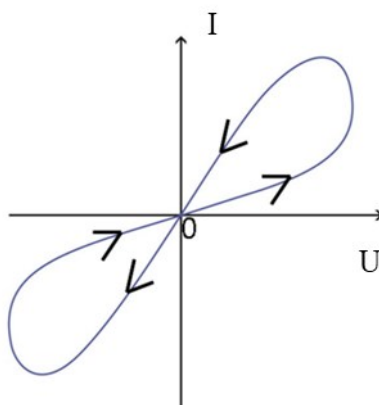
Memristance $M(Q)$ v (2) je rovna poměru napětí k proudu, který je také znám jako odpor v lineárním případě. Proto má memristance stejnou jednotku (Ohm) jako odpor, a $M(Q)$ je odpor řízený nábojem. Memristanci lze matematicky zapsat jako:

$$M(Q) = \frac{U}{I} \quad (2)$$

Kde $M(Q)$ znázorňuje memristanci [Ω], U napětí [V] a I proud [A] [13].

1.1.3 Hysterezní smyčka

Charakteristickým chováním memristoru je sevřená smyčka závislosti proudu na napětí [14]. Smyčka hystereze proudu na napětí propůjčuje memristoru vnitřní paměťové schopnosti, což vede k domněnce, že by mohly být použity jako stavební prvek v neuronových (fungujících jako mozek) počítačových systémech [15].



Obrázek 2: Charakteristická sevřená smyčka memristoru, převzato z: [9].

Z obr. 2 lze vidět, že pokud je memristor v určitém okamžiku v rovnovážném stavu, tj. $U = I = 0$, memristor neztrácí hodnoty magnetického toku a elektrického náboje, ale naopak se původní hodnoty nemění. To by memristoru umožnilo zapamatovat si svůj poslední stav, když dojde k odpojení od zdroje napájení [9].

1.2 Obecné využití

Memristory se postupně používají ve více oblastech jako např. pro aplikace s vysokou paměťovou hustotou, bioelektroniku nebo biologicky inspirované aplikace, pro ukládání a zpracování velkých objemů dat nebo rozpoznávání a zpracování obrazu [16],[17].

Memristory lze také použít k nápodobě neuronů. Pokud jsou jak neurony, tak synapse vyrobeny z memristorů, lze zajistit neuromorfní strukturu s vysokou hustotou a propojením, jakou má lidský mozek [11].

1.3 Dělení

Memristory lze rozdělit na dva typy podle zachování paměti: volatilní memristory, jejichž paměť zaniká při odpojení od vnějšího napětí, a nevolatilní memristory, jejichž paměť se zachovává i přes to, že je odpojen od vnějšího napětí [8].

1.3.1 Volatilní a nevolatilní memristory

Elektronické paměti lze rozdělit na dvě skupiny: volatilní a nevolatilní. Volatilní paměti zahrnují statickou paměť s náhodným přístupem (Static random acces memory – SRAM) a dynamickou paměť s náhodným přístupem (Dynamic RAM – DRAM), které ztrácejí uložená data, když je vypnuto elektrické napájení. Nevolatilní paměti však mají lepší schopnost uchovávat data i po odpojení napájení. Existuje především několik typů nevolatilních pamětí, kterými jsou odporová paměť s náhodným přístupem (Resistive RAM– RRAM), ferroelektrická paměť s náhodným přístupem (ferroelectric RAM – FeRAM), magnetická paměť s náhodným přístupem (Magnetic RAM – MRAM), paměť s náhodným přístupem s fázovou změnou a flash paměť [18].

Volatilní memristory se po odstranění vnějšího napětí samovolně vrátí ze stavu nízkého odporu zpět do stavu vysokého odporu v řádu milisekund až nanosekund. Taková dynamika změny vodivosti úzce souvisí s migrací iontů, tepelnými efekty a elektronickými efekty, které by mohly být změněny amplitudou vnějšího napětí, šířkou pulzu, okolní teplotou atd. U nevolatilních memristorů lze po odstranění vnějšího napětí udržet, jak stav vysokého odporu, tak stav nízkého odporu [19].

Memristory s nevolatilními vlastnostmi nacházejí uplatnění jako nové nevolatilní paměti pro dlouhodobé trvalé ukládání a umělé elektrické synapse pro konstrukci neuromorfních výpočetních systémů [20].

1.4 Organické (polymerní) a anorganické memristory

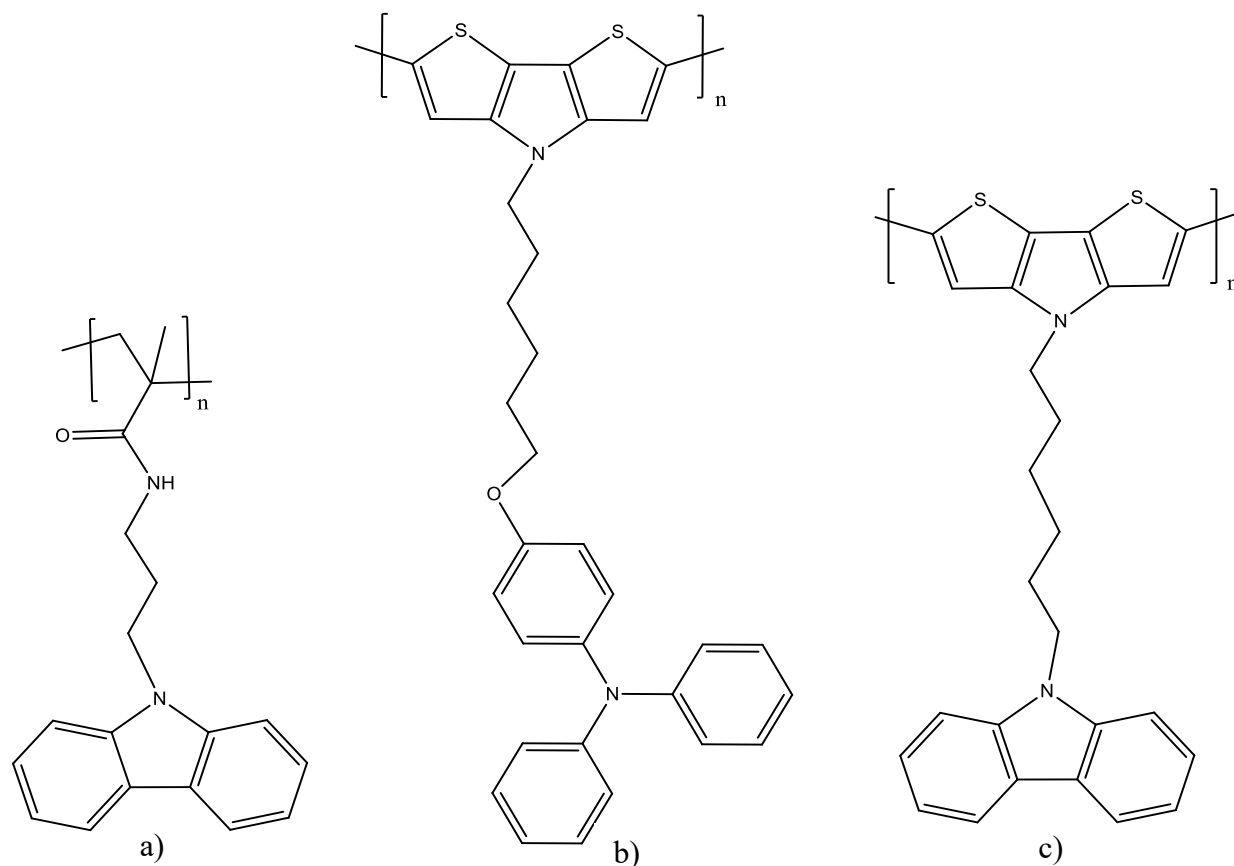
Pro zkoumání memristivního chování byla použita řada materiálů, jako jsou oxidy kovů, chalkogenid, křemík, perovskit (ABX_3), a organické (polymerní) látky [2].

1.4.1 Organické (polymerní) memristory

Organické polymerní memristory se díky svým vlastnostem podobným synapsím stále častěji používají k jejich nápodobě. Přestože polymerní memristory prokázaly obrovský potenciál v oblasti ukládání informací s vysokou hustotou a neuromorfních operacích, jejich nízká spolehlivost a výtěžnost zůstávají hlavními překážkami jejich přímého praktického využití. Řada studií naznačuje, že zlepšení účinnosti často závisí na morfologii (sekundární a terciální struktuře). Zvýšením stupně π - π interakcí a krystalinity mezi polymerními řetězci lze dosáhnout lepší pravidelné uspořádanosti segmentů, což podporuje transport náboje a zvyšuje celkovou výkonnost polymerních memristorů [21].

Poly(N-vinylkarbazol) (PVCa), polymer objevený již ve třicátých letech minulého století, hrál důležitou roli v organické elektronice díky fotocitlivosti a vlastnostem přenosu náboje karbazolové skupiny. Později PVCa a další polymery obsahující karbazolové jednotky prokázaly hysterezní chování vhodné pro volatilní nebo nevolatilní memristory [22]. Ve studiích Dr. Foulgera a jeho týmu [22–24] byla syntetizována řada polymerů obsahující karbazolovou funkční skupinu s hlavním řetězcem na bázi metakrylátu (poly-N-(3-(9H-karbazol-9-yl)propyl)methakrylamid – PCaPMA – obr. 3a, dithienopyrrolu (DTP, dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrol: (poly-4-((6-(4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrol-4-yl)hexyl)oxy)-N,N-diphenylanilin – pTPADTP – obr. 3b) a také polymery s dithienopyrrolovou i karbazolovou funkční skupinou (poly-(4-(6-(9H-Carbazol-9-yl)hexyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d] pyrrole – C6DPT – obr. 3c) a bylo zkoumáno jejich memristivní chování a aplikace.

Polymery na bázi DTP (dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrol) jsou široce využívány v různých aplikacích, včetně skladování energie, fotovoltaiky, tenkých filmových tranzistorů a biosenzorů. Struktura DTP, která je bohatá na elektrony, zvyšuje konjugaci polymeru tím, že zvyšuje planaritu páteře polyDTP a tím se posílí překryv orbitalů a přenos náboje [23].



Obrázek 3: Ukázka již nasyntetizovaných struktur polymerů, u kterých bylo zkoumáno memristivní chování, a) PCaPMA, b) pTPADTP, c) pC6DTP, převzato z: [22–24].

1.4.2 Anorganické memristory

Nejčastěji studovanými materiály v oblasti rezistivních spínacích pamětí jsou oxidy kovů, například TiO_2 , SrTiO_3 a $\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}/\text{TaO}_{2-x}$ [25]. První významnou experimentální realizaci anorganického memristoru provedly v laboratořích společnosti Hewlett Packards v roce 2008 na základě struktury: kov/oxid/kov. Uváděná oxidová vrstva, konkrétně anorganický materiál TiO_2 , vykazovala sevřenou hysterezní smyčku, která je typická pro memristor. V anorganické oxidované (dopované) formě je TiO_2 elektrickým izolantem s vysokým odporem vůči jakémukoli přítomnému toku elektrického proudu. Vyrobením redukované (dedopované) tenké vrstvy TiO_2 (ochuzena o atomy kyslíku), označované jako TiO_{2-x} , se v krystalové mřížce objevují kyslíkové kladně nabitě „díry“, které snižují odpor materiálu a dokáží se pohybovat ve směru proudu působením elektrického pole. TiO_2 a TiO_{2-x} vrstva je poté uzavřena mezi dvě platínové elektrody ($\text{Pt}/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ struktura), mezi kterými protéká proud. Po odstranění přiloženého napětí se kyslíkové „díry“ TiO_2 již nepohybují a hranice mezi dopovanou a nedopovanou vrstvou se zastaví v nové poloze, kterou si memristor pamatuje libovolně dlouhou dobu. Při dalším přivedení napětí (záporného nebo

kladného) na zařízení se hranice začne znovu pohybovat z nové polohy ve směru protékajícího proudu [26–29].

V současné době jsou také studovány anorganické paměti na bázi CsPbI_3 , které lze díky jejich rychlé migraci iontů použít pro odporové spínací paměti a umělé synapse [30].

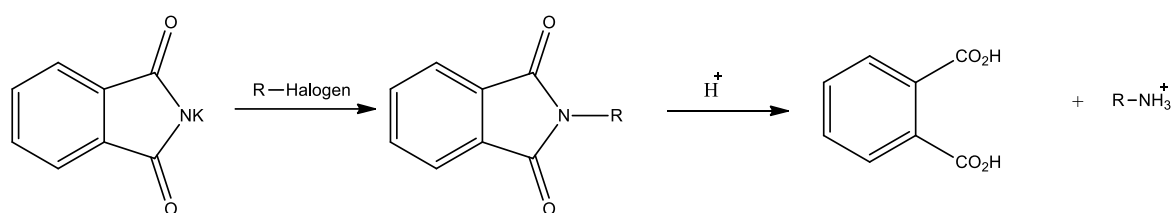
Krystalické anorganické látky jsou tepelně stabilní díky silným iontovým vazbám, avšak kvůli své tuhé struktuře mají nízkou mechanickou pružnost a jejich výroba je energeticky náročná [31].

2 PŘÍPRAVA MONOMERU A POLYMERU

2.1 Syntéza monomeru

2.1.1 Gabrielova syntéza

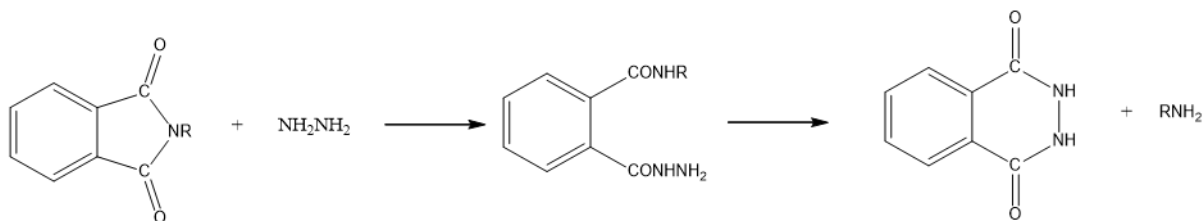
Gabrielova syntéza pro přeměnu halogenidů na primární aminy zahrnuje dva hlavní kroky: 1. syntézu N-substituovaných ftalimidů z halogenidů a 2. syntézu primárních aminů z N-substituovaných ftalimidů. Vznik primárního aminu z N-substituovaného ftalimidu zahrnuje buď hydrolýzu, ať už katalyzovanou kyselinou nebo zásadou, nebo hydrazinolýzu (použitím hydrazinu) [32].



Obrázek 4: Obecné schéma Gabrielovy syntézy, převzato z: [33].

2.1.2 Hydrazinolýza

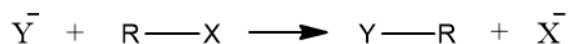
Reakce hydrazinu s ftalimidem nebo jeho N-substituovanými deriváty se používá při syntéze primárních aminů a tento postup je znám jako Ing-Manskeho postup [34].



Obrázek 5: Obecné schéma hydrazinolýzy, převzato z: [34].

2.1.3 Nukleofilní substituce SN2

Nukleofilní substituční reakce (SN2) představují jednu z nejpoužívanějších reakcí v organické chemii, a to jak v chemii, tak v biologii [35].

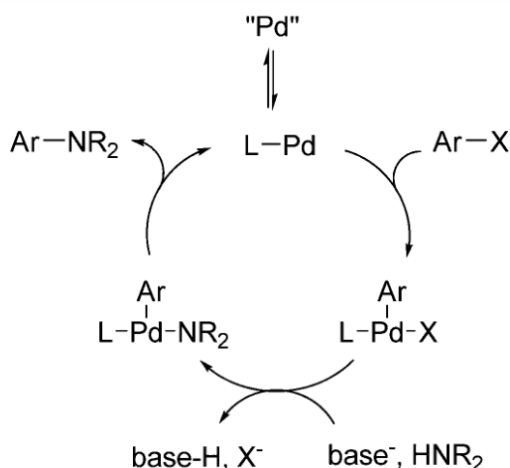


Obrázek 6: Obecné schéma nukleofilní substituce SN2, převzato z: [36].

Při této reakci dochází ke vzniku nové vazby a zároveň k zániku původní vazby v jednom reakčním kroku (obr. 6). Tyto reakce jsou zahájeny srážkou, kdy se atakující částice blíží z opačné strany k částici eliminované a dojde k překlopení zbývajících tří vazeb uhlíku. V momentě, kdy se částice Y přiblíží k molekule R–X, vzroste potenciální energie systému a zvýší se odpudivé síly. Následně se částice Y dostane do těsné blízkosti reagujícího uhlíku a dojde k interakci s jeho vazebnými elektrony, čímž dojde k zeslabení vazby R–X, vznikne nová vazba R–Y a částice X se začne oddalovat [36].

2.1.4 Buchwald-Hartwigova aminace

Pravidelný katalytický cyklus, který probíhá v Buchwaldově-Hartwigově reakci, zahrnuje tři klíčové kroky (viz obr. 7): oxidační adici, výměnu ligandů a redukční eliminaci, přičemž během výměny ligandů vznikají komplexy palladia a aminů [37].



Obrázek 7: Katalytický cyklus v Buchwald-Hartwigově aminaci, převzato z: [38].

Komplex Pd(0)-ligand (L-Pd) podléhá v prvním kroku reakce oxidační adici s arylovým elektrofilem (příjemce elektronového páru), což je společné pro většinu palladiem katalyzovaných reakčních mechanismů. V dalším kroku je aminový nukleofil koordinován s kovem a deprotonován bází. Katalytický cyklus se uzavírá redukční eliminací, čímž se získá finální arylovaný aminový produkt za současné regenerace aktivního katalyzátoru [38].

Paladiem katalyzovaná aminace arylů, vinylů, heteroarylových halogenidů a pseudohalogenidů se rozrůstá a rychle se stává prostředkem při syntéze nových materiálů, heterocyklických látek a jejich systémů, léčiv a je považována za neocenitelný nástroj pro syntézu několika přírodních produktů, které vykazují různorodé biologické vlastnosti [39].

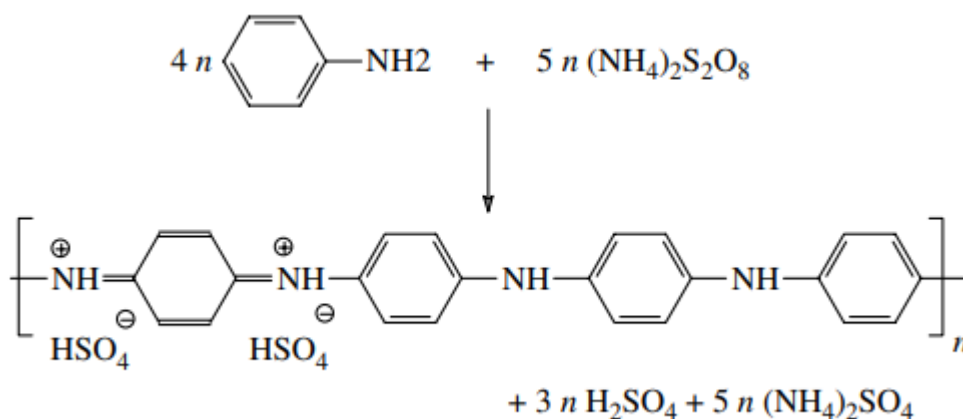
2.2 Příprava polymeru

Paul John Flory rozdělil polymerace do dvou kategorií: stupňovitá polymerace (polykondenzace a polyadice) a řetězová polymerace (radikálová, iontová) [40–42].

2.2.1 Oxidační polymerace

Mechanismus oxidační polymerace spočívá v odtrhnutí dvou atomů vodíku ze dvou jednotek monomerů za postupného vzniku oligomerů a následně polymeru, proto ji lze klasifikovat jako polykondenzaci. Monomery připravované oxidační polymerací jsou většinou aromatické sloučeniny jako např. anilin, pyrol nebo fenoly, protože mají výrazné elektronové donory, a tudíž tendenci k oxidaci [43]. Oxidace monomeru se dosahuje použitím anorganického oxidačního činidla (chlorid železitý nebo amonium peroxydisulfát), organického oxidačního činidla nebo přiloženého potenciálu (tj. elektrochemická oxidační polymerace) [44, 45]. Nevýhodou oxidační polymerace je, že mechanismus polymerace je v mnoha případech nejasný a selektivita spojení polymeru není snadno kontrolovatelná [43].

Polyanilin lze považovat za jeden z nejznámějších polymerů, které lze připravit pomocí chemické oxidační polymerace (obr. 8) [45].



Obrázek 8: Chemická oxidační polymerace anilinu, převzato z [46].

2.2.2 Elektropolymerace

Elektropolymerace je specifickým druhem oxidační polymerace, který využívá elektrochemické techniky k vytvoření souvislých polymerních filmů nebo struktur z rozptýlených monomerů nebo polymerů. Proces elektropolymerace lze přesně řídit, včetně parametrů, jako je reakční doba, potenciál nebo proudová hustota, a upravit tak vlastnosti a strukturu výsledného polymeru. To znamená, že tloušťku polymeru, pórovitost, velikost pórů, morfologii a chemické vlastnosti lze optimalizovat podle potřeby. Elektropolymerizací se obvykle získají rovnoměrné polymerní filmy nebo struktury, což pomáhá zajistit konzistentní vlastnosti v celém povrchu nebo struktuře připraveného materiálu. Ve srovnání s ostatními metodami přípravy je elektropolymerizace jednoduchý proces, který nevyžaduje nákladné vybavení ani složité postupy, což vede k relativně nízkým nákladům na přípravu [47].

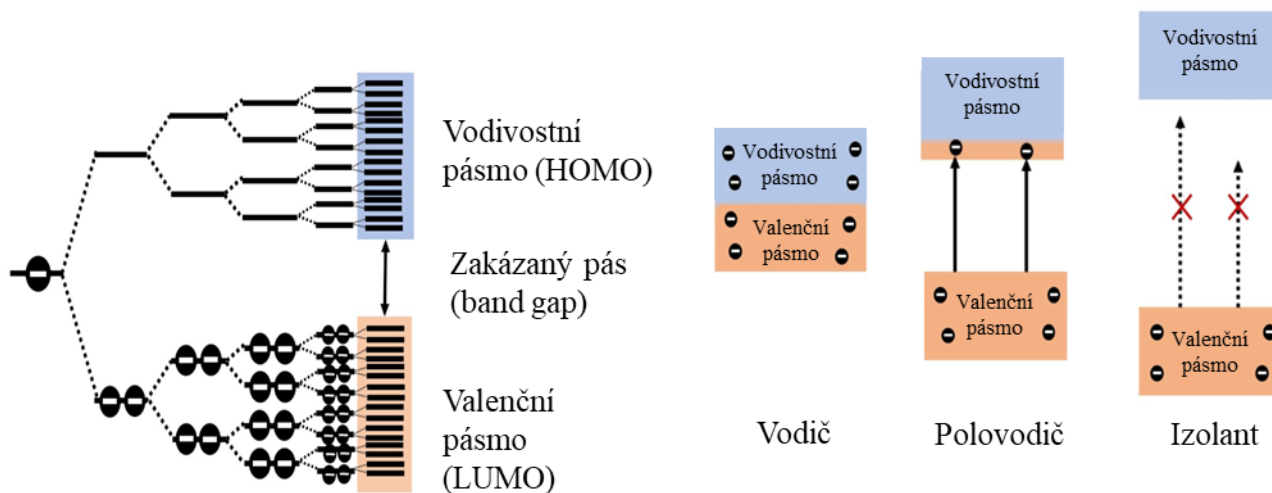
Při elektropolymeraci se monomer rozpuštěný ve vhodném rozpouštědle obsahujícím požadovanou aniontovou sůl oxiduje na povrchu elektrody působením anodického potenciálu (oxidace). Volba rozpouštědla a elektrolytu je velmi důležitá, protože jak rozpouštědlo, tak elektrolyt by měly být stabilní při oxidačním potenciálu monomeru a poskytovat iontově vodivé prostředí. Mohou se používat organická rozpouštědla, jako je acetonitril nebo propylen-karbonát [48].

3 VRSTVENÉ MATERIÁLY

Vrstvené materiály jsou středem zájmu stále rostoucího výzkumu vzhledem k rozmanitosti jejich potenciálních aplikací v široké škále oborů. Existuje nejméně 5000 materiálů, které jsou vrstvené, jako např. grafen nebo černý fosfor [49].

3.1 HOMO a LUMO hladiny

Důležitými parametry polovodičových materiálů jsou zakázaný pás (band gap) a poloha nejvyšších obsazených a nejnižších neobsazených pásů vůči vakuu. Tyto pásy se u anorganických polovodičů nazývají valenční a vodivostní pásmo (obr. 9). U organických polovodičů se pásy definující zakázaný pás často nazývají nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO) a nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO) [50].



Obrázek 9: Přejech elektronů z valenčního do vodivostního pásma, mezi kterými je band gap (zakázaný pás), jehož šířka se liší u vodičů, polovodičů a izolantů, převzato z: [52].

Po dodání energie materiálu může být elektron vybuzen z hladiny HOMO na hladinu a zanechat díru v HOMO. Aby vznikl fotoproud, měly by být tyto pásmové elektronové díry (excitony) oddělit na volné elektrony a díry. Po fotoexcitaci elektronu z HOMO do LUMO lze dosáhnout toho, aby se elektron dostal do LUMO akceptoru a být zachycen příslušnou elektrodou za předpokladu, že rozdíl potenciálů mezi ionizačním potenciálem dárce a elektronovou afinitou akceptoru je větší než vazebná energie excitonu. Energie pro vybuzení elektronů může být ve formě tepla, světla nebo přiloženého napětí [51].

Energie ionizovaných hladin lze přímo zkoumat technikami fotoelektronové spektroskopie: UV fotoelektronová spektroskopie, UPS, pro obsazené hladiny (HOMO) a inverzní fotoelektronová spektroskopie, iPES, pro neobsazené hladiny (LUMO) [53].

Energie nejvyšších obsazených a nejnižších neobsazených molekulových orbitalů (HOMO a LUMO) vypočtené metodami kvantové chemie mají v současné době velký význam pro objevování nových materiálů, konkrétně pro odhad optoelektronických vlastností a vytváření databází organických molekul [54].

3.2 Příprava

Základem tvorby vrstvených materiálů je postupné vystavení substrátu materiálům, z nichž se skládají vícevrstvé filmy. Technologie používané k přípravě takových filmů tvoří pět různých kategorií, a to: ponorná (dip-coating), rotační (spin-coating), sprejová, elektromagnetická a fluidní příprava. Tyto technologie ovlivňují jak vlastnosti procesu, tak výsledné vlastnosti materiálu, a proto může být volba metody přípravy rozhodující pro následné použití vrstvených filmů [55].

3.2.1 Spin-coating

Spin coating je v současné době převládající technikou používanou k výrobě rovnoměrných tenkých vrstev organických materiálů o tloušťce řádově desítek až stovek nanometrů [56].

Typický postup zahrnuje nanesení malého množství tekutého materiálu na střed substrátu a následné roztočení substrátu vysokou rychlostí (obvykle kolem 1000–3000 ot/min.). Odstředivá síla způsobí, že se materiál rozšíří na okraj substrátu, a nakonec z něj odečte, takže na povrchu zůstane tenký film materiálu. Konečná tloušťka filmu a další vlastnosti závisí na povaze materiálu (viskozita, rychlost schnutí, procento sušiny, povrchové napětí atd.) a na parametrech zvolených pro proces odstředování. Nanášené rozpouštědlo je obvykle volatilní a současně se během procesu odpařuje [57].

Tento proces se široce používá při výrobě integrovaných obvodů, barevných televizních obrazovek a magnetických disků pro ukládání dat [56].

3.2.2 Dip-coating

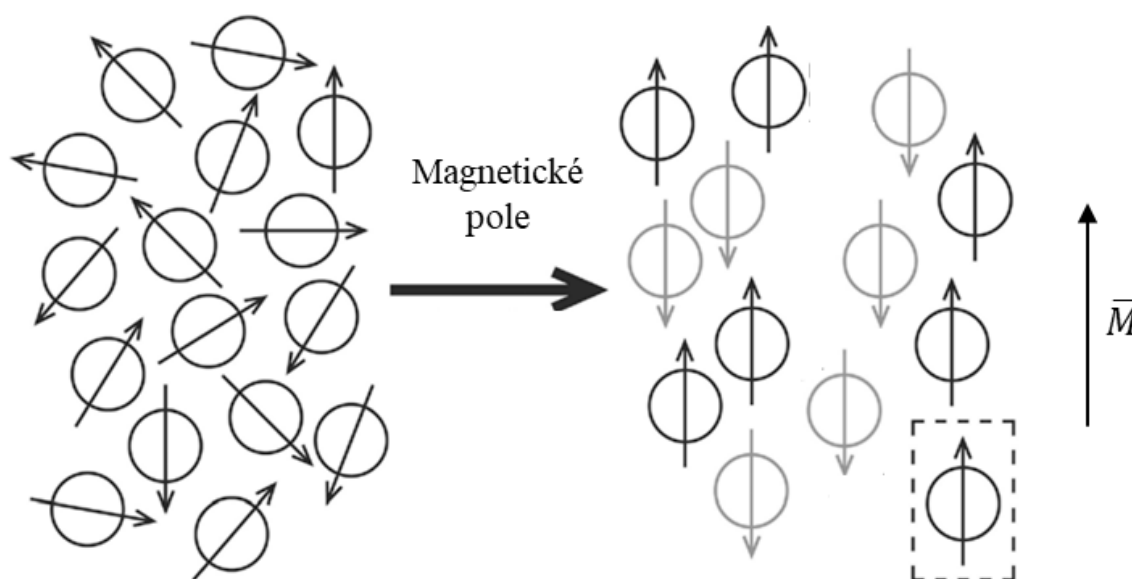
Dip-coating je metoda, která se široce používá v mnoha průmyslových oblastech k nanášení tenkých filmů na jakýkoli substrát, včetně kovových, keramických, polymerních filmů, vláknitých materiálů atd. [58].

Substrát se ponoří do roztoku prekurzoru konstantní rychlostí, po níž následuje určitá doba zdržení, aby se ponechal dostatečný čas na interakci substrátu s povlakovacím roztokem pro úplné smočení. Vytahováním substrátu konstantní rychlostí směrem nahoru dochází k nanášení tenké vrstvy a přebytečná kapalina z povrchu odteče. Rozpouštědlo se z roztoku odpaří a vytvoří se tak nanesená tenká vrstva, což lze podpořit vysušením. Následně může být povlak podroben dalšímu tepelnému zpracování, aby se vypálily zbytky těkavých látek [59].

4 CHARAKTERIZAČNÍ METODY

4.1 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

NMR se od většiny ostatních forem spektroskopie liší tím, že předmětem zkoumání jsou atomová jádra a měřená energie je v radiofrekvenčním pásmu. Mnohá jádra mají úhlový moment hybnosti, což znamená, že mají charakteristické spinové kvantové číslo (I) a mohou být analyzována pomocí NMR. Nejběžnějšími jádry analyzovanými pomocí NMR jsou ^1H , ^{13}C , dále ^{19}F a ^{31}P , které mají spinové kvantové číslo $I = 1/2$. Tato jádra jsou nabitá a spinový náboj vytváří magnetické pole. Zjednodušeně řečeno, jádra se chovají jako malé magnety, které interagují s přiloženým vnějším magnetickým polem. Jaderný spin a magnetické vektory jsou mimo NMR magnet náhodně uspořádány [60].



Obrázek 10: Orientace jader se spinem $1/2$ v magnetickém poli, převzato z: [60]

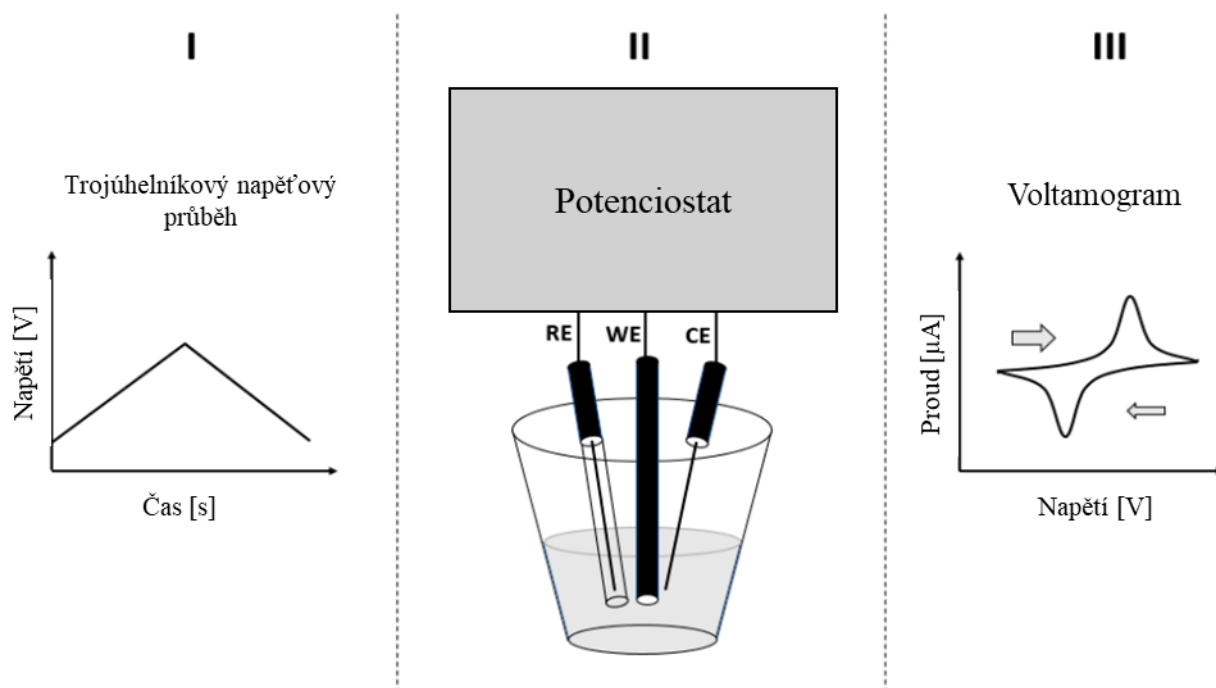
Vzhledem ke kvantově mechanickým omezením (jádra se spinem I mají ve vnějším magnetickém poli $2I+1$ možných orientací) existují pouze dvě orientace (viz obr. 10), které mohou jádra se spinem $1/2$ zaujmout po vložení do magnetického pole: buď se zarovnají s aplikovaným magnetickým polem (paralelně neboli spin $+1/2$), nebo se zarovnají proti poli (antiparalelně neboli spin $-1/2$) [60]. K vyvolání nukleární rezonance se prostřednictvím cívky obklopující vzorek aplikuje krátký radiofrekvenční (RF) puls. RF záření je ekvivalentní působení dalšího, mnohem menšího magnetického pole, které se otáčí kolem vektoru čisté magnetizace [61]. Po vypnutí magnetického pole dojde k relaxaci jader a k dosažení jejich návratu do neuspořádaného stavu, což se ukáže jako NMR spektrum [62]. Stejná jádra, tj. jádra ^1H , mají v různých

chemických prostředích různé absorpční polohy, které se nazývají chemický posun. Ten poskytuje informace o umístění signálu v NMR spektru a vyjadřuje se v jednotkách ppm [62, 63].

K určení frekvencí signálu se používá technika zvaná Fourierova transformace, která vytváří NMR spektrum. Získané informace obsažené v NMR spektru lze použít k určení chemického složení a struktury materiálů [64].

4.2 Cyklická voltametrie

Cyklovoltametrické měření se provádí pomocí pracovní elektrody (WE), protielektrody (CE) a referenční elektrody (RE–např. kalomelová elektroda nebo Ag/AgCl elektroda) a měří se proudová odezva na měnící se napětí, které je přiváděno na vzorek skrze pracovní elektrodu [65].



Obrázek 11: Ukázka cyklovoltametrického měření: I – trojúhelníkový napěťový průběh, II – elektrody ponořené v měřeném roztoku připojené k potenciostatu, III – závislost proudu na napětí – voltamogram, převzato z: [65].

Konce elektrod jsou ponořeny v nádobce se vzorkem (ozn. analyt). Typické voltampérové měření se provádí tak, že se potenciál v „cyklu“ mění lineárně v závislosti na čase podle trojúhelníkového napěťového průběhu (obr. 11–I). Proudová odezva analytu se následně vynese se do voltamogramu v závislosti na

použitém napětřovém potenciálu. Široká šipka směřující zleva doprava (obr.11 – III) označuje anodickou (oxidační) proudovou odezvu a úzká šipka směřující zprava doleva označuje katodickou (redukční) proudovou odezvu [65–67].

Cyklický voltamogram poskytuje značný přehled o reakcích v blízkosti povrchu elektrody a o reaktivitě elektrochemicky nebo chemicky aktivních látek [67, 68].

4.3 FTIR

Infračervená spektroskopie je metoda založená na vibracích vazeb mezi atomy. Infračervené spektrum (interferogram) se běžně získává průchodem infračerveného záření vzorkem a určením, jaká část dopadajícího záření je absorbována při určité energii. Energie, při níž se v absorpčním spektru objeví jakýkoli pík, odpovídá frekvenci vibrací některé části molekuly zkoumaného vzorku [69].

Infračervená oblast se běžně dělí na tři menší oblasti: blízká oblast ($400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$), střední oblast ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) a vzdálená ($14\,000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$). Infračervené (IČ) fotony mají dostatečnou energii, aby způsobily vibrace skupin atomů vzhledem k vazbám, které je spojují. Chemické vazby vibrují na charakteristických frekvencích, a když jsou vystaveny IČ záření, absorbují záření na frekvencích, které odpovídají jejich vibračním režimům. Měřením frekvence absorpce záření se získá spektrum, které lze použít k identifikaci funkčních skupin a sloučenin [70].

Základním principem infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací (FTIR) je rozdělení přicházejícího infračerveného světelného paprsku na dva samostatné paprsky. Jeden je odrážen stacionárním zrcadlem, zatímco druhý je odrážen zrcadlem pohybujícím se konstantní rychlostí. Po opětovném spojení se paprsky dostanou do kontaktu se vzorkem a tímto způsobem vzniká interferenční signál, který závisí na rozdílu optických drah. Tento signál je poté zaznamenán detektorem [71].

4.4 UV-VIS

Ultrafialová a viditelná spektroskopie se zabývá interakcemi mezi elektromagnetickým zářením v ultrafialové a viditelné oblasti a materiálem. Ultrafialová (UV) oblast pokrývá přibližně rozsah 10–380 nm elektromagnetického spektra. Běžně se dělí na tři hlavní podoblasti, kterými jsou: UV-A v oblasti 320 – 380 nm, UV-B v oblasti 280–320 nm a UV-C v oblasti 100–280 nm. Kromě toho se oblast 10–200 nm nazývá také vakuové ultrafialové záření (VUV) a zkoumá se pouze tehdy, pokud se měření provádí ve vakuu. Viditelná oblast (Vis) zahrnuje spektrální rozsah 380–750 nm. UV-Vis spektroskopie souvisí s excitací nejvzdálenějších elektronů atomů (valenčních), které se podílejí na vzniku molekul, a proto se často označuje jako „elektronová spektroskopie“ [72].

Ultrafialové a viditelné záření, které dopadá na povrch, může interagovat s materiálem různými způsoby: může být propouštěno, difúzně propouštěno, odráženo (zrcadlově a difúzně), absorbováno, pohlcováno a emitováno jako fotoluminiscence (fluorescence a fosforescence) nebo bočně rozptylováno na vlnových délkách odlišných od vlnových délek dopadajícího monochromatického záření (difúze nebo Ramanův jev) [72].

Základní spektrofotometr se skládá z pěti základních součástí: zdroje světla, monochromátoru, držáku vzorku/referenčního zařízení, detektoru záření a čtecího zařízení [60].

4.5 Pulzní měření

Memristory se vyznačují změnou své vodivosti po aplikaci vhodných elektrických podnětů ve směru zvýšení a snížení vodivosti. Stejně mechanismy lze využít pro neuromorfní aplikace k napodobení potenciace (zvýšení vodivosti), respektive deprese (snížení vodivosti) v umělých synapsích. Za tímto účelem bylo navrženo několik programovacích algoritmů, založených především na aplikaci napěťových pulzů s různou amplitudou nebo délkou, nebo dokonce sérii stejných pulzů. Z nich je posledně jmenovaný algoritmus pro neuromorfní aplikace nejvhodnější díky své snadné implementaci v čípech [73].

II

PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A PŘÍSTROJE

Průběh každé reakce byl pozorován pomocí tenkovrstvé chromatografie (TLC) typu Silica F254, 200 μm toušťka od firmy VWR. Jako stacionární fáze pro kolonovou chromatografii byl použit silikagel od firmy SigmaAldrich s velikostí pórů 60 Å.

^1H NMR spektra byla měřena na přístroji Jeol JNM-ECZ400R/S3 při frekvenci 399,78 MHz, ^1H chemické posuny byly vztaženy k signálu rozpouštědla: ^1H : $\delta(\text{reziduální CHCl}_3) = 7,26 \text{ ppm}$; $\delta(\text{reziduální DMSO-}d_5) = 2,50 \text{ ppm}$, v závislosti na měřeném vzorku. Při interpretaci ^1H spekter byly použity zkratky: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet) a br (broadened – široký). Chemické posuny (δ) jsou vyjádřeny v ppm.

Elektropolymerace a cyklovoltametrie probíhala na přístroji Potenciostat/galvanostat od firmy AUTOLAB. Absorpční spektra byla naměřena na přístroji UV-1650PC SHIMADZU: UV-VIS spektrometr a měření FTIR spekter probíhalo na přístroji NICOLET 8700, ATR, rozsah měření: 4000–650 nm s germaniovým krystalem.

Pulzní měření bylo provedeno na přístroji Keysight B2902B, precision source/measure, unit 100 fA, 2 channels.

Použitá rozpouštědla a činidla byla získána z komerčních zdrojů a byla používána bez další úpravy.

6 SYNTÉZA MONOMERŮ

Cílem práce bylo syntetizovat karbazolové polymery s memristivními vlastnostmi, které budou obsahovat různou délku řetězce mezi karbazolovou a bithienovou funkční skupinou a poté je charakterizovat vybranými metodami. Nejprve byl vyzkoušen postup, který byl již proveden týmem Dr. Foulgera v [24]:

6.1 Původní syntéza

6.1.1 9-(6-Azidohexyl)-9H-karbazol (1)

Karbazol (1 g, 5,98 mmol) byl smíchán s dymethylformamidem (10 ml) v baňce s kulatým dnem, následně byl přidán hydrid sodný (0,16 g, 6,58 mmol) pod argonovou atmosférou. Směs byla míchána na magnetické míchačce při pokojové teplotě 10 minut, poté byl přidán 1-azido-6-bromohexan (1,06 g, 6,58 mmol). Směs byla míchána 2 hodiny při 80 °C. Po ochlazení byla směs extrahována dichlormethanem a třikrát promyta vodou v dělicí nálevce. Organický podíl byl vysušen síranem sodným, přefiltrován a odpařen. Výtěžek: 1,7 g (95 %), světle hnědý olej.

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 1.37 (m, 4H), 1.52 (m, 2H), 1.86 (m, 2H), 3.18 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 4.28 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.22 (m, 2H, $J = 6.9$ Hz, $J = 7.9$ Hz), 7.36 – 7.47 (m, 4H, $J = 6.9$ Hz, $J = 7.9$ Hz), 8.08 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz).

6.1.2 6-(9H-Karbazol-9-yl)hexan-1-amin (2)

9-(6-Azidohexyl)-9H-karbazol (1,6 g, 5,47 mmol) a trifenyfosfin (1,83 g, 6,98 mmol) byl rozpuštěn v tetrahydrofuranu (20 ml). Roztok byl míchán při pokojové teplotě 24 hodin. Následně byl do roztoku přidán 1 ml destilované vody a roztok byl míchán 30 minut. Poté bylo odpařeno rozpouštědlo a zbytek byl rozpuštěn v methanolu (10 ml) a okyselen roztokem kyseliny chlorovodíkové s methanolem. Směs byla odpařena, smíchána s vodou (20 ml) a pomocí centrifugy byl odstraněn nerozpustný trifenyfosfin oxid. Vodná fáze produktu byla bazifikována hydroxidem draselným a extrahována dietyléterem dvakrát. Organická fáze byla odpařena a produkt byl pročištěn kolonovou chromatografií. První rozpouštědlo bylo dichlormethan pro odstranění nečistot, druhým rozpouštědlem byl dichlormethan/metanol (3/1) s 2,5% NH_4OH (29% roztok). Produkt byl skladován pod argonovou atmosférou kvůli riziku reakce produktu se vzdušným oxidem uhličitým. Výtěžek: 1,3 g (89 %), světle žlutý olej.

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 1.40 (m, 6H), 1.87 (m, 2H), 2.21 (br.s, 2H, NH_2), 2.66 (t, 2H, $J = 6.9$ Hz), 4.29 (t, 2H, $J = 6.9$ Hz), 7.23 (m, 2H, $J = 6.9$ Hz, $J = 7.9$ Hz), 7.39–7.49 (m, 4H, $J = 6.9$ Hz, $J = 7.9$ Hz), 8.10 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz).

6.1.3 4-(6-(9H-Carbazol-9-yl)hexyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d] pyrrole (C6DPT).

4-(6-(9H-Carbazol-9-yl)hexyl)-4H-dithieno [3,2-b:20,30-d]pyrrol (C6DPT) byl připraven pomocí palladiem katalyzované Buchwald-Hartwigovy aminace. 3,3'-dibromo-2,2'-bithiofen (0,3 g, 0,93 mmol), BINAP (0,06 g, 0,093 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,015 g, 0,016 mmol), tercbutoxid-sodný (0,22 g, 2,32 mmol) a 6-(9H-Carbazol-9-yl) hexan-1-amin (0,27 g, 1,02 mmol) byly smíchány s bezvodým toluenem v argonové atmosféře. Reakce probíhala 16 hodin při 110 °C. Po ochlazení byla reakční směs extrahována do dietyléteru a promyta třikrát slanou vodou. Produkt byl následně vysušen síranem sodným, přefiltrován a bylo odpařeno rozpouštědlo. Po odpaření byl produkt pročištěn kolonovou chromatografií, byl použit poměr rozpouštědel dichlormethan/hexan (1/2). Výtěžek: 0,3 g (75 %), čirá pevná látka.

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 1.29 (m, 4H), 1.77 (m, 4H), 4.07 (t, 2H, $J = 6.5$ Hz), 4.21 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 6.85 (d, 2H, $J = 5.5$ Hz), 7.06 (d, 2H, $J = 5.5$ Hz), 7.21 (m, 2H, $J = 1.0$ Hz, $J = 7.9$ Hz), 7.31 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz), 7.43 (m, 2H, $J = 1.0$ Hz, $J = 7.9$ Hz), 8.08 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz).

Výše popsaná syntéza nebyla dokončena z důvodu obtížného odstraňování trifenylofosfinu z produktu (viz 6.1.2).

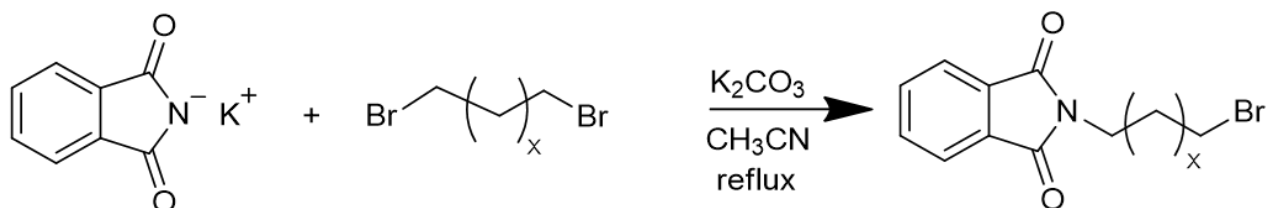
Cílem práce bylo také syntetizovat monomery s různou délkou alifatického řetězce. Vzhledem k tomu, že nelze koupit látku s jinou délkou alifatického řetězce mezi karbazolovou a bithiofenovou funkční skupinou, než již zmiňovaný 1-azido-6-bromohexan, tak bylo potřeba zvolit jiný způsob syntézy.

6.2 Nový postup syntézy

Nový postup syntézy se liší od původní tím, že do první reakce vstupuje tzv. ochráněný amin (ftalimid draselný), který reaguje s dibromderiváty námi zvolené délky alifatického řetězce a vznik primárního aminu probíhá pomocí hydrazinolýzy, tudíž zde nevzniká problém s odstraňováním trifenylofosfinu. Byly zvoleny čtyři různé délky alifatického řetězce: $X = 3, 6, 10$ a 12 . Zda-li reakce proběhla či nikoliv bylo vždy ověřeno pomocí tenkovrstvé chromatografie ve vhodně zvoleném rozpouštědle. Čistota produktu byla následně ověřena pomocí ^1H NMR spektra po každém kroku syntézy, která jsou ukázána graficky u sloučenin

s délkou řetězce $X=3$, u ostatních délek řetězce je poté pouze výpis ze spektra. Vzhledem k tomu, že sloučeniny mají různou délku řetězce, a tudíž i molární hmotnost, tak je v obecném postupu syntézy napsáno pouze látkové množství vstupních látek. V obecných postupech byla použita látková množství pro délku řetězce $X=3$, ze kterých lze vypočítat poměry vstupních látek, které se nemění s délkou řetězce. Syntéza se skládá ze čtyř kroků:

6.2.1 Obecná syntéza 2-(X-Bromoalkyl) isoindoline-1,3-dionu

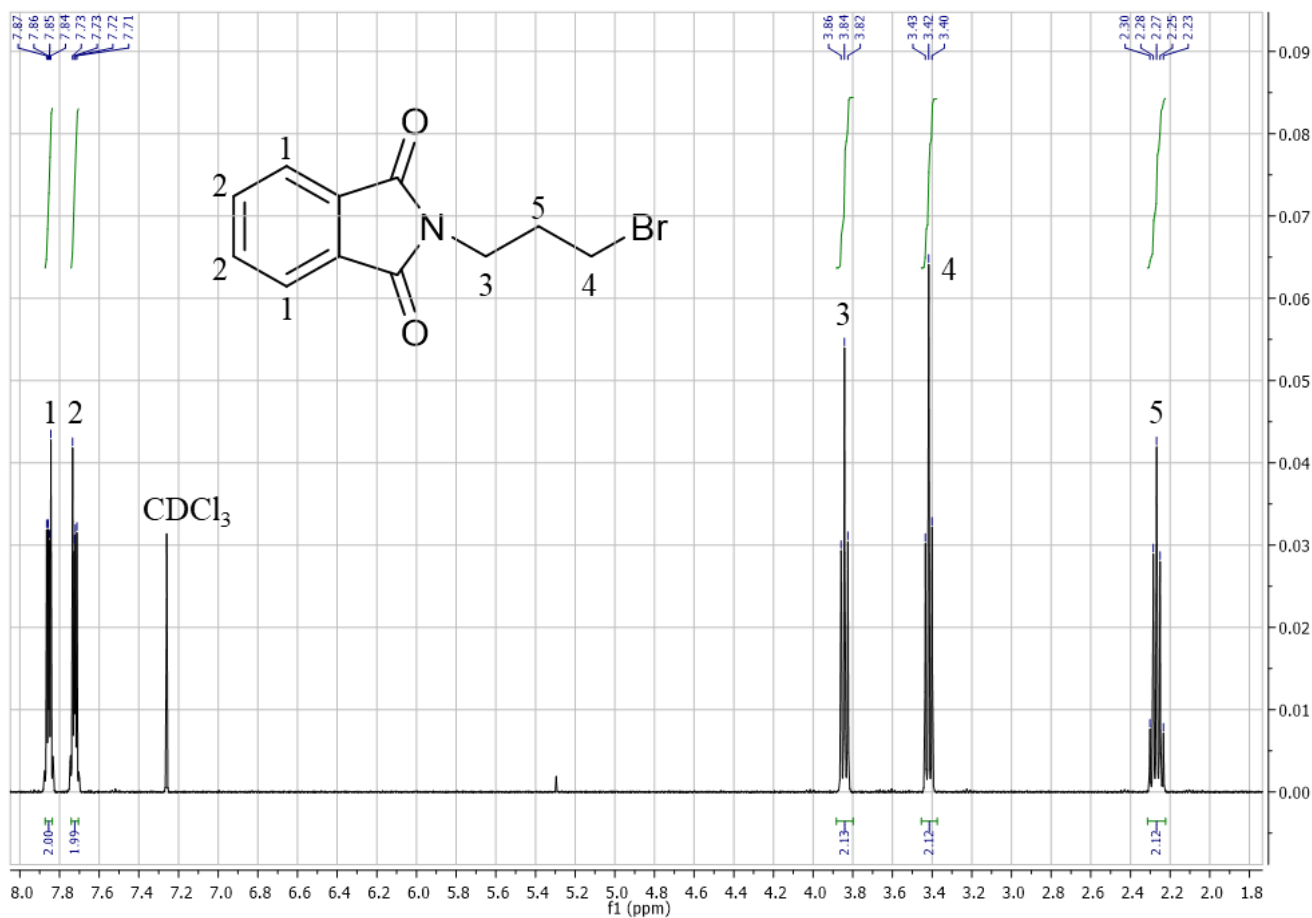


Obrázek 12: Obecné schéma syntézy 2-(X-Bromoalkyl) isoindoline-1,3-dionu.

Ftalimid draselný (3,20 mmol) byl navážen s uhličitanem draselným (10,86 mmol) do varné baňky. Následně byl přidán dibromderivát (20,49 mmol) zvolené délky řetězce a jako rozpouštědlo byl použit acetonitril (10 ml). Reakce probíhala 12 hodin při teplotě 85 °C. Směs byla po ukončení reakce filtrována a organické rozpouštědlo bylo odpařeno.

a) 2-(3-Bromopropyl) isoindoline-1,3-dione

Čistý produkt byl získán po čištění kolonovou chromatografií (hexan:ethylacetát 8:2) ve formě bílé krystalické látky s výtěžkem 85 %.



Obrázek 13: ^1H NMR spektrum 2-(3-Bromopropyl) isoindolin-1,3-dionu.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 2.23–2.30 (m, 2H), 3.42 (t, 2H), 3.84 (t, 2H), 7.72 (q, 2H), 7.86 (q, 2H).

b) 2-(6-Bromohexyl) isoindoline-1,3-dione

Čistý produkt byl získán po čištění kolonovou chromatografií (hexan:ethylacetát 8:2) ve formě bílé krystalické látky s výtěžkem 86 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 1.33 – 1.41 (m, 2H), 1.45 – 1.53 (m, 2H), 1.66–1,74 (m, 2H), 1.82 – 1.89 (m, 2H), 3.39 (t, 2H), 3.69 (t, 2H), 7.71 (q, 2H), 7.84 (q, 2H).

c) 2-(10-Bromodecyl) isoindoline-1,3-dione

Čistý produkt byl získán po čištění kolonovou chromatografií (hexan:ethylacetát 8:2) ve formě bílé krystalické látky s výtěžkem 78 %.

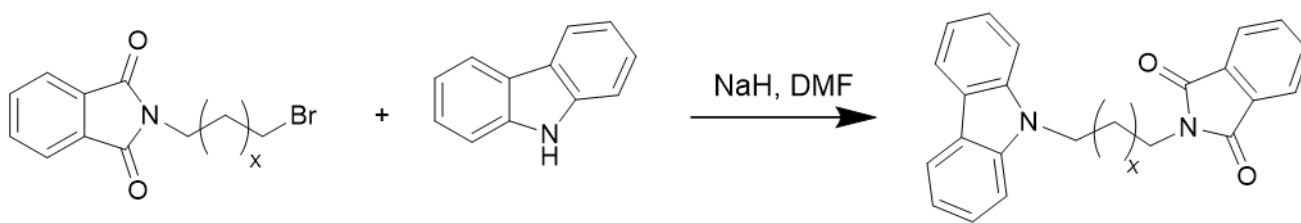
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 1,28–1,42 (m, 2H), 1,67 (t, 2H), 1,80–1,87 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 3,67 (t, 2H), 7,70 (q, 2H), 7,84 (q, 2H).

d) 2-(12-Bromododecyl) isoindoline-1,3-dione

Čistý produkt byl získán po čištění kolonovou chromatografií (hexan:ethylacetát 8:2) ve formě bílé krystalické látky s výtěžkem 87 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 1,26–1,46 (m, 16H), 1,67 (t, 2H), 1,81–1,88 (m, 2H), 3,40 (t, 2H), 3,67 (t, 2H), 7,70 (q, 2H), 7,84 (q, 2H).

6.2.2 Obecná syntéza 2-(X-(9H-Carbazol-9-yl) alkyl) isoindoline-1,3-dione



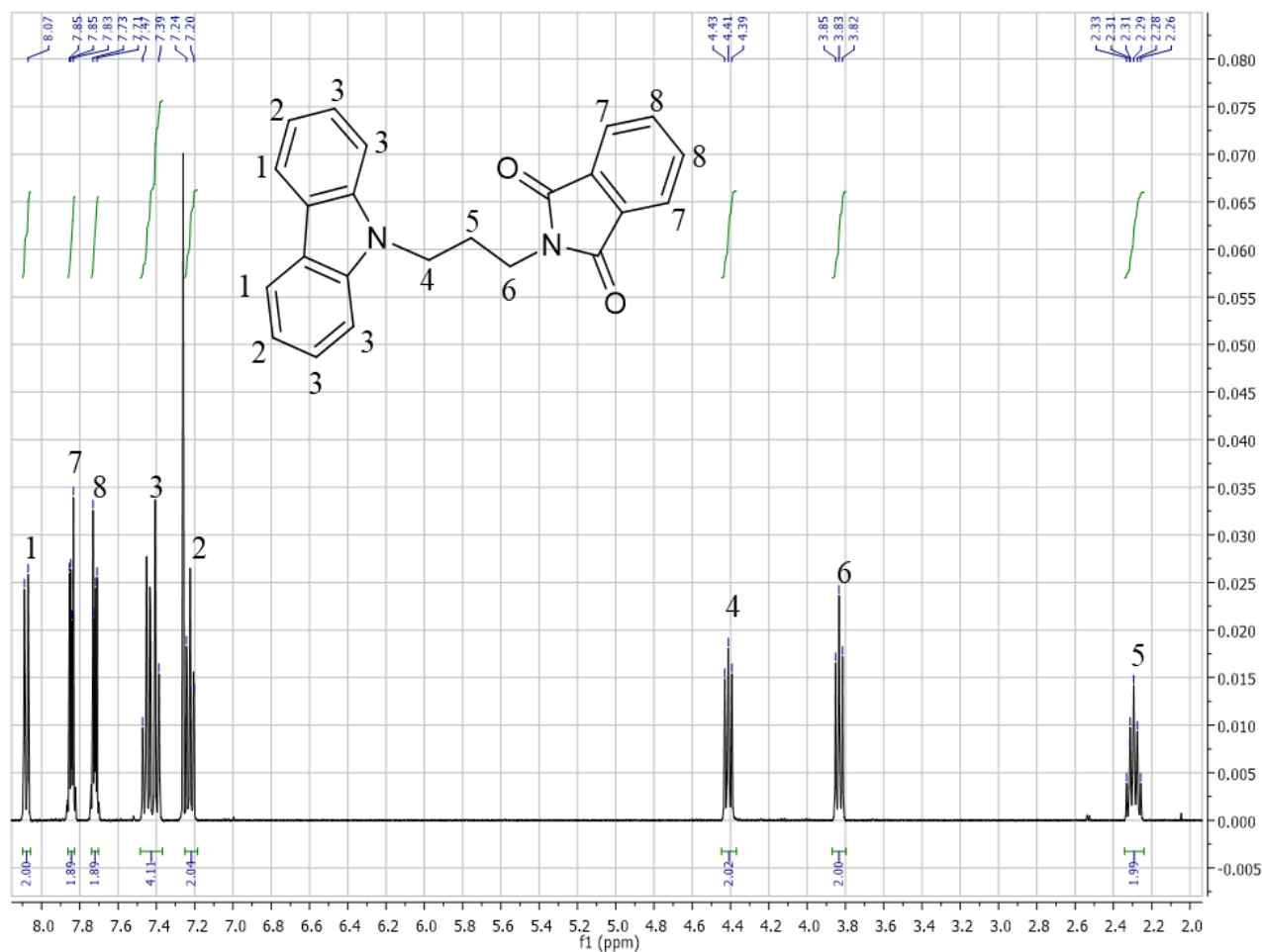
Obrázek 14: Obecné schéma syntézy 2-(X-(9H-Carbazol-9-yl) alkyl) isoindoline-1,3-dionu.

Hydrid sodný (1,61 mmol) byl navážen do varné baňky s argonovou atmosférou a byl třikrát promyt hexanem. Následně byl přidán dimethylformamid (5 ml) a za stálého míchání a laboratorní teploty byl postupně přidáván karbazol (1,45 mmol). Po pěti minutách byl přidán 2-(X-(9H-Carbazol-9-yl) alkyl)isoindoline-1,3-dione (1,61 mmol) a byla zvýšena teplota na 85 °C. Reakce probíhala 12 hodin pod refluxem. Po ochlazení reakční směsi následovala extrakce produktu do dichlormethanu a jeho promytí slanou vodou v dělicí nálevce. Dichlormethan s produktem byl následně vysušen síranem sodným, přefiltrován a odpařen.

a) 2-(3-(9H-Carbazol-9-yl) propyl) isoindoline-1,3-dione

Čistý produkt byl získán po čištění kolonovou chromatografií (hexan/ethylacetát (98 % / 2 %), aby byl odstraněn nezreagovaný karbazol a následně byl použit poměr rozpouštědel hexan/ethylacetát (8/2)) ve formě nažloutlé krystalické látky s výtěžkem 66 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 2,26–2,33 (m, 2H), 3,83 (t, 2H), 4,41 (t, 2H), 7,20–7,24 (m, 2H), 7,39–7,47 (m, 4H), 7,74 (q, 2H), 7,84 (q, 2H), 8,07 (d, 2H).



Obrázek 15: ^1H NMR spektrum 2-(3-(9H-Carbazol-9-yl) propyl) isoindoline-1,3-dionu.

b) 2-(6-(9H-Carbazol-9-yl) hexyl) isoindoline-1,3-dione

Čistý produkt byl získán po čištění kolonovou chromatografií (hexan/ethylacetát (98 % / 2 %), aby byl odstraněn nezreagovaný karbazol a následně byl použit poměr rozpouštědel hexan/ethylacetát (8/2)) ve formě nažloutlé krystalické látky s výtěžkem 74 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 1,34–1,48 (m, 4H), 1,62–1,69 (m, 2H), 1,84–1,92 (m, 2H), 3,66 (t, 2H), 4,29 (t, 2H), 7,19–7,23 (m, 2H), 7,37–7,47 (m, 4H), 7,70 (q, 2H), 7,83 (q, 2H), 8,09 (d, 2H).

c) 2-(10-(9H-Carbazol-9-yl) decyl) isoindoline-1,3-dione

Čistý produkt byl získán po čištění kolonovou chromatografií (hexan/ethylacetát (98 % / 2 %), aby byl odstraněn nezreagovaný karbazol a následně byl použit poměr rozpouštědel hexan/ethylacetát (8/2)) ve formě nažloutlé krystalické látky s výtěžkem 68 %.

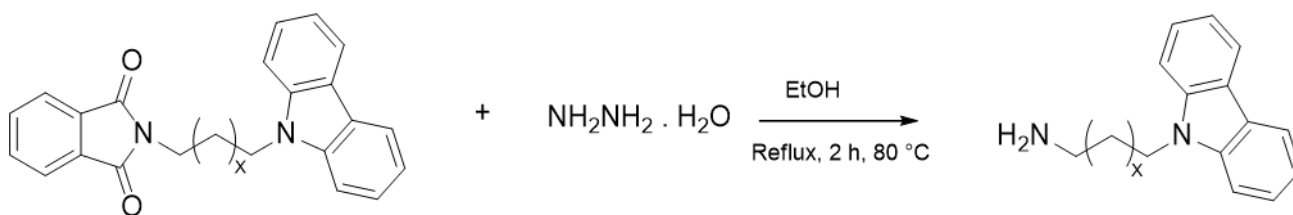
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 1,24–1,38 (m, 12H), 1,62–1,69 (m, 2H), 1,83–1,90 (m, 2H), 3,67 (t, 2H), 4,29 (t, 2H), 7,20–7,24 (m, 2H), 7,39–7,48 (m, 4H), 7,69 (q, 2H), 7,83 (q, 2H), 8,1 (d, 2H).

d) 2-(12-(9H-Carbazol-9-yl) dodecyl) isoindoline-1,3-dione

Čistý produkt byl získán po čištění kolonovou chromatografií (hexan/ethylacetát (98 % / 2 %), aby byl odstraněn nezreagovaný karbazol a následně byl použit poměr rozpouštědel hexan/ethylacetát (8/2)) ve formě žlutého oleje s výtěžkem 47 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 1,23–1,41 (m, 16H), 1,63–1,71 (m, 2H), 1,83–1,91 (m, 2H), 3,67 (t, 2H), 4,30 (t, 2H), 7,20–7,24 (m, 2H), 7,39–7,48 (m, 4H), 7,69 (q, 2H), 7,83 (q, 2H), 8,1 (d, 2H).

6.2.3 Obecný postup syntézy X-(9H-Carbazol-9-yl) alkyl-1-aminu

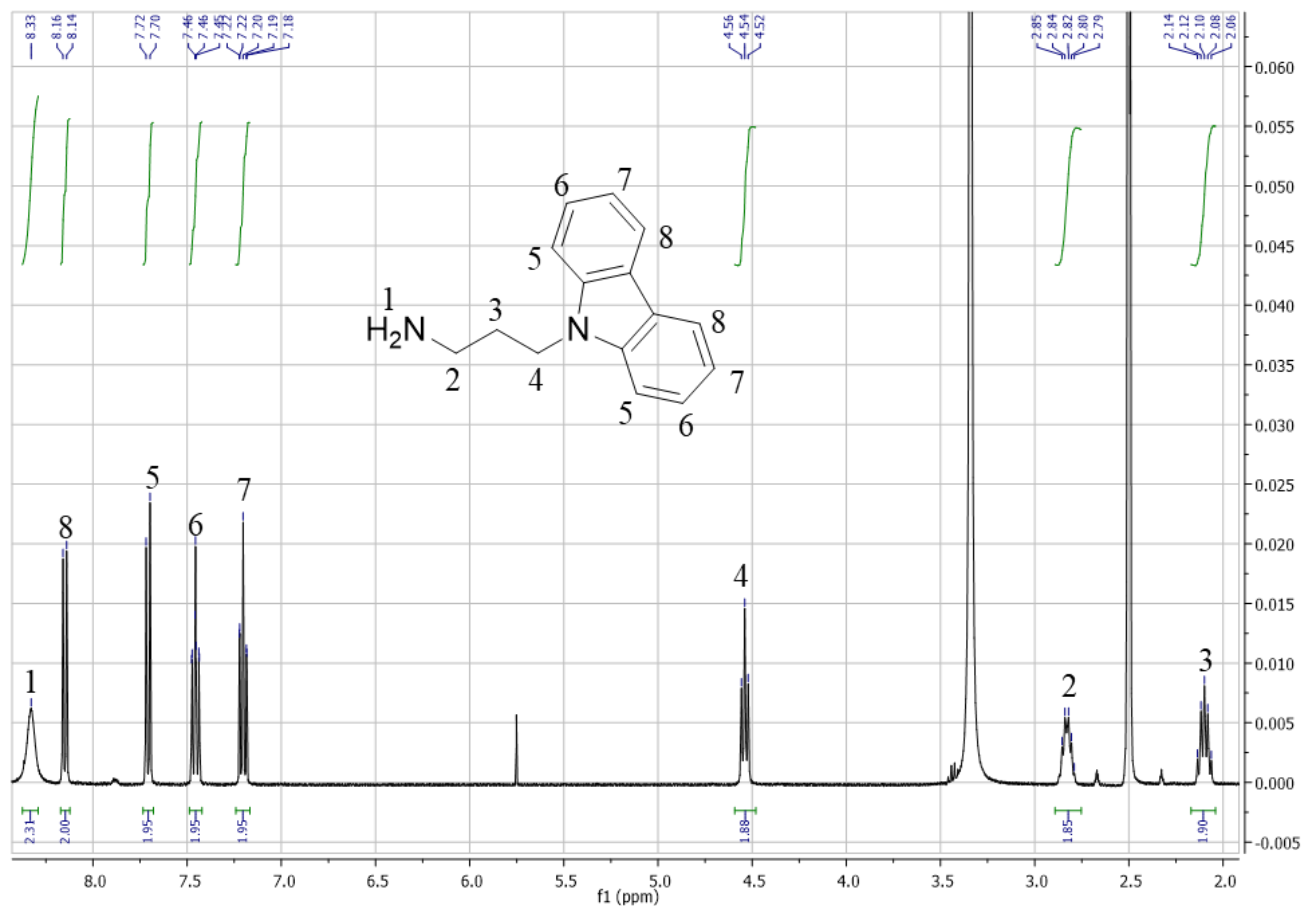


Obrázek 16: Obecné schéma syntézy X-(9H-Carbazol-9-yl) alkyl-1-aminu.

2-(X-(9H-Carbazol-9-yl)alkyl)-1,3-dioxindole-1,3-dione (1,26 mmol) byl smíchán s hydrazinem (1,89 mmol) v ethanolu (5 ml). Reakce probíhala 2 hodiny při 80 °C pod refluxem. Po ochlazení byla k reakční směsi přidána 0,1 M kyselina chlorovodíková do pH 5. Poté byla reakční směs přefiltrována a filtrát byl extrahován do dichlormethanu a promyt vodou. Organická fáze byla poté vysušena síranem sodným a odpařena. Produkt byl uchováván pod argonovou atmosférou kvůli možné reakci se vzdušným oxidem uhličitým.

a) 3-(9H-Carbazol-9-yl) propan-1-amin

Z reakce byla izolována bílá pevná látka s výtěžkem 87 %.



Obrázek 17: ¹H NMR spektrum 3-(9H-Carbazol-9-yl) propyl-1-aminu

¹H NMR (400 MHz, DMSO, ppm) δ : 2,06–2,14 (m, 2H), 2,79–2,85 (m, 2H), 4,54 (t, 2H), 7,18–7,22 (m, 2H), 7,43–7,48 (m, 2H), 7,71 (d, 2H), 8,15 (d, 2H), 8,33 (br.s, 2H).

b) 6-(9H-Carbazol-9-yl) hexan-1-amin

Z reakce byla izolována bílá pevná látka s výtěžkem 76 %.

¹H NMR (400 MHz, DMSO, ppm) δ : 1,28–1,38 (m, 4H), 1,47–1,55 (m, 2H), 1,73–1,80 (m, 2H), 2,68 (t, 2H), 4,39 (t, 2H), 7,17–7,22 (m, 2H), 7,43–7,47 (m, 2H), 7,60 (d, 2H), 8,08 (br.s, 2H), 8,14 (d, 2H).

c) 10-(9H-Carbazol-9-yl) dekan-1-amin

Z reakce byla izolována žlutá pevná látka s výtěžkem 65 %.

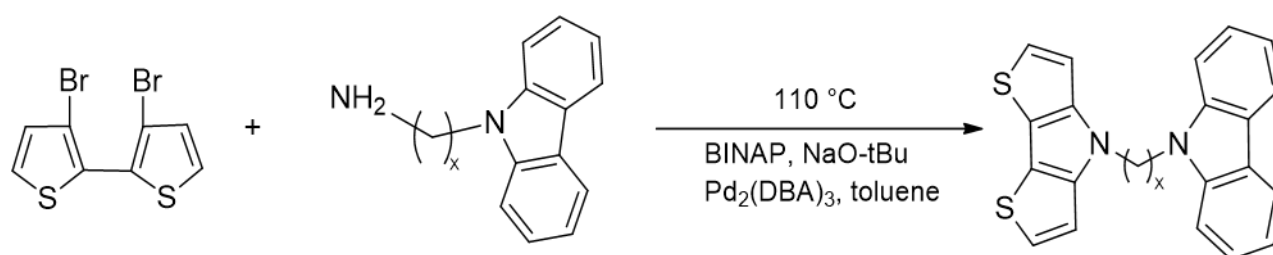
¹H NMR (400 MHz, DMSO, ppm) δ : 1,23 (t, 12H), 1,49–1,56 (m, 2H), 1,73–1,80 (m, 2H), 2,69 (t, 2H), 4,38 (t, 2H), 7,16–7,20 (m, 2H), 7,42–7,46 (m, 2H), 7,58 (d, 2H), 8,14 (d, 2H).

d) 12-(9H-Carbazol-9-yl) dodekan-1-amin

Z reakce byla izolována žlutá pevná látka s výtěžkem 75 %.

^1H NMR (400 MHz, DMSO, ppm) δ : 1,23 (t, 12H), 1,48–1,53 (m, 2H), 1,76 (t, 2H), 2,73 (t, 2H), 4,38 (t, 2H), 7,17–7,20 (m, 2H), 7,42–7,46 (m, 2H), 7,58 (d, 2H), 7,88 (br.s, 2H), 8,14 (d, 2H).

6.2.4 Obecná syntéza monomerů

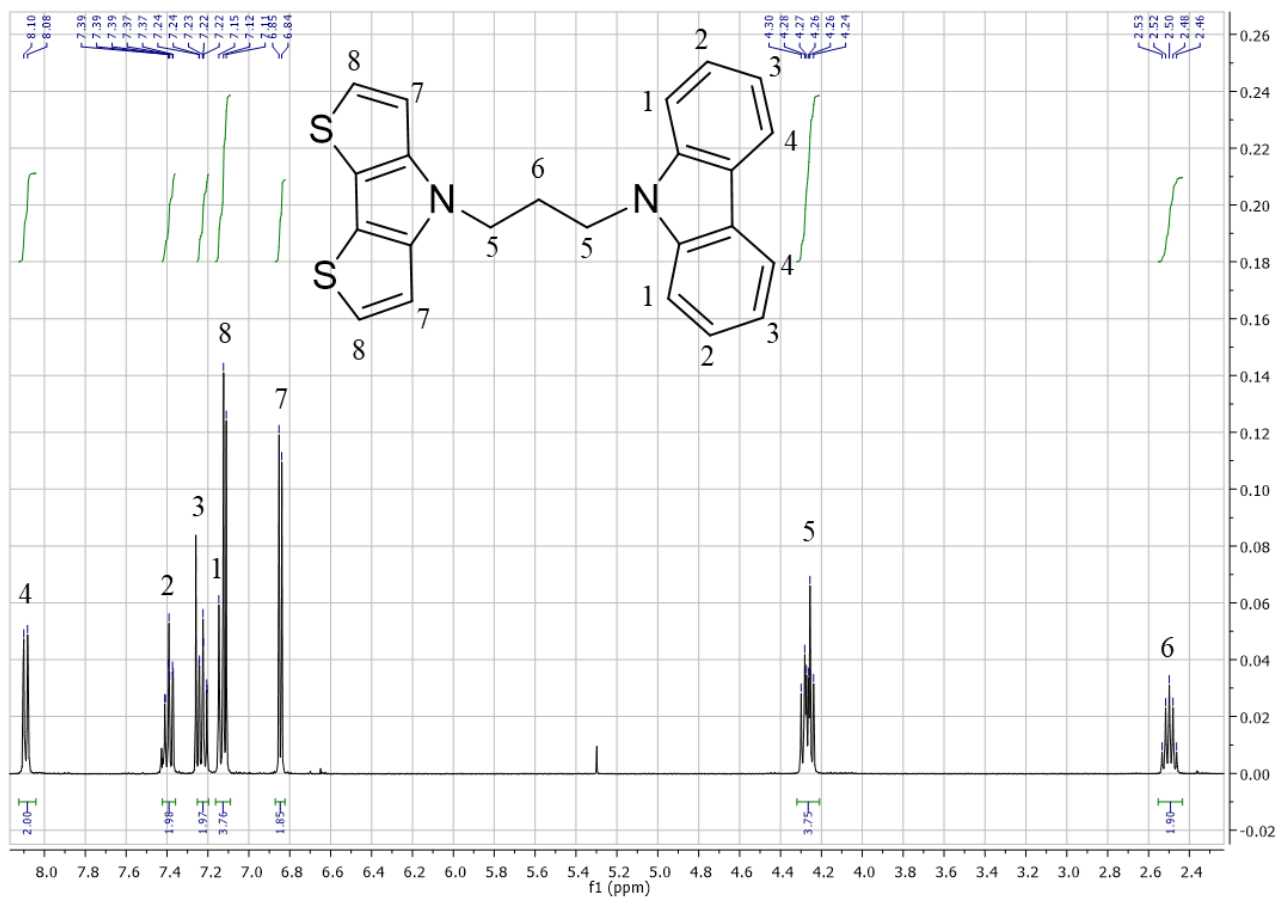


Obrázek 18: Obecné schéma syntézy monomerů.

3,3'-dibromo-2,2'-bithiofen (0,50 mmol), BINAP (0,05 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,009 mmol), tercbutoxid-sodný (1,25 mmol) a X-(9H-Carbazol-9-yl) alkyl-1-amin (0,75 mmol) byly smíchány s bezvodým toluenem v argonové atmosféře. Reakce probíhala 16 hodin při 110 °C. Po ochlazení byla reakční směs extrahována do dichlormethanu a promyta třikrát slanou vodou. Produkt byl následně vysušen síranem sodným, přefiltrován a bylo odpařeno rozpouštědlo. Po odpaření byl produkt pročištěn kolonovou chromatografií, byl použit poměr rozpouštědel dichlormethan/hexan (1/2).

a) 4-(3-(9H-Carbazol-9-yl)propyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (C3DTP)

Produkt je nažloutlá krystalická látka, výtěžek: 76 %.



Obrázek 19: ^1H NMR spektrum 4-(3-(9H-Carbazol-9-yl)propyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrolu.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 2,46–2,53 (m, 2H), 4,24 – 4,30 (m, 4H), 6,85 (d, 2H), 7,11–7,15 (m, 4H), 7,20–7,24 (m, 2H), 7,37–7,41 (m, 2H), 8,08 (d, 2H).

b) 4-(6-(9H-Carbazol-9-yl)hexyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (C6DTP)

Produkt je nažloutlá krystalická látka, výtěžek: 87 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 1,27–1,38 (m, 4H), 1,77–1,87 (m, 4H), 4,12 (t, 2H), 4,25 (t, 2H), 6,89 (d, 2H), 7,09 (d, 2H), 7,21–7,25 (m, 2H), 7,34 (d, 2H), 7,42–7,47 (m, 2H), 8,1 (d, 2H).

c) 4-(10-(9H-Carbazol-9-yl)decyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (C10DTP)

Produkt je žlutá krystalická látka, výtěžek: 73 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 1,20–1,39 (m, 12H), 1,80–1,89 (m, 4H), 4,17 (t, 2H), 4,29 (t, 2H), 6,99 (d, 2H), 7,12 (d, 2H), 7,20–7,24 (m, 2H), 7,39–7,48 (m, 4H), 8,10 (d, 2H).

d) 4-(12-(9H-Carbazol-9-yl)dodecyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (C12DTP)

Produkt je žlutý olej, výtěžek: 74 %.

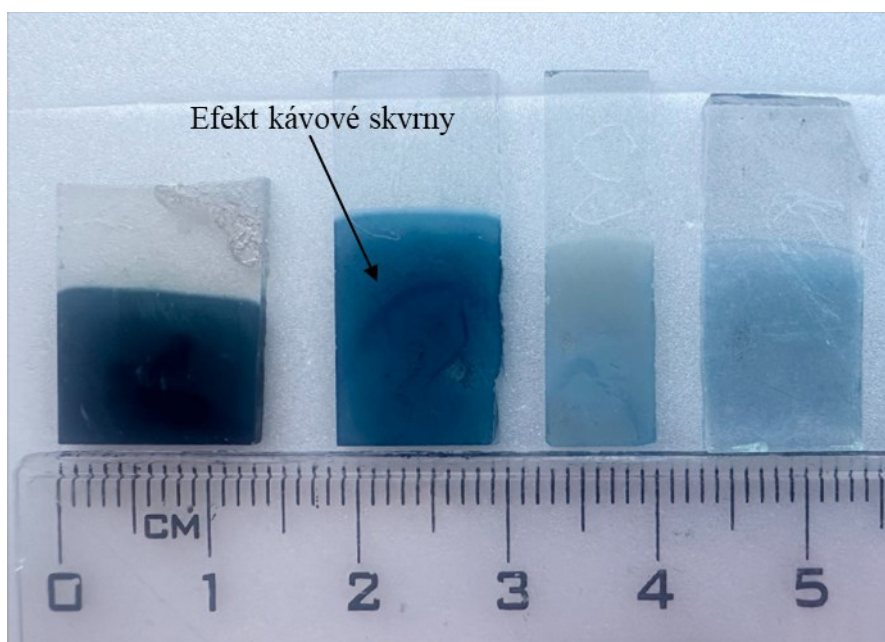
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 1,29–1,40 (m, 16H), 1,82–1,90 (m, 4H), 4,18 (t, 2H), 4,30 (t, 2H), 6,99 (d, 2H), 7,12 (d, 2H), 7,20–7,24 (m, 2H), 7,39–7,48 (m, 4H), 8,10 (d, 2H).

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

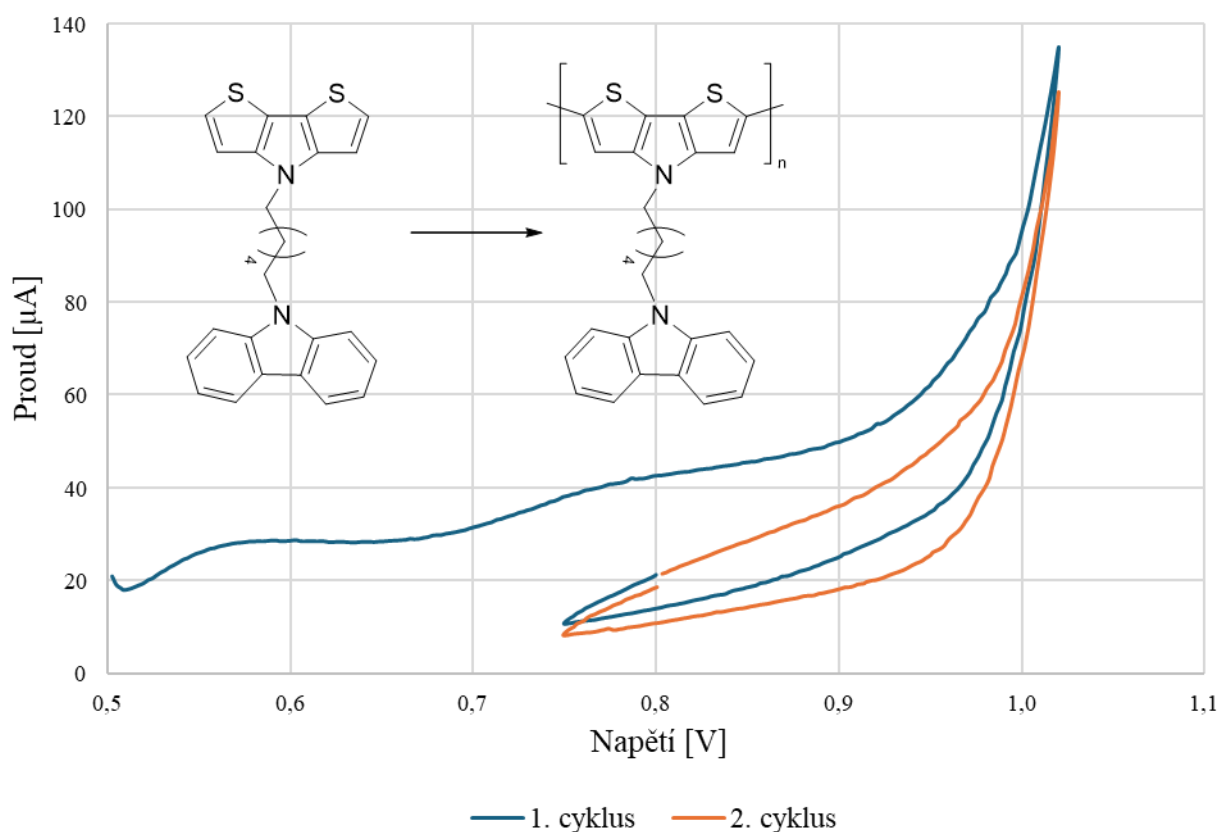
Nejprve byla provedena polymerace daných monomerů dvěma způsoby: elektropolymerací a oxidační polymerací. Následně byly monomery a polymery charakterizovány pomocí metod FTIR, UV-Vis, cyklovoltametrie a pulzního měření pro důkaz memristivního chování.

7.1 Elektropolymerace

Pro elektropolymeraci bylo použito 15 ml 6,7 mM roztoku monomeru a 0,1 M tetrabutylamonium hexafluorofosfátu (TBAPF₆) v acetonitrilu (ACN). Před zahájením polymerace byl roztok probublán dusíkem po dobu 15 minut a poté byl roztok držen pod dusíkem. Polymerace probíhá na pracovní elektrodě, v našem případě ITO (Indium-Tin-Oxide). Vytvořené filmy byly zprvu nehomogenní v důsledku špatné adheze polymerní vrstvy na substrát, efektu kávové skvrny (coffee stain effect – obr. 20) a špatného řízení polymerace (bodová polymerace a velké množství rozpustných oligomerů). Polymerace DPT monomerů byla postupně prováděna potenciostaticky ($U > 0,85$ V) i galvanostaticky ($I > 0,1$ mA) při různých napětích, respektive proudech i časech. Bohužel takto připravované filmy nebyly homogenní, protože pravděpodobně dochází ke vzniku vrstvy roztoku chudé na monomer poblíž ITO a výsledný film je chlupatý. Proto bylo zavedeno cyklování (např. 0,75 V – 1,02 V; krok 0,02 V/s – obr. 21), které vedlo ke zlepšení homogeneity polymerních filmů. Nastal ovšem problém s tím, že polymer dostatečně nepřilnul k ITO a po dokončení polymerace se v roztoku rozpustil, proto byla použita termální aktivace ITO substrátu (150 °C, 12 hod.). Po termální aktivaci vznikají poměrně homogenní filmy, které mají dobrou adhezi k ITO a jejichž tloušťka závisí na počtu cyklů. Tloušťky jednotlivých filmů byly měřeny pomocí profilometrie.



Obrázek 20: Ukázka nehomogenních polymerních filmů na ITO substrátu.



Obrázek 21: Závislost proudu na napětí během elektropolymerace monomeru C6DTP.

Z obr. 21 lze vidět, že do napětí 0,9 V je průběh křivky pozvolný a polymerace neprobíhá. Poté proud prudce naroste a v ten moment se začíná tvořit tenká vrstva polymerního filmu, která se zvětšuje s dalšími cykly.

7.2 Oxidační polymerace

Vzhledem k tomu, že elektropolymerace je metoda s malým výtěžkem polymeru (z ITO byl vždy polymer smyt a rozpouštědlo odpařeno) pro další měření, tak byla vyzkoušena oxidační polymerace. Polymerace byla provedena na monomeru C6DTP a jako oxidační činidlo byl použit bezvodý FeCl_3 . Byly vyzkoušeny dva různé molární poměry monomer : FeCl_3 a to 1:2 a 1:3, jako rozpouštědlo byl použit dichlormethan. Nejprve byla polymerace prováděna za laboratorních podmínek, kdy byl monomer s FeCl_3 rozpuštěn za stálého míchání v dichlormethanu a polymerace probíhala 12 hod. Při molárním poměru 1:3 bylo pozorováno, že se během polymerace tvoří nerozpustné částice, nejspíše v důsledku částečného zesíťování polymeru, což pro naše účely nebylo vyhovující, tudíž jsme zkusili snížit molární poměr výchozích složek. I při nižším poměru byly ovšem pozorovány tyto částice, proto bylo zavedeno postupné přidávání FeCl_3 k monomeru a byly změněny reakční podmínky, kdy polymerace probíhala při 0 °C

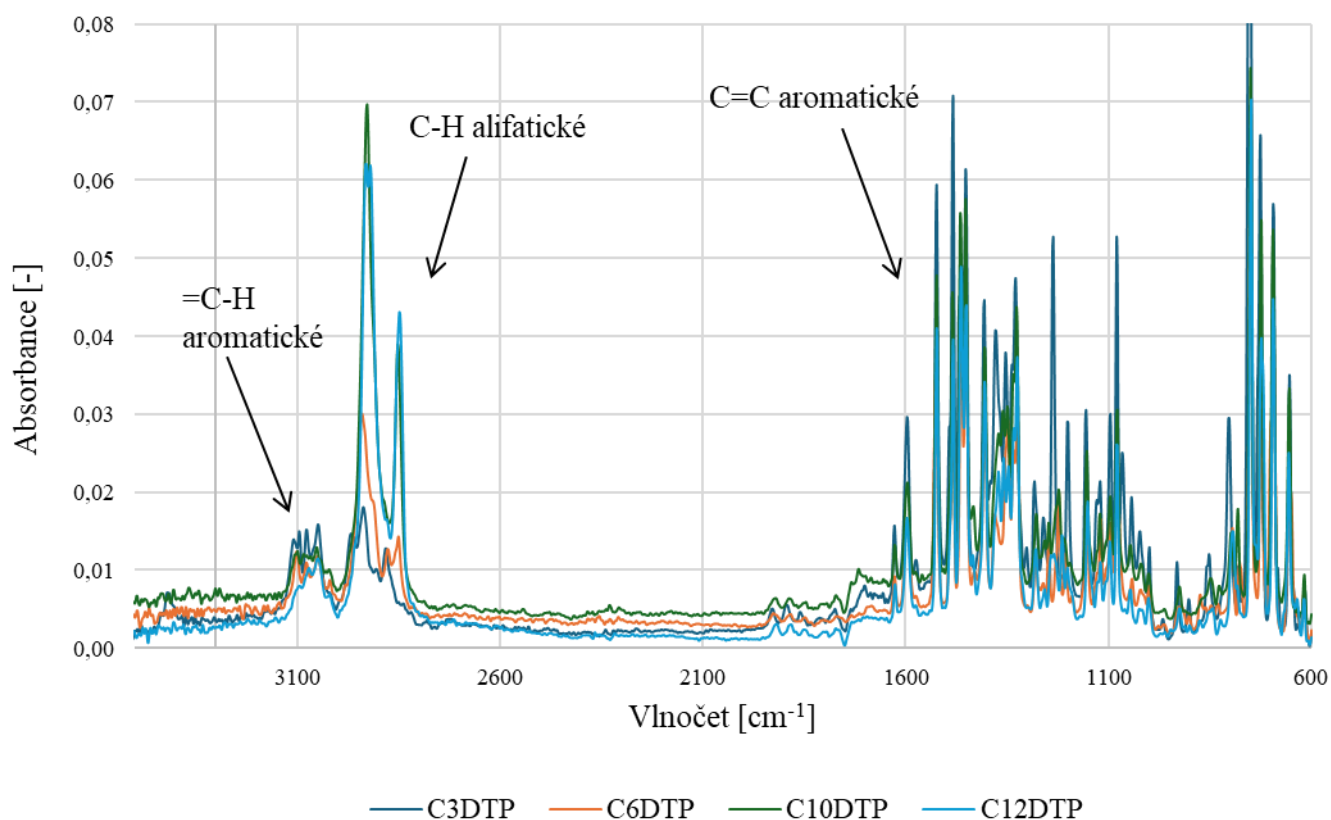
v argonové atmosféře. Za takových podmínek se tvořily nerozpustné částice v menším množství. Polymer byl následně protřepán s methanolem a vodou, aby se odstranil FeCl_3 , dichlormethanová fáze s polymerem byla následně odpařena a polymer byl uchován v argonové atmosféře.

7.3 Charakterizační metody

Monomery a polymer pC6DTP (připravený pomocí elektropolymerace) byly charakterizovány metodami FTIR a UV-Vis, ostatní polymery pouze metodou UV-Vis z důvodu nedostatečného množství materiálu. Z grafů UV-Vis byl následně počítán band gap jednotlivých monomerů i polymerů. Poté byly polymery měřeny pomocí cyklovoltametrie pro zjištění hodnoty HOMO a LUMO hladiny a polymer pC12DTP byl charakterizován pulzním měřením pro ověření memristivních vlastností.

7.3.1 FTIR

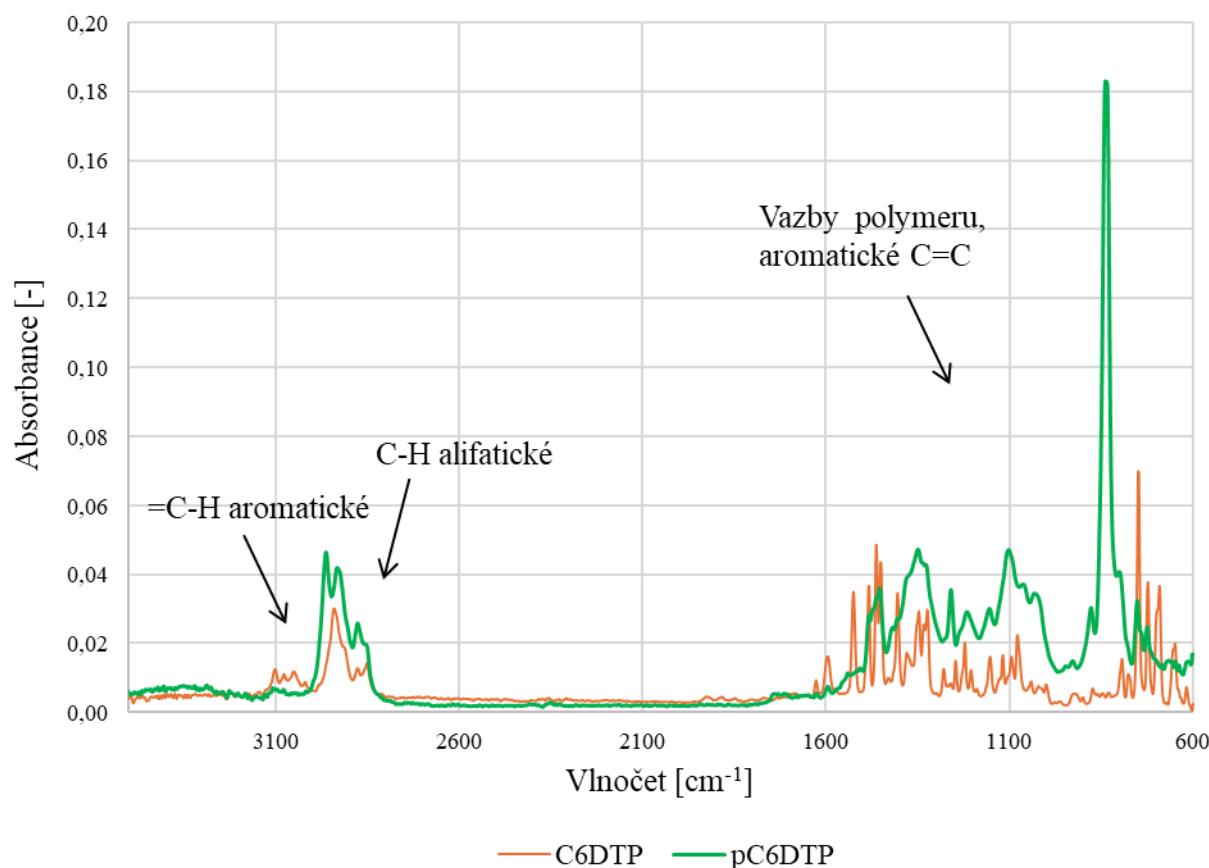
Vzorky byly měřeny v pevném skupenství a bylo vždy odebráno potřebné množství monomeru/polymeru a vloženo na Ge krystal.



Obrázek 22: FTIR spektra pro jednotlivé monomery.

V oblasti $2850 - 2950 \text{ cm}^{-1}$ můžeme vidět signály z alifatické části monomeru (řetězec mezi karbazolovou a dithienovou skupinou), které se zvětšují s delší délkou řetězce a v oblasti

3000 – 3150 cm^{-1} můžeme vidět signály karbazolové a dithiofenové skupiny.

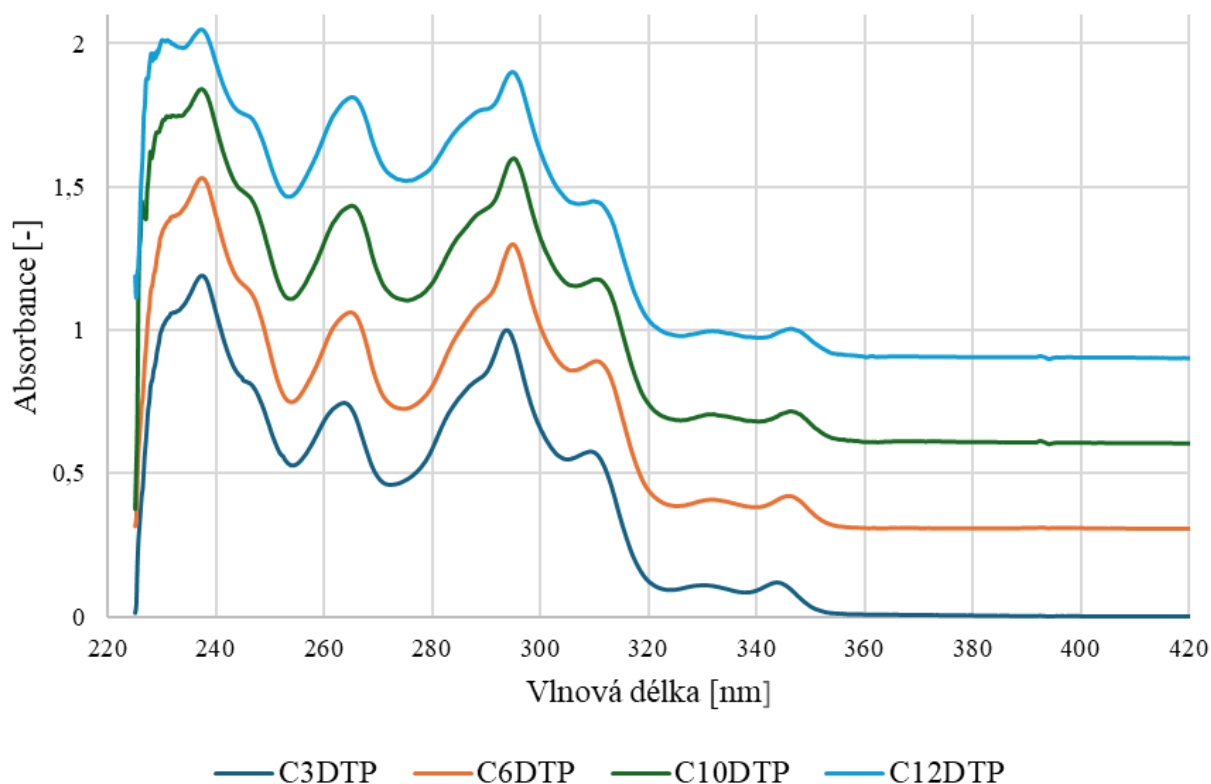


Obrázek 23: Porovnání FTIR spekter monomeru C6DTP a polymeru pC6DTP.

Z grafu č. 23 lze vidět, že signály pro vazby C-H v alifatickém řetězci a C-H vazby v aromatických skupinách zůstaly nezměněné. V oblasti 600–1600 cm^{-1} signály monomeru zanikly (splynuly) a vznikly širší signály, které odpovídají vazbám polymeru.

7.3.2 UV-VIS

Pro měření UV-VIS absorbance byly připraveny roztoky monomerů a polymerů o koncentraci $c = 10^{-5}$ mol/l. Tyto roztoky byly následně nality do kyvety o rozměrech 1x1 cm a změřeny.



Obrázek 24: Graf závislosti absorpance na vlnové délce, ze kterého byla vypočítána šířka zakázaného pásu pro jednotlivé monomery.

Z grafu (obr. 24) můžeme vidět tři významné signály, při $\lambda = 266$ nm, který pochází z bithiofenové části monomeru, dále při $\lambda = 295$ nm, který pochází z karbazolové části monomeru a $\lambda = 347$ nm, který ukazuje na excitovaný stav dithienopyrrolového řetězce. Z oblasti 345 nm – 365 nm byl vypočítán průsečík křivky s osou x. Z tohoto průsečíku byla dále vypočítána energie (šířka) zakázaného pásu E_g monomerů, kdy:

$$E = h \cdot \frac{\nu}{\lambda} \quad (3)$$

Kde E je energie zakázaného pásu [J], h je Planckova konstanta [$J \cdot s$], ν je rychlost světla ve vakuu [nm/s] a λ vlnová délka získaná z grafu (obr. 24) [nm].

Následně byl proveden přepočet energie zakázaného pásu z Joulů na elektronvolty:

$$E_g = E \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \quad (4)$$

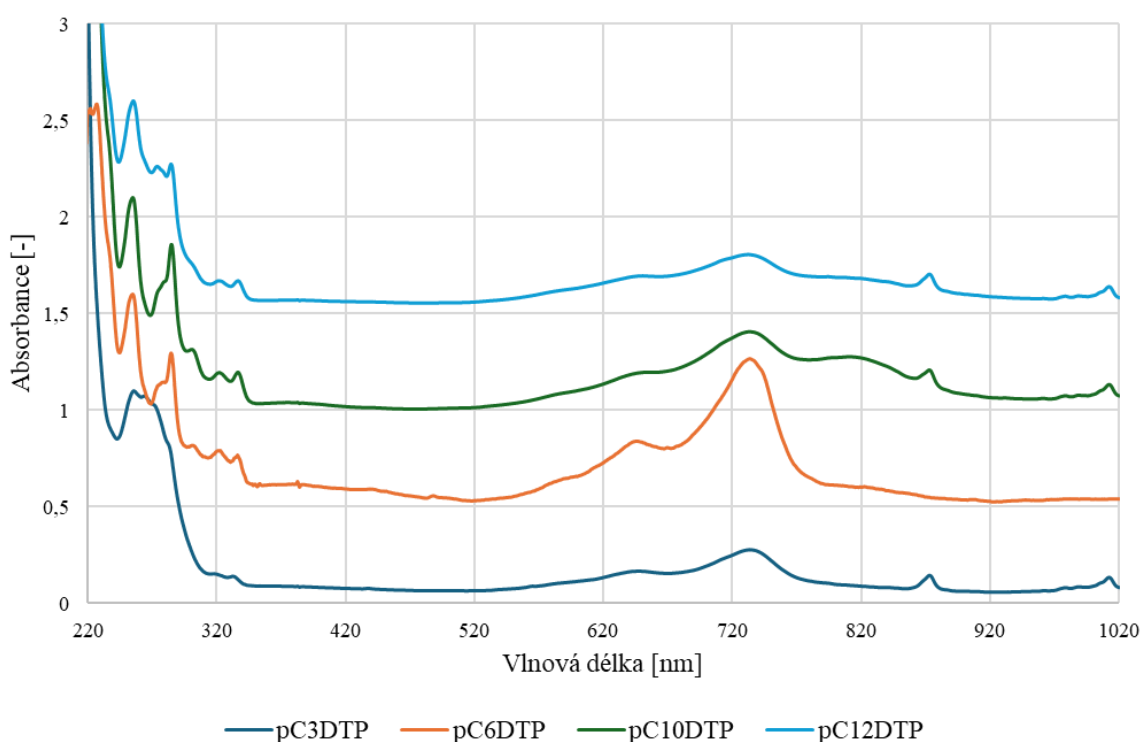
Kde E_g je energie zakázaného pásu [eV], E je energie zakázaného pásu [J].

Tabulka 1: Hodnoty šířky zakázaného pásu pro jednotlivé monomery.

Označení materiálu	E_g [eV]
C3DTP	3,53
C6DTP	3,51
C10DTP	3,51
C12DTP	3,51

Z tabulky 1 lze vidět, že hodnoty se pro jednotlivé monomery neliší a jednotlivé látky se chovají jako izolanty [74]. Můžeme tedy říct, že délka řetězce nemá vliv na šířku band gapu.

Následně byly měřeny UV-Vis spektra pro roztoky polymerů:



Obrázek 25: Graf závislosti absorbance na vlnové délce, ze kterého byla vypočítána šířka zakázaného pásu pro jednotlivé polymery.

Z grafu výše (obr. 25) pozorujeme dva významné signály, první při $\lambda = 253\text{--}284$ nm, který pochází z karbazolové části polymeru a druhý při $\lambda = 732$ nm, který ukazuje na dithienopyrrolový řetězec polymeru.

Z oblasti 730 nm – 775 nm byl vypočítán průsečík křivky s osou x. Z tohoto průsečíku byla dále vypočítána energie (šířka) zakázaného pásu E_g polymerů.

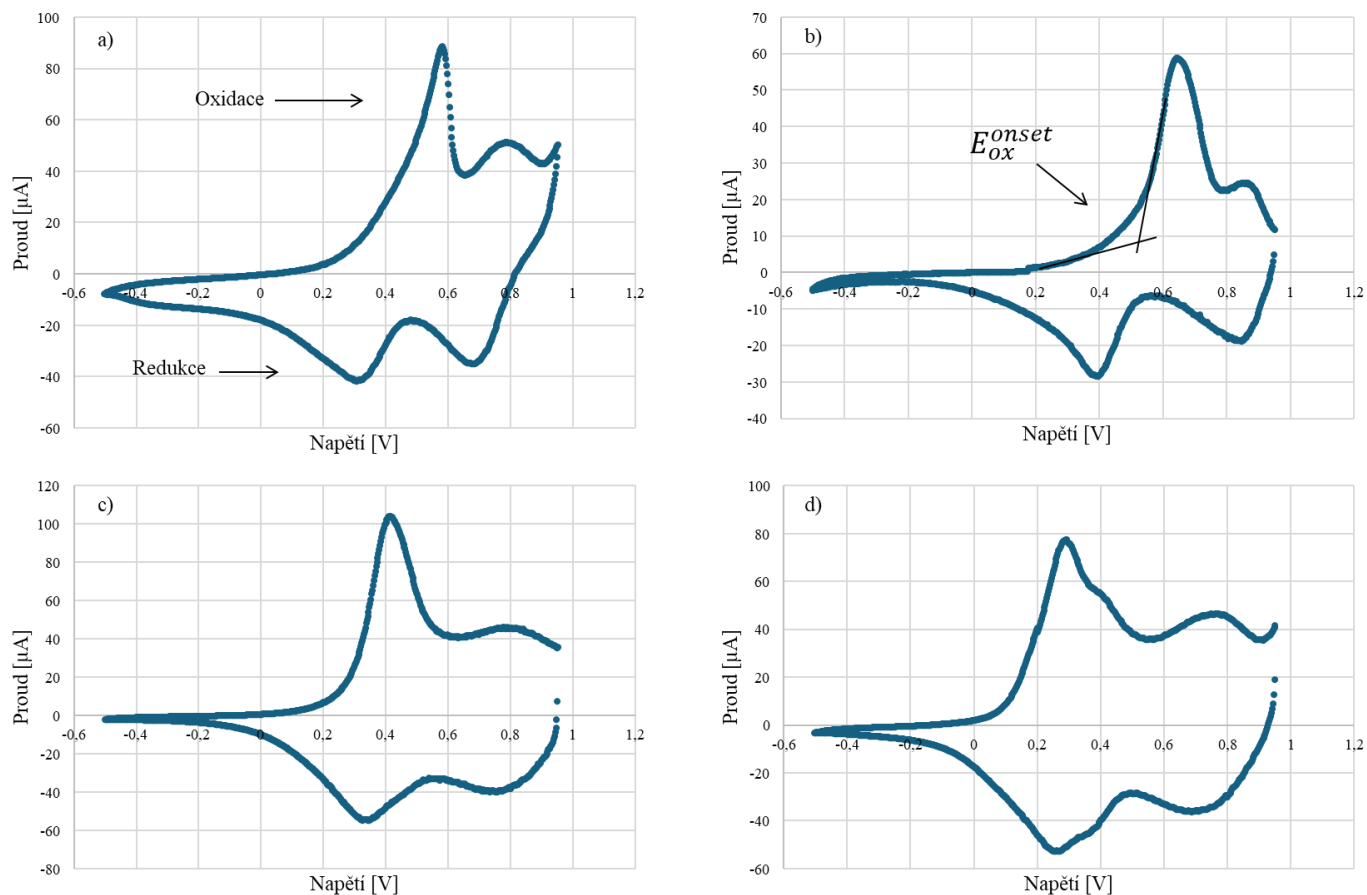
Tabulka 2: Hodnoty šířky zakázaného pásu pro jednotlivé polymery.

Označení materiálu	E_g [eV]
pC3DTP	1,62
pC6DTP	1,62
pC10DTP	1,57
pC12DTP	1,59

Šířky zakázaného pásu jednotlivých polymerů se od sebe liší zanedbatelně, délka řetězce nemá tedy ani u polymerů výrazný vliv na hodnotu šířky band gapu a tyto polymery můžeme považovat za polovodiče [74].

7.3.3 Cyklická voltametrie

Cyklovoltametrické měření bylo provedeno na všech polymerech na ITO substrátu. Do kádinky s acetonitrilem byly ponořeny elektrody: platinová, Ag/AgCl elektroda a pracovní elektroda (ITO s polymerem). Měření bylo provedeno při napětí od -500 mV do 950 mV a byla měřena proudová odezva polymeru. Data byla poté vynesena do grafu závislosti proudu na napětí a byl pozorován oxidační a redukční signál polymerů (viz obr. 26). Z grafů byla následně vypočtena hodnota energie hladiny HOMO a LUMO pro jednotlivé polymery a jako standard byl použit oxidační potenciál ferrocenu proti vakuu (0,4 eV) a proti Ag/AgCl elektrodě (4,8 eV).



Obrázek 26: Ukázka cyklovoltametrického měření pro polymery: a) pC3DTP, b) pC6DTP, c) pC10DTP, d) pC12DTP.

Energie HOMO hladiny byla vypočtena podle následující rovnice:

$$E_{HOMO} = -(E_{ox}^{onset} - 0,4 + 4,8) \quad (5)$$

Kde: E_{HOMO} je energie hladiny HOMO [eV], E_{ox}^{onset} je oxidační potenciál polymeru [V].

Z šířky zakázaného pásu (E_g) vypočítaného pomocí metody UV-Vis a energie hladiny HOMO (E_{HOMO}) byla vypočítána hladina energie LUMO (E_{LUMO}) podle rovnice:

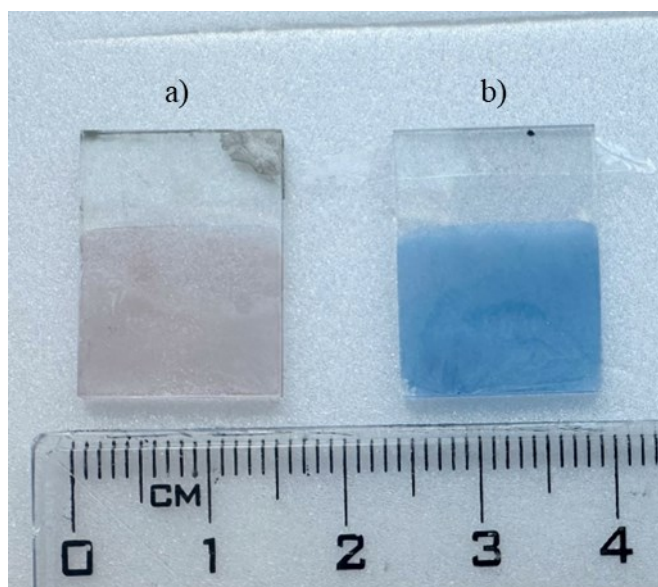
$$E_{LUMO} = E_g + E_{HOMO} \quad (6)$$

Tabulka 3: Energie hladiny HOMO pro jednotlivé polymery.

Označení polymeru	E_{ox}^{onset} [V]	E_{HOMO} [eV]	E_g [eV]	E_{LUMO} [eV]
pC3DTP	0,35	-4,75	1,62	-3,13
pC6DTP	0,58	-4,98	1,62	-3,36
pC10DTP	0,30	-4,70	1,57	-3,13
pC12DTP	0,12	-4,52	1,59	-2,93

Z tabulky č. 3 lze vidět, že energie hladiny HOMO a LUMO se s rostoucí délkou řetězce mezi aromatickými skupinami polymeru zvyšuje, což by mohlo být způsobeno vyšší pohyblivostí řetězce. Z tohoto trendu vybočuje polymer pC3DTP, kde se může jednat o efekt interakcí konjugovaného hlavního řetězce s karbazolovou skupinou.

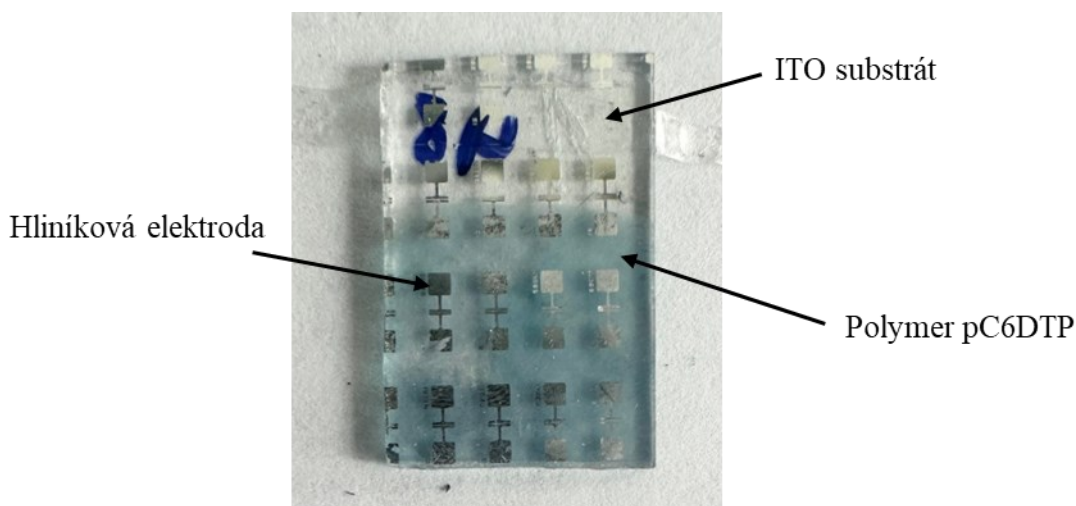
Během cyklické voltametrie prochází polymerní vrstva barevnými změnami (růžová a modrá) v závislosti na tom, zda probíhá oxidace či redukce (tj. na aktuálním napětí) a po ukončení měření se barva polymeru nemění (viz obr. 27).



Obrázek 27: Ukázka redukováného (27 a)) a oxidovaného (27 b)) polymeru pC6DTP během cyklovoltametrického měření.

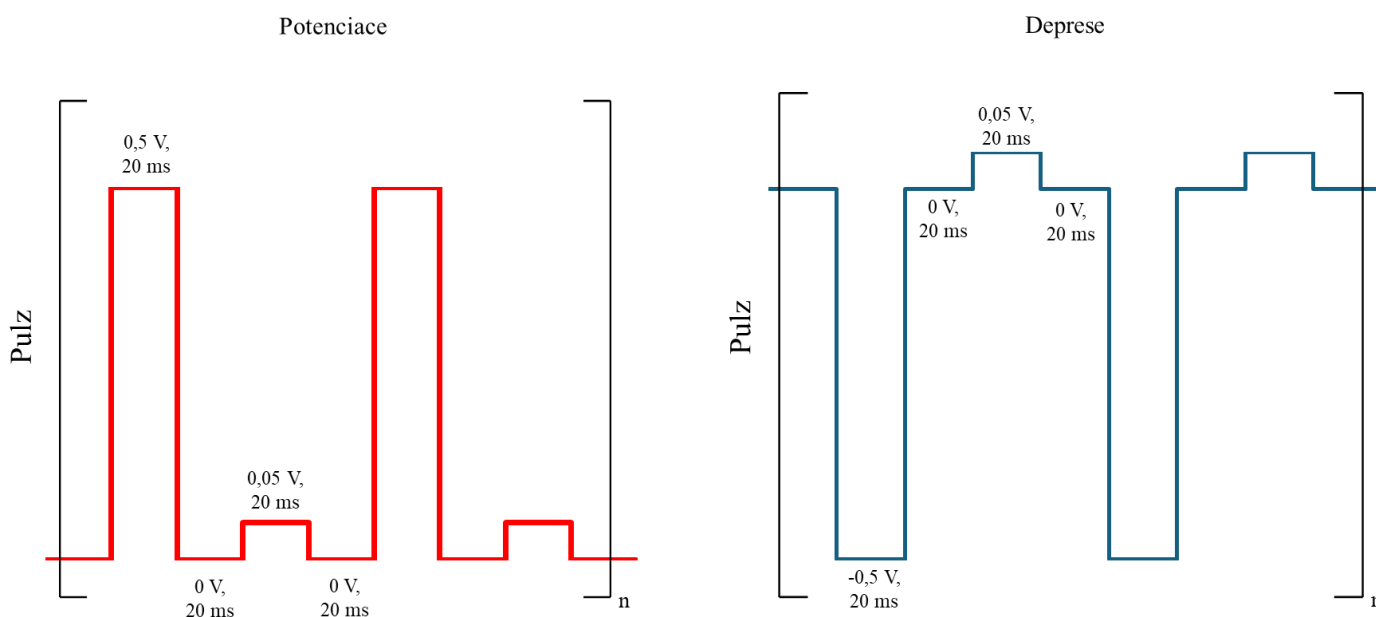
7.3.4 Pulzní měření

Pulzní měření bylo provedeno na polymeru pC12DTP pro potvrzení, zda polymer vykazuje memristivní vlastnosti. Vzorek pro toto měření se skládá ze spodní elektrody (ITO substrát) s polymerem a jako vrchní elektroda byl použit hliník, který byl na ITO s polymerem nanesen metodou napařování s pomocí stínící masky. Proces napařování byl proveden při rychlosti sublimace 1 až 0,5 nm/s a v každém vzorku bylo připraveno přibližně 20 aktivních oblastí pro následné pulzní měření (viz obr. 28).



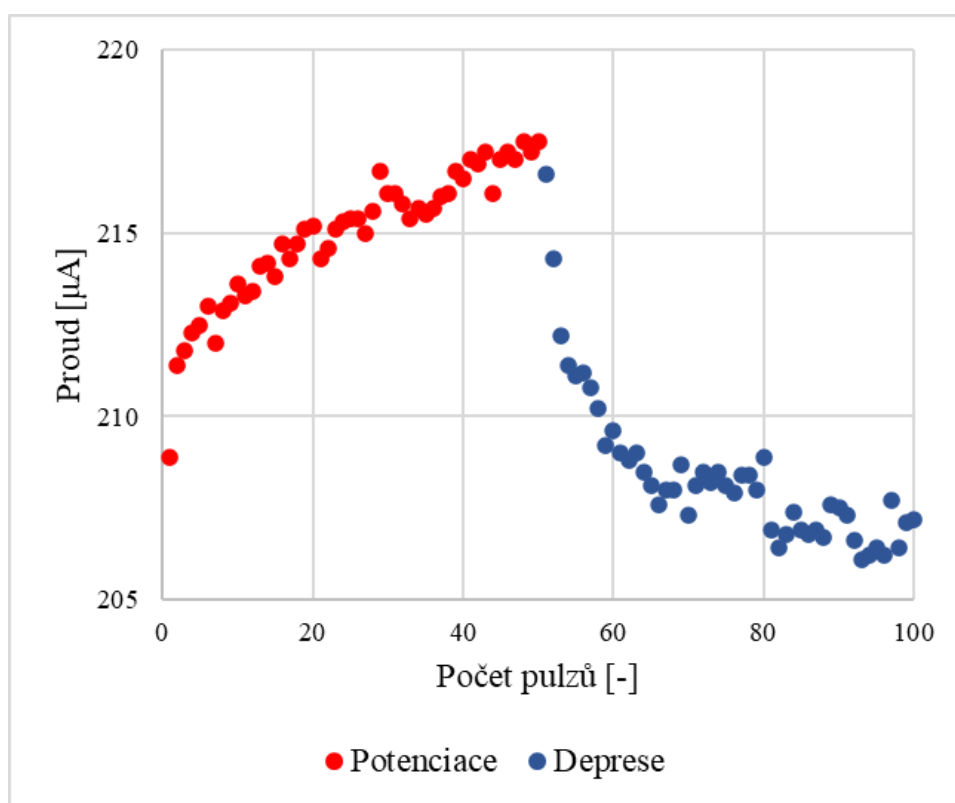
Obrázek 28: ITO substrát s polymerem pC6DTP a napařenou hliníkovou elektrodou.

Vzorky byly vystaveny pulznímu měření dle následujícího schématu:

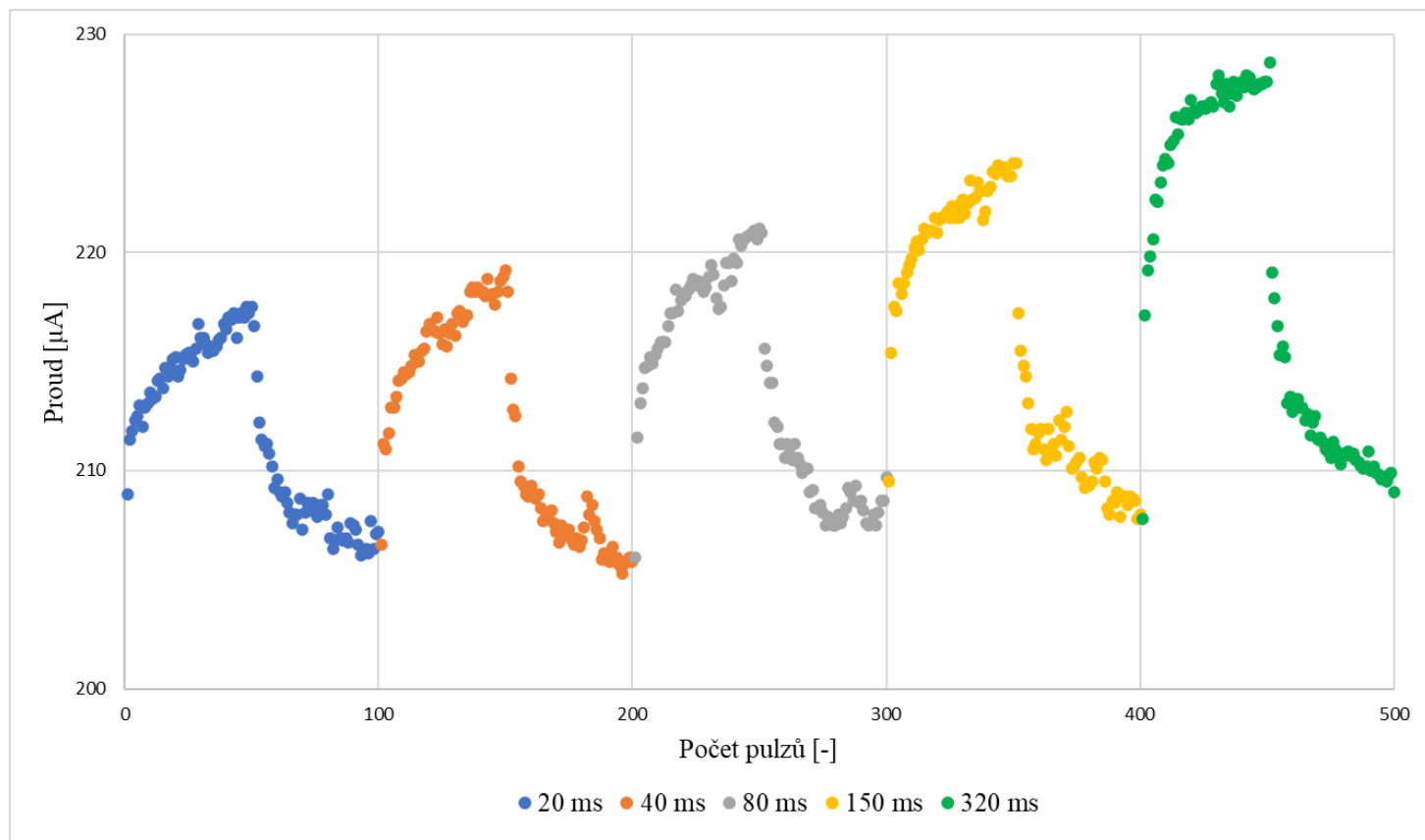


Obrázek 29: Schéma pulzního měření.

Pulzní měření nám dává schopnost napodobovat biologické synaptické chování pomocí série aktivačních pulzů (při tomto pulzu se nezaznamenávají hodnoty proudu) o velikosti 0,5 V u potenciace a -0,5 V u deprese následovaných měřicími pulzy (měříme proud, který polymerem prochází) o velikosti 0,05 V. Každý aktivační pulz má šířku 20 milisekund (ms) a po každém tomto pulzu následuje relaxace polymeru po dobu 20 ms. Před dalším spuštěním byla nastavena doba 20 ms jako časový interval mezi měřicím a aktivačním pulzem. Průběžné spouštění kladných napět'ových pulzů stimuluje potenciaci, zatímco spuštění záporných napět'ových pulzů stimuluje depresi (viz. obr. 30). Toto chování napodobuje synaptické chování v biologických systémech, často označované jako dlouhodobá potenciace a dlouhodobá deprese [73, 75]. V případě měření rezistoru nebo běžné polymerní vrstvy by se odezva při měřicím pulzu neměnila a hodnoty by byly konstantní. Tato základní měření byla modifikována dvěma způsoby pro zkoumání memristivních vlastností: vliv délky aktivačního pulzu (obr. 31) a vliv změny napětí aktivačního pulzu na proudovou odezvu polymeru (obr. 32).



Obrázek 30: Průběh potenciace a deprese u polymeru pC12DTP při délce pulzu 20 ms.



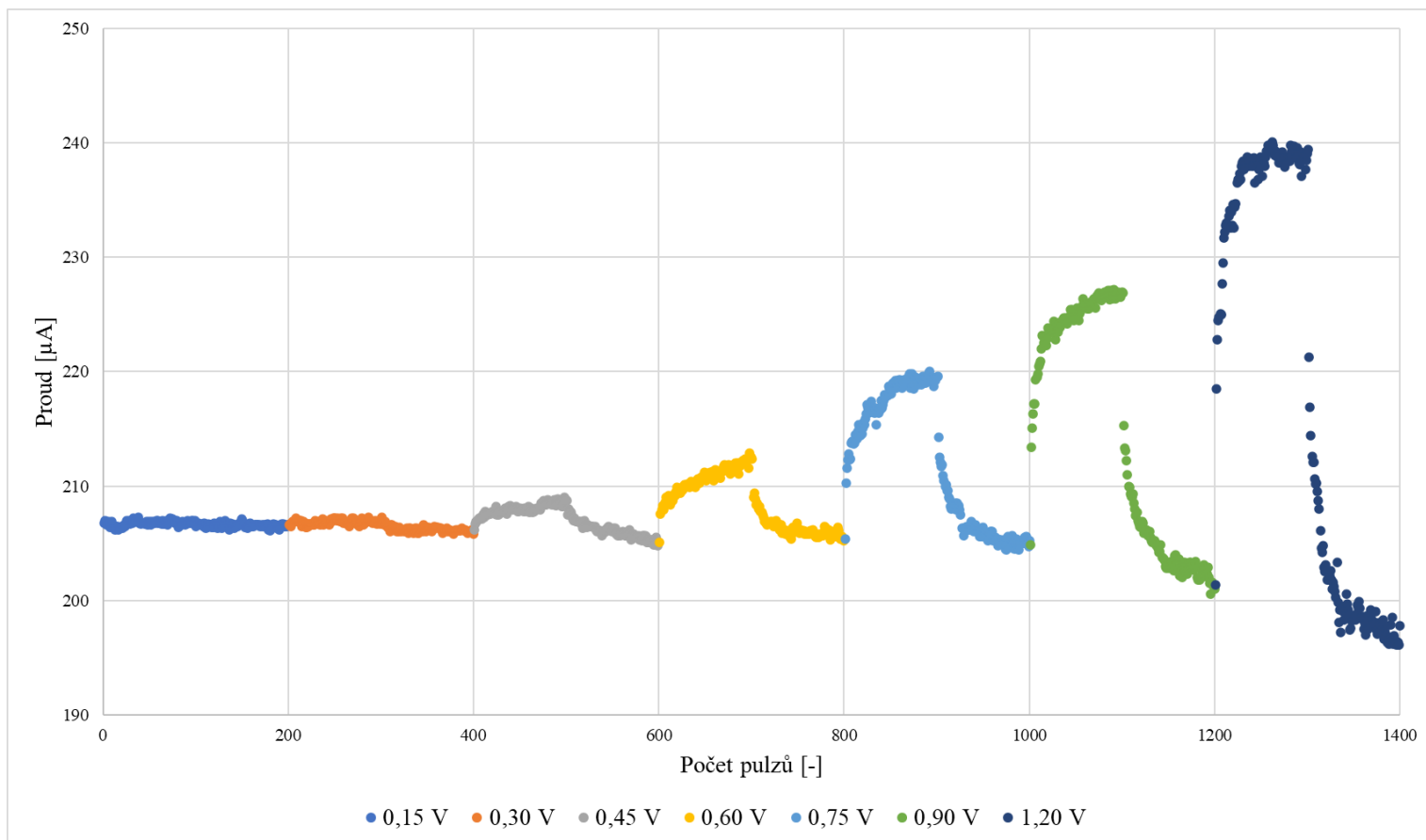
Obrázek 31: Graf závislosti proudu na počtu pulzů v závislosti na délce aktivačního pulzu.

Z grafu (obr. 31) lze vidět, že proudová odezva polymeru se zvyšuje se zvětšující se délkou aktivačního pulzu, což vychází z rovnice:

$$Q = I \cdot t \quad (7)$$

Kde Q je náboj [C], I je proud [A] a t je čas [s].

Memristor je elektronická součástka, která mění svůj odpor (a tím i proudovou odezvu) v závislosti na množství prošlého náboje [9]. Čím delší je tedy délka pulzu (čas), tím více elektrického náboje projde polymerem, a tudíž je i proudová odezva větší u délky pulzu 320 ms ($I = 20 \mu\text{A}$) než u délky pulzu 20 ms ($I = 12 \mu\text{A}$).



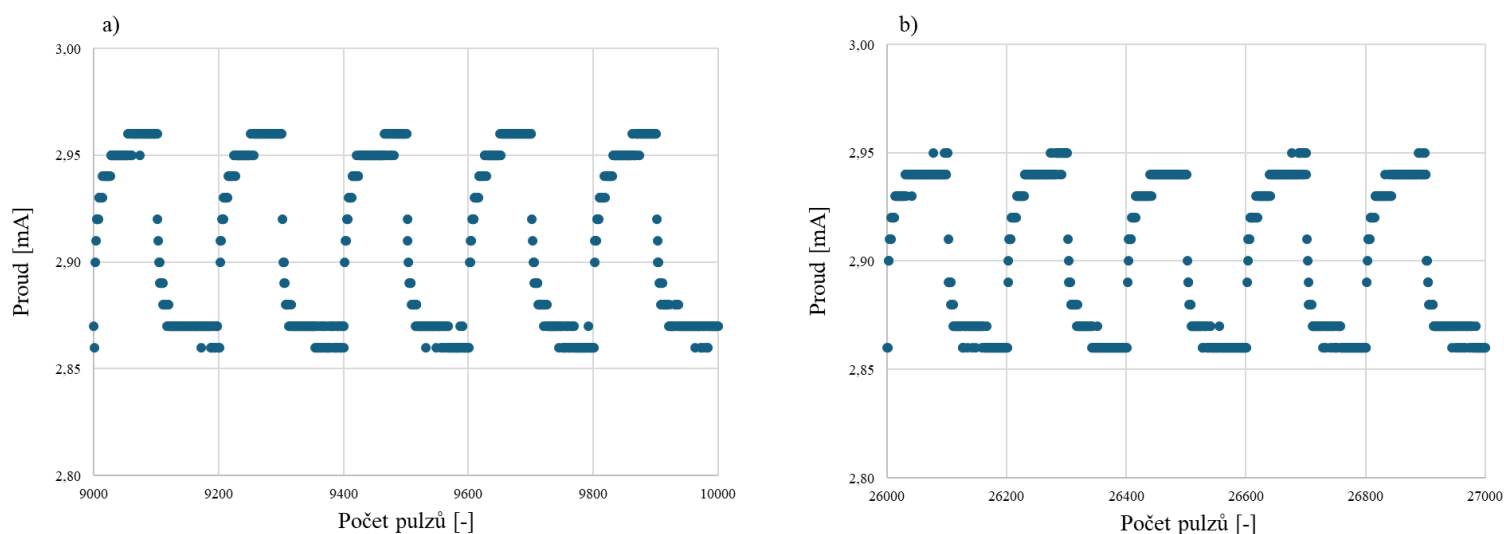
Obrázek 32: Graf závislosti proudu na počtu pulzů při různých napětích aktivačního pulzu.

Z grafu (obr. 32) můžeme vidět, že do napětí aktivačního pulzu 0,45 V není vidět téměř žádná odezva polymeru. Při napětí vyšším než 0,45 V již dochází k proudové odezvě ($I = 4 \mu\text{A}$), která se zvyšuje s rostoucím napětím aktivačního pulzu, kdy při napětí 1,20 V má proudová odezva hodnotu $44 \mu\text{A}$. Z rovnice (2) v teoretické části lze zapsat rovnici pro vztah mezi napětím (U), proudem (I) a memristancí (M):

$$I = \frac{U}{M} \quad (8)$$

S vyšším napětím roste přímo úměrně proud, který polymerem protéká a dále z rovnice (7) lze odvodit, že s rostoucím proudem se zvyšuje hodnota elektrického náboje, což potvrzuje memristivní chování polymeru pC12DTP.

Byla rovněž testována stabilita chování polymeru pC12DTP. Tento polymer byl vystaven počtu 100 000 pulzů (tj. 500 cyklů) (obr. 33).



Obrázek 33: Závislost proudu na počtu pulzů pro a) 9000–10000 pulzů, b) 26000–27000 pulzů.

Z grafu (obr. 33) lze vidět, že memristivní chování polymeru pC12DTP je velmi stabilní. Tato stabilita polymeru je způsobena reversibilními změnami uvnitř materiálu, kdy při nižších počtech pulzů (obr. 33a)) se materiál chová velmi podobně jako po více stejných pulzech (obr. 33b)) a tudíž tento polymer můžeme považovat za stabilní při opakovaném napěťovém namáhání.

ZÁVĚR

Monomery byly připravovány dvěma postupy. První postup byl již proveden týmem Dr. Foulgera, který v našem případě nebyl dokončen z důvodu obtížného odstraňování trifenyfosfinoxidu. Cílem diplomové práce bylo také syntetizovat monomery s různou délkou alifatického řetězce, tudíž byla syntéza změněna. Takto nasyntetizované monomery byly následně polymerovány nejdříve elektropolymerací, která byla postupem času zlepšována (termální aktivace substrátu, cyklování) tak, aby se tvořily homogenní polymerní filmy. Elektropolymerací jsme ovšem nezískali dostatečné množství polymeru pro další měření, tudíž byla vyzkoušena oxidační polymerace monomeru C6DTP, během které se začaly tvořit nerozpustné (částečně zesíťované) částice polymeru, které nejsou vhodné pro naše účely, tudíž tato polymerace bude dále studována. Následně byly polymery i monomery charakterizovány pomocí metod FTIR a UV-Vis. Z UV-Vis spekter byla následně vypočítána šířka zakázaného pásu (E_g) pro jednotlivé monomery i polymery, ze kterého bylo zjištěno, že jednotlivé hodnoty se výrazně neliší s délkou řetězce. Podle hodnoty E_g můžeme monomery klasifikovat jako izolanty, a polymery jako polovodiče. Během cyklovoltametrie byla pozorována změna proudu při měnícím se napětí ($U = -500 - 950$ mV) a také byla pozorována oxidace a redukce polymeru, což nám dává typický průběh křivky voltamogramu, ze které byla následně vypočítána energie hladiny HOMO a pomocí šířky zakázaného pásu vypočteného pomocí metody UV-Vis byla vypočtena energie hladiny LUMO a bylo pozorováno, že s rostoucí délkou řetězce mezi aromatickými skupinami polymeru se zvyšuje hodnota energie hladiny HOMO a LUMO nejspíše z důvodu vyšší pohyblivosti řetězce, polymer pC3DTP vybočuje z tohoto trendu nejspíše v důsledku interakce mezi konjugovaným hlavním řetězcem a karbazolovou skupinou. Následně bylo provedeno pulzní měření na polymeru pC12DTP pro ověření, zda polymer vykazuje memristivní chování, což se potvrdilo typickým grafem potenciace a deprese. Memristivní chování polymeru je založeno na vratných procesech, což se ukázalo na dobré stabilitě, kdy se proudová odezva polymeru výrazně neměnila při 500 cyklech pulzního měření a tento polymer můžeme považovat za stabilní při opakovaném napěťovém namáhání. Byla rovněž potvrzena závislost memristivního chování na prošlém náboji, což bylo zkoumáno dvěma způsoby: vliv délky aktivačního pulzu (změna času) a vliv změny napětí aktivačního pulzu (efektivně změna proudu) na proudovou odezvu polymeru. Z grafů lze vidět, že se proudová odezva zvětšuje s delší dobou aktivačního pulzu a také s větším napětím aktivačního pulzu, což dále potvrzuje memristivní chování.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MAZUMDER, Pinaki, Sung Mo KANG a Rainer WASER. Memristors: Devices, models, and applications. *Proceedings of the IEEE*. 2012, **100**(6). ISSN 00189219.
- [2] LIN, Ya, Tao ZENG, Haiyang XU, Zhongqiang WANG, Xiaoning ZHAO, Weizhen LIU, Jiangang MA a Yichun LIU. Transferable and Flexible Artificial Memristive Synapse Based on WO_x Schottky Junction on Arbitrary Substrates. *Advanced Electronic Materials* [online]. 2018, **4**(12). ISSN 2199160X. Dostupné z: doi:10.1002/aelm.201800373
- [3] CARBAS, Buket Bezgin, Menşure GÜLER, Kamile YÜCEL a Huseyin Bekir YILDIZ. Construction of novel cyanobacteria-based biological photovoltaic solar cells: Hydrogen and photocurrent generated via both photosynthesis and respiratory system. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2023, **442**. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2023.114764
- [4] *Handbook of Thiophene-Based Materials* [online]. 2009. Dostupné z: doi:10.1002/9780470745533
- [5] NAMSHEER, K. a Chandra Sekhar ROUT. *Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications* [online]. 2021. ISSN 20462069. Dostupné z: doi:10.1039/d0ra07800j
- [6] WANG, Cheng, Gang LIU, Yu CHEN, Shanshan LIU, Qibin CHEN, Runwei LI a Bin ZHANG. Dithienopyrrole-/Benzodithiophene-Based Donor–Acceptor Polymers for Memristor. *ChemPlusChem* [online]. 2014, **79**(9). ISSN 2192-6506. Dostupné z: doi:10.1002/cplu.201402204
- [7] MARKIN, Vladislav S., Alexander G. VOLKOV a Leon CHUA. An analytical model of memristors in plants. *Plant Signaling and Behavior* [online]. 2014, **9**(10). ISSN 15592324. Dostupné z: doi:10.4161/15592316.2014.972887
- [8] ZHAO, Yuanxi, Wenrui DUAN, Chen WANG, Shanpeng XIAO, Yuan LI, Yizheng LI, Junwei AN a Huanglong LI. LiNbO₃ dynamic memristors for reservoir computing. *Frontiers in Neuroscience* [online]. 2023, **17**. ISSN 1662453X. Dostupné z: doi:10.3389/fnins.2023.1177118
- [9] WANG, Lei, Ci Hui YANG, Jing WEN, Shan GAI a Yuan Xiu PENG. *Overview of emerging memristor families from resistive memristor to spintronic memristor* [online]. 2015. ISSN 1573482X. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-015-2848-z
- [10] https://www.theregister.com/Print/2011/12/27/memristors_and_mouttet. nedatováno.
- [11] FEALI, Mohammad Saeed. Using volatile/non-volatile memristor for emulating the short-and long-term adaptation behavior of the biological neurons. *Neurocomputing* [online]. 2021, **465**, 157–166. ISSN 18728286. Dostupné z: doi:10.1016/j.neucom.2021.08.132
- [12] MANNION, Daniel John, Viet Cuong VU, Wing Hung NG, Adnan MEHONIC a Anthony J. KENYON. Unipolar Potentiation and Depression in Memristive Devices Utilizing the Subthreshold Regime. *IEEE Transactions on Nanotechnology* [online]. 2023, **22**. ISSN 19410085. Dostupné z: doi:10.1109/TNANO.2023.3284144
- [13] HUANG, Garng M., Yenpo HO a Peng LI. Memristor system properties and its design applications to circuits such as nonvolatile memristor memories. In: *2010 International Conference on Communications, Circuits and Systems, ICCAS 2010 - Proceedings* [online]. 2010. Dostupné z: doi:10.1109/ICCCAS.2010.5581867
- [14] MAJZOUB, S., A. S. ELWAKIL, C. PSYCHALINOS a B. J. MAUNDY. On the mechanism of creating pinched hysteresis loops using a commercial memristor device. *AEU - International Journal of Electronics and Communications* [online]. 2019, **111**, 152923 [vid. 2023-09-01]. ISSN 1434-8411. Dostupné z: doi:10.1016/J.AEUE.2019.152923

- [15] SILVA, Francisco, Mikel SANZ, João SEIXAS, Enrique SOLANO a Yasser OMAR. Perceptrons from memristors. *Neural Networks* [online]. 2020, **122**, 273–278 [vid. 2023-09-01]. ISSN 0893-6080. Dostupné z: doi:10.1016/J.NEUNET.2019.10.013
- [16] ISAH, Aliyu a Jean Marie BILBAULT. *Review on the Basic Circuit Elements and Memristor Interpretation: Analysis, Technology and Applications* [online]. 2022. ISSN 20799268. Dostupné z: doi:10.3390/jlpea12030044
- [17] PANG, Yachuan, Bin GAO, Bohan LIN, He QIAN a Huaqiang WU. Memristors for Hardware Security Applications. *Advanced Electronic Materials* [online]. 2019, **5**(9). ISSN 2199160X. Dostupné z: doi:10.1002/aelm.201800872
- [18] HAN, Su Ting, Ye ZHOU a V. A.L. ROY. *Towards the development of flexible non-volatile memories* [online]. 2013. ISSN 15214095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201301361
- [19] WANG, Ruopeng, Jia-Qin YANG, Jing-Yu MAO, Zhan-Peng WANG, Shuang WU, Maojie ZHOU, Tianyi CHEN, Ye ZHOU a Su-Ting HAN. Recent Advances of Volatile Memristors: Devices, Mechanisms, and Applications. *Advanced Intelligent Systems* [online]. 2020, **2**(9), 2000055. ISSN 2640-4567. Dostupné z: doi:10.1002/aisy.202000055
- [20] DING, Xiangxiang, Peng HUANG, Yudi ZHAO, Yulin FENG a Lifeng LIU. Understanding of the Volatile and Nonvolatile Switching in Ag-Based Memristors. *IEEE Transactions on Electron Devices* [online]. 2022, **69**(3). ISSN 15579646. Dostupné z: doi:10.1109/TED.2022.3144373
- [21] LI, Jinyong, Fei FAN, Xin FU, Mingxing LIU, Yu CHEN a Bin ZHANG. Building Uniformly Structured Polymer Memristors via a 2D Conjugation Strategy for Neuromorphic Computing. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2024. ISSN 15213927. Dostupné z: doi:10.1002/marc.202400172
- [22] PANTHI, Yadu Ram, Jiří PFLEGER, Drahomír VÝPRACHTICKÝ, Ambika PANDEY, Muhammed Arshad THOTTAPPALI, Ivana ŠEDĚNKOVÁ, Magdalena KONEFAŁ a Stephen H. FOULGER. Rewritable resistive memory effect in poly[N-(3-(9H-carbazol-9-yl)propyl)-methacrylamide] memristor. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2023, **11**(48). ISSN 20507534. Dostupné z: doi:10.1039/d3tc03394e
- [23] FOULGER, Stephen H., Yuriy BANDERA, Igor LUZINOV a Travis WANLESS. Polymeric Memristors as Entropy Sources for Probabilistic Bit Generation. *Advanced Physics Research* [online]. 2025, **4**(4). ISSN 2751-1200. Dostupné z: doi:10.1002/apxr.202400142
- [24] FOULGER, Stephen H., Yuriy BANDERA, Benjamin GRANT, Jarmila VILČÁKOVÁ, Petr SÁHA a Stephen H. FOULGER. Exploiting multiple percolation in two-terminal memristor to achieve a multitude of resistive states. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2021, **9**(28). ISSN 20507526. Dostupné z: doi:10.1039/d1tc00987g
- [25] KWAK, Kyung Ju, Da Eun LEE, Seung Ju KIM a Ho Won JANG. *Halide Perovskites for Memristive Data Storage and Artificial Synapses* [online]. 2021. ISSN 19487185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcelett.1c02332
- [26] KUMAR, M. Jagadesh. *Memristor - Why do we have to know about it* [online]. 2009. ISSN 02564602. Dostupné z: doi:10.4103/0256-4602.48462
- [27] HAYES, Brian. The Memristor. *American Scientist* [online]. 2011, **99**(2), 106. ISSN 0003-0996. Dostupné z: doi:10.1511/2011.89.106
- [28] TIGERPRINTS, Tigerprints, All Dissertations DISSERTATIONS a Benjamin GRANT. *Design, Fabrication, and Characterization of Conjugated Design, Fabrication, and Characterization of Conjugated Polymeric Electrochemical Memristors as Neuromorphic/ Polymeric Electrochemical Memristors as Neuromorphic/ Integrated Circuits Integrated Circuits* [online]. 2022. Dostupné z: https://tigerprints.clemson.edu/all_dissertations
- [29] XUE, Chun Jason, Youtao ZHANG, Yiran CHEN, Guangyu SUN, J. Joshua YANG a Hai LI. Emerging non-volatile memories: Opportunities and challenges. In: *Embedded Systems Week 2011, ESWEEK 2011 - Proceedings of the 9th IEEE/ACM/IFIP International Conference on*

- Hardware/Software Codesign and System Synthesis, CODES+ISSS'11* [online]. 2011. Dostupné z: doi:10.1145/2039370.2039420
- [30] KIM, Sun Gil, Quyet VAN LE, Ji Su HAN, Hyojung KIM, Min Ju CHOI, Sol A. LEE, Taemin Ludvic KIM, Sang Bum KIM, Soo Young KIM a Ho Won JANG. Dual-Phase All-Inorganic Cesium Halide Perovskites for Conducting-Bridge Memory-Based Artificial Synapses. *Advanced Functional Materials* [online]. 2019, **29**(49). ISSN 16163028. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201906686
- [31] ZHAO, Yong Yan, Wu Ji SUN, Jia WANG, Jing Hui HE, Hua LI, Qing Feng XU, Na Jun LI, Dong Yun CHEN a Jian Mei LU. All-Inorganic Ionic Polymer-Based Memristor for High-Performance and Flexible Artificial Synapse. *Advanced Functional Materials* [online]. 2020, **30**(39). ISSN 16163028. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.202004245
- [32] KHAN, M. Niyaz. Suggested improvement in the ing-manske procedure and Gabriel synthesis of primary amines: Kinetic study on alkaline hydrolysis of N-phthaloylglycine and acid hydrolysis of N-(o-carboxybenzoyl)glycine in aqueous organic solvents. *Journal of Organic Chemistry* [online]. 1996, **61**(23). ISSN 00223263. Dostupné z: doi:10.1021/jo961172a
- [33] GIBSON, M. S. a R. W. BRADSHAW. The Gabriel Synthesis of Primary Amines. *Angewandte Chemie International Edition in English* [online]. 1968, **7**(12). ISSN 15213773. Dostupné z: doi:10.1002/anie.196809191
- [34] KHAN, M. Niyaz. Kinetic Evidence for the Occurrence of a Stepwise Mechanism in Hydrazinolysis of Phthalimide. *Journal of Organic Chemistry* [online]. 1995, **60**(14). ISSN 15206904. Dostupné z: doi:10.1021/jo00119a035
- [35] HAMLIN, Trevor A., Marcel SWART a F. Matthias BICKELHAUPT. *Nucleophilic Substitution (SN2): Dependence on Nucleophile, Leaving Group, Central Atom, Substituents, and Solvent* [online]. 2018. ISSN 14397641. Dostupné z: doi:10.1002/cphc.201701363
- [36] OTAKAR ČERVINKA. Mechanismy organických reakcí. In: *Mechanismy organických reakcí*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [37] LU, Chuan Jun, Qi XU, Jia FENG a Ren Rong LIU. *The Asymmetric Buchwald–Hartwig Amination Reaction* [online]. 2023. ISSN 15213773. Dostupné z: doi:10.1002/anie.202216863
- [38] SUNESSON, Ylva, Elaine LIMÉ, Sten O. NILSSON LILL, Rebecca E. MEADOWS a Per Ola NORRBY. Role of the base in Buchwald-Hartwig amination. *Journal of Organic Chemistry* [online]. 2014, **79**(24). ISSN 15206904. Dostupné z: doi:10.1021/jo501817m
- [39] HERAVI, Majid M., Zohreh KHEILKORDI, Vahideh ZADSIRJAN, Masumeh HEYDARI a Masoumeh MALMIR. Buchwald-Hartwig reaction: An overview. *Journal of Organometallic Chemistry* [online]. 2018, **861**. ISSN 0022328X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jorganchem.2018.02.023
- [40] SALDÍVAR-GUERRA, Enrique a Eduardo VIVALDO-LIMA. *Introduction to Polymers and Polymer Types* [online]. 2013. Dostupné z: doi:10.1002/9781118480793.ch1
- [41] BILLIET, Leen, David FOURNIER a Filip DU PREZ. *Step-growth polymerization and „click” chemistry: The oldest polymers rejuvenated* [online]. 2009. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2009.06.034
- [42] SU, Wei-Fang. Radical Chain Polymerization. In: [online]. 2013, s. 137–183. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-38730-2_7
- [43] HIGASHIMURA, Hideyuki a Shiro KOBAYASHI. Oxidative Polymerization. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* [online]. 2016. Dostupné z: doi:10.1002/0471440264.pst226.pub2
- [44] CIRIC-MARJANOVIC, Gordana, Natalia V. BLINOVA, Miroslava TRCHOVÁ a Jaroslav STEJSKAL. Chemical oxidative polymerization of safranines. *Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2007, **111**(9). ISSN 15206106. Dostupné z: doi:10.1021/jp067407w

- [45] ABU-THABIT, Nedal Y. Chemical Oxidative Polymerization of Polyaniline: A Practical Approach for Preparation of Smart Conductive Textiles. *Journal of Chemical Education* [online]. 2016, **93**(9). ISSN 19381328. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jchemed.6b00060
- [46] SAPURINA, Irina a Jaroslav STEJSKAL. *The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures* [online]. 2008. ISSN 09598103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.2476
- [47] LIN, Shengxuan, Qingping WU a Yan LU. Recent Progress of the Application of Electropolymerization in Batteries and Supercapacitors: Specific Design of Functions in Electrodes. *ChemElectroChem* [online]. 2024, **11**(12). ISSN 21960216. Dostupné z: doi:10.1002/celec.202300776
- [48] SADKI, Saïd, Philippe SCHOTTLAND, Nancy BRODIE a Guillaume SABOURAUD. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews* [online]. 2000, **29**(5). ISSN 03060012. Dostupné z: doi:10.1039/a807124a
- [49] PIZZI, Giovanni, Silvia MILANA, Andrea C. FERRARI, Nicola MARZARI a Marco GIBERTINI. *Shear and Breathing Modes of Layered Materials* [online]. 2021. ISSN 1936086X. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.0c10672
- [50] SCHARBER, Markus Clark a Niyazi Serdar SARICIFTCI. *Low Band Gap Conjugated Semiconducting Polymers* [online]. 2021. ISSN 2365709X. Dostupné z: doi:10.1002/admt.202000857
- [51] SHAFIEE, Ashkan, Muhamad Mat SALLEH a Muhammad YAHAYA. Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-phenyl C61-butyric acid 3-ethylthiophene ester and poly (3-octylthiophene-2, 5-diyl) through voltametry characterization. *Sains Malaysiana*. 2011, **40**(2). ISSN 01266039.
- [52] <https://qps-lab-naist-en.labby.jp/blog/detail/2945>. nedatováno.
- [53] SWORAKOWSKI, Juliusz. How accurate are energies of HOMO and LUMO levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy. *Synthetic Metals* [online]. 2018, **235**. ISSN 03796779. Dostupné z: doi:10.1016/j.synthmet.2017.11.013
- [54] PEREIRA, Florbela, Kaixia XIAO, Diogo A.R.S. LATINO, Chengcheng WU, Qingyou ZHANG a Joao AIRES-DE-SOUSA. Machine Learning Methods to Predict Density Functional Theory B3LYP Energies of HOMO and LUMO Orbitals. *Journal of Chemical Information and Modeling* [online]. 2017, **57**(1). ISSN 1549960X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jcim.6b00340
- [55] RICHARDSON, Joseph J., Mattias BJÖRNMALM a Frank CARUSO. *Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms* [online]. 2015. ISSN 10959203. Dostupné z: doi:10.1126/science.aaa2491
- [56] SAHU, Niranjan, B. PARIJA a S. PANIGRAHI. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. In: *Indian Journal of Physics* [online]. 2009. ISSN 09731458. Dostupné z: doi:10.1007/s12648-009-0009-z
- [57] TYONA, M.D. A theoretical study on spin coating technique. *Advances in materials Research* [online]. 2013, **2**(4). ISSN 2234-0912. Dostupné z: doi:10.12989/amr.2013.2.4.195
- [58] TANG, Xiaoning a Xiong YAN. *Dip-coating for fibrous materials: mechanism, methods and applications* [online]. 2017. ISSN 15734846. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-016-4197-7
- [59] SCHNELLER, Theodor, Rainer WASER, Marija KOSEC a David PAYNE. *Chemical solution deposition of functional oxide thin films* [online]. 2013. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-211-99311-8
- [60] PENNER, Michael H. Basic Principles of Spectroscopy. In: [online]. 2017, s. 79–88. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-45776-5_6

- [61] PYKETT, I. L., J. H. NEWHOUSE, F. S. BUONANNO, T. J. BRADY, M. R. GOLDMAN, J. P. KISTLER a G. M. POHOST. *Principles of nuclear magnetic resonance imaging* [online]. 1982. ISSN 00338419. Dostupné z: doi:10.1148/radiology.143.1.7038763
- [62] HATZAKIS, Emmanuel. *Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy in Food Science: A Comprehensive Review* [online]. 2019. ISSN 15414337. Dostupné z: doi:10.1111/1541-4337.12408
- [63] GEROTHANASSIS, Ioannis P., Anastassios TROGANIS, Vassiliki EXARCHOU a Klimentini BARBAROSSOU. NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (NMR) SPECTROSCOPY: BASIC PRINCIPLES AND PHENOMENA, AND THEIR APPLICATIONS TO CHEMISTRY, BIOLOGY AND MEDICINE. *Chem. Educ. Res. Pract.* [online]. 2002, 3(2). ISSN 1109-4028. Dostupné z: doi:10.1039/b2rp90018a
- [64] CHATHAM, John C. a Stephen J. BLACKBAND. Nuclear magnetic resonance spectroscopy and imaging in animal research. *ILAR Journal* [online]. 2001, 42(3). ISSN 10842020. Dostupné z: doi:10.1093/ilar.42.3.189
- [65] WANG, Hsiang Wei, Cameron BRINGANS, Anthony J.R. HICKEY, John A. WINDSOR, Paul A. KILMARTIN a Anthony R.J. PHILLIPS. *Cyclic Voltammetry in Biological Samples: A Systematic Review of Methods and Techniques Applicable to Clinical Settings* [online]. 2021. ISSN 26246120. Dostupné z: doi:10.3390/signals2010012
- [66] KISSINGER, Peter T. a William R. HEINEMAN. *Cyclic voltammetry* [online]. 1983. ISSN 00219584. Dostupné z: doi:10.1021/ed060p702
- [67] ADERYANI, S., P. FLOUDA, S. A. SHAH, M. J. GREEN, J. L. LUTKENHAUS a H. ARDEBILI. Simulation of cyclic voltammetry in structural supercapacitors with pseudocapacitance behavior. *Electrochimica Acta* [online]. 2021, 390. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2021.138822
- [68] YAMADA, Hirohisa, Kazuki YOSHII, Masafumi ASAHII, Masanobu CHIKU a Yuki KITAZUMI. Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals†. *Electrochemistry* [online]. 2022, 90(10). ISSN 21862451. Dostupné z: doi:10.5796/ELECTROCHEMISTRY.22-66082
- [69] STUART, Barbara H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* [online]. 2005. Dostupné z: doi:10.1002/0470011149
- [70] DUTTA, Aastha. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* [online]. B.m.: Elsevier, 2017, s. 73–93. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2
- [71] BLUM, Marc Michael a Harald JOHN. Historical perspective and modern applications of Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). *Drug Testing and Analysis* [online]. 2012, 4(3–4). ISSN 19427611. Dostupné z: doi:10.1002/dta.374
- [72] PICOLLO, Marcello, Maurizio ACETO a Tatiana VITORINO. UV-Vis spectroscopy. *Physical Sciences Reviews* [online]. 2019, 4(4). ISSN 2365659X. Dostupné z: doi:10.1515/psr-2018-0008
- [73] COVI, E., S. BRIVIO, M. FANCIULLI a S. SPIGA. Synaptic potentiation and depression in Al:HfO₂-based memristor. *Microelectronic Engineering* [online]. 2015, 147. ISSN 01679317. Dostupné z: doi:10.1016/j.mee.2015.04.052
- [74] MORAB, Seema, Manickam Minakshi SUNDARAM a Almantas PIVRIKAS. *Review on Charge Carrier Transport in Inorganic and Organic Semiconductors* [online]. 2023. ISSN 20796412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings13091657
- [75] MAHATA, Chandreswar, Changmin LEE, Youngseo AN, Min Hwi KIM, Suhyun BANG, Chae Soo KIM, Ji Ho RYU, Sungjun KIM, Hyoungsub KIM a Byung Gook PARK. Resistive switching and synaptic behaviors of an HfO₂/Al₂O₃ stack on ITO for neuromorphic systems. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2020, 826. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2020.154434

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Voltampérové charakteristiky: a) nelineárního rezistoru, b) kondenzátoru, c) cívky, d) memristoru, převzato z: https://www.theregister.com/Print/2011/12/27/memristors_and_moultet..	13
Obrázek 2: Charakteristická sevřená smyčka memristoru, převzato z: [9].....	15
Obrázek 3: Ukázka již nasyntetizovaných struktur polymerů, u kterých bylo zkoumáno memristivní chování, a) PCaPMA, b) pTPADTP, c) pC6DTP, převzato z: [21–23].	18
Obrázek 4: Obecné schéma Gabrielovy syntézy, převzato z: [32].	20
Obrázek 5: Obecné schéma hydrazinolýzy, převzato z: [33].....	20
Obrázek 6: Obecné schéma nukleofilní substituce SN ₂ , převzato z: [35].....	20
Obrázek 7: Katalytický cyklus v Buchwald-Hartwigově aminaci, převzato z: [37].	21
Obrázek 8: Chemická oxidační polymerace anilinu, převzato z [45].	22
Obrázek 9: Přejchod elektronů z valenčního do vodivostního pásma, mezi kterými je band gap (zakázaný pás), jehož šířka se liší u vodičů, polovodičů a izolantů, převzato z: (https://qps-lab-naisten.labby.jp/blog/detail/2945).	24
Obrázek 10: Orientace jader se spinem $\frac{1}{2}$ v magnetickém poli, převzato z: [58].....	27
Obrázek 11: Ukázka cyklovoltametrického měření: I – trojúhelníkový napěťový průběh, II – elektrody ponořené v měřeném roztoku připojené k potenciostatu, III – závislost proudu na napětí – voltamogram, převzato z: [63].	28
Obrázek 12: Obecné schéma syntézy 2-(X-Bromoalkyl) isoindoline-1,3-dionu.....	35
Obrázek 13: ¹ H NMR spektrum 2-(3-Bromopropyl) isoindolin-1,3-dionu.	36
Obrázek 14: Obecné schéma syntézy 2-(X-(9H-Carbazol-9-yl) alkyl) isoindoline-1,3-dionu.....	37
Obrázek 15: ¹ H NMR spektrum 2-(3-(9H-Carbazol-9-yl) propyl) isoindoline-1,3-dionu.	38
Obrázek 16: Obecné schéma syntézy X-(9H-Carbazol-9-yl) alkyl-1-aminu.....	39
Obrázek 17: ¹ H NMR spektrum 3-(9H-Carbazol-9-yl) propyl-1-aminu	40
Obrázek 18: Obecné schéma syntézy monomerů.	41
Obrázek 19: ¹ H NMR spektrum 4-(3-(9H-Carbazol-9-yl)propyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrolu.	42
Obrázek 20: Ukázka nehomogenních polymerních filmů na ITO substrátu.	44
Obrázek 21: Závislost proudu na napětí během elektropolymerace monomeru C6DTP.	45
Obrázek 22: FTIR spektra pro jednotlivé monomery.	46
Obrázek 23: Porovnání FTIR spekter monomeru C6DTP a polymeru pC6DTP.	47
Obrázek 24: Graf závislosti absorpance na vlnové délce, ze kterého byla vypočítána šířka zakázaného pásu pro jednotlivé monomery.....	48
Obrázek 25: Graf závislosti absorpance na vlnové délce, ze kterého byla vypočítána šířka zakázaného pásu pro jednotlivé polymery.....	49
Obrázek 26: Ukázka cyklovoltametrického měření pro polymery: a) pC3DTP, b) pC6DTP, c) pC10DTP, d) pC12DTP.....	51

Obrázek 27: Ukázka redukováného (27 a)) a oxidovaného (27 b)) polymeru pC6DTP během cyklovoltametrického měření.....	52
Obrázek 28: ITO substrát s polymerem pC6DTP a napařenou hliníkovou elektrodou.	53
Obrázek 29: Schéma pulzního měření.	53
Obrázek 30: Průběh potenciace a deprese u polymeru pC12DTP při délce pulzu 20 ms.....	54
Obrázek 31: Graf závislosti proudu na počtu pulzů v závislosti na délce aktivčního pulzu.....	55
Obrázek 32: Graf závislosti proudu na počtu pulzů při různých napětích aktivčního pulzu.	56
Obrázek 33: Závislost proudu na počtu pulzů pro a) 9000–10000 pulzů, b) 26000–27000 pulzů....	57

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Hodnoty šířky zakázaného pásu pro jednotlivé monomery.....	49
Tabulka 2: Hodnoty šířky zakázaného pásu pro jednotlivé polymery.....	50
Tabulka 3: Energie hladiny HOMO pro jednotlivé polymery.	52

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Atd	a tak dále
br.	broadened (široký)
Cm	centimetr
Cm ⁻¹	centimetr na mínus prvou
¹³ C	izotop uhlíku
D	dublet
dQ	změna náboje
dφ	změna magnetického toku
δ	chemický posun
eV	elektronvolt
E _g	energie (šířka) zakázaného pásu
¹⁹ F	izotop fluoru
G	gram
¹ H	proton
Hod	hodina
I	proud
IČ	infračervená
λ	vlnová délka
m	multiplet
mmol	milimol
M	molární
mA	miliampéry
ml	mililitr
mol/l	mol na litr
ms	milisekunda

M(Q)	memristance
μA	mikroampéry
μm	mikrometr
např.	například
NMR	nukleární magnetická rezonance
nm	nanometry
nm/s	nanometry za sekundu
ot/min	otáčky za minutu
ozn.	označení
^{31}P	izotop fosforu
ppm	parts per milion
PVCa	poly(N-vinyl karbazol)
q	quartet
Q	náboj
RF	radiofrekvenční
s	sekunda
s	singlet
$^{\circ}\text{C}$	stupeň Celsia
t	triplet
tj.	to je
U	napětí
V	volt
V/s	volt za sekundu