

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

---

Syntéza konjugovaných polymerů  
odvozených od polyacetylenů

Diplomová práce  
studijního programu Klinická a toxikologická analýza

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele RNDr. Jiřího Zedníka, Ph.D. a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 24. srpna 2010

.....  
podpis

**Klíčová slova:**

Konjugované polymery, polyacetylen, polymerizace.

## **Abstrakt**

Byly připraveny většinou nové od disubstituovaného acetyleny odvozené monomery, které byly detailně charakterizovány za použití standardních spektrálních metod. Připravené monomery byly úspěšně polymerizovány na standardním metathesním na TaCl<sub>5</sub> založeném katalyzátoru. Připravené polymery byly kompletně charakterizovány metodami SEC/SEC-MALLS a standardními spektrálními metodami. Byly prostudovány roztokové fluorescenční vlastnosti připravených látek: byly stanoveny kvantové výtěžky fluorescence a byla změřena emisní a excitační spektra od všech připravených látek. Polymerizace připravených monomerů byla též testována na moderních metathesních katalyzátorech Grubbs-Hoveydova typu. Tento pokus byl pouze částečně úspěšný a byly získány pouze oligomery v nízkém výtěžku.

## **Abstract**

Mostly new acetylene based monomers were prepared. All monomers were prepared by the means of standard spectroscopic methods. All monomers were successfully polymerized using standard metathesis TaCl<sub>5</sub> based catalyst. Prepared polymers were characterized by the means of GPC/GPC-MALLS chromatography and standard spectral methods. Fluorescence properties of all prepared compounds were also studied: quantum fluorescence yields were determined and excitation and emission fluorescence spectra were recorded. Polymerization on modern metathesis Grubbs-Hoveyda catalytic systems of all prepared monomers was also tested. These reactions were only partially successful and only low molecular weight oligomers in mediocre yields were obtained.

Ráda bych poděkovala svému školiteli RNDr. Jiřímu Zedníkovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady, kterých se mi dostalo při zpracovávání diplomové práce.

Dále děkuji všem členům KFMCH PřF UK za vytvoření příjemného pracovního prostředí, poskytnutí rad a ochoty kdykoliv pomoci.



2.2.8.	Metathesní katalyzátory .....	31
2.2.8.1.	W a Mo katalyzátory .....	31
2.2.8.2.	Katalyzátory na bázi MoOCl <sub>4</sub> a WOCl <sub>4</sub> vhodné pro živé polymerizace .....	32
2.2.8.3.	Nb a Ta katalyzátory .....	33
2.2.8.4.	Ru katalyzátory .....	33
<b>3.</b>	<b>Cíle práce</b> .....	<b>35</b>
<b>4.</b>	<b>Experimentální část</b> .....	<b>36</b>
4.1.	Použité chemikálie .....	36
4.2.	Příprava monomerů .....	38
4.2.1.	První způsob přípravy reakční směsi .....	38
4.2.2.	Druhý způsob přípravy reakční směsi .....	38
4.2.3.	Zpracování reakční směsi .....	39
4.2.3.1.	První způsob zpracování reakční směsi .....	39
4.2.3.2.	Druhý způsob zpracování reakční směsi .....	39
4.3.	Polymerizace .....	40
4.3.1.	První způsob polymerizace .....	40
4.3.2.	Druhý způsob polymerizace .....	40
4.4.	Metody .....	41
4.4.1.	Size Exclusion Chromatography (SEC) .....	41
4.4.2.	Nukleární magnetická rezonance (NMR), IR spektroskopie .....	42
4.4.3.	UV/vis spektroskopie, Fluorescenční emisní spektroskopie, DSC analýza .....	42
<b>5.</b>	<b>Výsledky a diskuse</b> .....	<b>46</b>
5.1.	Nasyntetizované monomery metodou Sonogashirovy reakce .....	46
5.1.1.	Syntéza 1-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl)naftalenu (monomer I) .....	46
5.1.2.	Syntéza 2-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl)naftalenu (monomer II) .....	49
5.1.3.	Syntéza 4-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl)ethylbenzoátu (monomer III) .....	52
5.1.4.	Syntéza 1-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl-1'-fenyl-4'-oxy)difenyl- <i>t</i> -butylsilanu (monomer IV) .....	55
5.1.5.	Shrnutí syntéz monomerů .....	59



5.2.	Polymerizace.....	60
5.2.1.	Polymerizace monomerů s použitím TaCl <sub>5</sub> jako katalyzátoru.....	60
5.2.2.	Polymerizace monomerů s použitím Grubbs-Hoveydova katalyzátoru II generace.....	71
<b>6.</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>74</b>
<b>7.</b>	<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>75</b>

## Seznam použitých zkratek

- BET izoterma – izoterma Brunauer, Emmet a Teller
- Bu – Butyl
- Bu<sub>4</sub>Sn – Tetrabutylcín
- CDCl<sub>3</sub> – Deuterovaný chloroform
- dba – Dibenzylidenaceton
- DMAP – 4-(N,N-dimethylamino)pyridin
- DMF – N,N-dimethylformamid
- DMSO – Dimethylsulfoxid
- Dppp – Bis(difenyfosfin)propan
- DSC – Differential Scanning Calorimetry
- Et – Ethyl
- Et<sub>2</sub>O – Diethylether
- HOMO – Highest occupied molecular orbital
- IR – Infrared
- L – Ligand
- LED – Light emitted diode
- LUMO – Lowest unoccupied molecular orbital
- MALLS – Multi-Angle Laser Light Scattering
- Me – Methyl
- Monomer I – 1-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalen
- Monomer II – 2-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalen
- Monomer III – 4-(4-*t*-butylfenylethynyl)ethylbenzoát
- Monomer IV – 1-(4-*t*-butylfenylethynyl-1'-fenyl-4'-oxy)difenyl-*t*-butylsilan
- M<sub>n</sub> – Číselný střed relativních molekulových hmotností
- M<sub>p</sub> – Relativní molekulová hmotnost odpovídající maximu SEC píku
- M<sub>w</sub> – Hmotnostní střed relativních molekulových hmotností
- Nbd – 2,5-norbornadien
- NMR – Nukleární magnetická rezonance
- OLED – Organic Light Emitting Diode
- pLED – Polymer light-emitting diode
- Ph – Fenyl

PPh<sub>3</sub> – Trifenylfosfin  
SEC – Size exclusion chromatography  
*sp* C – Uhlík trojné vazby  
TaCl<sub>5</sub> – Tantal(V)chlorid  
TGA analýza – Termogravimetrická analýza  
THF –Tetrahydrofuran  
TLC – Tenkovrstevná chromatografie  
TMS – Trimethylsilyl  
TMSA – Trimethylsilylacetylen  
UV/vis – Ultraviolet-visible  
1-BrN – 1-bromnaftalen  
1-EtN – 1-ethynylnaftalen  
2-BrN – 2-bromnaftalen  
4-IPh – 4-iodfenol  
4-*t*-BA – 4-*t*-butylfenylacetylen  
4-IEtB – 4-jod-ethylbenzoát  
*t*-BSiCl – *t*-butyl-difenylsilylchlorid  
*t*-B(4-IF)Si – *t*-butyl(4-jodfenyl)difenylsilan  
(KAT) – Molární hmotnost monomeru  
(MON) – Molární hmotnost monomeru  
[PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] – Bis(trifenylfosfin)-palladium(II)-chlorid

## 1. Úvod

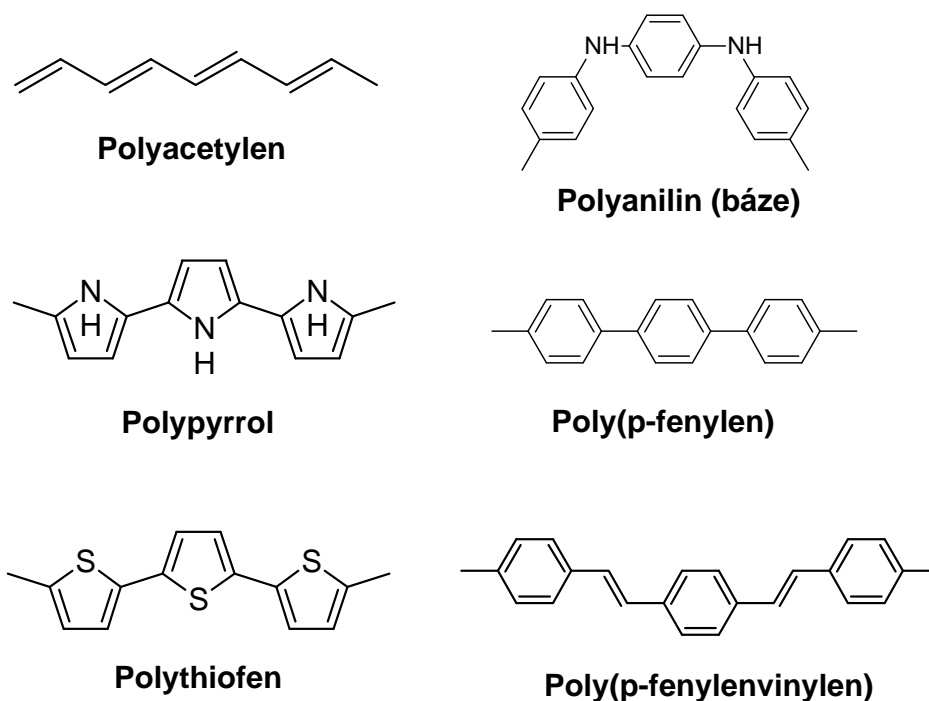
Konjugované polymery patří mezi materiály, pro které moderní doba přináší široké možnosti použití. Volání po miniaturizaci, úspoře materiálů a s tím související hledisko, které přináší znečištění životního prostředí, žádá materiály zcela nového typu. Molekulární elektronika, moderní světlo emitující polymerní diody (pLED) představují pro syntetického polymerního chemika výzvu. Potřeba nových polymerních materiálů, které by byly levné, měly potřebné vlastnosti, umožňovaly masovou produkci a zároveň by nepředstavovaly ekologickou zátěž pro budoucí generace, dává polymerním chemikům široký prostor cíleně navrhovat a syntetizovat molekuly potřebných vlastností. Polymery odvozené od poly(disubstituovaných acetylenů) představují na tomto poli velmi zajímavou alternativu. Na rozdíl od monosubstituovaných derivátů, jsou oxidativně a termálně relativně velmi stabilní. Cílená modifikace postranních skupin připojených na konjugovaný hlavní řetězec umožňuje přizpůsobit vlastnosti vzniklého polymeru kýžené aplikaci. Srovnáme-li poly(disubstituované) acetyleny s dalšími typy polymerů z rodiny konjugovaných polymerních materiálů, jako je polyanilin, polypyrrol, případně polythiofen, můžeme v kontextu zhodnotit jednotlivé výhody a nevýhody, které použití těchto polymerů pro praxi přináší. Největší nevýhodou je relativně náročná příprava. Zatímco „poly(heterocyklické)“ konjugované polymery většinou umožňují oxidativní způsob přípravy vhodným oxidačním činidlem, vyžadují disubstituované acetyleny použití citlivého metathesního katalyzátoru na bázi W, Ta nebo snad Ru. Hlavní výhodou poly(disubstituovaných) acetylenů je jejich vysoká rozpustnost a s tím související snadná purifikace připravených polymerů. Moje diplomová práce navazuje na dlouholeté zkušenosti s tímto typem materiálů, které moji kolegové z Katedry fyzikální a makromolekulární chemie mají. Práce na tomto typu materiálů mi umožnila osvojit si základy organické a polymerní syntézy. Seznámila jsem se základy charakterizace látek, osvojila si základy spektrálních metod NMR, IR, atd. Diplomová práce byla řešena v rámci řešení grantu mého školitele Dr. Jiřího Zedníka GAČR 203/09/0803 a výzkumného záměru MSM 0021620857 a jak již bylo naznačeno, týká se syntézy a charakterizace poly(disubstituovaných acetylenů).

## 2. Literární přehled

### 2.1. Konjugované polymery

Polyacetyleny patří do skupiny konjugovaných polymerů. Na rozdíl od ostatních polymerů vykazují konjugované polymery zajímavé optické a elektrické vlastnosti, které vyplývají z jejich chemické struktury a jsou využitelné v různých odvětvích rychle se rozvíjející elektroniky a optoelektroniky. [1]

Konjugované polymery jsou tvořeny systémem konjugovaných dvojných vazeb, tj. v jejich struktuře se pravidelně střídají jednoduché a dvojně vazby. Kromě konjugace je dalším nezbytným předpokladem elektrické vodivosti přítomnost nositelů náboje, které zprostředkovávají jeho transport po řetězci. Ty vznikají procesem, který se nazývá dopování (např. alkalickými kovy nebo halogeny). [1] Mezi konjugované polymery patří např. polyacetylen, polypyrrol, polythiofen, polyanilin, polyfenylen či poly(*p*-fenylenvinylem) (Obr. 2. 1).



Obr. 2. 1: Nejdůležitější konjugované polymery

### 2.1.1. Aplikace a vize

Konjugované polymery nabývají na zajímavosti nejen díky svým elektrickým vlastnostem a schopnosti reagovat na vnější podněty, ale i díky nanostrukturám, které vytvářejí. Vedle neustálého zvyšování stupně integrace obvodů pro zpracování informací sílí i trend "lacné mikroelektroniky". [2] V roce 1994 Garnier se spolupracovníky popsal první polymerní tranzistor. [3] Poprvé v historii byl celý tranzistor včetně elektrod připraven z organického materiálu. Lze ho ohnout do pravého úhlu, aniž by ztratil funkčnost (na tom je nejlépe vidět odlišnost od součástek z klasických anorganických materiálů). V jiném příkladu lze počítačovou klávesnici srolovat do ruličky. Polymerní elektronika se začíná uplatňovat i při výrobě monitorů. Firma Philips již demonstrovala obrazovku 64×64 pixelů, kde je každý pixel ovládán svým polymerním tranzistorem. [4]

Zelená barva polyanilinu se zdá být předurčena pro vojenské účely, např. z textilií pokrytých tímto polymerem lze vyrábět maskovací sítě. Kromě absorpce ve viditelné oblasti pohlcuje polyanilin i záření infračervené a mikrovlnné. To lze využít k ochraně vojenských objektů před odhalením detekční technikou. [4]

Změnu elektrické vodivosti převyšující osm řádů zaznamenáme poté, co protonovaný vodivý polyanilin převedeme na nevodivou formu. Podobné reakce se mohou uplatnit v senzorech. Komerčního využití se již dočkaly přístroje pro analýzu vůní, v nichž jsou použity soubory čidel na bázi vodivých polymerů. „Elektronické nosy“ mohou detegovat přítomnost různých chemikálií, souhrn odezev jednotlivých součástí „nosu“ pak dokáže chemickou látku přímo identifikovat. [5] Podobně byly navrženy „elektronické jazyky“. Naznačená použití vodivých polymerů jsou jenom částečným výčtem možností jejich uplatnění v běžném životě. Budoucnost jistě přinese mnoho nových a překvapujících aplikací.

### 2.1.2. Nejčastěji studované konjugované polymery

Mezi nejčastěji studované konjugované polymery patří polyacetylen, polypyrrol, polyanilin a také polythiofen. Jejich moderní historie začíná v roce 1977, kdy japonský

chemik Hideki Shirakawa, americký fyzik Alan J. Heeger a americký chemik Alan G. MacDiarmid objevili, že halogenace *trans*-polyacetylenů zvýšila jeho měrnou vodivost (konduktivitu) o několik řádů. [6] Polyacetylenové filmy vystavené účinku par jódu vedly k produktu o vodivosti  $38 \text{ S.cm}^{-1}$ . U orientovaných polymerních filmů a vláken bylo dosaženo vodivosti až  $10^3 - 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ . [7] Polyacetylen je strukturně nejjednodušším konjugovaným polymerem a má dvě konformace, *trans* a *cis* formu. Syntézou se získávala jejich směs. Z hlediska elektrické vodivosti je zajímavá pouze *trans* forma, kterou v čisté formě stříbřitého polymerního filmu získal až Hideki Shirakawa. Pomohla mu náhoda – pro polymeraci použil jiný druh katalyzátoru, než bylo běžné, navíc (nedopatřením) v tisícinásobné koncentraci. [4] I přestože je vodivost zejména polyacetylenů vysoká, jeho omezená stabilita na vzduchu vedla k určitému posunu pozornosti ve prospěch mnohem stabilnějších polymerů, polyanilinu a polypyrrolu. [1] Za objev a rozvoj konjugovaných polymerů byla udělena americkému fyzikovi Heegerovi z Kalifornské univerzity v Santa Barbaře, americkému chemikovi MacDiarmidovi z Pensylvánské univerzity ve Philadelphii a japonskému chemikovi Shirakawovi z univerzity v Cukubě Nobelova cena za chemii za rok 2000. [4]

## 2.2. Polyacetylen

Polyacetylen je nejjednodušším konjugovaným polymerem, v jehož základním řetězci se pravidelně střídají jednoduché a dvojné vazby. Klíčový objev kovové vodivosti jeho dopované formy vyvolal obrovskou vlnu zájmu o konjugované polymery. Díky úsilí vědců bylo prokázáno, že vlastnosti výsledných polyacetylenů mohou být ovlivňovány prostřednictvím chemických modifikací jeho řetězce, například chemickým navázáním bočních skupin a oblasti výzkumu byly rozšířeny z původního polyacetylenů na moderní tekuté krystaly, svítivé diody, spirálovité polymery, nelineární optické a magnetické materiály apod. [8]

## 2.2.1. Vlastnosti a použití

### 2.2.1.1. Vlastnosti

Zatímco nesubstituovaný polyacetylen je nerozpustný, nestabilní a nepoddajný, substituované polyacetyleny vykazují zvýšenou teplotní stabilitu, dobrou rozpustnost, luminiscenci a fotoelektrickou vodivost. Z literatury je známa řada derivátů monosubstituovaných polyacetylenů nesoucích různé skupiny, které mohou být obdařeny takovými funkčními vlastnostmi jako je mesomorfismus, luminiscence, fotoelektrická vodivost nebo prodyšnost. Avšak monosubstituované polyacetyleny stále trpí problémem s nestabilitou: velká část degraduje během uchovávání zejména ve formě roztoku nechráněného před vzduchem. Na rozdíl od nich, disubstituované acetyleny jsou často teplotně více stabilní, lépe tvoří film a jsou mechanicky pevnější. Všeobecně jsou více luminiscenční v důsledku omezení meziřetězcových interakcí způsobených lepší separací řetězce v disubstituovaném polymerním systému. [9]

### 2.2.1.2. Použití

#### Svítilivé diody

Polyacetyleny mající substituované fenolické a alkylové skupiny se využívají jako materiál pro světelné diody (LED). Tyto skupiny dovolují emisi světla v širokém barevném rozsahu, od červené po modrou. Například poly-difenylacetylenový systém emituje zelené světlo. [10] Výhodou organických světelných diod (OLED) je možnost měnit vlnovou délku luminiscence díky speciálnímu molekulárnímu designu, který může nastavit energii zakázaného pásu mezi hladinami LUMO a HOMO. Energie zakázaného pásu polymeru závisí na délce konjugovaného řetězce. Delší konjugovaný řetězec s nižší energií zakázaného pásu způsobí posun vlnové délky směrem k červené. Naopak kratší řetězec způsobí posun vlnové délky směrem k modré. [11]



## **Lehké akumulátorové baterie**

Další slibnou možností využití polyacetylenů je v lehkých akumulátorových bateriích. V porovnání s běžnými bateriemi mají polyacetylenové baterie kapacitu. Mezi další výhody patří například vyšší životnost skladování nebo absence toxických materiálů, čímž jsou minimalizovány problémy s likvidací. Tyto baterie by mohly být průlomové při vývoji elektromobilů. [12]

## **Senzory**

Polyacetyleny se také používají jako biosenzory. Ty využívají schopnosti trijodidu oxidovat polyacetylen jako prostředek ke zjištění koncentrace glukózy. Trijodidové ionty vznikají oxidací jodidových iontů peroxidem vodíku, který vzniká při oxidaci glukózy. Měrná vodivost oxidace polyacetyleny je úměrná koncentraci peroxidu, která je dále úměrná koncentraci glukózy. [12]

### **2.2.2. Katalytická příprava**

Substituované polyacetyleny se většinou připravují řetězovou koordinační polymerizací příslušných monomerů. Pro tyto polymerizační reakce se používá široká škála katalyzátorů na bázi přechodných kovů. Tyto katalytické systémy byly vyvinuty hlavně profesory Masudou, Grubbsem a Schrockem. Profesor Grubbs a Schrock byli v roce 2005 oceněni za svoje katalytické systémy Nobelovou cenou. Používané katalyzátory lze formálně rozdělit na dvě skupiny podle mechanismu katalytického účinku. První velkou skupinou jsou katalyzátory metathesní. Pro metathesně katalyzované polymerizační reakce se většinou používají sloučeniny odvozené od W, Mo, Ta a Nb. Výhodou těchto katalytických systémů je lepší schopnost katalyzovat polymerizaci disubstitovaných acetylenů, kde ovšem nebyl metathesní mechanismus, na rozdíl od monomerů monosubstituovaných, zcela prokázán. Druhým typem katalyzátorů jsou katalyzátory inzertní. Tyto katalyzátory jsou ve většině případů odvozené od sloučenin Rh. Rh komplexy vykazují lepší kompatibilitu s polárními skupinami ve struktuře monomerů a poskytují vysoký, někdy téměř stoprocentní, *cis*-obsah dvojných vazeb v hlavním řetězci. Velkou nevýhodou rhodiových katalyzátorů

je jejich omezená schopnost katalyzovat polymerizaci disubstituovaných acetylenických monomerů. [13]

### 2.2.3. Příprava monomerů

Navržené monomery jsou často syntetizovány pomocí cross-couplingových reakcí na *sp* uhlíkovém atomu.

Tvorba C-C vazeb je pravděpodobně jedním z nejdůležitějších procesů v chemii, neboť představuje klíčové kroky v budování složitějších molekul z jednoduchých prekurzorů. Bylo vyvinuto nepřehledné množství reakcí pro tvorbu C-C vazeb, avšak až do roku 1970 nebyla známa obecná metodika těchto procesů a reakce mezi *sp* a *sp*<sup>2</sup> uhlíkovými centry byly často obtížné a zdlouhavé. Teprve rozvoj reakcí katalyzovaných kovy (především komplexy niklu a palladia) umožnil revoluci v organické syntéze. Kovy katalyzované cross-couplingové reakce jsou ve velké míře používány v široké škále oblastí preparativní organické chemie, od syntézy složitých přírodních produktů po supramolekulární chemii a vědy o materiálech. [14]

### 2.2.4. Přechodné kovy jako katalyzátory v cross-couplingových reakcích

Cross-couplingové reakce probíhají převážně za katalýzy přechodnými kovy. Byla prozkoumána řada komplexů, nejlepší se však jeví komplexy niklu a palladia. Cross-couplingové reakce mohou být katalyzovány širokým spektrem komplexů Pd(0) či Ni(0), které jsou citlivé na přítomnost kyslíku (reakce je nutno provádět v inertní atmosféře). Nejpoužívanějším Pd(0) katalyzátorem je Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, který je v krystalickém stavu poměrně stabilní a při -20 °C pod Ar vydrží mnoho měsíců, zatímco Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> je extrémně citlivý. Často se využívá i stabilní komplex Pd(dba)<sub>2</sub>, popř. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub> (dba = dibenzylidenaceton) s přídavkem fosfinového ligandu. Velmi výhodné je použití stabilních komplexů Pd(II), popř. Ni(II) (např. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>, Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>).

Aktivita katalytického systému je významně ovlivněna charakterem ligandů. Kromě standardního PPh<sub>3</sub> se velmi často s úspěchem využívají elektronově bohatší či stericky bráněné fosfiny (P(furyl)<sub>3</sub>, P(tolyl)<sub>3</sub>, P(*tert*-Bu)<sub>3</sub>), popř. trifenylarsin. S výhodou jsou také používány bidentátní ligandy na bázi difosfinů (např. 1,2-bis(difenylfosfanyl)ethan) a velice aktivní jsou i ligandy na bázi heterocyklických

karbenů generovaných z kvartérních imidazoliumhalogenidů. V některých speciálních případech lze použít i „bezligandové“ katalyzátory typu PdCl<sub>2</sub>, Pd/C, popř. Ni/C.

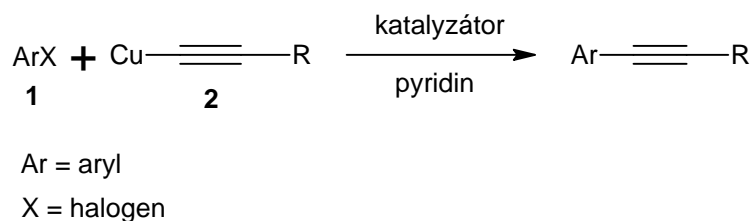
Pro většinu běžných reakcí lze ovšem použít buď Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nebo Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. [15]

## 2.2.5. Reakční systémy syntéz disubstituovaných acetylenů

### 2.2.5.1. Castrova reakce - využití alkynylmědi

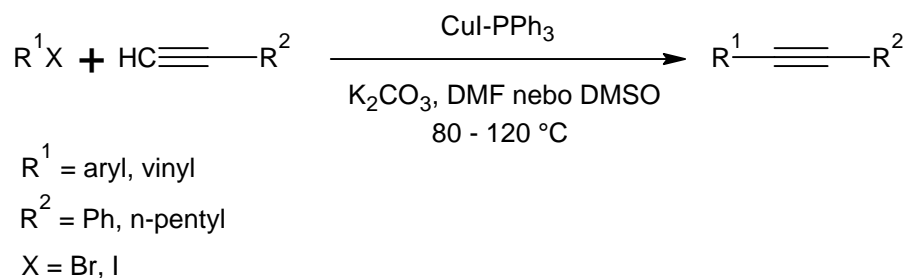
Organoměďné reagenty můžeme najít v každém rozvíjejícím se odvětví organických syntéz; není tedy divu, že se s nimi také setkáváme i při přípravě disubstituovaných acetylenů. Běžně jsou získávány z reakcí organolithných nebo Grignardových reagentů s odpovídající měďnou solí. Vzhledem k omezené kompatibilitě s některými funkčními skupinami je však použití těchto látek omezeno. Z literatury je známo několik měďných směsí, které ochotně reagují v cross-couplingových reakcích. Přípravu jedné z nich, CuI-P(Et)<sub>3</sub>, publikoval Rieke. [16] CuI-P(Et)<sub>3</sub> je vysoce reaktivní sloučenina ochotně podstupující oxidativní adici na aryl, vinyl, alkyl a alkylhalogenidy za poměrně mírných podmínek. Mimo to mohou reakce s CuI-P(Et)<sub>3</sub> probíhat za přítomnosti různých funkčních skupin jako nitro skupina, nitrilová skupina, ester nebo keton.

Reakce arylhalogenidu **1** s alkynylmědí **2** v roztoku pyridinu při přípravě arylacetylenů je známa jako Stephens-Castrova reakce (Schéma 2. 1). [17]



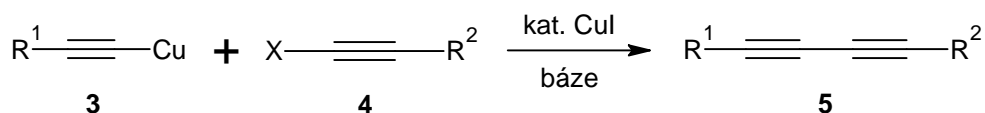
**Schéma 2. 1:** Stephens-Castrova reakce

Stephens-Castrova reakce může být také použita při syntéze dalších nesymetricky disubstituovaných acetylenů. Reakce probíhá bez nutnosti izolace alkynylmědi, při teplotě 80-120°C za přítomnosti CuI-PPh<sub>3</sub> jako katalyzátoru a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF nebo DMSO jako báze (Schéma 2. 2). Aby reakce probíhala katalyticky, přidává se do směsi PPh<sub>3</sub>. [14]



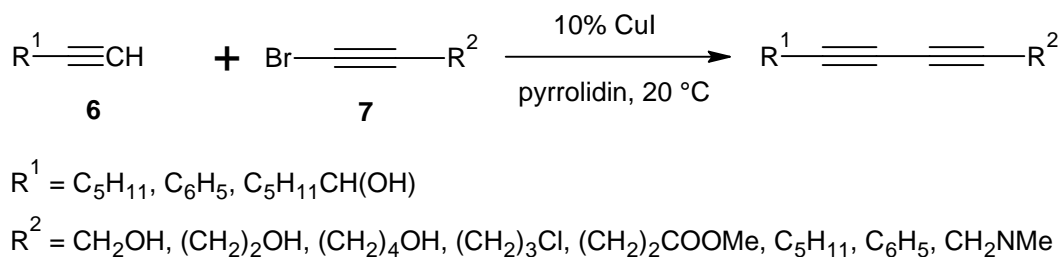
**Schéma 2. 2:** Castrův typ reakce bez nutnosti izolovat alkynylměď

Alkynylměď **3** může být také využita při couplingu s 1-halogenalkynem **4** jejichž produktem je asymetrický diacetylen **5** (Schéma 2. 3).



**Schéma 2. 3:** Cross-coupling alkynylmědi s 1-halogenalkynem za vzniku diacetylenu

Další cross-couplingovou reakcí je reakce terminálního acetylenu **6** s 1-bromalkynem **7** za přítomnosti alifatických aminů, která také poskytuje asymetricky substituovaný diacetylen (Schéma 2. 4) Tato reakce, objevena Cadiotem a Chodkiewiczem, může být použita pro různé reagenty ( $R^1$ ,  $R^2$ ). [18]

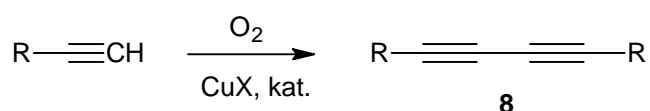


**Schéma 2. 4:** Cadiot-Chodkiewiczova reakce

### 2.2.5.2. Glaserova reakce - syntéza symetrického diynu

Glaserova reakce nepatří do výše popsaných cross-couplingových reakcí, ale do skupiny homo-couplingových reakcí. Často se objevuje jako vedlejší produkt při Sonogashirově reakci. [19]

Je to syntéza dvou stejných terminálních acetylenů v prostředí kyslíku při níž vzniká symetrický diyn **8**. Tento oxidativní homo-coupling (Schéma 2. 5) probíhá za přítomnosti halogenidu měďného, jako ko-katalyzátoru, a báze. Reakce je katalyzována komplexem přechodného kovu, a to nejčastěji palladiovým. [19]

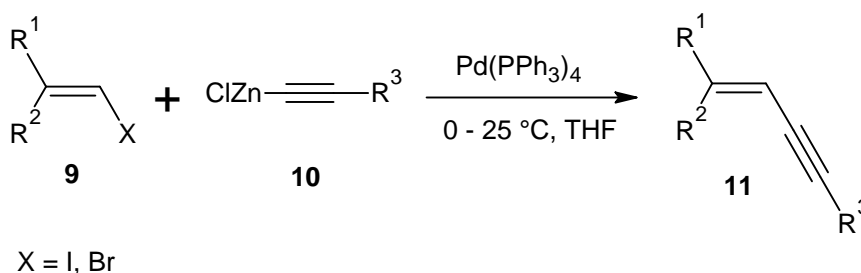


**Schéma 2. 5:** Glaserova reakce

### 2.2.5.3. Negishiho coupling – využití alkynylzinečnanů

Dalším typem cross-couplingových reakcí je Negishiho coupling, který může být využit i při syntéze disubstituovaných acetylenů. Jako prekurzory organických syntéz se využívají alkynylzinečnaté chloridy. Jsou totiž dobře dostupné z reakce bezvodného chloridu zinečnatého s alkynyllithiem nebo alkynylmagnesiem. [20] Pd-katalyzované reakce organozinečnatých činidel jsou jednou z nejpoužívanějších cross-couplingových

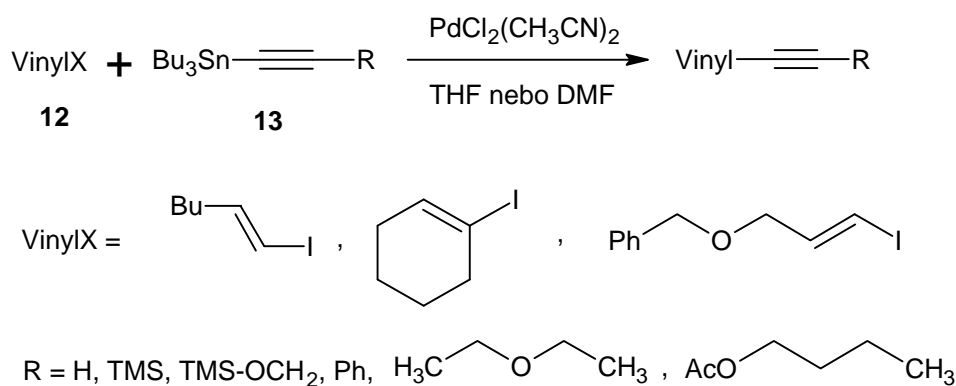
reakcí. Jsou velmi obecné (vhodné pro alkyl-, alkenyl- i arylskupiny) a vysoce efektivní. [15] Při reakci alkynylzinečnatých chloridů **9** s alkenyljodidy nebo alkenylbromidy **10** za použití palladiového katalyzátoru vznikají vysoce stereospecifické enyny **11** (Schéma 2. 6).



**Schéma 2. 6:** Negishiho coupling

#### 2.2.5.4. Stille coupling – využití alkynylstannanů

K syntéze disubstituovaných acetylenů je možné využít také alkynylstannany. Transmetalace uhlovodíkového zbytku z cínu na palladiový katalyzátor je široce využívaná reakce nejen v organických syntézách. Cross-couplingy využívající v syntéze tento krok jsou známy jako Stille coupling nebo Migita-Kosugi-Stille coupling. Jako příklad reakce využívající této transmetalace je možné uvést syntézu alkynylstannanů **12** s nenasycenými organickými halogenidy **13**, při které vznikají disubstituované acetyleny (Schéma 2. 7). [21]



**Schéma 2. 7:** Stille coupling

Transmetalace s organostannany jsou však velmi pomalé, proto se k jejich urychlení do reakční směsi přidává katalyzátor. Jako katalyzátory se nejvíce osvědčily palladiové komplexy. Z nich se při této syntéze nejčastěji používá  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ . Může se také použít  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , ale při velkém nadbytku  $\text{PPh}_3$  ve směsi může dojít ke zpomalení reakce. Dále se jako katalyzátor používá  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{BnPdCl}(\text{PPh}_3)_2$  nebo  $\text{PdCl}_2(\text{dppb})$ . [21]

#### 2.2.5.5. Kumadův coupling – využití alkynylmagnesiumhalogenidů

Jako Kumadův coupling jsou označovány reakce, kterých se účastní alkynylmagnesiumhalogenidy a jsou katalyzované buď Ni komplexem v podobě  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  nebo Pd komplexem ve formě  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . [22]

Příkladem reakce katalyzované Ni komplexem je cross-coupling dichlorethanu s alkynyly Grignardových činidel. Příkladem reakce katalyzované Pd komplexem je cross-coupling vinyljodidu **14** s alkynylmagnesiumbromidem **15** za vzniku enynu se stálou konfigurací vinylové jednotky **16** (Schéma 2. 8). [23]



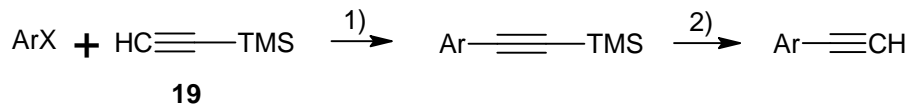


### 2.2.5.7. Syntéza terminálního acetylenu

Konjugované terminální acetyleny jsou důležitými prekurzory pro organické syntézy a polymerizační reakce. Reakcí acetylenu s organickými halogenidy však většinou vzniknou vnitřní, tedy disubstituované acetyleny, což je dáno větší reaktivitou monosubstituovaného acetylenu. Aby se zabránilo této nechtěné reakci navazuje se na acetylen trimethylsilylová (TMS) chránící skupina, která zabrání další reakci.

Jako výchozí látka pro syntézu terminálního acetylenu se používá trimethylsilylacetylen (TMSA) **19**. Reakce probíhá za přítomnosti Pd katalyzátoru, CuI jako ko-katalyzátoru a KOH (rozpuštěného ve vodě) nebo K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (rozpuštěného v methanolu) jako báze (Schéma 2. 10). [26]

Tato reakce se používá při syntéze acetylenových monomerů, které se následně polymerizují a využívají v nanoarchitektuře. Například syntéza perethynylovaného ethenu, který je prekurzor při výrobě materiálů s vysokým obsahem uhlíku. [26]



TMS = SiMe<sub>3</sub>

1) PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>), CuI

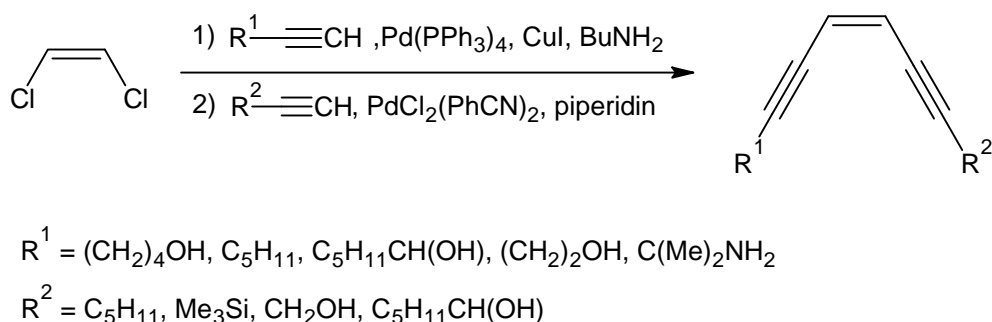
2) 1 M KOH

**Schéma 2. 10:** Syntéza terminálního acetylenu

### 2.2.5.8. Stereospecifická syntéza

Některé reakce terminálních acetylenů jsou vysoce stereospecifické. Například cross-coupling (Z)-methyl 3-bromoakrylátu s 1-hexynem za přítomnosti palladiového katalyzátoru produkuje pouze (Z)-enyn. Coupling terminálního acetylenu s izomerem 1,2-dichlorethenu poskytuje enyn s charakteristickou stereospecifitou. Pro přípravu pouze jednoho izomeru, (Z)- nebo (E)-enediynu, se jako výchozí látka využije právě

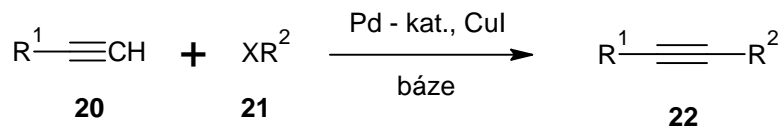
požadovaný izomer 1,2-dichlorethenu, což zajistí produkci jen daného izomeru. Reakce zahrnuje dva po sobě jdoucí couplingy, z nichž první probíhá v BuNH<sub>2</sub> s Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> jako katalyzátorem a CuI jako ko-katalyzátorem a druhý probíhá v piperidinu a katalyzátorem je PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> (Schéma 2. 11). [27]



**Schéma 2. 11:** Stereospecifická syntéza Z-izomeru

#### 2.2.5.9. Sonogashirova reakce

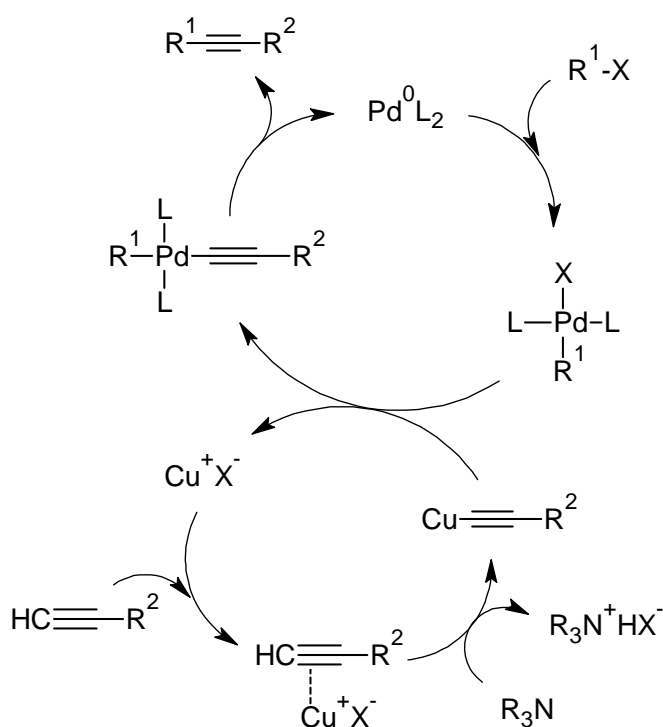
Sonogashirova reakce se využívá k syntéze acetylenů substituovaných dvěma uhlovodíkovými zbytky **22**. Reakce vychází z cross-couplingu těchto dvou zbytků, z nichž jeden musí obsahovat terminální acetylen **20** a druhý navázaný halogenid **21** (schéma 2. 12). Dále se do reakce přidává katalyzátor, nejčastěji palladiový, CuI jako ko-katalyzátor a báze. Báze slouží k vychytání halogenidu z ko-katalyzátoru za vzniku odpovídající soli. Nejčastěji se jako báze využívá amin, který zároveň může zastoupit i funkci rozpouštědla.



$$\begin{array}{l}
 \text{R}^1, \text{R}^2 = \text{alkyl, aryl} \\
 \text{X} = \text{I, Br, Cl, OTf}
 \end{array}$$

**Schéma 2. 12:** Sonogashirova reakce

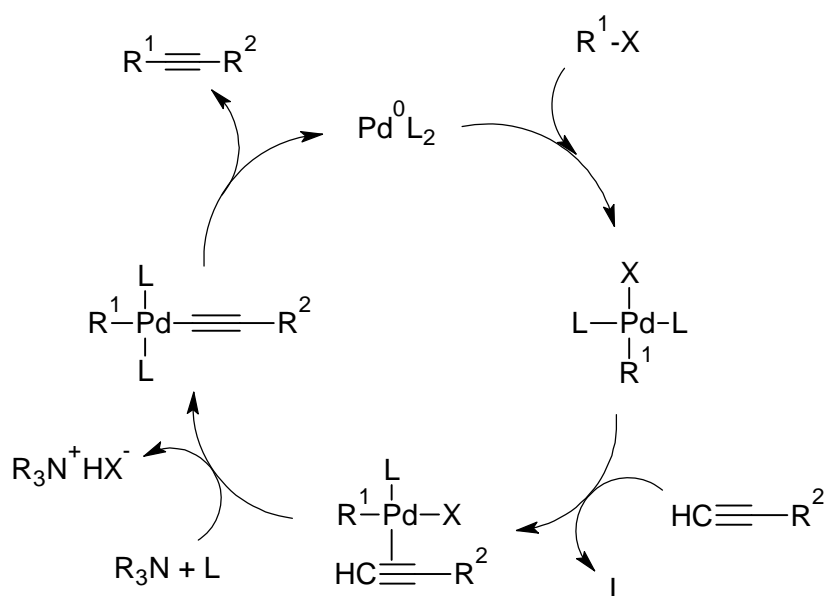
Podle obecně přijímané teorie probíhá mědi ko-katalyzovaná Sonogashirova reakce ve dvou nezávislých katalytických cyklech (Schéma 2. 13). Přítomný terciární amin slouží v reakčním systému jako báze. Jsou-li použity jiné aminy nebo anorganické báze, je mechanismus velmi podobný. Dle této teorie je začátkem reakce v palladiovém cyklu rychlá oxidativní adice  $R^1-X$  ( $R^1$  = aryl, heterocyklický aryl, vinyl;  $X$  = I, Br, Cl, OTf) na aktivní palladiový katalyzátor vzniklý z původního palladnatého komplexu. Tímto komplexem bývá typický 14-ti elektronový  $Pd^0L_2$  (kde  $L$  je fosfin, rozpouštědlo, báze nebo přímo alkyne), který vzniká v reakční směsi redukcí různých  $Pd^{II}$  komplexů. Je známým faktem, že tuto redukci jsou schopny provést některé látky jako fosfiny, aminy a ethery, které za podmínek Sonogashirovy reakce slouží jako ligandy nebo rozpouštědla. Rychlost oxidativní adice je velmi závislá na charakteru a struktuře substrátu  $R^1-X$ . [28]



**Schéma 2. 13:** Princip Sonogashirovy reakce

V dalším kroku, který je navázán na ko-katalytický cyklus mědi, dochází k transmetalaci z acetylidu měďného na  $R^1Pd(-C\equiv CR^2)L_2$ . Následuje reduktivní

eliminace a regenerace katalyzátoru. Role mědi v katalytickém cyklu není dosud úplně zřejmá. Podle obecně přijímané teorie vzniká v reakční směsi v přítomnosti báze acetylid měďný. Ovšem většina běžně užívaných bází není dostatečně bazická, aby odtrhla proton z terminálního acetylenu a umožnila tak vznik acetylidu měďného. [29] Podle posledních NMR studií, kde byla studována tvorba stříbrných acetylidů, vzniká spíše  $\pi$ -alkyn-Ag komplex. [30] Tento důkaz je ale pouze nepřímý. V zásadě se ve většině prací tvorba acetylidu měďného předpokládá, i když nikdy nebyla spolehlivě prokázána. Zmíněný acetylid by se mohl také účastnit reakce s výchozím  $\text{Pd}^{\text{II}}$  komplexem za tvorby  $\text{Pd}(-\text{C}\equiv\text{CR}^2)\text{L}_2$ , který by po reduktivní eliminaci poskytoval  $\text{Pd}^0\text{L}_2$  aktivní komplex, za současné tvorby diacetylenického vedlejšího produktu. [29]



**Schéma 2. 14:** Palladiový cyklus Sonogashirovy reakce bez přídavku mědi

Také mechanismus Sonogashirovy reakce bez přidání mědi není úplně jasný. Prvním krokem stejně jako v předešlém případě bude oxidativní adice  $\text{R}^1\text{-X}$  na  $\text{Pd}^0$  komplex (Schéma 2. 14). Druhý krok reakce je otázkou do diskuse. Jak již bylo řečeno, bazicita používaných reagentů není dost silná, aby odtrhla terminální alkylnický vodík. Navržený mechanismus tedy předpokládá náhradu jednoho ligandu v aktivním palladiovém komplexu za vzniku sloučeniny  $(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CH})\text{-PdXL}_2$ . [31]

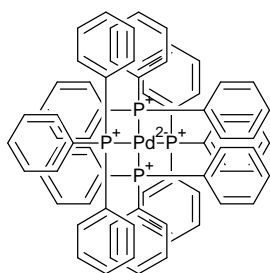
Koordinovaný alkyň může být snadněji deprotonován přítomným bazickým činidlem (amin) za vzniku nového komplexu  $R^1Pd(-C\equiv CR^2)L_2$ , který reductivní eliminací poskytuje kýžený produkt.

Přítomné terminální alkyňy hrají v průběhu reakce velmi důležitou roli. Trojná vazba vykazuje schopnost koordinovat se k molekule aktivního komplexu ještě před oxidativní adicí, což má za následek zpomalení reakce. Vzniklý komplex je velmi stabilní a málo reaktivní. Sonogashirova reakce bez přidání mědi přináší mnohé komplikace. Při těchto reakcích je nutná přítomnost sekundárního aminu (jako piperidin, diisopropylamin nebo morfolin) ve velkém nadbytku. Předpokládá se, že tento amin přímo reaguje s aktivním komplexem, kde nahrazuje jeden fosfinový ligand. Vznik takového komplexu a rovnováha mezi jednotlivými ligandy (fosfin, alkyň a amin) má zásadní vliv na průběh Sonogashirovy reakce. [32]

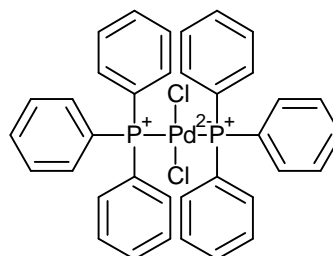
#### 2.2.5.10. Využití komplexů palladia jako katalyzátorů v Sonogashirově reakci

Sonogashirova reakce je běžně prováděna s kombinovaným katalytickým systémem, který obsahuje palladium fosfinový komplex s katalytickým přídavkem mědi(I) a aminu, který bývá zároveň použit jako rozpouštědlo. Nejběžnější katalytické systémy jsou odvozeny od  $PPh_3$ , z nichž nejběžněji je používán komplex  $Pd(PPh_3)_4$  (Obr. 2. 2) a stabilnější  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (Obr. 2. 3) [13], ačkoli katalytické systémy, odvozené od bidentátních fosfinových ligandů jako je  $Pd(dppp)Cl_2$ , jsou v literatuře také popsány. [33] Toto reakční uspořádání používá relativně vysoký loading palladiového katalyzátoru (5%), vysoký obsah mědi(I) a teploty až 60°C. Záměna  $PPh_3$  za elektronově bohatší fosfinový ligand usnadňuje oxidativní adici arylhalogenidu. Jak známo reaktivita alkyhalogenidů klesá v řadě jodid > bromid > chlorid. Tento fakt se ukazuje jako velmi důležitý při problémech s reaktivitou některých méně substituentů deaktivovaných bromoderivátů a málo reaktivních chloroderivátů. Také sterické vlivy použitého fosfinu ovlivňují průběh reakce. Objemné ligandy umožňují snadnější disociaci komplexu  $Pd^0L_2$ , která je nezbytná před vlastní oxidativní adicí. [34] Takovým objemným fosfinem je například  $P(t-Bu)_3$ . Katalyzátor je potom generován se zmíněným ligandem in situ kombinací slabě koordinovaných sloučenin palladia  $Pd(OAc)_2$ ,  $PdCl_2(PhCN)_2$  nebo  $Pd(dba)_3$ . Například kombinace  $PdCl_2(PhCN)_2/CuI/P(t-Bu)_3$  se ukazuje jako efektivní katalytický systém pro celou řadu aromatických bromidů, přičemž reakční podmínky jsou velmi mírné – pouze pokojová teplota a

ekvimolární množství aminu. [35]  $P(t\text{-Bu})_3$  je pyroforický a na vzduchu se rozkládá. Může být ale nahrazen na vzduchu stabilní fosfoniovou solí  $[(t\text{-Bu})_3\text{PH}]\text{PF}_4$ . [36]



**Obr. 2. 2:**  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$



**Obr. 2. 3:**  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

### 2.2.6. Příprava polymerů

Vývoj přechodných kovů jako katalyzátorů použitelných při polymerizacích substituovaných acetylenů byl v posledních několika letech předmětem velké výzkumné aktivity především díky unikátním fyzikálním a chemickým vlastnostem polyacetylenů a jejich využití v elektronice, optoelektronice atd. [37] Podle mechanismu katalytického účinku dělíme používané katalyzátory na metathesní a inzertní.

### 2.2.7. Inzertní katalyzátory

Tyto katalyzátory jsou ve většině případů odvozené od sloučenin Rh. Rh komplexy jsou vhodné pro polymerizace monosubstituovaných acetylenů, především fenylacetylenů. Polymerizace probíhají hladce i v polárních rozpouštědlech (dokonce i ve vodě) a katalyzátory jsou navíc vysoce tolerantní vůči polárním funkčním skupinám v monomeru. [38] Dále Rh katalyzátory obecně produkují vysoce stereoregulární polymery s cis-trans konformací hlavního řetězce. [39]

Použití Rh komplexů jako katalyzátorů pro polymerizace substituovaných acetylenů má dlouhou historii. Za průkopnickou práci je považována polymerizace fenylacetylenů s použitím  $\text{RhCl}_3\text{-LiBH}_4$  a  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  jako katalyzátorů, kterou v roce 1960 provedl Kern. [40] Selektivní tvorbu cis-trans struktury potvrdili Furlani a Feast použitím  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR [39] a následně Tabata zjistil, že  $\text{Et}_3\text{N}$  je účinným

kokatalyzátorem v  $[(nbd)RhCl]_2$  katalyzované polymerizaci (nbd: 2,5-norbornadien). [41] V průběhu let byly vyvinuty vysoce aktivní katalyzátory a katalyzátory pro živé polymerizace.

Díky úsilí vědců bylo zjištěno, že přidavkem organokovových sloučenin či amidů alkalických kovů do reakční směsi lze nejen výrazně zvýšit rychlost polymerizačních reakcí, ale i dosáhnout vyšších výtěžků polymerizací a vyšších molekulových hmotností výsledných polymerů. Jako účinné kokatalyzátory se osvědčily organokovové sloučeniny Li, Zn, B, a Al (např. *n*-BuLi, MeLi, *t*-BuLi, PhLi, Et<sub>2</sub>Zn, Et<sub>3</sub>B, Et<sub>3</sub>Al) a amidy alkalických kovů (např. KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(*i*-Pr)<sub>2</sub>). [42]

### 2.2.7.1. Rh katalyzátory živých polymerizací

Živá polymerizace je řetězová polymerizace bez přenosu a terminace kinetického řetězce a za určitých okolností je pouhou propagací. Použití Rh katalyzátorů v těchto polymerizačních reakcích bylo detailně prozkoumáno. Živou polymerizaci fenylacetyleny poprvé provedl v roce 1994 Noyori a spol.. [43]

Mezi používané katalytické systémy patří například  $(Ph_3P)_2(nbd)Rh-C\equiv C-Ph$  v přítomnosti 4-(*N,N*-dimethylamino)pyridinu (DMAP) či  $[(nbd)RhOMe]_2-Ph_3P-DMAP$ . Iniciační reakce probíhá ne přes přímé připojení monomeru do komplexu Rh, ale prostřednictvím tvorby Rh-H komplexu reakcí Rh komplexu s monomerem a následným připojením monomeru. [42]

### 2.2.8. Metathesní katalyzátory

Pro metathesně katalyzované polymerizační reakce jsou většinou používané sloučeniny odvozené od W, Mo, Ta a Nb. Jejich výhodou je schopnost katalyzovat polymerizaci i disubstituovaných acetylenů.

#### 2.2.8.1. W a Mo katalyzátory

V roce 1974 bylo zjištěno, že pro polymerizaci fenylacetyleny jsou jako katalyzátory poměrně aktivní chloridy 6 skupiny přechodných kovů, WCl<sub>6</sub> a MoCl<sub>5</sub>, a poskytují polymery s molekulovou hmotností nad 10<sup>4</sup>. [44] Použitím těchto katalyzátorů v benzenu a 1,2-dichloroethanu při 30 °C byl polyfenylacetylen selektivně

produkován bez tvorby cyklotrimerů. Katalytická aktivita  $WCl_6$  byla vyšší než  $MoCl_5$ . [42] Vědci také objevili, že po přidavku malého množství tetrafenyltciínu ( $Ph_4Sn$ ) byla polymerizace katalyzovaná  $WCl_6$  znatelně rychlejší, probíhala i při 0 °C a poskytovala vysoké výtěžky polymeru. [45] Tyto chloridy jsou však velmi citlivé na vzduch a vlhkost a netolerantní vůči polárním skupinám, zejména k těm obsahujícím aktivní vodíkové atomy jako amino a amido skupiny. [46]

Na začátku roku 1980 byla provedena polymerizace 1-chlor-2-fenylacetyleny v toluenu v přítomnosti  $Mo(CO)_6$ . Následně byl vyvinut systém  $Mo(CO)_6-CCl_4-h\nu$ , který byl připraven působením UV záření na  $Mo(CO)_6$  v  $CCl_4$  a poskytoval vysoké výtěžky polymeru. S použitím  $W(CO)_6-CCl_4-h\nu$  se však 1-chlor-2-fenylacetylen zpolymerizovat nepodařilo. [47]

Po objevu  $WCl_6$  a  $MoCl_5$  bylo vyvinuto mnoho klasických metathesních katalyzátorů, které se ukázaly být vysoce účinné pro různé substituované acetyleny včetně stericky pestrých monomerů. [48] Později bylo zjištěno, že ternární katalyzátory na základě  $MoOCl_4$  vyvolávají živé polymerizace substituovaných acetylenů. [49]

#### 2.2.8.2. Katalyzátory na bázi $MoOCl_4$ a $WOCl_4$ vhodné pro živé polymerizace

Mnoho klasických metathesních katalytických systémů se skládá z chloridů 5 a 6 skupiny přechodných kovů (např.  $WCl_6$  a  $MoCl_5$ ) a organokovových kokatalyzátorů (např.  $Ph_4Sn$ ,  $n-Bu_4Sn$ ). V těchto katalytických systémech byly zkoumány různé sloučeniny kyslíku a dusíku jako třetí katalytické komponenty a některé z nich vykazovaly pozitivní efekty (např. prodloužení aktivity katalyzátoru). [50]

Systém  $MoOCl_4-n-Bu_4Sn-EtOH$  indukoval živou polymerizaci 1-chloro-1-oktynu v toluenu při 30 °C. [51] S opakovanými přidavky monomeru se molekulová hmotnost polymeru postupně zvyšovala. Reakci bylo možné zopakovat i s 1-chloro-1-alkyny s různými délkami alkylu. Vedle vysoké cis stereoregularity patří k rysům této polymerizace i vysoká rychlost reakce. [42]

K vývoji nových katalytických systémů pro živé polymerizace byly zkoumány i různé organokovové kokatalyzátory. V důsledku toho bylo zjištěno, že pro živé polymerizace jsou vhodné také systémy  $MoOCl_4-Et_3Al-EtOH$ ,  $MoOCl_4-Et_2Zn-EtOH$ , a  $MoOCl_4-n-BuLi$ . [52]



Příklady W katalyzátorů účinných pro živé polymerizace substituovaných acetylenů jsou  $WOCl_4-n-Bu_4Sn-t-BuOH$  či dva binární systémy  $WOCl_4-n-BuLi$  a  $WOCl_4-EtMgBr$ . [42]

### 2.2.8.3. Nb a Ta katalyzátory

Halogenidy 5 skupiny přechodných kovů, niobu a tantalu ( $NbX_5$ ,  $TaX_5$ ; X = Cl, Br, F) byly nejdříve použity jako katalyzátory k cyklotrimerizaci fenylacetylenů v uhlovodíkových a chlorovaných uhlovodíkových rozpouštědlech. [53] Během této studie vědci ani neočekávali potenciál těchto halogenidů polymerizovat i disubstituované acetyleny. [42]

Poté Cotton se spolupracovníky syntetizovali dvojjaderné komplexy Nb a Ta, mající šest chloridů a tři tetrahydrothiofeny jako ligandy a ukázalo se, že tyto komplexy indukují polymerizaci 1-fenyl-1-propynu. [54] Toto zjištění vedlo k myšlence, že i jednoduché pentachloridy Nb a Ta by mohly být schopny polymerizovat disubstituované acetyleny.

V roce 1985 byly provedeny polymerizace 1-fenyl-1-alkynů v přítomnosti pentahalogenidů niobu a tantalu ( $TaCl_5$ ,  $TaBr_5$ ,  $NbCl_5$  a  $NbBr_5$ ). [55] Výsledné polymery obsahovaly střídající se dvojně vazby podél hlavního řetězce, byly bílé, na vzduchu stabilní a elektricky izolující pevné látky díky jejich **stočené konformaci** hlavního řetězce vyplývající z přítomnosti dvou substituentů na opakující se jednotce. [42] Katalyzátory  $NbCl_5$  a  $TaCl_5$  jsou však účinné pouze pro polymerizace nenasycených monomerů s nízkou nebo žádnou polaritou. [56]

Také při těchto reakcích katalyzovaných  $NbCl_5$  a  $TaCl_5$  se osvědčilo použití organokovových sloučenin [např. tetra-*n*-butylcín ( $n-Bu_4Sn$ ), triethylsilan ( $Et_3SiH$ ) či trifenylobismut ( $Ph_3Bi$ )] jako kokatalyzátorů. Výsledné polymery měly vyšší molekulovou hmotnost a zvýšila se i rychlost reakce. [57] Například difenylacetylen se jen v přítomnosti  $TaCl_5$  nepodařilo zpolymerizovat, avšak v přítomnosti vhodného kokatalyzátoru vznikl nerozpustný žlutý polymer. [42]

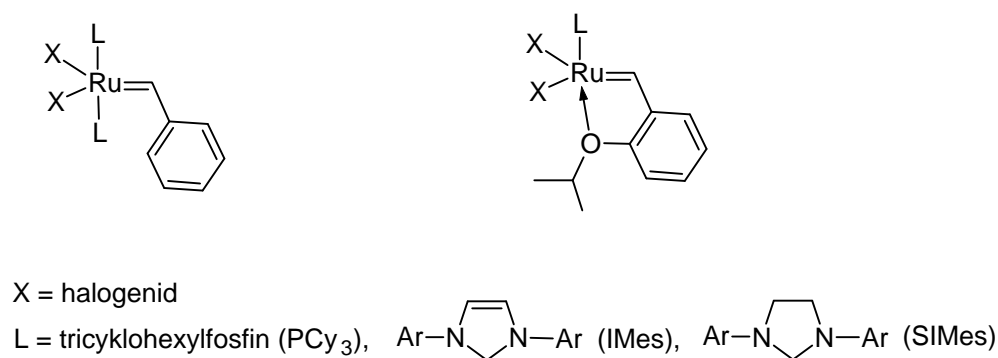
### 2.2.8.4. Ru katalyzátory

Metathesní katalyzátory odvozené od sloučenin Ru jsou velmi moderní, protože jsou vysoce účinné, selektivní a tolerantní k rozmanitým funkčním skupinám

v monomeru. Tyto vlastnosti jsou cenné především pro syntézu léčiv, přírodních produktů a biologicky aktivních látek. Ru komplexy neboli Grubbsovy katalyzátory první a druhé generace vykazují vysokou aktivitu především v metathesních reakcích olefinů. [58]

Pokusy o polymerizaci různých acetylenů s první generací Grubbsových katalyzátorů se nezdařily. [59] Druhá generace Grubbsových katalyzátorů údajně reaguje s disubstituovanými alkyny a poskytuje  $\eta^3$ -vinylcarbenové komplexy s neobvyklou strukturou, které jsou považovány za meziprodukty polymerizace. [60] Nicméně katalytická reaktivita tohoto katalyzátoru při polymerizaci difenylacetylenů je nízká. Přestože Sponsler se spolupracovníky ohlásili polymerizaci acetylenů a jeho derivátů v přítomnosti aktivnější druhé generace Grubbsových katalyzátorů modifikovaných 3-bromopirydinem, vzniklé substituované polyacetyleny nebyly uvedeny podrobně. [61] Grubbs-Hoveydovy komplexy druhé generace byly označeny za katalyzátory schopné polymerizovat mono- a disubstituované acetyleny s polárními a nepolárními skupinami jako estery, amidy apod. [62]

Příklady Grubbsových metathesních katalyzátorů jsou uvedeny na Obr. 2. 4.



**Obr. 2. 4:** Ru metathesní katalyzátory

### 3. Cíle práce

Cílem této práce je:

- 1) Připravit a charakterizovat nové od disubstituovaného polyacetyleny odvozené monomery.
- 2) Otestovat polymerizaci těchto materiálů na  $TaCl_5$  případně  $WOCl_4$ .
- 3) Otestovat polymerizaci těchto monomerů na Grubbs-Hoveydově karbenovém katalyzátoru druhé generace.
- 4) Provést kompletní charakterizaci připravených monomerů.
- 5) Kompletně charakterizovat připravené polymery.

## 4. Experimentální část

### 4.1. Použité chemikálie

#### Reagenty

4- <i>Tert</i> -butylfenyl-acetylen	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	96%	Aldrich
1-Bromnaftalen	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br	98%	Aldrich
2-Bromnaftalen	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br	97%	Aldrich
Ethylester 4-iodbenzoové kyseliny	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> IO <sub>2</sub>	98%	Aldrich
4-Iodfenol	IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	99%	Aldrich
<i>Tert</i> -butyl-difenylsilylchlorid	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CSi(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	98%	Aldrich
1-Ethyllynaftalen	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	97%	Aldrich

#### Katalyzátory

Bis(trifenylfosfin)-palladium(II)-chlorid	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P] <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub>	98%	Aldrich
Tantal(V)chlorid	TaCl <sub>5</sub>	99,99%	Aldrich
Grubbs-Hoveyduv katalyzátor II generace	C <sub>31</sub> H <sub>43</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SRu	96%	Zannan Pharma

#### Rozpouštědla

Diethylether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	nestab., p.a.	Penta
Chloroform-d	CHCl <sub>3</sub>	99,5%	Lachner
<i>n</i> -Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	čistý p.a.	Penta
Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	destilovaný	Aldrich
Methanol	CH <sub>4</sub> O	99,9%	Aldrich
Toluen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	destilovaný	Lachner

#### Ostatní chemikálie

Jodid měďný	CuI	98%	Aldrich
-------------	-----	-----	---------

Piperidin Organics	$C_5H_{11}N$	99%	Acros
Síran hořečnatý	$MgSO_4$		Lachner
Trifenylfosfin Aldrich	$(C_6H_5)_3P$	99%	Sigma-
Kyselina chlorovodíková	$HCl$	35%	Lachner
Imidazol	$C_3H_4N_2$	99%	Aldrich
Tetrabutylcín	$C_{16}H_{36}Sn$	93%	Aldrich
Ethyl vinyl ether	$C_2H_5OCH=CH_2$	99%	Aldrich

## 4.2. Příprava monomerů

### 4.2.1. První způsob přípravy reakční směsi

Schlenkova baňka byla umístěna do termostatované olejové lázně na magnetickou míchačku, opatřena silikonovým septem a magnetickým teflonovým míchadlem. Do Schlenkovy baňky byly odváženy pevné reagenty: palladiový katalyzátor  $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ , ko-katalyzátor CuI, ligand PPh<sub>3</sub>, případně výchozí látka couplingu. Poté byl z baňky odsán vývěvou vzduch a byla napuštěna argonem. Dále byly do baňky injekční stříkačkou přidány kapalné složky reakce: rozpouštědlo, které zároveň zastalo i funkci báze a výchozí látky couplingu. Jako rozpouštědlo byl použit piperidin.

Jako výchozí látky Sonogashirovy reakce byly použity dvě reagenty, z nichž jedna obsahovala terminální acetylen a druhá navázaný halogenid. Látka s terminálním acetylenem byl 4-*t*-butylfenylacetylen, druhá látka se při jednotlivých reakcích lišila. Po přidání všech složek byla hodnota termostatu nastavena na teplotu 50 °C a směs se nechala reagovat po dobu 24 hodin.

### 4.2.2. Druhý způsob přípravy reakční směsi

Schlenkova baňka byla umístěna do termostatované olejové lázně na magnetickou míchačku, opatřena silikonovým septem a magnetickým teflonovým míchadlem. Do Schlenkovy baňky byly odváženy pevné reagenty: imidazol jako báze a 4-iodfenol jako výchozí látka. Poté byl z baňky odsán vývěvou vzduch a byla napuštěna argonem. Dále byly do baňky injekční stříkačkou přidány kapalné složky reakce: rozpouštědlo tetrahydrofuran a druhá výchozí látka reakce *t*-butyl-difenylsilylchlorid. Po přidání všech složek byla hodnota termostatu nastavena na teplotu 50 °C a směs se nechala reagovat po dobu 24 hodin.

Izolovaný produkt byl použit jako výchozí látka couplingu při přípravě monomeru prvním způsobem přípravy reakční směsi.

### 4.2.3. Zpracování reakční směsi

Cílem zpracování reakční směsi bylo získat co nejčistší produkt reakce. Právě čistota produktu je velmi důležitá pro následnou polymerizaci získaných monomerů. Pro izolaci produktů byla využívána sloupcová preparativní chromatografie. Přípravované produkty absorbují v UV oblasti, čehož bylo využíváno při jejich detekci TLC analýzou pod UV lampou. K přesnému popisu produktů byla měřena jejich NMR a IR spektra. Dále byla měřena jejich UV/vis spektra a fluorescenční emisní spektra.

#### 4.2.3.1. První způsob zpracování reakční směsi

Po zastavení reakce byl k reakční směsi přidán chloroform a vzniklý roztok byl vytřepán nejdříve s 0,1 M HCl (k odstranění piperidinu) a poté s vodou. Vytřepaný roztok byl za přídavku sušidla,  $MgSO_4$ , převeden do malé baňky a nechán stát při laboratorní teplotě. Po 15 minutách byl roztok odpařen na vakuové odparce, čímž byl vzorek zbaven chloroformu. Odpařený vzorek byl rozředěn v malém množství n-hexanu a následně chromatograficky rozdělen. Ověřování přítomnosti produktu a jeho čistoty bylo orientačně prováděno TLC analýzou.

Sloupcová preparativní chromatografie byla prováděna na koloně naplněné Silikagelem 60. Jako mobilní fáze byl použit n-hexan, případně směs n-hexanu s  $Et_2O$ . Průběžně byla prováděna detekce látek v jednotlivých frakcích pomocí TLC chromatografie. Frakce obsahující předpokládaný produkt byly slity a odpařeny.

#### 4.2.3.2. Druhý způsob zpracování reakční směsi

Po zastavení reakce byla reakční směs přefiltrována přes fritu, na které zůstala odsátá sůl. Odsátý roztok byl převeden do malé baňky a odpařen na vakuové odparce. Odpařený vzorek byl rozředěn v malém množství n-hexanu a následně chromatograficky rozdělen. Ověřování přítomnosti produktu a jeho čistoty bylo orientačně prováděno TLC analýzou.

### 4.3. Polymerizace

#### 4.3.1. První způsob polymerizace

Polymerizace byly provedeny v prostředí bez kyslíku a vodní páry. Tohoto prostředí bylo dosaženo destilací rozpouštědla, azeotropní destilací monomeru a prací v „dryboxu“ s atmosférou inertního plynu ( $N_2$ ).

Byly použity dvě suché Schlenkovy baňky. Obě byly opatřeny kohoutem a magnetickým teflonovým míchadlem. Do jedné Schlenkovy baňky byl odvážen monomer, z baňky byl odsán vývěvou vzduch a byla napuštěna argonem. Dále byl do baňky injekční stříkačkou přidán toluen a byla provedena azeotropní destilace. Azeotropní destilace byla provedena celkem třikrát. Poté byl monomer opět rozpuštěn v toluenu. Z druhé Schlenkovy baňky byl odsán vývěvou vzduch, byla napuštěna argonem a byl do ní injekční stříkačkou aplikován toluen. Obě baňky byly poté přemístěny do „dryboxu“. Zde byl do druhé baňky přidán katalyzátor  $TaCl_5$ , kokatalyzátor  $Bu_4Sn$  a baňka byla umístěna do termostatované olejové lázně s nastavenou hodnotou termostatu na teplotu  $80\text{ }^\circ\text{C}$  na magnetickou míchačku po dobu 15 minut. Po 15 minutách byl roztok katalyzátoru přidán k roztoku monomeru v první baňce a baňka byla umístěna do termostatované olejové lázně na magnetickou míchačku mimo „drybox“. Hodnota termostatu byla nastavena na teplotu  $80\text{ }^\circ\text{C}$  a směs se nechala reagovat po dobu 24 hodin.

Po 24 hodinách byla reakční směs terminována převedením do methanolu. Vzniklý polymer byl vysrážen, izolován z roztoku filtrací přes fritu dále pak promýván methanolem a sušen na vzduchu za laboratorní teploty. Vysušený produkt byl charakterizován metodami: NMR, IR, Fluorescenční emisní spektroskopie, UV/vis spektroskopie, SEC DAD a SEC Malls. Polohy hladin HOMO a LUMO a šíře zakázaného pásu nebyly z důvodu poruchy měřicího přístroje stanoveny.

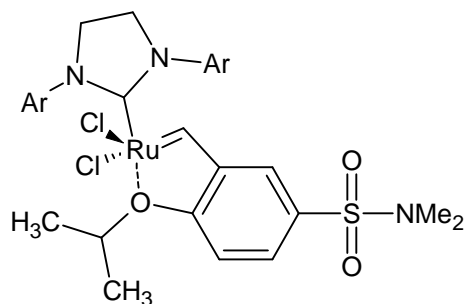
#### 4.3.2. Druhý způsob polymerizace

Schlenkova baňka byla umístěna do termostatované olejové lázně na magnetickou míchačku, opatřena zátkou a magnetickým teflonovým míchadlem. Do baňky byly odváženy pevné reagenty: Grubbs-Hoveydův katalyzátor druhé generace (Obr. 4. 5) a monomer, z baňky byl odsán vývěvou vzduch a byla napuštěna argonem.



Poté byl do baňky injekční stříkačkou přidán toluen. Po přidání všech složek byla hodnota termostatu nastavena na teplotu 80 °C a směs se nechala reagovat po dobu 24 hodin.

Po 24 hodinách byla reakční směs terminována přidáním ethyl vinyl etheru a následně převedena do methanolu. Poté byla směs převedena do baňky, odpařena na vakuové odparce a analyzována metodou SEC.



Ar = 2,4,6-trimethylfenyl

**Obr. 4. 5:** Použitý Grubbs-Hoveydtův katalyzátor druhé generace

## 4.4. Metody

### 4.4.1. Size Exclusion Chromatography (SEC)

Molekulová hmotnost připravených polymerů byla stanovena metodou SEC chromatografie. Byly použity přístroje: Hewlet Packard series 1100 vybavený Diod array detektorem, který umožňuje online snímání UV/vis spekter. Jako mobilní fáze byl použit THF s průtokem 0,7 ml/min. Pro separaci polymerů dle molekulové hmotnosti byla použita soustava GPC/SEC kolon firmy VARIAN (Polymer Laboratories) MixedB, MixedC a MixedE. Kolony byla zapojeny do série. Zdánlivá molekulová hmotnost byla získána pomocí polystyrenové kalibrace. Polystyrenová kalibrace byla provedena setem dvanácti monodisperzních polystyrenových standardů v rozsahu molekulových hmotností  $M_p = 300 - 2\,000\,000$ . Kalibrační závislost byla proložena kubickou kalibrační křivkou. Chromatografická data byla zpracována SEC chromatografickým softwarem Clarity od firmy Dataapex.

Od všech v THF rozpustných polymerních vzorků byly stanoveny absolutní molekulárně hmotnostní charakteristiky metodou SEC/MALLS, kde SEC systém vybavený kolonami VARIAN MixedB a MixedC připojených do série k HPLC pumpě Agilent Series 1100 s THF jako mobilní fází (0,7 ml/min), pracuje s detektorem mnohaúhlového rozptylu světla. Podle intenzity a úhlové závislosti intenzity rozptýleného laserového paprsku, určíme při známé koncentraci analytů v měřící cele absolutní hodnoty molekulárně hmotnostní charakterizace studovaného vzorku. Naše pracoviště je vybaveno systémem MALLS od firmy Wyatt Technology GmbH. Laserový rozptylový detektor disponuje osmnáctiúhlovou měřící celou a spolupracuje s RI detektorem Wyatt REx, který umožňuje přesnou kalibraci. Při znalosti injektovaného objemu analytů, jejich navážky a inkrementu indexu lomu  $d_n/d_c$ , můžeme získat absolutní hodnoty molekulových hmotností vzorku. Situace se nám však komplikuje u vzorků s neznámým inkrementem indexu lomu. V tomto případě jsme použili metodu absolutní eluce injektovaného množství. Při známé navážce polymeru, známém injektovaném objemu a známé odezvě refraktometrického detektoru lze při opakovaném nástřiku (minimálně tři měření) odhadnout inkrement indexu lomu polymeru podle vypočteného a skutečně nastříknutého množství polymeru. Tato aproximace již byla na našem pracovišti v předchozích letech úspěšně prověřena a ukazuje se, že poskytuje přijatelné odchylky v určení inkrementu indexu lomu analyzovaných vzorků – v rozsahu cca deseti procent výsledné molekulové hmotnosti.

#### **4.4.2. Nukleární magnetická rezonance (NMR), IR spektroskopie**

$^1\text{H}$  NMR a  $^{13}\text{C}$  NMR spektra byla měřena na přístroji Varian Unity INOVA 400 a Varian NMR System 300. Vzorky byly měřeny jako roztoky v  $\text{CDCl}_3$ .

IR spektra pevných vzorků byla měřena na přístroji Nicolet Magna 760 vybaveným IR mikroskopem Olympus Chem Inspektor. Vzorky byly před měřením ředěny KBr.

#### **4.4.3. UV/vis spektroskopie, Fluorescenční emisní spektroskopie, DSC analýza**

UV/vis spektra byla měřena na spektroskopu Shimadzu UV-2401 PC v roztoku THF (koncentrace 0,01 M na monomerní jednotku).

Emisní fluorescenční spektra byla měřena na fluorimetru Fluorolog FL-3-11 ze stejného roztoku THF jako spektra UV. Kvantové výtěžky fluorescence byly stanoveny známým způsobem za použití 0,1 M NaOH roztoku fluoresceinu a THF roztoku naftalenu (v závislosti na poloze excitační energie a polohy emisního pásu). Pro monomery byl použit naftalen v THF a excitační vlnová délka 270 nm. Pro polymery byl použit fluorescein v 0,1 M NaOH a excitační vlnová délka 420 nm.. Metody jak dospět k hodnotě kvantového výtěžku jsou dvě základní. První jednobodová vychází z předpokladu, že při dostatečném zředění vzorku nedochází k reabsorpci emitovaných fotonů a závislost fluorescence na absorbanci je lineární. Kvantový výtěžek fluorescence  $\Phi$  je potom spočten podle vzorce

$$\Phi = \Phi_{st} * \frac{\frac{pl_{vz}}{A_{vz}}}{\frac{pl_{st}}{A_{st}}} * \left( \frac{\eta_{vz}^2}{\eta_{st}^2} \right) \quad (4. 1)$$

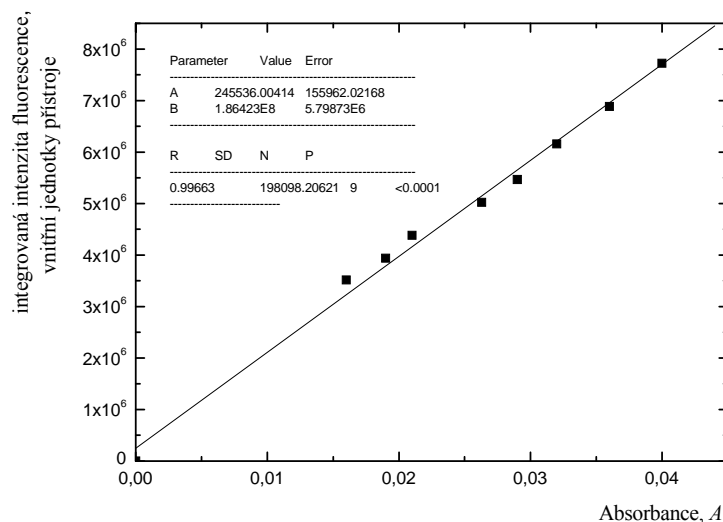
kde:	$\Phi$	je kvantový výtěžek fluorescence
	$\Phi_{st}$	kvantový výtěžek fluorescence standardu
	$pl_{vz}$	integrovaná plocha intenzity fluorescence vzorku
	$A_{vz}$	absorbance vzorku
	$pl_{st}$	integrovaná plocha intenzity fluorescence standardu
	$A_{st}$	absorbance standardu
	$\eta_{vz}$	index lomu rozpouštědla vzorku
	$\eta_{st}$	index lomu rozpouštědla standardu. [63]

Metoda stanovení je však zatížena značnou chybou. Stanovení je komplikováno zpětnou reabsorpcí emitovaných fotonů a také případnou tvorbou excitovaných dimerů, které mění charakter a tvar emisního spektra. Druhý postup je zcela obdobný jako první, nicméně je výrazně pracnější. Jeho princip spočívá v tom, že vynášíme do dvou grafů integrovanou plochu fluorescence proti absorbanci při excitační vlnové délce. V určitém rozmezí koncentrací, resp. příslušných absorbancí, je závislost integrované plochy intenzity fluorescence lineární. Stanovíme směrnici příslušných lineárních úseků závislosti a kvantový výtěžek  $\Phi$  pak spočteme dle vzorce

$$\Phi = \Phi_{st} * \frac{grad_{vz}}{grad_{st}} * \left( \frac{\eta_{vz}^2}{\eta_{st}^2} \right) \quad (4.2)$$

- kde:
- $\Phi$  je kvantový výtěžek fluorescence
  - $\Phi_{st}$  kvantový výtěžek fluorescence standardu
  - $grad_{vz}$  směrnice závislosti integrované plochy fluorescence vzorku na absorbanci při excitační vlnové délce
  - $grad_{st}$  směrnice závislosti integrované plochy fluorescence standardu na absorbanci při excitační vlnové délce
  - $\eta_{vz}$  index lomu rozpouštědla vzorku
  - $\eta_{st}$  index lomu rozpouštědla standardu. [63]

Zde bych se zmínila o faktu, že stanovení kvantových výtěžků fluorescence je velmi pracné, nepřesné a získat nesprávnou hodnotu kvantových výtěžků je velmi snadné.



**Obr. 4. 6:** Kalibrační závislost integrované intenzity fluorescence na absorbanci při excitační vlnové délce 420 nm pro fluorescein v 0,1 M NaOH

Na Obr. 4. 6 vidíme kalibrační závislost integrované intenzity fluorescence na absorbanci při 420 nm, což je zároveň excitační vlnová délka pro emisní fluorescenční měření. Zdrojový roztok fluoresceinu měl koncentraci 0,01 mg/ml. Nižší absorbance byly získány ředěním výchozího roztoku.

DSC měření byla provedena na DSC přístroji Setaram DSC-141 v teplotním rozmezí -50 – 120 °C. Není-li uvedeno jinak, nevykazuje DSC charakteristika připravených polymerů jednoznačnou teplotu skelného přechodu.

## 5. Výsledky a diskuse

### 5.1. Nasyntetizované monomery metodou Sonogashirovy reakce

#### 5.1.1. Syntéza 1-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalenu (monomer I)

Syntéza této látky byla prováděna couplingem 4-*t*-butylfenylacetyleny s 1-bromnaftalenem (Schéma 5. 15). Reakční směs byla připravena podle procedury (viz. **4.2.1 První způsob přípravy reakční směsi**) a zpracována (viz. **4.2.3.1 První způsob zpracování reakční směsi**). Do reakce bylo nasazeno 1,26 ml 4-*t*-butylfenylacetyleny a 1 ml 1-bromnaftalenu. Jako katalyzátor byl použit  $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$  (0,252 g) spolu s CuI (0,082 g). Jako báze bylo použito 5 ml piperidinu, který sloužil zároveň jako rozpouštědlo. Reakce byla prováděna s přidavkem  $PPh_3$  (0,094 g). Hrubý výtěžek reakce po izolaci z reakční směsi byl 64,64 %. Čistění bylo provedeno chromatograficky na stonásobku silikagelu, kde jako mobilní fáze byl použit čistý *n*-hexan. Po chromatografii bylo získáno 0,81 g cílové sloučeniny ve formě bílých krystalů, což činí 39,76 % teoretického výtěžku.

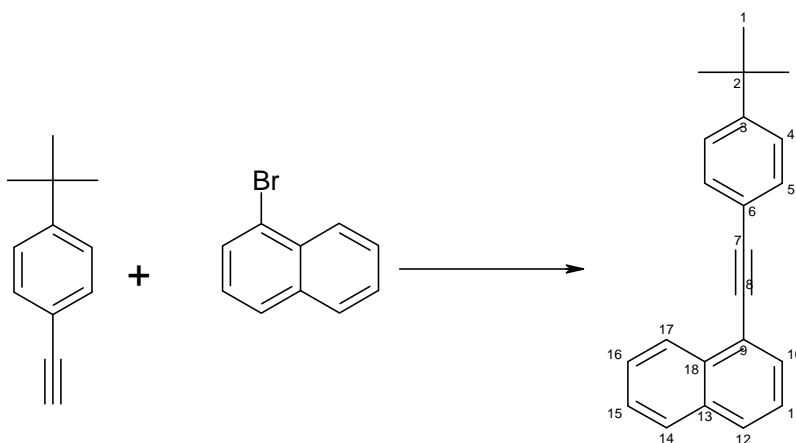


Schéma 5. 15: Syntéza 1-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalenu

### NMR spektrum:

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1,33 s (9H,  $\text{C}^1\text{H}_3$ ); 7,38 – 7,41 m (3 H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ); 7,47 – 7,54 m (2 H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ); 7,56 – 7,58 m (2 H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ); 7,72 – 7,73 m (1 H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ); 7,78 – 7,80 m (1 H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ); 7,81 – 7,83 m (1 H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ); 8,44 – 8,46 m (1 H,  $\text{C}^{17}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 31,2  $\text{C}^1$ ; 34,7  $\text{C}^2$ ; 87,1  $\text{C}^8$ ; 94,7  $\text{C}^7$ ; 120,3  $\text{C}^6$ ; 121,3  $\text{C}^9$ ; 125,3  $\text{C}_{\text{arom}}$ ; 125,4  $\text{C}^4$ ; 126,4  $\text{C}_{\text{arom}}$ ; 126,7  $\text{C}_{\text{arom}}$ ; 128,3  $\text{C}_{\text{arom}}$ ; 128,5  $\text{C}_{\text{arom}}$ ; 130,2  $\text{C}_{\text{arom}}$ ; 131,4  $\text{C}^5$ ; 132,8  $\text{C}^{18}$ ; 136,0  $\text{C}^{13}$ ; 151  $\text{C}^3$ .

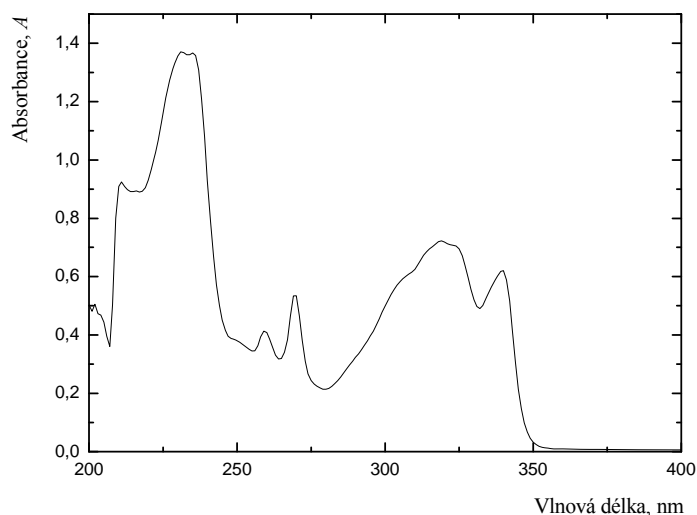
### IR spektrum:

IR (DRIFT, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 128 m; 498 w; 514,7 m; 559 s; 568 s; 625 m; 698 m; 734 m; 771 vs; 799 vs; 833 s; 862 m; 911 w; 954 w; 971 w; 1013 s; 1068 s; 1106 s; 1113 s; 1186 w; 1192 m; 1215 w; 1251 w; 1267 s; 1333 w; 1363 s; 1396 vs; 1458 s; 1502 s; 1576 m; 1586 m; 1815w; 1916 w.

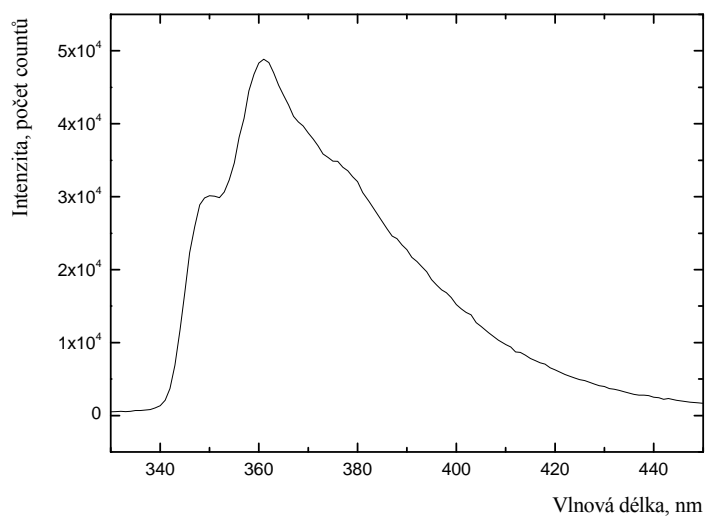
Elementární analýza počítaná pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}$ : C 92,91 %, H 7,09 %; Nalezeno: C 92,81 %, H 7,19 %.

Bod tání: 105,6 °C.

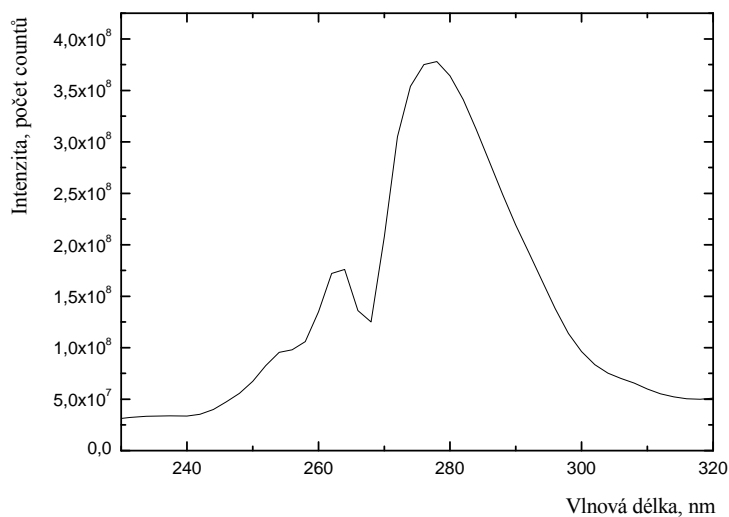
UV a fluorescenční spektra viz Obr. 5. 7; Obr. 5. 8 a Obr. 5. 9.



**Obr. 5. 7:** UV spektrum monomeru I, THF, koncentrace 0,01 mg/ml



**Obr. 5. 8:** Emisní fluorescenční spektrum monomeru I, THF, koncentrace 0,01 mg/ml, excitační vlnová délka 270 nm



**Obr. 5. 9:** Excitační fluorescenční spektrum monomeru I, THF, koncentrace 0,01 mg/ml, excitační vlnová délka pro emisní maximum 361 nm

Na Obr. 5. 7 vidíme UV/vis spektrum monomeru I. Spektrum nevykazuje absorpenci ve viditelné oblasti. Fluorescenční spektra (Obr. 5. 8 a Obr. 5. 9) ukazují



silnou luminiscenční emisi záření. Excitační vlnová délka byla 270 nm. Kvantový výtěžek fluorescence byl stanoven na 18 % (z koncentrační závislosti s použitím naftalenu, jako standardu). Šířka zakázaného pásu odečtená z UV/vis spektra je 3,54 eV. Zajímavé je srovnat tuto hodnotu s připraveným polymerním materiálem, kde díky konjugaci hlavního řetězce šířka zakázaného pásu významně klesla. Bohužel determinovat hodnoty hladin HOMO/LUMO a případnou snadnost injektáže náboje do připravené monomerní vrstvy nebylo možné, vzhledem ke zmíněné závadě potenciostatu ECO TREND, provést. Látka navíc vykazuje spíše krystalický nefilmotvorný charakter, je tedy k přípravě organických LED diod pravděpodobně nevhodná.

### 5.1.2. Syntéza 2-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalenu (monomer II)

Coupling této látky byl prováděn s 4-*t*-butylfenylacetylenem a 2-bromnaftalénem (Schéma 5. 16). Reakční směs byla připravena (viz. 4.2.1 První způsob přípravy reakční směsi) a zpracována (viz. 4.2.3.1 První způsob zpracování reakční směsi). Do reakce bylo nasazeno 0,85 ml 4-*t*-butylfenylacetyleny a 1 g 2-bromnaftalenu. Jako katalyzátor byl použit  $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$  (0,169 g) spolu s CuI (0,085 g). Jako báze bylo použito 5 ml piperidinu, který sloužil zároveň jako rozpouštědlo. Reakce byla prováděna s přidavkem  $PPh_3$  (0,063 g). Hrubý výtěžek reakce po izolaci z reakční směsi byl 88,22 %. Čistění bylo provedeno chromatograficky na stonásobku silikagelu, kde jako mobilní fáze byl použit čistý *n*-hexan. Po chromatografii bylo získáno 0,66 g cílové sloučeniny ve formě bílých krystalů, což činí 47,98 % teoretického výtěžku.

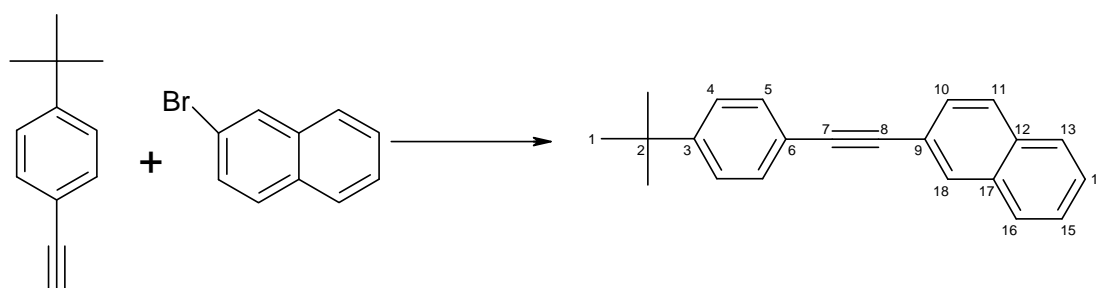


Schéma 5. 16: Syntéza 2-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalenu

**NMR spektrum:**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1,34 s (9H,  $\text{C}^1\text{H}_3$ ); 6,76-6,79 m (2H,  $\text{C}^4\text{H}$ ); 7,30-7,33 m (2H,  $\text{C}^5\text{H}$ ); 7,36 – 7,46 m (6H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 7,75 – 7,77 m (1H,  $\text{C}^{18}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 31,2  $\text{C}^1$ ; 34,5  $\text{C}^2$ ; 88,3  $\text{C}^8$ ; 88,9  $\text{C}^7$ ; 116,2  $\text{C}^6$ ; 119,2; 120,6  $\text{C}^9$ ; 125,5; 127,9  $\text{C}^4$ ; 130,4; 132,5; 132,6; 135,6  $\text{C}^5$ ; 151,2; 155,6  $\text{C}^3$ .

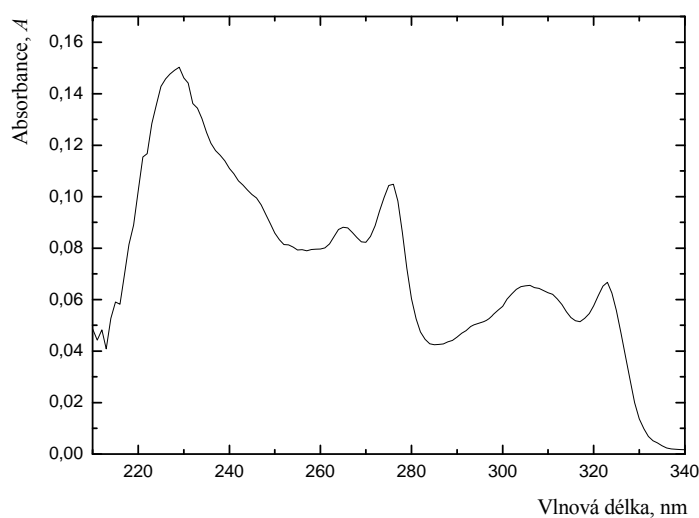
**IR spektrum:**

IR (DRIFT, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 480 s; 537 w; 561 s; 627 w; 644 w; 659 w; 745 s; 829 vs; 840 m; 867 m; 899 s; 923 w; 950 m; 965 m; 1015 s; 1023 s; 1102 m; 1116 s; 1141 w; 1191 w; 1200 s; 1265 s; 1303 m; 1345 w; 1358 s; 1366 s; 1407 m; 1429 w; 1438 w; 1459 s; 1506 s; 1570 s; 1593 s; 1625 m; 1913 m.

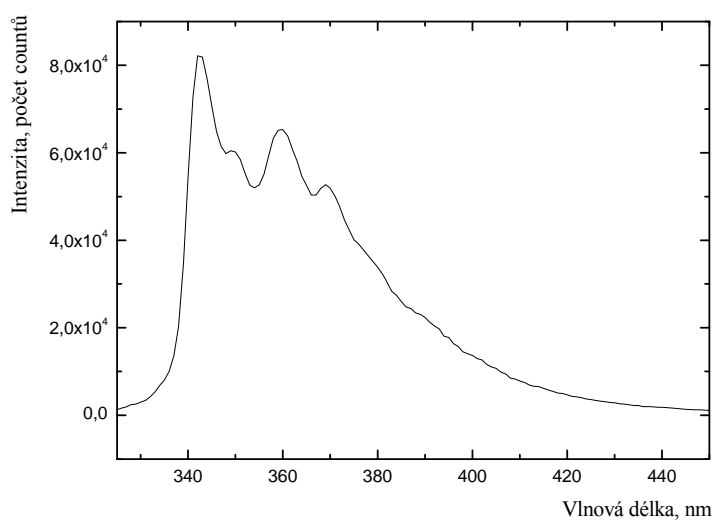
Elementární analýza počítaná pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}$ : C 92,91 %; H 7,09 %; Nalezeno: C 92,86 %; H 7,14%.

Bod tání: 131,7 °C.

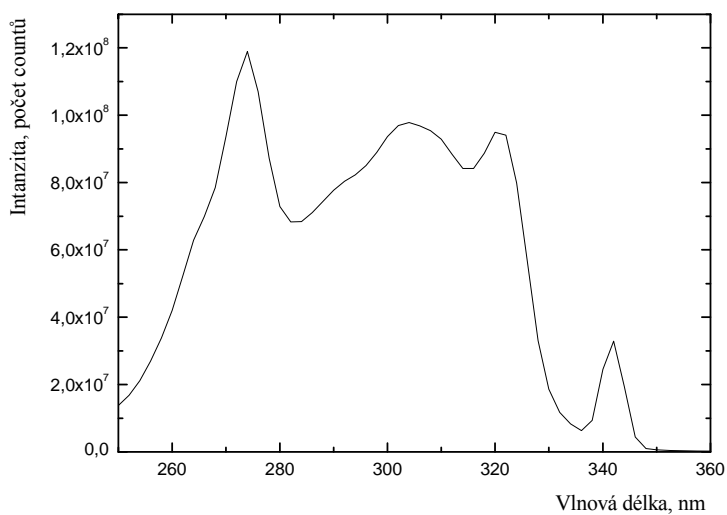
UV a fluorescenční spektra viz Obr. 5. 10; Obr. 5. 11 a Obr. 5. 12.



**Obr. 5. 10:** UV spektrum monomeru II, THF, koncentrace 0,01 mg/ml



**Obr. 5. 11:** Emisní fluorescenční spektrum monomeru II, THF, koncentrace 0,01 mg/ml, excitační vlnová délka 270 nm



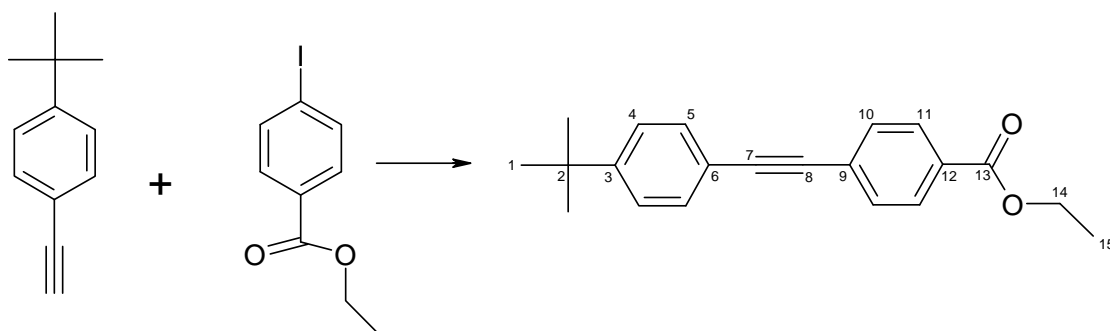
**Obr. 5. 12:** Excitační fluorescenční spektrum monomeru II, THF, koncentrace 0,01 mg/ml, excitační vlnová délka pro emisní maximum 343 nm

Na Obr. 5. 10 vidíme UV/vis spektrum monomeru II. Spektrum nevykazuje absorbanci ve viditelné oblasti. Fluorescenční spektra (Obr. 5. 11 a Obr. 5. 12) ukazují

silnou luminiscenční emisi záření. Excitační vlnová délka byla 270 nm. Kvantový výtěžek fluorescence byl stanoven na 81 % (z koncentrační závislosti s použitím naftalenu, jako standardu). Rozdíl v kvantovém výtěžku fluorescence mezi isomerem  $\alpha$  a  $\beta$  je bezpochyby zajímavý a bylo by do budoucna vhodné výsledky prověřit zopakováním příslušného měření. Výsledku však bylo dosaženo za použití přesnější vícebodové metody a hodnota by tedy neměla být zatížena nějakou fatální chybou. Posléze by bylo vhodné doplnit experimentální data nějakým kvantově mechanickým *ab initio* výpočtem, který by tento jev uspokojivě objasnil. Šířka zakázaného pásu odečtená z optického spektra vykazuje hodnotu 3,76 eV. Vidíme tedy, že oba isomery se z hlediska svých elektronově excitovaných stavů liší.

### 5.1.3. Syntéza 4-(4-*t*-butylfenylethynyl)ethylbenzoátu (monomer III)

Syntéza této látky je poněkud jiným způsobem popsána v [64], [65]. Já jsem při této reakci couplovala 4-*t*-butylfenylacetylen a ethylester kyseliny 4-iodbenzoové (Schéma 5. 17). Reakční směs byla připravena (viz. **4.2.1 První způsob přípravy reakční směsi**) a zpracována (viz. **4.2.3.1 První způsob zpracování reakční směsi**). Do reakce bylo nasazeno 1,06 ml 4-*t*-butylfenylacetyleny a 1 ml 4-jod-ethylbenzoátu. Jako katalyzátor byl použit  $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$  (0,211 g) spolu s CuI (0,090 g). Jako báze bylo použito 5 ml piperidinu, který sloužil zároveň jako rozpouštědlo. Reakce byla prováděna s přídavkem  $PPh_3$  (0,079 g). Hrubý výtěžek reakce po izolaci z reakční směsi byl 63,23 %. Čistění bylo provedeno chromatograficky na stonásobku silikagelu, kde jako mobilní fáze byla použita směs *n*-hexanu a  $Et_2O$  v poměru 9:1. Po chromatografii bylo získáno 0,78 g cílové sloučeniny ve formě bílých krystalů, což činí 43,04 % teoretického výtěžku.



**Schéma 5. 17:** Syntéza 4-(4-*t*-butylfenylethynyl)ethylbenzoátu

**NMR spektrum:**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1,37 s (9H,  $\text{C}^1\text{H}_3$ ); 1,43 t (3H,  $J = 7,1$ ;  $\text{C}^{15}\text{H}_3$ ); 4,42 q (2H,  $J = 7,1$ ;  $\text{C}^{14}\text{H}_2$ ); 7,41 – 7,43 m (2H,  $\text{C}^5\text{H}$ ); 7,50 – 7,53 m (2H,  $\text{C}^4\text{H}$ ); 7,60 – 7,62 m (2H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ); 8,04 – 8,06 m (2H,  $\text{C}^{11}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 14,1  $\text{C}^{15}$ ; 31,1  $\text{C}^1$ ; 34,8  $\text{C}^2$ ; 61,1  $\text{C}^{14}$ ; 88,1; 92,5  $\text{C}^{7;8}$ ; 119,7  $\text{C}^6$ ; 125,4  $\text{C}^4$ ; 128,1  $\text{C}^9$ ; 129,4; 129,6  $\text{C}^{12}$ ; 131,4; 131,5; 152,1  $\text{C}^3$ ; 166,1  $\text{C}^{13}$ .

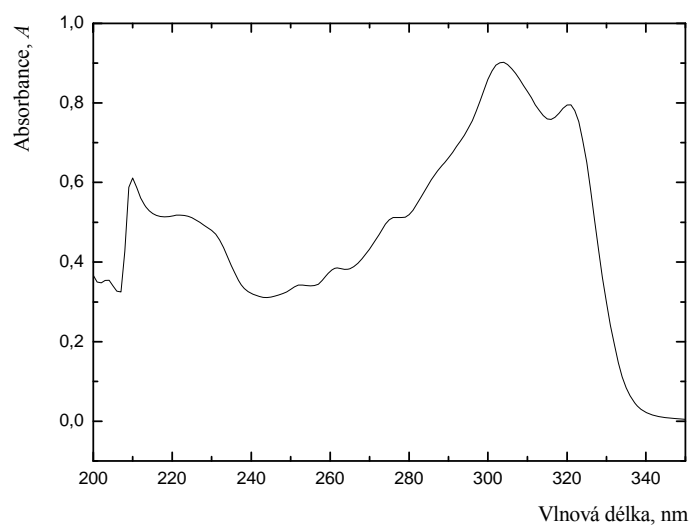
**IR spektrum:**

IR (DRIFT, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 450 w; 472 w; 505 w; 562 m; 694 s; 754 w; 768 s; 832 s; 853 s; 877 w; 960 w; 977 w; 1019 s; 1105 vs; 1144 m; 1174 m; 1203 w; 1275 vs; 1305 m; 1368 m; 1392 w; 1405 m; 1446 w; 1462 m; 1476 m; 1519 m; 1560 w; 1601 s; 1713 vs; 1916 w; 1934 w; 2215 m.

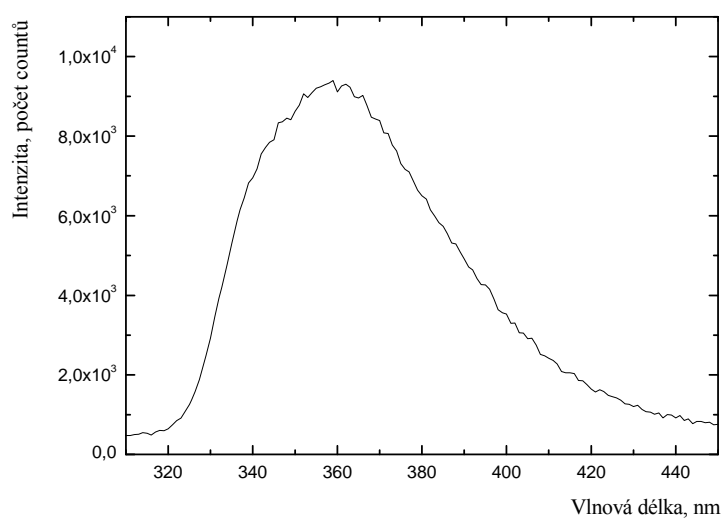
Elementární analýza počítaná pro  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2$ : C 82,32 %; H 7,24 %; Nalezeno: C 83,1 %; H 7,28 %.

Bod tání: 86,2 °C.

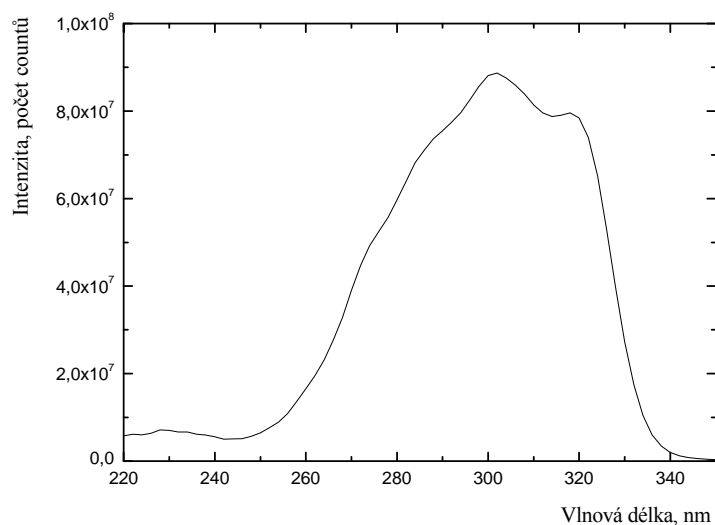
UV a fluorescenční spektra viz Obr. 5. 13; Obr. 5. 14 a Obr. 5. 15.



**Obr. 5. 13:** UV spektrum monomeru III, THF, koncentrace 0,01 mg/ml



**Obr. 5. 14:** Emisní fluorescenční spektrum monomeru III, THF, koncentrace 0,01 mg/ml, excitační vlnová délka 270 nm



**Obr. 5. 15:** Excitační fluorescenční spektrum monomeru III, THF, koncentrace 0,01 mg/ml, excitační vlnová délka pro emisní maximum 359 nm

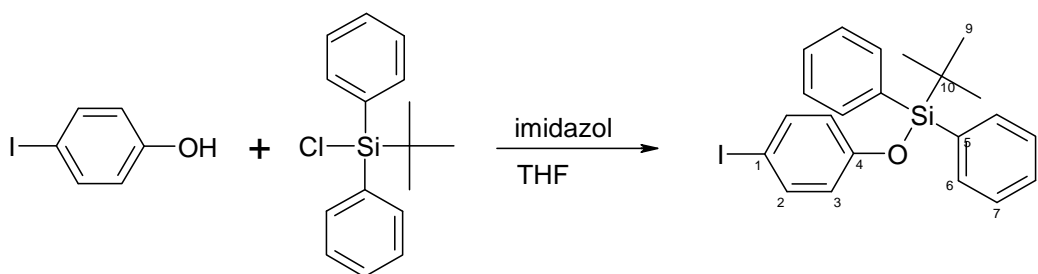
Na Obr. 5. 13 vidíme UV/vis spektrum monomeru III. Spektrum nevykazuje absorbanci ve viditelné oblasti. Fluorescenční spektra (Obr. 5. 14 a Obr. 5. 15) ukazují silnou luminiscenční emisi záření. Excitační vlnová délka byla 270 nm. Kvantový výtěžek fluorescence byl stanoven na 6 % (z koncentrační závislosti s použitím naftalenu, jako standardu). Kvantový výtěžek fluorescence je vzhledem k charakteru látky relativně nízký. Šířka zakázaného pásu z UV/vis spektra je 3.65 eV.

#### 5.1.4. Syntéza 1-(4-*t*-butylfenylethynyl-1'-fenyl-4'-oxy)difenyl-*t*-butylsilanu (monomer IV)

Při syntéze tohoto monomeru byla nejdříve provedena silylace 4-iodfenolu (Schéma 5. 18). Reakční směs byla připravena (viz. **4.2.2 Druhý způsob přípravy reakční směsi**) a zpracována (viz. **4.2.3.2 Druhý způsob zpracování reakční směsi**). Do reakce bylo nasazeno 1,3 ml *tert*-butyl-difenylsilylchloridu a 1 g 4-jodfenolu. Jako báze byl použit imidazol (0,62 g) a jako rozpouštědlo tetrahydrofuran (23 ml). Čistění bylo provedeno chromatograficky na stonásobku silikagelu, kde jako mobilní fáze byla použita směs *n*-hexanu a Et<sub>2</sub>O v poměru 9:1. Izolovaný produkt byl dále použit při couplingu s 4-*t*-butylfenylacetylenem (Schéma 5. 19). Tato reakční směs byla

připravena podle procedury (viz. **4.2.1 První způsob přípravy reakční směsi**) a zpracována (viz. **4.2.3.1 První způsob zpracování reakční směsi**). Do reakce bylo nasazeno 0,714 ml 4-*t*-butylfenylacetylenů a 1,86 g produktu předchozí reakce. Jako katalyzátor byl použit [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (0,143 g) spolu s CuI (0,088 g). Jako báze bylo použito 5 ml piperidinu, který sloužil zároveň jako rozpouštědlo. Reakce byla prováděna s přidavkem PPh<sub>3</sub> (0,053 g). Hrubý výtěžek reakce po izolaci z reakční směsi byl 72,63 %. Čistění bylo provedeno chromatograficky na stonásobku silikagelu, kde jako mobilní fáze byl použit čistý *n*-hexan. Po chromatografii bylo získáno 0,5 g cílové sloučeniny ve formě světle žlutých krystalů, což činí 27,93 % teoretického výtěžku.

### Silylace 4-iodfenolu



**Schéma 5. 18:** Silylace 4-iodfenolu

V následující tabulce (Tab. 5. 1) jsou uvedeny reakční podmínky silylace 4-fenolu.

**Tab. 5. 1:** Reakční podmínky při silylaci 4-iodfenolu. 4-IPh – 4-iodfenol, *t*-BSiCl – *t*-butyl-difenylylsilylchlorid, THF – tetrahydrofuran.

4-IPh (g) (ekv)	<i>t</i> -BSiCl (ml) (ekv)	Koncentrace 4-IPh (mol/l)	Imidazol (g) (ekv)	Reakční teplota (°C)	Reakční doba (h)
1,0 (1,0)	1,3 (1,1)	0,2	0,6 (2,0)	50	24

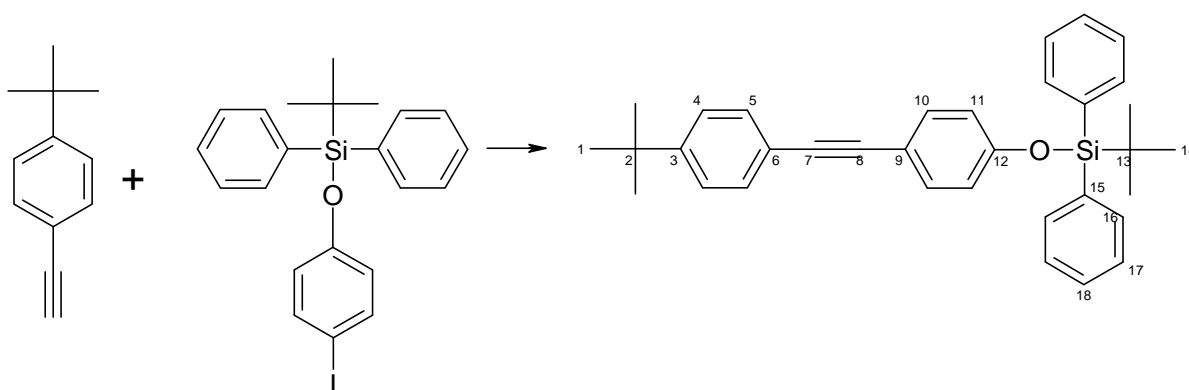


**NMR spektrum:**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1,04 s (9H,  $\text{C}^9\text{H}_3$ ); 6,46 – 6,49 m (2H); 7,31 t (6H,  $J = 7,3$ ); 7,36 – 7,39 m (2H); 7,62 – 7,64 m (4 H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 19,4  $\text{C}^{10}$ ; 26,4  $\text{C}^9$ ; 83,5  $\text{C}^1$ ; 122,1  $\text{C}^3$ ; 127,8  $\text{C}^7$ ; 130,0  $\text{C}^8$ ; 132,4  $\text{C}^5$ ; 135,4  $\text{C}^6$ ; 138,0  $\text{C}^2$ ; 155,5  $\text{C}^4$ .

Elementární analýza počítaná pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{SiO}$ : C 57,64 %; H 5,06 %; Nalezeno: C 58,2 %; H 5,23 %.

**Syntéza 1-(4-*t*-butylfenylethynyl-1'-fenyloxy)difenyl-*t*-butylsilanu****Schéma 5. 19:** Syntéza 1-(4-*t*-butylfenylethynyl-1'-fenyloxy)difenyl-*t*-butylsilanu**NMR spektrum:**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1,15 s (9 H,  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ); 1,34 s (9 H,  $\text{C}^1\text{H}_3$ ); 6,76 – 6,79 m (2H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ); 7,30 – 7,46 m (13 H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ); 7,75 – 7,77 m (3 H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 19,6  $\text{C}^{13}$ ; 26,4  $\text{C}^{14}$ ; 31,2  $\text{C}^1$ ; 34,7  $\text{C}^2$ ; 88,3  $\text{C}^8$ ; 88,7  $\text{C}^7$ ; 116,0  $\text{C}^6$ ; 119,8  $\text{C}^{11}$ ; 120,6  $\text{C}^9$ ; 125,2  $\text{C}^4$ ; 127,8  $\text{C}^{17}$ ; 130,0  $\text{C}^{18}$ ; 131,1; 132,5; 132,8; 135,4  $\text{C}^{16}$ ; 151,1  $\text{C}^3$ ; 155,7  $\text{C}^{12}$ .

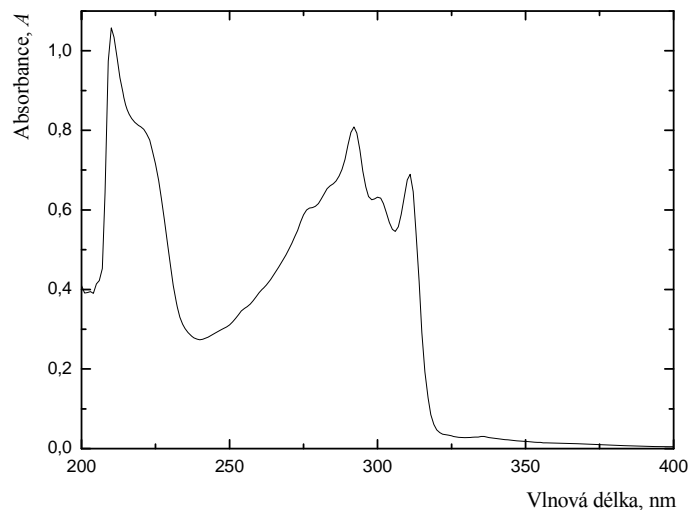
**IR spektrum:**

IR (DRIFT, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 489 w; 500 s; 534 m; 563 m; 581 w; 614 s; 644 m; 698 s; 710 m; 739 w; 821 s; 836 s; 911 s; 1005 m; 1017 m; 1112 s; 1145 w; 1173 m; 1251 s; 1267 m; 1362 m; 1388 w; 1429 m; 1462 w; 1471 w; 1510 s; 1567 w; 1600 s.

Elementární analýza počítaná pro  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{SiO}$ : C 53,56 %; H 7,42 %; Nalezeno: C 54,2 %; H 7,31%.

Bod tání: 94,8 °C.

UV spektrum viz Obr. 5. 16.



**Obr. 5. 16:** UV spektrum monomeru IV, THF, koncentrace 0,01 mg/ml

Na Obr. 5. 16 vidíme UV/vis spektrum monomeru IV. Spektrum nevykazuje absorbanci ve viditelné oblasti. Tento monomer není překvapivě fluorescentní. Šířka zakázaného pásu z UV/vis spektra je 3.88 eV, což je nejširší z připravených monomerů.

### 5.1.5. Shrnutí syntéz monomerů

V následujících tabulkách jsou uvedeny reakční podmínky jednotlivých syntéz monomerů (Tab. 5. 2) a výtěžky monomerů (Tab. 5. 3).

**Tab. 5. 2:** Reakční podmínky při syntézách jednotlivých monomerů metodou Sonogashirovy reakce. 4-*t*-BA – 4-*t*-butylfenylacetylen, 1-BrN – 1-bromnaftalen, 2-BrN – 2-bromnaftalen, 4-IEtB – 4-jod-ethylbenzoát, *t*-B(4-IF)Si – *t*-butyl(4-jodfenyl)difenylsilan, kat. – [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], PPh<sub>3</sub> – trifenylfosfin.

Reakce	Přídavek 4- <i>t</i> -BA (ml)	2. reagent (množství)	Přídavek kat. (g) (mol %)	Přídavek PPh <sub>3</sub> (g) (mol %)	Reakční teplota (°C)	Reakční doba (h)
1	1,3	1-BrN 1,0 ml	0,252 (5 %)	0,094 (5 %)	50	24
2	0,9	2-BrN 1,0 g	0,169 (5 %)	0,063 (5 %)	50	24
3	1,1	4-IEtB 1,0 ml	0,211 (5 %)	0,079 (5 %)	50	24
4	0,7	<i>t</i> -B(4-IF)Si 1,9 g	0,143 (5 %)	0,053 (5 %)	50	24

**Tab. 5. 3:** Výtěžky nasyntetizovaných monomerů.

Reakce	Produkt	Výtěžek (%)
1	1-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl)naftalen	40
2	2-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl)naftalen	48
3	4-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl)ethylbenzoát	43
4	1-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl-1'-fenyl-4'-oxy)difenyl- <i>t</i> -butylsilan	28

## 5.2. Polymerizace

Všechny nasyntetizované monomery byly polymerizovány oběma způsoby polymerizace.

### 5.2.1. Polymerizace monomerů s použitím TaCl<sub>5</sub> jako katalyzátoru

Jednotlivé polymerizace byly provedeny (viz. **4.3.1 První způsob polymerizace**). Bylo použito vždy 150 – 200 mg monomeru, který byl rozpuštěn v 2 – 3 ml toluenu. Pro přípravu katalyzátoru bylo použito vždy 2 ml toluenu, 0,04 g TaCl<sub>5</sub> a 0,05 ml Bu<sub>4</sub>Sn. Reakční směs byla terminována převedením do 50 ml methanolu. Téměř ve všech případech vznikl příslušný polymer, který byl nejdříve ze směsi izolován filtrací přes fritu a poté vysušen.

Následující tabulky uvádějí podmínky reakce (Tab. 5. 4), výtěžky polymerů (Tab. 5. 5), a molekulárně hmotnostní charakterizace připravených látek (Tab. 5. 6). Výtěžky polymerů jsou zdánlivě nízké. Vzhledem k obsahu katalytických reziduí byly polymery opakovaně rozpouštěny v THF, filtrovány a sráženy methanolem. Většinu zbytků katalyzátoru se sice podařilo odstranit, avšak zmíněná operace vedla ke snížení celkového výtěžku polymerů. Poly[4-(4-t-butylfenylethynyl)ethylbenzoát] není beze zbytku rozpustný ve většině nepolárních organických rozpouštědel. Během polymerizace a následné manipulace s připraveným vzorkem došlo zřejmě k ochránění karboxylových skupin a výsledná polykarboxylová kyselina je v THF rozpustná velmi špatně. Polymerní charakter vzorku byl potvrzen metodou <sup>1</sup>H NMR; vzorek se v deuterovaném chloroformu z větší části rozpouští. Srovnáním zdánlivých a absolutních hodnot molekulárně hmotnostní charakterizace vidíme sklon asi k dvojnásobnému nadhodnocování zdánlivých molekulových hmotností vztažených k polystyrenové kalibraci. Rozdíly v molekulové distribuci pro jednotlivé metody určení molekulárně hmotnostní charakterizace, danými indexem polydispersity  $M_w/M_n$ , jsou pravděpodobně způsobeny rozdíly ve stáří a kvalitě SEC kolon, jakož i diametrálně odlišným způsobem vyhodnocení v jednotlivých metodách.

**Tab. 5. 4:** Reakční podmínky při jednotlivých polymerizacích. Monomer I – 1-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalen, monomer II – 2-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalen, monomer III – 4-(4-*t*-butylfenylethynyl)ethylbenzoát, monomer IV – 1-(4-*t*-butylfenylethynyl-1'-fenyl-4'-oxy)difenyl-*t*-butylsilan, katalyzátor – TaCl<sub>5</sub>.

Reakce	Monomer (g)	Katalyzátor (g)	Bu <sub>4</sub> Sn (ml)	Reakční teplota (°C)	Reakční doba (h)
1	I 0,20	0,04	0,05	80	24
2	II 0,20	0,04	0,05	80	72
3	III 0,15	0,04	0,05	80	24
4	IV 0,15	0,04	0,05	80	24

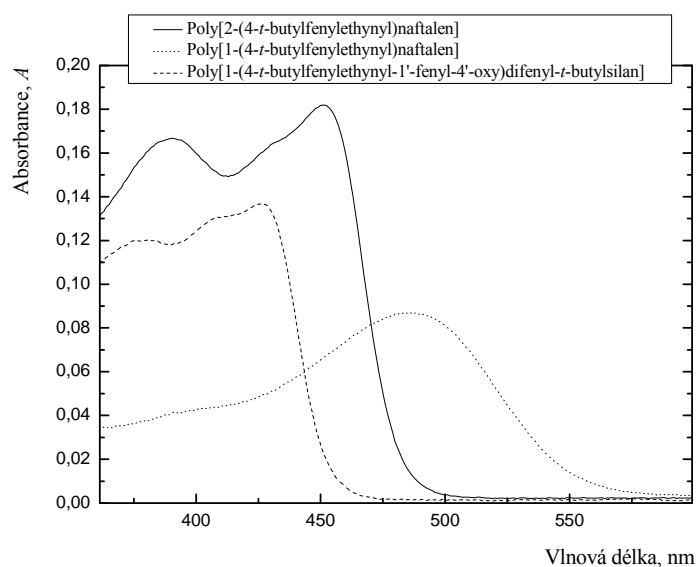
**Tab. 5. 5:** Výtěžky a molekulárně hmotnostní charakterizace polymerů získané jako zdánlivé hodnoty vztažené na polystyrenovou kalibraci.

Reakce	Produkt	M <sub>w</sub> · 10 <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Výtěžek (%)
1	poly[1-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl)naftalen]	10	4,1	16
2	poly[2-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl)naftalen]	730	5,8	44
3	poly[4-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl)ethylbenzoát]	-	-	45
4	poly[1-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl-1'-fenyl-4'-oxy)difenyl- <i>t</i> -butylsilan]	270	5,1	19

**Tab. 5. 6:** Výsledky absolutní molekulárně hmotnostní charakterizace získané z SEC/MALLS

Polymer	d <sub>n</sub> /d <sub>c</sub>	M <sub>w</sub> · 10 <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Poly[1-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl)naftalen]	0,130	69	1,500
Poly[2-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl)naftalen]	0,236	229	2,240
Poly[1-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl-1'-fenyl-4'-oxy)difenyl- <i>t</i> -butylsilan]	0,150	370	1,800

## Spektrální charakterizace připravených polymerů



**Obr 5. 17:** Optická spektra připravených rozpustných polymerů, THF, koncentrace 0,01 mg/ml

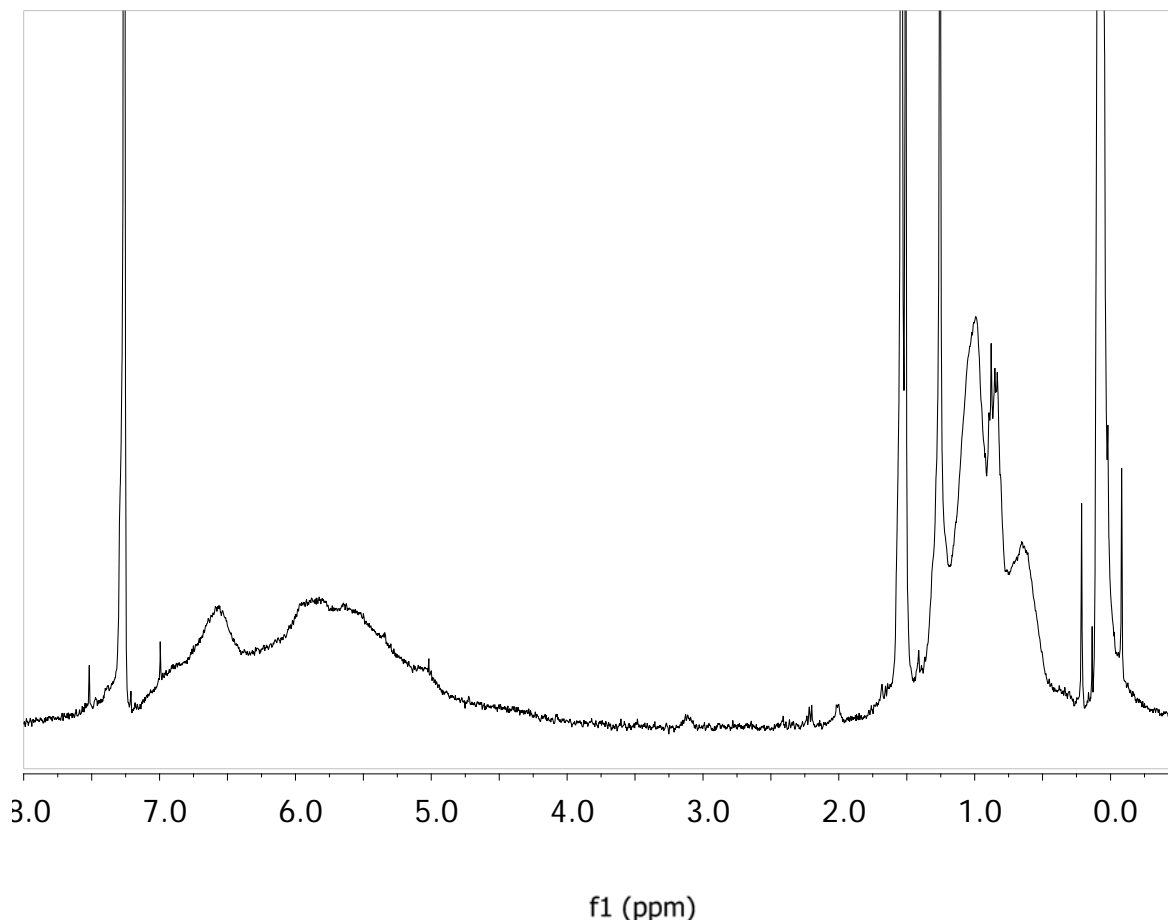
Na Obr. 5. 17 jsou znázorněna UV spektra všech rozpustných polymerů. Hodnoty šířek zakázaného pásu připravených polymerů odečtených z UV/vis spekter jsou uvedeny v Tab. 5. 7.

**Tab. 5. 7:** Hodnoty šířek zakázaného pásu jednotlivých polymerů

Polymer	Absorpční maxima (nm)	Absorpční hrana (nm)	Šíře zakázaného pásu (eV)
Poly[1-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl)naftalen]	486	580	2,2
Poly[2-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl)naftalen]	390, 453	503	2,5
Poly[1-(4- <i>t</i> -butylfenylethynyl-1'-fenyl-4'-oxy)difenyl- <i>t</i> -butylsilan]	426	470	2,7

## Poly[1-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalen]

**NMR spektrum:**



**Obr. 5. 18:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrum poly[1-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalenu]

Na Obr. 5. 18 vidíme  $^1\text{H}$  NMR spektrum poly[1-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalenu]. Ve spektru vidíme řadu obvyklých kontaminantů jako je voda, mazací tuk na spojování zábrusových aparatur a další běžné látky. Vzhled spektra by mohl běžného organického chemika poměrně šokovat, šíře a charakter signálů však podává podrobné strukturní informace o připraveném polymeru. Vidíme, že použitý katalytický systém je nestereospecifický a že připravený polymer je nestereoregulární. V konjugovaném hlavním řetězci, se nám střídají skupiny monomerních jednotek vázané hlava/hlava, hlava/pata, pata/pata. Taktéž izomerie cis/trans je nejednoznačná a čistě náhodná. Chování katalytického systému ostře kontrastuje s katalytickými systémy na bázi  $\text{Rh}^I$ , které používají další členové naší skupiny pro polymerizaci

monosubstituovaných acetylenů. Rhodiem připravené monosubstituované polyacetyleny jsou vysoce stereoregulární a stereospecifické. Popsané chování katalytických systémů je zcela v souladu s výsledky popsány v literatuře.

### **IR spektrum:**

IR (DRIFT, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 441 m; 471 s; 568 w; 580 w; 688 m; 770 m; 802 vs; 864 m; 1018 vs; 1089 vs; 1261 s.

Elementární analýza počítaná pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}$ : C 92,91 %, H 7,09 %; Nalezeno: C 89,82 %; H 7,19 %.

DSC měření (-50 – 120 °C) pod atmosférou  $\text{N}_2$  nevykazuje jednoznačný skelný přechod. TGA analýza nebyla provedena.

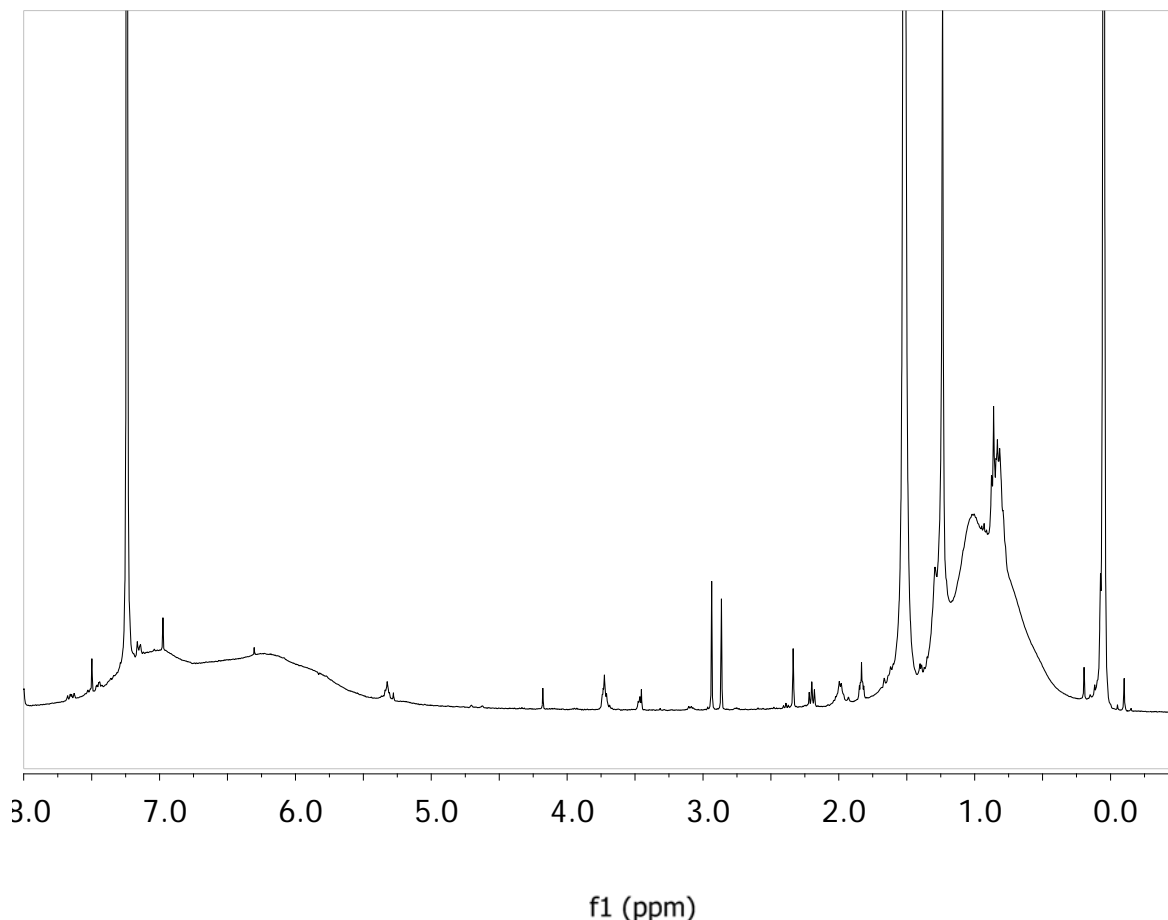
Nižší výsledek obsahu uhlíku ve vzorku je dán pravděpodobně obtížnějším spalováním polymerního vzorku, nebo přítomností těžko odstranitelných stop vlhkosti uzavřené uvnitř polymeru. Přítomnost vlhkosti naznačuje i charakter IR spektra, kde je vlhkost dobře zřetelná. Polymer byl opakovaně srážen a sušen nad  $\text{P}_2\text{O}_5$  ve vakuu, přesto se nepodařilo stopy vlhkosti beze zbytku odstranit. Tento jev by mohl souviset se známou vlastností obdobných materiálů, a to s jejich velkým vnitřním povrchem a porézním charakterem. Toto tvrzení však bude muset být do budoucna podpořeno vybraným fyzikálním měřením (BET izoterma).

Tento polymer na rozdíl od svého polohového izomeru s 2-naftyllovou skupinou není prakticky fluorescentní. To je způsobeno buď kontaminanty přítomnými v polymeru, což je ale vzhledem k opakovanému srážení polymeru mezi systémy THF/methanol málo pravděpodobné. Pravděpodobnější je, že polymer prostě fluorescenci nevykazuje. Pro definitivní potvrzení tohoto faktu by bylo třeba připravit novou šarži této látky. Bude-li tento fakt do budoucna potvrzen, bude zajímavé porovnat experimentální výsledky s kvantově mechanickým výpočtem.



## Poly[2-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalen]

**NMR spektrum:**



**Obr. 5. 19:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrum poly[2-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalenu]

Na Obr. 5. 19 vidíme  $^1\text{H}$  NMR spektrum poly[2-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalenu]. Ve spektru vidíme řadu obvyklých kontaminantů, jako je voda, mazací tuk na spojování zábrusových aparatur a další běžné látky. Ve spektru je patrna i přítomnost dalších kontaminantů. Tyto kontaminanty jsou pravděpodobně zbytkem použitého katalytického systému a opakovaným srážením polymeru se jich nelze zbavit. Spektrum naznačuje obdobnou iregularitu a nestereospecifitu jako v předchozím případě.

### IR spektrum:

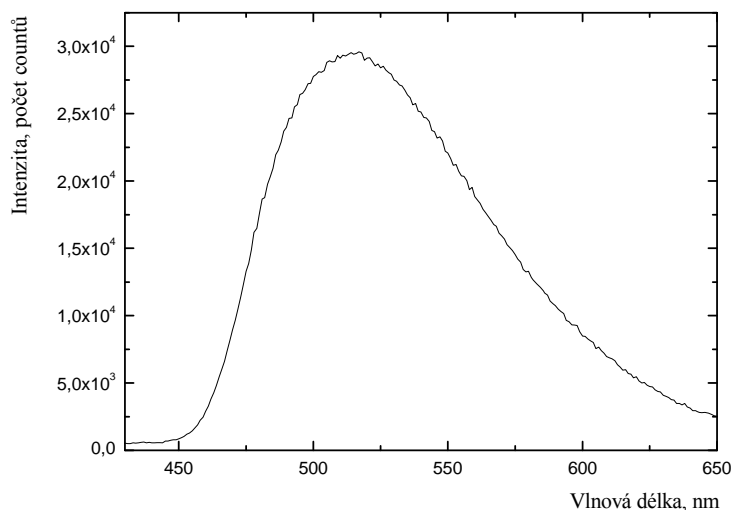
IR (DRIFT, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 473 vs; 570 s; 741 s; 808 vs; 1016 vs; 1261 vs; 1362 w; 1393 w; 1507 m; 1598 m; 1773 w; 1891 m; 1936 s.

Elementární analýza počítaná pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}$ : C 92,91 %, H 7,09 %; Nalezeno: C 91,82 %; H 7,21 %.

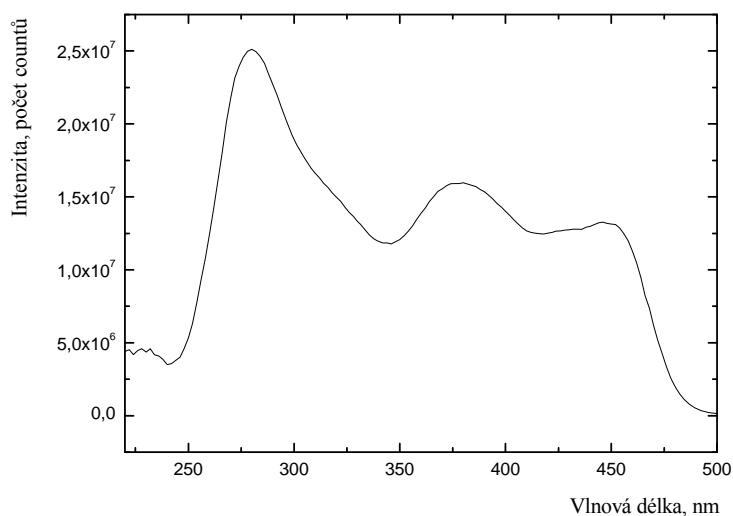
DSC měření pod atmosférou  $\text{N}_2$  v rozmezí teplot  $-50 - 120\text{ }^\circ\text{C}$  neprokázalo přítomnost jednoznačného skelného přechodu.

TGA analýza nebyla provedena.

Fluorescenční chování je prezentováno na následujících obrázcích (Obr. 5. 20 a Obr. 5. 21).



**Obr. 5. 20:** Emisní fluorescenční spektrum poly[2-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalenu], koncentrace 0,01 mg/ml, THF, excitační vlnová délka 420 nm

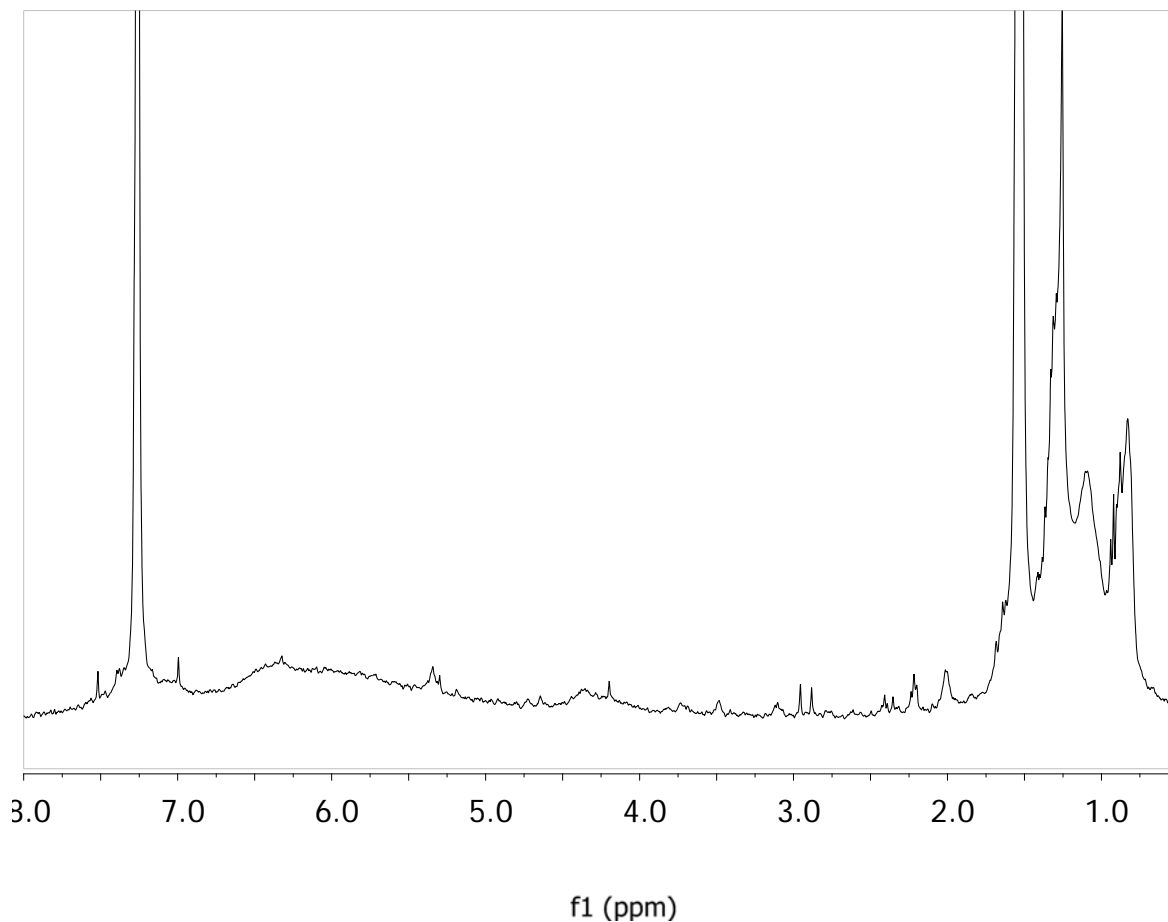


**Obr. 5. 21:** Excitační fluorescenční spektrum poly[2-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalenu] sejmuté pro maximum emise 514 nm, koncentrace 0,01 mg/ml, THF

Na Obr. 5. 20 a Obr. 5. 21 vidíme fluorescenční vlastnosti THF roztoku připraveného polymeru. Emisní fluorescenční pás je relativně velmi široký. Excitační spektrum sejmuté pro 514 nm vykazuje několik maxim (282 nm, 378 nm a 446 nm). Fluorescenční vlastnosti tohoto polymeru bude do budoucna vhodné namodelovat kvantově mechanickým výpočtem, což je podle mého názoru jediná možnost jak detailně porozumět optickým vlastnostem tohoto materiálu. Kvantový výtěžek fluorescence stanovený vzhledem k 0,1 M NaOH roztoku fluoresceinu byl stanoven na 14 %, což se zdá pro přípravu pLED diod relativně málo. Zde je však třeba podotknout, že zmíněné vlastnosti jsou pouze roztokové a chování v pevné fázi může být odlišné. Další důležitou vlastností, kterou je třeba k charakterizaci sloučeniny doplnit je cyklická voltametrie a hladiny HOMO/LUMO. Toto měření bude doplněno v nejbližší době.

## Poly(4-(4-*t*-butylfenylethynyl)ethylbenzoát)

**NMR spektrum:**



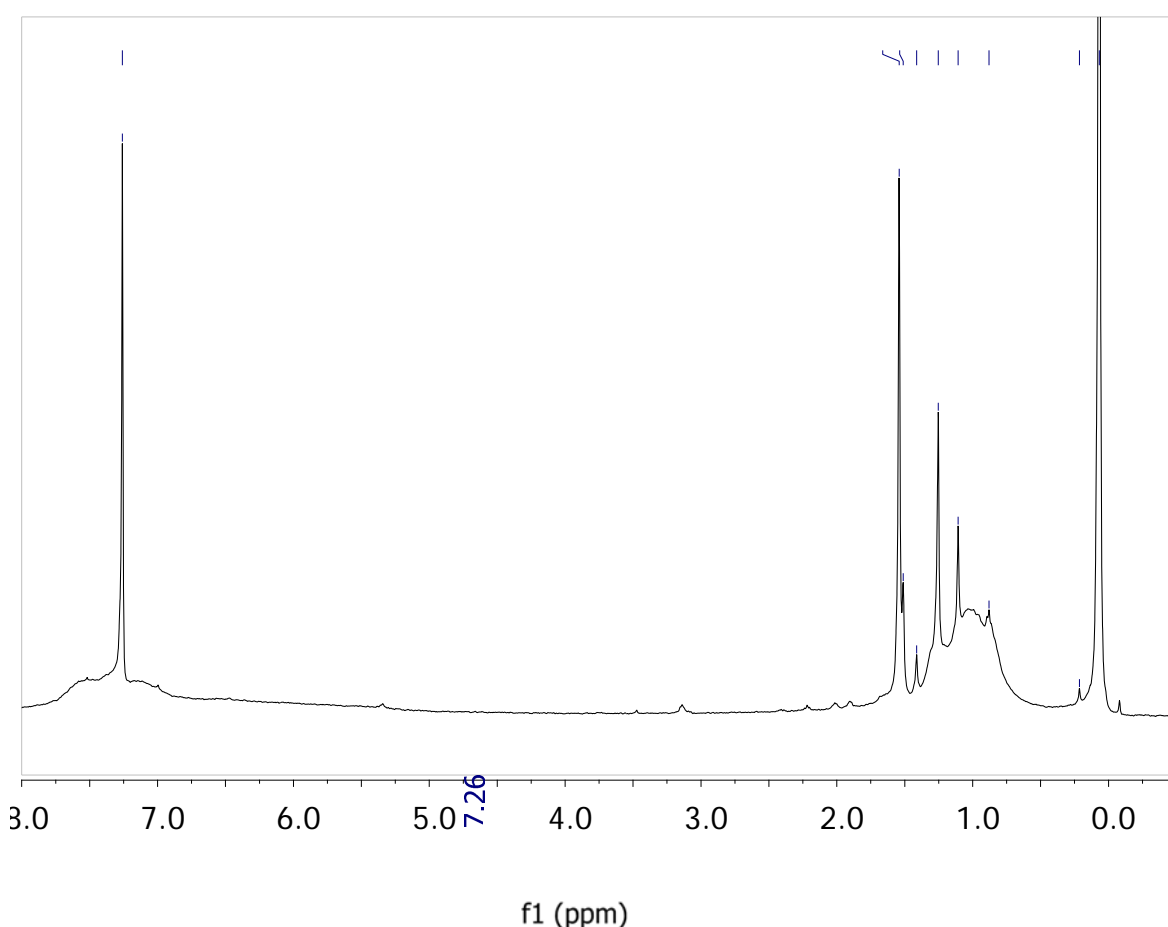
**Obr. 5. 22:** <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrum poly(4-(4-*t*-butylfenylethynyl)ethylbenzoátu)

<sup>1</sup>H NMR spektrum poly(4-(4-*t*-butylfenylethynyl)ethylbenzoátu), odstup signál šum a celkový charakter spektra vypovídá o nízké rozpustnosti připraveného polymeru. Příčina tohoto jevu je jasná; došlo zřejmě ke ztrátě chránící skupiny. Ethylová chránící skupina esteru není ve spektru přítomna. Nabízí se otázka, zdali TaCl<sub>5</sub> zapůsobil v tomto případě jako Lewisovská kyselina a způsobil hydrolýzu esteru, nebo zda ke ztrátě chránící skupiny došlo až během izolace polymeru a následného přesrážení. Schopnost TaCl<sub>5</sub> polymerizovat příslušný monomer je však velmi zajímavá. Podle literatury není esterová skupina s použitým katalytickým systémem kompatibilní.

**IR spektrum:**

IR (DRIFT, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 575 s; 629 w; 705 s; 773 m; 806 vs; 1020 vs; 1103 vs; 1177 s; 1270 vs; 1365 s; 1402 m; 1465 w; 1475 w; 1508 w; 1605 m; 1719 vs (C=O).

Elementární analýza počítaná pro  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2$ : C 82,32 %; H 7,24 %; Nalezeno: C 81,12 %; H 7,30 %.

**Poly[1-(4-*t*-butylfenylethynyl-1'-fenyl-4'-oxy)difenyl-*t*-butylsilan]****NMR spektrum:**

**Obr. 5. 23:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrum poly[1-(4-*t*-butylfenylethynyl-1'-fenyl-4'-oxy)difenyl-*t*-butylsilanu]

$^1\text{H}$  NMR spektrum je v zásadě obdobné jako v předchozích případech. Potvrzuje nestereospecifické a nestereoregulární působení katalytického systému. Spektrum ukazuje, že silylová chránící skupina zůstala zachována.

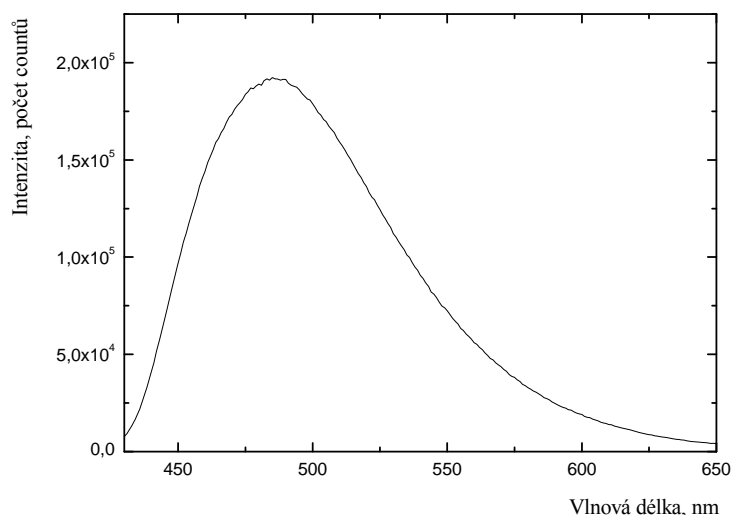
Tento polymer je velmi zajímavou výzvou do budoucna. Odchránění alkoholové skupiny sejmutím silylové chránící skupiny umožňuje následné postpolymerizační modifikace a zavedení rozličných funkčních skupin do struktury polymeru, které jinak nejsou s použitým polymerizačním systémem kompatibilní.

### IR spektrum:

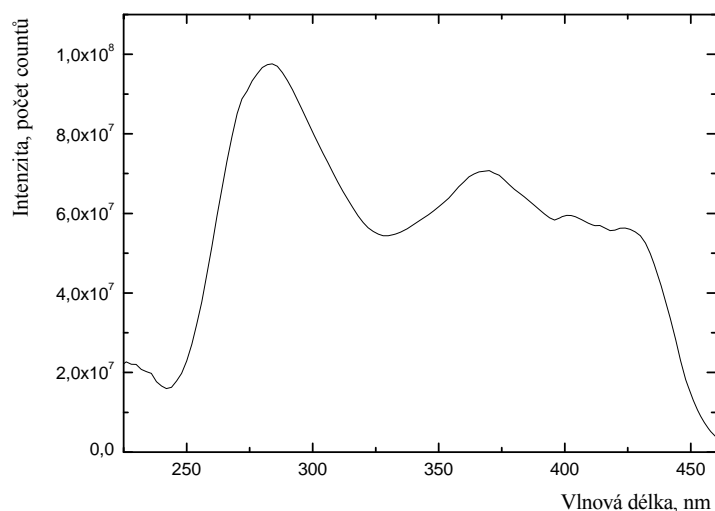
IR (DRIFT, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 431 w; 448 w; 471 m; 487 s; 502 s; 512 m; 574 w; 611 m; 700 vs; 738 m; 804 vs; 823 vs; 920 m; 1017 vs; 1104 vs; 1172 w; 1260 s; 1362 m; 1392 w; 1428 m; 1473 w; 1507 s; 1560 w; 1604 vs; 1654 w; 1718 w.

Elementární analýza počítaná pro  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{SiO}$ : C 53,56 %; H 7,42 %; Nalezeno: C 52,21 %; H 7,29 %.

Fluorescenční chování je prezentováno na obrázcích (Obr. 5. 24 a Obr. 5. 25).



**Obr. 5. 24:** Emisní fluorescenční spektrum poly[1-(4-*t*-butylfenylethynyl-1'-fenyloxy)difenyl-*t*-butylsilanu], koncentrace 0,01 mg/ml, THF, excitační vlnová délka 420 nm



**Obr. 5. 25:** Excitační fluorescenční spektrum poly[1-(4-*t*-butylfenylethynyl-1'-fenyl-4'-oxy)difenyl-*t*-butylsilanu] sejmuté pro maximum emise 485 nm, koncentrace 0,01 mg/ml, THF

Kvantový výtěžek fluorescence získaný ze směrnice přímky závislosti integrované intenzity fluorescence na absorbanci při excitační vlnové délce 420 nm, vztažený na fluorescein v 0,1 M NaOH, byl stanoven na 68 %. Otázkou samozřejmě zůstává výtěžek fluorescence tohoto polymeru v pevné fázi, který by o použitelnosti tohoto polymeru jako materiálu pro přípravu pLED diod vypověděl více než roztokové fluorescenční vlastnosti. Nicméně takto vysoký výtěžek fluorescence v roztoku je zcela srovnatelný s jinými popsány materiály tohoto typu, ze kterých byly konstruovány diody o vysoké svítivosti. [10] Otázkou ovšem zůstává poloha HOMO/LUMO hladin, které se mi bohužel, vzhledem k trvale se opakující závadě potenciostatu, nepodařilo stanovit.

### 5.2.2. Polymerizace monomerů s použitím Grubbs-Hoveydova katalyzátoru

#### II generace

Polymerizace nasyntetizovaných monomerů byly provedeny (viz. **4.3.2 Druhý způsob polymerizace**). Množství monomeru a katalyzátoru bylo při jednotlivých reakcích zvoleno tak, aby molární poměr obou složek (MON)/(KAT) byl roven 25.

Reakční směs byla terminována přidáním ethyl vinyl etheru a převedena do 5 ml methanolu.

SEC analýzou bylo zjištěno, že polymer nevznikl v žádné z provedených reakcí. Jednotlivé vzorky obsahovaly jen příslušné dimery/trimery/tetramery.

V případě polymerizace 2-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalenu bylo provedeno více reakcí, ale polymer nevznikl ani v jediném případě.

Polymerizován byl i komerčně dostupný monomer 1-ethynylnaftalen, ale reakce také nabyla úspěšná.

Reakční podmínky a výtěžky jednotlivých polymerizací jsou uvedeny v tabulkách (Tab. 5. 8) a (Tab. 5. 9).

Bohužel, ač jsou Grubbs-Hoveydovy katalyzátory v současné době moderní, populární a velmi slibnou skupinou katalyzátorů používaných pro metathesní typ reakcí, pro naši skupinu látek není tento systém bez další optimalizace reakčních podmínek vhodný. Je třeba vzít v úvahu, že pro disubstituované acetyleny nebyl metathesní průběh reakce dosud plně prokázán. Celý systém, mechanismus a podmínky pro reakci je třeba znovu a velmi důkladně prostudovat.

**Tab. 5. 8:** Reakční podmínky při jednotlivých polymerizacích. Monomer I – 1-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalen, monomer II – 2-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalen, monomer III – 4-(4-*t*-butylfenylethynyl)ethylbenzoát, monomer IV – 1-(4-*t*-butylfenylethynyl-1'-fenyl-4'-oxy)difenyl-*t*-butylsilan, 1-EtN – 1-ethynylnaftalen, katalyzátor – Grubbs-Hoveydův katalyzátor II generace.

Reakce	Monomer (množství)		Katalyzátor (mg)	Koncentrace monomeru (mol/l)	Reakční teplota (°C)	Reakční doba (h)
1	I	0,10 g	10,30	0,20	80	24
2	II	0,05 g	5,20	1,00	80	24
3	II	0,05 g	5,20	1,00	80	96
4	II	0,13 g	13,30	0,20	80	24
5	III	0,10 g	9,60	0,20	80	24
6	IV	0,10 g	8,80	0,10	80	24
7	1-EtN	0,09 ml	19,30	0,30	80	24



**Tab. 5. 9:** Výtěžky jednotlivých reakcí. Monomer I – 1-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalen, monomer II – 2-(4-*t*-butylfenylethynyl)naftalen, monomer III – 4-(4-*t*-butylfenylethynyl)ethylbenzoát, monomer IV – 1-(4-*t*-butylfenylethynyl-1'-fenyl-4'-oxy)difenyl-*t*-butylsilan, 1-EtN – 1-ethynylnaftalen.

Monomer	Výtěžek oligomerů (%)	$M_w$	$M_w/M_n$
I	9	500	1,1
II	17	560	1,1
II	8	700	1,1
II	16	3500	1,1
III	5	850	1,0
IV	0	500	1,1
1-EtN	0	200	1,1

## 6. Závěr

- 1) Byly připraveny a plně charakterizovány 4 nové, většinou dosud nepopsané monomery. Tyto monomery byly kompletně charakterizovány spektrálními metodami.
- 2) Všechny monomery byly úspěšně polymerizovány na klasických metathesních systémech odvozených od TaCl<sub>5</sub>.
- 3) Připravené polymery byly kompletně charakterizovány spektrálními metodami NMR a IR.
- 4) Bylo provedeno studium fluorescenčních vlastností připravených materiálů.
- 5) Polymerizace připravených monomerů byla testována na systémech Grubbs – Hoveydova typu. Tyto katalytické systémy se ukázaly pro námi připravené monomery jako méně vhodné a byly získány pouze oligomery ve velmi nízkých výtěžcích.

## 7. Seznam použité literatury

- [1] Prokeš, J., Stejskal, J., Omastková, M.: *Chemické listy* 95, 2001.
- [2] Voss R., *Nature* 407, 442, 2000.
- [3] Garnier F., Haljlaoui R., Yassar A., Srivastava P., *Science* 265, 1684, 1994.
- [4] Prokeš, J., Nešpůrek, S., Stejskal, J.: *Vesmír* 80, 35 (2001).
- [5] Kalvoda R., *Chemické listy* 94, 215, 2000
- [6] Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 578.
- [7] Naarmann H.: *Synth. Met.* 17, 223 (1987).
- [8] Zeng, Q., Jim, C.K.W., Lam, J.W.Y., Dong, Y., Li, Z., Qin, J., Tang, B.Z.: *Macromolecular Rapid Communications* 30 (3), pp. 170-175.
- [9] Chen, L., Chen, Y., Zhou, W., He, X.: *Synthetic Metals* 159 (7-8), pp. 576-582.
- [10] Huang, C.-H., Lee, C.-W., Hsu, C.-S., Renaud, C., Nguyen, T.-P.: *Thin Solid Films* 515 (19 SPEC. ISS.), pp. 7671-7674.
- [11] I. Benjamin, E.Z. Faraggi and G. Cohen.: *Synth Met* 84, (1997).
- [12] Bakhshi, A.K., Bhalla, G.: *Journal of Scientific and Industrial Research* 63 (9), pp. 715-728.
- [13] Faulkner, T.: Bc. Práce, 2008
- [14] Diedrich, F.; Stang, J.P.: *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, Wiley-VCH 1998.
- [15] Hocek, M.: *Chem. Listy* 97, 1145 n 1150 (2003).
- [16] Bert, G. W.; Reke, R. D.: *J. Org. Chem.* 53, 4482-4488, (1988).
- [17] Astro, C. E.; Stephens, R. D.: *J. Org. Chem.* 28, 2163-2163, (1963).
- [18] Cadiot, P.; Chodokiewicz, W.: *in Chemistry of Acetylenes* (Ed.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, pp. 597-647, (1969).
- [19] Margaret, D.; Bennett, Cameron and George E.: *Notes*, May, 557, (1957).
- [20] King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 683-684, (1977).
- [21] Stille, J. K.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 25, 508-523, (1986).
- [22] Frisch, A. C.; Rataboul, F.; Zapf, A.; Beller, M.: *Journal of Organometallic Chemistry* 687, 403-409, (2003).
- [23] R. Rossi, A. Carpita, A. Letti, *Tetrahedron*, 40, 2773-2779, (1984).

- [24] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* 95, 2457-2483, (1995).
- [25] J. A. Soderquist, K. Matos, A. Rane, J. Ramos, *Tetrahedron Lett.* 36, 2401-2402, (1995).
- [26] Anthony, J.; Knobler, C. B.; Diederich, F.: *Angew. Chem.* 105, 437-440, (1993).
- [27] Alami, M.; Crousse, B.; Linstrumelle, G.: *Tetrahedron Lett.* 3543-3544, (1994).
- [28] Negishi, E.; de Meijere, A.: *Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis*; Wiley: New York, 2002.
- [29] Bertus, P.; Fécourte, F.; Bauder, C.; Pale, P.: *New J. Chem.* 28,12, (2004).
- [30] Letinois-Halbes, U.; Pale, P.; Berger, S.: *J. Org. Chem.* 70, 9185 (2005).
- [31] Soheili, A.; Albaneze-Walker, J.; Murry, J. A.; Dormer, P. G.; Hughes, D. L.: *Org. Lett.* 5, 4191, (2003).
- [32] Jutand, A.; Négre, S.; Principaud, A.: *Eur. J. Org. Chem.* 631, (2005).
- [33] Chinchila, R.; Nájera, C.: *Chem. Rev.* 107, 874-922, (2007).
- [34] Barrios-Landeros, F.; Hartwig, J. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 127, 6944, (2005).
- [35] Hundertmark, T.; Littke A. F.; Buchwald, S. L.; Fu, G. C.: *Org. Lett.* 2, 1729, (2000).
- [36] Netherton, M. R.; Fu, G. C.: *Org. Lett.* 3, 4295, (2001).
- [37] J.R. Ferraro, J.M. Williams (Eds.): *Introduction to Synthetic Metals*, Acad. Press Inc., New York, 1987.
- [38] Onishi, V., Shiotsuki, M., Sanda, F., Masuda, T.: *Macromolecules* 42 (12), pp. 4071-4076
- [39] Furlani, A.; Napoletano, C.; Russo, M. V.; Feast, W. J.: *Polym. Bull.* 1986, 16, 311.
- [40] Kern, R. J. *J Polym Sci Part A-1: Polym Chem* 1969, 7, 621-631.
- [41] Yang, W.; Tabata, M.; Kobayashi, S.; Yokota, K.; Shimizu, A.: *Polym J* 1991, 23, 1135-1138.
- [42] Masuda, T.: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 45 (2), pp. 165-180.
- [43] Kishimoto, Y.; Eckerle, P.; Miyatake, T.; Ikariya, T.; Noyori, R.: *Am Chem Soc* 1994, 116, 12131, 12132.
- [44] Masuda, T.; Hasegawa, K.; Higashimura, T.: *Macromolecules* 1974, 7, 728-731.
- [45] Masuda, T.; Thieu, K. Q.; Sasaki, N.; Higashimura, T.: *Macromolecules* 1976, 9, 661-664.
- [46] Tang, B. Z.; Kotera, N. *Macromolecules* 1989, 22, 4388.

- [47] Masuda, T.; Kuwane, Y.; Higashimura, T.: *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1982, 20, 1043–1050.
- [48] Masuda, T.; Sanda, F.; Shiotsuki, M.: *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Elsevier: Oxford, 2006; Ch. 11.18.
- [49] Tabata, M.; Sone, T.; Sadahiro, Y.: *Macromol Chem Phys* 1999, 200, 265–282.
- [50] Kunzler, J. F.; Percec, V.: *Polym Bull* 1987, 18, 303–309.
- [51] Masuda, T.; Yoshimura, T.; Fujimori, J.; Higashimura, T.: *J Chem Soc Chem Commun* 1987, 1805, 1806.
- [52] Hayano, S.; Kaneshiro, H.; Masuda, T. *Kobunshi Ronbunshu* 1997, 54, 587–595.
- [53] Masuda, T.; Mouri, T.; Higashimura, T.: *Bull Chem Soc Jpn* 1980, 53, 1152–1155.
- [54] Cotton, F. A.; Hall, W. T.; Cann, K. J.; Karol, F. J.: *Macromolecules* 1981, 14, 233–236.
- [55] Masuda, T.; Takahashi, T.; Higashimura, T.: *Macromolecules* 1985, 18, 311–317.
- [56] Tang, B. Z. *Macromol. Chem. Phys.* 2008, 209, 1304.
- [57] Niki, A.; Masuda, T.; Higashimura, T.: *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1987, 25, 1553–1562.
- [58] R. H. Grubbs, Ed.: “*Handbook of Metathesis*,” Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [59] S. Koltzenburg, E. Eder, F. Stelzer, O. Nuyken: *Macromolecules* 32, (1999), 21–26.
- [60] T.M. Trnka, M.W. Day, R.H. Grubbs: *Organometallics* 20, (2001), 3845–3847.
- [61] D.E. Schuehler, J.E. Williams, M.B. Sponsler: *Macromolecules* 37, (2004), 6255–6257.
- [62] T. Katsumata, M. Shiotsuki, T. Masuda: *Macromol. Chem. Phys.* 207, (2006), 1244–1252.
- [63] Jobin Yvon: *A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yields*
- [64] J. Charton, R. Deprez-Poulain, N. Hennuyer, A. Tailleux, B. Staels, B. Deprez: *Bioorganic a Medicinal Chem. Letters* (2009), 19(2), 489-492.
- [65] R. A. S. Chandraratna: Allergan. Inc.,USA (1993).