

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta



PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI STAVEBNÍCH BLOKŮ
SUPRAMOLEKULÁRNÍCH POLYMERŮ

Bakalářská práce
studijního programu Chemie v přírodních vědách

Kristýna Šichová

Vedoucí práce: RNDr. Jan Svoboda, Ph.D.

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Praha 2012

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků použitých v této práci mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze s písemným souhlasem univerzity.

V Praze 20. května 2012

Podpis

Poděkování

Na tomto místě bych ráda vyjádřila díky svému školiteli RNDr. Janu Svobodovi, Ph.D. za odborné a spolehlivé vedení při práci, stejně jako za pomoc při řešení nastalých problémů. Také bych ráda poděkovala Mgr. Pavle Štenclové, Mgr. Tereze Vitvarové, Mgr. Martinu Plačkovi a Mgr. Davidu Vrbatovi za jejich ochotu k inspirativním diskusím a za cenné zkušenosti, které mi nadšeně předávali. Děkuji panu RNDr. Jiřímu Zedníkovi, Ph.D. a RNDr. Zdeňku Tošnerovi, Ph.D. za servis při měření NMR spekter. A v neposlední řadě děkuji panu prof. RNDr. Jiřímu Vohlídalovi, CSc., jehož přístup k výuce mě přivedl k tomu, zabývat se nadále při svých studiích uvedenou tematikou.

Obsah

| | |
|---|-----------|
| Seznam použitých zkratek..... | 5 |
| Abstrakt | 6 |
| Abstract..... | 7 |
| 1 Úvod | 8 |
| 2 Literární přehled | 9 |
| 2.1 Supramolekulární polymery | 9 |
| 2.1.1 Supramolekulární interakce | 9 |
| 2.1.2 Kopolymery..... | 10 |
| 2.1.3 Vodíková vazba..... | 10 |
| 2.1.4 Koordinační vazba | 11 |
| 2.1.5 Aromatické N-donující ligandy..... | 12 |
| 2.1.6 Terpyridin..... | 12 |
| 2.2 Konjugované polymery | 13 |
| 2.2.1 Vazebná struktura..... | 13 |
| 2.2.2 Vodivé polymery..... | 13 |
| 2.2.3 Polyanilin, polythiofen..... | 13 |
| 2.2.4 Konkrétní aplikace | 14 |
| 2.3 Polyelektrolyty | 14 |
| 2.3.1 Slabé a silné elektrolyty | 14 |
| 2.3.2 Polymerní elektrolyty..... | 15 |
| 2.3.3 Polyanionty, polykationty | 15 |
| 2.4 Konjugované polyelektrolyty | 15 |
| 2.5 Strategie přípravy cílové látky | 16 |
| 2.5.1 Lithiace n-butyllithiem..... | 16 |
| 2.5.2 Suzuki-Miyaura coupling..... | 17 |
| 3 Cíle práce..... | 19 |
| 4 Experimentální část..... | 20 |
| 4.1 Použité chemikálie | 20 |
| 4.1.1 Reagencie | 20 |
| 4.1.2 Rozpouštědla | 20 |
| 4.1.3 Ostatní | 21 |
| 4.2 Metody | 21 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.3 | Syntéza 3-(6-bromhexyl)thiofenu | 22 |
| 4.4 | První strategie:..... | 23 |
| | <i>Syntéza 5,5''-bis(terpyridin-4'-yl)-3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofenu</i> <i>z 3-(6-bromhexyl)thiofenu a 4'-(2-bromthiofen-5-yl) -2,2':6',2''-terpyridinu</i> | |
| 4.4.1 | Borylace 3-(6-bromhexyl)thiofenu | 23 |
| 4.4.2 | Suzuki coupling | 24 |
| | (- boronát 3-(6-bromhexyl)thiofenu s 4'-(2-bromthiofen-5-yl)-2,2':6',2''-terpyridinem) | |
| 4.5 | Druhá strategie: | 25 |
| | <i>Syntéza 3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofenu a následně coupling</i> <i>s 4'-brom-2,2':6',2''- terpyridinem</i> | |
| 4.5.1 | Bromace 3-(6-bromhexyl)thiofenu | 26 |
| 4.5.2 | Suzuki coupling - 3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofen..... | 27 |
| 4.5.3 | Borylace 3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofenu..... | 28 |
| 4.5.4 | Suzuki coupling..... | 29 |
| | (- boronát 3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofenu s 4'-brom-2,2':6',2''- terpyridinem) | |
| 4.6 | Zjištění kvantového výtěžku oligomeru | 30 |
| 4.7 | Vyhodnocení cyklické voltametrie pro oligomer..... | 30 |
| 4.8 | Komplexace připraveného oligomeru se zinečnatými ionty | 31 |
| 4.8.1 | Měření UV-VIS spekter komplexu | 32 |
| 4.8.2 | Měření fluorescenčních spekter komplexu | 32 |
| 5 | Výsledky a diskuse..... | 34 |
| 5.1 | Syntéza oligomeru..... | 34 |
| 5.1.1 | Příprava 3-(6-bromhexyl)thiofenu | 34 |
| 5.1.2 | První strategie přípravy oligomeru..... | 34 |
| 5.1.3 | Druhá strategie přípravy oligomeru | 35 |
| 5.2 | Měření UV-VIS a fluorescenčního spektra oligomeru | 37 |
| 5.3 | Kvantový výtěžek fluorescence | 38 |
| 5.4 | Cyklická voltametrie | 39 |
| 5.5 | Komplexace oligomeru se zinečnatými ionty | 40 |
| 5.5.1 | Studie komplexu pomocí UV-VIS spektroskopie..... | 40 |
| 5.5.2 | Studie komplexu pomocí fluorescenční spektroskopie..... | 41 |
| 6 | Závěr | 43 |
| 7 | Použitá literatura | 44 |

Seznam použitých zkratk

| | |
|-----------|--|
| M | kov |
| <i>K</i> | rovnovážná konstanta |
| <i>SP</i> | stupeň polymerace |
| phen | fenantrolin |
| py | pyridin |
| bpy | bipyridin |
| tpy | terpyridin |
| TPP | trifenylporfirin |
| OLED | organické diody emitující světlo (organic light emitting diodes) |
| CPEs | konjugované polyelektrolyty (conjugated polyelectrolytes) |
| UV | ultrafialové světlo |
| R- | uhlovodíkový zbytek |
| THF | tetrahydrofuran |
| NMR | nukleární magnetická rezonance |
| IR | infračervená spektroskopie |
| n-BuLi | butyllithium s Li v poloze 1 na uhlovodíkovém řetězci |
| NBS | N-bromsukcinimid |
| HBPIn | 4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan |
| dtbpy | di- <i>tert</i> -butylbipyridin |
| LAH | lithium aluminium hydrid (LiAlH ₄) |
| GC-FID | plynový chromatograf s plamenovým ionizačním detektorem |
| GPC | gelová permeační chromatografie |
| TLC | chromatografie na tenké vrstvě |
| PEPSI | (1,3-bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazol-2-yliden)(3-chlorpyridyl)palladium(II) dichlorid |
| cps | counts per second |

Abstrakt

V rámci bakalářské práce byly připraveny meziprodukty vedoucí k syntéze konečného produktu a samotný produkt 5,5''-bis(terpyridin-4'-yl)-3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofen. Tato látka se skládá z terthiofenového řetězce, který se substituovaný bromhexylovým zbytkem v poloze 3' a dvou terpyridinových skupin po obou stranách řetězce. Byly vyzkoušeny dva přístupy k syntéze s použitím různých výchozích látek a především Suzukiho-Miyaurovi reakce. Strategie byly zaznamenány a jejich průběh a výsledek zhodnocen. Připravené látky byly charakterizovány a strukturně identifikovány pomocí ^1H , ^{13}C a ^{11}B NMR spektroskopie a IR spektroskopie.

Pro připravený oligomerní produkt 5,5''-bis(terpyridin-4'-yl)-3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofen byly pomocí UV-VIS spektroskopie, emisní fluorescence a cyklické voltametrie zjištěny a zaznamenány jeho spektroskopické a redoxní vlastnosti. Dále byl stanoven jeho kvantový výtěžek fluorescence.

V další části práce byla prostudována ochota připraveného oligomeru tvořit komplexy se zinečnatými ionty. Komplexace byla prováděna v roztoku tetrahydrofuranu a studována pomocí UV-VIS a fluorescenční spektroskopie, měřením v roztoku pro vzorky s různým poměrem ligand/kov.

Abstract

Aim of this thesis was to synthesize 5,5''-bis(terpyridine-4'-yl)-3'-(6-bromohexyl)-2,2':5',2''-terthiophene. This substance consists of terthiophene chain, which is substituted with bromohexyl group in position 3' and capped by two terpyridine groups. The synthesis was approached in two different ways, with use of various initial compounds, using mainly the Suzuki reaction. Strategies were recorded, and their process and outcome evaluated. Prepared substances were characterized, and structurally identified using ¹H, ¹³C and ¹¹B NMR spectroscopy.

For the prepared oligomeric product 5,5''-bis(terpyridine-4'-yl)-3'-(6-bromohexyl)-2,2':5',2''-terthiophene, spectroscopic and oxidation-reduction properties were determined, by UV-VIS spectroscopy, emission fluorescence and cyclic voltammetry. Furthermore, the fluorescence quantum yield was also determined.

Further in the thesis, the ability of the prepared oligomer to form complexes with zinc ions was studied. Complexation was carried out in tetrahydrofuran solution, and studied using UV-VIS and fluorescence spectroscopy, measured in solution for samples of produced concentration range.

1 Úvod

Polymerní chemie je jedním z nejširších, nejperspektivnějších a nejrychleji se rozvíjejících odvětví. Materiály s polymerní strukturou doznaly obrovského uplatnění v různých odvětvích lidského života, umožnili rozvoj a nové objevy. Polymery klasického kovalentního typu mají skvělé vlastnosti jako izolanty, materiály, které se dobře zpracovávají, tvarují či odlévají, proto se hojně používají jako izolační materiály nebo flexibilní hmoty (pryže). Společným znakem všech takových materiálů rozličných vlastností je nízká hmotnost, což je předurčuje například k nahrazení těžkých ocelových (kovových) konstrukcí o podobné pevnosti a pružnosti, k použití v leteckém průmyslu. Obrovské využití především z hlediska své pevnosti mají kompozitní materiály, ať je to ve stavebnictví, elektrotechnice nebo dokonce stomatologii.

Supramolekulární polymery vnáší do chemie polymerů nový rozměr. Pokud jsme dosud mluvili o pevných, pružných látkách („plastech a gumách“), nyní hovoříme o látkách vyskytujících se i v roztocích. Nekovalentní interakce sebou přináší obrovské možnosti ovlivněné jak použitým ligandem (postranní skupiny, koordinující se část ligandu), tak použitým kovem (koordinační číslo). Komplexní charakter vazeb je rovněž nositelem fotofyzikálních vlastností, což umožňuje jejich využití v optice, fotovoltice nebo elektronických součástkách (LED, OLED).

2 Literární přehled

2.1 Supramolekulární polymery

2.1.1 Supramolekulární interakce

Konvenční polymerní látky se skládají z dlouhých řetězců makromolekul vznikajících propojením monomerů kovalentními vazbami. Tyto vazby jsou pevné, často se dají porušit pouze degradací, a kovalentní polymerizace jsou většinou reakce ireverzibilní. V případě supramolekulárních polymerů je tomu jinak. Supramolekulární polymerizace jsou vratné děje a probíhají za podmínek termodynamické rovnováhy. Monomerní jednotky jsou k sobě vázány pouze slabými nekovalentními interakcemi jako vodíkovými vazbami, koordinačními vazbami mezi centrálním atomem a ligandem, π - π interakcemi, nebo i pouze van der Waalsovskými interakcemi. Tato vlastnost poskytuje veliký prostor pro dynamiku uspořádávání monomerů v polymerní struktuře.^[1]

Supramolekulární interakce lze pozorovat i ve struktuře kovalentních polymerů, nazýváme je sekundární interakce a vyskytují se například jako slabé vazby mezi makromolekulárními řetězci, zodpovědné za zesíťování polymerní struktury a s tím související makroskopické vlastnosti látky. Ovšem polymery pouze na bázi supramolekulárních interakcí vznikají složitěji. Většinou samovolně vznikají pouze krátké řetězce, okolo deseti monomerních jednotek. Pro udržení delších řetězců, sto až tisíc monomerních jednotek, je třeba najít monomery se silnějšími vazebnými interakcemi. Na druhou stranu, pokud by byly interakce příliš silné, polymery by ztratily svoji flexibilitu a zajímavé vlastnosti, mnohem více by se pak blížili kovalentním polymerům. Při nalezení kompromisu mezi těmito dvěma extrémy vznikají supramolekulární polymery.^[2]

Délka řetězce supramolekulární látky, stupeň polymerace (SP), závisí na faktorech, které kovalentní (radikálové, iontové, polykondenzace) polymerizace neovlivňují. Jsou jimi druh rozpouštědla a rovnovážná konstanta K , která je závislá jak na teplotě, tak na koncentraci látek v reakční směsi.

$$SP \sim K[M]^{1/2} \quad [3]$$

Podle vztahu lze nejvyššího stupně polymerace dosáhnout tehdy, je-li v reakční směsi vysoká koncentrace monomeru $[M]$ a nabývá-li rovnovážná konstanta K dostatečně

vysokých hodnot. Vztah platí pouze pro reversibilní děje. Supramolekulární polymerizace jsou tedy rovnovážné reakce.

2.1.2 Kopolymery

Díky podstatě ustavování termodynamické rovnováhy, kdy se vyrovná rychlost reakce, při které polymer vzniká s rychlostí reakce, kterou polymer zaniká, dochází k neustálému rozpadu a vytváření vazeb v makromolekule. Takto lze lehce vytvářet kopolymery, jsou-li v reakční směsi přítomny monomery různého typu. Zabudovávání monomeru do polymerního řetězce lze určovat v závislosti na koncentraci reagujících monomerů, nebo s využitím jiných mechanismů.

U polymerizací probíhajících díky komplexaci pozorujeme především statistické polymery a v druhé řadě homopolymery. Statistické polymery jsou nejčastějším typem kopolymerů, vznikají v případě, že monomerní jednotky mají vzájemně kompatibilní vazebná místa a je tedy pouze dílem náhody, připojí-li se do řetězce monomerní jednotka A nebo B. Homopolymery již nejsou kopolymery; smísením dvou typů monomerů v reakční směsi při kopolymerizaci vzniká směs dvou homopolymerů, pokud jsou monomerní jednotky A kompatibilní pouze s jednotkami A a stejně tak u monomeru typu B. Ostatní typy kopolymerů v supramolekulární chemii obvykle nepozorujeme, především kvůli zmíněné dynamice tvorby a zániku vazeb.

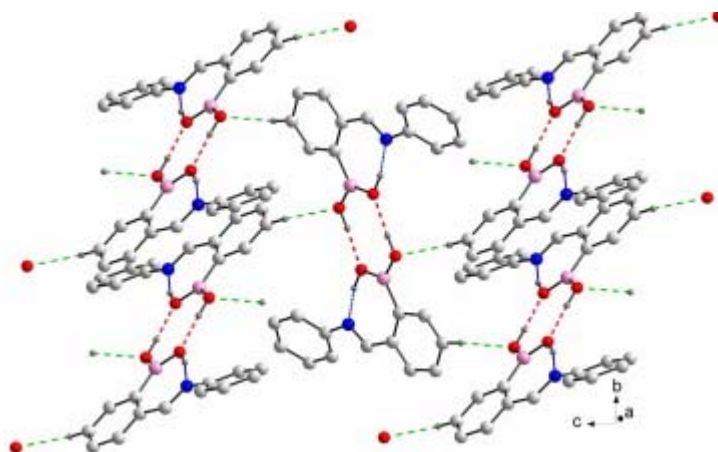


Obrázek 1: Schematické znázornění statistického kopolymeru

2.1.3 Vodíková vazba

Polymery s monomerními jednotkami propojenými vodíkovými vazbami jsou jedním z takových systémů. Jejich výhodou je, že vodíková vazba je jednosměrová a při polymerizaci tedy vznikají pouze polymerní řetězce bez nežádoucích větvení a síťování. V případě vícenásobné vodíkové vazby jsou vazebné interakce poměrně silné a látka si uchovává své polymerní vlastnosti i ve vodných roztocích, kde monomery soutěží

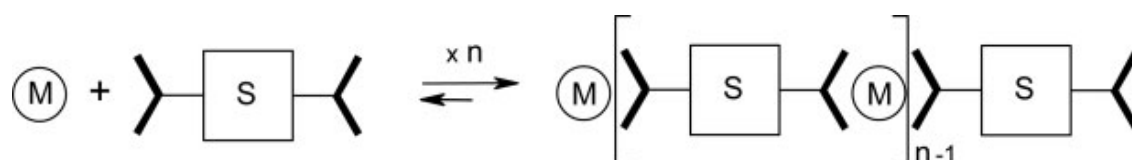
o vazebná místa s molekulami rozpouštědla (jejich vliv způsobuje, že ve vodných roztocích jsou makromolekuly mnohem kratší než v pevné fázi).^[4]



Obrázek 2: Supramolekulární struktura propojená vodíkovými vazbami^[5]

2.1.4 Koordinační vazba

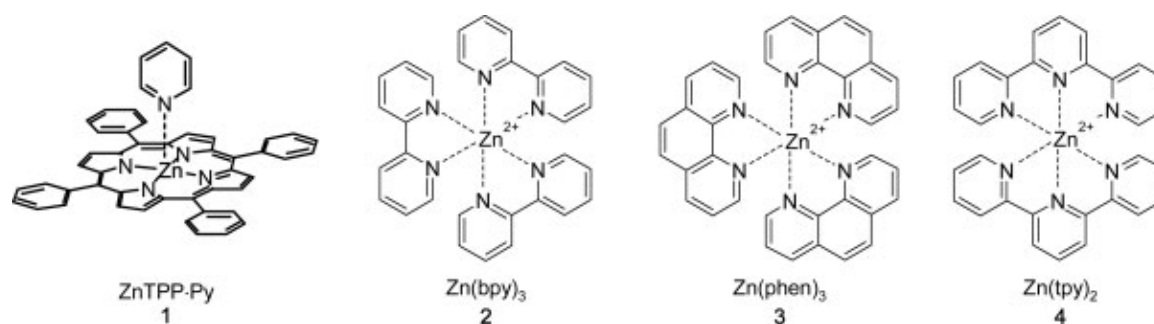
Koordinační vazba kov-ligand je další typ propojení mezi monomery. Ty jsou zakončené vhodnými ligandy, které se koordinují na ionty kovu. Jako ligandy lze využít rozličné organické struktury, cyklické, klastrové i vláknité. Uplatňuje se zde donor-akceptorová vazba, která opět umožňuje nastolení rovnováhy. Termodynamickou a kinetickou stabilitu lze nastavit volbou vhodných ligandů a kovových iontů.^[6] Pro příznivý vývoj reakce ve směru tvorby polymeru je nezbytná vysoká koncentrace monomeru v reakční směsi a vysoká hodnota konstanty stability K . Dobrým vazebným ligandem pro provádění polymerizací se ukazují být rozličné struktury na bázi pyridinu.



Obrázek 3: Schéma supramolekulární koordinační struktury^[3]

2.1.5 Aromatické N-donující ligandy

Různé sloučeniny pyridinu se koordinují na ionty kovů s využitím chelatačního efektu. Toto uspořádání se vyznačuje vysokou konstantou stability závisící na konkrétním ligandu. Obrázek 4 ukazuje různé aromatické N-donující ligandy s různým počtem pyridinových kruhů komplexovaných se zinečnatým iontem Zn^{2+} . V řadě komplexů stoupá rovnovážná konstanta od interakce pyridin/ $ZnTPP$ (Obrázek 4, (1)) s přibližnou hodnotou $K = 10^3 M^{-1}$ až po interakci terpyridin/ Zn^{2+} (Obrázek 4, (4)), která nabývá nejvyšší hodnoty $K = 10^8 M^{-1}$. Zajímavé je také srovnání interakcí zinečnatých iontů s 2,2'-bipyridinem (bpy) (Obrázek 4, (2)) a 1,10-fenantrolinem (phen) (Obrázek 4, (3)), kde rovnovážná konstanta pro fenantrolinový komplex desetkrát větší než pro komplex s bipyridinem.^[3] Tento efekt je přičítán struktuře fenantrolinu, která udržuje fixní cis konformaci dusíkových atomů v rámci ligandu, zatímco v případě bipyridinu je umožněna volná otáčivost kolem vazby C-C spojující aromatické kruhy a její zamrznutí při komplexaci snižuje rovnovážnou konstantu kvůli entropickému hledisku.^[7]



Obrázek 4: Různé typy komplexů zinku s N-donujícími ligandy^[3]

2.1.6 Terpyridin

2,2':6',2''-terpyridin a jeho strukturní analoga si v posledních letech získaly veliký zájem na poli supramolekulární chemie. Vyznačuje se bohatou koordinační chemií s různými přechodnými kovy i kovy alkalických zemin. Díky své vazebné afinitě a řadě speciálních vlastností souvisejících s jejich π -konjugovaným systémem zahrnujících fotofyzikální, elektrochemické a katalytické, se staly látky na bázi terpyridinu perspektivní skupinou ligandů vhodných pro mnoho potenciálních aplikací.^[8,9] Správně navržené supramolekulární kopolymerní struktury metalo-terpyridinových komplexů otevírají cesty k inteligentním materiálům, které by měly být schopné měnit své fyzikální nebo chemické vlastnosti v závislosti na změnách veličin jako jsou pH nebo teplota.^[8,9]

Terpyridin byl poprvé připraven v roce 1932 Morganem a Burstalem^[9], kteří jej získali jako vedlejší produkt oxidativní kondenzace pyridinu s chloridem železitým. Od té doby vznikají různé deriváty za použití řady cross-couplingových reakcí, s větším či menším úspěchem.

2.2 Konjugované polymery

2.2.1 Vazebná struktura

Organické polymery, které reprezentují běžné umělé hmoty (polystyren, polyethylen,...), jsou elektrické izolanty, protože obsahují pouze pevně vázané elektrony v orbitalech s sp^3 hybridizací. Vedle nich ovšem existují polymery, v jejichž řetězci se pravidelně střídají jednoduché a dvojně (násobné) vazby a vzniká tak systém konjugovaných dvojných vazeb. Toto uspořádání dovoluje přechod elektronu v rámci delokalizovaných vazebných orbitalů v řetězci a tím i přenos náboje. Vodiče se z takovýchto látek stávají dotováním vhodnými sloučeninami, které polymeru dodávají nebo odebírají elektronovou hustotu (halogeny, alkalické kovy).

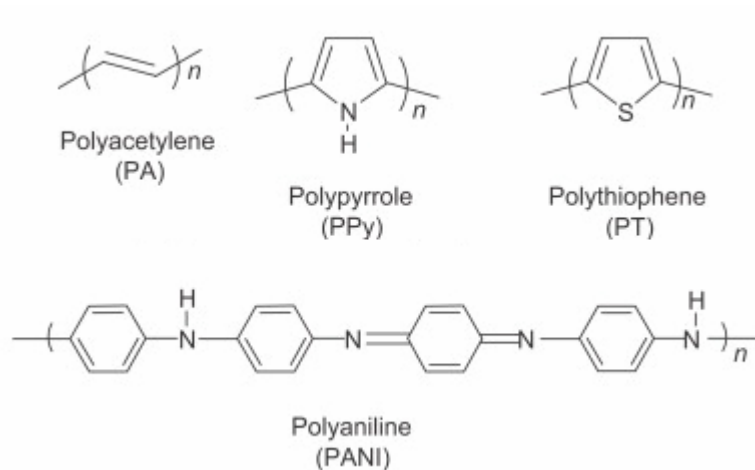
2.2.2 Vodivé polymery

Bádání na poli organických vodivých materiálů započalo v 50. letech^[10], kdy vědci ukázali, že existují nízkomolekulární organické látky, které umožňují přenos elektronu. Během výzkumu byly syntetizovány stovky materiálů, které nejenže vedly elektrický proud, ale některé se ukázaly být supravodivé. Zpočátku se však nedařilo připravit vhodný vodivý polymer. Nejjednodušším modelem k výzkumu byl polyacetylen (polyethyn). Preferován byl díky své jednoduché struktuře a mechanismu přenosu elektronu, přestože pro praktické aplikace byl pro nestálost na vzduchu nevhodný. Při syntéze bylo nezbytné získat trans formu polymeru, který byl sám o sobě vodivý, po oxidaci parami jodu se vodivost zvýšila ještě milionkrát. Později se pozornost začala obracet k polymerním látkám obsahujícím aromatické kruhy jako polyanilin, polypyrrol, polythiofen, polyfenylen.^[10]

2.2.3 Polyanilin, polythiofen

Konjugované polymery na bázi polyanilinu budily největší zájem výzkumníků. Látky jsou stále jak v prostředí vzdušného kyslíku, tak ve vodných prostředích a vyznačují se unikátním vodivým mechanismem. Bohužel však nejsou rozpustné v běžných rozpouštědlech a nemají dobré termoplastické vlastnosti. V případě polythiofenu

se podařilo připravit rozpustnou formu této látky substitucí thiofenových kruhů na uhlíku číslo tři methoxy skupinou nebo delšími alkylovými řetězci.^[11]



Obrázek 5: Příklady konjugovaných polymerů^[12]

2.2.4 Konkrétní aplikace

Konjugované polymery se již delší dobu využívají v elektronice jako materiály pro elektrody nebo dlouhodobě stabilní polymery v kondenzátorech. Jejich fotofyzikální vlastnosti je však předurčují jako vhodné materiály pro elektroluminiscenční zařízení. Mají význam v oblastech jako OLED technologie nebo laserová zařízení.^[13] Pro další vývoj je nezbytné hledat takové polymerní materiály, jejichž syntéza nebude příliš náročná a takové, aby manipulace s nimi i jejich prekursory mohla probíhat v co nejmírnějších prostředích, ideálně vodných.

2.3 Polyelektrolyty

2.3.1 Slabé a silné elektrolyty

Elektrolyty jsou látky vyznačující se disociací molekul v rozpouštědle. Nejznámějšími elektrolyty jsou soli, které disociací na ionty ve vodném prostředí vytvářejí roztok vedoucí elektrický proud. Elektrolyty se dělí na silné a slabé. Pokud je stupeň disociace molekul vysoký (látko je v rozpouštědle zcela disociovaná) jedná se o silný elektrolyt, pokud disociuje pouze malá frakce molekul, je elektrolyt slabý.

2.3.2 Polymerní elektrolyty

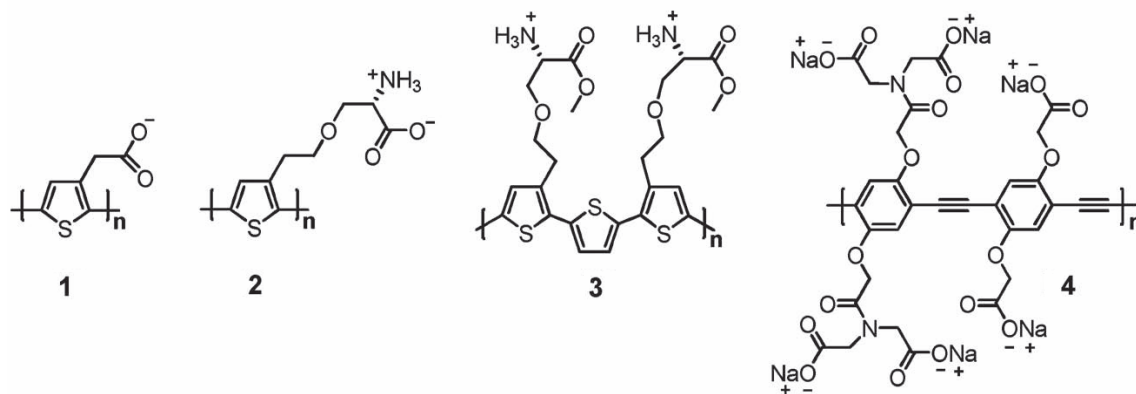
Polyelektrolyty vykazují podobné vlastnosti. Různé páteřní řetězce polymerů jsou substituované skupinami, které ve vodných roztocích disociují (chovají se jako kyseliny, zásady nebo soli; příklady iontových skupin (například sulfonát ($-\text{SO}_3^-$), karboxylát ($-\text{CO}_2^-$), fosfát ($-\text{PO}_4^{2-}$) nebo amin ($-\text{NR}_3^+$)). Polymer se tímto stává rozpustný ve vodě a zároveň si zachovává vlastnosti běžných polymerů jako je například viskozita. Přítomnost skupin s nábojem na polymerním řetězci má také za následek vznik pravidelných uspořádání, například konformací v případě π -konjugovaných polymerů. Důvodem jsou konkrétně elektrostatické odpudivé síly mezi shodnými náboji na sousedních funkčních skupinách postranních řetězců. Ty se v okolí hlavního řetězce mají snahu orientovat tak, aby se repulze minimalizovala. Obsahuje-li hlavní řetězec polymeru více funkčních skupin, z nichž některé jsou hydrofilní a jiné naopak hydrofobní, dochází ke spontánnímu uspořádání makromolekul tak, že se vytvoří micelární nanočástice.^[14]

2.3.3 Polyanionty, polykationty

Podle typu postranních skupin vnikají v roztocích kladně nebo záporně nabitě polyionty. Vhodnou volbou složení roztoku lze polykationty a polyanionty dokonce kombinovat a vytvářet opět navenek neutrální částice. Využití této vlastnosti lze spatřit ve vytváření vrstvených materiálů tloušťky nanometrů střídavým nanášením jednotlivých vrstev makromolekul s kladně a záporně nabitými skupinami.

2.4 Konjugované polyelektolyty

Kombinací vlastností konjugovaných polymerů a polyelektolytů získáme látku, která obsahuje π -konjugované vazby, tedy je vodičem a zároveň látku, která se chová jako elektrolyt, tedy je rozpustná ve vodném (protickém) prostředí. Obecně konjugované polyelektolyty (CPEs) právě ve vodných roztocích dobře absorbují viditelné světlo a UV záření (vykazují elektronové přechody odpovídající energii těchto vlnových délek) a fluorescenční emisi.^[14]

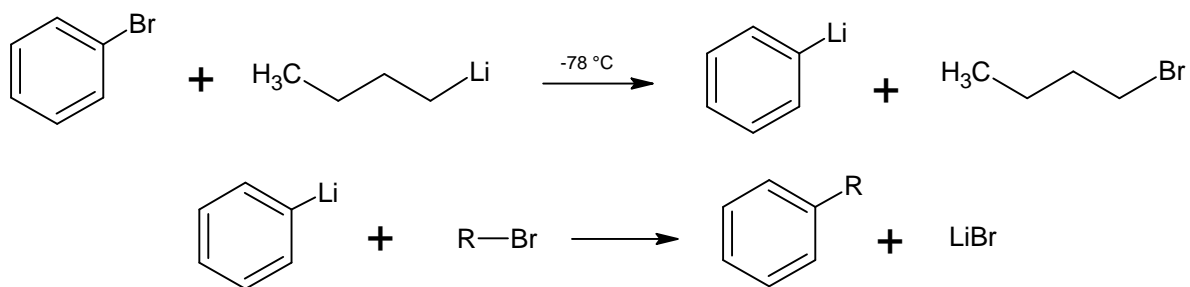


Obrázek 6: Příklady konjugovaných polyelektrolytů^[14]

2.5 Strategie přípravy cílové látky

2.5.1 Lithiace n-butyllithiem

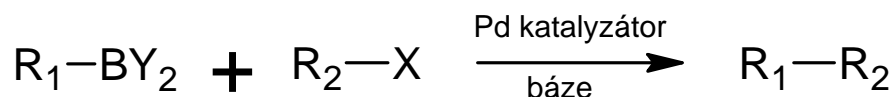
V první fázi syntézy byla použita reakce k přenesení alkylového substituentu na aromatický kruh. Tato reakce je dvoukroková, nejprve probíhá reakce substituční reakce arylhalogenidu s n-butyllithiem (n-BuLi), za vzniku organokovové sloučeniny lithia. Jedná se o rovnovážnou reakci a pro dosažení maximálních výtěžků je třeba reakční směs podchladiť, aby reakce byla řízena kineticky. Ve druhé fázi reaguje organolithná sloučenina s alkylbromidem již za normálních podmínek a vzniká C-C vazba mezi alkylem a aromátem.



Reakční schéma 3: Dva kroky lithiace

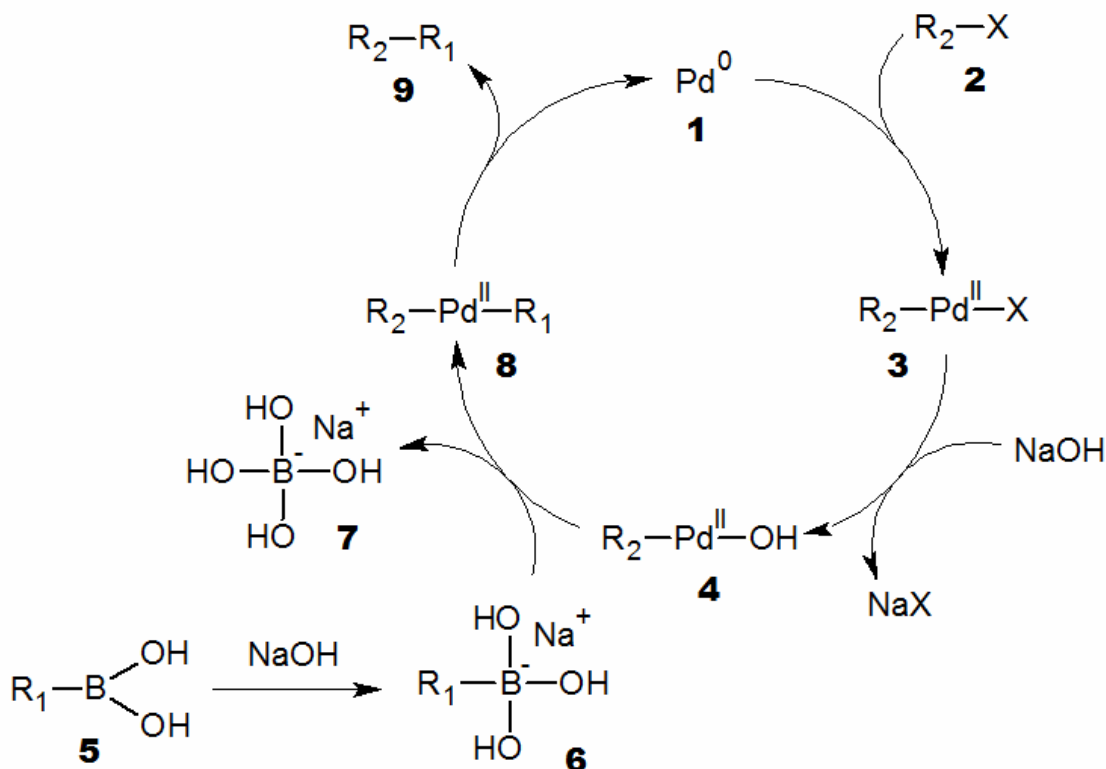
2.5.2 Suzuki-Miyaura coupling

Při přípravě cílové látky oligomerního charakteru byly použity především reakce založené na mechanismu Suzuki-Miyaura couplingu.^[15] Tato reakce je obecně reakcí aryl- nebo vinylboronové kyseliny s aryl- nebo vinylhalogenidem za katalýzy palladiovými komplexy.



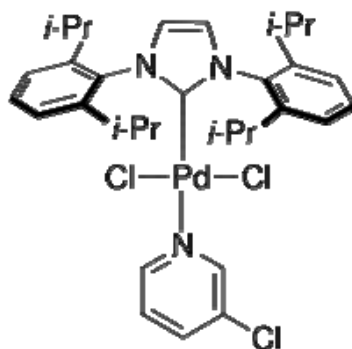
Reakční schéma 1: Suzukiho reakce

Popisujeme-li mechanismus podle schématu 2, začíná reakce oxidativní adicí halogenidu (2) na palladium na katalyzátoru za vzniku organopalladnaté sloučeniny (3). Následuje reakce s bází, kterou na schématu reprezentuje hydroxid sodný, za tvorby prvního meziprojektu (4). Ten reaguje s druhým intermediátem (6), kterým je boronát vzniklý reakcí báze s boronovou kyselinou (5). Transmetalací obou meziprojektů se formuje organokovová látka obsahující již oba arylové zbytky (8). Reduktivní eliminací se regeneruje katalyzátor (1) a uvolňuje se produkt (9) Suzuki couplingu.^[16]



Reakční schéma 2: Mechanismus katalýzy Suzukiho-Miyaurovi reakce^[16]

Katalyzátor, který byl při syntéze používán, byl PEPPSI-*i*Pr v množství jednoho molárního procenta a jako aktivující báze fungoval uhličitan draselný K_2CO_3 kterého je nutné přidat tři molární ekvivalenty. Jako rozpouštědlo byla používána směs toluenu a methanolu v poměru 1:1. Reakce probíhaly za stálého míchání při teplotě $100\text{ }^\circ\text{C}$.^[17]



Obrázek 7: PEPPSI-*i*Pr™ katalyzátor

3 Cíle práce

Cílem této bakalářské práce bylo syntetizovat oligomer na bázi oligothiofenů, vhodný pro tvorbu supramolekulárních částic a díky cíleně zvolené postranní skupině potenciálně vhodný také k přípravě polyelektrolytu. Dále bylo cílem získat informace o jeho základních fotofyzikálních vlastnostech.

- syntéza 5,5''-bis(terpyridin-4'-yl)-3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofenu
- charakterizace meziproduktů a produktu
- komplexace tohoto oligomeru s Zn^{2+} ionty
- provedení měření k ověření fotofyzikálních vlastností

4 Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

4.1.1 Reagencie

| | | | |
|---|----------------------------|-------|---------------|
| dibromhexan | $C_6H_{12}Br_2$ | 96% | Sigma Aldrich |
| 3-bromthiofen | C_4H_3SBr | 97% | Sigma Aldrich |
| n-buthyllithium v hexanu | C_4H_9Li | 2,5 M | Sigma Aldrich |
| N-bromsukcinimid | $C_4H_4BrNO_2$ | 99% | Sigma Aldrich |
| 2-thienylboronová kyselina | $C_4H_3SB(OH)_2$ | >95 % | Sigma Aldrich |
| 4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan | $C_6H_{13}BO_2$ | 97% | Sigma Aldrich |
| 4,4'-di- <i>terc</i> -butyl-2,2'-bipyridin | $C_{18}H_{24}N_2$ | 98% | Sigma Aldrich |
| 2-bromthiofen | C_4H_3SBr | 98% | Sigma Aldrich |
| 4'-brom-2,2':6',2''-terpyridin | $C_{15}H_{10}BrN_3$ | 96% | TCI Europe |
| uhlíčitán draselný | K_2CO_3 | p. a. | Lachema |
| hexahdrát chloristanu zinečnatého | $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ | | |
| PEPSSI™-IPr | $C_{32}H_{40}C_{13}N_3Pd$ | 98% | Sigma Aldrich |
| (bis(1,5-cyklooktadien)di- -μ-methoxydiiridium | $[Ir(OCH_3)(C_8H_{12})]_2$ | | Sigma Aldrich |
| 4'-(2-bromthiofen-5-yl)- -2,2':6',2''-terpyridin | syntetizovaný | | |

4.1.2 Rozpouštědla

| | | | |
|-------------------------------|--------------|---------|---------------|
| n-hexan | C_6H_{14} | p. a. | Lachema |
| tetrahydrofuran (THF) | C_4H_8O | 99,9% | Sigma Aldrich |
| diethylether | $C_4H_{10}O$ | p. a. | Lachema |
| toluen | C_7H_8 | 99,8% | Lachema |
| methanol | CH_3OH | 99,9% | Sigma Aldrich |
| dichlormethan | CH_2Cl_2 | p. a. | Lachema |
| chloroform | $CHCl_3$ | p. a. | Lachema |
| kyselina octová | CH_3COOH | 99,8% | Lachema |
| ethylacetát | $C_4H_8O_2$ | p. a. | Lachema |
| d ₃ -chloroform | $CDCl_3$ | 99,8% D | Chemotrade |
| d ₂ -dichlormethan | CD_2Cl_2 | 99,8% D | Chemotrade |
| d ₈ -THF | C_4D_8O | 99,8% D | Chemotrade |

4.1.3 Ostatní

| | | | |
|-------------------------|---|-------|---------|
| síran hořečnatý | MgSO ₄ | čistý | Penta |
| hydrogenuhličitan sodný | NaHCO ₃ | čistý | Lachema |
| kyselina sírová | H ₂ SO ₄ | 98% | Lachema |
| chinin hemisulfát | C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ · 0.5 H ₂ O ₄ S · H ₂ O | 98% | Fluka |

Sušení/destilace rozpouštědel do reakčních směsí hexan - nad molekulovým sítem
THF - destilace z LAH
toluen - destilace z Na

4.2 Metody

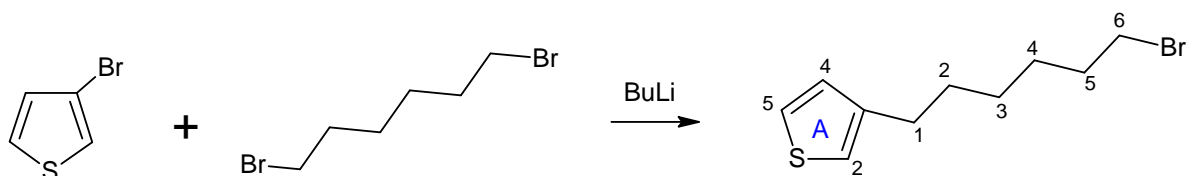
Charakterizace pomocí NMR spekter ¹H, ¹³C a ¹¹B byla provedena na přístrojích Varian UNITY INOVA-400, Varian SYSTEM-300 a Bruker Avance III 600 MHz. Vzorky byly rozpuštěny v deuterovaných rozpouštědlech (použita byla d₃-chloroform, d₂-dichlormethan nebo d₈-THF) a převedeny do NMR kyvet. Výsledky měření dané chemickým posunem δ v jednotkách ppm byly referencovány ke zbytkovému signálu deuterovaného rozpouštědla. Interakční konstanty *J* jsou udány v jednotkách Hz.

Měření infračervených spekter proběhlo na IR spektrometru Nicolet Magna IR760 s mikroskopem Olympus Chem-Inspektor. Vzorky byly před měřením IR spekter ředěny rozetřeným bromidem draselným.

Absorpční spektra byla měřena UV-VIS spektrometrem UNICAM Helios α, zpravidla při osvětlení zářením o vlnových délkách 250-700 nm. Emisní (fluorescenční) spektra byla měřena přístrojem Fluorolog 4 Jobin Yvon Spex instrument (Jobin Yvon Instruments S. A., Inc., USA). Pro obě měření byly používány fluorescenční kyvety, které jsou vyrobené z křemenného skla, leštěné ze všech čtyř stran a jejich osvitová optická dráha je 1 cm.

Pro měření cyklické voltametrie byl použit přístroj UMμE Eco-Trend s uspořádáním elektrod: disková grafitová elektroda o průměru 1 mm jako měrná elektroda, referenční nasycená kalomelová elektroda a pomocná platinová elektroda. Základním elektrolytem byl 0,1M roztok [Bu₄N(PF₆)] (580 mg) v bezvodém acetonitrilu (15 mg). Na grafitovou elektrodu byl nanesen film měřené látky (roztok látky byl nanášen na grafit opakovaně po odpaření rozpouštědla).

4.3 Syntéza 3-(6-bromhexyl)thiofenu



10,0 g 3-bromthiofenu bylo rozpuštěno v suchém n-hexanu (85 ml) ve 200ml Schlenkové baňce s kohoutem a vloženým magnetickým míchadlem. Baňka s roztokem byla umístěna do lázně ze suchého ledu a ethanolu a podchlazena na $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po ochlazení bylo k roztoku přes septum injekční stříkačkou pomalu přikapáno 24,6 ml 2,5 M roztoku n-butyllithia v hexanu. Reakční směs byla ponechána míchat 10 minut a poté bylo opět pomocí stříkačky přidáno 8 ml nadestilovaného suchého THF, pro vznik bílé sraženiny. Další hodinu byla podchlazená směs míchána, poté byla lázeň odstraněna a směs ponechána ohřívát až na laboratorní teplotu, za stálého míchání. Dále bylo do Schlenkovy baňky injekční stříkačkou přidáno 38 ml 1,6-dibromhexanu a 3 ml předestilovaného THF. Žlutá reakční směs se míchala ještě 2 hodiny a následně byla převedena do dělicí nálevky, kde se přidavkem diethyletheru provedla extrakce produktu. Diethylether byl přidán celkem třikrát, vždy po 20 ml. Po ustavení fázového rozhraní byla oddělena organická fáze, ta byla promyta vodou a vysušena sušidlem MgSO_4 (bezvodý). Suchý roztok byl přefiltrován a odpařen na vakuové odparce.

Surový produkt bylo třeba přečistit vakuovou destilací. Při tlaku cca 60 mbar se jako první destiloval nadbytek 1,6-dibromhexanu při asi $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, potom byl do čisté baňky předestilován 3-(6-bromhexyl)thiofenu (cca 60 mbar, $180\text{ }^{\circ}\text{C}$) – bezbarvá olejovitá látka. Produkt byl zvážen. Dále byl charakterizován měřením NMR a IR spekter.^[18]

Zisk produktu syntézy činil 5,95 g (39%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ ppm 1.28 - 1.55 (m, 4 H, $\text{hex}^3 + \text{hex}^4$) 1.66 (quin, $J=7.70$ Hz, 2 H, hex^2) 1.88 (quin, $J=7.70$ Hz, 2 H, hex^5) 2.66 (t, $J=7.61$ Hz, 2 H, hex^1) 3.42 (t, $J=6.86$ Hz, 2 H, hex^6) 6.87 - 7.02 (m, 2 H, $\text{A}^2 + \text{A}^4$) 7.25 (dd, $J=4.93, 3.00$ Hz, 1 H, A^5)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ppm 27.95, 28.36, 30.09, 30.30, 32.70, 33.83, 119.86, 125.12, 128.15, 142.80

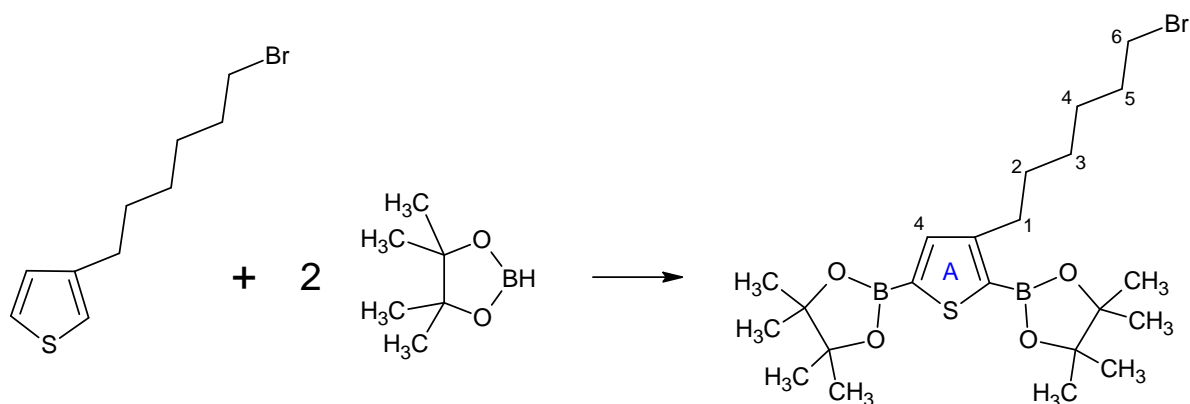
IR 3104 (w), 3004 (w), 2932 (s), 2855 (s), 1537 (m), 1460 (s), 1437 (s), 1410 (m), 1387 (w), 1352 (w), 1258 (m), 1238 (m), 1153 (w), 1079 (m), 938 (w), 859 (m), 833 (m), 773 (s), 729 (m), 685 (m), 634 (m), 561 (m)

4.4 První strategie:

Syntéza 5,5''-bis(terpyridin-4'-yl)-3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofenu z 3-(6-bromhexyl)thiofenu a 4'-(2-bromthiofen-5-yl)-2,2':6',2''-terpyridinu

V další fázi syntézy byla zvolena strategie připojit k připravenému substituovanému thiofenu syntetizovaný 4'-(2-bromthiofen-5-yl)-2,2':6',2''-terpyridin. 3-(6-bromhexyl)thiofen byl nejprve borylován HBPIn na iridiovém katalyzátoru a poté byl proveden Suzuki coupling.

4.4.1 Borylace 3-(6-bromhexyl)thiofenu



Tato reakce byla provedena v dusíkovém boxu pod suchou dusíkovou atmosférou. Pro její provedení bylo třeba si připravit dvě větší vialky; do první z nich, s vloženým magnetickým míchadlem, byl vpraven katalyzátor $[\text{Ir}(\mu^2\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ (40 mg) a pomocí automatické pipety HBPIn (1,2 ml). Ve druhé vialce byl rozpuštěn dtbpy (32 mg) v 8 ml předem vysušeného n-hexanu (pomocí molekulového síta). Roztok z druhé vialky byl přepipetován do první a přídavek n-hexanu (4 ml) byl použit na její vypláchnutí. Do reakční vialky byl dále přidán 1 g 3-(6-bromhexyl)thiofenu, reakční směs byla ponechána míchat při 50 °C. Reakce byla monitorována pomocí GC-FID. Z údajů vyplývalo, že po 20 hodinách nebyla již v reakční směsi výchozí látka (3-(6-bromhexyl)thiofen), ale obsahovala pouze 57 % požadovaného bisboronátu; 43% tvořil monoboronát. Do reakční vialky bylo přidáno 0,5 ml HBPIn a reakce byla ponechána dalších 25 hodin při stejných podmínkách. Po 45 hodinách bylo podle GC-FID ve směsi 96 % bisboronátu 3-(6-bromhexyl)thiofenu a reakce byla ukončena. Reakční směs byla převedena do kádinky s 30 ml destilované vody, bylo vloženo míchadlo a při míchání na magnetické míchačce byl ponechán reagovat nadbytek HBPIn, dokud viditelně unikaly bublinky vodíku. Poté byla emulze přelita

do dělicí nálevky, naředěna asi 20 ml dichlormethanu a promyta vodou (2x 30 ml). Organická fáze byla vysušena sušidlem a odpařena. Produkt, tmavě hnědá vazká látka, byl zvážen a charakterizován měřením NMR.^[19] Výtěžek reakce byl 1,63 g (80%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm 1.33 (s, 12 H, -CH₃) 1.34 (s, 12 H, -CH₃) 1.38 - 1.67 (m, 4 H, hex³ + hex⁴) 1.80 - 1.94 (m, 4 H, hex² + hex⁵) 2.88 (t, *J*=7.70 Hz, 2 H, hex¹) 3.41 (t, *J*=6.90 Hz, 2 H, hex⁶) 7.50 (s, 1 H)

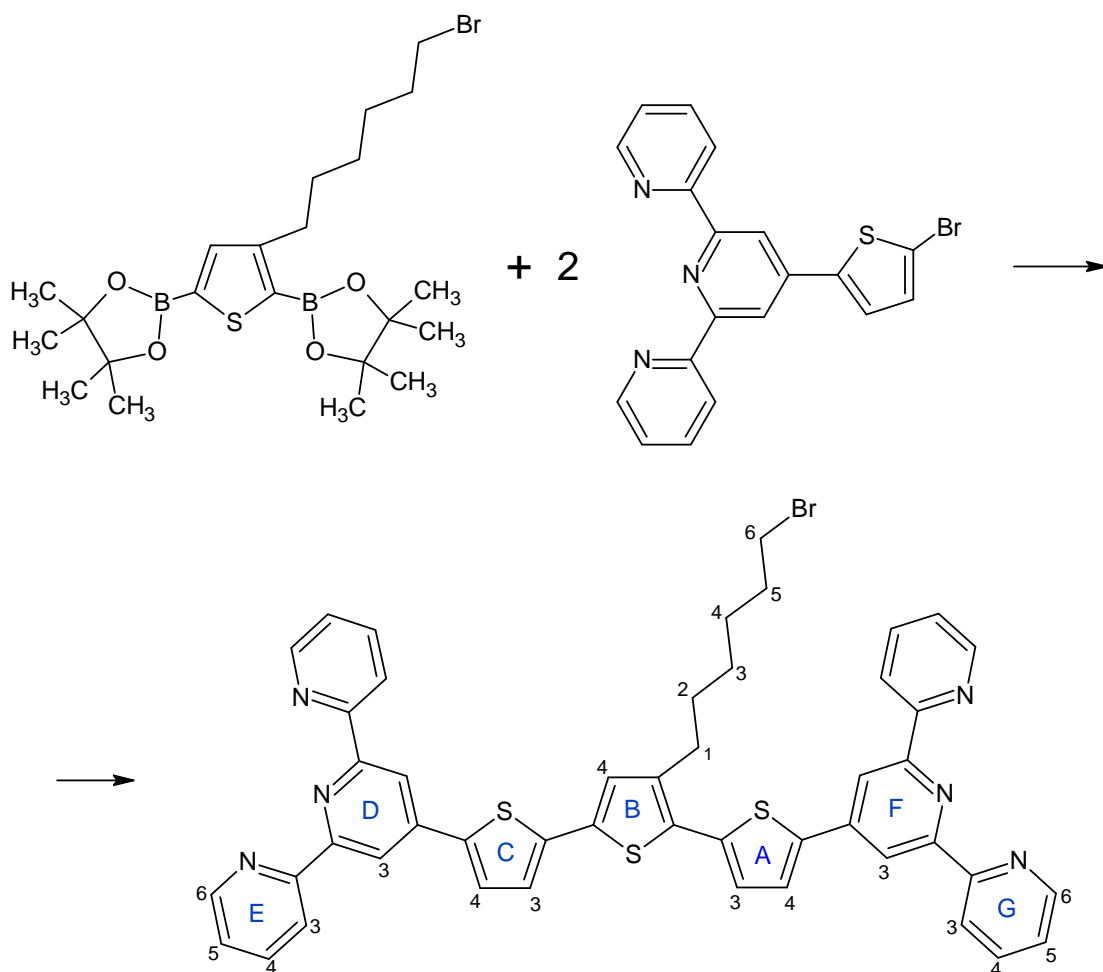
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm 24.96, 24.99, 28.17, 28.54, 29.94, 31.66, 32.96, 34.20, 83.82, 84.24, 139.70, 154,84

¹¹B NMR (128,3 MHz, CDCl₃) δ ppm 29,61

IR 2978 (s), 2934 (s), 2858 (s), 1533 (s), 1467 (m), 1388 (s), 1336 (s), 1270 (s), 1214 (m), 1166 (m), 1143 (s), 1111 (m), 1045 (m), 961 (m), 855 (s), 829 (w), 690 (w), 669 (s), 647 (w), 578 (w)

4.4.2 Suzuki coupling

(- boronát 3-(6-bromhexyl)thiofenu s 4'-(2-bromthiofen-5-yl)-2,2':6',2''-terpyridinem)



Do 100ml Schlenkovy baňky s kohoutem a vloženým magnetickým míchadlem bylo naváženo 160 mg bisboronátu 3-(6-bromhexyl)thiofenu, 115 mg báze K_2CO_3 , 250 mg 4'-(2-bromthiofen-5-yl)-2,2':6',2''-terpyridinu a 5 mg PEPPSI-IPr katalyzátoru. Bylo nasazeno septum, látky pak byly odplyněny na lince – střídavě vystavováno vakuu a inertnímu plynu argonu, čtyři cykly. Pomocí injekční stříkačky byla do reakční baňky přidána rozpouštědla; argonem probubláný methanol (10 ml) a pod argonovou atmosférou destilovaný suchý toluen (10 ml). Reakce probíhala za míchání na magnetické míchače a zahřívání na olejové lázni na teplotu 100 °C. Po 48 hodinách byla provedena izolace v dělicí nálevce. Reakční směs byla naředěna toluenem (20 ml) a promyta destilovanou vodou (3x 20 ml). Organická fáze byla oddělena, vysušena sušidlem (bezvodý $MgSO_4$) a odpařena na vakuové odparce. [17] Odparek byl opětovně rozpuštěn v toluenu, nerozpustil se však úplně. Roztok byl dekantován a odpařen. S touto látkou (rozpustnou v toluenu) byla provedena chromatografie s mobilní fází dichlormethan se 4 % methanolu na silikagelu jako stacionární fází. Podle analýzy GPC se kýžený produkt nacházel v některých frakcích pouze ve stopovém, neizolovatelném množství.

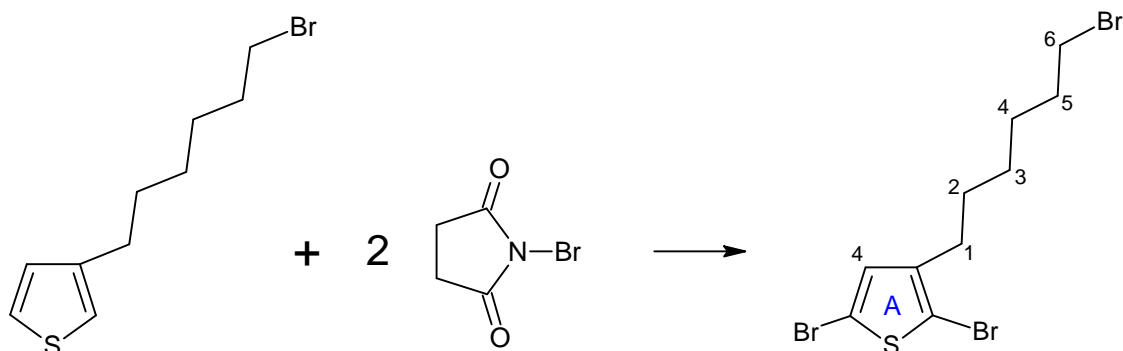
4.5 Druhá strategie:

Syntéza 3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofenu a následně coupling s 4'-brom-2,2':6',2''-terpyridinem

Pro přípravu této látky byla použita dvoukroková syntéza. Prvním krokem byla bromace 3-(6-bromhexyl)thiofenu pomocí reakce s NBS. Druhým krokem byl Suzuki coupling vzniklého bromovaného produktu s dvěma molárními ekvivalenty thienylboronové kyseliny.

Syntéza požadovaného oligomeru byla opět dvoukroková. Produkt předchozí syntézy, 3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofen, byl nejprve borylován reakcí s HBPi na iridiovém katalyzátoru. Poté byl proveden Suzuki coupling boronátu s molárně dvojnásobným množstvím 4'-bromterpyridinu.

4.5.1 Bromace 3-(6-bromhexyl)thiofenu ¹



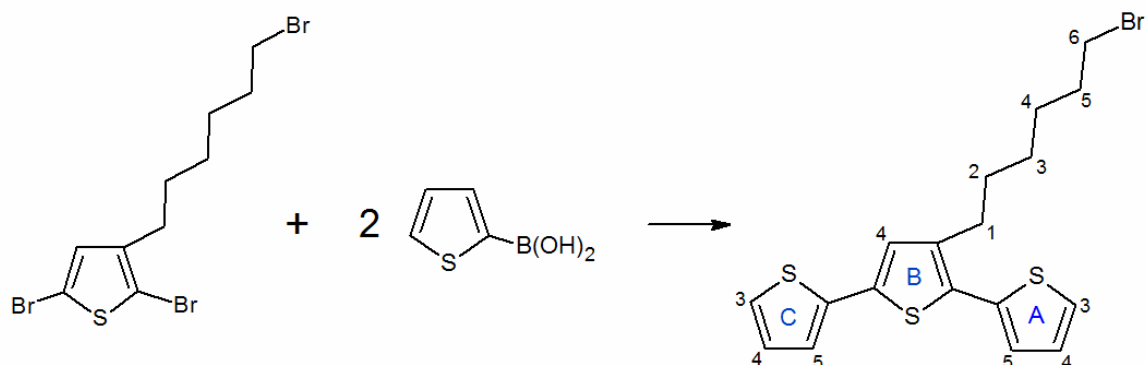
1,9 g 3-(6-bromhexyl)thiofenu bylo rozpuštěno ve směsi rozpouštědel chloroform/kyselina octová 1:1 (20 ml) ve 100ml varné baňce se zábrusem. Do roztoku bylo vloženo magnetické míchadlo a dále bylo po částech přidáno 3,5 g NBS. Baňka byla zazátkována, pokryta aluminiovou folií a za míchání na magnetické míchačce byla reakční směs ponechána reagovat do druhého dne. Před izolací byla reakční směs (kys. octová v reakční směsi) neutralizována přidávkem roztoku K_2CO_3 do indikace neutrálního pH pomocí lakmusového papírku. Izolace byla provedena převedením do dělicí nálevky, promytím destilovanou vodou (2x 20 ml), nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného ($NaHCO_3$; 1x 20 ml) a opět 20 ml vody. Organická fáze byla vysušena bezvodým $MgSO_4$ a odpařena na vakuové odparce. Čištění produktu proběhlo chromatografií na silikagelu a jako mobilní fáze byl použit hexan. Frakce obsahující produkt byly sloučeny po analýze GC-FID. Výtěžek reakce činil 1,5 g; asi 50%. Charakterizace produktu byla provedena měřením NMR a IR.^[20] Výtěžek syntézní reakce byl 1,5 g (50%).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 1.32 - 1.40 (m, 2 H, hex³) 1.47 (quin, $J=7.80$ Hz, 2 H, hex⁴) 1.57 (quin, $J=15.20$ Hz, 2 H, hex²) 1.87 (quin, $J=14.50$ Hz, 2 H, hex⁵) 2.52 (t, $J=7.80$ Hz, 2 H, hex¹) 3.41 (t, $J=6.84$ Hz, 2 H, hex⁶) 6.78 (s, 1 H, A⁴)

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 28.10, 28.38, 29.52, 29.57, 32.86, 34.07, 129.29, 131.10, 132.09, 142.84

IR 3002 (w), 2933 (s), 2856 (s), 1716 (s), 1541 (m), 1460 (s), 1419 (s), 1348 (w), 1254 (m), 1186 (w), 1122 (w), 1000 (s), 921 (w), 826 (s), 727 (m), 703 (w), 646 (m), 562 (m), 473 (s)

4.5.2 Suzuki coupling - 3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofen



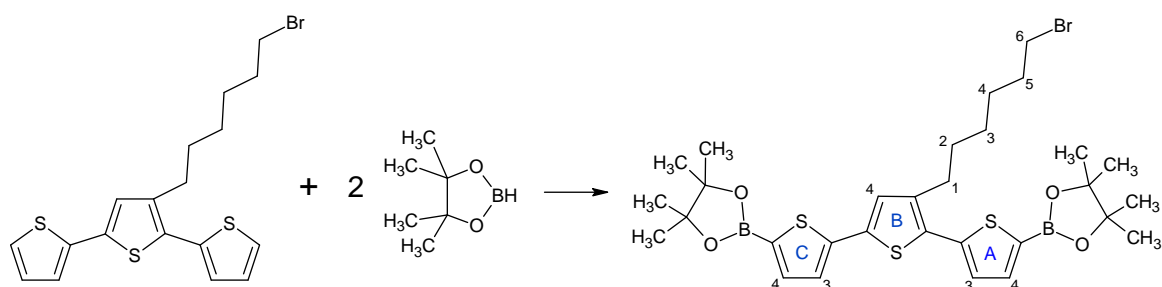
1,0 g dibromovaného 3-(6-bromhexyl)thiofenu bylo naváženo ve 100ml Schlenkově baňce s kohoutem. Bylo přidáno 0,3 g 2-thienylboronové kyseliny, 0,5 g (cca 3 molární ekvivalenty) K_2CO_3 a 5 mg PEPPSI-IPr katalyzátoru. Baňka byla uzavřena septem a přes kohout odplyněna na lince (střídavě vpouštěno vakuum a argon). Pomocí injekční stříkačky bylo do reakční baňky přidáno 15 ml rozpouštědla (směs toluen/methanol 1:1; suchý toluen destilovaný pod argonovou atmosférou, methanol probubláný argonem). Reakční směs byla zahřívána na 100 °C a ponechána reagovat přes noc. Po 20 hodinách bylo pomocí měření GC-FID zjištěno, že není ve směsi přítomna výchozí látka. Izolace byla prováděna v dělicí nálevce, naředěním reakční směsi 20 ml dichlormethanu a promytím destilovanou vodou (3x 20 ml). Po vysušení sušidlem byla organická fáze odpařena a čištěna kapalinovou chromatografií na silikagelu. Jako mobilní fáze byl použit hexan se 2 % ethylacetátu. Frakce obsahující nejčistší produkt (podle GC-FID) byly sloučeny a odpařeny. Zvážený produkt byl dále charakterizován NMR a IR spektry a použit k další syntéze.^[17] Výtěžek produktu byl 480 mg (50 %).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 1.34 - 1.51 (m, 4 H, hex³ + hex⁴) 1.66 (quin, $J=14.90$ Hz, 2 H, hex²) 1.84 (quin, $J=7.03$ Hz, 2 H, hex⁵) 2.73 (t, $J=7.90$ Hz, 2 H, hex¹) 3.38 (t, $J=6.84$ Hz, 2 H, hex⁶) 6.98 - 7.02 (m, 2 H, B⁴ + A⁴) 7.06 (dd, $J=3.62, 1.31$ Hz, 1 H, C⁴) 7.11 (dd, $J=3.52, 1.17$ Hz, 1 H, C³) 7.15 (dd, $J=3.71, 0.98$ Hz, 1 H, A³) 7.20 (dd, $J=5.08, 1.17$ Hz, 1 H, A⁵) 7.30 (dd, $J=5.08, 1.17$ Hz, 1 H, C⁵)

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 28.17, 28.78, 29.32, 30.53, 32.92, 34.11, 123.83, 124.59, 125.62, 126.17, 126.59, 127.66, 128.06, 129.87, 135.48, 135.98, 137.37, 140.12

IR 3105 (w), 3068 (w), 2927 (s), 2854 (s), 1503 (w), 1462 (m), 1431 (m), 1418 (m), 1377 (w), 1352 (w), 1259 (m), 1245 (w), 1078 (w), 1046 (w), 832 (s), 820 (s), 693 (s), 644 (w), 562 (w)

4.5.3 Borylace 3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofenu



Do 100ml Schlenkovy baňky bylo převedeno 220 μ l HBPi a 6 mg katalyzátoru $[\text{Ir}(\mu^2\text{-OMe})(\text{COD})]_2$. Baňka byla opatřena magnetickým míchadlem, uzavřena septem a přes kohout odplyněna na lince (vpouštěno střídavě vakuum a argon). Ve vialce se 2 ml suchého n-hexanu probublaného argonem bylo rozpuštěno 5 mg dtbpy, roztok byl injekční stříkačkou přidán do Schlenkovy baňky. 240 mg 3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofenu bylo ve vialce rozpuštěno v dalších 2 ml suchého n-hexanu probublaného argonem a také přidáno do reakční směsi. Reakce probíhala přes noc za míchání a při teplotě 50 °C. Po 24 hodinách byl odebrán vzorek do GC-FID, který již neobsahoval výchozí látku a vzorek do GPC, který prokázal, že v reakční směsi se nachází pouze bisboronát substituovaného terthiofenu. Reakce byla ukončena a směs převedena i s míchadlem do kádinky s 30 ml destilované vody, naředěna 20 ml dichlormethanu a ponechána míchat dokud se nepřestaly uvolňovat bublinky vodíku. Poté byla přelita do dělicí nálevky a promyta opět vodou (2x 20 ml). Organická fáze byla vysušena bezvodým MgSO_4 , přefiltrována a odpařena. Byla provedena charakterizace zváženého produktu pomocí NMR a IR.^[19] Výtěžek syntézy činil 325 mg (85 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 1.35 (s, 12 H, $-\text{CH}_3$) 1.36 (s, 12 H, $-\text{CH}_3$) 1.38 - 1.50 (m, 4 H, $\text{hex}^3 + \text{hex}^4$) 1.70 (quin, $J=6.60$ Hz, 2 H, hex^2) 1.87 (quin, $J=6.60$ Hz, 2 H, hex^5) 2.81 (t, $J=7.70$ Hz, 2 H, hex^1) 3.43 (t, $J=6.90$ Hz, 2 H, hex^6) 7.14 (s, 1 H, B^4) 7.24 (d, $J=3.64$ Hz, 2 H, C^3) 7.26 (d, $J=3.64$ Hz, 1 H, A^3) 7.50 (d, $J=3.64$ Hz, 1 H, A^4) 7.55 (d, $J=3.64$ Hz, 1 H, C^4)

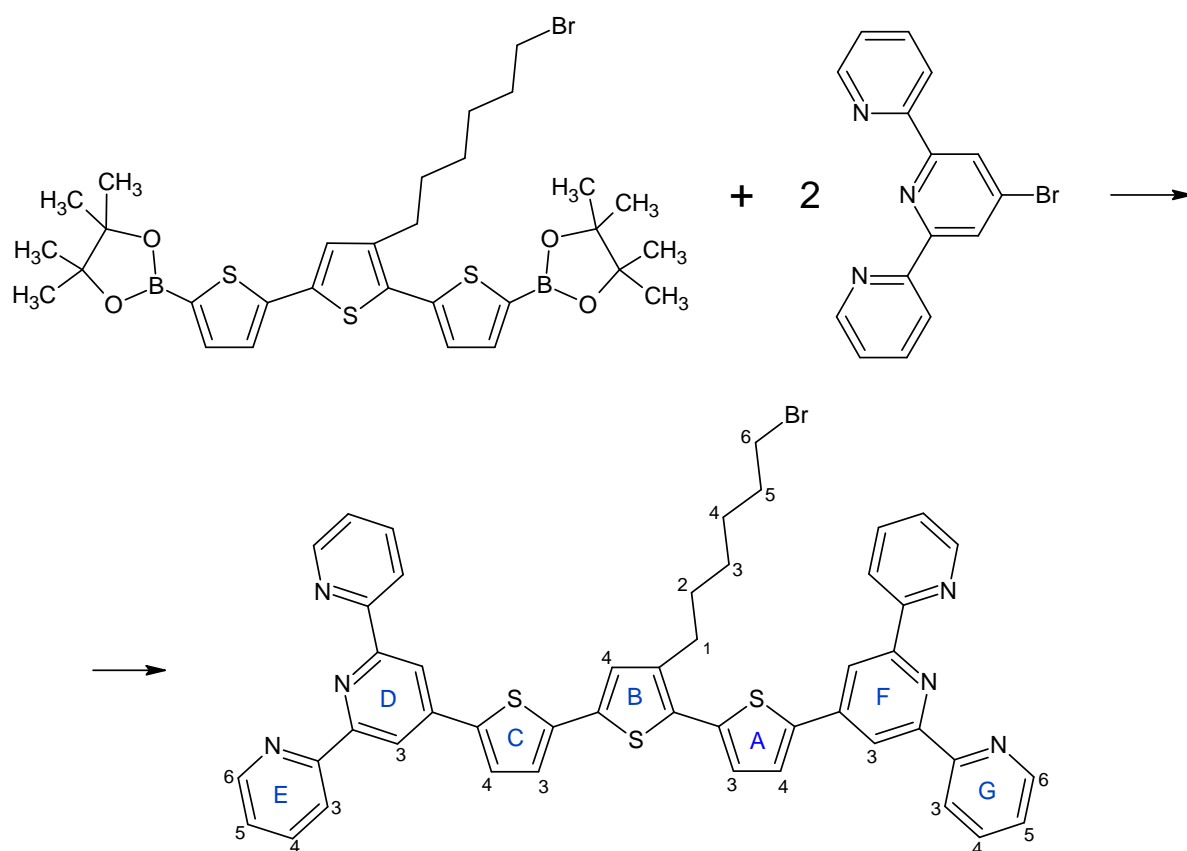
^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm

^{11}B NMR (128,3 MHz, CDCl_3) δ ppm 31,30

IR 2976 (s), 2930 (s), 2850 (s), 1517 (s), 1452 (s), 1354 (s), 1294 (m), 1264 (s), 1213 (w), 1143 (s), 1069 (m), 1019 (m), 958 (w), 853 (m), 806 (m), 686 (w), 665 (m)

4.5.4 Suzuki coupling -

(- boronát 3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofenu s 4'-brom-2,2':6',2''-terpyridinem)



0,2 g diboronátu 3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofenu bylo naváženo ve 100ml Schlenkově baňce, bylo do ní vloženo míchadlo a přidáno 0,22 g 4'-brom-2,2':6',2''-terpyridinu, 0,12 g K_2CO_3 a 6 mg PEPPSI-IPr katalyzátoru. Sypké látky byly přes kohout odplyněny na lince (spouštěno střídavě vakuum a argon), injekční stříkačkou bylo přes septum přidáno 10 ml methanolu probublaného argonem a 10 ml nadestilovaného suchého toluenu. Reakční směs byla míchána přes noc při teplotě 100 °C. Po 20 hodinách již podle GPC neobsahovala výchozí látku, takže byl produkt izolován v dělicí nálevce. Nejprve byl naředěn dichlormethanem a poté promyt vodou (3x 20 ml), organická fáze byla vysušena sušidlem a po přefiltrování odpařena. Purifikace byla provedena kapalinovou chromatografií na bazické alumině. Mobilní fázi tvořil n-hexan a THF v poměru 2:1. Složení mobilní fáze bylo během chromatografie gradientově měněno až na poměr 1:1. Frakce byly analyzovány pomocí TLC a GPC a ty, které obsahovaly produkt v nejvyšší čistotě, byly sloučeny a odpařeny. Po zvážení byl zjištěn výtěžek. Produkt byl charakterizován pomocí NMR a IR spekter.^[17] Zisk oligomeru činil 30 mg (11%).

¹H NMR (600 MHz, d₈-THF) δ ppm 1.43 – 1.63 (m, 4H, hex³ + hex⁴) 1.78 – 1.85 (m, 2H, hex²) 1.86 – 1.95 (m, 2H, hex⁵) 2.89 – 2.97 (m, 2H, hex¹) 3.47 (t, *J*=6.83, 2H, hex⁶) 7.33 – 7.36 (m, 2H, C³ + B⁴) 7.37 – 7.40 (m, 5H, E⁵ + G⁵ + A³) 7.84 (d, *J*=3.81, 1H, A⁴) 7.88 (d, *J*=3.81, 1H, C⁴) 7.89 – 7.93 (m, 4H, E⁴ + G⁴) 8.68 – 8.74 (m, 8H, E³ + E⁶ + G³ + G⁶) 8.81 – 8.83 (m, 4H, D³ + F³)

IR 2934 (m), 2860 (m), 1599 (m), 1582 (s), 1567 (s), 1551 (m), 1535 (w), 1518 (w), 1466 (s), 1399 (m), 1380 (w), 1265 (m), 1067 (w), 1043 (w), 1011 (m), 989 (w), 790 (s), 773 (w), 743 (m), 732 (m), 683 (w), 659 (m)

4.6 Zjištění kvantového výtěžku oligomeru

Byl připraven roztok syntetizovaného ligandu v THF o takové koncentraci ($2,86 \cdot 10^{-6}$ M), aby maximální absorpce v UV-VIS spektru nepřesahovala 0,1. Dále byl připraven roztok chininu (látka se známým kvantovým výtěžkem) v předem připravené 0,1M kyselině sírové, opět o takové koncentraci ($2,0 \cdot 10^{-5}$ M), aby absorpce v UV-VIS spektru nepřesahovala 0,1. U těchto roztoků byla proměřena a vynesena UV-VIS (250 – 700 nm) spektra a fluorescenční spektra při excitační vlnové délce odpovídající hodnotě, při níž absorboval v dostatečné míře jak roztok oligomeru, tak roztok zvoleného standardu. Kvantový výtěžek byl zjištěn matematicky, s použitím rovnice (1).^[21]

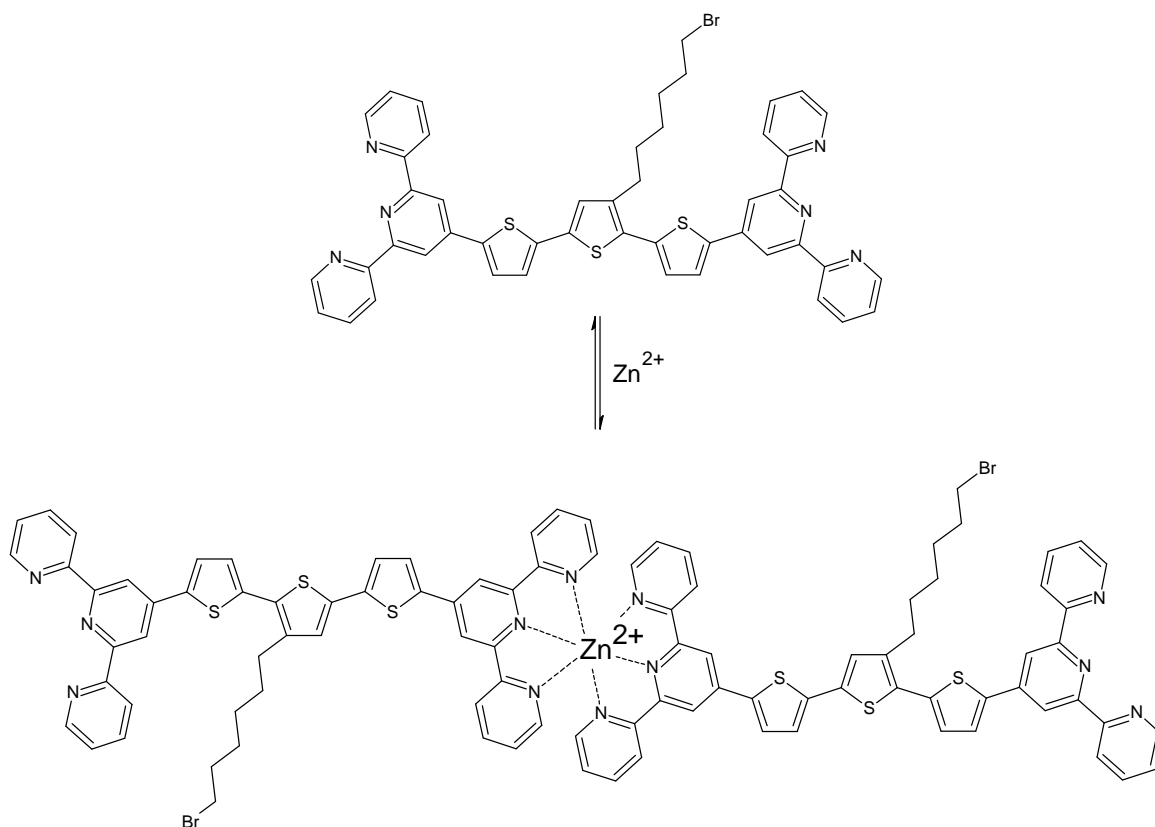
$$\Phi_x = \Phi_{st} \cdot \left(\frac{S}{A}\right)_x \cdot \left(\frac{A}{S}\right)_{st} \cdot \frac{\eta_{THF}^2}{\eta_{H_2SO_4(0,1M)}^2} \quad (1)$$

4.7 Vyhodnocení cyklické voltametrie pro oligomer

Změřením cyklické voltametrie (postupem uvedeným v bodě 4.2) byla získána křivka závislosti elektrického napětí a elektrického proudu. Z vynesných hodnot byly odečteny hodnoty oxidačního E_{OX} a redukčního E_{RED} potenciálu. Jejich rozdílem lze vyjádřit šířku zakázaného pásu. Porovnáním se stejným údajem získaným zpracováním hodnot absorpčního spektra byla provedena kontrola. Byl použit vzorec

$$E_G = \frac{1240}{\lambda} \quad (2)$$

kde E_G je šířka zakázaného pásu v elektronvoltech a λ je vlnová délka odpovídající náběhu maxima příslušného pásu v absorpčním spektru v nanometrech.



Z produktu předchozí syntézy, 5,5''-bis(terpyridin-4'-yl)-3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofen, byl připraven zásobní roztok o definované koncentraci $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l tak, že bylo naváženo přibližně přesně 5 mg (4,94 mg) látky, která byla rozpuštěna ve spočteném objemu THF (283 ml). Poté bylo naváženo přibližně přesně 10 mg (10,4 mg) zinečnaté soli $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Toto množství kovu bylo rozpuštěno v takovém objemu připraveného zásobního roztoku oligomeru (14 ml), aby vznikl roztok o definované koncentraci kovu $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Z těchto zásobních roztoků bylo do malých uzavíratelných vialek připraveno 13 vzorků, které obsahovaly oligomer a iont kovu v molárních poměrech zadaných podle tabulky 1.

Vytvořená koncentrační řada byla podrobena měřením a dalšímu zkoumání.

Tabulka 1: Hodnoty potřebné k přípravě titrační řady

| vzorek č. | mol. poměr oligomer : kov | objem roztoku | objem roztoku kovu |
|-----------|------------------------------|---------------------|--------------------|
| | | oligomeru V (ml) | V (μl) |
| 1 | 1 : 0 | 2,0 | 0 |
| 2 | 1 : 0,1 | 2,0 | 2,0 |
| 3 | 1 : 0,2 | 2,0 | 4,0 |
| 4 | 1 : 0,3 | 2,0 | 6,0 |
| 5 | 1 : 0,4 | 2,0 | 8,0 |
| 6 | 1 : 0,5 | 2,0 | 10,0 |
| 7 | 1 : 0,6 | 2,0 | 12,0 |
| 8 | 1 : 0,8 | 2,0 | 16,0 |
| 9 | 1 : 1 | 2,0 | 20,0 |
| 10 | 1 : 1,25 | 2,0 | 25,0 |
| 11 | 1 : 1,5 | 2,0 | 30,0 |
| 12 | 1 : 2 | 2,0 | 40,0 |
| 13 | 1 : 3 | 2,0 | 60,0 |

4.8.1 Měření UV-VIS spekter komplexu

Do měrné kyvety o šířce 1 cm z křemenného skla byly postupně převedeny obsahy všech 13 vialek se vzorky, počínaje vzorkem čistého roztoku oligomeru, po vzorek s nejvyšší koncentrací kovu. Kyveta byla umístěna do spektrofotometru UNICAM Hélios α a bylo proměřeno UV-VIS absorpční spektrum při vlnových délkách 250 nm až 700 nm. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí programu Vision 32 a data byla vynesena v programu Origin do grafu.

4.8.2 Měření fluorescenčních spekter komplexu

Po vynesení UV-VIS spekter příslušejících vzorkům titrační řady byl odečten druhý isosbestický bod. Poté bylo provedeno měření fluorimetrem Fluorolog 4 Jobin Yvon Spex instrument opět pro každý vzorek zvlášť. Vzorky byly převáděny do měrné křemenné kyvety, která byla leštěná ze všech čtyř stran. Kyveta se vzorkem byla ozařována paprsky

v rozmezí vlnových délek od hodnoty o 10 nm větší než odečtený isosbestický bod až po dvojnásobek této hodnoty, a pod úhlem 90° byla měřena emise po excitaci. Výsledky byly zaznamenány a vyneseny do grafu v programu Origin.

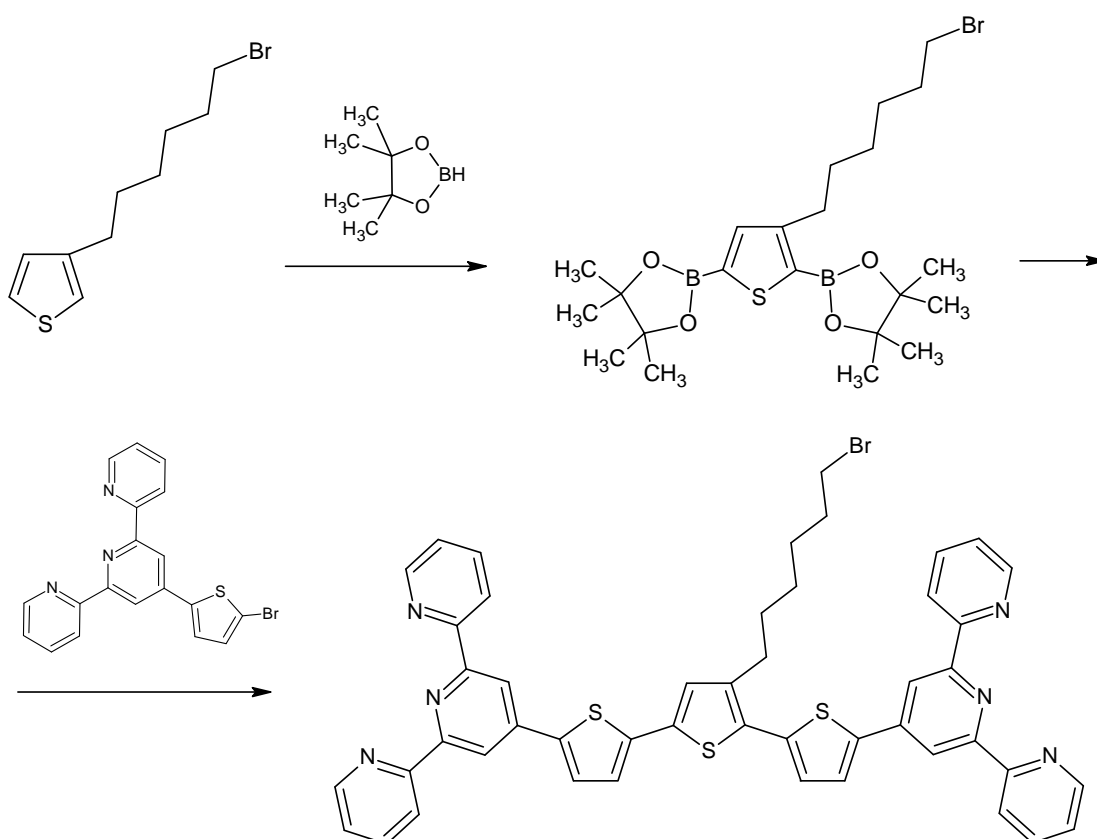
5 Výsledky a diskuse

5.1 Syntéza oligomeru

5.1.1 Příprava 3-(6-bromhexyl)thiofenu

Reakčním mechanismem lithiace se podařilo připravit thiofen substituovaný v poloze 3 bromhexylem. Výtěžek této reakce činil přibližně 39%. Při čištění produktu bylo možné využít destilace za sníženého tlaku, díky jeho relativně nízkému bodu varu.

5.1.2 První strategie přípravy oligomeru

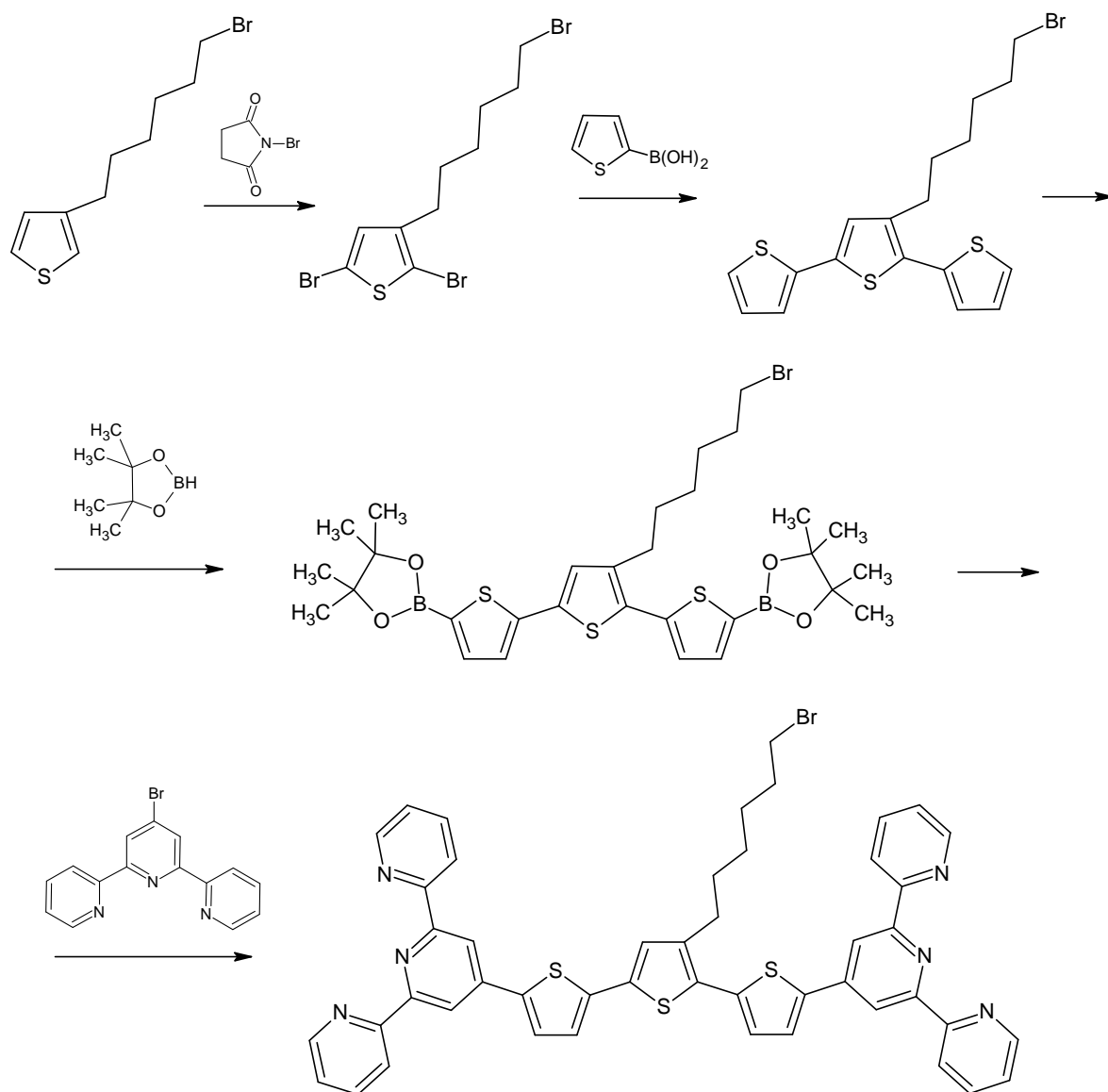


Při borylaci připravený meziprodukt, bisboronát 3-(6-bromhexyl)thiofenu, vznikal poměrně snadno ve vysokém výtěžku a čistotě.

Při pokusu připravit žádanou látku pomocí první strategie bylo zjištěno, že Suzukiho reakce boronátu 3-(6-bromhexyl)thiofenu s 4'-(2-bromthiofen-5-yl)-2,2':6',2''-terpyridinu

prakticky neprobíhá (konverze v řádech jednotek procent), vzniká velké množství vedlejších produktů a izolace je velmi náročná. Výtěžek žádaného produktu se tímto postupem nepodařilo získat; 0%.

5.1.3 Druhá strategie přípravy oligomeru

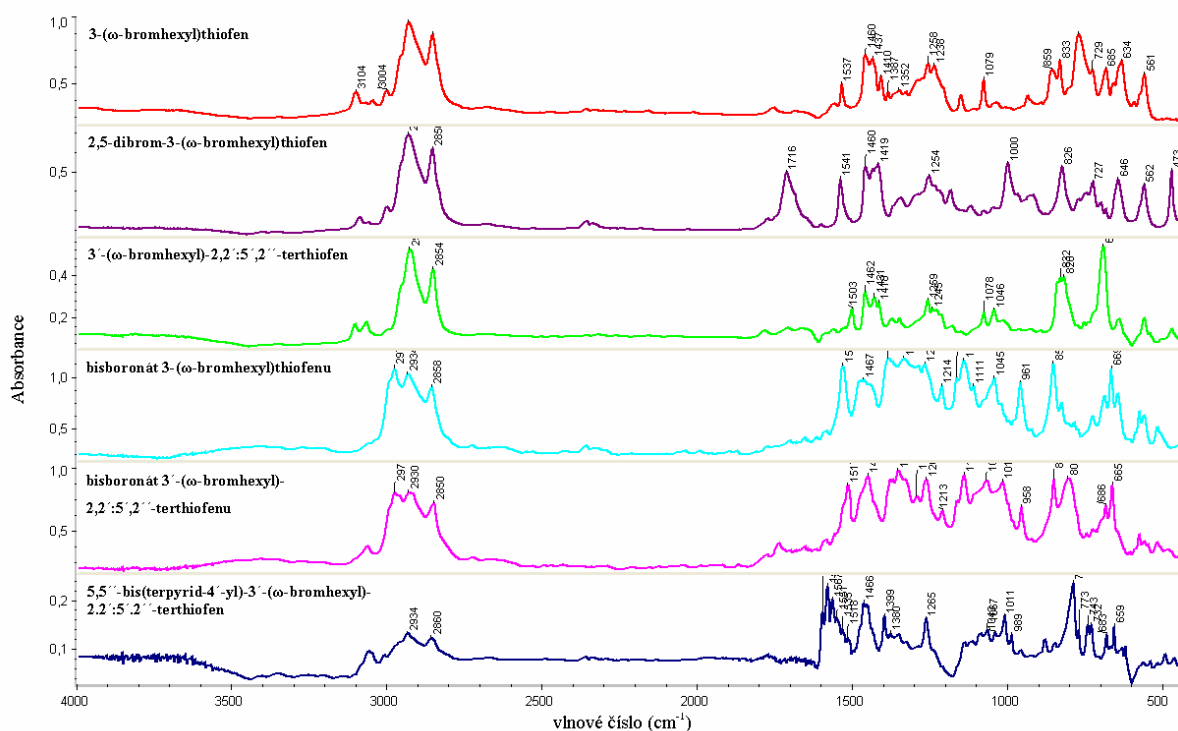


Bromace substituovaného thiofenu pomocí NBS probíhala středně dobře, díky čištění destilací se podařilo připravit meziprodukt ve vysoké čistotě, ovšem za cenu vysokých ztrát.

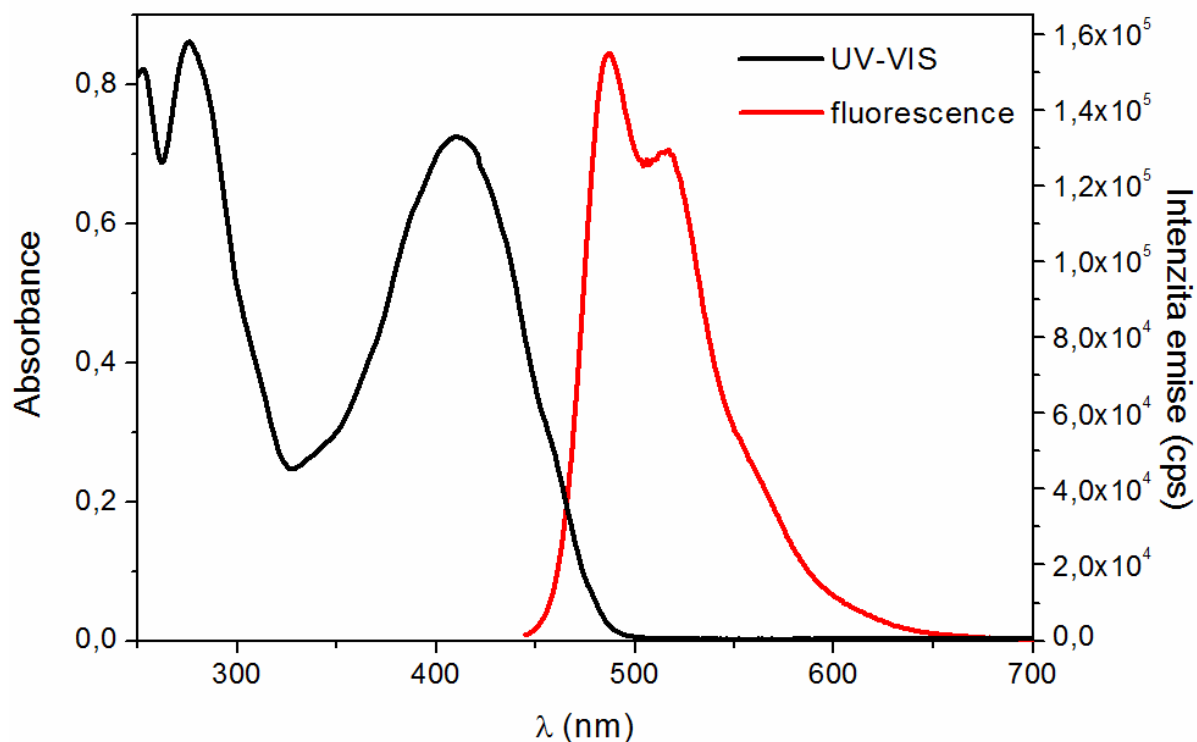
Příprava substituovaného terthiofenu se ukázala být poměrně náročná, Suzuki coupling neprobíhal s vysokým výtěžkem a produkt bylo třeba čistit pomocí chromatografie. Při volbě vhodné mobilní fáze se jednotlivé frakce poměrně dobře dělily.

Borylace substituovaného terthiofenu probíhala lépe než substituovaného thiofenu. Při dostatečné koncentraci HBPIn zreagoval veškerý výchozí 3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofen na prakticky čistý bisboronát.

Postupem odpovídajícím druhé strategii se podařilo připravit produkt 5,5''-bis(terpyridin-4'-yl)-3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofen; oranžovočervená pevná látka, která na stěnách baňky tvořila film. U tohoto produktu i jednotlivých meziproductů byly zjištěny výtěžky (konverze v reakční směsi činila podle analýzy GPC cca 23%; čištěním byl získán asi poloviční výtěžek) a pro charakterizaci byla změřena NMR spektra (především vodíkové ^1H a uhlíkové ^{13}C a dále homo a hetero korelovaná dvojdimenzionální NMR spektra a spektra boru) a IR spektra.



Graf 1: Srovnání IR spekter meziproductů a produktu syntézy

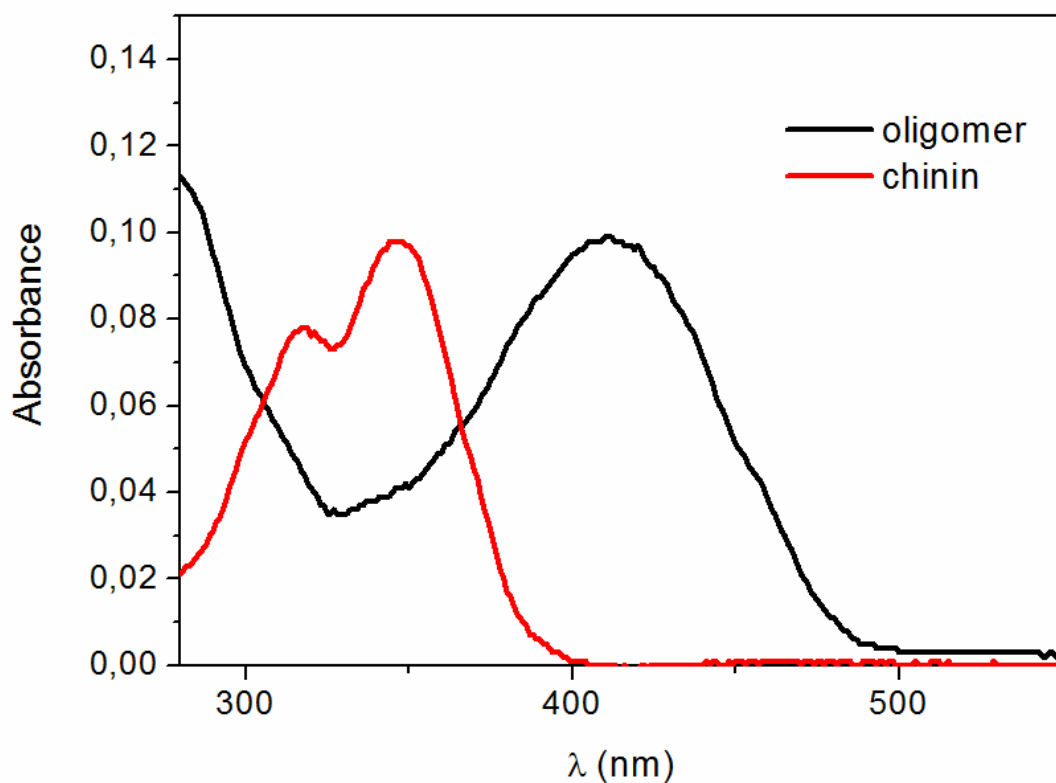


Graf 2: Vynesení absorpčního a emisního spektra

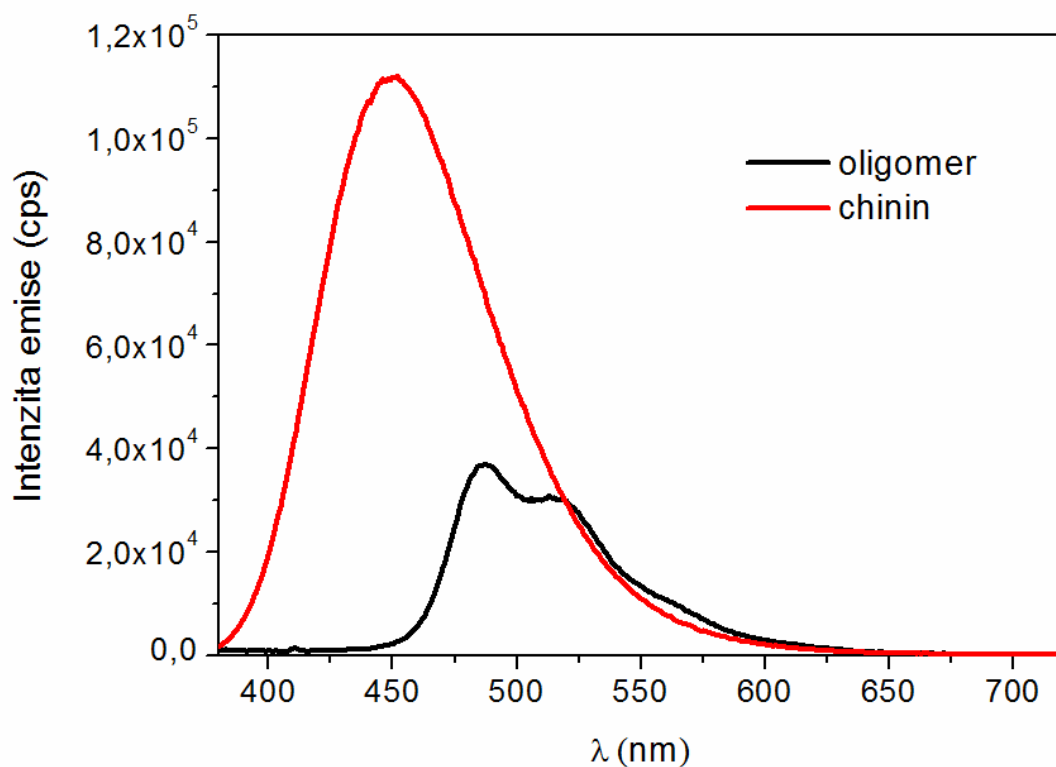
Pro další charakterizaci produktu syntézy bylo vyneseno jeho absorpční (UV-VIS) a fluorescenční spektrum. Nejprve byla z absorpčního spektra odečtena vlnová délka excitačního záření (420 nm). Při této vlnové délce probíhala excitace vzorku pro fluorescenční měření. Výsledky obou měření byly vyneseny do jednoho grafu (Graf 2). První absorpční maximum se nachází při vlnové délce 280 nm a jedná se o pás π - π^* a n - π^* přechodů thiofenových a pyridinových kruhů. Druhý konzistentní pás lze odečíst mezi 325 a 490 nm (maximum u 410 nm), což přísluší elektronovým přechodům v rámci thiofenového řetězce. Ve fluorescenční spektru je možno identifikovat jediný signál štěpený vibračními přechody v rozmezí vlnových délek 450 – 600 nm (maximum u 490 nm).

5.3 Kvantový výtěžek fluorescence

Byla získána spektra UV-VIS a fluorescenční u vzorku oligomeru a chininu.



Graf 3: UV-VIS absorpční spektrum roztoku oligomeru a chininu pro určení kvantového výtěžku



Graf 4: Fluorescenční spektrum roztoku oligomeru a chininu pro určení kvantového výtěžku

V bodě, kde se obě spektra protínají byla v grafu (Graf 3) odečtena vlnová délka 366 nm, která byla dále použita jako excitační vlnová délka pro měření fluorescenčních spekter (oba vzorky bylo nutné excitovat při stejné vlnové délce).

Pro určení kvantového výtěžku připravené látky byl použit vzorec

$$\Phi_x = \Phi_{st} \cdot \left(\frac{S}{A}\right)_x \cdot \left(\frac{A}{S}\right)_{st} \cdot \frac{\eta_{THF}^2}{\eta_{H_2SO_4(0,1M)}^2} \quad (1)$$

kde Φ_x je kvantový výtěžek oligomeru, Φ_{st} je kvantový výtěžek standardu, S_x je integrál píku oligomeru ve fluorescenčním spektru, S_{st} je integrál píku standardu (chininu) ve fluorescenčním spektru, A_x je absorbance oligomeru při excitační vlnové délce, A_{st} je absorbance standardu (chininu) při excitační vlnové délce, η_{THF} je index lomu čistého rozpouštědla (THF), $\eta_{H_2SO_4(0,1M)}$ je index lomu čisté 0,1M kyseliny sírové.^[21]

Z naměřených spekter (A – Graf 3, S – Graf 4) byla odečtena nebo pomocí operací programu Origin získána data, která byla dosazena do vzorce. Indexy lomu byly zjištěny z tabulek. Po dosazení byl spočten výsledný kvantový výtěžek fluorescence, který pro připravený oligomer činil 0,17; 17%.

5.4 Cyklická voltametrie

Z voltogramu (Graf 5) byly odečteny hodnoty oxidačního E_{OX} a redoxního E_{RED} potenciálu (Tabulka 2). Jejich rozdíl udává šířku zakázaného pásu (rozdíl hladin HOMO a LUMO).

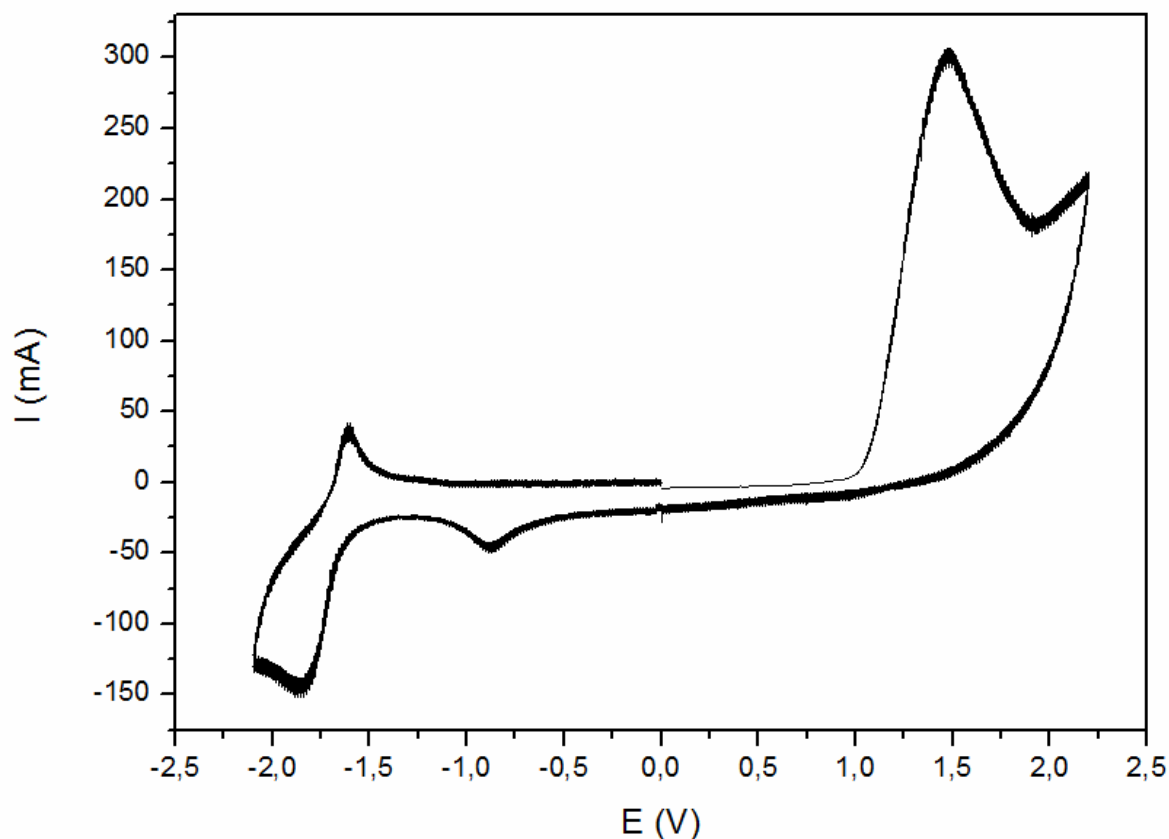
Tabulka 2: Hodnoty odečtené z voltogramu a UV-VIS spektra

| oxidační potenciál E_{OX} | redukční potenciál E_{RED} | rozdíl potenciálů E_G | vlnová délka λ |
|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 1,03 | -1,57 | 2,60 | 495,5 n |

Vlnová délka náběhu příslušného píku v absorpčním spektru a také zaznamenána do tabulky (Tabulka 2). Podle vzorce

$$E_G = \frac{1240}{\lambda} \quad (2)$$

byl rovněž zjištěn rozdíl potenciálů (šířka zakázaného pásu). Tato hodnota E_G činila 2,50 V. Porovnání obou hodnot (zjištěné z voltagramu i spočtené s použitím vlnové délky) vychází uspokojivě, rozdíl nebyl větší než 5%, což může odpovídat experimentální chybě.



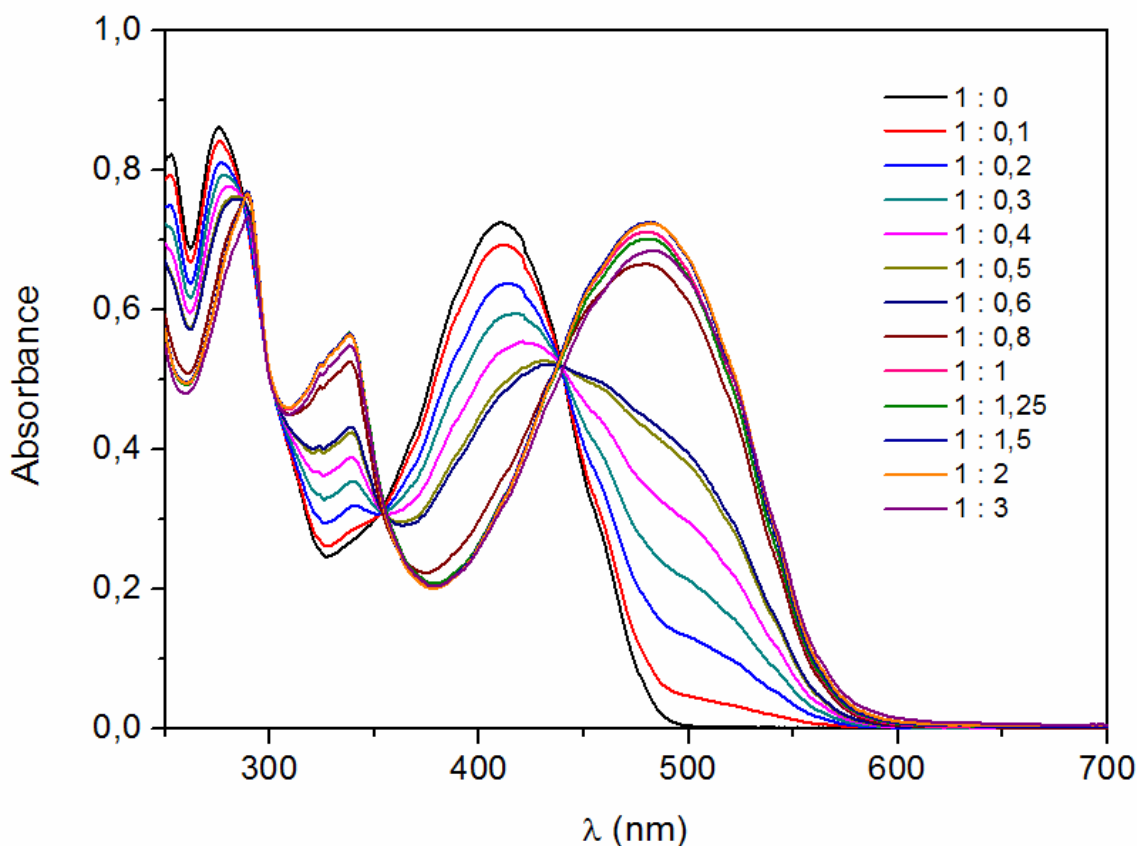
Graf 5: Vynesení proudu proti napětí při měření cyklické voltametrie

5.5 Komplexace oligomeru se zinečnatými ionty

5.5.1 Studie komplexu pomocí UV-VIS spektroskopie

Ze vzorků připravených z roztoku oligomeru a různých přísadků roztoku kovu byla získána absorpční spektra a vynesena do grafu (Graf 6). Z grafu je patrné, jak s přibývajícím koncentrací iontů kovu v roztoku vzorku klesá absorpce záření okolo 410 nm, naopak

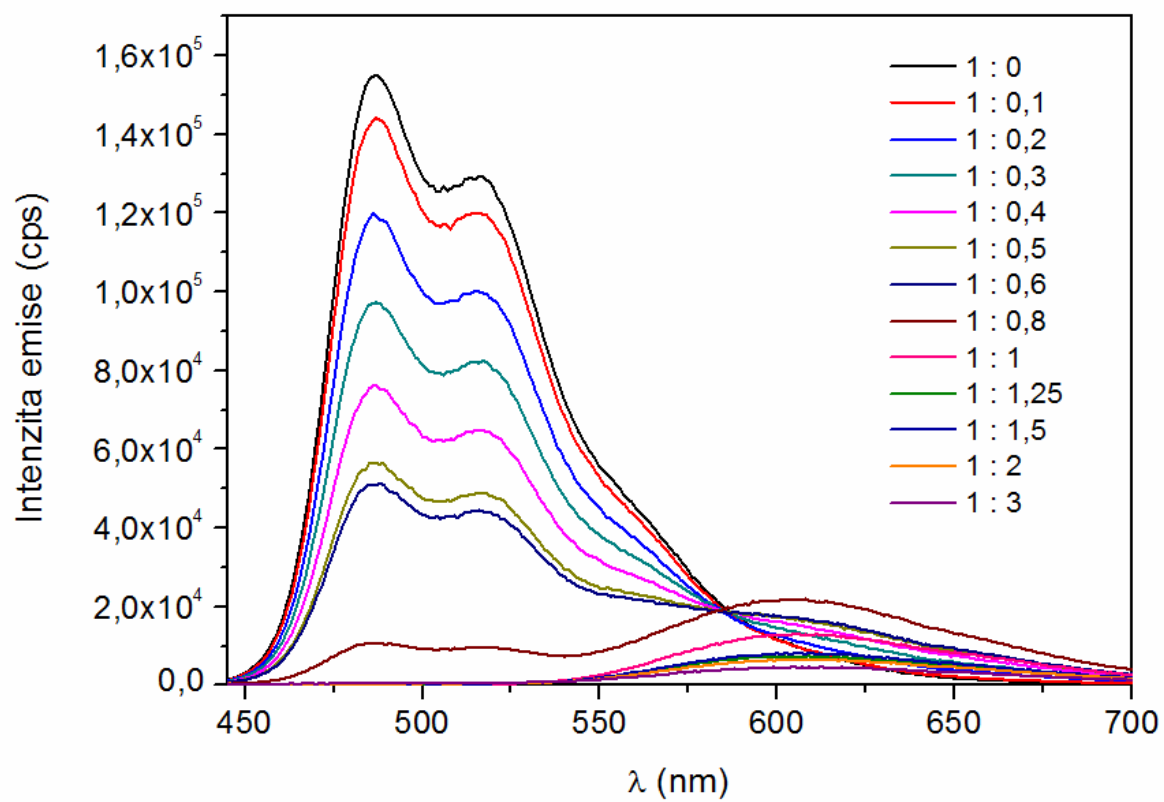
se vzrůstajícím stupněm komplexace vzrůstá absorpce okolo 480 nm (přesněji 483 nm), posouvá se absorpční pás u 280 nm k 300 nm a objevuje se nový pás u 340 nm. Ve spektru je možné pozorovat tři zdánlivé isosbestické body.



Graf 6: UV-VIS studie komplexace Zn²⁺ s připraveným oligomerem

5.5.2 Studie komplexu pomocí fluorescenční spektroskopie

U stejné sady vzorků byla naměřena fluorescenční spektra. Počáteční vlnová délka byla zvolena s ohledem na to, že isosbestický bod v UV-VIS spektru (viz výše) činil 439 nm (vlnová délka, při které dobře absorbovaly všechny vzorky). Fluorescence byla tedy měřena pro vlnové délky větší než 439 nm a menší než dvojnásobek této hodnoty (přesně 445 nm až 700 nm). Z grafu (Graf 7) je možné vypožorovat, že čistý roztok oligomeru a roztoky o nízké koncentraci kovových iontů vykazují výraznou fluorescenci v okolí 500 nm, naproti tomu roztoky s vysokou koncentrací zinečnatých iontů vykazují fluorescenci až u přibližně 610 nm. Fluorescence tohoto kovového komplexu je markantně zhasena, téměř o řád jednotek cps.



Graf 7: Studie fluorescenčních spekter komplexace Zn²⁺ s připraveným oligomerem

6 Závěr

V průběhu syntézy se podařilo připravit požadovanou látku, 5,5''-bis(terpyridin-4'-yl)-3'-(6-bromhexyl)-2,2':5',2''-terthiofen, oligomer na bázi oligothiofenu s postranní skupinou bromhexylu. Ze srovnání obou vyzkoušených strategií syntézy vyplývá, že příprava oligomeru z 4'-bromterpyridinu a substituovaného terthiofenu je výhodnější. Kromě faktu, že reakce probíhá s uspokojivým výtěžkem, je pozitivní pro další využití také možnost syntetizovat oligothiofen o rozličné délce a až na závěr připojit terpyridinové skupiny.

Oligomer má dle očekávání zajímavé fotofyzikální vlastnosti, které se podařilo změřit a popsat. Bylo také zjištěno, že jej lze komplexovat se zinečnatými ionty a vytvořit tak polymer, což může být předmětem další práce k tomuto tématu. Stejnou perspektivu má také práce na substituci bromu na alifatické postranní skupině.

7 Použitá literatura

- [1] De Greef T. F. A., Smulders M. M. J., Wolffs M., Schenning A. P. H. J., Sijbesma R. P., Meijer E. W.; *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5687–5754
- [2] Tang C., Lennon E. M., Fredrickson G. H., Kramer E. J., Hawker C. J.; *Science* **2008**, 322, 429
- [3] Dobrawa R., Würthner F.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 4981–4995
- [4] Ikkala O., ten Brinke G.; *Science* **2002**, 295, 2407–2409
- [5] Adamczyk-Woźniaka A., Cyrańskib M. K., Frączakb B. T., Lewandowska A., Maduraa I. D., Sporzyński A.; *Tetrahedron* **2012**, 68, 3761–3767
- [6] Dobrawa R.: *Synthesis and Characterization of Terpyridine- based Fluorescent coordination Polymers*, dizertační práce, Würzburg, **2004**
- [7] Vermonden T., van der Gucht J., de Waard P., Marcelis A. T. M., Besseling N. A. M., Sudhölter E. J. R., Fleer G. J., Cohen Stuart M. A.; *Macromolecules* **2003**, 36, 7035–7044.
- [8] Schubert U. S., Hofmeier H., Newkome G. R.; *Modern Terpyridine Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2006**
- [9] Wild A., Winter A., Schlüttera F., Schubert U. S.; *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1459–1511
- [10] Kumar D., Sharma R. C.; *Eur. Polym. J.* **1998**, 34, 1053-1060
- [11] Bryce, M. R. et al.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 466.
- [12] Guimarda N. K., Gomezb N., Schmidt Ch. E.; *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 876–921
- [13] AlSalhi M. S., Alam J., Dass L. A., Raja M.; *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, 12, 2036-2054
- [14] Kan-Yi Pu, Bin Liu; *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3408–3423
- [15] Miyaura N., Suzuki A., Yamada K.; *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437
- [16] Hocek M.; *Chem. Listy* **2003** 97, 1145-1150
- [17] Aslund A.; *Bioconjugate Chem.*, **2007**, 18, 1860-1868
- [18] Knaapila M., Evans R. C., Gutacker A., Garamus V. M., Székely N. K., Scherf U., Burrows H. D.; *Soft Matter* **2011**, 7, 6863
- [19] Ishiyama T., Takagi J., Nobuta Y., Miyaura N.; *Org. Synth.*, **2005**, 82, 126-133
- [20] Stokes K.K., Heuzé K., McCullough R. D.; *Macromolecules* **2003**, 36, 7114-7118
- [21] Fery-Forgues S., Lavabre D.; *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 1260-1264