

**Univerzita Karlova v Praze
Farmaceutická fakulta v Hradci Králové
Katedra anorganické a organické chemie**

**Ústav makromolekulární chemie AV ČR
Oddělení polymerní fotoniky**

**Syntéza a analýza π -konjugovaného kopolymeru obsahujícího
karbazolovou strukturní jednotku**

Bakalářská práce

Pavla Skalická

Vedoucí bakalářské práce: Doc. PharmDr. Miloš Macháček, CSc.

Školitel specialista: Ing. Drahomír Výprachtický, CSc.

„Prohlašuji, že tato práce je mým původním autorským dílem. Veškerá literatura a další zdroje, z nichž jsem při zpracování čerpala, jsou uvedeny v seznamu použité literatury a v práci řádně citovány. Práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.“

12. září 2016

PODĚKOVÁNÍ

Bakalářská práce byla vypracována v oddělení polymerní fotoniky ÚMCH AV ČR za finanční podpory grantu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (grant číslo 1M06031).

V úvodu své práce bych ráda poděkovala svému vedoucímu v Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd ČR, v. v. i., Ing. Drahomírovi Výprachtickému, CSc., za pečlivé a trpělivé vedení při vypracování mé bakalářské práce. Doc. PharmDr. Miloši Macháčkovi, CSc., děkuji za cenné podněty a připomínky při jejím sepisování.

Mé poděkování patří rovněž servisním oddělením na našem ústavu, která mi dodala výsledky použití v této práci. A na závěr děkuji všem, kteří mi byli oporou.

ABSTRAKT

Univerzita Karlova v Praze
Farmaceutická fakulta v Hradci Králové
Katedra anorganické a organické chemie

Ústav makromolekulární chemie AV ČR
Oddělení polymerní fotoniky

Kandidát: Pavla Skalická
Školitel: Doc. PharmDr. Miloš Macháček, CSc.
Konzultant: Ing. Drahomír Výprachtický, CSc.

Název bakalářské práce: Syntéza a analýza π -konjugovaného kopolymeru obsahujícího karbazolovou strukturní jednotku.

Cílem této práce byla syntéza π -konjugovaného kopolymeru, do kterého byla zakomponována karbazolová strukturní jednotka vázající se na základní řetězec svými polohami 2 a 7.

Po úspěšné přípravě 2,7-dibromkarbazolu a jeho následné modifikaci na atomu dusíku byly pomocí Suzukiho couplingu s 9,9-dialkyl-2,7-bis(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)fluoreny syntetizovány čtyři kopolymery.

Vzhledem k potenciálnímu využití pro optoelektronické aplikace byla u vybraných kopolymerů změřena absorpční, luminiscenční a elektroluminiscenční spektra.

ABSTRACT

Charles University in Prague
Faculty of Pharmacy in Hradec Králové
Department of Inorganic and Organic Chemistry

The Institute of Macromolecular Chemistry of the Academy of Sciences
Department of Polymers for Optoelectronic Applications

Candidate: Pavla Skalická
Supervisor: Doc. PharmDr. Miloš Macháček, CSc.
Consultant: Ing. Drahomír Výprachtický, CSc.

Title of thesis: Synthesis and analysis of π -conjugated copolymer containing carbazole structural unit

Aim of this thesis was the synthesis of π -conjugated copolymer containing carbazole structural moiety which would be attached to the main chain via its carbons 2 and 7.

Following the successful preparation of 2,7-dibromocarbazole and the modification of nitrogen heteroatom, Suzuki coupling reaction employing 9,9-dialkyl-2,7-bis(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)fluorens led to the synthesis of four target copolymers.

Futhermore, in consideration of the potential application in optoelectronics, absorption, luminescence and electroluminescence spectra of the selected compounds were recorded.

OBSAH

| | |
|---|----|
| PROHLÁŠENÍ | 1 |
| PODĚKOVÁNÍ..... | 2 |
| OBSAH..... | 5 |
| 1. CÍL PRÁCE | 7 |
| 2. TEORETICKÁ ČÁST..... | 8 |
| 2.1. Poly(3,6-karbazoly) a jejich deriváty | 9 |
| 2.2. Poly(2,7-karbazoly) a jejich deriváty | 10 |
| 2.3. Suzukiho polymerace..... | 12 |
| 2.4. Metody použité při analýze | 15 |
| Infračervená spektroskopie (IČ)..... | 15 |
| UV-Vis absorpční spektroskopie..... | 15 |
| Fluorescence | 16 |
| Elektroluminiscence..... | 16 |
| Nukleární magnetická rezonance (NMR)..... | 16 |
| Chromatografické metody..... | 17 |
| Rozměrově vylučovací chromatografie (GPC)..... | 18 |
| Elementární analýza | 19 |
| Soxhletův extraktor | 19 |
| 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 20 |
| 3.1. Použité chemikálie | 20 |
| 3.2. Organická a polymerní syntéza..... | 21 |
| 4,4'-Dibrom-2-nitrobifenyl (II) | 21 |
| 2,7-Dibromkarbazol (III) | 22 |
| Methyl-3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propanoát (IX)..... | 23 |
| Poly[[9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -(karbazol-2,7-diyl)] (P1)..... | 23 |
| Poly[[9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[9(2-kyanethyl)karbazol-2,7-diyl]] (P2)..... | 24 |
| Poly[[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[9-(2-methoxykarbonyl)ethylkarbazol-2,7-diyl]] (P3) | 25 |
| Poly[[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[9-(2-karboxyethyl)karbazol-2,7-diyl]] (P4)..... | 26 |
| 3.3. Přístroje použité při charakterizaci látek | 26 |
| Infračervená spektroskopie (IČ)..... | 26 |
| UV-Vis absorpční spektroskopie..... | 26 |
| Stacionární fluorescence a elektroluminiscence..... | 26 |
| Nukleární magnetická rezonance (NMR)..... | 27 |
| Chromatografické metody..... | 27 |
| Rozměrově vylučovací chromatografie (GPC)..... | 27 |
| Elementární analýza | 27 |
| Příprava tenkých vrstev | 28 |
| 4. DISKUSE A VÝSLEDKY | 29 |
| 4.1. Strategie organické a polymerní syntézy | 29 |

| | |
|--|----|
| 4.2. Syntéza 2,7-dibromkarbazolu (II) | 29 |
| 4.3. Poly[(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)- <i>alt</i> -(karbazol-2,7-diyl)] (P1) | 31 |
| 4.4. Syntéza methyl-3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propanoátu (IX) | 33 |
| 4.5. Poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[9-(2-methoxykarbonylethyl)karbazol-2,7-diyl]} (P3) | 34 |
| 4.6. Poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[9-(2-karboxylethyl)karbazol-2,7-diyl]} (P4) | 35 |
| 4.7. Absorpční a luminiscenční spektra (PL) tenkých filmů kopolymerů P3 a P4 | 38 |
| 5. ZÁVĚR | 39 |
| SEZNAM SCHÉMAT A OBRÁZKŮ | 40 |
| SEZNAM ZKRATEK | 41 |
| SEZNAM LITERATURY | 42 |

1. CÍL PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je syntéza π -konjugovaného kopolymeru, který bude obsahovat karbazolovou strukturní jednotku zapojenou do základního polymerního řetězce v polohách 2 a 7.

K dosažení tohoto cíle bude syntetizován vhodně *N*-substituovaný 2,7-dibromkarbazol jako první monomerní jednotka. Jako druhá jednotka bude použit 9,9-dialkyl-2,7-bis(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)fluoren. Tato základní struktura kopolymeru je dána jeho potenciálním využitím pro optoelektronické aplikace. Postranní řetězce budou vybrány tak, aby připravené látky měly vhodné fyzikálně-chemické vlastnosti pro předpokládané použití. Pro přípravu alternujícího kopolymeru bude využita zejména Suzukiho polymerizace. Připravené látky budou charakterizovány obvyklým způsobem.

Bakalářská práce byla řešena v rámci grantu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (grant číslo 1M06031).

2. TEORETICKÁ ČÁST

V posledních padesáti letech rozvoj syntézy a analýzy organických polymerů vedl k zásadní změně v našem každodenním životě. I přes úspěšné zvládnutí syntéz a rozsáhlé využití technických polymerů, výzkum a analýza nových polymerních materiálů je a bude důležitým tématem k diskuzím jak na akademické půdě, tak v průmyslových laboratořích. Jedním z největších problémů, úkolů a výzev, kterým nyní čelí polymerní chemici, je design inteligentních materiálů kombinujících dobré mechanické vlastnosti tradičních polymerů spolu s vylepšením elektrických, optických a magnetických vlastností. Příkladem za všechny může být neustálé hledání nových, flexibilních, robustních, lehkých, levných elektroaktivních materiálů. Konjugované polymery se ukázaly být nejlepšími polymerními kandidáty pro elektrické aplikace. První syntetické polymery o vysoké elektrické vodivosti byly získány halogenací polyacetyleny v roce 1977.¹ Konjugované dvojně vazby jsou též zodpovědné za silné UV-Vis absorpce.

Polyacetylen není rozpustný v běžných organických rozpouštědlech a není stabilní za běžných podmínek, což ztěžuje jeho použití hlavně pro elektronické aplikace. V osmdesátých letech polymerní chemici vyvinuli substituované konjugované aromatické polymery, které řeší problémy s rozpustností a stabilitou.^{2,3} Mnoho konjugovaných polymerů bylo dosud intenzivně zkoumáno jako např.: poly(1,4-fenyleny), poly(1,4-fenylenvinyleny), polythiofeny, polypyrroly, polyaniliny, polyfluoreny a polykarbazoly.⁴⁻¹¹

Mezi výše uvedenými polymerními strukturami je karbazolová jednotka zajímavá z několika důvodů: 1) 9*H*-karbazol je levný výchozí materiál; 2) jedná se o plně aromatický skelet s dobrou chemickou stabilitou; 3) dusíkový atom může být snadno substituován celou řadou funkčních skupin, které mohou zlepšit rozpustnost a optimalizovat elektrické i optické parametry; 4) jde o můstkovou bifenylovou jednotku s malou šířkou zakázaného pásu (low band gap).

Podle typu substituce karbazolu, zda jsou substituenty v polohách 3 a 6 nebo v polohách 2 a 7, se odvozují dvě řady polymerů, poly(3,6-karbazoly) a poly(2,7-karbazoly) a jejich deriváty.

2.1. Poly(3,6-karbazoly) a jejich deriváty

Polykarbazoly jsou studovány již více jak 30 let.¹² První studie byly věnovány přípravě a pozoruhodným fotovodivým vlastnostem poly(*N*-vinylkarbazolu).¹¹⁻¹⁴ Poté byla pozornost věnována syntéze 3,6-disubstituovaných karbazolů. Tyto monomery se snadno získají z 9*H*-karbazolu díky velké reaktivitě v poloze 3 a 6. Karbazol může být přímo bromován *N*-bromsukcinimidem.¹² Na dusíkový atom může být přidán rozmanitý postranní řetězec, čímž je pak zajištěna mnohem lepší rozpustnost v běžných rozpouštědlech a ochrana reaktivního „sekundárního aminu“ v poloze 9. Karbazolová jednotka může být polymerována elektrochemicky nebo chemickou oxidací.¹⁵ Poly(3,6-karbazoly) lze připravit redukční polymerizací 3,6-dihalokarbazolu buď Grignardovým činidlem, elektrochemicky anebo palladiem či niklem katalyzovanou reakcí.¹⁶⁻¹⁸ Rozpustnost a zpracovatelnost polymerních materiálů ztlačně závisí na charakteru a délce postranního řetězce na dusíkovém atomu. Dlouhý a objemný postranní řetězec v kombinaci s dobře známou Ni(0)-katalyzovanou Yamamotovou redukční polymerací vede k polymerům s vyšší molární hmotností ($M_w = 10^5$).¹⁹ Nižší molární hmotnosti (M_w okolo 10^4) byly získány použitím kratších postranních řetězců.

Bohužel chování polymerů na bázi 3,6-disubstituovaného karbazolu nedosáhlo parametrů požadovaných pro některé optoelektronické aplikace. Problémy těchto materiálů jsou spojeny s relativně nízkou molární hmotností a s nízkou konjugací délkou základního polymerního řetězce. Bylo ukázáno, že oxidace těchto materiálů vede k delokalizaci π -elektronů pouze na dvou monomerních jednotkách.²⁰ To je jedním z hlavních nedostatků těchto materiálů například pro využití pro organické transistory a další aplikace, které vyžadují vyšší vodivost a pohyblivost děr a elektronů. Avšak polymery na bázi 3,6-disubstituovaného karbazolu ukázaly zajímavé chování v LED díky relativně dobrému transportu děr. První zařízení, ve kterém byl tento polymer využit, bylo vyrobeno v roce 1996.²¹ Homopolymery na bázi 3,6-disubstituovaného karbazolu převážně emitují modré světlo díky krátké konjugací délce způsobenou velkým dihedrálním úhlem mezi dvěma sousedními karbazolovými jednotkami.²²

2.2. Poly(2,7-karbazoly) a jejich deriváty

Poly(2,7-karbazoly) byly v literatuře publikovány později než poly(3,6-karbazoly), protože jejich příprava je složitější. Substituenty nemohou být do poloh 2 a 7 karbazolové jednotky navázány elektrofilní aromatickou substitucí přímo. Proto bylo během posledních let vyvinuto několik syntetických postupů, jak získat požadované monomery. Důvodem 2,7-disubstituce je získání lineární makromolekuly polymeru s delší konjugací, což vede ke snížení šířky zakázaného pásu. To je zvláště důležité, jsou-li cílem konjugované polymery pro organickou fotovoltaiiku.

Syntetické postupy jsou založeny na dusíkatých derivátech 4,4'-bifenylu, které se podrobují reakcím uzavírání karbazolového kruhu (**Schéma 1**).

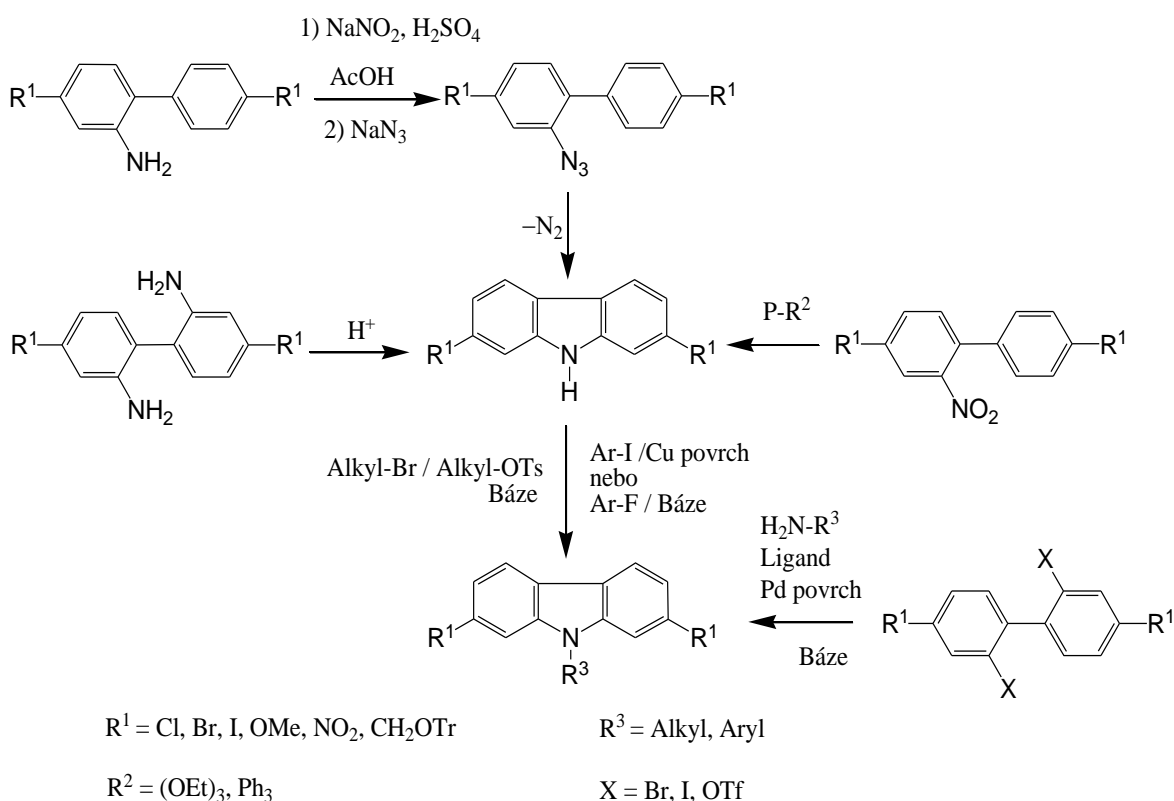


Schéma 1: Syntetické postupy vedoucí na 2,7-disubstituované karbazoly

První syntéza 2,7-disubstituovaných karbazolů byla provedena v roce 1951.²³ Vychází se z 2-aminobifenylu, který obsahuje žádané funkční skupiny v polohách 4 a 4'. Základem syntézy je tvorba azidu z aminoskupiny bifenylu přes diazoniovou sůl a následné uzavření karbazolového kruhu. V roce 1953 bylo zjištěno, že 2,7-

disubstituované karbazoly mohou být získány z 2,2'-diaminobifenyly zahříváním s kyselinou fosforečnou na 200 °C, což vedlo na výtěžky okolo 80 % v závislosti na substituentech.²⁴ Při použití membrány Nafion-H se zlepšily výtěžky na 87-93 %.²⁵ V roce 1965 byla vyvinuta nová reakce uzavírání karbazolového kruhu, která vycházela z derivátů 2-nitrobifenyly, což je velkou výhodou.²⁶ Výchozí materiál se zahřívá pouze s triethyl-fosfitem. Nižší výtěžky (50-60 %) jsou způsobeny hlavně tvorbou vedlejšího produktu, 9-ethylkarbazolu, ale mohou být kompenzovány jednoduchostí procesu. Optimalizace této reakce přitahovala značnou pozornost organických chemiků a byla provedena s využitím mikrovlnné syntézy nebo použitím trifenyfosfanu místo triethyl-fosfitu, což vede na lepší výtěžky (70-90 %).^{27,28} Od Cadoganova objevu²⁶ uzavírání karbazolového kruhu je tento postup široce využíván, neboť dovoluje získat 2,7-disubstituované karbazolové deriváty ve 2-3 stupních syntézy z komerčně dostupných materiálů.²⁹

To ovšem neplatí pro 9-(2-ethylhexyl)-2,7-dijodkarbazol, který bylo nutno připravovat pětistupňovou syntézou přes azid³⁰ (**Schéma 2**). Teprve nedávno se podařilo i přípravu tohoto materiálu zredukovat na tři reakční kroky, když se podařilo vyřešit přípravu 4,4'-dijod-2-nitrobifenyly přímou nitrací 4,4'-dijodbifenyly kyselinou dusičnou³¹.

První homopolymer založený na karbazol-2,7-diylovém skeletu byl publikován v roce 2001 a byl získán Yamamotovou polymerací.³² Různé kopolymery byly také syntetizovány pomocí Suzukiho a Stilleho polymerací, protože Yamamotova polymerace vede na náhodné kopolymery a Stille polymerace zase vyžadují přítomnost nestabilní organocínité sloučeniny, Pro syntézy poly(2,7-karbazolů) jsou nejčastěji používané Suzukiho polymerace.^{33,34} Z tohoto důvodu pojednáme o Suzukiho polymeraci ve zvláštním odstavci. Akira Suzuki (*1930) byl za objevy v makromolekulární a organické chemii oceněn v roce 2010 Nobelovou cenou.

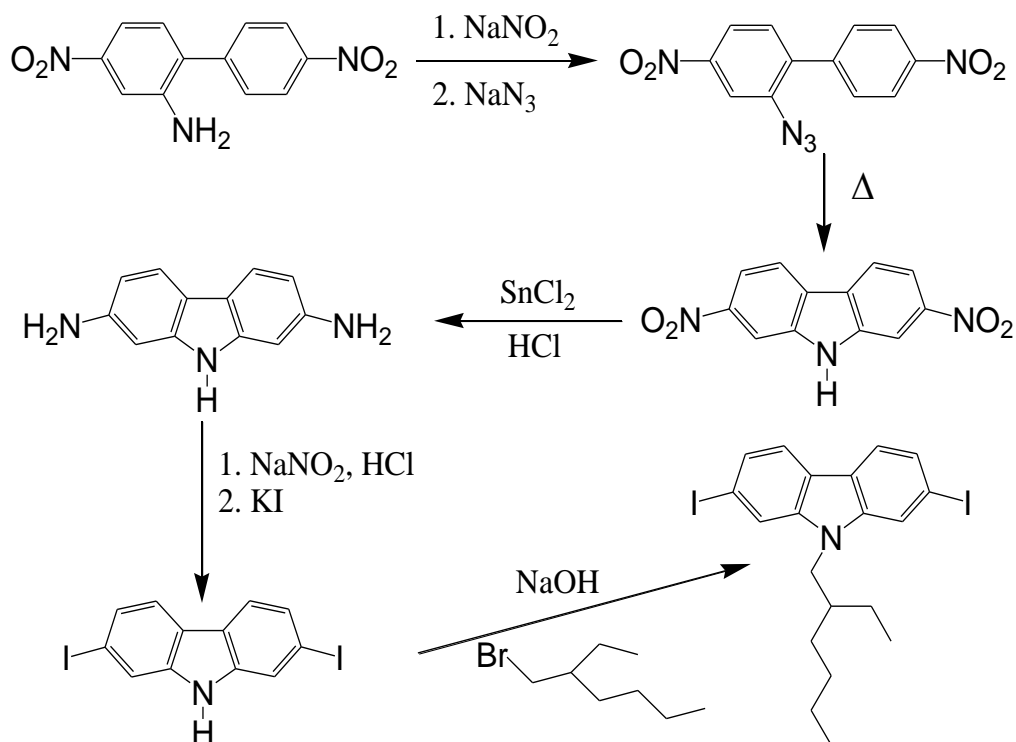
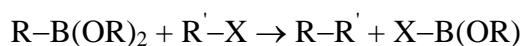


Schéma 2: Pětistupňová syntéza 9-(2-ethylhexyl)-2,7-dijodkarbazolu přes azid³⁰

2.3. Suzukiho polymerace

Přestože palladiem Pd(0) katalyzovaná Suzukiho reakce byla původně vyvinuta pro syntézu nízkomolekulárních látek, tato metoda se poměrně rychle uplatnila při syntéze konjugovaných polymerů. Jedná se o katalyzované reakce Wurtzova typu. Suzukiho polymerační reakce je jedním z nejvýznamnějších a nejčastěji používaných postupů syntézy polyarenů.³⁵ Jedná se o reakci organoboronových kyselin nebo jejich esterů ($R-B(OR)_2$; $R = H$, (cyklo)alkyl) s halogenidy ($R'-X$):



Jak uvádí **Schéma 3**, lze použít dvě varianty polykondenzace. Při AB párování bifunkčního monomeru získáme homopolymer, zatímco A2-B2 typ polykondenzace vyžaduje přítomnost dvou typů monomerů s různými funkčními skupinami a poskytuje homopolymery ($R = R'$) nebo alternující kopolymery ($R \neq R'$).³⁶⁻³⁸ Pro dosažení vysokých molárních hmotností musí být u A2-B2 polykondenzace dodržena podmínka

stechiometrického poměru obou monomerů, což může být někdy experimentálně obtížné. Na druhé straně monomery, které obsahují obě skupiny stejné ($R = R'$), lze v mnoha případech snadněji syntetizovat a přečistit, ve srovnání s monomery obsahujícími rozdílné skupiny. Z tohoto důvodu se častěji používá metoda A2-B2 párování. Tohoto typu párování bylo použito také v našem případě.

Výhodou Suzukiho polymerace je nízká toxicita vznikajících organoboranů a velká tolerance k funkčním skupinám. Suzukiho polymerační reakce je katalyzovaná komplexy Pd(0), které jsou citlivé na přítomnost kyslíku, a tudíž je nutno provádět tyto reakce v inertní atmosféře.

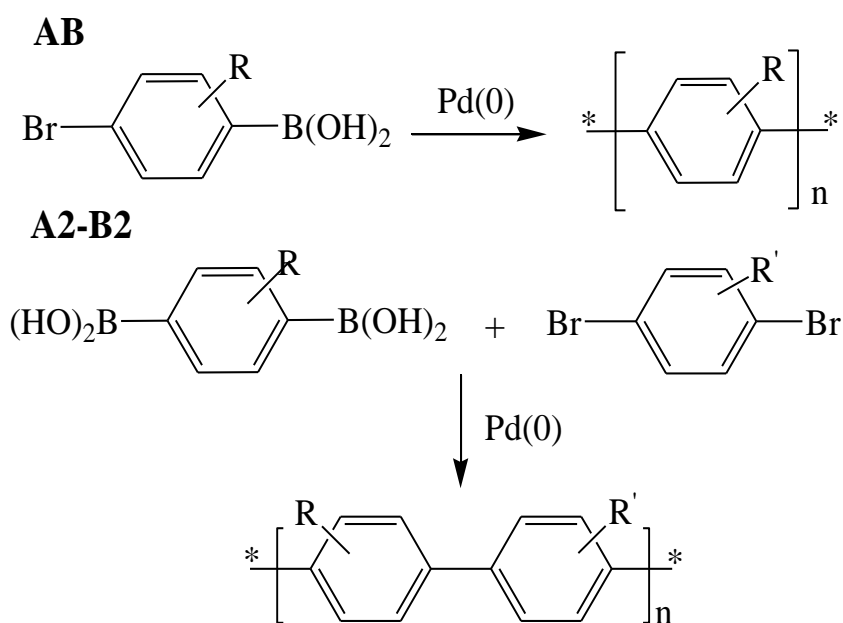


Schéma 3: Suzukiho reakce: polykondenzace AB nebo A2-B2

Nejpoužívanějším Pd(0) katalyzátorem je tetrakis(trifenylfosfan)palladium, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, a tato látka byla také použita v našich experimentech. Pro úplnost je možno zmínit výhodné použití stabilních komplexů dvojmocného palladia, Pd(II), např. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ (dppe = (difenylfosfanyl)ethan) a $\text{PPh}_2(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$, ze kterých vzniká aktivní Pd(0) komplex redukcí přebytkem organokovu, fosfinu nebo trialkylaminu. Suzukiho reakce vyžaduje přítomnost báze, nejčastěji K_2CO_3 , Na_2CO_3 a probíhá ve dvoufázovém systému organické rozpouštědlo (např. toluen, THF) a voda (v přítomnosti báze). Průběh Suzukiho reakce je možné znázornit mechanismem, který je uveden jako **Schéma 4**. Báze usnadní odtržení aromatické

skupiny z organoboronové sloučeniny a její navázání na komplex Pd v transmetalacním kroku.

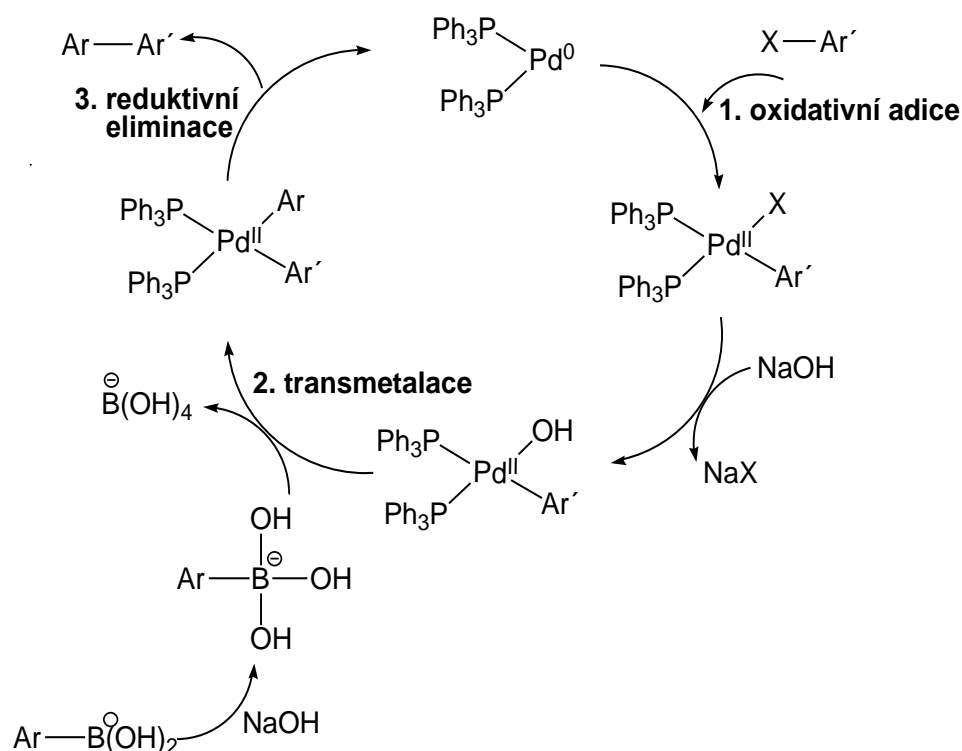


Schéma 4: Mechanismus Suzukiho reakce

Reaktivita odstupující skupiny X klesá v pořadí Ar-I > Ar-Br > Ar-OTf >> Ar-Cl. Arylchloridy nejsou obvykle dostatečně reaktivní, s výjimkou těch, které obsahují heteroaromatický kruh s elektronakceptorní skupinou. Důvodem je fakt, že oxidativní adice arylchloridu na komplex Pd je příliš pomalá na to, aby nastartovala katalytický cyklus. Z tohoto důvodu bylo v našem případě použito arylbromidu.

Použití Suzukiho metody pro přípravu konjugovaných polymerů odstartovala v roce 1989 práce Wegnera a spol., kteří syntetizovali dobře definované a zpracovatelné poly(1,4-fenyleny).³⁶ Polymery na bázi fluorenu je také možno syntetizovat Suzukiho reakcí,³⁹⁻⁴¹ a navíc jsou odpovídající estery diboronových kyselin fluorenu komerčně dostupné. Proto byla zvolena následující strategie pro syntézu požadovaného alternujícího konjugovaného kopolyméru obsahující karbazolovou strukturální jednotku (podle zadání). Karbazolový komonomer bude napojený do řetězce v polohách 2 a 7, bude nutné ho syntetizovat ve formě dibromderivátu z důvodu reaktivity, tedy to bude 2,7-dibromkarbazol. Jako fluorenový komonomer bude použit komerční 9,9-dialkyl-2,7-bis(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)fluoren.

2.4. Metody použité při analýze

Tato část je zpracována podle^{42,43}.

Infračervená spektroskopie (IČ)

Necháme-li dopadat infračervené záření (obvyklé vlnočty $\nu = 400\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$) na vzorek chemické sloučeniny, pozorujeme jeho absorpci. Není-li vzorek příliš silný (v silných vrstvách může docházet ke kontinuální absorpci), k absorpci dochází jen při určitých hodnotách vlnočtů; záření s jinými hodnotami vzorkem prochází. Téměř každá sloučenina absorbuje záření odlišným způsobem od sloučenin ostatních, dokonce i tatáž sloučenina v různých skupenských stavech jeví odlišná spektra. K popisu tohoto jevu používáme tzv. infračervené spektrum, které představuje závislost mezi množstvím záření určitého vlnočtu, jež bylo pohlceno vzorkem a vlnočtem tohoto záření. Informace ukrytá v infračerveném spektru má vztah k vibračnímu pohybu molekuly a může jí být využito při studiu struktury a vlastností této molekuly.

UV-Vis absorpční spektroskopie

Teoretické základy absorpční spektroskopie jsou dostatečně popsány v literatuře⁴². Protože π -konjugované polymery absorbují v ultrafialové/viditelné oblasti, lze využít UV-Vis spektroskopii pro získání informací o jejich optických vlastnostech. Absorpce světla při průchodu látkou je charakterizována absorbancí A :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

kde I je intenzita vstupujícího světla, I_0 je intenzita vystupujícího světla, c je koncentrace látky v roztoku, l je délka kyvety (tloušťka vrstvy) a ε je molární absorpční koeficient látky v roztoku.

Pro tenkou vrstvu je A vyjádřena takto:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot d}$$

kde α je absorpční koeficient látky v tenké vrstvě a d je tloušťka tenké vrstvy.

Fluorescence

Fluorescence je jev spočívající v tom, že některé látky (fluorofory) po ozáření (excitaci) světlem určité vlnové délky λ_{excit} vyzařují (emitují) světlo jiné vlnové délky $\lambda_{emit} > \lambda_{excit}$.

Hlavními charakteristikami fluorescence jsou intenzita, spektrální složení, polarizace, doba dohasínání, koherentní vlastnosti.

Intenzita udává počet fotonů procházejících v daném směru jednotkovou plochou za jednotku času. Spektrální složení charakterizuje spektrální hustota fotonového toku na jednotkový interval vlnových délek nebo frekvencí. Polarizace informuje o směru kmitání elektrického vektoru elektromagnetické vlny. Doba dohasínání je dána vnitřní dobou života excitovaného stavu, z něhož dochází k emisi; úzce souvisí s pochody vedoucími k nezávěrné deaktivaci tohoto stavu. Koherentní vlastnosti udávají vztahy mezi fázemi světelných vln.

Elektroluminiscence

Elektroluminiscence je luminiscence, při které dochází k přímé přeměně elektrické energie na světlo při průchodu proudu vhodným materiálem (luminoforem), na rozdíl od emise světla nebo od reakce různých chemikálií (chemiluminiscence). Prochází-li elektrický náboj luminoforem, excitované elektrony uvolňují svou energii ve formě fotonů - světla.

Elektroluminiscence je podobná laseru tím, že fotony jsou produkovány návratem "nabuzené" hmoty k jejímu základnímu stavu, ale na rozdíl od laseru, vyžaduje zařízení využívající jev elektroluminiscence, výrazně méně energie a zároveň není světelný tok soustředěn do souvislého paprsku a nakonec, elektrická energie se přeměňuje na světlo, nikoliv z velké části na teplo.

Nukleární magnetická rezonance (NMR)

NMR patří mezi spektroskopické metody používané v biochemickém, biologickém, chemickém a medicínském výzkumu. Za její výzkum a rozvoj už bylo uděleno šest Nobelových cen. NMR je jedním ze základních pracovních nástrojů

v organické a makromolekulární chemii. NMR je jev založený na interakci magneticky aktivních jader (mají nenulový jaderný spin, například ^1H) umístěných v silném magnetickém poli s elektromagnetickým zářením v oblasti radiových vln. Výsledná spektra je potom možné interpretovat ve smyslu struktury sledované organické molekuly nebo makromolekuly. Podle NMR můžeme jádra dělit na jádra s nulovým spinovým kvantovým číslem ($I = 0$) (nemají jaderný magnetický moment a nejsou pozorovatelná), na jádra s $I = \frac{1}{2}$ (mají jaderný magnetický moment a jsou snadno měřitelná) a na jádra s $I > \frac{1}{2}$ (mají vedle jaderného magnetického momentu i kvadrupólový moment a jsou obtížně měřitelná). Rozšíření pulzní techniky ve spojení s Fourierovou transformací akumulovaných spekter výkonnými počítači zaznamenalo v posledních desetiletích (přesněji od osmdesátých let) explozivní rozšíření aplikací NMR, nejen na všechna magnetická jádra do všech oblastí chemie, ale také do biologie a medicíny.

Chromatografické metody

Chromatografie patří k jedné z nejvíce rozšířených analytických a separačních metod. Jako analytická metoda nám přináší kvalitativní a kvantitativní informace o vzorku. V dnešní době se velmi využívá v chemických laboratořích, ale není neznámá ani ve farmaceutickém průmyslu.

Základním prvkem v této metodě je rozdělování látky mezi dvě fáze – mobilní a stacionární. Mobilní fází může být kapalina nebo plyn. Stacionární fází jsou pevné látky nebo filmy kapaliny spojené s pevnou látkou. V této reakci dochází k porušení a následně ke znovuuštění rovnováhy mezi látky, které rozpustíme ve stacionární a mobilní fází. Pro nás důležitým výsledkem je separace rozpuštěných látek. Chromatografické metody můžeme rozdělit podle různých faktorů a hledisek. Mezi základní dělení patří dělení podle mobilní fáze, které obsahuje kapalinovou (LC, Liquid chromatography) a plynovou chromatografii (GC, Gas chromatography). Kapalinovou můžeme dále dělit na sloupcovou a plošnou. V plošné se nachází tenkovrstvá chromatografie (TLC, Thin layer chromatography) a papírová chromatografie (PC, Paper chromatography).

TLC patří mezi kapalinové plošné metody. Při této chromatografii nanášíme vzorek kapilárou ve formě malé kulaté skvrnky na tenkou vrstvu. Vzorek by měl být

v malém množství a nanášíme ho na start. Nanášíme 0,1 až 5% roztoky v množství 200 nl až 20 μ l v podobě kapek o průměru 2 až 6 mm. Necháme, aby mobilní fáze začala stoupat tenkou vrstvou. Mobilní fázi unášíme dělené látky z použitého vzorku, které se zpožďují interakcí se stacionární fázi. Tímto procesem se vzájemně dělí. Analýzu ukončíme, pokud se čelo mobilní fáze dostane do blízkosti protilehlého konce tenké vrstvy. Pomocí detekce zjistíme, kam se dostaly látky ze vzorku. Pro detekci můžeme použít například vrstvy upravené fluorescenční látky (UV₂₅₄), které září při UV osvětlení nebo postříky látky vhodným činidlem. Mobilní fázi mohou být v podstatě všechna rozpouštědla tzv. eluotropické řady rozpouštědel. Mezi stacionární fáze řadíme například celulózu, silikagel, oxid hlinitý, polyamid. Mobilní fázi dáváme na dělicí médium nejčastěji ve vzestupném uspořádání. TLC používáme nejčastěji jako kvalitativní analýzu, ale dá se použít i v kvantitativním uspořádání, potom pro separaci potřebujeme vrstvu stacionární fáze silnější než u analýzy kvalitativní.

V sloupcové chromatografii tvoří stacionární fázi většinou silikagel smíchaný s vhodně zvolenou mobilní fázi, elučním rozpouštědlem. Dělený roztok obsahující hledanou látku se nanese na čelo chromatografické kolony a látky se dělí na základě interakcí mezi stacionární a mobilní fázi a interakcí jejich funkčních skupin.

Rozměrově vylučovací chromatografie (GPC)

Nízkomolekulární sloučeniny jsou chemická individua, a tudíž každá chemická sloučenina je charakterizovaná určitou molární hmotností. Makromolekulární látky (polymery) nejsou chemická individua, nemají stálou molekulovou hmotnost, protože jsou složeny z různě dlouhých makromolekul (n-merů). Kvantitativní zastoupení makromolekul i o molární hmotnosti M_i v daném polymeru udává distribuční křivka. Pro potřeby charakterizace daného polymeru zavádíme číselný a hmotnostní průměr molárních hmotností daného polymeru, který je definován následovně⁴³:

Číselný průměr molární hmotnosti (M_n) je vážený statistický průměr molárních hmotností jednotlivých makromolekul (M_i je molární hmotnost i -té makromolekuly) v polymerním vzorku, kde statistickými váhami jsou molární zlomky ($x_i = n_i / n$), kterými jsou jednotlivé makromolekuly zastoupeny v polymerním vzorku (n_i je počet makromolekul i , n je počet všech makromolekul).

Hmotnostní průměr molární hmotnosti (M_w) je vážený statistický průměr molárních hmotností jednotlivých makromolekul (M_i) v polymerním vzorku, kde statistickými váhami jsou hmotnostní zlomky ($w_i = m_i/m$), kterými jsou jednotlivé makromolekuly zastoupeny v polymerním vzorku (m_i je hmotnost makromolekul i , m je hmotnost všech makromolekul).

$$M_n = \sum_i M_i x_i$$

$$M_w = \sum_i M_i w_i$$

Šířku distribuce molárních hmotností daného polymeru je možno charakterizovat stupněm polydisperzity p , kde $p = M_w/M_n$.

Elementární analýza

Elementární analýzou prokazujeme a stanovujeme prvky v organické sloučenině. Cílem je podle zastoupení jednotlivých prvků správně identifikovat chemickou látku a složit tak její strukturní vzorec. Obecně elementární analýzu využíváme při studiu organických sloučenin, léčiv a v mnoha dalších oborech lidské činnosti.

Soxhletův extraktor

Soxhletův extraktor umožňuje kontinuální extrakci. Používá se zejména k dělení organických látek. Do střední části skleněné trubice se vkládá válcová papírová extrakční patrona s kulatým dnem, která se naplní vzorkem. Skleněná baňka se naplní vhodným rozpouštědlem, v němž se dobře rozpouští složka, kterou chceme oddělit. Baňka se zahřívá k varu rozpouštědla a jeho páry stoupají postranní trubičkou kolem střední části extraktoru do chladiče, kde kondenzují. Rozpouštědlo kape na vzorek obsažený v papírové patroně. Střední část extraktoru se postupně plní zkondenzovaným rozpouštědlem, jehož hladina stoupá i v tenké přepadové trubičce. Stoupne-li hladina rozpouštědla ve střední části extraktoru k nejvyšší části přepadové trubičky, přeteče roztok do destilační baňky, z níž se těkavé rozpouštědlo znovu destiluje. Nakonec se získá roztok jedné nebo více složek v destilační baňce, z níž po ukončené extrakci rozpouštědlo oddestilujeme. V baňce tak zůstane jen izolovaná složka, popř. složky.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité chemikálie

Chemikálie uvedené v seznamu byly použity bez další úpravy, pokud není uvedeno jinak.

4,4'-Dibrombifenyl (Aldrich), 98 %

9,9-Dihexyl-2,7-bis(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)fluoren (Aldrich)

9,9-Dioctyl-2,7-bis(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)fluoren (Aldrich)

2-Ethylhexylbromid (Aldrich)

Aceton (Lach-Ner), p. a., byl použit bez dalšího čištění nebo byl sušen K_2CO_3 a predestilován.

Akrylonitril (Lachema) byl před použitím predestilován.

Benzyltrimethylamonium-hydroxid, 35% methanolický roztok (Aldrich)

Butyllithium, 2,5molární roztok v hexanu (Aldrich)

Diethylether (Lach-Ner), p. a., byl před použitím sušen nad sodíkem (minimálně 14 dní) a poté byl predestilován (t. v. 34,6 °C) za přídavku čerstvého $LiAlH_4$.

Dioxan (Lach-Ner), p. a.

Ethanol pro UV

Ethylester kyseliny octové (Lach-Ner), p. a.

Heptan (Lach-Ner), p. a.

Hexan (Lach-Ner), p. a.

Hydrogenuhličitan sodný (Lach-Ner), p. a.

Hydroxid sodný (Lach-Ner), p. a.

Chloroform (Lach-Ner), p. a.

Isopropylalkohol (Lach-Ner), p. a.

Kyselina chlorovodíková (Lach-Ner), p. a., $\rho=1,18 \text{ g.cm}^{-3}$

Kyselina octová ledová (Lach-Ner), p. a.

Kyselina sírová (Lach-Ner), p. a., $\rho=1,83 \text{ g.cm}^{-3}$

Kyselina dusičná, 100 %, (Fluka),

Methanol (Lach-Ner), p. a.

Methyl-akrylát (Lachema) byl před použitím predestilován.

Síran hořečnatý (Lach-Ner), čistý

Tetrahydrofuran (Lach-Ner), p. a., byl před použitím sušen varem se sodíkem a LiAlH_4 po dobu 5 h a poté predestilován za normálního tlaku, t. v. $66\text{ }^\circ\text{C}$. Odplyněný THF byl získán zahřátím v probublávače k varu a potom probubláván argonem v digestoři do vychladnutí.

Tetrakis(trifenylfosfan)palladium [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$] (Fluka), $\geq 97\%$

Toluen (Lach-Ner), p. a., byl použit bez dalšího čištění nebo byl zahříván pod zpětným chladičem se sodíkem (24 h) a potom rektifikován na koloně (1,5 m) plněné Helipakem, t. v. $110\text{ }^\circ\text{C}$. Odplyněný toluen byl získán zahřátím v probublávače k varu a potom probubláván argonem v digestoři do vychladnutí.

Triethyl-fosfit, 98 %, (Aldrich)

Trifenylfosfan (Janssen Chimica), 99 %

Trifenyl-fosfat (Aldrich), 98 %

Uhličitan draselný (Lach-Ner), p. a.

Uhličitan sodný (Lach-Ner), p. a.

3.2. Organická a polymerní syntéza

4,4'-Dibrom-2-nitrobifenyl (II)

Aromatická nitrolátka **II** byla syntetizována podle literatury²⁹. K roztoku 4,4'-dibrombifenylu **I** (25,0 g, 80 mmol) v ledové kyselině octové (380 ml) byla při $100\text{ }^\circ\text{C}$ zvolna přikapána 93 % kyselina dusičná (129 ml) během asi 30 minut. Reakční směs byla zahřívána dalších 30 minut při $100\text{ }^\circ\text{C}$. Po ochlazení byla vyloučená žlutá sraženina odfiltrována, vysušena a překrystalována z ethanolu. Produkt **II** byl homogenní na TLC (eluent: toluen/heptan (1:1)).

Výtěžek: 25,89 g (91 %), t. t. $124\text{--}125\text{ }^\circ\text{C}$ (lit.²⁹ $125\text{--}127\text{ }^\circ\text{C}$).

Elementární analýza pro $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_2\text{NO}_2$ ($M = 357,01$):

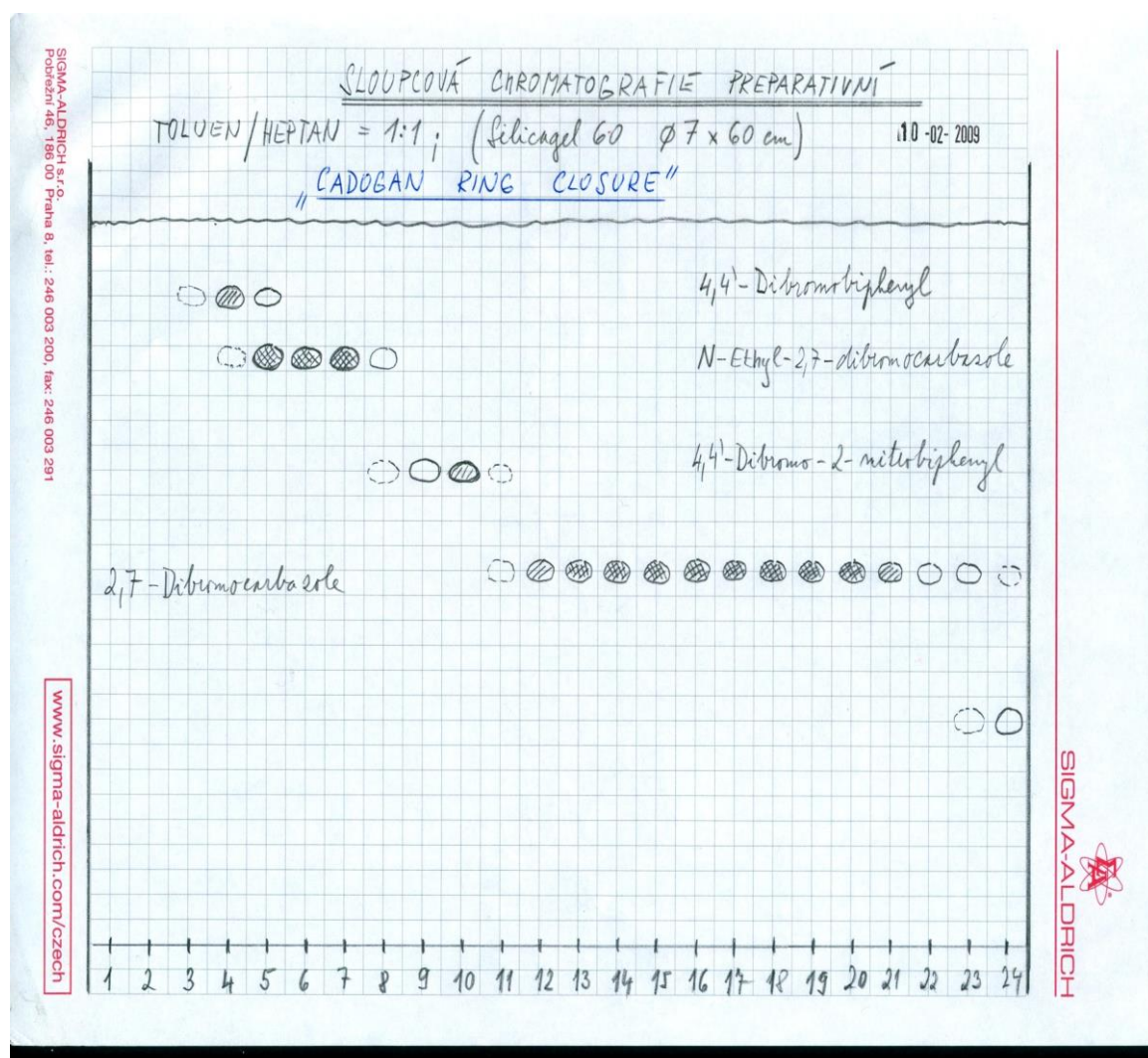
Vypočteno: 40,37 % C, 1,98 % H, 3,92 % N, 44,76 % Br

Nalezeno: 40,56 % C, 1,88 % H, 3,93 % N, 44,67 % Br

^1H NMR (THF- d_8 , δ ppm): 8,01 (d, $J=2,1$ Hz, 1H, arom.), 7,35 (dd, $J=2,1$ a 7,5 Hz, 1H, arom.), 7,55 (m, 2H, arom.), 7,26 (d, $J=7,5$ Hz, 1H, arom.), 7,13 (m, 2H, arom.).

2,7-Dibromkarbazol (III)

Nitrolátka **II** (25,0 g, 70 mmol) byla zahřívána pod argonem a za míchání v přebytku triethyl-fosfitu (130 ml) po dobu 22 h při 185 °C. Přebytek triethyl-fosfitu [(EtO)₃P] a reakcí vzniklý triethyl-fosfat [(EtO)₃P=O] byly vakuově oddestilovány (120-165 °C/25 mBar). Destilační zbytek byl rozdělen sloupcovou chromatografií ve směsném rozpouštědle toluen/heptan (1:1 obj.) (Obr. 1). Odpovídající frakce byly spojeny a bylo získáno 14,6 g (56 %) žádaného 2,7-dibromkarbazolu (**III**). T. t. 230-232 °C (lit.²⁵ 198 – 203 °C, lit.^{29,44} 233 – 234 °C)



Obr 1: Sloupcová chromatografie reakční směsi na koloně (Ø 7 × 60 cm, Silikagel 60, Merck), frakce 1-24. 2,7-Dibromkarbazol (**III**) byl získán z frakcí 12-22.

Elementární analýza pro C₁₂H₇Br₂N (M = 325,01):

Vypočteno: 44,35 % C, 2,17 % H, 4,31 % N, 49,17 % Br

Nalezeno: 44,37 % C, 2,14 % H, 4,33 % N, 48,95 % Br

¹H NMR (THF-*d*₈, δ ppm): 10,60 (s, 1H, NH), 8,05 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, arom.), 7,72 (s, 2H, arom.), 7,35 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, arom.).

FT IR (ATR): 3394 (NH stretch), 3072 (CH stretch), 1979, 1891, 1700 (overtone bands), 1593, 1474, 1457, 1420 (ring stretch), 1132 (C-N stretch), 1239, 1049, 996, 942 (C-H in-plane), 886, 856, 802 (C-H out-of-plane), 727 (N-H wag), 525 (C-Br stretch), 460 (C-N-C bend), cm⁻¹.

Methyl-3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propanoát (IX)

2,7-Dibromkarbazol (**III**) (0,93 g, 2,86 mmol) a methyl-akrylát (30 ml, 330 mmol) byly ochlazeny na 0-5 °C a byl přidán benzyltrimethylamonium-hydroxid (0,2 ml 35% methanolického roztoku). Teplota mírně vzrostla (o 2 °C) a bílá krystalická sloučenina postupně se vysrážela z roztoku. Po 1 h reakční doby nebyla již výchozí látka **III** detegována v reakční směsi (ověřeno pomocí TLC v toluenu). Přebytek methyl-akrylátu byl vakuově odpařen a odparek byl krystalován z methanolu.

Výtěžek: 1,07 g (91 %), t. t. 137-138 °C.

Elementární analýza pro C₁₆H₁₃Br₂NO₂ (M = 411,09):

Vypočteno: 46,75 % C, 3,19 % H, 3,41 % N, 38,87 % Br

Nalezeno: 46,78 % C, 3,22 % H, 3,38 % N, 38,59 % Br

¹H NMR (THF-*d*₈, δ ppm): 7,96 (d, 2H, arom.), 7,77 (s, 2H, arom.), 7,32 (d, 2H, arom.), 4,62 (t, 2H, N-CH₂), 3,57 (s, 3H, CH₃), 2,82 (t, 2H, CH₂-CO).

FT IR (ATR): 3073 (arom.CH), 2953, 2842 (alif.CH), 1729 (C=O), 1583, 1480 (ring stretch), 1459 (CH₂, sciss.), 1419 (CH₃, def.), 1246, 1259 [C-(C=O)-O], 1162 (C-N-C antisym. stretch), 1058 (O-CH₃), 799 (arom.CH, out-of-plane), 601 (O-C-O, bend), 589 (C-Br, stretch), 459 (C-N-C, bend.), cm⁻¹.

Poly[(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(karbazol-2,7-diyl)] (P1)

9,9-Dihexyl-2,7-bis(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)fluoren (2,01 g, 4 mmol) a 2,7-dibromkarbazol (**III**) (1,30 g, 4 mmol) byly naváženy do speciálního reaktoru, který byl

vybaven účinným magnetickým míchadlem, přívodem argonu/vakua, zpětným chladičem a pryžovým septem. Byl přidán argonem odplyněný THF (70 ml) a argonem odplyněný 15% roztok NaHCO₃ (80 ml), reaktor byl uzavřen septem a zaplaven argonem opakovaním (7×) cyklů vakuum-argon. Katalyzátor tetrakis(trifenylfosfan)palladium [Pd(PPh₃)₄] (0,092 g, 1 mol % na monomery) byl rozpuštěn pod argonem v odplyněném THF (10 ml) a přidán dávkovací stříkačkou přes septum do reaktoru. Směs byla zahřívána na olejové lázni za míchání při 80 °C po dobu 72 h. Po ochlazení byla reakční směs srážena do směsi methanol/voda (800 ml/50 ml). Po míchání (1 h) byl materiál nechán sedimentovat a žlutý kopolymer byl odfiltrován, promyt vodou a methanolem a vysušen do konstantní hmotnosti. Z výtěžku (2,12 g) bylo patrné, že surový polymer obsahuje anorganické nečistoty. Čištění a test rozpustnosti byl proveden v Soxhletově přístroji. Surový kopolymer (0,50 g) byl extrahován acetonem a acetonový extrakt byl odpařen (0,022 g → nízká rozpustnost) a metodou GPC byla stanovena střední molární hmotnost $M_w = 1850$, $M_n = 1500$. Dále byl vzorek extrahován tetrahydrofuranem a po odpaření frakce (0,20 g → lepší rozpustnost) byla stanovena střední molární hmotnost $M_w = 4870$, $M_n = 4730$. Testovali jsme rozpustnost také v DMF, chloroformu a chlorbenzenu, ale byla nízká. Proto jsme přistoupili k modifikaci **P1** na **P2**.

Poly{[9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9(2-kyanethyl)karbazol-2,7-diyl]} (P2)

Polymer **P1** (0,20 g) byl zahřívána pod zpětným chladičem (85 °C) v akrylonitrilu (30 ml) za přídavku benzyltrimethylamonium-hydroxidu a dioxanu (10 ml) po dobu 24 h. Akrylonitril byl odpařen a byl získán žluto-oranžový materiál **P2** (0,195 g). Rozpustnost se zlepšila jenom málo, takže tento polymer nemohl být z důvodu rozpustnosti využit pro OLED. Proto byly další práce na **P1** a **P2** zastaveny a bylo přikročeno k modifikaci monomerů, což vedlo na vývoj kopolymeru **P3** (viz Diskuse a výsledky).

Poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9-(2-methoxykarbonyl)ethylkarbazol-2,7-diyl]} (P3)

9,9-Dioctyl-2,7-bis(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)fluoren (0,6317 g, 1,537 mmol) a methyl-3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propanoát (**IX**) (0,8581 g, 1,537 mmol) byly naváženy do speciálního reaktoru, který byl vybaven účinným magnetickým míchadlem, přívodem argonu/vakua, zpětným chladičem a pryžovým septem. Byl přidán argonem odplyněný toluen (30 ml) a argonem odplyněný 15% roztok NaHCO₃ (35 ml), reaktor byl uzavřen septem a zaplaven argonem opakovaním (7×) cyklů vakuum-argon. Katalyzátor tetrakis(trifenylfosfan)palladium [Pd(PPh₃)₄] (0,035 g, 1 mol % na monomery) byl rozpuštěn pod argonem v odplyněném toluenu (5 ml) a přidán dávkovací stříkačkou přes septum do reaktoru. Směs byla zahřívána na olejové lázni za míchání na 90 °C po dobu 72 h. Poté byl růst polymeru zastaven končením monomerem (end-capping). Přes septum byl nejprve přidán monomer 9,9-dioctyl-2,7-bis(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)fluoren (0,152 g v 5 ml toluenu) a reakční směs byla zahřívána 6 h při 90 °C. Potom byl přidán 2-ethylhexylbromid (0,6 ml) a reakční směs byla zahřívána dalších 6 h při 90 °C. Vzniklá směs khaki zelené barvy byla po ochlazení srážena do směsi methanol/voda (700 ml/100 ml). Po míchání (2 h) se zelená sraženina surového **P3** nechala sedimentovat a kopolymer byl odfiltrován, promyt vodou a methanolem a vysušen do konstantní hmotnosti. Přítomnost anorganických látek (NaHCO₃ + NaBr) byla indikována výtěžkem (2,22 g > 100 %) a proto byl surový **P3** rozpuštěn v THF (150 ml) a pomalu zfiltrován přes papírový filtr v exsikátoru (přes noc). Byl získán žlutý modro-fialově fluoreskující filtrát, který byl vakuově odpařen na 30 ml a následně přesrážen do methanolu (700 ml). Získaný žlutý fluoreskující kopolymer byl odfiltrován a vysušen do konstantní hmotnosti. Výtěžek: 0,79 g (82 %) kopolymeru **P3**. Struktura kopolymeru byla potvrzena ¹H a NMR spektroskopií, FT IR (viz Diskuse a výsledky) a pomocí GPC v THF byla stanovena jeho průměrná molární hmotnost ($M_w = 18500$, $M_n = 8400$, $p = 2,20$).

Poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9-(2-karboxyethyl)karbazol-2,7-diyl]} (P4)

Kopolymer **P3** (0,30 g) byl rozpuštěn v THF (30 ml) a byl přidán NaOH (2 g) ve směsi methanol/voda (15 ml + 5 ml). Reakční směs byla zahřívána 5 h při 85 °C, nechána vychladnout a potom nalita do vody (500 ml). Roztok byl okyselen pomocí koncentrované HCl (1:1) na pH = 2. Vysrážel se žlutý kopolymer **P4** (výtěžek: 0,23 g, 79 %), který byl charakterizován ¹H NMR a FT IR spektroskopii, které potvrdily hydrolyzu (viz Diskuse a výsledky).

3.3. Přístroje použité při charakterizaci látek

Infračervená spektroskopie (IČ)

IČ analýzy byly provedeny v Oddělení analytické chemie ÚMCH AV ČR na FT-IR spektrometru PARAGON 1000 PC (Perkin-Elmer). K měření byla použita reflexní technika ATR (Specac MKII Golden Gate Single Reflection ATR systém s diamantovým krystalem, úhel dopadu paprsku 45 °).

UV-Vis absorpční spektroskopie

Absorpční spektra roztoků polymerů a jejich tenkých vrstev nanesených na křemenných sklíčkách byla měřena pomocí dvoupraskového Lambda 35 spektrofotometru (Perkin-Elmer).

Stacionární fluorescence a elektroluminiscence

Pro studium fluorescenčních a elektroluminiscenčních vlastností polymerů **P3** a **P4** byla použita metoda stacionární (steady-state) fluorescence a elektroluminiscence. Fluorescenční a elektroluminiscenční spektra tenkých vrstev připravených materiálů a OLED byla měřena na fluorescenčním spektrofotometru LS 55 (Perkin-Elmer) nebo na speciálním spektrofotometru, který byl sestaven RNDr. Věrou Cimrovou, CSc.,

v Oddělení polymerní fotoniky ÚMCH AV ČR. Připravené tenké vrstvy kopolymeru **P3** a OLED na bázi polymeru **P3** sendvičového typu (ITO/PEDOT:PSS/**P3**/Ca/Al) a jejich elektroluminiscenční (EL) a fotoluminiscenční (PL) charakteristiky byly získány rovněž laskavostí RNDr. Věry Cimrové, CSc z ÚMCH AV ČR.

Nukleární magnetická rezonance (NMR)

Měření NMR spekter bylo prováděno v oddělení strukturní analýzy ÚMCH AV ČR, v Laboratoři molekulární spektroskopie. Měření byla provedena za laboratorní teploty (25 °C) v deuterovaném tetrahydrofuranu (THF-d₄) na přístroji Bruker DPX300 a na Bruker III (Bruker) při operační frekvenci 300,1 MHz nebo 600,1 MHz. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm (stupnice δ). Hexametyldisiloxan byl použit jako vnitřní standard.

Chromatografické metody

Pro sloupcovou chromatografii byl použit silikagel 60 (Merck), pro analytickou TLC silikagel 60 s fluorescenčním indikátorem F₂₅₄ (Merck). Detekce byla prováděna pomocí UV-lampy s vlnovou délkou 254 nm a 366 nm.

Rozměrově vylučovací chromatografie (GPC)

Distribuce a průměry molárních hmotností byly stanoveny technikou GPC. Byla použita standardní GPC aparatura (Laboratorní přístroje, Česká Republika). Elučním činidlem byl THF nebo CHCl₃. Molární hmotnosti polymerů byly stanoveny za použití polystyrenových standardů.

Elementární analýza

Chemické látky byly analyzovány pomocí automatického prvkového analyzátoru Perkin-Elmer CHN/S Elemental analyser 2400 II a Perkin-Elmer Atomic absorption spectrometer AAS 3110. Stanovení halogenů bylo provedeno potenciometrickou titrací

po spálení vzorku v kyslíku. Analýzy byly provedeny v Oddělení analytické chemie ÚMCH AV ČR. Vzorky pro elementární analýzu byly předem sušeny za sníženého tlaku do konstantní hmotnosti.

Příprava tenkých vrstev

Tenké vrstvy polymerů, případně jejich směsí, byly připraveny metodou rotačního nanášení (spin-coating) nebo metodou máčení (dip-coating). Koncentrace nanášených roztoků se pohybovala od 1 % do 2 % ve vhodném rozpouštědle. Všechny roztoky byly před nanášením ponechány ve tmě alespoň po dobu 12 h, aby bylo zajištěno úplné rozpuštění polymerů. Bezprostředně před použitím byly přefiltrovány přes 0,45 μm PTFE filtr. Výsledná tloušťka tenké vrstvy je ovlivněna mnoha faktory, jako jsou viskozita nanášeného roztoku, rychlost otáček (u rotačního nanášení) či rychlost vytahování (u máčení) v průběhu nanášení i adheze polymeru k danému povrchu, což souvisí s pečlivým vyčištěním povrchu použitého substrátu. Tenké vrstvy vzorků pro sledování UV-Vis a fotoluminiscence byly připraveny rotačním nanášením na křemenné sklíčko o rozměrech 25,5 \times 12 mm při rychlosti 1500 - 3000 rpm, zrychlení 10 000 rpm.s⁻¹ a délce nanášení 60 s. Jejich tloušťka se pohybovala v rozmezí 70 - 100 nm. Stejným způsobem byly připraveny tenké vrstvy polymerů pro studium elektrochromního chování s tím rozdílem, že byly nanášeny na ITO sklíčko. Tenké vrstvy pro měření absorpce, fotoluminiscence a elektroluminiscence (OLED) byly připraveny RNDr. Věrou Cimrovou, CSc., z polymeru **P3**.

4. DISKUSE A VÝSLEDKY

4.1. Strategie organické a polymerní syntézy

Cílem této bakalářské práce je syntéza π -konjugovaného kopolymeru, který by obsahoval karbazolovou strukturní jednotku. Zamýšlíme takový polymer využít jako potenciální perspektivní materiál pro přípravu organických světlo emitujících diod (OLED = Organic Light-Emitting Device). Vzhledem k chemickému složení výsledného materiálu a vzhledem ke zkušenostem se syntézou takových materiálů v našem oddělení byla zvolena Suzukiho reakce jako nejvhodnější polymerační metoda pro syntézu.

4.2. Syntéza 2,7-dibromkarbazolu (II)

Příprava 2,7-disubstituovaných karbazolů je složitější než analogických 3,6-disubstituovaných derivátů. Meta poloha k dusíku karbazolu nemůže být funkcionalizována elektrofilní aromatickou substitucí přímo. Takovou substitucí vznikají 3,6-disubstituované deriváty.

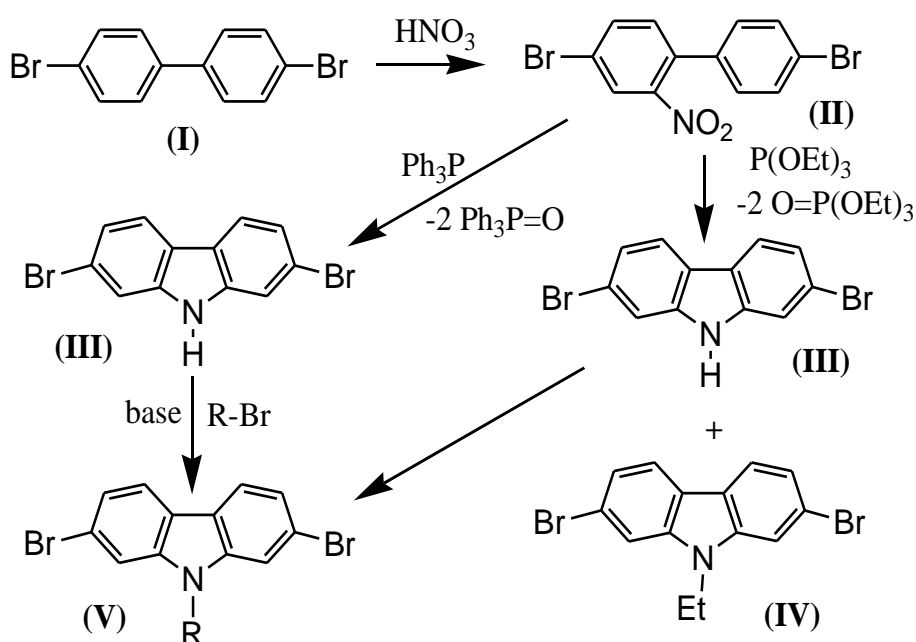


Schéma 5: Syntéza 2,7-dibromkarbazolu z 4,4'-dibrombifenyly a jeho alkylace

Proto jsem jako vychozí látku použila 4,4'-dibrombifenylu (**I**). Nejprve jsem nitrací připravila 4,4'-dibrom-2-nitrobifenyl (**II**), který se podrobil cyklizaci za vzniku 2,7-dibromkarbazolu (**III**) buď pomocí triethyl-fosfitu podle Cadogana²⁶ nebo trifenyfosfanu podle Freemana²⁸ (**Schéma 5**). Oba postupy jsem vyzkoušela a zjistila, že mají své výhody a nevýhody. V obou případech je nutná izolace produktu, 2,7-dibromkarbazolu (**III**), sloupcovou chromatografií.

Při použití triethyl-fosfitové metody²⁶ vzniká jako vedlejší produkt 9-ethyl-2,7-dibromkarbazolu (**IV**). Tento materiál byl prokázán, izolován a bude využit v dalším výzkumu. Dále jsme zkoumali možnost alkylace na dusíku odpovídajícími alkylbromidy v přítomnosti báze (NaH, NaOH nebo K₂CO₃) na 9-alkyl-2,7-dibromkarbazol (**V**), kde R = 2-ethylhexyl, butyl, oktyl, ethyl (**Schéma 5**).

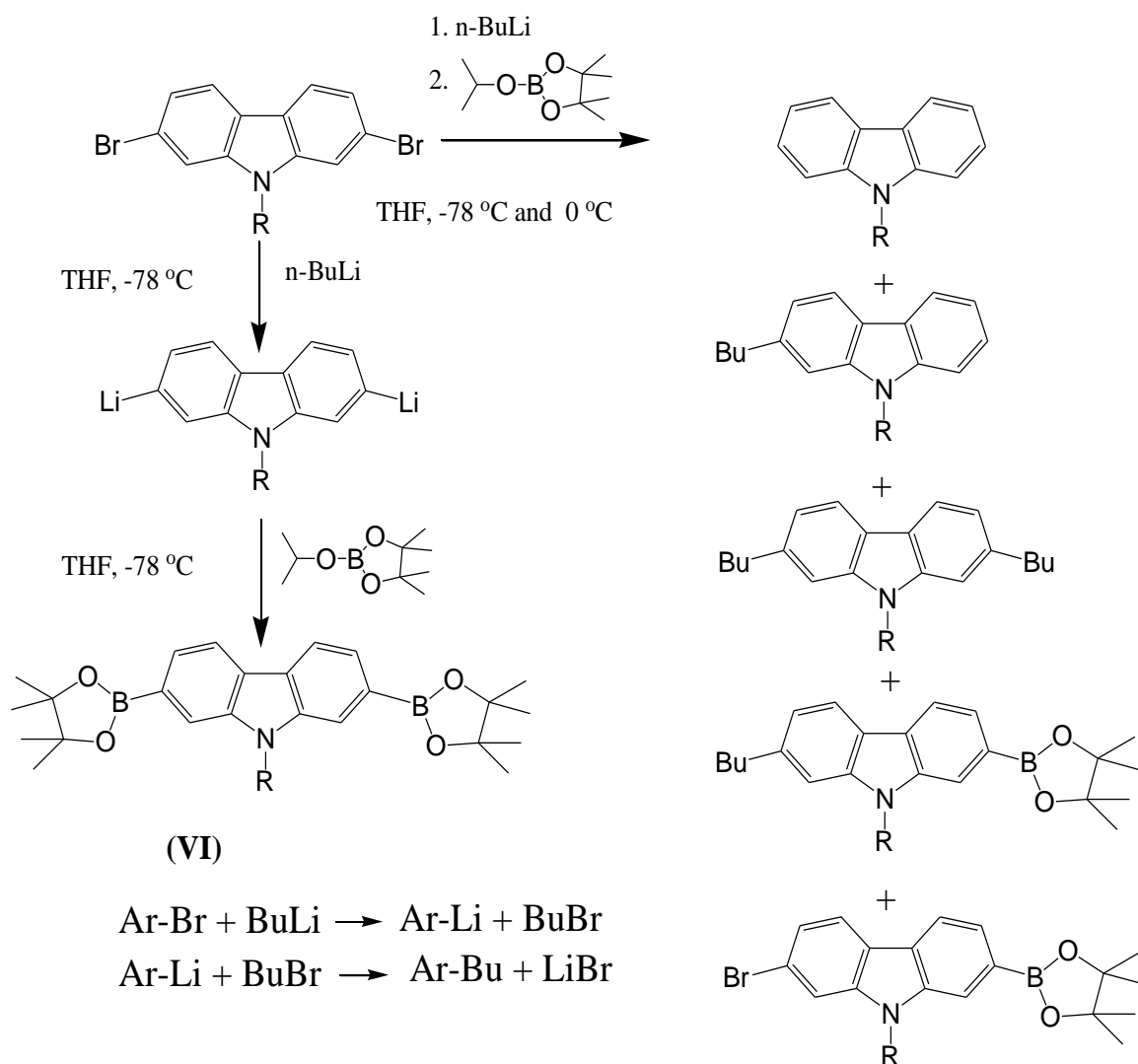


Schéma 6: Syntetický postup přípravy *N*-alkyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)karbazolů (**VI**)

Bylo zjištěno, že alkylace probíhají s vysokým výtěžkem (80-90 %) v přítomnosti silné báze (NaOH, NaH), zatímco v přítomnosti slabší báze (K₂CO₃) se výtěžek snižuje (30-40 %). Vzhledem ke snadnějšímu zpracování jsme preferovali v naší laboratoři pro alkylace dvoufázový systém toluen/50% vodný roztok NaOH v přítomnosti fázového přenašeče (např. tetrabutylamonium-hydroxid nebo tetrabutylamonium-bromid).

Deriváty karbazolu **V** vedou totiž na přípravu *N*-alkyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)karbazolů (**VI**). Nutnost přípravy těchto látek vyvolala potřeba syntézy nových π -konjugovaných polymerů s karbazolem v základním řetězci a komerční nedostupnost těchto materiálů. Jak je patrné ze **Schématu 6**, syntéza závisí na teplotě a bočních reakcích Wurtzova typu.

4.3. Poly[(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(karbazol-2,7-diyl)] (P1)

Podle výše navržené strategie byl syntetizován alternující kopolymer poly[(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(karbazol-2,7-diyl)] polykondenzací 2,7-dibromkarbazolu (**III**) a 9,9-dihexyl-2,7-bis(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)fluorenu v přítomnosti palladiového katalyzátoru podle **Schématu 7**. Reakce probíhala bez problémů a byl izolován žlutý kopolymer v dobrém výtěžku.

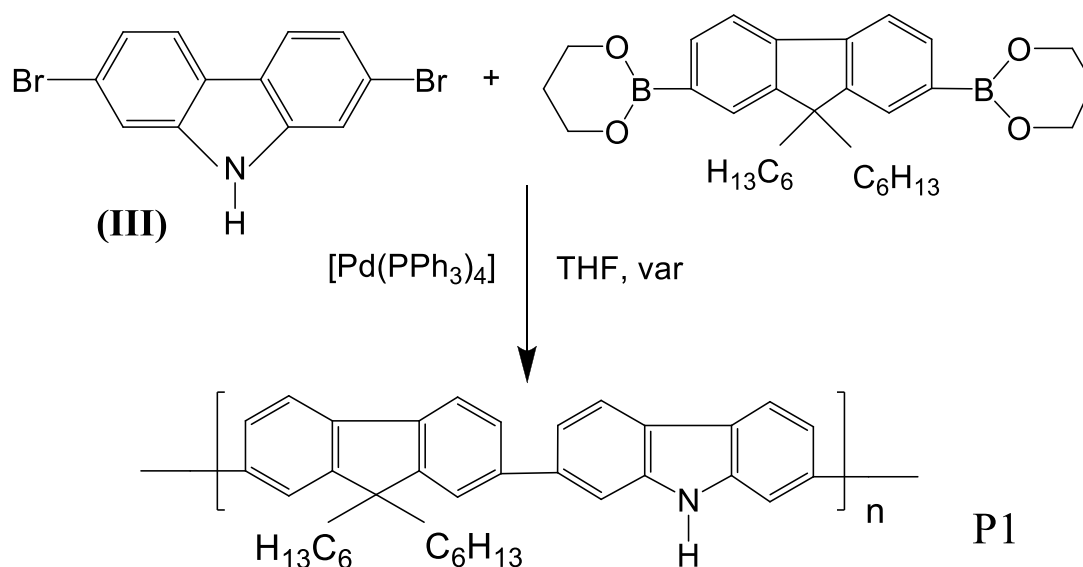


Schéma 7: Syntéza poly[(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(karbazol-2,7-diyl)]

Testovali jsme jeho rozpustnost v acetonu, THF, DMF, chloroformu a chlorbenzenu v Soxhletově ekstraktoru. Vždy bylo extrahováno malé množství materiálu ze surového polymeru, zjevně nízkomolekulární frakce, takže získaný polymer měl jen omezenou rozpustnost. Pomocí GPC bylo stanoveno pro extrakt v acetonu $M_w = 1850$ a $M_n = 1500$, a pro tetrahydrofuranový extrakt bylo stanoveno $M_w = 4870$ a $M_n = 4730$. Pro použití polymeru v OLED je jeho dobrá rozpustnost velmi důležitá z důvodu následného odlévání vrstev (spin coating). Zkoušeli jsme zlepšit rozpustnost přípravou kopolymeru **P2** polymeranalogickou reakcí s akrylonitrilem podle **Schématu 8**, ale bylo dosaženo jenom malého zlepšení. Polymeranalogická reakce proběhla zřejmě s nízkým výtěžkem kopolymeru **P2**.

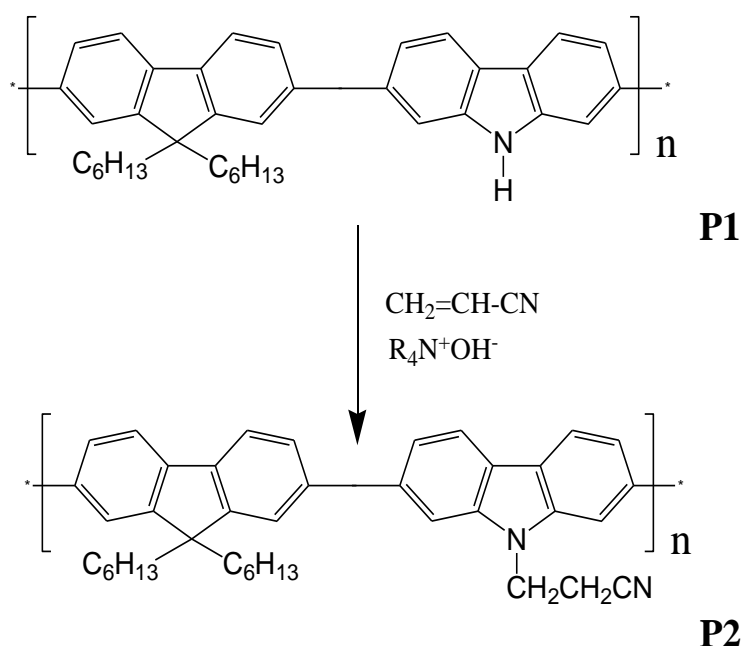


Schéma 8: Příprava kopolymeru poly{[(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-[9-(2-kyanoethyl)karbazol-2,7-diylu]} (nízký výtěžek **P2**)

Proto bylo nutné upravit chemickou strukturu obou komonomerů za účelem zvýšení rozpustnosti. Místo dihexylového fluorenového komonomeru jsme se rozhodli aplikovat také komerčně dostupný dioktylový derivát, 9,9-dioktyl-2,7-bis(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)fluoren. Obecně je známo, že velikost bočního řetězce zvyšuje rozpustnost rigidního konjugovaného polymeru, neboť omezuje tvorbu asociátů základních řetězců. Poněkud větší modifikace byla navržena u 2,7-dibromkarbazolu, kdy jako substituent v poloze 9 byla zvolena 2-(methoxykarbonyl)ethylová skupina.

Je známo, že zavedení polárních esterových skupin do bočních řetězců konjugovaného kopolymeru zvýší rozpustnost hlavně pro polární rozpouštědla.

4.4. Syntéza methyl-3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propanoátu (IX)

Methyl-3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propanoát (IX) jsme nejprve připravili využitím tří známých reakcí (Schéma 9). Nejprve byl reakcí 2,7-dibromkarbazolu (III) s akrylonitrilem v přítomnosti malého množství benzyltrimethylammonium-hydroxidu připraven jako hlavní produkt 3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propanonitril (VII) (výtěžek: 80 %, t. t. = 233-234 °C). Nitril VII byl hydrolyzován zředěným vodně-ethanolickým roztokem hydroxidu sodného za vzniku 3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propanové kyseliny (VIII) (výtěžek = 76 %, t. t. = 225-227 °C). Kyselina VIII byla dále esterifikována methanolem v kyselém prostředí na žádaný methyl-3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propanoát (IX).

Ukázalo se, že syntézu látky IX je však možno realizovat v jednom reakčním kroku jako nukleofilní adici na dvojnou vazbu, která je v konjugaci s další dvojnou vazbou, podobně jako je tomu u kyanethylace nebo Michaelovy reakce. Jako báze byl nejprve použit NaH a reakce byla prováděna v THF. Preparativní sloupcová chromatografie byla nezbytná na separaci reakčních produktů. Daleko lepších výsledků bylo dosaženo při použití kvartérní amoniové soli. Reakce byly prováděny v přebytku methyl-akrylátu a v přítomnosti malého množství benzyltrimethylammonium-hydroxidu (Schéma 9). V tomto případě nebylo ani nutné provádět sloupcovou chromatografii.

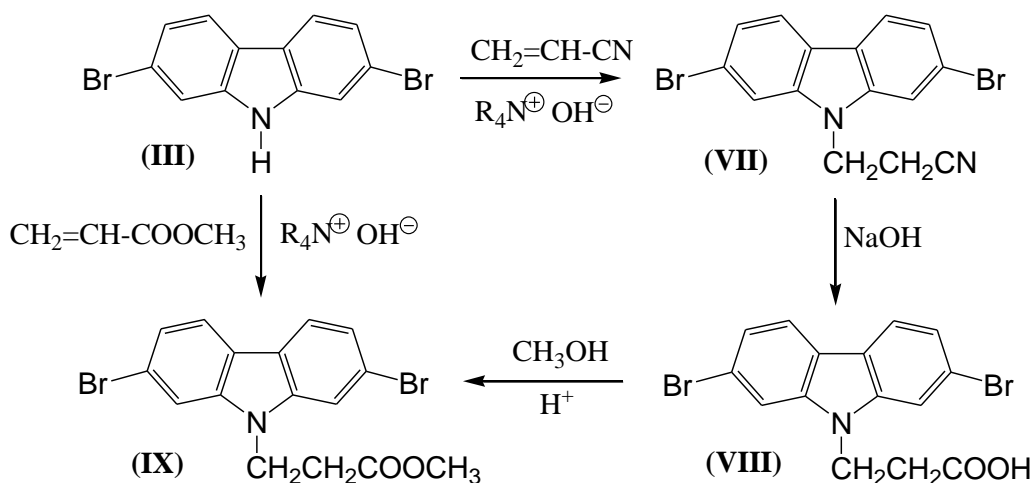
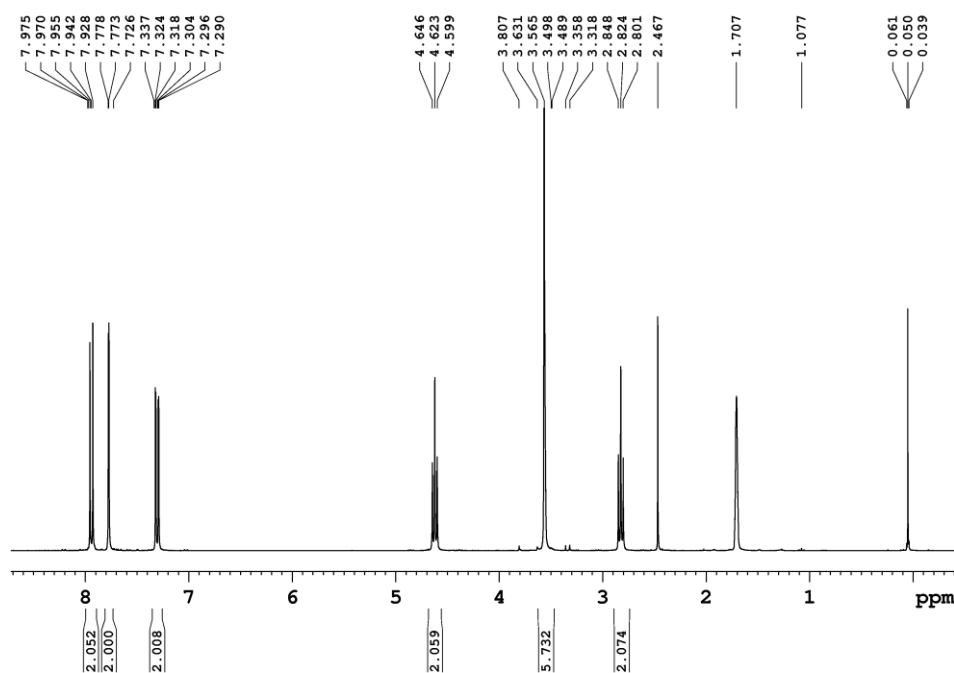


Schéma 9: Syntéza methyl-3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propanoátu (IX)

Na Obr. 2 je uvedeno ^1H NMR spektrum takto připraveného methyl-3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propanoátu (**IX**) a jeho interpretace. Větší hodnota integrálu methylových protonů při 3,57 ppm je způsobena protony z THF- d_8 (3,58 a 1,71 ppm), pík 2,47 ppm náleží H-O-D v THF- d_8 .



^1H NMR (THF- d_8 , δ ppm): 7,96 (d, 2H, arom.), 7,77 (s, 2H, arom.), 7,32 (d, 2H, arom.), 4,62 (t, 2H, N-CH₂), 3,57 (s, 3H, CH₃), 2,82 (t, 2H, CH₂-CO)

Obr. 2: ^1H NMR spektrum methyl-3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propanoátu (**IX**) a jeho interpretace

4.5. Poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9-(2-methoxykarbonyl-ethyl)karbazol-2,7-diyl]} (**P3**)

Kopolymer **P3** byl připraven⁴⁵ Suzukiho polykondenzací 9,9-dioctyl-2,7-bis-(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)fluorenu s methyl-3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propanoátem (**IX**) (Schéma 10). Jeho struktura byla potvrzena ^1H NMR (Obr. 3) a NMR spektroskopií, FT IR (Obr. 4) a pomocí GPC v THF byla stanovena jeho molární hmotnost ($M_w = 18500$, $M_n = 8400$, $p = 2,20$).

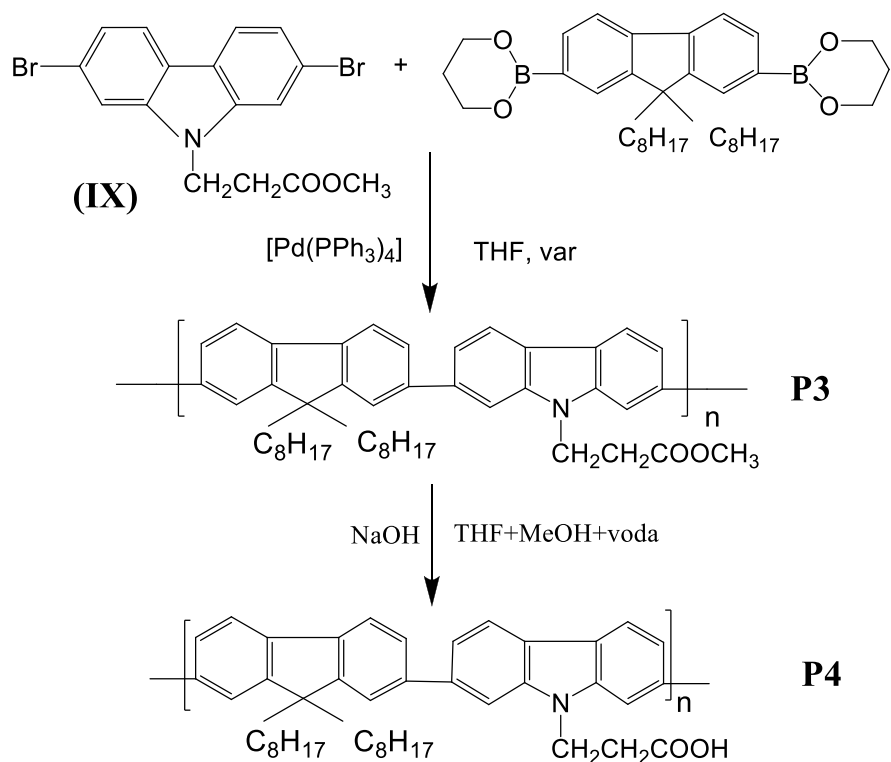
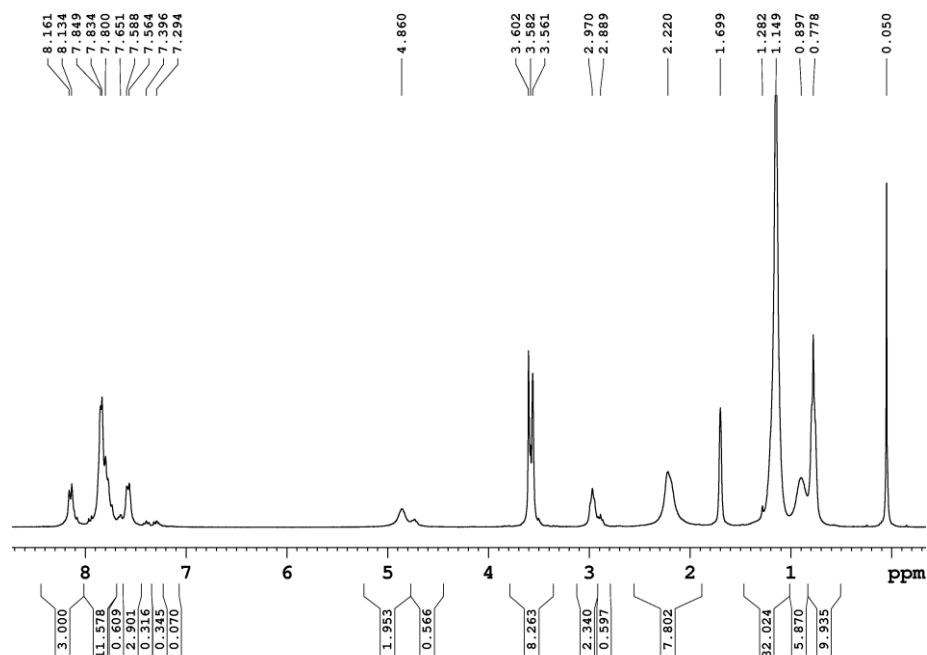


Schéma 10: Syntéza poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9-(2-methoxykarbonyl-ethyl)karbazol-2,7-diyl]} (**P3**) a polykyseliny **P4**

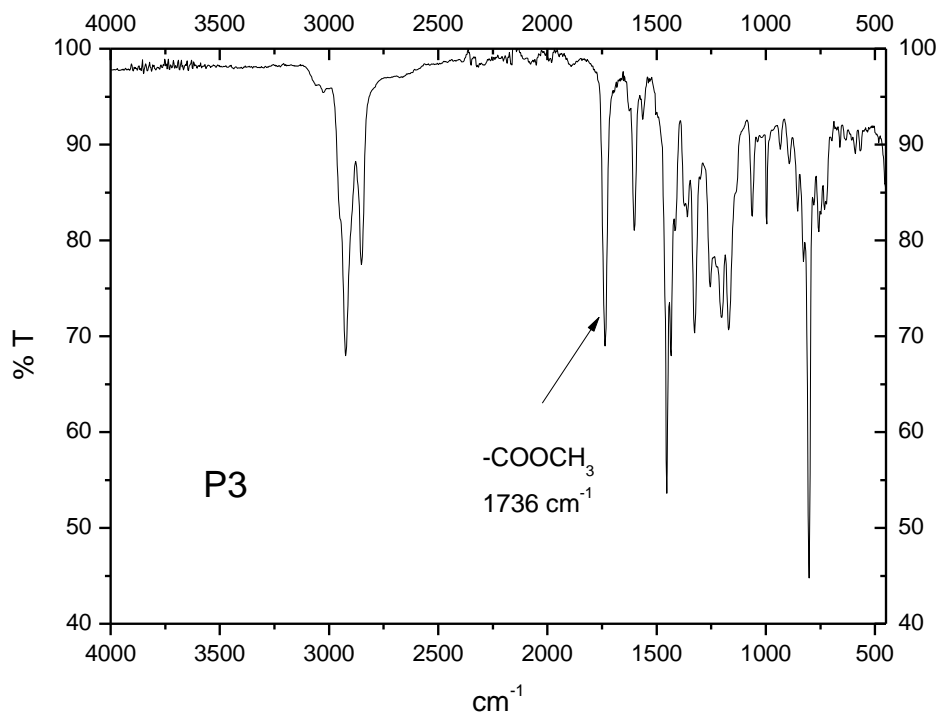
4.6. Poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9-(2-karboxylethyl)-karbazol-2,7-diyl]} (**P4**)

Hydrolýzou hydroxidem sodným byla z polymeru **P3** připravena odpovídající polykyselina poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9-(2-karboxylethyl)karbazol-2,7-diyl]} (**P4**). Úplná hydrolýza esterových skupin v **P3** byla potvrzena ^1H NMR spektrem **P4** (Obr. 5). Pík $-\text{OCH}_3$ protonů při 3,60 ppm (Obr. 3) úplně zmizel a na Obr. 5 zbývá pouze pík 3,56 ppm, který patří protonům z rozpouštědla ($\text{THF-}d_8$). Hydrolýza polymeru **P3** na **P4** byla potvrzena také FT IR spektroskopií (ztráta $-\text{COOCH}_3$ pásu při 1736 cm^{-1} a vznik nového $-\text{COOH}$ pásu při 1713 cm^{-1} , srov. Obr. 4 a Obr. 6).

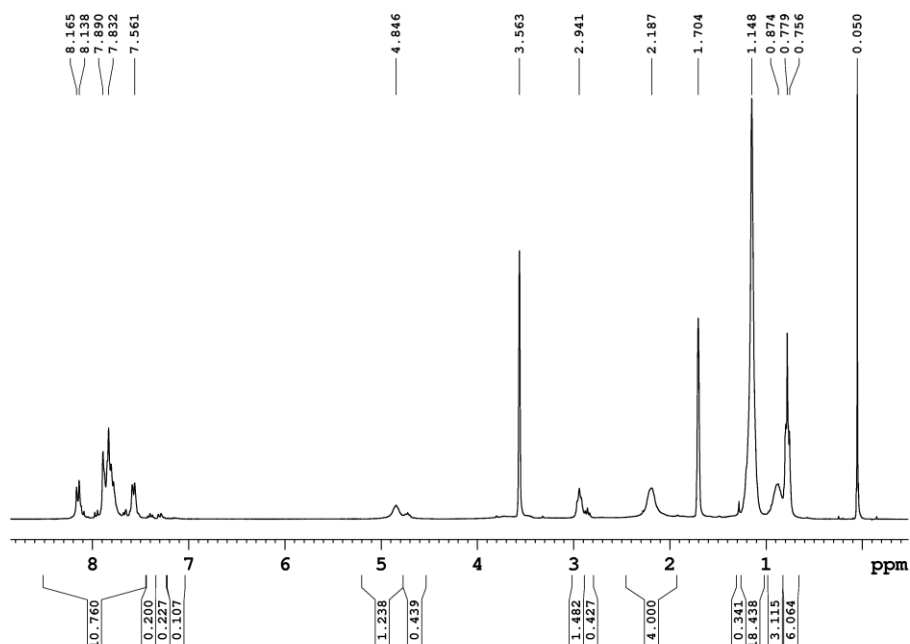


^1H NMR (THF- d_8 , δ ppm): 8,16-7,56 (m, 12H, arom.), 4,86 (m, 2H, N-CH₂), 3,60 (s, 3H, O-CH₃), 2,97 (m, 2H, N-C-CH₂), 2,22 (s, 4H, Ar-CH₂), 1,15-0,90 (m, 24H, alif. CH₂), 0,78 (t, 6H, C-CH₃)

Obr. 3: ^1H NMR spektrum kopolymeru **P3** a jeho interpretace

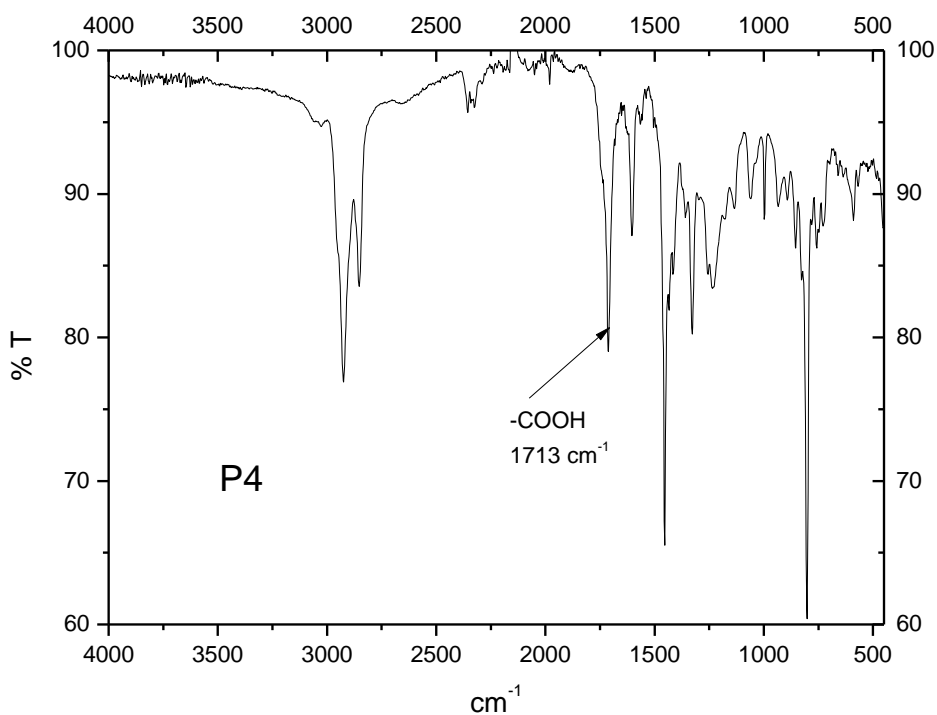


Obr. 4: FT IR spektrum kopolymeru **P3** s vyznačeným vibračním pásem methylesterové skupiny



^1H NMR (THF- d_8 , δ ppm): 8,17-7,56 (m, 12H, arom.), 4,85 (m, 2H, N-CH₂), 2,94 (m, 2H, N-C-CH₂), 2,19 (s, 4H, Ar-CH₂), 1,15-0,87 (m, 24H, alif. CH₂), 0,78 (t, 6H, C-CH₃)

Obr. 5: ^1H NMR spektrum kopolymeru **P4** a jeho interpretace

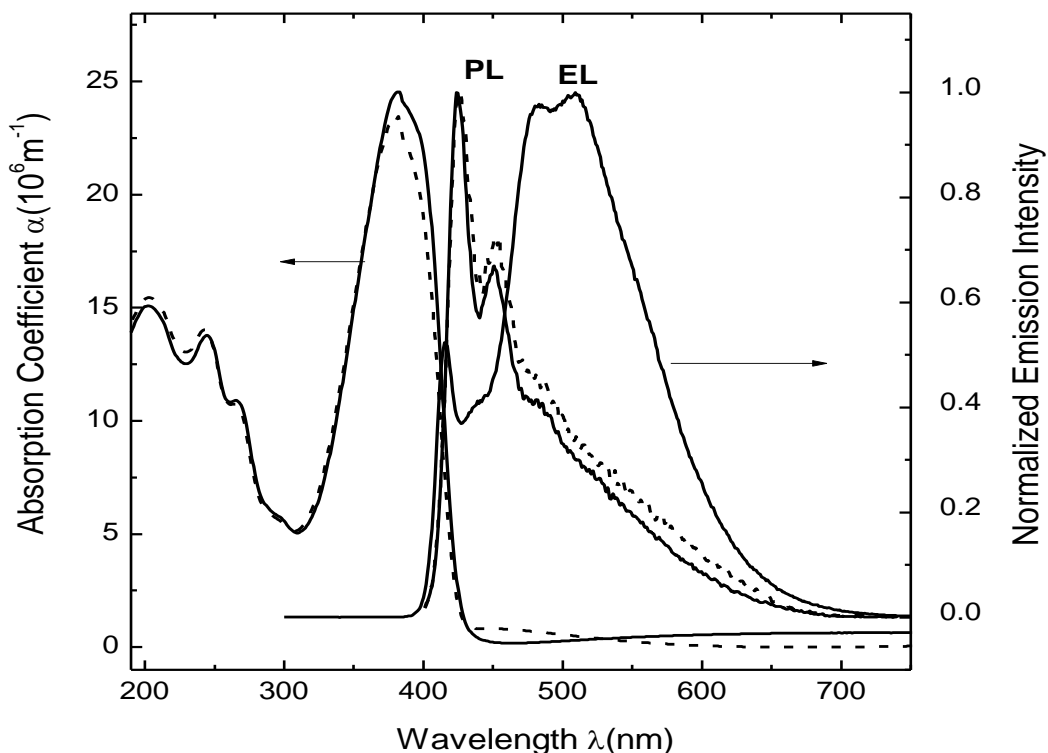


Obr. 6: FT IR spektrum kopolymeru **P4** s vyznačeným vibračným pásmom karboxylovej skupiny

4.7. Absorpční a luminiscenční spektra (PL) tenkých filmů kopolymerů P3 a P4

Absorpční a luminiscenční spektra (PL) tenkých filmů kopolymerů **P3** a **P4** jsou na Obr. 7. Absorpční maxima odpovídající konjugaci základního řetězce nabývají hodnoty 383 nm pro **P3** a 379 nm pro **P4**. Luminiscenční spektra mají podobný tvar pro oba polymery s hlavním emisním maximem okolo 425 nm a dlouhovlnnou emisí ještě u 650 nm, což naznačuje možnou tvorbu excimerů nebo polymerních agregátů. Relativní PL účinnost byla změřena u **P3** asi třikrát vyšší než u **P4**.

Na našem pracovišti byla sestrojena organická elektroluminiscenční dioda⁴⁶ (OLED) na bázi polymeru **P3** sendvičového typu (ITO/PEDOT:PSS/P3/Ca/Al) a její elektroluminiscenční (EL) spektrum je pro informaci uvedeno rovněž na Obr. 6. Je patrné, že dlouhovlnná emise 480-510 nm je dominantní pro elektroluminiscenční spektrum a elektroluminiscenční účinnost dosahovala velice dobrých hodnot (~ 3 cd/A).



Obr. 7: Absorpční, luminiscenční (PL) a elektroluminiscenční (EL) spektra tenkých vrstev polymerů **P3** (plná) a **P4** (čárkovaná)⁴⁶

5. ZÁVĚR

V rámci své bakalářské práce jsem připravila 2,7-dibromkarbazol a z něho dále methyl-3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propanoát. Suzukiho polymerací s příslušnými 9,9-dialkyl-2,7-bis(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)fluoreny z nich byly získány následující alternující kopolymery:

- poly[(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(karbazol-2,7-diyl)] a
- poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9-(2-methoxykarbonylethyl)karbazol-2,7-diyl]}.

Z nich byly polymeranalogickými reakcemi připraveny kopolymery

- poly{[9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9-(2-kyanethyl)karbazol-2,7-diyl]} a
- poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9-(2-karboxykarbonylethyl)karbazol-2,7-diyl]}.

Poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9-(2-methoxykarbonylethyl)karbazol-2,7-diyl]}

byl využit pro sestavení funkční organické diody emitující světlo.

SEZNAM SCHÉMAT A OBRÁZKŮ

| | |
|--|----|
| Schéma 1: Syntetické postupy vedoucí na 2,7-disubstituované karbazoly | 10 |
| Schéma 2: Pětistupňová syntéza 9-(2-ethylhexyl)-2,7-dijodkarbazolu přes azid ³⁰ | 12 |
| Schéma 3: Suzukiho reakce: polykondenzace AB nebo A2-B2 | 13 |
| Schéma 4: Mechanismus Suzukiho reakce | 14 |
| Schéma 5: Syntéza 2,7-dibromkarbazolu z 4,4'-dibrombifenyly a jeho alkylace | 29 |
| Schéma 6: Syntetický postup přípravy <i>N</i> -alkyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)karbazolů (VI) | 30 |
| Schéma 7: Syntéza poly[(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)- <i>alt</i> -(karbazol-2,7-diyl)] | 31 |
| Schéma 8: Příprava kopolymeru poly{[(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)- <i>alt</i> -[9-(2-kyanoethyl)karbazol-2,7-diyl)]} (nízký výtěžek P2) | 32 |
| Schéma 9: Syntéza methyl-3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)proanoátu (IX) | 33 |
| Schéma 10: Syntéza poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[9-(2-methoxykarbonyl-ethyl)karbazol-2,7-diyl]} (P3) a polykyseliny P4 | 35 |
| | |
| Obr. 1: Sloupcová chromatografie reakční směsi na koloně (Ø 7 × 60 cm, Silikagel 60, Merck), frakce 1-24 | 22 |
| Obr. 2: ¹ H NMR spektrum 3-(2,7-dibromkarbazol-9-yl)propionátu (IX) a jeho interpretace | 34 |
| Obr. 3: ¹ H NMR spektrum kopolymeru P3 a jeho interpretace | 36 |
| Obr. 4: FT IR spektrum kopolymeru P3 s vyznačeným vibračním pásem methylesterové skupiny..... | 36 |
| Obr. 5: ¹ H NMR spektrum kopolymeru P4 a jeho interpretace | 37 |
| Obr. 6: FT IR spektrum kopolymeru P4 s vyznačeným vibračním pásem karboxylové skupiny..... | 37 |
| Obr. 7: Absorpční, luminiscenční (PL) a elektroluminiscenční (EL) spektra tenkých vrstev polymerů P3 (plná) a P4 (čárkovaná) | 38 |

SEZNAM ZKRATEK

| | |
|----------|--|
| P1 | Poly[(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)- <i>alt</i> -(karbazol-2,7-diyl)] |
| P2 | Poly{[9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[9-(2-kyanethyl)karbazol-2,7-diyl]} |
| P3 | Poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[9-(2-methoxykarbonylethyl)karbazol-2,7-diyl]} |
| P4 | Poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[9-(2-karboxyethyl)karbazol-2,7-diyl]} |
| FT IR | infračervená spektroskopie |
| GPC | rozměrově vylučovací chromatografie |
| M_i | molární hmotnost <i>i</i> -té makromolekuly |
| M_n | číselný průměr molární hmotnosti |
| M_w | hmotnostní průměr molární hmotnosti |
| NMR | nukleární magnetická rezonance |
| OLED | organická světlo emitující dioda |
| <i>p</i> | stupeň polydisperzity |
| THF | tetrahydrofuran |
| TLC | tenkovrstvá chromatografie |

SEZNAM LITERATURY

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578
2. S. Hotta, S. D. D. V. Rughooputh, A. J. Heeger, F. Wudl, *Macromolecules* **1987**, 20, 212
3. J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Garnier, M. Lemaire, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 6706
4. M. Rehahn, A. D. Schluter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, 30, 1054
5. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539
6. R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1491
7. A. Watanabe, S. Murakami, K. Mori, Y. Kashiwaba, *Macromolecules* **1989**, 22, 4231
8. G. D'Aprano, M. Leclerc, G. Zotti, *Macromolecules* **1992**, 25, 2145
9. M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules* **1997**, 30, 7686
10. D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1366
11. J. V. Grazulevicius, P. Stroehriegl, J. Pielichowski, K. Pielichowski, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1297
12. J.-F. Morin, M. Leclerc, D. Adès, A. Siove, *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, 26, 761
13. X. Tang, J. Yu, L. Li, W. Wen, Y. Jiang, *Chin. J. Chem. Phys.*, **2008**, 21, 510
14. J. Wagner, J. Pielichowski, A. Hinsch, K. Pielichowski, D. Bogdal, M. Pajda, S. S. Kurek A. Burczyk, *Synth. Met.*, **2004**, 146, 159
15. J. F. Ambrose, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, **1968**, 115, 1159
16. S. T. Wellinghoff, Z. Deng, J. F. Reed, J. Racchini, S. A. Jenekhe, *Polym. Prepr. (ACS Div. Polym. Chem)*, **1984**, 25, 238
17. A. Siove, A. Adès, C. Chevrot, G. Froyer, *Makromol. Chem.*, **1989**, 190, 1361
18. U. Geissler, M. L. Hallensleben, A. Rienecker, N. Rohde, *Polym. Adv. Technol.*, **1997**, 8, 87
19. Z. B. Zhang, M. Fujiki, H.-Z. Tang, M. Motonaga, K. Torimistu, *Macromolecules*, **2002**, 35, 1988

20. X. Z. Jiang, R. A. Register, K. A. Killeen, M. E. Thompson, F. Pschenitzka, T. R. Hebner, J. C. Sturm, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 6717
21. D. B. Romero, M. Schaer, M. Leclerc, D. Adès, A. Siove, L. Zuppiroli, *Synth. Met.*, **1996**, 80, 271
22. K. Lmimouni, C. Legrand, A. Chapoton, *Synth. Met.*, **1998**, 97, 151
23. P. A. S. Smith, B. B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 2435
24. H. Leditschke, *Chem. Ber.*, **1953**, 86, 522
25. T. Yamato, c. Hideshima, K. Suehiro, M. Tashiro, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 6248
26. J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, R. J. G. Searle, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 4831
27. P. Appukkuttan, E. Van der Eycken, W. Dehaen, *Synlett*, **2005**, 127
28. A. W. Freeman, M. Urvoy, M. E. Criswell, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 5014
29. F. Dierschke, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Synthesis*, **2003**, 2470
30. J.-F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules*, **2001**, 34, 4680
31. D. Výprachtický, I. Kmínek, P. Pavlačková, V. Cimrová: *Synthesis*, **2011**, 9, 1472
32. T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules*, **1992**, 25, 1214
33. A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2001**, 39, 1533
34. Z. Bao, W. K. Chan, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12426
35. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 2457
36. M. Rehahn, A. D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, 30, 1054
37. M. Rehahn, Schlüter, A. D.; Wegner, G. *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 1991
38. M. Remmers, Schulze, M.; Wegner, G. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 239
39. M. Ranger, M. Leclerc, *Chem. Commun.* **1997**, 1597
40. G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, J.-F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2002**, 35, 2122
41. B. Tsuie, J. L. Reddinger, G. A. Sotzing, J. Soloducho, A. R. Katritzky, J. R. Reynolds, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2189
42. R. Brdička, J. Dvořák: *Základy fyzikální chemie*, Academia, Praha **1975**

43. P. Vondráček, *Metody studia a charakterizace struktury polymerů*, VŠCHT Praha, **1991**, ISBN 80-7080-087-9
44. D. A. Patrick, D. W. Boykin, W. D. Wilson, F. A. Tanius, J. Sychala, B. C. Bender, J. E. Hall, C. C. Dykstra, K. A. Ohemeng, R. R. Tidwell, *Eur. J. Med. Chem.*, **1997**, 32, 10, 781
45. D. Výprachtický, V. Cimrová, I. Kmínek, P. Pavlačková: *Macromol. Symp.* **2010**, 295, 94
46. V. Cimrová, I. Kmínek, D. Výprachtický: *Macromol. Symp.* **2010**, 295, 65