

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Katedra organické a jaderné chemie

Příprava oligomerů založených na kobaltových
komplexech cyklobutadienu.

Robert Betík

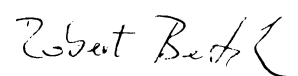
DIPLOMOVÁ PRÁCE

PRAHA 2007

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně pod odborným vedením Mgr. Michala Valáška a RNDr. Jaroslava Pecky, a že řádně cituji všechna převzatá data a skutečnosti.

V Praze dne 6.1.2007

Robert Betík

Handwritten signature of Robert Betík in black ink, written in a cursive style.

OBSAH

1. Úvod	4
2. Cíle diplomové práce	6
3. Retrosyntetické schéma	8
4. Přehled současného stavu problematiky	9
4.1 Difenylacetyleny	9
4.2 Příprava η^4 -cyklobutadien- η^5 -cyklopentadienkobaltových komplexů	13
4.3 Suzukiho coupling	15
5. Diskuse a výsledky	17
5.1. Příprava substituovaných difenylacetylenů	17
5.2. Příprava kobaltových komplexů	21
5.3. Příprava oligomerů kobaltových komplexů	25
6. Experimentální část	31
6.1. Obecná část	31
6.2. Příprava substituovaných difenylacetylenů	32
6.3. Příprava kobaltových komplexů	38
6.4. Příprava oligomerů kobaltových komplexů	42
7. Závěr	46
8. Seznam zkratk	47
9. Literatura	49
10. Poděkování	52

1. ÚVOD

Molekulová elektronika je sice poměrně mladé odvětví, ale velice rychle se rozvíjí. Tento rozvoj je důsledkem tendencí moderní společnosti. Zrychlený způsob života vyžaduje rychlejší přístup k informacím a tím pádem i rychlejší zpracování stále většího množství dat. Zvyšují se tím nároky na informační i výpočetní techniku, která při složitých výpočtech mnohdy zaostává.

Ve druhé polovině 20. století způsobil nástup křemíkové technologie obrovský rozmach elektroniky. Stejně jako byl přechod z makro-měřítko do mikro-měřítko tehdy nevyhnutelný, objevuje se v současné době nutnost přechodu do nano-oblastí (tedy do rozměrů pod 100 nm).

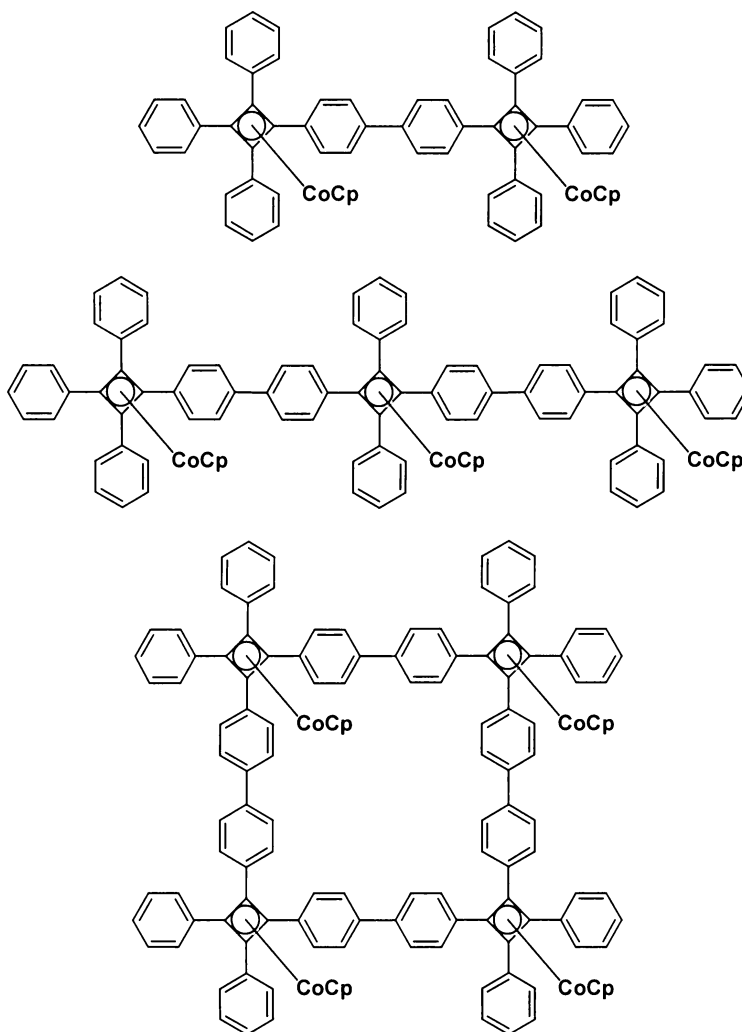
V současné době se jako reálná jeví možnost připravit jednotlivé komponenty na molekulární úrovni. Jednotlivé komponenty mohou být spojovány do větších celků buď kovalentními vazbami anebo pomocí tzv. samoskladby ("self-assembly") Ta je většinou řízená slabými ne vazebnými interakcemi (např. vodíkovými můstky). Vzniká tak nový pojem, tzv. modulární (stavebnicové) chemie¹, který byl zaveden prof. Josefem Michlem z Coloradské univerzity. Zabývá se strukturami jednotlivých modulů a způsobem, jakým budou vzájemně spojovány do neměnných bloků.

Jednou z možností jak toto spojování provádět je vytvoření pravidelné dvou-dimenzionální sítě, sestávající z uzlů a spojovacích tyčí. Spojovací tyče mohou být molekulové vodiče, polovodiče, izolátory nebo jiné aktivní komponenty. Síť mohou být čtvercové nebo hexagonální. Uzly čtvercových sítí musejí mít čtyřčetnou rotační osu, uzly hexagonálních sítí musejí mít tříčetnou rotační osu. Jako uzly čtyřčetných sítí by mohly být použity η^4 -cyklobutadien- η^5 -cyklopentadienkobaltové komplexy kobaltu. A právě přípravě těchto vhodně substituovaných komplexů je věnována značná část této diplomové práce. Vytvoření celé sítě bude úkol jistě náročný a proto jeho řešení bude sestávat z několika kroků. Nejprve budou připraveny jednotlivé uzlové kobaltové komplexy, bude vyzkoušeno spojování těchto komplexů do větších celků kovalentními vazbami a poté bude využito samoskladby. Vlastnosti vzniklé sítě budou záviset na vlastnostech použitých spojovacích tyčí a způsobu jejich připojení. Nabízí se tak široké spektrum vlastností využitelných nejen v elektronice ale i optice, při konstrukci senzorů a v mnoha jiných technologických zařízeních.

Na cestě k přípravě těchto sítí je třeba připravit řadu látek. Příprava některých z nich je cílem této diplomové práce (viz kapitola 2.)

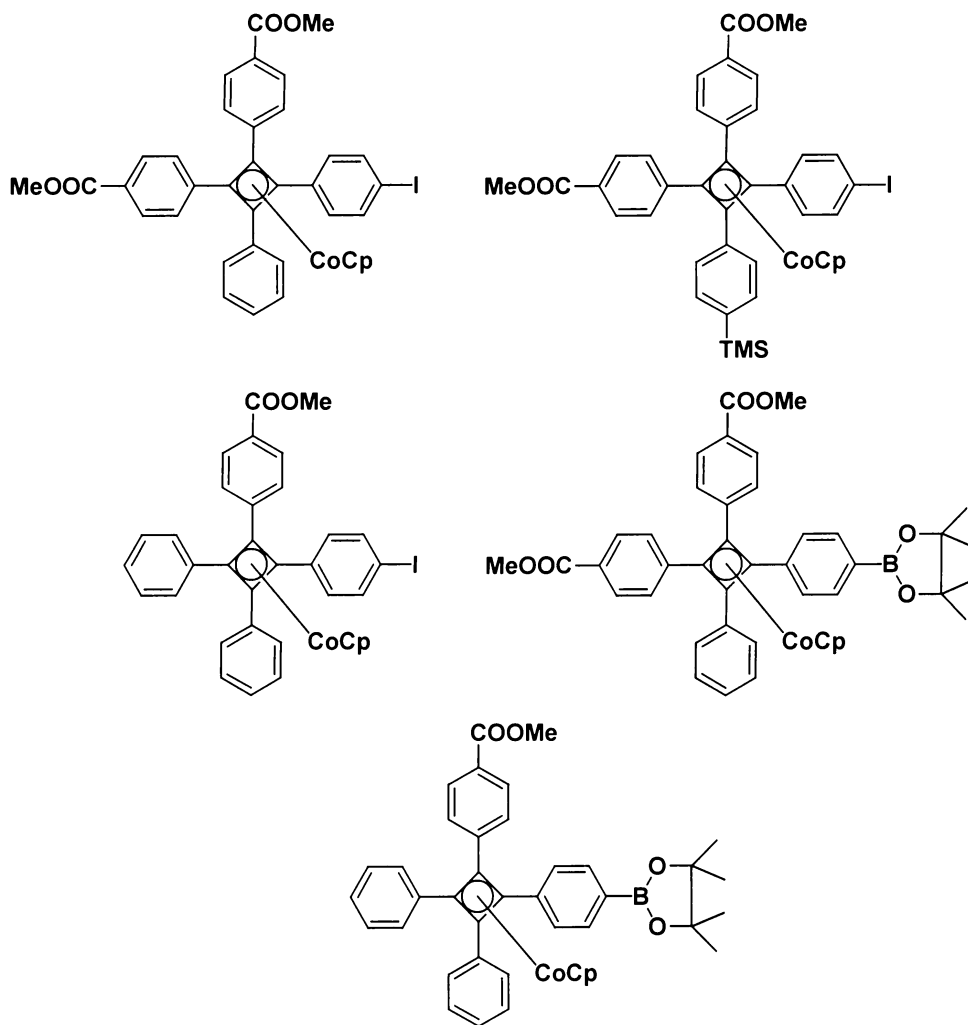
2. CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

2.1 *Připravit dimer, trimer a cyklický tetramer η^4 -cyklobutadien- η^5 -cyklopentadienkobaltových komplexů (obr. 1.)*



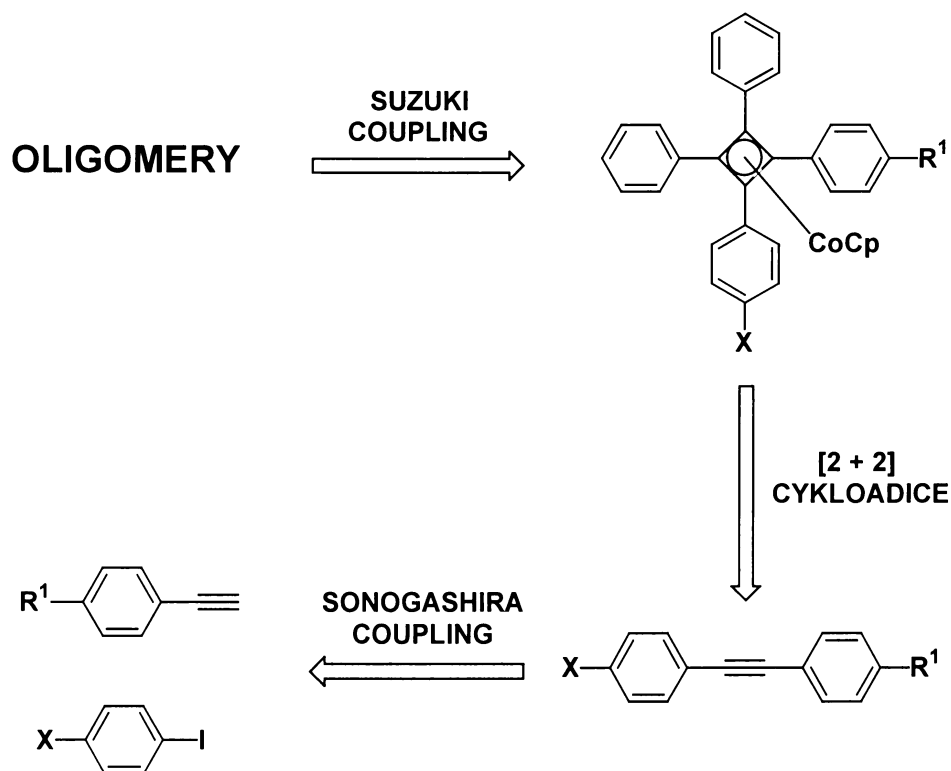
obr. 1.

2.2 *Připravit vhodně substituované η^4 -cyklobutadien- η^5 -cyklopentadienkobaltové komplexy pro přípravu oligomerů substituovaných methylkarboxylátovými skupinami (obr. 2.).*



Obr. 2.

3. RETROSYNTHETICKÉ SCHÉMA



Obr. 3.

Příprava oligomerů kobaltových komplexů bude spočívat v Suzukiho couplingu (viz 4.3) dvou nebo více vhodně substituovaných (tj. jeden reaktant bude jodsubstituovaný, druhý bude substituovaný boronátem) komplexů. Tetramer bude připraven couplingem dvou dimerů. Boronáty budou připraveny katalytickou výměnou jodu za pinakolboronový ester.

Kobaltové komplexy budou připraveny [2+2] cykloadicí (viz 4.2) dvou difenylacetylenů s $\text{CoCp}(\text{CO})_2$.

Difenylacetyleny (viz 4.1) budou připraveny Sonogashirovým couplingem vhodně substituovaných jodbenzenů s acetylenem nebo fenylacetylenem.

4. PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU PROBLEMATIKY

4.1 Difenylacetyleny

Difenylacetyleny lze připravit mnoha způsoby. Cross-couplingové reakce patří mezi nejvýznamnější metody jejich přípravy. Dalšími možnostmi jsou eliminační reakce, metatheze a přesmyky.

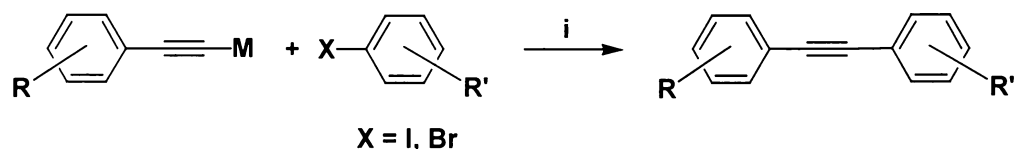
a) Cross-couplingové reakce

Cross-couplingové reakce patří mezi nejefektivnější způsoby přípravy difenylacetylenů. Prakticky nejpoužívanější je Sonogashirův coupling² katalyzovaný palladiem za přítomnosti báze a měďných solí. V průběhu reakce dochází nejprve k oxidativní inserci palladia do vazby ArX, následně ke koordinaci acetylenu a redukční eliminaci za vzniku produktu. Reakcí arylhalogenidů s plynným acetylenem lze připravit symetrický difenylacetylen (obr. 20.), nesymetrický difenylacetylen lze připravit použitím arylacetylenů místo acetylenů (obr. 22.). Arylacetylen lze připravit ochráněním trimethylsilyl skupiny z arylolefinyltrimethylsilanu, který byl připraven rovněž couplingem arylhalogenidu s trimethylsilylacetylenem (obr. 21.).

Jinou možností je rovněž palladiem katalyzovaná Stephensova-Castrova reakce³ (obr. 4.), která využívá acetylidy měďného a arylhalogenidu.

Negishiho⁴ a Stilleho⁵ couplingy (obr. 4.) jsou dalšími možnostmi přípravy těchto látek. Využívají zinečnaté resp. cíničité soli acetylenů a jsou katalyzované palladiem (resp. i niklem v případě Negishiho couplingu).

Alkynylace $RC\equiv CSiX_2OH$ ^{6,7} (obr. 4.) umožňuje ochránění arylacetylenů i coupling v jednom kroku.

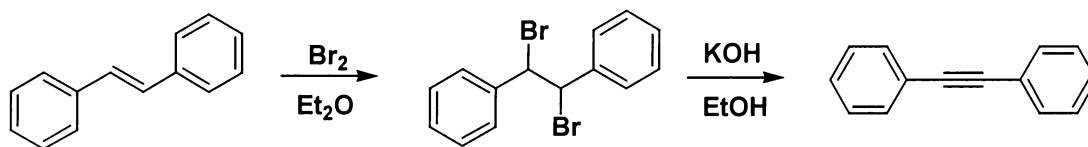


$M = Cu$	$i = Pd, py, reflux$	Stephensova-Castrova reakce
$M = ZnCl$	$i = Pd(PPh_3)_4, THF$	Negishiho coupling
$M = SnR_3$	$i = PdCl_2(PPh_3)_2, THF$	Stilleho coupling
$M = SiMe_2OH$	$i = Pd(PPh_3)_4, THF, TBAF$	Alkynylace

obr. 4.

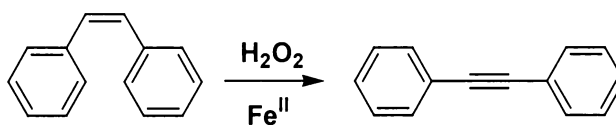
b) Eliminační reakce

Eliminační reakce patří mezi nejstarší metody přípravy difenylacetylenů. V současné době nejsou příliš používané vzhledem k nižším výtěžkům a menší selektivitě. Smith a Hoehm publikovali přípravu difenylacetylenů z 1,2-difenylolefinů a to nejprve bromací a následnou eliminací KOH^8 (Obr. 5.).



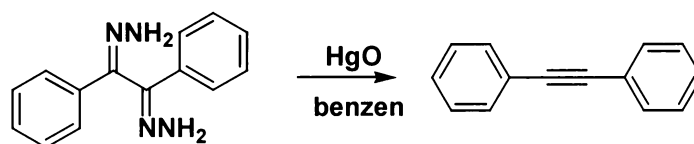
Obr. 5.

Sugimoto a Sawyer publikovali⁹ přípravu difenylacetylenů z *cis*-1,2-difenylolefinů peroxidem vodíku za přítomnosti železnatých iontů (Obr. 6.) (Oxidačním činidlem je v tomto případě atomární kyslík generovaný *in-situ*).



Obr. 6.

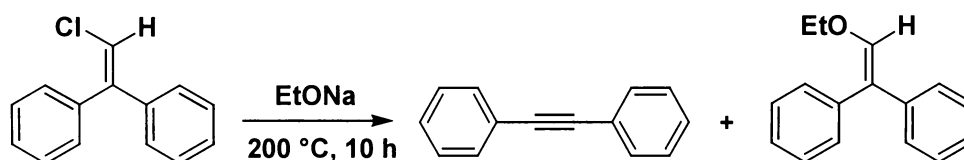
Další možností přípravy difenylacetylenů je eliminace dihydrazonového derivátu¹⁰ (Obr. 7.).



Obr. 7.

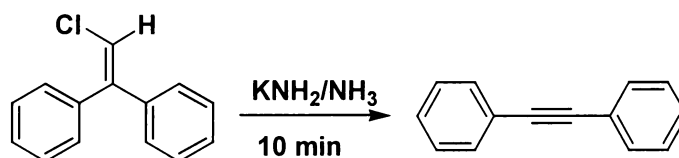
c) Přesmyky

Přesmyky podobně jako eliminační reakce jsou spíše staršími a dnes již málo používanými metodami pro přípravu difenylacetylenů. Buttenberg publikoval¹¹ reakci 1-chlor-2,2-difenylethylenu s ethoxidem sodným. Reakce vyžadovala tvrdé podmínky a vzniklý difenylacetylen nebyl čistý, vedlejším produktem byl 1-ethoxy-2,2-difenylethylen (Obr. 8.).



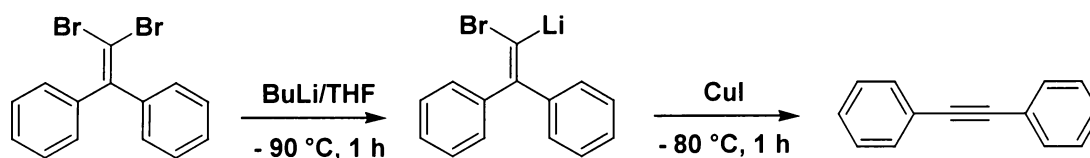
Obr. 8.

George H. Coleman a Roy D. Maxwell¹² stejnou výchozí látku reagovali s amidem draselným. Tato reakce dávala difenylacetylen ve výtěžku 90 % (Obr. 9.).



Obr. 9.

Jinou možností jak připravit difenylacetyleny je reakce 1,1-dihalo-2,2-diarylalkenů, popsanou M. Iyodým¹³ (Obr. 10.).

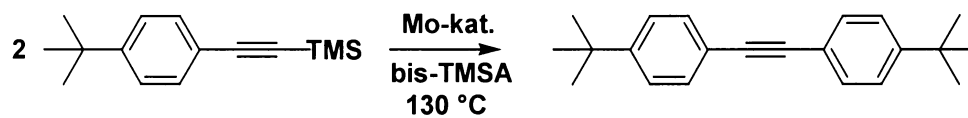


Obr. 10.

d) Metathese

Narozdíl od dvou výše zmiňovaných metod jsou metathezni reakce spíše modernější záležitostí. Metathezi diyňů je možné připravit difenylacetylen¹⁴.

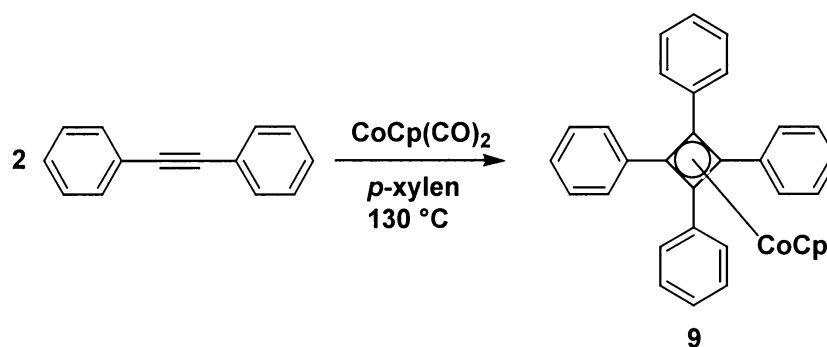
(Obr. 11.).



Obr 11.

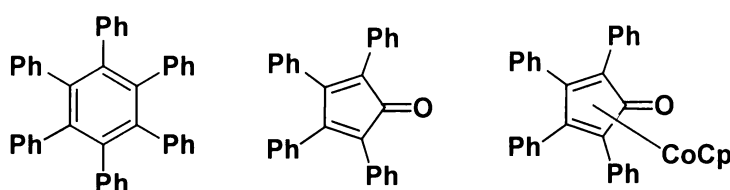
4.2 Příprava η^4 -cyklobutadien- η^5 -cyklopentadienkobaltových komplexů.

[2+2] cykloadice je nejvýznamnější metodou přípravy η^4 -cyklobutadien- η^5 -cyklopentadienkobaltových komplexů. M. D. Rausch a R. A. Genetti¹⁵ připravili komplex **[9]** ve výtěžku 50 %. Reakce probíhá až při teplotách okolo 130 °C (aktivace kobaltového komplexu), proto je třeba použít vysokovroucí rozpouštědla jako xylen, dekalín¹⁶ cyklooktan¹⁷ a další (Obr. 12.)



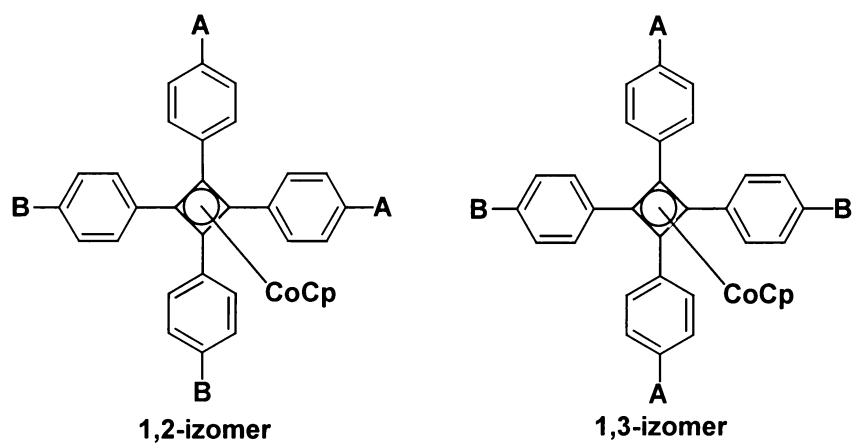
Obr. 12.

Reakce je komplikovaná tím, že CoCp(CO)_2 je katalyzátor cyklotrimerizačních reakcí a proto vzniká při reakci řada vedlejších produktů (Obr. 13.).



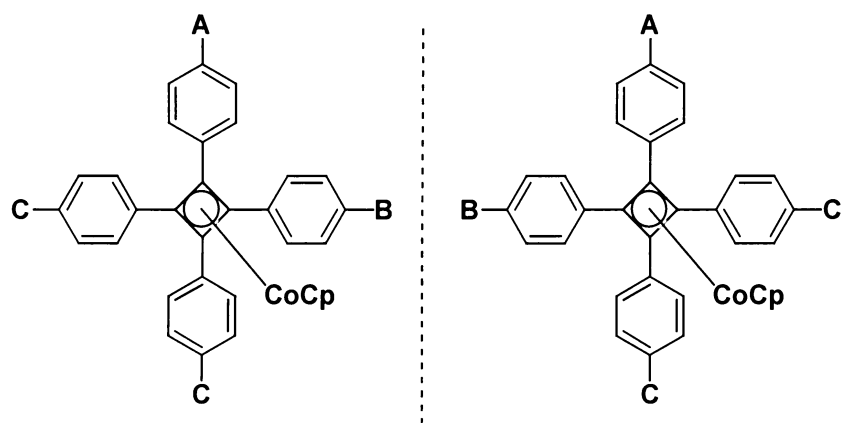
Obr. 13.

Při reakci nesymetricky substituovaného acetyleny vzniká [2+2] cykloadicí směs achirálních 1,2- a 1,3-izomerů¹⁸ (obr. 14.).



Obr. 14.

Při reakci jednoho nesymetricky substituovaných acetylenů a jednoho symetricky substituovaného vzniká [2+2] cykloadicí směs enantiomerů (Obr. 15.).



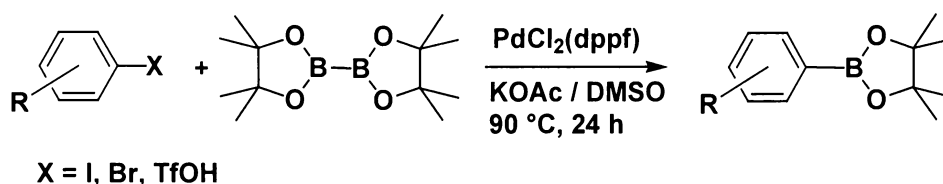
Obr. 15.

Pokud je komplex substituován čtyřmi různými substituenty je situace ještě komplikovanější, ve směsi se vyskytují tři dvojice enantiomerů.

4.3 Suzukiho coupling

Velmi používanou metodou tvorby C-C vazeb je Suzukiho coupling, při kterém reaguje alkyl nebo arylhalogenderivát s organoboronovou sloučeninou za katalýzy palladiem v bazickém prostředí¹⁹. Místo halogenderivátů mohou být použity rovněž trifláty případně další skupiny^{20,21}. Přítomnost báze je nutná pro aktivaci organoboronové sloučeniny, která je jinak málo reaktivní.

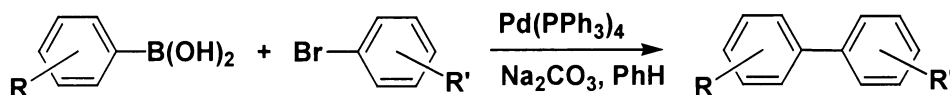
Organoboronové sloučeniny lze připravit několika způsoby. Jednou z možností je reakce trialkylboránu s Grignardovým činidlem případně organolithnou sloučeninou²². Mnohem efektivnější se však ukázala palladiem katalyzovaná reakce halogenderivátu s bis(pinakol)diboronátem ($[(\text{CH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_2\text{B}]_2$) v bazickém prostředí (jako nejvhodnější báze se ukázal AcOK) v polárním aprotickém rozpouštědle²³. Místo halogenu lze použít i triflát²⁴ (Obr. 16.).



Obr. 16.

Poslední dobou je věnována značná pozornost ionovým kapalinám. Byla vyzkoušena příprava organoboronátu v 1,3-dialkylimidazolium-tetrafluoroborátu jako rozpouštědle²⁵. Výtěžek reakce se prakticky neliší od výše uvedených postupu, ale izolace produktu je velmi jednoduchá.

Spojení dvou arylových jednotek bylo popsáno Suzukim a Myiauraou v roce 1982^{26,27} (Obr. 17.).



Obr. 17.

Reakci je možné katalyzovat různými palladiovými komplexy²⁸. Nejčastěji používanými jsou fosfinové komplexy palladia, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, a ferrocenové komplexy palladia²⁹.

Používají se i rozličné báze. K nejběžnějším patří fosforečnany a uhličitany. Reakce se obvykle provádí v THF nebo v DMF, ale je možné použít i jiná rozpouštědla.

V posledních letech bylo zjištěno, že Suzukiho coupling může probíhat i ve vodném prostředí. V přítomnosti vody a palladiové černi (nebo $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) jako katalyzátoru probíhá Suzukiho coupling ve vysokých výtěžcích³⁰. Jsou-li reaktanty rozpustné ve vodě, je možné použít vodu i jako rozpouštědlo³¹.

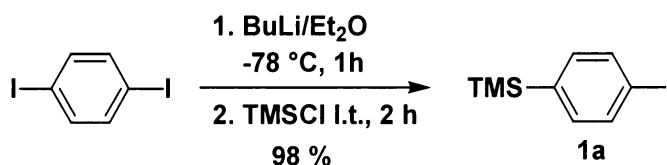
Existuje celá řada metod využívajících couplingové reakce na pevné fázi²⁹. Jedna z možných metod³² uvádí použití TBAB, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ a PEG-400 jako efektivní prostředí pro coupling dvou arylů.

5. DISKUSE A VÝSLEDKY

5.1 Příprava substituovaných difenylacetylenů

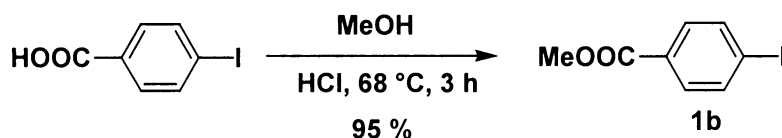
Syntéza substituovaných difenylacetylenů vycházela z *p*-substituovaných jodbenzenů, které byly reagovány Sonogashirovým couplingem s acetylenem za vzniku symetricky substituovaných difenylacetylenů nebo s trimethylsilylacetylenem za vzniku *p*-substituovaných fenylethynylsilanů, které byly odchráněny a dále reagovány s ekvivalentem dalšího *p*-substituovaného jodbenzenu za vzniku nesymetricky substituovaného difenylacetylenu.

Jako výchozí *p*-substituované jodbenzeny byly použity komerční 1-brom-4-jodbenzen, 1-jod-4-trimethylsilylbenzen [**1a**] a methyl-4-jodbenzoát [**1b**]. 1-jod-4-trimethylsilylbenzen [**1a**] byl připraven z 1,4-dijodbenzenu reakcí s *t*-BuLi a trimethylsilylchloridem ve výtěžku 98 % (Obr. 18.).



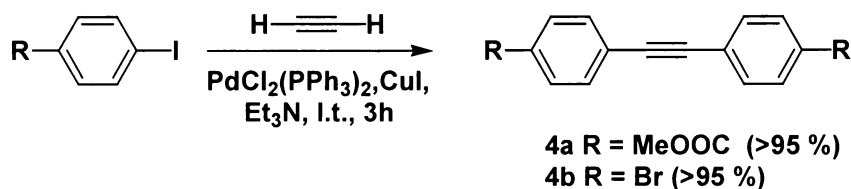
Obr. 18

Methyl-4-jodbenzoát [**1b**] je sice komerčně dostupný, ale vzhledem k jeho ceně a snadnosti přípravy byl připraven z 4-jodbenzoové kyseliny esterifikací v MeOH za kyselé katalýzy (3 % HCl) ve výtěžku 95 % (Obr. 19.).



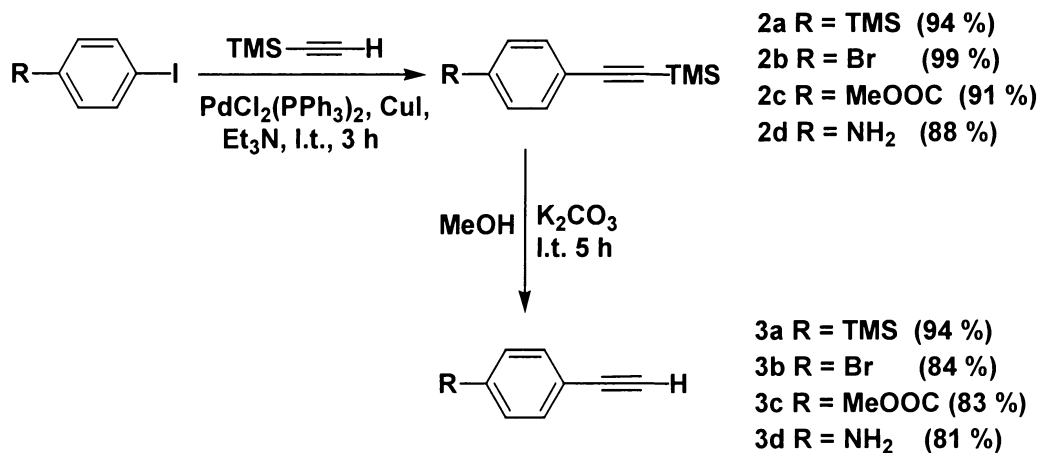
Obr. 19.

Syntéza symetrických difenylacetylenů [**4a**] a [**4b**] vycházela z methyl-4-jodbenzoátu [**1b**] resp. 1-brom-4-jodbenzenu, které byly reagovány s acetylenem. Výtěžky těchto reakcí byly nad 95 % (Obr. 20.).



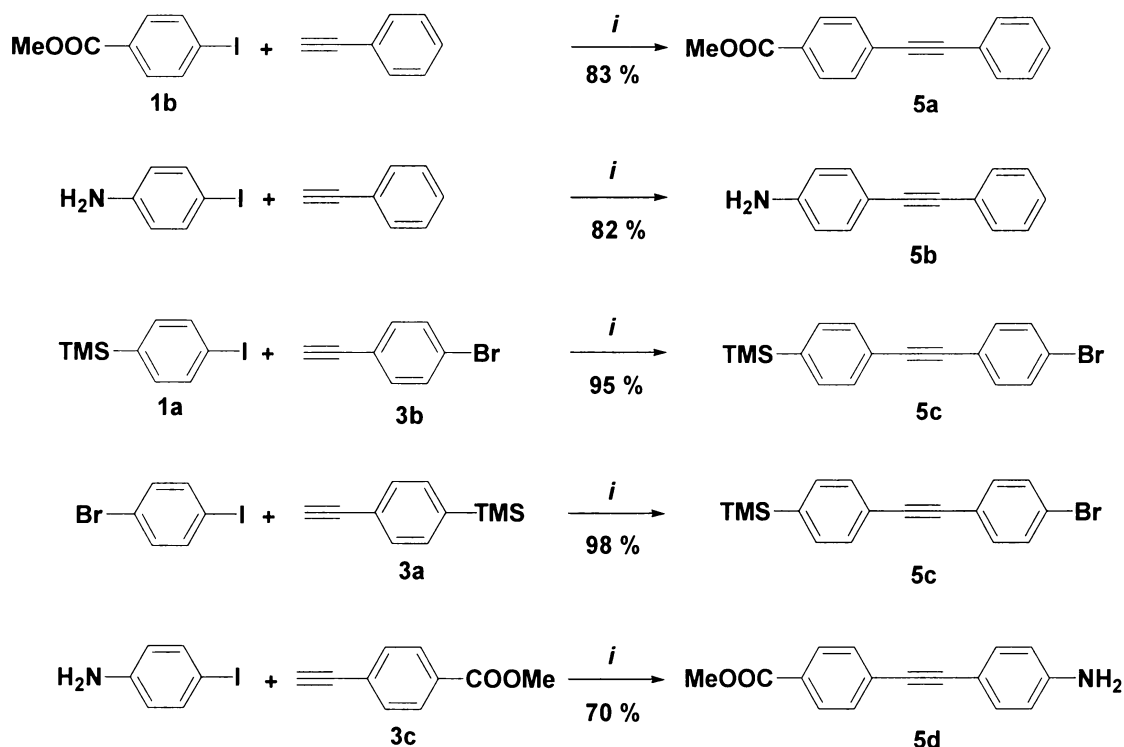
Obr. 20.

Pro syntézu nesymetricky substituovaných difenylacetylenů bylo potřeba nejprve připravit *p*-substituovaný (trimethylsilylethynyl)benzen a to reakcí příslušného *p*-substituovaného jodbenzenu s trimethylsilylacetylenem. Takto byly připraveny (trimethylsilylethynyl)benzeny **[2a-d]** ve výtěžcích 88 - 99 % (Obr. 21.). Tyto látky byly dále odchráněny působením base v MeOH což poskytlo ethynylbenzeny **[3a-d]** ve výtěžcích 81 - 94 % (Obr. 21.).



Obr. 21.

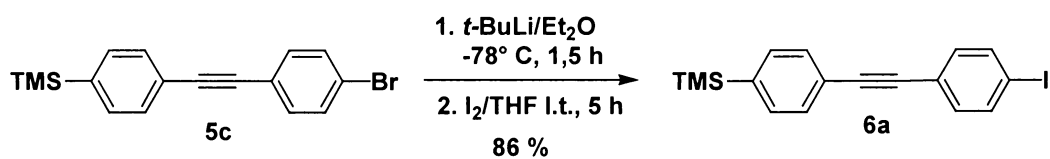
Nesymetricky substituované difenylacetyleny byly připraveny couplingem různě *p*-substituovaných ethynylbenzenu s jodbenzeny. Takto byly připraveny difenylacetyleny **[5a-d]** ve výtěžku 70 - 98 % (Obr. 22.).



$i = \text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2, \text{CuI}, \text{Et}_3\text{N}, \text{l.t.}, 3 \text{ h}$

Obr. 22.

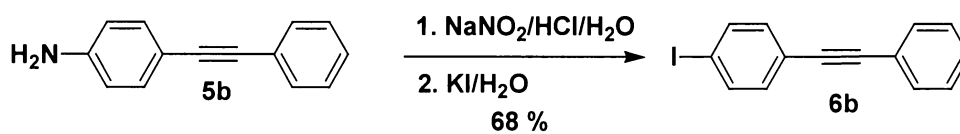
Jodem a TMS skupinou *p*-disubstituovaný difenylacetylen [6a] byl připraven z [5c] výměnou bromu za jod, a to lithiací *t*-BuLi a následnou reakcí s I_2 , ve výtěžku 86 % (Obr. 23.). Tento postup jsem zvolil, protože přímá příprava reakcí 1,4-dijodbenzenu a 1-jod-4-trimethylsilylbenzenu [1a], analogická s výše uvedenými, vede ke směsi látek s nízkým výtěžkem látky [6a].



Obr. 23.

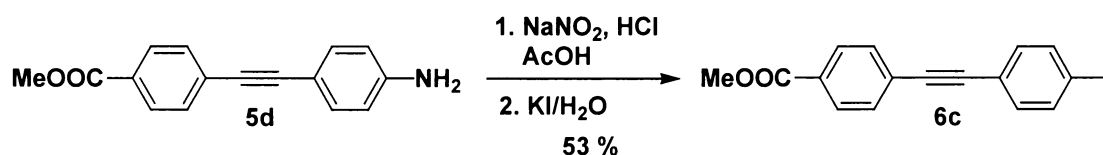
Jodem *p*-substituovaný difenylacetylen [6b] byl připraven z [5b] výměnou aminoskupiny za jod diazotací a následnou reakcí s vodným roztokem KI ve výtěžku 68 % (Obr. 24.). Tato látka byla připravena i reakcí fenylacetylenů s 1-brom-4-jodbenzenem a následnou výměnou bromu za jod, jako u látky [6a], ve výtěžku 80 %

po obou krocích, ale s ohledem na snadnost provedení byl zvolen postup pomocí diazotace.



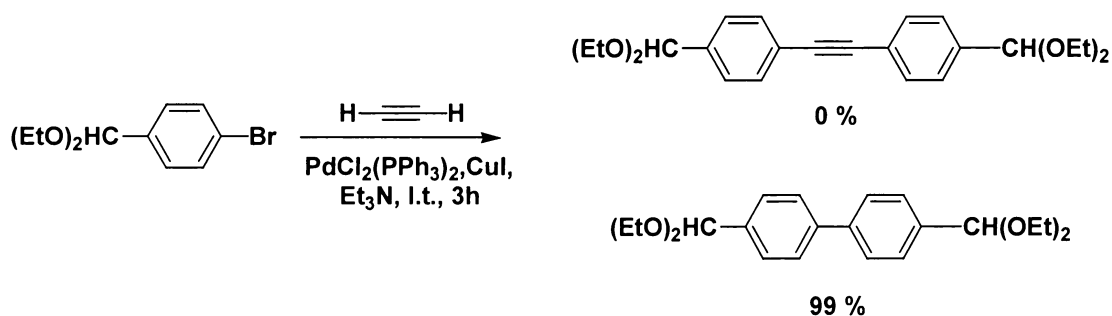
Obr. 24

Jodem a methylkarboxylátovou skupinou *p*-disubstituovaný difenylacetylen [**6c**] byl připraven z [**5d**] substitucí aminoskupiny za jod diazotací a následnou reakcí s vodným roztokem KI ve výtěžku 53 % (Obr. 25.).



Obr. 25.

Byla vyzkoušena i příprava difenylacetylenů substituovaného symetricky ochráněnou aldehydickou skupinou couplingem diethylacetal-4-brombenzaldehydu a acetylenů (Obr. 26.). V této reakci nevznikal kýžený produkt.

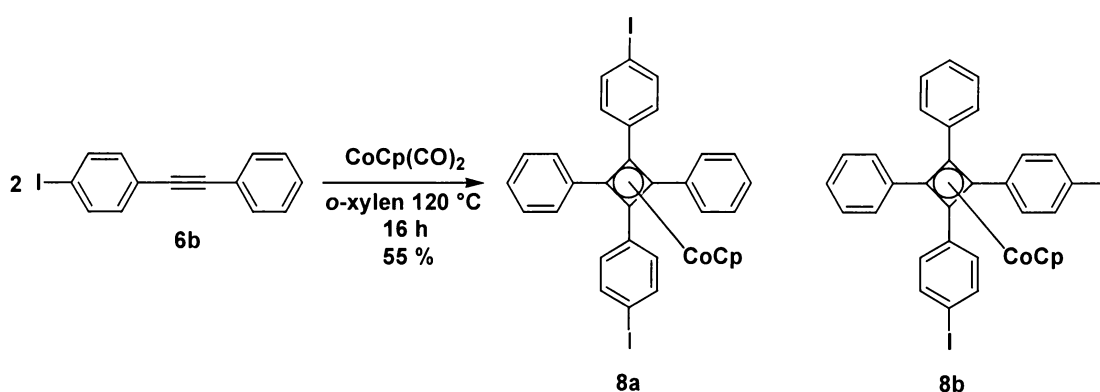


Obr. 26.

5.2 Příprava kobaltových komplexů

Kobaltové komplexy byly připraveny [2+2] cykloadicí dvou difenylacetylenů s $\text{CoCp}(\text{CO})_2$. Vznikal tak cyklobutadien vázaný η^4 ke kobaltu. Vzhledem k tomu, že byl pro reakci používán η^5 -cyklopentadienkobaltdikarbonyl, vznikal substituovaný η^4 -cyklobutadien- η^5 -cyklopentadienkobaltový komplex.

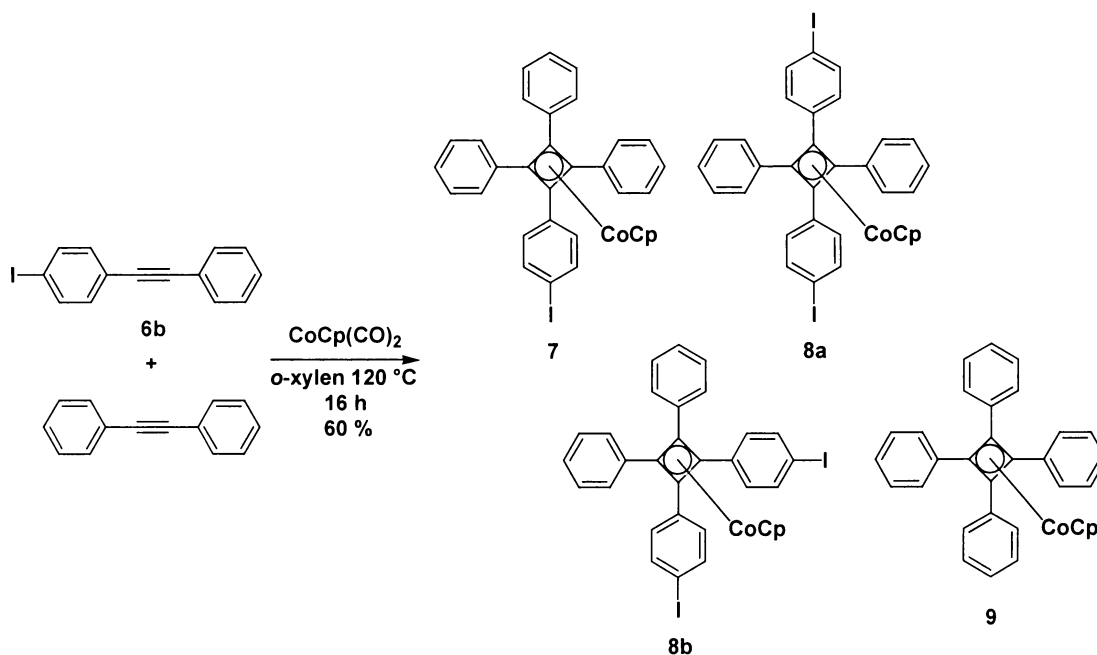
Když bylo pro reakci použito dvou ekvivalentů substituovaného difenylacetylenů vznikaly v reakční směsi pouze dva izomery. Takto byla připravena směs jodem substituovaných komplexů **[8a]** a **[8b]** (Obr. 27.).



Obr. 27.

Tuto směs se nepodařilo dále rozdělit. Z ^1H NMR spekter bylo zjištěno přibližné složení směsi **[8a]/[8b]** (3 / 1).

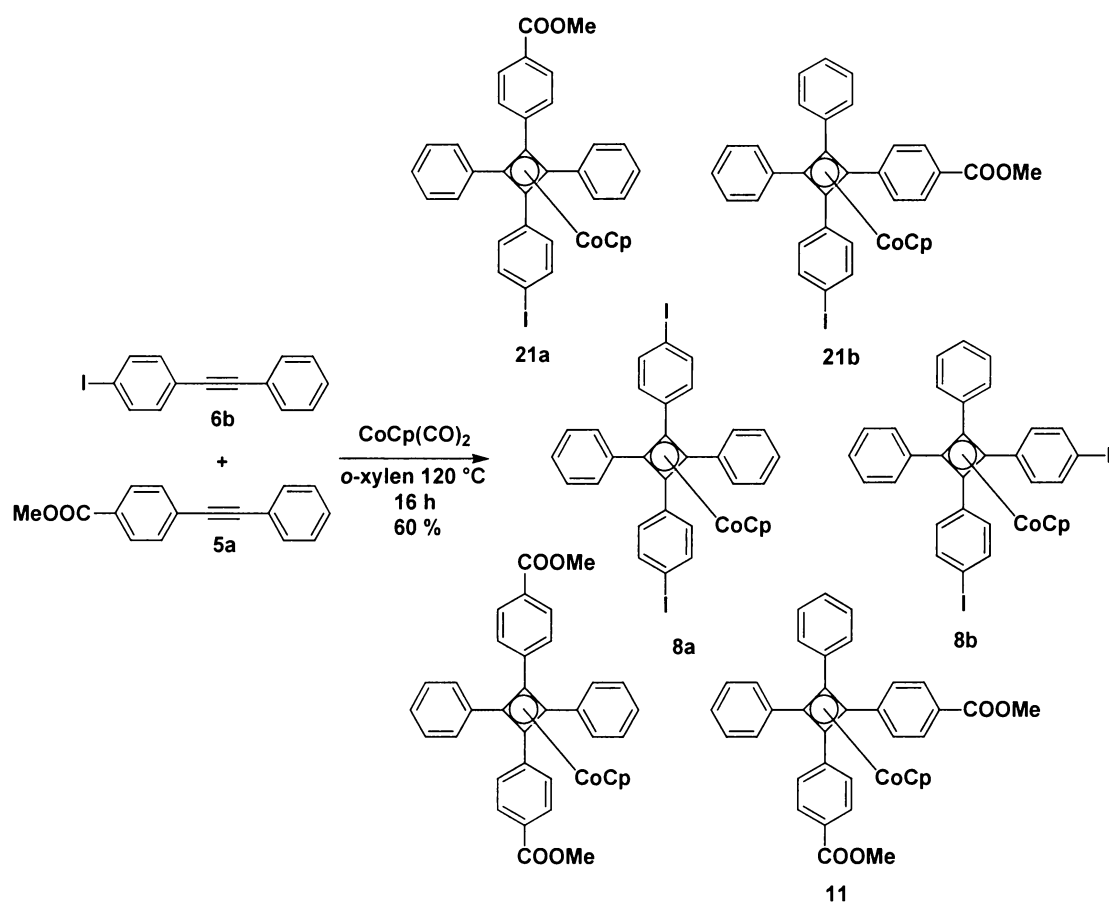
Když bylo pro reakci použito dvou různých difenylacetylenů, vznikalo v reakci větší množství látek. Toto se ukázalo jako problém při přípravě látky **[7]** (Obr. 28.). Pro reakci byl použit difenylacetylen a jodem substituovaný difenylacetylen **[6b]**. Podle očekávání vznikaly v průběhu reakce látky **[7]**, **[8a]**, **[8b]** a **[9]**.



Obr. 28.

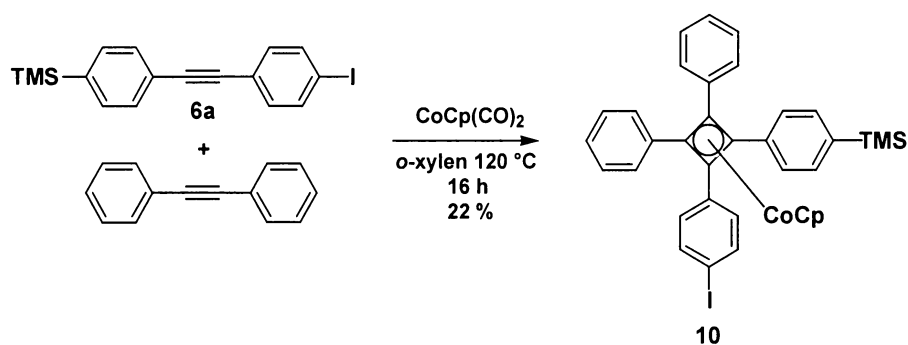
Směs těchto látek byla sice chromatograficky separovatelná, ale velmi obtížně (opakovaná chromatografie) a vzhledem k charakteru další reakce (viz příprava boronátů **[14a]** a **[15]**) nebylo dělení nutné, směs tedy dělena nebyla. Přibližné složení směsi **[7]**/**[8a]**/**[8b]**/**[9]** (4/3/1/4) bylo určeno na základě provedení následující reakce (viz příprava látky **[14a]**).

Pro přípravu látky **[21a]** byly použity látky **[6b]** a **[5a]** (Obr. 29.). Vzhledem k tomu, že ani jeden z reaktantů nebyl symetrický, vznikalo v reakční směsi celkem 6 komplexů. S ohledem na povahu substituentů bylo možno z této směsi izolovat směs jodem a methylkarboxylátem substituovaných komplexů **[21a]** a **[21b]**, kterou se dále rozdělit nepodařilo. Z ^1H NMR spektra bylo možno určit přibližné složení směsi **[21a]**/**[21b]** (1/1).

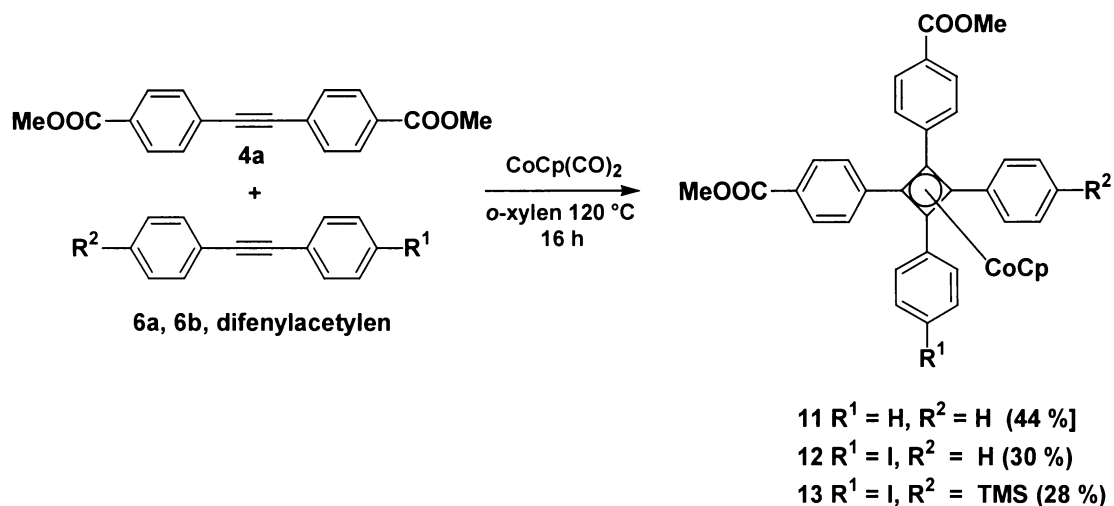


Obr. 29.

Při přípravě komplexů **[10]** (Obr. 30.), **[11]**, **[12]** a **[13]** (Obr. 31.) vznikalo při reakci opět množství produktů analogicky výše uvedeným příkladům, ovšem vzhledem k povaze substituentů byly vzniklé látky dobře chromatograficky separovatelné. Vzhledem k faktu, že jeden difenylacetylen byl symetrický, nevznikal zde problém separace izomerů jako u látek **[8a]**, **[8b]** a **[18a]**, **[18b]** (viz další strana). Drobnou komplikaci představovala nízká rozpustnost látky **[4a]** v *o*-xylenu.

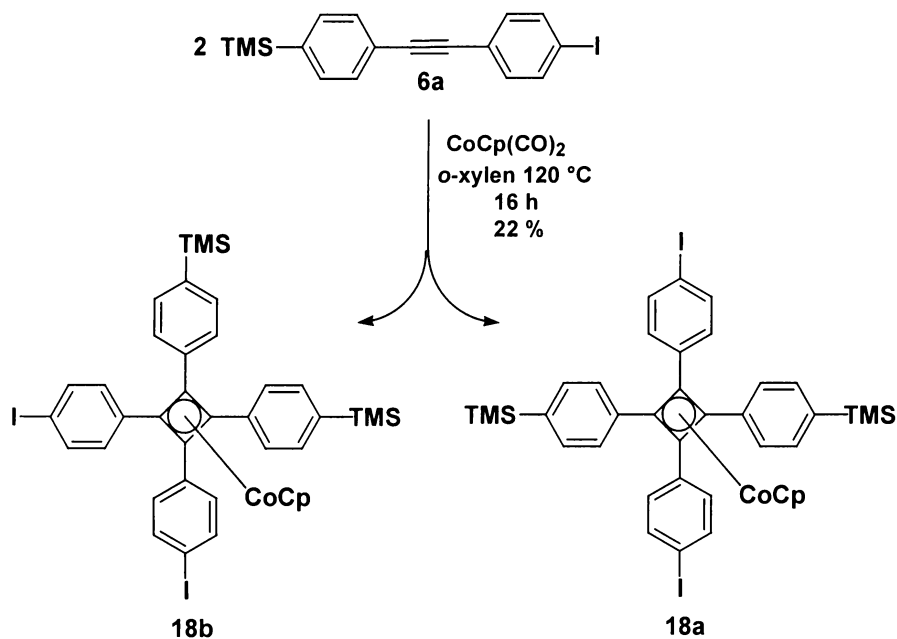


Obr. 30.



Obr. 31.

Při přípravě látky [10] vznikaly v reakční směsi, kromě jiných, jako vedlejší produkty komplexy [18a] a [18b] a to reakcí dvou difenylacetylenů [6a] s CoCp(CO)_2 (Obr. 32.).



Obr. 32.

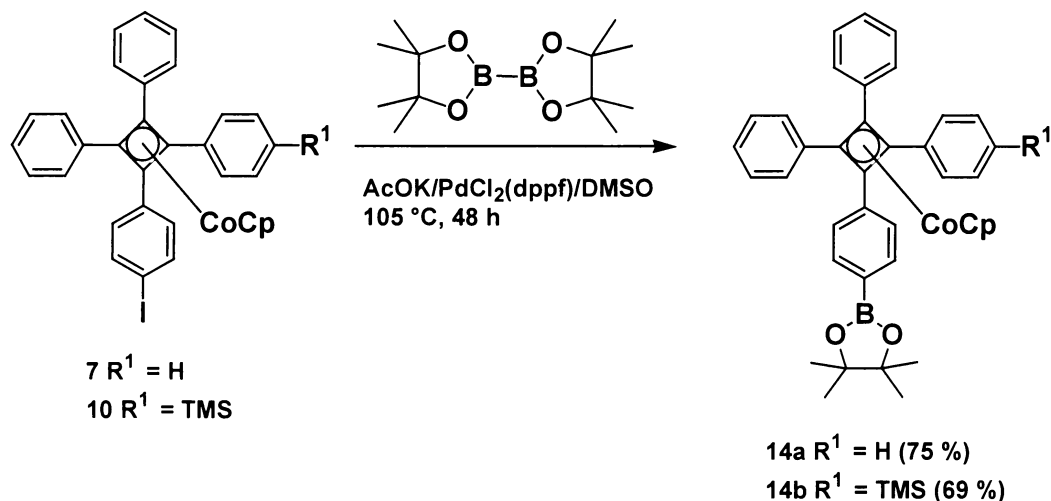
Směs těchto komplexů se ukázala jako užitečná pro vyzkoušení jedné z dalších plánovaných reakcí (viz příprava látky [19]) a proto byla odseparována a charakterizována.

Na základě publikace³³ bylo vyzkoušeno, zda by nebylo možné zvýšit výtěžek kýžených látek použitím $\text{CoCp}(\text{PPh}_3)_2$ místo $\text{CoCp}(\text{CO})_2$. Připraven byl nejprve cyklopentadien-trifenylfosfino- η^2 -difenylacetylen kobalt reakcí s jednoho ekvivalentu difenylacetylenu s $\text{CoCp}(\text{PPh}_3)_2$. Reakcí s dalším ekvivalentem jiného difenylacetylenu byl získán produkt [2+2] cykloadice. Bylo však zjištěno ze tento postup vede ke stejnému složení výsledné směsi produktů, ale s menším výtěžkem. Proto nebyl tento postup dále využíván.

5.3 Příprava oligomerů kobaltových komplexů

Spojování komplexů do větších oligomerních celků bylo prováděno Suzukiho couplingem.

Boronáty **[14a]** a **[14b]** byly připraveny z jodsubstituovaných komplexů **[7]** a **[10]** reakcí s $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_2\text{B}]_2$ za katalýzy $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ v DMSO ve výtěžku 75 % resp. 69 % (Obr. 33.).

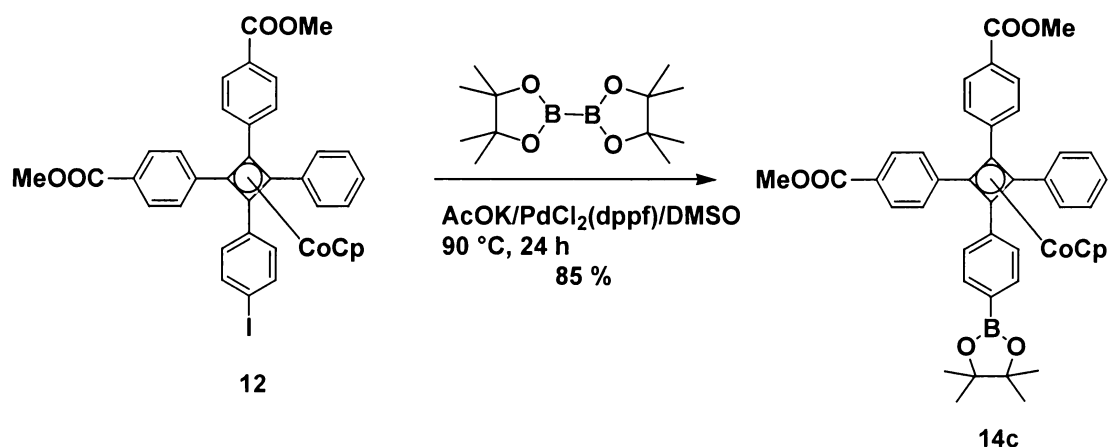


Obr. 33.

Komplex **[14a]** byl připraven nikoli z čistého komplexu **[7]**, ale ze směsi komplexů **[7]**, **[8a]**, **[8b]**, **[9]** získané předchozí reakcí (viz příprava **[7]**). Složení této směsi nebylo předem známo a proto byla reakce nejprve provedena s použitím nadbytku $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_2\text{B}]_2$, vzniklé produkty byly odseparovány a složení původní

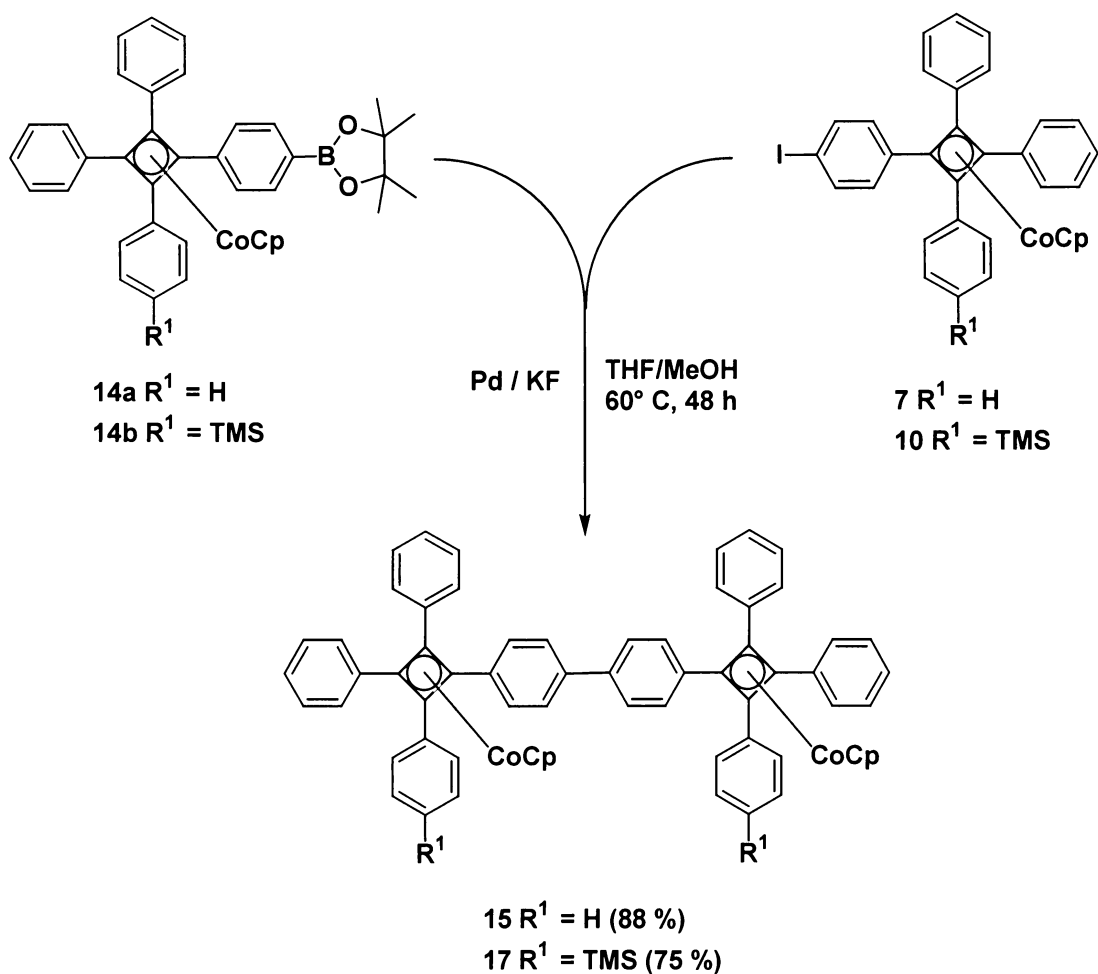
směsi bylo zpětně vypočítáno. Poté byla reakce prováděna již se stechiometrií uvedenou v experimentální části.

Boronát **[14c]** byl připraven z komplexu **[12]** obdobně jako komplexy **[14a]** a **[14b]** ve výtěžku 85 % (Obr. 34.). Větší výtěžek byl s největší pravděpodobností způsoben jiným zpracováním reakční směsi. Při přípravě komplexů **[14a]** **[14b]** byl DMSO odstraněn extrakcí vodou, v tomto případě byl oddestilován.



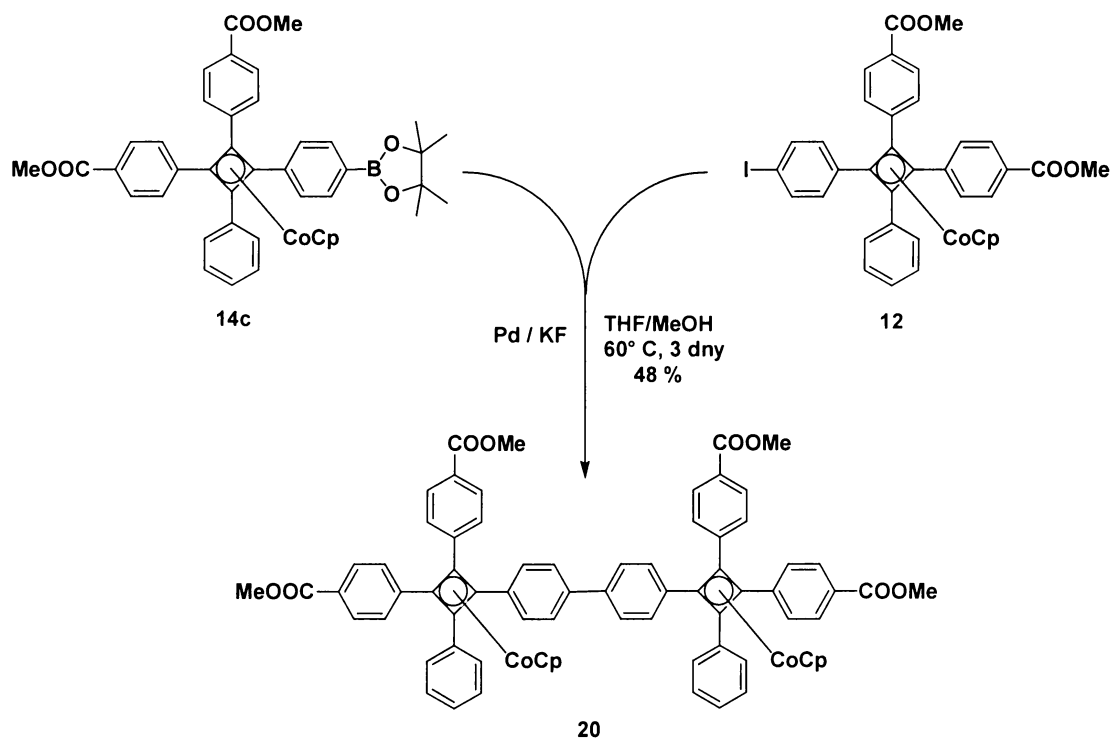
Obr. 34.

Dimerní komplex **[15]** byl připraven couplingem komplexu **[14a]** a směsí komplexů **[7]**, **[8a]**, **[8b]**, **[9]** (Obr. 35.). Chromatografické oddělení produktu nečinilo větší obtíže. Podobně dimerní komplex **[17]** byl připraven couplingem komplexu **[14b]** a **[10]** (Obr. 35.). V tomto případě byla separace ještě snazší, protože vznikající produkt byl v reakční směsi nerozpustný, narozdíl od reaktantů a případných vedlejších produktů.



Obr. 35.

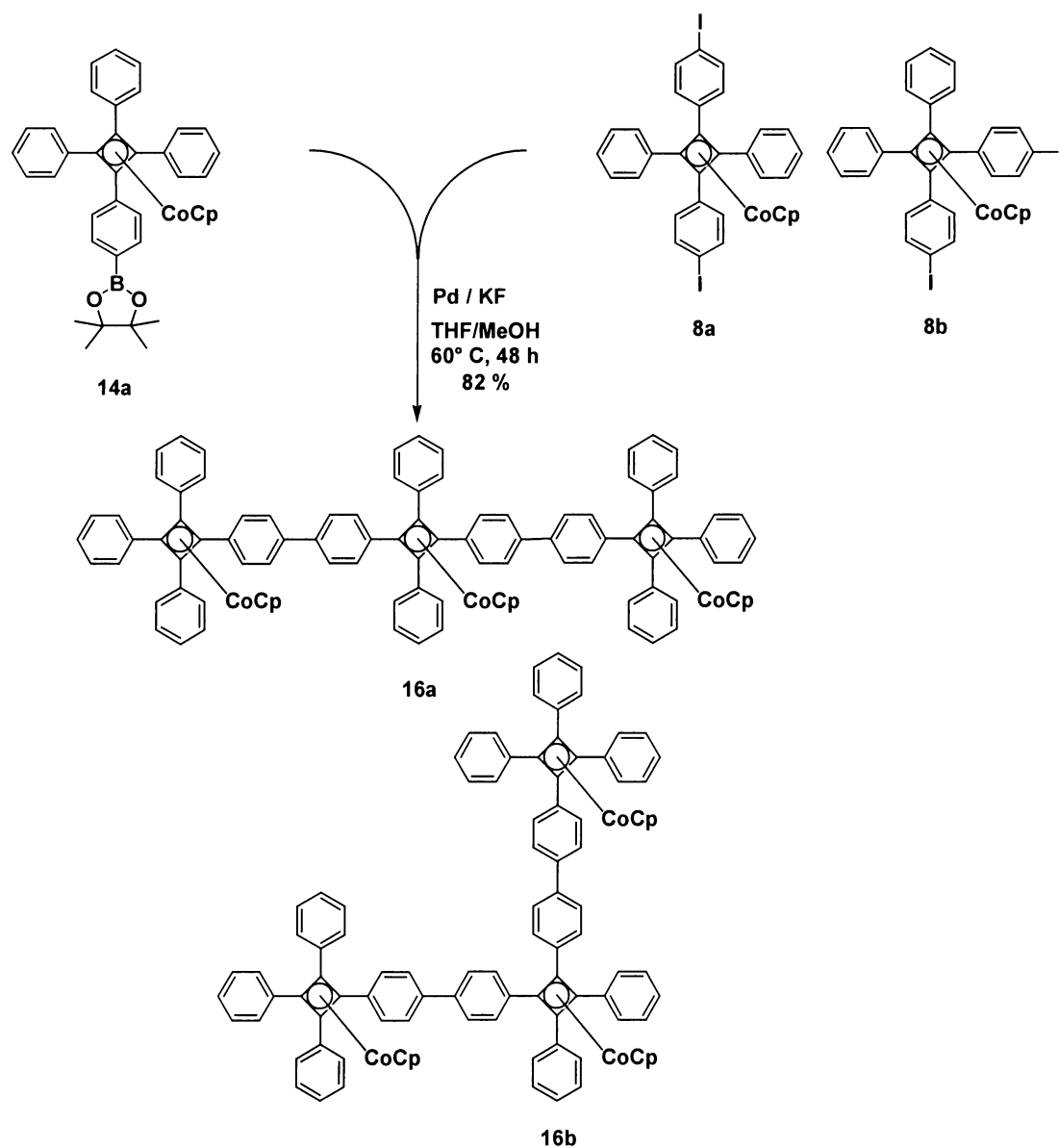
Byla vyzkoušena příprava dimerního komplexu substituovaného methylkarboxylátovými skupinami [20] metodou analogickou výše uvedené, couplingem komplexu [14c] a komplexu [12] (Obr. 36.). Reakce však probíhala s výtěžkem pouze 48 %.



Obr. 36.

Dimerní komplexy **17** a **20** vznikají jako směs diastereomerů (vzhledem k chiralitě výchozích látek), které se nepodařilo oddělit chromatografií na silikagelu.

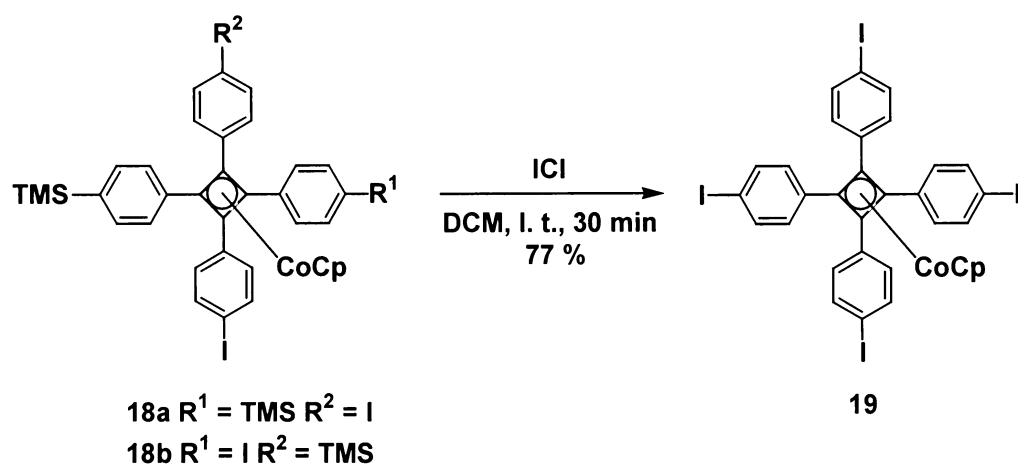
Směs trimerních komplexů [**16a**] a [**16b**] byla připravena couplingem komplexu [**14a**] a směsi komplexů [**8a**] a [**8b**] (Obr. 37.).



Obr. 37.

Komplexy **[16a]** a **[16b]** nebyly zatím připraveny čisté, ale pouze jako směs izomerů.

Klíčovou reakcí pro přípravu dalších oligomerů je výměna TMS skupiny za jod pomocí ICl . Tato reakce byla vyzkoušena na směsi komplexů **[18a]** a **[18b]** s výtěžkem 77% látky **[19]** (Obr. 38.).



Obr. 38.

6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Obecná část

Průběh reakcí byl sledován tenkovrstvou chromatografií (TLC) na foliích Kieselgel 60 F254 od firmy Merck. Detekce byla prováděna UV zářením při 254 nm nebo případně při 366 nm.

Pro sloupcové chromatografie byl použit Silica gel 60 (40 – 63 μm) od firmy Fluka, nebo Kieselgel 60 (63 – 200 μm) od firmy Merck.

Body tání byly stanoveny na bodotávku BÜCHI B-545 a nejsou korigovány.

NMR spektra byla naměřena na přístroji Varian UNITY INOVA-400. ^1H NMR (400 MHz) spektra byla měřena za použití tetramethylsilanu jako vnitřního standardu. ^{13}C NMR spektra (100 MHz) byla měřena za stejných podmínek s úplným dekaplingem protonů. Spektra byla měřena v CDCl_3 pokud není uvedeno jinak.

GC-MS hmotnostní spektra byla měřena na přístroji SHIMADZU QP 2010 s EI ionizací. ESI hmotnostní spektra byla měřena v pozitivním módu na přístroji Esquire 3000 od firmy Bruker.

HR-FAB-MS bylo měřeno na ZAB-EQ (VG Analytical).

Infračervená spektra byla měřena na přístroji AVATAR 370 FT-IR (Nicolet), a to technikou zeslabeného totálního odrazu (ATR) za laboratorní teploty.

Rozpouštědla:

Pokud není uvedeno jinak byla použita destilovaná rozpouštědla běžné komerční kvality. Suchá rozpouštědla byla připravena následně:

THF, diethylether destilace z LAHu, MeOH destilace z hořčíku, hexan, *o*-xylen destilace ze sodíku, DCM, CHCl_3 , Et_3N destilace z CaH_2 .

Dimethylsulfoxid, dimethylformamid, dioxan a methanol byly použity komerčně dostupné HPLC čistoty. Ve všech reakcích, ve kterých se vyskytovala voda, byla použita destilovaná voda.

Obecné postupy čištění:

Postup A (Y, x_1 ml, x_2 g, x_3 ml).

Látka byla rozpuštěna v rozpouštědle (nebo směsi rozpouštědel) Y (x_1 ml) a zfiltrována přes sloupec silikagelu (x_2 g), silikagel byl následně promyt rozpouštědlem Y (x_3 ml) a filtrát byl odpařen na RVO.

6.2 Příprava substituovaných difenyacetylenů

1-jod-4-trimethylsilylbenzen [1a]

1,4-dijodbenzen (4 g, 12 mmol) byl pod argonem rozpuštěn v suchém diethyletheru (50 ml). Reakční směs byla ochlazená na -78 °C a postupně bylo přidáno *t*-BuLi (1,7 M roztok v Hex) (11,66 ml, 19,4 mmol). Směs byla míchána 1 h. za současného postupného zahřívání na -10 °C. Poté byla směs opět ochlazená na -78 °C a po kapkách byl přidán trimethylsilylchlorid (2,09 g, 19,4 mmol). Směs byla míchána 12 h. za laboratorní teploty, poté byla do reakční směsi přidána voda (70 ml) a směs extrahována Et₂O (3x20 ml). Et₂O frakce byly spojeny, vysušeny MgSO₄, a odpařeny na RVO. Čištění postupem A (Hex, 100 ml, 20 g, 150 ml) poskytlo produkt jako bezbarvou kapalinu (3,30 g, 98%). NMR spektra souhlasila s literaturou³⁴

methyl-4-jodbenzoát [1b]

4-Jodbenzoová kyselina (10 g, 0,04 mol) byla přisypána do MeOH (100 ml). Do suspenze byla přidána konc. HCl (3 ml). Směs byla refluxována 4h, v průběhu čehož došlo k rozpuštění suspenze, pak byla ochlazená na -10 °C a zfiltrována. Pevný zbytek byl promyt vodou a usušen. Byl získán produkt jako bílá krystalická látka (9,8 g, 92 %).

Obecná příprava 1-R-4-(trimethylsilylethynyl)benzenů.

4-R-jodbenzen (0,05mol) byl rozpuštěn pod Ar v suchém triethylaminu (50 ml). Do tohoto roztoku byl přidán katalyzátor PdCl₂(PPh₃)₂ (1 mol %) a CuI (2 mol

%), pak byl přidán trimethylsilylacetylen (0,055 mol) a směs byla míchána za pokojové teploty 3 h.

1-trimethylsilyl-4-(trimethylsilylethynyl)benzen [2a]

Z [1a] (2 g). Reakční směs byla zfiltrována, pevný zbytek byl promyt etherem, filtrát odpařen na RVO. Čištění postupem A (Hex, 50 ml, 10 g, 50 ml) poskytlo produkt jako bezbarvou kapalinu (1,67 g, 94 %).

$^1\text{H NMR}$: δ ppm 0,24 (s, 9 H, TMS), 0,25 (s, 9 H, TMS), 7,40-7,46 (m, 4 H, Ar)

$^{13}\text{C NMR}$: δ ppm -1,27 (TMS), -0,1 (TMS), 94,48 (acetylen), 105,27 (acetylen), 123,36 (Ar), 130,97 (Ar), 133,04 (Ar), 141,31 (Ar).

1-brom-4-(trimethylsilylethynyl)benzen [2b]

Z 1-brom-4-jod-benzenu (8 g). Reakční směs byla zfiltrována, pevný zbytek byl promyt Et_2O , filtrát odpařen na RVO. Čištění postupem A (Hex, 200 ml, 30 g, 200 ml) poskytlo produkt jako bezbarvou kapalinu (7,1 g, 99 %). NMR spektra souhlasila s literaturou³⁵.

methyl-4-(trimethylsilyletynyl)benzoát [2c]

Z [1b] (5 g). Reakční směs byla zfiltrována, pevný zbytek byl promyt Et_2O , filtrát odpařen na RVO. Čištění postupem A (DCM, 150 ml, 20g, 150 ml) poskytlo produkt jako bílou krystalickou látku (4 g, 91 %). NMR spektra souhlasila s literaturou³⁶.

4-(trimethylsilylethynyl)anilin [2d]

Z 4-jodanilinu (3 g). Reakční směs byla odpařena na RVO. Chromatografie na silikagelu (100 g) v DCM poskytla produkt jako bílou krystalickou látku (2,4 g, 88 %). NMR spektra souhlasila s literaturou³⁷.

Obecná příprava 4-R-ethynylbenzenů.

1-R-4-(trimethylsilylethynyl)benzen (0,05 mol) byl rozpuštěn v MeOH (100 ml) a do roztoku byl přidán uhličitan draselný (0,15 mol). Směs byla míchána za laboratorní teploty 12 h.

1-ethynyl-4-trimethylsilylbenzen [3a]

Z [2a] (4,95 g). Reakční směs byla odpařena na RVO. Čištění postupem A (Hex, 200 ml, 30g, 200 ml) poskytlo produkt jako bezbarvou kapalinu (3,3 g, 94 %). NMR spektra souhlasila s literaturou³⁸.

1-brom-4-ethynylbenzen [3b]

Z [2b] (13,1 g). Reakční směs byla odpařena na RVO. Čištění postupem A (Hex, 300 ml, 40g, 300 ml) poskytlo produkt jako bílou krystalickou látku (7,8 g, 84 %). NMR spektra souhlasila s literaturou³⁵.

methyl-4-ethynylbenzoát [3c]

Z [2c] (4 g). Reakce byla provedena v suchém methanolu. Reakční směs byla odpařena na RVO. Čištění postupem A (DCM, 100 ml, 15g, 150 ml) poskytlo produkt jako bílou krystalickou látku (2,76 g, 83 %). NMR spektra souhlasila s literaturou³⁶.

4-ethynylanilin [3d]

Z [2d] (2,4 g). Reakce byla míchána při 60 °C 4 h. Reakční směs byla odpařena na RVO. Čištění postupem A (DCM, 100 ml, 20g, 150 ml) poskytlo produkt jako bílou krystalickou látku (1,21 g, 81 %). NMR spektra souhlasila s literaturou³⁹.

Obecná příprava symetrických bis(4-R-fenyl)acetylenů.

4-R-jodbenzen (0,05mol) byl rozpuštěn pod Ar v suchém triethylaminu (50 ml). Do roztoku byl přidán PdCl₂(PPh₃)₂ (1 mol %) a CuI (2 mol %). Reakce byla umístěna pod balónek s acetylenem a míchána při pokojové teplotě, za průběžného doplňování acetyleny, 6 h. Reakční směs byla odpařena na RVO, čištění postupem A (DCM, 200 ml, 30 g, 250 ml) poskytlo produkt jako bílou krystalickou látku.

Takto byly připraveny:

bis(4-methoxykarbonylfenyl)acetylen [4a]

Z [1b] (5 g), byl získán produkt (2,78 g, 99 %). NMR spektra souhlasila s literaturou⁴⁰.

bis(4-bromfenyl)acetylen [4b]

Z 1-brom-4-jodbenzenu (10 g), byl získán produkt (5,85 g, 99 %). NMR spektra souhlasila s literaturou⁴⁰.

Obecná příprava nesymetrických 1-(4-R¹-fenyl)-2-(4-R²-fenyl)acetylenů.

4-R¹-jodbenzen (0,05 mol) byl rozpuštěn pod Ar v suchém triethylaminu (50 ml). Do tohoto roztoku byl přidán PdCl₂(PPh₃)₂ (1 mol %) a CuI (2 mol %), pak byl přidán 4-R-ethynylbenzen (0,05 mol) a směs byla míchána za pokojové teploty 6 h.

methy-4-(fenylethynyl)benzoát [5a]

Z [1b] (5,7 g) a fenylacetylenu (2,21 g). Reakční směs byla zfiltrována, pevný zbytek promyt etherem. Filtrát byl odpařen na RVO. Následná chromatografie na silikagelu v DCM poskytla produkt jako bílou krystalickou látku (4,3 g, 83 %). NMR spektra souhlasila s literaturou⁴¹.

4-(fenylethynyl)anilin [5b]

Z 4-jodanilinu (15 g) a fenylacetylenu (7,2 g). Reakční směs byla zfiltrována, pevný zbytek promyt etherem. Filtrát byl odpařen na RVO. Čištění postupem A (Hex/DCM (1/1), 100 ml, 20g, 150 ml) poskytlo produkt jako bílou krystalickou látku (10,8 g, 82 %). NMR spektra souhlasila s literaturou⁴².

1-(4-bromfenyl)-2-(4-trimethylsilyl)acetylen [5c]

a) Z [1a] (3,3 g) a [3b] (2,16 g). Reakční směs byla zfiltrována, pevný zbytek promyt Et₂O. Čištění postupem A (Hex, 150 ml, 20g, 150 ml) poskytlo produkt jako mírně nažloutlou krystalickou látku (3,75 g, 95 %)

b) Z [3a] (3 g) a 1-brom-4-jodbenzenu (4,63 g). Reakční směs byla zfiltrována, pevný zbytek promyt Et₂O. Čištění postupem A (Hex, 150 ml, 25g, 150 ml) poskytlo produkt jako bílou krystalickou látku (5,3 g, 98 %)

t.t.: 156 °C

¹H NMR: δ ppm 0,26 (s, 9 H, TMS), 7,36-7,40 (m, 2 H, Ar), 7,46-7,50 (m, 6 H, Ar)

¹³C NMR: δ ppm -1,25 (TMS), 88,64 (acetylen), 90,68 (acetylen), 122,20 (Ar), 122,44 (Ar), 123,14 (Ar), 130,62 (Ar), 131,60 (Ar), 133,04 (Ar), 133,25 (Ar), 141,40 (Ar).

methyl-4-(4-aminofenylethynyl)benzoát [5d]

Z 4-jodanilinu (2,7 g) a [3c] (1,5 g). Reaktanty byly do reakce přidány při 0 °C. Reakce byla míchána za laboratorní teploty 20 h. Reakční směs byla zfiltrována, pevný zbytek promyt etherem. Filtrát byl odpařen na RVO. Chromatografie na silikagelu (200 g) v DCM poskytla produkt jako bílou krystalickou látku (1,6 g, 70 %)

t.t.: 170 °C

¹H NMR: δ ppm 3,87 (s, 2 H, NH₂), 3,92 (s, 3 H, MeO), 6,61-6,66 (m, 2 H, Ar), 7,31-7,38 (m, 2 H, Ar), 7,50-7,57 (m, 2 H, Ar), 7,96-8,02 (m, 2 H, Ar).

¹³C NMR: δ ppm 52,13 (MeO), 86,86 (acetylen), 93,48 (acetylen), 111,91, 114,70, 128,76, 129,45, 131,13, 133,17, 147,10, 166,67 (COO).

1-(4-trimethylsilylfenyl)-2-(4-jodfenyl)acetylen [6a]

[5c] (5,17 g, 0,0157 mol) byl rozpuštěn v suchém etheru (80 ml) a roztok byl ochlazen na -78 °C. Do směsi bylo postupně přidáno *t*-BuLi (1,7 M v Hex, 11,15 ml, 0,019 mol). Reakce byla míchána 1,5 hodiny za postupného ohřívání na -20 °C, pak opět ochlazena na -78 °C a do reakční směsi byl přidán roztok jodu (4,8 g, 0,019 mol) v suchém THF (30 ml). Reakce byla míchána 5 h za laboratorní teploty. Poté byla do reakční směsi přidána voda (20 ml) a organická rozpouštědla odpařena na RVO, poté byla přidána voda (100 ml) a směs byla extrahována DCM (3 x 25 ml), spojené DCM frakce byly protřepány roztokem Na₂S₂O₃, vysušeny MgSO₄, a odpařeny na RVO. Čištění postupem A (Hex, 150 ml, 25g, 250 ml) poskytlo produkt jako bílou krystalickou látku (5,1 g, 86 %)

t.t.: 95 °C

¹H NMR: δ ppm 0,27 (s, 9 H, TMS), 7,22-7,28 (m, 2 H, Ar), 7,46-7,52 (m, 4 H, Ar), 7,66-7,70 (m, 2 H, Ar).

¹³C NMR: δ ppm -1,25 (TMS), 88,79 (acetylen), 90,97 (acetylen), 94,06 (ArI), 122,84 (Ar), 123,14 (Ar), 130,62 (Ar), 133,11 (Ar), 133,24 (Ar), 137,49 (Ar), 141,42 (Ar).

1-(4-jodfenyl)-2-fenylacetylen [6b]

[5b] (15 g, 0,777 mol) byl přisypán do HCl (200 ml, 15 %) a směs byla ochlazena na 0 °C. Do reakční směsi byl přikapán roztok NaNO₂ (5,6 g, 0,085 mol) ve vodě (15 ml) a reakce byla míchána 1h při 0 °C, pak byl přikapán roztok KI (13,5 g, 0,085 mol) ve vodě (20 ml). Reakce byla míchána 2 h při 0 °C. Reakční směs byla extrahována DCM (3 x 50 ml), spojené DCM frakce byly promyty roztokem Na₂S₂O₃ (10 %, 100 ml) vyušeny MgSO₄, a odpařeny na RVO. Čištění postupem A (Hex, 300 ml, 100 g, 500 ml) poskytlo produkt jako bílou krystalickou látku (16 g, 68 %). NMR spektra souhlasila s literaturou⁴³.

methyl-4-(4-jodfenylethynyl)benzoát [6c]

[5d] (1 g, 3,98 mmol) byl přisypán do směsi konc. HCl (10 ml) a AcOH (5 ml). Směs byla ochlazena na -5 °C. Do reakční směsi byl přikapán roztok NaNO₂ (270 mg, 4,17 mmol) ve vodě (1 ml) a reakce byla míchána 1 h při 0 °C, pak byl přikapán roztok KI (665 mg, 4,17 mmol) ve vodě (2 ml). Reakce byla míchána 2 h při 0 °C. Do reakční směsi byla poté přidána voda (50 ml) a směs byla extrahována DCM (3 x 20 ml), spojené DCM frakce byly neutralizovány promytím roztokem KHCO₃ (10 %, 50 ml) a dále promyty roztokem Na₂S₂O₃ (10 %, 50 ml), vysušeny MgSO₄ a odpařeny na RVO. Čištění postupem A (DCM, 100 ml, 20 g, 100 ml) poskytlo produkt jako bílou krystalickou látku (0,77 g, 53 %)

t.t.: 166 °C

¹H NMR: δ ppm 3,93 (s, 3 H, CH₃), 7,24-7,28 (m, 2 H, Ar), 7,54-7,59 (m, 2 H, Ar), 7,68-7,72 (m, 2 H, Ar), 8,00-8,04 (m, 2 H, Ar)

¹³C NMR: δ ppm 52,25 (CH₃), 89,95 (acetylen), 91,32 (acetylen), 94,78 (ArI), 128,42 (Ar), 129,50 (Ar), 129,54 (Ar), 131,49 (Ar), 131,72 (Ar), 133,14 (Ar), 137,62 (Ar), 166,49 (COO).

IČ: (ATR Ge) ν cm⁻¹ 3075; 3033 (bw, ν(CH), arom.); 2949 (m, ν_{as}(CH), alif.); 2845 (w, ν_s(CH), alif.); 2216 (w, ν(CC), acetylen); 1721 (vs, ν(C=O)); 1604 (m); 1436 (m); 1279 (vs, ν(CO)); 1175 (m); 1108 (s); 1019 (w); 770 (s).

6.3 Příprava kobaltových komplexů

Obecná příprava cyklobutadien-cyklopentadienových kobaltových komplexů

p-Substituovaný difenylacetylen *I* (0,01 mol) a *p*-substituovaný difenylacetylen *II* (0,01 mol) byly rozpuštěny v suchém *o*-xylenu (30 ml) pod argonem. Baňka byla zabalena do alobalu a do směsi byl přikapán CoCp(CO)₂ (0,0105 mol). Směs byla zahřívána na 100 °C 4 h v mírném proudu argonu, pak na 120 °C 12 h, *o*-xylen byl odpařen na RVO a pak na vysokém vakuu při 60 °C.

komplex [7]

Z [6b] (3 g, 9,86 mmol), difenylacetylen (1,75 g, 9,86 mmol) a CoCp(CO)₂ (2,13 g, 11,8 mmol). Po chromatografii na silikagelu (200 g) v Hex/DCM (5/1) byla získána směs látek [7], [8a], [8b], [9] v poměru cca 4/3/1/4 (3,69 g, 60 %), která nebyla dále separována a pro další reakce byla použita jako směs.

komplex [8a]

Z [6b] (4 g, 13,16 mmol) a CoCp(CO)₂ (1,42 g, 7,89 mmol). Po chromatografii na silikagelu (200 g) v Hex/DCM (2/1) byla získána směs izomerů [8a]/[8b] (3/1) dále nedělitelných jako žlutá krystalická látka (2,65 g, 55 %).

¹H NMR δ ppm 4,60 (s, 3 x 5 H, Cp [8a]), 4,62 (s, 1 x 5 H, Cp [8b]), 7,10-7,54 (m, 72 H, Ar).

¹³C NMR δ ppm 73,35 (Cb), 73,61 (Cb), 74,93 (Cb), 75,20(Cb), 83,23 (Cp), 83,29 (Cp), 91,18, 91,27, 126,34, 126,46, 126,55, 127,93, 127,99, 128,04 128,11, 128,75 128,89, 130,27, 130,42, 135,61, 135,70, 136,09, 136,18, 137,07, 137,13.

HR-MS: Pro C₃₃H₂₃CoI₂ vypočteno: monoizotopická hmota 731,9221, nalezeno: 731,9225

komplex [10]

Z [6a] (2,5 g, 6,64 mmol), difenylacetylen (1,2 g, 6,74 mmol) a CoCp(CO)₂ (1,45 g, 8,08 mmol). Po chromatografii na silikagelu (100 g) v Hex/DCM (4/1) byl získán produkt jako žlutá krystalická látka (1,02 g, 22 %). Jako vedlejší produkt této reakce byla získána směs komplexů [18a] a [18b] (0,91 g, 20 %).

Charakterizace komplexu [10]

t.t.: 67 °C

¹H NMR δ ppm 0,28 (s, 9 H, TMS), 4,61 (s, 5H,Cp), 7,15 - 7,55 (m 18 H, Ar).

¹³C NMR δ ppm -0,78 (TMS), 73,76 (Cb), 75,05 (Cb), 75,36 (Cb), 75,50 (Cb), 83,55 (Cp) 91,33, 126,58, 126,64, 128,24, 128,31, 129,17, 130,87, 131,60, 133,26, 136,40 136,47 136,88 137,33, 138,68.

HR-MS: Pro C₃₆H₃₂SiCoI vypočteno: monoizotopická hmota 678,0650, nalezeno: 678,0658

Charakterizace směsi komplexů [18a] a [18b]

t.t.: 69 °C

¹H NMR δ ppm 0,28 (s, 18 H, TMS), 4,60 (s, 5 H, Cp), 7,11-7,20 (m, 4 H, Ar), 7,28-7,41 (m, 8 H, Ar), 7,49-7,55 (m, 4 H, Ar).

¹³C NMR δ ppm -1,10 (TMS), 73,62 (Cb), 73,85 (Cb), 74,88 (Cb), 75,12 (Cb), 83,29(Cp), 91,24 (ArI), 127,89, 130,53, 132,97, 133,03, 136,16, 136,27, 137,04, 137,1, 138,51.

HR-MS: Pro C₃₉H₃₉Si₂CoI₂ vypočteno: monoizotopická hmota 876,0012, nalezeno: 875,9997

komplex [11]

Z [4a] (2 g, 0,68 mmol), difenylacetylen (0,23 g, 1,29 mmol) a CoCp(CO)₂ (0,21 g, 1,16 mmol). Po chromatografii na silikagelu (50 g) v DCM byl získán produkt jako žlutá krystalická látka (0,18 g, 44 %).

t.t.: 138 °C (rozklad)

¹H NMR δ ppm 3,92 (s, 6 H, MeO), 4,63 (s, 5H, Cp), 6,75 - 6,90 (m 2 H, Ar), 7,10-7,95 (m, 16 H, Ar)

¹³C NMR δ ppm 58,22 (MeO), 73,23 (Cb), 76,47 (Cb), 83,44 (Cp), 126,66 (Ar), 126,81, 127,75, 128,10, 128,44, 128,90, 129,28, 135,38, 142,25, 167,02 (COO).

IČ: (ATR Ge) ν cm⁻¹ 3053; 3025 (bw, ν(CH), arom.); 2949 (w, ν_{as}(CH), alif.); 2842 (w, ν_s(CH), alif.); 1722 (vs, ν(C=O)); 1604 (s); 1497 (w); 1435 (m); 1275 (vs, ν(CO)); 1179 (w); 1112 (m); 1019 (w); 816 (w), 751 (w).

HR-MS: Pro C₃₇H₂₉O₄Co vypočteno: monoizotopická hmota 596,1397

nalezeno: 596,1387

komplex [12]

Z [4a] (0,2 g, 0,68 mmol), [6b] (0,3 g, 1,02 mmol) a CoCp(CO)₂ (0,18 g, 1,02 mmol). Po chromatografii na silikagelu (50 g) v DCM byl získán produkt jako žlutá krystalická látka (0,15 g, 30 %).

t.t.: 242 °C (rozklad)

¹H NMR: δ ppm 3,91 (s, 3 H, MeO), 3,92 (s, 3 H, MeO), 4,62 (s, 5 H, Cp), 6,8-6,95 (m, 1 H, Ar), 7,10-7,95 (m, 16 H, Ar).

¹³C NMR: δ ppm 52,07 (MeO), 52,09 (MeO), 73,27 (Cb), 73,51 (Cb), 74,88 (Cb), 76,45 (Cb), 83,47 (Cp), 91,67, 126,86, 127,85, 127,96, 128,19, 128,31, 128,45, 128,89, 128,99, 129,30, 129,36, 130,40, 134,96, 135,41, 137,22, 141,75, 141,85, 166,88 (COO), 166,92 (COO)

IČ: (ATR Ge) v cm⁻¹ 3055; 3024 (bw, ν(CH), arom.); 2946 (w, ν_{as}(CH), alif.); 2840 (w, ν_s(CH), alif.); 1713 (vs, ν(C=O)); 1606 (s); 1561 (w); 1492 (w); 1436 (m); 1279 (vs, ν(CO)); 1178 (w); 1114 (m); 1008 (w); 809 (m, γ(CH), arom).

HR-MS: Pro C₃₇H₂₈O₄CoI vypočteno: monoizotopická hmota 722,0364
nalezeno: 722,0381

komplex [13]

Z [4a] (0,33 g, 1,13 mmol), [6a] (0,64 g, 1,7 mmol) a CoCp(CO)₂ (0,3 g, 1,69 mmol). Po chromatografii na silikagelu (100 g) v DCM byl získán produkt jako žlutá krystalická látka (0,25 g, 28 %).

t.t.: 225 °C (rozklad)

¹H NMR (d₂ DCM) δ ppm 0,20 (s, 9 H, TMS), 3,80 (s, 3 H, MeO), 3,82 (s, 3 H, MeO), 4,56 (s, 5 H, Cp), 7,00-8,00 (m, 16 H, Ar)

¹³C NMR δ (d₂ DCM) ppm -1,409 (TMS), 52,03 (MeO), 73,65 (Cb), 73,86 (Cb), 75,19 (Cb), 76,56 (Cb), 83,56 (Cp), 91,52 (ArI), 127,34, 128,13, 128,58, 128,61, 129,11, 129,26, 129,33, 129,57, 130,7, 131,74, 133,26, 135,67, 137,32, 139,21, 141,87, 141,97, 166,85 (COO).

IČ: (ATR Ge) v cm⁻¹ 2949 (w, ν_{as}(CH), alif.); 2887 (w, ν_s(CH), alif.); 1725 (vs, ν(C=O)); 1607 (s); 1435 (w); 1278 (vs, ν(CO)); 1173 (w); 1112 (s); 841 (s), 827 (s).

HR-MS: Pro C₄₀H₃₆O₄CoISi vypočteno: monoizotopická hmota 794,076

nalezeno: 794,0742

komplex [21a] a [21b]

Z [6b] (0,38 g, 1,27 mmol), [5a] (0,2 g, 0,85 mmol) a CoCp(CO)₂ (0,15 g, 0,85 mmol). Po chromatografii na silikagelu (100 g) v Hex/DCM (1/1) byla získána dále nedělitelná směs látek [21a] a [21b], jako žlutá krystalická látka (180 mg, 32 %) t.t.: 109 °C

¹H NMR δ ppm 3,90 (s, MeO), 3,91 (s, MeO) (oba dohromady 3 H), 4,62 (s, 5 H, Cp), 7,10-7,90 (m, 18 H, Ar)

¹³C NMR δ ppm 52,06 (MeO), 72,63 (Cb), 72,88 (Cb), 73,96 (Cb), 74,31 (Cb), 75,56 (Cb), 75,81 (Cb), 75,89 (Cb), 83,36 (Cp), 91,27 (ArI), 91,43 (ArI), 126,54, 126,59, 126,69, 127,50, 127,61, 128,07, 128,14, 128,22, 128,7, 128,94, 129,08, 129,21, 129,26, 130,22, 130,61, 135,44, 135,54, 135,92, 136,01, 137,10, 137,16, 142,46, 142,56, 167,02 (COO)

IČ: (ATR Ge) ν cm⁻¹ 3055; 3024 (bw, ν(CH), arom.); 2949 (w, ν_{as}(CH), alif.); 2842 (w, ν_s(CH), alif.); 1721 (vs, ν(C=O)); 1603 (s); 1491 (m); 1436 (m); 1279 (vs, ν(CO)); 1173 (w); 1106 (m); 1002 (w); 815 (m).

HR-MS: Pro C₃₅H₂₆O₂CoI vypočteno: monoizotopická hmota 664,0310
nalezeno: 664,0316

6.4 Příprava oligomerů kobaltových komplexů

komplex [14a]

Směs komplexů [7]/[8a]/[8b]/[9] (4/3/1/4) (1,72 g) byla pod argonem rozpuštěna v suchém DMSO (60 ml). Do roztoku byl přidán suchý AcOK (0,81 g), $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_2\text{B}]_2$ (0,828 g) a $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (83 mg). Reakce byla míchána při 105 °C 48 h. a poté byla přidána voda (200 ml), a směs byla extrahována DCM (3 x 50 ml), spojené DCM frakce byly vysušeny MgSO_4 a odpařeny na RVO. Chromatografie na silikagelu (200 g) v Hex/DCM (1/1) poskytla produkt jako žlutou krystalickou látku (450 mg, 75 %). NMR spektra souhlasila s literaturou⁴⁴.

komplex [14b]

Komplex [10] (0,35 g, 0,516 mmol) byl pod argonem rozpuštěn v suchém DMSO (20 ml). Do roztoku byl přidán suchý AcOK (0,15 g, 1,55 mmol), $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_2\text{B}]_2$ (157 mg, 0,619 mmol) a $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (4 mol %, 30 mg). Reakce byla míchána při 105 °C 48 h., poté byla přidána voda (100 ml), a směs byla extrahována DCM (3 x 20 ml), spojené DCM frakce byly vysušeny MgSO_4 a odpařeny na RVO. Chromatografie na silikagelu (30 g) v Hex/DCM (1/1) poskytla produkt jako žlutou krystalickou látku (240 mg, 69 %).

¹H NMR δ ppm 0,28 (s, 9 H, TMS), 1,35 (s, 12 H, CH₃), 4,61 (s, 5 h, Cp), 7,15 - 7,70 (m, 18 H, Ar)

¹³C NMR δ ppm -1,10 (TMS), 24,91 (CH₃), 74,30(Cb), 74,89(Cb), 75,14(Cb), 75,37(Cb), 83,24(Cp), 83,75 (COB), 126,16, 127,87, 127,93, 128,20, 128,82, 128,98), 132,83, 134,19, 136,34, 136,38, 136,85, 138,10, 140,04.

HR-MS: Pro C₄₂H₄₄BO₂CoSi vypočteno: monoizotopická hmota 678,2536
nalezeno: 678,2525

komplex [14c]

Komplex [12] (26 mg, 0,036 mmol) byl pod argonem rozpuštěn v suchém DMSO (1,5 ml). Do roztoku byl přidán suchý AcOK (10 mg, 0,108 mmol), $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_2\text{B}]_2$ (10 mg, 0,04 mmol) a $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (3 mg). Reakční směs byla míchána při 90 °C 24 h. Po té byl z reakční směsi oddestilován DMSO. Zbytek po chromatografii na silikagelu (10 g) v DCM poskytl produkt jako žlutou krystalickou látku (22 mg, 85 %)

$^1\text{H NMR}$ δ ppm 1,26 (s, 12 H, CH_3), 3,93 (s, 6 H, MeO), 4,66 (s, 5H, Cp), 7,20 - 8,00 (m, 17 H, Ar)

$^{13}\text{C NMR}$ δ ppm 24,55 (CH_3), 52,10 (MeO), 73,34 (Cb), 73,49 (Cb), 75,91 (Cb), 83,41 (COB), 83,48 (Cp), 126,3, 126,76, 127,79, 128,16, 128,41, 128,53, 128,99, 129,32, 134,76, 135,36, 138,78, 142,22, 167,03 (COO).

dimer [15]

Komplex [14a] (85 mg) a směs komplexů [7]/[8a]/[8b]/[9] (4/3/1/4) (55 mg) byly rozpuštěny ve směsi THF (2,5 ml) a MeOH (2,5 ml). Do směsi byly dále přidány KF (50 mg) a palladiová čerň (2 mg) a reakce byla míchána při 60 °C 48 h. Do reakční směsi byla přidána voda (20 ml) a směs byla extrahována DCM (3 x 10 ml). Spojené DCM frakce byly vysušeny MgSO_4 a odpařeny na RVO. Chromatografie na silikagelu (50 g) v Hex/DCM (1/1) poskytla produkt jako žlutou krystalickou látku (32 mg, 88 %)

$^1\text{H NMR}$ δ ppm 4,65 (s, 10 H, Cp), 7,15-7,35 (m, 16 H, Ar), 7,35-7,65 (m, 22 H, Ar)

$^{13}\text{C NMR}$ δ ppm 74,30 (Cb), 74,84 (Cb), 75,00 (Cb), 83,12 (Cp), 125,96, 126,12, 127,84, 128,71, 128,83, 129,08, 135,56, 136,33, 138,10.

HR-MS: Pro $\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{Co}_2$ vypočteno: monoizotopická hmota 958,2420
nalezeno: 958,2433

trimer [16a] a [16b]

Komplex [14a] (85 mg, 0,14 mmol) a směs komplexů [8a]/[8b] (3/1) (50 mg, 0,068 mmol) byly rozpuštěny ve směsi THF (2,5 ml) a MeOH (2,5 ml). Do směsi byly dále přidány KF (50 mg) a paládiová čerň (2 mg) a reakce byla míchána při 65 °C 48 h. Do reakční směsi byla přidána voda (20 ml) a směs byla extrahována DCM (3 x 10 ml). Spojené DCM frakce byly vysušeny MgSO_4 a odpařeny na RVO.

Chromatografie na silikagelu (50 g) v Hex/DCM (1/1) poskytla nedělitelnou směs izomerů **[16a]** a **[16b]** jako žlutou krystalickou látku (80 mg, 82 %).

¹H NMR δ ppm 4,66 (s, 10 H, Cp), 4,68 (s, 5 H, Cp), 7,17-7,35 (m, 24 H, Ar), 7,40-7,60 (m, 32 H, Ar)

¹³C NMR δ ppm 74,38 (Cb), 74,62 (Cb), 74,94 (Cb), 75,10 (Cb), 83,22 (Cp), 83,25 (Cp), 126,07, 126,21, 127,94, 128,82, 128,94, 129,02, 129,19, 135,64, 136,44, 138,20.

HR-MS: Pro C₉₉H₇₇Co₃ vypočteno: monoizotopická hmota 1436,3552, nalezeno: 1436,3594.

dimer [17]

Komplex **[14b]** (195 mg, 0,284 mmol) a komplex **[10]** (195 g, 0,284 mmol) byly rozpuštěny ve směsi THF (5 ml) a MeOH (5 ml). Do směsi byly dále přidány KF (150 mg, 2,5 mmol) a palladiová čern (5 mol %, 1,5 mg) a reakce byla míchána při 65 °C 48 h. Reakční směs byla odfiltrována, pevný zbytek promyt směsí MeOH/THF (1/1) (3 ml). Vysušením pevného zbytku na vysokém vakuu byl získán produkt (240 mg, 75 %)

¹H NMR δ ppm 0,29 (s, 18 H, TMS), 4,65 (s, 10 H, Cp), 7,15-7,6 (m, 36 H, Ar)

¹³C NMR δ ppm -1,09 (TMS), 74,54 (Cb), 74,76 (Cb), 75,1 (Cb), 75,22 (Cb), 83,22 (Cp), 126,05, 126,17, 127,92, 127,97, 128,9, 128,95, 129,32, 123,88, 135,66, 136,49, 136,5, 136,99, 138,12, 138,23.

HR-MS: Pro C₇₂H₆₄Co₂Si₂ vypočteno: monoizotopická hmota 1102,3212
nalezeno: 1102,3224

komplex [19]

Směs komplexů **[18a]** a **[18b]** (67 mg, 0,076 mmol) byla pod Ar rozpuštěna v suchém DCM (10 ml). Do tohoto roztoku byl po kapkách přidán ICl (1 M rozt. v DCM, 0,17 ml, 0,17 mmol). Reakce byla míchána za laboratorní teploty 30 min. Pak byl do reakční směsi přidán roztok Na₂S₂O₃ (5 %, 30 ml) a reakce byla extrahována DCM (2 x 10 ml). Spojené DCM frakce byly odpařeny na RVO. Chromatografie na silikagelu (50 g) v DCM/Hex (1/2) poskytla produkt jako žlutou krystalickou látku (58 mg, 77 %). NMR spektra souhlasila s literaturou⁴⁵.

dimer [20]

Komplex **[14c]** (24 mg, 0,0302 mmol) a komplex **[12]** (24 mg, 0,0302 mmol) byly rozpuštěny ve směsi THF (1 ml) a MeOH (1 ml). Do směsi byly dále přidány KF (25 mg, 0,43 mmol) a palladiová čern (1 mg) a reakce byla míchána při 65 °C 3 dny. Reakční směs byla odpařena na RVO, zbytek rozpuštěn v DCM/MeOH (10/1) (20 ml) a zfiltrován přes sloupec silikagelu (5 g). Zbytek po odpaření na RVO a chromatografii na silikagelu (20 g) v DCM/MeOH (30/1) poskytl produkt jako žlutou krystalickou látku (19 mg, 48 %)

¹H NMR: δ ppm 3,93 (s, 12 H, Me), 4,64 (s, 10 H, Cp), 7,10-8,00 (m, 34 H, Ar).

IČ: (ATR Ge) v cm⁻¹ 2954 (s, ν_{as}(CH), alif.); 2921 (s), 2856 (m, ν_s(CH), alif.); 1721 (vs, ν(C=O)); 1603 (s); 1433 (w); 1273 (vs, ν(CO)); 1173 (w); 1108 (m); 1016 (w); 815 (m, γ(CH), arom).

HR-MS: Pro C₇₄H₅₆O₈Co₂ vypočteno: monoizotopická hmota 1190,2639
nalezeno: 1190,2627

7. ZÁVĚR

V této diplomové práci byla vypracována metodika umožňující efektivní přípravu substituovaných difenylacetylenů, kobaltových komplexů a jejich oligomerů. Touto metodikou byl připraven dimer kobaltových komplexu **[15]** a trimer kobaltových komplexů **[16]** jako směs dvou izomeru. Cyklický tetramer zatím nebyl, z časových důvodů, připraven. Byl připraven dimer substituovaný TMS skupinami **[17]** a byla vyzkoušena výměna TMS skupiny za jod. Na cestě k přípravě těchto oligomerů byla připravena řada jodem, TMS a pinakolboronovým esterem substituovaných kobaltových komplexů.

Dále byly připraveny methylkarboxylátovými skupinami substituované komplexy **[12]**, **[13]**, **[14c]** a **[21]** jako směs 2 izomerů. Podařilo se rovněž připravit dimer **[20]** substituovaný methylkarboxylátovými skupinami ovšem zatím pouze v nízkém výtěžku.

8. SEZNAM ZKRATEK

Ac	Acetyl
Ar, Ar'	Aryl
b	Rozšířený signál (IČ)
bis-TMSA	Bis(trimethylsilylacetylen)
Bu	Butyl
Cb	Cyklobutadien
Cp	Cyklopentadien
d	Dublet
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	Difenylfosfinferrocen
Et	Ethyl
Hex	Hexan
IČ	Infračervené spektrum
J	Interakční konstanta (v Hz)
λ	vlnová délka (v nm)
m	Multiplet (NMR), středně silný signál (IČ)
Me	Methyl
ν	Vlnočet (v cm^{-1})
PEG-400	Poly(ethylene glykol 400)
Ph	Fenyl
RVO	Rotační vakuová odparka
s	Singlet (NMR), silný signál (IČ)
t	Triplet

THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen
tolan	Difenylacetylen
t.t.	Teplota tání
w	Slabý signál (IČ)

9. LITERATURA

- (1) Michl, J. *Modular Chemistry*; Kluwer Academic Publisher: Nizozemsko, **1997**.
- (2) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- (3) Stephens, R. D.; Castro, C. D. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2163.
- (4) Negishi, E.-I.; King, A. O.; Okukado, N. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1821.
- (5) Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3636.
- (6) Chang, S.; Yang, S. H.; Lee, P. H. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 4833.
- (7) Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *Synlett* **1991**, 845.
- (8) Smith, L. I.; Hoehn, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1180.
- (9) Sugimoto, H.; Sawyer, D. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4283.
- (10) Cope, A. C.; Smith, D. S.; Cotter, R. *J. Org. Syntheses* **1963**, Coll. Vol. 4
- (11) Buttenberg *Liebigs. Ann. Chem.* **1894**, 279, 327.
- (12) Coleman, G. H.; Maxwell, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 132.
- (13) Iyoda, M.; Otani, H.; Oda, M.; Kai, Y.; Baba, Y.; Kasai, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5371.
- (14) Brizius, G.; Bunz, U. H. F. *Org. Lett.* **2002**, 4, 2829.
- (15) Rausch, M. D.; Genetti *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3888.
- (16) Gleiter, R.; Roers, R.; Classen, J.; Jacobi, A.; Huttner, G.; Oeser, T. *Organometallics* **2000**, 19, 147.
- (17) Gleiter, R.; Langer, H.; Schelmann, V.; Nuber, B. *Organometallics* **1995**, 14, 975.
- (18) Rausch, M. D.; Westover, G. F.; Mintz, E.; Reisner, G. M.; Bernal, I.; Clearfield, A.; Troup, J. M. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2605.
- (19) Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866.
- (20) Oh-e, t.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Synlett* **1990**, 221.

- (21) Oh-e, t.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2201.
- (22) Nesmeyanov, A. N.; Sokolik, R. A. *Methods of Elemento-Organic Chemistry*; North-Holand : Amsterdam, The Netherlands **1967**, Vol. 1.
- (23) Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- (24) Thompson, A., L., S.; Kabalka, G., W.; Akula, M., R.; Huffman J., W. *Synthesis* **2005**, 547.
- (25) Wolan, A.; Zaidlewicz, M. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3724.
- (26) Suzuki, A. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 178.
- (27) Yanagi, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.
- (28) Bellina, F.; Carpita, A.; Rossi, R. *Synthesis* **2004**, *15*, 2419.
- (29) Franzén, R. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 957.
- (30) Kabalka, W.; Namboodiri, V.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2001**, 775.
- (31) Kuznetsov, A. G.; Korolev, D. N.; Bumagin, N. A. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 1882.
- (32) Liu, W.J.; Xie, Y.-X.; Liang Y.; Li, J. H. *Synthesis*, **2006**, 860.
- (33) Li-Cheng Song; Peng-Chong Liu; Qing-Mei Hu; Guo-Liang Lu; Guang-Feng Wang; *Journal of Organometallic chemistry*, **2003**, *681*, 264.
- (34) Stephens, E., B.; Kinsey, K., E.; Davis, J., F.; Tour, J., M. *Macromolecules* **1993**, *26*(14), 3519.
- (35) Stephens, E. B.; Tour, J. M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2420
- (36) Li, Q.; Rukavishnikov, A., V.; Petukhov, P., A.; Zaikova, T., O.; Jin, C.; Keana, J., F., W. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 12, 4862.
- (37) Hortholary, C.; Coudret, C. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6, 2167.
- (38) Wu, J.; Watson, M. D.; Tchebotareva, N.; Wang, Z.; Mullen, K. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*(24), 8194.
- (39) Flatt, A., K.; Yao, Y.; Maya, F.; Tour, J., M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*(5) 1752.
- (40) Mio, M., J.; Kopel, L., C.; Braun, J., B.; Gadzikwa, T., L.; Hull, K., L.; Brisbois, R., G.; Markworth, C., J.; Grieco, P., A. *Org. Lett* **2002**, *19*, 3199.
- (41) Shen, W.; Wang, L.; *J. Org. Chem.* **1999**, *64*(24), 8873.

- (42) Adjabeng, G.; Brenstrum, T.; Frampton, C., S.; Robertson, A., J.; Hillhouse, J.; McNulty, J.; Capretta, A. *J. Org. Chem.* **2004**, *15*, 5082.
- (43) Li, H.; Powell, D., R.; Firman, T., K.; West, R. *Macromolecules* **1998**, *31*(4), 1093.
- (44) Zheng, X.; Mulcahy, M., E.; Horinek, D.; Galeotti, F.; Magnera, T., F.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(14) 4540.
- (45) Harrison, R., M.; Brotin, T.; Noll, B., C.; Michl, J. *Organometallics* (**1997**), *16*(15), 3401.

10. PODĚKOVÁNÍ

Na závěr bych rád poděkoval oběma svým školitelům RNDr. Jaroslavu Peckovi a Mgr. Michalu Valáškovvi za pomoc při řešení vzniklých problémů a za vytvoření příjemného pracovního prostředí, a to i po dobu probíhající rekonstrukce, která mnohdy pracovní podmínky v laboratoři velmi komplikovala a ztěžovala.

Dále bych rád poděkoval kolegovi Matyáši Turskému za pomoc při sepisování diplomové práce a za pomoc při měření HR-MS spekter.

Rád bych poděkoval RNDr. Stanislavu Hilgardovi, CSc. za měření IČ a UV-VIS spekter a dále Mgr. Michalu Valáškovvi a RNDr. Martinu Štíchovi za měření GC-MS a ESI hmotnostních spekter a Mgr. Bohuně Šperlichové a Jaroslavě Čečrdlové za měření bodů tání.

Zvláštní poděkování patří i grantovým agenturám GAČR 203/04/0921 a GA UK 417/2004 za finanční podporu.

V Praze dne 30.4. 2007

PŘÍPRAVA OLIGOMERŮ ZALOŽENÝCH NA CYKLOBUTADIENOVÝCH KOMPLEXECH KOBALTU.

Robert Betík

Pro účely molekulové elektroniky se v současnosti snažíme připravit 2D kovalentní síť. Jako uzly této sítě mohou sloužit η^4 -cyklobutadien- η^5 -cyklopentadienkobaltové komplexy. Jednoduchou síť lze připravit spojováním těchto komplexů. Tato práce se zabývá nalezením efektivní cesty pro přípravu těchto komplexů a jejich oligomerů. Oligomery byly připraveny Suzukiho couplingem jodem a boronátem substituovaných komplexů. Komplexy byly připraveny [2+2] cykloadicí *p*-substituovaných difenylacetylenů s $\text{CoCp}(\text{CO})_2$. *p*-Substituované difenylacetyleny byly připraveny Sonogashirovým couplingem *p*-substituovaného jodbenzenu s acetylenem nebo s *p*-substituovaným ethynylbenzenem. Byla připravena řada různě substituovaných komplexů a oligomerů vhodných pro konstrukci 2D sítě.

Klíčová slova: difenylacetylen, [2+2] cykloadice, Suzukiho a Sonogashirův coupling, η^4 -cyklobutadien- η^5 -cyklopentadienkobaltové komplexy.

PREPARATION OF OLIGOMERS BASED ON CYCLOBUTADIENE COBALT COMPLEXES.

Robert Betík

At the present we try to create 2D covalent nets for the application in molecular electronics. As nodes in such net η^4 -cyclobutadien- η^5 -cyclopentadiencobalt complexes can be used. Simple nets can be prepared by bonding complexes together. This work is devoted to find effective way to synthesize those complexes and their oligomers. Oligomers were prepared by Suzuki coupling of complexes substituted by iodine and boronate. Complexes were prepared by [2+2] cycloaddition of *p*-substitued diphenylacetylenes with $\text{CoCp}(\text{CO})_2$. *p*-Substitued diphenylacetylenes were prepared by Sonogashira coupling of *p*-substitued iodobenzenes with acetylene or *p*-substitued ethynylbenzenes. Many complexes and oligomeres with variable substituents suitable for 2D nets construction were prepared.

Keywords: diphenylacetylenes, [2+2] cycloaddition, Suzuki and Sonogashira coupling, η^4 -cyclobutadien- η^5 -cyclopentadiencobalt complexes.