

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie



# **AKTIVITA NOVÝCH KOMPLEXŮ NIKLU V COUPLINGOVÝCH REAKCÍCH**

**MARTIN PLAČEK**

Diplomová práce

Praha 2010

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857 a projektu GA ČR 203/090803 a GA ČR 104/09/1435

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy pod odborným vedením školitele RNDr. Jana Svobody, Ph.D. V případě, že jsem použil cizí nebo již publikované výsledky, uvedl jsem zdroje v seznamu použité literatury.

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

Souhlasím s případným zapůjčením této práce.

V Praze, dne 6. září 2010

Děkuji svému školiteli RNDr. Janu Svobodovi, Ph.D., za odborné vedení diplomové práce, trvalý zájem, cenné rady a pomoc při závěrečném vyhodnocování výsledků.

Děkuji Mgr. Jiřímu Zedníkovi, Ph.D., za odborné postřehy a rady poskytnuté během sepisování této práce, a také za její korekturu.

Dále děkuji všem ostatním členům Katedry fyzikální a makromolekulární chemie, především kolegům ze skupiny speciálních polymerů, za pomoc při řešení celé řady dílčích problémů a za vytvoření dobré pracovní atmosféry.

V neposlední řadě děkuji rodičům, že mi umožnili studovat na vysoké škole, i všem přátelům za podporu, kterou mi poskytovali během studia.

## Abstrakt

Předkládaná práce se zabývá studiem katalytické aktivity nově připravených koordinačních sloučenin niklu(II), které byly připraveny skupinou prof. Kyritsise v Aténách. Aktivita byla testována v modelových reakcích Kumadova a Suzukiho couplingu a polymerizaci 2,5-dibrom-3-hexylthiofenu. Bylo zjištěno, že v případě Kumadova couplingu je aktivita použitých komplexů srovnatelná s aktivitou známého komplexu  $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ . Aktivity těchto komplexů pro Suzukiho coupling jsou výrazně nižší, bylo dosaženo výtěžků v jednotkách procent. GRIM polymerizace 2,5-dibrom-3-hexylthiofenu byla úspěšná, vlastnosti připravených polymerů jsou srovnatelné s polymery připravenými pomocí komplexu  $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ .

**Klíčová slova:** katalýza, polythiofen, Suzukiho coupling, Kumadův coupling

## **Abstract**

In this work, we report the study of the catalytic activity of newly prepared coordination compounds of nickel(II) (complexes were prepared by prof. Kyritsis, University of Athens). The activities in model reactions of Kumada and Suzuki coupling and polymerization of 2,5-dibromo-3-hexylthiophene were tested. For Kumada coupling, the activity is comparable with known complex  $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ . On the other hand, selected complexes exhibit only limited activity for Suzuki coupling. GRIM polymerization of 2,5-dibromo-3-hexylthiophene was successful. Properties of prepared polymers are comparable with polymers prepared via known route with  $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ .

**Keywords:** catalysis, polythiophene, Suzuki coupling, Kumada coupling

# Obsah

<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>2. LITERÁRNÍ PŘEHLED</b> .....	<b>11</b>
<b>2.1 Couplingové reakce</b> .....	<b>11</b>
2.1.1 Mechanismus cross-couplingových reakcí.....	13
2.1.2 Katalyzátory .....	14
2.1.3 Kumadův coupling .....	16
2.1.4 Suzukiho coupling.....	16
2.1.5 Stilleho coupling.....	17
2.1.6 Negishiho coupling.....	18
2.1.7 Sonogashirův coupling .....	18
<b>2.2 Polythiofeny</b> .....	<b>19</b>
2.2.1 Poly(3-alkylthiofeny) .....	20
2.2.2 Regioregulární HT poly(3-alkylthiofeny) .....	21
2.2.3 Charakterizace poly(3-alkylthiofenů) .....	23
2.2.4 Aplikace polythiofenů.....	24
<b>3. CÍL PRÁCE</b> .....	<b>25</b>
<b>4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>26</b>
4.1 Použité chemikálie .....	26
4.2 Couplingové reakce .....	28
4.2.1 Kumadův coupling .....	29
4.2.2 Příprava a izolace kalibračního standardu .....	29
4.2.3 Suzukiho coupling.....	30
4.2.4 Příprava a izolace kalibračního standardu .....	30
4.2.5 Polymerizace 2,5-dibrom-3-hexylthiofenu.....	31
4.3 Metody charakterizace.....	32
4.3.1 Plynová chromatografie .....	32
4.3.2 UV/vis spektroskopie .....	33
4.3.3 Fluorescenční spektroskopie.....	33
4.3.4 NMR spektroskopie .....	33
4.3.5 Gelová permeační chromatografie .....	33

---

<b>5. VÝSLEDKY A DISKUSE</b> .....	<b>36</b>
<b>5.1 Kumadův coupling – srovnávací studie</b> .....	<b>36</b>
5.1.1 Izolace a charakterizace standardu.....	36
5.1.2 Kalibrace GC-FID .....	39
5.1.3 Srovnání aktivity komplexů niklu(II) .....	41
<b>5.2 Suzukiho coupling – srovnávací studie</b> .....	<b>45</b>
5.2.1 Izolace a charakterizace standardu.....	45
5.2.2 Kalibrace GC-FID .....	47
5.2.3 Srovnání aktivity komplexů niklu(II) .....	48
<b>5.3 Příprava a charakterizace poly(3-hexylthiofen)u</b> .....	<b>51</b>
5.3.1 Příprava poly(3-hexylthiofen)u .....	51
5.3.2 Charakterizace připravených poly(3-hexylthiofen)ů.....	52
<b>6. ZÁVĚR</b> .....	<b>59</b>
<b>7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>60</b>

## Seznam použitých zkratek a symbolů

3HT	2,5-dibrom-3-hexylthiofen
<i>A</i>	plocha píku v chromatografických metodách
<i>c</i>	molární koncentrace [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
$\delta$	chemický posun [ppm]
DM	4,4'-dimethylbifenyl
dppp	1,3-bis(difenylfosfino)propan
DT	4,4'-di- <i>t</i> -butylbifenyl
$\Sigma$	součet (suma)
$\varepsilon_{\text{max}}$	molární absorpční koeficient [ $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]
$E_{\text{g}}$	vzdálenost hladin HOMO a LUMO [eV]
GC-FID	plynová chromatografie s plameno-ionizačním detektorem
GC-MS	plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem
GRIM	Grignardova metateze
HH	spojení jednotek hlava-hlava (head-to-head)
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital
HT	spojení jednotek hlava-pata (head-to-tail)
$I_{\text{n}}$	index polydisperzity
ir	regioiregulární
IS	vnitřní standard
<i>k</i>	směrnice přímky
kat	katalyzátor
KS	izolovaný standard Kumadova couplingu
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital
$\lambda_{\text{edge}}$	vlnová délka počátku pásu absorpčního maxima (o nejnižší energii) [nm]
$\lambda_{\text{em}}$	emisní vlnová délka odpovídající maximální intenzitě emise látky [nm]
$\lambda_{\text{ex}}$	excitační vlnová délka odpovídající maximální absorbanci látky [nm]
$\lambda_{\text{max}}$	vlnová délka absorpčního maxima [nm]
$M_{\text{j}}$	molekulová hmotnost monomerní jednotky [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$M_{\text{n}}$	číselný střed molekulové hmotnosti [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$M_{\text{p}}$	molekulová hmotnost odpovídající maximu SEC píku [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$M_{\text{r}}$	relativní molekulová hmotnost
$M_{\text{w}}$	hmotnostní střed molekulové hmotnosti [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]



---

MT	4-methyl-4'- <i>t</i> -butylbifenyl
NHC	N-heterocyklický karben
NMR	spektroskopie nukleární magnetické rezonance
ppm	parts per million ( $10^{-6}$ )
$P_n$	číselný střed polymerizačního stupně
$P_w$	hmotnostní střed polymerizačního stupně
P3AT	poly(3-alkylthiofen)
P3HT	poly(3-hexylthiofen)
PEPPSI™	Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation
PT	polythiofen
R	korelační koeficient
rr	regioregulární
r.t.	laboratorní teplota
ref.	reference
$S_i$	selektivita <i>i</i> (definovaná jako podíl výtěžku složky <i>i</i> ku konverzi)
SD	směrodatná odchylka
SEC-DAD	gelová permeační chromatografie (size exclusion chromatography) s UV/vis detektorem s diodovým polem (diode array detector)
SEC-MALS	gelová permeační chromatografie (size exclusion chromatography) s detektorem rozptylu světla (multi angle light scattering)
SS	izolovaný standard Suzukiho couplingu
$T$	reakční teplota [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$T_D$	teplota detektoru FID [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$T_I$	teplota nástřiku při GC [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$t$	reakční čas [min]
THF	tetrahydrofuran
TLC	chromatografie na tenké vrstvě (thin layer chromatography)
TT	spojení jednotek pata-pata (tail-to-tail)
UV/vis	spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti
$\nu$	lineární rychlost při GC [ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$w_i$	hmotnostní zlomek složky <i>i</i> ve směsi [%]
$X_i$	molární zlomek složky <i>i</i> ve směsi [%]

# 1. ÚVOD

Tvorba vazeb uhlík-uhlík (C-C vazeb) je jedním z nejdůležitějších problémů organické chemie a je klíčovým krokem organických syntéz mnoha složitějších molekul. Během historie byla vyvinuta celá řada reakcí pro jejich tvorbu – adice, cykloadice, nukleofilní substituce aj. Do počátku 70. let 20. století však nebyly k dispozici metody pro tvorbu C–C vazeb mezi  $sp$  či  $sp^2$  uhlíkatými centry.

Až s rozvojem organometalické chemie došlo k objevení reakcí katalyzovaných komplexy niklu či palladia mezi elektrofilem (obvykle alkyl- či arylhalogenidem) a nukleofilem (obvykle organokovovou sloučeninou), jež znamenalo opravdovou revoluci v organické syntéze. Pro tuto metodiku byl zaveden anglický termín *cross-coupling*, a protože neexistuje obecně přijímaný český ekvivalent, bude v této práci používán anglický výraz.

Přestože je v dnešní době dostupná již řada cross-couplingových reakcí, je tomuto tématu věnována značná pozornost a neustává vědecké úsilí najít metody nové, dosud nepopsané, či vylepšit metody již známé. Velký důraz se klade na selektivitu, dostupnost výchozích látek, jednoduchost provedení, toleranci různých funkčních skupin, ohled vůči životnímu prostředí aj. Stranou nezůstává ani finanční stránka.

Cross-couplingové reakce se využívají i v polymerní chemii pro syntézu konjugovaných polymerů. Jejich přípravě a studiu vlastností je v posledních dekáдах věnována neutuchající pozornost, neboť tyto polymery vykazují zajímavé funkční vlastnosti jako je fotovodivost, elektroluminiscence, po nadopování polovodivost až vodivost a další vlastnosti využitelné v dynamicky se rozvíjejících oblastech elektroniky a optoelektroniky. Důležitou skupinou konjugovaných polymerů jsou polythiofeny a jejich deriváty, které vykazují vysokou environmentální a teplotní stabilitu a jejichž funkční vlastnosti jsou „laditelné“ na základě struktury a morfologie. O významu výzkumu konjugovaných polymerů svědčí i udělení Nobelovy ceny za chemii za rok 2000 A. J. Heegerovi, A. G. MacDiarmidovi a H. Shirakawovi za objevy učiněné právě v této oblasti.

Předkládaná diplomová práce se zabývá jednak studiem katalytických vlastností dvou nově připravených komplexů niklu(II) v modelových reakcích Kumadova a Suzukiho couplingu, a dále pak přípravou a charakterizací poly(3-hexylthiofen)u.

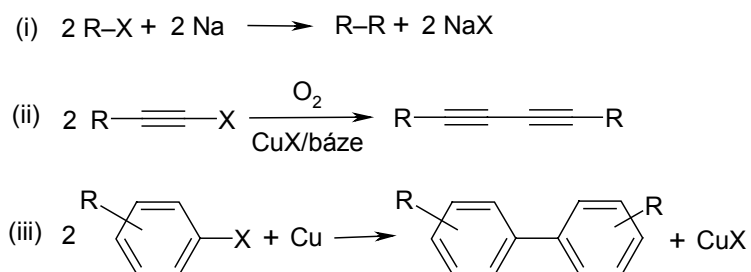
## 2. LITERÁRNÍ PŘEHLED

### 2.1 Couplingové reakce

Couplingové reakce, jež slouží k výstavbě a prodlužování uhlíkatého řetězce, jsou zpravidla katalyzované komplexy přechodných kovů, a to za většinou mírných a nenáročných reakčních podmínek a s tolerancí k přítomnosti jiných funkčních skupin. Dělíme je do dvou skupin. Do první skupiny patří tzv. homocoupling, tedy reakce dvou molekul se stejnou funkční skupinou. V případě, že se jedná o identické molekuly, dochází ke vzniku symetrického produktu, v ostatních případech je výsledkem statistická směs látek. Většina těchto reakcí je známa už více než sto let a patří sem například:

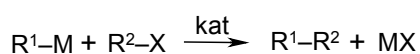
- (i) Wurtzova reakce – reakce alkylhalogenidů s kovovým sodíkem
- (ii) Glaserův coupling – reakce terminálních alkynů v prostředí kyslíku za přítomnosti halogenidu měďnatého a báze
- (iii) Ullmannova reakce – reakce arylhalogenidů s kovovou mědí

Tento výčet není ani zdaleka úplný, byly vybrány jen některé příklady pro ilustraci. Jejich přehled je uveden ve Schématu 2.1.1.



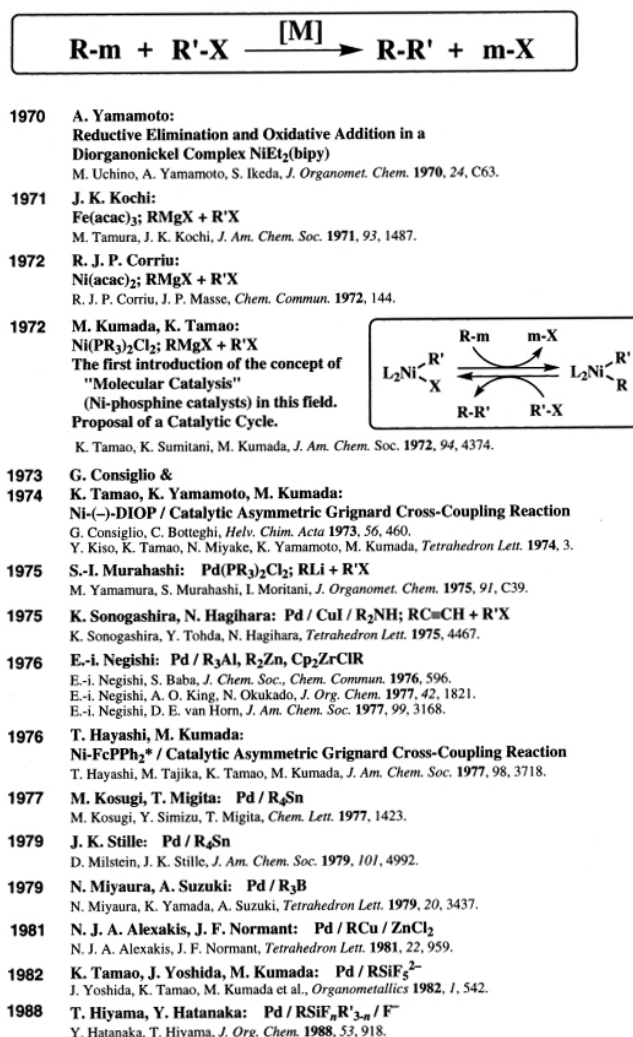
**Schéma 2.1.1:** Přehled homocouplingových reakcí; (i) Wurtzova reakce, (ii) Glaserova reakce, (iii) Ullmannova reakce; R – uhlíkatý řetězec, X – halogen

Druhou mnohem významnější skupinou jsou tzv. cross-couplingové reakce, při nichž dochází k cílenému couplingu dvou molekul s různými funkčními skupinami za vzniku nesymetrického produktu. Obecná definice cross-couplingu je uvedena na Schématu 2.1.2.



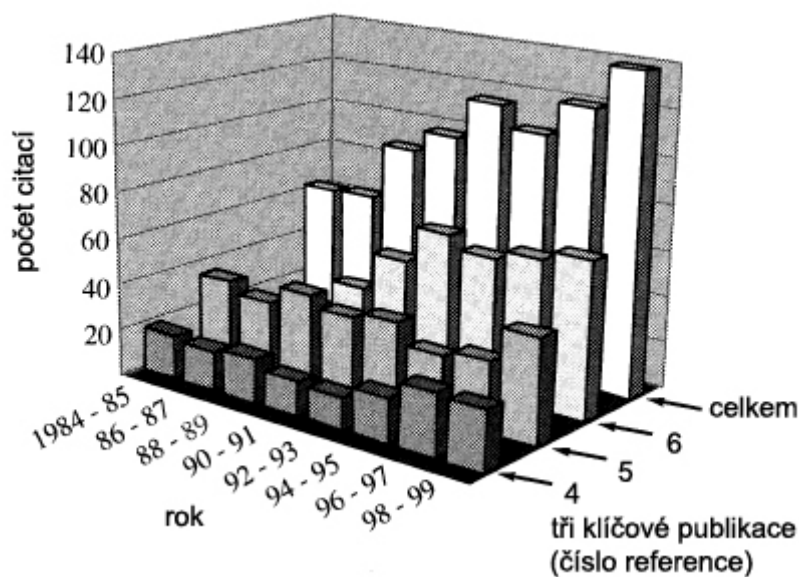
**Schéma 2.1.2:** Obecný zápis cross-couplingu; R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup> – uhlíkatý řetězec, M – kov, X – halogen

Je nutné ovšem podotknout, že existuje množství bočných reakcí, jež mají za následek snížení selektivity, a tím pádem i výtěžku požadovaného produktu. Jde např. o tvorbu homocouplingových produktů  $R^1-R^1$  a  $R^2-R^2$ , redukci  $R^2-X$  na  $R^2-H$ , stereoisomerizaci, regioizomerizaci a jiné reakce substituentů, katalyzátoru atd. Ačkoli jde o jednu ze základních a přímočarých metod pro tvorbu C-C vazeb, její vývoj probíhal velice pomalu. Počátky lze najít v 50. letech, kdy byla objevena a prostudována Kharaschovova reakce<sup>[1]</sup>. Tato reakce ovšem nebyla příliš vhodná pro cross-coupling, výjimkou je verze, kterou vyvinul Kochi a kol.<sup>[2, 3]</sup>. Za počátek bouřlivého rozvoje moderních cross-couplingových reakcí za katalýzy přechodnými kovy se označuje až rok 1972, kdy Tamao, Kumada a kol.<sup>[4-6]</sup> objevili a následně provedli systematický výzkum niklem katalyzované cross-couplingové reakce Grignardových činidel. Od té doby byla objevena a zdokonalena celá řada cross-couplingových reakcí. Jejich přehled obsahující základní schéma a odkazy původních prací je uveden na Obr. 2.1.1<sup>[7]</sup>.



Obr. 2.1.1: Přehled cross-couplingových reakcí vyvinutých v 70. a 80. letech 20. století<sup>[7]</sup>

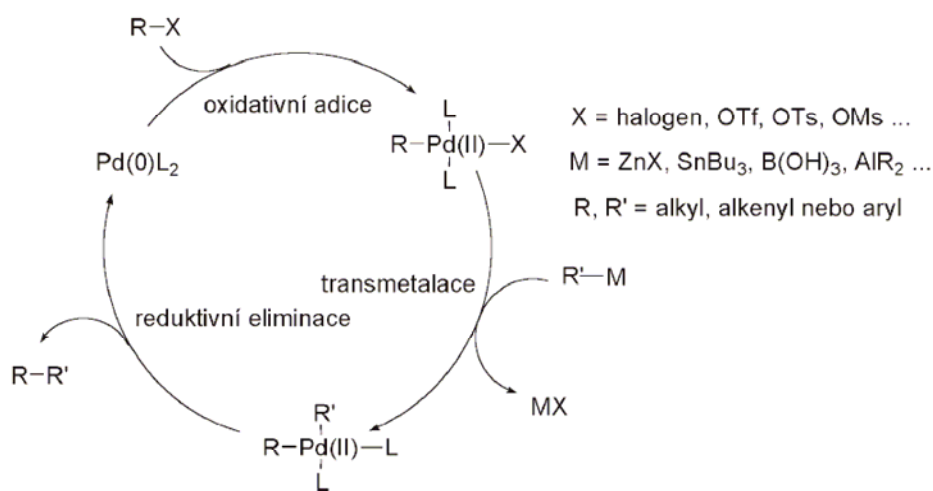
Ani téměř 40 let po objevení prvních cross-couplingových reakcí neklesá jejich význam, ba naopak, stále roste. Důkazem jest stále narůstající počet citací původních článků Tamaa, Kumady a kol. (viz Obr. 2.1.2).



**Obr. 2.1.2:** Graf vývoje počtu citací tří klíčových publikací zabývajících se niklem katalyzovanými cross-couplingovými reakcemi

### 2.1.1 Mechanismus cross-couplingových reakcí

S výjimkou Heckovy reakce<sup>[8, 9]</sup> probíhají všechny zmíněné reakce následujícím obecným katalytickým mechanismem (viz Schéma 2.1.3).



**Schéma 2.1.3:** Obecný mechanismus cross-couplingových reakcí

Tento zjednodušený mechanismus navržený již Kumadou a kol.<sup>[4]</sup> sestává ze tří kroků: (i) oxidativní adice organohalogenidu, (ii) transmetalace a (iii) reduktivní eliminace za vzniku produktu.

Při oxidativní adici dochází k adici příslušného substrátu na komplex přechodného kovu a centrální atom je tak oxidován dvěma elektrony. Oxidativní adice je rychlost limitujícím krokem mnoha cross-couplingových reakcí, obzvláště při použití méně reaktivních bromidových a chloridových sloučenin. Reaktivita odstupující halogenidové skupiny klesá v pořadí  $I > Br > Cl$ , což je způsobeno silou vazby  $R-X$ , která roste v pořadí  $I < Br < Cl$  (65, 81 a 96 kcal·mol<sup>-1</sup>)<sup>[10]</sup>. Kromě halogenidů se jako odstupujících skupin využívá i triflátů, tosylátů, sulfonátů, mesylátů aj. Přítomnost dalšího substituentu na aromatickém jádře také ovlivňuje jejich reaktivitu. Elektron-akceptující skupiny, tzv. deaktivující, činí arylhalogenidy reaktivnějšími, zatímco elektron-donující skupiny, tzv. deaktivující, činí oxidativní adici obtížnější, a je proto nutné volit drastičtější reakční podmínky, např. vyšší teplotu reakce. Proto byla většina metod optimalizována pro reakce s aryljodidy. Poslední dobou se ovšem zvýšený zájem upírá na použití arylbromidů a především arylchloridů<sup>[11-14]</sup>. Důvody jsou jak ekonomické – aryljodidy jsou často dražší než příslušné bromidy či chloridy – tak čistě materiální – arylchloridy jsou dostupnější v mnohem větší rozmanitosti. Reduktivní eliminace probíhá oproti oxidativní adici obvykle velmi rychle a dochází při ní k odštěpení molekuly produktu z komplexu, jehož centrální atom je tak redukován dvěma elektrony. Podmínkou je vzájemná *cis* orientace eliminujících se skupin<sup>[15]</sup>.

### 2.1.2 Katalyzátory

Důležitým faktorem hrajícím významnou roli v chemii cross-couplingových reakcích jsou katalyzátory. Prvotní práce se zabývaly katalyzátory na bázi niklu<sup>[4, 16, 17]</sup>, později se začalo používat palladium<sup>[18-20]</sup>, jehož komplexy jsou dnes nejrozšířenější. Obecně je palladium ve formě komplexu koordinované různými ligandy. Ačkoli jsou katalyticky aktivní pouze komplexy Pd(0), využívají se i komplexy Pd(II), ze kterých vzniká aktivní Pd(0) komplex redukcí *in situ*. Tyto komplexy jsou ovšem velice citlivé na přítomnost kyslíku, a proto je nutno reakce provádět v inertní atmosféře. Nejpoužívanějším Pd(0) katalyzátorem je Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, který je v krystalickém stavu poměrně stabilní a při -20 °C pod argonem vydrží i několik měsíců, zatímco analogický komplex Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> je extrémně citlivý. Dále se běžně využívá např. komplexů (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>. Kromě těchto standardních

komplexů s trifenylfosfinovými ligandy se velmi často používají i bidentátní ligandy na bázi difosfinů – 1,3-bis(difenylfosfino)propan (dppp), 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen (dppf) či 2,2'-bis(difenylfosfino)-1,1'-binaftalen (binap) (viz Schéma 2.1.4).

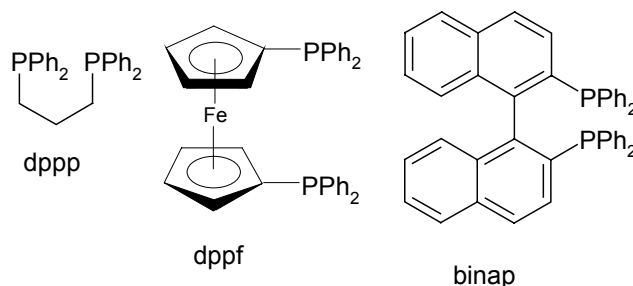


Schéma 2.1.4: Běžně používané ligandy

V poslední době se zvýšená pozornost věnuje tzv. N-heterocyklickým karbenům<sup>[21]</sup> (NHC), jež se zdají být velice slibnými ligandy pro cross-couplingové reakce. NHC jsou silnějšími donory elektronů než trifenylfosfiny a mají tedy tendenci vytvářet silnější vazbu ligand-kov, čímž se výsledný katalyzátor stává stabilnějším. Vysoká bazicita a vysoká stabilita je přímo předurčuje jako ideální ligandy pro aktivaci arylchloridů, neboť obsahují elektronově bohatá centra schopná oxidativně adovat tyto substráty<sup>[22-24]</sup>. Příklady těchto ligandů jsou uvedeny ve Schématu 2.1.5.

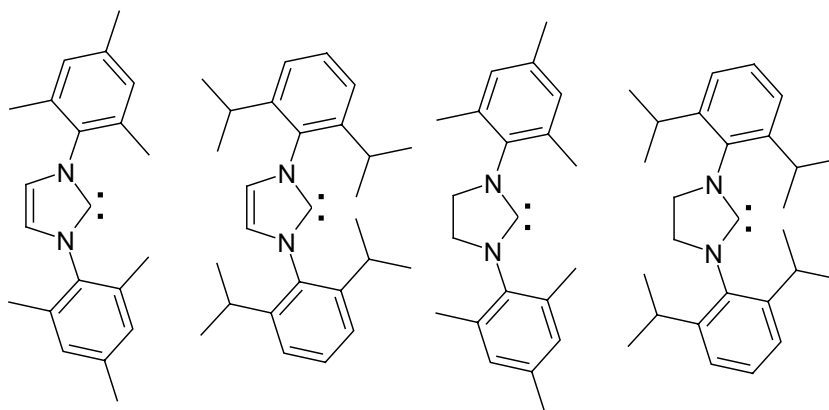


Schéma 2.1.5: Příklady ligandů NHC

Stejných druhů ligandů se využívá i v komplexech niklu, ke kterým se z ekonomického hlediska opět obrací pozornost, neboť nikl je levnější než palladium. Obecně se však katalyzátory založené na niklu považují za méně aktivní než příslušné analogy palladia. V některých případech se tyto komplexy nicméně jeví vhodnější, zvláště pro aktivaci arylchloridů.

### 2.1.3 Kumadův coupling

Tato reakce byla objevena v roce 1972 nezávisle na sobě dvěma týmy vědců – Corriu a kol.<sup>[25]</sup>, který sice publikoval první; a Tamao, Kumada a kol.<sup>[4]</sup>, jejichž publikace byla však přínosnější. Proto se tato reakce někdy nazývá Kumada-Tamao-Corriuv coupling.

Jako Kumadův coupling se označují reakce Grignardových činidel s alkyl-, alkenyl- a arylhalogenidy katalyzované komplexy niklu (viz Schéma 2.1.6).

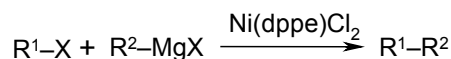


Schéma 2.1.6: Obecné schéma Kumadova couplingu

Ačkoli byla tato reakce nějaký čas studována<sup>[5, 26]</sup>, její použití je značně limitováno kvůli vysoké reaktivitě Grignardových činidel s celou řadou funkčních skupin.

### 2.1.4 Suzukiho coupling

První zmínka o této reakci pochází z roku 1979 a byla publikována Akirou Suzukim a jeho skupinou<sup>[27]</sup>. V roce 1981 pak byla zveřejněna její „klasická“ podoba<sup>[28]</sup>. Tato reakce bývá označována také jako Suzuki-Miyaurův coupling.

Jedná se o reakci alkenyl- či arylboronových kyselin nebo jejich esterů s alkenyl- či arylhalogenidy katalyzované komplexy palladia v přítomnosti báze (viz Schéma 2.1.7).

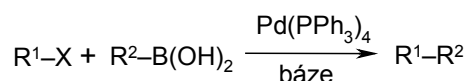


Schéma 2.1.7: Obecné schéma Suzukiho couplingu

Jedná se o jeden z nejvýznamnějších typů cross-couplingových reakcí. Výhodou je nízká toxicita vznikajících borátů, tolerance k funkčním skupinám a široká škála komerčně dostupných boronových kyselin, které jsou poměrně málo toxické a dostatečně stabilní.

Katalytický cyklus této reakce se poněkud liší od výše uvedeného obecného mechanismu (viz Schéma 2.1.3, str. 13) a je uveden na Schématu 2.1.8.



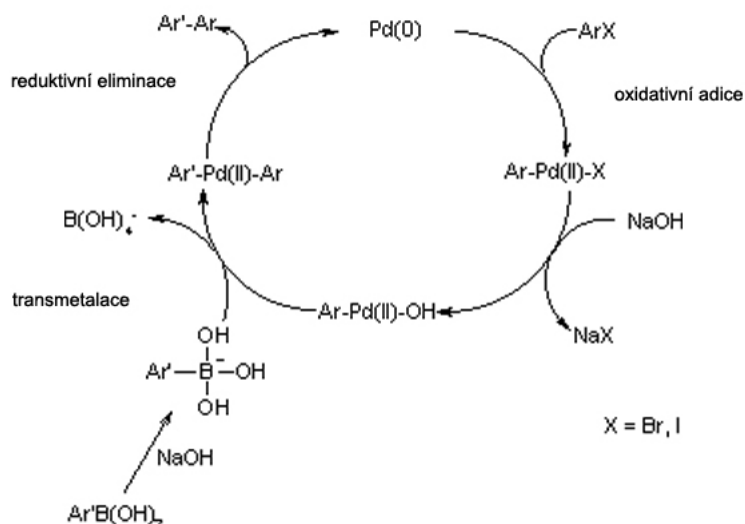


Schéma 2.1.8: Katalytický cyklus Suzukiho couplingu

Tento cyklus obsahuje stejné kroky jako výše uvedený mechanismus, tedy oxidativní adici, transmetalaci a reaktivní eliminaci, ale transmetalací krok mezi komplexem palladia(II) a boronovou kyselinou obvykle v nepřítomnosti báze neprobíhá, a to kvůli nízké nukleofilitě organické skupiny na atomu boru. Nukleofilita může být nicméně zvýšena kvarternizací atomu boru negativně nabitou bází za vzniku odpovídajícího borátu<sup>[29]</sup>.

### 2.1.5 Stilleho coupling

Tato reakce byla objevena v roce 1977 J. K. Stille a D. Milsteinem<sup>[30, 31]</sup>. Jedná se o velice rozšířenou metodu vhodnou zejména pro cross-coupling aryl- a alkenylstannanů s aryl- či alkenylhalogenidy (viz Schéma 2.1.9).

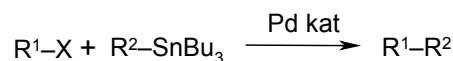


Schéma 2.1.9: Obecné schéma Stilleho couplingu

Zmíněná reakce je značně všestranná a univerzální, probíhá za neutrálních podmínek a toleruje širokou škálu substituentů na obou reaktantech. Její značnou nevýhodou je však toxicita organociničitých reaktantů, z nichž se obvykle využívají trimethylstannany a tributylstannany. Trimethylstannany sice na jednu stranu vykazují větší reaktivitu a

vedlejší produkt reakce trimethylhalogenid se lépe odstraňuje z reakční směsi, avšak jsou na druhou stranu asi tisíckrát toxičtější.

### 2.1.6 Negishiho coupling

Jméno Ei-ichi Negishiho nese typ reakce poprvé publikované v roce 1977<sup>[32, 33]</sup>, jež jako jedna z prvních poskytovala dobré výtěžky nesymetrických arylů. Jde o reakci velice obecnou a zároveň vysoce efektivní. Je vhodná pro coupling alkyl-, alkenyl- i arylzinečnatých sloučenin s alkyl-, alkenyl- či arylhalogenidy (viz Schéma 2.1.10).

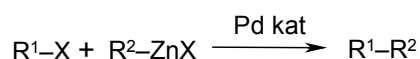


Schéma 2.1.10: Obecné schéma Negishiho couplingu

Používané organozinečnaté halogenidy jsou obvykle připravovány od příslušných Grignardových činidel. V některých případech mohou být tato činidla příliš reaktivní a netolerují přítomnost funkčních skupin.

### 2.1.7 Sonogashirův coupling

Sonogashirův coupling terminálních alkynů s aryl- nebo alkenylhalogenidy je v podstatě speciálním případem couplingu *in situ* vzniklých alkynylkuprátů (viz Schéma 2.1.11). Ačkoli byl tento způsob přípravy znám již dříve, až reakční podmínky zveřejněné Sonogashirou v roce 1975<sup>[19]</sup> výrazně přispěli k atraktivitě této reakce.

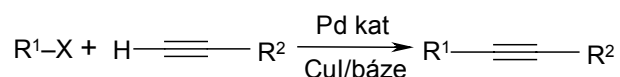


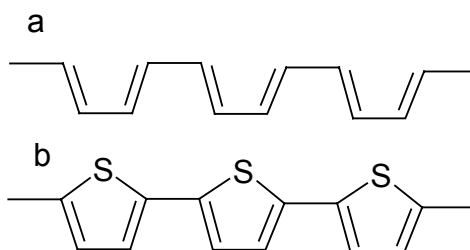
Schéma 2.1.11: Obecné schéma Sonogashirova couplingu

Tato reakce probíhá v přítomnosti měďného kokatalyzátoru v bazickém prostředí (zejména sekundárních a terciárních aminů) a vzniklé alkenylacetyleny jsou mnohostranně využitelnými intermediáty.

Tímto výčet různých druhů cross-couplingových reakcí zdaleka nekončí. Mezi další významné cross-couplingy se řadí Heckova reakce<sup>[8]</sup>, Hiyamův coupling<sup>[34]</sup>, Cadiot-Chodkiewiczův coupling a mnoho dalších.

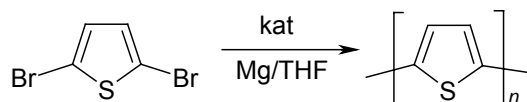
## 2.2 Polythiofeny

Polythiofeny (PT) a jejich substituované deriváty představují významnou třídu konjugovaných polymerů<sup>[35]</sup>, jejichž moderní historie začíná v roce 1977, kdy Shirakawa a kol.<sup>[36]</sup> popsali přípravu vysoce vodivého *trans*-polyacetyleny. Na polythiofen můžeme nahlížet jako na *trans-cisoid* polyacetylen, jehož prostorová struktura je fixována můstkem tvořeným atomem síry (viz Schéma 2.2.1).



**Schéma 2.2.1:** Strukturní analogie (a) *trans-cisoid* polyacetyleny a (b) polythiofenu

Polythiofen byl poprvé připraven v roce 1980<sup>[37, 38]</sup> dvěma skupinami vědců katalyzovanou polykondenzační polymerizací 2,5-dibromthiofenu (viz Schéma 2.2.2).



**Schéma 2.2.2:** První popsání chemické syntézy polythiofenu; katalyzovaná (i) Ni(bipy)Cl<sub>2</sub><sup>[37]</sup> nebo (ii) M(acac)<sub>n</sub><sup>[38]</sup>, kde M = Pd, Ni, Co nebo Fe

Tento způsob přípravy je rozšířením Kumadova couplingu Grignardových činidel s arylhalogenidy. Protože je již nízkomolekulární PT nerozpustný v THF, dochází k vysrážení polymeru, jež je limitujícím faktorem vzniku PT o vyšší molekulové hmotnosti. V následujících letech byly tyto polymerizace zdokonalovány použitím jiných komplexů Ni<sup>II</sup>. Byla publikována řada systematických studií<sup>[39]</sup> zabývajících se množstvím Mg, rozpouštědlem, koncentrací monomeru, halogenem, kterým je substituován monomer, teplotou, časem reakce a použitým katalyzátorem.

Ačkoli jsou PT obtížně zpracovatelné, jejich stabilita, teplotní stálost a vysoká elektrická vodivost filmů je stále činí velmi žádanými.

## 2.2.1 Poly(3-alkylthiofen)y

Špatná rozpustnost PT, způsobená velice silnou  $\pi$ - $\pi$  interakcí mezi aromatickými jádry<sup>[40]</sup>, byla motivací připravit polymery lépe zpracovatelné. V roce 1985 byla publikována první studie zabývající se přípravou rozpustných poly(3-alkylthiofen)ů (P3AT)<sup>[41, 42]</sup>. Bylo prokázáno, že přítomnost flexibilního postranního řetězce na rigidním polymerním řetězci, má za následek dramatické zvýšení rozpustnosti polymeru<sup>[40]</sup>.

Chemická syntéza těchto polymerů probíhá buďto cross-couplingovými polymerizacemi katalyzovanými komplexy kovů nebo stechiometrickou oxidační polymerizací thiofenu chloridem železitým<sup>[43]</sup>.

Ačkoli tyto metody značně redukuje či zcela eliminují výskyt 2,4-vazeb, neřeší nedostatek regiochemické kontroly nad výskytem vazeb hlava-pata (HT) mezi sousedními thiofenovými jednotkami. A protože 3-alkylthiofen není symetrickou molekulou, stává se nejednoznačným způsobem zapojení jednotek do polymerního řetězce. Pokud vezmeme v úvahu jednoduchý případ couplingu mezi 2- a 5-pozicemi, dostaneme tři možné způsoby vazby dvou thiofenových kruhů (viz Schéma 2.2.3): (i) hlava-pata (HT), (ii) hlava-hlava (HH) a (iii) pata-pata (TT). Situace se stává ještě složitější, pokud budeme uvažovat spojení tří jednotek; to pak vzniká směs čtyř odlišných triád regioizomerů<sup>[44]</sup>.

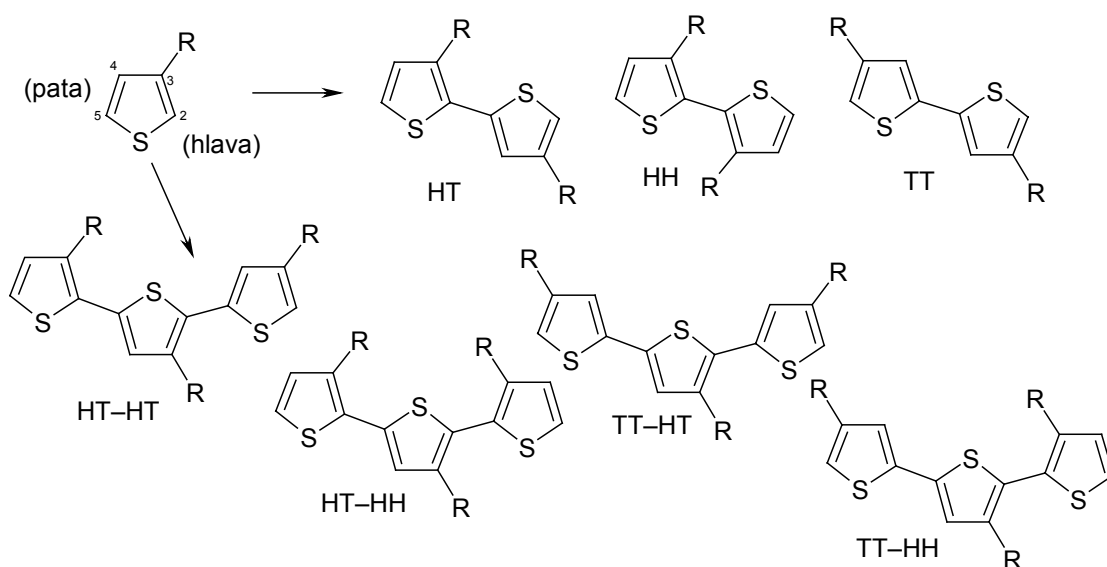


Schéma 2.2.3: Různé způsoby zapojení 3-alkylthiofenů do diád a triád

Polymery, které jsou připraveny bez regiochemické kontroly obsahují směs těchto různých druhů couplingu, a jsou označovány jako regioiregulární (ir). Tyto P3AT mají ve

své struktúře HH vazby, které způsobují stéricky řízený „twist“ thiofenových jednotek, čímž dojde ke zvýšení torzního úhlu mezi jednotkami, a tím k poklesu konjugace. Na druhou stranu, regioregulární (rr), HT poly(3-alkylthiofen)y mohou snadno dosáhnout planární konformace o nízké energii vedoucí k vysoce konjugovaným polymerům<sup>[39]</sup>.

### 2.2.2 Regioregulární HT poly(3-alkylthiofen)y

Tyto polymery jsou obecně připravovány třemi různými metodami obecně známými jako: (i) McCulloughova metoda, (ii) Riekeho metoda, a (iii) metoda GRIM. Všechny tyto metody poskytují P3AT o podobných vlastnostech, avšak Riekeho metoda je výhodnější z hlediska větší tolerance vůči mnoha funkčním skupinám.

#### McCulloughova metoda

První syntéza regioregulárních poly(3-alkylthiofen)ů byla publikována v roce 1992 McCulloughem a Lowem<sup>[45, 46]</sup> (viz Schéma 2.2.4).

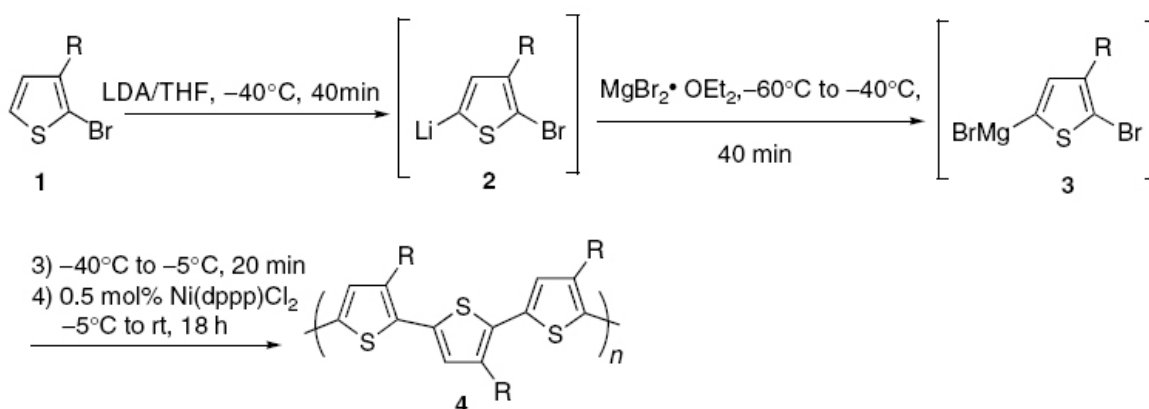


Schéma 2.2.4: McCulloughova metoda přípravy regioregulárních P3AT<sup>[35]</sup>

Klíčovým krokem této metody je regiospecifická tvorba 2-brom-5-brommagnesio-3-alkylthiofenu **3**, který je následně polymerizován reakcí Kumadova couplingu za katalýzy [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>]. Tato metoda poskytuje regioregulární PT s 98%–100% HT-HT vazbami ve 44%–66% výtěžky. Ke generaci látky **3** dochází za reakce **1** s lithium diisopropylamidem (LDA) při  $-78^\circ\text{C}$ . Organolithný meziprodukt **2** je za takovéto teploty stabilní a nepodléhá bočným reakcím. Vzniklý polymer je vysrážen v methanolu a extrahován hexanem a chloroformem.

## Riekeho metoda

Druhý syntetický přístup byl popsán Chenem a Riekem<sup>[47, 48]</sup> nedlouho po objevení prvního. Tento způsob přípravy se liší zejména v syntéze asymetrického organokovového intermediátu (viz Schéma 2.2.5).

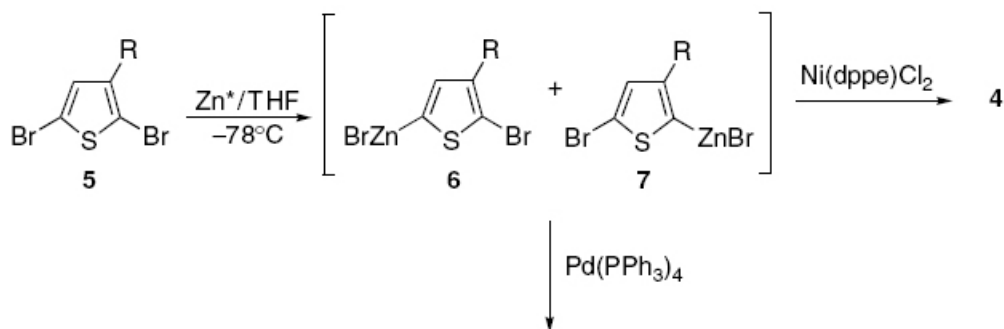


Schéma 2.2.5: Riekeho metoda přípravy regioregulárních P3AT<sup>[35]</sup>

2,5-dibrom-3-alkylthiofen (5) reaguje s vysoce reaktivním „Riekeho zinkem“ (Zn<sup>\*</sup>)<sup>[49]</sup>, za vzniku směsi isomerů 6 a 7. Poměr těchto dvou izomerů je závislý na reakčních podmínkách, a proto musí být zaručeny kryogenické podmínky. Použitím niklového komplexu [Ni(dppe)Cl<sub>2</sub>] pak vzniká regioregulární polymer, zatímco při použití Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> vzniká polymer kompletně náhodné struktury.

## Metoda GRIM

Koncem minulého století byla objevena nová ekonomická metoda syntézy regioregulárního P3AT, známá jako Grignardova metateze (GRIM)<sup>[50]</sup> (viz Schéma 2.2.6).

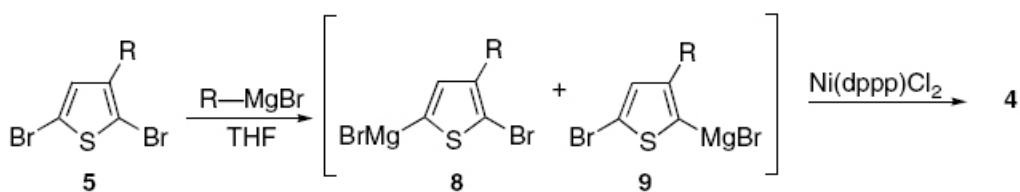


Schéma 2.2.6: Metoda GRIM přípravy regioregulárních P3AT<sup>[35]</sup>

Tato metoda odstraňuje nutnost kryogenických podmínek a vysoce reaktivních kovů. Postačí pouze komerčně dostupné Grignardovo činidlo. Jeho reakcí s 2,5-dibrom-3-alkylthiofenem vzniká směs látek 8 a 9 v poměru 85 : 15<sup>[51]</sup>. Tento poměr se zdá být nezávislý na reakčním čase, teplotě a použitém Grignardově činidle.

### 2.2.3 Charakterizace poly(3-alkylthiofen)ů

#### NMR spektroskopie

Jelikož jsou P3AT rozpustné v běžných organických rozpouštědlech, je možné je charakterizovat pomocí  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopie. Na základě vyhodnocení naměřených spekter lze pak usuzovat na jejich strukturu<sup>[52, 53]</sup>. V  $^1\text{H}$  NMR spektru regio regulárního HT-P3AT se v aromatickém regionu vyskytuje pouze jeden signál příslušející jedinému protonu na aromatickém thiofenovém jádře ( $\delta = 6,98$  ppm). V případě regio regulárního polymeru se v daném regionu objevují signály čtyři; každý příslušející jedné ze čtyř konfiguračních triád: HT–HT, TT–HT, HT–HH nebo TT–HH.

Na základě syntézy čtyř izomerických trimerů a jejich příslušných NMR spekter přiřadili Barbarella a kol.<sup>[52]</sup> každé triádě chemický posun: (i) HT–HT ( $\delta = 6,98$  ppm), (ii) TT–HT ( $\delta = 7,00$  ppm), (iii) HT–HH ( $\delta = 7,02$  ppm) a TT–HH ( $\delta = 7,05$  ppm). Relativní poměr vazeb HT-HT vůči ostatním způsobům zapojení se pak určí na základě integrace plochy píku odpovídající konfiguraci HT-HT vůči plochám ostatních píků. Tento poměr lze určit i na základě analýzy protonů, které jsou na  $\alpha$ -uhlíku hexylového substituentu. Diádě HT přísluší chemický posun  $\delta = 2,79$  ppm, diádě HH pak  $\delta = 2,56$  ppm<sup>[44]</sup>. Poměr HT/HH je pak stanoven na základě poměru jednotlivých integrálů.

Stupeň strukturální regularity je zřejmý i z  $^{13}\text{C}$  NMR spekter. Pro rr-P3AT se objevují pouze čtyři signály v aromatickém regionu ( $\delta = 128,5; 130,5; 134,0$  a  $140,0$  ppm) příslušející čtyřem atomům uhlíku v HT couplovaném thiofenovém kruhu.

#### UV/vis spektroskopie

Tato metoda umožňuje kvantitativně určit rozsah překrytí  $\pi$ -orbitalů v řetězci, a tím stanovit délku konjugace, která se přímo odráží v maximální absorpci těchto systémů.

Porovnání UV/vis spekter regio regulárních a regio irregulárních jinak identických polymerů ukazuje v případě rr-PAT červený posun vlnové délky maxima absorbance ( $\lambda_{\text{max}}$ ) vůči ir-PAT, což indikuje snížení energie  $\pi$ - $\pi^*$  přechodů u rr-PAT, a tedy zvýšení délky konjugace<sup>[54]</sup>.

## 2.2.4 Aplikace polythiofenů

Aplikace polythiofenů můžeme rozdělit do tří oblastí: (i) aplikace založené na dopovaných stavech, (ii) aplikace založené na nedopovaných stavech a (iii) elektrochemické aplikace využívající rovnovážných přechodů mezi oběma stavy<sup>[55]</sup>.

Dopované stavy nacházejí díky své citlivosti na některé plyny uplatnění jako součást různých senzorů. Dále jsou využívány jako ochranná vrstva fotoelektrod ve fotoelektrochemických solárních člancích bránící jejich fotokorozi. Tyto fotoelektrody jsou obvykle tvořeny anorganickými polovodiči s úzkou šířkou zakázaného pásu, např. Si, GaAs, CdS nebo CdSe.

Nedopované stavy nacházejí uplatnění v oblasti výroby elektronických obvodů (s vidinou přechodu k molekulární elektronice, jednomu z největších lákadel současné chemie) a nelineární optiky (polythiofeny poskytují velkou a rychlou nelineární optickou odezvu).

Elektrochemické aplikace polythiofenů jsou intenzivně zkoumány jednak v oblasti akumulace elektrické energie, kde byly testovány jako katody v člancích s polymerními elektrolyty, dále pak v oblasti elektrochromních filmů a vrstev a také v oblasti elektrochemických senzorů a modifikovaných elektrod.



### 3. CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce bylo otestovat katalytickou aktivitu nově připravených komplexů niklu,  $[\text{Ni}((\text{PPh}_2)_2\text{N-S-CHMePh-}P,P)\text{Cl}_2]$  a  $[\text{Ni}((\text{PPh}_2)_2\text{N-S-CHMePh-}P,P)\text{Br}_2]$ , jejichž syntéza a charakterizace byla provedena na Aténské univerzitě<sup>[56]</sup>.

Studium aktivity těchto katalyzátorů bylo zaměřeno na couplingové reakce, jmenovitě na Kumadův a Suzukiho coupling, a na přípravu poly(3-hexylthiofen)u. Výsledky byly porovnány s běžně v praxi používaným katalyzátorem  $[\text{Ni}(\text{dppp})]\text{Cl}_2$ .

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité chemikálie

Není-li uvedeno jinak, byly chemikálie použity bez dalšího čištění.

#### Reagencie

- 2,5-dibrom-3-hexylthiofen, připraven Mgr. Bondarevem podle převzaté modifikované procedury, ref.<sup>[50]</sup>, a přečištěn přes sloupec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>
- 1-jod-4-*t*-butylbenzen (97%; Maybridge, UK)
- 1-brom-4-*t*-butylbenzen (97%; Acros Organics, Belgie)
- 1-chlor-4-*t*-butylbenzen (98,0+%; TCI Europe NV, Belgie)
- methylmagnesiumbromid (1,0 M v Bu<sub>2</sub>O; Sigma-Aldrich, USA)
- *p*-tolylmagnesiumbromid (1,0 M v THF; Sigma-Aldrich, USA)
- fenyloboronová kyselina (95%; Sigma-Aldrich, USA)

#### Rozpouštědla

- deionizovaná voda (Milli-Q plus systém; M/S Millipore Corp., USA)
- deuterovaný chloroform (99,8 atom. % deuteria; Chemotrade, Německo), pro měření NMR spekter
- dichlormethan (p.a.; Lach-Ner, ČR)
- ethylacetát (p.a.; Penta, ČR)
- hexan (p.a.; Lach-Ner, ČR)
- chloroform (p.a.; Lach-Ner, ČR)
- methanol (99,9+%; Sigma-Aldrich, USA)
- tetrahydrofuran (99,9+%; Sigma-Aldrich, USA), jako mobilní fáze pro SEC analýzy použit bez dalšího čištění, jako rozpouštědlo byl destilován pod argonem z lithium aluminium hydridu LiAlH<sub>4</sub>
- toluen (p.a.; Penta, ČR), destilován pod argonem se systémem Na/benzofenon

#### Další chemikálie

- fosforečnan draselný (reagent grade, 98+%; Sigma-Aldrich, USA)
- kyselina chlorovodíková (p.a., 35%; Lach-Ner, ČR)
- mesitylen (purris, 99,0+%; Fluka, Švýcarsko)

- oxid hlinitý (neutrální aktivovaný, Brockmann I; Acros Organics, Belgie), pro kolonovou chromatografii
- oxid křemičitý (silikagel 60; Fluka, Švýcarsko), pro kolonovou chromatografii
- síran hořečnatý (purum; Lach-Ner, ČR), jako dehydratační činidlo
- trifenylfosfin (99%; Sigma Aldrich, USA)
- uhličitan draselný (purum; Lachema, ČR)

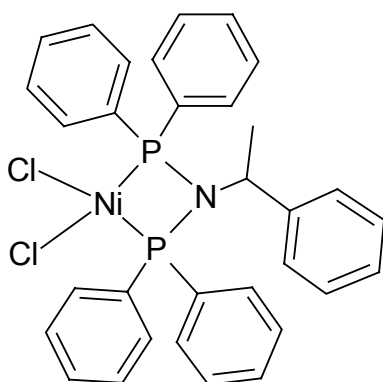
### Plyny

- argon (4.6; Linde, ČR), jako inertní reakční prostředí
- dusík (5.0; Linde, ČR), jako nosný plyn pro GC
- syntetický vzduch bez uhlovodíků (20 % O<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub>; Linde, ČR), jako oxidační plyn pro GC
- vodík (5.0; Linde, ČR), jako spalovací plyn pro GC

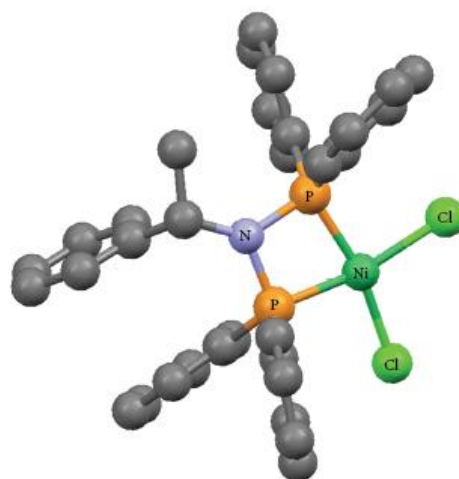
### Katalyzátory

- [Ni((PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-S-CHMePh-P,P)Cl<sub>2</sub>] a [Ni((PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-S-CHMePh-P,P)Br<sub>2</sub>]

Tyto dvě nové koordinační sloučeniny niklu(II) Ni(P,P)Cl<sub>2</sub> a Ni(P,P)Br<sub>2</sub> byly připraveny v Laboratoři anorganické chemie, Aténské univerzity ve výzkumné skupině Dr. Kyritsise, ref.<sup>[56]</sup>. Jejich strukturální vzorec je uveden na Obr. 4.1 a prostorové uspořádání na Obr. 4.2<sup>[57]</sup>.



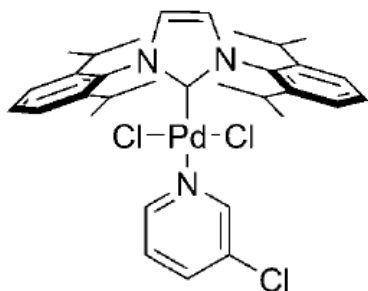
Obr. 4.1: Strukturální vzorec Ni(P,P)Cl<sub>2</sub>



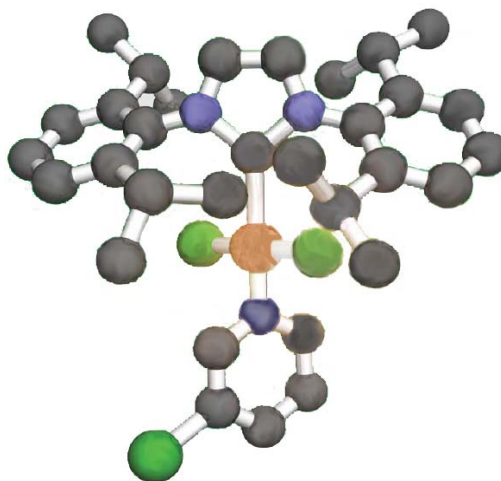
Obr. 4.2: Prostorová struktura Ni(P,P)Cl<sub>2</sub><sup>[57]</sup>

- [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>], kde dppp je 1,3-bis(difenylfosfino)propan, byl připraven Mgr. Bondarevem podle převzaté procedury, ref.<sup>[58]</sup>

- PEPPSI™-IPr (98%; Sigma-Aldrich, USA), strukturní vzorec je uveden na Obr. 4.3<sup>[59]</sup> a prostorové uspořádání na Obr. 4.4<sup>[60]</sup>.



Obr. 4.3: Strukturní vzorec PEPPSI™-IPr<sup>[59]</sup>



Obr. 4.4: Prostorová struktura PEPPSI™-IPr<sup>[60]</sup>

## 4.2 Couplingové reakce

Jelikož jsou couplingové reakce, resp. reaktanty či katalyzátory, mnohdy velice citlivé na stopy vody a kyslíku, byly prováděny v inertním prostředí v předem vyhřáté Schlenkově zkumavce o objemu 25 ml opatřené silikonovým septem. Do zkumavky byly odváženy jednotlivé reaktanty a interní standard, přidáno predestilované rozpouštědlo a teflonové magnetické míchadlo. Zkumavka opatřená septem byla odplyněna a naplněna argonem k zajištění inertní atmosféry. Poté byla umístěna na magnetickou míchačku buďto s olejovou lázní, či bez ní – v závislosti na prováděné reakci. Reakční směs, ovšem ještě bez katalyzátoru, byla promíchána a byl odebrán první vzorek pro plynovou chromatografii v reakčním čase  $t = 0$  hod. Poté byl do zkumavky za stálého míchání přidán katalyzátor, čímž byla nastartována reakce. V jejím průběhu byl v definovaných intervalech – v první hodině po 15 či 20 minutách, poté většinou každou hodinu – odebrán vzorek pro analýzu na GC-FID. Jakmile již podle této analýzy nedocházelo k nárůstu výtěžku produktů, byla reakční směs ponechána reagovat přes noc a následující den (po 24 hodinách) byl odebrán poslední kontrolní vzorek.

Aby však bylo možné stanovovat výtěžek chromatografickou cestou, bylo nutné provést kalibraci této metody, k čemuž bylo potřeba získat izolovaný čistý produkt. Reakční směs proto byla dále zpracována a čištěna pomocí sloupcové chromatografie na

silikagelu za účelem získání čistého produktu – standardu Kumadova a Suzukiho couplingu. Jako nejvhodnější mobilní fáze pro oddělení produktu od zbytků výchozích látek byl sérií experimentů s fluorescenčně značenými TLC destičkami (čistý hexan, hexan s přídatkem 2, 5, 10 % ethylacetátu) určen čistý hexan. Přítomnost látky byla detekována pomocí UV lampy.

#### 4.2.1 Kumadův coupling

Do Schlenkovy zkumavky byl odvážen 4-*t*-butylfenylhalogenid (R-X, kde X = I, Br a Cl; 1,0 mmol), přidán čerstvě předestilovaný bezvodý tetrahydrofuran (3 ml) a mesitylen (cca 0,5 mmol), který byl použit jako interní standard (IS) pro stanovení výtěžku pomocí plynové chromatografie. Zkumavka opatřená septem byla odplyněna a naplněna argonem pro zajištění inertního prostředí. Poté byl pomocí injekční stříkačky přidán roztok Grignardova činidla *p*-tolylmagnesiumbromidu (1,2 ml 1,0 M roztoku v THF). Po zamíchání a odebrání prvního vzorku pro analýzu na GC-FID bylo přidáno katalytické množství komplexu niklu (0,01 mmol), čímž byla nastartována reakce, jež byla prováděna za laboratorní teploty. Molární poměr arylhalogenid : katalyzátor byl roven 100 : 1, Grignardovo činidlo bylo přidáváno v mírném nadbytku vůči stechiometrii reakce. Reakční čas, tzn. čas dosažení maximální konverze, činil dle použitého arylhalogenidu 15 až 90 minut.

#### 4.2.2 Příprava a izolace kalibračního standardu

Postup přípravy standardu Kumadova couplingu (KS) byl obdobný, s tím rozdílem, že do reakční směsi nebyl přidán IS mesitylen. Reakce probíhala za laboratorní teploty a reakční čas činil 16 hodin. Poté byla reakce zastavena přídatkem deionizované vody, směs třikrát extrahována s ethylacetátem (5 ml) a spojená organická fáze sušena bezvodým síranem hořečnatým. Následně bylo sušidlo odstraněno filtrací a filtrát zahuštěn na rotační vakuové odparce. Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie (stacionární fáze: silikagel; mobilní fáze: hexan). Jednotlivé frakce obsahující požadovaný produkt byly sloučeny a odpařeny do sucha na rotační vakuové odparce. Získaný bílý až lehce nažloutlý krystalický produkt byl za laboratorní teploty dosušen na vzduchu v digestoři do konstantní hmotnosti.

### 4.2.3 Suzukiho coupling

Do Schlenkovy zkumavky byla odvážena kyselina fenyloboronová (1,2 mmol), báze  $K_3PO_4$  (2,4 mmol) nebo  $K_2CO_3$  (1,5 mmol), 4-*t*-butylfenylhalogenid (R-X, kde X = I, Br a Cl; 1,0 mmol), mesitylen (cca 0,35 mmol), který byl použit jako interní standard pro stanovení výtěžku pomocí plynové chromatografie, a případně ligand trifenylofosfin (0,05 mmol). Nakonec byl přidán čerstvě předestilovaný bezvodý toluen (3 ml). Zkumavka opatřená septem byla odplyněna a naplněna argonem pro zajištění inertního prostředí. Po zamíchání a odebrání prvního vzorku pro analýzu na GC-FID bylo přidáno katalytické množství komplexu niklu (0,01 mmol), čímž byla nastartována reakce, jež byla temperována na 80°C. Molární poměry arylhalogenid : ligand : katalyzátor byly rovny 100 : 5 : 1, boronová kyselina byla přidávána v mírném nadbytku vůči stechiometrii reakce. Reakční čas, tzn. čas dosažení maximální konverze, byl velice různorodý. V závislosti na použitém arylhalogenidu a katalyzátoru činil 20 minut až 24 hodin.

### 4.2.4 Příprava a izolace kalibračního standardu

Postup přípravy standardu Suzukiho couplingu (SS) vycházel z výše popsaného postupu, s tím rozdílem, že do reakční směsi nebyl přidán IS mesitylen. Jako katalyzátor byl však použit komplex palladia s N-heterocyklickým karbenem (NHC) prodáváný pod komerčním názvem PEPPSI<sup>™</sup>-IPr, neboť veškeré pokusy o izolaci produktu při použití komplexů niklu nebyly úspěšné. Jako báze byl použit  $K_2CO_3$  (1,5 mmol). Reakční směs byla temperována na 80°C v olejové lázni a reakční čas činil 24 hodin. Poté byla reakční směs ponechána ochladit na laboratorní teplotu a byla přidána směs ethylacetát/deionizovaná voda (1 : 1, 20 ml). Organická fáze byla promyta, v dělicí nálevce odseparována, znovu promyta 10 ml vody a sušena bezvodým síranem hořečnatým. Následně bylo sušidlo odstraněno filtrací a filtrát zahuštěn na rotační vakuové odparce. Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie (stacionární fáze: silikagel; mobilní fáze: hexan). Jednotlivé frakce obsahující požadovaný produkt byly sloučeny a odpařeny do sucha na rotační vakuové odparce. Získaný bílý až lehce nažloutlý krystalický produkt byl za laboratorní teploty dosušen na vzduchu v digestoři do konstantní hmotnosti.

#### 4.2.5 Polymerizace 2,5-dibrom-3-hexylthiofenu

Monomer 2,5-dibrom-3-hexylthiophen (3HT) byl nejprve přečištěn přes sloupec aluminy (2 g). Ke světle oranžové kapalině monomeru bylo přidáno cca 5 ml mobilní fáze ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) a tento roztok byl nanesen na kolonu. Ta byla následně promyta cca 10 ml mobilní fáze do baňky s kulatým dnem a eluent odpařen na rotační vakuové odparce. Přečištěný monomer lehce nažloutlé barvy byl dosušen na vzduchu v digestoři.

Samotná polymerizace byla prováděna metodou GRIM ve Schlenkově zkumavce o objemu 50 ml. Monomer 2,5-dibromo-3-hexylthiophen (326,1 mg; 1,0 mmol) byl rozpuštěn v čerstvě predestilovaném bezvodém tetrahydrofuranu (3 ml) a výsledný roztok byl probublán argonem (cca 10 min). Zkumavka opatřená septem byla odplyněna a naplněna argonem pro zajištění inertního prostředí. Poté byl pomocí injekční stříkačky přidán roztok Grignardova činidla methylmagnesiumbromidu (1 ml 1 M roztoku v  $\text{Bu}_2\text{O}$ ). Počáteční koncentrace reaktantů činila cca  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Reakční směs byla za stálého míchání ponechána jednu hodinu vařit pod refluxem a následně nechána cca půl hodiny samovolně vychladnout na laboratorní teplotu. Poté byl přidán katalyzátor – komplex niklu (0,01 mmol) – čímž byla zahájena vlastní polymerizace, a původně bezbarvá reakční směs, která změnila ihned po přidavku katalyzátoru barvu postupně přes žlutou na oranžovou až do temně červena, byla opět za stálého míchání jednu hodinu refluxována. Po ochlazení byla následně terminována do 100 ml methanolu okyseleného konc. HCl (1 ml). Molární poměr 3HT : katalyzátor byl roven 100 : 1 a Grignardovo činidlo bylo přidáváno ve stechiometrické množství.

Vysrážený polymer byl nejprve přefiltrován přes Soxhletovu patronu, která byla následně vložena do Soxhletova extraktoru o objemu 30 ml. Extrakce byla postupně prováděna methanolem (cca 24 h), čímž došlo k vymytí monomeru a anorganických solí; hexanem (cca 24 h), čímž došlo k odstranění oligomerů a katalyzátoru; a nakonec chloroformem, v němž je polymer rozpustný, a došlo tak k jeho vymytí z patrony. Chloroformová frakce byla odpařena do sucha na rotační vakuové odparce a výsledný polymer poly(3-hexylthiofen) byl za laboratorní teploty dosušen na vzduchu v digestoři do konstantní hmotnosti.

## 4.3 Metody charakterizace

### 4.3.1 Plynová chromatografie

#### GC-FID

Průběh couplingových reakcí byl sledován pomocí plynové chromatografie s plameno-ionizačním detektorem (GC-FID). Měření bylo prováděno na plynovém chromatografu Shimadzu GC-2010 s vysoce citlivým detektorem FID (1,5 pg C/s) a kolonou SLB<sup>TM</sup>-5ms (délka 30 m; vnitřní průměr 0,25 mm; tloušťka filmu 0,25 μm) za použití splitu 5:1 a teplotního gradientu v režimu konstantní lineární rychlosti. Jako nosný plyn byl použit N<sub>2</sub>, jako spalovací plyn H<sub>2</sub> a jako oxidační plyn syntetický vzduch bez uhlovodíků. Použitá metoda se lišila v závislosti na zkoumané couplingové reakci (viz Tab. 4.1).

**Tab. 4.1:** Parametry měření metodou GC-FID

reakce	$T_i$ [°C]	$T_D$ [°C]	$v$ [cm·s <sup>-1</sup> ]	teplotní program
Kumada	280	280	50,0	50 °C (3 min); 30 °C/min do 250 °C; 250 °C (4,33 min)
Suzuki	310	310	50,0	100 °C (3 min); 30 °C/min do 300 °C; 300 °C (6,33 min)

$T_i$  – teplota nástřiku;  $T_D$  – teplota detektoru;  $v$  – lineární rychlost; doba akvizice – 17 minut

Postup přípravy vzorku pro analýzu byl shodný. Z reakční směsi bylo pomocí hamiltonky odebrán 1 μl roztoku, který byl zředěn 1000x do 1 ml THF a protřepán. Na kolonu byl aplikován 1 μl zředěného vzorku. Předpokládaná optimální koncentrace vzorku pro nástřik na kolonu byla cca 1 μg/ml.

#### GC-MS

Složení standardu Kumadova couplingu bylo stanoveno pomocí plynové chromatografie s hmotnostním spektrometrem (GC-MS). Analýza byla provedena Dr. Cvačkou na Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i., na plynovém chromatografu Agilent 6890N s kvadrupolovým hmotnostním analyzátozem Agilent 5975B MSD s elektronovou ionizací a kolonou Phenomenex Zebron ZB-5HT (délka 30 m; vnitřní průměr 0,25 mm; tloušťka filmu 0,25 μm) za použití splitu 10:1 a teplotního gradientu (2 min 40 °C; 8 °C/min do 200 °C; 15 °C/min do 320 °C; 3 min 320 °C). Jako



nosný plyn bylo použito helium. Vzorek byl připraven rozpuštěním v  $\text{CHCl}_3$  o koncentraci cca 1 mg/ml, na kolonu bylo injektován 1  $\mu\text{l}$ . Potenciál elektronové ionizace činil 70 eV.

### 4.3.2 UV/vis spektroskopie

UV/vis spektra polymerizačních produktů byla měřena za laboratorní teploty na spektrofotometru Shimadzu UV-2401PC za použití křemenných kyvet o délce 0,4 cm. Jako rozpouštědlo byl použit tetrahydrofuran. Odvážené množství P3HT (cca 1 mg) bylo rozpuštěno v 1 ml uvedeného rozpouštědla. Z toho roztoku bylo odebráno požadované množství tak, aby výsledná koncentrace P3HT po doplnění rozpouštědlem na objem 1 ml byla cca  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

### 4.3.3 Fluorescenční spektroskopie

Fluorescenční excitační a emisní spektra byla měřena za laboratorní teploty v THF na fluorimetru SPEX Fluorolog 3-11 (Jobin Yvon Instruments S. A., Inc., USA) za použití křemenné kyvety o délce 1 cm. Emisní spektra byla měřena za použití excitační vlnové délky  $\lambda_{\text{ex}}$  odpovídající maximální absorpenci a excitační spektra za použití emisní vlnové délky  $\lambda_{\text{em}}$  odpovídající maximální intenzitě emise studované látky.

### 4.3.4 NMR spektroskopie

$^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spektra byla měřena za laboratorní teploty na přístroji Varian SYSTEM 300 ( $^1\text{H}$  – 300 MHz;  $^{13}\text{C}$  – 75,4 MHz). Vzorky (cca 10 mg) byly rozpuštěny a měřeny v deuterovaném chloroformu (0,6 ml). Chemický posun ( $\delta$ ) ve spektrech je uveden v jednotkách ppm (parts per million). Spektra byla referencována na signál rozpouštědla  $\text{CDCl}_3$  – pro  $^1\text{H}$  spektra 7,26 ppm, pro  $^{13}\text{C}$  spektra 77,2 ppm.

### 4.3.5 Gelová permeační chromatografie

Připravený polymer byl charakterizován pomocí SEC analýz. Měření bylo provedeno na dvou různých aparaturách, které se lišily použitými detektory.

#### SEC-DAD

Aparatura pro SEC-DAD byla složena z vysokotlaké pumpy (Agilent Series 1100), ze šesticestného dávkovacího ventilu (Rheodyne) a ze tří kolon se styragelovou náplní (Polymer Laboratories Bristol, UK) Mixed-B (10  $\mu\text{m}$ ), Mixed-C (5  $\mu\text{m}$ ) a Mixed-E

(3  $\mu\text{m}$ ) v sériovém uspořádání. Jako mobilní fáze byl použit THF, průtoková rychlost činila 0,7 ml/min. Na kolony bylo injektováno pomocí hamiltonky 20  $\mu\text{l}$  vzorku o přibližné koncentraci 1 mg/ml. Vzorek byl před aplikací na kolony zfiltrován přes diskový membránový filtr (0,20  $\mu\text{m}$ ). Na výstupu z kolony byl zařazen UV/vis detektor s diodovým polem (DAD) (Hewlett Packard series 1100) opatřený deuteriovou a wolframovou lampou. Tento detektor umožňuje získat UV/vis spektra v rozsahu 220 až 700 nm pro jednotlivé retenční časy.

Aparatura SEC v tomto uspořádání, tj. pouze s koncentračním detektorem, jehož odezva je přímo úměrná hmotnostní koncentraci eluovaných makromolekul, neposkytuje absolutní hodnoty molekulárně hmotnostních charakterizací polymeru, a vyžaduje proto kalibraci systému kolon pomocí standardů – polymerů s úzkou distribucí molekulových hmotností. V tomto případě byla použita série polystyrenových standardů (Standard Service, Mainz, Německo) při vlnové délce 254 nm. Výsledkem je závislost logaritmu molekulové hmotnosti standardu ( $\log M_p$ ) na retenčním čase,  $t_R$ , odpovídajícím maximu píku standardu. Na základě této kalibrace byly pomocí počítačového softwaru Clarity určeny zdánlivé hodnoty středů molekulových hmotností: číselný střed molekulové hmotnosti ( $M_n$ ) a hmotnostní střed molekulové hmotnosti ( $M_w$ ); dále pak index polydisperzity ( $I_n = M_w/M_n$ ) a hodnoty středů polymerizačních stupňů: číselný střed polymerizačního stupně ( $P_n = M_n/M_j$ ) a hmotnostní střed polymerizačního stupně ( $P_w = M_w/M_j$ ), kde  $M_j$  je molekulová hmotnost monomerní jednotky. Princip výpočtu těchto molekulárně hmotnostních charakteristik je obecně znám.<sup>[61]</sup>

## SEC-MALS

Aparatura pro SED-MALS měla obdobné uspořádání chromatografické části jako výše uvedená aparatura pro SEC-DAD, lišila se ovšem v použitém detektoru. Jako mobilní fáze byl použit THF, průtoková rychlost činila 1 ml/min. Na kolony bylo pomocí hamiltonky injektováno 50  $\mu\text{l}$  vzorku o přibližné koncentraci 5 mg/ml. Vzorek byl před aplikací na kolony zfiltrován přes diskový membránový filtr (0,20  $\mu\text{m}$ ). Aparatura byla na výstupu z kolony opatřena diferenciálním refraktometrem (Optilab REx, Wyatt Technology) a detektorem statického rozptylu světla MALLS (Multiangle Laser Light Scattering) (Dawn EOS, Wyatt Technology), který snímal intenzitu rozptýleného světla pod 18 úhly. Vlnová délka rozptylovaného světla byla 690 nm.

Metoda SEC v tomto uspořádání poskytuje absolutní molekulárně hmotnostní charakterizaci polymeru a nevyžaduje tedy kalibraci kolon pomocí kalibračních standardů. Výstupní data byla zpracována pomocí počítačového softwaru Astra 5.0 metodou Zimmových diagramů a byly získány hodnoty středů molekulových hmotností  $M_n$  a  $M_w$  a index polydisperzity  $I_n$ .

## 5. VÝSLEDKY A DISKUSE

### 5.1 Kumadův coupling – srovnávací studie

Byla provedena studie katalytické aktivity nově připravených komplexů niklu(II), který je koordinován s asymetrickým ligandem difosfinoaminem  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{S-CHMePh})$ . Aktivita komplexů  $\text{Ni}(\text{P,P})\text{Cl}_2$  a  $\text{Ni}(\text{P,P})\text{Br}_2$ , jež se posuzovala na základě výtěžku reakce, byla zkoumána v reakcích Kumadova couplingu. Obecný zápis modelové reakce je uveden na Schématu 5.1.1. Pro srovnání byly provedeny také experimenty s běžně v praxi používaným chloridem [1,3-bis(difenylofosfino)propan]nikelnatým  $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ .

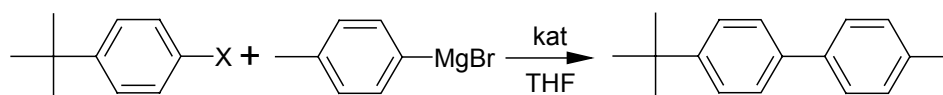


Schéma 5.1.1: Kumadův coupling; X = I, Br, Cl; za laboratorní teploty pod argonem

Protože izolace a následné čištění produktu za účelem gravimetrického stanovení výtěžku je značně časově náročná, bylo přikročeno ke kvantitativní analýze pomocí plynové chromatografie. Za předpokladu lineární odezvy detektoru ve stanovovaném rozsahu je plocha či výška píku přímo úměrná množství analytu ve vzorku. Jako vyhodnocovací metoda byla zvolena metoda vnitřního standardu. Při této metodě se ke vzorku přidává určité množství známé látky, tzv. vnitřní standard (internal standard, IS). Tato látka nesmí být přítomna v původním vzorku, nesmí reagovat s žádnou složkou vzorku a musí se eluovat samostatně. Výhodou metody je to, že není třeba znát přesný objem nástřiku vzorku. Navíc, s použitím IS se eliminuje vliv změn pracovních podmínek, protože jak stanovovaná složka, tak IS jsou těmito změnami ovlivněny stejně. Jako IS byl vybrán mesitylen, který splňuje všechna zmíněná kritéria.

#### 5.1.1 Izolace a charakterizace standardu

Aby však bylo možné provést kalibraci, bylo nejprve nutné izolovat standard Kumadova couplingu (KS). Pro jeho přípravu byla provedena reakce dle Schématu 5.1.2.

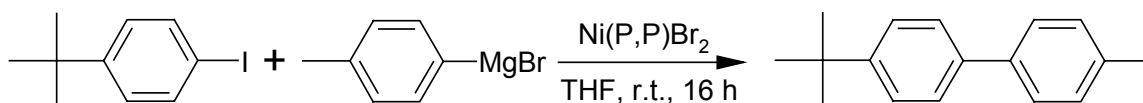
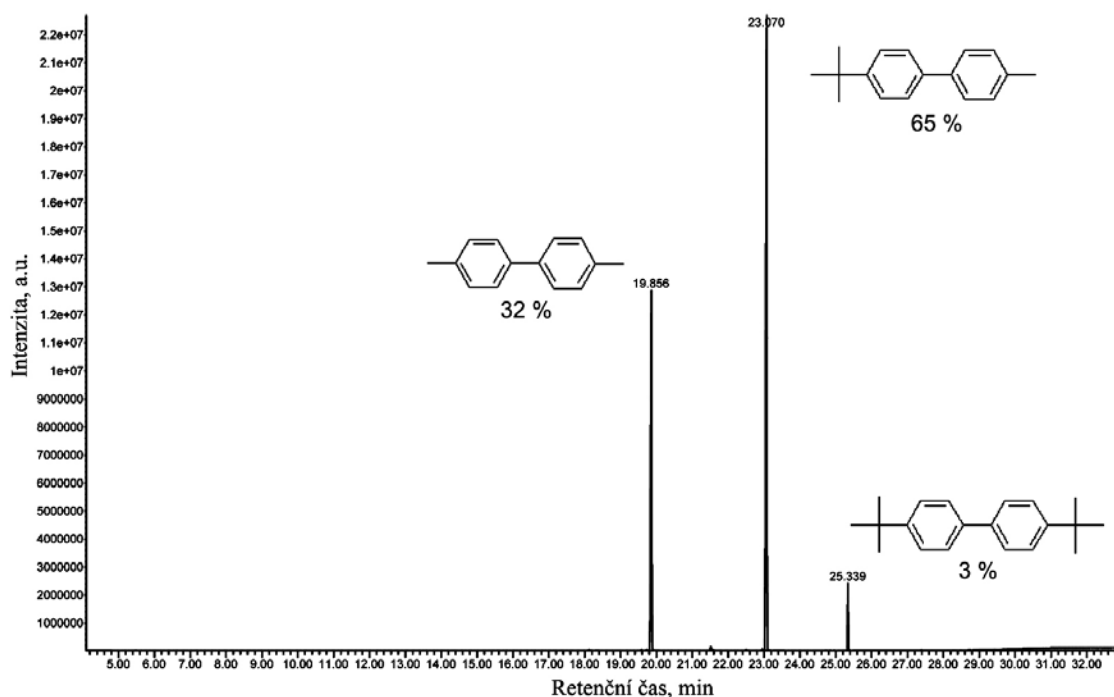


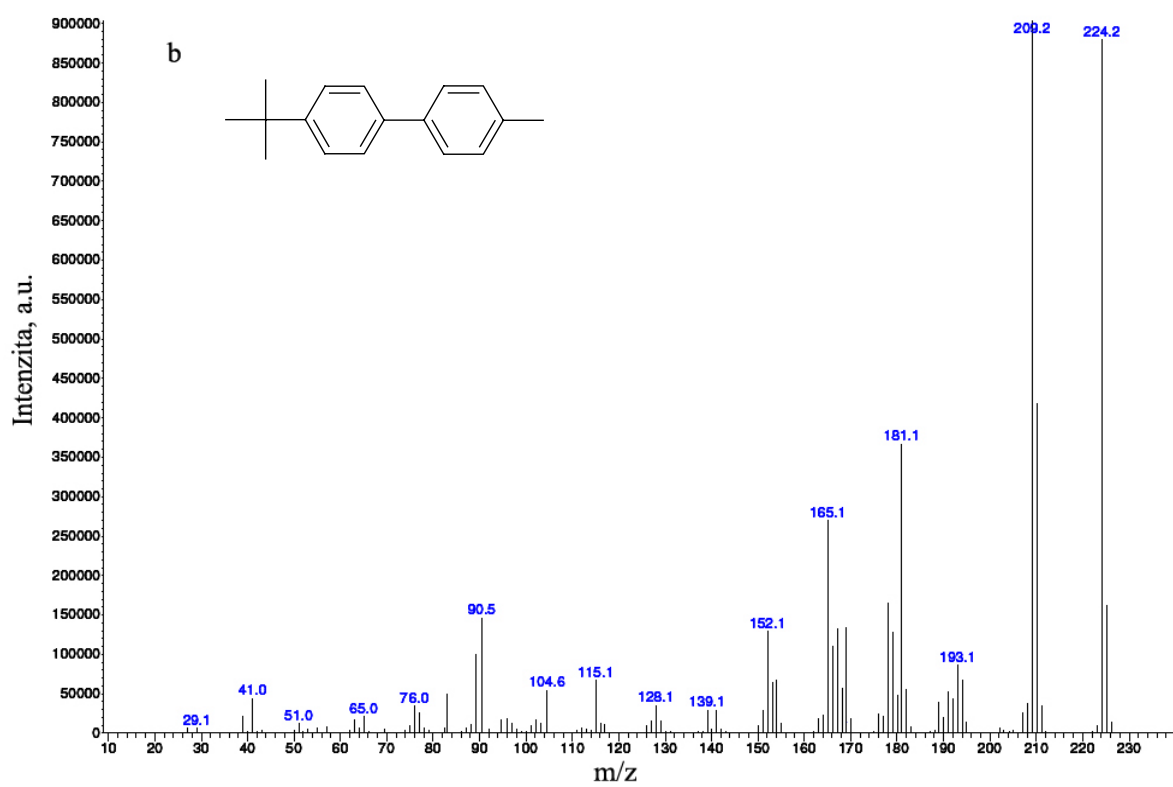
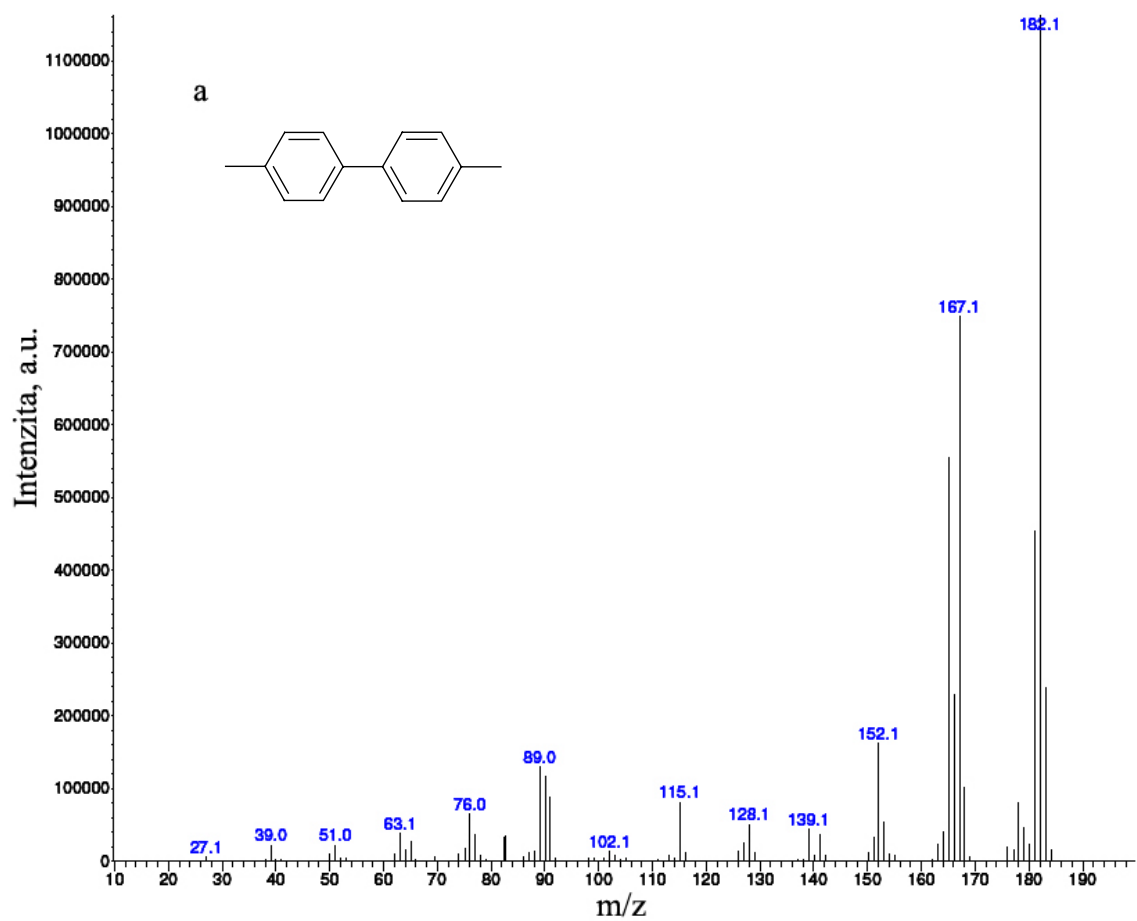
Schéma 5.1.2: Příprava KS; reakční podmínky<sup>[12]</sup>: 4-*t*-butylfenyljodid (1,0 mmol), *p*-tolylMgBr (1,2 mmol),  $\text{Ni}(\text{P,P})\text{Br}_2$  (1 mol %), THF (3 ml), pod argonem

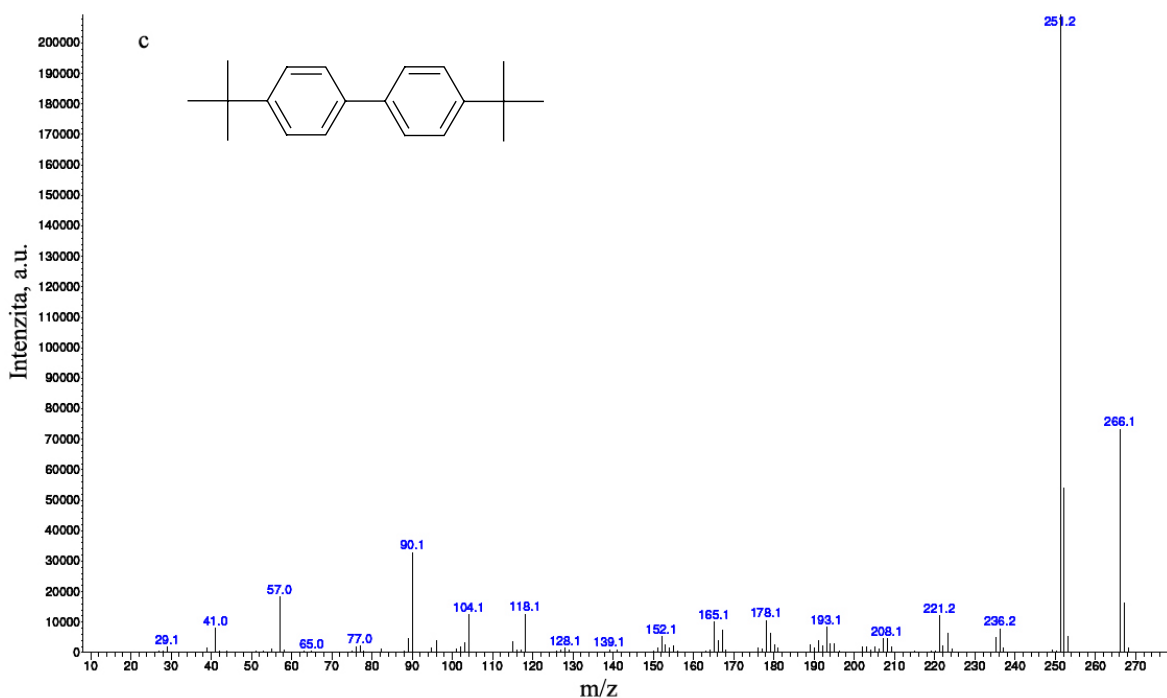
Izolace a čištění KS byla provedena dle výše popsaného postupu<sup>[12]</sup> (viz kap. 4.2.2, str. 29). Bylo připraveno 162 mg produktu, což odpovídá výtěžku 72 % za předpokladu, že získaná látka je čistý produkt cross-couplingu. Jelikož však bylo pomocí plynové chromatografie zjištěno, že se nejedná o jednu látku, nýbrž o směs více látek, nebylo možné přistoupit ke charakterizaci pomocí NMR spektroskopie, ale musela být použita separační metoda s detektorem umožňujícím určení struktury. Charakterizace KS byla tedy provedena pomocí GC-MS. Získaný chromatogram s přiřazením jednotlivých píků eluovaných látek je na Obr. 5.1.1.



Obr. 5.1.1: GC-MS chromatogram KS

Z tohoto chromatogramu je patrné, že izolovaný KS je směsí tří látek, jež se nepodařilo od sebe pomocí sloupcové chromatografie oddělit. Jejich struktura byla určena na základě hmotnostních spekter uvedených na Obr. 5.1.2.





**Obr. 5.1.2:** Hmotnostní spektra jednotlivých složek směsi KS; (a) 4,4'-dimethylbifenyl (DM), (b) 4-methyl-4'-*t*-butylbifenyl (MT), (c) 4,4'-di-*t*-butylbifenyl (DT)

Na základě metody vnitřní normalizace, kdy se množství určité komponenty vyjadřuje jako relativní frakce celku, bylo zjištěno, že procentuální zastoupení jednotlivých složek směsi je: 32 % DM, 65 % MT, 3 % DT.

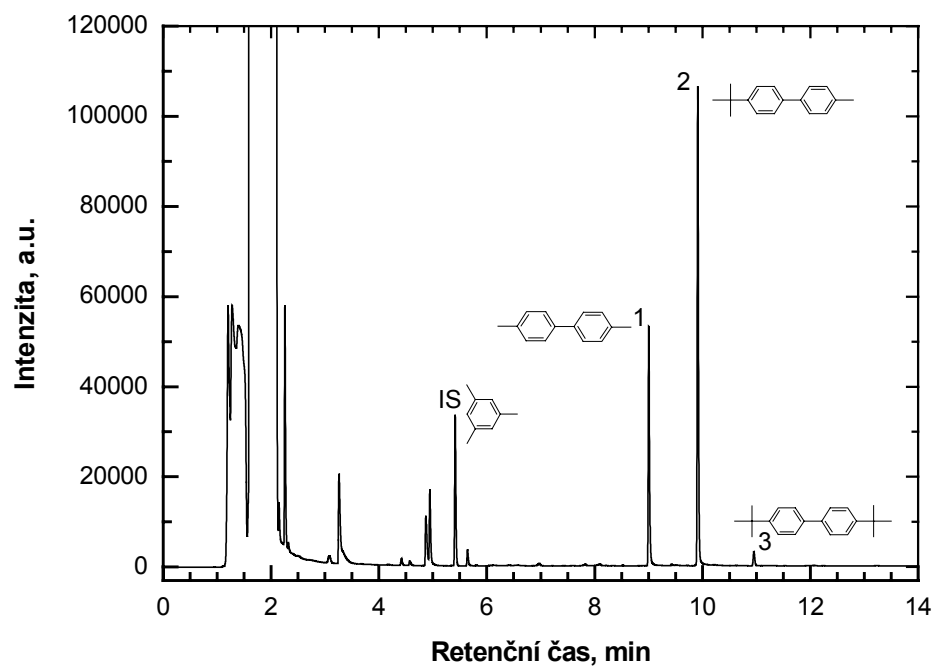
Je tedy zřejmé, že za daných reakčních podmínek Kumadova couplingu není použitý katalyzátor selektivní pouze pro cross-coupling (MT), ale zároveň vznikají i nežádoucí bočné produkty homocouplingu (DM a DT).

### 5.1.2 Kalibrace GC-FID

Kalibrace metody GC-FID byla tedy provedena výše zmíněnou izolovanou směsí KS, s tím, že na základě předpokladu stejné odezvy detektoru FID na všechny tři látky v KS byla koncentrace jednotlivých složek přepočtena metodou vnitřní normalizace. Plocha  $A_{KS}$  označuje součet ploch píků všech tří látek (DM, MT, DT) obsažených v KS, tedy  $A_{KS} = A_{DM} + A_{MT} + A_{DT}$ .

Na Obr. 5.1.3 je uveden charakteristický záznam chromatogramu kalibračního standardu. Intenzivní signál nejdříve eluované látky přísluší použitému rozpouštědлу.

Kalibrační roztoky a naměřená data jsou uvedena v Tab. 5.1.2.



Obr. 5.1.3: Charakteristický GC-FID chromatogram kalibračního měření; standard 3

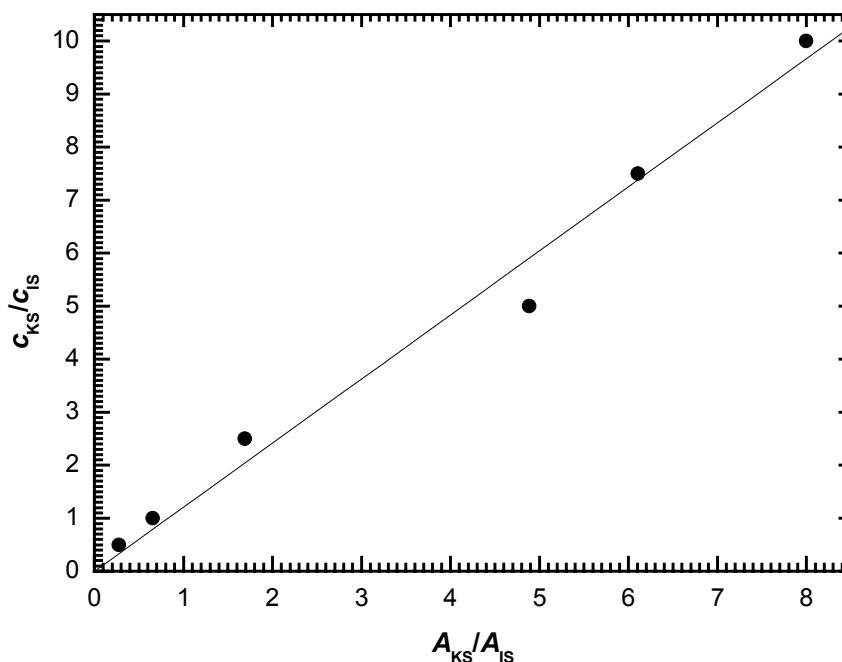
Tab. 5.1.2: Kalibrační data metody vnitřního standardu pro Kumadův coupling

standard	$c_{KS}$ [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$c_{IS}$ [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$c_{KS}/c_{IS}$	$A_{KS}/A_{IS}$
1	5,0	10,0	0,5	0,27
2	10,0	10,0	1,0	0,65
3	25,0	10,0	2,5	1,69
4	50,0	10,0	5,0	4,88
5	75,0	10,0	7,5	6,10
6	100,0	10,0	10,0	8,00

$c_{KS}$  – koncentrace KS;  $c_{IS}$  – koncentrace IS;  $A_{KS}$  – součet ploch píků složek KS;  $A_{IS}$  – plocha píku IS

Na základě poměrů ploch píků  $A_{KS}/A_{IS}$  a poměru koncentrací  $c_{KS}/c_{IS}$  byla vynesena lineární regrese kalibrační závislosti (viz Obr. 5.1.4) protínající počátek, neboť při nulové koncentraci analytu je předpokládána rovněž nulová odezva detektoru.





**Obr. 5.1.4:** Kalibrační závislost GC-FID metodou vnitřního standardu pro Kumadův coupling

Kalibrační závislost charakterizuje rovnice  $Y = k_{KS} \cdot X$ , kde  $k_{KS}$  označuje směrnici přímky a má hodnotu  $k = 1,21$  (viz Tab. 5.1.3.)

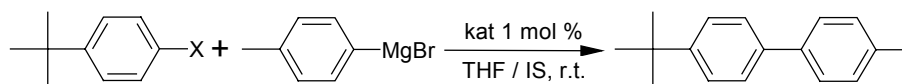
**Tab. 5.1.3:** Parametry lineární regrese metody vnitřního standardu pro Kumadův coupling

$Y = k_{KS} \cdot X$	$k_{KS}$	chyba	R	SD
	1,21	0,04	0,992	0,495

$k_{KS}$  – směrnice; R – korelační koeficient; SD – směrodatná odchylka

### 5.1.3 Srovnání aktivity komplexů niklu(II)

Byla provedena série experimentů, při níž byl studován vliv reakčního času a použitého arylhalogenidu (I, Br, Cl) na aktivitu katalyzátorů, výtěžek a složení produktu. Zároveň byla v průběhu reakčního času sledována konverze. Souhrn získaných výsledků je uveden v Tab. 5.1.4.

**Tab. 5.1.4:** Kumadův coupling arylhalogenidů s Grignardovým činidlem katalyzován komplexy niklu(II)<sup>a</sup>

reakce	katalyzátor	X	$t^b$ [min]	výtěžek <sup>c</sup> [%]	$X_{DM}^d$ [%]	$X_{MT}^d$ [%]	$X_{DT}^d$ [%]	$w_{DM}^f$ [%]	$w_{MT}^f$ [%]	$w_{DT}^f$ [%]
Std	Ni(P,P)Br <sub>2</sub>	I	16 h	76 <sup>e</sup>	32	65	3	27	69	4
1	Ni(P,P)Br <sub>2</sub>	I	15	63 ± 3 (4 %)	31	66	3	26	70	3
2	Ni(P,P)Br <sub>2</sub>	Br	90	36 ± 3 (7 %)	40	54	6	35	56	7
3	Ni(P,P)Cl <sub>2</sub>	I	15	68 ± 6 (9 %)	28	70	2	24	73	3
4	Ni(P,P)Cl <sub>2</sub>	Br	90	47 ± 4 (8 %)	41	53	6	36	57	7
5	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	I	15	86 ± 6 (7 %)	25	72	3	21	75	4
6	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	Br	60	40 ± 3 (7 %)	36	59	5	30	62	7
7	Ni(P,P)Br <sub>2</sub>	Cl	60	37 ± 3 (8 %)	24	71	5	20	74	6
8	Ni(P,P)Cl <sub>2</sub>	Cl	60	55 ± 2 (4 %)	26	68	6	22	71	8
9	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	Cl	40	44 ± 3 (6 %)	30	67	3	26	69	4

reakce	katalyzátor	X	výtěžek <sup>g</sup> (DM) [%]	výtěžek <sup>g</sup> (MT) [%]	výtěžek <sup>g</sup> (DT) [%]	$S_{DM}$ [%]	$S_{MT}$ [%]	$S_{DT}$ [%]	konverze [%]
Std	Ni(P,P)Br <sub>2</sub>	I	24	50	2	<b>32</b>	<b>65</b>	<b>3</b>	<b>76</b>
1	Ni(P,P)Br <sub>2</sub>	I	19	42	2	<b>31</b>	<b>66</b>	<b>3</b>	<b>63</b>
2	Ni(P,P)Br <sub>2</sub>	Br	14	20	2	<b>40</b>	<b>54</b>	<b>6</b>	<b>36</b>
3	Ni(P,P)Cl <sub>2</sub>	I	19	48	2	<b>28</b>	<b>70</b>	<b>2</b>	<b>68</b>
4	Ni(P,P)Cl <sub>2</sub>	Br	20	25	3	<b>41</b>	<b>53</b>	<b>6</b>	<b>47</b>
5	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	I	21	62	3	<b>25</b>	<b>72</b>	<b>3</b>	<b>86</b>
6	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	Br	14	24	2	<b>36</b>	<b>59</b>	<b>5</b>	<b>40</b>
7	Ni(P,P)Br <sub>2</sub>	Cl	9	26	2	<b>24</b>	<b>71</b>	<b>5</b>	<b>37</b>
8	Ni(P,P)Cl <sub>2</sub>	Cl	14	37	3	<b>26</b>	<b>68</b>	<b>6</b>	<b>55</b>
9	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	Cl	13	29	1	<b>30</b>	<b>67</b>	<b>3</b>	<b>44</b>

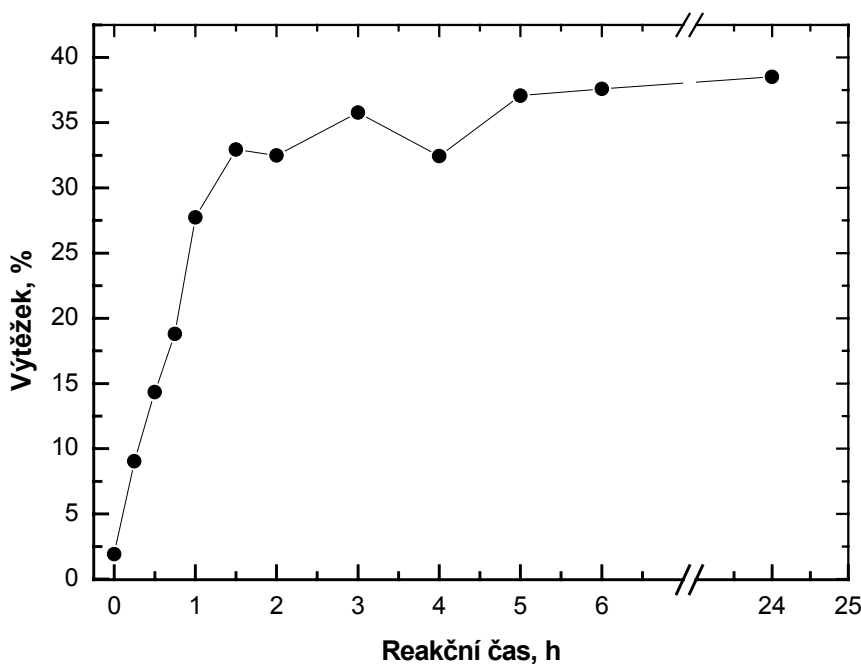
Std – izolovaný KS; X = I, Br nebo Cl;  $t$  – reakční čas;  $X_i$  ( $i = DM, MT$  nebo  $DT$ ) – molární zlomek  $i$  ve směsi;  $w_i$  ( $i = DM, MT$  nebo  $DT$ ) – hmotnostní zlomek  $i$  ve směsi;  $S_i$  ( $i = DM, MT$  nebo  $DT$ ) – selektivita  $i$

<sup>a</sup> reakční podmínky: 4- $t$ -butylfenylhalogenid (1,0 mmol),  $p$ -tolylMgBr (1,2 mmol), komplex Ni (1 mol %), THF (3 ml), IS (cca 0,5 mmol), za laboratorní teploty pod argonem; <sup>b</sup> čas dosažení maximální konverze; <sup>c</sup> stanoven pomocí GC, střední hodnota vypočtená na základě více měření po dosažení maximální konverze s uvedenou směrodatnou a relativní směrodatnou odchylkou vypočtenou v programu Mathlab; <sup>d</sup> určen metodou vnitřní normalizace; <sup>e</sup> gravimetrický výtěžek; <sup>f</sup> vypočten z rovnice:  $w_i = (X_i M_i) / (\sum X_i M_i)$ , kde  $M_i$  je molární hmotnost složky  $i$ ; <sup>g</sup> vztažen vůči teoretickému výtěžku při 100% konverzi a 100% selektivitě

Bylo zjištěno, že oba nové komplexy niklu(II)  $\text{Ni(P,P)Cl}_2$  i  $\text{Ni(P,P)Br}_2$  jsou katalyticky aktivní v modelových reakcích Kumadova couplingu a v porovnání s katalyzátorem  $[\text{Ni(dppp)Cl}_2]$  nevykazují o mnoho horší výsledky. Při použití všech tří komplexů docházelo nejen k cílenému cross-couplingu obou reaktantů, ale v dosti značné míře i k homocouplingu Grignardova činidla a v nepatrné míře i k homocouplingu arylhalogenidu.

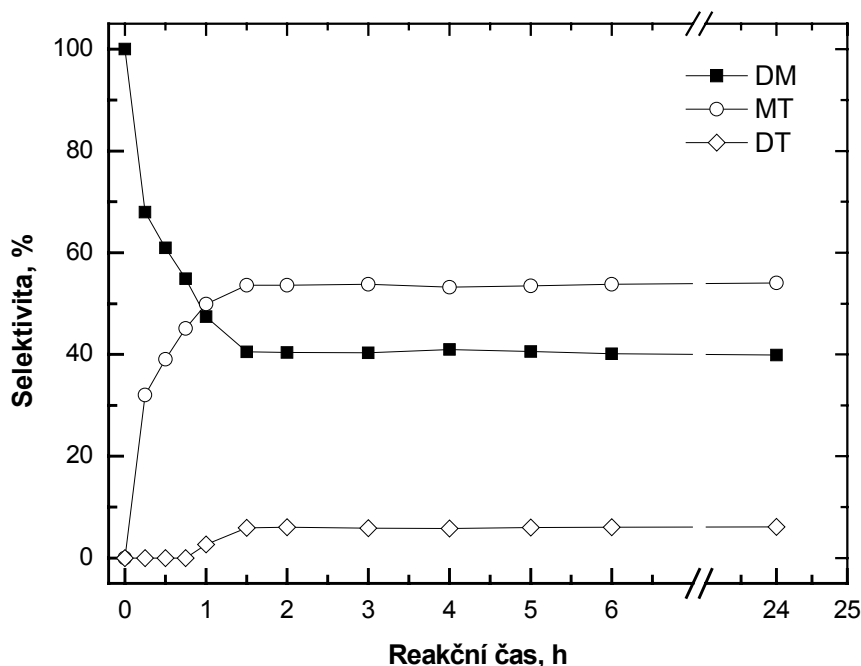
Všechny tři komplexy dle očekávání nejrychleji katalyzují reakci *p*-tolylMgBr s aryljodidem (reakce 1, 3 a 5), selektivita vůči cross-couplingu činila cca 70 %. Čas dosažení maximální konverze byl pouhých 15 minut, poté již k jejímu dalšímu nárůstu nedocházelo. Je možné, že tato doba byla ještě kratší, ale omezení ze strany trvání jedné chromatografické analýzy nedovolovalo častější odebrání vzorku z reakční směsi a jeho bezprostřední analýzu. Při reakci za katalýzy  $[\text{Ni(dppp)Cl}_2]$  (reakce 5) byl zaznamenán vůbec nejvyšší výtěžek (86 %) a také nejvyšší selektivita (72 %) vůči cross-couplingu.

Při reakci *p*-tolylMgBr s arylbromidem bylo zaznamenáno prodloužení reakčního času na 90 minut a rovněž snížení výtěžku a selektivity cross-couplingu. Konverzní křivka reakce 2 je zobrazena na Obr. 5.1.5. Z této křivky je patrné, že na počátku reakce je spotřeba reaktantů nejrychlejší a poté se zpomaluje, až dojde do rovnováhy. Obdobně tato křivka vypadá i v případě ostatních reakcí.



Obr. 5.1.5: Konverzní křivka přeměny *p*-tolylMgBr na produkt (reakce 2)

Selektivita ovšem také není v reakčním čase konstantní (viz Obr. 5.1.6). Ještě před samotným přidáním katalyzátoru dochází k samovolnému homocouplingu Grignardova činidla, jehož selektivita se po přidání katalyzátoru prudce snižuje ve prospěch selektivity cross-couplingu. K homocouplingu arylhalogenidu dochází až v průběhu samotné couplingové reakce.



Obr. 5.1.6: Závislost selektivity na reakčním čase (reakce 2)

V případě reakcí s arylchloridem (reakce 7, 8 a 9) nedochází k dalšímu prodloužení reakčního času, jak by se mohlo nabízet, nýbrž k jeho mírnému zkrácení oproti reakcím s arylbromidem, výtěžky však zůstávají obdobné. Selektivita se oproti tomu posunula více ve prospěch cross-couplingu.

Oba nově připravené katalyzátory jsou aktivní v modelových reakcích Kumadova couplingu. Komplex  $\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2$  dosahuje podobných výsledků jako srovnávací komplex  $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ . Aktivita komplexu  $\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2$  je poněkud nižší.

Ani jeden z testovaných komplexů ovšem nedosahuje „kvalit“ nově připravovaných komplexů s N-heterocyklickými karbeny<sup>[14]</sup>.

## 5.2 Suzukiho coupling – srovnávací studie

Aktivita komplexů  $\text{Ni(P,P)Cl}_2$  a  $\text{Ni(P,P)Br}_2$  byla rovněž testována na modelových reakcích Suzukiho couplingu. Obecný zápis reakce je uveden na Schématu 5.2.1. Opět byly pro srovnání provedeny také experimenty s komplexem  $[\text{Ni(dppp)Cl}_2]$ .

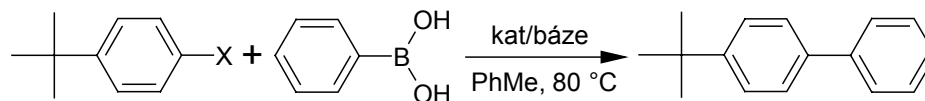


Schéma 5.2.1: Suzukiho coupling; X = I, Br, Cl; pod argonem

Ze stejného důvodu jako u výše zmíněného Kumadova couplingu – časově náročná izolace a čištění produktu – byl výtěžek stanovován pomocí plynové chromatografie metodou vnitřního standardu. Jako IS byl opět zvolen mesitylen.

### 5.2.1 Izolace a charakterizace standardu

Aby však bylo možné provést kalibraci, bylo nejprve nutné izolovat standard Suzukiho couplingu (SS). Pro jeho přípravu byla provedena reakce<sup>[13]</sup> dle Schématu 5.2.2.

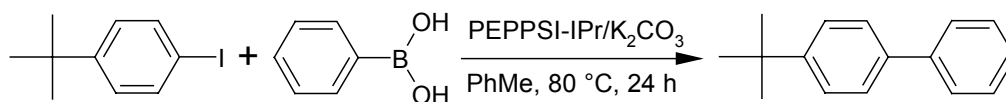
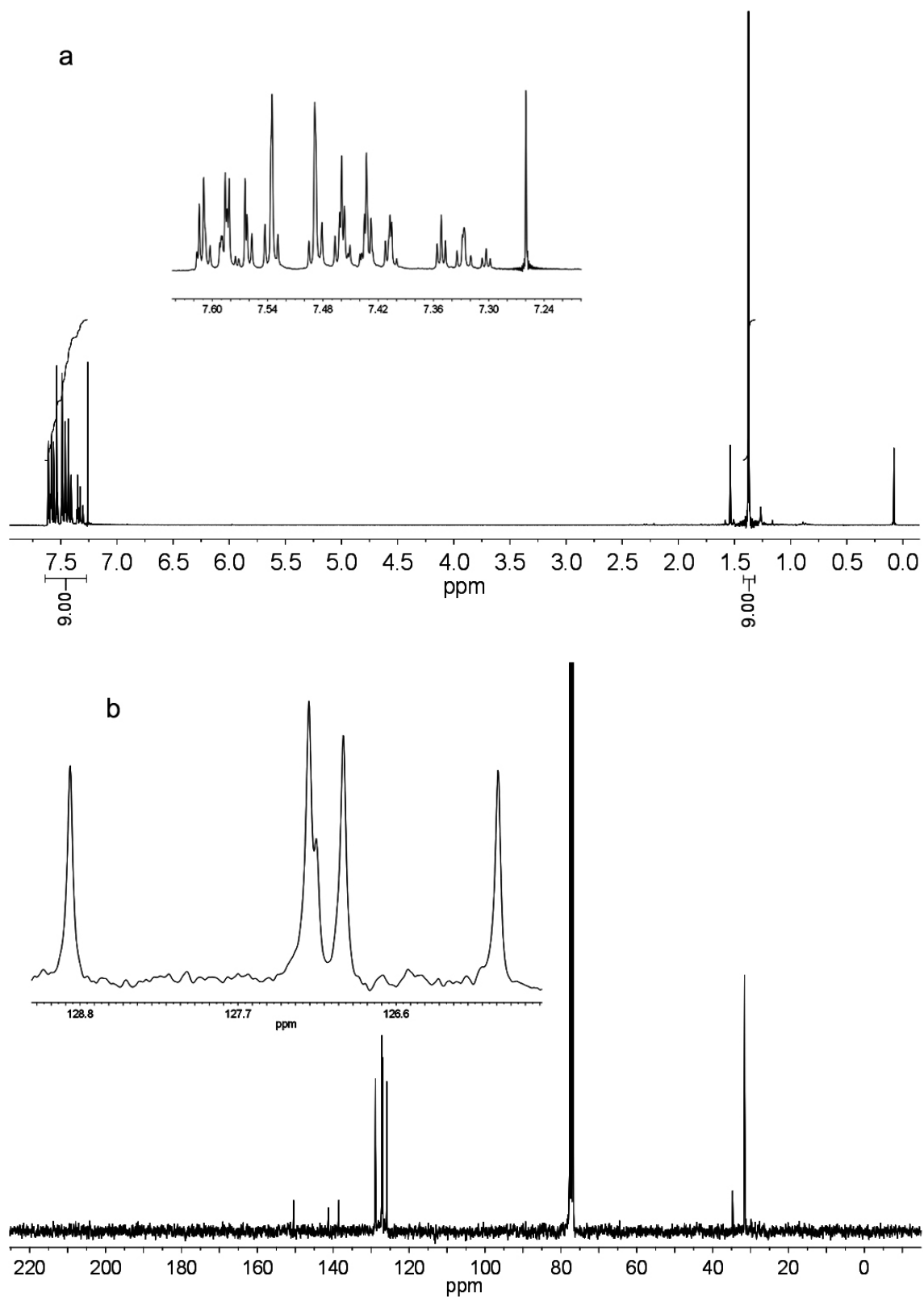


Schéma 5.2.2: Příprava SS; reakční podmínky: 4-*t*-butylfenyljodid (1,0 mmol), fenylboronová kyselina (1,2 mmol), PEPPSI-IPr (1 mol %),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1,5 mmol) PhMe (3 ml), pod argonem

K použití katalyzátoru PEPPSI<sup>TM</sup>-IPr bylo přikročeno až po několika neúspěších, zřejmě z důvodu nízkého výtěžku reakce, izolovat SS připravený za katalýzy niklovými komplexy. Izolace a čištění SS byla provedena dle výše popsaného postupu<sup>[12]</sup> (viz kap. 4.2.4, str. 30) a jelikož bylo pomocí plynové chromatografie potvrzeno, že se jedná o čistou látku, její charakterizace byla provedena pomocí  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopie.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.62 - 7.29$  (m, 9H), 1.37 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 150.44, 141.26, 138.51, 128.87, 127.21, 127.16, 126.97, 125.89, 34.72, 31.57$ .

Naměřená NMR spektra jsou uvedena na Obr. 5.2.1.

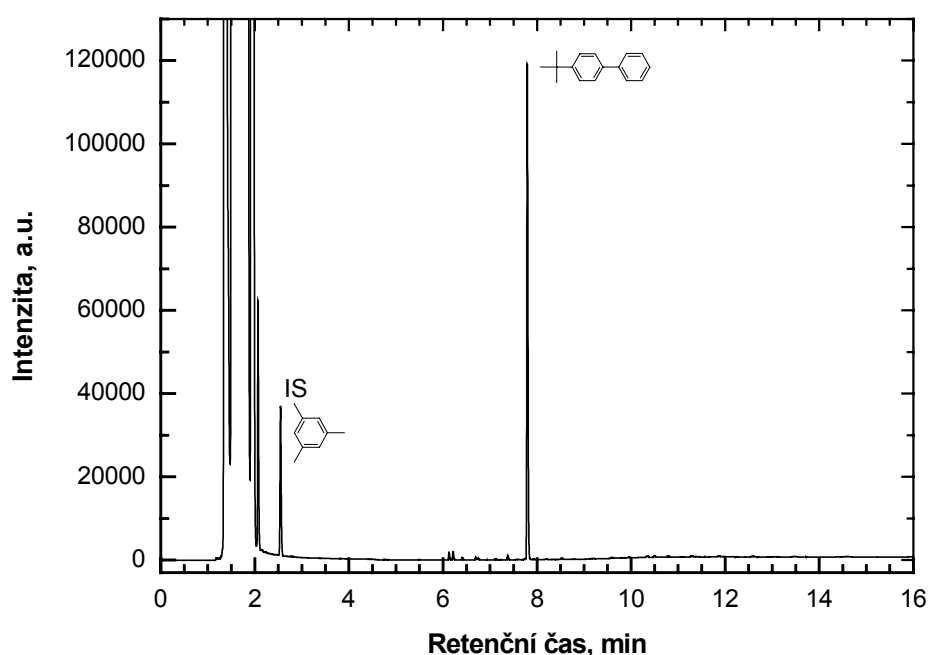


**Obr. 5.2.1:**  $^1\text{H}$  NMR (a) a  $^{13}\text{C}$  NMR (b) spektrum SS s výřezy aromatických regionů; dva méně intenzivní píky v alifatické oblasti  $^1\text{H}$  NMR spektra nepřísluší SS, ale pík při 0,08 ppm zbytkům silikonových tuků ve vzorku (pravděpodobně za zábrusů) a pík při 1,54 ppm vodě<sup>[62]</sup>

Podle analýzy NMR spekter se tedy SS jeví jako čistý produkt cross-couplingové reakce 4-*t*-butylbifenyl. Katalyzátor PEPPSI™-IPr lze tedy za daných reakčních podmínek Suzukiho couplingu označit za selektivní pro cross-coupling.

### 5.2.2 Kalibrace GC-FID

Byla provedena kalibrace obdobně jako u Kumadova couplingu, tentokrát ovšem s čistou látkou standardu. Charakteristický záznam chromatogramu kalibračního standardu je uveden na Obr. 5.2.2. Intenzivní signál nejdříve eluované látky přísluší použitému rozpouštědлу. Kalibrační roztoky a naměřená data jsou uvedena v Tab. 5.2.1.



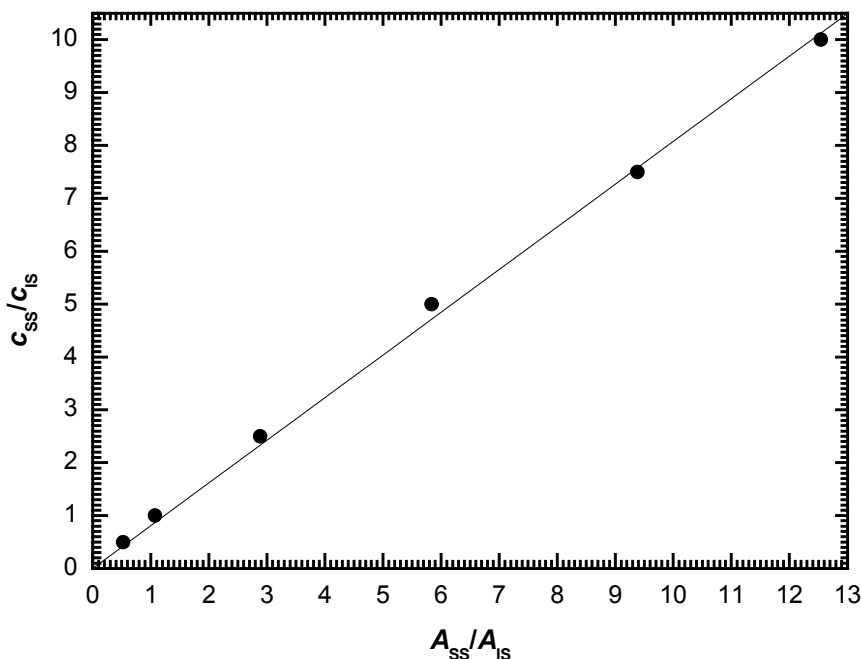
**Obr. 5.2.2:** Charakteristický GC-FID chromatogram kalibračního měření; standard 3

**Tab. 5.2.1:** Kalibrační data metody vnitřního standardu pro Suzukiho coupling

standard	$c_{SS}$ [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$c_{IS}$ [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$c_{SS}/c_{IS}$	$A_{SS}/A_{IS}$
1	5,0	10,0	0,5	0,53
2	10,0	10,0	1,0	1,07
3	25,0	10,0	2,5	2,88
4	50,0	10,0	5,0	5,84
5	75,0	10,0	7,5	9,38
6	100,0	10,0	10,0	12,54

$c_{KS}$  – koncentrace SS,  $c_{IS}$  – koncentrace IS,  $A_{SS}$  – plocha píků SS,  
 $A_{IS}$  – plocha píku IS

Na základě poměrů ploch píků  $A_{SS}/A_{IS}$  a poměru koncentrací  $c_{SS}/c_{IS}$  byla vynesena lineární regrese kalibrační závislosti (viz Obr. 5.2.3) protínající počátek souřadného systému, neboť při nulové koncentraci analytu je opět předpokládána rovněž nulová odezva detektoru. Kalibrační závislost charakterizuje rovnice  $Y = k_{SS} \cdot X$ , kde  $k_{SS}$  označuje směrnici přímky a má hodnotu  $k_{SS} = 0,81$  (viz Tab. 5.2.2).



**Obr. 5.2.3:** Kalibrační závislost GC-FID metody vnitřního standardu pro Suzukiho coupling

**Tab. 5.2.2:** Parametry lineární regrese metody vnitřního standardu pro Suzukiho coupling

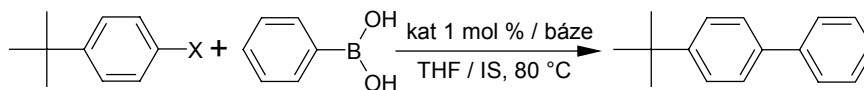
$Y = k_{SS} \cdot X$	$k_{SS}$	chyba	R	SD
	0,81	0,01	0,999	0,178

$k_{SS}$  – směrnice, R – korelační koeficient, SD – směrodatná odchylka

### 5.2.3 Srovnání aktivity komplexů niklu(II)

Podobně jako u Kumadova couplingu byla provedena série experimentů, při níž byl studován vliv reakčního času a použitého arylhalogenidu (I, Br, Cl) na aktivitu katalyzátorů, výtěžek a složení produktu. Ve velmi omezené míře byl zkoumán i vliv použité báze a přítomnost či nepřítomnost volného ligandu  $PPh_3$  v reakční směsi. Zároveň byla v průběhu reakčního času sledována konverze výchozích látek na produkt. Souhrn výsledků je uveden v Tab. 5.1.4.



**Tab. 5.1.4:** Suzukiho coupling arylhalogenidů s fenyloboronovou kyselinou katalyzován komplexy niklu(II)<sup>a</sup>

vzorek	katalyzátor	X	báze	PPh <sub>3</sub>	<i>t</i> <sup>b</sup> [min]	výtěžek <sup>c</sup> [%]
Std	PEPPSI-IPr	I	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ne	24 h	30 <sup>d</sup>
10	Ni(P,P)Cl <sub>2</sub>	I	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ne	24 h	< 1
11	Ni(P,P)Cl <sub>2</sub>	I	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ne	20	5 ± 0,1 (2 %)
12	Ni(P,P)Cl <sub>2</sub>	I	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ano	60	15 ± 0,1 (1 %)
13	Ni(P,P)Cl <sub>2</sub>	Br	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ano	60	8 ± 0,5 (6 %)
14	Ni(P,P)Br <sub>2</sub>	Br	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ano	24 h	< 1
15	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	Br	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ano	60	10 ± 0,2 (2 %)
16	Ni(P,P)Br <sub>2</sub>	I	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ano	24 h	< 1
17	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	I	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ano	20	< 2
18	Ni(P,P)Cl <sub>2</sub>	Cl	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ano	120	< 3
19	Ni(P,P)Br <sub>2</sub>	Cl	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ano	24 h	<< 1
20	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	Cl	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ano	60	< 1

Std – izolovaný SS; X = I, Br nebo Cl; *t* – reakční čas

<sup>a</sup> reakční podmínky: 4-*t*-butylfenylhalogenid (1,0 mmol), fenyloboronová kyselina (1,2 mmol), komplex Ni (1 mol %), PhMe (3 ml), IS (cca 0,35 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,5 mmol) nebo K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2,4 mmol), případně PPh<sub>3</sub> (5 mol %), temperováno na 80 °C pod argonem; <sup>b</sup> čas dosažení maximální konverze; <sup>c</sup> střední hodnota vypočtená na základě více měření po dosažení maximální konverze s uvedenou směrodatnou a relativní směrodatnou odchylkou vypočtenou v programu Mathlab; <sup>d</sup> gravimetrický výtěžek

Bylo zjištěno, že nově připravené komplexy niklu(II) Ni(P,P)Cl<sub>2</sub> a Ni(P,P)Br<sub>2</sub> nejsou příliš katalyticky aktivní v modelových reakcích Suzukiho couplingu. Avšak ani zvolený srovnávací katalyzátor [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>] nevykazuje předpokládanou aktivitu. Značně nízké výtěžky byly pravděpodobně příčinou nezdaru při snaze o izolaci standardu SS.

Při samotné studii byl nejprve otestován vliv použité báze (reakce 10 a 11). Při použití K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> byl i po 24 hodinách výtěžek zanedbatelný, při použití K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> byl stanoven chromatograficky výtěžek 5 %. Následně bylo otestováno, jak se změní konverze, bude-li v reakční směsi přítomen volný ligand PPh<sub>3</sub> (reakce 12), jenž má obvykle pozitivní vliv na výtěžek reakce<sup>[12, 13]</sup>. Za přítomnosti tohoto ligandu opravdu došlo ke ztrojnásobení hodnoty výtěžku dané reakce. Všechny ostatní reakce pak již byly prováděny s bází K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a za přítomnosti PPh<sub>3</sub> v reakční směsi.

Ukázalo se, že komplex  $\text{Ni(P,P)Br}_2$  je pro katalýzu Suzukiho couplingu naprosto nevhodný. Při jeho použití (reakce 14, 16 a 19) byl dosažený výtěžek i po 24 hodinách v rámci experimentální chyby zanedbatelný.

Komplexy  $\text{Ni(P,P)Cl}_2$  a  $[\text{Ni(dppp)Cl}_2]$  vykazovaly nízkou aktivitu při reakci aryljodidu nebo arylbromidu s kyselinou fenyloboronovou, kdy bylo dosaženo maximální konverze po 60 minutách a výtěžky činily cca 10 %. Reakce arylchloridu neproběhla ani po 24 hodinách.

Aktivita nově připravených katalyzátorů v modelových reakcích Suzukiho couplingu je značně nízká až téměř nulová. Ani katalyzátor  $[\text{Ni(dppp)Cl}_2]$  však nevykazuje vyšší aktivitu. Jiné katalyzátory, např. komplexy niklu(II) s N-heterocyklickými karbeny<sup>[63]</sup>, nebyly testovány.

## 5.3 Příprava a charakterizace poly(3-hexylthiofen)u

Poslední částí této práce bylo otestovat aktivitu komplexů niklu(II) pro katalytickou přípravu regioregulárního poly(3-hexylthiofen)u, pro srovnání byl provedena i příprava za použití komplexu  $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ . Princip syntézy P3HT je uveden na Schématu 5.3.1.

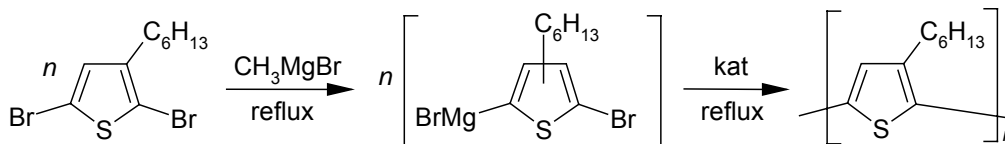


Schéma 5.3.1: Dvoukroková syntéza polymeru P3HT; v THF, pod argonem

### 5.3.1 Příprava poly(3-hexylthiofen)u

Syntéza byla prováděna podle převzatého modifikovaného postupu, který navrhl Loewe a kol.<sup>[50]</sup>, a spočívala ve dvou krocích. První krok zahrnuje tzv. Grignardovu metatezi (GRIM), při níž je prekurzor monomeru – 2,5-dibrom-3-hexylthiofen (3HT) – metatezní reakcí s Grignardovým činidlem přeměněn na reaktivní monomer, který je ve druhém kroku za přítomnosti katalyzátoru polymerizován. Vlastní polymerizace pak probíhá modifikovaným mechanismem cross-couplingu. Jak GRIM, tak polymerizační reakce byly prováděny pod argonem v tetrahydrofuranu za refluxování a jejich reakční čas činil jednu hodinu. Po přidavku komplexu niklu měnila původně bezbarvá reakční směs své zabarvení postupně přes žlutou, oranžovou až na temně červenou barvu. Koncentrace reaktantů činila přibližně 0,1 M.

Získaný polymer byl vysrážen do okyseleného methanolu, zfiltrován přes Soxhletovu patronu a extrahován v Soxhletově extraktoru. Extrakce byla postupně prováděna methanolem, hexanem a naposled chloroformem, v němž je výsledný polymer rozpustný, a došlo tak k jeho vymytí z patrony<sup>[64]</sup>. Hexanová a chloroformová frakce, jež měly oranžovou barvu, pak byly odpařeny do sucha na rotační vakuové odparce a výsledný polymer ve formě oranžového či tmavě červeného filmu dosušen na vzduchu. Reakční podmínky a získané výtěžky jsou uvedeny v Tab. 5.3.1. V případě vzorku B nebylo odpaření hexanové frakce na odparce provedeno ihned po výměně extrakčního činidla jako tomu bylo u vzorku A, a došlo tak po ochlazení této frakce k tvorbě precipitátu, jenž byl zfiltrován a sušen na vzduchu.

**Tab. 5.3.1:** Příprava P3HT<sup>a</sup> a dosažené výtěžky

vzorek	katalyzátor	výtěžek <sup>b</sup> (CHCl <sub>3</sub> = 1) [%]	výtěžek <sup>b</sup> (hexan = 2) [%]	výtěžek <sup>b</sup> (precipitát = 3) [%]	celkový výtěžek <sup>b</sup> [%]
A	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	81	17	—	98
B	Ni(P,P)Cl <sub>2</sub>	49	30	20	99
C	Ni(P,P)Br <sub>2</sub>	36 <sup>c</sup>	24	—	60

<sup>a</sup> reakční podmínky: 2,5-dibrom-3-hexylthiofen (1,0 mmol), methylmagnesiumbromid (1,0 mmol), komplex Ni (1 mol %), THF (10 ml), IS (cca 0,35 mmol), za refluxování pod argonem; <sup>b</sup> vztažen vůči molekulové hmotnosti monomerní jednotky při 100% konverzi monomeru, <sup>c</sup> ve formě špatně definovatelného „oleje“

### Výtěžky polymerů

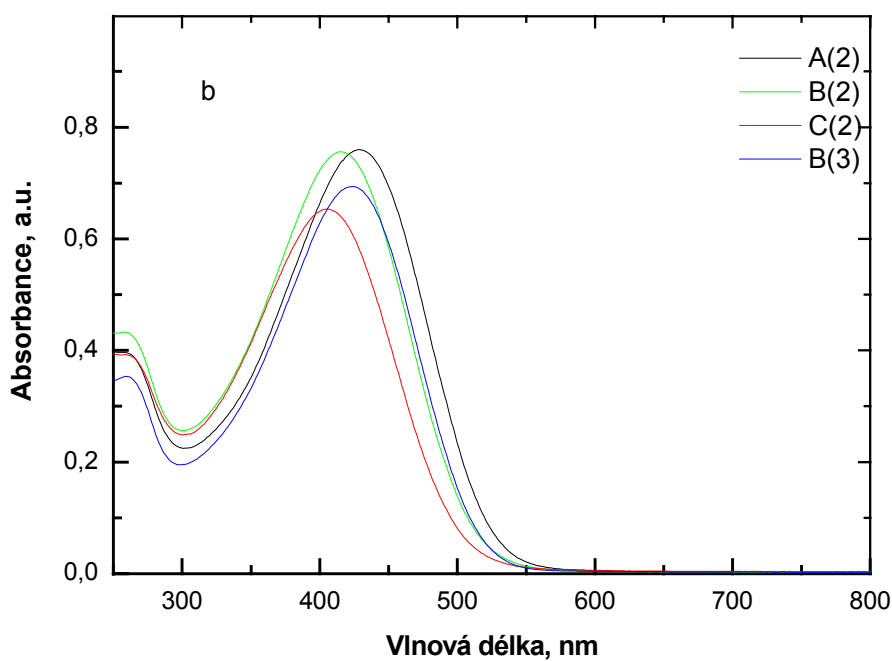
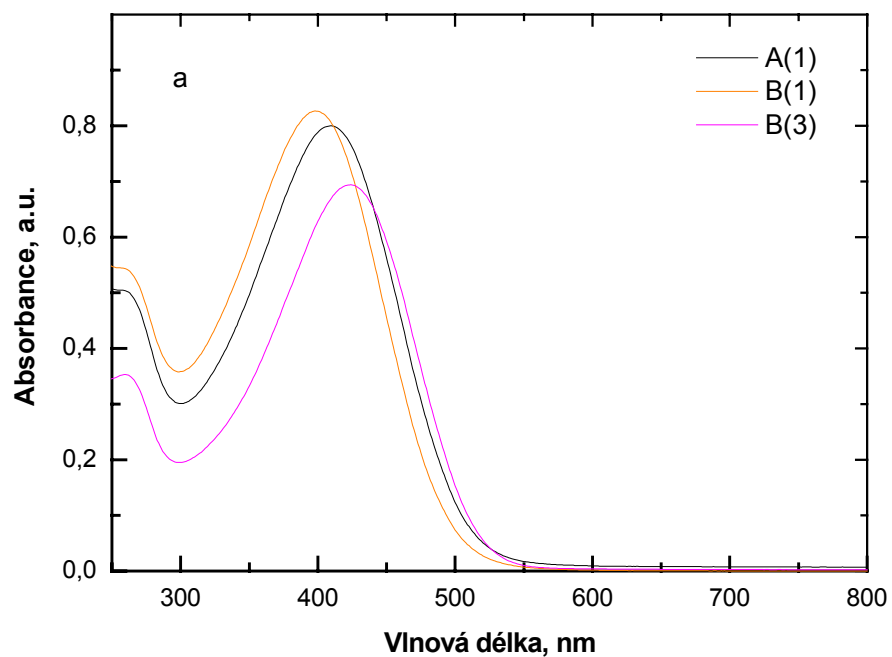
V případě polymerů A a B, tedy za katalýzy [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>] a Ni(P,P)Cl<sub>2</sub>, je celkový výtěžek polymerizace v rámci experimentální chyby shodný. Zásadní rozdíl ovšem spočívá ve frakcionaci vzorku. Zatímco při použití běžného katalyzátoru (vzorek A) došlo k extrakci 80 % polymeru až působením chloroformu, v případě použití nově testovaného komplexu (vzorek B) činí tato část pouze 50 %. 20 % precipitovalo z hexanu po ochlazení, zbývající část výtěžku byla izolována z hexanové frakce. Poslední testovaný katalyzátor Ni(P,P)Br<sub>2</sub> se jeví jako nejméně vhodný pro prováděnou polymerizaci. Podíl polymeru z hexanové frakce je řádově obdobný jako u výše zmíněných vzorků, ale výtěžek získaný z chloroformové frakce je mnohem nižší, navíc ve formě špatně definovatelného „oleje“, který nebyl dále charakterizován.

### 5.3.2 Charakterizace připravených poly(3-hexylthiofen)ů

Připravené vzorky P3HT byly charakterizovány pomocí spektrálních metod, chromatografických metod a NMR spektroskopie. Frakce P3HT získaná odpařením hexanu byla charakterizována pomocí UV/vis spektroskopie a její molekulárně hmotnostní charakteristiky byly určeny metodou SEC-DAD. Frakce P3HT získaná po finální extrakci chloroformem byla navíc podrobena fluorescenční spektroskopii, <sup>1</sup>H NMR analýze a analýze SEC-MALS.

#### UV/vis spektra

UV/vis spektra polymerů byla měřena za laboratorní teploty v THF, jehož absorpční hrana činí 245 nm. Koncentrace činila řádově 10<sup>-4</sup> M vzhledem k monomerním jednotkám. Jednotlivá absorpční spektra jsou uvedena na Obr. 5.3.1 a charakteristiky v Tab. 5.3.2.



**Obr. 5.3.1:** Srovnání UV/vis absorpčních spekter P3HT v THF; (a) chloroformová frakce a precipitát, (b) hexanová frakce a precipitát; podmínky přípravy jednotlivých vzorků a označení vzorků (viz Tab. 5.3.1)

**Tab. 5.3.2:** Charakterizace připravených P3HT na základě UV/vis spektroskopie

vzorek <sup>a</sup>	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda_{\text{edge}}$ [nm]	$E_g^b$ [eV]	$\epsilon_{\max}$ [dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
A(1)	409	570	2,2	2900
A(2)	429	580	2,1	—
B(1)	398	550	2,3	3100
B(2)	424	570	2,2	—
B(3)	416	570	2,2	—
C(2)	405	540	2,3	—

$\lambda_{\max}$  – vlnová délka maxima absorbance;  $\lambda_{\text{edge}}$  – vlnová délka počátku pásu absorpčního maxima;  $E_g$  – vzdálenost hladin HOMO a LUMO;  $\epsilon_{\max}$  – molární absorpční koeficient

<sup>a</sup> reakční podmínky a označení vzorků (viz Tab. 5.3.1); <sup>b</sup> vypočten ze vztahu  $E_g$  [eV]  $\approx$  1240 /  $\lambda_{\text{edge}}$  [nm]

Ze spekter je evidentní, že všechny vzorky vykazují pouze jedno absorpční maximum. Tento široký absorpční pás přísluší  $\pi$ - $\pi^*$  přechodům v hlavním řetězci polymeru a jeho poloha koreluje s délkou konjugace v polymerním řetězci. Poloha tohoto pásu se v případě připravených vzorků pohybuje mezi 400 až 430 nm, což neodpovídá regioregulární struktuře polymeru, ale spíše struktuře náhodné (regioiregulární)<sup>[48]</sup>. Posun k nižším vlnovým délkám značí vyšší energii  $\pi$ - $\pi^*$  přechodů, a tím pádem kratší délku konjugace. Z UV/vis spekter byla také odečtena vlnová délka počátku absorpčního maxima ( $\lambda_{\text{edge}}$ ), z níž lze jednoduchým přepočtem (viz Tab. 5.3.2), zjistit přibližný energetický rozdíl hladin HOMO a LUMO. Získané hodnoty vypovídají o tom, že připravený polymer je spíše náhodné struktury, neboť v případě regioregulárního P3HT je tento energetický rozdíl o 0,3 až 0,4 eV nižší<sup>[39]</sup>.

### Fluorescenční spektra

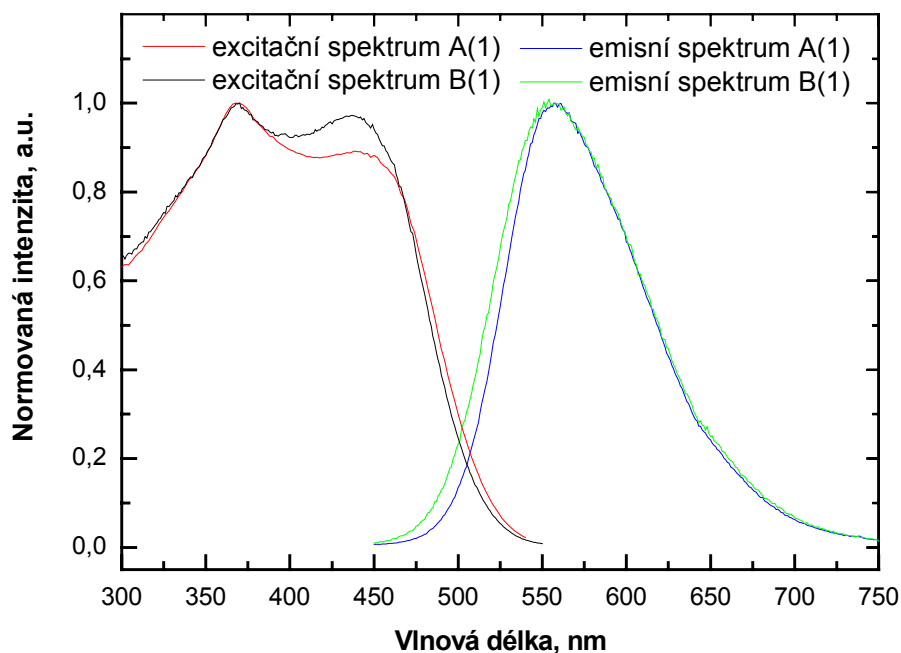
Se vzorky A(1) a B(1) bylo v THF za laboratorní teploty provedeno měření fluorescence – jak emisního, tak excitačního spektra (viz Obr. 5.3.2). Parametry a výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 5.3.3.

**Tab. 5.3.3:** Charakterizace připravených P3HT na základě fluorimetrie

vzorek <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{ex}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\lambda_{\text{ex1}}$ [nm]	$\lambda_{\text{ex2}}$ [nm]	Stokesův posun [nm]
A(1)	409	557	368	437	~150
B(1)	398	558	370	438	~160

$\lambda_{\text{ex}}$  – excitační vlnová délka;  $\lambda_{\text{em}}$  – emisní vlnová délka;  $\lambda_{\text{ex1}}$  a  $\lambda_{\text{ex2}}$  – vlnové délky maxima pásů v excitačním spektru; Stokesův posun – vzdálenost mezi maximem absorbance a emise příslušejících stejnému elektronovému přechodu ( $\lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{ex}}$ )

<sup>a</sup> reakční podmínky a označení vzorků (viz Tab. 5.3.1)



**Obr. 5.3.2:** Srovnání excitačních a emisních fluorescenčních spekter P3HT v THF za r.t.; podmínky přípravy jednotlivých vzorků a označení vzorků (viz Tab. 5.3.1)

Naměřená spektra obou vzorků jsou si velice podobná, což vypovídá o jejich podobné struktuře. Emisní spektrum obsahuje jeden pás o emisní vlnové délce cca 560 nm, vyskytující se v blízkosti vlnové délky počátku pásu odpovídajícího nejnižší energii  $\pi$ - $\pi^*$  přechodů ( $\lambda_{\text{edge}}$ ). Excitační spektrum obsahuje dva pásy. Stokesův posun činící cca 150 až 160 nm je v rozsahu hodnot typických pro P3HT o regularitě head-to-tail vazeb 50 až 60 % HT<sup>[65]</sup>.

### NMR spektra

Vzorky A(1) a B(1) byly studovány pomocí  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz) spektroskopie. Měření byla provedena za laboratorní teploty v  $\text{CDCl}_3$  a referencována na signál rozpouštědla. Na základě několika studií<sup>[44, 52, 53]</sup>, zabývajících se určením regioregularity poly(3-alkylthiofen)ů, byla získaná NMR spektra zanalyzována. Pro regioregulární HT-P3HT platí, že v  $^1\text{H}$  NMR spektru se v aromatickém regionu vyskytuje pouze jeden signál příslušející jedinému protonu na aromatickém thiofenovém jádře ( $\delta = 6,98$  ppm). V případě regioregulárního polymeru se v daném regionu objevují signály čtyři; každý

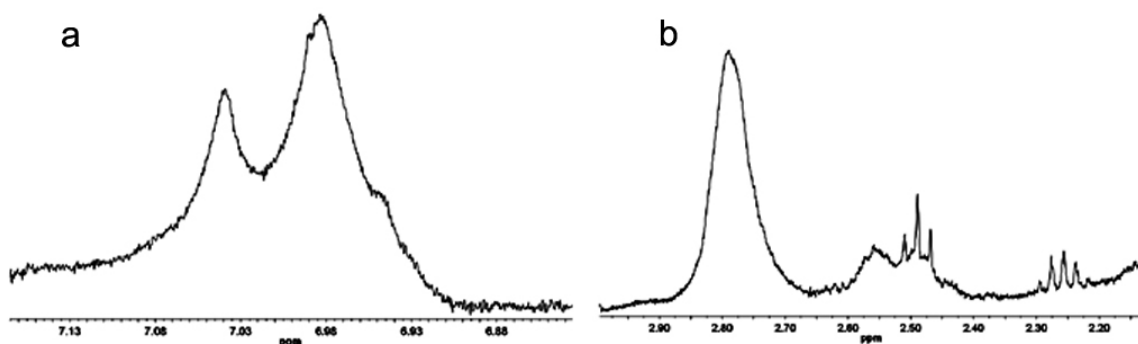
příslušející jedné ze čtyř konfiguračních triád: HT-HT, TT-HT, HT-HH nebo TT-HH<sup>[44]</sup>. Příslušné chemické posuny jednotlivých triád jsou uvedeny v Tab. 5.3.4.

**Tab. 5.3.4:** Chemické posuny příslušející různému zapojení jednotek do triád<sup>[44]</sup>

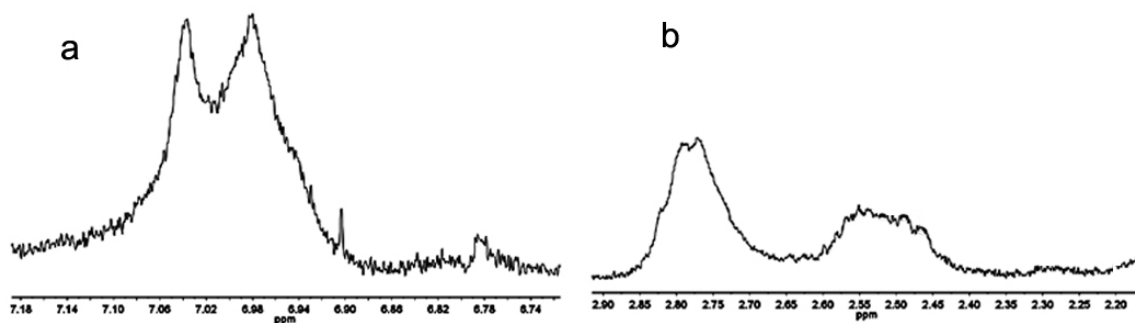
konfigurace	$\delta$ [ppm]
HT-HT	6,98
TT-HT	7,00
HT-HH	7,02
TT-HH	7,05

Relativní poměr couplingu HT-HT vůči ostatním způsobům zapojení se pak určí na základě integrace plochy píku odpovídající konfiguraci HT-HT vůči plochám ostatních píků. Tento poměr lze určit i na základě analýzy protonů, které jsou na  $\alpha$ -uhlíku hexylového substituentu. Diádě HT přísluší chemický posun  $\delta = 2,79$  ppm, diádě HH pak  $\delta = 2,56$  ppm<sup>[44]</sup>. Poměr HT/HH je pak stanoven na základě poměru jednotlivých integrálů.

Vyhodnocená spektra jsou uvedena na Obr. 5.3.3 a 5.3.4, výsledky pak v Tab. 5.3.5.



**Obr. 5.3.3:** Výřezy z <sup>1</sup>H NMR spektra vzorku A(1); (a) region aromatických protonů v poloze 4 na thiofenovém jádře příslušející triádám (viz Tab.5.3.4), (b) region alifatických protonů na  $\alpha$ -uhlíku příslušející diádám HH a HT; podmínky přípravy jednotlivých vzorků a označení vzorků (viz Tab. 5.3.1)



**Obr. 5.3.4:** Výřezy z <sup>1</sup>H NMR spektra vzorku B(1); (a) region aromatických protonů v poloze 4 na thiofenovém jádře příslušející triádám (viz Tab.5.3.4), (b) region alifatických protonů na  $\alpha$ -uhlíku příslušející diádám HH a HT; podmínky přípravy jednotlivých vzorků a označení vzorků (viz Tab. 5.3.1)



**Tab. 5.3.5:** Určení regioregularity připravených P3HT

vzorek <sup>a</sup>	HT/HH <sup>b</sup>	HT/HH <sup>c</sup>	průměr
A(1)	67/33	73/27	70/30
B(1)	60/40	54/46	57/43

<sup>a</sup> reakční podmínky a označení vzorků (viz Tab. 5.3.1); <sup>b</sup> určeno na základě poměrů integrálů v aromatickém regionu; <sup>c</sup> určeno na základě poměrů integrálů protonů na  $\alpha$ -uhlíku

Z uvedených spekter a výsledků je zřejmé, že se nepodařilo ani v jednom případě připravit regioregulární P3HT. Vyhodnocení regularity bylo provedeno dvojím způsobem: (i) pomocí signálu protonu na aromatickém jádře thiofenu a (ii) pomocí signálu protonů na  $\alpha$ -uhlíku hexylového substituentu. Jako polymer s vyšší regioregularitou se jeví P3HT připravený za katalýzy [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>].

### SEC analýzy

Byla provedena molekulárně hmotnostní charakterizace připravených polymerů rozpuštěných v THF pomocí gelové permeační chromatografie metodou SEC-DAD a ve vybraných případech i SEC-MALLS. Naměřené výsledky jsou uvedeny v Tab. 5.3.6.

**Tab. 5.3.6:** Charakterizace připravených P3HT pomocí SEC

vzorek <sup>a</sup>	$M_n^{b,10^{-3}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_w^{b,10^{-3}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$I_n^b$	$P_n^b$	$P_w^b$	$M_n^{c,10^{-3}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_w^{c,10^{-3}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$I_n^c$	$P_n^c$	$P_w^c$
A(1)	10,2	16,5	1,6	61	99	24,2	28,5	1,2	146	171
A(2)	2,8	6,7	2,3	17	40	—	—	—	—	—
B(1)	9,3	24,7	2,7	56	149	21,7	54,7	2,5	130	329
B(2)	4,4	8,8	2,0	26	53	—	—	—	—	—
B(3)	8,5	18,2	2,1	51	109	—	—	—	—	—
C(2)	3,7	8,1	2,2	22	49	—	—	—	—	—

$M_n$  – číselný střed molekulové hmotnosti;  $M_w$  – hmotnostní střed molekulové hmotnosti;  $I_n$  – index polydisperzity ( $I_n = M_w/M_n$ );  $P_n$  – číselný střed polymerizačního stupně ( $P_n = M_n/M_j$ );  $P_w$  – hmotnostní střed polymerizačního stupně ( $P_w = M_w/M_j$ );  $M_j$  – molekulová hmotnost monomerní jednotky

<sup>a</sup> reakční podmínky a označení vzorků (viz Tab. 5.3.1); <sup>b</sup> určen metodou SEC-DAD; <sup>c</sup> určen metodou SEC-MALS

Z naměřených dat vyplývá, že vzorky A(1) a B(1) získané po několikanásobné extrakci a odpaření chloroformu (frakce 1) mají vyšší středy molekulových hmotností, a tím pádem i polymerizačních stupňů, než vzorky A(2), B(2) a C(2). To plně odpovídá očekávání, neboť při procesu extrakce připraveného surového polymeru došlo k extrakci kratších a tedy rozpustnějších oligomerů do hexanu. (frakce 2).

Z výsledků SEC vidíme překvapující rozdíl mezi hodnotami molekulárně hmotnostní charakterizace získané ze SEC-MALLS a SEC-DAD (polystyrenová kalibrace). K dalším závěrům – určení Kuhn-Mark-Sakurada-Houwinkových konstant – bychom však potřebovali sérii alespoň tří polymerů o různých molekulárně hmotnostních charakteristikách, což je nad rámec této práce.

## 6. ZÁVĚR

Byla provedena studie katalytické aktivity nově připravených koordinačních sloučenin niklu(II):  $[\text{Ni}((\text{PPh}_2)_2\text{N-S-CHMePh-}P,P)\text{Cl}_2]$ , zkráceně  $\text{Ni}(P,P)\text{Cl}_2$ ; a  $[\text{Ni}((\text{PPh}_2)_2\text{N-S-CHMePh-}P,P)\text{Br}_2]$ , zkráceně  $\text{Ni}(P,P)\text{Br}_2$ .

V první části práce byla aktivita těchto komplexů zkoumána v couplingových reakcích Kumadova a Suzukiho couplingu a porovnána s aktivitou rovněž testovaného, běžně dostupného komplexu  $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ .

Bylo zjištěno, že pro Kumadův coupling jsou oba katalyzátory aktivní ve všech zkoumaných reakcích arylhalogenidů. Komplex  $\text{Ni}(P,P)\text{Cl}_2$  dosahuje srovnatelné aktivity jako  $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ , komplex  $\text{Ni}(P,P)\text{Br}_2$  poskytuje ve všech případech výtěžky nižší. Naprosto v souladu s očekáváním bylo nejvyšších výtěžků dosaženo při reakci aryljodidu (cca 70 %). Zároveň bylo učiněno překvapující zjištění, že ani jeden z katalyzátorů není selektivní pro cross-coupling zvolených substrátů. Maximální selektivity bylo dosaženo při reakci aryljodidu (cca 70 %).

V případě Suzukiho couplingu je aktivita studovaných katalyzátorů výrazně nižší, ne-li přímo nulová. Výtěžky v řádu jednotek až desítek procent byly získány pouze za použití  $\text{Ni}(P,P)\text{Cl}_2$  a  $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$  při reakcích aryljodidů a arylbromidů.

Druhá část práce byla zaměřena na přípravu poly(3-hexylthiofen)u a jeho charakterizaci. Příprava byla provedena metodou GRIM a následnou cross-couplingovou polymerizací za katalýzy testovanými komplexy.

V případě použití  $\text{Ni}(P,P)\text{Cl}_2$  a  $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$  byl izolován polymer ve formě oranžového až červeného filmu,  $\text{Ni}(P,P)\text{Br}_2$  poskytl polymer ve formě viskózního oleje. Charakterizací pomocí UV/vis a fluorescenční spektroskopie bylo zjištěno, že všechny připravené polymery vykazují obdobné optické vlastnosti. SEC analýzy poskytly údaje o středech molekulových hmotností a polydisperzitě a pomocí NMR spektroskopie byl určen stupeň regioregularity, jenž činil 60 až 70 % HT vazeb.

Závěrem lze konstatovat, že testované komplexy jsou katalyticky aktivní v Kumadově couplingu, velice omezeně aktivní v Suzukiho couplingu a poskytují regioiregulární poly(3-hexylthiofen) o regularitě HT vazeb cca 60 %.

## 7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Kharasch M. S.; Reinmuth O.: *Grignard Reactions of Non-Metal Substances*. Prentice-Hall, New York 1954.
2. Tamura M.; Kochi J. K.: *Synthesis*, 303-305 (1971).
3. Kochi J. K.: *J. Organomet. Chem.* **653**, 11-19 (2002).
4. Tamao K.; Sumitani K.; Kumada M.: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4374-4376 (1972).
5. Tamao K.; Sumitani K.; Kiso Y.; Zembayashi M.; Fujioka A.; Kodama S.-i.; Nakajima I.; Minato A.; Kumada M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 1958-1969 (1976).
6. Tamao K.; Kodama S.; Nakajima I.; Kumada M.; Minato A.; Suzuki K.: *Tetrahedron* **38**, 3347-3354 (1982).
7. Tamao K.; Hiyama T.; Negishi E.: *J. Organomet. Chem.* **653**, 1 (2002).
8. Heck R. F.; Nolley J. P.: *J. Org. Chem.* **37**, 2320-2322 (1972).
9. Mizoroki T.; Mori K.; Ozaki A.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 581-& (1971).
10. Grushin V. V.; Alper H.: *Chem. Rev.* **94**, 1047-1062 (1994).
11. Gu S.; Chen W.: *Organometallics* **28**, 909-914 (2009).
12. Zhou Y.; Xi Z.; Chen W.; Wang D.: *Organometallics* **27**, 5911-5920 (2008).
13. Xi Z.; Zhang X.; Chen W.; Fu S.; Wang D.: *Organometallics* **26**, 6636-6642 (2007).
14. Xi Z.; Liu B.; Chen W.: *J. Org. Chem.* **73**, 3954-3957 (2008).
15. Gillie A.; Stille J. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4933-4941 (1980).
16. Yamamoto T.; Yamamoto A.; Ikeda S.: *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3350-3359 (1971).
17. Semmelhack M F; Helquist P. M.; Jones L. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5908-5910 (1971).
18. Yamamura M.; Moritani I.; Murahashi S.-I.: *J. Organomet. Chem.* **91**, C39-C42 (1975).
19. Sonogashira K.; Tohda Y.; Hagihara N.: *Tetrahedron Lett.* **16**, 4467-4470 (1975).
20. Baba S.; Negishi E.: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6729-6731 (1976).
21. Arduengo A. J.; Harlow R. L.; Kline M.: *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 361-363 (1991).

22. Herrmann W. A.; Reisinger C.-P.; Spiegler M.: *J. Organomet. Chem.* **557**, 93-96 (1998).
23. Hillier A. C.; Grasa G. A.; Viciu M. S.; Lee H. M.; Yang C. L.; Nolan S. P.: *J. Organomet. Chem.* **653**, 69-82 (2002).
24. Herrmann W. A.; Elison M.; Fischer J.; Köcher C.; Artus G. R. J.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **34**, 2371-2374 (1995).
25. Corriu R. J. P.; Masse J. P.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 144a-144a (1972).
26. Kumada M.: *Pure Appl. Chem.* **52**, 669-679 (1980).
27. Miyaura N.; Yamada K.; Suzuki A.: *Tetrahedron Lett.* **20**, 3437-3440 (1979).
28. Miyaura N.; Yanagi T.; Suzuki A.: *Synth. Commun.* **11**, 513 - 519 (1981).
29. Aliprantis A. O.; Canary J. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 6985-6986 (1994).
30. Milstein D.; Stille J. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3636-3638 (1978).
31. Milstein D.; Stille J. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4992-4998 (1979).
32. Negishi E.; King A. O.; Okukado N.: *J. Org. Chem.* **42**, 1821-1823 (1977).
33. King A. O.; Negishi E. I.; Villani F. J.; Silveira A.: *J. Org. Chem.* **43**, 358-360 (1978).
34. Hiyama T.: *J. Organomet. Chem.* **653**, 58-61 (2002).
35. Skotheim T. A.; Elsenbaumer R. L.; Reynolds J. R. (eds.): *Handbook of Conducting Polymers*. 2nd ed. ed.; Marcel Dekker, INC., New York, 1998.
36. Shirakawa H.; Louis E. J.; MacDiarmid A. G.; Chiang C. K.; Heeger A. J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578-580 (1977).
37. Yamamoto T.; Sanechika K.; Yamamoto A.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **18**, 9-12 (1980).
38. Lin J. W. P.; Dudek L. P.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **18**, 2869-2873 (1980).
39. McCullough R. D.: *Adv. Mater.* **10**, 93-116 (1998).
40. Ballauff M.: *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **28**, 1130-1131 (1989).
41. Elsenbaumer R. L.; Jen K. Y.; Oboodi R.: *Synth. Met.* **15**, 169-174 (1986).
42. Jen K.-Y.; Miller G. G.; Elsenbaumer R. L.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1346-1347 (1986).
43. Yoshino K.; Hayashi S.; Sugimoto R.: *Jpn. J. of Appl. Phys.* **23**, L899-L900 (1984).
44. Sato M.-a.; Morii H.: *Macromolecules* **24**, 1196-1200 (1991).

45. McCullough R. D.; Lowe R. D.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 70-72 (1992).
46. McCullough R. D.; Lowe R. D.; Jayaraman M.; Anderson D. L.: *J. Org. Chem.* **58**, 904-912 (1993).
47. Chen T.-A.; Rieke R. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10087-10088 (1992).
48. Chen T.-A.; Wu X.; Rieke R. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 233-244 (1995).
49. Rieke R. D.: *Acc. Chem. Res.* **10**, 301-306 (1977).
50. Loewe R. S.; Khersonsky S. M.; McCullough R. D.: *Adv. Mater.* **11**, 250-253 (1999).
51. Loewe R. S.; Ewbank P. C.; Liu J.; Zhai L.; McCullough R. D.: *Macromolecules* **34**, 4324-4333 (2001).
52. Barbarella G.; Bongini A.; Zambianchi M.: *Macromolecules* **27**, 3039-3045 (1994).
53. Souto-Maior R. M.; Hinkelmann K.; Eckert H.; Wudl F.: *Macromolecules* **23**, 1268-1279 (1990).
54. Patil A. O.; Heeger A. J.; Wudl F.: *Chem. Rev.* **88**, 183-200 (1988).
55. Roncali J.: *Chem. Rev.* **92**, 711-738 (1992).
56. Vougioukalakis G. C.; Stamatopoulos I.; Petzetakis N.; Raptopoulou C. P.; Psycharis V.; Terzis A.; Kyritsis P.; Pitsikalis M.; Hadjichristidis N.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **47**, 5241-5250 (2009).
57. Tsoupras A. B.; Roulia M.; Ferentinos E.; Stamatopoulos I.; Demopoulos C. A.; Kyritsis P.: *Bioinorg. Chem. Appl.* **2010** (2010).
58. VanHecke G. R.; Horrocks W. D.: *Inorg. Chem.* **5**, 1968-1974 (1966).
59. Organ M. G.; Abdel-Hadi M.; Avola S.; Hadei N.; Nasielski J.; O'Brien C. J.; Valente C.: *Chem.–Eur. J.* **13**, 150-157 (2007).
60. *Aldrich ChemFiles* **6** (2006).
61. Vohlídal J.: *Makromolekulární chemie*. Karolinum, Praha 1995.
62. Gottlieb H. E.; Kotlyar V.; Nudelman A.: *J. Org. Chem.* **62**, 7512-7515 (1997).
63. Lee C. C.; Ke W. C.; Chan K. T.; Lai C. L.; Hu C. H.; Lee H.: *Chem.–Eur. J.* **13**, 582-591 (2007).
64. Mao Y.; Wang Y.; Lucht B. L.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **42**, 5538-5547 (2004).
65. Xu B.; Holdcroft S.: *Macromolecules* **26**, 4457-4460 (1993).