

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta



PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI STAVEBNÍCH BLOKŮ  
SPECIÁLNÍCH POLYMERŮ

Diplomová práce  
studijního programu Makromolekulární chemie

*Bc. Kristýna Šichová*

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

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Praha 2014



## **Prohlášení**

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

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

V Praze 10. srpna 2014

Podpis

## **Poděkování**

Na tomto místě bych ráda vyjádřila díky svému školiteli RNDr. Janu Svobodovi, Ph.D. za odborné a spolehlivé vedení při práci, stejně jako za pomoc při řešení nastalých problémů po praktické i teoretické stránce. Také bych ráda poděkovala RNDr. Pavle Bláhové, Mgr. Tereze Vitvarové, Mgr. Martinu Plačkovi a Mgr. Davidu Vrbatovi za jejich ochotu k inspirativním diskusím a za cenné zkušenosti, které mi nadšeně předávali. Díky patří také Dr. Fischmeisterovi a Dr. Bruneauovi, kteří se ujali mého odborného vedení během stáže v zahraničí a podíleli se tak velikou měrou na rozšíření mých obzorů v dalších odvětvích chemie. Děkuji RNDr. Jiřímu Zedníkovi, Ph.D. za servis při měření NMR spekter. A v neposlední řadě děkuji prof. RNDr. Jiřímu Vohlídalovi, CSc., jehož přístup k výuce mě přivedl k tomu, zabývat se nadále při svých studiích uvedenou tematikou.

## **Obsah**

<b>Seznam použitých zkratk</b> .....	7
<b>Klíčová slova</b> .....	8
<b>Abstrakt</b> .....	9
<b>Abstract</b> .....	10
<b>1 Úvod</b> .....	11
<i>Příprava monomerů z obnovitelných surovin pomocí metathesí a následných tandemových hydrogenací katalyzovaných rutheniovými katalyzátory</i> .....	12
<b>2 Literární přehled</b> .....	13
2.1 Využití obnovitelných zdrojů .....	13
2.2 Reakce nenasyčených mastných sloučenin .....	14
2.2.1 Oxidace různých typů.....	14
2.2.2 Metathese .....	15
2.3 Metathese olefinů .....	15
2.3.1 Katalytický cyklus metathese .....	17
2.3.2 Metathesní katalyzátory .....	18
2.4 Epoxidy.....	20
2.4.1 Otevírání epoxidového kruhu .....	20
2.4.2 Voda jako nukleofil .....	21
<b>3 Experimentální část</b> .....	22
3.1 Použité chemikálie.....	22
3.1.1 Reagencie .....	22
3.1.2 Rozpouštědla .....	22
3.1.3 Ostatní .....	23
3.2 Metody.....	23
3.3 Kometathese 1,2-epoxyhex-5-enu s methylakrylátem .....	24
3.4 Tandemová kometathese a hydrogenace 1,2-epoxy-5-hexenu s methylakrylátem ...	25
3.5 Kometathese 1,2-epoxyhex-5-enu s akrylonitrilem.....	26
3.6 Tandemová kometathese a hydrogenace 1,2-epoxyhex-5-enu s akrylonitrilem .....	26
3.7 Homometathese 1,2-epoxyhex-5-enu .....	27
3.8 Tandemová homometathese a hydrogenace 1,2-epoxyhex-5-enu.....	28
3.9 Optimalizace .....	28
3.10 Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu reakcí s H <sub>2</sub> O .....	28
3.11 Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu reakcí s MeONa .....	29
3.12 Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu reakcí s anilinem .....	30
<b>4 Výsledky a diskuse</b> .....	31
4.1 Metathese a tandemová metathese a hydrogenace na Ru katalyzátoru .....	31

4.1.1	Kometathese 1,2-epoxyhex-5-enu s methylakrylátém .....	32
4.1.2	Tandemová kometathese a hydrogenace 1,2-epoxyhex-5-enu s methylakrylátém .....	34
4.1.3	Kometathese 1,2-epoxyhex-5-enu s akrylonitrilem .....	35
4.1.4	Tandemová kometathese a hydrogenace 1,2-epoxyhex-5-enu s akrylonitrilem	36
4.1.5	Homometathese 1,2-epoxyhex-5-enu .....	37
4.1.6	Tandemová homometathese a hydrogenace 1,2-epoxyhex-5-enu .....	38
4.2	Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu, zavedení nových funkčních skupin.....	39
4.2.1	Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu za vzniku diolu ....	39
4.2.2	Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu, zavedení MeO a OH skupiny .....	40
4.2.3	Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu za vzniku aminoalkoholu .....	40
<b>5</b>	<b>Závěry I</b> .....	<b>42</b>
	<i>Příprava a vlastnosti <math>\alpha, \omega</math>-bis(tpy)kvaterthiofenových oligomerů s iontovými bočními skupinami - oligomonomerů pro polyelektrolytové konjugované dynamery.....</i>	<b>43</b>
<b>6</b>	<b>Literární přehled</b> .....	<b>44</b>
6.1	Supramolekulární dynamery.....	44
6.1.1	Supramolekulární interakce.....	44
6.1.2	Koordinační vazba.....	45
6.1.3	Aromatické N-donující ligandy.....	46
6.1.4	Terpyridin.....	47
6.2	Konjugované polymery .....	47
6.2.1	Vazebná struktura.....	47
6.2.2	Vodivé polymery.....	48
6.2.3	Polyanilin, polythiofen .....	48
6.2.4	Konkrétní aplikace .....	49
6.3	Polyelektrolyty.....	49
6.4	Konjugované polyelektrolyty.....	50
6.5	Strategie přípravy cílové látky.....	50
6.5.1	Lithiace.....	51
6.5.2	Couplingové reakce.....	51
<b>7</b>	<b>Experimentální část</b> .....	<b>56</b>
7.1	Použité chemikálie.....	56
7.1.1	Reagencie .....	56
7.1.2	Rozpouštědla .....	57
7.1.3	Ostatní .....	57

7.2	Metody.....	57
7.3	Syntéza oligomonomeru bez využití chránicí skupiny.....	58
7.3.1	Syntéza 3-(6-bromhexyl)thiofenu .....	58
7.3.2	Bromace 3-(6-bromhexyl)thiofenu do polohy 2 .....	59
7.3.3	Suzukiho coupling – syntéza 3,3''-bis(6-bromhexyl)- 2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofenu .....	60
7.3.4	Borylace 3,3''-bis(6-bromhexyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofenu, syntéza <b>Th<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Bor<sub>2</sub></b> .....	61
7.3.5	Suzukiho coupling – syntéza oligomonomeru <b>Q27Br</b> .....	62
7.3.6	Příprava kvarterní soli oligomonomeru <b>Q27Br</b> .....	63
7.4	Syntéza oligomonomeru s využitím chránicí skupiny.....	64
7.4.1	Syntéza 3-(6-( <i>p</i> -methoxyfenoxy)hexyl)thiofenu.....	64
7.4.2	Bromace 3-(6-( <i>p</i> -methoxyfenoxy)hexyl)thiofenu do polohy 2.....	65
7.4.3	Suzukiho coupling – syntéza 3,3''-bis(6-( <i>p</i> -methoxyfenoxy)hexyl)- 2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofenu .....	66
7.4.4	Borylace 3,3''-bis(6-( <i>p</i> -methoxyfenoxy)hexyl)- 2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofenu, syntéza <b>Th<sub>4</sub>MOF<sub>2</sub>Bor<sub>2</sub></b> .....	67
7.4.5	Suzukiho coupling – syntéza oligomonomeru <b>Q27MOF</b> .....	68
7.4.6	Deprotekce – syntéza oligomonomeru <b>Q27Br</b> .....	69
7.4.7	Příprava kvarterní soli oligomonomeru - <b>Q27P<sup>+</sup></b> .....	70
7.5	Komplexace připravených oligomonomerů se zinečnatými a železnatými ionty .....	71
7.5.1	Měření UV-VIS spekter roztoku komplexu .....	72
7.5.2	Měření fluorescenčních spekter roztoku komplexu .....	72
<b>8</b>	<b>Výsledky a diskuse</b> .....	<b>73</b>
8.1	Syntéza oligomonomeru bez využití chránicí skupiny.....	73
8.2	Syntéza oligomonomeru s využitím chránicí skupiny.....	76
8.3	Komplexace připravených oligomonomerů se zinečnatými a železnatými ionty .....	78
8.3.1	Komplexace oligomonomeru <b>Q27Br</b> .....	79
8.3.2	Komplexace oligomonomeru <b>Q27P<sup>+</sup></b> .....	83
8.4	Kvantový výtěžek fluorescence.....	88
<b>9</b>	<b>Závěry II</b> .....	<b>89</b>
<b>10</b>	<b>Použitá literatura</b> .....	<b>91</b>

## Seznam použitých zkratek

<i>bpy</i>	bipyridin
CM	kometathese (cross-metathesis)
CPE	konjugovaný polyelektrolyt (conjugated polyelectrolyte)
cps	počet za sekundu (counts per second)
DCM	dichlormethan
DCPD	dicyklopentadien
DMC	dimethylkarbonát
<i>dtbpy</i>	4,4'-di- <i>terc</i> -butyl-2,2'-bipyridin
GC	plynová chromatografie
GC-FID	plynový chromatograf s plamenovým ionizačním detektorem
GCMS	plynová chromatografie s hmotnostním detektorem
HBPIn	4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
kat	katalyzátor
LAH	hydrid hlinito-lithný (lithium aluminium hydride, LiAlH <sub>4</sub> )
LED	dioda emitující světlo (light emitting diode)
M	atom kovu
NBS	<i>N</i> -bromsukcinimid
<i>n</i> -BuLi	but-1-yllithium
NMR	nukleární magnetická rezonance
OLED	organická dioda emitující světlo (organic light emitting diode)
PEPPSI- <i>i</i> Pr	(1,3-bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazol-2-yliden) (3-chlorpyridyl)palladium(II) dichlorid (Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation)
<i>phen</i>	fenantrolin
<i>py</i>	pyridin
<b>Q27Br</b>	5,5'''-bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)- 3,3'''- bis(6-bromhexyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofen
<b>Q27MOF</b>	5,5'''-bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)- 3,3'''- bis(6-( <i>p</i> -methoxyfenoxy)hexyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofen
<b>Q27P<sup>+</sup></b>	((5,5'''-di([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)-[2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofen]- 3'',4'-diyl)bis(hexan-6,1-diyl))bis(triethylfosfonium) dibromid

RCM	metathesní cyklizace (ring-closing metathesis)
ROM	metathese otevíráním cyklů (ring-opening metathesis)
ROMP	polymerizace metathesním otevíráním cyklů (ring-opening metathesis polymerisation)
SEC	gelová permeační chromatografie (size exclusion chromatography)
SM	homometathese (self-metathesis)
<b>Th<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Bor<sub>2</sub></b>	3,3'''-bis(6-bromhexyl)-5,5'''-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2':5',2"':5",2'''-kvaterthiofen
<b>Th<sub>4</sub>MOF<sub>2</sub>Bor<sub>2</sub></b>	3,3'''-bis(6-( <i>p</i> -methoxyfenoxy)hexyl)-5,5'''-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2':5',2"':5",2'''-kvaterthiofen
THF	tetrahydrofuran
TLC	chromatografie na tenké vrstvě (thin layer chromatography)
<i>tos</i>	tosyl
TPP	trifenylporfyrin
<i>tpy</i>	terpyridin
UV	ultrafialový
oligomonomer	funkcionalizovaný oligomer (typicky $\alpha,\omega$ -funkcionalizovaný) použitý jako monomer pro přípravu supramolekulárního polymeru.

### Klíčová slova

metathese, ruthenium, katalýza, epoxid, hydrogenace, funkcionalizace  
supramolekulární polymer, dynamer, terpyridin, polyelektrolyt, kvarterní sůl



## Abstrakt

Tato diplomová práce obsahuje výsledky získané řešením dvou dílčích projektů:

- a) Příprava monomerů z obnovitelných surovin pomocí metathesí a následných tandemových hydrogenací katalyzovaných rutheniovými katalyzátory  
- projekt řešený během zahraniční Erasmus stáže na Université de Rennes 1 ve Francii;
- b) Příprava a vlastnosti  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*)kvaterthiofenových oligomerů s iontovými bočními skupinami - oligomonomerů pro polyelektrolytové konjugované dynamery  
- projekt řešený na KFMCH PřF UK v Praze.

*Projekt a):* Byly optimalizovány homometathese 1,2-epoxyhex-5-enu (but-3-enyloxiranu) a jeho kometathese s methylnakrylátem a akrylonitrilem katalyzované rutheniovými katalyzátory a jejich provedení v tandemu s následnou hydrogenací metathesních produktů plynným vodíkem. Byly prostudovány vlivy typu katalyzátoru (Grubbs, Hoveyda, Zhan) a jeho koncentrace a způsobu dávkování, reakční teploty, rozpouštědla a koncentrací reaktantů a aditiv. Reakce byly monitorovány metodami GC a GC-MS a jejich produkty charakterizovány metodou NMR. Methyl 6,7-epoxyheptanoát (methyl 5-oxiranylpentanoát) získaný tandemovou kometathesí a hydrogenací methylnakrylátu a 1,2-epoxyhex-5-enu byl nukleofilním otevřením oxiranového cyklu kvantitativně transformován na methyl estery substituovaných heptanových kyselin: 6,7-dihydroxy- (vodou, 100 °C), 6-hydroxy-7-methoxy- (methanolátem sodným, 65 °C) a 6-hydroxy-7-fenylamino (anilinem, 100 °C).

*Projekt b)* Byl připraven  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*)kvaterthiofen se dvěma 6-(*p*-methoxy)fenoxyhexylovými bočními skupinami připojenými k centrálnímu kvaterthiofenovému bloku v polohách 2 a 7 a jeho následnými modifikacemi byly připraveny  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*)kvaterthiofeny s 6-bromhexylovými, **Q27Br**, a iontovými: 6-(triethylfosfonium)hexylovými bočními skupinami, **Q27P<sup>+</sup>**, připojenými k centrálnímu kvaterthiofenovému bloku rovněž v polohách 2 a 7. Tyto látky pak byly použity jako oligomonomery pro přípravu metalosupramolekulárních dynamerů prostřednictvím koordinace jejich koncových *tpy* skupin k iontům Zn<sup>2+</sup> a Fe<sup>2+</sup> a byly stanoveny opticko-spektroskopické charakteristiky vzniklých dynamerů v roztocích (parametry UV-VIS a luminiscenčních spekter). Dynamery připravené z oligomonomeru **Q27P<sup>+</sup>** představují nový typ dynamerů, který dosud v literatuře nebyl popsán – konjugované polyelektrolytové dynamery.

## Abstract

This Diploma Thesis presents results obtained by solution of two partial projects:

- a) Preparation of monomers from renewable sources using metathesis and tandem hydrogenation catalyzed with ruthenium compounds  
- project solved during my Erasmus stay at the Université de Rennes 1 in France;
- b) Preparation and properties of  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*)quarterthiophene oligomers carrying ionic side groups as oligomonomers for polyelectrolyte conjugated dynamers  
- project solved at the Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague.

*Project a):* Self-metathesis of 1,2-epoxyhex-5-ene (but-3-enyloxirane) and its cross-metathesis with methyl acrylate and acrylonitrile catalyzed with ruthenium compounds as well as tandem design of these metatheses and consecutive hydrogenation of their products by gaseous hydrogen have been optimized. The following influences have been studied and tuned: (i) type of the catalyst (Grubbs, Hoveyda, Zhan) and its concentration and method of dosing, (ii) concentration of reactants and additives, (iii) type of solvent, and (iv) reaction temperature. Reactions were monitored by the GC, GC and MS methods and the products were characterized by the NMR method. Methyl 6,7-epoxyheptanoate (methyl 5-oxiranylpentanoate) obtained by the tandem cross-metathesis and hydrogenation of methyl acrylate and 1,2-epoxyhex-5-ene was quantitatively transformed by the nucleophilic oxirane ring opening into methyl esters of substituted heptanoic acids: 6,7-dihydroxy- (using H<sub>2</sub>O, 100 °C), 6-hydroxy-7-methoxy- (CH<sub>3</sub>ONa in methanol, 65 °C), and 6-hydroxy-7-phenylamino- (aniline, 100 °C).

*Project a):* Novel oligomonomers for preparation of conjugated metallo-supramolecular dynamers have been prepared and transformed into new dynamers. The optimized reaction path includes: (i) preparation of  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*)quaterthiophene carrying two 6-(*p*-methoxy)phenoxyhexyl side groups attached to the central oligothiophene block in positions 2 and 7, oligomonomer **Q27MOF**, (ii) modification of the side groups into 6-bromohexyl groups to obtain oligomonomer **Q27Br**, and (iii) subsequent modification of 6-bromohexyl into 6-(triethylphosphonium)hexyl side groups giving **Q27P<sup>+</sup>**. The oligomonomers have been transformed to metallo-supramolecular dynamers through the coordination of their *tpy* end-groups to Zn<sup>2+</sup> a Fe<sup>2+</sup> ions and the UV-VIS and luminescence spectral characteristics of the dynamers as well as oligomonomers have been determined. The dynamers derived from oligomonomer **Q27P<sup>+</sup>** represent a new class of dynamers that has not been described in the literature – conjugated polyelectrolyte dynamers.

## 1 Úvod

Tato práce se formálně i obsahově skládá ze dvou částí, jejichž společným jmenovatelem je polymerní chemie. V obou částech diplomového projektu jsem se věnovala přípravě prekurzorů makromolekulárních látek.

První polovinu diplomové práce jsem vypracovala během své Erasmus stáže na Univerzitě Rennes 1, ve skupině prof. C. Bruneau pod vedením Dr. Fischmeistera. Tato skupina se zabývá metathesemi katalyzovanými sloučeninami ruthenia. Jedním z důležitých směrů jejich výzkumu je využití metathesí k přípravě monomerů pro výrobu tradičních kovalentních polymerů z obnovitelných zdrojů, zejména rostlinných a živočišných olejů a tuků.

Druhou polovinu práce jsem již zpracovávala na půdě Univerzity Karlovy v Praze a navázala jsem jí na svou bakalářskou práci. Jedná se o syntézu konjugovaných metalosupramolekulárních polymerů, včetně jejich prekurzorů, a studium jejich vlastností. Supramolekulární polymery, také označované jako dynamery, se od tradičních kovalentních polymerů liší povahou vazeb mezi jejich stavebními jednotkami. V řetězcích dynamerů jsou stavební jednotky vázány reverzibilně, takže v závislosti na podmínkách (rozpouštědlo, teplota, pH, iontová síla) je v soustavě s dynamerem preferována buď polymerizace, nebo depolymerizace. Tuto dynamiku lze velmi dobře využít při manipulaci s látkou (její stupeň polymerizace závisí na koncentraci roztoku). Jelikož jsem připravovala konjugované dynamery, důležitou součástí mé práce byl i výzkum jejich fotofyzikálních (absorpčních i emisních) vlastností. Úzce, i když ne výhradně, toto téma souvisí s koordinační vazbou kov/ligand, která tyto fotofyzikální vlastnosti zásadně ovlivňuje. Tyto látky jsou tedy velmi slibné pro využití v optice, fotovoltice nebo elektronických zařízeních (LED, OLED).

Zde tedy stojí vedle sebe dva směry. Jeden ubírající se směrem dávno probádaných látek, které lidstvo dnes a denně vyrábí z klasických zdrojů uhlíkatých látek jako je ropa, využívá a stalo se na nich závislým, přináší ale zcela nové možnosti jejich syntézy, které se v době blížící se energetické krize mohou stát přelomovými. Druhý směr naopak postupuje stále dopředu a ještě víc se vzdaluje od historických katodových trubec v televizorech, i od tekutých krystalů, a posouvá dál vývoj organických světlo emitujících materiálů.

Příprava monomerů z obnovitelných surovin  
pomocí metathesí a následných tandemových hydrogenací  
katalyzovaných rutheniovými katalyzátory

## 2 Literární přehled

### 2.1 Využití obnovitelných zdrojů

Již v dávné minulosti byly rostlinné a živočišné oleje a tuky pro lidstvo jednou z nejdůležitějších obnovitelných surovin a je tomu tak dodnes. S tím rozdílem, že dnes jsou hojně využívány také v chemickém průmyslu. Vyspělé země Severní Ameriky, Evropy a Jižní Asie se stále více zaměřují na produkci plodin, ze kterých je možné získat mastné kyseliny zajímavých

a požadovaných vlastností pro chemické využití.

V roce 2002 v Johannesburgu na Světovém summitu Spojených národů byla vyslovena podpora širšímu využití biomasy. Výzkumy ukázaly, že biomasu je možné produkovat v dostatečně velkém množství k účinnému pokrytí potřeb průmyslové výroby a zároveň bez negativních vlivů na uspokojení výživových potřeb rostoucí globální populace. Chemické zpracování těchto surovin je obecně vzato zavedeným a probádaným postupem. Výzvou pro výzkumníky je ovšem aplikace látek, které se získávají z biomasy, do odvětví průmyslu, kde se klasicky uplatňuje pouze ropa a produkty vzniklé jejím zpracováním, typicky do oblasti výroby polymerů.<sup>[1]</sup>

Zavedené zpracování tuků a olejů je založené na hydrolýze esterových vazeb a transesterifikaci na methylestery mastných kyselin. Dále mohou být transformovány reakcí na karboxylové skupině na mýdla, estery, amidy nebo aminy. Redukce mastných kyselin, ale i jejich esterů, poskytuje alkoholy, které jsou využívány pro výrobu surfaktantů. Tento proces si získává stále větší důležitosti z hlediska využití v průmyslové výrobě oproti konkurenční reakci, Zieglerově hydroformylaci alkenů (Alfol proces).<sup>[2]</sup> Základními produkty zpracování tuků a olejů jsou tedy mastné kyseliny (52%), jim odpovídající methylestery (11%), aminy (9%) a alkoholy (25%). Ty jsou využívány pro výrobu důležitých produktů, jako jsou: surfaktanty, lubrikanty a nátěrové hmoty. Protože objem produkce methylesterů mastných kyselin v posledních letech silně vzrostl v souvislosti s rostoucí produkcí biodieslu, zvýšila se také produkce glycerolu jako vedlejšího produktu, a to vedlo k rozvoji chemických metod vedoucích k jeho zpracování na 1,2- a 1,3-propandiol, akrylovou kyselinu nebo epichlorhydrin.<sup>[3]</sup> Tento fakt je zásadní hlavně proto, že do druhé poloviny minulého století se glycerol vyráběl pouze petrochemicky z propenu právě s epichlorhydrinem jako meziproduktem.

Většina přírodních olejů obsahuje nenasycené mastné kyseliny, tzn. látky s dvojnou C=C vazbou v řetězci, což v principu dovoluje aplikaci dobře známých petrochemických reakcí

alkenů. V současnosti je ovšem skutečně používáno jen několik reakcí mastných kyselin, kde je účastna dvojná vazba (např. hydrogenace, rozklad ozonem, epoxidace). Obecně vzato, žádné průmyslové procesy nevyužívají selektivní funkcionalizaci C-H vazby nasyceného nebo nenasyceného řetězce mastných kyselin. Existují ale zajímavé výjimky, které například využívají mikrobiální oxidaci.

Mastné kyseliny z olejů rostlinných semen jsou značně různorodé. Nasycené mastné kyseliny se sudým počtem atomů uhlíku (C8-C18) a nenasycené C18 mastné kyseliny jako kyselina linoleová, stejně jako v malém množství kyselina linolenová, kyselina eruková a ricinoleová kyselina jsou průmyslově využívány.<sup>[4]</sup>

Roční světová produkce nejobvyklejších rostlinných olejů (palmový, sójový, řepkový, slunečnicový, arašídový, palmojádrový, olivový a kokosový) činila 84,6 milionů tun (Mt) v roce 2000 a dosáhla 137,3 Mt v roce 2010. Dále se vyprodukuje 4,4 Mt minoritně využívaných olejů (sezamový, lněný, kukuřičný, ricínový) a 24,5 Mt živočišných tuků (lůj, sádlo, máslo, rybí tuk). Většina z těchto surovin je využita jako potraviny, pouze ricínový a lněný olej jsou téměř výhradně využívány v průmyslových aplikacích.<sup>[5]</sup>

## 2.2 Reakce nenasycených mastných sloučenin

### 2.2.1 Oxidace různých typů

Mluvíme-li o oxidaci nenasycených mastných kyselin a rostlinných olejů, jedná se o epoxidaci, bishydroxyoxidaci nebo rozklad dvojná vazby. U lipidů se zaměřujeme hlavně na autooxidaci, fotooxidaci, epoxidaci a oxidační degradaci.<sup>[6]</sup>

Epoxidy se připravují pomocí hydroperoxidů, hydrogen peroxidů nebo molekulárního kyslíku a různých katalyzátorů. Příkladem může být epoxidace některých methylesterů nenasycených mastných kyselin s použitím *tert*-butylhydroperoxidu jako oxidovadla na Ti-MCM-41 katalyzátoru, což je mezoporezní síto obsahující titanová katalytická centra. Tato technika oplývá výhodami heterogenní katalýzy, takže katalyzátor je jednoduše oddělitelný filtrací a recyklovatelný.<sup>[7]</sup>

Epoxidy jsou univerzální meziprodukty, které mohou být jednoduše přeměněny nukleofilním či elektrofilním atakem za otevření epoxidového kruhu. Například epoxidovaný sójový olej byl karboxylován CO<sub>2</sub> s konverzí 99% při použití chloridu ciničitého/tetrabutylammonium bromidu jako katalyzátoru. Produkt této reakce byl dále použit pro přípravu polyuretanů.

### 2.2.2 Metathese

Od doby průkopnických prací Boelhouwera (1972) metathese nenasycených esterů prodělala zásadní vývoj. Zejména v posledních deseti letech se objevily znatelné pokroky, které udělaly z metathese jednu z nejužitečnějších reakcí v oleochemii.<sup>[8]</sup> Jedním ze zásadních důvodů pokroku byl vývoj metathesních katalyzátorů, které tolerují karbonylové a další funkční skupiny. Hlavní osobností výzkumu na jejich vývoji byl R. Grubbs. To dovolilo snížit množství katalyzátoru nutné pro reakci (nedocházelo k interakcím a degradaci katalyzátoru v takové míře jako dříve) a také umožnilo práci se substráty obsahujícími zajímavé funkční skupiny pro další aplikace.

Předmětem výzkumu posledních let byla především syntéza  $\omega$ -funkcionalizovaných mastných kyselin pomocí kometathese (cross-methathesis; CM). Jedním z odvětví, které je stále častým předmětem výzkumu, je ethenolýza kyseliny olejové a jejích derivátů, která vede ke vzniku 9-dekanové kyseliny a dec-1-enu, dvou důležitých látek k výrobě polymerů a surfaktantů z obnovitelných zdrojů

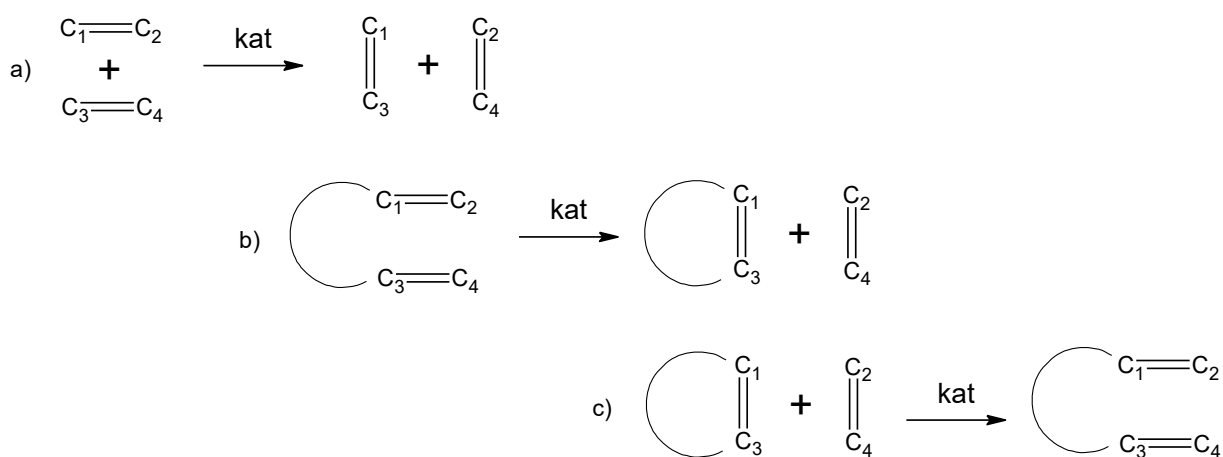
### 2.3 Metathese olefinů

Slovo metathese pochází z řeckého výrazu pro „výměnu pozic“ nebo „transpozici“. To je poplatné mechanismu reakce, během kterého dochází k reorganizaci uhlíkových atomů dvou C=C vazeb, které se nachází v olefinech nebo alkenech, za vzniku dvou nových vazeb stejné povahy. Tímto způsobem mohou vznikat částice s takovou strukturou, která je jinými syntetickými metodami nedostupná nebo jen obtížně dostupná. To platí například v případě olefinů; některé jsou snadno připravitelné, tri- nebo tetrasubstituované olefiny na druhou stranu vykazují problém s velkým sterickým bráněním a sterickou selektivitou, protože je náročné kontrolovat průběh reakce do poloh *trans* nebo *cis* (E nebo Z). Dalším pozitivním jevem je, že metathese olefinů negeneruje žádné vedlejší produkty nebo pouze jeden, ethen, který lze z reakční směsi snadno odstranit odpařením.<sup>[9]</sup>

V neposlední řadě, olefiny jsou vhodným substrátem pro funkcionalizaci molekul. Představují totiž vyváženou kombinaci stability a reaktivity. Olefiny jsou stabilní látky, je možné je uchovávat bez aplikace zvláštních podmínek aniž by degradovaly a zároveň lze říci, že dvojná vazba, která je v jejich struktuře přítomna, je dostatečně reaktivní centrum k provádění mnoha chemických transformací.

Zjednodušeně je možné metathesi olefinů rozdělit na tři typy (Schéma 1): kometathesi (cross-metathesis; CM), metathesi otevíráním cyklů (ring-opening metathesis; ROM) a metathesní cyklizací (ring-closing metathesis; RCM).<sup>[10]</sup> Při pohledu na reakční schéma a)

(Schéma 1) je těžké určit, proč by vznik některého z olefinů měl být oproti ostatním zvýhodněný. Při metathesích zůstává zachován počet násobných vazeb v reakční soustavě. Proto je reakční entalpie všech typů metathesí velmi nízká, takže o složení výsledné rovnovážné reakční směsi dominantně rozhoduje reakční entropie. Metathese jsou proto reverzibilní reakce – je-li katalyzátor trvale aktivní, je jejich produktem reakční směs obsahující rovnovážné koncentrace reaktantů a produktů. Totální konverzi na konkrétní žádaný produkt lze proto dosáhnout jen odstraňováním druhého „vedlejšího“ produktu – např. ethenu, propenu nebo jiné těkavé látky jejím průběžným oddestilováváním. To je ale obtížné v případech, kdy je prováděna metathese delších vnitřních alkenů a jejich derivátů.



**Schéma 1:** Schémata různých typů metathesí (a) CM, b) RCM, c) ROM).<sup>[11]</sup>

Při nejtypičtější metathesní cyklizaci (RCM) vstupuje do reakce alken se dvěma koncovými vazbami. Jako postranní produkt v tomto případě vzniká ethen, který se jakožto plyn odpařuje, což favorizuje průběh reakce směrem k produktu, kterým je cyklický alken s jednou dvojnou vazbou.

Při běžné metathesí otevíráním cyklů (ROM), prováděné jako kometathese, reaguje cykloalken s lineárním alkenem za vzniku acyklického dienu s izolovanými dvojnými vazbami. Jedná se v zásadě o reakci zvratnou k předchozímu případu metathese uzavíráním kruhu. Široce rozšířeným typem této reakce je polymerizace (ROMP), metathesní polymerizace otevíráním cyklů (ROMP), při které alkylidenové fragmenty vzniklé štěpením násobné vazby zůstávají propojeny řetězcem původního cyklu, takže volný vedlejší produkt nevzniká a konečným produktem metathese je polymer. Tato katalytická reakce je jedním z případů komerčního využití metathesí. Vyrábí se takto polymery jako např.: polycyklookten (Vestenamer),



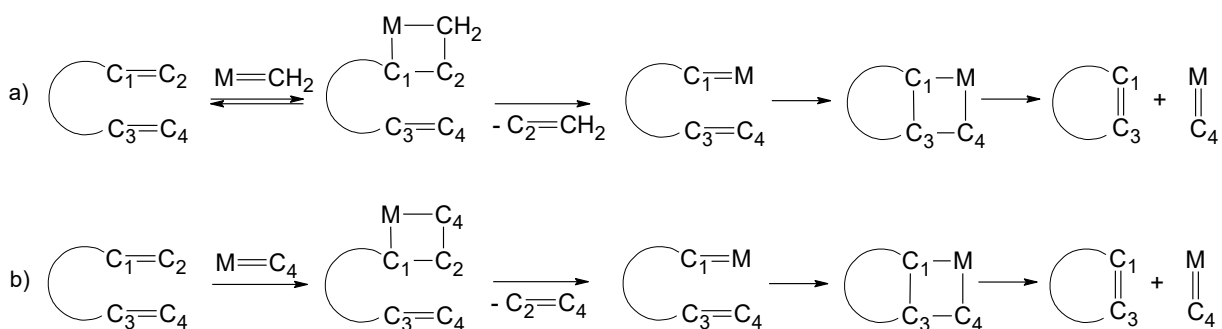
polynorboren (Norsorex), polydicyklopentadien (polyDCPD, Methatene, Metton, Pentam, Prometa, Telene). Mnoho z těchto a jiných polymerů je používáno k výrobě nejmodernějšího sportovního a rekreačního vybavení, předmětů běžné denní potřeby, lékařských nástrojů, elektroniky a mají využití v optice.

### 2.3.1 Katalytický cyklus metathese

Obecné reakční schéma ilustrující základní mechanismus metathese ukazuje Schéma 2.<sup>[12]</sup> Prvním krokem je  $\pi$ -koordinace substrátu k atomu kovu katalytického centra a vznik metalcyklobutanového intermediátu. Vznik tohoto meziproductu bývá nazýván 2+2 cykloadice. V tomhle kroku se projevuje zásadní rozdíl mezi katalyzátory na bázi molybdenu a ruthenia. Vysoký oxidační stav Mo (+6) zapříčiňuje jeho chování jako Lewisovy kyseliny a chelataci s Lewisovými bázemi, což jsou v tomto případě olefiny. Naproti tomu u rutheniového katalyzátoru je to alkene (substrát), který slouží primárně jako  $\pi$ -Lewisova kyselina.<sup>[13]</sup>

Prvním krokem každé metathese je iniciační fáze, kdy se generuje aktivní komplex a druhým je propagační fáze, kdy dochází k opakování reakčních cyklů na aktivním komplexu. Katalytický proces započíná kometathesí mezi aktivovaným karbenem nebo alkyldenem ( $M=C$ ) a jednou z dvojných vazeb na substrátu za vzniku metalcyklobutanu.<sup>[14]</sup>

Tento proces se nazývá 2+2 adice. Cyklický meziproduct se může buď rozpadat zpět na výchozí látky, nebo dochází k přenosu kovového aktivního centra na substrát, pokud jsou rozrušeny druhé dvě vazby ve čtyřčlenném kruhu při procesu 2+2 retroadice. V dalším kroku dochází k reakci metal alkylidenu s další s dvojnou vazbou další molekuly substrátu, formaci jiného metalcyklobutanu a jeho následného rozrušení za vzniku produktu a  $M=C_4$  částice, která je novým aktivním centrem a slouží jako katalyzátor.



**Schéma 2:** Katalytický cyklus metathese uzavírání kruhu; a) iniciační krok b) propagační krok.<sup>[11]</sup>

Povaha intermediátů, které vznikají během katalytického cyklu, je dobře známá, nicméně často je nejasné, který z reakčních kroků je rychlost určující a z jakého důvodu; je-li to asociační reakce katalyzátoru se substrátem, vznik metalcyklobutanu nebo jeho rozpad. V tomto smyslu je důležité použít vhodný katalyzátor. Je ale zřejmé, že každá skupina substrátů bude vyžadovat jiný optimální katalyzátor. Design metathesních katalyzátorů, které vykazují co největší reaktivitu a pokud možno také selektivitu, je jedna z velkých výzev tohoto odvětví chemické vědy.<sup>[15]</sup>

### 2.3.2 Metathesní katalyzátory

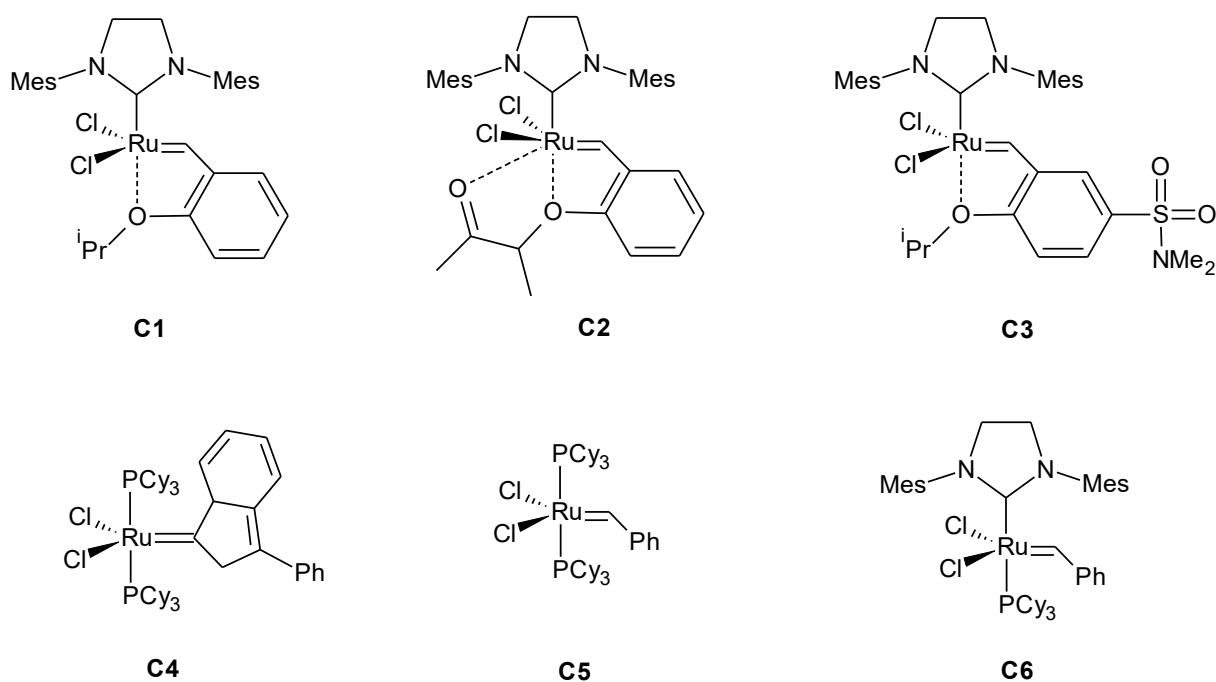
Mezi lety 1955 až 1980 byla metathese olefinů dobře prozkoumána a užívána pouze s málo definovanými, vícesložkovými homogenními i heterogenními katalytickými systémy. Tyto systémy sestávaly ze solí přechodných kovů spojených s hlavní skupinou alkylačního činidla nebo uložených na pevném nosiči. Některé z klasických kombinací byly  $WCl_6/Bu_4Sn$ ,  $WOCl_4/EtAlCl_2$ ,  $MoO_3/SiO_2$  nebo  $Re_2O_7/Al_2O_3$ . Katalyzátory, jako byly tyto, nebyly příliš drahé a také díky tomu, že nebylo složité je připravit, hrály důležitou roli při komerční aplikaci metathese olefinů. Jejich využití bylo nicméně limitováno přítomností silné Lewisovy kyseliny, kterou vyžadovaly, což se neslučovalo s požadavkem zachovat většinu funkčních skupin substrátu během reakce. Navíc reakci bylo složité kontrolovat, protože v reakční směsi vznikalo velmi málo aktivních částic. Tyto problémy motivovaly k intenzivní práci na lepším porozumění metathesi olefinů a jejímu reakčnímu mechanismu. Ustálení názoru, že výše prezentovaný (Chauvinův) mechanismus nejlépe odpovídá experimentálním datům, vedlo k zavedení designu účinného katalyzátoru a položilo základ k porozumění jeho aktivitě. Úsilí připravit komplexy alkylidenu a metalcyklobutanu přineslo na přelomu 70. a 80. let ovoce v podobě objevu prvních jednosložkových homogenních katalyzátorů; bis(cyklopentadienyl) titanocyklobutan, tris(aryloxide) tantalocyklobutan a různé dihaloalkoxid-alkylidenové komplexy wolframu. Tyto katalyzátory vykazovaly lepší iniciaci a vyšší aktivitu při mírnějších podmínkách.<sup>[16]</sup>

Po důkladném studiu mechanismů a aktivit dobře definovaných katalyzátorů bylo možné říci, že přechodné kovy (jejich katalytická centra) se liší v afinitě k reakcím s různými funkčními skupinami. Jestliže titan má dobré katalytické vlastnosti při reakcích se substráty s kyslíkovým atomem (voda, alkoholy, aldehydy, ...), na opačném pólu stojí ruthenium, které spíše reaguje s C-C dvojnou vazbou než jakoukoli jinou funkční skupinou.<sup>[17]</sup> Proto metathese katalyzované sloučeninami ruthenia mohou probíhat i se substráty typu nenasycených alkoholů, amidů či esterů, jelikož nejsou zásadně rušeny karbonylovými a dusíkatými skupinami.

Při pokusech syntetizovat Ru katalyzátor hrály svou roli komplexy jako  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{tos})_2$  a  $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , které fungovaly v případě ROMP norbornenu a jeho derivátů, ne však obecně u metathesí. Průlom přišel s využitím metodiky vyvinuté pro katalyzátory wolframu, kdy byl  $\text{Ph-CH=N}_2$  jako prekurzor karbenu zaveden na  $\text{RuCl}(\text{PPh})_3$  za vzniku komplexu analogického k **C5** (Obrázek 1). Povaha fosfinových ligandů ovlivňuje aktivitu katalyzátoru; aktivita se zvyšuje společně s bazicitou fosfinu ( $\text{PCy}_3 > \text{PPh}_3, \text{P}^i\text{Pr}_3$ ).<sup>[18]</sup>

Během dalších studií mechanismu bylo zjištěno, že částice katalyzátoru vytváří během katalytického cyklu vysoce aktivní intermediát pouze s jedním fosfinovým ligandem. To položilo základ novému směru vývoje aktivnějších katalyzátorů s tímto strukturním motivem. Za tím účelem byly dále studovány katalyzátory s N-heterocyklickým karbenem místo jednoho z fosfinových ligandů (**C1**, **C2**, **C3**, **C6**). N-heterocyklický karben je jako ligand silnější  $\sigma$  donor a mnohem méně labilní, což v důsledku způsobuje, že ligand během reakce nedisociuje. Pozitivní vliv na aktivitu katalyzátoru vychází v zásadě ze dvou faktů; jakožto silnější donor elektronů N-heterocyklický karben podněcuje disociaci fosfinového ligandu a vznik aktivního intermediátu a zároveň jako objemný elektrondonující ligand účinně stabilizuje intermediát ochuzený o elektrony.<sup>[19] [20]</sup>

Nové metathesní katalyzátory jsou stále ve vývoji, je snaha o jejich přizpůsobení jak narůstající rozmanitosti substrátů, tak nárokům na aktivitu a selektivitu plynoucím ze snahy využívat metathese v komerčních aplikacích.



**Obrázek 1:** Metathesní katalyzátory na bázi ruthenia; **C1:** druhá generace katalyzátoru Hoveyda typu; **C2:** katalyzátor Umicore M51; **C3:** komerčně dostupný Zhanův katalyzátor s aktivující elektronakceptorní skupinou; **C4:** Umicore M1; **C5:** první generace Grubbsova katalyzátoru; **C6:** druhá generace Grubbsova katalyzátoru.<sup>[21]</sup>

## 2.4 Epoxidy

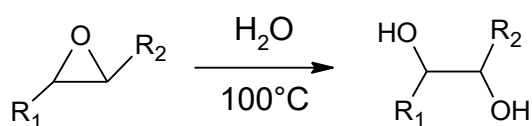
Jako epoxidy jsou označovány látky, v jejichž struktuře se vyskytuje epoxidový cyklus, cyklický ether s jedním atomem kyslíku a dvěma atomy uhlíku. Jeho struktura je tedy přibližně rovnostranný trojúhelník, a proto v takové molekule vzniká vysoké pnutí. To činí epoxidy mnohem reaktivnějšími, než jsou ostatní ethery. Zároveň si však ponechávají jistou odolnost etherové vazby při mírnějších reakcích, při silnějších podmínkách se ale epoxidový kruh ochotně štěpí za vzniku dvou nových funkčních skupin.

### 2.4.1 Otevírání epoxidového kruhu

Otevření epoxidového kruhu prostřednictvím ataku nukleofilním činidlem představuje cenný prostředek v organické syntéze ke konstrukci dvou sousedících funkčních skupin. Brønstedovy nebo Lewisovy kyseliny jsou obecně užívanými katalyzátory takovýchto reakcí. Jako jedno z činidel, které je schopné aktivovat otevření epoxidu, byla nedávno poprvé využita voda.

### 2.4.2 Voda jako nukleofil

V dnešní době prosazování ekologičtější chemie, kdy se vědci zaměřují na vývoj chemických procesů, které by byly co nejvýhodnější k životnímu prostředí, je čím dál větší zájem o využití vody. Voda je levný, netoxický, nehořlavý, environmentálně neškodný typ rozpouštědla, které se ale v organické syntéze běžně nepoužívá kvůli špatné rozpustnosti organických substrátů ve vodném prostředí. V některých případech ale speciální fyzikální a chemické vlastnosti vody jako je vysoká dielektrická konstanta, vysoká tepelná kapacita, hydrofobní interakce reaktantů, vznik vodíkové vazby mezi reaktantem a rozpouštědlem a kyselý nebo zásaditý charakter mohou mít pozitivní vliv na průběh organické reakce.



**Schéma 3:** Schéma otevírání epoxidového kruhu vroucí vodou

V osmdesátých letech dvacátého století Breslowova skupina publikovala článek o Diels-Alderově reakci,<sup>[22]</sup> která byla ve vodě zdatně urychlena díky hydrofobnímu efektu. Toto zjištění naprosto změnilo přístup vědců k využití vody jako rozpouštědla při organické syntéze. Překvapivě velké množství reakcí během výzkumu ve vodném prostředí reagovalo velmi dobře. Vodu, konkrétně horkou vodu (při 100°C), je tedy možné využít jako nukleofil k atakování epoxidového kruhu a zároveň rozpouštědlo do reakce. Další možností využití vody je provádět reakci ve směsném rozpouštědle skládajícím se z vody a organického s vodou mísitelného rozpouštědla, standardně v poměru 1:1.<sup>[23]</sup>

### 3 Experimentální část

#### 3.1 Použité chemikálie

##### 3.1.1 Reagencie

methylakrylát	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	99%	Sigma Aldrich
akrylonitril	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	>99%	Sigma Aldrich
1,2-epoxyhex-5-en (but-3-enyloxiran)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	97%	Sigma Aldrich
methanolát sodný	CH <sub>3</sub> Ona	>97%	Sigma Aldrich
anilin	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	99%	Sigma Aldrich
voda	H <sub>2</sub> O	p. a.	
vodík	H <sub>2</sub>	>99,9%	
(1,3-bis(2,4,6-trimethylfenyl)- 2-imidazolidinyliden)dichlor ((2-(1-methyl-2-oxopropoxy) fenyl)methylen)ruthenium(II) (Umicore M51 katalyzátor, <b>C2</b> )	C <sub>32</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ru	99,95%	Umicore
1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)- 4,5-dihydroimidazol-2-yliden(2- ( <i>i</i> -propoxy)-5-( <i>N,N</i> -dimethylamino sulfonyl)fenyl)methylenruthenium(II) dichlorid (Zhanův katalyzátor, <b>C3</b> )	C <sub>33</sub> H <sub>43</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> RuS	99,9%	Strem Chemicals
(1,3-bis(2,4,6-trimethylfenyl)-2- imidazolidinyliden)dichlor ( <i>o</i> -isopropoxyfenylmethylen)ruthenium (Hoveyda II katalyzátor, <b>C1</b> )	C <sub>31</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ORu	97%	Sigma Aldrich

##### 3.1.2 Rozpouštědla

dimethylkarbonát (DMC)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	99,9%	Sigma Aldrich
petroleum ether	směs uhlovodíků (C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> , C <sub>7</sub> )		Sigma Aldrich
diethylether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	99,8%	Sigma Aldrich
toluen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	99,8%	Sigma Aldrich
methanol (MeOH)	CH <sub>3</sub> OH	99,9%	Sigma Aldrich
dichlormethan (DCM)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	99,9%	Sigma Aldrich
ethylacetát	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99,9%	Sigma Aldrich

acetonitril	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	99,8%	Sigma Aldrich
dioxan	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99,8%	Sigma Aldrich
3-methyltetrahydrofuran (MeTHF)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	p. a.	Sigma Aldrich
<i>d</i> -chloroform	CDCl <sub>3</sub>	99,8% D	Chemotrade
<i>d</i> <sub>4</sub> -methanol	C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> O	99,8% D	Chemotrade

### 3.1.3 Ostatní

síran sodný	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p. a.	Sigma Aldrich
dodekan	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	99,8%	Sigma Aldrich

Sušení/čištění rozpouštědel do reakčních směsí: toluen - destilace z Na  
DMC - destilace

## 3.2 Metody

Všechny reakce byly provedeny za nepřístupu vzduchu Schlenkovou technikou s využitím vakuum/argonových cyklů. Rozpouštědla do reakcí, toluen, acetonitril, dichlormethan a diethylether byla sušena pomocí přístroje MBRAUN SPS a jejich odběr probíhal pod N<sub>2</sub> atmosférou; dimethylkarbonát byl destilován a uchován pod argonovou atmosférou.

<sup>1</sup>H NMR a <sup>13</sup>C NMR spektra byla měřena na 400 MHz Bruker Ascend spektrometru. Vzorky byly rozpuštěny v deuterovaných rozpouštědlech (použita byla *d*-chloroform, *d*<sub>4</sub>-metanol) a převedeny do NMR kyvet. Výsledky měření dané chemickým posunem  $\delta$  v jednotkách ppm byly referencovány ke zbytkovému signálu deuterovaného rozpouštědla. Interakční konstanty *J* jsou udány v jednotkách Hz.

Reakce byly monitorovány za použití Shimadzu 2014 plynového chromatografu vybaveného Equity – 1 Fused Silica kapilární kolonou. Vzorky látek nebo reakčních směsí byly naředěny vhodným rozpouštědlem v malé vialce opatřené víčkem se septem a umístěny do sampleru se systémem automatického nástřiku.

### 3.3 Kometathese 1,2-epoxyhex-5-enu s methylakrylátem

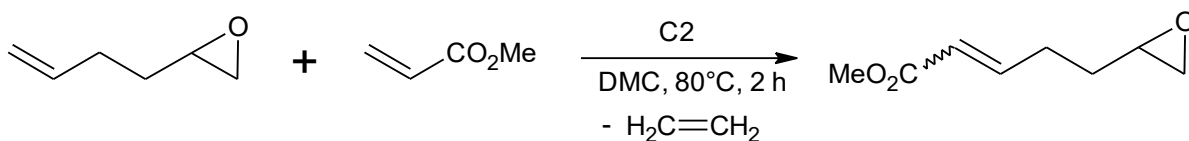


Schéma 4: Kometathese 1,2-epoxyhex-5-enu s methylakrylátem

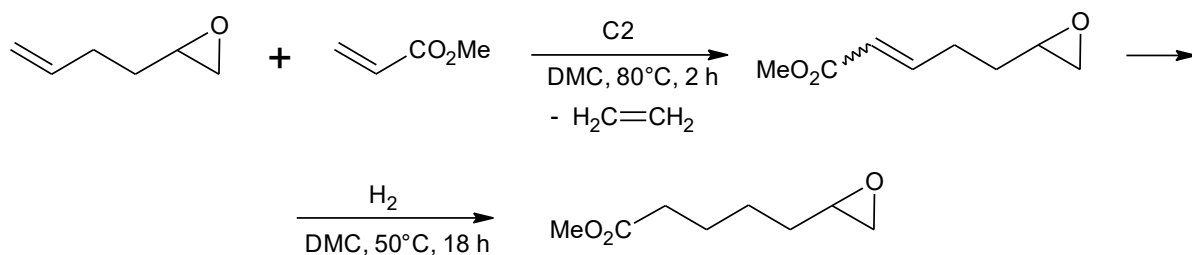
Schlenkova baňka (předem vysušená) byla opatřena magnetickým míchadlem a použita jako reakční nádoba. Nejprve do ní byly vpraveny 4 ml suchého destilovaného rozpouštědla DMC (nebo toluenu) pod inertní argonovou atmosférou. Poté byl pomocí Hamiltonovy stříkačky ze zásobní láhve přidán 1,2-epoxyhex-5-en (1 mmol; 0,098 g), methylakrylát (2 mmol; 2 eq.; 0,174 g) skladovaný v uzavíratelné Schlenkově baňce také pod argonovou atmosférou a dále dodekan (10  $\mu$ l) jako standard pro GS měření. Nakonec byl přidán katalyzátor C<sub>2</sub> (2 mol%; 0,013 g), který byl přisypán do reakční směsi v jedné dávce pod argonovou atmosférou, reakční nádoba byla neprodleně uzavřena a umístěna do olejové lázně na magnetické míchačce předehřáté na 80°C. Reakce za těchto podmínek trvala 2 hodiny, po sejmutí z lázně byl odebrán vzorek pro GC analýzu. Rozpouštědlo bylo z reakční směsi odpařeno na vakuové rotační odparce a produkt metathese byl izolován vakuovou destilací. Získaná čistá látka byla podrobena GC a GCMS analýze, stejně tak <sup>1</sup>H NMR a <sup>13</sup>C NMR měřením.<sup>[24]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm): 1.62 - 1.71 (m, 6 H) 1.73 - 1.83 (m, 6 H) 2.32 - 2.45 (m, 12 H) 2.51 (dd,  $J=4.89, 2.64$  Hz, 6 H) 2.78 (t,  $J=4.80$  Hz, 1 H) 2.95 (td,  $J=6.80, 2.80$  Hz, 1 H) 3.74 (s, 3 H) 5.88 (dt,  $J=15.75, 1.54$  Hz, 6 H) 6.99 (dt,  $J=15.69, 6.84$  Hz, 6 H)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm): 28.58, 30.90, 47.02, 51.40, 51.44, 121.61, 147.82, 166.84



### 3.4 Tandemová kometathese a hydrogenace 1,2-epoxy-5-hexenu s methylakrylátem



**Schéma 5:** Tandemová kometathese a hydrogenace 1,2-epoxy-5-hexenu s methylakrylátem

Reakční směs byla připravena naprosto stejným způsobem jako v případě předchozí pouze metathese a ponechána reagovat po dobu 2 hodin za stejných podmínek, tzn. 80°C. Po sejmutí z lázně a otevření reakční nádoby byl pouze odebrán vzorek pro GC měření a reakční směs byla přímo přenesena do autoklávu předsušeného pod vakuem. Autokláv byl opatřen magnetickým míchadlem, uzavřen, tlakem argonu zbaven vzduchu a naplněn plynným H<sub>2</sub> (na celkový tlak 10 bar) ze zásobní lahve. Poté byl umístěn do olejové lázně předehřáté na 50°C a ponechán do druhého dne. Rozpouštědlo z reakční směsi bylo odpařeno a hydrogenovaný produkt byl izolován vakuovou destilací a byl charakterizován metodami GC, GCMS, <sup>1</sup>H NMR a <sup>13</sup>C NMR měřením.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.46 - 1.59 (m, 4 H) 1.70 (quin, *J*=7.28 Hz, 2 H) 2.34 (t, *J*=7.40 Hz, 2 H) 2.45 - 2.50 (m, 1 H) 2.75 (m, *J*=3.90 Hz, 1 H) 2.88 - 2.94 (m, 1 H) 3.68 (s, 3 H)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 24.64, 25.47, 32.06, 33.87, 46.98, 51.47, 52.02, 173.93

### 3.5 Kometathese 1,2-epoxyhex-5-enu s akrylonitrilem

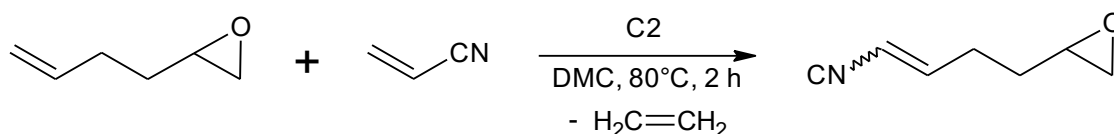


Schéma 6: Kometathese 1,2-epoxyhex-5-enu s akrylonitrilem

Do předsušené Schlenkovy baňky opatřené magnetickým míchadlem byly přidány 4 ml suchého destilovaného rozpouštědla DMC (nebo toluenu), dále 1,2-epoxyhex-5-en (1 mmol; 0,098 g), akrylonitril (2 mmol; 2 eq.; 0,106 g) a dodekan (10  $\mu$ l), vše pod inertní argonovou atmosférou. Naposledy byl do reakční směsi přisypán katalyzátor C2 (2 mol%; 0,013 g) v jedné dávce, stále pod proudem argonu. Reakční nádoba byla neprodleně uzavřena umístěna do lázně na 80°C na 2 hodiny. Po otevření byl odebrán vzorek pro CG měření, rozpouštědlo odpařeno a čistý produkt získán pomocí kolonové chromatografie, kde stacionární fází byl silikagel a jako mobilní fáze petroleum ether/ethylacetát 9:1. Izolovaný produkt byl charakterizován metodami GC, GCMS,  $^1\text{H}$  NMR a  $^{13}\text{C}$  NMR.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 1.63 - 1.73 (m, 1 H) 1.77 - 1.88 (m, 1 H) 2.61 (q,  $J=7.53$  Hz, 2 H) 2.80 (t,  $J=4.02$  Hz, 1 H) 2.97 (br. s., 1 H) 5.38 (d,  $J=10.29$  Hz, 1 H) 6.51 - 6.60 (m, 1 H)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 28.47, 31.10, 46.74, 51.28, 100.39, 100.67, 153.50

### 3.6 Tandemová kometathese a hydrogenace 1,2-epoxyhex-5-enu s akrylonitrilem

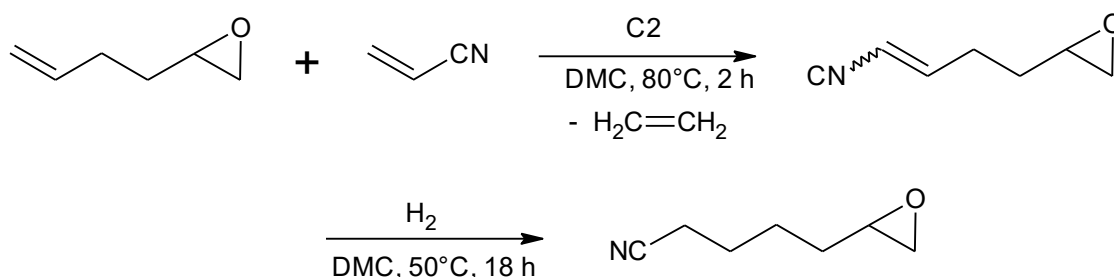


Schéma 7: Tandemová kometathese a hydrogenace 1,2-epoxyhex-5-enu s akrylonitrilem

První reakce, tedy metathese, byla připravena opět naprosto totožně jako v předešlém postupu, po jejím ukončení byla reakční směs co nejrychleji převedena do autoklávu, ten byl uzavřen, zbaven vzduchu tlakem argonu a naplněn H<sub>2</sub> (30 bar). Autokláv byl umístěn do lázně přehřáté na 50°C (nebo také až 80°C v případě toluenu) a ponechán reagovat nejméně do druhého dne (podle výsledků GC i 72 hodin). Rozpouštědlo bylo odpařeno na vakuové odparce a čistý produkt získán vakuovou destilací. Charakterizace: GC, GCMS, <sup>1</sup>H NMR a <sup>13</sup>C NMR.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.55 - 1.79 (m, 6 H) 2.38 (t, *J*=7.00 Hz, 2 H) 2.48 (dd, *J*=4.89, 2.64 Hz, 1 H) 2.77 (t, *J*=4.00 Hz, 1 H) 2.89 - 2.95 (m, 1 H)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 17.08, 25.09, 25.20, 31.55, 46.80, 51.74, 119.45

### 3.7 Homometathese 1,2-epoxyhex-5-enu

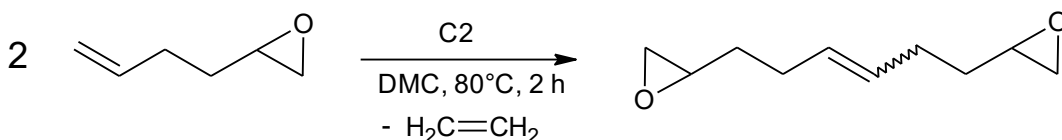


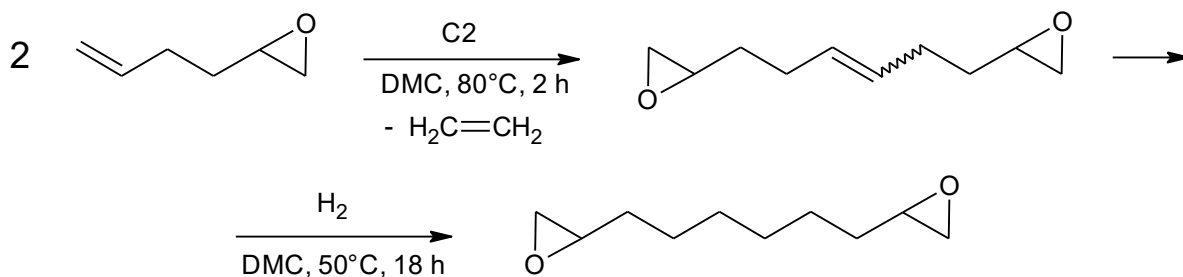
Schéma 8: Homometathese 1,2-epoxyhex-5-enu

Odměřené 4 ml sušeného destilovaného rozpouštědla DMC (nebo toluenu) byly vpraveny do předem vysušené reakční nádoby s magnetickým míchadlem. Dále byl pod argonovou atmosférou přidán 1,2-epoxyhex-5-en (2 mmol; 0,196 g) a dodekan (10 μl) Hamiltonovou stříkačkou. Jako poslední byl v jediné dávce pod protiproudem argonu přisypán katalyzátor C2 (2 mol%; 0,013 g). Schlenkova baňka byla uzavřena a přenesena do olejové lázně, kde byla reakční směs ponechána reagovat 2 hodiny při teplotě 80°C. Po sejmutí byl odebrán vzorek pro GC měření a produkt homometathese byl izolován vakuovou destilací. Charakterizace: GC, GCMS, <sup>1</sup>H NMR a <sup>13</sup>C NMR.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.50 - 1.68 (m, 4 H) 2.12 - 2.34 (m, 4 H) 2.44 - 2.56 (m, 2 H) 2.70 - 2.81 (m, 2 H) 2.93 (br. s., 2 H) 5.40 - 5.67 (m, 2 H)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 28.96, 32.40, 47.13, 51.87, 129.88

### 3.8 Tandemová homometathese a hydrogenace 1,2-epoxyhex-5-enu



**Schéma 9:** Tandemová homometathese a hydrogenace 1,2-epoxyhex-5-enu

Procedura homometathese probíhala totožně jako v předešlém případě, po ukončení této reakce byla reakční směs přenesena do autoklávu, uzavřena, zbavena vzduchu a naplněna  $\text{H}_2$  (10 bar). Reakce probíhala při teplotě  $50^\circ\text{C}$  přes noc. Poté bylo rozpouštědlo odpařeno na vakuové odparce a produkt byl získán vakuovou destilací. Charakterizace: GC, GCMS,  $^1\text{H}$  NMR a  $^{13}\text{C}$  NMR.

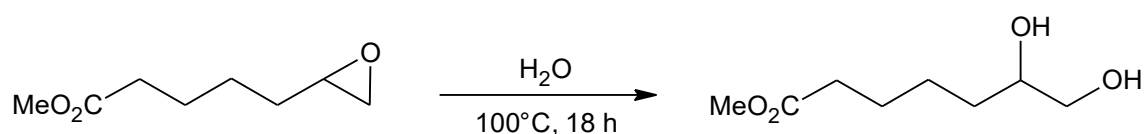
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 1.33 - 1.63 (m, 12 H) 2.47 (dd,  $J=5.02, 2.76$  Hz, 2 H) 2.75 (t,  $J=4.52$  Hz, 2 H) 2.91 (m,  $J=2.30$  Hz, 2 H)

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 25.85, 29.29, 32.40, 47.05, 52.30

### 3.9 Optimalizace

Při optimalizaci metathesí byly podmínky záměrně měněny, uvedené postupy jsou tedy spíše modelové. Měněna byla reakční doba, reakční teplota, povaha rozpouštědla. Zásadní bylo použití jiného katalyzátoru v některých případech a jeho aplikace metodou kontinuálních malých přídavek za pomoci přístroje. Podrobně budou změny reakčních podmínek diskutovány ve výsledcích a diskusi.

### 3.10 Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu reakcí s $\text{H}_2\text{O}$



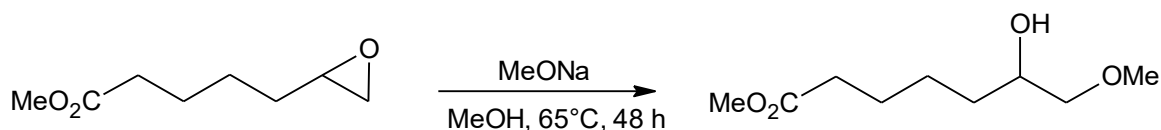
**Schéma 10:** Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu reakcí s  $\text{H}_2\text{O}$

Methyl 6,7-epoxyheptanoát (methyl 5-oxiranylpentanoát) (0,5 mmol; 0,079 g) byl rozpuštěn ve 3 ml destilované vody v baňce opatřené magnetickým míchadlem, na kterou byl nasazen zpětný chladič. Reakční směs byla zahřívána na 100°C přes noc v reakční aparatuře otevřené přístupu vzduchu tak, že voda refluxovala. Konverze výchozí látky byla monitorována pomocí TLC. Po 24 hodinách byla reakce ukončena a reakční směs, respektive organický materiál z ní, extrahován do ethylacetátu. Po vysušení Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a odpaření byl čistý produkt charakterizován GC, GCMS, <sup>1</sup>H NMR a <sup>13</sup>C NMR.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.35 - 1.54 (m, 4 H) 1.60 - 1.74 (m, 2 H) 2.34 (t, *J*=7.28 Hz, 2 H) 3.45 (dd, *J*=10.50, 7.80 Hz, 1 H) 3.68 (s, 3 H) 3.72 (br. s., 2 H)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 24.75, 25.04, 32.78, 33.87, 51.52, 66.70, 71.87, 174.12

### 3.11 Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu reakcí s MeONa



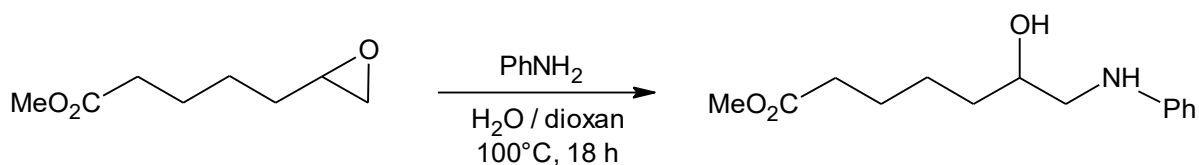
**Schéma 11:** Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu reakcí s MeONa

Methyl 6,7-epoxyheptanoát (1 mmol; 0,158 g) byl rozpuštěn v 16 ml MeOH v předem vysušené Schlenkově baňce. Poté byl přidán MeONa (1,5 mmol; 80,2 g) a reakční směs byla na olejové lázni zahřívána na 65°C, takže methanol refluxoval po 48 hodin. Poté byl methanol odpařen, byla přidána voda, která rozpustila anorganická rezidua a vedlejší produkty a požadovaný produkt byl extrahován CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Organická fáze byla vysušena Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a odpařena. Čistý produkt byl charakterizován: GC, GCMS, <sup>1</sup>H NMR a <sup>13</sup>C NMR.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.34 - 1.56 (m, 4 H) 1.61 - 1.72 (m, 2 H) 2.33 (t, *J*=7.53 Hz, 2 H) 3.24 (dd, *J*=9.41, 7.91 Hz, 1 H) 3.39 (s, 3 H) 3.41 (d, *J*=3.01 Hz, 1 H) 3.67 (s, 3 H) 3.75 - 3.82 (m, 1 H)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 24.89, 25.08, 32.71, 33.95, 51.47, 59.02, 70.00, 76.94, 174.08

### 3.12 Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu reakcí s anilinem



**Schéma 12:** Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu reakcí s anilinem

Methyl 6,7-epoxyheptanoát (1 mmol; 0,158 g) byl rozpuštěn ve 24 ml směsného rozpouštědla (voda/dioxan 1:1) ve 100ml baňce s magnetickým míchadlem a zpětným chladičem. Do reakční směsi byl přidán anilin (5 mmol; 0,465 g), a reakce byla ponechána probíhat 48 hodin při 100°C za monitorování TLC. Po dosažení úplné konverze byl dioxan odpařen na vakuové odparce a produkt byl z vody extrahován do  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Organická fáze byla vysušena  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , rozpouštědlo odpařeno a získaný surový produkt byl čištěn kolonovou chromatografií na neutrální alumině s mobilní fází petroleum ether/ethylacetát 4:1 s gradientem ethylacetátu a nakonec přidavkem MeOH. Charakterizace: GC, GCMS a  $^1\text{H}$  NMR.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 1.40 - 1.75 (m, 6 H) 2.36 (t,  $J=7.30$  Hz, 2 H) 3.02 (dd,  $J=12.92$ , 8.66 Hz, 1 H) 3.27 (dd,  $J=12.92$ , 3.14 Hz, 1 H) 3.69 (s, 3 H) 3.81 - 3.90 (m, 1 H) 6.67 (d,  $J=7.78$  Hz, 2 H) 6.75 (t,  $J=7.28$  Hz, 1 H) 7.19 (dd,  $J=7.50$  Hz, 2 H)

## 4 Výsledky a diskuse

### 4.1 Metathese a tandemová metathese a hydrogenace na Ru katalyzátoru

Metathese dvou terminálních alkenů byly již předmětem předchozích výzkumů, během kterých byly ustanoveny optimální podmínky. Pro nové substráty byly tedy tyto podmínky zvoleny jako počáteční, byla vyhodnocena účinnost reakce za těchto podmínek a případně byly dále modifikovány. Hydrogenační reakce, která je stejně jako metathese katalyzovaná, byla taktéž již v minulosti provedena, avšak její podmínky nebyly optimalizovány. Tandemová reakce je definována pro případ dvou následných reakcí, které neprobíhají v jedné nádobě, v uzavřeném prostředí (všechny reaktanty nemusí být přítomny od počátku reakce), ale zároveň nedochází k izolaci produktu první reakce před startem reakce následující.

Hlavním důvodem optimalizace reakce je nalezení takového setu reakčních podmínek, který poskytne co největší konverzi výchozí látky (substrátu), za vzniku minimálního množství (ideálně žádného) vedlejšího produktu (produktů). Nežádoucí vedlejší produkty mohou vznikat: homometathesí (SM) výchozích látek, především epoxidového substrátu; samovolným přesmykem koncové dvojně vazby, při němž se substrát transformuje na méně reaktivní izomery nebo následnou homometathesí nebo kometathesí těchto izomerů za vzniku produktů s kratším uhlíkatým řetězcem.

Speciálním způsobem, jak zabránit této izomerizaci, je použití činidla, které funguje jako akceptor volných vodíkových iontů, které právě přesun dvojně vazby iniciují. Takovým činidlem může být konkrétní látka, která je do reakce přidána navíc pouze za tímto účelem nebo rozpouštědlo, které je použito záměrně s ohledem na to, že má podobné vlastnosti.

V další řadě je pro budoucí aplikaci reakce důležité, aby byla efektivní při maximálně ekologických a ekonomických podmínkách; tedy použití co nejmenšího množství toxických chemických látek, jako jsou rozpouštědla nebo katalyzátory na bázi těžkých/drahých kovů. Je-li řeč o efektivitě katalyzátoru, jsou důležité dvě charakteristiky; první je TON (turn over number), která popisuje jaký počet katalytických cyklů je částice katalyzátoru schopná zprostředkovat, než se stane inaktivní, druhá je TOF (turn over frequency), kterou lze definovat jako počet katalytických cyklů zprostředkovaných reakčním centrem katalyzátoru za jednotku času. Aby bylo možné říci, zda je katalytická reakce dostatečně efektivní i pro průmyslové aplikace, je důležité zvážit obě tyto charakteristiky. Pokud například katalytická reakce vykazuje vysoké TON, ale nízké TOF, znamená to, že reakční centrum katalyzátoru je schopné

promotovat mnoho reakčních cyklů, ale za dlouhé časové období, což může být v praxi nepoužitelné.

Po prozkoumání podmínek metathese bylo dalším úkolem produkt přeměnit na plně hydrogenovaný, nasycený. Jako hydrogenační činidlo byl použit plynný vodík, který byl zvolen z několika důvodů; vodík není toxický a přesto, že je nutné zacházet opatrně s tlakovou lahví, je práce s ním poměrně bezpečná, a navíc na hydrogenaci dvojně vazby je zapotřebí právě jedné molekuly vodíku, reakce tedy nemá žádné odpadní produkty. Protože dva atomy vodíku jsou v molekule vázané silnou vazbou o energii 436 kJ/mol (4,52 eV), je třeba katalyzátoru, který je schopen snížit aktivační energii natolik, aby reakce proběhla. Takováto katalýza obvykle probíhá jako heterogenní na povrchu kovů jako je paladium nebo platina. Takové vlastnosti jsou schopné vykazovat také částice ruthenia, které se vyskytují v reakční směsi po metathesi jako residua metathesního katalyzátoru.

#### 4.1.1 Kometathese 1,2-epoxyhex-5-enu s methylakrylátem

Dle iniciačních podmínek byl nejprve jeden ekvivalent 1,2-epoxyhex-5-enu rozpuštěn v toluenu za vzniku 0,125M roztoku, k němuž byly přidány dva ekvivalenty methylakrylátu a 2 mol% C2 katalyzátoru. Nadbytek methylakrylátu byl zvolen proto, aby se zamezilo homometathesi epoxidu, s ohledem na to, že methylakrylát homometathesi nepodléhá. Zároveň je jeho nadbytek možné společně s rozpouštědlem z reakční směsi odpařit, protože jde o nízkovroucí látku. Reakční směs byla zahřívána na olejové lázni na teplotu 80°C po dobu dvou hodin. Výsledkem této reakce byla velmi dobrá konverze 99%, vznikalo pouze stopové množství produktu homometathese 1,2-epoxyhex-5-enu a malé množství izomeru substrátu. Bylo tedy prohlášeno, že již počáteční podmínku jsou v případě této reakce velmi účinné.

Jako další cíl bylo tedy zvoleno optimalizovat reakci v ekologičtějších podmínkách. Bylo změněno rozpouštědlo; místo poměrně toxického toluenu byl použit dimethylkarbonát (DMC), který je považován za tzv. „green solvent“. Při ponechání všech ostatních reakčních podmínek reakce vykazovala stejný výsledek. Dalším krokem bylo snížit použité množství rozpouštědla, byla tedy zdvojnásobena koncentrace reakční směsi na 0,25M roztok v DMC. I tomto případě byla vyhodnocena velmi dobrá konverze 99%. Následovaly pokusy snížit množství katalyzátoru, tedy zjistit nejmenší možné množství, při kterém reakce stále probíhá s takto dobrou konverzí. Při použití 1 mol% katalyzátoru, bylo dosaženo téměř stejných výsledků jako v předchozím případě. Při inzerci pouze 0,5 mol% C2 katalyzátoru klesla konverze k 86%. Za předpokladu, že katalyzátor během reakce degraduje a stává se inaktivním, tento výsledek znamená, že rychlost degradace katalyzátoru je vyšší než rychlost katalyzované reakce.



Řešením tohoto problému je využití metody postupného přidavku katalyzátoru, kdy je za pomoci přístroje do reakce kontinuálně dodáváno malé množství roztoku katalyzátoru. Při stejné dávce, tedy 0,5 mol% C2 katalyzátoru je touto metodou podařilo dosáhnout konverze 94%.

Poslední možností jak zefektivnit reakci, je zabránit izomerizaci substrátu. Tato varianta byla také testována, i přesto, že produkty izomerizace se v reakční směsi nacházely v minimálním množství. Jako inhibitor přesunu dvojně vazby byl použit benzochinon (5 mol%). V případě použití pouze 1 mol% katalyzátoru klesla konverze k 81%. V případě reakce se 2 mol% katalyzátoru C2 a stejným množstvím benzochinonu (5 mol%), při 0,25M koncentraci substrátu, 80°C po dvě hodiny v DMC lze podle výsledků analýzy mluvit o nejefektivnější reakci směrem k požadovanému produktu, protože poskytovala jeho největší izolovaný výtěžek.

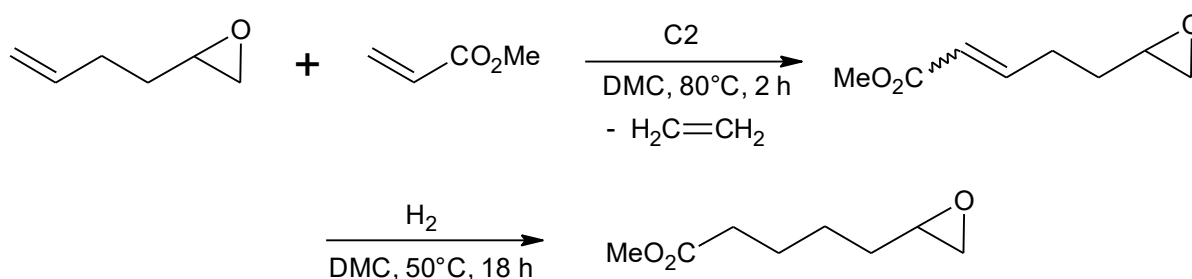
Navíc byla také testována varianta bezrozpouštědlové reakce. Pro homogenizaci reakční směsi byl využit velký nadbytek (2 ml) methylakrylátu, v němž byly ostatní složky reakční směsi rozpustné; jak již bylo řečeno, nepodléhá homometathesi, takže vznik požadovaného produktu byl oproti homometathesi epoxidu maximálně favorizován. I přesto, že reakce proběhla se stoprocentní konverzí, při použití tak velkého množství jednoho z reaktantů, nebyla shledána přínosnou z hlediska ekonomické efektivity.

Podle analýzy metodou plynové chromatografie vznikal během reakce pouze jediný izomer požadovaného produktu. Následným měřením protonového NMR spektra byla tato teze potvrzena a podle zjištěných hodnot integračních konstant bylo možné prohlásit, že vzniká pouze E izomer.

**Tabulka 1:** Reakční podmínky se dvěma ekvivalenty methylnakrylátu, při 80°C po dobu 2 hod;  
<sup>a</sup>bezropouštědlová reakce, v nadbytku methylnakrylátu. (PP ... počáteční podmínky)

reakce č.	rozpouštědlo	kat. C2 (mol%)	koncentrace (mol/l)	benzochinon (mol%)	konverze (%)
1 (PP)	toluen	2	0,125	/	98
2	toluen	1,5	0,125	/	99
3	DMC	2	0,125	/	93
4	DMC	2	0,25	/	99
5	DMC	0,5	0,25	/	86
6	DMC	0,5 (postupné přidavky)	0,25	/	94
7	DMC	1	0,25	/	97
8	DMC	1 (postupné přidavky)	0,25	/	98
9	DMC	1	0,25	5	81
<b>10</b>	<b>DMC</b>	<b>2</b>	<b>0,25</b>	<b>5</b>	<b>99</b>
11 <sup>a</sup>	/	2	/	/	100

#### 4.1.2 Tandemová kometathese a hydrogenace 1,2-epoxyhex-5-enu s methylnakrylátem



**Schéma 13:** Tandemová kometathese a hydrogenace 1,2-epoxyhex-5-enu s methylnakrylátem

Hydrogenace, která probíhala v autoklávu, vykazovala plnou konverzi již při aplikaci počátečních podmínek, tedy pod tlakem 10 bar plynného vodíku. Stejných výsledků bylo posléze dosaženo také při použití DMC jako rozpouštědla. Možnost zlepšení procedury byla pouze v minimalizaci spotřebovaného vodíku. Nejprve bylo nutné (alespoň

přibližně) stanovit stechiometrické množství plynu, který je zapotřebí, aby zreagoval veškerý substrát. K tomuto výpočtu bylo použito rovnice ideálního plynu.

$$pV = nRT,$$

kde  $p$  je tlak vodíku uvnitř reaktoru, který byl hledanou veličinou,  $V$  je objem reaktoru,  $n$  je látkové množství dvojných vazeb v substrátu,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  je termodynamická teplota. Z výsledku rovnice plynulo, že 5 bar odpovídá lehkému stechiometrickému nadbytku vodíku a posléze bylo experimentálně ověřeno, že je to dostatečné množství pro úplnou hydrogenaci substrátu.

#### 4.1.3 Kometathese 1,2-epoxyhex-5-enu s akrylonitrilem

Stejně jako v případě předchozí kometathese s methylnakrylátem byla první reakce ze série provedena za již zmíněných počátečních podmínek: 0,125M koncentrace epoxidu v toluenu, 2 ekvivalenty akrylonitrilu, 2 mol% katalyzátoru **C2** při 80°C po dobu dvou hodin. Zjištěná konverze substrátu byla ovšem pouze 52%. Podle zkušeností z předchozích výzkumů kometathesí akrylonitrilu, dosahovala reakce lepších výsledků při větším zředění. Byla tedy aplikována poloviční koncentrace 0,063 M, což nepřineslo očekávané zlepšení, konverze činila 54%. Dále byla použita metoda pomalých přidávků roztoku katalyzátoru do reakční směsi, také bez výraznějšího zvýšení konverze. Při změně rozpouštědla z toluenu na DMC bylo překvapivě dosaženo konverze 65%, která však stále nebyla dostatečně uspokojivá. Aby byla vyloučena možnost, že konverze je snižována použitím degradovaného akrylonitrilu, což bylo již dříve pozorováno, byl použit čerstvě destilovaný akrylonitril. I přesto reakce poskytovala stále obdobné výsledky. Z toho vyplývalo, že katalyzátor typu **C2** není pro reakce akrylonitrilu vhodným, proto byl otestován katalyzátor **C1**, při nižší koncentraci v DMC za dosažení konverze 64%. Poslední pokus byl proveden s katalyzátorem typu **C3**, přičemž bylo dosaženo nejvyšší konverze 74%.

V záznamu z GC chromatogramu bylo možné identifikovat dva píky s blízkými retenčními časy, které byly přiřazeny E a Z izomerům požadovaného produktu metathese, přičemž izomer E vznikal majoritně. Stejně tak v protonovém NMR spektru se nacházely signály dvou látek, které potvrzovaly tuto domněnku.

**Tabulka 2:** Reakční podmínky se dvěma ekvivalenty akrylonitrilu po dobu 2 hod;

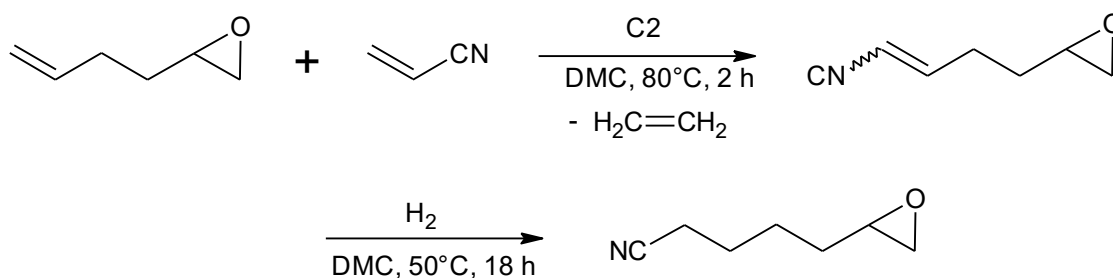
<sup>a</sup> C1 Hoveyda II katalyzátor; <sup>b</sup> C3 Zhanův katalyzátor; <sup>c</sup> použit čerstvě destilovaný akrylonitril.

(PP ... počáteční podmínky)

<i>reakce č.</i>	<i>rozpouštědlo</i>	<i>kat C2</i> (mol%)	<i>koncentrace</i> (mol/l)	<i>teplota</i> (°C)	<i>konverze</i> (%)
1 (PP)	toluen	2	0,125	80	52
2	toluen	2 (postupné přídavky)	0,125	80	54
3	DMC	2	0,063	80	54
4 <sup>c</sup>	DMC	2	0,063	80	66
5	DMC	2 <sup>a</sup>	0,063	80	64
6	DMC	2	0,063	80	62
7	toluen	2	0,063	100	54
8	toluen	2	0,063	80	49
<b>9</b>	<b>toluen</b>	<b>2<sup>b</sup></b>	<b>0,063</b>	80	<b>74</b>

#### 4.1.4 Tandemová kometathese a hydrogenace

##### 1,2-epoxyhex-5-enu s akrylonitrilem



**Schéma 14:** Tandemová kometathese a hydrogenace 1,2-epoxyhex-5-enu s akrylonitrilem

Přestože metathese těchto látek neprobíhala s dostatečnou konverzí, byl proveden pokus s následnou tandemovou hydrogenací. Reakční směs (0,063M roztok v toluenu, 2 mol% katalyzátoru), která podle analýzy GC obsahovala okolo 50% produktu kometathese, byla v autoklávu vystavena působení tlaku 10 bar plynného vodíku při 50°C přes noc. Při těchto podmínkách nasycený produkt nevznikal. Proto byl tlak vodíku v autoklávu zvýšen na 30 bar, hydrogenační reakce restartována při teplotě 80°C a ponechána 72 hodin. V tomto případě hydrogenace proběhla kvantitativně.

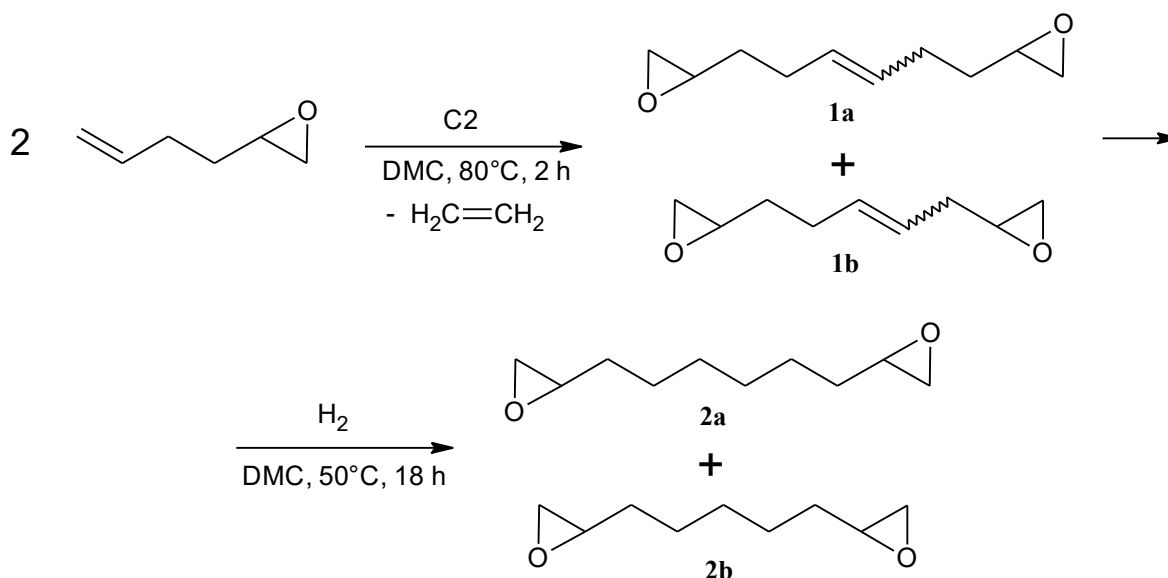
#### 4.1.5 Homometathese 1,2-epoxyhex-5-enu

U této reakce byly podle zkušeností s obdobnými reakcemi prováděnými na pracovišti zvoleny trochu jiné počáteční podmínky než u předchozích reakcí. První experiment byl proveden s 0,25M koncentrací v DMC, se 2 mol% katalyzátoru C2 při 80°C po dobu 2 hodin. Při reakci bohužel vznikalo mnoho vedlejších produktů, především produkty přesunu dvojně vazby, které z menší části reagovaly dále, ale z větší části zůstávaly přítomny jako izomery výchozího epoxidu. To tedy znamená, že přestože konverze substrátu byla podle GC analýzy vysoká, mezi 85% a 96%, konverze na požadované produkty, tj. produktová selektivita reakce, byla mnohem menší. Aby se zamezilo přesunu dvojně vazby a tím se zvýšila selektivita reakce, byla provedena reakce v několika různých čistých i směsných rozpouštědlech a dále s přidavkem benzochinonu. Použity byly MeTHF, acetonitril i benzochinon, které by měly působit jako akceptory vodíku. V případě reakce s přidavkem 5 mol% benzochinonu, konverze slabě poklesla na 84%, ale koncentrace vedlejších produktů se výrazně nezměnila. Naproti tomu s přidavkem 20% benzochinonu je možné tvrdit, že izomerizace byla inhibována, ale ne zcela potlačena. Bohužel toto zlepšení je provázeno poklesem konverze výchozí látky na 71%. Nicméně ve srovnání můžeme tento set podmínek považovat za nejvhodnější, nejúčinnější při syntéze požadovaného produktu homometathese. Při žádném z testovaných experimentů se také nepodařilo zabránit tvorbě vedlejšího produktu kometathese výchozí látky s jejím izomerem. Nejlepší výsledky v tomto smyslu poskytovala reakce, která probíhala ve směsném rozpouštědle toluen/acetonitril 9:1. Jako problém se ukázala také purifikace vzniklé směsi. Oba metathesní produkty od sebe není možné oddělit, protože mají prakticky shodný bod varu, tedy není možné je destilovat a taky vykazují shodné retenční časy při kolonové chromatografii.

**Tabulka 3:** Reakční podmínky 80°C po 2 hodiny; <sup>a</sup>směsné rozpouštědlo toluen s acetonitrilem (9:1); <sup>b</sup>poměr požadovaného produktu ke standardu spočtený jako poměr ploch píků v GC chromatogramu; <sup>c</sup>poměr požadovaného produktu k vedlejšímu produktu spočtený jako poměr ploch píků v GC chromatogramu.

reakce č.	rozpouštědlo	kat. <b>C2</b> (mol%)	konc. (mol/l)	benzochinon (mol%)	poměr <sup>b</sup> <b>1a/st</b>	poměr <sup>c</sup> <b>1a/1b</b>	konverze (%)
1	DMC	2	0,25	/	3,27	3,24	89
2	DMC	2	0,25	5	2,84	2,33	84
<b>3</b>	DMC	2	0,25	20	<b>4,35</b>	3,56	71
4	MeTHF	2	0,25	/	2,58	2,83	94
<b>5</b>	tol/ACN <sup>a</sup>	2	0,25	/	2,60	<b>5,08</b>	<b>96</b>
6	toluene	2	0,5	/	3,62	3,64	89
7	toluene	2	0,25	/	2,91	3,40	87

#### 4.1.6 Tandemová homometathese a hydrogenace 1,2-epoxyhex-5-enu

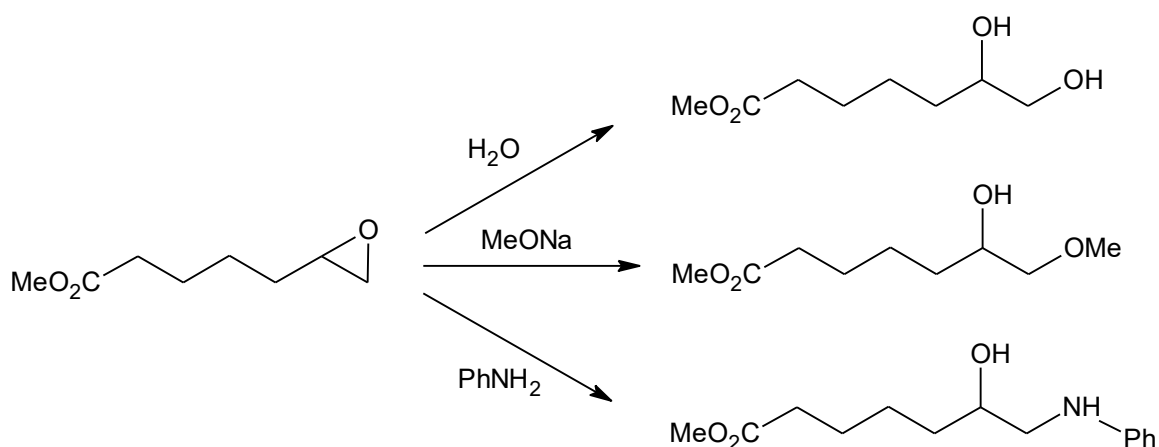


**Schéma 15:** Tandemová homometathese a hydrogenace 1,2-epoxyhex-5-enu

Přestože nebylo možné připravit čistý produkt homometathese, byla vyšetřena i tandemová hydrogenace. Reakční směs o koncentraci 0,25 M v toluenu se 2 mol% **C2** katalyzátoru byla převedena do autoklávu, který byl naplněn plynným vodíkem (tlak 7 bar). Reakce probíhala

velmi dobře, při teplotě 50°C byla do druhého dne pozorována úplná konverze. Výsledná reakční směs tedy obsahovala hydrogenovaný výchozí epoxid (všechny izomery hydrogenací poskytují stejnou sloučeninu), hydrogenovaný požadovaný produkt homometathese výchozího epoxidu a hydrogenovaný produkt kometathese výchozího epoxidu a jeho izomeru, to znamená produkt s o jeden uhlík kratším řetězcem. Hydrogenovanou výchozí látku bylo možné oddělit destilací, ale opět se ukázalo, že kvůli velmi podobných fyzikálním vlastnostem jsou hydrogenované metathesní produkty neoddělitelné.

#### 4.2 Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu, zavedení nových funkčních skupin



**Schéma 16:** Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu, zavedení nových funkčních skupin

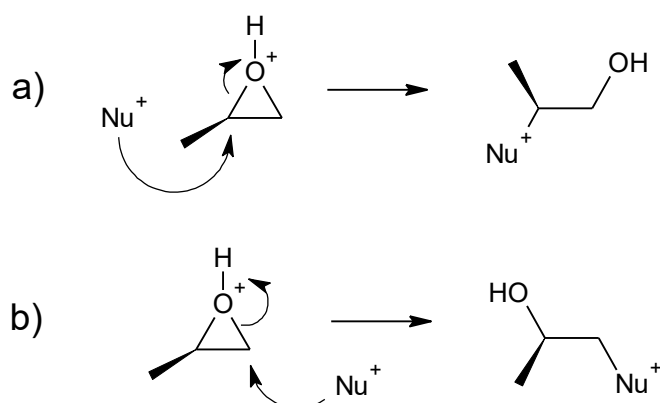
##### 4.2.1 Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu za vzniku diolu

Prvním cílem při otevírání epoxidového kruhu bylo zavedení hydroxo skupiny a příprava 1,2-diolu. Nukleofilním činidlem v tomto případě mohlo být OH<sup>-</sup> (hydroxid, báze), ale při průzkumu literatury<sup>[22] [23]</sup> bylo zjištěno, že vroucí voda je slibným činidlem takové reakce. Byla tedy zvolena také vzhledem ke svým ekologickým výhodám.

Substrát, produkt metathese epoxidu s methylnakrylátem, byl rozptýlen v destilované vodě. Substrát byl za normální teploty nerozpustný ve vodném prostředí, za horka byl ale rozpustný přinejmenším částečně, a docházelo ke vzniku diolu, který se ve vodě rozpouštěl mnohem lépe. Reakce proběhla kvantitativně, což bylo monitorováno analýzou na TLC. Také podle analýzy <sup>1</sup>H NMR se v izolovaném produktu nevyskytoval žádný signál vodíku příslušejícího epoxidové skupině.

#### 4.2.2 Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu, zavedení MeO a OH skupiny

Pro zavedení MeO skupiny bylo nutné použít činidlo, které je schopné generovat nukleofilní skupinu MeO<sup>-</sup>. Analogicky k předchozímu experimentu byl v první řadě zvolen methanol, který měl sloužit jako rozpouštědlo a činidlo zároveň. Reakční směs byla zahřívána 48 hodin k bodu varu methanolu, tedy na 65°C, a konverze byla monitorována prostřednictvím TLC. Za těchto podmínek ale reakce neprobíhala. Proto bylo přistoupeno k použití silnějšího nukleofilního činidla methanolátu sodného v roztoku methanolu. Reakce opět probíhala za zvýšené teploty 48 hodin. Požadovaný produkt v tomto případě vznikl kvantitativně. Izolovaná látka byla dále zkoumána pomocí <sup>1</sup>H NMR, aby bylo možné určit, který regioizomer během reakce vzniká, protože na rozdíl od předchozího případu diolu, nové funkční skupiny nejsou totožné. Porovnáním s NMR spektry známých látek se podařilo klasifikovat vznikající isomer jako ten, který nese na koncovém uhlíku OMe skupinu.



**Schéma 17:** Schéma nukleofilního ataku oxiranového cyklu při S<sub>N</sub>1 mechanismu;

- přístup nukleofilu na stericky více bráněný uhlíkový atom,
- nukleofil přistupuje k méně stericky bráněné poloze.

#### 4.2.3 Otevření epoxidového kruhu methyl 6,7-epoxyheptanoátu za vzniku aminoalkoholu

Poslední zkoumanou skupinou k zavedení na substrát byla skupina -NH<sub>2</sub> (-NHR). V takovém případě byl jako nukleofilní činidlo zvolen amoniak, přesněji jeho 7M roztok v MeOH, který zároveň sloužil jako rozpouštědlo do reakce. Reakční směs byla ponechána reagovat při pokojové teplotě po dobu 24 hodin, ale nebyla zaznamenána žádná konverze. Proto byla reakční směs zahřívána, což vedlo k úplné konverzi výchozí látky, nicméně podle NMR



analýzy nevznikala pouze látka požadovaná. Odpařením rozpouštědla byla izolována pevná látka

a podle jejích vlastností a měření se dalo usuzovat, že vzniklý aminoalkohol velmi snadno polymerizuje za vzniku polyamidu, a to díky přítomnosti esterové skupiny.

V další fázi syntézy byl proto použit jiný amin, který by mohl vytvořit stabilnější látku, konkrétně anilin. Podle postupů popsanych v literatuře byl substrát rozpuštěn ve směsi voda/dioxan 1:1, voda je v tomto případě využita obdobně jako v případě syntézy diolu, jako činidlo k otevření epoxidového kruhu. Dále byl přidán nadbytek anilinu. Reakce při zahřívání na 100°C poskytovala kvantitativní konverzi k požadovanému produktu, a podle NMR měření bylo potvrzeno, že je zachována i shodná regiosektivita jako v případě přípravy methoxyalkoholu.

## 5 Závěry I

Byly úspěšně realizovány metathesní přeměny substrátů typu obnovitelných surovin, které se získávají z mastných kyselin, rostlinných olejů a živočišných tuků, na látky využitelné k průmyslové výrobě polymerů.

Bylo prokázáno, že metathese na rutheniové katalyzátoru je reakce dostatečně robustní a při tom i natolik šetrná, že při ní na substrátu mohou být přítomny tak reaktivní skupiny jako epoxid.

Provedené testy ukazují, že kometathese epoxy-alkenu s methylakrylátem je velice efektivní i při velmi nízkém množství použitého katalyzátoru, a že naopak, kometathese s akrylonitrilem probíhá špatně i při vyšší dávce katalyzátoru. Z toho vyplývá, že methyl-esterová skupina metathesi neruší, nebo má dokonce pozitivní efekt, zatímco kyano skupina metathesi přinejmenším částečně inhibuje.

Homometathese epoxy-alkenu je zatížena vedlejší reakcí přenosu dvojné vazby, kterou se nepodařilo úplně potlačit ani při použití benzochinonu jako jejího inhibitoru nebo rozpouštědel, která působí jako akceptory volných protonů.

Bylo prokázáno, že residua rutheniové katalyzátorů jsou aktivními katalyzátory hydrogenací produktů metathesí a kometathesí epoxy-alkenu a methylakrylátu plynným vodíkem. Tyto hydrogenace probíhají již při tlacích vodíku v oblasti 5 až 10 bar, což jsou tlaky velmi nízké oproti tlakům běžně používaným při průmyslových hydrogenacích. Pouze produkty kometathese epoxy-alkenu s akrylonitrilem vyžadovaly vyšší hydrogenační tlak (30 bar), což je ale stále méně než průmyslově používané tlaky (typicky 100 bar).

Pro reakce otevírání epoxidového kruhu platí, že jejich konverze jsou za optimálních podmínek kvantitativní. Velmi slibná se zdá být reakce s vodou, kde je voda použita jako rozpouštědlo i jako činidlo. Reakce je tak maximálně ekologická a vhodná pro průmyslovou aplikaci.

Příprava a vlastnosti  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*)kvaterthiofenových  
oligomerů s iontovými bočními skupinami  
- oligomonomerů pro polyelektrolytové  
konjugované dynamery

## 6 Literární přehled

### 6.1 Supramolekulární dynamery

#### 6.1.1 Supramolekulární interakce

Polymerní látky, které jsou běžně užívané v každodenním životě a jsou známé jako izolanty, se skládají z dlouhých řetězců makromolekul vznikajících propojením monomerů kovalentními vazbami. Nejčastěji jsou to termoplasty vhodné k tvarování do nejrůznějších podob, ale třeba také obalové materiály ve formě folií. Přední výhodou těchto látek a důvodem, proč s sebou přinesly malou průmyslovou revoluci, je jejich nízká hmotnost oproti materiálům předchozích století, jako jsou kov a dřevo. Kovalentní vazby jsou pevné, často se dají porušit pouze degradací, a kovalentní polymerizace jsou většinou reakce nevratné. Supramolekulární polymery se naopak vyznačují tím, že jejich řetězce tvoří molekuly monomeru(ů) resp. oligomonomeru(ů) (protože to jsou nejčastěji kovalentní oligomery s vhodnými koncovými skupinami) pospojované reverzibilními nekovalentními vazbami jako jsou násobné vodíkové vazby nebo koordinační vazby ligand-iont kovu. O délce takových řetězců rozhodují aktuální termodynamické podmínky, kterým je daný polymer vystaven – zejména teplota a typ rozpouštědla,<sup>[25]</sup> protože se jedná o soustavu, ve které permanentně probíhá polymerizace i depolymerizace.

Při reakci vzniku supramolekulárního polymeru se za daných podmínek ustavuje termodynamická rovnováha mezi reakcemi vedoucími k tvorbě a rozpadu vazeb. Jednoduše proto obvykle vznikají pouze kratší makromolekulární řetězce čítající desítky monomerních jednotek. Pro udržení delších řetězců, sto až tisíc monomerních jednotek, je třeba najít monomery se silnějšími vazebnými interakcemi. Na druhou stranu, pokud by byly interakce příliš silné, polymery by ztratily svoji dynamiku a zajímavé vlastnosti a spíše by se potom blížili kovalentním polymerům. Při nalezení kompromisu mezi těmito dvěma extrémy vznikají supramolekulární polymery.<sup>[26]</sup>

Početně střední polymerizační stupeň,  $X_n$ , supramolekulárního polymeru je dán vztahem:<sup>[27]</sup>

$$X_n = K[M]^{1/2}$$

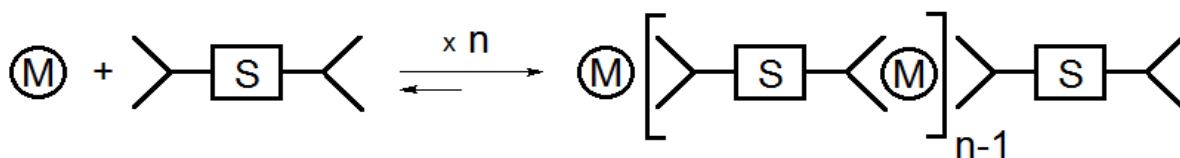
kde  $[M]$  je rovnovážná koncentrace oligomonomeru(ů) a  $K$  rovnovážná konstanta tvorby nekovalentní vazby mezi danými koncovými skupinami.

Podle tohoto vztahu lze vyšší hodnoty  $X_n$  dosáhnout tehdy, je-li v reakční směsi vysoká koncentrace monomeru  $[M]$  a nabývá-li rovnovážná konstanta  $K$  dostatečně vysokých hodnot. Vztah platí pouze pro reverzibilní dynamické polymery - dynamery, nikoliv pro permanentní kovalentní polymery připravené tradičními řetězovými a couplingovými reakcemi.

### 6.1.2 Koordinační vazba

Koordinační nebo také donor-akceptorová vazba je typem interakce, která je slabší než kovalentní vazba a je velmi často reverzibilní. Je stejně jako kovalentní vazba zprostředkována sdíleným elektronovým párem, který je ale odlišný v tom, že jako celek pochází z valenčního obalu donoru, zatímco akceptor poskytuje do vazby nezaplňený orbital. Takto vznikají látky nazývané koordinační sloučeniny. Platí pro ně speciální nomenklatura; akceptor je nazýván centrální atom a zpravidla je to kation přechodného kovu, a donory jsou nazývány ligandy. Pro ty je typické, že jsou elektronově bohaté. Obvykle se při vzniku komplexu obsazují nezaplňené d-orbitaly, ale při vyšších koordinačních číslech může docházet také k zaplňování p-orbitalů.

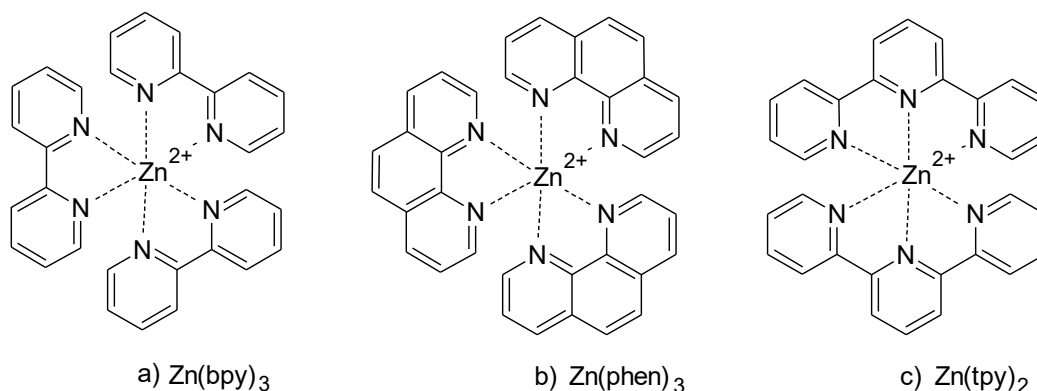
Při volbě centrálního atomu s vhodným koordinačním okolím a vhodného ligandu tak, aby pro zaplnění tohoto koordinačního okolí byly nutné právě dvě částice ligandu, a zároveň za předpokladu, že ligandy jsou bifunkční, lze dospět ke vzniku řetězce (Schéma 18). Analogicky lze při volbě ligandu tak, aby k zaplnění došlo při koordinaci více bifunkčních ligandů, teoreticky dospět až k prostorově zesíťovanému polymeru. Jako ligandy lze využít rozličné organické struktury, cyklické, klastrové i vláknité. Jejich volbou lze nastavit termodynamickou a kinetickou stabilitu vzniklého metalosupramolekulárního polymeru.<sup>[28]</sup> Dobrým vazebným ligandem pro provádění polymerizací se ukazují být rozličné struktury na bázi pyridinu.



**Schéma 18:** Schéma supramolekulární koordinační struktury<sup>[27]</sup>

### 6.1.3 Aromatické N-donující ligandy

Nejběžnější koordinační okolí přechodných kovů je tetraedrické nebo oktaedrické, tedy s koordinačním číslem 4 nebo 6. Pro jeho vyplnění dvěma ligandy je tedy nutné použít bidentátní nebo tridentátní ligandy. V takovém případě je využito chelatačního efektu těchto ligandů. Při pohledu mezi přírodní látky lze nalézt látky typu porfyrinu, které excelentně váží například železo natolik pevnou vazbou, že zůstává součástí komplexu, který je přenašečem molekuly kyslíku v organismu. Komplexy tohoto typu se tedy vyznačují vysokou konstantou stability, která závisí na konkrétním ligandu. Základní jednotkou, díky které dochází ke koordinaci, je atom dusíku s nevazebným elektronovým párem, který je součástí aromatického kruhu; takovým ligandem je vedle pyrolu i pyridin. Obrázek 2 ukazuje různé aromatické N-donující ligandy s různým počtem pyridinových kruhů komplexovaných se zinečnatým iontem  $Zn^{2+}$ . V řadě komplexů stoupá rovnovážná konstanta od interakce pyridin/ $ZnTPP$  (trifenylporfyrin) s přibližnou hodnotou  $K = 10^3 M^{-1}$  až po interakci terpyridin/ $Zn^{2+}$  (Obrázek 2, c)), která nabývá nejvyšší hodnoty  $K = 10^8 M^{-1}$ . Zajímavé je také srovnání interakcí zinečnatých iontů s 2,2'-bipyridinem (*bpy*) (Obrázek 2, a)) a 1,10-fenantrolinem (*phen*) (Obrázek 2, b)), kde rovnovážná konstanta pro fenantrolinový komplex je desetkrát větší než pro komplex s bipyridinem.<sup>[27]</sup> Tento efekt je přičítán struktuře fenantrolinu, která udržuje fixní cis konformaci dusíkových atomů v rámci ligandu, zatímco v případě bipyridinu je umožněna volná otáčivost kolem vazby C-C spojující aromatické kruhy a její zamrznutí při komplexaci snižuje rovnovážnou konstantu z entropického hlediska.<sup>[29]</sup>



**Obrázek 2:** Různé typy komplexů zinku s N-donujícími ligandy<sup>[27]</sup>

#### 6.1.4 Terpyridin

Ligandem, který se koordinuje tridentátně, je 2,2':6',2''-terpyridin. Společně se svými strukturálními analogy si v posledních letech vydobyl velkou důležitost na poli supramolekulární chemie. Terpyridin se vyznačuje bohatou koordinační chemií s rozličnými přechodnými kovy i kovy alkalických zemin. Nejčastěji a ochotně vytváří komplexy typu  $[ML_2]$ . Díky své vazebné afinitě a řadě speciálních vlastností souvisejících s jejich  $\pi$ -konjugovaným systémem zahrnujících fotofyzikální, elektrochemické a katalytické, se staly látky na bázi terpyridinu perspektivní skupinou ligandů vhodných pro mnoho aplikací.<sup>[8,9]</sup> Správně navržené supramolekulární kopolymerní struktury metalo-terpyridinových komplexů otevírají cesty k inteligentním materiálům, které by měly být schopné měnit své fyzikální nebo chemické vlastnosti v závislosti na změnách veličin jako jsou pH nebo teplota.<sup>[30,31]</sup>

Terpyridin byl poprvé připraven v roce 1932 Morganem a Burstallem,<sup>[31]</sup> kteří jej získali jako vedlejší produkt oxidativní kondenzace pyridinu s chloridem železitým. Tato metoda přinášela pouze nízké výtěžky, proto byly zavedeny účinnější syntézní metody vycházející zejména z 2-acetylpyridinu. Především pro deriváty terpyridinu lze při syntéze použít cross-couplingových reakcí, s větším či menším úspěchem.

### 6.2 Konjugované polymery

#### 6.2.1 Vazebná struktura

Pod pojmem konjugovaná struktura se skrývá taková struktura, v níž dvojně (násobné) vazby alternují s vazbami jednoduchými. V této struktuře dochází k delokalizaci  $\pi$  elektronů dvojných (násobných) vazeb, v ideálním případě po celé délce konjugovaného řetězce. Čím delší konjugovaný řetězec je, tím efektivněji delokalizace probíhá. Tento efekt lze pozorovat v případě benzenového jádra, kde je díky uzavřenému kruhu alternace vazeb dokonalá.  $\pi$  elektrony tvoří delokalizovaný elektronový oblak v oblasti nad a pod kruhem benzenu. V polymerní konjugované struktuře je možné si delokalizaci představit tak, že dvojná vazba se rozprostře i přes sousední vazbu jednoduchou, nebo ji lze také popsat rezonanční strukturou (Schéma 19). Takováto struktura propůjčuje látce speciální vlastnosti. Konjugovaná struktura je potenciálně dobrým vodičem elektrického náboje, protože náboj je v rámci molekuly jednoduše transportován. Skutečné vodiče se z takovýchto látek stávají dotováním vhodnými sloučeninami, které molekule polymeru dodávají nebo odebírají elektronovou hustotu (halogeny, alkalické kovy), a tak usnadňují přenos náboje mezi konjugovanými řetězci.

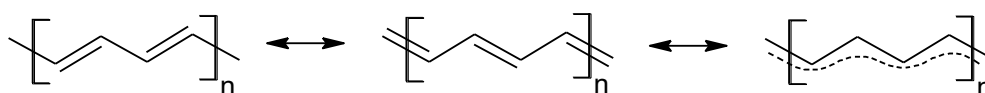


Schéma 19: Rezonanční struktury polyacetyleny

To je zásadní rozdíl oproti polymerům, v jejichž hlavních řetězcích jsou pouze jednoduché vazby C-C (polystyren, polyethylen, ...). Ty jsou typickými elektrickými izolanty, protože elektrony hlavního řetězce jsou pevně vázány v orbitalech jednoduchých  $\sigma$  vazeb.

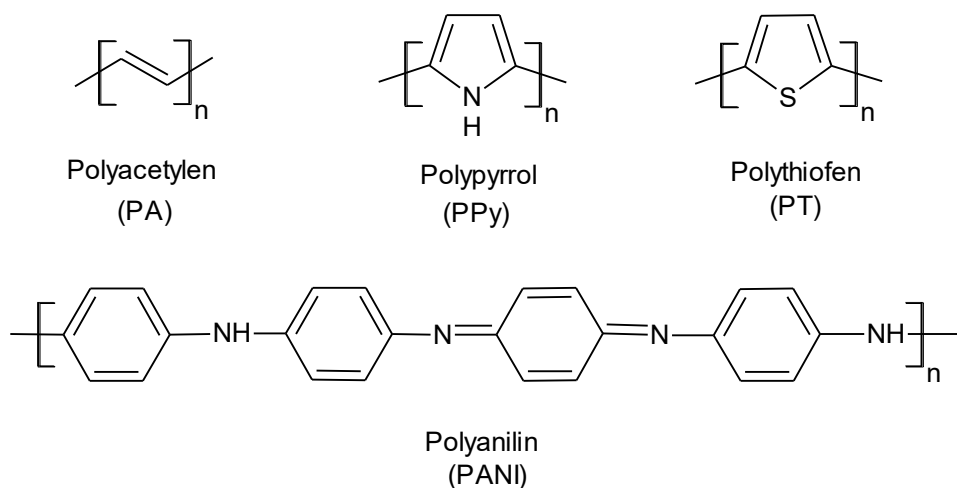
### 6.2.2 Vodivé polymery

Výzkum v oblasti vodivých organických látek s polymerním charakterem započal v 50. letech minulého století<sup>[32]</sup>. Nejprve však byly objeveny nízkomolekulární organické látky, které taktéž umožňovaly přenos elektronů. Zpočátku se však nedařilo připravit vhodný vodivý polymer. Prvním takovým polymerem a zároveň nejjednodušším modelem k výzkumu byl polyacetylen (polyethyn). Bohužel z praktického hlediska nebyl dlouhodobě stálý na vzduchu a nebyl proto vhodným materiálem pro komerční využití i přesto, že vykazoval vysoké hodnoty vodivosti (pouze v případě čisté *trans* formy polymeru, což bylo dalším omezujícím kritériem) a po jeho dotování (oxidaci parami jódu) se vodivost zvýšila až o jedenáct řádů. Později se pozornost začala obracet k polymerním látkám obsahujícím aromatické kruhy jako polyanilin, polypyrrol, polythiofen, polyfenylen.<sup>[32]</sup>

### 6.2.3 Polyanilin, polythiofen

Konjugované polymery nemusí být tvořeny pouze jednoduchými lineárními uhlíkatými řetězci. Konjugované struktury dvojných vazeb je možné pozorovat i například v polymerech tvořených propojenými aromatickými kruhy. K takovým polymerům patří např. polyaniliny, které jsou stálé na vzduchu i ve vodném prostředí. Bohužel však nejsou rozpustné v běžných rozpouštědlech a nemají dobré termoplastické vlastnosti. Dalším polymerem podobných vlastností je polythiofen. V jeho případě se podařilo připravit rozpustnou formu substitucí thiofenových kruhů na uhlíku číslo tři methoxy skupinou nebo delšími alkylovými řetězci.<sup>[33]</sup>





**Obrázek 3:** Příklady konjugovaných polymerů<sup>[34]</sup>

#### 6.2.4 Konkrétní aplikace

Polymery podobné polyanilinu a polythiofenu se vyznačují navíc také absorpčními vlastnostmi, které stále souvisí s jejich konjugovanou strukturou. Pro aplikace v různých elektronických zařízeních je důležité, aby se jejich absorpční (případně emisní) maximum pohybovalo ve viditelné části spektra elektromagnetického záření. Již delší dobu se sice tyto polymery využívají v elektronice jako materiály pro elektrody nebo dlouhodobě stabilní polymery v kondenzátorech, tyto jejich fotofyzikální vlastnosti je však předurčují jako vhodné materiály pro elektroluminiscenční zařízení. Mají uplatnění v oblastech jako OLED technologie nebo laserová zařízení.<sup>[35]</sup> V případě polythiofenu se jedná o látku, která dobře absorbuje (tmavě červená barva) a počítá se s ní jako s materiálem fotocitlivé vrstvy ve fotovoltaických článcích.

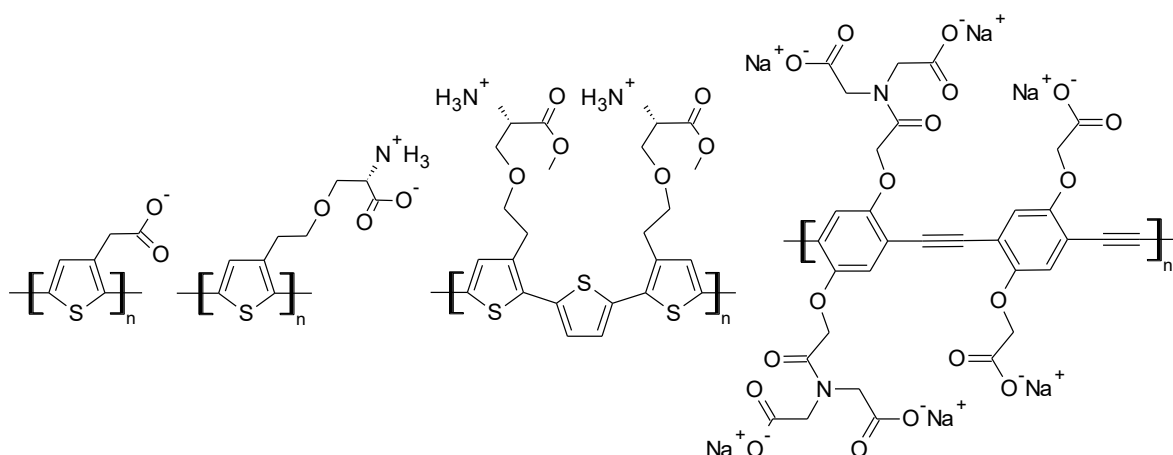
### 6.3 Polyelektrolyty

Jako elektrolyty označujeme látky, jejichž molekuly jsou v rozpouštědle schopné disociovat na ionty a jejich roztoky jsou proto vodivé. Typicky jsou takovými látkami nejrůznější anorganické soli rozpustné ve vodném prostředí. V případě polymerních látek se polyelektrolyty stávají molekuly, jejichž páteřní řetězce jsou substituované skupinami, které stejně jako soli ve vodě disociují na volné částice s nábojem a nabitě částice vázané na makromolekulárním řetězci (například sulfonát ( $-\text{SO}_3^-$ ), karboxylát ( $-\text{CO}_2^-$ ), fosfát ( $-\text{PO}_4^{2-}$ ) nebo amoniová sůl ( $-\text{NR}_3^+$ )). Polymer se tímto stává rozpustným ve vodě a zároveň si zachovává vlastnosti běžných polymerů jako je například viskoelasticita.

Přítomnost skupin s nábojem na polymerním řetězci má za následek také vznik pravidelných uspořádání. Důvodem jsou elektrostatické odpuzivé síly mezi shodnými náboji na sousedních funkčních skupinách postranních řetězců. Ty se v okolí hlavního řetězce mají snahu orientovat tak, aby se repulze minimalizovala. Je-li distribuce nábojů na makromolekule taková, že se nachází pouze v jedné části, je taková makromolekula částečně hydrofilní a částečně hydrofobní a ve vodném roztoku dochází ke spontánnímu uspořádání částic tak, že se vytvoří micelární nanočástice.<sup>[36]</sup>

#### 6.4 Konjugované polyelektolyty

Kombinací vlastností konjugovaných polymerů a polyelektolytů získáme látku, která obsahuje  $\pi$ -konjugované vazby, tedy je vodičem a zároveň látku, která se chová jako elektrolyt, tedy je rozpustná ve vodném (protickém) prostředí. Obecně konjugované polyelektolyty (CPEs) právě ve vodných roztocích dobře absorbují viditelné světlo a UV záření (vykazují elektronové přechody odpovídající energii těchto vlnových délek) a fluorescenční emisi.<sup>[36]</sup>



Obrázek 4: Příklady konjugovaných polyelektolytů<sup>[36]</sup>

#### 6.5 Strategie přípravy cílové látky

Při organické syntéze je velmi důležitou fází tvorba nové C-C vazby. Tato vazba je velice stabilní, což ji předurčilo jako stavební kámen živé přírody, ale zároveň se vyznačuje vysokou aktivační energií. Organická syntéza využívá několik nástrojů, jak aktivační energii snížit.

### 6.5.1 Lithiace

Prvním takovým procesem je reakce, která vychází z halogenderivátu organické sloučeniny. Na ten je aplikováno lithiační činidlo, nejčastěji *n*-butyllithium (*n*-BuLi), a vzniká tak organokovová sloučenina lithia (Schéma 20). Jedná se o rovnovážnou reakci a pro dosažení maximálních výtěžků je třeba reakční směs podchladit, aby reakce byla řízena kineticky. Tato organolithná sloučenina je dále podrobena reakci s alkyhalogenidem; lithium, jakožto vysoce elektropozitivní prvek I.A skupiny, propůjčuje sousednímu uhlíku negativní parciální náboj a protože parciální náboj na uhlíku vedle halogenu je naopak kladný, dochází k reakci mezi těmito dvěma látkami za odštěpení halogenidu lithného.

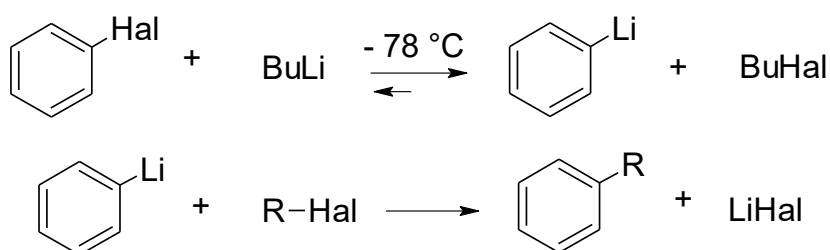
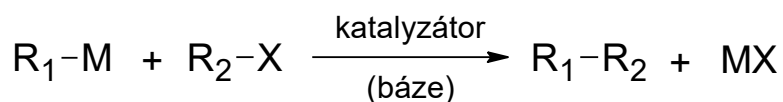


Schéma 20: Dva kroky syntézy C-C vazby s využitím lithiace

### 6.5.2 Couplingové reakce

Druhou možností je využití některé z couplingových reakcí (coupling – spojování). Principem těchto reakcí je stejně jako v předchozím případě reakce dvou organických derivátů, které vykazují méně stabilní vazbu než je vazba C-H, což snižuje aktivační energii. Nezbytným krokem je tedy nejprve syntetizovat příslušný halogenderivát a organokovovou sloučeninu (pokud neuvažujeme přímé couplingy), které vstupují do couplingové reakce jako výchozí látky. Na rozdíl od reakce s lithnou sloučeninou je ale v tomto případě nutná přítomnost katalyzátoru. Objev tohoto typu reakcí umožnil přístup k látkám, které byly dříve synteticky nedostupné nebo jen obtížně dostupné, nicméně skýtá i nevýhody. Jednou je již zmíněná nutnost předchozí přípravy prekurzorů, dále nezbytnost katalyzátoru, který je zpravidla založen na komplexech drahých kovů VIII.B skupiny a také nepřilíš dobrá atomová ekonomika, protože při reakci vznikají vedlejší produkty (MX). V případě Stilleho couplingu se navíc zachází s toxickými sloučeninami cínu.



$R_1, R_2 = \text{aryl, alkenyl}$

$M = \text{Mg, Zn, B, Sn, ...}$

$X = \text{Cl, Br, I, OR, SR, ...}$

**Schéma 21:** Obecné schéma couplingové reakce<sup>[37]</sup>

### 6.5.2.1 Suzukiho-Miyauriho coupling<sup>[38]</sup>

Tato couplingová reakce nazvaná po svých objevitelích využívá reaktivity aryl- nebo vinylboronových kyselin a jejich esterů při reakci s aryl- nebo vinylhalogenidem na katalytickém centru palladiového (platí také pro nikl) katalyzátoru. Vedlejším produktem je kyselina boritá. Je také nutná přítomnost určitého množství  $\text{OH}^-$  iontů, které hrají důležitou roli jako ligandy centrálního atomu katalyzátoru. Jejich přísun při reakci zajišťuje báze.

Je-li mechanismus reakce popisován podle Schéma 22, začíná reakce oxidativní adicí halogenidu (2) na palladium na katalyzátoru za vzniku organopalladnaté sloučeniny (3). Následuje reakce s bází, která je ve schématu reprezentována hydroxidem sodným, za tvorby prvního intermediátu (4). Ten reaguje s druhým intermediátem (6), kterým je boronát vzniklý reakcí báze s boronovou kyselinou (5). Transmetalací obou meziproductů se formuje organokovová látka obsahující již oba arylové zbytky (8). Reduktivní eliminací se regeneruje katalyzátor (1) a uvolňuje se produkt (9) Suzukiho couplingu.<sup>[39]</sup>

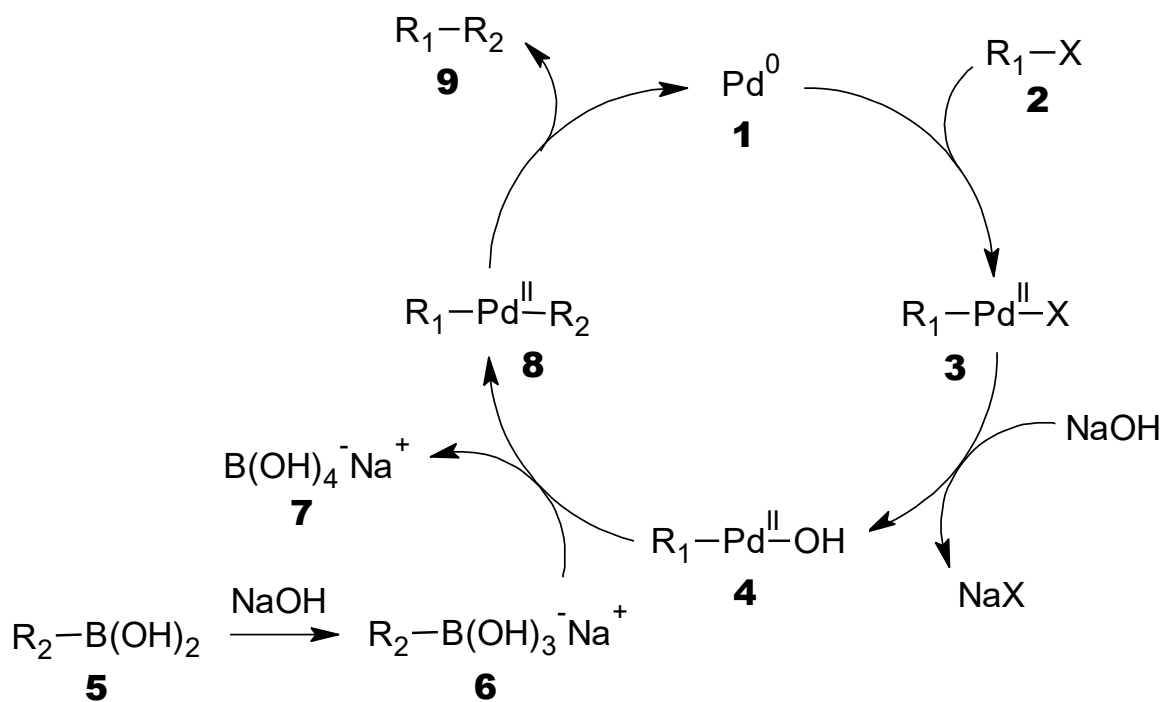
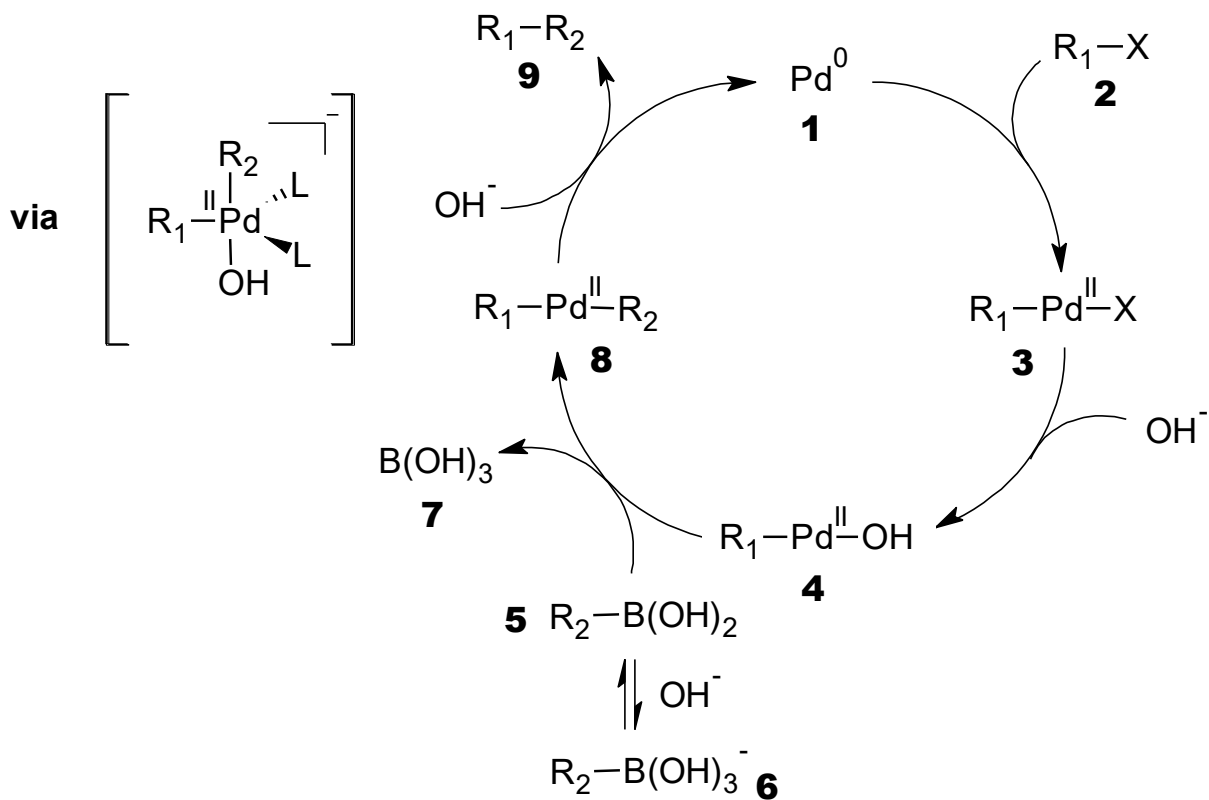


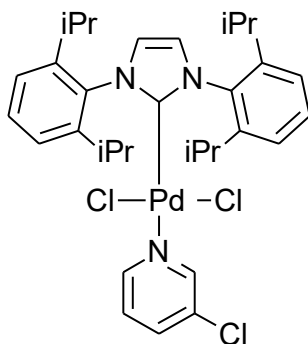
Schéma 22: Mechanismus katalýzy Suzukiho-Miyauriho reakce<sup>[39]</sup>

Podle novějších studií je ale mechanismus odlišný, než jaký byl původně postulován (Schéma 23). Zásadní rozdíl přichází ve chvíli reakce intermediátu (4) s druhým substrátem. Tím není boronát (6) ale boronová kyselina (5), naopak látka (6) je považována za nereaktivní a její vznik Suzukiho reakci inhibuje. Zde se projevuje důležitá role vyváženého množství  $\text{OH}^-$  iontů; je nezbytné katalytické množství, které působí jako ligand usnadňující transmetalací a eliminační krok, ale v kontrastu k tomu jejich nadbytek odčerpává jednu z výchozích látek z reakce.<sup>[40]</sup>



**Schéma 23:** Nově postulovaný mechanismus Suzukihio reakce<sup>[40]</sup>

Katalyzátor, který byl při syntéze používán, byl PEPPSI-iPr v množství jednoho molárního procenta a jako aktivující báze fungoval uhličitan draselný K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Jako rozpouštědlo byla používána směs toluenu a methanolu v poměru 1:1. Reakce probíhaly za stálého míchání při teplotě 90°C.<sup>[41]</sup>



**Obrázek 5:** PEPPSI-iPr katalyzátor

### 6.5.2.2 Kumadův coupling

Druhý typ, Kumadův coupling, využívá jako organokovový derivát Grignardovo činidlo (Schéma 24). Jeho vysoká reaktivita rozšiřuje možnost využití i pro alkyl deriváty, zároveň je ale limitující z hlediska náchylnosti k rozpadu činidla při manipulaci na vzduchu. Druhým reaktantem je tradičně aryl- nebo vinylhalogenid. Katalytickým centrem může být opět palladium (0) ale také čtrnáctielektronový komplex niklu (0). Prvním krokem je opět oxidativní adice halogenderivátu na katalytické centrum za vzniku nikelnatého komplexu (3), následuje transmetalace, během které se generuje hořčičná sůl (4) a komplex niklu, který koordinuje oba uhlovodíkové zbytky (5), které je cílem propojit. V další fázi dochází k cis/trans izomerizaci ligandů komplexu, kdy se uhlovodíkové zbytky dostávají do pozice, která upřednostňuje jejich redukční eliminaci (6), během které je regenerován komplex niklu v oxidačním čísle 0.

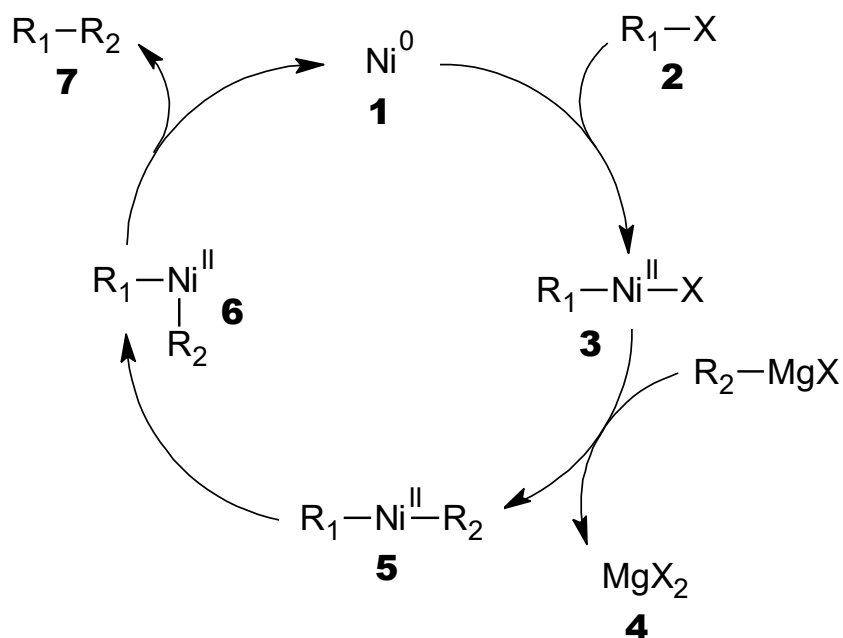


Schéma 24: Mechanismus Kumadova couplingu

## 7 Experimentální část

### 7.1 Použité chemikálie

#### 7.1.1 Reagencie

1,6-dibromhexan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub>	96%	Sigma Aldrich
3-bromthiofen	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> SBr	97%	Sigma Aldrich
<i>n</i> -butyllithium v hexanu ( <i>n</i> -BuLi)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	2,5 M	Sigma Aldrich
<i>N</i> -bromsukcinimid (NBS)	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> BrNO <sub>2</sub>	99%	Sigma Aldrich
2,2'-bithiofen	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	97%	Sigma Aldrich
5,5'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2'-bithiofen	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	95%	syntetizovaný
4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (HBPin)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> BO <sub>2</sub>	97%	Sigma Aldrich
4,4'-di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bipyridin ( <i>dtbpy</i> )	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	98%	Sigma Aldrich
4'-brom-2,2':6',2''-terpyridin	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> BrN <sub>3</sub>	96%	TCI Europe
uhličitan draselný	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	p. a.	Lachner
<i>p</i> -methoxyfenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99%	Sigma Aldrich
hořčík	Mg	99,9%	Sigma Aldrich
bromid boritý	BBr <sub>3</sub>	99%	Sigma Aldrich
<i>N</i> -methylimidazol	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	99%	Sigma Aldrich
trimethylamin v ethanolu	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	4,2 M	Sigma Aldrich
trifenylfosfin	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> P	99%	Sigma Aldrich
triethylfosfin v THF	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> P	1 M	Sigma Aldrich
hexahdrát chloristanu zinečnatého	Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	99%	Sigma Aldrich
hydrát chloristanu železnatého	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O	99%	Sigma Aldrich
[1,3-bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazol-2-yliden](3-chlorpyridyl)palladium(II) dichlorid (PEPPSI- <i>i</i> Pr)	C <sub>32</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>13</sub> N <sub>3</sub> Pd	98%	Sigma Aldrich
bis(1,5-cyklooktadien)di- $\mu$ -methoxydiiridium [Ir( $\mu^2$ -OMe)(COD)] <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub>	99%	Sigma Aldrich



chlorid [1,3-bis(difenylfosfino)propan]nikelnatý	C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> P <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ni	>99%	Sigma Aldrich
--	---	------	---------------

### 7.1.2 Rozpouštědla

<i>n</i> -hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	p. a.	Lachner
dimethylformamid (DMF)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	99,8%	Sigma Aldrich
tetrahydrofuran (THF)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	99,9%	Sigma Aldrich
diethylether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	p. a.	Lachner
toluen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	99,8%	Lachner
methanol (MeOH)	CH <sub>3</sub> OH	99,9%	Sigma Aldrich
dichlormethan (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	p. a.	Lachner
chloroform (CHCl <sub>3</sub> )	CHCl <sub>3</sub>	p. a.	Lachner
ethylacetát	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	p. a.	Lachner
isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	99,8%	Lachner
acetonitril (CH <sub>3</sub> CN)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	99,9%	Sigma Aldrich
<i>d</i> -chloroform	CDCl <sub>3</sub>	99,8% D	Chemotrade
<i>d</i> <sub>8</sub> -tetrahydrofuran ( <i>d</i> <sub>8</sub> -THF)	C <sub>4</sub> D <sub>8</sub> O	99,8% D	Chemotrade
<i>d</i> <sub>3</sub> -acetonitril	C <sub>2</sub> D <sub>3</sub> N	99,8% D	Chemotrade
<i>d</i> <sub>6</sub> -dimethylsulfoxid ( <i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO)	C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> OS	99,8% D	Chemotrade

### 7.1.3 Ostatní

síran hořečnatý	MgSO <sub>4</sub>	bezvodý, čistý	Penta
hydroxid sodný	NaOH	čistý	Lachner
kyselina chlorovodíková	HCl	p. a.	Lachner

Sušení/destilace rozpouštědel do reakčních směsí

- hexan - nad molekulovým sítem
- THF - destilace z LAH
- toluen - destilace z Na

## 7.2 Metody

Charakterizace pomocí NMR spekter <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C byla provedena na přístrojích Varian UNITY INOVA-400, Varian SYSTEM-300 a Bruker Avance III 600 MHz. Vzorky byly rozpuštěny v deuterovaných rozpouštědlech (použita byla *d*-chloroform, *d*<sub>2</sub>-dichlormethan

nebo  $d_8$ -THF) a jejich roztoky převedeny do NMR kyvet. Výsledky měření dané chemickým posunem  $\delta$  v jednotkách ppm byly referencovány ke zbytkovému signálu deuterovaného rozpouštědla. Interakční konstanty  $J$  jsou udány v jednotkách Hz.

Absorpční spektra byla měřena UV-VIS spektrometrem Shimadzu UV-2401, v rozsahu vlnových délek 250-700 nm. Emisní (fluorescenční) spektra byla měřena přístrojem Fluorolog 8 3-11 Jobin Yvon Steady state (Jobin Yvon Instruments S. A., Inc., USA). Pro obě měření byly používány fluorescenční kyvety, které jsou vyrobené z křemenného skla, leštěné ze všech čtyř stran a jejich osvitová optická dráha je 1 cm. Pro měření kvantových výtěžků byla použita integrační sféra Quanta- $\phi$  F-3029.

## 7.3 Syntéza oligomonomeru bez využití chránicí skupiny

### 7.3.1 Syntéza 3-(6-bromhexyl)thiofenu

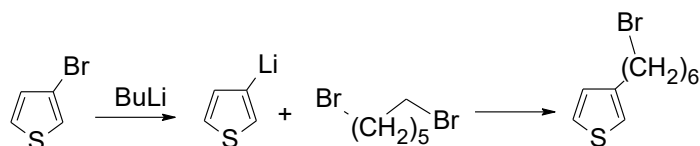


Schéma 25: Syntéza 3-(6-bromhexyl)thiofenu

3-Bromthiofén (10,0 g; 61,3 mmol) byl rozpuštěn v suchém *n*-hexanu (85 ml) ve 200ml Schlenkově baňce s kohoutem a vloženým magnetickým míchadlem. Baňka s roztokem byla umístěna do lázně ze suchého ledu a ethanolu a podchlazena na  $-50$  °C. Po ochlazení bylo k roztoku přes septum injekční stříkačkou pomalu přikapán 2,5M roztok *n*-butyllithia (24,6 ml; 67,5 mmol) v hexanu. Reakční směs byla ponechána míchat 10 minut a poté bylo opět pomocí stříkačky přidáno 8 ml destilovaného suchého THF, byl pozorován vznik bílé sraženiny. Další hodinu byla podchlazená směs míchána, poté byla lázeň odstraněna a směs ponechána ohřívat až na laboratorní teplotu, za stálého míchání. Dále byl do Schlenkovy baňky injekční stříkačkou přidán 1,6-dibromhexan (38 ml; 81,7 mmol) a 3 ml předestilovaného THF. Žlutá reakční směs se míchala ještě 2 hodiny a následně byla převedena do dělicí nálevky, kde se přidavkem diethyletheru provedla extrakce produktu. Diethylether byl přidán celkem třikrát, vždy po 20 ml. Po ustavení fázového rozhraní byla oddělena organická fáze, ta byla promyta vodou a vysušena sušidlem MgSO<sub>4</sub> (bezvodý). Suchý roztok byl přefiltrován a odpařen na vakuové odparce.

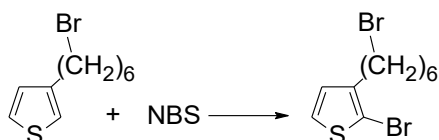
Surový produkt bylo třeba přečistit vakuovou destilací. Při tlaku cca 60 mbar se jako první destiloval nadbytek 1,6-dibromhexanu při asi 120 °C, potom byl do čisté baňky předestilován

3-(6-bromhexyl)thiofenu (cca 60 mbar, 180 °C) – bezbarvá olejovitá látka. Produkt byl zvážen. Dále byl charakterizován měřením NMR spekter.<sup>[42]</sup> Výtěžek produktu syntézy činil 5,95 g (39%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.28 - 1.55 (m, 4 H, hex<sup>3</sup> + hex<sup>4</sup>) 1.66 (quin, *J*=7.70 Hz, 2 H, hex<sup>2</sup>) 1.88 (quin, *J*=7.70 Hz, 2 H, hex<sup>5</sup>) 2.66 (t, *J*=7.61 Hz, 2 H, hex<sup>1</sup>) 3.42 (t, *J*=6.86 Hz, 2 H, hex<sup>6</sup>) 6.87 - 7.02 (m, 2 H, A<sup>2</sup> + A<sup>4</sup>) 7.25 (dd, *J*=4.93, 3.00 Hz, 1 H, A<sup>5</sup>)

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 27.95, 28.36, 30.09, 30.30, 32.70, 33.83, 119.86, 125.12, 128.15, 142.80

### 7.3.2 Bromace 3-(6-bromhexyl)thiofenu do polohy 2



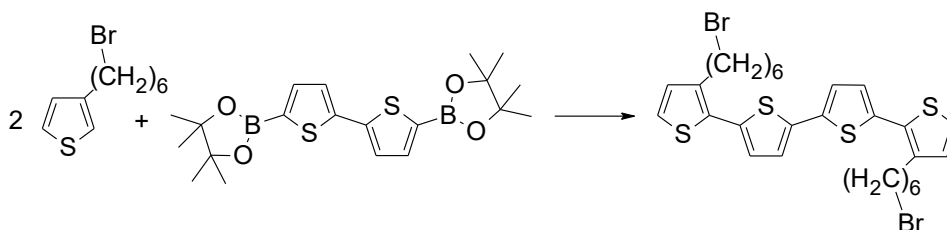
**Schéma 26:** Bromace 3-(6-bromhexyl)thiofenu do polohy 2

3-(6-Bromhexyl)thiofen (10 g; 40,5 mmol) byl rozpuštěn ve 100 ml DMF ve 100ml varné baňce se zábrusem. Do roztoku bylo vloženo magnetické míchadlo. V druhé nádobě obalené aluminiovou folií a opatřené uzávěrem se septem byl rozpuštěn *N*-bromsukcinimid (NBS) (7,2 g; 1 eq.; 40,5 mmol) ve 20 ml DMF. Baňka byla zazátkována, pokryta aluminiovou folií a za míchání na magnetické míchačce byly do reakční směsi každých 30 minut přidány 2 ml roztoku NBS. Po inzerci posledního přídavku byla reakční směs ponechána reagovat do druhého dne. Izolace byla provedena převedením do dělicí nálevky, několikanásobným převrstvením destilovanou vodou (3x 100 ml) která se mísí s DMF a převedením produktu do CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Organická fáze byla vysušena bezvodým MgSO<sub>4</sub> a odpařena na vakuové odparce. Čištění produktu proběhlo chromatografií na silikagelu a jako mobilní fáze byl použit heptan. Frakce obsahující produkt byly sloučeny po analýze GC-FID. Výtěžek reakce činil 10,3 g; 78%. Charakterizace produktu byla provedena měřením NMR.<sup>[43]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.34 - 1.42 (m, 2 H) 1.44 - 1.53 (m, 2 H) 1.61 (quin, *J*=7.57 Hz, 2 H) 1.87 (quin, *J*=7.08 Hz, 2 H) 2.58 (t, *J*=7.57 Hz, 2 H) 3.41 (t, *J*=6.60 Hz, 2 H) 6.80 (d, *J*=5.61 Hz, 1 H) 7.20 (d, *J*=5.61 Hz, 1 H)

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 27.92, 28.25, 29.20, 29.48, 32.69, 33.88, 108.94, 125.26, 128.14, 141.59

### 7.3.3 Suzukiho coupling – syntéza 3,3'''-bis(6-bromhexyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-kwaterthiofenu



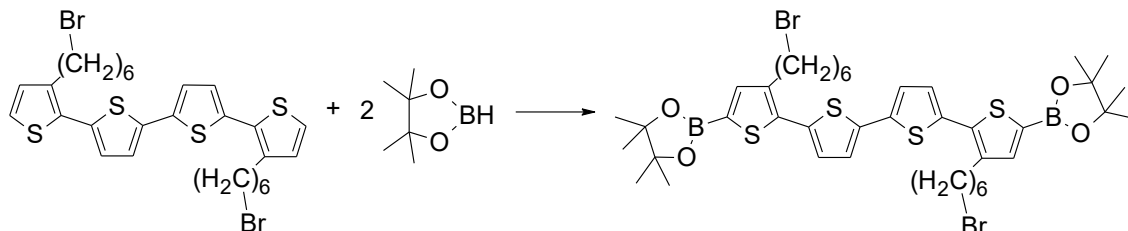
**Schéma 27:** Suzukiho coupling – syntéza 3,3'''-bis(6-bromhexyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-kwaterthiofenu

2-Brom-3-(6-bromhexyl)thiofen (1,0 g; 3,1 mmol) byl navážen ve 100ml Schlenkově baňce s kohoutem. Dále byl do stejné nádoby navážen 5,5'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2'-bithiofen (0,5 g; 0,55 eq.; 1,6 mmol),  $K_2CO_3$  (1,27 g; 9,3 mmol) a PEPSI-iPr (10 mg, 5 mol%) katalyzátoru. Baňka byla uzavřena septem a přes kohout odplyněna na lince (střídavě evakuována a znovu naplněna argonem). Pomocí injekční stříkačky bylo do reakční baňky přidáno 40 ml rozpouštědla (směs toluen/methanol 1:1; suchý toluen destilovaný pod argonovou atmosférou, methanol probubláný argonem). Reakční směs byla zahřívána na 90 °C a ponechána reagovat přes noc. Po 20 hodinách byla reakce zastavena, reakční směs byla izolována v dělicí nálevce, naředěním 20 ml  $CH_2Cl_2$  a promytím destilovanou vodou (3x 20 ml). Po vysušení sušidlem  $MgSO_4$  byla organická fáze odpařena a čištěna kolonovou chromatografií na silikagelu. Jako mobilní fáze byla použita směs THF/hexan 1:9. Frakce obsahující nejčistší produkt (podle SEC a NMR) byly sloučeny a odpařeny. Zvážený produkt byl dále charakterizován NMR spektry a použit k další syntéze.<sup>[41]</sup> Výtěžek produktu byl 100 mg (10 %).

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 1.38 - 1.53 (m, 8 H) 1.68 (quin,  $J=7.60$  Hz, 4 H) 1.87 (quin,  $J=7.10$  Hz, 4 H) 2.81 (t,  $J=7.40$  Hz, 4 H) 3.41 (t,  $J=6.84$  Hz, 4 H) 6.95 (d,  $J=5.08$  Hz, 2 H) 7.03 (d,  $J=3.91$  Hz, 2 H) 7.14 (d,  $J=3.91$  Hz, 2 H) 7.20 (d,  $J=5.08$  Hz, 2 H)

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$  ppm): 25.98, 29.17, 29.34, 29.59, 30.60, 58.55, 123.85, 123.92, 126.57, 130.03, 135.27, 136.80, 136.85, 139.73

7.3.4 Borylace 3,3'''-bis(6-bromhexyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofenu, syntéza 3,3'''- bis(6-bromhexyl)-5,5'''-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofenu, **Th<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Bor<sub>2</sub>**



**Schéma 28:** Borylace 3,3'''-bis(6-bromhexyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofenu, syntéza **Th<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Bor<sub>2</sub>**

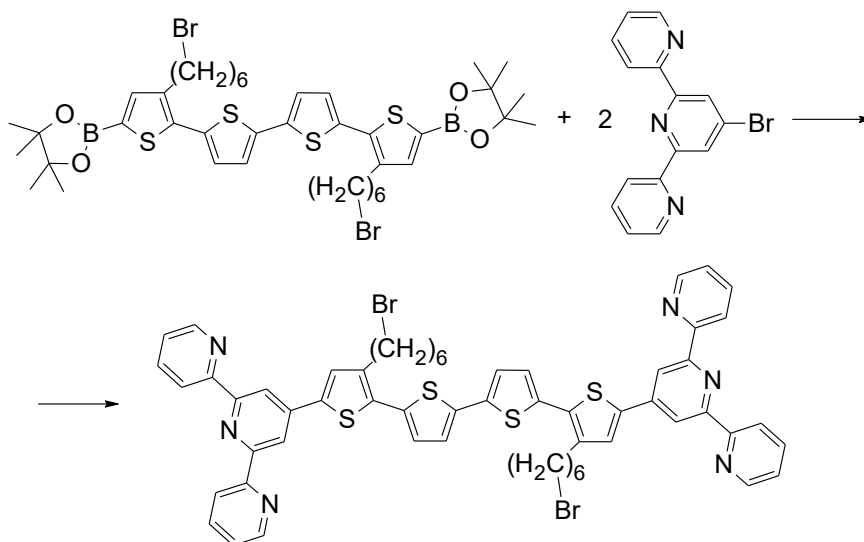
Do 100ml Schlenkovy baňky byl navážen 3,3'''-bis(6-bromhexyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofen (0,1 g; 0,15 mmol), kokatalyzátor *dtbpy* (1,2 mg; 3 mol %) a katalyzátor  $[\text{Ir}(\mu^2\text{-OMe})(\text{COD})]_2$  (1 mg, 1 mol %). Baňka byla opatřena magnetickým míchadlem, uzavřena septem a přes kohout odplyněna na lince (vpouštěno střídavě vakuum a argon). Do reakční nádoby pod inertní atmosférou bylo pomocí injekční stříkačky přidáno 20 ml směsného rozpouštědla THF/hexan 1:1. Na závěr byl do roztoku přidán HBPIn (0,1 ml; 4 eq.; 0,6 mmol). Reakce probíhala přes noc za míchání a při teplotě 50 °C. Po 24 hodinách byl odebrán vzorek pro SEC, který prokázal, že v reakční směsi se nachází pouze bisboronát substituovaného kvaterthiofenu. Reakce byla ukončena a směs převedena i s míchadlem do kádinky s 30 ml destilované vody, naředěna 20 ml dichlormethanu a ponechána míchat dokud se nepřestaly uvolňovat bublinky vodíku. Poté byla přelita do dělicí nálevky a promyta opět vodou (2x 20 ml). Organická fáze byla vysušena bezvodým  $\text{MgSO}_4$ , přefiltrována a odpařena. Byla provedena charakterizace zváženého produktu pomocí NMR.<sup>[44]</sup> Výtěžek syntézy činil 130 mg (96 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 1.38 - 1.53 (m, 8 H) 1.68 (quin,  $J=7.60$  Hz, 4 H) 1.87 (quin,  $J=7.10$  Hz, 4 H) 2.81 (t,  $J=7.40$  Hz, 4 H) 3.41 (t,  $J=6.84$  Hz, 4 H) 7.07 (d,  $J=3.90$  Hz, 2 H) 7.13 (d,  $J=3.90$  Hz, 2 H) 7.47 (s, 2 H)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm): 24.57, 24.75, 25.98, 29.17, 29.34, 29.59, 30.60, 58.55, 84.64, 123.85, 123.92, 126.57, 127.35, 135.27, 136.80, 139.73

### 7.3.5 Suzukiho coupling – syntéza oligomonomeru

3,3'''-di(6-bromhexyl)-5,5'''-bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)-  
2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofenu, **Q27Br**



**Schéma 29:** Syntéza oligomonomeru **Q27Br**

Připravený **Th<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Bor<sub>2</sub>** (330 mg; 0,36 mmol) byl navážen ve 100ml Schlenkově baňce, bylo do ní vloženo míchadlo a přidán 4'-brom-2,2':6',2''-terpyridin (230 mg; 2,2 eq.; 0,73 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,31 g; 6 eq.; 2,2 mmol) a PEPPSI-*i*Pr katalyzátor (7 mg; 5 mol %). Tyto sypké látky byly přes kohout odplyněny na lince (vpouštěno střídavě vakuum a argon), injekční stříkačkou bylo přes septum přidáno 5 ml methanolu probublaného argonem a 5 ml destilovaného suchého toluenu. Reakční směs byla míchána přes noc při teplotě 90 °C. Po 24 hodinách již podle SEC neobsahovala výchozí látku, takže byl produkt izolován v dělicí nálevce. Nejprve byl naředěn CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a poté promyt vodou (3 x 20 ml), organická fáze byla vysušena sušidlem a po přefiltrování odpařena. Purifikace byla provedena kolonovou chromatografií na bazické alumině. Mobilní fázi tvořil *n*-hexan a THF v počátečním poměru 7:3. Složení mobilní fáze bylo během chromatografie gradientově měněno až k čistému THF. Frakce byly analyzovány pomocí TLC a SEC a ty, které obsahovaly produkt v nejvyšší čistotě, byly sloučeny a odpařeny. Po zvážení byl zjištěn výtěžek. Produkt byl charakterizován pomocí NMR spekter.<sup>[41]</sup> Zisk oligomonomeru činil 50 mg (12%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.45 - 1.57 (m, 4 H) 1.73 - 1.99 (m, 12 H) 2.88 (t, *J*=7.90 Hz, 4 H) 3.45 (t, *J*=6.86 Hz, 4 H) 7.16 (d, *J*=3.86 Hz, 2 H) 7.21 (d, *J*=3.64 Hz, 2 H) 7.38 (ddd, *J*=7.80, 4.50, 1.30 Hz, 4 H) 7.65 (s, 2 H) 7.89 (td, *J*=7.80, 1.70 Hz, 4 H) 8.64 - 8.69 (m, 8 H) 8.75 - 8.79 (m, 4 H)

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ppm): 28.03, 28.69, 29.51, 30.32, 32.71, 33.92, 116.59, 121.37, 123.94, 124.22, 126.91, 128.82, 132.53, 134.97, 136.93, 137.08, 139.25, 140.52, 142.88, 149.08, 155.94, 155.97

### 7.3.6 Příprava kvarterní soli oligomonomeru **Q27Br**

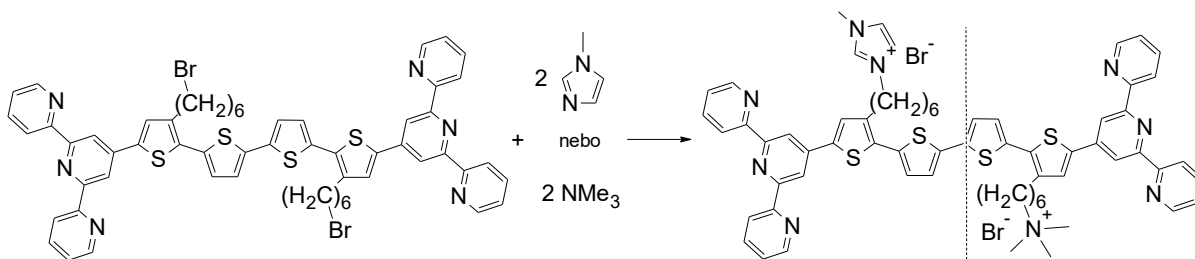
((5,5'''-di([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)-[2,2':5',2'':5'',2'''-kwaterthiofen]-3'',4'-diyl)

bis(hexan-6,1-diyl))bis(trimethylammonium) dibromidu

a

((5,5'''-di([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)-[2,2':5',2'':5'',2'''-kwaterthiofen]-3'',4'-diyl)

bis(hexan-6,1-diyl))bis(*N*-methylimidazolium) dibromidu



**Schéma 30:** Příprava kvarterní amoniové soli z **Q27Br**

5,5'''-Bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)-3,3'''-di(6-brom)hexyl-2,2':5',2'':5'',2'''-kwaterthiofen

(5 mg;  $4,47 \cdot 10^{-6}$  mol) byl rozpuštěn v deuterovaném THF (3 ml). Do reakční nádoby bylo vloženo míchadlo a přidán druhý reaktant *N*-methylimidazol (7,14  $\mu\text{l}$ ; 10 eq.;  $4,47 \cdot 10^{-5}$  mol). Reakční směs byla zahřáta na  $70^\circ\text{C}$  a ponechána reagovat 3 dny. Konverze byla monitorována NMR měřením. Stejný postup byl opakován s jinými rozpouštědly; deuterovaný acetonitril, deuterované DMSO. Izolace nebyla prováděna.

## 7.4 Syntéza oligomonomeru s využitím chránící skupiny

### 7.4.1 Syntéza 3-(6-(*p*-methoxyfenoxy)hexyl)thiofenu

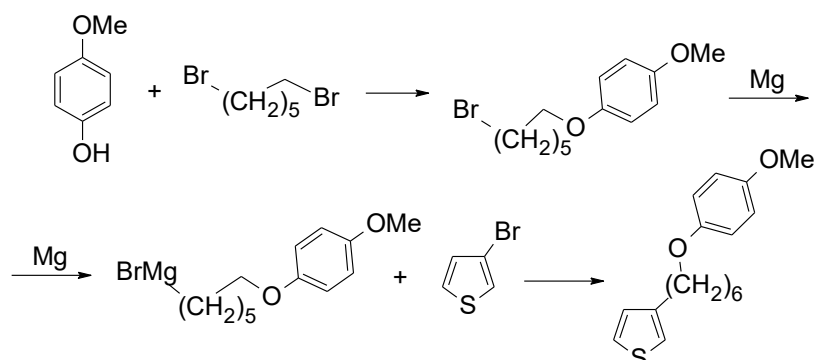


Schéma 31: Syntéza 3-(6-(*p*-methoxyfenoxy)hexyl)thiofenu

*p*-Methoxyfenol (32,3 g; 0,26 mol) a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (36,4 g; 1 eq.; 2 eq. K<sup>+</sup> iontů; 0,26 mol) byly rozpuštěny v acetonu ve varné baňce opatřené magnetickým míchadlem. Do roztoku byl přidán 1,6-dibromhexan (253,8 g; 160 ml; 4 eq.; 1,05 mol). Na baňku byl nasazen zpětný chladič a reakční směs byla zahřívána na 80°C. Po 1,5 hodině a 2 hodinách byly odebrány vzorky na analýzu GC. Po 2 hodinách byla reakce ukončena, vzniklý nerozpustný KBr byl odstraněn filtrací, z roztoku bylo odpařeno rozpouštědlo v maximální možné míře a zahuštěný roztok byl podroben vakuové destilaci. Aparatura zahrnovala destilační kolonu a destilační hlavu. Nejprve byl oddestilován nadbytek 1,6-dibromhexanu a poté byl destilován čistý produkt. Bylo získáno 30 g produktu (40 %). Ten byl kvantitativně použit pro další syntézu.

Předem vysušená trojhrdlá baňka byla naplněna hoblinami hořčíku (3,13 g; 1,3 eq.; 0,13 mol) a opatřena magnetickým míchadlem. Dále na ní byl nasazen také vysušený zpětný chladič, zbylá hrdla byla uzavřena a jedno opatřeno trojcestným kohoutem se septem, což umožňovalo aparaturu evakuovat a poté aplikovat inertní argonovou atmosféru. Připravený 1-brom-6-(*p*-methoxyfenoxy)hexan (29 g; 0,107 mol) byl rozpuštěn v destilovaném THF (200 ml) a pomocí stříkačky převeden do baňky s hořčíkovými hoblinami. Po mírném zahřátí (50°C) započala exotermní reakce, bylo tedy nutné kontrolovat teplotu. Po rozpuštění maxima hořčíku byla reakce považována za ukončenou a vzniklý roztok byl pomocí kanyly převeden do připravené Schlenkovy baňky, která obsahovala 3-bromthiofen (19 g; 1,15 eq.; 0,117 mol), katalyzátor chlorid [1,3-bis(difenylfosfino)propan]nikelnatý (0,33 g; 0,5 mol%) a magnetické míchadlo. Schlenkova baňka byla během transportu Grignardova činidla chlazená ledovou lázní na 0°C. Po převedení byla reakční směs ponechána reagovat do druhého dne. Izolace proběhla

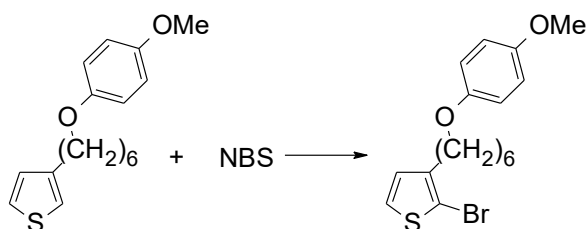


v dělicí nálevce; nejprve ukončení reakce přidávkem 70 ml 5% HCl, dále převedení do diethyleteru a promytí H<sub>2</sub>O. Čistý produkt Kumadova couplingu byl získán krystalizací z isopropanolu. Dále byl charakterizován pomocí GC, <sup>1</sup>H NMR a <sup>13</sup>C NMR.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.38 - 1.56 (m, 4 H) 1.68 (quin, *J*=7.52 Hz, 2 H) 1.78 (quin, *J*=7.40 Hz, 2 H) 2.66 (t, *J*=7.62 Hz, 2 H) 3.78 (s, 3 H) 3.92 (t, *J*=6.44 Hz, 2 H) 6.85 (s, 4 H) 6.92 - 6.97 (m, 2 H) 7.23 - 7.26 (m, 1 H)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 25.87, 29.01, 29.30, 30.16, 30.44, 55.73, 68.54, 114.59, 115.41, 119.82, 125.09, 128.22, 143.01, 153.24, 153.65

#### 7.4.2 Bromace 3-(6-(*p*-methoxyfenoxi)hexyl)thiofenu do polohy 2



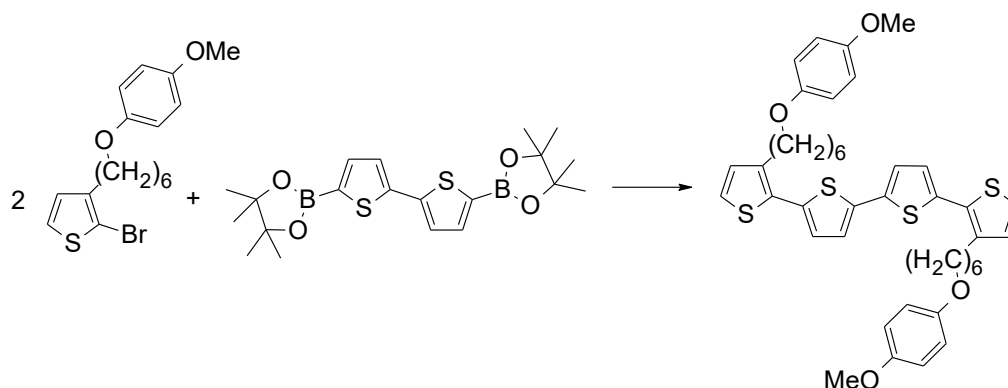
**Schéma 32:** Bromace 3-(6-(*p*-methoxyfenoxi)hexyl)thiofenu do polohy 2

3-(6-(*p*-Methoxyfenoxi)hexyl)thiofen (3 g; 10,3 mmol) byl rozpuštěn ve 30 ml DMF ve varné baňce, která byla opatřena magnetickým míchadlem a obalena aluminiovou folií. Ve vialce s uzávěrem se septem, která byla také obalena aluminiovou folií, byl rozpuštěn *N*-bromsukcinimid (1,92 g; 1 eq; 10,3 mmol) v dalších 20 ml DMF. Každou hodinu byla do reakční směsi chlazené ledovou lázní na 0°C pomocí stříkačky přidána jedna pětina roztoku NBS (4 ml), přičemž konverze výchozí látky byla monitorována GC. Dvě hodiny po posledním přidávku byla reakce ukončena, izolace byla provedena naředěním CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a vytřepáním s velkým množstvím destilované vody pro odstranění DMF. Následně byl roztok produktu vysušen MgSO<sub>4</sub> a odpařen na vakuové odparce. Purifikace produktu nebyla nutná. Bylo připraveno 3,5 g produktu (92 %). Produkt byl podroben NMR analýze.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.35 - 1.54 (m, 4 H) 1.62 - 1.68 (m, 2 H) 1.76 (quin, *J*=8.00 Hz, 2 H) 2.55 - 2.61 (m, 2 H) 3.77 (s, 3 H) 3.90 (t, *J*=6.44 Hz, 2 H) 6.79 (d, *J*=5.86 Hz, 1 H) 6.83 (s, 4 H) 7.18 (d, *J*=5.47 Hz, 1 H)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 18.36, 25.80, 28.87, 29.26, 29.59, 58.38, 68.52, 108.84, 114.59, 115.41, 125.15, 128.17, 141.72, 153.21, 153.63

7.4.3 Suzukiho coupling – syntéza  
 3,3'''-bis(6-(*p*-methoxyfenoxy)hexyl)-  
 2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofenu



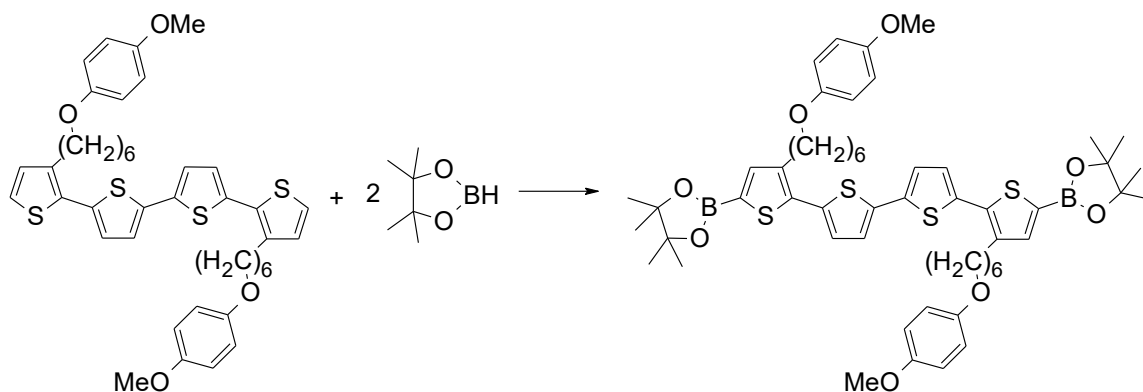
**Schéma 33:** Suzukiho coupling – syntéza 3,3'''-bis(6-(*p*-methoxyfenoxy)hexyl)-  
 2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofenu

2-Brom-3-(6-(*p*-methoxyfenoxy)hexyl)thiofen (3,5 g; 9,5 mmol) byl navážen do Schlenkovy baňky spolu s 5,5'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2'-bithiofenem (1,4 g; 0,5 eq.; 4,8 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3,94 g; 3 eq.; 28,5 mmol) a PEPPSI-*i*Pr katalyzátorem (150 mg; 5 mol%). Do baňky bylo vloženo magnetické míchadlo, byla opatřena septem a podrobena vakuu/argonovým cyklům. Dále bylo pomocí stříkačky přidáno 40 ml směsného rozpouštědla (toluen/MeOH 1:1). Reakce byla zahřívána na 90°C po 24 hodin. Poté byla provedena izolace s CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a vodou v dělicí nálevce, organická fáze byla vysušena MgSO<sub>4</sub> a odpařena na vakuové odparce. Surový produkt byl čištěn srážením; rozpuštěn v malém množství THF a převrstven hexanem. Vzniklá sraženina byla filtrována a podrobena analýze SEC a NMR. Výtěžek činil 3,4 g (97%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.41 - 1.51 (m, 8 H) 1.65 - 1.81 (m, 8 H) 2.81 (t, *J*=7.90 Hz, 4 H) 3.76 (s, 6 H) 3.90 (t, *J*=6.55 Hz, 4 H) 6.81 - 6.83 (m, 8 H) 6.95 (d, *J*=5.19 Hz, 2 H) 7.01 (d, *J*=3.84 Hz, 2 H) 7.12 (d, *J*=3.84 Hz, 2 H) 7.19 (d, *J*=5.19 Hz, 2 H)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 25.87, 27.14, 29.18, 29.31, 30.53, 68.54, 69.10, 114.60, 115.41, 123.86, 126.60, 130.39, 135.24, 139.65, 144.13, 150.09, 153.24, 153.65, 160.43

7.4.4 Borylace 3,3'''-bis(6-(*p*-methoxyfenoxy)hexyl)-  
2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofenu, syntéza  
3,3'''-bis(6-(*p*-methoxyfenoxy)hexyl)-5,5'''-bis(4,4,5,5-  
tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-  
2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofenu, **Th<sub>4</sub>MOF<sub>2</sub>Bor<sub>2</sub>**



**Schéma 34:** Borylace 3,3'''-bis(6-(*p*-methoxyfenoxy)hexyl)-  
2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofenu, syntéza **Th<sub>4</sub>MOF<sub>2</sub>Bor<sub>2</sub>**

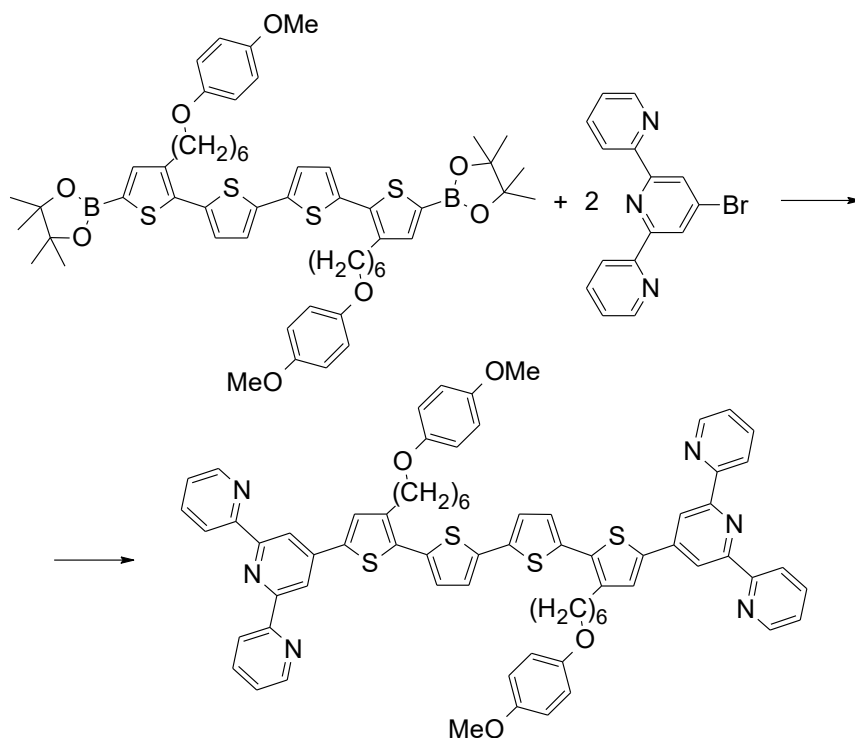
Připravený 3,3'''-bis(6-(*p*-methoxyfenoxy)hexyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofen (0,6 g; 0,8 mmol) byl převeden do Schlenkovy baňky spolu s kokatalyzátorem *dtbpy* (9 mg; 4 mol%) a Ir katalyzátorem (9 mg; 2 mol%). Baňka byla opatřena magnetickým míchadlem a septem a podrobena vakuum/argonovým cyklům pro odstranění vzduchu z reakční nádoby. Pomocí stříkačky bylo dále přidáno 12 ml destilovaného THF a 12 ml sušeného hexanu probubláno argonem. Baňka s reakční směsí byla zahřata na 50°C a na závěr byl přes septum přidán HBPIn (0,24 ml; 2,4 eq.; 2,1 mmol). Směs byla ponechána zahřívát přes noc a konverze byla kontrolována SEC analýzou přes septum odebraného vzorku. Po spotřebování výchozí látky byla reakce ukončena přelitím reakční směsi do kádinky s destilovanou vodou, v níž byl znehodnocen zbývající HBPIn, dále byl produkt v dělicí nálevce izolován do CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Organická fáze byla vysušena, odpařena a podrobena SEC a NMR analýze. Zisk produktu byl 0,76 g (95%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.36 (s, 24 H) 1.42 - 1.81 (m, 24 H) 2.81 (t, *J*=7.40 Hz, 4 H) 3.76 (s, 6 H) 3.89 (t, *J*=6.60 Hz, 4 H) 6.82 (s, 8 H) 7.07 (d, *J*=3.90 Hz, 2 H) 7.13 (d, *J*=3.90 Hz, 2 H) 7.47 (s, 2 H)

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 24.59, 24.75, 25.88, 29.12, 29.26, 29.29, 30.44, 55.71, 68.56, 84.18, 114.59, 115.41, 124.10, 126.85, 135.30, 137.07, 137.53, 140.09, 140.70, 153.25, 153.64

#### 7.4.5 Suzukiho coupling – syntéza oligomonomeru

3,3'''-bis(6-(*p*-methoxyfenoxy)hexyl)-5,5'''-bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofenu, **Q27MOF**



**Schéma 35:** Syntéza oligomonomeru, **Q27MOF**

**Th<sub>4</sub>MOF<sub>2</sub>Bor<sub>2</sub>** (0,47 g; 0,47 mmol) byl převeden do Schlenkovy baňky, dále byl odvážen a přidán 4'-brom-2,2':6',2''-terpyridin (0,33 g; 110% 2 eq.; 1,03 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,20 g; 3 eq.; 1,47 mmol) a PEPPSI-*i*Pr (20 mg; 5 mol%). Baňka byla opatřena magnetickým míchadlem, septem a podrobena vakuu/argonovým cyklům kvůli odstranění vzduchu. Dále byl do Schlenkovy baňky přenesen destilovaný toluen (15 ml) a argonem probubláný MeOH (15 ml). Reakce byla zahřívána na 90°C do druhého dne. Izolace byla provedena v dělicí nálevce do  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  s destilovanou vodou, organická fáze byla vysušena  $\text{MgSO}_4$  a odpařena na vakuové odparce. Čistý výsledný produkt byl získán prostřednictvím kolonové chromatografie. Jako stacionární fáze byla použita bazická alumina a mobilní fází byla směs THF/hexan 3:2. Protože čistěná směs byla v mobilní fázi nerozpustná, bylo nutné ji odpařit s malým množstvím aluminu z THF. Během chromatografie byl poměr složek mobilní fáze

gradientově měněn až k čistému THF. Na závěr byly frakce obsahující produkt ve vysoké čistotě sloučeny a odpařeny. Produkt byl podoben SEC a NMR analýze. Bylo získáno 180 mg (32%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 1.52 - 1.59 (m, 8 H) 1.76 - 1.86 (m, 8 H) 2.88 (t,  $J=8.10$  Hz, 4 H) 3.75 (s, 6 H) 3.93 (t,  $J=6.30$  Hz, 4 H) 6.79 - 6.86 (m, 8 H) 7.14 (d,  $J=4.10$  Hz, 2 H) 7.19 (d,  $J=3.84$  Hz, 2 H) 7.38 (ddd,  $J=7.60, 4.90, 1.50$  Hz, 4 H) 7.66 (s, 2 H) 7.89 (td,  $J=8.00, 1.80$  Hz, 4 H) 8.65 - 8.67 (m, 2 H) 8.68 (s, 6 H) 8.75 - 8.78 (m, 4 H)

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 25.94, 29.32, 29.34, 29.57, 30.47, 55.72, 68.56, 114.59, 115.44, 116.58, 121.33, 123.92, 124.22, 126.93, 128.84, 132.48, 135.00, 136.86, 137.10, 139.27, 140.72, 142.91, 149.14, 153.27, 153.65, 156.03, 156.07

#### 7.4.6 Deprotekce – syntéza oligomonomeru

3,3'''-bis(6-bromhexyl)-5,5'''-bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)-  
2,2':5',2'':5'',2'''-kwaterthiofenu, **Q27Br**

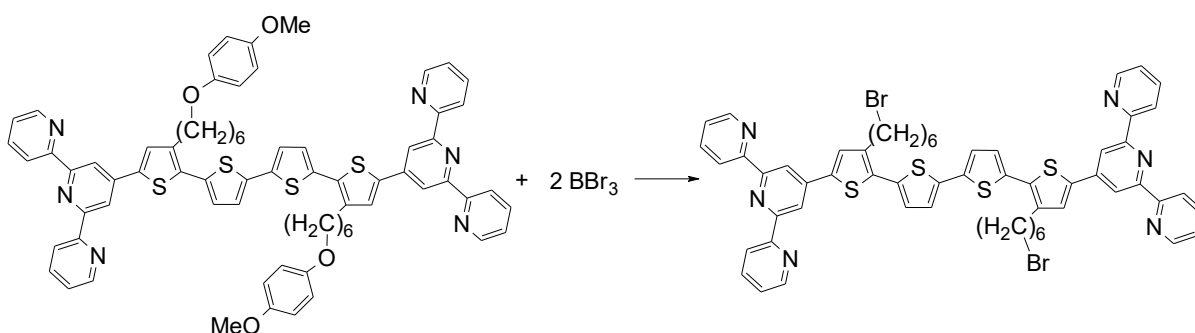


Schéma 36: Deprotekce, syntéza **Q27Br**

3,3'''-Bis(6-(*p*-methoxyfenoxy)hexyl)-5,5'''-bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)-  
2,2':5',2'':5'',2'''-kwaterthiofen (180 mg; 0,15 mmol) připravený Suzukiho coupling reakcí byl rozpuštěn ve 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ve větší varné baňce, na níž byla aplikována ledová lázeň a byla podchlazena na  $0^\circ\text{C}$ . Dále byl do roztoku přidán  $\text{BBr}_3$  (1 ml; 10,4 mmol; nadbytek) ze zatavené ampule. Baňka byla uzavřena a reakce byla za pokojové teploty ponechána probíhat do druhého dne. Reakce byla ukončena přelitím reakční směsi do kádinky s destilovanou vodou.

Pro promíchání byla voda dekantována a postup opakován a to několikrát dokud pH roztoku nebylo přibližně 5. Poté byl roztok převeden do dělicí nálevky, kde byl vytřepán s roztokem  $\text{NaOH}$ . To vedlo ke zvýšení pH až na 11, které bylo následně neutralizováno vytřepáním vodou.

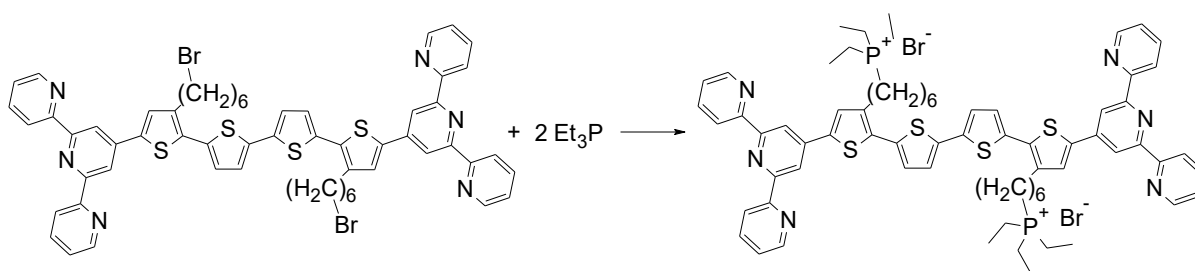
Na závěr byla organická fáze vysušena MgSO<sub>4</sub> a odpařena. Látka byla charakterizována NMR.

Výtěžek reakce činil 150 mg (90%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.45 - 1.57 (m, 4 H) 1.73 - 1.99 (m, 12 H) 2.88 (t, *J*=7.90 Hz, 4 H) 3.45 (t, *J*=6.86 Hz, 4 H) 7.16 (d, *J*=3.86 Hz, 2 H) 7.21 (d, *J*=3.64 Hz, 2 H) 7.38 (ddd, *J*=7.80, 4.50, 1.30 Hz, 4 H) 7.65 (s, 2 H) 7.89 (td, *J*=7.80, 1.70 Hz, 4 H) 8.64 - 8.69 (m, 8 H) 8.75 - 8.79 (m, 4 H)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 28.03, 28.69, 29.51, 30.32, 32.71, 33.92, 116.59, 121.37, 123.94, 124.22, 126.91, 128.82, 132.53, 134.97, 136.93, 137.08, 139.25, 140.52, 142.88, 149.08, 155.94, 155.97

#### 7.4.7 Příprava kvarterní soli oligomonomeru - ((5,5'''-di([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)-[2,2':5',2'':5'',2'''-kwaterthiofen]-3'',4'-diyl)bis(hexan-6,1-diyl))bis(triethylfosfonium) bromidu, **Q27P<sup>+</sup>**

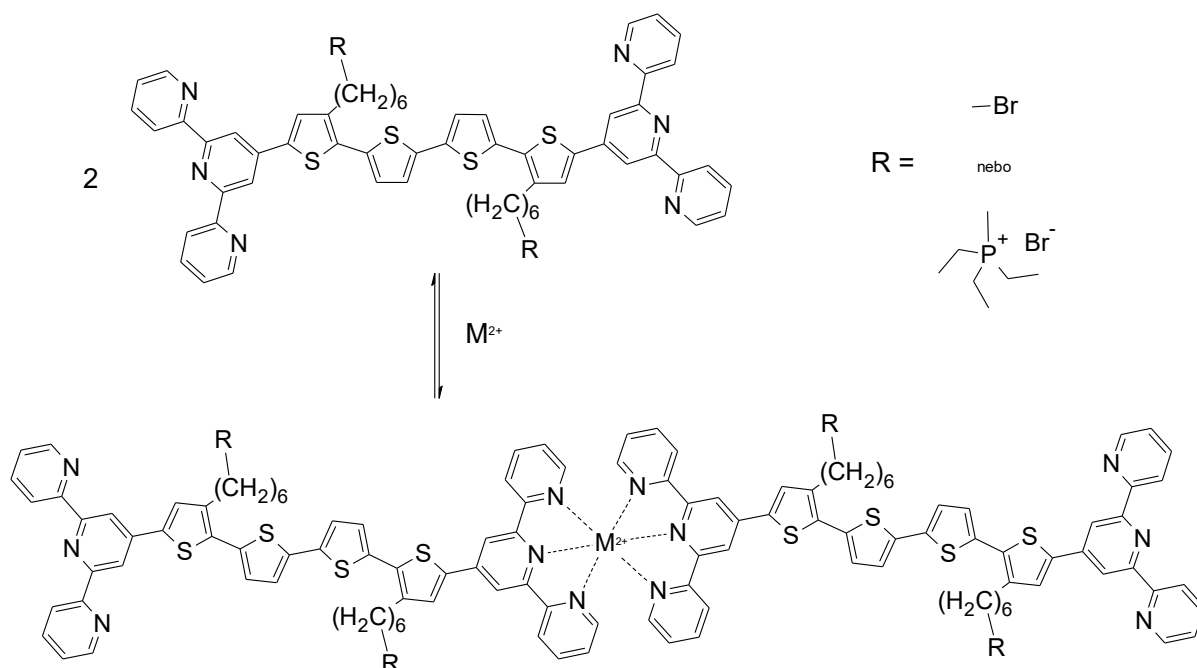


**Schéma 37:** Příprava kvarterní fosfoniové soli z **Q27Br**

3,3'''-Bis(6-bromhexyl)-5,5'''-bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''-kwaterthiofen (70 mg; 0,065 mmol) byl odvážen do Schlenkovy baňky a po aplikaci vakuu/argonových cyklů pro odstranění vzduchu byl rozpuštěn v 5 ml destilovaného toluenu, byl přidán roztok triethylfosfinu (0,75 ml; 12 eq.; 0,78 mmol) a reakční směs byla zahřáta na 100°C. Reakce byla ukončena po 3 dnech. Rozpouštědlo s dispergovanou látkou bylo centrifugováno, po centrifugaci bylo dekantováno a látka promyta čistým toluenem. Postup byl několikrát opakován. Získaná látka byla rozpuštěna v MeOH převedena kvantitativně do varné baňky a následně odpařena na vakuové odparce. Byla provedena analýza <sup>1</sup>H NMR. Bylo získáno 55 mg (74%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ ppm): 1.07 - 1.34 (m, 30 H) 1.45 - 1.63 (m, 14 H) 1.67 - 1.77 (m, 6 H) 2.77 (t, *J*=7.30 Hz, 4 H) 7.02 (d, *J*=4.10 Hz, 2 H) 7.06 (d, *J*=3.80 Hz, 2 H) 7.36 - 7.41 (m, 4 H) 7.42 (s, 2 H) 7.82 - 7.89 (m, 4 H) 8.24 - 8.27 (m, 4 H) 8.36 - 8.42 (m, 4 H) 8.55 - 8.60 (m, 4 H)

## 7.5 Komplexace připravených oligomonomerů se zinečnatými a železnatými ionty



**Schéma 38:** Komplexace připravených oligomonomerů s ionty kovů

Z produktů syntézy, oligomonomerů **Q27Br** i **Q27P<sup>+</sup>**, byl připraven zásobní roztok o definované koncentraci  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/l tak, že bylo naváženo přibližně přesně 5 mg (5,3 mg) látky, která byla rozpuštěna ve spočteném objemu směsného rozpouštědla chloroform/acetonitril 1:1 (**Q27Br**) nebo čistém metanolu (**Q27P<sup>+</sup>**) (237 ml). Poté bylo naváženo přibližně přesně 10 mg (12,5 mg) zinečnaté soli  $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  a stejně tak železnaté soli  $Fe(ClO_4)_2 \cdot x H_2O$  (13,1 mg). Toto množství soli obsahující kovové ionty bylo každé zvlášť rozpuštěno v takovém objemu odpovídajícího rozpouštědla (Zn 16,8 ml; Fe 25,7 ml), aby vznikl roztok o definované koncentraci kovu  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Z těchto zásobních roztoků bylo do malých uzavíratelných vialek připraveno 13 vzorků, které obsahovaly oligomonomer a iont kovu v molárních poměrech zadaných podle Tabulky 4.

Vytvořená koncentrační řada byla podrobena měřením a dalšímu zkoumání. Při vyhodnocování UV-VIS měření bylo nutné zohlednit změnu koncentrace, která byla způsobena přidávkem kovových iontů v čistém rozpouštědle.

**Tabulka 4:** Hodnoty potřebné k přípravě titrační řady

vzorek č.	<i>mol. poměr</i>	<i>roztok oligomonomeru</i>	<i>roztok kovu</i>
	<i>oligomonomer : kov</i>	$V_{olig}$ (ml)	$V_{kov}$ ( $\mu$ l)
1	1 : 0	2,0	0
2	1 : 0,1	2,0	2,0
3	1 : 0,2	2,0	4,0
4	1 : 0,3	2,0	6,0
5	1 : 0,4	2,0	8,0
6	1 : 0,5	2,0	10,0
7	1 : 0,6	2,0	12,0
8	1 : 0,8	2,0	16,0
9	1 : 1	2,0	20,0
10	1 : 1,25	2,0	25,0
11	1 : 1,5	2,0	30,0
12	1 : 2	2,0	40,0
13	1 : 3	2,0	60,0

### 7.5.1 Měření UV-VIS spekter roztoku komplexu

Do měrné kyvety o šířce 1 cm z křemenného skla byly postupně převedeny vzorky ze všech 13 vialek, počínaje vzorkem čistého roztoku oligomonomeru, po vzorek s nejvyšší koncentrací kovu. Kyveta byla umístěna do spektrofotometru (Shimadzu UV-2401  $\alpha$ ) a bylo proměřeno UV-VIS (absorpční) spektrum při vlnových délkách 250 nm až 700 nm. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí programu Vision 32 a data byla vynesena v programu Origin do grafu.

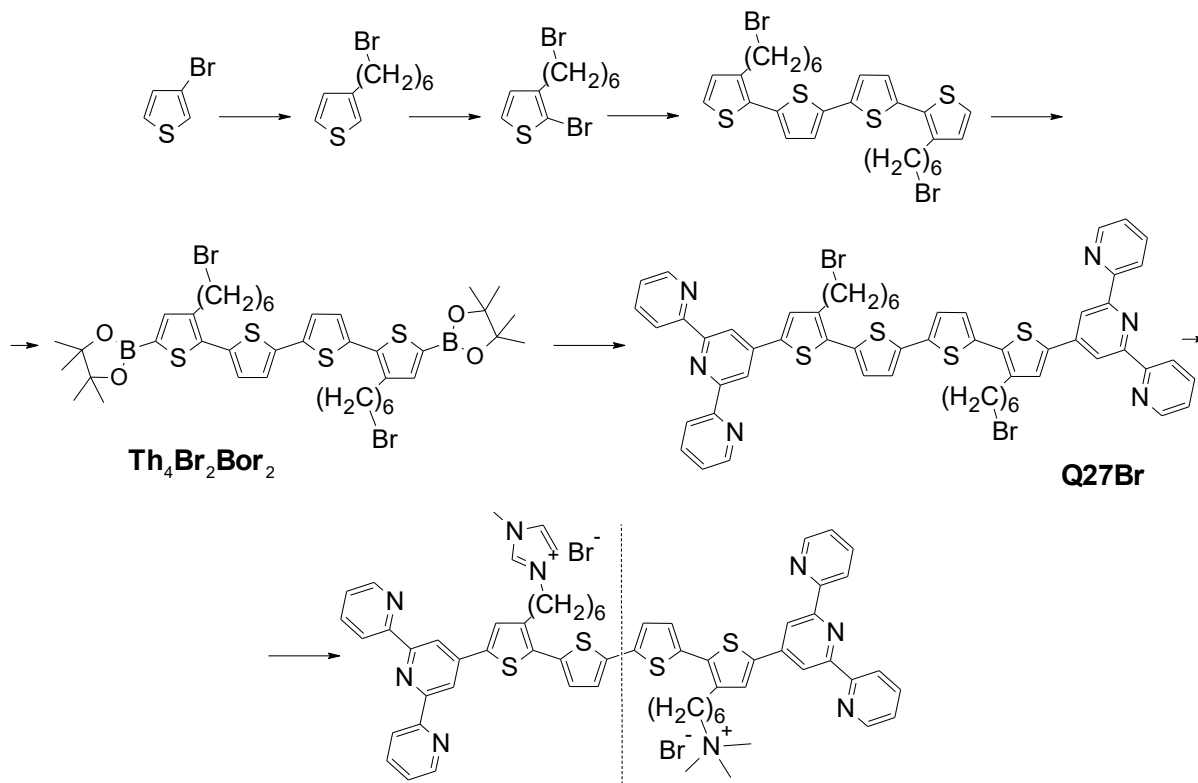
### 7.5.2 Měření fluorescenčních spekter roztoku komplexu

Po vynesení UV-VIS spekter příslušejících vzorkům titračních řad byly odečteny vlnové délky, při nichž roztok oligomonomeru i komplexu poskytuje co nejvyšší absorpci (isosbestické body). Poté bylo provedeno měření fluorimetrem (Fluorolog 8 3-11 Jobin Yvon Steady state), opět pro každý vzorek zvlášť. Vzorky byly převáděny do měrné křemenné kyvety. Kyveta se vzorkem byla ozařována paprsky v rozmezí vlnových délek od hodnoty o 10 nm větší než odečtený isosbestický bod až po dvojnásobek této hodnoty, a pod úhlem 90° byla měřena emise po excitaci. Excitační vlnová délka, určená podle absorpčního spektra, byla 450 nm. Výsledky byly zaznamenány a vyneseny do grafu v programu Origin. Pro roztok oligomonomeru byl změřen i kvantový výtěžek fluorescence, a to absolutní metodou díky integrační sféře (Quanta- $\phi$  F-3029).



## 8 Výsledky a diskuse

### 8.1 Syntéza oligomonomeru bez využití chránicí skupiny



**Schéma 39:** Syntéza oligomonomeru bez využití chránicí skupiny – celkové schéma

Reakčním mechanismem lithiace se podařilo připravit thiofen substituovaný v poloze 3 bromhexylem. Výtěžek této reakce činil přibližně 39%. Při čištění produktu bylo možné využít destilace za sníženého tlaku, díky jeho relativně nízkému bodu varu. Ztráty na výtěžku mohou být způsobeny několika faktory; nestabilita syntetizované lithné sloučeniny, reakce obou Br skupin 1,6-dibromhexanu a vznik nežádoucího produktu 1,6-bis(3-thienyl)hexanu, termický rozklad látek při teplotě destilace produktu nebo termicky vyvolaná polymerizace.

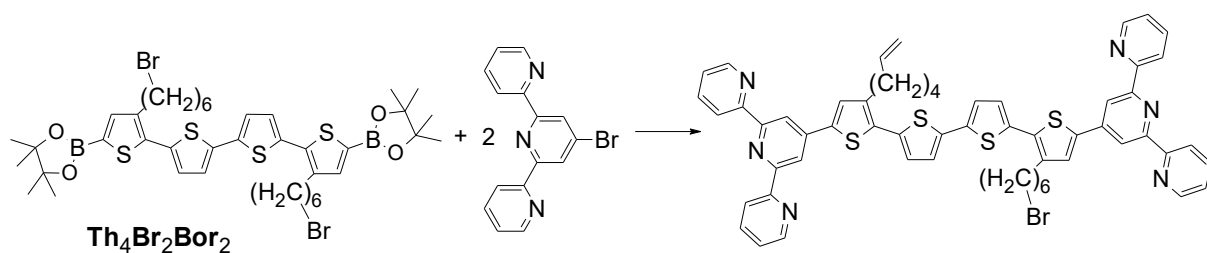
Bromace 3-(6-bromhexyl)thiofenu probíhala s jedním ekvivalentem bromočního činidla NBS, které bylo do reakční směsi dodáváno v menších dávkách, aby se omezila jeho okamžitá dostupnost a reakce probíhala selektivně do nejpreferovanější polohy, tedy polohy 2 na thiofenovém kruhu. Tato selektivita bohužel nebyla stoprocentní, takže v reakční směsi se vyskytovalo i malé množství substituovaného thiofenu se dvěma skupinami Br v polohách 2 a 5. Ten bylo nutné ze surového produktu eliminovat, protože v následné couplingové reakci

by jako bifunkční skupina dával vzniknout mnohem delším řetězcům, působil nežádoucí oligomerizaci. Po purifikaci se podařilo získat 10,3 g produktu, což odpovídá výtěžku 78%.

3,3'''-Bis(6-(*p*-methoxyfenoxy)hexyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-kvaterthiofen byl připraven díky Suzukioho coupling při reakci dvou ekvivalentů bromderivátu 3-(6-bromhexyl)thiofenu a 1,1 ekvivalentu 5,5'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2'-bithiofenu. Desetiprocentní nadbytek bisboronátu byl použit proto, že boronáty jsou považovány za mírně nestabilní a v prostředí reakční směsi se z části rozpadají na inaktivní částice. Po reakci byl izolován surový produkt, který podle analýzy TLC obsahoval až 6 látek. Byla tedy nutné provést purifikaci kolonovou chromatografií, při níž se látky podařilo oddělit a získat požadovaný kvaterthiofen, který byl identifikován pomocí SEC a NMR analýzy. Vedlejší produkty se spolehlivě identifikovat nepodařilo. Množství získaného kvaterthiofenu činilo 100 mg, což představuje pouze 10% výtěžek.

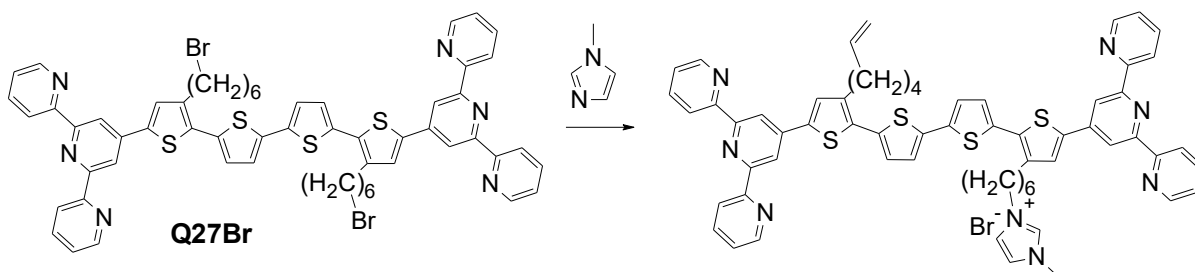
Příprava bisboronátu substituovaného kvaterthiofenu **Th<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Bor<sub>2</sub>** byla nejprve provedena v čistém hexanu podle postupů užitých během předchozích syntéz. Substrát byl ale špatně rozpustný a reakce téměř neprobíhala. Proto bylo rozpouštědlo upraveno na směs THF/hexan 1:1, protože v THF byl substrát rozpustný velmi dobře. Za těchto podmínek probíhala reakce kvantitativně a připravená bisboronát mohl být po izolaci bez čištění použit pro další syntézu. Bylo připraveno 130 mg této látky, tedy 96 % teoretického výtěžku.

Závěrečný Suzukioho coupling probíhal při stejných podmínkách jako reakce přípravy kvaterthiofenu. Bohužel poskytoval také špatné výsledky. V reakční směsi byl přítomen především bromterpyridin, monoterpyridyl kvaterthiofenu a bisterpyridyl kvaterthiofenu, tedy požadovaný produkt. Izolovaná směs byla podrobena kolonové chromatografii, po níž se podařilo získat čistý oligomonomer, ovšem s velkými ztrátami. Bylo připraveno 50 mg oligomonomeru, tedy výtěžek reakce činil 12%. Následná analýza NMR navíc prokázala přítomnost nežádoucího vedlejšího produktu, který vznikl při reakci eliminací HBr za vzniku dvojné vazby na ω-uhlíku substituentu. Produkt podle integrace NMR signálů obsahoval až 25 % substituentů s dvojnou vazbou. Za tuto vedlejší reakci je zřejmě zodpovědná báze přítomná v nadbytku při Suzukioho reakci.



**Schéma 40:** Nežádoucí vedlejší reakce při Suzukioho reakci - eliminace HBr za vzniku dvojné vazby

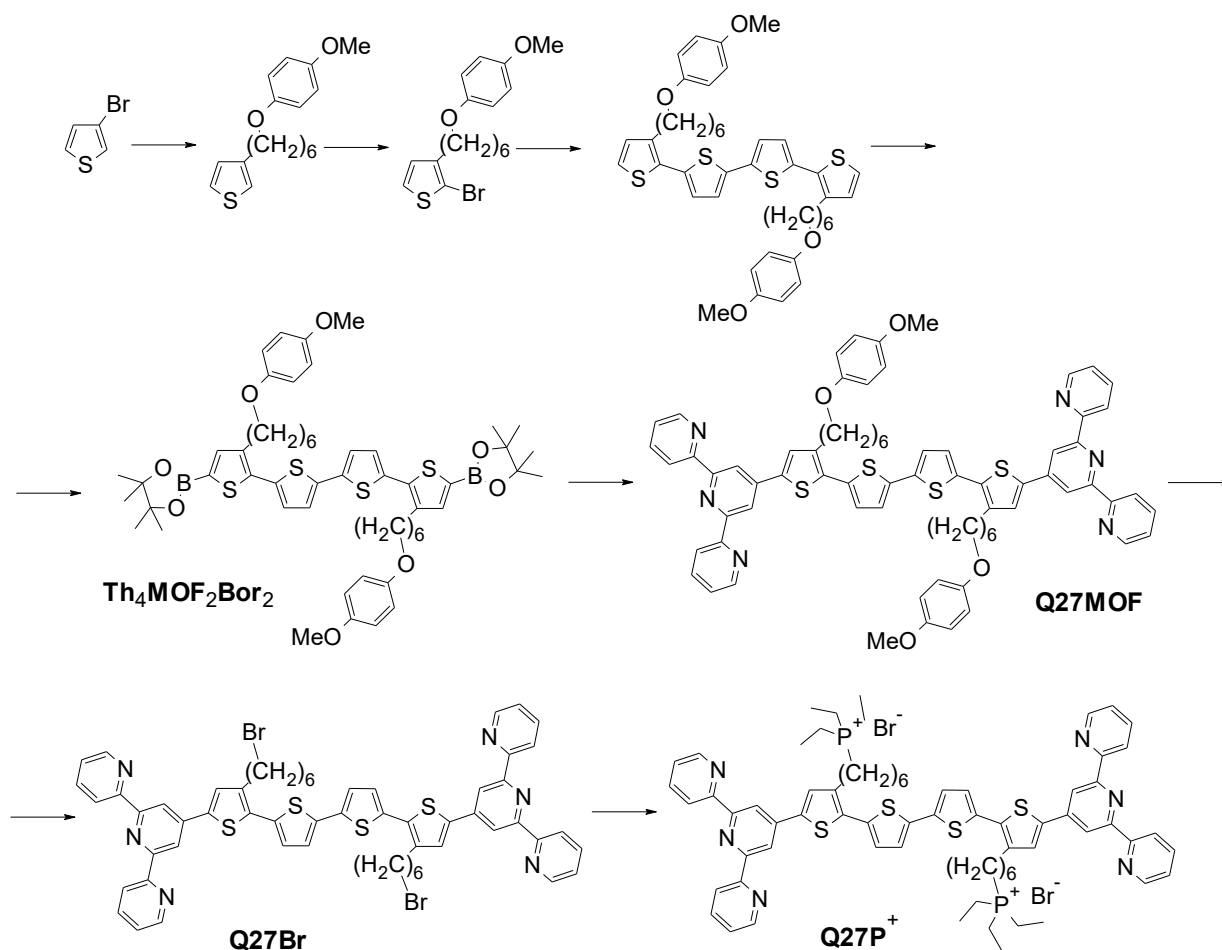
Připravený oligomonomer sice nebyl považován za chemicky čistou látku, nicméně stále obsahoval ze 75% skupiny Br, které bylo možné modifikovat na kvarterní sůl. Nejprve byl kvarternizován pouze 3-(6-bromhexyl)thiofen a z něj připravený kvaterthiofen; obě látky se podařilo modifikovat úspěšně. Proto byla část připraveného oligomonomeru podrobena reakci nejprve s *N*-methylimidazolem a po několika neúspěšných pokusech v různých rozpouštědlech také s trimethylaminem. Bohužel ani jedna z těchto reakcí nevedla k syntéze očekávané kvarterní soli. Naopak při NMR analýze bylo prokázáno zvyšování podílu dvojných vazeb substituentů, docházelo tedy k další eliminaci HBr, protože imidazol a trimethylamin opět plnily roli báze. Dusíkatá kvarternizační činidla byla ohodnocena jako nevhodná a pro další syntézu byl použit fosfin.



**Schéma 41:** Nežádoucí vedlejší reakce při kvarternizaci – eliminace HBr za vzniku dvojně vazby

Protože bylo třeba zabránit eliminaci HBr za vzniku dvojně vazby, byla zvolena nová strategie syntézy, při níž je místo Br skupiny v poloze 6 hexylu až do závěrečné fáze syntézy, tzn. Suzukiho couplingu se zavedením terpyridinu, *p*-methoxyfenoxy skupina, která eliminaci nepodléhá.

## 8.2 Syntéza oligomonomeru s využitím chránící skupiny



**Schéma 42:** Syntéza oligomonomeru s využitím chránící skupiny – celkové schéma

Prvním krokem syntézy byla příprava 3-(6-(*p*-methoxyfenoxy)hexyl)thiofenu. Nejprve byla na 1,6-dibromhexan zavedena jedna chránící skupina *p*-methoxyfenolu. Principem reakce je vznik fenolátu podněcený reakcí s bází přítomnou v reakční směsi a následná reakce s Br skupinou, při níž je eliminován KBr a vzniká etherová vazba. Reakce probíhá prakticky kvantitativně a selektivně pouze s jednou Br skupinou, a to díky čtyřnásobnému nadbytku 1,6-dibromhexanu v reakci. Připravená látky a nadbytek 1,6-dibromhexanu byly odděleny vakuovou destilací.

V další fázi byl 1-brom-6-(*p*-methoxyfenoxy)hexan použit jako substrát pro přípravu Grignardova činidla. Tato organohorečnatá sloučenina je jednou z reaktantů vstupujících do katalyzované Kumadovy couplingové reakce, druhým reaktantem je halogenderivát

organické látky. Grignárdovo činidlo lze jednodušeji syntetizovat z bromderivátu alifatického uhlovodíku, než z bromderivátu aromatického. Za ztráty na výtěžku je zodpovědná nestabilita organoohořečnaté sloučeniny, která se rozpadá například i při kontaktu se vzdušnou vlhkostí a také fakt, že syntéza probíhá jako tandemová, je několika kroková.

Následná bromace 3-(6-(*p*-methoxyfenoxi)hexyl)thiofenu probíhala velice podobně jako bromace analogické sloučeniny s Br skupinou. Bylo nutné použít pouze jeden ekvivalent bromačního činidla, aplikovat jej po menších přídavcích a na selektivitu reakce opět příznivě působilo podchlazení reakční směsi na 0-10°C. Takto se podařilo připravit produkt selektivně bromovaný v poloze 2 s čistotou 95% s 5% výchozí látky, která byla při následné couplingové reakci inaktivní, proto byl produkt bez purifikace použit pro další syntézu.

Suzukiho coupling, při níž vznikal kvaterthiofen substituovaný hexyly s chránicími skupinami, byla v porovnání s analogickou reakcí, při níž vznikal kvaterthiofen s bromhexylovými substituenty, mnohem účinnější; vznikal prakticky kvantitativně, výtěžek činil 97%. Protože předpoklad, že substituent na konci hexylového řetězce by vykazoval efekt spojený s posunem elektronové hustoty a tedy změnou reaktivity na thiofenovém kruhu, není příliš pravděpodobný, jedná se zřejmě o pozitivní sterický efekt, který vykazuje objemnější skupina nebo efekty spojené s jevy jako je například  $\pi$ - $\pi$  stacking. Požadovanou látku se navíc dařilo izolovat v dobré čistotě pouhým srážením hexanem, v němž bylo malé množství nečistot přítomných v surovém produktu rozpustné.

Borylace kvaterthiofenu byla prováděna za vyzkoušených podmínek. Bohužel musela být několikrát opakována zřejmě kvůli časem znehodnocenému HBPi<sub>n</sub> nebo Ir katalyzátoru. Při použití nových šarží těchto látek probíhala kvantitativně a vzniklý bisboronát (jeho vznik byl potvrzen SEC i NMR) mohl být po izolaci použit pro závěrečný coupling.

Suzukiho coupling, který měl vézt ke vzniku  $\alpha$ - $\omega$ -bis(*tpy*) oligomonomeru poskytoval velmi podobné výsledky jako analog předchozí syntézy s bromhexylovými substituenty; ve směsi se náchazel bromterpyridin, monoterpyridyl i bisterpyridyl substituovaného kvaterthiofenu. Látka byla čištěna chromatograficky. Opět vykazovala špatnou rozpustnost v mobilní fázi, takže musela být na aluminu nanесena z roztoku a následným odpařením rozpouštědla. Po oddělení vedlejších produktů (gradientovým zvyšováním podílu THF) bylo možné identifikovat velké množství fluorescenční látky na startu kolony. Produkt byl špatně rozpustný i v čistém THF a bylo nutné ho eluovat velkým množstvím rozpouštědla. Nicméně se takto podařilo získat 180 mg čistého oligomonomeru, což představuje výtěžek reakce 32%.

V další fázi bylo nutné odstranit chránicí skupinu za současného zavedení jiné skupiny, která je pokud možno co nejaktivnější při reakci vedoucí ke vzniku kvarterní soli. K tomuto účelu

byla nakonec opět zvolena skupina Br a jako činidlo, které současně štěpí etherovou vazbu byl použit  $\text{BBr}_3$ . Tato reakce probíhala velice dobře, bohužel nebylo možné monitorovat konverzi během procesu. Přesto lze izolovat téměř kvantitativní výtěžek při správném postupu izolace. Při reakci se totiž  $\text{BBr}_3$  transformuje na  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , reakční směs je okyselena a dusíky terpyridinu jsou díky nevazebnému elektronovému páru protonizovány. Protonizovaná forma terpyridinu se stává částečně rozpustnou ve vodě a může být reaktivní při styku s bází. Bylo tedy nutné nejprve reakční směs opatrně ředit vodou, dokud se pH roztoku nezvýšilo alespoň na 5 a poté byl pro neutralizaci přidán zředěný roztok NaOH. Podařilo se získat 150 mg požadovaného produktu, což představovalo 90%.

Po předchozích negativních zkušenostech s aminy při kvarternizacích oligomonomerů byly jako činidlo zvoleny fosfiny. Nejprve nejdostupnější trifenylofosfin, který byl aplikován pouze na zkoušku při reakci se substituovaným kvarterthiofenem. Konverze ale nebyla příliš vysoká, tři fenylové substituenty se zdály být příliš objemné a negativně zřejmě také působil fakt, že skupina fenylu odčerpává elektronovou hustotu směrem od atomu fosforu. V neposlední řadě byl problém oddělit nadbytek trifenylofosfinu a trifenylofosfin oxidu, který při reakci vzniká od vzniklé soli. Všechny látky vykazují podobnou rozpustnost propůjčenou fenylovými skupinami a chromatografií nelze v případě kvarterní soli využít. Naproti tomu reakce s triethylfosfinem probíhala velmi dobře, nadbytek činidla bylo možné odpařit (triethylfosfin má podobný bod varu jako toluen;  $127\text{--}128^\circ\text{C}$ ). Navíc produkt, na rozdíl od všech výchozích látek, není rozpustný v toluenu. Pomocí centrifugace a promytí toluenem se ho podařilo připravit ve vysoké čistotě; 55 mg tedy 74% teoretického výtěžku.

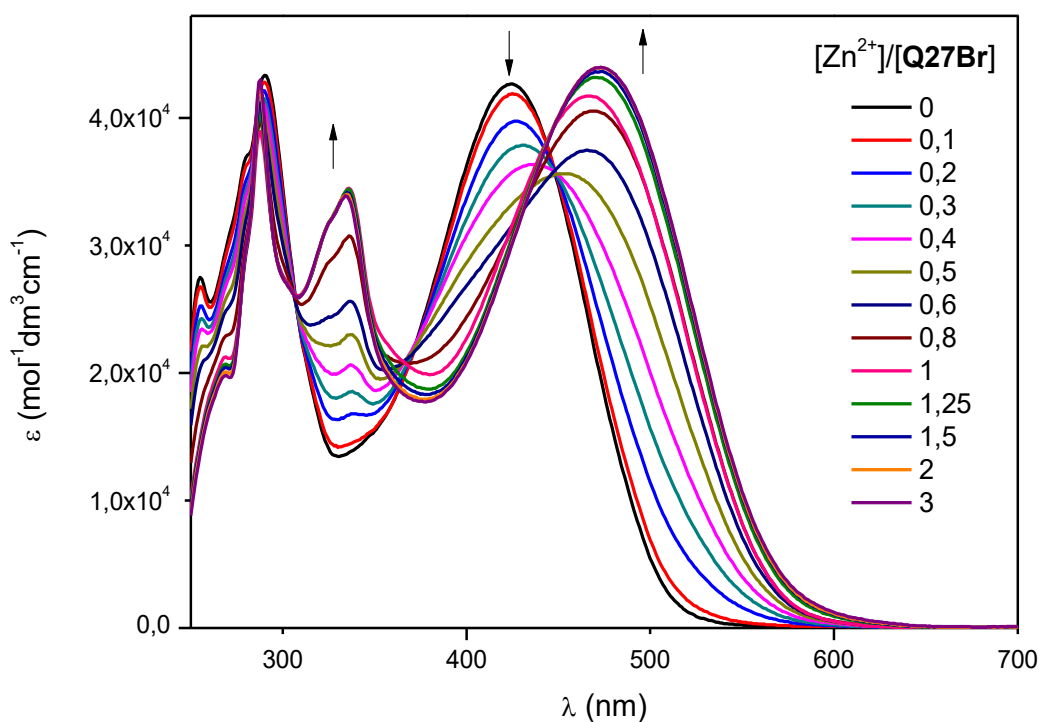
### **8.3 Komplexace připravených oligomonomerů se zinečnatými a železnatými ionty**

Při titrování roztoku oligomonomerů roztokem kovových iontů dochází ke vzniku komplexní sloučeniny. Při přidavku malého množství roztoku kovu vzniká primárně komplex  $\text{ML}_2$ , tedy nastává situace, kdy je oktaedrické okolí atomu kovu vyplněno dvěma molekulami oligomonomerů. Při zvyšování molárního poměru kovu v roztoku až k poměru oligomonomer/kov 1:1 se postupně vysytí všechny terpyridylové ligandy a dochází ke vzniku řetězce. Při dodání nadbytku kovových iontů jsou možné dvě situace. Řetězec zůstane zachován, stávající komplexy jsou pevné a stabilní, a v roztoku zůstávají rozptýlené volné ionty kovu, nebo dochází k rozpadu stávajícího komplexu  $\text{ML}_2$  a vzniku takových částic, kde každá molekula oligomonomerů se dvěma terpyridylovými skupinami váže dva ionty kovu a jejichž

koordinací sféra zůstává nevysycena. Vznik komplexů v takovém roztoku lze pozorovat při studiu absorpčních a emisních spekter, ze kterých lze zároveň usuzovat na charakter a vlastnosti komplexu.

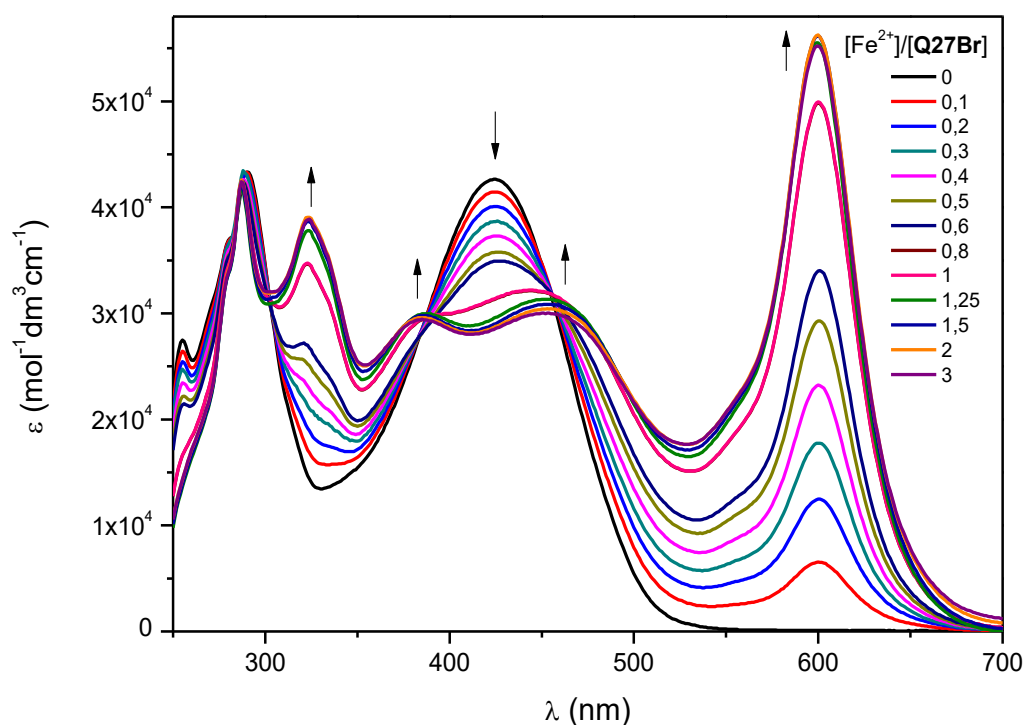
### 8.3.1 Komplexace oligomonomeru Q27Br

V absorpčním spektru oligomonomeru se zinečnatými ionty (Obrázek 6) je možné sledovat trend poklesu pásu s maximem u 420 nm a vznik nového absorpčního pásu s maximem u 485 nm společně s nižším maximem vznikajícím u 330 nm. Ve spektru se také nachází pás s maximem u 280 nm, který odpovídá absorpci aromatických kruhů látky. Maximum, které se vyskytuje ve spektru čistého roztoku oligomonomeru (420 nm) odpovídá absorpci konjugovaných struktur molekuly. Nově vznikající pás při přidávání kovových iontů je důsledkem prodloužení konjugace při propojení oligomonomer/kov/oligomonomer a absorpce vlastního komplexu.



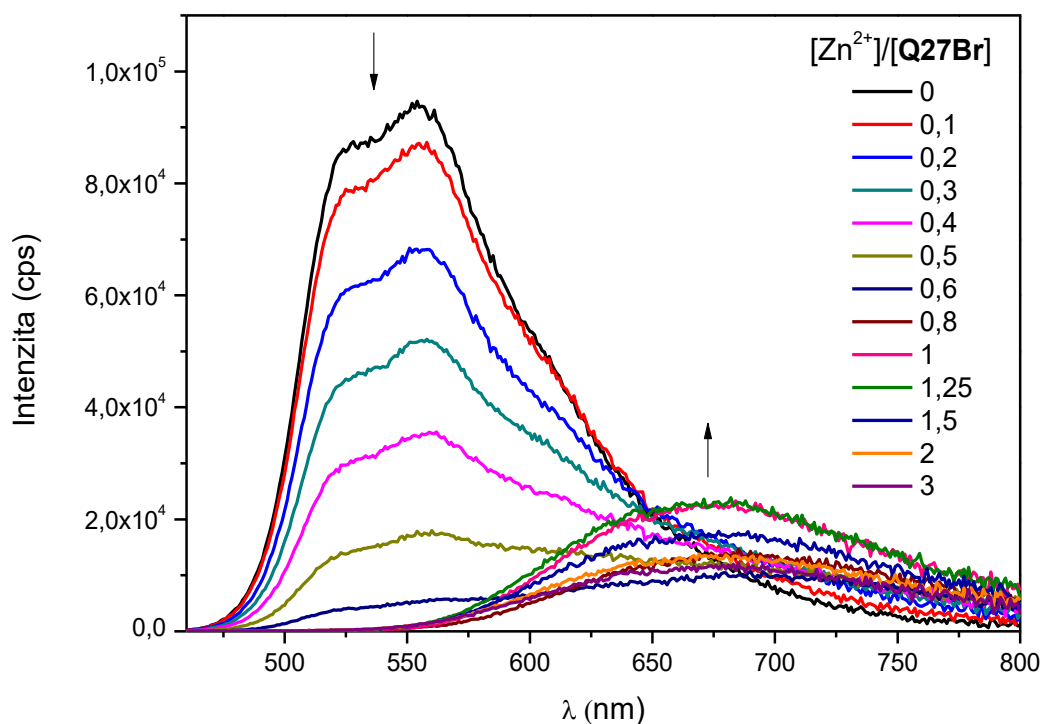
**Obrázek 6:** UV-VIS spektra titrační řady oligomonomeru Q27Br se Zn<sup>2+</sup> ionty; koncentrace oligomonomeru  $2 \cdot 10^{-5}$  M, směsné rozpouštědlo CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN (1:1), laboratorní teplota.

Ve spektrech titrační řady oligomonomeru se železnatými ionty (Obrázek 7) je možné sledovat obdobné trendy; pás s maximem u 280 nm je opět důsledkem absorpce aromatických kruhů, pás u 420 nm je totožný jako v předchozí situaci, tedy díky konjugovaným strukturám oligomonomeru. Při komplexaci vzniká nový pás u 325 a další dva u 385 nm a 440 nm, které jsou důsledkem prodlužování konjugace. Oproti situaci se zinkem zde vzniká navíc výrazné maximum u 595 nm. Tento pás je spojen s MLCT přechodem, který je typický pro komplexy železnatých iontů.



**Obrázek 7:** UV-VIS spektra titrační řady oligomonomeru **Q27Br** se  $\text{Fe}^{2+}$  ionty; koncentrace oligomonomeru  $2 \cdot 10^{-5}$  M, směsné rozpouštědlo  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  (1:1), laboratorní teplota.



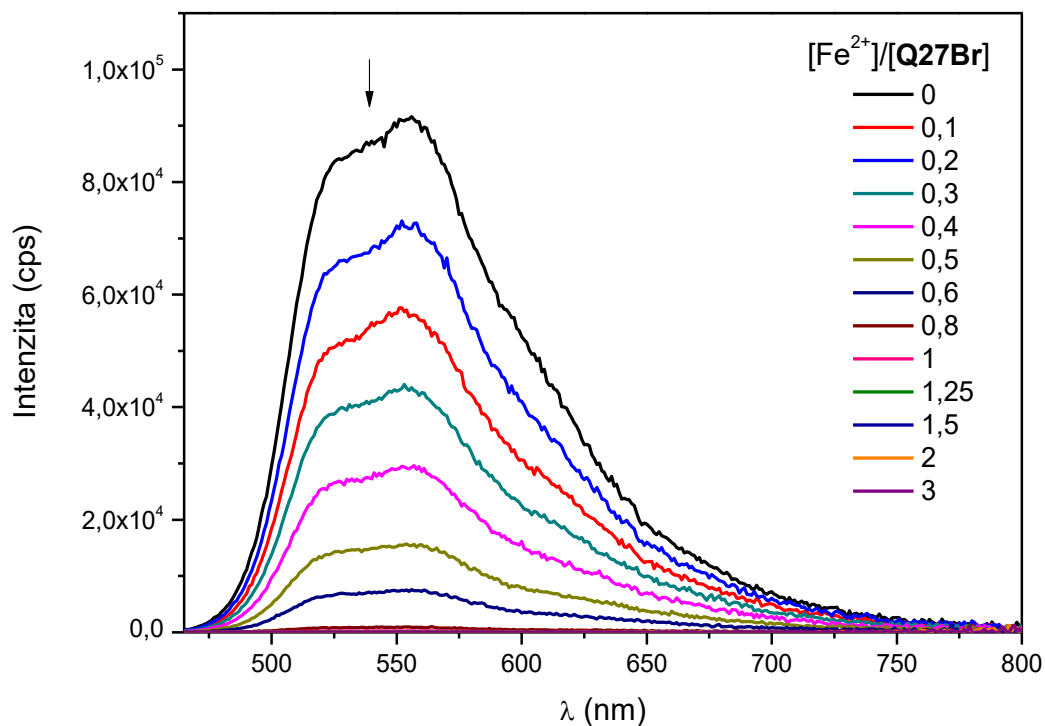


**Obrázek 8:** Emisní spektra titrační řady oligomonomeru **Q27Br** se  $Zn^{2+}$  ionty; koncentrace oligomonomeru  $2 \cdot 10^{-5}$  M, směsné rozpouštědlo  $CHCl_3/CH_3CN$  (1:1), laboratorní teplota.

Pro obě titrační řady, jak se zinečnatými, tak se železnatými ionty, byla změřena také emisní spektra. U roztok čistého oligomonomeru je možné pozorovat jeden široký pás mezi 500 a 650 nm, s hlavním maximem u 550 nm. Tento emisní pás je vibračně rozšířen, to znamená, že přechody na některé vibrační hladiny jsou během elektronového přechodu preferovány oproti jiným.

Ve spektru je možné odlišit tři takové pásy. Během titrace zinečnatými ionty (Obrázek 8) intenzita tohoto pásu klesá a zároveň se objevuje nové maximum, ovšem o mnohem menší intenzitě, než v případě roztoku oligomonomeru. Nový pás s maximem u 675 nm se objevuje v důsledku vzniku komplexu; takové uspořádání poskytuje širší možnosti deexcitace, což souvisí se snížením intenzity fluorescenčního pásu, přesto ale komplex zinku zářivou deexcitací vykazuje. Tento pás se však výrazněji projevuje až u vzorku s molárním poměrem oligomonomer/kov 1:0,6, kde je stále patrný i pás fluorescence oligomonomeru, který s dalším přídatkem (poměr 1:0,8) zcela vymizí.

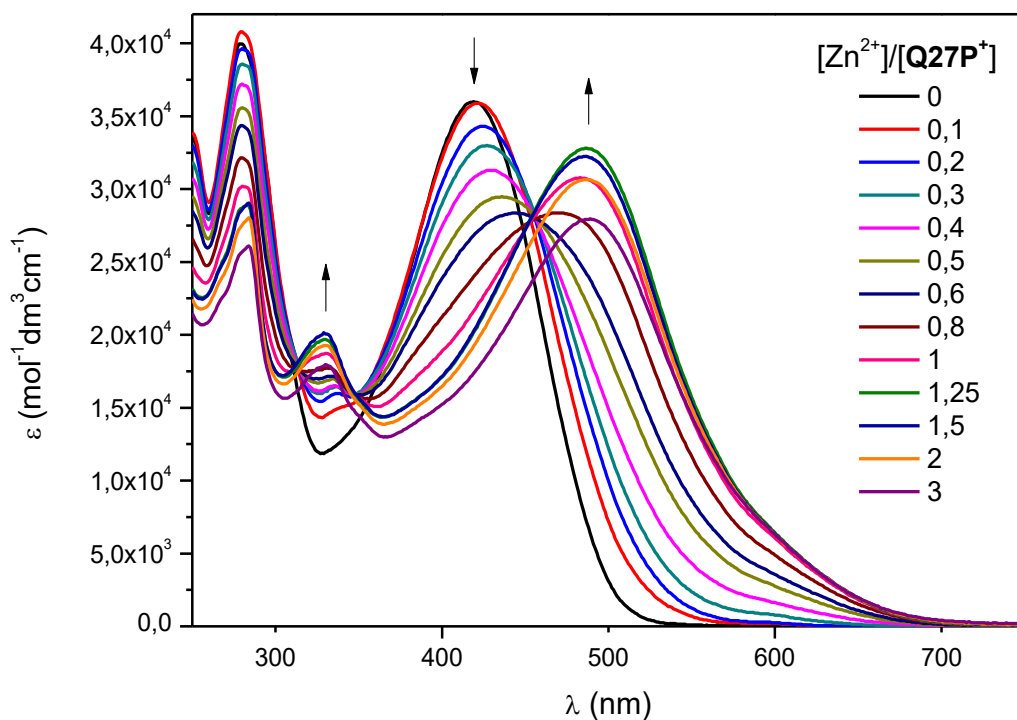
V případě titrace roztoku oligomonomeru ionty železa (Obrázek 9) dochází rovněž k poklesu intenzity původního pásu oligomonomeru s maximem u 550 nm, ale během titrace nový pás nevzniká. V případě železnatého komplexu tedy nedochází k žádným zářivým deexcitačním procesům a fluorescence je během procesu komplexace zhasena.



**Obrázek 9:** Emisní spektra titrační řady oligomonomeru **Q27Br** se Fe<sup>2+</sup> ionty; koncentrace oligomonomeru 2.10<sup>-5</sup> M, směsné rozpouštědlo CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN (1:1), laboratorní teplota.

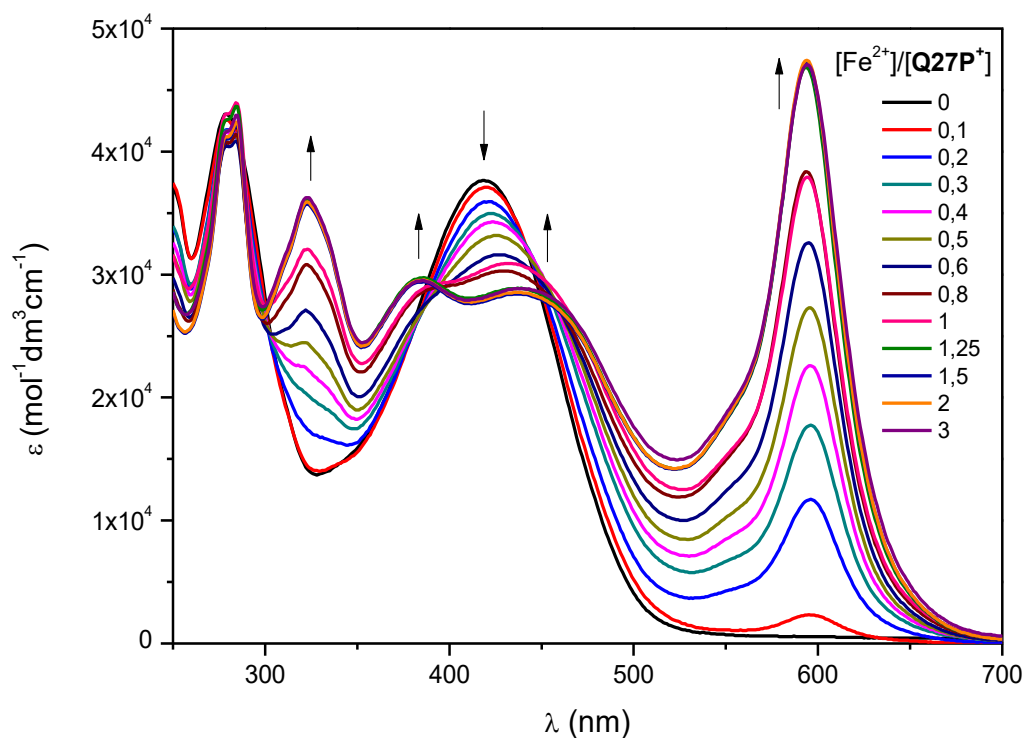
### 8.3.2 Komplexace oligomonomeru **Q27P<sup>+</sup>**

Analogická situace nastává v případě titrace roztoku oligomonomeru, který obsahuje skupinu kvarterní soli. Pro vynesená absorpční spektra při titraci zinečnatými ionty (Obrázek 10) pásy čistého oligomonomeru téměř přesně kopírují spektrum oligomonomeru **Q27Br**. Pouze pás u 330 nm vykazuje mnohem nižší intenzitu a také intenzita pásu komplexu u 485 nm se s nadbytkem kovových iontů snižuje.



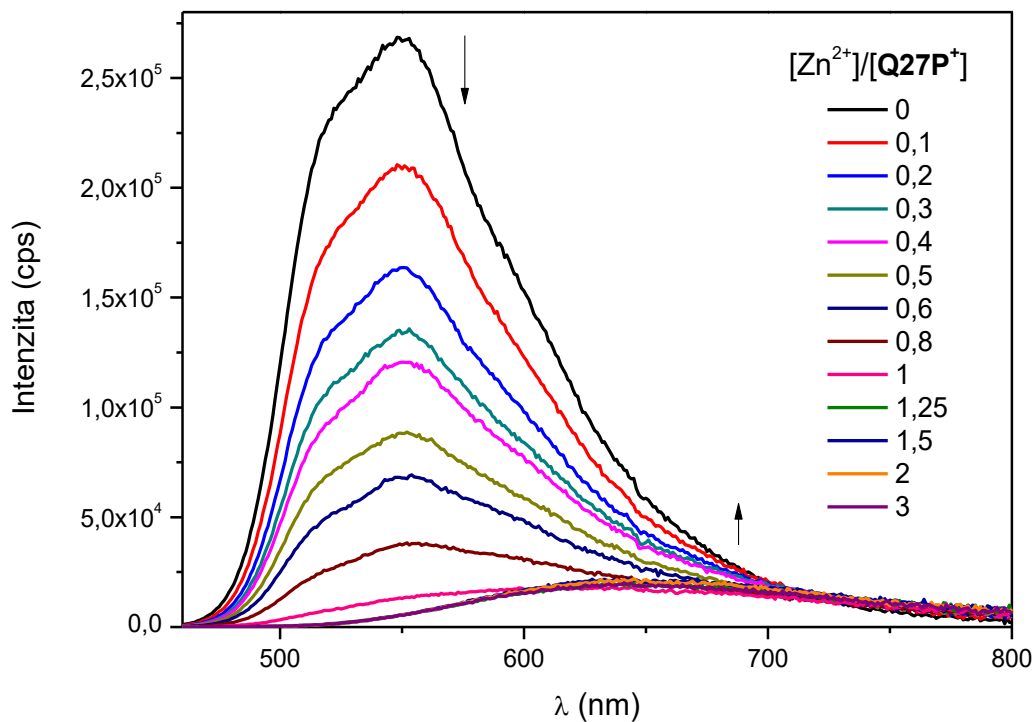
**Obrázek 10:** UV-VIS spektra titrační řady oligomonomeru **Q27P<sup>+</sup>** se  $Zn^{2+}$  ionty; koncentrace oligomonomeru  $2 \cdot 10^{-5}$  M, rozpouštědlo MeOH, laboratorní teplota.

Pro absorpční spektra titrační řady se železem (Obrázek 11) platí velice obdobný princip. Maxima se nachází při stejných vlnových délkách jako v případě titrace oligomonomerem **Q27Br**, komplexační studie jsou si natolik podobné, že je možné říci, že změna skupiny Br za skupinu kvarterní fosfoniové soli absorpční vlastnosti oligomonomeru prakticky neovlivňuje.



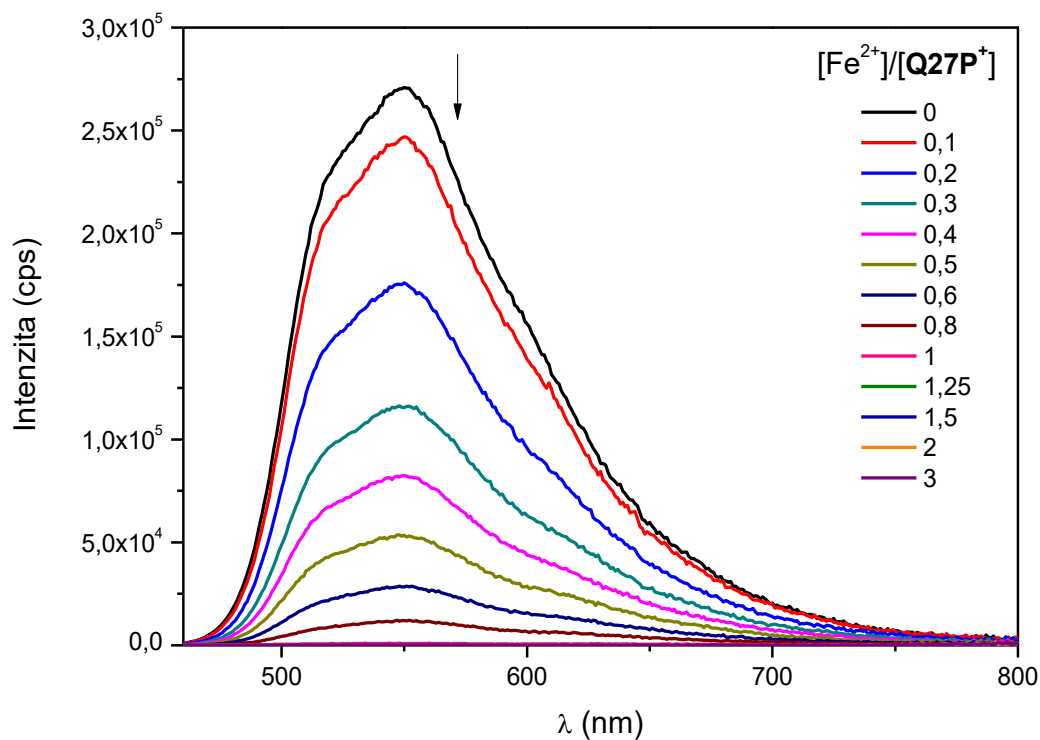
**Obrázek 11:** UV-VIS spektra titrační řady oligomonomerem **Q27P<sup>+</sup>** se  $\text{Fe}^{2+}$  ionty; koncentrace oligomonomeru  $2 \cdot 10^{-5}$  M, rozpouštědlo MeOH, laboratorní teplota.

Emisní spektra titrace oligomonomeru  $\text{Q27P}^+$  ze zinečnatými ionty (Obrázek 12) se také výrazně neliší od spekter oligomonomeru  $\text{Q27Br}$ . Během vzniku komplexu dochází k posunu fluorescenčního maxima od 550 nm pro roztok oligomonomeru k 650 nm pro komplex a intenzita fluorescence významně klesá. Pro komplex oligomonomeru  $\text{Q27P}^+$  je emise komplexu ještě mnohem nižší než v případě zinečnatého komplexu  $\text{Q27Br}$ .



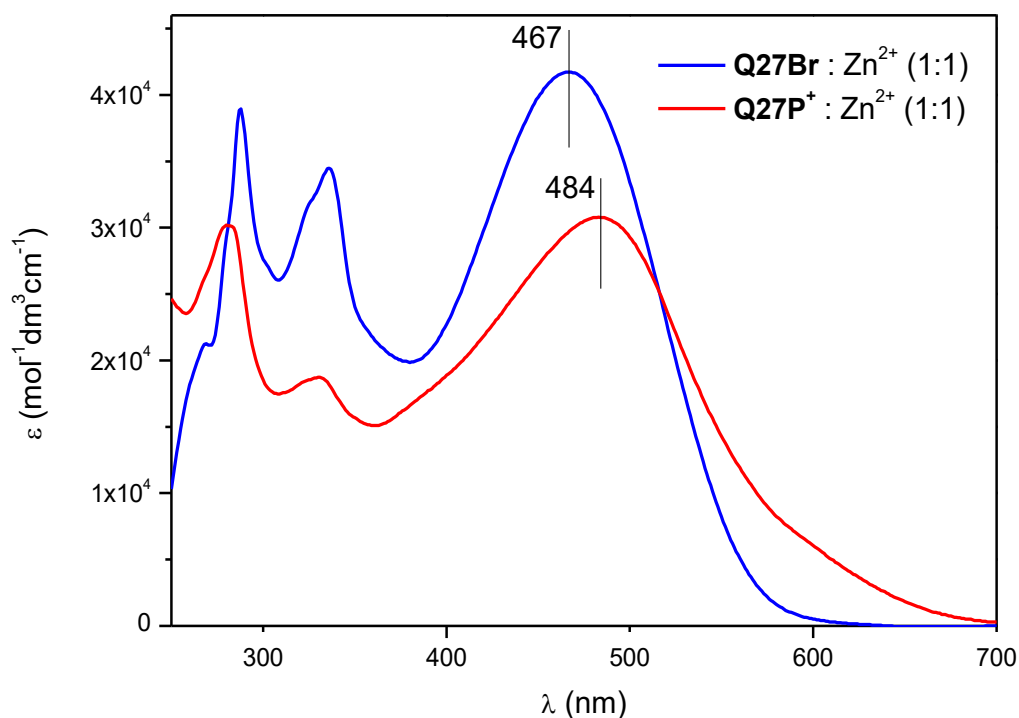
**Obrázek 12:** Emisní spektra titrační řady oligomonomeru  $\text{Q27P}^+$  se  $\text{Zn}^{2+}$  ionty; koncentrace oligomonomeru  $2 \cdot 10^{-5}$  M, rozpouštědlo MeOH, laboratorní teplota.

Emisní spektrum roztoku oligomonomeru **Q27P<sup>+</sup>** při titraci  $\text{Fe}^{2+}$  (Obrázek 13) se analogicky příliš neliší od spektra oligomonomeru **Q27Br**. Nejvyšší maximum se nachází u 550 nm, které je rozštěpené na dva pásy vibrační. Pro titrační řadu s ionty železa platí, že fluorescence je zhašena a intenzita emisního pásu klesá.



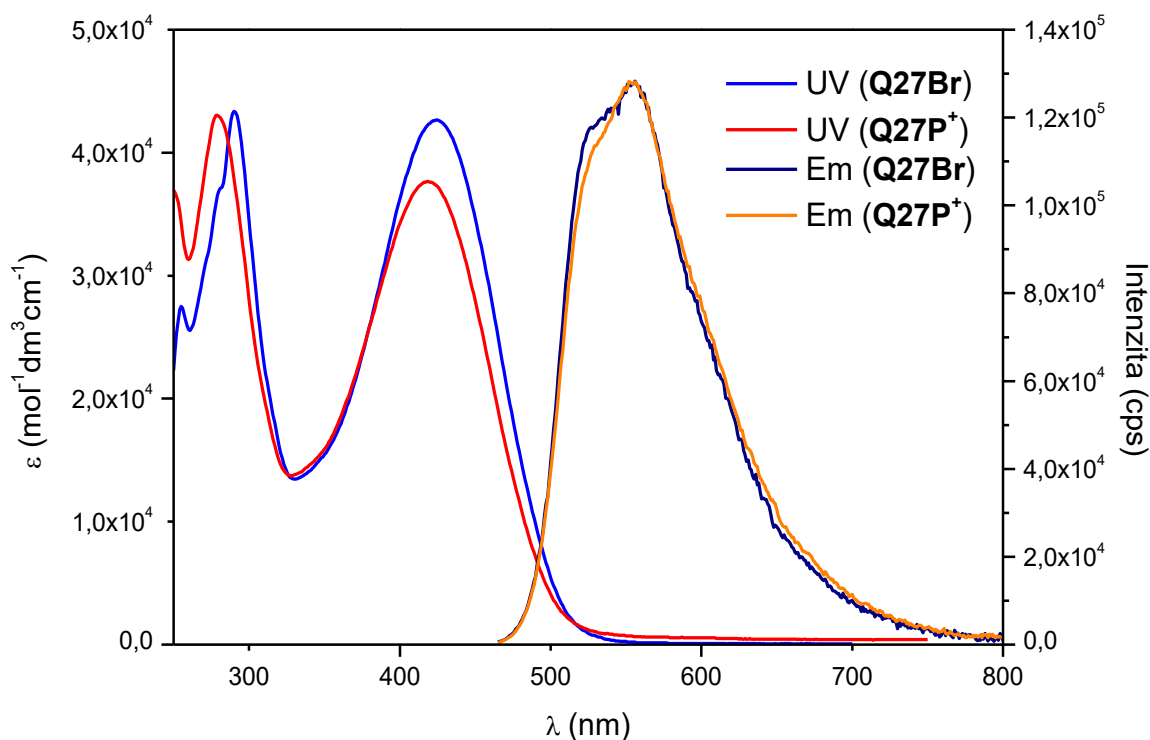
**Obrázek 13:** Emisní spektra titrační řady oligomonomeru **Q27P<sup>+</sup>** se  $\text{Fe}^{2+}$  ionty; koncentrace oligomonomeru  $2 \cdot 10^{-5}$  M, rozpouštědlo MeOH, laboratorní teplota.

V případě, že roztok obsahuje oligomonomer a ionty kovu v poměru 1:1 a nastává ideální situace, dochází ke vzniku polymerního řetězce, protože na každý ion kovu připadá právě jeden bifunkční oligomonomer (Schéma 18). Z porovnání UV-VIS spekter takových roztoků pro **Q27Br** a **Q27P<sup>+</sup>** (Obrázek 14) vyplývá, že jejich absorpční vlastnosti jsou velice podobné, je možné pozorovat stejné pásy, které se zpravidla liší pouze intenzitou, s výjimkou pásu absorpce záření s největší vlnovou délkou, kde je pozice maxima pro **Q27Br** 467 nm a pro **Q27P<sup>+</sup>** 484 nm.



**Obrázek 14:** Porovnání UV-VIS spekter roztoků obou oligomonomerů se  $\text{Zn}^{2+}$  ionty při jejich ekvimolárním množství (poměr oligomonomer/kov 1:1); koncentrace oligomonomerů  $2 \cdot 10^{-5}$  M, rozpouštědlo:  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  (1:1) pro **Q27Br** a MeOH pro **Q27P<sup>+</sup>**, laboratorní teplota.

Porovnáme-li fotofyzikální charakteristiky čistých roztoků obou oligomonomerů, je zřejmé, že poskytují velice podobné výsledky. Absorpční spektra se liší pouze intenzitou jednotlivých pásů a emisní spektra jsou téměř totožná. Samozřejmě je na místě také zmínit, že důvodem drobných odchylek může být vliv rozpouštědla, které je pro oligomonomery **Q27Br** a **Q27P<sup>+</sup>** různé.



**Obrázek 15:** Porovnání UV-VIS spekter a emisních spekter roztoků obou oligomonomerů; koncentrace oligomonomerů  $2 \cdot 10^{-5}$  M, rozpouštědlo:  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  (1:1) pro **Q27Br** a MeOH pro **Q27P<sup>+</sup>**, laboratorní teplota.

#### 8.4 Kvantový výtěžek fluorescence

Pro roztoky obou oligomonomerů, **Q27Br** a **Q27P<sup>+</sup>**, byly změřeny kvantové výtěžky fluorescence (Tabulka 5). Pro měření byla použita integrační sféra, která je příslušenstvím k fluorimetru. Tato metoda poskytuje absolutní hodnoty  $\Phi F$ , a to proto, že její součástí je detektor, který je schopný zachytit záření emitované roztokem ve všech směrech. Kvantový výtěžek je poté jednoduše spočten jako poměr intenzity emitovaného záření k intenzitě záření, jaké byl vzorek vystaven, vyjádřený procentuálně.

**Tabulka 5:** Naměřené hodnoty kvantových výtěžků fluorescence

	<b>Q27Br</b>	<b>Q27P<sup>+</sup></b>
$\Phi F$	31%	18%



## 9 Závěry II

V této části mého diplomového projektu byl úspěšně připraven  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*)kvaterthiofen se dvěma 6-(*p*-methoxy)fenoxyhexylovými bočními skupinami, **Q27MOF**, připojenými k centrálnímu kvaterthiofenovému bloku v polohách 2 a 7, který byl následně převeden na  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*)kvaterthiofen se dvěma 6-bromhexylovými bočními skupinami, **Q27Br**, a po té dále na cílový  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*)kvaterthiofen se dvěma iontovými: 6-(triethylfosfonium)-hexylovými bočními skupinami, **Q27P<sup>+</sup>**, připojenými k centrálnímu kvaterthiofenovému bloku rovněž v polohách 2 a 7. Připravené oligomomery byly řádně charakterizovány a převedeny na konjugované metalosupramolekulární dynamery prostřednictvím koordinace jejich koncových *tpy* skupin k iontům  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  a byly stanoveny opticko-spektroskopické charakteristiky vzniklých dynamerů v roztocích (parametry UV-VIS a luminiscenčních spekter). Dynamery připravené z oligomomera **Q27P<sup>+</sup>** představují nový typ dynamerů, který dosud v literatuře nebyl popsán – konjugované polyelektrolytové dynamery.

Původní strategie řešení projektu předpokládala přímou syntézu bis(*tpy*)kvaterthiofenu **Q27Br** Suzukiho-Miyauriho couplingem 2,7-bis(6-bromhexyl)kvaterthiofenu se 4'-Br*tpy*. Ta ale byla shledána nevýhodnou nejen z důvodů nízkého výtěžku syntézy ale zejména kvůli nežádoucí vedlejší reakci - eliminaci HBr z bromhexylových skupin při couplingu vedoucí ke vzniku koncové dvojně vazby na bočních hexylových skupinách. Tuto nežádoucí vedlejší reakci evidentně indukuje báze potřebná při Suzuki-Miyaura couplingu a přispívají k ní i koncové *tpy* skupiny. Proto byla zvolena druhá strategie přípravy **Q27Br**, spočívající v přípravě **Q27MOF**, která vykazovala vyšší izolované výtěžky všech dílčích kroků přípravy  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*)kvaterthiofenového skeletu a vysoký výtěžek jeho přeměny na **Q27Br**. Prekursor **Q27MOF** bylo možné téměř kvantitativně přeměnit na **Q27Br** vhodný pro následnou kvarternizaci.

Původní strategie řešení projektu dále předpokládala konverzi **Q27Br** na oligomomery obsahující boční hexyly ukončené kvarterním amoniovým iontem. Prvotní úsilí směřovalo k *N*-methylimidazoliovému iontu, protože odpovídající kovalentní polythiofen byl již v naší pracovní skupině připraven a charakterizován.<sup>[45]</sup> Bohužel se ale ukázalo, že odpovídající kvarternizaci, která bez problému prakticky kvantitativně probíhá na poly(3-(6-bromhexyl)thiofenu), inhibují koncové *tpy* skupiny přítomné v **Q27Br**, které navíc indukují dehydrobromaci 6-bromhexylových skupin. Stejná inhibice a favorizace dehydrobromace se projevila i při kvarternizaci **Q27Br** trimethylaminem. Proto byly k přípravě iontových

oligomonomerů použity fosfíny, jakožto „měkkí“ báze. Při dobře nastavených podmínkách se podařilo připravit kvarterní fosfoniovou sůl s triethylfosfinem, poměrně dobře izolovatelnou srážením s centrifugací. Kvarternizace **Q27Br** trifenylfosfinem však úspěšná nebyla, přestože na poly(3-(6-bromhexyl)thiofenu) byla úspěšně realizována.<sup>[46]</sup>

Oligomonomery **Q27Br** a **Q27P+** se zásadně liší svojí rozpustností. Zatímco **Q27Br** je rozpustný v nepolárních rozpouštědlech (toluen, CHCl<sub>3</sub>), **Q27P+** je v těchto rozpouštědlech nerozpustný a naopak se rozpouští v MeOH a dalších polárních rozpouštědlech, která jsou pro jeho případné aplikace vhodnější a ekologičtější.

Připravené oligomonomery **Q27Br** a **Q27P+** a také jejich metalosupramolekulární polymery s ionty Zn<sup>2+</sup> a Fe<sup>2+</sup> vykazaly velmi podobné elektronové absorpční a emisní spektroskopické charakteristiky, přestože spektra obou typů byla měřena v roztocích v různých rozpouštědlech. Je tedy možné říci, že koncová skupina bočního hexylu nemá zásadní vliv na fotofyzikální charakteristiky těchto oligomonomerů a jejich polymerů.

## 10 Použitá literatura

- [1] Biermann U., Bornscheuer U., Meier M., Metzger J., Schäfer H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3854-3871
- [2] Rupilius W., Ahmad S.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, 109, 433-439
- [3] Zhou C.-H., Beltramini J. N., Fana Y.-X., Lu G. Q.; *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 527-549
- [4] *The Lipid Handbook* (Eds.: Gunstone F.D., Harwood J.L., Dijkstra A. J.), CRC Press, Boca Raton, **2007**
- [5] Gunstone F. D., *Lipid Technol.* **2008**, 20, 264
- [6] Köckritz A., Martin A.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, 110, 812-824
- [7] Guidotti M., Psaro R., Ravasio N., Sgobba M., Gianotti E., Grinberg S.; *Catal. Lett.* **2008**, 122, 53-56
- [8] Rybak A., Fokou P. A., Meier M. A. R.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, 110, 797-804
- [9] Trost B. M.; *Science* **1991**, 254, 1471-1478
- [10] Connon S. J., Blechert S.; *Angew. Chem. Int. Edn.* **2003**, 42, 1900-1923
- [11] Grubbs R. H., (ed.) *Handbook of Metathesis* (Wiley-WCH, Weinheim **2003**)
- [12] Hérisson J.-L., Chauvin; *Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161-176
- [13] Sanford M. S., Love J. A., Grubbs R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543-6554
- [14] Romero P. E., Piers W. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5032-5033
- [15] Hoveyda A. H., Zhugralin A. R.; *Nature* **2007**, 450, 243-251
- [16] Trnka T. M., Grubbs R. H.; *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18-29
- [17] Pine S. H., Zahler R., Evans D. A., Grubbs R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3270-3272
- [18] Nguyen S. T., Grubbs R. H., Ziller J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9858-9859
- [19] Bourissou D., Guerret O., Gabbaï F. P., Bertrand, G.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39-91
- [20] Herrmann W. A., Köcher C.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2163-2187
- [21] Miao X., Malacea R., Fischmeister C., Bruneau C., Dixneuf P. H.; *Green Chem.* **2011**, 13, 2911-2919
- [22] Wang Z., Cui Y.-T., Xu Z.-B., Qu J.; *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2270-2274
- [23] Xu Z.-B., Qu J.; *Sci. China Chem.* **2011**, 54, 1718-1725
- [24] Dupé A., Achard M., Fischmeister C., Bruneau Ch.; *Chem. Sus. Chem.* **2012**, 5, 2249-2254
- [25] De Greef T. F. A., Smulders M. M. J., Wolffs M., Schenning A. P. H. J., Sijbesma R. P., Meijer E. W.; *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5687-5754

- [26] Tang C., Lennon E. M., Fredrickson G. H., Kramer E. J., Hawker C. J.; *Science* **2008**, 322, 429
- [27] Dobra R., Würthner F.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 4981–4995
- [28] Dobra R.: *Synthesis and Characterization of Terpyridine- based Fluorescent coordination Polymers*, dizertační práce, Würzburg, **2004**
- [29] Vermonden T., van der Gucht J., de Waard P., Marcelis A. T. M., Besseling N. A. M., Sudhölter E. J. R., Fleer G. J., Cohen Stuart M. A.; *Macromolecules* **2003**, 36, 7035–7044.
- [30] Schubert U. S., Hofmeier H., Newkome G. R.; *Modern Terpyridine Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2006**
- [31] Wild A., Winter A., Schlüttera F., Schubert U. S.; *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1459–1511
- [32] Kumar D., Sharma R. C.; *Eur. Polym. J.* **1998**, 34, 1053-1060
- [33] Bryce, M. R. et al.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 466.
- [34] Guimarda N. K., Gomez N., Schmidt Ch. E.; *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 876–921
- [35] AlSalhi M. S., Alam J., Dass L. A., Raja M.; *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, 12, 2036-2054
- [36] Kan-Yi Pu, Bin Liu; *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3408–3423
- [37] Hayashi T., Konishi M., Kobori Y., Kumada M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 158–163
- [38] Miyaura N., Suzuki A., Yamada K.; *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437
- [39] Hocek M.; *Chem. Listy* **2003** 97, 1145-1150
- [40] Amatore C., Jutand A., *Chem. Eur. J.* **2011**, 2492
- [41] Aslund A.; *Bioconjugate Chem.*, **2007**, 18, 1860-1868
- [42] Knaapila M., Evans R. C., Gutacker A., Garamus V. M., Székely N. K., Scherf U., Burrows H. D.; *Soft Matter* **2011**, 7, 6863
- [43] Stokes K.K., Heuzé K., McCullough R. D.; *Macromolecules* **2003**, 36, 7114-7118
- [44] Ishiyama T., Takagi J., Nobuta Y., Miyaura N.; *Org. Synth.*, **2005**, 82, 126-133
- [45] Bondarev D., Zedník J., Šloufová I., Sharf A., Procházka M., Pflieger J., Vohlídal J.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 3073-3081
- [46] Gladyš S., Bláhová P., Vohlídal J.; nepublikované výsledky