



**You have downloaded a document from  
RE-BUŚ  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Nowe nanomateriały dla organicznej elektroniki z grupy tiofenów i politiofenów : otrzymywanie i badanie właściwości

**Author:** Michał Filapek

**Citation style:** Filapek Michał. (2013). Nowe nanomateriały dla organicznej elektroniki z grupy tiofenów i politiofenów : otrzymywanie i badanie właściwości. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

UNIWERSYTET ŚLĄSKI  
INSTYTUT CHEMII

**Michał Filapek**

**Nowe nanomateriały dla organicznej elektroniki  
z grupy tiofenów i politiofenów: otrzymywanie  
i badanie właściwości**

**Praca doktorska wykonana pod kierunkiem  
Prof. dr hab. inż. Stanisława Krompeca**

Katowice 2013

Wykaz skrótów .....	6
Cel i zakres pracy.....	7
1. Część literaturowa.....	9
1.1. Polimery przewodzące.....	9
1.2. Reakcje sprzęgania typu Sonogashiry .....	11
1.3. Cykloaddycja 1,3-dipolarna tlenków nityli do alkenów i alkinów w syntezie elementów strukturalnych polimerów przewodzących.....	13
1.4. Sprzężone molekuly z linkerami etynylowymi i aromatycznymi łączącymi fragmety tiofenowe, bitiofenowe i oligotiofenowe .....	15
2. Część badawcza .....	31
2.1. Wstęp.....	31
2.2. Synteza podstawowych układów bitiofenowych .....	31
2.2.1. Otrzymywanie 5-jodo-2,2'-bitiofenu.....	31
2.2.2. Otrzymywanie [2,2'-bitiofen-5-ylo]etynylotrimetylosilanu.....	34
2.2.3. Otrzymywanie 5-etynyl-2,2'-bitiofenu.....	37
2.2.4. Otrzymywanie 5-(2-propenylo)-2,2'-bitiofenu (5-allilo-2,2'-bitiofenu).....	38
2.2.5. Otrzymywanie (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu .....	41
2.2.6. Otrzymywanie 5-(dec-1-yn-1-ylo)-2,2'-bitiofenu .....	44
2.3. Synteza dipoli (tj. tlenków karbonitryli).....	45
2.3.1. Wstęp.....	45
2.3.2. Dwuetapowe generowanie trwałych tlenków karbonitryli .....	46
2.3.3. Otrzymywanie N,N'- ditlenku tereftalonitrylu .....	48
2.3.4. Otrzymywanie N-tlenku 2,2'-bitiofen-5-karbonitrylu .....	50
2.3.5. Jednoetapowe generowanie trwałych tlenków karbonitryli .....	58
2.4. Synteza nanomateriałów zawierających fragment 2,2'-bitiofen-5-ylowy.....	59



Dr BG 3410

2.4.1. Otrzymywanie 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)-4-metyloizoksazoliny i jej aromatyzacja do 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)-4-metyloizoksazolu .....	59
2.4.2. Alkinowe kompleksy złota zawierające motyw 2,2'-bitiofen-5-ylowy .....	65
2.5. Synteza układów typu bt-A-bt .....	68
2.5.1. Otrzymywanie 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu .....	68
2.5.2. Otrzymywanie 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiynu. ....	73
2.5.3. Otrzymywanie i badanie właściwości 1,4-bis-[2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]benzenu .....	78
2.5.4. Badanie właściwości 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-fenylobenzenu i 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-metylobenzenu.....	82
2.5.5. Badanie właściwości pochodnych 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4,5-bis(etoksykarbonylo)benzenu.....	88
2.6. Otrzymywanie i elektrochemia izoksazoli z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-yłowymi .....	94
2.6.1. Otrzymywanie 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazoliny i jej aromatyzacja do 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolu.....	94
2.6.2. Otrzymywanie 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazoli .....	97
2.6.3. Otrzymywanie 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazoli .....	101
2.6.4. Otrzymywanie diizoksazoli z motywem 2,2'-bitiofen-5-yłowym.....	108
2.7. Badanie właściwości elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych tiofenowych i bitiofenowych pochodnych 2,3-diaza-1,3-butadienu .....	112
2.8. Badanie właściwości elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych tiofenowych i bitiofenowych pochodnych diimidowych .....	118
2.9. Badanie właściwości elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych tiofenowych i bitiofenowych pochodnych chinolin .....	124
2.10. Struktura, a właściwości otrzymanych i przebadanych nanomateriałów zawierających motyw bitiofenowy: podsumowanie.....	131

2.10.1. Zsyntezowane i zbadane pochodne bitiofenu – podsumowanie .....	131
2.10.2. Układy typu bt-A.....	131
2.10.3. Układy typu bt-A-bt .....	136
3. Część eksperymentalna .....	149
3.1. Odczynniki i metody analityczne stosowane w badaniach.....	149
3.2. Otrzymywanie 5-jodo-2,2'-bitiofenu .....	150
3.3. Otrzymywanie [2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)]etynylotrimetylosilanu .....	151
3.4. Otrzymywanie 5-etynylo-2,2'-bitiofenu.....	152
3.5. Otrzymywanie 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu.....	153
3.6. Otrzymywanie 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiynu .....	153
3.7. Otrzymywanie 5-(2-propenylo)-2,2'-bitiofenu .....	154
3.8. Otrzymywanie (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu .....	155
3.9. Otrzymywanie tlenku 2,6-dichlorobenzokarbonitrylu .....	156
3.10. Otrzymywanie tlenku 2,4,6-trimetylobenzenokarbonitrylu.....	157
3.11. Otrzymywanie 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)- 4-metyloizoksazoliny.....	157
3.12. Otrzymywanie 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)- 4-metyloizoksazolu.....	158
3.13. Otrzymywanie 1,4-bis-[2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]benzenu .....	159
3.14. Otrzymywanie 5-(dec-1-yn-1-ylo)-2,2'-bitiofenu.....	160
3.15. Otrzymywanie 2,2'-bitiofen-5-karboaldoksydu.....	161
3.16. Otrzymywanie chlorku N-hydroksy-2,2'-bitiofen-5-ylokarboksylimidoilowego	162
3.17. Otrzymywanie dioksym tereftalowego.....	163
3.18. Otrzymywanie dichlorku N,N'-dihydroksytereftalokarboksylimidoilowego .....	163
3.19. Otrzymywanie N,N'-ditlenku tereftalonitrylu .....	164
3.20. Otrzymywanie tlenku 2,2'-bitiofen-5-karbonitrylu.....	164

3.21. Otrzymywanie mieszaniny cis + trans 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazoliny.....	165
3.22. Otrzymywanie 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolu .....	166
3.23. Otrzymywanie 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-oktyloizoksazolu .....	167
3.24. Otrzymanie mieszaniny 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-(trimetylosililo).....	168
- izoksazolu i 3,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-5-(trimetylosililo)izoksazolu.....	168
3.25. Otrzymywanie mieszaniny 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazolu i 3,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazolu .....	168
3.26. Otrzymywanie 1,4-bis[3-(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazol-5-ylo]benzenu .....	169
3.27. Otrzymywanie 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)izoksazoliny i aromatyzacja do 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichloro-fenylo)izoksazolu	170
3.28. Otrzymywanie 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)izoksazolu....	172
3.29. Otrzymywanie 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,4,6-trimetylofenylo)izoksazolu ....	172
3.30. Otrzymywanie 1,4-bis[5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolin-3-ylo]benzenu	173
3.31. Otrzymywanie 1,4-bis[5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazol-3-ylo]benzenu...	174
3.32. Otrzymywanie p-decyloksybenzaldehydu .....	175
3.33. Otrzymywanie oksymu p-decyloksybenzaldehydu.....	175
3.34. Otrzymywanie chlorku N-hydroksy p-decyloksybenzenokarboksyimidoilowego	176
3.35. Generalna procedura dehydrogenacji aldoksymów do tlenków nitryli .....	177
3.36. Generalna procedura otrzymywania izoksazolin i izoksazoli w warunkach wysokich ciśnień .....	178
3.37. Alkinowe kompleksy złota(I).....	180
4. Podsumowanie i wnioski.....	182
5. Literatura .....	184
6. Dorobek naukowy .....	188

## Wykaz skrótów

Ac	acetyl
Ar	aryl
n-BuLi	n-butylo lit
bt	2,2'-bitiofen
DBU	1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en
DMF	N,N-dimetyloformamid
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyjano-1,4-benzochinon
DIPA	N,N-diizopropylamina
eq	ekwiwalent
Et	etyl
Hx	heksan
L	ligand
Me	metyl
MePh	toluen
NCS	N-chlorosukcynoimid
PEDOT	poli(3,4-etylenodioksytyofen)
Ph	fenyl
py	pirydyna
rfx	ogrzewanie do wrzenia
r.t.	temperatura pokojowa
Th	2-tienyl
THF	tetrahydrofuran

## Cel i zakres pracy

Celem nadrzędnym niniejszej pracy było otrzymywanie nowych nanomateriałów molekularnych i polimerowych o zaprojektowanych właściwościach fizycznych (optycznych oraz elektrycznych) będących pochodnymi 2,2'-bitiofenu. Pochodne te, zarówno polimerowe jak i molekularne należą, w ogólności, do nanomateriałów czyli materiałów, których właściwości mogą być projektowane i modyfikowane na etapie pojedynczych molekuł i makromolekuł. Pierwszym etapem realizacji pracy było opracowanie metod wytwarzania w skali gramowej, a następnie technologii w skali kilogramowej i większej podstawowych układów bitiofenowych; w dalszym etapie z tych wyjściowych układów wytworzone zostały nanomateriały i polimery (w przypadku gdy nanomateriał był jednocześnie monomerem polimerów przewodzących). Technologie wytwarzania półproduktów do syntezy nanomateriałów opracowano we współpracy z Syntall Chemicals z Gliwic (efektem są wspólne zgłoszenia patentowe). Wszystkie materiały, które zsyntezowałem to związki, których strukturę można ogólnie przedstawić wzorami: bt-A i bt-A-bt, gdzie bt jest podstawnikiem 2,2'-bitiofen-5-ylowym, zaś rolę fragmentu A pełnią: proste układy węglowodorowe (np. etynyl czy etenyl), grupy aryłowe (np. fenyl, 9-antracenył), czy wreszcie heteroaryłowe (grupy dihydroizoksazolowe i izoksazolowe). Druga część mojej dysertacji miała już charakter czysto fizykochemiczny, tj. przeprowadziłem badania elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne nanomateriałów otrzymanych przeze mnie oraz inne grupy badawcze. Ostatecznym efektem pracy było wyselekcjonowanie grupy związków do dalszych badań aplikacyjnych (OLED, fotoogniwa). W związku z powyższym, szczegółowy zakres pracy przedstawiał się zatem następująco:

- Opracowanie metod syntezy monopodstawionych (w pozycji 5) pochodnych 2,2'-bitiofenu;
- Opracowanie syntezy izoksazolin, w oparciu o N-tlenek 2,2'-bitiofeno-5-karbonitrylu, w reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej;
- Przeprowadzenie badań nad aktywowaną wysokimi ciśnieniami reakcją cykloaddycji 1,3-dipolarnej trwałych N-tlenków karbonitryli;
- Opracowanie metod aromatyzacji izoksazolin do izoksazoli;



- Opracowanie syntezy etynylo pochodnych (tiofenu, benzenu) w oparciu o sprzęganie typu Sonogashiry;
- Synteza nanomateriałów typu bt-A, w tym np. kompleksów złota(I);
- Opracowanie metod wydzielania wszystkich produktów w formie czystej (tj. umożliwiającej przeprowadzenie elektropolimeryzacji i wykonanie wszystkich niezbędnych analiz);
- Opracowanie metod elektropolimeryzacji otrzymanych przeze mnie, oraz przez inne zespoły badawcze, prekursorów politiofenów;
- Przebadanie właściwości elektrycznych i optycznych związków; zarówno zsyntezowanych przeze mnie, jak i dostarczonych do badań przez inne zespoły badawcze (m.in. wyznaczenie potencjałów utleniania i redukcji, przerwy energetycznej itd.);
- Powiązanie właściwości fizykochemicznych z budową przebadanych molekuł, czyli możliwie szeroka dyskusja relacji struktura a właściwości.

Badania realizowane w ramach niniejszej pracy są fragmentem dwóch grantów, których kierownikiem jest mój promotor – prof. dr hab. inż Stanisław Krompiec:

- 1) „Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali, oraz nowych politiofenów o czekiwanych właściwościach” finansowany w latach 2011-2014 (2011/01/B/ST5/06309);
- 2) „Nowe zastosowania związków allilowych w syntezie organicznej” lata 2009-2012 (N N204 272237).

## 1. Część literaturowa

Celem nadrzędnym niniejszej pracy jest otrzymywanie nowych nanomateriałów molekularnych i polimerowych o zaprojektowanych właściwościach fizycznych (optycznych oraz elektrycznych) będących pochodnymi 2,2'-bitiofenu (w ogólności tiofenu). Materiały, opisane w ramach niniejszej dysertacji, zarówno te polimerowe jak i molekularne należą do nanomateriałów - materiałów których właściwości mogą być projektowane i modyfikowane na etapie molekuł pojedynczych i makromolekuł.

### 1.1. Polimery przewodzące

Polimery przewodzące należą do jednej z najbardziej intensywnie badanych grup związków organicznych. Świadczy o tym rosnąca z roku na rok liczba publikacji, patentów (wg bazy Web of knowledge) i prac przeglądowych poświęconych tej grupie nanomateriałów makromolekularnych [1-3].

Jak już zasygnalizowano wcześniej, syntezowane przeze mnie związki chemiczne należą, w ogólności, do rodziny nanomateriałów zawierających w swej strukturze motyw bitiofenowy. Omawiane materiały wykazują właściwości charakterystyczne zarówno dla metali (zdolność przewodzenia prądu), jak również plastików (duża elastyczność, „giętkość”, mała gęstość, a co za tym idzie – niższa masa). Ponadto, poprzez odpowiednią modyfikację struktury wyjściowego związku, wachlarz potencjalnych zastosowań polimerów przewodzących i materiałów molekularnych ciągle wzrasta. Wspomniane modyfikacje dają możliwość wpływania na właściwości nanomateriałów, w tym generowania oczekiwanych właściwości elektro-, termo- oraz solwatochromowych, a także foto- oraz elektroluminescencyjnych [4-8].

O ogromnym zainteresowaniu tą grupą związków decyduje ponadto: łatwość syntezy, wysoka stabilność (termiczna i elektrochemiczna), nieliniowe właściwości optyczne, oraz unikatowe właściwości elektronowe (które również mogą być szeroko

modyfikowane poprzez funkcjonalizację struktur bazowych), np. elektronodonorowy charakter pierścienia tiofenowego decyduje o tym, że może on być łatwo odwracalnie utleniany co prowadzi do powstawania p-domieszkowanego materiału [9]. Z uwagi na wyżej wymienione właściwości, polimery przewodzące już dziś są szeroko stosowane w optoelektronice. Jednym z ważniejszych zastosowań są diody elektroluminescencyjne OLED, w których warstwę emisyjną stanowią właśnie polimery przewodzące. Diody OLED są z kolei elementem konstrukcyjnym ekranów w telefonach komórkowych, kamerach cyfrowych i odtwarzaczach MP3.

Polimery przewodzące znalazły również zastosowanie w budowie baterii i akumulatorów. W bateriach mogą zwiększać stabilność elektrochemiczną elektrody [10], natomiast w akumulatorach mogą być wykorzystane jako materiał katodowy [11,12]. Baterie i akumulatory tego typu znalazły praktyczne zastosowanie w telefonach komórkowych. Przykładem jest bateria litowo – polimerowa firmy Nokia – zdjęcie 1.



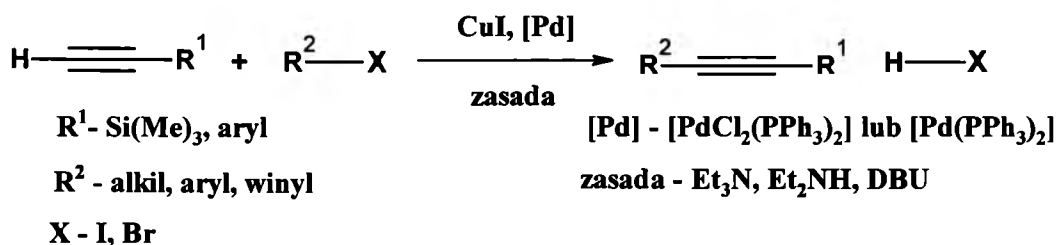
Zdjęcie 1. Bateria litowo - polimerowa BP - 5M o pojemności 900 mAh (miliamperogodzin).

Innym ciekawym zastosowaniem polimerów przewodzących jest wykorzystanie ich w konstruowaniu biosensorów i sensorów chemicznych. W biosensorach polimery przewodzące pełnią rolę elementu przetwarzającego sygnał biochemiczny odebrany od receptorów biologicznych, którymi najczęściej są enzymy, na sygnał elektroniczny. Natomiast w sensorach służą do wykrywania różnych substancji. Np. poli(tiofen) i jego pochodne są stosowane do budowy sensorów wykrywających ditlenek azotu [13]

Kolejne zastosowanie wynika z właściwości antykorozyjnych polimerów przewodzących, ponieważ warstwa polimeru nałożona na stalową płytkę zwiększa odporność metalu na korozję w środowisku kwaśnym [14]. W świetle wyżej wymienionych zastosowań potrzeba badań nad nowymi technologiami związanymi z szeroko pojętym wytwarzaniem i przetwarzaniem nanomateriałów tiofenowych jest oczywista.

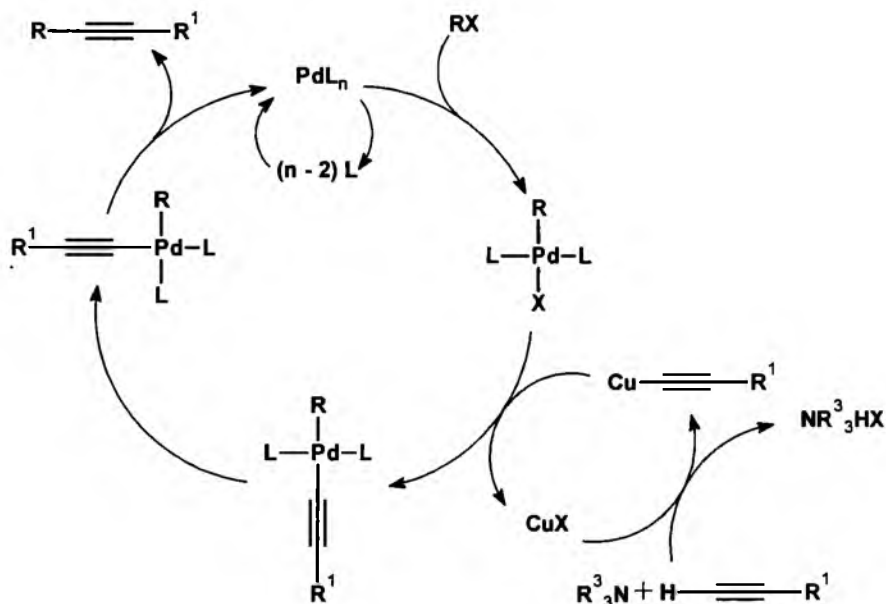
## 1.2. Reakcje sprzęgania typu Sonogashiry

Jednym z wątków niniejszej pracy, jest opracowanie metod syntezy nanomateriałów i polimerów przewodzących zawierających linker etynylowy (a także 1,3-butadiynowy). Jest to element strukturalny znacznie zwiększający gęstość elektronową w łańcuchu polimerowym. To z kolei umożliwia lepszą stabilizację kationorodnika (powstającego w procesie elektrodowego utleniania) i w konsekwencji znaczne obniżenie potencjału polimeryzacji. Z drugiej strony linker ten powoduje separację dwóch pierścieni (np. tiofenowych), co ułatwia zmiany morfologiczne polimeru podczas p i n domieszkowania. Metodą syntetyczną umożliwiającą wprowadzenie do cząsteczki nanomateriału rozważanej grupy funkcyjnej jest przede wszystkim sprzęganie Sonogashiry, polegające na reakcji terminalnych alkinów z halogenkami alkilowymi, aryłowymi lub winylowymi – schemat 1 [15]. Jako katalizatory w tej metodzie zazwyczaj stosowane są związki kompleksowe palladu generowane z prekursora, którym może być  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$  lub  $[Pd(PPh_3)_4]$  [16]. Natomiast rolę ko-katalizatora spełnia jodek miedzi(I). Zasadami wykorzystywanymi w reakcji sprzęgania Sonogashiry są aminy pierwszo-, drugo-, lub trzeciorzędowe, przy czym najczęściej stosowane są  $Et_3N$ ,  $Et_2NH$ ,  $i-Pr_2NH$  oraz DBU [16].



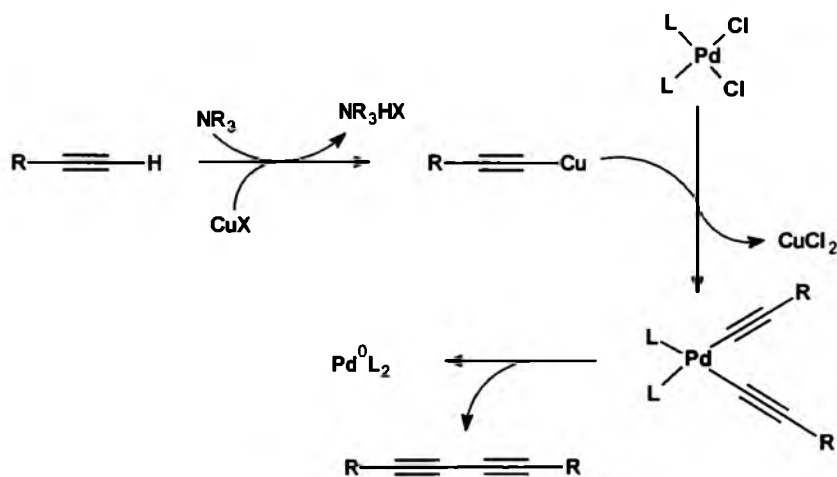
Schemat 1. Sprzęganie Sonogashiry.

W mechanizmie sprzężenia Sonogashiry możemy wyróżnić dwa cykle katalityczne: palladowy i miedziowy – schemat 2 [16]. W cyklu miedziowym pod wpływem zasady dodanej do środowiska reakcji powstaje acetylenek miedzi(I), który uczestniczy w następnej kolejności w procesie transmetalacji w cyklu palladowym.



Schemat 2. Mechanizm sprzężenia Sonogashiry.

Pojawienie się w środowisku reakcji tlenu może powodować uboczną reakcję homospzęgnięcia terminalnych alkinów (reakcję Glasera) [17,18] – schemat 3. W wyniku redukcji związku kompleksowego  $[Pd^{2+}]$  powstaje produkt uboczny – pochodna 1,3-butadiynu. Uboczną reakcję homospzęgnięcia można wyeliminować poprzez zastosowanie beztlenowych warunków reakcji.

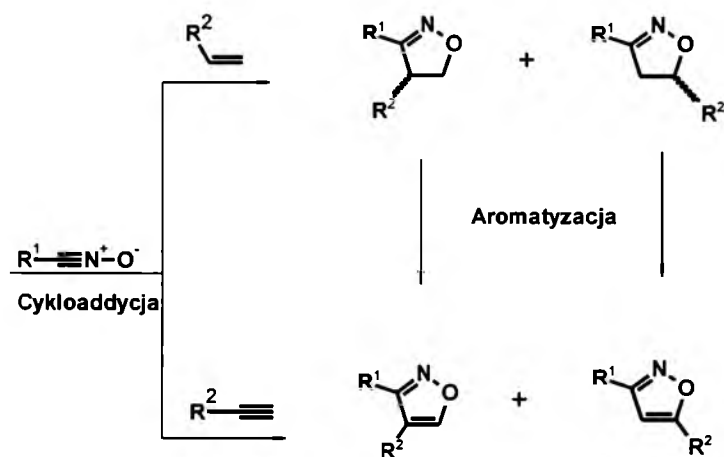


Schemat 3. Uboczna reakcja homospzęgnięcia towarzysząca sprzężeniu Sonogashiry.

W niniejszej pracy przeprowadzono szereg sprzęgań typu Sonogashiry w warunkach beztlenowych. Najczęściej była to reakcja 5-jodo-2,2'-bitiofenu z odpowiednim, terminalnym, alkinem.

### 1.3. Cykloaddycja 1,3-dipolarna tlenków nityryli do alkenów i alkinów w syntezie elementów strukturalnych polimerów przewodzących

Ważną i intensywnie badaną reakcją, którą można wykorzystać jako metodę syntezy monomerów polimerów przewodzących jest cykloaddycja 1,3-dipolarna. Reakcja ta przebiega pomiędzy 1,3-dipolem, którym może być tlenek nityrylu, a dipolarofilem, którymi są zazwyczaj podstawione alkeny lub alkiiny – rysunek 4 [19].

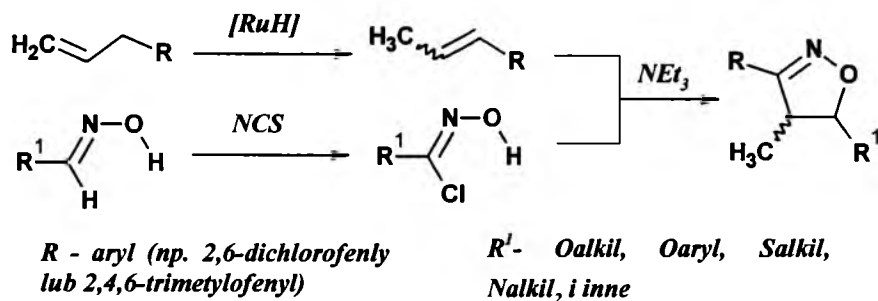


Schemat 4. Cykloaddycja tlenków nityryli do alkenów i alkinów, oraz aromatyzacja izoksazolin do odpowiednich izoksazoli.

Cykloaddycja 1,3-dipolarna tlenków nityryli do alkenów umożliwia syntezę związków - monomerów zawierających pierścienie izoksazolinowy, który następnie można poprzez reakcję aromatyzacji przekształcić w monomer zawierający pierścień izoksazolu. Możliwa jest także synteza bezpośrednia (z pominięciem procesu aromatyzacji) monomeru zawierającego pierścień izoksazolu. Jednakże bezpośrednia reakcja cykloaddycji 1,3-dipolarnej pomiędzy 1,3-dipolem, którym jest tlenek nityrylu, a alkinem będącym dipolarofilem wymaga niekiedy zastosowania katalizatorów [19]. Syntezy izoksazoli przeprowadzone bez katalizatorów często zachodzą z niską lub umiarkowaną wydajnością [20].

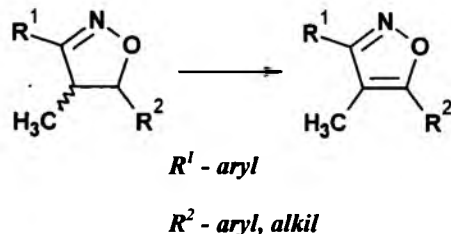
Badania dotyczące otrzymywania różnych związków zawierających pierścienie izoksazolinowy bezpośrednio związany z różnymi grupami funkcyjnymi są prowadzone w naszej grupie od wielu lat. Zaproponowana metoda syntezy polega na

reakcji mającej charakter tandemowy (izomeryzacja-cykloaddycja). Układy C-, N-, O-, S- lub Se-allilowe ulegają izomeryzacji do układów 1-propenylowych (dipolarofili). Następnie otrzymane układy 1-propenylowe reagują z odpowiednim tlenkiem nitrylu w reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej. Tlenki nitrylu były generowane z odpowiednich chlorków oksymoilowych *in situ* przy użyciu trietyloaminy – schemat 5 [21-23]



**Schemat 5. Metoda syntezy układów zawierających pierścienie izoksazolinowy, mająca charakter tandemowy (izomeryzacja-cykloaddycja) [21-23].**

Reakcją umożliwiającą przekształcenie częściowo nienasyconych pierścieni izoksazolinowych do aromatycznych pierścieni izoksazolu jest reakcja aromatyzacji przedstawiona w sposób ogólny na poniższym schemacie:



**Schemat 6. Reakcja aromatyzacji izoksazolin do izoksazoli.**

Reakcję aromatyzacji można przeprowadzić poprzez halogenację – dehydrohalogenację za pomocą NBS i odpowiedniej zasady, lub poprzez utleniające odwodornienie za pomocą NiO<sub>2</sub> [24] MnO<sub>2</sub> [25] a także DDQ [26] i innych utleniaczy. Istnieje również wiele innych metod, niestety większość z nich jest obciążona toksycznością wykorzystywanych odczynników, długim czasem reakcji, a przede wszystkim niską wydajnością [27].

W przypadku układów zawierających podstawniki tiofenowe, najlepsza okazuje się aromatyzacja w formie utleniającego odwodornienia za pomocą DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyjanobeznochinonu) [26], która nie powoduje utlenienia siarki, a także podstawienia atomów wodoru bromem lub jodem (co ma miejsce, gdy aromatyzację

proceedzi się za pomocą związków zawierających aktywny halogen). Aromatyzację za pomocą DDQ przeprowadza się w temperaturze wrzenia, najczęściej w toluenie, natomiast jej ograniczeniem jest bardzo długi czas reakcji (24-72 godziny). W niniejszej pracy właśnie metoda aromatyzacji wobec DDQ okazała się być najbardziej użyteczną i wszechstronną. Była ona z powodzeniem stosowana przy przekształcaniu wszystkich otrzymanych izoksazolin do izoksazoli. Pragnę jednak podkreślić, iż w literaturze nie znaleziono rzadnego doniesienia odnośnie do aromatyzacji izoksazolin zawierających fragment bitiofenowy. Wspomniana wcześniej praca w Arkivoc [26] jest jedynym doniesieniem odnośnie do aromatyzacji układów tiofenowych, które jednak z pewnością są mniej wrażliwe na ewentualne reakcje niepożądane niż układy bitiofenowe.

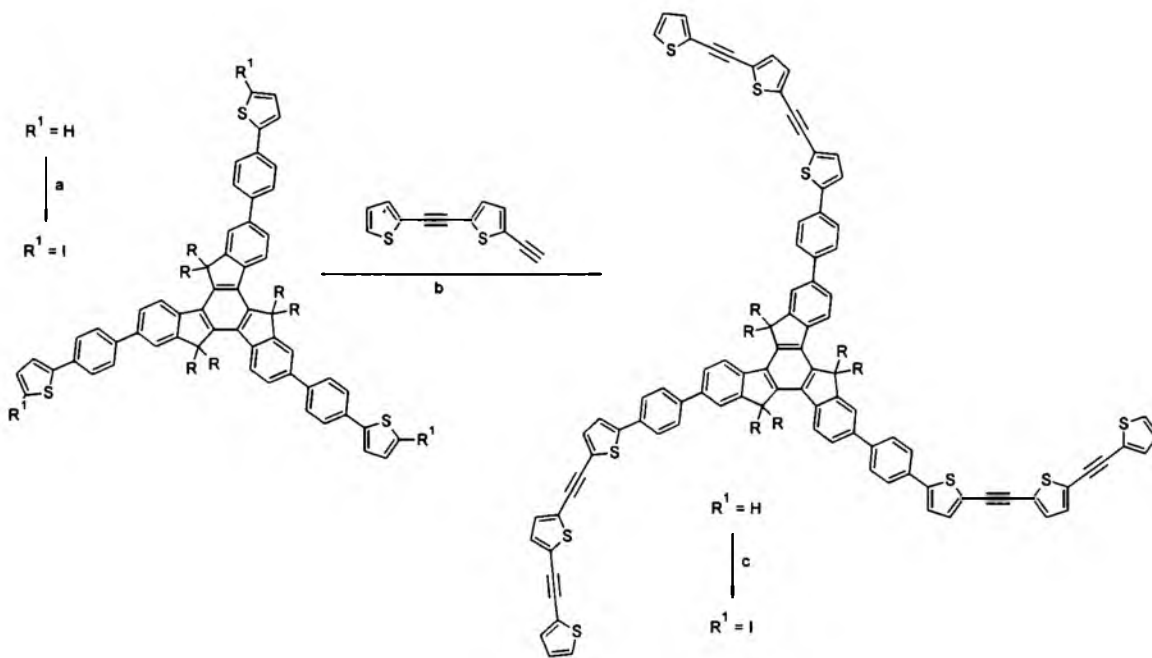
Izoksazole można również otrzymać w wyniku cykloaddycji 1,3-dipolarnej N-tlenków karbonitryli do odpowiednich mono- lub 1,2-dipodstawionych alkinów [28-30]. Jest to jednak metoda wymagająca zwykle stosowania wysokich temperatur, długotrwałego ogrzewania, lub też nakładająca znaczne ograniczenia gdy chodzi o wybór substratów (jest to wynikiem relatywnie wysokiej energii aktywacji – znacząco wyższej niż dla analogu winylowego). Dlatego zdecydowanie częściej stosowana jest procedura dwuetapowa: cykloaddycja tlenu do alkenu, a następnie aromatyzacja. Znane są również przypadki, gdzie otrzymana izoksazolina (w wyniku cykloaddycji N-tlenku karbonitryli do związku winylowego), jest produktem nietrwałym – ulega natychmiastowej aromatyzacji do 3,4,5-podstawionego izoksazolu [30-32].

#### **1.4. Sprzężone molekuly z linkerami etynyłowymi i aromatycznymi łączącymi fragmenty tiofenowe, bitiofenowe i oligotiofenowe**

W niniejszym rozdziale przedstawiono wybrane prace dotyczące syntezy i właściwości nowoczesnych materiałów nanomolekularnych i makromolekularnych zawierających motywy tiofenowe, bitiofenowe i oligotiofenowe związane (jeśli molekula zawierała jeden taki motyw) lub połączone (jeśli wymienione motywy były co najmniej dwa) z fragmentami aromatycznymi, w tym heteroaromatycznymi, lub skoordynowanymi centrami metalicznymi. Ponieważ liczba prac i patentów dotycząca tego zagadnienia jest ogromna, przedstawiłem prace najnowsze, najlepiej cytowane (co najmniej 30 razy) i najbliższej leżące zagadnień którymi zajmowałem się w mojej dysertacji.



Jednym z przykładów związków, którym poświęcony jest niniejszy podrozdział, jest dendrymer zawierający w swej strukturze wiązania potrójne w bezpośrednim sąsiedztwie pierścienia tiofenowego. Kluczowym etapem syntezy tej molekuly, było dla autorów sprzężanie typu Sonogashiry (przejście z G0 do G1 – schemat 7) co ściśle łączy się z tematyką mojej pracy [33,34].



Warunki: (a) NIS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, AcOH, 0°C, 2h, 92%; (b) [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>], CuI, PPh<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>N, 40°C, 10h, 87%; (c) 1) LDA, -78°C, 1h; 2) I<sub>2</sub>, -78°C do rt, 76%

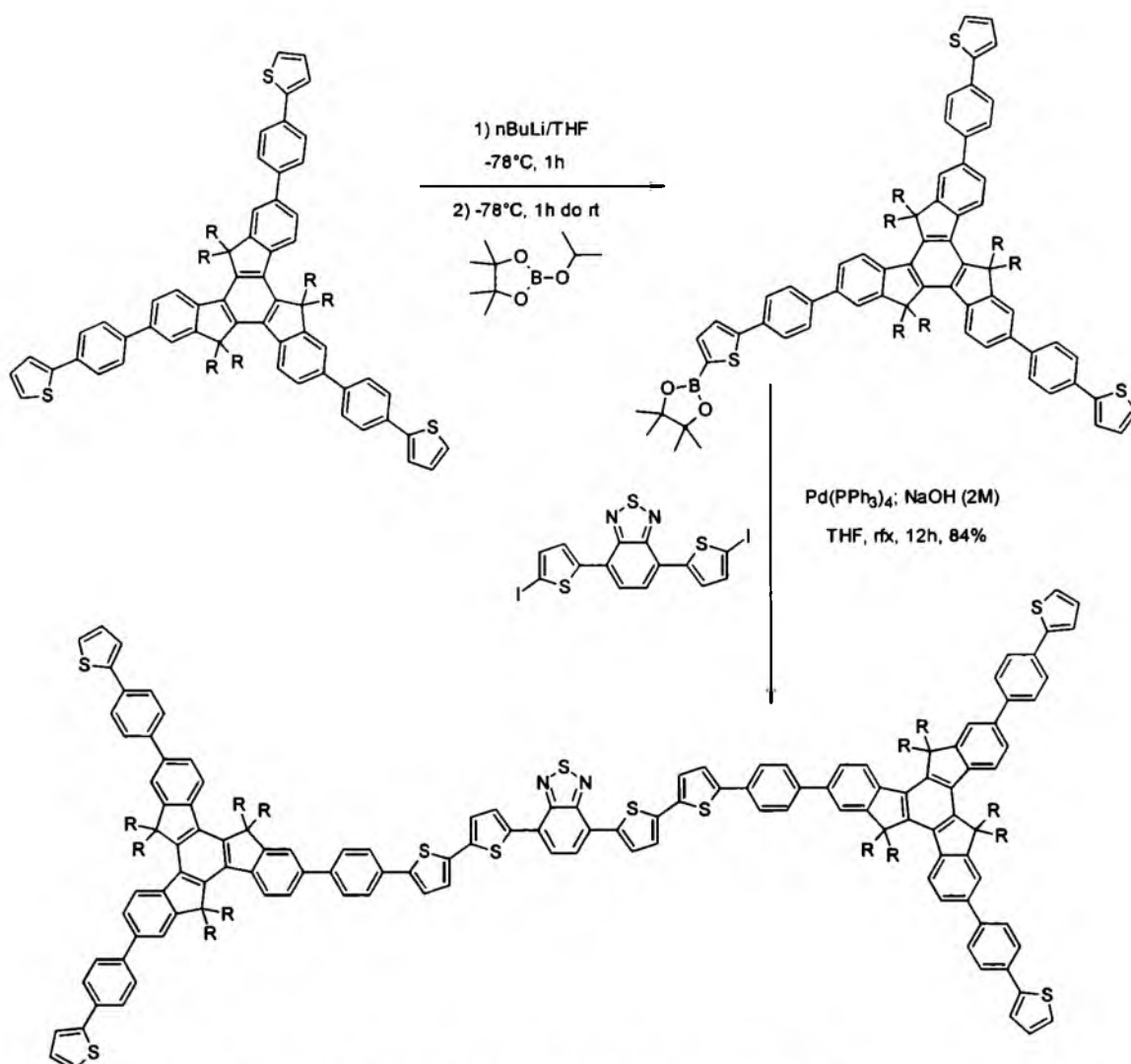
**Schemat 7. Synteza dendrymeru [33].**

Co ciekawe, G0 udaje się przeprowadzić w pochodną jodową działając bezpośrednio odczynnikiem jodującym (NIS), bez wstępnej aktywacji cząsteczki. Z kolei G1 przeprowadza się w analogiczną pochodną dwuetapowo - w pierwszym etapie aktywuje się pozycje terminalne związku z użyciem LDA (w temperaturze -78°C), a dopiero w kolejnym kroku działając I<sub>2</sub> otrzymuje się pochodne jodowe. Otrzymane związki zostały również przebadane spektroskopowo. Charakteryzują się one bardzo szerokim pasmem absorpcyjnym, oraz bardzo efektywnym transferem energii wewnątrz- i międzycząsteczkowym. Czyni to więc tego typu związki materiałami o obiecujących właściwościach optoelektronicznych.

Innym przykładem związków typu dendrymerycznego są opisane przez Jin-Lian Wang et All w pracach: [35 i 36]. W pierwszej z prac autorzy otrzymali dendrymer

typu D- $\pi$ -B-A, w którym rolę akceptora (A) – jednostki terminalnej stanowi Fulleren ( $C_{60}$ ). „Mostkiem” B było wymiennie wiązanie pojedyncze, podwójne i wreszcie, potrójne. Co ważne, syntezy dokonano w oparciu o sprzężanie typu Negishy (sprzężanie pochodnej cynkowej tiofenu z jodopochodną aryłową na katalizatorze palladowym  $[Pd(PPh_3)_4]$ ). Otrzymane w ten sposób pochodne cechowały się dużą stabilnością termiczną, ponadto, jak wykazano, wprowadzając  $\pi$ -linker (B) o odpowiedniej krotności wiązania węgiel-węgiel, można łatwo modyfikować właściwości absorpcyjne i emisyjne związku docelowego.

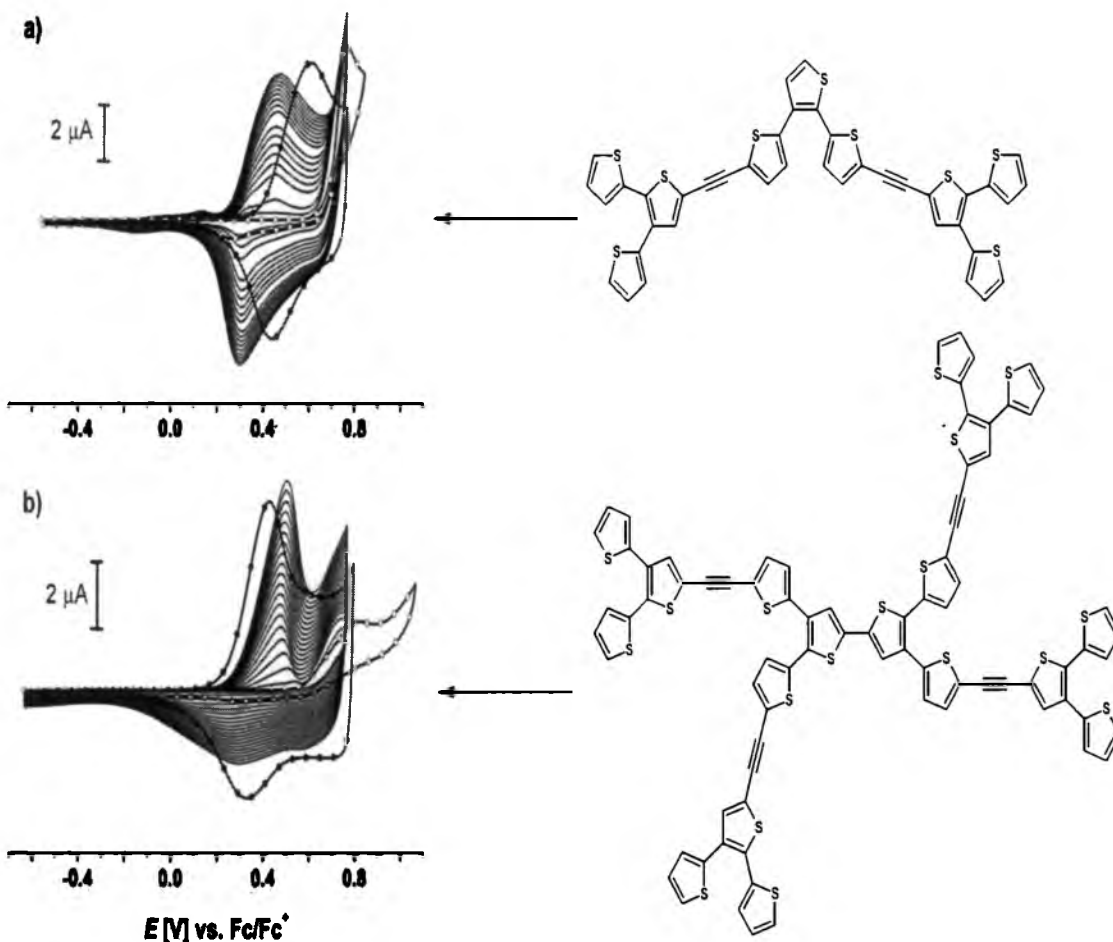
W drugiej z wyżej wymienionych prac, Jin-Lian Wang et al relacjonują syntezę strukturalnie podobnych związków w oparciu o sprzężanie organicznych pochodnych boronowych (schemat 8 [36]).



Schemat 8. Synteza D- $\pi$ -A sprzężonego dendrymeru [36].

Autorzy wykazali, iż w tego typu związkach dominujący wpływ na właściwości luminescencyjne ma sprężenie w obrębie cząsteczki. Zauważyli również, iż dość łatwo można modyfikować właściwości luminescencyjne roztworu omawianych związków, poprzez zmianę rozpuszczalnika. Także i ta seria związków charakteryzowała się wysoką wydajnością kwantową emisji (nawet do 16%).

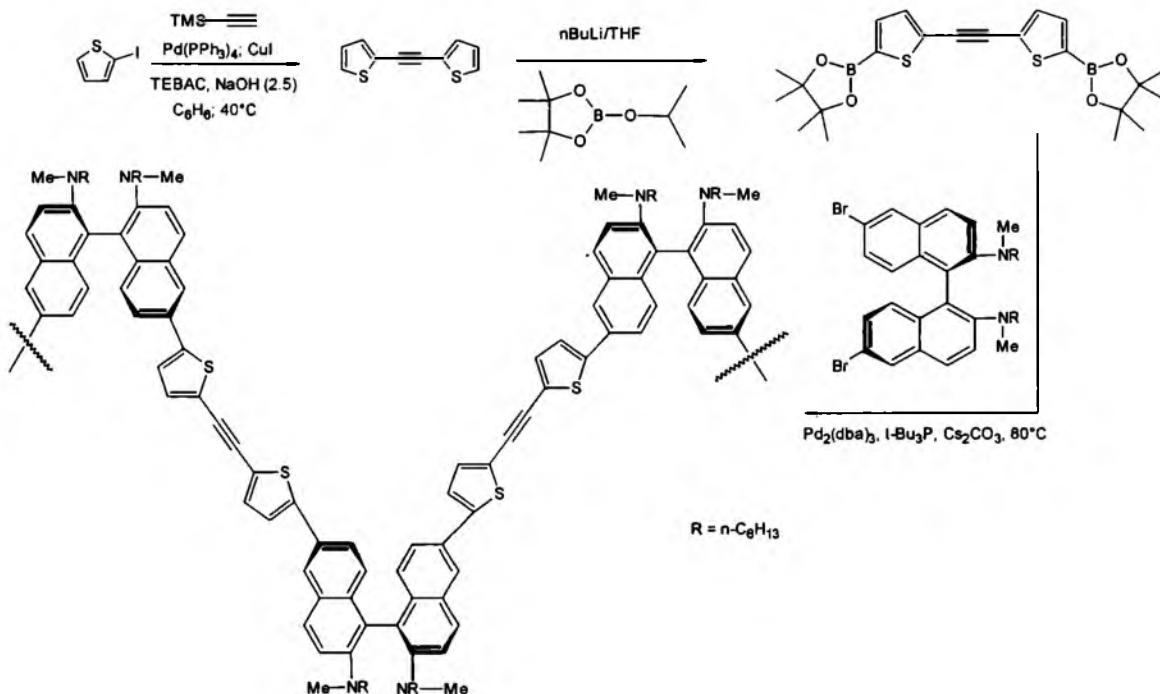
Ciekawy przykład serii dendrymerów zbudowanych wyłącznie z pierścieni tiofenowych i linkerów etynylowych opisują również A. Mishra et al. [37]. Omawiane związki zsyntezowali oni w oparciu o cykl reakcji sprzęgań typu Negishy i Sonogashiry. Przykładowe struktury otrzymanych związków, wraz z odpowiadającymi im zapisami polimeryzacji i badań otrzymanych polimerów pokazałem na schemacie 9 poniżej



Schemat 9. Woltamperometria cykliczna przykładowych dendronów otrzymanych przez A. Mishra et al [37].

Jak widać na powyższych woltamogramach, polimery przewodzące otrzymane elektrochemicznie przez autorów są trwale i stabilne podczas p-domieszkowania. Oznacza to, iż linker etynylowy nie ulega rokładowi, czy też niepożądanym reakcjom następczym. Zapewnia on również dobrą stabilizację rezonansową pomiędzy pierścieniami tiofenowymi. Widać to jeśli przeanalizować związek pomiędzy generacją dendrymeru, a ich właściwościami elektrochemicznymi: im wyższa generacja dendrymerów tym niższy jest ich potencjał utleniania i węższa przerwa energetyczna. Wykonane na bazie tych związków ogniwa słoneczne charakteryzowały się wydajnością w zakresie 0,18 - 0,64%.

Znane są również przykłady chiralnych etynylotiofenowych polimerów sprzężonych (występuje w nich chiralność osiowa). Hui-Chang Zhan et All [38] opisują metodę syntezy pochodnej binaftylowej (schemat 10)

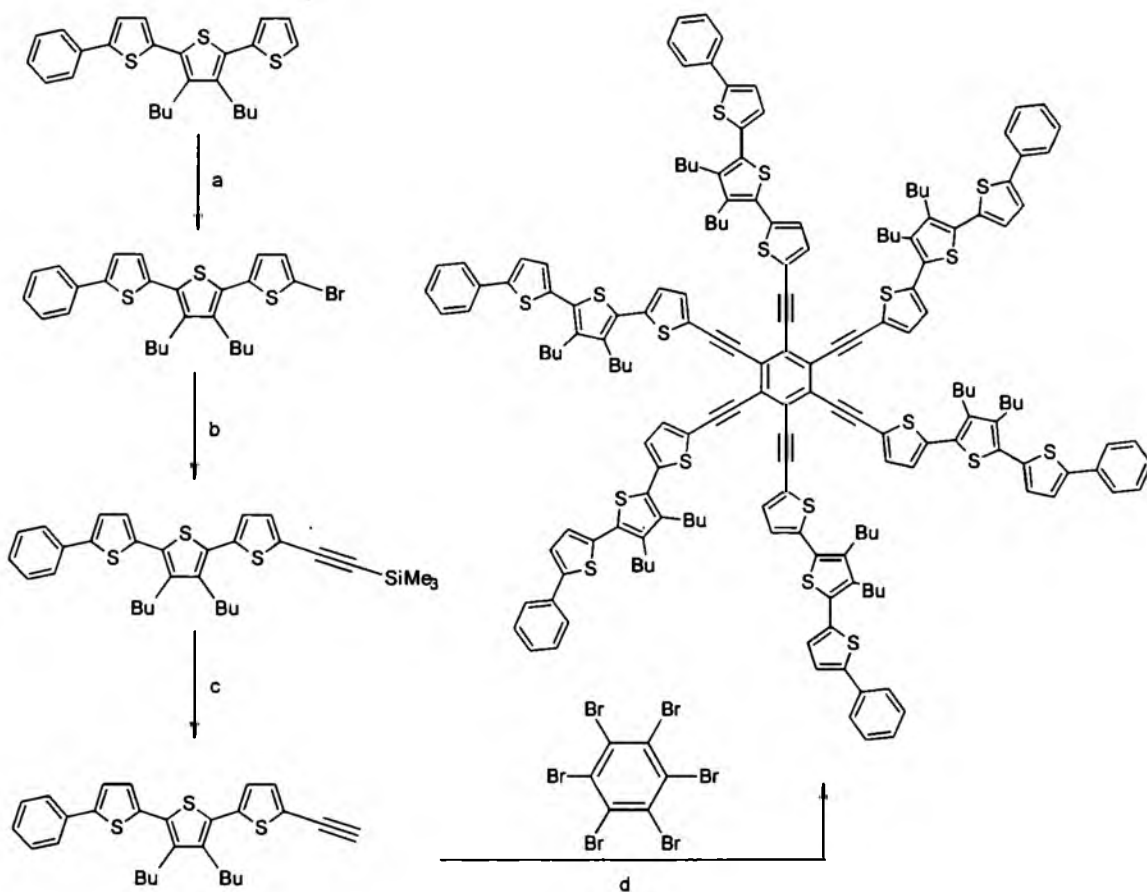


Schemat 10. Synteza chiralnego polimeru sprzężonego [38].

Co ważne, otrzymane przez autorów polimery są rozpuszczalne w większości organicznych rozpuszczalników i wykazują również ciekawe własności emisyjne. Ich

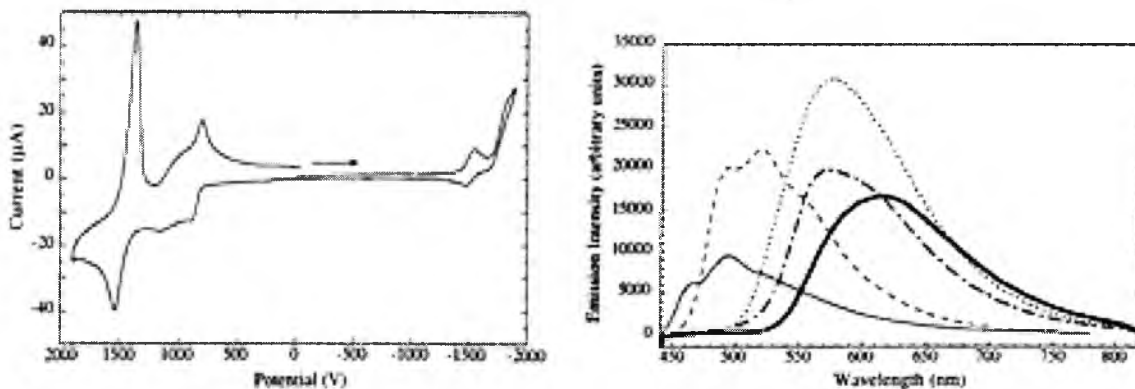
maksyma emisji różniły się w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika, lecz mieściły się w przedziale 470 – 550 nm. Najwyższą intensywność emisji wykazał roztwór heksanowy a ponadto wszystkie przebadane polimery wykazywały silny efekt Cottona.

W swej pracy Pappenfus et al [39] pokazują przykład gwiaździstego oligotiofenu zsyntezowanego w oparciu o sprzężanie typu Sonogashiry. Zsyntezowali oni serię związków w których centralny pierścień fenyloy podstawniony jest „ramionami” etynylotertiofenowymi - schemat 11.



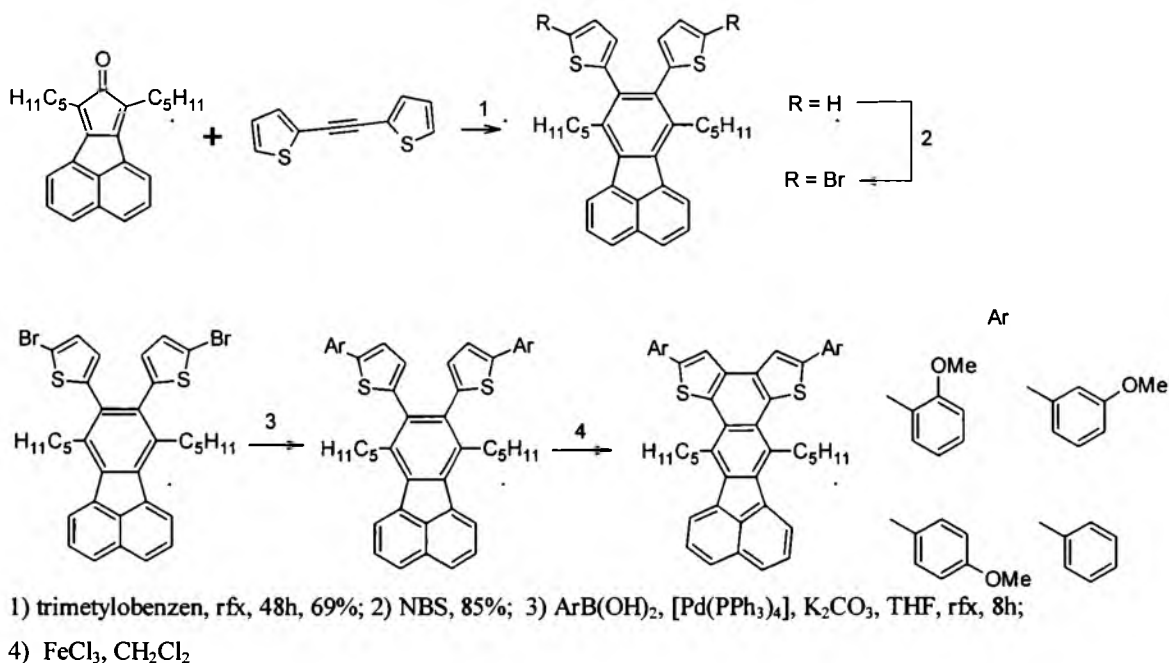
- a) NBS, AcOH:CHCl<sub>3</sub>, 0°C; b) (trimetylosillilo)acetylene, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], CuI, (i-Pr)<sub>2</sub>NH, THF, rt; c) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: MeOH, rt; d) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], CuI, (i-Pr)<sub>2</sub>NH, THF+PhMe, rfx
- Schemat 11 . Synteza oligotiofenu gwiaździstego [39].**

Przeanalizowano również wpływ położenia podstawników na właściwości materiałów. Wszystkie charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami redoksoowymi. Jak widać na załączonym poniżej woltamogramie, ulegają one trzystopniowemu, odwracalnemu procesowi redukcji, oraz dwustopniowemu utlenieniu. Dowodzi to wysokiej stabilności i trwałości elektrochemicznej związków tego typu. Z drugiej strony zaobserwowano również, iż maksimum emisji przesuwają się w kierunku wyższych długości fal wraz ze wzrostem liczby „ramion” – podstawników w pierścieniu fenylovym. Ponadto najwyższą intensywność emisji zaobserwowano dla fenylu 1,2,4,5-tetrapodstawionego (a więc nie heksapodstawionego) – schemat 12.



**Schemat 12.** Woltamogram przykładowego związku (1,2,4,5-tetrapodstawionej pochodnej) (z lewej); oraz zestawienie widm emisji związków o różnej liczbie podstawników – ramion w pierścieniu fenylovym (1 (—), 3 (---), 4 (···), 5 (—) lub 6 (-·-) „ramion”).

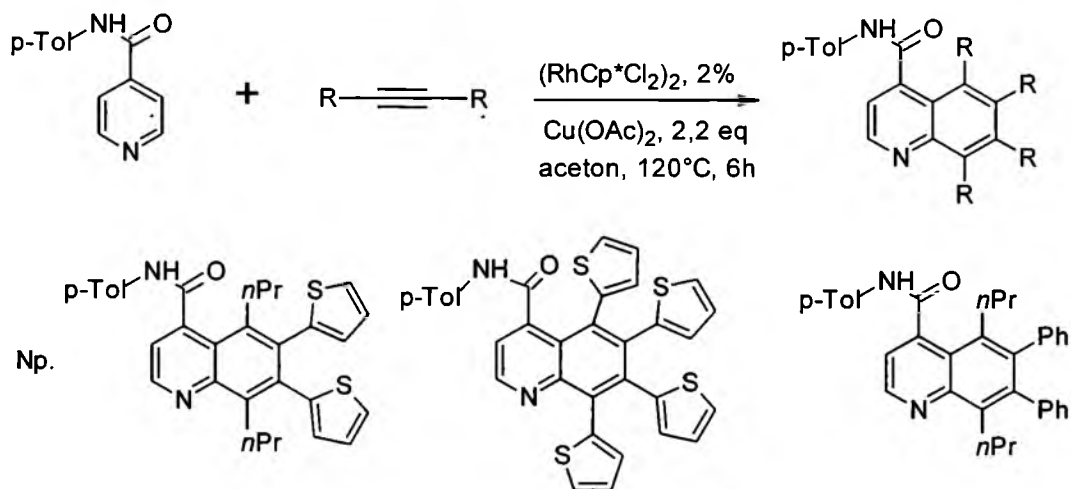
Tiofenowe pochodne acetylenowe znajdują również zastosowanie jako substraty do syntezy nanomateriałów w oparciu o cykloaddycję Dielsa-Aldera co pokazano na schemacie 13, poniżej [40]. Jak widać produkt cykloaddycji poddano dalszej funkcjonalizacji: bromowaniu, sprzęganiu typu Negishy i odwadarniającej cyklizacji.



Schemat 13. Synteza benzofluorantenu.

Otrzymane związki zostały zsyntezowane i badane jako materiały o potencjalnym zastosowaniu jako przewodniki dziurowe w OFET (Organic field-effect transistor). Wykazano, iż otrzymane nanomateriały charakteryzowały się dużą mobilnością ładunku w ciele stałym. Z drugiej strony, jak wykazali twórcy, podstawniki metoksyfenylowe znacząco wpływają na morfologię powierzchni, położenie orbitalu HOMO i stopień krystaliczności, modyfikując końcowe właściwości materiału. Zauważyli oni również, iż dla tej serii związków zmniejszający się stopień krystaliczności powoduje również spadek mobilności ładunku. Opracowano także metodę termicznej obróbki nanomateriałów, co może umożliwić dalsze poprawienia własności jako OFET.

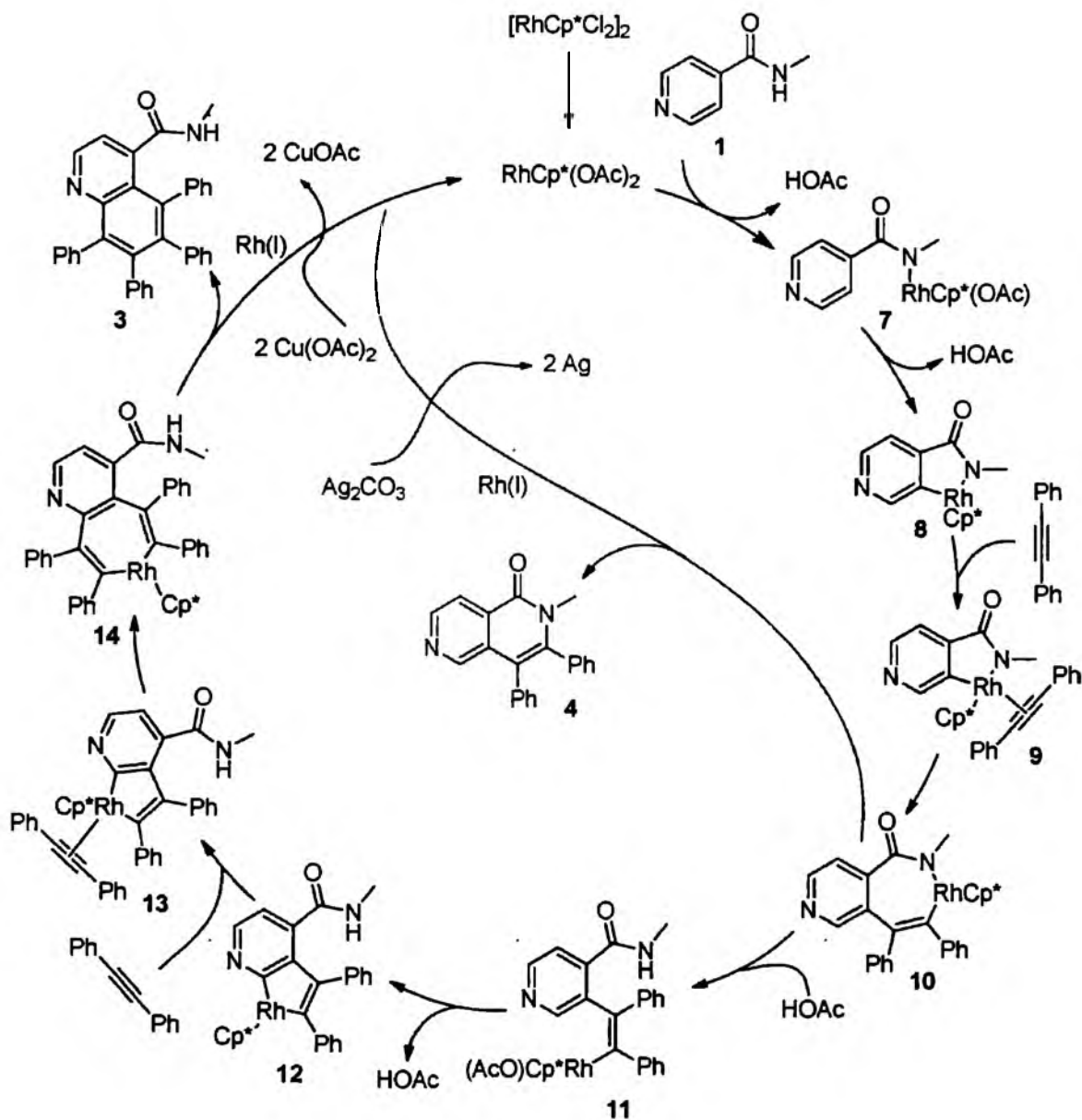
Znane są również w literaturze monomery politiofenów, będące pochodnymi chinoliny [41]. Otrzymane zostały z 1,2-bitienyloacetyleny i podstawionej pirydyny, w warunkach katalitycznych (wobec [RhCp\*Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>). Schemat 14.



**Schemat 14. Otrzymywanie pochodnych chinoliny z 1,2-bispodstawionego acetylenu i podstawionej pirydyny [41].**

Autorzy opracowali tę metodę dla szeregu związków aromatycznych (w tym heteroaromatycznych). Przykładowe struktury związków otrzymanych w ramach [41] pokazane są na schemacie powyżej. Szczególnie istotne dla mnie były związki zawierające podstawnik tiofenowy. Bardzo ciekawy jest również proponowany przez autorów mechanizm tej reakcji (schemat 15 poniżej).



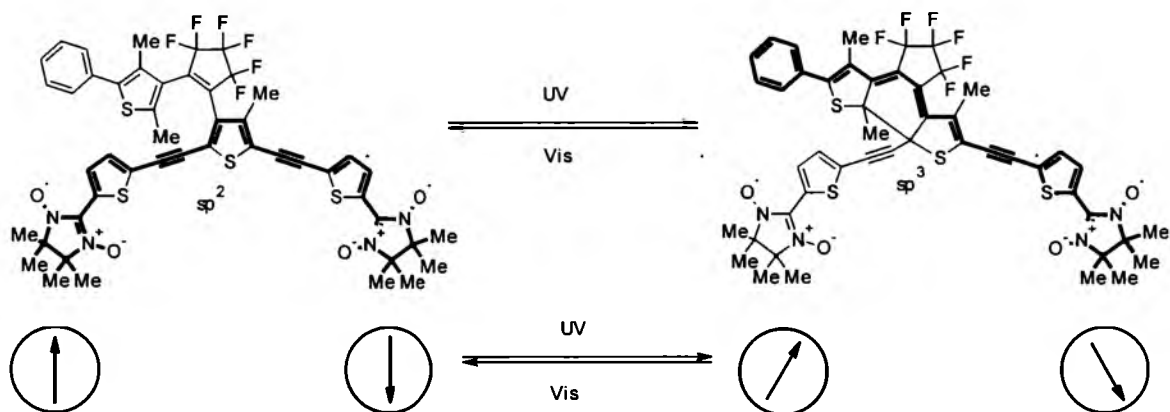


**Schemat 15. Proponowany mechanizm reakcji otrzymywania chinolin z 1,2-bitenyloacetylenem i podstawionej pirydyny.**

Co ważne, omawiana praca ma charakter „organiczny” – otrzymane związki nie zostały przebadane, nie znamy zatem właściwości elektrochemicznych i luminescencyjnych pochodnych tiofenowych chinoliny [41].

Kaieda et al opisali w 2002 roku przykład fotochromizmu acetylenowych pochodnych tiofenowych [42]. Obserwowali oni mianowicie izomeryzację (pod wpływem oddziaływań cząsteczki ze światłem UV i Vis) polegającą na zamykaniu lub

otwieraniu dodatkowego pierścienia - schemat 16. Zjawisko to było dalej badane przez autorów, co zaowocowało kolejną pracą. W 2005 roku opisali oni bowiem serię pochodnych etynylotiofenowych [43]. Zaobserwowali oni (i przebadali metodą ESR) izomeryzację omawianej cząsteczki podczas ekspozycji na światło z zakresu widzialnego i UV [schemat 16.]

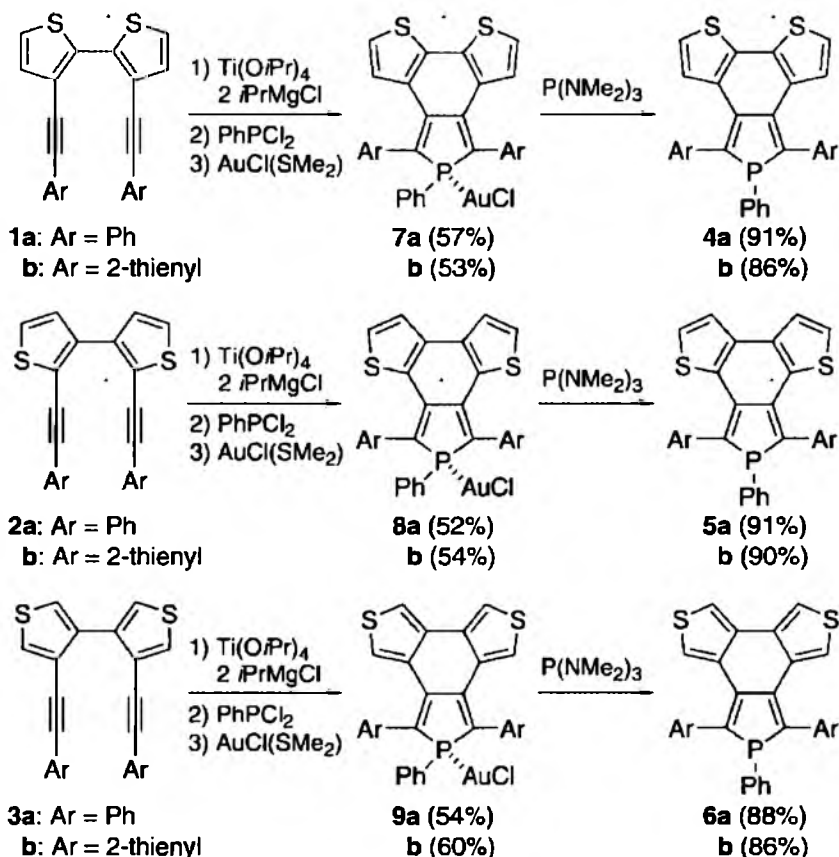


**Schemat 16. Fotochromizm alkinowej pochodnej tiofenowej, wraz z postulowanym przez N. Tanifuji et al wewnątrzcząsteczkowym oddziaływaniem magnetycznym.**

W przypadku omawianych pochodnych pod wpływem działania światła następuje zmiana  $\pi$ -sprzężenia. W świetle widzialnym sprzężenie obejmuje wyłącznie łańcuch główny. Pod wpływem działania światła z zakresu UV, następuje przede wszystkim zmiana hybrydyzacji węgla w pierścieniu tiofenowym i utworzenie dodatkowego wiązania (fotocyklizacja). Rezonans obejmuje także łańcuch boczny. Pociąga to za sobą znaczną zmianę właściwości elektronowych. Forma izomeryczna z otwartym pierścieniem (hybrydyzacja  $sp^2$ ) wykazuje znacznie silniejsze oddziaływania magnetyczne wewnątrz cząsteczki, niż forma z fotogenerowanym zamknięciem pierścienia, bowiem po zamknięciu pierścienia nie ma  $\pi$ -sprzężenia między terminalnymi fragmentami cząsteczki.

Jak już wcześniej sygnalizowano, fragment etynylotiofenowy jest bardzo bogaty w elektrony. Dlatego często jest on punktem wyjścia w syntezie związków (nanomateriałów molekularnych i makromolekularnych) o niskiej przerwie

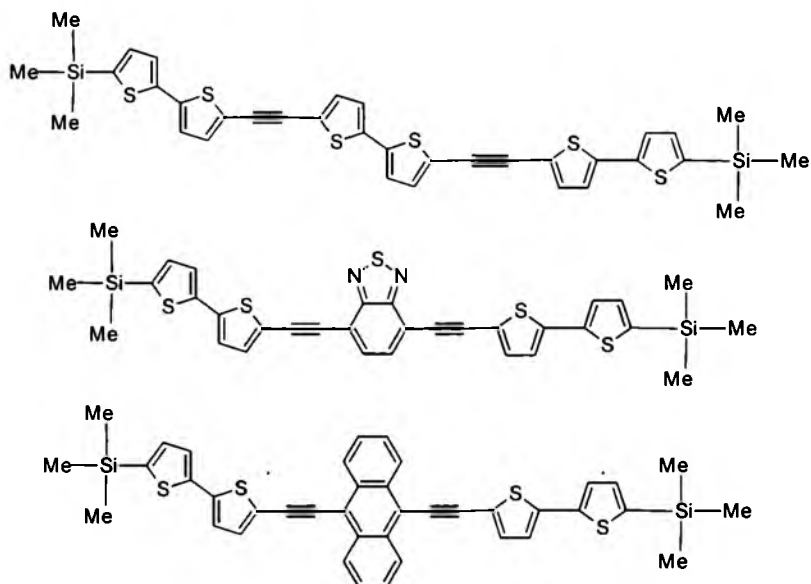
energetycznej [44]. Autorzy, wychodząc z dietynylowych pochodnych bitiofenu, zsyntezowali szereg pochodnych fosfolowych – schemat 17.



Schemat 17. Metody syntezy szeregu pochodnych fosfolowych [44].

Ponadto, każda z opisanych molekuł jest silnie  $\pi$ -sprężona, a przez to niemal płaska. Pozwala to na łatwe wzbudzenie elektronów - czyli przy użyciu światła o niskiej energii. Dzięki temu uzyskano fosfole emitujące światło barwy pomarańczowej i czerwonej (emisja około 600 nm). Z kolei T. Araki et al opisali szereg tetra – 2-metylotiefenowych pochodnych boroli [45].

S. Colella et al zsyntezowali serię pochodnych etynylbitiofenowych z różnymi linkerami [46] [schemat 18].

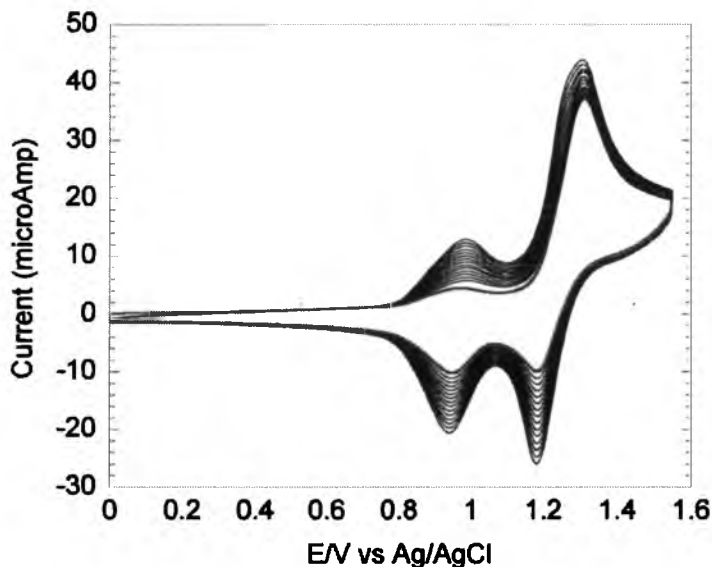
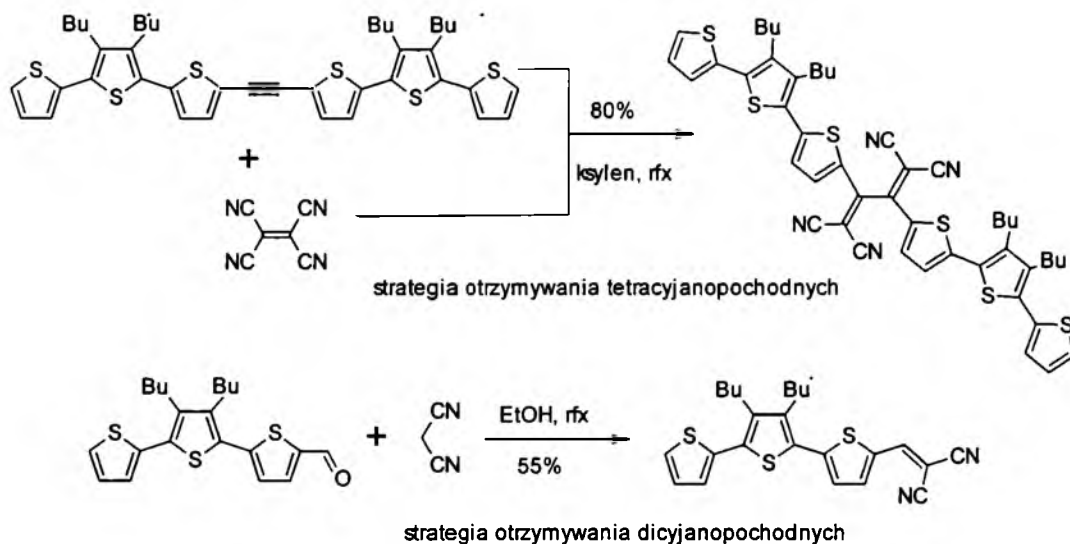


Schemat 18. Struktury cząsteczek przebadanych przez S. Colella et all [46].

Zsyntezowane przez Autorów związki zostały gruntownie przebadane. Metodami elektrochemicznymi wyznaczono położenie orbitali HOMO i LUMO. Zbadano również absorpcję tych nanomateriałów i morfologię blendy na bazie tych związków (metodą AFM). Głównym wnioskiem badaczy było bezpośrednie powiązanie struktury cząsteczki z odpowiednimi właściwościami. Przede wszystkim zauważyli oni, iż im wyższa tendencja do tworzenia przez molekułę wiązań typu  $\pi$ -stacking, tym wyższa wydajność końcowego urządzenia (fotoogniwa). Umożliwia to bowiem wydajniejszą separację ładunków i faworyzuje (korzystne), przejścia międzycząsteczkowe, a nie wewnątrzcząsteczkowe.

Wielu badaczy, projektując materiały fotoaktywne, opiera swoją strategię o silnie donorowy charakter pierścienia tiofenowego. Jeżeli bowiem w bezpośrednie otoczenie pierścienia tego typu (silnie  $\pi$ -nadmiarowego) wprowadzimy podstawnik akceptorowy, uzyskamy molekułę typu D-A (donor- akceptor). Ta grupa związków sprzężonych ma najwięcej technologicznych zastosowań aplikacyjnych [1]. Przykładami fragmentów akceptorowych są: podstawnik tetracyjanobutadienyłowy, lub dicyjanoetylenowy [47]. Wychodząc z bromopochodnej tertiofenu T.M. Pappenfus et all, z pomocą sprzęgania typu Sonogashiry uzyskali związki alkinowe, które w kolejnym kroku poddano reakcji z TCNE (tetracyanoetenem). W drugim wariantcie

reakcji aldehydową pochodną tertiofenu poddano reakcji z  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ . Łącząc te dwie strategie otrzymano odpowiednie układy D-A schemat 19.

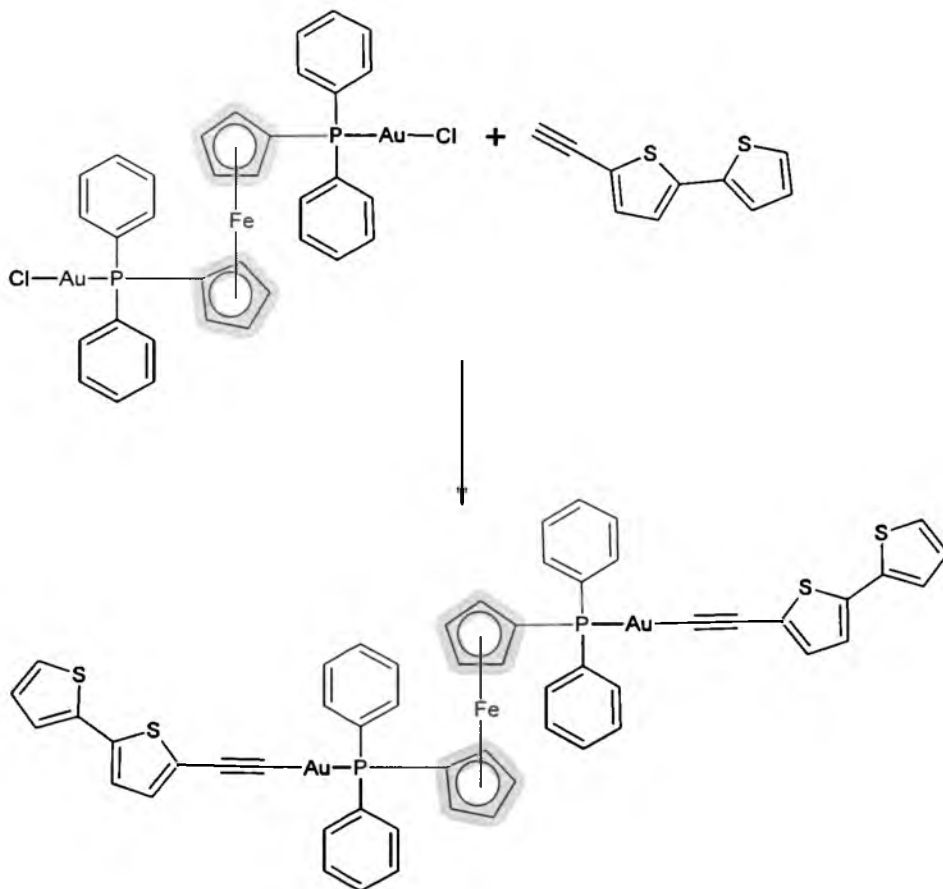


Schemat 19. Dwie strategie otrzymywania cyjanopochodnych, oraz przykładowy voltamogram z pracy [47] (polimeryzacja monomeru bistertiofenowego z linkerem tetracyjanobutadienowym).

W części poświęconej badaniom elektrochemicznym i spektrofotometrycznym, autorzy wykazali, iż związki typu D-A, gdzie donorem jest podstawnik tertiofenowy, natomiast akceptorem pochodne cyjanowe, wykazują doskonałe właściwości fotoelektryczne. Jest to wynikiem bardzo silnego wewnątrzcząsteczkowego procesu

typu charge transfer. Bardzo istotną właściwością badanych nanomateriałów jest również pełna odwracalność procesów redoksowych.

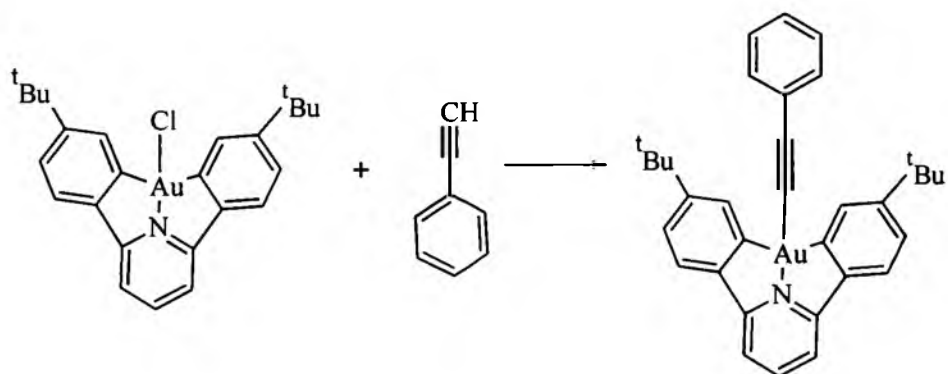
Znane są również  $\sigma$ -karbylowe kompleksy 2-tiofenoalkinów z metalami, w tym ze złotem, co jest szczególnie ważne z punktu widzenia wykonywanych przeze mnie badań. [48-55]. Są one badane głównie ze względu na ich właściwości luminescencyjne i nieliniowe właściwości optyczne. Co więcej, znaleźć można również doniesienie o kompleksie Au(I), w którym prekursorem liganda etynylowego jest 5-etynyl-2,2'-bitiofen [56]. Syntezę tego kompleksu przedstawiono na schemacie 20 – poniżej. W pierwszym etapie wygenerowano etanolan sodu (pełnił on rolę silnej zasady, deprotonującej alkin) i zmieszano go z 5-etynyl-2,2'-bitiofenem. W kolejnym kroku dodawano [(dppf)Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Co bardzo ważne, nie udało się autorom uzyskać kompleksu typu [bt- $\equiv$ -AuPR<sub>3</sub>], zamiast oczekiwanego produktu powstawał trinuklearny kompleks złota, z wydajnością około 34%.



**Schemat 20. Synteza kompleksu Au (I) w którym ligandem jest 5-etynyl-2,2'-bitiofen.**

Bardzo ważną dla mnie pracą dotyczącą syntezy etynylowych kompleksów złota jest praca K. M.-C. Wong et. all. [57]. Jak już zasygnalizowano wcześniej, kluczowym

elementem reakcji otrzymywania etynylowych kompleksów złota, jest etap zdeprotonowania terminalnego wodoru grupy alkinowej. Niezwykle ważny jest zatem rodzaj użytej zasady. Najczęściej przy syntezie związków typu  $[\text{th}\equiv\text{AuL}]$  stosowany jest etanolan sodu lub metanolan sodu generowany z NaOH i MeOH in situ. Jednakże są to silne zasady, powodujące niekiedy powstawanie wielu produktów ubocznych. Dlatego w ramach swej pracy M.-C. Wong et. all. opracowali inną metodę polegającą na wstępnej aktywacji alkinu solami miedzi(I). Jak widać na schemacie poniżej, pozwoliło to na znaczący wzrost wydajności reakcji (schemat 21).



Metoda I:  $\text{CuI}$ ,  $\text{NEt}_3$ , rt,  $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  (W=88%)

Metoda II: NaOH, (MeOH), rfx (W=30%)

Schemat 21. Strategie syntezy kompleksów typu  $[\text{Ar}\equiv\text{AuL}]$  – porównanie [57].

## **2. Część badawcza**

### **2.1. Wstęp**

Celem niniejszej dysertacji zatytułowanej "Nowe nanomateriały dla organicznej elektroniki z grupy tiofenów i politiofenów: otrzymywanie i badanie właściwości" jest otrzymanie i zbadanie wybranych właściwości (przede wszystkim spektroskopowych i elektrochemicznych) nowych nanomateriałów polimerowych i molekularnych zawierających w swej strukturze motyw bitiofenowy. Struktury tych nanomateriałów zostały tak pomyślane aby możliwe było uzyskanie właściwości predestynujących te materiały do zastosowania w organicznej elektronice. Kluczowe etapy pracy to: synteza możliwie prostych związków bazowych zawierających już motyw bitiofenowy, dalej projektowanie i synteza bardziej złożonych struktur – w oparciu o te wyjściowe puzzle i wreszcie przebadanie właściwości elektrycznych (elektrochemicznych) i optycznych wszystkich zsyntezowanych, potencjalnych nanomateriałów. Jak to już zasygnalizowałem w rozdziale pt. „Cel i zakres pracy” badałem również materiały zawierające motyw bitiofenowy (i porównawczo tiofenowy) wytworzone w grupie Pani Prof. Ewy Schab-Balcerzak, oraz przez innych członków zespołu mojego Promotora. Moim zadaniem było zbadanie właściwości elektrochemicznych tych materiałów. Co ważne obserwowane właściwości powiązane zostały ze strukturą samych molekuł i makromolekuł - a więc elementem dysertacji (ważnym) jest także dyskusja nad relacjami struktura a właściwości.

### **2.2. Synteza podstawowych układów bitiofenowych**

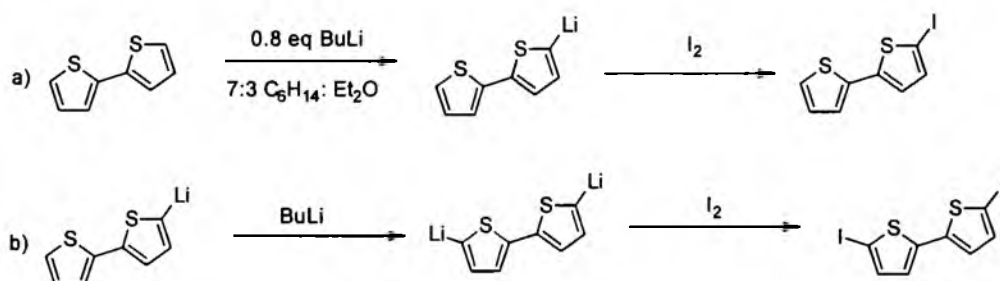
W niniejszym podrozdziale opisałem syntezy podstawowych układów bitiofenowych, które w dalszych syntezach były prekursorami znacznie bardziej złożonych struktur zawierających motyw bitiofenowy (2,2'-bitiofen-5-yłowy).

#### **2.2.1. Otrzymywanie 5-jodo-2,2' bitiofenu**

Prace badawcze w ramach niniejszej pracy doktorskiej rozpocząłem od opracowania selektywnej metody otrzymywania 5-jodo-2,2'-bitiofenu. Główną trudnością przy jej dopracowaniu była reakcja następcza - w kierunku 5,5'-dijodopochodnej. Metody syntezy znane z literatury okazały się być czasochłonne, niewygodne, nieselektywne lub kosztowne (co sprawdzono dla wybranych z nich). Np. opisany przez Rossiego sposób otrzymywania 5-jodo-2,2'-bitiofenu poprzez związki



rtęci okazał się niemożliwy do zastosowania w skali powyżej kilkuset miligramów, pociągał za sobą także konieczność żmudnego oczyszczania produktu z toksycznych związków rtęcioorganicznych [58]. Niemożliwe było także selektywne otrzymanie oczekiwanej jodopochodnej działając na bitiofen odczynnikami halogenującymi. Zarówno NIS jak i NBS okazały się zbyt reaktywne - nawet pomimo zastosowania niskich temperatur (-78°C), w mieszaninie poreakcyjnej dominował produkt dipodstawienia. Punktem wyjścia do realizacji planu badawczego mojej dysertacji stało się więc dla mnie opracowanie selektywnej metody przeprowadzenia handlowego 2,2'-bitiofenu w 5-monojodopochodną w skali kilku- lub najlepiej kilkunastogramowej. Skala syntezy jest tu bardzo ważna bowiem 5-jodobitiofen był niezbędny do szeregu dalszych syntez. Udało się to zrealizować w sekwencji reakcji (będącej przedmiotem zgłoszenia patentowego) przedstawionej na schemacie (22) poniżej:



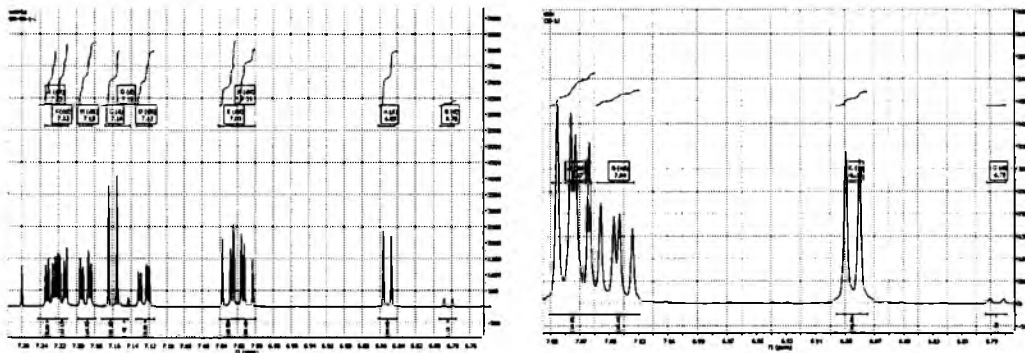
Schémat 22. Otrzymywanie 5-jodo-2,2'-bitiofenu (a), wraz z niepożądaną reakcją następczą (b).

Decydująca dla opracowania metody syntezy 5-jodo-2,2'-bitiofenu, stała się następująca obserwacja: potraktowanie 2,2'-bitiofenu n-butyloitem pozwala na selektywną aktywację pozycji 5, jeśli n-butyloitem zostanie użyty w niedomiarze (20%), temperatura reakcji jest odpowiednia (od -5 do 0 °C) a rozpuszczalnik stanowi mieszanina eteru dietylowego i heksanu (1:5 obj.). Wspomniana wyżej obserwacja dotyczy mojej współpracy z dr inż. Michałem Krompcem, który jest współautorem tej nowej, efektywnej procedury regioselektywnej aktywacji pozycji 5 w bitiofenie. Jeżeli w kolejnym kroku do mieszaniny reakcyjnej dodać odpowiedniego elektrofila, umożliwia to regioselektywną funkcjonalizację bitiofenu – zachodzi wymiana litu na oczekiwany podstawnik. Ten tok rozumowania okazał się słuszny np. przy funkcjonalizacji bitiofenu grupą tributylostannylową (reakcja 5-litio-2,2'-bitiofenu z chlorkiem tributylocyny). Sprawdzone więc, czy możliwe jest tworzenie wiązań C-I

(podobnie jak C-Sn) w oparciu o wyżej opisaną sekwencję reakcji. Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły, iż jest to możliwe: dodanie jodu cząsteczkowego do wytworzonego związku litoorganicznego pozwala otrzymać jodopochodą z wysoką wydajnością (75-80%) i co ważne, z bardzo wysoką regioselektywnością (produkt dipodstawienia stanowi mniej niż 0,5% - ścieżka b na wcześniejszym schemacie).

Jodo-2,2'-bitiofen posłużył w dalszej części pracy, jako jeden z podstawowych układów bitiofenowych - ze względu na wysoką reaktywność pochodnych jodoaromatycznych jest on użyteczny we wszelkiego rodzaju reakcjach sprzęgania (w tym kluczowego dla mojej pracy sprzęgania Sonogashiry). Warty podkreślenia jest fakt, iż omawiana strategia syntezy pozwala na znaczące ograniczenie powstawania niepożądanego produktu reakcji następczej – 5,5'-dijodo-2,2'-bitiofenu (schemat 22 wcześniej) do poziomu znacznie poniżej 0,5%. Co ważne pozostający w mieszaninie poreakcyjnej substrat (bitiofen) jest inertny w dalszych przekształceniach. Był też zawsze efektywnie oddzielany od produktów kolejnych reakcji – np. sprzęgania, cykloaddykcji w etapie finalnego oczyszczania produktów na kolumnie chromatograficznej).

Przedstawione poniżej widma  $^1\text{H}$  NMR potwierdzają wysoką czystość otrzymanego 5-jodo-2,2'-bitiofenu.

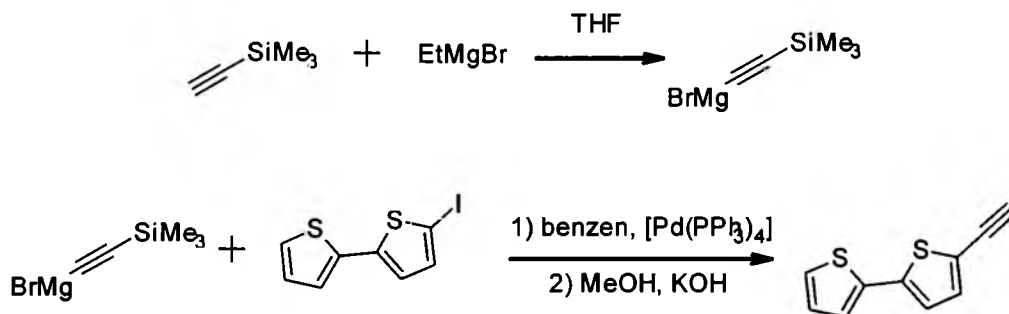


**Widma 1.** Widma  $^1\text{H}$  NMR potwierdzają wysoką czystość otrzymanego 5-jodo-2,2'-bitiofenu.

## 2.2.2. Otrzymywanie [2,2'-bitiofen-5-ylo]etynylotrimetylosilanu

W niniejszym podpunkcie opisałem wyniki moich badań nad opracowaniem metody syntezy (2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylotrimetylosilanu. Posiada on w swej strukturze nienasycone wiązanie (potrójne), jest więc potencjalnym dipolarofilem w reakcji 1,3-dipolarnej, np. z tlenkami nityryli. Właściwość tę wykorzystałem w dalszej części pracy przeprowadzając reakcję z N-tlenkiem 2,2'-bitiofen-5-karbonitrylu i N,N'-ditlenkiem tereftalokarbonitrylu. Niemniej jednak omawiany związek był dla mnie przede wszystkim produktem pośrednim – na drodze do otrzymania 5-etynylo-2,2'-bitiofenu.

Metoda otrzymywania etynylowych pochodnych tiofenu (w tym nawet 5-etynylo-2,2'-bitiofenu) jest znana. Np. sprzężanie typu Kumady 5-jodo-2,2'-bitiofenu z bromkiem (trimetylosilliloetynylo)magnezowym w obecności katalizatora  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  pozwala na otrzymanie 5-etynylo-2,2'-bitiofenu z wydajnością 65% [58] [(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]trimetylosilan nie był wydzielany – po dodaniu KOH i MeOH ulegał hydrolizie do oczekiwanego 5-etynylo-2,2'-bitiofenu.



Schemat 23. Literaturowa metoda otrzymywania 5-etynylo-2,2'-bitiofenu [58].

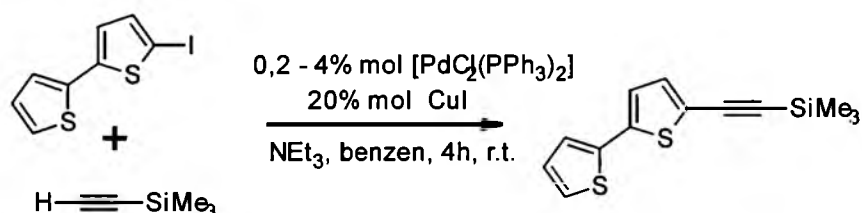
Jednakże opisana powyżej metoda pociąga za sobą konieczność wstępnego przekształcenia silanu w pochodną magnezoorganiczną. Postępowanie takie wydaje się nieuzasadnione, gdyż w literaturze niejednokrotnie spotykamy się z otrzymywaniem etynylo pochodnych związków aromatycznych *via* sprzężanie Sonagashiry. Przykładowo, Wu i Schumm proponują dwuetapową syntezę 2-etynylotiofenu z 2-bromotiofenu i trimetylosilliloetylenu w obecności diizopropylaminy,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  i jodku miedzi(I) w tetrahydrofuranie, w wyniku której otrzymują

trimetylosilliloetylotiofen z wydajnością 95%. Półprodukt był oczyszczany chromatograficznie i w drugim etapie poddawany hydrolizie wodorotlenkiem potasu w metanolu [59]. Wang i Koreeda, przedstawiają syntezę bardziej złożonego związku (2-[(Z)-3,5-heksadien-1-ynyl]tiofenu), której pierwszym etapem jest synteza 2-(2-trimetylosilliloetylo)tiofenu. Proponują oni zastosowanie jako rozpuszczalnika benzenu, natomiast jako zasady, n-butyloaminy [60].

Po przeanalizowaniu dostępnej literatury na temat sprzęgań typu Sonogashiry z udziałem pochodnych tiofenu [16] podjąłem próbę ich zastosowania do analogu 2,2'-bitiofenowego. Nie budziła najmniejszych wątpliwości konieczność zastosowania układu katalitycznego składającego się z: jodku miedzi – jako prekursora katalizatora miedziowego, oraz fosfinowego kompleksu palladu. Związki palladu są w tej reakcji katalizatorem, a jako ich prekursora użyłem  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , podobnie jak wielu badaczy, cytowanych w pracy przeglądowej [16]. Głównymi atutami tego prekursora jest prostota i niski koszt jego syntezy. Korekcie musiały zatem jedynie ulec stosunki molowe reagentów, warunki reakcji i rodzaj używanej aminy, która jest niezbędna do wiązania HI. W literaturze najczęściej używanymi rozpuszczalnikami są THF i benzen. Przeprowadzone przeze mnie eksperymenty wykazały, iż w obecności niewielkiej ilości wody (pochodzącej np. z jodku miedzi(I), który nawet po starannym suszeniu zawiera kilka procent wilgoci), następuje odbezpieczenie grupy sillilowej (co może prowadzić do następczych reakcji). Efekt ten (choć niewielki) był obserwowany, jeśli reakcję prowadzi się w tetrahydrofuranie, natomiast udaje się go łatwiej uniknąć gdy rozpuszczalnikiem jest benzen. Zapewne dlatego, iż ściśle osuszanie benzenu jest łatwiejsze i pewniejsze (niż THF). Przeprowadzono również próby syntezy stosując różne zasady azotowe, które są powszechnie stosowane do tego typu sprzęgań, tj.: trietyloaminę, diizopropylaminę oraz DBU. Po analizie uzyskanych wyników, wykazano, że najlepszą wydajność uzyskano dla trietyloaminy, pozostałe dwie zasady dawały mniejszą wydajność reakcji (przy czym DIPA > DBU). W tym przypadku nie jest więc uzasadnione stosowanie najsilniejszej (i jednocześnie zdecydowanie najdroższej) zasady tj. DBU. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej, aż do momentu zmiany barwy mieszaniny reakcyjnej – na intensywnie czarną. Jest to spowodowane rozkładem kompleksów palladu - tak długo, jak w roztworze znajdują się molekuły substratu jodoarenowego, ulegają one utleniającej addycji do  $\text{Pd}^0$ , powtórnie

utleniając go do Pd<sup>2+</sup>. Gdy jednak reakcja dobiega do końca (czyli zanika substrat) pallad wypada z roztworu w postaci „czerni palladowej”. Analiza TLC potwierdziła te wnioski – zczernienie mieszaniny reakcyjnej zbiega się w czasie z zanikiem „sygnału” jodobitiofenu na płytce. W zależności od skali syntezy moment ten następuje zwykle po czasie od 1 do 4 godzin. Próby w małej skali przeprowadzano stosując 4% molowe [Pd], natomiast reakcje w dużej skali (z 25g jodobitiofenu) z powodzeniem udaje się przeprowadzać z nawet 0,2 mol % zawartością [Pd] w stosunku do jodobitiofenu (jodobitiofen/Pd = 500/1).

Wobec powyższego (2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylotrimetylosilan otrzymywano w wyniku reakcji sprzęgania Sonogashiry przedstawionej na poniższym schemacie.



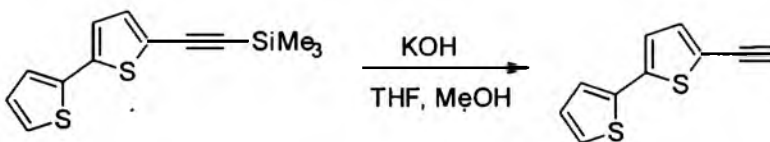
**Schemat 24. Synteza (2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylotrimetylosilanu.**

Produkt oczyszczano chromatograficznie, stosując silikażel jako fazę stacjonarną, oraz eter naftowy (lub heksan) jako fazę ruchomą. Poza oczekiwanym produktem mieszanina poreakcyjna zawierała 2,2'-bitiofen i nieco pochodnej dipodstawionej (powstałej w wyniku reakcji trimetylosililoetynu z 5,5'-dijodo-2,2'-bitiofenem) oraz układ katalityczny – w znacznym stopniu rozłożony. Wydzielenie czystego produktu nie przedstawiało żadnych trudności: bitiofen oddzielano szybko i efektywnie jako frakcję pierwszą a produkt dipodstawienia ulegał znacznie trudniej elucji niż oczekiwany 5-(trimetylosililo)-2,2'-bitiofen. Co ważne, nieprzereagowany bitiofen nie jest przeszkodą w dalszych przemianach – jest całkowicie inertny. Możliwe jest więc stosowanie do dalszych reakcji (do syntezy etynylobitiofenu i do cykloaddycji) 5-(trimetylosililo)-2,2'-bitiofenu łącznie z bitiofenem co znacznie upraszcza chromatografię. Układ katalityczny i produkty jego rozkładu pozostawały na szczycie kolumny – nie ulegały elucji wcale. Godne podkreślenia jest także to, iż przedstawioną powyżej procedurę, stosowałem również w innych reakcjach sprzęgania opisanych w dalszych podrozdziałach niniejszej dysertacji. Tak więc przedstawiona powyżej metodologia miała charakter modelowy.

### 2.2.3. Otrzymywanie 5-etynylo-2,2'-bitiofenu

5-Etynylo-2,2'-bitiofen, podobnie jak inne terminalne alkiny, jest związkiem stwarzającym ogromne możliwości syntetyczne (w reakcjach sprzężenia, cykloaddycji, addycji). W ramach niniejszej pracy posłużył on jako substrat zarówno w reakcjach cykloaddycji 1,3-dipolarnej (tlenków nitryli), jak i w reakcjach sprzężenia (homosprzężenia, sprzężenia z halogenoarenami). Metody otrzymywania etynylotiofenów, w tym również i 5-etynylo-2,2'-bitiofenu są znane. Np. znana jest trój etapowa metoda polegająca na potraktowaniu 2,2'-bitiofen-5-karbonyloaldehydu tertabromometanem (w obecności trifenylofosfiny i pyłu cynkowego) co prowadzi do otrzymania 5-(2,2'-dibromoetylo)-2,2'-bitiofenu. W kolejnym kroku dibromopochodna poddawana jest działaniu n-butylolitu (w temperaturze  $-78^{\circ}\text{C}$ ), w eterze dietylowym [61] bądź tetrahydrofuranie [62, 63]. W ostatnim etapie powstały produkt poddano hydrolizie, ekstrakcji i oczyszczaniu chromatograficznemu otrzymując 5-etynylo-2,2'-bitiofen ze 100% wydajnością [61]. Niestety jest to procedura złożona, czasochłonna i kosztowna. Dlatego zdecydowano się opracować metodę z wykorzystaniem 5-(trimetylosilliloetynylo)-2,2'-bitiofenu, którego syntezę przedstawiono w poprzednim paragrafie).

5-Etynylo-2,2'-bitiofen został otrzymany przeze mnie z (2,2'-bitiofen-5-yl)-etynylotrimetylosilanu poprzez deprotekcję grupy trimetylosillilowej (TMS). Jest to stosowana dość powszechnie grupa zabezpieczająca, nietrwała w środowisku zasadowym – wykorzystuje się fakt podatności krzemu na atak nukleofilowy anionu OH<sup>-</sup>. Najczęściej zatem do jej usunięcia stosuje się węglan potasu (z dodatkiem wody), lub wodorotlenek potasu. Ja zdecydowałem się na użycie KOH, co ciekawe, polecana w literaturze [64] procedura odbezpieczania (dla analogu tiofenowego) bez dodatku THF-u nie zdała egzaminu – reakcja nie zachodziła. Produkt otrzymano dopiero stosując mieszaninę THF/metanol; THF zapewniał homogeniczność - schemat (25) Co ważne, reakcję tę przeprowadzano stosując substrat otrzymany metodą opisaną w poprzednim paragrafie - a więc nadal zawierający nieco bitiofenu. Nie ma to jednak najmniejszego wpływu na wynik reakcji – grupa sillilowa ulega całkowitemu usunięciu dając pożądaną produkt.

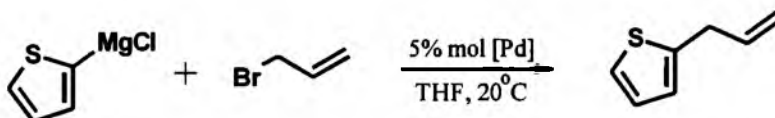


**Schemat 25. Otrzymywanie 5-etynylo-2,2'-bitiofenu poprzez deprotekcję grupy trimetylosillilowej w prekursorze tj. 5-(2-trimetylosililoetynylo)-2,2'-bitiofenie.**

Opracowana metoda syntezy 5-etynylo-2,2'-bitiofenu via 5-(2-trimetylosililoetynylo)-2,2'-bitiofen jest prosta, wygodna, wydajna i może być realizowana w powiększonej skali, co sprawdzono (dla 25 g jodobitiofenu). Co ważne, związek ten stał się podstawą projektu grantu „Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali, oraz nowych politiofenów o oczekiwanych właściwościach”, który uzyskał finansowanie w konkursie NCN na lata 2011-2014.

#### 2.2.4. Otrzymywanie 5-(2-propenylo)-2,2'-bitiofenu (5-allilo-2,2'-bitiofenu)

Analiza retrosyntetyczna jasno pokazuje, iż najlepszą strategią syntetyczną dla tytułowego związku jest wprowadzenie grupy 2-propenyłowej (allilowej) do układu bitiofenowego w postaci halogenowego ekwiwalenta reakcyjnego. W literaturze [65] znaleźć można przykład otrzymywania 2-allilotiofenu: synteza opiera się na reakcji sprzęgania metaloorganicznej pochodnej tiofenu (cynkoorganicznej, glinoorganicznej i magnezoorganicznej) z bromkiem allilu (schemat 26). Według Autorów jedynie bromek 2-tienylomagnezowy dawał dobre rezultaty a reakcja zachodziła bez udziału katalizatora z wydajnością 92%, natomiast w obecności katalizatora  $[Pd(PPh_3)_4]$ , ze stuprocentową wydajnością.

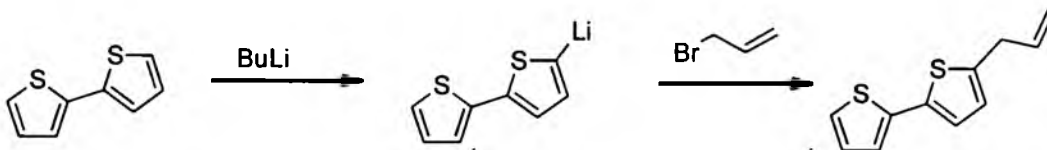


**Schemat 26. Synteza 2-allilotiofenu [65].**

Jednakże wszelkie próby powtórzenia tej reakcji przeze mnie dla analogu bitiofenowego zakończyły się niepowodzeniem. Podjęto także próbę przeprowadzenia

omawianej przemiany stosując kompleksy palladu i niklu jako katalizatory (często polecane w sprzęganiach typu Kumady):  $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ ,  $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ ,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Jednakże jedynie dla pierwszego z wymienionych kompleksów niklu obserwowano ślady pożądanego produktu. Dlatego zrezygnowano z dalszych prób adaptacji znanych metod syntezy alkilo- i alliloarenów, w tym pochodnych tiofenu i przystąpiono do opracowania w pełni nowej metody syntezy tego nieopisanego związku (tj. 5-allilo-2,2'-bitiofenu).

Jak już wzmiankowano wcześniej, potraktowanie 2,2'-bitiofenu n-butylolem pozwala na selektywną aktywację pozycji 5. Jeżeli w kolejnym kroku do mieszaniny reakcyjnej dodać odpowiedniego elektrofila, umożliwi to funkcjonalizację bitiofenu w pozycji 5. Ten tok rozumowania okazał się słuszny zarówno przy funkcjonalizacji bitiofenu grupą tributylostannylową (reakcja 5-litio-2,2'-bitiofenu z chlorkiem tributylocyny [66] jak i jodem (opisane w paragrafie 5.2.2). Dlatego też sprawdziłem, czy możliwe jest tworzenie wiązań C-C podobnie jak C-Sn i C-I, w oparciu o wyżej opisaną sekwencję reakcji schemat 27 poniżej.



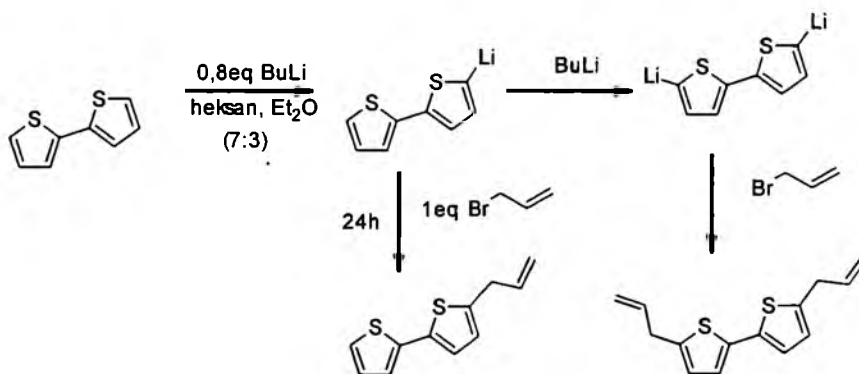
Schemat 27. Hipotetyczna droga otrzymywania 5-(2-propenyl)-2,2'-bitiofenu.

Przeprowadzona próba dała początkowo wynik ujemny: po 1h reakcji, w temperaturze pokojowej, na widmie  $^1\text{H}$  NMR mieszaniny poreakcyjnej zaobserwowałem co najwyżej ślady produktu - 5-allilo-2,2'-bitiofenu. Niemniej jednak analiza TLC wykonana tuż po dodaniu bromku allilu, oraz po 30 minutach mieszania wykazała bardzo subtelny wzrost intensywności sygnału pochodzącego od substancji nieco poniżej wzorca (tj. czystego bitiofenu). Po dodaniu całości bromku allilu do wygenerowanej litiopochodnej bitiofenowej pozostawiono mieszaninę na 72 godziny. W tym czasie obserwowano powolne wypadanie białego osadu (założyłem, iż jest to LiBr – czyli produkt uboczny reakcji), oraz zmianę barwy - z początkowo żółtej, poprzez pomarańczową, aż do (finalnie) brązowej. Po tym czasie osad odsączono, natomiast lotne frakcje, w tym także nieprzereagowany bromek allilu (jeśli był obecny)



odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej. W pozostałości dominował pożądaný produkt tj. 5-allilo-2,2'-bitiofen (jego wydajność po oczyszczeniu wyniosła 85%).

Podsumowując, nieopisany jak dotąd w literaturze 5-(2-propenylo)-2,2'-bitiofen otrzymałem według opracowanej przeze mnie metody, pokazanej na poniższym schemacie 28.



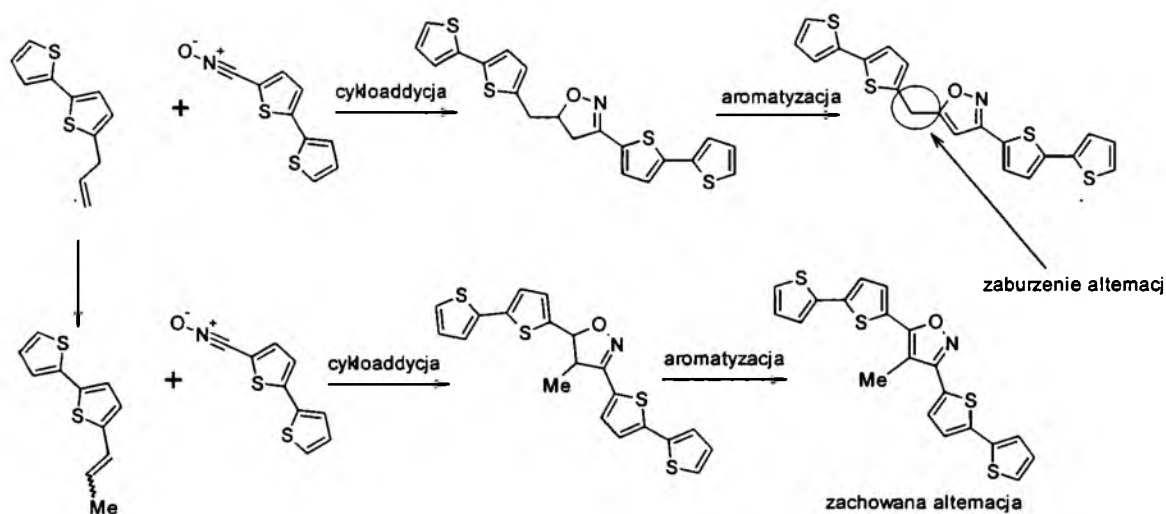
**Schemat 28. Metoda otrzymywania 5-allilo-2,2'-bitiofenu (wraz z niepożądanym produktem dipodstawienia).**

Podobnie jak w przypadku otrzymywania 5-jodo-2,2'-bitiofenu, w pierwszym etapie stosuje się niedomiar odczynnika litiującego (0,8 eq n-BuLi) w celu ograniczenia powstawania ubocznego produktu dipodstawienia. W drugim etapie dodawano do mieszaniny bromek allilu. Co ważne, reakcja ta, w przeciwieństwie do jodowania czy stannylowania, jest bardzo wolna, stąd konieczne było prowadzenie jej przez 72h. Mieszaninę poreakcyjną oczyszczano chromatograficznie, stosując heksan, lub eter naftowy, jako fazę ruchomą i silikażel jako fazę stacjonarną.

Wydzielony preparat stosowany był wyłącznie jako produkt pośredni: w kolejnym kroku poddawano go każdorazowo izomeryzacji (pkt.2.2.5). Podobnie jak w przypadku otrzymywania 5-jodo-2,2'-bitiofenu, tu też otrzymywano mieszaninę produktu (allilobitiofenu) i substratu (tj. bitiofenu), oraz pochodnej dipodstawionej, w małych ilościach (znacznie poniżej 0,5%). Niemniej jednak nie miało to wpływu na wydajność reakcji migracji wiązania podwójnego – opisaney w następnym podrozdziale, dlatego nie oczyszczano omawianego preparatu na tym etapie głębiej. Należy jednakże dodać, iż uzyskanie analitycznie czystego 2-allilo-2,2'-bitiofenu jest łatwe – chromatograficznie (eluent – heksan).

## 2.2.5. Otrzymywanie (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu

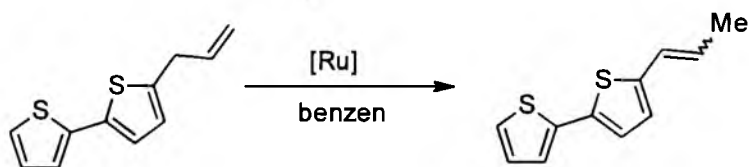
Otrzymany 5-allilo-2,2'-bitiofen (opisany w poprzednim paragrafie) poddany został reakcji izomeryzacji polegającej na migracji wiązania podwójnego. Konieczne było bowiem otrzymanie pochodnej, 5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu, w której wiązanie podwójne znajduje się w kontakcie rezonansowym z pierścieniem tiofenowym. Chodzi przede wszystkim o dalsze, potencjalne zastosowania produktu izomeryzacji do: homometatezy, cykloaddycji, następnie aromatyzacji i finalnie, elektropolimeryzacji. Kluczowym punktem w tej kaskadzie reakcji jest elektropolimeryzacja prowadząca do polimeru przewodzącego. By w ogóle była ona możliwa, konieczne jest, by zachowana była alternacja wiązań podwójnych i pojedynczych bowiem tylko wtedy kationorodnik generowany elektrochemicznie podczas utleniania elektrodowego stabilizowany jest w obrębie całej cząsteczki schemat 29 – poniżej.



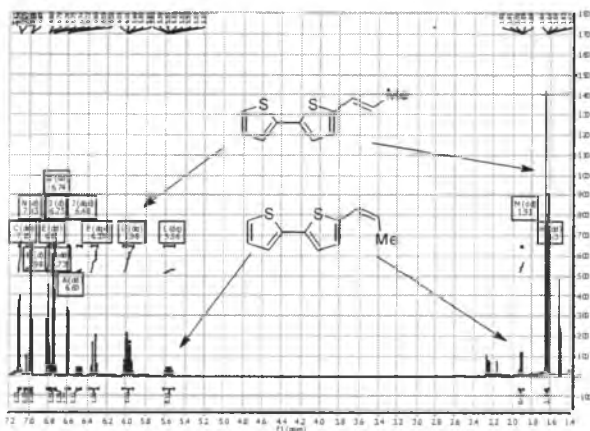
Schemat 29. Znaczenie sprzężenia i aromatyzacji dla właściwości finalnego nanomateriału.

Na tym etapie pracy doktorskiej, skorzystałem przede wszystkim z dużego doświadczenia mojego Promotora w zakresie migracji wiązania podwójnego w układach allilowych. Dzięki temu otrzymanie produktu, tj. (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu nie nastąpiło żadnych kłopotów. Reakcję udało się przeprowadzić z ilościową wydajnością stosując katalizator rutenowy tj.  $[(RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ , w roztworze benzenu – schemat 30 (poniżej). Po zakończeniu reakcji izomeryzacji

produkt oczyszczano chromatograficznie, pozwoliło to między innymi na ilościowe usunięcie związków rutenu (jak i fosfiny i jej tlenku).

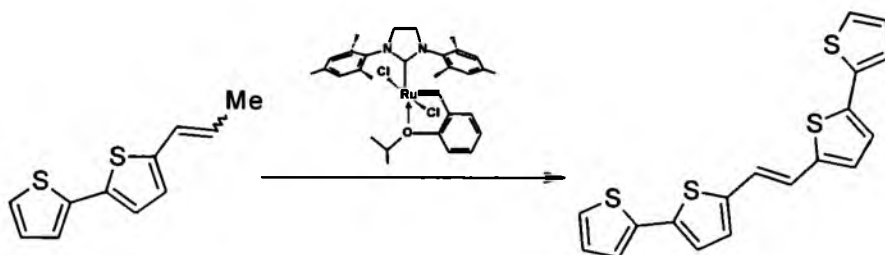


**Schemat 30. Otrzymywanie (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu.**



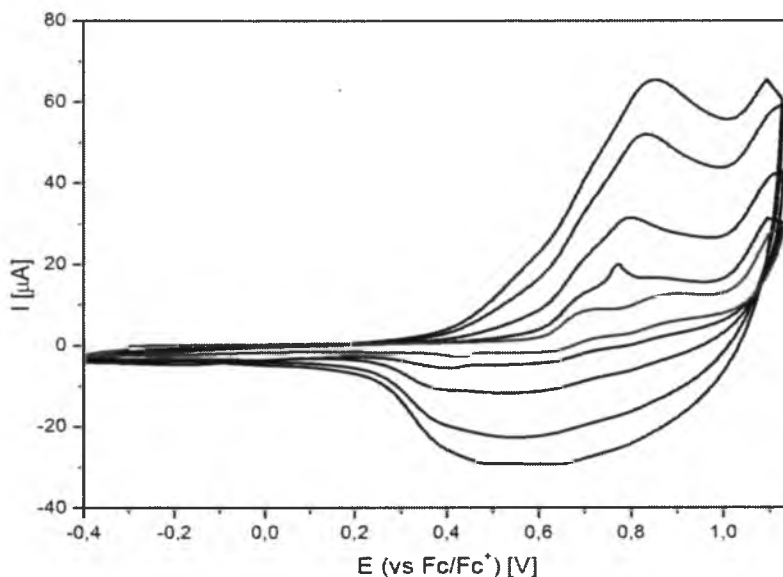
**Widmo 2. Widmo <sup>1</sup>H NMR (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu.**

Otrzymany (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofen posłużył z jednej strony jako dipolarofil w szeregu reakcji cykloadycji 1,3-dipolarnych opisanych w dalszych podrozdziałach niniejszej dysertacji. Z drugiej natomiast strony był substratem do reakcji homometatezy zrealizowanej przez grupę Profesora Pietraszuka z UAM – schemat 31.



**Schemat 31. Homometateza (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu: otrzymywanie (E)-1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)etenu (realizacja: prof. C. Pietraszuk, UAM).**

Produkt homometatezy jest również monomerem (typu bt-CH=CH-bt) polimeru przewodzącego. Po wykonaniu skanu w szerokim zakresie potencjału wyznaczyłem onsesty pików utleniania. Monomer ulega trzystopniowemu utlenieniu ( $E_{1\text{utl}} = 0,6 \text{ V}$ ;  $E_{2\text{utl}} = 0,75 \text{ V}$ ;  $E_{3\text{utl}} = 1,0 \text{ V}$ ). Co ciekawe (i niespotykane) polimeryzacja zachodzi dopiero po ustaleniu potencjału zawracania tuż za onsetem trzeciego pik (woltamogram 1 - poniżej).

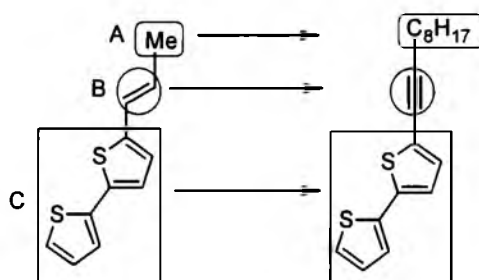


**Woltamogram 1. Polimeryzacja 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etenu.**

W tym miejscu warto również podkreślić, iż homometateza pokazana na schemacie 31, nie ma precedensu w literaturze - jest pierwszą reakcją metatezy układu 1-propenylowego (prowadząca do 1,2-dipodstawionej pochodnej etenu). Otrzymany przeze mnie (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofen występuje w postaci mieszaniny izomerów E i Z w stosunku 9 : 1 (widmo 2 wcześniej). Jest to istotne, gdyż konfiguracja dipolarofila ma często istotny wpływ na reaktywność i wynik cykloaddycji 1,3-dipolarnej, o której będzie mowa w dalszej części niniejszej dysertacji.

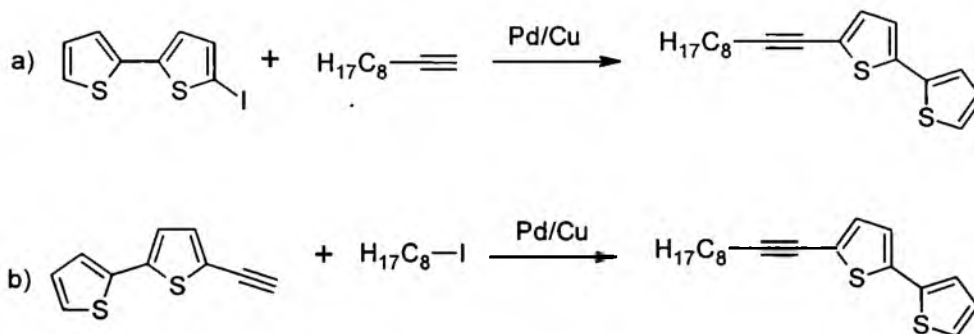
## 2.2.6. Otrzymywanie 5-(dec-1-yn-1-ylo)-2,2'-bitiofenu

5-(Dec-1-yn-1-ylo)-2,2'-bitiofen należy do grupy podstawowych (dla mojej pracy) układów bitiofenowych, lecz chronologicznie jego syntezę opracowałem stosunkowo późno, bo już po przebadaniu politiofenów zawierających pierścienie izoksazolowy w paśmie przewodzenia. Jak pokazano na schemacie 32 (poniżej) stosowane przeze mnie dipolarofile składały się zawsze z trzech podstawowych fragmentów: A - podstawnika przy wiązaniu nienasyconym, B - wiązania nienasyconego, oraz C - czyli części elektropolimeryzowalnej (był to zawsze motyw 2,2'-bitiofen-5-ylowy).



**Schemat 32. Możliwości modyfikacji cząsteczki wyjściowego dipolarofila (przykład).**

Część C generalnie nie może być zmieniona – musi umożliwiać elektropolimeryzację, i ze względu na tematykę projektu, którego niniejsza dysertacja jest fragmentem, musi to być motyw bitiofenowy. Wobec tego skupiłem się na modyfikowaniu dwóch pozostałych elementów struktury dipolarofila. Fragment A – w wariacie podstawowym metyl - może zostać zastąpiony podstawnikiem alkilowym o większej długości (większej liczbie atomów węgla) i w ten sposób można poprawiać rozpuszczalność finalnego nanomateriału. Z kolei wiązanie podwójne (B) może zostać zastąpione przez potrójne, dzięki czemu omija się konieczność aromatyzacji izoksazoliny do izoksazolu. Trzeba jednak pamiętać, iż zwiększenie krotności wiązania w cząsteczce dipolarofila znacznie utrudnia przeprowadzenie reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej. Synteza 5-(dec-1-yn-1-ylo)-2,2'-bitiofenu może zostać, w teorii, zrealizowana dwoma poniższymi sposobami (schemat 33):



Schemat 33. Możliwe drogi syntezy 5-(dec-1-yn-1-ylo)-2,2'-bitiofenu.

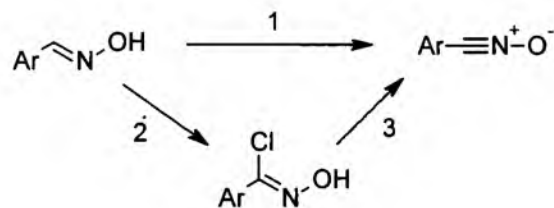
Wariant (a) polega na sprzęganiu jodobitiofenu z 1-decynem w warunkach analogicznych do opisanych w punkcie 2.2.2 dla otrzymywania [(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]trimetylosilanu. Okazało się, iż reakcja biegnie z niższą wydajnością niż dla omawianego wcześniej silanu, ponadto mieszanina poreakcyjna jest trudna do rozdzielania (ale rozdział jest możliwy). Dlatego sprawdzono, czy możliwe jest otrzymanie pożądanego produktu w oparciu ścieżkę (b). Jednakże otrzymanie 5-(dec-1-yn-1-ylo)-2,2'-bitiofenu, okazało się niemożliwe tą metodą, udało się jednak uzyskać produkt homosprzęgania – co opisano w punkcie 2.5.2. Ostatecznie więc 5-(dec-1-yn-1-ylo)-2,2'-bitiofen został otrzymany wg wariantu a) z wydajnością 60% (po chromatografii na kolumnie z silikazelem) mimo, iż metoda jest trudna szczególnie ze względu na procedurę wydzielenia czystego produktu.

## 2.3. Synteza dipoli (tj. tlenków karbonitryli)

W niniejszym podrozdziale opisano syntezy tlenków aromatycznych nityli - dipoli stosowanych w niniejszej dysertacji w reakcjach cykloaddycji 1,3-dipolarnej.

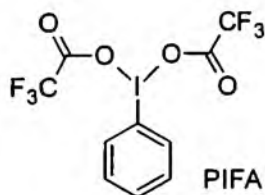
### 2.3.1. Wstęp

Tlenki karbonitryli są pochodnymi nityli ale ze względu na sposób otrzymywania traktuje się je także jako pochodne oksymów (czyli pierwotnie aldehydów) i ogólnie rzecz biorąc można je otrzymać dwiema metodami – jedno- lub dwuetapowo (schemat 34).



Schemat. 34. Otrzymywanie tlenków nitryli – możliwe drogi syntezy.

Metoda jednoetapowa (1) polega na bezpośrednim utlenieniu oksymu do tlenku co można osiągnąć poprzez działanie bromianem(I) sodu (generowanym z  $\text{Br}_2$  i  $\text{NaOH}$ ) lub np. stosując popularny ostatnio odczynnik (handlowy) o nazwie PIFA.



Schemat 35. Wzór strukturalny PIFA.

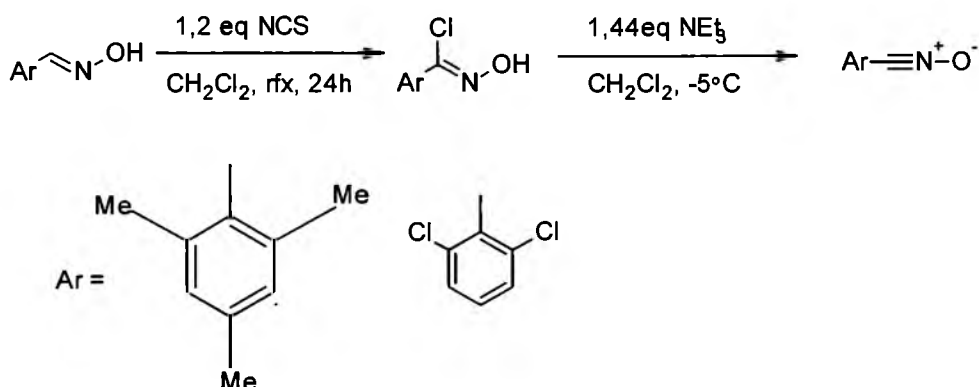
Metoda dwuetapowa polega na przeprowadzeniu oksymu w odpowiedni chlorek oksymoiloowy, działając odczynnikiem chlorującym (najczęściej NCS-em). W kolejnym kroku generuje się docelowy tlenek karbonitrylu, działając na otrzymany uprzednio chlorek odpowiednią zasadą (aminą, węglanem lub wodorotlenkiem alkalicznym), eliminując w ten sposób  $\text{HCl}$ . Powstający w ten sposób tlenek może być wyizolowany (jeśli jest wystarczająco stabilny) lub też może być otrzymany *in situ* – jeśli łatwo ulega dimeryzacji lub rozkładowi.

Opisane pokrótce metody syntezy i generowania (gdy mamy na myśli wariant „*in situ*”) tlenków nitryli posiadają zarówno pewne zalety, jak i ograniczenia. Dlatego też stosowana przez mnie metodologia była zawsze dobierana z uwzględnieniem właściwości reagentów i trwałości finalnego tlenku, co opisano dokładniej w odpowiednich paragrafach poniżej.

### 2.3.2. Dwuetapowe generowanie trwałych tlenków karbonitryli

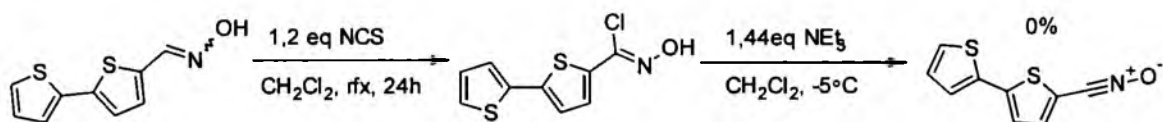
Nasza grupa badawcza ma już dość spore doświadczenie na polu dwuetapowego przekształcania oksymów w odpowiednie tlenki (szczególnie w przypadku pochodnej

2,6-dichlorobenzenokarbonitrylu i 2,4,6-trimetylobenzenokarbonitrylu). Schemat 36, poniżej ilustruje założenia i warunki metody:



**Schemat 36. Dwuetapowe generowanie trwałych tlenków karbonitryli.**

Jest to metoda *one pot* co jest jej niewątpliwą zaletą. Dopiero po dodaniu aminy przeprowadza się ekstrakcję zimną wodą – co znacznie ułatwia oczyszczanie finalnego produktu. Pociąga to jednak za sobą znaczne ograniczenia. Nie znamy między innymi wydajności cząstkowych poszczególnych etapów, produkt przejściowy tj. chlorek oksymoilowy nie jest także oczyszczany i wydzielany (nie jest więc usuwany nadmiar NCS-u). Jak się również okazało wiele oksymów nie ulega przekształceniu w N-tlenek w wyżej podanych warunkach (w tym szczególnie istotny z punktu widzenia mojego doktoratu oksym 2,2'-bitiofen-5-karboaldehydu (schemat 37) .



**Schemat 37. Nieudana próba otrzymania N-tlenku 2,2'-bitiofen-5-ylokarbonitrylu.**

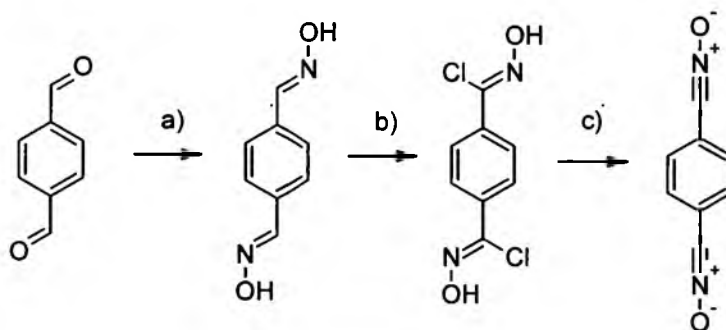
Jak to pokazuje schemat 37, próba otrzymania N-tlenku 2,2'-bitiofen-5-karbonitrylu, omawianą w tym paragrafie metodą nie powiodła się. Na tym etapie badań nie było jednak jasne, który z etapów reakcji okazał się być tak zwanym „wąskim gardłem”.



Podsumowując, spośród wszystkich otrzymywanych przez mnie tlenków nitryli metoda powyższa sprawdzała się dobrze dla 2,6-dichlorobenzenokarbonitrylu, oraz dla 2,4,6-trimetylobenzenokarbonitrylu (choć nieco gorzej). Biorąc jednak pod uwagę fakt, iż jest to metoda relatywnie droga i czasochłonna (samo chlorowanie trwa 24 h) w dalszej części pracy, gdy tylko było to możliwe, stosowałem inną – jednoetapową procedurę – opisaną w punkcie 2.3.5.

### 2.3.3. Otrzymywanie N,N'-ditlenku tereftalonitrylu

Metoda otrzymywania omawianego związku jest znana w literaturze [98], a ponieważ stosowałem ją bez znaczących modyfikacji przedstawiłem jej generalne założenia, gdyż jest to istotne dla rozważań czynionych przez mnie dla innych, nieznanych, tlenków. Podobnie jak i przypadku metody opisanej w poprzednim paragrafie, także i w tym przypadku jest ona dwuetapowa. Produkt przejściowy (chlorek oksymoilowy) jest wydzielany i oczyszczany a następnie poddawany reakcji dehydrochlorowania. Schematycznie można przedstawić ją następująco:

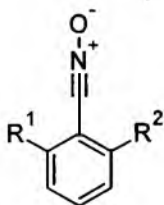


a) NH<sub>2</sub>OH·HCl, EtOH, NaOH ekstrakcja woda: octan etylu W = 90% ; b) NCS, DMF, wytrącanie wodą, 3-krotna ekstrakcja octanem etylu, W = 80%; c) NEt<sub>3</sub>, MeOH, odsączenie, W = 75%

**Schemat 38. Otrzymywanie N,N'-ditlenku tereftalonitrylu [98].**

Warto w tym miejscu zaznaczyć, iż produkt – N,N'-ditlenku tereftalonitrylu jest wiecznotrwały. Opisane w poprzednim paragrafie tlenki również należą do grupy trwałych – a N-tlenek 2,4,6-trimetylobenzenokarbonitrylu jest również wiecznotrwały. Podział tlenków karbonitryli ze względu na trwałość, definiowaną jako czas po którym połowa tlenku ulegnie rozkładowi, wprowadził w latach 70-tych Grundman. Zauważył

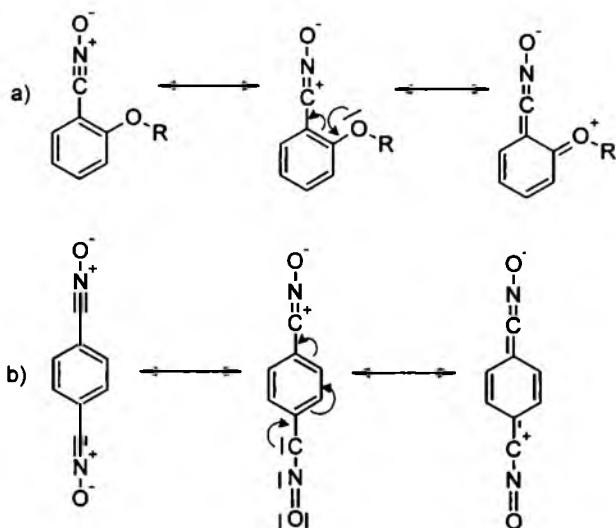
on mianowicie, iż tlenki będące pochodnymi benzonitryli są trwałe, jeżeli posiadają podstawniki sąsiadujące z grupą CNO schemat 39:



gdzie R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> oznacza podstawnik (np. Cl, Me, MeO; z wyjątkiem H)

**Schemat 39. Wzór ogólny 2,6-dipodstawionych tlenków benzenokarbonitryli.**

Szczególnie trwałymi okazały się być związki w których podstawnikami R są grupy alkilowe, alkoksylowe, lub atomy chloru. Z tego też powodu wprowadził on termin tlenków „osłoniętych sterycznie”, upatrując w tej właśnie strukturalnej właściwości przyczynę ich trwałości. Jak się okazało dzięki dalszym badaniom wniosek był błędny, a przynajmniej będący zbyt daleko posuniętym uproszczeniem. Co ciekawe, dowodów na podważenie tej teorii dostarczył sam Grundman, publikując prace dotyczące tlenków benzonitryli podstawionych w pozycji *para*, względem grupy CNO, które również są wiecznotrwałe. Dopiero dzięki połączonym wysiłkom badaczy eksperymentatorów i teoretyków udało się udowodnić, iż generalnie trwałość tlenków zwiększają podstawniki zmniejszające moment dipolowy grupy CNO – schemat 40:

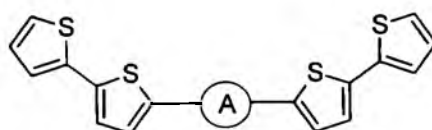


**Schemat 40. Struktury rezonansowe przykładowych N-tlenków benzenokarbonitryli.**

Szczególnie istotny jest przykład b) potwierdzony przede wszystkim eksperymentalnie (ten izomer jest trwały). Otóż izomer omawianego związku – tj. posiadający grupy CNO w pozycjach *meta* względem siebie (pochodna aldehydu izotereftalowego) jest nietrwała – grupy CNO nie są w kontakcie rezonansowym.

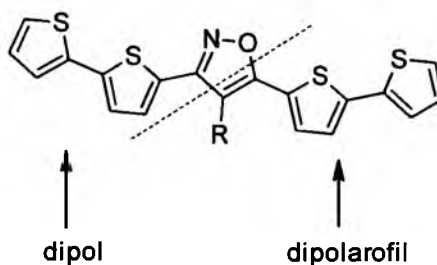
#### 2.3.4. Otrzymywanie N-tlenku 2,2'-bitiofen-5-karbonitrylu

Jednym z celów nadrzędnych mojej pracy doktorskiej było otrzymanie monomerów zawierających motywy bitiofenowe, a z nich elektropolimerów przewodzących należących do grupy politiofenów. Generalnie monomery takie można zapisać wzorem ogólnym:



Schemat 41. Nanomateriały-monomery bis-bitienylowe – wzór ogólny.

Linkerem A może być dowolna grupa, oczywiście pod warunkiem zachowania ciągłości przewodzenia (czyli także koniugacji pomiędzy fragmentami bitiofenowymi). Jeśli jednak ograniczymy się, tymczasowo, do pochodnych otrzymywanych w reakcjach cykloaddycji 1,3-dipolarnej tlenków nitryli, to wzór ogólny takich monomerów (należących do izoksazoli) przedstawia się następująco:

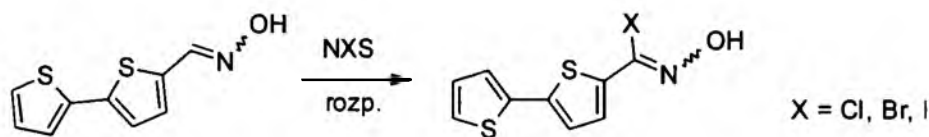


Schemat 42. Retrosynteniczna analiza struktury bis(bitienylowej) pochodnej izoksazolu.

Na schemacie powyżej, linią przerywaną zaznaczono najbardziej użyteczne „cięcia” retrosynteniczne. Dipolarofilami, zawierającymi podstawnik R, mogą być

opisane wcześniej [(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]trimetylosilan, 5-etynylo-2,2'-bitiofen, (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofen, czy wreszcie 5-(dec-1-yn-1-ylo)-2,2'-bitiofen. Ich syntezy zostały przez mnie opracowane: są efektywne, mogą być realizowane w skali powiększonej. Zatem kluczowe stało się opracowanie metodologii syntezy dipola tj. tlenku 2,2'-bitiofen-5-karbonitrylu.

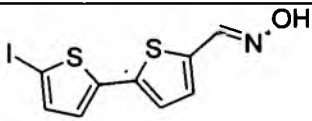
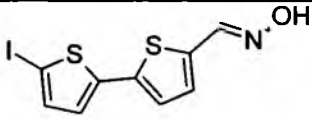
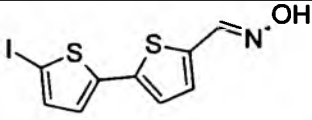
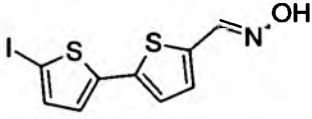
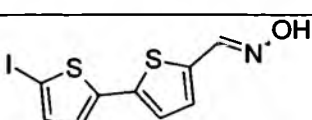
W poprzednim paragrafie opisałem metodę otrzymywania trwałych N-tlenków aromatycznych karbonitryli, w oparciu o dwuetapową metodologię. Nie zdała ona jednak egzaminu w przypadku generowania tlenku 2,2'-bitiofen-5-karbonitrylu. Jak już wspomniano w paragrafie 5.3.2 niejasne było, który etap generowania tlenku uniemożliwia otrzymanie oczekiwanego produktu. Dlatego konieczne było niejako rozłożenie omawianej reakcji na reakcje jednostkowe i badanie osobno tych poszczególnych etapów. Substratem do syntezy tlenku jest znany z literatury oksym [67], który może być łatwo otrzymany z handlowego 2,2'-bitiofen-5-karboaldehydu wg. ogólnej procedury [68]. Co ciekawe powstaje mieszanina izomerów E i Z, z przewagą izomeru Z (prawdopodobnie tworzy się słabe wiązanie wodorowe pomiędzy atomem siarki a grupą OH oksymu co stabilizuje izomer Z). Kolejnym krokiem jest przekształcenie oksymu w chlorek, bromek lub jodek oksymoilowy. W literaturze jest kilka doniesień o jodkach [69], wiele o bromkach [np. 70] i bardzo wiele o chlorkach oksymoilowych [21-23] – o ich trwałości, otrzymywaniu.

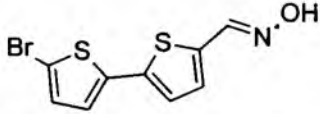
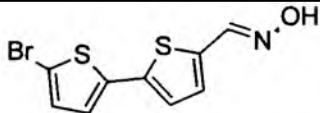
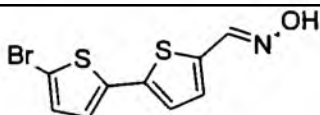
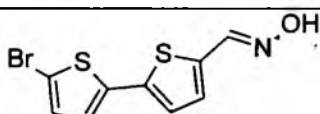
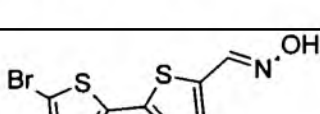
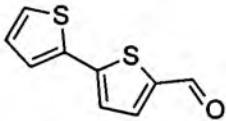
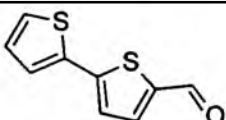
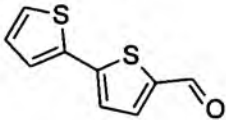
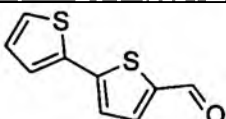
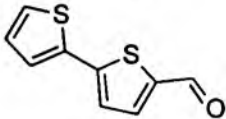


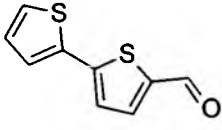
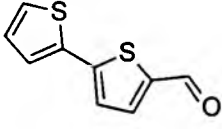
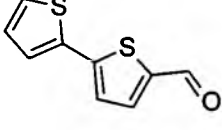
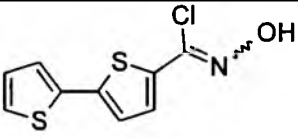
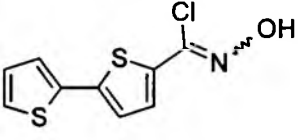
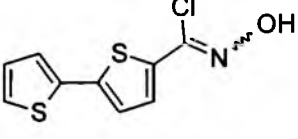
**Schemat 43. Transformacja oksymu 2,2'-bitiofen-5-karboaldehydu w halogenek oksymoilowy.**

W pierwszej kolejności przeanalizowano możliwości użycia odczynnika halogenującego – by efektywnie otrzymać halogenek oksymoilowy – 43. Pierścień bitiofenowy jest silnie  $\Pi$  nadmiarowy, a przez to bardzo podatny na atak elektrofilowy. Należało się zatem liczyć z możliwością substytucji elektrofilowej w pierścieniu tiofenowym jako reakcją konkurującą z tworzeniem halogenku oksymoilowego. Stąd, moim zdaniem, konieczność stosowania łagodnych odczynników halogenujących (choć

ich wadą jest fakt, iż niekiedy konieczne jest użycie inicjatora [21]). Naturalnym wyborem jest więc stosowanie NXS (X= Cl, Br, I) tj. N-chloro-, N-bromo- lub N-jodo-sukcynoimidów. Próby wykonane z NIS pokazały, iż odczynnik ten jest zbyt reaktywny - powstaje pochodna podstawiona jodem w pozycji 5' (a nawet i w mniej reaktywnych pozycjach 3 i 4). Wymiany wodoru z grupy oksymowej na jod, czyli tworzenia oczekiwanego jodku oksymoilowego nie zaobserwowałem wcale. NBS okazał się być nieco mniej reaktywnym odczynnikiem halogenującym, lecz i tak nie daje pożądanego produktu – reakcja biegnie w kierunku 5'-bromopochodnej. Jedynie zastosowanie NCS przyniosło zamierzony efekt – otrzymałem chlorek N-hydroksy-2,2'-bitiofen-5-karboksymidoilowy, niemniej jednak nawet prowadząc reakcję w temperaturze pokojowej otrzymuje się kilka procent pochodnej 5'-podstawionej. Rezultaty wykonanych przeze mnie prób otrzymywania halogenków N-hydroksy-2,2'-bitiofen-5-karboksymidoilowych w reakcji z NXS, w różnych rozpuszczalnikach, z dodatkiem i bez dodatku aktywatora przedstawiłem w tabeli 1:

Odczynnik halogenujący	Inicjator	Rozpuszczalnik	Główny produkt	Wydajność halogenku oksymoilowego
NIS	brak	CHCl <sub>3</sub>		0%
NIS	brak	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		0%
NIS	brak	MeOH		0%
NIS	brak	Dioksan		0%
NIS	brak	DMF		<1%

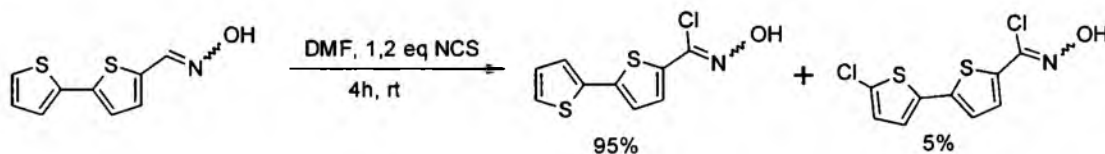
NBS	brak	CHCl <sub>3</sub>		0%
NBS	brak	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		0%
NBS	brak	MeOH		0%
NBS	brak	Dioksan		0%
NBS	brak	DMF		<5%
NCS	brak	CHCl <sub>3</sub>	Brak reakcji	0%
NCS	HCl(g)	CHCl <sub>3</sub>		ok. 5%
NCS	HCl(aq)	CHCl <sub>3</sub>		ok. 5%
NCS	brak	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Brak reakcji	0%
NCS	HCl(g)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		ok. 5%
NCS	HCl(aq)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		ok. 5%
NCS	brak	MeOH	Brak reakcji	0%
NCS	HCl(g)	MeOH		0%

NCS	HCl(aq)	MeOH		0%
NCS	brak	Dioksan	Brak reakcji	0%
NCS	HCl(g)	Dioksan		ok. 10%
NCS	HCl(aq)	Dioksan		ok. 10%
NCS	Brak	DMF		95%
NCS	HCl(g)	DMF		85%
NCS	HCl(aq)	DMF		60%

**Tabela 1. Wyniki badań nad syntezą halogenków oksymoiloowych via halogenowanie oksymu 2,2'-bitiofen-5-karboaldehydu za pomocą N-halogenosukcynoimidów.**

Jak wynika z analizy wyników zamieszczonych w powyższej tabeli zdecydowana większość prób zakończyła całkowitym niepowodzeniem. Co więcej, w sytuacjach gdy w mieszaninie pojawiała się woda i/lub kwas (np. z HCl(aq) dodanego w charakterze inicjatora) dodatkowo następował rozkład oksymu do aldehydu. Widać również, iż prowadzenie reakcji w warunkach, w których chlorowanie 2,6-dichlorobenzaldoksymu zachodziło niemal ilościowo (tworzył się odpowiedni chlorek oksymoiloowy), w przypadku osymu 2,2'-bitiofen-5-ylokarbonitrylu nie tylko nie uzyskano oczekiwanego efektu (czyli powstawania produktu), ale wręcz obserwowano rozkład substratu. Dopiero zastosowanie DMF jako rozpuszczalnika pozwoliło na otrzymanie pożądanego produktu z bardzo dużą wydajnością (95%). Co ważne, w tym medium nie ma konieczności inicjowania reakcji halogenowania – prawdopodobnie ze

względu na bardzo polarny charakter tego rozpuszczalnika. W tym przypadku dodatek inicjatora pogarszał nawet wydajność – spadła do 85% gdy inicjatorem był gazowy HCl i nawet do 60%, gdy użyłem HCl(aq). Podsumowując ten wątek, opracowana przeze mnie metoda otrzymywania chlorku 2,2'-bitiofenylokarboaldoksydu przedstawia się następująco (schemat 44):

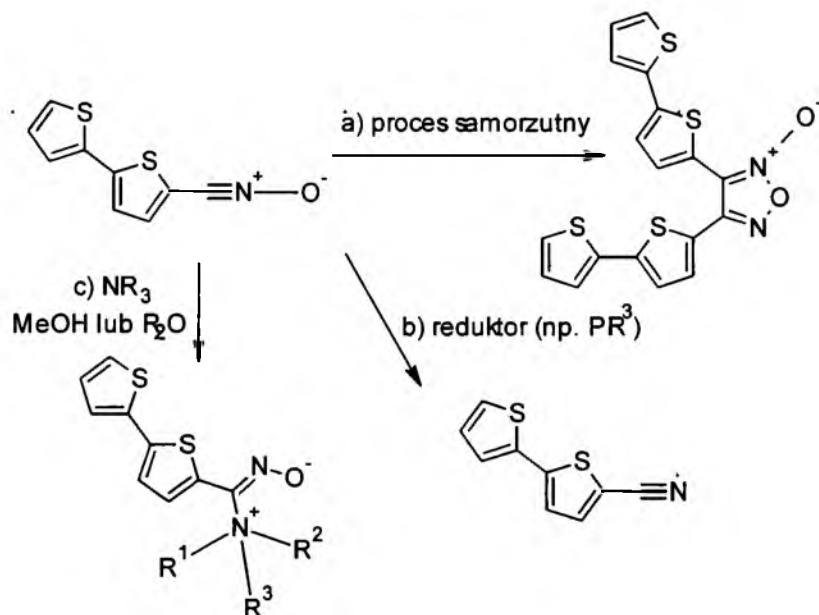


**Schemat 44. Przekształcenie 2,2'-bitiofen-5-karboaldehydu w chlorek oksymoiloowy.**

Powstający ubocznie, w wyniku następczego chlorowania produkt podstawiony dodatkowo w pozycji 5' udaje się efektywnie oddzielić na etapie wydzielania i oczyszczania produktu cykloaddycji.

Otrzymany chlorek oksymoiloowy posłużył w kolejnym kroku do generowania N-tlenku. Niestety, także i na tym etapie dotychczasowe doświadczenia naszej grupy badawczej na niewiele się zdały - próby przeprowadzenia reakcji w sposób analogiczny do opisanego w punkcie 5.3.2. czyli działając na chlorek trietyloaminą w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (lub CHCl<sub>3</sub>) w temperaturze 0°C, zakończyły się niepowodzeniem. W punkcie poprzednim opisano szczegółowo przyczyny zróżnicowanej trwałości tlenków karbonitryli. W przypadku tlenków nietrwałych bardzo szybko ulegają one przede wszystkim dimeryzacji do furoksanu, ale także i wielu innym przemianom – niektóre z nich pokazano na schemacie 45:



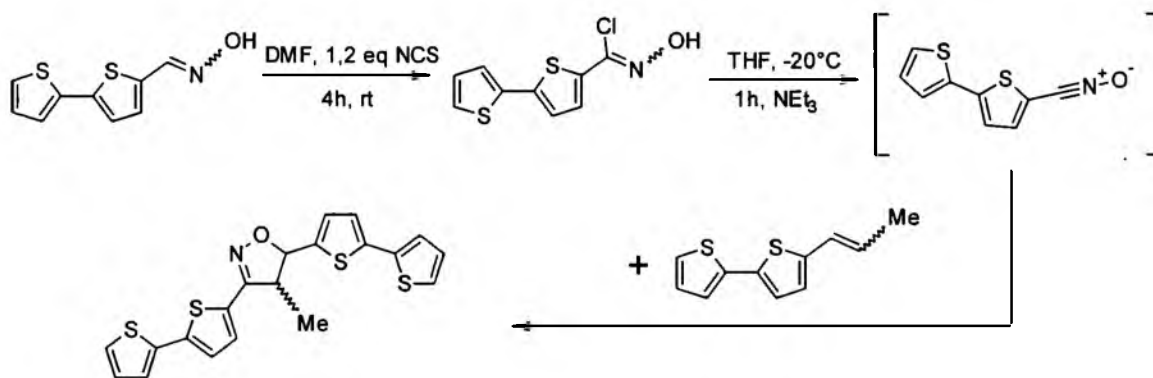


(a) = dimeryzacja, przebiega samorzutnie [71]; (b) = redukcja [72]; (c) = reakcja z nadmiarem zasady użytej do generowania tlenku [73]

**Schemat 45. Możliwe (przewidywane) reakcje uboczne tlenku 2,2'-bitiofen-5-karbonitrylu. Analogicznym reakcjom ulega np. tlenek benzenokarbonitrylu [73].**

Jak już wspomniano, głównym problemem przy przeprowadzaniu reakcji z nietrwałymi tlenkami, jest ich szybka dimeryzacja do pochodnych furoksanu (ścieżka „a” na schemacie 45). Inna możliwość to rozkład do nitrilu („b”) – co wykorzystuje się zresztą do otrzymywania niektórych nityli (działa się na tlenek np. fosfiną – fosfor jest tu akceptorem tlenu). Możliwe jest również powstawanie adduktu pokazanego na ścieżce „c” – szczególnie trwałego dla amin pierwszo- i drugorzędowych. Jest to o tyle istotne, iż do generowania tlenku stosuje się zazwyczaj aminy trzecierzędowe, najczęściej trietyloaminę. W przypadku omawianego tlenku, okazało się iż jest on na tyle reaktywny, że dimeryzuje w ciągu (maksymalnie) kilku sekund, w temperaturze -20°C. Dlatego niezbędne okazało się opracowanie warunków w których tlenek ten ulegnie cykloaddycji dipolarnej nim zdąży zdimeryzować. Prac na temat cykloaddycji nietrwałych tlenków, jest niewiele (w stosunku do prac dotyczących tlenków trwałych) – najważniejszą dla mnie pracą okazała się być publikacja [74] opisująca cykloaddycję i dimeryzację N-tlenku 5-chloro-2-tiofenokarbonitrylu. Po analizie tej i innych prac wysnuto następujące wnioski: reakcje cykloaddycji z nietrwałym tlenkiem przeprowadzić można efektywnie jedynie wówczas, gdy znacząco ograniczy się szybkość generowania tlenku oraz tlenek wytwarzany będzie w obecności dipolarofila.

Efekt ten można uzyskać prowadząc generowanie tlenku i cykloaddycję w odpowiednim, dobrze solwatującym tlenek rozpuszczalniku, w niskiej temperaturze, poprzez powolne wkraplanie aminy, oraz maksymalnie zwiększając stosunek dipolarofila do tlenku. Oznacza to, iż w przypadku tego (i innych, równie nietrwałych tlenków) generowanie tlenku i cykloaddycja powinny być realizowane w wariancie „one pot”.



**Schemat 46. Dwuetapowe generowanie tlenku bisbitienylowego: drugi etap *in situ* każdorazowo w obecności dipolarofila np. (E+Z)-5-(1-propenyl)-2,2'-bitiofenu.**

Po przeprowadzeniu szeregu eksperymentów na układzie modelowym (schemat 46) udało się ustalić, że najlepsze efekty uzyskuje się stosując THF jako rozpuszczalnik (generalnie im bardziej polarny rozpuszczalnik tym lepiej). Prawdopodobnie akurat ten rozpuszczalnik najlepiej solwatuje powstający tlenek – związek o znacznym charakterze jonowym. Kolejnym sposobem na zwiększenie wydajności okazało się być obniżenie temperatury reakcji do -20°C i zastosowanie bardzo intensywnego mieszania. Zabiegi te, w połączeniu z zastosowaniem dużego stężenia dipolarofila i powolnego wkraplania rozcieńczonej tetrahydrofuranem aminy, pozwoliły na osiągnięcie warunków, w których tlenek jest generowany bardzo powoli i statystycznie rzecz biorąc każda jego cząsteczka jest otoczona tylko przez cząsteczki dipolarofila i rozpuszczalnika. Nawet jednak w tych warunkach wydajność cykloaddycji tak generowanego tlenku do alkenu lub alkinu wynosiła maksymalnie 60% - zwykle około połowa tlenku mimo wszystko ulegała dimeryzacji (proces „a” na schemacie 45 na poprzedniej stronie) .

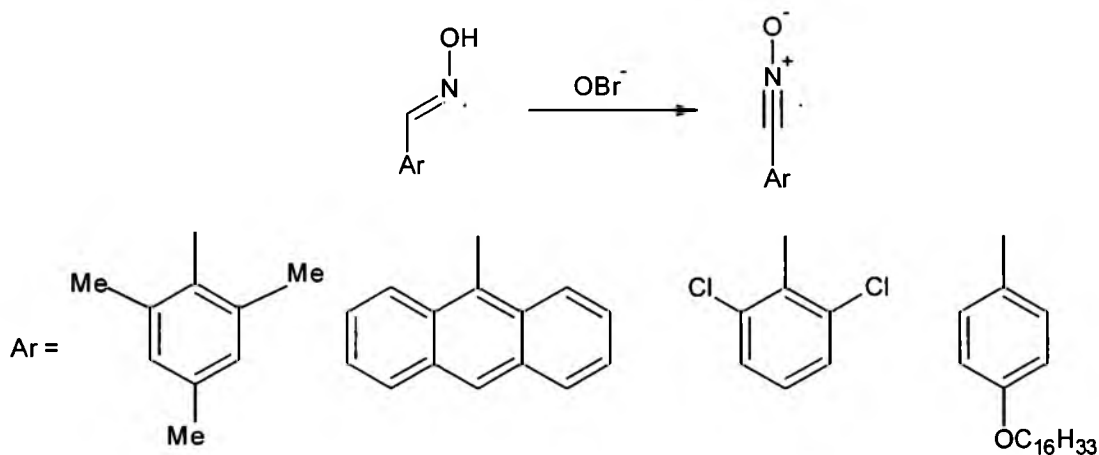
Reasumując, opracowano metodę otrzymywania jak dotąd nieopisanego, nietrwałego N-tlenku 2,2'-bitiofen-5-karbonitrylu (schemat 46). Ze względu na

nietrwałość tego tlenku musi on być generowany z chlorku oksymoilowego *in situ*, w obecności dipolarafila, w odpowiednich warunkach. Opracowano metodę syntezy, wydzielenia i oczyszczania trwałego chlorku N-hydroksy-2,2'-bitiofen-5-karboksymidoilowy – prekursora wspomnianego wyżej tlenku.

### 2.3.5. Jednoetapowe generowanie trwałych tlenków karbonitryli

Jak już wspomniano w punkcie 5.3.1 tlenki karbonitryli mogą być traktowane jako pochodne oksymów i można je otrzymać w ogólności dwiema metodami – jedno- lub dwuetapowo. Metody dwuetapowe opisano w punktach poprzednich (5.3.2-5.3.4). Ich największą zaletą jest możliwość kontroli każdego z etapów, w tym możliwość wydzielenia i oczyszczenia produktu przejściowego (chlorku oksymoilowego), czy możliwość zmiany rozpuszczalnika po każdym etapie reakcji, co miało kluczowe znaczenie dla pochodnej bitienylowej (5.3.4). Największym mankamentem metod dwuetapowych jest jednak ich czasochłonność (chlorowanie trwa minimum kilkanaście godzin) i konieczność stosowania często kosztownych odczynników. Dlatego w sytuacjach gdy tylko było to możliwe, stosowałem metodę jednoetapową.

Bazowałem na przepisie opisanym przez Grundmana jeszcze w 1965 roku polegającym na bezpośrednim utlenianiu odpowiedniego oksymu za pomocą bromianu(I) sodu, generowanego *in situ* z  $\text{Br}_2$  i NaOH [73]. Ograniczenia tej metody wynikają z jednej strony z konieczności użycia 1N NaOH, a z drugiej bromu cząsteczkowego. Dlatego niekiedy reakcje uboczne (np. bromowanie pierścienia fenyloвого niektórych N-tlenków) wykluczały możliwość syntezy ArCNO tym sposobem. Tlenki, które z powodzeniem udało mi się zsyntezować omawianą metodą pokazane są na schemacie 47:



**Schemat 47. Jednoetapowe generowanie N-tlenków karbonitryli wg [73].**

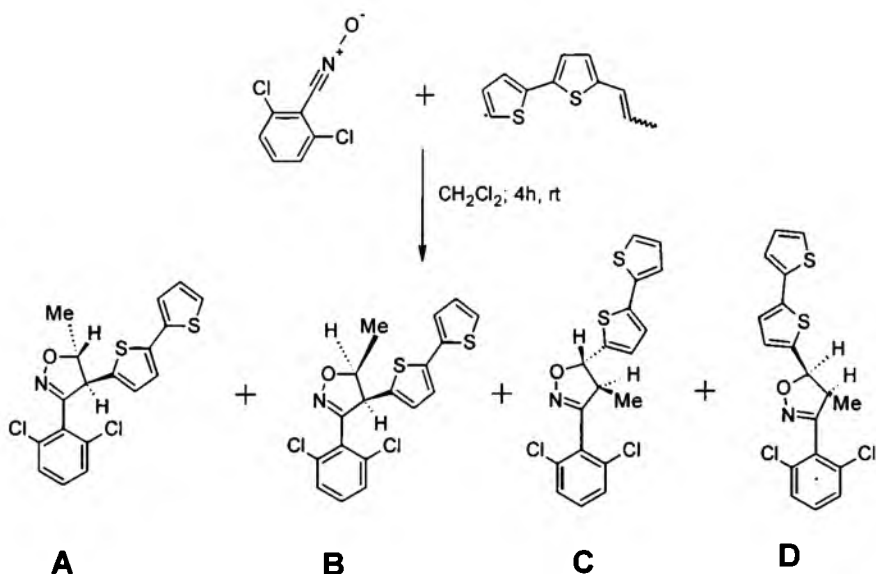
Wydajności syntez tlenków pokazanych na schemacie 47 mieściły się w przedziale od 60 do 95%.

## 2.4. Synteza nanomateriałów zawierających fragment 2,2'-bitiofen-5-yłowy

### 2.4.1. Otrzymywanie 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)-4-metyloizoksazoliny i jej aromatyzacja do 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)-4-metyloizoksazolu

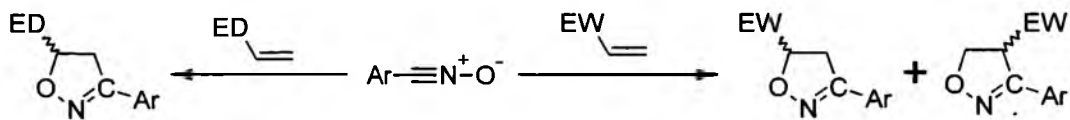
Opracowano metodę syntezy i zsyntezowano jak dotąd nieznanne: 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)-4-metyloizoksazolinę i 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)-4-metyloizoksazol. Są to układy modelowe, na podstawie których otrzymywane będą układy zawierające dwa podstawniki bitienyłowe, dzięki czemu możliwa będzie ich polimeryzacja prowadząca do polimeru z motywem izoksazolowym w paśmie przewodzącym.

Izoksazolinę otrzymano w reakcji cykloadycji dipolarnej tlenku 2,6-dichlorobenzonitrylu do uprzednio zsyntezowanego (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu. (Schemat 48)



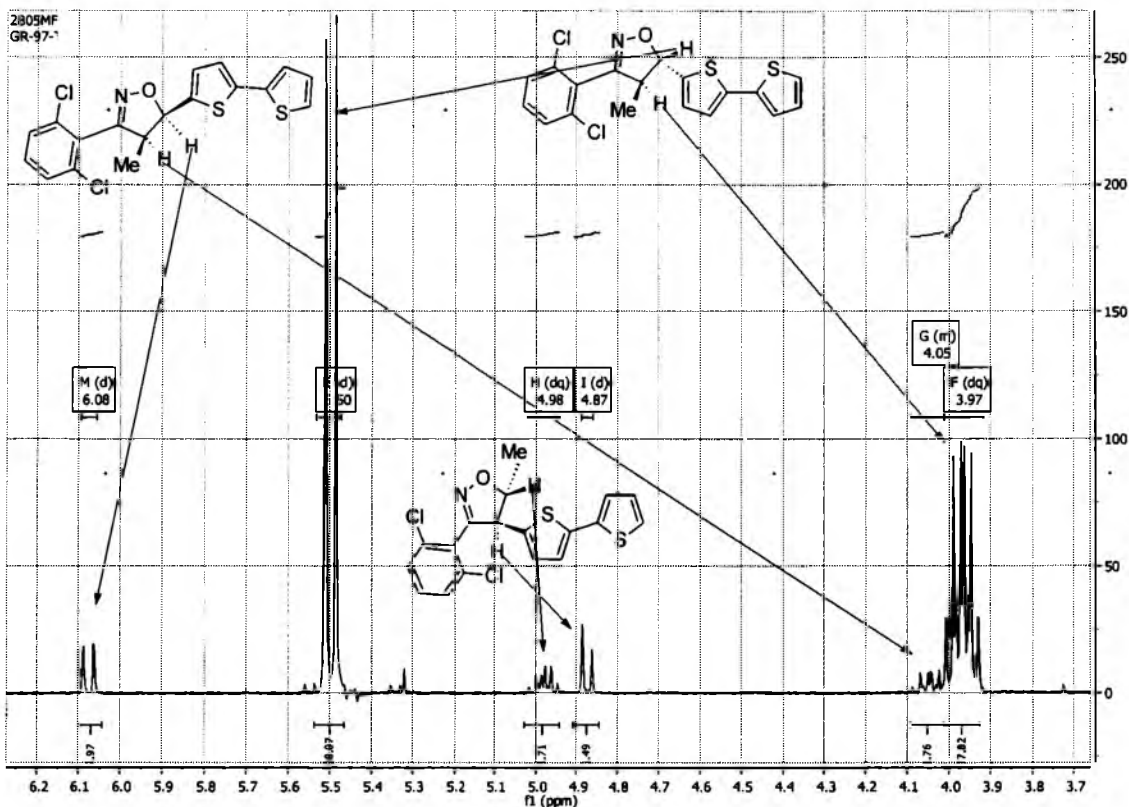
**Schemat 48.** 1,3-dipolarna N-tlenku 2,6-dichlorobenzokarbonitrylu do (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu prowadząca do czterech izomerycznych izoksazolin (dwóch regioizomerów, każdy w postaci pary izomerów cis/trans)

Na przykładzie tej cykloaddycji postaram się nieco bardziej szczegółowo omówić praktyczne konsekwencje regio- i stereoselektywności (bądź jej braku) reakcji tego typu. Jak pokazano na schemacie 48, produktami reakcji N-tlenku 2,6-dichlorobenzokarbonitrylu z badanym dipolarofilem tj. (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu są cztery izomeryczne izoksazoliny. Po analizie wyników przeprowadzonych przeze mnie badań i stanu literatury (zarówno prac eksperymentalnych, jak i obliczeniowych – w tym naszej pracy opublikowanej w *Tetrahedronie* [75]), wpływ podstawników R1 i R2 w dipolarofilu typu  $\text{R1CH=CHR2}$  na regioselektywność wydaje się następujący. Głównym czynnikiem decydującym o regioselektywności jest najczęściej polaryzacja wiązania podwójnego do którego zachodzi addycja [76-78]. W przypadku układów winylowych typu  $\text{ED(lub EW)CH=CH}_2$  sytuacja wydaje się być uproszczona. Gdy przy wiązaniu podwójnym znajduje się podstawnik donorowy (ED), wpływ rezonansowy takiej grupy wymusza powstanie 5-ED podstawionej izoksazoliny. Natomiast jeśli podstawnik ma właściwości elektronoakceptorowe (EW), najczęściej powstaje mieszanina izomerów z przewagą produktu 4-EW schemat 49:



**Schemat 49. Wpływ podstawnika ED lub EW na regioselektywność cykloaddycji  $\text{ArCNO}$  do  $\text{ED(lub EW)CH=CH}_2$ .**

Natomiast w przypadku alkenów dipodstawianych typu  $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$  sumaryczny wpływ podstawników  $\text{R}_1$  i  $\text{R}_2$  bywa trudny do przewidzenia, a w przypadku gdy ich wpływy są porównywalne, nie da się otrzymać tylko jednego regioizomeru. Ponieważ jednak w przypadku addycji do E+Z (1-propenylo)-2,2'-bitiofenu powstaje niemal wyłącznie 5-metylowa pochodna, oznacza to, iż podstawnik bitiofenowy jest znacznie silniej elektronodonorowy niż grupa metylowa i jego wpływ jest dominujący. Identyfikacja regioizomerów i izomerów cis/trans jest możliwa i niezawodna po analizie widm  $^1\text{H NMR}$ . Identyfikacji regioizomerów dokonałem na podstawie przesunięć protonów znajdujących się przy węglu łączącym się bezpośrednio z atomem tlenu (są one przez to bardziej odsłonięte). Oznacza to, iż w przypadku izomeru 4-metylowego bardziej odsłonięty jest dublet, natomiast dla izomeru 5-metylowego bardziej odsłonięty jest dublet kwartetów widmo 2 poniżej.



**Widmo 2. Widmo 5-(2,2'-bitiofen-5-yl)-3-(2,6-dichlorofenyl)-4-metyloizoksazolinu wraz z przypisaniem wybranych sygnałów.**

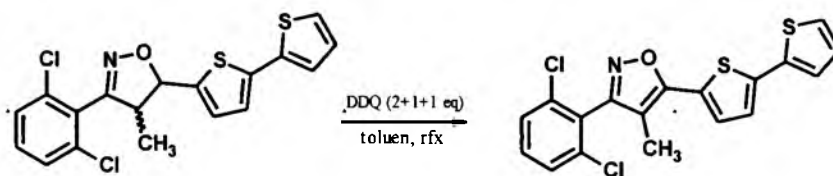
Znacznie mniej skomplikowana sytuacja ma miejsce w przypadku stereoselektywności (dotyczy to jednak tej konkretnej reakcji). Porównując stosunki izomerów E/Z w dipolarofilu tj. (1-propenylo)-2,2'-bitiofenie (100:11) i stosunki izomerów trans (struktury A i C) / cis (struktura D) 5-(2,2'-bitiofen-5-yl)-3-(2,6-dichlorofenyl)-4-metyloizoksazolinu (około 100:8), zauważyć można iż są one niemal identyczne (w granicach dokładności całkowania). Oznacza to, iż w produkcji zachowana jest konfiguracja wyjściowego dipolarofila. Taka sytuacja ma miejsce gdy proces zamykania pierścienia jest szybszy niż rotacja wokół utworzonego w pierwszym etapie wiązania C-C [77] (w starszych publikacjach i książkach stosowane jest określenie procesu uzgodnionego, synchronicznego).

Jak wiadomo, monomery służące do syntezy polimerów, a także polimery przewodzące powinny zawierać układ sprzężonych wiązań wielokrotnych. Dlatego konieczne było opracowanie metody aromatyzacji pierścienia otrzymanej i opisanej

uprzędno izoksazoliny, w celu otrzymania izoksazolu. W literaturze znaleźć można wiele metod aromatyzacji pierścienia izoksazolinowego. Jedną z nich sugeruje zastosowanie jodu i imidazolu w toluenie w temperaturze wrzenia [79]. W pierwszym etapie następuje halogenowanie w pozycji 4 lub 5 pierścienia izoksazoliny. Następnie imidazol powoduje eliminację cząsteczki HI i aromatyzację pierścienia. Próba powtórzenia tej reakcji dla związku omawianego w niniejszym podrozdziale nie powiodła się. W mieszaninie poreakcyjnej obserwowano podstawienie jodem przede wszystkim w pierścieniach bitiofenu – ulega on bowiem halogenowaniu szybciej i łatwiej niż pierścień izoksazolinowy. Zastosowano również reakcję utleniającą aromatyzacji katalizowanej palladem na węglu w kwasie octowym, którą wcześniej stosowano do otrzymywania układów pirazolowych [80], ale próby te zakończyły się niepowodzeniem (według NMR reakcja zaszła w około 5% po 24h ogrzewania).

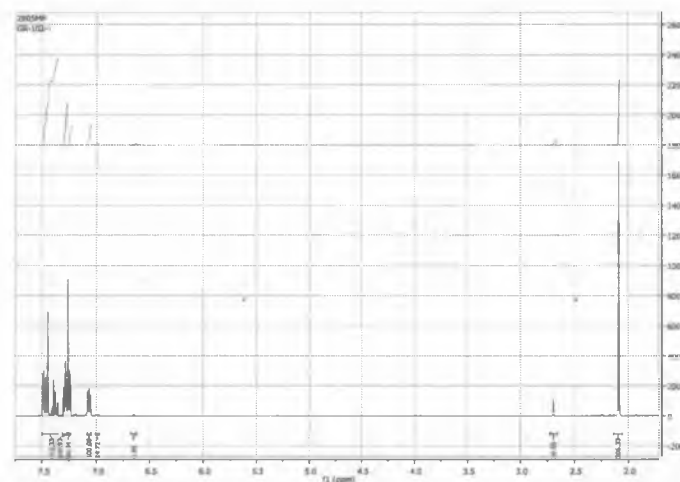
W literaturze opisano również metodę aromatyzacji bis(izoksazolin), za pomocą DDQ w toluenie, w temperaturze wrzenia [26]. Tę właśnie procedurę zastosowano z powodzeniem do aromatyzacji 5,5'-bis-(2-tienylo)-3,3'-diizoksazolin. Reakcję prowadzono dodając najpierw 2 ekwiwalenty DDQ do izoksazoliny, po czym, po upływie 24 godzin od wprowadzenia odczynnika sprawdzono, stosując analizę TLC, czy w mieszaninie reakcyjnej znajduje się jeszcze substrat. Okazało się, iż 2 ekwiwalenty DDQ nie były wystarczające do zakończenia reakcji, dlatego dodano kolejną porcję (1eq) odczynnika aromatyzującego. Operację znów powtórzono po 48 godzinach od rozpoczęcia reakcji. DDQ łatwo rozkłada się w podwyższonej temperaturze, dlatego zastosowanie jednego etapu z dodatkiem 4 eq, powodowałoby rozłożenie się odczynnika, a reakcja mimo wszystko nie zaszłaby do końca. W efekcie, w celu uzyskania całkowitej konwersji, prowadzono reakcję przez 72 godziny zużywając 4 ekwiwalenty DDQ, uzyskując 95% wydajności. Analizę płytek TLC ułatwiła fakt, że ze względu na naprzemienny układ wiązań podwójnych i pojedynczych, izoksazol może po wzbudzeniu emitować promieniowanie, w przeciwieństwie do izoksazoliny, co obserwowano przy wzbudzeniu światłem o długości 366 nm. Była to dodatkowa informacja, że reakcja biegnie w kierunku aromatyzacji, a nie np. rozkładu.





**Schemat 50. Aromatyzacja cis+trans 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)-4-metyloizoksazoliny wobec DDQ.**

Uzyskanie pełnej konwersji jest w tym przypadku wyjątkowo istotne, ponieważ mieszaninę poreakcyjną oczyszcza się chromatograficznie, stosując toluen jako fazę ruchomą i silikażel jako fazę stacjonarną, a współczynniki retencji substratu i produktu, w tych warunkach, mają bardzo zbliżone wartości, co powodowałoby trudności w otrzymaniu czystego izoksazolu. Warto również zauważyć, iż po aromatyzacji, oprócz dominującego 4-metylo regioizomeru dopatrzeć się można również sygnałów 5-metyloregioizomeru (w stosunku około 100:7)

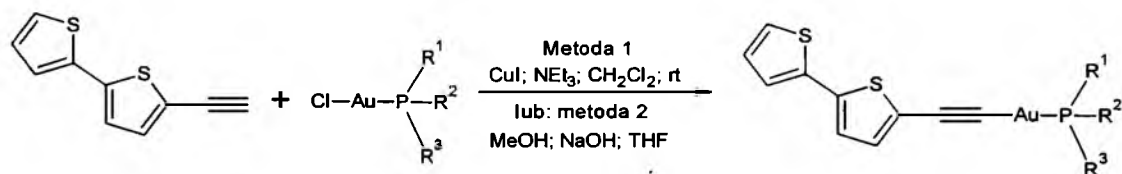


**Widmo 3. Widmo 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)-4-metyloizoksazolu.**

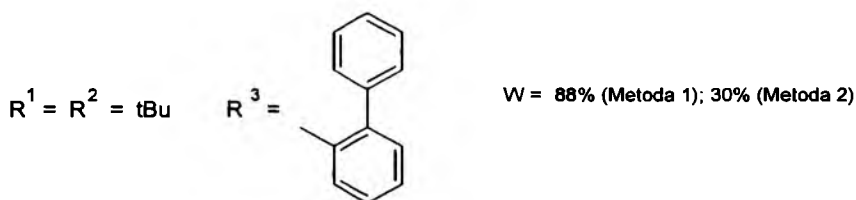
Reasumując, udało się opracować metodę syntezy 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)-4-metyloizoksazolu, nanomateriału molekularnego, w oparciu o kaskadę reakcji : izomeryzacja-cykloaddycja-aromatyzacja. Opracowane metody prowadzenia reakcji, aromatyzacji i wydzielania wszystkich produktów stosowano z powodzeniem w dalszej części pracy do syntezy innych izoksazoli z podstawnikami bitiofenowymi.

## 2.4.2. Alkinowe kompleksy złota zawierające motyw 2,2'-bitiofen-5-ylowy

Jak to już wcześniej podkreślano, celem nadrzędnym niniejszej pracy doktorskiej było projektowanie i synteza nanomateriałów molekularnych i makromolekularnych na potrzeby „organicznej elektroniki”. Materiały takie muszą cechować się zarówno dużą mobilnością ładunku, jak również odpowiednimi właściwościami luminescencyjnymi (przede wszystkim w formie ciała stałego). Jak to już sygnalizowałem w części literaturowej, w minionym czasie coraz większe znaczenie na tym polu zyskują kompleksy złota(I) i złota(III), w tym kompleksy etynyłowe ( $\sigma$ -karbylowe). Wobec tego postanowiłem, zgodnie z główną ideą pracy, zsyntezować kompleksy złota(I) typu  $\text{Ar-C}\equiv\text{C-AuL}$ , gdzie Ar to motyw bitiofenowy a ligand L to trzeciorzędowa fosfina. Syntezę tych kompleksów przeprowadziłem w oparciu o metody opisane przez Keith Man-Chung Wong et All [57] – schemat poniżej. Prekursorami zawierającymi złoto były handlowo dostępne kompleksy typu  $[\text{AuCl}(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)]$  gdzie  $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3 = \text{PPh}_3$  lub  $\text{P}(t\text{-Bu})_2(1,1'\text{-bifen-2-yl})$ .



a)  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Ph}$ ; W = 65% (Metoda 1); 35% (Metoda 2)



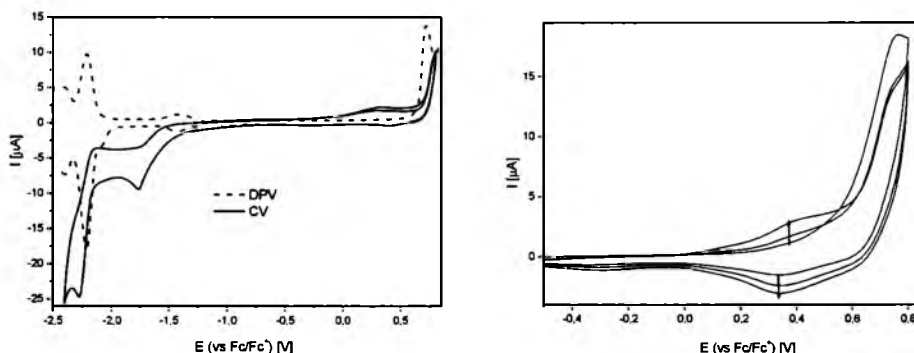
Schemat 51. Otrzymywanie kompleksów złota typu  $[\text{bt-C}\equiv\text{C-Au}(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)]$ .

W jednym wariantcie syntezy czynnikiem inicjującym reakcję jest układ katalityczny zawierający jodek miedzi(I) i trietyloaminę (metoda 1), natomiast w wariantcie drugim jest to nasycony roztwór wodorotlenku sodu w metanolu (metoda 2). W obu przypadkach produkt powstaje z wydzieleniem chlorowodoru (wiązanego przez

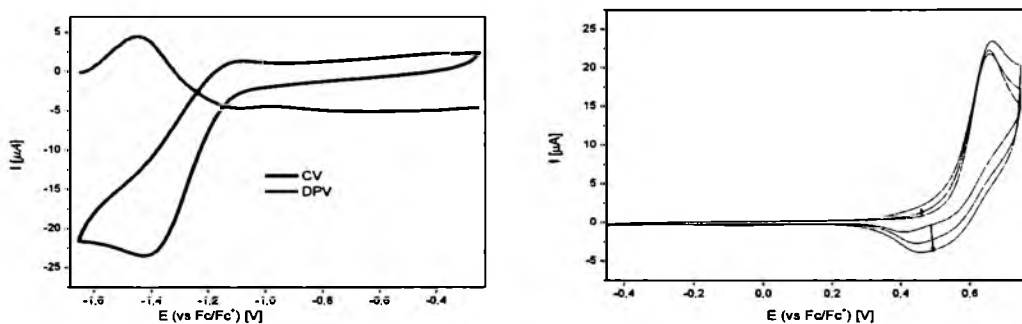
zasadę). Ponieważ użyty do reakcji 5-etynylo-2,2'-bitiofen zawierał około 20% 2,2'-bitiofenu, otrzymane kompleksy zawierały znaczne ilości tego związku (tzn. bitiofenu) i należało go usunąć. Próby wydzielenia produktów (głównym wyzwaniem było oddzielenie bitiofenu) na SiO<sub>2</sub>, jak to opisano w pracy Keith Man-Chung Wonga [57] dla chelatowych kompleksów złota(III), nie powiodły się ponieważ SiO<sub>2</sub> powodował rozkład kompleksów. Dopiero zastosowanie chromatografii kolumnowej na zasadowym tlenku glinu i następnie rekrytalizacji z roztworu heksan/octan etylu pozwoliło na wydzielenie obu indywiduów w formie czystej, umożliwiającej dalsze badania (szczególnie pomiary elektrochemiczne wymagają dużej czystości). Co ważne, przeprowadzone w ramach niniejszej pracy badania wykazały, iż wariant w którym czynnikiem inicjującym reakcję jest układ katalityczny jodek miedzi(I)/trietyloamina, jest znacznie wydajniejszy niż metoda z użyciem nasyconego roztworu wodorotlenku sodu w metanolu. Porównując oba warianty reakcji widać, iż istotny wpływ na ich wydajność ma dodatek jonów miedzi(I), nie zaś moc zasady wiążącej HCl. Prawdopodobnie dodatek jonów miedzi powoduje powstanie w pierwszym etapie  $\pi$ -kompleksu miedzi(I) z etynylobitiofenem, dzięki czemu kwasowość terminalnego wodoru w etynylobitiofenie znacząco rośnie co ułatwia podstawienie go. W kolejnym etapie tworzy się acetylenkowy kompleks miedzi i wreszcie, finalnie, zachodzi transmetalacja z Cu na Au. Zachodzi tu więc, moim zdaniem, pewna analogia z mechanizmem sprzęgania typu Sonogashiry, z tą oczywiście różnicą, że w tym drugim sprzęganiu następuje transmetalacja z Cu na Pd.[16]. Otrzymane przeze mnie kompleksy są pierwszymi zsyntezowanymi kompleksami mononuklearnymi Au(I) typu [bt-C $\equiv$ C-Au(PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)]. W literaturze jest jedna praca, w której opisano syntezę fosfinowych kompleksów złota z ligandem etynylotiofenowym i etynylobitiofenowym, jednakże są to kompleksy binuklearne lub trinuklearne (z difosfinami) [56]. Kompleksów mononuklearnych z ligandem etynylotiofenowym i etynylobitiofenowym, nie udało się Autorom tej pracy otrzymać mimo, iż zsyntezowali kilka kompleksów typu [R-C $\equiv$ C-Au(PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)] gdzie R = Ph, o-tol [56].

Oba otrzymane przeze mnie kompleksy złota, po oczyszczeniu, poddałem badaniom elektrochemicznym. Bardzo ważne było ilościowe usunięcie wszelkich pochodnych bitiofenowych (bitiofenu, etynylobitiofenu), nawet bowiem śladowe ilości tych związków zaciemniłyby obraz gdy chodzi o zachowanie się samego kompleksu

podczas utleniania. W pierwszym etapie przebadalem właściwości redukcyjne otrzymanych kompleksów. Jak widać na poniższych woltamogramach oba kompleksy ulegają odwracalnej redukcji – przy potencjale  $-1.29$  i  $-1.21$  V (odpowiednio dla  $[\text{Au}(\text{CCbt})(\text{PPh}_3)]$  i  $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{Cbt})(\text{P}(\text{tBu})_2(2\text{-bifen-1-yl}))]$ ). Dla pierwszego z omawianych związków udało się również zarejestrować drugi stopień redukcji - przy potencjale  $-2.13$  V – najprawdopodobniej redukcję liganda fosfinowego. Z kolei utlenienie jest procesem nieodwracalnym – następuje dimeryzacja jednostek bitiofenowych (przy potencjałach  $0.6$  i  $0.55$  V).



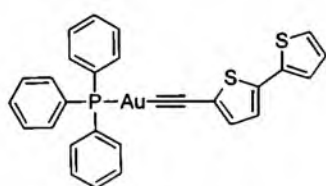
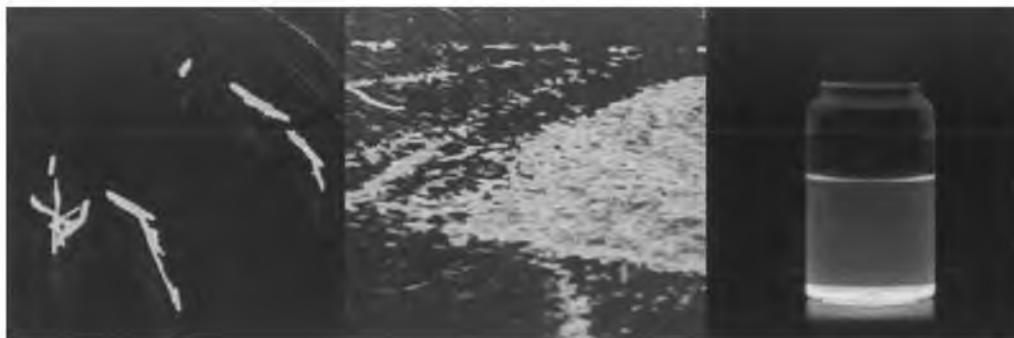
**Woltamogram 2. Elektrochemia  $[\text{Au}(\text{CCbt})(\text{PPh}_3)]$  redukcja i utlenienie (z lewej), dimeryzacja jednostek bitiofenowych podczas utleniania (z prawej) .**



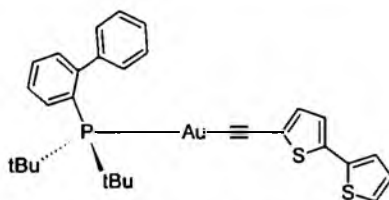
**Woltamogram 3. Elektrochemia  $[\text{Au}(\text{CCbt})(\text{P}(\text{tBu})_2(2\text{-bifen-1-yl}))]$  – redukcja (z lewej), utlenienie (z prawej) - następuje dimeryzacja jednostek bitiofenowych.**

Zaobserwowano także, iż w formie krystalicznej kompleksy te wykazały znacznie lepsze właściwości luminescencyjne niż w roztworze (zdjęcia poniżej)! Jest to przykład odkrytego dopiero w XXI wieku zjawiska znanego jako AIE (aggregation-induced emission [81]). Co ciekawe do tej pory znane są tylko nieliczne przykłady kompleksów wykazujących tę właściwość, głównie irydu [82] i tylko jedno (tegoroczne) doniesienie

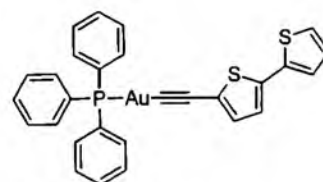
o związku złota(I) [83]. Przeprowadzone przez mnie badania wstępne (wstępne gdy chodzi o właściwości) są bardzo obiecujące – dlatego planowane są dalsze pomiary (spektroelektrochemiczne, luminescencji, obliczenia DFT itd.).



(Forma krystaliczna)



(Forma krystaliczna)

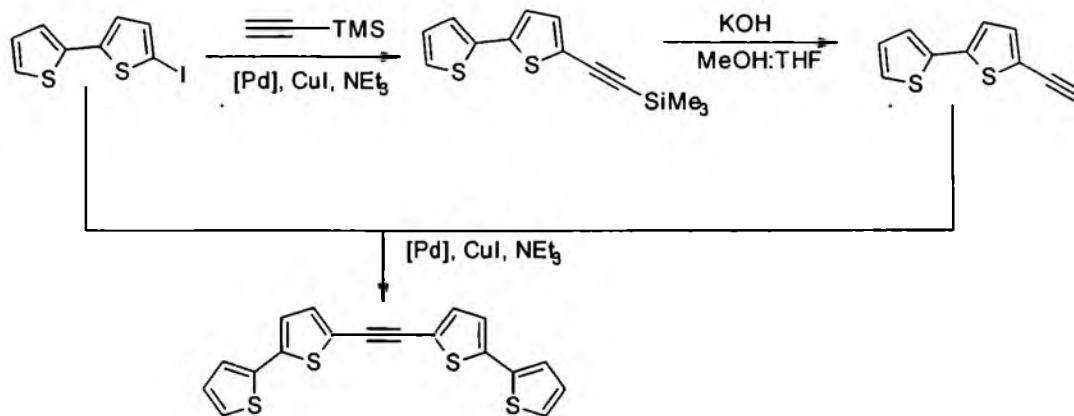


(Roztwór w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

## 2.5. Synteza układów typu bt-A-bt

### 2.5.1. Otrzymywanie 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)etynu

Syntezy układów typu bt-A-bt realizowano według dwóch podstawowych strategii – tj. w oparciu o sprzęgania typu Sonogashiry lub cykloaddycję 1,3-dipolarną. Pierwszym ze związków wpisujących się w wątek sprzęgań był 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)etyn. Powstaje on z połączenia dwóch opisanych wcześniej podstawowych układów bitienylowych: 5-etynylo-2,2'-bitiofenu i 5-jodo-2,2'-bitiofenu (Schemat 52).



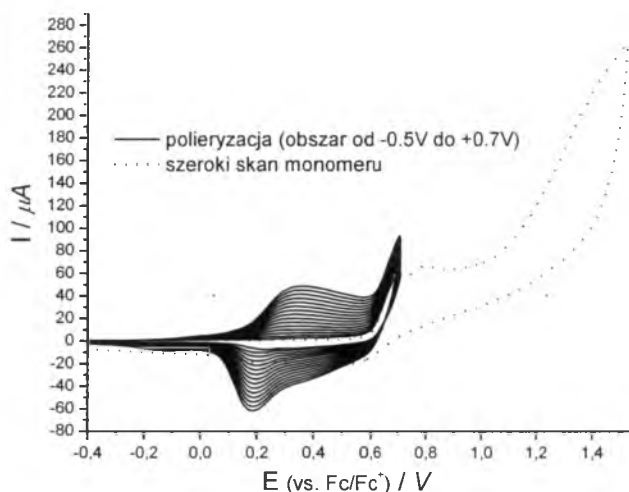
Schemat 52. Otrzymywanie 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu z 5-jodo-2,2'-bitiofen.

W literaturze znaleźć można przykłady otrzymywania 1,2-diaryloetynu (w tym dla Ar = 2-tienyl [84]), ale jak do tej pory nie otrzymano takiej pochodnej, gdzie grupą aryłową byłby 2,2'-bitiofen-5-yl. Wu i współpracownicy opracowali metodę otrzymywania 1,2-bis(2-tienylo)etynu z 80% wydajnością polegającą na reakcji 2-jodotiofenu z trimetylosililoetynem w obecności  $[Pd(dba)_2]$  i metanolanu sodu w metanolu, w temperaturze wrzenia. Natomiast Mio i współpracownicy opracowali syntezę *one-pot* symetrycznych pochodnych typu Ar≡-Ar, w tym 1,2-bis(2-tienylo)etynu, stosując reagenty (które wymieniono już powyżej) z wydajnością 88% [85]. Wykonana przeze mnie próba powtórzenia tej reakcji dla 5-jodo-2,2'-bitiofenu nie powiodła się, dlatego też zrezygnowałem z dalszych prób dopracowania metody *one pot* i otrzymałem 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu stosując metodę wieloetapową z wydzieleniem produktów pośrednich. Warunki kluczowego etapu tej wieloetapowej syntezy (chodzi o sprzężanie jodobitiofenu z etynylobitiofenem) dobrano takie same jak przy otrzymywaniu (2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylotrimetylosilanu (Schemat 52).

Reakcja zachodzi z pełną konwersją 5-etynylo-2,2'-bitiofenu, co jest bardzo ważne dla procedury wydzielenia czystego produktu. Surowa mieszanina poreakcyjna jest bardzo złożona i jej analiza jest trudna, ze względu na podobną charakterystykę protonów pochodzących z grup bitiofenowych. Jedynym „sygnałem” świadczącym o zajściu przemiany jest zanik terminalnego wodoru grupy CC-H. W mieszaninie, poza produktem, znajduje się również 2,2'-bitiofen i śladowe ilości produktów reakcji 5,5'-dijodo-2,2'-bitiofenu (zawartego w jodobitiofenie) z 5-etynylo-2,2'-bitiofenem. Konieczny był więc bardzo dokładny rozdział mieszaniny, który prowadzono

chromatograficznie, stosując heksan jako fazę ruchomą a silikażel jako fazę stacjonarną. Dopiero analiza widma  $^{13}\text{C}$  NMR dowodzi, że otrzymany związek to oczekiwany produkt reakcji. Oprócz „węgli aromatycznych” obserwujemy bowiem w jego widmie dodatkowy sygnał grupy etynylowej, co jest zgodne z oczekiwaniami. Ostatecznie otrzymano czysty 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etyn z wydajnością 50%.

W kolejnym etapie, po wydzieleniu w formie czystej, otrzymany związek został gruntownie przebadany metodami elektrochemicznymi i spektroelektrochemicznymi. W pierwszym kroku zbadano zachowanie się związku podczas utleniania anodowego. Podczas pomiaru w obszarze do +1,5 V (zarówno w tym przypadku, jak i w dalszej części pracy wszystkie wartości potencjałów oznaczają potencjały względem pary  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) zarejestrowano trzy nieodwracalne piki z onsetami odpowiednio przy 0,6 ; 0,75 i około 1,1V (woltamogram 4).

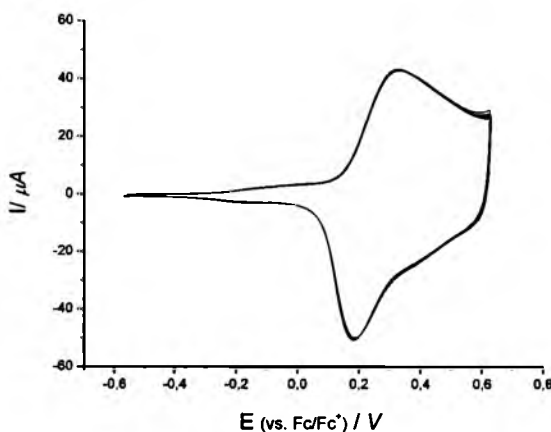


**Woltamogram 4. Polimeryzacja 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu.**

Pierwsze dwa piki są bez wątpienia utlenianiem fragmentów bitiofenowych, po ustaleniu górnego potencjału zawracania tuż za maksimami zachodzi polimeryzacja. Warto również zauważyć, iż jest to potencjał bardzo niski – zbyt niski dla układu bitienylowego, w którym nie ma dodatkowej stabilizacji powstającego kationorodnika. Przykładowo bowiem polimeryzacja samego bitiofenu zachodzi gdy potencjał jest zawracany przy około +1,3V [9] a ponadto wartość tę uzyskałem również wykonując polimeryzację handlowego, niepodstawionego 2,2'- bitiofenu. Potencjał utleniania

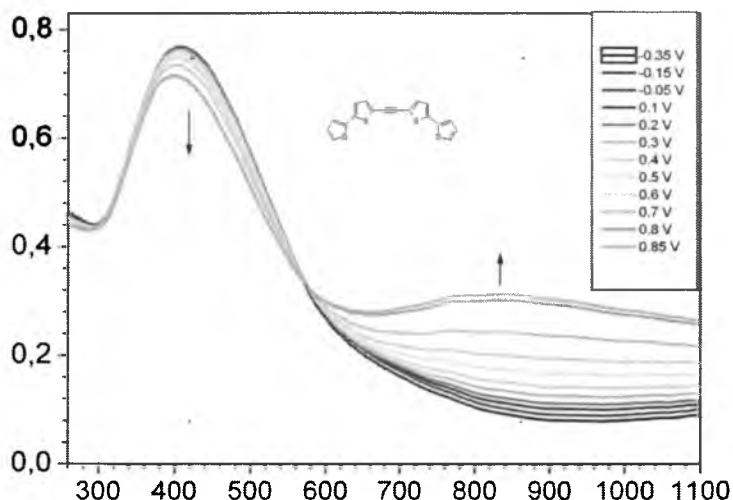
równy 0,6V jest obserwowany dopiero przy utlenianiu heksatiofenu. Oznacza to zatem, iż w badanym monomerze powstający kationorodnik jest stabilizowany rezonansowo w obszarze całej cząsteczki (również poprzez wiązanie potrójne). Przy dalszym zwiększaniu potencjału, tj. do nieco powyżej 0,8 V zaobserwować można proces oddawania drugiego elektronu przez cząsteczkę – co jest również częste w przypadku sprzężonych układów bitiofenowych. Jak już wspomniano, po ustaleniu górnego potencjału zawracania tuż za maksimami, zarówno pierwszego jak i drugiego piku, zachodzi polimeryzacja. Natomiast rozkład powstających indywiduów zachodzi dopiero przy potencjale około 1,1 V – jak wyznaczono później na podstawie badania się osadzonego polimeru na drucie platynowym (jest to również potencjał degradacji polimeru).

Po wykonaniu badań wstępnych monomeru, ustalono górny potencjał zawracania na 0,7V. Jak widać na woltamogramie 1 polimeryzacja istotnie zachodzi – powstaje polimer który osadzono na drucie platynowym, oraz elektrodzie ITO i zbadano jego trwałość względem wielokrotnych cykli utleniania i redukcji. Zachowanie się polimeru podczas wielokrotnego utleniania pokazano na woltamogramie 5, natomiast zapis spektroelektrochemiczny zaprezentowano na widmie 4 poniżej. Podczas zwiększania przyłożonej różnicy potencjałów widać narastanie charakterystycznego pasma polaronowego (obszar od około 650 do 1100 nm). Dowodzi to, iż w tych warunkach następuje utlenienie i rozproszenie ładunku wzdłuż łańcucha poltiofenowego.



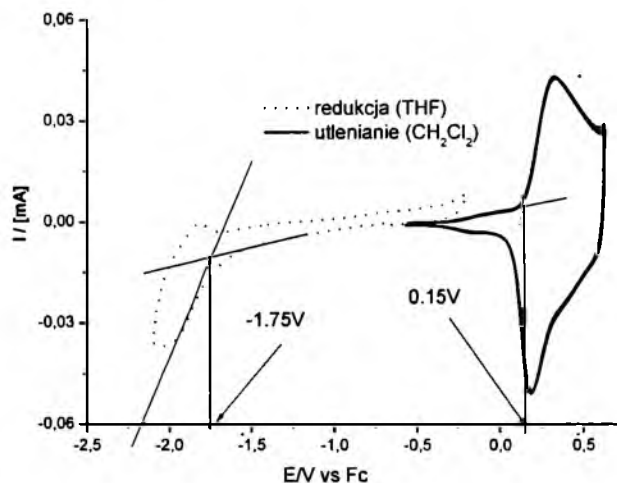
**Woltamogram 5. Badanie stabilności *poli*-1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)etynu**





**Widmo 4. Widmo poli- 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu (podczas p-domieszkowania)**

Po osadzeniu polimeru na elektrodzie platynowej wyznaczono również przerwę energetyczną tej makromolekuły, celem porównania jej z przerwą optyczną i wyznaczoną metodami DFT (obliczenia wykonał mgr Łukasz Skórka). Optyczną przerwę wyznaczono na 1,9 eV (przeliczono wartość odczytaną z widma 4 tj. 655 nm). Na woltamogramie 6, poniżej pokazano złożenie woltamogramu utlenienia i redukcji polimeru. Redukcję przeprowadzono w tetrahydrofuranie (ponieważ w chlorku metylenu i acetonitrylu zapis redukcji był mniej czytelny). Natomiast THF pozwala na rejestrację procesów redukcji przy potencjałach około -2 V i mniej. Z drugiej jednak strony zapis procesu utleniania jest znacznie bardziej czytelny podczas rejestracji w chlorku metylenu. Dzięki takiemu przesunięciu względem siebie okien elektrochemicznych obu rozpuszczalników, możliwe było badanie procesów elektrodowych w bardzo szerokim zakresie. Jak wynika z ekstrapolacji krzywych na woltamogramie 6, przerwa elektrochemiczna wynosi również 1,9 eV, czyli jest tożsama z przerwą optyczną. Z kolei wartość teoretyczna  $E_g$  została wyznaczona na 2,07 eV, a więc jest nieco zawyżona (obliczenia nie uwzględniają oddziaływań pomiędzy łańcuchami, upraszczają interakcje z rozpuszczalnikiem itd.). Jednak zgodność metod eksperymentalnych i wyników obliczeń jest bardzo dobra i godna podkreślenia.

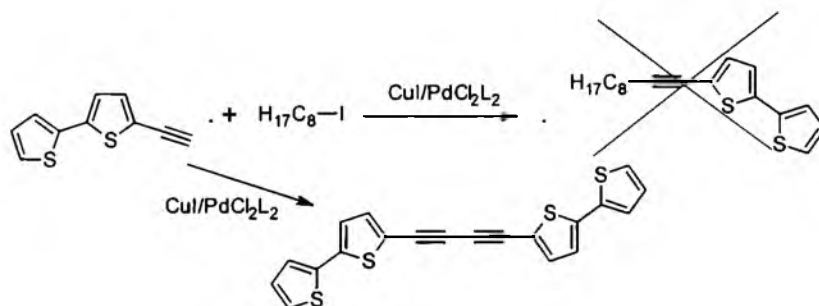


**Woltamogram 6. Zestawienie woltamogramu redukcji i utleniania poli- 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu.**

Reasumując: opracowano metodę syntezy 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu w oparciu o sprzężenie typu Sonogashiry z jodobitiofenu jako źródła motywu bitiofenowego. W ten sposób uzyskano monomer – prekursor nowego typu poliofenu zawierający w swej strukturze linker etynylowy. Przebadano właściwości elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne omawianego związku jako nanomateriału molekularnego, oraz jako monomeru do otrzymywania polimerów przewodzących. Obserwowane właściwości otrzymanego związku są ineteresujące dla organicznej elektroniki ze względu na: niski potencjał polimeryzacji, niską przerwę energetyczną, oraz możliwość wielokrotnego p- i n- domieszkowania.

### 2.5.2. Otrzymywanie 1,4- bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiynu.

Jak to już zasygnalizowałem (w pkt 2.2.6) 1,4- bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiyn otrzymano przypadkowo, w reakcji której celem była synteza 5-(dec-1-yn-1-ylo)-2,2'-bitiofenu schemat 53:



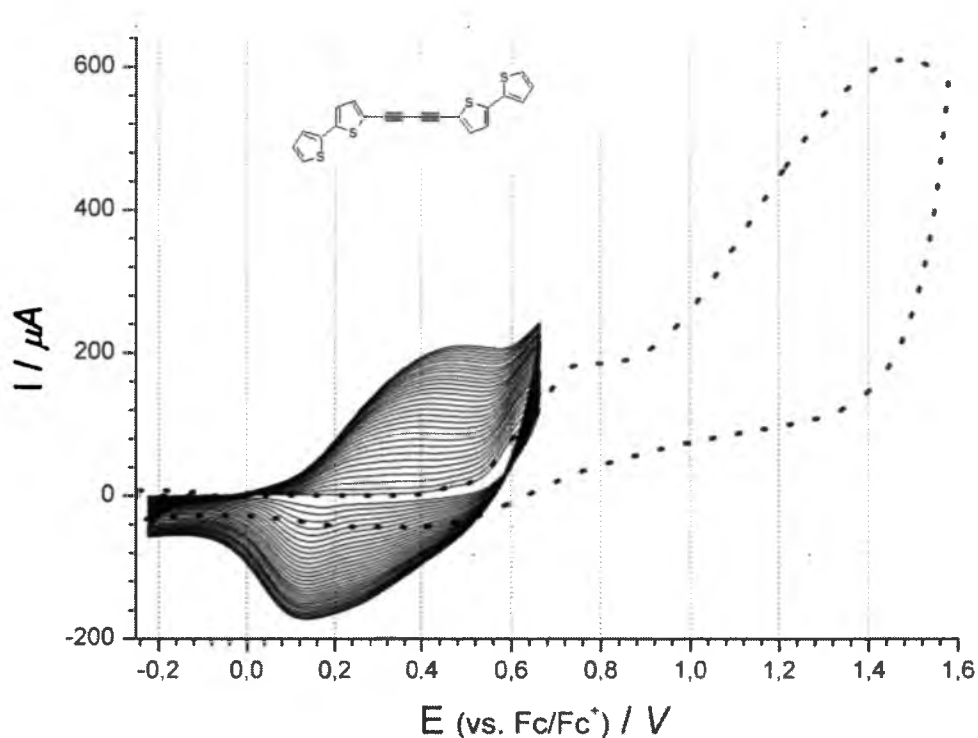
**Schemat 53. Otrzymywanie 1,4- bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiynu.**

Zaobserwano, iż zamiast oczekiwanego heterosprzęgnięcia, zachodzi homosprzęgnięcie i powstaje pochodna butadiynu. Co ważne sprawdzono, iż homosprzęgnięcie bez obecności halogenowej pochodnej alkanowej zachodzi z małą wydajnością. Wyniki homosprzęgnięcia etynylobitiofenu w obecności Pd/Cu, oraz z dodatkiem różnych halogenoalkanów zamieszczono w poniższej tabeli 2, poniżej. Jak widać efektywność homosprzęgnięcia jest największa wobec jodku etylu (wydajność wydzielenia wyniosła 98%). Dalsze badania nad tym nieoczekiwanym, nowym wariantem homosprzęgnięcia będą kontynuowane po zakończeniu niniejszej pracy.

Numer próby	bt≡ [mmol]	NEt3 [mmol]	R-X [mmol]	[Pd] [mmol]	CuI [mmol]	Wydajność
1	10	22,3	16,9 n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> I	0,15	1,12	56%
2	10	22,3	-	0,15	1,12	10-20%
3	10	22,3	16,9 n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> I	0,15	6,5	77%
4	10	22,3	20,6 n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Br	0,15	6,5	74%
5	10	22,3	20,0 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	0,15	6,5	98%
6	10	95	12,5 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	0,65	2,5	70%
7	10	95	31,5 n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Br	0,65	2,5	83%

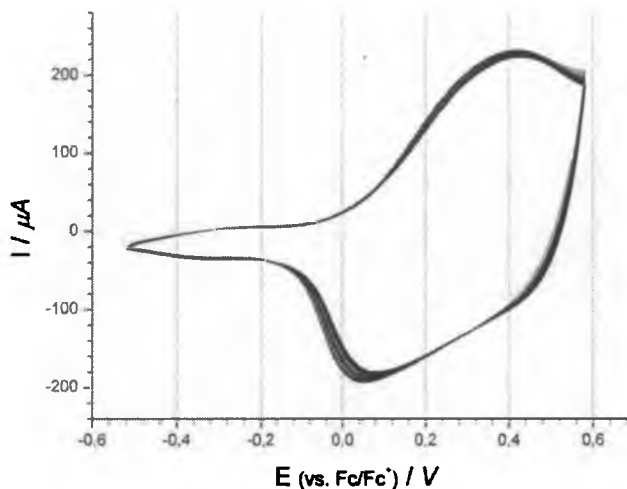
**Tabela 2. Homosprzęgnięcie 5-etynylo-2,2'-bitiofenu do 1,4- bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiynu, w obecności halogenków alkilowych.**

Produkt reakcji udało się wydzielić z mieszaniny poreakcyjnej stosując chromatografię kolumnową. W ramach innej pracy doktorskiej, prowadzonej równoległe w naszym Zakładzie, opracowano jeszcze jedną metodę otrzymywania 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiynu – z gazowego butadiynu. Natomiast w ramach niniejszej dysertacji otrzymany związek poddano pomiarom elektrochemicznym, głównie celem porównania go z 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynem (opisanym w poprzednim paragrafie).

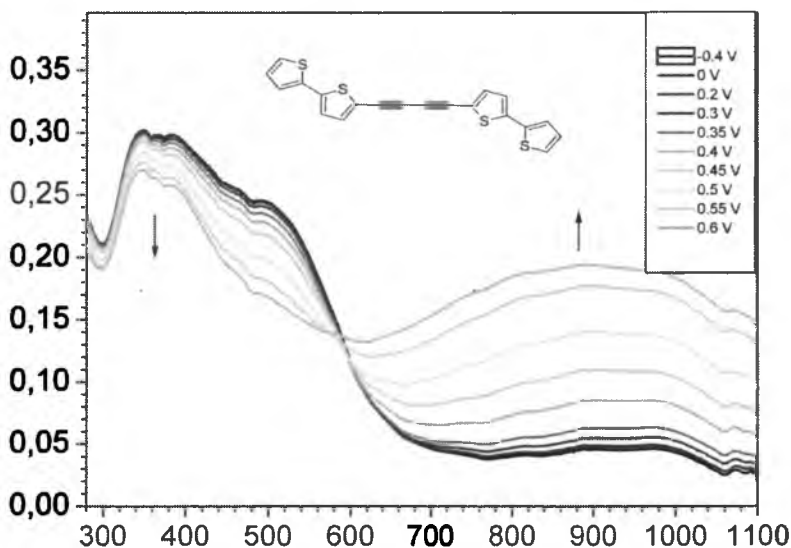


#### Woltamogram 7. Polimeryzacja 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiynu

Badania elektrochemiczne 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiynu rozpocząłem od wyznaczenia potencjału elektropolimeryzacji tego monomeru. Szeroki skan (do +1,6V) wykazał istnienie trzech pików utlenienia w tym obszarze, z maksimami odpowiednio przy 0,65 , 0,75 i 1,45 wolta. Przeprowadziłem zatem polimeryzację przy górnym potencjale zawracania tuż przed maksimum pierwszego z pików (woltamogram 7). Polimer osadzono na drucie platynowym (oraz na ITO dla pomiarów spektroelektrochemicznych) i przebadano jego stabilność i właściwości elektrochemiczne woltamogram 8:



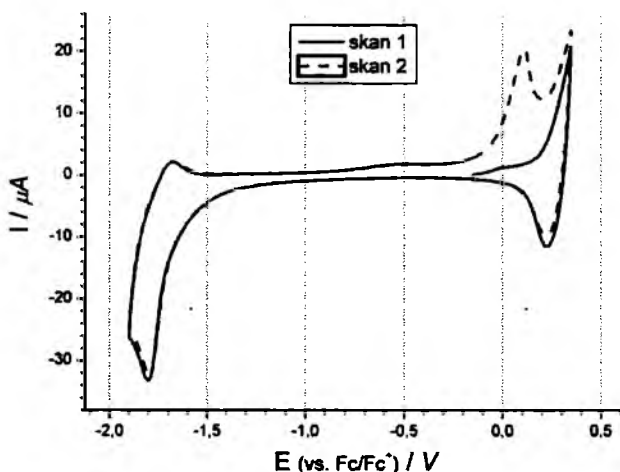
**Woltamogram 8. Badanie stabilności *poli-1,4- bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiynu***



**Widmo 5. Zachowanie *poli-1,4- bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiynu* podczas p-domieszkowania**

Na powyższym woltamogramie 8, pokazano zapis pomiaru wykonanego dla *poli-1,4- bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiynu* (wolnego od monomeru) w roztworze chlorku metylenu (20 skanów). Jak widać, polimer jest bardzo trwały podczas wielokrotnych cykli p-domieszkowania, choć rozsuniecie maksimów pików utlenienia i redukcji (o około 180mV) wskazuje na kwazi-odwracalny charakter procesu. Oznacza to, iż wprowadzenie w pasmo przewodzenia mostka butadienowego nie pogarsza

stabilności powstałego polimeru w stosunku do „zwykłego” politiofenu. Warto również zauważyć, iż potencjał utleniania polimeru jest nawet nieco niższy niż dla analogu zawierającego tylko jedno wiązanie potrójne w swej strukturze (opisanego w poprzednim paragrafie). Można więc fragment butadienowy traktować jako separator umożliwiający swobodną rotację dwóch fragmentów arylowych (w tym przypadku bitienylowych), natomiast z drugiej strony jest to również silnie donorowy podstawnik. Obie te informacje są bardzo cenne przy projektowaniu kolejnych związków (np. zawierających motyw naftalenodiimidu). Zapis spektroelektrochemiczny wskazuje również na dużą stabilność polimeru – pojawia się także charakterystyczne pasmo polaronowe – dowód iż stany utlenione rozmyte są wzdłuż całego polimeru. Nie udało się natomiast uzyskać w tym rozpuszczalniku zapisu redukcji odpowiedniej jakości, dlatego przeprowadzono również badania elektrochemiczne w tetrahydrofuranie.



**Woltamogram 9. Histerезa procesów utleniania *poli-1,4- bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-1,3-butadiynu*.**

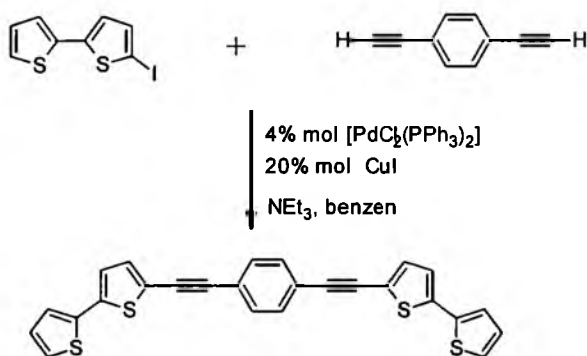
Dzięki zastosowaniu THF-u udało się przebadać zachowanie polimeru podczas redukcji (w pełni odwracalnej). Zauważyłem także, iż w tym rozpuszczalniku pik utleniania jest znacznie ostrzejszy niż w chlorku metylenu. Udało się również zaobserwować histerезę układu. Jak widać na powyższym woltamogramie onset utleniania znajduje się przy około 0,2 V, jeżeli jednak przeprowadza się redukcję, to część ładunku zostaje uwięziona. Dopiero przy podnoszeniu potencjału do około -0,1V zostaje on uwolniony – pojawia się dodatkowy pik. Według mojej hipotezy ładunek ujemny obsadza orbital antywiązący zlokalizowany głównie na fragmencie butadiynowym. Jeżeli jednak ten sam polimer (czyli taki który „wykazał” dodatkowy

pik) poddano tylko utlenianiu nie zaobserwowano omawianego zjawiska. Wykluczyłem zatem, iż podczas redukcji zachodzi trwała reorganizacja struktury polimeru, lub też przemiana chemiczna.

Reasumując: otrzymano i przebadano elektrochemicznie 1,4- bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiyn – nanomateriał i monomer zawierający w swej strukturze linker butadiynowy. Wykazano, iż łącznik taki nie ulega degradacji, czy przemianom chemicznym zarówno podczas utlenienia jak i redukcji, może być zatem brany pod uwagę jako separator rozbudowanych fragmentów polimerowych, czy też jako ugrupowanie silnie donorowe (bogate w elektrony).

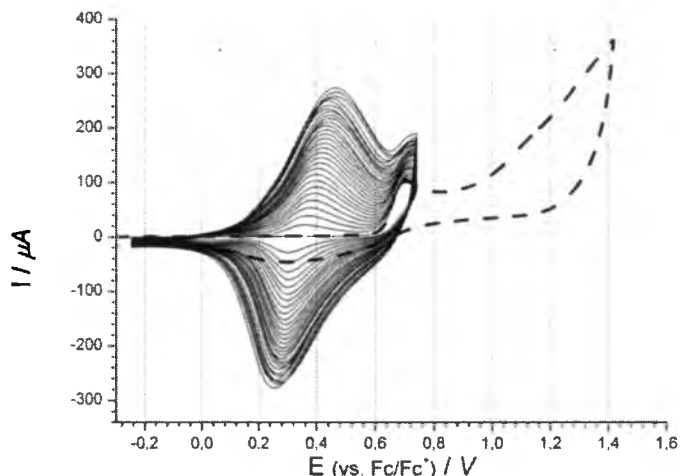
### 2.5.3. Otrzymywanie i badanie właściwości 1,4-bis-(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo)benzenu

1,4-Bis-(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo)benzen otrzymywano w wyniku reakcji sprzęgania 5-jodo-2,2'-bitiofenu z handlowo dostępnym 1,4-dietynylobenzenem. Zastosowano metodykę sprzęgania opracowaną uprzednio dla sprzęgania jodobitiofenu z trimetylosilliloacetylenem (pkt 2.2.2.) – tj. stosując  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  i  $\text{CuI}$  jako układ katalityczny, natomiast  $\text{NEt}_3$  jako zasadę (schemat 53 poniżej). Związek ten jest znany z literatury jednakże otrzymywany był w reakcji sprzęgania diiodobenzenu z etynylobitiofenem [86]. Opracowana przeze mnie metoda jest znacznie wygodniejsza od literaturowej, bowiem źródłem motywu bitiofenowego jest w niej prosty jodobitiofen, nie zaś wymagający trójetapej syntezy etynylobitiofen. Produkt wydzieliłem chromatograficznie z wydajnością 90%.



Schemat 53. Otrzymywanie 1,4-bis-(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo)benzenu.

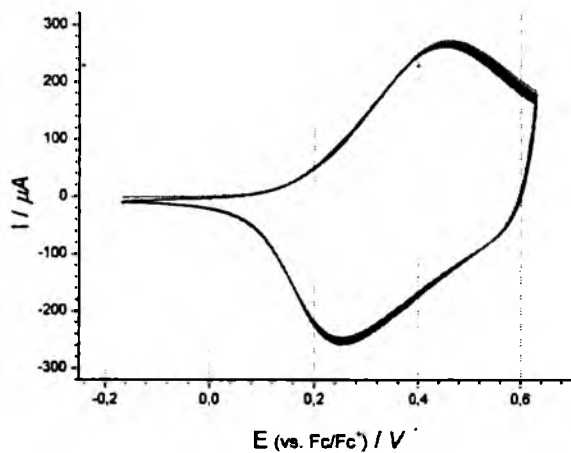
Otrzymany monomer jest kolejnym przykładem związku typu bt-A-bt. W tym przypadku linker A zawiera zarówno silnie elektronodonorowy fragment etynylowy, jak również podstawnik fenyłowy. Dzięki temu można było sprawdzić, czy możliwa jest synteza i wydzielenie czystych monomerów, a w kolejnym kroku polimeryzacja układów z pierścieniem aromatycznym w paśmie przewodzenia (to najważniejsze zagadnienie).



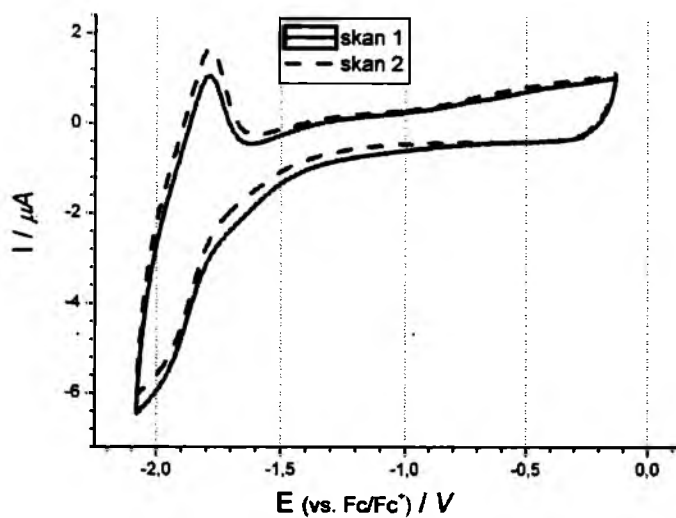
#### **Woltamogram 10. Polimeryzacja 1,4-bis-(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo)benzenu**

Badania elektrochemiczne, także i w tym przypadku, rozpocząłem od wyznaczenia potencjału elektropolimeryzacji omawianego monomeru. Szeroki skan (do +1.4V) wykazał istnienie pików utleniania z maksimum przy potencjale około 0,7 V (woltamogram 10). Ustawiłem więc potencjał zawracania tuż za maksimum pików utleniania i przeprowadziłem elektropolimeryzację. Polimer osadziłem na drucie platynowym (oraz na ITO dla pomiarów spektroelektrochemicznych) i przebadano jego stabilność i właściwości elektrochemiczne (woltamogram 11).

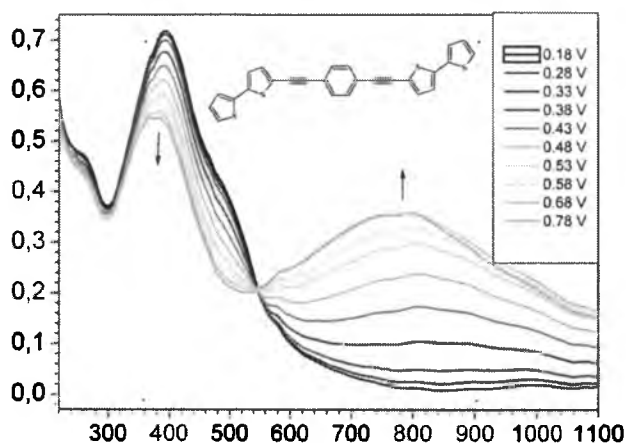




**Woltamogram 11. Badanie stabilności *poli*-1,4-bis-(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo)benzenu (p-domieszkowanie)**



**Woltamogram 12. Badanie stabilności *poli*-1,4-bis-(2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo)benzenu (n-domieszkowanie)**



**Widmo 6. Zapis p-domieszkowania poli-1,4-bis(2-(2,2'-bitiofen-5-yl)etylo)benzeno**

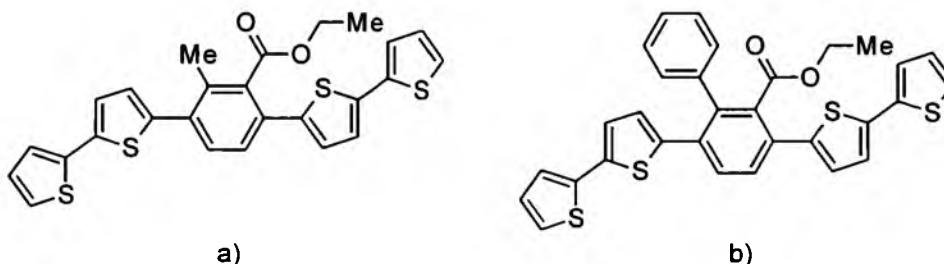
Także i w przypadku tego polimeru okazał on się być stabilnym podczas wielokrotnego p- i n- domieszkowania (wolamogramy 11 i 12, widmo 6). Warto zauważyć, iż potencjał polimeryzacji tego monomeru jest nieco większy niż obserwowany dla analogów niezawierających pierścienia fenyloвого w paśmie przewodzenia (tj. dla 1,2- bis(2,2'-bitiofen-5-yl)etynu i 1,4- bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-1,3-butadienu). Ponadto, jak widać na wcześniejszym voltamogramie (10), podczas przeprowadzania polimeryzacji maksimum piku utleniania powstającego polimeru przesuwają się nieznacznie w stronę wyższych wartości potencjału. Spowodowane jest to zapewne spadkiem potencjału na oporze (tj. na narastającej warstwie powstającego polimeru). Oznacza to, iż powstający polimer charakteryzuje się oporem właściwym większym niż platyna, a także większym niż omawiane wcześniej politiofeny z linkerami: etynylowym i butadienylowym. Dzieje się tak prawdopodobnie dlatego, iż ładunek podczas p-domieszkowania lokuje się głównie na fragmentach kwatertiofenowych, natomiast rezonans poprzez fragmenty fenylowe jest nieco utrudniony. Z drugiej jednak strony podstawniki aromatyczne, w tym przypadku fenyl, stosunkowo łatwo ulegają redukcji (przyjmując elektron na orbital  $\Pi$ -antywiązący). Dlatego też prawdopodobne jest, iż podczas wzbudzenia (np. światłem) następować może separacja ładunków w obrębie cząsteczki czy też polimeru, a zatem molekula ta wykazywać może właściwości fotoluminescencyjne. I rzeczywiście, po przebadaniu omawianego związku zarówno jako nanomateriału molekularnego, jak i

makromolekularnego (po polimeryzacji) wykazał on dość silną luminescencję (o ponad rząd większą niż wymienione wcześniej analogi nie zawierające pierścienia fenyłowego). Pomiary fotoluminescencji wykonane zostały przez grupę prof. Łapkowskiego, natomiast widma i szczegółowe wnioski z tych badań zostały opublikowane w naszej wspólnej pracy w *Synthetic Metals* [87].

Reasumując: opracowano nowy wariant otrzymywania 1,4-bis-[2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]benzenu, oraz zbadano jego właściwości elektrochemiczne i luminescencyjne. Okazało się, iż fragment fenyłowy obecny w strukturze otrzymanej pochodnej, powoduje znaczne poprawienie właściwości fotoluminescencyjnych w stosunku do 1,4-bis-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiynu i 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu. Jest to o tyle istotne, iż związek ten można potraktować jako relatywnie prosty model związków typu bt≡-aryl≡-bt. W dalszej części badań realizowanych w ramach projektu, którego niniejsza dysertacja jest częścią, zamiast prostego fenyłu, rolę grupy aryłowej pełnił antracen czy też piren, niemniej jednak są to już badania będące częścią kolejnych prac doktorskich prowadzonych w naszym zakładzie.

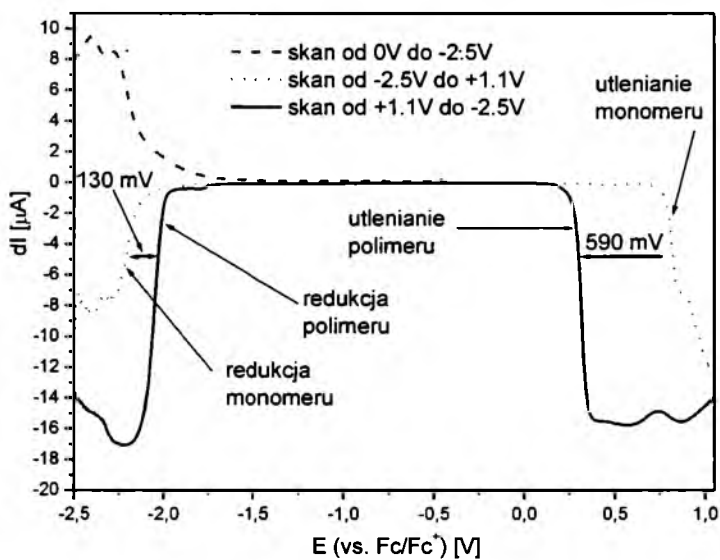
#### 2.5.4. Badanie właściwości 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-fenylobenzenu i 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-metylobenzenu.

Jak to już zaznaczyłem w rozdziale „ cel i zakres pracy” obiektem moich badań były także związki, potencjalne nanomateriały, otrzymane przez innych członków naszego zespołu lub zespoły z nami współpracujące. Oba wymienione w tytule niniejszego podrozdziału związki zostały zsyntezowane i oczyszczone przez magistra Sławomira Kulę. W ramach niniejszej pracy doktorskiej przebadano ich właściwości elektrochemiczne pod kątem możliwości stosowania ich w optoelektronice.



Schemat 54. 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-metylobenzen (a) i 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-fenylobenzen (b).

Pomiary elektrochemiczne dla związku „a” pokazanego na schemacie 54 (1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-metylobenzenu) rozpoczęto od potrójnego DPV. Pozwoliło to po pierwsze zbadać czy związek ulega odwracalnej redukcji, a po drugie czy ulega on polimeryzacji, a jeśli tak, to przy jakiej dokładnie wartości potencjału. I wreszcie umożliwiło to zaobserwowanie różnic na woltamogramie pomiędzy monomerem a polimerem (woltamogram 13, poniżej).

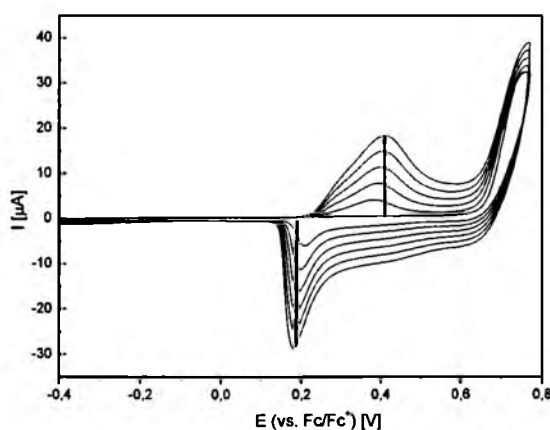


**Woltamogram 13. Zapis potrójnej DPV dla 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-metylobenzenu.**

Jak widać na powyższym woltamogramie redukcja monomeru następuje przy potencjale około -2.1 V (onset pik), jest to więc wartość charakterystyczna dla redukcji fragmentu bitiofenowego [bt]/[bt<sup>-</sup>]. Jest to wartość zbliżona do uzyskanych dla innych badanych przeze mnie związków w ramach niniejszej pracy [9, 88]. Jest to o tyle ciekawe, iż oznacza brak (spodziewanego) udziału fragmentu „fenylo-estrowego” w orbitalu LUMO redukowanej molekule. Fenomen ten potwierdziły również obliczenia DFT wykonane dla tego związku w ramach innych prac – orbital LUMO był zlokalizowany na fragmentach bitiofenowych, a niemal wogóle nie na fragmencie fenyloestrowym. Warto również podkreślić, iż redukcja jest w tym wypadku w pełni odwracalna (pik redukcji jest odtworzony podczas podnoszenia potencjału od -2.5 V do 0 V). Można również zauważyć na wzmiankowanym woltamogramie, iż są to dwa piki, bardzo blisko siebie leżące, co dodatkowo potwierdza hipotezę, że najpierw

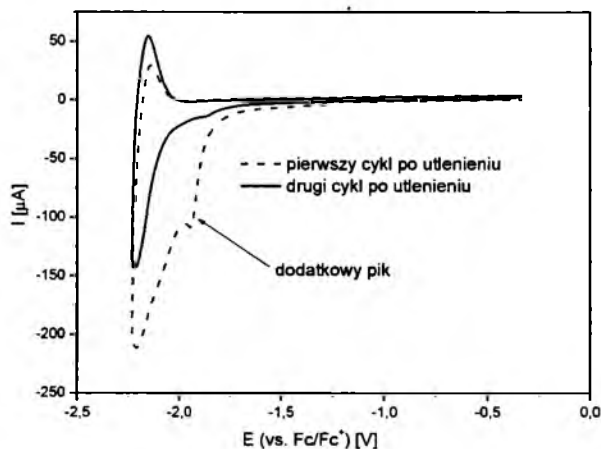
redukuje się jeden z podstawników bitiofenowych, a w kolejnym kroku drugi z nich. Oznacza to również, iż nie ma przepływu ładunku ujemnego między poszczególnymi podstawnikami bitiofenowymi oraz, że ich potencjały redukcji nie są jednakowe.

Utlenianie omawianego związku zachodzi przy potencjale 0.73 V (0.66 V – wyznaczono metodą CV), jest to proces typu  $E_rC_i$  – w tym konkretnym przypadku jest to polimeryzacja. Różnica między onsetem piku utleniania monomeru i polimeru wynosi 590 mV – oczywiście na „korzyść” polimeru. Utlenia się on znacznie łatwiej niż wyjściowy monomer, co dowodzi dużo lepszej stabilizacji powstającego kationorodnika – jest on stabilizowany nie tylko w obrębie meru, lecz również i poprzez utworzone w trakcie polimeryzacji mostki kwatertiofenowe. Na woltamogramie 14, poniżej przedstawiono zapis polimeryzacji wykonanej przy górnym potencjale zawracania równym 0.78 V. Zaobserwować można cykliczne „narastanie” pasma utleniania polimeru i odpowiadającego mu pasma jego redukcji. Pasma odpowiadające powrotowi indywidualum do formy neutralnej ma kształt odbiegający znacząco od typowego dla politiofenów [9] (również i tych opisanych w niniejszej pracy). Zazwyczaj bowiem jest to szerokie, rozmyte pasmo, bez wyraźnego maksimum, lub z maksimum w okolicach połowy jego szerokości [9]. Tutaj natomiast występuje wyraźne maksimum o relatywnie wysokiej intensywności, bardzo strome od strony niskich potencjałów. Oznaczać to może, iż w tym przypadku ładunek dodatni ulega lokalizacji, powodując, że przejście z formy utlenionej w neutralną zachodzi w obrębie wąskiego fragmentu molekuly.



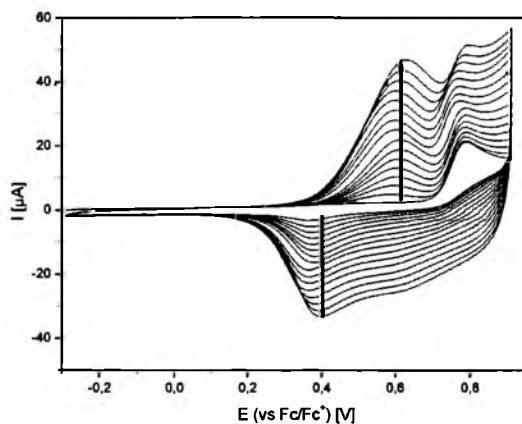
**Woltamogram 14. Polimeryzacja 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-metylobenzenu.**

Po osadzeniu polimeru na drucie platynowym wykonano również pomiary stabilności polimeru podczas wielokrotnych cykli utleniania i redukcji. Otrzymany polimer okazał się być trwały podczas prowadzenia zarówno p- jak i n-domieszkowania. Co ciekawe wykazuje on również histerezę właściwości redokсовых – woltamogram 15, poniżej. Jeżeli bowiem przeprowadzi się redukcję polimeru bezpośrednio po utlenieniu to zaobserwować można pojawienie się dodatkowego pik (nieobecnego jeżeli polimer nie był wcześniej utleniany).



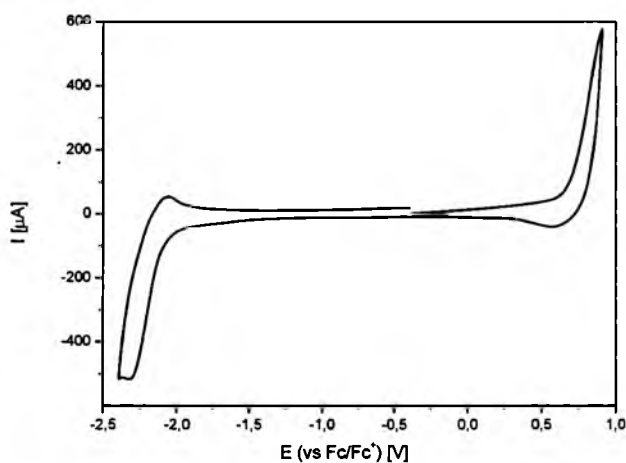
**Woltamogram 15. Histereza podczas redukcji poli-1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-metylobenzenu.**

Związkiem strukturalnie podobnym do opisanego powyżej jest 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-fenylobenzen (związek b ze schematu 54). W tym przypadku podstawnik metylowy z pozycji 2, zastąpiony został grupą fenyłową. Również i dla tego indywiduum przeprowadzono szereg pomiarów elektrochemicznych. Pierwszą z różnic jakie zaobserwowano pomiędzy a i b jest nieco inne zachowanie się tych monomerów podczas prowadzenia polimeryzacji. Onset pik utleniania jest nieco bardziej przesunięty w kierunku wyższych potencjałów – do około 0.70 V (CV), czyli o około 40 mV względem analogu metylowego. Wynika to z bardziej donorowego charakteru grupy metylowej niż fenyłowej. Ponadto kształt pasma powrotu polimeru do formy neutralnej jest bardziej zbliżony do rejestrowanych dla innych politiofenów. Jest ono szerokie i rozmyte, z dwoma niewielkimi maksimumami, woltamogram 16:

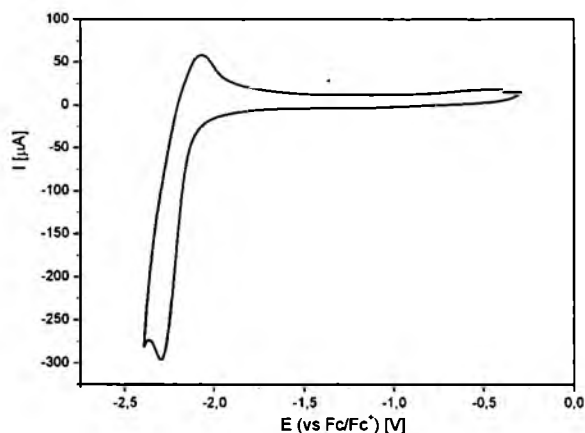


**Woltamogram 16. Polimeryzacja 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-fenylobenzenu.**

W przypadku tego polimeru nie występuje również zjawisko histerezy podczas przeprowadzania redukcji. Redukcja występuje przy tym samym potencjale, zarówno w przypadku gdy poprzedzało ją utlenienie, jak i wtedy gdy go nie było (woltamogramy 17 i 18 poniżej).



**Woltamogram 17. Zapis utleniania i redukcji *poly*-1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-fenylobenzenu.**



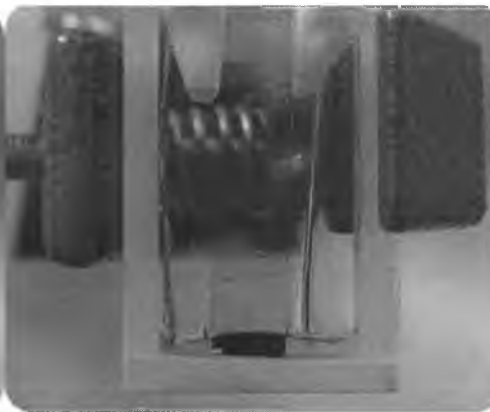
**Woltamogram 18. Zapis redukcji *poli*-1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-fenylobenzenu, bez wcześniejszego utleniania polimeru.**

Reasumując, przebadano dwa związki – 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-fenylobenzen i 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-fenylkarbonylo-2-fenylobenzen („a i b” ze schematu), różniące się one jedynie podstawnikiem w pozycji 2 (Me lub Ph). Powoduje to jednak różnice we właściwościach redokswych. Ponadto związki zachowują się nieco inaczej podczas prowadzenia polimeryzacji, ponadto dla analogu metylowego zaobserwowano istnienie histerezy podczas prowadzenia redukcji. Oba związki charakteryzują się możliwością ich odwracalnego p- jak i n- domieszkowania, co czyni je atrakcyjnymi gdy chodzi o potencjalne zastosowaniu w organicznej elektronice i uzasadnia konieczność ich dalszego badania pod tym kątem. Zdjęcia otrzymanych polimeru otrzymanego z 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-etoksykarbonylo-2-metylo-benzenu naniesione na ITO i platynę pokazano poniżej:





Forma neutralna  
(jasnożółta)



Forma utleniona  
(niebieska, czarna w grubej warstwie)



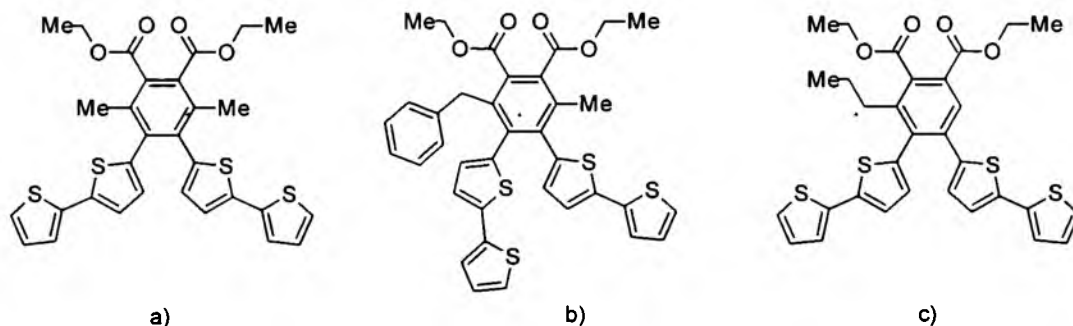
Forma zredukowana (tuż po utlenieniu)  
(ciemnożółta)



Forma zredukowana  
(ciemnozielona)

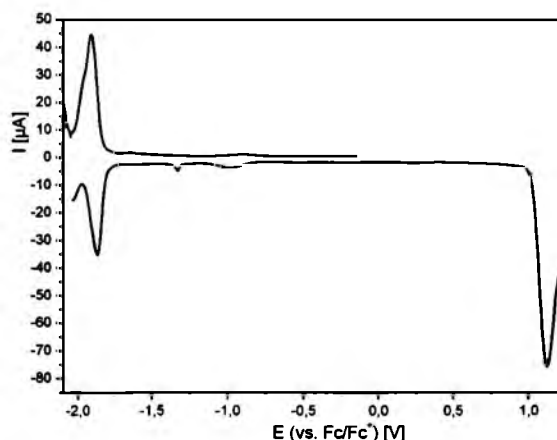
#### 2.5.5. Badanie właściwości pochodnych 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4,5-bis(etoksykarbonylo)benzenu

Jak już zaznaczyłem w rozdziale pt. Cel i zakres pracy, moja dysertacja obejmuje również badania związków zsyntezowanych przez inne zespoły badawcze lub innych członków naszego zespołu. I tak wszystkie poniższe związki zostały zsyntezowane i oczyszczone przez magistra Sławomira Kulę – członka naszego zespołu. W ramach niniejszej pracy doktorskiej przebadano ich właściwości elektrochemiczne pod kątem możliwości stosowania ich w optoelektronice.



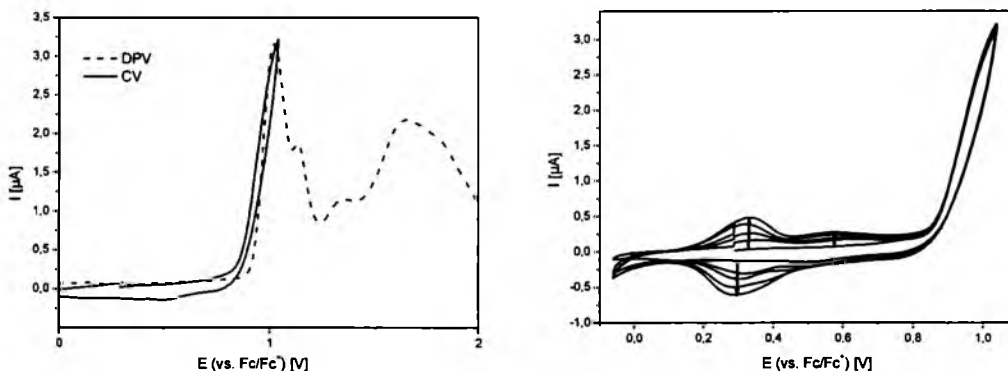
**Schemat 55.** 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,6-dimetylo-4,5-bis(etoksykarbonylo)benzen (a);  
 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-benzyl-6-metylo-4,5-bis(etoksykarbonylo)benzene (b);  
 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-propylo-4,5-bis(etoksykarbonylo)benzen (c).

Pomiary elektrochemiczne dla związku a) tj. 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,6-dimetylo-4,5-bis(etoksykarbonylo)benzenu rozpoczęto od wyznaczenia onsetów redukcji i utlenienia: wykonano eksperymenty podwójnego DPV oraz CV. Podwójne DPV zarejestrowano przy pomocy skryptu: w pierwszym etapie obniżano potencjał do -2.1 V. Gdy już potencjał osiągnął wartość końcową od razu rozpoczęto drugi pomiar tj. podnoszenia potencjału od -2.1 V aż do 1.3V. Jak widać na woltamogramie 16 (poniżej) onset pików redukcji wynosi -1.75 V i jest niemal w pełni odtworzony przy podnoszeniu potencjału, co oznacza, iż jest to proces odwracalny. Można również zaobserwować bardzo niewielki pik redukcji, przy około -1V. Ze względu na jego niską intensywność początkowo założyłem, iż jest to redukcja śladów tlenu. Niemniej jednak analogiczne sygnały zarejestrowano dla innych związków tej serii, co może oznaczać, iż jest to jednak redukcja badanego związku.

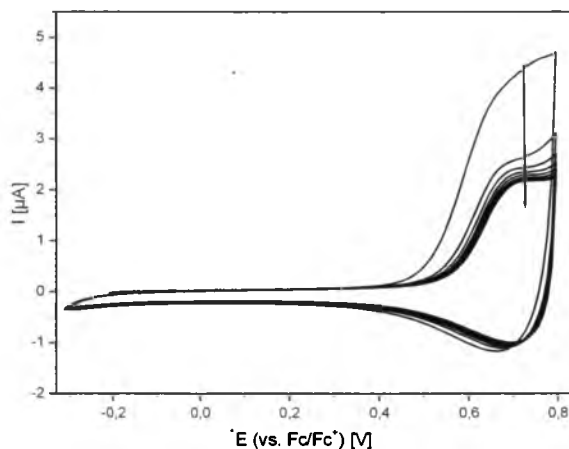


**Woltamogram 16.** Podwójne DPV dla związku a) ze schematu 55.

Onset pików utlenienia związku a) wyznaczono na 0.9 V, wartość wyznaczona metodą CV jest niemal identyczna z wyznaczoną metodą DPV (woltamogram 17). Dlatego też dokonano próby polimeryzacji omawianego indywiduum przy górnym potencjale zawracania równym 1.0 V. Podczas prowadzenia polimeryzacji zaobserwować można narastanie niewielkiego pasma z maksimum przy potencjale 0.65 V, oraz pasma o znacząco większej intensywności przy potencjale 0.3. Jak się okazało po osadzeniu powstającego polimeru na drucie platynowym, pik z maksimum przy potencjale 0.3 nie jest utlenianiem polimeru, bowiem jest nieobecny podczas pomiarów osadzonego polimeru (woltamogram 18). Co ciekawe polimeryzacja zachodzi wyłącznie w chlorku metylenu (i nie da się jej przeprowadzić np. w MeCN, THF i DMF). Przypuszczam, iż jest to efekt silnego oddziaływania formy utlenionej monomeru z donorowymi rozpuszczalnikami, jakimi są wyżej wymienione (MeCN, THF i DMF) i słabego z mniej koordynującym DCM. Stabilizacja formy utlenionej przez rozpuszczalnik „unieczynnia ją” jeśli chodzi o możliwość polimeryzacji. Na wyżej wspomnianym woltamogramie prześledzić można również zachowanie się polimeru podczas wielokrotnych cykli utleniania i redukcji. Widać wyraźnie, iż makrocząsteczka ulega stopniowej degradacji, po około 30 cyklach niemal zupełnie się rozkłada.

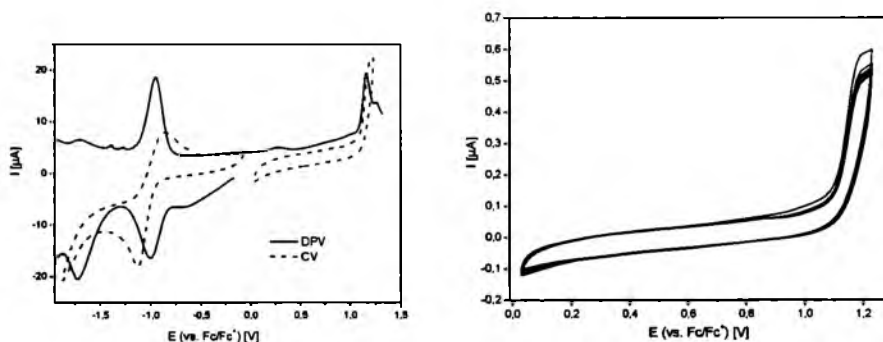


**Woltamogram 17. Utlenianie (z lewej) i polimeryzacja (z prawej) związku a)**



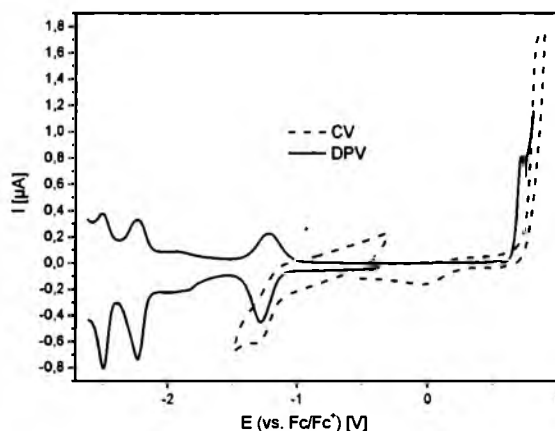
**Woltamogram 18. Stabilność poli a)**

Kolejnym przebadanym związkiem był związek b) tj. 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-benzylo-6-metylo-4,5-bis(etoksykarbonylo)benzen. Także i w tym przypadku wyznaczono w pierwszym etapie położenie pików utleniania i redukcji. Redukcja okazała się w tym przypadku procesem kwaziodwracalnym, ponieważ  $\Delta E > 100\text{mV}$ . Drugi z pików redukcji jest już procesem nieodwracalnym – nie ma pików rozładowania zarówno na wykresie CV jak i DPV wykonanym w zakresie od -1.8 do 0 V (bezpośrednio po redukcji do -1.8 V). Z kolei utlenienie tego związku następuje przy potencjale około 1.0 V. Niestety, wszelkie próby polimeryzacji tej heksapodstawionej pochodnej benzenu zakończyły się niepowodzeniem (woltamogram 19).



**Woltamogram 19. Zestawienie pomiarów wykonanych metodą CV i DPV (z lewej), oraz próba polimeryzacji związku „b” (z prawej).**

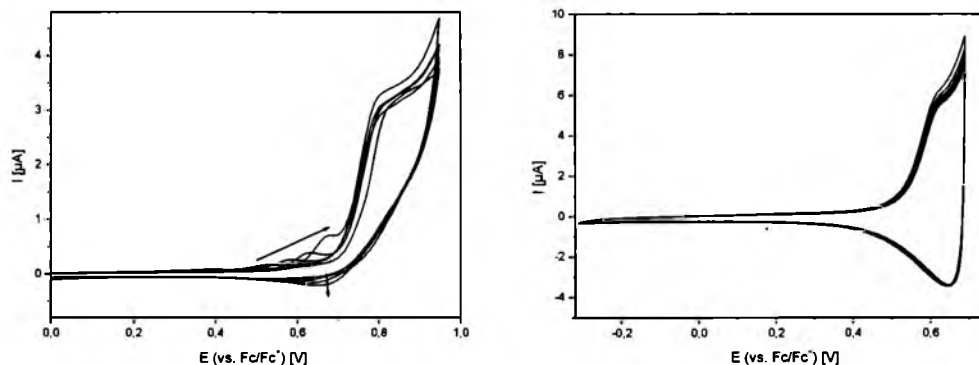
Ostatnim ze związków przebadanych w ramach tej serii był c) tj. 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-propenylo -4,5-bis(etoksykarbonylo)benzen. Także i w tym przypadku zbadano właściwości redoksose molekuly metodami elektrochemicznymi (CV i DPV) – woltamogram 20:



**Woltamogram 20. Zestawienie właściwości redoksowych związku c) (wyznaczonych metodami CV i DPV).**

Zarejestrowano trzystopniową redukcję (odwracalną), z onsetami pików -1.1; -2.1 i -2.4 V. Utlenienie następowało z kolei przy potencjale 0.6 V, a więc zdecydowanie niższym niż dla innych związków tej serii. Przeprowadzono również udaną polimeryzację przy górnym potencjale zawracania równym 0.95V (woltamogram 21, poniżej). Ponadto warto zauważyć, iż właśnie ta molekula nie posiada podstawnika w pozycji orto względem jednego z fragmentów bitienylowych. Pozwala to wysnuć wniosek, iż w tym przypadku większy wpływ na właściwości elektrochemiczne wywierają względy geometryczne a nie donorowość podstawników. Utlenianie i w konsekwencji powstanie polimeru przewodzącego wiąże się bowiem ze zmianą hybrydyzacji - by ładunek mógł swobodnie przepływać, poszczególne fragmenty molekuly nie mogą być względem siebie ortogonalne. Rozbudowane podstawniki znacząco utrudniają, a niekiedy wręcz uniemożliwiają osiągnięcie jednopłaszczyznowości zarówno przez podstawnik bitiofenowy jak i linker fenyłowy. Warto w tym miejscu podkreślić, iż nieznane są w literaturze przykłady polimerów przewodzących, w których jednostki polimeryzowane są w położeniu 1 i 2 pierścienia fenyłowego. Zatem otrzymany przeze mnie polimer tj. *poli c)* jest pierwszym tego rodzaju. Podczas prowadzenia polimeryzacji zauważyć można przesuwanie się

maksimum pików utlenienia powstającego polimeru w stronę coraz wyższych wartości potencjału. Jest to związane ze spadkiem potencjału na odporze (-IR); oznacza to, iż powstający polimer jest mimo wszystko słabo przewodzący (czego oczywiście się spodziewano po analizie literatury i przebadaniu przez mnie podobnych związków).



**Woltamogram 21. Polimeryzacja związku „c” (z lewej), oraz badanie stabilności „poly-c” (z prawej)**

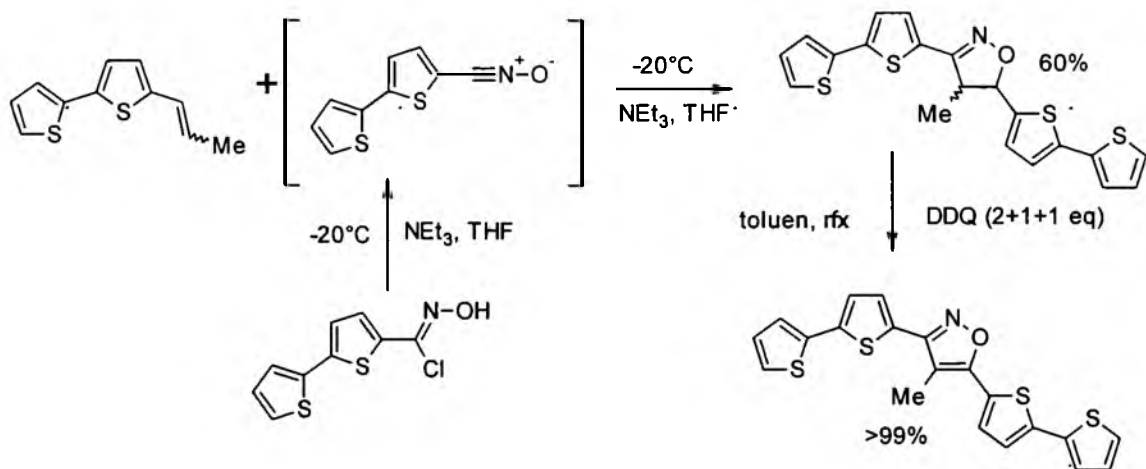
Otrzymany z monomeru „c” polimer osadzony na drucie platynowym poddano wielokrotnemu utlenianiu. Wykazano, iż jest on stabilny i nie ulega degradacji (woltamogram 21 z prawej).

Podsumowując, przebadłem trzy związki będące pochodnymi 1,2-bis(bitiofenowymi)benzenu zawierającymi ponadto, w pozycjach 4,5 grupy estrowe (etoksykarbonyłowe), a w pozycjach 3,6 grupy alkilowe lub wodór. Wykazano, iż elektropolimeryzacja jest możliwa, mimo obecności dwóch silnie elektronoakceptorowych grup w pozycjach 4 i 5, gdy spełnione są dodatkowe warunki. Po pierwsze jeden z podstawników w pozycjach 3 lub 6 musi być atomem wodoru (chodzi o względy steryczne), a po drugie polimeryzacja musi być wykonana w odpowiednim rozpuszczalniku (słabo donorowym chlorku metylenu, nie zaś w silnie donorowych – MeCN, THF, czy DMF). Wykazano również, iż w przypadku tego typu związków lepsze właściwości redoksose wykazuje związek nie posiadający podstawnika w pozycji orto względem grupy bitiofenowej, niż posiadający w tej pozycji podstawnik donorowy.

## 2.6. Otrzymywanie i elektrochemia izoksazoli z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-yłowymi

### 2.6.1. Otrzymywanie 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolin i jej aromatyzacja do 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolu

Niniejszy podrozdział poświęcony jest syntezie 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolu. Jest to związek zaprojektowany i zsyntezowany w ramach finansowanego w latach 2009-2012 projektu badawczego „Nowe zastosowania związków allilowych w syntezie organicznej”. Strategia syntezy omawianego związku wykorzystuje z jednej strony rozległą wiedzę i wieloletnie doświadczenie naszej grupy badawczej na polu migracji wiązania podwójnego i cykloaddycji 1,3-dipolarnej, z drugiej jednak strony łączy je z nowym wątkiem badawczym tj. aromatyzacją izoksazolin i ich elektropolimeryzacją. Jak już wcześniej wzmiankowano, monomerem polimerów przewodzącym może być wyłącznie układ bt-A-bt, w którym linker A nie zaburza alternacji wiązań. Gdy chodzi o syntezę tytułowych związków to bazowałem na doświadczeniach i procedurach opracowanych w ramach prac nad układem modelowym - tj. cykloaddycji i aromatyzacji 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)-4-metyloizoksazolin do 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)-4-metyloizoksazolu (pkt 2.4.1.). W przypadku pochodnej 3,5-bis-2,2'-bitiofen-5-yłowej której poświęcony jest niniejszy podrozdział, pierwszym etapem syntezy jest oczywiście cykloaddycja generowanego *in situ* N-tlenku 2,2'-bitiofen-5-ylokarbonitrylu do (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu (schemat 56). Syntezy dipolarofila oraz dipola opisałem w rozdziałach, odpowiednio : 2.2.5 i 2.3.4.



Schemat 56. Otrzymywanie 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-4-metyloizoksazolu.

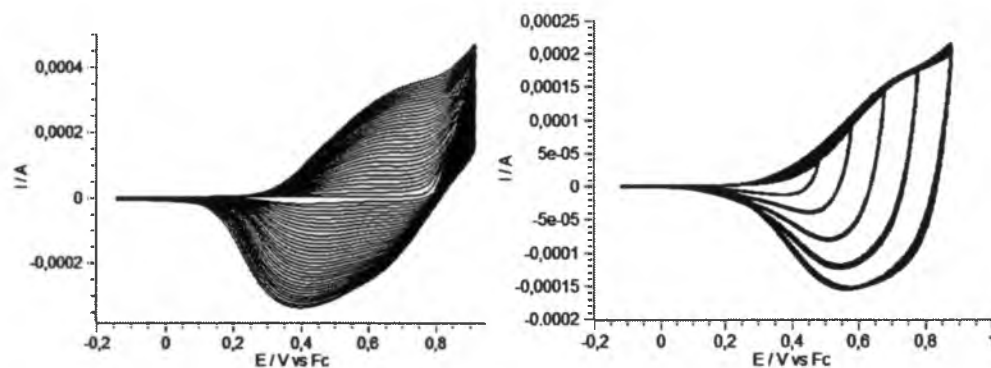
Z racji bardzo wysokiej reaktywności omawianego tlenku, reakcja biegnie bardzo szybko, nawet pomimo stosowania niskiej temperatury (-20°C). Analiza widma <sup>1</sup>H NMR mieszaniny poreakcyjnej wskazuje, iż w izoksazolinie zachowana jest w pełni konfiguracja dipolarofila. W dipolarofilu stosunek izomerów Z/E wynosi 100/11, podobnie izoksazolina jest mieszaniną izomerów konfiguracyjnych cis/trans w stosunku 100/11. Co ciekawe powstaje niemal wyłącznie jeden regioizomer tj. ten z grupą metylową w pozycji 4. Izomer 5-metylowy zaobserwowałem jedynie w przypadku związku o niemal stuprocentowej czystości - jego zawartość wynosi bowiem mniej niż 1%. Wobec powyższego stwierdzenie jego obecności w surowej mieszninie poreakcyjnej, a nawet w znacznie oczyszczonym produkcie jest praktycznie niemożliwe. Ponieważ w przypadku addycji do E+Z (1-propenylo)-2,2'-bitiofenu powstaje niemal wyłącznie 5-metylowa pochodna, oznacza to iż podstawnik bitiofenowy jest znacznie silniej elektronodonorowy niż metylowy i jego wpływ na regioselektywność jest dominujący.

Kolejnym etapem syntezy izoksazolu była aromatyzacja powstałej izoksazoliny. Zastosowałem metodę opracowaną dla układu modelowego (pkt 2.4.1.) – czyli aromatyzację wobec DDQ. Także i w tym przypadku różnice współczynników R<sub>f</sub> substratu (izoksazoliny) i produktu (izoksazolu), są bardzo niewielkie. Oznaczało to konieczność prowadzenia reakcji aż do uzyskania praktycznie pełnej konwersji. Uzyskano to (tj. pełną konwersję) poprzez dodawanie „świeżych porcji” odczynnika



aromatyzującego po 24 i 48 godzinach ogrzewania. Postęp reakcji monitorowano za pomocą analizy TLC, aż do całkowitego zaniku substratu. Opisana powyżej metoda aromatyzacji jest bardzo skuteczna – posiada jednak jeden mankament: stosowanie dużego nadmiaru DDQ (łącznie 4 eq) utrudnia nieco rozdział mieszaniny poreakcyjnej. Jednakże rozdzielenie izoksazolu od izoksazoliny (co byłoby konieczne przy niepełnej konwersji) byłoby znacznie trudniejsze.

Kolejnym etapem badań było opracowanie metody polimeryzacji elektrochemicznej 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolu i zbadanie stabilności jego polimeru tj. *poli*-3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolu osadzonego na drucie Pt (woltamogram 22 poniżej). Jak widać onset pików utleniania omawianego związku jest dość niski – wynosi 0.76 V. Po ustawieniu górnego potencjału zawracania na 0.9 V przeprowadziłem polimeryzację 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolu (w chlorku metylenu). Warto podkreślić, iż jest to jak dotąd pierwszy przykład, politiofenu z pierścieniem izoksazolowym w paśmie przewodzenia. Jest to o tyle interesujące, iż izoksazole i izoksazoliny dość łatwo ulegają reakcji otwarcia pierścienia [89-92], jednakże w tym przypadku nie obserwowałem takiego procesu. Co więcej, powstały w wyniku utleniania elektrodowego *poli*-3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazol, był stabilny podczas wielokrotnego p-domieszkowania (nawet przy potencjale nieco powyżej potencjału polimeryzacji) – woltamogram 22 poniżej z prawej.



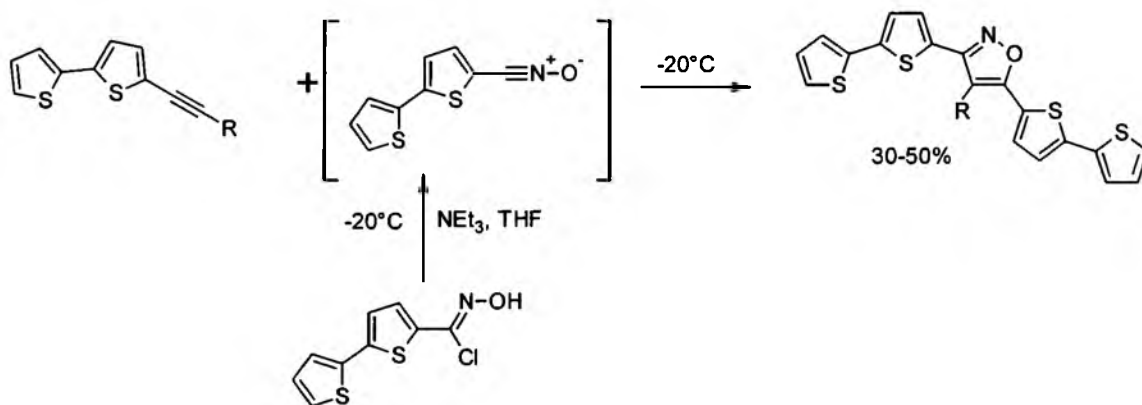
**Woltamogram 22. Polimeryzacja (z lewej) oraz badanie stabilności *poli*-3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolu osadzonego na drucie Pt (z prawej).**

Podsumowując, opracowano metodę otrzymywania 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolu w oparciu o kaskadę reakcji: allilowanie bitiofenu-izomeryzacja-cykloaddycja-aromatyzacja. Wszystkie związki opisywane w tym podrozdziale będące pochodnymi bitiofenu, są związkami nowymi, nieznanymi jak dotąd. Końcowy produkt tej kaskady - izoksazol- stosowany był jako monomer, z którego otrzymywałem (i który wszechstronnie przebadalem) pierwszy polimer przewodzący z grupy politiofenów z pierścieniem izoksazolowym w paśmie przewodzenia. Otrzymany polimer był trwały podczas wielokrotnych cykli p-domieszkowania, a pierścień izoksazolowy nie ulegał otwarciu.

### 2.6.2. Otrzymywanie 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazoli

W poprzednim paragrafie opisano otrzymywanie 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolu, czyli izoksazolu z dwoma motywami bitiofenowymi. W kolejnym etapie pracy opracowano inną metodę otrzymywania bis(bitiofenowych) pochodnych izoksazolu, w tym zawierających także inne podstawniki niż tylko bitienyle i atom wodoru. Związki te otrzymywałem w reakcjach cykloaddycji dipolarnej tlenku 2,2'-bitiofen-ylokarbonitrylu do alkinów, nie zaś jak w przypadku opisanego w poprzednim paragrafie 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolu otrzymanego via cykloaddycja tlenku do dipolarofila alkenowego i dalej aromatyzacja. Zalety i pojawiające się trudności wynikające z przeprowadzania cykloaddycji do wiązania potrójnego w porównaniu z cykloaddycją do wiązania podwójnego opisano już wcześniej w paragrafie 2.2.6. - otrzymywanie 5-(dec-1-yn-1-ylo)-2,2'-bitiofenu. Z jednej strony w strategii via alkiny pomijany jest etap aromatyzacji, z drugiej jednak alkiny są znacznie mniej reaktywne w cykloaddycji 1,3-dipolarnej. Bardzo często niezbędne jest stosowanie długotrwałego ogrzewania w podwyższonej temperaturze, katalizatorów, lub innych sposobów aktywacji [93]. W tym jednak przypadku taka konieczność nie zaistniała ze względu na niezwykłą reaktywność N-tlenku 2,2'-bitiofenylokarbonitrylu. Warto podkreślić, iż jest to raczej wyjątek niż reguła – cykloaddycje z udziałem innych N-tlenków (2,6-dichlorobenzonitrylu, 2,4,6-trimetylobenzenokarbonitrylu, 9-antracenokarbonitrylu, N,N'-ditlenku tereftalokarbonitrylu itd.) nie zachodziły w ogóle – nawet przy

znacznym podniesieniu temperatury (co opisałem w rozdziale 2.6.3). W przypadku N-tlenku 2,2'-bitiofen-5-ylokarbonitrylu cykloaddycja do pochodnych acetylenu, pokazanych na schemacie 57, zachodziła, lecz z niezbyt wysoką wydajnością – maksymalnie około 50% (dla R = H) - głównie ze względu na szybką dimeryzację N-tlenku (o czym pisano już w 2.3.4). Generalnie jednak uzyskane wyniki należy uznać za sukces preparatywny: opracowano alternatywny dla drogi poprzez dipolarofile alkenowe sposób syntezy izoksazoli tripodstawionych zawierających dwa motywy bitiofenowe w pozycji 3,5 oraz grupę trimetylosillilową, alkilową lub wodów w pozycji 4.

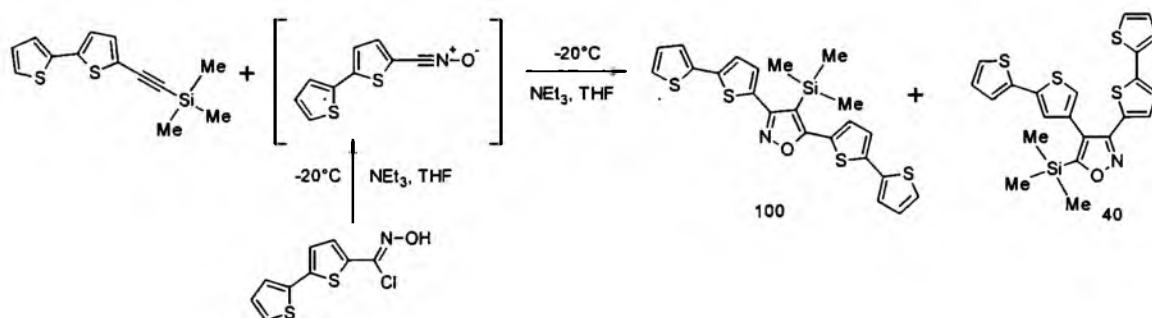


**Schemat 57. Otrzymywanie 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazoli.**

Fakt, iż cykloaddycję udaje się przeprowadzić bez konieczności stosowania czynników przyspieszających, czy wręcz umożliwiających reakcję (długotrwałego ogrzewania, katalizatorów itd.) jest raczej wyjątkiem jeśli chodzi o cykloaddycje do potrójnego wiązania. W dalszej części badań opracowałem szereg nowych wariantów otrzymywania 3,4,5 – tripodstawionych i 3,5 – dipodstawionych izoksazolu w oparciu o N-tlenki (głównie sfunkcjonalizowane pochodne benzonitryli), o różnorodnej strukturze, trwałości i reaktywności. Jednak zawsze niezbędne było stosowanie dodatkowych czynników umożliwiających uzyskanie produktu: ogrzewanie, katalizator, wysokie ciśnienie. Warto podkreślić fakt, iż tą metodą można otrzymać monomery zawierające podstawniki bitiofenowe w pozycjach 3 i 5 pierścienia izoksazolowego, natomiast podstawnik modyfikujący właściwości (np. zapewniający rozpuszczalność,

jak w przypadku pochodnej gdzie  $R = C_8H_{17}, C_{12}H_{25}$ ) znajduje się w pozycji 4. W dalszej części pracy (pkt 2.4.3.) opisałem bowiem szereg izoksazoli zawierających motywy bitiofenowe w pozycjach 4 i 5, natomiast podstawnik zapewniający oczekiwane właściwości znajduje się w pozycji 3 pierścienia. Porównanie właściwości (m. in. elektrochemicznych) tych dwóch strukturalnie podobnych izoksazoli, było ważnym elementem mojej pracy.

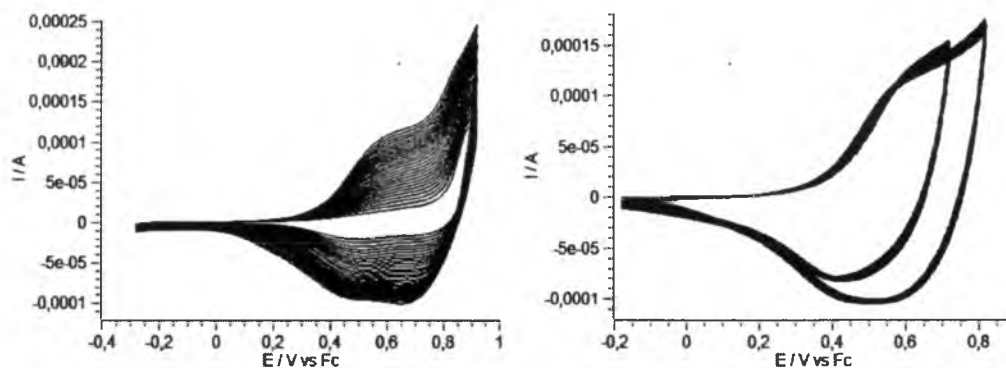
Przeprowadziłem syntezę pochodnych zawierających różne podstawniki R w pozycji 4 finalnego izoksazolu co pokazano na schemacie 58, poniżej. Co ciekawe, w przypadku gdy  $R = TMS$  reakcja nie była regioselektywna (stosunek pochodnych 4-TMS : 5-TMS wynosi 100 : 40) . Prawdopodobnie w tym przypadku wpływy podstawników w alkinie niemal się równoważą - tj. donorowość grupy trimetylosililowej i 2,'-bitiofen-5-yłowej są bardzo zbliżone. Oznacza to, iż wiązanie potrójne jest słabo spolaryzowane, względne ładunki ujemne na obu węglach są podobne, a zatem nie ma wyraźnie uprzywilejowanego kierunku ataku elektrofilowego N-tlenku. Powyższe rozumowanie jest słuszne jeśli cykloaddycja jest kontrolowana ładunkiem; z naszych wcześniej opublikowanych badań wynika, iż tak właśnie jest - schemat 58:



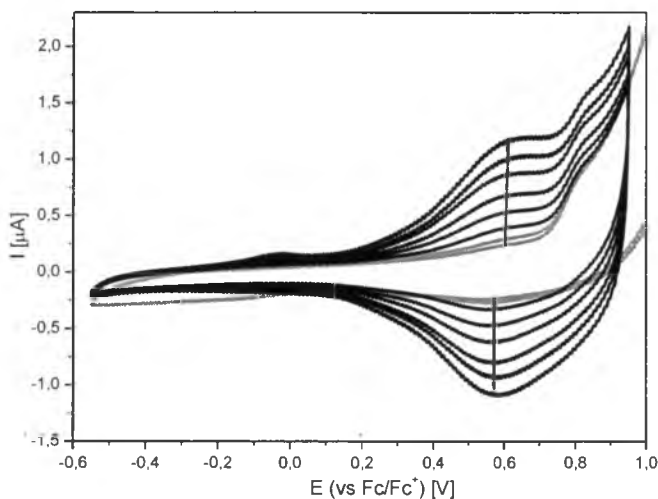
**Schemat 58. Cykloaddycja N-tlenku 2,2'-bitiofen-5-ylokarbonitrylu do (2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylotrimetylosilanu. Brak regioselektywności**

Ze względu na fakt, iż reakcja nie jest w pełni regioselektywna, a wydzielenie poszczególnych produktów byłoby niezwykle trudne, wątek ten nie był kontynuowany (zarówno nanomateriał jak i powstały polimer nie byłyby bowiem w pełni zdefiniowane gdyby nie rozdzielić regioizomerów).

Przeprowadziłem natomiast polimeryzację monomerów 4-H i 4- $C_{12}H_{25}$  podstawionych tj. 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazolu (woltamogram 23) i 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-dodecyloizoksazolu. (woltamogram 24):



**Woltamogram 23. Polimeryzacja (z lewej) i badanie stabilności (z prawej) 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazolu (H w pozycji 4).**



**Woltamogram 24. Polimeryzacja 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-dodecyloizoksazolu (n-dodecyl w pozycji 4).**

Jak widać na zamieszczonych powyżej woltamogramach, oba omawiane związki ulegają utlenianiu elektrodowemu i polimeryzacji. Jak już wspomniano różnią się one podstawnikami w pozycji 4 pierścienia izoksazolowego (w pierwszym przypadku w pozycji 4 znajduje się wodór, w drugim dodecyl). Dla analogu 4-H, onset pików utleniania wynosi 0.82 V, natomiast dla 4-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 0.69 V. Różnica jest więc dość znaczna – 120mV. Jest to wynikiem znacznie silniejszego charakteru donorowego podstawnika alkilowego niż atomu wodoru. Oba polimery osadzono na drucie platynowym i podobnie jak dla 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolu (otrzymywanego w cyklu reakcji: allilowanie-izomeryzacja-cykloaddycja-aromatyzacja

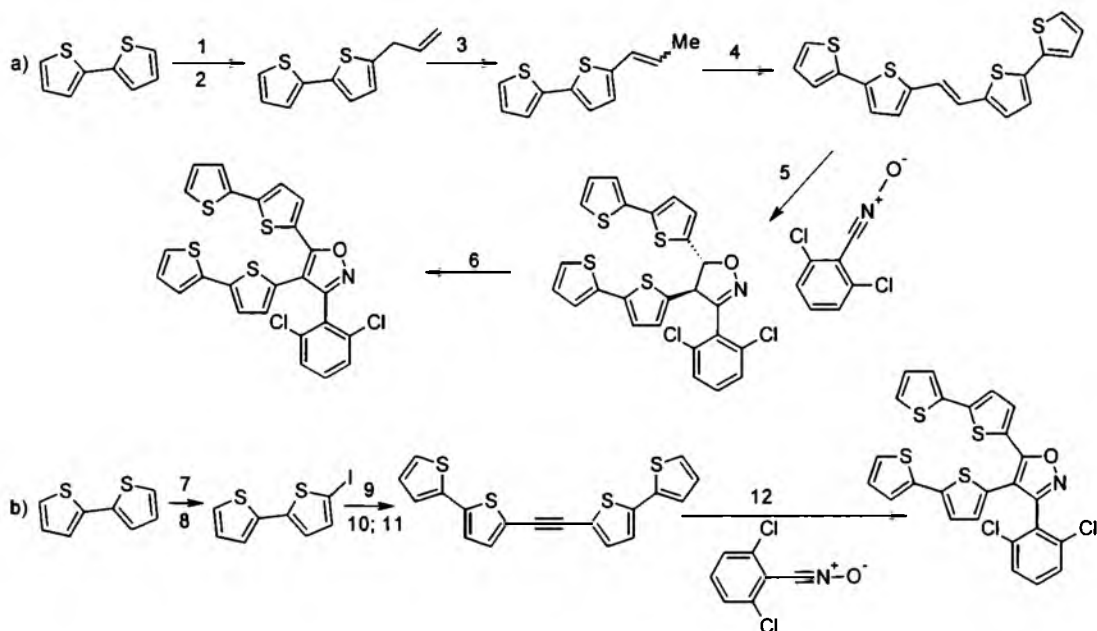
– pkt 2.4.1.) wykazano ich trwałość podczas wielokrotnego p-domieszkowania. Co ważne, *poli-3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)4-dodecyloizoksazol* jest polimerem rozpuszczalnym w cieczach organicznych (np. w chloroformie i chlorku metylenu, w temperaturze około 40°C). To bardzo ważna cecha tego nanomateriału, gdyż znacznie ułatwia dalsze badania pod kątem zastosowań omawianego związku w optoelektronice (ułatwia konstrukcję ogniów, OLED-ów itp.).

Podsumowując, opracowano metodę otrzymywania nanomateriałów – pochodnych izoksazolowych, zawierających w pozycjach 3 i 5 motyw bitiofenowy tj 2,2'-bitiofen-5-yl, oraz atom wodoru lub n-dodecyl w pozycji 4. Pochodne 4-H i 4-alkilową poddano elektropolimeryzacji, otrzymując trwałe, p-domieszkowalne polimery przewodzące. Co ważne, dzięki wprowadzeniu długiego łańcucha alkilowego w strukturę cząsteczki, udało się otrzymać rozpuszczalny w cieczach organicznych polimer przewodzący.

### **2.6.3. Otrzymywanie 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazoli**

W poprzednim paragrafie opisano sposób otrzymywania izoksazoli, które posiadają fragmenty polimeryzowalne tj bitiofenylowe w pozycjach 3 i 5 pierścienia izoksazolowego. Syntezy te zrealizowano na drodze cykloaddycji 1,3-dipolarnej N-tlenku 2,2'-bitiofenokarbonitrylu, do alkinu w którym jeden z podstawników obecnych bezpośrednio przy wiązaniu wielokrotnym był również motywem bitiofenowym. W przypadku pochodnych, którym poświęcony jest niniejszy rozdział, oba fragmenty umożliwiające polimeryzację znajdują się w wyjściowym dipolarofilu. Wobec tego fragment N-tlenkowy miał za zadanie „wprowadzić do struktury” cząsteczki produktu pożądane właściwości – elektrochromizm, rozpuszczalność w cieczach organicznych, czy odpowiednie właściwości elektronowe. Pożądane produkty można uzyskać dwiema metodami. Pierwsza metoda polega na cykloaddycji odpowiedniego N-tlenku do 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etenu. Ten ostatni związek otrzymywałem w kaskadzie reakcji: allilowanie bitiofenu - migracja wiązania podwójnego i wreszcie metateza (opisane w punkcie 2.2.5.) przy czym ostatni etap został zrealizowany przez grupę prof. Pietraszuka z UAM. Po cykloaddycji konieczna jest jednak jeszcze dodatkowo aromatyzacja, którą przeprowadzałem za pomocą DDQ. Wydajność sumaryczna takiej kaskady, dla reakcji

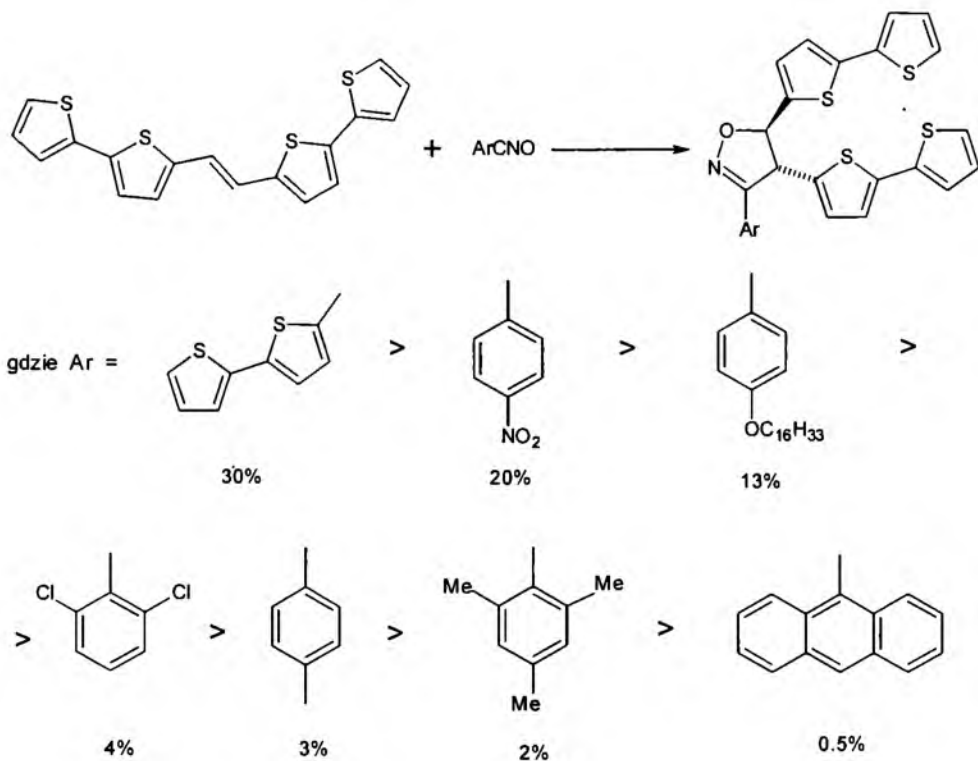
modelowej – tj. dla N-tlenku 2,6-dichlorobenzokarbonitrylu, wyniosła około 20% (przede wszystkim ze względu na relatywnie niską wydajność cykloaddycji – która wynosiła około 30% (ścieżka „a” na schemacie 59). Dlatego w ramach niniejszej pracy opracowałem również inną metodę – polegającą na bezpośredniej cykloaddycji odpowiedniego N-tlenku do wiązania potrójnego 1,2-bis(2,2’-bitiofen-5-ylo)etynu (ścieżka „b” na schemacie 59):



1. BuLi; THF/Et<sub>2</sub>O; 2. Bromek allilu; 3. RuClHCO(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 4. [Ru<sup>+</sup>]; 5. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1GPa; 6. DDQ; toluen;  
7. BuLi; THF/Et<sub>2</sub>O; 8. I<sub>2</sub>; 9. H-C≡C-TMS, [Pd/Cu]; 10. KOH; THF/MeOH; 11. BtI; [Pd/Cu]; 12. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1GPa

**Schemat 59. Dwie strategie syntezy 3,4,5-tripodstawionych izoksazoli (przykład): a) via addycja do wiązania podwójnego z następczą aromatyzacją, b) via addycja do wiązania potrójnego**

W pierwszym etapie badań nad wariantem a) przebadano wpływ struktury tlenków na wydajności reakcji cykloaddycji do 1,2-bis(2,2’-bitiofen-5-ylo)etenu (schemat 60, poniżej).



**Schemat 60. Wpływ struktury tlenków na wydajności reakcji cykloaddycji do 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etenu.**

Wydajności izoksazolin przedstawione na schemacie 60 dotyczą serii reakcji cykloaddycji wykonanych w  $\text{CDCl}_3$ , w temperaturze  $60^\circ\text{C}$ , w czasie 48 godzin, z udziałem 1.44 eq tlenku nitrylu. Obliczono je wprost z widma  $^1\text{H}$  NMR mieszaniny poreakcyjnej, bez wydzielania produktu. Jak wynika z przeprowadzonych przeze mnie badań, w przypadku omawianej cykloaddycji, bezpośredni wpływ na wydajność izoksazoliny ma struktura tlenku. Dla znanych z trwałości tlenków (2,6-dichlorobenzonitrylu czy 2,4,6-trimetylo- benzenokarbonitrylu) wydajności otrzymanych izoksazolin były szczególnie niskie. Dlatego też przeprowadzenie reakcji z trwałymi tlenkami wymagało zastosowania dodatkowego czynnika aktywującego – wysokiego ciśnienia.

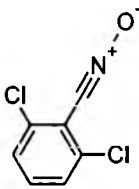
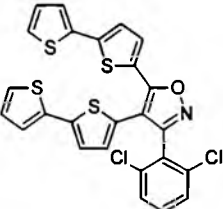
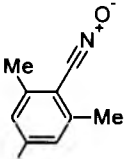
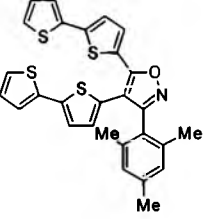
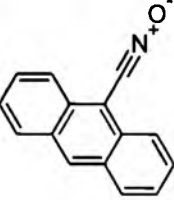
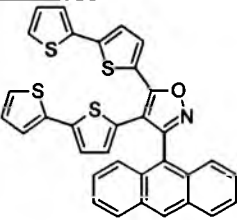
Jak już wcześniej sygnalizowałem, addycja do wiązania potrójnego jest o wiele wolniejsza niż do wiązania podwójnego (ze względu znacznie wyższą energię aktywacji) [76]. Jest to spowodowane znacznie mniejszą długością wiązania C-C potrójnego niż podwójnego, co znacznie utrudnia, a niekiedy uniemożliwia zamknięcie pierścienia izoksazolowego, szczególnie gdy zarówno alkin jak i tlenek są rozbudowane sterycznie [76]. Badania nad addycją różnych tlenków do 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-

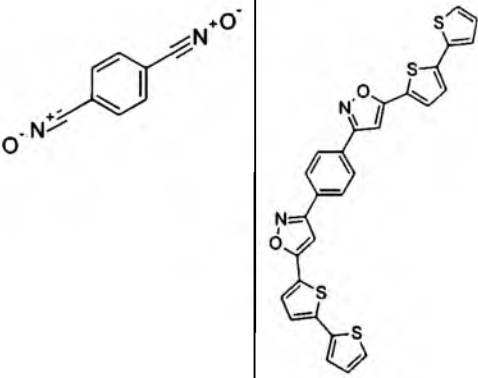


yl)etynu rozpocząłem od przeprowadzenia reakcji z udziałem N-tlenku 2,6-dichlorobenzokarbonitrylu, którego chemię poznałem dość dobrze na etapie badań wstępnych. Niestety, otrzymanie izoksazoliny w reakcji tego tlenku z 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)acetylenem okazało się praktycznie niemożliwe metodami klasycznymi. Nawet kilkudniowe ogrzewanie we wrzącym chloroformie nie przyniosło rezultatów. Dopiero zastosowanie DMF-u i trzydniowego ogrzewania w 100°C (z 3-krotnym nadmiarem N-tlenku) pozwoliło na uzyskanie produktu z około 30% wydajnością. Niestety, w takich warunkach tlenki ulegają różnym reakcjom ubocznym, co bardzo utrudniło rozdział mieszaniny poreakcyjnej. Czyniło to więc tę strategię syntezy (długotrwałe ogrzewanie, duży nadmiar N-tlenku) bardzo niewygodną i czasochłonną. Dlatego opracowano inną, nieopisaną do tej pory w literaturze metodę z aktywacją reagentów w warunkach wysokich ciśnień (czyli powyżej 1 GPa).

Prace nad metodą syntezy izoksazoli z zastosowaniem wysokiego ciśnienia rozpocząłem od wyboru odpowiedniego rozpuszczalnika, reakcją modelową była addycja N-tlenku 2,6-dichlorobenzenokarbonitrylu do 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)etenu. Niemożliwe okazało się stosowanie bardzo popularnego przy przeprowadzaniu cykloaddycji rozpuszczalnika, czyli DMF-u. Okazało się bowiem, iż pod wysokim ciśnieniem ulega on reakcji ze związkami zawierającymi nienasycony układ wiązań – DMF jest bowiem związkiem bipolarnym i zachowuje się jak dipol. Nie można również stosować niemal żadnego rozpuszczalnika aromatycznego ponieważ np. benzen pod ciśnieniem 1 GPa topi się dopiero w temperaturze powyżej 200°C. Pamiętać również należy, iż ze wzrostem ciśnienia obserwujemy znaczny wzrost lepkości rozpuszczalnika co prowadzi do drastycznego spadku szybkości reakcji. Zatem, po analizie literatury i przeprowadzeniu kilku reakcji wstępnych okazało się, iż liczba potencjalnych rozpuszczalników, które można zastosować jest w istocie bardzo ograniczona i do przeprowadzenia omawianej reakcji stosować można z powodzeniem jedynie chlorek metylenu lub ewentualnie aceton, eter dietylowy, czy też CCl<sub>4</sub>. Warto również podkreślić, iż w warunkach o których mowa (1GPa) chlorek metylenu jest nadal cieczą w temperaturze 100°C; dlatego też jest najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem w reakcjach prowadzonych pod wysokim ciśnieniem [93]. Dlatego we wszystkich wykonanych przeze mnie reakcjach wykonanych pod wysokim ciśnieniem stosowałem ten właśnie rozpuszczalnik, natomiast optymalizacji ulegały inne parametry (temperatura, czas reakcji, stężenia itd.)

Warto podkreślić, iż podczas badań nad reakcjami pod wysokimi ciśnieniami, zawsze równolegle przeprowadzałem reakcje w stalowym reaktorze (w tej samej temperaturze, lecz pod ciśnieniem równowagowym par rozpuszczalnika), we wrzącym chlorku metylenu i w DMF-e w odpowiedniej temperaturze (dobieranej na podstawie pomiaru temperatury topnienia/rozkładu N-tlenku). Chodziło o to aby potwierdzić, iż wynik reakcji pod wysokim ciśnieniem jest istotnie wynikiem wpływu ciśnienia, a nie stosowania wyższej temperatury, niemożliwej do uzyskania w reaktorach „otwartych”, pod normalnym ciśnieniem. Rezultaty badań nad reakcjami cykloaddycji N-tlenków (2,6-dichlorobenzonitrylu, 2,4,6-trimetylobenzenokarbonitrylu, 9-antracenokarbonitrylu i di-N-tlenku tereftalowego) do 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetyleny w roztworze chlorku metylenu (lub w roztworze dimetyloformamidu) przedstawiono w tabeli 3. Dla przejrzystości i w celach porównawczych umieszczono również w tej tabeli wyniki uzyskane pod ciśnieniem atmosferycznym w reaktorze otwartym, oraz pod ciśnieniem równowagowym (w zamkniętym reaktorze stalowym).

N-tlenek	Pożądany produkt	Temp.	Rozp.	Ciśnienie	Wyd.
 t.top. 76,5°C (0.1°C)		40°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1atm	0%
		100°C	DMF(72h)	1atm	30%*
		80°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	równowagowe	<5%
		80°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10000atm	Ok. 20%
		100°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10000atm	<5%
 t.top. 106,1 (0.1°C)		40°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1atm	0%
		100°C	DMF(72h)	1atm	5%
		80°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	równowagowe	ślady
		80°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10000atm	10%
		40°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1atm	0%
		100°C	DMF(72h)	1atm	0%
		60°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	równowagowe	10%
		60°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10000atm	<b>20%</b>

	40°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1atm	0%
	100°C	DMF(72h)	1atm	0%
	100°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	równowagowe	5%
	100°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10000atm	>99%

\*N-tlenek dodawano porcjami co około 12 godzin, aż do 5-ciokrotnego nadmiaru względem dipolarofila  
Wszystkie reakcje prowadzone przez 4 godziny (o ile nie zaznaczono inaczej)

**Tabela 3. Wyniki badań nad reakcjami cykloaddycji wybranych N-tlenków karbonitryli do 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu.**

Analiza wyników stabelaryzowanych powyżej pozwala na wysnuenie następujących wniosków. Stosowanie wysokich ciśnień daje najbardziej spektakularne wyniki dla najbardziej trwałych N-tlenków (szczególnie dla di-N-tlenku tereftalowego). Dzieje się tak prawdopodobnie z dwóch powodów. Po pierwsze mniej trwałe tlenki topią się z rozkładem- jak np. tlenek 9-antracenokarbonitrylu, co ogranicza maksymalną temperaturę w jakiej prowadzić można reakcję cykloaddycji. W tym miejscu muszę także zaznaczyć, iż przy dobieraniu temperatury prowadzenia reakcji trzeba również pamiętać o czysto fizycznym aspekcie reakcji wysokociśnieniowych. Z jednej strony nie do końca można na dzień dzisiejszy przewidzieć warunki jakie panują pod takimi ciśnieniami (m. in. lepkość ośrodka, możliwości swobodnej rotacji cząsteczek, a w niektórych przypadkach, dla bardzo stężonych układów, czy w ogóle mamy do czynienia z roztworem homogenicznym). Drugim aspektem fizycznym jest następujący fakt. „Ściskając” układ od wyjściowego ciśnienia 1 atmosfery, aż do ciśnienia około 10 000 atmosfer powodujemy zbliżanie się do siebie molekuł. Jest to oczywiście zjawisko pozytywne z chemicznego punktu widzenia (dłuższy czas kontaktu indywiduów), jednakże procesowi temu towarzyszy również wzrost temperatury. A w warunkach w jakich prowadzi się reakcję tj. w kapsułkach teflonowych umieszczonych w komorze stalowej (lub z brązu berylowego w zależności od aparatu), układ nie ma możliwości swobodnego odprowadzenia „nadmiaru” ciepła. Powoduje to przegrzanie

reagentów nawet o ponad 20°C, co musi być brane pod uwagę, gdyż ten dodatkowy skok temperatury może być przyczyną rozkładu reagentów, lub powodować niepożądane reakcje uboczne. Dlatego bardzo ryzykowne jest doprowadzenie układu do temperatury maksymalnej (ze względu na trwałość substratów) a następnie przyłożenie dodatkowego ciśnienia. Z drugiej strony nie jest także korzystne stosowanie odwrotnej procedury – tzn. doprowadzenie układu do ciśnienia 1 GPa, a dopiero później podgrzewanie do zadanej temperatury. Wynika to z ograniczeń technicznych – układ pod bardzo wysokim ciśnieniem nie jest mieszany, dlatego jeżeli podczas zwiększania ciśnienia nie jest on idealnie homogeniczny, to przy „ściskaniu” ulega on niejako zamrożeniu - nawet jeśli roztwór nie jest nasycony. W rezultacie układ (roztwór) nie ma możliwości osiągnięcia stanu nasycenia - cząsteczki mają tylko możliwość rotacji (ograniczoną zresztą). Ostatecznie prowadzi to lokalnej krystalizacji i lokalnych bardzo wysokich i bardzo niskich stężeń reagentów, czyli do drastycznych dysproporcji gdy chodzi o proporcje molowe substratów.

Drugim powodem „utrudniającym” cykloaddycję dla mniej trwałych tlenków jest reakcja uboczna - dimeryzacja. Podczas stosowania wysokiego ciśnienia i podniesionej temperatury przyspieszamy zarówno reakcję pożądaną jak i niepożądaną dimeryzację. Fakt ten może tłumaczyć wyniki przeprowadzonych przeze mnie eksperymentów dla najmniej trwałego tlenku 2,6-dichlorobenzenokarbonitrylu: w mieszaninie poreakcyjnej dominuje furoksan, czyli produkt dimeryzacji. Natomiast dla najtrwalszego tlenku tj. di-N-tlenku tereftalowego, nie zaobserwowałem go wcale.

Zauważyć także można, iż samo podnoszenie temperatury reakcji nie przynosi znaczącej poprawy wydajności – reakcje prowadzone w stalowym reaktorze dają tylko nieco wyższe wydajności w porównaniu do tych prowadzonych pod ciśnieniem atmosferycznym i w niższej temperaturze. Znacznie bardziej spektakularne efekty można osiągnąć przy zastosowaniu dodatkowo wysokiego ciśnienia. Przeprowadzone przeze mnie badania wykazały ponadto, iż taka aktywacja reagentów jest znacznie bardziej „czysta” – w mieszaninie poreakcyjnej znajduje się zdecydowanie mniej produktów ubocznych.

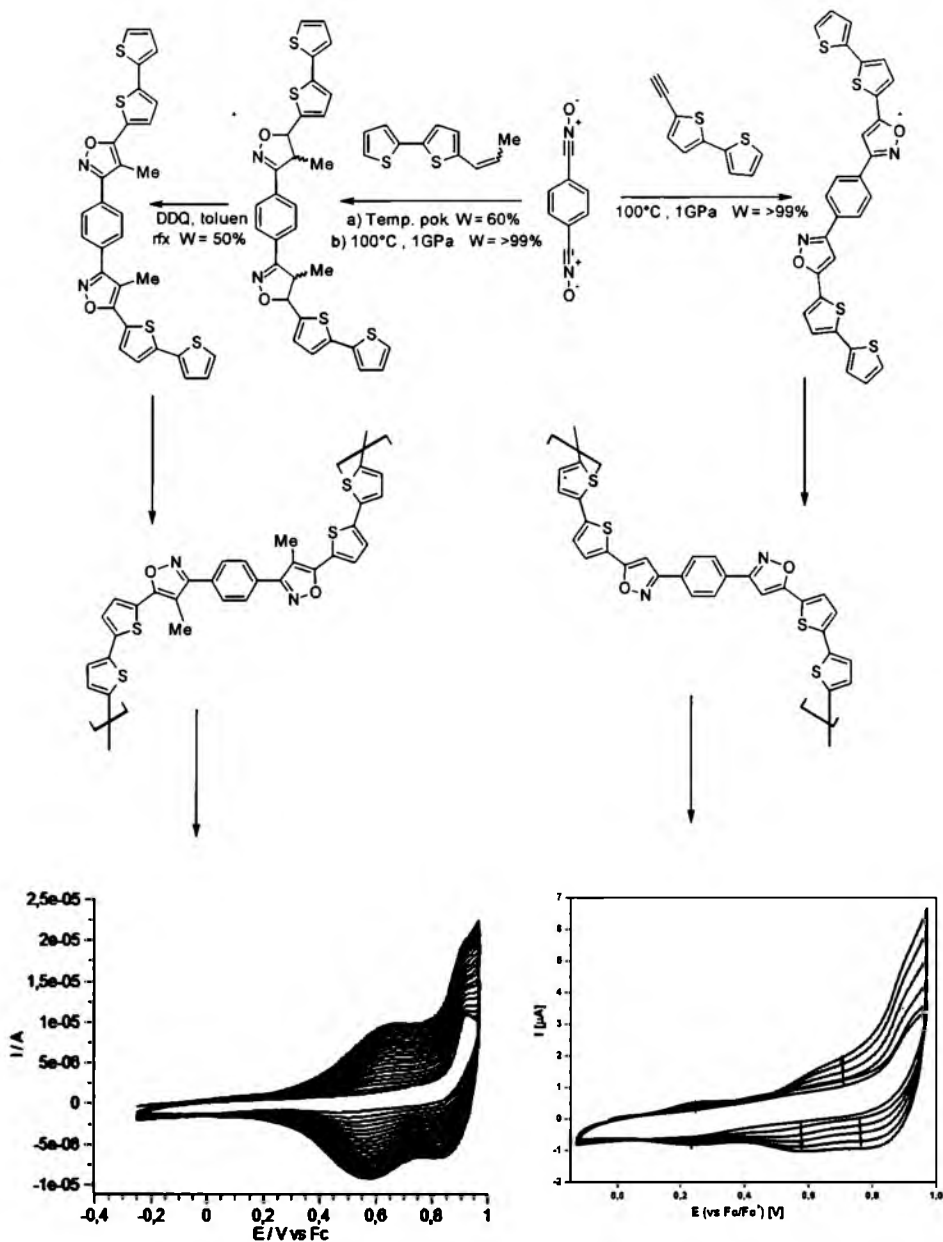
Reasumując, praktycznym wynikiem tej części pracy było opracowanie wstępnego wariantu metody otrzymywania izoksazoli w reakcji bezpośredniej cykloaddycji do wiązania potrójnego. Możliwe to było dzięki zastosowaniu wysokich ciśnień, czyli powyżej 1GPa (10 000 atmosfer). Mam jednak świadomość, iż

opracowane przeze mnie procedury wymagają dalszego dopracowania: ustalenia odpowiedniej temperatury i ciśnienia, proporcji molowych reagentów i być może także profilu narastania ciśnienia. Opracowano także metody wydzielenia pożądaných produktów w formie czystej za pomocą chromatografii kolumnowej. Wykazano, iż w przypadku reakcji z zastosowaniem wysokich ciśnień nie da się wyznaczyć optymalnych „uniwersalnych” warunków prowadzenia reakcji albowiem każda para dipol-dipolarofil wymaga osobnej optymalizacji warunków prowadzenia reakcji. Jak już jednak zaznaczyłem optymalizacja będzie moim zadaniem po zakończeniu pracy doktorskiej. Alternatywą dla cykloaddycji do wiązania potrójnego jest tandem cykloaddycja do wiązania podwójnego – aromatyzacja. Z przeprowadzonych przeze mnie badań wynika, iż oba warianty (przedstawione na schemacie 59) mogą być stosowane gdy N-tlenki są reaktywne, natomiast w przypadku tlenków bardzo mało reaktywnych i trwałych krótsza droga, czyli addycja do wiązania potrójnego może być stosowana, jednakże wymaga dodatkowo użycia wysokiego ciśnienia. Wykonane przeze mnie badania cykloaddycji tlenków nitryli do alkenów i alkinów pod wysokim ciśnieniem nie mają precedensu w literaturze. Część związków opisanych w niniejszym rozdziale przebadano zarówno jako nanomateriały molekularne, jak i monomery do polimeryzacji elektrochemicznej.

#### **2.6.4. Otrzymywanie diizoksazoli z motywem 2,2'-bitiofen-5-yłowym**

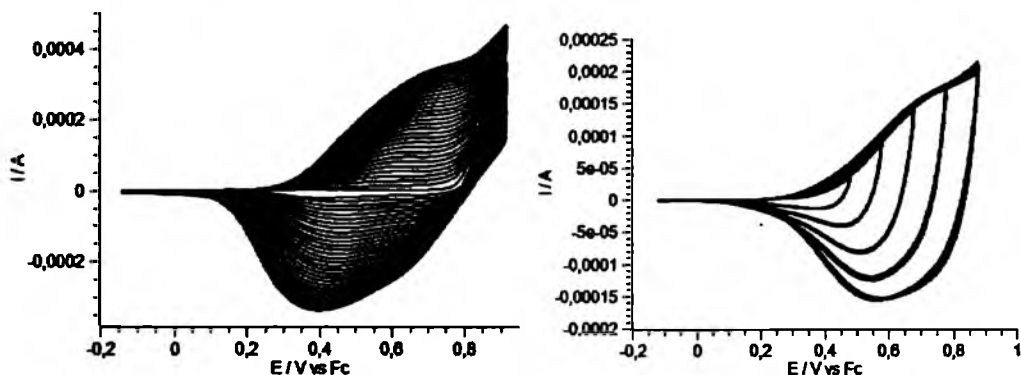
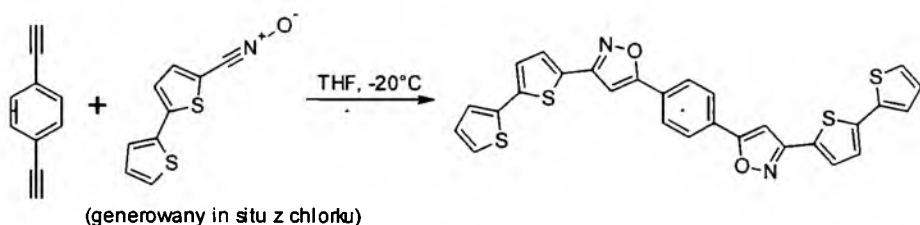
W poprzednim paragrafie, poświęconym opracowaniu metody cykloaddycji 1,3-dipolarnej, aktywowanej wysokimi ciśnieniami, najbardziej spektakularny wzrost konwersji obserwowany był dla reakcji cykloaddycji di-N-tlenku tereftalowego do 5-etynylo-2,2'-bitiofenu. Dla ułatwienia porównania obu metod, tj. cykloaddycji do alkinu i alkenu przedstawiono obie ścieżki na schemacie 62. Otrzymany produkt jest przykładem związku który zawiera w swej strukturze dwa pierścienie izoksazolowe. Strukturalnie podobny związek otrzymałem metodą „klasyczną” (bez użycia wysokich ciśnień) w reakcji wspomnianego di-N-tlenku z 5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenem. Warto również zwrócić uwagę na fakt ogromnej różnicy reaktywności tych dwóch dipolarofili tzn. etynylobitiofenu i 1-propenylobitiofenu. Oba substraty różnią się przede wszystkim krotnością wiązania węgiel-węgiel; dipolarofil alkenowy zawiera dodatkowo grupę alkenową. W przypadku pochodnej alkenowej reakcja biegnie z wysoką wydajnością (60%) nawet w temperaturze pokojowej, natomiast w warunkach wysokiego ciśnienia

(100°C, 10000 atm, 4h, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) reakcja jest ilościowa. Trzeba oczywiście pamiętać, iż pożądany produkt powstaje dopiero gdy cykloaddycji ulegną obie grupy N-tlenkowe, a więc wydajność końcowa jest kwadratem wydajności jednostkowej cykloaddycji. Z kolei w przypadku pochodnej alkinowej reakcja nie biegnie niemal wcale nawet w 100°C (schemat 62) pod ciśnieniem atmosferycznym; natomiast produkt udaje się uzyskać praktycznie ilościowo po aktywacji wysokim ciśnieniem. Oczywiście w przypadku produktu cykloaddycji do 5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu konieczna była dodatkowo aromatyzacja izoksazoliny. Co prawda polimeryzacja izoksazoliny jest również możliwa, jednak powstały polimer jest słabo przewodzący. Dopiero izoksazol, a więc produkt aromatyzacji tworzy trwały, przewodzący polimer.



Schemat 62. Strategia syntezy dwóch pochodnych diizoksazolowych, wraz z odpowiadającymi im zapisami elektropolimeryzacji

Chcąc przebadąć wpływ struktury na właściwości nanomateriału molekularnego lub makromolekularnego, zsyntezowałem również związek strukturalnie podobny do pokazanych na poprzednim schemacie. Substratem difunkcyjnym był handlowo dostępny 1,4-ditinylobenzen, natomiast związkiem dipolowym, generowany in situ N-tlenek 2,2'-bitiofen-5-ylokarbonitrylu (schemat 63). W tym wariantcie reakcyjnym, ze względu na bardzo dużą reaktywność tlenu, nie było konieczności stosowania wysokiego ciśnienia, ani nawet podniesionej temperatury.



Schemat 63. Synteza pochodnej diizoksazolowej (wariant aktywny tlenek+ diyn) (u góry), oraz polimeryzacja (u dołu z lewej) i zapis badania stabilności polimeru otrzymanego z omawianego monomeru (u dołu z prawej).

Warto zauważyć iż wszystkie trzy zsyntezowane diizoksazole są monomerami polimerów przewodzących – ulegają elektropolimeryzacji.

Wzór monomeru	 A	 B	 C
Potencjał polimeryzacji	0.82 V	0.81V	0.76V

Tabela 4. Porównanie wyznaczonych wartości onsetów pików utleniania dla poszczególnych diizoksazoli (wszystkie pomiary wykonano w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  z dodatkiem  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  i szybkością skanowania 100mV/s)

Różnice strukturalne między nimi są następujące. Struktura A różni się od B tym, iż w B jest atom wodoru w pierścieniu izoksazolu, a w strukturze A grupa metylowa, natomiast struktury B i C różnią się położeniami atomów tlenu i azotu względem pierścienia izoksazolowego i pozostałych podstawników. Jest to rezultat tego, iż związek C otrzymano z di-N-tlenku tereftalowego i 5-etynylobitiofenu, zaś związek B z

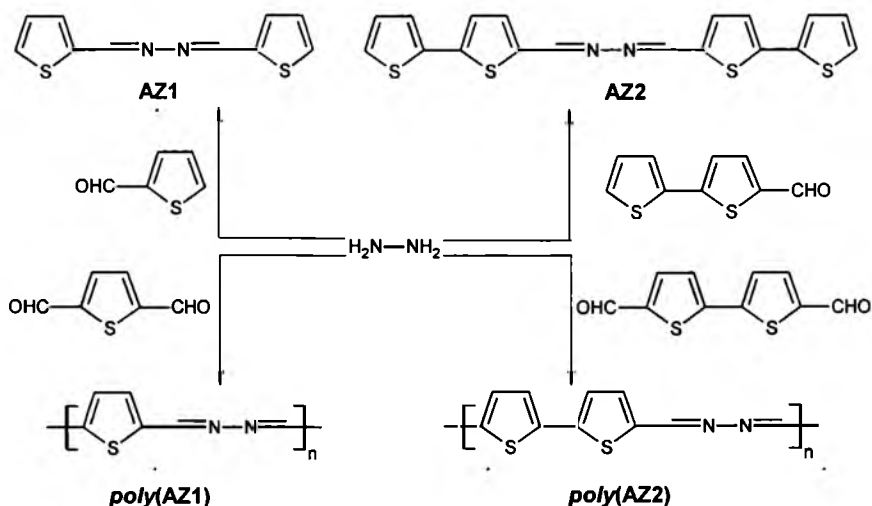


1,4-dietynylobenzenu i tlenku 2,2'-bitiofen-5-ylokarbonitrylu. W powyższej tabelce (4) przedstawiłem wpływ struktury na potencjał utlenienia A, B i C. Jak widać zmiana atomu wodoru na grupę metylową praktycznie nie wpływa na wartość potencjału. Natomiast zmiana położenia podstawnika bitiofenowego i fenyloвого względem atomów azotu i tlenu powoduje zmianę potencjału utlenienia o 50 mV. Co jednak ważne w każdym z przypadków powstały polimer był trwały i stabilny podczas p-domieszkowania.

Podsumując, przeprowadzono badania nad cykloaddycją 1,3-dipolarną, z wykorzystaniem następujących reagentów: E+Z (1-propenylo)-2,2'-bitiofenu, 5-etynylo-2,2'-bitiofenu i 1,4-dietynylobenzen (jako dipolarofili), oraz N-tlenku 2,2'-bitiofenylokarbonitrylu i di-N-tlenku tereftalowego (jako dipoli). Łącząc te reagenty w odpowiedni sposób (dipolarofil z odpowiednim dipolem), oraz stosując odpowiednio dobrane procedury (temperatura, rozpuszczalnik, ewentualnie wysokie ciśnienie) otrzymano monomery o strukturach A, B i C. W wariancie gdy tlenek był pochodną bitiofenową, a alkin pochodną fenylową, reakcja biegła ilościowo w temperaturze pokojowej. Natomiast w sytuacji odwrotnej (tj. alkin był pochodną bitiofenową, a tlenek fenylową), produkt otrzymano wyłącznie stosując dodatkowo aktywację wysokim ciśnieniem. W wariancie prowadzenia cykloaddycji di-N-tlenku tereftalowego do E+Z (1-propenylo)-2,2'-bitiofenu, produkt można otrzymać klasycznie, jednak zastosowanie ciśnienia rzędu 10000 atmosfer powoduje skok wydajności z poziomu 60 do prawie 100%. Radykalne różnice podczas prowadzenia syntezy, nie przełożyły się jednak na znaczące różnice właściwości produktów. Wszystkie związki udaje się z powodzeniem poddać elektropolimeryzacji, otrzymując trwałe, p-domieszkowalne polimery.

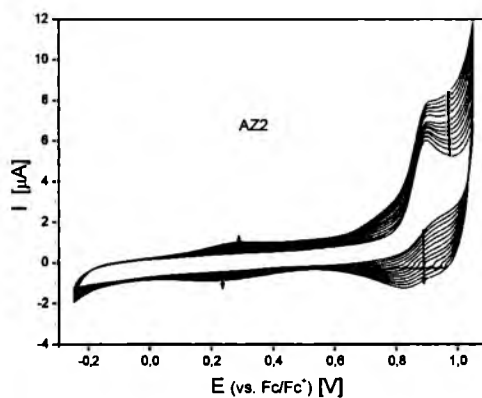
## **2.7. Badanie właściwości elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych tiofenowych i bitiofenowych pochodnych 2,3-diaza-1,3-butadienu**

Wszystkie opisywane w tym podrozdziale związki (zawrówno polimery jak i monomery) zostały otrzymane w ramach prac doktorskich grupy dr hab. inż. E. Schab-Balcerzak. W ramach niniejszej pracy zbadano ich właściwości elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne. Na poniższym schemacie (64) przedstawiono strategię syntezy zarówno monomerów, jak i polimerów:



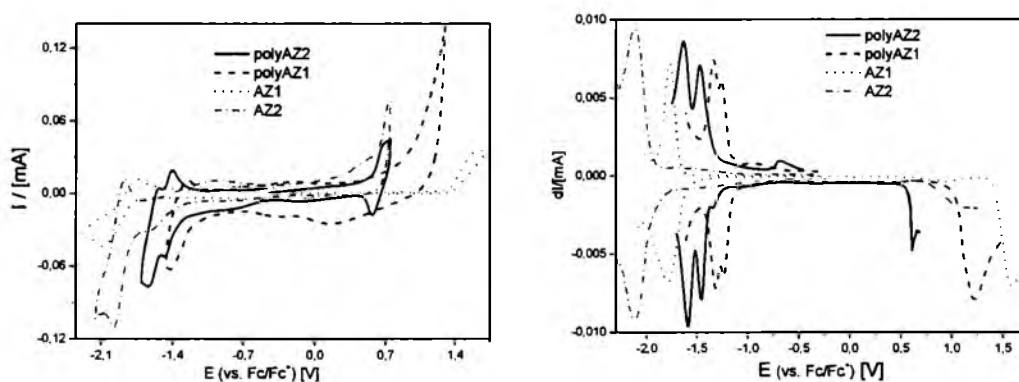
Schemat 64. Strategia syntezy bitiofenowych pochodnych 2,3-diaza-1,3-butadienu [94].

W pierwszej kolejności przebadano właściwości elektrochemiczne związków modelowych tj. AZ1 (1,4-bis(tiofen-2-ylo)2,3-diazabutadien) i AZ2 (1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)2,3-diazabutadien). W przypadku AZ1 redukcja jest jednostopniowa – 1,67 [V] (onset pik) i jest z natury procesem kwaziodwracalnym (czyli  $\Delta E > 100$  [mV]). Utlenienie ma charakter nieodwracalny i jest to proces typu  $E_rC_i$ . W tym przypadku nie następuje jednak polimeryzacja (prawdopodobnie potencjał polimeryzacji jest wyższy niż potencjał degradacji molekuly). Drugi ze związków modelowych – AZ2 wykazuje odwracalną redukcję przy potencjale –1,89 [V] ( $\Delta E = 70\text{mV}$ ). Przy utlenieniu (0,72 [V]) następuje polimeryzacja (woltamogram 25).



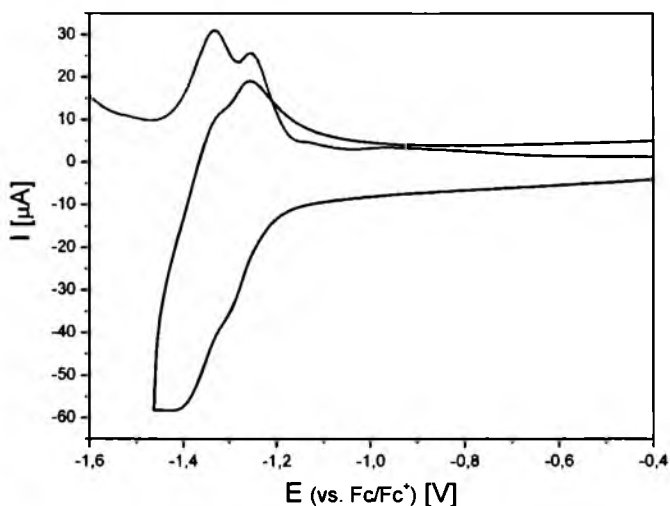
Woltamogram 25. Polimeryzacja AZ2

Na woltamogramie 25 zaobserwować można narastanie odwracalnego piku przy 0,35 [V] – utleniania powstających w wyniku polimeryzacji mostków kwatertiofenowych [9]. Porównując AZ1 z AZ2 można zaobserwować kilka prawidłowości. Wymiana pierścienia tiofenowego na bitiofenowy powoduje znaczące obniżenie potencjału utleniania z 1,4[V] (AZ1) do 0,7[V] (AZ2). Jest to wynikiem znacznie lepszej stabilizacji powstającego przy utlenianiu kationorodnika (umiejscowionego na fragmencie tiofenowym) w AZ2. Efekt ten jest na tyle duży, że umożliwia to polimeryzację AZ2, (która jest niemożliwa dla AZ1). Z drugiej jednak strony bitiofen jest silniejszym donorem niż tiofen, przez co zwiększa on gęstość elektronową na fragmencie azynowym, a w konsekwencji obniża potencjał redukcji z -1,78 [V] („model tiofenowy”) do -1,83 [V] („model bitiofenowy”).



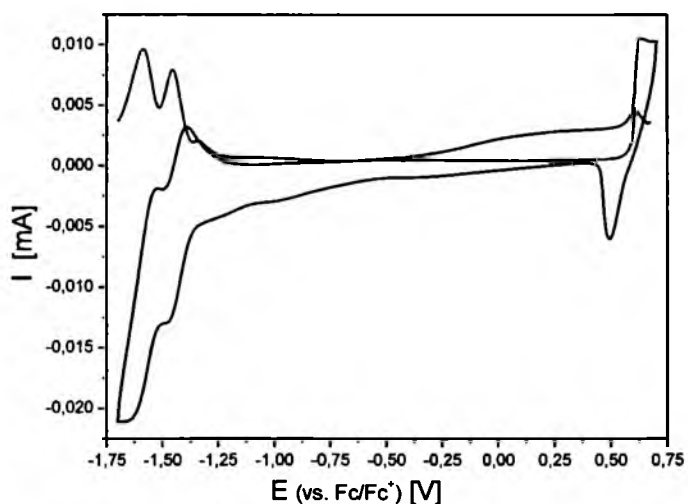
**Woltamogram 26. Zestawienie właściwości redoksowych tiofenowych i bitiofenowych pochodnych 2,3-diaza-1,3-butadienu wyznaczonych metodą –CV (z lewej) i DPV (z prawej)**

Z kolei oba polimery wykazują dwa stopnie redukcji (w pełni odwracalne). W przypadku *poliAZ1* ich maksima są odseparowane od siebie o około 80 mV, jest to więc trudno zauważalne na CV. Piki są jednak dość dobrze wykształcone na DPV, ze względu na znacznie lepszą dokładność metody DPV w porównaniu do CV. Onset  $E_{red1} = -1,14V$  natomiast  $E_{red2} = -1,22V$  (woltamogram 27, poniżej). Podobnie jednak jak w przypadku AZ1 utlenienie (1,03 [V]) *poliAZ1* ma charakter nieodwracalny.



**Woltamogram 27. Zestawienie właściwości CV (czarna linia) i DPV (czerwona) *poliAZ1***

Z kolei dla *poliAZ2* wyznaczone wartości onsetów pierwszej i drugiej redukcji wynoszą odpowiednio:  $E_{red1} = -1,36$  [V],  $E_{red2} = -1,50$  [V]. W przeciwieństwie jednak do *polyAZ1* również i utlenienie *poliAZ2* (onset pików = 0,58 [V]) podobnie jak redukcja jest procesem odwracalnym - woltamogram 27:

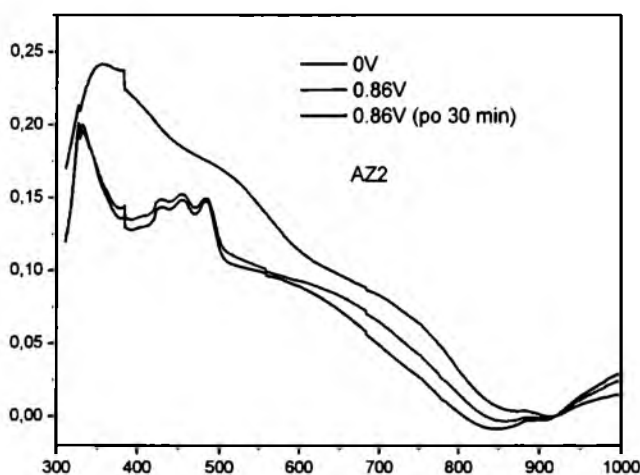


**Woltamogram 28. Zestawienie właściwości CV (czarna linia) i DPV (czerwona) *poliAZ2***

Analogicznie jak w przypadku związków modelowych, i tutaj daje się zaobserwować pewną prawidłowość. Fragment bitiofenowy (w porównaniu do tiofenowego) znacznie obniża potencjał utleniania (z 1,03 dla *poliAZ1* do 0,58 dla

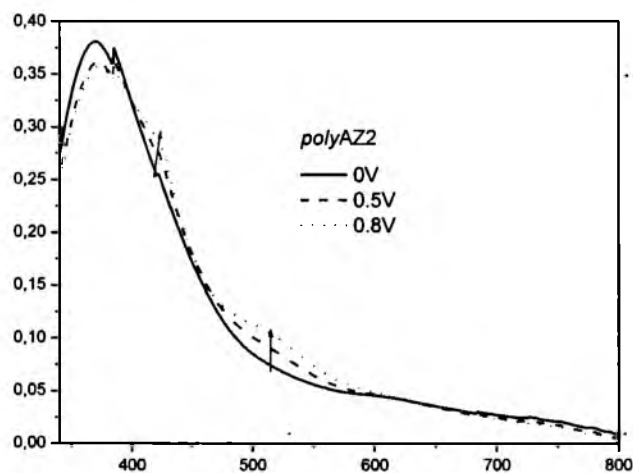
*poliAZ2*), jednakże utrudnia także redukcję (ze względu na swój, znaczny, charakter donorowy). Skutkuje to obniżeniem potencjału redukcji z  $-1,14$  do  $-1,36$  przy przejściu z polimeru tiofenowego do analogu bitiofenowego.

Widma UV-Vis AZ1 i AZ2 w trakcie prowadzenia redukcji nie zmieniają się. Oznacza to, że redukcja w tym przypadku zachodzi na fragmencie cząsteczki który, nie absorbuje w omawianym zakresie długości fal (tj. na fragmencie diazabutadienowym). Widać natomiast zdecydowaną zmianę w wyglądzie widma UV-Vis AZ2 podczas utleniania (widmo 7).



**Widmo 7. Zapis widma UV-Vis AZ2 podczas utleniania.**

Jak już zaznaczono wcześniej, w przypadku tego związku następuje polimeryzacja. Po pozostawieniu tego układu przy potencjale  $0,86$  [V] na 30 min, by polimeryzacja dobiegła do końca, początkowo dobrze wykształcone pasmo absorpcji pierścienia bitiofenowego z trzema maksimami, przechodzi w jedno rozmyte pasmo po polimeryzacji (położone przy niższych wartościach energii). Nie obserwuje się jednak opisanego powyżej efektu dla AZ1 tj. przekształcenia trzech pasm absorpcji w jedno rozmyte pasmo, stanowi to spektroelektrochemiczne potwierdzenie, iż w tym ostatnim przypadku polimeryzacja nie zachodzi. Z kolei *poliAZ2* następuje (podczas przeprowadzania utleniania) niewielki wzrost intensywności 3 pasm z maksimami odpowiednio w 420, 510 i 620 nm.



Widmo 8. Zapis widma UV-Vis *poliAZ2* podczas utleniania

	AZ1	AZ2	<i>poliAZ1</i>	<i>poliAZ2</i>
$E_{\text{red}}$ (onset, CV)	-1.78	-1.83	-1.19	-1.37
$E_{1/2\text{red}}$	-1.90	-1.92	-1.27	-1.44
$E_{\text{red}}$ (onset, DPV)	-1.67	-1.89	-1.14	-1.36
$E_{\text{ox}}$ (onset, CV)	1.32	0.62	0.86	0.55
$E_{\text{ox}}$ (onset, DPV)	1.40	0.72	1.03	0.58
$E_g$ (CV)	3.10	2.45	2.05	1.92
$E_g$ (DPV)	3.07	2.61	2.17	1.94
HOMO(CV)	-6.12	-5.42	-5.66	-5.35
HOMO(DPV)	-6.20	-5.52	-5.83	-5.38
LUMO(CV)	-3.02	-2.97	-3.61	-3.43
LUMO(DPV)	-3.13	-2.91	-3.66	-3.44

Pomiarów dokonano w  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $E_{1/2\text{red}} = (E_{\text{ox}} + E_{\text{red}})/2$  (wyznaczono metodą CV);  $E_g = E_{\text{ox}}$  (onset)  $- E_{\text{red}}$  (onset); HOMO =  $-4.8 - E_{\text{ox}}$ , LUMO =  $-4.8 - E_{\text{red}}$

**Tabela 5. Zestawienie wartości redoksowych tiofenowych i bitiofenowych pochodnych 2,3-diaza-1,3-butadienu**

Podsumowując, przebadalem elektrochemicznie i spektroelektrochemicznie dwa polimery oraz dwa związki małowzasteczkowe zawierające fragment bitiofenowy i diazabutadienowy. Wszystkie związki charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami redukcyjnymi (dwustopniowa, odwracalna redukcja). W przypadku AZ2

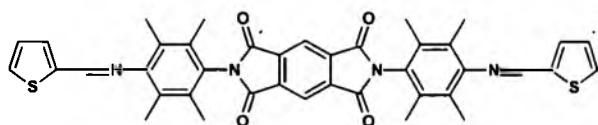
związek okazał się monomerem polimeru przewodzącego. Z kolei dla AZ1 tworzący się kationorodnik prawdopodobnie ulegał rozkładowi poniżej potencjału polimeryzacji. Badania przedstawione w niniejszej pracy zostały już opublikowane [94].

## 2.8. Badanie właściwości elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych tiofenowych i bitiofenowych pochodnych diimidowych

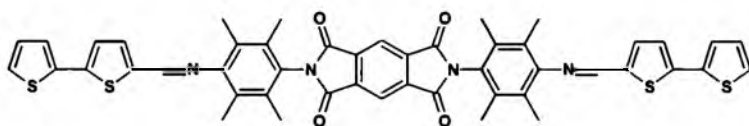
Opisywane w tym paragrafie związki zostały otrzymane w ramach prac doktorskich grupy dr hab. inż. E. Schab-Balcerzak. W ramach niniejszej pracy zbadano ich właściwości elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne. Podobnie jak w przypadku związków opisanych w paragrafie 2.5 zawierały one w swej strukturze motywy bitiofenowe, oraz w celach porównawczych tiofenowe i 3,4-etylenodiokstiofenowe.

Struktury badanych związków (wraz z używanymi przeze mnie skrótami) przedstawiam poniżej:

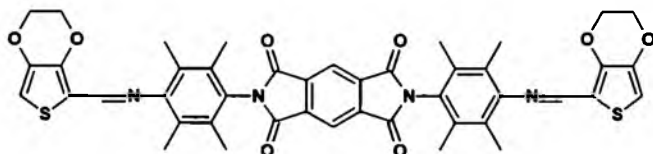
### AzPhDI-1



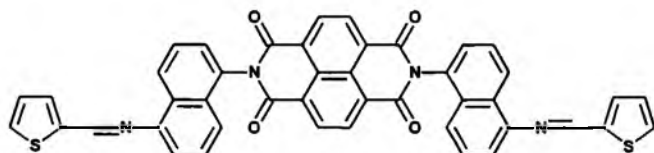
### AzPhDI-2

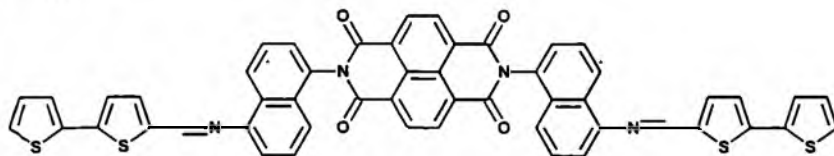
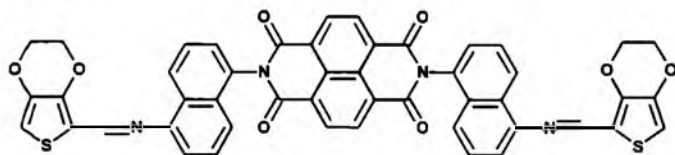
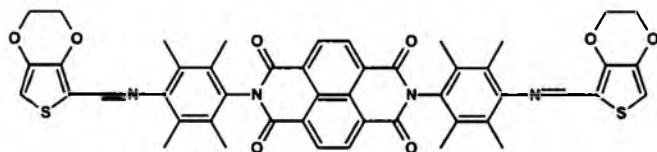
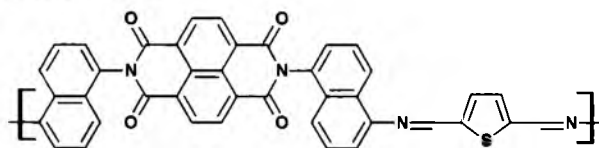
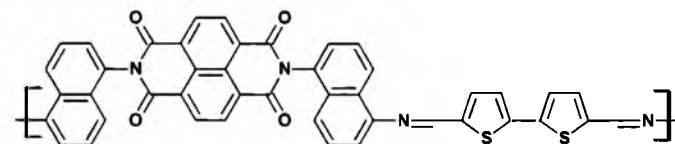


### AzPhDI-3



### AzNDI-1



**AzNDI-2****AzNDI-3****AzNDI-4****poliAzNDI-1****poliAzNDI-2**

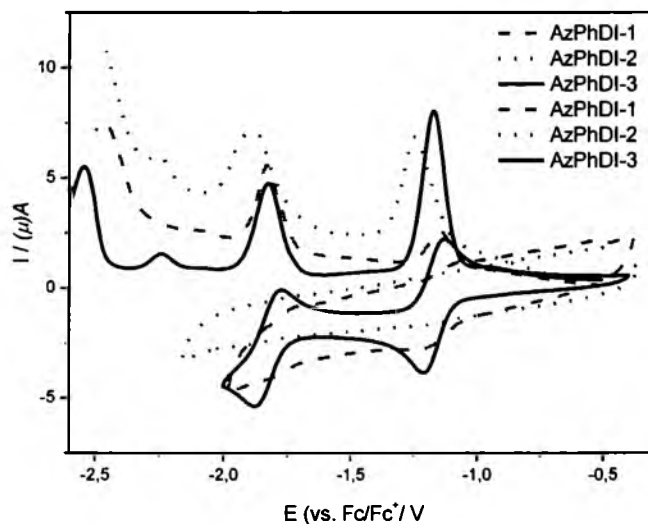
Schemat 65. Zestawienie badanych związków, wraz z używanymi skrótami.

Wszystkie pomiary wykonane zostały na elektrodzie z węgla szklonego (elektroda pracująca). W przeciwieństwie do pomiarów z urzyciem elektrody platynowej umożliwiło to rejestrację do 5 odwracalnych stopni redukcji. Ponadto piki redukcji były znacznie słabiej wykształcone na elektrodzie Pt, natomiast już  $E_{3red}$  był niemal w ogóle niewidoczny. Według mojej hipotezy przy niższych wartościach potencjałów na powierzchni elektrody Pt atomy platyny ulegają utlenieniu i uzyskują coraz bardziej charakter twardego kwasu Lewisa. Prowadzi to prawdopodobnie do



utworzenia trwałego adduktu z  $C=O^-$ , co usztywnia cząsteczkę i uniemożliwia dalsze przyjmowanie ładunku.

Dla wszystkich imidów zarejestrowano w pełni odwracalną redukcję – proces przyjmowania elektronu przez jednostki naftalendiimidowe – który zapewne przebiega zgodnie z mechanizmem opisanym przez S.-H. Hsiao et al [95]. Wszystkie związki zawierające w swej strukturze linker ftalodiimidowy, tj. AzPhDI-1, AzPhDI-2 i AzPhDI-3 wykazują niemal identyczne właściwości podczas redukcji - woltamogram 29:



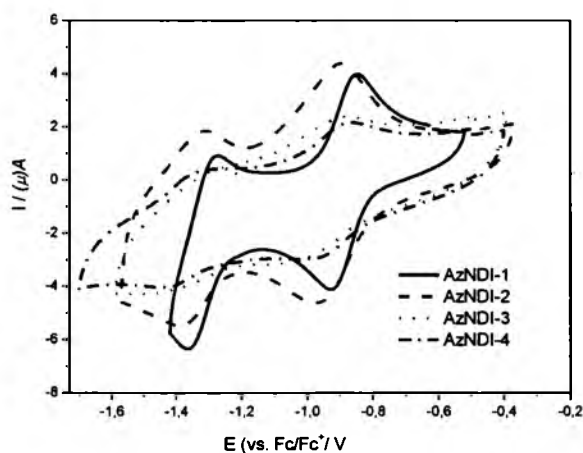
**Woltamogram 29. Zestawienie właściwości redoksyacyjnych AzPhDI-1, AzPhDI-2 i AzPhDI-3.**

Omawiane związki ulegają trzystopniowej, w pełni odwracalnej redukcji (dla każdego z procesów  $\Delta E = 60\text{mV}$ ). Na przykład dla AzPhDI-3 onsety pików wynoszą:  $E_{1\text{red}} = -1,05\text{ V}$ ,  $E_{2\text{red}} = -1,70\text{ V}$  i  $E_{3\text{red}} = -2,16\text{ V}$  (zestawienie wszystkich wartości przedstawiono w tabeli 6, na końcu podrozdziału). Zatem w tym przypadku modyfikacja fragmentów tiofenowych nie wpływa na położenie orbital LUMO, nie ma zatem kontaktu rezonansowego tych fragmentów z linkerem diimidowym. Wszystkie badane związki posiadają jednostki elektropolimeryzowalne, jako grupy końcowe. Potencjalnie mogą one ulegać polimeryzacji podczas elektrodowego utleniania. Jednak w żadnym przypadku nie obserwowałem procesu polimeryzacji. Potencjały utleniania (mieszczące się w przedziale 0,3 do 0,53 V) są również zbyt niskie, by było to

utlenianie pierścienia tiofenowego. Prawdopodobnie w tym przypadku rozkład związku następuje szybciej niż polimeryzacja jednostek tiofenowych.

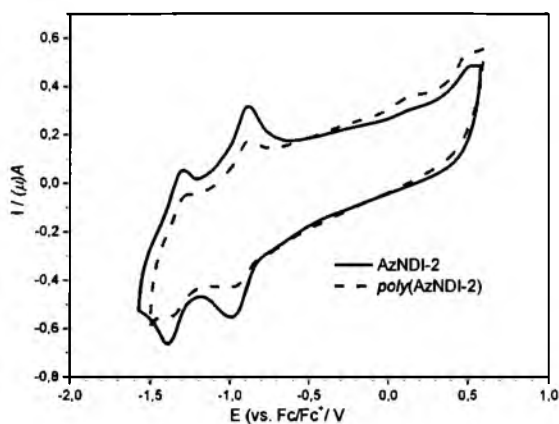
Podobieństwo właściwości podczas redukcji zaobserwować można także w przypadku serii związków z linkerem naftalenodiimidowym. Po pierwsze wszystkie ulegają one redukcji łatwiej niż analogi ftalowe – bo już przy potencjale około  $-0.7$  V. Jest to kolejny przykład opisanego już niejednokrotnie zjawiska - anionorodnik jest lepiej stabilizowany na fragmencie naftalenodiimidowym niż ftalodiimidowym – formuje się więc on nieco łatwiej.

Po drugie wszystkie związki w obrębie tej serii ulegają redukcji, przy czym potencjał pierwszego stopnia tego procesu  $E_{1red}$  mieści się w przedziale od  $-0.7$  do  $-0.8$  V, a więc w bardzo wąskim zakresie. Potencjały drugiego stopnia redukcji tj.  $E_{2red}$  również są dość podobne dla wszystkich pochodnych naftalenodiimidowych tj w przedziale  $-1.13$  do  $-1.30$  V.  $E_{3red}$  i  $E_{4red}$  również mają dla tej serii związków wartości zbliżone (tabela 5). Co ważne także i w tym przypadku procesy redukcji były w pełni odwracalne a  $\Delta E = 60$  mV, woltamogram 30:



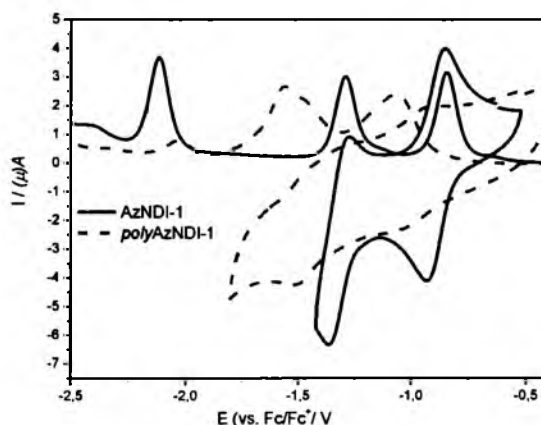
**Woltamogram 30. Zapis redukcji AzNDI-1, AzNDI-2, AzNDI-3, AzNDI-4.**

Ostatnią grupą badanych związków były dwa polimery. Na woltamogramie 31, poniżej zobaczyć można porównanie *poli*AzNDI-2 z prekursorem małowcząsteczkowym (AzNDI-2).



**Woltamogram 31. Porównanie *poli*AzNDI-2 z prekursorem małowcząsteczkowym (AzNDI-2).**

W tym przypadku nie zaobserwowałem niemal żadnej zmiany w zarejestrowanych woltamogramach przy przejściu od monomeru do polimeru. Oznacza to, iż polimeryzacja nie wpływa w tym przypadku na właściwości redoksove omawianego związku. Wobec tego wszelkie różnice właściwości pomiędzy monomerem a polimerem w cieple stałym wynikają z różnicy oddziaływań międzycząsteczkowych, a nie wewnątrzcząsteczkowych. Natomiast w przypadku AzNDI-1 i jego odpowiednika polimerycznego obserwowaliśmy znaczne przesunięcie się potencjału utleniania w kierunku niższych potencjałów. Co ważne, w tym przypadku następuje również przesunięcie potencjałów redukcji – co ciekawe jednostki diimidowe w polimerze ulegają redukcji trudniej niż w prekursorze małowcząsteczkowym, woltamogram 32:



**Woltamogram 32. Porównanie *poli*AzNDI-1 z prekursorem małowcząsteczkowym (AzNDI-1)**

Natomiast w przypadku obu polimerów piki redukcji i odpowiadające im piki utleniania podczas pomiarów voltamperometrycznych są nieco słabiej wykształcone w porównaniu do analogicznych procesów dla monomerów – prawdopodobnie na skutek sterycznych trudności w przepływie ładunku między makromolekułą a powierzchnią elektrody.

	CV				DPV					
	ox	Red1	Red2	Eg [eV]	Ox	Red1	Red2	Red3	Red4	Eg [eV]
<b>AzPhDI-1</b>	0.45	-1.10	-1.74	1.55	0.4	-1.05	-1.70	-2.30	-	1.45
<b>AzPhDI-2</b>	0.3	-1.08	-1.8	1.38	0.27	-1.09	-1.70	-2.17	-	1.36
<b>AzPhDI-3</b>	0.53	-1.05	-1.72	1.58	0.49	-1.05	-1.70	-2.16	-2.45	1.54
<b>AzNDI-1</b>	1.07	-0.82	-1.26	1.89	0.97	-0.73	-1.17	-2.00	-2.32	1.70
<b>AzNDI-2</b>	0.4	-0.85	-1.27	1.25	0.40	-0.81	-1.24	-1.83	-2.32	1.21
<b>AzNDI-3</b>	0.44	-0.86	-1.28	1.30	0.45	-0.82	-1.31	-1.91	-2.18	1.27
<b>AzNDI-4</b>	0.44	-0.89	-1.32	1.33	0.43	-0.79	-1.30	-1.78	-2.09	1.22
<b>polyAzNDI-1</b>	0.4	-0.9	-1.40	1.30	0.38	-0.89	-1.33	-1.93	-2.2	1.27
<b>polyAzNDI-2</b>	0.35	-0.87	-1.28	1.22	0.34	-0.80	-1.22	-1.44	-1.66	1.14

**Tab 5. Zestawienie wszystkich wyznaczonych wartości potencjałów utleniania i redukcji dla omawianych 2,3-diaza-1,3-butadienów.**

	CV			DPV		
	$E_{\text{HOMO}}$ [V]	$E_{\text{LUMO}}$ [V]	$E_g$ [eV]	$E_{\text{HOMO}}$ [V]	$E_{\text{LUMO}}$ [V]	$E_g$ [eV]
<b>AzPhDI-1</b>	-5.27	-3.72	1.55	-5.22	-3.77	1.45
<b>AzPhDI-2</b>	-5.12	-3.74	1.38	-5.09	-3.73	1.36
<b>AzPhDI-3</b>	-5.35	-3.77	1.58	-5.31	-3.77	1.54
<b>AzNDI-1</b>	-5.89	-4.00	1.89	-5.79	-4.09	1.70
<b>AzNDI-2</b>	-5.22	-3.97	1.25	-5.22	-4.01	1.21
<b>AzNDI-3</b>	-5.26	-3.96	1.40	-5.27	-4.00	1.27
<b>AzNDI-4</b>	-5.26	-3.93	1.33	-5.25	-4.03	1.22
<b>poliAzNDI-1</b>	-5.22	-3.92	1.30	-5.20	-3.93	1.27
<b>poliAzNDI-2</b>	-5.17	-3.95	1.22	-5.16	-4.02	1.14
$E_{\text{HOMO}} = -4.82 - E_{\text{ox, onset}}$ , $E_{\text{LUMO}} = -4.82 - E_{\text{red, onset}}$ ; $E_g = E_{\text{ox, onset}} - E_{\text{red, onset}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$						

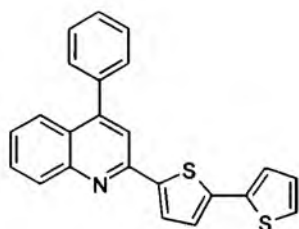
**Tab 6. Zestawienie wyznaczonych wartości HOMO, LUMO i  $E_g$  2,3-diaza-1,3-butadienów**

Reasumując, moje badania pokazały, iż związki te charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami podczas przeprowadzania redukcji: ulegają kilkietapowej, w pełni odwracalnej redukcji. Są one więc obiecującymi materiałami o potencjalnym zastosowaniu jako przewodniki dziurowe. Ponadto warto zwrócić uwagę na parametr  $E_g$  w tabeli 6. Jak widać wszystkie badane 2,3-diaza-1,3-butadieny charakteryzują się wąską przerwą energetyczną, szczególnie dotyczy to polimerów, co może pozytywnie wpłynąć na właściwości materiału pod kątem zastosowania ich w OLED lub fotoogniwach.

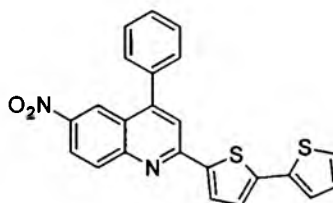
## **2.9. Badanie właściwości elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych tiofenowych i bitiofenowych pochodnych chinolin**

Rozdział niniejszy poświęcony jest bitiofenowym pochodnym chinolin. Związki zostały otrzymane i oczyszczone przez dr Anetę Słodek (z naszego zespołu). W ramach

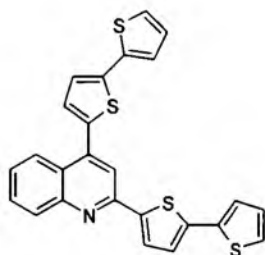
niniejszej dysertacji przebadano ich właściwości elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne (w roztworze chlorku metylenu). Poniżej przedstawione są struktury poszczególnych związków:



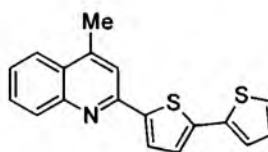
1.



2.



3.



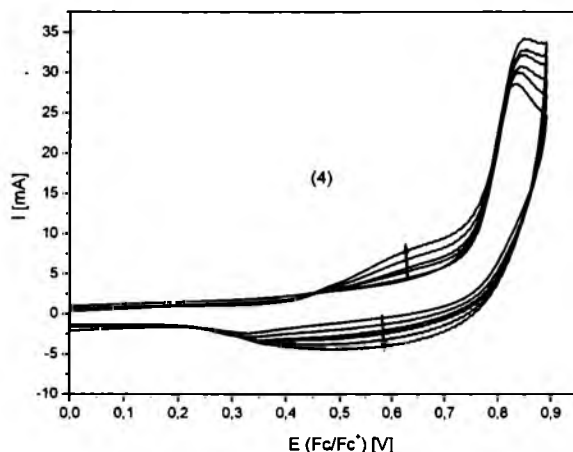
4.

- |    |  |                            |
|----|--|----------------------------|
| 1. | 2-(2,2'-bitiofen-5-yl)-4-fenylochinolina         | <b>QPhbt (1)</b>           |
| 2. | 2-(2,2'-bitiofen-5-yl)-4-fenylo-6-nitrochinolina | <b>QPhNbt (2)</b>          |
| 3. | bis[2,4-(2,2'-bitiofen-5-yl)]chinolina           | <b>Qbt<sub>2</sub> (3)</b> |
| 4. | 2-(2,2'-bitiofen-5-yl)-4-metylochinolina         | <b>QMebt (4)</b>           |

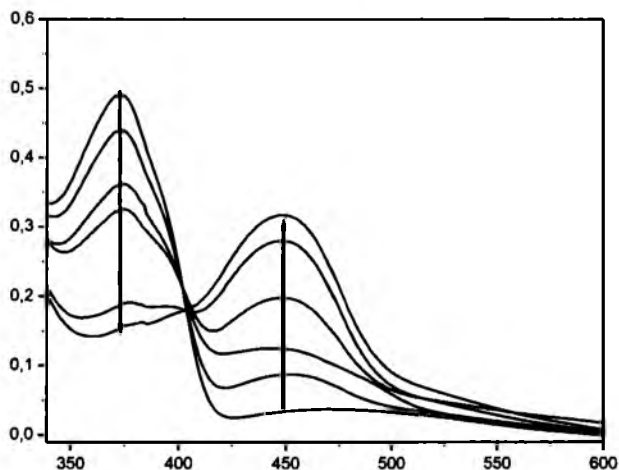
**Schemat 66. Struktury badanych chinolin, wraz z używanymi skrótami.**

Dla wszystkich przebadanych chinolin zarejestrowano pik utleniania w zakresie potencjałów od 0,76 do 0,79 V. W każdym przypadku był to proces typu E<sub>r</sub>C<sub>i</sub> (odwracalna reakcja elektrochemiczna z następczą nieodwracalną reakcją chemiczną) – w przypadku związków 1,2 i 4 reakcją następczą była dimeryzacja (woltamogram 33, widmo 9). Na woltamogramie woltamogram 33 (przykład dla (4)) zaobserwować można stopniowe narastanie pasma z maksimum przy około 0,64 V. Jest to bez wątpienia utlenianie mostków kwatertiofenowych powstających podczas dimeryzacji

jednostek bitiofenowych [9]. Widmo w zakresie UV-Vis zarejestrowane podczas utleniania omawianych związków potwierdza zachodzenie dimeryzacji – widmo 9. Pojawia się dodatkowe pasmo przy nieco niższych wartościach energii - przejście  $\Pi - \Pi^*$  w obrębie jednostek kwatertiofenowych z maksimum przy 446nm. Zanika natomiast pasmo z maksimum przy 370 nm (przejście  $\Pi - \Pi^*$  bitiofenu). Podobną zależność obserwowałem każdorazowo przy prowadzeniu elektrochemicznego utleniania związków 1 i 2.



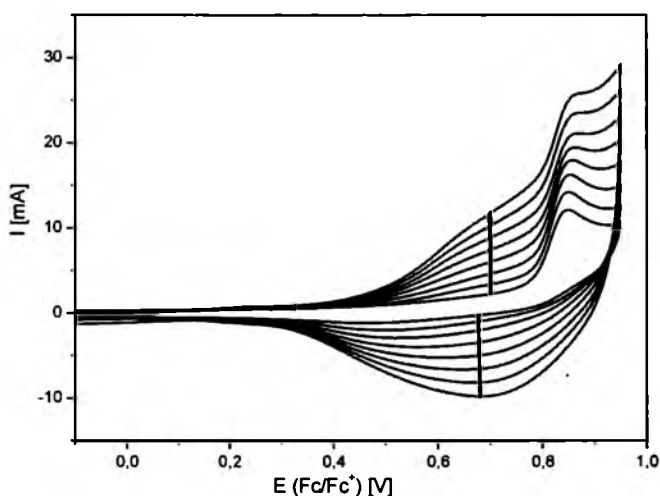
**Woltamogram 33. Woltamogram wykonany w trakcie elektrochemicznego utleniania (4).  
Narastające sygnały pochodzą od utleniania (i redukcji) mostków kwatertiofenowych.**



**Widmo 9. Zapis zmian w widmie UV-Vis zachodzących podczas utleniania elektrochemicznego (4).**

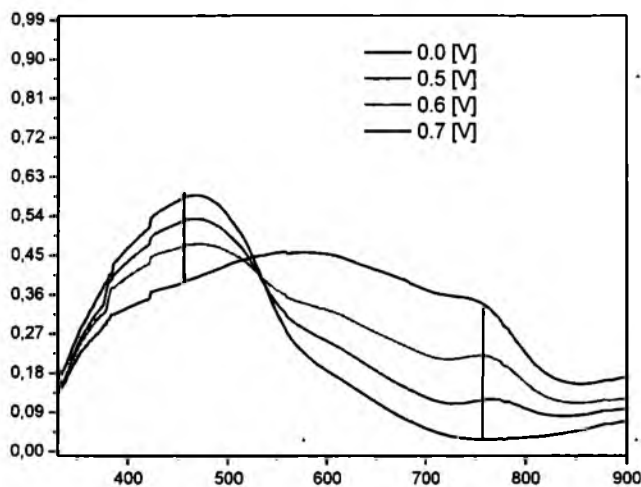
Przebadalem również pochodną chinolinę zawierającą w swej strukturze dwa podstawniki bitiofenowe – w pozycjach 2 i 4 (związek numer 3). Tak jak w przypadku omawianych wcześniej związków utlenianie było procesem typu  $E_rC_i$  – lecz (3) ulega

przy tym potencjale polimeryzacji elektrochemicznej ponieważ posiada dwa fragmenty bitiofenowe woltamogram 34, poniżej. Powstały polimer osadzono na elektrodzie ITO i zarejestrowano zmiany w widmie UV-Vis podczas podnoszenia przyłożonego potencjału – widmo 10. W tym przypadku obserwowano narastanie szerokiego pasma polaronowego, z maksimum przy około 770 nm. Był to dowód, iż istotnie zachodzi w tym przypadku polimeryzacja, a nie (tylko) dimeryzacja (jak dla związków 1, 2 i 4). Podczas p-domieszkowania zaobserwować można stopniowy zanik pasma z maksimum przy około 470 nm, narasta natomiast szerokie pasmo polaronowe (charakterystyczne dla politiofenów) z niewielkim maksimum przy około 750 nm. Zaobserwowałem również, iż polimer jest trwały podczas wielokrotnego p-domieszkowania i oddomieszkowywania (woltamogram 35).

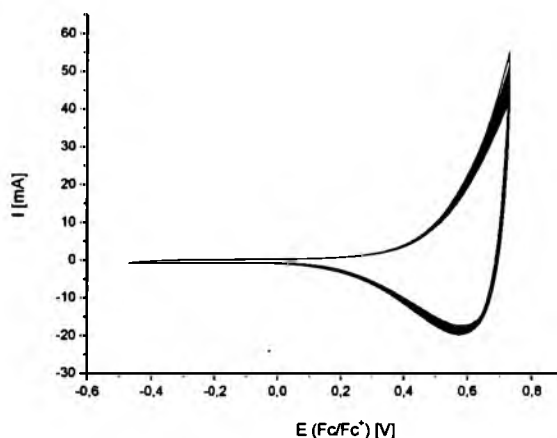


**Woltamogram 34. Polimeryzacja elektrochemiczna 2,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylowej) pochodnej chinoliny (3)**





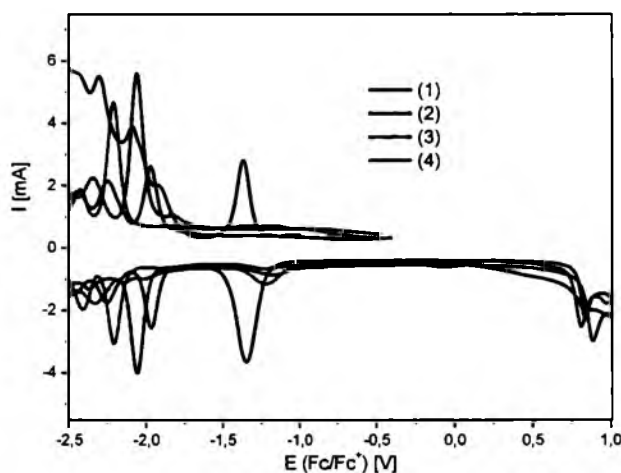
Widmo 10. Zmiany w widmie UV-Vis podczas podnoszenia przyłożonego potencjału dla *poli(3)*.



Woltamogram 35. Badanie stabilności *poli(3)*

Warto podkreślić, iż w tym przypadku nie zachodzi proces obserwowany dla analogów pirydynowych – czyli atak wolnej pary elektronowej azotu na powstający kationorodnik. Nie zachodzi zatem potrzeba wiązania wolnej pary elektronowej azotu poprzez np. czwartorzędowanie, kompleksowania za pomocą metalu przejściowego lub dodatek twardego kwasu Lewisa (np  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) celem przeprowadzenia polimeryzacji. Wspomniany „problem” z wolną parą elektronową na atomie azotu, uniemożliwiająca polimeryzację, opisaliśmy uprzednio w naszych pracach poświęconych bitiofenowym pochodnym pirydyny, bipirydyny i ter pirydyny [66, 96].

Wszystkie badane związki ulegają procesowi odwracalnej, kilkustopniowej, redukcji (co pokazano na woltamogramie 36). W przypadku (1) zaobserwować można onset pików przy około -1,96, -2,23 i -2,47 V. Dla (2) zarejestrowano najwyższy potencjał redukcji – 1,13 V – jest to więc bez wątpienia redukcja podstawnika NO<sub>2</sub>. Drugi stopień redukcji dla tego związku położony jest przy potencjale -1,82 V – czyli jest to potencjał i tak wyższy niż obserwowane dla pozostałych chinolin. Oznacza to, iż wprowadzenie podstawnika NO<sub>2</sub> znacząco podwyższa energię orbitalu LUMO i ułatwia wprowadzenie nań dodatkowego (a nawet 2 dodatkowych elektronów). Kolejne redukcje dla omawianego indywiduum zachodzą odpowiednio, przy potencjale - 2,01 i -2,23 V. Związek (3) ulega trzystopniowej redukcji – przy potencjałach odpowiednio: -1,88 ; -2,12 i -2,37 V. Ostatni z badanych związków – tj. (4) ulega redukcji najtrudniej, bo dopiero przy potencjale -2,12 (i -2,36 V). Jest to wynikiem wprowadzenia w strukturę tej cząsteczki podstawnika metylowego –najbardziej donorowego, a więc najsilniej destabilizującego orbital LUMO co utrudnia przyjęcie dodatkowego elektronu przez cząsteczkę.



**Woltamogram 36. Zestawienie pomiarów wykonanych metodą podwójnej DPV dla związków od 1 do 4.**

	CV				DPV					
	ox	red		E <sub>g</sub> [eV]	ox	Red1	Red2	Red3	Red4	E <sub>g</sub> [eV]
QPhbt (1)	0.77	-2.04	-2.35	2.81	0.82	-1.96	-2.23	-2.47		2.78
QPhNbt (2)	0.79	-1.18		1.97	0.80	-1.13	-1.82	-2.01	-2.23	1.93
Qbt <sub>2</sub> (3)	0.78	-1.85	-2.13	2.63	0.78	-1.88	-2.12	-2.37		2.66
QMebt (4)	0.76	-2.13	-2.37	2.89	0.75	-2.12	-2.36			2.87
Poli(3)	0.43	-1.50		1.93						

Tabela 7. Zestawienie pomiarów wykonanych metodą DPV i CV dla związków od 1 do 4 i poli(3).

	CV			DPV		
	E <sub>HOMO</sub> [V]	E <sub>LUMO</sub> [V]	E <sub>g</sub> [eV]	E <sub>HOMO</sub> [V]	E <sub>LUMO</sub> [V]	E <sub>g</sub> [eV]
QPhbt (1)	-5.59	-2.78	2.81	-5.64	-2.86	2.78
QPhNbt (2)	-5.61	-3.64	1.97	-5.62	-3.69	1.93
Qbt <sub>2</sub> (3)	-5.60	-2.97	2.63	-5.60	-2.94	2.66
QMebt (4)	-5.58	-2.69	2.89	-5.57	-2.70	2.87
Poli(3)	-5.25	-3.32	1.93			

$E_{HOMO} = -4.82 - E_{ox, onset}$ ;  $E_{LUMO} = -4.82 - E_{red, onset}$ ;  $E_g = E_{ox, onset} - E_{red, onset} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$

Tabela 8. Zestawienie pomiarów wykonanych metodą DPV i CV dla związków od 1 do 4 i poli(3).

Reasumując, można zaobserwować zależność potencjału redukcji od właściwości podstawnika w pierścieniu chinolinowym – najbardziej donorowy podstawnik – tj. grupa metylowa najbardziej destabilizuje ładunek ujemny i powoduje obniżenie potencjału redukcji do – 2.12 V. Z kolei najbardziej elektronoakceptorowy podstawnik – tj. NO<sub>2</sub> sprawia, iż redukcja staje się łatwiejsza i zachodzi przy potencjale -1.13V, czyli bardzo łatwo. Wszystkie badane indywiduala posiadają niemal identyczny potencjał utleniania – pokazuje to jasno, iż orbital HOMO znajduje się niemal wyłącznie na podstawniku bitienylowym (czyli położonym daleko od wpływu podstawnika R z układu chinolinowego). Pozwala to zatem na łatwe zaprojektowanie właściwości elektronowych i luminescencyjnych omawianej grupy związków – wykazano bowiem, iż modyfikacje podstawników w pierścieniu chinolinowym powodują zmianę położenia orbitalu LUMO - a przez to bezpośrednio wpływają na przerwę energetyczną (i w konsekwencji na długość absorbowanego, bądź emitowanego światła).

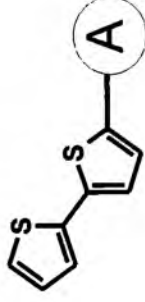
## 2.10. Struktura, a właściwości otrzymanych i przebadanych nanomateriałów zawierających motywy bitiofenowy: podsumowanie.


### 2.10.1. Zsyntezowane i zbadane pochodne bitiofenu – podsumowanie





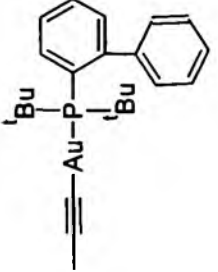
Niniejszy podrozdział stanowi zwięzłe podsumowanie mojej pracy zarówno gdy chodzi o wątek syntetyczny, jaki i wykonane przeze mnie badania fizykochemiczne (elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne). Wszystkie syntezowane oraz badane przeze mnie związki są pochodnymi bitiofenu należącymi do dwóch klas połączeń: typu bt-A oraz bt-A-bt. Niektóre z nich, jak np. litiobitiofen czy też allilobitiofen są substratami do dalszych syntez bardziej złożonych związków, a niektóre (czy raczej większość) to „finalne” produkty, potencjalne nanomateriały molekularne lub makromolekularne.

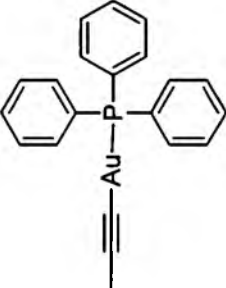
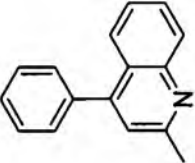
### 2.10.2. Układy typu bt-A

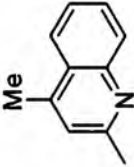
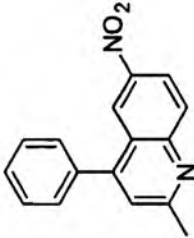
Poniżej omówiłem pochodne typu bt-A, które były najczęściej substratami do dalszych syntez lub też przewiduję możliwość ich zastosowania w technologii elektronowej materiałów molekularnych. Możliwe jest także, w przypadku niektórych z nich, praktyczne wykorzystanie ich dimeryzacji.



A	Paragraf	Wnioski: odnośnie do syntezy, elektrochemii, przewidywanych zastosowań
-Li	2.2.1	Podstawowy układ bitiofenowy. W pracy stosowany w postaci preparatu zawierającego litiobitiofen (zgłoszenie patentowe No.: P.399815 (05.07.2012)). Punkt wyjścia do dalszych syntez.
—I	2.2.1	Podstawowy układ bitiofenowy; otrzymywany z litiobitiofenu. Opracowałem wygodną, selektywną i powtarzalną metodę syntezy; w pracy stosowany jako preparat zawierający 5-jodo-2,2'-bitiofen (zgłoszenie patentowe No.: P.399816 (05.07.2012)). Punkt wyjścia dla reakcji sprzężenia Sonogashiry.
$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{—Si—Me} \\   \\ \text{Me} \end{array}$	2.2.2	Podstawowy układ bitiofenowy. Opracowałem metodę syntezy w oparciu o zmodyfikowany przepis literaturowy. Modelowy związek dla reakcji sprzężenia Sonogashiry.
$\text{—H}$	2.2.3	Podstawowy układ bitiofenowy. Opracowałem metodę syntezy w oparciu o zmodyfikowany przepis literaturowy. Dipolarofil, prekursor liganda $\sigma$ -karbylowego.
	2.2.4	Podstawowy układ bitiofenowy, jak dotąd nieopisany. Wydzielany i oczyszczany produkt przejściowy (poddawany izomeryzacji do pochodnej 1-propenyłowej). Opracowałem nową, wygodną metodę syntezy tego związku.

	2.2.5	<p>Podstawowy układ bitiofenowy, otrzymywany w reakcji izomeryzacji pochodnej alliilowej. Substrat dla reakcji metatezy. Reaktywny dipolarofil wprowadzający w strukturę produktu (izoksazoliny) grupę metylową (oprócz grupy bitiofenowej).</p>
	2.2.6	<p>Podstawowe układy bitiofenowe, ajk dotąd nieopisane. Dipolarofile wprowadzające w strukturę produktu cykloaddyccji dipolarnej (izoksazolu) grupę alkilową (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub> lub C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) (oprócz grupy bitiofenowej).</p>
	2.3.4	<p>Podstawowy układ bitiofenowy (jak dotąd nieznan). Prekursor N-tlenku wprowadzającego grupę bitiofenową do struktury izoksazoliny lub izoksazolu.</p>
	2.3.4	<p>Podstawowy układ bitiofenowy, nietrwały, jak dotąd nieznan. Niezwykle reaktywny dipol, dlatego każdorazowo był generowany <i>in situ</i> z chlorku oksymoilowego w obecności dipolarofila. Reagent do 1,3-DC.</p>
	2.4.2	<p>Nowy kompleks mononuklearny złota(I) typu [bt-≡AuPR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>]; zsyntezowałem go w oparciu o zmodyfikowany przepis literaturowy (opracowałem natomiast nową metodę wydzielenia). Podczas utleniania następuje dimeryzacja. Wymiana liganda fosfinowego (na PPh<sub>3</sub>) nie wpływa na potencjał utlenienia, natomiast wpływa na redukcję. Zachodzi ona przy potencjale około -1.3V, czyli o 200</p>

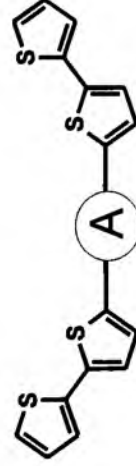
		<p>mV „wcześniej” niż dla PPh<sub>3</sub>. Komplex jest nanomateriałem o bardzo interesujących właściwościach luminescencyjnych w ciele stałym (po wzbudzeniu światłem o <math>\lambda=366</math> „świeci” na żółto). Dalsze badania prowadzone będą pod kątem stosowności związku jako warstwy emisyjnej (np. w OLED).</p>
	2.4.2	<p>Nowy kompleks mononuklearny złota(I) typu [bt≡AuPR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>]; zsyntezowałem go w oparciu o zmodyfikowany przepis literaturowy (opracowałem natomiast nową metodę wydzielenia). Podczas utleniania następuje dimeryzacja. Redukcja zachodzi przy potencjale około -1.5V. Modyfikując zatem ligand fosfinowy zmieniamy wyłącznie położenie orbitalu LUMO. Komplex jest nanomateriałem o bardzo interesujących właściwościach luminescencyjnych w ciele stałym (po wzbudzeniu światłem o <math>\lambda=366</math> „świeci” na żółto). Dalsze badania prowadzone będą pod kątem stosowności związku jako warstwy emisyjnej (np. w OLED).</p>
	2.7	<p>Związek otrzymany przez dr A. Słodek z naszego zespołu. Podczas utleniania elektrochemicznego zachodzi dimeryzacja; obserwuje się także odwracalną, kilkustopniową redukcję. Porównując różne 4-podstawione pochodne chinoliny wykazałem, iż podstawnik w tej pozycji silnie wpływa na potencjał redukcji, natomiast słabo na potencjał utleniania. Nanomateriał ten jest przykładem związku typu D-A (donor –fragment 2,2'-bitiofen-5-yłowy; akceptor – fragment chinolinowy). Cecha ta, w połączeniu z zachowaniem się podczas procesów elektrodowych (odwracalność, nieodegradowalność) sprawia, iż związek ten będzie dalej badany, głównie pod kątem stosowania jako warstwa aktywna w fotoogniwach.</p>



	2.7	<p>Związek otrzymany przez dr A. Słodek z naszego zespołu. Podczas utleniania zachodzi dimeryzacja. Odwracalna kilkustopniowa redukcja zachodzi przy najwyższym potencjale dla badanej serii chinolin, to efekt wpływu silnie donorowego podstawnika metylowego. Nanomateriał ten jest kolejnym przykładem związku typu D-A. Podstawnik w pozycji 4 (w tym przypadku metyl) umożliwia modyfikacje potencjału redoks. Przewiduje się dalsze badania pod kątem stosowalności w optoelektronice (w fotoogniwach).</p>
	2.7	<p>Związek otrzymany przez dr A. Słodek z naszego zespołu. Podczas utleniania zachodzi dimeryzacja, obserwowana jest też odwracalna, kilkustopniowa redukcja. Widoczny jest silny wpływ grupy -NO<sub>2</sub> tj. z jednej strony jako podstawnika elektronoakceptorowego, z drugiej jako grupy łatwo redukowalnej. Kolejny nanomateriał typu D-A, w którym układ chinolinowy jest bardzo silnie akceptorowy (dzięki grupie nitrowej), co owocuje wąską przerwą energetyczną. Ponadto grupa NO<sub>2</sub> może oddziaływać z powierzchnią elektrody (np. w fotoogniwie) co dodatkowo może zwiększać wydajność urządzenia. Wobec powyższego przewiduje się dalsze badania.</p>





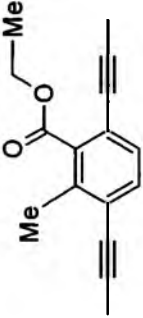
### 2.10.3. Układy typu bt-A-bt

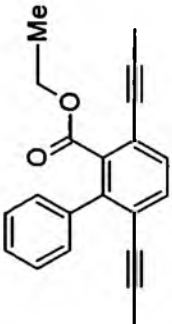
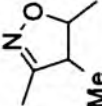
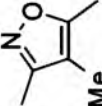
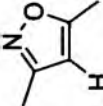
Układy typu bt-A-bt mogą być zarówno nanomateriałami molekularnymi, jak i prekursorami nanomateriałów makromolekularnych (polimerów przewodzących z grupy poliofenów)

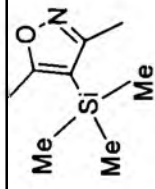
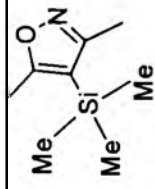
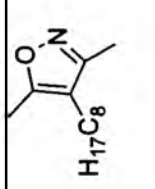


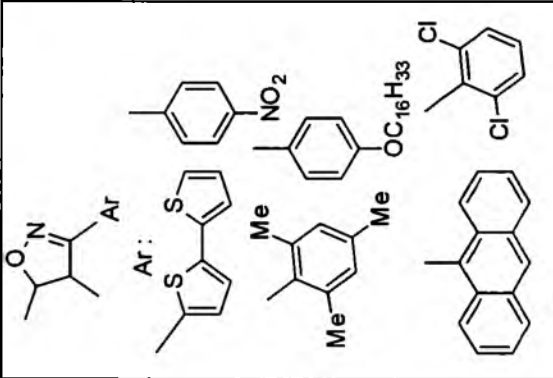
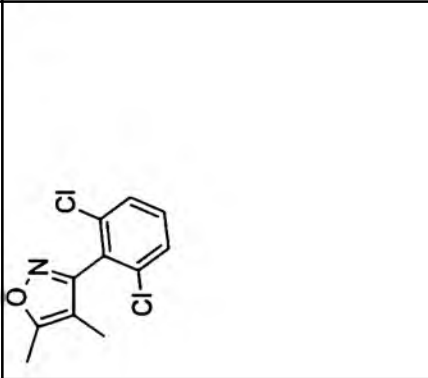
A	Paragraf	Wnioski:	Elektrochemia
	2.2.5	Synteza wykonana przez zespół Prof. Pietraszuka.	Monomer, ale także reagent do 1,3-DC; wykazuje dwa odwracalne stopnie utlenienia. Co ciekawe dopiero przy trzecim zachodzi polimeryzacja. Otrzymany polimer jest trwały i dobrze przewodzący. Konieczna modyfikacja układu bitiofenowego, tj. poprzez wprowadzenie grupy zapewniającej rozpuszczalność.
	2.5.1	Metoda syntezy w oparciu o własne opracowanie (zgłoszenie patentowe No.:	Wykazatem, iż linker etynylowy zachowuje się jak silnie donorowy podstawnik separujący fragmenty bitiofenowe. Z tego monomeru otrzymany p- i n- domieszkowalny

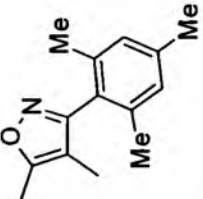
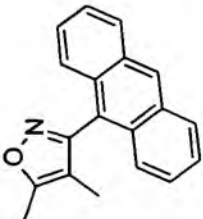
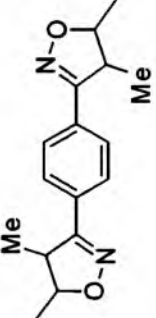
		P.399817 (05.07.2012.)	<p>polimer. Sprawia to, iż polimer może być z powodzeniem stosowany jako przewodnik dziurowy. Natomiast monomer może być potencjalnie stosowany jako warstwa emisyjna w OLED (jako nanomateriał molekularny). Dalsze badania aplikacyjne są w toku.</p>
	2.5.2	<p>Opracowałem metodę syntezy via homosprężanie etyny/lobitiofenu w obecności Etl.</p>	<p>Monomer, ale także reagent (wykorzystywany przez innych członków zespołu); tworzy polimer p- i n-domieszkowalny. Bardzo niski potencjał utlenienia. Także i w tym przypadku otrzymany polimer może być z powodzeniem stosowany jako przewodnik dziurowy. Natomiast monomer może być potencjalnie stosowany jako warstwa emisyjna w OLED (jako nanomateriał molekularny). Dalsze badania aplikacyjne są w toku.</p>
	2.5.3	<p>Opracowałem metodę syntezy wygodniejszą i łatwiejszą niż literaturowa.</p>	<p>Monomer polimeru p- i n-domieszkowalnego. Zaobserwowano znaczący wzrost fluorescencji w stosunku do bt≡bt, dzięki wprowadzeniu grupy aryłowej w pasmo przewodzenia. Jak poprzednio polimer może być z powodzeniem stosowany jako przewodnik dziurowy. Natomiast monomer może być potencjalnie stosowany jako</p>

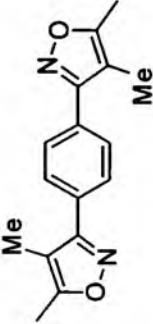
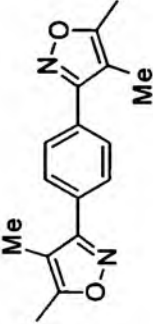
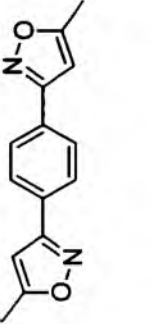
			<p>warstwa emisyjna w OLED (jako nanomateriał molekularny). Ponadto wprowadzenie pierścienia fenyloвого powoduje wzrost współczynników absorpcji tego związku – co oznacza, iż po wymianie tego podstawnika na grupę zawierającą więcej skondensowanych pierścienia aromatycznych nanomateriał będzie mógł być badany jako warstwa aktywna w fotoogniwach. Dalsze badania aplikacyjne są w toku.</p>
	2.5.3	Związek otrzymany przez magistra Sławomira Kulę	<p>Zaobserwowałem ciekawy przykład histerezy procesów redukcji. Monomer polimeru p- i n-domieszkowalnego. Jako układ typu D-A-D wykazujący odwracalność procesów redokсовых potencjalnie może być stosowany jako warstwa emisyjna (OLED) lub aktywna (fotoogniwo). Natomiast jako polimer – po wprowadzeniu grup zwiększających rozpuszczalność, np. po transestryfikacji także może być atrakcyjny.</p>

	2.5.3	Związek otrzymany przez magistra Sławomira Kulę	Monomer polimeru p- i n-domieszkowalnego. Brak histerezy procesów redokswych (obserwowanej dla analogu metylowego). Tak jak związek opisany powyżej jest to układ typu D-A-D; potencjalne zastosowanie: warstwa emisyjna (OLED) lub aktywna (fotoogniwo).
	2.4.1	Opracowałem metodę syntezy w oparciu o nieznaną dotąd N-tlenek 2,2'-bitiofenokarbonitrylu	Polimeryzacja możliwa, ale polimer słabo przewodzi ze względu na brak alternacji wiązań podwójnych i pojedynczych. Konieczna (i zrealizowana) aromatyzacja.
	2.4.1	Otrzymałem izoksazol w reakcji aromatyzacji izoksazolinu za pomocą DDQ	Monomer pierwszego politiofenu z pierścieniem izoksazolu w paśmie przewodzenia. Jako polimer potencjalnie przewodnik dziurowy, natomiast jako nanomateriał molekularny związek będzie badany jako warstwa emisyjna (OLED) lub aktywna (fotoogniwo).
	2.4.2	Otrzymałem izoksazol w bezpośredniej reakcji cykloaddycji N-tlenku 2,2'-bitiofenokarbonitrylu do wiązania potrójnego w 5-	Przeprowadziłem elektropolimeryzację i porównałem właściwości redokswowe z innymi 3,5-bitiofenyloizoksazolami, oraz 4,5-bitiofenyloizoksazolami. Związek o potencjalnie szerokim zakresie stosowności (przewodnik dziurowy, warstwa aktywna lub emisyjna).

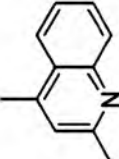
	2.4.2	etynylo-2,2'-bitiofenie.	szczególnie po wprowadzeniu podstawnika zwiększającego rozpuszczalność.
	2.4.2	Otrzymałem izoksazol w bezpośredniej reakcji cykloaddycji do wiązania potrójnego.	Brak regioselektywności reakcji wykluczył ten związek z dalszych badań.
	2.4.2	Otrzymałem izoksazol w bezpośredniej reakcji cykloaddycji do wiązania potrójnego.	Monomer rozpuszczalnego w cieczach organicznych poliofenu. Otrzymany polimer jest stabilny podczas p-domieszkowania. Dobra rozpuszczalność (nawet po polimeryzacji) podnosi wartość tego związku w kontekście organicznej elektroniki. Jako polimer badany będzie jako przewodnik dziurowy, natomiast jako monomer jako warstwa emisyjna OLED.

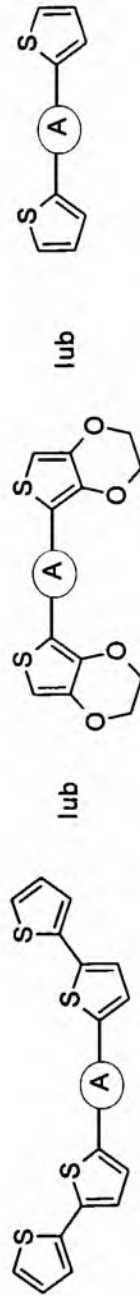
<p>2.4.3</p> 	<p>2.4.3</p> <p>Produkty otrzymałem w reakcji cykloaddycji różnych N-tlenków do E-1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etenu.</p> <p>Wykazano istnienie relacji struktura tlenku a wydajność izoksazolinu.</p>	<p>Polimeryzacja możliwa, ale polimer słabo przewodzi ze względu na brak alternacji wiązań podwójnych i pojedynczych. Podstawniki Ar dają możliwość modyfikacji właściwości politiofenu. Aromatyzacja (zrealizowana dla Ar = 2,6-dichlorofenyl zrealizowana) prowadzi do struktur o lepszych właściwościach, zapewnia bowiem <math>\pi</math>-sprzężenie fragmentów bitiofenowych z grupą aryłową pochodzącą z N-tlenku.</p>
<p>2.4.3</p> 	<p>2.4.3</p> <p>Produkt otrzymałem w reakcji cykloaddycji względnie trwałego tlenku do bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu.</p> <p>Opracowano wariant cykloaddycji 1,3-dipolarnej z aktywacją substratów wysokim ciśnieniem.</p>	<p>Monomer politiofenu z pierścieniem izoksazolu w paśmie przewodzenia. Podstawnik 2,6-dichlorofenylowy zapewnia elektrochromizm polimeru, niemniej jednak konieczne są dalsze badania elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne celem określenia możliwości aplikacyjnych.</p>

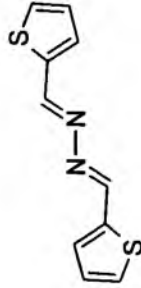
	2.4.3	<p>Produkt otrzymanem w reakcji cykloaddycji względnie trwałego tlenku do bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu. .</p> <p>Opracowano wariant cykloaddycji 1,3-dipolarnej z aktywacją substratów wysokim ciśnieniem.</p>	<p>Monomer politiofenu z pierścieniem izoksazolu w paśmie przewodzenia. Podstawnik mezytylenowy obniża potencjał polimeryzacji. Konieczne są dalsze badania elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne celem określenia możliwości aplikacyjnych.</p>
	2.4.3	<p>Produkt otrzymanem w reakcji cykloaddycji względnie trwałego tlenku do bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu.</p> <p>Opracowano wariant cykloaddycji 1,3-dipolarnej z aktywacją substratów wysokim ciśnieniem.</p>	<p>Monomer politiofenu z pierścieniem izoksazolu w paśmie przewodzenia. Nanomateriał typu D-A-D. Podstawnik antracenowy obniża potencjał polimeryzacji. Łatwa redukcja fragmentu antracenowego i jego szerokie pasmo absorpcji światła sprawiają, iż związek ten będzie badany głównie jako warstwa absorpcyjna fotoogniwa.</p>
	2.4.4	<p>Produkt otrzymanem w reakcji cykloaddycji trwałego tlenku do alkenu metodą klasyczną</p>	<p>Polimeryzacja możliwa, ale polimer słabo przewodzi ze względu na brak alternacji wiązań podwójnych i pojedynczych. Konieczna (i zrealizowana) aromatyzacja.</p>

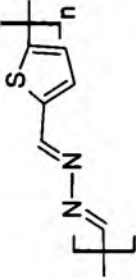
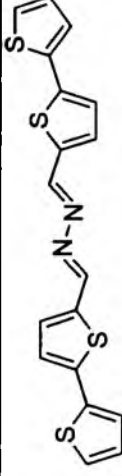
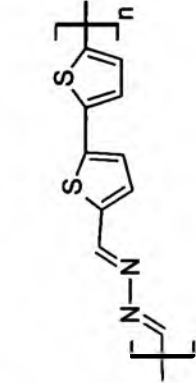
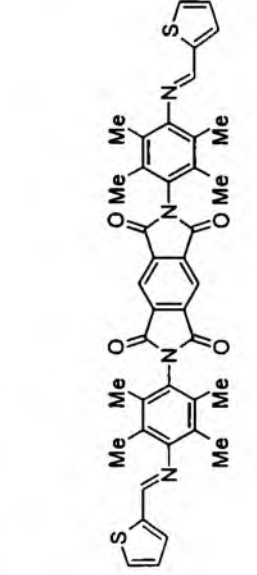
		(W=60%) i w warunkach wys. ciśn. (100%) Produkt otrzymałem dzięki aromatyzacji diizoksazolinu (z użyciem DDDQ)	Monomer dobrze przewodzący, stabilnego politiofenu. Porównałem wpływ podstawników w pierścieniu izoksazolu na właściwości elektrochemiczne. Potencjalne zastosowanie: warstwa emisyjna (OLED) lub aktywna (fotoogniwo). Różnice redoksose przebadanej przez mnie serii diizoksazoli umożliwią dopasowanie potencjału względem innych składników końcowych urządzeń.
	2.4.4	Produkt otrzymałem w reakcji cykloaddycji trwałego tlenku do 5-etynylo-2,2'-bitiofenu. Spektakularny wpływ ciśnienia (wydajność wzrasta z poziomu ~5% do 100%)	Monomer dobrze przewodzący, stabilnego politiofenu. Porównałem wpływ podstawników w pierścieniu izoksazolu na właściwości elektrochemiczne. Potencjalne zastosowanie: warstwa emisyjna (OLED) lub aktywna (fotoogniwo). Różnice redoksose przebadanej przez mnie serii diizoksazoli umożliwią dopasowanie potencjału względem innych składników końcowych urządzeń.
	2.4.4	Produkt otrzymałem w reakcji cykloaddycji bardzo reaktywnego N-tlenku-2,2'-	Monomer dobrze przewodzący, stabilnego politiofenu. Porównałem wpływ podstawników w pierścieniu izoksazolu na właściwości elektrochemiczne. Potencjalne zastosowanie:

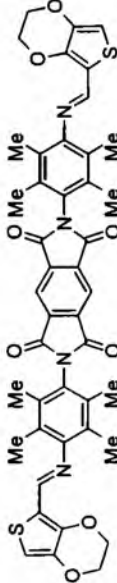
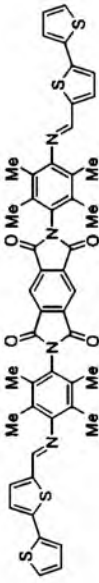
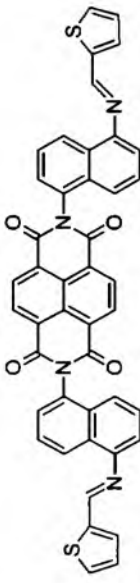


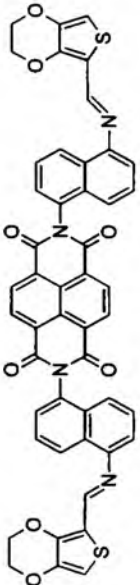
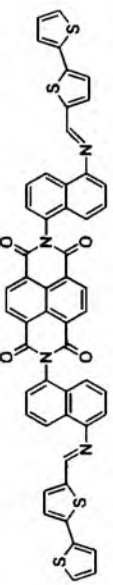
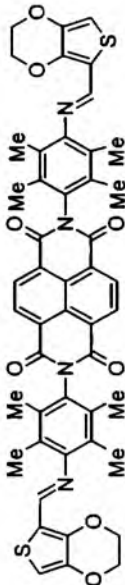
		bitiofen-5-ylokarbonitrylu do 1,4-dietynylobenzenu.	warstwa emisyjna (OLED) lub aktywna (fotoogniwo). Różnice redoksove przebadanej przeze mnie serii diizoksazoli umożliwią dopasowanie potencjału względem innych składników końcowych urządzeń.
	2.7	Związek zsyntezowany przez dr A. Stodek	Monomer dobrze przewodzącego, stabilnego poltiofenu. Nie ma konieczności zabezpieczania atomu azotu (poprzez kompleksowanie lub czwartorzędowanie) by umożliwić polimeryzację. Potencjalne zastosowanie: warstwa emisyjna (OLED).



Badany związek	Paragraf	Wnioski:	
	2.5	Dobre właściwości podczas prowadzenia redukcji. Potencjał degradacji poniżej potencjału polimeryzacji. Wprowadzenie linkera $-C=N-N=C-$ (zamiast np. opisywanych wcześniej linkerów $-C\equiv C-$ czy $-C\equiv C-C\equiv C-$ ) pogarsza właściwości nanomateriału jako przewodnika dziurowego,	

		<p>natomiast poprawia przewodnictwo elektronowe. Potencjalne zastosowanie: jako przewodnik typu n i warstwa emisyjna OLED.</p>
	2.5	<p>Dobre właściwości podczas prowadzenia redukcji. Nieodwracalne procesy utleniania (degradacja). Potencjalne zastosowanie: jako przewodnik typu n i warstwa emisyjna OLED.</p>
	2.5	<p>Dobre właściwości podczas prowadzenia redukcji. Możliwa polimeryzacja. Potencjalne zastosowanie: jako przewodnik typu n i warstwa emisyjna OLED.</p>
	2.5	<p>Bardzo dobre właściwości redoksowe – dwa w pełni odwracalne stopnie redukcji i jeden utlenienia. Polimer łączy w sobie łatwość utleniania politiofenów z możliwością łatwej redukcji mostka <math>-C=N-N=C-</math>. Potencjalne zastosowanie: jako przewodnik typu n i warstwa emisyjna OLED.</p>
	2.6	<p>Bardzo dobre właściwości podczas prowadzenia redukcji (kilka w pełni odwracalnych stopni). Potencjał degradacji poniżej potencjału polimeryzacji – nie da się go spolimeryzować. Wymiana bitiofenu na tiofen nieistotna tj. niemal nie wpływa na potencjał redukcji molekuly, natomiast utlenienie jest nieodwracalne niezależnie od pochodnej tiofenowej. Potencjalne</p>

	2.6	<p>zastosowanie: jako przewodnik typu n i warstwa emisyjna OLED.</p> <p>Bardzo dobre właściwości podczas prowadzenia redukcji (kilka w pełni odwracalnych stopni). Potencjał degradacji poniżej potencjału polimeryzacji</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– nie da się go spolimeryzować. Wymiana bitiofenu na tiofen nieistotna tj. niemal nie wpływa na potencjał redukcji molekuly, natomiast utlenienie jest nieodwracalne niezależnie od pochodnej tiofenowej. Potencjalne zastosowanie: jako przewodnik typu n i warstwa emisyjna OLED.</li> </ul>
	2.6	<p>Bardzo dobre właściwości podczas prowadzenia redukcji (kilka w pełni odwracalnych stopni). Potencjał degradacji poniżej potencjału polimeryzacji</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– nie da się go spolimeryzować, mimo iż formalnie ma dwie elektropolimeryzowalne grupy terminalne. Potencjalne zastosowanie: jako przewodnik typu n i warstwa emisyjna OLED.</li> </ul>
	2.6	<p>Bardzo dobre właściwości podczas prowadzenia redukcji (kilka w pełni odwracalnych stopni). Potencjał degradacji poniżej potencjału polimeryzacji</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– nie da się go spolimeryzować. Wymiana bitiofenu na tiofen nieistotna tj. niemal nie wpływa na potencjał redukcji molekuly, natomiast utlenienie jest nieodwracalne niezależnie od pochodnej tiofenowej. Potencjalne zastosowanie: jako przewodnik typu n i warstwa emisyjna OLED.</li> </ul>

	2.6	<p>Bardzo dobre właściwości podczas prowadzenia redukcji (kilka w pełni odwracalnych stopni). Potencjał degradacji poniżej potencjału polimeryzacji – nie da się go spolimeryzować. Wymiana bitiofenu na tiofen nieistotna tj. niemal nie wpływa na potencjał redukcji molekuly, natomiast utlenienie jest nieodwracalne niezależnie od pochodnej tiofenowej. Potencjalne zastosowanie: jako przewodnik typu n i warstwa emisyjna OLED.</p>
	2.6	<p>Bardzo dobre właściwości podczas prowadzenia redukcji (kilka w pełni odwracalnych stopni). Nieodwracalne procesy utleniania (degradacja). Potencjalne zastosowanie: jako przewodnik typu n i warstwa emisyjna OLED.</p>
	2.6	<p>Bardzo dobre właściwości podczas prowadzenia redukcji (kilka w pełni odwracalnych stopni). Potencjał degradacji poniżej potencjału polimeryzacji – nie da się go spolimeryzować. Wymiana bitiofenu na tiofen nieistotna tj. niemal nie wpływa na potencjał redukcji molekuly, natomiast utlenienie jest nieodwracalne niezależnie od pochodnej tiofenowej. Potencjalne zastosowanie: jako przewodnik typu n i warstwa emisyjna OLED.</p>

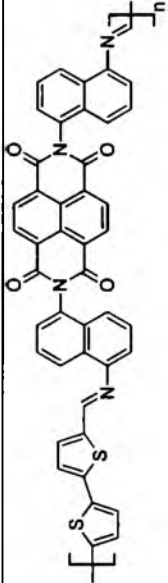
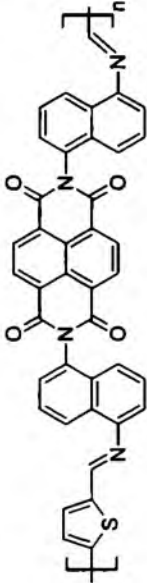
	2.6	<p>Bardzo dobre właściwości podczas prowadzenia redukcji (kilka w pełni odwracalnych stopni). Nieodwracalne procesy utleniania (degradacja). Potencjalne zastosowanie: jako przewodnik typu n i warstwa emisyjna OLED.</p>
	2.6	<p>Bardzo dobre właściwości podczas prowadzenia redukcji (kilka w pełni odwracalnych stopni). Nieodwracalne procesy utleniania (degradacja). Wymiana bitiofenu na tiofen nieistotna tj. niemal nie wpływa na potencjał redukcji molekuly, natomiast utlenienie jest nieodwracalne niezależnie od tego, czy związek jest pochodną tiofenu czy bitiofenu. Potencjalne zastosowanie: jako przewodnik typu n i warstwa emisyjna OLED.</p>

Tabela 9. Struktura, a właściwości otrzymanych i przebadanych nanomateriałów zawierających motywy bitiofenowy : podsumowanie

### 3. Część eksperymentalna

#### 3.1. Odczynniki i metody analityczne stosowane w badaniach

W niniejszej pracy wykorzystano dostępne handlowo odczynniki następujących firm: Aldrich, POCH, Acros, Fluka, Polichem, Fluorochem, CHEMPUR. Były to: butylolit (1.6 M lub 2.5 M roztwór w heksanie), 2,2'-bitiofen, 2,2'-bitiofen-5-karboaldehyd, 3-bromopropen, aldehyd tereftalowy, 1,4-dietynylobenzen 98%, octan sodu, jod, chlorek rtęci(II), tiosiarczan sodu, bezwodny chlorek wapnia, bezwodny siarczan(VI) sodu, NCS, chlorowodorek hydroksyloaminy, trietyloamina, 1-decyn, DBU, DIPA, HCl, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, chlorek metylenu, N,N'-dimetyloformamid, tetrahydrofuran, heksan, benzen, toluen, bezwodny alkohol etylowy, alkohol metylowy, eter dietylowy, aceton, chloroform, octan etylu, pirydyna.

Rozpuszczalniki stosowane w badaniach były oczyszczane w standardowy sposób. Toluen, eter dietylowy: destylacja znad wodoru wapnia i suszenie sitami molekularnymi 3Å lub 4Å. Benzen: destylowany znad CaH<sub>2</sub> i suszony sitami molekularnymi 3Å. Pirydyna: destylowana znad KOH i suszona sitami 3Å.

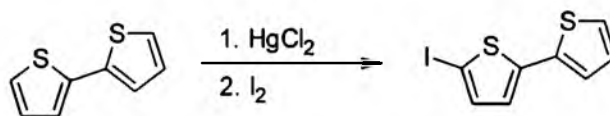
Wymienione poniżej odczynniki otrzymano wcześniej w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Koordynacyjnej: [RuClH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].

Stosowane w niniejszej pracy płytki do TLC z naniesionym żelem krzemionkowym 60 F254 i obojętnym tlenkiem glinu 60 F254 pochodziły z firmy Merck, natomiast żel krzemionkowy 60 (60-120) mesh z firmy Macherey Nagel lub Merck.

Widma NMR wykonano na aparacie Bruker Avance 400, (częstotliwość 400 MHz dla <sup>1</sup>H NMR, 100 MHz dla <sup>13</sup>C NMR), w temperaturze pokojowej, oraz na aparacie Varian Unity Inova 300 (75 MHz dla <sup>13</sup>C NMR), widma HRMS wykonano na Spektrometrze AutoSpecPremier (przez grupę Prof. Witolda Danikiewicza z IChO PAN)

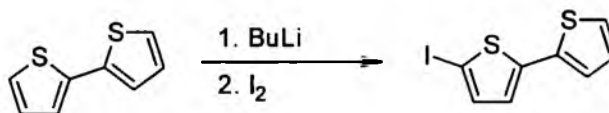
### 3.2. Otrzymywanie 5-jodo-2,2'-bitiofenu

Metoda poprzez związki rtęcioorganiczne [58]:



W kolbie dwuszyjnej o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszczono 1 g (6,015 mmol) 2,2'-bitiofenu w 15 ml etanolu i dodano 5 ml 20% roztworu octanu sodu. Początkowo powstawał biały osad, który po zamieszaniu rozтворяł się. Mieszaninę ogrzano do 40°C i wkraplano stopniowo 25 ml roztworu zawierającego 1,6 g (6,015 mmol) chlorku rtęci(II). Już przy pierwszej kropli wypada biały osad który po chwili opada na dno. Po wkropleniu całości roztworu, mieszaninę mieszano przez 24 godziny w temperaturze 40°C. Po tym czasie osad odsączono na spieku, przemywano zimnym heksanem i wysuszono na powietrzu. Następnie ekstrahowano go na tym spieku gorącym acetonem. Ekstrakt odparowano i otrzymano 700 mg rtęciowej pochodnej bitiofenu, którą następnie dodawano do roztworu 764 mg (3,01 mmol) jodu w 250 ml chloroformie. Mieszano przez 2 godziny w atmosferze argonu. Roztwór szybko się odbarwił. Mieszaninę poreakcyjną przemywano wodnym roztworem jodku potasu. Frakcje organiczną odparowano otrzymując 500 mg żółtozielonej oleistej cieczy.

Metoda poprzez 5-litio-2,2'-bitiofen (przepis własny):



Do kolby dwuszyjnej o pojemności 5 l zaopatrzonej w chłodnicę, mieszadło magnetyczne i bubbler wprowadzono nasycony argonem roztwór 25g (150,4 mmol) 2,2'-bitiofenu w mieszaninie 650ml heksanu i 100ml eteru dietylowego. Główną szyję kolby zabezpieczono gumowym septum. Roztwór ogrzewano do wrzenia pod argonem. Następnie kolbę umieszczono w łaźni lodowo-wodnej i wstrzykiwano kroplami przez

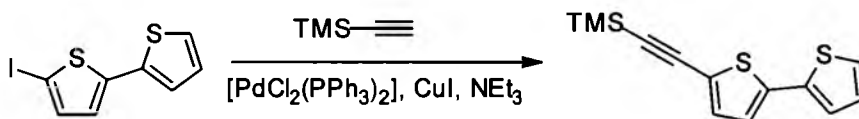
około pół godziny 7,5 ml 1,6M roztwór n-BuLi w heksanie (12,03 mmol, 0,8eq). Po wprowadzeniu całej objętości butylolitu odstawiono łaźnię chłodzącą i po około 15 minutach wprowadzono roztwór 3,05g jodu (12,03 mmol) w mieszaninie 123ml heksanu i 60ml eteru dietylowego. Po dodaniu około połowy roztworu jodu, mieszanina przyjmuje intensywnie żółte zabarwienie, a później ciemnieje do brązowego. Kolbę osłonięto od dostępu światła i mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Po tym czasie, mieszaninę poreakcyjną rozcieńczono chloroformem, przesączono i trzykrotnie ekstrahowano wodnym roztworem tiosiarczanu sodu i raz wodą. Frakcje wodne połączone i ekstrahowano raz chloroformem. Wszystkie frakcje organiczne połączone, otrzymując żółty roztwór, odparowano rozpuszczalniki, otrzymano żółto-zieloną oleistą cieść, którą oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym, stosując heksan jako eluent. Otrzymano 2,2g (z wydajnością 82%) mieszaniny zawierającej 5-jodo-2,2'-bitiofen i 2,2'-bitiofen oraz minimalne ilości 5,5'-dijodo-2,2'-bitiofenu (<0,5%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.24 (dd,  $J = 3.9, 1.2$  Hz, 1H), 7.18 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 7.15 (dd,  $J = 3.6, 1.2$  Hz, 1H), 7.04 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz, 1H), 6.88 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$   $\delta$  122.57;  $\delta$  123.61;  $\delta$  124.47;  $\delta$  125.94;  $\delta$  128.45;  $\delta$  133.99;  $\delta$  137.43;  $\delta$  138.52

### 3.3. Otrzymywanie [2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)]etynylotrimetylosilanu

Zmodyfikowany przepis literaturowy [97]:



Do kolby o pojemności 50ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i bubbler, wprowadzono nasycony argonem roztwór 0,45ml (3,28 mmol) trimetylosililoetynu oraz 800mg (2,73 mmol) 5-jodo-2,2'-bitiofenu w 20ml benzenu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 100mg (0,53 mmol) świeżego jodku miedzi(I) i 76,4mg (0,11 mmol) [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Mieszaninę ponownie zaargonowano i wprowadzono 1,52ml (10,93 mmol) trietyloaminy. Mieszano przez 2 godziny pod argonem, (na początku mieszanina jest jasno żółta, ale stopniowo ciemnieje - aż do zabarwienia czarnego). Mieszaninę poreakcyjną odsączono i przesącz odparowano. Otrzymano 2g brązowej oleistej cieczy, którą rozcieńczono heksanem, ponownie



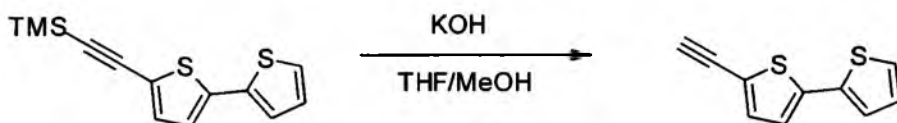
przesączone i wprowadzono na kolumnę chromatograficzną, przygotowaną ze 100g żelu krzemionkowego. Jako eluent stosowano heksan, otrzymując 550mg czystego produktu w postaci żółtego ciała stałego (77% wydajności).

(HRMS: 262.02989; calc. 262.03062)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0,26 (s, 9H), 7,01 (d,  $J = 3,8$  Hz, 2H), 7,02 (dd,  $J = 5,3$ ; 3,6 Hz, 1H), 7,13 (d,  $J = 3,8$  Hz, 2H), 7,18 (dd,  $J = 3,6$ ; 1,1 Hz, 1H), 7,23 (dd,  $J = 5,1$ ; 1,1 Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  0.21;  $\delta$  97.75;  $\delta$  100.26;  $\delta$  122.17;  $\delta$  123.61;  $\delta$  124.60;  $\delta$  125.36;  $\delta$  128.26;  $\delta$  133.77;  $\delta$  137.03;  $\delta$  139.22

### 3.4. Otrzymywanie 5-etynylo-2,2'-bitiofenu

Zmodyfikowany przepis literaturowy [97]



W kolbie o pojemności 250ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i bubbler, umieszczono nasycony argonem roztwór 500mg (1,91 mmol) 2-[(2,2'-bitiofen-5-yl)etynylo]trimetylosilanu w 113,5ml tetrahydrofuranu. Następnie dodano mieszaninę 526mg (9,38 mmol) wodorotlenku potasu rozpuszczonego w minimalnej ilości wody i 18,9 ml metanolu. Kolbę zabezpieczono przed dostępem powietrza i mieszano przez 4 godziny w temperaturze pokojowej. Z mieszaniny poreakcyjnej odparowano rozpuszczalniki organiczne na wyparce rotacyjnej, do pozostałości dodano wody i ekstrahowano trzykrotnie do chloroformu. Warstwę wodną odrzucano, połączone frakcje organiczne suszono nad bezwodnym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i odparowano. Otrzymano 350mg żółto-brązowej oleistej cieczy, wydajność 97%.

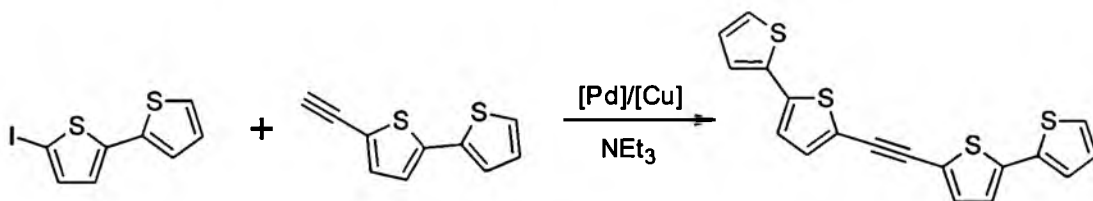
(HRMS: 189.99053 g/mol; calc. 189.99109)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.39 (s, 1H), 7.02 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H) 7.02 (dd,  $J = 5.0$ ; 3.7 Hz 1H), 7.17 (d,  $J = 3.8$  Hz 1H), 7.18 (dd,  $J = 3.7$ ; 1.2 Hz, 1H), 7.24 (dd,  $J = 5.1$ ; 1,1 Hz, 1H)

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  76,45, 79.63;  $\delta$  121.71;  $\delta$  123.51;  $\delta$  124.50;  $\delta$  125.77;  $\delta$  128.53;  $\delta$  133.84;  $\delta$  137.14;  $\delta$  139.79

### 3.5. Otrzymywanie 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)etynu

Zmodyfikowany przepis literaturowy [97]



Do kolby o pojemności 50ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i bubbler, wprowadzono nasycony argonem roztwór 340mg (1,79 mmol) 5-etynylo-2,2'-bitiofenu oraz 525mg (1,79 mmol) 5-jodo-2,2'-bitiofenu w 25ml benzenu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 80mg (0,42 mmol) jodku miedzi(I) oraz 60mg (0,085mmol) [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Mieszaninę ponownie zaargonowano i wprowadzono do niej 1,24ml (8,92 mmol) trietyloaminy. Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 24 godziny pod argonem. Następnie odparowano rozpuszczalnik i otrzymano 570mg czarnego ciała stałego, które rozpuszczono w heksanie, roztwór przesączono i wprowadzono na kolumnę chromatograficzną przygotowaną z 50g żelu krzemionkowego. Po chromatografii otrzymano 320 mg żółtego ciała stałego (co daje 50 % wydajności).

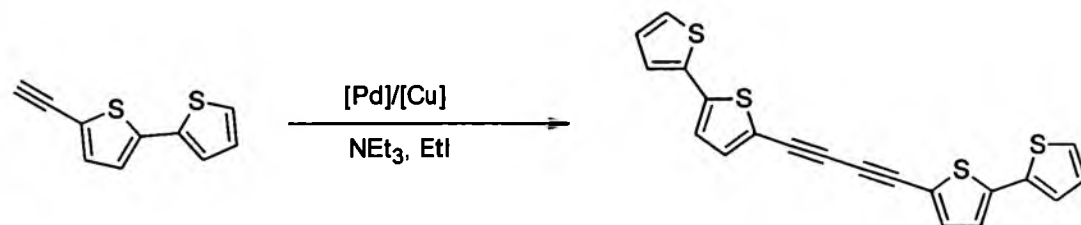
HRMS: 353.93537 g/mol ; calc: 353.96654

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,03 (dd, *J* = 5,1; 3,6 Hz, 1H), 7,07 (d, *J* = 3,8 Hz, 1H), 7,18 (d, *J* = 3,8 Hz, 1H), 7,21 (dd, *J* = 3,7; 1,1 Hz, 1H), 7,25 (dd, *J* = 5,2; 1,3 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR δ 87,63; δ 121,81; δ 123,97; δ 124,70; δ 125,47; δ 128,33; δ 133,34; δ 137,04; δ 139,77

### 3.6. Otrzymywanie 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-1,3-butadiynu

Przepis własny.



Do kolby o pojemności 50ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i bubbler, wprowadzono nasycony argonem roztwór 340mg (1,79 mmol) 5-etynylo-2,2'-bitiofenu w 25ml benzenu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 80mg (0,42 mmol) jodku miedzi(I), 420mg (2,7mmol) jodku etylu, oraz 60mg (0,085mmol)  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ . Mieszaninę ponownie zaargonowano i wprowadzono 1,24ml (8,92 mmol) trietyloaminy. Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 24 godziny pod argonem. Następnie odparowano rozpuszczalnik, a otrzymane czarne ciało stałe rozpuszczono w heksanie, roztwór przesączono i wprowadzono na kolumnę chromatograficzną przygotowaną z 50g żelu krzemionkowego. Po zakończeniu chromatografii eluent odparowano i otrzymano 306 mg żółto-pomarańczowego ciała stałego, co stanowi 90% wydajności teoretycznej.

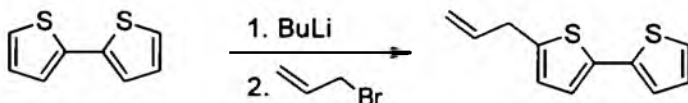
HRMS: 537.1395; calc: 537.1400, Mp= 159.5 ( $\pm 0.5$ ) $^{\circ}C$

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.03 (dd, J=5.1; J=3.6);  $\delta$  7.05 (d, J=3.9);  $\delta$  7.21 (dd, 3.6; J=1.1);  $\delta$  7.25 (d, J=3.9);  $\delta$  7.28 (dd, J=1.1; J=5.1)

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  140.59;  $\delta$  136.33;  $\delta$  135.40;  $\delta$  126.04;  $\delta$  125.53;  $\delta$  124.73;  $\delta$  123.54;  $\delta$  120.32;  $\delta$  78.91;  $\delta$  77.39

### 3.7. Otrzymywanie 5-(2-propenylo)-2,2'-bitiofenu

Przepis własny.



Do kolby dwuszyjnej o pojemności 250ml zaopatrzonej w chłodnicę, mieszadło magnetyczne i bubbler wprowadzono nasycony argonem roztwór 2g (12,03 mmol) 2,2'-bitiofenu w mieszaninie 100ml heksanu i 35ml eteru dietylowego. Główną szyję kolby zabezpieczono gumowym septum i ogrzewano mieszaninę reakcyjną do wrzenia pod argonem. Następnie kolbę umieszczono w łaźni lodowo-wodnej i wstrzykiwano kroplami przez około pół godziny 6,02ml 1,6M roztworu n-BuLi w heksanie (9,62 mmol). Mieszanina zielenieje i mętnieje. Po wprowadzeniu całej objętości butylolitu odstawiono łaźnię chłodzącą i po około 15 minutach wprowadzono kroplami 1,04ml (12,03 mmol) bromku allilu. Mieszanina stopniowo przyjmuje lekko żółte zabarwienie i z czasem ciemnieje; mieszano ją przez 72 godziny w temperaturze pokojowej. Brunatną mieszaninę poreakcyjną odsączono, osad odrzucono, przesącz odparowano.

Produkt oczyszczano chromatograficznie na żelu krzemionkowym stosując heksan jako eluent, otrzymując 2,1g 5-(2-propenylo)-2,2'-bitiofenu (co stanowi 85% wydajności).

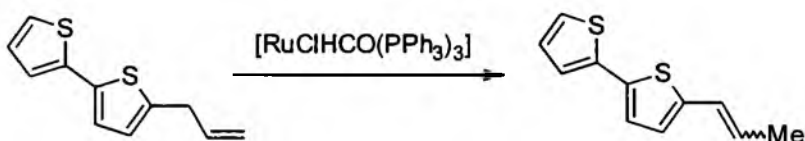
(HRMS: 206.02215; calc: 206.02239)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.56 (dd,  $J = 6.6, 1.1$  Hz), 5.14 (dd,  $J = 16.6, 1.2$  Hz), 5.20 (dd,  $J = 10.0, 1.2$  Hz), 6.01 (ddt,  $J = 16.6, 10.0, 6.6$  Hz), 6.72 (dd,  $J = 3.6, 1.0$  Hz), 7.00 (dd,  $J = 5.1, 3.4$  Hz), 7.01 (d,  $J = 3.5$  Hz), 7.11 (dd,  $J = 3.6, 1.1$  Hz), 7.18 (dd,  $J = 5.1, 1.1$  Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  142.29, 137.81, 136.16, 135.72, 127.71, 125.38, 123.92, 123.58, 123.20, 116.58, 116.57, 34.40.

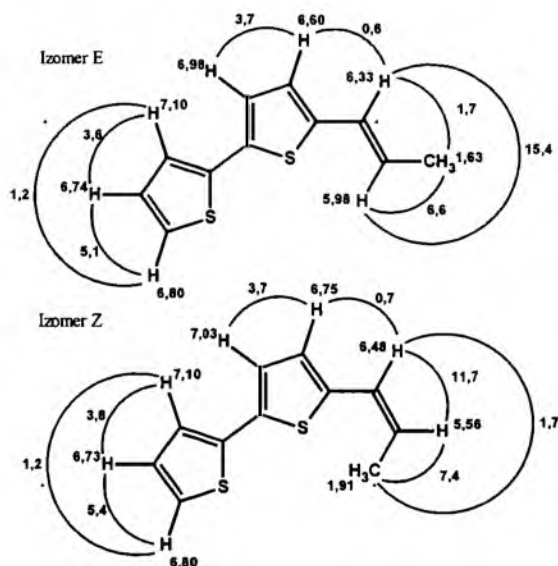
### 3.8. Otrzymywanie (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu

Przepis własny.



Do kolby o pojemności 50ml, zaopatrzonej w chłodnicę, bubbler i mieszadło magnetyczne wprowadzono nasycony argonem roztwór 1.3g (6,30 mmol) 5-allilo-2,2'-bitiofenu w 35ml benzenu. Następnie dodano 0,12g ( mmol)  $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  i mieszano przez 24 godziny w temperaturze  $60^\circ\text{C}$ , w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną odsączono i odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym (40g) stosując heksan jako eluent. Po odparowaniu lotnych frakcji na wyparce uzyskano 1,29g produktu w postaci żółtej oleistej cieczy (wydajność 99%).

(HRMS: 206.02162; calc: 206.02239)



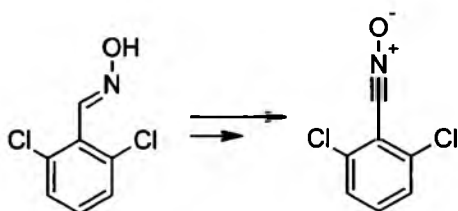
Izomer E: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 1.63 (dd, *J* = 6.7, 1.7 Hz, 3H), 5.98 (dq, *J* = 15.4, 6.6 Hz, 1H), 6.33 (dq, *J* = 15.5, 1.7, 0.6 Hz, 1H), 6.60 (dd, *J* = 3.7, 0.4 Hz, 1H), 6.74 (dd, *J* = 5.1, 3.6 Hz, 1H), 6.80 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 1H), 6.98 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 7.10 (dd, *J* = 3.6, 1.2 Hz, 1H).

Izomer Z: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 1.91 (dd, *J* = 7.4, 1.7 Hz, 1H), 5.56 (dq, *J* = 11.7, 7.5 Hz, 1H), 6.48 (dq, *J* = 11.3, 1.7, 0.7 Hz, 1H), 6.75 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 6.73 (dd, *J* = 5.4, 3.8 Hz, 1H), 6.80 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 1H), 7.03 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 7.10 (dd, *J* = 3.6, 1.2 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 138.31, 135.47, 131.16, 128.38, 128.32, 127.87, 124.09, 123.46, 86.34, 53.10, 14.90.

### 3.9. Otrzymanie tlenku 2,6-dichlorobenzokarbonitrylu

Zmodyfikowany przepis literaturowy [21].

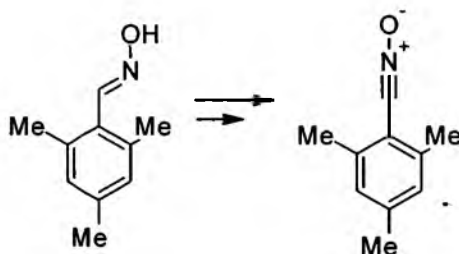


Do roztworu 150mg (0,79mmol) 2,6-dichlorobenzaldehydu w 12mL chlorku metylenu wprowadzono 83,6mg (1,09mmol) NCS. Reakcję prowadzono w obecności HCl (1 kropla stężonego HCl), w temperaturze pokojowej w czasie 24 godzin. Następnie, mieszaninę reakcyjną schłodzono do temperatury 0 °C, zadano 171,2μL

(124,3mg; 1,23mmol) trietyloaminy i mieszano przez kolejną godzinę. Mieszaninę poreakcyjną trzykrotnie ekstrahowano wodą destylowaną, połączone frakcje organiczne suszono nad bezwodnym  $MgSO_4$ . Warstwę organiczną po wysuszeniu przesączono, a następnie odparowano  $CH_2Cl_2$  na wyparce rotacyjnej. Otrzymano 76mg białego osadu N-tlenku 2,6-dichlorobenzonitrylu co stanowi 51% wydajności teoretycznej.

### 3.10. Otrzymywanie tlenku 2,4,6-trimetylobenzenokarbonitrylu

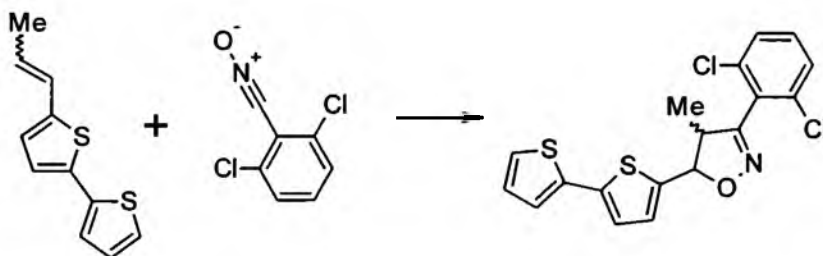
Zmodyfikowany przepis literaturowy [21]



Do roztworu 198mg (1,24mmol) 2,4,6-trimetylobenzoaldoksydu w 12mL  $CH_2Cl_2$  dodano 110,4mg (1,44mmol) NCS oraz 1 kroplę stężonego HCl i mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę reakcyjną schłodzono do temperatury  $0^\circ C$ , dodano 222,6 $\mu$ L (161,6mg; 1,6mmol)  $NEt_3$  i ponownie mieszano przez godzinę. Całość trzykrotnie ekstrahowano wodą destylowaną, warstwę organiczną suszono nad bezwodnym  $MgSO_4$ . Po przesączeniu, frakcje lotne odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej, otrzymując 122mg tlenku 2,4,6-trimetylobenzonitrylu w postaci białego osadu. Wydajność reakcji wyniosła 60%.

### 3.11. Otrzymywanie 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)-4-metyloizoksazoliny

Zmodyfikowany przepis literaturowy [21].



W kolbie o pojemności 150ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono 1,35g (7,16 mmol) 2,6-dichlorobenzaldoksydu rozpuszczonego w 65ml

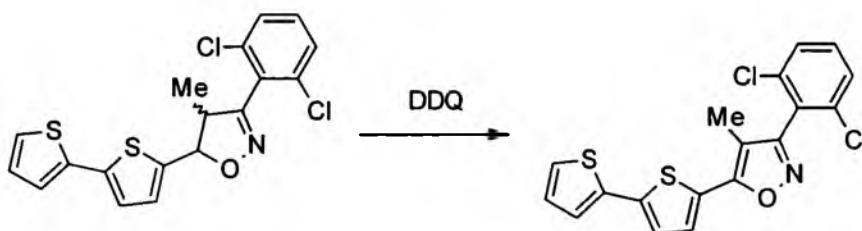
chlorku metylenu, następnie dodano 1,12g (8,37 mmol) NCS-u. Mieszaninę nasycono argonem i dodano kilka kropeł stężonego kwasu solnego. Mieszanina przyjmuje jasnozielone zabarwienie. Mieszano przez 24h w temperaturze pokojowej. W tym czasie stopniowo ciemnieje do koloru niebieskiego, a następnie się odbarwia do zabarwienia lekko żółtego. Po tym czasie mieszaninę ochłodzono do 0°C i dodano 1,28ml (9,17 mmol) trietyloaminy. Mieszano przez godzinę w tej temperaturze. Następnie mieszaninę odmywano trzykrotnie wodą i warstwę organiczną suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po odsączeniu środka suszącego dodano 1,29g (5,80 mmol) (E+Z)-5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu i mieszano przez 24 godziny. Mieszaninę poreakcyjną odparowano, rozpuszczono w toluenie i wprowadzono na kolumnę chromatograficzną przygotowaną z 70g żelu krzemionkowego w toluenie. Otrzymano 1,4g żółtego ciała stałego. Wydajność 61,2% (t.t. 149 ± 1,2°C). HRMS: 392.98123; calc: 392.98156.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.44 – 7.31 (m, 3H), 7.26 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.10 (s, 2H), 7.05 (dd, *J* = 4.6, 3.6 Hz, 1H), 6.08 (d, *J* = 10.3 Hz, 1H), 5.50 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 4.98 (dq, *J* = 9.3, 6.1 Hz, 1H), 4.87 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 4.09 – 4.01 (m, 1H), 3.97 (dq, *J* = 10.0, 7.1 Hz, 1H), 1.65 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H), 1.31 (d, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.00 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 160.88, 139.80, 136.38, 135.98, 131.32, 128.17, 128.10, 127.95, 127.72, 127.38, 125.46, 124.63, 124.23, 109.70, 77.35, 77.04, 76.72, 8.09.

### 3.12. Otrzymywanie 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)-4-metyloizoksazolu

Zmodyfikowany przepis literaturowy [26]

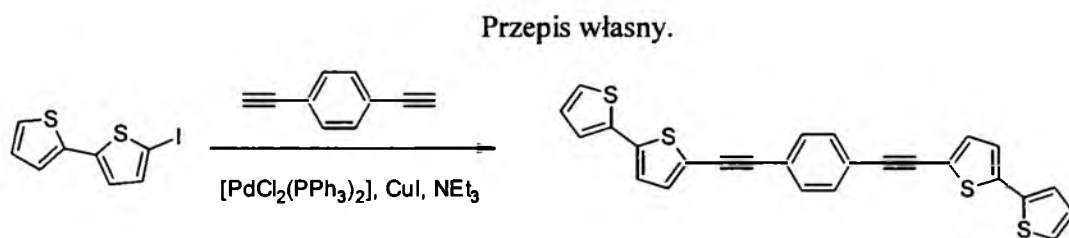


W kolbie dwuszyjnej o pojemności 250ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, bubbler i mieszadło magnetyczne umieszczono 500mg (1,27 mmol) 5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)-4-metyloizoksazoliny rozpuszczonej w 140ml toluenu. Roztwór nasycono argonem i dodano 575mg (2,54 mmol) DDQ. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 24h. Po tym czasie sprawdzono przereagowanie na płycie TLC. W mieszaninie pozostał substrat, więc dodano jeszcze dwa razy po 287,5mg (1,27 mmol) DDQ w odstępach po 24h. Po 72h konwersja była całkowita. Mieszaninę poreakcyjną zatężono do małej objętości i wprowadzono na kolumnę chromatograficzną przygotowaną z 35g żelu krzemionkowego zawieszzonego w toluenie. Otrzymano 450mg pomarańczowo – czerwonego ciała stałego. Wydajność 95% (t.t.  $134,8 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ). HRMS: 390.96628; calc 390.96591

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.49 – 7.35 (m, 3H), 7.29 (dd,  $J = 5.1, 1.2$  Hz, 1H), 7.28 (dd,  $J = 3.7, 1.2$  Hz, 1H), 7.24 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H), 7.19 (dd,  $J = 5.1, 1.2$  Hz, 1H), 7.09 (dd,  $J = 3.6, 1.2$  Hz, 1H), 7.06 (dd,  $J = 5.1, 3.7$  Hz, 1H), 7.00 (d,  $J = 3.7$  Hz, 1H), 6.98 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz, 1H), 2.69 (s, 1H), 2.09 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  157.95, 139.89, 136.60, 128.90, 128.29, 128.09, 128.02, 127.74, 125.49, 125.24, 124.66, 124.60, 124.16, 124.02, 107.81, 9.27.

### 3.13. Otrzymywanie 1,4-bis-[2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]benzenu



Do kolby o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i bubbler umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu, wprowadzono nasycony argonem roztwór 1,774g (6,05 mmol) 5-jodo-2,2'-bitiofenu oraz 0,241g (1,91 mmol) 1,4-dietynylobenzenu w 20 ml benzenu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 0,049g (0,069 mmol)  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  i 0,248g (1,30 mmol) jodku miedzi(I). Roztwór w kolbie powtórnie nasycono argonem. W następnej kolejności do mieszaniny reakcyjnej wstrzyknięto kroplami 3,0 ml (18,70 mmol) trietyloaminy. Po 24 godzinach mieszania, z mieszaniny poreakcyjnej odparowano rozpuszczalnik a otrzymany produkt



oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym, stosując heksan jako eluent.

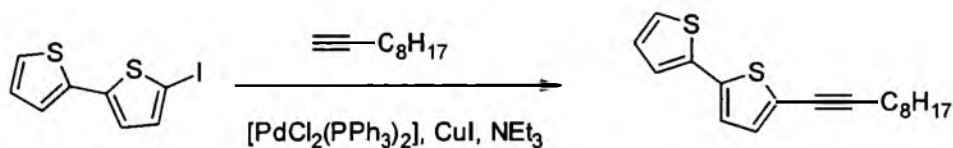
Otrzymano 0,460 g 1,4-bis[2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]benzenu. Wydajność 90 %.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, THF)  $\delta$  7.55 (s, 2H), 7.42 (dd,  $J = 5.1, 1.1$  Hz, 1H), 7.31 (dd,  $J = 3.6, 1.1$  Hz, 1H), 7.28 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 7.20 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 7.07 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  139.33, 136.68, 133.07, 131.28, 127.98, 125.13, 124.35, 123.63, 122.82, 121.61, 93.85, 84.78.

### 3.14. Otrzymywanie 5-(dec-1-yn-1-ylo)-2,2'-bitiofenu

Przepis własny.



Do kolby dwuszyjnej o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i bubbler umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu, wprowadzono nasycony argonem roztwór 1,552g (5,29 mmol) 5-jodo-2,2'-bitiofenu w 35 ml benzenu. Boczną szyję kolby zabezpieczono gumowym septum. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 0,043g (0,061 mmol)  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  i 0,217g (1,14 mmol) jodku miedzi(I). Roztwór w kolbie powtórnie nasycono argonem. W następnej kolejności do mieszaniny reakcyjnej wstrzyknięto kroplami 1,0 ml (5,57 mmol) 1-decynu a następnie 2,6 ml (21,58 mmol) trietyloaminy. Po 24 godzinach mieszania, z mieszaniny poreakcyjnej odparowano rozpuszczalnik a otrzymany produkt oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym, stosując heksan jako eluent. Otrzymano 1,17 g 5-(dec-1-yn-1-ylo)-2,2'-bitiofenu. Wydajność 70 %.

HRMS: 302.11678; calc: 302.11629

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.24 (dt,  $J = 5.1, 1.4$  Hz, 2H), 7.21 (dd,  $J = 3.6, 1.1$  Hz, 1H), 7.18 (dd,  $J = 3.6, 1.1$  Hz, 1H), 7.04 (dd,  $J = 5.5, 3.6$  Hz, 1H), 7.03 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 1.42 – 1.28 (m, 1H), 0.96 – 0.86 (m, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  13.45, 19.46, 21.36, 27.52, 31.96, 33.22, 35.95, 41.44, 73.29, 95.63; 120.41; 123.61; 124.59; 126.77; 128.93; 134.14; 139.64; 141.79

### 3.15. Otrzymywanie 2,2'-bitiofen-5-karboaldoksydu

Przepis wg [68]



W kolbie o pojemności 100ml zaopatrzonej w chodnicę i bubbler, przedmuchiwanej argonem umieszczono 5g (25,74 mmol) 2,2'-bitiofen-5-karboaldehydu w nasyconej argonem mieszaninie 55ml etanolu i 5ml pirydyny. Następnie wprowadzono 5g (93,48 mmol) chlorowodoru hydroksyloaminy. Mieszaninę ogrzewano pod argonem do wrzenia na czaszy grzewczej przez 1 godzinę, po czym schłodzono i wprowadzono do zimnej wody. Wytrącony osad odsączono na spieku szklanym G3 pod ciśnieniem około 800 mbarów i przemywano wodą i eterem dietylowym. Następnie osad rozpuszczono w etanolu, roztwór odparowano. Otrzymano 4,45g jasnożółtego ciała stałego. Wydajność 82,5% (t.t. 131,2 ± 0,3°C).

(HRMS: 208,99608 g/mol).

Izomer E:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, aceton)  $\delta$  7.13 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz, 1H), 7.29 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H), 7.39 (dd,  $J = 3.6, 1.1$  Hz, 1H), 7.42 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H), 7.49 (dd,  $J = 5.1, 1.1$  Hz, 1H), 7.79 (s, 1H), 11.17 (s, 1H).

Izomer Z:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, aceton)  $\delta$  7.11 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz, 1H), 7.24 (s, 2H), 7.34 (dd,  $J = 3.6, 1.1$  Hz, 1H), 7.47 (dd,  $J = 5.1, 1.1$  Hz, 1H), 8.31 (s, 1H), 10.40 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, Aceton)  $\delta$  143.53, 141.59, 140.15, 137.94, 136.77, 136.72, 135.66, 131.85, 130.20, 130.01, 128.24, 128.18, 125.59, 125.45, 124.46, 124.36, 124.35, 124.34, 123.65, 122.69.

### 3.16. Otrzymywanie chlorku N-hydroksy-2,2'-bitiofen-5-ylokarboksylimidoilowego

Przepis własny.



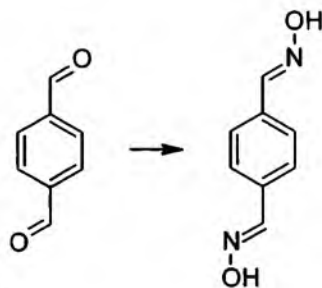
Do kolby o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, a także bubbler umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu, wprowadzono nasycony argonem roztwór 2 g (9,55 mmol) 2,2'-bitiofen-5-karboaldoksydu w 50 ml DMF. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 1,5 g NCS (19,56 mmol) oraz 1-2 krople st. HCl i powstałą mieszaninę reakcyjną powtórnie nasycono argonem. W następnej kolejności mieszaninę poreakcyjną wprowadzono do 100 ml zimnej wody. Wytrącony osad odsączono na leжку ze spiekem G3 pod zmniejszonym ciśnieniem i przemyto wodnym roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , a następnie rozpuszczono w eterze dietylowym. Otrzymany roztwór suszono bezwodnym  $\text{MgSO}_4$ . Po odsączeniu środka suszącego i odparowaniu lotnych frakcji na wyparce próżniowej otrzymano 1,75 g chlorku N-hydroksy-2,2'-bitiofen-5-karboksylimidoilowego. Wydajność 75%.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Aceton)  $\delta$  11.47 (s, 1H), 11.42 (s, 1H), 7.52 (dd,  $J = 5.1, 1.1$  Hz, 1H), 7.49 (d,  $J = 3.9$  Hz, 2H), 7.43 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 7.39 (dd,  $J = 3.6, 1.1$  Hz, 1H), 7.28 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H), 7.27 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 7.13 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, Acetone)  $\delta$  162.60, 139.59, 129.80, 129.74, 128.31, 124.94, 124.37, 123.86, 123.48.

### 3.17. Otrzymywanie dioksyemu tereftalowego

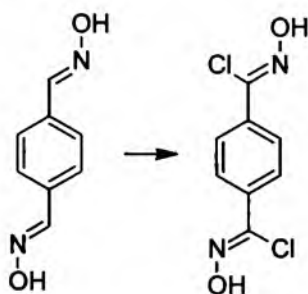
Przepis wg [98]



Do kolby o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i wkraplacz, wprowadzono roztwór 2 g (14,8 mmol) aldehydu tereftalowego w 15 ml etanolu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano kroplami, poprzez wkraplacz, roztwór 2,28 g (32,8 mmol) chlorowodoru hydroksyloaminy i 2,98 g (2,6 mmol) NaOH w 15 ml wody. W następnej kolejności mieszaninę poreakcyjną wprowadzono do 100 ml zimnej wody i ekstrahowano dwukrotnie octanem etylu. Warstwy wodne odrzucono, natomiast frakcje organiczne połączono, suszono nad bezwodnym  $MgSO_4$ , a następnie odparowano rozpuszczalnik. Otrzymano 2,24 g dioksyemu tereftalowego. Wydajność 89% (widmo  $^1H$  NMR zgodne z literaturą [98]).

### 3.18. Otrzymywanie dichlorku N,N'-dihydroksytereftalokarboksyimidoilowego

Przepis wg [98]

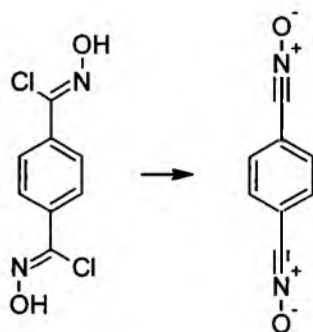


Do kolby o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i bubbler umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu, wprowadzono nasycony argonem roztwór 2,4 g (14,67 mmol) dioksyemu tereftalowego w 10 ml DMF. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 4,3 g NCS (56,21 mmol) oraz 1-2 krople st. HCl i mieszano w temperaturze pokojowej przez 2 godziny. W następnej kolejności

mieszaninę poreakcyjną wprowadzono do 100 ml zimnej wody i ekstrahowano dwukrotnie octanem etylu. Warstwy wodne odrzucono, natomiast frakcje organiczne połączono, suszono nad bezwodnym  $MgSO_4$ , a następnie odparowano rozpuszczalnik. Otrzymano 2,53 g dichlorku N,N'-dihydroksytereftalokarboksyimidoilowego. Wydajność 75% (widmo  $^1H$  NMR zgodne z literaturą [98]).

### 3.19. Otrzymywanie N,N'-ditlenku tereftalonitrylu

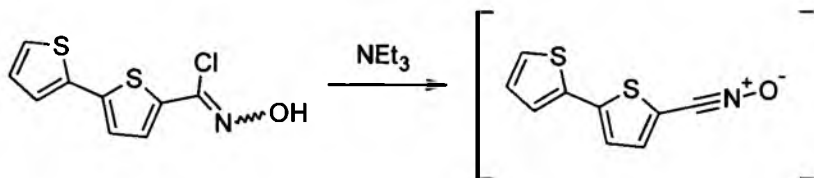
Przepis wg [98]



0,5g (2,2mmol) Dichlorku N,N'-dihydroksytereftalokarboksyimidoilowego rozpuszczono w 0,9mL MeOH, schłodzono do temperatury  $-20^{\circ}C$ . Następnie kroplami, przez septum, wstrzyknięto 0,8mL (5,85mmol)  $NEt_3$ . Po kilku minutach mieszaninę przesączono, osad przemyto dwukrotnie octanem etylu i niewielką ilością eteru dietylowego. Otrzymano 327mg (2,11mmol) białego osadu N,N'-ditlenku tereftalonitrylu, co stanowi 45% wydajności teoretycznej.

### 3.20. Otrzymywanie tlenku 2,2'-bitiofen-5-karbonitrylu

Przepis własny.

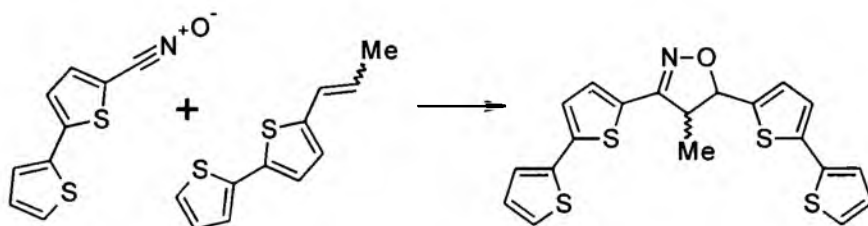


Mieszaninę 52,5 mg (0,22 mmola) chlorku N-hydroksy-2,2'-bitiofen-5-karboksyimidoilowego w 15 ml THF-u schłodzono do temperatury  $-20^{\circ}C$ . Następnie

do intensywnego mieszanej mieszaniny zawierającej dipolarofil powoli wstrzykiwano przez septum 30  $\mu$ l (21,8 mg; 0,22 mmol)  $\text{NEt}_3$ . Preparatu nie wydzielano ze względu na jego bardzo dużą nietrwałość.

### 3.21. Otrzymywanie mieszaniny cis + trans 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazoliny

Przepis własny.



Do kolby dwuszyjnej o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i bubbler (umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu) wprowadzono nasycony argonem roztwór 2,37 g (9,72 mmol) chlorku 2,2'-bitiofeno-5-karboksymidoilowego i 1,88 g (9,19 mmol) (E + Z) 5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu w 250 ml tetrahydrofuranu. Boczną szyję kolby zabezpieczono gumowym septum a roztwór w kolbie powtórnie nasycono argonem. W następnej kolejności mieszaninę reakcyjną w kolbie schłodzono do temperatury  $-25^\circ\text{C}$  i wstrzyknięto do niej kroplami 1,65 ml (13,67 mmol) trietyloaminy. Następnie mieszano zawartość kolby przez 24h, w temperaturze  $-25^\circ\text{C}$ . Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano rozpuszczalnik, a otrzymany produkt oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym, stosując chloroform jako eluent. Otrzymano 2,41 g 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazoliny, co stanowi 60% wydajności teoretycznej.

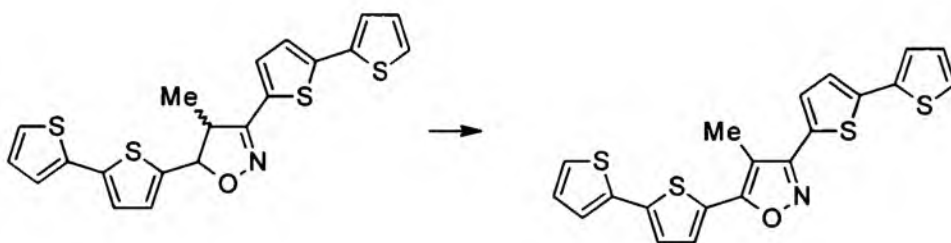
(HRMS: 435,99415 g/mol; obliczono 435,99287g/mol [ $\text{M}+\text{Na}$ ]).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.30 (dd,  $J = 5.2, 1.1$  Hz, 1H), 7.27 (dd,  $J = 3.6, 1.1$  Hz, 1H), 7.23 (dd,  $J = 5.2, 1.0$  Hz, 1H), 7.21 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 7.16 (dd,  $J = 3.7, 1.5$  Hz, 2H), 7.15 (d,  $J = 3.7$  Hz, 2H), 7.07 (dd,  $J = 5.1, 3.7$  Hz, 1H), 7.05 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 7.02 (dd,  $J = 5.1, 3.7$  Hz, 1H), 7.00 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 5.48 (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H), 3.78 (qd,  $J = 7.1, 5.3$  Hz, 1H), 1.55 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  156.51, 141.79, 140.07, 138.55, 137.89, 135.71, 133.48, 129.00, 128.72, 127.82, 126.01, 125.72, 123.92, 123.51, 123.45, 123.26, 123.18, 85.84, 51.44, 15.98.

### 3.22. Otrzymywanie 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolu

Przepis własny.



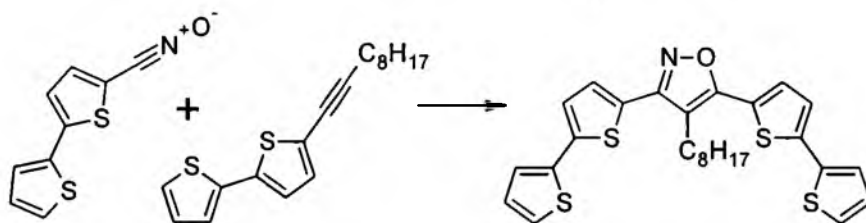
Do kolby dwuszyjnej o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną i bubbler (umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu) wprowadzono nasycony argonem roztwór 224 mg (0,54 mmol) 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazoliny w 300 ml toluenu. Roztwór w kolbie powtórnie nasycono argonem i dodano 242 mg DDQ (1,06 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  przez 24 godziny. Następnie sprawdzono postęp reakcji za pomocą TLC i dodano jeszcze dwa razy po 242 mg DDQ (1,06 mmol) w odstępach co 24 godziny. Następnie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano rozpuszczalnik, a otrzymany produkt oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym, stosując toluen jako eluent. Otrzymano 201 mg 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolu, co stanowi 90% wydajności teoretycznej (HRMS: 410.98907 g/mol; calc: 410.98800).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.47 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H), 7.44 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 7.26 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H), 7.25 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 7.10 – 7.09 (m, 1H), 7.08 (dd,  $J = 5.3, 3.5$  Hz, 1H), 2.48 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  157.95, 139.89, 139.52, 136.60, 136.33, 128.90, 128.29, 128.09, 128.02, 127.74, 127.57, 126.33, 125.49, 125.24, 124.66, 124.60, 124.16, 124.02, 107.81, 77.33, 77.01, 76.69, 9.27.

### 3.23. Otrzymywanie 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-oktyloizoksazolu

Przepis własny.



Do kolby dwuszyjnej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i bubbler (umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu) wprowadzono nasycony argonem roztwór 0,36 g (1,48 mmol) chlorku 2,2'-bitiofeno-5-karboksymidoilowego i 0,79 g (2,60 mmol) 5-decynylo-2,2'-bitiofenu w 150 ml tetrahydrofuranu. Boczna szyję kolby zabezpieczono gumowym septum a roztwór w kolbie powtórnie nasycono argonem. W następnej kolejności mieszaninę reakcyjną w kolbie schłodzono do temperatury  $-20^{\circ}\text{C}$  i wstrzyknięto do niej kroplami 0,36 ml (2,98 mmol) trietyloaminy. Następnie mieszano zawartość kolby przez 24h, w temperaturze  $-20^{\circ}\text{C}$ . Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano rozpuszczalnik, a otrzymany produkt oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę heksanu i chlorku metylenu w stosunku 3:1. Otrzymano 0,60 g 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-oktyloizoksazolu, co stanowi 50% wydajności teoretycznej.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.87 – 7.76 (m, 1H), 7.54 (t,  $J = 3.9$  Hz, 1H), 7.39 – 7.30 (m, 2H), 7.22 (dd,  $J = 19.5, 3.9$  Hz, 1H), 7.14 (dd,  $J = 11.4, 3.9$  Hz, 1H), 7.08 (d,  $J = 3.9$  Hz, 2H), 6.94 – 6.89 (m, 2H), 1.30 (d,  $J = 18.1$  Hz, 8H), 0.99 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 0.89 (dt,  $J = 14.8, 6.3$  Hz, 9H).

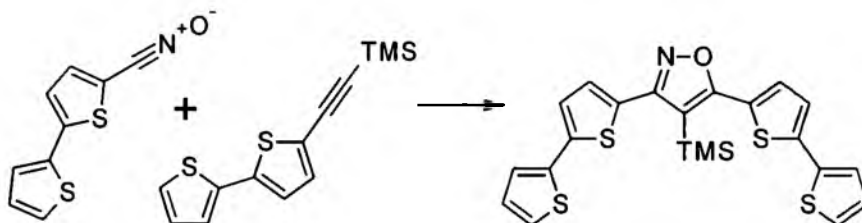
$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.68, 164.69, 143.22, 141.47, 136.44, 134.30, 132.86, 131.20, 130.61, 128.10, 127.40, 125.66, 124.90, 124.78, 124.65, 124.24, 30.91, 29.69, 22.69, 22.65, 22.64, 14.08.



### 3.24. Otrzymanie mieszaniny 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-(trimetylosililo) - izoksazolu i 3,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-5-(trimetylosililo)izoksazolu

- izoksazolu i 3,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-5-(trimetylosililo)izoksazolu

Przepis własny.

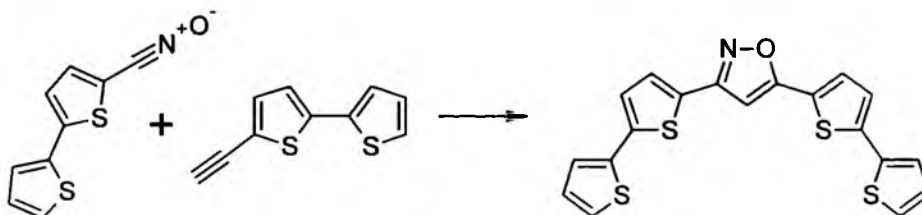


Mieszaninę 37,6mg (0,14mmol) [2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]trimetylosilanu i 52,5mg (0,22mol) chlorku 2,2'-bitiofeno-5-karboxymidoilowego w 15mL DMF schłodzono do  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Następnie intensywnie mieszając wstrzyknięto przez septum 30 $\mu\text{l}$  (21,8mg) (0,22mmol)  $\text{NEt}_3$ . Postęp reakcji monitorowano za pomocą TLC, a po 24h dodano dalsze 100 $\mu\text{L}$  aminy. Po upływie kolejnej doby mieszaninę poreakcyjną przesączono, a z przesączu odparowano lotne frakcje na wyparce rotacyjnej. Stałą pozostałość oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej na  $\text{SiO}_2$  (eluent: heksan, a następnie chlorek metylenu). Otrzymano 41mg mieszaniny 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-(trimetylosililo)izoksazolu z 3,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-5-(trimetylosililo)izoksazolem, co stanowi 65% wydajności teoretycznej.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.28 (d,  $J = 3.8$  Hz, 4H), 7.25 – 7.23 (m, 1H), 7.20 (dd,  $J = 3.6, 1.1$  Hz, 1H), 7.08 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H), 7.04 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz, 1H), 0.27 (s, 1H), 0.26 (s, 1H), 0.21 (s, 1H), 0.20 (s, 1H).

### 3.25. Otrzymywanie mieszaniny 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazolu i 3,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazolu

Przepis własny.

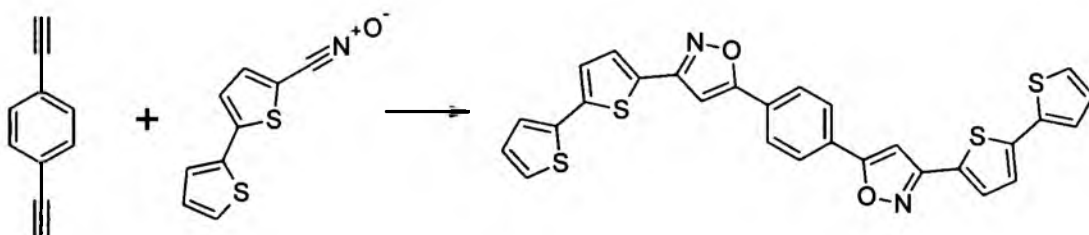


Do roztworu 429mg (2,41mmola) 5-etynylo-2,2'-bitiofenu w 100ml THF dodano 572mg (2,16mmola) chlorku 2,2'-bitiofeno-5-karboksyimidoilowego, a następnie mieszaninę schłodzono do -20 °C. Następnie, intensywnie mieszając wstrzyknięto przez gumowe septum 391μL (284,17 mg) (2,81mmola) NEt<sub>3</sub>, po czym pozwolono na ogrzanie się roztworu do temperatury pokojowej. Po 24 godzinach mieszania odparowano lotne frakcje na wyparce rotacyjnej, pozostałość oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Początkowo jako eluent stosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu w stosunku 3:1, a następnie czysty chlorek metylenu. Otrzymano 526 mg 3,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazolu, co stanowi 56% wydajności teoretycznej.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.32 (dd, *J* = 5.1, 1.1 Hz, 2H), 7.30 (dd, *J* = 5.2, 1.1 Hz, 2H), 7.25 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.21 (dd, *J* = 3.8, 2.3 Hz, 1H), 7.16 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.13 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.08 (dt, *J* = 5.1, 3.6 Hz, 1H), 7.04 (td, *J* = 5.7, 3.4 Hz, 1H), 6.93 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 6.89 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.64 (s, 1H), 6.63 (s, 1H), 6.62 (s, 1H).

### 3.26. Otrzymywanie 1,4-bis[3-(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazol-5-ylo]benzenu

Przepis własny.



Mieszaninę 148mg (1,17mmol) 1,4-dietynylobenzenu i 900mg (3,7mmol) chlorku 2,2'-bitiofeno-5-karboksyimidoilowego w 100mL THF schłodzono do -20°C. Po schłodzeniu, mieszając intensywnie, wprowadzono za pomocą strzykawki, kroplami, przez septum 223μL (162mg) (1,60mmol) NEt<sub>3</sub>. Po 20 minutach dodano kolejną porcję 100μl (72,6mg) (0,72mmol) trietyloaminy. Łącznie do układu reakcyjnego wprowadzono 323μl (234,5mg) (2,32mmol) NEt<sub>3</sub>. Układ mieszano przez

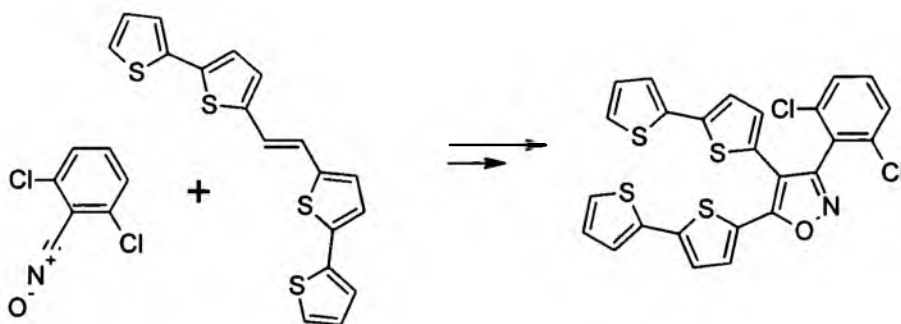
24 godziny w temperaturze pokojowej, monitorując postęp reakcji za pomocą TLC. Mieszaninę poreakcyjną przesączono, a z przesączu odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Stałą pozostałość oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej na SiO<sub>2</sub>, jako eluent najpierw stosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu w stosunku 3:1, a następnie chlorek metylenu. Otrzymano 303,6mg (562mmol) 1,4-bis[3-(2,2'-bitiofen-5-ylo)izoksazol-5-ylo]benzenu, co stanowi ok. 48%, wydajności teoretycznej.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.48 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H), 7.42 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.32 (dd, *J* = 5.1, 1.1 Hz, 2H), 7.30 (dd, *J* = 5.2, 1.1 Hz, 2H), 7.22 – 7.19 (m, 3H), 7.13 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.10 – 7.03 (m, 4H), 6.93 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 6.89 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 6.62 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 144.67, 138.22, 137.40, 128.31, 127.75, 127.40, 126.92, 126.04, 125.24, 124.34, 123.76, 123.53, 114.15.

### 3.27. Otrzymywanie 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)izo-ksazoliny i jej aromatyzacja do 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichloro-fenylo)izoksazolu

Przepis własny..



Mieszaninę 20mg (0,06mmol) 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etenu i 10,5mg (0,05mmol,) N-tlenku 2,6-dichlorobenzenokarbonitrylu w 25mL DMF ogrzano do temperatury 110°C. Do układu reakcyjnego, intensywnie mieszanego przez 72 godziny w temperaturze 110°C, stopniowo dodawano trzy kolejne porcje N-tlenku 2,6-dichlorobenzenokarbonitrylu (po 8, 24 i 48 godzinach) - łącznie 42 mg (0,12mmol). Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje na wyparce i

pozostałość oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej. Jako fazę stacjonarną zastosowano żel krzemionkowy, fazę ruchomą – chlorek metylenu. Otrzymano 12,3mg 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)izoksazoliny, co stanowi 40% wydajności teoretycznej.

(HRMS: 542,94179; calc 542,94136)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.25 – 7.23 (m, 2H), 7.21 (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H), 7.20 (dd,  $J = 3.6, 1.2$  Hz, 1H), 7.19 (dd,  $J = 5.1, 1.2$  Hz, 1H), 7.10 – 7.07 (m, 3H), 7.03 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz, 1H), 6.98 (dd,  $J = 4.2, 2.7$  Hz, 1H), 6.97 (d,  $J = 3.7$  Hz, 1H), 6.87 (dd,  $J = 3.7, 0.6$  Hz, 1H), 5.99 (dd,  $J = 10.6, 0.5$  Hz, 1H), 5.46 (dd,  $J = 10.6, 0.5$  Hz, 1H).

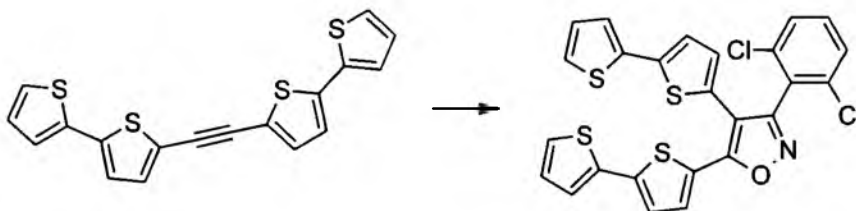
#### Aromatyzacja 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)izoksazoliny

Do ogrzanego do temperatury 100°C, intensywnie mieszanego roztworu 12,3mg (0,02mmol) 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)izoksazoliny w 20mL toluenu dodano 20,5mg (0,09mmol) DDQ (4eq). Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika monitorując postęp reakcji za pomocą TLC; dodano kolejne dwie porcje 10,3mg (0,05mmol) czynnika aromatyzującego (po 2eq). Łącznie, w ciągu 96 godzin, do układu reakcyjnego wprowadzono 8eq DDQ. Po zakończeniu mieszania toluen odparowano na wyparce rotacyjnej, a pozostałość oczyszczono na kolumnie chromatograficznej (faza stała:  $\text{SiO}_2$ , faza ruchoma:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Otrzymano 7,35mg 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)izoksazolu, co stanowi 60% wydajności teoretycznej.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.55 (m, ), 7.38 (t,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 7.23 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 7.22 – 7.22 (m, 1H), 7.36 – 7.20 (m, 1H), 7.16 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.15 – 7.15 (m, 1H), 7.04 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz, 1H).

### 3.28. Otrzymywanie 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)izoksazolu

Przepis własny.

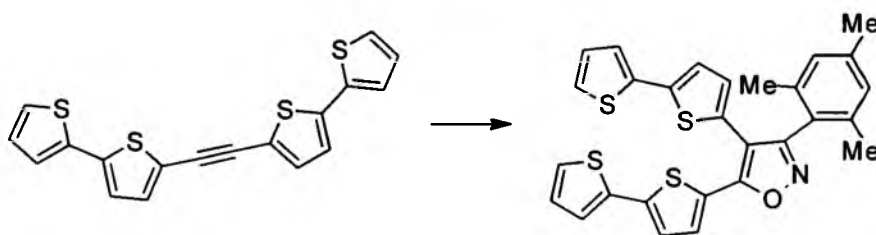


Roztwór 10,5mg (0,05mmol) N-tlenku 2,6-dichlorobenzenokarbonitrylu i 20mg (0,06mmol) 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu w 15ml DMF intensywnie mieszano przez 24 godziny w temperaturze 110°C. Mieszaninę poreakcyjną schłodzono, przesączono, z przesączu odparowano lotne frakcje na wyparce, a pozostałość oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej. Jako fazę nieruchomą zastosowano SiO<sub>2</sub>, natomiast jako fazę ruchomą: heksan, a następnie chlorek metylenu. Otrzymano 12,5mg (0,04mmol) 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)izoksazolu w postaci pomarańczowego ciała stałego (41% wydajności teoretycznej).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.55 (m, ), 7.38 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.22 – 7.22 (m, 1H), 7.36 – 7.20 (m, 1H), 7.16 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.15 – 7.15 (m, 1H), 7.04 (dd, *J* = 5.1, 3.6 Hz, 1H).

### 3.29. Otrzymywanie 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,4,6-trimetylofenylo)izoksazolu

Przepis własny.



Metoda 1. Mieszaninę 20mg (0,06mmol) 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu i 9,08mg (0,06mmol) N-tlenku 2,4,6-trimetylobenzenokarbonitrylu w 20 ml bezwodnego

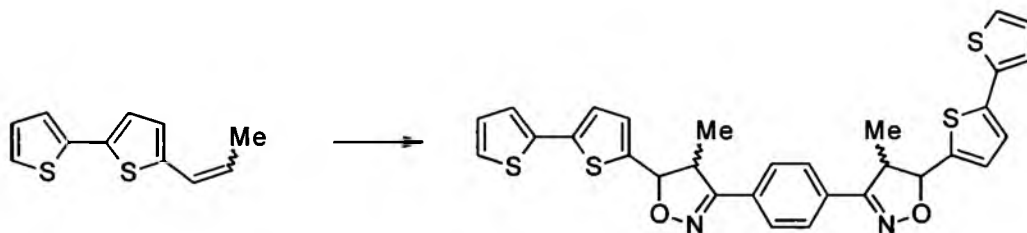
THF, mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje na wyparce a pozostałość oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej na SiO<sub>2</sub> (eluent: heksan, a potem chlorek metylenu). Otrzymano 1,2mg 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,4,6-trimetylofenylo)izoksazolu w postaci pomarańczowego ciała stałego (4 % wydajności teoretycznej).

Metoda 2. Do ogrzanego do temperatury 110°C, intensywnie mieszanego roztworu 20mg (0,06mmol) 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynu i 11,15mg (0,06mmol) chlorku N-hydroksy-2,4,6-trimetylobenzenokarboksymidoilowego w 20 ml toluenu dodano 10 ml roztworu wodnego Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o stężeniu 10%. Roztwór mieszano przez 24 godziny, monitorując postęp reakcji za pomocą TLC. Po zakończeniu reakcji, z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje na wyparce a pozostałość oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej na SiO<sub>2</sub>. Początkowo jako eluent stosowano heksan, a następnie chlorek metylenu. Otrzymano 3,24mg produktu, 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,4,6-trimetylofenylo)izoksazolu, co stanowi 10% wydajności teoretycznej.

Metoda 3 (najbardziej wydajna) została opisana w punkcie 3.36 (jest to bowiem metoda z aktywacją substratów wysokim ciśnieniem).

### 3.30. Otrzymywanie 1,4-bis[5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolin-3-ylo]benzenu

Przepis własny.



Do roztworu 900mg (4,48mmol) 5-(1-propenylo)-2,2'-bitiofenu w 12mL DMF dodano 463mg (2,03mmol) N,N-ditlenku tereftalonitrylu. Układ mieszano przez 24 godziny w temperaturze 80°C, monitorując postęp reakcji za pomocą TLC. Z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje na wyparce rotacyjnej, a pozostałość oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym (eluent: mieszanina eter naftowy : chlorek metylenu w stosunku 3 : 1, a następnie

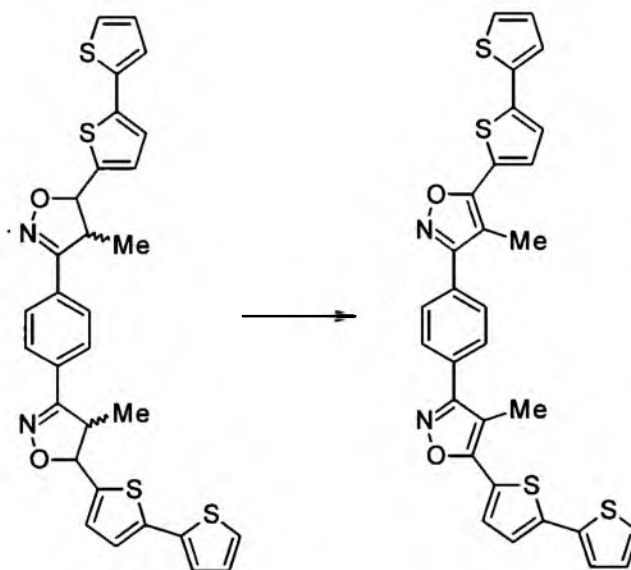
czysty  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Otrzymano 1,04g 1,4-bis[5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazolin-3-ylo]benzenu, co stanowi 63% wydajności teoretycznej.

(HRMS: 572.07366 (calc 572.07207))

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.95 (s), 7.27 (dd,  $J = 5.1, 1.1$  Hz), 7.25 (dd,  $J = 3.7, 1.1$  Hz), 7.20 (dd,  $J = 3.6, 1.1$  Hz), 7.08 (d,  $J = 3.6$  Hz), 7.08 (d,  $J = 1.4$  Hz), 7.09 – 7.06 (m), 7.04 – 7.03 (m), 6.95 (d,  $J = 3.7$  Hz), 6.87 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz), 6.81 (d,  $J = 3.7$  Hz), 6.59 (dd,  $J = 11.4, 1.7$  Hz), 6.56 – 6.51 (m), 6.13 (dq,  $J = 15.6, 6.7$  Hz), 5.88 (dt,  $J = 10.5, 6.9$  Hz), 5.78 (dq,  $J = 11.4, 7.3$  Hz), 5.08 (dd,  $J = 17.1, 1.6$  Hz), 5.02 (d,  $J = 12.4$  Hz), 3.58 (d,  $J = 10.5$  Hz), 3.47 (t,  $J = 6.9$  Hz), 3.27 (d,  $J = 15.5$  Hz), 2.95 (d,  $J = 15.1$  Hz), 2.24 (d,  $J = 2.9$  Hz), 2.08 (dd,  $J = 7.3, 1.8$  Hz), 1.93 (dd,  $J = 6.7, 1.7$  Hz).

### 3.31. Otrzymywanie 1,4-bis[5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metyloizoksazol-3-ylo]benzenu

Przepis własny.



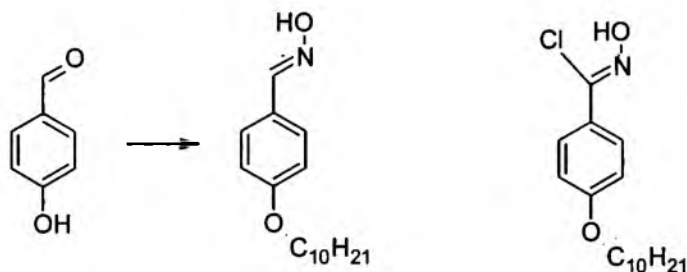
Do roztworu 4,43g (23,9mmol) 5-etynylo-2,2'-bitiofenu w 50ml DMF dodano 1,22g (5,35mmol) N,N-ditlenku tereftalonitrylu, mieszano przez 24 godziny w temperaturze 80 °C i monitorowano postęp reakcji za pomocą TLC. Po tym czasie z mieszaniny preakcyjnej odparowano lotne frakcje na wyparce rotacyjnej, a pozostałość oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej na  $\text{SiO}_2$ . Jako eluent zastosowano eter naftowy. Otrzymano 1,48mg 1,4-bis[5-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-izoksazol-3-ylo]benzenu (wydajność: 36%).

HRMS: 568.03851 (calc 568.04077)

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), 7.96 (s), 7.27 (dd,  $J = 5.1, 1.1$  Hz), 7.25 (dd,  $J = 3.7, 1.1$  Hz), 7.08 (d,  $J = 3.6$  Hz), , 7.09 – 7.06 (m), 7.04 – 7.03 (m), 6.95 (d,  $J = 3.7$  Hz), 2.43 (s).

### 3.32. Otrzymywanie p-decyloksybenzaldehydu

Przepis własny.

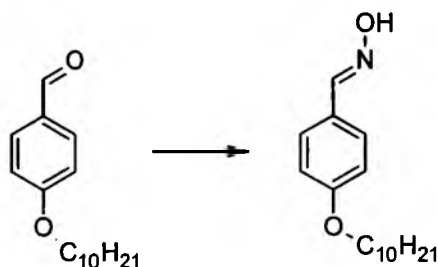


Do roztworu 29,31g 4-hydroksybenzaldehydu i 40,05g bezwodnego węglanu potasu w 400ml acetonitrylu, dodano 53,16g bromku decylu. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze wrzenia, przez 8 godzin, intensywnie mieszając. Po zakończeniu reakcji, roztwór przeniesiono do litrowego rozdzielacza, dodano 100ml eteru naftowego, oraz przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję 10% roztworem wodnym NaOH. Następnie, warstwę organiczną przemywano wodą, aż do uzyskania  $\text{pH} = 7$ . Po odparowaniu lotnych frakcji na wyparce uzyskano 56,73g ciała stałego co stanowi 90% wydajności teoretycznej.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.87 (s, 1H), 7.82 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 6.99 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 4.03 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 3.39 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 1.91 – 1.74 (m, 4H), 1.51 – 1.21 (m, 51H), 0.89 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3H).

### 3.33. Otrzymywanie oksymu p-decyloksybenzaldehydu

Przepis wg [68]



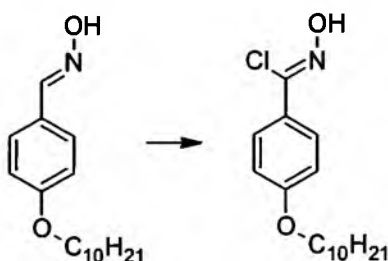


Mieszaninę 30g p-decyloksybenzaldehydu, 30g chlorowodoru hydroksyloaminy, 300ml etanolu i 30ml pirydyny ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, przez godzinę. Następnie odparowano lotne frakcje na wyparce, dodano 100 ml lodowatej wody i wstawiono na kilka minut do lodówki. Powstały biały osad przemywano wodą na lejku ze spiekem, aż do zaniku zapachu pirydyny, po czym rozpuszczono w acetonie i suszono bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po odparowaniu acetonu uzyskano 28,11g pożądanego produktu w postaci białego ciała stałego, co stanowi 93% wydajności teoretycznej.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.11 (s), 7.52 (d, *J* = 8.8 Hz), 6.92 (d, *J* = 8.8 Hz), 3.99 (t, *J* = 6.6 Hz), 1.92 – 1.74 (m), 1.51 – 1.24 (m), 0.90 (t, *J* = 6.8 Hz).

### 3.34. Otrzymywanie chlorku N-hydroksy p-decyloksybenzenokarboksy- imidoilowego

Przepis własny.

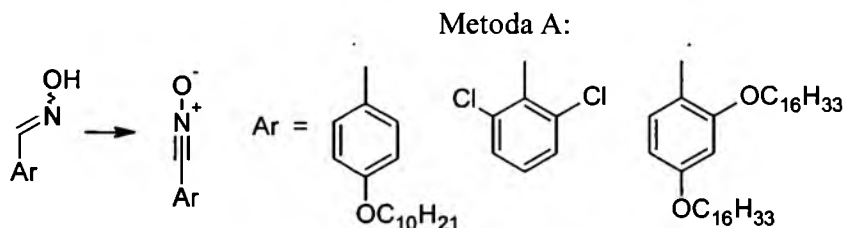


Do kolby o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, a także bubbler umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu, wprowadzono nasycony argonem roztwór 2,65g (9,55 mmol) oksymu p-decyloksybenzaldehydu w 50 ml DMF. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 1,5 g NCS (19,56 mmol) oraz 2 krople stężonego HCl; powstałą mieszaninę reakcyjną powtórnie nasycono argonem. Ogrzewano w 80°C przez 6 godzin, a w następnej kolejności mieszaninę poreakcyjną przelano do kolby z 100 ml zimnej wody. Wytracony osad odsączono na lejku ze spiekem G3 pod zmniejszonym ciśnieniem i przemyto wodnym roztworem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a następnie rozpuszczono w eterze dietylowym. Otrzymany roztwór suszono bezwodnym MgSO<sub>4</sub>. Po odsączeniu środka suszącego i odparowaniu lotnych frakcji na wyparce

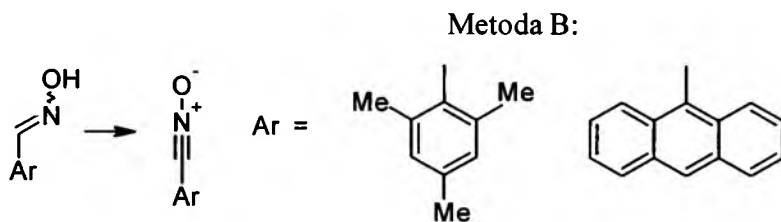
próżniowej otrzymano 2,83g chlorku N-hydroksy p-decyloksybenzenokarboksymidoilowego, co stanowi 95% wydajności teoretycznej.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  12.11 (s), 7.98 (d,  $J = 8.8$  Hz), 7.12 (d,  $J = 8.8$  Hz), 3.99 (t,  $J = 6.6$  Hz), 1.92 – 1.74 (m), 1.51 – 1.24 (m), 0.90 (t,  $J = 6.8$  Hz).

### 3.35. Generalna procedura dehydrogenacji aldoksymów do tlenków nitryli



2,5 mmola oksymu umieszczono w kolbie o pojemności 50 ml i rozpuszczono w 2N NaOH (5 ml). Następnie umieszczono kolbę w łaźni lodowo-wodnej i wkraplano, w ciągu godziny (cały czas intensywnie mieszając) 2,5 mmola  $\text{Br}_2$  w 4ml  $\text{CCl}_4$ . Po zakończeniu wkraplania bromu pozwolono na ogrzanie mieszaniny do temperatury pokojowej i mieszano przez kolejne 30 minut. Po tym czasie przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję eterem dietylowym (łącznie 36 ml). Frakcje organiczne odparowano na wyparce rotacyjnej przy temperaturze łaźni wynoszącej maksymalnie  $40^\circ\text{C}$ . Otrzymane ciało stałe używano do reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej bez dalszego oczyszczania (jeśli temperatura topnienia była w przybliżeniu zgodna z literaturową) lub też po krystalizacji z metanolu. Procedura powyższa była z powodzeniem stosowana dla oksymów niewrażliwych na działanie bromu. W przypadku aldehydów wrażliwych na działanie tego halogenu, lub nierozpuszczalnych w  $\text{CCl}_4$ , stosowano procedurę B.



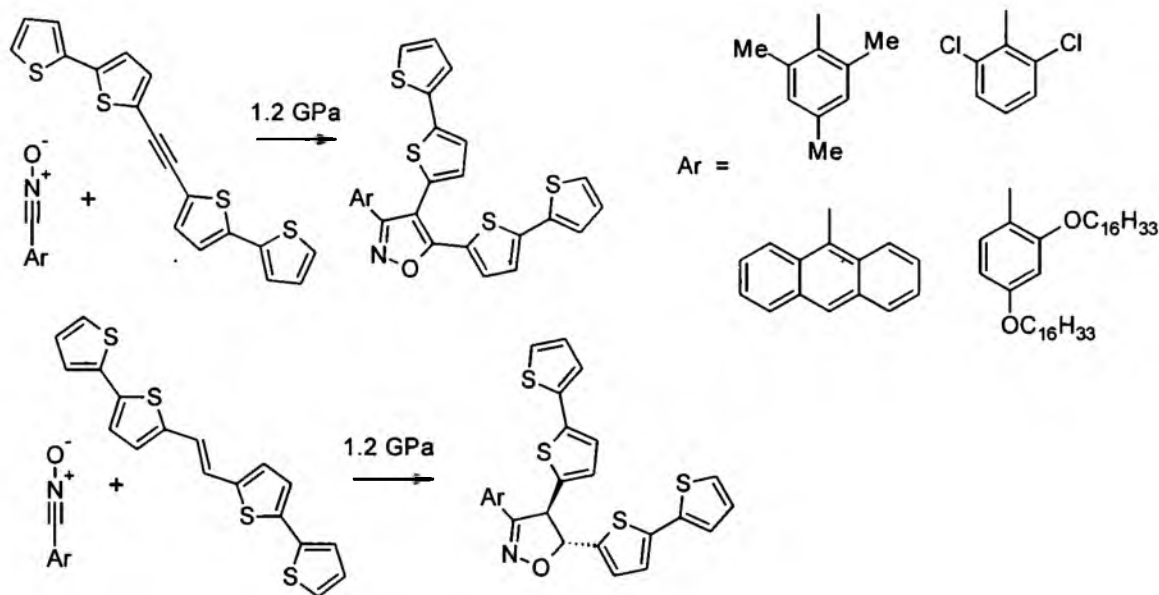
4mmole odpowiedniego oksymu rozpuszczono w 8 ml 1N NaOH (w przypadku pochodnej antracenu, konieczne było dodanie 6 ml pirydyny do całkowitego rozpuszczenia osadu) i schłodzono do  $0^\circ\text{C}$ . W kolejnym kroku, wkraplano przez

godzinę przygotowany uprzednio zimny roztwór 0,84g bromu w 25 ml 1N NaOH (cały czas utrzymując temperaturę 0°C). W tym czasie obserwowano pojawienie się białego (lub żółtego w przypadku pochodnej antracenu) osadu. Po zakończeniu reakcji osad przesączono na lejku ze spiekim i krystalizowano z wrzącego heksanu. Otrzymane oksymy stosowano do syntezy chlorków oksymoilowych bez dalszego oczyszczania.

### 3.36. Generalna procedura otrzymywania izoksazolin i izoksazoli w warunkach wysokich ciśnień

Eksperymenty wykonano w Instytucie Fizyki, we współpracy z Prof. Marianem Paluchem oraz dr Sebastianem Pawlusem.

Metoda A:



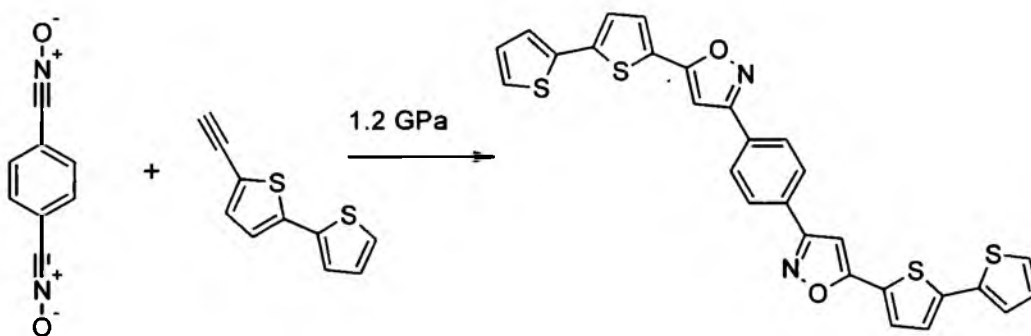
Syntezę przeprowadza się w atmosferze argonu. Do roztworu zawierającego 0,28 mmola dipolarofila w 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dodaje się 0,36mmola wydzielonego i oczyszczonego uprzednio trwałego N-tlenku. Roztwór umieszcza się teflonowej kapsule i prowadzi reakcję przez 4h pod ciśnieniem 1,2 GPa. Temperatura mieszaniny reakcyjnej jest utrzymywana w przedziale od 65 do 105 °C (temperaturę maksymalną ustala się na podstawie pomiaru temperatury topnienia, tak by nie przekroczyła ona

temperatury rozkładu N-tlenku!). Po zakończeniu reakcji odparowuje się lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Stałą pozostałość poddaje się chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując technikę ekstrakcji z fazy stałej. Czysty produkt eluuje się za pomocą mieszaniny heksan:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (o różnych stężeniach, zależnie od struktury produktu).

Metodą tą otrzymuje się: 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)izoksazol (w postaci pomarańczowego ciała stałego z wydajnością 35%; temperatura reakcji 90°C), 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenylo)izoksazolinę (w postaci pomarańczowego ciała stałego z wydajnością 50%; temperatura reakcji 90°C), 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,4,6-trimetylofenylo)izoksazol (w postaci pomarańczowego ciała stałego z wydajnością 85%; temperatura reakcji 90°C), 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(9-antraceno)izoksazol (w postaci pomarańczowego ciała stałego z wydajnością 20%; temperatura reakcji 60°C).

W przypadku cykloaddycji do N,N'-ditenku tereftalonitrylu konieczne było stosowanie procedury B (czyli z nadmiarem dipolarofila).

#### Metoda B:

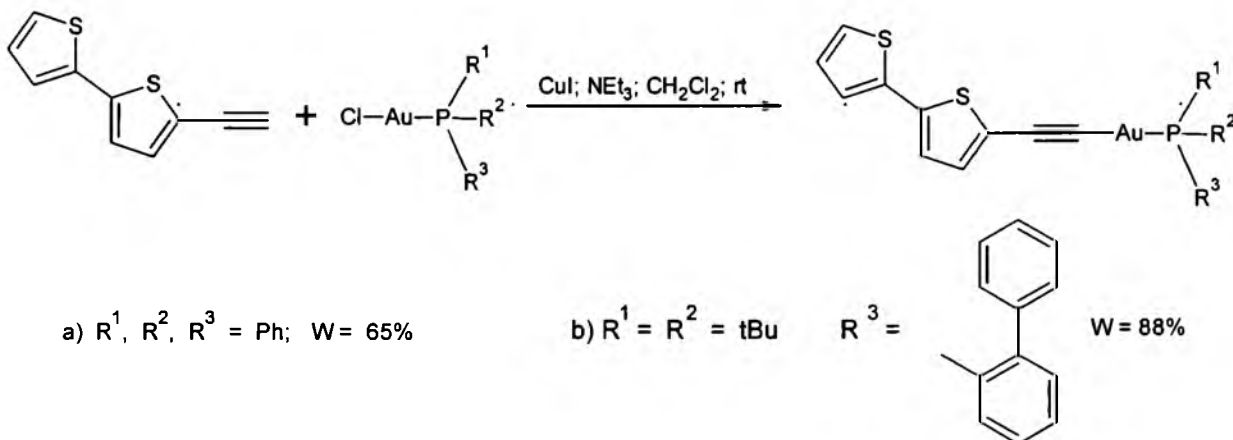


Syntezę przeprowadza się w atmosferze argonu. Do roztworu zawierającego 2,60 mmola dipolarofila w 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dodaje się 1,2 mmola wydzielonego i oczyszczonego uprzednio N,N'-ditenku tereftalonitrylu. Roztwór umieszcza się w teflonowej kapsule i prowadzi reakcję przez 4h pod ciśnieniem 1,2 GPa. Temperatura mieszaniny reakcyjnej jest utrzymywana w przedziale od 95 do 105 °C (korzystnie 100°C). Po zakończeniu reakcji odparowuje się lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Stałą pozostałość poddaje się chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując technikę ekstrakcji z fazy stałej. Czysty produkt eluuje się za

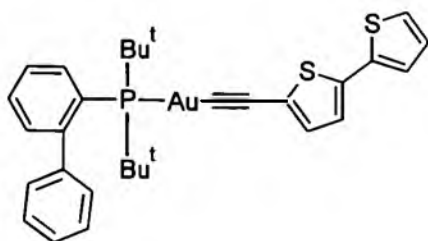
pomocą  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Otrzymuje się 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(2,6-dichlorofenyl)izoksazol w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 99%.

### 3.37. Alkinowe kompleksy złota(I)

Zmodyfikowany przepis literaturowy (opisany dla związków strukturalnie podobnych) [57].



Do mieszaniny 0.2mmola handlowego  $[\text{AuClPR}^1\text{R}^2\text{R}^3]$ , 0.33mmola 5-etynylo-2,2'-bitiofenu i katalitycznej ilości  $\text{CuI}$  (5 mg) w 20 ml chlorku metylenu dodano 1 ml  $\text{NEt}_3$ . Powstały roztwór mieszano intensywnie przez 24 godziny. Po odparowaniu lotnych frakcji na wyparce rotacyjnej, mieszaninę poreakcyjną poddano chromatografii kolumnowej na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (stosując gradient heksan/octan etylu jako fazę ruchomą). Czysty produkt uzyskano po rekrystalizacji z roztworu heksan : octan etylu 10 : 1. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego (88% wydajności dla  $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3 = \text{P}(\text{t-Bu})_2(1\text{-bifen-2-yl})$  i 65% dla  $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3 = \text{PPh}_3$ )

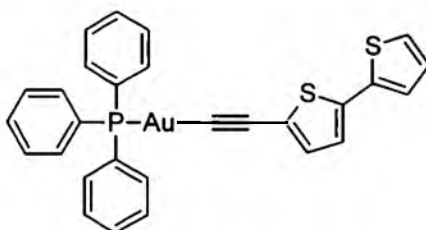


HRMS: 707.1234; calc 707.1246

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.86 (td,  $J = 7.2, 1.5$  Hz, 1H), 7.60 (ddd,  $J = 6.7, 3.8, 1.2$  Hz, 1H), 7.54 – 7.40 (m, 4H), 7.31 – 7.27 (m, 1H), 7.19 – 7.16 (m, 2H), 7.17 (dd,  $J = 5.0, 1.2$  Hz, 1H), 7.14 (dd,  $J = 3.6, 1.1$  Hz, 1H), 6.99 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz, 1H), 6.95 (s, 2H), 1.42 (d,  $J = 15.0$  Hz, 18H).

$^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  64.68 – 63.84 (m).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.47, 150.35, 142.55, 142.50, 142.42, 141.37, 137.96, 135.48, 134.43, 133.25, 133.19, 130.95, 130.38, 129.30, 129.19, 128.84, 128.39, 127.84, 127.73, 127.41, 126.80, 126.76, 126.04, 124.04, 123.41, 123.30, 94.49, 94.30, 37.71, 37.53, 31.18, 31.12, 31.04, 30.98.



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.52 (m), 7.24 – 7.21 (m), 7.20 – 7.18 (m), 7.14 (m), 7.05 – 6.97 (m).

$^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  66.80 – 62.24 (m).

## 4. Podsumowanie i wnioski

1. Opracowano nowe metody lub udoskonalono procedury opisane w literaturze, odnośnie do selektywnej funkcjonalizacji 2,2'-bitiofenu w kierunku: 5-litio-, 5-jodo-, 5-allilo-, 5-(1-propenylo)-, 5-(2-trimetylosililoetynylo)-, 5-etynylo-pochodnych, a także 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetyleny oraz 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadienu. Niektóre procedury stały się przedmiotem zgłoszeń patentowych (wspólnie z firmą Syntal Chemicals).
2. Opracowano, lub znacząco zmodyfikowano metody otrzymywania szeregu N-tlenków karbonitryli. Szczególnie ważne, w kontekście tematyki pracy, było opracowanie metody syntezy bardzo niestabilnego i reaktywnego N-tlenku 2,2'-bitiofen-5-karbonitrylu.
3. Opracowano metody syntezy izoksazolin, w tym w oparciu o dipolarofile w których podstawnik 2,2'-bitiofen-5-ylowy znajduje się bezpośrednio przy wiązaniu nienasyconym. Zbadano i określono również relacje pomiędzy strukturą dipolarofila, a stereo- i regioselektywnością cykloaddycji. Jednym z substratów (dipolarofili) w tych badaniach był 1,2-bis(bitiofen-5-ylo)eten – produkt pierwszej udanej metatezy związków 1-propenylowych (z wydzieleniem butenu).
4. Opracowano metody aromatyzacji izoksazolin do izoksazoli. Wykazano, iż w przypadku związków 2,2'-bitiofenowych, najpopularniejsze metody aromatyzacji – tj. bazujące na procedurze halogenacji/dehydrohalogenacji, są nieskuteczne. Opracowano zatem wygodną i powtarzalną metodę aromatyzacji tych izoksazolin z użyciem DDQ.
5. Opracowano metody syntezy izoksazoli w reakcji bezpośredniej cykloaddycji N-tlenku 2,2'-bitiofen-5-karbonitrylu do wiązania potrójnego. Dzięki temu, iż N-tlenek wprowadzał w strukturę produktu fragment elektropolimeryzowalny, możliwe było użycie dipolarofila o strukturze  $bt \equiv R$ , gdzie fragment R „wprowadzał” (generował) oczekiwane właściwości (np. zapewniał rozpuszczalność finalnego polimeru w cieczach organicznych).
6. Wykazano, iż w przypadku niektórych reakcji cykloaddycji efektywnym czynnikiem aktywującym jest wysokie ciśnienie (tj. powyżej 1 GPa). W najbardziej spektakularnym przypadku obserwowano wzrost wydajności reakcji z poziomu kilku procent, do niemal ilościowej.

7. Zmodyfikowano metodę otrzymywania (opisaną dla związków strukturalnie podobnych) i opracowano wygodną metodę oczyszczania dwóch kompleksów złota(I) typu  $\text{bt-}\equiv\text{-AuPR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ . Zaobserwowano (wizualnie), iż w przypadku tych pochodnych wydajność emisji w ciele stałym jest dużo wyższa niż w roztworze.
8. Przebadano elektrochemicznie i spektroechemicznie szereg nanomateriałów typu bt-A. Układy wykazujące najbardziej obiecujące właściwości (w tym np. kompleksy Au(I), wybrane pochodne izoksazoli) przekazano do dalszych badań – m. in. do Uniwersytetu w Linz (Johannes Kepler University Linz *Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS) / Institute of Physical Chemistry* Altenbergerstraße 69; 4040 Linz, Austria)
9. Przebadano elektrochemicznie i spektroechemicznie układy bt-A-bt. Wyznaczono potencjały utleniania wszystkich związków. W przypadku gdy po utlenieniu następowała polimeryzacja wykonano dodatkowo szczegółowe badania polimeru osadzonego na elektrodzie platynowej i ITO. Wyselekcjonowano nanomateriały do badań aplikacyjnych (np. rozpuszczalne w cieczach organicznych politiofeny, polimery sfunkcjonalizowane grupami estrowymi).
10. Po wykonaniu szeregu pomiarów elektrochemicznych powiązано właściwości elektrochemiczne i optyczne nanomateriałów molekularnych i makromolekularnych z ich strukturą chemiczną. Szczegółowe wnioski z tej analizy zamieszczono w tabeli 9, w punkcie 2.10 części badawczej.
11. Na podstawie badań elektrochemicznych i spektroechemicznych określono dalsze kierunki badań poszczególnych układów pod kątem ich potencjalnego zastosowania w optoelektronice. Jako szczególnie obiecujące uznano pochodne wykazujące elektrochromizm (izoksazole z podstawnikiem 2,6-dichlorofenylowym), kompleksy złota, oraz pochodne z linkerem etynylowym. Podobnie jak w przypadku wniosku 10, szczegółową analizę zamieszczono w tabeli 9, w punkcie 2.10 części badawczej



## 5. Literatura

1. A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djuradoa, R. Demadrille; *Chem. Soc. Rev.*; **2010**, *39*, 2577
2. P. Bujak, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, V. Maurel, I. Wielgusa, A. Pron; *Chem. Soc. Rev.*; **13 Sep 2013**
3. C. Li, M. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten, K. Müllen; *Chem. Rev.*; **2010**, *110*, 6817
4. I.F. Perepichka, D.F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl; *Adv. Mater.*; **2005**, *17*, 2281
5. M. Karakawa, Y. Ie, Y. Aso; *Semicond. Sci. Technol.*; **2011**, *26*, 034004
6. T. Yamamoto; *NPG Asia Mater.*; **2010**, *2*, 54
7. R.P. Ortiz, H. Yan, A. Facchetti, T.J. Marks; *Materials*; **2010**, *3*, 1533
8. N. Maouche, B. Nessark; *International Journal of Electrochemistry*; **2011**  
Article ID 670513
9. J. Heinze, B. A. Frontana-Uribe, S. Ludwigs; *Chem. Rev.*; **2010**, *110*, 4724
10. J. Vatsalari, S. Geetha, D. C. Trivedi, P. C. Warriar; *J. Power Sources*; **2006**, *158*, 1484
11. A. Kitani, M. Kaya, K. Sasabe; *J. Electrochem. Soc.*; **1986**, *133*, 1069
12. N. Li, J. Y. Lee, L. H. Ong; *J. Appl. Electrochem.*; **1992**, *22*, 512
13. P. Schottland, M. Bouguettaya, C. Chevrot; *Synth. Met.*; **1999**, *102*, 1325
14. A. Mirmohseni, A. Oladegaragoze; *Synth. Met.*; **2000**, *114*, 105
15. K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, *16*, 4467
16. R. Chinchilla, C. Najera; *Chem. Rev.*; **2007**, *107*, 874
17. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, 2nd Edition., Red. A. de Meijere, F. Diederich, Wiley -VCH, Weinheim 2004, J. A. Marsden, M. M. Haley, 317 – 345
18. X. Meng, C. Li, B. Han, T. Wang, B. Chen; *Tetrahedron*; **2010**, *66*, 4029
19. H. Feuer, Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis, Wiley-Interscience, 2007
20. M. Girardin, P. G. Alsabeh, S. Lauzon, S. J. Dolman, S. G. Ouellet, G. Hughes; *Org. Lett.*; **2009**, *11*, 1159
21. S. Krompiec, P. Bujak, W. Szczepankiewicz; *Tetrahedron Lett.*; **2008**, *49*, 6071
22. S. Krompiec, R. Penczek, P. Bujak, E. Kubik, J. Malarz, M. Penkala, M. Krompiec, N. Kuźnik, H. Maciejewski; *Tetrahedron Lett.*; **2009**, *50*, 1193
23. S. Krompiec, P. Bujak, J. Malarz, M. Krompiec, Ł. Skórka, T. Pluta, W. Danikiewicz, M. Kania; *Tetrahedron*; **2012**, *68*, 6018
24. C. J. Easton, C. M. Hughes, E. R. T. Tiekink; *Tetrahedron Lett.*; **1994**, *35*, 3589
25. A. Barco, S. Benetti, G. P. Pollini; *J. Org. Chem.*; **1979**, *44*, 105
26. L. Bianchi, C. Dell'Erba, F. Gasarrini, M. Novi, G. Patrillo, F. Sancassan, C. Tavani; *Arkivoc*; **2002**, *11*, 124
27. D. Azarifar, K. Khosravi, R.A. Veisi; *Arkivoc*; **2010** (9) 178
28. T. G. Back, R. J. Bethell, M. Parvez, J. A. Taylor, D. Wehrli; *J. Org. Chem.*; **1999**, *64*, 7426
29. M. Mazik, D. Blaeser, R. Boese; *Tetrahedron Lett.*; **2000**, *41*, 5827
30. J. L. García Ruano, A. Fraile, M.R. Martín; *Tetrahedron*; **1999**, *55*, 14491
31. V. Padmavathi, R. P. Sumathi, N. Chandrasekhar Babu, D. Bhaskar Reddy; *J. Chem. Research (S)*; **1999**, 610

32. S. Zhu, S. Shi, S. W. Gerritz; *Tetrahedron Lett.*; **2011**, *52*, 4001
33. J.-L. Wang, J. Luo, L.-H. Liu, Q.-F. Zhou, Y. Ma, J. Pei; *Org Lett.*; **2006**, *8*, 2281
34. J.-L. Wang, Z.-M. Tang, Q. X., Y. Ma, J. Pei; *J. Am. Chem. Soc.*; **2008**, *130*, 9952
35. J.L. Wang, X.F. Duan, B. Jiang, L.-B. Gan, J. Pei; *J. Org. Chem.*; **2006**, *71*, 4400
36. J.-L. Wang, Z.-M. Tang, Q. Xiao, Y. Ma, J. Pei; *Org. Lett.*; **2008**, *10*, 4271
37. A. Mishra, C.-Q. Ma, J. Janssen, P. Bauerle; *Chem. Eur. J.*; **2009**, *15*, 13521
38. H.-C. Zhan, L. Pu; *Tetrahedron*; **2003**, *59*, 1703
39. T. M. Pappenfus, K. R. Mann; *Org. Lett.*; **2002**, *4*, 3043
40. Q. Yan, Y. Zhou, B.-B. Ni, Y. Ma, J. Wang, J. Pei, Y. Cao; *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5328
41. G. Song, X. Gong, X. Li; *J. Org. Chem.*; **2011**, *76*, 7583
42. T. Kaieda, S. Kobatake, H. Miyasaka, M. Murakami, N. Iwai, Y. Nagata, A. Itaya, M. Irie; *J. Am. Chem. Soc.*; **2002**, *124*, 2015
43. N. Tanifuji, M. Irie, K. Matsuda; *J. Am. Chem. Soc.*; **2005**, *127*, 13344
44. T. Miyajima, Y. Matano, H. Imahori; *Eur. J. Org. Chem.*; **2008**, 255
45. T. Araki, A. Fukazawa, S. Yamaguchi; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2012**, *51*, 5484
46. S. Colella, M. Mazzeo, R. Grisorio, E. Fabiano, G. Melcarne, S. Carallo, M. D. Angione, L. Torsi, G. P. Suranna, F. Sala, P. Mastrollic, G. Gigli; *Chem. Commun.*; **2010**, *46*, 6273
47. T. M. Pappenfus, D. K. Schneiderman, J. Casado, J. T. L. Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, G. Zotti, B. Vercelli, M. D. Lovander, L. M. Hinkle, J. N. Bohnsack, K. R. Mann; *Chem Mater.*; **2011**, *23*, 823
48. V. W.W. Yam, K. L. Cheung, S. K. Yip, K. K. Cheung; *J. Organomet. Chem.*; **2003**, *681*, 196
49. V. W.W. Yam, K. M. C. Wong, L. L. Hung; N. Y. Zhu; *Angew. Chem., Int. Ed.*; **2005**, *44*, 3107
50. J. Vicente, M. T. Chicote, M. M. Alvarez-Falcom, D. Bautista; *Organometallics*; **2004**, *23*, 5707
51. M. J. Irwin, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt; *Organometallics*; **1997**, *16*, 3541
52. J. Vicente, M. T. Chicote, M. M. Alvarez-Falcom, M. D. Abrisqueta, F. J. Hernandez, P. G. Jones; *Inorg. Chim. Acta*; **2003**, *347*, 67
53. J. Vicente, M. T. Chicote, M. M. Alvarez-Falcom, P. G. Jones; *Chem. Commun.*; **2004**, 2658
54. O. Schuster, H. Schmidbaur; *Inorg. Chim. Acta*; **2006**, *359*, 3769
55. J. Vicente, J. Gil-Rubio, N. Barquero, P. G. Jones, D. Bautista; *Organometallics*; **2008**, *27*, 646
56. V. W.W. Yam, K.L. Cheung, S.K. Yip, K.K. Cheung; *J. Organomet. Chem.*; **2003**, *681*, 196
57. K. M.C. Wong, L. Hung, W. H. Lam, N. Zhu, V. W.W. Ya; *J. Am. Chem. Soc.*; **2007**, *129*, 4351
58. R. Rossi, A. Carpita, A. Lezzi; *Tetrahedron*; **1984**, *40*, 2773
59. R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour; *J. Org. Chem.*; **1996**, *61*, 6906
60. Y. Wang, M. Koreeda; *J. Org. Chem.*; **1998**, *63*, 8644
61. T. B. Patrick, J. L. Honegger; *J. Org. Chem.*; **1974**, *39*, 3791.
62. M. D'Anuria, A. De Mico, F. D'Onofrio, G. Piancatelli; *J. Chem. Soc., Per. Trans. 1*; **1987**, 1777
63. A. Rosiak, W. Frey, J. Christoffers; *Eur. J. Org. Chem.*; **2006**, 4044

64. R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour; *J. Org. Chem.*; **1996**, *61*, 6906.
65. N. A. Bumagin, A. N. Kasatkin, I. P. Beleckay, *Izvestiya Akad. Nauk SSSR Seriya Khim.*, **1984**, *8*, 1858
66. M. Krompiec, S. Krompiec, I. Grudzka, M. Filapek, Ł. Skórka, T. Flak, M. Łapkowski *Electrochim. Acta*, **2011**, *56*, 6824
67. Ismail, Mohamed A.; *J. Chemi. Res., Synop.*; **2006**, *11*, 733
68. A. I. Vogel, „*Preparatyka organiczna, wydanie trzecie zmienione*”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne,. Warszawa 2006
69. B. Monalisa, K. Dilip; *Synth. Commun.*; **2012**, *42*, 3261
70. C. Grundmann, H. D. Frommeld, K. Flory, S. K.Datta; *J. Org. Chem.*; **1968**, *33*, 1464
71. C. Grundmann, H.-D. Frommeld; *J. Org. Chem.*; **1965**, *30*, 2077
72. C. Grundmann, H.-D. Frommeld; *J. Org. Chem.*; **1966**, *31*, 157
73. C. Grundmann, Judith M. Dean; *J. Org. Chem.*; **1965**, *30*, 2809
74. Y. Iwakura, K. Uno, S. Shiraichi, T. Hongu; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **1968**, *41*, 2954
75. P. Bujak, S. Krompiec, J. Malarz, M. Krompiec, M. Filapek, W. Danikiewicz, M. Kania, K. Gębarowska, I. Grudzka; *Tetrahedron*; **2010**, *66*, 5972
76. L. Xu, C. E. Doubleday, K. N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.*; **2010**, *132*, 3029
77. P. Caramella, G. Cellerino, K. N. Houk, Marinone Albini, Cielo Santiago; *J. Org. Chem.*; **1978**, *43*, 3006
78. K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen; *Chem. Rev.*; **1998**, *98*, 863
79. M. Girardin, P. G. Alsabeh, S. Lauzon, S.J. Dolman, S. G. Ouellet, G. Hughes; *Org. Lett.*; **2009** *11*, 1159
80. N. Nakamichi, Y. Kawashita, M.Hayashi; *Org. Lett.*; **2002**, *4*, 3955
81. J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D.Zhu, B. Z. Tang; *Chem commun.*; **2001**, 1740
82. Y.You, H. S. Huh, K. S. Kim, S. W. Lee, D. Kim, S. Y. Park; *Chem commun*; **2008**, 3998
83. J. Liang, Z. Chen, J. Yin, G.-A. Yu, S. H. Liu; *Chem. Commun.*; **2013**, *49*, 3567
84. M. J. Wu, L.M. Wei, C.F. Lin, S. P. Leou, L.L. Wei; *Tetrahedron*; **2001**, *57*, 7839
85. M. J. Mio, L. C. Kopel, J. B. Braun, T. L. Gadzikwa, K. L. Hull, R. G. Brisbois, C. J. Markworth, P. A. Grieco; *Org. Lett.*; **2002**, *4*, 3199
86. Q. Meng, J. H. Gao, R. J. Li, L. Jiang, C. L. Wang, H. P. Zhao, C. M. Liu, H. X. Li and W. P. Hu; *J. Mater. Chem.*; **2009**, *19*, 1477.
87. S. Krompiec, M. Filapek, I.Grudzka, S. Kula, A. Słodek, Ł.Skórka, W. Danikiewicz, P. Ledwon, M. Łapkowski; *Synth. Met.*; **2013**, *165*, 7
88. Ogamino, T.; Nishiyama, S.; *Tetrahedron*; **2003**, *59*, 9419
89. D. Jiang, J. Peng, Y. Chen; *Org. Lett.*; **2008**, *10*, 1695
90. D. P. Curran, S. A. Scanga, C. J. Fenk; *J. Org. Chem.*; **1984**, *49*, 3474.
91. A. A. Fuller, B. Chen, A. R. Minter, A. K. Happ; *J. Am. Chem. Soc.*; **2005**, *127*, 5376
92. F.Cardona, A. Goti; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2005**, *44*, 7832
93. K. Matsumoto, H. Hamana, H. Iida; *Helv. Chim. Acta*; **2005**, *88*, 2033
94. D. Sek, K. Bijak, M. Grucela-Zajac, M. Filapek, L. Skorka, M. Siwy, H.Janeczek, E. Schab-Balcerzak; *Synth. Met.*; **2012**, *162*, 1623

95. Y.C. Kung, S.H.Hsiao; *J. Mater. Chem.*; **2011**, *21*, 1746
96. M. Krompiec, I. Grudzka, M. Filapek, Ł. Skórka, S. Krompiec, M. Łapkowski, M. Kania, W. Danikiewicz; *Electrochim. Acta*; **2011**, *56*, 8108
97. X. Zhao, C. Piliego, B. S. Kim, D. A. Poulsen, B. Ma, D.A. Unruh, J. M. J. Frechet; *Chem. Mater.*; **2010**, *22*, 2325
98. Y. Koyama, M.Yonekawa, T. Takata; *Chem. Lett.*, **2008**, *37*, 918

## 6. Dorobek naukowy

### 6.1. Publikacje

1. S. Krompiec, H. Ignasiak, M. Krompiec, L. Stanek, **M. Filapek**, K. Gebarowska, R. Penczek, POLISH JOURNAL OF CHEMISTRY 2009 Volume: 83 Issue: 2 Pages: 245-262; IF= 0.39
2. S. Krompiec, R. Penczek, M. Krompiec, T. Pluta, H. Ignasiak, A. Kita, S. Michalik, M. Matlengiewicz, **M. Filapek**, CURRENT ORGANIC CHEMISTRY 2009 Volume: 13 Issue: 9 Pages: 896-913; IF= 3.039
3. P. Bujak, S. Krompiec, J. Malarz, M. Krompiec, **M. Filapek**, W. Danikiewicz, M. Kania, K. Gebarowska, I. Grudzka, TETRAHEDRON 2010 Volume: 66 Issue: 32 Pages: 5972-5981; IF= 2.803
4. M. Krompiec, S. Krompiec, **M. Filapek**, L. Skorka, T. Flak, M. Lapkowski, ELECTROCHIMICA ACTA 2011 Volume: 56 Issue: 19 Pages: 6824-6830; IF= 3.777
5. M. Krompiec, I. Grudzka, **M. Filapek**, L. Skorka, S. Krompiec, M. Lapkowski, M. Kania, W. Danikiewicz, ELECTROCHIMICA ACTA 2011 Volume: 56 Issue: 24 Pages: 8108-8114; IF= 3.777
6. D. Sek, K. Bijak, M. Grucela-Zajac, **M. Filapek**, L. Skorka, M. Siwy, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, SYNTHETIC METALS 2012 Volume: 162 Issue: 17-18 Pages: 1623-1635; IF = 2.109
7. M. Grucela-Zajac, **M. Filapek**, L. Skorka, J. Gasiorowski, ED Glowacki, H. Neugebauer, E. Schab-Balcerzak, MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS 2012 Volume: 137 Issue: 1 Pages: 221-234; IF= 2.072

8. D. Branowska, B. Chaciak, O. Siuchta, E. Olender, P. Ledwon, M. Lapkowski, E. Poronik, W. Wysocki, Z. Karczmarzyk, L. Skora, **M. Filapek**, S. Krompiec, Z. Urbanczyk-Lipkowska, P. Kalicki, *NEW JOURNAL OF CHEMISTRY* 2013 Volume: 37 Issue: 7 Pages: 1982-1988; IF=2.966
9. J. G. Malecki, A. Maron, S. Krompiec, **M. Filapek**, M. Penkala, B. Marcol, *POLYHEDRON* 2013 Volume: 49 Issue: 1 Pages: 190-199; IF=1.813
10. S. Krompiec, **M. Filapek**, I. Grudzka, S. Kula, A. Słodek, L. Skorka, W. Danikiewicz, P. Ledwon, M. Lapkowski, *SYNTHETIC METALS* 2013 Volume: 165 Pages: 7-16; IF = 2.109

## 6.2. Zgłoszenia patentowe.

1. S. Krompiec, M. Krompiec, **M. Filapek**, T. Flak, I. Grudzka, K. Zemlak, Z. Jezierski, B. Marcol, M. Penkala, E. Kowalska, J. Polański, A. Słodek, Method for the synthesis of the preparate containing 5-lithio-2,2'-bitiophene, Apphod for the synthesis of the preparate containingin, No.: P.399815 (05.07.2012).
2. S. Krompiec, M. Krompiec, **M. Filapek**, T. Flak, I. Grudzka, K. Zemlak, Z. Jezierski, Method for the synthesis of the preparate containing 5-iodo-2,2'-bitiophene, Appl. No.: P.399816 (05.07.2012).
3. S. Krompiec, M. Krompiec, **M. Filapek**, T. Flak, I. Grudzka, K. Zemlak, Z. Jezierski, Method for the synthesis of 5-alkynyl-2,2'-bitiophenes by using coupling of the preparate containing 5-iodo-2,2'-bitiophene with terminal acetylenes, appl. No.: P.399817 (05.07.2012).
4. S. Krompiec, J. Malarz, C. Pietraszuk, B. Powąła, S. Rogalski, **M. Filapek**, B. Marcol, M. Penkala, E. Kowalska, J. Polański, A. Słodek, S. Kula, I. Grudzka, P. Bujak, Trisubstituted isoxazolines and the method for their

synthesis, P.401 600; (13.11.2012).

5. S. Krompiec, J. Malarz, C. Pietraszuk, B. Powąła, S. Rogalski, **M. Filapek**, B. Marcol, M. Penkala, E. Kowalska, J. Polański, A. Słodek, S. Kula, I. Grudzka, P. Bujak, Trisubstituted isoxazolines in positions: 3,4 and 5, and the method for their synthesis, P.401 601; (13.11.2012).
6. S. Krompiec, J. Malarz, C. Pietraszuk, B. Powąła, S. Rogalski, **M. Filapek**, B. Marcol, M. Penkala, E. Kowalska, J. Polański, A. Słodek, S. Kula, I. Grudzka, P. Bujak, 3,4,5-trisubstituted isoxazolines and the method for their synthesis, P.401 602; (13.11.2012).
7. S. Krompiec, S. Kula, **M. Filapek**, T. Flak, I. Grudzka, New acetylene derivative and the method for its synthesis, P.402458; (17.01.2013).
8. S. Krompiec, J. Malarz, **M. Filapek**, M. Paluch, S. Pawlus, C. Pietraszuk, B. Powąła, S. Rogalski, B. Marcol, M. Penkala, S. Kula, Method for the synthesis of 3,4,5-trisubstituted isoxazolines, P.402909; (26.02.2013).
9. S. Krompiec, **M. Filapek**, K. Janicka, D. Błach, S. Kula, M. Paluch, S. Pawlus, 3,5-Dipodstawione oraz 3,4,5-tripodstawioneizoksazole oraz sposób ich otrzymywania, P.403324

### 6.3. Konferencje

1. **M. Filapek**, I. Grudzka, S. Kula, M. Krompiec, Ł. Skórka, M. Grucela, H. Ignasiak, M. Łapkowski, S. Krompiec, Synthesis of bithiophene monomers for conducting polymers via Stille and Sonogashira coupling 17th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HOMOGENEOUS CATALYSIS , 4-9 lipca 2010, Poznań
2. **M. Filapek**, H. Ignasiak, M. Krompiec, S. Krompiec, Wiosenny Zjazd Naukowy SSPTChem., Sulejów, 15-20 kwietnia 2008

#### 6.4. Udział w projektach badawczych:

1. Kierownik: S. Krompiec; „Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali, oraz nowych politiofenów o oczekiwanych właściwościach” (2011-2014)
2. Kierownik: S. Krompiec; „Nowe zastosowania związków allilowych w syntezie organicznej” (2009-2012)
3. Kierownik: W. Domagała; "Kompleksowa charakterystyka własności spektroelektrochemicznych nowych materiałów polimerowych, opartych na heterocyklicznych układach skondensowanych, na potrzeby molekularnej optoelektroniki organicznej" (2009-2012)

#### 6.5. Stypendia

Stypendium UPGOW (2009-2013)

Stypendium DoktoRis (2011-2013) – 1 miejsce na liście rankingowej



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY





