

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
WYDZIAŁOWY ZAKŁAD CHEMII BIOORGANICZNEJ

JOANNA CABAJ

Synteza Nowych Związków Heterocyklicznych
do Zastosowań w Elektronice Molekularnej i Sensoryce

Opiekun Pracy:
Dr hab. Jadwiga Sołoducho

Wrocław 2005

*Pragnę serdecznie podziękować mojej Pani Promotor,
DR HAB. JADWIDZE SOŁODUCHO
za wskazanie tematu tej pracy, za opiekę, cierpliwość i za wszelką pomoc
w trakcie jej realizacji*

„Żadna perła nie jest tak cenna jak dobro...”

P. Coelho

*Serdeczne podziękowania składam również
Panu dr hab. Antoniemu Chyli z Instytutu Chemii Fizycznej i Teoretycznej
Politechniki Wrocławskiej,
za pomoc w przeprowadzeniu badań fizykochemicznych i elektrycznych
oraz za cenne dyskusje*

SPIS TREŚCI

1. Wstęp	8
2. Cel pracy	11
3. Związki heterocykliczne o właściwościach elektroprzewodzących	13
3.1. Synteza wybranych pochodnych karbazolu o właściwościach elektroprzewodzących i optycznych	13
3.2. Synteza wybranych pochodnych fluorenu o właściwościach elektroprzewodzących i optycznych	23
3.3. Synteza wybranych symetrycznych arylopo pochodnych tetrazyny i pirymidyny	33
4. Elektroprzewodzące materiały polimerowe	39
4.1. Właściwości polimerów elektroprzewodzących	39
4.1.1. Politiofeny	40
4.1.2. Poli-(3,4-etylenodioksytiofeny)	41
4.1.3. Zastosowanie elektroprzewodzących materiałów z układem sprzężonych wiązań podwójnych w urządzeniach elektroniki molekularnej	42
5. Otrzymywanie i właściwości <i>warstw Langmuira</i> i <i>Langmuir-Blodgett</i> ..	44
5.1. <i>Warstwy Langmuira</i> i <i>Langmuira – Blodgett</i>	44
5.1.1. Właściwości i zastosowanie <i>warstw Langmuira – Blodgett</i>	46
6. Badania własne	48
6.1. Wprowadzenie	48
6.2. Synteza <i>N</i> -alkilo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu i <i>N</i> -alkilo-3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu	50
6.3. Synteza 9,9-dialkilo-, 9-alkilo-2,7-bis(2-tiofeno)fluorenu i 9,9-dialkilo-, 9-alkilo-2,7-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]fluorenu	56
6.4. Synteza 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-piolo)fluorenu	60
6.5. Synteza 3,6-bis(2-piolo)-1,2,4,5-tetrazyny	64
6.6. Synteza <i>N</i> -nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazolu	67
6.7. Synteza 2-alkilo-4,6-bis[fenylo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny oraz 2-alkilo-4,6-bis[fenylo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny...	69

6.8. Badanie właściwości agregacyjnych zsyntetyzowanych monomerów	75
6.8.1. Właściwości agregacyjne <i>N</i>-alkilopochodnych 3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu i <i>N</i>-alkilopochodnych 3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu i <i>N</i>-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazolu	76
6.8.2. Elektrochemiczna polimeryzacja <i>N</i>-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu	80
6.8.3. Właściwości agregacyjne 2-propylo-4,6-bis[fenylo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny oraz 2-propylo-4,6-bis[fenylo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny	82
6.9. Właściwości elektryczne <i>filmów LB</i> otrzymanych z 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-piolo)fluorenu i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-piolo)fluorenu	85
7. Część doświadczalna	89
7.1. Synteza <i>N</i>-alkilo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu i <i>N</i>-alkilo-3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu	90
7.1.1. Synteza <i>N</i>-alkilokarbazolu	90
7.1.2. Synteza 3,6-dibromo-<i>N</i>-alkilokarbazolu	91
7.1.3. Synteza 2-(trimetylocyno)tiofenu	92
7.1.4. Synteza 2-(trimetylocyno)-3,4-etylenodioksytiofenu	93
7.1.5. Synteza <i>N</i>-alkilo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu	93
7.1.6. Synteza <i>N</i>-alkilo-3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu..	95
7.2. Synteza 9,9-dialkilo-, 9-alkilo-2,7-bis(2-tiofeno)fluorenu i 9,9-dialkilo-, 9-alkilo-2,7-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]fluorenu	97
7.2.1. Synteza 2,7-dibromo-9,9-dialkilofluorenu i 2,7-dibromo-9-alkilofluorenu – wariant I	97
7.2.2. Synteza 2,7-dibromo-9,9-dialkilofluorenu i 2,7-dibromo-9-alkilofluorenu – wariant II	100
7.2.3. Synteza 2,7-dibromo-9,9-dialkilofluorenu i 2,7-dibromo-9-alkilofluorenu – wariant III	101
7.2.4. Synteza 9,9-dialkilo- i 9-alkilo-2,7-bis(2-tiofeno)fluorenu	103
7.2.5. Synteza 9,9-dialkilo- i 9-alkilo-2,7-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]fluorenu	105

7.3. Synteza 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu – wariant I	106
7.3.1. Synteza 2,7-dicyjano-9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluorenu	106
7.3.2. Synteza kwasu 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego	107
7.3.3. Synteza dichlorku kwasu 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego	109
7.3.4. Synteza <i>N,N'</i> -dialliloamidu kwasu 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego	110
7.3.5. Synteza dichlorku imidoilowego	111
7.3.6. Synteza 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu	112
7.4. Synteza 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu – wariant II	113
7.4.1. Synteza 3-[2-(1,3-dioksacyklopentylo)]propanalu	113
7.4.2. Synteza 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanolu]-9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluorenu	114
7.4.3. Synteza 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanonu]-9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluorenu	115
7.4.4. Synteza 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu	116
7.5. Synteza 3,6-bis(2-pirolu)-1,2,4,5-terazyny	117
7.5.1. Synteza oksymu aldehydu 2-pirolowego	117
7.5.2. Synteza 2-cyjanopiolu	117
7.5.3. Synteza 3,6-bis(2-pirolu)-1,2-dihydro-s-tetrazyny	118
7.5.4. Synteza 3,6-bis(2-pirolu)-1,2,4,5-tetrazyny	119
7.6. Synteza N-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazolu	119
7.6.1. Synteza 2-(trimetylenoborano)furanu	119
7.6.2. Synteza N-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazolu	120
7.7. Synteza 2-alkilo-4,6-bis[fenylo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny oraz 2-alkilo-4,6-bis[fenylo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny...	121

7.7.1. Synteza aldehydu p-bromobenzoowego	121
7.7.2. Synteza 1,3-di(bromofenylo)propen-3-onu	122
7.7.3. Synteza amidyn	122
7.7.4. Synteza 2-alkilo-4,6-bis(4-bromofenylo)pirymidyny	124
7.7.5. Synteza 2-alkilo-4,6-bis[fenylo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny	126
7.7.6. Synteza 2-alkilo-4,6-bis[fenylo-4-(2-{3,4- etylenodioksytiofeno})]pirymidyny	127
7.8. Pomiar <i>izoterm Langmuira</i>	129
7.9. Depozycja <i>warstw Langmuira – Blodgett</i>	130
7.10. Pomiary elektryczne	130
7.11. Elektropolimeryzacja <i>N-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu</i>	131
8. Podsumowanie	132
9. Literatura	137

1. WSTĘP

Gwałtowny rozwój elektroniki, optyki nieliniowej, medycyny i telekomunikacji spowodował wzrost zapotrzebowania na efektywne układy przekazujące, przetwarzające i przechowujące informacje. Polepszenie warunków współpracy tych systemów informatycznych związane jest ściśle z miniaturyzacją czynnych elementów elektronicznych. Miniaturyzacja natomiast wiąże się z wprowadzonym w latach 80 – tych XX wieku terminem – „elektronika molekularna” [1]. Znaczenie tego terminu rozszerzyło się zdecydowanie w ciągu ostatnich dwudziestu lat i obecnie jest rozumiane jako zastosowanie materiałów molekularnych, głównie organicznych do budowy urządzeń elektronicznych i systemów przekazujących informacje. Nadrzędną cechą materiałów molekularnych jest zdolność zachowania właściwości indywidualnych molekuł w fazach skondensowanych. Stwarza to możliwości projektowania materiałów o pożądanych właściwościach.

Jednym z elementów znajdujących się w polu zainteresowań elektroniki molekularnej jest przewodność polimerów. Elektroprzewodzące polimery ze sprzężonym układem wiązań podwójnych od kilkunastu lat uznawane są za nową i atrakcyjną grupą materiałów służących do produkcji wysokiej klasy urządzeń elektronicznych, optoelektronicznych i sensorowych. Wiele z nich już znalazło zastosowanie jako:

- ♦ przewodniki elektryczne,
- ♦ budulec diod elektroluminescencyjnych,
- ♦ budulec wyświetlaczy elektrochromowych,
- ♦ elementy chemoczułe czujników i sensorów,
- ♦ nośniki leków [2].

Takie materiały łączą w sobie doskonałe elektryczne i optyczne właściwości metali z zaletami materiału organicznego takimi jak:

- ♦ niska gęstość,
- ♦ łatwa przetwarzalność.

Fizyczne właściwości polimerów z układem sprzężonych wiązań podwójnych są ściśle związane z układem π - elektronowych wiązań, które absorbując fale świetlne w zakresie UV-Vis, pozwalają na wygenerowanie stabilnego transportu ładunku w procesie utleniania i redukcji [3]. Należy podkreślić, że przewodzące polimery z grupy

tiofenów i pirolu wykazują dość wysoki stopień orientacji i uporządkowania na poziomie oligomerów, jednak związki tego typu dopiero w formie agregatów znacznie poprawiają swoje właściwości [4], które mogą być wykorzystane w nowoczesnych technologiach przetwarzania informacji [5]. Na uwagę zasługują również polimerowe materiały fotoaktywne, łączące w sobie przewodność i właściwości elektrooptyczne. Materiały te są najczęściej zbudowane z difunkcyjnych monomerów (o właściwościach optycznych i przewodzących), w skład których często wchodzi pierścień alkilowej pochodnej fluorenu. Polimer (kopolimer) otrzymany w wyniku utleniania anodowego, w którym cząsteczka fluorenu znajduje się w łańcuchu głównym, naprzemiennie, pomiędzy dwiema jednostkami karbazolu lub tiofenu wykazuje właściwości elektroprzewodzące i fotoluminescencyjne skoniugowanych polimerów oraz fotoaktywne właściwości chromoforu [6, 7].

Amfifilowy charakter alkilowych pochodnych związków heterocyklicznych, szczególnie z długimi łańcuchami węglowodorowymi, wykorzystywany jest w celu formowania filmów przewodzących o zdefiniowanej molekularnie grubości i architekturze (z wykorzystaniem *techniki Langmuira – Blodgett*). Technika LB daje nam możliwości pracy z małymi ilościami cząsteczek o specyficznych, często zaprojektowanych właściwościach. Sztywność pierścieni, amfifilowych pochodnych heterocyklicznych oraz nieliniowe właściwości optyczne cząsteczek (*NLO* - ang. *Nonlinear Optics*) odpowiedzialne są za spotęgowanie amfipatycznych właściwości oraz szeroko pojęte elektroprzewodnictwo polimeru [8].

Rozwój technologii przemysłowych i związane z tym zagrożenia środowiska naturalnego są odpowiedzialne za duży postęp w dziedzinie budowy czujników diagnostycznych i doskonaleniu metod analitycznych związanych z kontrolą stanu środowiska. Skuteczny czujnik powinien wykrywać kontrolowaną substancję z określoną czułością i selektywnością. Powinien też działać szybko i odwracalnie. Te zalety związane są z filmami organicznymi otrzymanymi za pomocą *techniki Langmuira – Blodgett* [9]. *Warstwy LB* nanoszone bezpośrednio na układ metalowych elektrod mogą stanowić podstawę w budowie czujników gazowych i chemicznych, w których chemoczuły *film LB* będzie reagował w sposób selektywny na zmiany stężenia substancji chemicznych. Zmiany przewodności elektrycznej i selektywne działanie *filmów typu Langmuira – Blodgett* powodują, że mogą być one również z powodzeniem stosowane w budowie chemoczułych elementów „sztucznego nosa” [10, 11].

Tak duże zainteresowanie powodowane potrzebą otrzymania nowych, wydajnych i tańszych materiałów stosowanych w sensoryce i elektronice molekularnej, skłania do poszukiwania nowych połączeń opartych na układach heterocyklicznych, których elektroprzewodnictwo zostało stwierdzone już wcześniej.

2. CEL PRACY

Postęp w dziedzinie elektroniki molekularnej oraz sensoryki obserwowany w ciągu ostatnich kilkunastu lat związany jest w znacznym stopniu z syntezą prekursorów materiałów o dokładnie sprecyzowanych i zaprojektowanych właściwościach. Szczególnie interesującą i oczekiwaną wartością aplikacyjną materiału organicznego jest jego elektroprzewodnictwo, dzięki czemu może on z powodzeniem zastąpić przewodniki metaliczne. Polimery i kopolimery otrzymane z układów heterocyklicznych, których sprzężony układ wiązań podwójnych zapewnia odpowiedni transport ładunku są już wykorzystywane do budowy wysokiej klasy urządzeń elektroniki molekularnej.

Szczególnie interesującą grupą związków są symetryczne pochodne karbazolu, fluorenu, pirymidyny czy tetrazyny, które oprócz tego, że stosunkowo łatwo ulegają polimeryzacji, można z nich otrzymać cienkie filmów o zdefiniowanej grubości i architekturze, które mogą znaleźć zastosowanie w budowie urządzeń elektronicznych. Natomiast połączenie, w jednym układzie, ich właściwości z charakterem tiofenu lub 3,4-etylenodioksytiofenu (EDOT) poprawia stabilność i plastyczność otrzymanego materiału oraz zwiększa ruchliwość nośników ładunku w półprzewodniku organicznym.

Od kilku lat w zespole dr hab. Jadwigi Sołoducho prowadzone są badania nad syntezą pewnych układów heterocyklicznych – prekursorów elektroprzewodzących polimerów. Celem mojej pracy jest kontynuacja tych badań, a za tym synteza nowych pochodnych *N*-alkilo-3,6-bis(tiofeno)- i bis(3,4-etylenodioksytiofeno)karbazolu, bis(tiofeno)- oraz bis(3,4-etylenodioksytiofeno)pochodnych fluorenu i difenylpirymidyny.

Elektroaktywne właściwości pirolu i polipirolu skłoniły mnie również do kontynuowania prac badawczych nad tą grupą związków. Pomimo, że polipirol charakteryzuje się dobrym przewodnictwem elektrycznym, to nie spełnia wszystkich wymogów stawianych nowoczesnym materiałom półprzewodnikowym. Dlatego otrzymanie symetrycznych bis(2-pirolu)pochodnych fluorenu i bis(2-pirolu)tetrazyny jako prekursorów polimerów o właściwościach przewodzących stało się również interesującym zadaniem naukowym.

Konsekwencją prowadzonych prac badawczych było otrzymanie również pochodnej karbazolu, w której pierścienie tiofenu lub 3,4-etylenodioksytiofenu

zastąpiłam układem furanu, oraz możliwość porównania fizykochemicznych właściwości symetrycznych bis(tiofeno)-, bis(3,4-etylenodioksytiofeno)- i bis(furano) pochodnych karbazolu.

Dysponując różnymi związkami o amfifilowym charakterze, niezwykle ważnym zadaniem było sprawdzenia ich zdolności agregacyjnych i elektroprzewodzących. Tę część badań prowadziłam we współpracy z dr hab. Antonim Chylą z Instytutu Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej. Do otrzymania cienkich filmów wykorzystałam *technikę Langmuira – Blodgett*. Elektroprzewodnictwo *filmów LB* badałam natomiast stosując krzemowe podłoża wyposażone w fotolitograficznie naniesiony układ złotych elektrod [9].

Elektropolimeryzacja przewodzących monomerów jest szczególnym osiągnięciem w pracach nad syntezą stabilnych, dobrze przewodzących materiałów. Tego typu proces pozwala w sposób kontrolowany otrzymać polimer o wysokim stopniu uporządkowania i przewodnictwie elektrycznym. Podjęcie prób polimeryzacji elektrochemicznej otrzymanej bis(tiofeno)pochodnej karbazolu, a w konsekwencji porównanie właściwości elektrycznych filmu polimerowego i *filmów LB* otrzymanych z odpowiedniej bis(tiofeno)pochodnej karbazolu, było jednym z ostatnich założeń w realizacji mojej pracy doktorskiej. Również tę część badań prowadziłam we współpracy z dr hab. Antonim Chylą.

3. ZWIĄZKI HETEROCYKLICZNE O WŁAŚCIWOŚCIACH ELEKTROPRZEWODZĄCYCH

Niepodważalne zalety organicznych materiałów elektroaktywnych i fotoaktywnych stosownych we współczesnej elektronice molekularnej są również związane z możliwościami poprawy ich właściwości dzięki pewnym modyfikacjom chemicznym. Znaczące osiągnięcia we współczesnej syntezie organicznej związków przewodzących, związane szczególnie z chemią wiązań węgiel – węgiel (*reakcje kondensacji Stille'a, Yamamoto, Suzuki, Hecka, Nigishi*), pozwalają na syntezę różnych struktur przewodzących o ściśle określonych i oczekiwanych właściwościach fizykochemicznych i elektrooptycznych. W zależności od oczekiwań aplikacyjnych do syntezy monomerów i polimerów przewodzących stosowane są różne bloki budulcowe takie jak np. karbazol, fluoren, tiofen czy pirol. Mimo widocznego postępu w dziedzinie syntezy związków organicznych o właściwościach użytkowych, nowym wyzwaniem dla wielu zespołów naukowych jest otrzymanie materiałów o ściśle określonej charakterystyce, które znajdą zastosowanie w elektronicznych urządzeniach przyszłości, a także przyczynią się do rozwoju szeroko pojętej diagnostyki.

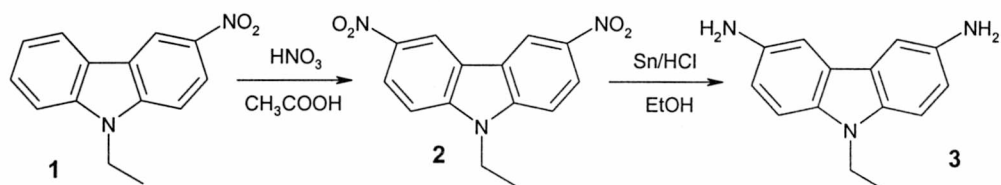
3.1. Synteza wybranych pochodnych karbazolu o właściwościach elektroprzewodzących i optycznych

Karbazol i jego pochodne są ważnymi związkami chemicznymi, które dzięki swym właściwościom znajdują szerokie zastosowanie w technologiach elektroniki molekularnej. Bardzo silne oddziaływania akceptorowo – donorowe w heterocyklicznym układzie karbazolu dają intensywne odpowiedzi nieliniowe (*NLO* - ang. *Nonlinear Optics*) w kompleksie z przeniesieniem ładunku (*CT* kompleks – ang. *Charge Transfer complex*) [6].

Pochodne karbazolu stosowane są często do syntezy elektroprzewodzących polimerów i kopolimerów. Prace prowadzone przez Ambrose'a, Carpentera i Nelsona w latach siedemdziesiątych XX wieku związane z elektrochemiczną polimeryzacją karbazolu, wskazały na pozycje trzecią, szóstą i dziewiątą w układzie karbazolu jako najbardziej reaktywne miejsca w procesie polimeryzacji [12]. Zgodnie z tym pochodne

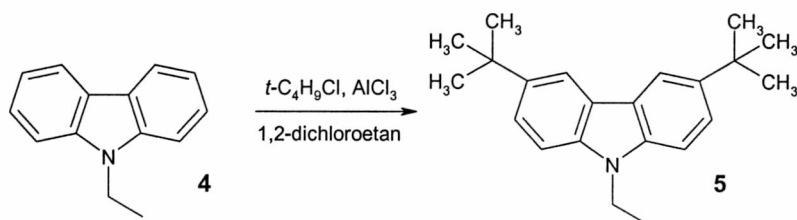
karbazolu o spodziewanych, optymalnych właściwościach przewodzących mają najczęściej różne podstawniki w pozycji trzeciej, szóstej i dziewiątej pierścienia karbazolu. W przeciwieństwie do polimerów przewodzących zbudowanych z pochodnych karbazolu podstawionych w pozycji trzeciej i szóstej układu, materiały polimerowe otrzymane z jednostek karbazolowych podstawionych w drugiej i siódmej pozycji charakteryzują się o wiele lepszymi właściwościami luminescencyjnymi i mogą być wykorzystywane w budowie organicznych diod emitujących światło (*OLED* – ang. *Organic Light Emitting Diodes*) i innych urządzeń optycznych [13].

Monomerami stosowanymi przez Ambrose'a i współpracowników do elektrochemicznej polimeryzacji (utleniania anodowego) były głównie 3- i 3,6-dipochodne *N*-etylokarbazolu. Na szczególną uwagę zasługuje *N*-etylo-3,6-diaminokarbazol (**3**), który otrzymano w wyniku reakcji 3-nitro-*N*-etylokarbazolu (**1**) z nadmiarem kwasu azotowego w obecności kwasu octowego, dinitropochodną (**2**) zredukowano do odpowiedniej diaminy (**3**) stosując metaliczną cynę w obecności kwasu solnego (schemat 1).



Schemat 1

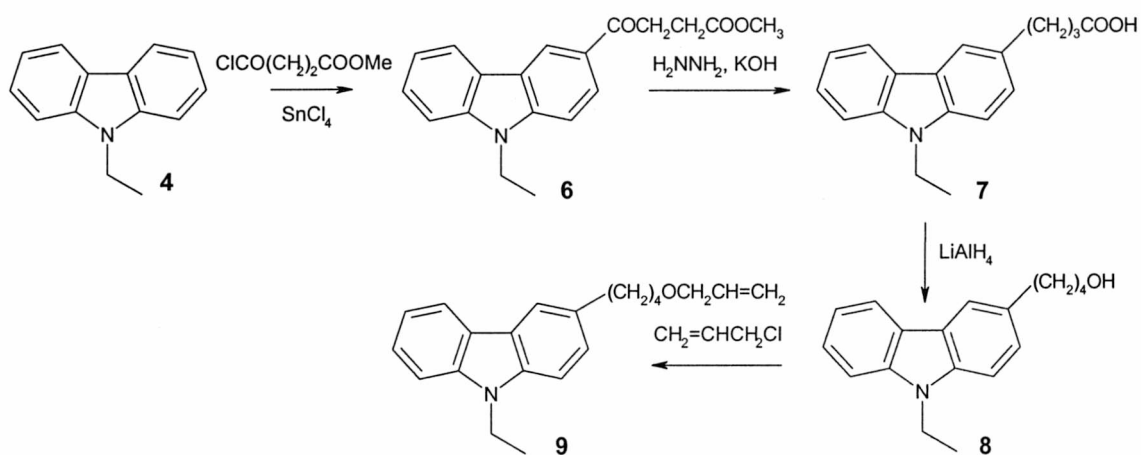
Natomiast 3,6-di-*t*-butylo-*N*-etylokarbazol (**5**) Ambrose otrzymał w wyniku reakcji alkilowania *N*-etylokarbazolu (**4**) chlorkiem *t*-butylu (schemat 2).



Schemat 2

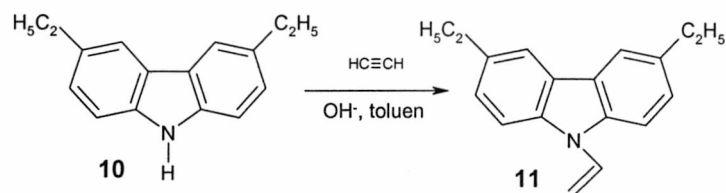
Związki te (**3**, **5**) znalazły zastosowanie w urządzeniach elektronicznych, których warstwę elektroaktywną jest polimer przewodzący [12].

Jak już wcześniej wspomniano do rozwoju badań nad syntezą nowych pochodnych karbazolu, prekursorów polimerów o właściwościach przewodzących, przyczyniły się prace Ambrose'a i współpracowników [12]. Przykładem jest synteza polisiloksanopochodnych karbazolu o właściwościach elektrochromowych [14]. Odpowiedni monomer karbazolu (**9**) stosowany do polimeryzacji został otrzymany w czteroetapowej syntezie (schemat 3). Zgodnie z proponowaną przez Hepburna i współpracowników procedurą *N*-etylokarbazol (**4**) poddano *reakcji Friedla – Craftsa* otrzymując odpowiedni ketono – ester (**6**), który następnie zgodnie z *metodą Wolffa-Kishnera* przeprowadzono w karbazolopochodną kwasu karboksylowego (**7**). W wyniku kolejnej redukcji z użyciem wodoru litowo-glinowego (LiAlH_4), otrzymano alkohol **8**, który poddano alkilowaniu za pomocą chlorku allilu. Otrzymany w dalszym etapie syntezy prekursor **9** poddano reakcji polimeryzacji stosując polimetylohydrosiloksan (PMHS). Polimer ten znalazł szerokie zastosowanie w urządzeniach optoelektronicznych (*LED*) [14].



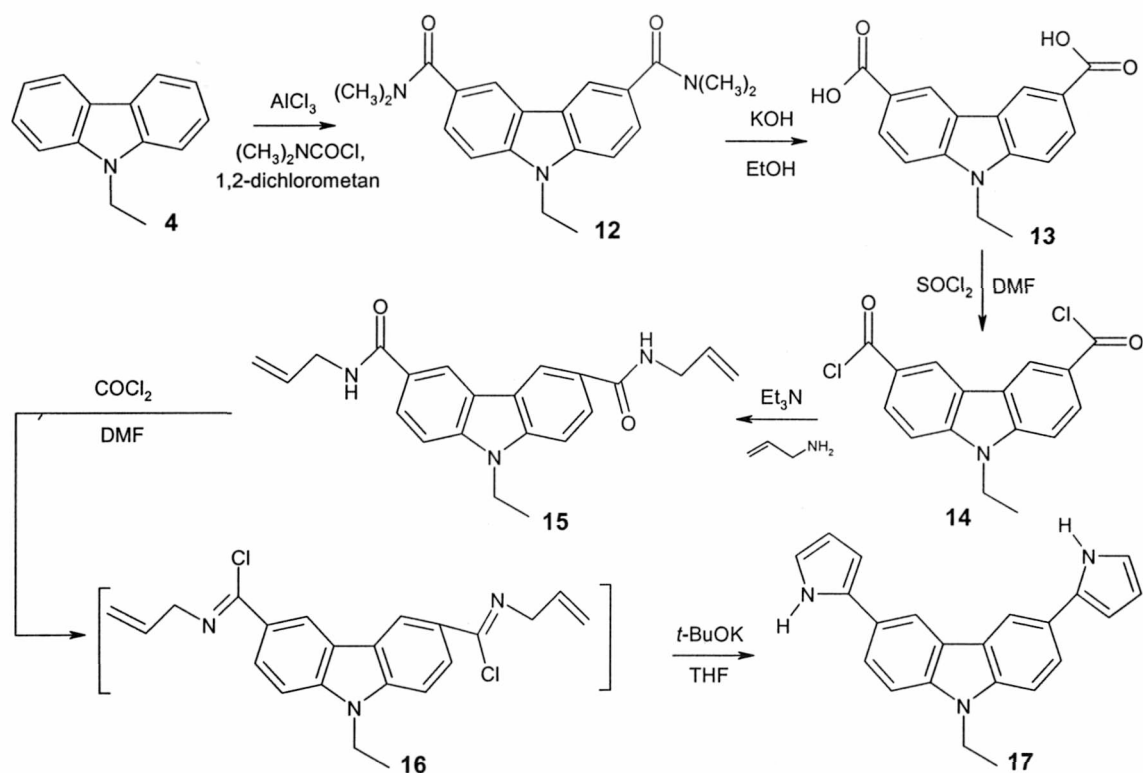
Schemat 3

Należy zaznaczyć, że oddziaływania między grupą winylową i pierścieniem karbazolu mają dość istotny wpływ na kontrolę elektrycznych właściwości monomerów i w rezultacie polimerów przewodzących. *N*-Winylokarbazol jest jednym z powszechnie znanych prekursorów polimerów o właściwościach fotoprzewodzących. Prekursorem polimerów przewodzących jest również 3,6-dietylo-*N*-winylokarbazol (**11**). *N*-Winylopochodne karbazolu można łatwo otrzymać w procesie winylowania [15], (schemat 4).



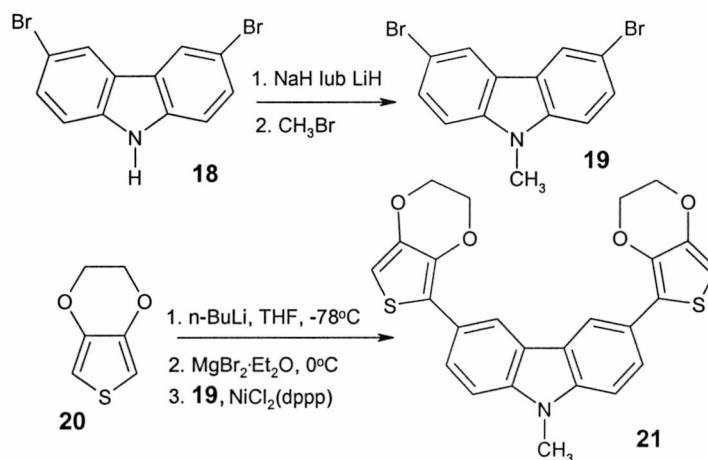
Schemat 4

Jednym z licznych przykładów związków o przewodzących i optycznych właściwościach jest *N*-etylo-3,6-bis(2-piolo)karbazol (**17**) [16] otrzymany w kilkuetapowej zmodyfikowanej przez J. Sołoducha *metodzie Engela i Steglicha*. W pierwszym etapie syntezy, *N*-etylokarbazol (**4**) w *reakcji Friedla – Craftsa* dał *N*-etylo-3,6-bis(dimetylokarbamido)karbazol (**12**). Diamid **12** w obecności alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu ulegał hydrolizie do odpowiedniego dikwasu (**13**), a następnie reagował z chlorkiem tionylu w wyniku czego otrzymano dichlorek kwasowy (**14**). Dichlorek reagował kolejno z alliloaminą, następnie z fosgenem dając nietrwały imidochlorek (**16**). Zamknięcie do pierścienia pirolowego następowało w reakcji cyklizacji związku **16** za pomocą *tert*-butoksylanu potasu (schemat 5).



Schemat 5

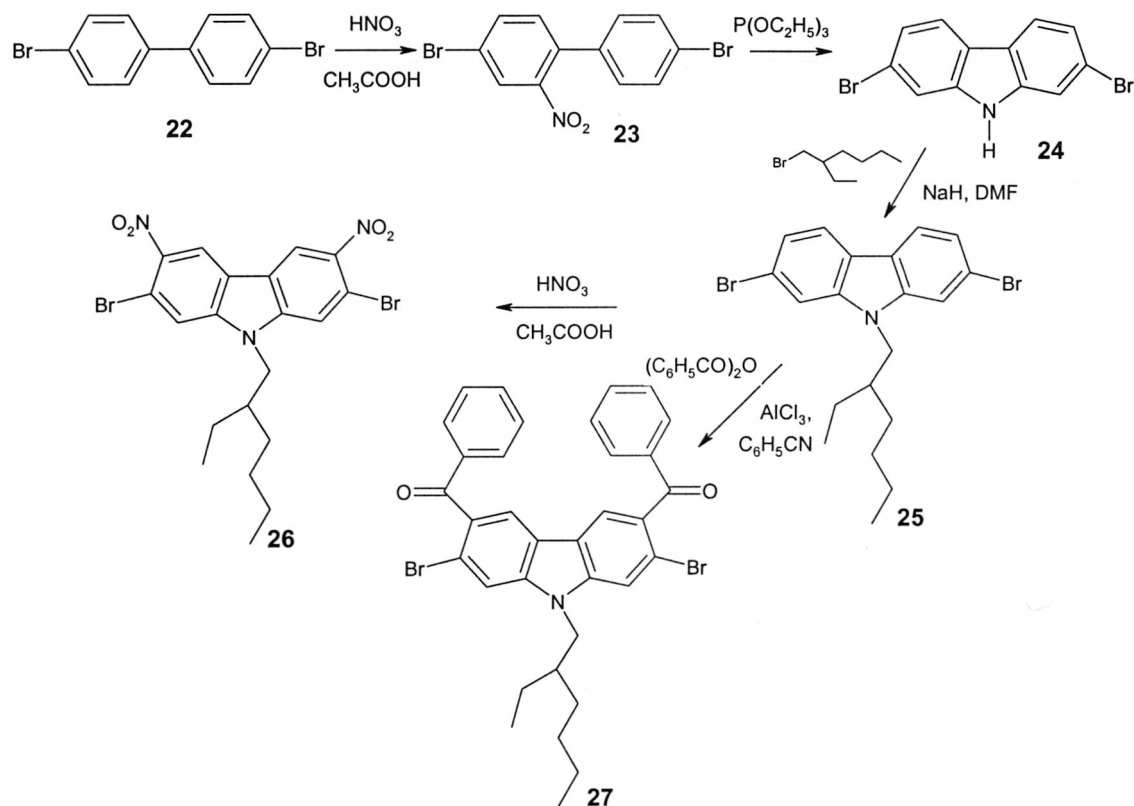
Należy podkreślić, że wprowadzenie w pozycje trzecią i szóstą układu karbazolu pierścieni 3,4-etylenodioksytiofenu (EDOT) znacznie obniża potencjał oksydacyjny otrzymanego monomeru i pozwala na proces polimeryzacji utleniającej przy zachowaniu niskiego potencjału. Dzięki tego typu właściwościom monomeru, otrzymano przewodzący polimer, zdolny do zmiany barwy wraz ze stopniem utlenienia. Monomer **21** otrzymano w kilkuetapowej syntezie, której kluczowym momentem była kondensacja 3,6-dibromo-*N*-metylokarbazolu (**19**) z 3,4-etylenodioksytiofenem katalizowana przez kompleks niklu (II) ($\text{NiCl}_2(\text{dppp})$) [16], (schemat 6).



Schemat 6

F. Dierschke i współpracownicy, opracowali wydajną trzyetapową metodę syntezy 2,7-dihalogenopochodnych *N*-alkylkarbazolu (**25**), w której substrat stanowił 4,4'-dibromobifenyl (**22**). Następnie w kolejnych reakcjach otrzymali 3,6-dinitro- (**26**) oraz 3,6-bis(benzoilo)pochodne (**27**) karbazolu [17]. Pierwszym etapem proponowanej przez Dierschke syntezy była reakcja nitrowania 4,4'-dibromobifenylu (**22**) i otrzymanie 2-nitropochodnej (**23**). Zamknięcie do pierścienia karbazolu zachodziło natomiast pod wpływem działania redukującego czynnika Cadogana - trietoksyfosforynu ($\text{P}(\text{OEt})_3$), (schemat 7). W celu poprawienia rozpuszczalności, 2,7-dibromokarbazol (**24**) był *N*-alkilowany z użyciem bromku 2-etyloheksanu i wodoru sodu. Następnie 2,7-dibromo-*N*-(2-etyloheksylo)karbazol (**25**) poddany został reakcji nitrowania, w wyniku której otrzymano 2,7-dibromo-*N*-(2-etyloheksylo)-3,6-dinitrokarbazol (**26**). Struktury tego typu, z ugrupowaniami elektrono - donorowymi i elektrono - akceptorowymi wykazują nieliniowe właściwości optyczne, należy się więc spodziewać tych samych właściwości dla materiałów polimerowych otrzymanych z

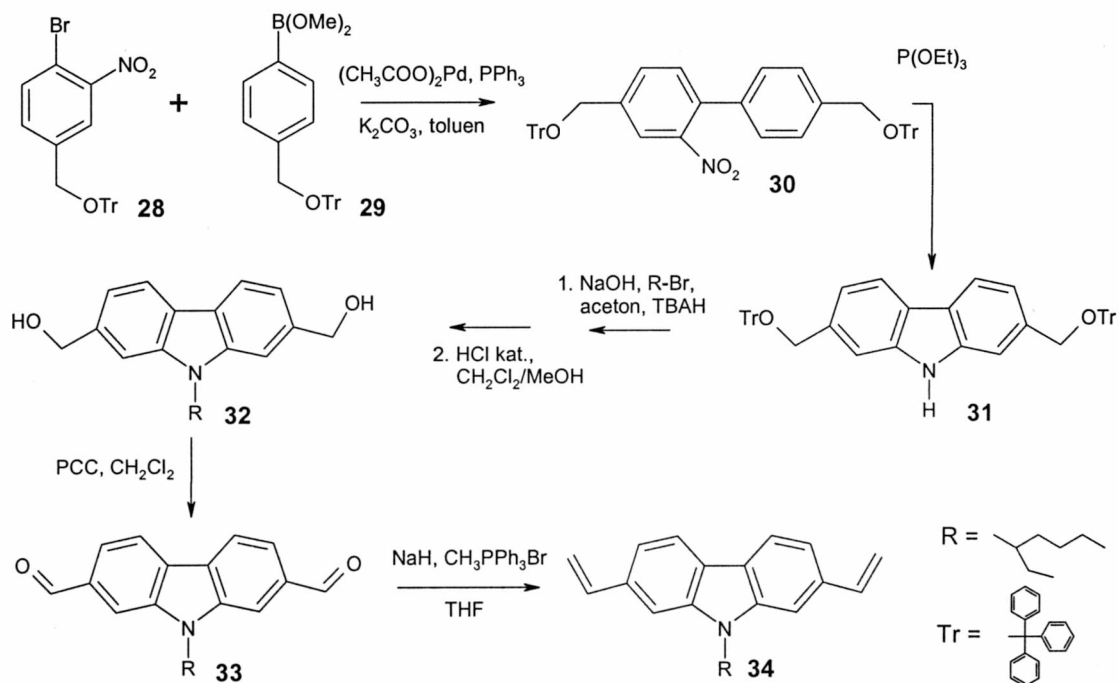
tego typu układów. Proces acylowania związku **25** metodą *Friedla – Craftsa* (z użyciem bezwodnika kwasu benzoesowego) doprowadził do otrzymania bis(benzoilo) pochodnej *N*-alkilokarbazolu (**27**). Związek ten został poddany polimeryzacji, otrzymany polimer okazał się dobrym materiałem, który znalazł zastosowanie w optyce nieliniowej [17].



Schemat 7

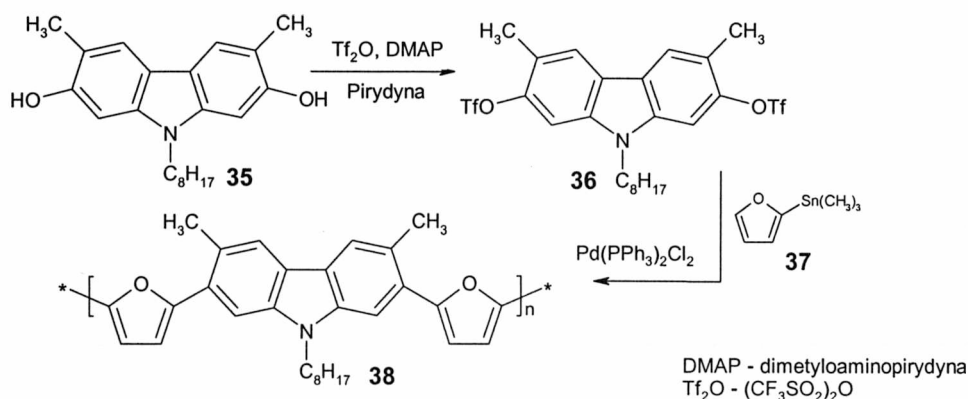
Dużym zainteresowaniem elektroniki molekularnej cieszą się również, wspomniane wcześniej [13, 15], 2,7-diwinyl pochodne *N*-alkilokarbazolu (**34**), wykorzystywane obecnie coraz częściej do budowy diod emitujących światło. Z braku możliwości bezpośredniego wprowadzenia grup funkcyjnych w 2 i 7 pozycję pierścienia karbazolu, odpowiednie pochodne otrzymano w wyniku *cyklizacji Cadogana* z odpowiednich bifenyli [13, 18] (schemat 8), które miały grupy funkcyjne w 4 i 4' pozycji. 4,4'-Bis(metylotrifenyloktoksy)-2-nitrobifenyl (**30**) został otrzymany w wyniku *kondensacji Suzuki* 4-bromo-3-nitrometylotrifenyloktoksybenzenu (**28**) i odpowiedniej pochodnej fenyloboranowej (**29**), a następnie poddany reakcji cyklizacji z *czynnikami redukującymi Cadogana* w wyniku której otrzymano związek **31** [13]. Kolejnym etapem w syntezie winylowych *N*-alkilopochodnych karbazolu było alkilowanie 2,7-bis(metylotrifenyloktoksy)karbazolu (**31**). W następnym etapie

syntezy grupy trifenyłometylowe zostały usunięte w wyniku reakcji prowadzonej w obecności kwasu solnego. Związek **32** poddano utlenianiu w obecności chlorochromianu pirydyny (PCC), w wyniku czego otrzymano odpowiedni dialdehyd (**33**), związek ten okazał się prekursorem przewodzących i optycznie czynnych oligomerów otrzymywanych w *reakcjach Wittiga, Hornera – Emonsa i Knoevenagela*.



Należy zaznaczyć, że obecność łańcucha alifatycznego wpływa stabilizująco na oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe oraz poprawia znacznie rozpuszczalność tego typu struktur w rozpuszczalnikach organicznych, to natomiast ma ogromne znaczenie technologiczne.

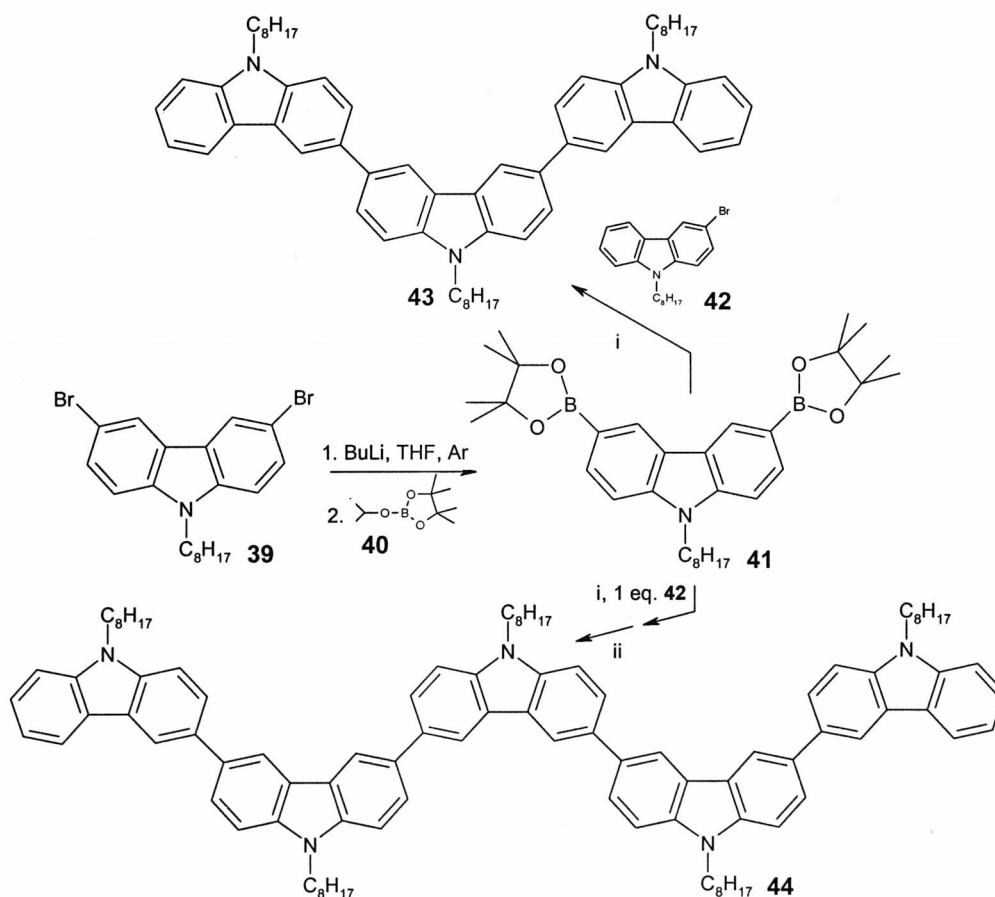
Natomiast związki *N*-alkilokarbazolu, które mają podstawniki w czterech pozycjach pierścienia wykazują pewne właściwości solwatochromowe [3] o szczególnych wartościach aplikacyjnych. Przykładem tego typu związku jest kopolimer – związek **38**, zbudowany z układu *N*-oktylo-3,6-dimetylo-2,7-bis(2-furano)karbazolu, otrzymany w wyniku *kondensacji Stille'a* (schemat 9) z *N*-oktylo-3,6-dimetylo-2,7-bis(trifluorometanosulfoniano)karbazolu (**36**) i 2-(trimetylocyno)furanu (**37**) [19]. Bardziej stabilna konformacja tej struktury nie jest zupełnie płaska, więc polimer otrzymany z tego monomeru posiada przede wszystkim właściwości optyczne.



Schemat 9

Szczególnie interesujące właściwości aplikacyjne mają również przewodzące trimery (**43**) bądź pentamery (**44**) zbudowane z jednostek *N*-oktylokarbazolu, niski potencjał jonizacyjny tych układów powoduje, że znalazły one zastosowanie w budowie diod emitujących światło LED (ang. *Light Emitting Diodes*) i cienkich warstw półprzewodzących w tranzystorach z efektem polowym (*FET* – ang. *Field Effect Transistors*) [20]. Materiał użyty jako warstwa w tranzystorze typu *FET* musi charakteryzować się dużym przewodnictwem powierzchniowym jakie przejawiają polimery przewodzące oraz dużą ruchliwością nośników ładunku, a przede wszystkim powinien być stabilny chemicznie i termicznie [9, 20]. Trimery (**43**) i pentamery (**44**) zbudowane z *N*-oktylokarbazolu otrzymane zostały na drodze *kondensacji Suzuki* między *N*-oktylo-3,6-tetrametylodioksanoboranokarbazolem (**41**) i *N*-oktylo-3-bromokarbazolem (**42**), (schemat 10). Reakcja prowadzona była w dwufazowym układzie toluen – wodny roztwór węglanu potasu w obecności chlorku trietylobenzyloamonowego (BTEAC) jako międzyfazowego nośnika katalitycznego.

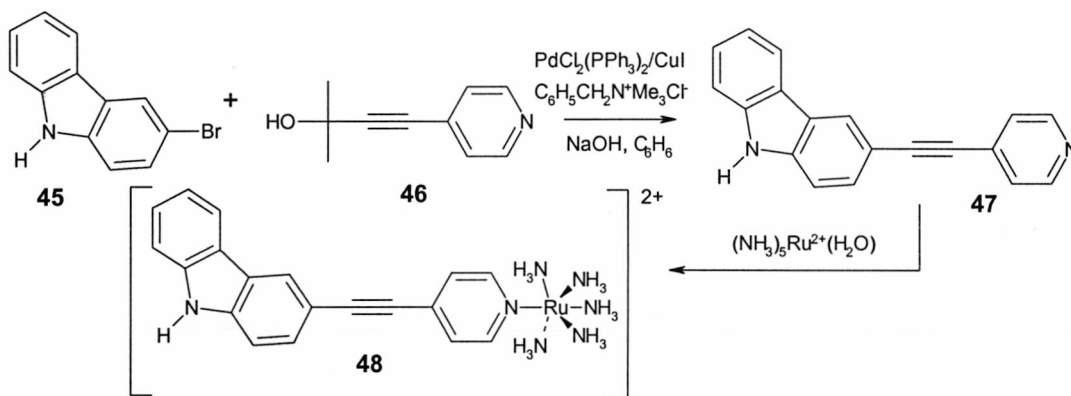
Istotnym etapem w syntezie trimerów i pentamerów *N*-oktylokarbazolu było otrzymanie 3,6-boranopochodnych *N*-oktylokarbazolu (**41**) w reakcji *N*-oktylo-3,6-dibromokarbazolu (**39**) z 2-izopropoksy-4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksanoboranem (**40**) [20, 21], (schemat 10).



i = K_2CO_3 , $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$, BTEAC
 ii = 39, K_2CO_3 , $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$, BTEAC

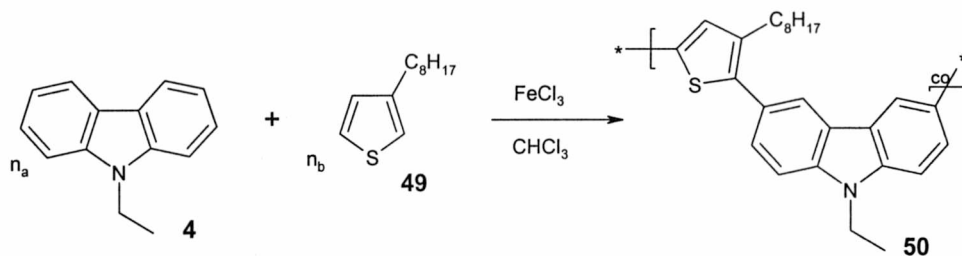
Schemat 10

Podstawnik z układem sprzężonych wiązań podwójnych w pozycji trzeciej lub szóstej pierścienia karbazolu generuje sztywność struktury i jej właściwości przewodzące. Ponadto chromoforowy charakter czystego związku klasyfikuje go jako istotnego przedstawiciela związków organicznych o właściwościach luminescencyjnych (również w kompleksach z metalami, np. rutenem; Ru^{2+} , Ru^{3+}) [22]. Rutenowy kompleks 48 otrzymano z 4-pirydylopo pochodnej karbazolu (47) jako liganda przez przyłączenie rutenowego prekursora, $(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{2+}(\text{H}_2\text{O})$ do pierścienia pirydylowego. Odpowiednią pochodną karbazolu (47) zsyntetyzowano w jednoetapowej reakcji opisanej przez Nye i Potts [22], w której 3-bromokarbazol (45) poddano reakcji w układzie dwufazowym z 2-metylo-4-(4-pirydylo)-3-butin-2-olem (46) [22] (schemat 11).



Schemat 11

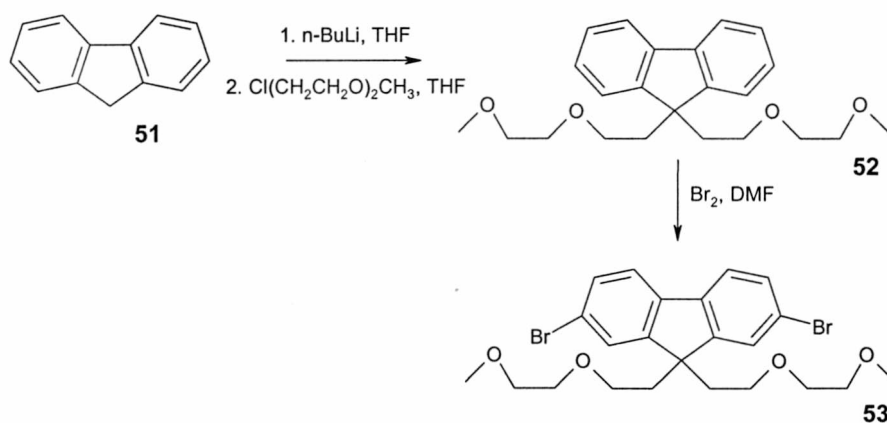
Należy wspomnieć również o intensywnie prowadzonych badaniach nad kopolimerami zbudowanymi na bazie karbazolu i tiofenu, jako materiałach fotoaktywnych, łączących w sobie przewodność i właściwości elektrooptyczne [23]. Znajdują one realne zastosowanie w urządzeniach emitujących światło, tzw. diodach luminescencyjnych (*LED* – ang. *Light Emitting Diodes*) lub organicznych diodach luminescencyjnych (*OLED* – ang. *Organic Emitting Diodes*), jak również w tranzystorach z efektem polowym (*FET* – ang. *Field Effect Transistors*) i innych urządzeniach elektroniki molekularnej. Istotnym tego typu przykładem jest kopolimer blokowy (**50**) otrzymany z jednostek 3-oktylotiofenu i *N*-etylokarbazolu w reakcji 3-oktylotiofenu (**49**) i *N*-etylokarbazolu (**4**) prowadzonej w obecności chlorku żelaza (III), w środowisku chloroformu (schemat 12), [24]. Związek **50** znalazł zastosowanie w budowie diod emitujących jasnoniebieskie światło [24].



Schemat 12

3.2. Synteza wybranych pochodnych fluorenu o właściwościach elektroprzewodzących i optycznych

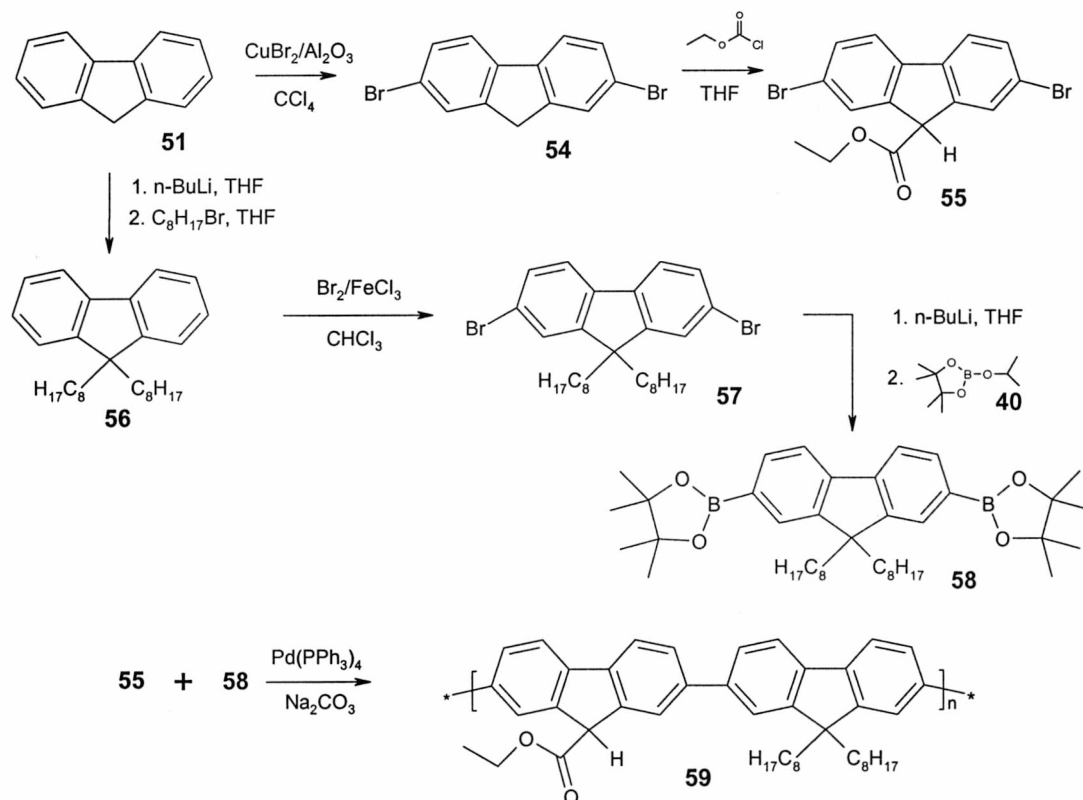
Fluoren został wybrany do syntezy materiałów o właściwościach przewodzących i fotooptycznych ze względu na jego wewnętrzną stabilność zarówno termiczną jak i fotochemiczną [25]. Luminescencyjne właściwości pochodnych polifluorenu, które znalazły już zastosowanie w produkcji organicznych diod emitujących światło (*LEDs*) spowodowały w latach 90-tych XX wieku gwałtowny wzrost zainteresowań związanych z syntezą różnych, 2,7- a szczególnie 9,9-dipochodnych fluorenu. Bardzo interesującym polimerem o właściwościach elektrooptycznych, zbudowanym z pierścieni fluorenu okazał się polimer zbudowany z 9,9-bis(3,6-dioksaheptylo)fluorenu (**52**), który dzięki obecności grup dioksanowych aktywujących transport jonów może być wykorzystany w ogniwach elektrochemicznych (*LECs* – ang. *Light Emitting Cells*) emitujących niebieskie światło [26]. Prekursor tego polimeru – 2,7-dibromo-9,9-bis(3,6-dioksaheptylo)fluoren (**53**) otrzymano z fluorenu (**51**), który po reakcji litowania reagował z 1-chloro-2-(2-metoksyetoksy)etanem, a następnie został poddany reakcji bromowania dając w rezultacie odpowiedni monomer **53**, (schemat 13).



Schemat 13

Pochodne fluorenu zostały również wykorzystane do otrzymania sprzężonych polimerów o kwaśnym charakterze, których przewodność elektryczna jest rzędu 10^{-5} , 10^{-6} S/cm [27]. Polifluoreny (**59**) otrzymano w wyniku *kondensacji Suzuki* estru

etylowego kwasu 2,7-dibromofluoreno-9-karboksylowego (**55**) i 2,7-diboranopochodnych 9,9-dioctylofluorenu (**58**). Odpowiednią estrową pochodną fluorenu (**55**) otrzymano w reakcji 2,7-dibromofluorenu (**54**) z chloromrówczanem etylu, natomiast związek **58** otrzymano w wyniku reakcji między 2,7-dibromo-9,9-dioctylofluorenem (**57**) i 2-izopropoksy-4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksanoboranem (**40**), (schemat 14).

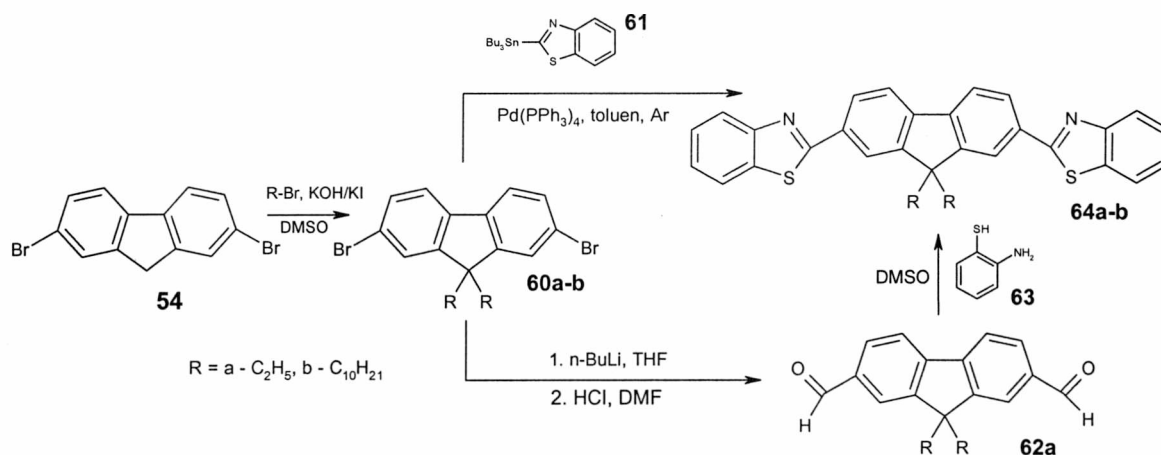


Schemat 14

Warto podkreślić, że polimer **59** oprócz właściwości przewodzących, charakteryzuje się również silną fluorescencją w zakresie światła niebieskiego.

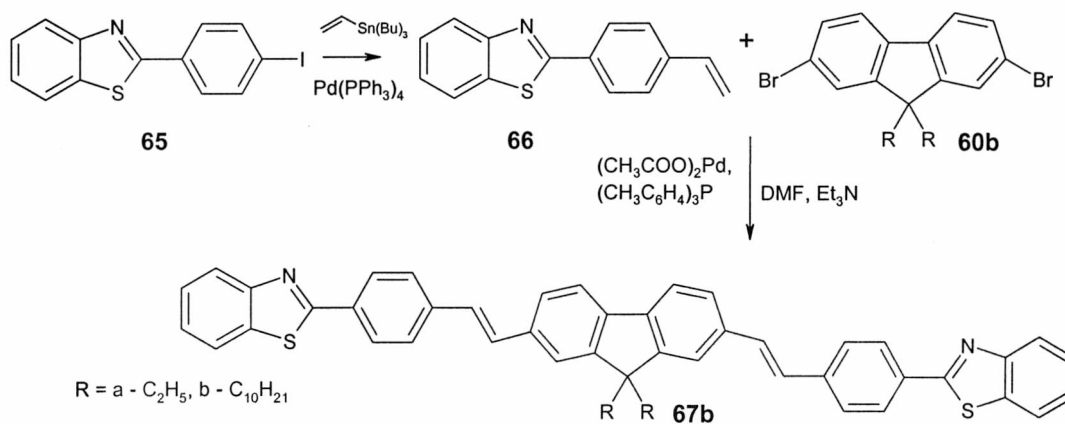
Z doniesień literaturowych wiadomo, że cząsteczka fluorenu może być podstawiona w 2, 7 i/lub 9 pozycji, a symetryczne, przewodzące pochodne fluorenu z dwiema elektrono - donorowymi lub elektrono - akceptorowymi grupami końcowymi wykazują właściwości optyczne [25-31]. Ponadto, wewnętrzny transport ładunku między symetrycznymi podstawnikami i środkiem układu zdecydowanie zwiększa przewodnictwo elektryczne takich pochodnych jak na przykład jest 2,7-bis(benzotiazolo)-9,9-dialkilofluoren (**64a-b**), czy 2,7-bis(fenylobenzotiazolo)

pochodnych 9,9-dialkilofluorenu (**67a-b**) [25, 28]. Związek **64b** otrzymano w wyniku reakcji *kondensacji Stille'a* między 2,7-dibromo-9,9-didecylofluorenem (**60b**) i 2-(tri-*n*-butylocyno)benzotiazolem (**61**), w obecności tetra(trifenylofosfino)palladu jako katalizatora, natomiast związek **64a** otrzymano w dwuetapowej syntezie, w której półprodukt - dialdehyd (**62a**) w reakcji z 2-aminiofenolem (**63**) dał związek **64a**, (schemat 15).



Schemat 15

Bis(fenylbenzotiazolo) pochodną didecylofluorenu (**67b**) otrzymano w wyniku *kondensacji Heck'a* z 2,7-dibromo-9,9-didecylofluorenu (**60b**) i 2-(4-winylofenylo)benzotiazolu (**66**) reakcji prowadzonej w roztworze *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) i trietyloaminy, w obecności octanu palladu (II) i tri-*o*-tolilofosfiny jako katalizatorów (schemat 16).

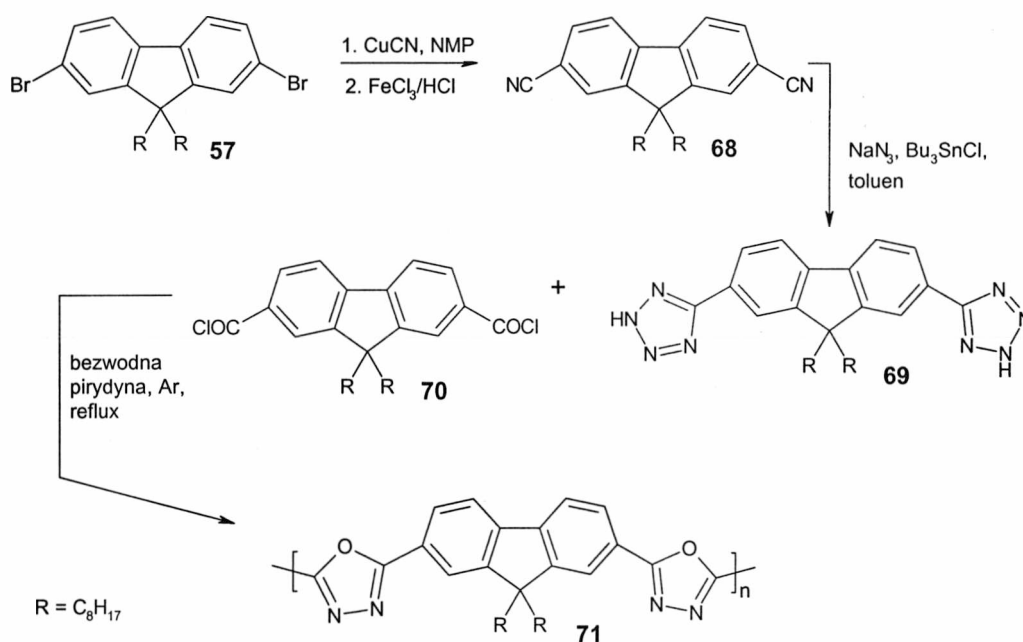


Schemat 16

Obie symetryczne fluorenopochodne charakteryzują się właściwościami fluorescencyjnymi, które mogą zostać wykorzystane w budowie elektronicznych urządzeń optycznych.

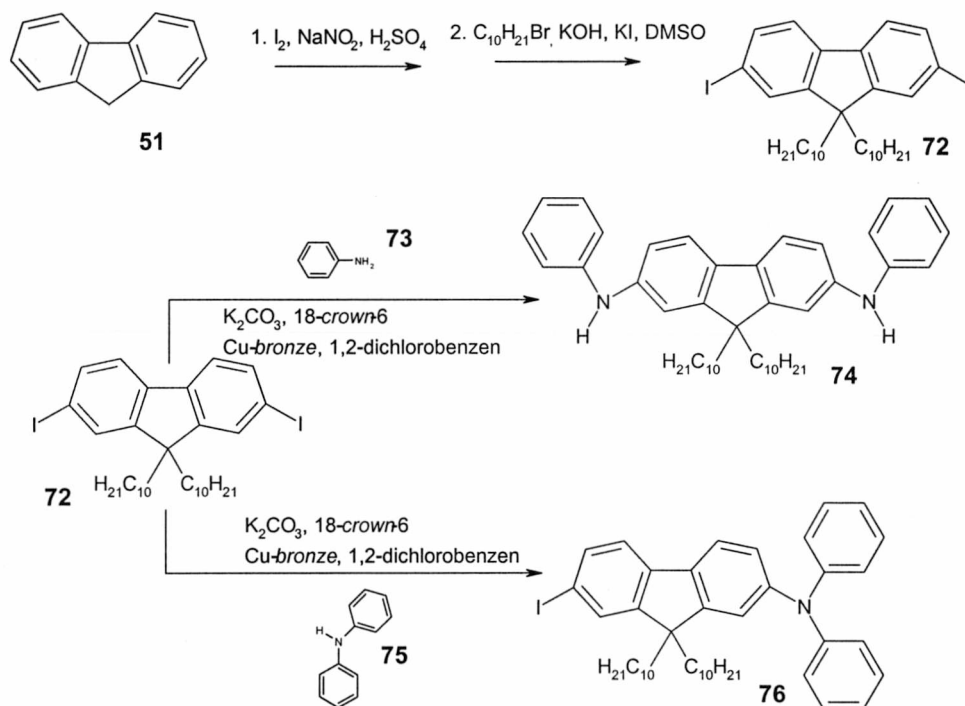
Aby otrzymać wydajne urządzenia elektroniczne z materiałów organicznych, konieczne jest zachowanie równowagi w transporcie elektronów i luk elektronowych w polimerze, który stanowi warstwę przewodzącą i emitującą światło. Większość materiałów przewodzących wprowadzonych do tej pory na rynek elektroniczny charakteryzuje się brakiem zachowania tej równowagi. Polimery przewodzące lub ich prekursorzy, które w swojej strukturze mają grupy elektrono – akceptorowe, zwiększają swoje powinowactwo elektronowe i polepszają właściwości otrzymanego z nich materiału. Podstawnik 1, 3, 4-oksadiazolowy wprowadzony w pozycję drugą lub siódmą układu fluorenu poprawia znacznie wewnątrzcząsteczkowy transport elektronów [31], tego typu kopolimer może więc znaleźć praktyczne zastosowanie w urządzeniach emitujących światło typu *LED*.

Tetrazolopochodne dialkilofluorenu, monomery stosowane w reakcjach kopolimeryzacji, zostały otrzymane w reakcji odpowiednich 2,7-dicyjanopochodnych 9,9-dialkilofluorenu (**68**) z chlorkiem tributyllocyny i azydkiem sodu w środowisku toluenu (schemat 17). Reakcja ta została opatentowana przez Y. Lu i L. Rossano [32]. Kolejnym etapem syntezy jest kondensacja otrzymanej tetrazolopochodnej fluorenu (9,9-dioktylo-2,7-ditetrazolofluoren - **69**), z odpowiednim dichlorkiem kwasowym (dichlorkiem kwasu 9,9-dioktylofluoreno-2,7-dikarboksylowego - **70**). Kopolimer fluorenu z 1,3,4-oksadiazolem (**71**) otrzymano ze związku **70** prowadząc reakcję w temperaturze wrzenia pirydyny, w atmosferze argonu.



Tetrazolopochodne alkilofluorenu są również bardzo często stosowanymi monomerami w reakcjach *polikondensacji Suzuki* i *Yamamoto* [31].

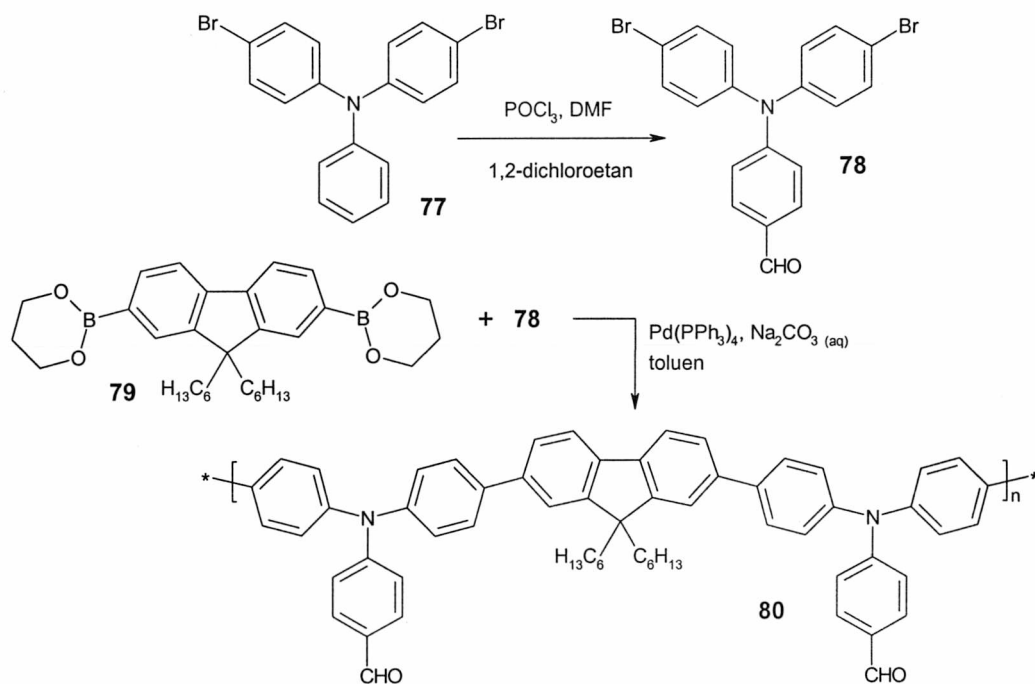
Difenyloaminofluoreny otrzymane w reakcji *kondensacji Ulmana* stanowią stabilne termicznie i fizykochemicznie układy typu *donor* – π – *donor* o właściwościach luminescencyjnych i potencjalnym zastosowaniu w produkcji materiałów o właściwościach optycznie nieliniowych, absorbujących fotony świetlne (zjawisko *2PA* – ang. *Two – Photon Absorption*) [25, 3, 34]. 9,9-Didecylo-2,7-di(fenyloamino)fluoren (**74**) otrzymano w reakcji 9,9-didecylo-2,7-dijodofluorenu (**72**) z aniliną (**73**) w obecności K_2CO_3 , eteru koronowego (18-*crown*-6) i miedzi (II) jako katalizatora [33]. Analogicznie otrzymano również difenyloaminopochodną 9,9-didecylo-7-jodofluorenu (**76**) w reakcji kondensacji 2,7-dijodo-9,9-didecylofluorenu (**72**) i difenyloaminy (**75**) (schemat 18). Reakcje tą prowadzono również w obecności węgla potasu, eteru koronowego i metalicznej miedzi jako katalizatora, w roztworze 1,2-dichlorobenzenu.



Schemat 18

Oba te związki (**74** i **76**) są prekursorami odpowiednich aminopolimerów o właściwościach luminescencyjnych. Okazało się, że wprowadzenie w strukturę przewodzącego polifluorenu jednostek difenyloaminowych spowodowało wzrost delokalizacji elektronów związany z nakładaniem się orbitali typu π pochodzących od obu pierścieni, to natomiast zdecydowanie poprawiło stabilność termiczną i fotochemiczną materiału [34].

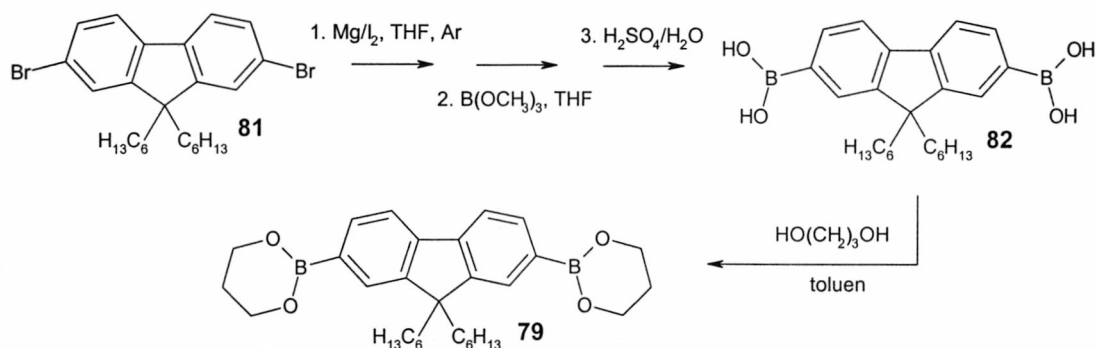
Ogromne zainteresowanie pochodnymi fluorenu, o czym wspomniano już wcześniej [25], jest związane z jego właściwościami zarówno elektroprzewodzącymi jak i optycznymi. Oczekiwania nowoczesnych technologii wciąż rosną, poszukuje się nowych rozwiązań w dziedzinie inżynierii materiałowej, syntetyzowane są nowe 2,7-pochodne alkilofluorenu, w których można zaobserwować oprócz *2PA* (ang. *Two – Photon Absorption*) zjawisko przeniesienia ładunku (*CT*). Przykładem jest kopolimer otrzymany w wyniku *reakcji Suzuki* z 4-[*N,N*-di(4-bromofenylo)amino]benzaldehydu (**78**) i 2,7-diboranopochodnej fluorenu (**79**) w obecności palladowego katalizatora (schemat 19) [35].



Schemat 19

Odpowiednie trifenyloaminopochodne (związek **78**) zdecydowanie poprawiają optyczne właściwości polimeru **80** (schemat 19), a reakcja transformacji grupy aldehydowej -CHO do -CH=CH-Ar jest odpowiedzialna za zjawisko przeniesienia ładunku (*CT*) w cząsteczce i tym samym za wzmocnienie elektroluminescencyjnych właściwości materiału, który może być stosowany w produkcji organicznych diod emitujących światło (*OLED*).

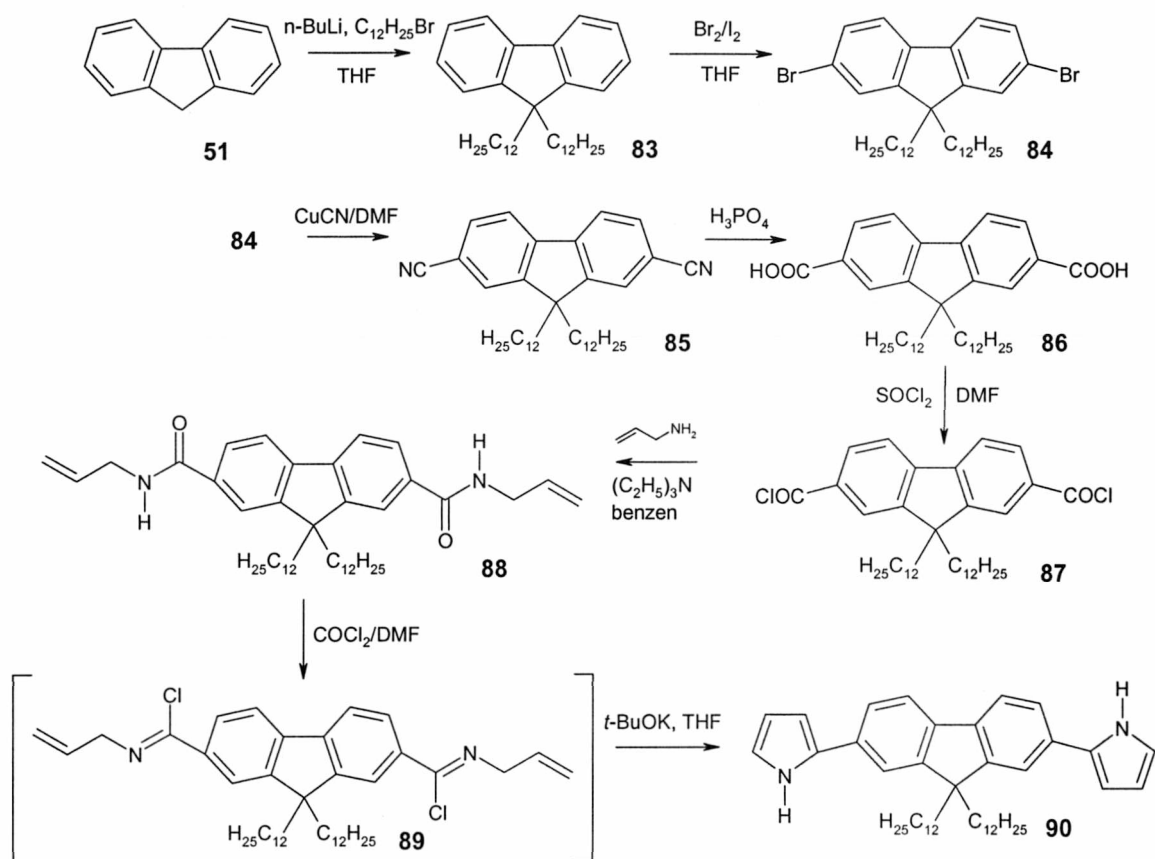
2,7-Diboranopochodna 9,9-diheksylofluorenu (**79**) – prekursora polimerów o właściwościach przewodzących i optycznych została otrzymany przez Yu, Hegeera i współpracowników [36, 37] w reakcji kwasu 9,9-diheksylofluoreno-2,7-diboranowego (**82**) i 1,3-propanodiolu (schemat 20). Odpowiedni dikwas **82** otrzymano w wyniku trzyetapowej syntezy. 2,7-Dibromo-9,9-diheksylofluoren (**81**) przeprowadzono w związek *Grignarda*, który następnie w reakcji z boranem trimetylu w niskiej temperaturze, dał odpowiednią diboranową pochodną fluorenu, która w kwaśnym środowisku uległa hydrolizie do kwasu 9,9-diheksylofluoreno-2,7-diboranowego (**82**) (schemat 20).



Schemat 20

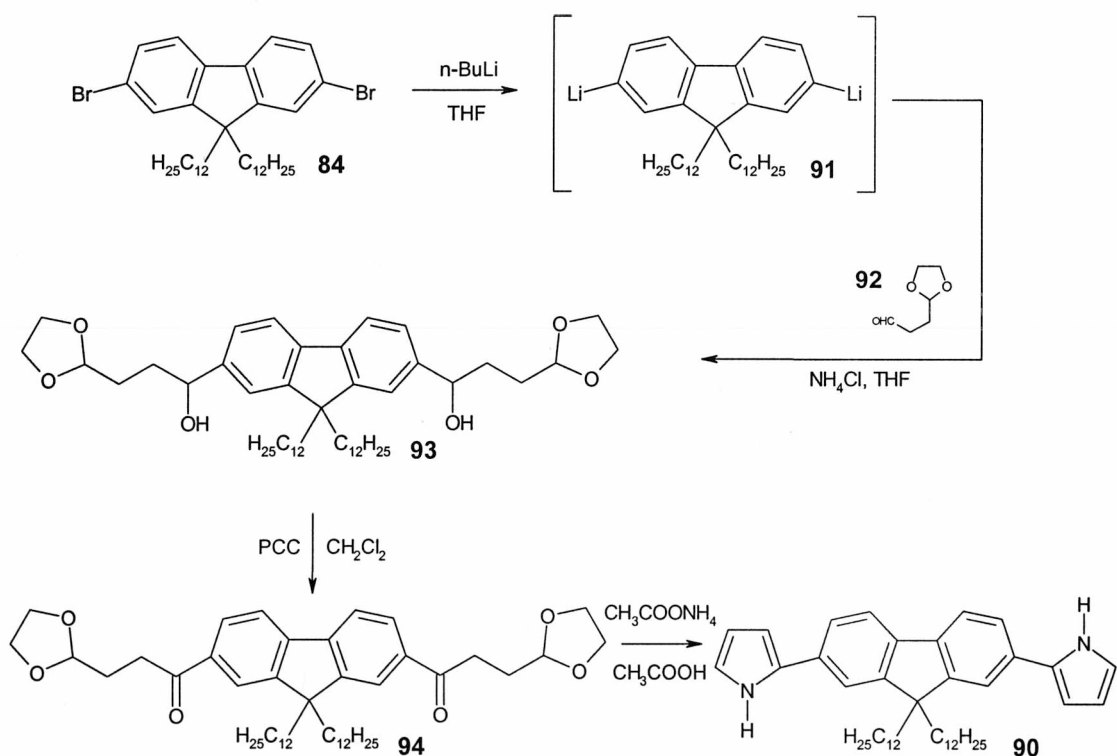
Z przeglądu literatury wynika, że 9,9-dialkilo-2,7-bis(trimetylenoboranowe) pochodne fluorenu są obecnie bardzo często stosowane w reakcjach *kopolimeryzacji* i *polimeryzacji Suzuki*.

Obecność pirolowych podstawników w układzie 9,9-didodecylofluorenu zdecydowanie polepsza właściwości przewodzące związku [38, 39, 40]. Przykładem tego jest otrzymany przez J. Sołoducho (w wyniku kilkietapowej zmodyfikowanej *syntezy Engela i Steglich*) 9,9-didodecylo-2,7-bis(2-pirol)fluoren (**90**), [41]. 2,7-Dibromo-9,9-didodecylofluoren (**84**) otrzymano w wyniku reakcji alkilowania, a następnie bromowania fluorenu. Reakcję bromowania prowadzono bez dostępu światła, z użyciem bromu aktywowanego jodem. 2,7-Dibromo-9,9-didodecylofluoren (**84**) przeprowadzono w dicyjanopochodną fluorenu (**85**) w reakcji z cyjankiem miedzi (I), a odpowiedni dikwas (**86**) otrzymano w reakcji z kwasem fosforowym (schemat 21). Dikwas reagując z nadmiarem chlorku tionylu dał związek **87**. W dalszych etapach syntezy dichlorek reagował z alliloamina dając w rezultacie *N,N'*-dialliloamid kwasu 9,9-didodecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**88**). Związek ten następnie w reakcji z fosgenem dawał nietrwałą dialliloimidopochodną (**89**), która ulegała reakcji cyklizacji do 9,9-didodecylo-2,7-bis(pirol-2-ilo)fluorenu (**90**) [42].



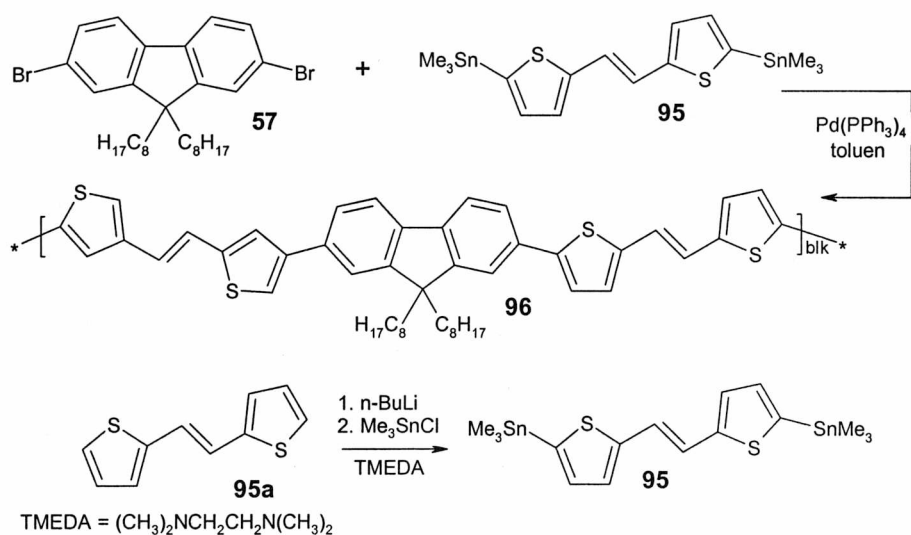
Schemat 21

Bis(pyrrolo)pochodne fluorenu (90) zostały również zsyntetyzowane w wyniku innej procedury, w zmodyfikowanej trzyetapowej *metodzie Luchesiniego* [40] (schemat 22), w której związek 84 ulegał litowaniu w reakcji z n -butylolitem, a następnie reagując z 3-[2-(1,3-dioksacyklopentylo)]propanalem (92) dał drugorzędowy alkohol - 93, ten natomiast w reakcji z chlorochromianem pirydyny (PCC) utleniał się do odpowiedniego diketonu (94). Zamknięcie do pierścienia pirolowego następowało w reakcji związku 94 z octanem amonu prowadzonej w temperaturze wrzenia kwasu octowego [43].



Schemat 22

Bis(2-tiofeno)pochodne fluorenu (**96**), bardzo ważne materiały o właściwościach elektroluminescencyjnych [44] otrzymywane są najczęściej w *kondensacji Stille'a* z odpowiednich dibromopochodnych fluorenu np. z 2,7-dibromo-9,9-dioctylofluorenu (**57**) i 2-cynopochodnych tiofenu (**95**), w reakcji prowadzonej w obecności katalizatora palladowego, (schemat 23).



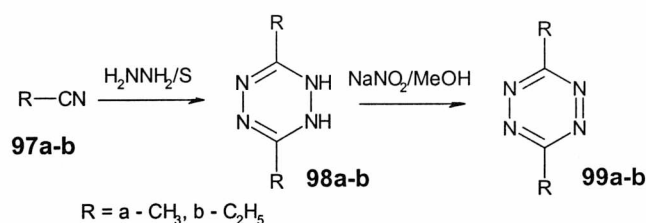
Schemat 23

Jak wynika z doniesień literaturowych, do otrzymywania bis(2-tiofeno) pochodnych fluorenu stosuje się znacznie częściej metodę *syntezy Stille'a*, niż *Suzuki*, ponieważ boranowe pochodne tiofenu okazały się niestabilne w warunkach reakcji [45]. *Kondensacja Stille'a* jest uniwersalną metodą syntezy prowadzoną w umiarkowanej temperaturze i przebiegającą z dobrą wydajnością (65-70%). Procedura ta jest również tolerancyjna wobec wielu grup polarnych, może być więc z powodzeniem stosowana w syntezie arylo pochodnych tiofenu z reaktywnymi grupami funkcyjnymi [46].

3.3. Synteza wybranych symetrycznych arylo pochodnych tetrazyny i pirymidyny

Symetryczne pochodne tetrazyny roszą wielkie nadzieje na zastosowanie ich zarówno w inżynierii materiałowej jak i w medycynie. Sprzężone układy wiązań podwójnych obecne w barwnych pochodnych tetrazynowych i związany z nimi transport elektronów typu π stwarzają możliwość do wykorzystania ich w urządzeniach elektronicznych.

3,6-Dialkilopochodne tetrazyny (**99a-b**) można otrzymać między innymi stosując procedurę opisaną przez Müllera i Herrdegena [47], w której odpowiednie nityle (**97a-b**) poddano reakcji z hydrazyną (schemat 24). Pełną aromatyczność związków otrzymano natomiast w wyniku reakcji utleniania 3,6-dialkilo-1,2-dihydrotetrazyn (**98a-b**) za pomocą azotynu sodu, w obecności metanolu.

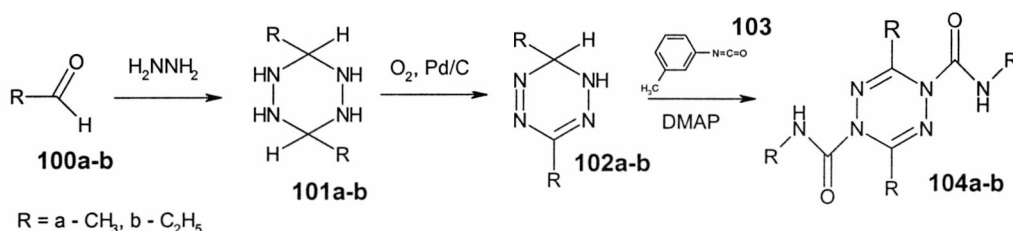


Schemat 24

Warto wspomnieć, że ogólną metodą otrzymywania *s*-tetrazyn jest łagodne utlenianie odpowiedniej dihydropochodnej tetrazyny z użyciem rozcieńczonego kwasu azotowego, 3% wody utlenionej, chlorku lub bromku żelaza [48].

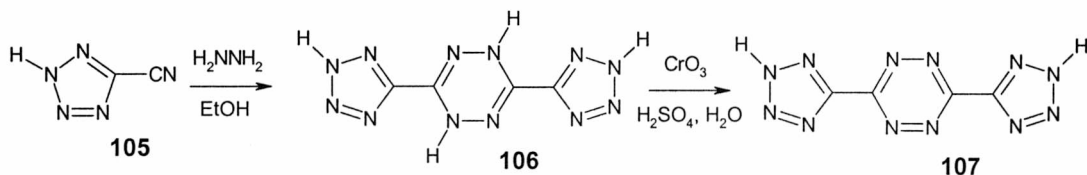
Ostatnie badania wskazują na fakt, że związki z układem 1,2,4,5-tetrazyny mogą również znaleźć zastosowanie w syntezie farmaceutyków, np. 3-amino-6-arylo-1,2,4,5-tetrazyny, które wykazują aktywność antymalaryczną [49]. Natomiast związkom **99a-b** i **104a-b** przypisywana jest nawet aktywność przeciwnowotworowa [49].

1,4-Diamidodihydropyrimidyny (**104a-b**) otrzymano w trzyetapowej syntezie, w której odpowiednie aldehydy (**100a-b**) w reakcji z hydrazyną ulegały cyklizacji do związków **101a-b**. Związki **102a-b** otrzymano z **101a-b** w zmodyfikowanej *reakcji Skorianetza*, natomiast związki **104a-b** metodą opracowaną przez Hu i współpracowników [49] ze związków **102a-b** i izocjanianotoluenu (**103**) w obecności 4-dimetyloaminopirymidyny jako katalizatora (schemat 25).



Schemat 25

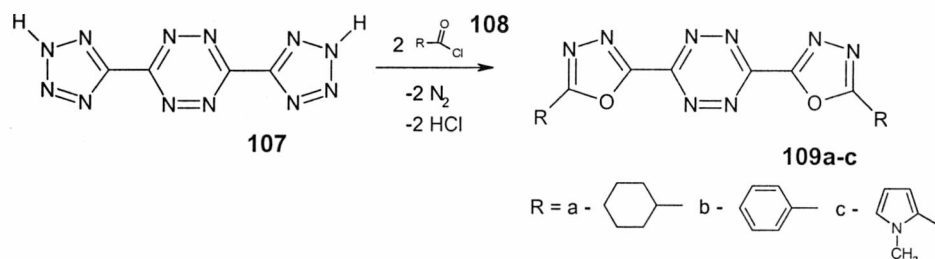
3,6-Bis(tetrazolo)-1,2,4,5-tetrazyna (**107**) jest bogatym energetycznie blokiem budulcowym, stosowanym często do syntezy oligomerów o właściwościach redukująco – utleniających [50]. Układ 3,6-bis(tetrazolo) pochodnej tetrazyny (**107**) po raz pierwszy został zsyntetyzowany w 1915 r przez Curtiusa [51], który w środowisku bezwodnego etanolu przeprowadził reakcję 5-cyjanotetrazolu (**105**) z hydrazyną otrzymując odpowiednią bis(tetrazolo)dihydropyrimidynę (**106**), którą następnie utlenił do związku **107** stosując trójtlenek chromu, schemat 26



Schemat 26

3,6-Bis(tetrazolo)-1,2,4,5-tetrazyna (**107**) w reakcji z nadmiarem odpowiedniego chlorku kwasowego (**108**) daje odpowiednie barwne pochodne 3,6-bis(1,3,4-

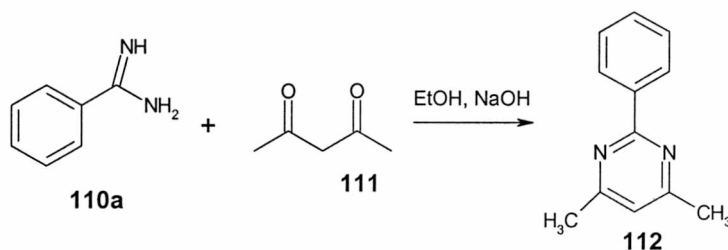
oksadiazolo)-1,2,4,5-tetrazyny (**109a-c**), (schemat 27). Bis(oksadiazolo)pochodne tetrazyny (**109a-c**) są szczególnie interesujące ze względu na elektrono - akceptorowy charakter oksadiazolowych pierścieni. Sprzężenie ich z układem o charakterze elektrono - donorowym jest odpowiedzialne za wymuszony transport ładunku [50], a co za tym idzie za potencjalne wykorzystanie bis(oksadiazolo)pochodnych tetrazyny (**109a-c**) w urządzeniach elektronicznych emitujących światło.



Schemat 27

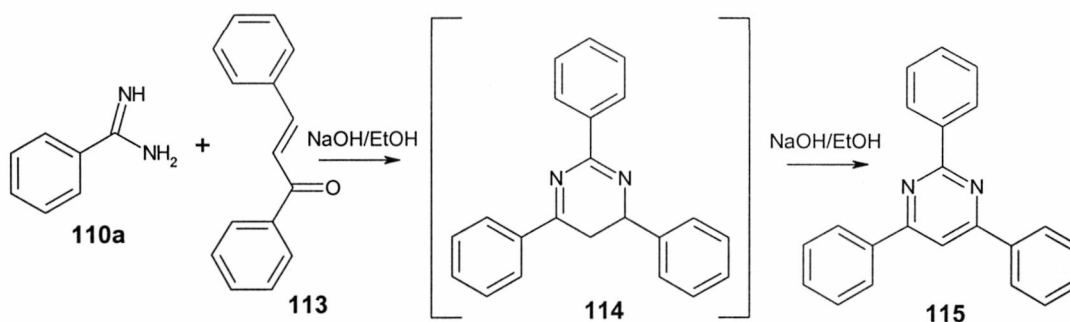
Diarylopochodne pirymidyny wykazują silne tendencje do wiązania się z DNA i posiadają określoną aktywność biologiczną [52]. Należy jednak przypuszczać, że diarylopochodne pirymidyny ze względu na obecność sprzężonych wiązań podwójnych wykazą również zdolności przewodzące.

Istnieje kilka metod otrzymywania C – arylopochodnych pirymidyny, w których pierścień powstaje w wyniku kondensacji dwóch układów, np. benzamidyny (**110a**) oraz β – diketonu (**111**). Jedną z pierwszych tego typu syntez pochodnych pirymidyny jest metoda otrzymywania 4,6-dimetylo-2-fenylpirymidyny (**112**) z benzamidyny (**110a**) i acetyloacetonu (**111**) opisana przez Pinnera [53], (schemat 28).



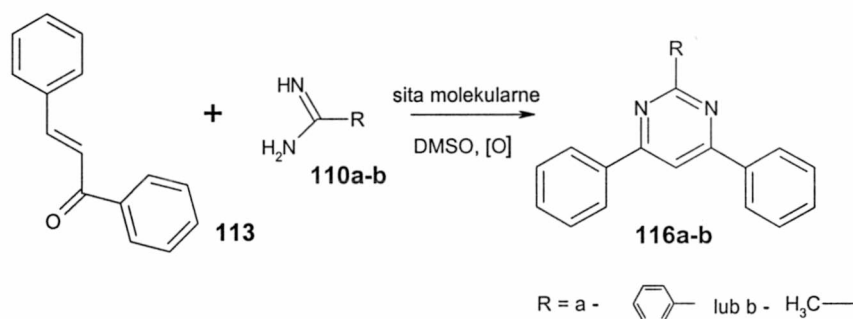
Schemat 28

Podobną procedurę do syntezy 2,4,6-trifenylpirymidyny (**115**) zastosował Dodson [54], który w reakcji benzamidyny (**110a**) i benzylidenoacetofenonu („chalkonu”) (**113**) otrzymał trifenylpirymidynę (**115**), (schemat 29).



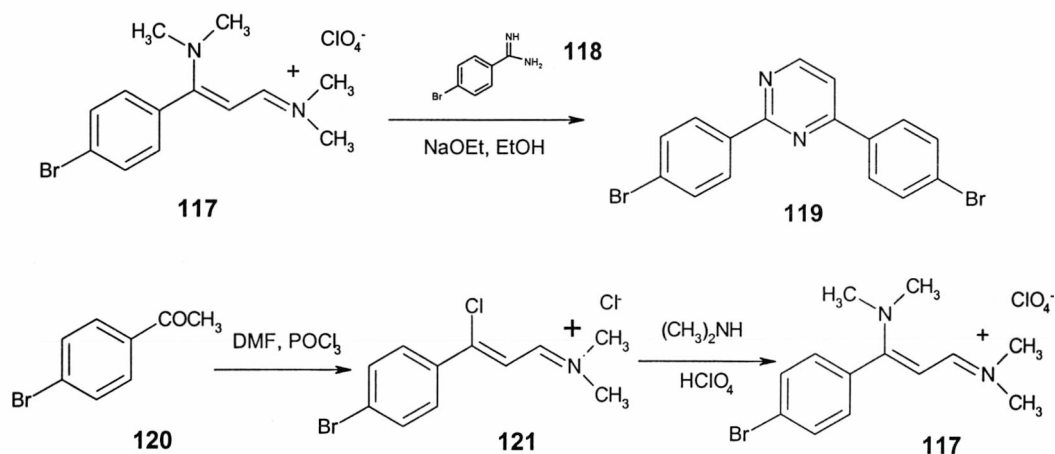
Schemat 29

Natomiast Wais i współpracownicy [55] otrzymali 4,6-difenylopo pochodne pirymidyny (**116a-b**) w wyniku reakcji benzylidenoacetofenonu (**113**) z acetoamidyną (**110b**) lub benzamidyną (**110a**), reakcji prowadzonej w środowisku DMSO, w obecności sit molekularnych (schemat 30).



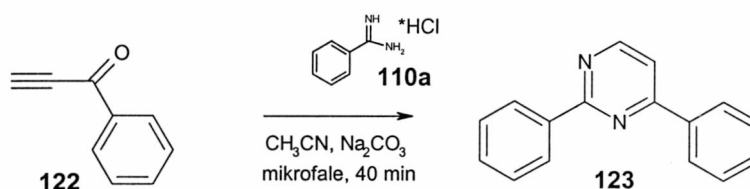
Schemat 30

2,4-Difenylopirymidyny (**119**) można otrzymać w wyniku reakcji 4-bromobenzamidyny (**118**) i nadchloranu 1-dimetyloamino-3-dimetyloimino-1-(4-bromofenylo)-1-propenu (**117**), metodzie opisanej w literaturze przez Wagnera i Jutza [56], (schemat 31).



Schemat 31

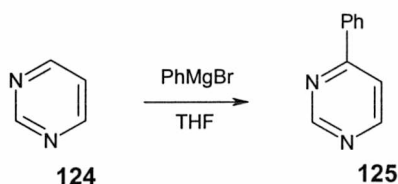
Interesującą metodę syntezy pewnych pochodnych pirymidyny (**123**) zaproponowali Bagley i współpracownicy [57], otrzymali oni odpowiednie pirymidyny w reakcji acetylenoketonów (**122**) z chlorowodorkami aromatycznych amidyn (np. benzamidyny – **110a**) w obecności węgla sodu, naświetlając mieszaninę reakcyjną mikrofalami (schemat 32). Opierając się na wynikach prac Bagleya można stwierdzić, że acetylenoketony są dobrymi substratami w syntezie difenylo pochodnych pirymidyny.



Schemat 32

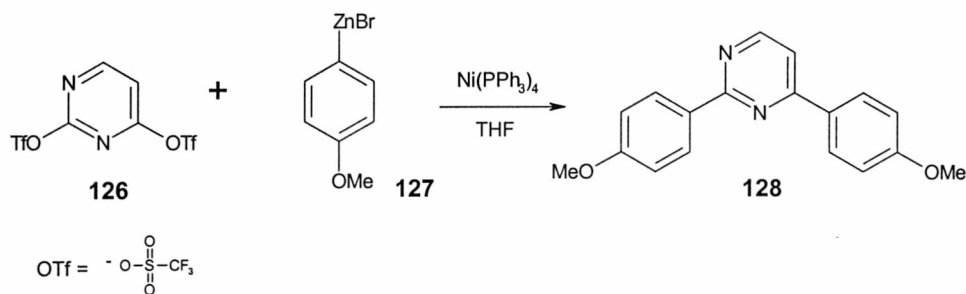
Bezpośrednie podstawienie układu pirymidyny pierścieniem arylowym wydaje się łatwiejszym sposobem otrzymywania arylo pochodnych pirymidyny, z pominięciem specyficznych produktów pośrednich. Jednak jak wynika z przeglądu literatury, ilość otrzymanych pochodnych pirymidyny w ten sposób jest ograniczona.

Jedną z wcześniejszych metod bezpośredniego podstawiania pierścienia pirymidyny arylami (**125**) jest reakcja pirymidyny (**124**) z fenylomagnezowym odczynnikiem Grignarda (schemat 33), [58].



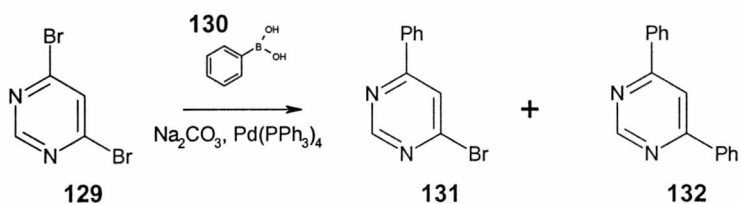
Schemat 33

Innym przykładem bezpośredniej „arylacji” jest otrzymanie 2,4-bis(*p*-metoksybenzeno)pirymidyny (**128**) w reakcji Negishi, z wykorzystaniem cynkopochodnej *p*-metoksybenzenu (**127**) i 2,4-bis(trifluorometanosulfoniano)pirymidyny (**126**) [59], (schemat 34).



Schemat 34

Natomiast bardzo ważną i popularną metodą syntezy arylopochodnych pirymidyny jest *kondensacji Suzuki*. Elektrono – deficytowa natura pierścienia pirymidyny sprawia, że synteza arylopochodnych *metodą Suzuki* daje bardzo dobre rezultaty [60]. 4,6-Difenylopirymidynę (**132**) otrzymano w reakcji 4,6-dibromopirymidyny (**129**) i kwasu fenyloboranowego (**130**) w obecności węglanu sodu oraz tetra(trifenylfosfino)palladu jako katalizatora (schemat 35).



Schemat 35

4. ELEKTROPRZEWODZĄCE MATERIAŁY POLIMEROWE

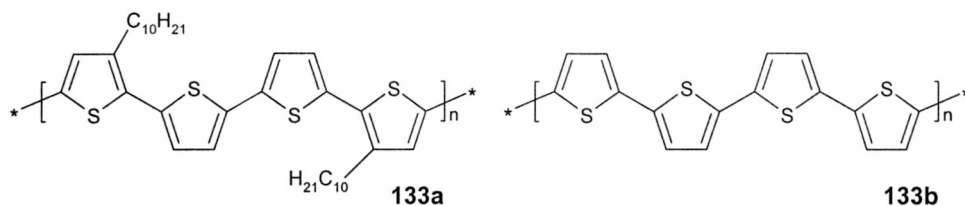
4.1. Właściwości polimerów elektroprzewodzących

Do niedawna uważano, że większość polimerowych materiałów organicznych miało charakter tzw. dielektryków (brak przewodności prądu elektrycznego). W ciągu ostatnich 30 lat dokonano znacznego postępu w tej dziedzinie. Opracowano metody syntezy, modyfikacji i domieszkowania, które pozwoliły na otrzymanie polimerów przewodzących o dobrych właściwościach użytkowych i przetwórczych.

Spośród licznej grupy otrzymanych już polimerowych układów elektroprzewodzących do najważniejszych należą polimery zawierające układy sprzężonych wiązań podwójnych w łańcuchu głównym (polianilina, polifenylen, polipirol, politiofen) [61, 62]. Jednak te klasyczne polimery o sprzężonych układach wiązań podwójnych w łańcuchu nie spełniają wszystkich norm użytkowych stawianych polimerom przewodzącym (dobre właściwości mechaniczne, łatwa przetwarzalność, rozpuszczalność, przeźroczystość) [63, 64]. Niewielka koncentracja swobodnych nośników ładunku powoduje, że w ciemności ich przewodność właściwa mieści się w zakresie $10^{-15} - 10^{-10}$ S/cm. Często jednak po procesie utleniania lub redukcji wielkość ich przewodnictwa rośnie nawet o kilka rzędów i może zbliżyć się do wartości przewodnictwa metali. Przewodność elektryczna elektroprzewodzących polimerów znacznie wzrasta również po domieszkowaniu. W tym celu najczęściej stosuje się sole arsenu, glinu, molibdenu czy cyrkonu (AsF_5 , AlCl_3 , ZrCl_4 , MoCl_5). W wyniku dotowania powstają kompleksy z przeniesieniem ładunku elektrycznego (CT kompleks - ang. *Charge Transfer Complex*), które wykazują niezależność przewodnictwa od temperatury lub wzrost przewodnictwa ze spadkiem temperatury. Istotne znaczenie we współczesnych technologiach elektronicznych mają również kopolimery i oligomery zbudowane z różnych związków heterocyklicznych, których sprzężone układy wiązań podwójnych zapewniają przewodnictwo i fotoprzewodnictwo [65].

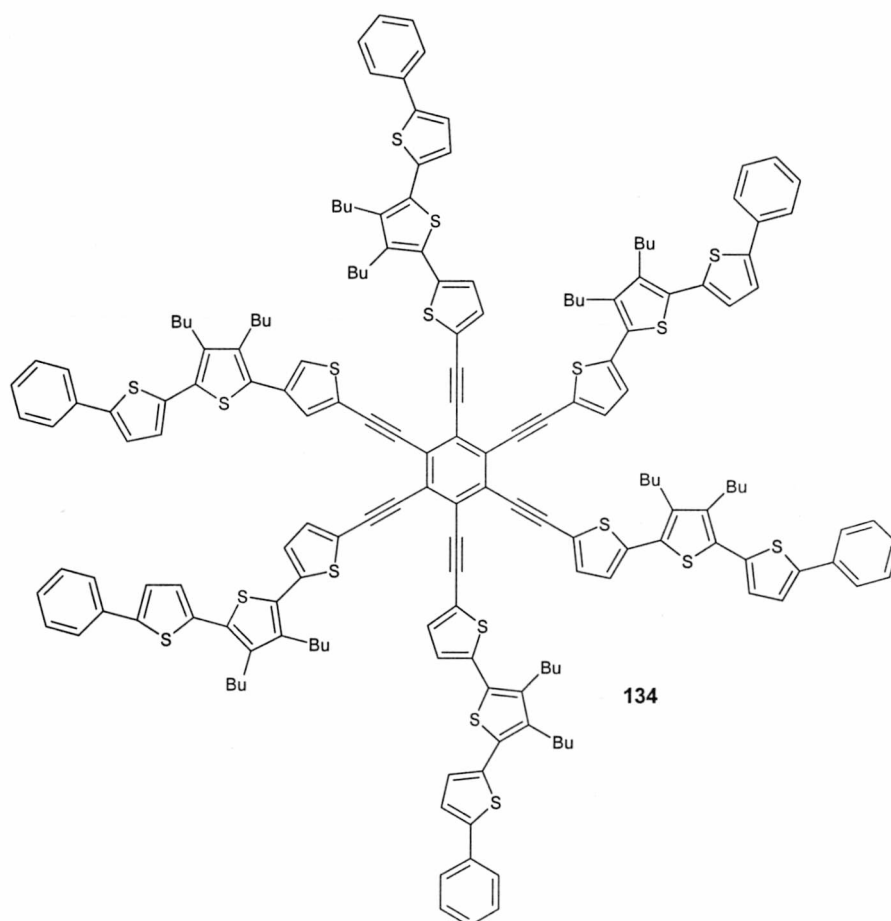
4.1.1. Politiofeny

Politiofen, a szczególnie jego pochodne podstawione łańcuchami alkilowymi (schemat 36), należą do grupy polimerów elektroprowadzących charakteryzujących się dużą przewodnością ($\sigma^* = 10^2$ S/cm) [66], dobrą trwałością i rozpuszczalnością w wielu rozpuszczalnikach organicznych. Politiofeny oprócz dobrego przewodnictwa wykazują również stosunkowo silną elektroluminescencję. Układy te znajdują zastosowanie w budowie czujników chemicznych i gazowych [67] oraz diod emitujących światło (*LEDs*) i tranzystorów z efektem polowym (*FETs*). Do produkcji *LEDs* stosowane są najczęściej regioselektywne polimery zbudowane z pierścieni tiofenu podstawionego łańcuchem alkilowym w trzeciej pozycji (np. alkilopochodna politiofenu – **133a**, schemat 36), natomiast politiofen (**133b**, schemat 36) bez dodatkowych grup alkilowych jest wykorzystywany w tranzystorach z efektem polowym [68, 69].



Schemat 36

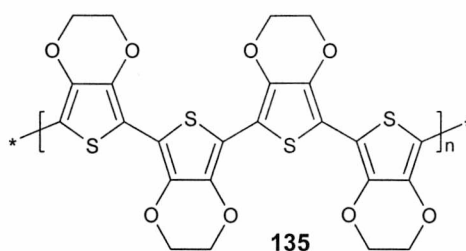
Praktyczne wykorzystanie mogą znaleźć również gwiazdziste polimery (**134**, schemat 37) zbudowane z tiofenu i benzenu. Struktury tego typu charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami oksydo - redukcyjnymi i roją nadzieje na przyszłe wykorzystanie w urządzeniach elektronicznych [69].



Schemat 37

4.1.2. Poli-(3,4-etylenodioksytiofenu)

Polimeryzacja ciekłego monomeru – 3,4-etylenodioksytiofenu doprowadziła do otrzymania nowego materiału przewodzącego prąd elektryczny - poli-(3,4-etylenodioksytiofenu) (PEDOT, **135**, schemat 38). PEDOT, w przeciwieństwie do innych polimerów elektroprzewodzących, odznacza się większą przezroczystością, mniejszą opornością elektryczną, większą odpornością na działanie pary wodnej, podwyższonej temperatury i światła [70, 71].



Schemat 38

Nowy preparat, w postaci wodnego roztworu PEDOT – *Baytron* (nazwa handlowa) służy głównie do wytwarzania powłok antystatycznych. W przemyśle fotograficznym PEDOT jest używany do wytwarzania materiałów fotograficznych. Stosowany jest również jako materiał elektrodowy w nowych, wydajnych typach kondensatorów, nadaje się do powlekania ekranów telewizyjnych i monitorów. PEDOT stosowany jest ponadto w produkcji diod emitujących światło (*LEDs* lub *OLEDs*) [23].

Bardzo interesujące polimerowe kompozyty zbudowane na bazie fulerenów i polimerowych pochodnych 3,4-etylenodioksytiofenu otrzymali Jousselmé i współpracownicy [72]. W reakcji fulerenowej jednostki C_{60} i estrowej pochodnej 3,4-etylenodioksytiofenu w obecności jodu i 1,8-diazobicyklo[5.4.0]-7-undekenu (DBU) powstały sprzężone układy przewodzące mające krótkie czasy odpowiedzi i wyjątkowo stabilne w trakcie powtarzających się cyklicznie procesów utleniania i redukcji [72].

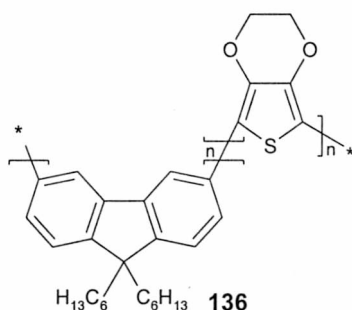
4.1.3. Zastosowanie elektroprzewodzących materiałów z układem sprzężonych wiązań podwójnych w urządzeniach elektroniki molekularnej.

Polimerowe materiały fotoaktywne, łączące w sobie przewodność i właściwości elektrooptyczne, są najczęściej zbudowane z difunkcyjnych monomerów (nieliniowo optycznych i fotoprzewodzących) [23]. Obecnie znajdują one realne zastosowanie w urządzeniach emitujących światło, tzw. diodach luminescencyjnych (*LEDs*) lub organicznych diodach luminescencyjnych (*OLEDs*). Od momentu opublikowania pierwszej informacji o urządzeniu tego typu opartym na skoniugowanym polimerze [73], tematyka ta cieszy się niesłabnącym zainteresowaniem, szczególnie z praktycznego punktu widzenia. Wydajność kwantowa urządzeń *OLED* przekracza dziś

8%, a długość fali emitowanego światła pokrywa cały zakres widzialny [9, 24, 44, 74-80].

Diody luminescencyjne mają budowę warstwową, w których warstwy emitujące światło znajdują się między dwiema elektrodami, z których co najmniej jedna jest przezroczysta otrzymana ze szkła przewodzącego *ITO* (ang. *Indium Tin Oxide*) [44]. Do wytworzenia warstw aktywnych używa się monomerów, oligomerów, polimerów i kopolimerów (np. związków **50** i **96**) [23, 44].

Kopolimer **136** (9,9-diheksylofluoreno-*co*-2-(3,4-etylenodioksytiofen)) otrzymany z pochodnych 9,9-diheksylofluorenu i 3,4-etylenodioksytiofenu (schemat 39) o właściwościach fotoluminescencyjnych i przewodzących posłużył już do konstrukcji elektroaktywnych warstw w urządzeniach typu *LED* [23].



Schemat 39

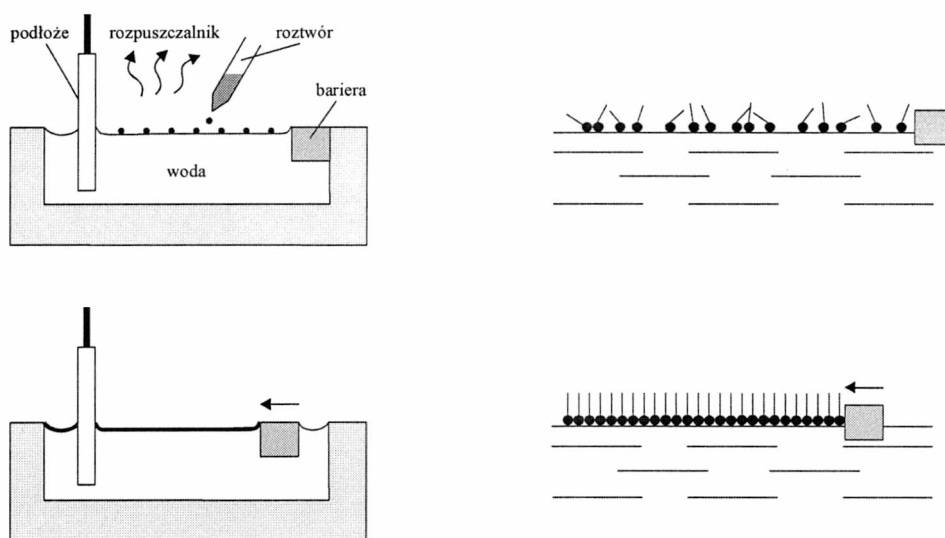
Warstwy aktywne w urządzeniach *OLED* nakłada się obecnie najczęściej techniką nanoszenia wirowego i techniką LB, która umożliwia kontrolę położenia centrów luminescencyjnych w warstwie [81].

Kolejnym istotnym zastosowaniem związków elektroprzewodzących w elektronice molekularnej jest wykorzystanie ich do konstrukcji tranzystorów z efektem polowym (*FET*). Materiał użyty jako warstwa przewodząca w tego typu urządzeniach powinien posiadać duże przewodnictwo powierzchniowe charakterystyczne dla amfifilowych kompleksów z przeniesieniem ładunku *CT* lub polimerów elektroprzewodzących, powinien być także stabilny chemicznie i elektrochemicznie [9].

5. OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI WARSTW LANGMUIRA I LANGMUIRA BLODGETT

5.1. Warstwy Langmuira i Langmuira - Blodgett

Warstwa Langmuira (rys. 1) jest nierozpuszczalną, monomolekularną warstwą, stanowiącą jednolitą fazę, otrzymaną przez kompresję substancji powierzchniowo czynnej na powierzchni fazy nośnej (subfazy - najczęściej wody). Substancję powierzchniowo czynną nanosi się na fazę nośną w postaci roztworu w lotnym rozpuszczalniku. Użyty rozpuszczalnik nie może mieszać się z subfazą. Najistotniejszym kryterium oceny stanu i jakości otrzymanej warstwy jest izoterma $\pi - A$.

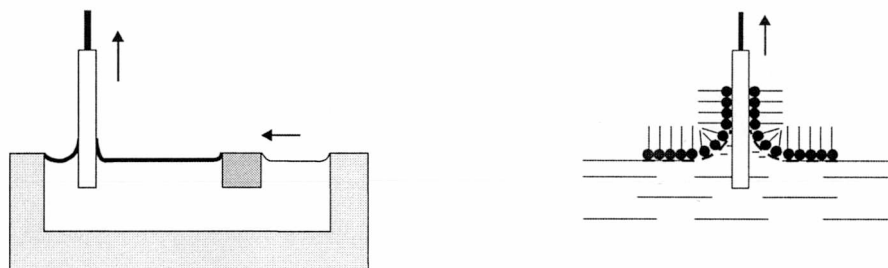


Rysunek 1. Schemat ideowy tworzenia warstwy Langmuira

Stan fazowy *monowarstw Langmuira* w zależności od ilości miejsca zajmowanego przez pojedynczą cząsteczkę, określa się jako stan gazowy (gazu dwuwymiarowego), ciekły lub skondensowany [9].

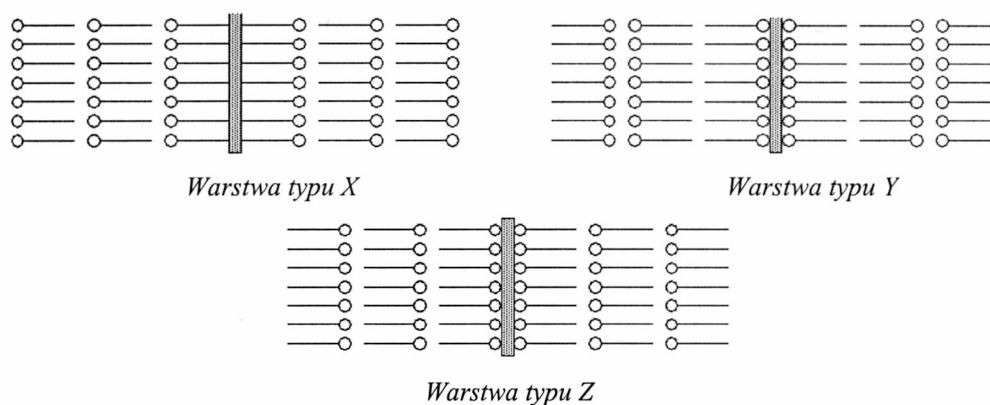
Przeniesienie uporządkowanych *warstw Langmuira* na podłoże stałe (płytki szklane, kwarcowe, elektrody metalowe itp.) pozwala na wytworzenie filmów *Langmuira – Blodgett* (LB). Metoda otrzymywania takich układów polega na wielokrotnym (w zależności od oczekiwanej grubości filmu), prostopadłym zanurzeniu i wynurzeniu płytki w fazie nośnej pokrytej *warstwą Langmuira* (rys. 2).

W czasie nanoszenia warstwy na stały nośnik powinno być utrzymane stałe ciśnienie powierzchniowe warstwy, którego wartość ustala się doświadczalnie.



Rysunek 2. Schemat depozycji warstw LB na podłożu stałym

W zależności od hydrofilowego bądź hydrofobowego charakteru podłoża możemy otrzymać filmy LB zbudowane z nieparzystej lub parzystej liczby monowarstw. Hydrofilowe podłoże generuje osadzanie warstw typu Y o nieparzystej liczbie monowarstw. Hydrofobowy charakter podłoża powoduje osadzanie pierwszej warstwy nanoszonego związku podczas zanurzania. Otrzymany w ten sposób film LB składa się z parzystej liczby warstw. Istnieją również możliwości otrzymania filmów LB przez samo tylko zanurzenie (struktura typu X) lub w trakcie jedynie wynurzania (struktura typu Z) (rys. 3) [82].



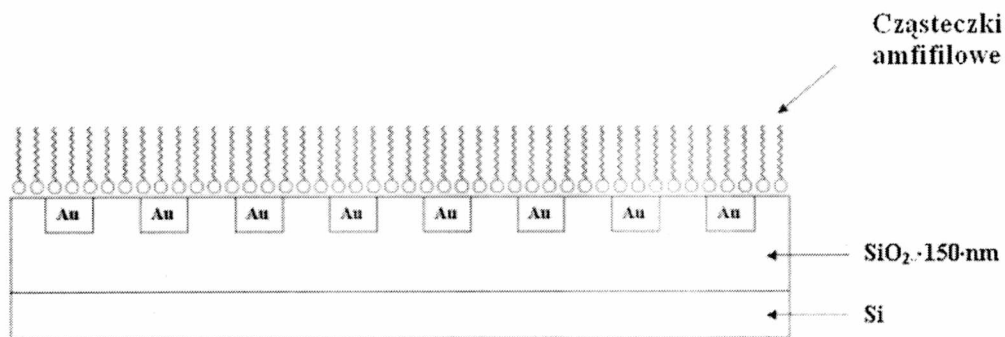
Rys. 3. Schematyczne ułożenie cząsteczek w warstwach typu X, Y i Z

5.1.1. Właściwości i zastosowanie warstw Langmuira – Blodgett

Układy heterocykliczne podstawione łańcuchami alifatycznymi, o bardzo dobrych właściwościach amfifilowych, są często stosowane do tworzenia filmów typu LB, ponieważ pierścienie aromatyczne mają wpływ na upakowanie i uporządkowanie warstw [83]. Ponadto elektronodonorowe właściwości i potencjalne możliwości tworzenia kompleksów z przeniesieniem ładunku (CT) powodują, że działają one jako bardzo skuteczne „główki hydrofilowe”, dzięki którym cząstki tego typu tworzą *filmy Langmuira – Blodgett* dobrej jakości.

Filmy LB mogą być wykorzystane w produkcji różnego rodzaju sensorów chemicznych, działając zarówno jako receptory i przetworniki [9].

Konstrukcja wielu nowoczesnych detektorów analitycznych, niezależnie od sposobu ich działania, opiera się na warstwach LB otrzymanych z heteroaromatycznych związków zawierających sprzężony układ wiązań podwójnych [42, 84-86]. Ze względu na unikatowe połączenie fotoaktywności i zdolności do modyfikacji struktury elektronowej szczególnie do tego celu nadaje się grupa makrocyclicznych związków złożonych takich jak np.: porfiryne lub jej pochodne [9]. Również aktywne warstwy LB zbudowane z heksadecylopo pochodnych bis(pirolilo)fluorenu znalazły zastosowanie w budowie prostego czujnika (rys. 4) do wykrywania obecności gazów toksycznych (NO_2 , NH_3) [38, 39].



Rysunek 4. Schemat elektrod prostego czujnika gazowego

Zastosowanie warstw LB wytworzonych z heterocyklicznych związków przewodzących często poprawia i zmienia selektywność chemicznych i gazowych sensorów. Warto podkreślić, że szybka odpowiedź (krótki czas odpowiedzi) detektora związana jest z czujnikami cienkowarstwowymi o niewielkiej masie i rozwiniętej

powierzchni, gdzie istnieje możliwość szybszego przenikania cząsteczek gazu [87]. Pokrywanie czujników gazowych odpowiednimi (elektroprzewodzącymi) filmami LB pozwala na konstruowanie różnorodnych urządzeń sensorowych o pożądanych właściwościach.

6. BADANIA WŁASNE

6.1. Wprowadzenie

Badania w dziedzinie inżynierii materiałowej skupiają się obecnie między innymi na opracowywaniu metod syntezy nowych prekursorów materiałów polimerowych i kopolimerowych o dokładnie zaprojektowanych właściwościach fizykochemicznych i aplikacyjnych. Z licznych doniesień literaturowych [13, 18] wynika, że właściwości przewodzących związków należy się spodziewać po takich heterocyklicznych pochodnych, których symetria, sprzężony układ wiązań podwójnych oraz elektronodonorowy charakter zapewnią odpowiedni transport elektronów i związane z tym elektroprzewodnictwo. W związku z tym, interesującym zadaniem wydawała się synteza bis(tiofeno)-, bis(3,4-etylenodiotiofeno) pochodnych *N*-alkilokarbazolu, 9,9-dialkilofluorenu, 9-alkilofluorenu, 2-alkilo-4,6-difenylopirymidyny oraz bis(2-pirololo)pochodnych fluorenu i 3,6-bis(2-pirololo)tetrazyny, związków, a także bis(2-furano)pochodnych karbazolu, z których ze względu na obecność układów sprzężonych wiązań podwójnych, umożliwiających transport ładunku, można otrzymać materiały aktywne o oryginalnych właściwościach oraz długotrwałej stabilności fizykochemicznej.

Bis(tiofeno)pochodne arenów można otrzymać różnymi metodami, między innymi stosując *procedure McCullougha* [88], *Ullmanna* [46], czy *Suzuki* [20], jednak jak wynika z przeglądu literatury, wydajności z jakimi otrzymano np. symetryczne bis(tiofeno)pochodne arenów są niewielkie (ok. 30%) [46].

W przypadku prowadzonych przeze mnie eksperymentów, korzystną metodą syntezy bis(tiofeno)- i bis(etylenodiotiofeno)arenów okazała się *procedura Stille'a*, kondensacja typu węgiel – węgiel, która pozwala na syntezę struktur przewodzących o ściśle określonych i oczekiwanych właściwościach fizykochemicznych i elektrooptycznych [44]. Poszczególne jej etapy prowadzi się w stosunkowo łagodnych warunkach, a produkty otrzymuje z dobrą wydajnością (powyżej 70%).

W celu otrzymania bis(pirolilo)pochodnych arenów zastosowałam, zmodyfikowaną przez J. Sołoducho, *procedure Engela* i *Steglicha* (otrzymali oni monopirole z odpowiedniego imidochlorku w wyniku cyklokondensacji z *tert*-

butoksylationem potasu; [89]). Wybór tej metody podyktowany był łagodnymi warunkami prowadzonych reakcji i dobrą wydajnością otrzymywanych produktów [43].

Natomiast do syntezy bis(pirolilo)tetrazyn wykorzystałam modyfikację *metody Pinnera* [53]. Zgodnie z tą procedurą bis(2-pirolilo)tetrazynę otrzymałam w wyniku reakcji odpowiedniego 2-pirolonitrylu i hydrazyny, a następnie utlenianie dihydropochodnej tetrazyny.

Natomiast 3,6-bis(furano)pochodne karbazolu otrzymałam stosując klasyczną procedurę *kondensacji Suzuki*.

Ze względu na oczekiwane korzystne właściwości fizykochemiczne nowo zsyntetyzowanych amfifilowych monomerów przeprowadziłam systematyczne badania agregacyjne mające na celu określenie optymalnych warunków depozycji *warstw Langmuira-Blodgett*. Zmierzyłam izotermy sprężania badanych bis(tiofeno)-, oraz bis(3,4-etylenodioksytiofeno)pochodnych *N*-alkilokarbazolu i difenylopirymidyny w zależności od stężenia nanoszonego roztworu oraz szybkości sprężania. W celu oceny ich przydatności do tworzenia dobrej jakości filmów LB zmierzyłam liczne izotermy π – A w układach jedno- i dwuskładnikowych mieszanin (o zmiennym składzie molowym).

Uporządkowane *filmy Langmuira-Blodgett* otrzymane z odpowiednich monomerów lub polimerów organicznych bardzo często charakteryzują się przewodnością elektryczną i znajdują zastosowanie w konstrukcji detektorów chemicznych. Istotne znaczenie ma fakt, że jednakowa orientacja cząsteczek w zorganizowanej warstwie ułatwia bezpośredni kontakt analitu (np. gazu toksycznego) z aktywną częścią czujnika [9]. Filmy LB otrzymane z 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(pirolilo)fluorenu i 9-heksadecylo-2,7-bis(pirolilo)fluorenu naniesione na krzemowe podłoża wyposażone w układ złotych elektrod poddałam badaniom przewodności elektrycznej w obecności gazów toksycznych (ditlenku azotu, amoniaku, etanolu) aby stwierdzić ich przydatność w budowie prostych czujników gazowych.

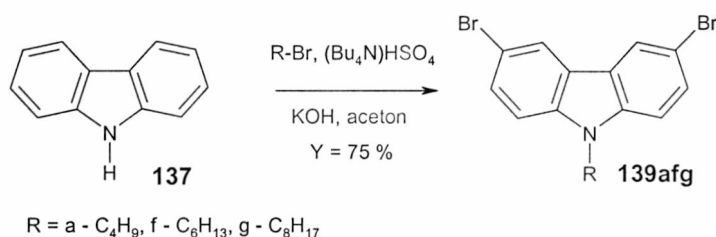
Natomiast elektropolimeryzacja heterocyklicznych, symetrycznych monomerów daje możliwość otrzymania elektroaktywnego polimeru o wysokim stopniu uporządkowania, który w sposób ciągły osadza się na elektrodzie. Metodą elektrochemicznej polimeryzacji otrzymałam poli(*N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazol), który zgodnie z założeniami wykazał charakterystyczne dla tej grupy związków elektroprzewodnictwo.

6.2. Synteza *N*-alkilo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu i *N*-alkilo-3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu

Pochodne *N*-alkilokarbazolu niewątpliwie należą do interesującej grupy związków o właściwościach optycznych i przewodzących. Ich amfifilowa natura stwarza możliwości otrzymania cienkich filmów o dokładnie zdefiniowanej architekturze, które mogą znaleźć zastosowanie w budowie urządzeń elektrycznych i elektrooptycznych [18, 21]. Dodatkowym atutem jest łatwość polimeryzacji, której ulegają pochodne karbazolu [12, 20]. Wprowadzenie w strukturę polikarbazolu pierścieni tiofenowych poprawia natomiast stabilność materiału [90] oraz zwiększa ruchliwość nośników ładunku w organicznym półprzewodniku [44]. Szczególne aplikacyjne właściwości polimerów otrzymanych z *N*-alkilokarbazolu i tiofenu zdecydowały o celowości syntezy symetrycznych pochodnych *N*-alkilokarbazolu.

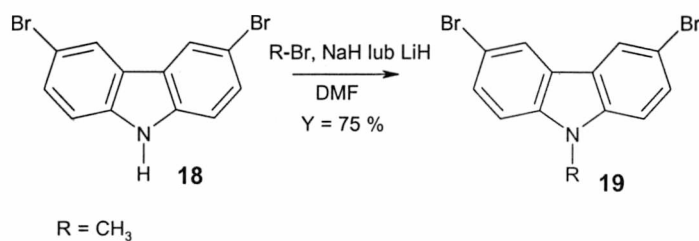
Związkiem wyjściowym w syntezie bis(tiofeno)- i bis(3,4-etylenodioksytiofeno) pochodnych *N*-alkilokarbazolu był karbazol (**137**).

Należy zaznaczyć, że istnieje kilka metod otrzymywania *N*-alkilokarbazolu. Reakcje *N*-alkilowania karbazolu (**137**) odpowiednimi bromkami lub jodkami alifatycznymi można prowadzić w obecności stałego wodorotlenku sodu lub potasu, w środowisku bezwodnego acetonu, stosując „międzyfazowy transporter katalityczny” (ang. *phase transfer catalyst*) – wodorosiarczan tetrabutylamonowy [3, 20, 91], (schemat 40).



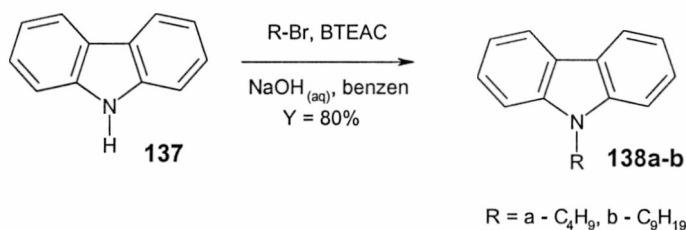
Schemat 40

Natomiast reakcje *N*-alkilowania 3,6-dibromokarbazolu (**19**) odpowiednim czynnikiem alkilującym (R-Br) mogą zachodzić np. w obecności wodoru sodu lub wodoru litu jako czynnika odszczepiającego wodór, w bezwodnym *N,N*-dimetyloformamidzie (DMF), (schemat 41), [16].



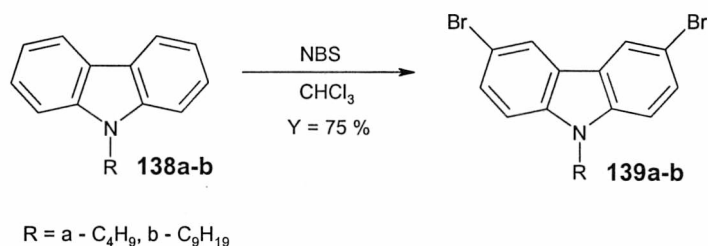
Schemat 41

Do syntezy *N*-alkilokarbazoli wybrałam metodę zaproponowaną przez Mąkoszę [92]. Zgodnie z zaproponowaną procedurą [92, 93], alkirowanie karbazolu odpowiednimi bromkami *n*-alkilowymi (R-Br) prowadziłam w układzie dwufazowym (50% roztwór wodorotlenku sodu – benzen), z użyciem katalitycznego nośnika (transportera) międzyfazowego – chlorku trietylobenzyloamonowego (BTEAC), (schemat 42). Reakcje tego typu są katalizowane przez jony Na⁺ (NaOH) i zachodzą w temperaturze pokojowej [93].



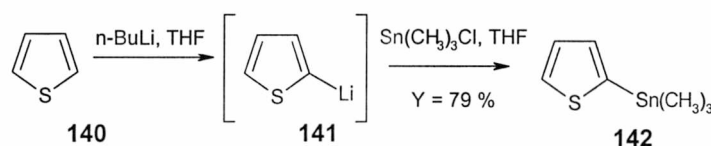
Schemat 42

Kolejnym etapem syntezy była reakcja bromowania *N*-alkilokarbazolu (**138a-b**). Ponieważ pozycją uprzywilejowaną w reakcjach halogenowania karbazolu jest pozycja trzecia i szósta, elektrofilowe bromowanie karbazolu przebiega dość łatwo w łagodnych warunkach, z reguły w roztworze chloroformu lub tetrachlorku węgla, w pokojowej temperaturze [3, 12, 91]. 3,6-Dibromopochodne *N*-alkilokarbazolu (**139a-b**) otrzymałam w wyniku reakcji *N*-alkilokarbazolu (**138a-b**) z *N*-bromoimidem kwasu bursztynowego (NBS) w środowisku bezwodnego chloroformu bez użycia dodatkowego katalizatora (schemat 43).



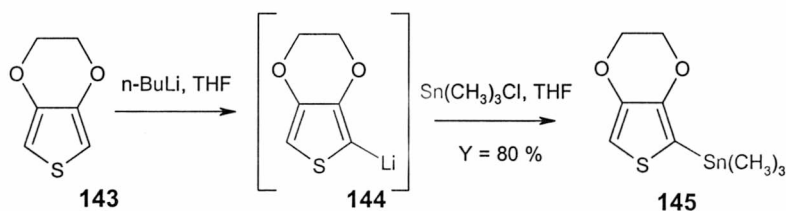
Schemat 43

Kondensacja pochodnych 3,6-dibromo-*N*-alkilokarbazolu (**139a-c**) z 2-(trimetylocyno)tiofenem (**142**) lub 2-(trimetylocyno)pochodną 3,4-etylenodioksytiofenu (**145**) prowadzona zgodnie z procedurą *Stille'a* [44] (schemat 46) była następnym etapem syntezy. 2-(Trimetylocyno)tiofen (**142**) otrzymałam w wyniku litowania tiofenu (**140**) za pomocą *n*-butylolitu (schemat 44) [94]. Powstały w reakcji nietrwały związek przejściowy (**141**) natychmiast reagował z chlorkiem trimetylocyny dając 2-(trimetylocyno)tiofen (**142**).



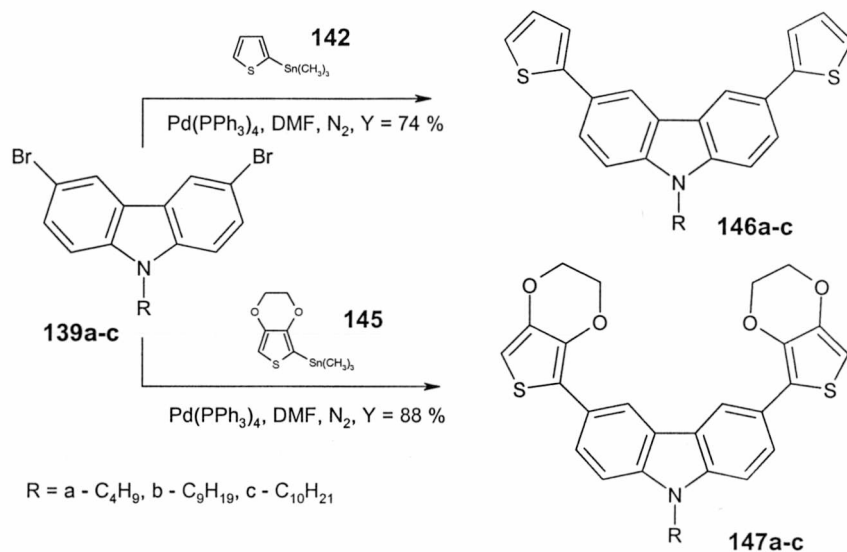
Schemat 44

W sposób analogiczny otrzymałam 2-(trimetylocyno)-3,4-etylenodioksytiofen (**145**) wychodząc z handlowo dostępnego 3,4-etylenodioksytiofenu (**143**), (schemat 45).



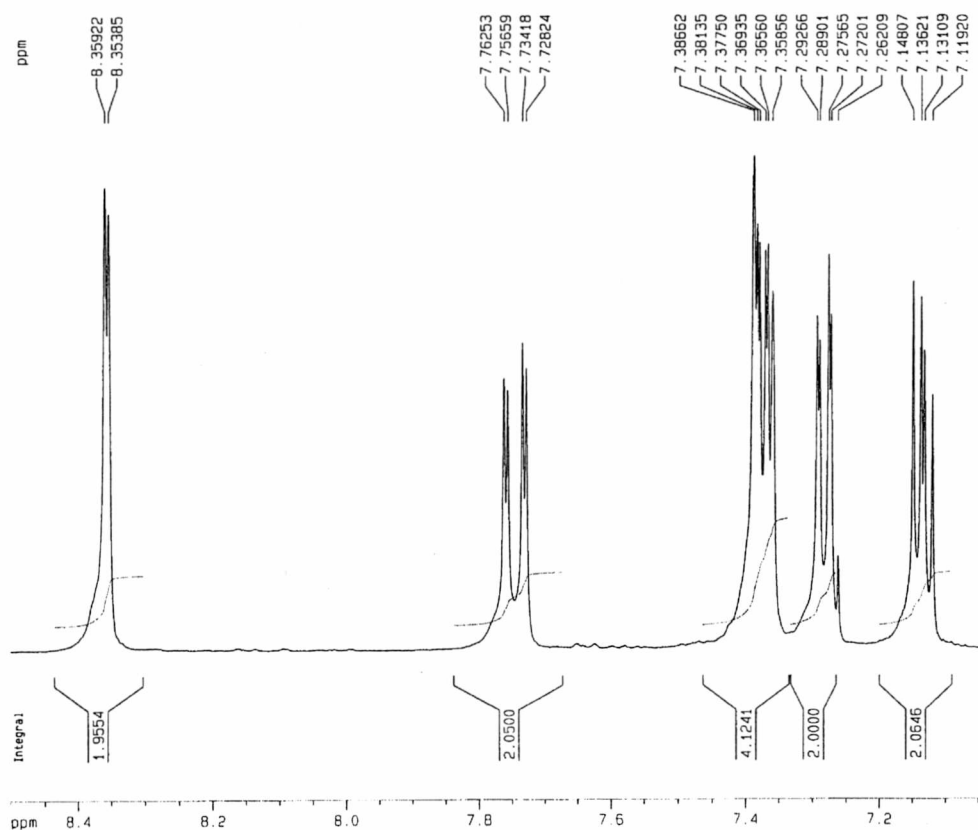
Schemat 45

Kondensacje odpowiednich trimetylocynopochodnych (**142**, **145**) z *N*-alkilodibromokarbazolem (**139a-c**) prowadziłam zgodnie z procedurą *Stille'a* [44]. Reakcje zachodziły w roztworze *N,N'*-dimetyloformamidu, w obecności katalizatora palladowego - tetra(trifenylfosfino)palladu i w atmosferze azotu (schemat 46).



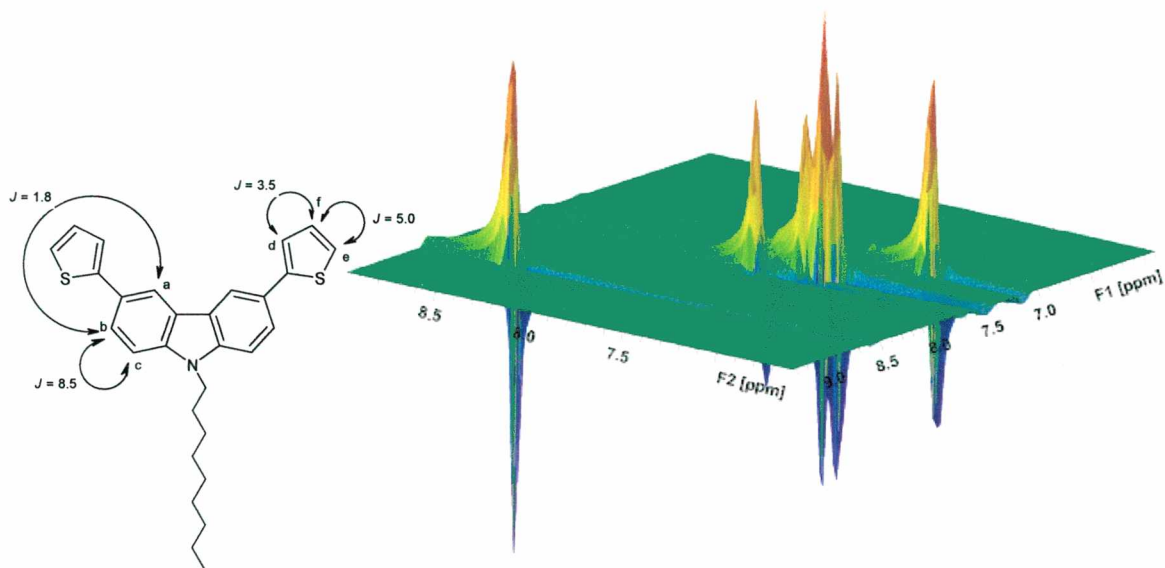
Schemat 46

W wyniku przeprowadzonych reakcji otrzymałam *N*-alkilopochodne 3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu (**146a-c**) i *N*-alkilopochodne 3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu (**147a-c**).

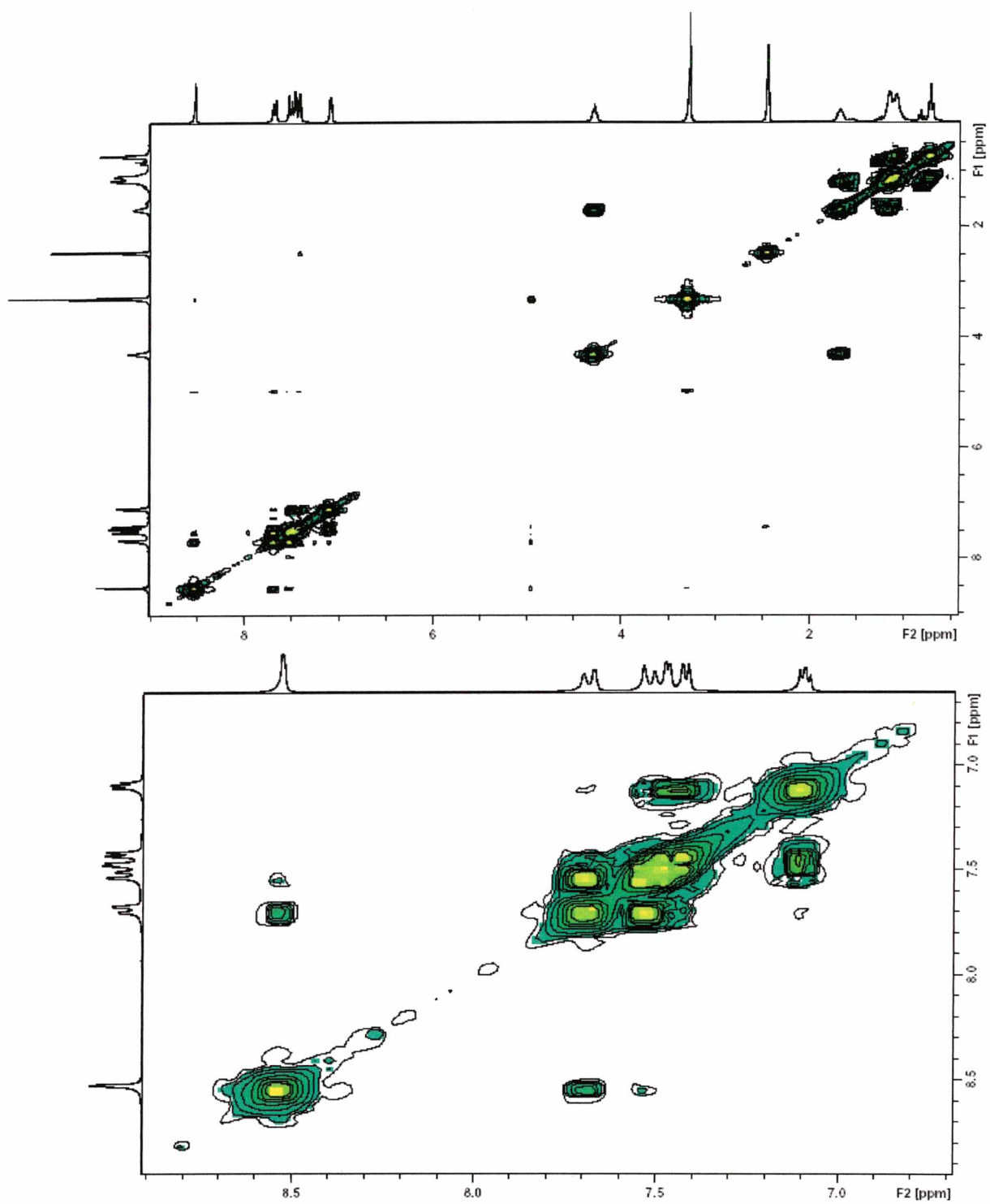


Rysunek 5. Fragment widma ^1H NMR *N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu (**146b**)

W widmach ^1H NMR dla *N*-alkilo-bis(2-tiofeno)karbazoli obserwowałam charakterystyczne sygnały dla protonów karbazolu i tiofenu. Przykładowo dla *N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu (**146b**) (rys. 5, 6, 7) sygnał pochodzący od protonów aromatycznych H-4,5 dawał dublet przy $\delta = 8.35$ ppm o stałej sprzężenia $^4J_{\text{HH}} = 1.61$ Hz. Natomiast protony H-2 i H-7 układu karbazolu dają dublet dubletów o stałych sprzężenia $^4J_{\text{HH}} = 1.78$ Hz i $^3J_{\text{HH}} = 8.50$ Hz, przy przesunięciu $\delta = 7.74$ ppm. Multiplet przy $\delta = 7.38$ - 7.35 ppm pochodzi od dwóch protonów aromatycznych H-1,8 i dwóch protonów tiofenu H-3. Kolejne protony od pierścieni tiofenowych dają dublet dubletów przy $\delta = 7.28$ ppm, o stałych sprzężenia $^4J_{\text{HH}} = 1.09$ Hz i $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz. Dublet dubletów o zbliżonych stałych sprzężeniach $^4J_{\text{HH}} = 3.54$ i $^3J_{\text{HH}} = 5.01$ Hz i przesunięciu chemicznym 7.13 ppm przypisałam dwóm protonom H-4 tiofenu.



Rysunek 6. Widmo Cosy 3D *N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu - **146b** (Top Spin 1.1)

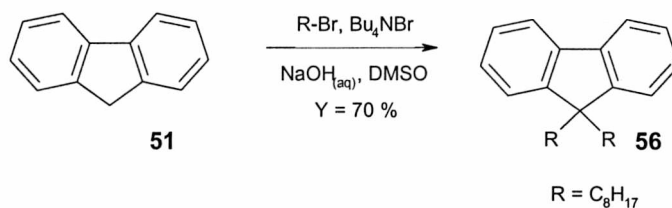


Rysunek 7. Widmo Cosy *N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu - **146b** (Top Spin 1.1)

6.3. Synteza 9,9-dialkilo-, 9-alkilo-2,7-bis(2-tiofeno)fluorenu i 9,9-dialkilo-, 9-alkilo-2,7-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]fluorenu

Fluoren i jego pochodne to kolejna grupa związków chemicznych, które cieszą się ogromnym zainteresowaniem ze względu na dobre właściwości związane z transportem ładunku oraz fotoluminescencyjny charakter związków w stanie stałym. Jednak to fizykochemiczna stabilność materiałów otrzymanych z pochodnych fluorenu i związana z nią efektywność pracy urządzeń optoelektronicznych jest główną przyczyną niemającego zainteresowania pochodnymi fluorenu [95]. Symetryczne pochodne 9,9-dialkilofluorenu stanowią bardzo atrakcyjną klasę prekursorów sprzężonych polimerów o właściwościach elektroluminescencyjnych, które emitują fale świetlne w zakresie widzialnym i mogą znaleźć zastosowanie w produkcji wielu urządzeń elektronicznych np. organicznych diod emitujących światło lub tranzystorów z efektem polowym [95, 96]. Należy zaznaczyć, że układ tiofenu wprowadzony w strukturę polifluorenu poprawia właściwości fotoluminescencyjne i trwałość materiału [44]. Szczególne, fizykochemiczne właściwości tego typu struktur skłoniły mnie do zainteresowania się tą grupą związków chemicznych.

Związkiem wyjściowym w syntezie bis(tiofeno)- i bis(etylenodioksytiofeno)pochodnych alkilofluorenu był fluoren (**51**), który poddałam reakcji alkilowania. Zwykle tego typu reakcje prowadzi się w układzie dwufazowym (50% roztwór NaOH – DMSO), czynnikiem alkilującym jest odpowiedni bromek alkilowy, a reakcja przebiega w obecności międzyfazowego transportera katalitycznego – bromku tetrabutylamonowego [44, 96] (schemat 47).

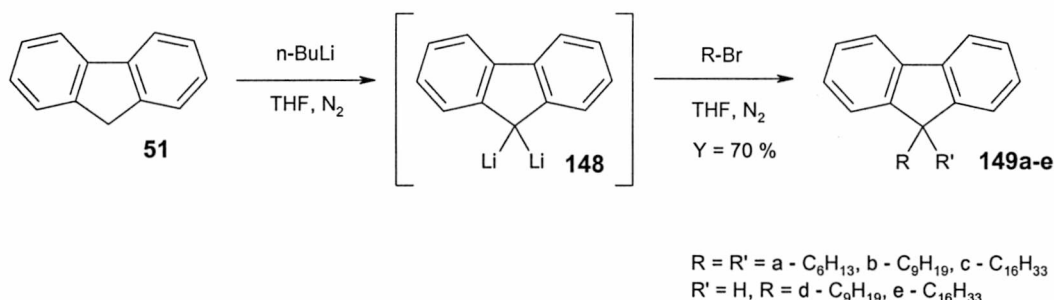


Schemat 47

Metodą alternatywną jest alkilowanie fluorenu odpowiednim halogenkiem alkilu w roztworze tetrahydrofuranu poprzedzone litowaniem fluorenu (**51**), dzięki tej

procedurze można otrzymać produkt o zdecydowanie wyższej czystości [26, 27, 31], (schemat 48).

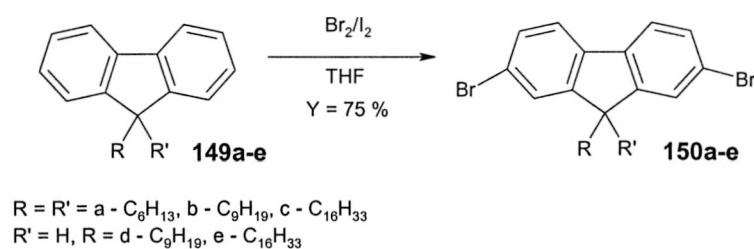
9,9-Dialkilo- i 9-alkilopochodne fluorenu (**149a-e**) otrzymałam w wyniku podwójnej deprotonacji fluorenu (**51**) w obecności *n*-BuLi, następnie nietrwałą litopochodną fluorenu (**148**) alkilowałam za pomocą odpowiedniego bromku alifatycznego (schemat 48). Reakcje prowadziłam w roztworze tetrahydrofuranu, w atmosferze azotu.



Schemat 48

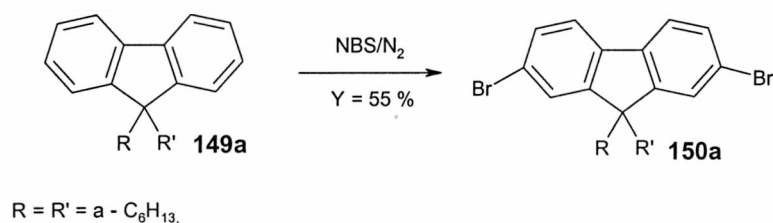
Należy wspomnieć, że wprowadzenie „elastycznego” łańcucha alifatycznego w strukturę cząsteczki zdecydowanie poprawia rozpuszczalność sprzężonych układów oraz wpływa na płaskość struktury, tym samym zmienia potencjał jonizacyjny i powinowactwo elektronowe układu, co ma istotne znaczenie w projektowaniu elektroprzewodzących i elektrooptycznych materiałów [97].

W kolejnym etapie prowadzonej przeze mnie syntezy, dialkilo- i monoalkilopochodne fluorenu (**149a-e**) poddałam reakcji bromowania za pomocą bromu aktywowanego jodem (schemat 49) [31, 42, 43]. Reakcję tę prowadziłam bez dostępu światła w temperaturze pokojowej. Należy nadmienić, że reakcje bromowania 9,9-dialkilofluorenu (**149a-e**) mogą być również katalizowane za pomocą chlorku żelaza (III) [27, 98]. Wydajności reakcji w obu przypadkach są porównywalne.



Schemat 49

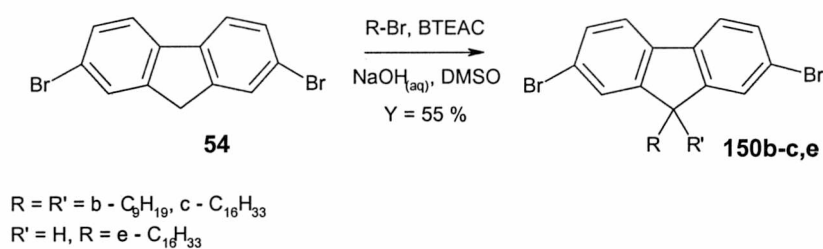
Inną metodę otrzymywania dibromopochodnych dialkylfluorenów (**150a**) zaproponowali J. Kim i współ. Prowadzili oni reakcję bromowania 9,9-dialkylfluorenu (**149a**) stosując *N*-bromoimid kwasu bursztynowego (NBS) w środowisku węglanu propylenu i w atmosferze azotu [99], (schemat 50).



Schemat 50

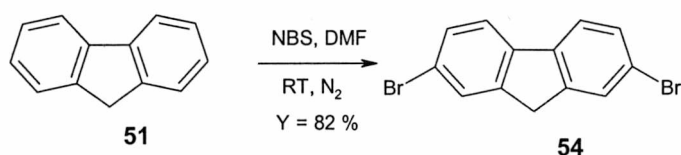
Podjęłam próby syntezy dialkilodibromopochodnych fluorenu (**150b,d**) również zgodnie z tą procedurą, związki **150b,d** otrzymałam z wydajnością 55 %.

Alternatywną metodą, którą również otrzymałam alkilopochodne dibromofluorenu (**150b-c,e**) było alkilowanie otrzymanej wcześniej 2,7-dibromopochodnej fluorenu (**54**). Alkilowanie prowadziłam zgodnie z metodą C-alkilowania opisaną w pracy Pei i Yanga [26], (schemat 51). Reakcja zachodziła w obecności chlorku benzylotrietyloamonowego (BTEAC), w temperaturze ok. 60°C.



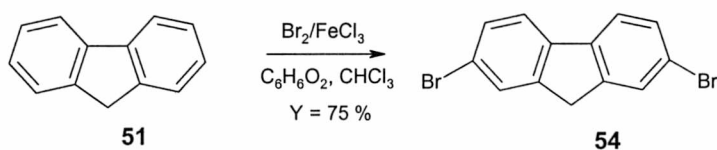
Schemat 51

2,7-Dibromopochodną fluorenu (**54**) otrzymałam natomiast w reakcji fluorenu (**51**) z *N*-bromoimidem kwasu bursztynowego w roztworze DMF. Reakcja biegła bez dostępu światła, w atmosferze azotu i w temperaturze pokojowej (schemat 52).



Schemat 52

Warto zaznaczyć, że Han i współpracownicy otrzymali 2,7-dibromofluoren (**54**) bromując fluoren (**51**) bromem, w reakcji prowadzonej w roztworze chloroformu, w obecności hydrochinonu (schemat 53). Reakcja była katalizowana chlorkiem żelaza (III), [100].

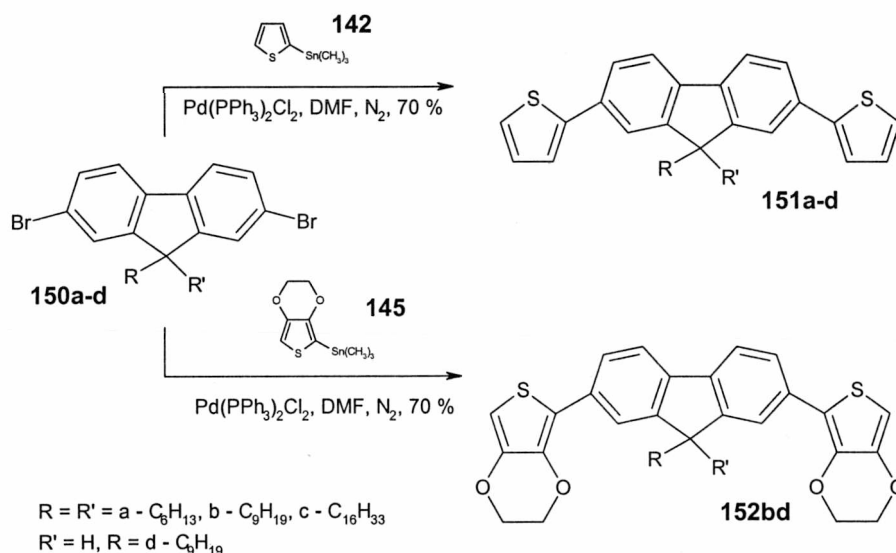


Schemat 53

Podjęłam próby syntezy związku **54** również tą metodą, wydajność reakcji wyniosła 75 %.

Jednak porównując te procedury, zdecydowanie wydajniejszą metodą syntezy 2,7-dibromo-9,9-dialkilopochodnych fluorenu (**150a-e**) okazała się ta synteza, której pierwszym etapem było alkiłowanie fluorenu (**51**), a następnie bromowanie odpowiedniej 9,9-dialkilopochodnej (**149a-g**) bromem aktywowanym jodem (schemat 48 i 49).

Finalnym etapem syntezy szeregu bis(tiofeno)- i bis(3,4-etylenodioksytiofeno) pochodnych alkilofluorenu (**151a-d** i **152b,d**) była kondensacja 2,7-dibromo-9,9-dialkilo- i 9-alkilofluorenu (**150a-d**) z 2-(trimetylocyno)tiofenem (**142**) lub 2-(trimetylocyno) pochodną 3,4-etylenodioksytiofenu (**145**). Reakcję prowadziłam zgodnie z *procedurą Stille'a* [44] w roztworze *N, N'*-dimetyloformamidu (DMF), w obecności katalizatora palladowego – chlorku di(trifenylofosfino)palladu i w atmosferze azotu (schemat 54). Przebieg reakcji kontrolowałam za pomocą chromatografii cienkowarstwowej.



Schemat 54

Z przeprowadzonych przeze mnie eksperymentów wynika, że *metoda Stille'a* jest bardzo korzystną procedurą w syntezie symetrycznych tiofeno- i 3,4-etylenodioksytiofenopochodnych alkilofluorenu.

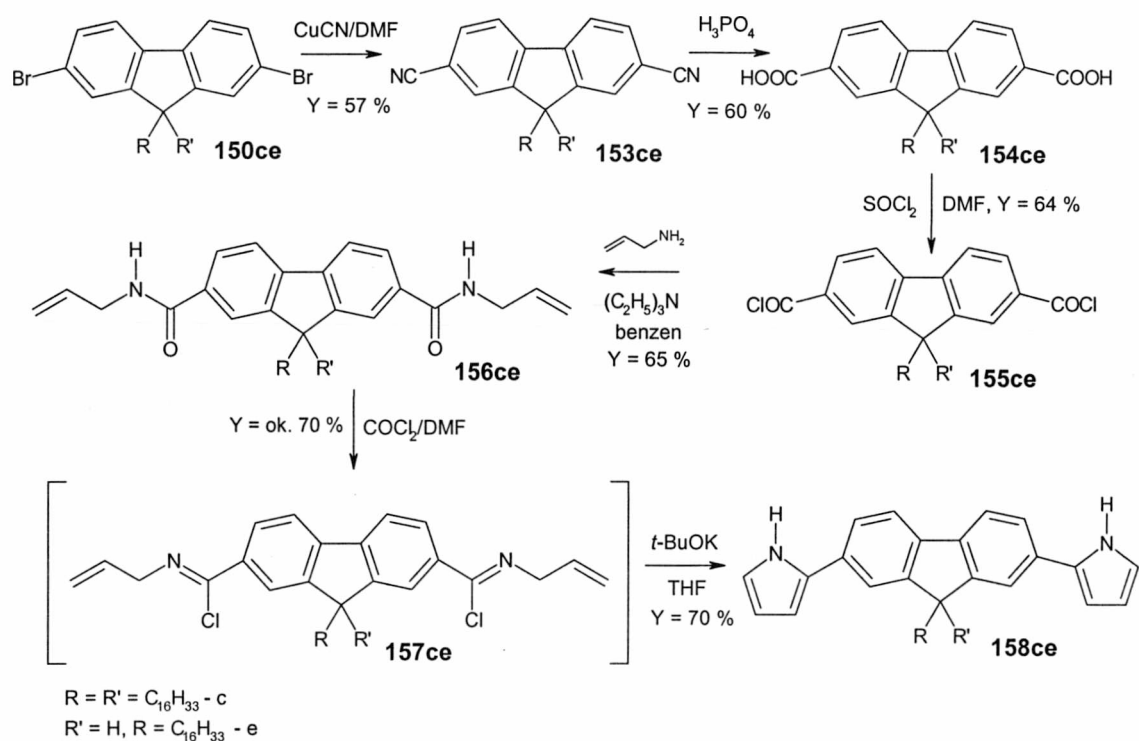
6.4. Synteza 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu

Polipirol jest jednym z najważniejszych polimerów przewodzących, interesującym ze względu na elektroniczne właściwości i potencjał sensorowy [101]. Różne jego pochodne oraz kopolimery otrzymywane metodą elektropolimeryzacji na elektrodzie platynowej, odznaczają się dużą trwałością i odpornością na działanie warunków atmosferycznych oraz biokompatybilnością dlatego często stosowane są do wytwarzania przewodzących kompozytów polimerowych [61]. Polipirol jest również materiałem elektrodowym do konstrukcji wielokrotnie ładowanych baterii stosowanych w elektronice, materiałem superkondensatorów oraz elektrod do EKG [61]. Dzięki swej biokompatybilności polipirol może być stosowany do projektowania różnego typu detektorów biologicznych i chemicznych. Polipirolowe cienkie błony znalazły już zastosowanie w medycynie, służąc w kontrolowanym uwalnianiu leków [101]. Jednak ten tradycyjny polimer elektroprzewodzący, jak już wspomniałam wcześniej [63, 64],

nie spełnia wszystkich warunków aplikacyjnych stawianych strukturom przewodzącym, dlatego tak interesujące wydaje się łączenie w jednym łańcuchu właściwości pirolu i np. fluorenu, którego stabilność termiczna i chemiczna wykorzystywana jest w produkcji urządzeń elektroniki molekularnej. Ponadto pirol i jego pochodne łatwo ulegają elektropolimeryzacji [43], między innymi ten fakt skłonił mnie do podjęcia prób syntezy różnych pochodnych bis(2-pirolu)fluorenu.

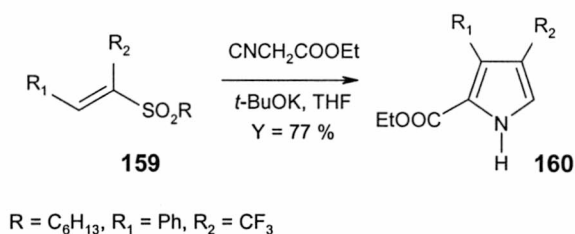
9,9-Diheksadecylo- i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluoren (**158ce**) otrzymałam w wyniku kilkietapowej zmodyfikowanej przez J. Sołoducho *syntezy Engela i Steglicha* [41], (schemat 55).

2,7-Dibromo-9,9-diheksadecylofluoren (**150c**) i 2,7-dibromo-9-heksadecylofluoren (**150e**) otrzymałam w wyniku reakcji alkilowania, a następnie bromowania fluorenu, zgodnie z metodami opisanymi wcześniej (str. 44-46). 2,7-Dibromo-9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluoren (**150ce**) przeprowadziłam w odpowiednie dicyjanopochodne alkilofluorenu (**153ce**) w reakcji z cyjankiem miedzi (I). Odpowiednie dikwasy (**154ce**) otrzymałam w reakcji dicyjanopochodnych (**153ce**) z 100% kwasem fosforowym. Kwasy 9,9-diheksadecylo- (**154c**) i 9-heksadecylofluoreno 2,7-dikarboksylowe (**154e**) reagując z nadmiarem chlorku tionylu w temperaturze pokojowej dały odpowiednie dichlorki kwasu 9,9-diheksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**155c**) i 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**155e**). W następnych etapach prowadzonej przeze mnie syntezy odpowiednie dichlorki (**155ce**) reagowały z alliloaminą w obecności trietyloaminy, w roztworze benzenu, dając w rezultacie *N,N'*-dialliloamidy kwasu 9,9-diheksadecylo- (**156c**) i 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**156e**). Związki te następnie w reakcji z fosgenem dały nietrwałe dialliloimidopochodne (**157ce**), które kolejno w reakcji z *tert*-butoksylenem potasu prowadzonej w roztworze tetrahydrofuranu uległy cyklizacji do 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu (**158c**) i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu (**158e**), (schemat 55).



Schemat 55

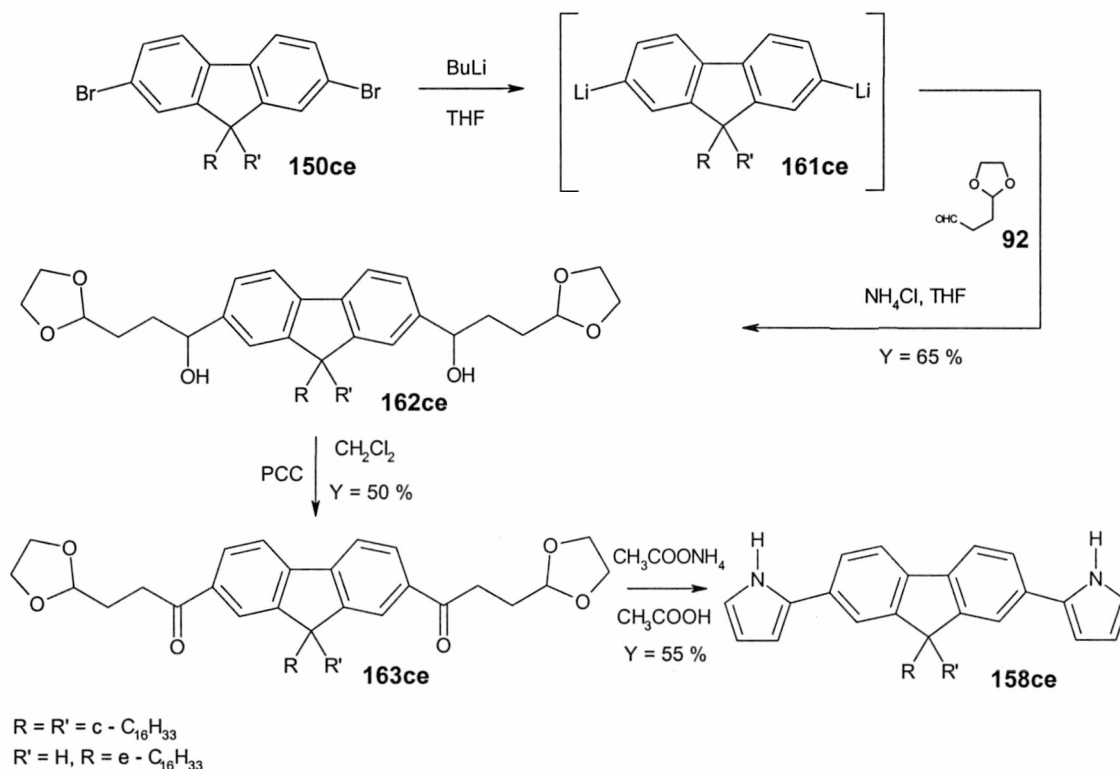
Istotnym etapem prowadzonej syntezy była cyklizacja do pierścienia pirolowego, zachodzące zgodnie z klasyczną *metodą Paala – Knorra*, procedurą poddawaną różnym modyfikacjom [40]. Alternatywną metodą otrzymywania układu pirolu jest np. modyfikacja *procedury Bartona – Zarda* opisana przez Uno i współpracowników [102], w której pierścień pirolu powstaje w wyniku reakcji α, β -nienasyconych sulfonów z izocyjanooctanem etylu w obecności *tert*-butoksydanu potasu, w roztworze tetrahydrofuranu (schemat 56).



Schemat 56

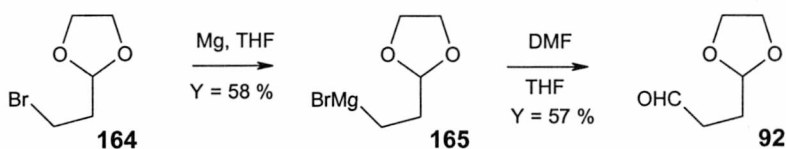
Odmienną metodą, którą otrzymałam 2,7-bis(2-pirolu)pochodne 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluorenu (**158ce**) była zmodyfikowana przez J. Sołoducho [43], czteroetapowa procedura, w której Lucchesini otrzymał między innymi 1,4-bis(2-pirolu)benzen [40]. Zgodnie z zaproponowaną metodą (schemat 57), 2,7-

dibromo-9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluoren (**150ce**) ulegały metalowaniu w reakcji z *n*-butylolitem, a następnie reagując z 3-[2-(1,3-dioksacyklopentylo)]propanalem (**92**) dały odpowiednie drugorzędowe alkohole - 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanolo]-9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluoren (**162ce**).



Schemat 57

Należy nadmienić, że 3-[2-(1,3-dioksacyklopentylo)]propanal (**92**) otrzymałam zgodnie z metodą zastosowaną przez Lucchesiniego [40]. Handlowo dostępny 2-(bromoetylo)-1,3-dioksolan (**164**) przeprowadziłam w związek *Grignarda* (**165**), który w reakcji z *N,N*-dimetyloformamidem w roztworze tetrahydrofuranu i w temperaturze pokojowej, dał związek **92** (schemat 58).



Schemat 58

W kolejnym etapie syntezy odpowiednie alkohole (**162ce**) w reakcji z chlorochromianem pirydyny (PCC) utleniały się do diketonów (**163ce**). Zamknięcie do pierścienia pirolowego następowało natomiast w *reakcji Paala - Knorra* odpowiednich diketonów **163ce** z octanem amonu, proces prowadziłam w temperaturze wrzenia kwasu octowego (schemat 57).

Porównując obie metody syntezy 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu, korzystniejsza w syntezie związków **158ce** okazała się zmodyfikowana *procedura Engela i Steglicha*. Ta kilkuetapowa metoda pozwalała izolować bis(2-pirolu)pochodne fluorenu z dobrą wydajnością (70 %).

W widmie ^1H NMR dla 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu podobnie jak dla układu bis(pirolilo)tetrazyny, sygnały protonowe pierścienia pirolu są bardzo mało rozszczipione. W widmie dla związku **158c** obserwowałam charakterystyczne pasma dla pierścieni pirolowych; niewyraźny, „rozmyty” sygnał pochodzący od protonu przyłączonego do atomu azotu w zakresie $\delta = 8.15$ ppm, dublet o stałej sprzężenia $J = 5.73$ Hz w zakresie $\delta = 7.72$ ppm dla dwóch protonów aromatycznych, dublet ($J = 6.21$ Hz) w zakresie 7.34 ppm dla czterech protonów aromatycznych. Natomiast protony pierścienia pirolowego dawały dublety: w zakresie 6.80 ppm; 6.28 ppm; 5.86 ppm o stałych sprzężenia: $J = 1.74$ Hz, $J = 1.71$ Hz, $J = 1.41$ Hz.

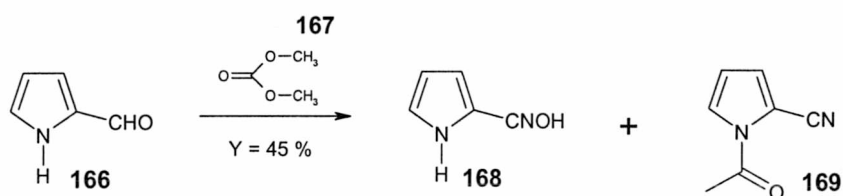
6.5. Synteza 3,6-bis(2-pirolu)-1,2,4,5-tetrazyny

Elektroprzewodzących właściwości różnych pochodnych tetrazyny można się spodziewać kiedy w pozycję 3 i 6 układu tetrazyny zostaną wprowadzone pierścienie aromatyczne, których sprzężony układ wiązań podwójnych zapewni oprócz płaskiej struktury cząsteczki [103], odpowiedni transport elektronów typu π . Ponadto duże powinowactwo elektronowe układu tetrazyny, powodujące wzrost podatności na redukcję przy wysokich potencjałach oraz absorpcja fal w zakresie światła widzialnego są odpowiedzialne za optyczne właściwości (NLO) pochodnych *s*-tetrazyny [104]. Polimer otrzymany na drodze polimeryzacji elektrochemicznej z układów bis[5-(2,2'-ditiofeno)]-*s*-tetrazyny jest elektroaktywnym materiałem [104], należy więc przypuszczać, że polimery otrzymane z bis(2-pirolu)-*s*-tetrazyny powinny wykazać również dobre przewodnictwo elektryczne [103].

Ogólną metodą otrzymywania *s*-tetrazyn jest reakcja odpowiedniego nitrylu z hydrazyną, a następnie, jak wspomniałam już wcześniej [48], łagodne utlenianie odpowiedniej dihydropochodnej tetrazyny z użyciem rozcieńczonego kwasu azotowego, 3% wody utlenionej, chlorku lub bromku żelaza [48].

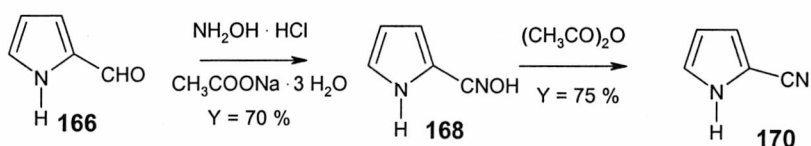
3,6-Bis(2-piolo)-1,2,4,5-terazynę (**172**) otrzymałam w wyniku modyfikacji *reakcji Pinnera* [53]. Opierając się również na *metodzie Pinnera*, von Huisgen i współpracownicy [105] otrzymali 3,6-difenylopochothane-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazyny. Surowcem w syntezie bis(pirolilo)tetrazyny był aldehyd 2-pirolowy (**166**). Istotnym etapem syntezy było otrzymanie odpowiedniego oksymu (**168**) z aldehydu 2-pirolowego (**166**), (schemat 59, 60), a następnie nitrylu **170**.

Istnieje kilka metod otrzymywania oksymu z aldehydu 2-pirolowego (**166**), np. zaproponowana przez Grasheya [106] procedura syntezy oksymu (**168**) z aldehydu 2-pirolowego (**166**) i węglanu dimetylowego (**167**), (schemat 59). W wyniku tej reakcji powstaje jednak mieszanina dwóch związków (**168** i **169**), które trudno rozdzielić.



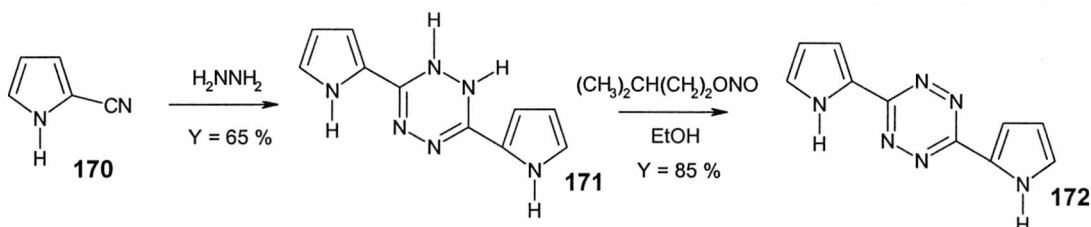
Schemat 59

Do syntezy oksymu aldehydu 2-pirolowego (**168**) wybrałam metodę opisaną przez Andersona [107]. Zgodnie z zaproponowaną procedurą, odpowiedni aldoksym (**168**) otrzymałam w reakcji aldehydu 2-pirolowego (**166**) z chlorowodorkiem hydroksyaminy prowadzonej w roztworze octanu sodu (schemat 60). Następnie pirolaldoksym (**168**) przeprowadziłam w 2-cyjanopiol (**170**) ogrzewając związek **168** z bezwodnikiem kwasu octowego (schemat 60) [103].



Schemat 60

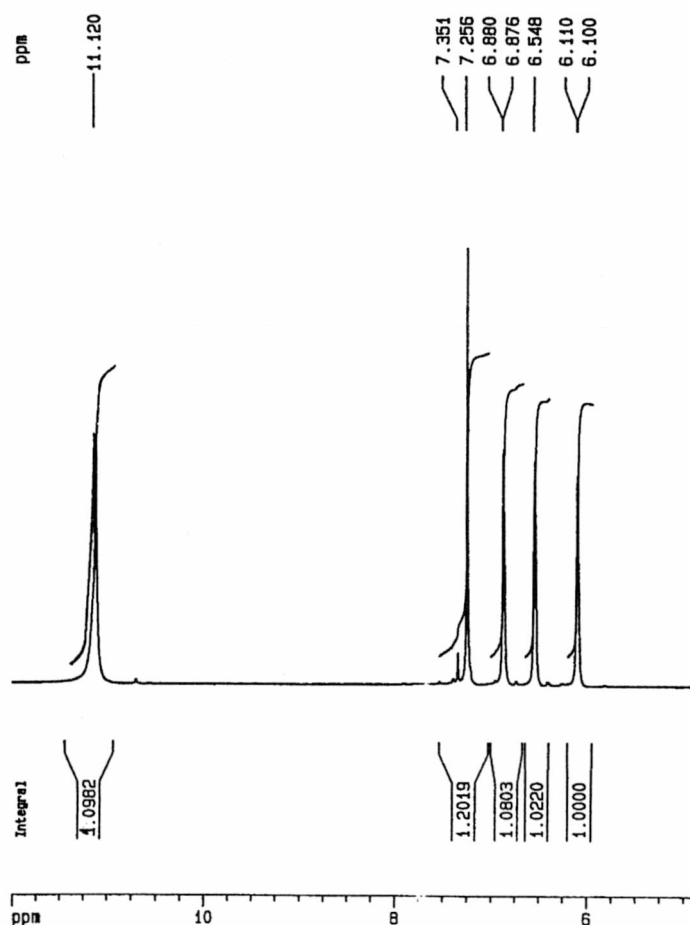
2-Nitrylopirol (**170**) w kolejnym etapie prowadzonej przeze mnie syntezy, reagował z hydrazyną dając 3,6-bis(2-pirolilo)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazynę (**171**), (schemat 61). Ostatnim etapem syntezy było utlenianie związku **171** do 3,6-bis(2-pirolilo)tetrazyny (**172**), (schemat 61), [103]. Proces ten prowadziłam za pomocą azotynu izoamylowego w roztworze alkoholu etylowego.



Schemat 61

Widmo ^1H NMR bis(pirilo)dihydrotetrazyny (**171**), (rys. 8) charakteryzuje się sygnałami protonowymi bardzo słabo rozszczepionymi. Dla protonów aminowych pierścienia pirolowego obserwowałam singlet przy przesunięciu $\delta = 11.12$ ppm. Protony grupy hydrazynowej dają singlet przy przesunięciu 7.35 Hz. Przesunięcia chemiczne dla protonów pierścienia pirolowego wynoszą 6.87, 6.54, 6.10 ppm, odpowiednio dla protonów 5, 4, i 3.

Jedynie obserwowane na widmie wartości stałych sprzężenia (1.2, 3.0) są zgodne z symulowanymi obliczonymi przy pomocy programu ACD ($^4J_{\text{HH}} = 1.23$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.21$ i 2.62 Hz).



Rysunek 8. Fragment widma ^1H NMR 3,6-bis(2-pirolu)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazyny (**171**)

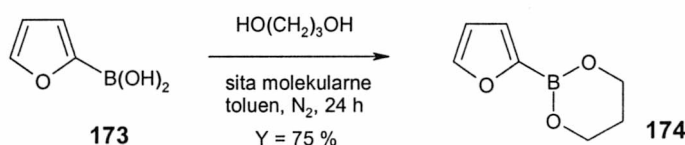
6.6. Synteza *N*-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazolu

Zastąpienie atomu siarki w pierścieniu tiofenu atomem tlenu powoduje zdecydowane zmniejszenie przeszkody sterycznej i w rezultacie prowadzi do otrzymania płaskiej lub prawie płaskiej struktury furanu. W związku z tym bariera rotacyjna między układem karbazolu i pierścieniami furanu bliska jest zeru, a płaskość i sztywność polimeru zbudowanego z pierścieni furanu i karbazolu zapewnia przewodnictwo elektryczne i właściwości optyczne związku [3]. W kontekście tym, interesująca wydawała się możliwość syntezy układu *N*-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazolu (**175**), a następnie porównanie właściwości zsyntetyzowanego układu z analogicznymi zawierającymi pierścień tiofenu lub 3,4-etylenodiotiofenu.

W celu otrzymania związku **175** zastosowałam standardową metodę *kondensacji Suzuki* [100]. Warto jednak zaznaczyć, że bis(furano) pochodne związków

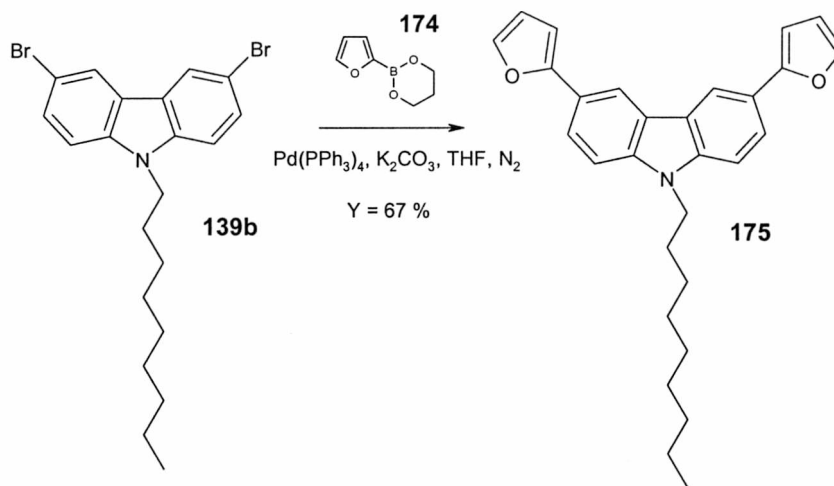
heterocyklicznych można otrzymać również w wyniku katalizowanych palladem (IV) kondensacji Stille'a [44], Yamamoto lub Heck'a [3].

Pierwszym etapem prowadzonej przeze mnie syntezy było otrzymanie boranopochodnej furanu (**174**). Reakcję kondensacji kwasu 2-furanoboranowego (**173**) z 1,3-propanodiolem prowadziłam zgodnie ze standardową procedurą [36, 37]. Proces przebiegł w środowisku toluenu, w obecności sit molekularnych, w atmosferze azotu (schemat 62).



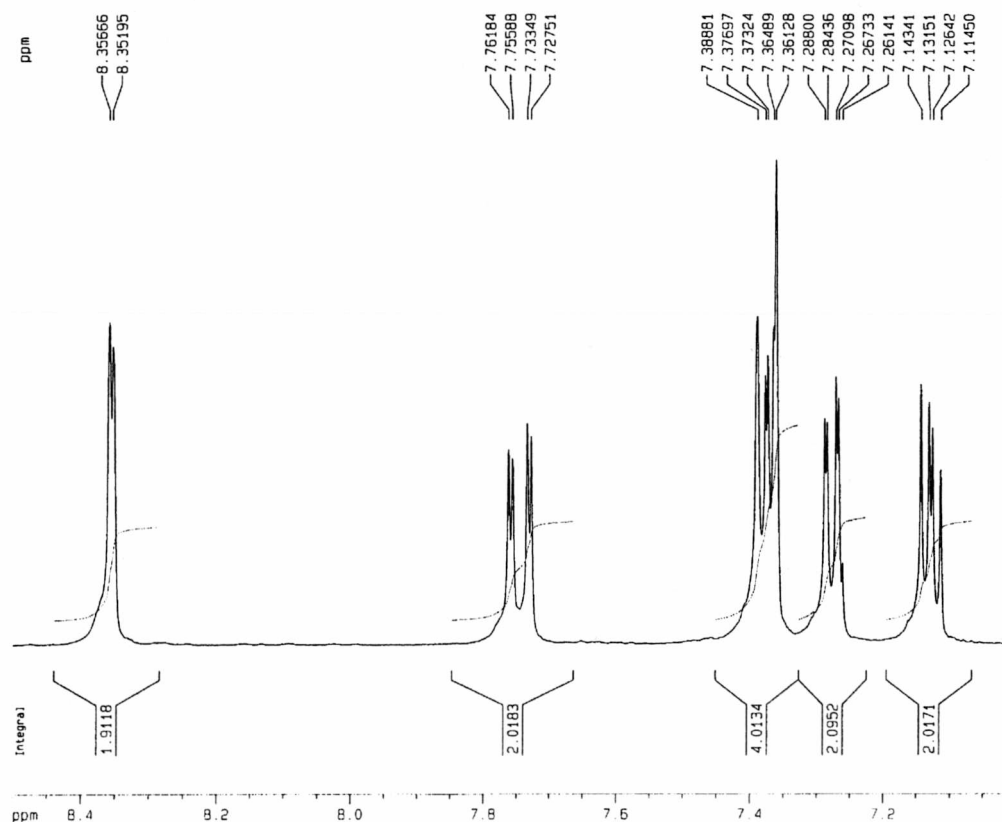
Schemat 62

Natomiast *N*-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazol (**175**) otrzymałam w wyniku kondensacji Suzuki między 3,6-dibromo-*N*-nonylokarbazolem (**139b**) i 2-(trimetylenoborano)furanem (**174**), (schemat 63). Reakcję prowadziłam w roztworze tetrahydrofuranu, w obecności węgla potasu i tetra(trifenylfosfino)palladu jako katalizatora. Proces prowadziłam w atmosferze azotu przez sześć dni, kontrolując przebieg reakcji za pomocą chromatografii cienkowarstwowej.



Schemat 63

W wyniku przeprowadzonej syntezy otrzymałam *N*-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazol (**175**) z wydajnością 67 %.



Rysunek 9. Fragment widma ^1H NMR *N*-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazolu (**175**)

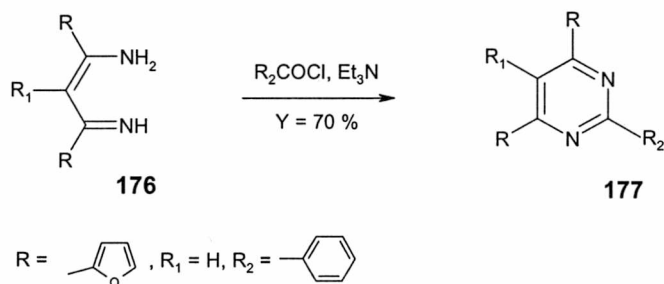
W widmie ^1H NMR dla *N*-nonylo-3,6-bis(furano)karbazolu (**175**) (rys. 9) sygnał pochodzący od protonów aromatycznych H-4,5 jest dubletem przy $\delta = 8.35$ ppm o stałej sprzężenia $^4J_{\text{HH}} = 1.41$ Hz. Natomiast protony H-2 i 7 układu karbazolu dają dublet dubletów o stałych sprzężenia $^4J_{\text{HH}} = 1.78$ Hz i $^3J_{\text{HH}} = 8.51$ Hz, przy przesunięciu $\delta = 7.74$ ppm. Multiplet przy $\delta = 7.38$ - 7.36 ppm pochodzi od dwóch protonów aromatycznych H-1,8 i dwóch protonów furanu H-3. Kolejne protony pierścieni furanu (5) dają dublet dubletów przy $\delta = 7.27$ ppm, o wartościach stałych sprzężenia $^4J_{\text{HH}} = 1.09$ Hz i $^3J_{\text{HH}} = 5.10$ Hz. Dublet dubletów o zbliżonych stałych sprzężenia $J = 3.57$ i 5.1 Hz i przesunięciu chemicznym 7.13 ppm przypisałam protonom H-4 furanu.

6.7. Synteza 2-alkilo-4,6-bis[fenilo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny oraz 2-alkilo-4,6-bis[fenilo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny

Elektrono - deficytowa natura pierścienia pirymidyny powoduje, że zsyntetyzowanie symetrycznego układu z obecnymi pierścieniami benzenu, tiofenu lub

3,4-etylenodioksytiofenu i związana z tym obecność sprzężonych wiązań podwójnych, powoduje wymuszony transport ładunku wewnątrz cząsteczki. Natomiast wewnątrz cząsteczkowy transport ładunku może być odpowiedzialny za przewodnictwo polimeru otrzymanego z bis(tiofeno)pochodnych pirymidyny. Połączenie dobrego przewodnictwa i właściwości elektroluminescencyjnych politiofenu, o elektrono – donorowym charakterze, z symetrycznymi układami difenylopochodnych pirymidyny może doprowadzić do otrzymania polimeru o wyjątkowych właściwościach elektrycznych, materiału, który znajdzie zastosowanie w budowie czujników chemicznych i gazowych [44, 67, 90] oraz diod emitujących światło (*LEDs*).

Zachęcona interesującymi doniesieniami literaturowymi [67, 70-72, 90]; możliwościami zastosowań w elektronice molekularnej układów zbudowanych również na bazie pirymidyny podjęłam próby syntezy 4,6-bis(tiofeno)- i 4,6-(3,4-etylenodioksytiofeno)pochodnych 2-alkilo-4,6-difenylopirymidyny. Do otrzymania 4,6-bis-(4-bromofenylo)-2-alkilopirymidyny (**188c-e**) wybrałam metodę, w której układ difenylopirymidyny powstaje w wyniku cyklokondensacji odpowiedniej amidyny i „*chalkonu*”. Istnieje kilka metod syntezy tego typu układów np., opisana już wcześniej *procedura Pinnera* [53], *Dodsona* [54] czy metoda zaproponowana w pracy Barluenga i współpracowników [109], polegająca na otrzymaniu diarylpirymidyny (**177**) w wyniku reakcji odpowiednich 4-amino-1-azadienów (**176**) z chlorkami kwasowymi, reakcji prowadzonej w roztworze trietyloaminy, w temperaturze pokojowej (schemat 64).

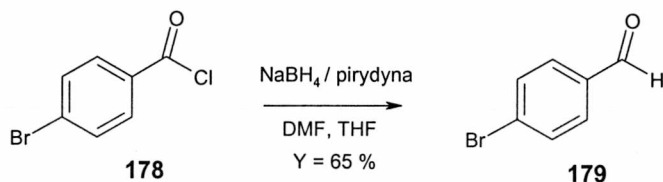


Schemat 64

Jednak do syntezy 2-alkilo-4,6-bis(4-bromofenylo)pirymidyny (**188c-e**) wybrałam, opartą na łatwo dostępnych substratach wyjściowych, procedurę zaproponowaną przez Wais'a i współpracowników [55].

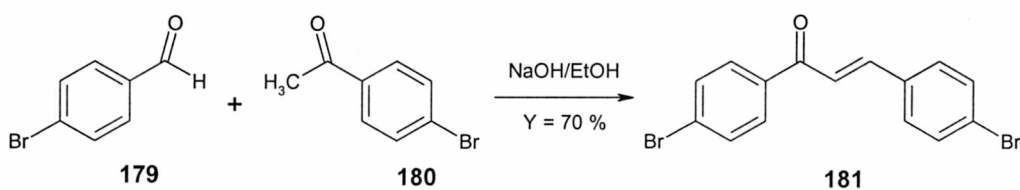
Istotnym etapem prowadzonej przeze mnie syntezy było otrzymanie „*dibromochalkonu*” (1,3-di(4-bromofenylo)propen-1-onu - **181**). W syntezie tej substrat

stanowił chlorek kwasu *p*-benzoesowego (**178**), który powszechnie stosowaną metodą opisaną przez Bablera [110], przeprowadziłam w odpowiedni aldehyd (**179**), (schemat 65).



Schemat 65

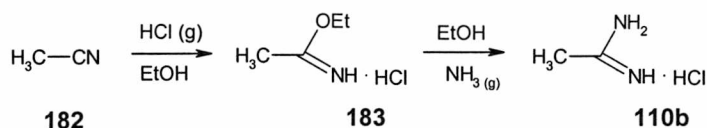
Następnie w wyniku kondensacji aldehydu *p*-bromobenzoesowego (**179**) z 4-bromoacetofenonem (**180**) w alkoholowym roztworze wodorotlenku sodu, w temperaturze pokojowej otrzymałam „*dibromochalkon*” (**181**) (schemat 66).



Schemat 66

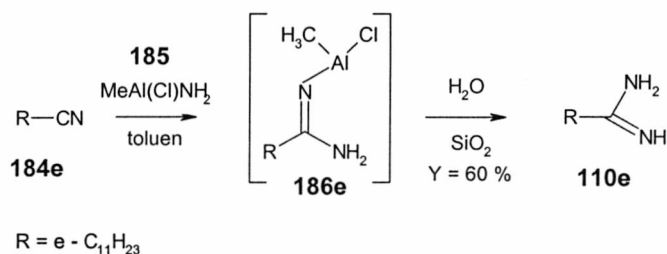
Należy zaznaczyć, że kondensację aldehydu i ketonu można przeprowadzić również w obecności takich katalizatorów jak: kompleks kobaltu (II) [111] lub chlorek rutenu (III) [112].

Kolejnym etapem prowadzonej przeze mnie syntezy było otrzymanie odpowiednich amidyn. Istnieje kilka metod otrzymywania tego typu związków, jedną z pierwszych zaproponował Pinner [53]. Zgodnie z tą procedurą przeprowadził on nityl metylowy (**182**) w chlorowodorek amidyny metylowej (**110b**). Produktem pośrednim w prowadzonej przez Pinnera syntezie był chlorowodorek odpowiedniego iminoestru (**183**) (schemat 67).



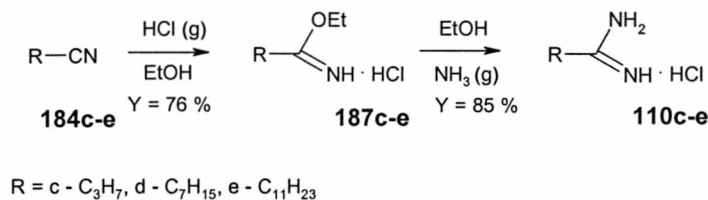
Schemat 67

Alternatywną metodą otrzymywania amidyn jest jednoetapowa synteza zaproponowana przez Garigipatiego [113]. Zgodnie z opisaną procedurą odpowiednią amidynę (**110e**) otrzymałam w reakcji nitrilu (**184e**) i związku **185**. Powstały produkt przejściowy (**186e**) natychmiast ulegał hydrolizie do odpowiedniej amidyny (**110e**). Związek **185** został natomiast otrzymany w wyniku reakcji z trimetyloglinu i chlorku amonowego [114], (schemat 68)



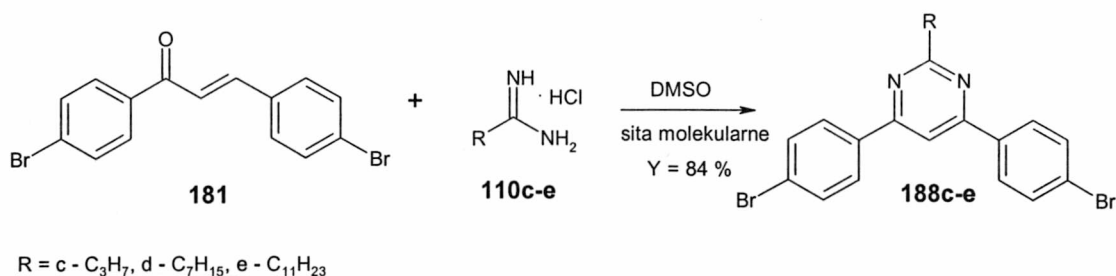
Schemat 68

Jednak korzystniejszą metodą syntezy odpowiednich amidyn (**110c-e**) okazała się modyfikacja *metody Pinnera* [53]. Zgodnie z procedurą otrzymywania amidyn o krótkich łańcuchach alifatycznych [115], odpowiedni nitril (**184c-e**) reagował z gazowym chlorowodorem, reakcje tę prowadziłam w roztworze etanolu, w temperaturze ok. -5°C (schemat 69). Otrzymałam chlorowoderek iminoestru (**187c-e**), który w reakcji amonolizy prowadzonej w roztworze alkoholu etylowego, w temperaturze -5°C dał odpowiednie amidyny (**110c-e**). Amidyny (**110c-e**) izolowałam w postaci ich chlorowodorków.



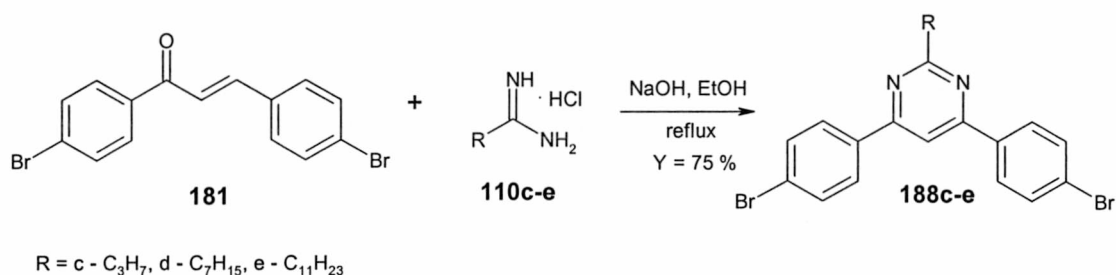
Schemat 69

Układ difenylopirymidyny (**188c-e**) otrzymałam w wyniku reakcji „dibromochalkonu” [1,3-di(4-bromofenylo)propen-1-onu - **181**] i odpowiedniej amidyny (**110c-e**), prowadzonej w roztworze DMSO (lub w roztworze mieszaniny DMSO z toluenem lub ksylenem). Reakcja przebiegała w obecności sit molekularnych (schemat 70).



Schemat 70

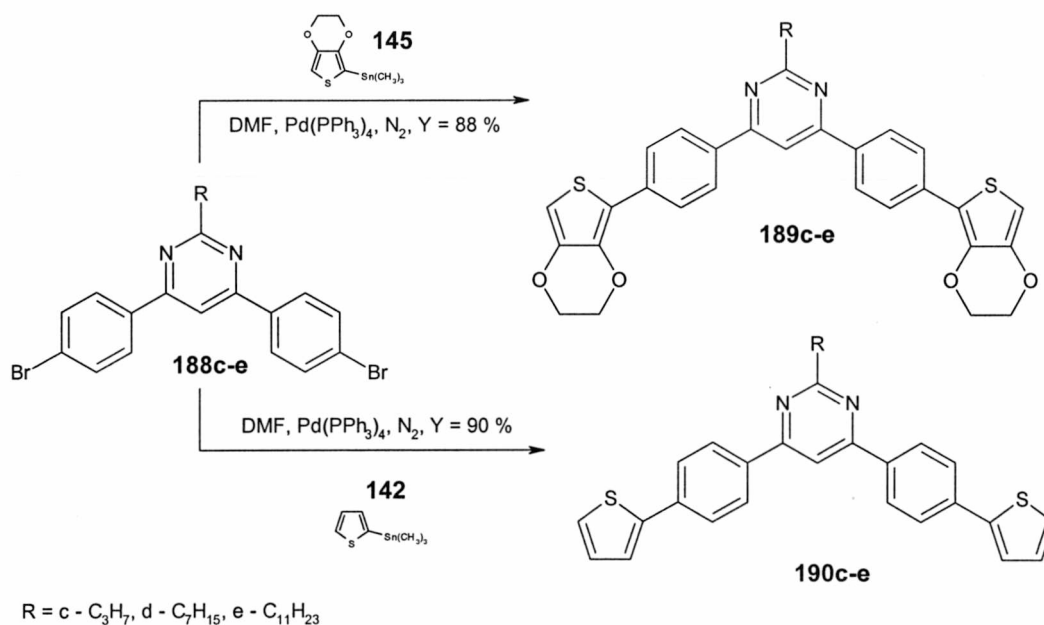
Alternatywną metodą, którą otrzymałam dibromodifenylopirymidyny (**188c-e**) była procedura syntezy bis(arylo)pirymidyn zaproponowana przez Jonesa i współpracowników [116]. Zgodnie z opisaną metodą związki **188c-e** otrzymałam w reakcji „dibromochalkonu” (**181**) i odpowiedniej amidyny (**110c-e**), (schemat 71). Reakcje prowadziłam w alkoholowym roztworze wodorotlenku sodu, reagenty ogrzewałam około 10 godzin. Procedura ta okazała się korzystną w syntezie difenylopirymidyn. Wydajność reakcji wynosiła około 75 %.



Schemat 71

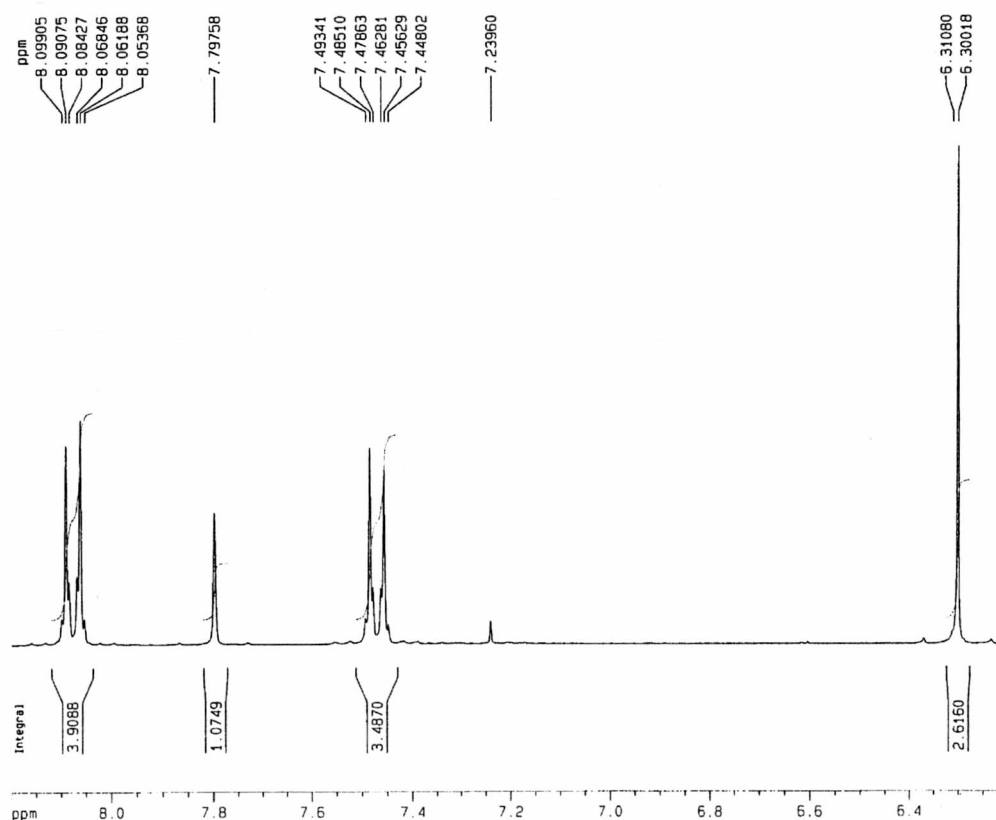
W celu otrzymania 2-alkilo-4,6-bis[fenylo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny (**189c-e**) i 2-alkilo-4,6-bis[fenylo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny (**190c-e**) zastosowałam, podobnie jak poprzednio do syntezy 3,4-etylenodioksytiofeno- i tiofenopochodnych karbazolu i fluorenu, *metodę Stille'a*. W wyniku kondensacji związków **188c-e** z 2-(trimetylocyno)-3,4-etylenodioksytiofenem (**145**) lub 2-(trimetylocyno)tiofenem (**142**) otrzymałam odpowiednio 2-alkilo-4,6-bis[fenylo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidynę (**189c-e**) i 2-alkilo-4,6-bis[fenylo-4-(2-tiofeno)]pirymidynę (**190c-e**) (schemat 72). Reakcje te prowadziłam w atmosferze azotu, w roztworze *N, N'*-dimetyloformamidu z użyciem

tetra(trifenylofosfino)palladu jako katalizatora, kontrolując przebieg reakcji za pomocą chromatografii *TLC*.



Schemat 72

W widmie ¹H NMR przykładowo dla 2-propylo-bis(fenyltioetylenodioksytyfeno)-pirymidyny (rys. 10), dla układu protonów pierścienia fenyłowego AA'BB' obserwowałam widmo zbliżone do układu AB o stałej sprzężenia ³J_{HH} około 8.7 Hz przy przesunięciu chemicznym δ = 8.07 ppm, singlet przy δ = 7.79 ppm należy do protonu od pierścienia pirymidynowego. Natomiast protony tiofenowe dają singlet o wartości δ = 6.30 ppm. Protony metylenowe od dioksanu dają multiplet o przesunięciu w zakresie δ = 4.18 - 4.14 ppm.



Rysunek 10. Fragment widma ^1H NMR 2-propylo-4,6-bis[fenilo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny (**189c**)

6.8. Badanie właściwości agregacyjnych zsyntetyzowanych monomerów

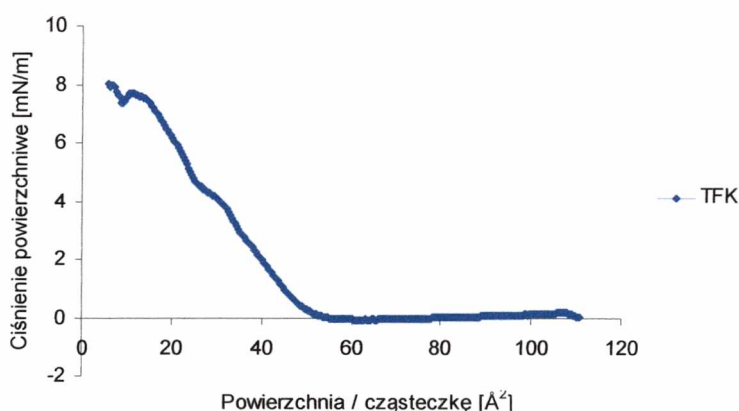
Najważniejszym wyznacznikiem jakości i stanu otrzymanej warstwy jest zależność ciśnienia powierzchniowego warstwy od powierzchni fazy nośnej przypadającej na pojedynczą cząsteczkę. Dlatego badania właściwości agregacyjnych otrzymanych związków rozpoczęłam od wyznaczenia serii π -A izoterm dla składników indywidualnych i dla mieszanin dwuskładnikowych o zmiennym składzie molowym.

Pomiary zdolności agregacyjnych prowadziłam dla *N*-alkilopochodnych 3,6-bis(2-tiofeno)- (**146a-c**) i 3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu (**147a-c**), 3,6-bis(2-furano)karbazolu (**175**), a także dla 2-propylo-4,6-bis[fenilo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny (**190c** – P3T) oraz 2-propylo-4,6-bis[fenilo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny (**189c** – P3DT). W celu oceny ich przydatności do tworzenia dobrej jakości *filmów LB* zmierzyłam liczne izotermy π – A w zależności od stężenia nanoszonego roztworu oraz szybkości sprężania.

Wybrane układy dwuskładnikowe przenosiłam na nośniki stałe przez prostopadłe wynurzanie i zanurzanie substratu przy wartości ciśnienia powierzchniowego bliskiej 15 mN/m.

6.8.1. Właściwości agregacyjne *N*-alkilopochodnych 3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu i *N*-alkilopochodnych 3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu i *N*-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazolu

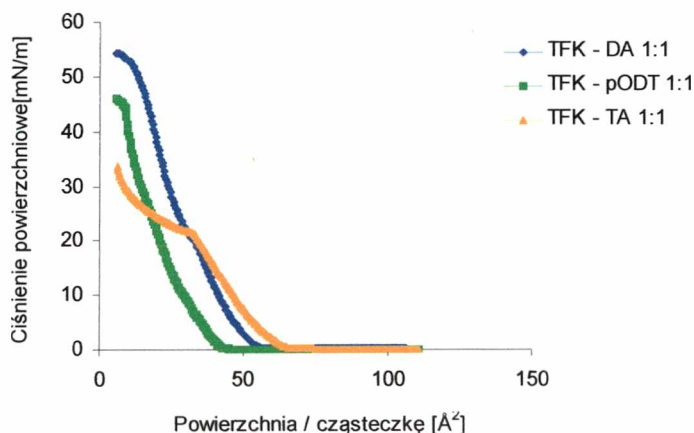
Z przeprowadzonych pomiarów izoterm w układach jednoskładnikowych wynikało, że *N*-alkilopochodne 3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu (**146a-c**) o łańcuchach alifatycznych z parzystą ilością węgli nie tworzą stabilnych *filmów Langmuira*, podobnie zresztą jak 3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]pochodne karbazolu (**147a-c**). Dlatego do dalszych eksperymentów wybrano *N*-nonylo- 3,6-bis(2-tiofeno)karbazol (**146b**) - TFK. Pomimo faktu, że czysty TFK (**146b**) tworzył dobre *warstwy Langmuira* (rys.11) to jego *filmy LB* nie były stabilne ponieważ osadzanie warstwy na podłożu stałym występowało przy stosunkowo niskim ciśnieniu powierzchniowym. Dlatego wydawało się słuszne, aby do dalszych eksperymentów zastosować układy mieszanin dwuskładnikowych.



Rysunek 11. Izoterma π -A *N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu – TFK w układzie jednoskładnikowym

Do otrzymania układów dwuskładnikowych użyłam oprócz TFK (**146b**), kwasu dokozanowego (DA), kwasu 22-trikozenowego (TA) i poli(3-*n*-oktadecylotiofenu) (pODT). Mieszanki przygotowałam w stosunkach molowych równych 1:1, 1:2, 2:1.

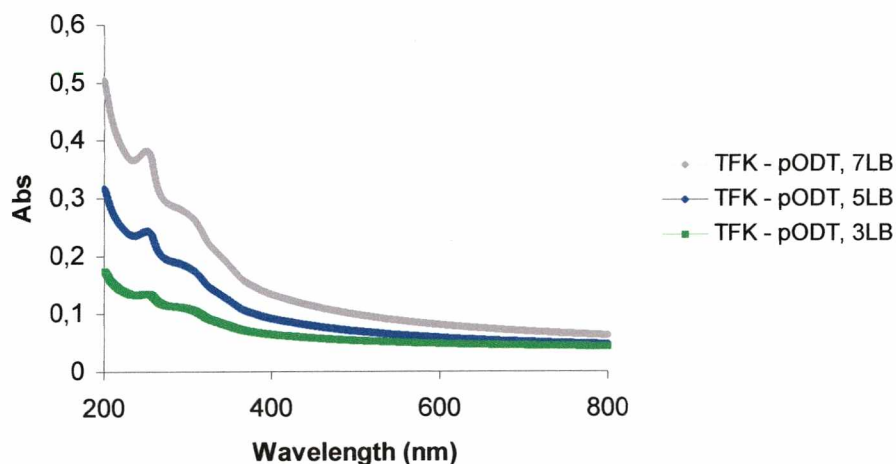
Dwuskładnikowe *monowarstwy Langmuira* charakteryzowały się znacznie wyższymi ciśnieniami powierzchniowymi, a co z tym związane, lepszym uporządkowaniem i upakowaniem molekuł w warstwie (rys. 12).



Rysunek 12. Izotermy π -A układów dwuskładnikowych TFK – DA, TFK – pODT, TFK – TA w stosunku molowym 1:1

Z przeprowadzonych przeze mnie eksperymentów wynika, że pODT w sposób najlepszy wspomagał tworzenie stabilnych i dobrej jakości *filmów Langmuira* i *Langmuira – Blodgett*. Izoterma układu TFK – pODT (1:1), (rys. 12) posiadała najmniejsze pole na cząsteczkę i wyraźnie zaznaczony obszar cieczi skondensowanej. Z przeprowadzonych obliczeń teoretycznych i z danych eksperymentalnych wynikało, że w trakcie kompresji molekuły TFK z układu binarnego TFK – pODT, wślizgiwały się jedna pod drugą tworząc w fazie skondensowanej tzw. „system łyżeczkowy”. Wtedy pole powierzchni na cząsteczkę było równe ok. 40 Å^2 .

Okazało się, że *filmy LB* otrzymane z mieszaniny dwuskładnikowej TFK – pODT są względnie trwałe i dobrej jakości co zostało potwierdzone za pomocą widm UV – Vis (rys. 13).

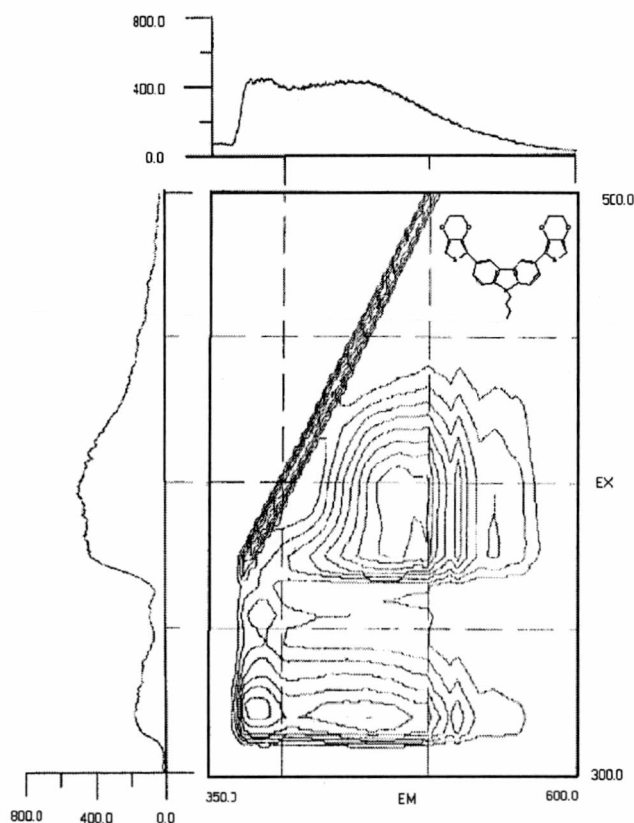


Rysunek 13. Widma absorpcyjne układu TFK-pODT (1:1) filmów trzy-, pięcio- i siedmiowarstwowych

Poszczególne *filmy LB* charakteryzują się addytywnością (rys. 13). Z widma UV można natomiast odczytać absorbancję proporcjonalnie rosnącą dla filmów trzy-, pięcio- i siedmiowarstwowych.

Należy jednak zaznaczyć, że zarówno kwas dokozanowy jak i 22-trikozenowy w układzie binarnym z TFK (**146b**) dały również dobrej jakości *filmy LB*.

W przeciwieństwie do 3,6-bis(tiofeno)pochodnych karbazolu, 3,4-etylenodioksytiofenopochodne nie tworzą stabilnych *warstw Langmuira* ani samodzielnie, ani w mieszaninie dwuskładnikowej. Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że ulegają one dimeryzacji w roztworze, co zostało potwierdzone za pomocą 2-d widm fotoluminescencyjnych (rys. 14).



Rysunek 14. 2-D fotoluminescencyjne widmo roztworu *N*-butylo-3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu (**147a**)

W widmie wzbudzenia można zaobserwować dwa wyraźne, charakterystyczne pasma, jedno pochodzi od monomeru (ok. 330 nm), a drugie od dimeru (ok. 400 nm). W widmie emisyjnym silne pasmo przy długości fali równej ok. 380 nm należy do monomeru podczas gdy drugie wyraźne pasmo (ok. 470 nm) należy do powstałego dimeru.

Z przeprowadzonych wstępnych badań eksperymentalnych *N*-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazolu (**175**) wynika, że związek nie tworzy stabilnej monowarstwy w układzie jednoskładnikowym, istnieje jednak duże prawdopodobieństwo, że w mieszaninach binarnych można będzie otrzymać *filmy Langmuira* i *Langmuira – Blodgett* o uporządkowanej architekturze.

Przeprowadzone badania agregacyjne pozwoliły mi stwierdzić, że TFK (*N*-nonylo- 3,6-bis(2-tiofeno)karbazol – **146b**) tworzy stabilne i dobrej jakości *filmy Langmuira* i *Langmuira – Blodgett* w układach dwuskładnikowych.

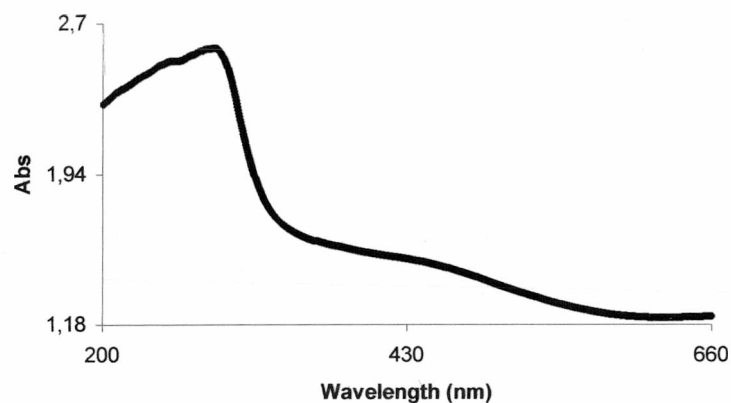
6.8.2. Elektrochemiczna polimeryzacja *N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu (**146b**)

Monomer **146b**, osadzony w postaci filmu *Langmuira - Blodgett* na układzie tzw. zagrzebanych złotych elektrod, wykazywał bardzo małą przewodność elektryczną zarówno w systemie jedno- ani dwuskładnikowym. Podjęłam więc próby elektropolimeryzacji otrzymanego *N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu (TFK, **146b**). W wyniku galwanostajcznej polimeryzacji na szklanej elektrodzie przewodzącej *ITO* (ang. *Indium Tin Oxide*) otrzymałam cienki film czarnego polimeru (rys. 15), nierozpuszczalnego w wodzie, ani w rozpuszczalnikach organicznych.



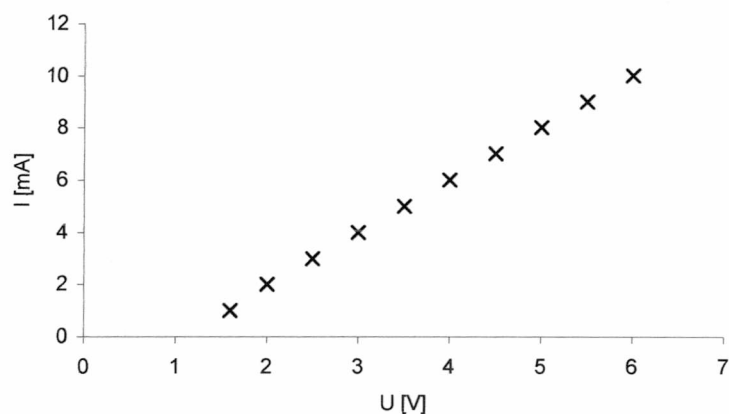
Rysunek 15. Zdjęcie poli(*N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu) otrzymanego w wyniku elektrochemicznej polimeryzacji

Utleniająca polimeryzacja związku **146b** przebiegała prawdopodobnie zgodnie z klasycznym mechanizmem, w którym w pierwszym etapie, w wyniku elektrochemicznego utleniania monomeru, tworzył się aktywny kationorodnik ulegający dalszym, szybkim procesom przyłączania kolejnych monomerów z jednoczesnym odszczepieniem dwóch protonów. Rysunek 16 przedstawia widmo absorpcyjne cienkiego filmu poli(*N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu).



Rysunek 16. Widmo absorpcyjne filmu poli(*N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu) otrzymanego na stałym nośniku *ITO* w wyniku galwanostatycznej polimeryzacji

Otrzymany film wykazywał przewodnictwo elektryczne ($\sigma = 6.25 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) charakterystyczne dla polimerów przewodzących. Liniowa, w zakresie 1.6 - 6 V, charakterystyka prądowo – napięciowa osadzonego filmu polimerowego wskazywała zgodne z prawem Ohma zachowanie się warstwy (rys. 17).



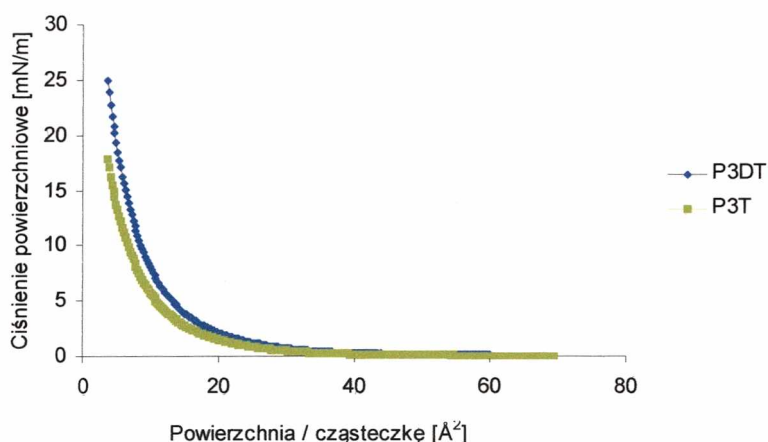
Rysunek 17. Charakterystyka prądowo – napięciowa filmu poli(*N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu) otrzymanego w wyniku elektrochemicznej polimeryzacji

Zachęcające wyniki przeprowadzonych wstępnych badań właściwości elektrycznych, pozwalają przypuszczać, że polimer otrzymany z *N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu (**146b**) może znaleźć zastosowanie w elektronice molekularnej.

6.8.3. Właściwości agregacyjne 2-propylo-4,6-bis[fenylo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny oraz 2-propylo-4,6-bis[fenylo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny

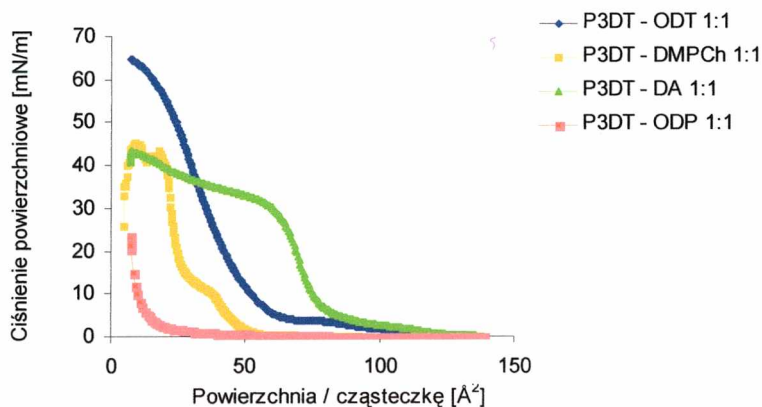
Podobnie jak w przypadku pochodnych karbazolu, przeprowadziłam również systematyczne pomiary izoterm sprężania roztworów 2-propylo-4,6-bis[fenylo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny (**190c**- P3T) i 2-propylo-4,6-bis[fenylo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny (**189c** – P3DT) w układach jedno- i dwuskładnikowych. Celem przeprowadzonych badań była ocena przydatności związku **189c** (P3DT) i związku **190c** (P3T) do tworzenia stabilnych *filmów Langmuira – Blodgett*. Jako substancji wspomagających (warstwowotwórczych) przy pomiarach izoterm w układach dwuskładnikowych, używałam kwasu dokozanowego (DA), 3-*n*-oktadecylotiofenu (ODT), 3-*n*-oktadecylopirolu (ODP) i dimirystylofosfatydylocholiny (DMPCh). Mieszaniny dwuskładnikowe przygotowywałam w stosunkach molowych równych 1:1, 1:3, 3:1.

Przebieg izoterm wskazuje na to, że już przy ciśnieniu ok. 5 mN/m mogą tworzyć się warstwy wielokrotne, co powoduje że właśnie przy takim ciśnieniu powierzchniowym warstwy LB otrzymane z P3DT (**189c**) i P3T (**190c**) są niestabilne (rys. 18).

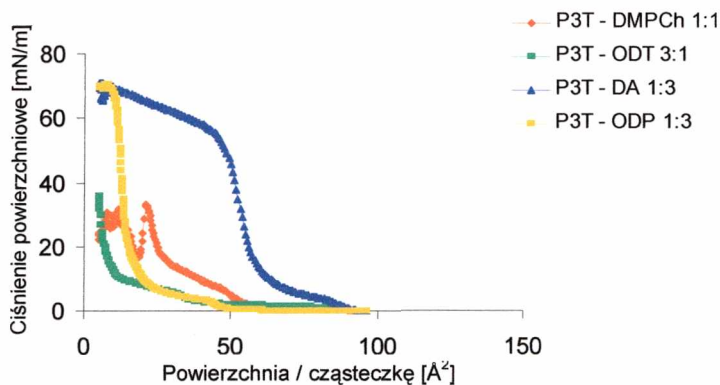


Rysunek 18. Izoterm π -A 2-propylo-4,6-bis[fenylo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny (P3DT) i 2-propylo-4,6-bis[fenylo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny (P3T) w układach jednoskładnikowych

Natomiast w układach binarnych związki **189c** i **190c** tworzyły stabilne *filmy* *Langmuira* o zdecydowanie lepszym stopniu uporządkowania warstwy (rys. 19 i 20), które z powodzeniem przeniosłam na podłoża stałe.



Rysunek 19. Izotermy π -A układów dwuskładnikowych P3DT – ODT, P3DT – DMPCh, P3DT – DA, P3DT – ODP w stosunku molowym 1:1

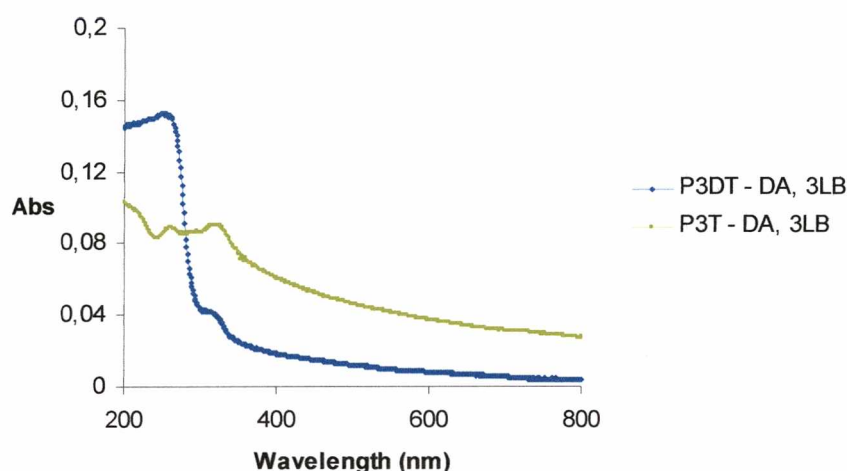


Rysunek 20. Izotermy π -A układów dwuskładnikowych P3T – ODT, P3T – DMPCh, P3T – DA, P3T – ODP

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że 3-*n*-oktadecylotiofen (ODT) i kwas dokozanowy (DA) najefektywniej pomagały w organizacji stabilnych i dobrej jakości *filmów* *Langmuira* i *Langmuira – Blodgett*. Izotermy układów P3DT – ODT, P3DT – DA, (rys. 19) oraz P3T – ODT, P3T – DA (rys. 20) posiadały wyraźnie zaznaczone obszary cieczy skondensowanej, a wysokie wartości ciśnienia powierzchniowego

zmierzone dla tych układów świadczą o dobrym uporządkowaniu otrzymanych monowarstw.

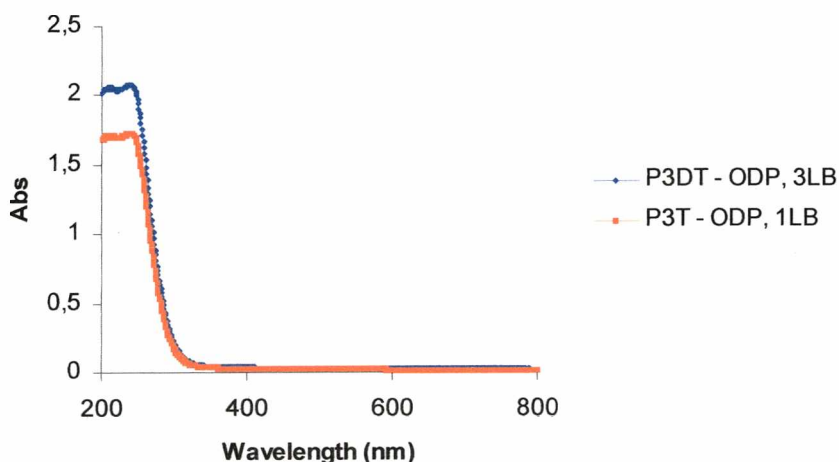
Depozycja tego typu warstw na podłożach stałych pozwoliła na otrzymanie stabilnych i dobrej jakości kilkuwarstwowych *filmów typu Langmuira – Blodgett* (rys. 21).



Rysunek 21. Widma absorpcji trzywarstwowych filmów układów P3DT- DA (1:1) i P3T – DA (1:1)

Do otrzymania dwuskładnikowej *monowarstwy Langmuira* i *filmu LB* również z powodzeniem zastosowałam oktadecylopirol, który jest modelowym związkiem o charakterze amfifilowym. Wiąże się z tym jednak bardzo ciekawe zjawisko, które zaobserwowano w trakcie pomiarów widm UV warstw osadzonych na kwarcowych podłożach. Oba zsyntetyzowane monomery (**189c** i **190c**) miały tendencje do tworzenia agregatów pod powierzchnią fazy nośnej powodowało to, że chloroform nie był w stanie odparować do końca i był zatrzymywany przez porządkującą się monowarstwę. W trakcie kompresji silnie polarne cząsteczki oktadecylopirolu wciskały molekuly P3DT i P3T pod powierzchnię wody i *warstwa Langmuira* tworzyła się tuż pod powierzchnią fazy nośnej. Nawet przeniesienie takiej dwuskładnikowej (P3T – oktadecylopirol lub P3DT – oktadecylopirol) warstwy na podłoże stałe nie uwalniało cząsteczek rozpuszczalnika (chloroformu) uwieczonych między molekułami i był on obecny w wytworzonym *filmie LB* („system kieszeniowy”). Zjawisko to było prawdopodobną przyczyną faktu, że stopnie przeniesienia w trakcie osadzania *filmów LB* układu P3DT – ODP lub P3T – ODP na nośnikach stałych były wyższe od jedności. Widma UV *filmów LB* otrzymanych z układu P3T – oktadecylopirol, P3DT –

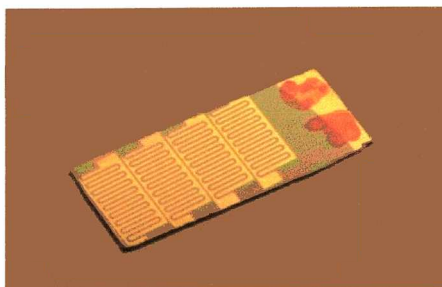
oktadecylopirol charakteryzowały się głównymi, wyraźnymi pasmami pochodzącymi od chloroformu (rys. 22).



Rysunek 22. Różnice w widmach absorpcji trzywarstwowych filmów układów P3DT- ODP (1:1) i P3T – ODP (1:1)

6.9. Właściwości elektryczne filmów LB otrzymanych z 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu

Istotnym celem mojej pracy było zbadanie przewodnictwa elektrycznego 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu (DHFP – **158c**) i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu (MHFP – **158e**). Jednakowa orientacja cząsteczek w zorganizowanej warstwie układu dwuwymiarowego (*filmy Langmuira-Blodgett*) ułatwia bezpośredni kontakt analitu z aktywną częścią czujnika i może znaleźć zastosowanie w konstrukcji detektorów chemicznych. Dlatego *filmy LB* otrzymane z 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu (DHFP – **158c**) i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu (MHFP – **159e**) naniesione na krzemowe, pokryte ditlenkiem krzemu, podłoża wyposażone w układ złotych elektrod (rys. 23), poddałam badaniom przewodności elektrycznej w obecności gazów toksycznych (ditlenku azotu, amoniaku i etanolu), aby potwierdzić ich przydatność do budowy prostych czujników gazowych.

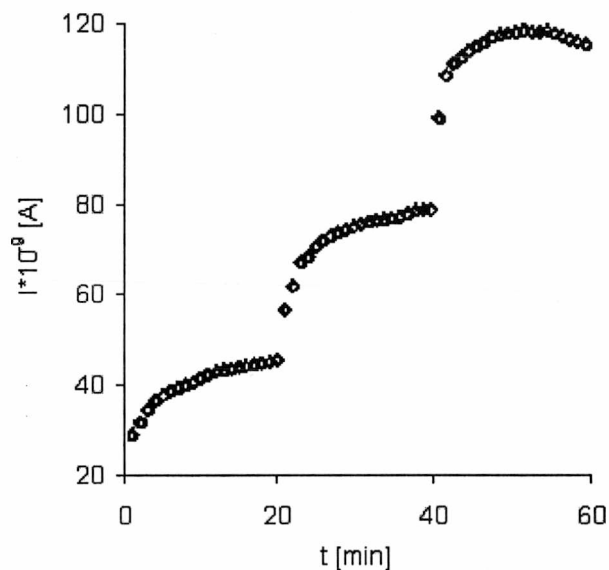


Rysunek 23. Zdjęcie *monowarstwy LB* otrzymanej z 9-heksadecylo-2,7-bis(2-piolo)fluorenu (MHFP – **159e**) naniesionej na krzemowe, pokryte ditlenkiem krzemu, podłoża wyposażone w układ złotych elektrod

Pierwszym etapem badań było wyznaczenie charakterystyki prądowo – napięciowej osadzonych *warstw LB*. Przeprowadzone pomiary wskazywały na zgodne z prawem Ohma zachowanie się monowarstw MHFP i DHFP. Obie charakterystyki miały postać liniową przy napięciu w zakresie 0.1 – 4 V.

Badania elektrycznego przewodnictwa *monowarstwy LB* otrzymanej z 9-heksadecylo- (MHFP – **158e**) lub 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-piolo)fluorenu (DHFP – **158c**) pokazały, że przewodnictwo elektryczne zależy od obecności i stężenia NO_2 , NH_3 i EtOH (rys. 24, 25, 26).

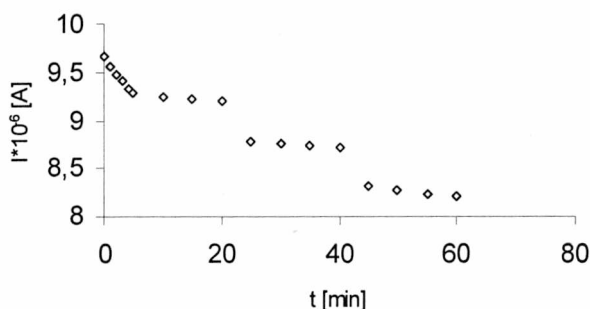
Jednowarstwowy *film LB* otrzymany z MHFP poddany działaniu ditlenku azotu wykazał duży, proporcjonalny przyrost natężenia prądu (rys. 24). Największe zmiany przewodnictwa obserwowalam najczęściej dla pierwszego cyklu pomiarowego, a pomiar przewodnictwa charakteryzował się stabilnością mierzonych wartości. Późniejsze ekspozowanie próbki na działanie powietrza atmosferycznego (20 minut) powodowało spadek mierzonego napięcia prawie do wartości początkowej. Świadczyło to o dobrych właściwościach regeneracyjnych warstwy otrzymanej z 9-heksadecylo-2,7-bis(2-piolo)fluorenu (MHFP – **158e**).



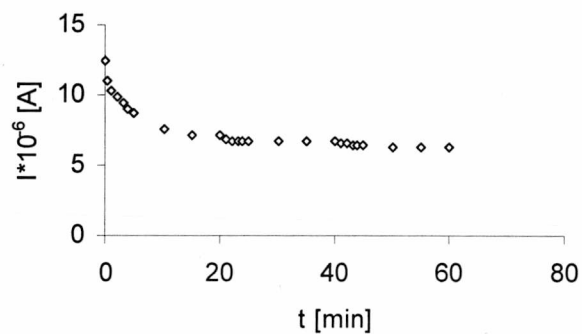
Rysunek 24. Zależność prądu płynącego przez czujnik od rosnącego stężenia NO_2 w powietrzu otaczającym próbkę (1 warstwa MHFP). Stężenie ditlenku azotu wzrastało w każdym „kroku” o 1.18 ppm, $U = 0.5 \text{ V}$

Podobny wzrost przewodnictwa wraz ze wzrostem stężenia NO_2 zaobserwowano dla 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-piolo)fluorenu (DHFP – **158c**).

W przypadku działania na próbkę parami amoniaku lub alkoholu etylowego zaobserwowano natomiast wyraźny spadek natężenia prądu płynącego przez czujnik wraz z kolejno dodawanymi porcjami gazu (rys. 25 i 26). Należy jednak zaznaczyć, że i ta próbka eksponowana na działanie powietrza również ulegała regeneracji po około 20 minutach. Fakt ten ma ogromne znaczenie szczególnie wtedy gdy materiał jest badany pod względem przydatności do budowy czujników gazowych.



Rysunek 25. Zależność prądu płynącego przez czujnik od rosnącego stężenia EtOH w powietrzu otaczającym próbkę (1 warstwa MHFP). Stężenie etanolu wzrastało w każdym „kroku” o 3.29 ppm, $U = 0.4 \text{ V}$



Rysunek 26. Zależność prądu płynącego przez czujnik od rosnącego stężenia NH_3 w powietrzu otaczającym próbkę (1 warstwa MHFP). Stężenie amoniaku wzrastało w każdym „kroku” o 15 ppm, $U = 0.4 \text{ V}$

Należy zaznaczyć, że podobnie na wpływ amoniaku i etanolu reagował czujnik zbudowany z użyciem monomolekularnego *filmu LB* otrzymanego z 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(pirólilo)fluorenu (DHFP – **158c**).

7. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Związki wyjściowe do prowadzonych przeze mnie syntez: karbazol (96 %), tiofen (> 99 %), 3,4-etylenodioksytiofen (>98 %), odpowiednie bromki *n*-alkilowe (> 98 %), *n*-butylolit (1.6 M w heksanie), chlorek trimetylocyny (1 M w heksanie), aldehyd 2-pirolowy (98 %), hydrazynę (98 %), kwas 2-furanoboranowy (>98 %) oraz katalizatory palladowe ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) i chlorek benzylotrietyloamonowy - BTEAC (99 %) zostały zakupione w firmie *Aldrich*, natomiast fluoren (> 98 %), odpowiednie nityle (98 %) i *N*-bromoimid kwasu bursztynowego (99 %) w firmie *Lancaster*.

Rozpuszczalniki stosowane w reakcjach (tetrahydrofuran, *N,N'*-dimetyloformamid, chloroform, benzen, toluen, alkohol etylowy, chlorek metylenu) oczyszczałam i suszyłam według standardowych metod.

Do oczyszczania związków metodą chromatografii kolumnowej, jako wypełnienie kolumny stosowałam żel krzemionkowy (*Kieselgel* 60; 0.063-0.200 mm; *Merck*). Eluentem był heksan lub mieszaniny heksanu i octanu etylu lub heksanu i chloroformu w różnych proporcjach.

Chromatogramy cienkowarstwowe wykonałam na płytkach aluminiowych pokrytych żelem krzemionkowym (*Kieselgel* 60 F_{254} , *Merck*).

Widma ^1H i ^{13}C NMR otrzymanych związków zostały wykonane za pomocą spektrofotometru magnetycznego *Brückner Avance DRX-300* (300 MHz) z zastosowaniem TMS jako wzorca wewnętrznego oraz CDCl_3 lub $\text{DMSO}-d_6$ jako rozpuszczalnika.

Analizę elementarną związków wykonano przy użyciu C, H, N, S Analizatora Elementarnego *Euro Vector*.

Temperatury topnienia otrzymanych związków oznaczyłam na aparacie *Köfflera* firmy *Boetius*.

Pomiary izoterm sprężania i proces osadzania warstw *LB* na nośniku stałym prowadziłam za pomocą wagi *LB* (*KSV, System 5000*) wyposażonej w platynową płytkę *Wilhelmię*.

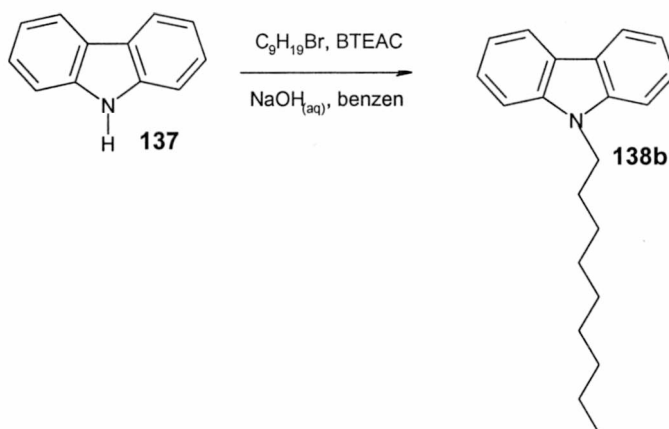
Podłoża stałe stanowiły kwarcowe płytki podstawkowe oraz płytki krzemowe pokryte dwutlenkiem krzemu z fotolitograficznie naniesionym układem złotych elektrod. Podłoża wykorzystywane do eksperymentów fizykochemicznych przygotowywałam i hydrofilizowałam zgodnie ze standardową procedurą [9].

Widma UV – Vis *filmów Langmuira – Blodgett* wykonałam na spektrofotometrze *Cary 100 Bio Varian*.

7.1. Synteza *N*-alkilo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu i *N*-alkilo-3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu

7.1.1. Synteza *N*-alkilokarbazolu

a) Synteza *N*-nonylokarbazolu (**138b**)



W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieściłam 1g (6 mmoli) karbazolu (**137**) w 3.5 ml 50% roztworu wodorotlenku sodu i 1 ml benzenu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodałam 1.53 ml (8 mmoli) bromku *n*-nonylu i 0.41 g chlorku benzylotrietyloamonowego (BTEAC). Reagenty mieszałam w temperaturze pokojowej około 10 godzin, a następnie 2 godziny w temperaturze 50°C do zakończenia reakcji. Mieszaninę reakcyjną wylałam do 20 ml wody destylowanej i pozostawiłam w lodówce na 12 godzin. Osad odsączyłam, a surowy produkt oczyszczałam na kolumnie chromatograficznej stosując jako eluent mieszaninę heksanu i chloroformu (5:1). W wyniku przeprowadzonej reakcji otrzymałam 1.41 g (4.8 mola) *N*-nonylokarbazolu (**138b**) o temperaturze topnienia 23-24°C, wydajność reakcji wyniosła 80%.

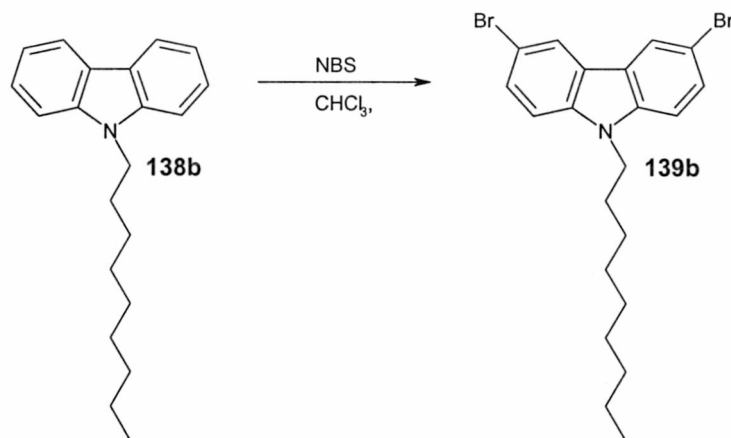
Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.10 (d, 2H, $J = 7.74$ Hz, arom. H), 7.49-7.37 (m, 4H, arom. H), 7.25-7.19 (m, 2H, arom. H), 4.27 (t, 2H, $J = 7.17$ Hz, CH_2), 1.80 (qw, 2H, $J = 7.28$ Hz, CH_2), 1.46-1.24 (m, 12H, CH_2), 0.87 (t, 3H, $J = 6.54$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 140.4, 140.0, 125.7, 123.0, 120.5, 118.8, 108.8, 43.1, 32.0, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.1, 27.4, 22.8, 14.4.

b) W sposób analogiczny otrzymałam 1.1 g (4.8 mmola) *N*-butylokarbazolu (**138a**) wychodząc z 1 g (6 mmoli) karbazolu. Temperatura topnienia produktu wynosiła 56°C (lit. 58°C, [20]), a wydajność reakcji 80 %.

7.1.2. Synteza 3,6-dibromo-*N*-alkilkarbazolu

a) Synteza 3,6-dibromo-*N*-nonylokarbazolu (**139b**)



Do roztworu 1 g (3.41 mmola) *N*-nonylokarbazolu (**138b**) w 25 ml chloroformu porcjami dodawałam 1.20 g (6.46 mmola) *N*-bromoimidu kwasu bursztynowego. Reagenty mieszałam w temperaturze 50°C przez 2 godziny, następnie mieszanie kontynuowałam przez kolejne 10 godzin w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną pozostawiłam w lodówce na około 12 godzin, odsączyłam od zanieczyszczeń, nadmiar rozpuszczalnika usunęłam na wyparce obrotowej. Surowy produkt oczyściłam na kolumnie chromatograficznej stosując jako eleuent mieszaninę chloroformu i heksanu (1:5). Otrzymałam 1.14 g (2.52 mmole) 3,6-dibromo-*N*-

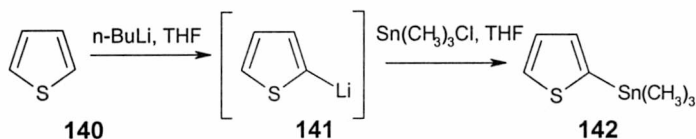
nonylokarbazolu (**139b**). Temperatura topnienia związku **139b** wynosiła 46-47°C, natomiast wydajność reakcji wyniosła 74%.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.06 (d, 2H, $J = 1.86$ Hz, arom. H), 7.48 (d, 2H, $J = 1.83$ Hz, arom. H) 7.19 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 7.48$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.86$ Hz, arom. H), 4.15 (t, 2H, $J = 7.22$ Hz, CH_2), 1.76 (q, 2H, $J = 7.14$ Hz, CH_2), 1.25-1.17 (m, 12H, CH_2), 0.82 (t, 3H, $J = 6.47$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 139.3, 129.0, 123.4, 123.2, 111.9, 110.4, 43.3, 31.8, 29.4, 29.3, 29.2, 28.7, 27.2, 22.6, 14.1.

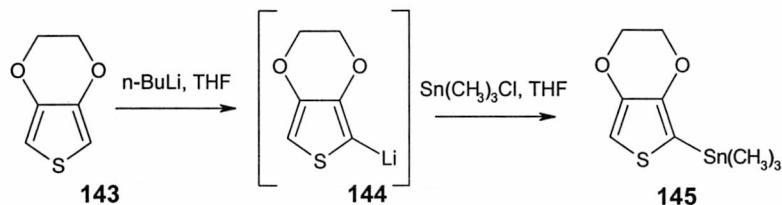
b) Stosując podobną procedurę, wychodząc z 1 g *N*-butylokarbazolu (4.5 mmoli) (**138a**), otrzymałam 1 g (3.41 mmola) 3,6-dibromo-*N*-butylokarbazolu (**139a**) o temperaturze topnienia 72°C (lit. 72°C, [20]), wydajność 60 %.

7.1.3. Synteza 2-(trimetylocyno)tiofenu



Tiofen (**140**) (1 g, 12 mmoli) rozpuściłam w 50 ml bezwodnego tetrahydrofuranu, roztwór schłodziłam do temperatury -78°C , a następnie wkropliłam *n*-butylolit (7.5 ml, 12 mmoli; 1.6 M roztwór w heksanie). Reagenty mieszałam przez 1 godzinę w temperaturze -78°C . Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkropliłam 12 ml (12 mmoli) chlorku trimetylocyny (IV) (1 M roztwór w heksanie) i kontynuowałam mieszanie przez około 12 godzin, początkowo w temperaturze -78°C , a następnie w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny dodałam 30 ml wody i 50 ml eteru etylowego. Warstwę organiczną oddzieliłam, suszyłam bezwodnym siarczanem magnezu, a nadmiar rozpuszczalnika usunęłam na wyparce obrotowej. Otrzymałam 2.3 g (9.31 mmola) oleistego 2-(trimetylocyno)tiofenu (**142**) z wydajnością 79% [94].

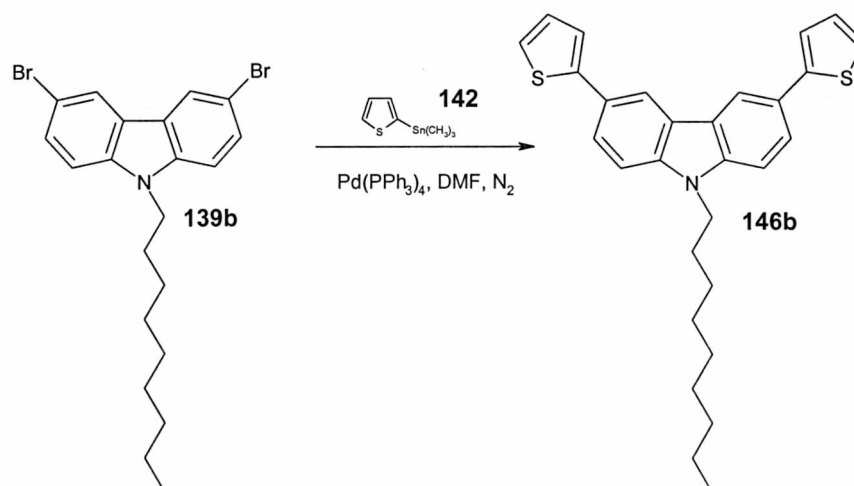
7.1.4. Synteza 2-(trimetylocyno)-3,4-etylenodioksytiofenu



Do roztworu 3,4-etylenodioksytiofenu (**143**) 0.639 g (4.5 mmola) w 50 ml tetrahydrofuranu w temperaturze -78°C wkropliłam roztwór butylolitu (5.6 ml, 9 mmola; 1.6 M roztwór w heksanie). Reagenty mieszałam przez 1 godzinę w temperaturze -78°C . Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkropliłam 9 ml (9 mmoli) chlorku trimetylocyny (IV) (1 M roztwór w heksanie) i kontynuowałam mieszanie w temperaturze -78°C przez 2 godziny, a następnie 10 godzin w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny dodałam 50 ml wody, produkt reakcji ekstrahowałam 50 ml eteru etylowego. Warstwę organiczną oddzieliłam, a następnie suszyłam ją bezwodnym siarczanem magnezu. Nadmiar rozpuszczalnika usunęłam na wyparce obrotowej. Otrzymałam 1.11 g (3.61 mmola) oleistego 2-(trimetylocyno)-3,4-etylenodioksytiofenu (**145**) z wydajnością 80% [117].

7.1.5. Synteza *N*-alkilo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu

a) Synteza *N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu (**146b**)



Do 100 ml *N,N*-dimetyloformamidu dodałam 1 g (2.2 mmola) 3,6-dibromo-*N*-nonylokarbazolu (**139b**), 1.1 g (4.5 mmoli) 2-(trimetylocyno)tiofenu (**142**) i 0.15 g (0.2 mmola) tetra(trifenylofosfino)palladu, reakcję prowadziłam przez 12 godzin, w temperaturze 100°C, w atmosferze azotu. Po zakończeniu reakcji nadmiar rozpuszczalnika oddestylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem, surowy produkt reakcji oczyszczałam na kolumnie chromatograficznej. Jako eluent zastosowałam heksan, a następnie mieszaninę chloroformu i heksanu (1:3). Otrzymałam 0.76 g (1.7 mmola) ciemnozielonych kryształków *N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu (**146b**) o temperaturze topnienia 193-195°C, wydajność reakcji wyniosła 75 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.35 (d, 2H, $J = 1.61$ Hz, arom. H), 7.74 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, arom. H), 7.38-7.35 (m, 4H, arom. H, tiof. H), 7.28 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.09$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, tiof. H), 7.13 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 3.54$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.01$ Hz, tiof. H), 4.13 (t, 2 H, $J = 7.21$ Hz, CH_2), 1.75 (q, 2H, $J = 7.11$ Hz, CH_2), 1.25-1.19 (m, 12H, CH_2), 0.81 (t, 3H, $J = 6.76$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 139.3, 126.9, 125.1, 123.5, 123.3, 111.9, 110.4, 43.4, 31.9, 29.5, 29.3, 28.8, 27.2, 22.7, 14.1.

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NS}_2$ obliczono: C, 76.13; H, 6.83; N, 3.06; znaleziono: C, 76.20; H, 6.54; N, 2.77.

b) Stosując analogiczną metodę otrzymałam 0.61 g (1.6 mmola) *N*-butylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu (**146a**) wychodząc z 1 g (2.6 mmola) 3,6-dibromo-*N*-butylokarbazolu (**139a**). Temperatura topnienia związku **146a** wynosiła 110°C, wydajność reakcji 60 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.35 (d, 2H, $J = 1.60$ Hz, arom. H), 7.74 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.40$ Hz, arom. H), 7.38-7.34 (m, 4H, arom. H, tiof. H), 7.28 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, tiof. H), 7.12 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 2H, tiof. H), 4.30 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz, CH_2), 1.90-1.66 (m, 4H, CH_2), 0.95 (t, 3H, $J = 7.26$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 140.4, 125.5, 122.8, 120.3, 118.6, 108.6, 42.7, 31.1, 20.5, 13.8.

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NS}_2$ obliczono: C, 74.38; H, 5.46; N, 3.61; znaleziono: C, 74.60; H, 5.68; N.

c) Analogicznie, wychodząc z 1g (2.2 mmola) 3,6-dibromo-*N*-decylokarbazolu (**139c**), otrzymałam 0.77 g (1.64 mmola) *N*-decylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu (**146c**) o temperaturze topnienia 189-191°C, wydajność reakcji 74 %.

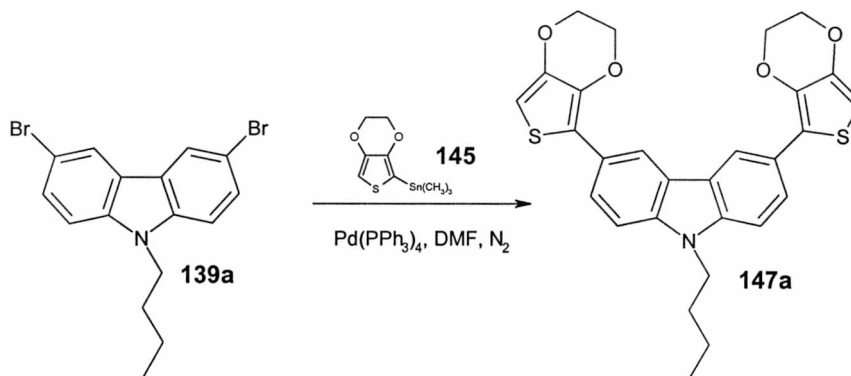
Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.05 (d, 2H, $J = 1.89$ Hz, arom. H), 7.46 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.94$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.69$ Hz, arom. H), 7.31- 7.16 (m, 4H, arom. H, tiof. H), 7.09 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, tiof. H), 4.13 (t, 2H, $J = 7.21$ Hz, CH_2), 1.75 (q, 2H, $J = 7.11$ Hz, CH_2), 1.25-1.16 (m, 14H, CH_2), 0.84 (t, 3H, $J = 6.78$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 139.3, 129.0, 126.9, 125.1, 123.4, 123.3, 111.9, 110.4, 43.4, 31.9, 29.5, 29.3, 29.2, 28.8, 27.2, 22.6, 14.1.

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{NS}_2$ obliczono: C, 76.41; H, 7.05; N, 2.97; znaleziono: C, 76.35; H, 6.95; N, 2.70.

7.1.6. Synteza *N*-alkilo-3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu

a) Synteza *N*-butylo-3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu (**147a**)



Do 100 ml bezwodnego *N,N*-dimetyloformamidu dodałam 1 g (2.6 mmola) 3,6-dibromo-*N*-butylokarbazolu (**139a**), 1.54 g (5 mmoli) 2-(trimetylocyno)-3,4-etylenodioksytiofenu (**145**) i 0.15 g (0.2 mmola) tetra(trifenylfosfino)palladu, reakcję prowadziłam przez 12 godzin w temperaturze 100°C, w atmosferze azotu. Po zakończeniu reakcji nadmiar rozpuszczalnika oddestylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem, surowy produkt reakcji oczyszczałam za pomocą chromatografii kolumnowej. Jako eluent zastosowałam heksan, a następnie mieszaninę chloroformu i

heksanu (1:3). Otrzymałam 1.2 g (2.34 mmola) oleistego *N*-butylo-3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu (**147a**), wydajność reakcji wyniosła 90 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.02 (d, 2H, $J=1.83$ Hz, arom. H), 7.46 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.91$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.69$ Hz, arom. H), 7.18 (d, 2H, $J = 8.66$ Hz, arom. H), 6.26 (s, 2H, tiof. H), 4.12-1.10 (m, 10H, O-CH₂-CH₂-O, *N*-CH₂), 1.72 (q, 2H, $J = 7.41$ Hz, CH₂), 1.27 (sec. 2H, $J = 7.48$ Hz, CH₂), 0.87 (t, 3H, $J = 7.33$ Hz, CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 141.8, 139.3, 129.0, 123.4, 123.2, 111.9, 110.6, 110.4, 99.7, 64.7, 43.0, 31.0, 20.5, 13.9.

Analiza elementarna: dla C₂₈H₂₅NS₂O₄ obliczono: C, 66.77; H, 5.00; N, 2.78, znaleziono: C, 66.20; H, 4.60; N, 2.70.

b) Podobnie, wychodząc z 1 g (2.2 mmoli) 3,6-dibromo-*N*-nonylokarbazolu (**139b**) otrzymałam 1.13 g (1.95 mmola) oleistego *N*-nonylo-3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu (**147b**) z wydajnością 88 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.04 (d, 2H, $J=1.91$ Hz, arom. H), 7.26 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.88$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.69$ Hz, arom. H), 7.17 (d, 2H, $J = 8.65$ Hz, arom. H), 6.25 (s, 2H, tiof. H), 4.14-4.09 (m, 10H, CH₂), 1.73 (t, 2H, $J = 7.03$ Hz, CH₂), 1.24-1.17 (m, 12H, CH₂), 0.81 (t, 3H, $J = 6.79$ Hz, CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 141.8, 139.3, 129.0, 123.5, 123.2, 111.9, 110.4, 99.7, 64.7, 43.4, 31.8, 29.4, 29.3, 29.2, 28.8, 27.2, 22.6, 14.1.

Analiza elementarna: dla C₃₃H₃₅NS₂O₄ obliczono: C, 69.08; H, 6.15; N, 2.44; znaleziono: C, 68.70; H, 5.93; N, 2.24.

c) W sposób analogiczny, wychodząc z 1 g (2.1 mmola) 3,6-dibromo-*N*-decylokarbazolu (**139c**), otrzymałam 1.13 g (1.88 mmola) *N*-decylo-3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu (**147c**) o temperaturze topnienia 55°C, z wydajnością 85 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.05 (d, 2H, $J = 1.87$ Hz, arom. H), 7.45 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.94$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.66$ Hz, arom. H), 7.19 (d, 2H, $J = 8.66$ Hz, arom. H), 6.26 (s, 2H, tiof. H), 4.16-4.11 (10 H, OCH₂-CH₂O, *N*-CH₂), 1.74 (t, 2H, $J = 7.11$ Hz, CH₂), 1.24-1.16 (m, 14H, CH₂), 0.81 (t, 3H, $J = 6.78$ Hz, CH₃).

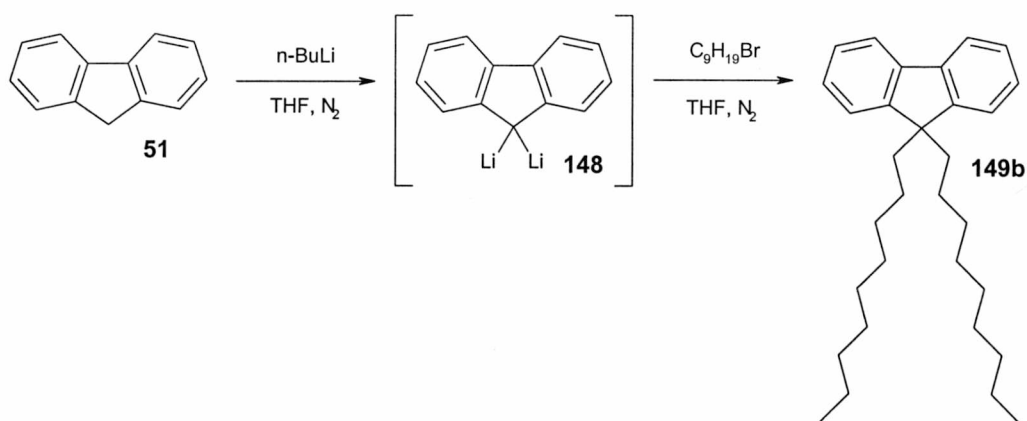
^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 141.8, 139.3, 129.0, 125.35, 123.3, 111.9, 110.4, 99.7, 64.7, 43.4, 31.9, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.8, 27.2, 26.7, 14.1.

Analiza elementarna: dla $C_{34}H_{37}NS_2O_4$ obliczono: C, 69.49; H, 6.35; N, 2.38; znaleziono: C, 69.30; H, 6.20.

7.2. Synteza 9,9-dialkilo-, 9-alkilo-2,7-bis(2-tiofeno)fluorenu i 9,9-dialkilo-, 9-alkilo-2,7-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]fluorenu

7.2.1. Synteza 2,7-dibromo-9,9-dialkilofluorenu i 2,7-dibromo-9-alkilofluorenu – wariant I

a) Synteza 9,9-dinonylofluorenu (**149b**)



Do roztworu 1g (6 mmoli) fluorenu (**51**) w 50 ml bezwodnego tetrahydrofuranu w temperaturze -78°C wkropliłam 7.5 ml (18 mmoli) butylolitu (1.6 M roztwór w heksanie). Mieszaninę reakcyjną intensywnie mieszałam w temperaturze -78°C przez 1.5 godziny, reakcję prowadziłam w atmosferze azotu. Następnie powoli wkropliłam roztwór 2.3 ml (12 mmoli) bromku n -nonylu w 10 ml THF. Mieszanie kontynuowałam kolejne 30 minut. Do mieszaniny reakcyjnej dodałam następnie 30 ml 15% wodnego roztworu chlorku amonu i oddzieliłam warstwę organiczną, która suszyłam bezwodnym siarczanem magnezu. Nadmiar rozpuszczalnika usunęłam pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt oczyściłam na kolumnie chromatograficznej stosując jako eluenty heksan, a następnie mieszaninę heksan – octan etylu (2:1). Po odparowaniu

rozpuszczalnika otrzymałam 1.7 g (4.06 mmola) oleistego bezbarwnego 9,9-dinonylofluorenu, **149b**, (lit. olej, [118]). Wydajność reakcji wyniosła 85%.

W analogiczny sposób, wychodząc z 1 g (6 mmoli) fluorenu (**51**) otrzymałam:

b) 1.22 g (4.2 mmola) oleistego żółto-kremowego 9-nonylofluorenu (**149d**).

Wydajność reakcji wyniosła 70 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.84 (d, 2H, $J = 7.59$ Hz), 7.61 (d, 2H, $J = 7.26$ Hz, arom. H), 7.52-7.33 (m, 4H, arom. H), 4.07 (t, 1H, $J = 5.83$ Hz, CH), 2.13-2.03 (m, 2H, CH_2), 1.52-1.00 (m, 13H, CH_2), 0.78 (t, 3H, $J = 7.39$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 150.8, 141.3, 127.1, 126.8, 122.9, 55.1, 40.6, 32.0, 29.4, 23.9, 14.2.

c) 1.75 g (5.23 mmola) bezbarwnego, oleistego 9,9-diheksylofluorenu (**149a**), (lit. olej, [119]), wydajność reakcji 87 %;

d) 2.6 g (4.2 mmola) kremowych kryształków 9,9-diheksadecylofluorenu (**149c**) o temperaturze topnienia 37°C , wydajność reakcji 70 %;

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.0 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz, arom. H), 7.4-7.2 (m, 6H, arom. H), 2.0 (t, 4H, $J = 7.35$ Hz, CH_2), 1.3-1.07 (m, 52 H, CH_2), 0.92 (t, 6H, $J = 6.75$ Hz, CH_3), 0.55-0.53 (m, 4H, CH_2).

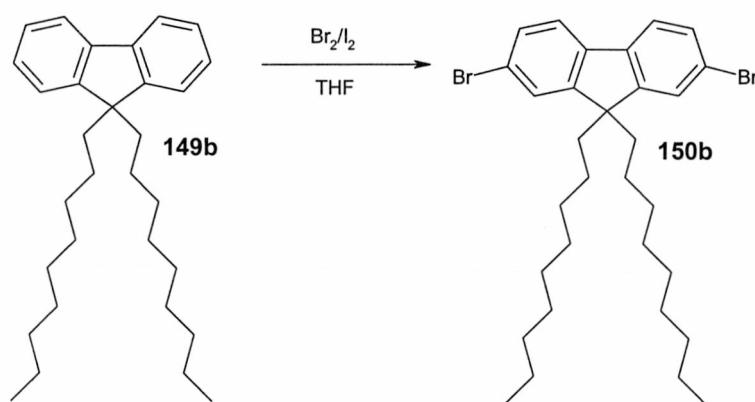
^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 166.6, 149.3, 143.1, 131.4, 129.3, 120.5, 54.9, 40.3, 31.9, 29.7, 29.6, 29.3, 29.2, 29.4, 29.2, 23.7, 22.7, 14.7.

e) 1.64 g (4.2 mmola) białych kryształów 9-heksadecylofluorenu (**149e**) o temperaturze topnienia 57°C z wydajnością 70 %;

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.85 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz, arom. H), 7.54 (d, 2H, $J = 6.98$ Hz, arom. H), 7.41-7.26 (m, 4H, arom. H), 4.00 (t, 1H, $J = 7.35$ Hz, CH), 2.04 (t, 2H, $J = 7.35$ Hz, CH_2), 1.29-1.07 (m, 26H, CH_2), 0.92 (t, 3H, $J = 6.75$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 166.6, 149.3, 143.1, 131.4, 129.3, 120.5, 54.9, 31.3, 29.5, 29.2, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.3, 29.4, 29.1, 29.0, 19.7, 13.1.

f) Synteza 2,7-dibromo-9,9-dinonylofluorenu (**150b**)



W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieściłam 1 g (2.4 mmola) 9,9-dinonylofluorenu (**149b**) oraz 1 mg (0.4 mmola) jodu w 20 ml tetrahydrofuranu, następnie szybko dodałam 0.13 ml (2.5 mmola) bromu. Reakcję prowadziłam bez dostępu światła i w temperaturze pokojowej. Mieszanina reakcyjna poddana była mieszaniu przez 20 godzin. Po tym czasie do mieszaniny dodałam 20 ml 15% roztworu wodorosiarczuanu sodu i kontynuowałam mieszanie przez ok. 30 minut do momentu zaniku zabarwienia. Następnie fazę organiczną oddzieliłam, przemyłam ją wodą i suszyłam bezwodnym siarczanem magnezu. Nadmiar rozpuszczalnika usunęłam pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy oleisty produkt oczyściłam na kolumnie chromatograficznej. Jako eluent zastosowałam heksan, a następnie mieszaninę heksan – octan etylu (2:1). Otrzymałam 1.1 g (1.9 mmola) 2,7-dibromo-9,9-dinonylofluorenu (**150b**). Oleisty, kremowo – żółty produkt (lit. olej, [118]) izolowałam z wydajnością 79%.

Analogicznie otrzymałam:

g) 1.08 g (2.4 mmola) oleistego 2,7-dibromo-9-nonylofluorenu (**150d**) wychodząc z 1 g (3.43 mmola) 9-nonylofluorenu (**149d**). Wydajność reakcji wyniosła 70 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.58 (s, 2H, arom. H), 7.46-7.40 (m, 4H, arom. H), 3.79-3.87 (t, 1H, $J = 5.76$ Hz, CH), 1.80-1.96 (m, 2H, $J = 5.01$ Hz, CH_2), 1.12-1.29 (m, 13H, CH_2), 0.87-0.97 (t, 3H, $J = 6.19$ Hz, CH_3);

h) 1.17 g (2.4 mmola) oleistego (lit. t. top. 67-71°C, [119]) 2,7-dibromo-9,9-diheksylofluorenu (**150a**) wychodząc z 1 g (3 mmola) 9,9-diheksylofluorenu (**149a**) z wydajnością 79 %;

i) 0.88 g (1.13 mmola) 2,7-dibromo-9,9-diheksadecylofluorenu (**150c**) wychodząc z 1 g (1.62 mmola) 9,9-diheksadecylofluorenu (**149c**). Temperatura topnienia związku **150c** wyniosła 49°C, a wydajność reakcji 70 %;

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3), δ : 8.3-7.9 (m, 6H, arom. H), 1.9 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, CH_2), 1.4-1.3 (m, 52H, CH_2), 0.89 (t, 6H, $J = 6.8$ Hz, CH_3), 0.56-0.54 (m, 4H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ : 166.6, 149.3, 143.1, 131.4, 129.3, 120.5, 54.9, 31.3, 29.5, 29.2, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.3, 29.3, 29.4, 29.1, 22.7, 13.9.

j) 0.93 g (1.70 mmola) 2,7-dibromo-9-heksadecylofluorenu (**150e**) wychodząc z 1 g (2.56 mmola) 9-heksadecylofluorenu (**149e**), temperatura topnienia związku **150e** wyniosła 79°C, a wydajność reakcji 66 %;

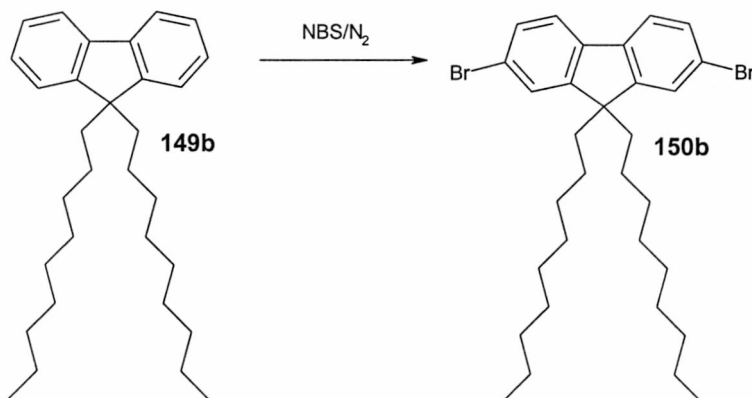
Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3), δ : 7.9-8.3 (m, 6H, arom. H), 3.7-3.8 (m, 1H, CH), 2.4 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz, CH_2), 1.3-1.4 (m, 25H, CH_2), 1.29-1.30 (m, 2H, CH_2), 0.89 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ : 166.6, 149.3, 143.1, 131.4, 129.3, 120.5, 54.9, 31.3, 29.5, 29.2, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.3, 29.3, 29.4, 29.1, 29.0, 19.7, 13.0.

7.2.2. Synteza 2,7-dibromo-9,9-dialkilofluorenu i 2,7-dibromo-9-alkilofluorenu – wariant II

a) Syntezę 9,9-dinonylofluorenu (**149b**) i 9-nonylofluorenu (**149d**) przeprowadziłam analogicznie jak w wariantcie I;

b) Synteza 2,7-dibromo-9,9-dinonylofluorenu (**150b**)



W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieściłam 1g (2.4 mmola) 9,9-dinonylofluorenu (**149b**) w 20 ml węglału propylenu, następnie dodałam 0.71 g (4 mmole) *N*-bromoimidu kwasu bursztynowego. Reakcję prowadziłam w atmosferze azotu i w temperaturze 75°C przez 2 godziny, po czym mieszanie kontynuowałam w temperaturze pokojowej jeszcze przez kolejne 2 godziny. Następnie mieszaninę poreakcyjną przemyłam wodą, a fazę organiczną suszyłam bezwodnym siarczanem magnezu. Nadmiar rozpuszczalnika usunęłam pod zmniejszonym ciśnieniem, surowy produkt poddałam oczyszczaniu za pomocą chromatografii kolumnowej. Eluent stanowił heksan, a następnie mieszanina heksan – octan etylu (2:1). Otrzymałam 0.76 g (1.31 mmola) 2,7-dibromo-9,9-dinonylofluorenu (**150b**). Oleisty (lit. olej, [118]), kremowy produkt izolowałam z wydajnością 55 %.

- c) Wychodząc z 1 g (3.43 mmola) 9-nonylofluorenu (**149d**), w sposób podobny otrzymałam 0.77 g (1.71 mmola) 2,7-dibromo-9-nonylofluorenu (**150d**) z wydajnością 50 %;

7.2.3. Synteza 2,7-dibromo-9,9-dialkilofluorenu i 2,7-dibromo-9-alkilofluorenu – wariant III

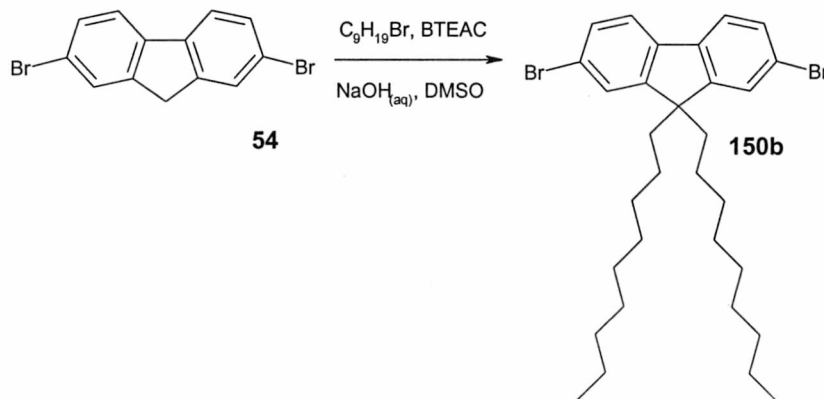
- a) Synteza 2,7-dibromofluorenu (**54**)



Do roztworu 1 g (6 mmoli) fluorenu (**51**) w 30 ml DMF dodawałam porcjami 2.66 g (12 mmoli) *N*-bromoimidu kwasu bursztynowego. Reakcja przebiegała bez dostępu światła, w temperaturze pokojowej i w atmosferze azotu. Mieszanie kontynuowałam przez 12 godzin. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny dodałam 50 ml wody i produkt reakcji ekstrahowałam dwukrotnie za pomocą eteru dietylowego (100 ml). Oddzieliłam fazę organiczną, którą przemyłam wodą i suszyłam bezwodnym siarczanem magnezu. Nadmiar rozpuszczalnika oddestylowałam pod zmniejszonym

ciśnieniem. Surowy produkt oczyściłam na kolumnie chromatograficznej stosując jako eluent heksan, a następnie mieszaninę heksan – octan etylu (2:1). Otrzymałam 1.6 g (5 mmoli) 2,7-dibromofluorenu (**54**) z wydajnością 82%. Temperatura topnienia produktu wynosiła 160-161°C (lit. 160°C, [26]).

b) Synteza 2,7-dibromo-9,9-dinonylofluorenu (**150b**)



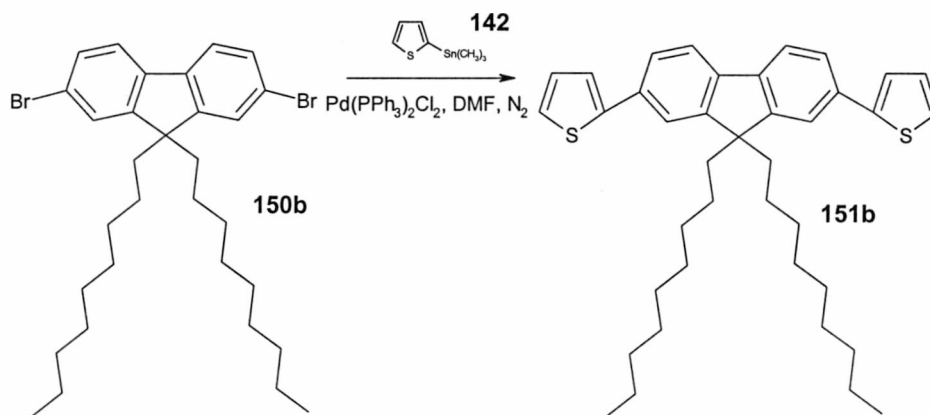
W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieściłam 1g (3.1 mmola) 2,7-dibromofluorenu (**54**) w mieszaninie 2 ml 50% roztworu wodorotlenku sodu i 3 ml DMSO. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodałam 1.6 g (8 mmoli) bromku *n*-nonylu i 0.41 g chlorku benzylotrietyloamonowego (BTEAC). Reagenty mieszałam w temperaturze 35°C około 5 godzin. Do mieszaniny reakcyjnej dodałam 20 ml wody destylowanej i produkt reakcji ekstrahowałam dwukrotnie za pomocą eteru dietylowego (100 ml). Fazę organiczną oddzieliłam, przemyłam ją wodą i suszyłam bezwodnym siarczanem magnezu. Nadmiar rozpuszczalnika oddestylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt oczyściłam na kolumnie chromatograficznej stosując jako eluent heksan. Otrzymałam 1.065 g (1,90 mmola) oleistego 2,7-dibromo-9,9-dinonylofluorenu (**150b**) (lit. olej, [118]) z wydajnością 55 %.

c) W sposób analogiczny wychodząc z 1 g (1.62 mmola) 9,9-diheksadecylofluorenu (**149c**) otrzymałam 0.68 g (0.90 mmola) 2,7-dibromo-9,9-diheksadecylofluorenu (**150c**). Temperatura topnienia związku **150c** wyniosła 49°C, a wydajność reakcji 58 %;

d) Podobnie otrzymałam również 0.70 g (1.13 mmola) 2,7-dibromo-9-heksadecylofluorenu (**150e**) wychodząc z 1 g (2.56 mmola) 9-heksadecylofluorenu (**149e**), temperatura topnienia związku **150e** wyniosła 79°C, a wydajność reakcji 50 %;

7.2.4. Synteza 9,9-dialkilo- i 9-alkilo-2,7-bis(2-tiofeno)fluorenu

a) Synteza 9,9-dinonylo-2,7-bis(2-tiofeno)fluorenu (**151b**)



Do 50 ml bezwodnego *N,N*-dimetyloformamidu dodałam 1.79 g (3.1 mmola) 2,7-dibromo-9,9-dinonylofluorenu (**150b**), 1.97 ml (6.2 mmola) 2-(trimetylocyno)tiofenu i 0.15 g (0.2 mmola) chlorku di(trifenylofosfino)palladu, reakcję prowadziłam przez 3 dni, w temperaturze 100°C w atmosferze azotu. Po zakończeniu reakcji nadmiar rozpuszczalnika oddestylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt reakcji oczyściłam na kolumnie chromatograficznej. Jako eluent zastosowałam heksan, a następnie mieszaninę chloroformu i heksanu (1:3). Otrzymałam 1.25 g (2.1 mmola) 9,9-dinonylo-2,7-bis(2-tiofeno)fluorenu (**151b**) o temperaturze topnienia 181-183°C. Zielono-brunatne kryształy związku **151b** izolowałam z wydajnością 70 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.49 (d, 2H, $J = 1.92$ Hz, arom. H), 7.32 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.50$ Hz, arom. H), 7.25-7.15 (m, 4H, arom. H, tiof. H), 7.1 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, tiof. H), 6.97 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$, $^3J_{\text{HH}} = 8.50$ Hz, tiof. H), 1.87 (q, 4H, $J = 4.05$ Hz, CH_2), 1.16-1.27 (m, 24H, CH_2), 0.82-0.87 (t, 6H, $J = 6.6$ Hz, CH_3), 0.58-0.61 (m, 4H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 14.2, 22.7, 23.7, 29.3, 29.6, 29.9, 31.9, 40.2, 55.8, 121.2, 121.6, 125.2, 126.3, 126.9, 130.3, 139.2, 152.7.

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{S}_2$ obliczono: C, 80.37; H, 8.65; S, 10.98; znaleziono: C, 80.28; H, 8.86; S, 10.92.

b) Analogicznie wychodząc z 1 g (2.22 mmola) 2,7-dibromo-9-nonylofluorenu (**149d**) otrzymałam 0.71 g (1.55 mmola) 9-nonylo-2,7-bis(2-tiofeno)fluorenu (**151d**) o temperaturze topnienia 74°C z wydajnością 70 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.40 (d, 2H, $J = 2.53$ Hz, arom. H), 7.33 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.92$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, arom. H), 7.25-7.2 (m, 4H, arom. H, tiof.H), 7.16 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, tiof. H), 6.98 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, tiof. H), 4.13 (t, 1H, $J = 6.68$ Hz, CH), 1.74-1.79 (t, 2H, $J = 7.07$ Hz, CH_2), 1.20-1.45 (m, 13H, CH_2), 0.83-0.88 (t, 3H, $J = 7.05$ Hz, CH_3).

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{S}_2$ obliczono: C, 78.92; H, 7.06; S, 14.02; znaleziono: C, 78.78; H, 7.01; S, 13.98.

c) W sposób podobny otrzymałam 0.60 g (1.2 mmola) 9,9-diheksylo-2,7-bis(2-tiofeno)fluorenu (**151a**) wychodząc z 1 g (2 mmoli) 2,7-dibromo-9,9-diheksylofluorenu (**149a**). Produkt o temperaturze topnienia $58-60^\circ\text{C}$ izolowałam z wydajnością 60 %;

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.40 (d, 2H, $J = 2.53$ Hz, arom. H), 7.33 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.92$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, arom. H), 7.30-7.21 (m, 4H, arom. H, tiof. H), 7.11-7.00 (m, 2H, tiof. H), 6.98 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, tiof. H), 1.8-1.9 (m, 4H, CH_2), 1.0-1.1 (m, 10H, CH_2), 0.71-0.76 (m, 6H, CH_2), 0.61 (t, 6H, $J = 3.09$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 152.6, 139.1, 130.2, 126.2, 121.5, 121.1, 55.7, 40.1, 31.8, 29.4, 23.6, 14.1.

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{S}_2$ obliczono: C, 79.48; H, 7.68; S, 12.83; znaleziono: C, 79.32; H, 7.41; S, 12.58.

d) Podobnie, wychodząc z 1g (1.3 mmola) 2,7-dibromo-9,9-diheksadecylofluorenu (**149c**) otrzymałam 0.53 g (0.91 mmola) 9,9-diheksadecylolo-2,7-bis(2-tiofeno)fluorenu (**151c**) o temperaturze topnienia 60°C z wydajnością 70 %;

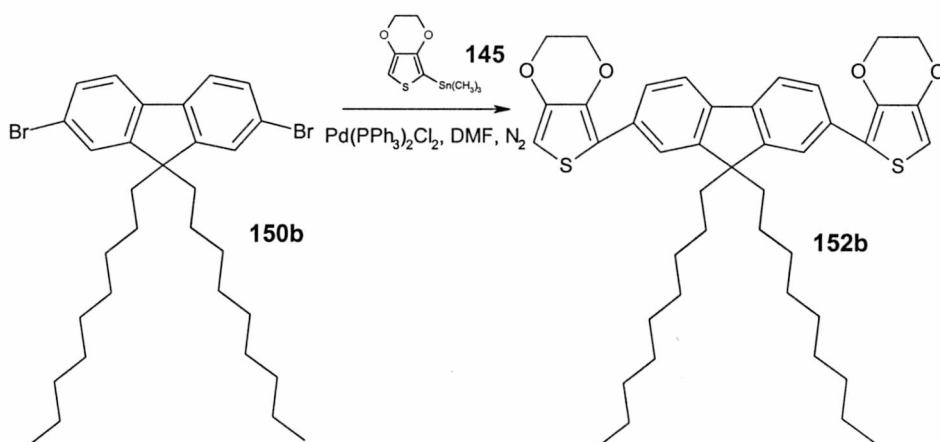
Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.40 (d, 2H, $J = 2.53$ Hz, arom. H), 7.33

(dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.90$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, arom. H), 7.33-7.25 (m, 4H, arom. H, tiof. H), 7.21-7.15 (m, 2H, tiof. H), 6.98 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, tiof. H), 1.8-1.9 (m, 4H, CH₂), 1.5-1.1 (m, 50H, CH₂), 0.71-0.76 (m, 6H, CH₂), 0.61 (t, 6H $J = 3.09$ Hz, CH₃).

Analiza elementarna: dla C₅₃H₇₈S₂ obliczono: C, 81.69; H, 10.09; S, 8.21; znaleziono: C, 81.45; H, 9.89.

7.2.5. Synteza 9,9-dialkilo- i 9-alkilo-2,7-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]fluorenu

a) Synteza 9,9-dinonylo-2,7-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]fluorenu (**152b**)



Do roztworu 1.79 g (3.1 mmola) 2,7-dibromo-9,9-dinonylofluorenu (**150b**) w 50 ml bezwodnego *N,N*-dimetyloformamidu dodałam 1.91 g (6.2 mmola) 2-(trimetylocyno)-3,4-etylenodioksytiofenu (**145**) i 0.15 g 0.2 mmola chlorku di(trifenylfosfino)palladu, reakcję prowadziłam przez 12 godzin, w temperaturze 100°C i w atmosferze azotu. Po zakończeniu reakcji nadmiar rozpuszczalnika oddestylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt reakcji oczyściłam na kolumnie chromatograficznej. Jako eluent zastosowałam heksan, a następnie mieszaninę chloroformu i heksanu (1:3). Otrzymałam 1.52 g (2.2 mmola) 9,9-dinonylo-2,7-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]fluorenu (**152b**) o temperaturze topnienia 75-77°C. Ciemnozielone kryształy związku **152b** izolowałam z wydajnością 70 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.81 (d, 2H, $J = 6.2$ Hz, arom. H), 7.46-4.37 (m, 4H, arom. H), 6.62 (s, 2H, arom. H), 4.11-4.07 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{O}$), 1.85 (q, 4H, $J = 4.43$ Hz, CH_2), 1.22-0.99 (m, 24H, CH_2), 0.79 (t, 6H, $J = 7.09$ Hz, CH_3), 0.55-0.53 (m, 4H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 152.6, 141.8, 139.1, 130.2, 126.2, 121.2, 99.7, 64.7, 55.7, 40.2, 31.9, 29.9, 29.5, 29.2, 23.7, 22.7, 14.1.

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{S}_2\text{O}_4$ obliczono: C, 73.90; H, 7.79; S, 9.16; znaleziono: C, 73.62; H, 7.47.

b) Analogicznie otrzymałam 0.92 g (1.60 mmola) 9-nonylo-2,7-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]fluorenu (**152d**) wychodząc z 1 g (2.22 mmola) 2,7-dibromo-9-nonylofluorenu (**150d**). Temperatura topnienia izolowanego związku wyniosła 67-69°C, a wydajność reakcji 72 %;

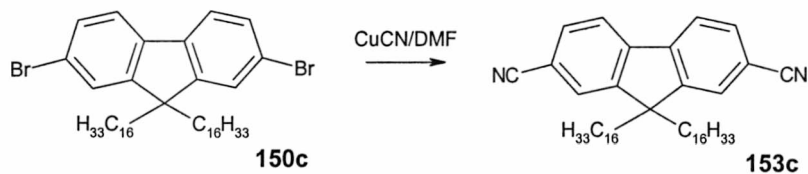
Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.81 (d, 2H, $J = 6.2$ Hz, arom. H), 7.46-4.33 (m, 4H, arom. H), 6.42 (s, 2H, arom. H), 4.11-4.07 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{O}$), 1.85 (q, 2H, $J = 4.43$ Hz, CH_2), 1.22-0.99 (m, 9H, CH_2), 0.79 (t, 6H, $J = 7.09$ Hz, CH_3), 0.55-0.53 (m, 2H, CH_2).

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{S}_2\text{O}_4$ obliczono: C, 71.31; H, 6.34; S, 11.17; znaleziono: C, 71.02; H, 6.28; S, 10.98.

7.3. Synteza 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirollo)fluorenu – wariant I

7.3.1. Synteza 2,7-dicyjano-9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluorenu

a) Synteza 2,7-dicyjano-9,9-diheksadecylofluorenu (**153c**)



Mieszaninę 1 g (1.5 mmola) 2,7-dibromo-9,9-diheksadecylofluorenu (**150c**) i 0.4 g (4.5 mmola) cyjanku miedzi (I) w 30 ml *N,N'*-dimetyloformamidu ogrzewałam pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 140°C przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną wlałam do 20 ml 15% wodnego roztworu amoniaku. Powstały osad odfiltrowałam i przemywałam roztworem amoniaku, a następnie wodą. Po rekrytalizacji z acetonu otrzymałam żółte kryształki 2,7-dicyjano-9,9-diheksadecylofluorenu (**153c**) (0.57 g, 0.86 mmola). Temperatura topnienia izolowanego produktu wyniosła 120-122°C, a wydajność reakcji 57%.

¹H NMR (CDCl₃), δ: 8.3-7.9 (m, 6H, arom. H), 2.4 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz, CH₂), 1.4-1.3 (m, 52H, CH₂), 0.89 (t, 6H, *J* = 6.8 Hz, CH₃), 0.56-0.53 (m, 4H, CH₂).

¹³C NMR, δ 166.6, 149.3, 143.1, 131.4, 129.3, 120.5, 54.9, 40.0, 30.3, 29.7, 29.6, 29.2, 29.4, 29.3, 29.1, 29.0, 19.7, 13.9.

b) Synteza 2,7-dicyjano-9-heksadecylofluorenu (**153e**)

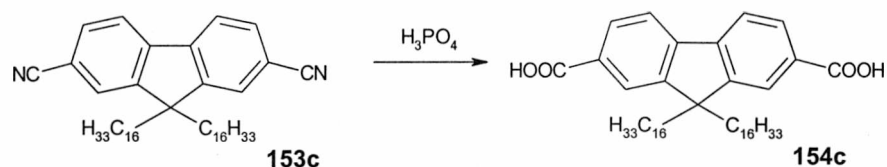
W sposób analogiczny wychodząc z 1 g (1.8 mmola) 2,7-dibromo-9-heksadecylofluorenu (**150e**) otrzymałam 2,7-dicyjano-9-heksadecylofluoren (**153e**), (0.36 g, 0.82 mmola), kremowe kryształki o temperaturze topnienia 120-122°C, wydajność reakcji wyniosła 55 %.

Dane spektralne: ¹H NMR (CDCl₃), δ: 8.3-7.9 (m, 6H, arom. H), 3.8-3.7 (m, 1H, CH), 2.4 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 1.4-1.3 (m, 25H, CH₂), 1.28-1.20 (m, 2H, CH₂), 0.89 (t, 3H, *J* = 6.8 Hz, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃), δ: 166.6, 149.3, 143.1, 131.4, 129.3, 120.5, 54.9, 31.3, 29.5, 29.2, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.3, 29.3, 29.4, 29.1, 29.0, 19.7, 13.1.

7.3.2. Synteza kwasu 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego

a) Synteza kwasu 9,9-diheksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**154c**)



Mieszaninę 1 g (1.8 mmola) 9,9-diheksadecylo-2,7-dicyjanofluorenu (**153c**) oraz 17.2 mg (0.018 mmola) 100% kwasu fosforowego w 2.55 ml wody ogrzewałam w temperaturze 170°C przez 24 godziny, reakcję prowadziłam w atmosferze azotu. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną wlałam do 50 ml gorącej wody, osad odfiltrowałam i przemyłam wodą. Następnie surowy produkt poddałam rekrytalizacji z metanolu. Otrzymałam 0.75 g (1.1 mmola) białych kryształów kwasu 9,9-diheksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**154c**) o temperaturze topnienia 210-213°C. Wydajność reakcji wyniosła 59%.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3), δ : 10.9 (s, 2H, COOH), 8.3-7.9 (m, 6H, arom. H), 2.4 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, CH_2), 1.4-1.3 (m, 52H, CH_2), 0.89 (t, 6H, $J = 6.8$ Hz, CH_3), 0.56-0.53 (m, 4H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ : 166.6, 149.3, 143.1, 131.4, 129.3, 120.5, 54.9, 31.3, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.4, 29.1, 29.0, 19.7, 13.9.

b) Synteza kwasu 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**154e**)

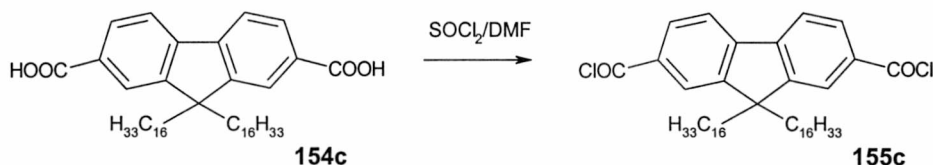
Wychodząc z 1 g (1.4 mmola) 9-heksadecylo-2,7-dicyjanofluorenu (**153e**), w podobny sposób otrzymałam kwas 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowy (**154e**) o masie 0.64 g (1.34 mmola) i temperaturze topnienia 230-233°C, wydajność syntezy była równa 60 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3), δ : 10.4 (s, 2H, COOH), 8.2-7.7 (m, 6H, arom. H), 3.8-3.7 (m, 1H, CH), 2.4 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, CH_2), 1.4-1.3 (m, 25H, CH_2), 0.89 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ : 166.6, 149.3, 143.1, 131.4, 129.3, 120.5, 54.9, 31.3, 29.5, 29.2, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.3, 29.2, 29.4, 29.1, 29.0, 19.7, 13.1.

7.3.3. Synteza dichloru kwasu 9,9-diheksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego i 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego

a) Synteza dichloru kwasu 9,9-diheksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**155c**)



Roztwór 1 g (1.8 mmola) kwasu 9,9-diheksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**154c**) w 15 ml chlorku tionylu z kilkoma kroplami bezwodnego DMF mieszałam przez 12 godzin w temperaturze pokojowej, mieszanie kontynuowałam przez kolejną godzinę w temperaturze 50°C. Nadmiar chlorku tionylu usunęłam pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt poddałam krystalizacji z chloroformu. Otrzymałam 0.88 g (1.19 mmola) żółto-zielonych kryształów dichloru kwasu 9,9-diheksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**155c**) o temperaturze topnienia 140°C. Wydajność przeprowadzonej reakcji wyniosła 66%.

Dane spektralne: ¹H NMR (CDCl₃), δ: 8.2-7.9 (m, 6H, arom. H), 2.4 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz, CH₂), 1.4-1.3 (m, 54H, CH₂), 0.88 (t, 6H, *J* = 6.9 Hz, CH₃), 0.56-0.54 (m, 2H, CH₂).

¹³C NMR, δ 166.6, 149.3, 143.1, 131.4, 129.3, 120.5, 54.9, 31.3, 29.8, 29.7, 29.5, 29.7, 29.6, 29.6, 29.3, 23.7, 22.7. 14.1.

b) Synteza dichloru kwasu 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**155e**)

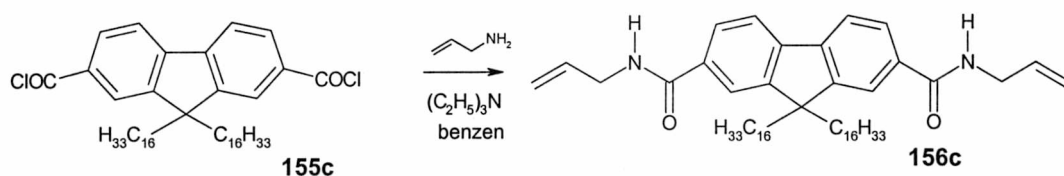
Podobnie, wychodząc z 1 g (1.4 mmola) kwasu 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**154e**) otrzymałam 0.89 g (1.73 mmola) dichloru kwasu 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**155e**) o temperaturze topnienia 160°C. Wydajność reakcji wyniosła 62 %.

Dane spektralne: ¹H NMR (CDCl₃), δ: 7.6-8.0 (m, 6H, arom. H), 3.85 (t, 1H, *J* = 5.62 Hz, CH), 2.4 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz, CH₂), 1.3-1.4 (m, 25H, CH₂), 1.2-1.29 (m, 2H, CH₂), 0.88 (t, 3H, *J* = 6.9 Hz, CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ : 166.6, 149.3, 143.1, 131.4, 129.3, 120.5, 54.9, 31.3, 29.5, 29.2, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.3, 29.3, 29.4, 29.1, 29.0, 19.7, 13.1.

7.3.4. Synteza *N,N'*-dialliloamidu kwasu 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego

a) Synteza *N,N'*-dialliloamidu kwasu 9,9-diheksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**156c**)



Do mieszającego się roztworu alliloaminy (0.2 g, 3.5 mmola) i trietyloaminy (0.35 g, 3.5 mmola) w 10 ml bezwodnego benzenu wkraplałam 1 g (1.6 mmola) dichloru kwasu 9,9-diheksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**155c**). Reagenty mieszałam w temperaturze pokojowej przez 6 godzin, a następnie proces kontynuowałam jeszcze przez 1 godzinę w temperaturze 50°C. Po zakończeniu reakcji ochłodziłam mieszaninę reakcyjną, osad odsączyłam, a następnie przemywałam go benzenem. Po rekrytalizacji z metanolu otrzymałam 0.56 g (0.72 mmola) bezbarwnych kryształów *N,N'*-dialliloamidu kwasu 9,9-diheksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**156c**) o temperaturze topnienia 195-198°C. Wydajność reakcji wyniosła 65 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3), δ : 7.6 (d, 2H, $J=7.2$ Hz, arom. H), 7.4-7.1 (m, 4H, arom. H), 6.9-6.6 (m, 2H, =CH), 5.4 (d, 2H, $J=7.1$ Hz, =CH₂), 5.0 (d, 2H, $J=6.1$ Hz, =CH₂), 4.13 (t, 4H, $J=7.1$ Hz, NHCH₂), 4.0-3.7 1.90-1.84 (q, 4H, $J=6.7$ Hz, CH₂), 1.4-1.3 (m, 50H, CH₂), 0.85 (t, 6H, $J=7.25$ Hz, CH₃), 0.55-0.53 (m, 4H, CH₂).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ 170.7, 146.5, 145.3, 138.9, 129.7, 128.1, 123.2, 118.0, 54.9, 42.8, 31.5, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.0, 22.1, 20.1, 14.0.

b) Synteza *N,N'*-dialliloamidu kwasu 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**156e**)

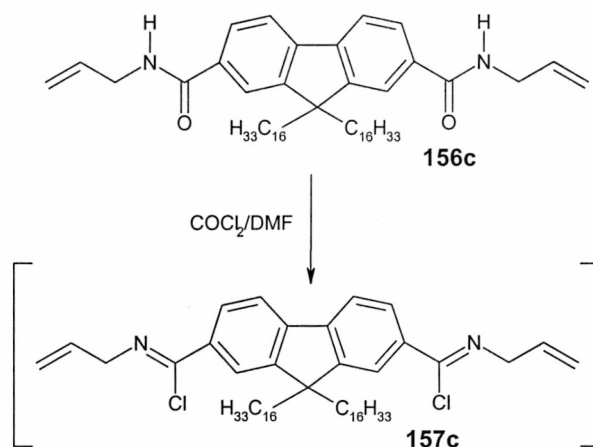
Analogicznie, wychodząc z 1 g (1.2 mmola) dichlorku kwasu 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**155e**) otrzymałam 0.50 g (0.90 mmola) *N,N'*-dialliloamidu kwasu 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**156e**) o temperaturze topnienia 188-189°C, z wydajnością równą 65 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3), δ : 7.6 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz, arom. H), 7.4-7.1 (m, 4H, arom. H), 6.9-6.6 (m, 2H, =CH), 5.4 (d, 2H, $J = 7.1$ Hz, =CH₂), 5.0 (d, 2H, $J = 6.1$ Hz, =CH₂), 4.13 (t, 4H, $J = 7.1$ Hz, NHCH₂), 3.55 (t, 1H, $J = 6.8$ Hz, CH), 2.4 (q, 2H, $J = 6.7$ Hz), 1.4-1.3 (m, 26 H, CH₂), 1.2 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz, CH₂), 0.85 (t, 3H, $J = 7.25$ Hz, CH₃);

^{13}C NMR (CDCl_3), δ : 170.7, 146.5, 145.3, 138.9, 129.7, 128.1, 123.2, 118.0, 54.9, 42.8, 31.5, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.0, 22.1, 20.1, 19.7, 13.1.

7.3.5. Synteza dichlorku imidoilowego

a) Synteza dichlorku imidoilowego 9,9-diheksadecylofluorenu (**157c**)



1 g (1.59 mmola) *N,N'*-dialliloamidu kwasu 9,9-diheksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**156c**), 8.2 ml roztworu 20% fosgenu w toluenie i 0.1 ml bezwodnego DMF mieszałam w temperaturze pokojowej przez 12 godzin. Mieszanie kontynuowałam przez kolejną godzinę w temperaturze 40°C. Następnie nadmiar rozpuszczalnika usunęłam pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt

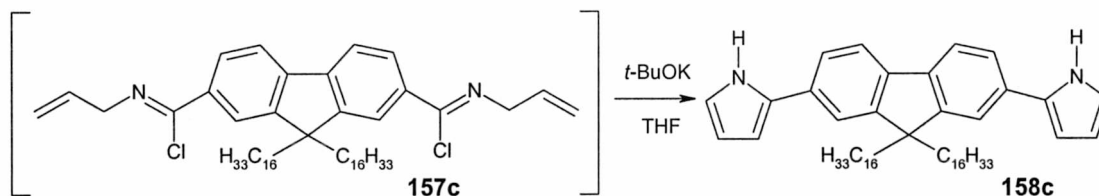
9,9-diheksadecylo-2,7-bis(*N,N'*-allilochloroimino)fluorenu (**157c**) (0.91 g, 1.11 mmola) natychmiast użyłam do kolejnego etapu syntezy. Wydajność reakcji wyniosła ok. 70 %.

b) Synteza dichlorku imidoilowego 9-heksadecylofluorenu (**157e**)

Podobnie otrzymałam 9-heksadecylo-2,7-bis(*N,N'*-allilochloroimino)fluorenu (**157e**), (0.75 g, 1.23 mmola) wychodząc z 1g (1.8 mmola) *N,N'*-dialliloamidu kwasu 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**156e**). Wydajność reakcji wyniosła ok. 70 %.

7.3.6. Synteza 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu

a) Synteza 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu (**158c**)



Do roztworu *tert*-butoksylanu potasu (0.63 g, 5.6 mmola) w 30 ml bezwodnego tetrahydrofuranu wkraplałam roztwór 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(*N,N'*-allilochloroimino)fluorenu (**157c**) 1.3 g (1.60 mmola) w 50 ml THF. Reakcję prowadziłam w temperaturze -10°C – 0°C , przez 1 godzinę w atmosferze azotu. Następnie mieszaninę reakcyjną wlałam do wody z lodem i produkt reakcji ekstrahowałam eterem dietylowym (50 ml). Fazę organiczną suszyłam za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu. Surowy produkt reakcji oczyściłam na kolumnie chromatograficznej stosując jako eluent heksan, a następnie mieszaninę heksan – octan etylu (2:1). W wyniku przeprowadzonej reakcji otrzymałam 0.62 g (0.87 mmola) 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu (**158c**) o temperaturze topnienia $205\text{--}207^{\circ}\text{C}$, z wydajnością 65 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3), δ : 8.15 (br. s, 2H, NH), 7.72 (d, 2H, $J = 5.73$ Hz, arom. H), 7.34 (d, 4H, $J = 6.21$ Hz, arom. H), 6.80 (d, 2H, $J = 1.74$ Hz, pirol H), 6.28

(d, 2H, $J = 1.71$ Hz, pirol H), 5.86 (d, 2H, $J = 1.41$ Hz, pirol H), 2.01-1.95 (m, 4H, CH₂), 1.3-1.0 (m, 52H, CH₂), 0.92 (t, 6H, $J = 6.63$ Hz, CH₃), 0.65-0.63 (m, 4H, CH₂).

¹³CNMR δ 148.1, 143.4, 133.3, 131.0, 126.3, 124.8, 123.6, 119.8, 107.1, 103.1, 55.0, 40.4, 31.3, 30.0, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.0, 22.7, 14.15.

Analiza elementarna: dla C₅₃H₇₈N₂ obliczono: C, 89.0; H, 10.99, N, 3.91; znaleziono: C, 88.80; H, 10.77, N, 3.70.

b) Synteza 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu (**158e**)

Podobnie, wychodząc z 1 g (1.6 mmola) surowego 9-heksadecylo-2,7-bis(*N,N'*-allilochloroimino)fluorenu (**157e**) otrzymałam 0.55 g (1.4 mmola) 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu (**158e**) o temperaturze topnienia 225-226°C i z wydajnością 70 %.

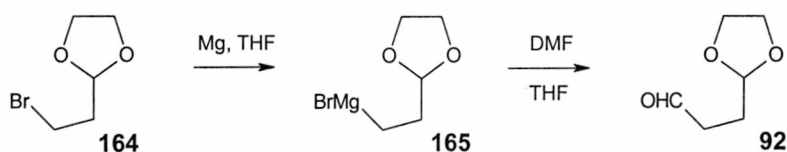
Dane spektralne: ¹H NMR (CDCl₃), δ : 8.12 (br. s, 2H, NH), 7.80 (d, 2H, $J = 6.01$ Hz, arom. H), 7.41-7.37 (m, 4H, arom.H), 6.77 (s, 2H, pirol), 6.31 (d, 2H, $J = 1.8$ Hz, pirol), 6.1 (d, 2H, $J = 1.44$ Hz, pirol), 4.07 (q, 1H, $J = 5.83$ Hz, CH), 2.14 (m, 4H, CH₂), 1.37-1.10 (m, 25H, CH₂), 1.09 (t, 3H, $J = 3.91$ Hz, CH₃).

¹³C NMR δ (CDCl₃): 151.0, 141.4, 127.3, 127.2, 127.2, 123.2, 119.9, 118.1, 108.2, 55, 55.3, 40.6, 32.2, 30.3, 29.99, 29.8, 29.6, 29.5, 24.0, 23.0, 14.4.

Analiza elementarna: dla C₃₇H₄₈N₂ obliczono: C 85.20, H 9.29, N 5.37, znaleziono: C 85.00, H 9.04, N 5.15.

7.4. Synteza 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu – wariant II

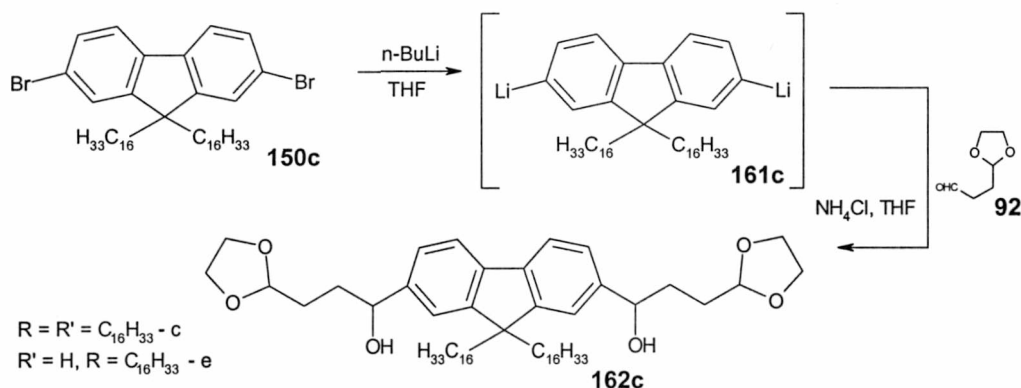
7.4.1. Synteza 3-[2-(1,3-dioksacyklopentylo)]propanalu (**92**)



3-[2-(1,3-dioksacyklopentylo)]propanal (**92**) otrzymałam zgodnie ze standardową procedurą wychodząc z 4 g (23.6 mmola) związku **164** [40, 42]. Izolowałam 1.74 g (13.5 mmola) ciekłego produktu reakcji z wydajnością 57 %.

7.4.2. Synteza 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanolo]-9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluorenu.

a) Synteza 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanolo]-9,9-diheksadecylofluorenu (**162c**)

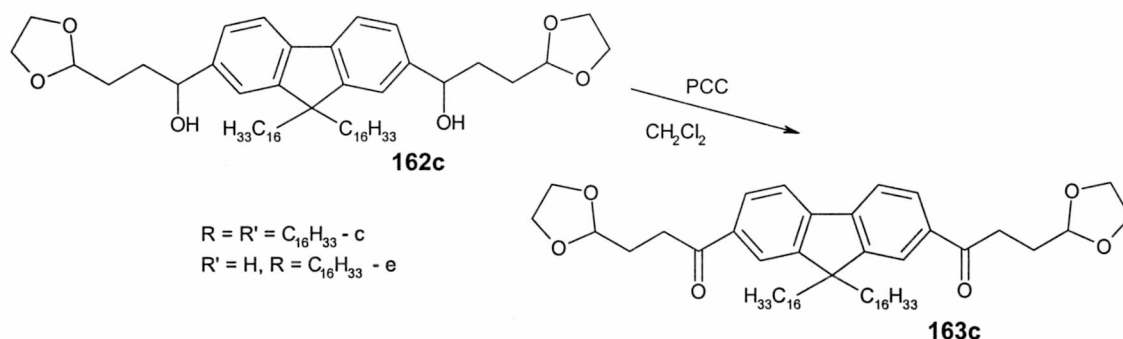


Do roztworu 1g (1.30 mmola) 2,7-dibromo-9,9-diheksadecylofluorenu (**150c**) w 20 ml tetrahydrofuranu o temperaturze -78°C wkropliłam 7.5 ml (12 mmoli) butylolitu (1.6 M roztwór w heksanie). Mieszaninę reakcyjną intensywnie mieszałam w temperaturze -78°C przez 1 godzinę, reakcja przebiegała w atmosferze azotu. Następnie dodałam 0.34 g (2.60 mmoli) 3-[2-(1,3-dioksacyklopentylo)]propanalu (**92**) i kontynuowałam mieszanie jeszcze przez 60 minut w temperaturze -78°C . Do mieszaniny reakcyjnej o temperaturze pokojowej dodałam następnie 10 ml nasyconego roztworu chlorku amonu i ekstrahowałam produkt za pomocą eteru dietylowego (20 ml). Warstwę organiczną oddzieliłam, a następnie suszyłam bezwodnym siarczanem magnezu. Nadmiar rozpuszczalnika usunęłam pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanolo]-9,9-diheksadecylofluoren (**162c**), (0.74 g, 0.84 mmola) został natychmiast użyty do kolejnego etapu syntezy. Wydajność etapu wyniosła ok. 65 %.

b) W sposób analogiczny, wychodząc z 1 g (1.8 mmola) 2,7-dibromo-9-heksadecylofluorenu (**150e**) otrzymałam 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanolo]-9-heksadecylofluoren (**162e**), (0.76 g, 1.17 mmola), który został natychmiast użyty do kolejnego etapu syntezy. Wydajność etapu wyniosła ok. 65 %;

7.4.3. Synteza 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanono]-9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylofluorenu.

a) Synteza 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanono]-9,9-diheksadecylofluorenu (**163c**)



Do zawiesiny chlorochromianu pirydyny (0.51 g, 2.34 mmola) i octanu sodu (0.01 g, 1.06 mola) w 2 ml chlorku metylenu dodałam roztwór surowego 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanolo]-9,9-diheksadecylofluorenu (**162c**), (1 g, 1.25 mmola) w bezwodnym chlorku metylenu (10 ml). Reagenty mieszałam w temperaturze pokojowej przez 1.5 godziny, następnie dodałam 0.01g chlorochromianu pirydyny i mieszanie kontynuowałam jeszcze przez godzinę. W kolejnym etapie, do mieszaniny reakcyjnej stopniowo dodawałam nasycony roztwór wodorowęglanu sodu (7 ml). Proces kontynuowałam do momentu aż przestał wydzielać się dwutlenek węgla. Otrzymany produkt ekstrahowałam chlorkiem metylenu (20 ml). Nadmiar rozpuszczalnika usunęłam pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt oczyszczałam na kolumnie chromatograficznej stosując jako eluent mieszaninę heksan

– octan etylu (3:2). W wyniku przeprowadzonej reakcji otrzymałam 0.56 g (0.65 mmola) diketonu **163c** o temperaturze topnienia 175°C, wydajność 50 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.82 (s, 2H, arom. H), 7.50-7.46 (m, 4H, arom. H), 5.03 (t, 2H, $J = 4.4$ Hz, -CH-), 3.87-3.81 (m, 8H, CH_2), 3.15 (t, 4H, $J = 7.2$ Hz, CH_2), 2.19- 2.17 (m, 4H, CH_2), 2.15-2.10 (m, 54H, CH_2), 1.8 (t, 6H, $J = 7$ Hz, CH_3), 1.09-1.06 (m, 4H, CH_2).

^{13}C NMR δ (CDCl_3) : 196.2, 149.2, 146.3, 132.6, 127.1, 124.4, 118.0, 101.3, 64.7, 54.9, 36.8, 29.6, 28.8, 29.3, 29.4, 29.5, 19.7, 13.10.

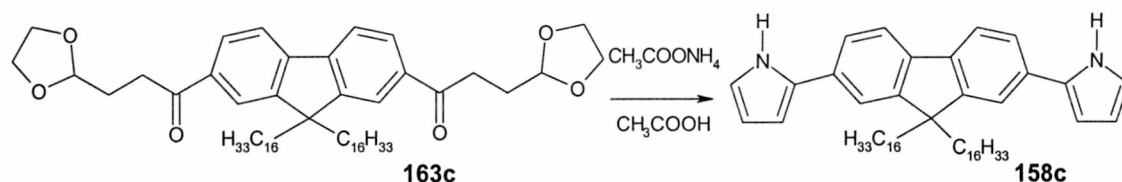
b) Synteza 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanono]-9-heksadecylofluorenu (**163e**)

Wychodząc z 1 g (1.36 mmola) surowego 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanolo]-9-heksadecylofluorenu (**162e**) sposób podobny otrzymałam 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanono]-9-heksadecylofluoren (**163e**) (0.43 g, 0.7 mmola) z wydajnością 52 %, temperatura topnienia związku **163e** wyniosła 182°C;

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.82 (s, 2H, arom. H), 7.50-7.46 (m, 4H, arom. H), 5.03 (t, 2H, $J = 4.4$ Hz, -CH-), 4.1 (t, 1H, $J = 6.9$ Hz, CH), 3.87-3.81 (m, 8H, CH_2), 3.17 (t, 4H, $J = 7.2$ Hz, CH_2), 2.15-2.04 (m, 23H, CH_2), 1.09 (t, 3H, $J = 6.18$ Hz).

7.4.4. Synteza 9,9-diheksadecylo- i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu

a) Synteza 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu (**158c**)



Reagenty 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanono]-9,9-diheksadecylofluorenu (**163c**) (1 g, 1.16 mmola) i octanu amonu (2.2 g, 2.8 mmola) w 10 ml kwasu octowego ogrzewałam przez 18 godzin, w temperaturze wrzenia kwasu

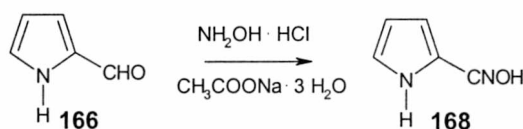
octowego, w atmosferze azotu. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną przemyłam 35 ml wody, następnie neutralizowałam stosując wodorowęglan sodu, a następnie ekstrahowałam za pomocą chlorku metylenu (40 ml). Oddzieloną fazę organiczną suszyłam bezwodnym siarczanem magnezu. W wyniku przeprowadzonej reakcji otrzymałam 0.51 g (0.71 mmola) 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu (**158c**) o temperaturze topnienia 205°C, z wydajnością 55 %.

b) Synteza 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu (**158e**)

Analogicznie otrzymałam 0.35 g (0.71 mmola) 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirolu)fluorenu (**158e**) o temperaturze topnienia 225°C, wychodząc z 1 g (1.32 mmola) 2,7-bis[3-(2-{1,3-dioksacyklopentylo})propanono]-9-heksadecylofluorenu (**163e**). Wydajność reakcji wyniosła 55 %.

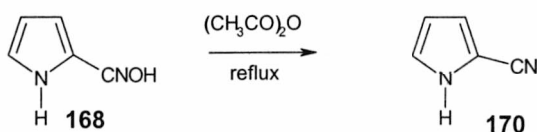
7.5. Synteza 3,6-bis(2-pirolu)-1,2,4,5-terazyny

7.5.1. Synteza oksymu aldehydu 2-pirolowego (**168**)



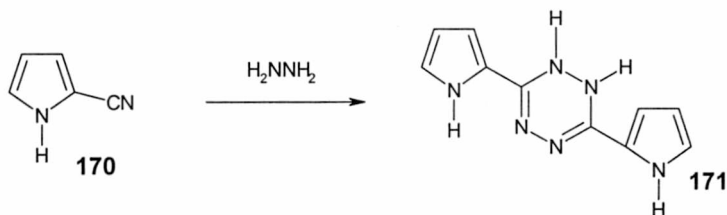
Roztwór chlorowodoru hydroksyminy (2.5 g, 37 mmoli) i trzywodnego octanu sodu (5 g, 37 mmoli) w 15 ml wody energicznie wytrząsałam z 3 g (32 mmole) aldehydu 2-pirolowego (**166**) przez 15 minut, następnie mieszaninę reakcyjną wstawiłam na 24 godziny do lodówki. Otrzymałam 2.9 g (26 mmoli) produktu, którego temperatura topnienia po rekryształizacji z benzenu wynosiła 164°C (lit. 165-166°C – [107]), a wydajność z jaką otrzymałam oksym aldehydu 2-pirolowego (**168**) 70 %.

7.5.2. Synteza 2-cyjanopirołu (**170**)



Oksym aldehydu 2-pirolowego (**168**) (3.1 g, 28 mmoli) w bezwodniku kwasu octowego (10 ml) ogrzewałam powoli pod chłodnicą zwrotną przez 20 minut. Następnie mieszaninę reakcyjną ochłodziłam i wlałam do 100 ml zimnej wody. Kolejno ekstrahowałam ją trzema 20 ml porcjami eteru dietylowego. Fazę organiczną oddzieliłam i suszyłam bezwodnym siarczanem magnezu. Po usunięciu nadmiaru eteru, mieszaninę reakcyjną poddałam destylacji próżniowej, zbierałam frakcję o temperaturze wrzenia 89-90°C przy ciśnieniu 1.5 mm Hg [107]. W wyniku przeprowadzonej reakcji otrzymałam 1.92 g (21 mmola) 2-cyanopirolu (**170**) z wydajnością 75 %.

7.5.3. Synteza 3,6-bis(2-pirololo)-1,2-dihydro-s-tetrazyny (**171**)

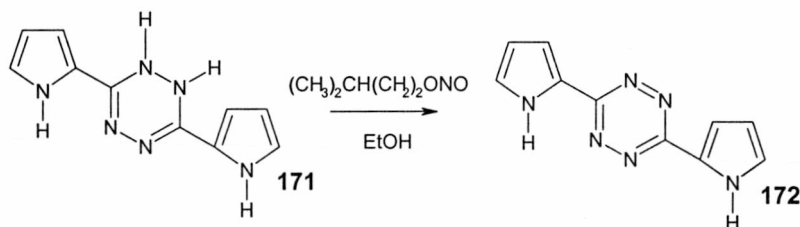


Mieszaninę bezwodnej hydrazyny (98 %, 5 ml, 0.153 mola) i 1 g (8.4 mmola) 2-cyanopirolu (**170**) ogrzewałam w temperaturze 100°C przez 18 godzin. Mieszaninę reakcyjną ochłodziłam i odsączyłam. Żółto - pomarańczowe kryształki 3,6-bis(2-pirololo)-s-tetrazyny (**171**) (1.55 g, 9.8 mmola) przemyłam niewielką ilością wody i natychmiast użyłam w kolejnym etapie prowadzonej syntezy. Temperatura topnienia otrzymanej 3,6-bis(2-pirololo)-1,2-dihydro-s-tetrazyny (**171**) wyniosła 205°C, a wydajność reakcji 65 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (DMSO – d_6) δ : 11.12 (s, 2H, NH), 7.35 (s, 2H, -NH-NH) 6.87 (d, 2H, $J = 1.2$ Hz, pirol H), 6.54 (s, 2H, pirol H), 6.10 (d, 2H, $J = 3.0$ Hz, pirol H).

^{13}C NMR (DMSO – d_6) δ : 108.7, 109.3, 118.39, 120.5, 148.5.

7.5.4. Synteza 3,6-bis(2-pirolu)-1,2,4,5-tetrazyny (**172**)



Mieszaninę 3,6-bis(2-pirolu)-1,2-dihydro-*s*-tetrazyny (**171**) (1 g, 4.7 mmola) i azotynu izoamylowego (0.83 g, 7.1 mmola) w roztworze 30 ml 95 % alkoholu etylowego ogrzewałam pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny, następnie mieszaninę ochłodziłam i odsączyłam surowy produkt. Otrzymany związek **172** rekrytalizowałam z toluenu. Czerwone kryształki 3,6-bis(2-pirolu)-1,2,4,5-tetrazyny (**172**) (0.84 g, 5.4 mmola) o temperaturze topnienia 285°C izolowałam z wydajnością 85 %.

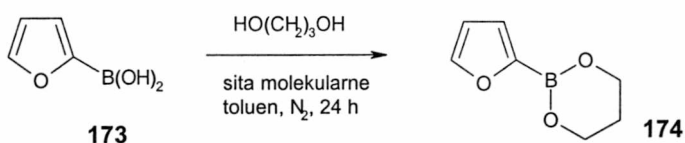
Dane spektralne: ^1H NMR (DMSO – d_6) δ : 11.14 (s, 2H, NH), 6.12 (s, 2H, pirol H), 6.55 (s, 2H, pirol H), 6.68 (s, 2H, pirol H).

^{13}C NMR (DMSO – d_6) δ : 108.7, 109.3, 118.39, 120.5, 148.5.

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_6$ obliczono: C, 79.86; H, 5.16; N, 17.94, znaleziono: C, 76.71; H, 5.03; N, 17.90.

7.6. Synteza *N*-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazolu

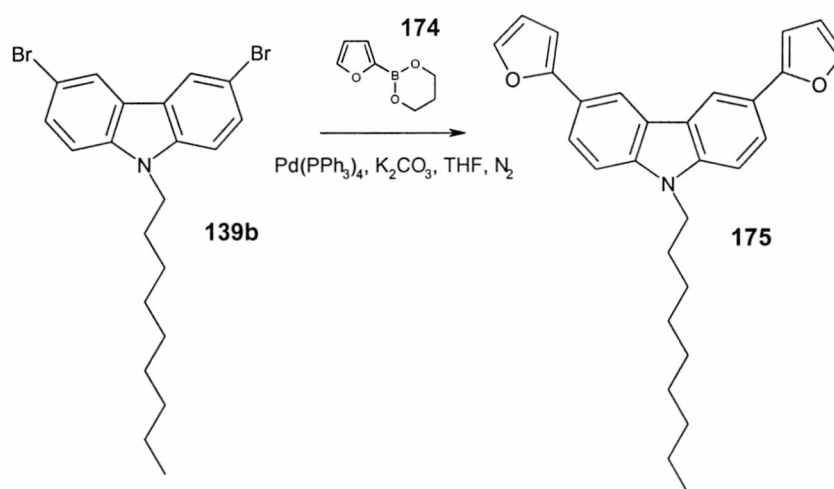
7.6.1. Synteza 2-(trimetylenoborano)furanu (**174**)



Mieszaninę kwasu 2-furanoboranowego (**173**) (0.56 g, 5 mmoli) i 1,3-propanodiolu (0.2 g, 2.5 mmola) w 40 ml toluenu ogrzewałam pod chłodnicą zwrotną przez 24 godziny. Reakcję prowadziłam w obecności sit molekularnych i w atmosferze

azotu. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną przemyłam wodą (40 ml), oddzieliłam fazę organiczną i suszyłam ją za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu. Nadmiar rozpuszczalnika usunęłam pod zmniejszonym ciśnieniem, a produkt oczyszczałam przez rekrytalizację z eteru dietylowego. W wyniku przeprowadzonej reakcji otrzymałam 0.57 g (3.7 mmola) 2-(trimetylenoborano)furanu (**174**) z wydajnością 75 %.

7.6.2. Synteza *N*-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazolu (**175**)



Do roztworu 3,6-dibromo-*N*-nonylokarbazolu (**139b**) (1g, 2.3 mmola) i 0.7 g (4.6 mmola) związku **174** w 20 ml tetrahydrofuranu dodałam 2.9 ml (5.76 mmola) 2M roztworu węglanu potasu i 0.11 g (0.092 mmola) tetra(trifenylofosfino)palladu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewałam przez sześć dni w temperaturze 60°C. Reakcję prowadziłam w atmosferze azotu. Po zakończeniu reakcji nadmiar THF usunęłam pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt rozpuściłam w 20 ml chloroformu i dodałam do 30 ml wody. Następnie oddzieliłam fazę organiczną, suszyłam ją za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu. Rozpuszczalnik usunęłam pod zmniejszonym ciśnieniem, a produkt reakcji oczyszczałam za pomocą chromatografii kolumnowej stosując jako eluent heksan, a następnie mieszaninę heksan – chloroform (3:1). Otrzymałam 0.63 g (1.54 mmola) oleistego, żółtego *N*-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazolu (**175**) z wydajnością 67 %.

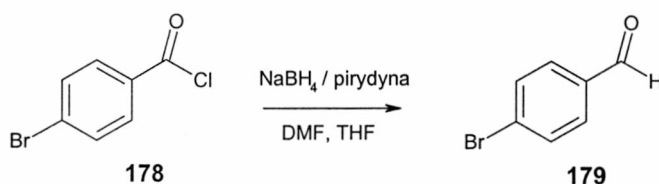
Dane spektralne: 8.35 (d, 2H, $J = 1.41$ Hz, arom. H), 7.74 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.78$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.51$ Hz, arom. H), 7.38-7.36 (m, 4H, arom. H, furan H), 7.27 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.09$,

$^3J_{\text{HH}} = 5.10$, 2H, furan H), 7.13 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 3.57$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, furan H), 4.14 (t, 2H, $J = 7.21$ Hz, CH₂), 1.77 (q, 2H, $J = 7.01$ Hz, CH₂), 1.31-1.25 (m, 12H, CH₂), 0.90 (t, 3H, $J = 6.59$ Hz, CH₃).

Analiza elementarna: dla C₂₃H₃₁NO₂ obliczono: C, 78.19; H, 8.84, N, 3.96; znaleziono: C, 77.96; H, 8.62, N, 3.84.

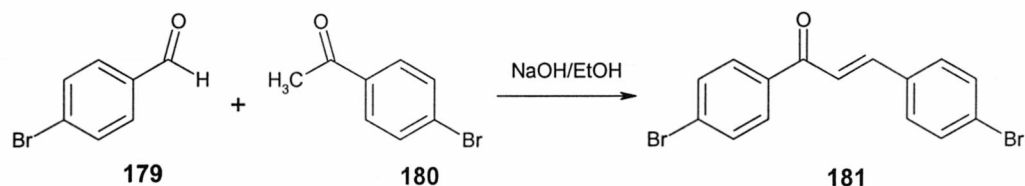
7.7. Synteza 2-alkilo-4,6-bis[fenilo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny oraz 2-alkilo-4,6-bis[fenilo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny

7.7.1. Synteza aldehydu *p*-bromobenzoowego (179)



Do roztworu borowodorku sodu (0,129 g, 3.4 mmola) w 2 ml bezwodnej pirymidyny, 5 ml bezwodnego DMF i 10 ml bezwodnego THF o temperaturze 0°C wkropliłam powoli roztwór chlorku *p*-bromobenzoilowego (**178**) (1.06 g, 4 mmole w 2 ml THF). Reagenty intensywnie mieszałam przez 2 minuty, a następnie dodałam 1 ml wody, po czym mieszanie kontynuowałam kolejne 10 minut. W kolejnym etapie procesu do mieszaniny reakcyjnej dodałam 50 ml mieszaniny heksanu i eteru etylowego (4:1). Gęsty roztwór przesączyłam przez celit i dodałam 25 ml eteru etylowego. Oddzieliłam fazę organiczną, którą przemyłam kolejno 15 % roztworem chlorku sodu, 2M wodnym roztworem kwasu solnego i 1M roztworem wodorotlenku sodu. Fazę organiczną suszyłam za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, a nadmiar rozpuszczalnika usunęłam pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy aldehyd *p*-bromobenzoowy (**179**) oczyszczałam na kolumnie chromatograficznej stosując jako eleuent mieszaninę heksan – octan etylu (1:1). Otrzymałam 0.41 g (2.2 mmola) kremowych kryształków aldehydu *p*-bromobenzoowego (**179**) o temperaturze topnienia 57-59°C (lit. 55-58°C, [120]) z wydajnością 65 %.

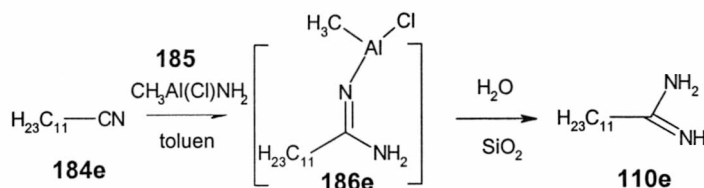
7.7.2. Synteza 1,3-di(bromofenylo)propen-3-onu (**181**)



Do roztworu wodorotlenku sodu (1 g, 25 mmoli) w 50 ml alkoholu etylowego dodałam 1 g (5 mmoli) 4-bromoacetofenonu (**180**), reagenty mieszałam 10 minut. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkropliłam 0.92 g (5 mmoli) 4-bromobenzaldehydu w 10 ml alkoholu etylowego i kontynuowałam mieszanie przez 12 godzin. Po zakończeniu reakcji surowy produkt odsączyłam i oczyszczałam go za pomocą chromatografii kolumnowej stosując jako eluent mieszaninę heksan – chloroform (1:1). W wyniku przeprowadzonej reakcji otrzymałam 1.61 g (3.5 mmola) „dibromochalkonu” (**181**) o temperaturze topnienia 186-187°C (lit. 185-186°C [120]) z wydajnością 70 %.

7.7.3. Synteza amidyn

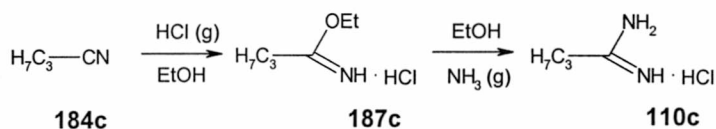
a) Synteza dodecyloamidyny (**110e**) – wariant I



Do roztworu chlorku amonu (2.9 g, 54 mmola) w 20 ml toluenu o temperaturze 5°C powoli dodawałam 2 M roztwór trimetyloglinu (25 ml, 50 mmoli). Proces przebiegał w atmosferze azotu. Następnie reagenty ogrzałam do 25°C i mieszałam przez 2 godziny, do momentu gdy przestał wydzielać się gaz. Wtedy do mieszaniny reakcyjnej

dodałam roztwór 5.44 g (39 mmoli) dodecylnitrylu (**184e**) w 15 ml bezwodnego toluenu i kontynuowałam mieszanie w temperaturze 80°C przez 15 godzin w atmosferze azotu. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny reakcyjnej dodałam 15 g żelu krzemionkowego w 50 ml chloroformu i ogrzewałam jeszcze przez 10 minut. Następnie żel krzemionkowy odsączyłam, a otrzymany przesącz odparowałam do objętości 15 ml. Roztwór poddałam kolejnej filtracji w celu usunięcia chlorku amonu, a następnie do filtratu dodałam 400 ml eteru etylowego i 2 g (54 mmole) kwasu solnego w 10 ml metanolu. W kolejnym etapie, powstały roztwór dodałam do 150 ml mieszaniny izopropanolu i acetonu (4:1) i ogrzewałam w temperaturze 25°C przez 12 godzin. Wytrącony chlorek amonu odsączyłam, przesącz zagęściłam do objętości 15 ml i dodałam 300 ml eteru etylowego. Wytrącił się biały, krystaliczny osad dodecyloamidyny (**110e**), który odsączyłam i suszyłam pod próżnią. Dodecyloamidynę (**110e**) o temperaturze topnienia 127-128°C (lit. 128-129°C, [121]) izolowałam z wydajnością 60 % (4.2 g, 21 mmoli).

b) Synteza butyloamidyny (**110c**) – wariant II



Roztwór 1 g (5.5 mmola) butylnitrylu (**184c**) w 5 ml etanolu wysycałam chlorowodorem w temperaturze -5°C przez 2 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną pozostawiłam na 12 godzin w lodówce, surowy osad chlorowodoru iminoestru (**187c**) odsączyłam i wysuszyłam. Otrzymałam 0.54 g (4.2 mmola) białych kryształków o temperaturze topnienia 66-68°C (lit. 66-67°C [122]), wydajność reakcji 76 %. 0.1g (0.83 mmola). Surowy chlorowodorek iminoestru **187c** rozpuściłam w 5 ml etanolu, i poddałam wysycaniu gazowym amoniakiem w temperaturze -5°C przez 2 godziny. Mieszanie kontynuowałam jeszcze przez kolejne 2 godziny, po czym osad chlorowodoru butyloamidyny (**110c**) odsączyłam, przemyłam heksanem i wysuszyłam. Związek **110c** o temperaturze topnienia 106-107°C (lit. 26-27°C dla butyloamidyny [122]) izolowałam z wydajnością 80 % (0.64 g, 7.4 mmola);

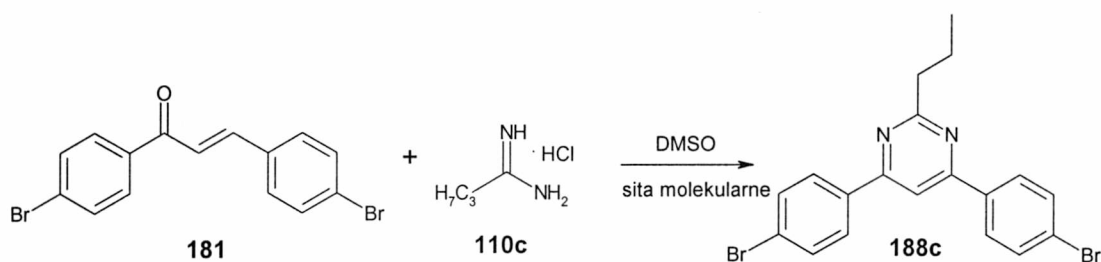
c) W sposób analogiczny, wychodząc z 0.1 g (0.54 mmola) iminoestru **187d** otrzymałam 0.76 g (5.3 mmola) białych kryształków chlorowodorku oktyloamidyny (**110d**) o temperaturze topnienia 65-68°C. Wydajność reakcji wyniosła 85 %;

Dane spektralne: ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 8.7 (s, 2H, NH, HCl), 8.6 (s, 2H, NH₂), 2.49 (t, 2H, $J = 7.45$ Hz, CH₂), 1.68-1.59 (m, 2H, CH₂), 1.16 (br s, 10H, CH₂), 0.77 (t, 3H, $J = 8.78$ Hz, CH₃).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ : 176.1, 60.1, 34.4, 32.6, 29.6, 29.4, 29.3, 25.0, 22.6, 14.2.

7.7.4. Synteza 2-alkilo-4,6-bis(4-bromofenylo)pirymidyny

a) Synteza 2-propylo-4,6-bis(4-bromofenylo)pirymidyny (**188c**) – wariant I

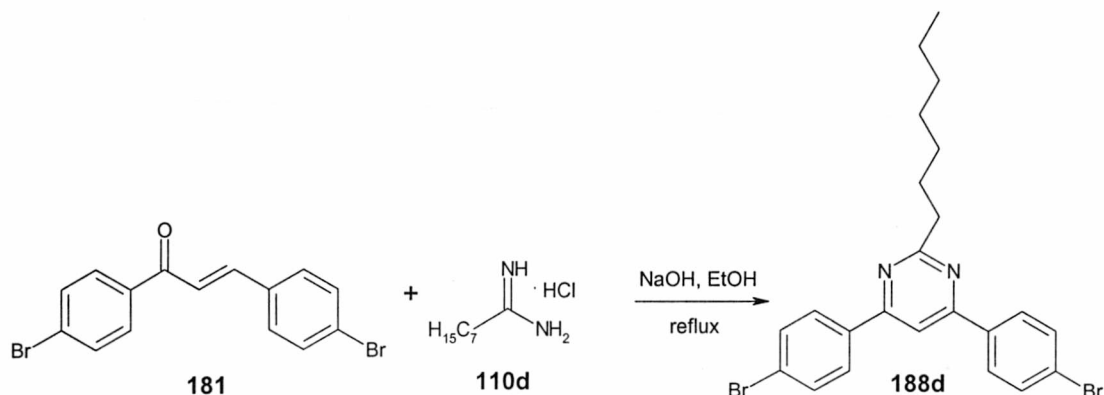


Do roztworu chlorowodorku butyloamidyny (**110c**) (0.6 g, 6 mmola) w 20 ml DMSO dodałam 0.24 g (6 mmola) wodorotlenku sodu. Reagenty mieszałam przez 10 minut w temperaturze pokojowej. Następnie dodałam 1.6 g (4.4 mmola) „dibromochalkonu” (**181**) i 5 g wysuszonych sit molekularnych (5A), mieszanie kontynuowałam przez 18 godzin w temperaturze 80°C. Po zakończeniu reakcji, sita molekularne odsączyłam, po ochłodzeniu odfiltrowałam surową 2-propylo-4,6-bis(4-bromofenylo)pirymidynę (**188c**). Związek **188c** oczyszczałam za pomocą chromatografii kolumnowej, stosując jako eluent mieszaninę heksan – octan etylu (2:1). W wyniku reakcji otrzymałam 1.25 g (2.3 mmola) żółtej 2-propylo-4,6-bis(4-bromofenylo)pirymidyny (**188c**) o temperaturze topnienia 56-58°C z wydajnością 84%.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl₃) δ : 8.07 (d, 4H, $J = 8.43$ Hz, arom. H), 7.80 (s, 1H, arom. H), 7.47 (d, 4H, $J = 8.45$ Hz, arom. H), 3.03 (t, 2H, $J = 7.44$ Hz, CH₂), 2.02-1.90 (m, 2H, CH₂), 1.05 (t, 3H, $J = 7.32$ Hz, CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 171.8, 163.4, 136.9, 135.9, 129.1, 128.9, 128.5, 109.4, 41.6, 21.9, 14.0.

b) Synteza 2-heptylo-4,6-bis(4-bromofenylo)pirymidyny (**188d**) – wariant II



Do roztworu chlorowodoru oktyloamidyny (**110d**), (0.85 g, 6 mmola) w 30 ml etanolu, dodałam 0.24 g (6 mmola) wodorotlenku sodu. Reagenty mieszałam przez 10 minut w temperaturze pokojowej, a następnie dodałam 1.6 g (4.4 mmola) „dibromochalkonu” (**181**). Mieszanie kontynuowałam przez 10 godzin. Po zakończeniu reakcji mieszaninę ochłodziłam i odfiltrowałam 2-heptylo-4,6-bis(4-bromofenylo)pirymidynę (**188d**). Produkt oczyszczałam na kolumnie chromatograficznej stosując jako eluent heksan, a następnie mieszaninę heksan – octan etylu (2:1). Otrzymałam 1.48 (2.5 mmola) żółtych kryształów związku **188d** o temperaturze topnienia $67\text{--}69^\circ\text{C}$, wydajność 84 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.03–8.01 (m, 4H, arom. H), 8.00 (s, CH, arom. H), 7.75–7.72 (m, 4H, arom. H), 2.95 (t, 2H, $J = 7.45$ Hz, CH_2), 1.99 (q, 2H, $J = 7.45$ Hz, CH_2), 1.14–1.04 (m, 8H, CH_2), 0.98 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz, CH_3).

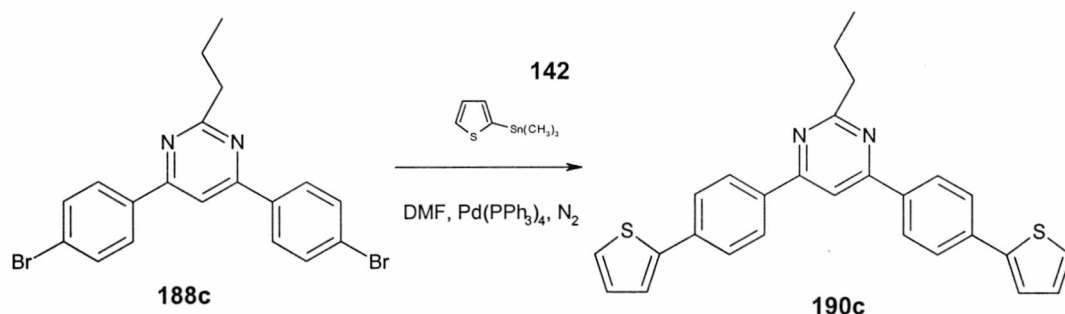
c) Analogicznie otrzymałam 1.74 g (2.9 mmola) białych kryształków 2-undecylo-4,6-bis(4-bromofenylo)pirymidyny (**188e**) wychodząc z 1.4 g (6 mmoli) dodecyloamidyny (**110e**). Temperatura topnienia związku **188e** wynosiła $74\text{--}75^\circ\text{C}$, a wydajność reakcji 80 %.

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ 8.03 (d, 4H, $J = 8.52$ Hz, arom. H), 7.51 (s, 1H, arom. H), 7.43 (d, 4H, $J = 8.52$ Hz, arom. H), 3.00 (t, 2H, $J = 7.69$ Hz, CH_2), 1.89–1.84 (m, 2H, CH_2), 1.38–1.18 (m, 16H, CH_2), 0.80 (t, 3H, $J = 6.67$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 172.1, 163.6, 136.9, 135.9, 129.1, 128.5, 109.3, 39.7, 31.9, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 28.6, 22.7, 14.1.

7.7.5. Synteza 2-alkilo-4,6-bis[fenilo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny

a) Synteza 2-propylo-4,6-bis[fenilo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny (**190c**)



Do roztworu 0.54 g (1 mmol) 4,6-dibromofenilo-2-propylopirymidyny (**188c**) w 50 ml bezwodnego *N,N*-dimetyloformamidu dodałam 0.52 g (2.1 mmola) 2-(trimetylocyno)tiofenu (**142**) i 0.15 g (0.2 mmola) tetra(trifenylfosfino)palladu, reakcję prowadziłam przez 12 godzin, w temperaturze 100°C i w atmosferze azotu. Po zakończeniu reakcji nadmiar rozpuszczalnika oddestylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt reakcji oczyściłam na kolumnie chromatograficznej. Jako eluent zastosowałam heksan, a następnie mieszaninę heksanu i octanu etylu (2:1). Otrzymałam 0.39 g (0.89 mmola) 2-propylo-4,6-bis[fenilo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny (**190c**) o temperaturze topnienia $124\text{--}126^\circ\text{C}$. Zieloną, krystaliczną 2-propylo-4,6-bis[fenilo-4-(2-tiofeno)]pirymidynę (**190c**) izolowałam z wydajnością 90 %;

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.15 (d, 4H, $J = 8.31$ Hz, arom. H), 7.79 (s, 1H, arom. H), 7.73 (d, 4H, $J = 8.29$ Hz, arom. H), 7.33 (dd, 4H, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, tiof. H), 7.10 (d, 2H, $J = 3.73$ Hz, tiof. H), 3.05 (t, 2H, $J = 7.42$ Hz, CH_2), 1.7 (q, 2H, $J = 7.05$ Hz, CH_2), 0.80 (t, 3H, $J = 5.7$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 162.7, 138.7, 135.1, 130.9, 129.8, 128.7, 128.2, 122.9, 41.2, 18.1, 14.5.

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2$ obliczono: C, 73.96; H, 5.06; N, 6.39, znaleziono: C, 73.80; H, 4.95; N, 6.20.

b) Podobnie, wychodząc z 0.6 g (1 mmol) 4,6-dibromofenylo-2-heptylopirymidyny (**188d**) otrzymałam 0.44 g (0.9 mmola) żółto-zielonej, krystalicznej 2-heptylo-4,6-bis[fenylo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny (**190d**) o temperaturze topnienia 144-146°C, wydajność reakcji wyniosła 89 %;

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.14 (d, 4H, $J = 8.30$ Hz, arom. H), 7.75 (s, 1H, arom. H), 7.74 (d, $J = 8.29$ Hz, 4H, arom. H), 7.33 (dd, 4H, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.51$ Hz, tiof. H), 7.09 (d, 2H, $J = 3.75$ Hz, tiof. H), 3.06 (t, 2H, $J = 7.42$ Hz, CH_2), 1.8- 1.7 (m, 10H, CH_2), 0.80 (t, 3H, $J = 5.7$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 162.5, 138.7 135.0, 130.9, 129.8, 128.8, 128.2, 122.9, 41.2, 29.5, 28.7, 22.3, 21.7, 18.1, 14.3.

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2$ obliczono: C, 75.28; H, 6.11; N, 5.66, znaleziono: C, 75.06; H, 6.00; N, 5.55.

c) W sposób analogiczny, wychodząc z 0.64 g (1 mmola) 4,6-dibromofenylo-2-undecylopirymidyny (**188e**) otrzymałam również 0.46 g (0.85 mmola) żółto-zielonej 2-undecylo-4,6-bis[fenylo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny (**190e**) o temperaturze topnienia 199-201°C, wydajność reakcji wyniosła 85 %;

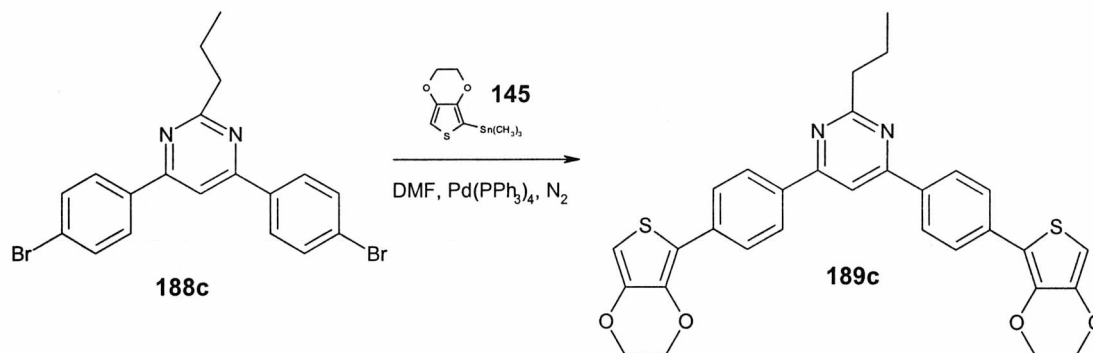
Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.13 (d, 4H, $J = 8.29$ Hz, arom. H), 7.79 (s, 1H, arom. H), 7.73 (d, 4H, $J = 8.27$ Hz, arom. H), 7.33 (dd, 4H, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, tiof. H), 7.12 (d, 2H, $J = 4.75$ Hz, tiof. H), 2.95 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz, CH_2), 1.87 (q, 2H, $J = 7.05$ Hz, CH_2), 1.90-1.85 (m, 16H, CH_2), 0.80 (t, 3H, $J = 7.7$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 183.1, 162.7, 138.7 135.1, 130.9, 130.8, 128.7, 128.2, 122.0, 112.9, 38.1, 29.6, 29.5, 29.3, 29.3, 22.6, 14.5.

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{S}_2$ obliczono: C, 76.34; H, 6.95; N, 5.08, znaleziono: C, 76.05; H, 6.70; N, 4.90.

7.7.6. Synteza 2-alkilo-4,6-bis[fenylo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny

a) Synteza 2-propylo-4,6-bis[fenyl-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny (**189c**)



Do 50 ml bezwodnego *N,N*-dimetyloformamidu dodałam 0.54 g (1 mmol) 4,6-dibromofenyl-2-propylopirymidyny (**188c**), 0.65 g (2.1 mmoli) 2-(trimetylocyno)-3,4-etylenodioksytiofenu (**145**) i 0.15 g (0.2 mmola) tetra(trifenylfosfino)palladu, reakcję prowadziłam przez 12 godzin, w temperaturze 100°C, w atmosferze azotu. Po zakończeniu reakcji nadmiar rozpuszczalnika oddestylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem, surowy produkt reakcji czyściłam za pomocą chromatografii kolumnowej. Jako eluent zastosowałam heksan, a następnie mieszaninę heksanu i octanu etylu (2:1). Otrzymałam 0.5 g (0.9 mmola) zielonych kryształków 2-propylo-4,6-bis[fenyl-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny (**189c**) o temperaturze topnienia 144-146°C, wydajność reakcji wyniosła 88 %;

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.09-8.06 (m, 4H, arom. H), 7.79 (s, 1H, arom. H), 7.49-7.44 (m, 4H, arom. H), 6.3 (s, 2H, tiof. H), 4.18-4.14 (m, 8H, CH_2), 3.03 (t, 2H, $J = 7.46$ Hz, CH_2), 1.96 (q, 2H, $J = 7.48$ Hz, CH_2), 1.05 (t, 3H, $J = 7.37$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 171.8, 1631.6, 141.8, 136.9, 135.9, 129.1, 128.5, 109.3, 99.6, 64.7, 41.6, 21.8, 14.1.

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$ obliczono: C, 67.14; H, 4.72; N, 5.02, znaleziono: C, 66.95; H, 4.60; N, 4.85.

b) Podobnie otrzymałam 0.52 g (0.9 mmola) zielono-żółtej, krystalicznej 2-heptylo-4,6-bis[fenyl-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny (**189d**) wychodząc z 0.6 g (1 mmola) 4,6-dibromofenyl-2-heptylopirymidyny (**188d**). Temperatura topnienia związku **189d** wynosiła 182-184°C, a wydajność reakcji 88 %;

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.10-8.05 (m, 4H, arom. H), 7.79 (s, 1H, arom. H), 7.49-7.23 (m, 4H, arom. H), 6.40 (s, 2H, tiof. H), 4.40-4.30 (m, 8H, CH_2), 2.85 (t, 2H, $J = 7.45$ Hz, CH_2), 1.2-1.3 (m, 10H, CH_2), 0.87 (t, 3H, $J = 7.30$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 172.0, 163.1, 142.0, 137.0, 135.9, 129.1, 128.7, 109.2, 99.3, 64.2, 41.7, 38.0, 31.1, 30.5, 29.1, 22.0, 14.5.

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$ obliczono: C, 68.8; H, 5.61; N, 4.58, znaleziono: C, 67.90; H, 5.45; N, 4.49.

c) Analogicznie otrzymałam również 0.51 g (0.8 mmola) zielonej 2-undecylo-4,6-bis[fenilo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny (**189e**) wychodząc z 0.64 g (1 mmola) 4,6-dibromofenilo-2-undecylopirymidyny (**188e**). Temperatura topnienia 2-undecylo-4,6-bis[fenilo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny (**189e**) wynosiła 212°C , a wydajność reakcji 80 %;

Dane spektralne: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.1-8.04 (m, 4H, arom. H), 7.7 (s, 1H, arom. H), 7.5-7.2 (m, 4H, arom. H), 6.2 (s, 2H, tiof. H), 4.60-4.80 (m, 8H, CH_2), 2.75 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz, CH_2), 1.60 (q, 2H, $J = 7.05$ Hz, CH_2), 1.20-1.30 (m, 16H, CH_2), 0.80 (t, 3H, $J = 7.5$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 1731.7, 163.7, 141.9, 136.6, 135.8, 129.2, 128.4, 109.4, 97.5, 64.7, 38.1, 41.4, 29.6, 29.6, 29.3, 29.4, 29.1, 28.5, 14.5.

Analiza elementarna: dla $\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$ obliczono: C, 70.25; H, 6.35; N, 4.20, znaleziono: C, 70.00; H, 6.05; N, 4.05.

7.8. Pomiar izoterm Langmuira

Wszystkie związki przeznaczone do badań rozpuszczałam w chloroformie, zachowując stężenia bliskie wartości 1 mg/ml. Pomiary izoterm prowadziłam przy użyciu wagi LB (KSV, System 5000) wyposażonej w platynową płytkę *Wilhelmiego*. *Filmy Langmuira* na powierzchni fazy nośnej powstawały w trakcie sprężania ruchomych barier wagi LB i porządkowania warstwy gazu dwuwymiarowego powstałego po odparowaniu rozpuszczalnika. Prędkości sprężania barier w prowadzonych przeze mnie eksperymentach zamykały się w granicach od 25 do 100 mm/min w zależności od struktury filmu. Subfazą w prowadzonych przeze mnie

eksperymentach była destylowana i demineralizowana woda o przewodnictwie elektrycznym mniejszym niż 10^{-5} S/m i temperaturze 22°C. Do pomiarów izoterm sprężania w układach binarnych przygotowałam dwuskładnikowe mieszaniny w odpowiednich stosunkach molowych 2:1, 1:1, 1:2, 3:1, 1:3. Do otrzymania mieszanin dwuskładnikowych użyłam kwasu dokozanowego, kwasu ω – trikozenowego, poli(3-*n*-oktadecylotiofenu), oktadecylotiofenu, oktadecylopirolu i dimirystylofosfatydylocholiny.

7.9. *Depozycja warstw Langmuira – Blodgett*

Wybrane układy dwuskładnikowe (TFK **146b** – PODT 1:1, P3T **190c** – ODP 1:1, P3T **190c** – DA 1:1, P3DT **189c** – ODP 1:1, P3DT **189c** – DA 1:1) oraz jednoskładnikowe MHFP – **158e** i DHFP – **158c** osadzano na hydrofilowych podłożach stałych przez prostopadłe wynurzenie i zanurzenie substratu przy wartościach ciśnienia powierzchniowego 15 - 20 mN/m. Prędkość wynurzenia była równa 3.5 mm/min, natomiast prędkość zanurzania 20 mm/min. Stopnie przeniesienia mieściły się w granicach 1 – 2. Czas odparowania rozpuszczalnika wynosił od 10 do 30 minut.

7.10. *Pomiary elektryczne*

Do pomiarów elektrycznych wykorzystałam podłoża z naniesionymi złotymi elektrodami, na które nanosiłam monowarstwy związków **158c** i **158e** zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.9. Pomiary przewodnictwa elektrycznego wykonywano przy pomocy elektrometru *Keithley 614*. Napięcie na obwód pomiarowy pochodziło ze stabilnego, izolowanego źródła. Podłoża z naniesionymi *filmami LB* umieszczane były na podstawie teflonowej w eksykatorze próżniowym o pojemności 3.8 l. Wyprowadzenia elektryczne stanowiły złote druciki o średnicy 50 μ m, przymocowane do elektrod za pomocą pasty srebrnej. Gazy toksyczne doprowadzano do eksykatora przez silikonowe węże o pojemności 0.05 l.

Wszystkie pomiary elektryczne wykonałam w temperaturze pokojowej i przy stałym napięciu, różnym dla różnych gazów.

Przygotowany wcześniej ditlenek azotu pobierano z zamkniętego pojemnika i za pomocą strzykawki podawano w 20 ml porcjach do układu pomiarowego, co powodowało zmianę stężenia NO_2 o 1.18 ppm. Odczyt wielkości natężenia prądu następował co trzy minuty. Gaz dodawałam do momentu wysycenia warstwy, tzn. do czasu gdy wartość natężenia prądu nie zmieniała się po dodaniu kolejnej porcji gazu. Następnym etapem eksperymentu było otwarcie eksykatora i regeneracja warstwy dzięki swobodnemu dostępowi powietrza.

W sposób analogiczny przeprowadzono pomiary elektryczne w obecności amoniaku i alkoholu etylowego.

7.11. Elektropolimeryzacja *N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu (146b)

Proces galwanostatycznej polimeryzacji przeprowadzono za pomocą galwanostatu typu M10 –SP–503E firmy MCP. Elektrode pracującą stanowiła platynowa lub szklana płytka przewodząca (ITO) o wymiarach 9.8 x 20 mm, natomiast przeciwelektrodą była platynowa płytka o wymiarach 10 x 60 mm. Proces elektrochemicznej polimeryzacji *N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu prowadzony był w 0.02 M roztworze elektrolitu – tetrafluoroboranu tetrabutylamonowego w acetonitrylu.

8. PODSUMOWANIE

Prowadząc badania nad efektywną syntezą różnych układów heterocyklicznych – prekursorów związków o charakterze elektroprzewodzącym, w pracy swojej zrealizowałam następujące cele:

1. W wyniku czteroetapowej syntezy, wychodząc z karbazolu (**137**) otrzymałam szereg *N*-alkilo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazoli (*N*-butylo- **146a**, *N*-nonylo-**147b**, *N*-decylo-**146c**). Ważnym etapem prowadzonej przeze mnie syntezy, w wyniku której otrzymałam związki **146a-c** była *kondensacja Stille'a*. Niektóre z zsyntetyzowanych pochodnych wykazały interesujące zdolności elektrochemiczne, ich amfifilowy charakter wpłynął na dobre zdolności agregacyjne tych prekursorów elektroprzewodzących polimerów. Wyniki tych badań elektrochemicznych zostały zgłoszone do Urzędu Patentowego (P 369 382, **2004**; P 369 383, **2004**; P 369 384, **2004**), oraz zostały zaprezentowane w pracy przyjętej do druku przez *Tetrahedron*, **2005** (J. Cabaj, K. Idzik, J. Sołoducho, A. Chyla).
2. W sposób analogiczny, wychodząc z karbazolu (**137**), otrzymałam również szereg pochodnych *N*-alkilo-3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazolu (**147a-c**).
3. 9,9-Dialkilo- (**151a-c**), i 9-alkilo-2,7-bis(2-tiofeno)fluoren (**151d**) otrzymałam podobnie jak bis(tiofeno)pochodne karbazolu w wyniku *reakcji Stille'a* między odpowiednią dibromo-*N*-alkilopochodną fluorenu (**150a-d**) i 2-(trimetylocyno)tiofenem (**142**). Syntezę odpowiednich 9,9-dialkilo- i 9-alkilo-2,7-dibromofluorenów (**150a-e**) prowadziłam zgodnie z powszechnie stosowanymi procedurami. W wyniku przeprowadzonych przeze mnie syntez dibromopochodnych fluorenu (**150a-e**), zdecydowanie najlepszą metodą syntezy okazała się procedura, której pierwszym etapem było alkilowanie fluorenu (**51**), a następnie bromowanie odpowiedniej alkilopochodnej (**149a-e**) bromem aktywowanym jodem.

4. W sposób podobny, w wyniku *kondensacji Stille'a* otrzymałam 9,9-dinonylo-2,7-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]fluoren (**152b**) i 9-nonylo-2,7-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]fluoren (**152d**).
5. 9,9-Diheksadecylo-2,7-bis(2-pirollo)fluoren (**158c**) i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirollo)fluoren (**158e**) otrzymałam w wyniku pięcioetapowej, zmodyfikowanej *syntezy Engela i Steglicha*. Ważnym etapem syntezy było otrzymanie *N,N'*-dialliloamidów kwasu 9,9-diheksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**156c**) i kwasu 9-heksadecylofluoreno-2,7-dikarboksylowego (**156e**), które w reakcji z fosgenem dały nietrwałe dialliloimidopochodne (**157ce**), te z kolei w reakcji z *tert*-butoksylenem potasu ulegały cyklizacji do 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-pirollo)fluorenu (**158c**) i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirollo)fluorenu (**158e**). Do syntezy związków **158c** i **158e** zastosowałam również czteroetapową procedurę zaproponowaną przez Lucchesiniego [40]. Zgodnie z tą metodą 2,7-dibromo-9,9-diheksadecylofluoren (**150c**) i 2,7-dibromo-9-heksadecylofluoren (**150e**) w reakcji z 3-[2-(1,3-dioksacyklopentylo)]propanalem (**92**) dały odpowiednie drugorzędowe alkohole **162c** i **162e**, które reagując z chlorochromianem pirydyny utleniały się do diketonów **163c** i **163e**. Zamknięcie do pierścienia pirolowego następowało natomiast w klasycznej *reakcji Paala – Knorra*. Z porównania obu metod syntezy 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-pirollo)fluorenu (**158c**) i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-pirollo)fluorenu (**158e**), wynika, że korzystniejszą procedurą jest zmodyfikowana *synteza Engela i Steglicha*, mimo, że metoda Lucchessini jest krótszym sposobem syntezy tej grupy połączeń [42]. Ten kilkuetapowy proces, prowadzony w łagodnych warunkach pozwolił wyizolować związki **158c** i **158e** z dobrą wydajnością. Związki **158c** i **158e** tworzyły stabilne i dobrej jakości *filmy LB*, które w obecności gazów toksycznych wykazały interesujące właściwości elektroprzewodzące. Wyniki te zostały zgłoszone do Urzędu Patentowego (P 368 086, **2004**).
6. 3,6-Bis(2-pirollo)-*s*-tetrazynę (**172**) otrzymałam w wyniku modyfikacji standardowej *procedury Pinnera*. Wyniki tej części badań zostały opublikowane w *Tetrahedron*, **2003**, 59, 4761-4766 (J. Sołoducho, J. Dosekocz, J. Cabaj, S. Roszak).
7. Interesujące właściwości aplikacyjne różnych pochodnych aromatycznych, z układem sprzężonych wiązań podwójnych skłoniły mnie również do syntezy

pochodnych karbazolu, w których pierścień tiofenu czy też 3,4-etylenodioksytiofenu zastąpiłam układem furanu(**175**). W syntezie tej grupy połączeń zastosowałam reakcję *kondensacji Suzuki*. Pierwszym etapem prowadzonej syntezy było otrzymanie 2-(trimetylenoborano)furanu (**174**), związek ten następnie skondensowałam z 3,6-dibromo-*N*-nonylokarbazolem (**139b**). W wyniku przeprowadzonej syntezy otrzymałam *N*-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazol (**175**). Wstępne badania fizykochemiczne związku **175** wskazują na to, że w mieszaninach dwuskładnikowych powinien on tworzyć stabilne *warstwy LB* o uporządkowanej architekturze.

8. Szereg pochodnych 2-alkilo-4,6-bis[fenylo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]-pirymidyny (**189c-e**) i 2-alkilo- 4,6-bis[fenylo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny (**190c-e**) otrzymałam, podobnie jak w przypadku bis(tiofeno)pochodnych karbazolu (**146a-c**, **147a-c**) i fluorenu (**151a-d**, **152bd**), stosując *kondensację Stille'a* odpowiedniej dibromodifenylopochoďnej pirymidyny (**188c-e**) z 2-(trimetylocyno)tiofenem (**142**) lub 2-trimetylocyno-3,4-etylenodioksytiofenem (**145**). Procedura ta okazała się wyjątkowo korzystna w syntezie licznych bis(tiofeno)- i bis(3,4-etylenodioksytiofeno)pochodnych difenylopirymidyny. Chlorowodorki butyloamidyny (**110c**) i oktyloamidyny (**110d**) otrzymałam natomiast w wyniku zmodyfikowanej *metody Pinnera* [115]. Zgodnie z zaproponowaną procedurą odpowiedni nityl (**184cd**) przeprowadziłam w chlorowoderek iminoestru (**187cd**), a następnie w chlorowoderek butyloamidyny (**110c**) lub chlorowoderek oktyloamidyny (**110d**). Dodecyloamidynę (**110e**) otrzymałam natomiast w wyniku alternatywnej, jednoetapowej syntezy opisanej przez Garigipatiego [113], w której dodecylnityl (**184e**) reagował z amidem chlorometyloglinowym (**185**). Należy jednak podkreślić, że lepszą i wydajniejszą metodą syntezy odpowiednich amidyn (**184cd**) okazała się modyfikacja *procedury Pinnera*.

Natomiast odpowiednie 4,6-dibromodifenylopirymidyny (**188c-e**) otrzymałam w wyniku reakcji „*dibromochalkonu*” (**181**) i odpowiednich alkiloamidyn (**110c-e**) stosując dwie alternatywne metody, procedurę opisaną przez Waisa [55] i procedurę zaproponowaną przez Jonesa i współpracowników [116]. Porównując obie metody, znacznie korzystniejszą w przypadku syntezy pochodnych difenylopirymidyny okazała się synteza opisana przez Jonesa.

9. W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymałam 44 nowych związków, z których część stanowiły produkty pośrednie, natomiast 22 to symetryczne bis(3,4-etylenodioksytiofeno)-, bis(furano)-, bis(pirolo)- i bis(tiofeno) pochodne difenylopirymidyny, fluorenu, karbazolu i tetrazyny. Struktury wszystkich otrzymanych związków określiłam metodami spektroskopowymi (^1H NMR, ^{13}C NMR), natomiast architekturę *filmów Langmuira-Blodgett* potwierdziłam za pomocą widm absorpcyjnych.
10. Ze względu na oczekiwane właściwości fizykochemiczne zsyntetyzowanych monomerów o charakterze amfifilowym przeprowadziłam badania zdolności agregacyjnych dla *N*-alkilo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazoli (**146a-c**), *N*-alkilo-3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazoli (**147a-c**), 2-propylo-4,6-bis[fenilo-4-(2-tiofeno)]pirymidyny (**190c**), 2-propylo-4,6-bis[fenilo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyny (**189c**) oraz dla *N*-nonylo-3,6-bis(2-furano)karbazolu (**175**), czyli dla 13 nowo zsyntetyzowanych związków. Badania właściwości agregacyjnych rozpoczęłam od wyznaczenia serii $\pi - A$ izoterm dla składników indywidualnych w zależności od szybkości sprężania barier. Z przeprowadzonych pomiarów w układach jednoskładnikowych wynikało, że *N*-alkilo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazole o łańcuchach alifatycznych z parzystą liczbą węgli (**146ac**) nie tworzą stabilnych *warstw Langmuira*, podobnie zresztą jak *N*-alkilo-3,6-bis[2-(3,4-etylenodioksytiofeno)]karbazole (**147a-c**). Dlatego do kolejnych eksperymentów wybrałam *N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazol (**146b**). Zdecydowanie lepsze zdolności agregacyjne związek **146b** wykazał w układzie dwuskładnikowym z kwasem dokozanowym, kwasem trikozenowym lub poli(oktadecylotiofenem). Dwuskładnikowe *monowarstwy Langmuira* charakteryzowały się wysokimi ciśnieniami powierzchniowymi a co jest z tym związane lepszym uporządkowaniem i upakowaniem molekuł w warstwie. Z przeprowadzonych przeze mnie eksperymentów wynika również, że poli(oktadecylotiofen) w sposób najlepszy wspomagał tworzenie stabilnych i dobrej jakości *filmów Langmuira* i *Langmuira – Blodgett*. *Filmy LB* (trzy-, piecio- i siedmiowarstwowych) otrzymane z dwuskładnikowej mieszaniny monomeru **146b** i poli(oktadecylotiofenu) wykazały jednak bardzo małe przewodnictwo elektryczne.

Wyniki części tych badań zostały opublikowane w *Annals of the Polish Chemical Society*, **2004**, 3 (1), 17-20 (J. Sołoducho, J. Cabaj, K. Idzik).

2-Propylo-4,6-bis[fenylo-4-(2-tiofeno)]pirymidyna (**190c**) i 2-propylo-4,6-bis[fenylo-4-(2-{3,4-etylenodioksytiofeno})]pirymidyna (**189c**) w układach binarnych z kwasem dokozanowym i oktadecylotiofenem organizowały uporządkowane *monowarstwy Langmuira* i *filmy LB*. Podobnie jednak jak w przypadku monomeru **146b**, *warstwy Langmuira – Blodgett* otrzymane z mieszaniny związku **189c** i kwasu dokozanowego lub oktadecylotiofenu bądź analogicznie ze związku **190c** i kwasu dokozanowego lub oktadecylotiofenu wykazywały bardzo małe przewodnictwo elektryczne.

11. Możliwość zakwalifikowania *N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazolu (**146b**) do grupy prekursorów monomerów przewodzących skłoniła mnie również, w końcowym etapie realizacji mojej pracy, do podjęcia prób elektropolimeryzacji związku **146b**. Metodą elektrochemicznej polimeryzacji galwanostaticznej otrzymałam na szklanej elektrodzie *ITO* poli(*N*-nonylo-3,6-bis(2-tiofeno)karbazol). Czarny, nierozpuszczalny polimer wykazywał przewodnictwo elektryczne charakterystyczne dla polimerów elektroprzewodzących ($\sigma = 6.25 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Dla porównania wspomnę, że przewodnictwo elektryczne niedomieszkowanego poltiofenu jest rzędu $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, natomiast przewodnictwo niedotowanego poliacetyleny wynosi od $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (76 % formy *trans*) do $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (75% formy *cis*) [63 - 65].
12. Przewodnictwo elektryczne zależne od stężenia gazowych substancji toksycznych (NO_2 , EtOH, NH_3) stwierdziłam również w przypadku monomolekularnych *filmów Langmuira – Blodgett* otrzymanych z 9,9-diheksadecylo-2,7-bis(2-piolo)fluorenu (**158c**) i 9-heksadecylo-2,7-bis(2-piolo)fluorenu (**158e**). Cienkie *filmy LB* wytworzone ze związków **158c** i **158e**, osadzone na krzemowych podłożach wyposażonych w układy złotych elektrod, stanowiły bazę prostych czujników gazowych reagujących na zmiany stężenia badanych gazów w atmosferze otaczającej próbkę. Przydatność otrzymanych układów do budowy detektorów gazowych może dodatkowo potwierdzić krótki czas (20 minut) regeneracji filmu po pomiarze. Proste sensory gazowe, których warstwę chemoczułą stanowiły *filmy Langmuira-Blodgett* otrzymane z bis(2-piolo)pochodnych fluorenu (**158c** i **158e**) zostały również zgłoszone do Urzędu Patentowego (P 371 231, **2004**; P 371 232, **2004**).

9. LITERATURA

1. Carter F. L., (red.), *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, New York, **1982**.
2. Reynolds J. R., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 6305-6315.
3. Bouchard J., Belletete M., Durocher G., Leclerc M., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4624-4630.
4. Kuhn H., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2000**, *171* (1-3), 3-12.
5. Panero S., Passerini S., Scrosati B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.*, **1993**, *229*, 97-109.
6. Zhan X., Liu Y., Zhu D., Liu X., Xu G., Ye P., *Chemical Physics Letters*, **2002**, *362*, 165-169.
7. Hong Y., Miller L. L., Graf D. D., Mann K. R., Zinger B., *Synthetic Metals*, **1996**, *82*, 189-191.
8. Liu Y., Liu M., *New Journal of Chemistry*, **2002**, *26*, 180-183.
9. Chyla A., *Warstwy Langmuira-Blodgett i ich wykorzystanie w elektronice molekularnej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław **2004**.
10. Kress-Rogers E., *Biosensors and Electronic Noses, Medicine, Food, and the Environment*, CRC Press, Frankfurt **1997**.
11. Petty M., C., *Biosens. Bioelectron.*, **1995**, *10*, 129-134.
12. Ambrose J. F., Carpenter L. L., Nelson R. F., *J. Electrochem. Soc.*, **1975**, *122*, 876-894.
13. Morin J. F., Drolet N., Tao Y., Leclerc M., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4619-4626.
14. Hepburn A. R., Marshall J. M., Maud J. M., *Synthetic Metals*, **1991**, *43*, 2935-2938.
15. Geibler U., Hallensleben M. L., Toppare L., *Synthetic Metals*, **1993**, *55*, 1662-1667.
16. Sotzing G. A., Reddinger J. L., Katritzky A. R., Sołoducho J., Musgrave R., Reynolds J. R., Steel P., *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 1578-1587.

17. Dierschke F., Grimsdale A. C., Mullen K., *Synthesis*, **2003**, *16*, 2470-2472.
18. Morin J – F., Leclerc M., *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4680-4682.
19. Zotti G., Schiavon G., Zecchin S., Morin J. F., Leclerc M., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 2122-2126.
20. Paliulis O., Ostrauskaite J., Gaidelis V., Jankauskas V., Strohriegl P., *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, *204*, 1706-1712.
21. Bouchard J., Wakim S., Leclerc M., *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 5705-5711.
22. Ribou A. C., Wada T., Sasabe H., *Inorganica Chimica Acta*, **1999**, *288*, 134-141.
23. Stephan O., Tran-Van F., Chevrot C., *Synthetic Metals*, **2003**, *131*, 31-40.
24. Romero D. B., Schaer M., Leclerc M., Ades D., Siove A., Zuppiroli L., *Synthetic Metals*, **1996**, *80*, 271-277.
25. Belfield K. D., Morales A. M., Kang B. S., Hales J. M., Hagan D. J., Van Stryland E. W., Chepela V. M., Percino J., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4634-4641.
26. Pei Q., Yang Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 7416-7417.
27. Ranger M., Rondeau, Leclerc M., *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7686-7691.
28. Belfield K. D., Schafer K. J., Mourad W., Reinhardt B. A., *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 4475-4481.
29. List E. J., Gaal M., Guentner R., Scanducci de Freitas P., Scherf U., *Synthetic Metals*, **2003**, *139*, 759-763.
30. Westerling M., Vijila C., Osterbacka R., Stubb H., *Synthetic Metals*, **2003**, *139*, 843-845.
31. Ding J., Day M., Robertson G., Roovers J., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 3474-3483.
32. Lu Y. S., Rossano L. T., *US Patent*, US 5 130 439, **1992**.
33. Belfield K. D., Morales A., Chapela V. M., Percino J., *Polymer Preprints*, **2002**, *43(1)*, 104-105.
34. Shirota Y., *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 75-93.
35. Fang Q., Yamamoto T., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 5894-5899.
36. Yu W. L., Pei J., Cao Y., Huang W., Heeger A. J., *Chem. Commun.*, **1999**, *18*, 1837-1840.
37. Ling Q. D., Kang E. T., Neoh K. G., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 6995-7003.
38. Soloduchko J., Cabaj J., Chyla A., *Pol. Pat.*, Nr P 371231, **2004**.

39. Sołoducho J., Cabaj J., Chyla A., *Pol. Pat.*, Nr P371232, **2004**.
40. Lucchesini F., *Tetrahedron*, **1992**, 48, 9951-9966.
41. Sotzing G. A., Reynolds J. R., Katritzky A. R., Sołoducho J., Belyakov S., Musgrave R., *Macromolecules*, **1996**, 29, 1679-1684.
42. Sołoducho J., Roszak S., Chyla A., Tajchert K., *New J. Chem.*, **2001**, 25, 1175-1181.
43. Sołoducho J., *Synteza bis(pirolilo)arenów – prekursorów elektroprzewodzących polimerów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław **2000**.
44. Asawapirom U., Güntner R., Forster M., Farrell T., Scherf U., *Synthesis*, **2002**, 9, 1136-1142.
45. Forster M., Annan K. O., Scherf U., *Macromolecules*, **1999**, 32, 3159-3163.
46. Afzali A., Breen T. L., Kagan C. R., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 1742-1746.
47. Müller E., Herrdegen L., *J. Prakt. Chem.*, **1921**, 102, 113-118.
48. Guither W. D., Coburn M. D., Castle R. N., *Heterocycles*, **1979**, 12, 745-749.
49. Hu W-X., Rao G-W., Sun Y-Q., *Bioor. & Medic. Chem. Lett.*, **2004**, 14, 1177-1181.
50. Sauer J., Pabst G. R., Holland U., Kim H-S, Loebbecke S., *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 697-706.
51. Curtius T., Darapsky A., Müller E., *Chem. Ber.*, **1915**, 48, 1614-1634.
52. Kumar A., Boykin D. W., Wilson W. D., Jones S. K., Bender B. K., Dykstra D. D., Hall J. E., Tidwell, *Eur. J. Med. Chem.*, **1996**, 31, 767-773.
53. Pinner E. L., *Ann. Chem.*, **1897**, 297, 221-271.
54. Dodson R. M., Seyler j. K., *J. Org. Chem.*, **1951**, 16, 461-465.
55. Wais, A. L.; Shyrina, V. M.; Mamaev, V. P. *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk, Ser. Khim. Nauk.* **1975**, 6, 144 (Russ.); *Chem. Abst.* 84:105528r.
56. Wagner R. M., Jutz C., *Chem. Ber.*, **1971**, 104, 2975-2983.
57. Bagley M. C., Hughes D. D., Taylor P. H., *Synlett*, **2003**, 2, 259-261.
58. Brown D. J., *The Pyrimidines*, Interscience Publisher, New York, **1994**.
59. Turck A., Ple N., Lepretre-Gaquere A., Quenguiner G., *Heterocycles*, **1998**, 49, 205-209.
60. Schomaker J. M., Delia T. J., *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 7125-7128.
61. Szlezyngier W., *Tworzywa sztuczne*, T. 3, Wyd. „Fosze”, Rzeszów **1999**.

62. Huang J., Miller P. F., de Mello A. J., de Mello J. C., Bradley D. D. C., *Synthetic Metals*, **2003**, 139, 569-572.
63. Gruin I., *Materiały Polimerowe*, PWN S.A., Warszawa **2003**.
64. Elias M. G., *An Introduction to Plastics*, WCH Publishers, Inc., New York **1993**.
65. Królikowski W., *Polimerowe Materiały Specjalne*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin **1998**.
66. Sato M., Tanaka S., Kaeriyama K., *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, **1986**, 235, 873-874.
67. Hanawa T., Kuwabata S., Hashimoto H., Yoneyama H., *Synthetic Metals*, **1989**, 30, 173-181.
68. von Kieseritzky F., Hellberg J., Wang X., Ingnas O., *Synthesis*, **2002**, 9, 1195-1200.
69. Pappenfus T. M., Mann K. R., *Org. Let.*, **2002**, 4, 3043-3046.
70. Hohnholz D., MacDiarmid A. G., Sarno D. M., Jones Jr. W. E., *Chem. Commun.*, **2001**, 2444-2445.
71. Li Ch., Imae T., *Macromolecules*, **2004**, 37, 2411-2416.
72. Jousselme B., Blanchard P., Levillain E., de Bettignies R., Roncali J., *Macromolecules*, **2003**, 36, 3020-3025.
73. Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burns P. L., Holmes A. B., *Nature*, **1990**, 347, 539-541.
74. Huang F., Wu H., Wang D., Yang W., Cao Y., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 708-716.
75. Gao J., Heeger A. J., Lee J. Y., Kim C. Y., *Synthetic Metals*, **1996**, 82, 221-223.
76. Zotti G., Zecchin S., Schiavon G., Vercelli B., Groenendaal L. B., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2222-2228.
77. Ouro Djobo S., Bernede J. C., Marsillac S., *Synthetic Metals*, **2001**, 122, 131-133.
78. D'Almeida K., Bernede, J. C., Marsillac S., Godoy A., Diaz F. R., *Synthetic Metals*, **2001**, 122, 127-129.
79. Jiang X., Register R. A., Killeen K. A., Thompson M. E., Pschenitzka F., Hebner T. R., Sturm J. C., *Journal of Applied Physics*, **2002**, 91, 6717-6724.

80. Contoret A. E., Farrar S. R., O'Neill M., Nicholls J. E., Richards G. J., Kelly S. M., Hall A. W., *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 1477-1487.
81. Burns S. E., Pfeffer N., Grüner J., Neher D., Friend R. H., *Synthetic Metals*, **1997**, *84*, 887-888.
82. Schwartz D. K., *Surface Science Reports*, **1997**, *27*, 241-334.
83. Naselli C., Rabe J. P., Rabolt J. F., Swalen J. D., *Thin Solid Films*, **1985**, *104*, 173-178.
84. Grate J. W., *US Pat.*, Nr 4, 992, 244, **1991**.
85. Yafuso M., Korkowski P. F., Mader R. A., Yan Ch., Carlock J. T., *US Pat.*, Nr 5, 296, 381, **1994**.
86. Barger W. R., Jarvis N. L., Snow A. W., Wohltjen H., *US Pat.*, Nr 4, 636, 767, **1987**.
87. Miller L. S., McRoberts A. M., Walton D. J., Parry D. A., Newton A. L., *Materials Science and Engineering*, **1995**, *C3*, 257-262.
88. MacEachern A., Chantal S., Leitch L. C., Arnason J. T., Morand P., *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 2403-2406.
89. Engel N., Steglich W., *Angew. Chem.*, **1978**, 676-681.
90. Ruini A., Bussi G., Ferretti A., Caldas M. J., Molinari E., *Synthetic Metals*, **2003**, *139*, 755-757.
91. Osrauskaite J., Strohmriegl P., *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, *204*, 1713-1718
92. Małosza M., Jończyk A., Serafinowa B., Mroczek Z., *Rocz. Chem.*, **1973**, *47*, 77-88.
93. Katritzky A. R., Pozharskii A. F., *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Elsevier Science Ltd., Oxford, **2000**.
94. Arzel E., Rocca, P., Marsais F., Godard A., Queguiner A., *J. Heterocyclic Chem.*, **1997**, *34*, 1205-1210.
95. Leclerc M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2001**, *39*, 2867-2873.
96. Jin S-H., Kang S-Y., Kim M-Y., Chan Y. U., Kim J. Y., Lee K., Gal Y-S., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 3841-3847.
97. Tsai F-Ch., Chang Ch-Ch., Liu Ch-L., Chen W-Ch., Jenekhe S. A., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 1958-1966.
98. Beaupre S., Leclerc M., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 8986-8991.
99. Kim J. J., Kim K. S., Baek S., Kim H. C., Ree M., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, *40*, 1173-1183.

100. Han X., Chen X., Vamvounis G., Holdcroft S., *Macromolecules*, **2005**, 38, 1114-1122.
101. Sree U., Yamamoto Y., Deore B., Shiigi H., Nagaoka T., *Synthetic Metals*, **2002**, 131, 161-165.
102. Uno H., Inoue K., Inoue T., Fumoto Y., Ono N., *Synthesis*, **2001**, 15, 2255-2258.
103. Sołoducho J., Doskocz J., Cabaj J., Roszak S., *Tetrahedron*, **2003**, 59, 4761-4766.
104. Audebert P., Sadki S., Miomandre F., Clavier G., *Electrochem. Commun.*, **2004**, 6, 144-147.
105. von Huisgen R., Sauer J., Seidel M., *Ann.*, **1962**, 654, 146-160.
106. Grashey R., Bast K., Durst T., Huisgen R., Lindner K., Temmer R., *Tetrahedron*, **1998**, 54, 3745-3764.
107. Anderson H. J., *Can. J. Chem.*, **1959**, 37, 2053-2056.
108. Clive D. L., Angoh A. G., *J. Or. Chem.*, **1987**, 52, 1339-1342.
109. Barluenga J., del Pozo C., Olano B., *Synthesis*, **1996**, 1, 133-139.
110. Babler J. H., *Synth. Commun.* **1982**, 12, 839-846.
111. Watanabe K., Imazawa A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, 55, 3208-3213.
112. Kazeini F., Iranpoor N., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 54, 9475-9480.
113. Garigipati R. S., *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 1969-1972.
114. Levin, J. I., Turos E., Weinreb S. M., *Synth. Commun.*, **1982**, 12, 989-993.
115. Dinculescu, A. *Rom. Pat.* 59061 (Cl. CO7C123/00), **1975**; *Chem. Abst.*, **1978**, 88, 169615g.
116. Jones P. D., Glass T. E., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 2265-2267.
117. Wang F., Wilson M. S., Rauch R. D., Schottland P., Thompson B. C., Reynolds J. R., *Macromolecules*, **2000**, 33, 2083-2091.
118. Mongin O., Porres L., Katon C., Pons T., Mertz J., Blanchard – Desce M., *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 8121-8125.
119. Aermian R., Mulatier J-C., Androud Ch., Stephan O., *Chem. Commun.*, **2002**, 15, 1608-1609.
120. Bergamn W., Hoffman O., Meyer F., *J. Prakt. Chem.*, **1932**, 135 (2), 245-252.
121. Eitner P., Wetz H., *Chem. Ber.*, **1893**, 26, 2840-2847.
122. Lambert R. F., Kristofferson C. E., *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, 3938-3939.