

## *Souhrn*

Cílem mé disertační práce bylo vyvinout obecnou syntetickou metodologii pro přípravu dlouhých helicenů, která by zároveň umožnila funkcionalizaci těchto molekul vedoucí ke zvýšení jejich rozpustnosti či zavedení vhodné kotvící skupiny s vysokou afinitou ke kovovým povrchům, především ke zlatu.

Jako klíčový krok v syntéze dlouhých helicenů byla pro tvorbu helikálního skeletu vybrána [2+2+2] cyklotrimerizace katalyzována komplexy přechodných kovů, která je vysoce regioselektivní, efektivní z hlediska atomové ekonomie a tolerantní k široké škále funkčních skupin. Pro syntézu výchozích oligoynů byl použit modulární přístup umožňující vysokou strukturální rozmanitost. Jednotlivé aromatické stavební bloky odvozené od resorcinolu byly pospojovány za použití Sonogashirovy reakce, přičemž poskytly sérii polyynů pro klíčovou cyklizační reakci. Tyto prekursory obsahovaly až dvanáct trojných vazeb s vhodným uspořádáním pro [2+2+2] cyklotrimerizaci, která umožnila konstruovat tři nové šestičlenné kruhy z každé trojice sousedních trojných vazeb. Touto metodologií byla připravena série dlouhých helicenů obsahujících až 19 kondenzovaných kruhů. Čtyřnásobná [2+2+2] cykloizomerizace vedoucí k přípravě oxa[19]helicenu byla provedena ve vysokotlakém průtokovém reaktoru při 250 °C v přítomnosti CpCo(CO)<sub>2</sub>. Kolekce připravených molekul obsahuje racemické i opticky čisté heliceny nesoucí sírné nebo dusíkaté kotvící skupiny.

Sírné kotvící skupiny byly zavedeny pomocí nukleofilní aromatické substituce za použití příslušných výchozích chlorderivátů helicenů. Díky nízké reaktivitě arylchloridů za podmínek cross-couplingových reakcí bylo možné použít komerčně dostupné výchozí stavební bloky obsahující atom chloru, který bylo možné nahradit požadovanou sulfanylovou kotvící skupinou za vyšší teploty (200 – 270 °C) na konci syntetické cesty. Tímto postupem byla připravena série [5]-, [6]-, [7]- a [19]helicenů resp. jejich oxaderivátů nesoucích sírné kotvící skupiny v různých polohách.

Souběžně se syntézou byl navržen a zkonstruován „break junction“ přístroj pro měření monomolekulární vodivosti nově připravených molekul v STM i MCBJ módu. Za použití tohoto přístroje byly změřeny vodivosti vybraných nově připravených helicenů se sírnými/dusíkatými kotvícími skupinami. Všechny heliceny měly relativně vysokou vodivost v řádu 10<sup>-3</sup> G/G<sub>0</sub>.