

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza

Studijní obor: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Štěpánka Roudná

Stavební bloky supramolekulárních polymerů založených na vodíkové vazbě

Buildings blocks of hydrogen-bonded supramolecular polymers

Diplomová práce

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

Praha 2011

Prohlášení:

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

V Praze, 4.5.2011

Podpis

Abstrakt:

Spojení monomerních jednotek prostřednictvím nekovalentních interakcí (např. vodíková vazba, π - π interakce, koordinační vazba) umožňuje vznik supramolekulárních polymerů. Tyto vazby mají velkou výhodu v tom, že jsou reverzibilní a mohou se proto samospojovat či rozpojovat v závislosti na daných podmínkách. Tato práce se zabývá samouspořádáním prostřednictvím čtyřnásobné vodíkové vazby, která je pevná a výsledné produkty stabilní. Výchozí látkou pro přípravu monofunkčních a bifunkčních ureidopyrimidinonů byl vždy ureidopyrimidinon A a aromatický amin.

Abstract:

The connection of molecular monomers through non-covalent interaction (e.g. hydrogen bonding, π - π interaction, coordination bonding) enables the formation of supramolecular polymers. The major advantage of these bonds is their reversibility and consequently their ability to self-assemble or to disconnect depending on given conditions. This thesis examines the self-assembly through quadruple hydrogen bonding, which is strong and the resulting structures stable. Ureidopyrimidinon A and aromatic amines were always used as the starting compound for the preparation of monofunctional and bifunctional ureidopyrimidinones.

Klíčová slova: Supramolekulární systémy, nekovalentní vazby, vodíková vazba, samoskladba, ureidopyrimidinony, NMR (nukleární magnetická rezonance), IR spektroskopie, UV/VIS spektroskopie, fluorescenční spektroskopie.

Key words: Supramolecular systems, non-covalent interaction, hydrogen bond, self-assembly, ureidopyrimidinones, NMR (nuclear magnetic resonance), IR spectroscopy, UV/VIS spectroscopy, fluorescence spectroscopy

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli **RNDr. Janu Svobodovi, Ph.D.** za vedení diplomové práce, jeho odborné rady, vstřícnost, trpělivost, pomoc při práci na experimentální části, vyhodnocení a za měření NMR spekter.

Dále bych chtěla poděkovat doc. Ing. Stanislavu Smrčkovi CSc za pomoc s odborným názvoslovím a všem členům KFMCH PřF UK, kteří mi pomohli s experimentální částí diplomové práce.

Obsah

1 Úvod	9
2 Cíl práce.....	10
3 Literární přehled.....	11
3.1 Supramolekulární systémy.....	11
3.2 Nekovalentní interakce	11
3.2.1 Koordinační vazby	11
3.2.2 π - π interakce (π - π stacking interaction)	12
3.2.3 Vodíkové vazby	13
3.3 Self-assembly (samoskladba)	20
3.4 Vodivé polymery	21
3.4.1 Polyacetylen.....	22
3.4.2 Polypyrrol	22
3.4.3 Polythiofen.....	24
3.4.4 Polyanilin:	25
3.4.5 Jiné typy vodivých polymerů:.....	27
4 Experimentální část	28
4.1 Seznam použitých chemikálií	28
4.2 Syntéza ureidopyrimidinonu A	30
4.3 Syntéza monofunkčních ureidopyrimidinonů.....	32
4.3.1 Reakce ureidopyrimidinonu A s 2-thienylmethylaminem.....	32
4.4 Syntéza bifunkčních ureidopyrimidinonů.....	33
4.4.1 Reakce ureidopyrimidinonu A s fenylendiaminem	33
4.4.2 Reakce ureidopyrimidinonu A s benzidinem.....	33
4.4.3 Reakce ureidopyrimidinonu A s bithiofenem A	33
4.4.4 Reakce ureidopyrimidinonu A s ethidium bromidem.....	34
4.4.5 Reakce ureidopyrimidinonu s 3, 3' dihexyl-5,5' -diamino-2,2' -bithiofenu	35
4.5 Použité přístroje a metodika	36
5 Výsledky a diskuze.....	37

5.1 Syntéza ureidopyrimidinonu A	37
5.1.1 Příprava ethyl-3-oxohexadekanoátu	37
5.1.2 Příprava pyrimidinonu A	37
5.1.3 Příprava ureidopyrimidinonu A	38
5.2 Syntéza monofunkčních ureidopyrimidinů.....	39
5.2.1 Reakce ureidopyrimidinonu A s 2-thienylmethylaminem.....	39
5.3 Syntéza bifunkčních ureidopyrimidinů.....	40
5.3.1 Reakce ureidopyrimidinonu A s fenylendiaminem	40
5.3.2 Reakce ureidopyrimidinonu A s benzidinem.....	40
5.3.3 Reakce ureidopyrimidinonu A s bithiofenem A	41
5.3.4 Reakce ureidopyrimidinonu A s ethidium bromidem.....	44
5.3.5 Reakce ureidopyrimidinonu A s bis(3,3'hexyl-5,5'aminothiofenem).....	45
5.5 UV/VIS spektroskopie	53
5.6 Fluorescenční spektroskopie:	56
5. Infračervená spektroskopie	59
6 Závěr	62

Seznam zkratek

CDI	<i>N, N'</i> -karbonyldiimidazol
PEPPSI-IPR	[1,3-bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazol-2-yliden](3-chloropyridyl)palladium(II) dichlorid
BOC	Terc-butoxykarbonyl
Imidazol A	1-(1 <i>H</i> -imidazol-1-yl)tetradekan-1-on
Pyrimidinon A	2 -Amino-6-tridecylpyrimidin-4(3 <i>H</i>)-on
Bithiofen A	2,2'-Bithieno-5,5'-diyldimethylamin
Ureidopyrimidinon A	<i>N</i> -(4-oxo-6-tridecyl-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)-1 <i>H</i> -imidazol-1-karboxamid
Ureidopyrimidinon A1	1-(4-oxo-6-tridecyl-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)-3-(thiofen-3-ylmethyl)močovina
Ureidopyrimidinon A2	<i>N, N'</i> -benzen-1,4-diylbis[3-(4-oxo-6-tridecyl-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)]močovina
Ureidopyrimidinon A3	<i>N, N'</i> -bifenyl-4,4'-diyylbis[3-(4-oxo-6-tridecyl-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)]močovina
Ureidopyrimidinon A4	<i>N, N'</i> -(2,2'-bithieno-5,5'-diyldimetandiyl)bis[3-(4-oxo-6-tridecyl-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)]močovina]
Ureidopyrimidinon A5	5-ethyl-3,8-bis{[(4-oxo-6-tridecyl-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)karbamoyl]amino}-6-fenylfenanthridinium bromid

1 Úvod

Supramolekulární chemie využívá slabé nekovalentní interakce (vodíkové vazby, koordinační vazby, van der Waalsovy interakce, elektrostatické síly či π - π interakce) pro sdružování molekul do multimolekulárních komplexů. Struktury vzniklé touto samoskladbou jsou běžné v živé přírodě. Příkladem mohou být bílkoviny, jejichž funkce a tvar jsou řízeny právě nekovalentními interakcemi. Díky tomu, jakým způsobem probíhá samoskladba, je dnes možné připravit uspořádané molekulární komplexy, které většinou nelze syntetizovat běžnými metodami organické chemie. Samoskladba je nezbytnou součástí výzkumu nových materiálů. Produkty takovýchto procesů mají velmi dobré vlastnosti a nacházejí uplatnění v mnoha dalších oborech jako je elektrotechnika, farmacie (např. výzkum interakcí léku v organismu), biologie, medicína apod...

Vodíkové vazby představují ideální způsob, jak při sobě mohou supramolekulární systémy držet. Zajišťují vysokou stabilitu a reverzibilitu. Supramolekuly mohou být spojeny pomocí systému dvojnásobné, trojnásobné nebo čtyřnásobné vodíkové vazby. Spojení přes čtyřnásobnou vodíkovou vazbu se zdá být nejlepší variantou, neboť vznikají nejstabilnější produkty.

2 Cíl práce

Cílem této diplomové práce bylo ověřit již dříve popsanou syntézu Ureidopyrimidinonu A blokováním isocytosinu izokyanátem. Pomocí takto vyrobeného Ureidopyrimidinonu a aromatických aminů, připravit monofunkční a bifunkční ureidopyrimidinony, ověřit správnost jejich struktury metodou $^1\text{HNMR}$ (nukleární magnetické rezonance) a dále je charakterizovat metodami infračervené, UV/VIS a fluorescenční spektroskopie.

3 Literární přehled

3.1 Supramolekulární systémy

Supramolekulární (nadmolekulární či agregátní) systémy jsou soubory monomerních jednotek, které jsou spojeny pomocí reversibilních nekovalentních interakcí. [1] Jednou z jejich nejdůležitějších vlastností je, že se mohou samovolně organizovat právě pomocí těchto sekundárních interakcí. [2]

Jejich struktury rozdělujeme na tři základní typy:

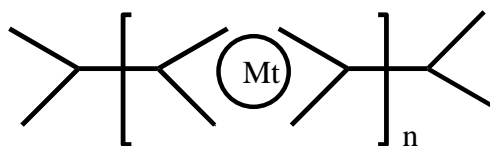
- 1) Krystalické - mají řetězce pravidelně uspořádané
- 2) Amorfni - s propletenými makromolekulami, které mají konformaci statistického klubka
- 3) Částečně krystalické – v krystalických doménách (krystalitech) mají makromolekuly uspořádané pravidelně a v amorfních doménách nepravidelně. [3]

3.2 Nekovalentní interakce

V supramolekulárních systémech se nejčastěji jako nekovalentní interakce vyskytují koordinační vazby, π - π interakce a vodíkové vazby. V jednom řetězci se může objevovat více druhů najednou. Jejich vznik a rozpad je za fyziologických podmínek vratný a díky tomu mohou reagovat na vnější podněty lépe než klasické polymery, které jsou spojeny ireverzibilními vazbami. [4]

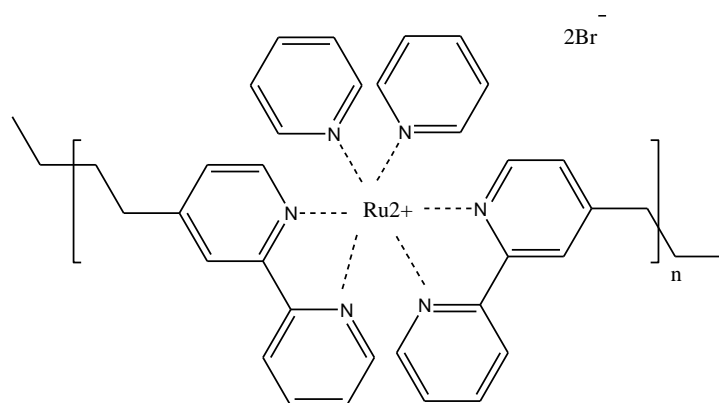
3.2.1 Koordinační vazby

Koordinační vazba se často používá k přípravě nejrůznějších supramolekulárních polymerů. (obr. 3.2) U rozpustných koordinačních polymerů působí interakce mezi kovem a ligandem. Nejjednodušším typem ligandu, který se používá pro vytvoření lineárních koordinačních polymerů, je pyridin. Samotná interakce mezi pyridinem a kovem není dostatečně silná na to, aby došlo k tvorbě lineárního koordinačního polymeru. Proto je tato reakce podpořena ještě některými dalšími interakcemi, jako je například π - π interakce. [5]



Obr. 3.1 Schéma stavby koordinačního polymeru (Mt=kov) [5]

Složitějším typem ligandu může být dále bipyridin či terpyridin. Na obr. 3.2 je znázorněn ruthenium tris(bipyridinový) koordinační polymer.



Obr. 3.2 Ruthenium tris(bipyridinový) koordinační polymer [6]

3.2.2 π - π interakce (π - π stacking interaction)

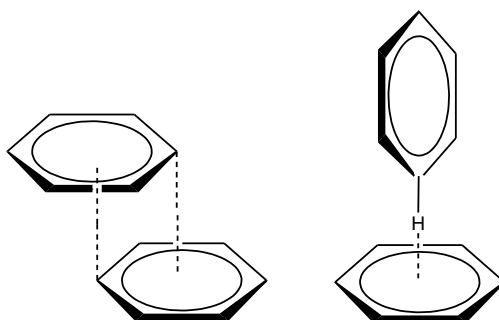
Vytvářejí se mezi aromatickými a heterocyklickými kruhy, které jsou umístěny blízko u sebe. Interakce jsou realizovány především ve vodných roztocích, kde se uplatňuje hydrofobní efekt. [7] Tyto interakce se mohou projevovat dvěma způsoby:

1. *Face-to-face*

V případě face-to-face orientace jsou jádra koplánární (Obr. 3.3). Tyto interakce jsou zodpovědné například za kluzký povrch grafitu a jeho užitečné lubrikační vlastnosti.

2. *Edge-to-face*

U edge-to-face směřuje okrajová C–H jednoho jádra ke středu kolmo postaveného druhého jádra (Obr. 3.3). [8]



Obr. 3.3 Face-to-face Edge to face překresleno z [8]

3.2.3 Vodíkové vazby

Vodíkové vazby hrají velmi významnou roli při vytváření supramolekulárních struktur. Jsou také neodmyslitelnou součástí biochemických procesů (např. při párování DNA). Jejich velkou výhodou je, že mohou být spojeny či rozpojeny za fyziologických podmínek. Mezi donorem X-H (vodíkový atom je zde vázán na silně elektronegativní atom X) a akceptorem A působí přitažlivé síly. Tím, že jsou elektrony vazby X-H posunuty k elektronegativnějšímu atomu X, dochází ke vzniku neustálého dipólu s kladným nábojem na atomu vodíku. [7] Je-li vodíková vazba silná, je energeticky srovnatelná se slabou kovalentní vazbou. Klasická vodíková vazba má energii cca 4-60 kJ/mol, ovšem vazba mezi sloučeninami jako je například HF_2^- má energii vyšší než 120 kJ/mol. Typickým příkladem vodíkové vazby v supramolekulární chemii je formace dimerů karboxylových kyselin. Vodíkové vazby jsou u větších atomů, jako jsou chloridy výrazně delší a mohou být slabší kvůli nižší elektronegativitě halogenidového akceptoru. Síla této vazby je závislá na prostředí, ve kterém se vyskytuje. Vodíkové vazby jsou zodpovědné za celkovou podobu mnoha proteinů, rozpoznání substrátů některých enzymů a v neposlední řadě za strukturu dvoušrobovice DNA. Vodíkovou vazbu lze rozdělit do třech kategorií: [8]

1. Silná vodíková vazba

Je-li donor X-H silně elektronegativní atom a vykazuje-li akceptor nejvyšší elektronovou hustotu, vzniká silná vodíková vazba. Takto vzniklá vazba může být symetrická, což znamená, že nejsme schopni poznat, který atom je donorem a který

akceptorem. Tato vazba může být silná stejně jako vazba kovalentní. [7] Příkladem jsou komplexy s HF nebo dimery v plynné fázi se silnými kyselinami či bázemi. Vazebná energie se pohybuje v rozmezí 60 - 120 kJ/mol. [8]

2. Středně silná vodíková vazba

Vytváří se mezi neutrálními donorovými a neutrálními akceptorovými skupinami pomocí elektronových párů, například samospojením karboxylových kyselin, nebo prostřednictvím amidových interakcí v proteinech. Tyto vazby se obvykle odchyľují od linearitý a jejich směr je ovlivněn statistickými faktory. (Lineární vodíková vazba vyžaduje fixní pozici vodíkového atomu vzhledem k akceptoru, zatímco nelineární vodíkové vazby mají více možností, kde mohou být umístěny). Jako příklad je možné uvést alkoholy, kyseliny či biologické molekuly. Vazebná energie v tomto případě činí 16 - 60 kJ/mol. [8]

3. Slabá vodíková vazba

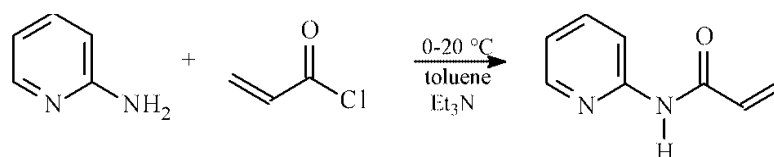
Její důležitou součástí jsou elektrostatické interakce. Slabé vodíkové vazby jsou nesymetrické. [7] Jsou jimi kupříkladu C-H vodíkové vazby, vazby alkynů či vazby aromatických kruhů. Vazebná energie slabé vodíkové vazby bývá menší než 12 kJ/mol. [8]

Vodíkové vazby představují patrně nejlepší způsob, jakým mohou být supramolekulární polymery spojeny, a to zejména díky jejich velké síle a reversibilitě. Jelikož se tyto vazby vytvářejí v jednom směru (podle polymerního řetězce), jsou další nežádoucí interakce v jiných směrech minimalizovány. Interakce mezi silně navázanými jednotkami jsou zachovány i v případě, že je polymer rozpuštěn ve vodě. Vodíková vazba mezi monomery je ve vodě slabší než v pevných materiálech. Proto, aby mohly být vytvořeny supramolekulární polymery které budou dostatečně dlouhé i ve vodném prostředí, je nutné, aby se vytvořil hydrofobní obal, ve kterém jsou vodíkové vazby chráněny před špatnými vlivy rozpouštědla. [2]

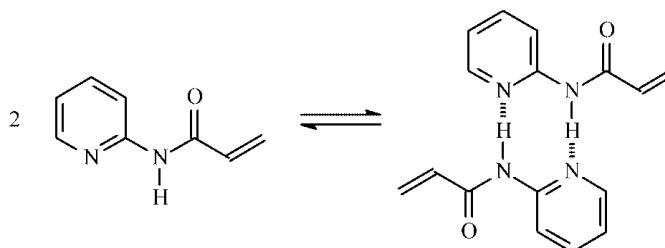
Supramolekulární systémy mohou být vázány pomocí dvojnásobných, trojnásobných nebo čtyřnásobných vodíkových vazeb. Čtyřnásobná vodíková vazba představuje nejvíce možností vytvoření silných řetězců. [1]

Systém dvojnásobné vodíkové vazby:

Dvojnásobná vodíková vazba je poměrně slabá vazba a vytvářejí se tak látky, které mají nižší stabilitu. Steinke a kol. [9] popsal samospojení 2-akrylamidopyridinu prostřednictvím dvojnásobné vodíkové vazby (obr. 3.5). Tato syntéza byla uskutečněna použitím 2-aminopyridinu a chloridu kyseliny akrylové jako vstupní látky (obr. 3.4). [10]



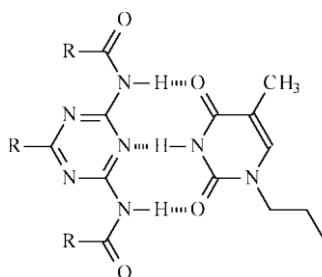
Obr. 3.4 (Syntéza 2-akrylamidopyridinu), převzato z [10]



Obr. 3.5 (Samospojení 2-akrylamidopyridinu v roztoku), převzato z [10]

Systém trojnásobné vodíkové vazby:

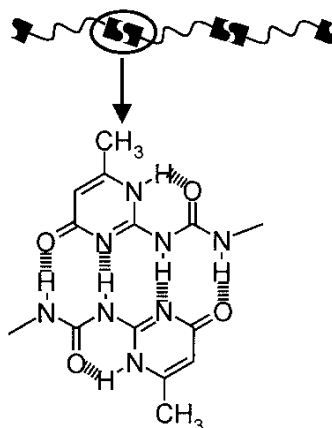
Systém trojnásobné vodíkové vazby představuje lepší možnosti pro vytvoření stabilnějších řetězců než systém dvojnásobné vodíkové vazby. Pro použití vícenásobných vodíkových vazeb v kompletování supramolekulárních polymerů navrhla Meijerova skupina [11] komplementární vodíkem vázané jednotky, které by mohly dosáhnout rovnováhy mezi syntetickou dostupností, silou a specifíčností. Na obr. 3.6 je znázorněno samospojení bis(acetylamino)triazinu a N-propyliminu prostřednictvím trojnásobné vodíkové vazby.



Obr. 3.6 Samospojení bis(acetylamino)triazinu a N-propyliminu, převzato z [11]

System čtyřnásobné vodíkové vazby:

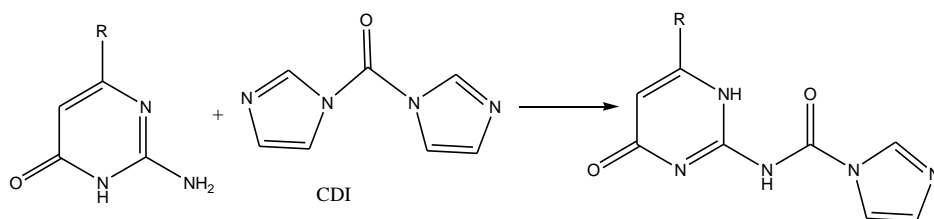
System čtyřnásobné vazby umožňuje vytvoření nejsilnějších řetězců spojených vodíkovou vazbou. Vědci vyvinuli supramolekulární polymery, ve kterých jsou monomery bifunkční molekuly a silně dimerizují právě přes čtyřnásobnou vodíkovou vazbu. Jako příklad můžeme uvést 2-ureido-4-pyrimidinon (obr. 3.7) [12]



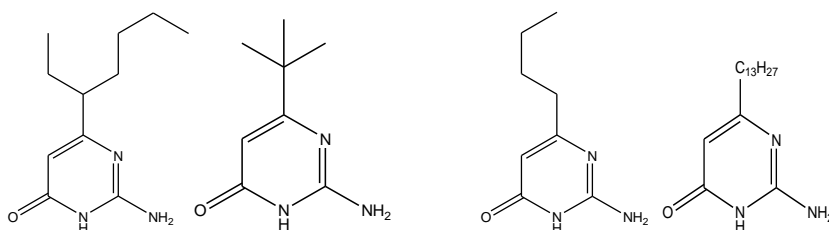
Obr. 3.7 Samospojení ureidopyrimidinonu přes čtyřnásobnou vodíkovou vazbu, převzato z [12]

Spojení těchto monomerů se nejvíce často realizuje prostřednictvím pyrimidinové a močovinné skupiny v reakci isocytosinu s isokyanátovou skupinou. Isocytosiny mohou vstupovat do reakce v různých formách (obr. 3.9). Syntéza „blokováním“ isocytosinu izokyanátem byla nejprve provedena použitím celé řady chlorkarbonátů (např. nitrofenyl) [13]. Ovšem produkty, které by měly dostatečnou stabilitu a mohly být uchovány pro další použití, nebyly získány. Alternativní metodou je použití CDI (*N,N'*-karbonyldiimidazol) [14], který je vhodný pro syntézu peptidů [15], heterocyklických sloučenin [16], syntézu malých molekul [17] a k přípravě makromolekul [18]. Syntéza „blokováním“ isocytosinu isokyanátem byla uskutečněna použitím nadbytku CDI (nadbytek CDI se přidává z důvodu zajištění aktivity isocytosinu, obr. 3.8). Tato reakce probíhá za normálních podmínek při

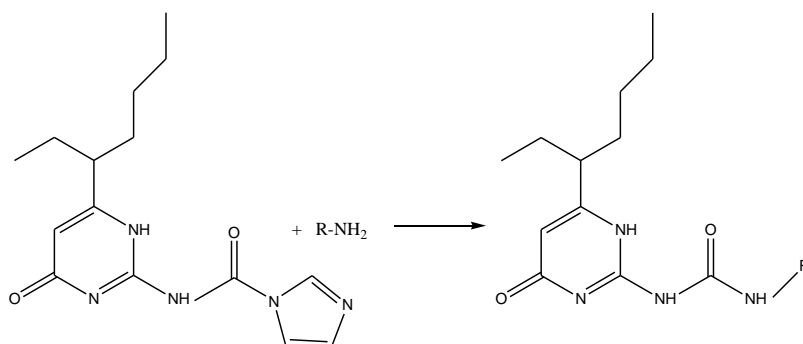
laboratorní teplotě. Ureidopyrimidinony je možno připravit jako monofunkční (obr. 3.10), bifunkční (obr. 3.11) nebo trifunkční (obr. 3.12). [12]



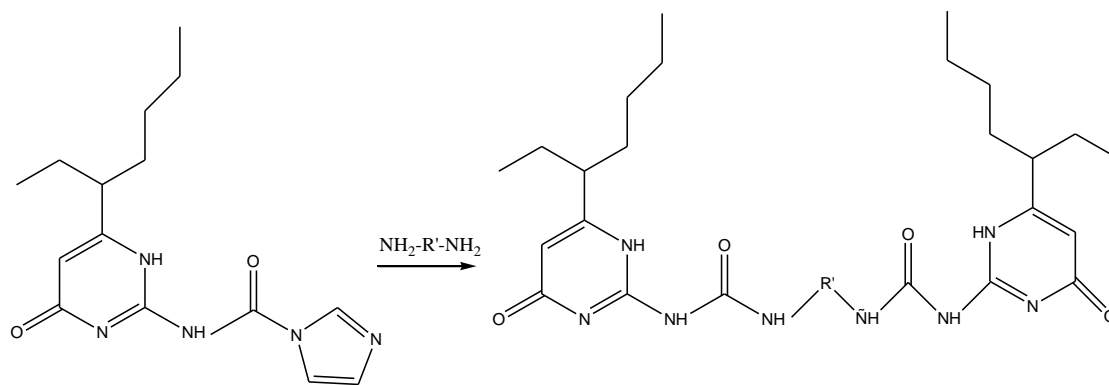
Na obr. 3.8 Blokování isocytosinu izokyanátem, překresleno z [12]



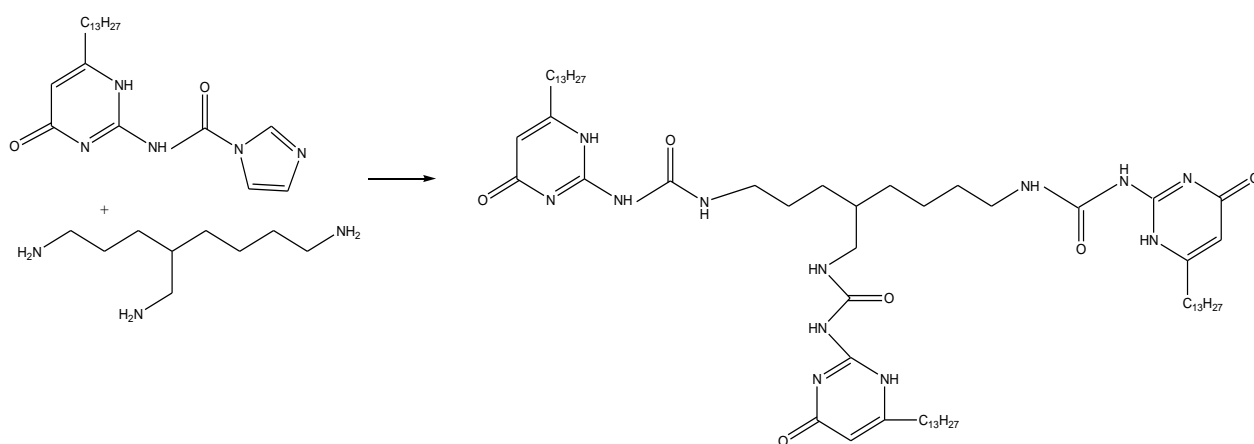
Obr. 3.9 Příklady isocytosinů vstupujících na počátku do reakce, překresleno z [12]



Obr. 3.10 Syntéza monofunkčních ureidopyrimidinonů, překresleno z [12]



Obr. 3.11 Syntéza bifunkčních ureidopyrimidinonů, překresleno z [12]



Obr. 3.12 Syntéza trifunkčních ureidopyrimidinonů, překresleno z [12]

3.3 Self-assembly (samoskladba)

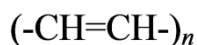
Samoskladbou se zabývá především supramolekulární chemie a chemie pevné fáze. Jedná se o spontánní shlukování molekul do uspořádaných agregátů. Spojení komplementárních složek supramolekul je energeticky velmi výhodné. Jelikož chemické reakce probíhají většinou nevratně, jejich vedlejší produkty musíme později odstranit čištěním. Při mnohastupňových syntézách je to ovšem velmi nepříjemné. Samoskladba má své velké výhody v tom, že pokud vznikne v jednom kroku jakkoliv poškozená struktura, ve druhém kroku je samovolně odstraněna. To se stane díky asociaci, která je vratná a defektní entita nemůže být více stálá, než daná struktura. Ke samoskladbě dochází mezi monomery, které využívají sekundárních interakcí. [19] Během formace supramolekul může dojít k fázovému přechodu roztoku v gel. [20]

3.4 Vodivé polymery

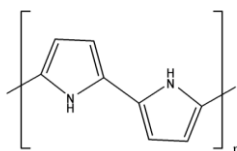
Vodivé polymery objevil roku 1976 Hideli Shirakawa. Za tento objev a popsání kovové vodivosti polyacetyleny dopovaného jodem získal roku 2000 Nobelovu cenu za chemii. [21]

Většina běžně využívaných polymerů (např. polyvinylchlorid) nemají schopnost vést elektrický proud a často se uplatňují jako elektrické izolanty. Vodivé polymery tuto schopnost mají a vyznačují se tím, že se v jejich struktuře pravidelně střídají jednoduché a dvojně vazby (jedná se o systém konjugovaných dvojných vazeb) a také přítomností nositelů náboje, díky kterým se může náboj pohybovat po řetězci. [22] Mohou měnit svou strukturu, a v závislosti na odezvě okolního prostředí i své fyzikální vlastnosti. Tyto látky představují zcela novou generaci polymerů. Jedná se o materiály, které mají elektrické a optické vlastnosti kovů nebo polovodičů a jsou schopné udržovat výhodné mechanické vlastnosti polymeru. [14] Vodivé polymery jsou schopny měnit svou vodivost v závislosti na vnějším prostředí. Někdy se jim říká „inteligentní polymery“. Jsou jimi například polyacetylen, polypyrrol, polyanilin, polyparafenylen, polythiofen, poly (3-hexyl) thiofen či polyheptadin. [13] Na obr. 3.13-3.16 jsou uvedené některé struktury těchto polymerů.

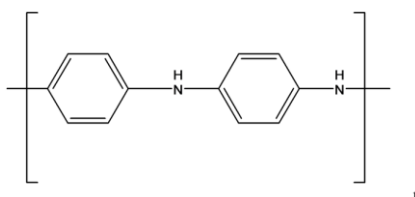
Obr. 3.13 Polyacetylen



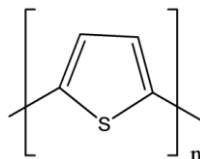
Obr. 3.14 Polypyrrol



Obr. 3.15 Polyanilin

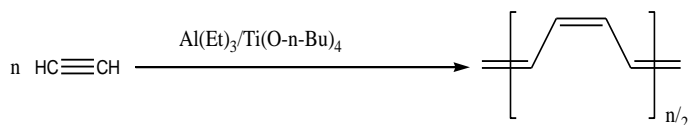


Obr. 3.16 Polythiofen



3.4.1 Polyacetylen

Základním typem vodivých polymerů je polyacetylen. Poprvé byl připraven roku 1958 jako lineární polykonjugovaný polymer s vysokou molekulovou hmotností a vysokou čistotou italským chemikem Guiliem Nattou a kol. [23] Polymerizovali acetylen v hexanu pomocí katalyzátoru $\text{Al}(\text{Et})_3/\text{Ti}(\text{OPr})_4$. Poměrně dlouhou dobu byl považován za málo zajímavý, neboť byl původně získán jako černý nerozpustný prášek. Další významné studie přinesl již zmíněný H. Shirakawa [24]. Shirakawa při výrobě polyacetyleny přidal tisíci násobek Ziegler-Nattova katalyzátoru, než původně chtěl a výsledkem pak byl vznik vrstvy, která se podobala hliníkové folii a byla velmi pružná. Tento nový poznatek zaujal další vědce (Mac Diarmida a Heegra). Všichni společně poté pokračovali ve výzkumu, kde zjistili, že při dopování parami jodu, či arsenem dochází k vysokému nárůstu vodivosti (přes deset řádů). Polyacetylen je na vzduchu velmi nestálý a z toho důvodu není příliš vhodný pro širší použití. Proto se výzkumy zaměřily na některé jiné polymery jako je polypyrrol, polythiofen či polyanilin [25] Na obr. 3.17 je znázorněna Shirakawova reakce.

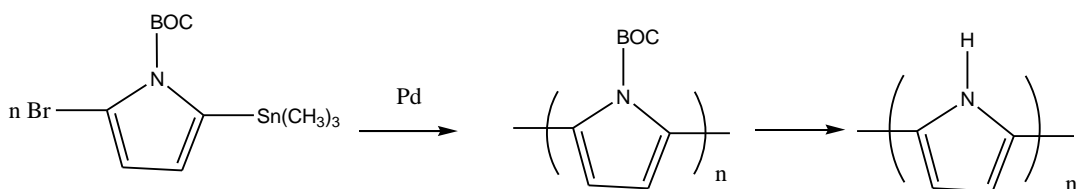


Obr. 3.17 Shirakawova reakce, překresleno z [24]

3.4.2 Polypyrrol

Polypyrrol také patří mezi velmi často studované vodivé polymery. Má porézní povrch, jeho teplota rozkladu se nachází v rozmezí 180-237 °C. Polypyrrol byl získán jako tenká vrstva o tloušťce 3-4 μm oxidací pyrrolu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. [26] Kvalita těchto filmů se může měnit dle molárních poměrů monomeru a reakčního systému. [27] Další z možností, jak připravit PPY je polymerace za přítomnosti vodného roztoku obsahující $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a aniontového detergentu. [28] Kombinace použití $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ jako oxidantu a aniontového detergentu, kterým může být dodecylbenzensulfonát sodný (NaDBS), alkylnaftalensulfonát sodný (NaANS) či alkylsulfonátu sodného

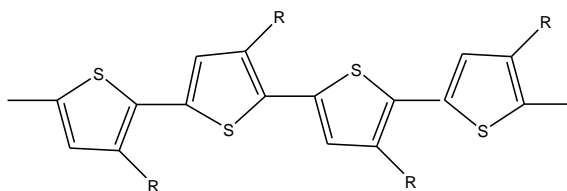
(NaAS) způsobila zvýšení konduktivity a zvýšení výtěžku výsledného polypyrrolu. Sulfonát se k PPY připojuje mnohem snadněji než síran. Tento fakt může být vysvětlením, proč polypyrrol dopovaný síranem vykazuje menší konduktivitu oproti sulfonátu. [29] Na obr. 3.18 je uvedena výroba polypyrrolu pomocí Stilleho couplingu, kde BOC je terc-butoxykarbonyl.



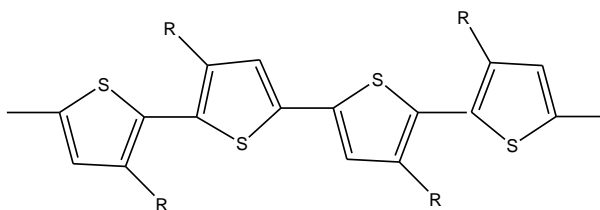
Obr. 3.18 výroba polypyrrolu pomocí Stilleho couplingu, překresleno z [30]

3.4.3 Polythiofen

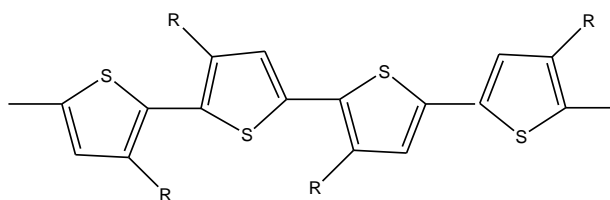
Polythiofeny jsou stejně jako mnoho jiných lineárních polyaromatických sloučenin nerozpustné v organických rozpouštědlech. Tento nedostatek byl vyřešen zavedením flexibilního postranního řetězce na 3- a/nebo 4- pozici. Dostačující rozpustnosti v běžných organických rozpouštědlech bylo dosaženo zavedením alkylů, které tvořily postraní řetězec a měly více jak čtyři uhlíkové atomy za každou opakující se jednotkou. [31] Zavedením podjednotek na 3- pozici polythiofenu mohou vznikat různé regioizomery a to: hlava-pata, hlava-hlava a náhodná konfigurace (obr. 3. 19 – 3. 21). Spojení hlava-hlava je pro alkylové skupiny stericky nevýhodné a dochází k signifikantní ztrátě konjugace. V případě spojení hlava-pata je tomu naopak. [32]



Obr. 3.19 Spojení hlava-pata, překresleno z [33]

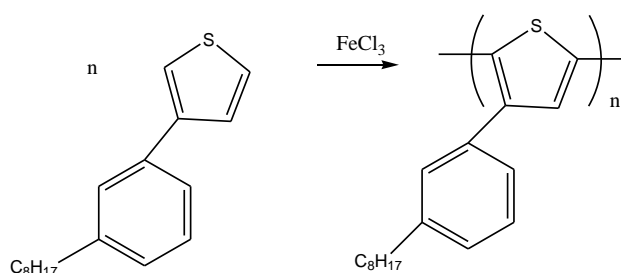


Obr. 3.20 Spojení hlava-hlava, překresleno z [33]



Obr. 3.21 Náhodná konfigurace, překresleno z [33]

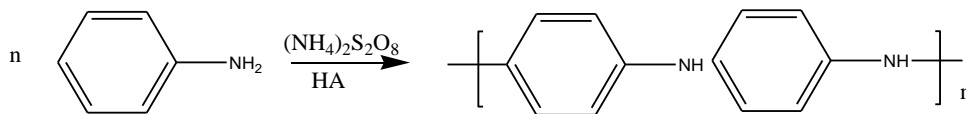
Příkladem syntézy polythiofenu je elektrochemická syntéza, kde důležitou roli hraje spojení dvou radikál kationtů, které vzniknou oxidací monomeru. [34] Jako další příklad lze uvést oxidační polykondenzaci. Vodivé polythiofeny jsou vytvořeny oxidací thiofenu nebo 2,2'-bithiofenu fluoridem arseničným. (Tato metoda má velkou nevýhodu kvůli toxicitě arsenu). Mnohem více vhodnou metodou je metoda vyvinutá Yoshinem a kol., [35] který použil jako oxidační činidlo FeCl_3 a bezvodý chloroform jako rozpouštědlo. Ukázka polymerace polythiofenů je znázorněna na obr. 3.22. Jedná se o polymeraci 3-(3'-oktylfenyl)thiofenu.



Obr. 3.22 polymerace 3-(3'-oktylfenyl)thiofenu, překresleno z [36]

3.4.4 Polyanilin:

Polyanilin je dalším velmi často vyráběným polymerem a to hned z několika důvodů. Jedním z nich je přívětivá cena anilinu, relativně jednoduchý postup, prakticky stoprocentní výtěžek a také dobrá stabilita. Oxidace anilinu je jednou z nejčastěji používaných způsobů syntézy polyanilinu a provádí se buď chemicky, nebo elektrochemicky. Reakce probíhá většinou v kyselém prostředí. Chemická oxidace se může uskutečnit ve vodném roztoku za přítomnosti oxidačního činidla peroxodisíranu amonného [37] nebo také v prostředí chloroformu použitím tetrabutylammonium-jodistanu jako ox. činidla [38]. Při syntéze polyanilinu neoxidační cestou, vykazuje polyanilin stále stejné vlastnosti jako při cestě oxidační. [39] Polyanilin se vyskytuje v různých redoxních formách. Jsou jimi leucoemeraldin, emeraldin, nigranilin a pernigranilin. [40] Na obr. 3.23 je znázorněna reakce oxidace anilinu peroxodisíranem amonným.



Obr. 3.23 Oxidace anilinu peroxodisíranem amonným, překresleno z [37]

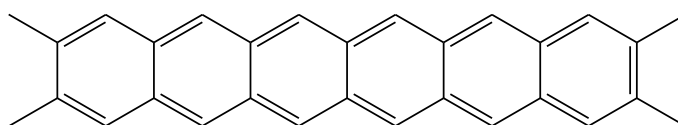
Vodivé polymery mají široké spektrum využití. Díky jejich elektrickým vlastnostem mohou v jednoduchých aplikacích nahradit vodivá plniva. U vodivých polymerů se dále využívá i jejich optických, chemických či mechanických vlastností. Z optických vlastností je to například jejich barevnost, která je důsledkem přítomnosti dvojných vazeb. Nyní se výzkumy zaměřují poněkud více na tzv. „neviditelná letadla“. Ta mohou měnit svou barvu v závislosti na pozadí, ve kterém se vyskytují. Z chemických vlastností lze uvést jejich schopnost oxidace a redukce a z mechanických vlastností rozdílnou hustotu polyanilinu v jeho různých formách. Předpokládá se, že tyto látky se budou využívat pro analytickou chemii, organickou katalýzu a v budoucnu i pro medicínu. [41]

Stejně jako mnoho jiných polymerů mohou být i vodivé polymery charakterizovány nejrůznějšími analytickými, či fyzikálně-chemickými technikami jako je nukleární magnetická rezonance (pro stanovení struktury), gelová permeační chromatografie (pro zjištění molekulové hmotnosti), diferenciální skenovací kalorimetrie a termogravimetrická analýza (určování teploty rozkladu nebo např. závislosti konduktivity na teplotě), dále cyklická voltametrie, elektroluminiscence, rentgenové analýzy apod. [42]

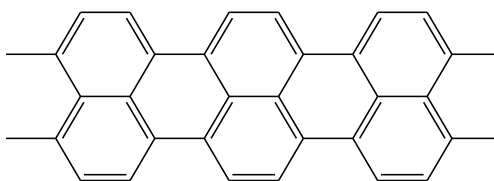
3.4.5 Jiné typy vodivých polymerů:

Žebříkové polymery představují další třídu konjugovaných polymerů. Jsou stálé i při velmi vysokých teplotách a mají vynikající mechanické vlastnosti. Díky tomu se mohou využívat také v letectví. [43]

Příkladem těchto polymerů mohou být polyaceny nebo polyperinaftaleny (obr. 3.24 a 3.25), které mají vyšší pohyblivost náboje než ostatní konjugované polymery. [44]



Obr. 3.24 polyacen, překresleno z [45]



Obr. 3.25 Polyperinaftalen, překresleno z [45]

Tyto materiály jsou na vzduchu velmi stabilní a mají široký rozsah elektrické konduktivity ($1 \cdot 10^{-11} - 1 \text{ S cm}^{-1}$ nebo i více) a to díky dopování těchto materiálů buď elektronickým akceptorem jako je I_2 nebo donorem jako je Na, K. [46]

4 Experimentální část

4.1 Seznam použitých chemikálií

Reagencie

Triethylamin	$C_6H_{15}N$	99,5%	Sigma Aldrich
Ethylmalonát draselný	$C_5H_7O_3K$	98 %	Sigma Aldrich
Kyselina myristová	$C_{14}H_{18}O_2$	99 %	Sigma Aldrich
<i>N, N</i> - karbonyldiimidazol	$C_7H_8N_4O$	99,5 %	Sigma Aldrich
Guanidinkarbonát	$C_3H_{12}N_6O_3$	97 %	Sigma Aldrich
2-Thienylmethylamin	$C_5H_7N S$	96 %	Sigma Aldrich
Fenylendiamin	$C_6H_8N_2$	99 %	Sigma Aldrich
N-bromsukcinimid	$C_4H_4BrNO_2$	99 %	Sigma Aldrich
PEPPSI-IPr	$C_{32}H_{40}Cl_3N_3Pd$	98 %	Sigma Aldrich
Ethidium bromid	$C_{21}H_{20}BrN_3$	95 %	Sigma Aldrich
Benzidin	$C_{12}H_{12}N_2$	97 %	Reanal
Acetanhydrid	$C_4H_6O_3$	98%	Lachner
Chlorid cínatý	$SnCl_2$	99,99 %	Sigma Aldrich
Bis-(pinacolato-diboran)	$C_{12}H_{24}B_2O_4$	99 %	Sigma Aldrich
2-brom-3-hexyl-thiofen	$C_{10}H_{15}S Br$	97 %	Sigma Aldrich
Kyselina octová	CH_3COOH	99,8 %	Lachema

Rozpouštědla

Etanol	C_2H_6O	96 %	Lachner
Hexan	C_6H_{14}	80%	Lachner
Acetonitril	C_2H_3N	bezvodý	Sigma Aldrich
Chloroform	$CHCl_3$	99,5 %	Lachner

Chloroform deuter.	CDCl_3	99,9 %	Lachner
Dichlormethan	$\text{CH}_2 \text{Cl}_2$	99,5 %	Lachner
Toluen	C_7H_8	99 %	Lachner
Methanol	CH_3OH	99,8 %	Sigma
Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	99,5 %	Lachner
(destilovaný v LiAlH_4)			

Ostatní

Kyselina chlorovodíková	HCl	35%	Lachner
Hydrogenuhličitan sodný	NaHCO_3	p.a.	Chemapol
Chlorid sodný	NaCl	kuchyňská sůl	
Chlorid hořečnatý	MgCl_2	99,5 %	Lachner
Síran hořečnatý	MgSO_4	99,5	Lachner
Uhličitan draselný	K_2CO_3	99%	Lachema
Kyselina dusičná	HNO_3	65 %	Lachema
Hydroxid sodný	NaOH	p.a.	Lachner

4.2 Syntéza ureidopyrimidinonu A

Syntéze ureidopyrimidinonu A předchází celkem tři kroky. Prvním z nich je syntéza ethyl-3-oxohexadekanoátu:

Triethylamin (9 ml; 0,066 mol) a chlorid hořečnatý (4,9001 g; 0,052 mol) byly přidány k ethylmalonátu draselnému (7,3600 g; 0,043 mol), který byl rozpuštěn v bezvodém acetonitrilu (140 ml). Tato směs se míchala přes noc při laboratorní teplotě. Poté byla k tomuto roztoku přidána směs, která obsahovala kyselinu myristovou (5,2002 g; 0,023 mol) a CDI (3,6400 g; 0,023 mol) rozpuštěné v bezvodém acetonitrilu. Celá tato směs se nechala přes noc míchat při laboratorní teplotě. Směs byla okyselená HCl (13 %) a míchána po dobu 15 min po okyselení. Organická vrstva byla oddělena a následně odpařena. Odparek byl rozpuštěn v ethylacetátu (100 ml). Vodná fáze byla dvakrát extrahována ethylacetátem (2x 100 ml). Všechny tři organické fáze byly smíchány, vyčištěny nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného (2x 30 ml) a roztokem NaCl (2x 30 ml). Vzniklý ethyl-3-oxohexadekanoát byl odpařen a vysušen. (výtěžek 5,1032 g, 74,5 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.17 (q, $J = 7.1$, 2H, OCH_2CH_3), 3.40 (s, 2H, CH_2), 2.51 (t, $J = 7.4$, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 1.70 – 1.48 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 1.39 – 1.13 (m, 23H, $10 \times \text{CH}_2$ and OCH_2CH_3 , overlapped signals), 0.86 (t, $J = 6.7$, 3H, CH_3).

Druhý krok-syntéza pyrimidinonu A:

Ethyl-3-oxohexadekanoátu (5,1032 g; 0,0171 mol) byl přidán ke guanidinkarbonátu (1,5240 g; 0,0169 mol) a k etanolu (50 ml; 96 %). Tato směs byla míchána při teplotě 85 °C přes noc. Poté byla částečně odpařena a byl k ní přidán hexan (30 ml). Směs byla vložena na 2 h do mrazícího boxu, pak k ní byla přidána destilovaná H_2O a nakonec byla filtrována. Sraženina byla promyta acetonem a nechala se stát na vzduchu po dobu dvou dní. (výtěžek 1,2684 g, 25,6 %)

^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 10.45 (s, 1H, NH), 6.29 (s, 2H, NH_2), 5.36 (s, 1H, CH), 2.23 (t, $J = 7.5$, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 1.69 – 1.40 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 1.38 – 1.15 (m, 20H, $10 \times \text{CH}_2$), 0.86 (t, $J = 6.3$, 3H, CH_3).

Třetím krokem je syntéza ureidopyrimidinonu A:

Pyrimidinon A (1,2684 g; $4,3 \cdot 10^{-3}$ mol) byl spolu s CDI (0,9053 g; $5,7 \cdot 10^{-3}$ mol) rozpuštěn v chloroformu (25 ml) a míchán přes noc v inertní atmosféře při teplotě 50 °C. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl k roztoku přidán aceton (20 ml) a směs byla filtrována přes fritu a poté vysušena ve vakuu. (výtěžek 1,1123 g, 66 %)

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7,77$ (s, 1H, N-CH=N), 7.12 (s, 2H, (C=O)N-CH=CH) + (C=O)N-CH=CH), 5.93 (m, 1H, (C=O)CH=C), 2.54 (m, 2H, CH=C-CH₂), 1.73 – 1.51 (m, 2H, CH=C-CH₂-CH₂), 1.43-1.19 (m, 10H, CH₂), 0.87 (t, $J = 6.8$, 3H, CH₃) ppm.

4.3 Syntéza monofunkčních ureidopyrimidinů

4.3.1 Reakce ureidopyrimidinonu A s 2-thienylmethylaminem

Ureidopyrimidinon A (0,1016 g; $2,6 \cdot 10^{-4}$ mol) a 2-thienylmethylamin (0,0310 g; $2,7 \cdot 10^{-4}$ mol) byl rozpuštěn v chloroformu (10 ml) a nechal se 20 h míchat v inertní atmosféře při laboratorní teplotě. Směs byla promyta chloroformem (20 ml). Organická fáze byla promyta zředěným roztokem HCl (15 ml), NaHCO₃ (15 ml) a NaCl (15 ml). K organické fázi byl přidán MgSO₄ jako sušidlo, které bylo později odfiltrováno a organická fáze odpařena na objem cca 5 ml. K tomuto roztoku byl přidán za stálého míchání aceton (25 ml) a poté byla směs dána na dva dny do mrazicího boxu, zcentrifugována a následně vysušena. Vzniklý ureidopyrimidinon A1 byl zabarven lehce do růžova. (výtěžek 0,0170 g, 40,6 %)

4.4 Syntéza bifunkčních ureidopyrimidinonů

4.4.1 Reakce ureidopyrimidinonu A s fenylendiaminem

Ureidopyrimidinon A (0,0956 g; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol) a fenylendiamin (0,0117 g; $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol) byl rozpuštěn v chloroformu (10 ml) a nechal se přes noc míchat v inertní atmosféře při laboratorní teplotě. Druhý den byl přidán opět chloroform (20 ml), organická fáze byla promyta zředěným roztokem HCl (15 ml), NaHCO_3 (15 ml) a NaCl (15 ml) a byl k ní přidán MgSO_4 jako sušidlo, to bylo později zfiltrováno a organická fáze odpařena na objem cca 5 ml. K tomuto roztoku byl přidán za stálého míchání aceton (25 ml) a poté byla směs dána do mrazicího boxu na několik hodin, zcentrifugována a následně vysušena. Vzniklý ureidopyrimidinon A2 byl zabarven do hněda. (výtěžek 0,0321 g, 39 %)

4.4.2 Reakce ureidopyrimidinonu A s benzidinem

Ureidopyrimidinon A (0,1028 g; $2,6 \cdot 10^{-4}$ mol) a benzidin (0,0247 g; $1,34 \cdot 10^{-4}$ mol) byl rozpuštěn v 10 ml chloroformu a nechal se míchat 4 h v inertní atmosféře za laboratorní teploty. Potom byl přidán chloroform (20 ml) a směs byla promyta. Organická fáze byla promývána zředěným roztokem HCl (15 ml), NaHCO_3 (15 ml) a NaCl (15 ml). K organické fázi byl přidán MgSO_4 jako sušidlo, to bylo později odfiltrováno a organická fáze odpařena na objem cca 5 ml. K tomuto roztoku byl přidán za stálého míchání aceton (25 ml) a poté byla směs dána na několik dní do mrazicího boxu, zcentrifugována a následně vysušena. Vzniklý ureidopyrimidinon A3 byl žlutý. (výtěžek 0,03981 g, 36,1 %)

4.4.3 Reakce ureidopyrimidinonu A s bithiofenem A

Syntéza bithiofenu A:

1. Krokem je bromace 2-thienylmethylaminu

2- Thienylmethylamin (0,5582 g; $4,94 \cdot 10^{-3}$ mol) a NBS (N-bromsukcinimid) (0,9224 g; $5,18 \cdot 10^{-3}$ mol) byl smíchán s CH_2Cl_2 (15 ml) a CH_3COOH (15 ml) a tato směs se nechala míchat přes noc při laboratorní teplotě. Druhý den byla směs

promyta nasyceným roztokem NaHCO₃ a NaCl, poté bylo přidáno sušidlo MgSO₄, to bylo přefiltrováno a 2-aminomethyl-5-bromthiofen vysušen.

2. Krokem je reakce s bis(pinacolato)diboranem

2-Aminomethyl-5-bromthiofen (0,05079 g; $2,67 \cdot 10^{-4}$ mol), bis(pinacolato)diboran (0,0341 g; $1,34 \cdot 10^{-4}$ mol) a K₂CO₃ (0,0483g; $3,50 \cdot 10^{-4}$ mol) byly rozpuštěny v destilovaném toluenu (10 ml) a methanolu (10 ml). Směs byla míchána po dobu 15-ti minut v inertní atmosféře a nakonec byl přidán katalyzátor PEPPSI-IPr. Směs byla zahřívána na 100 °C a nechala se míchat přes noc. Další den byl k tomuto roztoku přidán dichlormethan (15 ml) poté byl promyt nasyceným roztokem NaHCO₃, destilovanou vodou a nakonec roztokem NaCl. Ke vzniklé organické fázi bylo přidáno opět sušidlo MgSO₄, to bylo odfiltrováno a vzniklý roztok odpařen a produkt vysušen. (výtěžek 0,0239 g, 40%)

Reakce ureidopyrimidinonu s připraveným bithiofenem A:

Ureidopyrimidinon A (0,1016 g; $2,6 \cdot 10^{-4}$ mol) a bithiofen A (0,0371 g; $1,2 \cdot 10^{-5}$ mol) byly rozpuštěny v chloroformu (15 ml), reakční směs byla probublána v inertní atmosféře a nechala se přes noc míchat při laboratorní teplotě. Druhý den byl přidán znovu chloroform (20 ml) a směs byla promyta roztokem HCl (15 ml), NaHCO₃ (15 ml) a NaCl (15 ml). K organické fázi byl přidán MgSO₄ jako sušidlo, které bylo později odfiltrováno a organická fáze odpařena na objem cca 5 ml. K tomuto roztoku byl přidán za stálého míchání aceton (25 ml) a poté byla směs dána do mrazicího boxu na několik hodin, zcentrifugována a následně vysušena. Vzniklý ureidopyrimidinon A4 byl zabarven do žluta. (výtěžek 0,0360 g, 34,5 %)

4.4.4 Reakce ureidopyrimidinonu A s ethidium bromidem

Ureidopyrimidinon A (0,1026 g; $2,6 \cdot 10^{-4}$ mol) a ethidium bromid (0,0434 g; $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol) byl rozpuštěn v chloroformu (10 ml) a nechal se 5 h míchat v inertní atmosféře při laboratorní teplotě. Poté byl přidán opět chloroform (15 ml) a směs byla promyta nejprve zředěnou HCl (15 ml), pak roztokem NaHCO₃ (15 ml) a nakonec roztokem NaCl (15 ml). K organické fázi byl přidán MgSO₄ jako sušidlo, a

to bylo později přefiltrováno a organická fáze odpařena na objem cca 5 ml. K tomuto roztoku byl přidán za intenzivního míchání aceton (25 ml), poté byla směs dána na jednu noc do mrazicího boxu, zcentrifugována a následně vysušena. Vzniklý ureidopyrimidinon A5 byl fialový. (výtěžek 0,1064 g, 94 %)

4.4.5 Reakce ureidopyrimidinonu s 3,3'-dihexyl-5,5'-diamino-2,2'-bithiofenu

Příprava 3,3'-dihexyl-2,2'-bithiofenu

Bis-(pinacolato)-diboran (0,3980 g; $1,57 \cdot 10^{-3}$ mol), 2-brom-3-hexyl-thiofen (0,7918; $3,20 \cdot 10^{-3}$ mol) a K_2CO_3 (0,5705 g; $4,13 \cdot 10^{-3}$ mol) byly rozpuštěny v toluenu a metanolu v poměru 1:1 (5 ml). Tato směs se nechala míchat pod argonem po dobu 15 min, poté byl přidán katalyzátor PEPPSI-IPr a pak byla opět míchána po dobu 2h při teplotě 100 °C. Směs byla promyta destilovanou vodou (10 ml) a nakonec bylo přidáno $MgSO_4$, směs odfiltrována, odpařena a vysušena.

Příprava 3,3'-dihexyl-5,5'-dinitro-2,2'-bithiofenu

Připravený 3,3'-dihexyl-2,2'-bithiofen byl rozpuštěn v tetrahydrofuranu (10 ml) a destilované vodě (10 ml). Poté k němu byla v termostatu přidávána velmi pomalu nitrační směs (HNO_3 + acetanhydrid kyseliny octové) za teploty -10 °C. Po dvou hodinách byla teplota zvýšena na +5 °C a směs se nechala míchat přes noc. Do reakční směsi byl při teplotě 0 °C postupně přidáván 20 % roztok NaOH (20 ml). Po zneutralizování byla směs třikrát extrahována dichlormethanem (3x 20 ml). Organická fáze byla promyta destilovanou vodou, roztokem NaCl (vždy 15 ml), vysušena $MgSO_4$ a odpařena.

Příprava 3,3'-dihexyl-5,5'-diamino-2,2'-bithiofenu

Ke vzniklé směsi byl přidán ethylacetát (15 ml) a etanol (15 ml) a směs se nechala 10 minut míchat v inertní atmosféře. Poté byl přidán $SnCl_2$ (2,8743 g; 0,015 mol) a takto vzniklý roztok se nechal míchat dva dny. Pak byl přidán ethylacetát (15 ml), směs byla promyta 1M NaOH (10 ml), dest. H_2O a roztokem NaCl. K organické fázi bylo přidáno $MgSO_4$, odfiltrována výsledná směs odpařena a vysušena. (výtěžek 0,0456g, 40 %)

4.5 Použité přístroje a metodika

Nukleární magnetická rezonance (NMR)

^1H NMR spektra byla měřena na přístroji Varian Unity INOVA 400 a Varian NMR System 300. Vzorky byly měřeny jako roztoky v CDCl_3 a referencovány na signál rozpouštědla (7,25 ppm) pro CDCl_3 a 2,5 ppm pro DMSO-d_6 .

Infračervená spektra (IR spektra)

IR spektra pevných vzorků byla měřena na přístroji Nicolet Magna 760 vybaveným IR mikroskopem Olympus Chem. Inspektor. Vzorky byly měřeny technikou DRIFTS po naředění KBr.

UV/VIS spektroskopie

Vzorky byly měřeny jako roztoky (v CHCl_3) na přístroji HELIOS λ UNICAM (dvou paprskový skenovací UV-VIS spektrofotometr).

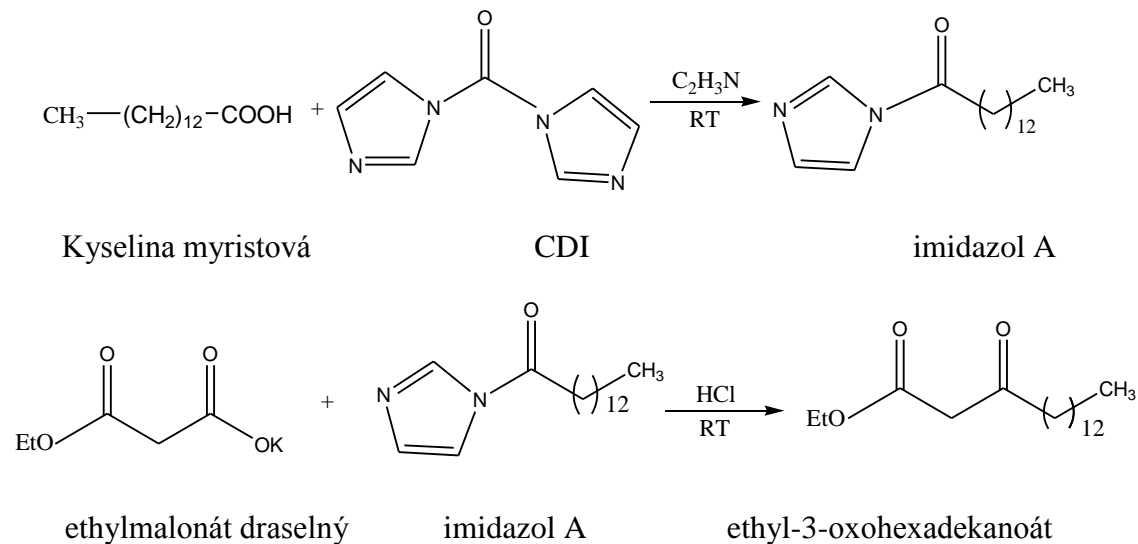
Fluorescenční spektroskopie:

Fluorescenční spektra byla naměřena na přístroji Fluorolog 4 Jobin Yvon Spex instrument. Vzorky byly rozpuštěny v CHCl_3 .

5 Výsledky a diskuze

5.1 Syntéza ureidopyrimidinonu A

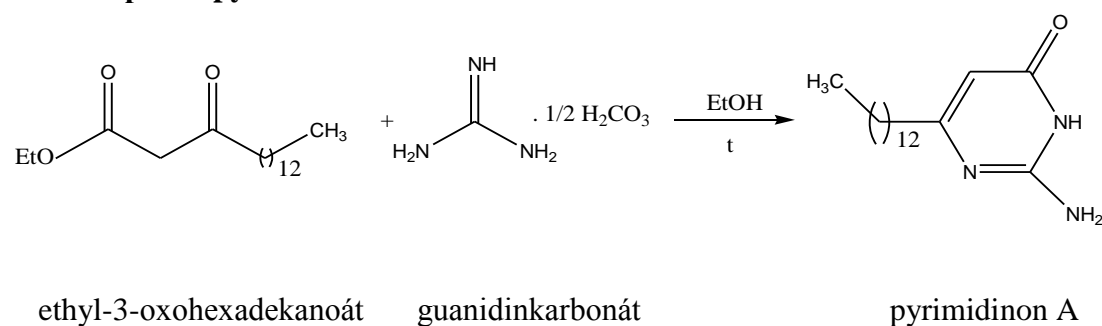
5.1.1 Příprava ethyl-3-oxohexadekanoátu



Obr. 5.1 Příprava ethyl-3-oxohexadekanoátu

Kyselina myristová reagovala s CDI v bezvodém acetonitrilu za vzniku imidazolu A. Poté byl ke směsi přidán ethylmalonát draselný, čímž došlo ke vzniku ethyl-3-oxohexadekanoátu. Výsledná směs byla bezbarvá a po odpaření vznikl bílý prášek.

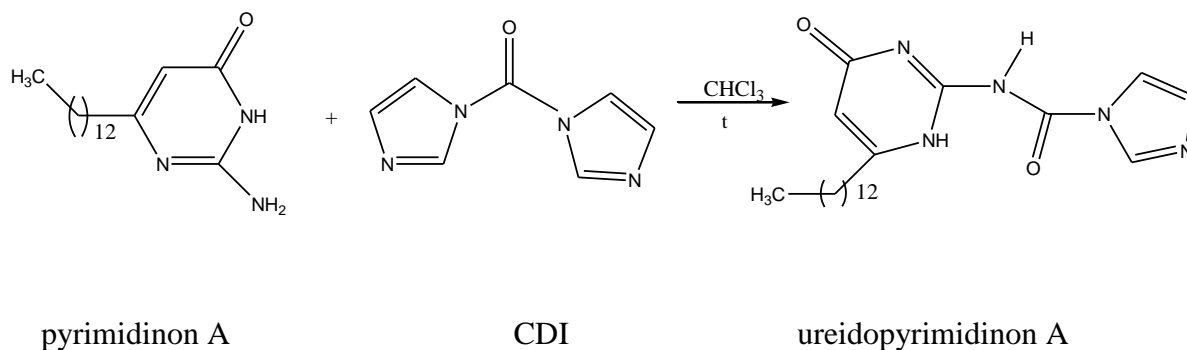
5.1.2 Příprava pyrimidinonu A



Obr. 5.2 Syntéza pyrimidinonu A

Reakcí ethyl-3-oxohexadekanoátu s guanidinkarbonátem vznikl pyrimidinon A, který byl dobře rozpustný v chloroformu. Pro ověření správnosti struktury bylo provedeno měření NMR. Vzniklý roztok byl opět bezbarvý a po odpaření se vytvořil bílý prášek.

5.1.3 Příprava ureidopyrimidinonu A



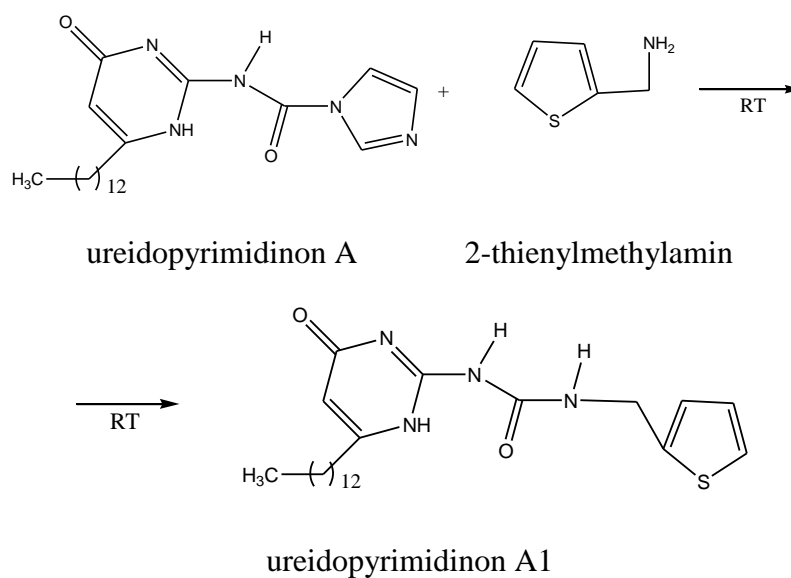
Obr. 5.3 Příprava ureidopyrimidinonu A

Reakcí pyrimidinonu A s CDI vznikl požadovaný ureidopyrimidinon A. Tento ureidopyrimidinon byl rozpustný v chloroformu a po jeho vysušení vznikl bílý prášek. Opět bylo provedeno měření NMR spektra, které potvrdilo správnost struktury.

5.2 Syntéza monofunkčních ureidopyrimidinů

5.2.1 Reakce ureidopyrimidinonu A s 2-thienylmethylaminem

Jako první produkt byl vyroben monofunkční ureidopyrimidinon, který byl připraven reakcí s komerčně dostupným 2-thienylmethylaminem. Reakce proběhla velmi snadno za laboratorní teploty.



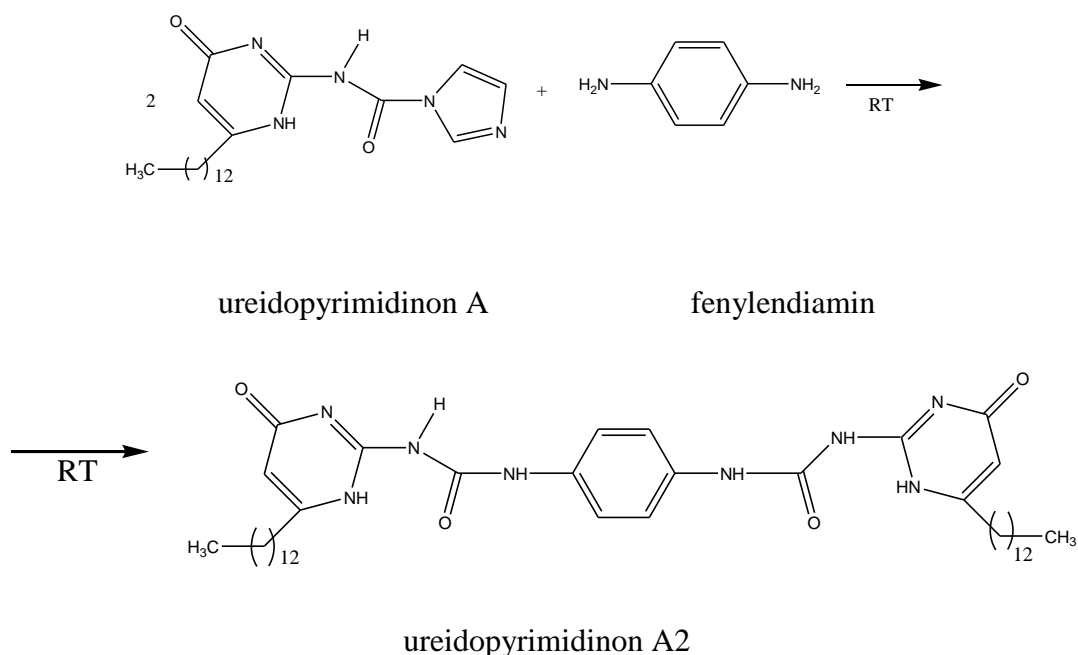
Obr. 5.4 Reakce ureidopyrimidinonu A s 2-thienylmethylaminem

Imidazolová část ureidopyrimidinonu byla odtržena a na její místo se navázal 2-thienylmethylamin prostřednictvím amino - skupiny. Výsledný ureidopyrimidinon A měl lehce narůžovělou barvu v roztoku i pevném skupenství a byl dobře rozpustný v chloroformu.

5.3 Syntéza bifunkčních ureidopyrimidinů

5.3.1 Reakce ureidopyrimidinu A s fenylendiaminem

Prvním zkoušeným bifunkčním ureidopyrimidinonem byl ureidopyrimidinon A2, který má ve své molekule fenylendiamin. Fenylendiamin obsahuje dvě amino-skupiny, na které se váže zbytek ureidopyrimidinu a výsledný ureidopyrimidinon je potom bifunkční.

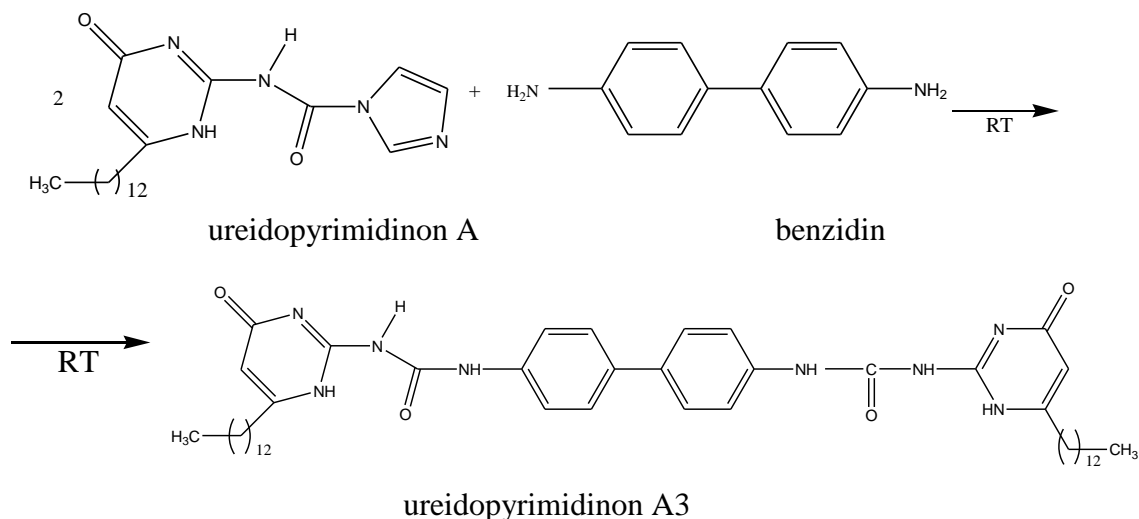


Obr. 5.5 Reakce ureidopyrimidinu A s fenylendiaminem

Ureidopyrimidinon A2 byl velmi dobře rozpustný v chloroformu. V roztoku i pevném skupenství byl zabarven do hněda.

5.3.2 Reakce ureidopyrimidinu A s benzidinem

Jelikož se reakce ureidopyrimidinu A s fenylendiaminem zdařila, byl pro další přípravu bifunkčního ureidopyrimidinu zvolen taktéž komerčně dostupný – benzidin. Benzidin má ve své molekule dva benzenové kruhy, čímž je možné dosáhnout vyšší konjugace a dvě amino- skupiny, díky kterým se k němu naváže z každé strany ureidopyrimidinon A (bez imidazolové části).



Obr. 5.6 Reakce ureidopyrimidinonu A s benzidinem

Vzniklý ureidopyrimidinon A3 byl hůře rozpustný. K jeho úplnému rozpuštění došlo až po delší době intenzivního míchání v chloroformu. V roztoku byl žlutý a v pevném světle žluto-hnědý.

5.3.3 Reakce ureidopyrimidinonu A s bithiofenem A

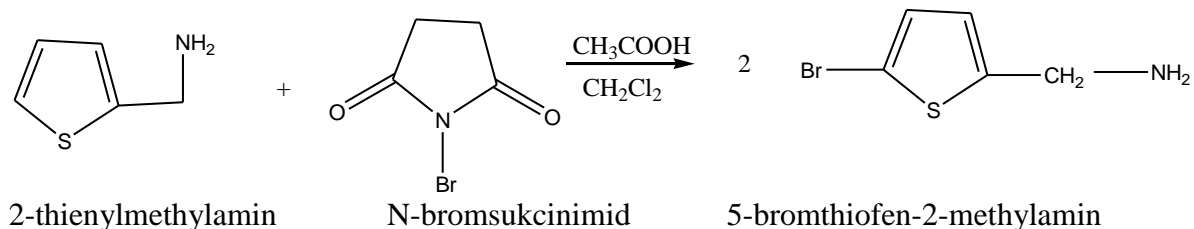
Aromatické aminy se zdály být dobrými výchozími látkami pro syntézu bifunkčních ureidopyrimidinonů. Dalšími zkoumanými látkami byly proto thiofeny, které mají také aromatický kruh a chovají se podobně jako benzen. Jelikož byl již jeden thiofen (2-thienylmethylamin) zkoušen pro syntézu monofunkčního ureidopyrimidinonu, byl v tomto případě zvolen bithiofen, který by měl docílit ještě vyšší konjugace výsledného produktu.

Syntéza bithiofenu A:

Příprava 5,5'- bis(aminomethyl)bithiofenu byla provedena ve dvou krocích. Nejprve byl nabromován 2-thiofenmethylamin pomocí N-bromsukcinimidu a poté za přítomnosti bis(pinacolato) diboronu došlo k substituční reakci a následnému vzniku bithiofenu.

1. Krok- bromace 2-thienylmethylaminu

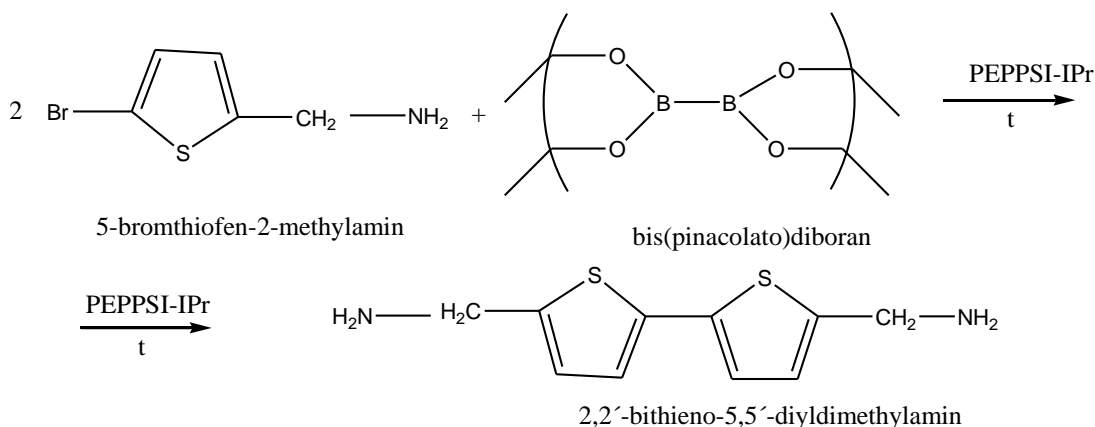
Reakce 2-thienylmethylaminu a N-bromsukcinimidu proběhla snadno při laboratorní teplotě. Výsledný 5-bromthiofen-2-methylamin byl zbarven do hněda.



Obr. 5.7 Bromace 2-thienylmethylaminu N-bromsukcinimidem

2. Krok- reakce 5-bromthiofen-2-methylaminu s bis(pinacolato)diboranem za vzniku 2,2'-diaminodimethylbithiofenu

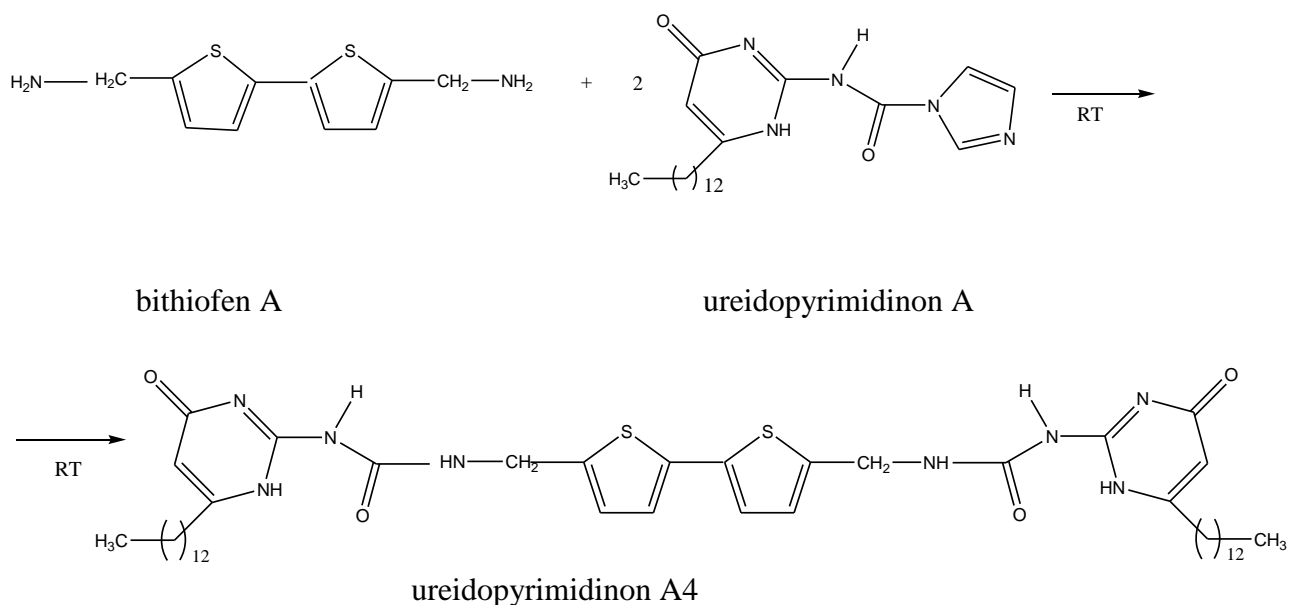
Tato reakce probíhala při teplotě 100 °C za přítomnosti katalyzátoru PEPPSI-IPr. Vzniklá látka byla zbarvena do žluta.



Obr. 5.8 Reakce 5-bromthiofen-2-methylaminu a bis(pinacolato)diboranu

Reakce ureidopyrimidinonu A s připraveným bithiofenem A:

Tato reakce proběhla snadno za laboratorní teploty. Pro zlepšení vlivu konjugace by bylo výhodnější vyrobit bithiofen A bez methylových skupin napojených na thiofenovém kruhu. Ovšem takovýto produkt se prozatím nepodařilo vyrobit (viz. dále).

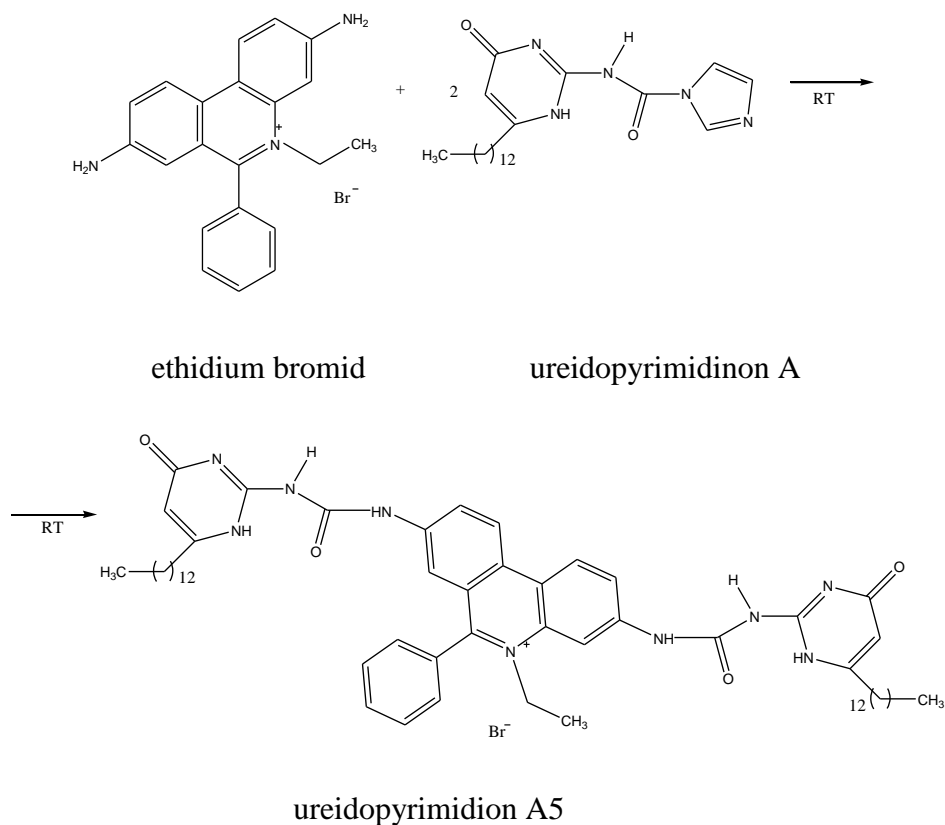


Obr. 5.9 Reakce ureidopyrimidinonu A s připraveným bithiofenem A:

Vzniklý ureidopyrimidinon A4 byl sytě žlutý, vykazoval fluorescenci a byl velmi dobře rozpustný v chloroformu.

5.3.4 Reakce ureidopyrimidinonu A s ethidium bromidem

Ethidium bromid (označovaný také jako homidium bromid) je fluorescenční barvivo, které se často využívá v biologii jako interkalační činidlo. Jedná se o silný mutagen. Pro tuto syntézu byl vybrán proto, že ve své struktuře obsahuje čtyři aromatické kruhy, které by měly opět zvýšit konjugaci výsledné molekuly.



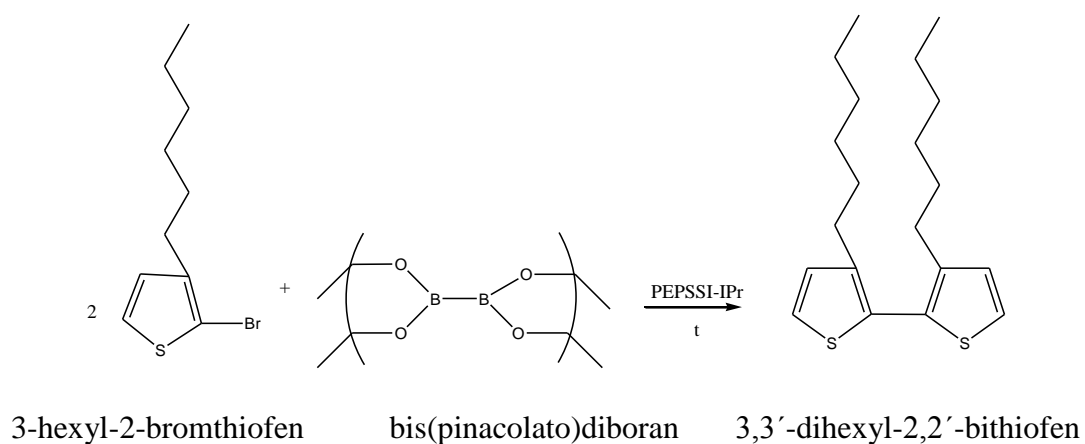
Obr. 5.10 Reakce ureidopyrimidinu A s Ethidium bromidem

Ureidopyrimidion A5 byl rozpustný v chloroformu o něco hůře. V roztoku i pevném stavu byl tmavě fialový. Výtěžek tohoto produktu byl ze všech nejvyšší.

5.3.5 Reakce ureidopyrimidinonu A s bis(3,3'hexyl-5,5'aminothiofenem)

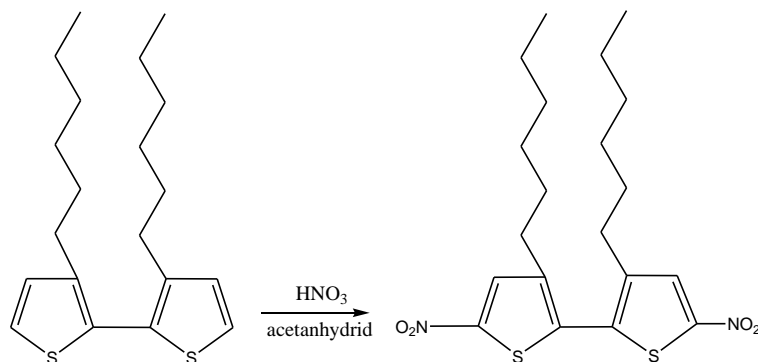
Příprava bis(3,3'hexyl-5,5'aminothiofenu) byla uskutečněna proto, aby se ureidopyrimidinon mohl napojit prostřednictvím amino-skupin rovnou k thiofenovému kruhu. Výsledný produkt se však nepodařilo rozpustit, tudíž nebylo možno provést měření NMR spektra a ani navázání ureidopyrimidinonu.

Prvním krokem byla příprava 3,3'-dihexylbithiofenu Suzukiho couplingovou reakcí 2-brom-3hexylthiofenu s bis(pinacolato)diboranem za přítomnosti katalyzátoru PEPSI-IPr a teploty 100 °C.



Obr. 5.11 reakce 2-brom-3-hexylthiofenu s bis(pinacolato)diboranem

Druhým krokem byla příprava 3,3'-dihexyl-5,5'-dinitro-2,2'-bithiofenu. Jednalo se o nitraci 3,3'-dihexyl-2,2'-bithiofenu, kde jako nitrační směs byla použita směs HNO_3 a acetanhydridu. Reakce probíhala za teploty $-10\text{ }^\circ\text{C}$.

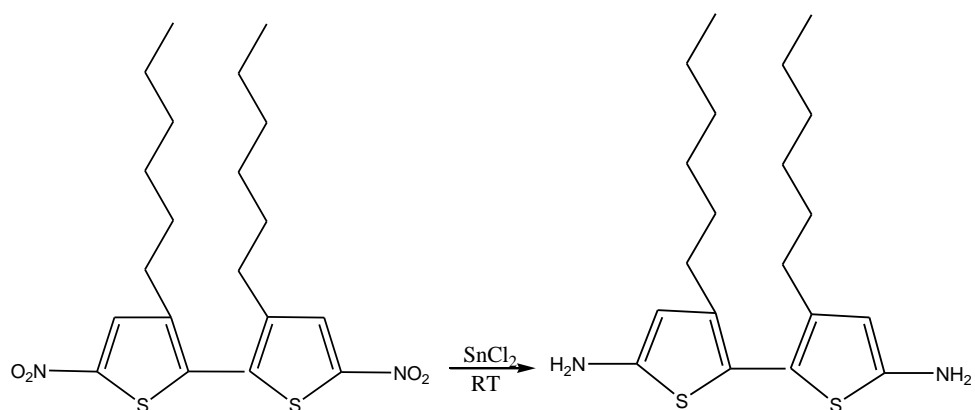


3,3'-dihexyl-2,2'-bithiofen

3,3'-dihexyl-5,5'-dinitro-2,2'-bithiofen

Obr. 5.12 Nitrace 3,3'-dihexyl-2,2'-bithiofenu směsí HNO_3 a $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$.

Třetím krokem byla redukce 3,3'-dihexyl-5,5'-dinitro-2,2'-bithiofenu SnCl_2 na požadovaný 3,3'-dihexyl-5,5'-diamino-2,2'-bithiofen. Výsledný produkt nemohl být dále použit, neboť nebyl v ničem rozpustný. Není tedy ani možné s jistotou říci, zda-li byl skutečně vyroben 3,3'-dihexyl-5,5'-diamino-2,2'-bithiofen, protože nebyla naměřena NMR spektra, která by prokázala správnost struktury.



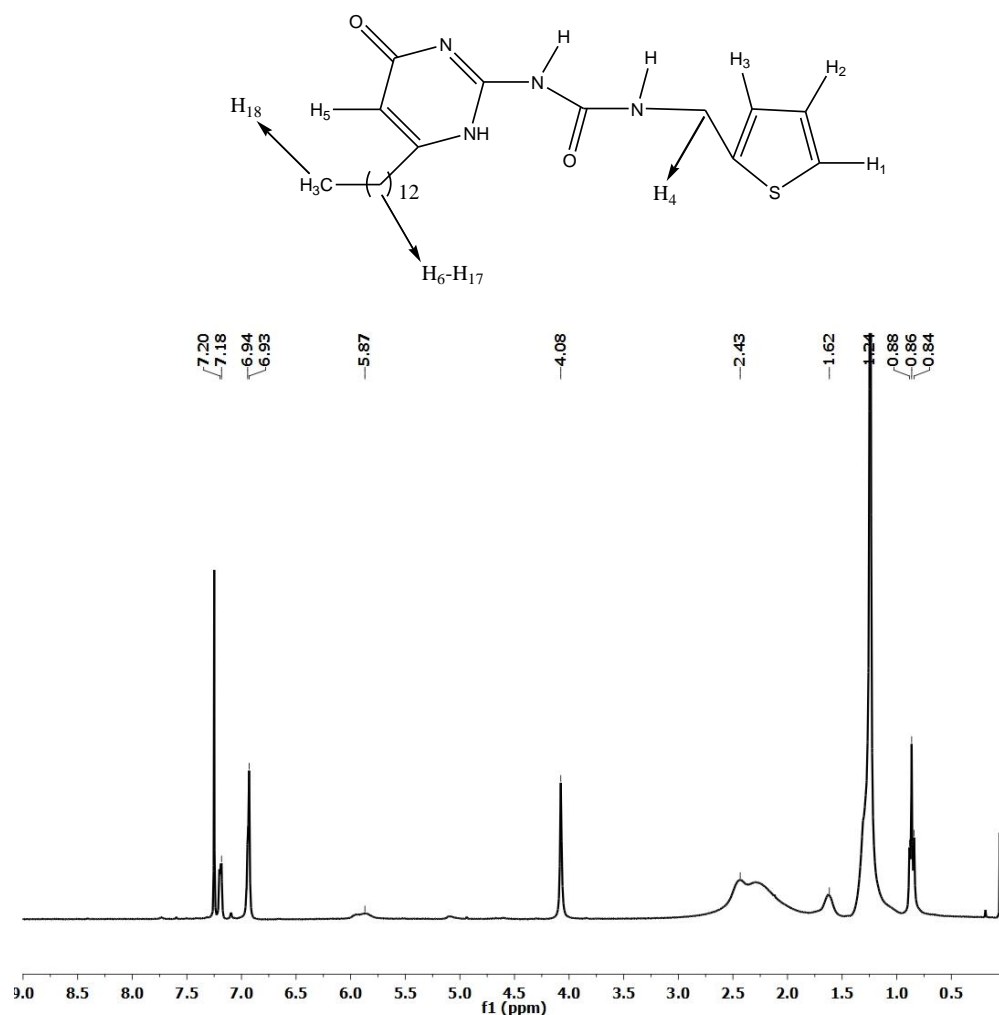
3,3'-dihexyl-5,5'-dinitro-2,2'-bithiofen

3,3'-dihexyl-5,5'-diamino-2,2'-bithiofen

Obr. 5.13 Redukce 3,3'-dihexyl-5,5'-dinitro-2,2'-bithiofenu SnCl_2 .

5.4 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

5.4.1 Měření NMR ureidopyrimidinonu A1

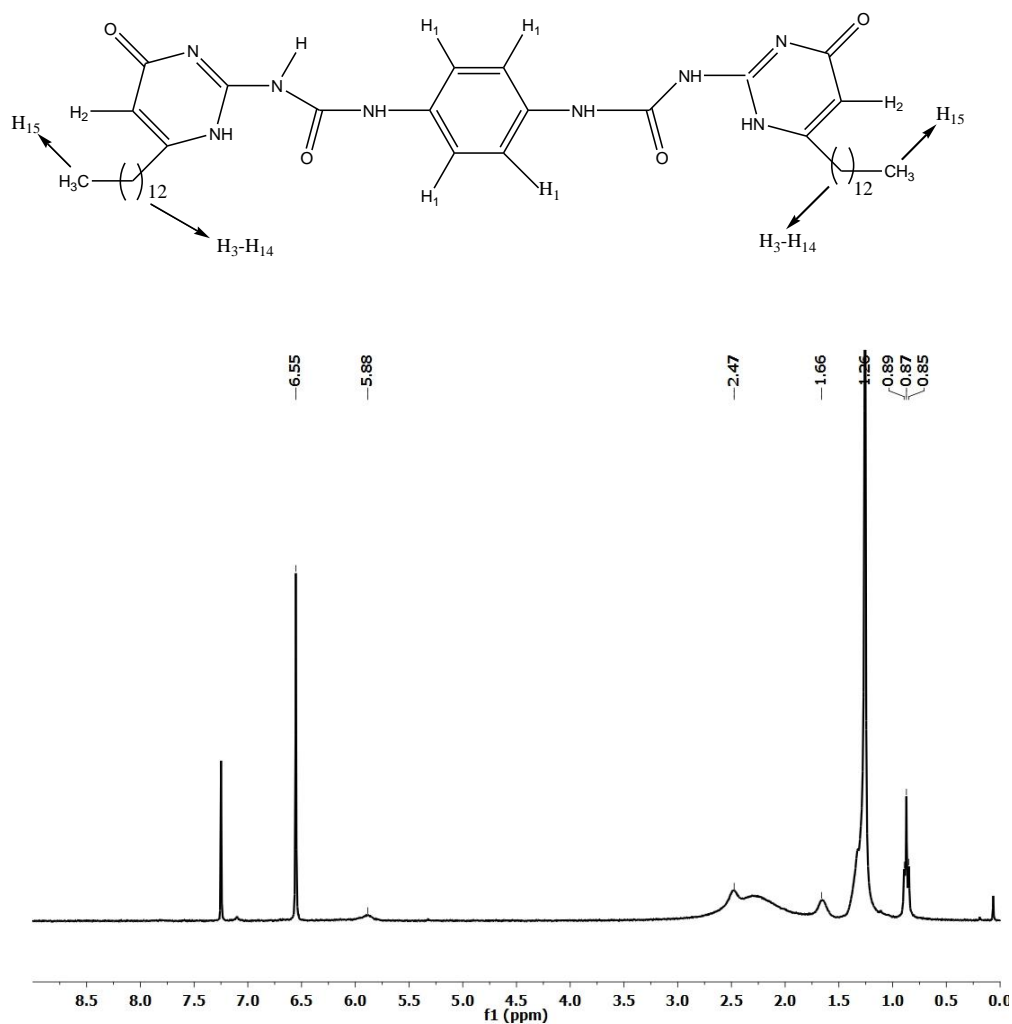


Obr. 5.14 ^1H NMR spektrum ureidopyrimidinonu A1

Vodíky H_1 - H_4 potvrzují přítomnost 2-thienylmethylaminu. Vodík H_1 je ve spektru ^1H NMR pozorován jako multiplet s chemickým posunem 7,18 ppm. H_2 a H_3 vodíky jsou zde znázorněny jako multiplet s chemickým posunem 6,94 ppm a H_4 jako singlet s chemickým posunem 4,08 ppm. H_5 - H_{18} se objevují ve všech spektrech, neboť se jedná o chemické posuny vodíků, které se vyskytují v ureidopyrimidinonech. H_5 je znázorněn jako singlet - 5,87 ppm, vodíku

H₆ odpovídá multiplet 2,43 ppm, H₇ je multiplet s chemickým posunem 1,62 ppm, H₈₋₁₇ odpovídá multiplet s chemickým posunem 1,24 ppm a H₁₈ je triplet 0,86 ppm.

5.4.2 Měření NMR spektra ureidopyrimidinou A2

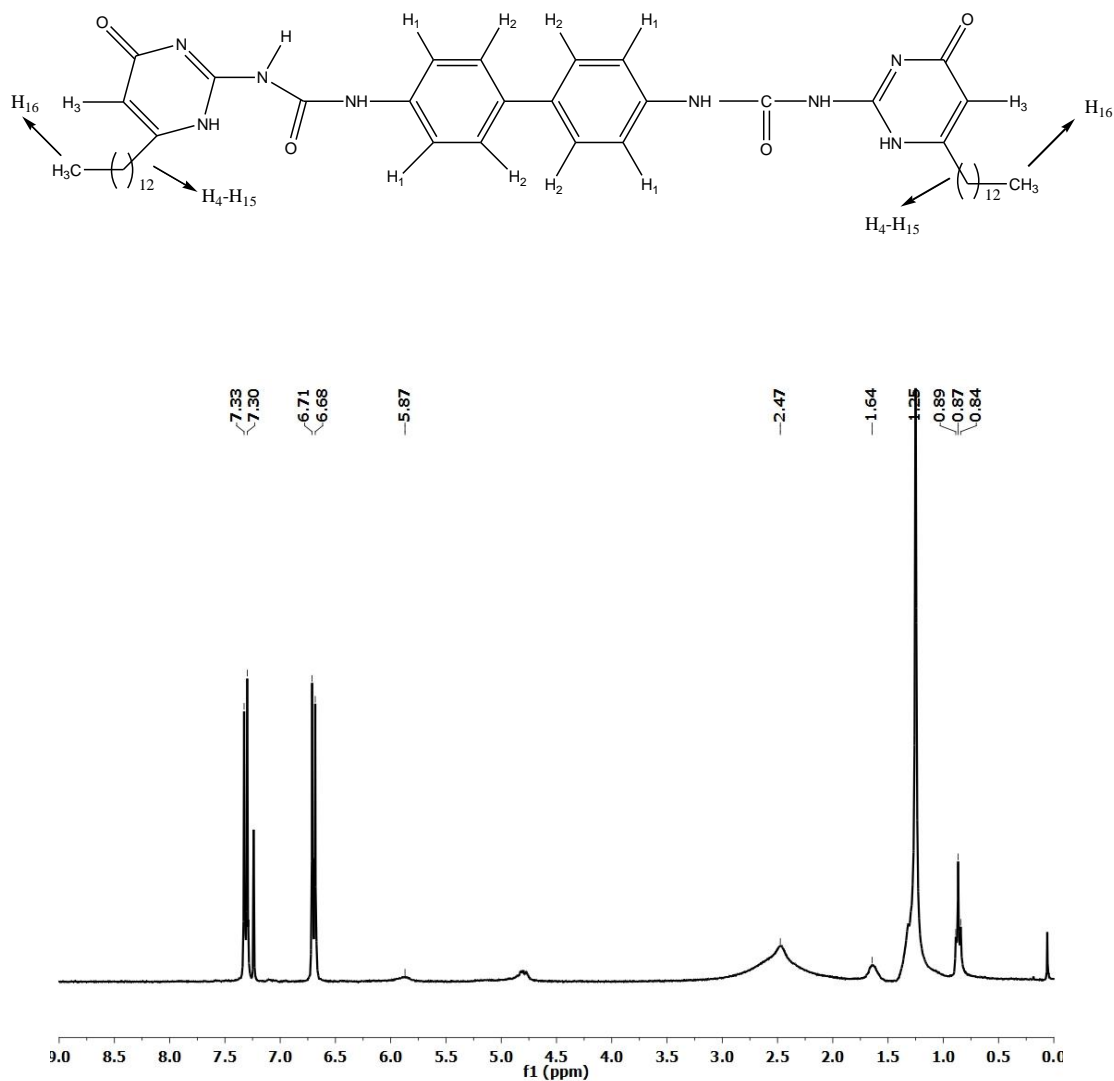


Obr. 5.15 ¹H NMR spektrum ureidopyrimidinonu A2

Přítomnost fenylendiaminu zde potvrzuje singlet s chemickým posunem 6,55 ppm, jež odpovídá vodíku H₁. Ostatní vodíky náleží opět ureidopyrimidinonu. H₂ je znázorněn jako singlet s chemických posunem 5,88 ppm, H₃ je vidět jako multiplet s chemickým posunem 2,47 ppm, H₄ také jako multiplet s chemickým

posunem 1,66 ppm, vodíkům H₅₋₁₄ odpovídá multiplet s chem. posunem 1,26 ppm a H₁₅ je znázorněn jako triplet s chem. posunem 0,87 ppm.

5.4.3 Měření NMR spektra ureidopyrimidinonu A3

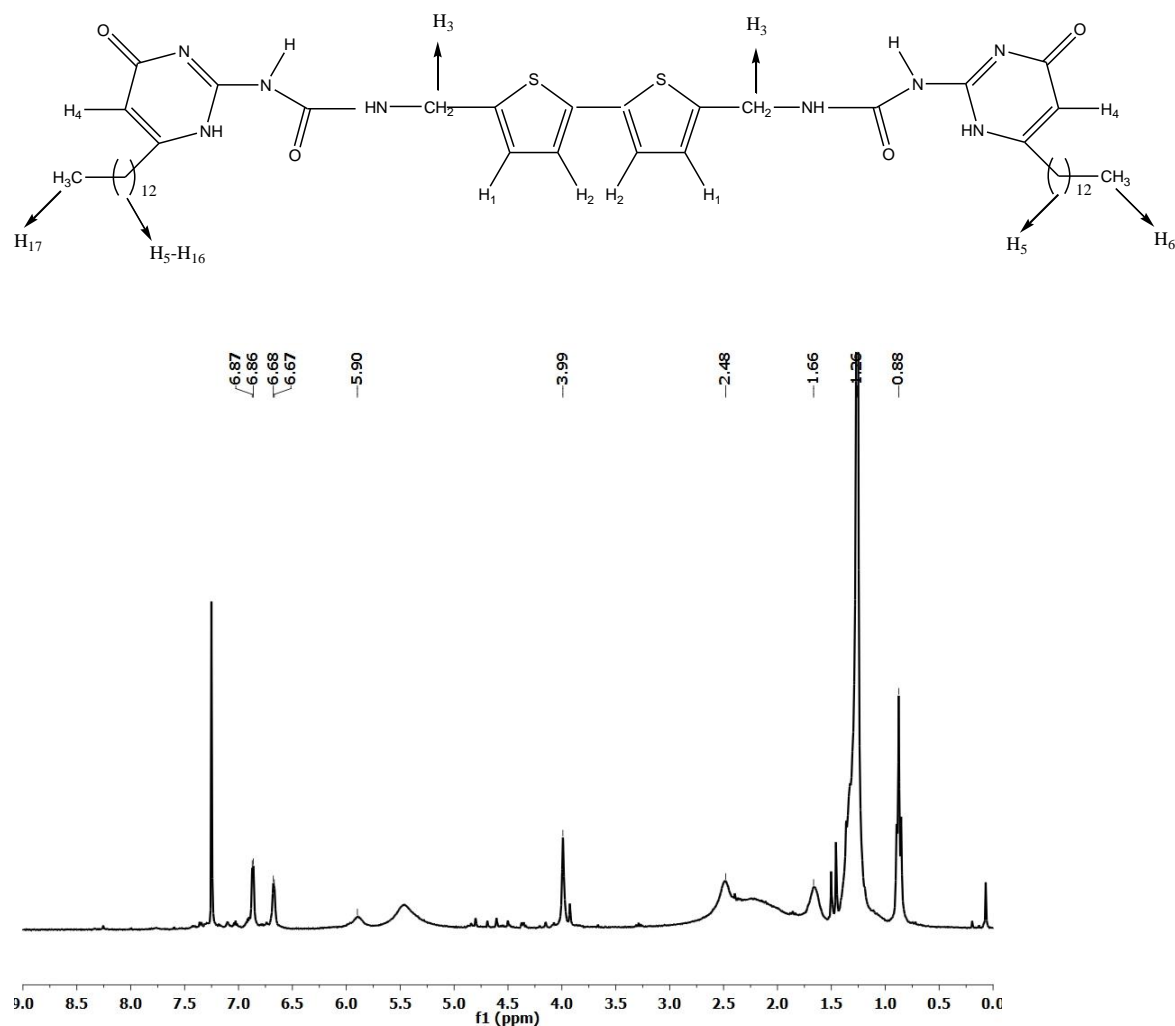


Obr. 5.16 ¹H NMR spektrum ureidopyrimidinonu A3

Přítomnost benzidinu potvrzují vodíky H₁ a H₂. Vodík H₁ je ve spektru pozorován jako multiplet s chemickým posunem 6,70 ppm. Vodíku H₂ odpovídá multiplet s chemickým posunem 7,32 ppm. H₃-H₁₆ jsou vodíky z ureidopyrimidinonu. H₃ je znázorněn jako singlet- 5,87 ppm, vodíku H₄ odpovídá multiplet s chemickým

posunem 2,47 ppm, H₅ je znázorněn jako multiplet –1,64 ppm, H₆₋₁₅ také jako multiplet – 1,25 ppm a H₁₆ odpovídá triplet 0,88 ppm.

5.4.4 Měření NMR spektra ureidopyrimidinonu A4

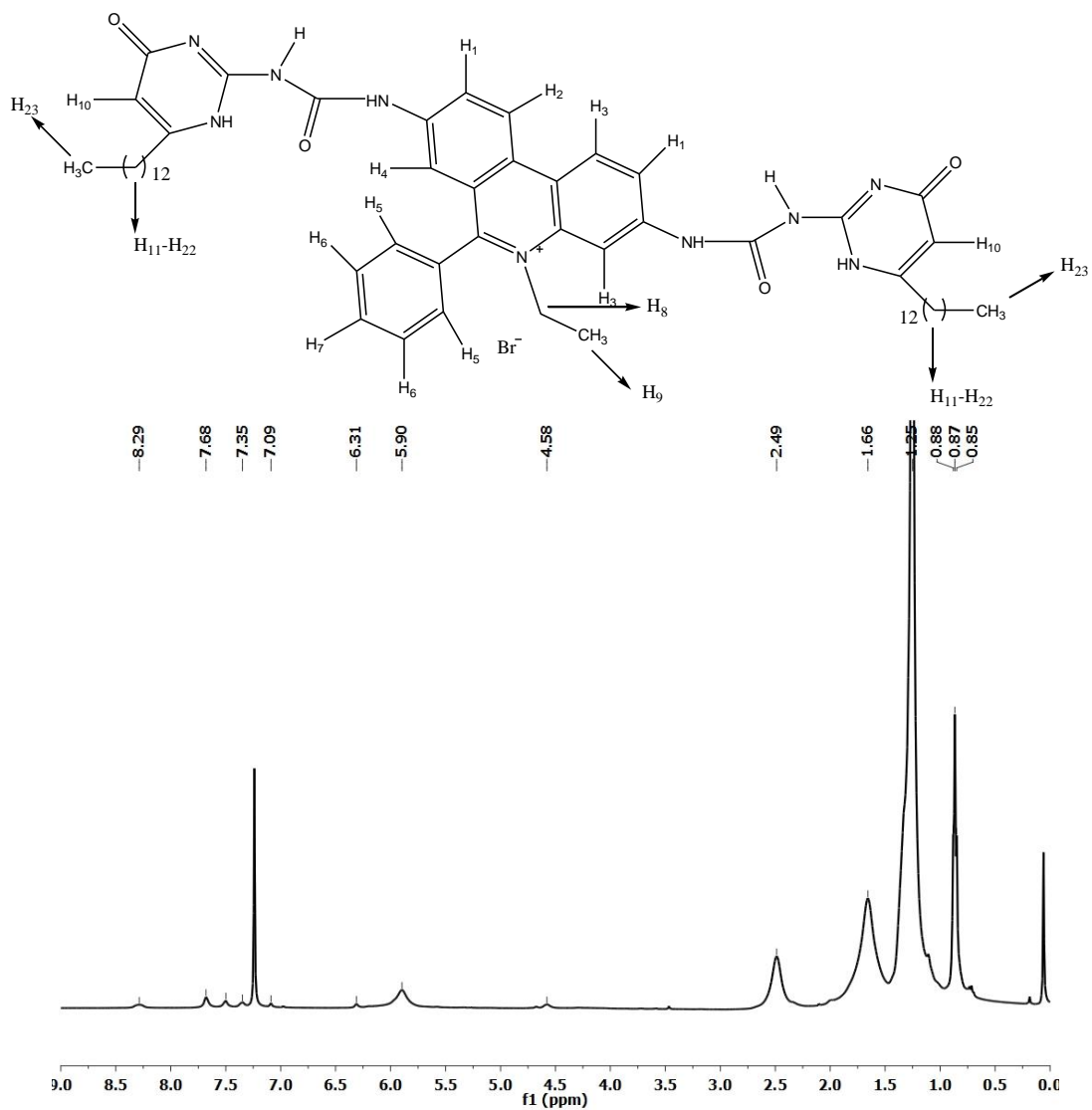


Obr. 5.17 ¹H NMR spektrum ureidopyrimidinonu A4

Vodíky H₁- H₃ dokazují přítomnost bithiofenu. Vodíku H₁ je ve spektru přiřazen multiplet s chem. posunem 6,86 ppm. Vodík H₂ je pozorován také jako multiplet s chem. posunem 6,67 ppm. Vodík H₃ je zde vidět jako singlet s chem. posunem 3,99 ppm. V případě H₄-H₁₇ se jedná opět o vodíky náležící

ureidopyrimidinonu. Jsou zde znázorněny jako singlet H_4 s chemickým posunem 5,90 ppm, H_5 odpovídá multipletu 2,48 ppm, H_6 je multiplet s chemickým posunem 1,66 ppm, v případě H_{7-16} se jedná o multiplet s chemickým posunem 1,26 ppm a H_{17} odpovídá triplet s chem. posunem 0,88 ppm.

5.4.5 Měření NMR spektra ureidopyrimidinonu A5



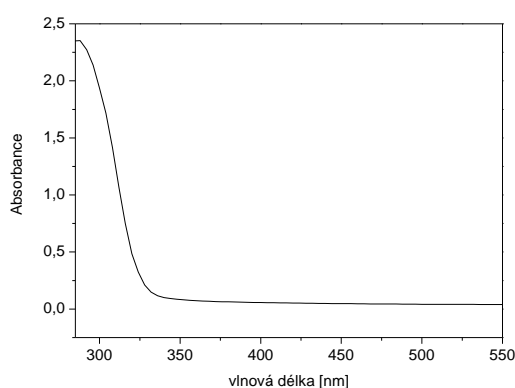
Obr. 5.18 ^1H NMR spektrum ureidopyrimidinonu A5

Vodíkům H_1-H_9 odpovídají multiplety s chemickým posunem 4,58 – 8,29 ppm, které se vyskytují ve struktuře ethidium bromidu. $H_{10}-H_{23}$ jsou vodíky z ureidopyrimidinonu. H_{10} je vidět jako singlet s chemickým posunem 5,90 ppm, v případě H_{11} se jedná o multiplet s chemickým posunem 2,49 ppm, H_{12} přísluší multipletu 1,66 ppm, $H_{13}-H_{22}$ je vidět jako multiplet s chem. posunem 1,26 ppm a v případě H_{23} se jedná o triplet – 0,87 ppm.

5.5 UV/VIS spektroskopie

Ve všech případech měření UV/VIS spektroskopie nebylo možné rozumně naměřit ultrafialovou oblast o nižší vlnové délce než 300 nm, protože v rozmezí 200-300 nm docházelo k naměření velmi vysokých absorbancí, které by byly pro interpretaci spekter nepoužitelné. Při několikanásobném zředění vzorků došlo k zanedbatelnému posunu absorpance v UV oblasti na nižší hodnoty a vzorky již neabsorbovaly záření ve viditelné oblasti. Proto byla všechna spektra naměřena přibližně od 300 nm.

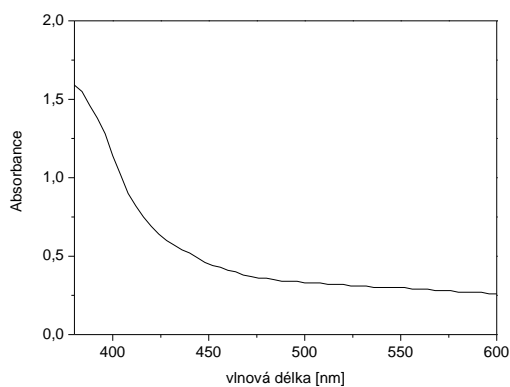
5.5.1 Měření UV/VIS spektra Ureidopyrimidinonu A1



Obr. 5.19 UV/VIS spektrum Ureidopyrimidinonu A1

Z UV/VIS spektra je patrné, že Ureidopyrimidinon A1 absorboval světlo pouze v ultrafialové oblasti. Tento vzorek byl narůžovělý a nevykazoval fluorescenci.

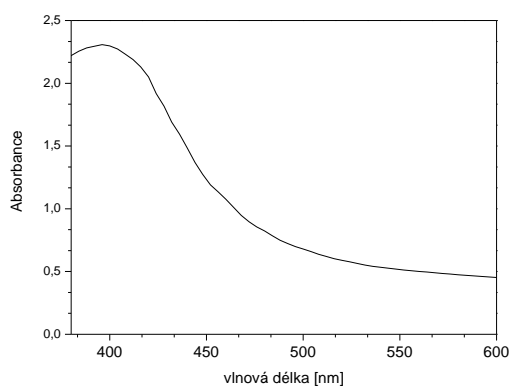
5.5.2 Měření UV/VIS spektra ureidopyrimidinonu A2



Obr. 5.20 UV/VIS spektrum ureidopyrimidinonu A2

Fenylendiamin byl měřen jako nahnědlý roztok, který vykazoval fluorescenci. Světlo absorboval ve viditelné oblasti spektra.

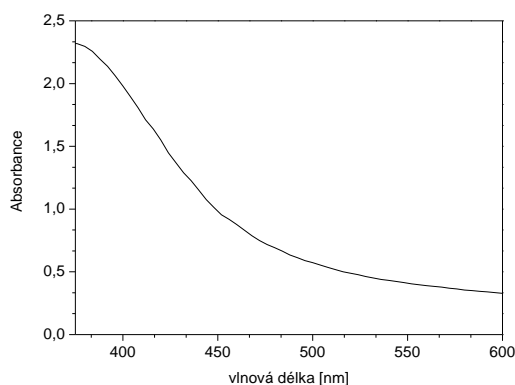
5.5.3 Měření UV/VIS spektra ureidopyrimidinonu A3



Obr. 5.21 UV/VIS spektrum ureidopyrimidinonu A3

Ureidopyrimidinon A3 byl měřen jako žlutý roztok, který vykazoval fluorescenci a absorboval záření ve viditelné oblasti spektra.

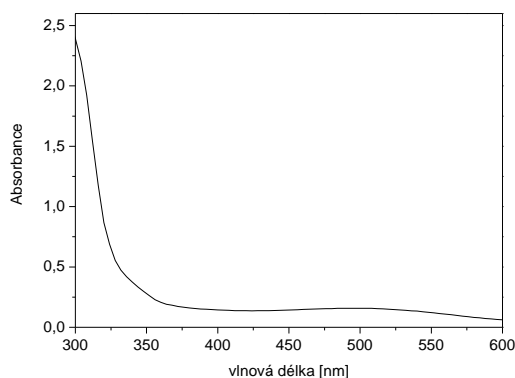
5.5.4 Měření UV/VIS spektra ureidopyrimidinonu A4



Obr. 5.22 UV/VIS spektrum ureidopyrimidinonu A4

Ureidopyrimidinon A4 byl měřen jako sytě žlutý roztok, který absorboval světlo ve viditelné oblasti spektra a vykazoval fluorescenci.

5.5.5 Měření UV/VIS spektra ureidopyrimidinonu A5

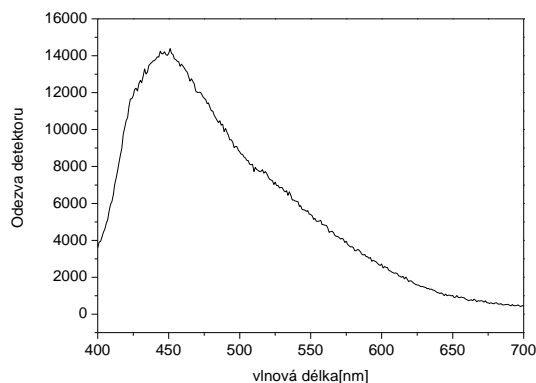


Obr. 5.23 UV/VIS spektrum ureidopyrimidinonu A5

Ureidopyrimidinon A5 byl měřen jako světle fialový roztok vykazující fluorescenci. Z UV/VIS spektra je vidět, že absorboval světlo spíše v ultrafialové oblasti spektra a v oblasti o vlnové délce kolem 500 nm mírně absorboval světlo z viditelné části spektra.

5.6 Fluorescenční spektroskopie:

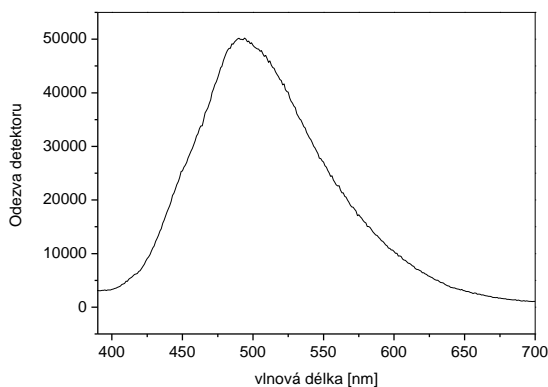
5.6.1 Měření fluorescence ureidopyrimidinonu A2



Obr. 5.24 Fluorescence ureidopyrimidinonu A2

Ureidopyrimidinon A2 vykazoval fluorescenci při nejnižší vlnové délce. Nejvyšší intenzita emitovaného světla byla naměřena při vlnové délce okolo 460 nm.

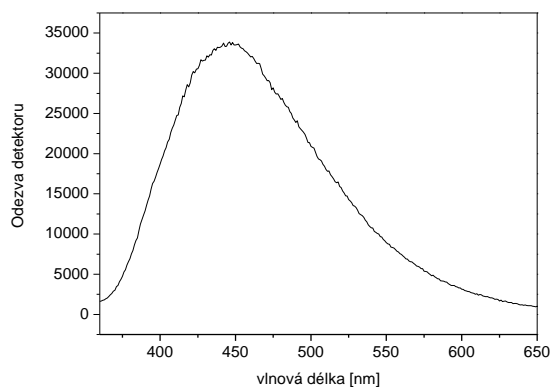
5.6.2 Měření fluorescence ureidopyrimidinonu A3



Obr. 5.25 Fluorescence ureidopyrimidinonu A3

Ureidopyrimidinon A3 vykazoval fluorescenci při vyšší vlnové délce než ureidopyrimidinon A2 proto, že se zvýšil konjugovaný systém zavedením dalšího aromatického kruhu. Nejvyšší intenzita emitovaného světla byla naměřena při vlnové délce kolem 500 nm.

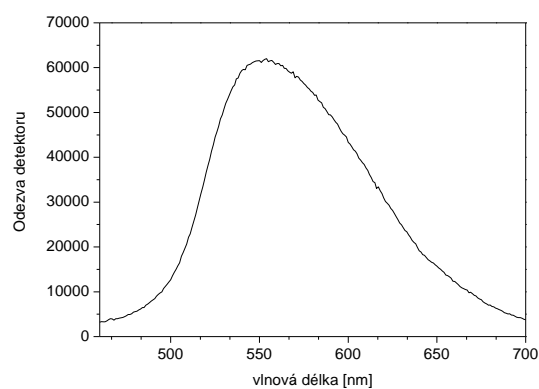
5.6.3 Měření fluorescence ureidopyrimidinonu A4



Obr. 5.26 Fluorescenční spektrum ureidopyrimidinonu A4

Z uvedeného spektra je vidět, že intenzita emitovaného světla byla nejvyšší při vlnové délce okolo 460 nm. Ureidopyrimidinon A4 vykazoval fluorescenci při nižší vlnové délce než ureidopyrimidinon A3.

5.6.4 Měření fluorescence ureidopyrimidinonu A5



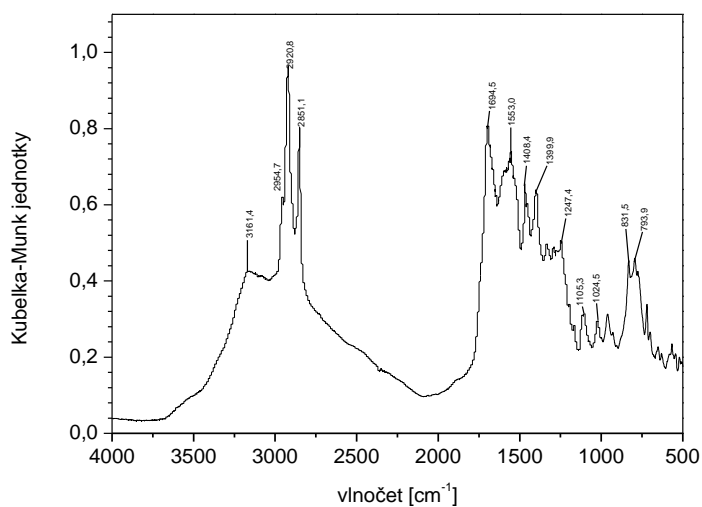
Obr. 5.27 Fluorescence ureidopyrimidinonu A5

Ureidopyrimidinon A5 vykazoval fluorescenci při nejvyšší vlnové délce. Z emisního spektra je vidět, že nejvyšší intenzita emitovaného světla byla naměřena při vlnové délce okolo 560 nm.

5. Infračervená spektroskopie

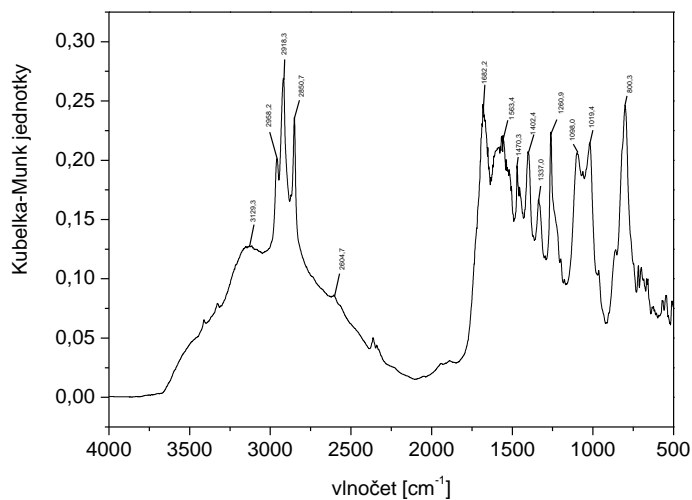
U IR spekter můžeme pozorovat valenční vibrace C-H v rozmezí 3130 – 2850 cm^{-1} . Většina signálů přísluší koncovým skupinám ureidopyrimidinonu, které jsou oproti výchozí látce slabě posunuty a vibrace příslušných aromatických aminů jsou prakticky nezřetelné.

5.7.1 Měření IR spektra ureidopyrimidinonu A1



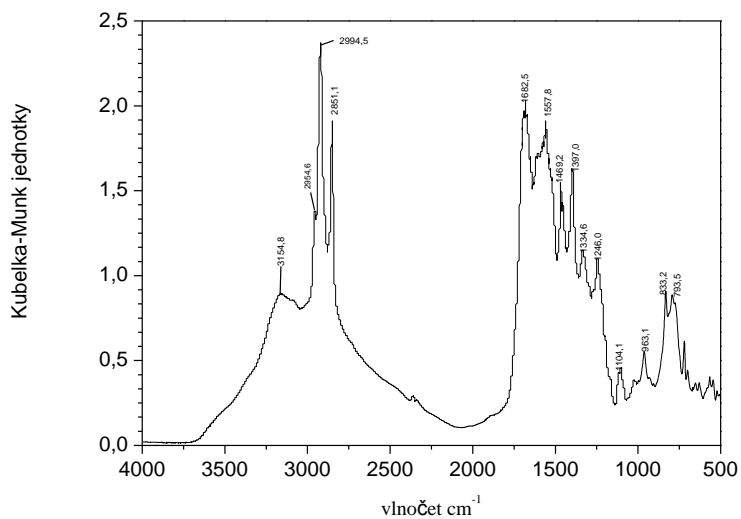
Obr. 5.28 IR spektrum ureidopyrimidinonu A1

5.7.2 Měření IR spektra ureidopyrimidinonu A2



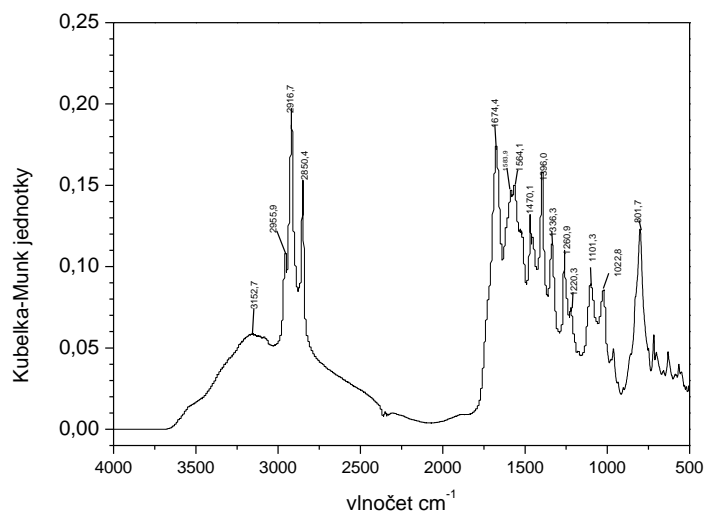
Obr. 5.29 IR spektrum ureidopyrimidinonu A2

5.7.3 Měření IR spektra ureidopyrimidinonu A3



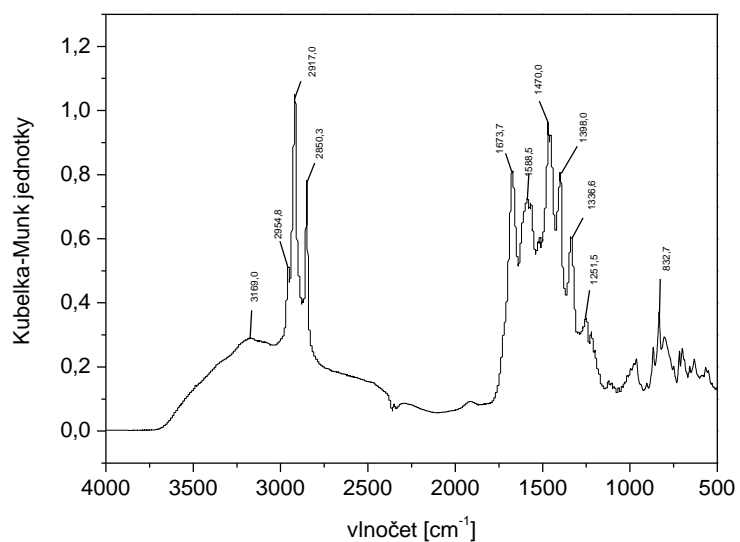
Obr. 5.30 IR spektrum ureidopyrimidinonu A3

5.7.4 Měření IR spektra ureidopyrimidinonu A4



Obr. 5.31 IR spektrum ureidopyrimidinonu A4

5.7.5 Měření IR spektra ureidopyrimidinonu A5



Obr. 5.32 IR spektrum ureidopyrimidinonu A5

6 Závěr

Bylo ověřeno, že metodou blokování isocytosinu izokyanátem lze poměrně snadno vyrobit ureidopyrimidinon, který je velmi stabilní, a proto je možno jej uchovat pro další použití.

Bylo dokázáno, že ureidopyrimidinony a aminy spolu velmi dobře reagují. V rámci této práce to bylo prověřeno reakcemi s 2-thienylmethylaminem, fenylendiaminem, benzidinem, bithiofenem a ethidium bromidem. Jednalo se tedy vždy o aromatické aminy, z nichž 2-thienylmethylamin byl použit jako výchozí látka pro přípravu monofunkčního ureidopyrimidinonu. Jelikož byla tato práce zaměřena více na přípravu bifunkčních ureidopyrimidinonů, byly ostatní aromatické aminy použity právě pro tuto syntézu.

Všechny vyrobené látky byly charakterizovány metodami NMR (nukleární magnetická rezonance) i Infračervené spektroskopie, UV/VIS spektroskopie a u některých také fluorescenční spektroskopii. Většina látek byla výrazně zbarvena, což je pravděpodobně způsobené tím, že ve své struktuře obsahují konjugovaný systém dvojných vazeb.

Seznam literatury

- 1) Sijbesma R. P., Beijer F. H., Brunsveld L., Folmer B. J. B., Hirschberg J. J. K. K., Lange R. F. M., Lowe J. K. L., Meijer E. W.: Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding. *Science* 278 (1997), 1601-1604.
- 2) de Greef T. F. A., Meijer E. W.: Supramolecular polymers. *Nature* 453, (2008), 171-173.
- 3) Vohlídal J.: *Makromolekulární chemie*, učební text, UK Praha, (1995)
- 4) Lehn J. M.: Perspectives in supramolecular chemistry—from molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29, (1990), 1304.
- 5) Dobraza R.; Wurthner F.: Metallosupramolecular approach toward functional coordination polymers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 43, (2005), 4981-4995.
- 6) Cassagneue, T.; Fendler, J.H.; Johnson, S. A.; Mallouk, T. E.: Self-assembled diode junctions prepared from a Ruthenium Tris(Bipyridyl) Polymer, n-Type TiO₂ Nanoparticles, and Graphite Oxide Sheets. *Adv. Mater.* 12, (2000), 1363.
- 7) Sinnokrot M. O., Valeev E. F., Sherrill C. D.: Estimates of the Ab Initio Limit for π - π Interactions: The Benzene Dimer. *J. Am. Chem. Soc.* 36, (2002), 10887–10893.
- 8) Steed, W. J., Atwood, J. L. *Supramolecular chemistry*. 2nd edition. Chichester, Wiley, 2009.
- 9) Steinke J. H. G., Dunkin I. R., Sherrington D. C.: A simple polymerisable carboxylic acid receptor: 2-acrylamido pyridine. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 18, (1999), 159.
- 10) Sherrington D. C., Taskinen, K. A.: Self-assembly in synthetic macromolecular systems *via* multiple hydrogen bonding interactions. *Chem. Soc. Rev.* 30, (2001), 83-93.
- 11) Beijer F. H., Sijbesma R. P., Vekemans J. A. J. M, Meijer E. W., Koojman H., Spek A. L.: Hydrogen-Bonded Complexes of Diaminopyridines and Diaminotriazines: Opposite effect of acylation on complex stabilities. *Org. Chem.* 61, (1996), 6371.
- 12) Keizer H. M., Sijbesma R. P., Meijer E. W.: The Convenient synthesis of hydrogen-bonded Ureidopyrimidinones. *Eur. J. Org. Chem.* (2004), 2553-2555
- 13) Izdebski J., Pawlak D.: A new convenient method for the synthesis of symmetrical and unsymmetrical *N,N'*-disubstituted ureas. *Synthesis* 6, (1989), 423-425.

- 14) Staab H. A.: Synthese, Eigenschaften und präparative Verwendung von N,N'-Carbonyldiimidazol. *Angew. Chem.* 68, (1956), 754.
- 15) Nefzi A., Giulianotti M., Truong L., Rattan S., Ostresh J. M., Houghten R. A.: Solid-phase synthesis of linear ureas tethered to hydantoins and thiohydantoins, *J. Comb. Chem.* 4, (2002), 175-178.
- 16) McReynolds M.D., Sprott K.T., Hanson P.R.: A Concise route to structurally diverse DMP 323 analogues via highly functionalized 1,4-Diamines. *Org. Lett.* 4, (2002), 4673.
- 17) Rannard S.P., Davis N. J.: The selective reaction of primary amines with carbonyl imidazole containing compounds: Selective amide and carbamate synthesis. *Org. Lett.* 2, (2000), 2117.
- 18) Feast W. J., Rannard S. P., Stoddart A.: Use of carbonyl diimidazole (CDI) in the synthesis of polyurethane dendritic structures. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 84 (2001), 701.
- 19) Pouchlý J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 3rd edition. Praha : VŠCHT Praha, 2008.
- 20) Terech P., Weiss R. G.: Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels. *Chem. Rev.* 97, (1997), 3133.
- 21) Heeger, a. J.: Semiconducting and Metallic Polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, (2001), 2591.
- 22) Broncová G., Shishkanova T. V., Krond'ák M., Volf R., Král V.: Potenciometrické senzory založené na vodivých polymerech: Příprava, mechanismus odezvy a aplikace. *Chem. listy* 103, (2009), 795.
- 23) Arsalani N., Geckeler K. E.: Conducting Isopolymers: Preparation, Properties and Applications. *J. prakt. Chem.* 337, (1995) 1-11.
- 24) Shirakawa H., Ikeda, S.: Infrared spectra of Poly(acetylene). *Polym. J.* 2, (1971), 231.
- 25) Zmeškal O., Schauer F., Nešpůrek S.: The bulk trap spectroscopy of solids by temperature-modulated space-charge-limited currents (TMSCLC) in the steady state *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18, (1985), 1873..
- 26) Lu Y., Shi G., Li C., Liang Y.: Thin polypyrrole films prepared by chemical oxidative polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 70, (1998), 2169.
- 27) Wanga L., Li X., Yangb Y.: Preparation, properties and applications of polypyrroles. *Science* 47, (2001) 125.
- 28) Kudoh Y., Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing Fe₂(SO₄)₃ and anionic surfactant. *Synth. Met.* 79 (1996) 17.

- 29) Aldissi M., Armes S.P.: Colloidal dispersions of conducting polymers. *Prog. Org. Coat.* 19, (1991), 21.
- 30) Martina, S., Enkelmann, V., Wegner G., Schlüter A. D.: Progress toward the development of a chemical synthesis for poly(2,5-pyrrole). *Synth. Met.* 51, (1992), 299.
- 31) Jen K., Miller G.G., Elsenbaumer L.: Highly conducting, soluble, and environmentally-stable poly(3-alkylthiophenes) *Chem. Soc., Chem. Commun.* 17, (1986), 1346.
- 32) Roncali, J., Garreau, R., Yasser, A., Margue, P., Garnier, F., Lemaire, M.: Effects of steric factors on the electrosynthesis and properties of conducting poly(3-alkylthiophenes) *J. Phys. Chem.* 91 (1987), 6706.
- 33) Feast W. J., Tsibouklis J., Pouwer K. L., Groenendaal L., Meijer E. W., Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. *Polymer* 22, (1996), 5030.
- 34) Roncali, J.: Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chem. Rev.* 92, (1992), 711.
- 35) Sugimoto R., Takeda S., Gu H. B., Yoshino, K.: Preparation of soluble polythiophene derivatives utilizing transition metal halides as catalysts and their property. *Chem. Express* 1, (1986), 635.
- 36) Anderson M. R., Selse D., Berggren M., Jarvinen H., Hjertberg T., Inganäs O., Wennerström O., Österholm J. E.: Regioselective polymerization of 3-(4-octylphenyl)thiophene with FeCl₃. *Macromolecules.* 27, (1994), 6501.
- 37) Scherr E. M., MacDiarmid A. G., Manohar S.K., Masters J. G., Sun Y., Tang X., Druy M. A., Glatkowski P. J., Cajipe V. B., Fischer J.E., Cromack K.R., Jozefowicz M. E., Ginder J. M., McCall R.P., Epstein A. J.: Polyaniline: Oriented films and fibers. *Synth. Met.* 41, (1991), 735.
- 38) Epstein A.J., Ginder J. M., Zuo F., Bigelow R. W., Woo H. S., Tanner D. B., Richter A. F., Huang W. S., MacDiarmid A. G.: Insulator-to-metal transition in polyaniline. *Synth. Met.* 18, (1987), 303
- 39) Wudl F., Angus R.O., Allemand P.M., Vachon D.J., Nowak M., Liu Z.X., Heeger A.J.: Polyaniline is Poly-Para-Phenyleneamineimine: Proof of structure by synthesis. *Synth. Met.* 18, (1987), 297302
- 40) Pandey S. S., Annapoorni S., Malhotra B. D.: Synthesis and characterization of poly(aniline-co-o-anisidine): A processable conducting copolymer. *Macromolecules* 26, (1993) 3190.
- 41) Prokeš J., Stejskal J., Omastková M., Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů. *Chemické listy* 8 (2001), 40.
- 42) Stejskal, J., Gilert, R. G.: Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry* 74, (2002), 857–67.I

- 43) Belaish I., Davidov D., Seling H., Mclean M. R., Dalton L. R.: Transport properties of heat treated and doped ladder type polymers BBB and BBL. *Synth. Met.* 42, (1991), 1601.
- 44) Lehmann G.: On the current limiting mechanism in highly conductive polyacetylene *Synth. Met.* 41, (1991), 1601.
- 45) Arsalani N., Geckeler K. E., Conducting Isopolymers: Preparation, properties and applications. *J. prakt. Chem.* (1997), 337, 1-11.
- 46) Koch K. H., Fahnenstich U., Baumgarten M., Müllen K.: Polynaphthylenes and oligorylenes, soluble electrophores and chromophores. *Synth. Met.* (1991), 41, 1619.