

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program Chemie

Studijní obor Makromolekulární chemie



Bc. Pavla Štenclová

Příprava a vlastnosti α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů
a jejich supramolekulárních polymerů

Preparation and properties of α,ω -bis(terpyridyl)oligothiophenes
and related supramolecular polymers

Diplomová práce

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

Praha, 2011

Abstrakt

V rámci diplomové práce byly připraveny v literatuře dosud nepopsané α,ω -bis(terpyridyl)bithiofeny a α,ω -bis(terpyridyl)terthiofeny nesoucí alkylové substituenty v polohách 4 a 4', resp. 4 a 4'' thiofenového řetězce v podobě methylu a hexylu. Tyto látky byly připraveny Sukuziho kaplinkem 4'-(5-brom-3-alkylthien-2-yl)terpyridinu s 2,5-thiofendiboronovou kyselinou, resp. 2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolanem). Jejich struktura byla potvrzena pomocí ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, IR spektroskopie a HR-MS analýzy.

Spektroskopické a redoxní vlastnosti těchto nově syntetizovaných látek byly spolu s nesubstituovaným α,ω -bis(terpyridyl)bithiofenem a α,ω -bis(terpyridyl)terthiofenem studovány pomocí UV-vis spektroskopie, excitační a emisní fluorescence (doplněné o stanovení kvantových výtěžků luminiscence) a cyklické voltametrie.

Interakce ligandů s kationty kovů byla pro ligandy rozpustné v tetrahydrofuranu studována z průběhu absorpčních a emisních spekter jejich roztoků s postupně se zvyšujícím množstvím zinečnatých iontů.

Čtyři rozpustné ligandy byly použity pro úspěšnou přípravu supramolekulárních polymerů obsahujících zinečnaté ionty jako součást hlavního řetězce polymeru. Vzniklé supramolekulární polymery byly charakterizovány metodami IR spektroskopie, UV-vis spektroskopie a excitační a emisní fluorescence.

Klíčová slova:

Terpyridin, oligothiofeny, supramolekulární polymer, samouspořádávání, zinek

Abstract

Presented diploma thesis describes synthesis of novel α,ω -bis(terpyridyl)-bithiophenes and α,ω -bis(terpyridyl)terthiophenes with alkyl substituents on thiophene rings. The α,ω -bis(terpyridyl)oligothiophenes were prepared using Suzuki-Miyaura coupling of 4'-(5-bromo-3-alkylthien-2-yl)terpyridine with 2,5-thiophenediboronic acid and 2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane), respectively. The successful transformation of 4'-(5-bromo-3-alkylthien-2-yl)terpyridine to corresponding bis(terpyridyl)oligothiophenes was confirmed by NMR and HR-MS analyses and IR spectroscopy.

UV-vis spectroscopy, excitation and emission photoluminescence (supplemented with determination of photoluminescence quantum yields) and cyclic voltammetry were used to study spectroscopic and redox properties of novel α,ω -bis(terpyridyl)oligothiophenes and previously prepared unsubstituted α,ω -bis(terpyridyl)bithiophene and α,ω -bis(terpyridyl)terthiophene.

Interaction of zinc ions with ligands soluble in tetrahydrofuran was studied using UV-vis spectroscopy and emission photoluminescence spectroscopy.

Main-chain supramolecular polymers were successfully prepared from four soluble ligands and zinc ions. Properties of prepared polymers were studied using UV-vis spectroscopy, excitation and emission photoluminescence spectroscopy and IR spectroscopy.

Keywords:

Terpyridine, oligothiophenes, supramolecular polymer, self-assembly, zinc

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie Univerzity Karlovy v Praze pod odborným vedením RNDr. Jana Svobody, Ph.D., a všechny použité prameny jsem řádně citovala. Jsem si vědoma toho, že případné použití výsledků publikovaných v této práci mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné jen s písemným souhlasem této univerzity. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 9.5.2011

.....

Pavla Štenclová

Děkuji svému školiteli Dr. J. Svobodovi za pečlivé vedení diplomové práce, odborné rady, trvalý zájem, trpělivost, pomoc při experimentální činnosti i při závěrečném vyhodnocování výsledků.

Děkuji Dr. J. Zedníkovi za měření NMR spekter, konzultace experimentů a názvosloví, kreativní nápady a cenné poznámky během činnosti v laboratoři.

Děkuji kolegům ze skupiny Speciálních polymerů Katedry fyzikální a makromolekulární chemie za vytvoření dobré pracovní atmosféry a všem, kteří mi pomohli s řešením celé řady dílčích problémů.

Obsah

Seznam zkratk.....	7
1 Úvod.....	8
2 Literární přehled.....	10
2.1 Organokovové supramolekulární polymery.....	10
2.2 Terpyridin.....	12
2.2.1 Syntéza terpyridinu.....	13
2.3 Organické kaplinkové reakce.....	14
2.3.1 Heckova reakce.....	14
2.3.2 Cross-kaplinkové reakce.....	16
2.4 Supramolekulární organokovové polymery obsahující terpyridin.....	19
2.5 Konstanta stability terpyridinových komplexů.....	22
2.6 Terpyridin a thiofen.....	23
3 Cíle práce.....	27
4 Experimentální část.....	28
4.1 Chemikálie a rozpouštědla.....	28
4.2 Metody.....	31
4.3 Syntézy.....	33
4.3.1 Syntézy α , ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů.....	33
4.3.2 Interakce ligandů s kovy.....	43
4.3.3 Syntézy supramolekulárních polymerů.....	44
5 Výsledky a diskuze.....	46
5.1 Syntézy α , ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů.....	46
5.1.1 Spektroskopické a redoxní vlastnosti.....	48
5.2 Interakce ligandů s kovy.....	56
5.3 Syntézy supramolekulárních polymerů.....	66
5.3.1 Spektroskopické vlastnosti supramolekulárních polymerů.....	70
6 Shrnutí a závěr.....	83
Literatura.....	85

Seznam zkratk

- DMF – *N,N*-dimethylformamid
DMSO – dimethylsulfoxid
dppe – 1,2-bis(difenylfosfan)ethan
HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie (*high performance liquid chromatography*)
HR-MS – hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením (*high-resolution mass spectrometry*)
IR – infračervená spektroskopie (*infrared spectroscopy*)
MALDI-TOF-MS – laserová desorpce/ionizace za přítomnosti matrice s detekcí hmotností průletovým analyzátozem (*matrix assisted laser desorption ionization – time of flight – mass spectrometry*)
NBS – *N*-bromsukcinimid
NMP – *N*-methylpyrolidon
NMR – jaderná magnetická rezonance
PBAF – tetrabutylamonium fluorid
PLED – polymerní světlo emitující diody
Tf – triflát CF_3SO_3^-
THF – tetrahydrofuran
thiop – thiofen
TMEDA – *N,N,N,N*-tetramethylethylendiamin
TMS – tetramethylsilan

Není-li v textu uvedeno jinak, myslí se označením *terpyridin*, *terpy* nebo *tpy* sloučenina systematicky pojmenovaná jako 2,2':6',2''-terpyridin. Jako *terpyridyl* je označen zbytek od této molekuly, tedy 2,2':6',2''-terpyrid-4'-yl. Zkráceným názvem *terthiofen* je myšlena sloučenina 2,2':5',2''-terthiofen.

1 Úvod

Když v roce 1987 Lehn, Pederson a Cram získali Nobelovu cenu za průlomovou práci v oblasti host-guest interakcí, stala se supramolekulární chemie zajímavým polem pro bádání mnoha výzkumných skupin z celého světa. Do té doby byla polymerní chemie orientována výhradně na kovalentní vazby, naproti tomu supramolekulární chemie je chemií nekovalentních interakcí. Důležitými pojmy supramolekulární chemie jsou molekulární rozpoznávání a samouspořádávání, což úzce souvisí s komplementaritou tvarů, velikostí, vzdáleností i chemickou povahou partnerů, mezi nimiž k interakci dochází. Neméně důležitá je také reverzibilita interakcí, která umožňuje supramolekulárním systémům reagovat na vnější podněty a vlivy.

Supramolekulární chemie, kterou můžeme chápat jako chemii nekovalentních intra- a intermolekulárních interakcí, se inspiruje a vychází z chemie živých biologických systémů. Jako příklady nadmolekulárních interakcí a molekulárního rozpoznávání můžeme uvést např. vzájemné přizpůsobení konformací enzymů a substrátu tak, že enzym dokáže působit pouze na konkrétní specifický substrát, či vzájemné vazby komplementárních bází ve šroubovici DNA, kdy relativně slabé vodíkové vazby díky své násobnosti vedou k velmi stabilní struktuře, nebo i vznik a stabilizace terciární a kvartérní struktury bílkovin.

V současné době existuje snaha aplikovat principy supramolekulární chemie i do oblasti syntetických polymerů, které tvoří oblast zájmu makromolekulární chemie. Jedná se o kovalentní struktury obsahující periodicky se opakující konstituční jednotky. Z aplikačního hlediska jsou obzvláště významnou skupinou kovalentních polymerů konjugované polymery, látky vykazující po vhodném nadopování vlastní elektrickou vodivost. Tato vodivost je umožněna delokalizací elektronů v systému konjugovaných násobných vazeb. Konjugované polymery nacházejí uplatnění v materiálové oblasti (antikoroziní ochrany, antistatické výplně), jako součást senzorů chemických a biologických látek, jako součást vodivých vrstev ve fotovoltaiických člácích i na poli elektroluminiscenčních displejů a LED diod.

I přes obrovský rozvoj v této oblasti v posledních třech desetiletích je budoucí rozvoj chemie konjugovaných syntetických polymerů limitován především tím, že syntetické postupy vedou obvykle k látkám s určitou mírou disperzity molekulových hmotností,

a zároveň tím, že zpracovatelnost těchto látek je limitována jejich omezenou rozpustností.

Obrovským a velmi slibným polem výzkumu se jeví využití nízkomolekulárních konjugovaných systémů propojených na principu mezimolekulárních interakcí a molekulárního rozpoznávání, tedy oblasti studované na poli supramolekulární chemie. V literatuře dosud popsané příklady naznačují vysoký aplikační potenciál tohoto přístupu.

2 Literární přehled

2.1 Organokovové supramolekulární polymery

V supramolekulární chemii se mohou uplatňovat všechny typy nekovalentních interakcí, tedy interakce ion-ion, koordinační vazba mezi ligandem a kovem, dipól-dipól interakce, vodíková vazba jako speciální případ dipól-dipól interakce, π - π interakce (tzv. „*stacking*“), van der Waalsovy síly i samotný hydrofobní efekt, který však často doprovází právě van der Waalsovy a π - π interakce. Je známo, že samotná jedna nekovalentní interakce (např. vodíková vazba) je obvykle velice slabá a síla interakce závisí na tom, jaké elektrony (n elektrony, π elektrony) poskytují oba partneři této interakce, ale i dalších okolnostech, jako je například polarita rozpouštědla[1]. Pro vznik supramolekulárního polymeru tedy nestačí uplatnění pouze jednoho typu nekovalentní interakce, ale je nutné využít multiplikačního efektu více faktorů (vícenásobná interakce mezi vazebnými partnery, volba vhodného rozpouštědla, optimální koncentrace, atd.). První supramolekulární polymer byl připraven Lehmem *et al.* z ekvimolární směsi bis-uracilu a 2,6-diaminopyridinu[2]. Zatímco Lehn využil trojnásobné vodíkové vazby, v organokovových supramolekulárních polymerech se jejich řetězce skládají z pravidelně se opakujících komplexů organického ligandu a centrálního atomu kovu navzájem spojených koordinační vazbou. Podstatou této interakce je donace volného elektronového páru ligandu (Lewisova báze) do prázdného orbitalu kationtu kovu (Lewisova kyselina). Zároveň dochází k přitahování kladně nabitého kationtu kovu a polarizovaného heteroatomu organické molekuly[3]. Jelikož je koordinační vazba slabší než vazba kovalentní, je vhodné zabývat se komplexy s vysokou konstantou stability K , která je základním předpokladem pro zisk polymeru s vysokým polymerizačním stupněm DP . Pro reverzibilní organokovové polymery navrhli Dobrawa a Würthner následující vztah:

$$DP \sim (K[M])^{1/2} \quad (2.1)$$

kde $[M]$ je koncentrace monomeru, tedy organického ligandu[4]. Konstanta stability K je v tomto případě závislá na teplotě i na použitém rozpouštědle.

Aby bylo možné získat polymer s vysokou relativní molekulovou hmotností, je nutné věnovat pozornost několika faktorům, které ovlivňují nejen průběh polymerizace, ale také strukturu výsledného polymeru po jeho izolaci[5]:

- Organická molekula:

Organická molekula je jedním z důležitých prvků, které ovlivňují strukturu výsledného polymeru. Struktura organické molekuly rozhoduje, zda polymer bude lineární či rozvětvený, zda se bude jednat o homopolymer či kopolymer ale ovlivňuje také rozpustnost výsledného polymeru a další jeho fyzikálně-chemické ale i optické vlastnosti. V oblasti syntézy organokovových polymerů se lze setkat s velkým množstvím ligandů, které v kombinaci s různými atomy kovu tvoří velký počet komplexů, resp. polymerů. Významné postavení mají částice, které jsou schopny se koordinovat více donorovými atomy ke stejnému atomu kovu. Vzniklé komplexy se pak označují jako cheláty a vyznačují se vysokými konstantami stability[6]. Pro vznik lineárního polymeru je nutné, aby byl ligand ditopický, to znamená, že se centrální atom (kationt kovu) může vázat na oba konce ligandu. Je-li použit vícetopický ligand, dochází ke vzniku rozvětveného polymeru a polymerních sítí. Organické ligandy pro přípravu supramolekulárních organokovových polymerů jsou tedy realizovány tzv. telechelickými molekulami, a tedy na místo, které je určeno k navázání kovu, je nutné na molekulu zavést chelátovou funkční skupinu poskytující elektronové páry pro koordinační vazbu.

- Kationt kovu:

V supramolekulárních organokovových polymerech se používají přechodné a vnitřně přechodné kovy[7]. Vzhledem k tomu, že různé kovy s rozdílnou ochotou tvoří koordinační vazby, lze pouhou záměnou kationtu kovu snadno ovlivnit stabilitu celého polymerního řetězce. Koordinační čísla kationtů kovů pak významně určují geometrii celé molekuly a nepřímo tak mají vliv i na fyzikálně-chemické vlastnosti.

- Párový protiiont:

Vyskytuje-li se v polymerním řetězci kationt kovu, je nezbytné, aby jeho náboj byl kompenzován párovým protiiontem. Ten se významně podílí na morfologii supramolekulárního polymeru především v pevném skupenství [8,9], v kapalně fázi pak velkou měrou ovlivňuje rozpustnost celého polymeru. Velikost protiiontu ovlivňuje prostorové uspořádání syntetizované supramolekulární struktury.

- Rozpouštědlo:

Rozpouštědlo hraje významnou roli při přípravě supramolekulárních polymerů o vysoké relativní molekulové hmotnosti. Rozpouštědlo může v průběhu syntézy vstupovat do koordinační sféry kovu a tak konkurovat vstupujícím ligandům. V případě

organokovových polymerů s nízkou konstantou stability může silně ovlivnit stabilitu vznikajícího polymeru.

- Teplota:

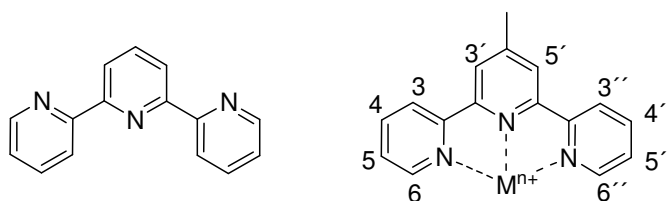
V řadě případů vedou analogické přípravy supramolekulárních struktur lišící se pouze teplotou k polymerům s odlišnou strukturou, což může být způsobeno množstvím strukturních chyb v reakčních meziproduktech. Navíc změna teploty velmi ovlivňuje poměr mezi termodynamickou stabilitou a kinetickou labilitou syntetizovaného polymeru.

- Koncentrace:

Vzhledem k tomu, že přípravu supramolekulárních polymerů z kationtů kovů a organických ligandů lze přirovnat k polykondenzačním reakcím, lze vysokého stupně polymerizace dosáhnout pouze při vysokých koncentracích výchozích látek. Další podmínkou pro vznik polymeru o vysokém stupni polymerizace je, aby poměr koncentrací ligandu a kovu byl co nejbližší jedné.

2.2 Terpyridin

Druh interakce ligandu a kovu má významný vliv na mechanické vlastnosti vzniklého polymeru. Většina aplikací vyžaduje, aby konstanta stability komplexu, resp. polymerizační stupeň, byla co nejvyšší, čehož ale nelze dosáhnout nekonečným zvyšováním koncentrace ligandu, a je tedy nutné využít multiplikačního efektu více faktorů, jak bylo naznačeno výše. Použití multidentátního ligandu je tedy žádoucí. Často používanou telechelickou skupinou je molekula terpyridinu. Molekula terpyridinu je tvořena třemi vázanými pyridiny. V porovnání s pyridinem nebo bipyridinem tvoří terpyridinové molekuly komplexy s kovy s vyšší konstantou stability, navíc oktaedrální symetrie komplexu neumožňuje vznik enantiomerů, jako je tomu v případě fenantrolinových nebo bipyridinových ligandů [4]. Příčinou koordinačních vlastností terpyridinu je přítomnost volných elektronových párů na dusíku. Rentgenovou strukturní analýzou volného terpyridinu bylo zjištěno, že tři pyridinové cykly zaujímají energeticky nižší trans-konfiguraci vzhledem k vazbám propojujícím jednotlivé kruhy. Při vzniku komplexu, tj. koordinaci na centrální atom, přechází molekula do energeticky vyšší konfigurace cis[10].



Obr. 2.1: Schéma volného terpyridinu (trans forma) a terpyridinu vázaného v komplexech (cis konfigurace) včetně číslování

2.2.1 Syntéza terpyridinu

První syntéza terpyridinu byla popsána Morganem a Burstallem v roce 1932, kteří jej v nízkém výtěžku izolovali jako vedlejší produkt oxidativní kondenzace pyridinu prováděné chloridem železitým[11].

Ačkoliv je terpyridin možné připravovat kaplinkovými reakcemi (viz Kap. 2.3.2) derivátů pyridinu, v současnosti je terpyridin obvykle připravován reakcemi, při nichž dochází k syntéze jednoho či více pyridinových cyklů.

Nejběžněji používaným postupem syntézy terpyridinu je Kröhnkeho kondenzace 2-acetylpyridinu s aromatickým aldehydem, jejímž produktem je 3-aryl-1,5-di(pyrid-2'-yl)pentan-1,5-dion, který v reakci s nadbytkem octanu amonného poskytuje 4'-arylterpyridin.

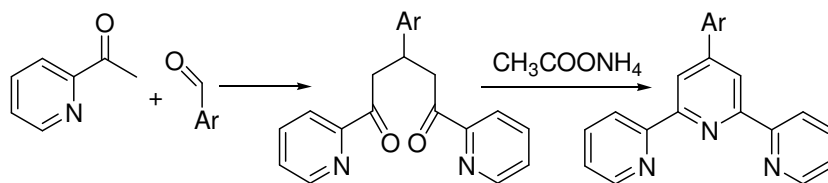


Schéma 2.1: Kröhnkeho kondenzace vedoucí k 4'-arylterpyridinu

Pro přípravu 2,6-bis(pyrid-2'-yl)pyrid-4-onu je možné využít reakce ethyl pyridin-2-karboxylátu s acetonem s následným uzavřením prostředního kruhu nadbytkem octanu amonného[12].

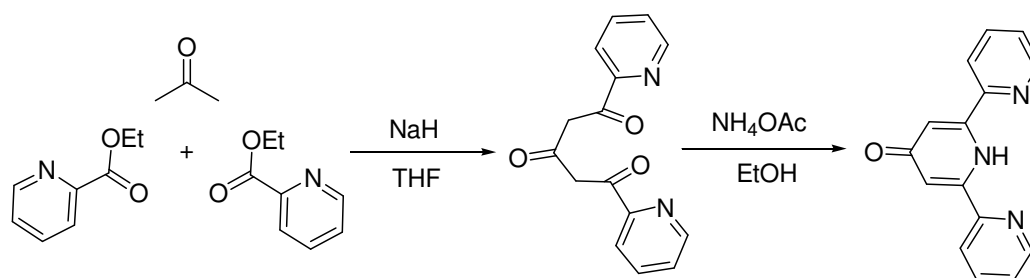


Schéma 2.2: Syntéza 2,6-bis(pyrid-2'-yl)pyrid-4-onu

Oxo substituent středního pyridinového kruhu je možné reakcí s PBr_5 a POBr_3 , resp. PCl_5 a POCl_3 převést na příslušný 4'-halogenterpyridin. Vzniklý halogenem substituovaný terpyridin je pak použitelný v organických kaplinkových reakcích a tímto způsobem lze získat bis-terpyridiny, které mohou tvořit páteř supramolekulárního organokovového polymeru.

2.3 Organické kaplinkové reakce

Vytvoření vazby mezi dvěma uhlíkovými atomy, resp. mezi uhlíkem a heteroatomem, je v organické chemii klíčovým stupněm mnoha organických syntéz. Až do počátku 70. let nebyla k dispozici reakce, která by umožňovala tvorbu C – C vazeb mezi atomy uhlíku v hybridizaci sp či sp^2 [13]. Až profesor Heck se svou publikací v roce 1972 zasloužil o to, že se paladiem katalyzované reakce staly známými a dnes již široce používanými [14]. Existuje široká škála využívaných katalytických systémů, z nichž nejčastěji používaným je $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, ale stejně dobře lze použít $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, vznikající *in situ* z triarylfosfinu a příslušného Pd(0) nebo Pd(II) prekurzoru [15]. Z klasických kaplinkových reakcí (angl. *cross-coupling reaction*) se vzhledem k odlišnému mechanismu vyčleňuje Heckova reakce.

2.3.1 Heckova reakce

Reakce aryl- nebo alkenylhalogenidu s alkeny za přítomnosti báze a katalyzátoru nebo jeho prekurzoru se nazývá Heckova reakce. Heckova reakce je velmi používaná především proto, že není na rozdíl od dále popisovaných reakcí nutné předem generovat organokov a využívají se stabilní alkeny. Prvním krokem je oxidativní adice a včlenění paladia mezi uhlík a halogen, druhým krokem je inserce nenasyceného systému

následovaná β -eliminací produktu a regenerací katalyzátoru pomocí báze.
Stereoselektivitu reakce lze ovlivňovat volbou katalytického systému a použité báze.

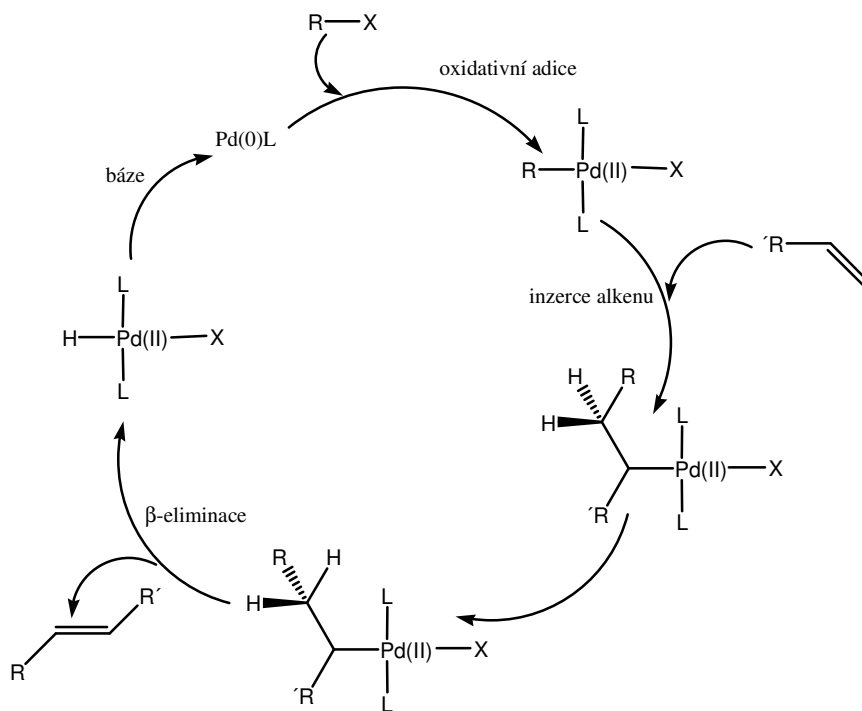


Schéma 2.3: Katalytický cyklus Heckovy reakce

2.3.2 Cross-kaplinkové reakce

Kaplinkové reakce jsou obvykle reakce organohalogenidu nebo triflátu (CF_3SO_3^- ; zkracováno jako Tf) a organokovové sloučeniny. Obecný katalytický cyklus cross-kaplinkové reakce zahrnuje oxidativní adici, transmetalaci a reductivní eliminaci.

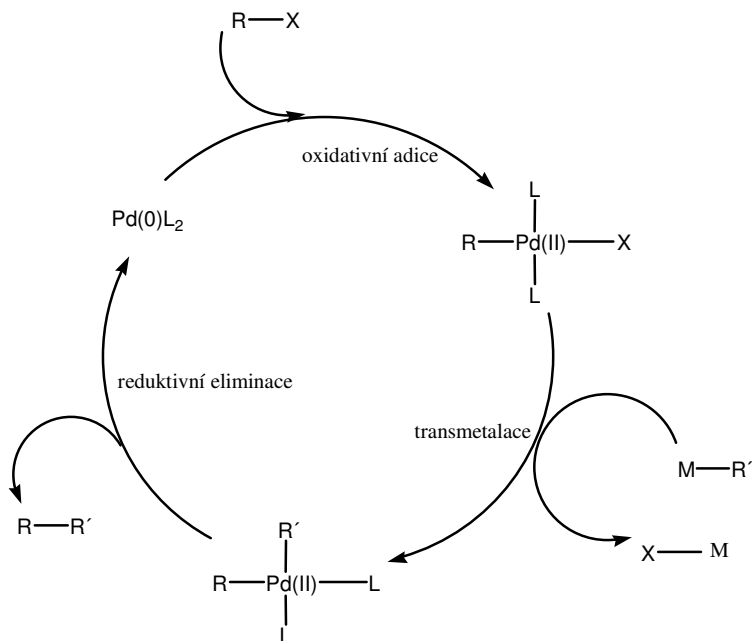


Schéma 2.4: Obecný katalytický cyklus cross-kaplinkových reakcí zahrnující oxidativní adici, transmetalaci a reductivní eliminaci

Oxidativní adice je často krok určující rychlost reakce. Reaktivita používaných organohalogenidů nebo triflátů klesá v pořadí $\text{I} > \text{Tf} \gg \text{Br} \gg \text{Cl}$, avšak reaktivita je ovlivněna i přítomností skupin donujících či odebírajících elektrony. Proto jsou za přítomnosti substituentů odtahujících elektrony použitelné i chloridy, ačkoliv mají z používaných halogenidů samy o sobě nejnižší reaktivitu. Reduktivní eliminací dochází k uvolnění výsledného produktu a následně dochází k regeneraci katalyzátoru za účasti báze (např. K_2CO_3). Zatímco oxidativní adice a reductivní eliminace jsou procesy vcelku dobře objasněné, méně je známo o transmetalacním kroku, protože tento je silně závislý na typu zúčastněné organokovové sloučeniny a reakčních podmínkách.

- Stilleho kaplink

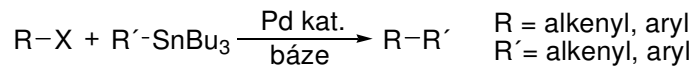


Schéma 2.5: Obecné schéma Stilleho kaplinku

Reakce, v nichž jako druhý partner halogenidů vystupují sloučeniny cínu, jsou označovány jako Stilleho reakce. Praktické použití této reakce limituje vyšší toxicita stannanů a jejich poměrně obtížná izolace z reakční směsi. Reakce bývá využívána i pro selektivní zavádění alkenylových či arylových skupin. Naproti tomu alkylové skupiny se z cínu transmetalují poměrně neochotně.

- Suzukiho – Miyaurův kaplink

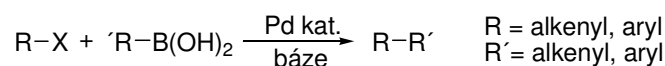


Schéma 2.6: Obecné schéma Suzukiho kaplinku

Velmi oblíbenou kaplinkovou reakcí je Suzukiho kaplink alkenyl- nebo arylboronových kyselin nebo jejich esterů s aryl- či alkenylhalogenidy. Obrovskou výhodou reakce je nízká toxicita sloučenin boru a široká škála použitelných komerčně dostupných sloučenin. Na rozdíl od jiných není reakce citlivá na přítomnost vody v reakční směsi. Reakce trialkylboranů lze využít i k zavedení alkylových skupin.

- Sonogashirův kaplink

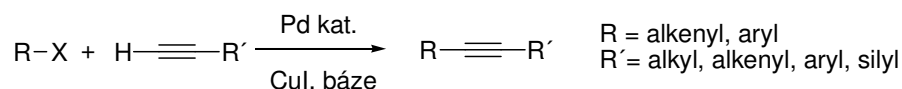


Schéma 2.7: Obecné schéma Sonogashirova kaplinku

Reakci terminálních alkynů s halogenidy označujeme jako Sonogashirovu reakci. Reakce umožňuje zavedení trojné vazby do syntetizovaných struktur. Kromě paladnatého katalyzátoru je nutná také přítomnost kokatalyzátoru mědi (např. v podobě jodidu měďného) a aminové báze. Reakci lze provádět i za laboratorní teploty.

- Kumadův kaplink (*Kumada – Tamao – Corriu coupling*)

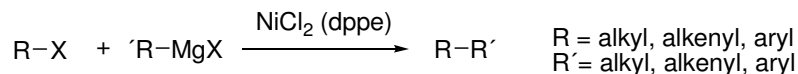


Schéma 2.8: Obecné schéma Kumadova kaplinku

Reakce Grignardových sloučenin s alkyl- nebo arylhalogenidy katalyzovaná převážně komplexy niklu nebo paladia se označuje jako Kumadův kaplink. Vysoká reaktivita Grignardových sloučenin a citlivost na stopy vody je sice nevýhodou této reakce, ale jedná se o první obecněji použitelnou kaplinkovou reakci. V roce 2002 Fürstner *et al.* publikovali reakci Grignardových sloučenin s organickými halogenidy katalyzovanou železem[16].

- Negishiho kaplink

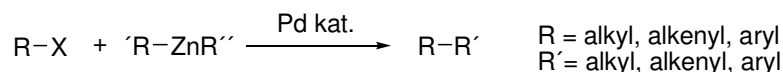


Schéma 2.9: Obecné schéma Negishiho kaplinku

Negishiho kaplink je vysoce efektivní reakce organozinečnatých činidel s organohalogenidy. V některých případech jsou organozinečnatá činidla příliš reaktivní a netolerují přítomnost některých funkčních skupin. První obecně použitelné podmínky aplikovatelné na arylchloridy vyvinuli Fu *et al.* v roce 2001 použitím $[\text{Pd}(\text{P}(\text{t-Bu})_3)_2]$ při 100°C ve směsi THF a NMP v poměru 1:1[17].

- Hiyamův kaplink

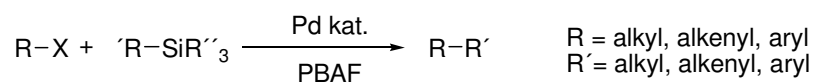


Schéma 2.10: Obecné schéma Hiyamova kaplinku

Jako Hiyamův kaplink je označována reakce organických halogenidů s organosilany. Kromě katalyzátoru je většinou nutná také přítomnost aktivátoru, např. tetrabutylamoniumfluoridu (PBAF). Ačkoli praktické využití této reakce nemá takový význam jako Suzukiho či Stilleho kaplink, obrovskou předností této reakce je vznik netoxických vedlejších produktů – silikátů.

2.4 Supramolekulární organokovové polymery obsahující terpyridin

Zatímco některé supramolekulární polymery jsou velmi stabilní (v roztoku se chovají téměř jako kovalentní polymery), jiné vykazují dynamické chování. Chiper *et al.* v roce 2009 rozdělili na základě tohoto rozdílného chování supramolekulární polymery do dvou skupin – na inertní a labilní[5].

- Inertní supramolekulární polymery

Supramolekulární polymery obsahující ve své struktuře přechodné kovy v nízkém oxidačním stavu jako je ruthenium(II), osmium(II), nikl(II) a iridium(III) umožňují vznik polymerů s vysokou stabilitou a přitom zajímavými optickými a magnetickými vlastnostmi. Jejich stabilita je tak vysoká, že k charakterizaci těchto polymerů může být použita metoda SEC chromatografie[5]. Pokud však tato metoda není dostatečně optimalizována pro konkrétní supramolekulární polymer, dochází během experimentu k fragmentaci polymeru na kratší oligomerní úseky[18]. ^1H NMR spektroskopie, jedna z charakterizačních metod v polymerní chemii, může pak být použita pouze pro komplexy obsahující diamagnetické kovy.

První supramolekulární polymer z této kategorie byl syntetizován před více než deseti lety Kelchem a Rehahnem[19]. Rozpustný organokovový polymer založený na opakujících se komplexech $[\text{Ru(II)terpy}_2]$ byl připraven dvěma různými metodami; (i) reakcí telechelického bis-terpyridinového ligandu s RuCl_3 a (ii) paladiem katalyzovanou polykondenzací ruthenium-bromterpyridinových komplexů s benzen-1,4-diboronovou kyselinou. Srovnání vlastností produktů (stanovených pomocí ^1H NMR a viskozimetrie) obou reakcí ukázalo, že první metoda poskytuje vysokomolekulární polymery, zatímco druhá metoda vede pouze ke vzniku oligomerů. Nespornou výhodou první metody je také možnost provádět reakci za mírných podmínek bez nutnosti použití katalyzátoru.

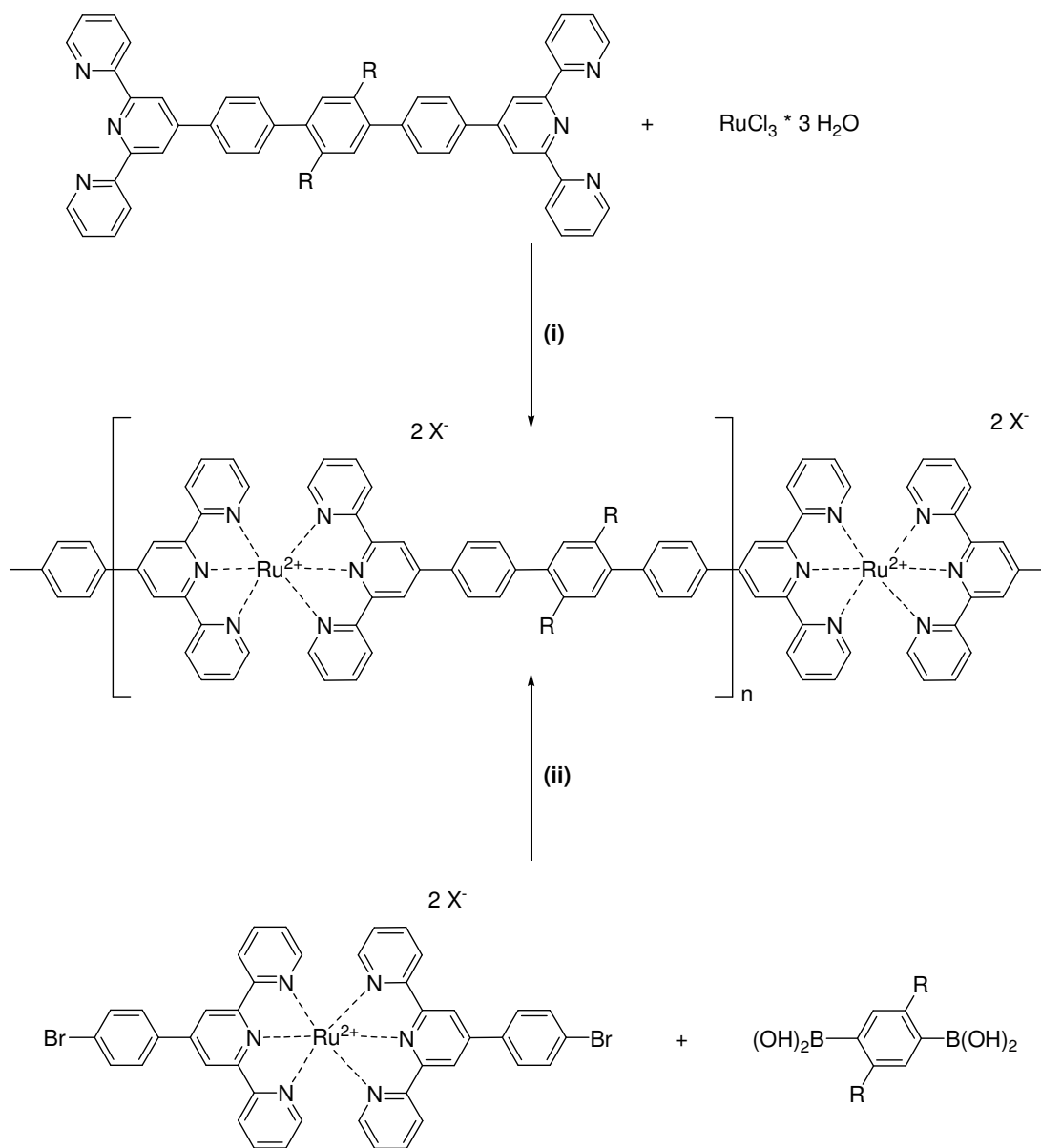


Schéma 2.11: Dvě syntetické strategie vedoucí k supramolekulárnímu polymeru; (i) polymerizace bis-terpyridinového ligandu s RuCl_3 a (ii) paladiem katalyzovaný Suzukiho kaplink $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]$ komplexu s benzen-2,5-diboronovou kyselinou

Schubert *et al.* použil bis-terpyridinový ligand obsahující polyethylenglykolovou spojku pro syntézu supramolekulárního polymeru obsahujícího nikl. Pro charakterizaci a především čištění výsledných polymerů byla opět použita SEC chromatografie, přestože konstanta stability je nižší než pro komplexy s rutheniem. ^1H NMR

spektroskopie zde nemohla být použita kvůli paramagnetickým vlastnostem nikelnatých komplexů[20].

- Labilní supramolekulární polymery

Komplexy terpyridinu s železem(II), zinkem(II), kobaltem(II) nebo lanthanoidy[7] vykazují větší labilitu než předchozí skupina. Labilita komplexu je spojena s obtížemi při charakterizaci vzniklých supramolekulárních polymerů, kdy nelze využít SEC chromatografii. Labilita komplexů naopak přináší výhodu v podobě toho, že polymery jsou schopny lépe reagovat na vnější podněty (změna koncentrací, teploty, rozpouštědla, ...).

Pro studium vlastností labilních organokovových supramolekulárních polymerů lze použít metod ^1H NMR spektroskopie, UV-vis spektroskopie, MALDI-TOF-MS spektrometrie a viskozimetrie. Široká škála rozpustných polymerů byla připravena Schubertem *et al.*, kteří zkoumali vliv použitého kovu na polymerizační stupeň, resp. molekulovou hmotnost organokovového polymeru. Molekulová hmotnost zde byla stanovena z koncentračně závislých viskozimetrických měření [21–23].

Kurth *et al.* připravili sérii rigidních π -konjugovaných polymerů bis-terpyridinů s polyfenylenovými spojkami s železem(II) nebo kobaltem(II). Byl zkoumán i vliv substituce terpyridinových molekul na změnu optických a elektrochemických vlastností získaných polymerů. V závislosti na kombinaci kovu a ligandu získali polymery pokrývající celé spektrum viditelného záření. Stabilita takovýchto polymerů je závislá především na použitém ligandu. Tato stabilita může být zvýšena zavedením elektrony donujících methoxy skupin do poloh 6 a 6'' molekul terpyridinu [24, 25].

Dobrawa, Würthner *et al.* studovali komplexace terpyridinu s první řadou přechodných kovů pomocí UV-vis spektroskopie, izotermální titrační kalorimetrie a ^1H NMR spektroskopie. Kalorimetrické experimenty navíc vedly ke stanovení reakční entalpie pro proces komplexace. Tato studie prokázala výhodný poměr termodynamické stability a kinetické lability terpyridin-zinečnatých komplexů a byla následována přípravou bis-terpyridinových polymerů s perylen bisimidovou spojkou. Studie navíc dokázala, že komplexací ligandu se zinkem se zachovávají fluorescenční vlastnosti spojky[26].

Che *et al.* syntetizovali sadu zinečnatých bis-terpyridinových polymerů s rigidními i flexibilními spojkami pokrývající barevnou škálu od fialové po žlutou a kvantovými výtěžky fluorescence od 25 do 75%. Tyto polymery vykazují dobrou termální stabilitu

a jsou potenciálně vhodným materiálem pro polymerní světlo emitující diody (PLED)[27].

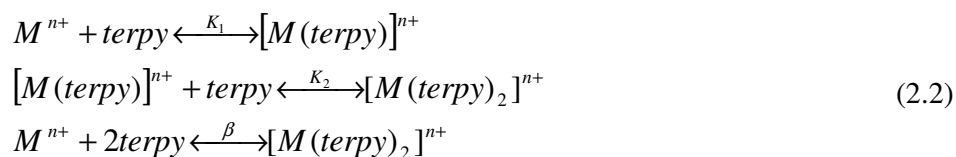
Bis-terpyridiny obsahující karbazolovou skupinu byly připraveny Chenem *et al.* Komplexace se zinečnatými ionty byla následována výměnou protiiontu a vzniklé polymery byly vysráženy do methanolu. Polymery vykazují fotoluminiscenci modré barvy s kvantovými výtěžky v rozmezí 11 – 23 %, elektroluminiscence je zelené barvy a látky jsou vhodnými adepty na použití v PLED [28]. Následně připravená série dalších organozinečnatých polymerů obsahujících bis-terpyridiny s konjugovanou spojkou opět vykazuje modrou fotoluminiscenci s kvantovými výtěžky 34 – 53%, elektroluminiscence je zelené barvy. Zvýšení kvantových výtěžku bylo dosaženo zavedením oxadiazolových substituentů[29].

Sérii zinečnatých polymerů vycházející z lineárních rigidních π -konjugovaných bis-terpyridinů připravili Winter *et al.* Studie je doplněna srovnáním vlastností polymerů a výchozích bis-terpyridinů. Zároveň se podařilo v závislosti na volbě spojky mezi dvěma terpyridiny získat barvu luminiscence od fialové po zelenou s kvantovými výtěžky v rozmezí 12 – 81 % [30]. Jako ostatní studie, i tato dokazuje, že změnou spojky terpyridinových jednotek lze dramaticky změnit vlastnosti výsledného polymeru a lze tak připravit celou škálu látek vhodných pro aplikace v elektroluminiscenčních displejích nebo solárních článcích.

V oblasti supramolekulárních polymerů se komplexy a polymery odvozené od terpyridinu těší vysoké popularitě, což dokazuje několik desítek nově syntetizovaných terpyridinových ligandů. Vyčerpávající přehled bis-terpyridinových ligandů připravených v posledním desetiletí a případně odvozených supramolekulárních polymerů přinesli v roce 2011 Schubert *et al.* [31].

2.5 Konstanta stability terpyridinových komplexů

Přestože zájem o komplexy a polymery terpyridinu trvá už několik let, relevantních informací ohledně konstant stability je pouze omezené množství. Jedná se o velice komplexní problém, pro jehož popis nestačí brát v úvahu pouze strukturu a vlastnosti organického ligandu a použitý kov, ale je nutné zohlednit všechny výše uvedené okolnosti (teplota, koncentrace, rozpouštědlo, ...), které se podílejí na vlastnostech supramolekulárního souboru.



přičemž platí $\beta = K_1 \cdot K_2$

Komplexační reakce mezi terpyridinem a kovem může být teoreticky rozdělena do dvou fází. V první fázi dochází k formování monokomplexu $[M(terpy)]^{n+}$ a následně k tvorbě biskomplexu $[M(terpy)_2]^{n+}$. Tyto fáze jsou charakterizovány konsektivními konstantami stability K_1 a K_2 . Celková konstanta stability β je pak dána součinem konsektivních konstant. Ačkoliv by se mohlo zdát, že při ekvimolárním množství terpyridinu a kovu dochází k tvorbě monokomplexu, experimentální studie dokazují, že preferován je vznik bis-komplexu[32]. Přestože existují studie poskytující konkrétní hodnoty konstant stability pro dané systémy, hodnoty získané různými experimentátory nelze porovnávat vzhledem k lišícím se rozpouštědlům, protiiontům a ostatním podmínkám.

2.6 Terpyridin a thiofen

Pro optoelektronické aplikace mohou být zajímavé supramolekulární organokovové polymery skládající se z ligandů, v nichž jsou terpyridiny na obou koncích ligandu spojeny oligothiofenovým řetězcem. Jak vyplývá ze studie Dobrawy *et al.* [26], takovýto ligand by mohl zachovat optické vlastnosti a výhody oligothiofenových řetězců. Doposud existující studie se zabývají (i) jednak syntézou bis-terpyridinových ligandů, kde se ve spojení terpyridinů vyskytují thiofeny, ať už vázané přímo nebo přes další molekulu, a případně od těchto ligandů odvozenými polymery a (ii) jednak syntézou terpyridinu substituovaného v poloze 4' thiofenem a odvozenými komplexy.

Constable *et al.* se věnovali syntéze rutheniových komplexů bis-terpyridinu obsahujícího pouze monothiofenovou spojku, za účelem dosažení luminiscenčního chování podobného ruthenium-bipyridinovým komplexům[33]. Navazující práce se zabývala přípravou vícejaderných komplexů obsahujících ruthenium a osmium za účelem objasnění vlivu spojky na luminiscenční vlastnosti komplexů. Připravené vícejaderné rutheniové komplexy $[(terpy)Ru(terpy-thiop-terpy)Ru(terpy)]^{4+}$ a $[(terpy)Ru(terpy-thiop-terpy)Ru(terpy-thiop-terpy)Ru(terpy)]^{6+}$ vykazují na rozdíl od monojaderného $[Ru(terpy)_2]^{2+}$ kvantové výtěžky luminiscence v řádu 10^{-3} a doby života

kolem 330 ns. Přenos energie probíhající ve vícejaderných komplexech obsahujících ruthenium a osmium prokazuje navíc i dobré vodivé vlastnosti použité thiofenové spojky, která by mohla být potenciálně využita v přenosech energie na větší vzdálenosti[34]. Následná elektrochemická polymerizace $[\text{Ru}(4\text{'-thienylterpy})_2]$ komplexu vedla ke vzniku koordinačního polymeru obsahujícího $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]$ komplexy s bithiofenovou spojkou[35].

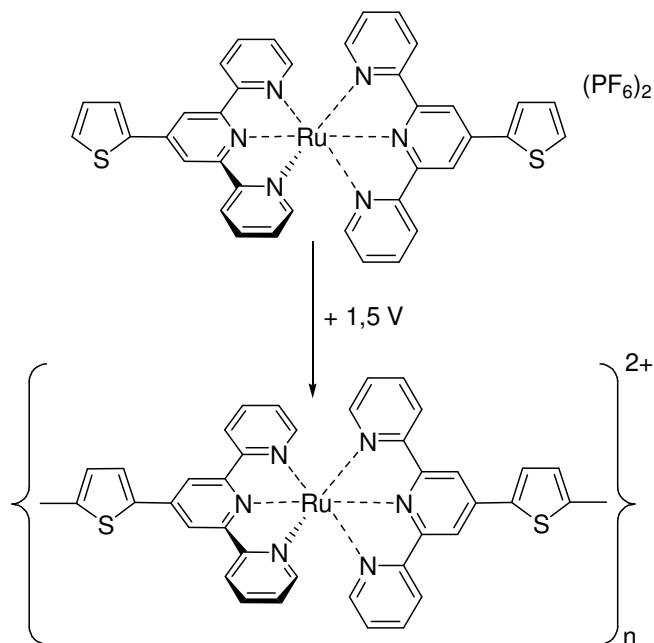
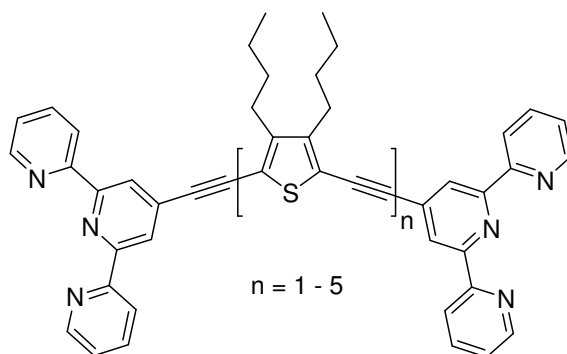


Schéma 2.12: Schéma elektrochemické polymerizace provedené Constablem *et al.*

Constable *et al.* se zabývali i možnostmi syntézy $[\text{Ru}(\text{bithienylterpy})_2]$ komplexů s bithiofenem vázaným jednak přímo na terpyridin a jednak odděleným alkylovou skupinou a vlastnostmi připravených komplexů[36].

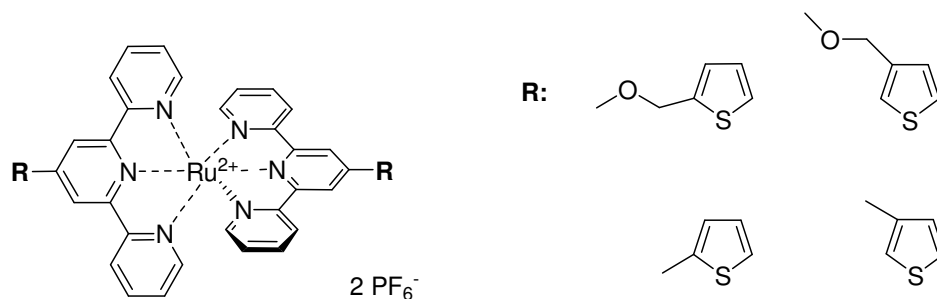
Ringebach *et al.* se věnovali výzkumu syntézy bis-terpyridinových ligandů, obsahujících jednu až pět ethynylthienylových skupin vázaných mezi dvěma terpyridiny. Oddělení thiofenových jednotek pomocí acetylenových skupin kromě vlivu na elektronové vlastnosti zvyšuje míru konjugace. Vzhledem k předpokládané rotaci kolem vazby sp-sp^2 však struktura nebude planární, což dle autora vede k zefektivnění přenosu elektronu přeskokovým mechanismem[37].



Obr. 2.2: Bis-terpyridinové ligandy s oligoethynylthienylovou spojkou

Mono- a dvojjaderné rutheniové komplexy uvedených ligandů publikovali o dva roky později Barbieri *et al.* včetně popisu jejich elektrochemického chování, absorpčních a fotofyzikálních vlastností[38].

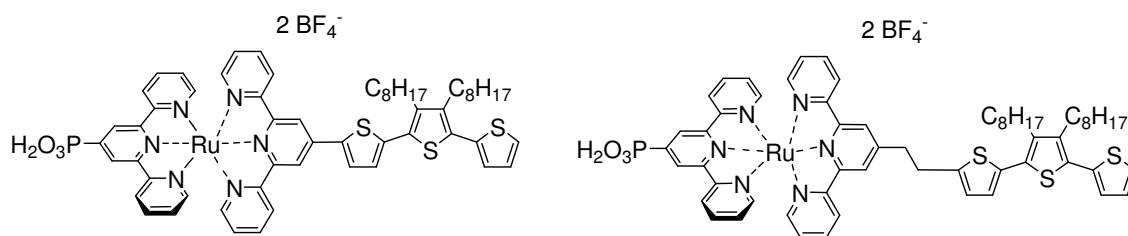
Syntézu a vlastnosti terpyridinového ligandu nesoucího thiofenové substituenty, z nichž některé jsou odděleny methylenoxy skupinou studovali Etienne *et al.*[39].



Obr. 2.3: Komplexy studované Etienne *et al.*

Studie je doplněna o syntézu a elektrochemické vlastnosti rutheniových komplexů s těmito ligandy. Oddělením dvou konjugovaných systémů představovaných terpyridinem a thiofenem konjugací přerušující methylenoxy skupinou dochází ke zvýšení energie LUMO hladiny, a tím pádem k zvětšení šířky zakázaného pásu.

Houarner-Rassin se věnovala komplexům s terpyridinem vhodným pro použití v solárních článcích. Jeden z vázaných terpyridinů nese na pozici 4' fosfoskupinu, která je nutná pro vytvoření solárního článku. Druhý terpyridin nese terthiofen vázaný přes ethylenovou spojku. Vlastnosti komplexu jsou porovnávány s komplexem, který obsahuje terthiofen přímo vázaný na terpyridin[40]



Obr.2.4: Komplexy potenciálně využitelné v solárních článcích

Předchozí výzkum autorky se zaměřoval také na rutheniové komplexy s terpyridinem substituovaným bithiofenem nebo terthiofenem a aplikací těchto komplexů v solárních článcích[40].

López *et al.* syntetizovali a zcela charakterizovali terpyridinové ligandy substituované thiofenem a bromthiofenem doplněné o bis-terpyridinový ligand obsahující thiofenovou spojku. Komplexace bromthienylterpyridinu s RuCl_3 probíhala v roztoku ethanolu za zvýšené teploty. Pokud byla komplexace následována výměnou protiiontu, došlo k dramatickému poklesu výtěžku komplexace. Je zde poprvé publikována syntéza thienylterpyridinu dvoukrokovou reakcí zahrnující Kröhnkeho kondenzaci. Dříve byl thienylterpyridin syntetizován organickými kaplinky z bromterpyridinu[41].

Převážná většina studií, v nichž byl použit thiofen jako součást substituentu terpyridinu, se zabývá organokovovými komplexy, resp. polymery, kde byl centrální atom reprezentován rutheniem. Tyto komplexy se vyznačují velmi vysokými konstantami stability. Pokud je mi známo, není dosud popsán organokovový „labilní“ polymer skládající se z bis-terpyridinových ligandů s oligothiofenovou spojkou. Takovýto supramolekulární systém by mohl přinést spojení výhod „labilních“ organokovových polymerů (schopnost lépe reagovat na vnější podněty – změny koncentrací, teploty...) a oligothiofenových řetězců (především tedy jejich optických a elektrochemických vlastností).

3 Cíle práce

Diplomová práce byla zpracovávána v rámci výzkumu, který probíhá ve skupině Speciálních polymerů na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. S ohledem na popularitu konjugovaných polymerů, především pro jejich potenciální využití, a rozvíjející se odvětví organokovových supramolekulárních polymerů vyplynulo následující zadání diplomové práce:

(1) Syntéza substituovaných α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů, včetně jejich prekurzorů, vhodných pro přípravu konjugovaných supramolekulárních organokovových polymerů.

(2) Charakterizace připravených α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů pomocí NMR a IR spektroskopie a studium jejich spektroskopických a redoxních vlastností.

(3) Studium interakce připravených α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů s vybranými kovy pomocí UV-vis a luminiscenční spektroskopie.

(4) Syntéza supramolekulárních polymerů ze substituovaných α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů a studium vlastností připravených struktur.

4 Experimentální část

4.1 Chemikálie a rozpouštědla

- Reagencie

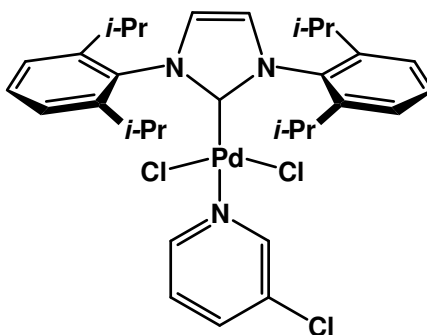
2-Brom-3-hexylthiofen	$C_{10}H_{15}BrS$	97%	Sigma Aldrich
2-Acetylpyridin	$C_5H_4NCOCH_3$	99%	Sigma Aldrich
3-Methylthiofen-2- karbaldehyd	C_6H_6OS	90%	Sigma Aldrich
Octan amonný	CH_3COONH_4	p.a.	Lachner
<i>N,N,N',N'</i> - Tetramethylethylendiamin	$C_6H_{18}N_2$	99%	Across Organics
n-Butyllithium	C_4H_9Li		Across Organics
2-Isopropoxy-4,4,5,5- tetramethyl-1,3,2- dioxaborolan	$C_9H_{19}BO_3$	98%	Sigma Aldrich
4'-Bromterpyridin	$C_{15}H_{10}BrN_3$	>96%	Tokyo Chemical Industry
<i>N</i> -bromsukcinimid	$C_4H_4BrNO_2$	99%	Sigma Aldrich
4,4,4',4',5,5,5',5'- Oktamethyl-2,2'-bi(1,3,2- dioxaborolan)	$C_{12}H_{24}B_2O_4$	99%	Sigma Aldrich
Thiofen-2,5-diboronová kyselina	$C_4H_6B_2O_4S$	obsahuje anhydridy	Sigma Aldrich
2-(3-Hexylthien-2-yl)- 4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2- dioxaborolan	$C_{16}H_{27}BO_2S$	95%	Sigma Aldrich
Hexafluorofosforečnan draselný	KPF_6	99,5%	Sigma Aldrich
Octan zinečnatý	$C_4H_6O_4Zn$	99,99%	Sigma Aldrich
Octan železnatý	$C_4H_6O_4Fe$	99,99%	Sigma Aldrich

Chloristan zinečnatý	$\text{ZnCl}_2\text{O}_8 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99%	Lachema
Chinin hemisíran hydrát	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{SO}_4$	čistý	Fluka
Tetrabutylamonium hexafluorofosforečnan	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{NP}$	čistý	Fluka
• Rozpouštědla			
Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	pro HPLC	Lachner
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	p.a.	Penta
Kyselina chlorovodíková	HCl	p.a.	Lachner
Diethylether	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	p.a.	Penta
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	denaturovaný	
Dichlormethan	CH_2Cl_2	pro HPLC	Lachner
Toluen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	p.a.	Lachema
Heptan	C_7H_{18}	p.a.	Chemapol
Methanol	CH_3OH	pro HPLC	Sigma Aldrich
Chloroform	CHCl_3	p.a.	Lachema
Amoniak, vodný roztok	NH_3	p.a.	Lachner
Kyselina octová	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	99,8%	Lachema
<i>N</i> -methylpyrolidon	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	>99%	Sigma Aldrich
Dimethylsulfoxid	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	>99.9%	Sigma Aldrich
Kyselina sírová	H_2SO_4	96%	Lachner
Acetonitril	CH_3CN	pro HPLC	Riedl-deHaën
<i>d</i> -Chloroform	CHCl_3	99,8%	Chemotrade
<i>d</i> ₆ -Dimethylsulfoxid	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	99%	Chemotrade
1,1,1,3,3,3- Hexafluoropropan-2-ol	$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6\text{O}$	99,5%	Acros Organics

• Katalyzátor			
PEPPSI – IPr [®]	C ₃₂ H ₄₀ Cl ₃ N ₃ Pd	98%	Sigma Aldrich
• Ostatní			
Hořčík	Mg	99,9%	Across Organics
Jód	I	p.a.	Lachema
Uhličitan draselný	K ₂ CO ₃	bezvodý, p.a.	Lachema
Síran hořečnatý	MgSO ₄	bezvodý čistý	Lachner
Chlorid sodný	NaCl		Lachema
Hydrogenuhličitan sodný	NaHCO ₃	p.a.	Lachner
Hydroxid sodný	NaOH	p.a.	Penta

Tetrahydrofuran byl před použitím čerstvě nadedistilovaný v inertní atmosféře ze směsi s lithiium aluminium hydridem. Toluén byl před použitím destilován v inertní atmosféře ze směsi se sodíkem. Ethanol byl použit v denaturované formě.

Ostatní chemikálie a rozpouštědla byly použity bez předchozího čištění.



Obr. 4.1: Chemická struktura katalyzátoru s komerčním názvem PEPPSI-IPr[®]

4.2 Metody

^1H a ^{13}C NMR spektra byla měřena spektrometry Varian ^{UNITY}INOVA-400 a Varian SYSTEM-300 v d_8 -THF nebo d - CHCl_3 Dr. Svobodou a Dr. Zedníkem. Spektra polymerů byla měřena v roztocích d_6 -DMSO. Chemické posuny píků δ jsou udávány v jednotkách ppm relativně ke zbytkovému signálu deuterovaného rozpouštědla. Interakční konstanty jsou udávány v jednotkách Hz.

Tab. 4.1: Relativní posuny signálů rozpouštědel vůči signálu TMS pro ^1H a ^{13}C NMR

	d - CHCl_3	d_8 -THF	d_6 -DMSO
^1H	7,25	3,58	2,5
^{13}C	77	67,57	39,7

Infračervená spektra byla měřena na IR spektrometru Nicolet Magna IR760 s mikroskopem Olympus Chem-Inspector. Vzorky byly před měřením infračervených spekter metodou difuzní reflektance (DRIFT) ředěny bromidem draselným.

UV-vis spektra byla měřena na spektrometru SHIMADZU UV-2401 a UNICAM Helios α . Luminiscenční spektra byla měřena na spektrometru Fluorolog 4 Jobin Yvon Spex instrument (Jobin Yvon Instruments S. A., Inc., USA). Pro luminiscenční měření byla použita čtyřokenná křemenná kyveta s optickou drahou 1 cm. α,ω -Bis(terpyridyl)oligothiofeny byly před měřením optických spekter rozpuštěny v tetrahydrofuranu. Supramolekulární polymery byly před měřením rozpuštěny v dimethylsulfoxidu.

Pro stanovení kvantových výtěžků fluorescence byla změřena absorpční spektra a spektra emisní fluorescence pro roztoky ligandů v tetrahydrofuranu. Jako excitační vlnová délka pro emisní spektra byla použita hodnota 380 nm. Stejná spektra byla změřena také pro roztok standardu, tedy roztok chininu v 0,5M kyselině sírové.

$$\Phi_{lig} = \left(\frac{S}{A_{380}} \right)_{lig} * \left(\frac{A_{380}}{S} \right)_{chin} * \left(\frac{\eta_{THF}^2}{\eta_{0,5MH_2SO_4}^2} \right) * \Phi_{chin} \quad (4.1)$$

Z obou spekter byla odečtena hodnota absorbance při vlnové délce 380 nm, A_{380} , a vypočtena plocha pod křivkou emisního spektra (integrál emisního spektra), S . Plocha pod křivkou byla vydělena hodnotou absorbance při 380 nm a získaná hodnota pro ligand byla vydělena stejným způsobem vypočítanou hodnotou pro standard. Toto číslo

bylo následně vynásobeno poměrem indexů lomů η použitých rozpouštědel umocněných na druhou a známým kvantovým výtěžkem standardu Φ_{chin} [42].

Voltampérové charakteristiky látek byly měřeny na přístroji pro cyklickou voltometrii UM μ E Eco-Trend v následujícím uspořádání: disková grafitová elektroda o průměru 1 mm jako měrná elektroda, referenční nasycená kalomelová elektroda a pomocná platinová elektroda. Jako základní elektrolyt byl použit 0,1M roztok [Bu₄N(PF₆)] (580 mg) v bezvodém acetonitrilu (15 ml). Film měřené látky na grafitové elektrodě byl připraven opakovaným nanesením kapky roztoku látky následované odpařením rozpouštědla. Měření bylo prováděno skenovací rychlostí 380 mV/s.

HPLC čištění produktů bylo prováděno na chromatografické sestavě skládající se z pumpy Thermo Separation Products, preparativní HPLC kolony (Labio a.s.) naplněné silikagelem (Labiospher PSI 100 7 μ m), RI a UV-vis detektorem nebo DAD detektorem.

Plynová chromatografie byla prováděna na přístroji Shimadzu GC 2010 Gas Chromatograph. Do plynového chromatogramu bylo aplikováno 1 μ l vzorku rozpuštěného v acetonitrilu.

HR-MS analýza byla provedena servisně pracovníky ÚOCHB AV ČR Praha.

4.3 Syntézy

4.3.1 Syntézy α , ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů

Příprava α , ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů zahrnovala i přípravu jejich prekurzorů. V následujících popisech syntéz bude množství v případě potřeby uváděno ve dvou variantách podle typu alkylového substituentu označovaných *m* pro *methyl* a *h* pro *hexyl*. U reakčních produktů ve schématech jednotlivých syntéz je uvedeno značení, které je používáno při popisu NMR spekter.

(1) Syntéza 3-hexylthiofen-2-karbaldehydu [43]

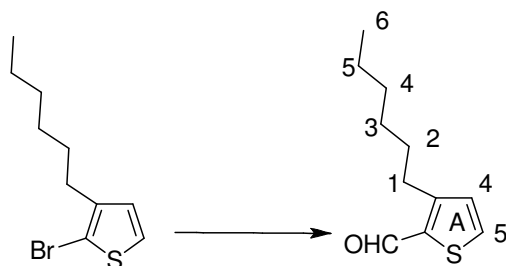


Schéma 4.1: Schéma syntézy 3-hexylthiofen-2-karbaldehydu

Reakce byla prováděna v trojhrdlé baňce opatřené septem, chladičem a skleněnou zátkou za míchání magnetickým míchadlem. Tato aparatura byla před použitím vysušena ve vyhřívané sušárně, po sestavení byla opakovaně přeplněna argonem pro zajištění inertní atmosféry. Do baňky byl za stálého přeplňování argonem umístěn čerstvě destilovaný THF (25 ml) a hořčík ve formě třísek (0,24 g; 9,9 mmol). Přes silikonové septum byl přidán 2-brom-3-hexylthiofen (2,1 g; 8,5 mmol). Reakce byla nastartována pomocí pár zrněk jódu. Reakční směs byla zahřáta na 60°C, kdy se hořčík začal rozpouštět. Po pěti hodinách byl roztok převeden do suché argonem napuštěné Schlenkovy baňky, do které byl poté postupně přidáván *N,N*-dimethylformamid (1,2 ml). Reakční směs byla při laboratorní teplotě míchána do následujícího dne. Po cca 20 hodinách byla k reakční směsi přidána 5% HCl (50 ml), čímž došlo k vytvoření rozhraní mezi organickou a vodnou fází. Dvofázová směs byla vytřepána s diethyletherem. Nasbíraná etherová fáze byla následně promyta nasyceným vodným roztokem uhličitanu draselného, vysušena síranem hořečnatým, zfiltrována a odpařena. Výsledný produkt ve formě hnědé kapaliny byl poté čištěn kapalinovou sloupcovou

chromatografií na koloně naplněné silikagelem za použití dichlormethanu jako mobilní fáze.

Bylo izolováno 0,55 g 3-hexylthiofen-2-karbaldehydu. Výtěžek činil 33%. Struktura byla potvrzena ^1H NMR.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 10,03$ (s, 1H, $-\text{CHO}$); 7,63 (d, $J = 4,9$, 1H, A^5), 7,00 (d, $J = 5,0$, 1H, A^4); 3,07 – 2,84 (m, 2H, Hex^1); 1,80 – 1,44 (m, 2H, Hex^2); 1,45 – 1,12 (m, 6H, $\text{Hex}^3 - \text{Hex}^5$); 1,00 – 0,74 (m, 3H, Hex^6).

(2) Syntéza 3-(3-alkylthien-2-yl)-1,5-dipyrid-2-ylpentan-1,5-dionu [44]

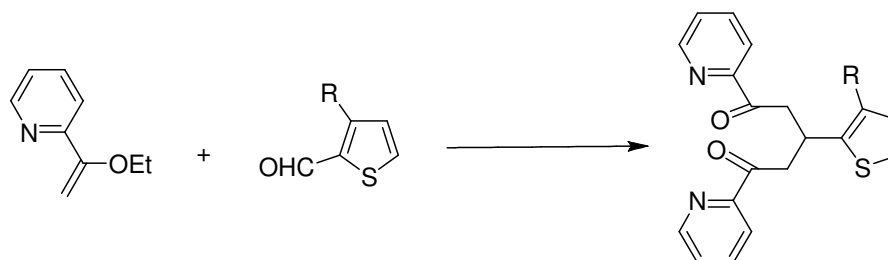


Schéma 4.2: Schéma syntézy 3-(3-alkylthien-2-yl)-1,5-dipyrid-2-ylpentan-1,5-dionu

V baňce s ethanolem (m : 1 l; h : 40 ml) byl rozpuštěn 3-alkylthiofen-2-karbaldehyd (m : 60 mmol; 7,57 g; 6,4 ml; h : 2,8 mmol; 0,55 g) a přidán připravený vodný roztok hydroxidu sodného (m : 16 g pevného NaOH rozpuštěno v 100 ml H_2O ; h : 0,8 g rozpuštěno v 5 ml H_2O). Poté byl k reakční směsi po kapkách přikapáván roztok 2-acetylpyridinu (m : 120 mmol; 14,54 g; 13,5 ml; h : 5,6 mmol; 0,68 g; 0,63 ml) v ethanolu (m : 700 ml; h : 30 ml). Reakční směs byla míchána za laboratorní teploty do následujícího dne (cca 20 hodin). Ethanol byl odpařen a odparek rozpuštěn v dichlormethanu (m : 400 ml; h : 20 ml), který byl následně promyt vodou (m : 2,5 l; h : 100 ml) a roztokem solanky. Organická fáze byla vysušena síranem hořečnatým, zfiltrována a následně odpařena za vzniku olejovité kapaliny.

Vzhledem k tomu, že v dalším syntézním kroku se používal cca 20% nadbytek druhého reaktantu, nebyl přesný výtěžek stanovován.

(3) Syntéza 4'-(3-alkylthien-2-yl) terpyridinu[44]

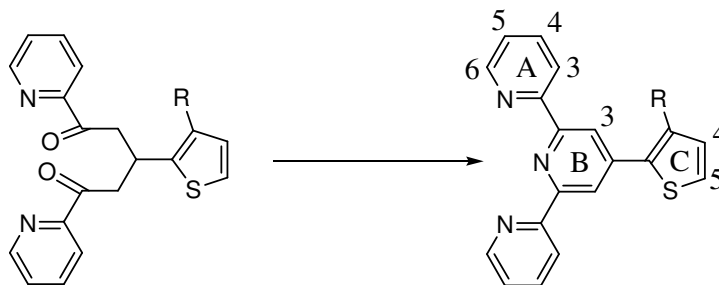


Schéma 4.3: Schéma syntézy 4'-(3-alkylthien-2-yl) terpyridinu

Kapalina z předchozí syntézy (2) byla v baňce rozpuštěna v ethanolu (*m*: 400 ml; *h*: 30 ml) a k roztoku byl přidán pevný octan amonný (*m*: 120 g; *h*: 1,5 g). Za stálého míchání byla reakční směs zahřívána pod zpětným chladičem a při 100°C ponechána do následujícího dne (cca 20 hodin). Následující den byla reakční směs vytemperována na laboratorní teplotu a ethanol byl částečně odpařen. K odparku byl přidán toluen a výsledný roztok byl vytřepáván vodou. Toluenní fáze byla následně odpařena a odparek rozpuštěn v 0,5M kyselině chlorovodíkové. Kyselý roztok obsahující produkt byl vytřepán velkým množstvím dichlormethanu. Kyselý roztok byl následně zneutralizován nasyceným roztokem NaOH. Zneutralizováním byl produkt převeden opět do organické fáze na dně baňky. Neutralizovaný roztok byl extrahován ještě malým množstvím dichlormethanu a organické fáze byly spojeny, vysušeny síranem hořečnatým, zfiltrány a odpařeny. Výsledný produkt (*m*) byl čištěn sloupcovou chromatografií ve směsi dichlormethanu a heptanu (9:1) s přechodem v čistý dichlormethan a následně dichlormethan s přidavkem methanolu.

(3*m*) 4'-(3-methylthien-2-yl)terpyridin

Bylo izolováno 1,67 g produktu, což odpovídá 9 % vzhledem k množství použitého 3-methylthiofen-2-karbaldehydu v syntéze (2*m*). Struktura byla potvrzena ¹H a ¹³C NMR a IR spektroskopii a HR-MS.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,71 (ddd, ³*J* = 4,8 Hz, ⁴*J* = 1,6 Hz, ⁵*J* = 0,8 Hz, 2H, A⁶); 8,62 – 8,66 (m, 2H, A³); 8,58 (s, 2H, B³); 7,86 (ddd, ³*J* ≈ ³*J* ≈ 7,8 Hz, ⁴*J* = 1,7 Hz, 2H, A⁴); 7,33 (ddd, ³*J* = 7,5 a 4,7 Hz, ⁴*J* = 1,2 Hz, 2H, A⁵); 7,32 (d, ³*J* = 5,1 Hz, 1H, C⁵); 6,98 (d, ³*J* = 5,1 Hz, 1H, C⁴); 2,51 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃): δ = 156,1 (A²); 155,8 (B²); 149,2 (A⁶); 144,5 (B⁴); 136,8 (A⁴); 136,3 (C³); 135,7 (C²); 131,6 (C⁴); 125,0 (C⁵); 123,8 (A⁵); 121,3 (A³); 120,3 (B³); 15,5 (-CH₃).

HR-MS: nalezeny ionty s poměrem m/z : 330,1056 $[M+H]^+$; dle sumárního vzorce $C_{20}H_{16}N_3S$ očekávána hodnota 330,1059.

IR (DRIFT), cm^{-1} : 3054 a 3009 (spojený pás ν_{CH} pyridin a thiofen); 2949, 2920 a 2866 (ν_{CH} methyl); 1600, 1583, 1568, 1469, 1447 a 1398 (ν_{CC} pyridin); 1548 (ν_{CC} thiofen, w); 1266 (s), 1215 (s), 1130 (s), 994 (s), 890 (s), 793 (vs), 743 (s), 660 (s), 621 (s).

(3h) 4'-(3-hexylthien-2-yl)terpyridin

Během izolace, která probíhala stejně jako v případě syntézy methylovaného thienylterpyridinu (3m), produkt po protonizaci nezůstává ve vodné fázi, ale překvapivě částečně přechází do fáze organické, což bylo později potvrzeno pomocí 1H NMR. Vzhledem k neúspěšné izolaci produktu byl pro další přípravu 4'-(3-hexylthien-2-yl)terpyridinu zvolen jiný postup viz Syntéza (5).

(4) Syntéza 2-(3-hexylthien-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanu[45]

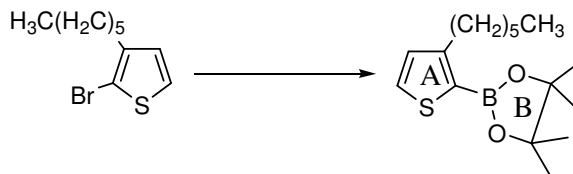


Schéma 4.4: Schéma syntézy 2-(3-hexylthien-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanu

V baňce s čerstvě nadestilovaným THF (50 ml) byl rozpuštěn 2-brom-3-hexylthiofen (1 g; 0,81 ml; 4,05 mmol) a TMEDA (0,47 g; 0,6 ml; 4,05 mmol). Za stálého míchání byla reakční směs zchlazena v chladicí lázni suchého ledu a ethanolu a poté byl opatrně přidán roztok n-butyllithia (1,6 ml 2,5M roztoku v hexanu). Po dalších 15 minutách chlazení byl roztok míchán dvě hodiny při laboratorní teplotě a následně opět zchlazen v chladicí lázni. Do vychlazené reakční směsi byl přidán 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (0,75 g; 0,83 ml; 4,05 mmol) a reakční směs dále chlazená asi jednu hodinu. Následně byla reakční směs míchána za laboratorní teploty do následujícího dne. Reakce byla terminována přidáním vody s ledem a roztok vytřepán dichlormethanem. Následně byla organická fáze vysušena síranem hořečnatým, zfiltrována a odpařena.

Z reakční směsi bylo izolováno 0,50 g produktu, což odpovídá 42 % výtěžku. Struktura látky byla potvrzena pomocí 1H NMR.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,47$ (d, $J = 4,7$, 1H, A^5); $7,00$ (d, $J = 4,7$, 1H, A^4); $2,93 - 2,82$ (m, 2H, Hex^1); $1,65 - 1,47$ (m, 2H, Hex^2); $1,41 - 1,14$ (m, 18H, $\text{Hex}^3 - \text{Hex}^5 + \text{B}^{-\text{CH}_3}$); $0,87$ (t, $J = 7,0$, 3H, Hex^6).

(5) Syntéza 4'-(3-hexylthien-2-yl)terpyridinu

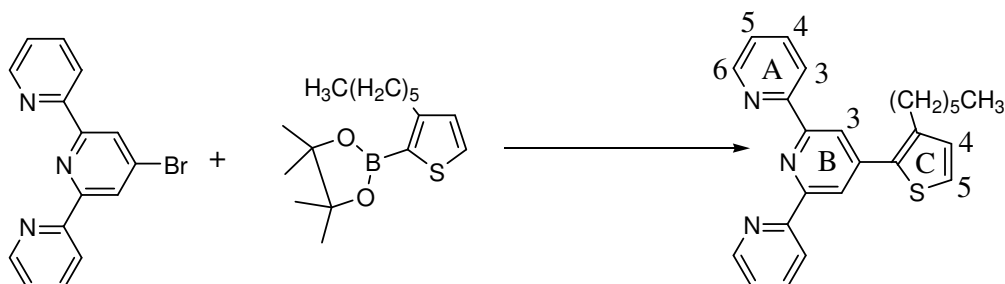


Schéma 4.5: Schéma syntézy 4'-(3-hexylthien-2-yl)terpyridinu

V evakuované argonem napuštěné Schlenkově baňce byl ve směsi čerstvě destilovaného toluenu (12,5 ml) a methanolu (12,5 ml) rozpuštěn 4'-bromterpyridin (0,500 g; 1,6 mmol) a uhličitán draselný (0,369 g; 2,7 mmol). Roztok byl probublán argonem. Do reakční směsi byl přidán 2-(3-hexylthien-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (0,500 g; 1,7 mmol) a katalyzátor PEPPSI-IPr[®]. Směs rozpouštědel a katalyzátor zvolen na základě ref. [46]. Reakční směs byla opět odplyněna a zahřívána na 100°C po dobu dvou hodin. Po vytemperování na laboratorní teplotu byl roztok naředěn dichlormethanem (10 ml) a promýván vodou. Následně byla organická fáze vysušena síranem hořečnatým, zfiltrována a odpařena.

Látka byla připravena s vyvázkou 0,54 g, což odpovídá výtěžku 84 %. Struktura produktu byla potvrzena pomocí ^1H a ^{13}C NMR a IR spektroskopie.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,70$ (d, $J = 4,7$, 2H, A^6); $8,64$ (d, $J = 8,0$, 2H, A^3); $8,57$ (s, 2H, B^3); $7,86$ (dt, $J = 1,7, 7,8$, 2H, A^4); $7,33$ (m, 3H, $\text{A}^5 + \text{C}^5$); $7,02$ (d, $J = 5,1$, 1H, C^4); $2,81$ (m, 2H, Hex^1); $1,67$ (m, 2H, Hex^2); $1,30$ (m, 6H, $\text{Hex}^3 - \text{Hex}^5$); $0,85$ (t, $J = 20,9$, 3H, Hex^6).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 156,21(\text{A}^2)$; $155,78(\text{B}^2)$; $149,25(\text{A}^6)$; $144,66(\text{B}^4)$; $141,05(\text{C}^2)$; $136,79(\text{A}^4)$; $135,41(\text{C}^3)$; $130,10(\text{C}^4)$; $125,24(\text{C}^5)$; $123,80(\text{A}^5)$; $121,27(\text{A}^3)$; $120,86(\text{B}^3)$; $31,68(\text{Hex}^1)$; $30,99(\text{Hex}^2)$; $29,15 - 29,11(\text{Hex}^3 - \text{Hex}^5)$; $22,62(\text{Hex}^6)$.

IR (DRIFT), cm^{-1} : 3061 a 3012 (spojený pás ν_{CH} pyridin a thiofen); 2954, 2927 a 2856 (ν_{CH} methyl); 1600, 1584, 1567, 1466, 1430 a 1395 (ν_{CC} pyridin); 1548 (ν_{CC} thiofen, w); 1265 (m); 1210 (s); 1123 (s); 987 (m); 890 (s); 793 (s); 740 (s); 655 (m); 622 (m).

(6) Syntéza 4'-(5-brom-3-alkylthien-2-yl)terpyridinu[44]

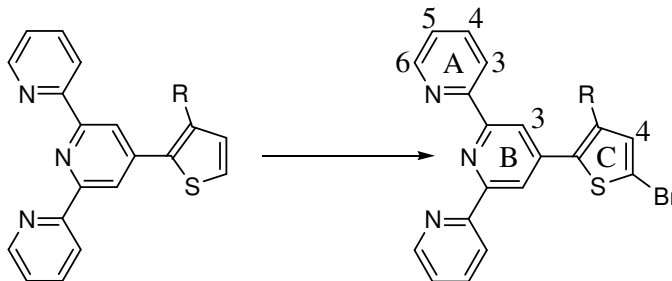


Schéma 4.6: Schéma syntézy 4'-(5-brom-3-alkylthien-2-yl)terpyridinu

V baňce byl ve směsi dichlormethanu a kyseliny octové (m : 36 ml + 36 ml; h : 4 ml + 4 ml) rozpuštěn 4'-(3-alkylthien-2-yl)terpyridin (m : 0,84 g; 2,5 mmol; h : 95 mg; 0,24 mmol) a NBS (m : 540 mg; h : 60 mg). Roztok byl míchán při laboratorní teplotě do následujícího dne. Reakční směs byla neutralizována nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného, dokud docházelo k vývoji CO_2 . Poté byl roztok několikrát protřepán s dichlormethanem, organické fáze spojeny a promyty vodou a roztokem solanky. Následně byl roztok vysušen síranem hořečnatým, zfiltrován a odpařen.

(6m) Syntéza 4'-(5-brom-3-methylthien-2-yl)terpyridinu

4'-(5-Brom-3-methylthien-2-yl)terpyridin byl izolován v množství 0,53 g, což odpovídá výtěžku 52 %. Struktura produktu byla potvrzena pomocí ^1H a ^{13}C NMR, HR-MS a IR spektroskopie.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,68 (ddd, 3J = 4,8 Hz, 4J = 1,7 Hz, 5J = 0,8 Hz, 2H, A^6); 8,61 (ddd, 3J = 7,9 Hz, $^4J \approx ^5J \approx 1,0$ Hz, 2H, A^3); 8,50 (s, 2H, B^3); 7,84 (ddd, $^3J \approx ^3J = 7,7$ Hz, 4J = 1,8 Hz, 2H, A^4); 7,31 (ddd, $^3J = 7,5$ a 4,8 Hz, 4J = 1,1 Hz, 2H, A^5); 6,92 (s, 1H, C^4); 2,42 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3): δ = 155,8 ($\text{A}^2 + \text{B}^2$); 149,2 (A^6); 143,3 (B^4); 137,0 (C^2); 136,9 (A^4); 136,3 (C^3); 134,2 (C^4); 123,9 (A^5); 121,3 (A^3); 120,0 (B^3); 112,2 (C^5); 15,4 ($-\text{CH}_3$).

HR-MS: nalezeny ionty s poměrem m/z : 408,0161 $[\text{M}+\text{H}]^+$; dle sumárního vzorce $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{BrS}$ očekávána hodnota: 408,0165.

IR (DRIFT), cm^{-1} : 3053 a 3007 (spojený pás ν_{CH} pyridin a thiofen); 2952, 2924 a 2866 (ν_{CH} methyl); 1691 (m); 1599, 1584, 1567, 1467, 1450 a 1397 (ν_{CC} pyridin); 1553, 1535 (ν_{CC} thiofen, w); 1265 (s), 991 (s), 879 (s), 790 (vs), 746 (s), 734 (s), 675 (s), 660 (s), 622 (s).

(6h) Syntéza 4'-(5-brom-3-hexylthien-2-yl)terpyridinu

Při syntéze 4'-(5-brom-3-hexylthien-2-yl)terpyridinu bylo izolováno 0,27 g této látky, což odpovídá výtěžku 42 %. Struktura produktu byla potvrzena pomocí ^1H a ^{13}C NMR a IR spektroskopie.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,68 (d, J = 2,7, 2H, A6); 8,62 (d, J = 7,9, 2H, A³); 8,49 (s, 2H, B³); 7,84 (m, 2H, A⁴); 7,32 (m, 3H, A⁵ + B⁵); 6,97 (s, 1H, C⁴); 2,73 (m, 2H, Hex¹); 1,64 (m, 2H, Hex²); 1,28 (m, 6H, Hex³ – Hex⁵); 0,82 (t, J = 6,86, 3H, Hex⁶).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 156,09 (A²); 156,08 (B²); 149,43 (A⁶); 143,56 (B⁴); 141,85 (C²); 137,03 (C³+A⁴); 132,93 (C⁴); 124,12 (A⁵); 121,44 (A³); 120,71 (B³); 112,48 (C⁵); 31,79 (Hex¹); 30,99 (Hex²); 29,22 (Hex³ - Hex⁵); 22,78 (Hex⁶).

IR (DRIFT), cm^{-1} : 3071, 3060, 3049 a 3012 (spojený pás ν_{CH} pyridin a thiofen); 2953, 2930 a 2868 (ν_{CH} methyl); 2854 (ν_{CH} methylen); 1696 (m); 1600, 1584, 1567, 1464, 1456 a 1394 (ν_{CC} pyridin); 1555 a 1541 (ν_{CC} thiofen); 1269 (m); 1266 (m); 997 (s); 793 (vs); 746 (s); 670 (s); 660 (m); 622 (s).

(7) Syntéza α,ω -bis(terpyridyl)-4,4'-dialkylbithiofenu

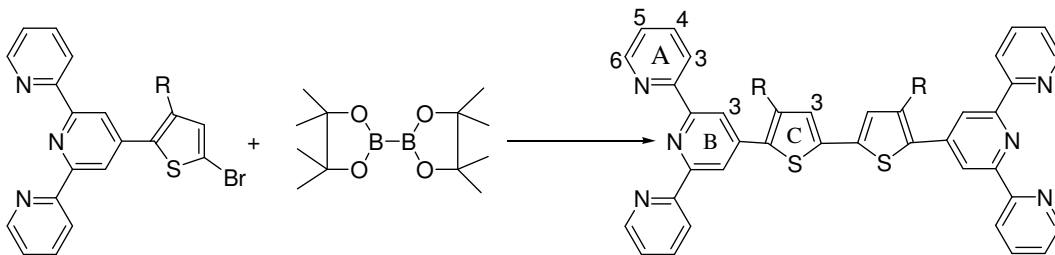


Schéma 4.7: Schéma syntézy α,ω -bis(terpyridyl)-4,4'-dialkylbithiofenu

V evakuované a argonem napuštěné Schlenkově baňce byl ve směsi toluenu a methanolu (m : 10 ml + 10 ml; h : 8 ml + 8 ml) rozpuštěn 4'-(5-brom-3-alkylthien-2-yl)terpyridin (m : 100 mg; 0,24 mmol; h : 100 mg; 0,21 mmol) a 2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (m : 30 mg; 0,12 mmol; h : 29 mg; 0,11 mmol). Byl přidán uhličitan draselný (m : 43 mg; 0,31 mmol; h : 38 mg; 0,27 mmol) a roztok profoukán argonem. Následně byl k reakční směsi přidán katalyzátor PEPPSI-IPr[®] a reakční směs byla zahřívána na 100°C po dobu dvou hodin. Poté byla reakční směs vytemperována na laboratorní teplotu a zpracovávána v závislosti na substituentu.

(7m) Reakční směs byla naředěna chloroformem a vodou za vzniku pevné látky na rozhraní těchto fází. Vzniklá suspenze byla zfiltrována na fritě S3. Produkt byl převeden do roztoku varem v THF pod zpětným chladičem po dobu dvaceti hodin. Tetrahydrofuran byl následně odpařen.

(7h) Reakční směs byla naředěna chloroformem a vytřepána vodou. Následně byla chloroformová frakce vysušena síranem hořečnatým, zfiltrována a odpařena. V tomto případě již nedošlo k vytvoření pevné látky po naředění reakční směsi rozpouštědly jako v případě 7m a požadovaný produkt se nacházel v organické fázi. Produkt byl následně čištěn HPLC s UV-vis a IR detekcí na preparativní silikagelové koloně při průtoku 2 ml/min ve směsi chloroformu a methanolu (3:2) obohacené o 2% amoniaku.

(7m) Syntéza α,ω -bis(terpyridyl)-4,4'-dimethylbithiofenu

Tato v literatuře dosud nepopsaná látka byla syntetizována v množství 72 mg, což odpovídá výtěžku 45 %. Struktura látky byla potvrzena pomocí ^1H NMR, HR-MS a IR spektroskopie.

^1H NMR(400 MHz, d_8 -THF): δ = 8,77 (s, 4H, B³); 8,75 – 8,66 (m, 8H, A⁶ + A³); 7,95 – 7,87 (m, 4H, A⁴); 7,42 – 7,36 (m, 4H, A⁵); 7,33 (s, 2H, C⁴); 2,58 (s, 6H, –CH₃).

^{13}C NMR nebylo možné vzhledem k nízké rozpustnosti látky změřit.

HR-MS: nalezeny ionty s poměrem m/z : 657,1880 [M+H]⁺; dle sumárního vzorce C₄₀H₂₉N₆S₂ očekávána hodnota: 657,1890.

IR (DRIFT), cm⁻¹: 3087 a 3049 (ν_{CH} thiofen); 3062 a 3012 (ν_{CH} pyridin); 2955, 2923 a 2853 (ν_{CH} methyl); 1601, 1585, 1567, 1478, 1467, 1446 a 1397 (ν_{CC} pyridin); 1549 (ν_{CC} thiofen, w); 1376 (ν_{CC} methyl-thiofen); 1267 (s), 880 (s), 789 (vs), 731 (s), 686 (s), 666 (s), 658 (s), 643 (s), 623 (s), 493 (s).

(7h) Syntéza α,ω -bis(terpyridyl)-4,4'-dihexylbithiofenu

Tato v literatuře dosud nepopsaná látka byla syntetizována v množství 13 mg, což odpovídá výtěžku 14 %, Struktura látky byla potvrzena pomocí ^1H NMR a IR spektroskopie.

^1H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8,70 (d, J = 5,39, 2H, A⁶); 8,62 (d, J = 7,04, 2H, A³); 8,58 (s, 2H, B³); 7,83 (t, J = 7,45, J = 14,94, 2H, A⁴); 7,32 (m, 2H, A⁵); 7,14 (s, 2H, C³); 2,9 – 2,8 (m, 2H, Hex¹); 1,8 – 1,65 (m, 2H, Hex²); 1,35 – 1,2 (m, 6H, Hex³ – Hex⁵); 0,9 – 0,75 (m, 3H, Hex⁶).

IR (DRIFT), cm^{-1} : 3063 a 3013 (ν_{CH} pyridin); 2953, 2927 a 2867 (ν_{CH} methyl); 2856 (ν_{CH} methylen); 1598, 1582, 1566, 1466, 1454, a 1396 (ν_{CC} pyridin); 1546 (ν_{CC} thiofen, w); 1264 (s); 884 (s); 792 (vs); 742 (s); 683 (s); 657 (s); 657 (s); 622 (s); 498 (s).

(8) Syntéza α,ω -bis(terpyridyl)-4,4''-dialkylterthiofenu

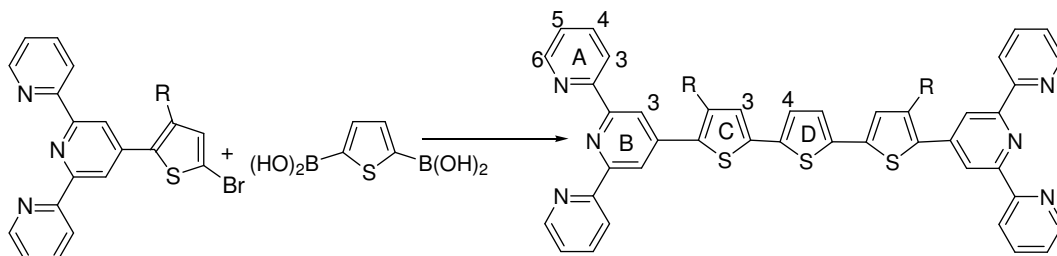


Schéma 4.8: Schéma syntézy α,ω -bis(terpyridyl)-4,4''-dialkylterthiofenu

V evakuované a argonem napuštěné Schlenkově baňce byl ve směsi toluenu a methanolu (m : 2,5 ml + 2,5 ml; h : 2,5 ml + 2,5 ml) rozpuštěn 4'-(5-brom-3-alkylthien-2-yl)terpyridin (m : 50 mg; 0,12 mmol; h : 75 mg; 0,16 mmol) a thiofen-2,5-diboronová kyselina (m : 10,3 mg; 0,06 mmol; h : 13 mg; 0,08 mmol). Byl přidán uhličitan draselný (m : 22 mg; h : 38 mg) a roztok profoukán argonem. Následně byl k reakční směsi přidán katalyzátor PEPPSI-IPr[®] a reakční směs byla zahřívána na 100°C po dobu dvou hodin. Poté byla směs vytemperována na laboratorní teplotu. Další zpracování se opět liší v závislosti na substituentu.

(8*m*) Reakční směs byla naředěna chloroformem a vodou a vznikající pevná látka na rozhraní fází byla zfiltrována přes filtr Soxhletova extraktoru. Následně byla látka z filtru extrahována tetrahydrofuranem. Výsledný produkt byl čištěn kapalinovou chromatografií na silikagelové koloně za použití dichlormethanu jako mobilní fáze.

(8*h*) Reakční směs byla naředěna chloroformem a vytřepána vodou. Následně byla chloroformová frakce vysušena síranem hořečnatým, zfiltrována a odpařena. Produkt byl po neúspěšných pokusech o sloupcovou a preparativní tenkovrstvou chromatografii následně čištěn HPLC s UV-vis a IR detekcí na preparativní silikagelové koloně při průtoku 2 ml/min ve směsi chloroformu a methanolu (3:2) obohacené o 2% amoniaku.

(8m) Syntéza α,ω -bis(terpyridyl)-4,4''-dimethylterthiofenu

Tato v literatuře dosud nepopsaná látka byla syntetizována v množství 25 mg, což odpovídá výtěžku 14 %. Struktura látky byla potvrzena pomocí ^1H a ^{13}C NMR a HR-MS a IR spektroskopie.

^1H NMR (400 MHz, d_8 -THF): δ = 8,74 (s, 4H, B³); 8,73 – 8,68 (m, 8H, A⁶ + A³); 7,94 – 7,87 (m, 4H, A⁴); 7,38 (ddd, J = 1,4; 5,0; 5,9; 4H, A⁵); 7,31 (s, 2H); 7,26 (s, 2H); 2,56 (s, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (100,6 MHz, d_8 -THF): δ = 157,2; 156,9; 150,3; 144,6; 138,3; 137,7; 137,3; 135,6; 129,7; 126,2; 125,0; 121,8; 120,7; 120,2; 16,2.

HR-MS: nalezeny ionty s poměrem m/z : 739,1755 $[\text{M}+\text{H}]^+$; dle sumárního vzorce $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{S}_2$ očekávána hodnota: 739,1767.

IR (DRIFT), cm^{-1} : 3065 a 3010 (spojený pás ν_{CH} pyridin a thiofen); 2955, 2920 a 2853 (ν_{CH} methyl); 1698 (m); 1600, 1583, 1568, 1467, 1447 a 1398 (ν_{CC} pyridin); ν_{CC} thiofenu není rozlišitelná; 1264 (s), 879 (s), 789 (vs), 740 (s), 730 (s), 677 (s), 660 (s), 622 (s).

(8h) Syntéza bis(terpyridyl)-4,4''-dihexylterthiofenu

Tato v literatuře dosud nepopsaná látka byla syntetizována uvedeným postupem v množství 7 mg. Struktura látky byla potvrzena pomocí ^1H a ^{13}C NMR a IR spektroskopie. Při opakování syntézy (z jiného množství výchozích látek) bylo dosaženo výtěžku 63%.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8,72 (d, J = 4,78, 2H, A⁶); 8,64 (d, J = 4,67, 2H, A³); 8,59 (s, 2H, B³); 7,86 (t, J = 9,76; J = 17,16; 2H, A⁴); 7,33 (t, J = 7,44; J = 17,16; 2H, A⁵); 7,14 (s, 2H, D⁴); 7,12 (s, 2H, C³); 2,90 – 2,75 (m, 2H, Hex¹); 1,8 – 1,65 (m, 2H, Hex²); 1,35 – 1,2 (m, 6H, Hex³ – Hex⁵); 0,9 – 0,8 (m, 3H, Hex⁶).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 156,04; 155,83; 149,20; 143,90; 142,10; 136,79; 136,24; 128,21; 126,76; 124,60; 123,83; 121,22; 120,31; 114,28; 31,63; 30,82; 29,66; 29,33; 29,14; 22,61.

IR (DRIFT), cm^{-1} : 3061 a 3012 (spojený pás ν_{CH} pyridin a thiofen); 2961, 2929 a 2867 (ν_{CH} methyl); 2854 (ν_{CH} methylen); 1659 (m); 1600, 1583, 1567, 1465, 1447 a 1396 (ν_{CC} pyridin); ν_{CC} thiofenu není rozlišitelná; 1262 (s); 885 (s); 795 (vs); 740 (s); 731 (s); 677 (s); 659 (s); 622 (s).

4.3.2 Interakce ligandů s kovy

Pro studium interakce připravených ligandů s kovy byly připraveny zásobní roztoky ligandů o koncentraci $2 \cdot 10^{-5}$ M a zásobní roztoky zinečnatých iontů v tetrahydrofuranu o koncentraci $2 \cdot 10^{-3}$ M (12 mg chloristanu zinečnatého rozpuštěno v 32 ml THF). Následně byly namíchány roztoky pro měření dle níže uvedeného protokolu.

Tab. 4.2: Protokol míchání roztoků pro studium komplexace

Roztok č.	Dávkovaný objem		Molární poměr		
	ligand [ml]	kov [μ l]	ligand	:	kov
0	2,0	0,0	1	:	0
1	2,0	2,0	1	:	0,1
2	2,0	4,0	1	:	0,2
3	2,0	6,0	1	:	0,3
4	2,0	8,0	1	:	0,4
5	2,0	10,0	1	:	0,5
6	2,0	12,0	1	:	0,6
7	2,0	16,0	1	:	0,8
8	2,0	20,0	1	:	1
9	2,0	25,0	1	:	1,25
10	2,0	30,0	1	:	1,5
11	2,0	40,0	1	:	2
12	2,0	60,0	1	:	3

Pro jednotlivé roztoky byla změřena absorpční spektra a spektra emisní fluorescence.

4.3.3 Syntézy supramolekulárních polymerů

Při syntéze supramolekulárního polymeru je nejprve ligand rozpuštěn v *N*-methylpyrolidonu. K roztoku je přidán roztok obsahující stechiometrické množství kovu a reakční směs je zahřívána na 100°C přes noc. Následujícím krokem je přidání nadbytku soli obsahující žádoucí protiiont. Poté je reakce zterminována nalitím do methanolu, čímž dojde k vysrážení supramolekulárního polymeru.

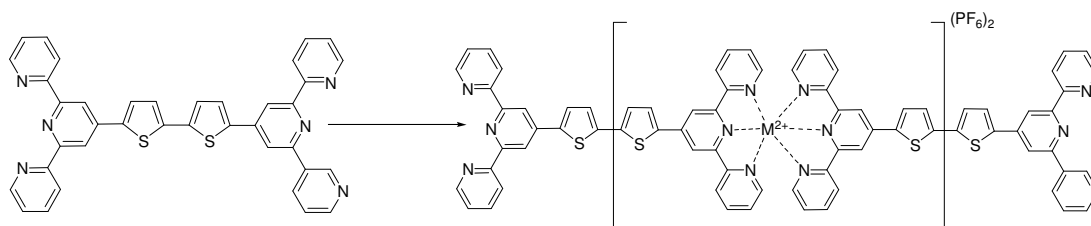


Schéma 4.9: Schéma přípravy supramolekulárního polymeru

(9) Syntéza polymeru

Ve Schlenkově baňce byl v *N*-methylpyrolidonu rozpuštěn příslušný ligand. K roztoku bylo přidáno odpovídající množství roztoku kovu v *N*-methylpyrolidonu. Reakční směs byla odplyněna a baňka přeplněna argonem. Reakční směs byla zahřívána na 100°C po dobu asi dvaceti hodin. Po vytemperování na laboratorní teplotu byl k reakční směsi přidán nadbytek pevného KPF_6 a reakční nádoba byla zahřívána na 100°C další hodinu. Poté byl produkt z reakční směsi vysrážen nalitím reakční směsi do methanolu (50 ml). Suspenze supramolekulárního polymeru byla po částech centrifugována na ultracentrifuze vždy při 4 000 otáčkách/min po dobu 10 minut. Izolovaný polymer byl promyt methanolem a ponechán k vysušení při laboratorní teplotě v proudu vzduchu.

Tab. 4.3: Množství reaktantů pro přípravu supramolekulárních polymerů

ligand ^a	navážka		množství	množství
	ligandu [mg] (mmol)	kov	roztoku kovu [ml]	protiiontu KPF ₆ [mg]
3 – 0	12,5 (0,018)	Zn ^b	0,45	40
3 – 0	15,3 (0,022)	Fe ^c	1,48	45
3 – 1	17,0 (0,023)	Zn	0,57	50
3 – 6	21,7 (0,025)	Zn	0,60	50
2 – 6	24,2 (0,030)	Zn	0,75	80

^a zkrácené označení ligandů viz Kap.5.2.1; ^b zinek byl použit ve formě zinečnatých iontů, pocházejících z roztoku octanu zinečnatého v *N*-methylpyrolidonu (40mM roztok připravený rozpuštěním 0,145 g octanu zinečnatého v 20 ml rozpouštědla), ^c železo bylo použito ve formě železnatých iontů pocházejících z roztoku octanu železnatého v *N*-methylpyrolidonu (12,6 mg octanu rozpuštěno v 5 ml rozpouštědla).

Supramolekulární polymery byly izolovány ve výtěžcích uvedených v Tab. 4.4.

Tab. 4.4: Shrnutí gravimetrických výtěžků supramolekulárních polymerů

polymer	vyvážka [mg]	výtěžek %
poly(3–0)Zn	14	73
poly(3–0)Fe	12	52
poly(3–1)Zn	21	83
poly(3–6)Zn	17	55
poly(2–6)Zn	18	52

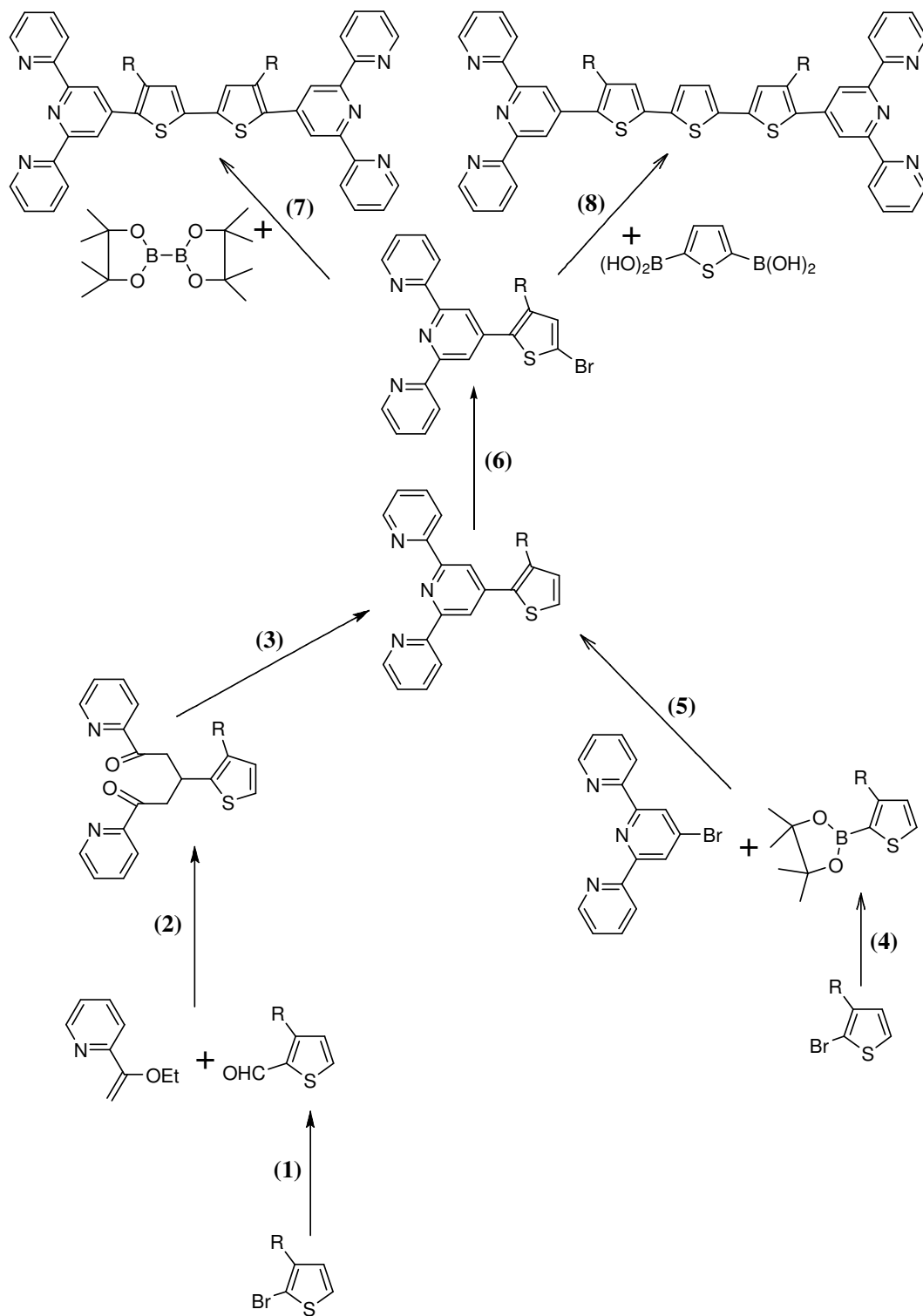
5 Výsledky a diskuze

5.1 Syntézy α , ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů

Obr. 5.1 znázorňuje syntetickou strategii vedoucí až k žádaným α , ω -bis(terpyridyl)-oligothiofenům. Tyto ligandy organokovových polymerů byly připraveny Suzukiho kaplinkem 4'-(5-brom-3-alkylthien-2-yl)terpyridinu s 2,5-diboronovou kyselinou, resp. 2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan)em v relativně malých výtěžcích. Plynová chromatografie vzorků odebraných z reakčních směsí před izolací produktů prokázala nepřítomnost výchozího terpyridinu a pouze zbytkové množství derivátů boronových kyselin, což lze považovat za důkaz proběhnutí reakce. Ke ztrátám látek pravděpodobně došlo při purifikaci použitými chromatografickými metodami (uvedenými pro jednotlivé látky v Experimentální části). Protože se jedná o látky nové, nepodařilo se nám při chromatografickém čištění produktu přes veškerou snahu získat produkt kvantitativně, neboť bylo vždy nutné nejprve optimalizovat uspořádání použité chromatografické metody.

4'-(3-Alkylthien-2-yl)terpyridin, který byl pro potřeby Suzukiho kaplinku nabromován pomocí NBS, byl připraven reakcí acetylpyridinu s 3-alkylthiofen-2-karb-aldehydem. K uzavření prostředního kruhu terpyridinu dochází v přítomnosti octanu amonného. 4'-(3-Methylthien-2-yl)terpyridin byl připraven s výtěžkem 9%. Dosažený výtěžek se i v porovnání s hodnotami uvedenými v literatuře pro analogickou syntézu 4'-(thien-2-yl)terpyridinu[44] jeví jako poměrně nízký. Tento nízký výtěžek byl pravděpodobně zapříčiněn izolací, provedenou jiným postupem než v odkazované práci. Příčinou nízkého výtěžku je pravděpodobně to, že produkt je nejprve rozpustný v organických rozpouštědlech, následně je protonizován a tím se stává rozpustným ve vodných fázích a poté je deprotonizován a je znova rozpustný v organických rozpouštědlech. V každé fázi byl produkt promýván opačnou fází ke zbavení se nečistot ze syntéz a právě toto mohlo způsobit větší ztráty během izolace. 4'-(3-Hexylthien-2-yl)terpyridin připravovaný touto cestou se nepodařilo z reakční směsi izolovat. Během izolace, která probíhala stejně jako v případě syntézy methylovaného thienylterpyridinu (3*m*), však produkt po protonizaci nezůstává ve vodné fázi, ale překvapivě částečně přechází do fáze organické, což bylo později potvrzeno pomocí ^1H NMR. Vzhledem

k neúspěšné izolaci byl pro další přípravu 4'-(3-hexylthien-2-yl)terpyridinu zvolen jiný postup viz Syntéza (5).



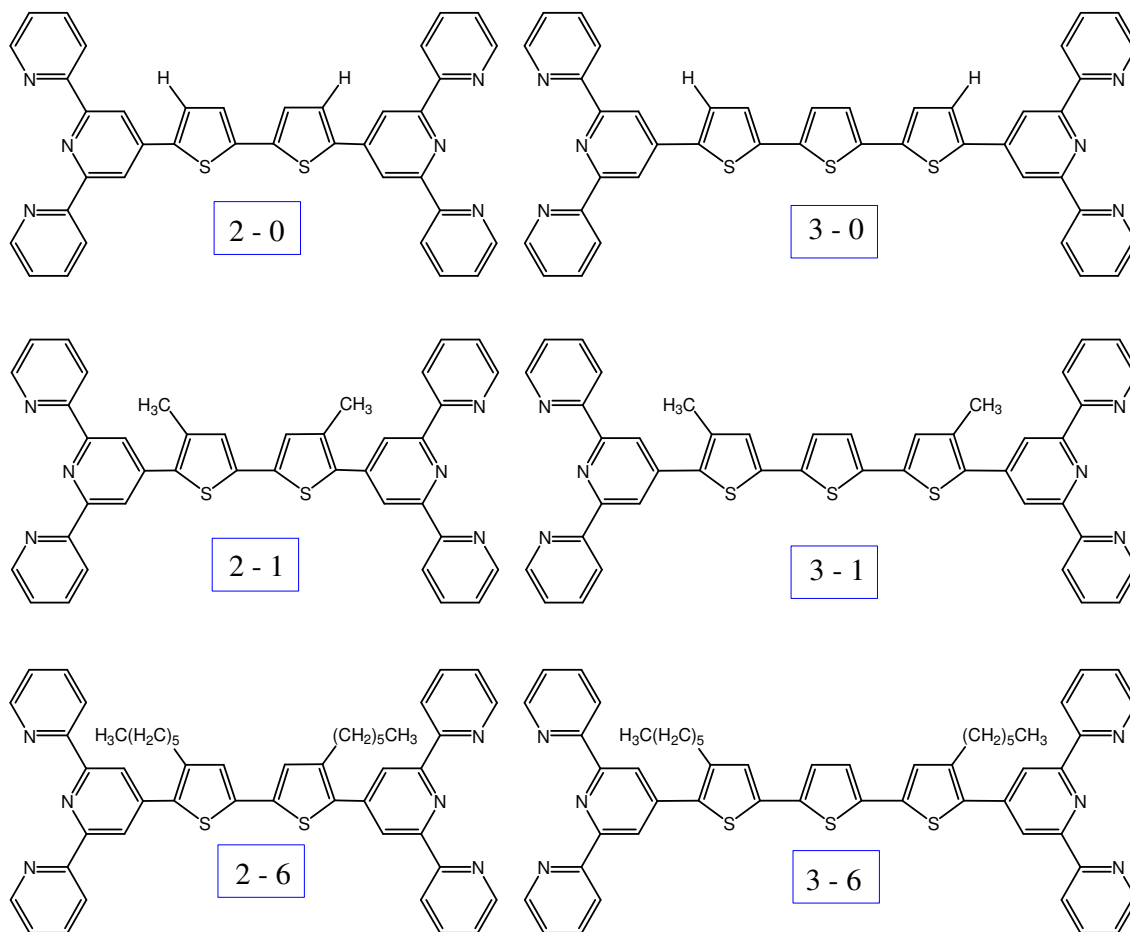
Obr. 5.1: Syntetická strategie vedoucí k žádaným α, ω -bis(terpyridyl)oligothiofenům

Příprava 4'-(3-hexylthien-2-yl)terpyridinu tedy proběhla Suzukiho kaplinkem komerčně dostupného 4'-bromterpyridinu s 2-(3-hexylthien-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanem, připraveným z 2-brom-3-hexylthiofenu. Výtěžek Suzukiho kaplinku (Syntéza 5) činil 84 % a je tedy poměrně dobrý.

5.2.1 Spektroskopické a redoxní vlastnosti α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů

U všech syntetizovaných α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů byla změřena ^1H a ^{13}C NMR spektra, IR spektra a provedena HR-MS analýza.

K měření spektroskopických a redoxních vlastností byly kromě substituovaných α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů připravených v rámci této diplomové práce pro srovnání vzaty také nesubstituovaný α,ω -bis(terpyridyl)bithiofen a α,ω -bis(terpyridyl)-terthiofen, postup jejichž přípravy je popsán v bakalářské práci řešitelky [47].

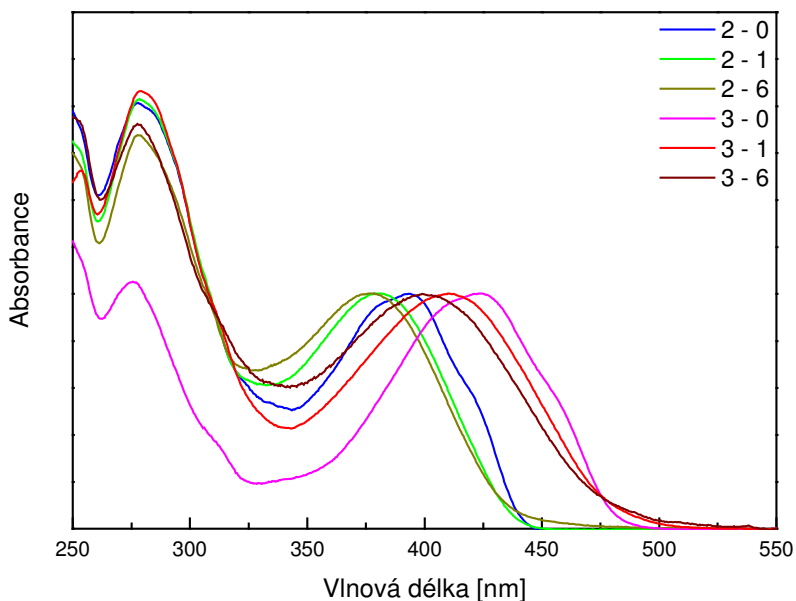


Obr. 5.2: Schéma struktur použitých pro studium vlastností a jejich označení

V dalším textu tedy bude používáno následující označení α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů: první číslo udává počet thiofenů vázaných mezi molekulami terpyridinu, číslo za pomlčkou udává počet uhlíků alkylového řetězce, kterým jsou substituovány thiofeny přímo vázané na terpyridinové molekuly v poloze 4 thiofenového kruhu.

- Absorpční spektra

Absorpční spektra látek rozpuštěných v tetrahydrofuranu byla měřena za laboratorní teploty a následně byla normalizována na pás v oblasti 380 – 430 nm.

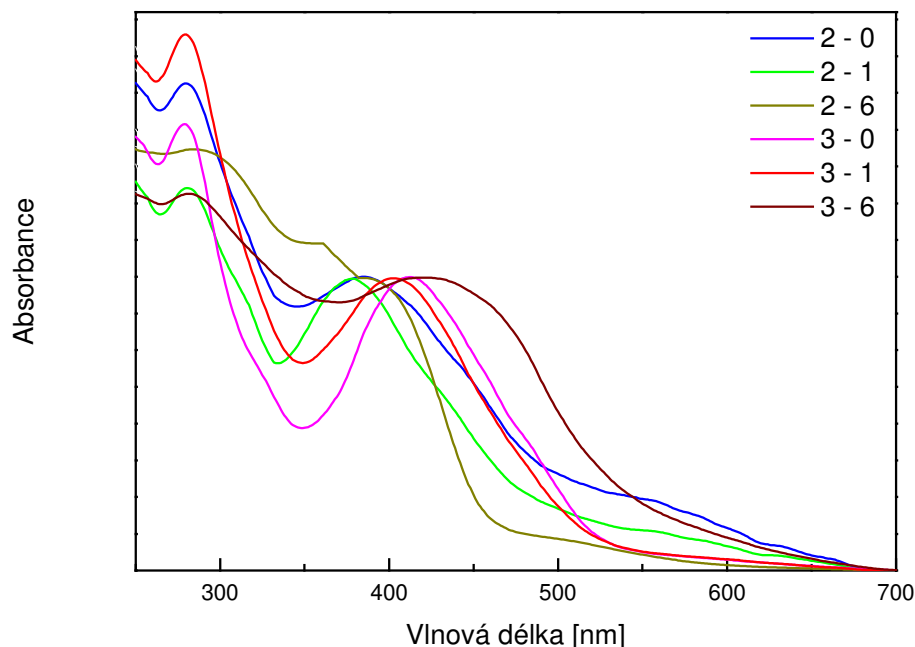


Obr. 5.3: Normalizovaná absorpční spektra syntetizovaných α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů v roztoku

Absorpční spektra roztoků připravených látek vykazují dva hlavní absorpční pásy. Absorpční pás s maximem při 280 nm přísluší $\pi-\pi^*$ a $n-\pi^*$ přechodům uvnitř pyridinových a thiofenových cyklů. Druhý pás s plochým maximem, které se nachází v oblasti 370 - 425 nm, přísluší $\pi-\pi^*$ (HOMO-LUMO) přechodu konjugovaného páteřního thiofenového řetězce s přesahem do prostředního cyklu terpyridinu. Patrný je posun maxima tohoto pásu k delším vlnovým délkám s rostoucím počtem vázaných thiofenů. Naopak s rostoucí délkou substituentu dochází k posunu ke kratším vlnovým délkám, což lze vysvětlit zmenšením rozsahu míry konjugace na páteřním řetězci

v důsledku jeho natočení v místě spojení oligothiofenového řetězce a molekul terpyridinů způsobeného sterickým efektem substituentů.

Absorpční spektra pro syntetizované ligandy byla měřena také v pevné fázi (filmu).



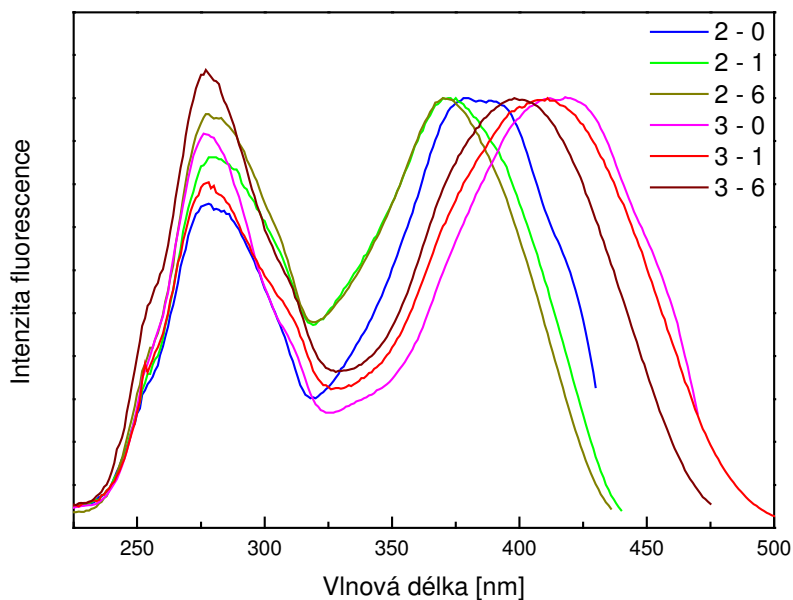
Obr. 5.4: Normalizovaná absorpční spektra filmů α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů

V absorpčních spektrech filmů připravených látek je patrný posun látek obsahujících bithiofen ke kratším vlnovým délkám oproti látkám obsahujícím terthiofen. Srovnáme-li látky obsahující terthiofen v nesubstituované, methylované a hexylované podobě, lze pozorovat mírný posun polohy maxima methylovaného terthiofenu (402 nm) vůči thiofenu nesubstituovanému (412 nm), ale na rozdíl od spekter roztoků dochází k slabému posunu polohy maxima hexylovaného terthiofenu (416 nm) k vyšším vlnovým délkám. Tvary pásů příslušejících jednotlivým ligandům nejsou totožné jako v případě spekter roztoků, nicméně toto může být ovlivněno kvalitou naneseného filmu.

Hodnotu získanou z náběhu ramene pásu u vyšších vlnových délek lze převést na hodnotu energie dle vztahu (5.1) a získat tak šířku zakázaného pásu (viz Cyklické voltamogramy str. 54).

- Excitační lumiscenční spektra

Luminiscenční spektra jednotlivých látek rozpuštěných v tetrahydrofuranu byla opět měřena za laboratorní teploty. Jako emisní vlnová délka byla nastavena hodnota odpovídající poloze maxima v emisních spektrech.

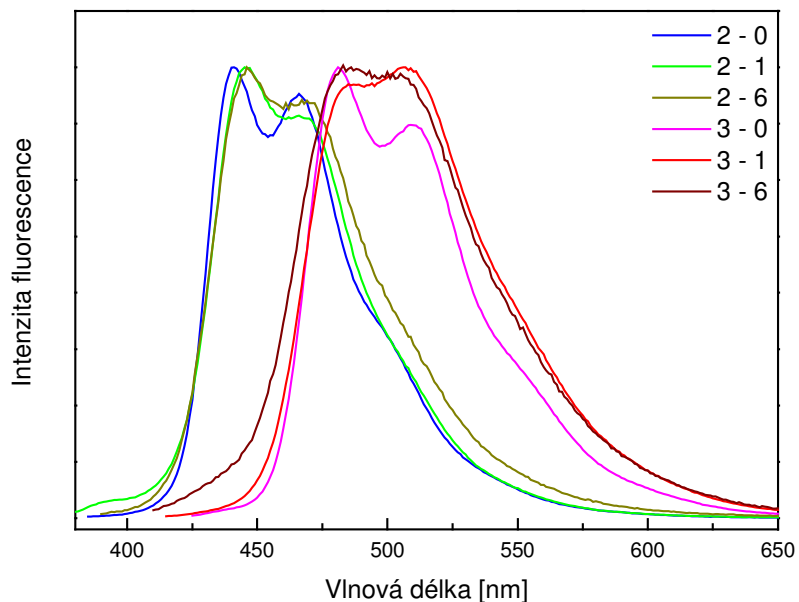


Obr. 5.5: Normalizovaná excitační fluorescenční spektra α,ω -bis(terpyridyl)-oligothiofenů

V excitačních lumiscenčních spektrech se opět nachází dva pásy. Shodně jako v absorpčních spektrech pozorujeme posun maxima v oblasti 370 – 420 nm, tedy s rostoucím počtem vázaných thiofenů posun maxima k delším vlnovým délkám a s rostoucí délkou alkylového substituentu posun ke kratším vlnovým délkám.

- Emisní fluorescenční spektra

Emisní fluorescenční spektra látek rozpuštěných v tetrahydrofuranu byla měřena za laboratorní teploty. Jako excitační vlnová délka byla nastavena hodnota odpovídající poloze maxima pásu v oblasti 370 – 425 nm v absorpčních spektrech.



Obr. 5.5: Normalizovaná emisní spektra syntetizovaných α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů

Jak lze vidět na zobrazených spektrech, emisní spektra α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů s dvěma vázanými thiofeny vykazují emisi modré barvy, zatímco α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofeny se třemi vázanými thiofeny emise barvy zelené. Na rozdíl od absorpčních spekter lze v emisních spektrech pozorovat vibrační strukturu, které je nejlépe pozorovatelná v případě nesubstituovaných látek a projevuje se rozštěpením pásů v jejich vrcholu. Ve spektrech lze pozorovat mírný posun polohy maxima substituovaných ligandů vůči nesubstituovaným.

- Kvantové výtěžky luminiscence

Pro výpočet kvantových výtěžků fluorescence byla měřena emisní fluorescenční spektra s nastavenou excitační vlnovou délkou 380 nm. Jako standard pro stanovení kvantových výtěžků byl použit roztok chininu v 0,5M H₂SO₄ se známým kvantovým výtěžkem 54 % [48]. Výpočet kvantových výtěžků byl proveden dle postupu popsaného v Kap. 4.2.

Tab. 5.1: Kvantové výtěžky fluorescence syntetizovaných látek

Látka	Kvantový výtěžek [%]
2 – 0	23
2 – 1	7
2 – 6	8
3 – 0	18
3 – 1	7
3 – 6	8

Z porovnání kvantových výtěžků fluorescence jednotlivých látek je zřejmý rapidní pokles hodnot se zavedením alkylových substituentů. Lze předpokládat, že zavedení substituentu usnadňuje nezářivý přechod z excitovaného stavu zpět do stavu základního.

- Cyklické voltamogramy

Cyklické voltamogramy nesubstituovaných, methylovaných a hexylovaných látek vykazují obdobný charakter. Z křivek lze odečíst hodnotu oxidačního E_{OX} a redukčního E_{RED} potenciálu a získat tak hodnotu šířky zakázaného pásu E_G .

Šířku zakázaného pásu v elektronvoltech lze také získat z absorpčních spekter měřených ve filmu dosazením hodnoty odpovídající náběhu ramene příslušného pásu do vztahu:

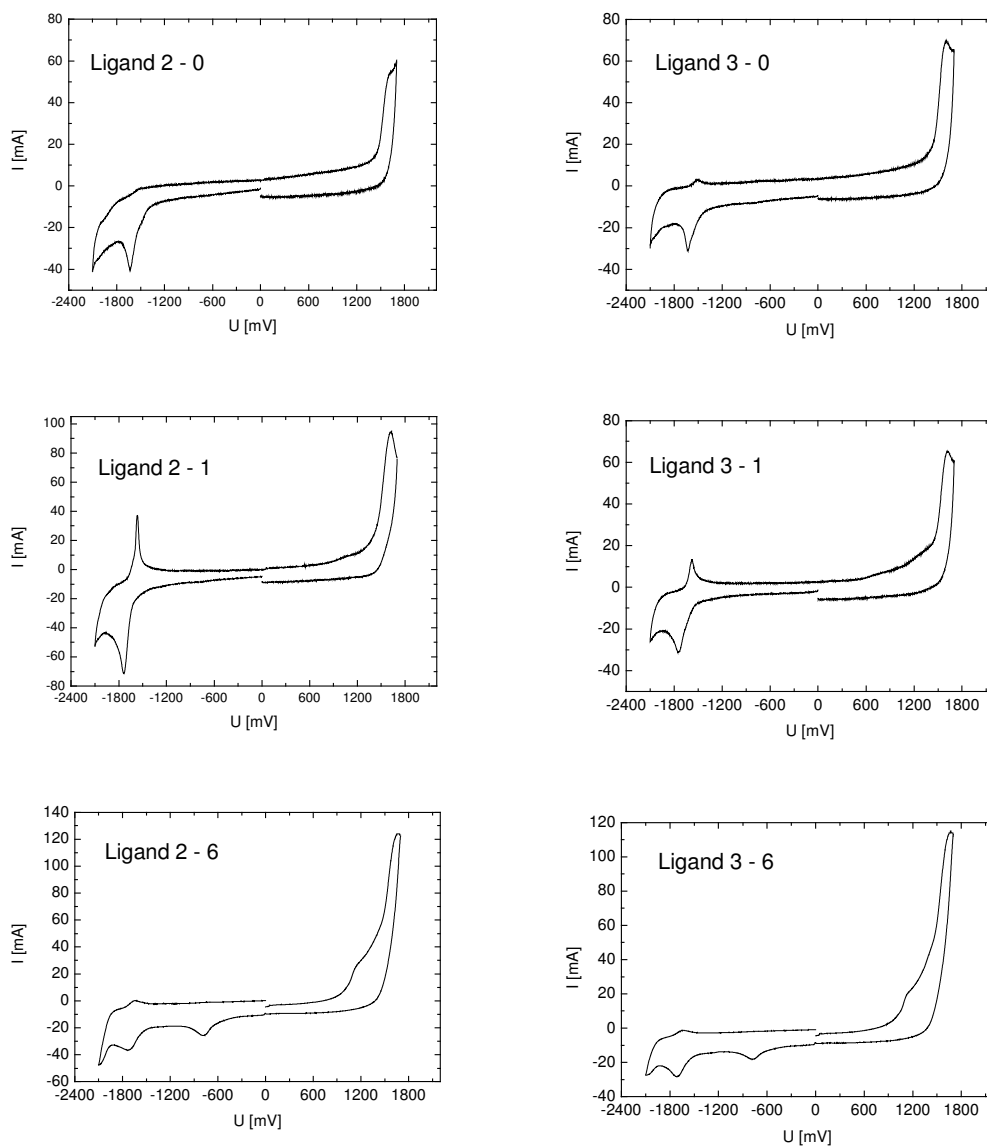
$$E_G [eV] = \frac{1240}{\lambda [nm]} \quad (5.1)$$

kde E_G je šířka zakázaného pásu v elektronvoltech a λ je hodnota odpovídající náběhu maxima příslušného pásu v nanometrech.

Tab. 5.2: Porovnání hodnot šířky zakázaného pásu získaného odečtením z cyklických voltamogramů a výpočtem z absorpčních spekter filmů.

ligand	E_{OX} [V]	E_{RED} [V]	E_G [eV]	
			CV	λ
2 – 0	1,55	-1,57	3,12	2,33
2 – 1	1,48	-1,65	3,13	2,42
2 – 6	1,45	-1,66	3,11	2,67
3 – 0	1,51	-1,57	3,08	2,34
3 – 1	1,53	-1,66	3,19	2,36
3 – 6	1,48	-1,60	3,08	2,23

Naměřené křivky cyklických voltametrií jsou zobrazeny na Obr. 5.6.

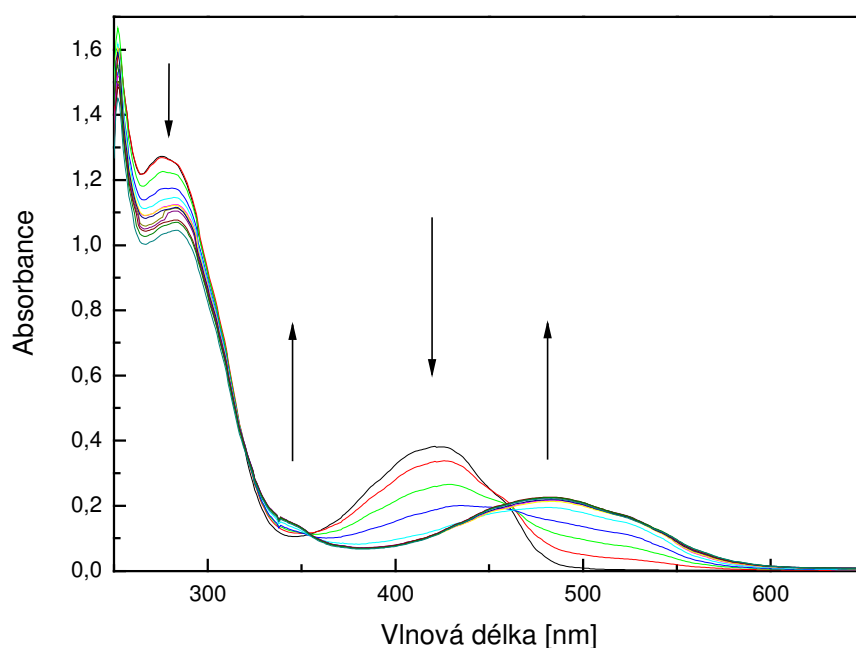


Obr. 5.6: Cyklické voltamogramy připravených ligandů měřených v pevné fázi v uspořádání viz Kap. 4.2.

5.3 Studium interakce ligandů s kovy

Dle protokolu uvedeného v Experimentální části byly připraveny řady roztoků jednotlivých ligandů obsahující postupně se zvětšující množství kationtu kovu. Pro tyto sady roztoků byla změřena absorpční spektra a spektra emisní fluorescence. Interakce nebyla studována pro ligandy (2 – 0) a (2 – 1), protože tyto byly prakticky nerozpustné.

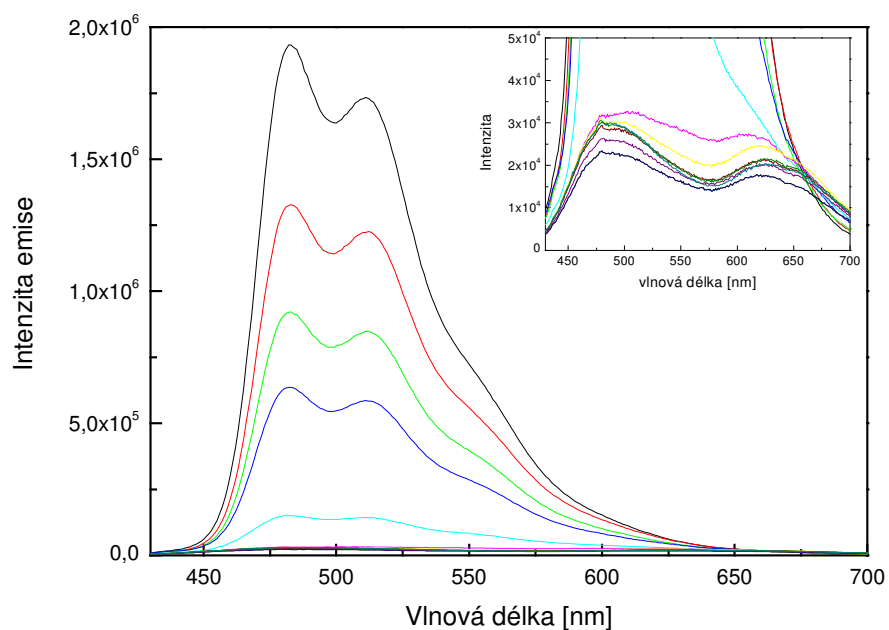
- LIGAND (3 – 0)
 - Absorpční spektra



Obr. 5.7: Absorpční spektra pro sadu roztoků obsahujících ligand (3 – 0) a postupně se zvyšující množství zinečnatých iontů

Se zvyšujícím se množstvím zinečnatých iontů lze v absorpčních spektrech pozorovat mizení pásu s maximem při 425 nm, který je nahrazen širokým pásem s maximem při 480 nm. Zároveň lze pozorovat pokles intenzity pásu s maximem při 280 nm a jeho mírné rozšíření v úpatí kolem 340 nm. Toto může být považováno za nový pás velmi slabé intenzity.

➤ Emisní spektra

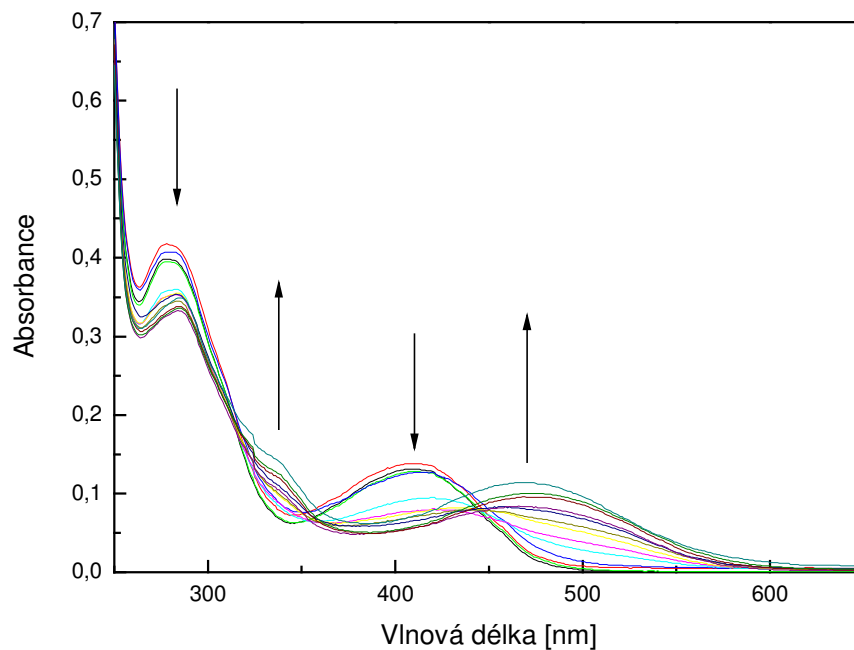


Obr. 5.8: Spektra emisní fluorescence pro sadu roztoků obsahujících ligand (3 – 0) a zvyšující se množství zinečnatých iontů. Excitační vlnová délka 410 nm

V emisních spektrech pozorujeme vyhasínání fluorescence se zvyšujícím se molárním poměrem kovu k ligandu. Jednotlivé křivky si i přes pokles intenzity zachovávají svůj specifický tvar. Vložený graf zobrazuje detail křivek v oblasti intenzit do hodnoty $5 \cdot 10^4$.

LIGAND (3 – 1)

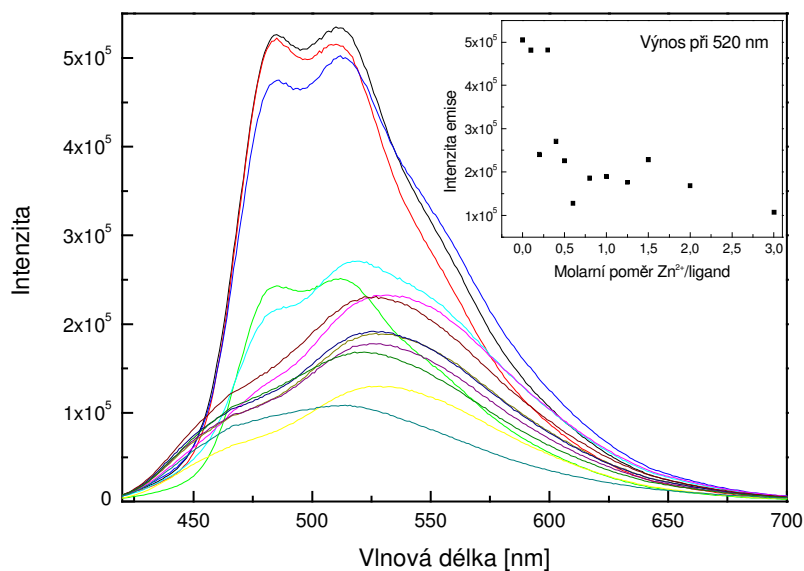
➤ Absorpční spektra



Obr. 5.9: Absorpční spektra roztoků ligandu (3 – 1) obsahujících zvyšující se množství zinečnatých iontů

V absorpčních spektrech je pozorováno vymizení pásu s maximem při 410 nm se zvyšujícím se obsahem kovu. Tento pás je nahrazen širokým pásem s maximem při 460 nm. Zároveň se vznikem pásu s maximem 460 nm je pozorován i vznik méně rozlišeného pásu slabé intenzity v oblasti 320 nm a pokles intenzity pásu s polohou kolem 280 nm.

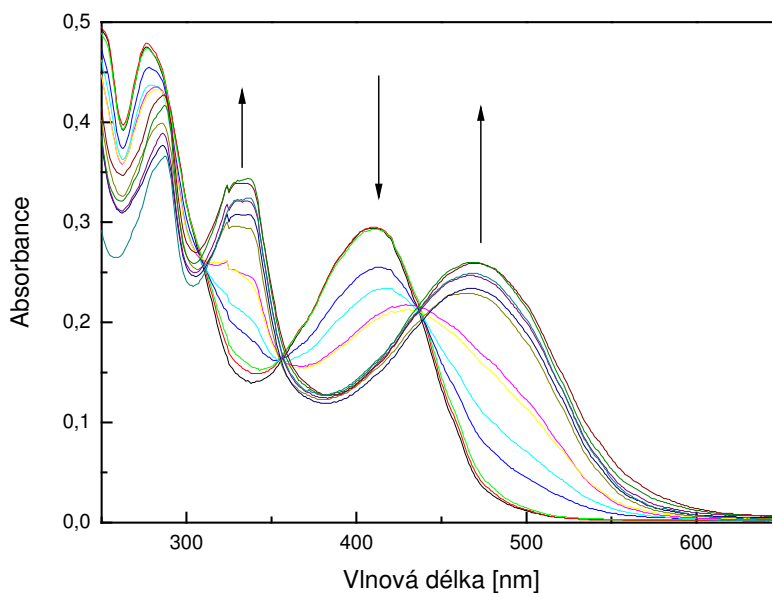
➤ Emisní spektra



Obr. 5.10: Spektra emisní fluorescence pro sadu roztoků obsahujících ligand (3 – 1) a zvyšující se množství zinečnatých iontů. Excitační vlnová délka 410 nm

V obrázku emisních spekter pozorujeme rapidní pokles intenzity fluorescence se zvyšujícím se množstvím zinečnatých iontů a následně její oscilaci. Zároveň lze pozorovat změnu tvaru křivek a mírný posun maxima o cca 10 nm. Vložený graf zobrazuje intenzitu emise při 520 nm v závislosti na molárním poměru zinečnatých iontů k ligandu.

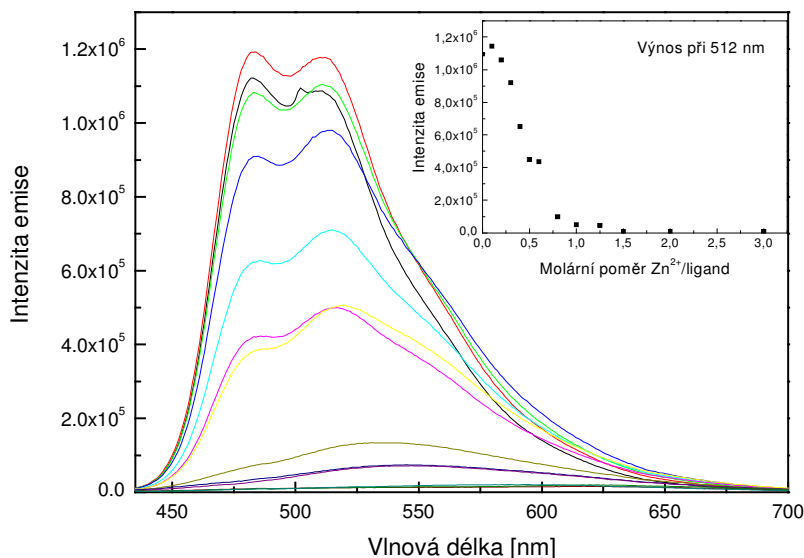
- LIGAND (3 – 6)
 - Absorpční spektra



Obr. 5.11: Absorpční spektra sady roztoků obsahujících ligand (3 – 6) a zvyšující se množství zinečnatých iontů

V absorpčních spektrech lze pozorovat vymizení pásů s maximem při 399 nm a jeho nahrazení širokým pásem v oblasti 480 nm. Tento pás pravděpodobně přísluší komplexu $[\text{Zn}(\text{ligand})_2]^{2+}$, neboť jeho intenzita je nejvyšší právě při molárním nadbytku kovu vůči ligandu. Dále je pozorován vznik nového pásu s maximem okolo 320 nm, který je mnohem intenzivnější než u nesubstituovaného a methylovaného ligandu, a pokles intenzity pásu s maximem při 280 nm. Lze také pozorovat mírnou změnu tvaru maxima tohoto pásu.

➤ Emisní spektra

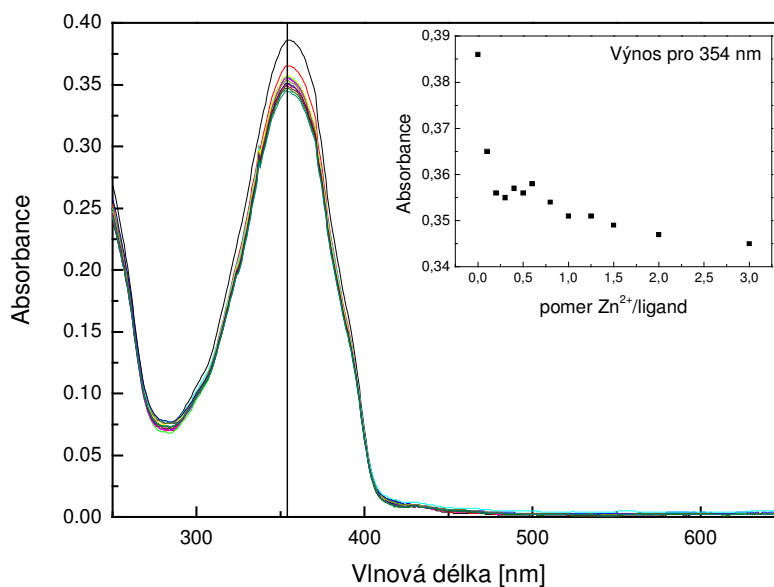


Obr. 5.12: Spektra emisní fluorescence pro sadu roztoků obsahujících ligand (3 – 6) a vzrůstající množství zinečnatých iontů. Jako excitační vlnová délka použita hodnota 420 nm

V emisních spektrech na Obr. 5.12 lze pozorovat rapidní pokles intenzity emise s rostoucím množstvím zinečnatých iontů v roztoku. Zároveň lze pozorovat mírnou změnu tvaru spektrálních pásů. Vložený graf zobrazuje závislost intenzity emise při 512 nm na molárním poměru zinečnatých iontů a ligandu.

Ve všech emisních spektrech, která byla měřena pro sady roztoků obsahující terthiofenový ligand, byl se zvyšujícím se obsahem zinečnatých iontů zřetelný pokles intenzity emise na minimum. Tento jev vedl k domněnce, že dochází nejen ke tvorbě koordinačních vazeb mezi zinečnatými ionty a molekulami terpyridinu, ale také mezi zinečnatými ionty a atomy síry terthiofenového řetězce. Pro potvrzení či vyvrácení této domněnky byla změřena absorpční a emisní spektra pro sadu roztoků obsahující samotný terthiofen a zvyšující se množství zinečnatých iontů, připravenou dle stejného protokolu jako sady roztoků terthiofenových ligandů.

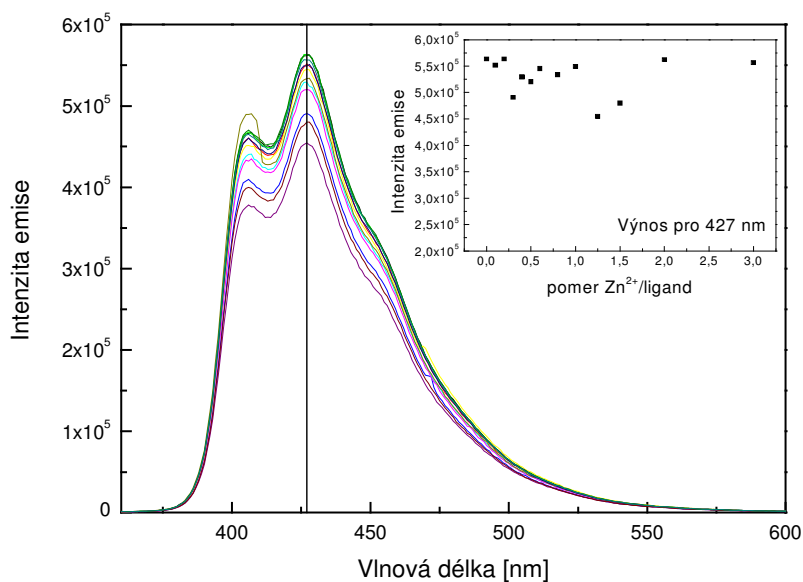
- TERTHIOFEN
 - Absorpční spektra



Obr. 5.13: Absorpční spektra pro sadu roztoků obsahujících terthiofen a zvyšující se množství zinečnatých iontů

Absorpční spektrum všech terthiofenových roztoků vykazuje jediný pás s maximem při 354 nm. Hodnota absorbance v maximu vykazuje mírný pokles, který však může být způsoben mírnou změnou celkové koncentrace ligandu v roztocích. Vznik jiného pásu, který by příslušel terthiofenu vázanému v komplexech, se však ve spektrech nevyskytuje.

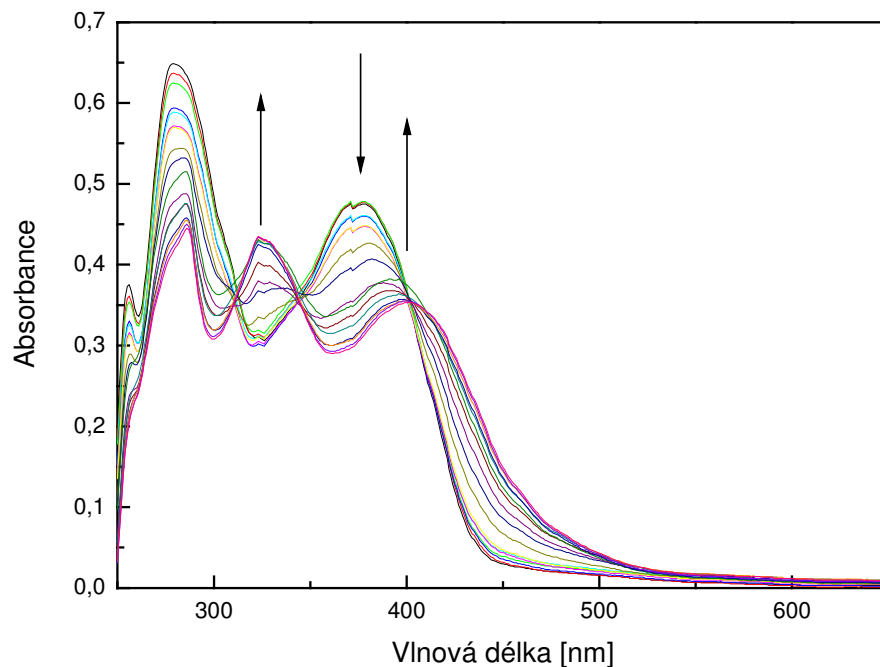
➤ Emisní spektra



Obr. 5.14: Spektra emisní fluorescence pro sadu roztoků obsahujících terthiofen a zvyšující se množství zinečnatých iontů. Jako emisní vlnová délka použita hodnota 350 nm

Změření emisní fluorescence u sady roztoků terthiofenu a zvyšujícího se množství zinečnatých iontů nevedlo k jednoznačnému potvrzení domněnky, že dochází také ke koordinaci terthiofenu na zinečnatý kation. Jak je zřejmé z vloženého grafu, intenzita emise v maximu 427 nm osciluje v rozmezí hodnot $5,6 \cdot 10^5$ a $4,5 \cdot 10^5$ v závislosti na molárním poměru kationtu kovu a ligandu, nelze tedy jednoznačně usuzovat na zhášení fluorescence, způsobené komplexací terthiofenu na zinečnaté ionty.

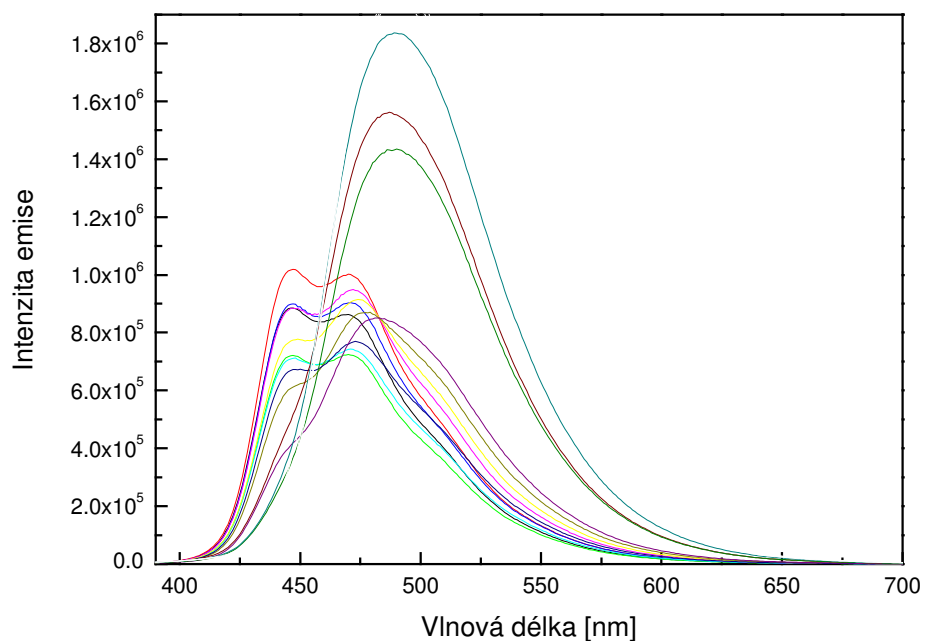
- LIGAND (2 – 6)
 - Absorpční spektra



Obr. 5.15: Absorpční spektra roztoků obsahujících ligand (2 – 6) a zvyšující se množství zinečnatých iontů

V absorpčních spektrech lze pozorovat nahrazení pásu s maximem při 380 nm, příslušejícího volnému ligandu, pásem s maximem při 400 nm. Pás při 400 nm pravděpodobně přísluší komplexu $[\text{Zn}(\text{ligand})_2]^{2+}$. U ligandů obsahujících terthiofen se tento pás posouvá do oblasti 470 – 480 nm. Zároveň s nárůstem tohoto pásu lze pozorovat nový pás s maximem při 325 nm a pokles intenzity pásu s maximem kolem 280 nm. Tento nový pás s polohou maxima kolem 325 nm je intenzivní také u ligandu obsahujícího terthiofen s hexylovými substituenty.

➤ Emisní spektra



Obr. 5.16: Spektra emisní fluorescence roztoků ligandu (2 – 6) se vzrůstajícím množstvím zinečnatých iontů. Excitační vlnová délka 410 nm

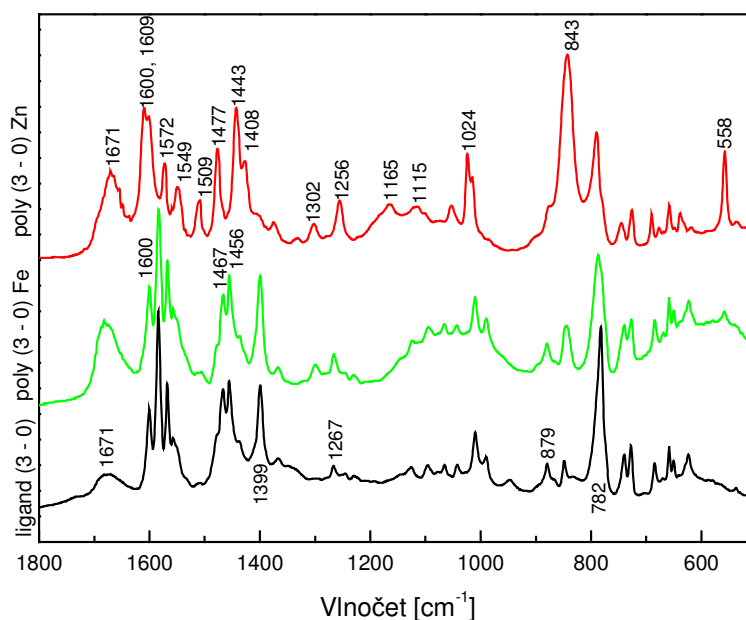
V emisních spektrech roztoků obsahujících vázaný bithiofen mezi dvěma terpyridiny lze nejprve pozorovat pokles intenzity emise s maximem mezi 440 – 470 nm při zachování charakteristického tvaru pásu. Poté se objevuje nový pás s maximem kolem 490 nm a tvarem blízkým Gaussovské křivce, jehož intenzita je největší právě v roztocích obsahujících molární nadbytek kovu, což vede k úvaze, že tento pás přísluší opět komplexu $[\text{Zn}(\text{ligand})_2]^{2+}$. Na rozdíl od sad roztoků obsahující terthiofen, kde dochází k zhášení fluorescence, u roztoků bithiofenu je naopak fluorescence zesílena.

5.4 Syntézy supramolekulárních polymerů

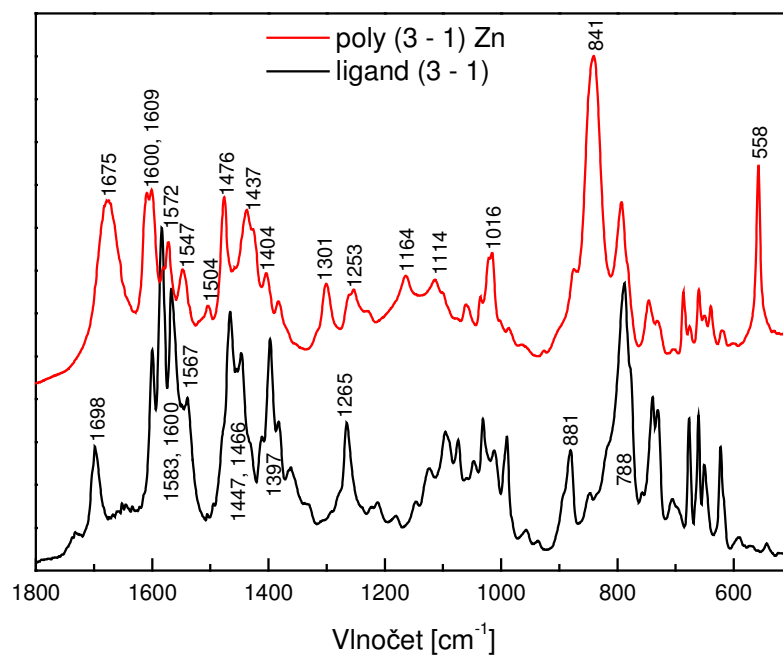
Podle postupu uvedeného v Experimentální části byly připraveny supramolekulární polymery obsahující nové α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofeny s dobrými výtěžky v rozmezí 52 – 83 %. Polymery byly připraveny pouze z rozpustných ligandů, z tohoto důvodu nejsou dostupné polymery obsahující ligandy (2 – 0) a (2 – 1). K charakterizaci polymerů byla použita IR spektroskopie.

- Infračervená spektra

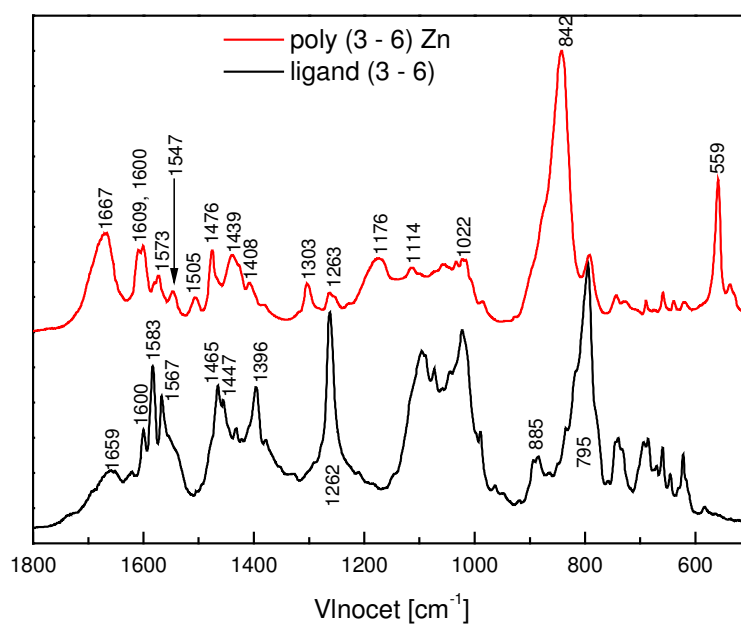
IR spektra supramolekulárních polymerů byla měřena metodou difúzní reflektance (DRIFT) po naředění bromidem draselným. Na následujících obrázcích jsou vyobrazeny části spekter zachycující rozdíly mezi ligandy a polymery.



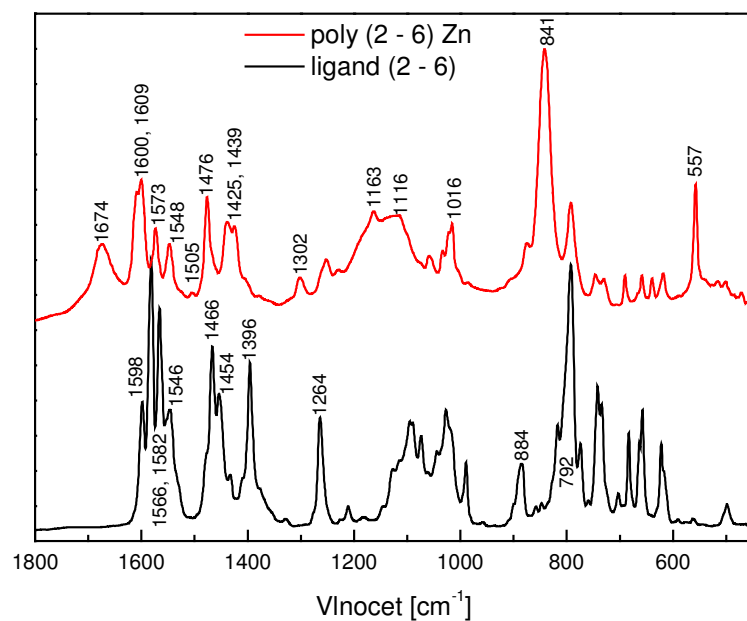
Obr. 5.17: Infračervená spektra ligandu (3 – 0) a příslušných polymerů



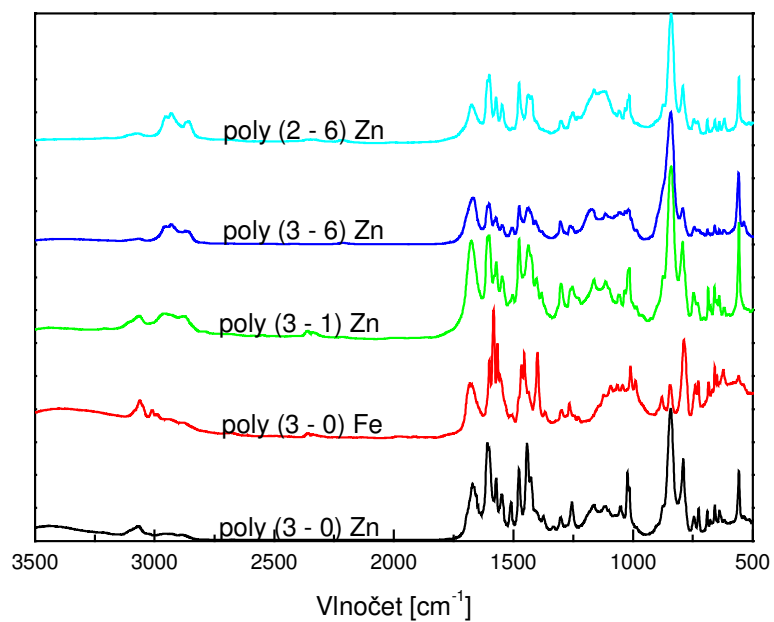
Obr. 5.18: Infračervená spektra ligandu (3 – 1) a příslušného zinečnatého polymeru



Obr. 5.19: Infračervená spektra ligandu (3 – 6) a příslušného zinečnatého polymeru



Obr. 5.20: Infračervená spektra ligandu (2 – 6) a příslušného zinečnatého polymeru



Obr. 5.21: Infračervená spektra připravených supramolekulárních polymerů v celé měřené oblasti

FT-IR spektra připravených polymerů a výchozích ligandů jsou zobrazena v Obr.5.17 – 5.20. Porovnání celých spekter polymerů je uvedeno v Obr. 5.21. Charakter spektra poly (3 - 0) Fe je prakticky shodný se spektrem výchozího ligandu (3 - 0), což nasvědčuje tomu, že nedošlo ke vzniku polymeru. Spektra všech polymerů obsahujících zinek vykazují srovnatelný charakter. V těchto spektrech dominují pásy při cca 842, resp. 558 cm^{-1} , které přísluší vibracím $\nu(\text{PF}_6^-)$, resp. $\delta(\text{PF}_6^-)$ [49]. Tyto pásy lze s výrazně nižší intenzitou najít i ve spektru poly (3 - 0) Fe.

Spektra polymerů a výchozích ligandů se liší především v následujících oblastech:

3500 – 2700 cm^{-1} :

Pásy v polymerech jsou podstatně hůře rozlišeny než v ligandech. Přiřazení pásů v ligandech je uvedeno v Kap. 5.2.

1680 – 1650 cm^{-1} :

Zatímco v případě ligandů (3 - 0), (3 - 1) a (3 - 6) se pás s maximem v této oblasti vyskytuje jak v ligandech, tak v připravených polymerech, v případě ligandu (2 - 6) je zajímavé to, že tento pás je možné nalézt v jeho bromovaném prekurzoru tj. 4'-(5-brom-3-hexylthien-2-yl)terpyridinu, ve spektru ligandu tento pás nepozorujeme, ale ve vzniklém poly (2 - 6) Zn je tento pás opět přítomen. Pásy v této oblasti bývají běžně připisovány overtonům nebo kombinacním pásům.

1610 – 1504 cm^{-1} :

Spektrům ligandů dominující pásy při 1600 a 1583 cm^{-1} příslušející ν_{CC} pyridinu [50] se v případě polymerů mění na dublet s maximy při 1609 a 1600 cm^{-1} . Pás přítomný v ligandech při 1567 cm^{-1} se v polymerech posouvá k 1573 cm^{-1} . Tyto pásy jsou ve spektrech polymerů doprovázeny pásy při 1547 cm^{-1} a cca 1505 cm^{-1} . Ve spektrech ligandů je pás při 1547 cm^{-1} rozlišen pouze v ligandu (2 - 6). Pás při 1505 cm^{-1} se ve spektrech ligandů téměř nevyskytuje.

1470 – 1400 cm^{-1} :

V této oblasti taktéž příslušející vibracím ν_{CC} pyridinu se v ligandech i polymerech objevují tři dominantní pásy. V ligandech mají pásy maxima při 1466 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} , resp. 1447 cm^{-1} v případě ligandů (3 - 1) a (3 - 6), a 1398 cm^{-1} . V polymerech vykazují pásy maxima při 1476 cm^{-1} , 1439 cm^{-1} a 1408 cm^{-1} , ovšem v případě ligandu (2 - 6) se poslední zmíněný pás posouvá až k 1425 cm^{-1} . Ve spektru poly(3 - 0)Fe k posunu těchto pásů prakticky nedochází, což opět nasvědčuje tomu, že nedošlo k vytvoření polymeru.

1300 – 1200 cm^{-1} :

V polymerech se jako rozlišený objevuje pás při 1302 cm^{-1} , který ve spektrech ligandů zcela chybí. Ve spektrech ligandů se vyskytující pás při cca 1264 cm^{-1} (velmi intenzivní v případě hexylem substituovaných ligandů) je ve spektrech polymerů podstatně méně intenzivní a s výjimkou ligandu (3 – 6) dochází k posunu jeho polohy k cca 1255 cm^{-1} .

1200 – 900 cm^{-1} :

V této oblasti příslušející vibracím δ_{CH} aromatického kruhu nacházíme v polymerech pásy s maximy obvykle při 1164 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} a 1016 – 1024 cm^{-1} .

900 – 750 cm^{-1} :

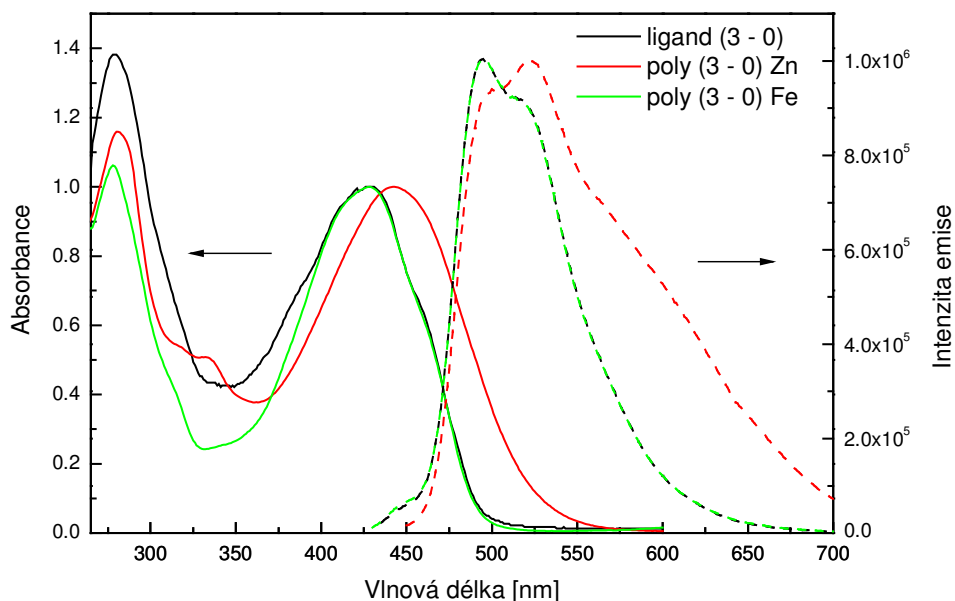
V ligandech přítomné vibrace kolem 881 cm^{-1} a 790 cm^{-1} jsou v polymerech překryty vibracemi PF_6^- iontů s maximem při 842 cm^{-1} .

5.4.1 Spektroskopické vlastnosti supramolekulárních polymerů

Pro měření spektroskopických vlastností byly připravené supramolekulární polymery rozpuštěny v DMSO. Pro srovnání byla naměřena absorpční i emisní spektra příslušných ligandů v DMSO.

Roztoky syntetizovaných polymerů a příslušných ligandů rozpuštěných v hexafluoropropanolu byly opakovaně nanášeny na křemenná sklíčka. Po odpaření rozpouštědla byly takto vzniklé filmy použity k měření absorpčních spekter v pevné fázi.

- POLYMER a LIGAND (3 – 0)

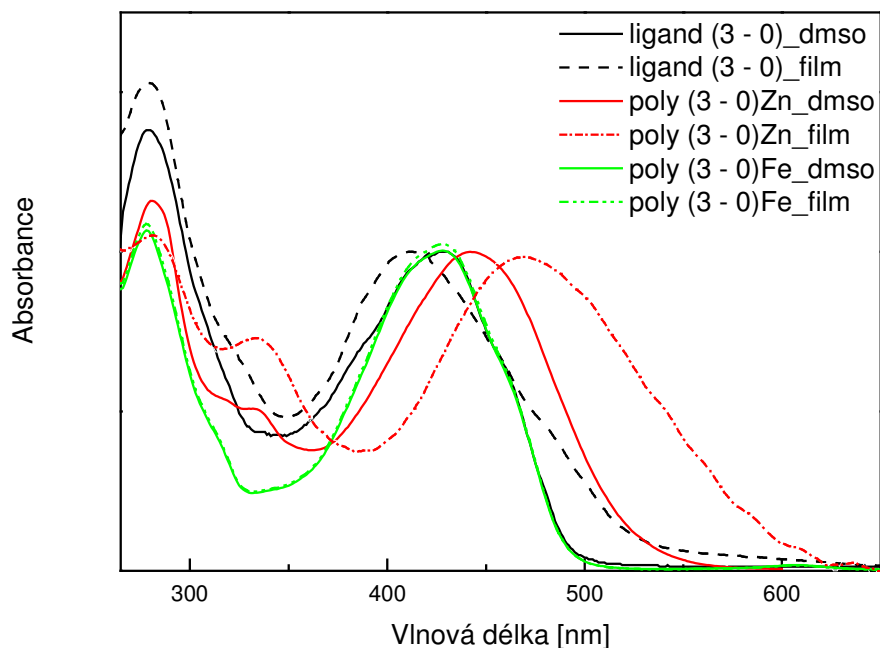


Obr. 5.22: Normalizovaná absorpční a emisní spektra roztoků ligandu (3 – 0) a příslušných zinečnatých polymerů

Absorpční spektra polymerů připravených z ligandu (3 – 0) zachovávají charakteristický tvar křivky. Zatímco u zinečnatého polymeru je zřejmý posun maxima polymeru (442 nm) oproti samotnému ligandu (429 nm), křivka naměřená pro železnatý polymer v tomto maximu prakticky kopíruje křivku ligandu. Hodnota absorbance v maximu kolem 280 nm je pro oba polymery nižší než pro samotný ligand.

Ve spektrech emisní fluorescence pozorujeme pouze mírný posun odpovídajícího maxima pro zinečnatý polymer, zajímavý je však „překlopený“ tvar křivky v maximu a rozšíření jednoho jejího ramene. Křivka pro zinečnatý polymer opět zcela kopíruje křivku ligandu.

Na Obr. 5.23 jsou vyobrazeny absorpční spektra ligandu (3 – 0) a odvozených polymerů v roztoku DMSO a v pevné fázi.

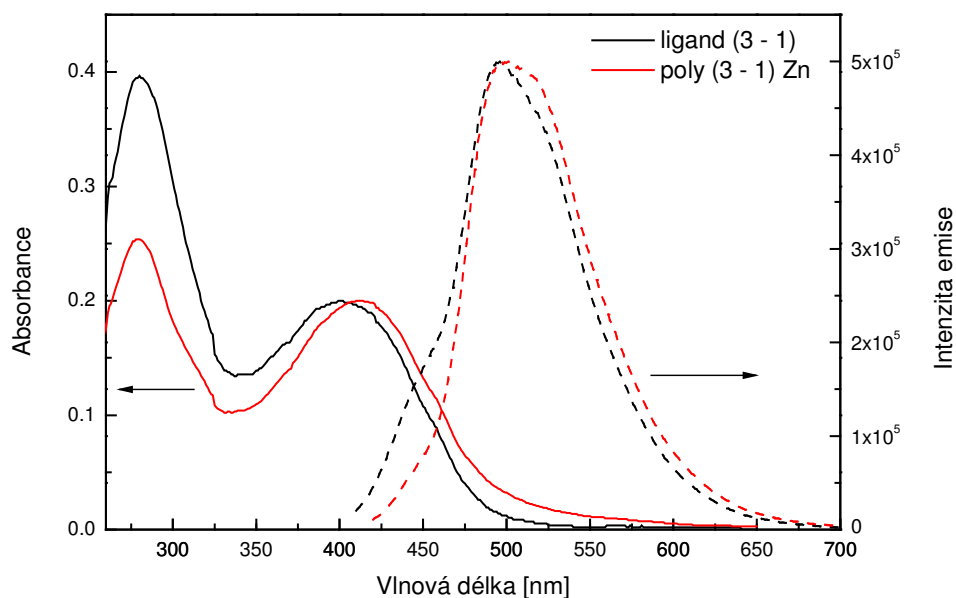


Obr. 5.23: Normalizovaná absorpční spektra ligandu (3 – 0) a příslušných polymerů v roztoku a ve filmu

Spektrum ligandu ve filmu vykazuje oproti spektru ligandu v roztoku pouze mírný posun překvapivě k nižším vlnovým délkám. Křivky železnatého polymeru ať už v roztoku či ve filmu prakticky kopírují spektrum ligandu v roztoku, zatímco u zinečnatého polymeru lze pozorovat posun polohy maxima ve filmu i v roztoku. Maximum filmu zinečnatého polymeru (470 nm) je posunuto oproti poloze maxima roztoku polymeru (427 nm) o cca 30 nm. Spektrální posun lze pozorovat i vizuálně; zatímco roztok polymeru má barvu oranžovou, film polymeru je barvy sytě červené.

Křivky získané měřením absorpčních spekter v roztoku i v pevné fázi a spekter emisní fluorescence pro polymer poly(3 – 0)Fe ve všech případech prakticky kopírují křivky získané pro ligand. Také s ohledem na IR spektra v předchozí kapitole lze usuzovat, že v případě poly (3 – 0)Fe nedošlo ke vzniku polymeru.

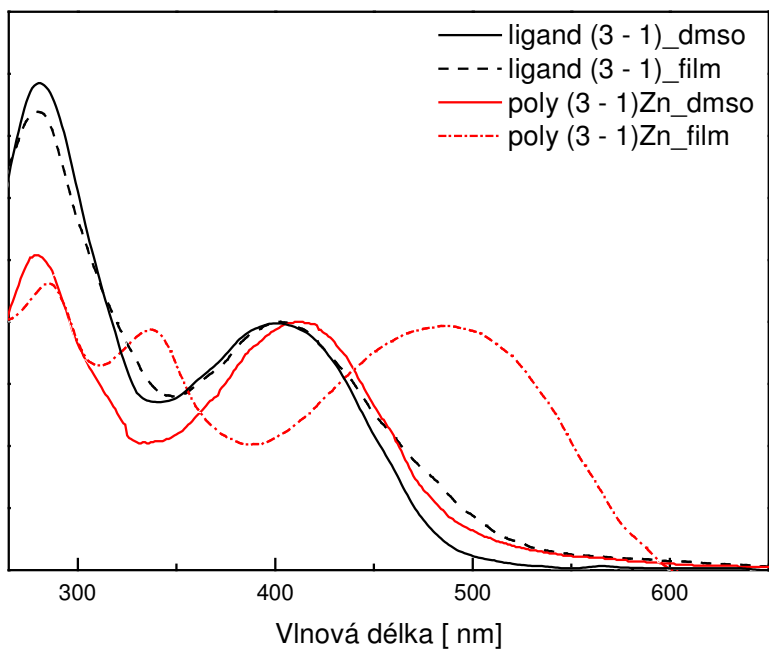
- POLYMER a LIGAND (3 - 1)



Obr. 5.24: Normalizovaná absorpční a emisní spektra roztoků ligandu (3 - 1) a příslušného zinečnatého polymeru

V absorpčních spektrech ligandu (3 - 1) a zinečnatého polymeru je pouze minimální posun polohy maxima, které se nachází kolem hodnoty 400 nm. Tvar křivek opět zůstává zachován a hodnota absorbance v maximu při 280 nm opět pro polymer klesá. V emisních spektrech není pozorován posun maxima. Patrné je pouze mírné rozšíření pásu příslušejícího polymeru oproti ligandu.

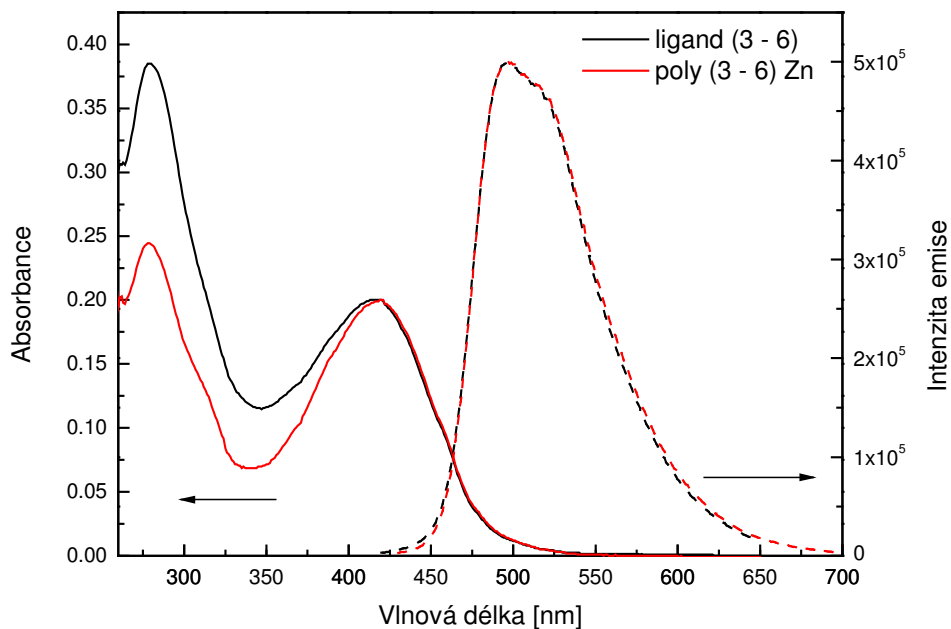
Absorpční spektra ligandu (3 - 1) a jeho polymeru byla měřena také v pevné fázi. Srovnání spekter v pevné fázi a v roztoku ukazuje Obr. 5.25.



Obr. 5.25: Normalizovaná absorpční spektra ligandu (3 – 1) a jeho zinečnatého polymeru v roztoku a ve filmu

Normalizovaná absorpční spektra pro roztok a pevnou fázi ligandu (3 – 1) a jeho zinečnatého polymeru zobrazuje Obr. 5.25. Ve spektrech ligandu téměř nedochází k posunu polohy maxima, ale je možné pozorovat posun polohy maxima polymeru v pevné fázi oproti spektru polymeru v roztoku o cca 75 nm. Tento fenomén je pravděpodobně způsoben jinou geometrií polymeru v pevné fázi oproti roztoku. Ve spektru polymeru v pevné fázi lze pozorovat nový pás s polohou maxima kolem 330 nm. Tento pás byl patrný také při komplexaci ligandu (3 – 1) s kovem viz Kap. 5.2.

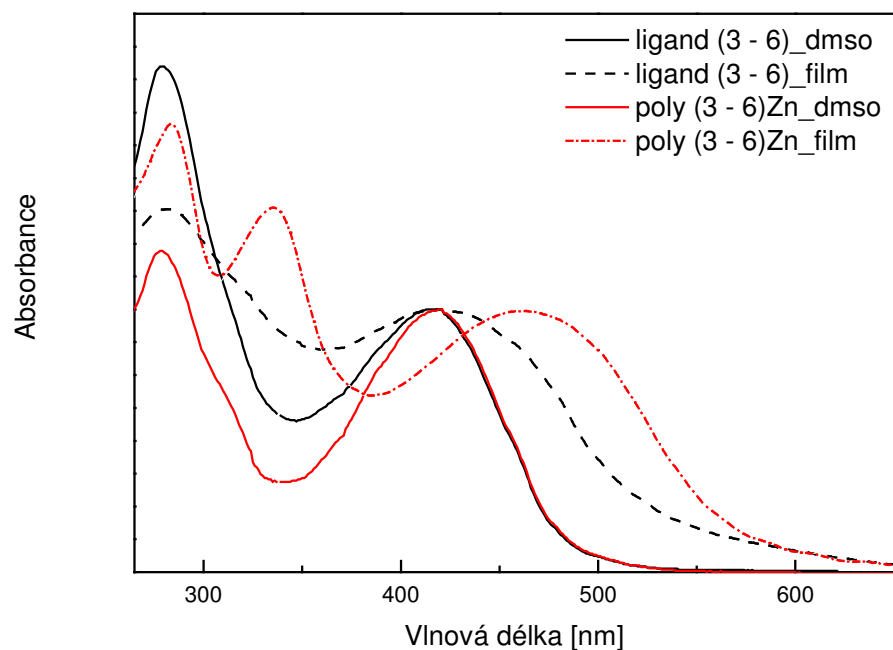
- POLYMER a LIGAND (3 – 6)



Obr. 5.26: Normalizovaná absorpční a emisní spektra roztoků ligandu (3 – 6) a příslušného zinečnatého polymeru

Na Obr. 5.26 jsou zobrazena normalizovaná absorpční a emisní spektra ligandu (3 – 6) a od něj odvozeného zinečnatého polymeru. V absorpčních spektrech křivka polymeru v maximu kolem 420 nm kopíruje křivku ligandu, v případě maxima kolem 280 nm dochází u polymeru ke snížení intenzity absorbance, jako u ostatních polymerů. Křivky emisních spekter jsou prakticky totožné.

Absorpční spektra pro ligand (3 – 6) a příslušný polymer byla měřena také ve filmu. Srovnání absorpčních spekter roztoků a filmů je vyobrazen na Obr. 5.27.

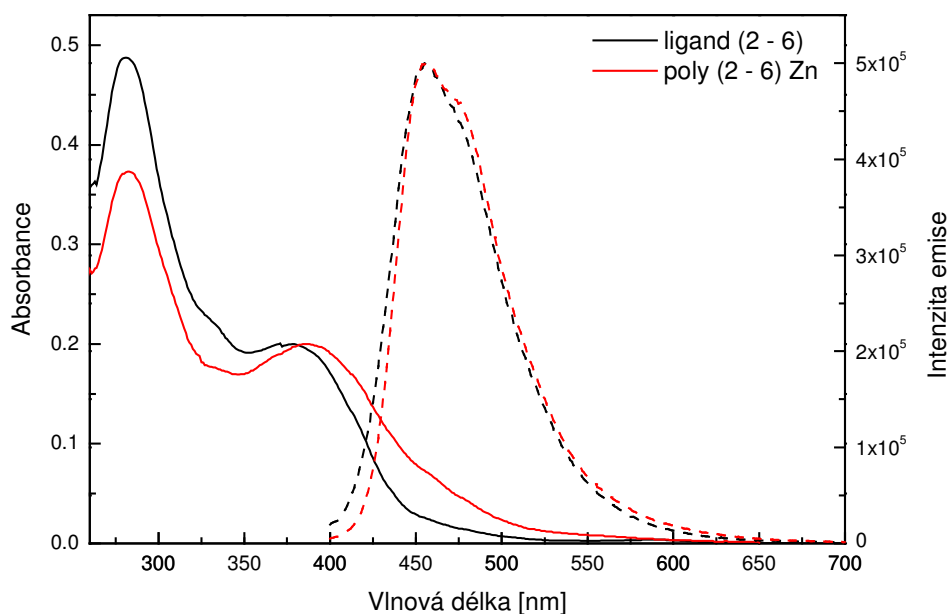


Obr. 5.27: Normalizovaná absorpční spektra ligandu (3 – 6) a příslušného zinečnatého polymeru v roztoku a ve filmu

V absorpčních spektrech roztoku a filmu ligandu (3 – 6) a příslušného zinečnatého polymeru lze pozorovat posun polohy maxima polymeru ve filmu oproti roztoku o cca 40 nm. Ve spektru polymeru v pevné fázi se objevuje nový pás kolem 338 nm, který je viditelný i ve spektrech při komplexaci ligandu v Kap. 5.2. Spektrum ligandu v pevné fázi nevykazuje posun maxima, patrné je pouze rozšíření tohoto pásu.

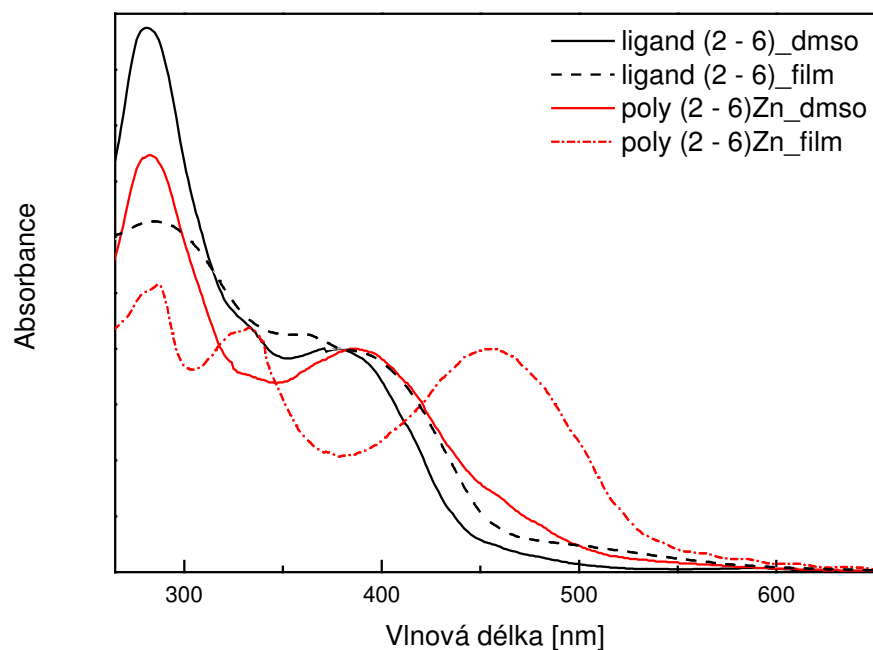
Při porovnání absorpčních a emisních spekter ligandu (3 – 6) a polymeru poly (3 – 6)Zn není pozorována prakticky žádná změna, stejně jako v případě železnatého polymeru poly (3 – 0)Fe. V případě poly (3 – 6)Zn je však možné pozorovat změnu v absorpčním spektru polymeru v pevné fázi a změny v IR spektrech, což, na rozdíl od poly (3 – 0)Fe, naznačuje zformování polymeru.

- POLYMER a LIGAND (2 – 6)



Obr. 5.28: Normalizovaná absorpční a emisní spektra roztoků ligandu (2 – 6) a příslušného zinečnatého polymeru

V absorpčních spektrech pro polymer a ligand (2 – 6) pozorujeme pouze minimální posun maxima kolem 390 nm. Poloha maxima kolem 280 nm se zachovává, klesá pouze intenzita absorpce pro polymer, jak můžeme pozorovat v případě všech připravených polymerů. Křivka emisního spektra pro polymer prakticky kopíruje křivku naměřenou pro ligand.



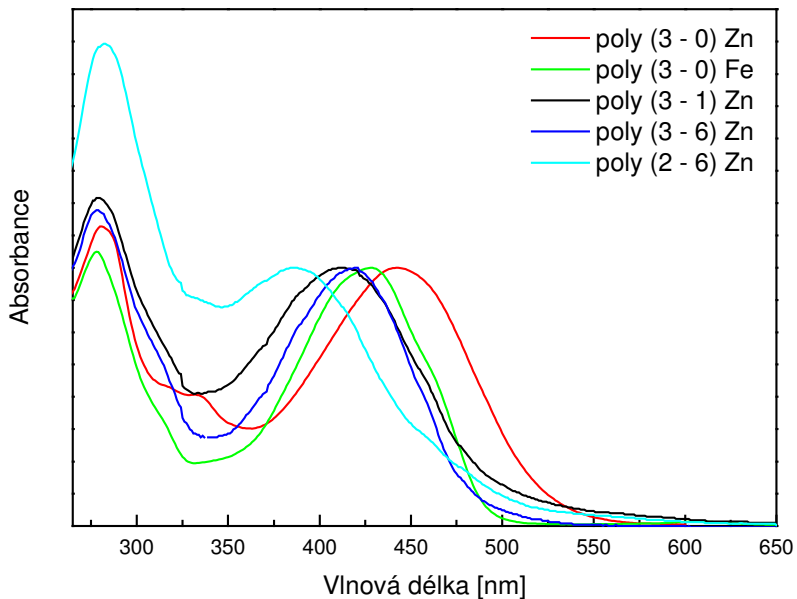
Obr. 5.29: Normalizovaná absorpční spektra ligandu (2 – 6) a jeho zinečnatého polymeru v roztoku a ve filmu

V absorpčních spektrech pro ligand a polymer v roztoku a pevné fázi je patrný posun maxima polymeru ve filmu o cca 65 nm vůči maximům ligandu i polymeru v roztoku, které jsou téměř totožné. Ve spektru polymeru v pevné fázi se objevuje nový pás s polohou maxima kolem 320 nm, který lze pozorovat i při komplexaci ligandu v Kap. 5.2.

Zatímco v absorpčních spektrech roztoků ligandů jsou intenzity obou pásů poměrně rozdílné, v případě spektra filmu polymeru poly (2 – 6)Zn dochází k částečnému srovnání intenzity všech tří pásů.

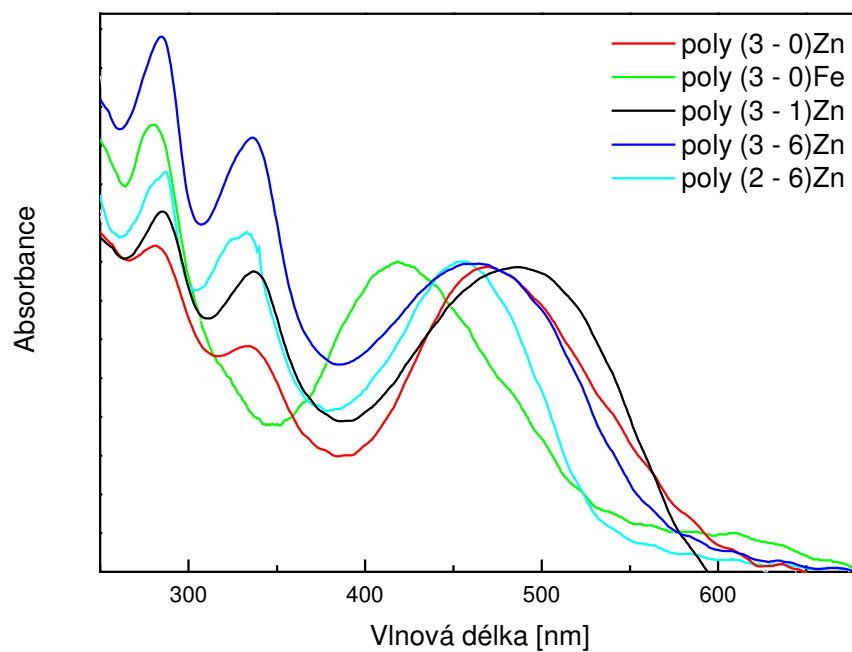
- SROVNÁNÍ SPEKTROSKOPICKÝCH VLASTNOSTÍ POLYMERŮ

- Absorpční spektra



Obr. 5.30: Normalizovaná absorpční spektra všech připravených supramolekulárních polymerů v roztoku

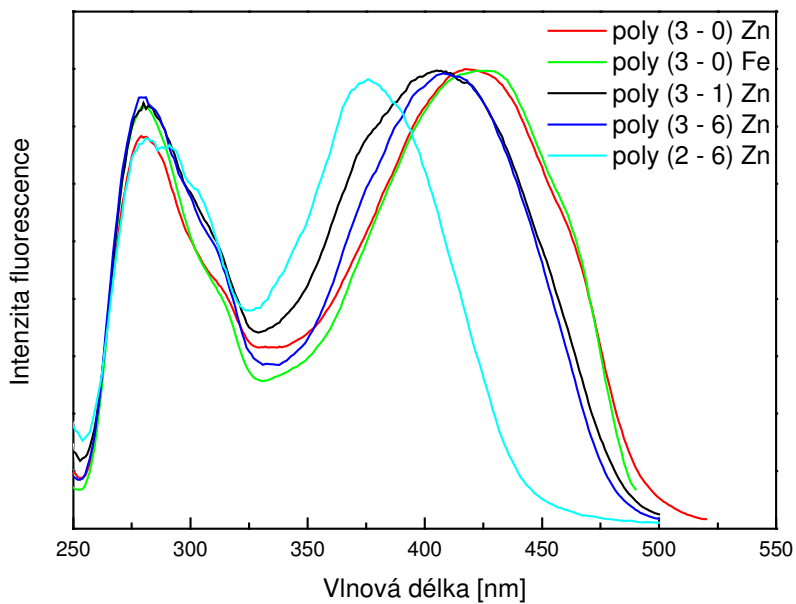
Absorpční spektra připravených supramolekulárních polymerů byla měřena v DMSO. Tvar jednotlivých křivek je obdobný tvaru křivek samotných ligandů, tedy i zde vykazují spektra dvě maxima. Poloha maxima kolem 280 nm zůstává zachována. Poloha druhého maxima v rozmezí 380 – 450 nm je pak závislá na struktuře polymeru. Polymery obsahující bithiofen vykazují maximum při 380 nm. Polymery obsahující terthiofen mají maximum v rozmezí 414 – 444 nm. Polymery odvozené od nesubstituovaného ligandu mají maxima při nejvyšších vlnových délkách v dané oblasti spektra. Posun maxima polymerů odvozených od methylovaného a hexylovaného α,ω -bis(terpyridyl)-terthiofenu vůči sobě vykazují pouze mírný posun.



Obr. 5.31: Normalizovaná absorpční spektra polymerů ve filmu

Křivky na obr. 5.31 zobrazují absorpční spektra filmů polymerů normalizovaná na pás v oblasti cca 400 – 500 nm. Filmy polymerů byly nanášeny z hexafluoropropanolu. S výjimkou poly (3 – 0)Fe pozorujeme ve spektrech tři pásy. Pásy s polohou maxima kolem 280 nm a 320 nm nevykazují vůči sobě posun v závislosti na typu polymeru. Pásy s polohou maxima v rozmezí 455 – 485 nm vykazují vůči sobě pouze mírný posun, nicméně ve spektrech nelze vysledovat závislosti polohy maxima na typu substituentu.

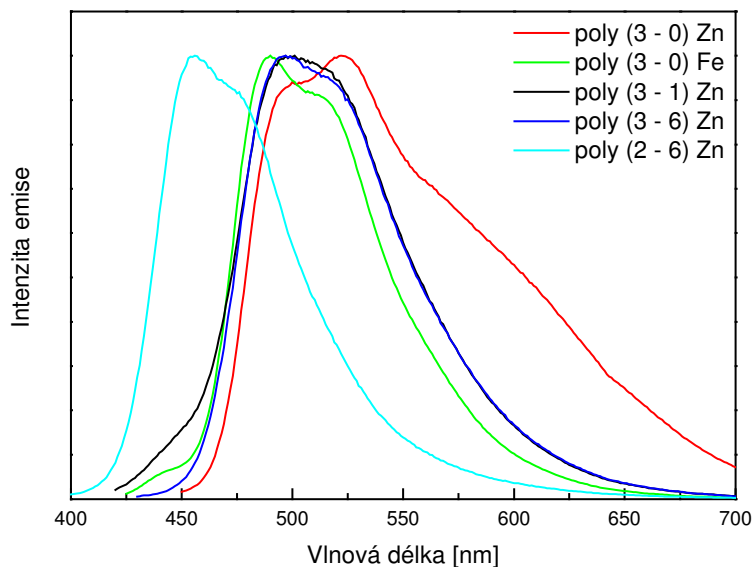
➤ Excitační spektra



Obr. 5.32: Normalizovaná spektra excitační fluorescence připravených supramolekulárních polymerů

Normalizovaná spektra excitační fluorescence vykazují opět dvě maxima. Maximum kolem 280 nm nevykazuje posun v závislosti na typu polymeru. Druhé maximum pro polymer obsahující bithiofen má polohu 376 nm. Poloha maxima polymerů obsahujících terthiofen se nachází v oblasti 405 – 423 nm v závislosti na substituci obsaženého ligandu, přičemž polymery obsahující nesubstituovaný ligand mají polohu maxima při nejvyšších vlnových délkách.

➤ Emisní spektra



Obr. 5.33: Normalizovaná emisní spektra všech připravených supramolekulárních polymerů

Maximum emisního spektra polymeru odvozeného od ligandu (2 – 6) leží kolem 455 nm. Maxima polymerů obsahujících terthiofenový ligand se nacházejí v oblasti 490 – 520 nm. Nebudeme-li poly (3 – 0)Fe považovat za polymer, je možné pozorovat posun maxima polymeru s nesubstituovanými ligandy oproti polymerům obsahujícím ligandy substituované methylem nebo hexylem k vyšší vlnové délce. Zajímavé je „překlopení“ pásu polymeru poly (3 – 0) Zn oproti ostatním zinečnatým polymerům a rozšíření jeho ramene. Ve srovnání se spektry ligandů (viz Kap. 5.2.1) není u polymerů tak zřetelná vibrační struktura projevující se rozštěpením pásů v jejich maximu. Toto může být ovlivněn také použitým rozpouštědlem; spektra supramolekulárních polymerů byla vzhledem k jejich špatné rozpustnosti v ostatních rozpouštědlech měřena v DMSO.

6 Shrnutí a závěr

V rámci diplomové práce byly syntetizovány čtyři dosud v literatuře nepopsané α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofeny. α,ω -Bis(terpyridyl)bithiofeny a α,ω -bis(terpyridyl)-terthiofeny nesoucí alkylové substituenty v polohách 4 a 4', resp. 4 a 4'' thiofenového řetězce v podobě methylu a hexylu byly připraveny Sukuziho kaplinkem 4'-(5-brom-3-alkylthien-2-yl)terpyridinu s 2,5-thiofendiboronovou kyselinou, resp. 2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolanem).

Struktura nově připravených α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů byla potvrzena pomocí ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, IR spektroskopie a HR-MS analýzy.

Spektroskopické a redoxní vlastnosti syntetizovaných látek byly studovány pomocí UV-vis spektroskopie, excitační a emisní fluorescence doplněné o stanovení kvantových výtěžků luminiscence, a cyklické voltametrie. Shrnutí výsledků plynoucích z měření těmito metodami poskytuje Tab. 6.1.

Tab. 6.1: Tabulka shrnující vlastnosti α,ω -bis(terpyridyl)oligothiofenů (označení látek viz Kap. 5.2:1).

Ligand	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{THF}}$ [nm]	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{dmsO}}$ [nm]	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{film}}$ [nm]	$\lambda_{\text{ex}}^{\text{THF}}$ [nm]	$\lambda_{\text{F}}^{\text{THF}}$ [nm]	$\lambda_{\text{F}}^{\text{dmsO}}$ [nm]	$\Phi_{\text{F}}^{\text{THF}}$ [%]	E_{ox} [V]	E_{red} [V]
2 – 0	393	–*	385	379	441, 466	–	23	1,55	-1,57
2 – 1	381	–	379	370	445, 466	–	7	1,48	-1,65
2 – 6	379	378	384	370	446, 467	454	8	1,45	-1,66
3 – 0	423	428	412	420	481, 509	514	18	1,51	-1,57
3 – 1	410	400	403	411	485, 507	496	7	1,53	-1,66
3 – 6	399	416	420	398	486, 505	497	8	1,48	-1,60

*hodnotu nelze získat

Interakce ligandu s kationty kovů byla pro ligandy rozpustné v tetrahydrofuranu (2 – 6, 3 – 0, 3 – 1 a 3 – 6) studována z průběhu absorpčních a emisních spekter jejich roztoků s postupně se zvyšujícím množstvím zinečnatých iontů.

Rozpustné ligandy byly taktéž použity pro přípravu supramolekulárních polymerů. Po rozpuštění v *N*-methylpyrolidonu byl k tomuto roztoku ligandu přidán roztok obsahující stechiometrické množství kationtů kovů. Po následné výměně protiiontů byly

polymery vysráženy do methanolu. Struktura takto vzniklých polymerů byla studována pomocí IR spektroskopie. Uvedeným postupem se podařilo úspěšně připravit čtyři zinečnaté supramolekulární polymery, vznik jednoho železnatého polymeru nelze na základě experimentálních dat potvrdit.

Spektroskopické vlastnosti supramolekulárních polymerů byly studovány pomocí UV-vis spektroskopie, excitační a emisní fluorescence. Absorpční spektra polymerů byla měřena jednak v roztocích a jednak v pevné fázi. Shrnutí optických vlastností je uvedeno v Tab. 6.2.

Tab. 6.2: Shrnutí spektroskopických vlastností připravených supramolekulárních polymerů

Polymer	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{dmsO}}$ [nm]	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{film}}$ [nm]	$\lambda_{\text{ex}}^{\text{dmsO}}$ [nm]	$\lambda_{\text{F}}^{\text{dmsO}}$ [nm]
poly (3 – 0)Zn	442	469	417	500, 522
poly (3 – 0)Fe	428	418	423	495, 514
poly (3 – 1)Zn	412	486	405	501
poly (3 – 6)Zn	419	463	408	497
poly (2 – 6)Zn	386	454	376	454

Připravené polymery se vzhledem ke své struktuře obsahující oligothiofenové jednotky a naměřeným optickým vlastnostem jeví jako potenciálně využitelné v oblasti polymerních světlo emitujících diod nebo luminiscenčních displejů.

Literatura

1. Brunsveld, L.: *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071 – 4097.
2. Fouquey, C.; Lehn, J.M.; Levelut, A.M.: *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254 – 257.
3. Khlobystov, A.N.; Blake, A.J.; Champness, N.R.; Lemenovskii, D.A.; Majouga, A.G.; Zyk, N.V.; Schroder, M.: *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 155 – 192.
4. Dobrawa, R.; Wurthner, F.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4981 – 4995.
5. Chipper, M.; Hoogenboom, R.; Schubert, U.S.: *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 565 – 578.
6. Chyba, J.: *Diplomová práce*, **2006**, Masarykova Univerzita v Brně.
7. Andreiadis, E.S.; Demadrille, R.; Imbert, D.; Pecaut, J.; Mazzanti, M.: *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9458 – 9476.
8. El-ghayoury, A.; Hofmeier, H.; de Ruiter, B.; Schubert, U.S.: *Macromolecules* **2003**, *36*, 3955 – 3959.
9. Al-Hussein, M.; de Jeu, W.H.; Lohmeijer, B.G.G.; Schubert, U.S.: *Macromolecules* **2005**, *38*, 2832 – 2836.
10. Thompson, A.M.W.C.: *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *160*, 1 – 52.
11. Morgan, G.T.; Burstall F.H.: *J. Chem. Soc.* **1932**, 20 – 30.
12. Constable, E.C.; Ward, M.D.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1405 – 1409.
13. Hocek, M.: *Chem. Listy* **2003**, *97*, 1145 – 1150.
14. Barnard, C.: *Platinum Metals Rev.* **2008**, *28*, 38 – 45.
15. Bedford, R.B.; Cazin, C.S.J.; Holder, D.: *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2283 – 2321.
16. Furstner, A.; Leitner, A.; Mendez, M.; Krause, H.: *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856 – 13863.
17. Dai, C.Y.; Fu, G.C.: *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2719 – 2724.
18. Meier, M.A.R.; Lohmeijer, B.G.G.; Schubert, U.S.: *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 852 – 857.
19. Kelch, S.; Rehahn, M.: *Macromolecules* **1999**, *32*, 5818 – 5828.
20. Chipper, M.; Meier, M.A.R.; Kranenburg, J.M.; Schubert, U.S.: *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 679 – 689.

21. Schmatloch, S.; Gonzalez, M.F.; Schubert, U.S.: *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 957 – 961.
22. Schmatloch, S.; Van den Berg, A.M.J.; Fijten, M.W.M.; Schubert, U.S.: *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 321 – 325.
23. Schmatloch, S.; Van den Berg, A.M.J.; Alexeev, A.S.; Hofmeier, H.; Schubert, U.S.: *Macromolecules* **2003**, *36*, 9943 – 9949.
24. Han, F.S.; Higuchi, M.; Kurth, D.G.: *Tetrahedron* **2008**, *64*, 9108 – 9116.
25. Han, F.S.; Higuchi, M.; Kurth, D.G.: *Org. Lett.* **2007**, *9*, 559 – 562.
26. Dobrawa, R.; Lysetska, M.; Ballester, P.; Grune, M.; Wurthner, F.: *Macromolecules* **2005**, *38*, 1315 – 1325.
27. Yu, S.C.; Kwok, C.C.; Chan, W.K.; Che, C.M.: *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1643 – 1647.
28. Chen, Y.Y.; Tao, Y.T.; Lin, H.C.: *Macromolecules* **2006**, *39*, 8559 – 8566.
29. Chen, Y.Y.; Lin, H.C.: *Polymer* **2007**, *48*, 5268 – 5278.
30. Winter, A.; Friebe, C.; Chiper, M.; Hager, M.D.; Schubert, U. S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4083 – 4098.
31. Wild, A.; Winter, A.; Schlütter, F.; Schubert, U.S.: *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1459 – 1511.
32. Dobrawa, R.; Ballester, P.; Saha-Moller, C.R.; Wurthner, F.: *Metal-Containing and Metallosupramolecular Polymers and Materials* **2006**, *928*, 43 – 62.
33. Constable, E.C.; Housecroft, C.E.; Schofield, E.R.; Encinas, S.; Armaroli, N.; Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Figgemeier, E.; Vos, J.G.: *Chem. Commun.* **1999**, 869 – 870.
34. Encinas, S.; Flamigni, L.; Barigelletti, F.; Constable, E.C.; Housecroft, C.E.; Schofield, E.R.; Figgemeier, E.; Fenske, D.; Neuburger, M.; Vos, J.G.; Zehnder, M.: *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 137 – 150.
35. Hjelm, J.; Constable, E.C.; Figgemeier, E.; Hagfeldt, A.; Handel, R.; Housecroft, C.E.; Mukhtar, E.; Schofield, E.: *Chem. Commun.* **2002**, 284 – 285.
36. Constable, E.C.; Figgemeier, E.; Housecroft, C.E.; Medlycot, E.A.; Neuburger, M.; Schaffner, S.; Reymann, S.: *Polyhedron* **2008**, *27*, 3601 – 3606.
37. Ringenbach, C.; De Nicola, A.; Ziessel, R.: *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4708 – 4719.
38. Barbieri, A.; Ventura, B.; Barigelletti, F.; De Nicola, A.; Quesada, M.; Ziessel, R.: *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7359 – 7368.
39. Etienne, S.; Beley, M.: *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 68 – 71.

40. Houarner, C.; Blart, E.; Buvat, P.; Odobel, F.: *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 200 – 204.
41. Lopez, R.; Villagra, D.; Ferraudi, G.; Moya, S.; Guerrero, J.: *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3525 – 3531.
42. Fery-Forgues, S.; Lavabre, D.: *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1260 – 1264.
43. Naraso; Wudl, F.: *Macromolecules* **2008**, *41*, 3169 – 3174.
44. Beley, M.; Delabouglise, D.; Houppy, G.; Husson, J.; Petit, J.P.: *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3075 – 3083.
45. Usta, H.; Lu, G.; Facchetti, A.; Marks, T.J.: *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9034 – 9035.
46. Aslund, A.; Herland, A.; Hammarstrom, P.; Nilsson, K.P.R.; Jonsson, B.H.; Inganas, O.; Konradsson, P.: *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18*, 1860 – 1868.
47. Štenclová, P.: *Bakalářská práce* **2009**, Univerzita Karlova v Praze.
48. Melhuish, W. H.: *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 229 – 235.
49. Logacheva, N.M.; Baulin, V.E.; Pyatova, E.N.; Ivanova I.S.; Tsivadze A.Yu.: *Rus. J. Coord. Chem.* **2009**, *35*, 648 – 656.
50. Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. Willey, **2001**, New York.