

**Charles University in Prague, Faculty of Science**  
Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta  
And **Université Bretagne Loire, Université de Rennes 1**

**Department of Physical and Macromolecular Chemistry**  
Katedra Fyzikální a Makromolekulární Chemie  
And **Institut des Sciences Chimiques de Rennes UMR CNRS**  
**6226**

**Ph.D. study program: Macromolecular Chemistry**  
Doktorský studijní program: Makromolekulární chemie  
**Mention: Chimie**

**Summary of the Ph.D. Thesis**  
Autoreferát disertační práce  
**Résumé de thèse**



**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SUPRAMOLECULAR  
POLYMERS**

Syntéza a vlastnosti supramolekulárních polymerů

**Mgr. Tereza Vitvarová**

Supervisors: Prof. Jiří Vohlídal, CSc. and Prof. Muriel Hissler

**Prague, 2017**

## CONTENT / OBSAH

1	ABSTRACT.....	3
2	INTRODUCTION.....	4
3	AIMS OF THE THESIS.....	5
4	RESULTS AND DISCUSSION.....	6
4.1	Synthesis and complexation of mono <i>tpy</i> ligands.....	6
4.2	Synthesis and properties of bis( <i>tpy</i> ) unimers.....	8
4.3	Assembling of unimers and metal ions into MSPs.....	10
4.4	Characteristics of metallo-supramolecular polymers.....	11
5	CONCLUSIONS.....	12
1	ABSTRAKT.....	14
2	ÚVOD.....	15
3	CÍLE PRÁCE.....	16
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	17
4.1	Syntéza a komplexace mono <i>terpyridinových</i> ligandů.....	17
4.2	Příprava a vlastnosti bis( <i>tpy</i> ) unimerů.....	19
4.3	Samo-seskupování unimerů a kovových iontů do organokovových polymerů.....	21
4.4	Charakteristika organokovových polymerů.....	22
5	ZÁVĚRY.....	23
1	RÉSUMÉ.....	14
2	INTRODUCTION.....	26
3	OBJECTIFS DE LA THÈSE.....	27
4	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	28
4.1	Synthèse et complexation des ligands a base de mono <i>terpyridine</i> .....	28
4.2	Synthèse et propriétés d'unimers bis( <i>tpy</i> ).....	30
4.3	Assemblage des unimère et métaux dans les MSPs.....	31
4.4	Caractéristiques des polymères métallosupramoléculaires.....	33
5	CONCLUSIONS.....	34
6	REFERENCES / POUŽITÁ LITERATURA/ BIBLIOGRAPHIE.....	36
7	APPENDIX.....	37

The presented thesis summarizes scientific results obtained during my Ph.D. studies in the Specialty polymers research team at the Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague and the Group of Phosphorus and Molecular Materials, as part of the Organometallics: Materials and Catalysis team, Institute of Chemistry, University of Rennes I, Rennes, France.

The project was financially supported from COST Action CM1302, Czech Science Foundation (project No. P108/12/1143) and Science Foundation of Charles University (Project 837013). Cotutelle project was financially supported by Campus France.

# 1 ABSTRACT

---

New  $\pi$ -conjugated building blocks (unimers) for metallo-supramolecular polymers (MSPs), whose comprise: (i) substituted phosphole ring surrounded by two thiophene rings as the central block, (ii) 2,2':6',2''-terpyridine-4'-yl (*tpy*) end-groups as ion-selectors, and (iii) different linkers inserted between the central block and *tpy* end-groups, are described. Chemical and physical properties of those unimers were studied with attention on correlation between properties and structure of unimers. For example the unimer without linkers shows the UV/vis absorption maximum red shifted about 60 to 100 nm compared to bis(*tpy*)terthiophenes, which proves that replacing of the thiophene with phosphole unit significantly enhances the delocalization of electrons within the unimer molecule and significant area of absorption spectra can be covered. Introduction of linkers (ethynediyl, ethynediyl-thiophene-2,5-diyl, ethynediyl-1,4-phenylene) has a minor effect on the bandgap energy.

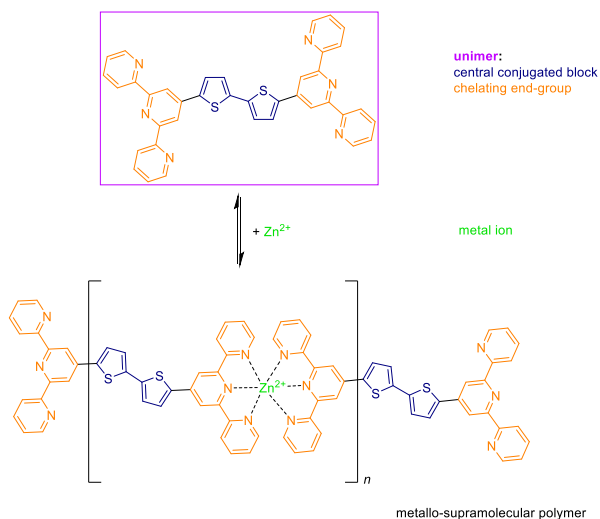
All prepared unimers underwent self-assembling process with various metal ions ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ) resulting into metallo-supramolecular polymers. Three stages of the assembly of unimers into related MSPs were observed and characterized by absorption, fluorescence spectroscopy and size exclusion chromatography: 1) formation of dimer species:  $\text{U-M}^{2+}\text{-U}$  (U stands for unimer); 2) prolongation of polymer chain to reach the maximum length at equimolar ratio of unimer and metal ions; 3) end-capping of polymer chains and their partial decomposition at stoichiometric excess of ion couplers. Optoelectronic properties of newly formed metallo-supramolecular polymers were investigated and choice of the metal ions was shown to be of crucial importance.

Keywords:

Metallo-supramolecular polymers, phosphole, terpyridine, complex stability, unimer

## 2 INTRODUCTION

Design and development of materials for molecular devices for microelectronics and optoelectronics (electroluminescence, photoluminescence, non-linear optics, etc.) have attracted much interest in the past few decades.<sup>1-4</sup> Development of such materials is possible only, if their properties can be controlled and their macroscopic organization is possible. Development of those new applications comes from ability of chemists to synthesize new molecules and thus preparation of new stable materials with various physical-chemical properties. Some of those properties are directly related to band gap energy level. Several strategies have been developed in order to modulate these properties. One of them is based on developments of polymers comprised in  $\pi$ -conjugated system backbone. From that point of view five member heterocycles (e.g. thiophene and pyrrole) were hugely used as building blocks for synthesis of  $\pi$ -conjugated polymers.<sup>5-8</sup> Synthetic procedures of these polymers generate structural defects, which have negative influence of resulting properties of the material. Application of principles of supramolecular chemistry (e.g. metallo-supramolecular polymers) can be solution of these problems. Metallo-supramolecular polymers (MSPs) are subclass of supramolecular polymers in which the linkage between monomers (also called unimers) is realized *via* complexes of various metal ions (Scheme 1). The name unimer was proposed by Ciferri<sup>9</sup> and is used for description of MSPs formation.



**Scheme 1:** Self-assembly of MSPs from unimers and metal ions.

Stability of the complex formed between unimers and metal ions is fundamental for tuning the resulting properties of MSPs. If the coordination linkages between unimers and metal ions are kinetically labile,

the resulting MSP exhibits constitutional dynamics and, therefore, it is referred to as constitutional dynamic polymer or, shortly, dynamer.<sup>10</sup> The constitutional dynamics gives to MSPs (i) processing advantages, (ii) responsiveness to external stimuli (adaptability), (iii) possibility of the post-synthesis tuning the properties or healing structure defects by exchanges of unimer and/or metal ion. Appropriate design of unimer and choice of metal ion thus influence the photophysical properties of resulting material.

Heterocyclopentadienes, as already mentioned, are widely used in production of semiconducting materials. Phosphole is heterocyclopentadiene, which displays electronic properties that markedly differ from those of the thiophene and pyrrole rings that are widely used in the design of semiconducting polymers. Actually, the phosphole ring possesses: (i) only weak aromaticity, which should favor delocalization of the endocyclic diene  $\pi$ -system, (ii) low lying LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) energy level,<sup>11</sup> and (iii) reactive heteroatom<sup>12</sup> which offers the possibility of tuning the photophysical properties (electronic transitions, redox behavior, etc.) of phosphole *via* chemical modification on its P-atom (oxidation, alkylation, coordination).<sup>13-17</sup> Incorporation of a phosphole unit into unimer structure can thus positively influence the photophysical properties of both unimers and resulting MSPs.

### 3 AIMS OF THE THESIS

---

In accordance with the requirements for the novel functional materials combining the recent knowledge in supramolecular and phosphole chemistry, the aims of this doctoral project were established as follows:

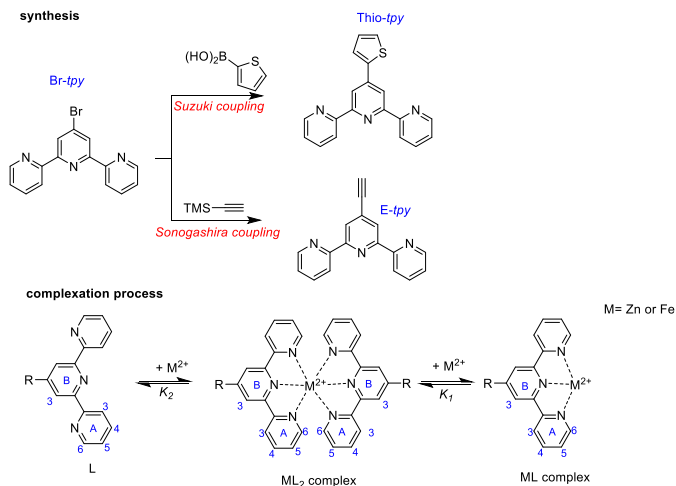
1. Synthesis of monoterpyridine ligands that were proposed as terminal units of phosphole unimer and a detailed study of their complexation with ions by various techniques; determination of stability constants.
2. Development of synthetic procedures for preparation of conjugated unimers containing phosphole unit in the central block and capped either directly or through a spacer with terpyridine ligands.
3. Study of the course of assembly of metallo-supramolecular polymers from prepared unimers and various metal ions using different spectroscopic techniques.

4. Characterization of prepared unimers and metallo-supramolecular polymers with attention paid to their spectroscopic properties in solutions and thin films. Correlation of the obtained results with structure of unimers and their comparison with properties of bis(*tpy*)oligothiophene unimers of similar structure.
5. Examination of the kinetic stability of chains of prepared metallo-supramolecular polymers in solutions.

## 4 RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1 Synthesis and complexation of mono(*tpy*) ligands

Sonogashira and Suzuki cross-coupling reaction were used to synthesize 4'-ethynyl-2,2':6',2''-terpyridine (*E-tpy*) and 4'-thiophene-2-yl-2,2':6',2''-terpyridine (*Thio-tpy*) from commercially available 4'-bromo-2,2':6',2''-terpyridine (*Br-tpy*) (Scheme 2).

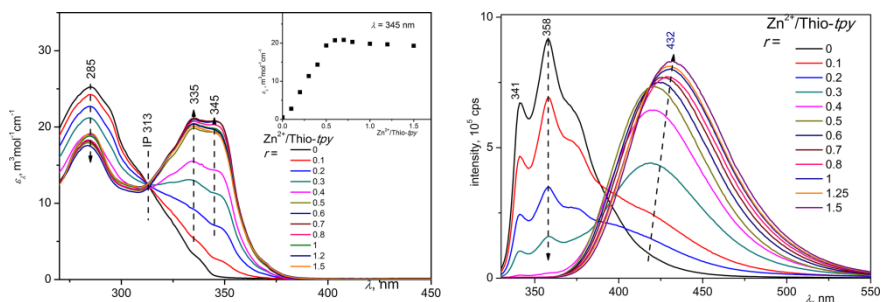


**Scheme 2:** Synthesis and complexation process of mono(*tpy*) ligands; formation of  $\text{ML}_2$  and  $\text{ML}$  complex ( $\text{M}$  stands for  $\text{Zn}$  or  $\text{Fe}$ ),  $K_1$  and  $K_2$  are stability constants.

The *E-tpy* and *Thio-tpy* were used as model compounds for complexation studies, as their structural motives are present in the synthesized unimers. In addition, complexation of non-substituted terpyridine was studied in order to understand the effect of substituents. Complexation studies were performed with  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  ions, which are both known to form complexes with terpyridine with quite high

stability constants, yet the atoms are different in the electronic configuration and the complexes possess different kinetic lability.<sup>18,19</sup> The UV/vis absorption, fluorescence and <sup>1</sup>H NMR spectroscopies were applied to study the changes accompanying the complexation process. Stability constants  $K_1$  and  $K_2$  (see Scheme 2) were determined by the factorial analysis of the measured spectral series using the HypSpec software.<sup>20</sup>

The introduction of the ethynyl or 2-thienyl group to the 4'-position of terpyridine resulted into UV/vis absorption band extended (broadened) to the red region and slightly increased molar absorption coefficient  $\epsilon_2$  and extensively increased fluorescence efficiency compared to non-substituted terpyridine. The  $Zn^{2+}$  complexes of mono(*tpy*) ligands showed each only a ligand-centered UV/vis band red-shifted compared to the band of free ligand and a fluorescence band also red-shifted compared to the band of free ligand (Figure 1). On the other hand, the  $Fe^{2+}$  complexes have shown, in addition to the HOMO/LUMO transition band, the metal-to-ligand charge transfer (MLCT) band giving them purple color, and gradual decrease in the fluorescence intensity to its complete quenching at the  $Fe^{2+}$ /ligand mole ratio above 0.5.



**Figure 1:** Absorption and fluorescence spectra for the complexation of Thio-*tpy* with  $Zn^{2+}$  ions.

The determined stability constants are similar regardless the type of experiment (UV/vis or NMR) and the substituents (Table 1). Formation of  $FeL$  complexes (Scheme 2) at the excess of  $Fe^{2+}$  ions was not observed under applied conditions.

**Table 1:** Stability constants of studied complexes in acetonitrile or  $d^3$ -acetonitrile at 25°C.

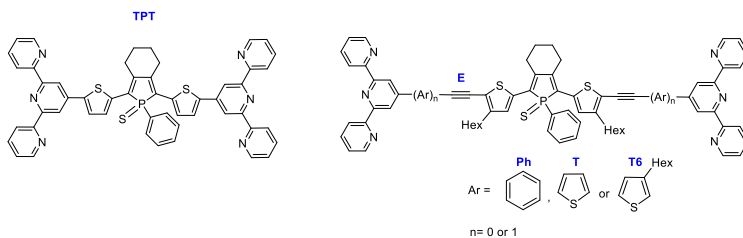
Ligand	UV/vis			NMR	
	$Zn^{2+}$		$Fe^{2+}$	$Zn^{2+}$	
	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_2$	$\log K_1$	$\log K_2$
Thio- <i>tpy</i>	$7.5 \pm 0.4$	$11.8 \pm 0.4$	$12.8 \pm 0.6$	$7.0 \pm 0.8$	$13.0 \pm 1.7$
E- <i>tpy</i>	$7.0 \pm 0.2$	$13.0 \pm 0.2$	$13.3 \pm 0.6$	$6.8 \pm 0.7$	$12.4 \pm 1.3$

## 4.2 Synthesis and properties of bis(*tpy*) unimers

Two types of phosphole unimers were prepared within the doctoral project:

(i) unimer labeled as **TPT** in which *tpy* end-groups are directly connected to the Thiophene-Phosphole-Thiophene central sequence;

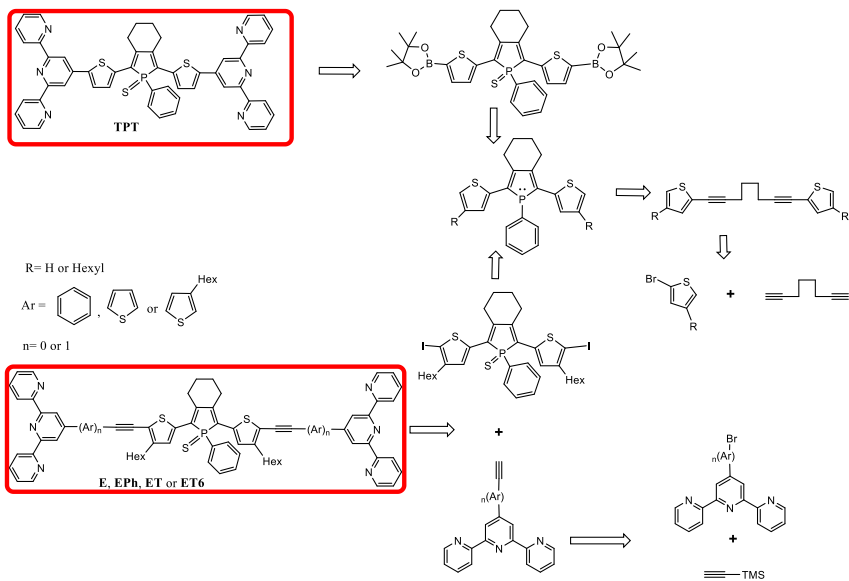
(ii) E-type unimers in which *tpy* end-groups are connected to the central block through ethynediyl based linkers, which are labeled by abbreviations related to the linkers: **E** for unimer with simple Ethynediyl linkers and **EPh**, **ET** and **ET6** for unimers with Ethynediyl-1,4-Phenylene, Ethynediyl-Thiophene-2,5-diyl and Ethynediyl-(3-hexyl)Thiophene-2,5-diyl linkers (Figure 2).



**Figure 2:** Prepared phosphole bis(*tpy*) unimers.

Synthesis of unimers consisted of preparation of phosphole central block, which was then functionalized and applied either in Suzuki or Sonogashira cross-coupling reaction as illustrated in retrosynthesis in Scheme 3.





**Scheme 3:** Retrosynthesis of bis(*tpy*) unimers: **TPT**, **E**, **EPh**, **ET** and **ET6**.

This project started with the synthesis of unimer **TPT** which exhibited rather low solubility in common organic solvents. This led us to incorporation of hexyl chains onto thiophene rings of the central block. Consequently, the synthetic pathway had to be changed as hexyl chains disabled direct borylation of the central block. Therefore, the synthesis was accomplished using the halogenation of the new block and its subsequent Sonogashira cross-coupling with ethynyl groups of functionalized terpyridines.

The UV/vis absorption maxima of prepared phosphole unimers in chloroform/acetonitrile mixed solvent are located at 482 – 506 nm, and their positions increase in the following sample sequence: **TPT** < **E** < **EPh** < **ET6**  $\cong$  **ET**. The fluorescence emission maxima of dissolved unimers are located in red region of 603 – 642 nm, showing the wavelength increase in the same order as the absorption maxima. The unimers in thin films show the UV/vis absorption maxima in the range from 510 to 545 nm with the position increasing in the sample sequence: **E** < **TPT** < **EPh** < **ET6** < **ET** and the fluorescence bands with maxima in the region of 667 – 730 nm, increasing in the sample order: **EPh** < **TPT** < **ET6** < **E** < **ET**. Values of the Stokes shift are  $4160 \pm 90 \text{ cm}^{-1}$  for unimers in solution while from  $4050$  to  $5400 \text{ cm}^{-1}$  for unimers in thin films, the largest one is observed for unimer **E** while the lowest one for unimer **EPh**. These observations points to the difference in the extent of conformational relaxation of excited unimers in the solid state and solution.

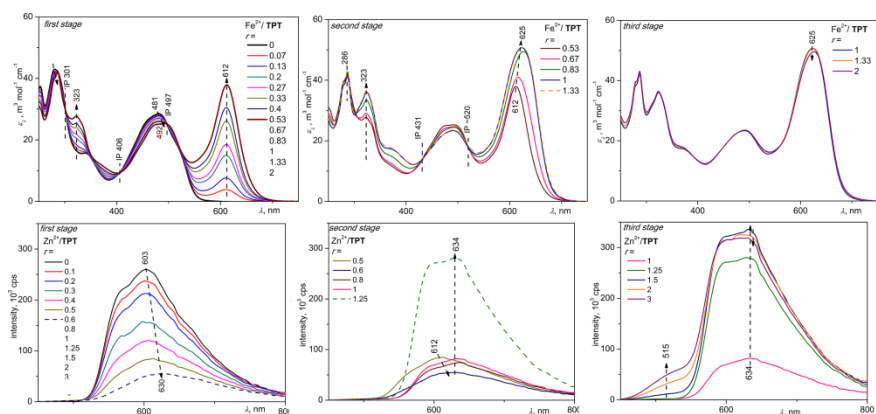
A comparison of the positions of the UV/vis absorption bands of unimers **TPT** ( $\lambda_A = 482 \text{ nm}$ ), bis(*tpy*)terthiophene ( $\lambda_A = 420 \text{ nm}$ )<sup>21</sup> and bis(*tpy*)quaterthiophene ( $\lambda_A = 441 \text{ nm}$ )<sup>218</sup> proves that replacing the thiophene with phosphole unit substantially increases the delocalization of electrons in the unimer

molecule. The data also clearly show that the introduction phosphole ring has much higher impact on the bandgap energy than the prolongation of conjugated system by incorporation of the linkers between the central block and *tpy* end-groups.

### 4.3 Assembling of unimers and metal ions into MSPs

Assembling of unimers and metal ions  $M^{2+}$  ( $Zn^{2+}$  and  $Fe^{2+}$  with all unimers;  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Co^{2+}$  only with **TPT**) was studied in dilute solutions using the UV/vis and fluorescence spectroscopies and in medium-concentrated solutions using the size exclusion chromatography (SEC). Three stages of self-assembling in dilute solutions have been spectrally identified (Figure 3).

The first stage, occurring at the  $M^{2+}/U$  mole ratios up to ca 0.5, is characterized by the formation of dimers  $U-M^{2+}-U$  ( $U$  stands for unimer). The second stage (at  $M^{2+}/U$  from 0.5 to ca 1.0) is characterized by prolongation of MSP chains and the third stage ( $M^{2+}/U > 1.0$ ) by end-capping of formed MSP chains with excess metal ions and a partial depolymerization of longer chains to the shorter ones.

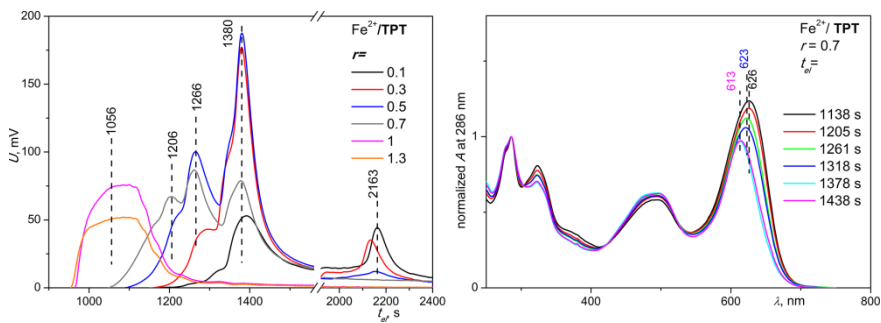


**Figure 3:** The UV/vis spectral changes for the  $Fe^{2+}/TPT$  systems and changes in fluorescence spectra of the  $Zn^{2+}/TPT$  system during the assembling into MSPs.

Depending on the metal ion, two types of systems show exceptional features: (i) systems with  $Fe^{2+}$  ions that show the MLCT band, and (ii) systems with  $Zn^{2+}$  ions that exhibit fluorescence whose intensity is maximal at the stoichiometric excess of  $Zn^{2+}$  ions (systems with  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  ions show only gradual quenching of fluorescence).

The dynamics of MSPs in solution has been examined by the SEC method. The  $Fe^{2+}/U$  and  $Ni^{2+}/TPT$  systems provided SEC records similar to the records obtained for covalent polymers (Figure 4). These observations clearly indicate relative stability of  $Fe$ -MSPs and  $Ni$ -MSPs chains in solution and thus prove very slow dynamics of these MSPs in solutions. On the other hand, SEC records for all

Zn<sup>2+</sup>/U and Cu<sup>2+</sup>/U systems showed only peak of free unimer, which demonstrates fast constitutional dynamics of these MSPs in solution, i.e., their low stability at dilution.



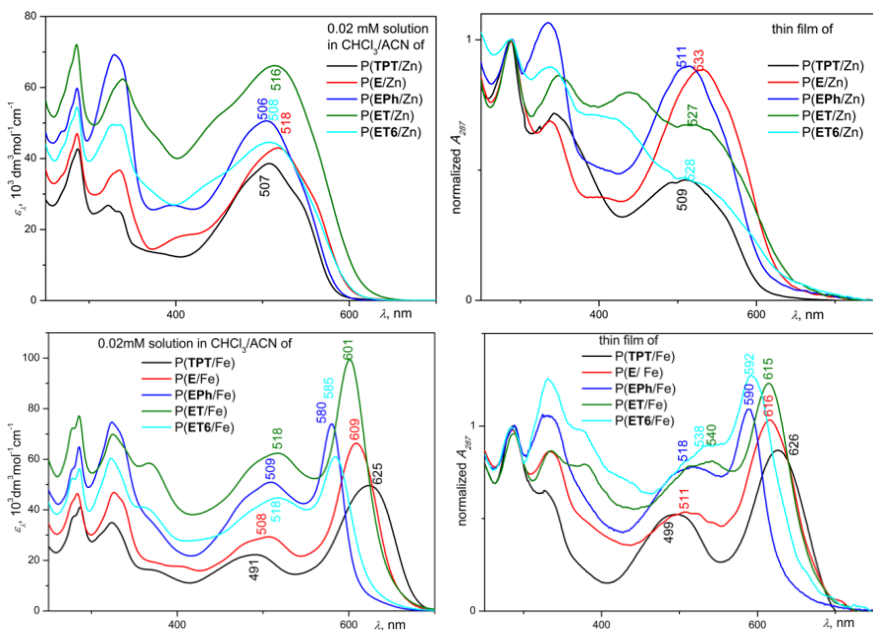
**Figure 4:** SEC chromatograms for Fe<sup>2+</sup>/TPT systems of different compositions (left); UV/vis DAD spectra of SEC fractions of Fe<sup>2+</sup>/TPT system with composition  $r = 0.7$  for various elution times.

#### 4.4 Characteristics of metallo-supramolecular polymers

Samples of MSPs for spectroscopic studies were measured in solutions as well as in thin films. Thin films were prepared by casting solutions of equimolar mixtures of the metal ions and unimer on a quartz glass support and subsequent evaporation of the solvent. The UV/vis spectra of MSPs derived from TPT showed the maximum of main absorption band ( $\lambda_A$ ) in the region from 490 to 530 nm for solutions and from 500 to 555 nm for films; the highest  $\lambda_A$  showed P(TPT/Co) and the lowest one P(TPT/Fe) in both cases (Table 2). The difference in position of  $\lambda_A$  in the solution and thin film is quite low, and the same is valid for the UV/vis spectra of all Zn-MSPs and Fe-MSPs (Figure 5). This observation indicates that the conformational freedom of unimeric units in the thin films and dissolved MSP chains is nearly the same.

**Table 2:** Wavelengths of the main absorption bands of the TPT-based polymers

$\lambda_A$ , nm	P(TPT/Co)	P(TPT/Cu)	P(TPT/Ni)	P(TPT/Zn)	P(TPT/Fe)
Solution	529	514	509	507	491
Film	554	531	526	509	499



**Figure 5:** Absorption spectra of Zn-MSPs (up) and Fe-MSPs (down) in solution and thin films.

The position of the MLCT band of Fe-MSPs varies from 580 nm to 626 nm for both solution and thin film, depending on the structure of the linker present in unimeric units. This means that the MLCT band should be contributed not only with MLCT transitions within *tpy*-Fe<sup>2+</sup>-*tpy* moieties but also with transitions involving the central blocks of unimers.

The Zn-MSPs derived from all prepared unimers exhibit fluorescence in the thin films (640 – 725 nm) and solution (635 – 680 nm) at nearly equal regions, the difference between  $\lambda_f$  value for the solid-state and solution spectrum being from 10 to 60 nm. Quantum efficiency of the fluorescence ranges from 0.5 %, for P(TPT/Zn), to 7% for P(E/Zn). Stokes shift for Zn-MSPs varies from 3750 to 5150 cm<sup>-1</sup>.

## 5 CONCLUSIONS

Novel synthetic procedures developed within this project represent a feasible path to the unimers comprising a phosphole unit in the central block and terpyridine end-groups. The route includes the first example of the C–H activation of phosphole species. Though the here prepared unimers contain the phosphole unit exclusively surrounded with two thiophene rings, the procedures developed can be potentially easily modified and thus exploited for preparation of others phosphole containing unimers.

In total five novel unimers comprising phosphole unit in their central block and different conjugated linkers to *tpy* end-groups were prepared.

The comparison of the UV/vis and fluorescence spectra of the new phosphole comprising unimer **TPT** with the spectra of its  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*)-terthiophene and  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*)-quaterthiophene counterparts confirmed the idea that the replacement of the thiophene ring by a low-aromaticity phosphole ring in a unimer structure should increase the extent of the delocalization of electrons within the unimer molecules.

Assembling of all bis(*tpy*) unimers with various metal ions proceeds quite easily in dilute solutions, which is due to the high stability constants of bis(*tpy*) complexes with the ions ( $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ ). Nevertheless, the obtained results demonstrate that the complexes of nearly equal thermodynamic stability such as  $Zn^{2+}(\text{Thio-}tpy)_2$  and  $Fe^{2+}(\text{Thio-}tpy)_2$  substantially differ in their kinetic stability in solutions. This directly reflects in huge differences in the constitutional dynamics of corresponding MSPs: those with  $Fe^{2+}$  ion-couplers are so stable that their chains do not dissociate upon thousand fold dilution during analysis in SEC columns where the chains of Zn-MSPs totally decompose.

The prepared MSPs do not show luminescence, except for Zn-MSPs which show the fluorescence efficiency up to ca 7%. Fe-MSPs, on the other hand are only MSPs whose UV/vis spectra showed metal to ligand charge transfer (MLCT) band giving them typical purple/blue color.

# 1 ABSTRAKT

---

V rámci této disertační práce byly připraveny stavební bloky (nazývajících se unimery) pro tvorbu konjugovaných metalo-supramolekulárních polymerů (MSPs), které ve své struktuře obsahují: (i) substituovaný fosfolový kruh obklopený dvěma thiofenovými cykly jako centrální blok, (ii) 2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl (*tpy*) jako koncovou skupinu pro navázání iontů, a (iii) různé spojky mezi uvedeným centrálním blokem a *tpy* skupinou. Chemické a fyzikální vlastnosti těchto unimerů byly prostudovány s důrazem na korelaci mezi vlastnostmi a strukturou unimeru. Například unimer bez přídavných spojek vykazuje posun UV/vis absorpčního maxima do červené oblasti o 60 až 100 nm v porovnání s bis(*tpy*)terthiofenem, což značí, že nahrazením thiofenu fosfolem se značně zvyšuje delokalizaci elektronů v molekule unimeru a může být pokryta značná část spektra. Začlenění spojek (ethynediyl, ethynediyl-thiofen-2,5-diyl, ethynediyl-1,4-fenylen) do struktury unimeru má jen malý vliv na šířku zakázaného pásu, a tedy pozici absorpčního maxima.

Všechny připravené unimery byly podrobeny procesu samo-seskupování s různými kovovými ionty ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$ ) za vzniku organokovových polymerů. Tři stadia provázející proces samo-seskupování byla pozorována pomocí absorpční a fluorescenční spektroskopie a gelové permeační chromatografie (SEC): 1) tvorba dimerů  $\text{U-M}^{2+}\text{-U}$  ( $\text{U}$  = unimer), 2) prodlužování polymerních řetězců a dosažení maximální délky při ekvimolárním poměru unimeru a kovových iontů, 3) vazba kovových iontů na koncové terpyridinové skupiny a rozklad polymerního řetězce na kratší při stechiometrickém přebytku kovových iontů. Optické vlastnosti nově připravených organokovových polymerů byly prozkoumány a ukázalo se, že velmi závisí na vybraném kovovém iontu.

## Klíčová slova

Metallo-supramolekulární polymery, fosfol, terpyridin, stabilita komplexu, unimer

## 2 ÚVOD

Návrh a vývoj materiálů pro molekulární zařízení pro mikroelektroniku a optoelektroniku (elektroluminiscence, fotoluminiscenční, nelineární optika, atd.) je v současné době přední oblastí výzkumu.<sup>1-4</sup> Vývoj těchto materiálů je možný pouze tehdy, pokud se podaří kontrolovat jejich vlastnosti a makroskopicky je organizovat. Rozvoj těchto nových aplikací vychází hlavně ze schopnosti chemiků syntetizovat nové molekuly, a tak získat nové stabilní materiály s různými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Některé z nich, jako je vodivost, absorpční nebo emisní vlnová délka je přímo závislá na šířce zakázaného pásu mezi molekulovými orbitaly. S cílem modulovat tyto vlastnosti, již bylo vyvinuto několik strategií. Jedna z nich je založena na vývoji polymerů, které tvoří páteř  $\pi$ -konjugovaného systému. Z tohoto hlediska byly hojně využívány pětičlenné heterocykly (jako např. thiofen a pyrol) jako stavební kameny pro syntézu  $\pi$ -konjugovaných polymerů.<sup>5-8</sup> Syntetické metody používané k výrobě těchto polymerů s sebou však nesou konstrukční vady, které mohou výrazně ovlivnit jejich fyzikálně-chemické vlastnosti. Řešení těchto problémů nabízí využití organokovových polymerů. Organokovové polymery jsou podtřídou supramolekulárních polymerů v nichž spojení mezi monomery (též zvané unimery) je realizované tvorbou komplexů s různými kovovými ionty (Schéma 1). Název unimer byl navržen Ciferrim<sup>9</sup> a používá se při popisu tvorby organokovových polymerů.

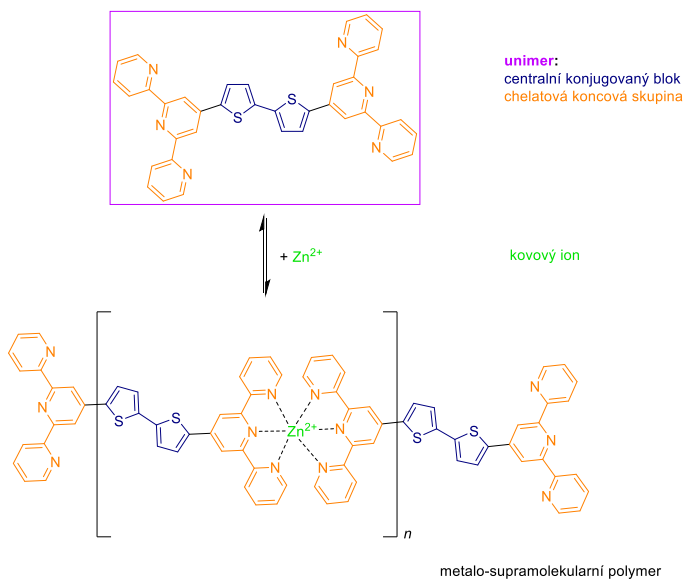


Schéma 1: Samo-uspořádávání unimerů za vzniku metalo-supramolekulárních polymerů.

Stabilita komplexu vytvořeného mezi unimery a ionty kovů je základním bodem pro úpravu fyzikálně-chemických vlastností polymerů. Jestliže je koordinační vazba mezi unimery a kovovými ionty kineticky labilní, výsledný polymer vykazuje konstituční dynamiku a označuje se tedy jako konstitučně dynamický polymer, krátce dynamer.<sup>10</sup> Díky konstituční dynamice jsou takové polymery (i) snadno zpracovatelné, (ii) schopné reagovat na vnější podněty a (iii) umožňují post-syntézní úpravu vlastností díky výměně unimerů a/nebo iontů kovů. Vhodný design unimeru a výběr kovového iontu tedy ovlivňují fotofyzikální vlastnosti výsledného materiálu.

Jak již bylo uvedeno heterocyklopentadieny jsou hojně využívány k výrobě polovodivých materiálu. Fosfol je heterocyklopentadien, který se od thiofenu či pyrolu liší svými vlastnostmi. Fosfolový kruh je: (i) slabě aromatický, což podporuje delokalizaci elektronů vně fosfolového kruhu, (ii) jeho LUMO (nejnižší neobsazený molekulový orbital) má nízkou hodnotu energie<sup>11</sup> a (iii) reaktivní volný elektronový pár na atomu fosforu<sup>12</sup>, jehož chemická modifikace (oxidace, alkylace, koordinace) umožňuje změnu fotofyzikálních vlastností (absorpce, emise, redoxní chování, atd.).<sup>13-17</sup> Zabudování fosfolového kruhu do struktury unimeru tedy může pozitivně ovlivnit fotofyzikální vlastnosti jak unimeru, tak od něj odvozených polymerů.

### 3 CÍLE PRÁCE

---

V souladu s požadavky na nové polovodivé materiály a nejnovějšími poznatky z oblasti supramolekulární a fosfolové chemie vplynuly následující cíle dizertační práce:

1. Syntéza monoterpyridinových ligandů, které byly navrženy jako koncové jednotky fosfolových unimerů. Detailní studium komplexace těchto ligandů pomocí různých technik a stanovení konstant stability.
2. Vytvoření syntézních postupů pro tvorbu konjugovaných unimerů obsahujících fosfolovou jednotku ve svém centrálním bloku, který je přímo nebo pomocí organické spojky navázán na terpyridinový ligand.
3. Studie procesů samo-seskupování organokovových polymerů z připravených unimerů a rozličných kovových iontů pomocí spektroskopických technik
4. Charakterizace připravených unimerů a organokovových polymerů s důrazem na jejich spektroskopické vlastnosti v roztocích a tenkých filmech. Korelace získaných výsledků se



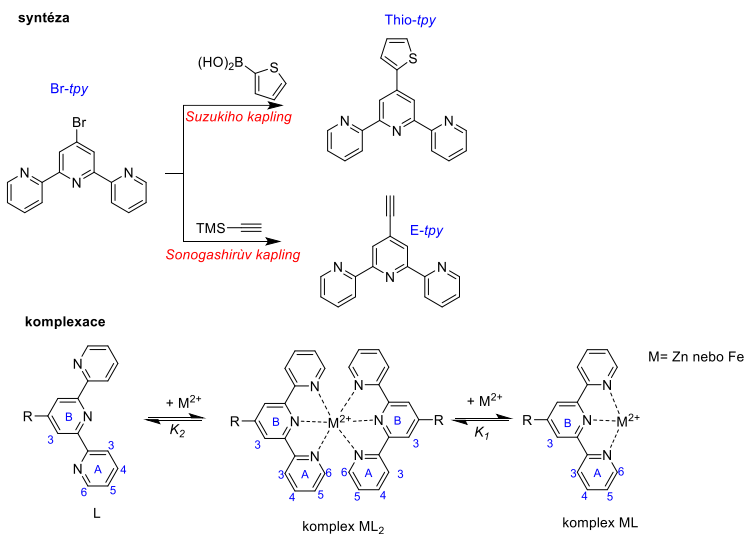
strukturou unimeru a porovnání těchto výsledků s unimery s podobnou strukturou obsahující pouze thiofeny ve svém centrálním bloku.

- Získání poznatků o konstituční dynamice připravených organokovových polymerů v roztoku.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Syntéza a komplexace mono(*tpy*) ligandů

K syntéze mono(*tpy*) ligandů, konkrétně 4'-ethynyl-2,2':6,2''-terpyridinu (*E-tpy*) a 4'-thiofen-2-yl-2,2':6,2''-terpyridinu (*Thio-tpy*) z komerčně dostupného 4'-brom-2,2':6,2''-terpyridinu (*Br-tpy*) byly použity Sonogashirův a Suzukihovo kapling (Schéma 2).

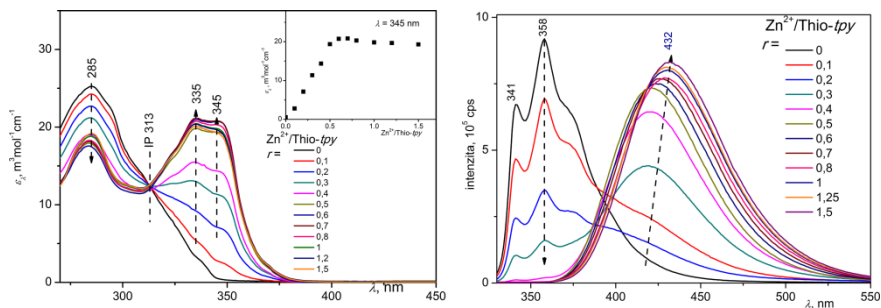


**Schéma 2:** Syntéza a komplexace mono(*tpy*) ligandů; tvorba komplexů  $ML_2$  a  $ML$  (M značí Zn nebo Fe),  $K_1$  a  $K_2$  jsou konstanty stability.

*E-tpy* a *Thio-tpy* byly použity jako modelové ligandy pro studium komplexace, protože stejný strukturální motiv je obsažen i ve struktuře syntetizovaných unimerů. Jejich vlastnosti a průběh komplexace byly porovnány s chováním nesubstituovaného terpyridinu, a byl pozorován vliv substituce na *tpy* skupině. Komplexační studie byly provedeny se  $Zn^{2+}$  a  $Fe^{2+}$  ionty, které jsou známé tím, že s terpyridinem tvoří komplexy, ale jelikož tyto atomy mají různou elektronovou konfiguraci,

tak se jejich komplexi liší svými vlastnostmi, a také kinetickou labilitou.<sup>18,19</sup> Změny doprovázející komplexaci byly pozorovány pomocí UV/vis absorpční, fluorescenční a <sup>1</sup>H NMR spektroskopie. Konstanty stability  $K_1$  a  $K_2$  (viz Schéma 2) byly vypočteny pomocí faktoriální analýzy všech změřených spektrálních sérií, která byla provedena pomocí softwaru HypSpec.<sup>20</sup>

Substituce terpyridinu na 4'- pozici ethynylovou nebo thiofenovou skupinou vede k rozšíření absorpce do červené oblasti, mírně zvýšenému molárnímu absorpčnímu koeficientu a silně zvýšené fluorescenční intenzitě. Komplexy ligandů se  $Zn^{2+}$  ionty vykazovaly absorpční pásy, které byly posunuty do červené oblasti v porovnání s volným ligandem. Také pásy fluorescenčního spektra byly posunuty do červené oblasti oproti pásům příslušejícím volnému ligandu (Obrázek 1). Na druhou stranu komplexy kovů se  $Fe^{2+}$  ionty vykazovaly ve svých absorpčních spektrech kromě pásu příslušejícího HOMO/LUMO přechodům navíc i MLCT pás, odpovídající fialové barvě komplexu.  $Fe^{2+}$  komplexy také vykazovaly postupné vyhasínání fluorescence a její celkové vyhasnutí při molárním poměru  $Fe^{2+}$ /ligand nad 0,5.



**Obrázek 1:** Absorpční a fluorescenční spektra během studia komplexace Thio-*tpy* se zinečatými ionty.

Stanovené konstanty stability mají podobnou hodnotu bez ohledu na použitý experiment pro jejich stanovení (UV/vis absorpce nebo <sup>1</sup>H NMR) či navázaný substituent (Tabulka 1). Vznik komplexu typu FeL (Schéma 2) nebyl za daných podmínek pozorován.

**Tabulka 1:** Konstanty stability studovaných komplexů, acetonitril nebo d<sup>3</sup>-acetonitril, 25°C

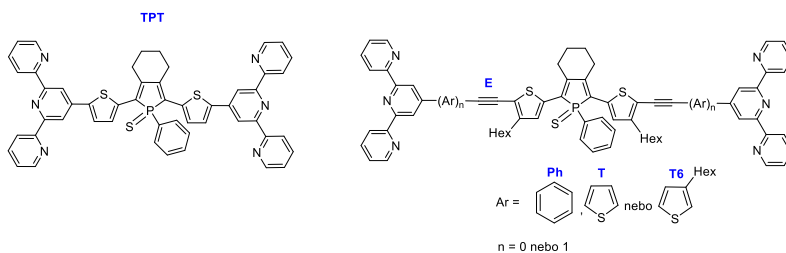
Ligand	UV/vis			NMR	
	$Zn^{2+}$		$Fe^{2+}$	$Zn^{2+}$	
	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_2$	$\log K_1$	$\log K_2$
Thio- <i>tpy</i>	7.5±0.4	11.8±0.4	12.8±0.6	7.0±0.8	13.0±1.7
E- <i>tpy</i>	7.0±0.2	13.0 ± 0.2	13.3±0.6	6.8±0.7	12.4±1.3

## 4.2 Příprava a vlastnosti bis(*tpy*) unimerů

Dva typy fosfolových unimerů byly připraveny v rámci mého doktorského projektu:

(i) **TPT** v jehož struktuře je centrální blok obsahující fosfol přímo vázán k *tpy* skupinám. Zkratka **TPT** je odvozena od anglického názvu sekvence středových cyklů (**T**hiophene, **P**hosphole, **T**hiophene).

(ii) Unimery E-typu v jejichž struktuře jsou koncové *tpy* skupiny spojeny s centrálním blokem pomocí ethyndylových spojek. Tyto unimery jsou označeny zkratkami odvozenými od prvního písmena těchto spojek: **E** pro unimer obsahující ethyndyl jako spojku a **ET**, **EPh** a **ET6** pro unimery obsahující Ethyndyl-1,4-fenylen, Ethyndyl-Thiofen-2,5-diyl nebo Ethyndyl-(3-hexyl)Thiofen-2,5-diyl jak je znázorněno v Obrázku 2.



**Obrázek 2:** Připravené fosfolové bis(*tpy*) unimery

Příprava unimerů se skládá ze syntézy fosfolového centrálního bloku, který je následně funkcionalizován a podroben Suzukii nebo Sonogashirově kaplingové reakci jak je znázorněno schématem retrosyntézy (Schéma 3).

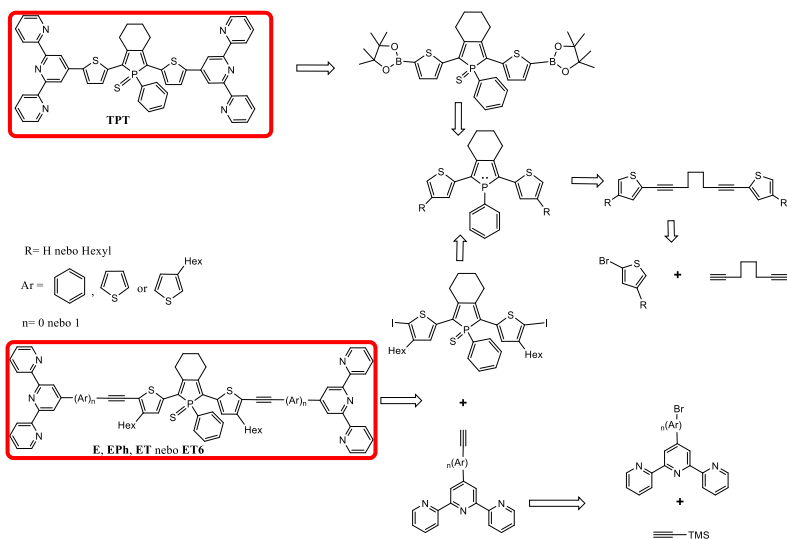


Schéma 3: Retrosyntéza bis(*py*) unimerů: **TPT**, **E**, **EPh**, **ET** a **ET6**.

Tento projekt započal syntézou unimeru **TPT**. Jeho nízká rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech vedla k zavedení hexylového řetězce na thiofenový kruh obsažený v centrálním bloku. Následkem toho ale musela být obměněna syntézní cesta, neboť hexylové substituenty bránily funkcionalizaci centrálního bloku pomocí přímé borylace. Byla tedy použita syntézní strategie spočívající v halogenaci centrálního bloku a následném Sonogashirově kaplingu.

Absorpční maxima všech připravených fosfolových unimerů ve smíšeném rozpouštědle chloroform/acetonitril jsou situována v oblasti 482 – 506 nm, hodnoty absorpčních maxim jsou seřazeny vzestupně tímto způsobem: **TPT** < **E** < **EPh** < **ET6** < **ET**. Fluorescenční maxima všech připravených unimerů v roztoku jsou umístěna v červené části spektra (603 – 642 nm) a jsou seřazena stejným způsobem jako absorpční maxima. Unimery v tenkých filmech vykazují UV/vis absorpční maxima v oblasti od 510 nm do 545 nm a maxima těchto spekter jsou seřazena tímto způsobem pro jednotlivé unimery: **E** < **TPT** < **EPh** < **ET6** < **ET**; fluorescenční maxima spekter unimerů v tenkých filmech jsou situována v oblasti 667 – 730 nm a jsou seřazena takto: **EPh** < **TPT** < **ET6** < **E** < **ET**. Hodnoty Stokesova posunu jsou  $4160 \pm 90 \text{ cm}^{-1}$  pro unimery v roztoku, zatímco pro unimery v tenkých filmech dosahují hodnot od 4050 do  $5400 \text{ cm}^{-1}$ . Nejvyšších hodnot dosahuje Stokesův posun pro unimer **E**, zatímco nejnižších pro unimer **EPh**. Tato pozorování poukazují na rozdíly v míře konformačních relaxací unimerů v excitovaném a základním stavu v roztoku.

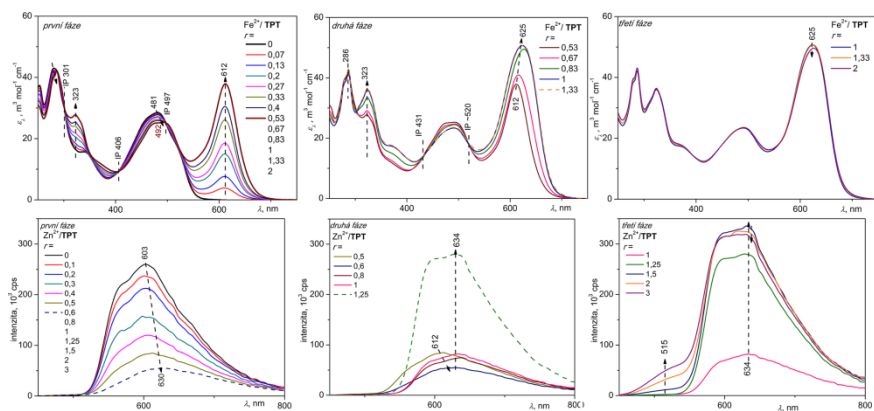
Srovnání absorpčního maxima unimeru **TPT** ( $\lambda_A = 482 \text{ nm}$ ) and bis(*py*)terthiofenu ( $\lambda_A = 420 \text{ nm}^{21}$ ) prokázalo, že výměnou thiofenu za fosfol dojde ke zvýšení delokalizace elektronů v molekule unimeru. Naměřená data také jasně prokázala, že zabudování fosfolového kruhu má

mnohem větší dopad na šířku zakázaného pásu než prodloužení konjugovaného systému pomocí přídatných spojek mezi centrální blok a *tpy* koncové skupiny.

### 4.3 Samo-seskupování unimerů a kovových iontů do organokovových polymerů

Procesy samo-seskupování unimerů a kovových iontů ( $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  ionty pro všechny unimery,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  ionty pouze pro unimer **TPT**) byly studovány ve zředěných roztocích pomocí UV/vis absorpční a fluorescenční spektroskopie a ve středně koncentrovaných roztocích pomocí SEC analýz. Tři fáze tohoto procesu byly určeny ze sledovaných spektrálních změn (Obrázek 3).

Pro první fázi (do molárního poměru M/U rovno 0,5) je charakteristický vznik dimerních struktur  $\text{U-M}^{2+}\text{-U}$  (U = unimer). Druhá fáze (molární poměr M/U mezi 0,5 a 1) se pak vyznačuje prodloužováním řetězců polymeru a ve třetí fázi ( $\text{M/U} > 1$ ) pak dochází k ukončování polymerních řetězců nadbytečnými kovovými ionty a částečně také ke zkracování polymerních řetězců.

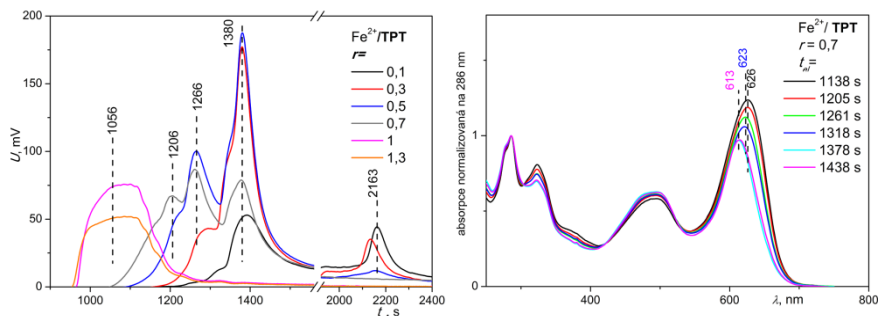


Obrázek 3: Tři fáze procesu samo-seskupování; změny v absorpčním spektru v systému  $\text{Fe}^{2+}/\text{TPT}$  a změny emisního spektra v systému  $\text{Zn}^{2+}/\text{TPT}$ .

V závislosti na použitém kovovém iontu dva typy systému vykazovaly ojedinělé vlastnosti: (i) systémy se železnatými ionty vykazovaly MLCT pás a (ii) systémy se  $\text{Zn}^{2+}$  ionty vykazovaly fluorescenci, jejíž maximální intenzity bylo dosaženo při stechiometrickém nadbytku  $\text{Zn}^{2+}$  iontů (u systémů s ostatními kovovými ionty fluorescence postupně vyhasínala).

Dynamika vzniklých organokovových polymerů byla studována v roztoku pomocí metody SEC.  $\text{Fe}^{2+}/\text{U}$  a  $\text{Ni}^{2+}/\text{TPT}$  systémy s různým zastoupením M/U vykazovaly chromatogramy podobné kovalentním polymerům o různých molárních hmotnostech (Obrázek 4). Tato pozorování zřetelně ukázala na relativní stabilitu řetězců Fe-MSP a Ni-MSP v roztoku. Oproti tomu chromatogramy pro

Zn<sup>2+</sup>/U a Cu<sup>2+</sup>/U systémy vykazovaly pouze signál příslušející volnému unimeru, což je v souladu s rychlou konstituční dynamikou těchto organokovových polymerů.



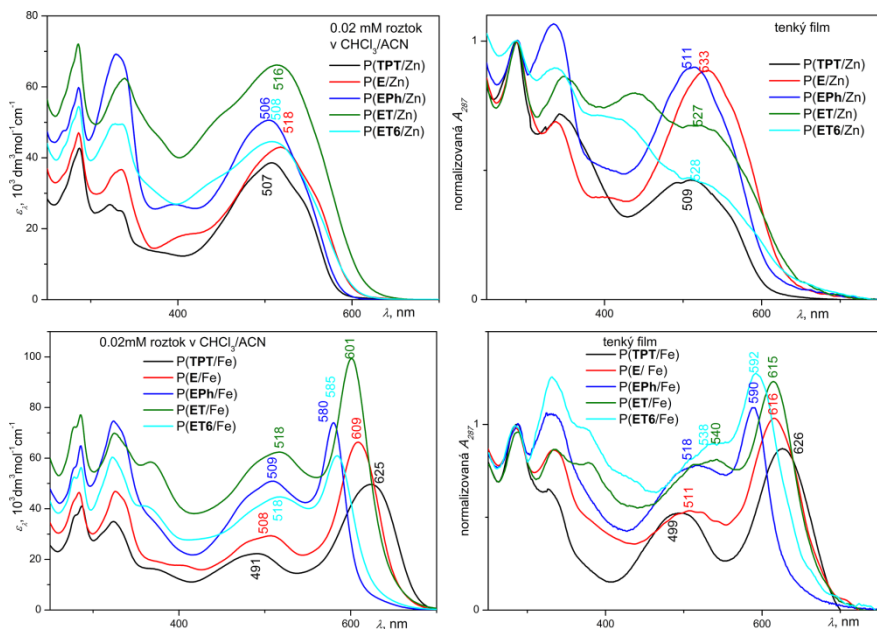
**Obrázek 4:** SEC záznam pro Fe<sup>2+</sup>/TPT systém s různým složením směsi (vlevo), příklad závislosti UV/vis absorpčních spekter na elučním čase jednotlivých frakcí pro tento systém o složení Fe<sup>2+</sup>/TPT  $r = 0,7$  (vpravo).

#### 4.4 Charakteristika organokovových polymerů

Vzorky organokovových polymerů pro spektroskopické studie byly měřeny v roztoku a v tenkém filmu. Tenké filmy byly připraveny nanesením roztoku ekvimolární směsi kovových iontů a unimeru na podložku z křemenného skla a následným odpařením rozpouštědla. Absorpční UV/vis spektra polymerů odvozených od unimeru TPT vykazovala absorpční maximum ( $\lambda_A$ ) v oblasti od 490 do 530 nm v roztoku a od 500 do 555 nm v tenkých filmech; nejvyšší absorpční maximum bylo naměřeno pro P(TPT/Co), nejnižší pak pro P(TPT/Fe) v obou případech (Tabulka 2). Rozdíly mezi pozicemi absorpčních maxim naměřených v roztoku a tenkém filmu jsou poměrně nízké u všech polymerů: těch odvozených od TPT s různými kovovými ionty i Zn- či Fe-polymerů odvozených od ostatních unimerů (Obrázek 5). To naznačuje, že konformační volnost unimerních jednotek polymerního řetězce je téměř stejná v roztoku i v tenkém filmu.

**Tabulka 2:** Absorpční maxima organokovových polymerů odvozených od unimeru TPT

$\lambda_A$ , nm	P(TPT/Co)	P(TPT/Cu)	P(TPT/Ni)	P(TPT/Zn)	P(TPT/Fe)
Roztok	529	514	509	507	491
Film	554	531	526	509	499



Obrázek 5: Absorpční spektra Zn-polymerů (nahore) a Fe-polymerů (dole).

Pozice MLCT pásu Fe-polymerů se liší pro jednotlivé polymery v rozsahu od 580 do 626 nm v roztoku i filmu v závislosti na struktuře spojky obsažené v unimerní jednotce. To znamená, že na pozici MLCT pásu se nepodílí pouze elektronové přechody spojené s navázáním  $\text{Fe}^{2+}$  na *tpy* skupinu, ale také přechody elektronů centrálního bloku unimerů.

Zn-polymerů odvozené od všech připravených unimerů vykazovaly fluorescenci v téměř stejné oblasti v roztocích (635 – 680 nm) i tenkých filmech (640 – 725 nm), rozdílů fluorescenčních maxim v roztoku a tenkém filmu jsou od 10 do 60 nm. Kvantový výtěžek fluorescence je v rozmezí od 0,5 % pro P(TPT/Zn) do 7 % pro P(E/Zn). Stokesův posun pro Zn-polymerů je  $3750 \text{ cm}^{-1}$  až  $5150 \text{ cm}^{-1}$ .

## 5 ZÁVĚRY

V rámci tohoto doktorského projektu byl vyvinut nový syntézní postup, který představuje realizovatelnou strategii vedoucí k syntéze unimerů obsahující fosfolovou jednotku v centrálním bloku a terpyridylové koncové skupiny. Součástí tohoto postupu byl i první případ reakce C-H aktivace látky obsahující fosfol. Přestože připravené unimery obsahují fosfolový kruh výlučně obklopený thiofenovými cykly, vyvinutý syntézní postup může být modifikován a použit k přípravě dalších

fosfolových unimerů. Celkově bylo připraveno pět nových unimerů, které obsahují fosfol ve svém centrálním bloku.

Porovnání UV/vis absorpčních a fluorescenčních spekter unimeru **TPT** s jeho thiofenovými analogy: bis(*tpy*)terthiofenem a bis(*tpy*)quaterthiofenem potvrdilo tezi, že nahrazením thiofenu slabě aromatickým fosfolem ve struktuře unimeru zvýší míru delokalizace elektronů podél molekuly unimeru.

Proces samo-uspořádávání všech bis(*tpy*) unimerů a různých kovových iontů probíhá poměrně snadno ve zředěných roztocích, a to díky vysoké konstantě stability bis(*tpy*) komplexů s určenými ionty ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$ ). Přesto však naměřené výsledky názorně ukazují, že komplexy o téměř stejné termodynamické stabilitě jako  $\text{Zn}^{2+}(\text{Thio-tpy})_2$  a  $\text{Fe}^{2+}(\text{Thio-tpy})_2$  se podstatně liší ve své kinetické stabilitě v roztocích. To se přímo odráží ve velkých rozdílech v konstituční dynamice příslušných organokovových polymerů: Fe-polymery jsou tak stabilní, že jejich řetězce se v roztoku nedisociují během tisícínásobného ředění v průběhu SEC analýzy, zatímco Zn-polymery se kompletně rozpadají.

Připravené polymery nevykazují luminescenci s výjimkou Zn-polymerů, jejichž kvantový výtěžek fluorescence může být až 7%. Fe-polymery jsou jediné, které ve svých UV/vis absorpčních spektrech obsahují MLCT pás, což odpovídá jejich fialovo-modré barvě.



# 1 RÉSUMÉ

---

Lors de ces travaux de thèse, des unités monomériques appelées unimères ont été synthétisées et utilisées pour le développement de polymères métallosupramoléculaires (MSPs). Ces unités se composent (i) d'un bloc central: 2,5-dithiénylphosphole, (ii) d'un chélate : 2,2':6',2''-terpyridine-4'-yl (tpy) et (iii) de connecteurs variés assurant la jonction entre le bloc central et le chélate. Les propriétés physico-chimiques de ces unimères ont été mesurées afin d'établir des relations structures/propriétés. Par exemple, l'unimère ne comportant pas de connecteurs entre l'unité central et le chélate présente un maximum d'absorption fortement décalé vers le rouge ( $\Delta\lambda = 60-100$  nm) par rapport à l'unimère bis(tpy)terthiophène. Cette observation montre que la délocalisation électronique est accrue dans ces systèmes et permet de couvrir un large domaine spectral. L'introduction de connecteurs (éthynediyle, éthynediyle-thiophène-2,5-diyle, éthynediyle-1,4-phénylène) entre le bloc central et le chélate a un effet mineur sur l'écart HO-BV et sur la position des maxima d'absorption.

Puis tous les unimères synthétisés ont été mis en présence de différents ions métalliques ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) pour former les MSPs correspondants. Ce phénomène de polymérisation a été étudié en détail en utilisant les spectroscopies d'absorption, d'émission et la chromatographie d'exclusion stérique. Ainsi, cette polymérisation présente 3 étapes : (i) la formation des dimères U-M-U, (ii) la prolongation de chaîne de polymères qui atteint une longueur maximale pour le ratio 1/1 ion métallique/unimère; (iii) terminaison réalisée avec des ions métalliques lorsque ces ions sont présent en excès. Les propriétés optiques de ces nouveaux polymères ont également été étudiées montrant qu'elles dépendent fortement de la nature de l'ion métallique utilisé.

## Mots de clés :

Polymères métallosupramoléculaires, phosphole, terpyridine, constante de stabilité, unimères

## 2 INTRODUCTION

La conception et l'élaboration de dispositifs moléculaires pour la microélectronique ou l'optoélectronique (électroluminescence, photoluminescence, optique non-linéaire...) est actuellement un domaine de recherche de pointe.<sup>1-4</sup> La mise au point de ces dispositifs n'est possible que si l'on arrive à contrôler les propriétés des molécules et à les organiser macroscopiquement. Le développement de ces nouvelles applications repose très largement sur la capacité des chimistes à synthétiser de nouvelles molécules pour obtenir des nouveaux matériaux stables ayant des propriétés physico-chimiques diverses. Certaines telles que la conductivité, les longueurs d'onde d'absorption ou d'émission sont directement reliées à l'écart énergétique entre les orbitales frontières. Dans le but de moduler ces propriétés, plusieurs stratégies ont été développées. Une d'elle est basée sur le développement de polymères intégrant dans le squelette des systèmes  $\pi$ -conjugués. Dans cette perspective, les hétérocycles à cinq chaînons, comme les pyrroles et les thiophènes, ont été largement utilisés comme briques élémentaires pour la synthèse de polymères  $\pi$ -conjugués.<sup>5-8</sup> Mais les méthodes de synthèses utilisées pour développer ces polymères génèrent des défauts de structures qui peuvent affecter fortement les propriétés physico-chimiques. Une solution est de développer des polymères métallo-supramoléculaires (MSPs) ou métallodynamères. Les métallodynamères constituent une classe particulière de polymères supramoléculaires dans lesquels les connexions entre monomères appelés également unimères sont assurées par la complexation de cations métalliques (Schéma 1). Le nom « unimère » a été proposé par Ciferri<sup>9</sup> et utilisé pour décrire la formations des MSPs.

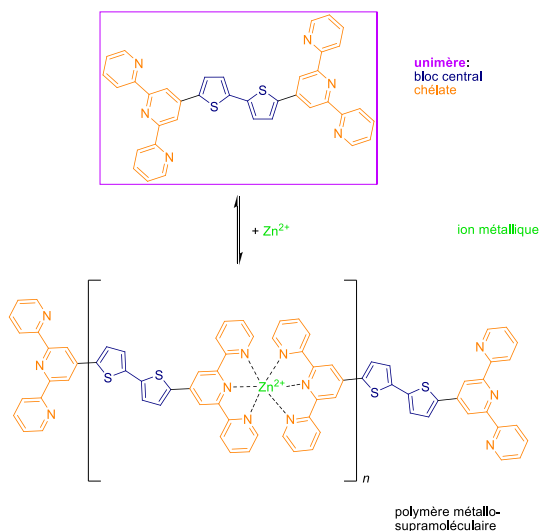


Schéma 1: Auto-assemblage des unimères aux MSPs.

La stabilité du complexe formé entre les unimères et les ions métalliques est un point primordial pour pouvoir modifier les propriétés physico-chimiques des polymères. En fonction des constantes de stabilités associées à la formation des complexes, les complexes peuvent être cinétiquement labiles. En conséquence, ces entités dynamiques constitutionnelles sont capables de modifier leur composition et leur structure, par assemblage/désassemblage de leurs blocs élémentaires permettant une modification de leur propriétés physico-chimiques. De plus, ce caractère dynamique confère à cette nouvelle classe de polymères des propriétés, telles que la structure, la composition et la fonction, susceptibles d'évoluer lorsqu'ils sont soumis à des sollicitations extérieures de diverses natures : variation de température, changement de pH, présence de molécules cibles... et d'accéder ainsi à de nouvelles propriétés.

La structure intrinsèque de l'unimère joue un rôle particulier pour moduler les propriétés. En effet, un grand nombre d'unimères  $\pi$ -conjugués sont constitué d'hétérocycles à cinq chaînons, comme les pyrroles et les thiophènes. Cet engouement s'explique par la stabilité de ces unités, la possibilité d'introduire un large panel de substituants par des substitutions électrophiles. En revanche, l'insertion, dans la structure de l'unimère, de cycles faiblement aromatiques tel que le phosphole, afin de favoriser la délocalisation électronique n'a été pas étudié.

Le phosphole possède donc (i) un *faible caractère aromatique* qui favorise la délocalisation électronique dans un système  $\pi$ , et (ii) un *hétéroatome réactif* qui offre la possibilité de moduler la position énergétique des niveaux HO et BV par modifications chimiques telle que la coordination de l'atome de phosphore à un métal. Ces propriétés indiquent que le phosphole est un bon candidat pour la construction de systèmes  $\pi$ -conjugués étendus.

### 3 OBJECTIFS DE LA THÈSE

---

Afin de développer de nouveaux matériaux présentant des spectres d'absorption et d'émission déplacés vers le rouge, la chimie du phosphore et celle des polymères métallo-supramoléculaires ont été combinées. Les objectifs de ce projet de recherche ont été établis comme suit :

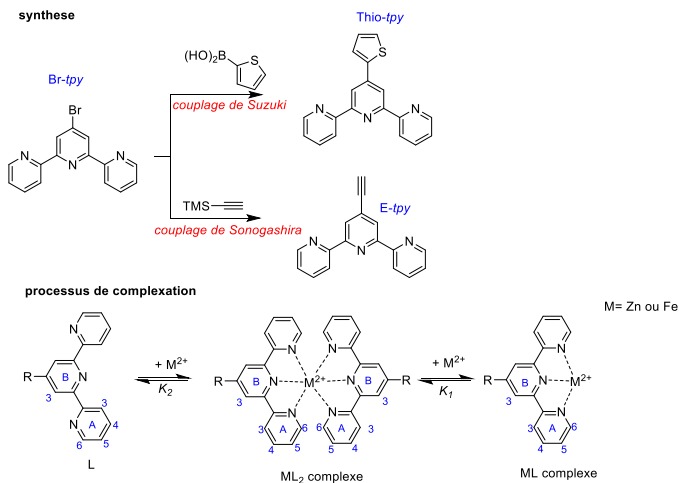
1. Synthèse de ligands à base monoterpyridine utilisés comme unités terminales d'un unimère. Une étude détaillée de la chimie de coordination de ces ligands vis-à-vis de différents ions métalliques effectués par diverses techniques et détermination des constantes de stabilité.
2. Mise au point de procédés de synthèse pour la préparation d'unimères conjugués contenant une unité phosphole et des fonctions chélatantes de type terpyridine.
3. Etude du processus de polymérisation en utilisant différentes techniques spectroscopiques.

- Caractérisation physico-chimiques des unimères et polymères métallo-supramoléculaires en solutions et en couche minces. Corrélation des résultats obtenus avec la structure de unimères et comparaison avec les propriétés des unimères bis(*tpy*) de structure similaire.
- Etude de la stabilité cinétique des chaînes de polymères métallo-supramoléculaires dans des solutions.

## 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 4.1 Synthèse et complexation de mono(*tpy*) ligands

Les réactions de couplages de Sonogashira et de Suzuki ont été utilisées pour synthétiser 4'-éthynyl-2,2',6',2''-terpyridine (**E-*tpy***) et 4'-thiophène-2-yl-2,2':6',2''-terpyridine (**Thio-*tpy***) à partir de 4'-bromo-2,2':6',2''- terpyridine (**Br-*tpy***), qui est disponible commercialement (Schéma 2).

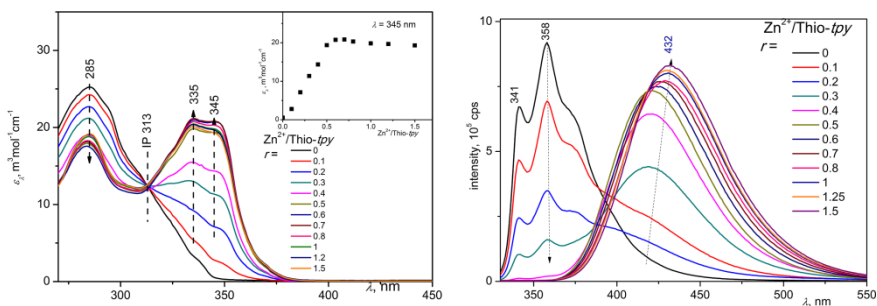


**Schéma 2** : Synthèse et complexation de mono(*tpy*) ligands ; formation des complexes ML<sub>2</sub> et ML (M = Zn ou Fe),  $K_1$  et  $K_2$  sont les constantes des stabilité.

Les ligands **E-*tpy*** et **Thio-*tpy*** (Schéma 2) ont été utilisés comme ligands modèles pour les études de complexation car leurs enchainements de cycles sont présents dans les unimères étudiés. Les constantes de stabilités et les propriétés optiques ont été mesurées et comparées à celles de la terpyridine non substitué afin d'établir des relations structure/propriétés. Par exemple, des études de complexation

ont été réalisées avec des ions  $Zn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ , qui sont tous deux connus pour former des complexes stables avec la terpyridine. Sachant que les deux ions métalliques ont des configurations électroniques différentes, les complexes synthétisés possèdent des propriétés physico-chimiques et des stabilités cinétiques différentes.<sup>18,19</sup> Les spectroscopies d'absorption UV/visible, de fluorescence et de RMN  $^1H$  ont été utilisées pour suivre les changements qui accompagnent le processus de complexation. Les constantes des stabilité  $K_1$  et  $K_2$  (voir Schéma 2) ont été déterminées par analyse de tous les spectres d'absorption UV-Visible et de  $^1H$  RMN mesurés avec le logiciel HypSpec.<sup>20</sup>

L'introduction d'un groupe éthyne ou d'un groupe thiophène en position 4' permet un déplacement bathochrome des maxima d'absorption et d'émission. Les complexes réalisés avec l'ion  $Zn^{2+}$  présentent dans le spectre d'absorption UV-visible, des transitions électroniques centrées sur le ligand qui sont déplacés vers le rouge comparées à celles du ligand libre (Figure 1). Par contre, les complexes réalisés avec l'ion  $Fe^{2+}$  ont montré dans le spectre d'absorption UV-visible, une bande MLCT responsable de la couleur violette des complexes. Les complexes de  $Zn^{2+}$  ont montré une émission décalée vers le rouge par rapport à celle du ligand libre, tandis que l'introduction progressive de  $Fe^{2+}$  dans la solution aboutit à l'extinction progressive de la fluorescence.



**Figure 1** : Spectre de l'absorption et de la fluorescence pour la complexation de Thio-tpy/ $Zn^{2+}$ .

Les constantes de stabilité déterminées sont similaires indépendamment du type d'expérience réalisée (spectroscopie d'absorption UV/vis ou RMN, voir Tableau 1). Il est à noter que la formation d'un complexe FeL (Schéma 2) n'a pas été observé dans d<sup>3</sup>-acétonitrile, même si un excès d'ions  $Fe^{2+}$  a été utilisé.

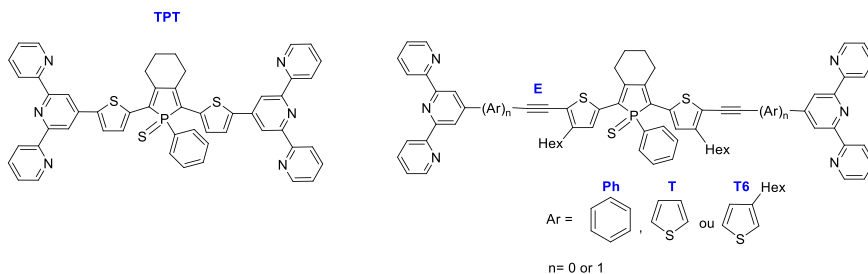
**Tableau 1**: Les constantes de stabilité des complexes étudiés dans de l'acétonitrile ou de l'acétonitrile-d<sup>3</sup> à 25°C.

Ligand	UV/vis			RMN	
	Zn <sup>2+</sup>		Fe <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	
	log K <sub>1</sub>	log K <sub>2</sub>	log K <sub>2</sub>	log K <sub>1</sub>	log K <sub>2</sub>
Thio- <i>tpy</i>	7.5±0.4	11.8±0.4	12.8±0.6	7.0±0.8	13.0±1.7
E- <i>tpy</i>	7.0±0.2	13.0 ± 0.2	13.3±0.6	6.8±0.7	12.4±1.3

## 4.2 Synthèse et propriétés d'unimers bis(*tpy*)

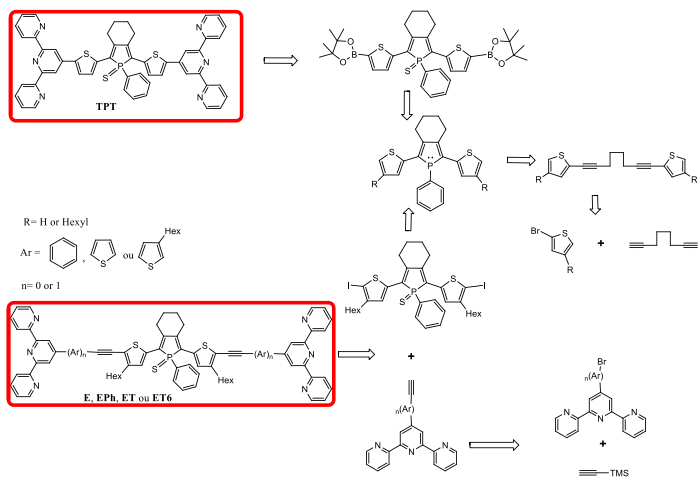
Dans le cadre de ce projet de thèse, des MSPs constitués d'unimères à base de phospholes ont été synthétisés. Le projet s'est focalisé sur le développement de deux structures d'unimères (Figure 2) :

- (i) la structure **TPT** dans laquelle la terpyridine est directement liée au bloc central ;
- (ii) les structures de type **E** dans lesquelles les terpyridines sont connectées au bloc central par différents connecteurs : les unimères **ET**, **EPh** et **ET6** contiennent des connecteurs : **E**thynediyl-1,4-**Ph**enylène, **E**thynediyl-Thiophène-2,5-diyl ou **E**thynediyl-(3-**hexyl**)Thiophène-2,5-diyl respectivement .



**Figure 2:** Structures des unimères bis(*tpy*) préparés lors de la thèse.

La synthèse des unimères a consisté à préparer tout d'abord le bloc central thiophène-phosphole-thiophène. Celui-ci est ensuite fonctionnalisé par la terpyridine en utilisant soit un couplage de Suzuki ou de Sonogashira, comme illustré dans le schéma de rétrosynthèse (Schéma 3).



**Schéma 3 :** Rétrosynthèse des unimères bis(*tpy*) : **TPT**, **E**, **EPh**, **ET** et **ET6**.

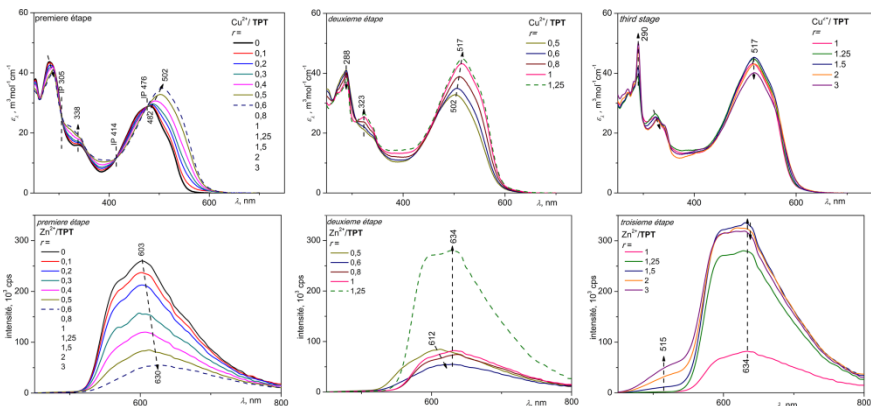
Ce projet a débuté par la synthèse de l'unimère **TPT**. Sa faible solubilité dans les solvants organiques, nous a conduit à incorporer des chaînes d'hexyle sur les cycles thiophènes du bloc central. En conséquence, la voie de synthèse des unimères a dû être modifiée car la présence des chaînes hexyles désactive la borylation directe du bloc central. Ainsi la synthèse des unimères de type **E** a été réalisée à partir du dérivé halogéné suivi d'un couplage de Sonogashira avec le groupe 4'-éthynyl-2,2',6',2"-terpyridine.

Les spectres d'absorption UV-Visible et d'émission des unimères à base de phosphole ont été enregistrés dans un solvant mixte chloroforme/acétonitrile et les maxima d'absorption sont situés à 482 – 506 nm. Les maxima d'absorption se déplacent dans le rouge suivant la séquence suivante : **TPT** < **E** < **EPh** < **ET6** < **ET**. Les maxima d'émission en solution sont situés dans la région rouge (603 – 642 nm) du spectre visible et suivent la même tendance que les maxima d'absorption. Par exemple, la comparaison des maxima d'absorption de l'unimère **TPT** ( $\lambda_A = 482 \text{ nm}$ ) et du composé bis(*tpy*)terthiophène ( $\lambda_A = 420 \text{ nm}^{21}$ ) a montré une délocalisation électronique plus importante dans l'unimère **TPT** du à la présence de l'unité phosphole faiblement aromatique.

### 4.3 Assemblage des unimère et des métaux pour former des MSPs

Assemblage des polymères à partir des unimères et des ions métalliques ( $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  dans le cas de tous les unimères,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  seulement en cas de **TPT**) a été étudié dans des solutions diluées en utilisant les spectroscopies de UV/vis et de la fluorescence et dans les solutions moyennes concentrées par la chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Trois étapes de l'assemblage ont été identifiés (Figure 3).

La première étape peut être caractérisée comme la formation de dimères  $U-M^{2+}-U$  (U signifie unimère). Le second comme le développement des chaînes polymères, et le troisième comprend terminaison des chaînes polymériques avec des ions surplus de métal et dépolymérisation partielle des chaînes pour les unités plus courtes.

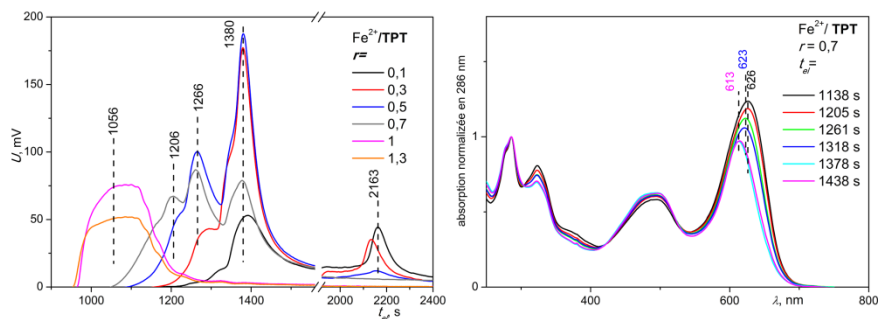


**Figure 3** : Trois étapes d'auto-assemblage, les changement dans les spectres de l'absorption pour le system  $Fe^{2+}/TPT$  et dans les spectres de la fluorescence pour le system  $Zn^{2+}/TPT$

En fonction de l'ion métallique utilisé, différentes propriétés optiques peuvent être observées. Les complexes de  $Fe^{2+}$  possèdent une bande MLCT déplacée vers le rouge et les complexes  $Zn^{2+}$  présentent une émission avec une intensité maximale qui a été atteinte avec un excès d'ions  $Zn^{2+}$ . Les autres complexes ont montré une extinction de la luminescence.

La polymérisation des MSPs a été étudiée en utilisant la chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les polymères  $Fe^{2+}/U$  et  $Ni^{2+}/TPT$  ont montré des chromatogrammes similaires à des polymères covalents (Figure 4). Ces observations soulignent la stabilité des chaînes des MSPs à base de fer et de nickel en solution. Par contre les chromatogrammes obtenus avec les MSPs à base de zinc et de cuivre montrent la présence du signal caractéristique de l'unimère indiquant la faible stabilité de ces polymères.





**Figure 4 :** Chromatogrammes SEC pour différents ratio  $\text{Fe}^{2+}/\text{TPT}$  (à gauche), spectres UV/visibles des fractions SEC de  $\text{Fe}^{2+}/\text{TPT}$  avec une composition  $r = 0,7$  à différents temps d'éluion.

#### 4.4 Caractéristiques des polymères métallo-supramoléculaires

Les échantillons de MSPs pour les études spectroscopiques ont été mesurés dans des solutions et en couche minces. Les couches minces ont été préparés à partir d'une solution d'un mélange équimolaire d'ions métalliques et d'unimères. Cette solution a été déposée sur un support en verre de quartz, suivie d'une évaporation de solvant. Les spectres d'absorption UV/visible des polymères intégrant l'unimère **TPT** ont montré un maximum d'absorption ( $\lambda_A$ ) du à la transition  $\pi$ - $\pi$  variant de 490 à 530 nm en solution et de 500 à 555 nm en couche mince. (Tableau 2). Les maxima d'absorption enregistrés en solution et en couche mince sont très similaires et dépendent peu de la nature de l'unimère utilisé. (Figure 5).

**Tableau 2 :** Les maxima d'absorption ( $\lambda_A$ ) des MSPs à base d'unimères **TPT**.

$\lambda_A$ , nm	P(TPT/Co)	P(TPT/Cu)	P(TPT/Ni)	P(TPT/Zn)	P(TPT/Fe)
Solution	529	514	509	507	491
Couche mince	554	531	526	509	499

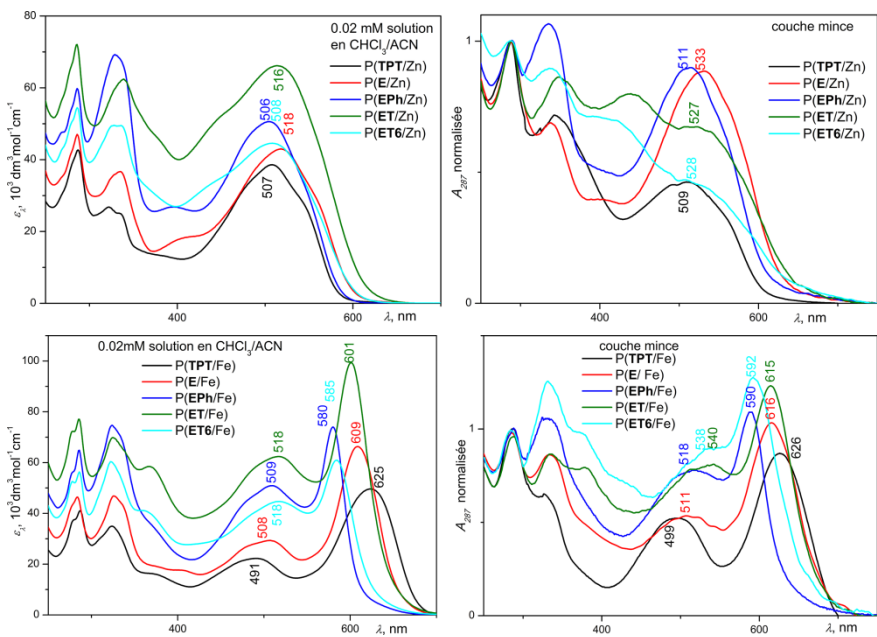


Figure 5 : Les spectres d'absorption de Zn-MSPs (en haut) et de Fe-MSPs (en bas).

La bande MLCT associée aux polymères Fe-MSPs varie entre 580 et 630 nm en solution et en couche mince en fonction de la nature de l'unimère. Ainsi cette transition MLCT implique à la fois les orbitales de l'unimère et celles du complexe  $Fe^{2+}/tpy$ .

Tous les polymères Zn-MSPs synthétisés présentent une fluorescence allant de 635 – 680 nm en solution et de 640 – 725 nm en couche mince. Le rendement quantique des complexes de  $Zn^{2+}$  est modeste et varie entre 0.5 et 7%. Le déplacement de Stokes pour le Zn-MSPs varie de  $3750\text{ cm}^{-1}$  à  $5150\text{ cm}^{-1}$ .

## 5 CONCLUSIONS

Lors ce projet de recherche, nous avons développé une nouvelle approche synthétique pour développer cinq nouveaux unimères intégrant une unité phosphole et des chélate terpyridines. Cette approche inclut une étape d'activation C-H des groupements thienyls du bloc central, méthode inédite pour la fonctionnalisation des dérivés phosphole

Les propriétés physiques des différents unimères synthétisés ont été étudiées. La comparaison des spectre d'absorption UV/vis et de fluorescence de l'unimère **TPT** avec des analogues à base de

thiophène a confirmé, que l'insertion de cycles faiblement aromatiques tel que le phosphole, dans la structure de l'unimère permet de favoriser la délocalisation électronique.

L'auto-assemblage des unimères synthétisés et des ions métalliques tels que les ions  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  permet de former aisément des polymères MSPs car les constantes de stabilité des complexes formées sont élevées. Toutefois les résultats obtenus démontrent que les complexes formés ( $Zn^{2+}(Thio-tpy)_2$  et  $Fe^{2+}(Thio-tpy)_2$ ) présentant des constantes de stabilité similaires, se différencient considérablement par leur stabilité cinétique aux solutions. En effet les études par SEC ont montré que le polymère Fe-MSPs est très stable en solution même à de faible concentration tandis que la stabilité du polymère Zn-MSPs dépend de la concentration.

Concernant les propriétés d'émission, seules les polymères à base de  $Zn^{2+}$  sont émissifs et leur rendement quantique peut aller jusqu'à 7%. De plus, les polymères Fe-MSPs sont les seuls qui ont montré une bande MLCT dans le spectre visible responsable de la couleur violette du complexe.

## 6 REFERENCES / POUŽITÁ LITERATURA/ BIBLIOGRAPHIE

---

- (1) Olmedo, L.; Chanteloube, I.; Germain, A.; Petit, M.; Genies, E. M. *Synth. Met.* **1989**, *28*, 165–170.
- (2) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711–738.
- (3) McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (2), 93–116.
- (4) Moliton, A. *Optoelectronics of Molecules and Polymers*; Springer, 2010.
- (5) Kanazawa, K. K.; Diaz, a. F.; Geiss, R. H.; Gill, W. D.; Kwak, J. F.; Logan, J. A.; Rabolt, J. F.; Street, G. B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, No. 19, 854–855.
- (6) Bredas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (22), 6555–6559.
- (7) Mortimer, R. J. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 147–156.
- (8) Ates, M.; Karazehir, T.; Sarac, A. S. *Curr. Phys. Chem.* **2012**, *2*, 224–240.
- (9) Ciferri, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23* (9), 511–529.
- (10) Lehn, J. M. *Prog. Polym. Sci* **2005**, *30*, 814–831.
- (11) Fave, C.; Hissler, M.; Kárpáti, T.; Rault-Berthelot, J.; Deborde, V.; Toupet, L.; Nyulászai, L.; Réau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (19), 6058–6063.
- (12) Hissler, M.; Lescop, C.; Réau, R. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (10), 2482–2487.
- (13) Matano, Y.; Imahori, H. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7* (7), 1258–1271.
- (14) Su, H.-C.; Fadhel, O.; Yang, C.-J.; Cho, T.-Y.; Fave, C.; Hissler, M.; Wu, C.-C.; Reau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (3), 983–995.
- (15) Fadhel, O.; Gras, M.; Lemaitre, N.; Deborde, V.; Hissler, M.; Geffroy, B.; Réau, R. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1261–1265.
- (16) Hobbs, M. G.; Baumgartner, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3611–3628.
- (17) Casado, J.; Réau, R.; López Navarrete, J. T. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (14), 3759–3767.
- (18) Hogg, R.; Wilkins, R. G. *J. Chem. Soc.* **1962**, 341–350.
- (19) Holyer, R. H.; Hubbard, C. D.; Kettle, S. F. a; Wilkins, R. G. *Inorg. Chem.* **1966**, *5* (4), 622–625.
- (20) Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. *Talanta* **1996**, *43*, 1739–1753.
- (21) Bláhová, P.; Zedník, J.; Šloufová, I.; Vohlídál, J.; Svoboda, J. *Soft Mater.* **2014**, *12*, 214–229.

**List of Publications**

- 1) T. Vitvarová, J. Zedník, M. Bláha, J. Vohlídal and J. Svoboda: Effect of ethynyl and 2-thienyl substituents on the complexation of 4'-substituted 2,2':6',2''-terpyridines with Zn<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> ions, and the spectroscopic properties of the ligands and formed complex species; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 3866–3874.
- 2) T. Vitvarová, J. Svoboda, M. Hissler and J. Vohlídal: Conjugated metallo-supramolecular polymers containing a phosphole unit; *Organometallics*, 2017, 36, 777-786.
- 3) J. Křížková, T. Vitvarová: 20 let Úmluvy o zákazu chemických zbraní; *Chemické listy*, 2017, submitted.
- 4) T. Vitvarová, I. Šloufová, M. Hissler and J. Vohlídal:

**Conference contributions**

- 1) Vitvarová T., Hissler M., Vohlídal J.: **Phosphole Unit: Part of Metallo-Supramolecular Dynamer**, European Polymer Forum, EPF2015, Dresden, Germany, June 21-26, 2015 (poster SYN-P-142)
- 2) Vitvarová T., Hissler M., Vohlídal J.: **Effect of Incorporating Phosphole into Metallo-Supramolecular Dynamers**, 12th European Workshop on Phosphorus Chemistry, EWPC 12, Kassel, Germany, March 16-18, 2015 (oral contribution OC07)
- 3) Vitvarová T., Hissler M., Vohlídal J.: **Metallo-Supramolecular Dynamers Containing Phosphole Unit**, 1<sup>st</sup> European Conference on Smart Inorganic Polymers, EUSIP 2014, Maribor, Slovenia, September 21-23, 2014 (oral contribution O9)
- 4) Vitvarová T., Hissler M., Vohlídal J.: **Incorporating Phosphole Unit into Metallo-Supramolecular Dynamer Backbone**, 7th International Conference on Molecular Electronics, ELECMOL 14, Strasbourg, France, August 24-29, 2014 (poster 77)
- 5) Vitvarová T., Hissler M., Vohlídal J.: **Bisterpyridine Phosphole: Promissive Unit to Build Metallo-Supramolecular Dynamer**, Journées de Chimie de Coordination 2014, JCC2014, Rennes, France, January 30-31, 2014 (poster 76)
- 6) Vitvarová T., Štenclová P., Svoboda J., Zedník J., Vohlídal J.: **Terpyridine-Thiophene Conjugated Blocks: First Step to Metallo-Supramolecular Dynamer**, 11th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron System, Arcachon, France, June 2-7, 2013 (poster P134)
- 7) Vitvarová T., Zedník J., Bláha M., Vohlídal J., Svoboda J.: **Effect of Ethynyl and 2-Thienyl Substituents on the Complexation of 4'-Substituted 2,2':6',2''-Terpyridines with Zn<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> Ions, and the Spectroscopic Properties of the Ligands and Formed**

**Complex Species**, 4th EuCheMS Chemistry Congress, Prague, Czech Republic, August 26-30, 2012 (poster P-0044)

- 8) Vitvarová T., Zedník J., Bláha M., Vohlídal J., Svoboda J.: **Complexation of 4'-Substitued 2,2':6',2''-Terpyridine with Zn<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> Ions and Spectroscopic Properties of Formed Complexes**, ICPOC21: 21st IUPAC International Conference on Physical and Organic Chemistry, Durham, United Kingdom, September 9-13, 2012 (poster P145)
- 9) Vitvarová T.; Zedník, J.; Štenclová, P.; Vohlídal, J.; Svoboda, J.: **Synthesis and Complexation Properties of Terpyridine Derivatives: Building of Supramolecular Polymers**, EPF 2011, XII GEP Congress, Granada, Spain, June 26 – July 1, 2011. (Poster T4 – 265)

## Curriculum Vitae

Mgr. Tereza Vitvarová

Born: June, 21 1987 in Hradec Králové

Email: [tereza.vitvarova@seznam.cz](mailto:tereza.vitvarova@seznam.cz)

### Education:

From 2012: shared supervision of PhD cotutelle project, Université de Rennes 1, Rennes, France and, Faculty of Natural Science, Charles University in Prague, Prague, Czech republic

From 2011: PhD study, macromolecular chemistry, Faculty of Natural Science, Charles University in Prague, Prague

2009- 2011: Master Degree, macromolecular chemistry, Faculty of Natural Science, Charles University in Prague, Prague

9/2010-1/2011: ERASMUS study stay, Master Programme Catalysis and green chemistry, Université de Rennes 1, Rennes, France

2006-2009: Bachelor Degree, Faculty of Natural Science, Charles University in Prague, Prague

### Work experience

From 07/2016 State Office for Nuclear Safety, Division of Chemical and Biological Weapons Prohibition Department of Non-Proliferation, inspector-assistent

### Language skills:

English: First Certificate in English (B2)

French: Diplôme d'Etudes en Langue Française (DEL F B1)

### Project activity

Main researcher: Science Foundation of Charles University (project No. 157810 *Terpyridine based compounds: preparation and complexation properties* and No. 837013 *Conjugated Dynamers Containing Phosphole Constitutional Units*).