

**Univerzita Karlova v Praze**

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie



**PŘÍPRAVA A STUDIUM VLASTNOSTÍ POLYMERŮ NA BÁZI  
BIS(TERPYRIDYL)FLUORENŮ**

*Diplomová práce*

**Bc. Martin Hrma**

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

Praha 2016

### **Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci zpracoval samostatně, a že jsem uvedl všechny použité zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom, že případné využití výsledků získaných v této práci mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 4. května 2016

.....  
Martin Hrma

Děkuji svému školiteli. RNDr. Janu Svobodovi, Ph.D. za odborné vedení mé diplomové práce, za cenné rady a pomoc při vyhodnocování výsledků mé práce.

Děkuji RNDr. Pavle Štenclové, Ph.D. a Mgr. Tereze Vitvarové za pomoc a rady při syntéze, vyhodnocování výsledků a obsluze přístrojů.

Děkuji prof. RNDr. Jiřímu Vohlídalovi, CSc za upevnění mého zájmu o makromolekulární chemii, za možnost pracovat na této práci právě v jeho skupině a za shovívavost při neúspěších v průběhu mé práce.

## Abstrakt

Předkládaná diplomová práce se zabývá přípravou  $\alpha,\omega$ -bisterpyridinylfluorenů (unimerů) obsahujících fluorenovou jednotku v centrálním bloku buď přímo navázanou na terpyridinové ligandy (*tpy*), nebo přes 1,4-fenylenovou nebo thiofen-2,5-diylovou spojku. Syntetizované unimery byly následně použity k přípravě metalo-supramolekulárních polymerů se zinečnatými a železnatými ionty.

Připravené unimery byly charakterizovány metodami NMR, IR a HR-MS, optické vlastnosti látek pak byly vyšetřovány pomocí absorpční a emisní spektroskopie a cyklické voltametrie. Distribuce molekulových hmotností pro Fe-polymery byla stanovena pomocí GPC. Pomocí GPC byl stanoven početně-střední polymerizační stupeň 7 při ekvimolárním množství unimeru a kovových iontů ve zředěném roztoku. Doplněním použitých metod o viskozimetrická měření byla prokázána konstituční dynamika probíhající v roztocích metalo-supramolekulárních polymerů. Při nadbytku kovových iontů v roztoku pak bylo prokázáno rovnovážné zkracování polymerních řetězců současně s vysycováním koncových *tpy* ligandů nadbytečnými kovovými ionty.

Unimer s thiofen-2,5-diylovou spojkou vykazoval při vzájemném porovnání unimerů a polymerů mezi sebou výjimečné vlastnosti spočívající jak ve významně posunutém absorpčním a emisním maximu, tak i v chování unimeru během seskupování s kovovými ionty. Zatímco pro ostatní dva unimery jsou absorpční a emisní charakteristiky obdobné a během seskupování s  $\text{Fe}^{2+}$  ionty dochází rovnou ke vzniku delších polymerních řetězců, při seskupování unimeru s thiofen-2,5-diylovou spojkou dochází ke vzniku různě dlouhých řetězců, kde lze pomocí GPC v kombinaci s DAD detektorem rozlišit dimerní, trimerní až oligomerní řetězce. Viskozimetrická měření pak ukazují, že tyto unimery tvoří s oběma použitými kovy průměrně nejkratší řetězce ze všech studovaných systémů.

## Klíčová slova

terpyridin, fluoren, Suzuki-Miyaura cross-coupling, metalo-supramolekulární polymer, UV-vis, fluorescence, CV, GPC.

## Abstract

The diploma thesis presents the preparation of  $\alpha,\omega$ -bisterpyridinylfluorenes (unimers) containing fluorene unit in the central block either directly attached to terpyridine (*tpy*) end groups or *via* 1,4-phenylene or thiophene-2,5-diyl linker. Synthesized unimers were subsequently used for the preparation of metallo-supramolecular polymers with  $Zn^{2+}$  and  $Fe^{2+}$  ions.

The prepared unimers were characterized by NMR, IR and HR-MS, their optical properties were investigated using absorption and emission spectroscopy and cyclic voltammetry. Molecular weight distribution for the prepared Fe-polymers was determined by GPC. The number-average degree of polymerization equal to 7 for an equimolar ratio between unimer and  $Fe^{2+}$  in a diluted solution was determined for polymers composed of unimer with thiophene-2,5-diyl linker. By using the viscometric measurements the ongoing constitutional dynamics in solutions of metallo-supramolecular polymers was proven. The overstoichiometric amount of metal ions in solution resulted in equilibrium shortening of the polymer chains together with end-capping of terminal *tpy* ligands by  $Mt^{2+}$  ions.

Unimer with thiophene-2,5-diyl linker exhibited unique properties involving significantly red-shifted absorption and emission maxima, as well as the different behavior during assembling with metal ions in comparison with other two unimers and related polymers. While the other unimers show similar absorption and emission characteristics and formation of longer chains is preferred during assembling with  $Fe^{2+}$  ions, in the assembling process of unimer with thiophene-2,5-diyl linker one can distinguished dimeric, trimeric and longer oligomeric species by GPC combined with DAD detector. Viscometric and GPC measurements additionally showed that this unimer form the shortest oligomeric/polymeric chains with both used metal ions of all studied systems.

## Key words

terpyridine, fluorene, Suzuki-Miyaura cross-coupling, metallo-supramolecular polymer, UV-vis, fluorescence, CV, GPC.

## Seznam zkratek

ACN	acetonitril
AFM	mikroskopie atomárních sil (z angl. Atomic Force Microscopy)
B <sub>2</sub> Pin <sub>2</sub>	4,4,4',4',5,5,5',5'-Oktametyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan nebo také bis(pinakolato)diborolan
BrPh $tpy$	4'-(4-Bromfenyl)-2,2':6',2''-terpyridin
BrTh $tpy$	4'-(5-Bromthiofen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridin
Br $tpy$	4'-Brom-2,2':6',2''-terpyridin
CIE 1931	barevný prostor jak byl definován v roce 1931 mezinárodním úřadem Commission internationale de l'éclairage
CV	cyklická voltametrie
$D$	disperzita
DAD	detektor s diodovým polem (z angl. Diod-Array Detector)
DOSY NMR	technika nukleární magnetické rezonance, která je schopna oddělit NMR signály různých látek v závislosti na jejich difúzních koeficientech (z angl. Diffusion Ordered Spectroscopy)
<b>F</b>	4',4''''-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2,7-diyl)di-2,2':6',2''-terpyridin
GC	plynová chromatografie
GPC	gelová permeační chromatografie
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital (z angl. Highest Occupied Molecular Orbital)
HR-MS	hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením
IČ	infračervená oblast spektra
ITC	izotermická titrační kalorimetrie (z angl. Isothermal Titration Calorimetry)
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital (z angl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

MALDI-TOF	ionizace laserem za přítomnosti matrice v kombinaci s detektorem doby letu (z angl. Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization; Time Of Flight)
MLCT	přenos náboje z kovu na ligand (z angl. Metal-to-Ligand Charge Transfer)
MSP	metalo-supramolekulární polymer
Mt	obecné označení pro libovolný kov (z angl. Metal)
NBS	<i>N</i> -Bromsukcinimid
NMR	nukleární magnetická rezonance
OFET	organický tranzistor řízený elektrickým polem (z angl. Organic Field-Effect Transistor)
OLED	organická světlo-emitující dioda (z angl. Organic Light-Emitting Diode)
Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	[1,1'-Bis(difenylfosfino)ferrocen]dichlorpalladium(II)
PEPPSI <sup>TM</sup> -IPr	[1,3-Bis(2,6-iisopropylfenyl)imidazol-2-yliden](3-chlorpyridyl)palladium(II) dichlorid
<b>PhFPh</b>	4',4'''-((9,9-dihexyl-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(4,1-fenylen))di-2,2':6',2''-terpyridin
PLED	polymerní světlo-emitující dioda (z angl. Polymer Light-Emitting Diode)
RFID	identifikace na rádiové frekvenci (z angl. Radio Frequency Identification)
THF	tetrahydrofuran
<b>ThFTh</b>	4',4'''-(5,5'-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(thiofen-5,2-diyl))di-2,2':6',2''-terpyridin
<i>tpy</i>	2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl
U	obecné označení unimeru
UV-vis	ultrafialová a viditelná oblast spektra
$X_n$	početně střední polymerizační stupeň
$X_w$	hmotnostně střední polymerizační stupeň

# OBSAH

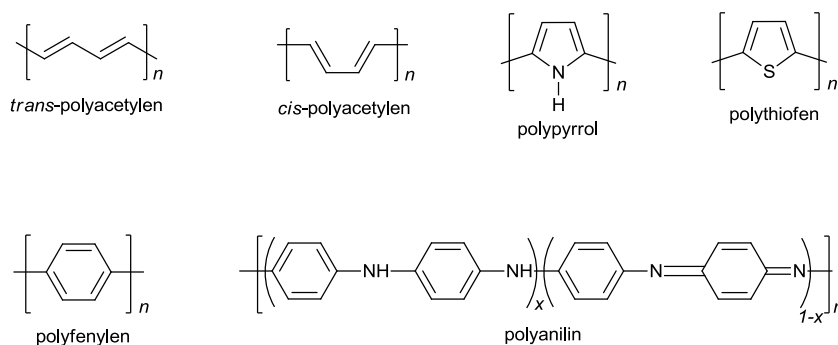
1 Úvod .....	9
2 Literární přehled .....	11
2.1 Supramolekulární polymery .....	11
2.2 Metalo-supramolekulární polymery .....	13
2.2.1 Terpyridin .....	14
2.2.2 Bis( <i>tpy</i> ) unimery a jejich metalo-supramolekulární polymery (MSP) .....	16
2.3 Fluoren .....	18
2.3.1 Oligo- a polyfluoreny .....	20
2.4 Přehled publikovaných bis( <i>tpy</i> ) obsahujících fluoren .....	21
3 Cíle práce .....	25
4 Výsledky a diskuze .....	26
4.1 Unimery a syntéza .....	26
4.2 Absorpční spektra připravených unimerů a polymerů .....	29
4.3 Fotoluminiscenční charakteristiky připravených unimerů a polymerů .....	32
4.4 Voltampérové charakteristiky .....	36
4.5 Samo-seskupování unimerů do metalo-supramolekulárních polymerů .....	37
4.5.1 Absorpční spektra .....	37
4.5.2 Fotoluminiscenční spektra .....	40
4.5.3 Gelová permeační chromatografie a viskozimetrie .....	43
5 Experimentální část .....	48
5.1 Použité chemikálie .....	48
5.2 Metody .....	50
5.3 Syntézy .....	52
5.4 Příprava vzorků pro studium samo-seskupovacích procesů .....	60
6 Závěr .....	62
7 Reference .....	64



# 1 Úvod

Makromolekulární chemie je v poslední době jednou z nejrychleji se rozvíjejících oblastí chemie. Polymery jsou v obecném povědomí známy převážně jako konstrukční materiály s dobrými mechanickými vlastnostmi, nízkou hustotou a snadnou zpracovatelností, se kterou souvisí i nízké náklady na výrobu. Uplatňují se nejvíce jako materiály izolující elektrické vodiče, tepelné izolanty (polystyren při izolaci staveb), vrstvy tlumící zvuk a jako obalové materiály. Pro řadu aplikací je možné výhodné vlastnosti polymerů rozšířit přípravou nejrůznějších kompozitů (heterogenní materiál složený z polymerní matrice a ztužujících elementů). Tímto způsobem se vyrábí fotocitlivé vrstvy pro xerografii a laserové tiskárny či pyroelektrické a piezoelektrické detektory. Nevodivá polymerní matrice, ve které je rozptýlena vodivá složka (např. saze, grafit, uhlíková vlákna), tvoří běžné vodivé kompozity, jež díky svým “elektrickým vlastnostem” mohou v jednoduchých aplikacích nahradit tradiční vodivé materiály a hodí se například pro výrobu kabelů zapalovacích systémů benzinových motorů, lehkých plastových kanystrů na benzin nebo obaly citlivých elektrosoučástí (vodivý kompozit odvádí elektrostatický náboj).

Kromě vodivých polymerních kompozitů známe i konjugované polymery, vykazující sami o sobě elektrickou vodivost, což je umožněno delokalizací elektronů podél jejich řetězců, v nichž se pravidelně střídají dvojně a jednoduché vazby. Dalším nezbytným předpokladem pro vodivé vlastnosti materiálu je přítomnost volných nosičů náboje (elektronů nebo děr), které náboj transportují po konjugovaném řetězci. Příklady takových polymerů jsou polyacetylen, polypyrrol, polythiofen, polyanilin, či polyfenylen (**Obr. 1**).



**Obr. 1:** Příklady struktur  $\pi$ -konjugovaných polymerů.

Polyanilin je pravděpodobně nejstarším konjugovaným polymerem, který člověk vytvořil. Tento zelený produkt oxidace anilinu popsal již v roce 1840 J. Fritsche. Elektrická vodivost polyanilinu (v řádu jednotek  $S \cdot \text{cm}^{-1}$ ), jež je srovnatelná s vodivostí běžných polovodičů, byla

známa již v šedesátých letech. Nevzbudila však velkou pozornost, protože materiálů vedoucích (ve větší či menší míře) elektrický proud znali vědci řadu.

Zájem o vodivé polymery vzrostl až v polovině sedmdesátých let, kdy byly zveřejněny výsledky pokusů a měření na Shirakawově polyacetyleny. Heeger, MacDiarmid a Shirakawa získali v roce 2000 za svůj významný přínos Nobelovu cenu za chemii. Od jejich objevu byla syntetizována již celá řada dalších polymerů s  $\pi$ -konjugovaným řetězcem. Elektrická vodivost některých z těchto polymerů dokonce dosahuje vodivosti kovů ( $10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Objevy na poli  $\pi$ -konjugovaných polymerů otevřely možnosti širokého využití těchto materiálů k přípravě součástek pro elektroniku či optoelektroniku. Do této kategorie spadají například tranzistory, diody, mikroprocesory, akumulátory, solární články nebo aktuátory.

Dalším příkladem využití jsou čipy typu RFID (radio-frequency identification), kdy se jedná o uložení informace a její přečtení prostřednictvím rádiových vln, tedy bez fyzického kontaktu s čtecím zařízením. V popularizujících člancích bývají v této souvislosti často zmiňovány též elektronické tapety nebo chytrá okna (smart windows), která jsou schopna proměny na přání uživatele. Mnohem intenzivněji jsou tyto vlastnosti studovány v souvislosti s vývojem tzv. neviditelných letadel (potenciální vojenské využití), jež mohou měnit barvu povrchu v závislosti na pozadí.

I přes nesporné výhody vykazují kovalentní konjugované polymery připravované tradičními polymerizacemi několik negativ a to zejména v podobě strukturních defektů, jež mohou mít vliv na mechanické a funkční vlastnosti výsledného materiálu. Na tomto místě přichází ke slovu supramolekulární chemie, která představuje poměrně nový a rychle se rozvíjející interdisciplinární obor na pomezí organické chemie, koordinační chemie, analytické chemie, fyzikální chemie a biochemie. Základním principem této oblasti chemie je samo-seskupování (self-assembling) dobře definovaných monomerů (jednotlivých stavebních kamenů) do polymerních řetězců prostřednictvím velice specifických nekovalentních interakcí. Jako „monomery“ zde obvykle slouží krátké dobře definované konjugované oligomery. Při vysoké specificitě supramolekulárních interakcí by díky termodynamickému řízení samo-seskupovacího procesu daný supramolekulární polymer neměl vykazovat strukturní defekty.

## 2 Literární přehled

### 2.1 Supramolekulární polymery

Supramolekulární polymery jsou definovány jako polymery, jejichž stavební jednotky jsou propojeny reverzibilními nekovalentními interakcemi.<sup>1</sup> Tento vazebný princip poskytuje supramolekulárním polymerům jedinečné vlastnosti, zejména schopnost samo-opravování a snadné postpolymerizační modifikace prostřednictvím termodynamicky řízených výměn jejich komponent. První případ využití nekovalentní interakce byl publikován v roce 1971 Pedersenem, který popsal komplex thiomčoviny s dibenzo-18-crownetherem-6. Navazující práce Lehna, Pedersena a Crama stojící v počátcích supramolekulární chemie byla oceněna v roce 1987 Nobelovou cenou za chemii.<sup>2</sup>

Nekovalentní interakce se liší od kovalentních interakcí tím, že se nejedná o přímé sdílení elektronů formou chemických vazeb, ale o interakce zahrnující v sobě rozsáhlou škálu přitažlivých a odpudivých efektů. V závislosti na typu interagujících center se nekovalentní interakce dělí do čtyř hlavních kategorií; disperzní síly,  $\pi$ -efekty, hydrofobní efekty a elektrostatické interakce.

Disperzní síly (nebo Londonovy síly) jsou slabé intermolekulární interakce, jež jsou založeny na okamžité kvantově-indukované polarizaci multipólů (kvadrupól, oktupól atd.) v molekule, proto se objevují pouze u molekul bez permanentního multipólového momentu. Síla vzájemného působení mezi molekulami rapidně klesá se šestou mocninou vzdálenosti a je součtem všech vazeb, které přispívají k celkové interakční energii. Disperzní síly se vyskytují mezi všemi chemickými skupinami a i přes to, že jsou obecně slabší než iontové vazby nebo vodíkové vazby, představují obvykle hlavní část celkových interakčních sil v kondenzované fázi.

Aromatické  $\pi$ - $\pi$  interakce (nebo též  $\pi$ - $\pi$  stacking) nejčastěji působí mezi aromatickými kruhy, z nichž jeden je elektronově bohatý a druhý má elektronů nedostatek. Existují dva hlavní typy  $\pi$ - $\pi$  interakcí: face-to-face a edge-to-edge, avšak z literatury je známa široká škála jejich kombinací. Face-to-face interakce je například zodpovědná za vrstevnatou strukturu grafitu nebo za stabilizaci dvoušroubovice DNA. Edge-to-face interakce mohou být považovány za určitou formu slabých vodíkových vazeb mezi slabě elektronově deficitními vodíkovými atomy jednoho aromatického kruhu a elektronově bohatým  $\pi$ -oblakem druhého z nich. Edge-to-face interakce

jsou zodpovědné za charakteristický způsob krystalizace řady malých aromatických uhlovodíků, včetně benzenu.

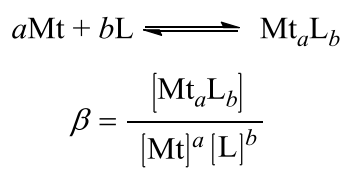
Hydrofobní efekty se obecně vztahují k vyloučení velkých nebo slabě solvatovaných (například prostřednictvím vodíkové vazby nebo dipolární interakce) částic z polárního prostředí, zejména vody. Nejlepším příkladem je nemísitelnost minerálního oleje s vodou, kde jsou k sobě molekuly vody navzájem silně přitahovány, což vede k aglomeraci odlišných molekul (jako nepolární organické molekuly), jež jsou „vytlačeny z cesty“ silným interakcím mezi molekulami rozpouštědla. Hydrofobní efekt je velmi důležitý v biologických systémech při vytváření a udržování struktury proteinů, při udržování struktury fosfolipidové dvojvrstvy buněčných stěn a má také zásadní význam při vazbě organických molekul za pomoci cyklodextrinů.

Elektrostatické interakce vycházejí z přitažlivých a odpuzivých sil mezi nabitými nebo polárními částicemi. Podle druhu interagujících částic je můžeme dále rozdělit na interakce ion-ion, ion-dipól a dipól-dipól. Mezi ion-dipólové interakce řadíme i koordinační vazbu, která je založena na interakci kovového iontu a ligandu. Vodíková vazba je pak speciálním případem dipól-dipólové interakce doprovázená částečným přenosem elektronů. Ačkoliv samotná vodíková vazba je poměrně slabá, její efekt narůstá se zvyšujícím se počtem simultánně působících vazeb mezi interagujícími částicemi. Vodíková vazba se často uplatňuje v přírodních systémech (sekundární struktura peptidů, struktura DNA apod.), jimiž byl koncept supramolekulární chemie výrazně inspirován. Elektrostatické interakce a tedy i vodíkové vazby jsou nejsilnější v nepolárních rozpouštědlech, protože jejich intenzita je dle Coulombova zákona nepřímo úměrná relativní permitivitě prostředí, kterou mají polární rozpouštědla mnohonásobně vyšší. Navíc molekuly polárního rozpouštědla silněji interagují s polárními (iontovými) částicemi (stavebními bloky polymeru), čímž narušují jejich vzájemné interakce, které je propojují v supramolekulární struktury.<sup>3</sup>

Protože supramolekulární systém je založen na reverzibilních nekovalentních interakcích, supramolekulární polymer je obecně v termodynamické rovnováze s komponentami, z nichž jsou jeho řetězce sestaveny. Délka supramolekulárních řetězců proto závisí nejen na typu interakcí, ale také zejména na rozpouštědle, teplotě a koncentraci složek polymeru v systému. Při změně vnějších podmínek může v systému dojít k přeuspořádání a tím i podstatné změně vlastností studovaného materiálu.

## 2.2 Metalo-supramolekulární polymery


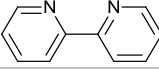
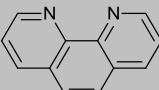
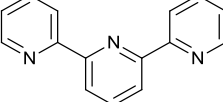
Podskupinou supramolekulárních polymerů jsou metalo-supramolekulární polymery (MSP), v jejichž řetězcích jsou monomerní jednotky pospojované koordinačními vazbami. Koordinační, nebo také donor-akceptorová vazba je typickou interakcí mezi iontem kovu a ligandem, jejíž podstatou je donace volných elektronů z ligandu do neobsazených orbitalů kovového iontu a zpětná donace elektronů z kovu na ligand. Každá kombinace kovu a ligandu je specifická svou konstantou stability, která je kromě samotného kovového iontu a ligandu ovlivněna i dalšími faktory (rozpuštědlo, teplota, protiiont...). Konstanta stability  $\beta$  je definována vztahem:



kde Mt značí použitý kov, L ligand,  $a$  a  $b$  jsou stechiometrické koeficienty.<sup>3</sup> Konstanta stability je silně ovlivněna zúčastněným iontem kovu. Pro elektropozitivní prvky ze skupin I. A až III. A platí, že pevnost vazby se zvyšuje se zvyšujícím se kladným nábojem a klesajícím poloměrem kovového iontu. Pro přechodné kovy je situace o něco složitější. Interakce ligand-kov je obecně slabá pro kovy se zcela zaplněnými d-orbitaly.<sup>4</sup> Kovy s pouze částečně zaplněnými d-orbitaly vykazují silnou orbitální interakci. Porovnání stability vysokospinových komplexů přechodných kovů v oxidačním čísle 2+ poskytuje Irwing-Williamsova řada kovů: Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn.<sup>5</sup>

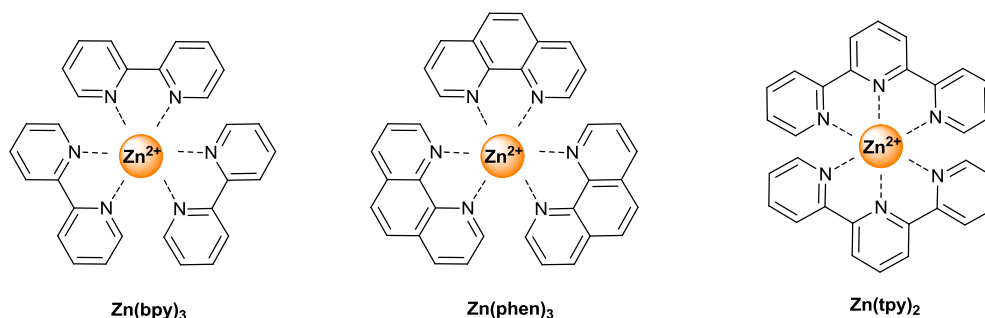
Vhodnými a často používanými organickými ligandy jsou *N*-donující ligandy na bázi pyridinu. Pyridin obsahuje pouze jeden dusíkový atom, jehož vazba na kovový iont není dost silná, aby postačovala k vytvoření řetězců polymerního typu. Proto tyto systémy musí být podpořeny ještě dalším typem nekovalentní interakce, např.  $\pi$ -stackingem.<sup>6</sup> Přechodné kovy tvoří nejběžněji komplexy v tetraedrické nebo oktaedrické koordinační sféře, proto je vhodné použít bidentátní nebo tridentátní ligandy. Stabilizační vliv vícedentátních ligandů je znám jako chelátový efekt.<sup>7</sup> V **Tab. 1** jsou uvedeny konstanty stability pro komplexy různých dusíkatých ligandů s  $\text{Zn}^{2+}$  ionty. Hodnoty jasně ukazují, že se vzrůstajícím počtem zúčastněných dusíkových atomů se hodnota konstanty stability zvyšuje.

**Tab. 1:** Konstanty stability pro komplexy různých dusíkatých ligandů s  $Zn^{2+}$  ionty.<sup>6</sup>

Ligand	$K_1 (M^{-1})$	$\beta_n (M^{-n})$	Rozpouštědlo/ Protiiont
	$4,1 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^3 (n = 1)$	$CHCl_3/---$ <sup>a</sup>
	$2,5 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{13} (n = 3)$	vodný roztok $KNO_3$
	$2,7 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{17} (n = 3)$	vodný roztok $KNO_3$
	$>10^8$	$>10^8$	$CH_3CN/ClO_4^-$

<sup>a</sup> Jako zdroj  $Zn^{2+}$  iontů byl použit komplex ZnTPP; TPP – 1(5, 10, 15, 20 - tetrafenylporfyrin)

Ačkoliv 2,2'-bipyridin (bpy) i 1,10-fenantrolin (phen) poskytují dva dusíkové ligandy pro vazbu s kovem (**Obr. 2**), konstanta stability pro fenantrolinový komplex s  $Zn^{2+}$  je téměř desetinásobná než pro komplex s bipyridinem. Tento efekt je přičítán struktuře fenantrolinu, která udržuje fixní *cis* konformaci dusíkových atomů v rámci ligandu, zatímco v případě bipyridinu je umožněna téměř volná rotace kolem vazby C-C spojující aromatické kruhy.<sup>8</sup>



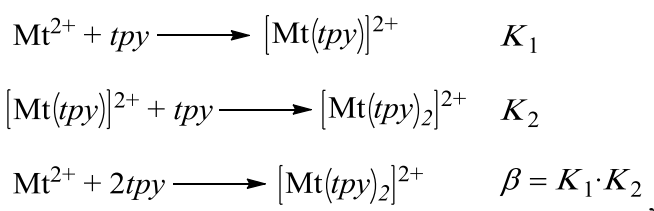
**Obr. 2:** Komplexy bi- a tridentálních *N*-donujících ligandů se  $Zn^{2+}$  ionty.

### 2.2.1 Terpyridin

Terpyridin byl poprvé získán v roce 1932 Morganem a Burstallem jako vedlejší produkt při syntéze 2,2'-bipyridinu.<sup>9</sup> Elektronový pár na dusíku není zapojen do konjugace s uhlíkovými atomy, ale leží v rovině pyridinového kruhu. Volný elektronový pár umožňuje koordinaci terpyridinu k různým kovům a je zodpovědný za jeho acidobazické vlastnosti. Experimentálně byl stanoven slabě bazický charakter této sloučeniny.<sup>10</sup> Tři pyridinové cykly ve volném terpyridinu zaujímají vůči sobě konformaci *anti*-, zatímco při koordinaci k atomu kovu přechází systém do energeticky vyšší konformace *syn*- (**Obr.3**).<sup>11</sup> Dostupnost 4'-substituovaných

terpyridinů navíc umožňuje jejich připojení k organickým skeletům pomocí různých couplingových reakcí.

Terpyridin tvoří komplexy se širokou škálou přechodných kovů i s kovy alkalických zemin a lanthanoidy. Mezi nejčastěji studované komplexy terpyridinu patří ty s ionty  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}$  nebo  $\text{Os}^{2+}$ . Nejčastěji tvoří komplexy typu  $\text{Mt}(\text{tpy})_2$  s oktaedrickou koordinační sférou a neumožňuje tak vznik různých enantiomerů. Kromě komplexů typu  $[\text{Mt}(\text{tpy})_2]^{2+}$  tvoří terpyridin také komplexy typu  $[\text{Mt}(\text{tpy})]^{2+}$ :



kde Mt značí kovový kationt, tpy značí terpyridinový ligand,  $K_1$ ,  $K_2$  jsou konsektivní konstanty stability a  $\beta$  je celková konstanta stability. Celková konstanta stability  $\beta$  je pak dána součinem konstant dílčích dějů  $K_1$  a  $K_2$ . Hodnoty konstant stability byly tabelovány pro různé systémy. Nejdůležitější konstanty z hlediska této práce jsou v **Tab. 2**.

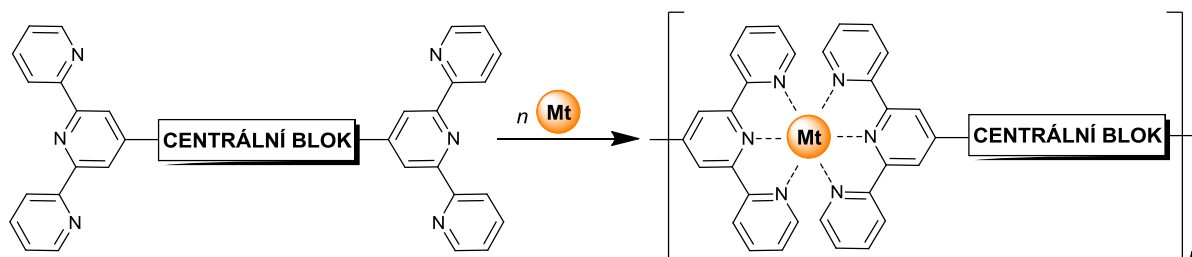
**Tab. 2:** Konstanty stability pro komplexy terpyridin-kov ve vodě při 25°C<sup>12</sup> a střední doby života komplexu  $[\text{Mt}(\text{tpy})_2]^{2+}$ .<sup>13</sup>

Kovový ion	$\log K_1$	$t_{1/2}$ (min)
$\text{Fe}^{2+}$	7,1	8400
$\text{Zn}^{2+}$	6,0	<0,1
$\text{Ni}^{2+}$	10,7	610
$\text{Co}^{2+}$	8,4	50

K určení konstant stability jsou využívány metody jako NMR, izotermální titrační kalorimetrie (ITC), UV-vis spektroskopie a fluorescenční spektroskopie, které studují změnu vlastnosti pro různé poměry kovu k ligandu a tyto závislosti jsou pak vyhodnoceny za zisku konstant stability.<sup>6,14</sup>

Kromě termodynamické konstanty stability je nutné při chování komplexů v různých podmínkách brát v úvahu také kinetickou stabilitu komplexů. Ta se týká rychlosti dekomplexace a je reprezentována dobou života komplexu za daných podmínek. Uváděná střední doba života pro komplex  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$  je asi 8400 min. Pro  $[\text{Zn}(\text{tpy})_2]^{2+}$  je však tato hodnota <0,1 min.<sup>13</sup>

Pro vznik lineárních MSP je potřeba, aby místo *monotpy* ligandu byl vazebným partnerem ditopický bis(*tpy*) ligand, umožňující trvalý růst polymerních řetězců za přítomnosti kovových iontů (**Obr. 3**). Jelikož centrální bloky bis(*tpy*) molekul často tvoří různé oligomerní řetězce, může být jejich označování termínem monomer zmatečné. Proto v diplomové práci bude používán název unimer navržený Ciferrim v roce 2002.<sup>15</sup>



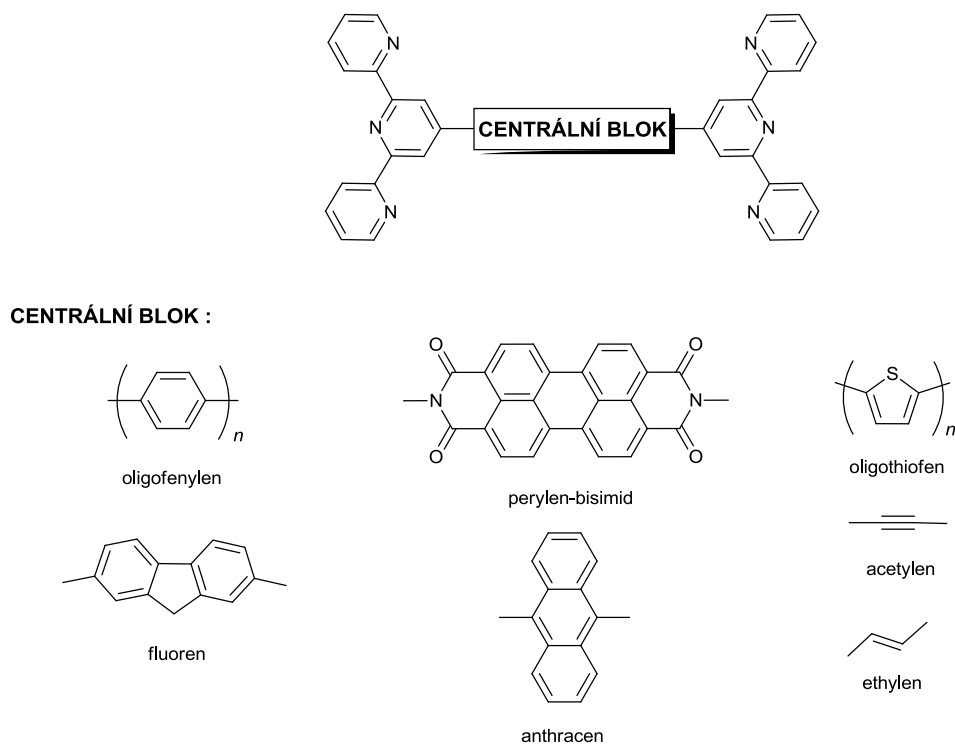
**Obr. 3:** Samo-seskupování bisterpyridinů s kovovými ionty do řetězců MSP.

### 2.2.2 Bis(*tpy*) unimery a jejich metalo-supramolekulární polymery (MSP)

V centrálním bloku unimerů se může vyskytovat celá škála organických konjugovaných i nekonjugovaných řetězců. Pravděpodobně nejvíce studovanými nekonjugovanými unimery jsou  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*)oligo(oxyalkylen)y, které jsou dobře rozpustné v alkoholech. Vysoká flexibilita jejich centrálních bloků podporuje jejich komplexaci s kovovými ionty nejen do lineárních řetězců ale také za vzniku makrocyclických struktur.<sup>16–18</sup> Kratší oligo(oxyethylen)ové řetězce bývají též použity boční skupiny zvyšující rozpustnost bis(*tpy*) unimerů s jinými centrálními bloky.<sup>19</sup>

Použitím konjugovaného centrálního bloku se pak celý unimer stává konjugovaným systémem s potenciálními aplikacemi v oblastech solárních článků, světlo-emitujících diod, tranzistorů řízených elektrickým polem nebo pevnolátkových laserech. V centrálním bloku konjugovaných unimerů se nejčastěji vyskytují oligofenyleny, fluoreny, perylen-bisimidy, anthraceny, oligothiofeny, ethyleny, acetyleny a různé jejich kombinace (**Obr. 4**).<sup>20</sup> Vlastnosti výsledného materiálu pak odrážejí donor-akceptorový charakter centrálního bloku. Nejvíce studovanými unimery jsou bis(*tpy*)oligo(1,4-fenyleny), z nichž nejjednodušší 1,4-bis(*tpy*)benzen je dnes již komerčně dostupný. Díky tomu je dnes nejvíce prostudován, včetně odvozených MSP s  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  nebo  $\text{Ru}^{2+}$  ionty.<sup>21–23</sup>





**Obr. 4:** Příklady nejčastěji používaných unimerů s konjugovaným centrálním blokem.

Abychom získali MSP s vysokými molekulovými hmotnostmi, je nutné brát v úvahu řadu důležitých faktorů ovlivňujících rovnováhu mezi vytvořenými polymerními řetězci a jejich stavebními jednotkami. Zda bude rovnováha posunuta ve prospěch dlouhých řetězců nebo upřednostněna zpětná reakce směrem k výchozím látkám záleží kromě samotné kombinace unimeru a kovového kationtu také na protiiontu, rozpouštědle, teplotě a koncentraci složek v systému. MSP pak můžeme rozdělit na stabilní polymery chovající se podobně jako klasické polymery, nebo více dynamické polymery, při jejichž charakterizaci je potřeba vzít v úvahu závislost délky polymerních řetězců na koncentraci složek.<sup>15</sup>

Stabilní MSP většinou tvoří unimery s kovy jako  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Os}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  nebo  $\text{Ir}^{3+}$ . Díky jejich vysoké stabilitě je lze charakterizovat pomocí gelové permeační chromatografie (GPC).<sup>24</sup> Některé MSP s vysokou termální stabilitou navíc vykazují zajímavé optoelektronické a magnetické vlastnosti. Jejich dynamika je ovšem velmi pomalá a tudíž ztrácejí benefity dynamických řetězců ve formě post-polymerizační modifikace nebo samo-opravovacích schopností.

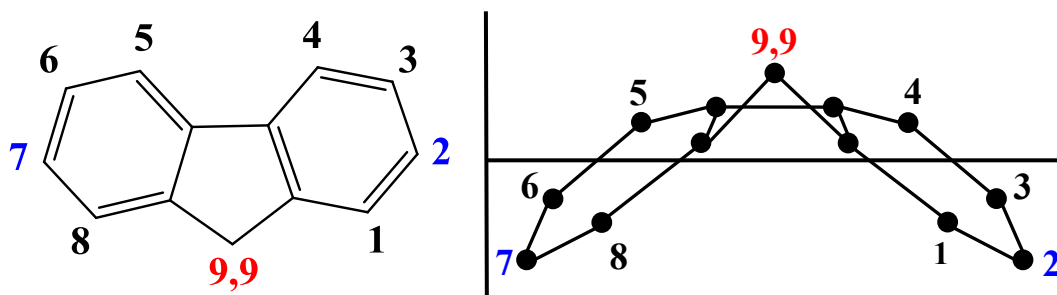
Dynamické polymery (například s ionty  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  nebo  $\text{Mn}^{2+}$ ) poskytují všechny výhody reverzibilních MSP a uchovávají si zároveň zajímavé optoelektronické vlastnosti

stabilních MSP. Díky rychlé dynamice není jejich charakterizace jednoduše proveditelná pomocí GPC a je tedy nutné hledat jiné alternativy. Schubert et al. připravil celou řadu MSP, k jejichž charakterizaci použil metody jako  $^1\text{H}$  NMR, UV-vis spektroskopii, MALDI-TOF hmotnostní spektrometrii, a viskozitní měření. Molární hmotnosti pak byly stanoveny z měření pro různé koncentrace roztoků.<sup>16,17</sup> Kurth et al. použil k charakterizaci MSP a stupně větvení kromě UV-vis spektroskopie také AFM, rentgenovou spekulární reflexi a elipsometrii.<sup>25</sup> Würthner připravil Zn-MSP, které charakterizoval pomocí DOSY NMR, AFM a fluorescenční spektroskopie.<sup>26</sup> Che navíc pro charakterizaci Zn-MSP použil elektrochemických metod.<sup>27</sup> Obecně lze říci, že použití výše uvedených metod má svá specifika a je vždy nutné volit metodu s ohledem na studovaný systém; např. metody NMR lze použít pouze v případě, že MSP poskytují dobře rozlišené signály odlišné od signálů samotných unimerů.

Na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie UK v Praze se pod vedením prof. Vohlídalova podařilo uzpůsobit GPC metodu tak, aby byla použitelná pro charakterizaci Fe-MSP.<sup>28,29</sup> Byl použit systém dvou sériově zapojených polystyrenových kolon a směsi chloroform/acetonitril (1/1, v/v) jako mobilní fáze, s přídavkem tetrabutylammonia hexafluorofosfátu (0,05M). Pro charakterizaci Zn-MSP byla použita metoda transientní absorpce, která je založena na porovnání vývoje transientních absorpčních spekter volných unimerů a Zn-MSP.<sup>30</sup>

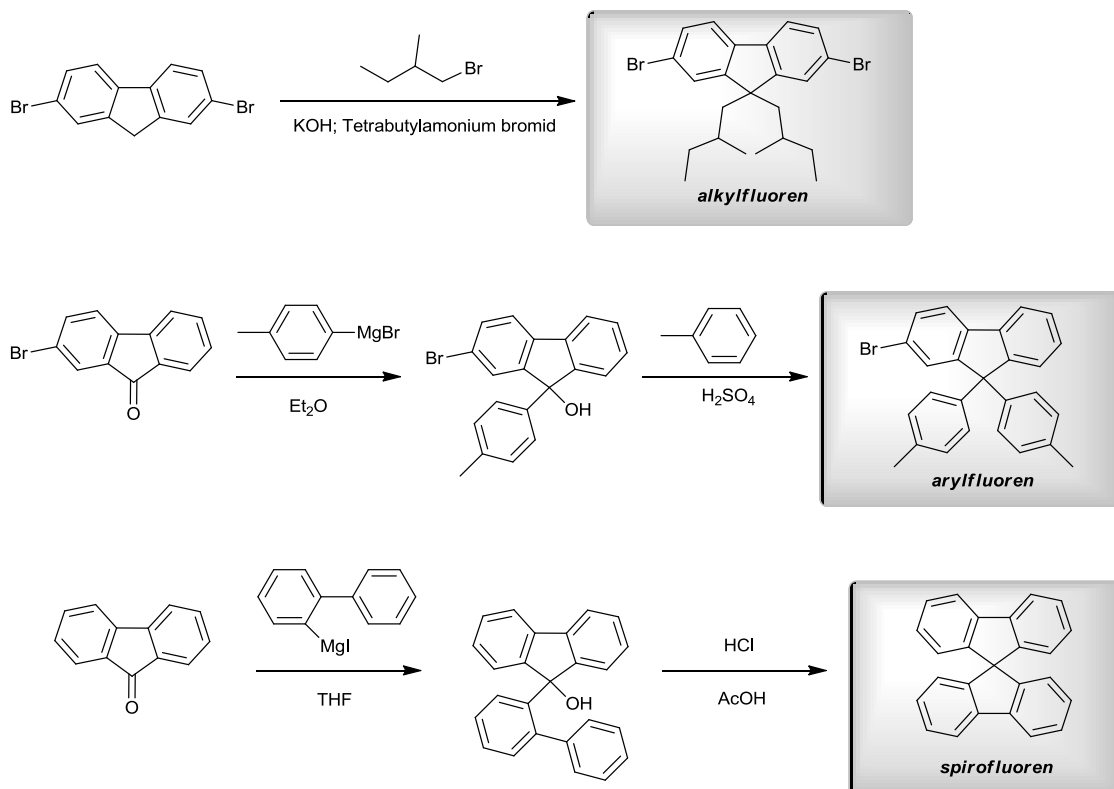
## 2.3 Fluoren

Fluoren je poměrně běžný polycyklický aromatický uhlovodík, který byl objeven francouzským chemikem Marcellinem Berthelotem v roce 1867 jako součást uhelného dehtu.<sup>31</sup> Z něj se fluoren průmyslově vyrábí dodnes a jeho obsah v této surovině se pohybuje kolem 2%.<sup>32</sup> Fluoren je dobře znám pro svou intenzivní emisi fialové barvy, podle které byl také pojmenován.<sup>33</sup> Molekula fluorenu je považována za planární<sup>34</sup> ačkoliv Gerkin et al. publikoval, že toto tvrzení je pouze částečně pravdivé. Benzenové cykly jsou při teplotě 295 K koplanární s uhlíkem 9, avšak tyto roviny navzájem svírají úhel asi 20° a molekula tak zaujímá tvar písmene V. Při 159 K svírají úhel pouze 4°.<sup>35</sup> Struktura molekuly fluorenu je znázorněna na **Obr. 5**.



**Obr. 5:** Molekula fluorenu s uvedeným číslováním substituovatelných uhlíků (vlevo) a tvar molekuly fluorenu při teplotě 295 K (vpravo).

Vodíky v poloze 9 se dají velmi snadno substituovat díky svému slabě kyselému charakteru, čehož se také hojně využívá zejména pro zvýšení rozpustnosti v organických rozpouštědlech a lepší uspořádávání do filmů. Substituenty v poloze 9 svírají s molekulou fluorenu úhel  $90^\circ$ .<sup>36</sup> Nejběžnějšími substituenty jsou alkyly a arylы,<sup>37,38</sup> používané jsou i spirofluoreny.<sup>39–41</sup> Schéma nejběžnějších substitučních postupů můžeme vidět na **Obr. 6**. Polohy 2 a 7 se nejčastěji využívají k zavedení reaktivních funkčních skupin umožňujících použití fluorenu v dalších reakcích, z nichž nejdůležitější je syntéza oligo- a polymerních řetězců.



**Obr. 6:** Nejběžnější postupy využívané k substituci fluorenu v poloze 9.

### 2.3.1 Oligo- a polyfluoreny

Pro přípravu oligofluorenů se využívají různé C-C couplingy, z nichž nejvýznamnější jsou Yamamotoův coupling (niklový katalyzátor) dvou aryl halidů,<sup>42</sup> Suzukiho coupling (katalyzátor s paladiem[0]) boronové kyseliny nebo jejího esteru s halidem,<sup>43</sup> a Sholleho reakce (také známá jako Friedel-Craftsova arylace; katalyzovaná FeCl<sub>3</sub>) nesubstituovaných fluorenů v polohách 2 a 7.<sup>44,45</sup> Nejslibnější z výše uvedených reakcí pro přípravu oligofluorenů je díky vysokým výtěžkům reakcí mezi dvěma rozdílně funkcionalizovanými fluoreny právě Suzukiho coupling. Tento postup umožňuje dobře kontrolovanou krokovou syntézu oligomerních řetězců.<sup>46</sup>

Syntéza nesubstituovaných polyfluorenů je poměrně jednoduchá, avšak výsledné materiály často vykazují nežádoucí zelenou emisi, které je způsobená vyšším obsahem nečistot,<sup>47-49</sup> zejména fluoren-9-on-2,7-diyl jednotkami vznikajícími oxidací fluorenových jednotek vzdušným kyslíkem. Proto se přednostně připravují 9,9-disubstituované fluoreny nebo oligofluoreny, které jsou následně využity k přípravě polymerů a kopolymerů.<sup>50</sup> Takové systémy mají vlastnosti oligomerů, přičemž jsou zachovány materiálové výhody plnohodnotných polymerů.

Většina studií cílí na terfluoreny<sup>51-54</sup> jako na optimální látky z hlediska snadnosti syntézy a vynikajících spektroskopických vlastností (zejména intenzivní emise). Terfluoreny mají několik emisních maxim okolo 393, 412 a 441 nm a kvantové výtěžky  $\Phi$  některých sloučenin dosahují i 99 % v roztoku a 90 % v tenkých filmech.<sup>38</sup> Pro tvorbu polymerů byly připraveny i delší oligomery obsahující až sedm jednotek,<sup>53-55</sup> ovšem jejich vlastnosti se nijak výrazně neliší od vlastností odpovídajících terfluorenů.

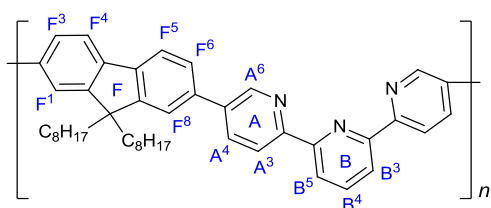
Oligofluoreny jsou výjimečné ve svých vlastnostech přenosu náboje, kde vykazují poměrně vysoké mobility nábojů v porovnání s ostatními amorfními organickými materiály. Studie zabývající se sledováním závislosti přenosové mobility na délce oligomeru byla provedena Dr. Wu a jeho týmem a dokazuje ambipolární charakter přenosu náboje těmito molekulami.<sup>56</sup> Změnou uspořádání lze docílit výrazného zesílení přenosu náboje pomocí elektronů i děr a to až k hodnotě mobilit  $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>57</sup> Díky těmto vlastnostem mohou najít oligo- a polyfluoreny uplatnění především v optoelektronických aplikacích jako jsou organické světlo emitující diody (OLED),<sup>58-60</sup> pevnolátkové organické lasery,<sup>61-63</sup> OFET (organic field effect transistors),<sup>64-66</sup> nebo organické solární články.<sup>67,68</sup>

## 2.4 Přehled publikovaných bis(*tpy*) obsahujících fluoren

Existují různé možnosti spojení molekuly fluorenu a terpyridinu, z nichž každá přináší různé výhodné vlastnosti výsledného systému. Fluoren má tři reaktivní polohy, z nichž poloha 9, která povětšinou slouží k navázání funkčních skupin pro zvýšení rozpustnosti (např. alkyl, aryl), není příliš vhodná pro přímou vazbu molekuly terpyridinu kvůli sterickému a elektrostatickému bránění. Molekula terpyridinu je proto vázána např. přes alkylovou spojku, jako je tomu v práci Chenga zabývající se látkami vhodnými pro optoelektronické aplikace, zejména pro organické solární články.<sup>69</sup>

Cheng se zabýval přípravou kopolymeru thiofenu a fluorenu s terpyridinem v bočním řetězci. Připravil 2,7-dibrom-9,9'-bis[6-(4-*tpy*-feny)hexoxy]-fluoren, ze kterého Suzukiho couplingem připravil kopolymer s thiofenem. Terpyridin v bočním řetězci využil k navázání  $\text{Ru}^{3+}$  iontů, čímž rozšířil absorpční spektrum systému. K rutheniu byly navázány rhodanidy s  $\text{But}_4\text{N}^+$  protiionty pro zvýšení rozpustnosti v polárních rozpouštědlech. Pro vzniklý polymer byla změřena absorpční a emisní spektra, cyklická voltametrie a mobility přenosu náboje. Kopolymer byl použit k sestrojení jednoduchého solárního článku, který vykazoval přibližně 0,12% účinnost přeměny energie.

Další možností spojení molekul fluorenu a terpyridinu je propojení přes polohy fluorenu 2 a 7 s polohami  $\text{A}^5$  terpyridinu (viz. **Obr. 7**). Tímto spojením vzniká alternační kopolymer terpyridinu a fluorenu. Turchetti připravil takový kopolymer Suzukiho couplingem a zabudovaný terpyridin využil ke komplexaci s  $\text{Eu}^{3+}$  ionty s cílem prozkoumat fotoluminiscenční procesy v tomto systému. Navržené procesy zahrnující tripletní stavy komplexu a jejich rychlostní konstanty byly podpořeny také teoretickými výpočty.<sup>70</sup>



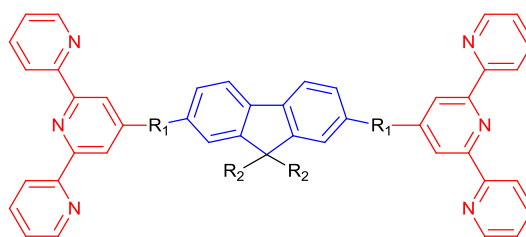
**Obr. 7:** Alternační kopolymer terpyridinu a (9,9-dioctyl)fluorenu.

Posledním způsobem spojení fluorenu s terpyridinem je navázání terpyridinu přes polohu B<sup>4</sup> na polohy 2 a 7 molekuly fluorenu. Byly publikovány fluoreny s jedním nebo dvěma terpyridiny, vázanými buď přímo nebo přes různé spojky. Studium *monotpy* fluorenů a jejich komplexů s ionty kovů se zabýval například Thomas<sup>71</sup> nebo Lacroix.<sup>72</sup>

Thomas připravil *monotpy* ligandy fluorenu buď přímo vázaného na terpyridin nebo přes ethynylthiofenovou a ethynylfenylenovou spojku a jejich komplexy s ionty Zn<sup>2+</sup> a Ru<sup>2+</sup>. Ligandy byly připraveny pomocí Kröhnkeho kondenzace nebo Sonogashirovým couplingem a studovány byly absorpční, emisní a elektrochemické vlastnosti ligandů i připravených komplexů. Vysoké kvantové výtěžky fluorescence Zn<sup>2+</sup> komplexu spolu s krátkými dobami života fluorescence naznačují, že emise probíhá z LUMO orbitalů lokalizovaných především na ligandech. Studie měla být předstupněm syntézy bis(*tpy*) derivátů.

Lacroix se zabýval využitím *monotpy* komplexů fluorenu s nitrosylem ruthenia v nonlineární optice a fotoindukovanému uvolňování NO radikálů využitelného ve fotodynamické terapii.<sup>72</sup> Rovina terpyridinu je ve volném ligandu vytočená o cca 30 ° oproti molekule fluorenu. Po navázání Ru<sup>2+</sup> dochází k redukci úhlu na cca 5 °. Planarizace molekuly v komplexu je zdůvodňována přenosem náboje z fluorenu na *tpy* ligand.

Velké úsilí je věnováno studiu  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*)fluorenů (**Obr. 8**), kterými se zabývá i tato diplomová práce. Oligofluoreny s *tpy* skupinami jsou připravovány pro objasňování fotofyzikálních procesů a vývoj prvků pro optoelektronické aplikace (solární články a světlo-emitující diody). Yuan et al. publikoval syntézu bis(*tpy*) a tris(*tpy*) unimerů s centrálními bloky obsahujícími fluorenové, 1,4-fenylenové, ethen-1,2-diolové nebo ethyndiolové jednotky.<sup>73</sup> Práce poskytuje pouze základní fotofyzikální vlastnosti unimerů, vyzdvihuje modrou emisi látek a slibuje další využití na poli metalo-dendrimerů.



$R_1$	$R_2$	ref.:
---	$-\text{CH}_2(\text{CH})_6\text{CH}_3$	Ji <sup>74</sup>
	$-\text{CH}_2(\text{CH})_4\text{CH}_3$	Padhy <sup>75</sup>
	$-\text{CH}_2(\text{CH})_4\text{CH}_3$	Yuan <sup>73</sup>
	$-\text{CH}_2(\text{CH})_4\text{CH}_3$	Yuan, <sup>73</sup> Vellis, <sup>76</sup> Fakis <sup>77</sup>
	$-\text{CH}_2(\text{CH})_4\text{CH}_3$	Yuan <sup>73</sup>
	$-\text{CH}_2(\text{CH})_4\text{CH}_3$	Chen <sup>78</sup>
	$-\text{CH}_2(\text{CH})_6\text{CH}_3$	Ji <sup>74</sup>
	$-\text{CH}_2(\text{CH})_4\text{CH}_2-\text{N}(\text{fluorene})$	Chen <sup>78</sup>

**Obř. 8:** Publikované *tpy* unimery obsahující fluoren v centřálním bloku.

Chen se publikoval přípravu fluorenových *tpy*-unimerů obsahujících v centřálním bloku ethyndiylové spojky a různé substituenty v poloze 9 fluoren-2,7-diylové jednotky.<sup>78</sup> Unimery byly využity k přípravě homopolymerů a *alt*-kopolymerů se  $\text{Zn}^{2+}$  ionty a zkoumán byl vliv substituentů na vlastnosti materiálu v PLED zařízení. Práce uvádí větší termální stabilitu polymerů oproti samotným unimerům díky zvýšené rigiditě polymerních řetězců.

Vellis použil unimery s fluorenovými a dalšími jednotkami v centřálním bloku ke konstrukci dvojvrstevných elektroluminiscenčních zařízení.<sup>76</sup> Z unimerů připravil polymery se  $\text{Zn}^{2+}$  nebo  $\text{Ru}^{2+}$  ionty, které díky zhášení fluorescence  $\text{Ru}^{2+}$  ionty byly využity k sestavení solárního článku, jenž vykazoval 0,33% účinnost fotovoltaické konverze.

Fakis se v roce 2009 zabýval přípravou molekul schopných dvoufotonové absorpce, mezi nimiž byl i  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*) unimer obsahující fluoren-2,7-diylovou centřální jednotku připojenou k *tpy* skupinám přes ethen-1,2-diylovou spojku.<sup>77</sup> Prokázal, že fluorenový unimer vykazuje zvýšený kvantový výtěžek fluorescence a zvýšenou dvoufotonovou absorpci, což vysvětlil jeho planárnější konformací umožňující větší překryv  $\pi$ -orbitalů. Obdobné unimery připravili i Ji

a kol.<sup>74</sup> a použili je k přípravě komplexů s platinou. Práce poskytuje fotofyzikální charakteristiky v různých rozpouštědlech a ukazuje tak solvatochromní efekt připravených látek. Uváděná senzitivita na pH by rovněž poskytovala jejich využití jako senzory přítomnosti kyselin.

Unimery s konstitučními jednotkami fluoren-2,7-diyl a thiofen-2,5-diyl a koncovými *tpy* skupinami byly připraveny i Padhym a kol.<sup>75</sup> a použity k přípravě statistických kopolymerů se  $Zn^{2+}$  ionty a alternujících kopolymerů s ionty  $Ru^{2+}$ . Kopolymery s  $Ru^{2+}$  byly použity k sestrojení solárních článků, které vykazují účinnost fotovoltaiické konverze 0,57%.



### 3 Cíle práce

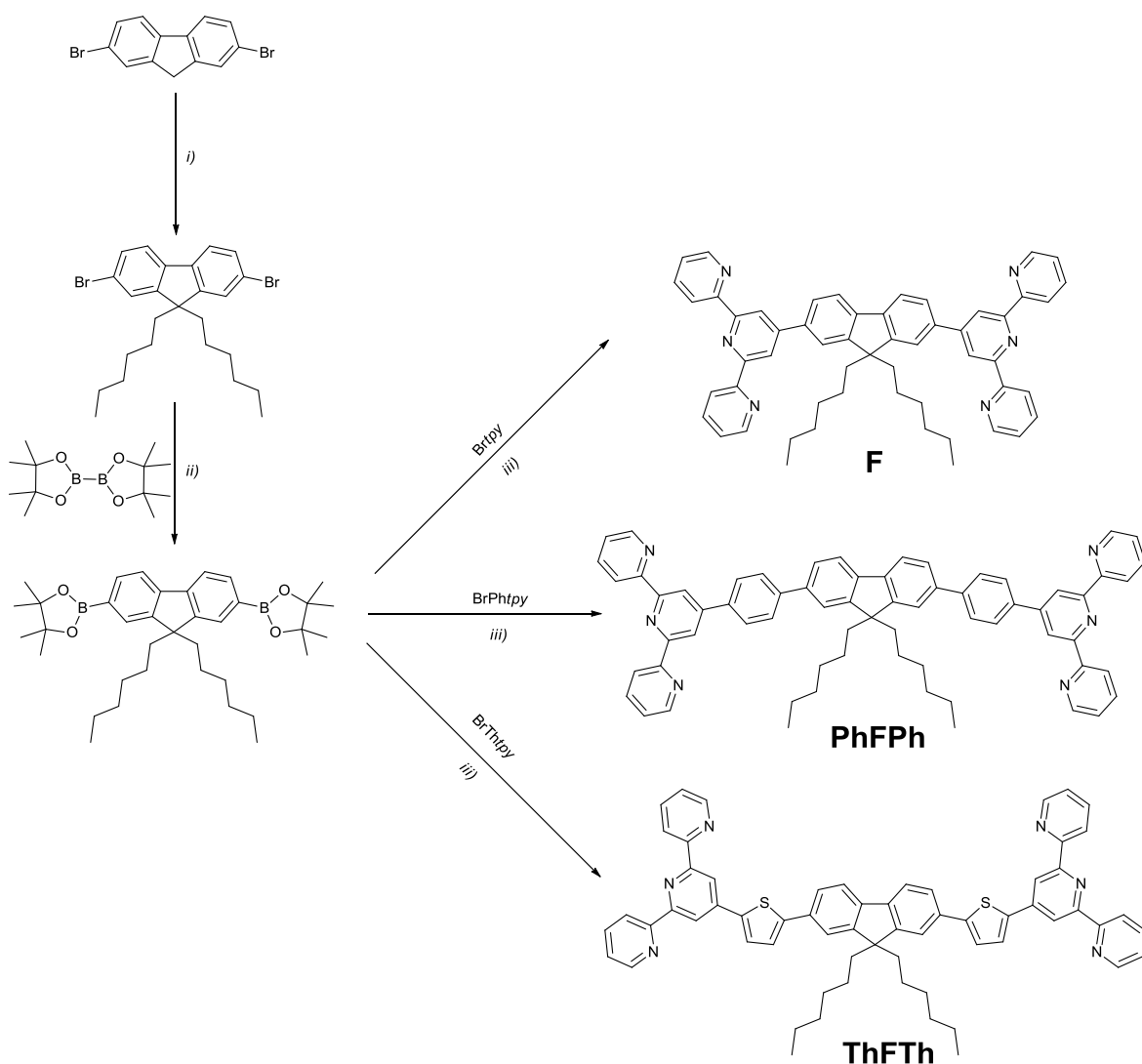
S ohledem na nejnovější poznatky z oboru polymerních materiálů a aktuálního výzkumu v oblasti organických polovodičů vplynuly následující cíle diplomové práce:

- Připravit a charakterizovat  $\alpha,\omega$ -bis(*tpy*) unimery obsahující v centrálním bloku konstituční jednotku(y) fluoren-2,7-diyl a metalo-supramolekulární polymery na bázi těchto unimerů.
- Prostudovat vlastnosti připravených unimerů a metalo-supramolekulárních polymerů, které jsou důležité pro jejich potenciální využití v oblasti optoelektroniky.
- Interpretovat vztahy mezi strukturou a vlastnostmi připravených unimerů a polymerů a vyhodnotit jejich potenciál.

## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Unimery a syntéza

Syntézní strategie vedoucí k úspěšné přípravě unimerů je zobrazena ve **Schématu 1**. Pro značení připravených unimerů jsou použity zkratky **F**, **PhFPh** a **ThFTh**, kde písmeno **F** značí fluorenový centrální blok, zatímco **Ph** pro 1,4-fenylen a **Th** pro thiofen-2,5-diyl značí molekulovou spojku mezi fluorenovým centrálním blokem a terpyridinem. Příslušné polymery jsou pak označeny předponou **P<sub>Zn</sub>** pro polymery se zinačnatými ionty, resp. **P<sub>Fe</sub>** pro polymery obsahující železnaté kationty.

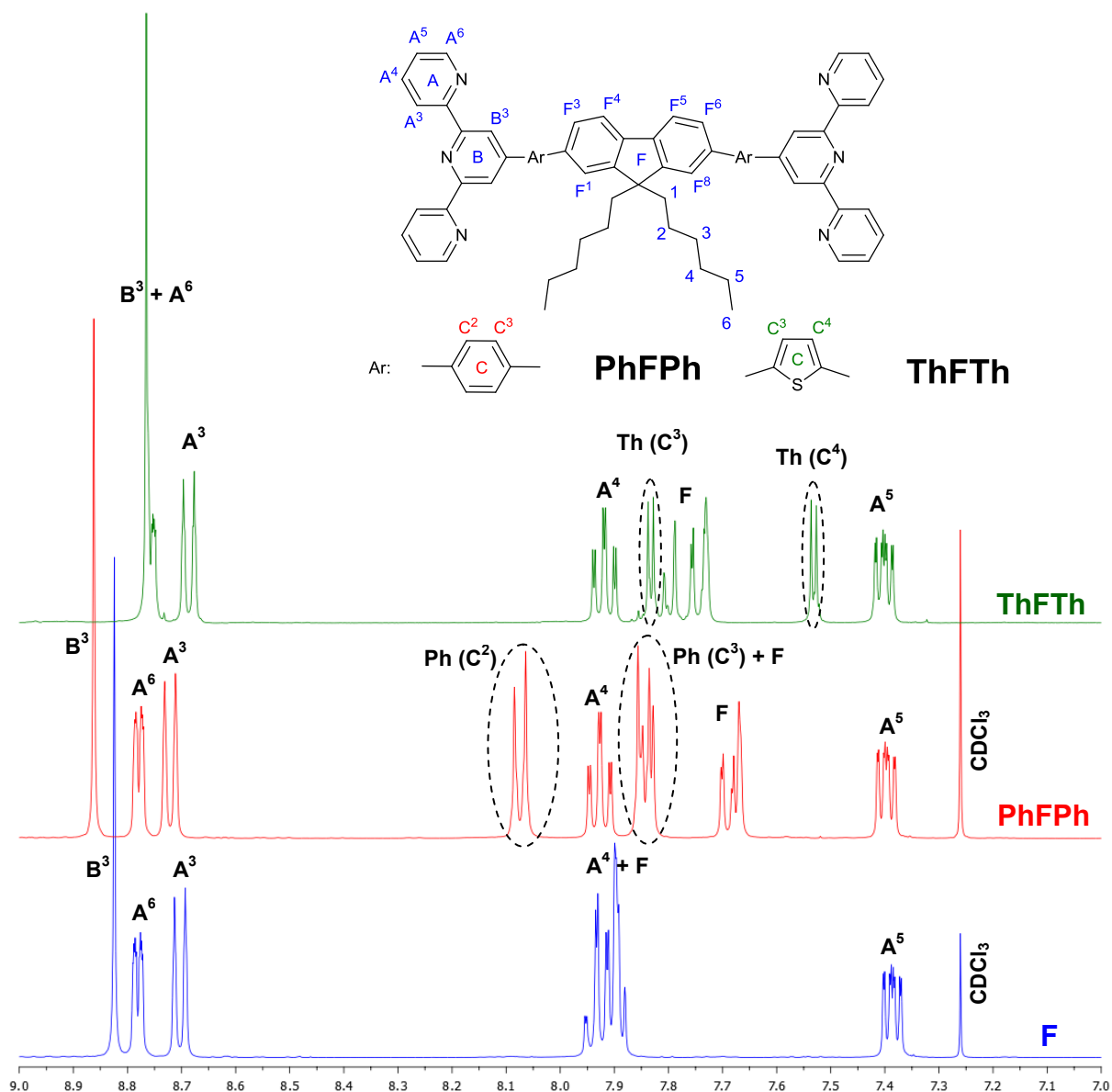


**Schéma 1:** Schéma syntézy unimerů. *i)* 1-bromhexan, tetrabutylamonium bromid, 50% hm. KOH, 80 °C; *ii)* Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOK, 1,4-dioxan (bezvodý), 80 °C; *iii)* K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PEPPSI™-IPr, toluen/methanol (1/1, v/v), 90 °C.

Jako výchozí látka byl použit komerčně dostupný 2,7-dibromfluoren, který byl nejdříve opatřen hexylovými substituenty pro zvýšení rozpustnosti v organických rozpouštědlech. Toho bylo dosaženo poměrně snadnou organickou reakcí. Čištění produktu spočívalo v odpaření nezreagovaného 1-bromhexanu na Kugelrohr aparatuře při 130 °C, produkt byl získán ve formě žlutého viskózního oleje s výtěžkem přes 90 %. Tato látka byla v dalším kroku transformována na bis-boronát.<sup>79</sup> Reakce byla o poznání problematictější, jelikož musela být provedena v inertní atmosféře v bezvodém rozpouštědle. Případné stopy vody rapidně snižují výtěžek reakce. Výsledný bis-boronát byl získán s výtěžkem přes 80 % a v další syntéze byl použit bez jakéhokoli dalšího čištění. Případné čištění boronátů není možno provádět běžnými chromatografickými technikami, neboť tyto látky při styku se stacionární fází podléhají často rozkladu. K přípravě výsledných unimerů byl použit výhradně Suzuki-Miyaura cross-coupling vzniklého bis-boronátu s různě substituovanými terpyridinovými ligandy. Výsledné unimery byly čištěny za pomoci kolonové chromatografie na neutrální alumině (stacionární fáze) s použitím směsi tetrahydrofuranu a hexanu (v objemovém poměru 1:3) jako mobilní fáze. Výtěžky Suzukiho couplingu dosahovaly 50 % pro unimer **F** a kolem 70 % pro unimery s prodlouženým centrálním blokem.

Všechny připravené látky byly charakterizovány za pomoci <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektroskopie, infračervené spektroskopie a HR-MS. Získané charakteristiky jsou uvedeny v experimentální části diplomové práce. <sup>1</sup>H NMR spektra unimerů jsou ukázány v **Obr. 9**.

Signály příslušející *tpy* ligandu jsou většinou přítomny na stejných pozicích ve všech unimerech a jejich pozice a multiplicita dobře odpovídá dříve publikovaným spektrům.<sup>73,74,80–83</sup> Výjimku tvoří signál B<sup>3</sup>, který je nejvíce ovlivněn centrálním blokem a dochází ke změně jeho pozice. Signály fluorenu se vyskytují ve formě multipletu. Ten je v unimeru **F** překryt se signálem A<sup>4</sup> terpyridinu, v unimerech **PhFPh** a **ThFTh** je pak lépe rozlišen. 1,4-Fenylen a thiofen-2,5-diyl v centrálním bloku poskytují dva rozlišené signály ve formě dubletu, které jednoznačně identifikují strukturu unimerů.

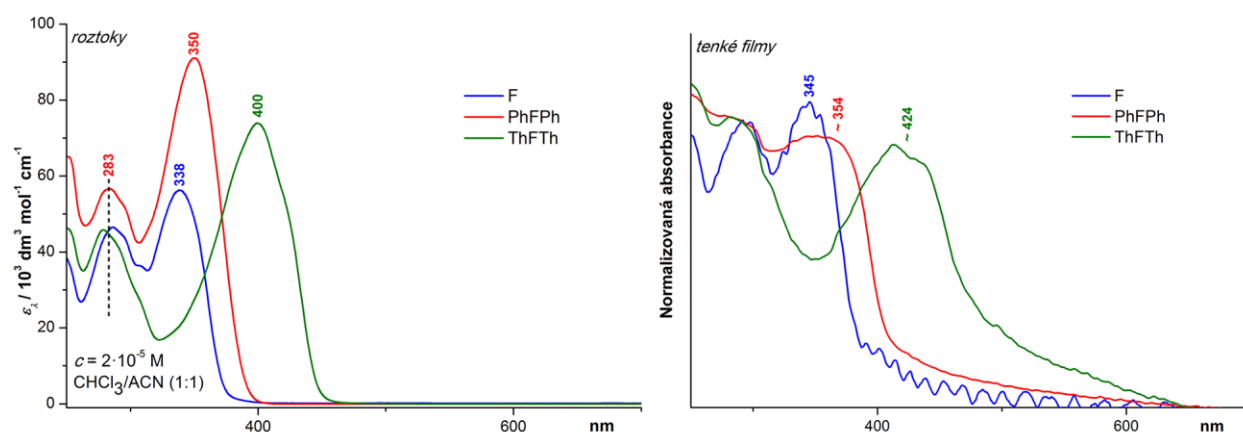


**Obr. 9:**  $^1\text{H}$  NMR spektra připravených unimerů (pouze oblast aromatických signálů).

Unimery byly použity k přípravě MSP se zinečnatými a železnatými kationty. Příprava spočívala jednoduše ve smíchání roztoku unimeru s roztokem obsahujícím ekvimolární množství kovových kationtů. Výsledný roztok byl po 24 hodinách odpařen za zisku příslušného MSP.

## 4.2 Absorpční spektra připravených unimerů a polymerů

Typické absorpční spektrum roztoku unimeru má dva hlavní absorpční pásy (**Obr. 10**). První z nich se nachází kolem 280 nm a přísluší přechodům především v rámci koncových *tpy* skupin.<sup>14,84,85</sup> Druhý pás při vyšší vlnové délce přísluší HOMO-LUMO přechodům z HOMO hladiny lokalizované na centrálním bloku s přesahem na prostřední pyridinový cyklus a je odrazem míry delokalizace elektronů v páteři unimeru. Rozložení HOMO orbitalů podél řetězce unimeru je zobrazeno na **Obr. 11.**, jak bylo získáno z DFT výpočtů provedených Dr. Svobodou. S prodlužováním centrálního bloku dochází k bathochromnímu posunu absorpčního maxima. Zatímco samotný unimer **F** má absorpční maximum v roztoku při 338 nm, se zavedením fenylenové spojky (unimer **PhFPh**) se maximum posunuje k 350 nm. Se zavedením thiofenové spojky (unimer **ThFTh**) pak dochází k posunu až o 60 nm vůči unimeru **F** ( $\lambda_{\text{abs}} = 400$  nm).



**Obr. 10:** Absorpční spektra připravených unimerů v roztocích (vlevo) a v tenkých filmech (vpravo).

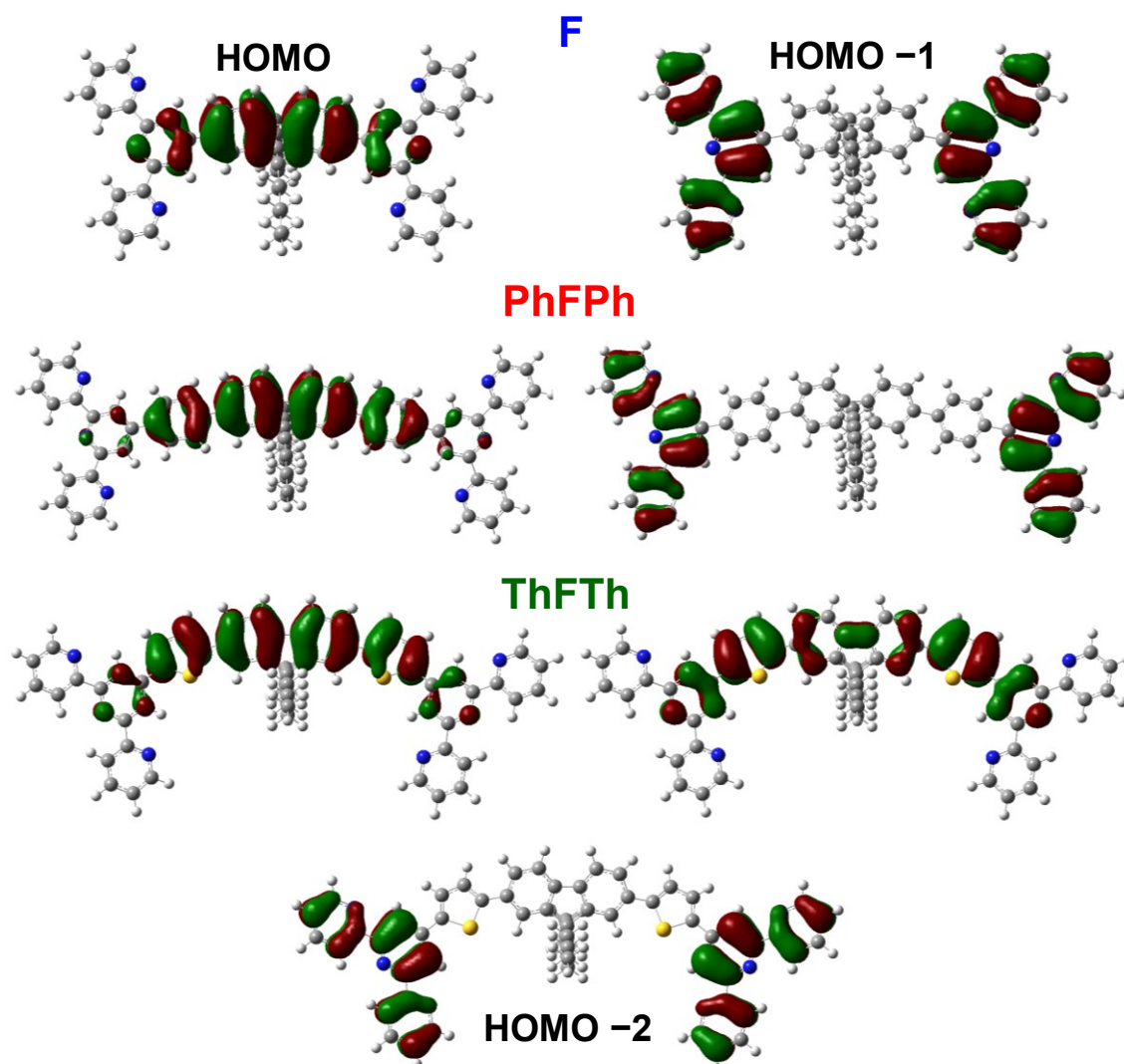
Posun absorpčního maxima pro **ThFTh** oproti **F** o 60 nm je kromě zavedení dalšího aromatického cyklu do struktury unimeru, a tím rozšíření delokalizace elektronů, podpořen také zvýšenou planaritou molekul unimeru. Zatímco vytočení jednotlivých aromatických cyklů podél páteře unimeru vůči sobě v **F** a **PhFPh** je cca 35°, v molekulách **ThFTh** je toto vytočení zmenšeno na průměrně 20°, jak je znázorněno v **Tab. 3**.

**Tab. 3:** Geometrie molekul vypočtená metodou DFT;  $\delta_{\text{BC}}$  a  $\delta_{\text{CF}}$  jsou dihedrální úhly mezi rovinami jednotlivých aromatických cyklů podél páteře unimeru. Označení aromatických cyklů viz **Obr. 9**.

	Základní stav		Excitovaný stav	
	$\delta_{\text{BC}}^a$	$\delta_{\text{CF}}$	$\delta_{\text{BC}}^a$	$\delta_{\text{CF}}$
<b>F</b>	35°	---	18°	---
<b>PhFPh</b>	32°	37°	23°	20°
<b>ThFTh</b>	19°	24°	0°	0°

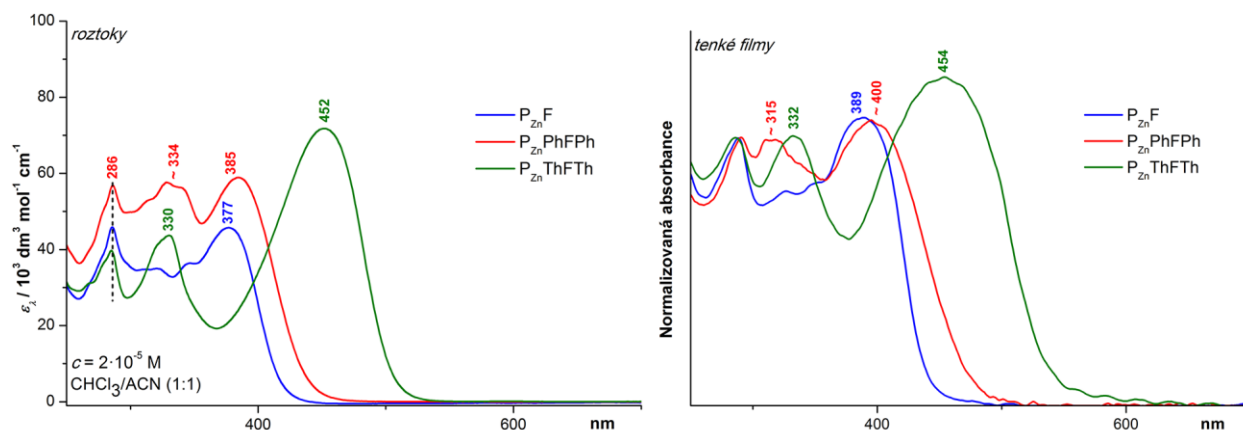
<sup>a</sup>  $\delta_{\text{BF}}$  pro unimer **F**

Absorpční spektra unimerů v tenkých filmech obsahují obdobné pásy jako spektra roztoková. Maximum u vyšších vlnových délek je pouze o jednotky nanometrů posunuto vůči maximu roztokového spektra u unimerů **F** a **PhFPh**, z čehož lze usuzovat, že při přechodu z roztoku do tenkého filmu nedochází k významné planarizaci či  $\pi$ -stackingu řetězců unimerů, zatímco u **ThFTh** je posun zhruba 25 nm, takže k jistému uspořádání molekul zde zřejmě dochází.



**Obr. 11:** Rozložení elektronových hustot na unimerech získané pomocí DFT výpočtů.

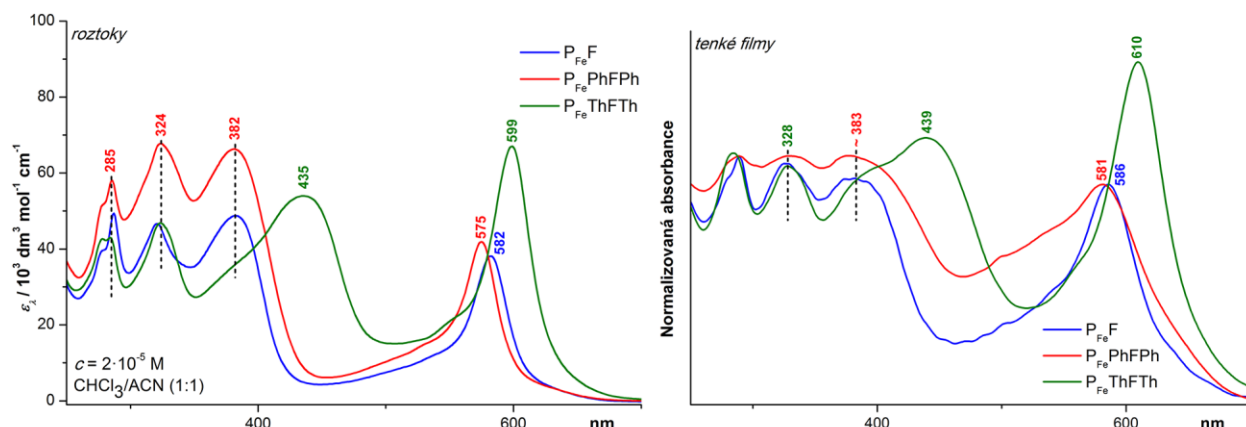
Absorpční spektra Zn-polymerů jsou zobrazena na **Obr. 12** a byla naměřena pro roztoky polymerů o koncentraci  $2 \cdot 10^{-5}$  M. Původ pásů kolem 285 nm a při nejvyšší vlnové délce je stejný jako ve volných unimerech, spektrum obsahuje navíc pás s maximem kolem 330 nm, který odpovídá přechodu pyridinových cyklů v *tpy* z *anti*- konformace ve volném unimeru do *syn*- konformace v komplexech s kovem.<sup>86</sup> Pás s maximem při nejvyšší vlnové délce je odrazem rozsahu delokalizace elektronů v polymerním řetězci. Pozice maxima je posunuta o cca 36 nm oproti maximu ve volném unimeru pro **P<sub>Zn</sub>F** a **P<sub>Zn</sub>PhFPh**, a až o 50 nm v **P<sub>Zn</sub>ThFTh**.



**Obr. 12:** Absorpční spektra Zn-polymerů v roztocích (*vlevo*) a v tenkých filmech (*vpravo*).

V absorpčních spektrech tenkých filmů je toto maximum cca o 13 nm posunuto oproti roztokovému spektru pro **P<sub>Zn</sub>F** a **P<sub>Zn</sub>PhFPh**. Při přechodu z roztoku do tenkého filmu tedy dochází k mírnému zvětšení rozsahu delokalizace elektronů, které může být způsobeno planarizací a  $\pi$ -stackingem polymerních řetězců. Pro **P<sub>Zn</sub>ThFTh** je maximum zhruba na stejné pozici. Unimer **ThFTh** vykazoval větší rozsah delokalizace již v tenkém filmu samotného unimeru a tento efekt se po polymerizaci již neprojevil.

Absorpční spektra Fe-polymerů jsou zobrazena na **Obr. 13** a oproti Zn-polymerům obsahují navíc pás s maximem kolem 600 nm, který odpovídá přechodům v rámci  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$  komplexů a je typický právě pro Fe-polymery a komplexy se železem v oxidačním stavu 2+.<sup>84,87</sup>



**Obr. 13:** Absorpční spektra Fe-polymerů v roztocích (vlevo) a v tenkých filmech (vpravo).

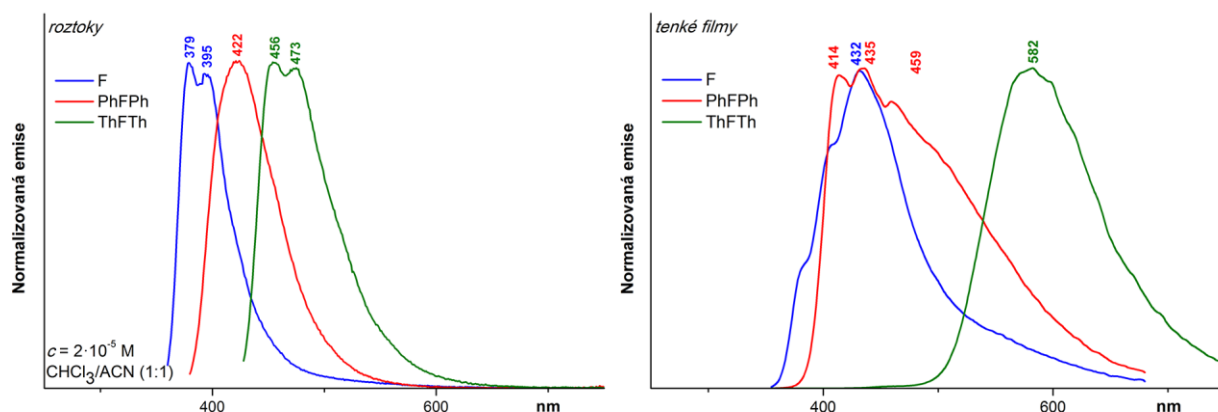
Spektra  $P_{Fe}F$  a  $P_{Fe}PhFPh$  mají přibližně stejné polohy absorpčních maxim pásu odpovídajícímu přechodům z HOMO hladiny v roztocích i v tenkém filmu. Absorpční maximum tohoto pásu u  $P_{Fe}ThFTh$  je o cca 55 nm posunuto do červené oblasti. Poloha MLCT pásu se pro  $P_{Fe}F$  a  $P_{Fe}PhFPh$  liší o jednotky nm, zatímco pro  $P_{Fe}ThFTh$  je posunuta až o 20 nm v roztoku a o 30 nm v tenkém filmu. Z dřívějšího výzkumu je známo, že pro unimery s oligothiofenovým centrálním blokem jsou přechody v rámci MLCT komplexu lokalizovány nejen čistě na terpyridinových ligandech, ale mají přesah do části centrálního bloku.<sup>28,29</sup>

### 4.3 Fotoluminiscenční charakteristiky připravených unimerů a polymerů

Emisní spektra unimerů jsou zobrazena na **Obr. 14**. Fotoluminiscenční pásy unimerů v roztoku mají Gaussovský tvar, kde pro unimery **F** a **ThFTh** je tento pás vibronicky štěpen.<sup>36,88</sup> Vibronické štěpení se většinou projevuje u molekul s planární konformací excitovaného stavu.<sup>89,90</sup> Poloha maxim emisních pásů se s prodlužováním centrálního bloku posouvá do červené oblasti. Zatímco samotný unimer **F** má emisní maxima v roztoku při 379 a 395 nm, se zavedením fenylenové spojky (unimer **PhFPh**) se maximum posouvá k 422 nm. U unimeru s thiofenovou spojkou (unimer **ThFTh**) pak dochází k posunu až o 77 nm vůči unimeru **F** ( $\lambda_{em} = 456$  a  $473$  nm). Bylo dosaženo vysokých kvantových výtěžků fluorescence pro unimery **F** (72 %) a **PhFPh** (84 %), avšak pouze střední hodnoty pro unimer **ThFTh** (42 %). Tento výsledek naznačuje, že u unimeru **ThFTh** hrají zásadní roli nezářivé přechody, na rozdíl od zbylých dvou unimerů, kde při relaxaci do základního elektronového stavu převažuje zářivá deexcitace.

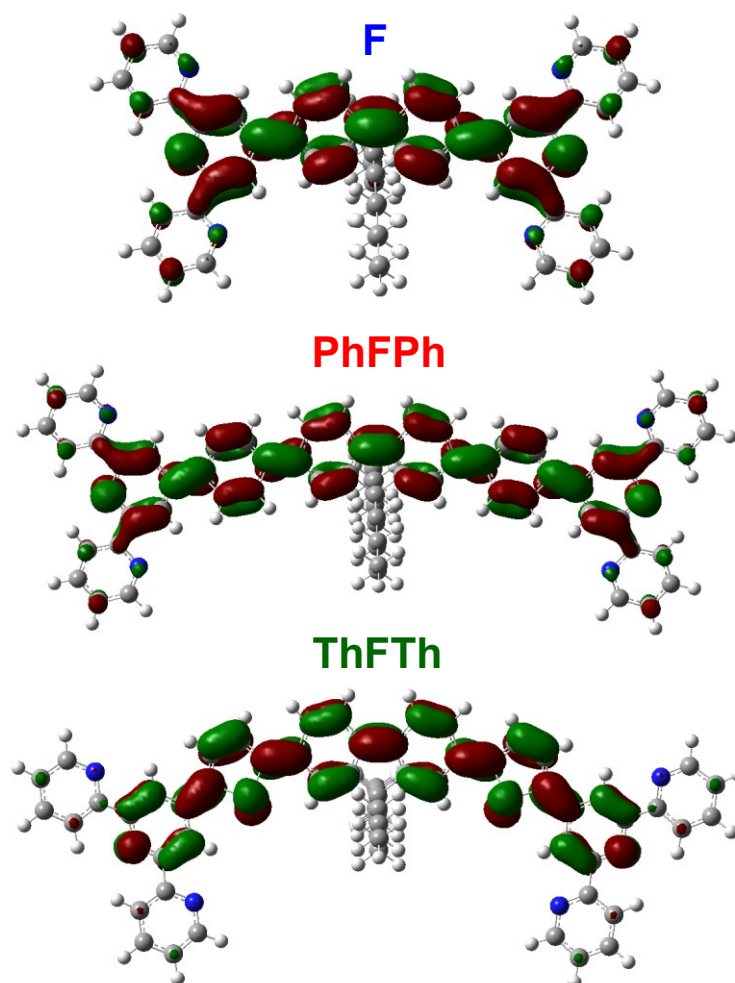


Kvantové výtěžky fluorescence byly naměřeny pomocí integrační koule a byly provedeny Dr. Svobodou.



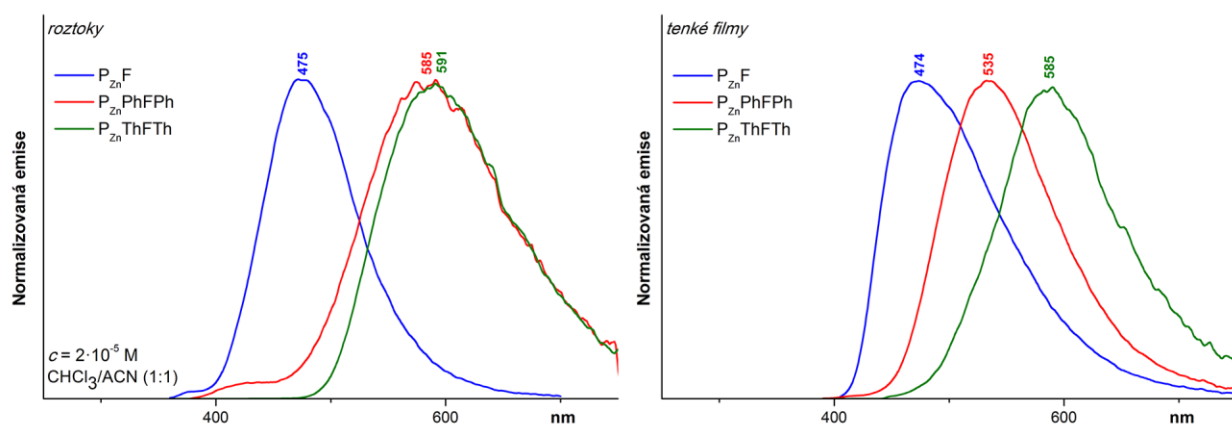
**Obr. 14:** Emisní spektra připravených unimerů v roztocích (vlevo) a v tenkých filmech (vpravo).

Emisní pásy ve spektrech unimerů v tenkých filmech jsou v porovnání s pásy roztokových spekter o poznání širší a vykazují i posun do červené oblasti. Emisní pás unimeru **F** je posunut o 37 nm a kromě hlavního maxima obsahuje další dvě ramena kolem 400 nm. Emisní pás unimeru **PhFPh** se nachází přibližně na stejné pozici, na rozdíl od unimodálního pásu v roztoku je však dramaticky rozšířený a má prokreslená tři maxima u 414, 435 a 459 nm. U unimeru s thiofenovou spojkou došlo k dramatickému posunu maxima emisního pásu o 109 nm a tento pás není vibronicky štěpen, na rozdíl od pásu roztokového spektra. Při přechodu do tenkých filmů dochází také k poměrně dramatickému snížení kvantových výtěžků pro unimery **F** (ze 72 % na 14 %; o 4/5) a **PhFPh** (z 84 % na 37 %; o 3/5), zatímco pro unimer s thiofenovou spojkou (**ThFTh**) není tento pokles tak markantní (ze 42 % na 29 %; o 1/3). Z toho můžeme usuzovat, že při přechodu z roztoku do pevné už není relaxace do základního elektronového stavu pomocí zářivých přechodů pro unimery **F** a **PhFPh** nadále výhodná a ve větší míře se uplatňují také nezářivé přechody. U emisních spekter unimerů můžeme sledovat podobné trendy, jako tomu bylo u absorpčních spekter. Rovněž dochází k bathochromnímu posunu jak s prodloužováním délky unimeru, tak i při přechodu z roztoku do pevné fáze. Rozložení LUMO orbitalů podél řetězce unimeru je zobrazeno na **Obr. 15**, jak bylo získáno z DFT výpočtů provedených Dr. Svobodou.



**Obr. 15:** Rozložení elektronových hustot (pro LUMO) na unimerech získané pomocí DFT výpočtů.

Emisní spektra Zn-polymerů jsou zobrazena na **Obr. 16** a byla naměřena pro roztoky polymerů o koncentraci  $2 \cdot 10^{-5}$  M. V porovnání s roztokovými spektry unimerů jsou spektra polymerů výrazně posunuta do červené oblasti a to v průměru o 120 nm ( $\pm 40$  nm). Na rozdíl od unimerů mají Zn-polymery přibližně Gaussovský tvar bez vibronického štěpení. **P<sub>Zn</sub>F** má v porovnání s volným unimerem emisní maximum posunuto o 80 nm na 475 nm. U **P<sub>Zn</sub>PhFPh** a **P<sub>Zn</sub>ThFTh** došlo v porovnání s volným unimerem k ještě dramatičtějšímu posunu maxima emisního pásu, které je pro **P<sub>Zn</sub>PhFPh** posunulo o 163 nm a pro **P<sub>Zn</sub>ThFTh** o 118 nm těsně pod 600 nm.



**Obr. 16:** Emisní spektra Zn-polymerů v roztocích (vlevo) a v tenkých filmech (vpravo).

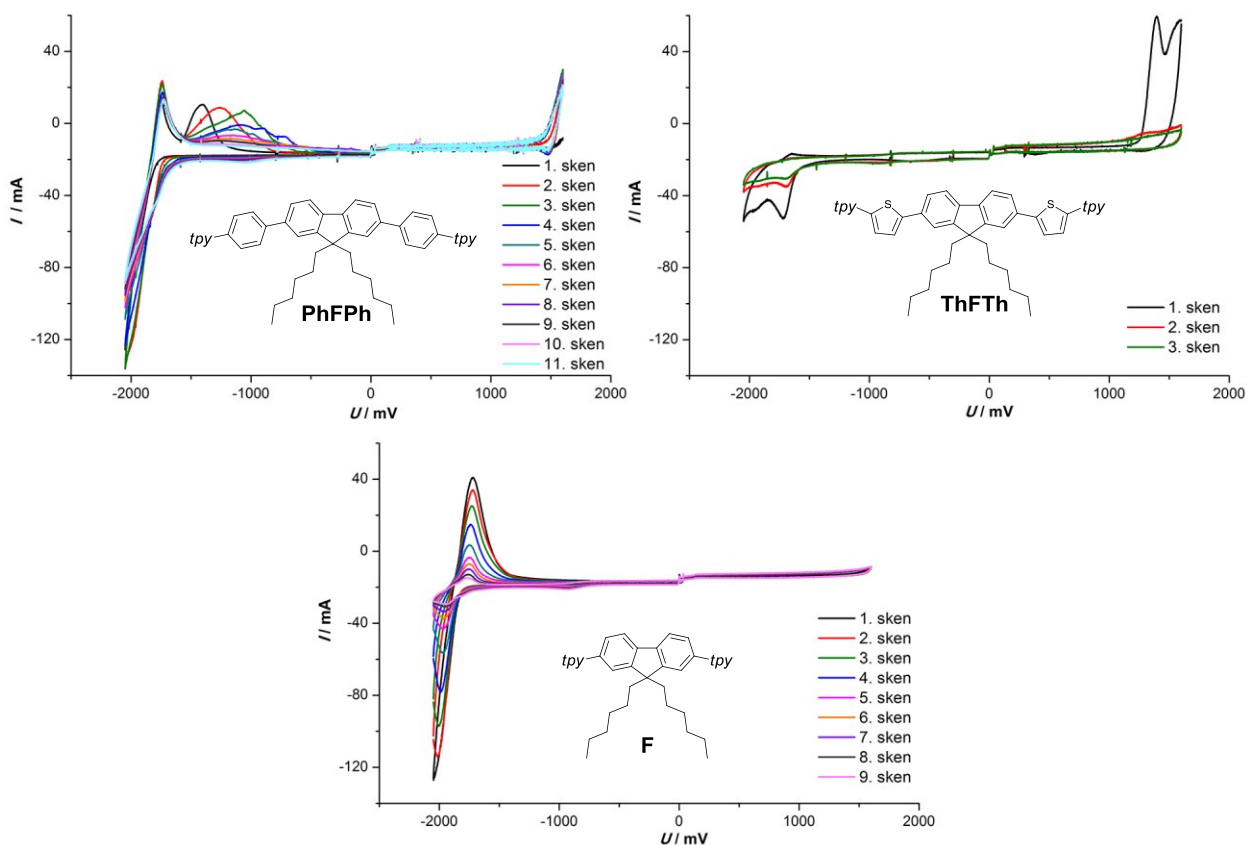
Při přechodu z roztoku do pevné fáze už ovšem nepozorujeme bathochromní posun emisních maxim oproti roztokovým spektrům, jak tomu bylo v případě volných unimerů. Právě naopak. Pro  $\mathbf{P}_{\text{Zn}}\mathbf{F}$  k posunu emisního maxima nedochází a u zbylých dvou dochází k posunu do modré oblasti. Maximum pro  $\mathbf{P}_{\text{Zn}}\mathbf{ThFTh}$  se posunulo pouze 6 nm, avšak v případě  $\mathbf{P}_{\text{Zn}}\mathbf{PhFPh}$  došlo k poměrně zdatelnému posunu o 50 nm vůči roztokovému spektru. Přítomnost objemného komplexu  $[\text{Zn}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , který zaujímá oktaedrickou koordinaci, pravděpodobně ovlivňuje geometrii molekul v prvním excitovaném stavu a potlačuje tak planární konformaci, jako je tomu u molekul volných unimerů.

Pokud mezi sebou porovnáme emisní spektra unimerů a Zn-polymerů v tenkých filmech můžeme pozorovat posun maxim do červené oblasti a také zúžení spektrálních pásů, díky němuž mají tyto emisní pásy přibližně Gaussovský tvar. Zúžení je nejvíce zdatelné pro  $\mathbf{P}_{\text{Zn}}\mathbf{PhFPh}$ , jehož spektrum je také nejvíce posunuto oproti unimeru a to o 100 nm. Pro  $\mathbf{P}_{\text{Zn}}\mathbf{F}$  činí posun 42 nm a pro  $\mathbf{P}_{\text{Zn}}\mathbf{ThFTh}$  je posun pouze nepatrný a činí 3 nm. Při vzniku Zn-polymerů dochází ve většině případů ke snížení kvantového výtěžku, který pro  $\mathbf{P}_{\text{Zn}}\mathbf{PhFPh}$  klesl z 37 % na 10 % a pro  $\mathbf{P}_{\text{Zn}}\mathbf{ThFTh}$  z 29 % na pouhá 3 %. Kvantový výtěžek  $\mathbf{P}_{\text{Zn}}\mathbf{F}$  v tenkém filmu činí 15 %, což se téměř neliší od hodnoty pro volný unimer, která činí 14 %.

Na rozdíl od Zn-polymerů, jsou Fe-polymery neemisivní. Toto chování, které bylo pozorováno i u ostatních systémů obsahující komplex  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , je přisuzováno faktu, že nejnižší excitovaný stav částice  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (tripletní d–d stav) je blízko základnímu elektronovému stavu.<sup>91</sup> Vzhledem k tomu, že tento d–d tripletní stav snadno vyčerpá vyšší excitované stavy a potenciální fosforescence z d–d stavu je spinově zakázaná, je jednoznačně upřednostněn nezářivý přechod v souladu se zákonem energetických přechodů.<sup>92,93</sup>

## 4.4 Voltampérové charakteristiky

K charakterizaci elektronových přechodů v rámci organických molekul lze kromě spektroskopických metod využít i metody elektrochemické. Ty rozšiřují povědomí o oxidačních a redukčních procesech, které mohou v molekulách probíhat. Pro připravené unimery byly změřeny cyklické voltamogramy tenkých filmů nanesených přímo na pracovní elektrodě. Získané cyklické voltamogramy jsou zobrazeny na **Obr. 17**.



**Obr. 17:** Cyklické voltamogramy tenkých filmů připravených unimerů.

Křivka získaná pro **F** nevykazuje pás v oblasti kladných potenciálů. V oblasti záporných potenciálů je přítomen reverzibilní pás při  $-1,87$  V, jehož intenzita s dalšími skeny téhož filmu klesá. Pro **PhFPh** je v oblasti kladných potenciálů ireverzibilní pás při  $1,48$  V. V oblasti záporných potenciálů je přítomen reverzibilní pás při  $-1,90$  V, jehož intenzita pouze mírně klesá s opakováním skenování. Kromě toho je přítomen ireverzibilní pás, jehož poloha se mění s narůstajícím počtem skenů. Ten může být spojen s nevratnými změnami ve sktruktuře unimeru způsobenými procházejícím proudem.

Cyklický voltamogram unimeru **ThFTh** vykazuje dobře rozlišené ireverzibilní pásy v oblastech kladných i záporných potenciálů. Při opakovaném skenování téhož filmu jsou pásy minimalizovány, což naznačuje znehodnocení filmu látky již během jednoho měřicího cyklu. Přítomnost pásu v oblasti kladných i záporných potenciálů umožňuje určení šířky zakázaného pásu. Ta je dána rozdílem potenciálů odpovídajících náběhům pásů, tj. 2,82 V. Hodnotu šířky zakázaného pásu lze získat také z absorpčního spektra unimeru převedením hodnoty maxima příslušného absorpčního pásu na energetickou škálu. Takto získaná hodnota je 2,92 eV a dobře odpovídá hodnotě získané z měření cyklické voltametrie.

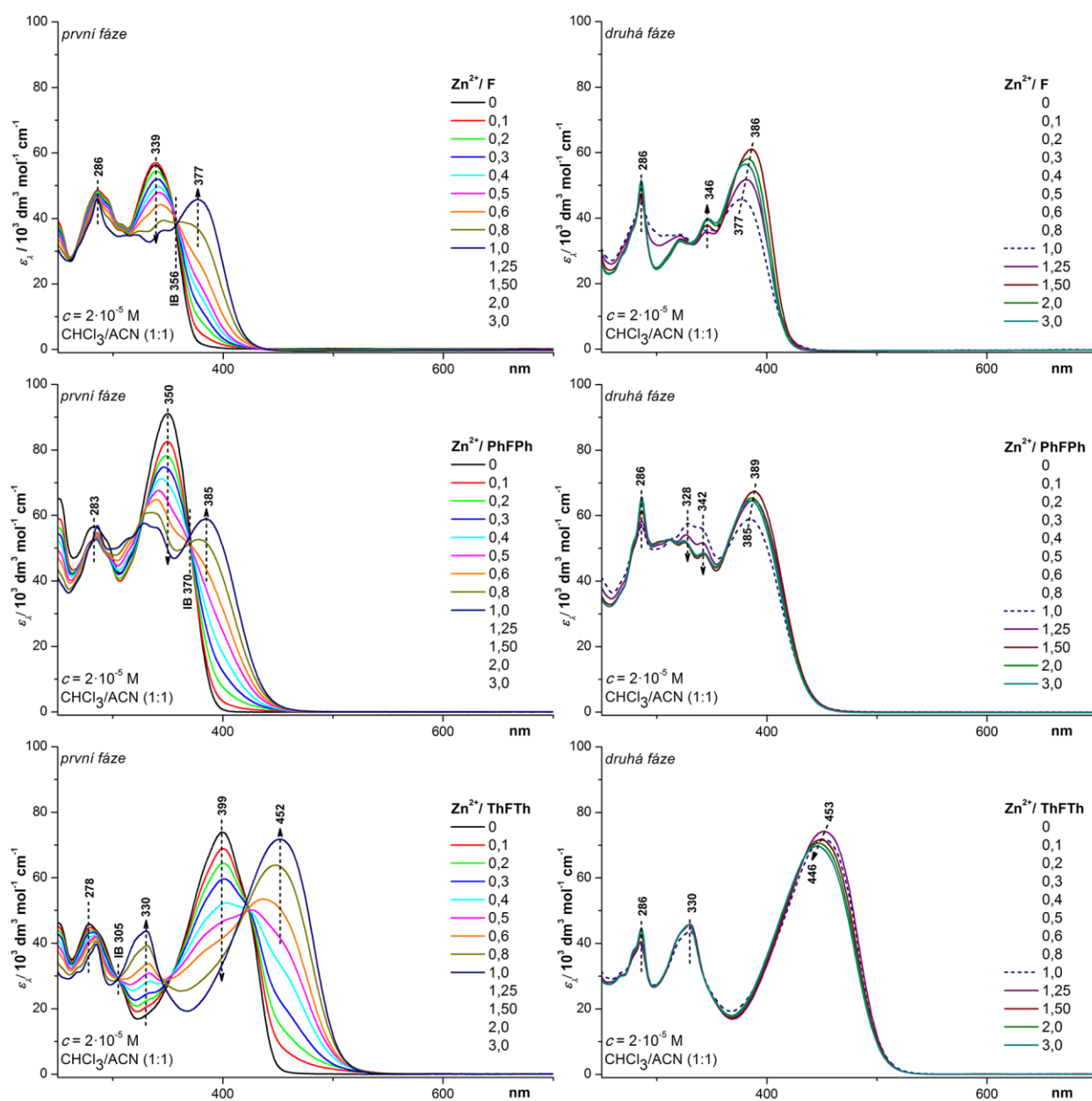
## 4.5 Samo-seskupování unimerů do metalo-supramolekulárních polymerů

Samo-seskupování unimerů do MSP bylo sledováno za pomoci spektroskopických metod (UV-Vis spektroskopie, fluorescenční spektroskopie), gelovou permeační chromatografií a viskozimetrií. Pro spektroskopická měření byla připravena sada 13 roztoků s koncentrací unimerů  $2 \cdot 10^{-5}$  M a vzrůstajícím množstvím kovových iontů, které byly před měřením ponechány stát po 24 hodin pro dosažení rovnováhy. Jako rozpouštědlo byla pro všechna měření použita směs chloroformu a acetonitrilu v objemovém poměru 1:1. Pro GPC a viskozimetrická měření byla kvůli detekčním limitům koncentrace unimerů navýšena na  $5 \cdot 10^{-4}$  M. Molární poměr mezi ionty kovu a unimerem  $r$  byl měněn v rozsahu od 0,0 do 3,0. Pro studium samo-seskupování MSP byly použity chloristany zinečnatých a železnatých iontů.

### 4.5.1 Absorpční spektra

*Samo-seskupování se  $Zn^{2+}$  ionty* lze rozdělit do dvou fází, jak je znázorněno na **Obr. 18**. *První fáze* samo-seskupovacího procesu se projevuje do ekvimolárního poměru mezi ionty kovu a unimerem ( $r = 1,0$ ). V průběhu této fáze pozorujeme postupné snižování intenzity absorpčního pásu, který náleží volnému unimeru a namísto něj se objevuje nový pás, který náleží absorpci vytvořených řetězců MSP. Poloha nově vzniklého pásu je posunuta do červené oblasti, což je jasným důkazem vzniku komplexu. V oblasti kolem 280 nm pozorujeme zúžení pásu, který přísluší přechodům především v rámci terpyridinových ligandů.<sup>14,84,85</sup> Poloha tohoto pásu se buď nemění vůbec (unimer **F**) nebo jen nepatrně v rozmezí jednotek nm pro zbylé dva unimery. Dále můžeme v oblasti 320–330 nm pozorovat vznik pásu, který odpovídá přechodu pyridinových cyklů v *tpy* z *anti*- konformace ve volném unimeru do *syn*- konformace v komplexech s kovem.<sup>86</sup>

Druhá fáze samo-seskupovacího procesu je charakterizována pouze nepatrnými změnami v absorpčním spektru, které jsou pozorovatelné převážně u vyšších vlnových délek. Zde dochází k mírnému posunu absorpčních maxim (v rozmezí do 10 nm) a také ke změnám intenzity absorpčních pásů. Nadstechiometrické množství kovových iontů přítomné v této fázi, má za následek vysycování koncových ligandů vzniklých MSP přebytkem kovu a/nebo rovnovážné zkracování polymerních řetězců. Za pomoci absorpční spektroskopie nejsme schopni poskytnout přesný přehled procesů, které probíhají v této fázi, ale pouze nám dává kvalitativní informaci o konstituční dynamice těchto systémů.

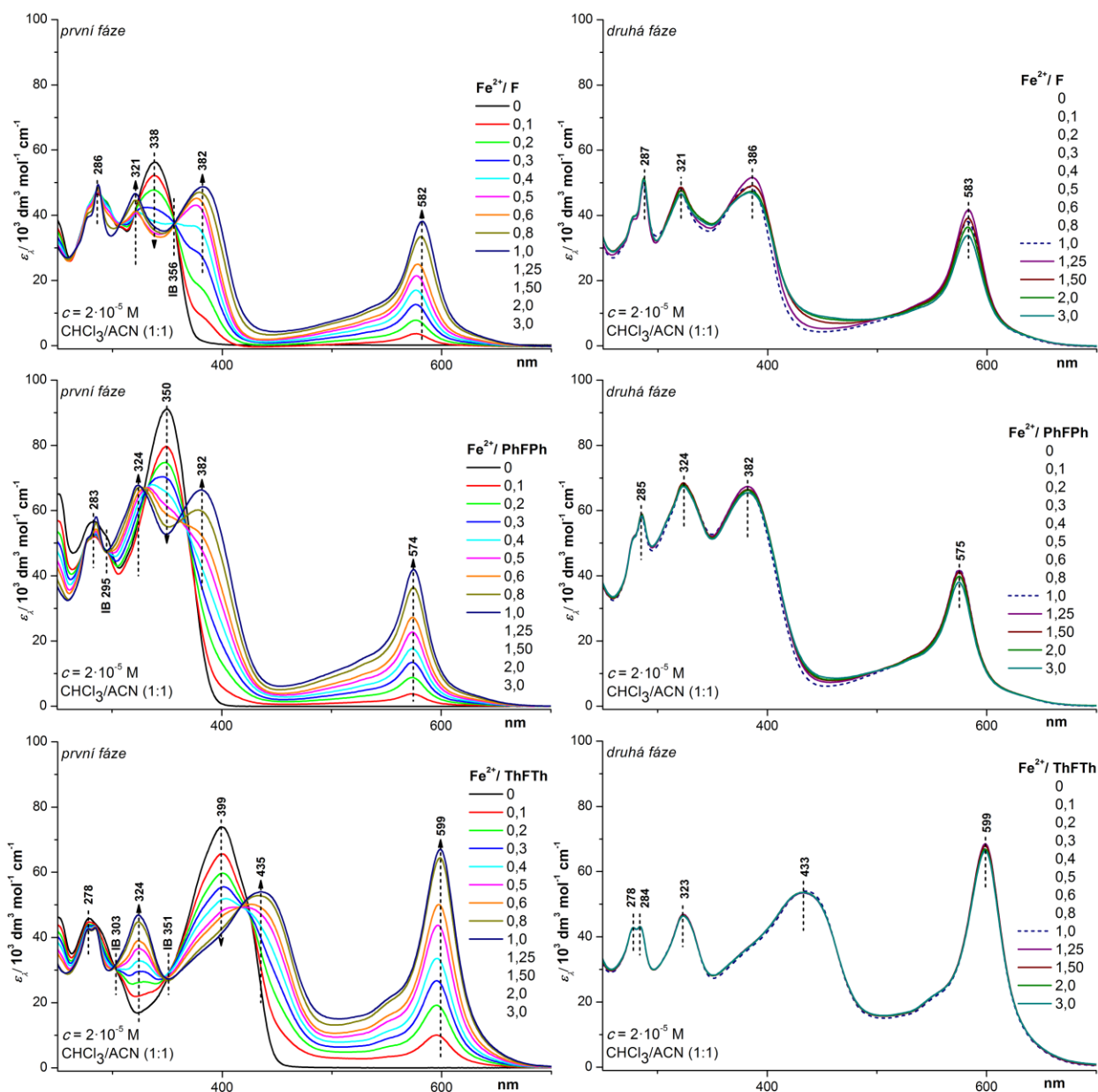


**Obr. 18:** UV-vis spektra samo-seskupování Zn-polymerů. Pro  $r \leq 1,0$  (vlevo) a pro nadstechiometrické poměry (vpravo).

Absorpční spektra monitorující samo-seskupování unimerů s  $\text{Fe}^{2+}$  ionty jsou ukázána na **Obr. 19**. I v průběhu tvorby Fe-polymerů můžeme rozlišit dvě fáze. V *první fázi* opět pozorujeme postupné zeslabování intenzity pásu příslušejícího volnému unimeru a místo něj se objevují nové absorpční pásy, které náležejí absorpci vytvořených MSP. Na rozdíl od Zn-polymerů je ve spektrech Fe-polymerů přítomen MLCT pás, který přísluší přechodům mezi  $\text{Fe}^{2+}$  ionty a terpyridinovými ligandy a nachází se okolo 600 nm. U unimerů **F** a **ThFTh** je možné v průběhu samo-seskupování pozorovat mírný posun MLCT pásu k vyšším vlnovým délkám, což je pravděpodobně způsobeno dipolárním couplingem jednotlivých MLCT komplexů.<sup>94</sup> V oblasti 280–290 nm je rovněž viditelné zúžení pásu odpovídajícího přechodům v rámci terpyridinových ligandů, ovšem pouze pro unimery **F** a **PhFPh**. V případě unimeru **ThFTh** se šířka pásu v zásadě nemění, jen se v pásu objeví dvě rozlišená maxima.

V průběhu *druhé fáze* jsou ve spektrech pozorovány pouze drobné změny v intenzitě MLCT pásu a pásu, který přísluší přechodům z HOMO hladiny. Stejně jako v případě Zn-polymerů můžeme tyto změny přisuzovat vysycování koncových *tpy* nadbytečnými ionty kovů a/nebo rovnovážnému zkracování polymerních řetězců.

Pás v oblasti 320–330 nm, ve kterém jsou nejvíce zastoupeny přechody konformace *tpy* z *anti-* do *syn-* v komplexech s kovem, není u Zn-polymerů jednoznačně lokalizován a lze v této oblasti rozlišit naznačení více maxim. V případě Fe-polymerů je pás dobře definován a jeho intenzita dosahuje (nebo přesahuje) intenzity ostatních spektrálních pásů. S ohledem na výsledky viskozitních měření (viz dále) lze usuzovat, že Zn-polymery tvoří kratší řetězce, v nichž vliv kratších struktur (dimerní, trimerní) nabývá většího významu a přechody v této oblasti jsou superpozicí přechodů v jednotlivých oligomerních strukturách. Pro Fe-polymery naopak dominují přechody v rámci delších řetězců.



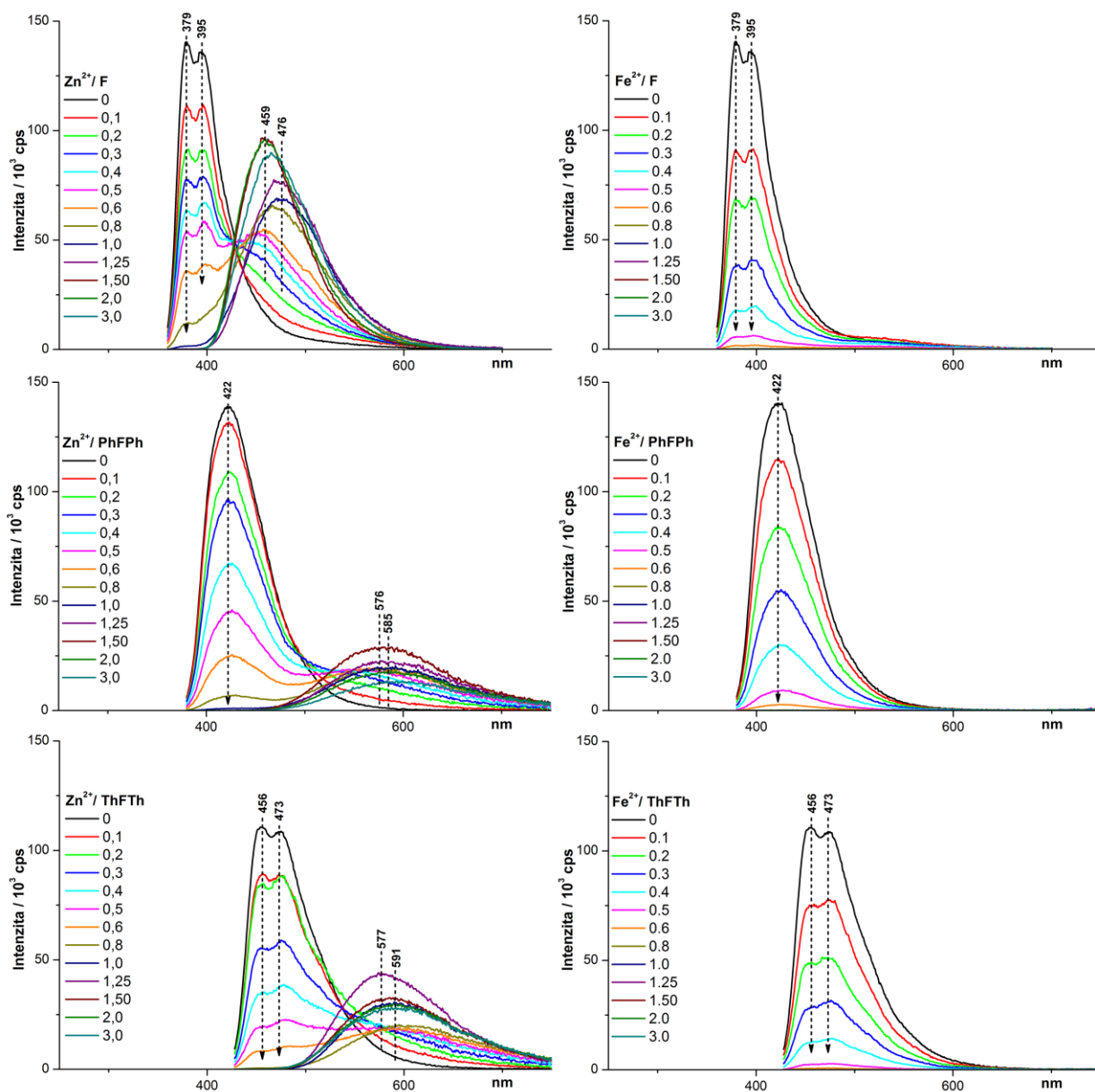
**Obr. 19:** UV-vis spektra samo-seskupování Fe-polymerů. Pro  $r \leq 1,0$  (vlevo) a pro nadstechiometrické poměry (vpravo).

#### 4.5.2 Fotoluminiscenční spektra

Emisní spektra roztoků s různými poměry  $r$  mezi ionty kovu a unimerem jsou znázorněna na **Obr. 20**. Emisní spektra byla naměřena s použitím excitační vlnové délky shodné s polohami isosbestických bodů mezi absorpčním pásem volného unimeru a pásem příslušejícím MSP.<sup>29,85,89</sup> Systémy s  $\text{Fe}^{2+}$  ionty vykazují se vzrůstajícím poměrem mezi kovem a unimerem pouze snižování intenzity luminiscenčního pásu. To je způsobeno postupným zabudováváním molekul



unimeru (snižováním koncentrace volného unimeru) makromolekulárních řetězců, které jsou neemisivní. Luminiscenční pás při poměrech vyšších než  $r = 0,6$  kompletně zmizí a proto se následující diskuze bude zabývat pouze Zn-polymery, které obsahují luminiscenční pás pro všechny poměry  $r$ .



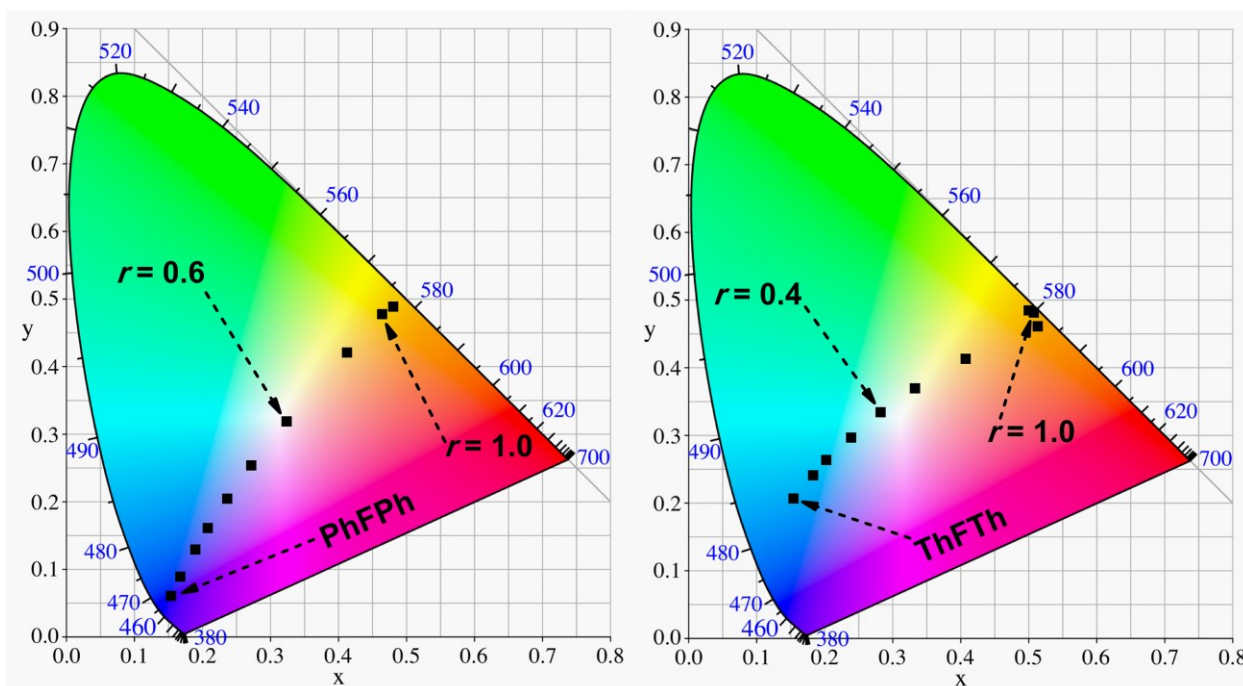
**Obr. 20:** Luminiscenční spektra samo-seskupování Zn-polymerů (vlevo) a Fe-polymerů (vpravo).

Samo-seskupovací proces Zn-polymerů můžeme stejně jako u absorpčních spekter rozdělit do dvou fází. V *první fázi* pozorujeme postupné zeslabování intenzity luminiscenčního pásu volného unimeru, který úplně vymizí při poměru vyšším než  $r = 0,8$  pro unimery **F** a **PhFPh** (a při poměru vyšším než  $r = 0,6$  pro **ThFTh**). To se děje v důsledku zabudovávání molekul

unimeru do makromolekulárních řetězců. To dokládá i vytvoření nového emisního pásu u vyšších vlnových délek, jehož poloha se posouvá do červené oblasti se vzrůstajícím poměrem mezi kovem a unimerem. To se děje až do poměru  $r = 1,0$  kdy je tvorba polymeru ukončena a pás, který odpovídá vytvořeným MSP a má také nejvýše ležící maximum.

Ve druhé fázi, tedy při přítomném nadbytku iontů kovů, dochází k mírnému posuvu emisního pásu k nižším vlnovým délkám a k zesílení jeho intenzity. To je dobrým potvrzením domněnky, že při nadbytku kovových iontů dochází ke zkracování polymerních řetězců. Nejlépe to můžeme pozorovat pro unimer **F**, jež má nevyšší poměr intenzity emisního pásu MSP oproti pásu volného unimeru. Ke stejnému jevu však dochází pro všechny unimery, liší se pouze v tom, při kterém poměru je luminiscenční pás nejvíce posunut zpět do modré oblasti.

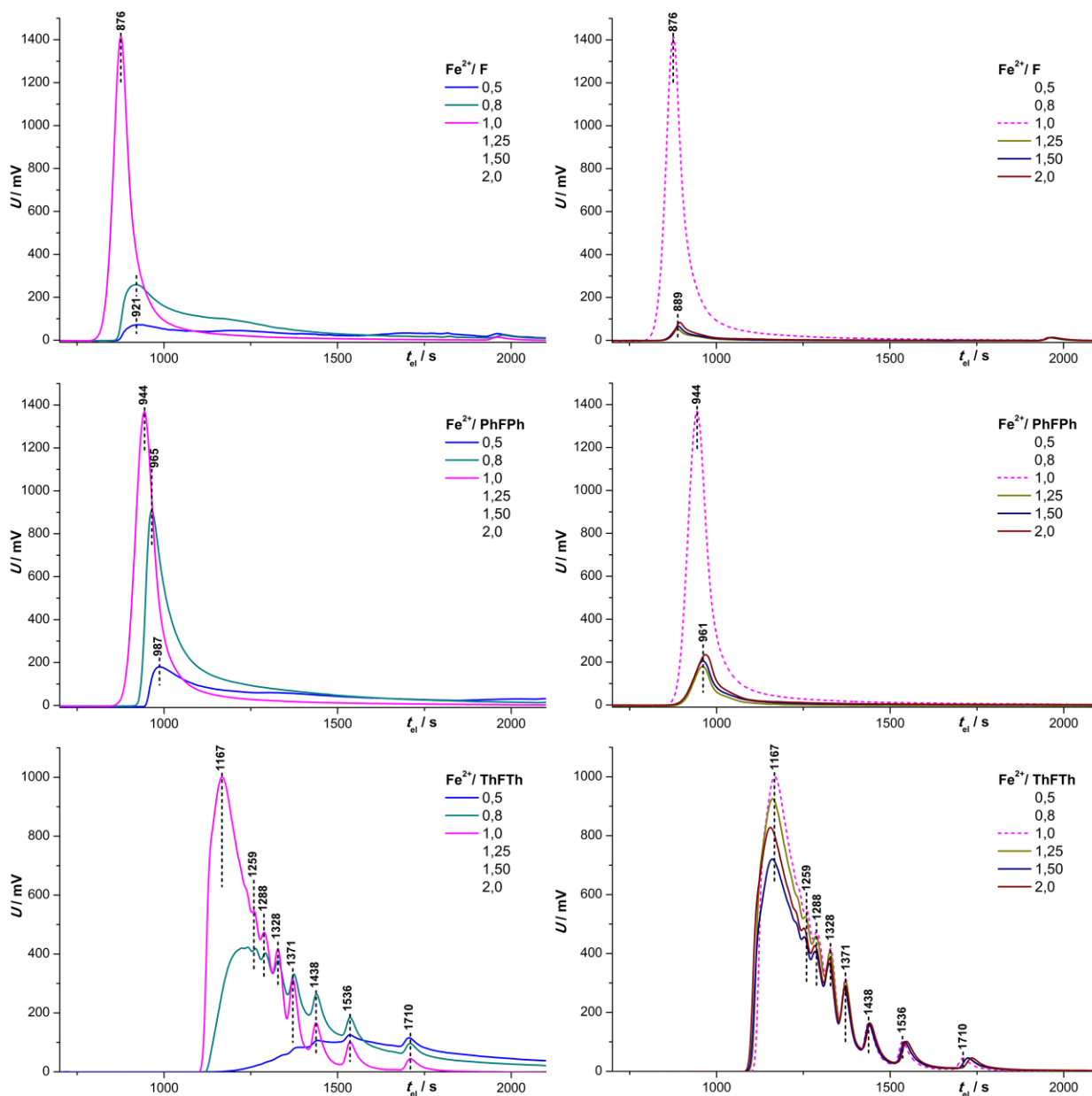
Pro lepší představu o barvě emise jednotlivých roztoků byly sestrojeny CIE diagramy (**Obr. 21**), které jsou objektivním vyjádřením barevného prostoru, jak byl definován v roce 1931 mezinárodním úřadem Commission internationale de l'éclairage. Při vynesení bodů odpovídajících emisi jednotlivých roztoků s různými poměry mezi ionty kovů a unimerem je pozorováno pokrytí široké spektrální oblasti od modré po oranžovou. Na poli OLED technologií jsou v dnešní době ceněny látky s bílou barvou emise, která má v CIE prostoru koordinátu [0,33; 0,33]. Této souřadnici se nejvíce blíží poměr  $r = 0,6$  pro  $\text{Zn}^{2+}/\text{PhFPh}$  [0,33; 0,32] a poměr  $r = 0,4$  pro  $\text{Zn}^{2+}/\text{ThFTh}$  [0,28; 0,33]. Tímto je dobře znázorněno, jak pouhou změnou poměru kovu a unimeru lze snadno měnit barvu emise v daném rozsahu podle aktuálních potřeb.



**Obr. 21:** CIE diagramy znázorňující barevné oblasti pokryté emisí roztoků s různými poměry  $\text{Zn}^{2+}/\text{PhFPh}$  (vlevo) a  $\text{Zn}^{2+}/\text{ThFTh}$  (vpravo).

### 4.5.3 Gelová permeační chromatografie a viskozimetrie

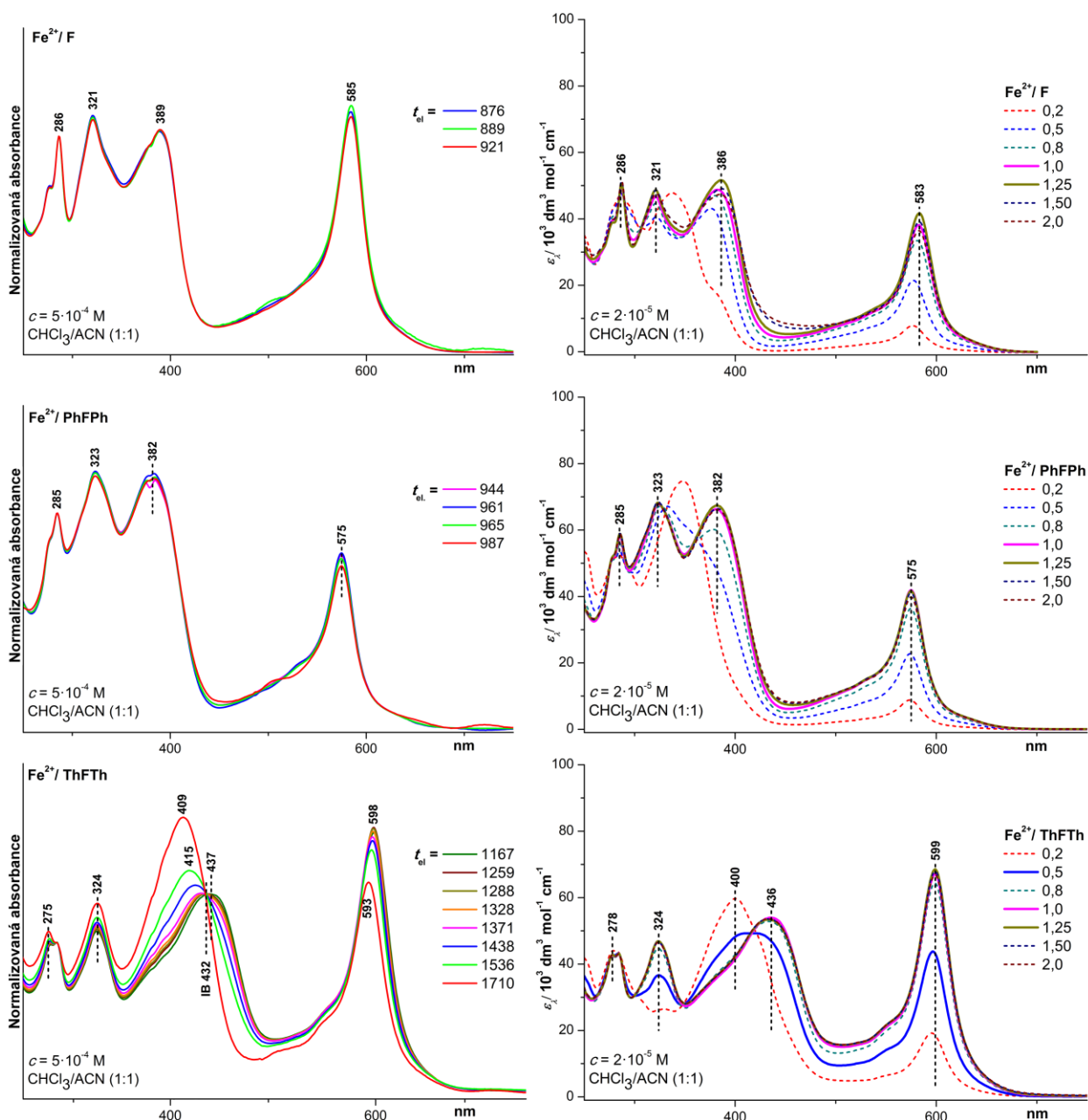
Existuje jen omezený počet vhodných metod pro určení velikostí molekul konstitučně dynamických MSP. Jednou z těchto metod je gelová permeační chromatografie, avšak i ta má svá omezení. GPC můžeme použít pouze pro MSP s velice stabilní koordinační vazbou (např. s ionty Ru)<sup>95</sup> a velmi pomalou kinetikou ustavování rovnováhy. V našem případě jsme byli schopni provést GPC pro systémy s ionty Fe<sup>2+</sup>, což je dost neobvyklé a bylo toho dosaženo za pomoci podmínek specifikovaných v *Experimentální části*. Výsledky z GPC měření nám pomohou získat povědomí o délkách řetězců výsledných MSP v takto dynamických systémech. GPC se podařilo provést pro systémy všech unimerů s Fe<sup>2+</sup> ionty. Systémy se Zn<sup>2+</sup> ionty byly taktéž testovány na GPC, ale rychlá dynamika těchto systémů vedla k úplné disociaci polymerních řetězců způsobené naředěním nastříkovaného množství roztoku (20 µl) velkým objemem mobilní fáze (eluční objem cca 20 ml). Systémy s různými molárními poměry mezi ionty Fe<sup>2+</sup> a unimerem byly připraveny obdobným způsobem jako roztoky pro spektroskopická měření, ovšem s tím rozdílem, že kvůli detekčním limitům musela být koncentrace navýšena z 2·10<sup>-5</sup> M na 5·10<sup>-4</sup> M. Roztoky pro GPC byly taktéž ponechány po 24 hod. stát pro ustavení rovnováhy a následně byly nastříknuty do GPC přístroje s DAD detektorem. Výsledné chromatogramy (podobné chromatogramům konvenčních polymerů) jsou znázorněny na **Obr. 22**.



**Obr. 22:** GPC chromatogramy pro různé poměry  $\text{Fe}^{2+}$  a unimeru při 280 nm.

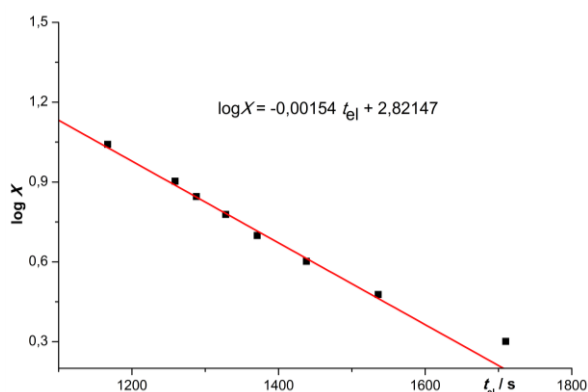
Jelikož se chování systémů s **ThFTh** od zbylých dvou diametrálně liší, diskuze začíná jednoduššími systémy **F** a **PhFPh**. Z jejich chromatogramů vyplývá, že tyto systémy s ionty  $\text{Fe}^{2+}$  preferují tvorbu delších řetězců s poměrně úzkou distribucí molekulových hmotností. Okolo poměru  $r = 0,5$  pozorujeme vytvoření píku, který odpovídá řetězcům jen o několik jednotek kratších než je výsledný polymer, který je kompletně vytvořen při poměru  $r = 1,0$ . To velice dobře dokládají i DAD spektra, která jsou znázorněna na **Obr. 23**. Při nadbytku kovových iontů je pozorováno skokové snížení intenzity píku odpovídajícího polymerním řetězcům. Při přítomném nadbytku  $\text{Fe}^{2+}$  iontů pravděpodobně dochází k vysycování koncových *typy* ligandů

Fe<sup>2+</sup> ionty a tyto molekuly jsou pak zachyceny na koloně. Zachycené molekuly po GPC měřeních z kolony bylo nutné odstranit za pomoci jiného chelatačního činidla, aby nebyla ovlivněna ostatní měření. Při nadstechiometrických poměrech rovněž pozorujeme posun píku k delším elučním časům (nižším molekulovým hmotnostem), což nám sice dává nepřímý důkaz o zkracování řetězců, avšak přímé potvrzení tohoto jevu poskytují až viskozimetrická měření (viz. dále).



**Obr. 23:** DAD spektra různě dlouhých Fe-polymerů (vlevo) v porovnání s absorpčními spektry roztoků s různými poměry mezi ionty Fe<sup>2+</sup> a unimerem získaných ze spektroskopické studie (vpravo).

V případě systémů **ThFTh** s  $\text{Fe}^{2+}$  ionty je situace naprosto odlišná. Chromatogramy obsahují velmi dobře rozlišené píky, které můžeme přiřadit vznikajícím řetězcům různých délek. Nejdelší řetězce jsou vytvořeny při poměru  $r = 1,0$ . Díky tomu je možné vytvořit semilogaritmickou samo-kalibrační závislost (**Obr. 24**). Tato závislost pak byla použita k výpočtu středních hodnot polymerizačních stupňů (**Tab. 4**) pro různé poměry  $r$ . Na rozdíl od zbylých dvou unimerů mají polymery širší distribuci nejdelších řetězců a dokonce při všech poměrech zůstávají v systému přítomny všechny délky řetězců. Toto chování je velmi neobvyklé, jelikož se nepadobá ani předchozím unimerům s fluorenovým centrálním blokem ani unimerům založených čistě na thiofenech.<sup>28</sup> Při nadstechiometrických poměrech můžeme rovněž pozorovat snižování intenzity píku příslušejícího nejdelším řetězcům, což dokládá, že i zde dochází k vysycování koncových ligandů a zachycování těchto molekul na koloně. Nedochozí však k tomu v takové míře jako v předchozích případech.



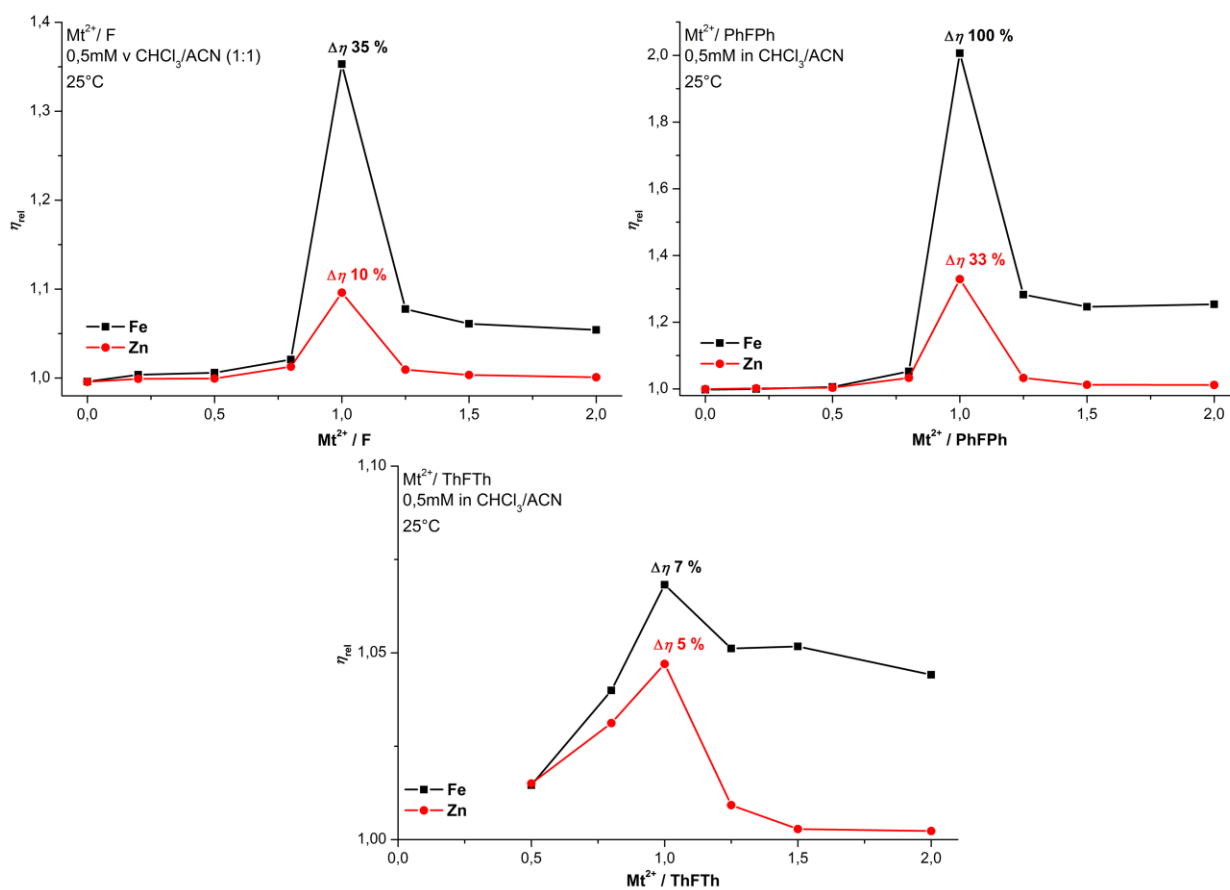
**Obr. 24:** Semilogaritmická kalibrační závislost k výpočtu středních polymerizačních stupňů.

**Tab. 4:** Početně a hmotnostně střední hodnoty polymerních stupňů a disperzita vypočtená pro systémy  $\text{Fe}^{2+}/\text{ThFTh}$ .

	$X_n$	$X_w$	$\mathcal{D}$
<b>0,8</b>	4,4	6,2	1,41
<b>1,0</b>	7,0	8,3	1,19
<b>1,25</b>	6,0	7,3	1,21
<b>1,5</b>	5,3	6,5	1,23
<b>2,0</b>	5,1	6,1	1,21

Viskozimetrická měření byla provedena pro systémy unimerů s  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  ionty a byly použity stejné parametry jako pro měření GPC. Závislosti relativní viskozity na složení systémů s kovovými ionty jsou ukázány na **Obr. 25**. Výsledky viskozimetrické analýzy nám ve spojení s ostatními metodami poskytuje velmi komplexní náhled na chování těchto systémů a jsou shrnuty v následujících bodech:

- (i) Výrazný pokles relativní viskozity pro poměry  $r > 1,0$  jednoznačně potvrzuje zkracování polymerních řetězců při nadstechiometrických poměrech a dobře koresponduje i s výsledky z ostatních měření.
- (ii) Systémy s  $\text{Fe}^{2+}$  ionty tvoří mnohem delší řetězce než odpovídající systémy se  $\text{Zn}^{2+}$  ionty. A to platí i při nadstechiometrických poměrech, kdy jsou zkrácené řetězce s  $\text{Fe}^{2+}$  ionty přibližně stejné velké jako nejdelší řetězce se  $\text{Zn}^{2+}$  ionty.
- (iii) Nejdelší polymerní řetězce tvoří unimer **PhFPh**, což platí jak pro železo, tak i pro zinek. Oproti tomu nejkratší polymerní řetězce tvoří unimer s thiofenovými spojkami, jehož výsledky z viskozimetrických měření se dobře shodují s unimery s čistě thiofenovým centrálním blokem.<sup>29</sup> Z toho by se dalo usuzovat, že samo-seskupování unimerů do MSP je nejvíce ovlivňováno systémem přímo navázaným na molekulu terpyridinu.



Obr. 25: Relativní viskozity roztoků v závislosti na  $r$  a použitém kovu.

## 5 Experimentální část

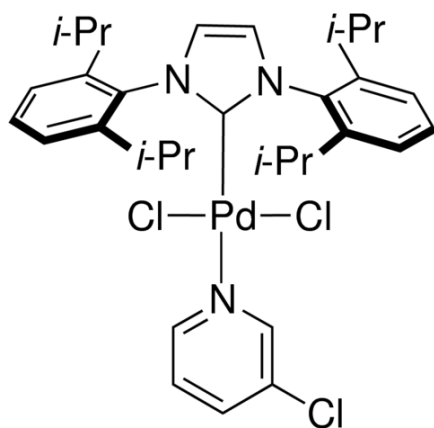
### 5.1 Použité chemikálie

- Reagencie

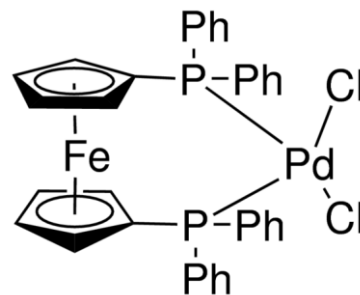
1-Bromhexan	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	98%	Sigma-Aldrich
2,7-Dibromfluoren	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>	97%	Sigma-Aldrich
2-Thiofenylboronová kyselina	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> BO <sub>2</sub> S	≥ 95%	Sigma-Aldrich
4'-(4-Bromfenyl)-2,2':6',2''-terpyridin	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub>	> 97%	TCI Europe
4'-Brom-2,2':6',2''-terpyridin	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> Br	96%	TCI Europe
Bis(pinakol)diborolan	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99%	Sigma-Aldrich
N-Bromsukcinimid	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> BrNO <sub>2</sub>	99%	Sigma-Aldrich
Tetrabutylammonium bromid	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NBr	≥ 99%	Sigma-Aldrich

- Katalyzátory

Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> (viz. Obr. 26)	(C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> P) <sub>2</sub> Fe·PdCl <sub>2</sub>	---	Sigma-Aldrich
PEPPSI™-IPr (viz. Obr. 26)	C <sub>32</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Pd	98%	Sigma-Aldrich



a) [1,3-Bis(2,6-Diisopropylfenyl)imidazol-2-yliden] (3-chlorpyridyl)palladium(II) dichlorid



b) [1,1'-Bis(difenylofosfino)ferrocen] dichlorpalladium(II)

Obr. 26: Struktura katalyzátorů a) PEPPSI™-IPr a b) Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>.



- **Ostatní chemikálie**

Bromid draselný	KBr	> 99%	Lachner
Hydroxid draselný	KOH	85%	Penta
Chlorid sodný	NaCl	p.a.	Lachema
Chloristan zinečnatý hexahydrát	Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	---	Sigma-Aldrich
Chloristan železnatý hydrát	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	98%	Sigma-Aldrich
Kyselina chlorovodíková	HCl	35%	Lachner
Kyselina octová	CH <sub>3</sub> COOH	99%	Lachner
Octan draselný	CH <sub>3</sub> COOK	≥ 99%	Sigma-Aldrich
Oxid hlinitý	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	Sigma-Aldrich
Síran hořečnatý (bezvodý)	MgSO <sub>4</sub>	99,4%	Lachner
Tetrabutylammonium hexafluorofosfát	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N(PF <sub>6</sub> )	≥ 99,0%	Sigma-Aldrich
Tetrabutylammonium hexafluorofosfát	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N(PF <sub>6</sub> )	≥ 98,0%	Sigma-Aldrich
Uhličitan draselný (bezvodý)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99%	Lachema
Uhličitan sodný	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	p.a.	Lachner

- **Rozpouštědla**

1,4-Dioxan (bezvodý)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99,8%	Sigma-Aldrich
Acetonitril	CH <sub>3</sub> CN	≥ 99,9%	Sigma-Aldrich
Acetonitril (bezvodý)	CH <sub>3</sub> CN	99,8%	Sigma-Aldrich
<i>d</i> <sub>2</sub> -Dichlormethan	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	99,8%	Chemotrade
<i>d</i> -Chloroform	CDCl <sub>3</sub>	99,8%	Chemotrade
Dichlormethan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	p.a.	Lachner
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	p.a.	Lachner
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	≥ 99,9%	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	p.a.	Lachner
Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	≥ 99,9%	Sigma-Aldrich
Toluen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	99,8%	Lachner

Dioxan byl před použitím probublán argonem po dobu 5 minut. Tetrahydrofuran byl před použitím destilován v argonové atmosféře ze suspenze s LiAlH<sub>4</sub>. Methanol byl vysušen na

molekulových sítích 3 Å a před použitím probublán argonem. Toluén byl nadeštilován v argonové atmosféře ze systému sodík/benzofenon.

## 5.2 Metody

- **Nukleární magnetická rezonance (NMR)**

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{11}\text{B}$  NMR spektra byla naměřena na přístroji Bruker Avance III 400 MHz v  $d\text{-CDCl}_3$  nebo  $d_2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$  při teplotě 25 °C. Spektra byla referencována na zbytkový signál rozpouštědla: 7,26 ppm ( $d\text{-CDCl}_3$ ) nebo 5,32 ppm ( $d_2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ ) pro  $^1\text{H}$  spektra a 77,16 ppm ( $d\text{-CDCl}_3$ ) nebo 54,00 ppm ( $d_2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ ) pro  $^{13}\text{C}$  spektra.  $^{11}\text{B}$  NMR spektra byla naměřena technikou vnitřního standardu a referencována na signál  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  v  $d\text{-CDCl}_3$  (0,00 ppm). Interakční konstanty  $J$  (v Hz) byly získány analýzou prvního řádu.

- **Gelová permeační chromatografie (GPC)**

Průběh jednotlivých reakcí byl sledován za pomoci gelové permeační chromatografie na aparatuře Agilent Technologies 1100 Series vybavené DAD detektorem s měřícím rozsahem 200 – 700 nm. K měření byla použita série dvou PL gel kolon (Mixed-E, Polymer Laboratories, UK) a THF jako mobilní fáze (průtok 0,7 ml/min). Použití DAD detektoru nám umožnilo záznam UV-vis spekter jednotlivých frakcí vycházejících z kolon.

Měření vzorků s různým poměrem  $\text{Fe}^{2+}$ /unimer byla provedena na aparatuře sestávající z pumpy Spectra Physics Analytical HPLC P1000 se dvěma PL gel kolonami (Mixed-D + Mixed-E, Polymer Labs, Bristol, UK) a THERMO UV6000 DAD detektoru. Jako mobilní fáze byl použit 0,05M roztok tetrabutylamonium hexafluorofosfátu ve směsi chloroformu a acetonitrilu (1/1, v/v, CHROMASOLV, Riedel-deHaen). Průtok mobilní fáze byl 0,7 ml/min. Nástřik vzorků činil 20  $\mu\text{L}$  a počáteční koncentrace vzorků byla  $5\cdot 10^{-4}$  M.

- **Plynová chromatografie (GC)**

Konverze reakcí a čistota produktů při přípravě 4'-(5-bromthiofen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinu (BrThtpy) byla sledována plynovou chromatografií na GC-2010 Chromatograph Shimadzu s SLB<sup>TM</sup>-5ms (Supelco) kolonou (30 m x 0.25 mm id x 0.25  $\mu\text{m}$ ). Analyty byly rozpuštěny ve vhodném rozpouštědle a nástřik vzorku činil 1  $\mu\text{L}$ .

- **Infračervená a Ramanova spektroskopie (IČ spektroskopie)**

Infračervená spektra vzorků byla naměřena na spektrometru Thermo Nicolet 7600 vybaveným mikroskopem Spectra Tech InspectIR Plus. Vzorky byly před měřením naředěny rozetřením s bromidem draselným. Spektra byla naměřena metodou difúzní reflektance (DRIFT).

- **Absorpční spektroskopie**

Absorpční spektra byla měřena na spektrometru Shimadzu UV-2401 PC, při vlnových délkách od 250 do 700 nm. Vzorky o koncentraci  $2 \cdot 10^{-5}$  M ve směsi chloroformu a acetonitrilu (1/1, v/v) a byly měřeny v křemenných kyvetách s optickou dráhou 1 cm. Tenké filmy pro spektroskopická měření byly připraveny opakovaným nanášením vrstev z roztoků unimerů nebo MSP o koncentraci  $2 \cdot 10^{-5}$  M na požadovaný povrch (grafitová elektroda, stěna křemenné kyvety nebo křemenné sklíčko) a následným odpařením rozpouštědla.

- **Fotoluminiscenční spektroskopie**

Fotoluminiscenční spektra byla naměřena na spektrofotometru Fluorolog 3-22 Jobin Yvon Spex. Pro měření roztoků byly použity čtyřokenné křemenné kyvety s optickou dráhou 1 cm a pro měření tenkých filmů byla použita křemenná sklíčka. Emisní spektra byla naměřena při excitační vlnové délce,  $\lambda_{ex}$ , která odpovídá absorpčnímu maximu měřené sloučeniny. Kvantové výtěžky fluorescence,  $\Phi_F$ , byly změřeny pomocí integrační koule Quanta- $\phi$  -3029. Doby života byly změřeny na přístroji Fluorolog 3-22 Jobin Yvon Spex s excitační vlnovou délkou  $\lambda_{ex} = 378$  nm pro roztoky i tenké filmy. CIE diagramy znázorňují barevný prostor, jak byl definován v roce 1931 mezinárodním úřadem Commission internationale de l'éclairage. Souřadnice bodů v CIE diagramech byly získány z naměřených emisních spekter, kdy spektrum bylo vloženo do soustavy rovnic definujících barevný prostor. Řešením soustavy rovnic jsou pak souřadnice příslušného bodu v CIE diagramu.

- **Hmotnostní spektroskopie (HR-MS)**

HR-MS měření byla provedena Doc. RNDr. Josefem Cvačkou, Ph.D. na Ústavu organické chemie a biochemie AVČR, v.v.i. v Praze.

- **Viskozitní měření**

Viskozitní měření byla provedena na mikroviskozimetru Lovis 2000 M/Me (Anton Paar) při teplotě 25 °C. Koncentrace měřených roztoků byla  $5 \cdot 10^{-4}$  M a jako rozpouštědlo byla použita směs chloroformu a acetonitrilu (1/1, v/v).

- **Cyklická voltametrie**

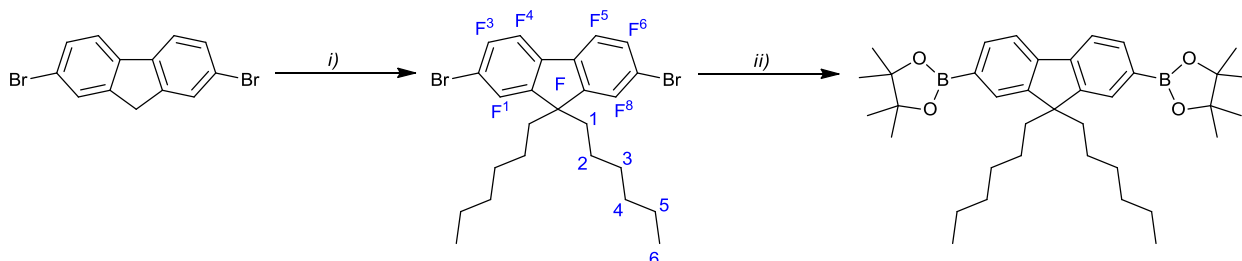
Voltampérové charakteristiky látek byly měřeny na přístroji pro cyklickou voltametrii UM $\mu$ E Eco-Trend v následujícím uspořádání: disková grafitová elektroda o průměru 1 mm jako měrná elektroda, referenční nasycená argenticchloridová elektroda a pomocná platinová elektroda. Jako základní elektrolyt byl použit 0,1M roztok [Bu<sub>4</sub>N(PF<sub>6</sub>)] (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 130 mV/s.

- **Teoretické výpočty**

Teoretické výpočty byly provedeny v programu Gaussian 09<sup>96</sup> metodou DFT (density functional theory) s použitím funkcionálu B3LYP a setu bází 6-31G(d). Rozložení elektronových hustot bylo vypočteno pro molekulu v základním stavu s optimalizovanou geometrií. Teoretické výpočty byly provedeny Dr. Svobodou.

### 5.3 Syntézy

- **Příprava unimerů**



**Schéma 2:** Úprava fluorenu pro potřeby finálního Suzukiho couplingu. *i)* 1-bromhexan, tetrabutylammonium bromid, 50% hm. KOH, 80 °C; *ii)* B<sub>2</sub>Pin<sub>2</sub>, Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOK, 1,4-dioxan (bezvodý), 80 °C.

#### *2,7-Dibrom-9,9-dihexylfluoren*

2,7-Dibromfluoren (4,612 g; 14,23 mmol) a tetrabutylammonium bromid (918 mg; 2,85 mmol) byly smíchány s 1-bromhexanem (20 ml; 0,14 mol) a následně byl přidán vodný roztok hydroxidu draselného (75 ml, 50% hm.). Reakční směs byla následně za stálého míchání zahřívána na 80 °C po dobu 30 minut. Poté byla tato směs ochlazena na pokojovou teplotu a zneutralizována 1M roztokem HCl dokud pH vodné fáze nebylo neutrální. Výsledná

dvoufázová směs byla extrahována chloroformem. Organická fáze byla promyta vodou a solankou, následně vysušena bezvodým síranem hořečnatým a rozpouštědla byla odpařena na vakuové odparce. Nakonec byl nadbytečný 1-bromhexan vydestilován na Kugelrohr aparatuře (130 °C), kde byl získán požadovaný produkt ve formě žlutého viskózního oleje (výtěžek 6,584 g; 94 %).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, *d*-CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 7,53 – 7,50 (m, 2 H, F), 7,46 – 7,44 (m, 4 H, F), 1,93 – 1,89 (m, 4 H, Hex<sup>1</sup>), 1,15 – 1,00 (m, 12 H, Hex<sup>2</sup> – Hex<sup>4</sup>), 0,80 – 0,76 (t, *J* = 7,0 Hz, 6 H, Hex<sup>6</sup>), 0,62 – 0,56 (m, 4 H, Hex<sup>5</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, *d*-CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 152,7; 139,2; 130,3; 126,3; 121,6; 121,3; 55,8; 40,3; 31,6; 29,7; 23,8; 22,7; 14,1.

**IR (DRIFT), cm<sup>-1</sup>:** 3076 (w), 3022 (w), 2954 (s), 2928 (s), 2867 (m), 2857 (s), 1886 (w), 1775 (w), 1752 (w), 1741 (w), 1727 (w), 1666 (w), 1621 (w), 1596 (w), 1574 (w), 1568 (w), 1465 (m), 1456 (s), 1446 (s), 1416 (m), 1398 (w), 1377 (w), 1367 (w), 1341 (w), 1333 (w), 1318 (w), 1288 (w), 1274 (w), 1253 (m), 1226 (w), 1214 (w), 1168 (w), 1132 (w), 1111 (w), 1058 (m), 1032 (w), 1020 (w), 1004 (w), 979 (w), 945 (w), 895 (w), 873 (m), 844 (w), 809 (s), 782 (w), 760 (m), 748 (w), 724 (w), 683 (w), 665 (w), 650 (w), 601 (w), 591 (w), 539 (w), 521 (w), 474 (w), 441 (m).

**HRMS:** nalezeno *m/z*: 490,0863; pro C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub> vypočteno: 490,0865.

#### *2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dihexylfluoren*

Reakční podmínky pro syntézu boronátů byly převzaty z článku Liu et al.<sup>79</sup> 2,7-Dibrom-9,9-dihexylfluoren (3,050 g; 5,20 mmol), octan draselný (3,573 g; 36,4 mmol) a B<sub>2</sub>Pin<sub>2</sub> (3,961 g; 15,6 mmol) byly umístěny do reakční nádoby s katalyzátorem Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (114 mg; 0,156 mmol) a nádoba byla odplyněna pomocí vakuum-argonových cyklů. Poté byl pod argonovou atmosférou přidán bezvodý 1,4-dioxan (40 ml). Reakční směs byla ponechána reagovat při 80 °C po 48 hodin. Následně byla směs ochlazená na pokojovou teplotu, naředěna chloroformem a několikrát promyta demineralizovanou vodou v dělicí nálevce. Organická fáze byla vysušena bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrována a odpařena na vakuové odparce. Produkt je béžový prášek (výtěžek 2,590 g; 85 %).

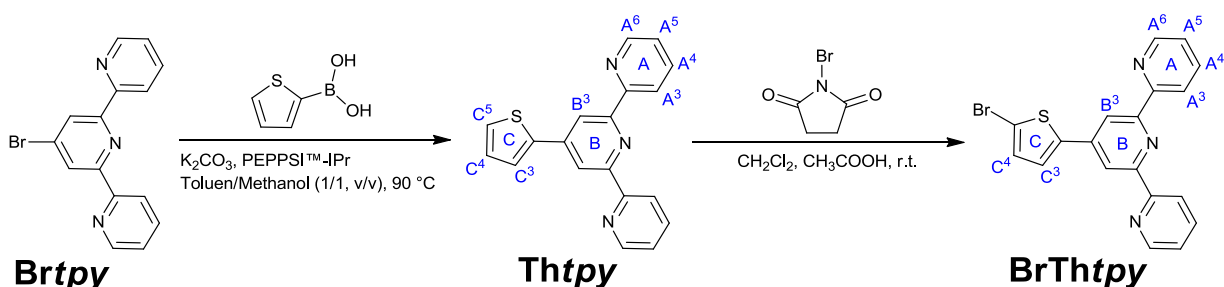
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $d\text{-CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,81 – 7,70 (m, 6 H, F), 2,01 – 1,97 (m, 4 H, Hex<sup>1</sup>), 1,25 (m, 24 H,  $-\text{CH}_3$  pinakol ester), 1,09 – 0,99 (m, 12 H, Hex<sup>2</sup> – Hex<sup>4</sup>), 0,74 (t,  $J = 7,0$  Hz, 6 H, Hex<sup>6</sup>), 0,56 – 0,52 (m, 4 H, Hex<sup>5</sup>).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $d\text{-CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 150,6; 144,0; 133,8; 129,0; 119,5; 83,8; 83,6; 55,3; 40,2; 31,6; 29,8; 25,2; 25,1; 25,0; 23,7; 22,7; 14,1.

$^{11}\text{B NMR}$  (128 MHz,  $d\text{-CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 30,69.

**IR (DRIFT),  $\text{cm}^{-1}$ :** 3056 (w), 2978 (s), 2927 (s), 2871 (m), 2857 (m), 1914 (w), 1812 (w), 1716 (w), 1608 (m), 1575 (w), 1471 (m), 1457 (m), 1425 (m), 1387 (s), 1371 (s), 1350 (s), 1308 (s), 1285 (s), 1255 (m), 1210 (m), 1185 (m), 1165 (m), 1143 (s), 1124 (s), 1081 (m), 1050 (w), 1005 (w), 983 (w), 961 (m), 926 (w), 908 (w), 875 (w), 850 (s), 825 (m), 761 (m), 748 (m), 725 (w), 708 (w), 698 (m), 670 (m), 648 (w), 558 (m), 548 (w), 518 (w), 491 (w), 419 (w).

**HRMS:** nalezeno  $m/z$ : 586,4359; pro  $\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{O}_4$  vypočteno: 586,4359.



**Schéma 3:** Postup přípravy BrThtpy.

#### 4'-(2-Thiofenyl)-2,2':6',2''-terpyridin **Thtpy**

Brtpy (600 mg; 1,92 mmol), 2-thiofenboronová kyselina (295 mg; 2,31 mmol), bezvodý uhličitan draselný (2,656 g; 19,2 mmol) a katalyzátor PEPPSI™-IPr (131 mg; 0,192 mmol) byly umístěny do reakční nádoby, která byla následně odplyněna pomocí vakuum-argonových cyklů. Poté byla tato směs pod argonovou atmosférou rozpuštěna ve směsi toluenu a methanolu (20 ml + 20 ml). Připravená směs byla za stálého míchání zahřívána při  $90\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 24 hodin. Následně byla ochlazená na pokojovou teplotu, extrahována chloroformem a promyta demineralizovanou vodou. Získaná organická fáze byla vysušena bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrována a odpařena na vakuové odparce. Poté byl k surovému produktu přidán

hexan a vzniklá byla přes noc míchána při pokojové teplotě. Hexan byl následně odebrán pipetou a zbytek byl odpařen na vakuové odparce. Přečištěný produkt byl růžový prášek (výtěžek 485 mg, 80 %). Čistota produktu byla 98 % a byla určena za pomoci plynové chromatografie.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 8,76 (ddd, 2 H,  $J_1 = 4,8$  Hz,  $J_2 = 1,7$  Hz,  $J_3 = 0,9$  Hz, A<sup>6</sup>), 8,73 (s, 2 H, B<sup>3</sup>), 8,67 (d, 2 H,  $J = 8,0$  Hz, A<sup>3</sup>), 7,91 (td, 2 H,  $J_1 = 7,8$  Hz,  $J_2 = 1,8$  Hz, A<sup>4</sup>), 7,83 (dd, 1 H,  $J_1 = 3,7$  Hz,  $J_2 = 1,0$  Hz, C<sup>3</sup>), 7,45 (dd, 1 H,  $J_1 = 5,0$  Hz,  $J_2 = 1,1$  Hz, C<sup>5</sup>), 7,38 (ddd, 2 H,  $J_1 = 7,6$  Hz,  $J_2 = 4,9$  Hz,  $J_3 = 1,2$  Hz, A<sup>5</sup>), 7,18 (dd, 1 H,  $J_1 = 5,0$  Hz,  $J_2 = 3,7$  Hz, C<sup>4</sup>)

**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 156,0; 149,0; 143,7; 141,9; 137,7; 128,5; 127,3; 126,2; 124,9; 124,1; 121,6; 117,5.

**IR (DRIFT), cm<sup>-1</sup>:** 3058 (w), 3015 (w), 1599 (w), 1583 (s), 1567 (m), 1548 (w), 1465 (m), 1446 (w), 1398 (s), 1266 (m), 1094 (m), 1074 (w), 1012 (m), 987 (w), 886 (m), 846 (w), 790 (s), 742 (m), 733 (m), 706 (m), 658 (m), 636 (w), 622 (w), 497 (w), 406 (m).

#### *4'-(5-Bromthiofen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridin BrThtpy*

Thtpy (485 mg; 1,54 mmol) byl v baňce rozpuštěn ve směsi dichlormethanu a kyseliny octové (15 ml + 15 ml). Baňka byla obalena alobalem a do roztoku byl přidán NBS (411 mg; 2,31 mmol). Roztok byl míchán při laboratorní teplotě přes noc a poté byla reakční směs zneutralizována nasyceným roztokem uhličitanu sodného, dokud docházelo k vývoji CO<sub>2</sub>. Poté byl roztok extrahován dichlormethanem, promyt demineralizovanou vodou a solankou. Následně byla organická fáze vysušena bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrována a odpařena na vakuové odparce. Tento surový produkt byl poté přečištěn filtrací přes sloupeček neutrální aluminy a za použití chloroformu. Přečištěný produkt byl bílý prášek (výtěžek 541 mg, 89 %).

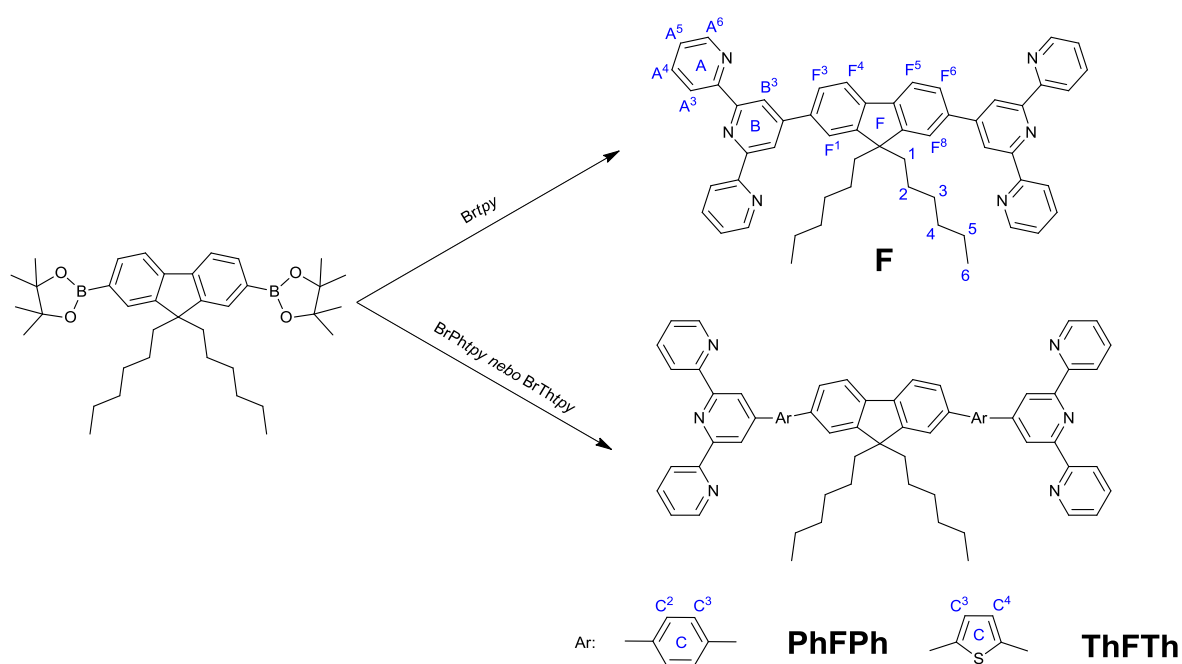
**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 8,74 (dd, 2 H,  $J_1 = 4,8$  Hz,  $J_2 = 0,8$  Hz, A<sup>6</sup>), 8,70 – 8,60 (m, 4 H, A<sup>3</sup> + B<sup>3</sup>), 7,90 (td, 2 H,  $J_1 = 7,7$  Hz,  $J_2 = 1,6$  Hz, A<sup>4</sup>), 7,56 (d, 1 H,  $J = 3,8$  Hz, C<sup>3</sup>), 7,38 (dd, 2 H,  $J_1 = 6,9$  Hz,  $J_2 = 5,0$  Hz, A<sup>5</sup>), 7,13 (d, 1 H,  $J = 3,9$  Hz, C<sup>4</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 156,7; 156,3; 149,6; 144,1; 142,3; 137,3; 131,6; 126,4; 124,4; 121,8; 117,1; 114,7.

**IR (DRIFT), cm<sup>-1</sup>:** 3092 (w), 3064 (m), 3016 (w), 2990 (w), 2924 (w), 1601 (m), 1584 (s), 1568 (s), 1555 (m), 1546 (m), 1531 (m), 1506 (w), 1478 (m), 1468 (s), 1447 (s), 1428 (m), 1399 (s), 1357 (w), 1310 (w), 1278 (w), 1265 (m), 1250 (m), 1221 (w), 1200 (w), 1148 (w), 1122 (m),

1088 (w), 1078 (w), 1064 (m), 1046 (m), 1017 (w), 989 (m), 966 (m), 880 (m), 868 (w), 848 (w), 781 (s), 722 (m), 739 (s), 727 (s), 682 (m), 659 (m), 639 (w), 630 (w), 624 (m), 550 (w), 493 (m), 462 (m).

**HRMS:** nalezeno  $m/z$ : 394,0009; pro  $C_{19}H_{13}N_3BrS$  vypočteno: 394,0008.



**Schéma 4:** Schéma syntézy unimerů.

#### *4',4''''-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2,7-diyl)di-2,2':6',2''-terpyridin F*

*Brtpy* (380 mg; 1,22 mmol), 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- 9,9-dihexylfluoren (428 mg; 0,73 mmol), bezvodý uhličitan draselný (1,682 g; 12,2 mmol) a katalyzátor PEPPSI™-IPr (83 mg; 0,122 mmol) byly umístěny do reakční nádoby, která byla následně odplyněna pomocí vakuum-argonových cyklů. Poté byla tato směs pod argonovou atmosférou rozpuštěna ve směsi toluenu a methanolu (15 ml + 15 ml). Připravená směs byla za stálého míchání zahřívána při 90 °C po dobu 24 hodin. Následně byla ochlazena na pokojovou teplotu, extrahována chloroformem a promyta demineralizovanou vodou. Získaná organická fáze byla vysušena bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrována a odpařena na vakuové odparce. Tento surový produkt byl poté přečištěn za pomoci kolonové chromatografie na neutrální



alumině za použití směsi tetrahydrofuranu a hexanu (1/3, v/v) jako mobilní fáze. Produktem byla bílá krystalická látka (výtěžek 340 mg, 57 %).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, *d*-CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 8,82 (s, 4 H, B<sup>3</sup>), 8,78 (ddd, *J*<sub>1</sub> = 4,8 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1,7 Hz, *J*<sub>3</sub> = 0,8 Hz, 4 H, A<sup>6</sup>), 8,70 (d, *J* = 7,9 Hz, 4 H, A<sup>3</sup>), 7,95 – 7,88 (m, 10 H, F + A<sup>4</sup>), 7,39 (ddd, *J*<sub>1</sub> = 7,5 Hz, *J*<sub>2</sub> = 4,8 Hz, *J*<sub>3</sub> = 1,1 Hz, 4 H, A<sup>5</sup>), 2,19 – 2,15 (m, 4 H, Hex<sup>1</sup>), 1,19 – 1,00 (m, 12 H, Hex<sup>2</sup> – Hex<sup>4</sup>), 0,75 (m, 10 H, Hex<sup>5</sup> + Hex<sup>6</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, *d*-CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 156,4; 156,0; 152,3; 151,1; 149,2; 141,7; 137,9; 137,2; 126,8; 124,0; 121,7; 120,7; 119,3; 56,0; 40,6; 31,7; 29,8; 23,9; 22,7; 14,1.

**IR (DRIFT), cm<sup>-1</sup>:** 3052 (m), 3013 (m), 2953 (s), 2928 (s), 2856 (s), 1601 (m), 1584 (s), 1567 (s), 1548 (m), 1479 (m), 1467 (s), 1441 (m), 1428 (m), 1412 (m), 1395 (s), 1361 (w), 1276 (w), 1265 (m), 1229 (w), 1146 (w), 1123 (m), 1096 (w), 1089 (w), 1074 (m), 1041 (m), 1006 (m), 990 (m), 962 (w), 909 (w), 886 (m), 849 (w), 824 (m), 792 (s), 739 (s), 690 (m), 676 (w), 659 (m), 628 (m), 622 (m), 517 (w), 448 (w), 404 (m).

**HRMS** nalezeno *m/z*: 819,4146; pro C<sub>55</sub>H<sub>52</sub>N<sub>6</sub>Na vypočteno: 820,0316.

#### *4',4''''-((9,9-dihexyl-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(4,1-fenylen))di-2,2':6',2''-terpyridin PhFPb*

BrPhtpy (419 mg; 1,08 mmol), 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- 9,9-dihexylfluoren (380 mg; 0,65 mmol), bezvodý uhličitán draselný (1,491 g; 10,8 mmol) a katalyzátor PEPPSI™-IPr (73 mg; 0,108 mmol) byly umístěny do reakční nádoby, která byla následně odplyněna pomocí vakuum-argonových cyklů. Poté byla tato směs pod argonovou atmosférou rozpuštěna ve směsi toluenu a methanolu (15 ml + 15 ml). Připravená směs byla za stálého míchání zahřívána při 90 °C po dobu 24 hodin. Následně byla ochlazená na pokojovou teplotu, extrahována chloroformem a promyta demineralizovanou vodou. Získaná organická fáze byla vysušena bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrována a odpařena na vakuové odparce. Tento surový produkt byl poté přečištěn za pomoci kolonové chromatografie na neutrální alumině, za použití směsi tetrahydrofuranu a hexanu (1/3, v/v) jako mobilní fáze. Produktem byla bílá krystalická látka (výtěžek 360 mg, 72%).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, *d*-CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 8,86 (s, 4 H, B<sup>3</sup>), 8,79 – 8,77 (m, 4 H, A<sup>6</sup>), 8,72 (d, *J* = 8,0 Hz, 4 H, A<sup>3</sup>), 8,07 (d, *J* = 8,4 Hz, 4 H, C<sup>2</sup>), 7,93 (ddd, *J*<sub>1</sub> = 7,8 Hz, *J*<sub>2</sub> = *J*<sub>3</sub> = 1,8 Hz, 4 H, A<sup>4</sup>), 7,86 – 7,83 (m, 6 H, F + C<sup>3</sup>), 7,70 – 7,67 (m, 4 H, F), 7,40 (ddd, *J*<sub>1</sub> = 7,5 Hz, *J*<sub>2</sub> = 4,8 Hz, *J*<sub>3</sub> =

1,1 Hz, 4 H, A<sup>5</sup>), 2,14 – 2,10 (m, 4 H, Hex<sup>1</sup>), 1,15 – 1,11 (m, 12 H, Hex<sup>2</sup> – Hex<sup>4</sup>), 0,80 – 0,76 (m, 10 H, Hex<sup>5</sup> + Hex<sup>6</sup>).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, *d*-CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 156,1; 155,8; 152,1; 150,1; 149,0; 142,6; 140,5; 139,5; 137,5; 137,1; 127,89; 127,8; 126,3; 124,1; 121,8; 121,6; 120,3; 119,1; 55,6; 40,6; 31,6; 29,8; 24,0; 22,7; 14,2.

IR (DRIFT), cm<sup>-1</sup>: 3661 (w), 3370 (w), 3211 (w), 3132 (w), 3085 (m), 3061 (m), 3030 (m), 3017 (m), 2949 (s), 2925 (s), 2867 (s), 2857 (s), 1972 (w), 1946 (w), 1916 (w), 1874 (w), 1846 (w), 1794 (w), 1604 (m), 1586 (s), 1566 (s), 1542 (m), 1519 (m), 1467 (s), 1442 (m), 1421 (m), 1407 (m), 1389 (s), 1311 (w), 1266 (m), 1230 (w), 1195 (w), 1131 (m), 1113 (m), 1087 (m), 1076 (m), 1039 (m), 1014 (m), 991 (m), 961 (w), 904 (m), 889 (m), 852 (m), 841 (m), 818 (s), 789 (s), 745 (m), 734 (s), 712 (w), 682 (m), 660 (m), 623 (m), 601 (w), 579 (w), 559 (w), 530 (m), 515 (m), 490 (w), 446 (w).

HRMS nalezeno *m/z*: 949,4954; pro C<sub>67</sub>H<sub>61</sub>N<sub>6</sub> vypočteno: 949,4952.

*4',4''''-(5,5'-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(thiofen-5,2-diyl))di-2,2':6',2''-terpyridin ThFTh*

BrThtpy (411 mg; 1,04 mmol), 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- 9,9-dihexylfluoren (367 mg; 0,63 mmol), bezvodý uhličitán draselný (1,441 g; 10,4 mmol) a katalyzátor PEPPSI<sup>TM</sup>-IPr (71 mg; 0,104 mmol) byly umístěny do reakční nádoby, která byla následně odplyněna pomocí vakuum-argonových cyklů. Poté byla tato směs pod argonovou atmosférou rozpuštěna ve směsi toluenu a methanolu (20 ml + 20 ml). Připravená směs byla za stálého míchání zahřívána při 90 °C po dobu 24 hodin. Následně byla ochlazená na pokojovou teplotu, extrahována chloroformem a promyta demineralizovanou vodou. Získaná organická fáze byla vysušena bezvodým síranem hořečnatým, přefiltrována a odpařena na vakuové odparce. Tento surový produkt byl poté přečištěn za pomoci kolonové chromatografie na neutrální alumině, za použití směsi tetrahydrofuranu a hexanu (1/3, v/v) jako mobilní fáze. Produktem byl intenzivně žlutý prášek (výtěžek 392 mg, 78 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, *d*<sub>2</sub>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ ppm: 8,77 – 8,75 (m, 8 H, B<sup>3</sup> + A<sup>5</sup>), 8,69 (d, *J* = 8,0 Hz, 4 H, A<sup>3</sup>), 7,92 (ddd, *J*<sub>1</sub> = 7,7 Hz, *J*<sub>2</sub> = *J*<sub>3</sub> = 1,8 Hz, 4 H, A<sup>4</sup>), 7,83 (d, *J* = 3,8 Hz, 2 H, C<sup>3</sup>), 7,81 – 7,73 (m, 6 H, F), 7,53 (d, *J* = 3,8 Hz, 2 H, C<sup>4</sup>), 7,40 (ddd, *J*<sub>1</sub> = 7,4 Hz, *J*<sub>2</sub> = 4,8 Hz, *J*<sub>3</sub> = 1,1 Hz, 4 H,

A<sup>5</sup>), 2,21 – 2,03 (m, 4 H, Hex<sup>1</sup>), 1,22 – 1,00 (m, 12 H, Hex<sup>2</sup> – Hex<sup>4</sup>), 0,82 – 0,65 (m, 10 H, Hex<sup>5</sup> + Hex<sup>6</sup>).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, d<sub>2</sub>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ ppm: 156,8; 156,4; 152,6; 149,8; 148,9; 147,2; 143,6; 141,3; 137,4; 133,5; 127,5; 125,4; 124,8; 121,7; 120,9; 117,0; 56,1; 41,0; 32,1; 30,3; 24,5; 23,3; 14,3.

IR (DRIFT), cm<sup>-1</sup>: 3062 (w), 3052 (w), 3014 (w), 2963 (m), 2939 (m), 2923 (m), 2913 (m), 2881 (m), 2867 (m), 2851 (m), 1598 (m), 1583 (s), 1566 (s), 1546 (m), 1531 (w), 1466 (m), 1451 (m), 1434 (m), 1398 (m), 1362 (w), 1331 (w), 1265 (w), 1144 (w), 1126 (w), 1095 (w), 1077 (w), 1064 (w), 1043 (w), 1015 (w), 1004 (w), 988 (w), 882 (m), 877 (m), 813 (w), 795 (s), 789 (s), 776 (m), 751 (m), 741 (m), 721 (m), 677 (w), 658 (w), 633 (w), 623 (w), 508 (w), 470 (w), 428 (w).

HRMS nalezeno *m/z*: 961,4081; pro C<sub>63</sub>H<sub>57</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> vypočteno: 962,2991.

#### • Příprava metalo-supramolekulárních polymerů

Metalo-supramolekulární polymery byly připraveny jednoduše smícháním roztoku unimeru (1 ekv.) ve směsi chloroformu a acetonitrilu (1/1, v/v) o koncentraci 2·10<sup>-5</sup> M s odpovídajícím množstvím příslušné kovové soli (1 ekv.) rozpuštěné v již zmíněném roztoku unimeru (koncentrace kovu 2·10<sup>-3</sup> M). Po silném promíchání a 24hodinovém stání bylo rozpouštědlo odpařeno za vzniku pevného MSP (Schéma 5).

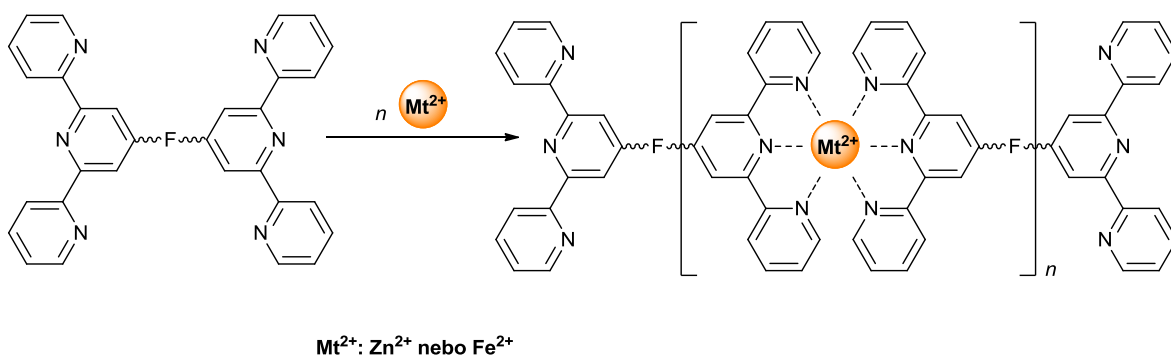


Schéma 5: Samo-seskupování unimerů do MSP.

## 5.4 Příprava vzorků pro studium samo-seskupovacích procesů

- **Spektroskopická měření**

Pro spektroskopická měření byla připravena sada 13 roztoků (**Tab. 5**) s konstantním obsahem unimeru a vzrůstajícím množstvím iontů kovu. Roztoky byly ponechány 24 hodin stát pro ustavení rovnováhy a poté měřeny jejich vlastnosti za pomoci spektroskopických metod. Pro přípravu těchto roztoků byly použity výhradně chloristany zinečnatých a železnatých iontů. Unimer byl rozpuštěn ve směsi chloroformu a acetonitrilu (1/1, v/v). Koncentrace roztoků unimerů byla  $2 \cdot 10^{-5}$  M. Kovové soli byly přidávány z roztoku o koncentraci  $2 \cdot 10^{-3}$  M a byly rozpuštěny v roztoku unimeru pro udržení konstantní koncentrace unimeru. Parametr  $r$  je definován jako molární poměr mezi ionty kovu a unimerem ( $n_{M^{2+}}/n_U$ ).

**Tab. 5:** Postup přípravy sady roztoků pro spektroskopická měření.

Vzorek č.	$V_U$ (ml)	$V_{M^{2+}}$ ( $\mu$ l)	$r$
0	2	0	0,0
1	2	2	0,1
2	2	4	0,2
3	2	6	0,3
4	2	8	0,4
5	2	10	0,5
6	2	12	0,6
7	2	16	0,8
8	2	20	1,0
9	2	25	1,25
10	2	30	1,5
11	2	40	2,0
12	2	60	3,0

$$c_U = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}; c_{M^{2+}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}; r = n_{M^{2+}}/n_U.$$

- **Vzorky pro GPC analýzu a viskozitní experimenty**

Pro GPC analýzu a viskozitní experimenty bylo zapotřebí připravit koncentrovanější vzorky (25krát), než tomu bylo v případě spektroskopických měření (**Tab. 6**). Roztok unimeru o koncentraci 0,5 mM byl smíchán s požadovaným objemem roztoku kovové soli. Kovové soli byly přidávány z roztoku o koncentraci 0,05 M (soli byly rozpuštěny v roztoku unimeru, pro udržení konstantní koncentrace unimeru). Před měřením byly vzorky ponechány 24 hodin stát pro ustavení rovnováhy. Parametr  $r$  je definován jako molární poměr mezi ionty kovu a unimerem ( $n_{M^{2+}}/n_U$ ).

**Tab. 6:** Postup přípravy sady roztoků pro GPC analýzu a viskozitní experimenty.

Vzorek č.	$V_U$ (ml)	$V_{M^{2+}}$ ( $\mu$ l)	$r$
0	2	0	0,0
1	2	4	0,2
2	2	10	0,5
3	2	16	0,8
4	2	20	1,0
5	2	25	1,25
6	2	30	1,5
7	2	40	2,0

$c_U = 0,5$  mM;  $c_{M^{2+}} = 0,05$  M;  $r = n_{M^{2+}}/n_U$ .

## 6 Závěr

V rámci diplomové práce byly připraveny tři unimery obsahující molekulu fluorenu v centrálním bloku opatřeného dvěma koncovými *tpy* skupinami. Centrální blok je tvořen buď samotným fluorenem, nebo je ke koncové *tpy* skupině připojen přes 1,4-fenylenovou nebo thiofen-2,5-diylovou spojku. Unimery byly použity k přípravě metalo-supramolekulárních polymerů (MSP) se zinečnatými nebo železnatými ionty.

Shrnutí spektroskopických vlastností připravených unimerů a MSP je uvedeno v **Tab. 7**. S prodloužením centrálního bloku o aromatickou spojku dochází k zvětšení rozsahu delokalizace elektronů v molekule a posunu absorpčních i emisních spekter do červené oblasti. Zavedení thiofenové spojky tento efekt ještě zesiluje, neboť způsobuje větší planarizaci molekul než v případě ostatních dvou unimerů. Zavedení thiofenů do struktury unimeru se však negativně projevuje na kvantových výtěžcích fluorescence v roztoku, kde jsou více uplatněny nezářivé přechody.

**Tab. 7:** Shrnutí spektroskopických vlastností připravených unimerů a MSP.

	UV-vis absorpce		Luminiscence		Stokesův posun	
	$\lambda_A$ , nm		$\lambda_F$ , nm ( $\Phi$ , %)		$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	
	roztok	film	roztok	film	roztok	film
<i>Unimery</i>						
<b>F</b>	338	345	379, 395 (72)	432 (14)	4270	5840
<b>PhFPh</b>	350	354	422 (84)	414, 435 (37)	4880	5260
<b>ThFTh</b>	400	424	456, 473 (42)	582 (29)	3860	6400
<i>Zn-polymer</i>						
<b>P<sub>Zn</sub>F</b>	377	389	475	474 (15)	5470	4610
<b>P<sub>Zn</sub>PhFPh</b>	385	400	585	535 (10)	8880	6310
<b>P<sub>Zn</sub>ThFTh</b>	452	454	591	585 (3)	5200	4930
<i>Fe-polymer</i>						
	UV-vis absorpce					
	roztok		film			
	$\lambda_A$ , nm	$\lambda_{MLCT}$ , nm	$\lambda_A$ , nm	$\lambda_{MLCT}$ , nm		
<b>P<sub>Fe</sub>F</b>	382	582	383	586		
<b>P<sub>Fe</sub>PhFPh</b>	382	575	383	581		
<b>P<sub>Fe</sub>ThFTh</b>	435	599	439	610		

Roztoková spektra byla měřena ve směsi chloroformu a acetonitrilu (1/1, v/v) při koncentraci  $2 \cdot 10^{-5}$  M. Tenké filmy byly připraveny opakovaným nanášením a odpařením roztoku analytu na křemennou kyvetu.

Při vzniku MSP dochází k posunu absorpčních spekter do červené oblasti, což dobře koresponduje s prodloužením řetězců a tím i míry delokalizace elektronů podél řetězce. V emisních spektrech Zn-polymerů je pozorován posun do červené oblasti až o 160 nm oproti roztoku příslušného unimeru. Při přechodu z roztoku do tenkého filmu polymerů nedochází k výrazným změnám poloh maxim absorpčních a emisních pásů, což je způsobeno objemnými komplexy  $[Mttpy_2]^{2+}$ , které brání uspořádávání polymerů do organizovanějších struktur. Fe-polymery nevykazují luminiscenci, ale jejich absorpční spektra obsahují MLCT pás, který je zodpovědný za rozšíření absorpční oblasti připravených látek až k 600 nm.

Průběh seskupování unimerů do řetězců MSP byl vyšetřován pomocí spektroskopických metod doplněných o GPC a viskozimetrická měření. Bylo prokázáno, že **F** a **PhFPh** preferují tvorbu delších řetězců s užší distribucí molekulových hmotností a při nadbytku kovových iontů dochází k rovnovážnému zkracování řetězců a vysycování koncových *tpy* ligandů nadbytečnými ionty kovů. Pro **ThFTh** byly v roztocích rozlišeny různě dlouhé oligomerní řetězce, které jsou v systému přítomny při všech měřených poměrech mezi  $Fe^{2+}$  a **ThFTh**. Efekt zkracování řetězců a vysycování koncových *tpy* ligandů nadbytečnými ionty kovů zde není pozorován v takové míře jako u předchozích systémů. Pomocí samo-kalibrační závislosti se pro systémy  $Fe^{2+}/ThFTh$  podařilo získat distribuci polymerizačních stupňů. Pro ekvimolární zastoupení  $Fe^{2+}$  a **ThFTh** v roztoku o koncentraci  $5 \cdot 10^{-4}$  M byl získán početně střední polymerizační stupeň 7. Systémy se  $Zn^{2+}$  ionty není možné charakterizovat z hlediska velikosti molekul metodou GPC z důvodu jejich rychlé konstituční dynamiky. Viskozimetrická měření ukazují, že Zn-polymery tvoří kratší řetězce než Fe-polymery a dávají důkaz o zkracování řetězců při nadstechimetrickém obsahu  $Zn^{2+}$  iontů v systému. Přestože Zn-polymery tvoří kratší řetězce, rozsah delokalizace elektronů je zde větší, jak dokazují absorpční spektra.

Připravené unimery a zejména MSP pokrývají širokou oblast fyzikálně-chemických a optických vlastností, díky kterým nabízejí slibné uplatnění na poli organických polovodičů.

## 7 Reference

- 1 A. Ciferri, Ed., *Supramolecular Polymers*, CRC Press, 2 nd., 2005.
- 2 C. J. Pedersen, *Angew. Chemie*, 1988, **27**, 1021–1027.
- 3 J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2009.
- 4 M. Zhang, P. Lu, Y. Ma and J. Shen, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 6535–6538.
- 5 H. Irving and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3192–3210.
- 6 R. Dobrawa and F. Würthner, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2005, **43**, 4981–4995.
- 7 G. T. Morgan and H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc., Trans.*, 1920, **117**, 1456–1465.
- 8 K. Yamasaki and M. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1324–1324.
- 9 G. T. Morgan and F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, 1932, 20–30.
- 10 M. A. El-Gahami, S. A. Ibrahim, D. M. Fouad and A. M. Hammam, *J. Chem. Eng. Data*, 2003, **48**, 29–31.
- 11 A. M. W. Cargill Thompson, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **160**, 1–52.
- 12 R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle and R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 622–625.
- 13 R. Hogg and R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, 1962, 341–350.
- 14 T. Vitvarová, J. Zedník, M. Bláha, J. Vohlídal and J. Svoboda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **2012**, 3866–3874.
- 15 A. Ciferri, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, **23**, 511–529.
- 16 S. Schmatloch, A. M. J. van den Berg, A. S. Alexeev, H. Hofmeier and U. S. Schubert, *Macromolecules*, 2003, **36**, 9943–9949.
- 17 M. Chiper, M. A. R. Meier, J. M. Kranenburg and U. S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.*, 2007, **208**, 679–689.
- 18 M. Chiper, R. Hoogenboom and U. S. Schubert, *Eur. Polym. J.*, 2010, **46**, 260–269.
- 19 R. R. Pal, M. Higuchi and D. G. Kurth, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 3562–3565.



- 20 A. Wild, A. Winter, F. Schlütter and U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1459–1511.
- 21 G. Schwarz, Y. Bodenthin, T. Geue, J. Koetz and D. G. Kurth, *Macromolecules*, 2010, **43**, 494–500.
- 22 M. Higuchi and D. G. Kurth, *Chem. Rec.*, 2007, **7**, 203–209.
- 23 W. Szczerba, M. Schott, H. Riesemeier, A. F. Thünemann and D. G. Kurth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 19694–19701.
- 24 M. Chipper, R. Hoogenboom and U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, **30**, 565–578.
- 25 T. K. Sievers, A. Vergin, H. Möhwald and D. G. Kurth, *Langmuir*, 2007, **23**, 12179–12184.
- 26 R. Dobrawa, P. Ballester, C. R. Saha-Möller and F. Würthner, *Metal-Containing and Metallosupramolecular Polymers and Materials*, American Chemical Society, Washington, DC, 2006, vol. 928.
- 27 S.-C. Yu, C.-C. Kwok, W.-K. Chan and C.-M. Che, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1643–1647.
- 28 P. Štenclová-Bláhová, J. Svoboda, I. Šloufová and J. Vohlídal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 13743–13756.
- 29 P. Štenclová, K. Šichová, I. Šloufová, J. Zedník, J. Vohlídal and J. Svoboda, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 1208–1224.
- 30 D. Rais, M. Menšík, P. Štenclová-Bláhová, J. Svoboda, J. Vohlídal and J. Pflieger, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 6203–6214.
- 31 G. A. Vaughan and D. W. Grant, *Analyst*, 1954, **79**, 776–779.
- 32 K. Griesbaum, A. Behr, D. Biedenkapp, H.-W. Voges, D. Garbe, C. Paetz, G. Collin, D. Mayer and H. Höke, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000, pp. 394–427.
- 33 B. Birks, John, *Photophysics of aromatic molecules*, Wiley-Interscience, 1970.
- 34 D. M. Burns and J. Iball, *Nature*, 1954, **173**, 635–635.
- 35 R. E. Gerkin, A. P. Lundstedt and W. J. Reppart, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct.*

- Commun.*, 1984, **40**, 1892–1894.
- 36 S. Setayesh, A. C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Müllen, F. Meghdadi, E. J. W. List and G. Leising, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 946–953.
- 37 B. Liu, B. S. Gaylord, S. Wang and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 6705–6714.
- 38 K.-T. Wong, Y.-Y. Chien, R.-T. Chen, C.-F. Wang, Y.-T. Lin, H.-H. Chiang, P.-Y. Hsieh, C.-C. Wu, C. H. Chou, Y. O. Su, G.-H. Lee and S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 11576–11577.
- 39 R. G. Clarkson and M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2881–2891.
- 40 Y. Geng, D. Katsis, S. W. Culligan, J. J. Ou, S. H. Chen and L. J. Rothberg, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 463–470.
- 41 L.-H. Xie, T. Fu, X.-Y. Hou, C. Tang, Y.-R. Hua, R.-J. Wang, Q.-L. Fan, B. Peng, W. Wei and W. Huang, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 6421–6424.
- 42 T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki and K. Kubota, *Macromolecules*, 1992, **25**, 1214–1223.
- 43 N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457–2483.
- 44 R. Scholl, C. Seer and R. Weitzenböck, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, 1910, **43**, 2202–2209.
- 45 M. Fukuda, K. Sawada and K. Yoshino, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1993, **31**, 2465–2471.
- 46 D. Katsis, Y. H. Geng, J. J. Ou, S. W. Culligan, A. Trajkovska, S. H. Chen and L. J. Rothberg, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1332–1339.
- 47 V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klärner, R. D. Miller and D. C. Miller, *Macromolecules*, 1999, **32**, 361–369.
- 48 E. J. W. List, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas and U. Scherf, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 374–378.
- 49 K. Becker, J. M. Lupton, J. Feldmann, B. S. Nehls, F. Galbrecht, D. Q. Gao and U. Scherf, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 364–370.

- 50 M. R. Craig, M. M. de Kok, J. W. Hofstraat, A. P. H. J. Schenning and E. W. Meijer, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 2861–2862.
- 51 S. Beaupré, M. Ranger and M. Leclerc, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, **21**, 1013–1018.
- 52 P. K. Tsolakis and J. K. Kallitsis, *Chem. - Eur. J.*, 2003, **9**, 936–943.
- 53 T. Burnell, J. A. Cella, P. Donahue, A. Duggal, T. Early, C. M. Heller, J. Liu, J. Shiang, D. Simon, K. Slowinska, M. Sze and E. Williams, *Macromolecules*, 2005, **38**, 10667–10677.
- 54 G. Jiang, J. Wu, B. Yao, Y. Geng, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, X. Jing and F. Wang, *Macromolecules*, 2006, **39**, 7950–7958.
- 55 G. Jiang, B. Yao, Y. Geng, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, X. Jin and F. Wang, *Macromolecules*, 2006, **39**, 1403–1409.
- 56 C.-C. Wu, T.-L. Liu, Y.-T. Lin, W.-Y. Hung, T.-H. Ke, K.-T. Wong and T.-C. Chao, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 1172–1174.
- 57 L.-Y. Chen, T.-H. Ke, C.-C. Wu, T.-C. Chao, K.-T. Wong and C.-C. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 163509(1)–163509(3).
- 58 C.-C. Wu, Y.-T. Lin, K.-T. Wong, R.-T. Chen and Y.-Y. Chien, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 61–65.
- 59 Z. Q. Gao, Z. H. Li, P. F. Xia, M. S. Wong, K. W. Cheah and C. H. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 3194–3199.
- 60 S. W. Culligan, Y. Geng, S. H. Chen, K. Klubek, K. M. Vaeth and C. W. Tang, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1176–1180.
- 61 S. Lattante, M. Anni, M. Salerno, L. Lagonigro, R. Cingolani, G. Gigli, M. Pasini, S. Destri and W. Porzio, *Opt. Mater.*, 2006, **28**, 1072–1075.
- 62 J. Salbeck, M. Schörner and T. Fuhrmann, *Thin Solid Films*, 2002, **417**, 20–25.
- 63 H.-W. Lin, C.-L. Lin, C.-C. Wu, T.-C. Chao and K.-T. Wong, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 071910–071912.
- 64 Y.-Y. Noh, D.-Y. Kim, Y. Yoshida, K. Yase, B.-J. Jung, E. Lim, H.-K. Shim and R.

- Azumi, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 2953–2955.
- 65 Y.-Y. Noh, D.-Y. Kim, Y. Yoshida, K. Yase, B.-J. Jung, E. Lim, H.-K. Shim and R. Azumi, *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**, 104504–104510.
- 66 Y.-Y. Noh, R. Azumi, M. Goto, B.-J. Jung, E. Lim, H.-K. Shim, Y. Yoshida, K. Yase and D.-Y. Kim, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 3861–3870.
- 67 M. Carrasco-Orozco, W. C. Tsoi, M. O’Neill, M. P. Aldred, P. Vlachos and S. M. Kelly, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1754–1758.
- 68 W. C. Tsoi, M. O’Neill, M. P. Aldred, S. P. Kitney, P. Vlachos and S. M. Kelly, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 5475–5484.
- 69 K. W. Cheng, C. S. C. Mak, W. K. Chan, A. M. Ching Ng and A. B. Djurišić, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2008, **46**, 1305–1317.
- 70 D. A. Turchetti, M. M. Nolasco, D. Szczerbowski, L. D. Carlos and L. C. Akcelrud, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 26238–26248.
- 71 K. R. J. Thomas, J. T. Lin, C.-P. Chang, C.-H. Chuen and C.-C. Cheng, *J. Chinese Chem. Soc.*, 2002, **49**, 833–840.
- 72 P. G. Lacroix and I. Malfant, *MRS Proc.*, 2015, **1767**, 65–74.
- 73 S.-C. Yuan, H.-B. Chen, Y. Zhang and J. Pei, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 5701–5704.
- 74 Z. Ji, S. Li, Y. Li and W. Sun, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1337–1346.
- 75 H. Padhy, M. Ramesh, D. Patra, R. Satapathy, M. K. Pola, H.-C. Chu, C.-W. Chu, K.-H. Wei and H.-C. Lin, *Macromol. Rapid Commun.*, 2012, **33**, 528–533.
- 76 P. D. Vellis, J. A. Mikroyannidis, C.-N. Lo and C.-S. Hsu, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2008, **46**, 7702–7712.
- 77 M. Fakis, I. Ftilis, S. Stefanatos, P. Vellis, J. Mikroyannidis, V. Giannetas and P. Persephonis, *Dye. Pigment.*, 2009, **81**, 63–68.
- 78 Y.-Y. Chen, Y.-T. Tao and H.-C. Lin, *Macromolecules*, 2006, **39**, 8559–8566.
- 79 B. Liu, T. T. T. Dan and G. C. Bazan, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 2432–2438.
- 80 M. Beley, D. Delabouglise, G. Houppy, J. Husson and J.-P. Petit, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 3075–3083.

- 81 Q. Hu, Y. Tan, M. Liu, J. Yu, Y. Cui and Y. Yang, *Dye. Pigment.*, 2014, **107**, 45–50.
- 82 E. C. Constable, R. Handel, C. E. Housecroft, M. Neuburger, E. R. Schofield and M. Zehnder, *Polyhedron*, 2004, **23**, 135–143.
- 83 A. R. Rabindranath, A. Maier, M. Schäfer and B. Tieke, *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, **210**, 659–668.
- 84 P. S. Braterman, J. I. Song and R. D. Peacock, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 555–559.
- 85 A. Barbieri, B. Ventura, F. Barigelletti, A. De Nicola, M. Quesada and R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7359–7368.
- 86 G. Albano, V. Balzani, E. C. Constable, M. Maestri and D. R. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **277**, 225–231.
- 87 D. H. Wilkins and G. Frederick Smith, *Anal. Chim. Acta*, 1953, **9**, 338–348.
- 88 P. Habitz and W. H. E. Schwarz, *Theor. Chim. Acta*, 1973, **28**, 267–282.
- 89 C. Ringenbach, A. De Nicola and R. Ziessel, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 4708–4719.
- 90 R. Siebert, Y. Tian, R. Camacho, A. Winter, A. Wild, A. Krieg, U. S. Schubert, J. Popp, I. G. Scheblykin and B. Dietzek, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 16041–16050.
- 91 J. R. Lakowicz, *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, 2002, vol. 5.
- 92 R. Siebert, A. Winter, M. Schmitt, J. Popp, U. S. Schubert and B. Dietzek, *Macromol. Rapid Commun.*, 2012, **33**, 481–497.
- 93 R. Englman and J. Jortner, *Mol. Phys.*, 1970, **18**, 145–164.
- 94 D. G. Kurth, M. Schütte and J. Wen, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2002, **198-200**, 633–643.
- 95 M. A. R. Meier, B. G. G. Lohmeijer and U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, 2003, **24**, 852–857.
- 96 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,

H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, 2009.