

Charles University in Prague, Faculty of Science

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta

Study program: Macromolecular Chemistry

Studijní program: Makromolekulární chemie

Summary of the Ph.D. Thesis

Autoreferát dizertační práce



**Synthesis and properties of conjugated
metallo-supramolecular polymers**

Příprava a vlastnosti konjugovaných
organokovových polymerů

RNDr. Pavla Štenclová

Supervisor/Školitel: RNDr. Jan Svoboda, Ph.D.

Prague, 2015

Abstract

More than twenty new bis(*tpy*)oligothiophenes (*tpy* stands for 2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl) with unsubstituted as well as substituted (with methyl, hexyl, bromohexyl or 6-(4-methoxyphenoxy)hexyl groups) central blocks comprising one to four thiophene rings have been prepared as building blocks (unimers) for constitutional dynamic metallo-supramolecular polymers (MSPs) soluble in common organic solvents. In addition a series of ionic unimers soluble in alcohols and partially in water have been prepared by modification of bromohexyl unimers with trimethylamine or triethylphosphine.

Spectroscopic studies have shown that the steric hindrances prevail over the electronic effects of substituents as regards the impact on the delocalization of electrons along unimer chains. Unimers with high steric hindrances in the middle of the central oligothiophene block were found to behave nearly like the unimers with half central block.

Three stages of the assembly of MSPs from unimers and metal ions in solutions were characterized by the UV/vis and fluorescence spectroscopy, viscometry and size exclusion chromatography: (i) formation of dimers $U-Mt^{2+}-U$ in the early stages of assembling, (ii) assembly to longer MSPs chains, and (iii) end-capping with surplus metal ions and partial decomposition of MSPs chains.

The observed changes in optical absorption spectra indicate a significantly increased extent of the delocalization of electrons upon binding the unimer molecules into polymer chains. On the other hand, a blue shift of luminescence emission in thin films of the most of MSPs compared to parent unimers indicates that the bulky *tpy*- Mt^{2+} -*tpy* linkages suppress efficient planarization of unimer units in thin films of MSPs. Fe-MSPs exhibit MLCT band giving them typical blue color and are non-emissive in contrast to Zn-MSPs.

Evidences from spectroscopic, viscometric and SEC techniques proved fast constitutional dynamic for Zn-MSPs while very slow for Fe-MSPs. Slow dynamic in Fe^{2+} /unimer systems allowed the molecular-mass characterization of these systems by SEC. Remarkable influence on stability of MSPs was found by experiments in different solvents.

Keywords

Terpyridine, thiophene, metallo-supramolecular polymer, dynamer, Suzuki coupling, SEC

Abstrakt

V rámci dizertační práce bylo připraveno více než dvacet nových bis(*tpy*)oligothiofenů (*tpy* označuje skupiny 2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl) s nesubstituovanými a substituovanými (methyl, hexyl, 6-bromhexyl, 6-(4-methoxyfenoxi)hexyl) mono- až kvaterthiofenovými centrálními bloky. Tyto oligothiofeny byly využity jako stavební bloky (unimery) konstitučně-dynamických polymerů (dynamerů) rozpustných v organických rozpouštědlech (THF, DMSO, CHCl₃, CH₂Cl₂ apod). Modifikací 6-bromhexylových bočních skupin trimethylaminem nebo triethylfosfinem byly navíc připraveny unimery a následně i polymery rozpustné v alkoholech a částečně ve vodě.

Spektroskopické studie připravených látek prokázaly, že sterické efekty převažují nad elektron-donorovými efekty substituentů centrálního bloku. Unimery s velkými dihedrálními úhly mezi centrálními thiofenovými cykly vykazují UV/vis absorpční charakteristiky obdobné jako unimery s poloviční délkou centrálního bloku, avšak emisní charakteristiky odpovídající celým blokům, což svědčí o dostatečně rychlé relaxaci jejich excitovaných molekul do koplanárních konformací s chinoidní strukturou a protilehle orientovanými substituenty sousedních cyklů.

Průběh seskupování molekul unimerů s ionty kovů do řetězců supramolekulárních polymerů lze rozdělit do tří stádií: *i*) vznik dimerů U-Mt²⁺-U, *ii*) seskupování do delších řetězců a *iii*) při nadbytku iontů kovu v systému - jejich vazba na koncové terpyridinové ligandy a rovnovážné zkracování polymerních řetězců. Důkazy byly získány pomocí UV/vis a fluorescenční spektroskopie, SEC a viskozimetrie.

Pozorované změny v optických spektrech prokazují zvýšení rozsahu delokalizace elektronů po uspořádání unimerů do polymerních řetězců. Na druhé straně, hypsochromní posun emisního maxima v tenkých filmech většiny polymerů ve srovnání s příslušnými unimery ukazuje, že objemné *tpy*-Mt²⁺-*tpy* skupiny potlačují efektivní planarizaci vázaných unimerů v pevných filmech polymerů. Absorpční spektra Fe-polymerů vykazují MLCT pás, který je zodpovědný za jejich typickou modrou barvu. Zatímco Zn-polymery vykazují luminiscenční chování, Fe-polymery jsou neemitující.

Spektroskopická, viskozimetrická a SEC měření ukázala, že konstituční dynamika Zn-polymerů je rychlá, zatímco velmi pomalá dynamika Fe-polymerů umožnila stanovení distribuce molekulových hmotností pro Fe-polymery pomocí SEC. Dalšími experimenty v různých rozpouštědlech byl prokázán vliv rozpouštědla na stabilitu vytvořených polymerů.

Klíčová slova

Terpyridin, thiofen, organokovový polymer, dynamer, Suzuki kapling, SEC

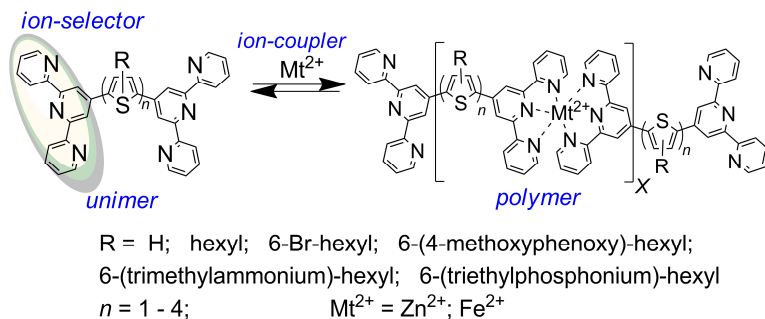
Aims of the Thesis

In accordance with the requirements for the novel semiconducting materials and recent findings in the field of supramolecular chemistry, the aims of the Thesis were as follows:

- (i) Development of synthesis procedures for preparation of conjugated unimers with an oligothiophene central block capped by terpyridine ligands. The central block has to be either unsubstituted or with symmetrically distributed substituents.
- (ii) Modification of unimers with reactive side groups to unimers soluble in alcohols or water, which are well appreciated by green chemistry and also favorable for their processing.
- (iii) Assembly of prepared unimers with metal ions to obtain corresponding metallo-supramolecular polymers.
- (iv) Characterization of the prepared unimers and polymers with special attention paid to their spectroscopic properties in solution and thin films and correlation of the obtained characteristics with the structure of unimers.
- (v) Detailed study of the assembling process in solutions.
- (vi) To obtain knowledge on the constitutional dynamics of prepared metallo-supramolecular polymers.

Introduction

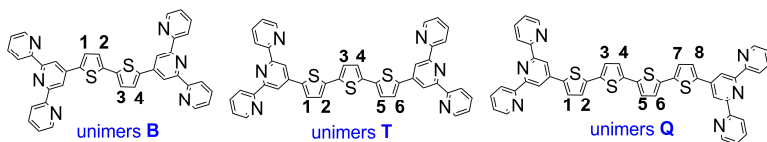
My Ph.D. thesis concerns the synthesis and characterization of new α,ω -bis(*tpy*)oligothiophenes (*tpy* = 2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl), their self-assembly with metal ions to corresponding conjugated metallo-supramolecular polymers (**Scheme 1.**) and investigation of their properties in relation to their structure.



Scheme 1. General structure representation of prepared unimers and their assembly into polymers.

Metallo-supramolecular polymers (MSPs) are an important subclass of the *constitutional dynamic polymers* referred to as *dynamers*.¹ A molecule of a linear MSP is composed of low-molar-mass or oligomeric units with two chelating end-groups that enable the metal-ion induced reversible self-assembly of the units into chains. Metal ions that facilitate this self-assembly are called *ion couplers*. Depending on the strength of interactions between the end-groups and ion couplers and solubility, molecules of MSPs exhibit constitutional dynamics either at increased temperature, or in solution, or both.² The constitutional dynamics gives to MSPs (i) processing advantages, (ii) responsiveness to external stimuli (adaptability), (iii) possibility of the post-synthesis tuning the properties or healing structure defects by exchanges of oligomer molecules and/or ion-couplers. The dynamics of MSPs is controlled by the rates of opposite reactions underlying coordination equilibriums.

The organic molecules utilized as monomeric units in metallo-supramolecular polymers through the Thesis would be called as unimer as proposed by Ciferri.³



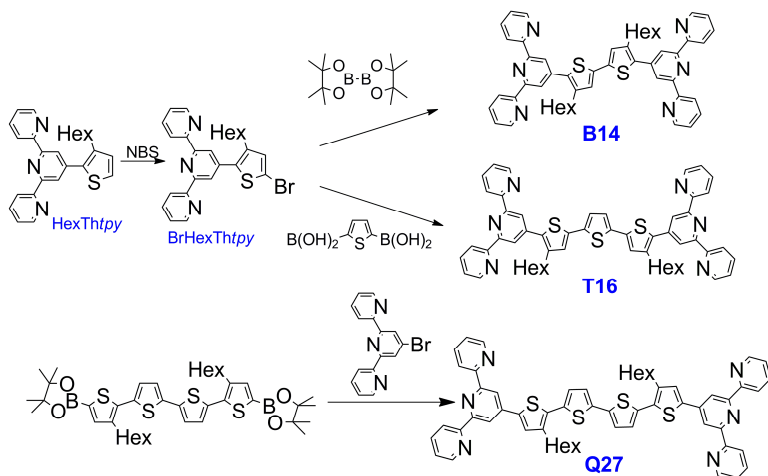
Scheme 2. Numbering of positions on the central blocks of unimers.

Unimers comprising mono-, bi-, ter- and quaterthiophene central blocks have been prepared that are further labeled with letters **M**, **B**, **T** and **Q**, respectively. Positions of the central block where substituents can be attached are numbered as shown in **Scheme 2**, and they are specified in labels of unimers by numbers behind the letter. For example, **Q27** denotes bis(*tpy*)quaterthiophene carrying hexyl side groups at positions 2 and 7.

Results and Discussion

Preparation and properties of unimers

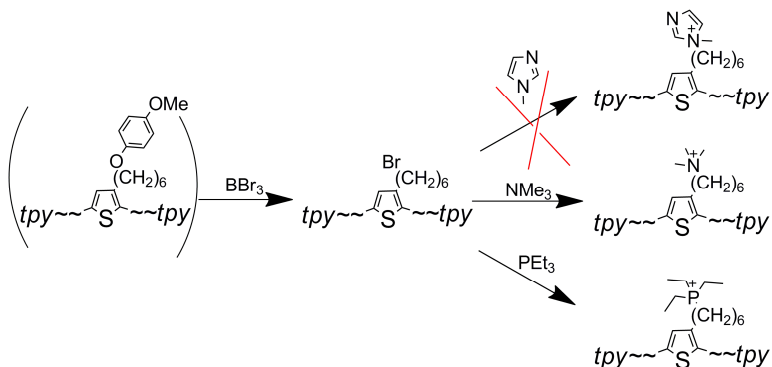
Different strategies were used in the preparation of unimers bearing substituents at desired positions: *i*) synthesis of the half of a unimer followed by coupling the halves to give the desired symmetric unimer; *ii*) synthesis of a unimer central block followed by borylation^{4,5} of its ends and coupling with Br*tpy*; and *iii*) synthesis of a core of the central block followed by its borylation and coupling with BrTh*tpy*. Examples are shown in **Scheme 3**. Ionic unimers were “simply” prepared by *iv*) modification of unimers with bromohexyl groups.



Scheme 3. Different strategies used in the syntheses of unimers with substituents on central blocks.

The project started with the synthesis and investigation of unimers **B** and **T** with unsubstituted central blocks, which exhibited poor solubility in organic solvents.⁶ Therefore, in the next step, the same unimers with methyl substituted thiophene rings were prepared, however, they did not show a significant increase in solubility.⁶ A significant increase in the solubility of unimers in organic solvents was achieved upon introduction of hexyl side groups onto thiophene rings of the central blocks.⁷

Further target of the project was to prepare unimers soluble in “green” solvents such as alcohols and, ideally, in water. For that purpose, the strategy of modification of “precursor” unimers with 6-bromohexyl side groups into unimers with ionic side groups was chosen (**Scheme 4**). First we have tried preparation of the precursor unimers according to routes shown in **Scheme 3**, using 3-(6-bromohexyl)thiophene⁸ as the key monomer. However, the Suzuki coupling of 4'-bromoterpyridine with 6-(bromohexyl)thiophene blocks was found to be accompanied with partial debromination of the side chains. Therefore, the synthesis strategy was further modified in such a way that the precursor unimers were prepared using 3-[6-(4-methoxyphenoxy)hexyl]thiophene as starting monomer (see **Scheme 4**), then modified to corresponding bromohexyl unimers that were subjected to ionization.



Scheme 4. Strategies used for preparation of ionic unimers – building blocks of the constitutional-dynamic conjugated polyelectrolytes.

Originally, unimers with *N*-methylimidazolium groups had to be prepared since corresponding modification took easily place on bromoalkylthiophene⁹⁻¹¹ even in the presence of free terpyridine. However, in sharp contrast, Br-unimers did not react with *N*-methylimidazole at room temperature and, at temperatures about 50 °C or higher, significant elimination of HBr took place that gave a considerable fraction of unsaturated hex-5-en-1-yl side groups. The observed inhibition might be caused by the increased basicity of *tpy* end-groups due to donation of electrons from neighboring thiophene rings.

Moreover, interactions between *tpy* and polar $-\text{CH}_2\text{Br}$ groups can be strong enough to keep these groups in close proximity.

The ionic unimers were finally successfully prepared by the modification of Br-unimers with a stronger base: trimethylamine¹² and softer base: triethylphosphine.¹³ The ionic unimers are well soluble in alcohols and slowly soluble in water (within a few weeks) giving colloidal solutions. Unimer **Q2457P⁺** is well soluble in water. Such solubility is quite unusual for these types of rigid conjugated structures.

Two methods for preparation of related MSPs were used within the Thesis. One involved simple mixing the solution of unimer in chloroform/acetonitrile mixture (1/1 by vol.) with solution of equimolar amount of particular metal salt followed by evaporation of the solvents. Another method comprised dissolving of unimer in *N*-methylpyrrolidone, heating to 100 °C and adding equimolar amount of the metal salt and subsequent further heating. An hour before termination into methanol KPF_6 is added to the solution leading to exchange of PF_6^- counterions.¹⁴ However, the polymers with PF_6^- counterions are poorly soluble.

The analysis of spectra of more than twenty newly prepared unimers has shown that the negative steric effects of side groups are more important than their positive electron-donating effects. Twisting the thiophene-to-thiophene bond in the middle of the central block was found to dramatically decrease electron delocalization in unimer molecules in solution but not in films, where they acquire planar conformations with oppositely oriented side groups. The variation of the side chain capping groups also affects much more the spectral properties of unimers in the solid state compared to their properties in solution, obviously due to their effect on the molecular packing.

Assembly of unimers and metal ions into MSPs

Assembly of polymers from unimers and metal ions (Zn^{2+} and Fe^{2+}) was studied in dilute solutions using the UV/vis and luminescence spectroscopy and in medium-concentrated solutions by the size exclusion chromatography (SEC) and viscometry. Three stages of assembly have been well resolved in dilute solutions in which the concentration of ion couplers was gradually increased (**Fig. 1.**). The first stage can be characterized as formation of “butterfly” dimers $\text{U-Mt}^{2+}\text{-U}$ (U stands for unimer), the second one as formation of polymeric chains, and the third one includes end-capping the polymeric chains with surplus metal ions and subsequent partial depolymerization of longer chains to the shorter ones. The processes in the second and third stage of assembly were also confirmed by viscometry.

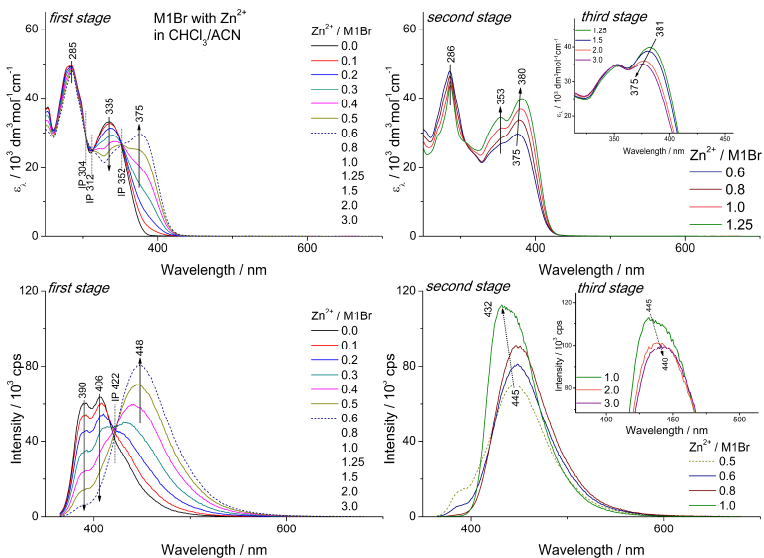


Fig. 1. Example of spectral changes (UV/vis and luminescence) during assembly of **M1Br** to Zn-MSPs.

Assembly of bis(*tpy*)oligothiophenes to MSPs generally provides materials that mostly exhibit the red-shifted both absorption (up to 80 nm) and emission (up to 135 nm) in solution as well as absorption in the thin films (up to 80 nm) but the blue-shifted emission in the thin films (up to -90 nm) compared to the emission of the corresponding unimer. The observed red shifts are fully consistent with the increased extent of the delocalization of electrons upon linking the conjugated unimers into MSP chains, whereas the blue shifts observed for thin films apparently are not. However, as the emission appears from LUMO that is mainly spread over the central oligothiophene block, the blue shifts observed during the unimer-to-polymer transitions indicate that twisting of these blocks in a polymer film is higher than twisting in a film of pure unimer. This means that the central blocks are better packed in the films of unimers compared to MSP films. This outcome is in line with bulkiness of linking units that each consists of two mutually perpendicular *tpy* groups coordinated to one Mt^{2+} ion. These bulky units provide to central blocks more conformational freedom compared to that they have in the pure unimer film. Analysis of apparently exceptional values of the positions of emission maxima in terms of the Stokes shift theory revealed that these λ_F values are not exceptional but in conformity with the other ones.

Fe-MSPs exhibit MLCT (metal-to-ligand charge transfer) band around 600 nm, giving them typical blue color, and they do not show luminescence,

in contrast to Zn-MSPs (**Fig. 1.**). Moreover, the iron ions can be reversibly oxidized and reduced, which results in a decay and restoring the MLCT band that gives to Fe-MSPs electrochromic properties.

The SEC analysis of MSPs on a device equipped with a diode array UV/vis detector (DAD) provided us rough estimation of the rate of constitutional dynamics, which was proved to be quite fast for Zn-MSPs but slow for Fe-MSPs. Slow constitutional dynamics of Fe-MSPs allowed their SEC separation (**Fig. 2.**) and thus also determining the distribution function of the degrees of polymerization of these polymers of composed of non-ionic unimers. SEC separation of ionic MSPs was strongly disturbed by the adsorption mode of the separation. The DAD spectra of fractions of Fe-MSPs provided the evidence for end-capping of these chains with metal ions.

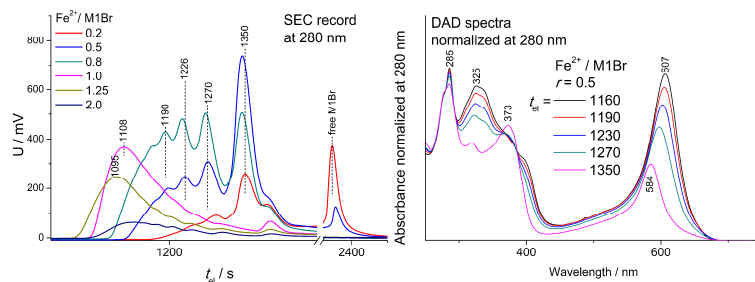


Fig. 2. The SEC records of $\text{Fe}^{2+}/\text{M1Br}$ systems of different compositions taken one day after preparing (*left*); example of the dependence of the UV/vis spectra of SEC fractions on the elution time t_{el} (*right*).

Another important result is that the prepared conjugated MSPs exhibit the solvent-dependent constitutional dynamics. Therefore, it is hardly to identify and/or characterize them using only the spectra taken from solutions, including NMR spectra. Therefore, potential identification of these unimers and MSPs based on vibrational spectra is of practical importance. The IR spectra are particularly useful for the identification of free as well as coordinated *tpy* end-groups while the Raman spectra for identification and/or characterization of the state of oligothiophene central blocks.

Conclusions

New synthesis routes have been developed for the preparation of the unimers with oligothiophene central blocks substituted at different positions and *tpy* end-groups. Using the procedures developed, more than twenty new unimers with linear central blocks containing one to four thiophene-2,5-diyl units were prepared, purified and adequately characterized. α,ω -Bis(*tpy*)oligothiophenes of the following types were prepared:

1. with unsubstituted (up to quaterthiophene) central blocks (**B**, **T** and **Q**);
2. with asymmetric: 3-(6-Rhexyl)thiophene-2,5-diyl central block (**M1**-type) and non-ionic (**Br**) or ionic (**N⁺** or **P⁺**) side-chain end-capping groups R;
3. with symmetrically substituted bi-, tri- and quaterthiophene central blocks (**B**-, **T**- and **Q**-type) with non-ionic side groups;
4. with symmetrically substituted central blocks and ionic side groups: **B23N⁺** and **Q**-type with **P⁺** side groups.

The prepared ionic unimers are all soluble in alcohols, some of them are sparingly soluble in water and one (**Q2457P⁺**) even well soluble in water.

The unimers prepared were assembled with Zn²⁺ as well as Fe²⁺ ions to give corresponding MSPs and electronic spectra of both unimers and MSPs were studied with the aim to establish the correlation between their structure and spectroscopic properties, which reflects influences of the central block length and the electronic and steric effects of the side groups on the delocalization of electron along their chains. The results obtained indicate that the extent of the delocalization of electrons approaches its limiting value for unimers with quaterthiophene central block and that the steric effects of side groups are much more important than their electronic effects. Unimers with high steric hindrances (distortion) in the middle of the central oligothiophene block were found to behave nearly like the unimers with half central block.

A more detailed study of the course of the MSP assembly from unimers and ions identified three stages of the overall process in solutions: (i) assembly of the U-Mt²⁺-U dimers, (ii) growth of MSP chains to certain length limited by the thermodynamic equilibrium between the chains and their constituents which, however, also depends on the rate of establishing the equilibrium, and (iii) end-capping the MSPs chain with surplus Mt²⁺ ions and, at still higher excess of the ions, also equilibrium depolymerization of the MSP chains.

Evidences were obtained by the spectroscopic, viscometric and SEC techniques that the constitutional dynamics of non-ionic MSPs is fast for Zn- while very slow for Fe-MSPs. The dynamics of Fe-MSPs is so slow that they could be analyzed by the SEC method and their molecular-mass characteristics in solution, otherwise hardly accessible for dynamic MSPs, could be determined. In contrast, a surprising flip in the stability of Zn- and Fe-MSPs was found for **Q2457P⁺** based MSPs dissolved in water, the Zn-MSPs being more stable than the Fe-MSPs. Remarkable influence of the solvent was found also for assembling of the tpy derivatives with La³⁺ ions that form tris(tpy) complexes in pure acetonitrile but only bis(tpy) complexes in the chloroform/acetonitrile mixed solvent.

Cíle práce

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

- (i) Vytvoření syntézních postupů pro přípravu konjugovaných unimerů s oligothiofenovými centrálními bloky ukončené terpyridinovými ligandy. Centrální bloky budou buď nesubstituované, nebo se symetricky rozloženými substituenty.
- (ii) Modifikace unimerů substitucí na centrálních blocích tak, aby výsledné unimery byly rozpustné v alkoholech a případně ve vodě.
- (iii) Samo-seskupování připravených unimerů do organokovových polymerů s ionty vybraných kovů.
- (iv) Charakterizace připravených unimerů a polymerů. Zvláštní pozornost bude věnována jejich spektroskopickým vlastnostem v roztocích a tenkých filmech a korelaci získaných charakteristik se strukturami unimerů.
- (v) Podrobná studie samo-seskupovacího procesu v roztocích.
- (vi) Získání poznatků o konstituční dynamice připravených organokovových polymerů.

Úvod

Dizertační práce se zabývá přípravou a charakterizací nových α,ω -bis(*tpy*)oligothiofenů (*tpy* = 2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl), které jsou dále použity k přípravě organokovových polymerů/dynamerů reakcí s ionty přechodných kovů. Vlastnosti připravených unimerů a polymerů (**Schéma 1.**) jsou prezentovány ve vztahu k jejich struktuře.

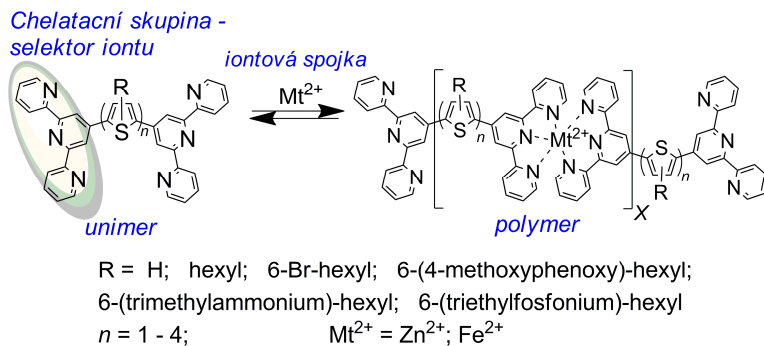


Schéma 1. Obecná struktura unimeru a připraveného organokovového polymeru.

Organokovové polymery jsou významnou skupinou *konstitučně-dynamických polymerů*, tzv. dynamerů.¹ Lineární řetězec organokovového polymerů se skládá z nízkomolekulárních nebo oligomerních molekul (unimerů)³ s dvěma chelatajícími skupinami, které umožňují reverzibilní uspořádávání unimerů do delších řetězců reakcí s ionty kovů. V závislosti na síle interakce mezi chelatajícími skupinami a ionty kovů a také na rozpustnosti všech komponent mohou organokovové polymery vykazovat konstituční dynamiku za zvýšené teploty, v roztocích nebo v obou zmíněných případech.² Díky konstituční dynamice jsou organokovové polymery (*i*) snadno zpracovatelné, (*ii*) schopné reagovat na vnější podněty a (*iii*) umožňují post-syntézní výměnu unimerních bloků a/nebo iontů kovů. Dynamika organokovových polymerů je dána rychlostí přímé a zpětné reakce během ustavování stacionárního stavu v systému unimer – kov – polymer.

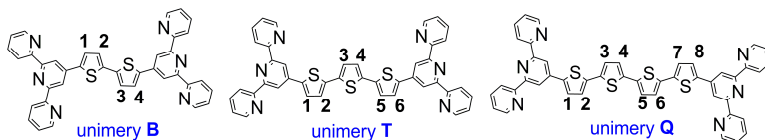


Schéma 2. Číslování pozic pro substituci na centrálním bloku unimerů.

Unimery obsahující mono-, bi-, ter- a kvarterthiofenový centrální blok jsou dále označeny písmeny **M**, **B**, **T** nebo **Q**, viz **Schéma 2.**, které též ukazuje číslování pozic substituentů. Číslo pozice je pak obsaženo v kódu

unimeru, např. **Q27** označuje unimer, který má kvaterthiofenový centrální blok substituovaný hexyly v pozicích 2 a 7. Koncová skupina hexylu je specifikována příponou Br, N⁺ (pro amoniové soli), P⁺ (pro fosfoniové soli). Polymer (MSP) připravený z daného unimeru je označen předponou k názvu unimeru: **P_{Zn}** nebo **P_{Fe}** pro MSPs se zinečnatými resp. železnatými ionty.

Výsledky a diskuze

Příprava a vlastnosti unimerů

Pro přípravu unimerů nesoucích substituenty v žádaných pozicích byly zvoleny následující syntézní postupy: (i) syntéza poloviny unimeru následovaná kaplingem těchto polovin vedoucí k symetrickému unimeru; (ii) kroková syntéza centrálního oligothiofenového bloku, jeho přímá borylace^{4,5} a následný kapling s 4'-bromterpyridinem a (iii) syntéza části centrálního bloku a jeho přímá borylace následovaná Suzukiho kaplingem s 4'-(5-bromthien-2-yl)terpyridinem. Příklady jsou naznačeny ve **Schématu 3**. Unimery s iontovými postranními skupinami byly připraveny iv) modifikací bromhexylových skupin neiontových unimerů.

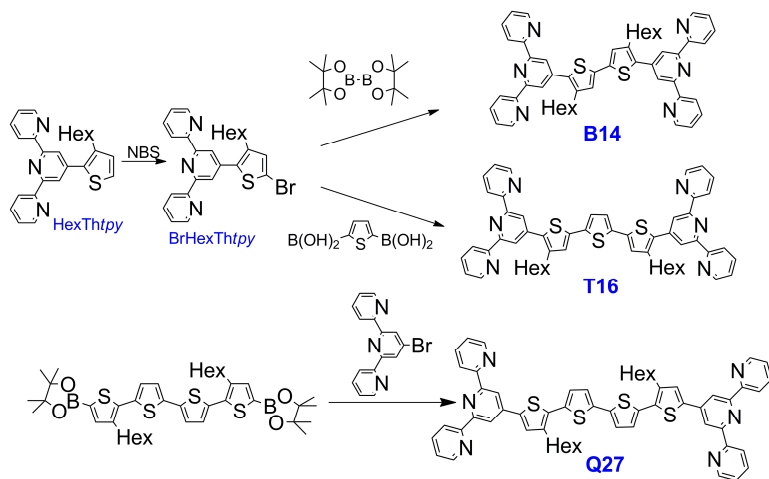


Schéma 3. Různé syntézní postupy vedoucí k odlišně substituovaným unimerům.

V první fázi byly připraveny nesubstituované unimery typu **B** a **T**, které byly obtížně rozpustné v organických rozpouštědlech.⁶ V další fázi bylo přistoupeno k zavedení methylu na centrální oligothiofenový blok.⁶ Methylová skupina ovšem nepřinesla výrazné zlepšení rozpustnosti, které bylo dosaženo až s navázáním hexylových řetězců.⁷

V další fázi byla syntéza zaměřena na unimery rozpustné v environmentálně přijatelných rozpouštědlech typu alkoholů nebo vody.¹² Pro

tento účel byla zvolena následující strategie: V první fázi byly připraveny unimery nesoucí bromhexylové substituenty. Přítomnost terminálního bromu pak umožní modifikaci na iontové skupiny, které by měli zaručit rozpustnost v alkoholech. K přípravě unimerů s bromhexylovými substituenty byly využity syntézní postupy dobře fungující pro unimery s hexylovými substituenty. Jako klíčový monomer pro tyto syntézy byl použit 3-(6-bromhexyl)thiolen.⁸ Finální Suzukiho kapling centrálního bloku s 4'-bromterpyridinem byl však doprovázen nežádoucí vedlejší reakcí vedoucí k terminální dvojné vazbě namísto atomu bromu, která neumožňovala následnou modifikaci v iontové skupiny. Následně byly syntézní postupy modifikovány a 3-(6-bromhexyl)thiolen jako klíčový monomer byl nahrazen 3-[6-(4-methoxyphenoxy)hexyl]thiolenem (**Schéma 4.**). Chránící skupina byla následně vyměněna za atom bromu a provedeny kvaternizační reakce k získání unimerů s iontovými postranními skupinami.

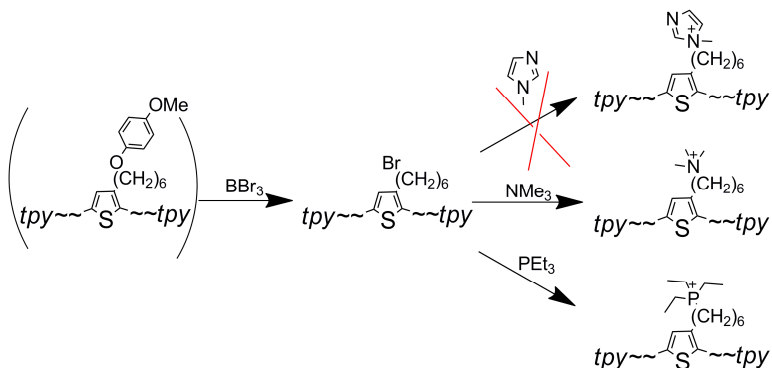


Schéma 4. Syntézní postupy vedoucí k iontovým unimerům – stavebním blokům konstitučně-dynamických polyelektrolytů.

Původně byly unimery nesoucí bromhexylové substituenty modifikovány *N*-methylimidazolem, který se používá jako běžné kvaternizační činidlo pro poly(bromalkylthiolen).^{9–11} Bylo ukázáno, že v případě unimerů s navázaným terpyridinem jako chelatační skupinou reakce za laboratorních a nižších teplotách neprobíhá, při vyšší teplotě okolo 50 °C probíhá eliminace bromovodíku za vzniku terminální dvojné vazby. Inhibice vázaným terpyridinem je způsobená bazicitou terpyridinové molekuly. Navíc polární –CH₂Br skupina se drží v blízkosti terpyridinové molekuly.

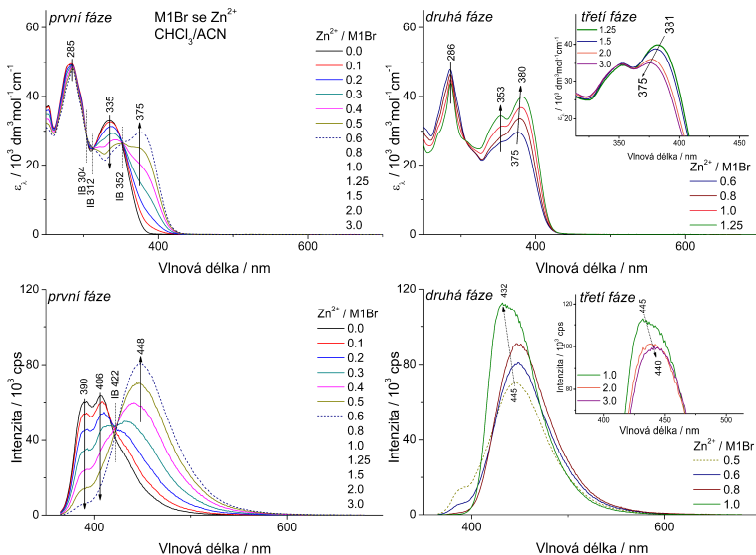
Iontové unimery byly připraveny reakcí bromhexylových skupin unimerů s trimethylaminem (NMe₃)¹² nebo triethylfosfinem (PEt₃)¹³. Iontové unimery jsou dobře rozpustné v alkoholech, rozpouštěním ve vodě vzniká po několika týdnech koloidní roztok. Unimer **Q2457P⁺** je jako jediný zcela rozpustný ve vodě, což je poměrně vzácná vlastnost pro tento typ rigidních struktur.

Příslušné organokovové polymery byly připraveny dvěma způsoby. Jeden způsob je prosté smíchání roztoku unimeru ve směsi chloroform/acetonitril (1/1) a roztokem obsahující ekvimolární množství příslušného kovu a odpařením rozpouštědla z této směsi. Jiný způsob pak zahrnuje rozpuštění unimeru v *N*-methylpyrolidonu, zahřívání na teplotu 100 °C a přidáním ekvimolárního množství kovu a následným dalším zahříváním. Hodinu před terminací do methanolu je pak přidán KPF_6 , což vede k zabudování PF_6^- protiiontů.¹⁴ Tento způsob však vede ke špatně rozpustným polymerům, což je zapříčiněno přítomnými protiionty.

Spektroskopické studie připravených látek prokázaly, že sterické efekty způsobené pozicí substituentů podél centrálního bloku převažují nad elektron-donačními efekty substituentů. Vytočení thiofenových cyklů vůči sobě dramaticky snižuje delokalizaci elektronů v rozpuštěných unimerech, na rozdíl od unimerů v pevné fázi, kde unimery zauímají planární konformaci. Rozdílné skupiny substituentů naopak více ovlivňují uspořádání ve filmech, zatímco v roztocích je tento efekt potlačen.

Samo-seskupování unimerů s ionty kovů do řetězců polymerů

Tvorba polymerních řetězců byla studována v ředěných roztocích pomocí UV/vis a fluorescenční spektroskopie a pro středně koncentrované roztoky pomocí SEC a viskozimetrie. V procesu samo-seskupování byly rozlišeny tři fáze (**Obrázek 1.**). V první fázi, kdy je k roztoku unimeru přidáván roztok kovu (Zn^{2+} nebo Fe^{2+}) až do poměru kov/unimer (*r*) 0,5 je pozorován vznik dimerních struktur $U-Mt^{2+}-U$ (kde U značí obecně unimer). Teorie vzniku dimerů je podpořena stechiometrií obsažených komponent a přítomností isosbestických bodů v absorpčních spektrech, které značí přechod mezi dvěma dobře definovanými formami látky. Druhá fáze je charakteristická prodlužováním řetězců polymerů doprovázena dalšími změnami v absorpčních spektrech. V třetí fázi pak dochází k ukončování polymerních řetězců nadbytečnými ionty kovů a částečné depolymerizaci/zkracování řetězců polymerů. Průběh druhé a třetí fáze byl potvrzen viskozimetrickými měřeními.

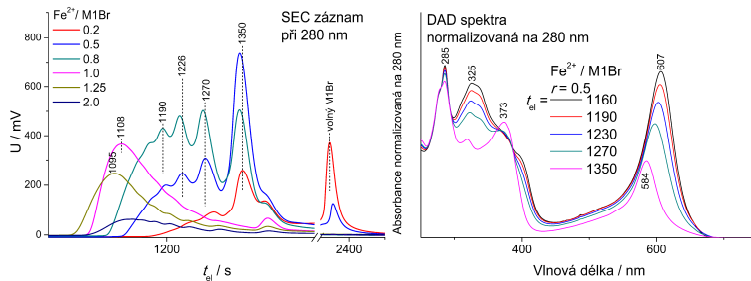


Obrázek 1. Příklady spektrálních změn (UV/vis a luminiscence) během samo-skupování **M1Br** do polymerních řetězců s Zn^{2+} ionty.

Uspořádáním unimerů do řetězců polymerů vznikají materiály, které se ve většině případů vyznačují absorpcí posunutou do červené oblasti až o 80 nm a emisí až o 135 nm v roztocích a absorpcí v pevné fázi s maximem posunutým až o 80 nm, avšak emisí v pevné fázi s opačným posunem -90 nm (do modré oblasti) ve srovnání s původním unimerem. Pozorované posuny k vyšším vlnovým délkám dobře odpovídají zvětšenému rozsahu delokalizace elektronů po uspořádání unimerů do polymerních řetězců. Posun emisního maxima v pevné fázi je vysvětlen následovně: emise probíhá z LUMO hladiny, která je lokalizována především na páteřních thiofenových kruzích. Posun do modré oblasti pak ukazuje na větší porušení planarity excitovaného stavu pro navázané unimery v řetězcích polymerů ve srovnání s jejich volnou formou. Odtud vyplývá, že centrální thiofenové bloky jsou lépe uspořádány v pevné fázi unimerů než v polymerních filmech. Dobrému uspořádání v polymerních filmech zabraňují objemné *tpy* skupiny, a jejich oktaedrická koordinace k iontům kovů.

Fe^{2+} polymery na rozdíl od Zn^{2+} polymerů vykazují absorpci v oblasti kolem 600 nm, která je zodpovědná za jejich modrou barvu. Tyto látky navíc nevykazují luminiscenční chování (**Obrázek 1.**). Přítomné Fe ionty mohou být reverzibilně oxidovány a redukovány, což způsobuje vymizení a následné obnovení MLCT pásu a nabízí potenciální využití Fe^{2+} polymerů v elektrochromních aplikacích.

SEC analýza organokovových polymerů na zařízení vybaveném UV/vis DAD detektorem poskytla hrubý odhad probíhající konstituční dynamiky. Ukázalo se, že ustavování dynamiky pro Zn^{2+} polymery je rychlé, zatímco pro Fe^{2+} polymery relativně pomalé. Pomalá konstituční dynamika v Fe^{2+} polymerech umožnila separaci různě dlouhých polymerních řetězců v SEC systému pro polymery složené z neiontových unimerů (**Obrázek 2**). Pro iontové unimery bylo dělení znemožněno adsorpcí těchto unimerů na kolonách. DAD spektra Fe^{2+} polymerů také poskytla důkazy pro nasycení terminálních *tpy* ligandů při nadstechiometrickém množství kovů v systému.



Obrázek 2. SEC záznam of $\text{Fe}^{2+}/\text{M1Br}$ systému s různým složením směsi, měřeno jeden den po smíchání (vlevo); příklad závislosti UV/vis spekter na elučním čase t_{el} (vpravo).

Bylo prokázáno, že konstituční dynamika připravených organokovových polymerů je závislá na použitém rozpouštědle. Z tohoto důvodu je velice obtížné tyto polymery identifikovat a charakterizovat pomocí NMR spektroskopie. Zde přichází ke slovu IČ spektroskopie umožňující identifikovat volné a koordinované *tpy* ligandy a Ramanova spektroskopie ukazující charakter oligothiofenových centrálních bloků.

Závěry

Byly vyvinuty nové syntézní postupy přípravy unimerů s různě substituovanými oligothiofenovými centrálními bloky a *typy* koncovými skupinami. Těmito postupy bylo připraveno více než dvacet nových unimerů s lineárními centrálními bloky s jednou až čtyřmi thiofen-2,5-diylovými skupinami, které byly pečlivě vyčištěny a charakterizovány. Byly připraveny následující bis(*typ*)oligothiofeny:

1. S nesubstituovanými centrálními bloky (**B**, **T** a **Q**);
2. S asymetrickým centrálním blokem obsahující 3-(6-Rhexyl)thiofen-2,5-diyf (**M1**-*typ*) a neiontovým (**Br**) nebo iontovým (**N⁺** nebo **P⁺**) zakončením substituents R;
3. Se symetricky substituovanými centrálními bloky (**B**-, **T**- a **Q**- *typu*) s neiontovými postranními skupinami;
4. Se symetricky substituovanými centrálními bloky a iontovými postranními skupinami: **B23N⁺** a **Q**-*typu* s **P⁺** postranními skupinami.

Připravené iontové unimery jsou rozpustné v alkoholech, některé z nich jsou částečně rozpustné ve vodě. Unimer **Q2457P⁺** je jako jediný zcela rozpustný ve vodě.

Připravené unimery byly použity k přípravě organokovových polymerů samo-seskupováním s Zn^{2+} a Fe^{2+} ionty. Byla studována spektra unimerů a polymerů s cílem určit vztah mezi strukturou látky a jejími spektroskopickými vlastnostmi, ve kterých se odráží délka centrálního bloku a sterické vlivy postranních skupin. To má vliv na delokalizaci elektronů podél řetězce. Získané výsledky ukazují, že rozsah delokalizace elektronů dosahuje mezní hodnoty pro unimery s kvaterthiofenovým centrálním blokem a že sterické vlivy postranních skupin převažují nad jejich elektron-donačním vlivem. Unimery s velkým vytočením thiofenových cyklů vůči sobě se chovají podobně jako unimery s poloviční délkou centrálního bloku.

Podrobná studie samo-seskupovacího procesu unimerů s ionty kovů do organokovových polymerů umožnila popsat tři fáze procesu v roztoku: (i) vznik dimerů $U-Mt^{2+}-U$, (ii) vznik organokovových polymerů, jejichž délka je omezena termodynamickou rovnováhou mezi unimery a vznikajícími polymery, a závisí také na rychlosti ustavování rovnovážného stavu a (iii) nasycení koncových *typy* ligandů nadbytečnými ionty kovů a částečná depolymerizace organokovových polymerů.

Spektroskopická, viskozimetrická a SEC měření poskytla důkazy, že dynamika neiontových organokovových polymerů je rychlá pro Zn^{2+} polymery a velmi pomalá pro Fe^{2+} polymery. Pomalá dynamika v Fe^{2+} polymerech umožnila jejich analýzu pomocí SEC a získání molekulárně-hmotnostních charakteristik, které jsou jinak pro dynamické organokovové polymery velice

těžko dostupné. Naopak pro polymery složené z unimeru **Q2457P⁺** ve vodě byl pozorován překvapivý obrat ve stabilitách polymerů, kde Zn²⁺ polymery se jeví více stabilní než Fe²⁺ polymery. Pozoruhodný vliv rozpouštědla byl pozorován také pro komplexy *tpy* derivátů s La³⁺ ionty, které tvoří tris(*tpy*) komplexy v čistém acetonitrilu, ale ve směsi chloroform/acetonitril pouze bis(*tpy*) komplexy.

References/Použitá literatura

- 1 J.-M. Lehn, *Prog. Polym. Sci.*, 2005, **30**, 814–831.
- 2 R. Dobrawa and F. Würthner, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 4981–4995.
- 3 A. Ciferri, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, **23**, 511–529.
- 4 G. A. Chotana, V. A. Kallepalli, R. E. Maleczka and M. R. Smith, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 6103–6114.
- 5 T. Ishiyama, Y. Nobuta, J. F. Hartwig and N. Miyaura, *Chem. Commun.*, 2003, 2924–2925.
- 6 J. Svoboda, P. Stenclova, F. Uhlík, J. Zedník and J. Vohlídal, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 75–79.
- 7 P. Bláhová, J. Zedník, I. Šloufová, J. Vohlídal and J. Svoboda, *Soft Mater.*, 2014, **12**, 214–229.
- 8 B. J. Kim, Y. Miyamoto, B. Ma and J. M. J. Fréchet, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 2273–2281.
- 9 H. A. Ho and M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4412–4413.
- 10 F. Le Floch, H. A. Ho, P. Harding-Lepage, M. Bédard, R. Neagu-Plesu and M. Leclerc, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1251–1254.
- 11 D. Bondarev, J. Zedník, I. Šloufová, A. Sharf, M. Procházka, J. Pflieger and J. Vohlídal, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2010, **48**, 3073 – 3081.
- 12 P. Štenclová-Bláhová, J. Svoboda, I. Šloufová and J. Vohlídal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 13743–13756.
- 13 P. Štenclová, K. Šichová, I. Šloufová, J. Zedník, J. Svoboda and J. Vohlídal, *Dalton Trans.*, 2015, DOI: 10.1039/C5DT04133C.
- 14 A. Winter, C. Friebe, M. Chipper, M. D. Hager and U. S. Schubert, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2009, **3**, 4083–4098.

List of Publications / Seznam publikací

1. Štenclová P., Šichová K., Šloufová I., Zedník J., Vohlídal J., Svoboda J.: Alcohol- and water-soluble bis(tpy)quaterthiophenes with phosphonium side groups: new conjugated units for metallo-supramolecular polymers; *Dalton Trans.*, 2015, DOI: 10.1039/C5DT04133C.
2. Štenclová-Bláhová P., Svoboda J., Šloufová I., Vohlídal J.: Alcohol-Soluble Bis(tpy)thiophenes: New Building Units for Constitutional Dynamic Conjugated Polyelectrolytes; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 13743 – 13756.
3. Rais D., Menšík M., Štenclová-Bláhová P., Svoboda J., Vohlídal J., Pflieger J.: Time-Resolved Transient Optical Absorption Study of Bis(terpyridyl)oligothiophenes and Their Metallo-Supramolecular Polymers with Zn(II) Ion-Couplers; *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 6203 – 6214.
4. Bláhová P., Zedník J., Šloufová I., Vohlídal J., Svoboda J.: Synthesis and Photophysical Properties of New α,ω -Bis(Tpy)Oligothiophenes and Their Metallo-Supramolecular Polymers With Zn^{2+} Ion Couplers; *Soft Mater.*, 2014, **12**, 214 – 229.
5. Svoboda J., Štenclová P., Uhlík F., Zedník J., Vohlídal J.: Synthesis and Photophysical Properties of α,ω -Bis(terpyridine)oligothiophenes; *Tetrahedron*, 2011, **67**, 75 – 79.

Conference contributions:

1. Bláhová, P.; Šichová, K.; Vohlídal, J.; Svoboda, J.: **Bis(tpy)thiophene bearing ammonium or phosphonium ionic group – preparation, properties and assembling with Zn^{2+} and Fe^{2+} ions.** EPF 2015, Dresden, Germany, June 21 – 26, 2015. (Poster SYN-P-091)
2. Bláhová, P.; Svoboda, J.; Vohlídal, J.: **Alcohol-soluble conjugated dynamers based on α,ω -bis(tpy)oligothiophenes.** Polymergy 2014, Třešť, Czech Republic, November 6-9, 2014. (Lecture L-17)
3. Bláhová, P.; Vohlídal, J., Svoboda, J.: **Alcohol-soluble bis(terpyridyl)thiophenes and related metallo-supramolecular dynamers.** ELECMOL 2014, Strasbourg, France, August 24 - 29, 2014. (Poster THU-99)
4. Štenclová, P.; Svoboda, J.; Vohlídal, J.: **Bis(terpyridinyl)oligothiophenes and related zinc dynamers – synthesis and properties in solution and thin films.** EPF 2013, Pisa, Italy, June 16-21, 2013. (Poster P7-85)

5. Štenclová, P.; Zedník, J.; Svoboda, J.; Vohlídal, J.: **Bis(terpyridyl)terthiophenes with different position of hexyl substituents and related metallo-supramolecular dynamers**. ICPOC 21: 21st IUPAC International conference on Physical Organic Chemistry, Durham, United Kingdom, September 9 – 13, 2012. (Poster P144)
6. Štenclová, P.; Zedník, J.; Vohlídal, J.; Svoboda, J.: **Synthesis and optical properties of α,ω -bis(terpyridine)oligothiophenes and related metallo-supramolecular dynamers**. 4th EuChMS 2012, Prague, Czech Republic, August 26 – 30, 2012. (Poster P-0453)
7. Štenclová, P.; Zedník, J.; Vitvarová, T.; Vohlídal, J.; Svoboda, J.: **Preparation of Organometallic Polymers with Conjugated Building Blocks**. EPF 2011, XII GEP Congress, Granada, Spain, June 26 – July 1, 2011. (Poster T4 – 333)
8. Štenclová P., Zedník J., Vohlídal J., Svoboda J.: **Catalytic Synthesis of Conjugated Bis-Terpyridines**. 42nd Symposium on Catalysis, Prague, Czech Republic, November 1 – 2, 2010. (Poster P17B)

Curriculum Vitae

RNDr. Pavla Štenclová (aka Bláhová)

Born: March 13, 1987 in Opava.
Contact: e-mail: st.pavla@centrum.cz,
stenclova.pavla@gmail.com

Education:

2011 – 2015 Ph.D. student of Macromolecular Chemistry, Charles University in Prague, Faculty of Science.
2009 – 2011 Mgr. (MSc.) in Macromolecular Chemistry and Euromaster[®] in Chemistry, Charles University in Prague, Faculty of Science.
2006 – 2009 Bachelor degree (Bc.), Charles University in Prague, Faculty of Science.
2013 RNDr. (Rerum Natural Doctor), Charles University in Prague, Faculty of Science.

Work experience:

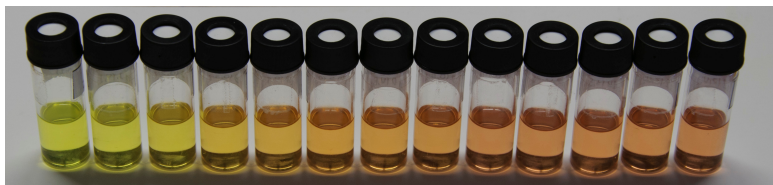
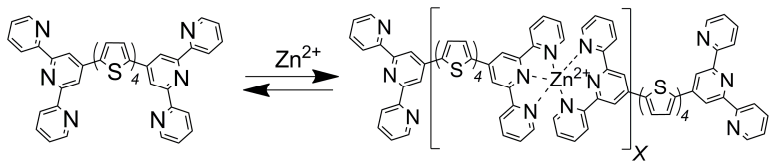
since **11/2015** researcher at Physical Institute ASCR, v.v.i.

Project activity:

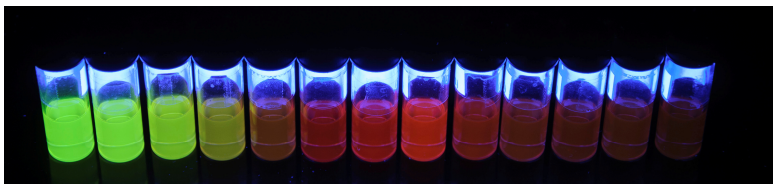
Main researcher: Science Foundation of Charles University (project No.64213 *Constitutional-dynamic polymers based on oligothiophenes*).

Language skills:

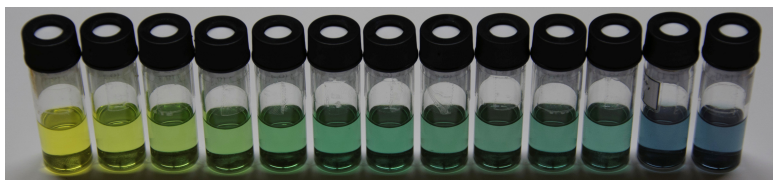
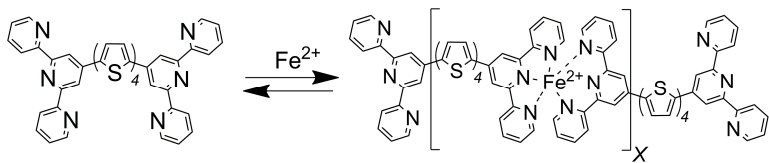
English – First Certificate in English (B2)
German – understanding of written text, limited communication.



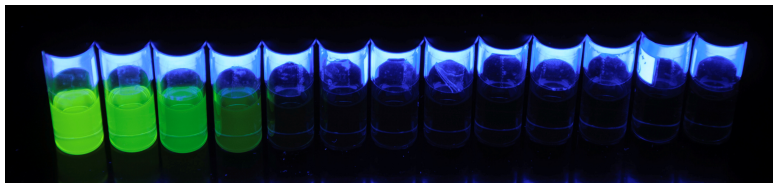
In visible light



Under irradiation with λ 365 nm in the dark



In visible light



Under irradiation with λ 365 nm in the dark