

# Konjugované metalo-supramolekulární polymery

Daniela Václavková

---

Bakalářská práce  
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Daniela Václavková**  
Osobní číslo: **T13883**  
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Konjugované metalo-supramolekulární polymery**

Zásady pro vypracování:

Pomocí dostupných literárních zdrojů zpracujte základní rešerši na téma metalo-supramolekulární polymery. Zaměřte se na popis daného typu látek a jejich zařazení do kontextu dalších konstitučně dynamických polymerů/materiálů. Dále se v rešeršní části stručně věnujte tématu konjugovaných polymerů a věnujte jistou pozornost i metodám syntézy konjugovaných polymerů. V rámci laboratorní části se věnujte metodám syntézy konjugovaných segmentů použitelných pro přípravu základních stavebních jednotek metalo-supramolekulárních polymerů. Pokuste se připravit takovou základní jednotku z konjugovaného segmentu a vybraného ligandu. Připravené nebo školitelem dodané jednotky komplexujte s vybranými kationty přechodných kovů nebo lanthanoidů a sledujte procesy pomocí vhodné metody, například UV/Vis spektroskopie.



Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. J. R. Kumpfer, J. Jin, S.J. Rowan; Stimuli-responsive europium-containing metallo-supramolecular polymers; *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 145151
2. A. Duerrbeck, S. Gorelik, J. Hobley, J. Wu, A. Hor, N. Long; Highly emissive, solution-processable and dynamic Eu(III)-containing coordination polymers; *Chem. Commun.*, 2015, 51, 8656–8659
3. B. Schulze, C. Friebe, S. Hoepfener, G. M. Pavlov, A. Winter, M.D. Hager, U.S. Schubert; Ruthenium(II) Metallo-Supramolecular Polymers of Click-Derived Tridentate Ditopic Ligands; *Macromol. Rapid Commun.* 2012, 33, 597602
4. A dále elektronické databáze jako např. Web of Science nebo SciFinder, elektronické portály vydavatelství jako např. Elsevier, Wiley nebo ACS.

Vedoucí bakalářské práce: **RNDr. Dmitrij Bondarev, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **15. ledna 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce: **20. května 2016**

Ve Zlíně dne 1. března 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: Václavková Daniela

Obor: PMT

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby<sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3<sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 10.5.2016

Václavková Daniela

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložil, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Cílem této práce je nastínit problematiku metalosupramolekulárních polymerů, objasnit jejich strukturu, schopnost tvořit polymerní řetězce či sítě a seznámit čtenáře s některými možnými aplikacemi.

V praktické části jsme se zaměřili na způsob přípravy centrálních bloků a nalezení vhodných reakčních cest, které by dovolovaly následnou tvorbu unimerní jednotky a její komplexaci s vybranými ionty přechodných kovů. Interakce ligandů s kationty kovů byla studována z průběhu absorpčních spekter jejich roztoků, která se měnila při postupné titraci ionty  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$ . Úspěšně se tak povedlo připravit dobře definovatelné MSP, jejichž vlastnosti bylo možno studovat pomocí UV-Vis spektroskopie.

Klíčová slova: Dynamické polymery, supramolekulární, koordinační sloučeniny, konjugace, ligand, unimer, katalyzátor, organometalický

## **ABSTRACT**

The aim of this thesis is to present the issue of metalosupramolecular polymers, clarify their structure, ability to form chains or nets and introduce the readers with some possible applications. The practical part was focused on the method of preparation of a central blocks and finding suitable reaction ways, that could allow next creation of unimer unit and its complexation with selected ions of transition metals. The interaction of ligands with metal cations has been studied from the process solution's absorption spectrums, during which went through gradual titration by metal ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$ . Well defined MSP, whose properties could have been studied by UV-Vis spectroscopy were prepared successfully.

Keywords: Dynamic polymers, supramolecular, coordination compounds, conjugation, ligand, unimer, catalyst, organometallic

### **Poděkování**

V první řadě bych ráda poděkovala svému vedoucímu RNDr. Dmitriji Bondarevovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost, předané zkušenosti, pomoc při vyhodnocování výsledků a za čas, který ve prospěch této práce obětoval.

Dále děkuji ing. Sviatoslavu Hladyšovi z Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy Praze za poskytnutí některých podkladů a materiálů.

Mé poděkování patří také rodině a přátelům za finanční, morální a technickou podporu při zpracování.

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 SUPRAMOLEKULÁRNÍ POLYMERY OBECNĚ</b> .....	<b>11</b>
1.1 METALO-SUPRAMOLEKULÁRNÍ POLYMERY (MSP) .....	11
1.1.1 Ligand .....	13
1.1.2 Centrální část.....	15
1.1.2.1 Systémy s nekonjugovanými stavebními bloky – příklady a aplikace	15
1.1.2.2 Systémy s konjugovanými stavebními bloky - příklady a aplikace.....	16
1.1.3 Kationt kovu.....	18
1.1.3.1 Kovy s koordinačním číslem 6 .....	18
1.1.3.2 Kovy s koordinačním číslem 9 .....	18
1.2 ROZPUSTNOST MSP .....	20
1.3 SPECIFIKA SYNTÉZY KONJUGOVANÝCH SYSTÉMŮ .....	21
1.3.1 Suzuki coupling.....	21
1.3.2 Stille reaction .....	21
1.3.3 Sonogashira coupling .....	22
<b>2 DALŠÍ DYNAMICKÉ A METALOSUPRAMOLEKULÁRNÍ SYSTÉMY</b> .....	<b>23</b>
2.1 DYNAMERY S LABILNÍMI KOVALENTNÍMI VAZBAMI <sup>(2-4)</sup> .....	23
2.2 MOF (METALLO ORGANIC FRAMEWORKS) <sup>(28)</sup> .....	23
2.3 CYKLODEXTRÍNY (CD) <sup>(30)</sup> .....	24
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>26</b>
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>27</b>
3.1 POUŽITÉ MATERIÁLY .....	27
3.2 MĚŘENÍ.....	27
3.3 SYNTÉZY .....	28
<b>4 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>32</b>
4.1 SYNTÉZA .....	32
4.2 UV-VIS SPEKTROSKOPIE.....	33
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>40</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>41</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>45</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>46</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH</b> .....	<b>48</b>



## ÚVOD

Supramolekulární chemie je relativně novým a velmi zajímavým odvětvím chemie, a proto se mu v současné době dostává širokého zájmu chemiků, dalších vědecko-výzkumných pracovníků i studentů.

Jedná se o materiály využívající slabších vazebných interakcí mezi jednotlivými stavebními jednotkami (například dimery), jako jsou vodíkové můstky, Van der Waalsovy síly, koordinační vazby, hydrofobní interakce a další.

Důležitou podskupinou supramolekulárních materiálů jsou metalo-supramolekulární polymery (MSP), které využívají koordinačních neboli donor-akceptorových vazeb a to mezi ligandem a kovem. Tento druh vazby však vykazuje řádově nižší vazebnou energii, která umožňuje reverzibilitu a schopnost "sebeuzdravování" makromolekuly.

Specifické uspořádání atomů dusíku na modelové tridentární (s bidentárními ligandy by to byly sítě) ligandové jednotce pak umožňuje buď to vznik lineárních struktur s kovy jako  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  či vznik sítí, kterých je možné docílit například s iontem europia  $\text{Eu}^{3+}$  (viz dále).

Kromě jiného existují i plně konjugované MSP. Díky konjugaci bloků (ligandy a centrální část) lze tyto látky potenciálně uplatnit jako stavební jednotky pro konstrukci optoelektronických prvků a v součástkách elektronických prvků. (např. jednorozměrné polovodiče, polem řízené tranzistory, LED diody, solární články,...)

Další jejich výhodou může být rozpustnost ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech, což nám zajistí kompatibilitu organické složky s kovovými ionty a aplikaci v biologických systémech (senzory, transport látek). Rozpustnost ve vodě a v rozpouštědlech mísitelných s vodou obvykle zajišťuje připojení vhodných skupin.

Tato práce je zaměřena na syntézu nízkomolekulárních sloučenin vhodných pro následnou přípravu metalo-supramolekulárních polymerů a prostudování jejich optoelektronických vlastností.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

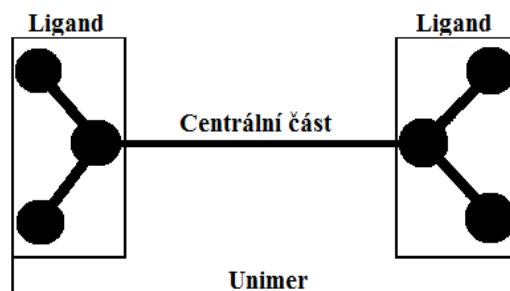
## 1 SUPRAMOLEKULÁRNÍ POLYMERY OBECNĚ

Vedle klasických polymerních systémů, ve kterých makromolekuly vznikají spojením velkého počtu merů kovalentní vazbou,<sup>(1)</sup> se můžeme setkat i se skupinami tzv. supramolekulárních polymerů, jejichž hlavní řetězec makromolekuly sestávají z kovalentních vazeb vystupujících v jednotlivých monomerech a nekovalentních interakcí, jimiž jsou monomerní jednotky (unimery) navzájem propojeny.<sup>(2)</sup> Těchto nekovalentních interakcí (tedy nekovalentních vazeb), které mohou být využity k vytvoření supramolekulárních polymerů existuje široká škála. Patří mezi ně Van der Waalsovy síly, hydrofobní interakce, vodíkové můstky, koordinační vazby nebo elektrostatické síly.<sup>(3)</sup> Samozřejmě, že lze využít i jejich kombinací. Toto lze spolu s labilními (reverzibilními) kovalentními vazbami,<sup>(4)</sup> využít k přípravě a aplikacím tzv. konstitučně dynamických materiálů (Viz kapitola 2.1). I přes to, že se v řetězci vyskytují tyto řádově slabší nekovalentní interakce, díky kombinaci různých typů či jejich počtu mohou být stejně stabilní jako běžné kovalentní makromolekuly.

S kombinací kovalentních vazeb a nekovalentních interakcí se setkáváme v biologických systémech, kde hrají nekovalentní interakce významnou roli. Např. dvoušroubovice DNA je tvořena dvěma řetězci, které jsou k sobě poutány pomocí vodíkových můstků. Využití nekovalentních vazeb je zásadní pro její replikaci, protože umožňuje rozdělení jednotlivých pramenů, které jsou použity do šablony nově vzniklé DNA.<sup>(5)</sup> Dále jsou využity v dějích jako stabilizace prostorové struktury biopolymerů a biomateriálů, interakce nejrůznějších molekul (enzym-substrát, enzym-efektor, receptor-hormon, antigen-protilátka apod.), při vzniku a stabilizaci nemolekulových struktur (bílkoviny s terciární a kvarterní strukturou, nukleoproteiny, lipoproteiny, biologické membrány, aj.).<sup>(6)</sup>

### 1.1 Metalo-supramolekulární polymery (MSP)

- *Metallo* – atomy kovů, které zprostředkovávají vazbu.
- *Supramolecular* – „nadmolekulární“ uspořádání, spojení jednotlivých bloků (unimerů) nekovalentními dynamickými vazbami.
- *Polymer* – látka, jejíž strukturním motivem je opakující se strukturní jednotka.



**Obrázek 1** – Typická unimerní jednotka MSP

MSP jsou důležitou podskupinou supramolekulárních polymerů a jak je z názvu patrné, jedná se o polymerní řetězec skládající se z opakujících strukturních jednotek (unimerů) navázaných, na rozdíl od klasických polymerů, pomocí nekovalentních interakcí prostřednictvím iontů vybraného kovu (nebo kovů). Mluvíme tedy o nekovalentní interakci typu kov- ligand. Spojení kovu s ligandem je zprostředkováno pomocí koordinační vazby, známé také jako donor-akceptorová.<sup>(7),(8),(9),(10)</sup>

Jedná se o druh chemické vazby zprostředkované elektronovým párem. Jeden z vazebných atomů (donor) poskytuje volný elektronový pár, druhý vazebný partner (akceptor) poskytnutými elektrony zaplní své volné orbitaly. Donor musí mít tedy alespoň jeden volný elektronový pár a akceptor alespoň jeden volný orbital. Vazba vzniká sdílením elektronového páru donoru oběma prvky. Takto vzniklá sloučenina se nazývá komplexní, kde se poskytovateli vazebných elektronových párů říká ligand a příjemci centrální atom.

Vazebná energie této vazby je mnohonásobně slabší než vazebná energie vazby kovalentní.

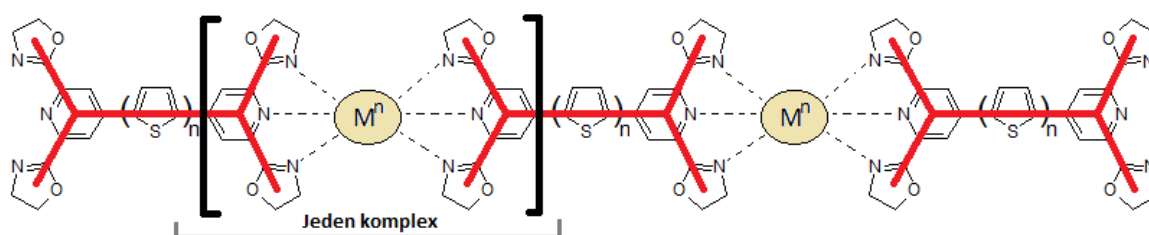
*Centrální atom* - bývá jím zpravidla kation přechodného kovu, mající dostatek volných d- či f-orbitalů např.  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Při vyšších koordinačních číslech dochází i k využití původně nezaplňených a za normálních okolností nezaplňitelných p-orbitalů např.  $\text{B}^{3+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  používané v organických syntézách jako redukční činidla ( $[\text{AlH}_4]^-$ ,  $[\text{BH}_4]^-$ ).<sup>(11)</sup>

*Ligand* - Obecně jde o sloučeniny prvků s volnými elektronovými páry, tedy z 15., 16. a 17. skupiny, nebo o anionty. Ukázky ligandů jsou na obrázku 4.

MSP mohou být složeny z různých stavebních bloků. Tyto bloky pak udávají výsledné vlastnosti polymeru, které jsou dány kombinací vlastností komplexní části (ligand + kov) a organického zbytku neboli centrální části, který propojuje ligandy (komplexy).

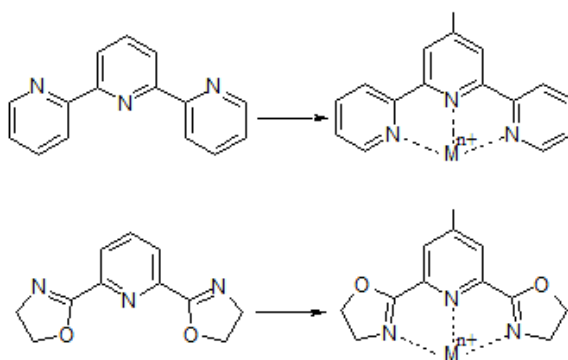
### 1.1.1 Ligand

Pro tvorbu lineárních i složitějších útvarů MSP se využívá např. terpyridin, který je tvořen třemi kovalentně vázanými pyridiny. Každý vázaný pyridinový heterocyklus obsahuje jeden atom dusíku, díky nimž je celý tento ligand tridentátní, což znamená, že je schopný se koordinovat v důsledku přítomnosti volných elektronových párů na dusících k centrálnímu atomu na třech místech.<sup>(10),(12)</sup> Jedná se o vícevázný (polydentátní) ligand jehož stabilita se vysvětluje chelátovým efektem. V kombinaci s různými atomy kovu je tento ligand schopný tvořit velký počet komplexů jdoucích za sebou, resp. polymer. Vzniklé komplexy se pak označují jako cheláty, neboť jsou stabilnější, než komplexy strukturně podobných monodentátních ligandů. Takto vzniklé komplexy (cheláty) mohou být teoreticky 4 až  $n$  členné. Za nejstabilnější se považují 6-ti členné, kde dva takové tridentátní ligandy mají dohromady šest dusíků, které interagují se šesti koordinačními místy na iontu kovu. Koordinační čísla větší jak 6 se vyskytují jen u aktinoidů a lanthanoidů jako je např.  $\text{Eu}^{3+}$  nebo  $\text{Gd}^{3+}$ . Tyto ionty jsou schopny tvořit komplexy se třemi tridentátními ligandy.<sup>(13),(3)</sup> Pro vznik lineárního polymeru je nutné, aby byl unimerem ligand ditopický, to znamená, že se centrální atom (kationt kovu) může vázat na konce dvou různých unimerních jednotek, které jsou z obou stran zakončený ligandem, jako např. terpyridin nebo pyridinebisoxazolin.



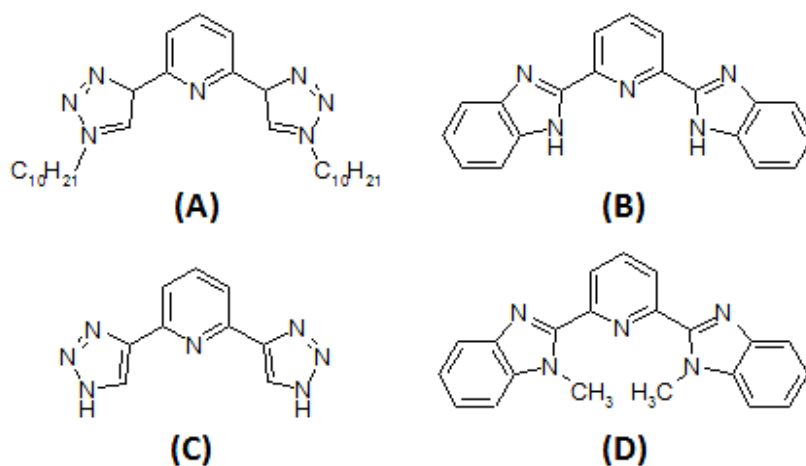
**Obrázek 2** – Ukázka komplexní jednotky v řetězci

Pokud se terpyridynové nebo pyridinebisoxazolinové cykly vyskytují volně, zaujímají trans-konfiguraci, při vzniku komplexu, tj. koordinaci na centrální atom, však molekula přechází do energeticky vyšší konfigurace cis.



**Obrázek 3** – Schéma volného terpyridinu a pyridinebisoxazolinu (trans-forma) a vázaného v komplexech (cis-forma).

Samozřejmě kromě terpyridinu a pyridinebisoxazolinu existují další varianty ditopických ligandů. Několik dalších příkladů viz obrázek 4.

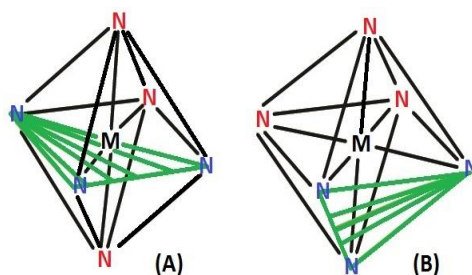


**Obrázek 4** – (A) 2,6-bis-(3-decyl-1,2,3-triazol-5-yl)pyridin; (B) 2,6-bis-(benzimidazol-2-yl)pyridin; (C) 2,6-bis-(1,2,3-triazol-5-yl)pyridin; (D) 2,6-bis-(1-methyl-benzimidazol-2-yl)pyridin. Všechny ve vegetativní formě trans.

Toto specifické uspořádání atomů dusíku také umožňuje tridentární uspořádání s ionty kovů koordinaci meridionálně nebo faciálně. Toto postavení molekul může mít značný vliv na stabilitu celého řetězce.

*Meridionální* - ligandy na kovovém iontu jsou vázány v jedné rovině. Dojde k obsazení celkem tří poloh na obvodu oktaedru.

*Faciální* - jakékoliv dva stejné ligandy jsou k sobě navzájem přilehlé. Dojde k obsazení všech tří vrcholů jedné stěny oktaedru.



**Obrázek 5** – Koordinace meridián (A), koordinace facial (B), kde M představuje centrální atom kovu a N je dusík vázaný na ligandu.

### 1.1.2 Centrální část

Tato část významně ovlivňuje strukturu výsledného polymeru. Struktura centrální části rozhoduje o tom zda polymer bude lineární nebo rozvětvený, jestli se bude jednat o homopolymer či kopolymer, také ovlivňuje jeho rozpustnost a další fyzikálně-chemické ale také optické vlastnosti. V podstatě se používají dva hlavní typy konstrukce:

#### 1.1.2.1 Systémy s nekonjugovanými stavebními bloky – příklady a aplikace

Ligandy mohou být navázány na prakticky libovolnou molekulu (centrální část unimeru), která pak tvoří centrální blok. Mohou to být alifatické segmenty, oligoethylenoxidové bloky, akrylátové bloky, oligokapolaktanové bloky.

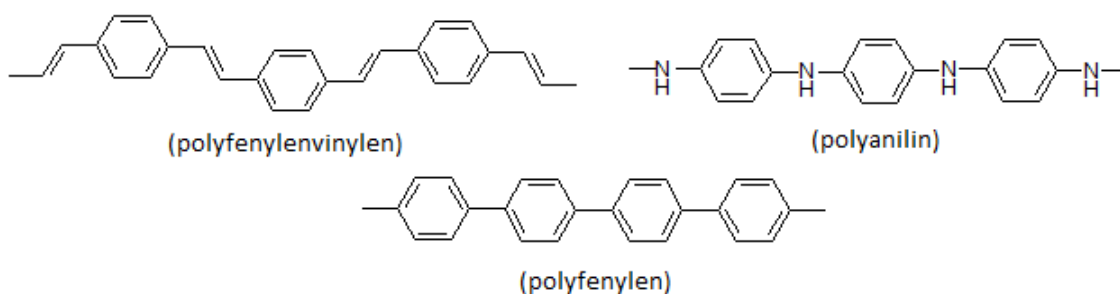
Polymery se schopností samo-uzdravování (self healing) jsou již dnes hojně využívány. Využívají se systémy, které vyžadují zahřívání. Byly připraveny<sup>(14)</sup> nízkomolekulární eleastomerní bloky telechelicky modifikované bis(benzimidazol)pyridinovými ligandy a kovem. Ligandová část se po ozáření zahřeje, což způsobí dočasné rozrušení nekovalentní vazby ligand-kov a tím pádem může docházet k pohybu jednotek nebo segmentů, které se opět spojí po deexcitaci. Tímto způsobem lze lokálně „uzdravovat“ bez zásahu do funkčnosti prvku využívajícího tento supramolekulární materiál. Jiný systém využívá prosíťování substituovaných metakrylátových řetězců pomocí bočně navázaných terpyridinových ligandů<sup>(15)</sup>. Toto síťování je vratné a během zahřátí na vyšší teplotu (v popisovaném případě 100°C) dojde k dočasnému rozpojení těchto koordinačních vazeb a metakrylátové řetězce se mohou pohybovat. Toto se využívá při zacelení poškozených částí povrchu tvořeného tímto polymerním systémem. Výhodou systému je to, že metakrylát lze modifikovat různými alkoholy na různé deriváty a tím řídit teplotu skelného přechodu. Ukazuje se, že modifikace pouhým methylem na PMMA nevede k systému s dostatečně nízkým  $T_g$ .

Spojením oligoethylenoxidových bloků s benzimidazolovými ligandy je možné připravit supramolekulární polyelektrolyty gelového charakteru.<sup>(13)</sup> Takový materiál v závislosti na typu kovu a množství bobtnajícího rozpouštědla pak reaguje na své okolí jistým daným způsobem. (např: škrábnutí – zacelení teplem).

### 1.1.2.2 Systémy s konjugovanými stavebními bloky - příklady a aplikace

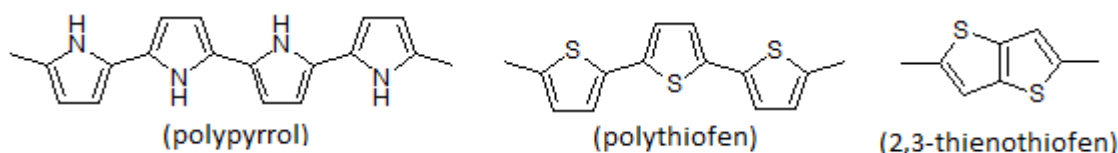
Konjugované bloky vnášejí do výsledného systému vlastnosti typické pro konjugované polymery a oligomery. Konjugované polymery jsou organické makromolekuly skládající se alespoň z jednoho řetězce, ve kterém se pravidelně střídají jednoduché a násobné (dvojná a trojná) vazby. Polymerní řetězce s konjugovanou unimerní jednotkou je možné využít v optoelektronických aplikacích nebo jiných aplikacích, kde se využívají klasické konjugované polymery.

*Aromatické* – základním stavebním prvkem je benzenový kruh, který v řetězci může stát samostatně nebo být součástí jiného konjugovaného řetězce.



**Obrázek 6** – Vybrané konjugované aromatické struktury

*Heterocyklické struktury* - organické cyklické látky, které v cyklu kromě atomů uhlíku obsahují i jiné atomy, tzv. heteroatomy - zejména sírné.



**Obrázek 7** – Vybrané konjugované heterocyklické struktury

Byly připraveny MSP s terpyridinovými ligandy na konjugovaných blocích (centrální bloky) s laditelnou šířkou zakázaného pásu.<sup>(16)</sup> Tyto MSP s bloky na bázi thiofenu jsou zamýšleny pro využití v optoelektronických aplikacích, proto je žádoucí zvyšovat



absorpci ve viditelné oblasti. Kombinace thiofenových bloků a terpyridinových komplexů se zinečnatými a rutenatými ionty vede k posunu absorpce k poměrně vysokým vlnovým délkám a proto tento materiál pokrývá poměrně významnou část spektra, což dává jisté možnosti ve fotovoltaických člancích. V testovaném článku byly dosaženy účinnosti 0.90%.

MSP založené na terpyridinových ligandech napojených na oligothiofenové bloky lze modifikovat polárními skupinami<sup>(17)</sup> (v tomto případě to byly tetraalkyl-fosfoniové skupiny). Tento přístup vede k posunu rozpustnosti směrem k polárním rozpouštědlům. To by mělo zajistit větší kompatibilitu čistě organické části s komplexní částí a usnadnit přípravu, protože soli kovů, ze kterých vznikají komplexy jsou rozpustné v polárních rozpouštědlech.

Bylo ukázáno, že je možné MSP tisknout pomocí inkoustového tisku.<sup>(18)</sup> Ukazuje se, že i tento typ materiálů lze nanášet pomocí takové jednoduché techniky do formy tenkých a definovaných filmů vhodných pro například optoelektronické aplikace. V organické elektronice je možnost jednoduchého tisku z roztoků považována za jednu ze zásadních výhod oproti anorganickým systémům.

Zvýšení rozpustnosti unimeru lze dosáhnout i substitucí ligandové části.<sup>(19)</sup> Jedná se o analogii terpyridinového ligandu, ale tento ligand obsahuje (i) triazolové skupiny navázané na centrální pyridinové jednotce a (ii) tyto boční skupiny obsahují i alkylové řetězce (2 krát decyl, tedy  $C_{10}H_{21}$ ), což má pozitivní efekt na zvýšení rozpustnosti. Z některých studií vyplývá, že rozpustnost terpyridinu je poměrně nízká, což je společné mnohým větším aromatickým nebo heterocyklickým molekulám. Rozpustnost lze zvýšit zapojením flexibilních bočních skupin, které nijak výrazně neovlivní další vlastnosti materiálu. Autoři dále dokázali, že jimi vytvořené MSP tvoří poměrně dlouhé řetězce (desítky tisíc gramů na mol) a tyto řetězce jsou rigidní (neohebné). Což bylo sledováno v pevné fázi za pomoci AFM mikroskopie.

Terpyridinové (špatně rozpustné) ligandy lze nahradit také pyridinbisoxazolinovými, které jsou výrazně rozpustnější a tyto byly propojeny do bloku prostřednictvím fenylenevé spojky.<sup>(20)</sup> Vzniklé krátké unimery byly koordinovány s vybranými lanthanoidy. Lanthanoidy vykazují specifické spektrální vlastnosti. V emisních spektrech se vyznačují systémem poměrně úzkých pásů a také dlouhými dobami života excitovaných stavů. To dává spolu s poměrně vysokými účinnostmi fluorescence jisté možnosti v aplikacích jako jsou senzo-

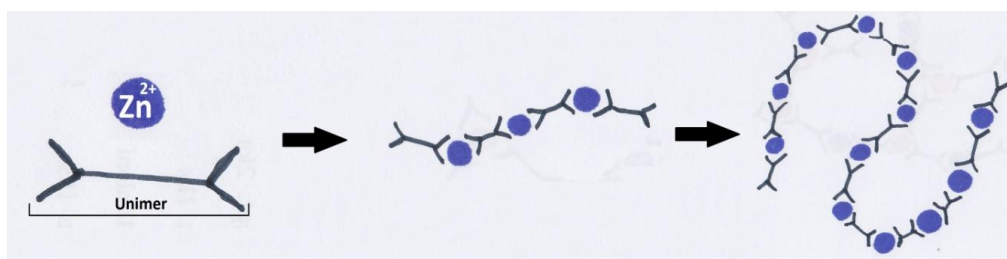
ry. V tomto případě jsou unimery tridentátní a vzhledem ke koordinačnímu číslu Eu nebo Gd vznikají větvené až síťované struktury, které se při vyšších koncentracích stávají nerozpustné.

### 1.1.3 Kationt kovu

Existuje nesčetné množství různých koordinačních sloučenin a periodická tabulka nabízí dost kovů, které mohou být použity při syntéze supramolekulárních polymerů. Používají se zejména přechodné a vnitřně přechodné kovy. Jelikož různé kovy tvoří koordinační vazbu s rozdílnou ochotou, můžeme jeho pouhou záměnou ovlivnit jak stabilitu celého polymerního řetězce, tak i geometrii celé molekuly, která je závislá na koordinačních číslech kationtů kovů. Koordinační číslo, udává počet vazeb mezi centrálním atomem a ligandy. Velice důležitý je i poměr ligandu k použitému kovu, jestliže chceme docílit následné tvorby sítě. Jelikož se ve své práci zabírám pouze tridentátními ligandy, pak nás budou zajímat jen komplexy se sumárními vzorci  $L_2M$  nebo  $L_3M$ , podle toho kolik ligandů daný kov koordinuje. Tedy komplexy obsahující kovy s koordinačními čísly 6 a 9.

#### 1.1.3.1 Kovy s koordinačním číslem 6

Toto koordinační číslo je považováno za nejstabilnější. Komplexy s vybranými kovy utváří oktaedrické uspořádání (oktaedry). Příkladem těchto kovů může být  $Ru^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  nebo  $Co^{2+}$ . Tyto kovy koordinují celkem 2 tridentátní ligandy na ditopických dimerech, se kterými vytváří definovatelné lineární řetězce.

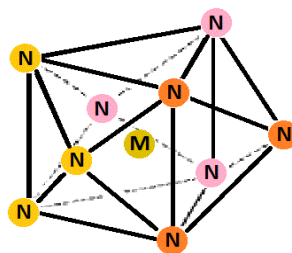


Obrázek 8 - Schematický obrázek tvorby lineárního řetězce MSP za použití Zn.

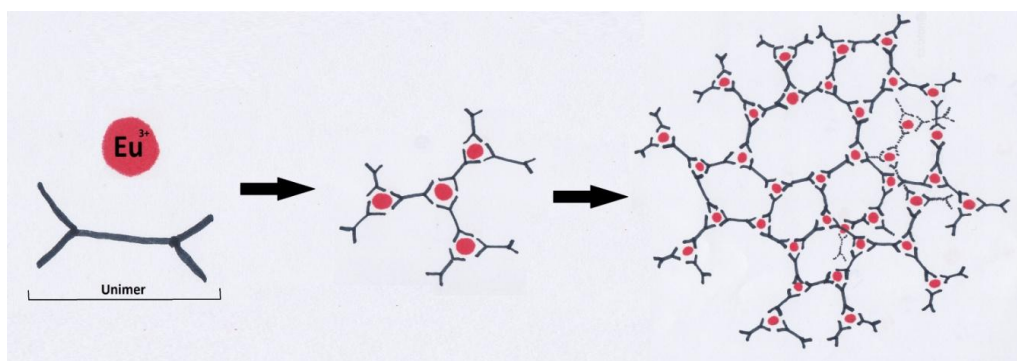
#### 1.1.3.2 Kovy s koordinačním číslem 9

Příkladem kovu, který je schopný koordinovat se třemi tridentátními ligandy je  $Eu^{3+}$ , jehož zavedením do řetězce vznikají větvené až síťované struktury, které se při vyšších koncentracích stávají nerozpustné. Komplexy s koordinačním číslem devět mají tvar trojbokého

hranolu, kde každý třetí dusík z jednoho ligandu visí nad každou z jeho tří svislých stěn. Takto vzniklý útvar nazýváme trizonální prizma.

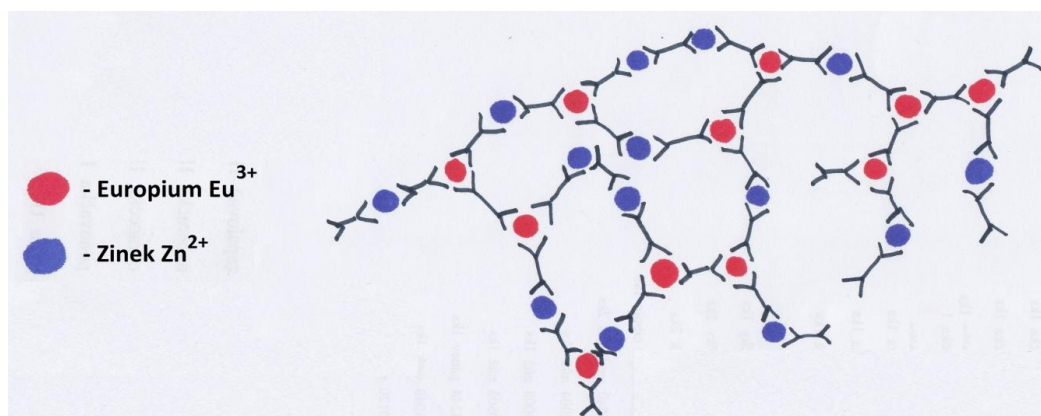


Obrázek 9 – Trizonální prizma



Obrázek 10 - Schematický obrázek tvorby sítě s využitím europia.

Při tvorbě řetězce, lze také kationty kovů s koordinačními čísly šest a devět vzájemně kombinovat,<sup>(21)</sup> pak se stáváme svědky vzniku jakési rozvolněné sítě, v porovnání se síťovou strukturou tvořenou čistě s kovy s koordinačními čísly 9. Příkladem takové kombinace může být  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$ , kdy dochází k nahodilému uspořádání (prostřídání) jednotlivých kationtů kovů.



Obrázek 11 – Schéma sítě tvořené kovy zinku a europia

## 1.2 Rozpustnost MSP

Rozpustnost metalosupramolekulárních polymerů je často značně komplikovaná záležitost. Zatímco typická konjugovaná unimerní jednotka preferuje nepolární rozpouštědlo tak jako většina nemodifikovaných konjugovaných bloků, atomy kovu se mnohem lépe cítí v polárním prostředí. Z tohoto hlediska mohou být MSP obtížně zpracovatelné. Tento problém však lze řešit, a to hned dvěma způsoby:

a) Zvýšením rozpustnosti v polárních rozpouštědlech připojením vhodné boční skupiny.

Rozpustnost ve vodě a v rozpouštědlech mísitelných s vodou obvykle zajišťuje připojení vhodných bočních skupin buď na unimerní jednotku nebo na ligand.<sup>(22)</sup> Zda se jedná o vhodnou boční skupinu či ne, je závislé jak na délce vázané skupiny, tak na přítomnosti vhodných prvků (na složení bočního řetězce). Je důležité aby se zde nacházely polární skupiny, či aby byl do značné míry hydrofilní. Se splněním těchto podmínek se rozpustnost posouvá k polárním rozpouštědlům, jako jsou alkoholy, nebo dokonce i voda. A takováto rozpouštědla jsou možná nejvíce žádoucí pro zpracování takových materiálů. Je prokazatelné, že voda a nebo alkoholy nezatěžují životní prostředí tak jako organická rozpouštědla.

Mnohdy je dostatečné, aby se zvýšila rozpustnost unimeru v samotném organickém nepolárním rozpouštědle. K tomu dostačuje připojení nějaké flexibilní skupiny jako je například hexyl.<sup>(23)</sup> Je prokázáno, že nesubstituovaný polythiofen je nerozpustná látka, ale poly(3-hexylthiofen) je látka poměrně dobře rozpustná například v THF.<sup>(24)</sup>

b) Použitím směsných rozpouštědel

Jedná se o takovou kombinaci rozpouštědel, která obsahují složku rozpouštějící jak reaktanty, tak produkt reakce. Takové rozpouštědlo se může stát součástí reakčního systému. V případě přípravy MSP volíme reakční systém – rozpouštědlo, ve kterém se rozpouští nejen jednotlivé složky, ale i výsledný produkt. Popřípadě můžeme spoléhat na postupné přecházení špatně rozpustné složky (reaktantu) do roztoku, když se zapojuje do lépe rozpustného produktu. Posunem k polárním rozpouštědlům zajistíme kompatibilitu unimerní části s ionty kovu a posuneme aplikační možnosti směrem k biologickým systémům (senzory, transport látek).

### 1.3 Specifika syntézy konjugovaných systémů

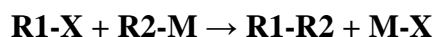
Těmito reakcemi lze připravit širokou škálu produktů, ale pouze v malém měřítku. Omezením je cena katalyzátoru i vstupních surovin. Proto je využívána jen v laboratorních podmínkách a k přípravě speciálních a tedy mnohdy drahých chemikálií. Sloučeniny boru, cínu a také halogenidy a ethynylderiváty využívané ve zmíněných cross-coupling reakcích je také nutné nějak připravit, což přidává další reakční krok.

Aplikace výše zmíněných reakcí zahrnují syntézu léčiv, analogů přírodních produktů, speciálních organických materiálů a nanomateriálů.

- Samotné reakce často netolerují určité funkční skupiny
- Příprava například boritých nebo cínatých sloučenin je často možná pouze metodami (Grignarova syntéza, použití organolitných sloučenin), které mají také jistá omezení. Nelze pracovat v přítomnosti karboxylových nebo aminových skupin nebo jiných skupin s protickými vodíky. A také se jedná o reakce náročnější na čistotu prostředí a provedení reakce.

#### 1.3.1 Suzuki coupling

V anglické literatuře nazýváme tuto reakci termínem cross-coupling, a jelikož v českém jazyce neexistuje jiný vhodný termín, tak zůstaneme u anglického termínu.



kde R1 a R2 jsou uhlovodíkové zbytky, X je odstupující skupina (Br) a M – organometalický zbytek na bázi bóru.

Suzuki reakce je cross-coupling organická reakce, kde dochází ke spojení dvou organických zbytků, z nichž jeden je boronát a druhý halogenid. Jako katalyzátor se využívá například komplexů paládia - Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nebo Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Reakce dále vyžaduje přítomnost báze jako K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nebo K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Samotné provedení reakce bývá jednoduché, je však nutné brát zřetel na nečistoty jako je např. kyslík, který způsobuje smrt katalyzátoru. Problém bývá s dostupností monomerů, neboť boronáty je nutné připravovat nejčastěji z halogenderivátů.<sup>(25)</sup>

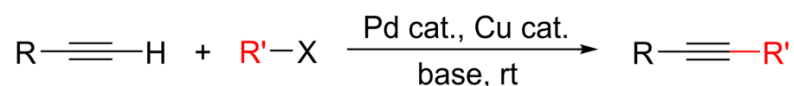
#### 1.3.2 Stille reaction

Chemická reakce široce používána v organické syntéze, kde se jedná opět o cross-coupling reakce organické sloučeniny cínu s různými organickými elektrofilny, nejčastěji halogenidy, pomocí podobných palladiových katalyzátorů, jako u Suzukiho reakce.

Výhodou této reakce je, že není zapotřebí přítomnosti báze. Nevýhodou je práce s cínatými deriváty, které jsou toxické.<sup>(26)</sup>

### 1.3.3 Sonogashira coupling

Je další příklad cross-coupling reakce používané v organické syntéze ke tvorbě vazeb uhlík-uhlík. V tomto případě se však jedná o zavedení trojné vazby. I v této reakci se využívá palladiový katalyzátor, který je však nutné doplnit o kokatalyzátor (sloučenina  $\text{Cu}^+$ ), která je nutná pro aktivaci trojné vazby.



**Obrázek 12** - Schéma Sonogashira coupling reakce, kde R je uhlovodíkový zbytek, R' je aryl nebo vinyl a X je odstupující halogenovodík.

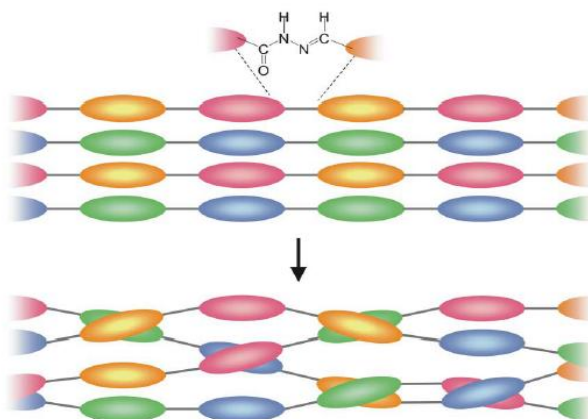
Provádí se za mírných podmínek, při pokojové teplotě, ve vodném prostředí, a s mírnou bází, která odčerpává vznikající halogenovodík a tím posouvá rovnováhu reakce směrem k produktům.<sup>(27)</sup>

## 2 DALŠÍ DYNAMICKÉ A METALOSUPRAMOLEKULÁRNÍ SYSTÉMY

### 2.1 Dynamery s labilními kovalentními vazbami <sup>(2-4)</sup>

Jedná se o konstitučně dynamické polymery, nebo obecně dynamery, což jsou materiály, které jsou schopny přeorganizovat svojí strukturu jako reakce na nějakou změnu chemického nebo fyzikálního charakteru. MSP lze považovat za podtřídu těchto systémů. Dynamery mohou být supramolekulární systémy nebo makromolekuly kovalentní povahy, v závislosti na tom, zda jsou propojeny nekovalentními interakcemi nebo reverzibilními kovalentními vazbami. Kovalentní dynamery, na rozdíl od supramolekulárních, vykazují stabilitu za běžných podmínek (na vzduchu), jako tradiční kovalentní polymery.

Další vlastností kovalentních dynamerů je např. crossover rekombinace komponent, kdy ve směsi dvou homopolymerů může docházet k rozrušení a následně k novému spojení mezi dalšími jednotkami neboli reverzibilní výměně a reorganizaci složek v závislosti na různých fyzikálních nebo chemických procesech. Jak je znázorněno na obrázku níže.

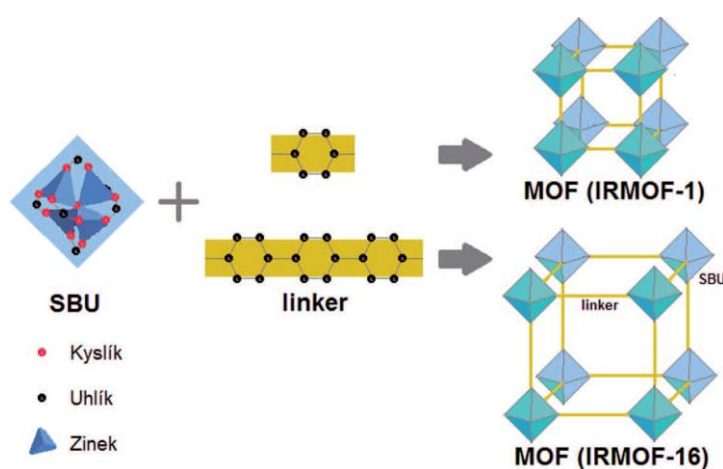


**Obrázek 13** - Ukázka crossover rekombinace mezi dvěma kopolymerů. <sup>(4)</sup>

### 2.2 MOF (metallo organic frameworks) <sup>(28)</sup>

Jedná se o porézní krystalické koordinační sloučeniny skládající se z anorganických částí propojených kovalentní vazbou s organickými spojkami (linkers) a trojdimenzionálním prostorovým uspořádáním sítě. Někdy se také namísto názvu MOF uvádí PCP (porézní koordinační polymer). Základní stavební jednotky MOFů lze rozdělit na anorganické části tzv. SBU (sekundární stavební jednotky), které jsou tvořeny klastry skládajícími se z atomů kovu spojených nejčastěji oxidickými a karboxylátovými jednotkami tak, aby tvořily systém se stabilním koordinačním uspořádáním, a linkery, které jsou pak k SBU připo-

jeny kovalentní vazbou v předem známém směru. Velice vhodné je použití rigidních linkerů, které nejsou schopny tvořit konformace. S jejich použitím pak vzniknou dobře definované geometrické struktury. Zvolením vhodné délky linkerů lze ovlivnit taktéž velikost, a chemické prostředí výsledných prázdných prostorů. MOFy jsou výjimečné vysokými hodnotami specifického povrchu a jejich flexibilní strukturou, kterou lze navrhnout na míru podle využití. Dále mají výborné adsorpční vlastnosti, díky zmíněnému zvláště velkému specifickému povrchu. Potenciál MOFů je tedy převážně v jejich využití jako adsorbentů v mnoha směrech, od sorpcí a separací plynů po transport látek v lidském těle v oblasti medicínských aplikací.

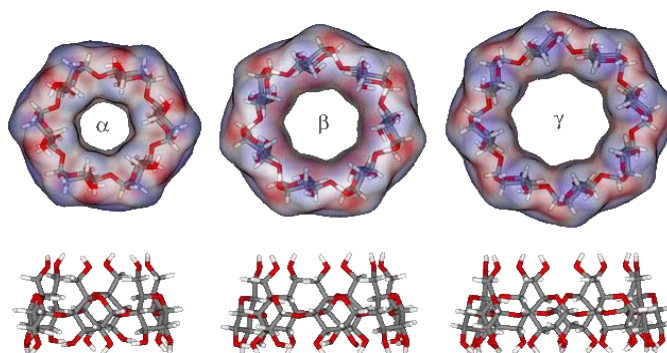


**Obrázek 14** - Velikost pórů MOFů v závislosti na délce linkeru<sup>(29)</sup>

### 2.3 Cyklodextríny (CD)<sup>(30)</sup>

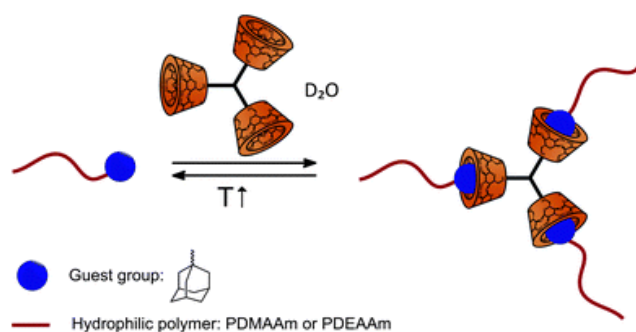
Cyklodextríny jsou cyklické oligosacharidy vzniklé spojením šesti až osmi glukózových zbytků do prstence, který tvarem připomíná komolý kužel se specifickými rozměry dutiny a s volnými hydroxylovými skupinami vázanými na uhlíkových atomech v polohách 2 a 3. Tyto skupiny jsou umístěny na širším konci dutiny. Hydroxylové skupiny na druhém uhlíkovém atomu jsou orientované ve směru osy cyklodextrínu, zatímco hydroxylové skupiny na třetím uhlíkovém atomu jsou orientované směrem dovnitř dutiny (viz Obr. 15). Hydroxylové skupiny vázané na uhlíkových atomech v polohách šest mohou rotovat a tím způsobit částečné uzavření užšího konce dutiny. Konformace je stabilizovaná vodíkovou vazbou mezi hydroxylovými skupinami na druhém a třetím uhlíkovém atomu.





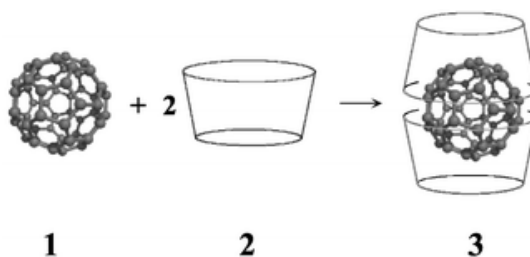
**Obrázek 15** - Schéma cyklodextrinů. Horní obrázek zobrazuje pohled z hora, spodní pohled z boku<sup>(31)</sup>

Velkou pozornost tyto makromolekuly přitahují díky své neobvyklé vlastnosti a to schopnosti uzavírat molekuly dovnitř dutin. Tato dutina má hydrofóbní charakter, na rozdíl od hydrofilního povrchu, což umožňuje právě supramolekulární interakce, jak je vidět na obrázku 16, který znázorňuje teplem indukovanou tvorbu supramolekulárních struktur – trojramenných hvězdicovitých polymerů



**Obrázek 16** - Znázornění supramolekulární interakce další molekuly s cyklodextríny za vzniku trojramenných hvězdicovitých polymerů<sup>(32)</sup>

Tyto látky našly široké využití v kosmetickém, farmaceutickém a chemickém průmyslu, mají nízkou toxicitu, je možné je vyrábět z obnovitelných zdrojů (škrob) a jsou biologicky degradovatelné.



**Obrázek 17** - Další ukázka supramolekulárního chování Cyklodextrinu: Interakce s fullerénem<sup>(33)</sup>

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

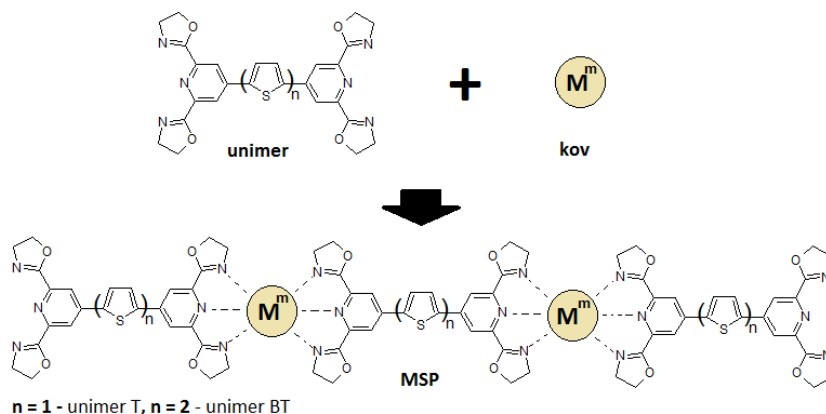
#### 3.1 Použité materiály

4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazol, methylester 2-bromothiopenkarboxylové kyseliny, 2,5-dibromo-3-thiopenoctová kyselina, 3,3''-bis(methoxykarbonyl)-2,2';5',2''-terthiofen, 2,6-Bis(oxazoline-2-yl)-4-(2-thienyl)pyridine, 2,6-Bis(oxazoline-2-yl)-4-bromopyridine, 5,5'-bis(2,6-bis(oxazoline-2-yl)pyridin-4-yl)bithiofen byly připraveny za pomoci modifikace z literatury známých metod.

2-tributylstannyl thiofen, 2-bromo-3-thiofen karboxylová kyselina, 3-thiofen octová kyselina, LAH, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 2-trimethylstannyl thiofen, 2,5-bis(trimethylstannyl)thiofen, NBS, DMF, hexaethylenglykol monomethyl ether, 9,9-dibromofluorene-2,7-diboronic acid bis(1,3-propandiol)ester byly koupeny od Sigma Aldrich. Rozpouštědla Lachema byla použita bez úprav s výjimkou THF, který byl destilován z LAH.

#### 3.2 Měření

NMR spektra: Roztoková spektra byla změřena na přístroji Varian UNITY<sup>INOVA</sup> 400 pracujícím na 400 MHz v CDCl<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H NMR spektra byla referencována z pomoci TMS jako vnitřního standardu.



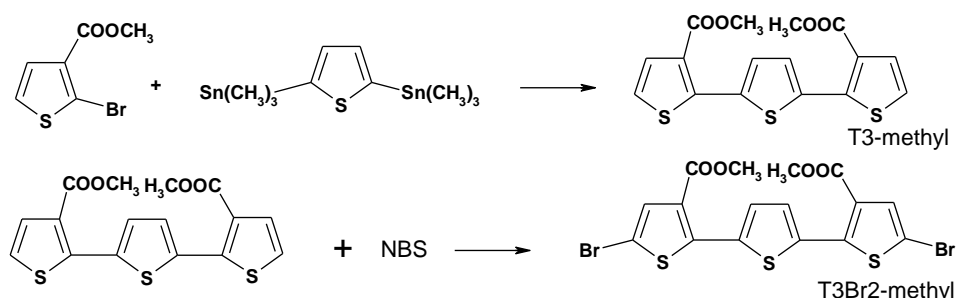
Obrázek 18 – Schéma přípravy MSP

Příprava MSP, titrace kovem nebo ligandem: Roztok unimeru T nebo BT o koncentraci  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  byl připraven rozpuštěním odváženého množství ve směsném rozpouštědle chloroform-methanol 1:1 vol:vol. Roztok kovu o koncentraci  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$  byl připraven také ve směsi chloroform-methanol 1:1 vol:vol. Komplexace byla prováděná postupným přidáv-

kem malého množství roztoku kovu do roztoku unimeru, tak abychom získali postupnou řadu vzorků, která byla naměřená na dvoupraskovém UV-Vis spektrofotometru UNICAM UV500. Obdobně bylo provedeno i měření při celkové nižší koncentraci unimeru i kovu. Pro ověření dynamičnosti systémů byla provedena na MSP ( $c=2 \times 10^{-4} \text{M}$ ) polymeru připraveného z unimeru a kovu v molárním poměru 1:1 a jeho postupné titraci roztokem monotypického ligandu o koncentraci  $2 \times 10^{-2} \text{M}$ . Měření byla prováděna v křemenných kyvetách o tloušťce 2 a 10 mm.

### 3.3 Syntézy

**T3Br2-methyl** (5,5''-dibromo-3,3''-bis(methoxykarbonyl)-2,2';5',2''-terthiophene)

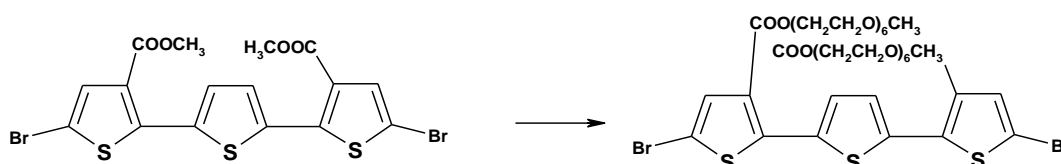


**Obrázek 19** – Syntéza derivátu **T3Br2-methyl**

3,3''-bis(methoxykarbonyl)-2,2';5',2''-terthiophene, **T3-methyl** (viz příloha) (387mg, 1,064mmol) a N-bromsukcinimid (398mg, 2,234 mmol) byly rozpuštěny v 30ml DMSO. Takto vzniklá směs byla za stálého míchání při teplotě 40°C ponechána po dobu 48h v uzavřené baňce. Během reakce docházelo ke srážení produktu. Po odfiltrování rozpouštědla a promytí vodou a vysušení jsme získali 500 mg produktu (90%). NMR spektra v příloze.

#### **T3-hexamethylenglykol**

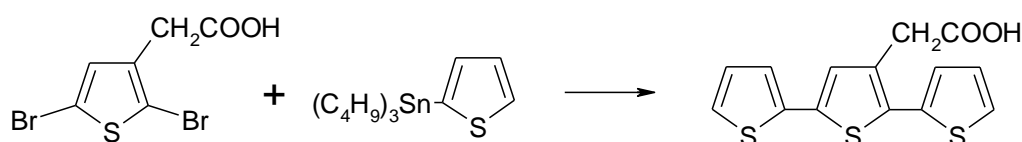
3,3''-bis(methoxyhexaethylenoxykarbonyl)-2,2';5',2''-terthiophene



**Obrázek 20** – Syntéza derivátu **T3-hexaethylenglykol**

5,5''-dibromo-3,3''-bis(methoxykarbonyl)-2,2';5',2''-terthiophene (71 mg, 0,136 mmol), hexaethylenglykol monomethylether (81mg, 0,272 mmol) byly smíchány v dimethylsulfoxidu a zahřívány na 100°C za katalýzy p-toluensulfonovou kyselinou po dobu 48 hodin.

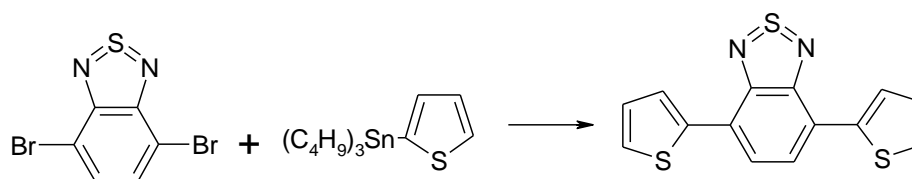
**T3-karboxyl** (3'-karboxymethyl-2,2';5',2''-terthiophene)



**Obrázek 21** – Syntéza derivátu **T3-karboxyl**

2,5-dibromothiophen octová kyselina (400mg, 1,335mmol) a 2-tributylstannylthiophen (1093mg, 2,933mmol) rozpuštěny v 8ml DMF. Dále byla směs vlita do Schlenkovy baňky a probublána dusíkem. Poté jsme přidali katalyzátor (tetrakis(trifenyl)fosfin palladium, 60mg, 0,052mmol). Po přidání katalyzátoru byla směs zahřívána na teplotu 90-110°C po dobu 48h za stálého míchání. TLC ukázalo že, reakční směs obsahuje stále převahu výchozích látek, reakční směs nevykazovala známky fluorescence a ani další přidávek katalyzátoru nevedl k tomuto zlepšení. Reakční směs nebyla dále separována ani čištěna. Viz diskuze v kap. 4.1.

**T2-BTD** (4,7-dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazol)



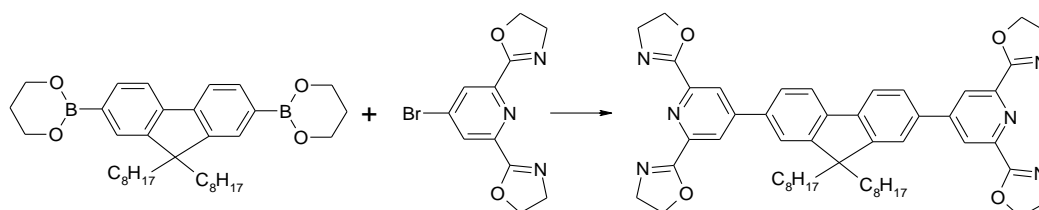
**Obrázek 22** – Syntéza derivátu **T2-BTD**

4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazol (300mg, 1,02mmol) a 2-tributylstannylthiophen (838mg, 2,245mmol) byly rozpuštěny v 10 ml DMF. Směs byla vlita do Schlenkovy baňky a probublána dusíkem. Poté jsme přidali katalyzátor (tetrakis(trifenyl)fosfin palladium, 47mg, 0,041mmol, 4% mol). Po přidání katalyzátoru byla směs zahřívána na teplotu 90-110°C po dobu 48h za stálého míchání. Směs po vychladnutí vlita do 50ml vody a extrahována DCM. Extrakt byl odpařen, znovu rozpuštěn v THF a zbytky katalyzátoru (pravděpodobně koloidní palladium) byly odstraněny přes krátkou kolonku naplněnou silikagelem. Po od-

paření THF získáváme produkt v podobě červených krystalků (mírně zápachajících) a ty byly rekrystalizovány z metanolu. Izolovaný výtěžek činí 110mg (36%). Produkt ověřen TLC. NMR viz příloha. Elementární analýza: C:56,11(teor. 55,99); N:9,24(teor. 9,32); H: 2,61(teor. 2,68)

#### DVB-D-21 (2,7-bis(2,6-bis(oxazoline-2-yl)pyridin-4-yl)-9,9-dioctylfluorene

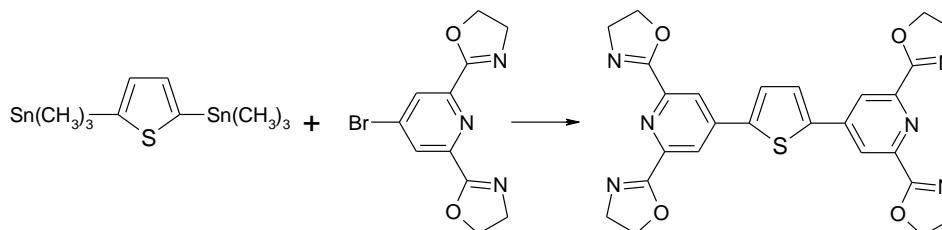
9,9-dibromofluorene-2,7-diboronic acid bis (1,3-propandioly)ester (77mg, 0,138mmol) a 2,6-Bis(oxazoline-2-yl)-4-bromopyridine (90mg, 0,304mmol) byly rozpuštěny v 10ml DMF.



**Obrázek 23** – Syntéza derivátu FL2

Směs byla vlita do Schlenkovy baňky a probublána dusíkem. Poté byl přidán katalyzátor ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , 16mg, 0,0139 mmol). Takto vzniklá směs byla zahřata na  $100^\circ\text{C}$  po dobu 20h za stálého míchání. Poté byla naředěna asi 20ml vody a vytřepána chloroformem v dělicí nálevce. Po prolití chloroformového roztoku přes kolonku se silikagelem bylo rozpouštědlo odpařeno. Výsledkem je 98 mg (88%) pastovité hmoty.

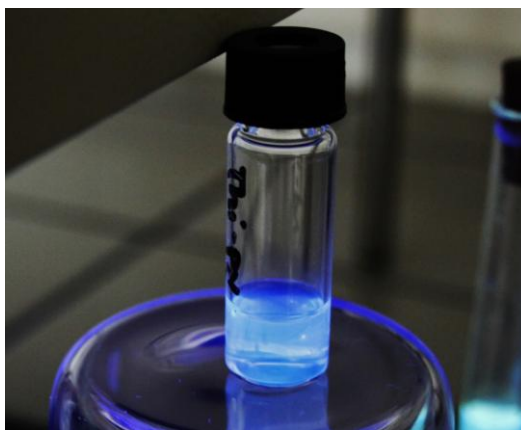
#### Unimer T (2,5-bis(2,6-bis(oxazoline-2-yl)pyridin-4-yl)thiophene)



**Obrázek 24** – Příprava unimeru T

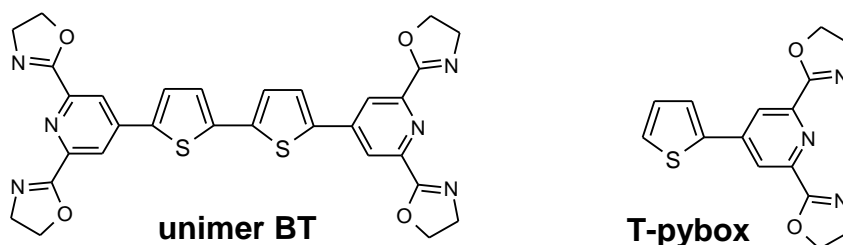
81 mg ( 0,2 mmol) 2,5-bis(trimethylstannyl)thiofenu, 130 mg (0,44 mmol) Bis(oxazoline-2-yl)-4-(2-thienyl)pyridin byly smíchány a rozpuštěny v 10 chlorbenzenu. Po probublání dusíkem bylo přidáno 23 mg (0,02 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  a směs byla vložena za míchání do

lázně na 100°C na 24 hodin. Po vychladnutí bylo rozpouštědlo odpařeno a tuhá látka byla rozpuštěna ve směsi chloroform/ethanol a prolita přes SiO<sub>2</sub>. Poté bylo rozpouštědlo odpařeno a krystaly byly extrahovány methanolem a diethyletherem. Výtěžek 20 mg (19.5%). TLC ukazuje na 1 látku. NMR v příloze.



**Obrázek 25 – fluorescence unimeru T ve směsném rozpouštědle chloroform/methanol**

**Unimer BT** (2,5'-bis(2,6-bis(oxazoline-2-yl)pyridin-4-yl)-2,2'-bithiophene)



**Obrázek 26 – Unimer BT a monotypický ligand T-pybox**

Tento unimer a monotypický ligand nebyly syntetizovány v rámci mé praktické části, ale byly poskytnuty spolupracující laboratoří k vybraným komplexacím.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Podařilo se syntetizovat jeden dobře popsany unimer a několik potenciálně využitelných bloků. Tento unimer spolu s dalším, který byl poskytnut kooperujícím pracovištěm byly testovány z hlediska komplexace přechodnými kovy.

### 4.1 Syntéza

**T3-karboxyl** – Při této syntéze pravděpodobně dochází k tomu, že karboxylová skupina inhibuje reakci, tím že tvoří s palladiem adovaným na thiofen nějakou stabilní částici, která není moc katalyticky aktivní. Podobné pozorování bylo uskutečněno i při syntéze T3-methyl, když nebyl použit methylester ale thiofen-karboxylová kyselina.

**T2-BTD** – Vcelku dobře probíhající syntéza, bohužel s nižším výtěžkem. Jedná se o popsanou látku. Následná bromace bohužel nebyla úspěšná, nepodařilo se izolovat jeden produkt.

**T3Br<sub>2</sub>-methyl** - Příprava terthiofenového derivátu s methylesterovými skupinami proběhla bez komplikací, ale bohužel se (k datu uzávěrky práce) nepodařilo připravit ligand s boronátovou nebo cínatou skupinou, takže nebylo možné provést syntézu unimeru. Z důvodu uvedených v teoretické části není možné z daného terthiofenového derivátu připravit boronát nebo cínatou skupinu, protože tam jsou karbonylové skupiny, které nepřežijí podmínky reakce. Oba terthiofenové deriváty s karboxylovými skupinami jsou nové, (např. v databázi SciFinder) k datu uzávěrky nepopsané látky.

**T3-hexaethylenglykol** - Nebyla bohužel možnost analyzovat produkt pomocí nějaké jiné chromatografické metody než TLC, takže se lze těžko vyjádřit k čistotě produktu. Velmi pravděpodobně neobsahuje výchozí T3-methyl, protože produkt je rozpustný v methanolu zatímco T3-methyl ne, ale je možné, že rozpustnost by zajišťovala reesterifikace jen jednoho methylu. Pravděpodobně nutné promyslet syntézu alternativně.

**FL2** - Podobně jako v případě T3-hexaethylenglykol se nedaří vyseparovat prokazatelně jednu látku. Proto není v charakterizaci pokračováno. Zdá se, že zvýšení rozpustnosti případného produktu není výhodné z hlediska separace.

**Unimer T** - Při této syntéze je s úspěchem využita extrakce. Výhoda je, že produkt je nerozpustný v methanolu, zatímco bisoxazolinový ligand celkem ano. Látka byla použita v komplexačních experimentech.

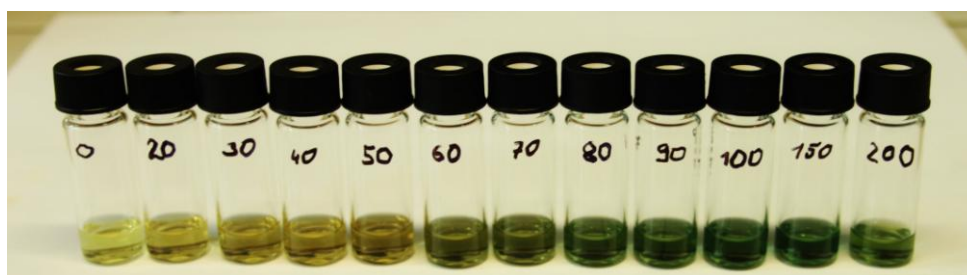


## 4.2 UV-vis spektroskopie

Pro všechny tři testované přechodné kovy jsme pozorovali postupnou změnu odstínu barvy (Cu, Zn, Ni) nebo až změny barvy (Fe) při titraci unimeru kovem. K jejímu ustálení došlo po několika minutách. Kompletační reakce probíhá spontánně při laboratorní teplotě, po dobu několika minut až do jistého rovnovážného stavu. Proces lze pozorovat pouhým okem (zdravým), nelze měřit rychlost změny celkového spektra snímáním spektrometrem, protože přístroj je pro takový typ měření pomalý.



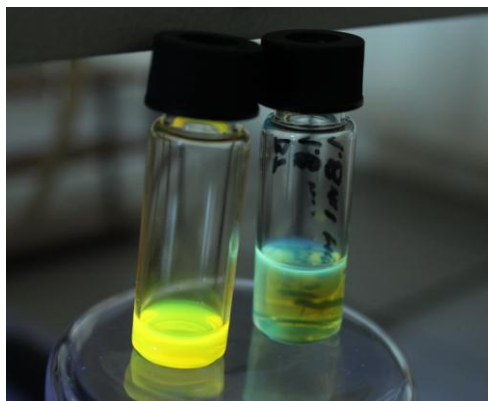
**Obrázek 26** - Změna odstínu barvy při komplexaci unimeru s ionty  $\text{Ni}^{2+}$



**Obrázek 27** - Komplexace provedená přidavkem železa  $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  do roztoku unimeru (T) se zcela jasně pozorovatelnou změnou barvy.

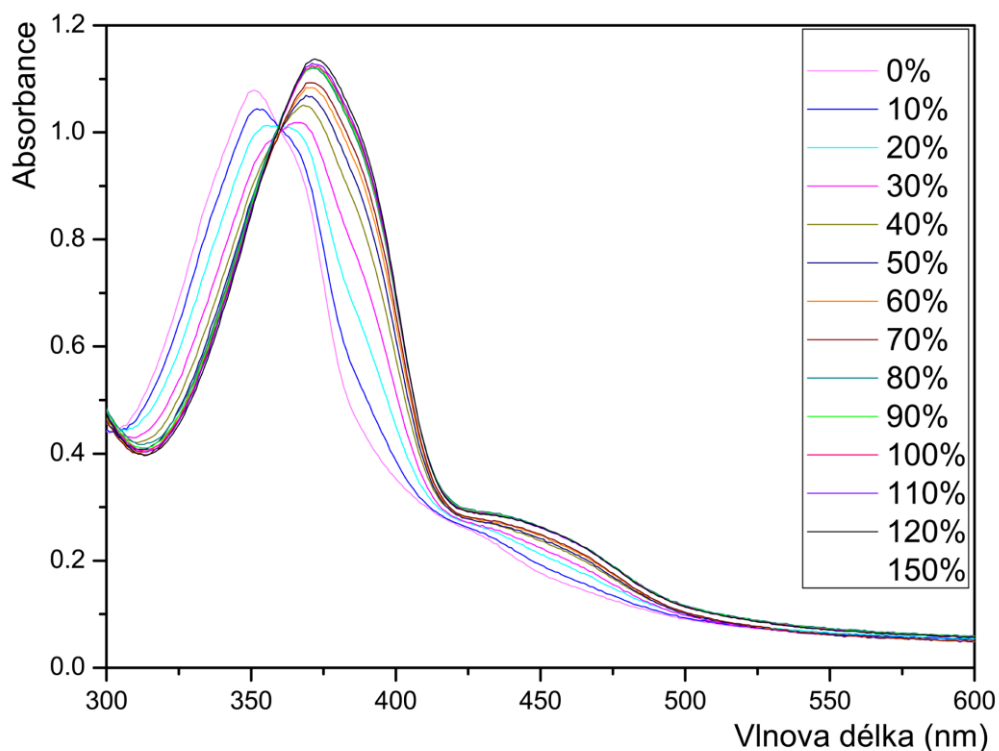
Na obrázku 27 můžeme také zaznamenat lehké odbarvení při přidavku 200% železnatých iontů. Toto se děje kvůli přetitrování, které způsobí přerušení dlouhých řetězců (rozlámání na menší) v důsledku posunu rovnováhy, jak je obvyklé při přebytku jedné složky. Každý atom železa se zapojí do rovnovážné reakce. (Odbarvení již zkomplexovaného roztoku jsme také mohli pozorovat s postupem času. To lze vysvětlit jako oxidaci železnatých iontů na ionty železité, které se do komplexu nezapojují. Zrychlení odbarvování bylo pozorováno i v přítomnosti silného zdroje UV záření (nedaleká UV lampa, se kterou se provádí ex-

perimenty ve stejné laboratoři, kde se připravovaly MSP). Jde o náhodné pozorování. Je však možné spekulovat, že UV záření vede k excitaci komplexu a tím jeho snadnějšímu rozštěpení na ligand a volný kov náchylnější k oxidaci.

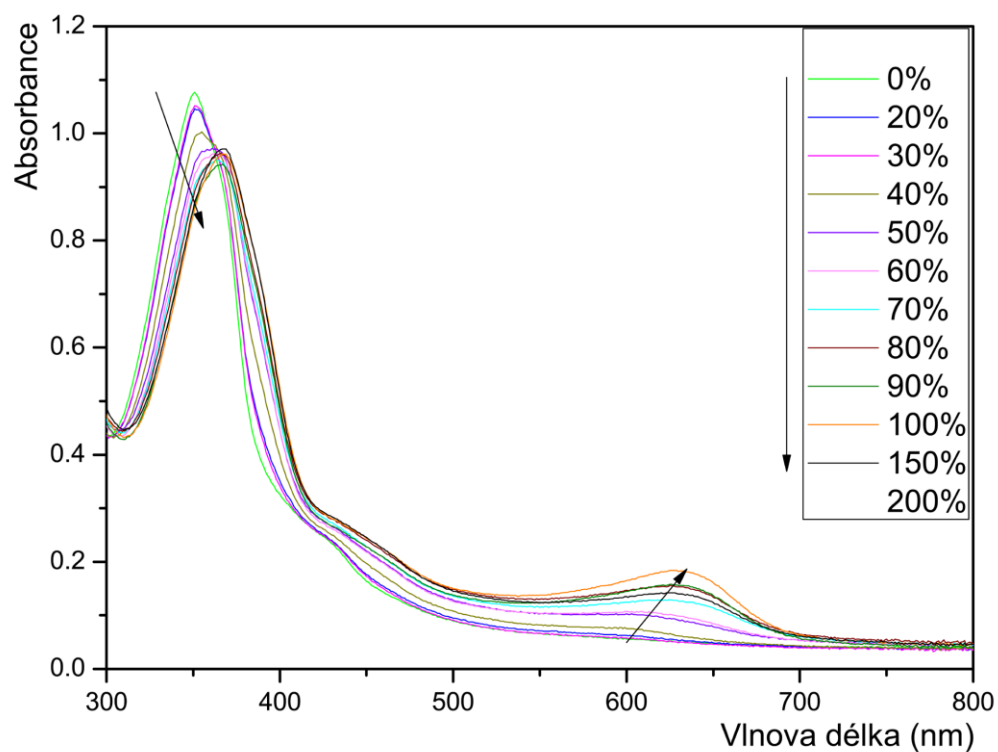


**Obrázek 28 - Fluorescence.** Čistý unimer BT ( $2 \cdot 10^{-4}$  M) vpravo, BT s přidavkem  $Zn^{2+}$  (více než 1 ekvivalent) vlevo.

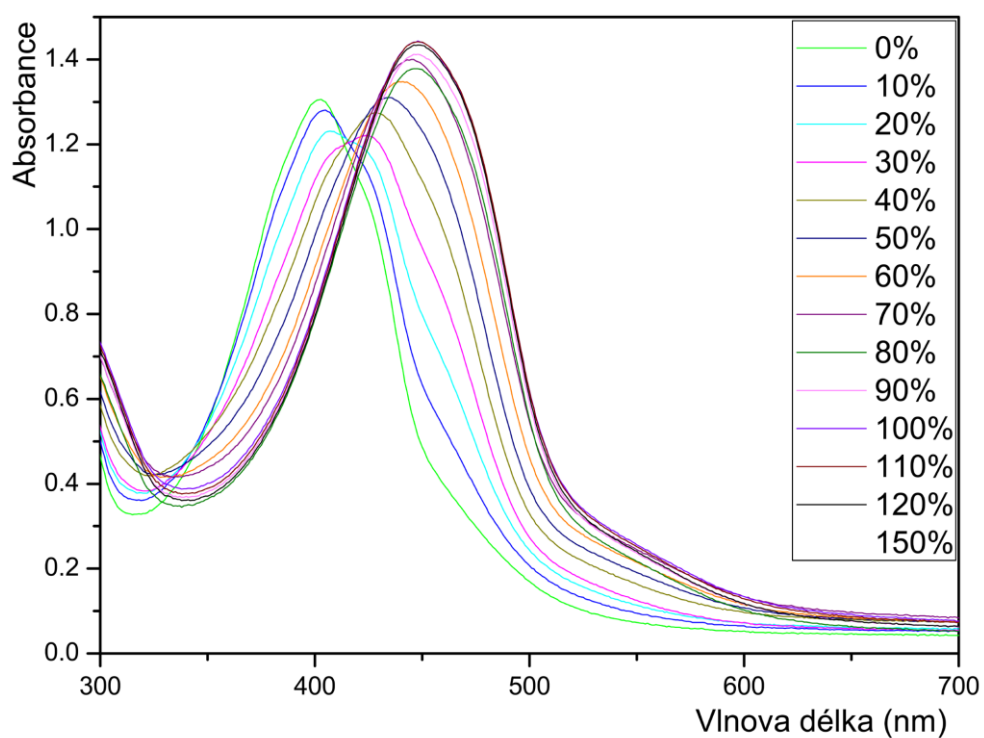
UV-vis spektra titrací unimerů T a BT ionty zinečnatými, měďnatými a železnatými jsou na obrázcích 29 až 32 a v příloze. U všech systémů je patrné, že dochází ke změně spektra už při přidavku 0.1 ekvivalentu kovu. S dalším přidavkem dochází k plynulé změně až do určitého stavu.



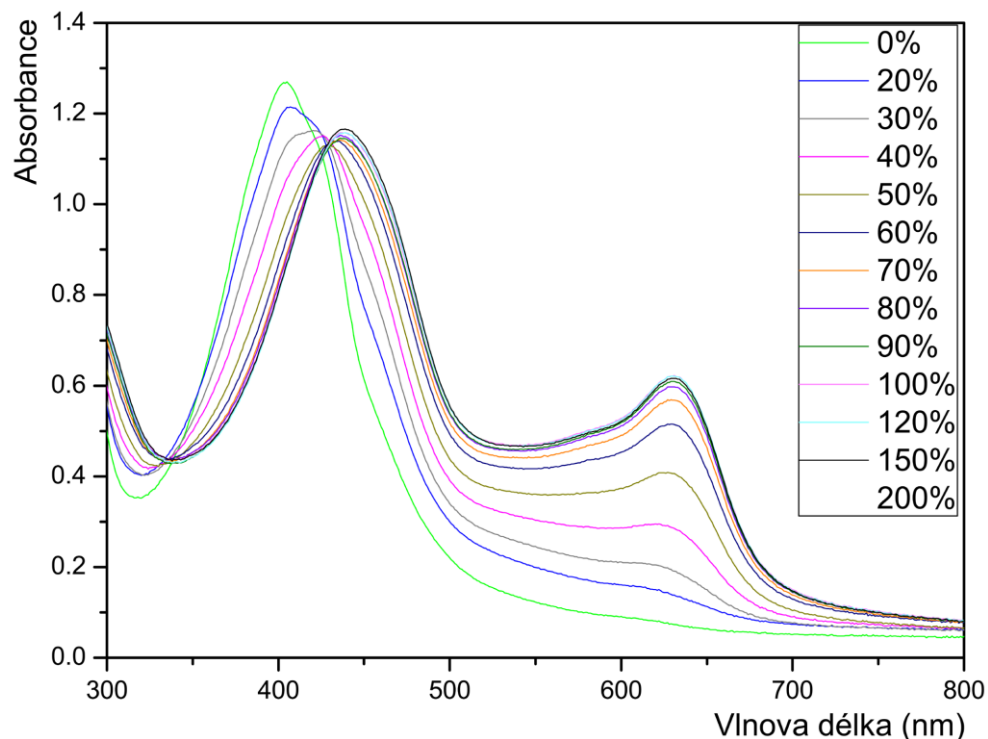
**Obrázek 29 - titrace unimeru T ionty zinečnatými**



**Obrázek 30** - titrace unimeru T ionty železnatými



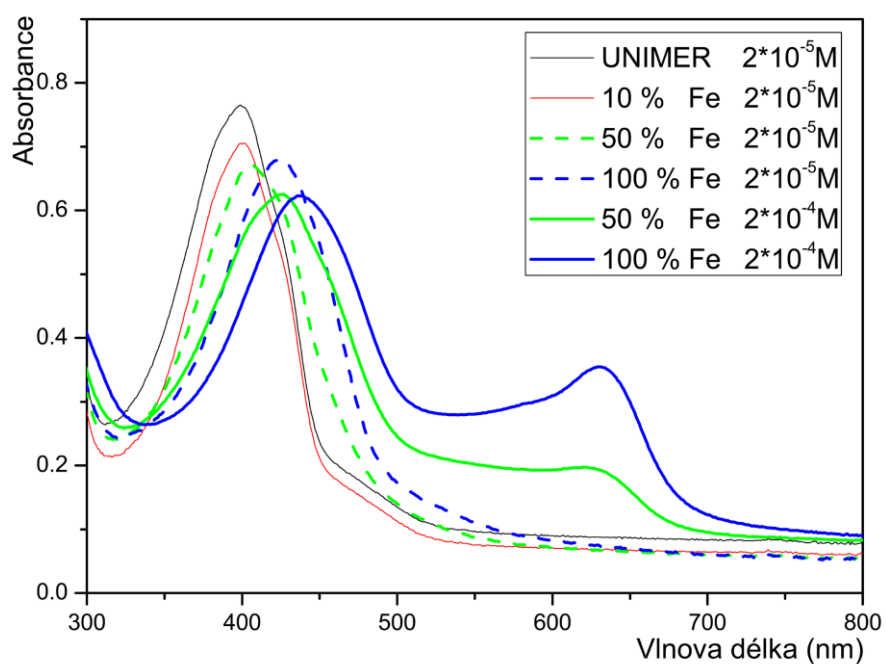
**Obrázek 31** - titrace unimeru BT ionty zinečnatými



**Obrázek 32** - titrace unimeru BT ionty železnatými

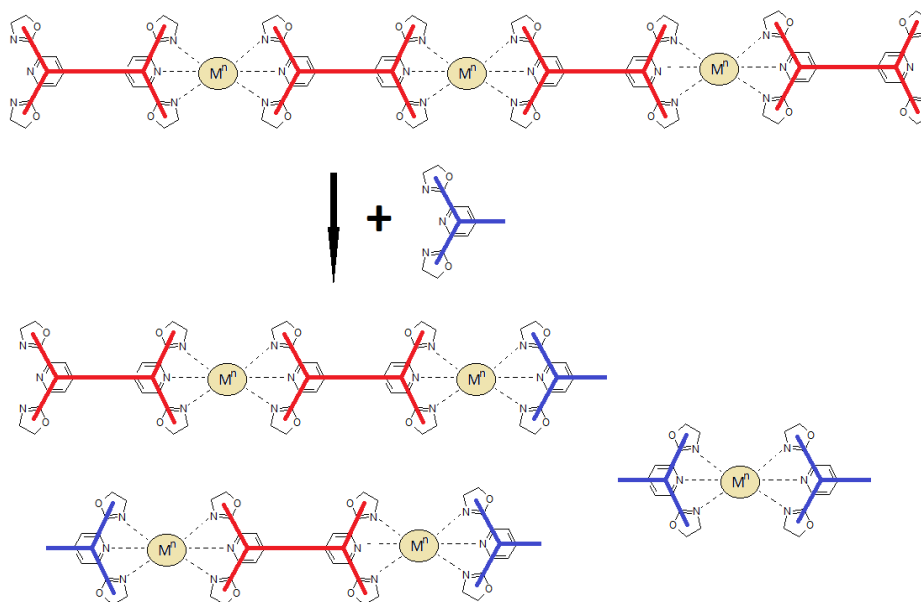
Na obr. 30 a 32 můžeme vidět na rozdíl od ostatních titrací dvě maxima, první maximum se pohybuje mezi vlnovou délkou 350 - 450 nm a odpovídá centrálnímu bloku pocházejícímu z unimeru, a druhé maximum, limitující k 630 nm je přiřaditelné k tzv. charge transfer komplexu (MLCT – metal to ligand charge transfer). Tento pás se vyskytuje pouze u titrace železnatými ionty a souvisí s přechodem elektronu ze základního vazebného orbitalu donoru do protivazebného orbitalu akceptoru. Takovýto přechod je energeticky výhodnější než elektronové přechody samotných složek, donoru nebo akceptoru.

Maximum absorpce tohoto nového pásu se nachází v oblasti s jinou vlnovou délkou než jsou maxima absorpcí složek komplexu. (Může se projevit zbarvením původně nezabarvených roztoků.) Zajímavé však je, že při nižších koncentracích ke vzniku tohoto CT absorpčního pásu nedochází, jak můžeme pozorovat na Obr. 33.

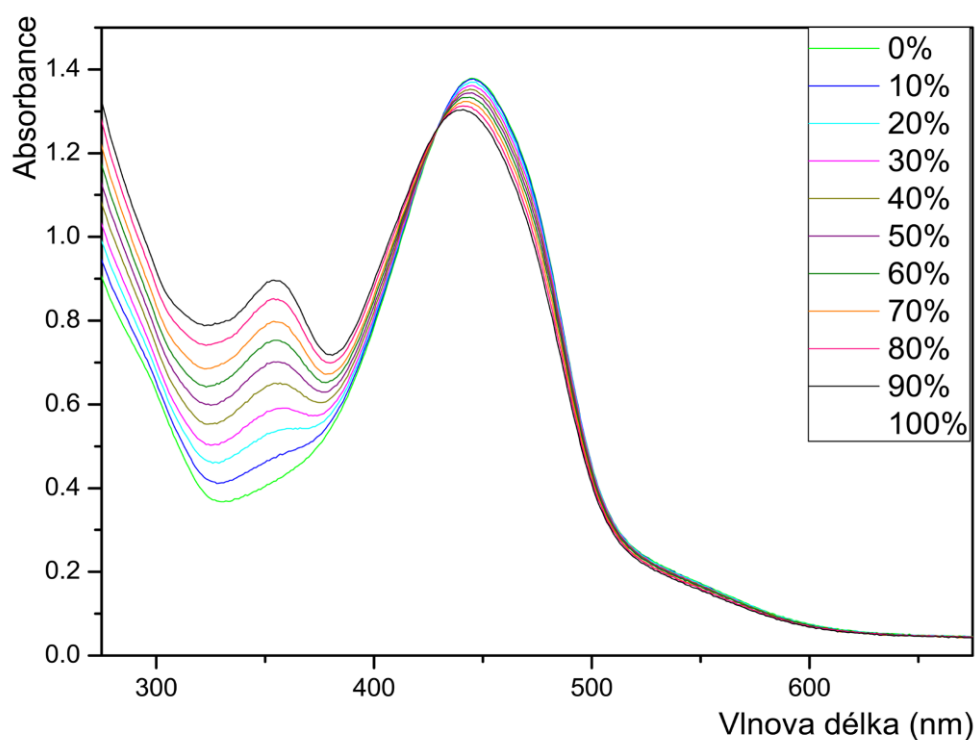


**Obrázek 33** - titrace unimeru BT ionty  $\text{Fe}^{2+}$  při dvou různých koncentracích

Na obrázku 34 a 35 je vidět důkaz dynamického charakteru vzniklých MSP. K připravenému MSP z unimeru BT a 1 molárnímu ekvivalentu  $\text{Zn}^{2+}$  byl přidáván monopický ligand T-pybox.

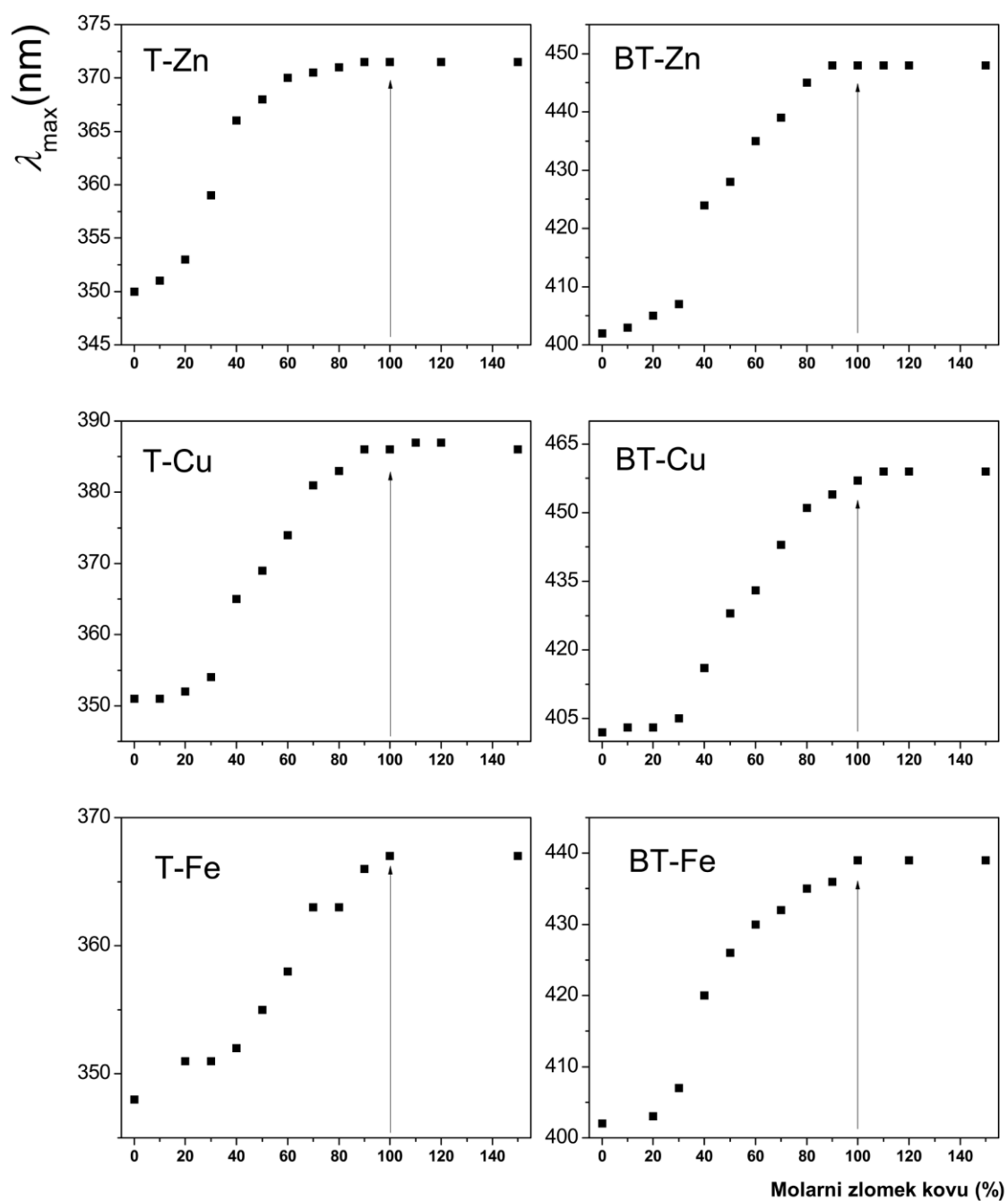


**Obrázek 34** – Schéma reakce ligandu T-pybox s řetězcem MSP



**Obrázek 35** – Postupná titrace již existujícího MSP (BT + 1 mol ekvivalent  $Zn^{2+}$ ) ligandem T-pybox

Vidíme, že spektrum se začíná měnit a absorpční pás kolem 450 nm příslušející MSP se začíná mírně snižovat a posouvat k nižším vlnovým délkám (tedy zpět směrem ke spektru unimeru) a naopak roste pás u ca 350 nm, který přísluší komplexům monotopického ligandu s kovem. To znamená, že přidavek dalšího ligandu sice plně nezruší původně vzniklý MSP, ale dojde k jisté redistribuci komplexů. Další proces, který pravděpodobně probíhá je tzv. end-capping řetězců – tedy jejich ukončení monotopickým ligandem. Bez podrobnější analýzy spekter se znalostí konstant stability komplexů popřípadě bez nějakého počítačového modelování nemůžeme kvantitativně popsat daný proces. Zcela jasně však vidíme dynamický charakter materiálu a tedy to, že je vhodný pro výše popsané aplikace z hlediska své konstituční dynamiky.



**Obrázek 36** - závislost absorpčního maxima pro různé MSP na mol. ekvivalentu kovu.

## ZÁVĚR

Podářilo se připravit dva dobře definované bloky (T3Br<sub>2</sub>-methyl, T2-BTD), které lze potenciálně využít k následným reakcím. Další syntézy (T3-hexaethylenglykol a FL2) je potřeba dotáhnout do konce především z hlediska separace a purifikace složek. Tyto práce však z časových důvodů nebylo možné provést do uzávěrky. Struktura bloků T3Br<sub>2</sub> a T2-BTD byla potvrzena pomocí NMR spektroskopie. Dále se podařilo úspěšně syntetizovat jeden unimer (Unimer T) v dostatečné čistotě, což je také potvrzeno NMR spektroskopii, který byl společně s poskytnutým unimerem (Unimer BT) využít k dalším experimentům. Poté byla studována komplexace těchto unimerů se zinečnatými, měďnatými a železnatými kationty pomocí UV-Vis spektroskopie.

Zjistili jsme, že vznik komplexu a jeho disociace závisí na koncentracích kationtu kovu a roztoku unimeru. A získali jsme šest základních metallo-supramolekulárních systémů, které jsou v dané stechiometrii stabilní v případě komplexace Zn a Cu, ale při změně poměru ligand-kov vykazují dynamické chování a dochází k přeuspořádání za vzniku nových řetězců. V případě komplexace unimerů Fe jsme pozorovali postupné vymizení barvy (rychlejší v přítomnosti silného UV zdroje), což bylo s nejvyšší pravděpodobností zapříčiněno oxidací železnatých iontů na železité, které komplex s tridentátními ligandy netvoří. Konstituční dynamiku jsme dokázali také titrací již vzniklého MSP monotopickým ligandem, který způsobil přeorganizování komplexů a jejich tzv. end-capping.

Podářilo se nám nejenom prokázat tvorbu MSP, ale i jejich konstituční dynamiku, která je jednak relativně novým fenoménem u konjugovaných systému a dále je využitelná v aplikacích popsaných v teoretické části.



## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter, Glossary of basic terms in polymer science, *Pure and Applied Chemistry*, 1996, vol.68, 2287—2311
2. N. Roy, B. Bruchmann and J. M. Lehn, Dynamers: dynamic polymers as self-healing materials, *Chemical Society Reviews*, 2015, vol.44, 3786—3807
3. J.M. Lehn, Supramolecular polymer chemistry—scope and perspectives, *Polymer international*, 2002, vol.51, 825—839, DOI: 10.1002/pi.852
4. J. M. Lehn, From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry, *Chemical Society Reviews*, 2007, vol.36, 151—160, DOI: 10.1039/b616752g
5. J. A. Huberman, A. D. Riggs, On the mechanism of DNA replication in mammalian chromosomes, *Journal of Molecular Biology*, 1968, vol.32, 327—341
6. C. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, Section 3.5 quaternary structure: Polypeptide chains can assemble into multisubunit structures, *Biochemistry*, 2002, ISBN 0-7167-3051-0
7. C. A. Fustin, P. Guillet, U. S. Schubert, J. F. Gohy, Metallo-supramolecular block copolymers, *Advanced materials*, 2007, vol.19, 1665—1673
8. S.J Rowan, J.B. Beck, Metal–ligand induced supramolecular polymerization: A route to responsive materials, *Faraday Discussions*, 2005, vol.128, 43—53, DOI: 10.1039/B403135K
9. J. B. Beck, J. M. Ineman, S. J. Rowan, Metal/Ligand-Induced Formation of Metallo-Supramolecular Polymers, *Macromolecules*, 2005, vol.38, 5060—5068
10. P. Bláhová, J. Zedník, I. Šloufová, J. Vohlídal, J. Svoboda, Synthesis and photophysical properties of new  $\alpha,\omega$ -bis(tpy)oligothiophenes and their metallo-supramolecular polymers with  $Zn^{2+}$  Ion couplers, *Soft Materials 2014*, vol.12, 214—229
11. R.A. Mackay, W. Henderson, *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 6th Edition, CRC Press, ISBN 9780748764204

12. S. Schmatloch, M. Ferná'ndez Gonza'lez, U. S. Schubert, Metallo-supramolecular diethylene glycol:water-soluble reversible polymers, *Macromolecular Rapid Communications*, 2002, vol.23, 957—961
13. J. B. Beck, S. J. Rowan, Multistimuli, multiresponsive metallo-supramolecular polymers, *Journal of the american chemici society*, 2003, vol.125, 13922—13923
14. M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, Ch. Weder, Optically healable supramolocular polymers, *Nature*, 2011, vol.472, 334—337, DOI:10.1038/nature09963
15. S. Bode , L. Zedler , F. H. Schacher , B. Dietzek , M. Schmidt, J. Popp , M. D. Hager , U. S. Schubert , Self-healing polymer coatings based on crosslinked metallosupramolecular copolymers, *Advanced Materials*, 2013, vol.25, 1634—1638
16. H. Padhy, M. Ramesh, D. Patra, R. Satapathy, M. K. Pola, Hsuan-Chih Chu, Synthesis of main-chain metallo-copolymers containing donor and acceptor bis-terpyridyl ligands for photovoltaic applications, *Macromoleculars Rapid Communication*, 2012, vol.33, 528—533
17. P. Štenclová, K. Šichová, I. Šloufová, J. Zedník, J. Vohlídal, J. Svoboda, Alcohol- and water-soluble bis(tpy)quaterthiophenes with phosphonium side groups: new conjugated units for metallo-supramolecular polymers, *Dalton Transactions*, 2016, vol.45, 1208—1224
18. Ch. Friebe, A. Wild, J. Perelaer, U. S. Schubert, Inkjet printing of zinc(II) bis-2,2':6,2'-terpyridine metallopolymer: printability and film-forming studies by a combinatorial thin-film library approach, *Macromoleculars Rapid Communication*, 2012, vol.33, 503—509
19. Schulze, Ch. Friebe, S. Hoepfener, G. M. Pavlov, A. Winter, M. D. Hager, U. S. Schubert, Ruthenium(II) metallo-supramolecular polymers of click-derived tridentate ditopic ligands, *Macromoleculars Rapid Communication*, 2012, vol.33, 597—602
20. Duerrbeck, S. Gorelik, J. Hobley, Ji'En Wu, Andy Hor, N. Long, Highly emissive, solution-processable and dynamic Eu(III)-containing coordination polymers, *Chemical Commuication*, 2015, vol.51, 8656—8659

21. J.R. Kumpfer, Jihzu Jin, S. J. Rowan, Stimuli-responsive europium-containing metallo-supramolecular polymers, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, vol.20, 145—151
22. P. Štenclová-Bláhová, J. Svoboda, I. Šoufová, J. Vohlídal, Alcohol-soluble bis(tpy)thiophenes: new building units for constitutional dynamic conjugated polyelectrolytes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, vol.17, 13743—13756, DOI: 10.1039/c5cp01000d
23. S. Kelch, M. Rehahn, Rod-like ruthenium(II) coordination polymers: synthesis and properties in solution, *Chemical Communication*, 1999, 1123—1124
24. Z.Bao, A. Dodabalapur, A.J. Lovinger, A.J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility *Appl. Phys. Lett.* 69 (26), 4108—4110
25. S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, Recent applications of the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis, *Tetrahedron*, 2002, vol.58, 9633—9695
26. P. Espinet, A. M. Echavarren, The mechanisms of the Stille reaction, *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, vol.43, 4704—4734
27. R. Chinchilla, C. Najera, The Sonogashira reaction: A Booming methodology in synthetic organic chemistry, *Chemical Reviews*, 2007, vol.107, 874—922
28. Jesse L.C. Rowsell, O. M. Yaghi, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and mesoporous materials*, 2004, vol.73, 3—14
29. M. Brychtová, P. Doležel, Struktura, vlastnosti a potenciál MOF, *Chemagazín*, 2010, vol.4, 14—17
30. P. Branná, M. Rouchal, Z. Prucková, L. Dastychová, R. Lenobel, T. Pospíšil, K. Maláč, R. Vícha, Rotaxanes capped with host molecules: Supramolecular behavior of adamantylated bisimidazolium salts containing a biphenyl centerpiece, *Chemistry - A European Journal*, 2015, vol.21, 11712—11718
31. <http://www.glycomicscentre.ca/services/carbohydrate-synthesis/novel-cyclodextrin-derivatives/what-are-cyclodextrins/>

32. B. V. K. J. Schmidt, T. Rudolph, M. Hetzer, H. Ritter, F.H. Schacher, C. Barner-Kowollik, Supramolecular three-armed star polymers via cyclodextrin host-guest self-assembly, *Polymer Chemistry*, 2012, vol.3, 3139—3145, DOI: 10.1039/C2PY20293J
33. T. Ala-Kleme, R. Mäkia, K. Haapakka, Anomalous luminescence of a bicapped [60]fullerene- $\gamma$ -cyclodextrin complex at an oxide-covered aluminium cathode *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, vol.4, 3055—3060 DOI: 10.1039/B108679K

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AFM – mikroskopie atomárních sil

CD – cyklodextríny

CT – charge transfer

DCM – dichlormethan

DMF – dimethylformamid

DMSO – dimethylsulfoxid

DNA – deoxyribonukleová kyselina

LAH – tetrahydridohlinitan lithný,  $\text{LiAlH}_4$

$\text{L}_2\text{M}$ ,  $\text{L}_3\text{M}$  – komplexy ligand (L) – kov (M) o různé stechiometrii

LED – light emitting diode

MLCT – metal to ligand charge transfer

MOF – metallo-organic framework

MSP – metalosupramolekulární polymery

NBS – N-bromsukcinimid

NMR – nukleární magnetická rezonance

PCP – porézní koordinační polymer

PMMA – polymethylmetakrylát

SBU – sekundární stavební jednotky

$T_g$  – teplota skelného přechodu

THF – tetrahydrofuran

TLC – chromatografie na tenké vrstvě

UV – ultrafialové záření

Vis – viditelné záření

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Typická unimerní jednotka MSP.....	12
Obrázek 2 – Ukázka komplexní jednotky v řetězci .....	13
Obrázek 3 – Schéma volného terpyridinu a pyridinebisoxazolinu (trans-forma) a vázaného v komplexech (cis-forma). .....	14
Obrázek 4 – (A) 2,6-bis-(3-decyl-1,2,3-triazol-5-yl)pyridin; (B) 2,6-bis-(benzimidazol-2-yl)pyridin; (C) 2,6-bis-(1,2,3-triazol-5-yl)pyridin; (D) 2,6-bis-(1-methyl-benzimidazol-2-yl)pyridin. Všechny ve vegetativní formě trans.....	14
Obrázek 5 – Koordinace meridián (A), koordinace facial (B), kde M představuje centrální atom kovu a N je dusík vázaný na ligandu.....	15
Obrázek 6 – Vybrané konjugované aromatické struktury .....	16
Obrázek 7 – Vybrané konjugované heterocyklické struktury .....	16
Obrázek 8 - Schematický obrázek tvorby lineárního řetězce MSP za použití Zn. ....	18
Obrázek 9 – Trizonální prizma .....	19
Obrázek 10 - Schematický obrázek tvorby sítě s využitím europia. ....	19
Obrázek 11 – Schéma sítě tvořené kovy zinku a europia .....	19
Obrázek 12 - Schéma Sonogashira coupling reakce, kde R je uhlovodíkový zbytek, R' je aryl nebo vinyl a X je odstupující halogenovodík.....	22
Obrázek 13 - Ukázka crossover rekombinace mezi dvěma kopolymeru. <sup>(4)</sup> .....	23
Obrázek 14 - Velikost pórů MOFů v závislosti na délce linkeru <sup>(29)</sup> .....	24
Obrázek 15 - Schéma cyklodextrínů. Horní obrázek zobrazuje pohled z hora, spodní pohled z boku <sup>(31)</sup> .....	25
Obrázek 16 - Znázornění supramolekulární interakce další molekuly s cyklodextrínem za vzniku trojramenných hvězdicovitých polymerů <sup>(32)</sup> .....	25
Obrázek 17 - Další ukázka supramolekulárního chování Cyklodextrinu: Interakce s fullerem <sup>(33)</sup> .....	25
Obrázek 18 – Schéma přípravy MSP.....	27
Obrázek 19 – Syntéza derivátu T3Br2-methyl .....	28
Obrázek 20 – Syntéza derivátu T3-hexaethylenglykol.....	28
Obrázek 21 – Syntéza derivátu T3-karboxyl .....	29
Obrázek 22 – Syntéza derivátu T2-BTD .....	29
Obrázek 23 – Syntéza derivátu FL2 .....	30
Obrázek 24 – Příprava unimeru T.....	30

Obrázek 25 – fluorescence unimeru T ve směsném rozpouštědle chloroform/methanol .....	31
Obrázek 26 – Unimer BT a monotypický ligand T-pybox .....	31
Obrázek 27 - Komplexace provedená přidavkem železa $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ do roztoku unimeru (T) se zcela jasně pozorovatelnou změnou barvy.....	33
Obrázek 28 - Fluorescence. Čistý unimer BT ( $2 \cdot 10^{-4}$ M) vpravo, BT s přidavkem $\text{Zn}^{2+}$ (více než 1 ekvivalent) vlevo. ....	34
Obrázek 29 - titrace unimeru T ionty zinečnatými .....	34
Obrázek 30 - titrace unimeru T ionty železnatými .....	35
Obrázek 31 - titrace unimeru BT ionty zinečnatými .....	35
Obrázek 32 - titrace unimeru BT ionty železnatými.....	36
Obrázek 33 - titrace unimeru BT ionty $\text{Fe}^{2+}$ při dvou různých koncentracích .....	37
Obrázek 34 – Schéma reakce ligandu T-pybox s řetězcem MSP .....	37
Obrázek 35 – Postupná titrace již existujícího MSP (BT + 1 mol ekvivalent $\text{Zn}^{2+}$ ) ligandem T-pybox .....	38
Obrázek 36 - závislost absorpčního maxima pro různé MSP na mol. ekvivalentu kovu.....	39

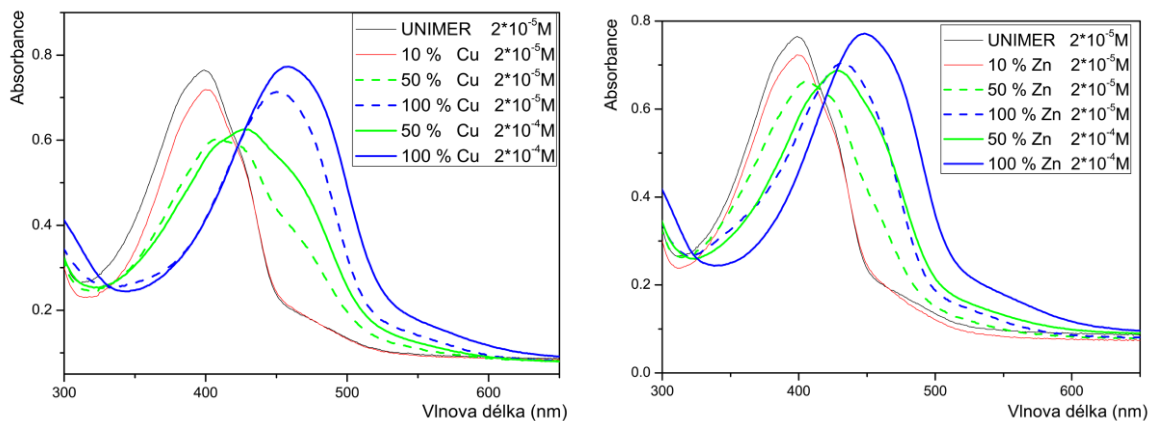
## **SEZNAM PŘÍLOH**

příloha 1 - UV vis spektra MSP

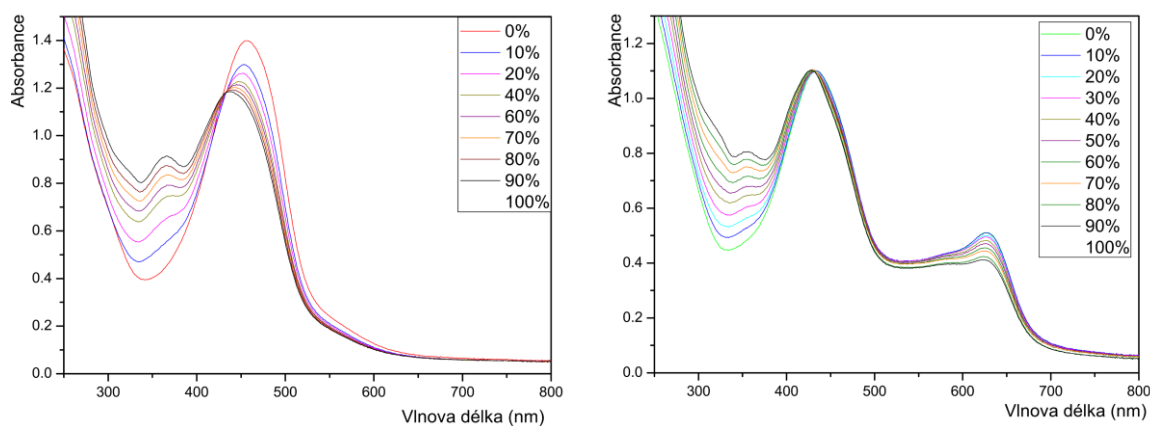
příloha 2 - NMR spektra unimerů a potenciálních centrálních bloků unimerů



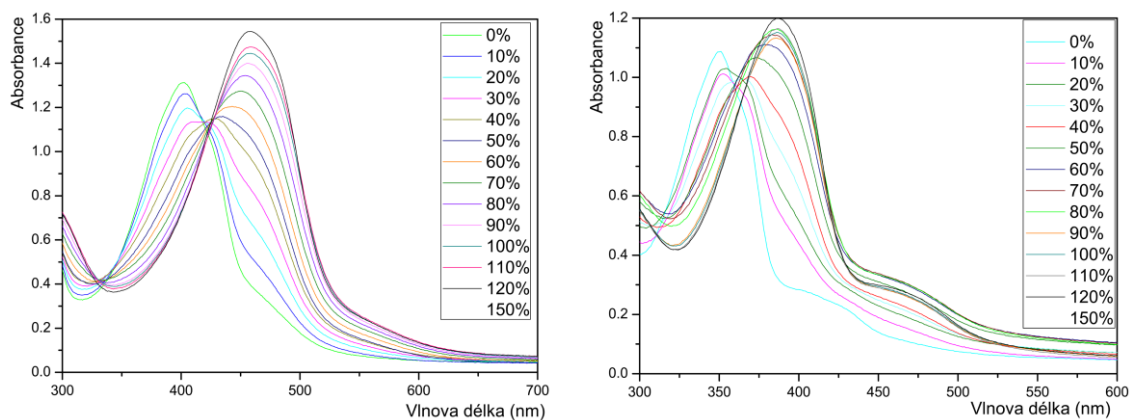
## PŘÍLOHA 1 - UV VIS SPEKTRA MSP



porovnání komplexace Cu při dvou různých koncentracích unimeru BT (vlevo) a porovnání komplexace Zn při dvou různých koncentracích unimeru BT (vpravo)



Titrace MSP (BT+Cu 1:1 mol:mol) monotopickým ligandem T-pybox (vlevo) a titrace MSP (BT+Fe 1:1 mol:mol) monotopickým ligandem T-pybox (vpravo)



Titrace unimeru BT ionty  $\text{Cu}^{2+}$  při koncentraci  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  (vlevo) a titrace unimeru T ionty  $\text{Cu}^{2+}$  při koncentraci  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  (vpravo)

## PŘÍLOHA 2 - NMR SPEKTRA UNIMERŮ A POTENCIÁLNÍCH CENTRÁLNÍCH BLOKŮ UNIMERŮ

