

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie



**VYUŽITÍ LUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE V CHEMII KOMPLEXNÍCH
SLOUČENIN PRVKŮ PODSKUPIN MĚDI A ZINKU**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor práce:

Studijní program:

Studijní obor:

Vedoucí bakalářské práce:

Vendula Čermáková

Chemie

Chemie-biologie

doc. RNDr. Michal Čajan, Ph.D.

Olomouc 2016

Abstrakt: Bakalářská práce se zabývá problematikou luminiscenčních vlastností komplexních sloučenin prvků podskupin mědi a zinku. Rešeršní část práce je zaměřena na analýzu současného stavu problematiky syntézy těchto sloučenin s důrazem na jejich potenciální nebo již zavedenou aplikaci. Experimentální část práce je věnována přípravě modelových sloučenin uvedených přechodných kovů a ligandů na bázi derivátů thieno[3,2-*d*]pyrimidinu. Připravené sloučeniny byly vyizolovány a charakterizovány elementární analýzou, hmotnostní spektrometrií, infračervenou spektroskopií a fluorescenční spektroskopií. Připraven byl rovněž monokrystal jednoho z komplexů, a předběžně byla určena jeho molekulová struktura.

Klíčová slova: koordinační sloučeniny, podskupina mědi, podskupina zinku, thieno[3,2-*d*]pyrimidin, luminiscence, fluorescence

Abstrakt: The bachelor thesis deal with issues of luminescent properties of the complex compounds of the elements of subgroups of copper and zinc. Research part of thesis is focused on analysis of actual state of the problem of synthesis these compounds with emphasis on their potential or established application. Experimental part of thesis is given to preparation of model compounds of stated transitional metal and ligands based on derivatives of thieno[3,2-*d*]pyrimidine. The prepared compounds were isolated and characterized by elemental analysis, mass spectrometry, infrared spectroscopy and fluorescent spectroscopy. Monocrystals of complex compound were also prepared and molecular structure of this substance was determined preliminarily.

Keywords: coordination complexes, subgroup copper, subgroup zinc, thieno[3,2-*d*]pyrimidine, luminescence, fluorescence

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod odborným dohledem doc. RNDr. Michala Čajana, Ph.D. Veškeré literární zdroje, které byly při vypracování použity, jsou uvedeny v seznamu literatury.

Souhlasím s tím, aby práce byla zpřístupněna v knihovně Katedry anorganické chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne 6. května 2016

.....

Děkuji tímto vedoucímu mé bakalářské práce doc. RNDr. Michalu Čajanovi, Ph.D., za jeho odborné vedení, užitečné rady a věnovaný čas při řešení bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala prof. RNDr. Zdeňku Trávníčkovi, Ph.D. za provedení monokrystalové rentgenové strukturní analýzy, RNDr. Bohuslavu Drahošovi, Ph.D. za měření NMR a MS spekter, Mgr. Aleně Klanicové, Ph.D. za měření IR spekter a paní Pavle Richterové za provedení elementárních analýz. Ráda bych také poděkovala své rodině a příteli za pomoc a podporu.

1. Obsah

2.	Úvod a cíle práce	6
3.	Spektroskopie.....	8
3.1	Elektronová spektroskopie	9
3.1.1	Absorpční spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti	10
3.1.2	Luminiscenční spektroskopie	13
4.	Využití komplexních sloučenin	18
4.1	Komplexy skupiny I.B.....	20
4.2	Komplexy skupiny II.B	22
4.3	Sírné heterocykly a jejich potenciální aplikace	24
5.	Komplexní sloučeniny mědi a zinku s luminiscenčními vlastnostmi	27
5.1	Komplexy mědi	27
5.1.1	Měď v oxidačním stavu I	27
5.1.2	Měď v oxidačním stavu II	38
5.2	Komplexy zinku	43
6.	Experimentální část.....	54
6.1	Použité chemikálie a přístroje.....	Ошибка! Закладка не определена.
6.2	Příprava ligandů.....	Ошибка! Закладка не определена.
6.3	Příprava komplexů.....	Ошибка! Закладка не определена.
6.4	Interpretace naměřených dat.....	Ошибка! Закладка не определена.
6.4.1	Rentgenová strukturní analýza	Ошибка! Закладка не определена.
6.4.2	Infračervená spektra	Ошибка! Закладка не определена.
6.4.3	Luminiscenční spektra.....	Ошибка! Закладка не определена.
7.	Závěr	55
8.	Seznam literatury	56
9.	Seznam použitých zkratk	63

2. Úvod a cíle práce

Zájem o výzkum komplexních sloučenin trvale vzrůstá již řadu let, stejně jako jejich uplatnění v nejrůznějších oblastech lidské činnosti. Z hlediska praktického se komplexní sloučeniny využívají jak v odvětvích průmyslu, tak medicíny. Odlišné vlastnosti těchto sloučenin se odvíjejí od zvoleného centrálního kovu a ligandu. Využívají se jak jejich biologické, magnetické tak i spektrální vlastnosti. Intenzivně jsou studovány komplexní sloučeniny se zmíněnou biologickou aktivitou. Využívají se například cytotoxické, antibakteriální, antifungicidní, antidiabetické vlastnosti. Prvním použitým cytostatickým léčivem je *cisplatina*. Cytotoxické vlastnosti dále vykazují komplexy ruthenia, paladia, železa, mědi nebo zlata. Převážně technické uplatnění mají komplexní sloučeniny s magnetickými a spektrálními vlastnostmi. Zejména komplexy železa, manganu a niklu s magnetickým chováním se využívají na přípravu polymerních molekulových magnetů, molekulových magnetů, magnetických senzorů a prepínačů. Perspektivní je také uplatnění sloučenin v oblastech elektroluminiscenčních materiálů. Luminiscenčních vlastností se také využívá při přeměně solární energie, při výrobě chemických senzorů nebo při fotochemické katalýze. V neposlední řadě je důležité zmínit, že komplexní sloučeniny jsou složky biologických systémů, v nichž zastávají nepostradatelné funkce. Například jsou součástí proteinů či tvoří aktivní místa enzymů. Dále se mohou účastnit přenosů elektronů či molekul plynů.

Bakalářská práce je zaměřena na problematiku komplexních sloučenin prvků podskupin mědi a zinku, s cílem především vypracovat literární rešerši zabývající se problematikou jejich luminiscenčních vlastností a jejich potenciálního nebo již reálného využití. První část práce je věnována stručné charakterizaci spektroskopických metod používaných v chemickém výzkumu s důrazem kladeným na spektroskopii v ultrafialové a viditelné části elektromagnetického spektra, a na spektroskopii luminiscenční. Hlavní část práce představuje literární rešerše přibližující široké spektrum komplexních sloučenin výše uvedených prvků a jejich luminiscenčních vlastností. Důraz je kladen na sloučeniny uplatnitelné jak v biologických aplikacích, tak také na poli technickém. Z hlediska luminiscence jsou blíže charakterizovány hlavně komplexní sloučeniny mědi a zinku. Část provedené rešerše je také z biologického hlediska věnována zajímavým sirným heterocyklickým sloučeninám, z nichž thieno[3,2-*d*]pyrimidin je posléze v experimentální části práce použit jako ligand.

V praktické části je uvedena příprava ligandů na bázi thienopyrimidinu s ortho nebo para deriváty methoxybenzylaminu a s 2-chlorobenzylaminem. V této části jsou uvedeny syntézy jednotlivých měďných, měďnatých a zinečnatých komplexních sloučenin, které jsou charakterizovány pomocí chemicko-fyzikálních metod. Dalším cílem bylo pokusit se o interpretaci luminiscenčních spekter připravených komplexních sloučenin, která jsou v práci uvedena.

3. Spektroskopie

Elektromagnetické záření je formou hmoty, která zprostředkovává interakci mezi částicemi nesoucími elektrický náboj. Má vlnově-částicový charakter. Vlnová složka je reprezentována elektrickým a magnetickým polem, jejichž vektory intenzity jsou orientovány kolmo vzájemně i na směr šíření elektromagnetické vlny. Zprostředkující částicí elektromagnetického pole je foton.

Spektroskopie je obor, který studuje jevy nastávající při interakci látky s elektromagnetickým zářením. V případě, že se elektromagnetické záření dostane do interakce s látkou, může být odraženo, rozptýleno či absorbováno. Částice hmoty v zásadě mohou absorbovat elektromagnetické záření libovolné vlnové délky. V závislosti na energii dopadajícího elektromagnetického záření dochází v atomech popřípadě molekulách ke změnám v elektronové, a v případě molekul i molekulové struktuře. Spektrální metody používané ke studiu struktury a vlastností atomů a molekul se standardně dělí podle typu (vlnové délky) záření, které je ke studiu použito. Z hlediska studia vlastností molekul jsou základními typy spektroskopie v ultrafialové/viditelné (UV/VIS), infračervené (IR) a mikrovlnné oblasti (MW) elektromagnetického spektra. Záření o vlnové délce 200-750 nm spadající do blízké ultrafialové až viditelné oblasti, obecně způsobuje excitaci elektronů. Energie nutná na excitaci elektronu v rámci elektronového obalu atomu nebo molekuly se nachází v rozmezí 1,5-6,2 eV. Touto problematikou se zabývá elektronová spektroskopie. Méně energeticky bohaté je infračervené záření (cca 750-10⁵ nm) s energiemi v rozmezí cca 10⁻²-0,6 eV. Absorpce energie odpovídající infračervenému záření způsobuje změny v rotačních a hlavně ve vibračních stavech molekul. Pro studium rotačně-vibračních stavů se primárně používají infračervená a Ramanova spektroskopie. Infračervená spektroskopie se zabývá změnami vibračních stavů, při kterých se mění dipólový moment. Oproti tomu Ramanova spektroskopie zkoumá změny vibračních stavů, které jsou spojeny se změnou polarizace molekuly. Elektromagnetické záření z mikrovlnné oblasti (10⁵-10⁷ nm) s energiemi 10⁻⁴-10⁻² eV způsobuje pouze změny rotačních stavů molekul. Tuto problematiku řeší mikrovlnná spektroskopie.

V širším pojetí lze do spektroskopických metod zařazovat celou řadu dalších technik, například metody využívající vloženého vnějšího magnetického pole nebo metody založené na ionizaci vzorku. Techniky měřící ve vloženém magnetickém poli jsou elektronová paramagnetická rezonanční spektroskopie (EPR) a nukleární magnetická rezonance (NMR). Tyto metody pro vlastní excitaci využívají nízkoenergetické

radiofrekvenční záření o energiích 10^{-6} - 10^{-4} eV, které může změnit spinový stav elektronů nebo nukleonů. Naproti tomu energeticky nejvíce bohatým zářením jsou rentgenové a gama záření způsobující ionizaci vzorku. Rentgenové záření způsobuje excitaci vnitřních elektronů a gama záření způsobuje jadernou excitaci. Rentgenového záření například využívá metoda rentgenová fluorescenční spektrometrie.

Pojem spektrum (*lat. spectere*) má dvojí základní význam. Ve zcela obecném významu je elektromagnetické spektrum souhrnem elektromagnetického záření všech vlnových délek. Ze spektroskopického hlediska je potom spektrem míněno záznam elektromagnetického záření látkou procházejícího nebo látkou emitovaného, a je zpravidla reprezentováno závislostí intenzity sledovaného záření na jeho vlnové délce (λ), frekvenci (ν) či vlnočtu ($\tilde{\nu}$). V následujícím textu bude řešena problematika molekulové elektronové spektroskopie a pojem elektromagnetické záření bude používán ve smyslu záření spadajícího do viditelné a ultrafialové části elektromagnetického spektra.¹⁻⁴

3.1 Elektronová spektroskopie

Elektronová spektroskopie se zabývá elektronovými přechody mezi dovolenými kvantovými stavy atomů a molekul, a může být uskutečněna buď v absorpčním, nebo v emisním uspořádání. Absorpce je jev, při kterém dochází k přechodu elektronu z nižšího kvantového stavu (energie E_1) do kvantového stavu vyššího E_2 (energie E_2). Energie nutná pro přeskok elektronu je v tomto případě dodána formou záření, právě z ultrafialové nebo viditelné části elektromagnetického spektra. Opačným procesem, tedy přechod elektronu z vyššího (excitovaného) kvantového stavu E_2 do stavu nižšího E_1 (nižšího excitovaného nebo základního), je emise. Uvolněná energie může být emitována ve formě fotonu, poté se jedná o luminiscenci. Dalšími formami deexcitace jsou nezářivé procesy, energie je uvolněna formou tepla a nezářivé mezisystémové přechody do tripletového stavu. Bohrova frekvenční podmínka (Rovnice 1) popisuje vztah mezi frekvencí ν (vlnovou délkou, vlnočtem) emitovaného nebo absorbovaného fotonu a energetickým rozdílem mezi dovolenými kvantovými stavy E_1 a E_2 . h je Planckova konstanta.^{1,3}

$$h\nu = |E_2 - E_1|, \quad (1)$$

Vznik molekulových orbitalů je popisován pomocí teorie lineárních kombinací atomových orbitalů (MO-LCAO), která je jedním z nejpřesnějších výkladů teorie chemické vazby. Tato teorie předpokládá vznik MO z původních AO, které se k sobě přiblíží na vhodnou vzdálenost. Aby došlo ke vzniku vazby překryvem atomových orbitalů

atomů, musejí mít tyto orbitály vhodnou symetrii a být si energeticky pokud možno rovnocenné. Informace o tvaru orbitalů a energii v nich se nacházejících elektronů (reálně i potenciálně) lze získat řešením Schrödingerovy rovnice. V případě jednoduchých dvouatomových molekul lze odhadnout tvar a energie MO na základě tvaru a energií AO, ze kterých se molekulové orbitály vytvářejí. Elektrony, které se podílejí na vzniku vazby, se nazývají vazebné a mohou být lokalizovány ve vazebných MO (σ nebo π) nebo protivazebných MO (σ^* nebo π^*). Dalším typem molekulových orbitalů jsou nevazebné orbitály (n), které se nepodílejí na vzniku vazby. Nevazebné orbitály mohou být plně obsazeny, mohou obsahovat jeden valenční elektron nebo tyto orbitály mohou být prázdné.^{1, 2, 5}

3.1.1 Absorpční spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti

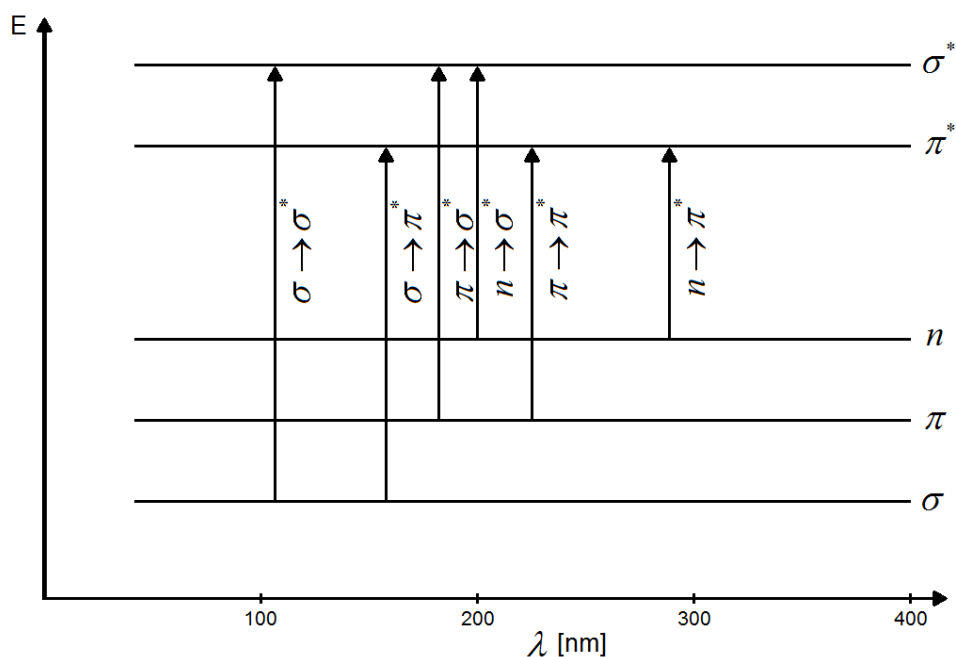
Podstatou absorpční spektroskopie UV-VIS je absorpce záření v rozsahu vlnových délek 200-750 nm následná excitace elektronu. Absorpce nastává jak u atomů, tak u molekul. Atomová absorpční spektra mají čárový charakter, který odpovídá pouze přeskokům elektronů z nižších hladin do hladin vyšších. Molekulová spektra mají pásový charakter, což je způsobeno změnami vibračních a rotačních stavů, které přechody elektronů vždy doprovázejí. Vibrační struktura absorpčních pásů se projevuje ve spektru při vibracích atomových jader mezi základní potenciální vibrační křivkou a excitovanou potenciální křivkou. Vibrační pás bývá ve spektru patrný většinou u molekul plynů. U molekul látek v kondenzovaných stavech vibrační pásy v důsledku mezimolekulových interakcí splývají.^{2, 11}

Získané elektronové absorpční spektrum je závislostí absorpance (A) na vlnové délce (λ). Lambert-Beerův zákon definuje absorpanci monochromatického záření, které prochází vzorkem, jako přímo úměrnou koncentraci látky ve vzorku. Tento zákon je popsán vztahem

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d, \quad (2)$$

kde ε_{λ} je molární absorpční koeficient při vlnové délce λ . Ten je mírou intenzity sledované absorpce a podle jeho hodnoty je možné usuzovat na typ elektronového přechodu. Hodnoty molárního absorpčního koeficientu se pohybují v rozmezí 10^2 - 10^5 l·mol⁻¹·cm⁻¹, c je molární koncentrace měřené látky ve vzorku a d je tloušťka květy, respektive optická dráha paprsku ve vzorku.

V molekulách dochází k elektronovým přechodům různého typu v závislosti na množství absorbované energie. (viz Obrázek 1). Ve spektru se objeví absorpční pás, který odpovídá energetickému rozdílu obou stavů molekuly. Tyto přechody rozdělujeme na $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, s přenosem náboje a d-d. Energie v elektronových hladinách roste podle posloupnosti $\sigma < \pi < n < \sigma^* < \pi^*$. Přechody elektronů vazebného orbitalu σ do protivazbného orbitalu σ^* lze pozorovat pouze ve vzdálené UV oblasti. Důvodem je příliš velký energetický rozdíl mezi σ a σ^* orbitaly. Tento přechod je charakteristický pro molekuly obsahující pouze σ vazby. Přechod z nevazebného orbitalu do protivazebného σ^* orbitalu se projevuje v blízké UV oblasti (200-400 nm). Tyto přechody jsou charakteristické například pro organické sloučeniny, které obsahují ve své molekule heteroatom (halogeny, O, S, N) s volným elektronovým párem. Obecně platí, že nižší elektronegativita a rostoucí velikost takového heteroatomu posouvá absorpční maximum k vyšším vlnovým délkám. Pro sloučeniny, které obsahují dvojná a trojná vazby jsou charakteristické přechody $\pi \rightarrow \pi^*$, případně $n \rightarrow \pi^*$. Příkladem látky, v jejíž molekule dochází k přechodu elektronu z π orbitalu do π^* protivazebného orbitalu je ethen. Absorpce nastává až ve vzdálené UV oblasti (10-200 nm). Je-li molekula ethenu substituována alkylovou skupinou, která má kladný indukční efekt a zvyšuje elektronovou hustotu na π orbitalu, čímž se snižuje energetický rozdíl mezi π a π^* orbitaly, posouvá se absorpční maximum k vyšším vlnovým délkám. Opačným příkladem je substituce molekuly ethenu skupinou se záporným indukčním efektem (např. CF_3), která posouvá absorpční maximum k nižším vlnovým délkám. Jestliže molekuly obsahuje více konjugovaných dvojných vazeb, absorpční maximum se výrazně posouvá k vyšším vlnovým délkám. Přechod z nevazebného orbitalu do protivazebného π^* orbitalu nastává u sloučenin s dvojnou nebo trojnou vazbou, které jsou tvořeny atomem s volným elektronovým párem. Příkladem jsou látky, které obsahují funkční aldehydické, karboxylové skupiny.^{1, 2}



Obrázek 1: Energetický diagram znázorňující možné elektronové přechody mezi molekulovými orbitálními.

U komplexních sloučenin můžeme obecně pozorovat přechody elektronů v rámci orbitalů centrálního atomu, přechody elektronů mezi orbitaly centrálního atomu a ligandu, a přechody elektronů v rámci koordinovaných ligandů. Jednotlivé elektronové přechody se projevují ve spektru s různou intenzitou absorpčního pásu a jsou omezeny výběrovými pravidly, která určují pravděpodobnost daného přechodu. Výběrová pravidla stanovují podmínky pro přechody elektronů mezi energetickými hladinami. První pravidlo zakazuje ty přechody, při kterých by docházelo ke změně spinové multiplicity. Druhé výběrové pravidlo, pravidlo Laportovo, dovoluje pouze ty přechody, při kterých se mění parita, dochází k inverzi molekuly kolem jedné osy. Dovolené přechody jsou z $g \rightarrow u$ a $u \rightarrow g$. Jedná se o přechody, kdy výsledný elektronový součin vlnových funkcí počátečního a koncového elektronového stavu má symetrii alespoň jedné ze složek polohového vektoru. Přechody typu d energeticky spadají do viditelné části spektra a jsou nejčastější příčinou barevnosti komplexů. Avšak tyto přechody jsou symetricky zakázané, a tudíž také nejméně pravděpodobné. To se experimentálně projevuje nízkou intenzitou absorpčního pásu ($\epsilon \approx 10^{-2}$) ve spektru. Větší intenzitu vykazují pásy odpovídající elektronovým přechodům mezi d orbitaly centrálního atomu a molekulovými orbitaly ligandu ($\epsilon \approx 10^3 - 10^5$). Tyto přechody nazýváme přenosy náboje a rozlišujeme je na dva typy. Prvním typem je přenos elektronu z orbitalu, který je převážně lokalizován na ligandu do d orbitalu atomu kovu (*ligand-to-metal charge transfer, LMCT*). Druhým typem je opačný proces (*metal-to-ligand charge transfer, MLCT*). Tyto přechody jsou

velmi intenzivní, jelikož se neřídí výběrovými pravidly. Pokud dochází k přesunu elektronu z atomu kovu na ligand, jedná se o oxidaci kovu a redukci ligandu. Ve spektru pozorujeme pásy způsobené MLCT přechodem. Opačným jevem je případ, kdy se na atomu kovu s vyšším oxidačním číslem naváže snadno oxidovatelný ligand. Poté dochází k LMCT přechodu. Na ligandu dále dochází k přechodům $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$.¹⁻⁵

Absorpce záření může být ovlivněna různými faktory, které mají za následek posun vlnových délek absorpčního maxima. Může docházet k posunu absorpčního maxima k vyšším vlnovým délkám. Poté se jedná o bathochromní (červený) posun. Opakem je hypsochromní (modrý) posun, tedy posun absorpčního maxima k nižším vlnovým délkám. Obecně lze říci, že po vazbě molekuly s volným elektronovým párem nebo dvojnou vazbou na původní molekulu dochází ke zvýšení konjugace systému, který poté vykazuje bathochromní posun. Jak již bylo uvedeno, na absorpční posuny mají dále vliv indukční a mezomerní efekty. Další z faktorů ovlivňující absorpci jsou sterické efekty a tautomerní rovnováhy. Z vnějších faktorů je to vliv pH, teploty a rozpouštědla.⁵

Z absorpčního spektra je také možné zjistit množství analyzované látky. V tomto případě se jedná o kvantitativní analýzu využívající metody kalibrační křivky. Pomocí fotometrického pozorování je možné zaznamenat změny absorbance a koncentrace v čase, a studovat tak kinetiku reakce nebo chemickou rovnováhu. Také lze z naměřených spektrálních hodnot spočítat molekulovou hmotnost analyzované látky. Předpokladem je znalost molárního absorpčního koeficientu chromoforu, za podmínky, že ostatní látky při měřené vlnové délce záření neabsorbují.⁵

3.1.2 Luminiscenční spektroskopie

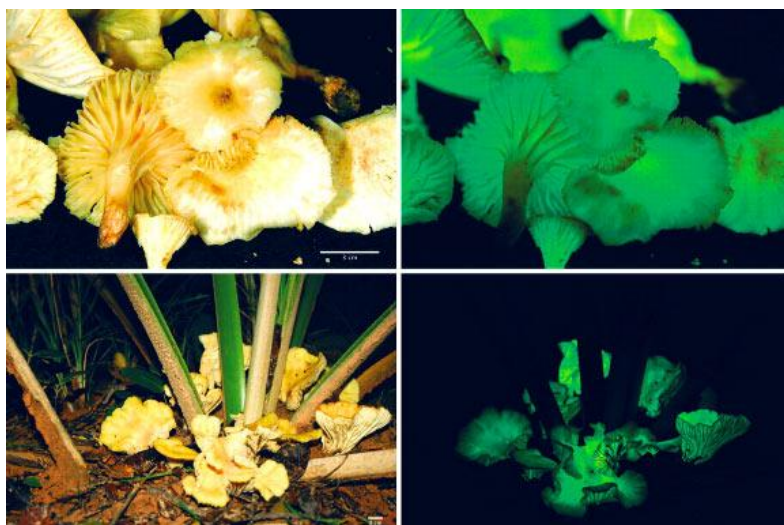
Luminiscence je schopnost látky emitovat energii ve formě ultrafialového, viditelného nebo infračerveného záření. Má-li dojít k emisi, musí být látka nejdříve excitována, zdrojem energie pro luminiscenci může být elektromagnetické záření. V závislosti na vlnové délce excitačního záření rozlišujeme různé druhy luminiscence. Příkladem je fotoluminiscence, která nastává po excitaci viditelným nebo ultrafialovým zářením. Dalším zdrojem excitace může být rentgenové záření (rentgenoluminiscence) nebo radiové záření (radioluminiscence). Tyto druhy luminiscence mají využití v medicíně, v přístrojích zobrazujících lidské tělo. Příklady mohou být počítačová tomografie (CT) nebo pozitronová emisní tomografie (PET).

Dalším typem luminiscence je elektroluminiscence. Vzniká v důsledku průchodu elektrického proudu látkou. Toho jevu se dnes asi nejčastěji využívá světlo emitujících

diod (LED, Light Emitting Diod), polovodičových laserů a některých typů displejů.⁶ Dioda je nejjednodušší polovodičovou součástí. Polovodiče dělíme na dva typy, p a n polovodiče. Polovodiče n typu vedou elektrický proud pomocí pohybu elektronů a polovodiče p typu vedou elektrický proud pomocí pohybu kladných děr. Pokud je polovodič n typu zapojen k zápornému pólu jsou elektrony odpuzovány k p typu polovodiče. Spojením kladného pólu s p typem polovodiče se naopak díry budou posunovat k n typu polovodiče. Toto propojení se nazývá $p-n$ přechod a jedná se o zapojení diody v prostupném směru. Průchodem elektronů přes $p-n$ přechod k emisi fotonu ve viditelné oblasti vzniklého rekombinací elektronu z vodivostního pásu s dírou z valenčního pásu.

Chemiluminiscence je jev, který nastává, vznikají-li při chemické reakci molekuly produktu či meziproductu v excitovaném stavu. Ty následně přecházejí do základního stavu emisí fotonu. Příkladem může být dobře známá reakce luminolu (5-amino-2,3-dihydroftalazin-1,4dion) s peroxidem vodíku za katalýzy železem. Emise intenzivního modrého záření se využívá například v kriminalistice při stanovení krevních stop. Postup detekce je založen na smíchání luminolu s peroxidem vodíku a rozprášením v místnosti. V případě přítomnosti krve se objeví modré zbarvení. Dalšími bioaplikacemi jsou například kvantitativní stanovení enzymů (ATP, NADH, NADPH), intracelulárních Ca^{2+} iontů, oxidu dusnatého, a podobně. Dále je chemiluminiscence využívána ve světelných tyčinkách (light sticks).

Speciálním druhem chemiluminiscence je bioluminiscence, při které je excitační energie dodána reakcemi probíhajícími v živých organismech. Bioluminiscence je pozorována u různých druhů živočichů, rostlin, hub a mikroorganismů. Jednou z látek způsobujících bioluminiscenci je luciferin, jedná se o derivát benzothiazolu. Aby došlo k emisi záření, musí dojít k vazbě kyslíku na molekulu luciferinu, která přechází do excitovaného stavu a následně emituje záření o vlnové délce 570 nm. Tato reakce je katalyzována enzymem luciferáza a je doprovázena spotřebou ATP. Tento děj nastává například u světlušek (*Lampyrus*), hlubinných ryb (*Photostomias guernei*) a hub. Bioluminiscence houby *Neonothopanus gardneri* je demonstrována na Obrázku 2. Funkce bioluminiscence v přírodě není zcela objasněna a její možné vysvětlení vychází z lidského pozorování. Například by se mohlo jednat o zastrašení predátora, o komunikační prostředek nebo vábidlo na přilákání partnera či kořisti. Běžnou aplikací je test toxicity pomocí mořských bakterií, kdy se sleduje pokles bioluminiscence těchto bakterií v závislosti na toxicitě dané látky.⁸



Obrázek 2: Bioluminiscence houby *Neonothopanus gardneri* levé části za světla a v pravé části za tmy.⁷

Termoluminiscence nastává při ochlazení látky, která je následně excitována viditelným nebo UV zářením, poté nastává fotoluminiscence. Pokud ale látka obsahuje příměsi nebo defekty v krystalové struktuře, může se v nich excitovaný elektron zachytit. Různé poruchy krystalové struktury představují zakázané pásy, nacházející se mezi vodivostním a valenčním pásem. Dále se pozvolným zahříváním elektron uvolňuje a nashromážděná energie je emitována ve formě světla. Tohoto jevu se využívá například v archeologickém datování. Využívá se přímé úměry intenzity termoluminiscence v závislosti na stáří dané látky. Například pokud je nalezený předmět z křemičitanů, o kterých je známo, že obsahují mnoho elektronových pastí, ve kterých může uvíznout elektron, lze určit stáří tohoto předmětu.⁸

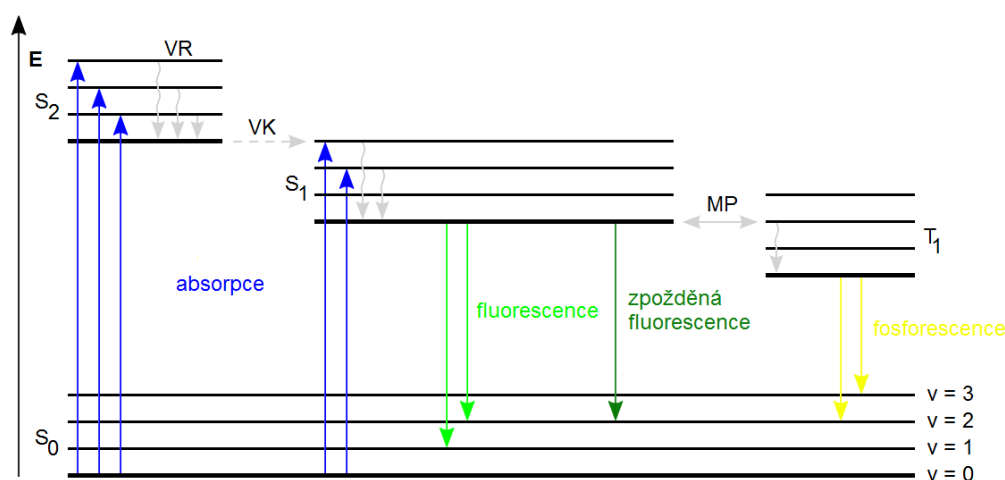
3.1.2.1 Princip fotoluminiscence

Molekula se za normálních podmínek většinou nachází v singletovém stavu S_0 , elektrony jsou spárovány a mají opačné spiny. Nicméně některé molekuly se mohou vyskytovat i v základním tripletovém stavu. Příkladem je molekula kyslíku. Kyslík je ale možné připravit v singletovém stavu, kdy se molekula nachází ve stavu excitovaném. Jedná se o reakci, při které je zaváděn plynný chlor do roztoku hydroxidu draselného a peroxidu vodíku, přičemž vzniká nestabilní chlornan sodný. Ten dále reaguje s peroxidem vodíku za vzniku excitované molekuly kyslíku, která přechází do základního stavu. Při přechodu dochází k emisi záření z červené oblasti elektromagnetického spektra.⁹

Při pohlcení světelného kvanta přechází molekula do stavu excitovaného. K excitaci elektronu dochází zpravidla z vazebného nebo nevazebného orbitalu do orbitalu protivazebného. Méně často dochází k přechodu z nevazebného orbitalu do vazebného orbitalu. V základním stavu se elektrony nacházejí na nejnižší možné vibrační hladině v_0 . Přičemž při excitaci přechází elektrony do vyšších vibračních hladin. Pokud po excitaci nedochází ke změně orientace spinů elektronů, tak molekula stále nachází v singletovém stavu S_1 , S_2 . V případě, že excitovaný elektron má stejnou orientaci spinu jako spin elektronu na neúplně obsazené hladině základního stavu, tak molekula se nachází ve stavu tripletovém T_1 , T_2 . Poté dochází k deexcitaci, která se projevuje zářivými nebo nezářivými procesy.

Jedním z nezářivých procesů, kterým se molekula zbavuje energie, je vnitřní konverze. Ta je označována jako izoenergetický intramolekulární nezářivý proces mezi dvěma stavy téže multiplicity. Jedná se o přechod z vyšší vibrační hladiny než je stav S_1 , do vibrační hladiny excitovaného stavu s nejnižší energií. Další nezářivý proces je vibrační relaxace. Mezisystémový přechod je proces, kdy elektrony přechází z hladiny S_1 do T_1 , která je níže energeticky položena. Jedná se o zakázaný přechod z hlediska multiplicity, ale přesto se projevuje v důsledku spin-orbitální interakce.

Přechody vykazující emisi elektromagnetického záření jsou fluorescence a fosforescence. Základní principy fotoluminiscence znázorňuje Jablonského diagram (Obrázek 3).

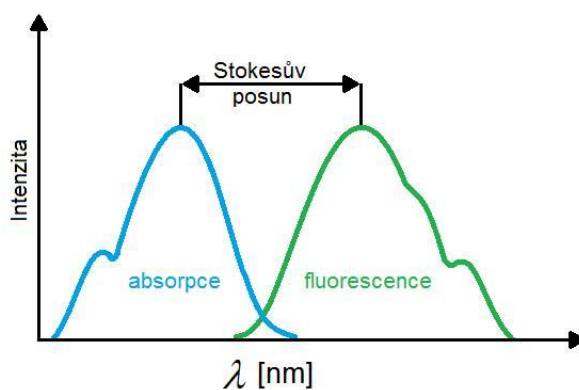


Obrázek 3: Jablonského diagram. S_0 , S_1 , S_2 – singletové stavy, T_1 – tripletový stav, E – energie, MP – mezisystémový přechod, VR – vibrační relaxace, VK – vnitřní konverze, v – vibrační stavy.

Fluorescence je spinově dovolená emise světla, která nastává při přechodu z nejnižší vibrační hladiny S_1 do jedné z vibračních hladin S_0 . Fosforescence je přechod mezi stavy s odlišnou multiplicitou. Tedy z nejnižšího tripletního stavu T_1 do základního singletového stavu S_0 . Emise přetrvává i po odejmutí excitačního zdroje a doba života fosforescence je tedy delší než fluorescence.^{2, 10, 11}

Další jev, který může nastat, je takzvaná zpožděná fluorescence. Jedná se o přechody elektronu $T_1 \rightarrow S_1$, a poté $S_1 \rightarrow S_0$, přičemž výsledná spektra jsou fluorescenční. Rozlišujeme dva typy zpožděné fluorescence, typ E a typ P. Zpožděná fluorescence E-typu je indukována zvyšující se teplotou. Jev pozorujeme, pokud je energetický rozdíl mezi hladinami S_1 a T_1 malý. Výsledkem je emitované světlo se stejnou vlnovou délkou jako normální fluorescence. Toto záření je doprovázeno větším zpožděním, způsobeným setrváním molekuly v tripletovém stavu. P-typ zpožděné fluorescence pozorujeme u kapalných vzorků. Dochází ke srážce dvou molekul v tripletovém stavu, kdy jedna molekula předává energii molekule druhé, a tato poté přechází do excitovaného S_1 stavu. Nakonec přejde emisí do stavu S_0 .¹⁰

Absorpční a fluorescenční spektra jsou si podobná a vykazují zrcadlovou symetrii. Rozdíl vlnových délek absorpčního a emisního maxima se nazývá Stokesův posun. Ten je znázorněn na Obrázku 4.¹⁰



Obrázek 4: Zrcadlová symetrie absorpčního a fluorescenčního spektra, Stokesův posun.

4. Využití komplexních sloučenin

Komplexní neboli koordinační sloučeniny jsou tvořeny centrálním atomem, na který jsou koordinačně-kovalentní vazbou vázány ligandy. Centrální atom je obvykle přechodný kov, který může nabývat různých oxidačních stavů. Vlastnosti koordinačních sloučenin se odvíjejí od přechodného kovu a ligandu, které tyto sloučeniny tvoří. Komplexní sloučeniny přechodných kovů jsou zkoumány a využívány především díky rozmanitosti svých vlastností.¹ Komplexní sloučeniny jsou ve vysoké míře zastoupeny i v živých organismech. Mohou tvořit aktivní místa enzymů nebo mohou být složkami proteinů. Příkladem je měď nacházející se například v enzymu aminooxidáza. Dále se mohou účastnit přenosu elektronů nebo kyslíku či být součástí transportních řetězců iontů přes membránu. Příkladem látky přenášející kyslík je hemoglobin, jedná se o metaloprotein, který je tvořen čtyřmi podjednotkami. Každá podjednotka je složena z bílkovinné části (globinu) a části nebílkovinné (hemu¹). Hem (Schéma 1) je cyklický ligand tvořený čtyřmi propojenými pyrrolovými jádry jejichž atomy dusíku jsou koordinovány na železo coby centrální atom. Dále je na atom železa koordinován histidinový zbytek globinového řetězce a molekula kyslíku, která oxiduje Fe(II) na Fe(III) za vzniku oxyhemoglobinu. Na atom železa může být koordinován i oxid uhličitý, který je přenášen z tkání do plic, v tomto případě se jedná o karbaminohemoglobin. Koordinační číslo železa je v těchto případech šest. Metaloprotein přenášející kyslík v hemolymfě měkkýšů je hemocyanin (Schéma 1) obsahující atomy mědi. Molekulou, která má schopnost transformovat energii světelnou na energii chemickou je chlorofyl (Schéma 2) nacházející se v chloroplastech rostlin.¹²

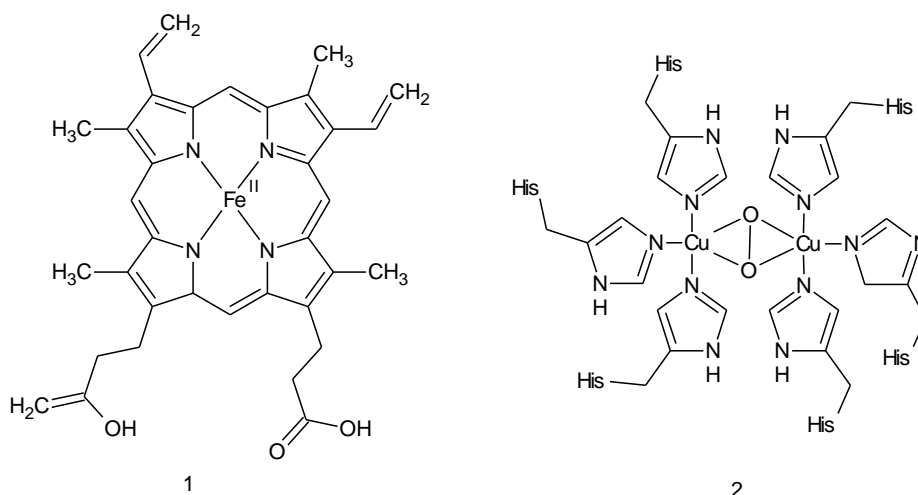


Schéma 1:Strukturní vzorec hemu(1) a hemocyjaninu (2).

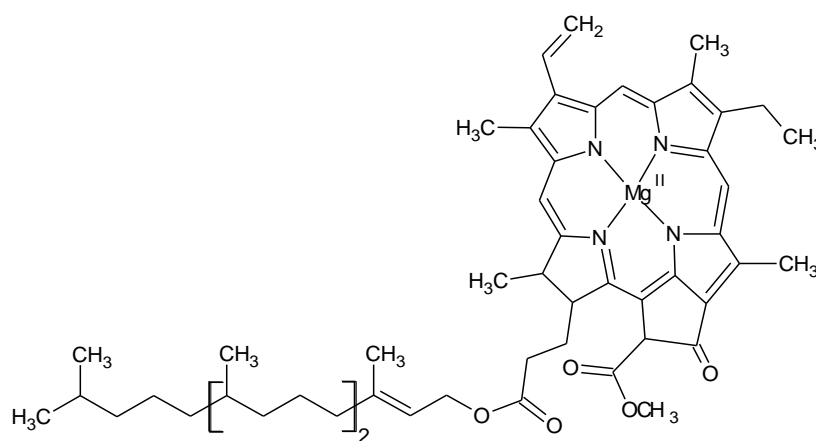


Schéma 2:Strukturachlorofylu a.

Také praktické uplatnění uměle připravených komplexních sloučenin je velice široké. Intenzivně studována je například biologická aktivita synteticky připravených komplexních sloučenin. Známou sloučeninou, která má pozitivní protinádorové účinky je *cisplatina* (*cis*-diammindichloridoplatnatý komplex). Výzkum této látky ukázal pozitivní protinádorové účinky hlavně vůči nádorům hlavy, krku a vaječníků.¹³ Podobné vlastnosti ale také vykazuje řada komplexů, například ruthenia, železa, zlata a palladia. Klinickými studiiemi v současné době procházejí komplexy ruthenia [ImH][*trans*-RuCl₄(DMSO)(Im)] (*NAMI-A*), [InH][*trans*-RuCl₄(In)₂] (*KP1019*), (*Im* = imidazol, *In* = indazol, *DMSO* = dimethylsulfoxid).¹⁴ Příkladem paladnatého komplexu s cytotoxickou aktivitou je *trans*-[Pd(harmin)(DMSO)Cl₂] (*harmin* = 7-methoxy-1-methyl-9H-pyrido[3,4-*b*]indol) a mnoho dalších.¹⁵

Technicky uplatnitelnými komplexními sloučeninami jsou například komplexy se speciálními magnetickými či spektrálními vlastnostmi. Zejména komplexy železa, manganu a niklu s magnetickým chováním se využívají na přípravu polymerních molekulových magnetů, molekulových magnetů, magnetických senzorů a přepínačů. V neposlední řadě stoupá zájem o komplexní sloučeniny interagující s elektromagnetickým zářením, kdy se využívá jejich schopnosti luminiscence například v organické elektroluminiscenci, přeměně solární energie, fotochemické katalýze či při výrobě chemických senzorů. Příkladem polymerního komplexu měnícího energii světelnou na energii elektrickou je $[\text{Ru}\{4,4'-(\text{CO}_2\text{H})\text{-bipy}\}_2(\text{NCS})_2]$ (*bipy*=bipyridin).¹⁶ Fotochemickým katalyzátorem je například komplexní kation ruthenia $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$, který katalyzuje přeměnu oxidu uhličitého na oxid uhelnatý nebo formiát.¹⁷ Chemické senzory jsou sloučeniny, které po interakci se stanovovanou látkou mění své optické vlastnosti. Jedním z mnoha chemických senzorů je $\text{Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$. Tento komplex slouží na stanovení par amoniaku, které reagují s komplexem za vzniku světlezeleně emitujícího komplexu $\{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}$.¹⁸

4.1 Komplexy skupiny I.B

Prvky I.B skupiny periodického systému jsou měď, stříbro a zlato. Elektronová konfigurace jejich valenční sféry je $(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10} ns^1$. Nejstabilnější oxidační stav mědi je II, měď se ale běžně vyskytuje i v oxidačním stavu I. Stříbro preferuje oxidační stav I a zlato upřednostňuje oxidační stav III.

Měď v obou nejběžnějších oxidačních stavech tvoří řadu komplexních sloučenin. Atomy Cu(I) mohou nabývat koordinačních čísel 2,3,4 a atomy Cu(II) 4,5,6.⁵ Jednomocná měď nejčastěji upřednostňuje tetraedrické uspořádání v základním stavu. Při excitaci elektronu dochází ke zploštění tetraedru. Typickými elektronovými přechody měďných komplexů jsou z d orbitalu kovu do protivazebného σ^* nebo π^* orbitalu ligandu. Jedná se tedy o MLCT přechod, který je nízkoenergetický. Méně často v tomto případě nastávají přechody LMCT.¹⁹ Důsledkem zploštění tetraedru je snížení intenzity luminiscence, což se ovšem dá ovlivnit charakterem ligandu a vázaných substituentů. Příkladem může být komplex $[\text{Cu}(1,10\text{-fenantrolin})_2]^{1+}$ který po excitaci v roztoku nevykazuje luminiscenci kvůli zploštění tetraedru. Pokud jsou v polohách 2 a 9 1,10-fenantrolinu navázány objemné substituenty, komplex emituje záření.

Výše uvedené spektrální chování měďných komplexů je jedním z důvodů jejich studia a následně i jejich možných aplikací. Výzkum se hlavně zaměřuje na komplexy

tvorené Cu(I) kationtem na kterém jsou navázány diiminové (NN), fosfinové (P) nebo difosfinové (PP) ligandy $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{P})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{P}_2)]^+$ a $[\text{BF}_4]^-$ nebo $[\text{PF}_6]^-$ anionty. Tyto iontové komplexní sloučeniny se využívají například jako elektroluminiscenční materiály pro výrobu OLED.²⁰ Podobně využitelné jsou neutrální komplexy typu $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]$. Jejich výhodou je možnost aplikace na místo určení vakuovou depozicí. Dalším možným využitím těchto komplexů jsou Light emitting electrochemical cells (LECs). Aktivní látkou v těchto součástkách je směs luminiscenčního polymeru s polymerním elektrolytem, která obsahuje volné příměsové kationty a anionty. Po připojení elektrického napětí dochází k rozvrstvení iontů a tvorby *p-n* přechodu ve kterém dochází k zářivé rekombinaci.⁸ Také čtyřjaderné halogenidové komplexy $[\text{CuXpy}]_4$ vykazují zajímavé luminiscenční vlastnosti (*py* = pyrimidin). Tyto komplexy mají strukturu klastru s přímou vazbou kov-kov a při absorpci záření u nich dochází k přechodům v rámci klastru a k XLCT přechodům.²¹

Dalším aplikačním směrem těchto sloučenin jsou chemické senzory založené na luminiscenci. Tyto senzory mají význam při detekci různých látek, kdy interakcí s danou látkou mění vlastnosti systému (absorpci, emisi, redoxní vlastnosti). Obecně platí, že chemické senzory obsahují dvě jednoty, signalizační a receptorovou jednotku. Signalizační jednotkou jsou komplexní sloučeniny, které změnou optických vlastností indikují navázání analyzované látky. Příkladem měďného komplexu používaného jako senzor pro fluoridové ionty je komplexní sloučenina $[\text{Cu}-(\text{Bnpa})(\text{PPh})][\text{BF}_4]$ (*Bnpa* = triarylborát). Při zvýšení koncentrace fluoridových iontů dochází ke zhášení fluorescence tohoto komplexu.¹⁸

Také měďnaté komplexy mají zajímavé strukturní, spektroskopické a magnetické vlastnosti. Díky těmto vlastnostem by se mohly komplexy uplatnit v biomedicínských aplikacích. Například na kontrastní látky pro magnetickou rezonanci, značení molekul nebo na syntézu kvantových teček pro fotodynamickou terapii. Avšak syntéza Cu(II) komplexů s luminiscenčními vlastnostmi není úplně jednoduchá. Důvodem je paramagnetismus Cu(II) kationtu, který zhaší luminiscenci. Této vlastnosti se využívá při identifikaci různých Cu(II) kontaminantů v prostředí, které po vazbě na ligand zhaší jeho luminiscenci.^{22, 23} Dále se měďnaté komplexní sloučeniny mohou využívat na katalýzu oxidačních reakcí. Další vlastností Cu(II) komplexů je jejich tendence k polymerizaci. I koordinační polymery posléze mohou být materiálově využívány pro jejich optickou a redoxní aktivitu, magnetismus či luminiscenci.²⁴

V neposlední řadě se komplexy dvoumocné mědi mohou využívat jako biologicky aktivní látky. Jedná se například o protinádorovou, antidiabetickou nebo antimikrobiální

aktivitu. Příkladem komplexu s protinádorovou aktivitou je $[\text{Cu}(\text{BZA})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{BZA}=\text{benzoát}$, $\text{bipy}=2,2'$ -bipyridin)²⁵, komplex s antidiabetickou a antioxidační aktivitou je $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}=\text{N-salicyden-}\beta\text{-alanin}$)²⁶.

Stříbrné komplexy se uplatňují mimo jiné díky svým biologickým a farmakologickým vlastnostem. Často pozorovaná aktivita u komplexů stříbra je antibakteriální, antimikrobiální a antifungicidní. Příkladem komplexu vykazující antimikrobiální a antiproliferační aktivitu je $[\text{Ag}(\text{Tpms})]$ ($\text{Tpms}=\text{tris}(\text{pyrazol-1-yl})\text{methansulfonát}$).²⁷ Další aplikací komplexů jsou chemoterapeutika. Některé stříbrné komplexy s ligandy obsahující deriváty fosfinu, kumarinu nebo fenantrolinu mají větší účinnost vůči rakovinným buňkám než *cisplatin*.²⁸ Komplexy stříbra by se dále mohly využívat jako luminiscenční kapalně krystalové systémy. Příkladem jsou $[\text{Ag}(\text{L})(\text{NO}_3)]$ komplexy tvořené deriváty pyrazolu coby ligandu. Kapalně krystalové systémy jsou sloučeniny vykazující jak vlastnosti kapalných, tak vlastnosti pevných látek. Tyto sloučeniny jsou využívány pro konstrukci displejů.²⁹

Komplexy zlata tvoří typicky komplexy klastrového typu s vazbou Au-Au. Zlatité komplexy mají nižší intenzitu luminiscence, důvodem je malý energetický rozdíl mezi d-d přechody. Luminiscence lze ale docílit použitím silných σ -donorových ligandů, například N-heterocyklického karbenu nebo alkynu. Tyto ligandy omezují tepelné vyzáření d-d přechodu a zvyšují pravděpodobnost emise. Prozatím nejvíce studovanými komplexy vykazující luminiscenci jsou komplexy obsahující tridentální ligand a alkylovou skupinu.³⁰ Avšak studie zlatých i zlatitých komplexů se hlavně zaměřují na léčbu rakoviny, HIV, revmatoidní artritidy a malárie. Jelikož Au^{3+} ion má stejnou konfiguraci, jako Pt^{2+} ion (d^8), některé zlatité komplexy se testují jako protinádorové aktivní látky. Příklady jsou komplexy Au^{III} s multidentátními ligandy (diethylenetriamin, *N*-benzyl-*N,N*-dimethylamin) nebo komplexy s bipyridilem. Avšak studium těchto komplexů je omezeno jejich špatnou kinetickou a redoxní stabilitou, jelikož může docházet k redukci Au(III) na Au(I), případně až na koloidní zlato. Stabilní komplexy zlatné se také podařilo připravit, a i u nich je studována protinádorová aktivita. Zlatné komplexy s protinádorovou aktivitou mohou obsahovat například ligandy 1,2-bis(difenylfosfino)ethan a 1,2-bis(dipyridylfosfino)ethan.³¹⁻³³

4.2 Komplexy skupiny II.B

Prvky II.B skupiny periodického systému jsou zinek, kadmium a rtuť. Elektronová konfigurace těchto prvků je $(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10} ns^2$. Stabilní elektronovou konfigurací

těchto prvků je $(n-1)d^{10} ns^2$ nebo $(n-1)d^{10}a$ oxidační stav II. Všechny prvky většinou zaujmají v komplexních sloučeninách tetraedrické uspořádání a tedy koordinační číslo čtyři. Ligandy, které tvoří s prvky koordinační sloučeniny, jsou většinou donory σ bez π akceptorových vlastností. Důvodem jsou zaplněné d orbitály prvků, které nemohou interagovat s π vazbou ligandu.⁵

U komplexních sloučenin tvořenými prvky s d^{10} konfigurací emise většinou nastává pouze v případě, že elektron přechází z ligandu na kov (LMCT). Komplexy těchto prvků mohou zvyšovat (CHEF) nebo zhasět (CHEQ) fluorescence. Proces zvyšování fluorescence (CHEF) je založen na chelataci ligandu s centrálním kovem. CHEF proces se může uplatňovat například při detekci zinečnatého kationtu. Ligandy, které chelatují Zn(II) kationt jsou například deriváty chinolin sulfonamidu, deriváty EGTA (ethylen glykol tetraoctové kyseliny) nebo DPA (bis(2-pyridylmethyl)amin). Dochází ke vzniku komplexu, který je stabilnějším a vykazuje delší dobu dosvitu fluorescence oproti volnému ligandu.³⁴ Proces zhasení fluorescence má za následek pokles intenzity fluorescence, to může být zapříčiněno reakcemi v excitačním stavu, přestavbou molekuly nebo kolizním střetnutím.³⁵ Oba tyto efekty mohou být spojeny s posuny vlnových délek absorpčního maxima.

Jak již bylo zmíněno velká pozornost, je věnována studiu zinečnatého kationtu, ten je jedním z nejvíce zastoupených prvků v lidském těle. Pro živé organismy je Zn(II) kationt esenciální, hraje důležitou roli při regulaci genové exprese, apoptózy buňky, enzymatické aktivity nebo nervové signalizace. Nedostatek způsobuje různá onemocnění, jako jsou Alzheimerova choroba, postischemické choroby.¹⁰ Důvodem toho je výzkum chemických senzorů na detekci zinečnatého kationtu. Chemické senzory jsou většinou deriváty dusíkatých heterocyklů, jako jsou chinolin, pyridin a bezimidazol. Po navázání zinečnatého kationtu na receptor senzoru dochází ke změnám intenzity fluorescence (CHEF).^{34,36,37} Většina zinečnatých enzymů obsahuje molekuly s vazbami N, S, O. Proto jsou připravovány komplexní sloučeniny zinku, které obsahují tyto heteroatomy, a které následně slouží k napodobení enzymatických drah v lidském těle. Blíže jsou také zkoumány aktivní místa enzymů.³⁸ Další vlastností Zn(II) komplexů je antibakteriální aktivita například proti *Escherichia coli*, *Streptococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*. Aktivita komplexů spočívá v zastavení růstu kolonií díky zvýšení koncentrace Zn(II) kationtu, což má za následek deaktivaci a změny v propustnosti membrány.³⁹ Také stoupá zájem o dvou- a tří-jaderné Zn^{2+} komplexy, které by se mohly uplatnit jako léky proti rakovině. Příkladem takového dvoujaderného komplexu

je $[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}_2(\mu_2\text{-O-ClQP})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{HClQP}=4\text{-chloro-2-(chinolin-8-yliminomethyl)-fenol})$.⁴⁰

V neposlední řadě se komplexní sloučeniny zinku mohou používatna výrobu elektroluminiscenčních materiálů. Zejména se mohou využívat do OLED, které emitují v bílé oblasti spektra. Komplexy s těmito vlastnostmi jsou například $[\text{Zn}(\text{BTZ})_2]_2$ ($\text{HBTZ}= 2\text{-(2-hydroxyfenylbenzothiazol)}$) a $[\text{Znq}_2]$ ($q=8\text{-hydroxychinolin}$).^{41, 42} Komplexní polymery zinku se používají jako MOFs (Metal-organic frameworks). Jedná se o sloučeniny, které obsahují kovový ion, koordinované ligandy a malé póry. O struktuře těchto sloučenin rozhoduje typ ligandu, nejčastěji obsahují karboxylovou skupinu. Polymerní komplexy mají využití jako emitující materiály, katalyzátory a materiály pro separaci a čištění plynů.⁴³

Sloučeniny kadmia se využívají například jako součást fotovodivých vrstev (nanočástice CdS), pigmentů (CdS, CdSe), katalyzátorů a polovodičů. Příkladem katalytického využití sloučenin kadmia může být binukleární kademnatý komplex $[\{(\text{DMOX})\text{CdCl}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ($\text{DMOX}= 4,5\text{-dihydro-2-(4,5-dihydro-4,4-dimethyloxazol-2-yl)-4,4-dimethyl-oxazol}$), který katalyzuje kondenzaci amino skupiny a halogenidové skupiny na aromatickém jádře.⁴⁴ Dříve se kadmium používalo ve směsi s baryem jako PVC stabilizátory, ale protože je silně toxické, tak se od jeho používání postupně upouští.⁴⁵ Další aplikací kademnatých komplexů by mohlo být antibakteriální, tato problematika však zatím není zcela prozkoumána. Luminiscenční vlastnosti vykazují monomery i polymery Cd(II) komplexů, které se používají do OLED.⁴⁶ Komplexní sloučeniny rtuti oproti komplexům zinku a kadmia tvoří méně komplexních polymerů. Stejně jako v případě obou předchozích prvků II.B skupiny mohou být komplexy rtuti použity v oblasti elektroluminiscenčních materiálů. Rtuťnaté kationty jsou také jako komplexy zinečnaté detekovány pomocí různých typů chemických senzorů.⁴⁷

4.3 Sirné heterocykly a jejich potenciální aplikace

Heterocyklické sloučeniny síry jsou rovněž intenzivně studovány pro jejich možné využití v různých oblastech lidského zájmu. Příkladem biologicky aktivních látek jsou deriváty thienopyrimidinu (Schéma 3) využívající se ve farmaceutickém průmyslu. Tyto deriváty fungují například jako antagonisté receptoru pro vápník, dále jako inhibitory kinas regulující buněčnou signalizaci nádorových buněk (antiproliferační aktivita), působí analgeticky či antimikrobiálně, a podobně. Příkladem látky působící antimikrobiálně proti

Aspergillus niger, *Bacillus subtilis*, *Candida albicans* je 2-ethylsulfanyl-4-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4Hbenzo[4,5]thieno[2,3-d]pyrimidin-3-yl)acetonitril(Schéma3).⁴⁸

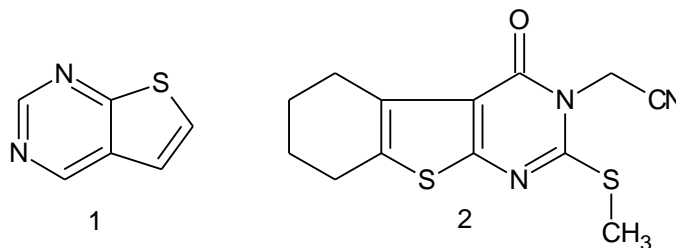


Schéma 3:Strukturní vzorec thienopyrimidinu (1) a Ethylsulfanyl-4-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4Hbenzo[4,5]thieno[2,3-d]pyrimidin-3-yl)acetonitril (2).

Dalšími využívanými heterocyklickými sirnými sloučeninami jsou látky odvozené od thienopyridinu (Schéma4). Tyto deriváty jsou součástí léčiv zabraňujících shlukování (agregaci) krevních destiček, a tedy omezují riziko vzniku trombózy nebo srdečních příhod. Dnes již využívanými léky jsou *tiklopidin* (Schéma4), *klopidogrela prasugrel*.⁴⁹

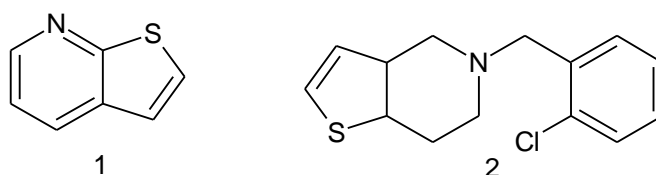


Schéma 4:Strukturní vzorec thienopyridinu (1) a tiklopidinu (2).

Uplatnění na poli fotoelektrických materiálů nachází thiofen. Tento heterocyklus se je součástí konjugovaných polymerů, které se používají v materiálech s příhodnými optickými a elektrickými vlastnostmi (LED, lasery, optické senzory). Příkladem látky, která se intenzivně studuje a vykazuje zajímavé optické vlastnosti je poly(3-hexylthiofen) (Schéma5).⁵⁰

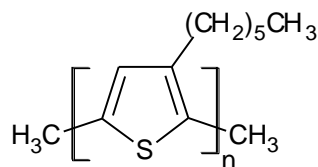


Schéma 5:Strukturní vzorec poly(3-hexylthiofen)= PHT.

Jiný výzkum se zaměřuje na 1,3-thiazoly (Schéma6)substituované v poloze dvě. Tyto sloučeniny nacházejí využití díky své biologické aktivitě. Jedná se o protinádorovou, antialergenní, antifungicidní aktivitu. Tato látka je také obsažena v penicilinu. V závislosti

na změně substituentu v poloze dvě se mění i příslušné biologické vlastnosti. Příkladem je 1,3-thiazol-2-thion, který se používá ve fotografickém, radiochemickém, polymerním a zemědělském průmyslu. Tyto deriváty se také převádějí na soli, které dále mohou být použity na výrobu NHC karbenů. Dalšími deriváty jsou 1,3-thiazolidiny (Schéma 6) používané jako katalyzátory. A thiazolidin-4-ony s medicínou (analgetické, protizánětlivé).⁵¹

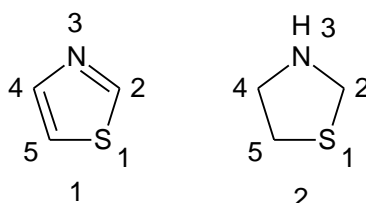


Schéma 6: Strukturní vzorec 1,3-thiazolu (1) a 1,3-thiazolidinu (2).

Medicínou mají také deriváty fenothiazinu (Schéma 7), které se používají jako antipsychotické, protinádorové léky a inhibitory cholinesterázy způsobující demenci. Molekuly obsahující deriváty fenothiazinu jsou také zkoumány pro své elektrochemické, foto-voltaické a foto-fyzikální vlastnosti.⁵² Mezi další heterocyklické sloučeniny, které jsou intenzivně studovány, patří 1,2-dithiin (1,2-dithia-3,5-cyklohexadien) (Schéma 7). Deriváty 1,2-dithiinu mají unikátní strukturu a potenciál se uplatnit při výrobě biologicky aktivních látek.⁵³

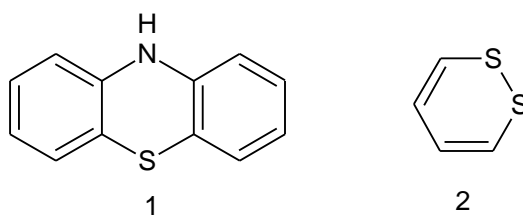


Schéma 7: Strukturní vzorec fenothiazinu (1) a 1,2-dithiinu (2).

5. Komplexních sloučenin mědi a zinku s luminiscenčními vlastnostmi

5.1 Komplexy mědi

V následujícím textu budou primárně diskutovány komplexní sloučeniny měďné a měďnaté s důrazem kladeným na charakterizaci jejich luminiscenčních vlastností. U jednotlivých sloučenin je vždy schematicky znázorněna jejich struktura, která má důležitý vztah s absorpčními i emisními spektry jednotlivých komplexů. Pro lepší orientaci jsou komplexní sloučeniny děleny podle tvaru jejich koordinačního polyedru. U měďných komplexních sloučenin jsou nejdříve schematicky zobrazeny komplexy jednojaderné a poté dvoujaderné s tetraedrickým uspořádáním. Další kapitola se týká měďnatých jedno a dvou jaderných komplexů s trigonálně bipyramidálním uspořádáním a následně se čtvercově pyramidálním a oktaedrickým uspořádáním.

5.1.1 Měď v oxidačním stavu I

5.1.1.1 Komplexy s tetraedrickým uspořádáním

Komplexní sloučeniny **1-3** (Schéma 8) obecného složení $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{POP})]^+$ vykazují luminiscenci a autoři práce předpokládají jejich možné uplatnění v oblasti optoelektronických materiálů.

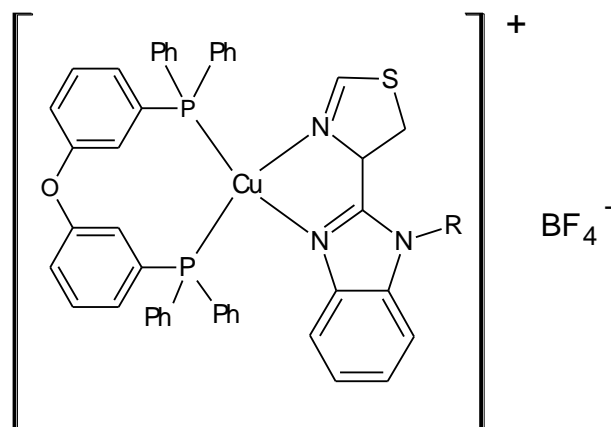


Schéma 8:Strukturní vzorec komplexů $[\text{Cu}(\text{TB-Et})(\text{POP})]\text{BF}_4$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{TB-BC})(\text{POP})]\text{BF}_4$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{TB-POP})(\text{POP})]\text{BF}_4$. (**3**), R= Et, BC, PPO,

POP= bis(2-(difenylyfosfanyl)fenyl)ether; *Et*= ethylen; *TB*= 2-thiazol-4-yl-1H-benzoimidazol; *BC*=9 -butyl-9H-karbazol; *PPO*= 2-[4 -butyl-fenyl]-5-fenyl-[1,3,4]oxadiazol

UV-Vis absorpční spektra komplexů **1-3** byla měřena v roztoku CH_2Cl_2 o koncentraci 10^{-4} mol/l. V intervalu vlnových délek od 200 nm do 300 nm byla pozorována absorpce odpovídající $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronovému přechodu v rámci ligandů. Absorpce odpovídající přechodu MLCT, který má nízkou intenzitu absorpčního pásu, byla pozorována při 350-400 nm. Absorpční spektra jednotlivých komplexů se navzájem podobají hlavně v oblasti MLCT přechodů. To ukazuje, že různé alkylové řetězce navázané na ligandu TB nemají až takový vliv na elektronový přechod. Komplexy emitují v zelené části spektra. Emise je způsobena MLCT přechodem a pro jednotlivé komplexy nastává při vlnových délkách 525 nm (**1**), 524 nm (**2**), 527 nm (**3**). Tyto hodnoty odpovídají modrému posunu, protože obvykle dochází k emisi zhruba kolem 560 nm. Rozdíl mezi excitačním a emisním maximem vykazuje poměrně velký Stokesův posun.¹⁹

Komplexní sloučeniny **4** a **5** (Schéma 9) obsahují v koordinační sféře ligandy 2,9-dimethyl-4,7-difenylyl-1,10-fenantrolin (*dmpp*) a 2,9-dimethyl-4,7-difenylyl-1,10-fenantrolin (*diop*). Ligand *dmpp* vázající se dvěma atomy fosforu na centrální kov je často využíván do komplexních sloučenin za účelem modifikace spektroskopických vlastností. Zvyšuje dobu dosvitu luminiscence. Ligand *diop* byl využíván v chirální katalýze. Proto byly komplexy **4** a **5** zkoumány pro jejich potenciální využití na výrobu fotofunkčních materiálů.

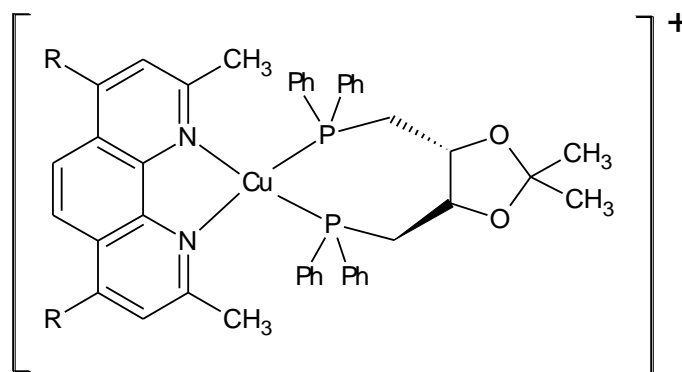


Schéma 9:Strukturní vzorec komplexů $[\text{Cu}(\text{dmpp})(\text{diop})]\text{PF}_6$ (**4**),
 $\text{Cu}(\text{dmpp})(\text{diop})]_2 \cdot \text{PF}_6$ (**5**), $\text{R} = \text{Ph}$

diop = (4R,5R)-(-)-4,5-Bis(difenyfosfinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3dioxolan
dmpp = 2,9-dimethyl-4,7-difeny-1,10-fenantrolin

Elektronová spektra byla měřena při pokojové teplotě v roztoku CH_2Cl_2 . Intenzivní absorpce nastává u obou komplexů kolem 280 nm při $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronovém přechodu (*dmpp*). Další absorpce nastává při vlnové délce 382 nm (**4**) a 374 nm (**5**). Tato absorpce je způsobena přechodem z atomů Cu a P (*dmpp*) na atom N (*diop*) ligandu. Tento přechod je charakteristický pro komplexy s obecným složením $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$. Emisní spektra byla měřena v CH_2Cl_2 a pro jednotlivé komplexy jsou emisní maxima při 570 nm (**4**) a 560 nm (**5**). Emisní spektrum bylo také měřeno v pevném stavu za normálních podmínek. Komplex **4** vykazoval červený (bathochromní) posun oproti komplexu **5**. To je nejspíše způsobeno větším zploštěním komplexu **4** oproti komplexu **5**. Pokud měření probíhalo za nižší teploty, docházelo ke zpoždění fluorescence.⁵⁴

Koordinální sloučeniny **6a** **7** jsou tvořeny ligandy s N- a P-donorovými atomy. U těchto sloučenin autoři zmiňují možnost jejich využití na výrobu LEC (světlo emitující elektrochemické cely).

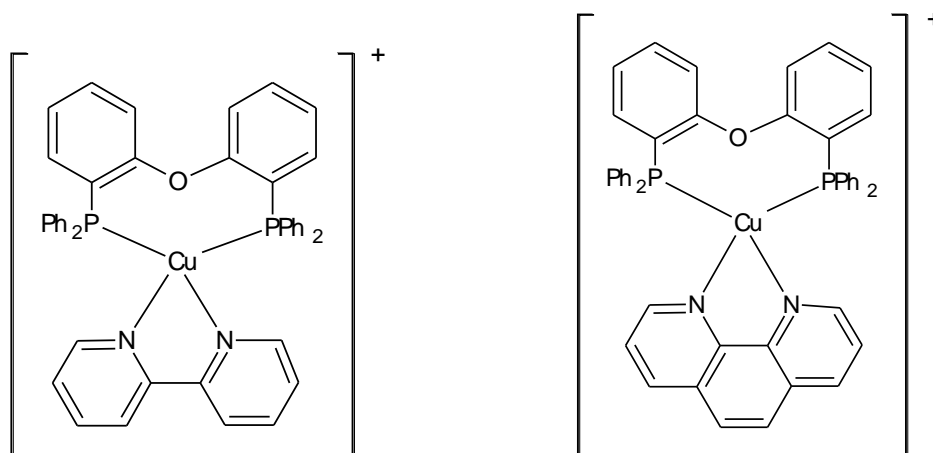


Schéma 10:Strukturní vzorce komplexů $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{pop})][\text{PF}_6]$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{pop})][\text{PF}_6]$ (**7**)

Bpy= 2,2'-bipyridin, *pop*= bis(2-(fenylfosfin)fenyl)ether, *phen*= 1,10-fenanthrolin

Absorpční spektra byla měřena v roztoku CH_2Cl_2 . U komplexů (**6,7**) nastává absorpce v rozmezí vlnových délek 250-350 nm a 350-450 nm. Absorpční maxima komplexu **6** jsou při vlnových délkách 289 nm a 389 nm a u komplexu **7** při 294 nm a 416 nm. První absorpční pik odpovídá itraligandovým přechodům obou ligandů tvořící komplexy. Druhé absorpci odpovídá MLCT přechodu, který je typický pro NN a PP vazby ligandů. Luminiscence byla měřena v pevném stavu, emisní maximum komplexu **6** je $\lambda = 651$ nm a komplexu **7** je $\lambda = 648$ nm.⁵⁵

Následující komplex **8** (Schéma 11) obsahuje v koordinační sféře ligandy s O- a P-donorovými atomy. U komplexu **8** byla testována elektroluminiscence, kterou komplex vykazuje, a tudíž může být uplatněn do OLED.

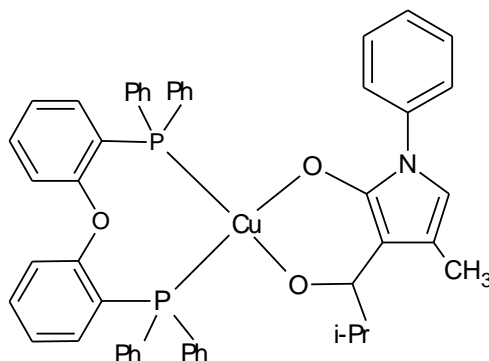


Schéma 11:Strukturní vzorec komplexu $[\text{Cu}(\text{Pr}^i\text{-PMP})(\text{DPEphos})]$ (**8**)

Pr^j =1-fenyl-3-methyl-4-isobuturyl-5-pyrazolonát; DPEphos= bis[2-(difenylfosfino)-fenyl]ether

Absorpční spektra byla měřena v roztoku CH_2Cl_2 . Absorpční píkje ve spektru pozorován v rozmezí 250-350 nm a odpovídá $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligandovým přechodům. Emisní spektra byla měřena v pevném stavu a komplex vykazuje dvojí emisi. Ve spektru se objevují emisní maxima při 450 nm a 488 nm. Intenzivnější emisní pík s maximem při 488 nm nastává při elektronovém přechodu ze stavu T_1 do stavu S_0 . Emisní maximum při 450 nm je způsobeno $S_1 \rightarrow S_0$ přechodem. Komplex emituje ve vlnových délkách odpovídajících žlutooranžové barvě.²⁰

Spektrálně charakterizované komplexní sloučeniny **9-11** (Schéma 12) obsahují derivát kumarinu, který je využíván jako organické barvivo do laserů, další jeho vlastností je antifungicidní a antibakteriální aktivita. Tyto komplexy díky své intenzivní luminiscenci mohou mít potenciální využití jako fotoaktivní látky.

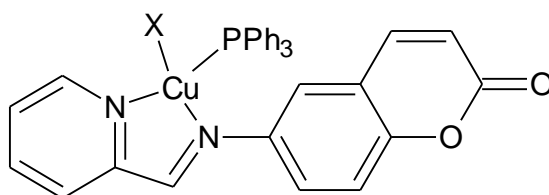


Schéma 12: Strukturní vzorec komplexů $[CuCl(L)(PPh_3)]$ (**9**), $[CuBr(L)(PPh_3)]$ (**10**), $[CuI(L)(PPh_3)]$ (**11**), $[CuSCN(L)(PPh_3)]$ (**12**); X= Cl, Br, I, SCN

L=N-[(2-pyridyl)methylidene]-6-kumarin

Elektronová spektra jednotlivých komplexů byla měřena jak v kapalném (acetonitrilu), tak pevném stavu. Hodnoty absorpčních a emisních vlnových délek jsou uvedeny v Tabulce 1. Absorpční spektrum komplexů obsahuje dva absorpční pásy v rozsahu vlnových délek 200-600 nm. První absorpční pás je způsoben intraligandovým přechodem a má hodnotu vlnové délky nižší než 400 nm. Absorpce byla měřena i pro volný ligand, jehož absorpční maximum je hypsochromní vůči absorpčním maximům komplexů. Druhý absorpční píkse nachází v rozmezí 450-455 nm a může být způsoben MLCT přechodem. Fluorescence nastává, pokud dochází k $\pi \rightarrow \pi^*$ přechodu (LLCT) v rozmezí vlnových délek od 310 nm do 402 nm. Komplexy neemitují, pokud by k excitaci docházelo při vlnové délce MLCT přechodu. Emise byla měřena i pro volný ligand, excitace nastává při 328 nm a emise při 484 nm. Emise v pevném stavu vykazuje vyšší hodnoty vlnových délek.

Příčinou může být zamezení vibrační relaxace. Největší intenzitu emise vykazuje komplex $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{L})(\text{PPh}_3)]$ (**12**).⁵⁶

Tabulka 1: Hodnoty excitačních a emisních vlnových délek komplexů **9-12**.

Vzorce	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	λ_{em} [nm] pevný stav
$[\text{CuCl}(\text{L})(\text{PPh}_3)]$	321	483	494, 531
$[\text{CuBr}(\text{L})(\text{PPh}_3)]$	310	454	456, 486, 520
$[\text{CuI}(\text{L})(\text{PPh}_3)]$	318	487	496, 532
$[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{L})(\text{PPh}_3)]$	402	548	552, 568

Komplexy **13**, **14** (Schéma 13) obsahující P- a S- donorové a halogenidové ligandy mohou být díky svým spektrálním vlastnostem využity jako fluorescenční senzory a luminiscenční zařízení.

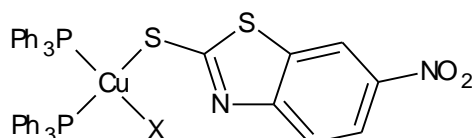


Schéma 13: Strukturální vzorec komplexů $[\text{CuCl}(\text{HMNBT})(\text{PPh}_3)_2]$ (**13**), $[\text{CuBr}(\text{HMNBT})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**14**)

HMNBT = [2-mercapto-6-nitrobenzothiazol]

Excitační a emisní spektra volných ligandů a komplexů byla měřena v pevném stavu při pokojové teplotě. Triphenylfosfin má excitační maximum při 370 nm a emisní maximum při 420 nm. *HMNBT* je excitován při 438 nm a emisní maxima má při 469 nm a 546 nm. Komplexy jsou excitovány při 340 nm (**13**), 244 nm (**14**). Emisní maxima jsou pozorována ve spektrupři 405, 468, 568 nm (**13**), 395, 475 nm (**14**). Emisní pík kolem 400 nm odpovídá $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligandovému přechodu triphenylfosfinu. Elektronový přechod v oblasti 450-500 nm je typický pro Cu-P vazbu, jedná se o přechod elektronu z d orbitalu kovu do σ^* protivazebného orbitalu triphenylfosfinu (MLTC). Emisní maximum komplexu **13** při 568 nm má formu červeného posunu oproti *HMNBT* ligandu. Jedná se o elektronový přechod z d orbitalu mědi na atom síry ligandu. U komplexu **14** se tento pík neobjevuje, protože je komplex solvatovaný methanolem, který způsobuje zhášení luminiscence. Přechody XLCT a XMCT jsou zanedbatelné, jelikož jen málo ovlivňují emisi.⁵⁷

Komplexy **15**, **16** (Schéma 14) mají trigonálně planární uspořádání a komplexy **17**, **18** mají tetraedrické uspořádání koordinační sféry. Komplexy obsahují ligand thiohydantoin, který má bohaté medicínální využití.

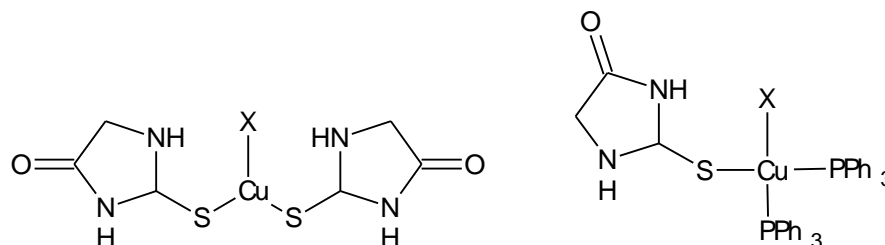


Schéma 14: Strukturní vzorce komplexů $[\text{CuCl}(\text{th})_2]$ (**15**), $[\text{CuBr}(\text{th})_2]$ (**16**), $[\text{CuCl}(\text{th})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**17**), $[\text{CuBr}(\text{th})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**)

Th = 2-thiohydantoin

Absorpční spektra měřená v CH_2Cl_2 obsahují dva absorpční pásy s absorpčními maximy kolem 220 nm a 270 nm. Tyto absorpční píky jsou způsobeny C=S přechody na ligandu thiohydantionu. Emisní spektra byla měřena v roztoku acetonitrilu, komplexy jsou excitovány v rozmezí 310–370 nm a mají emisní maxima v rozmezí 383–416 nm. Emisní maxima komplexů jsou posunuta k vyšším vlnovým délkám, oproti volnému ligandu. Komplexy obsahující chlor mají menší červený posun oproti komplexům obsahující brom. Emise není způsobena pouze intraligandovým přechodem (*th*), ale i MLTC přechodem a iterligandovým přechodem.⁵⁸

Komplexní sloučenina **19** (Schéma 15) poskytuje silnou luminiscenci v modré oblasti spektra a díky tomu může být využita do emitujících materiálů.

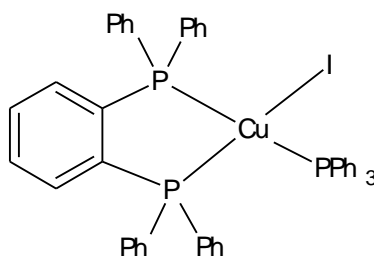


Schéma 15: Strukturní vzorec komplexu $[\text{CuI}(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ (**19**)

Dppb = 1,2-bis[difenylfosfino]benzen

Absorpční spektra byla měřena v roztoku THF. Absorpční maximum je ve spektru pozorovatelné při 280 nm a je způsobeno $\pi \rightarrow \pi^*$ přechodem na ligandu(*dppb*). Další absorpce nastává při 330 a 380 nm náležící MLCT a XLCT přechodům. Emisní spektrum bylo měřeno v pevném stavu při 298 K a 77K. Ve spektru byl jeden pík s emisním maximem při 492 nm (298 K) a 503 nm (77 K). Emise nastává při MLCT, XLCT přechodech. Emisní spektrum bylo také měřeno v roztoku THF, toluenu a chloroformu při 298 K.²¹

Dvoujaderné komplexy **20**, **21** (Schéma 16) obsahují koordinované difosfinové a jodidové ligandy, oba měďné ionty zaujímají tetraedrické uspořádání koordinační sféry. Tyto komplexní sloučeniny mají dobrou termickou stabilitu a možnost využití v oblasti luminiscenčních materiálů.

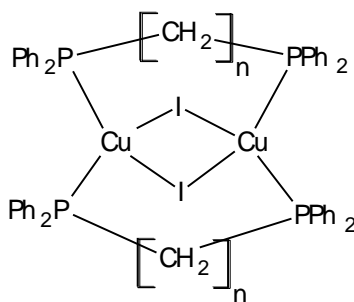


Schéma 16: Strukturní vzorec komplexů $[\text{CuI}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)]$,
 $n = 4$ (**20**), $n = 5$ (**21**)

Absorpčním spektrem komplexů obsahuje dva absorpční pásy v rozmezí vlnových délek 200-300 nm a 300-400 nm. Energeticky více náročný $\pi \rightarrow \pi^*$ přechod nastává v rámci ligandu. Druhý pozorovatelný pík ve spektru má vyšší intenzitu, ale je méně energeticky náročný, může být způsoben MLCT nebo XLCT přechody. Luminiscenční spektra byla měřena v pevném stavu a emise je způsobena XLCT a z menší části i MLCT přechody. Komplex **21** oproti komplexu **20** vykazuje modrý posun. Ten je způsoben vyšším kladným indukčním efektem $(\text{CH}_2)_5$ skupiny tvořící ligand.⁵⁹

Komplexní sloučeniny **22**, **23**, **24** (Schéma 17) jsou opět dvoujadernými systémy, u kterých byla pozorována jak luminiscence, tak i antibakteriální aktivita.

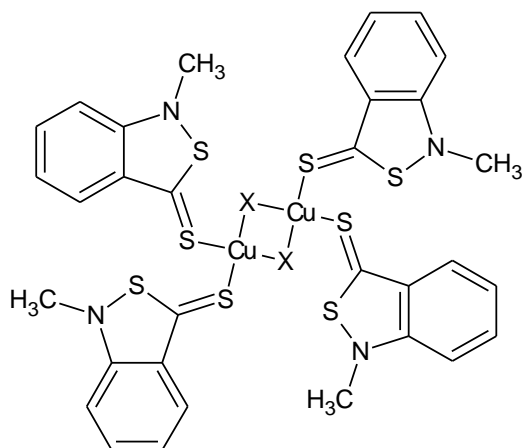


Schéma 17:Strukturní vzorec komplexů $[\text{CuCl}(\text{mbtt})_2]_2$ (**22**), $[\text{CuBr}(\text{mbtt})_2]_2$ (**23**), $[\text{CuI}(\text{mbtt})_2]_2$ (**24**), $\text{X}=\text{Cl, Br, I}$

mbtt= N-methylbenzothiazol-2-thion

Absorpční spektra byla měřena v roztoku acetonitrilu, vykazují tři intenzivní elektronové přechody. Absorpční maxima jsou ve spektru pozorována kolem 220-230 nm, 240 nm a 320 nm. Dva vysokoenergetické absorpční pásy náleží ligandovému přechodu benzothiofenového aromatického kruhu. Nízkoenergetický pás náleží C=S přechodu mezi uhlíkem a sírou. Luminiscenční spektra byla měřena v pevné fázi. Ligand *mbtt* má excitační maximum při 300 nm a emisní při 390 nm. Komplexy oproti volnému ligandu vykazují červený posun. Emise je způsobena MLCT ($\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{S}$) přechodem a je také ovlivněna XLCT a XMCT přechody. Jednotlivé hodnoty excitačních a emisních vlnových délek jsou uvedeny v Tabulce 2. V tabulce je patrná závislost mezi jednotlivými komplexy obsahujícími odlišné halogeny, od Cl k I dochází ke zvyšujícímu se červenému posunu.⁶⁰

Tabulka 2: Hodnoty excitačních a emisních vlnových délek komplexů **22-24**.

	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]
$[\text{CuCl}(\text{mbtt})_2]_2$	312	518
$[\text{CuBr}(\text{mbtt})_2]_2$	308	521
$[\text{CuI}(\text{mbtt})_2]_2$	287	535

Dvoujaderný komplex **25**(Schéma 18) obsahuje pyrazolylpyrimidin jako ligand. Komplexní sloučeniny tohoto ligandu vykazují biologické, magnetické, luminiscenční a redoxní vlastnosti.

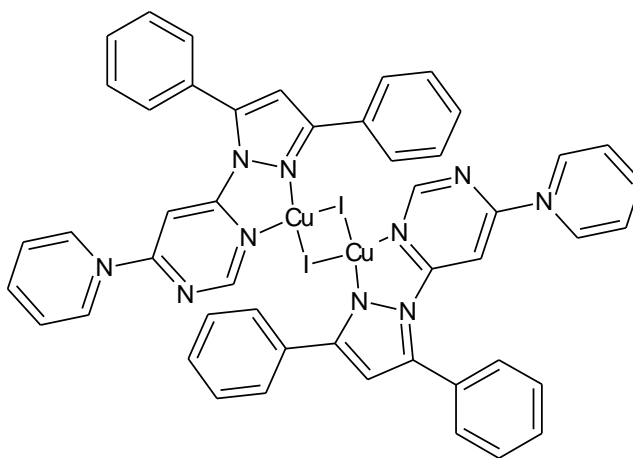


Schéma 18:Strukturní vzorec komplexu $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{I}_2]$ (**25**)

L= 4-(3,5-difenyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidin

Elektronová spektra komplexu byla měřena v pevném stavu. Absorpční spektrum obsahuje dva absorpční pásy, absorpční maxima komplexu mají hodnoty 350 nm a 450 nm. Emisní maximum je ve spektru pozorováno při 581 nm, komplex emituje světlo žlutě. Oproti volnému ligandu, který má emisní maximum při 402 nm a emituje v modré části spektra, vykazuje komplex červený posun. Emise je způsobena kombinací přechodů mezi mědí a ligandem (MLCT) a mezi jodem a ligandem (XLCT). Emise byla pozorována i za snížené teploty při 77 K, kdy dochází k červenému posunu ($\lambda_{\text{em}} = 603 \text{ nm}$).⁶¹

Následující komplexní sloučenina **26**(Schéma 19) obsahuje ve své koordinační sféře derivát nafthyridinfosfinu, který vykazuje intenzivní luminiscenci.

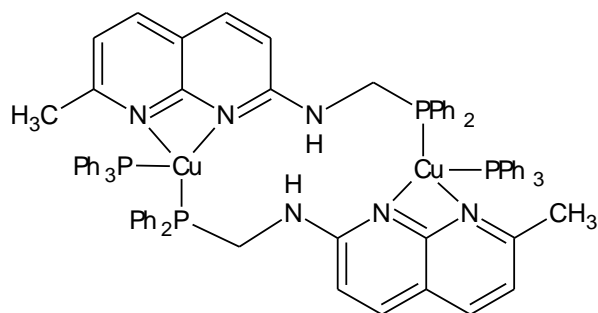


Schéma 19:Strukturní vzorec komplexu $[(\mu\text{-L})_2\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ (**26**)

L= 2-[N-(difenylofosfin)methyl]amino-7-methyl-1,8-naftyridin

Absorpční spektrum bylo měřeno v roztoku CH_2Cl_2 , hodnota absorpčního maxima je 350 nm. Tato absorpce nastává v důsledku $d(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*$ (naphthyridin) MLTC přechodu. Ligandovému přechodu odpovídá absorpční maximum při 270 nm. Emisní spektra byla měřena v roztoku CH_2Cl_2 a v pevném stavu, excitace nastává při 350 nm. Emisní maximum komplexu v roztoku je $\lambda_{\text{max}} = 425$ nm a odpovídá intraligandovému přechodu, zatímco emise v pevném stavu odpovídala MLCT přechodu při $\lambda_{\text{max}} = 540$ nm. Jedná se o přechod z tripletního do základního stavu.⁶²

5.1.2 Měď v oxidačním stavu II

5.1.2.1 Komplexy jedno- a dvoujaderné s trigonálně bipyramidálním uspořádáním

Tvar koordinačního polyedru komplexu **27** je na obou Cu(II) centrech trigonálně bipyramidální, komplex **28** má ale odlišný tvar koordinačního polyedru (Schéma 20). Jedno Cu(II) centrum má tvar trigonální bipyramidy a druhé je čtvercově pyramidální. Uvedené měďnaté komplexní sloučeniny, mohou najít uplatnění při použití v oblasti luminiscenčních materiálů.

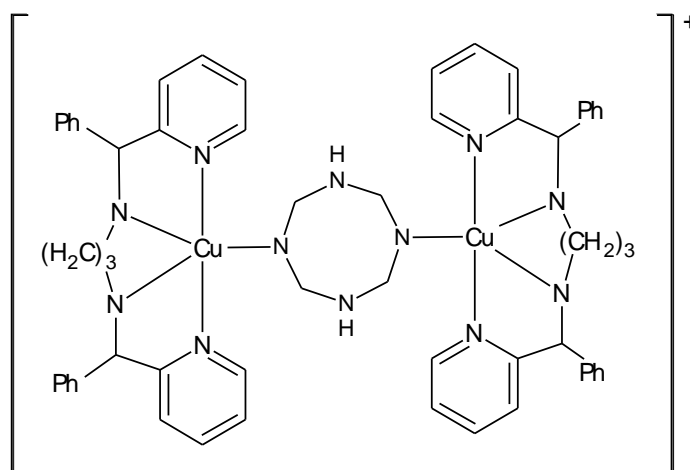


Schéma 20: Strukturní vzorec komplexů $[\text{Cu}_2(\text{bpbd})_2(\text{dca})](\text{ClO}_4)_3$ (**27**), $[\text{Cu}_2(\text{bpbd})_2(\text{dca})](\text{PF}_6)_3$ (**28**)

bpbd = N,N'-(bis-(pyridin-2-yl)benzyliden)-1,4-butanediamin; *dca* = dikyanamid

Absorpční spektra byla měřena v roztoku DMF. Typickými absorpčními přechody pro trigonálně bipyramidální uspořádání jsou d-d přechody z d_{xy} nebo $d_{x^2-y^2}$ orbitalů do d_z^2 orbitalu při vlnové délce nižší jak 800 nm. Pro čtvercově pyramidální uspořádání se ve spektru objevuje typický absorpční pás v rozmezí 600-650 nm způsobený také d-d přechody. Oba komplexy mají ve spektru široký absorpční pás kolem 705 nm a dále okolo 280 nm způsobený intraligandovými přechody (*bpbd*). Emisní spektra byla měřena pro jednotlivé komplexy i *bpbd* ligand. Ligand vykazuje široký emisní pás s emisním maximem při 384 nm. Komplexy mají také emisní maximum kolem 384 nm, jedná se o $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligandové přechody, které mají oproti volnému ligandu vysokou intenzitu. To je nejspíše způsobeno poklesem rigidity ligandu po koordinaci měďnatým kationtem.⁶³

Uvedené komplexní sloučeniny **29-32** (Schéma 21) obsahují ligand bis(imino)pyridin často využívaný na syntézu komplexních sloučenin s luminiscenčními vlastnostmi.

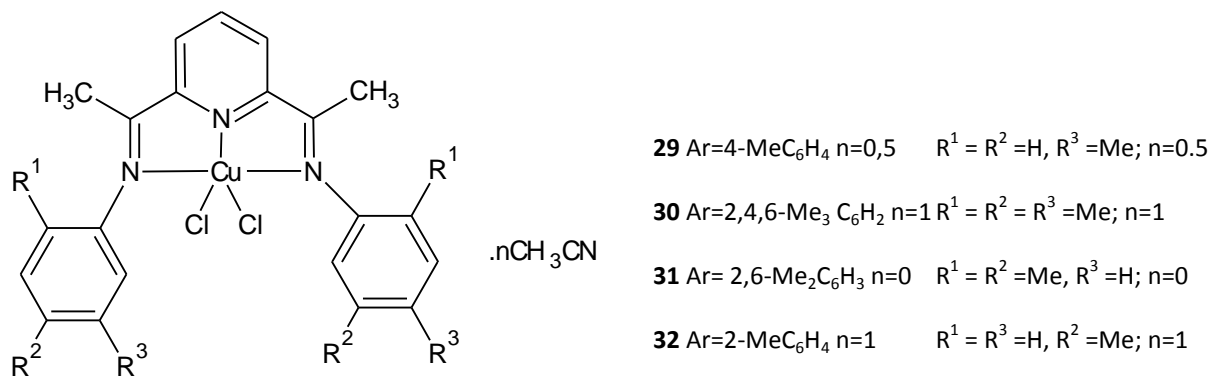


Schéma 21:Strukturální vzorec komplexů
 $[2,6-(ArN=CMe)_2C_5H_3N-CuCl_2].nCH_3CN$

Absorpční a emisní spektra byla měřena v roztoku CH₂Cl₂. U všech komplexů v absorpčním spektru nachází absorpční pás v rozmezí 425-445 nm. Tento pás náleží $\pi \rightarrow \pi^*$ ligandovému přechodu. Komplexy vykazují červený posun oproti volnému ligandu, jelikož dochází k energetickému snížení $\pi \rightarrow \pi^*$ přechodu. Energetický trend absorpčních pásů je následující: **29=30<31<32** a odpovídá kladným indukčním efektům jednotlivých substituentů. Komplexy emitují modrozelenou barvu s emisním maximem kolem 490 nm, trend emisních pásů je stejný jako u absorpčních (viz Tabulka 3). Fluorescence byla měřena i v pevném stavu, ale nebyla pozorována. To je pravděpodobně zapříčiněno měďnatým kationtem, který je paramagnetický a zhasí fluorescenci.²³

Tabulka 3: Hodnoty excitačních a emisních vlnových délek komplexů **29-32**.

	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]
29	445	499
30	445	497
31	440	494
32	425	478

Komplexy **33**, **34** (Schéma 22) obsahují koordinovanou azido skupinu, díky které mají komplexy také magnetické vlastnosti mimo uvedené vlastnosti luminiscenčních.

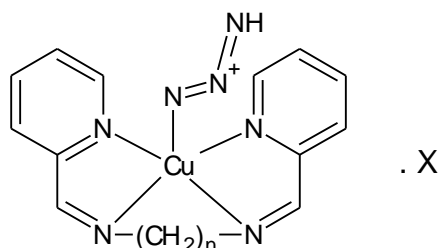


Schéma 22: Strukturní vzorec komplexu $[\text{Cu}(\text{pfbd})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$ (**33**), $[\text{Cu}(\text{pfbd})(\text{N}_3)]\text{PF}_6$ (**34**), $n=4$

Pfbd = N,N'-(bis(pyridin-2-yl)formyliden)butan-1,4-diamin

Absorpční i emisní spektra byla měřena v roztoku methanolu a hodnoty naměřených vlnových délek jsou uvedeny v Tabulce 4. Absorpční spektrum obou komplexů obsahuje dvě absorpční maxima. Absorpční pás kolem 700 nm odpovídá d-d přechodu a pás kolem 400 nm odpovídá intraligandovému $\pi \rightarrow \pi^*$ a $n \rightarrow \pi^*$ přechodu (*pfbd*). Hodnoty emisních maxim se pohybují kolem 475 nm a emise je způsobena intraligandovým přechodem. Stejný přechod zapříčinil emisi s hodnotou emisního maxima 525 nm měřené při teplotě 77 K. Emisní spektra, byla také měřena i v pevném stavu.⁶⁴

Tabulka 4: Hodnoty absorpčních a emisních vlnových délek komplexů **33**, **34** a ligandu.

Vzorek	absorpce [nm]	emise[nm]		
		fluorescence	fosforescence	pevný stav
<i>pfbd</i>	375	470	525	486
$[\text{Cu}(\text{pfbd})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$	406	475	525	492
$[\text{Cu}(\text{pfbd})(\text{N}_3)]\text{PF}_6$	404	475	525	492

5.1.2.2 Komplexy se čtvercově pyramidálníma oktaedrickým uspořádáním

Dvoujaderné měďnaté komplexní sloučeniny **35**, **36** (Schéma 23) mají tvar koordinační sféry oktaedrický a čtvercově pyramidální. Tyto komplexy obsahují jako ligand derivát iminodiacetátové kyseliny, která je intenzivně studována pro své magnetické chování. U těchto komplexních sloučenin je pozorován proces zhášení luminiscence způsobený paramagnetickým chováním měďnatého kationu.

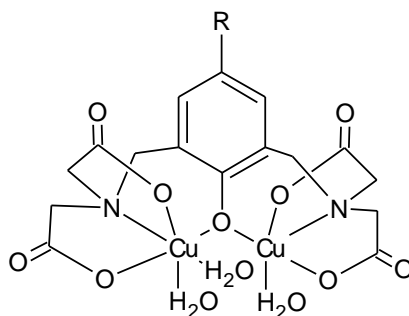


Schéma 23: Strukturní vzorec komplexu $2[\text{Cu}_2(\text{R-XTA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, R=Cl (**35**), R= Br (**36**)

$\text{H}_5\text{XTCA} = \text{N,N}'\text{-(2-hydroxy-5-R-1,3-xylylen)bis(N-(karboxymethyl)glycin}$

Elektronová spektra byla měřena v pevném stavu. V absorpčním spektru jednotlivých komplexů jsou pozorovány tři absorpční pásy. Absorpce nastávající v rozmezí 200-350 nm, je způsobena přechodem z amino- nebo karboxy- skupiny ligandu na měď (LMCT). K další absorpci dochází při přechodu elektronu z fenoxyskupiny na měď při 430 nm. Široký absorpční pás v rozmezí 650 až 800 nm náleží d-d přechodu atomu mědi. Luminiscenční vlastnosti byly zkoumány pro oba komplexy a volné halogenidové ligandy. Volný chloridový ligand vykazoval luminiscenci při $\lambda_{\text{em}} = 456$ nm a $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm, avšak komplex luminiscenci nevykazoval. Důvodem je zhášení fluorescence Cu(II) kationtem. Volný bromidový ligand i jeho komplex fluorescenci nevykazoval. Důvodem je vysoká molární hmotnost atomu bromu.⁶⁵

Uvedené komplexní sloučeniny **37**, **38**(Schéma 24) jsou níže spektrálně charakterizovány.

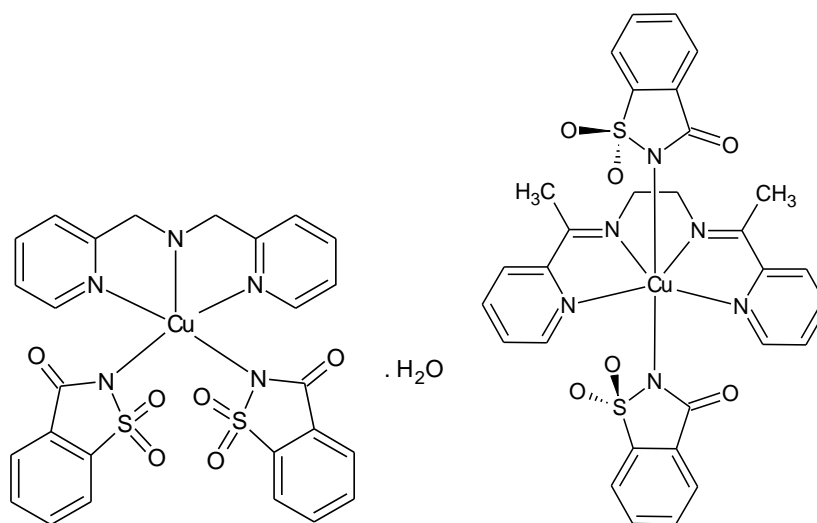


Schéma 24:Strukturní vzorec komplexu [Cu(bpma)(sac)₂] \cdot H₂O (**37**), [Cu(bapen)(sac)₂] (**38**)

Sac= sacharin; *bpma*= bis(2-pyridylmethyl)amin, *bapem*= N,N'-bis[1-(pyridin-2-yl)ethylidene]ethan-1,2-diamin

Absorpční spektrum komplexů má dva absorpční pásy. Komplex **37** absorbuje při 256 nm a 641 nm a komplex **38** při 282 nm a 632 nm. První pás je charakterizován jako intraligandový přechod a druhý je d-d přechod. Fotoluminiscenční spektra komplexů a ligandů byla měřena v roztoku methanolu. Emisní spektrum Na(sac) má excitační maximum při 267 nm a emisní maximum při 436 nm. Ligandy *bpma* a *bapen* mají nízkou intenzitu emise při této budící vlnové délce, avšak *bpma* ligand má intenzivní emisi při 433 nm po excitaci při 356 nm. Komplex **37** emituje při 434 nm po excitaci při 300 nm. Ligand *bapen* má emisní maximum při 495 nm po excitaci při 440 nm. Komplex **38** maximálně emituje při 480 nm po excitaci při 418 nm. Z toho vyplývá, že emisní píky obou komplexů odpovídají ligandovému (*bpma*, *bapem* a *sac*) přechodu $\pi \rightarrow \pi^*$.⁶⁶

U komplexních sloučenin **39**, **40**(Schéma 25) jsou popsány spektrální vlastnosti, přičemž komplexy jsou tvořeny ligandem HA⁻.

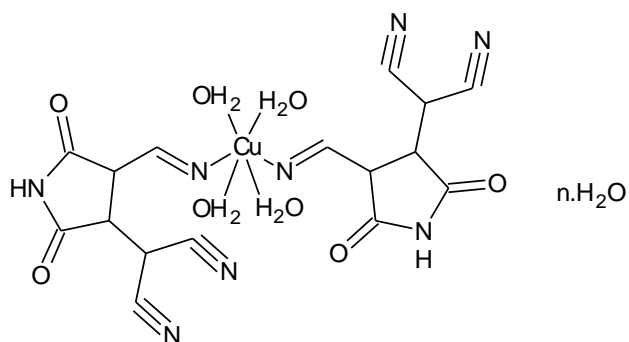


Schéma 25:Strukturní vzorec komplexu $[\text{Cu}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**39**),
 $[\text{Cu}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**40**)

HA^- = 3-kyano-4-dikyanomethylen-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrrol-2-olátový anion

Elektronová spektra byla měřena v pevném stavu a v roztoku acetonitrilu. Komplexy v pevném stavu luminiscenci nevykazují, neboť dochází k jejímu zhášení. Luminiscence ale nastává, pokud jsou komplexy dány do roztoku acetonitrilu s HA^- . Emise je způsobena tím, že se v roztoku vytvoří $[(\text{Cu}^{2+})(\text{A}^{2-})]$ komplex, kde je na $\text{Cu}(\text{II})$ kation koordinován záporně nabitý dusík pyrrolového jádra. Světlo bylo emitováno okolo 502 nm v zelené oblasti spektra.⁶⁷

5.2 Komplexy zinku

Komplexní sloučeniny zinku jsou stejně jako komplexy mědi rozděleny dle tvaru koordinační sféry a jsou spektrálně charakterizovány. Nejprve jsou zde zmíněny jednojaderné komplexy tetraedrické a poté jednojaderné, vícejaderné i polymerní komplexní sloučeniny s čtvercově pyramidálním a trigonálně bipyramidálním uspořádáním. V poslední části je věnována pozornost komplexům s oktaedrickou strukturou.

5.2.1.1 Komplexy s tetraedrickým uspořádáním

Níže charakterizovaná komplexní sloučenina **41** (Schéma 26) má díky svým luminiscenčním vlastnostem uplatnění například při výrobě OLED a jako chemický senzor pro $\text{Zn}(\text{II})$ ionty. Ligand 7-amino-2-methylchromen-4-ontvořící komplex obsahuje amino skupinu s elektro-donorovými vlastnostmi a zároveň $\text{C}=\text{O}$ skupinu, která je elektro-deficitní.

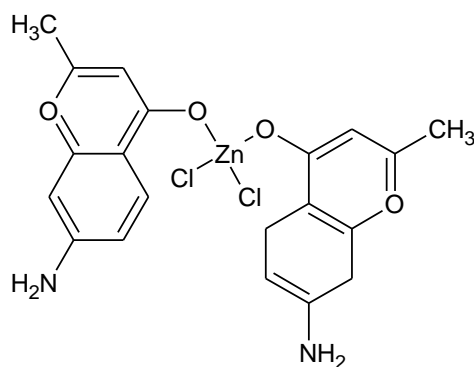


Schéma 26: Strukturální vzorec komplexu $[ZnL_2Cl_2]$ (**41**),

L= 7-amino-2-methylchromen-4-on

Elektronová spektra byla měřena pro komplex a volný ligand v různých rozpouštědlech a v pevném stavu. Bylo zjištěno, že v závislosti na vlastnostech rozpouštědla, ve kterém jsou spektra měřena, dochází ke změnám absorpce i emise. Pokud je emise měřena v polárním protickém rozpouštědle intenzita fluorescence je vysoká, příčinou je tvorba vodíkových můstků s rozpouštědlem. Ke snížení fluorescence dochází při měření emise v aprotickém rozpouštědle. Absorpční spektrum ligandu měřené v roztoku acetonitrilu (aprotické rozpouštědlo) má absorpční pík při $\lambda_{max} = 342$ nm. Emise volného ligandu nastává při $\lambda_{max} = 391$. Tato absorpce je způsobena itraligandovým přechodem elektronu z amino skupiny na C=O skupinu. Komplex oproti volnému ligandu vykazuje červený posun, protože snižuje energii itraligandového přechodu. Emisní spektrum komplexu měřené v pevném stavu má emisní maximum při 420 nm po excitaci při $\lambda_{max} = 288$ nm.⁶⁸

Komplexy **42**, **43** (Schéma 27) mají vysokou intenzitu luminiscence a mohou najít uplatnění v oblasti fluorescenčních materiálů. Navíc komplex **43** slouží, jako katalyzátor při cykloadiční reakci CO_2 s propylenoxidem v přítomnosti kvarterní amoniové soli za vzniku propylenkarbonátu.

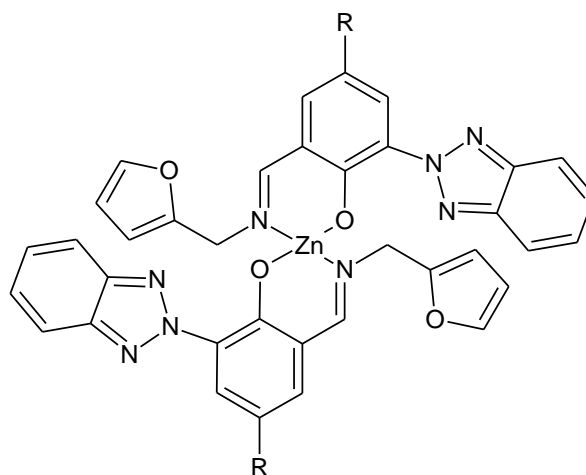


Schéma 27: Strukturní vzorec komplexů $[(^{C1Fu}IBTP)_2Zn]$ (**42**), $[(^{C8Fu}IBTP)_2Zn]$ (**43**), R = CH₃, R = C₈H₁₇

IBTP = deriváty imino benzotriazol fenonolů

Elektronová spektra byla měřena v roztoku acetonitrilu a jsou uvedena v Tabulce č. 5. V absorpčním spektru komplexů jsou dva absorpční pásy kolem 276 nm a 386 nm patřící intraligandovým přechodům jednotlivých ligandů. Absorpce komplexů vykazuje vůči volným ligandům červený posun. Emisní spektra byla měřena v roztoku CH₂Cl₂ a komplexy vykazují intenzivní modrou fluorescenci. Luminiscence je intenzivnější díky schopnosti ligandu chelatovat Zn(II).⁶⁹

Tabulka 5: Hodnoty absorpčních, excitačních a emisních vlnových délek komplexů **42** a **43**.

Vzorce	Absorpce	Emise	
	λ_{ab} [nm]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]
$(^{C1Fu}IBTP)$	259 λ_{max} , 337	398	485
(^{C8Fu}BTP)	262 λ_{max} , 338	394	475
$[(^{C1Fu}IBTP)_2Zn]$	276 λ_{max} , 387	393	474
$[(^{C8Fu}IBTP)_2Zn]$	276 λ_{max} , 384	392	476

Komplexní sloučenina **44** (Schéma 28) stejně jako předešlé komplexy obsahuje O- a N- donorový ligand. Obecně komplexy tvořené ligandy s těmito atomy mají dobré spektroskopické vlastnosti.

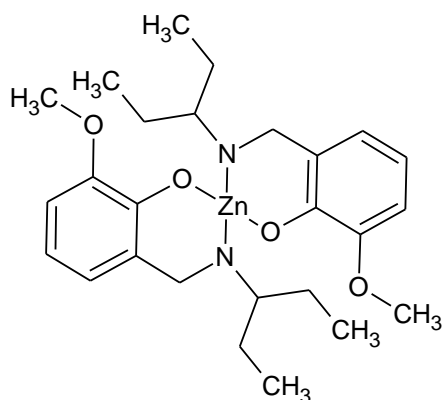


Schéma 28:Strukturní vzorec komplexu [ZnL₂] (**44**)

HL= (2-((1-hydroxybutan-2-ylimino)methyl)-6-metoxyfenol)

Elektronová spektra byla měřena v roztoku vody a methanolu. Absorpční maximum komplexu má hodnotu 397 nm. Emisní spektrum komplexu obsahuje emisní maximum při 469 nm a odpovídá intraligandovému $\pi \rightarrow \pi^*$ přechodu. Tato vlnová délka spadá do oblasti modrého spektra. Volný ligand emisi neposkytuje.⁷⁰

Ligand tvořící následující komplexní sloučeniny **45-52** (Schéma 29) je derivátem benzothiazolinu substituovaného v poloze dva. Komplexy lze rozřadit do tří skupin, podle vlnových délek příslušných absorpčních pásů. Komplexy **45a 46** absorbují v rozmezí 250-300 nm a druhý slabší absorpční pás mají mezi 400-450 nm. Komplexy **47-50** absorbují v rozsahu stejných vlnových délek jako skupina první. Komplexy **51a 52** absorbují při 250-300 nm a ve spektru jsou navíc pozorovatelné dva intenzivní absorpční pásy mezi 350-450 nm.

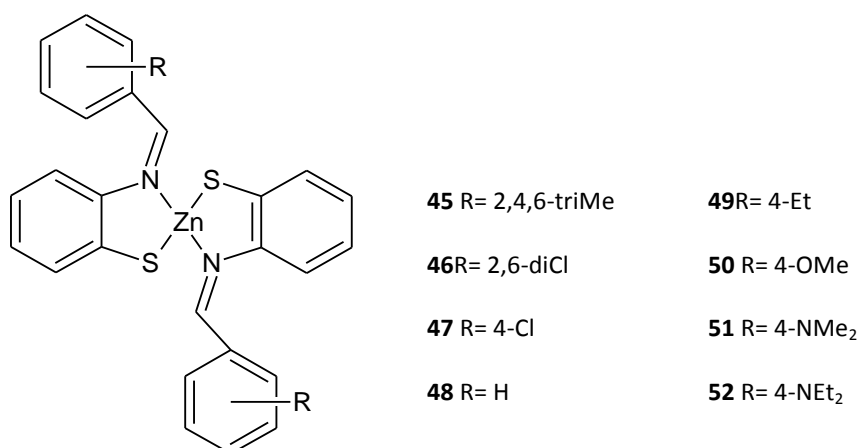


Schéma 29:Strukturní vzorec komplexů [Zn(RPhC(H)=NC₆H₄S)₂]

Emisní spektra měřená v pevném stavu mají excitační maximum při 355 nm. První skupina komplexů v pevném stavu neemituje. Druhá a třetí skupina emituje v oranžové části spektra v rozmezí 584-633 nm. Absence emise komplexů **45a** **46** je zapříčiněna odlišnou substitucí na fenolu. Všechny komplexy vykazují luminiscenci v roztoku CH₂Cl₂ v atmosféře toulenu při 77 K. Komplexy třetí skupiny mají substituenty s kladným mezomerním efektem, emitují nižšími vlnovými délkami než ostatní. Komplex **48**, který na fenolovém jádře nemá žádný substituent, vykazuje hypsochromní (modrý) posun oproti komplexu **47**. Jak je vidět v tabulce 6, hodnoty emisních vlnových délek se lineárně snižují, to je zapříčiněno vyšší schopností substituentů dodávat elektrony.⁷¹

Tabulka 6: Hodnoty absorpčních a emisních vlnových délek komplexů **45-52**.

komplexy	absorpce [nm] λ_{\max}	λ_{\max} (CH ₂ Cl/toulen, 77K)	λ_{\max} pevný stav
45	265, 308, 405	615	x
46	265, 423	649	x
47	260, 281, 309, 447	632	633
48	259, 279, 307, 441	620	627
49	261, 283, 309, 438	613	606
50	260, 282, 325, 432	605	600
51	255, 290, 317, 384, 424	578	584
52	256, 282, 318, 389, 429	572	591

5.2.1.2 Komplexy s čtvercově pyramidálním a trigonálně bipyramidálním uspořádáním

Komplexní sloučeniny **53-57** (Schéma 30) jsou tvořené tetradentátním N-donorovým ligandem. Všechny komplexy vykazují fluorescenci, která souvisí s povahou halogenidových nebo pseudohalogenidových ligandů.

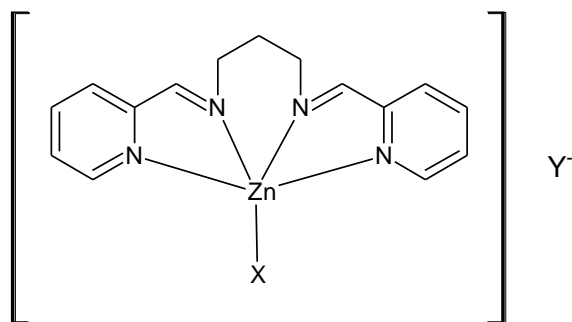


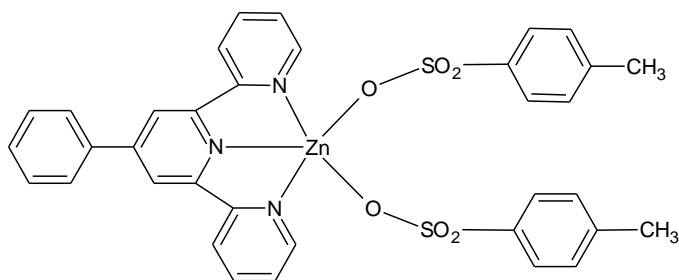
Schéma 30:Strukturní vzorec komplexů $[Zn(L)X]ClO_4$, $X = Cl, Br, I, N_3$
 $[Zn(L)(NCS)](SCN)$, $Y = SCN, ClO_4$

L = N,N'-bis(2-pyridylmetylen)-1,3-propandiamin

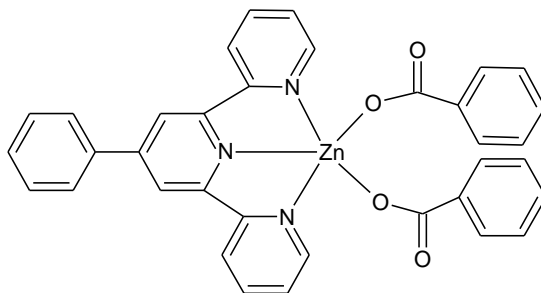
Elektronová spektra byla měřena v roztoku DMF a methanolu. Absorpce nastává kolem 277 nm, je zapříčiněna ligandovým $n \rightarrow \pi$ a $\pi \rightarrow \pi^*$ přechodem. Ligand vykazuje emisní maximum při 300 nm. Jednotlivé komplexy mají excitační maximum kolem 279 nm a emisní maximum kolem 308 nm. Komplexy vykazují červený posun a emise nastává při $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligandovém přechodu. Oproti ligandu vykazují komplexy vyšší intenzitu luminiscence. V závislosti na navázaném substituentu má intenzita emise ve spektru trend: azido > chloro > isothiocyano > bromo > iodo.⁷²

Komplexní sloučeniny **58-62** (Schéma 31) jsou tvořeny derivátem terpyridinu, který mimo svých spektroskopických vlastností vykazuje i protinádorovou aktivitu. Komplex **58** má nejvyšší intenzitu luminiscence, na kterou má vliv sulfonáto ligand.

Komplex **58**:



Komplex **59**:



Komplex **60- 62**:

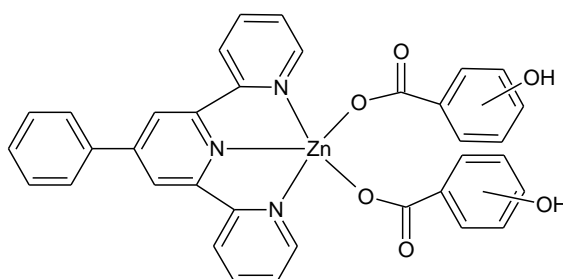


Schéma 31: Strukturní vzorce komplexů $[\text{Zn}(\text{p-OSO}_2\text{PhCH}_3)_2\text{L}]$ (**58**), $[\text{Zn}(\text{OCOPh})_2\text{L}]$ (**59**), $[\text{Zn}(\text{p-OCOPhOH})_2\text{L}]$ (**60**); $[\text{Zn}(\text{o-OCOPhOH})_2\text{L}]$ (**61**); $[\text{Zn}(\text{m-OCOPhOH})_2\text{L}]$ (**62**)

L = 4'-fenyl-terpyridin

Elektronová spektra byla měřena v pevném stavu. Komplex **58** je excitován při 300 nm a emituje kolem 386 nm. Jedná se o intraligandový přechod na terpyridinu. Spektrum komplexu **59** obsahuje dva píky. První pík má vysokou intenzitu, k excitaci dochází při 300 nm a emisi při 387 nm (ILCT). Druhý pík má emisní maximum při 524 nm, emise je způsobena MLTC přechodem a vykazuje modrý posun oproti komplexům **60** a **61**. Intenzita luminiscence u komplexů **60-62** je dána polohou hydroxylové skupiny. Komplex **60** excituje při 390 nm a emituje při 530 nm, jedná se o pás střední intenzity. Komplex **61** excituje při 410 nm a emituje při 553 nm, emisní pás má vysokou intenzitu. Oproti tomu komplex **62** má nízkou intenzitu emisního pásu.⁷³

Uvedené komplexní sloučeniny **63-65** (Schéma 32) obsahují ligand 1-fenyl-methyl-benzimidazolin-2-ylidena pyrimidin jako koligand, které se koordinují pomocí O- a N-donorových atomů. Komplexy by se mohly používat na výrobu OLED.

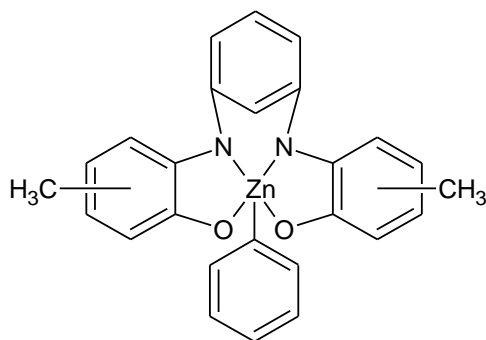


Schéma 32:Strukturální vzorec komplexů[Zn(pmb)(pyridin)],
CH₃- metha (**63**), para (**64**), ortho (**65**)

Pmb= 1-fenyl-methyl-benzimidazolin-2-yliden

Absorpční spektra byla měřena v pevném stavu a v roztoku DMF. Absorpční spektrum komplexů v pevném stavu obsahuje dva absorpční pásy. První absorpční maximum je v rozmezí 313-327 nm a druhé v rozmezí 379-413 nm. Absorpční spektra měřená v DMF jsou oproti volnému ligandu bathochromně posunuta a proti absorpcím v pevném stavu hypsochromně posunuta. Tyto absorpční pásy jsou způsobeny itraligandovými přechody. Emisní spektra byla měřena v roztoku DMF a navzájem se podobají. Ve spektru se objevuje široký pás v rozmezí mezi 450 až 600 nm. Emisní maximum je pro jednotlivé komplexy při 516 (**63**), 502 (**64**) a 522 nm (**65**). Komplexy vykazují červený posun vůči emisním spektrům použitých ligandů. Emitované světlo se nachází v zelené oblasti spektra.⁷⁴

Polymerní zinečnatý komplex **66** (Schéma 33) může mít uplatnění při výrobě modře emitujících materiálů například v MOFs (Metal organic frameworks). Tyto materiály mohou být tvořeny ligandy s velkým počtem karboxylových skupin, stejně jako ligand tvořící komplex **66**.

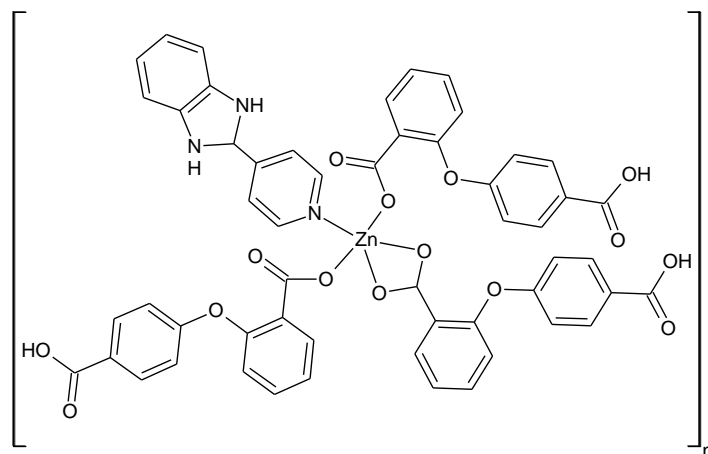


Schéma33:Strukturní vzorec komplexu $[Zn(oba)(pbim)]_n$ (**66**)

$H_2oba = 2-(4\text{-karboxyfenoxi})\text{benzoová kyselina}$, $pbim = 2-(4\text{-pyridyl})\text{benzimidazol}$

Emise byla měřena v pevném stavu, komplex vykazuje emisní maximum při 484 nm, excitace nastává při 397 nm. Komplex emituje v modré oblasti spektra, emise je způsobena intraligandovými přechody, které mohly být doprovázeny LMCT. Volné ligandy mají emisní maxima při 361 nm (H_2oba) a 386 nm ($pbim$).⁴³

Trojjaderný zinečnatý komplex **67** (Schéma 34) má koordinační geometrii na koncových Zn(II) atomech čtvercově pyramidální a na středovém Zn(II) atomu má tetraedrické uspořádání.

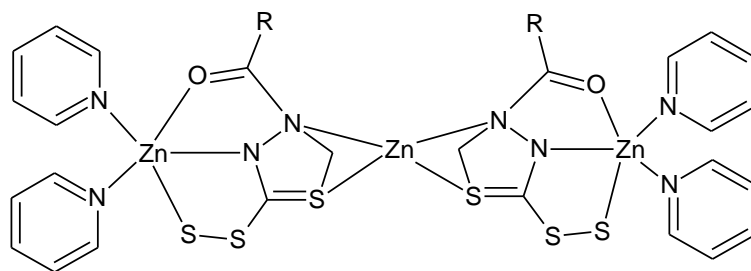


Schéma 34:Strukturní vzorec komplexu $[Zn_3(\mu\text{-}4\text{-pchcp})_2(\text{py})_4]$ (**67**)
R= 4-pyridyl

$Py = N'-(\text{pyridin-}4\text{-karbonyl})$; $pchcp = (N'-(\text{pyridin-}3\text{-karbonyl})\text{hydrazin ckrboperthioát}$

Fluorescenční spektrum bylo měřeno v pevném stavu. Bylo zjištěno, že ligand nezapříčiňuje fluorescenci komplexu. Komplex, ale fotoluminiscenci vykazuje, proto jsou přechody charakterizovány jako MLCT. Emise nastává v modré oblasti, k excitaci dochází při 447 nm a maximální emisi při 470 nm.⁷⁵

5.2.1.3 Komplexy s oktaedrickým uspořádáním

Komplexní sloučenina **68**(Schéma 35) je tvořena N- donorovými ligandy a **69** je tvořena O- a N- donorovými ligandy. Níže jsou popsány jejich spektrální vlastnosti.

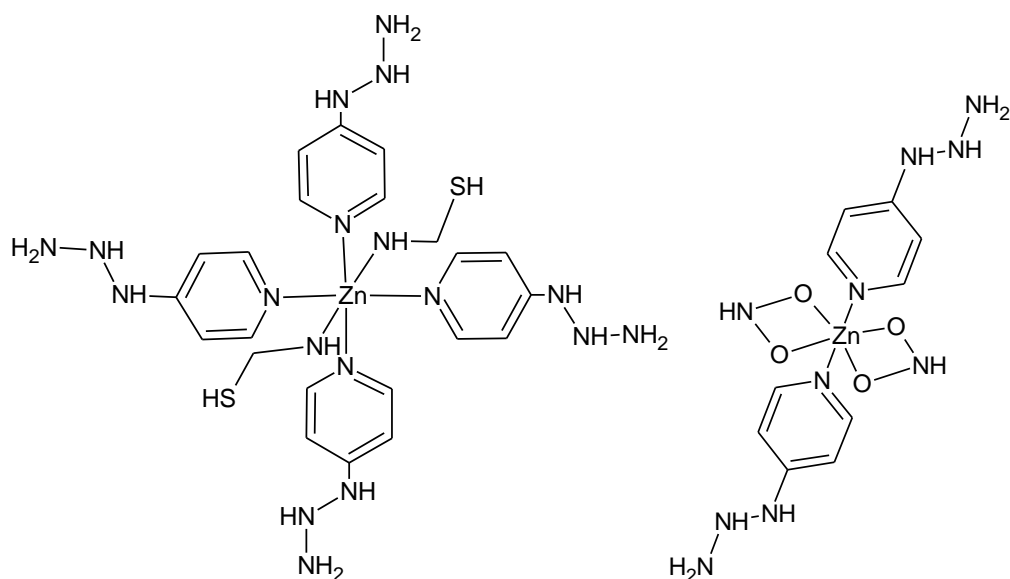


Schéma 35:Strukturní vzorce komplexů $[\text{Zn}(4\text{-azpy})_4(\text{NCS})_2]$ (**68**); $[\text{Zn}(4\text{-azpy})_2(\text{NO}_2)_2]$ (**69**)

4-azypy= 4-azidopyridin

Luminiscenční vlastnosti jednotlivých komplexů byly měřeny v pevném stavu a pro ligand ve stavu kapalném. V emisním spektru ligandu byl pozorován slabý emisní pás. Excitace nastává při 254 nm a emisní maximum je ve spektru pozorováno při 523 nm. Emisní maxima komplexů jsou při 524 nm (**68**) a 542 nm (**69**). Jedná se o vnitřní $\pi \rightarrow \pi^*$ ligandové přechody. Spektrum komplexů vůči ligandu vykazuje bathochromní posun s vyšší intenzitou luminiscence **68**>**69**. Vyšší intenzita je způsobena zvýšením pevnosti vazby mezi Zn a N azypyridinu, což způsobí zvýšení rigidity *azypy* a nedochází k nežádoucím přechodům.⁷⁶

Komplex **70** (Schéma 36) je tvořen derivátem benzimidazolu a chinolinu jako ligandu, který vykazuje luminiscenční vlastnosti a uplatňuje se tak na syntézu koordinačních sloučenin.

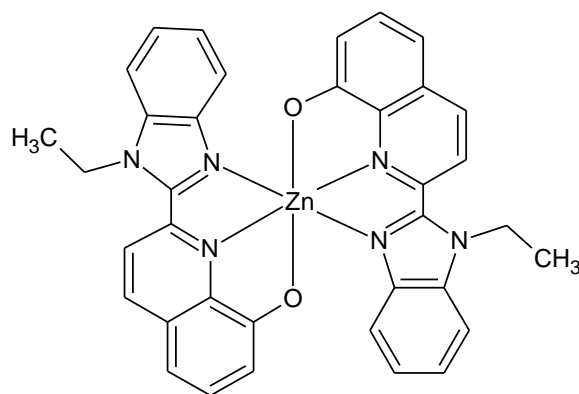


Schéma 36: *Strukturní vzorec komplexu [ZnL₂] (70)*

L=2-(5-chloro-1-ethyl-1H-benzoimidazol-2-yl)chinolin-8-ol

Elektronová spektra byla měřena v roztocích při pokojové teplotě jednotlivé excitační a emisní vlnové délky jsou uvedeny v Tabulce č. 7. Absorpční spektrum komplexu obsahuje dva absorpční pásy. První absorpční pás vykazuje modrý posun oproti volnému ligandu a druhý pás vykazuje posun červený. Všechna emisní maxima vykazují modrý posun v porovnání s ligandem. To je nejspíše zapříčiněno vazbou ligandu na zinek. Fluorescence je zvyšována v roztoku *THF*, naopak je zhasána v roztoku *DMSO*.⁷⁷

Tabulka 7: Hodnoty excitačních a emisních vlnových délek komplexu **70** v různých rozpouštědlech.

roztok	λ_{em} [nm]	λ_{ex} [nm]
DMSO	448	340
Methanol	371	265
THF	433	340
CH ₂ Cl ₂	366	260

6. Experimentální část

7. Závěr

Byla vypracována literární rešerše popisující využití luminiscenční spektroskopie v chemii komplexních sloučenin podskupin mědi a zinku. V rámci této bakalářské práce bylo vybráno celkem 70 komplexních sloučenin mědi a zinku, které vykazovaly výrazné luminiscenční vlastnosti. Každá z těchto komplexních sloučenin byla schematicky znázorněna a spektrálně charakterizována. Hlavní využití těchto sloučenin je na poli techniky zejména v oblasti elektroluminiscenčních materiálů. Výzkum těchto sloučenin se tedy primárně nezabývá problematikou medicijního využití související s luminiscenčními vlastnostmi.

V rámci experimentální části se podařilo připravit šest nových koordinačních sloučenin. Obecné vzorce těchto komplexů jsou $[\text{Me}(\text{X})_2(\text{L})_2]$ a $[\text{CuXL}(\text{PPh}_3)_2]$, jedná se o měďnaté, měďné a zinečnaté komplexní sloučeniny s N-donorovými ligandy odvozenými od thieno[3,2-d]pyrimidin-4ylaminu a chloridovými, jodidovými, formiátovými a trifenyfosfinovými koligandy. Tyto látky byly následně charakterizovány dostupnými chemicko-fyzikálními metodami (elementární analýza, infračervená spektroskopie, elektronová UV/Vis spektroskopie, luminiscenční spektroskopie, hmotnostní spektrometrie, rentgenová strukturní analýza). Také byly provedeny pokusy syntetizovat kadmátové komplexní sloučeniny, nicméně příprava nevedla ke vzniku chemicky čistých látek.

Výsledky chemické analýzy prvků pomohly navrhnout prvotní odhad složení komplexů. Infračervená a hmotnostní spektra potvrzují přítomnost thieno[3,2-d]pyrimidin-4ylaminu a příslušných použitých koligandů. Monokrystalovou rentgenovou strukturní analýzou byla určena struktura komplexu $[\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{o-L})_2]$ (**1**). Kvalita krystalů nebyla příliš vysoká, získaná data byla zatím využita pouze k orientačnímu určení molekulové struktury. Bylo nicméně zjištěno, že sloučenina existuje ve dvou izomerních formách lišících se tvarem koordinačního polyedru, který nabývá geometrie čtvercové nebo geometrie deformovaného tetraedru. Elektronová absorpční a emisní spektra byla měřena v roztoku acetonitrilu a byla interpretována u všech připravených komplexních sloučenin. Nejintenzivnější luminiscenci vykazoval komplex $[\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{o-L})_2]$ (**2**), který má emisní maximum při 342 nm a další 4 emisní píky s maximy při 397, 431, 484 a 578 nm. Nižší intenzitu luminiscence pak vykazoval komplex $[\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{L})_2]$ (**5**). Ostatní měďnaté komplexní sloučeniny měly nízkou intenzitu luminiscence, která mohla být způsobena paramagnetickým chováním měďnatého iontu, který zhašší luminiscenci. Oba zinečnaté komplexy vykazovaly také nízkou intenzitu luminiscence.

8. Seznam literatury

1. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. Anorganická chemie. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. 978-0-273-74275-3.
2. P. Jandera. Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů. Díl B-Molekulová spektroskopie v organické analýze. Pardubice: Univerzita Pardubice Fakulta chemicko-technologická, 2006. 80-7194-906-X.
3. P. Atkins, J. de Paula. Fyzikální chemie. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. 978-0-19-954337-3.
4. P. Klouda. Moderní analytické metody. Ostrava: nakladatelství Pavel Klouda, 2003. 80-86469-07-2.
5. J. Klikorka, B. Hájek, J. Votinský. Obecná a anorganická chemie. Praha: Nakladatelství technické literatury.
6. M. Lukáš. Laserové diody – část 1. Základní principy, Světlo, Číslo 01/2005. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz>
7. M. Capelari, D. E. Desjardin, B. A. Perry, T. Asai, C. V. Stevani. *Neonothopanus gardneri*: a new combination for a bioluminescent agaric from Brazil, *Mycologia*, 103 (2011) 1433-1440.
8. I. Pelant, J. Valenta. Luminiscence doma, v přírodě a v laboratoři. Praha: Nakladatelství Academia, 2014. 978-80-200-2394-0.
9. J. Krist, F. Géla, F. Fronček, M. Kubala. Luminiscence v běžném životě i v laboratoři. *Chemické listy*, 2008.
10. B. Valeur. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. 3-527-60024-8.
11. M. Nepraš, M. Titz. Základní teorie elektronových spekter. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1983. 1983. 04-617-83.
12. J. Koolman, K.-H. Röhm. Barevný atlas biochemie. Praha: Grada Publishing a.s., 2012. 978-80-247-2977-0.
13. B. Rosenberg, L. van Camp, J. E. Trosko, V. H. Mansour. Platinum compounds: a new class of potent antitumour agents: *Nature* 222 (1969) 385-386.
14. Antonarakis E.S., Emadi A. Ruthenium-based chemotherapeutics: are they ready for prime time. *Cancer Chemother Pharmacol*, 66 (2010) 1-9.

15. A. S. Abu-Surrah, H. Al-Sa'doni, M. Y. Abdalla. Palladium-based chemotherapeutic agents: Poutes toead complexes with good antitumour activity, *Cancer Therapy*, 6 (2008) 1-10.
16. N. Robertson. Cu(I) versus Ru(II): Dye-Sensitized Solar Cells and Beyond, *CHEMSUSCHEM*, 1 (2008) 977–979.
17. Y. Kuramochi, M. Kamiya, H. Ishida. Photocatalytic CO₂ Reduction in N,N-Dimethylacetamide/Water as an Alternative Solvent System, *Inorg. Chem.*, 53 (2014) 3326–3332.
18. Q. Zhao, Fuyou Li, C.Huang. Phosphorescent chemosensors based on heavy-metal complexes, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 3007-3030.
19. W. Bai, Li Sun. A series of copper complexes with carbazole and oxadiazole moieties: Synthesis, characterization and luminescence performance, *Journal of Luminescence*, 132 (2012) 2697-2703.
- 20.L. N. Bochkarev, Y. P. Bariniva, A. I. Ilicheva, S. Yu. Ketov, E. V. Baranov, V. A. Ilichev, D. G. Yakhvarov. Synthesis, crystal structures and luminescent properties od copper (I) pyrazolonate complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 425 (2015) 189-197.
21. A. Tsuboyama, K. Kuge, M. Furugori, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno. Photophysical Properties of Highly Luminescent Copper(I) Halide Complexes Chelated with 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene, *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 1992–2001.
22. N. Chopin, M. Médebielle, O. Maury, G. Novitchi, G. Pilet. Quenching of fluorescence in Bodipy-Derived, Trifluoromethyl Enaminone Ligands upon Coordination to Copper (II), *Inorg. Chimica Acta*, (2014) 6185-6195.
23. R.-Q. Fan, P. Wang, Y.-L. Yang, Y.-Jiao Zhang, Y.-Bing Yin, W. Hasi. Syntheses, strutures, and luminescent properties of copper(II) complexes based on 2,6-bis(imino)pyridyl ligands, *Polyhedron* 29, (2010) 2862-2866.
24. D.-Bin Dang, M. Li, Y. Bai, J.-Li Wang. Two one-dimension copper(II) coordination polymers based on imine-based bidentate Schiff-base ligand: Synthesis, crystal structure and luminescent properties, *Spectrochimica Acta Part A*, 83 (2011) 499-503.
25. M. Devereuxa, D. O'Sheaa, M. O'Connora, H. Grehana, G. Connora, M. McCannb, G. Rosairc, F. Lyngd, A. Kelletta, M. Walshe, D. Egane, B. Thatie. Synthesis, catalase, superoxide dismutase and antitumour activities of copper(II) carboxylate complexes incorporating benzimidazole, 1,10-phenanthroline and bipyridine ligands. *Polyhedron*, 26 (2007) 4073–4084.
26. J. Vanco, J. Marek ,Z. Trávníček , E. Racanská, J. Muselík, O. Svajlenová. Synthesis, structural characterization, antiradical and antidiabetic activities of copper(II) and zinc(II) Schiff base complexes derived from salicylaldehyde and beta-alanine. *Inorg. Biochem.*, 102 (2008) 595-605.

27. C. Pettinari, F. Marchetti, G. Lupidi, L. Quassinti, M. Bramucci, D. Petrelli, A. Vitali, M. Fátima. Synthesis, Antimicrobial and Antiproliferative Activity of Novel Silver(I) Tris(pyrazolyl)methanesulfonate and 1,3,5-Triaza7-phosphadamantane Complexes, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 11173–11183.
28. K.Gholivand, F. Molaei, N. Orouzadeh, R. Mobasseri, H. Naderi-Manesh. Two novel Ag (I) complexes of N-nicotinyl phosphoric triamide derivatives: Synthesis, X-ray crystal structure and in vitro antibacterial and cytotoxicity studies, *Inorganica Chimica Acta* 423 (2014) 107-116.
29. L. Soria, P. Ovejero, M. Cano, J.A. Campo, M. Rosario Torres, C. Núñez, C. Lodeiro. Selecting pyrazole-based silver complexes for efficient liquid crystal and luminescent materials, *Dyes and Pigments*, 110 (2014) 159-168.
30. T. N. Zehnder, O. Blacquea, K. Venkatesan. Luminescent monocyclometalated cationic gold(III) complexes: synthesis, photophysical characterization and catalytic investigations, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 11959-11972.
31. S. Javad Sabounchei, P. Shahriary, S. Salehzadeh, Y. Gholiee, D. Nematollahi, A. Chehregani, A. Amani. Gold(III) complexes of 5-methyl-5-(pyridyl)-2,4-imidazolidenedione: synthesis, physicochemical, theoretical, antibacterial, and cytotoxicity investigation, *New J. Chem.*, 38 (2014)1199-1210.
32. V. Amania, A. Abedib, S. Ghabeshic, H. Reza Khavasia, S. M. Hosseinic, N. Safaria. Synthesis and characterization of a series of gold(III) complexes with the 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine ligand: Counterion influence on the cytotoxicity of gold(III) complexes, *Polyhedron*, 79 (2014) 104–115.
33. X. Zhang, S. J. Lippard. New metal complexes as potential therapeutics, *Current Opinion in Chemical Biology*, 7 (2003) 481–489.
34. G. K. Walkup, S. C. Burdette, S. J. Lippard, R. Y. Tsien. A New Cell-Permeable Fluorescent Probe for Zn(II), *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 5644-5645.
35. J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Baltimor: School of medicine (University of Maryland), 2006. 978-0387312781.
36. A. Hens, A. Maity, K. K. Rajak. N, N coordinating schiff base ligand acting as a fluorescence sensor for zinc(II) and colorimetric sensor for copper(II), and zinc(II) in mixed aqueous media, *Inorganica Chimica Acta*, 423 (2014) 408-420.
37. N. Emmanuel, A. D. Burrows, L. L. Keenan. A zinc(II) coordination polymer containing flumequine: Synthesis, crystal structure and luminescence properties, *Inorganic Chemistry Communications*, 46 (2014) 180–183.
38. G. Parkin. Synthetic Analogues Relevant to the Structure and Function of Zinc Enzymes, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 699-768.

39. H. Abu Ali, M. D. Darawsheh, E. Rappocciolo. Synthesis, crystal structure and biological properties of mixed ligand complexes of zinc(II) valproate with 1,10-phenanthroline and 2-aminomethylpyridine, *Polyhedron*, 61 (2013) 235-241.
40. Y. Huang, W.-Xiang Wang, Xiao-Jun Zhou. A binuclear zinc (II) Schiff base complex: Crystal structure characterization antitumor activity and cell apoptosis induction in BEL-7404 tumor cells, *Indian Journal of Chemistry*, 53 (2014) 793-798.
41. A. Abdel Aziz, I.H. A. Badr, I. S. A. El-Sayed. Synthesis, spectroscopic, photoluminescence properties and biological evaluation of novel Zn(II) and Al(III) complexes of NOOn tetradentate Schiff base, *Spectrochimica Acta*, 97 (2012) 388-396.
42. Zhe Li, A. Dellali, J. Malik, M. Motavalli, R. M. Nix, T. Olukoya, Yu Peng, Huanqing Ye, W. P. Gilin, I. Hernández, P. B. Wyatt. Luminescent Zinc(II) Complexes of Fluorinated Benzothiazol-2-yl Substituted phenoxide and Enolate Ligands: *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 1379-1387.
43. T. Xue. Syntheses, Structures and Luminescent Properties of Three new Zinc(II) Complexes Constructed from Dicarboxylate and N-donor Coligands, *Inorg. Organomet Polym.*, 22 (2012) 386–394.
44. W.-G. Jia, D. Lia, C. Gua, Y.-Ch. Daia, Y.-H. Zhoua, G. Yuanb, E.-H. Shenga. Two cadmium(II) complexes with oxazoline-based ligands as effective catalysts for C–N cross-coupling reactions, *Inorganica Chimica Acta*, 427 (2015) 226–231.
45. Y.-C. Ou, H.-Ch. Chen, Y.-H. Liang, J.-J. Tang, S.-B. Feng, L. Peng, J.-Z. Wu. Crystal structures, in situ synthesis in aqua conditions and luminescent properties of benzimidazole ligands and cadmium coordination complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 435 (2015) 215–222.
46. S. Sanotra, R. Gupta, U. Gupta, Y. Khajuriab, H. Nawaz Sheikha. Synthesis, crystal structure, photoluminescence, and DFT studies of bis(1,10-phenanthroline)di(κ^2 O' nitrate)cadmium(II) [Cd(phen)₂(NO₃)₂], *Spectrochimica Acta Part A*, 129 (2014) 392–399.
47. Y. Liao, J.-K. Feng, L. Yang, A.-M. Ren, H.-X. Zhang. Theoretical Study on the Electronic Structure and Optical Properties of Mercury-Containing Diethynylfluorene Monomer, Oligomer, and Polymer, *Organometallics*, 24 (2005) 385–394.
48. W. Ei-Sayed, O. M. Ali, R. Zyada, A. Mohamed, A. Abdel-Rahman. Synthesis and antimicrobial activity of new substituted thienopyrimidines, their tetrazolyl and sugar, *Acta Poloniae Pharmaceutica*, 69 (2012) 439-447.
49. L. Testa, G. L. Biondi Zoccai, M. Valgimigli, R. A. Latini, S. Pizzocri, S. Lanotte. Current Concepts on Antiplatelet Therapy: Focus on the Novel Current Concepts on Antiplatelet Therapy, *Advances in Hematology*, (2010).

50. V.C. Goncalves, D.T. Balogh. Optical chemical sensors using polythiophene derivatives as active layer fordetection of volatile organic compounds, *Sensors and Actuators*, 162 (2012) 307– 312.
51. K. Gumber, A. Sidhu, V. Kumar. Green synthesis of thiazol-2-ylthiazolidin-4-ones as potential antifungals, *Russian Journal of Applied Chemistry*,88 (2015) 2065-2073.
52. F. Zahrani, M. N. Arshad, A. M. Asiri, T. Mahmood. Synthesis and structural properties of 2 ((10 alkyl 10H phenothiazin 3 yl) methylene)malononitrile derivatives; acombed experimental and theoretical insight, *Chemistry Central Journal*, (2016) 10-13.
53. M. Koreeda, Wu Yang. Chemistry of 1,2-Dithiins. Synthesis of the Potent Antibiotic Thiarubrine A, *J. Am. Chem. Soc.*, 23 (1994) 10793–10794.
54. N. Michihiro, S. Shota, H. Aya, M. Jun, T. Koichiro, T. Taro. Highly emissive copper(I) complexes bearing diimine and bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane, *Dalton Transactions*, (2015), 44, 411.
55. R. D. Costa, D. Tordera, E. Ortí, H. J. Bolink, J. Schönle, S. Graber, C. E. Housecroft, E. C. Constable, J.A. Zampese. Copper(I) complexes for sustainable light-emitting electrochemical cells, *Journal of Materials chemistry*, 21 (2011) 16108–16118. .
56. S. Roy, P. Gayen, R. Saha, T.Kumar Mondal, C. Sinha. Structure, fluorescence, redox properties and theoretical interpretation of heteroleptic copper(I) and silver(I) complexes of N-[(2-pyridyl) methyliden]-6-coumarin and triphenylphosphine, *Inorganica Chimica Acta*, 410 (2014) 202–213.
57. Qi-Ming Qiu, Min Liu, Zhong-Feng Li, Qiong-Hua Jin, Xu Huang, Zhen-Wei Zhang, Cun-Lin Zhang, Qing-Xuan Meng. Synthesis, structure, terahertz spectroscopy and luminescent properties of copper(I) complexes with mercaptan ligands and triphenylphosphine, *Journal of Molecular Structure*, 1062 (2014) 125–132.
58. P. Aslanidisa, S. Kyritsisa, M. Lalia-Kantouria, B. Wicherb, M. Gdaniecb. Copper(I) halide complexes of 2-thiohydantoin and 5,5-diphenyl-2-thiohydantoin, *Polyhedron*, 48 (2012) 140–145.
59. X. Zhang, L. Song, M. Hong, H. Shi, K. Xu, Qizhong Lin, Yi Zhao, Y. Tian, J. Sun, K. Shu, W. Chai. Luminescent dinucler copper(I)halide copmlxes double bridged by diphosphide ligands: Synthesis, struscture characterization, propertiesand TD-DFT calculation, *Polyhedron*, 81 (2014) 687-694.
60. M. A. Tsiaggali, E.G. Andreadou, A. G. Hatzidimitriou, A. A. Pantazaki, P. Aslanidis. Copper(I) halide complexes of N-methylbenzothiazole-2-thione: Synthesis, structure, luminescence, antibacterial activity and interaction with DNA, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 121 (2013) 121–128.
61. K. A. Vinogradova, V. P. Krivopalov, E. B. Nikolaenkova, N. V. Pervukhina, D. Yu. Naumov, M. I. Rakhmanova , Ev. G. Boguslavsky, L. A. Sheludyakova, M. B. Bushuev.

Synthesis and structures of copper(II), copper(I,II) and copper(I) complexes with 4-(3,5-diphenyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine. Luminescence of copper(I) complexes, *Polyhedron*, 57 (2013) 1–13.

62. J.-F. Zhang, W.-Fu Fu, X. Ganb, J.-H. Chenb. Synthesis, structures and photophysical properties of luminescent copper(I) and platinum(II) complexes with a flexible naphthyridine-phosphine ligand, *Dalton Trans.*, 23 (2008) 3093–3100.

63. K. Bhar, S. Choubey, P. Mitra, G. Rosair, J. Ribas, B. K. Ghosh. Synthesis, structures, luminescence and magnetic properties of two dinuclear $\mu_1,5$ dicyanamide bridged copper (II) complexes containing a tetradentate N-donor Schiff base, *Journal of Molecular Structure*, 988 (2011) 128-135.

64. H. Rahaman, H.-Kun Fun, B. K. Ghosh. A study on copper(II)-Schiff base-azide coordination complexes: Synthesis, X-ray structure and luminescence properties of $[\text{Cu}(\text{L})\text{N}_3]\text{X}$ (L=Schiff bases, X= ClO_4 , PF_6), *Polyhedron*, 24 (2005) 3091-3097.

65. S. Feng, Ling Ma, G. Feng, Y. Jiao, M. Zhu. Dinuclear copper(II) complexes hold by crab-shaped pincer ligands: Syntheses, structures, luminescent and magnetic properties, *Journal of Molecular Structure*, 1059 (2014) 27–32.

66. E. Guney, V. T. Yilmaz, A. Sengul, O. Büyükgüngör. Syntheses, Spectroscopic, Structural, Fluorescent and Thermal Properties of Bis(saccharinato)copper(II) Complexes with two Bis(pyridylamine) Ligands, *Anorg. Allg. Chem.*, 637 (2011) 246–250.

67. S. I. Gurskiy, V. A. Tafeenko. The luminescent properties of structures built from 3-cyano-4-dicyanomethylene-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-olate and copper(I,II) cations, *Cryst.Eng.Comm.*, 14 (2012) 2721-2731.

68. B. Kupcewicz, A. Kaczmarek-Kedziera, K. Lux, P. Mayer, E. Budzisz. Novel bright-blue luminescent complex of Zn(II) with 7-amino-methylchromen-4-one: Synthesis, photophysical properties and DFT calculations, *Polyhedron*, 55 (2013) 259–269.

69. T.-Y. Chen, C.-Y. Li, C.-Y. Tsai, Ch.-H. Li, Ch.-H. Chang, B.-T. Ko, C.-Y. Chang, C.-H. Lin, H.-Y. Huang. Structurally well-characterized zinc complexes bearing iminebenzotriazole phenoxide ligands: Synthesis, photoluminescent properties and catalysis for carbon dioxide/epoxide coupling, *Journal of Organometallic Chemistry*, 754 (2014) 16-25.

70. Y.-F. Ji, R. Wang, S. Ding, C.-F. Du, Z.-L. Liu. Synthesis, crystal structures and fluorescence studies of three new Zn(II) complexes with multidentate Schiff base ligands, *Inorganic Chemistry Communications*, 16 (2012) 47–50.

71. T. Kawamoto, M. Nishiwaki, Y. Tsunekawa, K. Nozaki, T. Konno. Synthesis and Characterization of Luminescent Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes with N,S-Chelating Schiff Base Ligands, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 3095-3104.

72. M. Shyamal, A. Panja, A. Saha. Five new mononuclear zinc(II) complexes with a tetradentate N-donor Schiff base: Syntheses, structures and influence of anionic coligands on the luminescence behaviour and supramolecular interactions, *Polyhedron*, 69 (2014) 141–148.
73. Z. Ma, W. Lu, B. Lianga, A. J. L. Pombeiro. Synthesis, characterization, photoluminescent and thermal properties of zinc(II) 40 -phenyl-terpyridine compounds, *New J. Chem.*, 37 (2013) 1529-1537.
74. N. E. Eltayeb, S. G. Teoh, R. Adnan, J. Bee-Jan Teh, Hoong-Kun Fun. Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of Some Zn(II) Schiff Base Complexes: Experimental and Computational Study, *Journal of Fluorescence*, 21 (2011) 1393-1400.
75. P. Bharati, A. Bharti b , U.K. Chaudhari, M.K. Bharty , S. Kashyap, U. P. Singh, N.K. Singh. Trinuclear supramolecular Zn(II) complexes derived from N0 -(pyridine carbonyl) hydrazine carboperthioates: Synthesis, structural characterization, luminescent properties and metalloaromaticity, *Inorganica Chimica Acta*, 425 (2015) 100–107.
76. F. A. Mautner, M. Scherzer, Ch. Berger, R. C. Fischer, S. S. Massoud. Synthesis, characterization and luminescence properties of pseudohalides and nitrite derived from 4-azidopyridine, *Inorganica Chimica Acta*, 425 (2015) 46-51
77. J. Xia, Z. Zhou, W. Li, Hu-Qin Zhang, C. Redshaw, Wen-Hua Sun. Synthesis, structure and fluorescent properties of 2-(1H-benzoimidazol-2-yl) quinolin-8-ol ligands and their zinc complexes, *Inorganica Chimica Acta* 394 (2013) 569–575.
78. M. Kornelová. Biologicky aktivní koordinační sloučeniny ruthenia s N-donorovými heterocyklickými ligandy. Olomouc 2014.
79. V. Šamšulová, Vícejaderné komplexní sloučeniny platiny s polydentátními heterocyklickými ligandy. Olomouc 2014.
80. N. Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry. Wiley, New York 1991.

9. Seznam použitých zkratek

2-CIBA = 2-chlorbenzylamin
2-MeOBA = 2-methoxybenzylamin
4-azypy = 4-azidopyridin
4-MeOBA = 4-methoxybenzylamin
bapem = N,N'-bis[1-(pyridin-2-yl)ethyliden]ethan-1,2-diamin
BC = 9-butyl-9H-karbazol
Bipy = bipyridin
Bnpa = triarylborát
Bpbd = N,N'-(bis-(pyridin-2-yl)benzyliden)-1,4-butanediamin
Bpma = bis(2-pyridylmethyl)amin
BZA = benzoát
CTP = 4-chlorthieno[3,2-d]pyrimidin
Dca = dikyanamid
Diop = (4R,5R)-(-)-4,5-Bis(difenylfosfinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3dioxolan
DMOX = 4,5-dihydro-2-(4,5-dihydro-4,4-dimethyloxazol-2-yl)-4,4-dimethyl-oxazol
Dmpp = 2,9-dimethyl-4,7-difenyl-1,10-fenantrolin
DMSO = dimethylsulfoxid
DPA = (bis(2-pyridylmethyl)amin
Dppb = 1,2-bis[difenylfosfino]benzen
EGTA = ethylen glykol tetraoctové kyseliny
Et= ethylen
H₂oba = 2-(4-karboxyfenoxy)benzoová kyselina
H₅XTCA = N,N'-(2-hydroxy-5-R-1,3-xylylen)bis(N-(karboxymethyl)glycin
HA⁻ = 3-kyano-4-dikyanomethylen-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrrol-2-olátový anion
Harmin = 7-methoxy-1-methyl-9H-pyrido[3,4-b]indol
HBTZ = 2-(2-hydroxyfenylbenzothiazol))
HClQP = 4-chloro-2-(chinolin-8-yliminomethyl)-fenol
HMNBT = [2-mercapto-6-nitrobenzothiazol]
IBTP = deriváty imino benzotriazol fenonolů
Im = imidazol
In = indazol
KP1019 = indazolium trans-[tetrachloridobis(1H-indazol)ruthenitý komplex]
MbtT = N-methylbenzothiazol-2-thion
NAMI-A = trans-[tetrachlorid(1H-imidazol)(S-dimethylsulfoxid)ruthenitý komplex]
Pbim = 2-(4-pyridyl)benzimidazol
Pfbd = N,N'-(bis(pyridin-2-yl)formyliden)butan-1,4-diamin
Pchep = (N'-pyridin-3-karbonyl)hydrazin ckrboperthioát
Pmb = 1-fenyl-methyl-benzimidazolin-2-yliden
POP= bis(2-(difenylfosfanyl)fenyl)ether
PPO = 2-[4-butyl-fenyl]-5-fenyl-[1,3,4]oxadiazol
Prⁱ = 1-fenyl-3-methyl-4-isobuturyl-5-pyrazolonát

DPEphos= bis[2-(difenylfosfino)-fenyl]ether

Py = N'-(pyridin-4-karbonyl)

Py = pyrimidin

Q = 8-hydroxychinolin

Sac = sacharin

TB = 2-thiazol-4-yl-1H-benzoimidazol

TEA = triethylamin

Th = 2-thiohydantoin

THF = tetrahydrofuran

Tpms = tris(pyrazol-1-yl)methansulfonát