

Abstrakt

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

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

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

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

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