

## Abstrakt

Tato disertace se zabývá vývojem nových iontových konjugovaných polymerů se zlepšenou zpracovatelností z roztoků: (i) metalo-supramolekulárních polymerů (MSP) vzniklých samoseskupením konjugovaných unimerů (U, stavebních bloků) s ionty kovů  $Mt^{z+}$  do lineárních řetězců s alternačním uspořádáním stavebních jednotek  $[-Mt^{z+}-U-]_n$  a (ii) polythiofenových polyelektrolytů s triethyl- a trifenyl- fosfoniovými bočními skupinami. Předností polyelektrolytů je jejich rozpustnost v ekologicky akceptovatelných rozpouštědlech, zejména alkoholech, optimálně ve vodě. Oproti tomu výhody MSP spočívají v termodynamické kontrole polymerizačního stupně jejich molekul díky reverzibilitě samoseskupovací reakce (polymerizace), kterou lze ovlivnit zejména výběrem rozpouštědla a teplotou. MSP tak obecně tvoří podstatně méně viskózní a tím i lépe zpracovatelné roztoky než kovalentní polymery.

Klíčovým krokem přípravy MSP je syntéza odpovídajícího(ch) unimeru(ů). V rámci této studie byla připravena serie nových unimerů s lineárními centrálními bloky oligothiofenového typu (mono-, bi-, ter- a thieno- thiofene –diyl bloky) a koncovými skupinami 6-bis(2-oxazoliny)pyridine (*pybox*) a 2,6-bis(2-imidazolyl)pyridine (*bzimpy*). Unimery byly charakterizovány a použity k přípravě MSP. Je dobré zde zdůraznit, že výchozí surovinou pro přípravu chelátových koncových skupin unimerů byla levná, snadno dostupná chelidamová (4-hydroxypyridin-2,6-dikarboxylová kyselina).

Z bis(*pybox*) unimerů byly připraveny MSP s ionty  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$  a  $Tb^{3+}$ . Protože bis(*bzimpy*) unimery vykazovaly značně nižší rozpustnost, byla jim věnována menší pozornost; studovány byly pouze jejich  $Fe^{2+}$  a  $Zn^{2+}$  MSP. Podrobné studium odhalilo tři fáze samoseskupování iontů s unimery do MSP, což odpovídá zjištěním pro seskupování bis(*tpy*) unimerů s kovovými ionty: tvorba "motýlkových" dimerů  $U-Mt^{z+}-U$  (U je unimerová jednotka) pro  $Mt^{z+}/U$  molární poměry  $r$  do cca 0.5, tvorba delších MSP řetězců pro  $r$  od 0.5 do ca 1 a vazba nadbytečných iontů na konce MSP řetězců a rovnovážná depolymerizace řetězců pro  $r > 1$ . Finální depolymerizace potvrzuje konstitučně-dynamický charakter nových MSP. Nejrychlejší konstituční dynamika byla zjištěna pro Zn-dynamery, nejpomalejší pro Fe-dynamery, které jako jediné z připravených dynamerů vykazují přenosu náboje z kovového iontu na ligand (MLCT). Fotoluminescenční vlastnosti nových *pybox*- and *bzimpy*- MSP jsou kvalitativně obdobné, jako vlastnosti *tpy*-MSP; pouze  $Zn^{2+}$ -MSP vykazují intenzivní fotoluminescenci, zatímco ostatní MSP vykazují jen zhášení luminescence s rostoucí koncentrací kovových iontů v systému.

Nové kationtové konjugované polyelektrolyty byly připraveny modifikacemi poly[3-(6-bromohexyl)thiofen-2,5-diyl bromid]ů s nízkou, střední a vysokou regioregularitou, spočívající v náhradě atomů bromu triethyl- nebo triphenyl-phosphonium bromidovými skupinami. Primární polymery byly připraveny tzv. Grignard metathesis polymerizací jejich regioregularita byla regulována teplotním režimem polymerizace. Studium optických vlastností připravených polyelektrolytů prokázalo jejich solvatochromismus a možnosti ladění jejich luminescence polaritou rozpouštědla. Studováno bylo též zhášení luminescence polyelektrolytů solemi  $K_4[Fe(CN)_6]$  a  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Všechny provedené studie jasně prokazují podstatný vliv regioregularity na vlastnosti těchto nových polyelektrolytů, kromě jejich rozpustnosti v polárních rozpouštědlech.