

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Klinická a toxikologická analýza

**POLYMERIZACE SUBSTITUOVANÝCH ACETYLENŮ
NA MODIFIKOVANÝCH INZERTNÍCH
KATALYZÁTORECH**

Diplomová práce

Praha, květen 2007

Bc. Barbora Zánová

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele **RNDr. Jana Sedláčka, Dr.**, a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 24.4. 2007

Barbora Závora'
.....
podpis

Předmětová slova: Makromolekulární chemie, SEC – Size Exclusion Chromatography, funkční polymery, koordinační polymerizace

Klíčová slova: Polyacetyleny, Rh katalyzátory, Rh komplexy, fenylacetylen, polymerizace, heterogenizované katalyzátory

Chtěla bych poděkovat především svému školiteli **RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr.** za odborné vedení, poskytnutí cenných rad a dobrého pracovního zázemí. Také moc děkuji všem spolupracovníkům z laboratoře za jejich ochotu kdykoli pomoci.

Obsah

Předmětová a klíčová slova	3
Seznam použitých zkratk	7
1. Úvod	9
2. Literární přehled.....	11
2.1. Příprava substituovaných polyacetylenů koordinačními polymerizacemi	11
2.2. Homogenní inertní katalyzátory typu komplexů Rh.....	15
2.2.1. Vliv můstkového ligandu komplexu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{X}]_2$ na polymerizační aktivitu	16
2.2.2. Vliv dienového ligandu komplexu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{X}]_2$ na polymerizační aktivitu	17
2.3. Homogenní inertní katalyzátory typu komplexů Ir.....	20
2.4. Heterogenizace Rh katalyzátorů	22
3. Cíle práce	27
4. Experimentální část	28
4.1. Použité chemikálie.....	28
4.2. Polymerizace na homogenních katalyzátorech.....	29
4.3. Příprava heterogenního katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$	31
4.4. Polymerizace na $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$	31
4.5. Metody	32
4.5.1. Size Exclusion Chromatography (SEC)	32
4.5.2. Zpracování SEC chromatogramů.....	32
5. Výsledky a diskuse.....	34
5.1. Polymerizace substituovaných acetylenů na komplexu $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ v prostředí DCPD.....	34
5.1.1. Polymerizace PhA na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ v prostředí DCPD.....	34

5.1.2	Polymerizace ostatních monomerů na [Rh(ethylen) ₂ acac] v prostředí DCPD.....	38
5.2.	Polymerizace PhA na komplexu [Rh(1,5-hexadien)Cl] ₂ v prostředí cykloolefinů	41
5.3.	Polymerizace substituovaných acetylenů na komplexu [Rh(COE) ₂ Cl] ₂ a na komplexu [Ir(COE) ₂ Cl] ₂	51
5.4.	Polymerizace substituovaných acetylenů na heterogenním katalyzátoru [Rh(COT)Cl] ₂ /PBI	56
5.4.1.	Polymerizace PhA na [Rh(COT)Cl] ₂ /PBI	56
5.4.2.	Polymerizace nesymetricky substituovaných derivátů PhA na [Rh(COT)Cl] ₂ /PBI	59
5.4.3.	Opakované použití [Rh(COT)Cl] ₂ /PBI při polymerizaci 2,4-dFPhA	62
6.	Závěr	64
7.	Seznam použité literatury	66

Seznam použitých zkratk

- AC – Aktivní centrum
- [Cat] – Koncentrace katalyzátoru
- 2-CF₃PhA – (2-Trifluormethylfenyl)acetylen
- 1,3-CHD – 1,3-Cyklohexadien
- CHpD – 1,3-Cykloheptadien
- COT – 1,3,5,7-Cyklooktatetraen
- COD – 1,5-Cyklooktadien
- DCPD – Dicyklopentadien
- 1,3-dEthB - 1,3-Diethynylbenzen
- 1,4-dEthB - 1,4-Diethynylbenzen
- 9-EtPtn - 9-Ethynylfenantren
- 2,4-dFPhA – (2,4-Difluorfenyl)acetylen
- 3,5-dCF₃PhA - 3,5-Bis(trifluormethyl)fenylacetylen
- 2-FPhA – (2-Fluorfenyl)acetylen
- 3-FPhA – (3-Fluorfenyl)acetylen
- 4-FPhA – (4-Fluorfenyl)acetylen
- 4-PePhA – (4-Pentylfenyl)acetylen
- I_n – Index polydispersity
- [Ir(COE)₂Cl]₂ – Chlorobis(cyklookten)iridium(I)dimer
- 6-MeONfA – (6-Methoxynaft-2-yl)acetylen
- M_n – Číselný střed molekulových hmotností
- M_w – Hmotnostní střed molekulových hmotností
- $m_{\text{PPhA}}/n_{\text{Rh}}$ – Hmotnost polymeru vzniklého na 1 mmol Rh, [g/mmol]
- [Mon]₀ – Počáteční koncentrace monomeru
- NBD – Bicyklo[2,2,1]hepta-2,5-dien (norbornadien)
- 2-NO₂PhA – (2-Nitrofenyl)acetylen
- PBI – Polybenzimidazol
- PhA – Fenylacetylen
- PPhA – Polyfenylacetylen
- [PhA]₀ – Počáteční koncentrace fenylacetylenu

PS – Polystyren

[Rh] – Koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh

[Rh(COD)₂Cl]₂ – Chloro(cyklooktadien)rhodium(I)dimer

[Rh(COE)₂Cl]₂ – Chlorobis(cyklookten)rhodium(I)dimer

[Rh(COT)Cl]₂ – Chloro(1,3,5,7-cyklooktatraen)rhodium(I)dimer

[Rh(1,5-hexadien)Cl]₂ – Chloro(1,5-hexadien)rhodium(I)dimer

[Rh(NBD)Cl]₂ – Chloro(norbornadien)rhodium(I)dimer

SEC – Size Exclusion Chromatography

t – Reakční čas (hod)

t_r – Retenční čas (hod)

ttc-CDDT - *trans, trans, cis*-1,5,9-Cyklododekatrien

ttt-CDDT - *trans, trans, trans*-1,5,9-Cyklododekatrien

TCB – Tetrachlorbenzobarrelen

TFB - Tetrafluorbenzobarrelen

THF – Tetrahydrofuran

TON – Počet uskutečněných katalytických cyklů na jedné katalytické částici (Turn over number)

Y(O) – Vytěžek oligomeru, %

Y(P) – Vytěžek polymeru, %

1. Úvod

S polymery se již po řadu desetiletí setkáváme denně zejména jako s materiály konstrukčními, obalovými a izolačními. V posledních zhruba dvou či třech desetiletích je polymerní výzkum intenzivně směřován též do oblasti přípravy a studia polymerů s tzv. **aktivními funkčními vlastnostmi**. Ve skupině elektronicky a optoelektronicky aktivních polymerů je velká pozornost věnována **konjugovaným polymerům**, které ve větší či menší míře vykazují elektrickou odezvu na optický signál (fotovodivost), nebo naopak zářivou odezvu na elektrický signál (elektroluminiscence) a některé další vlastnosti využitelné v různých odvětvích elektroniky a optoelektroniky.

Důležitou podskupinu konjugovaných polymerů tvoří **substituované polyeny**, častěji, i když méně přesně, označované jako **substituované polyacetyleny**, tedy polymery, jejichž hlavní řetězce obsahují alternující jednoduché a dvojně vazby, které se ve větší či menší míře dostávají do vzájemné konjugace. S ohledem na praktické využití je velmi významná (i) většinou dobrá rozpustnost těchto polymerů umožňující přípravu funkčních prvků cestou nanášení z roztoku a (ii) široká škála možností ovlivňovat funkční vlastnosti polyacetylenů volbou substituentů s různými elektronickými a sterickými vlivy.

Příprava substituovaných polyacetylenů spočívá v řetězové koordinační polymerizaci příslušných monomerů katalyzované buď (i) **metathesními** nebo (ii) **inzertními katalyzátory**. Jako metathesní katalyzátory jsou dlouhodobě používány zejména sloučeniny W, Mo, Ta a Nb. Inzertně katalyzované polymerizace jsou intenzivně studovány kratší dobu, zhruba od počátku devadesátých let 20. století, kdy byly popsány některé komplexy Rh jako velmi účinné katalyzátory této reakce poskytující vysoce stereoregulární polyacetyleny s vysokým (někdy až stoprocentním) obsahem cis dvojných vazeb v hlavním řetězci. Další výraznou předností katalyzátorů na bázi komplexů Rh je (i) jejich vysoká odolnost vůči polárním skupinám polymerizačního systému (monomer, rozpouštědlo), vlhkosti a vzdušnému kyslíku a dále (ii) možnost jejich heterogenizace cestou zakotvení vhodného komplexu na kompatibilní porézní nosič.

Inzertní polymerizace substituovaných acetylenů katalyzované komplexy Rh je intenzivně studována na mnoha pracovištích včetně katedry fyzikální a

makromolekulární chemie PřF UK (KFMCH). V rámci řešení jednotlivých projektů bylo na KFMCH ve spolupráci s ÚFCH AVČR připraveno několik nových homogenních a zejména heterogenizovaných polymerizačních katalyzátorů, byla prostudována řada zákonitostí mezi složením a strukturou katalyzátoru a jeho polymerizační aktivitou a s použitím těchto katalyzátorů bylo připraveno několik sérií funkcionalizovaných polyacetylenů pro speciální materiálový výzkum. Předkládaná diplomová práce, zabývající se studiem polymerizací monomerů fenylacetylenového typu na modifikovaných rhodiových a iridiových katalyzátorech je součástí tohoto výzkumu.

2. Literární přehled

2.1. Příprava substituovaných polyacetylenů koordinačními polymerizacemi

Polymerizace představuje proces, při kterém se většinou nízkomolekulární látka, označovaná jako monomer, přeměňuje na vysokomolekulární produkt – polymer. Při polymerizacích může probíhat celá řada chemických reakcí, z pohledu klasifikace polymerizací je nejdůležitější reakce, při které dochází k prodlužování rostoucího polymerního řetězce, tato reakce se nazývá propagace. Na základě chemicko-kinetického průběhu propagace můžeme pak polymerizace rozdělit do dvou zásadně odlišných skupin [1].

Polymerizace neřetězové – klasickým případem této polymerizace je polyesterifikace, při které je směs dvou bifunkčních monomerů, např. dikarboxylové kyseliny a diolu, přeměněna na polyester sledem nezávislých esterifikačních reakcí. Při této reakci se vzájemně propojují libovolně dlouhé molekuly (tedy nejen molekuly výchozích monomerů), takže v jednom propagačním kroku se může polymerní řetězec prodloužit i o desítky či stovky monomerních jednotek.

Polymerizace řetězové – vyznačují se tím, že při nich každý polymerní řetězec narůstá dlouhým sledem reakcí aktivního centra s molekulou monomeru, přičemž se při jednotlivých reakčních krocích přenáší aktivní centrum vždy na konec rostoucího polymerního řetězce a rostoucí polymerní řetězec se v každém propagačním kroku prodlužuje pouze o jednu monomerní jednotku. Podle typu aktivních center dělíme řetězové polymerizace do 4 nejdůležitějších skupin:

Radikálové - koncovými aktivními centry jsou radikály

Aniontové - koncovými aktivními centry jsou aniony

Kationtové - koncovými aktivními centry jsou kationty

Koordinační - koncovými aktivními centry jsou částice, k nimž je jako jeden z ligandů centrálního atomu vázán rostoucí konec makromolekuly.

Řetězové radikálové a iontové polymerizace jsou známy jako vysoce účinný způsob polymerizace řady monomerů obsahujících v molekule dvojnou vazbu (např. styren,

ethen). Těmito polymerizacemi jsou průmyslově vyráběny známé polymery s nasyceným hlavním řetězcem (polystyren, polyethylen, polypropylen a další). Při pokusech o polymerizace monomerů obsahujících v molekule trojnou vazbu, tj. acetylenu a jeho derivátů, cílených na přípravu polymerů s polyenovým hlavním řetězcem se však tyto polymerizace ukázaly jako neúčinné – produktem bývá většinou směs lineárních oligomerů s nízkou molekulovou hmotností a cyklotrimerů [2]. Nízká molekulová hmotnost vznikajících lineárních řetězců evidentně odráží pokles reaktivity polymerizačně aktivního centra v důsledku delokalizace náboje tohoto centra podél rostoucího polyenového polymerního řetězce. Úspěšně byla provedena pouze polymerizace ethynylpyridinů za současné kvarternizace [3-5].

Pro přípravu dobře definovaných vysokomolekulárních polyacetylenů se jako vysoce účinné ukázaly pouze koordinační polymerizace příslušných monomerů [6-8]. Obecný propagační krok těchto polymerizací sestává z koordinace molekuly monomeru k aktivnímu centru (AC) následované vznikem nestabilního komplexu AC - monomer. V důsledku redistribuce vazebných elektronů v tomto komplexu se pak mění molekula monomeru v monomerní jednotku zabudovanou na konec rostoucího polymerního řetězce. Pro koordinační polymerizace substituovaných acetylenů se používají dva rozdílné typy katalyzátorů: (i) katalyzátory metathesní tvořené zejména sloučeninami a komplexy kovů 5. a 6. vedlejší skupiny W, Mo, Nb a Ta a (ii) katalyzátory inzertní, tvořené komplexy Ti, Fe a hlavně Rh. Rozdíl v působení metathesních a inzertních katalyzátorů spočívá v odlišném způsobu štěpení trojné vazby monomeru v propagačním kroku polymerizace: metathesní katalyzátory štěpí dvě π vazby monomeru (mezi acetylenickými uhlíky monomerní jednotky zůstává jednoduchá vazba), inzertní katalyzátory štěpí pouze jednu π vazbu monomeru (mezi acetylenickými uhlíky monomerní jednotky zůstává vazba dvojná). Tato skutečnost byla jednoznačně prokázána ^{13}C -NMR analýzou polyfenylacetylenů (PPhA) vzniklých metathesními a inzertními polymerizacemi směsi fenylacetylenu (PhA) a PhA značeného na obou acetylenických uhlících nuklidem ^{13}C [9,10]. Rozdílné štěpení trojné vazby monomeru se někdy zdůrazňuje odlišným zápisem opakujících se monomerních jednotek v řetězcích polyacetylenů: $=[\text{CR}_1-\text{CR}_2]=$ pro polymery vzniklé metathesní polymerizací a $-\text{[CR}_1=\text{CR}_2]-$ pro polymery vzniklé inzertní polymerizací (Schéma 1).

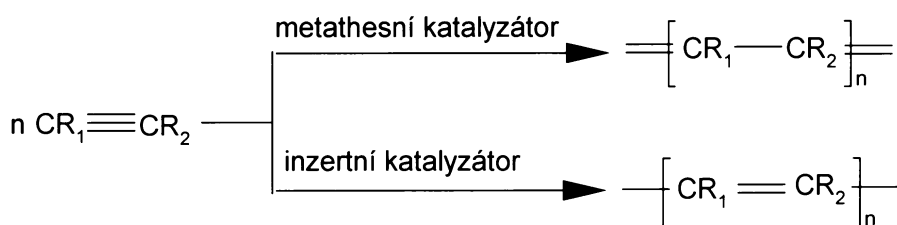


Schéma 1: Koordinační polymerizace substituovaných acetylenů na metathesních a inzertních katalyzátorech.

Propagace metathesní polymerizace probíhá jednoznačně prokázaným karbenovým mechanismem, který je v zásadě totožný s mechanismem metathese olefinů (Schéma 2) [11], přičemž katalytickým AC je metallakarbenový komplex přechodného kovu, ke kterému se koordinuje molekula monomeru a následně vzniká málo stabilní metallacyklobutenový intermediát, při jehož rozpadu dochází k zabudování monomeru do polymerního řetězce a k regeneraci metallakarbenového AC.

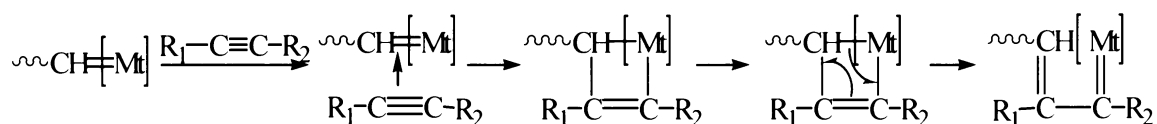


Schéma 2: Metallakarbenový mechanismus propagace při polymerizaci na metathesním katalyzátoru.

Pro inzertní polymerizace acetylenů katalyzované komplexy Rh navrhl Ogawa a spolupracovníci mechanismus, který je znázorněn ve Schématu 3 [12]. Návrh předpokládá přenos acetylenického vodíku z molekuly monomeru koordinované k AC na poslední monomerní jednotku rostoucího polymerního řetězce. Novější myšlenka předpokládá v průběhu iniciace vznik částice $L_n\text{Rh-H}$ (Schéma 4) a dále zabudování první molekuly monomeru do vazby Rh-H. Další zabudování molekul monomeru probíhá do vazby Rh-C, tento krok však není dále diskutován [13]. Tyto představy jsou v souladu s faktem, že na komplexech Rh byly dosud úspěšně polymerizovány pouze monosubstituované acetyleny, tedy monomery s acetylenickým vodíkem. Při pokusech o polymerizaci disubstituovaných acetylenů se Rh komplexy ukázaly jako naprosto neaktivní. Ogawův mechanismus je též v souladu s výsledky systematických studií potvrzujících, že v rámci dané série monosubstituovaných acetylenů narůstá jejich polymerizovatelnost s rostoucí kyselostí acetylenického vodíku. Jedna z těchto studií

byla provedena též na pracovištích KFMCH a ÚFCH AVČR (polymerizace 4-substituovaných N-(4-ethinylbenzyliden)anilinů) [14]. Výše uvedená zjištění však nejsou jednoznačným důkazem mechanismu propagace uvedeného ve Schématu 3.

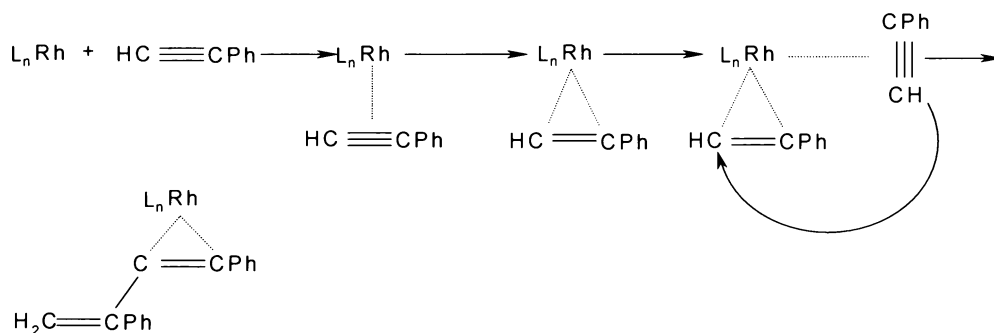


Schéma 3: Mechanismus propagace polymerizace PhA na Rh-katalyzátoru navržený Ogawou a spolupracovníky.

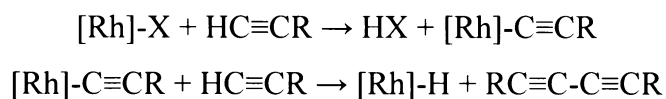


Schéma 4: Mechanismus iniciační fáze polymerizace na Rh katalyzátoru navržený Kishimotem a kol. [13].

2.2. Homogenní inzerční katalyzátory typu komplexů Rh

Jako aktivní katalyzátory inzerčních polymerizací substituovaných acetylenů jsou v literatuře popsány dva druhy Rh komplexů: (i) neutrální monojaderné a bijaderné komplexy, a (ii) monojaderné komplexy iontové [8]. Nejčastěji používané neutrální komplexy jsou uvedeny v následujícím výčtu:

Neutrální komplexy monojaderné:

- $\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)(\text{NBD})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (NBD = norbornadien)
- $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{acac})]$ (acac = acetylacetonato)
- $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ (COD = 1,5-cyklooktadien)

Neutrální komplexy bijaderné

- komplexy složení $[\text{Rh}(\text{dien})\text{X}]_2$, kde X je můstkový ligand a dien bidentátně koordinovaný ligand cyklo dienového typu. O těchto katalyzátorech bude detailněji pojednáno v Kap. 2.2.1. a 2.2.2.

Iontové komplexy jsou používány méně často než komplexy neutrální, úspěšně testované iontové komplexy jsou uvedeny v následujícím výčtu:

Iontové komplexy:

- $[\text{Rh}^+(\text{NBD})(\text{tosyl})^-(\text{H}_2\text{O})]$
- $[\text{Rh}^+(\text{COD})(\text{tosyl})^-(\text{H}_2\text{O})]$
- $[\text{Rh}^+(\text{COD})_2]\text{BF}_4^-$

Testované polymerizační katalyzátory na bázi komplexů Rh vykazují, na rozdíl od katalyzátorů metathesních, vysokou odolnost vůči polárním skupinám polymerizačního systému (monomer, rozpouštědlo) a jsou aktivní i při polymerizacích prováděných v prostředích silně polárních rozpouštědel (alkoholy, aminy, voda, iontové kapaliny). Většina testovaných Rh-katalyzátorů není, opět na rozdíl katalyzátorů metathesních, deaktivována přítomností vzdušného kyslíku v polymerizačních systémech.

S použitím homogenních katalyzátorů typu komplexů Rh bylo úspěšně polymerizováno více než sto různých monosubstituovaných acetylenů [8], některé z nich též na katedře fyzikální a makromolekulární chemie PřF UK [14-18]. Vysokých polymerních výtěžků a vysokých hodnot molekulových hmotností polymerů je dosahováno zejména při polymerizaci monoarylacetylenů. Snížení elektronové hustoty na trojné vazbě způsobující zvýšení kyselosti acetylenického vodíku a tím i snadnější polymerizovatelnost (viz Kap. 2.1.) je v případě těchto monomerů dáno konjugačním efektem aromatického substituentu (tj. částečným zapojením π elektronů trojné vazby do aromatického systému substituentu). Nejpoužívanějšími katalyzátory při těchto polymerizacích jsou můstkové komplexy typu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{X}]_2$. Na základě poměrně rozsáhlé literatury zabývající se těmito polymerizacemi je možno vysledovat některé vztahy mezi složením komplexu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{X}]_2$ a jeho polymerizační aktivitou.

2.2.1. Vliv můstkového ligandu komplexu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{X}]_2$ na polymerizační aktivitu.

Vliv můstkového ligandu je možno posoudit v rámci série komplexů $[\text{Rh}(\text{COD})\text{X}]_2$ a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{X}]_2$. Nejčastěji byly používány nebo testovány komplexy s můstkovým ligandem $\text{X} = \text{Cl}$, OR [$\text{R} = \text{CH}_3$, fenylyl (Ph)], SPh, OOCR ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, adamantyl) [8,19-21]. Ukazuje se, že typ můstkového ligandu ovlivňuje především počáteční rychlost polymerizace, která při polymerizacích bez přídavku kokatalyzátoru narůstá v řadě: $\text{Cl} < \text{OOCR} \sim \text{OR}$. Tento nárůst velmi pravděpodobně odráží snadnost disociace původně bijaderného komplexu na monojaderné prekursorů aktivních center polymerizace [22]. V případě komplexů s můstkovým ligandem $\text{X} = \text{OR}$ a OOCR není zřejmě tato disociace výrazně ovlivněna polaritou nebo koordinační schopností rozpouštědla, v případě komplexů $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$ je disociace dostatečně účinná pouze v prostředí koordinujícího se rozpouštědla (THF), v nekoordinujícím se bezvodém rozpouštědle (CH_2Cl_2) je naopak disociace výrazně potlačena [23]. V obou typech prostředí probíhá však polymerizace s nižší reprodukovatelností. Nicméně i komplexy s Cl můstkovým ligandem, které se vyznačují vysokou stabilitou v pevné fázi dovolující dlouhodobého skladování a jsou dokonce komerčně dostupné, je možno s úspěchem použít jako vysoce účinné reprodukovatelně působící polymerizační katalyzátory, pokud je ke katalyzátoru před přídavkem monomeru přidán kokatalyzátor usnadňující

disociaci komplexu a stabilizující disociací vzniklé prekursory aktivních center (Schéma 5). Jako účinné kokatalyzátory se ukázaly některé fosfiny a terciální aminy (Et_3N , N,N-dimethylaminopyridin) [8].

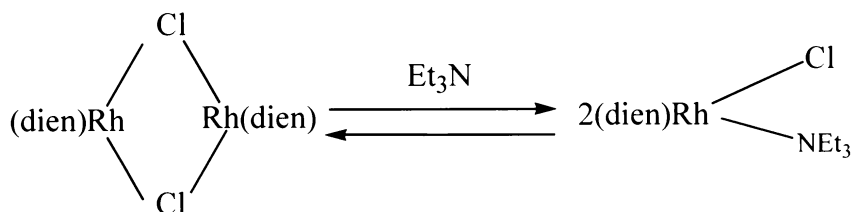


Schéma 5: Disociace bijaderných komplexů $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$ v přítomnosti Et_3N .

2.2.2. Vliv dienového ligandu komplexu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$ na polymerizační aktivitu.

Vliv dienového ligandu je možno nejlépe posoudit v rámci série komplexů $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$ aplikovaných v přítomnosti Et_3N . Pro naprostou většinu polymerizací cílených zejména na přípravu nových polymerů byly použity následující dva katalyzátory $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ a $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. Výsledky polymerizací ukazují, že při použití $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ je dosahován mírně vyšší výtěžek polymeru než při použití $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. Hlavní rozdíl v působení těchto katalyzátorů však spočívá v dosahované molekulové hmotnosti vznikajících polymerů. Při použití $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ jsou dosahovány výrazně nižší hodnoty (M_w většinou $1.10^4 - 1.10^5$) než při stejných polymerizacích katalyzovaných $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ (M_w většinou $1.10^5 - 1.10^6$) [8, 24]. Spektrum testovaných katalyzátorů typu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$ bylo výrazně rozšířeno nedávnou srovnávací studií Masudy a kol. [25] porovnávající aktivitu komplexů s následujícími dienovými ligandy: dien = 1,5-cyklooktadien (COD), norbornadien (NBD), dicyklopentadien (DCPD), tetrafluorbenzobarrelen (TFB) a tetrachlorbenzobarrelen (TCB) (Schéma 6). Aktivita byla testována v přítomnosti kokatalytického množství Et_3N ($\text{Rh}/\text{Et}_3\text{N} = 1:1$) při polymerizaci PhA. Studie ukázala nárůst výtěžku PPhA v závislosti na dienovém ligandu katalyzátrou v řadě: $\text{COD} \sim \text{DCPD} \ll \text{NBD} < \text{TFB} \sim \text{TCB}$.

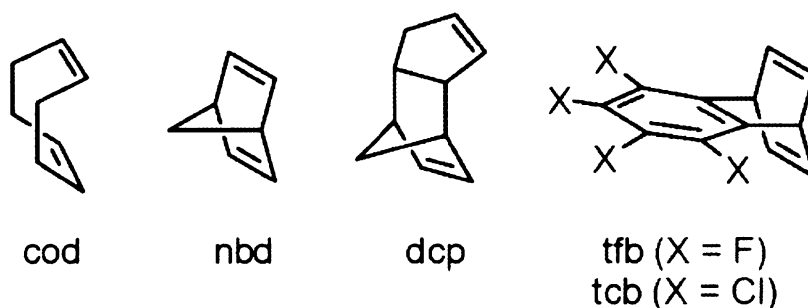


Schéma 6: Struktury dienových ligandů testovaných v práci [25]

Molekulová hmotnost PPhA narůstala v řadě COD ~ DCPD < NBD < TCB < TFB. Autoři korelují narůstající polymerizační aktivitu s narůstající π kyselostí dienového ligandu (schopnost ligandu akceptovat d-elektrony Rh).

Z výše uvedeného přehledu je patrné, že všechny komplexy $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$, které byly dosud popsány jako účinné katalyzátory polymerizace monosubstituovaných acetylenů, obsahují ve své struktuře dienový ligand cyklického typu. Nedávná studie provedená na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie ukázala, že strukturně podobné komplexy s acyklickými olefinickými ligandy, zejména bijaderné komplexy $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{Cl}]_2$ a $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ vykazují při polymerizačně cílené transformaci monosubstituovaných acetylenů pouze oligomerizační aktivitu, tj. produktem reakce je směs lineárních oligomerů a cyklotrimerů. Současně bylo prokázáno, že přidávkem NBD nebo COD jsou tyto komplexy transformovány na polymerizačně aktivní katalyzátory a že polymerizace je možno provádět na *in situ* připravených katalyzátorech, tj. v prostředí s vysokou koncentrací NBD a COD. Aktivace katalyzátoru probíhá cestou ligandové výměny labilněji vázaných acyklických ligandů za NBD nebo COD ligandy [26] za vzniku komplexů předpokládaného složení $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$, tedy komplexů, které jsou známé jako primárně aktivní polymerizační katalyzátory. V návaznosti na toto zjištění byla studována možnost aktivovat polymerizačně neaktivní bijaderné komplexy i pomocí jiných cyklických olefinů dosud netestovaných jako ligandy polymerizačních katalyzátorů, detailněji byl studován zejména 1,3,5,7-cyklooktatetraen (COT). Práce [27] ukázala, že COT transformuje $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{Cl}]_2$ i $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ na polymerizačně aktivní katalyzátor s předpokládaným složením $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2$. Příprava (vycházející z RhCl_3 nebo z $[\text{Rh}(\text{cyclookten})_2\text{Cl}]$) a charakterizace tohoto komplexu byla v literatuře popsána

[28], komplex však nebyl dříve testován jako katalyzátor polymerizace substituovaných acetylenů.

Úspěšná aktivace cestou ligandové výměny byla prokázána i v případě primárně polymerizačně neaktivního komplexu $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$, který byl v prostředích COD, NBD a COT transformován na aktivní katalyzátor polymerizace PhA [29]. Polymerizaci je možno opět provádět na *in situ* aktivovaném katalyzátoru, tj. v prostředích s vysokou koncentrací cykloolefinu, přičemž volbou složení rozpouštědlového systému cykloolefin/standardní rozpouštědlo je možné ovlivňovat molekulovou hmotnost vznikajícího polymeru.

2.3. Homogenní inzerční katalyzátory typu komplexů Ir

V návaznosti na studium polymerizací katalyzovaných komplexy Rh bylo provedeno několik studií testující katalytickou aktivitou analogických Ir komplexů při této reakci. T. J. Kim [30] a spolupracovníci polymerizovali PhA na iontovém komplexu $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{LL})]\text{ClO}_4$, kde LL je ferrocen obsahující ligand, např. 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen, přičemž bylo dosaženo výtěžků PPhA do 30 % s hodnotou M_w nepřevyšující $2 \cdot 10^3$. V roce 2002 se v literatuře objevily dvě práce zabývající se detailněji polymerizací PhA na neutrálních $[\text{Ir}(\text{COD})\text{X}]_2$ a příbuzných katalyzátorech [31,32]. Farnetti a spolupracovníci [31] studovali polymerizaci PhA na $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ a $[\text{Ir}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$ v prostředí různých rozpouštědel (katalytická aktivita obou studovaných komplexů byla velmi podobná). Masuda a spolupracovníci [32] studovali polymerizaci PhA v prostředí toluenu s použitím katalytických systémů $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{kokatalyzátor}$, jako kokatalyzátory byly použity: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, n-BuLi, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{Li}$, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{Li} + \text{PPh}_3$; vliv jednotlivých kokatalyzátorů na katalytickou aktivitu $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ byl podobný. V obou pracích [31,32] je ukázáno, že optimalizací reakčních podmínek je možno dosáhnout konverze PhA ~ 50 %, výtěžek PPhA (cis konfigurace) a jeho molekulová hmotnost jsou však nízké (výtěžek PPhA většinou do 10 %, M_w maximálně $2 \cdot 10^4$). Vyšší hodnota výtěžku PPhA (~ 30 %), je udávána pouze v [31] při polymerizaci na $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ provedené v prostředí Et_3N . V obou pracích [31,32] byl studován vliv cyklo dienu (COD, NBD) přidaného do systému PhA/ $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ na průběh polymerizace. Farnetti a spolupracovníci popisují, že přidavek kokatalytického množství COD ($[\text{Ir}]/[\text{COD}] = 1/5$) zvyšuje konverzi PhA výtěžek a molekulárně-hmotnostní charakteristiky PPhA však nejsou udány [31]. Masuda a spolupracovníci [32] studovali vliv přídavku kokatalytického množství NBD na polymerizaci katalyzovanou systémy $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{kokatalyzátor}$. Při použití $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{NBD}/\text{PPh}_3/\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{Li}$ s optimalizovaným molárním poměrem 1:1:1:2 ($[\text{PhA}]_0/[\text{Ir}] = 50$) dosáhli konverze PhA = 78 %, a výtěžku PPhA = 49 %. Polymer však vykazoval bimodální distribuci molekulových hmotností s hodnotami $M_w = 1 \cdot 10^6$ a $5 \cdot 10^3$. Zvýšenou polymerizační aktivitu tohoto systému autoři vysvětlují částečným nahrazením původního COD ligandu ve struktuře komplexu pevněji koordinovaným ligandem NBD, jež prokázali pomocí ^1H NMR. Skutečnost, že

připravený PPhA obsahuje frakci s velmi vysokou molekulovou hmotností (zastoupení této frakce v polymeru je zhruba 30 %), naznačuje, že při popisované polymerizaci může docházet k částečnému zabudování monomerních jednotek odvozených od NBD do řetězců vznikajícího polymeru. V práci z roku 2005 použili Farnetti a Filipuzzi [33] neutrální monojaderné komplexy typu $[\text{Ir}(\text{diene})(\text{N-N})\text{X}]$ (diene = COD, 1,5-hexadiene, N-N = ligand 1,10-fenantrolinového typu, X = Cl, Br, I) jako katalyzátory pro polymerizaci PhA, přičemž popsali tvorbu cis PPhA s M_w až 1.10^4 při konverzi PhA až 98 %, bohužel však bez udání hodnot výtěžků PPhA. Buchmeiser a spolupracovníci popsali v r. 2005 polymerizaci PhA na $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{COO})(1,3\text{-dimesityl-2,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yliden})(\text{COD})]$, přičemž byla dosažena hodnota $M_w = 17.10^3$, bohužel však pouze při nízkém výtěžku 11 % [34].

Obecně je možno konstatovat, že komplexy Ir poskytují obdobně jako jejich Rh analogy PPhA s vysokou mikrostrukturní uniformitou (dle NMR) s převažujícím zastoupením cis struktury, v porovnání s katalyzátory na bázi komplexů Rh však Ir komplexy poskytují výrazně nižší výtěžek a molekulovou hmotnost polymeru.

2.4. Heterogenizace Rh katalyzátorů

Vývoj heterogenizovaných katalyzátorů představuje velmi důležitý směr současné katalýzy. Pod pojmem heterogenizovaný katalyzátor rozumíme systém vzniklý zakotvením katalyticky aktivního organometalického komplexu na vhodný nerozpustný porézní nosič. V tomto systému si zakotvený organometalický komplex zachovává katalytické vlastnosti homogenního katalyzátoru (aktivita, selektivita). Chemické reakce na heterogenizovaném katalyzátoru však probíhá jako heterogenně katalyzovaná reakce, což umožňuje velmi snadné oddělení reakčních produktů od katalyzátoru filtrací nebo centrifugací. Právě snadná separace produkt/katalyzátor dovolující přípravu velmi čistých produktů představuje zásadní přednost heterogenizovaných katalyzátorů v porovnání s katalyzátory homogenními. Další výhodou heterogenizovaných katalyzátorů bývá v řadě případů jejich vyšší stabilita, možnost opakovaného použití, případně možnost použití v průtokovém reaktoru.

V literatuře je popsán velký počet různých heterogenizovaných katalyzátorů úspěšně aplikovaných pro reakce v „nízkomolekulárních soustavách“ (velmi často pro hydrogenace). V oboru polymerní syntézy se dosud s heterogenizovanými katalyzátory setkáváme méně často. Důvodem jsou poměrně náročné požadavky na velikost pórů nosiče heterogenizovaného katalyzátoru použitelného pro syntézu polymerů. Průměr pórů nosiče musí totiž být dostatečně velký, aby byla umožněna volná difúze makromolekul vzniklých v pórech katalyzátoru do okolního reakčního prostředí. Ukazuje se, že tyto parametry splňují tzv. nosiče mesoporézního typu s průměrem pórů 3-30 nm. Mezi tyto materiály patří jednak anorganické nosiče typu křemíkatých mesoporézních molekulových sít a jednak polymerní nosiče na bázi nerozpustných v rozpouštědle bobtnajících polymerů a kopolymerů. S použitím těchto nosičů bylo v nedávných letech připraveno několik heterogenizovaných katalyzátorů nesoucích zakotvené komplexy Rh, které byly s úspěchem použity při polymerizacích monosubstituovaných acetylenů. Úspěšně aplikované heterogenizované katalyzátory jsou uvedeny v následujícím přehledu sestaveném na základě publikací v odborné literatuře:

- **Katalyzátor vzniklý přímým zakotvením komplexu $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$ na nemodifikovaná mesoporézní molekulová síta MCM-41.**

Zakotvení bylo provedeno z CH_2Cl_2 roztoku $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$ přímo na nemodifikovaná síta [19]. Jelikož byl v supernatantu po kotvení komplexu pozorován methanol, autoři se domnívají, že během kotvení komplexu dochází k substituční reakci Si-OH skupiny s můstkovou methoxy skupinou Rh komplexu. Katalyzátor připravený tímto způsobem byl aktivní pro polymerizaci PhA a jeho derivátů [(2-fluorfenyl)acetylen (2-FPhA), [(4-fluorfenyl)acetylen (4-FPhA) a (4-pentylfenyl)acetylen (4-PePhA)]. Výtěžky polymerů byly v rozmezí od 30% (4-PePhA) až do 80% (2-FPhA), molekulové hmotnosti od $48 \cdot 10^3$ (M_w) a $22 \cdot 10^3$ (M_n) [poly(4-PePhA)] do $180 \cdot 10^3$ (M_w) a $70 \cdot 10^3$ (M_n) [poly(2-FPhA)]. Počáteční koncentrace $[\text{Rh}] = 3 \text{ mol/l}$, $[\text{M}]_0 = 1,2 \text{ mol/l}$, reakční doba 210 min, THF, laboratorní teplota.

- **Katalyzátor vzniklý zakotvením komplexu $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ na mesoporézní molekulová síta modifikovaná pomocí $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$**

Při pokusu o přímé zakotvení komplexů $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$ (dien je COD nebo NBD) na mesoporézní molekulová síta nebylo pozorováno odbarvování roztoku a tím tedy nedocházelo k zakotvení komplexu. Pro kotvení komplexů s chlorovým můstkovým ligandem bylo nejprve nutné modifikovat síta spojkou s vhodnou koncovou kotvící skupinou vykazující afinitu vůči $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$. Pro modifikaci byla zvolena spojka $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, vnášející na povrch síta skupinu $-\text{NH}_2$. Při modifikaci MMS spojkou s koncovou skupinou dochází k reakci $\text{CH}_3\text{-O-Si}$ skupiny spojky s povrchovou $-\text{OH}$ skupinou síta za vzniku vazby Si-O-Si a současně k uvolňování MeOH. Vlastní zakotvení komplexu je pak realizováno vazbou N-Rh. Připravený heterogenizovaný katalyzátor byl testován při polymerizaci PhA a jeho derivátů. Bylo dosaženo výtěžků polymeru 64% (v CH_2Cl_2) s $M_w = 130 \cdot 10^3$ a 43% (v THF) s $M_w = 190 \cdot 10^3$ [23,35-37].

- **Katalyzátor vzniklý kopolymerizací komplexu [Rh(COD)(AAEMA)]**

Další heterogenní katalyzátor byl připraven kopolymerizací komplexu [Rh(COD)(AAEMA)] (AAEMA = deprotonovaná forma 2-(acetoacetoxy)ethylmethakrylátu) s monofunkčními a bifunkčními monomery akrylátového typu. Takto připravený katalyzátor byl úspěšně testován pro hydrogenace různých organických substrátů např. olefinů, nenasycených aldehydů a ketonů, nitrobenzenu a nitrilů [38]. Dále byl testován také pro polymerizace PhA a *p*-tolylacetynu [39,40] s výtěžkem PPhA v závislosti na zvoleném rozpouštědle až 98%, M_r vznikajícího polymeru 10-20.10³. Reakční doba 1 h, $[M]_0/[Rh] = 200$, přídavek Et₃N jako kokatalyzátoru $[Et_3N]/[Rh] = 10$, teplota 22 °C.

- **Katalyzátor vzniklý přímým zakotvením komplexu [Rh(COD)Cl]₂ na polybenzimidazol (PBI)**

Čtvrtý katalyzátor byl připraven zakotvením komplexu [Rh(COD)Cl]₂ na komerční PBI (Hoechst-Celanese Corporation) [41]. Polybenzimidazol (Schéma 7) je teplotně a oxidačně velmi stabilní polymer, který je nerozpustný v běžných rozpouštědlech díky tuhosti hlavního řetězce a stabilizujícím vodíkovým vazbám. Na druhé straně dobře bobtná v různých rozpouštědlech např. (THF, voda), přičemž dochází k zvětšení jeho vnitřního povrchu.

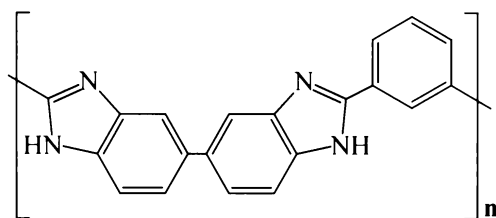


Schéma 7: Chemická struktura polybenzimidazolu (PBI)

Na tomto nosiči byl úspěšně a kvantitativně zakotven komplex $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. Na základě známých interakcí Rh-dienových komplexů a aminů autoři předpokládají, že po zakotvení je v katalyzátoru přítomno rhodium jako monojaderná částice vázaná na dusíkové atomy PBI. Na tomto katalyzátoru byl úspěšně polymerizován PhA, 4-FPhA, 4-PePhA a to s výtěžkem PPhA až 75%. Reakční doba 500 min, $[\text{Rh}] = 1,49 - 4,47$ mmol/l, $[\text{PhA}]_0 = 1,2 - 2,4$ mol/l, THF, lab. teplota. Hmotnostní střed molekulové hmotnosti dosahoval až $300 \cdot 10^3$ na počátku polymerizace.

Všechny tyto katalyzátory se tedy ukázaly jako vysoce aktivní při heterogenně probíhající polymerizaci PhA a derivátů PhA se substituentem na jádře. Bylo prokázáno, že v průběhu polymerizace zůstává katalytická aktivita vázaná na pevný nosič, přičemž vznikající polymer přechází kontinuálně do kapalně fáze reakčního systému, ze které se dá snadno separovat ve formě velmi čistého produktu.

S použitím PBI jako nosiče byla dále testována možnost zakotvení širšího spektra Rh-komplexů a následně studována polymerizační aktivita připravených heterogenizovaných katalyzátorů. Byla prokázána vysoká účinnost zakotvení komplexů typu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$ (dien = COD, NBD, 1,5-hexadien) a též iridiového komplexu, $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (obsah kovu v připravených heterogenizovaných katalyzátorech byl většinou 3 % hmotnostní). Polymerizační aktivita připravených heterogenizovaných katalyzátorů (porovnávána při polymerizaci PhA) klesala v následující řadě: $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI} > [\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{PBI} > [\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$. Heterogenizovaný katalyzátor $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ (obdobně jako homogenní analog $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$) se ukázal jako polymerizačně neaktivní. Ukázalo se však, že je možno $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ aktivovat přidávkem COD nebo NBD a že polymerizace může probíhat na in situ aktivovaném heterogenizovaném katalyzátoru dokonce i v prostředí s vysokou koncentrací COD nebo NBD [26]. K aktivaci dochází cestou heterogenně probíhající ligandové výměny labilně vázaného 1,5-hexadienového ligandu za pevněji vázaný ligand COD nebo NBD. Možnost aktivace katalyzátorů typu komplexů Rh cestou ligandové výměny se ukazuje jako velmi zajímavá jak v případě katalyzátorů homogenních, tak zejména v případě katalyzátorů heterogenizovaných, konkrétně v případě katalyzátorů připravených zakotvením snadno zakotvitelných, avšak polymerizačně neaktivních Rh-komplexů.

Polymerizace PhA v iontových kapalinách

Heterogenní polymerizační systém je možné uskutečnit také za použití iontových kapalin. Jde o kapaliny, které jsou tvořeny disociovanými ionty, s organickými rozpouštědly se nemísí a tvoří s nimi dvoufázové systémy. V dnešní době je popsáno široké spektrum chemických reakcí, které v nich probíhají [42]. Mastroilli a kol. popsali polymerizaci PhA v 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborátu ([bmim]BF₄) a *n*-butylpyridinium tetrafluoroborátu ([bupy]BF₄) na komplexech [Rh(cod)Cl]₂, [Rh(nbd)Cl]₂, [Rh(cod)acac] a [Rh(nbd)acac] v přítomnosti Et₃N [43,44]. Promytím toluenem je možné jednoduše oddělit vznikající polymer i nezreagovaný monomer od rhodiového komplexu, který zůstává rozpuštěn v iontové kapalině.

3. Cíle práce

Tato diplomová práce je součástí komplexního výzkumu zaměřeného na přípravu charakterizaci a studium funkčních vlastností substituovaných polyacetylenů, který dlouhodobě probíhá na KFMCH PŘF UK. Z úkolů řešených v oblasti syntézy polyacetylenů s použitím katalyzátorů typu komplexů Rh vyplynulo zadání této práce:

- 1) Prostudovat schopnost vybraných cykloolefinů transformovat cestou ligandové výměny původně polymerizačně neaktivní komplexy $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ a $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ na aktivní homogenní a heterogenizované katalyzátory polymerizace substituovaných acetylenů.
- 2) Prostudovat aktivitu dosud netestovaných komplexů $[\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ a $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ při polymerizaci fenylacetylenů.

4. Experimentální část

4.1. Použité chemikálie

- **Monomery**

Fenylacetylen (PhA) (Aldrich, 98%)

(3-Fluorfenyl)acetylen (3-FPhA) (Aldrich, 98%)

(2,4-Difluorfenyl)acetylen (2,4-FPhA) (Aldrich, 97%)

Monomery byly používány bez dalšího čištění.

- **Homogenní katalyzátory**

Chloro(1,5-hexadien)rhodium dimer $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ (Aldrich)

Chlorobis(cyklookten)rhodium dimer $[\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ (Aldrich)

Chlorobis(cyklookten)iridium dimer $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ (Aldrich)

Chloro(1,5-cyklooktadien)rhodium dimer $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (Aldrich)

Chloro(norbornadien)rhodium dimer $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ (Aldrich)

Katalyzátory byly používány bez dalšího čištění.

- **Olefiny**

1,3-cyklohexadien 97% (Aldrich) (1,3-CHD)

trans, trans, cis-1,5,9-cyklododecatrien 98% (Aldrich) (*ttc* CDDT)

trans, trans, trans-1,5,9-cyklododecatrien 99% (Aldrich) (*ttt* CDDT)

1,3,5,7-cyklooctatetraen 98% (Aldrich) (COT)

1,3-cykloheptadien 99% (Aldrich) (CHpD)

- **Další chemikálie**

Tetrahydrofuran (THF) (Aldrich). THF bez dalšího čištění byl používán jako eluční činidlo pro SEC chromatografii. Pro polymerizační pokusy byl destilován z CaH_2 a Cu_2Cl_2 na náplňové koloně.

Dichlormethan (La Chema) byl predestilován z P_2O_5 na náplňové koloně a byl uchován nad molekulovým sítem 4A.

Methanol (Riedel de Haën) byl použit bez dalšího čištění.

Triethylamin (Et_3N) (Aldrich) 99%, byl použit bez dalšího čištění.

4.2. Polymerizace na homogenních katalyzátorech

Homogenní polymerizace byly studovány jednak v prostředí CH_2Cl_2 a jednak v prostředí THF s přidavkem cykloolefinu, případně v neředěném cykloolefinu a to za laboratorní teploty. Katalyzátor $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$, $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ nebo $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ byl nejprve převeden do rozpouštědla, poté byl přidán příslušný cykloolefin (DCPD, COT, *ttc* CDDT, *ttt* CDDT, CHpD, 1,3-CHD). Takto vzniklý systém byl za míchání ponechán zrát po určitou dobu (doba rekompexace). Zrání probíhalo za laboratorní teploty. V případě použití Et_3N jako kokatalyzátoru, byl přidán po ukončení prvního zrání a systém byl ponechán 30 min zrát (doba disociace). Po této době byl přidán monomer. Počáteční koncentrace reaktantů, vztaženo na výslednou reakční směs, byly většinou následující: koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, koncentrace monomeru, $[\text{M}]_0 = 0,6 \text{ mol/l} - 2,4 \text{ mol/l}$, koncentrace cykloolefinu, $[\text{cykloolefin}] = 0,6 \text{ mol/l}$, koncentrace Et_3N , $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,06 \text{ mol/l}$.

Průběh polymerizace v závislosti na čase jsme sledovali pomocí metody SEC. První vzorek reakční směsi byl odebrán 5 minut po zahájení polymerizace a poslední odběr byl uskutečněn těsně před terminací. Standardní reakční doba byla 24 hodin. Pro přípravu jednotlivých vzorků na SEC analýzy bylo odebíráno 5 μl reakční směsi a toto množství bylo rozpuštěno v 500 μl THF. 20 μl takto vzniklého roztoku bylo injektováno na kolony SEC mikrostríkačkou Hamilton. Po posledním odběru byla uskutečněna terminace převedením reakční směsi do nadbytku methanolu (50 ml). Vzniklý polymer se tímto krokem též vysrážel, protože nebyl v methanolu rozpustný. Dále se polymer izoloval filtrací, promýval methanolem a sušil za laboratorní teploty. Výtěžek polymeru, $Y(P)$, v době zastavení reakce byl stanoven gravimetricky. U systémů, ze kterých bylo možno izolovat čisté oligomerní produkty pouhým odpařením rozpouštědla a monomeru ze supernatantu rezultujícího po izolaci a promývání polymeru, byl gravimetricky stanoven i výtěžek oligomerů v době zastavení reakce, $Y(O)$. Hodnoty $Y(P)$ a $Y(O)$ z průběhu polymerizace pak byly určeny na základě absolutních ploch pod jednotlivými píky na SEC chromatogramech. Metodou SEC jsme též určili molekulárně hmotnostní charakteristiky polymeru v průběhu polymerizace. Čistota izolovaného polymeru a oligomerních produktů byla též kontrolována metodou SEC ještě před

vlastním určením hodnot $Y(P)$ a $Y(O)$. Pro toto měření byl rozpuštěn 1 mg příslušného produktu v 1 ml THF a na kolony se aplikovalo opět 20 μ l tohoto roztoku.

U polymerizací s opětovným přidavkem monomeru studovaných s katalyzátory $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ nebo $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ bylo po 3 hod reakce přidáno k reakční směsi opětovné množství monomeru (PhA). Počáteční koncentrace reaktantů, vztaženo na výslednou reakční směs, byly tyto: koncentrace katalyzátoru, $[\text{Rh}] = 1,5 - 3 \text{ mmol/l}$, koncentrace monomeru, $[\text{M}]_0 = 0,6 \text{ mol/l} - 1,2 \text{ mol/l}$, koncentrace cykloolefinu, $[\text{cykloolefin}] = 0,6 \text{ mol/l}$, koncentrace Et_3N , $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,03 - 0,06 \text{ mol/l}$.

4.3. Příprava heterogenního katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$

64,2 mg $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ bylo rozpuštěno v 20 ml systému THF/COT (3/1 objemově), roztok byl ponechán 3 hod stárnout (rekomplexace) a poté byl přidán k dispersi vzniklé dispergováním 1 g PBI v 10 ml THF. Vzniklý systém byl intenzivně míchán po dobu 24 hod, během které docházelo k odbarvování původně žluté fáze systému v důsledku kotvení komplexu na nosič. Po 24 hod byla kapalná fáze odbarvena, z čehož je možno usuzovat na kvantitativní průběh zakotvení. Vzniklý katalyzátor ($[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$, obsah Rh 3 % hm.) byl separován filtrací, promyt THF a sušen na vzduchu. Veškeré operace při přípravě katalyzátoru byly prováděny za laboratorní teploty.

4.4. Polymerizace na $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$

Polymerizace byly prováděny buď v prostředí destilovaného THF anebo CH_2Cl_2 , a to za laboratorní teploty. Heterogenní katalyzátor $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ byl nejprve dispergován v příslušném rozpouštědle po dobu 30 minut. Poté byl odebrán 1 ml kapalně fáze, která byla pro kontrolu přidavkem PhA otestována na polymerizační aktivitu – tyto testy byly ve všech případech negativní. Vlastní polymerizace pak byla zahájena přidavkem monomeru k systému katalyzátor/rozpouštědlo. Průběh polymerizace jsme sledovali metodou SEC, stejně jako v případě polymerizace na homogenních katalyzátorech. První vzorek reakční směsi byl odebrán 5 minut po začátku polymerizace. Standardní reakční doba byla 24 hodin. Při přípravě vzorků bylo na 1 – 2 min přerušeno míchání reakční směsi (během této doby pevný katalyzátor sedimentoval ke dnu reakční nádoby). Poté bylo odebráno 5 μl kapalně fáze a bylo rozpuštěno v 500 μl THF. Tento roztok byl dále filtrován pomocí filtru (0,2 μm) a poté injektován na kolonu. Po posledním odběru byla provedena terminace převedením kapalně fáze obsahující vzniklý polymer do MeOH. Vysrážený polymer byl dále zpracován jako v případě polymerizací katalyzovaných homogenními katalyzátory.

4.5. Metody

4.5.1. Size Exclusion Chromatography (SEC)

Průběh polymerizace jsme sledovali pomocí aparatury SEC se dvěma kolonami v sériovém uspořádání se styragelovou náplní Mixed B, Mixed C (Polymer Laboratories, UK). K detekci jsme používali koncentrační UV detektor (UVD 250, Watrex, Praha). Měření jsme prováděli při vlnové délce 254 nm, což je vlnová délka, při které aromatické substituenty hlavního řetězce vykazují intenzivní absorpci. Jako mobilní fázi jsme používali THF při průtokové rychlosti 0,7 ml/min pro všechny SEC analýzy. Na kolony bylo injektováno vždy 20 μ l analyzovaného roztoku pomocí stříkačky Hamilton. Při použití SEC techniky s uvedeným koncentračním detektorem je třeba provést kalibraci systému kolon. K tomu byla použita série polystyrenových (PS) standardů s velmi úzkými distribucemi molekulových hmotností ($I_n < 1,1$, kalibrační sada Polymer Laboratories, UK) umožňující kalibraci v rozsahu molekulových hmotností $2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^6$. Výsledkem kalibrace je závislost $\log M_p$ na t_r . M_p označuje molekulovou hmotnost PS standardu a t_r je retenční čas, který odpovídá maximu píku daného standardu. Kalibrace kolon provedl a průběžně kontroloval Dr. J. Zedník (KFMCH).

4.5.2. Zpracování SEC chromatogramů

SEC analýzou vzorků odebíraných z polymerizační směsi je možno určit: (i) zastoupení produktů, t.j. polymeru a oligomerů ve směsi (v případě oligomerů je toto určení možné pouze tehdy, je-li jejich signál dostatečně separován od signálu rozpouštědla, což závisí především na intenzitě odezvy použitého polymerizačního rozpouštědla) a dále pak (ii) molekulárně hmotnostní charakteristiky produktů, především polymeru. Obsah produktů byl určen na základě absolutních ploch pod příslušnými píky. Molekulárně hmotnostní charakteristiky produktů byly určeny s použitím vyhodnocovacího programu Clarity (Data Apex). Princip určení je následující: po ohraničení počátku a konce píku produktu je každému zaznamenanému retenčnímu času mezi těmito mezemi přiřazena na základě PS kalibrace odpovídající hodnota

molekulové hmotnosti M_i . Odezva detektoru pro daný retenční čas je přímo úměrná hmotnostnímu zastoupení frakce s hodnotou M_i v analyzovaném produktu. Na základě těchto dat jsou pak počítačově určeny molekulárně hmotnostní charakteristiky pro daný produkt. V rámci této práce byly sledovány následující charakteristiky: číselný střed molekulové hmotnosti (M_n), hmotnostní střed molekulové hmotnosti (M_w) a index polydisperzity (I_n). Tyto charakteristiky jsou definovány následujícími vztahy:

$$M_n = \sum M_i (n_i/n) \quad (1)$$

$$M_w = \sum M_i (m_i/m) \quad (2)$$

$$I_n = M_w / M_n \quad (3)$$

Kde n je celkové látkové množství makromolekul a m celková hmotnost makromolekul v analyzovaném produktu, n_i označuje látkové množství a m_i hmotnost makromolekul s molekulovou hmotností M_i .

5. Výsledky a diskuse

5.1. Polymerizace substituovaných acetylenů na komplexu [Rh(ethylen)₂acac] v prostředí DCPD

5.1.1. Polymerizace PhA na [Rh(ethylen)₂acac] v prostředí DCPD

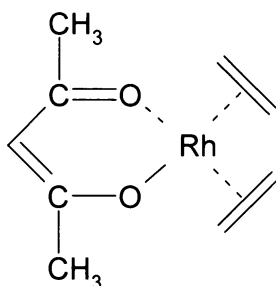


Schéma 8: Monojaderný komplex [Rh(ethylen)₂acac]

Monojaderný komplex [Rh(ethylen)₂acac] (Schéma 8) vykazuje při transformaci PhA v prostředí čistého THF nebo CH₂Cl₂ pouze nízkou oligomerizační aktivitu. Produktem je směs cyklotrimerů PhA a lineárních oligomerů s molekulovými hmotnostmi v rozmezí 300 – 500 [26]. V práci [29] byla prokázána schopnost COD, NBD a COT transformovat tento komplex na polymerizačně aktivní katalyzátor, a to cestou ligandové výměny labilně vázaných ethylenových ligandů za ligandy cykloolefinické. V případě transformace pomocí COT vznikl dosud polymerizačně netestovaný komplex [Rh(COT)acac]; representativní výsledky dosažené při polymerizaci PhA s použitím tohoto katalyzátoru jsou jako srovnávací uvedeny v Tab. 1, č. 3 a 6. V předkládané práci byl pro aktivaci [Rh(ethylen)₂acac] testován další cyklický olefin, dicyklopentadien (DCPD), a to za podmínek optimalizovaných v bakalářské práci (doba zrání, tj. doba po kterou byl ponechán reagovat [Rh(ethylen)₂acac] s DCPD před přidáním monomeru činila 24 hod, teplota zrání i reakční teplota – laboratorní). Výsledky jsou uvedeny v Tab. 1 a na Obr. 1 a 2. Ukazuje se, že komplex [Rh(ethylen)₂acac] je možno transformovat přídatkem DCPD na katalyzátor předpokládaného složení [Rh(DCPD)acac] poskytující jako jeden z produktů transformace PhA polymer, tedy PPhA, přičemž polymerizace je opět

doprovázena tvorbou oligomerů PhA s molekulovými hmotnostmi v rozmezí 300 až 700. Systém [Rh(ethylen)₂acac]/DCPD je polymerizačně aktivnější v prostředí CH₂Cl₂ než v prostředí THF (vyšší finální výtěžek PPhA a vyšší počáteční rychlost polymerizace, Tab. 1, č. 1 a 2 ve srovnání s č. 4 a 5, Obr. 1). Vliv polarit a koordinační schopnosti rozpouštědla na polymerizační aktivitu je tedy opačný než v případě bijaderných můstkových komplexů typu [Rh(dien)X]₂ (Kap. 2.2.1.). Toto zjištění je možno vysvětlit následujícím způsobem. V případě monojaderných komplexů použitých jako polymerizační katalyzátory totiž odpadá krok disociace komplexu zřejmě nezbytný při tvorbě AC z bijaderných komplexů, který je přítomností koordinujícího se THF výrazně pozitivně ovlivněn. V systému s primárně monojaderným komplexem pak koordinující se rozpouštědlo může, v porovnání s rozpouštědlem nekoordinujícím se, naopak katalytickou aktivitu komplexu snižovat, neboť částečně omezuje koordinaci molekuly monomeru k AC.

S cílem prozkoumat možnost zvýšení polymerizační účinnosti [Rh(ethylen)₂acac]/DCPD byla studována polymerizace PhA v CH₂Cl₂ při různých počátečních koncentracích PhA (Tab. 1, č. 4, 5, 7-10). Při těchto pokusech byly sledovány též hodnoty *TON*. Hodnota *TON* (z anglického turn over number) představuje počet katalytických cyklů vedoucích k zabudování molekul monomeru do polymerního řetězce, které proběhly na jedné molekule (částici) katalyzátoru. V rámci této práce byly hodnoty *TON* určeny ze vztahu:

$$TON = n_{MJ}/n_{Cat} \quad (4)$$

kde n_{MJ} je látkové množství monomerních jednotek zabudovaných do polymeru a n_{Cat} látkové množství [Rh(ethylen)₂acac] v reakční soustavě. Výsledky ukazují, že zvýšení počáteční koncentrace monomeru z hodnoty 0,6 mol/l na hodnotu 2,4 mol/l vede k výraznému (cca pětinasobnému) zvýšení dosažené hodnoty *TON* a k mírnému nárůstu výtěžku i molekulové hmotnosti vznikajícího PPhA. Další zvýšení počáteční koncentrace monomeru (z hodnoty 2,4 na 4,8 mol/l) však již tento pozitivní účinek nemá: hodnota *TON* mírně poklesla, výrazný pokles je pak patrný v hodnotách výtěžku a molekulové hmotnosti PPhA (Tab. 1 č. 7-10). Nicméně je jednoznačné, že ve studovaném rozsahu počátečních koncentrací monomeru ([PhA]₀ = 0,6 až 4,8 mol/l)

s rostoucí hodnotou $[\text{PhA}]_0$ systematicky narůstá podíl $Y(P)/Y(O)$, tedy narůstá polymerizační selektivita katalytického systému.

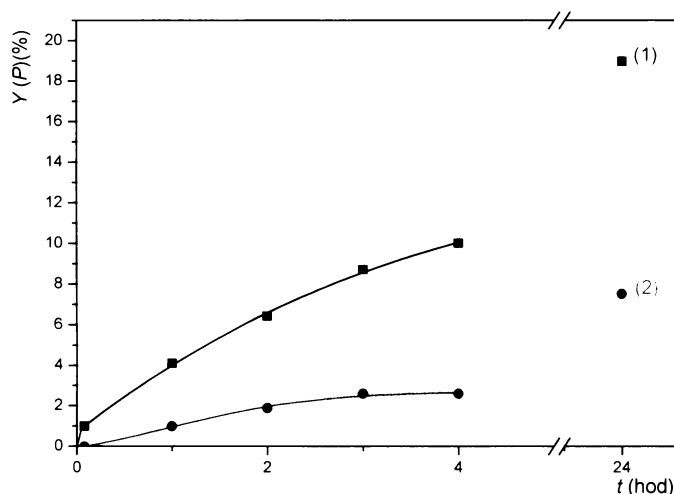
Z porovnání katalytické aktivity systémů $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{DCPD}$ a dříve testovaného $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$ (Tab. 1 č. 3 a 6) je zřejmé, že v obou testovaných rozpouštědlech vykazuje $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$ vyšší polymerizační selektivitu ($Y(P)/Y(O)$) a poskytuje vyšší výtěžek PPhA než $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{DCPD}$. Dosažená molekulová hmotnost PPhA je v prostředí THF srovnatelná při použití obou katalytických systémů, v prostředí CH_2Cl_2 je při použití $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$ dosahováno řádově nižší hodnoty než při použití $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{DCPD}$. Nízká molekulová hmotnost dosahovaná na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$ je zřejmě dána zvýšeným rozsahem přenosových reakcí, ke kterým v přítomnosti COT v prostředí nekoordinujícího se rozpouštědla dochází [45].

Tab. 1: Výtěžek polymeru $Y(P)$, oligomerů $Y(O)$ a hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulových hmotností a hodnota TON při polymerizaci PhA katalyzované $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ v prostředí CH_2Cl_2 a THF s přídatkem DCPD nebo COT: $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}] = 6 \text{ mmol/l}$, $[\text{DCPD}] = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{COT}] = 0,6 \text{ mol/l}$. Doba zrání katalytického systému 24 hodin, laboratorní teplota.

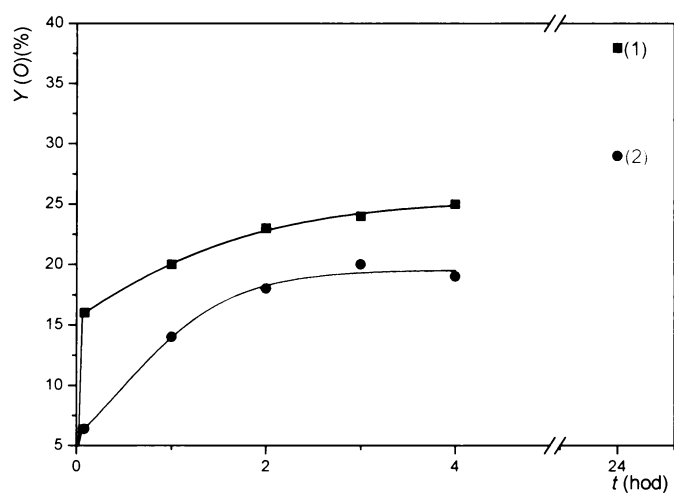
Č.	Rozpoušt.	Cykloolefin	$[\text{PhA}]_0$ mol/l	t (hod)	$Y(P)$ %	$Y(O)$ %	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$	TON	$Y(P)/Y(O)$
1	THF	DCPD	0,6	4	2,6	19	27	18	--	--
2	THF	DCPD	0,6	24	7,5	29	49	13	7,5	0,26
3 ^{a)}	THF	COT	0,6	24	62	8	39	16	62	7,75
4	CH_2Cl_2	DCPD	0,6	4	10	25	31	18	--	--
5	CH_2Cl_2	DCPD	0,6	24	19	38	39	11	19	0,5
6 ^{a)b)}	CH_2Cl_2	COT	0,6	24	55	45	5,8	2,9	55	1,2
7	CH_2Cl_2	DCPD	2,4	4	19	16	70	26	--	--
8	CH_2Cl_2	DCPD	2,4	24	26	22	57	17	104	1,18
9	CH_2Cl_2	DCPD	4,8	4	6,4	3,1	19	11	--	--
10	CH_2Cl_2	DCPD	4,8	24	11	5,2	16	8	88	2,12

^{a)} převzato z [29]

^{b)} $[\text{COT}] = 0,06 \text{ mol/l}$



Obr. 1: Výtěžek polymeru $Y(P)$ v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ s přidavkem DCPD v prostředí CH_2Cl_2 (1) a THF (2). $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}] = 6 \text{ mmol/l}$, $[\text{DCPD}] = 0,6 \text{ mol/l}$. Doba zrání katalytického systému 24 hod. Zrání i polymerizace za laboratorní teploty.



Obr. 2: Výtěžek oligomerů $Y(O)$ v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ s přidavkem DCPD v prostředí CH_2Cl_2 (1) a THF (2). $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}] = 6 \text{ mmol/l}$, $[\text{DCPD}] = 0,6 \text{ mol/l}$. Doba zrání katalytického systému 24 hod. Zrání i polymerizace za laboratorní teploty.

5.1.2. Polymerizace ostatních monomerů na [Rh(ethylen)₂acac] v prostředí DCPD

V rámci této kapitoly byl aplikován katalytický systém [Rh(ethylen)₂acac]/DCPD pro polymerizaci (i) monosubstituovaných acetylenů a s objemnějším substituentem v blízkosti trojné vazby a (ii) diethynyl benzenů, tedy monomerů s dvěmi potenciálně polymerizovatelnými skupinami. V rámci první skupiny monomerů se jednalo o monomery typu PhA se substituentem v poloze 2 na benzenovém jádře (Tab.2, č. 2-4) a o monomery se substituentem typu kondenzovaného aromátu [(6-methoxy naft-2-yl)acetylen a 9-ethynylfenantren] (Tab. 2, č. 6, 7). Polymerizace byly provedeny za podmínek uvedených v Tab. 2. Z výsledků polymerizací první skupiny monomerů (Tab. 2, č. 2, 3, 4, 6, 7) je zřejmé, že uspokojivých výtěžků polymerů bylo dosaženo pouze při polymerizaci 2-FPhA a 6-MeONfA a částečně též při polymerizaci 9-EtPtn. Při polymerizaci všech tří monomerů však docházelo od počáteční fáze reakce ke srážení polymeru z reakční směsi, t.j. z prostředí CH₂Cl₂ (reakce tedy probíhaly jako srážecí polymerizace). V případě 2-FPhA byl však vznikající polymer téměř kompletně rozpustný v THF, což umožnilo sledovat průběh reakce metodou SEC, vzorky pro SEC analýzy byly připravovány převedením malého množství reakční suspenze (~0,05 ml) do nadbytku THF. V případě 6-MeONfA a 9-EtPnt byl vznikající polymer i v THF totálně nerozpustný. Z Tab. 2 je dále zřejmé, že při polymerizaci 2-FPhA a 6-MeONfA bylo dosaženo (i) mírně vyšších výtěžků polymeru a zejména (ii) výrazně vyšší polymerizační selektivity katalytického systému, $Y(P)/Y(O)$, než při polymerizaci nesubstituovaného PhA provedené za stejných podmínek (Tab. 2, č. 1). Z Obr. 3 je dále patrná vyšší počáteční rychlost polymerizace dosažená při polymerizaci 2-FPhA v porovnání s polymerizací PhA. Lepší polymerizovatelnost 2-FPhA a 6-MeONfA (v porovnání s PhA) zřejmě odráží vyšší schopnost substituentů 2-FPh a 6-MeONf (v porovnání s nesubstituovaným PhA) snižovat elektronovou hustotu na trojné vazbě a tím zvyšovat kyselost acetylenického vodíku přenášeného v propagačních krocích polymerizace (viz. Schéma 3, Kap. 2.1.).

Při pokusu o polymerizaci 2-CF₃PhA a 2-NO₂PhA na [Rh(ethylen)₂acac]/DCPD bylo dosaženo pouze velmi nízkého (2-CF₃PhA) nebo dokonce nulového (2-NO₂PhA) výtěžku polymeru (Tab. 2), a to i přesto, že oba substituenty v poloze 2 na benzenovém jádře PhA nepochybně snižují elektronovou hustotu na trojné vazbě. Z literatury je

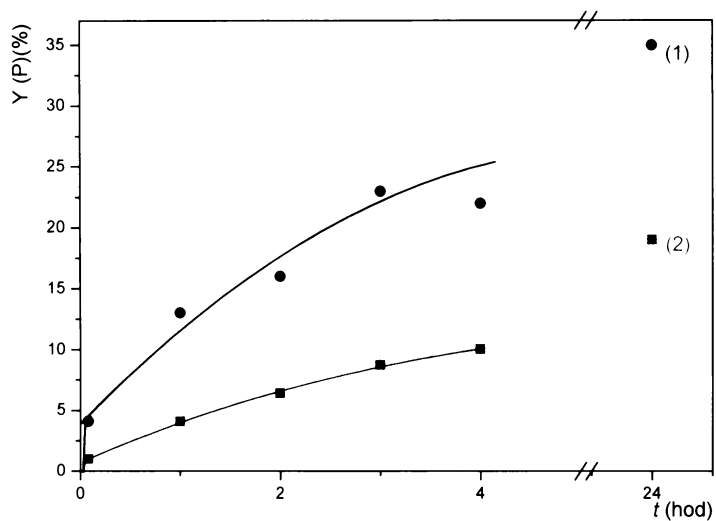
známá dobrá polymerizovatelnost monomerů typu PhA s NO₂ substituentem na benzenovém jádře v polohách vzdálenějších od trojné vazby (polohy 3- a zejména 4-), skupina NO₂ tedy nedeaktivuje katalyzátory typu komplexů Rh [9]. Dobrá polymerizovatelnost PhA se skupinami CF₃ v polohách vzdálenějších od trojné vazby byla potvrzena experimentem č. 5 Tab. 2, v rámci kterého byl na [Rh(ethylen)₂acac]/DCPD polymerizován 3,5-bis(trifluormethyl)fenylacetylen (3,5-dCF₃PhA) s uspokojivým polymerním výtěžkem 43 %. Pozorovaná obtížná polymerizovatelnost 2-CF₃PhA a 2-NO₂PhA je tedy nejspíše dána sterickým efektem výrazně objemných substituentů (CF₃ a NO₂) nacházejících se v sousedství k ethylové skupině monomeru. Objemnost těchto substituentů zřejmě znesnadňuje koordinaci studovaným monomerům k polymerizačním AC.

V rámci skupiny diethynylbenzenů byla prokázána polymerizovatelnost obou testovaných monomerů (1,4-diethynylbenzen a 1,3-diethynylbenzen) na [Rh(ethylen)₂acac]/DCPD za vzniku rozpustných polymerů s unimodální distribucí molekulových hmotností s hodnotami $M_w \sim 3 \cdot 10^4$ a indexem polydispersity $M_w/M_n \sim 2$ ve výtěžku do 20 %. Dobrá rozpustnost a relativně nízká polydispersita polymerů svědčí o tom, že v rámci polymerizace nedocházelo ve výraznější míře k větvení a případnému síťování polymerních řetězců v důsledku přítomnosti dvou potenciálně polymerizovatelných skupin na jedné molekule monomeru.

Tab. 2: Výtěžek polymeru $Y(P)$, oligomerů $Y(O)$, a hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulových hmotností při polymerizaci různých monomerů katalyzované [Rh(ethylen)₂acac] v prostředí CH₂Cl₂ s přidavkem DCPD. [Monomer]₀ = 0,6 mol/l, [Rh(ethylen)₂acac] = 6 mmol/l, [DCPD] = 0,6 mol/l. Doba zrání katalytického systému 24 hod, laboratorní teplota. Reakční doba 24 hodin.

Č.	Monomer	$Y(P)$ %	$Y(O)$ %	$10^{-3}M_w$	$10^{-3}M_n$	$Y(P)/Y(O)$
1	PhA	19	38	39	11	0,5
2	2-FPhA	35	28	97 ^{a)}	19 ^{a)}	1,25
3	2-NO ₂ PhA	0	21	--	--	0
4	2-CF ₃ PhA	3,6	63	65	19	0,06
5	3,5-dCF ₃ PhA	43	18	Nerozp.	Nerozp.	2,39
6	6-MeONfA	21	7	Nerozp.	Nerozp.	3
7	9-EtPtn	13	Nestanoven	Nerozp.	Nerozp.	Nestanoven
8	1,4-dEthB	14	58	31	18	0,24
9	1,3-dEthB	19	Nestanoven	26	14	Nestanoven

^{a)} frakce rozpustná v THF



Obr. 3: Výtěžek polymerů $Y(P)$ v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci 2-FPhA (1) a PhA (2) a na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ v prostředí CH_2Cl_2 s přidavkem DCPD. $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}] = 6 \text{ mmol/l}$, $[\text{DCPD}] = 0,6 \text{ mol/l}$. Doba zrání katalytického systému 24 hod. Zrání katalyzátoru a vlastní polymerizace za laboratorní teploty.

5.2. Polymerizace PhA na komplexu $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ v prostředí cykloolefinů

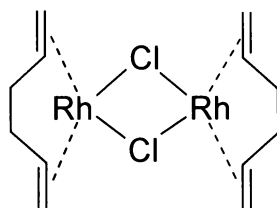


Schéma 9: Bijaderný komplex $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$

Bijaderný komplex $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ (Schéma 9) vykazuje při transformaci PhA v prostředí čistého THF nebo CH_2Cl_2 pouze nízkou oligomerizační aktivitu (Tab. 3). Produktem je směs cyklotrimerů PhA a lineárních oligomerů s molekulovými hmotnostmi v rozmezí 300 – 500. V práci [29] byla prokázána schopnost COD, NBD a COT transformovat tento komplex na polymerizačně aktivní katalyzátor, a to cestou ligandové výměny labilně vázaných 1,5-hexadienových ligandů za ligandy cykloolefinové. V případě transformace pomocí COT vznikl dosud polymerizačně netestovaný komplex předpokládaného složení $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2$, který se při polymerizaci PhA v prostředí CH_2Cl_2 bez kokatalyzátoru ukázal jako středně polymerizačně aktivní ($Y(P) \sim 50\%$), poskytl však PPhA s poměrně nízkou molekulovou hmotností ($M_w \sim 5 \cdot 10^3$). Převzaté výsledky této polymerizace jsou uvedeny v Tab. 3, č. 3. V předkládané práci bylo pro aktivaci $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ testováno širší spektrum cyklických olefinů, přičemž byl současně posuzován vliv Et_3N přidávaného jako kokatalyzátor ($\text{Rh}/\text{Et}_3\text{N} = 1/10$). Doba zrání (vzájemné reakce) $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ s cykloolefinem činila 30 min (optimalizováno v [26]) doba reakce tohoto systému s Et_3N před přidáním PhA činila opět 30 min. Základní výsledky jsou uvedeny v Tab. 3 a Tab. 4. Ukazuje se, že samotný přírůstek kokatalyzátoru Et_3N k nerekomplexovanému $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ částečně aktivuje tento komplex směrem ke tvorbě polymeru (Tab. 3 č. 2). Výtěžek a molekulové hmotnosti PPhA jsou však nízké ($Y(P) = 17\%$, $M_w = 4800$) a mezi produkty dominují oligomery s $M_w = 300 - 500$ ($Y(O) = 77\%$). Vysokých polymerních výtěžků a vyšších hodnot molekulových hmotností PPhA je dosahováno teprve v systémech, ve kterých byl před přidáním Et_3N přidán k $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ COT nebo DCPD sloužící jako rekomplexační činidlo (Tab. 3 č. 4 a 6,

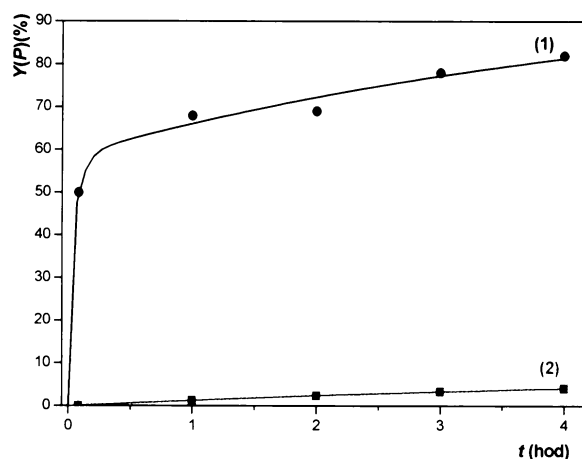
$Y(P) = 80 - 90 \%$, $M_w = 4 - 7 \cdot 10^4$). Výsledky naznačují, že jak COT tak DCPD nahrazuje 1,5-hexadienový ligand ve struktuře komplexů a že nově vzniklé komplexy předpokládaného složení $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2$ a $[\text{Rh}(\text{DCPD})\text{Cl}]_2$ vykazují polymerizační aktivitu srovnatelnou co do výtěžku PPhA s dříve popsány komplexy $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ (viz. Kap. 2.2.2.). Z Tab. 3 je dále patrný zásadní vliv přídavku Et_3N na aktivitu systémů $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}$ a $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{DCPD}$. V případě $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}$ přidaný Et_3N mírně zvyšuje výtěžek PPhA (z hodnoty 52% na 89%) a zásadně, více jak řádově, zvyšuje molekulovou hmotnost PPhA ($M_w = 4,7 \cdot 10^3$ v systému bez Et_3N , $M_w = 69 \cdot 10^3$ v systému s přídavkem Et_3N) (Tab. 3 č. 3, 4). V případě $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{DCPD}$ ovlivňuje přidaný Et_3N zásadním způsobem výtěžek polymeru ($Y(P) = 4,1 \%$ v systému bez Et_3N , $Y(P) = 82 \%$ v systému s přídavkem Et_3N Tab. 3 č. 5 a 6). Časový průběh polymerizace PhA na systému $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{DCPD}$ a $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{DCPD}/\text{Et}_3\text{N}$ je ukázán na Obr. 4 a 5. Z Obr. 4 je zřejmá vysoká počáteční rychlost polymerizace na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{DCPD}/\text{Et}_3\text{N}$, kdy během prvních 5 min reakce bylo dosaženo hodnoty $Y(P) \sim 50\%$, což svědčí o tom, že Et_3N patrně stejně jako v případech již publikovaných bijaderných komplexů podporuje disociaci $[\text{Rh}(\text{DCPD})\text{Cl}]_2$ na monojaderné prekursorů AC složení $[\text{Rh}(\text{DCPD})(\text{Et}_3\text{N})\text{Cl}]$, na kterých dochází k velmi rychlé iniciaci polymerizace.

Tab. 3: Výtěžek polymeru $Y(P)$, oligomerů $Y(O)$, hmotnostní (M_w) a číselné (M_n) středy molekulových hmotností dosažené při polymerizaci PhA katalyzované $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ v prostředí CH_2Cl_2 aktivovaným pomocí cykloolefinů a následně Et_3N . $[\text{PhA}]_0 = 0,6$ mol/l, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6$ mmol/l. Doba zrání $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{cykloolefin} = 30$ min, doba zrání $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{cykloolefin}/\text{Et}_3\text{N} = 30$ min. Reakční doba 4 hod, laboratorní teplota.

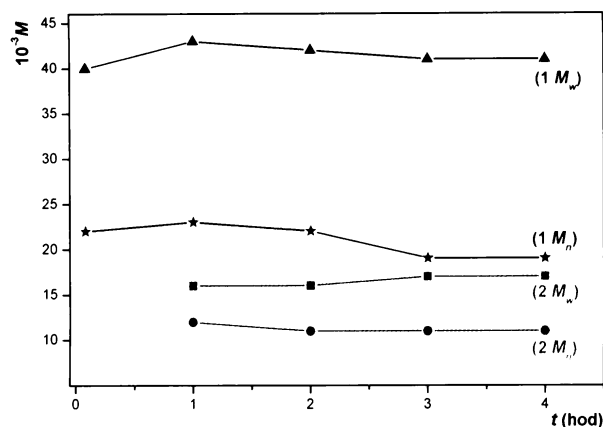
Č.	[DCPD] mol/l	[COT] mol/l	[Et ₃ N] mol/l	Y(P) (%)	Y(O) (%)	10 ⁻³ M _w	10 ⁻³ M _n
1	0	0	0	0	~16	--	--
2 ^{a)}	0	0	0,06	17	77	4,8	3,4
3 ^{b)}	0	0,6	0	52	Nestano.	4,7	2,4
4	0	0,6	0,06	89	10	69	19
5	0,6	0	0	4,1	18	17	11
6	0,6	0	0,06	82	17	41	19

^{a)} Reakční doba 24 hod

^{b)} Převzato z [29]



Obr. 4: Výtěžek polymeru $Y(P)$ v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{DCPD}$, doba zrání 30 min (2) a na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{DCPD}/\text{Et}_3\text{N}$, doba zrání $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{DCPD} = 30$ min, doba zrání $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{DCPD}/\text{Et}_3\text{N} = 30$ min (1). $[\text{PhA}]_0 = 0,6$ mol/l, $[\text{DCPD}] = 0,6$ mol/l, $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,06$ mol/l, $[\text{Rh}] = 6$ mmol/l, CH_2Cl_2 , laboratorní teplota.



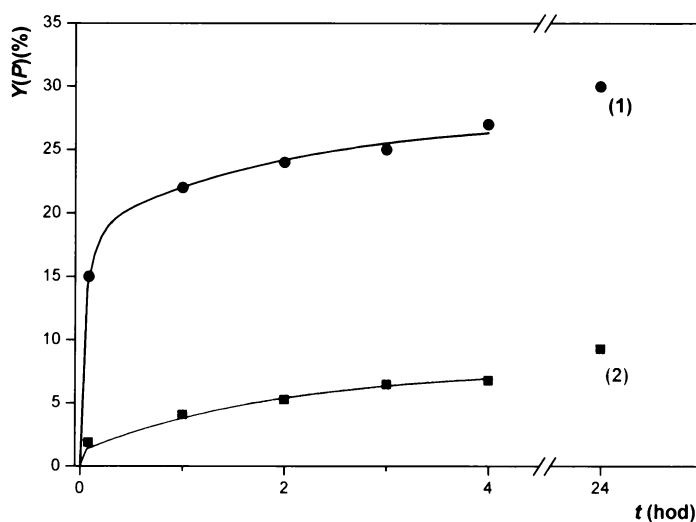
Obr. 5: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{DCPD}$, ($2 M_w$), ($2 M_n$) a na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{DCPD}/\text{Et}_3\text{N}$, ($1 M_w$), ($1 M_n$). $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{DCPD}] = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,06 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, CH_2Cl_2 , laboratorní teplota.

V návaznosti na výše popsanou studii bylo testováno širší spektrum cyklických olefinů jako potenciálních rekomplexačních činidel pro aktivaci $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$. Ke studovaným systémům bylo vždy před přidáním monomeru přidáno kokatalytické množství Et_3N . Výsledky této studie jsou uvedeny v Tab. 4. Ukazuje se, že všechny testované cykloolefiny (Tab. 4 č. 3 – 6) transformují $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ na polymerizačně aktivní katalyzátor. Dosahované výtěžky polymeru jsou však vždy nižší než při použití COT nebo DCPD. Podle klesající hodnoty $Y(P)$ je možno schopnost jednotlivých cykloolefinů aktivovat $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ vyjádřit následující řadou: $\text{COT} \sim \text{DCPD} > 1,3\text{-CHD} \sim ttc\text{-CDDT} > ttt\text{-CDDT} \sim \text{CHpD}$. S výjimkou systému $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/ttt\text{-CDDT}/\text{Et}_3\text{N}$ poskytují testované systémy PPhA s hodnotami M_w pohybujícími se v intervalu $1,6 \cdot 10^4 - 5,5 \cdot 10^4$. Při použití $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/ttt\text{-CDDT}/\text{Et}_3\text{N}$ vzniká PPhA s hodnotou $M_w \sim 4 \cdot 10^5$ (počáteční fáze reakce) a $M_w \sim 2 \cdot 10^5$ (konečná fáze reakce). Časové průběhy polymerizace na tomto systému a na systému s izomerní $ttc\text{-CDDT}$ cykloolefinickou složkou jsou ukázány na Obr. 6 a 7. Skutečnost, že při použití rekomplexačních cykloolefinů: 1,3-CHD, $ttc\text{-CDDT}$, $ttt\text{-CDDT}$ a CHpD bylo dosaženo nižší katalytické aktivity komplexu než při použití COT nebo DCPD může odrážet (i) nižší dosažený rozsah rekomplexace nebo/a (ii) nižší polymerizační aktivitu rekomplexací vzniklých komplexů.

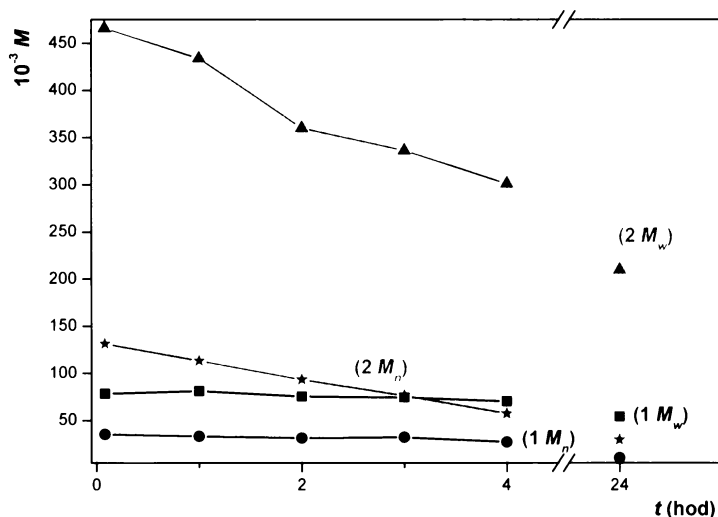
Tab. 4: Výtěžek polymeru $Y(P)$, oligomerů $Y(O)$, hmotnostní (M_w) a číselné (M_n) středy molekulových hmotností dosažené při polymerizaci PhA katalyzované $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ v prostředí CH_2Cl_2 aktivovaném pomocí různých cykloolefinů a následně pomocí Et_3N . $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,06 \text{ mol/l}$, $[\text{cykloolefin}] = 0,6 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$. Doba zrání $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{cykloolefin} = 30 \text{ min}$, doba zrání $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{cykloolefin}/\text{Et}_3\text{N} = 30 \text{ min}$. Reakční doba 24 hod, laboratorní teplota.

Č.	Cykloolefin	$Y(P)$ (%)	$Y(O)$ (%)	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$
1 ^{a)}	COT	89	14	69	19
2 ^{a)}	DCPD	82	17	41	19
3	<i>ttc</i> -CDDT	30	18	55	11
4	<i>ttt</i> -CDDT	9,3	20	210	30
5	CHpD	4,3	9,3	33	9,3
6	1,3-CHD	36	17	16	7,4

^{a)} Reakční doba 4 h



Obr. 6: Výtěžek polymeru $Y(P)$ v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{ttc}\text{-CDDT}/\text{Et}_3\text{N}$ (1) a na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{ttt}\text{-CDDT}/\text{Et}_3\text{N}$ (2). $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{cykloolefin}] = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,06 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$. Doba zrání $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{cykloolefin} = 30 \text{ min}$, doba zrání $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{cykloolefin}/\text{Et}_3\text{N} = 30 \text{ min}$, CH_2Cl_2 , laboratorní teplota.



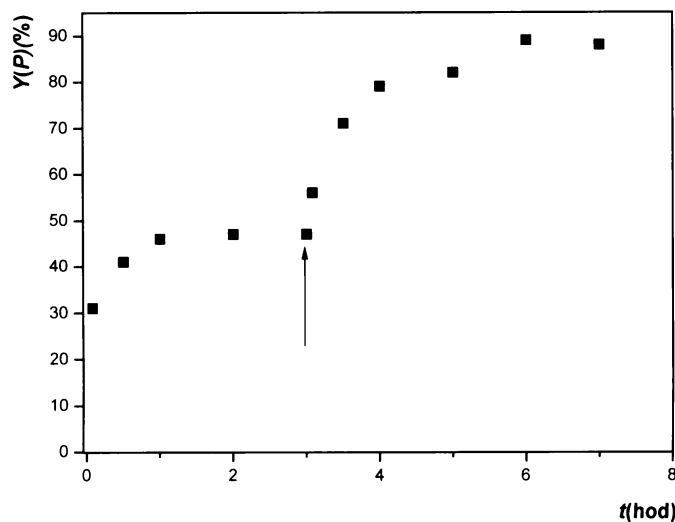
Obr. 7: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/ttc\text{CDDT}/\text{Et}_3\text{N}$, ($2 M_w$), ($2 M_n$) a na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/ttc\text{CDDT}/\text{Et}_3\text{N}$, ($1 M_w$), ($1 M_n$). $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{cykloolefin}] = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,06 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$. Doba zrání $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{cykloolefin} = 30 \text{ min}$, doba zrání $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{cykloolefin}/\text{Et}_3\text{N} = 30 \text{ min}$, CH_2Cl_2 , laboratorní teplota.

V závěrečné části této studie byl sledován průběh polymerizace PhA s opakovaným přidáním monomeru na nejaktivnějším rekomplexovaném systému $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N}$ a byl porovnán s průběhem stejně provedené polymerizace na systémech odvozených od dříve testovaných komplexů, tj. $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{COD}/\text{Et}_3\text{N}$ a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{NBD}/\text{Et}_3\text{N}$. Polymerizace byly prováděny v prostředí CH_2Cl_2 a to vždy s přidavkem příslušného cykloolefinu ($\text{Rh}/\text{cykloolefin} = 1/200$). Složení reakčních soustav v prvním polymerizačním cyklu bylo následující: $[\text{Rh}] = 3 \text{ mmol/l}$, $[\text{cykloolefin}] = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,03 \text{ mol/l}$, $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$. Po třech hodinách polymerizace, kdy ve všech studovaných případech nebyl již pozorován nárůst výtěžku polymeru, byla do reakční soustavy přidána druhá dávka monomeru (stejně množství jako v prvním cyklu) a polymerizace byla sledována po další 4 hodiny. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 5 a na Obr. 8 - 13, ze kterých je zřejmé, že ve všech třech studovaných případech byla katalytická aktivita systémů v prvním cyklu podobná ($m_{\text{PPhA}}/n_{\text{Rh}} = 16,3 - 19,2 \text{ g/mmol}$, Tab. 5). Po přidání druhé dávky monomeru však polymerizace

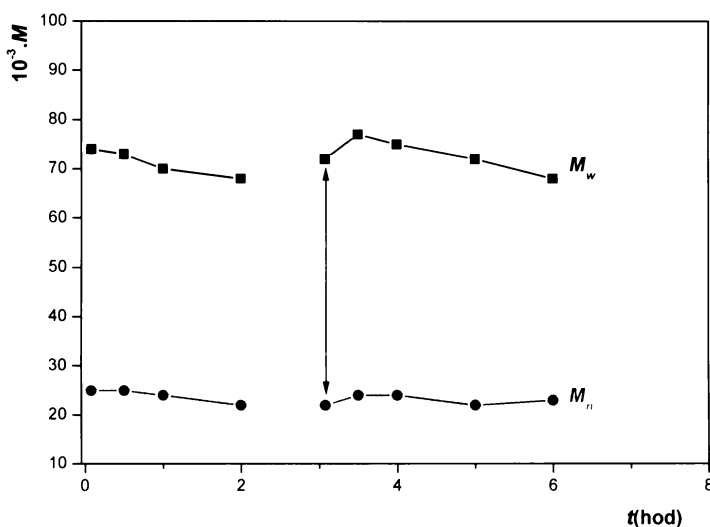
intenzivně pokračovala pouze na systémech $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N}$ a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{NBD}/\text{Et}_3\text{N}$ a to s podobnou aktivitou jako v cyklu prvním. Při použití systému $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{COD}/\text{Et}_3\text{N}$ představovala aktivita v druhém cyklu pouze 40 % aktivity prvního cyklu (určeno na základě finálních hodnot $m_{\text{PPhA}}/n_{\text{Rh}}$). Z časového průběhu molekulových hmotností PPhA (Obr. 9, 11, 13) je zřejmé, že polymerizace druhé dávky PhA nepokračuje na živých polymerizačních centrech nesoucích jako ligand polymerní řetězec, který by byl další polymerizací prodlužován. Mírný nárůst středů molekulové hmotnosti po přidání druhé dávky PPhA spíše odráží tvorbu nových delších řetězců v počáteční fázi druhého cyklu polymerizace, kdy je v systému vysoká koncentrace monomeru. PhA přidáný v druhém cyklu tedy buď (i) iniciuje nová polymerizační centra z dosud netransformovaného katalyzátoru, nebo (ii) „reaktivuje“, centra, která se podílela na polymerizaci již v prvním cyklu a byla např. cestou přenosu převedena do tzv. „spícího stavu“.

Tab. 5: Hmotnost vzniklého PPhA vztažená na 1 mmol Rh, $m_{\text{PPhA}}/n_{\text{Rh}}$, při polymerizaci PhA s opakovaným přidáním monomeru na jednotlivých katalytických systémech. Koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 3 \text{ mmol/l}$, $[\text{cykloolefin}] = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,03 \text{ mol/l}$, $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ v každém reakčním cyklu, laboratorní teplota, CH_2Cl_2 .

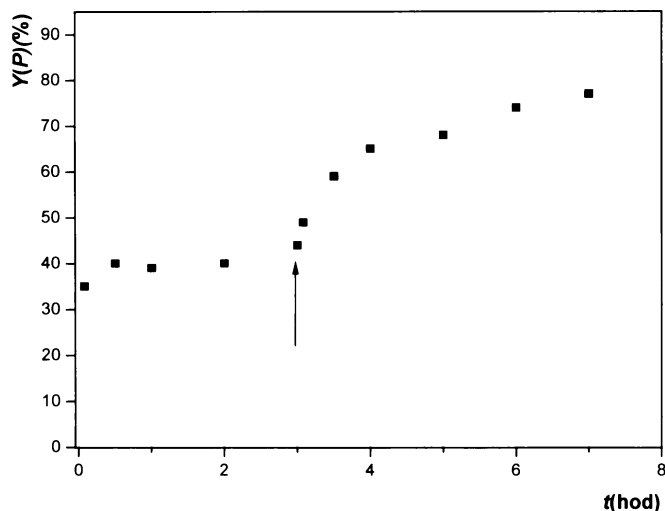
Katalytický systém	$m_{\text{PPhA}}/n_{\text{Rh}}$	$m_{\text{PPhA}}/n_{\text{Rh}}$	$m_{\text{PPhA}}/n_{\text{Rh}}$
	(g/mmol)	(g/mmol)	(g/mmol)
	1. cyklus	2. cyklus	1. + 2. cyklus
$[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N}$	19,2	16,8	36
$[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{NBD}/\text{Et}_3\text{N}$	16,3	15,2	31,5
$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{COD}/\text{Et}_3\text{N}$	18,8	7,8	26,6



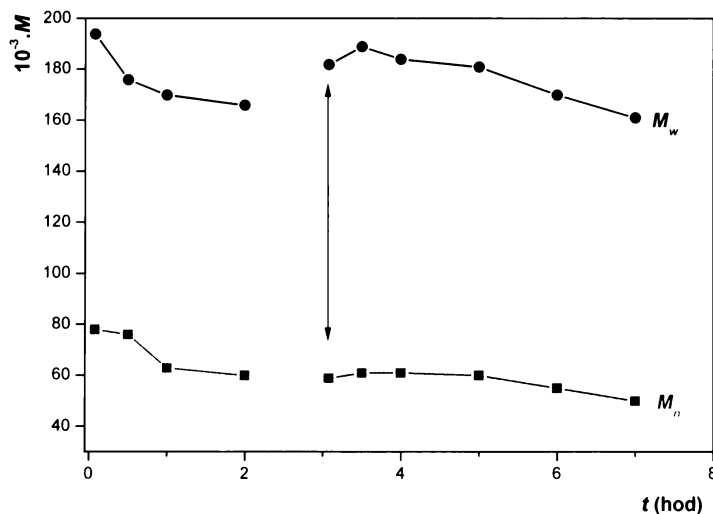
Obr. 8: Výtěžek polymeru $Y(P)$ v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N}$ s opakovaným přidáním PhA. Přidání druhé dávky PhA označuje šipka. $[\text{PhA}]_0 = 0,6$ mol/l v každé dávce, $[\text{COT}] = 0,6$ mol/l, $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,03$ mol/l, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 3$ mmol/l. Doba zrání $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT} = 30$ min, doba zrání $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N} = 30$ min. CH_2Cl_2 , laboratorní teplota, výtěžek počítán na celkové množství PhA v systému.



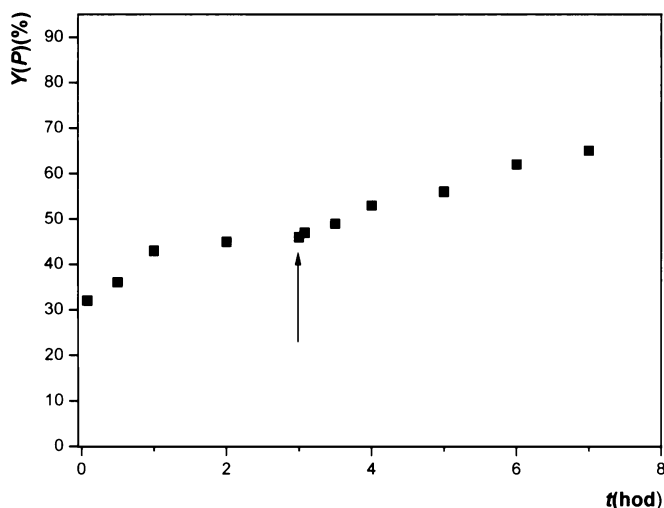
Obr. 9: Hmotnostní (M_w) a číselné (M_n) středy molekulových hmotností, v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N}$ s opakovaným přidáním PhA. Přidání druhé dávky PhA označuje šipka. $[\text{PhA}]_0 = 0,6$ mol/l v každé dávce, $[\text{COT}] = 0,6$ mol/l, $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,03$ mol/l, $[\text{Rh}] = 3$ mmol/l. Doba zrání $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT} = 30$ min, doba zrání $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N} = 30$ min. CH_2Cl_2 , laboratorní teplota.



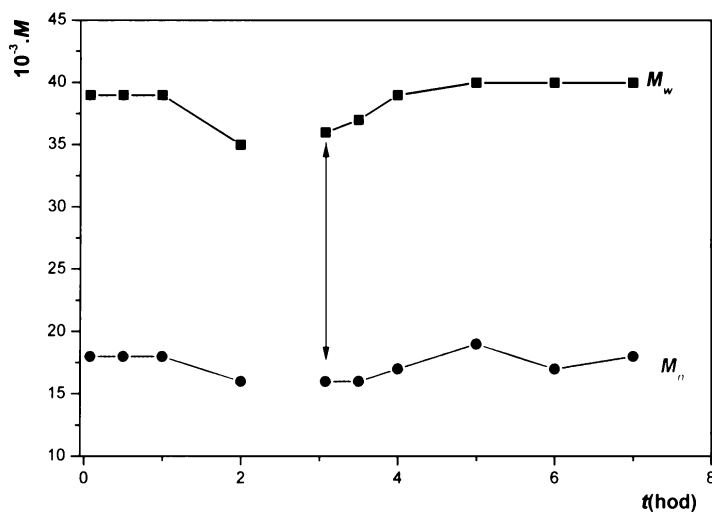
Obr. 10: Výtěžek polymeru $Y(P)$ v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{NBD}/\text{Et}_3\text{N}$ s opakovaným přidáním PhA. Přidání druhé dávky PhA označuje šipka. $[\text{PhA}]_0 = 0,6$ mol/l v každé dávce, $[\text{NBD}] = 0,6$ mol/l, $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,03$ mol/l, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 3$ mmol/l. Doba zrání $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{NBD} = 30$ min, doba zrání $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{NBD}/\text{Et}_3\text{N} = 30$ min. CH_2Cl_2 , laboratorní teplota, výtěžek počítán na celkové množství PhA v systému.



Obr. 11: Hmotnostní (M_w) a číselné (M_n) středy molekulových hmotností, v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{NBD}/\text{Et}_3\text{N}$ s opakovaným přidáním PhA. Přidání druhé dávky PhA označuje šipka. $[\text{PhA}]_0 = 0,6$ mol/l v každé dávce, $[\text{NBD}] = 0,6$ mol/l, $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,03$ mol/l, $[\text{Rh}] = 3$ mmol/l. Doba zrání $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{COT} = 30$ min, doba zrání $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N} = 30$ min. CH_2Cl_2 , laboratorní teplota.



Obr. 12: Výtěžek polymeru $Y(P)$ v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{COD}/\text{Et}_3\text{N}$ s opakovaným přidáním PhA. Přidání druhé dávky PhA označuje šipka. $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ v každé dávce, $[\text{COD}] = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,03 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 3 \text{ mmol/l}$. Doba zrání $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{COD} = 30 \text{ min}$, doba zrání $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{COD}/\text{Et}_3\text{N} = 30 \text{ min}$. CH_2Cl_2 , laboratorní teplota, výtěžek počítán na celkové množství PhA v systému.



Obr. 13: Hmotnostní (M_w) a číselné (M_n) středy molekulových hmotností, v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{COD}/\text{Et}_3\text{N}$ s opakovaným přidáním PhA. Přidání druhé dávky PhA označuje šipka. $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ v každé dávce, $[\text{COD}] = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,03 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 3 \text{ mmol/l}$. Doba zrání $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{COD} = 30 \text{ min}$, doba zrání $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{COD}/\text{Et}_3\text{N} = 30 \text{ min}$. CH_2Cl_2 , laboratorní teplota.

5.3. Polymerizace substituovaných acetylenů na komplexu

[Rh(COE)₂Cl]₂ a na komplexu [Ir(COE)₂Cl]₂

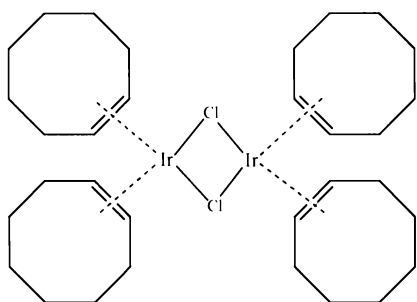


Schéma 10: [Ir(COE)₂Cl]₂

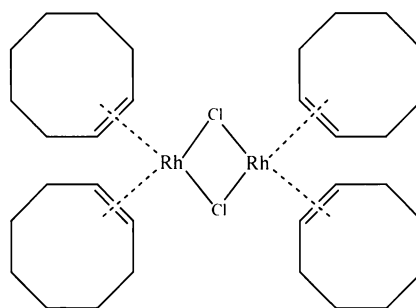


Schéma 11: [Rh(COE)₂Cl]₂

Komplex [Rh(COE)₂Cl]₂, tj. můstkový komplex se dvěma objemnými monodentátně vázanými cyklootenovými ligandy na každém atomu Rh (Schéma 10) nebyl dosud testován jako katalyzátor polymerizace substituovaných acetylenů. V rámci této práce byl komplex [Rh(COE)₂Cl]₂ použit při polymerizaci PhA, a to nejprve v prostředí klasických rozpouštědel CH₂Cl₂, THF s přídavkem Et₃N za podmínek uvedených v Tab. 6. Ukázalo se však, že v těchto prostředích je studovaný komplex buď nerozpustný nebo vykazuje pouze velmi omezenou rozpustnost (kapalná fáze nad nerozpuštěným komplexem zůstává bezbarvá i po několika hodinách míchání za laboratorní teploty). Ke zvýšení rozpustnosti nedochází ani po přidání PhA do reakčního systému. Zřejmě s ohledem na tuto nízkou rozpustnost vykazoval [Rh(COE)₂Cl]₂ pouze velmi nízkou aktivitu při transformaci PhA, přičemž pouze v prostředí CH₂Cl₂ s přídavkem Et₃N byla pozorována tvorba PPhA a to s překvapivě vysokou molekulovou hmotností $M_w = 280\,000$ bohužel však ve výtěžku pouze ~ 10 % (Tab. 6, č. 2). S cílem dosáhnout vyšší rozpustnosti katalyzátoru byl jako rozpouštědlo použit neředěný COE, ve kterém se [Rh(COE)₂Cl]₂ ukázal jako dobře rozpustný na požadovanou koncentraci [Rh] = 6 mM. Výsledky polymerizací PhA provedených v tomto prostředí jsou uvedeny v Tab. 7. Samotný COE nepodléhá v důsledku dlouhodobého působení [Rh(COE)₂Cl]₂ (24 h) žádné transformaci jejíž produktem je výšemolekulární látka (Tab. 7 č. 1) a je tedy vhodným polymerizačním rozpouštědlem. Vlastní polymerizace PhA byla provedena při dvou počátečních koncentracích monomeru, 0,6 mol/l a 2,4 mol. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 7 č. 2 a 3 a na Obr. 14 a 15. Ukazuje se, že v prostředí COE poskytuje

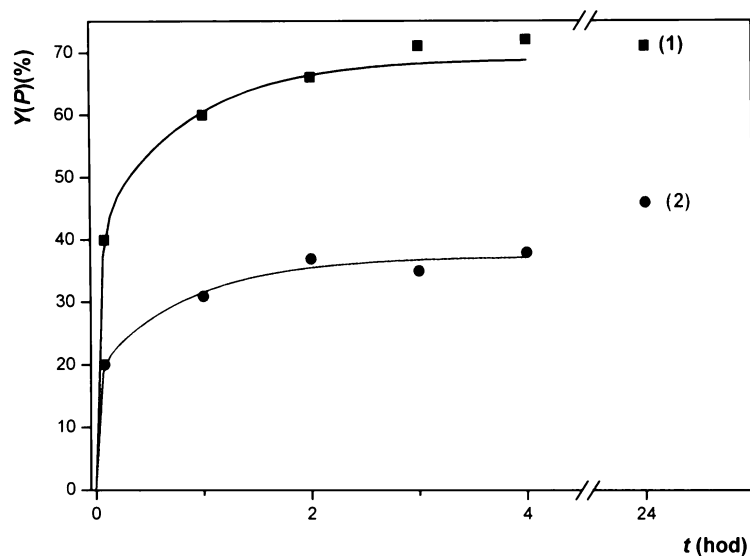
[Rh(COE)₂Cl]₂ uspokojivé výtěžky PPhA při poměrně vysoké polymerizační selektivitě $Y(P)/Y(O)$. Molekulová hmotnost vznikajícího PPhA dosahovala hodnot $M_w = 1-3 \cdot 10^4$, přičemž narůstá s narůstajícím počátečním molárním poměrem $[\text{PhA}]_0/[\text{Rh}]$ (Obr. 15, Tab. 7). Jak je patrné z Tab. 7 narůstající poměr $[\text{PhA}]_0/[\text{Rh}]$ též zvyšuje dosahované hodnoty TON (bohužel však při poklesu relativního výtěžku).

Tab. 6: Výtěžek polymeru $Y(P)$, oligomerů $Y(O)$, hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulových hmotností dosažené při polymerizaci PhA katalyzované [Rh(COE)₂Cl]₂ aktivovaným pomocí Et₃N. $[\text{PhA}]_0 = 0,6$ mol/l, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6$ mmol/l. Doba zrání systému [Rh(COE)₂Cl]₂/Et₃N = 30 min. Reakční doba 24 hod, laboratorní teplota.

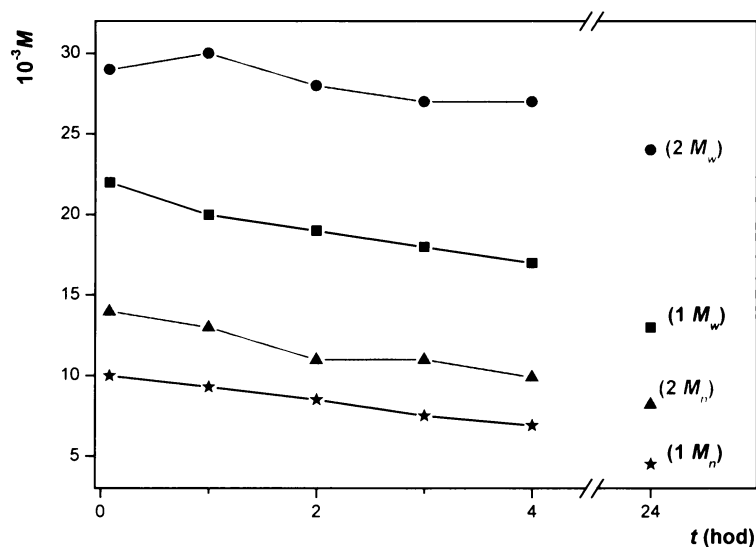
Č.	Rozpouštědlo	[Et ₃ N] mol/l	Y(P) %	Y(O) %	10 ⁻³ M _w	10 ⁻³ M _n
1	CH ₂ Cl ₂	0	0	4	--	--
2	CH ₂ Cl ₂	0,06	9,6	2,1	280	49
3	THF	0,06	0	Nestan.	--	--

Tab. 7: Výtěžek polymeru $Y(P)$, oligomerů $Y(O)$, hodnota TON , hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulových hmotností dosažené při polymerizaci PhA katalyzované [Rh(COE)₂Cl]₂ v prostředí COE aktivovaným pomocí Et₃N. Koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6$ mmol/l. Doba zrání systému [Rh(COE)₂Cl]₂/Et₃N = 30 min. Reakční doba 24 hod, laboratorní teplota.

Č.	[PhA] ₀ mol/l	Y(P) %	Y(O) %	Y(P)/Y(O)	TON	10 ⁻³ M _w	10 ⁻³ M _n
1	0	0	0	--	0	--	--
2	0,6	71	2,2	32	71	13	4,5
3	2,4	46	3,4	14	184	24	8,2



Obr. 14: Výtěžek polymeru $Y(P)$ v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$, doba zrání 30 min. $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ (1) a $2,4 \text{ mol/l}$ (2), $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,06 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, COE jako rozpouštědlo, laboratorní teplota.



Obr. 15: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$, doba zrání 30 min. $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ ($1 M_w$), ($1 M_n$), $[\text{PhA}]_0 = 2,4 \text{ mol/l}$ ($2 M_w$), ($2 M_n$). $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,06 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, COE jako rozpouštědlo, laboratorní teplota.

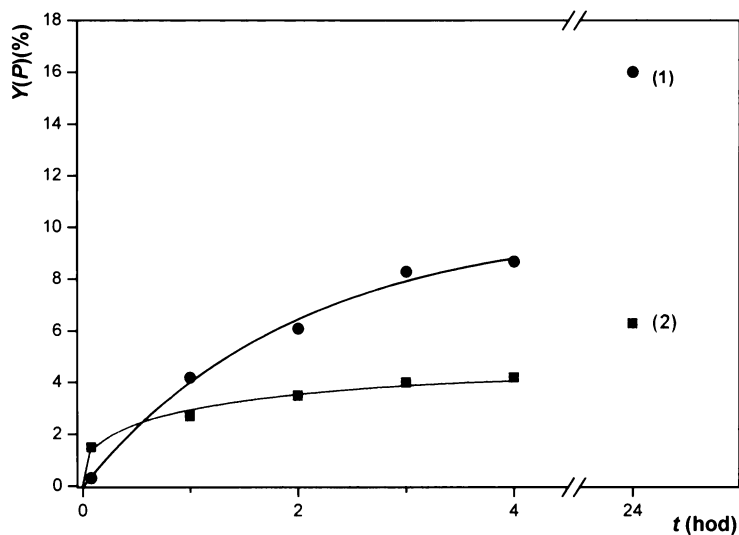
V návaznosti na otestování komplexu $[\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ byl jako katalyzátor polymerizace PhA testován i příslušný iridiový analog, tj. $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$. Tento komplex vykazuje velmi dobrou rozpustnost v CH_2Cl_2 , bohužel však v tomto prostředí nevykazuje polymerizační aktivitu, produktem transformace PhA jsou pouze oligomery PhA (M_w cca 400 - 600) ve výtěžku do 10 % (Tab. 8 č. 1 a 2). Při použití $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ v neředěném COE byl pozorován vznik PPhA s hodnotou $M_w = 14\,000$, výtěžek je však více než o řád nižší než při použití $[\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ za stejných podmínek (Tab. 8, č. 3 a Tab. 7, č. 3). Vyšší výtěžek PPhA ($Y(P) = 16\%$) byl dosažen pouze při polymerizaci v prostředí neředěného COT (Tab 8, č. 5), a to zřejmě jako důsledek částečné aktivace komplexu cestou výměny monodentatně vázaných ligandů COE za bidentátně vázané ligandy COT na atomu Ir katalyzátoru.

Tab. 8: Výtěžek polymeru $Y(P)$, oligomerů $Y(O)$, hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulových hmotností dosažené při polymerizaci PhA katalyzované $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ v prostředí CH_2Cl_2 /cykloolefin. $[\text{PhA}]_0 = 0,6$ mol/l, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6$ mmol/l. Doba zrání $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ /cykloolefin = 30 min, doba zrání $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ /cykloolefin/ Et_3N = 30 min. Reakční doba 24 hod, laboratorní teplota.

Č.	Cykloolefin	[cykloolefin] mol/l	$[\text{Et}_3\text{N}]$ mol/l	$Y(P)$ %	$Y(O)$ %	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$
1	--	0	0	0	8	--	--
2	--	0	0,06	0	7	--	--
3 ^{a)}	COE	7,1	0,06	4,0	1,9	14	8,1
4	COT	0,6	0,06	6,3	6,6	4,9	3,2
5 ^{b)}	COT	8,2	0,06	16	2	10	5,3

^{a)} polymerizace v neředěném COE

^{b)} polymerizace v neředěném COT



Obr. 16: Výtěžek polymeru $Y(P)$ v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N}$. $[\text{COT}] = 8,2 \text{ mol/l}$ (1) a $0,6 \text{ mol/l}$ (2). $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Et}_3\text{N}] = 0,06 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$. Doba zrání $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2/\text{COT} = 30 \text{ min}$, doba zrání $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N} = 30 \text{ min}$, CH_2Cl_2 , laboratorní teplota.

5.4. Polymerizace substituovaných acetylenů na heterogenním katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$

5.4.1. Polymerizace PhA na $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$

$[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ (obsah Rh 3 hm.%), jehož příprava a způsob použití je popsána v Kap. 4.3., byl nejprve testován při polymerizaci PhA za podmínek uvedených v Tab. 9. Ukázalo se, že jak v prostředí THF tak v prostředí CH_2Cl_2 poskytuje $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ vysokomolekulární PPhA, který je kontinuálně uvolňován z katalyzátoru do kapalně fáze polymerizačního systému. V této fázi je však PPhA dokonale rozpuštěn pouze v počátečním stádiu reakce, po zhruba jedné hodině polymerizace se PPhA začíná z kapalně fáze částečně srážet, což znemožnilo monitorování reakce metodou SEC. Finální hodnota $Y(P)$ uvedená pro tyto polymerizace v Tab. 9, č. 2 a 3 byla stanovena gravimetricky, přičemž MeOH sloužící jako terminační a srážecí činidlo byl přidán k reakční směsi obsahující neoddělený katalyzátor. Výtěžek polymeru byl pak určen z vyvážky po odečtení navážky katalyzátoru. Výsledky těchto pokusů ukazují na mírně vyšší polymerizační aktivitu $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ v prostředí THF než v prostředí CH_2Cl_2 (Tab 9, č. 2, 3), a to zřejmě v důsledku lepšího nabobtnání nosiče (PBI) v prostředí polárního THF než v prostředí nepolárního CH_2Cl_2 . Pozorované srážení PPhA z reakční směsi bylo již dříve popsáno, a to při použití katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ [41], v tomto případě však bylo pozorováno až při vyšší koncentraci PPhA v systému (koncentrace převyšovala hodnotu 1 mol monomerních jednotek na 1 l roztoku). Domníváme se, že ke srážení polymeru může docházet v důsledku intermolekulárních interakcí realizujících se podél napřímených částí řetězců PPhA. Tyto interakce mají pak za následek tvorbu tzv. kolumnárních agregátů separujících se z roztoku. S cílem znesnadnit interakce mezi segmenty PPhA a potlačit tak jeho srážení byla provedena polymerizace PhA v prostředí THF, do kterého byl před zahájením polymerizace přidán jako indiferentní polymer polystyren (PS) s následujícími charakteristikami: $M_w = 82 \cdot 10^4$, $M_n = 75 \cdot 10^4$. Koncentrace PS ve výsledné polymerizační směsi byla 10 mg/ml. Ukázalo se, že v takto upraveném prostředí PPhA zůstával po celou dobu reakce rozpuštěn v kapalně fázi reakčního systému. Výsledky této polymerizace jsou uvedeny v Tab. 9 č. 4, 5 a na Obr.

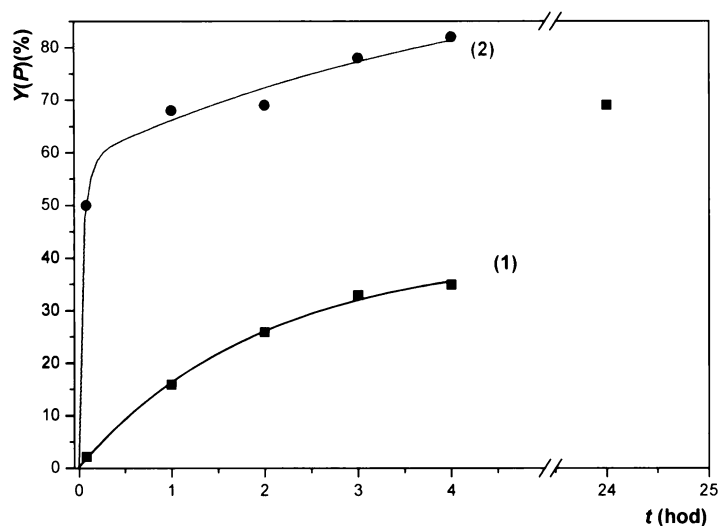
17 a 18, kde je průběh polymerizace na $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ porovnán s průběhem homogenní polymerizace na systému $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N}$ (Kap. 5.3.). V případě heterogenního katalyzátoru předpokládáme, že Rh komplex se zakotvil ve formě monojaderných částic $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]$ vázaných k dusíkovým atomům nosiče, v případě systému $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N}$ předpokládáme tvorbu monojaderných prekursorů AC se složením $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}(\text{Et}_3\text{N})]$ (Kap. 2.2.1., Schéma 5). Z porovnání heterogenně a homogenně provedené polymerizace plyne: (i) výrazně nižší rychlost reakce a zhruba dvojnásobné hodnoty molekulových hmotností PPhA při polymerizaci heterogenní v porovnání s polymerizací homogenní a (ii) obdobná hodnota finálního výtěžku polymeru dosažená při obou polymerizacích. Nižší rychlost heterogenně provedené polymerizace v porovnání s polymerizací homogenní odráží komplikovanější mechanismus heterogenní reakce, při které je polymerizační rychlost výrazně ovlivňována rychlostí difúze monomeru do pórů katalyzátoru a zpětné difúze polymerních řetězců do kapalně fáze reakčního systému.

Tab. 9: Výtěžek polymeru $Y(P)$, oligomerů $Y(O)$, hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulových hmotností dosažené při polymerizaci PhA katalyzované $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ v prostředí CH_2Cl_2 nebo THF. $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

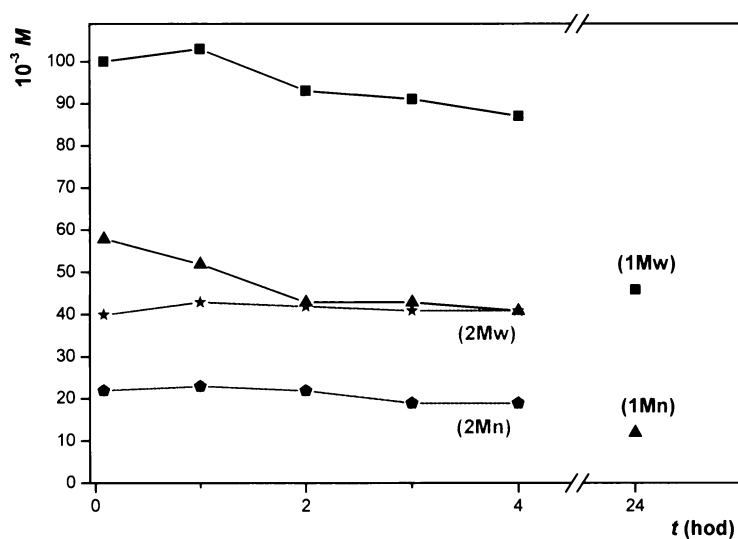
Č.	Rozpouštědlo	Reakční doba hod.	$Y(P)$ %	$Y(O)$ %	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$
1	CH_2Cl_2	3	Nestan.	3,7	120 ^{a)}	52 ^{a)}
2	CH_2Cl_2	24	32	4,3	76 ^{a)}	23 ^{a)}
3	THF	3	49	7,4	61 ^{a)}	30 ^{a)}
4 ^{b)}	THF	3	33	Nestan.	91	43
5 ^{b)}	THF	24	69	Nestan.	46	12

^{a)} po 1. hodině reakce se polymer začíná srážet z reakční směsi, molekulová hmotnost rozpustné frakce

^{b)} polymerizace v prostředí polystyrenu, PS, koncentrace PS = 10 mg/ml



Obr. 17: Výtěžek polymeru $Y(P)$ v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ v prostředí THF s přidavkem PS (1) a na homogenním katalytickém systému $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N}$ v prostředí CH_2Cl_2 (2). $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 18: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ v prostředí THF s přidavkem PS, ($1 M_w$), ($1 M_n$) a na homogenním katalytickém systému $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N}$, v prostředí CH_2Cl_2 ($2 M_w$), ($2 M_n$). $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

5.4.2. Polymerizace nesymetricky substituovaných derivátů PhA na $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$

Polymery vzniklé polymerizací monomerů typu PhA se substituenty nesymetricky umístěnými na aromatickém jádře (vzhledem k ethynylu) obvykle vykazují zvýšenou rozpustnost, a to z důvodu snížené tendence ke tvorbě intermolekulárních kolumnárních struktur. Dva z těchto monomerů, 3-FPhA a 2,4-dFPhA (Schéma 12) byly použity v rámci této studie k dalšímu testování polymerizační aktivity $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$.

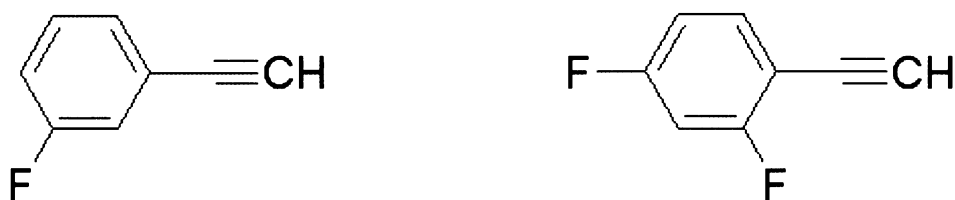


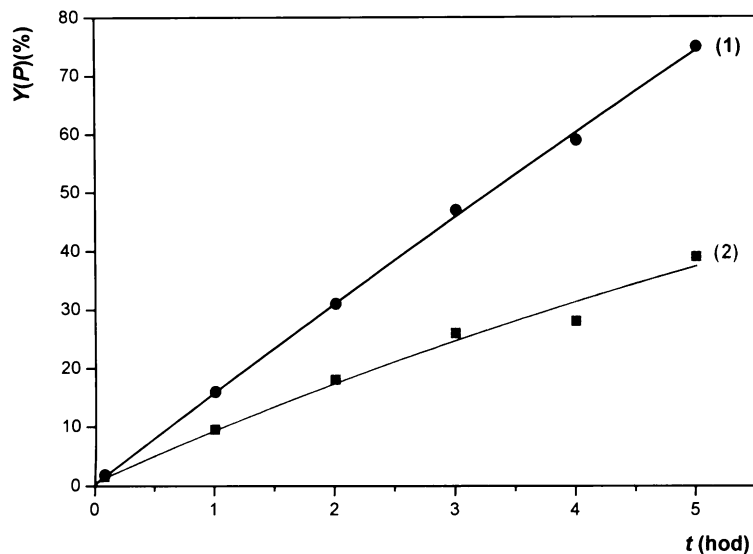
Schéma 12: Nesymetricky substituované monomery 3-FPhA a 2,4-dFPhA polymerizované na $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$.

Polymerizace byly prováděny v prostředí THF, v případě obou monomerů vznikající polymer přecházel kontinuálně do kapalně fáze reakčního systému, kde zůstával rozpuštěn po celou dobu reakce. Výsledky polymerizací jsou uvedeny v Tab. 10, časový průběh polymerizací 2,4-dFPhA pak na Obr. 19 a 20. Z porovnání výsledků polymerizace 3-FPhA a 2,4-dFPhA provedených za stejných podmínek (Tab. 10 č. 1 a 2) je zřejmá vyšší aktivita $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ při polymerizaci 2,4-dFPhA projevující se vyšším polymerním výtěžkem a výrazně vyšší polymerizační selektivitou $Y(P)/Y(O)$. Lepší polymerizovatelnost 2,4-dFPhA je evidentně způsobena přítomností dvou F substituentů a to v poloze 2 a 4 vzhledem k ethynylové skupině, které způsobují snížení elektronové hustoty na trojné vazbě a zvyšují tak kyselost acetylenického vodíku monomeru. Efekt zvýšení kyselosti acetylenického vodíku je v důsledku přítomnosti jednoho F substituentu a to v poloze 3 výrazně nižší. Další výrazný rozdíl při polymerizaci 3-FPhA a 2,4-dFPhA je patrný při porovnání hodnot molekulových hmotností vznikajících polymerů (Tab. 10), které jsou v případě P(2,4-dFPhA) o více než jeden řád vyšší než v případě P(2-FPhA). Přesnou příčinu tohoto rozdílu nelze na základě stávajících experimentálních dat vysledovat. Na vyšší molekulové hmotnosti P(2,4-dFPhA) se může především podílet nižší účinnost iniciace a/nebo nižší rozsah

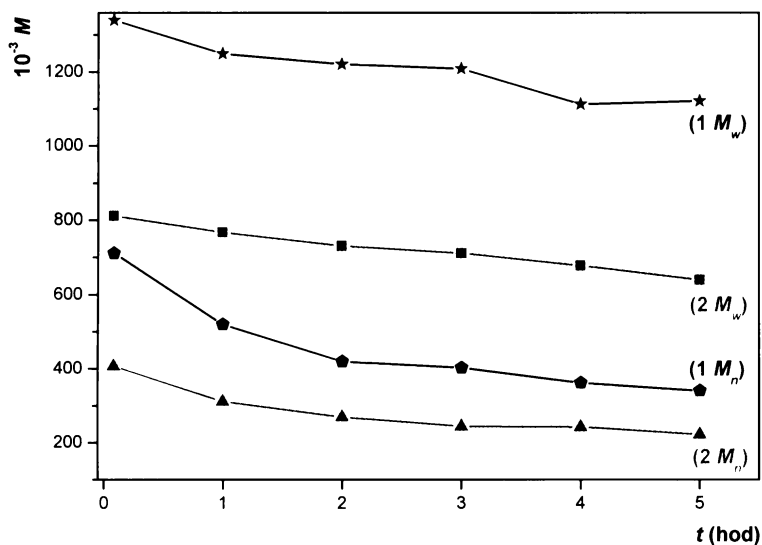
přenosových a terminačních reakcí a to při vyšší rychlosti propagace než při polymerizaci 3-FPhA. Polymerizace 2,4-dFPhA byla testována při dvou různých počátečních koncentracích monomeru (Tab. 10 č. 2 a 3, Obr. 19). Ukazuje se, že zvýšení počáteční koncentrace monomeru z hodnoty 0,6 mol/l na 1,2 mol/l má za následek výrazné zvýšení hodnoty TON z hodnoty 39 na hodnotu 150 doprovázené též zvýšením výtěžku polymeru z 39 % na 75 %, což svědčí o tom, že rychlost difúze monomeru do pórů katalyzátoru, která se obecně zvyšuje se zvyšující se koncentrací monomeru v kapalně fázi, hraje při studované polymerizaci důležitou roli. Zvýšení počáteční koncentrace monomeru na dvojnásobek má dále za následek téměř dvojnásobné zvýšení hodnot molekulových hmotností P(2,4-dFPhA), přičemž v systému s hodnotou $[2,4-dFPhA]_0 = 1,2$ mol/l je dosahováno neobvykle vysokých hodnot molekulových hmotností ($M_w \sim 1.10^6$) (Tab. 10, Obr. 20). Pozorované zvýšení molekulové hmotnosti P(2,4-dFPhA) v důsledku zvýšení počáteční koncentrace monomeru je vysvětlitelné jako důsledek zvýšení rychlosti propagace (zřetelné z Obr. 19) při zachování konstantní rychlosti přenosových a terminačních reakcí.

Tab. 10: Výtěžek polymeru $Y(P)$, oligomerů $Y(O)$, hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulových hmotností a hodnota TON při polymerizaci různých monomerů katalyzované $[Rh(COT)Cl]_2/PBI$ v prostředí THF. Koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[Rh] = 6$ mmol/l. Reakční doba 5 hod, laboratorní teplota.

Č.	Monomer	$[Monomer]_0$ mol/l	Reakční doba hod	$Y(P)$ %	$Y(O)$ %	$Y(P)/Y(O)$	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$	TON
1	3-FPhA	0,6	24	28	18	1,5	40	10	28
2	2,4-dFPhA	0,6	5	39	3,4	11,5	640	220	39
3	2,4-dFPhA	1,2	5	75	Nestan.	--	1100	340	150



Obr. 19: Výtěžek polymeru $Y(P)$ v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci 2,4-dFPhA na $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ v prostředí THF. $[\text{2,4-dFPhA}]_0 = 1,2 \text{ mol/l}$ (1) a $0,6 \text{ mol/l}$ (2). $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 20: Molekulárně hmotnostní charakteristiky P(2,4-dFPhA) v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci 2,4-dFPhA na $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ v prostředí THF. $[\text{2,4-dFPhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ ($2 M_w$), ($2 M_n$), $[\text{2,4-dFPhA}]_0 = 1,2 \text{ mol/l}$ ($1 M_w$), ($1 M_n$), $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

5.4.3. Opakované použití $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ při polymerizaci 2,4-dFPhA

S použitím 2,4-dFPhA jakožto nejreaktivnějšího z testovaných monomerů byla zkoušena možnost opakovaného použití $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$. Polymerizace byly prováděny v prostředí THF v uzavřené centrifugační zkumavce, aby mohl být katalyzátor po ukončení každého reakčního cyklu centrifugací co nejdokonaleji oddělen od kapalně fáze obsahující vzniklý polymer. Polymer byl izolován běžným způsobem a jeho výtěžek byl vždy stanoven gravimetricky. Nový polymerizační cyklus byl zahajován bezprostředně po cyklu předcházejícím dispergováním katalyzátoru do nového roztoku monomeru. Katalyzátor nebyl mezi jednotlivými cykly promýván rozpouštědlem a sušen. V rámci této studie byl sledován pouze konečný výtěžek P(2,4-dFPhA) a jeho molekulárně hmotnostní charakteristiky. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 11. Výsledky ukazují, že za daných podmínek $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ vykázal polymerizační aktivitu i v druhém a třetím reakčním cyklu, v rámci kterých bylo stále dosaženo výtěžku P(2,4-dFPhA) ~ 35 %. Prudký pokles aktivity mezi třetím a čtvrtým cyklem (Tab. 11) může být způsoben výraznějším zanesením pórů katalyzátoru mikrosraženinou polymeru, která se mohla ve větším množství vytvořit v průběhu třetího reakčního cyklu na fázovém rozhraní katalyzátor/kapalná fáze (třetí reakční cyklus byl z experimentálních důvodů prodloužen na 48 hod). Molekulové hmotnosti určené pro P(2,4-dFPhA) vzniklý v 1. až 3. cyklu se pohybují v intervalu $M_w = 7.10^5 - 11.10^5$, $M_n = 2.10^5 - 3,4.10^5$. Rozdíly v hodnotách určených pro jednotlivé cykly nejspíše odráží různý rozsah oxidativní degradace P(2,4-dFPhA), o které je známo, že probíhá v roztocích polyacetylenů, které jsou v kontaktu s atmosférou [46]. Výtěžkem polymeru poměřovaná polymerizační aktivita $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ při opakovaném použití představuje pro druhý a třetí cyklus 45 % aktivity v cyklu prvním. Tato hodnota je obdobná jako v případě dříve testovaného katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$, u kterého bylo v druhém cyklu dosaženo 40 – 50 % aktivity cyklu prvního [41].

Tab. 11: Výtěžek polymeru $Y(P)$, hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulových hmotností dosažené při polymerizaci 2,4-dFPhA na $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ při opakovaném použití katalyzátoru, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, $[\text{2,4-dFPhA}] = 1,2 \text{ mol/l}$ v každém cyklu, THF, laboratorní teplota.

Reakční cyklus	Reakční doba hod	$Y(P)$ %	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$
1	5	75	1120	340
2	24	34	690	200
3	48	35	940	230
4	48	2,5	120	30

6. Závěr

- Byla prokázána schopnost dicyklopentadienu (DCPD) transformovat primárně polymerizačně neaktivní komplex $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ v systémech s molárním poměrem $\text{DCPD}/\text{Rh} = 100$ na aktivní katalyzátor homogenní polymerizace fenylacetyleny, přičemž polymerizace je možno provádět na *in situ* transformovaném katalyzátoru. Transformace velmi pravděpodobně probíhá cestou ligandové výměny za vzniku komplexu předpokládaného složení $[\text{Rh}(\text{DCPD})\text{acac}]$. Za optimalizovaných podmínek bylo dosahováno maximálních výtěžků polyfenylacetyleny $\sim 30\%$ s hmotnostním středem molekulové hmotnosti M_w až $7 \cdot 10^4$.
- S použitím $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ aktivovaného pomocí DCPD byl úspěšně polymerizován (2-fluorfenyl)acetylen a (6-methoxynaft-2-yl)acetylen, přičemž bylo dosaženo vyšších výtěžků polymeru a vyšší polymerizační selektivity než při polymerizaci nesubstituovaného fenylacetyleny, a to velmi pravděpodobně v důsledku nižší elektronové hustoty na trojně vazbě těchto monomerů. V případě monomerů s výrazně objemnými substituenty, (2-nitrofenyl)acetylen a (2-trifluormethylfenyl)acetylen, se systém $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{DCPD}$ ukázal jako polymerizačně neaktivní, zřejmě v důsledku výrazně omezené možnosti koordinace těchto monomerů k aktivním centrům polymerizace z důvodů sterických.
- S použitím $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ aktivovaného pomocí DCPD byl dále úspěšně polymerizován 1,4-diethynylbenzen a 1,3-diethynylbenzen, tedy monomery s dvěma potenciálně polymerizovatelnými skupinami na dobře rozpustné polymery s hodnotou $M_w \sim 3 \cdot 10^4$.
- Byla prokázána schopnost následujících cykloolefinů: cyklooktatetraen (COT), dicyklopentadien (DCPD), 1,3-cyklohexadien (1,3-CHD), *trans, trans, cis*-1,5,9-cyklododekatrien (*ttc*-CDDT), *trans, trans, trans*-1,5,9-cyklododekatrien (*ttt*-CDDT) a 1,3-cykloheptadien (CHpD) transformovat primárně polymerizačně neaktivní komplex $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ v systémech s molárním poměrem cykloolefin/Rh = 100 na katalyzátory homogenní polymerizace fenylacetyleny aktivní v přítomnosti kokatalytického množství triethylaminu, přičemž polymerizace je možno provádět na *in*

situ transformovaných katalyzátorech. Podle narůstající hodnoty výtěžku polymeru je možno schopnost jednotlivých cykloolefinů aktivovat $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ vyjádřit následující řadou: $\text{CHpD} \sim \text{t}t\text{t-CDDT} < \text{t}t\text{c-CDDT} \sim 1,3\text{-CHD} < \text{DCPD} \sim \text{COT}$. Hodnota M_w se v závislosti na použitém aktivačním cykloolefinu pohybovala v intervalu $2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$.

➤ S použitím rekomplexovaného systému $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N}$ byla provedena polymerizace fenylacetylenů s opakovaným přidáním monomeru a průběh této reakce porovnán s průběhem stejně provedené polymerizace na systémech odvozených od dříve testovaných komplexů, tj. $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{COD}/\text{Et}_3\text{N}$ a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{NBD}/\text{Et}_3\text{N}$. Aktivita systémů v takto provedené polymerizaci narůstala v řadě: $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{COD}/\text{Et}_3\text{N} < [\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{NBD}/\text{Et}_3\text{N} < [\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}/\text{Et}_3\text{N}$. Na žádném z testovaných systémů neprobíhala polymerizace v druhém cyklu na živých polymerizačních centrech. Monomer přidáný v druhém cyklu tedy buď (i) iniciuje nová polymerizační centra z dosud netransformovaného katalyzátoru, nebo (ii) „reaktivuje“, centra, která se podílela na polymerizaci v prvním cyklu a byla např. cestou přenosu převedena do tzv. „spícího stavu“.

➤ Byla prokázána polymerizační aktivita dosud netestovaného komplexu $[\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$. Při polymerizaci fenylacetylenů v prostředí neředěného cyklooktenu s přidáním kokatalytického množství Et_3N poskytoval tento komplex polyfenylacetylen ve výtěžku až 70 % s hodnotou $M_w = 1 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^4$. Aktivita analogického Ir komplexu, $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$, byla o jeden řád nižší.

➤ Byl úspěšně otestován nový heterogenizovaný katalyzátor s polybenzimidazolovým nosičem, $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$, při polymerizaci substituovaných fenylacetylenů. Katalyzátor poskytuje příslušné polymery ve výtěžku až 75 % s hodnotami $M_w = 5 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$. Vznikající polymery kontinuálně přechází z katalyzátoru do kapalné fáze reakčního systému, kde v případě polymerů odvozených od nesymetricky substituovaných fenylacetylenů zůstávají dobře rozpustné. V případě nesubstituovaného fenylacetylenů se vzniklý polyfenylacetylen po určité době sráží z roztoku, patrně v důsledku tvorby intermolekulárních kolumnárních agregátů. Ukázalo se, že tomuto srážení je možno zabránit přidáním vysokomolekulárního polystyrenu jako rozpustného indiferentního polymeru do reakčního systému.

7. Seznam použité literatury

1. Vohlídal, J.: Makromolekulární chemie, učební text, UK Praha, (1995).
2. Beneš, M. J.; Janic, M.; Peška, J.: *Cem. Listy*, 64, 1094 (1970).
3. Subramanyam, S.; Blumstein, A.: *Macromolecules*, 24, 2668 (1991).
4. Subramanyam, S.; Blumstein, A.; Li K. P.: *Macromolecules*, 25, 2065 (1992).
5. Subramanyam, S.; Chetan, M. S.; Blumstein, A.: *Macromolecules*, 26, 3212 (1993).
6. Shirikawa, H.; Masuda, T.; Takeda, K.: *The Chemistry of Triple-bonded functional groups, Supplement C2*, S. Patai Ed. Wiley, New York, (1994).
7. Masuda, T.: *J. Polym.Sci. Part A Polym. Chem.*, 45, 165 (2007).
8. Sedláček, J.; Vohlídal, J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 68, 1745 (2003).
9. Katz, T. J.; Hacker, S. M.; Kendrick, R. D.; Yannoni, C. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 2182 (1985).
10. Kishimoto, Y.; Eckerle, P.; Miyatake, T.; Ikariya, T.; Noyori, R.: *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 12131 (1994).
11. Masuda, T.; Sasaki, N.; Higashimura, T.: *Macromolecules*, 8, 717 (1982).
12. Escudero, A.; Vilar, R.; Salcedo, R.; Ogawa, T.: *Eur. Polym. J.*, 31, 1135 (1995).
13. Kishimoto, Y.; Eckerle, P.; Miyatake, T.; Kainosho, M.; Ono, A.; Ikariya, T.; Noyori, R.: *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 12035 (1999).
14. Balcar, H.; Sedláček, J.; Zedník, J.; Blecha, V.; Kubát, P.; Vohlídal, J.: *Polymer* 42, 6709 (2001).
15. Balcar, H.; Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Zedník, J.; Blechta, V.: *Macromol. Chem. Phys.* 200, 2597 (1999).
16. Vohlídal, J.; Sedláček, J.; Patev, N.; Lavastre, O.; Dixneuf, P. H.; Cabioch, S.; Balcar, H.; Pflieger, J.; Blechta, V.: *Macromolecules* 32, 6439 (1999).
17. Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Patev, N.; Pacovská, M.; Cabioch, S.; Lavastre, O.; Dixneuf, P. H.; Balcar, H.; Matějka, P.: *Macromol. Chem. Phys.* 200, 972 (1999).

18. Vohlídal, J.; Sedláček, J.; Patev, N.; Pacovská, M.; Lavastre, O.; Cabioch, S.; Dixneuf, P.H.; Blechta, V.; Matějka, P.; Balcar, H.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63, 1815 (1998).
19. Balcar, H.; Sedláček, J.; Čejka, J.; Vohlídal, J.: *Macromol. Rapid Commun.* 23, 32 (2002).
20. Nakazato, A.; Saeed, I.; Katsumata, T.; Shiotsuki, M.; Masuda, T.; Zedník, J.; Vohlídal, J.: *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.*, 43, 4530 (2005).
21. Vohlídal, J.; Pacovská, M.; Sedláček, J.; Svoboda, J.; Zedník, J.; Balcar, H.: *in Well-Defined Initiator Systems for Specialty Chemical Synthesis, Tailored Polymers and Advanced Material Application* (Y. Imamoglu and L. Bencze eds) Kluwer Academic Publishers, pp. 131 (2003).
22. Tabata, M.; Sone, T.; Sadahiro, Y.: *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 265 (1999).
23. Balcar, H.; Čejka, J.; Sedláček, J.; Svoboda, J.; Zedník, J.; Bastl, Z.; Bosáček, V.; Vohlídal, J.: *J. Mol. Catal. A Chemical*, 203, 287 (2003).
24. Sone, T.; D'Amato, R.; Mawatari, Y.; Tabata, M.; Furlani, A.; Russo, MV.: *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.*, 42, 2365 (2004).
25. Saeed, I.; Shiotsuki, M.; Masuda, T.: *Macromolecules* 39, 8977 (2006).
26. Havlíček J.: Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta (2003).
27. Pošta O.: Bakalářská práce, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta (2004).
28. Bennett, M. A.; Saxby, J. D.: *Inorg. Chem.* 7, 321 (1968).
29. Dvořáková G.: Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta (2005).
30. Sang-ill, L.; Sang-chul, S.; Tae-jeong, K.: *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.*, 34, 2377 (1996).
31. Marigo, M.; Marsich, N.; Farnetti, E.: *J. Mol. Catal, A-Chem.*, 187,169 (2002).
32. Kanki, K.; Misumi, Y.; Masuda, T.: *J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.*, 40, 1075 (2002).
33. Filipuzzi, S.; Farnetti, E.: *J. Mol. Catal, A-Chem.*, 238, 111 (2005).
34. Zhang, Y.; Wang, D.; Wurst, K.; Buchmeiser, M. R.: *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 5728 (2005).

35. Balcar, H.; Sedláček, J.; Svoboda, J.; Žilková, N.; Vohlídal, J.; Pacovská, M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 68, 1861 (2003).
36. Balcar, H.; Čejka, J.; Sedláček, J.; Svoboda, J.; Bastl, Z.; Pacovská, M.; Vohlídal, J.: *in Well-Defined Initiator Systems for Specialty Chemical Synthesis, Tailored Polymers and Advanced Material Application* (Y. Imamoglu and L. Bencze eds) Kluwer Academic Publishers, pp. 155 (2003).
37. Svoboda, J.; Bláha, M.; Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Balcar, H.; Mav-Golež, I.; Žigon, M.: *Acta Chim. Slov.* 53, 407 (2006)
38. Mastrorilli, P.; Rizzuti, A.; Suranna, G. P.; Nobile, C. F.: *Inorg. Chim. Acta*, 304, 17 (2000).
39. Mastrorilli, P.; Nobile, C. F.; Suranna, G. P.; Corradi, A.; Leonelli, C.; Veronesi, P.: *Appl. Organomet. Chem.*, 17, 711 (2003).
40. Mastrorilli, P.; Nobile, C. F.; Rizzuti, A.; Suranna, G. P.; Acierno, D.; Amendola, E.: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 178, 35 (2002).
41. Sedláček, J.; Pacovská, M.; Rédrová, D.; Balcar, H.; Biffis, A.; Corain, B. Vohlídal, J.: *Chemistry A European Journal* 8, 366 (2002).
42. Welton, T.: *Chem. Rev.*, 99, 2071 (1999).
43. Mastrorilli, P.; Nobile, C. F.; Gallo, V.; Suranna, G. P.; Farinola, G.: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 184, 73 (2002).
44. Mastrorilli, P.; Nobile, C. F.; Gallo, V.; Suranna, G. P.; Giannandrea, R.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 145, 535 (2003).
45. Trhlíková, O.: Diplomová práce předkládaná k obhajobě, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta (2007).
46. Vohlídal, J.; Rédrová, D.; Pacovská, M.; Sedláček J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 58, 2651 (1993).