

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
Přírodovědecká fakulta  
**Katedra fyzikální a makromolekulární chemie**

---

POLYMERIZACE A CYKLOTRIMERIZACE  
1,4-DIETHYNYLBENZENU KATALYZOVANÁ KOMPLEXY  
RHODIA

Bakalářská práce  
studijního programu Klinická a toxikologická analýza



**Předmětová slova:** Makromolekulární chemie, kojugované polymery, koordinační polymerizace, cyklotrimerizace

**Klíčová slova:** Polyacetyleny, 1,4-diethynylbenzen, Rh katalyzátory, heterogenizované katalyzátory, polymerní sítě, bifunkční monomery

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

# Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou 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.....*3.6.2008*.....

.....*Lucie Čtyřpávková*.....

podpis

Především bych chtěla poděkovat svému školiteli RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr. Za odborné vedení, zájem a ochotu kdykoli pomoci při vyhodnocování experimentálních výsledků.

Děkuji RNDr. Jiřímu Zedníkovi, PhD za změření NMR spekter.

Dále děkuji všem členům KFMCH PřF UK, kteří mi pomohli při zpracování mé bakalářské práce, za poskytnutí rad a vytvoření příjemného pracovního prostředí.

# Obsah

<b>Seznam použitých zkratk</b>	7
<b>1 Úvod</b>	8
<b>2 Literární přehled</b>	9
2.1 Konjugované polymery a oligomery odvozené od monofunkčních arylacetylenů	9
2.1.1 Polyvinyleny – příprava koordinační polymerizací na homogenních katalyzátorech	10
2.1.2 Příprava polyvinylenů využívající heterogenní katalýzy	11
2.1.3 Cyklotrimery monofunkčních arylacetylenů	12
2.2 Polymery a oligomery odvozené od bifunkčních arylacetylenů	13
2.2.1 Polyvinyleny odvozené od bifunkčních arylacetylenů	13
2.2.2 Cyklopolymery odvozené od bifunkčních arylacetylenů	15
<b>3 Cíle práce</b>	17
<b>4 Experimentální část</b>	18
4.1 Použité chemikálie	18
4.2 Polymerizace na homogenních katalyzátorech	19
4.3 Polymerizace na heterogenním katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$	19
4.4 Metody	20
4.4.1 Size Exclusion Chromatography (SEC)	20
4.4.2 Zpracování SEC chromatogramů	20
4.4.3 Nukleární magnetická rezonance (NMR)	21
<b>5 Výsledky a diskuse</b>	22
5.1 Polymerizace DEB katalyzovaná $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$	22
5.2 Polymerizace DEB na heterogenním katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$	24
5.3 Cyklotrimerizace monoethynylbenzenů katalyzovaná $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$	29
5.4 Cyklopolymerizace DEB katalyzovaná komplexy Rh a Ir	33

5.5	Kopolycyklotrimerizace DEB s 4-tBuPhA katalyzovaná [Rh(CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> acac] a [Rh(CO) <sub>2</sub> acac]	38
5.6	Využití <sup>1</sup> H NMR spektroskopie při určování složení a polymerizačního stupně polycyklotrimerů DEB	41
6	<b>Závěr</b>	44
7	<b>Seznam použité literatury</b>	45

## Seznam použitých zkratk

- $M$  – relativní molekulová hmotnost  
 $M_n$  – číselní střed molekulové hmotnosti  
 $M_w$  – hmotnostní střed molekulové hmotnosti  
 $t_r$  – retenční čas  
 $t$  – reakční doba  
SEC – Size Exclusion Chromatography  
NMR – Nukleární magnetická rezonance  
PBI – polybenzimidazol  
THF – tetrahydrofuran  
PhA – fenylacetylen  
DEB – 1,4-diethynylbenzen  
4-tBuPhA – (4-tercbutylfenyl)acetylen  
4-CF<sub>3</sub>PhA – (4-trifluoromethylfenyl)acetylen  
Et<sub>3</sub>N – triethylamin  
 $Y(P)$  – výtěžek polymerů (%)  
 $Y(O)$  – výtěžek oligomerů (%)  
 $Y(LO)$  – výtěžek lineárních oligomerů (%)  
 $Y(C)$  – výtěžek cyklotrimerů (%)  
[KAT] – koncentrace katalyzátoru  
[MON] – koncentrace monomeru  
[KOKAT] – koncentrace kokatalyzátoru  
[Rh] – koncentrace rhodia  
 $N$  – polymerizační stupeň  
 $N_{DEB}$  – kopolymerizační stupeň diethynylbenzenu  
 $A$  – aromatické vodíky  
 $E$  – acetylenické vodíky  
MtL – katalytické centrum  
M-MtL – komplex monomer-aktivní centrum  
 $P_n$  – polymerní řetězec  
TON – turn over number  
 $\lambda_{max}$  – vlnová délka maxima v UV/VIS spektru absorpce



# 1 Úvod

S materiály na bázi polymerů se již řadu desetiletí setkáváme na každém kroku jako s materiály konstrukčními, obalovými a izolačními. Po těchto aplikacích jsou využívány tzv. pasivní vlastnosti polymerů. V posledních několika desetiletích je polymerní výzkum intenzivně směřován též do oblasti přípravy studia polymerů s tzv. **aktivními funkčními vlastnostmi**. Ve skupině elektronicky a optoelektronicky aktivních polymerů je velká pozornost věnována  **$\pi$ -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.

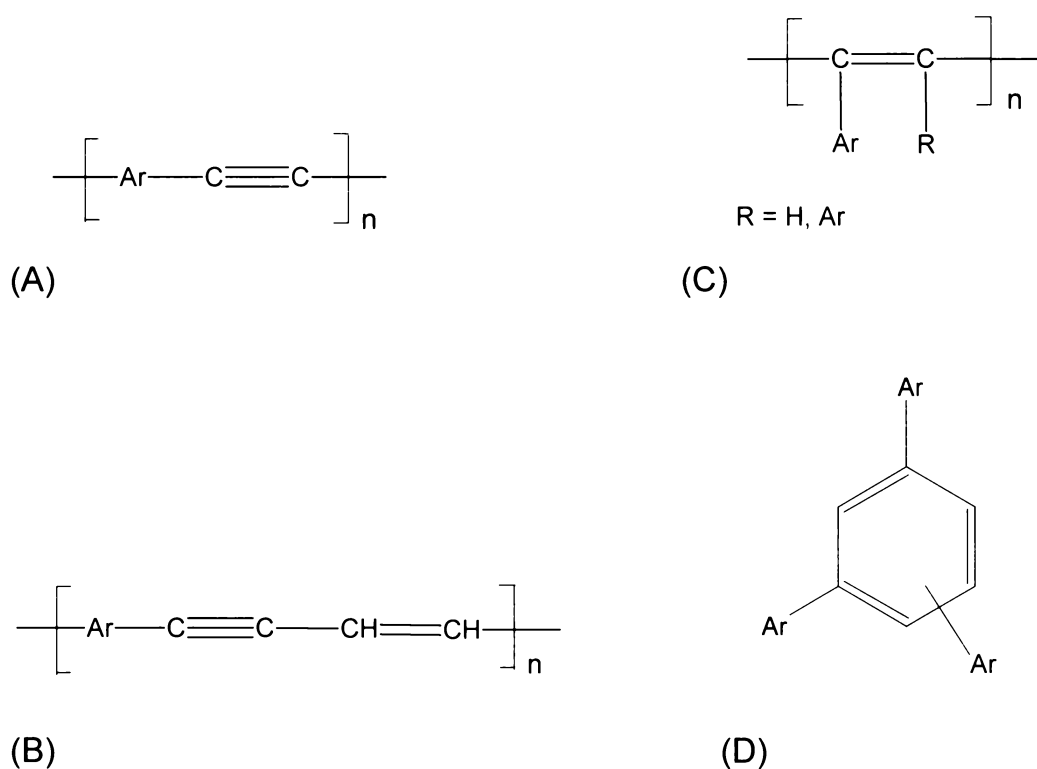
Důležitou podskupinou konjugovaných polymerů tvoří polymery a oligomery připravené polymerizací a oligomerizací substituovaných **monofunkčních** arylacetylenů. Tyto materiály vykazují vysoký obsah  $\pi$ -vazeb, které se ve větší či menší míře dostávají do vzájemné konjugace. S ohledem na praktické využití je velmi významná (i) většinou dobrá rozpustnost produktů umožňující přípravu funkčních prvků cestou nanášení z roztoku a (ii) široká škála možností ovlivňovat funkční vlastnosti volbou substituentů s různými elektronickými a sterickými vlivy.

Aplikace některých syntetických postupů známých z přípravy těchto materiálů na polymerizaci a kopolymerizaci **bifunkčních** acetylenických monomerů (tj. diethynylderivátů) otvírá cestu k přípravě zajímavých konjugovaných struktur s různým rozsahem větvení a zejména s novými možnostmi postpolymerizační transformace (řízené sesíťování, zavedení dalších funkčních substituentů využívající reaktivitu postranních ethynylových skupin). S ohledem na bifunkční charakter monomerů bude řízená polymerizační transformace diethynylderivátů jistě náročnější než v případě jejich monoethynylovaných analogů a velké úsilí bude nutno věnovat zejména uspokojivé rozpustnosti vznikajících produktů. **Předkládaná práce spadající do oblasti výzkumu konjugovaných polymerů, který je dlouhodobě prováděn na KFMCH PŘF UK, představuje první studii věnovanou řízené polymerizační transformaci bifunkčního acetylenického monomeru s využitím katalýzy komplexu Rh. Práce se konkrétně zabývá transformací 1,4-diethynylbenzenu cestou řetězové polymerizace, polycyklotrimerizace a kopolycyklotrimerizace.**

## 2 Literární přehled

### 2.1 Konjugované polymery a oligomery odvozené od monofunkčních arylacetylenů

Monofunkční arylacetyleny představují velmi zajímavý výchozí „materiál“ pro přípravu celé řady konjugovaných oligomerních a polymerních struktur. Nejběžnější polymery a oligomery odvozené od těchto monomerů jsou ukázány na Obr. 1. Rozsah konjugace je v jednotlivých strukturách možno většinou částečně ovlivňovat (i) délkou polymerního řetězce, (ii) v případě polymeru s dvojnými vazbami v řetězci pak jejich konfigurací a (iii) typem arylů nebo arylenů ve struktuře. Další vlastnosti, zejména rozpustnost, optické a spektrální chování, jsou pak ovlivnitelné (laditelné) substituenty navázanými do volných poloh arylových (arylenových) částí monomerních jednotek [1-4].



**Obr. 1:** Nejběžnější polymery a oligomery odvozené od monofunkčních arylacetylenů: poly(arylethynylene)y (A), poly(arylenebutenyne)y (B), polyvinylene neboli polyacetylene (C) a cyklotrimery arylacetylenů (D)



Vysoce aktivní katalyzátory polymerizací substituovaných acetylenů jsou odvozeny zejména od následujících přechodných kovů: W, Mo, Rh, Ta, Nb (Tab. 1). Při polymerizacích monosubstituovaných monomerů se v poslední době používá zejména komplexů Rh s cyklodienovými ligandy, které většinou poskytují stereoregulární polymery s vysokým obsahem cis dvojných vazeb. Tyto katalyzátory jsou vysoce rezistentní vůči polárním skupinám složek reakčního systému, kyslíku a vzdušné vlhkosti. Polymerizace katalyzované těmito katalyzátory (na rozdíl od polymerizací využívajících např. W a Mo katalyzátory) tedy není nutno provádět v inertní atmosféře nebo ve vakuu.

**Tab. 1:** Přehled působnosti katalyzátorů odvozených od jednotlivých přechodných kovů při polymerizaci substituovaných acetylenů

Katalyzátor odvozen od:	Mechanismus polymerizace:	Katalyzátor polymerizuje monomery:
W, Mo	metathesní	Monosubstituované disubstituované
Rh	inzertní	pouze monosubstituované
Ta, Nb	není znám	pouze disubstituované

### 2.1.2 Příprava polyvinylenu využívající heterogenní katalýzy

Heterogenně katalyzovaná reakce představuje provedení reakce, kdy je katalyzátor oproti roztoku monomeru v jiné (v tomto případě pevné) fázi. Heterogenizované katalyzátory jsou tvořeny organometalickými katalyticky aktivními komplexy, které jsou zakotvené na vhodný nerozpustný (pevný) porézní nosič. I když je katalyzátor k poréznímu nosiči vázán kovalentní vazbou, zachovává si své katalytické vlastnosti. Výhoda heterogenní katalýzy je ta, že můžeme velmi snadno oddělit reakční produkty od katalyzátoru (např. filtrace, usazení katalyzátoru a odsátí produktu). Významně omezíme kontaminaci produktů zbytky katalyzátoru a můžeme připravit velmi čisté produkty. Další výhodou heterogenních katalyzátorů je jejich větší stabilita, možnost opakovaného použití a případně i použití v průtokovém reaktoru.

Použití heterogenních katalyzátorů v polymerní syntéze má svá kritéria. Hlavním požadavkem je velikost pórů pevného nosiče organometalického komplexu, neboť póry

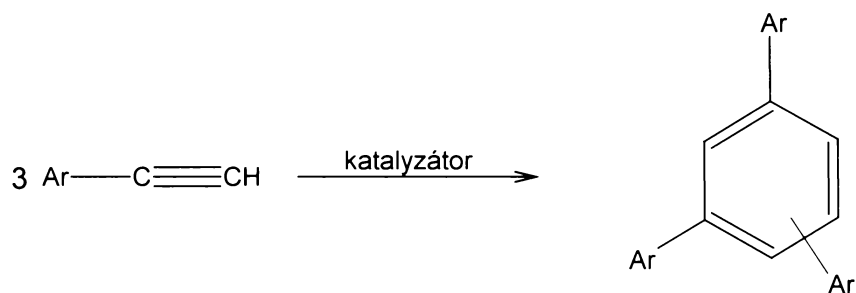
musí být dostatečně velké, aby mohlo dojít k odplavení vzniklých makromolekul do okolního reakčního prostředí. Jako vhodné se ukazují tzv. nosiče mesoporézního typu s průměrem pórů 3 – 30 nm. Patří sem anorganické nosiče typu křemíkatých mesoporézních sít a nosiče na bázi nerozpustných v rozpouštědle bobtnajících polymerů a kopolymerů. S jejich použitím pak byly vyrobeny aktivní heterogenizované katalyzátory se zakotvenými Rh komplexy, které jsou uvedeny v následujícím přehledu:

- Katalyzátor vzniklý přímým zakotvením komplexu  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$  na nemodifikovaná mesoporézní molekulová síta. Katalyzátor je ukotven na nosič pomocí rhodia přes jeden atom kyslíku [5].
- Katalyzátor vzniklý zakotvením komplexu  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  na mesoporézní molekulová síta modifikovaná  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , kde je komplex vázán vazbou N – Rh [6].
- Katalyzátor vzniklý kopolymerizací komplexu  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{AAEMA})]$  (AAEME = deprotonovaná forma 2-(acetoxy)ethylmethakrylátu) s monofunkčními a bifunkčními monomery akrylátového typu [7].
- Katalyzátor vzniklý přímým zakotvením komplexu  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  na polybenzimidazol (PBI). Katalyzátor je vázán přes rhodium na dusíkové atomy PBI [8].

Všechny tyto katalyzátory se ukázaly jako aktivní při heterogenně katalyzované polymerizaci fenylacetalenu (PhA) a některých jeho derivátů. Při reakci vznikal vysokomolekulární polymer s  $M_w$  řádu  $10^5$  a s kontaminací zbytky Rh o více než dva řády nižší než při srovnatelné homogenní polymerizaci.

### 2.1.3 Cyklotrimery monofunkčních arylacetylenů

Cyklotrimerizace monosubstituovaných acetylenů je reakce, při které ze tří molekul monomeru vzniklá molekula cyklotrimera, tedy trisubstituovaného benzenu (Obr. 4). Je-li substituentem monomeru vhodný aren nebo substituovaný aren, je možno získat produkt s vyšším rozsahem konjugace.



**Obr. 4:** Cyklotrimerizace monosubstituovaných acetylenů

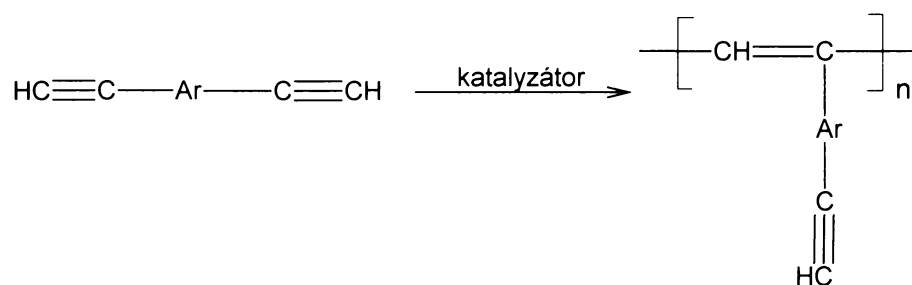
Cyklotrimerizace může být katalyzovaná sloučeninami a komplexy řady přechodných kovů, často cyklotrimerizace doprovází (jako nežádoucí vedlejší reakce) polymerizaci acetylenů cílenou na přípravu polyvinylenových polymerů. Detailně se touto reakcí zabýval Prof. Masuda [9] a spolupracovníci, kteří prokázali aktivitu katalytických systémů na bázi  $\text{TaCl}_5$  a  $\text{NbCl}_5$  kombinovaných s organometalickými kokatalyzátory při cyklotrimerizaci PhA. Produktem reakce byla vždy směs 1,2,4- a 1,3,5- izomerů trifenylobenzenu, jejíž složení výrazně záviselo na složení katalytického systému, rozpouštědla a reakční teplotě (1,2,4/1,3,5 = 94/6 – 19/81). S použitím těchto katalyzátorů se podařilo cyklotrimerizovat i méně běžné monomery, např. ferrocenylacetylen [10]. V nedávné době bylo na KFMCH PŘF UK zjištěno, že některé komplexy Rh složením podobné komplexům aktivním při polymerizaci acetylenů, avšak s acyklickými dienovými ligandy, jsou též cyklotrimerizačně aktivní. Na rozdíl od katalyzátorů odvozených od Ta a Nb nevyžadují komplexy Rh práci v inertní atmosféře a v bezvodých rozpouštědlech.

## 2.2 Polymery a oligomery odvozené od bifunkčních arylacetylenů

### 2.2.1 Polyvinyleny odvozené od bifunkčních arylacetylenů

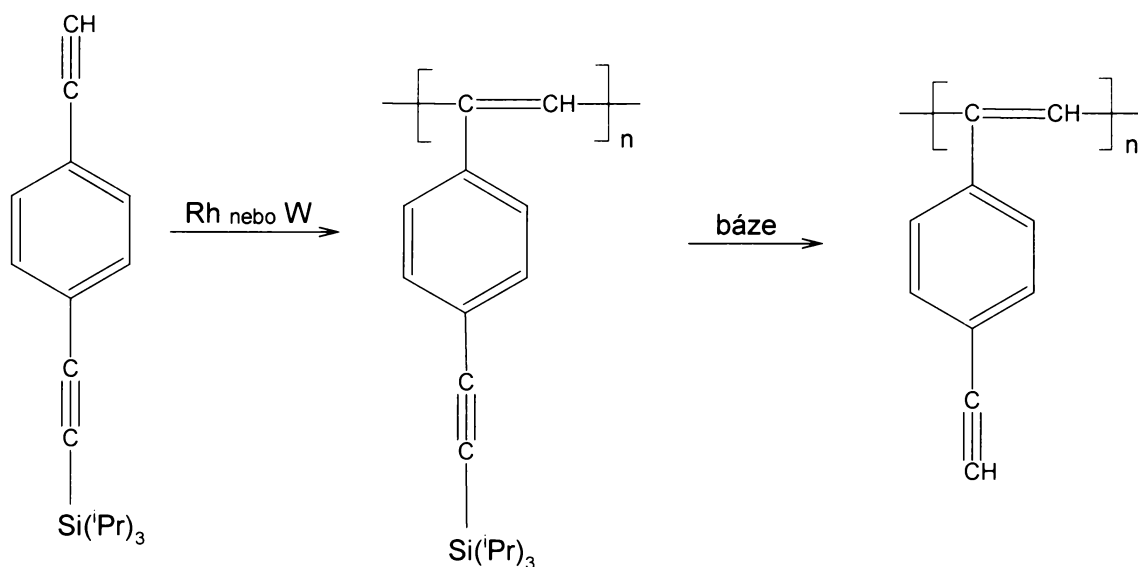
Aplikace syntetických postupů známých z přípravy polyvinylenu cestou polymerizace monoethynylovaných (monofunkčních) monomerů (Obr. 2) na polymerizaci diethynylderivátů (bifunkčních monomerů) otvírá cestu k přípravě polyvinylenu obsahujících v substituentech nezreagované ethynylové skupiny (Obr. 5). Tyto skupiny jsou zajímavé s ohledem na možnosti postpolymerizační modifikace (řízení sesíťování, zavedení dalších funkčních substituentů). Je zřejmé, že v porovnání s polymerizací monofunkčních monomerů bude řízená polymerizace bifunkčních monomerů výrazně

náročnější. Bifunkční monomery (monomery se dvěma polymerizovatelnými skupinami) mají při řetězové polymerizaci tendenci tvořit rozvětvené a následně sesíťované (nerozpustné) struktury. Udržení rozpustnosti je tedy klíčovým momentem polymerizací bifunkčních monomerů. V případě polymerizace diethynylarenů lze očekávat jistý pokles reaktivity na postranních skupinách monomerů (v porovnání s reaktivitou ethynylů monomeru) a to (i) z obecného důvodu ztížené sterické dostupnosti a (ii) z důvodu poklesu elektronové hustoty na trojné vazbě (elektrony jsou přes sousední aren částečně zapojeny do konjugace s rostoucím polyenovým řetězcem). Jistých úspěchů v těchto polymerizacích bylo dosaženo M. Yangem a spolupracovníky, kteří polymerizovali 1,4-diethynylbenzen (DEB) s použitím méně běžných katalyzátorů odvozených od komplexů Ni, Co a Pd. Katalyzátory od Ni a Pd poskytovaly rozpustné homopolymery DEB s hodnotami  $M_w$  do  $2 \cdot 10^4$  [11, 12], katalyzátory na bázi Co poskytly rozpustný produkt jen při kopolymerizaci DEB s PhA ( $M_w$  do  $2 \cdot 10^4$ ) [13].



**Obr. 5:** Polymerizace disubstituovaných arylacetylenů

Poly[(ethynylfenyl)acetylen] lze ve vysoce definované podobě připravit i jinak než přímou polymerizací DEB. Jedna z cest publikovaná skupinou KFMCH PŘF UK je ukázána na Obr. 6. Nevýhodou této cesty je však nutnost vycházet z (4-triisopropylsilylethynyl)fenylacetylenu, tedy z komplikovaně syntetizovatelného monomeru s jednou chráněnou trojnou vazbou [14, 15].

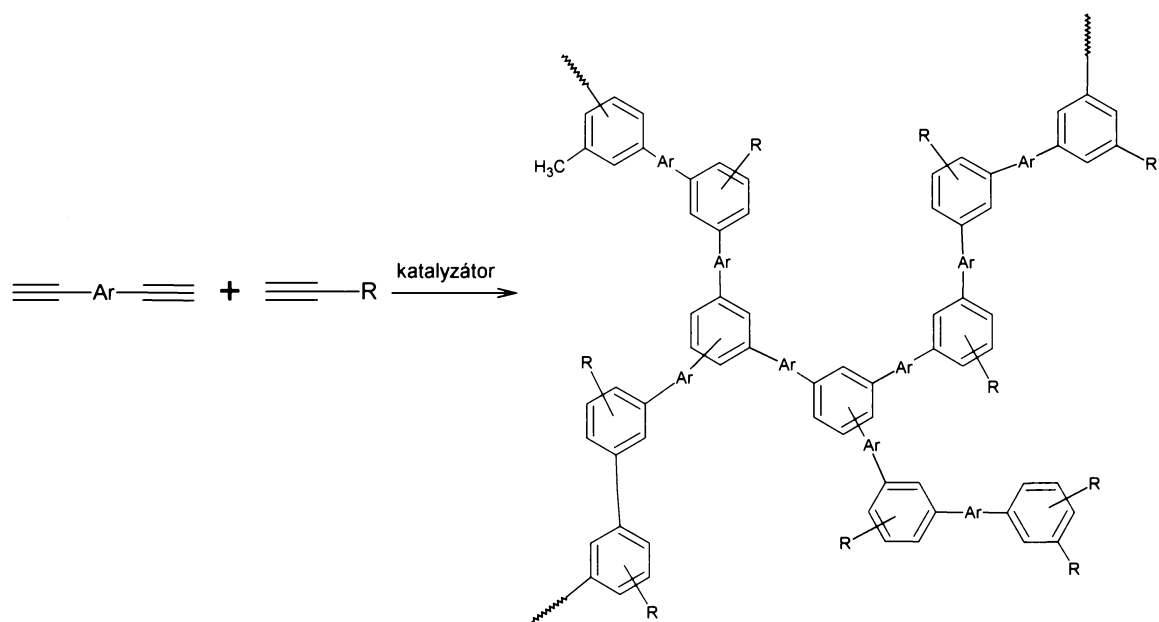


**Obr. 6:** Nepřímá cesta přípravy poly[(ethynylfenyl)acetylen]u

### 2.2.2 Cyklopolymery odvozené od bifunkčních arylacetylenů

Aplikace syntetických postupů známých z přípravy cyklotrimerů monoethynylovaných (monofunkčních) monomerů (Obr. 4) na cyklotrimerizaci diethynylderivátů (bifunkčních monomerů) otvírá cestu k přípravě rozpustných polymerních struktur typu intenzivně větvených polymerních sítí (Obr. 7). Tyto struktury jsou zajímavé s ohledem na vysoký stupeň konjugace a jako i v předchozím případě na možnost postpolymerizační transformace nezreagovaných postranních ethynylů. Stejně tak bude klíčovým momentem syntézy udržení rozpustnosti produktu. Reakcí se nedávno zabýval B. Z. Tang a spolupracovníci, kteří použili homogenní katalyzátor na bázi TaCl<sub>5</sub> a polycyklotrimerizovali některé diethynylareny (např. 1,4-diethynylbenzen, 4,4'-diethynylbiphenyl a 2,5-diethynylthiofen). Získaný produkt byl ve všech případech nerozpustný. Rozpustný produkt byl získán při kopolyklotrimerizaci těchto diethynylarenů s dostatečným množstvím vyšších alkynů (1-heptyn až 1-dodecyn). Tyto komonomery jednak omezovaly vzájemné propojování nižších polycyklotrimerických útvarů a jednak zvyšovaly rozpustnost produktu díky zabudování vyšších alkylů do struktury [16, 17].





**Obr. 7:** Příprava kopolymerní větvené sítě

### 3 Cíle práce

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

- 1) Prostudovat možnost transformace 1,4-diethynylbenzenu cestou řetězové polymerizace na rozpustný, převážně lineární polymer, jehož substituenty budou obsahovat nezreagované ethynylové skupiny vhodné pro následné polymer-modifikační transformace.
- 2) Prostudovat možnost homopolycyklotrimerizace a kopolycyklotrimerizace 1,4-diethynylbenzenu na rozpustné polymerní struktury typu intenzivně větvených polymerních sítí.

## 4 Experimentální část

### 4.1 Použité chemikálie

#### Monomery

1,4-Diethynylbenzen (DEB) (Aldrich, 96%) (bílá krystalická látka, bod tání 94-98°C) DEB byl používán bez dalšího čištění jako výchozí bifunkční monomer pro polymerizace.

Fenylacetylen (PhA) (Aldrich) byl používán bez dalšího čištění.

(4-Trifluoromethylfenyl)acetylen (4-CF<sub>3</sub>PhA) (Aldrich) byl používán bez dalšího čištění.

(4-Tercbutylfenyl)acetylen (4-tBuPhA) (Aldrich, 96%) byl používán bez dalšího čištění.

#### Homogenní katalyzátory

Acetylacetonatocyklookta-1,5-dienrhodium [Rh(COD)acac] (Aldrich, 99%)

Acetylacetonatobis(ethylene)rhodium [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] (Strem)

(Acetylacetonato)dikarbonylrhodium [Rh(CO)<sub>2</sub>acac] (Aldrich, 98%)

(Acetylacetonato)dikarbonyliridium [Ir(CO)<sub>2</sub>acac] (Aldrich)

(Chloro)dikarbonylrhodium dimer [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (Aldrich, 97%)

Chlorocyklookta-1,5-dienrhodium dimer [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> (Aldrich)

Katalyzátory byly použity bez dalšího čištění.

#### Heterogenní katalyzátor

Chlorocyklookta-1,5-dienrhodium dimer zakotvený na PBI, [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> /PBI, (obsah Rh 3,07 hm %) byl připraven Dr. Sedláčkem nanesením [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> z roztoku na porézní polybenzimidazolový (PBI) nosič.

#### Další chemikálie

Tetrahydrofuran (THF) (Aldrich). THF byl bez dalšího čištění používán jako eluční činidlo pro SEC chromatografii.

Dichlormethan (Aldrich) byl před každou polymerizací predestilován na koloně z P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Methanol (Aldrich) byl používán bez dalšího čištění.

Chloroform (Aldrich) byl používán bez dalšího čištění.

Benzen (Aldrich) byl používán bez dalšího čištění.

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

## 4.2 Polymerizace na homogenních katalyzátorech

Polymerizace byly provedeny za laboratorní teploty v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Po rozpuštění katalyzátoru a monomeru v rozpouštědle byl roztok monomeru vnesen do roztoku katalyzátoru. V některých případech byl k roztoku katalyzátoru 30 minut před přidáním monomeru přidán ještě kokatalyzátor. Pokud byla reakční směs rozdělena na části, jedna část sloužila jako referenční a k ostatním byly přidány další reagenty. Výchozí koncentrace základních reaktantů reakční směsi byly následující: koncentrace katalyzátoru,  $[\text{KAT}] = 6$  a  $24$  mmol/l, koncentrace kokatalyzátoru,  $[\text{KOKAT}] = 24$  mmol/l, koncentrace monomeru,  $[\text{MON}] = 0,2, 0,6, 1,2$  a  $2,4$  mol/l.

Průběh polymerizace v čase byl sledován metodou SEC. První vzorek pro analýzu byl z reakční směsi odebrán 10 minut po začátku polymerizace, poslední obvykle po 48 hodinách. Bylo odebráno  $5 \mu\text{l}$  reakční směsi a rozpuštěno v  $0,5$  ml THF. Pomocí mikrostříkačky Hamilton bylo na kolonu SEC injektováno  $20 \mu\text{l}$  takto připraveného roztoku. Po posledním odběru byla reakční směs terminována, tedy převedena do methanolu ( $30$  ml). Vzniklý polymer byl vysrážen, neboť se v methanolu nerozpouští. Takto sražený polymer byl izolován filtrací nebo centrifugací, promýván methanolem a sušen za laboratorní teploty. Supernatant po izolaci polymeru s obsahem oligomerní frakce byl odpařen na vakuové odparce při  $30$  °C. Výtěžek polymeru,  $Y(\text{P})$ , na konci reakce byl stanoven gravimetricky. Pokud bylo možné izolovat čistou oligomerní frakci jen odpařením, byl gravimetricky stanoven výtěžek oligomerů,  $Y(\text{O})$ . Hodnoty  $Y(\text{P})$  a  $Y(\text{O})$  pro jednotlivé odběry v průběhu polymerizace byly vypočteny na základě ploch píků daných SEC chromatogramů. Dále byly určeny hmotnostní charakteristiky vznikajících polymerů v průběhu polymerizace. Finální čistota polymerní a oligomerní frakce byla kontrolována pomocí metody SEC, kdy byl  $1$  mg vysušeného produktu rozpuštěn v  $1$  ml THF a nanesen ( $20 \mu\text{l}$ ) na kolonu.

## 4.3 Polymerizace na heterogenním katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$

Odvážené množství katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$  bylo dispergováno v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  po dobu 30 minut, poté byl přidán roztok monomeru. Reakce byla sledována metodou SEC obdobně jako v předcházejícím případě. Před odběrem vzorku bylo vždy na cca 5 minut

přerušeno míchání reakční směsi a heterogenní katalyzátor ponechán sedimentovat. Při ukončení reakce byla kapalná fáze z reakčního systému kvantitativně oddělena a převedena do methanolu, kde se vzniklý polymer vysrážel. Hodnoty  $Y(P)$  byly určeny stejně jako v předcházejících případech.

## 4.4 Metody

### 4.3.1 Size Exclusion Chromatography (SEC)

Průběh polymerizace byl sledován pomocí aparatury SEC, se třemi kolonami v sériovém uspořádání se styragelovou náplní Mixed A, Mixed B, Mixed C (Polymer Laboratories, UK). K detekci byl používán koncentrační UV detektor (UVD 250, Watrex, Praha). Měření bylo provedeno při vlnové délce 254 nm, která odpovídá intenzivní absorpci fenylových skupin. Jako mobilní fáze byl použit THF se stálou průtokovou rychlostí 0,7 ml/min. Vzorek v objemu 20  $\mu$ l byl nanesen na kolonu mikrostříkačkou Hamilton. Systém kolon aparatury SEC s uvedeným koncentračním detektorem byl kalibrován pomocí série polystyrenových (PS) standardů s úzkými distribucemi molekulových hmotností v rozsahu  $2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^6$  (kalibrační sada Polymer Laboratories, UK). Kalibrací byla získána závislost  $\log M_p$  na  $t_r$ .  $M_p$  je molekulová hmotnost PS standardu a  $t_r$  je retenční čas odpovídající maximu píku daného standardu. Kalibrace kolon provedl a průběžně kontroloval Dr. J. Zedník (KFMCH).

### 4.3.2 Zpracování SEC chromatogramů

Pomocí SEC analýzy vzorků odebíraných z reakční směsi lze určit a průběžně pozorovat zastoupení a hmotnostní charakteristiky polymerní a oligomerní frakce ve směsi v průběhu polymerizace. Zastoupení frakcí lze zjistit na základě absolutní plochy pod jednotlivými píky. Molekulárně hmotnostní charakteristiky významné především pro polymer byly určeny pomocí vyhodnocovacího programu Clarity. Princip vyhodnocení je následující: po ohraničení začátku a konce píku je každému zaznamenanému retenčnímu času mezi těmito mezemi přiřazena podle PS kalibrace odpovídající molekulová hmotnost

$M_i$ . V každém vzorku je pro daný retenční čas odezva detektoru přímo úměrná hmotnostnímu zastoupení frakce o hodnotě  $M_i$ . Po získání těchto dat mohou být počítačově vyhodnoceny molekulárně hmotnostní charakteristiky pro daný vzorek. Pro potřeby této práce byly určeny tyto charakteristiky: číselný střed molekulové hmotnosti ( $M_n$ ), hmotnostní střed molekulové hmotnosti ( $M_w$ ) a index polydisperzity ( $I_n$ ). Tyto charakteristiky jsou definovány 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  $m$  je celková hmotnost makromolekul ve vzorku,  $n_i$  je látkové množství a  $m_i$  hmotnost makromolekul s molekulovou hmotností  $M_i$ .

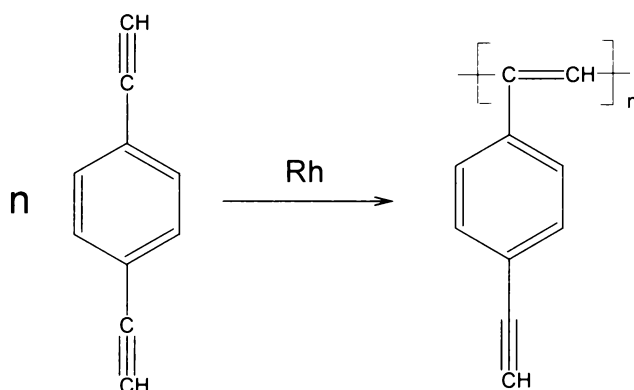
#### 4.3.3 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

$^1\text{H}$  NMR analýzy vzorků polymerů byly provedeny na přístroji Varian Unity INOVA 400. Vzorky byly měřeny jako roztoky v THF –  $d_8$ ,  $\text{CDCl}_3$  a v  $\text{C}_6\text{D}_6$ , měření provedl RNDr. J. Zedník, PhD (KMFCH).

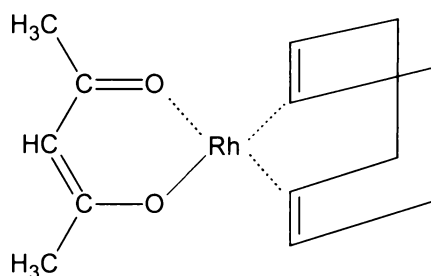
## 5 Výsledky a diskuse

### 5.1 Polymerizace DEB katalyzovaná [Rh(COD)acac]

V této kapitole byla studována homogenně katalyzovaná polymerizace DEB (Obr. 8) na komplexu [Rh(COD)acac] (Obr. 9). Reakce byly provedeny na vzduchu za laboratorní teploty v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nebo  $\text{CH}_3\text{OH}$  o koncentraci katalyzátoru v reakční směsi [KAT] = 6 mmol/l a počáteční koncentraci monomeru [MON] = 0,6 mol/l. Reakce byly sledovány metodou SEC. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 2.



**Obr. 8:** Polymerizace DEB katalyzovaná [Rh(COD)acac]



**Obr. 9:** Komplex [Rh(COD)acac]

**Tab. 2:** Výtěžky polymeru,  $Y(P)$ , a hmotnostní a číselné středy molekulových hmotností polymeru,  $M_w$  a  $M_n$ , dosažené při polymerizaci DEB v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$  katalyzované  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ . Laboratorní teplota,  $[\text{KAT}] = 6 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{MON}] = 0.6 \text{ mol/l}$ .

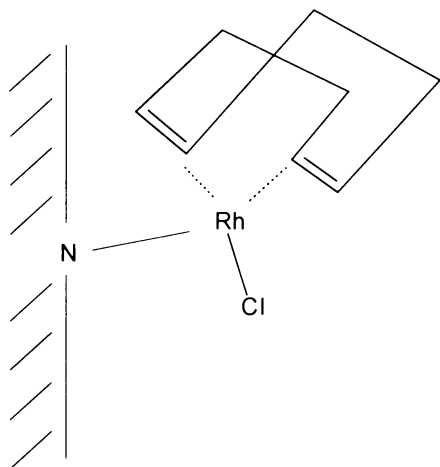
Rozpouštědlo	$t/\text{min}$	$Y(P) \%$	$10^{-3}M_w$	$10^{-3}M_n$
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	5	23	440	29
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	45	59	nerozpustné	
$\text{CH}_3\text{OH}$	60	18	nerozpustné	

Jak je patrné z Tab. 2, v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  je DEB transformován na poly(DEB) s uspokojivým výtěžkem (59 % za 45 min), polymer však v průběhu reakce ztrácí svou rozpustnost. Vzorek odebraný po 5 min reakce z reakční směsi je dokonale homogenní (výtěžek polymeru 23 %, což odpovídá koncentraci 17 mg/ml). Zhruba od desáté minuty reakce se však polymer začíná srážet z reakční směsi a po 45 min je veškerý polymer vysrážen. Ke ztrátě rozpustnosti dochází v důsledku prokřížování polymerních řetězců v roztoku, které vyústí ve tvorbu polymerní sítě. V návaznosti na tento experiment byla testována polymerizace DEB v prostředí methanolu. Methanol je znám jako špatné rozpouštědlo pro polyfenylacetyleny a pokud se používá jako polymerizační rozpouštědlo, probíhá v něm polymerizace jako srážecí reakce, tj. vznikající polymer je okamžitě srážen z reakční směsi (v jiných dobrých rozpouštědlech je pak po izolaci tento polymer rozpustitelný). Methanol byl tedy pro polymerizaci DEB zvolen s cílem minimalizovat dobu setrvání poly(DEB) v roztoku, tj. v kontaktu s katalyzátorem, s tím, že po izolaci by mohl být poly(DEB) rozpustný v dobrých rozpouštědlech. Jak je patrné z Tab. 2, tento předpoklad se nevyplnil. V methanolu byl sice DEB transformován na barevný produkt (evidentně polyacetylenového typu), který se dle očekávání srážel z reakční směsi, tento produkt byl však po izolaci nerozpustný v dobrých rozpouštědlech (THF,  $\text{CHCl}_3$ , toluen).



## 5.2 Polymerizace DEB na heterogenním katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$

Heterogenní katalyzátor  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$  byl připraven zakotvením  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  na porézní PBI z roztoku (viz Kap. 4.1.). Předpokládá se, že v průběhu kotvení dochází k disociaci původně bivalentního komplexu  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  na monojaderné částice  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]$ , které jsou koordinovány k dusíkovým atomům PBI nosiče [8] (Obr. 10).



**Obr. 10:** Zakotvená Rh částice v heterogenním katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$

Katalyzátor  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$  byl dříve úspěšně použit při heterogenně katalyzované polymerizaci PhA a některých dalších monoethynylderivátů. Při polymerizaci vznikal polymer v pórech katalyzátoru a plynule přecházel do kapalně fáze reakčního systému. Minimalizoval se tak kontakt polymeru s aktivními místy katalyzátoru. Jednoduchou izolací (odfiltrování katalyzátoru a vysrážení polymeru z kapalně fáze) byl pak získáván polymer, který byl minimálně kontaminován zbytky katalyzátoru. Použití  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$  pro polymerizaci DEB vycházelo z úvahy, že v daném póru katalyzátoru vzniká v daný čas vždy jen jedna makromolekula polymeru, tedy měl by být minimalizován kontakt více makromolekul s katalytickým centrem, a tak potlačeno větvení a síťování polymerních řetězců.

Vlastní polymerizace DEB byla provedena na vzduchu za laboratorní teploty v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  při koncentraci katalyzátoru vyjádřené jako koncentrace Rh  $[\text{Rh}] = 4,5 \text{ mmol/l}$  a výchozí koncentraci monomeru  $[\text{MON}] = 1,2 \text{ mol/l}$ .

Kromě DEB byla za stejných podmínek provedena srovnávací polymerizace PhA. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 3. Ukazuje se, že DEB je v přítomnosti  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$  transformován na vysokomolekulární poly(DEB) ( $M_w \sim 4 \cdot 10^4$ ), který zůstává dlouhodobě

rozpuštěn v roztoku (koncentrace 8 mg/ml) a zachovává si nízký index polydisperzity ( $M_w/M_n \sim 1,5$ ). Účinnost katalyzátoru, posuzovaná hodnotou  $Y(P)$  pro  $t = 24$  hod, je při polymerizaci DEB zhruba pětkrát nižší než při srovnávací polymerizaci PhA.

**Tab. 3:** Výtěžek polymeru,  $Y(P)$ , a hmotnostní a číselný střed molekulové hmotnosti polymerů,  $M_w$  a  $M_n$ , dosažené při heterogenní polymerizaci PhA a DEB katalyzované  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ .  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , laboratorní teplota,  $[\text{Rh}] = 4,5$  mmol/l,  $[\text{MON}] = 1,2$  mol/l.

Monomer	$t$ /hod	$Y(P)$ %	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$
PhA	1	2.2	39	19
PhA	24	28	55	19
DEB	1	1,6	36	26
DEB	24	5,0	46	30

Po ukončení polymerizace v čase  $t = 24$  hod byly oba polymery vysráženy  $\text{CH}_3\text{OH}$  a jako sraženina izolovány od zbytku reakční směsi. Po vysušení byly vzorky polymerů rozpuštěny v THF a analyzovány metodou SEC, kdy bylo zjištěno, že v poly(DEB) se po izolačním kroku vytvořila vysokomolekulární, ale stále rozpustná frakce (zastoupení 2 - 3 %,  $M_w > 2 \cdot 10^6$ ). Tato frakce se vytvořila pravděpodobně propojením již vzniklých polymerních jednotek poly(DEB) přes postranní ethynyly. Ze stejného důvodu došlo i ke zvýšení hodnoty  $M_w$  hlavní frakce na zhruba dvojnásobek hodnoty původní, při nárůstu indexu polydisperzity na hodnotu  $M_w/M_n = 2,6$ .

V případě srovnávacího poly(PhA) nedošlo ke vzniku vysokomolekulární frakce a hodnota  $M_w$  poly(PhA) po izolaci nenarůstá (naopak se mírně snižuje). Poly(PhA) totiž neobsahuje volné ethynylové skupiny a tak nemohlo dojít k propojování řetězců poly(PhA). Naopak došlo procesem izolace k mírné oxidativní degradaci a tedy k snížení hodnot  $M_w$ . Výsledky ukazuje Tab. 4.

**Tab. 4:** Hmotnostní a číselné středy molekulových hmotností polymerů,  $M_w$  a  $M_n$ , před a po izolaci polymerů z reakční směsi katalyzované  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ .

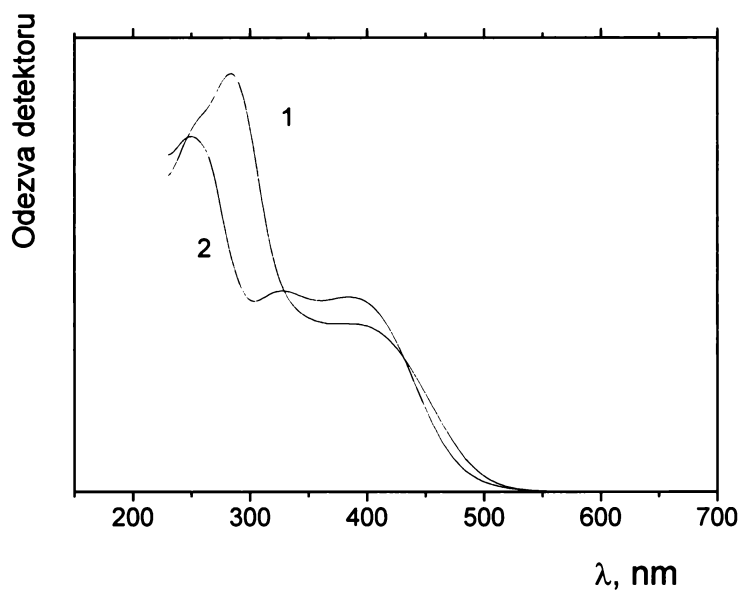
Polymer	před izolací		po izolaci	
	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$
Poly(PhA)	55	19	43	13
Poly(DEB)	46	30	87 <sup>a)</sup>	33 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>hodnoty pro hlavní frakci

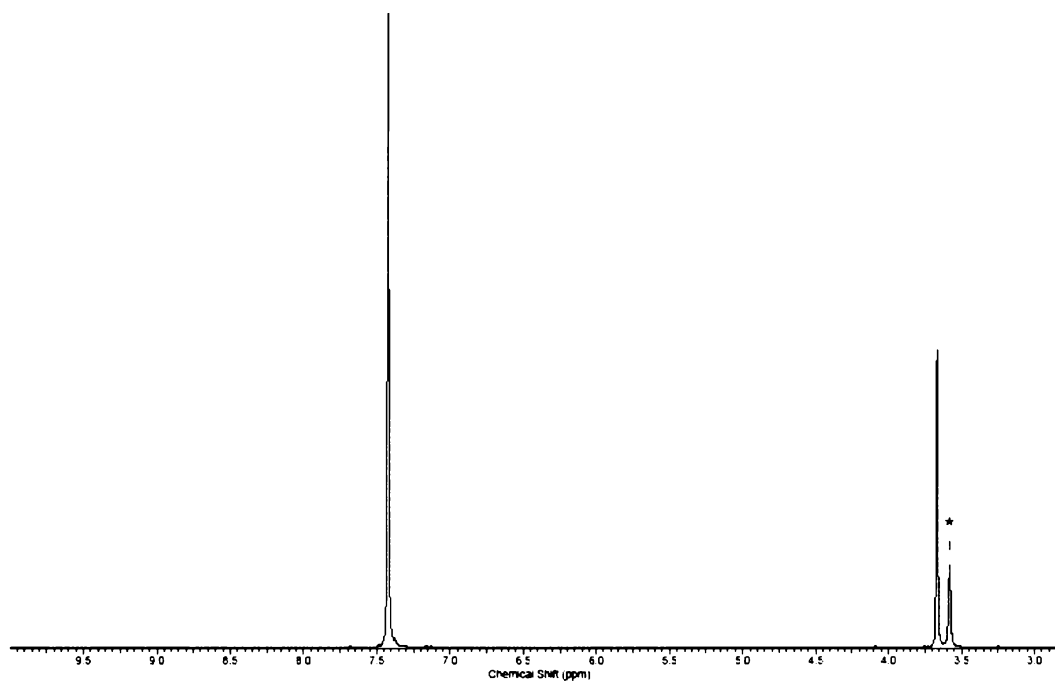
Metodou SEC/DAD, která umožňuje zaznamenávat UV/VIS spektra jednotlivých frakcí polydisperzního polymeru po jeho rozdělení na SEC koloně, byla pro poly(DEB) a poly(PhA) připravené na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$  sejmuta UV/VIS spektra, a to pro frakce s relativními molekulovými hmotnostmi  $M = 41\ 000$  (Obr. 11). Obě spektra vykazují absorpční pásy v UV oblasti, které odpovídají absorpci postranních skupin polymerů (vlnová délka maxima pásu pro poly(PhA),  $\lambda_{\text{max}} = 250$  nm, a pro poly(DEB),  $\lambda_{\text{max}} = 280$  nm). Vyšší hodnota  $\lambda_{\text{max}}$  pro poly(DEB) v porovnání s hodnotou pro poly(PhA) odráží vyšší rozsah konjugace ethynylfenylových postranních skupin poly(DEB) v porovnání s „pouze“ fenylovými skupinami poly(PhA). Obě spektra dále vykazují široké pásy s málo výraznými maximy ( $\lambda_{\text{max}} \sim 400$  nm) a hranami absorpce  $\lambda \sim 510$  nm). Tyto pásy odráží absorpci částečně konjugovaných hlavních polymerních řetězců a jsou co do polohy a intenzity velmi podobné v případě obou studovaných polymerů. Metoda SEC/DAD umožňuje dále sledovat závislost charakteru UV/VIS spektra na relativní molekulové hmotnosti polymeru. V případě studovaného vzorku poly(DEB) byla tato závislost sledovatelná v intervalu  $M = 7300 - 320000$ , přičemž v rozmezí těchto relativních molekulových hmotností nebyla pozorována žádná změna v UV/VIS spektrálních charakteristikách.

Na Obr. 12 je ukázáno  $^1\text{H}$  NMR spektrum monomeru DEB, na Obr. 13 pak  $^1\text{H}$  NMR spektrum poly(DEB) připraveného na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ . Spektrum monomeru s ohledem na symetrii molekuly obsahuje pouze dva úzké signály: (i) signál s hodnotou  $\delta = 3,67$  ppm odpovídá vodíkům ethynylových skupin, (ii) signál s hodnotou  $\delta = 7,42$  ppm odpovídá aromatickým vodíkům. Ve spektru polymeru je patrné rozšíření signálů (jev typický pro spektra polymerů). Signál nezreagovaných ethynylů nacházejících se v postranních

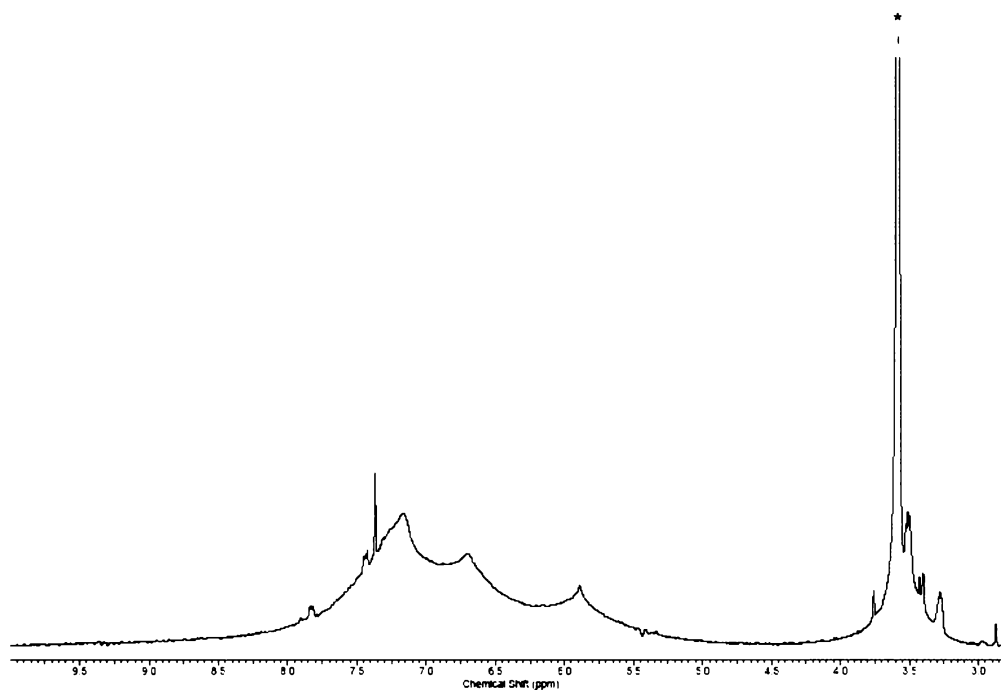
skupinách je patrný u hodnoty  $\delta = 3,5$  ppm, je však částečně překryt se signálem rozpouštědla. Široký signál s dvěma maximy v oblasti  $\delta = 6,3 - 8,5$  ppm odpovídá aromatickým vodíkům postranních Ph skupin. Široký signál s maximem  $\delta = 5,9$  ppm odpovídá zřejmě vodíkům hlavního polymerního řetězce v monomerních jednotkách s cis konfigurací.



**Obr. 11:** UV-VIS spektrum poly(DEB) (1) a poly(PhA) (2) připravených na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , relativní molekulová hmotnost poly(DEB) = 41000, poly(PhA) = 41000.



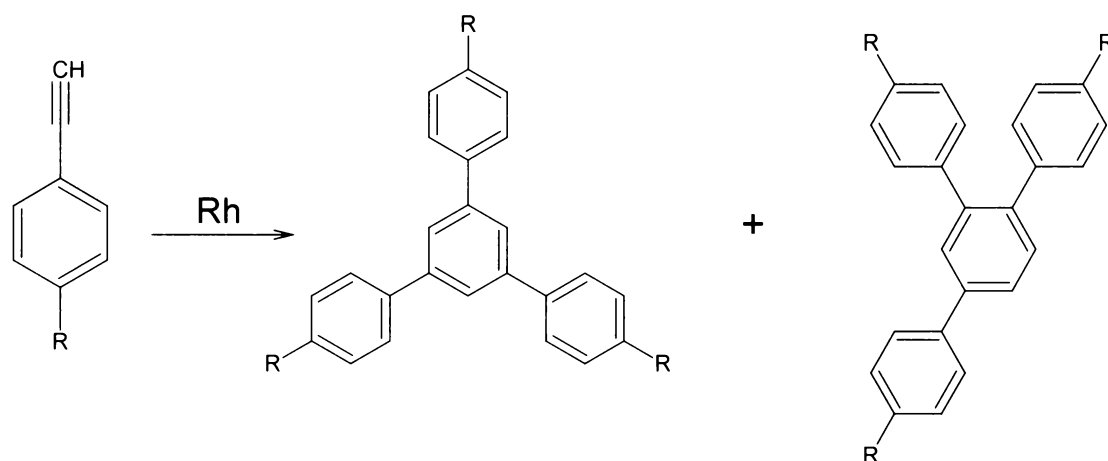
**Obr. 12:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum monomeru DEB ( $\text{THF} - d_8$ ) (hvězdičkou označen signál rozpouštědla)



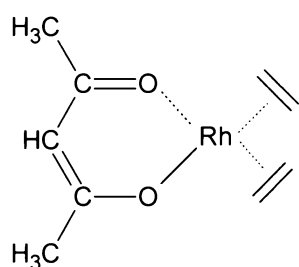
**Obr. 13:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum poly(DEB) připraveného na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$  ( $\text{THF} - d_8$ ) (hvězdičkou označen signál rozpouštědla)

### 5.3 Cyklotrimerizace monoethynylbenzenů katalyzovaná $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$

V rámci této kapitoly byly studovány cyklotrimerizace monoethynylbenzenů (Obr. 14), tj. PhA, 4-tBuPhA a 4-CF<sub>3</sub>PhA, katalyzované komplexem  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$  (Obr. 15) s cílem otestovat možnosti použití těchto acetylenů jako komonomerů při následné polycyklotrimerizaci DEB.



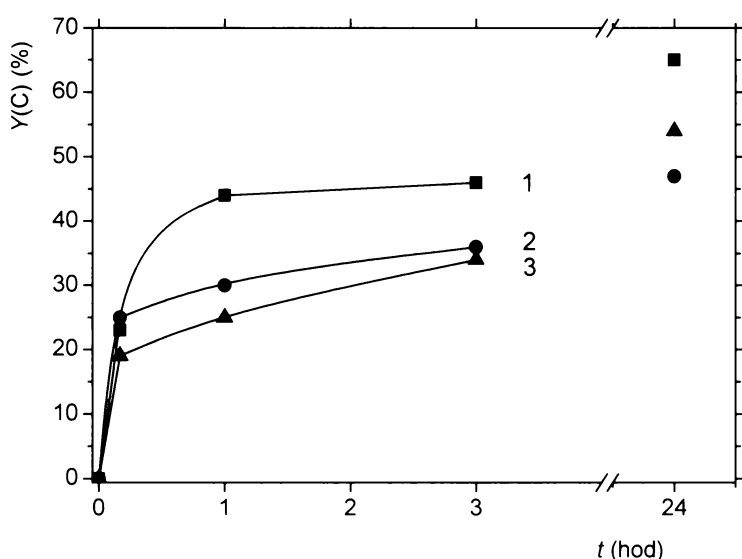
**Obr. 14:** Cyklotrimerizace monoethynylbenzenů katalyzovaná  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$



**Obr. 15:** Komplex  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$

Komplex  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$  je monojaderný komplex, u kterého byla na pracovišti KFMCH PřFUK nedávno prokázána aktivita při cyklotrimerizaci monosubstituovaných acetylenů. Při katalytickém působení Rh komplexů s acac ligandem se jako první krok iniciace předpokládá odštěpení acac ligandu, při kterém tento ligand přijímá proton (např.

monomeru) a mění se z deprotonované formy acetylacetonu (acac) na molekulu acetylacetonu (Hacac) neboli 2,4-pentandionu. S cílem ověřit, zda cyklotrimerizace fenylicetylenů je výrazněji ovlivněna různou kyselostí acetylenického vodíku, byly pro studium zvoleny tři výše uvedené komerčně dostupné monomery, u kterých s ohledem na charakter substituentu v poloze 4 roste kyselost v řadě: 4-tBuPhA < PhA < 4-CF<sub>3</sub>PhA. Nárůst kyselosti v této řadě koresponduje s nárůstem hodnoty chemického posunu acetylenického vodíku ( $\delta$ ) určeného z <sup>1</sup>H NMR spekter (Tab. 5). Reakce byly provedeny na vzduchu za laboratorní teploty v prostředí CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> s koncentrací katalyzátoru v reakční směsi [KAT] = 24 mmol/l a počáteční koncentrací monomeru [MON] = 0,6 mol/l. Reakce byly sledovány metodou SEC a časový průběh výtěžků cyklotrimerů ukazuje Obr. 16.



**Obr. 16:** Výtěžky cyklotrimerů,  $Y(C)$ , v závislosti na čase,  $t$ , při cyklotrimerizaci PhA (1), 4-tBuPhA (2) a 4-CF<sub>3</sub>PhA (3) za katalýzy [Rh(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>acac] v prostředí CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> při laboratorní teplotě. [MON] = 0,6 mol/l, [KAT] = 24 mmol/l.

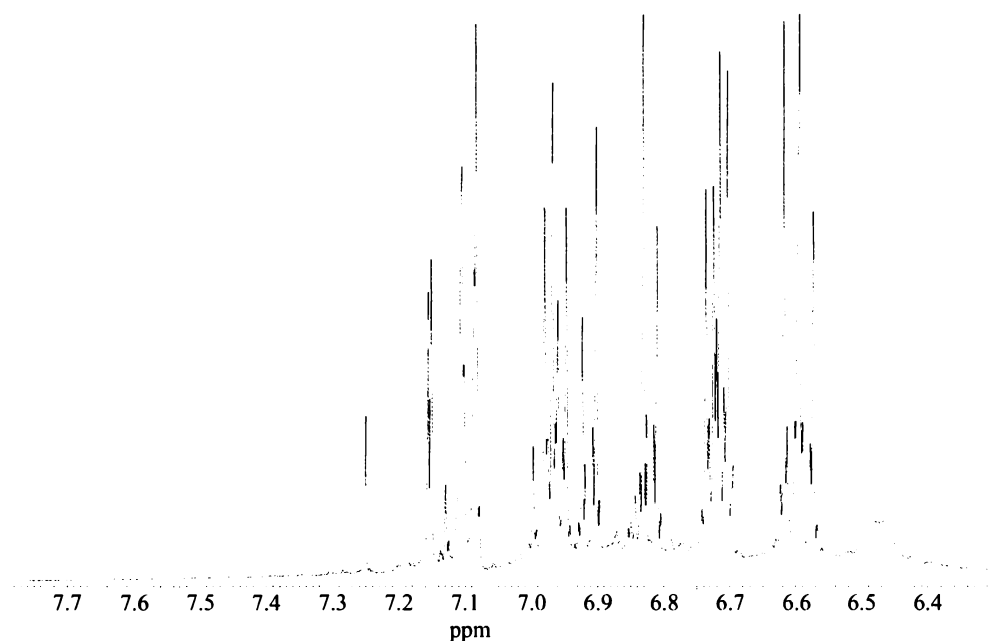
Ze získaných výsledků (Tab. 5) je zřejmé, že při transformaci všech tří monomerů vzniká vždy malé množství vysokomolekulárního polymeru ( $M_w \sim 2 \cdot 10^4$ ) a lineárních oligomerů ( $M_w$  1-3  $\cdot 10^3$ ). Hlavním produktem jsou však vždy cyklotrimery, tedy směs 1,2,4- a 1,3,5-trifenybenzenu. V této směsi pak vždy dominuje 1,2,4 izomer (~ 95 %), jak

bylo určeno z rozboru  $^1\text{H}$  NMR spekter cyklotrimerních směsí (Obr. 17 a 18). Ve spektrech vždy signál s nejvyšší hodnotou posunu  $\delta$  odpovídá vodíkům na centrálním fenylu symetrického izomeru. Rozbor spekter a vlastní určení zastoupení izomerů provedl Dr. J. Zedník (KFMCH). Vlastní výtěžek cyklotrimerů stoupal v pořadí 4-tBuPhA < 4-CF<sub>3</sub>PhA < PhA, neodrážel tedy nárůst kyselosti acetylenického vodíku (ve sledovaném intervalu kyselosti) a byl spíše ovlivněn sterickým efektem, tedy velikostí substituentu v poloze 4 na benzenovém jádře monomeru.

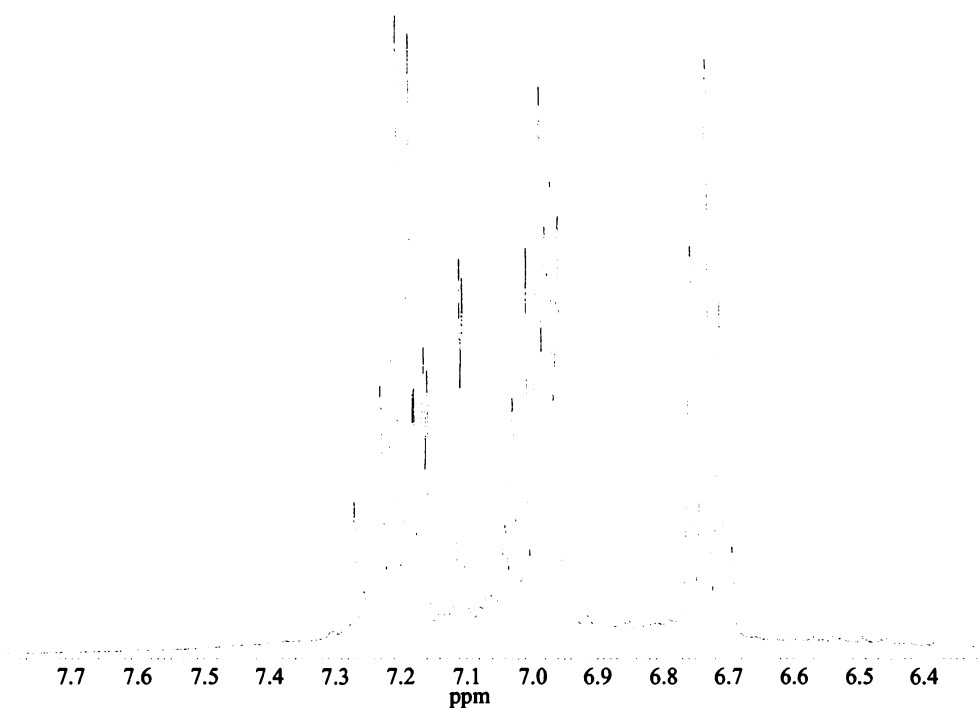
**Tab. 5:** Výtěžek cyklotrimerů,  $Y(\text{C})$ , polymeru,  $Y(\text{P})$ , a lineárních oligomerů,  $Y(\text{LO})$ , hmotnostní a číselný střed molekulové hmotnosti polymeru,  $M_w$  a  $M_n$ , poměr 1,3,5-trifenylobenzenu a 1,2,4-trifenylobenzenu, 1,3,5/1,2,4, v cyklotrimerní směsi a chemický posun acetylenického vodíku monomeru ( $^1\text{H}$  NMR v  $\text{CDCl}_3$ ) při cyklotrimerizaci PhA, 4-tBuPhA a 4-CF<sub>3</sub>PhA katalyzované  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$ .  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , laboratorní teplota,  $[\text{KAT}] = 24 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$ .

Monomer	$t$ hod	$Y(\text{C})$ %	$Y(\text{LO})$ %	$Y(\text{P})$ %	$10^{-3}M_w$	$10^{-3}M_n$	$\delta(\text{C}\equiv\text{CH})$ ppm	1,3,5/1,2,4
PhA	3	46	7	0	--	--	3,14	--
PhA	24	65	12	3	nestanoveno		3,14	7/93
4-tBuPhA	3	36	4	3	25	16	3,06	--
4-tBuPhA	24	47	6	5	21	13	3,06	5/95
4-CF <sub>3</sub> PhA	3	34	6	2	15	12	3,20	--
4-CF <sub>3</sub> PhA	24	54	8	3	18	13	3,20	5/95



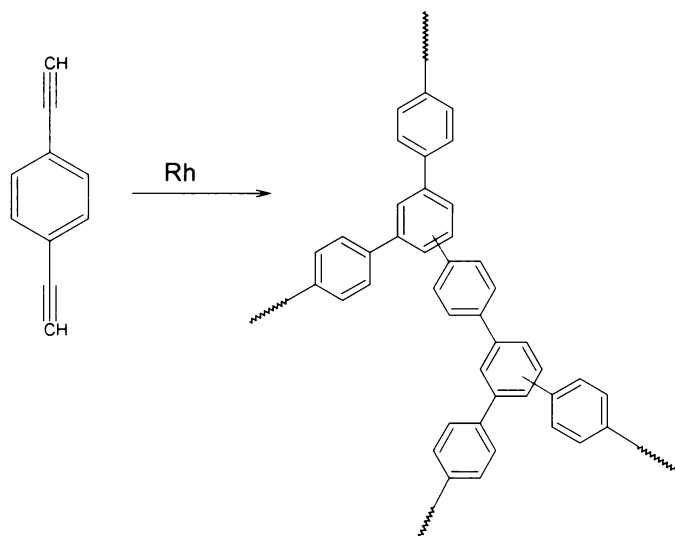


**Obr. 17:** Aromatická oblast  $^1\text{H}$  NMR spektra cyklotrimerní směsi připravené cyklotrimerizací 4-tBuPhA na  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$  ( $\text{CDCl}_3$ )



**Obr. 18:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum cyklotrimerní směsi připravené cyklotrimerizací 4- $\text{CF}_3\text{PhA}$  na  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$  ( $\text{CDCl}_3$ )

## 5.4 Polycyklotrimerizace DEB katalyzovaná komplexy Rh a Ir



**Obr. 19:** Polycyklotrimerizace DEB

V této kapitole byla studována polycyklotrimerizace DEB cílená na přípravu polymerní sítě s vysokým stupněm větvení (Obr. 19). Byl sledován vliv typu a koncentrace katalyzátoru na výtěžek polymeru, hmotnostní a číselné středy molekulových hmotností a rozpustnost izolovaného polymeru. K reakcím byly vzaty tyto katalyzátory,  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$ ,  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{acac}]$  a  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  ( $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  byl použit v kombinaci s kokatalyzátorem  $\text{Et}_3\text{N}$ ). Reakce byly sledovány metodou SEC. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 6.

**Tab. 6:** Vliv typu katalyzátoru na výtěžek polymeru,  $Y(\text{P})$ , a hmotnostní a číselný střed molekulové hmotnosti polymeru,  $M_w$  a  $M_n$ , při polycyklotrimerizaci DEB. Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $t = 24$  hod,  $[\text{KAT}] = 6$  mmol/l,  $[\text{MON}] = 0,6$  mol/l.

katalyzátor	$Y(\text{P})$ %	$10^{-3} \cdot M_w$	$10^{-3} \cdot M_n$
$[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$	14	5,8	2,2
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$	60	3,0	1,4
$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{acac}]$	1,8	nerozpustný	
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2^{\text{a)}}$	12	nerozpustný	

<sup>a)</sup> kokatalyzátor  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}/\text{Rh} = 4$

Z výsledků uvedených v Tab. 6 je jasné, že katalyzátory  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{acac}]$  a  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  jsou pro studovanou reakci nevhodné. I když produkty reakce v reakční směsi byly rozpustné, po izolaci polymeru srážením v  $\text{CH}_3\text{OH}$  se staly nerozpustnými a v případě katalyzátoru  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{acac}]$  byl výtěžek reakce velmi nízký. Co se týče katalyzátorů  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$  a  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ , oba poskytovaly produkty rozpustné i po procesu izolace, přičemž katalyzátor  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$  poskytoval polymer s nižší  $M_w$ , avšak s vyšším výtěžkem než katalyzátor  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$ . V dalších experimentech byly dále testovány oba tyto katalyzátory. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 7.

U obou těchto katalyzátorů byly sledovány výtěžky polymerů, hmotnostní a číselné středy molekulových hmotností a TON (turn over number). Hodnota TON znamená počet molekul monomeru přeměněných jednou molekulou katalyzátoru. Proměnnou veličinou byla koncentrace katalyzátoru a monomeru.

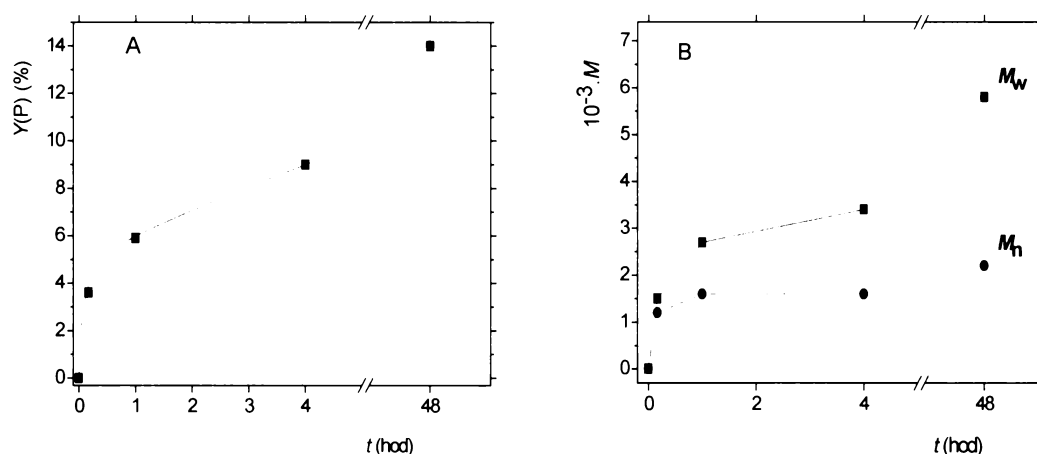
Při polycyklotrimerizaci na  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$  vidíme, že zachováním koncentrace katalyzátoru, ale čtyřnásobným zvýšením koncentrace monomeru (č. pokusů 1 a 2, Tab. 7) výtěžek polymeru klesá, ale hodnota TON se s koncentrací monomeru zásadně zvýšila, a to s ohledem na snazší dostupnost molekul monomeru pro katalyzátor. Se zvýšením koncentrace monomeru vzrostla také hodnota  $M_w$ . V druhém případě byla zachována koncentrace monomeru a čtyřikrát zvýšena koncentrace katalyzátoru (č. pokusů 1 a 3, Tab. 7), přičemž dochází k zvýšení výtěžku polymeru.

Při polycyklotrimerizaci na  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ , opět za stejné koncentrace monomeru a při čtyřnásobném zvýšení koncentrace katalyzátoru (č. pokusů 4 a 5, Tab. 7), dochází ke zvýšení výtěžku polymeru (ze 60 % na 88 %). Jelikož byl ale výtěžek polymeru téměř 90 %, můžeme předpokládat, že část katalytických operací, především v pokročilejších fázích reakce, byla směřována na propojení již vzniklých nížemolekulárních cyklotrimerních útvarů. Tento předpoklad je v souladu se vznikem nerozpustného pravděpodobně vysokomolekulárního produktu.

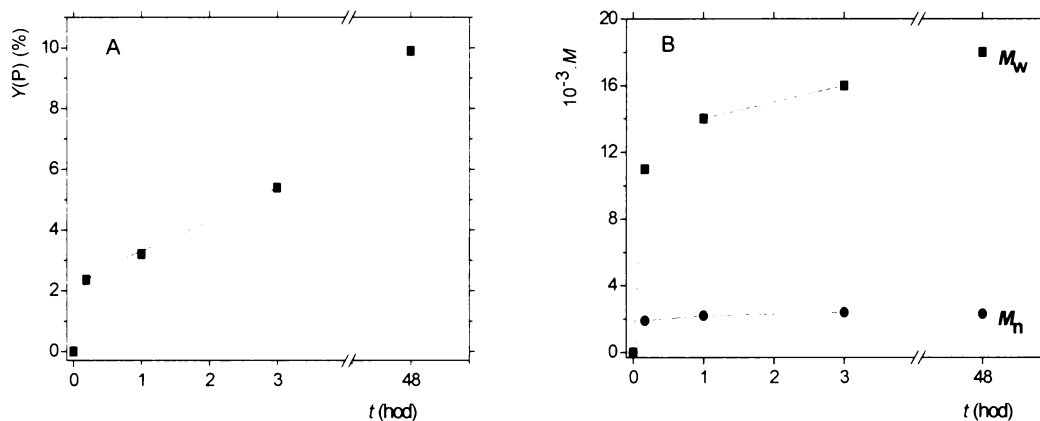
Na Obr. 20 a 21 je ukázána časová závislost polycyklotrimerizace DEB katalyzované  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$  při dvou různých koncentracích monomeru. Ukazuje se, že po počátečním rychlém nárůstu výtěžku polymeru se reakce zpomaluje, nicméně probíhá s měřitelným nárůstem výtěžku po dobu minimálně 48 hod, což svědčí o dlouhodobé aktivitě použitého katalyzátoru. S nárůstem výtěžku je patrný i pozvolný nárůst hodnot  $M_w$ .

**Tab. 7:** Vliv koncentrace monomeru [MON] a koncentrace katalyzátoru [KAT] na výtěžek polymeru,  $Y(P)$ , TON a hmotnostní a číselný střed molekulové hmotnosti polymeru,  $M_w$  a  $M_n$ , při polycyklotrimerizaci DEB katalyzované  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$  a  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ . Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , reakční čas  $t = 48$  hod.

č. pokusu	Katalyzátor	[MON] mol/l	[KAT] mmol/l	$Y(P)$ %	TON	$10^{-3} \cdot M_w$	$10^{-3} \cdot M_n$
1	$[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$	0,6	6	14	14	5,8	2,2
2	$[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$	2,4	6	10	40	18	2,3
3	$[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$	0,6	24	22	6	6,4	2,1
4	$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$	0,6	6	60	60	3,0	1,4
5	$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$	0,6	24	88	22	nerozpustný	

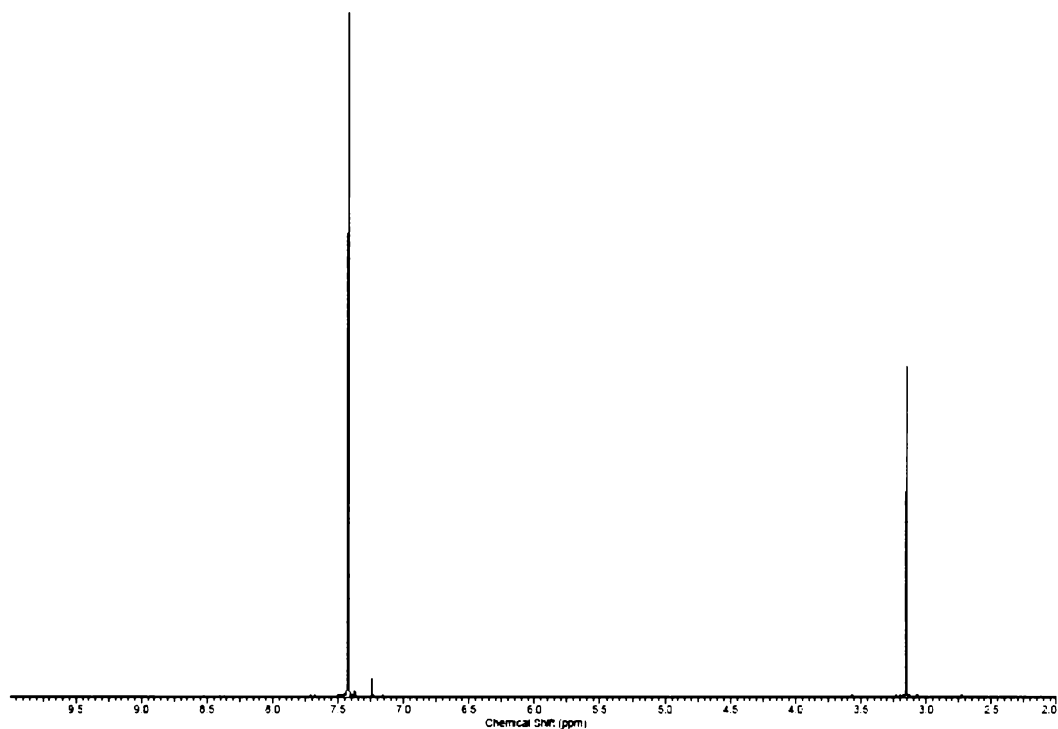


**Obr. 20:** Závislost výtěžků polymeru,  $Y(P)$ , (A) a hmotnostních a číselných středů molekulových hmotností polymeru,  $M_w$  a  $M_n$ , (B) na reakčním čase  $t$  při polycyklotrimerizaci DEB katalyzované  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$ . Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{MON}] = 0,6$  mol/l,  $[\text{KAT}] = 6$  mmol/l.

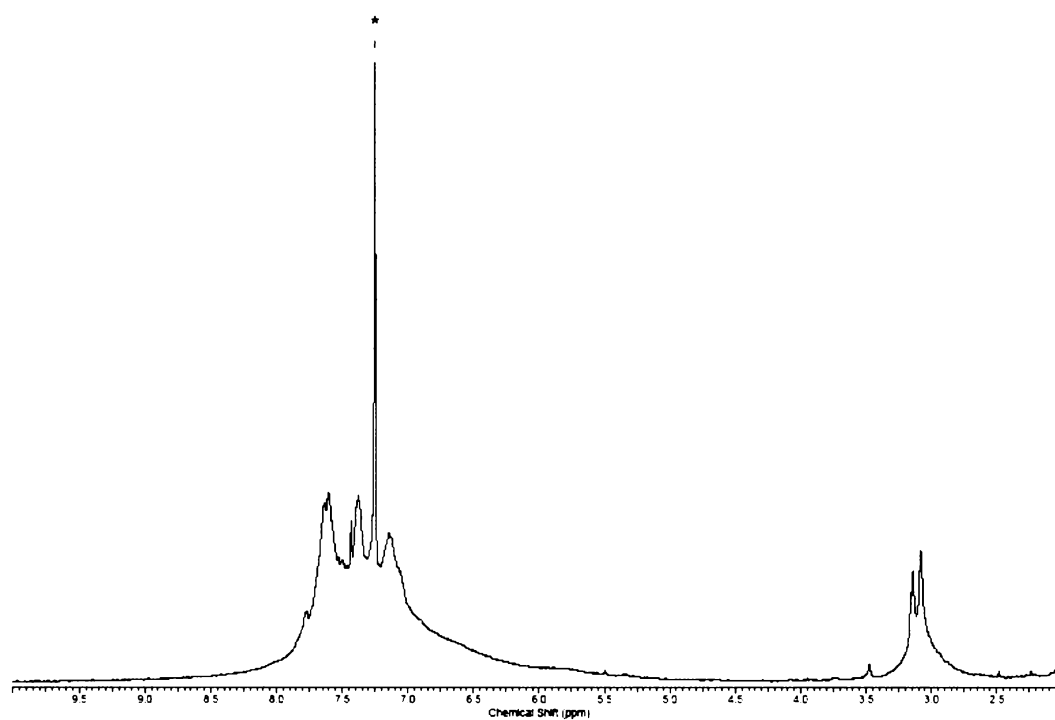


**Obr. 21:** Závislost výtěžků polymeru,  $Y(P)$ , (A) a hmotnostních a číselných středů molekulových hmotností polymeru,  $M_w$  a  $M_n$ , (B) na reakčním čase  $t$  při polycyklotrimerizaci DEB katalyzované  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$ . Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{MON}] = 2,4 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{KAT}] = 6 \text{ mmol/l}$ .

Na Obr. 22 je znázorněno  $^1\text{H}$  NMR spektrum DEB v  $\text{CDCl}_3$ . Na Obr. 23 pak  $^1\text{H}$  NMR spektrum homocyklotrimeru DEB, připraveného na  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$ . Široký signál v aromatické oblasti spektra polymeru,  $\delta = 6,0 - 8,5 \text{ ppm}$ , odpovídá vodíkům na fenylech jednak přítomných ve struktuře monomerních jednotek a jednak vzniklých cyklotrimerizací. Signál  $\delta = 2,7 - 3,4$  odpovídá nezcyklotrimerizovaným ethynylovým skupinám.

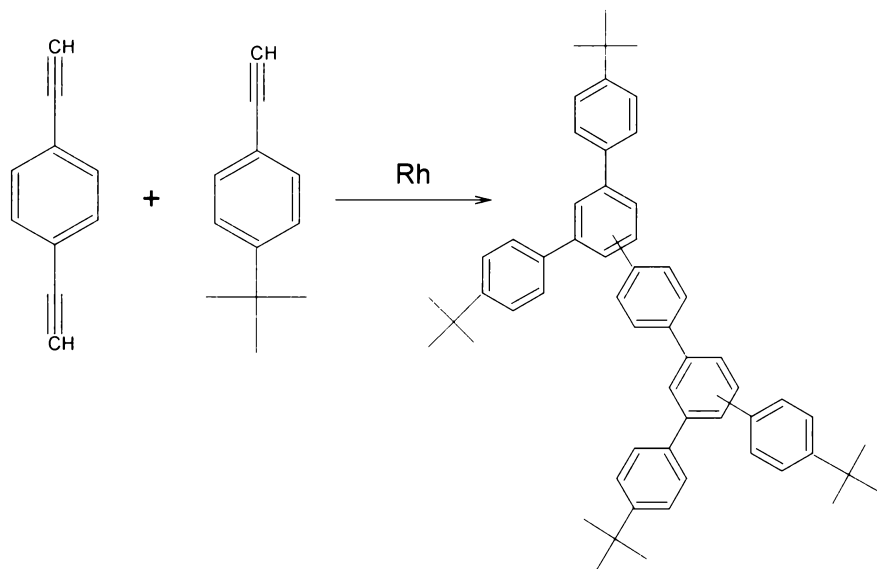


**Obr. 22:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum monomeru DEB ( $\text{CDCl}_3$ )



**Obr. 23:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum homopolymeru DEB připraveného na  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$ , ( $\text{CDCl}_3$ , hvězdička označuje  $\text{CHCl}_3$ )

## 5.5 Kopolycyklotrimerizace DEB s 4-tBuPhA katalyzovaná $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$ a $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$



**Obr. 24:** Kopolycyklotrimerizace DEB s 4-tBuPhA

V této kapitole byla sledována kopolycyklotrimerizace DEB s 4-tBuPhA (Obr. 24), cílená na zavedení skupin 4-tBuPh monofunkčního monomeru 4-tBuPhA na „okraje“ struktur vzniklých cyklopolymerizací DEB. Díky tomuto procesu by měl být omezen nárůst molekulové hmotnosti produktu (omezení propojování nízemolekulárních struktur přes nezreagované ethynylové skupiny) a tím zvýšena rozpustnost produktu. Ke zvýšení rozpustnosti by měla přispívat i skupina t-Bu ve struktuře produktu. V rámci této studie byl též sledován vliv typu katalyzátoru na konverzi DEB, výtěžek polymeru a hmotnostní a číselné středy molekulových hmotností polymerů. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 8. Jako katalyzátory byly použity  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$  a  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ . Kopolymerizační reakce byly provedeny na vzduchu za laboratorní teploty v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  za koncentrace katalyzátoru v reakční směsi  $[\text{KAT}] = 24 \text{ mmol/l}$  a počáteční koncentrace monomeru  $[\text{DEB}] = 0,6 \text{ mol/l}$ . Nejprve byl samotný DEB po dobu 3,5 hod ponechán reagovat s katalyzátorem, k reakční směsi byl pak přidán 4-tBuPhA na koncentraci  $1,2 \text{ mol/l}$  a reakce byla terminována po 24 hod.

**Tab. 8:** Konverze DEB, výtěžek polymeru,  $Y(P)$ , a hmotnostní a číselný střed molekulové hmotnosti polymeru,  $M_w$  a  $M_n$ , při kopolyklotrimerizaci DEB s 4-tBuPhA. Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $t = 24$  hod,  $[\text{KAT}] = 24$  mmol/l,  $[\text{DEB}] = 0,6$  mol/l,  $[\text{4-tBuPhA}] = 1,2$  mol/l.

č. pokusu	katalyzátor	$Y(P)^{\text{a)}}$ %	složení <sup>b)</sup> [-DEB-]/[-4t-BuPhA-]	konverze DEB	$10^{-3} \cdot M_w$	$10^{-3} \cdot M_n$
1	[Rh(CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> acac]	15	65/35	31	9,0	2,4
2	[Rh(CO) <sub>2</sub> acac]	29	50/50	45	6,2	2,0

a) počítáno na oba komonomery, vyjádřeno jako hm. %

b) určeno z <sup>1</sup>H NMR spektra produktu

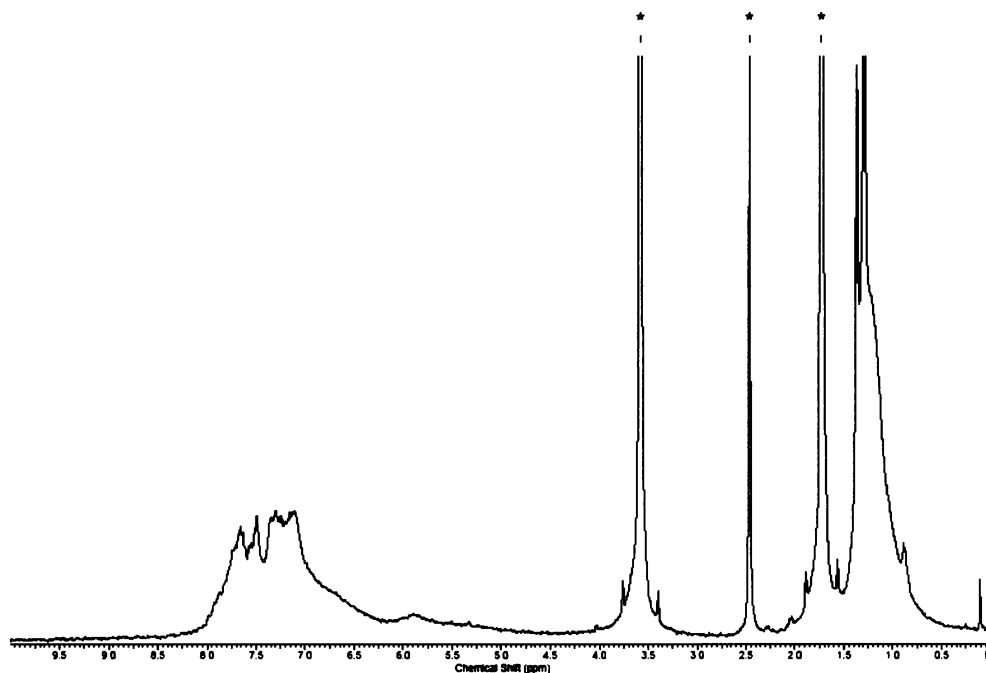
Když srovnáme pokusy č. 1 a 2, můžeme konstatovat vyšší výtěžek produktu na katalyzátoru [Rh(CO)<sub>2</sub>acac]. Dosažené molekulárně hmotnostní charakteristiky jsou při použití obou katalyzátorů obdobné.

Pro vzorky z Tab. 8 bylo změřeno <sup>1</sup>H NMR spektrum. Na Obr. 25 je ukázáno spektrum pro vzorek č. 2. V tomto spektru široký signál v aromatické oblasti ( $\delta = 6,0 - 8,5$  ppm) odpovídá vodíkům na fenylech jednak přítomných ve struktuře monomerů a jednak vzniklých klotrimerizací ethynylových skupin. Signál s hodnotou  $\delta = 3,3 - 4,0$  ppm odpovídá nezreagovaným ethynylovým skupinám do struktury zabudovaného DEB. Signál se však bohužel překrývá se signálem rozpouštědla (THF), což znemožňuje odhad jeho intenzity. Široký signál  $\delta = 0,6 - 1,5$  ppm odpovídá skupinám t-Bu monomerních jednotek odvozených od 4-tBuPhA. Z podílů intenzit aromatických signálů a signálů skupin t-Bu bylo odhadnuto komonomerní složení kopolymeru vyjádřené jako podíl molárních koncentrací jednotlivých komonomerních jednotek, [-DEB-]/[-4-tBuPhA-] (Tab. 8). V případě vzorku č. 2 je molární obsah monomerních jednotek odvozených od 4-tBuPhA (50 %) v oboru hodnot teoretického maximálního možného obsahu 4-tBuPhA v kopolymeru, v případě vzorku č. 1 je tento obsah (35 %) nižší než maximální možný obsah. K tomuto závěru byly využity teoretické úvahy o složení klotrimerických produktů, které jsou diskutovány v následující kapitole.

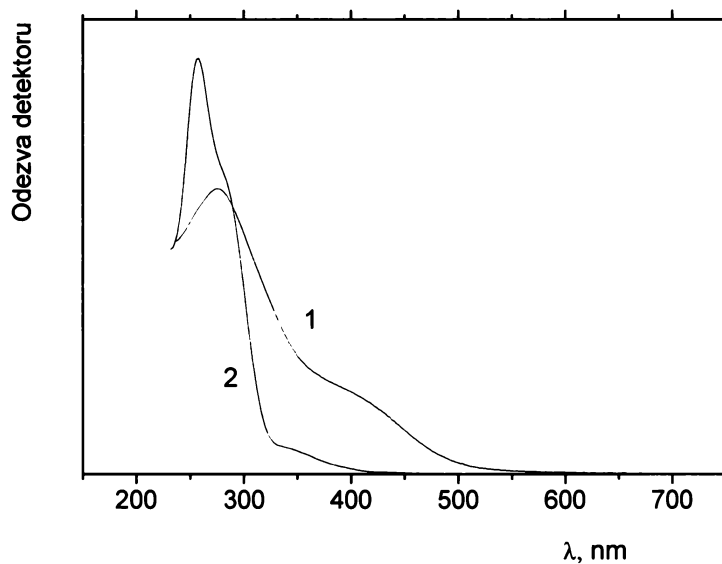
Na Obr. 26 je ukázáno UV/VIS spektrum polycyklotrimeru DEB/4-tBuPhA a porovnáno se spektrem klotrimeru 4-tBuPhA. Ze srovnání spekter je zejména patrný široký absorpční pás ve viditelné oblasti (hrana  $\lambda \sim 510$  nm) ve spektru polycyklotrimeru



DEB/4-tBuPhA. Tento pás odráží konjugaci fenylenových jednotek ve struktuře kopolymeru.



**Obr. 25:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum kopolyklotrimeru DEB s 4-tBuPhA připraveného na  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ , ( $\text{THF-d}_8$ , hvězdička označuje THF a  $\text{H}_2\text{O}$ )



**Obr. 26:** UV/VIS spektrum polycyklotrimeru DEB/4-tBuPhA (SEC frakce s relativní molekulovou hmotností 450, Tab. 8, vzorek č. 2) (1) a cyklotrimeru 4-tBuPhA (Tab. 5) (2)

## 5.6 Využití $^1\text{H}$ NMR spektroskopie při určování složení a polymerizačního stupně polycyklotrimerů DEB

### Homopolycyklotrimery DEB

Ve struktuře homopolycyklotrimerů DEB různého polymerizačního stupně  $N$  jsou dva typy vodíků a tedy ve spektru dva typy  $^1\text{H}$  NMR signálů: (i) vodíky aromatické, a to původně přítomné ve struktuře DEB a vzniklé cyklotrimerizací (jejich počet označme  $A$ ) a (ii) vodíky nezreagovaných ethynylových skupin zabudovaných molekul DEB (jejich počet označme  $E$ ). V Tab. 9 jsou uvedeny pro různé stupně polycyklotrimerizace počty jednotlivých vodíků a jejich poměr  $A/E$  pro jeden polymerizací vzniklý útvar.

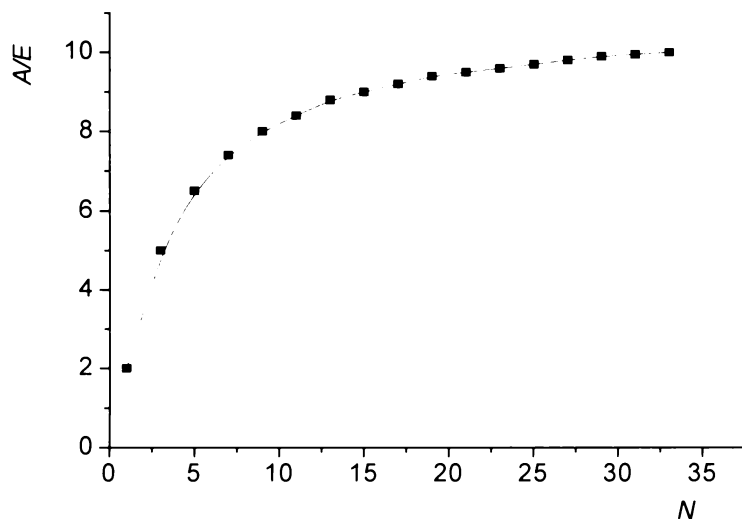
**Tab. 9:** Počet aromatických vodíků,  $A$ , počet vodíků skupin  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $E$ , a podíl  $A/E$  pro polycyklotrimer DEB s různým polymerizačním stupněm  $N$ .

$N$	$A$	$E$	$A/E$
1	4	2	2,0
3	15	3	5,0
5	26	4	6,5
7	37	5	7,4
9	48	6	8,0
11	59	7	8,4
13	70	8	8,9
$N$	$5,5N - 1,5$	$0,5N + 1,5$	$(11N - 3)/(N + 3)$
$\rightarrow\infty$	$\rightarrow\infty$	$\rightarrow\infty$	11

Hodnota  $A/E$  reálného produktu je experimentálně dostupná z  $^1\text{H}$  NMR spektra. Pro vztah mezi  $A/E$  a  $N$  se nechá odvodit rovnice (4):

$$(11N - 3)/(N + 3) = A/E \quad (4)$$

Z experimentální hodnoty  $A/E$  by pak mělo být možno určit polymerizační stupeň  $N$ . S dostatečnou přesností je však možné toto určení jen pro nižší hodnoty  $N$  ( $N < 10$ ). U vyšších polycyklotrimerů je toto určení poměrně nepřesné. Se zvyšující se velikostí polycyklotrimerů se totiž stává závislost  $A/E$  na  $N$  méně strmá, pro  $N \rightarrow \infty$  pak limituje  $A/E$  k hodnotě 11 (Obr. 27).



**Obr. 27:** Teoretická závislost podílu počtu aromatických vodíků a vodíků skupin  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $A/E$ , na počtu zabudovaných monomerních jednotek,  $N$ , v polycyklotrimeru DEB.

### Kopolycyklotrimery DEB

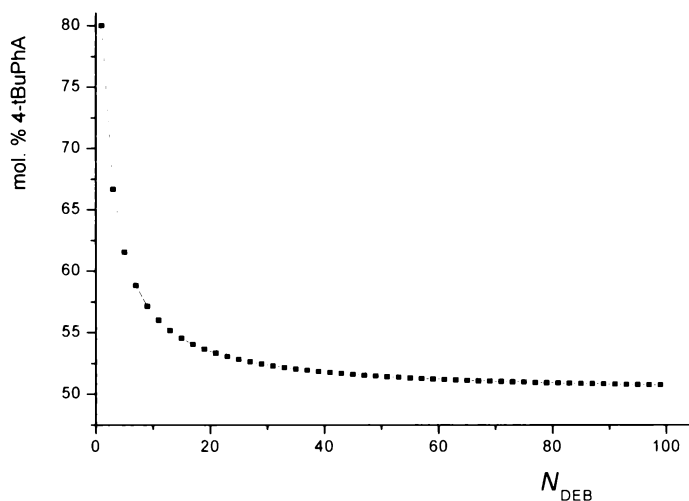
Při kopolycyklotrimerizaci DEB s nadbutkem 4-tBuPhA dochází paralelně k polycyklotrimerizaci DEB a vázání 4-tBuPhA na postranní ethynylové skupiny, které zamezí dalšímu nárůstu velikosti polymeru. Pokud budeme předpokládat úplné vyreagování postranních ethynylových skupin, je hodnota molárního poměru monomerních jednotek DEB/4-tBuPhA v produktu předem daná a to podle počtu zabudovaných jednotek DEB v kopolycyklotrimeru (Tab. 10). Pro vztah mezi kopolymerizačním stupněm  $N_{\text{DEB}}$  a molárním % 4-tBuPhA v produktu, je možno odvodit rovnici (5):

$$100 \cdot (N_{\text{DEB}} + 3) / (2N_{\text{DEB}} + 3) = \% \text{ 4-tBuPhA} \quad (5)$$

Závislost podle rovnice (5) je ukázána na Obr. 28, z kterého je zřejmé, že s rostoucím  $N_{\text{DEB}}$  klesá obsah 4-tBuPhA v produktu a to k limitní hodnotě 50 mol. %.

**Tab: 10:** Teoretická závislost maximálního možného obsahu 4-tBuPhA v kopolyklotrimery DEB s 4-tBuPhA pro různé stupně polymerizace DEB,  $N_{\text{DEB}}$ , za předpokladu 100 % vyreagování ethynylových skupin.  $N_{\text{tBuPhA}}^{(\text{max})}$  - maximální stupeň polymerizace 4-tBuPhA,  $N_{\text{celk}} = N_{\text{DEB}} + N_{\text{tBuPhA}}^{(\text{max})}$ .

$N_{\text{DEB}}$	$N_{\text{tBuPhA}}^{(\text{max})}$	$N_{\text{celk}}$	mol. % tBuPhA
1	4	5	80
3	6	9	67
5	8	13	62
7	10	17	59
9	12	21	57
27	30	57	52,6
91	94	185	50,8
237	240	477	50,3
$N$	$N + 3$	$2N + 3$	$100 \cdot (N + 3) / (2N + 3)$
$N \rightarrow \infty$	$N \rightarrow \infty$	$N \rightarrow \infty$	50



**Obr. 28:** Závislost teoretického maximálního možného obsahu komonomerních jednotek, odvozených od 4-tBuPhA v kopolyklotrimery DEB/4-tBuPhA na polymerizačním stupni monomeru DEB,  $N_{\text{DEB}}$ .

## 6 Závěr

Při polymerizaci DEB, s cílem transformovat DEB na lineární rozpustný polymer za homogenní katalýzy  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ , bylo dosaženo pouze nerozpustného produktu. Nerozpustnost produktu byla pravděpodobně zapříčiněna propojením nezreagovaných postranních ethynylových skupin a sesíťováním polymeru. Naopak při použití heterogenního katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$  byl vzniklý produkt rozpustný, a to i po izolačním kroku (hmotnostní střed molekulové hmotnosti řádu  $10^4$ ). Zabránění síťování polymeru bylo evidentně dosaženo díky heterogennímu charakteru katalyzátoru, tedy absencí katalyticky aktivních částic v kapalně fázi reakčního systému. Použití heterogenních katalyzátorů s PBI nosičem se tedy jeví jako slibné pro transformaci DEB na rozpustný nesesíťovaný polymer s ethynylovými substituenty v postranních skupinách.

S cílem připravit rozpustnou polymerní síť homopolycyklotrimerizací DEB byly intenzivněji studovány 2 katalyzátory,  $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{acac}]$  a  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ . Oba katalyzátory jsou dlouhodobě aktivní a poskytují většinou primárně rozpustné produkty, které však svoji rozpustnost procesem izolace částečně ztrácejí. Oba katalyzátory byly dále použity při kopolycyklotrimerizaci DEB s 4-tBuPhA, která poskytla rozpustné produkty s výtěžky  $\sim 20\%$  a hmotnostním středem molekulové hmotnosti  $\sim 8000$ . Zvýšení rozpustnosti bylo evidentně dosaženo zavedením 4-tBuPhA do struktury produktu. Homopolycyklotrimerní a kopolycyklotrimerní produkty byly analyzovány metodou  $^1\text{H}$  NMR, která potvrdila předpokládané složení a strukturu.

## 7 Seznam použité literatury

1. Aoki, T.; Kaneko, T.; Teraguchi, M.: *Polymer* **47**, 4867 (2006).
2. Masuda, T.: *J. Polym. Sci.: A Polym. Chem.* **45**, 165 (2007)
3. Akcelrud, L.: *Prog. Polym. Sci.* **28**, 875 (2003)
4. Sedláček, J.; Vohlídal, J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **68**, 1745 (2003)
5. Balcar, H.; Sedláček, J.; Čejka, J.; Vohlídal, J.: *Macromol. Rapid Commun.* **23**, 32 (2002)
6. Balcar, H.; Sedláček, J.; Čejka, J.; Svoboda, J.; Zedník, J.; Bastl, Z.; Bosáček, V.; Vohlídal, J.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **203**, 287 (2003)
7. Mastroilli, P.; Nobile, C. F.; Rizzuti, A.; Suranna, G. P.; Ancierno, D.; Amendola, E.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **178**, 35 (2002)
8. Sedláček, J.; Pacovská, M.; Rédrová, D.; Balcar, H.; Biffis, A.; Corain, B.; Vohlídal, J.: *Chemistry A European Journal* **8**, 366 (2002)
9. Masuda, T.; Mouri, T.; Higashimura, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 1152 (1980)
10. Štěpnička, P.; Císařová, I.; Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Polášek, M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **62** (1997)
11. Zhan, X.; Yang, M.; Sun, H.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **169**, 63 (2001)
12. Zhan, X.; Yang, M.: *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 1263 (2000)
13. Lei, Z.; Yang, M.; Lin, X.: *Polym. Int.* **48**, 781 (1999)
14. Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Lavastre, O.; Cabioch, S.; Dixneuf, P. H.: *Macromolecules* **32**, 4477 (1999)
15. Vohlídal, J.; Sedláček, J.; Patev, N.; Lavastre, O.; Dixneuf, P. H.; Cabioch S.; Balcar, H.; Pflieger, J.; Blechta, V.: *Macromolecules* **32**, 6439 (1999)
16. Peng, H.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z.: *Polymer* **46**, 5746 (2005)
17. Häußler, M.; Liu, J.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Zheng, R.: *J. Polym. Sci.: A Polym. Chem.* **45**, 4249 (2007)