

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
Přírodovědecká fakulta  
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

---

Polymerizace a cyklotrimerizace arylacetylenů  
katalyzovaná komplexy rhodia

Diplomová práce  
studijního programu Klinická a toxikologická analýza

Praha 2010

Lucie Vystrčilová

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

## 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 30. dubna 2010

.....  
podpis

**Klíčová slova:**

Konjugované polymery, polymerizace, cyklotrimerizace, polycyklotrimerizace, substituované polyacetyleny, polymerní síť.

## Abstrakt

Byla studována transformace mono- a diethynylarenů cestou řetězových polymerizací, cyklotrimerizací a polycyklotrimerizací s použitím série monojaderných komplexů Rh a Ir typu [Mt(dien)acac] jako katalyzátorů. Bylo prokázáno, že Rh komplexy s cyklodienovými ligandy poskytují ve vysokých výtěžcích vysokomolekulární polyacetylen s vysokým obsahem cis monomerních jednotek. V případě komplexu [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] byla prokázána uspokojivá cyklotrimerizační aktivita s hodnotou selektivity 60-80 % a výtěžky cyklorimerů 50-80 %. Rh-komplexy aplikované jako katalyzátory transformace diethynylbenzenů poskytly produkty typu nerozpustných konjugovaných polymerních sítí s fenylenovými spojkami. Rozpustnost těchto produktů bylo možno zvýšit zavedením monomerních jednotek odvozených od monofunkčního monomeru.

## Abstract

Transformation of mono- and diethynylarenes performed by chain polymerization, cyclotrimerization and polycyclotrimerization was studied with the use of a series of mononuclear complexes of Rh and Ir of the [Mt(diene)acac] type. It was confirmed that Rh complexes with cyclodiene ligands provided high-cis high-molecular-weight polyacetylenes in high yields. For the complex [Rh(ethylene)<sub>2</sub>acac] the satisfactory cyclotrimerization activity was found (cyclotrimerization selectivity 60-80 %, yield of cyclotrimeres 50-80 %). Products of the type of insoluble conjugated polymer network with phenylene links were obtained if Rh complexes were applied as catalysts of transformation of diethynylbenzenes. The solubility of these products was possible to be enhanced by incorporation of monomeric units derived from a monofunctional monomer.

V první řadě bych ráda poděkovala svému školiteli RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr. za odborné vedení, cenné rady při vyhodnocování experimentů a ochotu a zájem kdykoliv pomoci.

Děkuji RNDr. Jiřímu Zedníkovi, Ph.D. za změření NMR spekter.

Nakonec děkuji všem členům KFMCH PřF UK za vytvoření příjemného pracovního prostředí a poskytnutí rad při vypracování mé diplomové práce.

# Obsah

<b>Seznam použitých zkratk</b>	9
<b>1 Úvod</b>	11
<b>2 Literární přehled</b>	12
2.1 Konjugované polymery a oligomery odvozené od arylacetylenů	12
2.1.1 Polyvinyleny – příprava koordinační polymerizací	13
2.1.1.1 Mechanismus metathesních polymerizací substituovaných acetylenů	14
2.1.1.2 Mechanismus inzertních polymerizací substituovaných acetylenů	15
2.1.2 Cyklotrimery monofunkčních arylacetylenů	17
2.2 Polyvinyleny a polycyklotrimery odvozené od bifunkčních arylacetylenů	18
2.2.1 Polyvinyleny odvozené od bifunkčních arylacetylenů	18
2.2.2 Polycyklotrimery odvozené od bifunkčních arylacetylenů	22
<b>3 Cíle práce</b>	24
<b>4 Experimentální část</b>	25
4.1 Použité chemikálie	25
4.2 Polymerizace	26
4.3 Metody	26
4.3.1 Size Exclusion Chromatography (SEC)	26
4.3.2 Zpracování SEC chromatogramů	27
4.3.3 Nukleární magnetická rezonance (NMR) a IČ spektroskopie	28
<b>5 Výsledky a diskuse</b>	29
5.1 Transformace fenylacetylenů katalyzovaná komplexy Rh a Ir	29
5.2 Cyklotrimerizace PhA katalyzovaná $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$	39
5.3 Cyklotrimerizace monoethynylarenů katalyzovaná $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$	44

5.4	Transformace 1,3-diethynylbenzenu a 1,4-diethynylbenzenu	51
5.5	Kopolycyklotrimerizace 1,3-DEB a 1,4-DEB katalyzovaná [Rh(ethylen) <sub>2</sub> acac]	58
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>65</b>
<b>7</b>	<b>Seznam použité literatury</b>	<b>67</b>



## Seznam použitých zkratek

SEC – Size Exclusion Chromatography

NMR – nukleární magnetická rezonance

THF – Tetrahydrofuran

PhA – Fenylacetylen

2-FPhA – (2-Fluorofenyl)acetylen

2-CF<sub>3</sub>PhA – (2-Trifluoromethylfenyl)acetylen

2-CH<sub>3</sub>PhA – (2-Methylfenyl)acetylen

4-CF<sub>3</sub>PhA – (4-Trifluoromethylfenyl)acetylen

4-PhPhA – (4-Fenylfenyl)acetylen

4-tBuPhA – (4-Tercbutylfenyl)acetylen

NaphA – 1-Ethynylnaftalen

TA – 3-Ethynylthiofen

1,3-DEB – 1,3-Diethynylbenzen

1,4-DEB – 1,4-Diethynylbenzen

poly(PhA) - polyfenylacetylen

F<sub>6</sub>acac – hexafluoroacetylacetonátový ligand

acac – acetylacetonátový ligand

Hacac – Pentan-2,4-dion (acetylaceton)

Y(P) – výtěžek polymeru (%)

Y(O) – výtěžek oligomerů (%)

Y(C) – výtěžek cyklotrimerů (%)

Y – výtěžek (%)

M – relativní molekulová hmotnost

M<sub>n</sub> – číselný střed relativních molekulových hmotností

M<sub>w</sub> – hmotnostní střed relativních molekulových hmotností

M<sub>p</sub> – relativní molekulová hmotnost odpovídající maximu SEC píku

t – reakční doba

t<sub>RET</sub> – retenční čas

[KAT] – koncentrace katalyzátoru

[MON] – koncentrace monomeru

$Y(C)/[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$  – cyklotrimerizační selektivita

$n_{CT}/n_{Rh}$  – poměr látkového množství cyklotrimerů k látkovému množství Rh katalyzátoru

PS – polystyren

$T$  – teplota (°C)

MtL – katalytické centrum

M-MtL – komplex monomer-aktivní centrum

$P_n$  – polymerní řetězec

$V$  – objem

# 1 Úvod

Polymery připravované polymerizací acetylenických monomerů patří mezi  $\pi$ -konjugované polymery, které jsou s ohledem na své vlastnosti intenzivně studovány jako materiály s řadou potenciálních aplikačních výstupů zejména v oblasti mikroelektroniky, optoelektroniky a molekulární elektroniky, ale též např. v oblastech membránových separací a adsorpce. Počátek systematického výzkumu acetylenických polymerů je datován do sedmdesátých let minulého století, přičemž impulsem pro tento výzkum byl bezesporu objev H. Shirakawy a spolupracovníků, kteří připravili nesubstituovaný vysokomolekulární polyacetylen (polyvinylen) a prokázali jeho elektrickou vodivost v dopovaném stavu. Za tento objev a za celkový přínos k rozvoji chemie polyacetylenů obdržel H. Shirakawa spolu s A. J. MacDiarmidem a A. G. Heegerem v roce 2000 Nobelovu cenu za chemii.

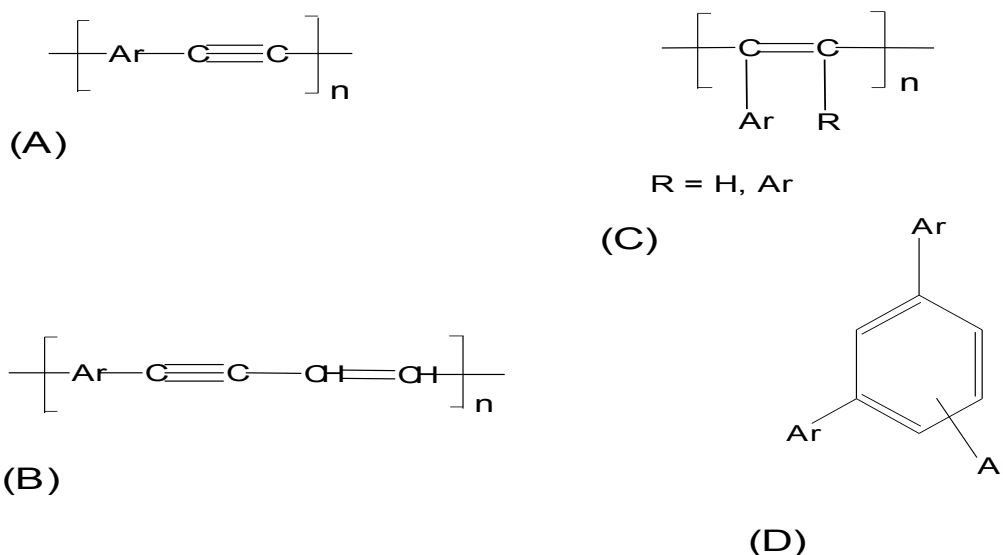
Důležité syntetické cesty při přípravě vyšemolekulárních polyacetylenických struktur konjugovaného typu představují: řetězová (i) polymerizace, (ii) cyklotrimerizace a (iii) polycyklotrimerizace příslušných monomerů. V případě aplikace těchto postupů na monofunkční monomery jsou produkty převážně dobře rozpustné polymery a oligomery s vlastnostmi ovlivňovanými elektronickými, sterickými a konjugačními efekty substituentů. V případě transformace bifunkčních monomerů lze očekávat tvorbu nerozpustných polymerních struktur typu sítí, jejichž vlastnosti budou odrážet zejména rozsah a typ větvení a síťování.

Předkládaná diplomová práce se věnuje využití některých monojaderných komplexů Rh(I) jako katalyzátorů při řetězových transformacích mono- a bifunkčních monomerů typu monoethynylarenů na polymerní a oligomerní produkty.

## 2 Literární přehled

### 2.1 Konjugované polymery a oligomery odvozené od arylacetylenů

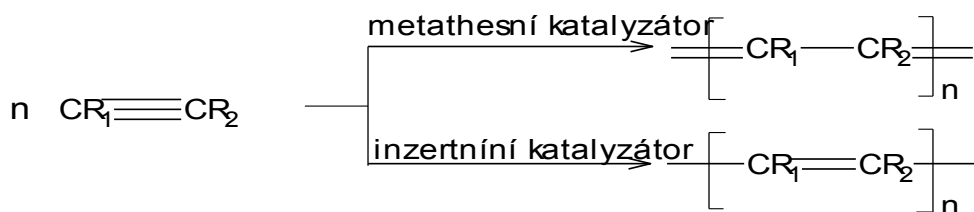
Arylacetyleny jsou velmi zajímavým výchozím materiálem pro polymerizační reakce. Polymerizace je děj, při kterém dochází k přeměně výchozích nízkomolekulárních látek nazývaných monomery na produkty - oligomery, skládající se z malého počtu monomerních jednotek (obvykle do 10), a na vysokomolekulární produkt, polymer, který může čítat stovky až tisíce monomerních jednotek. Polymerizací monofunkčních arylacetylenů dochází ke vzniku celé řady oligomerních a polymerních struktur. Nejběžnější struktury odvozené od těchto monomerů jsou uvedeny na Obr. 1. Společnou strukturální charakteristikou těchto látek je konjugace násobných vazeb, kterou lze částečně ovlivnit (i) délkou polymerního řetězce, (ii) pokud polymer obsahuje dvojně vazby v řetězci tak jejich konfigurací a (iii) typem arylů nebo arylenů zabudovaných ve struktuře. Ostatní vlastnosti, jako jsou rozpustnost polymeru, spektrální a fyzikální vlastnosti, mohou být ovlivněny různými typy substituentů, které jsou navázány do neobsazených poloh arylových (arylenových) částí monomerních jednotek [1-13].



**Obr. 1:** Nejběžnější polymery a oligomery odvozené od monofunkčních arylacetylenů: poly(arylethynyleny) (A), poly(arylenebutenyny) (B), polyvinyleny neboli polyacetyleny (C) a cyklotrimery arylacetylenů (D)

### 2.1.1 Polyvinyleny – příprava koordinační polymerizací

Polyvinyleny, často méně přesně označované jako polyacetyleny (Obr. 1 struktura C), odvozené od mono- a disubstituovaných acetylenů jsou polymery, které mají v hlavním řetězci střídající se jednoduché a dvojně vazby. Dvojně vazby řetězce se v závislosti na typu substituentů dostávají do větší či menší vzájemné konjugace. Polyacetyleny jsou připravovány především koordinačními polymerizacemi příslušných acetylenů, kde jsou jako katalyzátory užívány sloučeniny nebo komplexy přechodných kovů. Vlastní reakce probíhá buď metathesním nebo inzertním mechanismem, jak je naznačeno v Obr. 2.



**Obr. 2:** Koordinační polymerizace substituovaných acetylenů na metathesních a inzertních katalyzátorech

Rozdíl mezi těmito mechanismy spočívá v rozdílném způsobu štěpení trojné vazby monomeru v propagačním kroku polymerizace: při metathesní polymerizaci katalyzátory štěpí dvě  $\pi$  vazby monomeru (mezi acetylenickými uhlíky monomerní jednotky zůstává jednoduchá vazba), při inzertní polymerizaci je štěpena pouze jedna  $\pi$  vazba monomeru (mezi acetylenickými uhlíky monomerní jednotky zůstává vazba dvojná). Obecný propagační krok jak metathesní tak inzertní polymerizace sestává z koordinace molekuly monomeru k aktivnímu katalytickému centru (MtL), kdy vznikne nestabilní komplex monomer – aktivní centrum (M-MtL). V této fázi dochází k redistribuci vazebných elektronů a molekula monomeru se mění na monomerní jednotku zabudovanou na konec rostoucího polymerního řetězce ( $P_n$ ) (Obr. 3). Aktivní katalyzátory koordinační polymerizace substituovaných acetylenů jsou odvozeny především od přechodných kovů: W, Mo, Ta, Nb (Tab. 1).



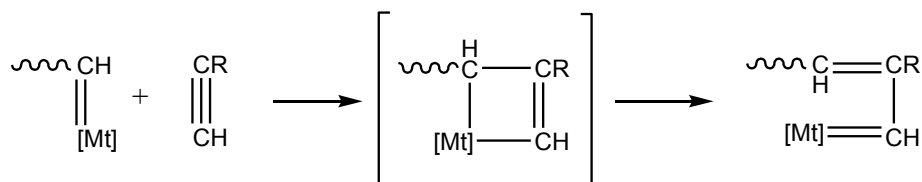
**Obr. 3:** Obecný propagační krok koordinační polymerizace

**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

#### 2.1.1.1 Mechanismus metathesních polymerizací substituovaných acetylenů

Propagace metathesních polymerizací probíhá jednoznačně prokázaným karbenovým mechanismem (Obr. 4) [14-18]. Katalyticky aktivním centrem je metallakarbenový komplex přechodného kovu ( $L_n\text{Mt}=\text{CHR}$ ), ke kterému se koordinuje molekula monomeru a následně vzniká málo stabilní metallacyklobutenový intermediát, jehož rozpadem dochází k zabudování monomeru do polymerního řetězce a k regeneraci metallakarbenového aktivního centra. Primární metallakarben iniciující polymerizaci (i) je buď přítomen ve struktuře komplexu použitého jako katalyzátor nebo (ii) vzniká *in situ* reakcí katalyzátoru s kokatalyzátorem a/nebo monomerem.



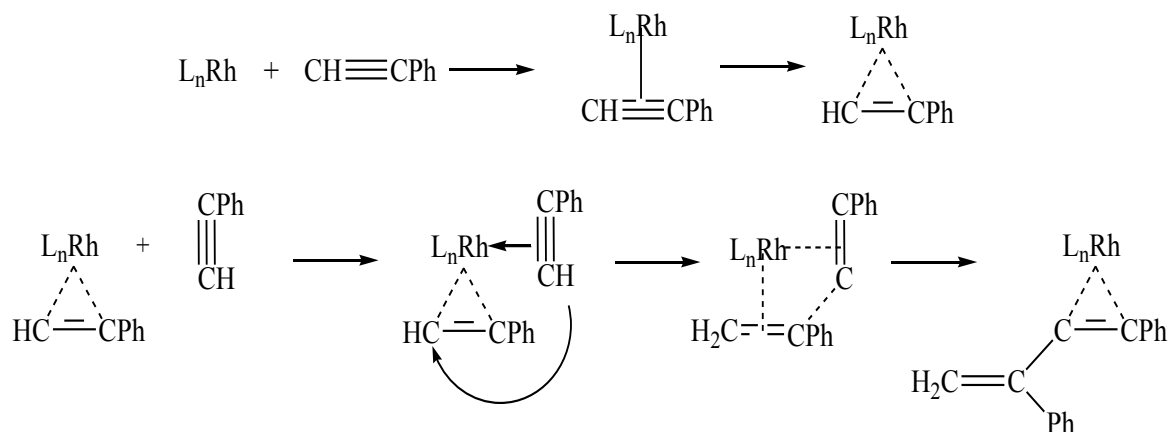
**Obr. 4:** Mechanismus propagace při polymerizaci monosubstituovaného acetylenu na metathesním katalyzátoru

S použitím metathesních katalyzátorů odvozených od W a Mo bylo polymerizováno několik set různých substituovaných acetylenů včetně monomerů s velice objemnými substituenty (naftyl, anthryl, karbazoyl). Neúčinné či málo účinné jsou tyto katalyzátory při polymerizaci monomerů s „reaktivními“ funkčními skupinami a substituenty ( $\text{NH}_2$ , OH, COOH), které nevratně deaktivují katalyzátor. Polymerizace na metathesních katalyzátorech vyžaduje práci v důsledně inertních podmínkách a co nejdokonalejší vyloučení kyslíku a vlhkosti z reakčních systémů. Molekulová hmotnost vznikajících polymerů dosahuje běžně hodnot řádu  $10^5$ , ve výjimečných případech pak hodnot  $1\text{--}2 \cdot 10^6$  (zejména disubstituované polyacetyleny [19-24]).

#### 2.1.1.2 Mechanismus inzertních polymerizací substituovaných acetylenů

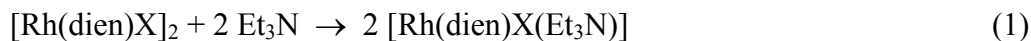
Pro inzertní polymerizace se používají především katalyzátory na bázi neutrálních komplexů Rh(I). Na rozdíl od polymerizací metathesních neexistuje pro tyto polymerizace dosud jednotná představa o mechanismu propagace. Nejčastěji je v literatuře zmiňován mechanismus navržený Ogawou a kol., který předpokládá při každém zabudování monomeru do řetězce koordinaci molekuly monomeru a přenos acetylenického vodíku mezi touto koordinovanou molekulou a poslední monomerní jednotkou řetězce, který je též koordinován k aktivnímu centru (Obr. 5) [25]. Návrh je v souladu se zjištěním, že na Rh komplexech byly úspěšně polymerizovány pouze monosubstituované, tedy acetylenický vodík obsahující monomery. Odlišnou představu prezentoval Kishimoto a kol. [26], který se věnoval především iniciační fázi polymerizace, v rámci které předpokládá vznik částice

$L_nRh-H$  a zabudování první molekuly monomeru inzercí do vazby  $Rh-H$ . Pro zabudování dalších molekul monomeru (propagace) je pak Kishimotou navržena inserce do vazby  $Rh-C$ , vlastní mechanismus však není diskutován.



**Obr. 5:** Mechanismus propagace při polymerizaci fenylacetyleny na Rh katalyzátoru navržený Ogawou a kol.

Nejdůležitější je v případě polymerizací na můstkových bidentálních komplexech Rh prostudována přediniciační fáze reakce, kde byla prokázána disociace můstkového komplexu působením báze (nejčastěji  $Et_3N$ , ale též např. THF, [27,28]) na monojaderné částice (prekursory aktivních center) podle rovnice (1).

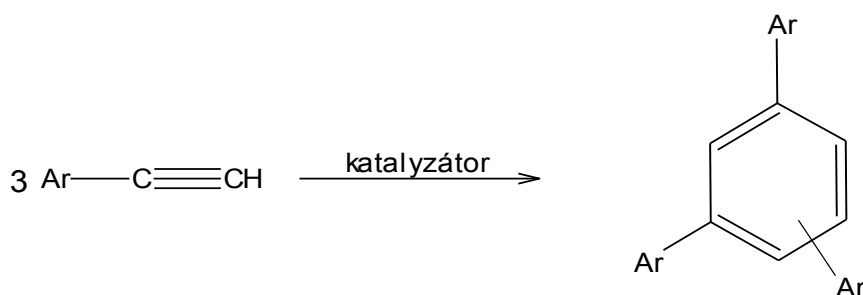


S použitím katalyzátorů na bázi komplexů Rh bylo úspěšně polymerizováno zhruba 100 monosubstituovaných acetylenů, zejména typu arylacetylenů. Katalyzátory jsou vysoce tolerantní k funkčním skupinám jak monomerů tak reakčního systému obecně ( $COOR$ ,  $NO_2$ , pyridinyl, thienyl,  $OH$ ,  $NR_2$  a též  $NH_2$  [27,29,30]). S ohledem na vysokou toleranci katalyzátorů vůči vzdušnému kyslíku a vlhkosti není nezbytně nutné provádět polymerizace v inertních podmínkách.



## 2.1.2 Cyklotrimery monofunkčních arylacetylenů

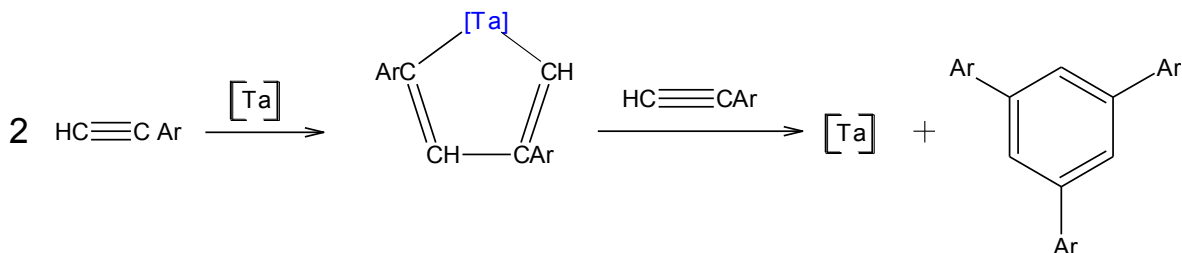
Cyklotrimerizace monosubstituovaných acetylenů je reakce, při které vzniká ze tří molekul monomeru jedna molekula cyklotrimera, tedy trisubstituovaného benzenu (Obr. 6). Pokud je substituentem monomeru vhodný aren nebo substituovaný aren, je možné získat produkt s vyšším rozsahem konjugace.



**Obr. 6:** Cyklotrimerizace monosubstituovaných acetylenů

Cyklotrimerizace často doprovází (jako nežádoucí vedlejší reakce) polymerizaci acetylenů cílenou na přípravu polyvinylenových polymerů. Cyklotrimerizační reakce mohou být katalyzovány různými sloučeninami a komplexy řady přechodných kovů. Detailně se touto reakcí zabýval Prof. Masuda [31] 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, rozpouštědle 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 [32]. T. Masuda a spolupracovníci uvažují mechanismus cyklotrimerizace znázorněný na Obr. 7 (pro tvorbu symetricky substituovaného cyklotrimera, který předpokládá tvorbu metallacyklopentadienového meziprojektu a následné zabudování třetí molekuly monomeru do struktury za regenerace katalyzátoru [33]. 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.



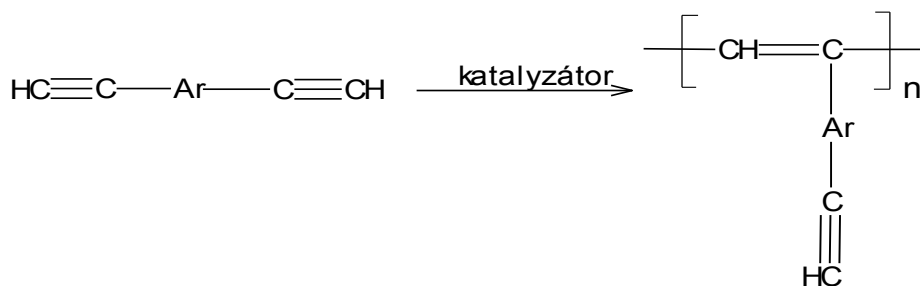
**Obr. 7:** Mechanismus cyklotrimerizace na Ta katalyzátoru

## 2.2 Polyvinyleny a polycyklotrimery odvozené od bifunkčních arylacetylenů

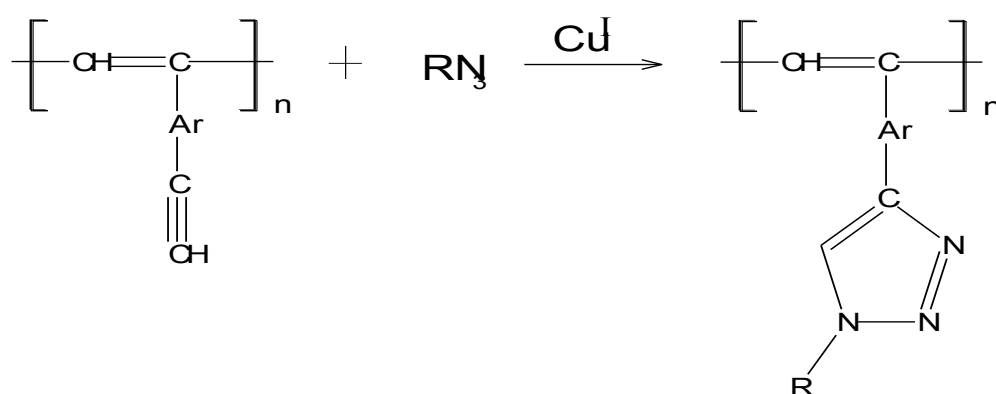
### 2.2.1 Polyvinyleny odvozené od bifunkčních arylacetylenů

Kromě výše zmíněné transformace monofunkčních monomerů se tato práce zabývá také možností řízené transformace bifunkčních monomerů. Proces přípravy polymerů a oligomerů odvozených od bifunkčních arylacetylenů bude jistě mnohem složitější a také hůře korigovatelný než transformace samotných monofunkčních arylacetylenů. Přesto je tento směr studia velmi důležitý, neboť právě bifunkčnost arylacetylenů otvírá nové možnosti pro jejich další využití.

Možným výchozím krokem je aplikace postupů známých z přípravy polyvinylenu cestou polymerizace monoethynylovaných monomerů (Obr. 2) na polymerizaci diethynylderivátů. Tento postup pak může vést k polyvinylenům obsahujícím v substituentech nezreagované ethynylové skupiny (Obr. 8), které mohou být dále modifikovány zavedením dalších funkčních substituentů například cestou „click“ reakce s vhodně substituovaným azidem (Obr. 9).

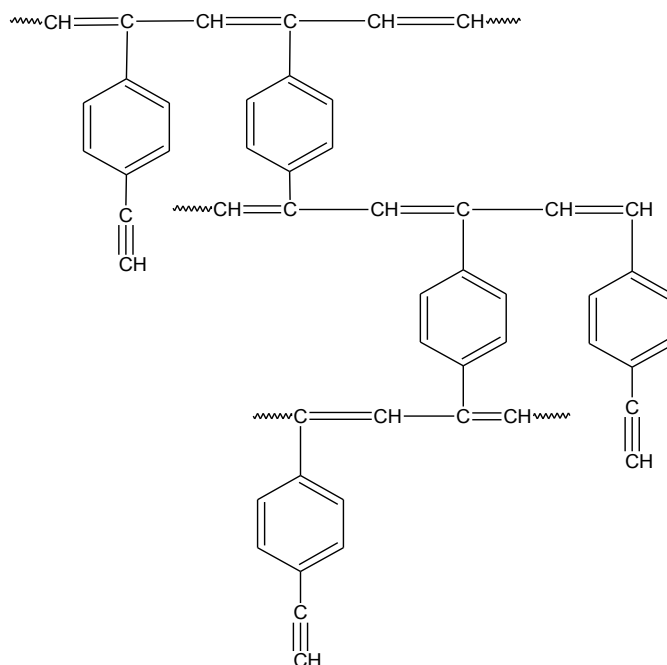


**Obr. 8:** Polymerizace disubstituovaných arylacetylenů



**Obr. 9:** Ukázka modifikace poly[(ethynylaryl)acetylen]u pomocí „click“ reakce

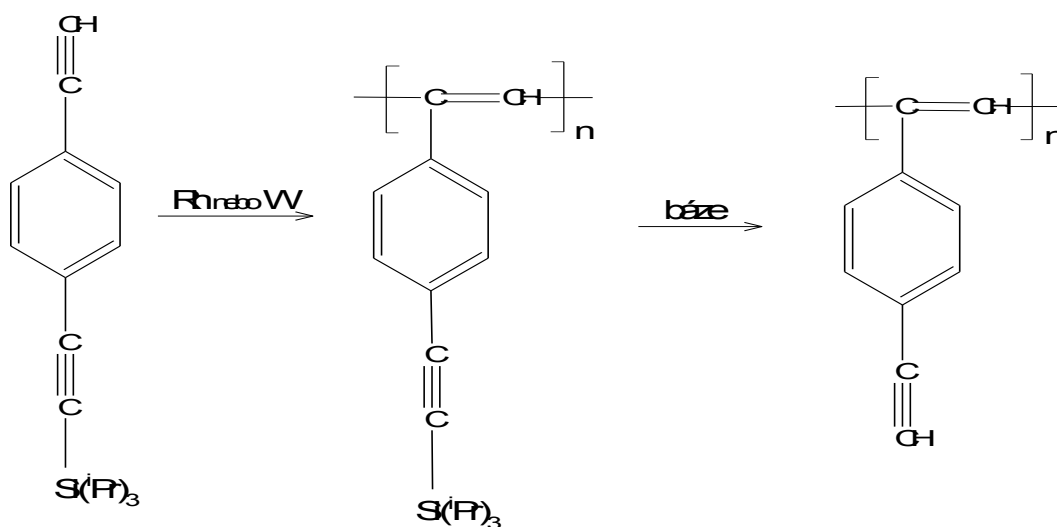
Pravděpodobněji však povede řetězová polymerizace diethynylarenu ke vzniku nerozpustné polymerní sítě. Bifunkční monomery (monomery se dvěma polymerizovatelnými skupinami) mají totiž při řetězové polymerizaci tendenci tvořit rozvětvené makromolekuly, které se následně propojují a vytváří tak nerozpustné struktury typu sítě (Obr. 10). Rozsah větvení a síťování bude záviset na reaktivitě ethynylových skupin v substituentech primárních (zatím nevětvených) polymerních řetězců. Reaktivita těchto skupin může být nižší než reaktivita ethynylů monomeru z důvodu sterických a z důvodů elektronických (pokles elektronové hustoty na trojně vazbě neboť elektrony jsou přes sousední aren zapojeny do konjugace s rostoucím polyenovým řetězcem). Rozsah větvení a síťování produktu by měl klesat při kopolymerizaci bifunkčního monomeru s monomerem monofunkčním, který bude obsahovat objemný substituent a ztíží tak dostupnost postranní ethynylové skupiny pro katalytické aktivní centrum.



**Obr. 10:** Tvorba polymerní sítě s polyenovými řetězci při polymerizaci 1,4-diethynylbenzenu

Řetězové polymerizaci bifunkčních monomerů typu diethynylarenů je v literatuře věnovaná překvapivě malá pozornost. T. Masuda a spolupracovníci se věnovali transformaci 1,2-diethynylbenzenu [34]. Při použití Ta katalyzátoru docházelo k intramolekulární cyklizaci monomeru. Při použití katalyzátoru typu komplexu Rh vznikal částečně síťovaný polymer s vysokým obsahem nezreagovaných postranních ethynylových skupin. M. Yang a spolupracovníci polymerizovali 1,4-diethynylbenzen s cílem připravit rozpustný poly[(4-ethynylfenyl)acetylen] přičemž použili méně běžné katalyzátory odvozené od komplexů Ni, Co a Pd. Katalyzátory od Ni a Pd poskytovaly rozpustné homopolymery 1,4-diethynylbenzenu s hodnotami  $M_w$  do  $2 \cdot 10^4$  [35, 36] katalyzátory na bázi Co poskytly rozpustný produkt jen při kopolymerizaci 1,4-diethynylbenzenu s fenylacetylenem ( $M_w$  do  $2 \cdot 10^4$ ) [37].

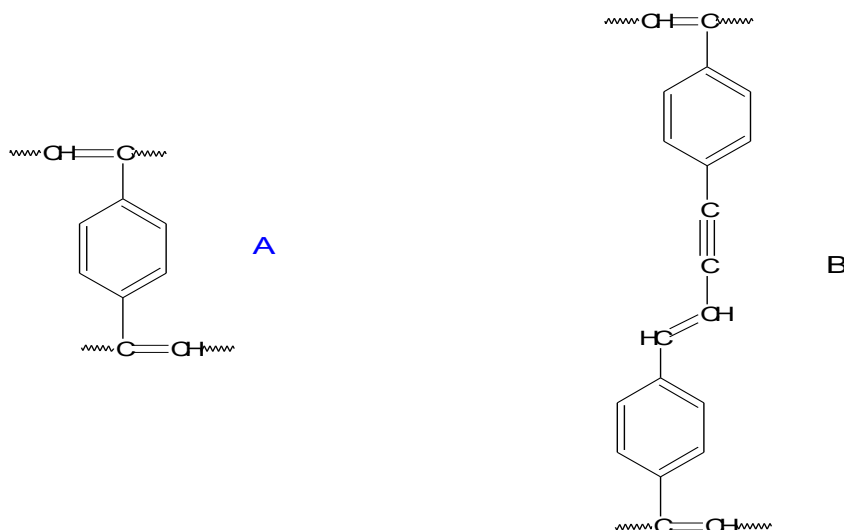
Vedle polymerizace popsané M. Yangem existuje další způsob přípravy poly[(4-ethynylfenyl)acetylen]u a to dokonce ve vysoce definované podobě. Tento postup byl popsán skupinou KFMCH PřF UK a je znázorněn na Obr. 11. Nevýhodou této cesty je však nutnost vycházet z (4-triisopropylsilylethynyl)fenylacetylenu, tedy z komplikovaně syntetizovaného monomeru s jednou chráněnou trojnou vazbou [38, 39].



**Obr. 11:** Nepřímá cesta přípravy poly[(ethynylfenyl)acetylen]u

Polymerizace 1,4-diethynylbenzenu (1,4-DEB) (popř. 1,3-diethynylbenzenu (1,3-DEB)) a kopolymerizace těchto monomerů s monofunkčními arylacetyleny cílená na přípravu nerozpustných polymerních sítí však nebyla dosud v literatuře popsána. Kopolymerizace 1,4-DEB s nejjednodušším arylacetylenem, t.j. PhA, je přitom analogií (v řadě acetylenických monomerů) k velmi dobře známé a využívané kopolymerizaci divinylbenzenu se styrenem (vinylická řada monomerů).

Při výše popisované tvorbě sítě na bázi 1,4-DEB nebo 1,3-DEB jsme uvažovali katalytickou transformaci postranní trojné vazby (její zabudování do sousedního polyenového řetězce) a tedy propojení (sesíťování) polyenových řetězců pomocí 1,4-fenylenových nebo 1,3-fenylenových spojek. Vedle této cesty existují další možnosti síťování, z nichž nejdůležitější je zřejmě síťování termické. V tomto případě spolu za zvýšené teploty zreagují dvě postranní ethynylové skupiny za vzniku butenynové struktury. Dva sousední řetězce jsou pak pospojovány výrazně delšími spojkami typu fenylen-(butenyn-1,4-diyl)-fenylen, jak ukazuje Obr. 12.

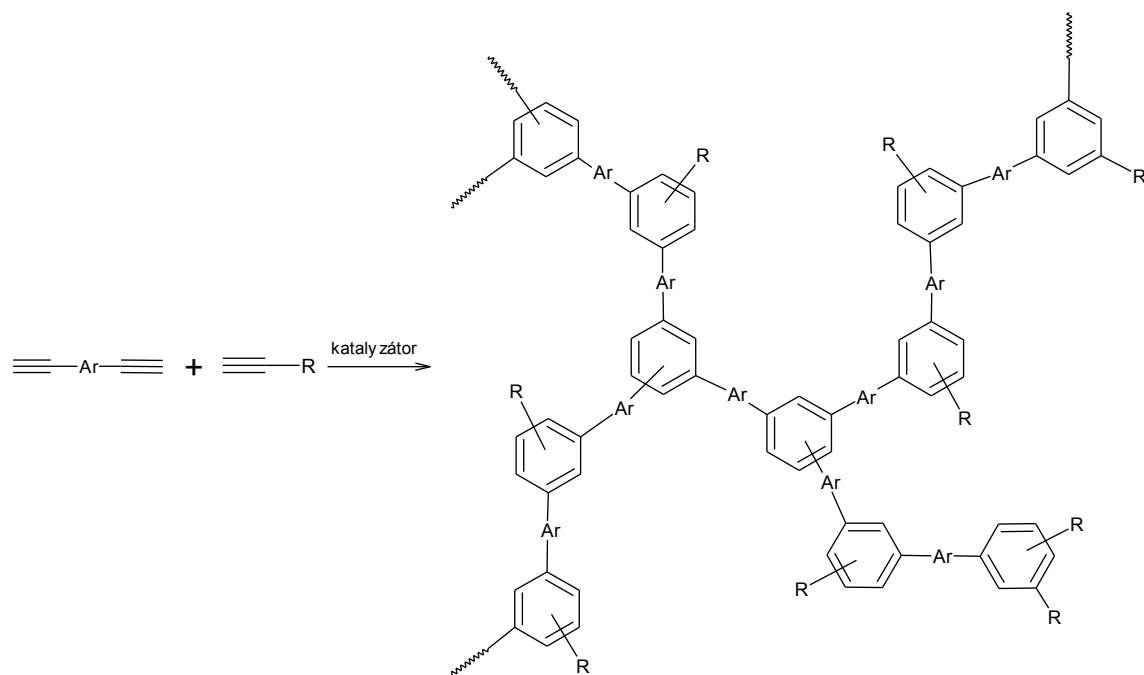


**Obr. 12:** Dva typy spojek polymerní sítě s polyenovými řetězci odvozené od 1,4-DEB.

### 2.2.2 Polycyklotrimery odvozené od bifunkčních arylacetylenů

Jako v případě polymerizace diethynylarenů vedoucí k polyenům i zde se nabízí aplikace syntetických postupů známých z přípravy cyklotrimerů odvozených od monoethynylovaných (monofunkčních) monomerů (Obr. 6) na cyklotrimerizaci diethynylderivátů (bifunkčních monomerů). Na rozdíl od monofunkčních monomerů tato cesta nevede ke vzniku molekul cyklotrimerů (struktur obsahujících pouze 3 monomerní jednotky) ale díky přítomnosti dvou ethynylových skupin na monomeru dochází k dalšímu větvení těchto cyklotrimerů až ke vzniku polymerních struktur typu intenzivně větvené polycyklotrimerní sítě (Obr. 13). Tyto struktury mají opět vysoký stupeň konjugace a jako v předchozím případě mohou být nezreagované postranní ethynylové skupiny využitelné pro další postpolymerizační transformace. Tímto typem reakcí se zabýval B. Z. Tang a spolupracovníci, kteří použili homogenní katalyzátor na bázi  $\text{TaCl}_5$  a polycyklotrimerizovali některé diethynylareny (např 1,4-diethynylbenzen, 4,4-diethynylbifenyl a 2,5-diethynylthiofen). Získaný produkt byl ve všech případech nerozpustný. Rozpustný produkt byl získán pouze kopolycyklotrimerizací těchto bifunkčních monomerů s dostatečným množstvím vyšších alkynů (1-heptyn až 1-dodecyn). Tyto komonomery pak omezovaly vzájemné propojování nižších polycyklotrimerních

útvář, protože obsazovaly polymerizačně aktivní místa na těchto strukturách, a současně zvyšovaly rozpustnost produktu díky zabudování vyšších alkylů do struktu [40, 41].



**Obr. 13:** Tvorba kopolymerní sítě cestou kopolycyclotrimerizace

### 3 Cíle práce

Tato diplomová 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 polymerizační, oligomerizační a cyklotrimerizační transformace fenylacetyleny na monojaderných katalyzátorech typu  $[Mt(\text{olefin})\text{acac}]$  ( $Mt = \text{Rh}$  a  $\text{Ir}$ ).
- 2) Detailně prostudovat cyklotrimerizační transformaci širšího spektra monoethynylareňů katalyzovanou  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ .
- 3) Prostudovat možnost polymerizační a polycyklotrimerizační transformace 1,3-DEB a 1,4-DEB na struktury typu intenzivně větvených polymerních sítí.



## 4 Experimentální část

### 4.1 Použité chemikálie

#### Monomery

Fenylacetylen (PhA) (Aldrich, 98%)  
(4-Tercbutylfenyl)acetylen (4-tBuPhA) (Aldrich, 96%)  
(2-Fluorofenyl)acetylen (2-FPhA) (Aldrich, 97%)  
(2-Trifluoromethylfenyl)acetylen (2-CF<sub>3</sub>PhA) (Aldrich, 97%)  
(4-Trifluoromethylfenyl)acetylen (4-CF<sub>3</sub>PhA) (Aldrich, 97%)  
(4-Fenylfenyl)acetylen (4-PhPhA) (Aldrich, 97%)  
(2-Methylfenyl)acetylen (2-CH<sub>3</sub>PhA) (Aldrich, 97%)  
1-Ethynylnaftalen (NaphA) (Aldrich, 97%)  
3-Ethynylthiofen (AT) (Aldrich, 96%)  
1,3-Diethynylbenzen (1,3-DEB) (Aldrich, 97 %)  
1,4-Diethynylbenzen (1,4-DEB) (Aldrich, 96 %)  
Všechny monomery byly použity bez dalšího čištění.

#### Homogenní katalyzátory

Acetylacetonato(norbornadien)rhodium [Rh(NBD)acac] (Acros, p. a.)  
Acetylacetonatocyklookta-1,5-dienrhodium [Rh(COD)acac] (Aldrich, 99%)  
Acetylacetonatobis(ethylen)rhodium [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] (Aldrich, 95%)  
Acetylacetonatocyklookta-1,5-dieniridium [Ir(COD)acac] (Aldrich, p. a.)  
(1,5-Cyklooktadien)(hexafluoroacetylacetonato)iridium [Ir(COD)F<sub>6</sub>acac] (Aldrich, p.a.)  
Všechny katalyzátory byly použity bez dalšího čištění.

#### Další chemikálie

Tetrahydrofuran (THF) (Aldrich, 99,9%). 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, 99,9%) byl používán bez dalšího čištění.  
Triethylamin (Aldrich, 99%) byl používán bez dalšího čištění.  
Toluen (Penta, p.a.) byl používán bez dalšího čištění.

## 4.2 Polymerizace

Polymerizace byly provedeny za laboratorní teploty v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , toluenu a triethylaminu. Po rozpuštění katalyzátoru, popř. i pevného monomeru, v rozpouštědle byl roztok monomeru vnesen do roztoku katalyzátoru. Objem reakční směsi byl obvykle 2 až 4 ml. Výchozí koncentrace základních reaktantů v reakční směsi byly následující: koncentrace katalyzátoru,  $[\text{KAT}] = 6, 24 \text{ a } 48 \text{ mmol/l}$ , výchozí koncentrace monomeru,  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ a } 2,4 \text{ mol/l}$ .

Časový průběh polymerizace byl sledován metodou SEC. První odběr vzorku z reakční směsi byl po 10 minutách po začátku polymerizace, poslední odběr pak po 24 hodinách. Objem reakční směsi, odebíraný pro SEC analýzu byl vždy přizpůsoben konkrétnímu reakčnímu systému. Obvykle bylo odebíráno 5 nebo 10  $\mu\text{l}$  reakční směsi a rozpuštěno v 1 nebo 2 ml THF. 20  $\mu\text{l}$  tohoto roztoku pak bylo pomocí mikrostříkačky Hamilton injektován na kolonu SEC. Po posledním odběru byla reakční směs terminována, tedy převedena do methanolu (25 ml). Vzniklý polymer byl vysrážen, izolován z roztoku fitrací přes fritu nebo centrifugací, dále pak promýván methanolem a sušen na vzduch za laboratorní teploty. Supernatant s obsahem oligomerní a cyklotrimerní frakce byl převeden do baňky a odpařen na vakuové odparce při  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po izolaci a vysušení produktů byl gravimetricky stanoven výtěžek polymeru a souhrnný výtěžek oligomerů a cyklotrimerních. Konkrétní výtěžky obou oligomerních frakcí,  $Y(\text{O})$  a  $Y(\text{C})$ , byly určeny na základě SEC analýzy oligomerní frakce.

## 4.3 Metody

### 4.3.1 Size Exclusion Chromatography (SEC)

Průběh polymerizace byl sledován na aparatuře SEC se třemi kolonami v sériovém uspořádání se styragelovou náplní Mixed A, Mixed B, Mixed C (Polymer Laboratories, UK). K detekci byl použit koncentrační UV detektor (UVD 250, Watrex, Praha). Měření bylo provedeno při vlnové délce 254 nm, která odpovídá hodnotě intenzivní absorpce fenylových skupin. Jako mobilní fáze byl použit THF se stálou průtokovou rychlostí 0,7 ml/min. Na kolony byl nanášen vzorek (20  $\mu\text{l}$ ) pomocí mikrostříkačky

Hamilton. Kalibrace kolon na aparatuře SEC byla prováděna pomocí série polystyrenových (PS) standardů s úzkými distribucemi molekulových hmotností v rozsahu  $2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^6$  (kalibrační sad Polymer Laboratories, UK). Byla získána závislost  $\log M_p$  na  $t_{RET}$ .  $M_p$  je molekulová hmotnost PS standardu a  $t_{RET}$  je retenční čas maxima píku daného standardu. Kalibraci kolon provedl a průběžně kontroloval RNDr. J. Zedník, PhD. (KFMCH).

#### 4.3.2 Zpracování SEC chromatogramů

Na základě SEC analýzy vzorků odebíraných z reakční směsi lze určit a průběžně sledovat charakteristiky a zastoupení polymerní oligomerní a cyklotrimerní frakce v reakční směsi v průběhu polymerizace. Plochy pod příslušnými píky odráží zastoupení jednotlivých frakcí v analyzované směsi. Molekulárně hmotnostní charakteristiky polymerní, oligomerní a cyklotrimerní frakce 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:

$$M_n = \sum M_i(n_i/n) \quad (2)$$

$$M_w = \sum M_i(m_i/m) \quad (3)$$

$$I_n = M_w/M_n \quad (4)$$

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), IČ spektroskopie

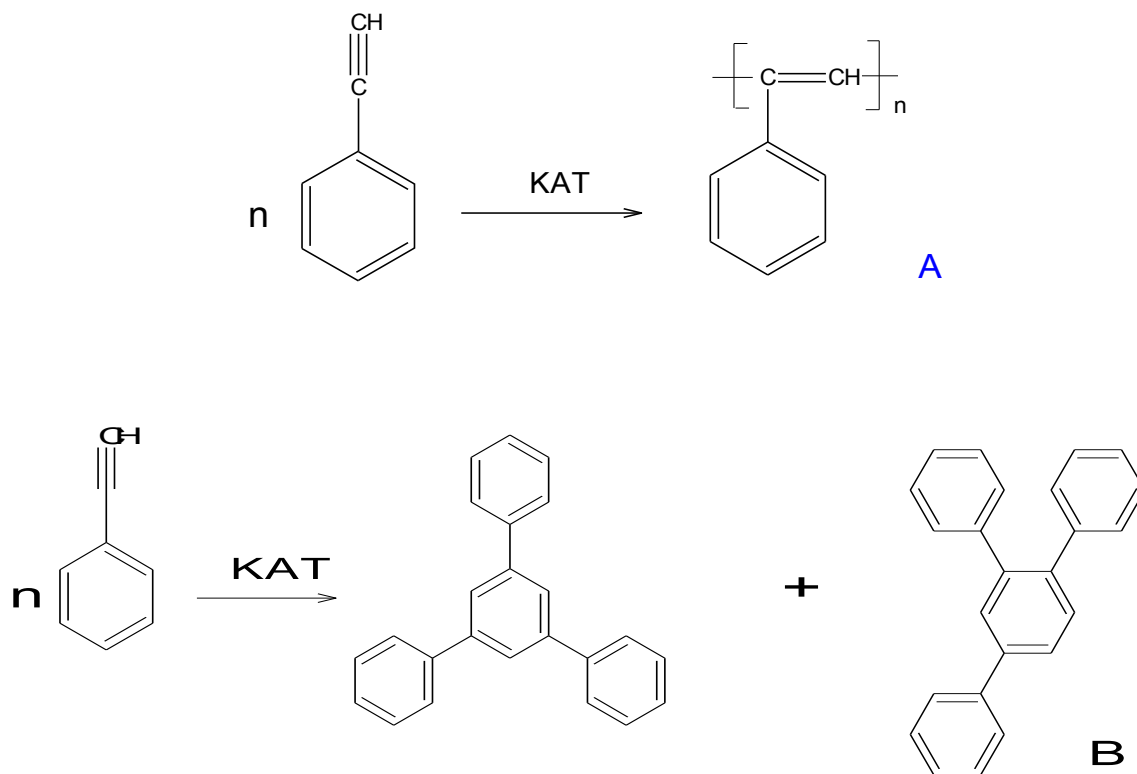
$^1\text{H}$  NMR analýzy vzorků polymerů byly provedeny na přístroji Varian Unity INOVA 400. Vzorky byly měřeny jako roztoky v  $\text{CDCl}_3$ , měření provedl RNDr. J. Zedník, Ph.D. (KMFCH).

IČ spektra pevných vzorků byla měřena na přístroji Nicolet Magna – IR spektrometr. Vzorky byly před měřením ředěny KBr.

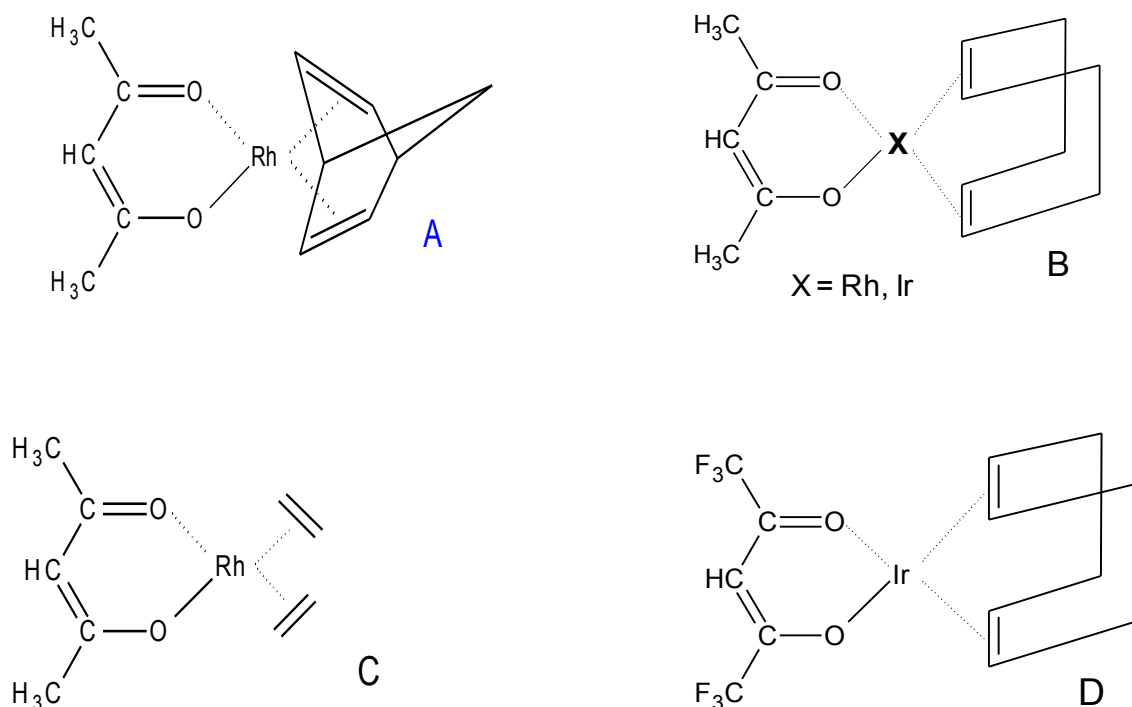
## 5 Výsledky a diskuse

### 5.1 Transformace fenylacetylenu katalyzovaná komplexy Rh a Ir

V této kapitole byla studována polymerizační a oligomerizační transformace PhA (Obr. 14) za katalýzy komplexy Rh a Ir (Obr. 15). Byl studován vliv (i) druhu ligandu a (ii) typu kovu přítomného v katalyzátoru na způsob vedení transformace PhA a to buď cestou polymerizace za vzniku lineárních polymerů nebo oligomerizace za vzniku cyklotrimerů a lineárních oligomerů. Reakce byly provedeny na vzduchu za laboratorní teploty v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o koncentraci katalyzátoru v reakční směsi  $[\text{KAT}] = 6 \text{ mmol/l}$  a počáteční koncentraci monomeru  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$ . Reakce byly sledovány metodou SEC, přičemž byly sledovány: výtěžek polymeru,  $Y(\text{P})$ , výtěžek lineárních oligomerů,  $Y(\text{O})$ , výtěžek cyklotrimerů,  $Y(\text{C})$  a molekulárně hmotnostní charakteristiky polymeru. Výsledky jsou následující.



Obr. 14: Reakční schéma polymerizace (A) a cyklotrimerizace (B) PhA

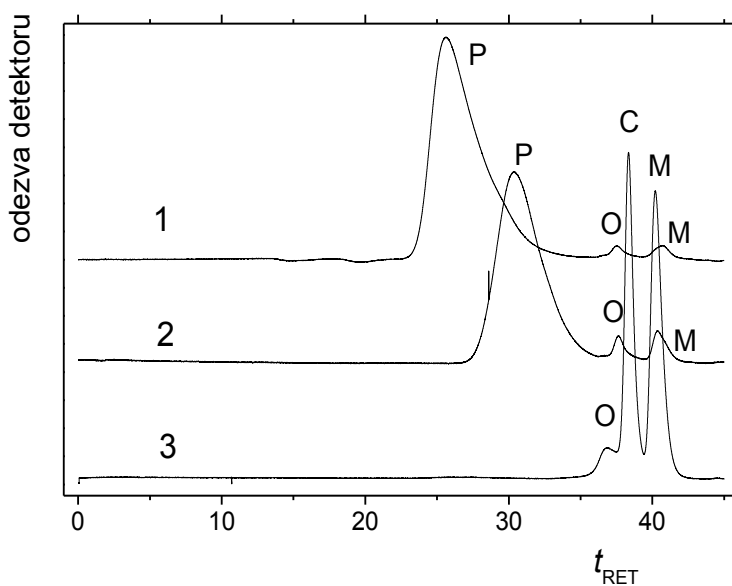


**Obr. 15:** Komplexy [Rh(NBD)acac] (A), [Rh(COD)acac] a [Ir(COD)acac] (B), [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] (C) a [Ir(COD)F<sub>6</sub>acac] (D)

Z výsledků uvedených v Tab. 2 je zřejmé, že komplexy [Rh(NBD)acac] a [Rh(COD)acac] jsou katalyzátory, které vedou reakci cestou polymerizace za vzniku poly(PhA) s vysokým výtěžkem (96 % a 82 %) oproti malému množství nízkomolekulární frakce. Komplex [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] vede reakci cestou cyklotrimerizace za vzniku uspokojivého výtěžku (18 %) cyklotrimerů PhA a malého množství oligomerní frakce. Polymerní frakce nebyla přítomna. Výtěžek polymeru dosažený na těchto katalyzátorech tedy klesá v řadě [Rh(NBD)acac] > [Rh(COD)acac] >> [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac]. Naopak výtěžek oligomerní frakce v této řadě stoupá. Toto můžeme pozorovat též porovnáním SEC chromatogramů reakčních směsí lišících se typem katalyzátoru (Obr. 16).

**Tab. 2:** Vliv olefinického ligandu katalyzátoru [Rh(olefin)acac] na výtěžky polymerů,  $Y(P)$ , lineárních oligomerů,  $Y(O)$  a cyklotrimerů,  $Y(C)$ , získané při transformaci PhA v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Laboratorní teplota,  $[\text{KAT}] = 6 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$ , reakční doba,  $t = 24 \text{ hodin}$ .

Katalyzátor	$Y(P) \%$	$Y(O) \%$	$Y(C) \%$
[Rh(NBD)acac]	96	3,3	0
[Rh(COD)acac]	82	6,6	0
[Rh(ethylen) <sub>2</sub> acac]	0	4,6	18



**Obr. 16:** SEC chromatogramy vzorků reakčních směsí s katalyzátory [Rh(NBD)acac] (1), [Rh(COD)acac] (2) a [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac], (3) odebraných v reakčním čase 3 hodiny. Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{KAT}] = 6 \text{ mmol/l}$ . Polymer – P, lineární oligomery – O, cyklotrimery – C, monomer – M.

Výše uvedené zjištění můžeme vysvětlit na základě pevnosti vazby, kterou je koordinován olefinický ligand k atomu Rh. Výtěžek polymeru klesá s klesající pevností této vazby. NBD ligand je v této skupině katalyzátorů vázán k Rh nejpevněji a ethylenový ligand nejslaběji.

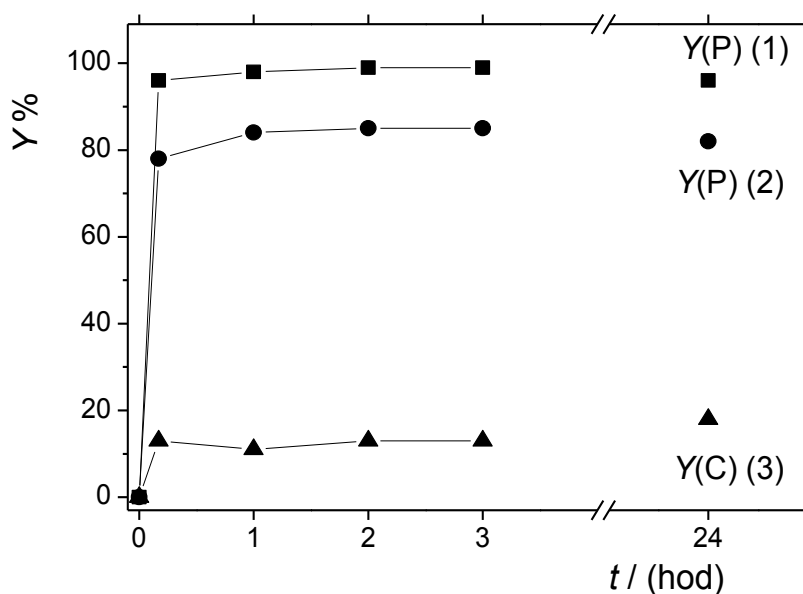
Reakce katalyzované komplexy [Ir(COD)acac] a [Ir(COD)F<sub>6</sub>acac] (Tab. 3) poskytují produkty obsahující polymerní, oligomerní i cyklotrimerní frakci a to ve výtěžku nepřesahující u žádné frakce 10 %. Při porovnání prvních dvou řádků tabulky vidíme, že při přechodu od [Rh(COD)acac] k [Ir(COD)acac] výrazně klesá polymerizační aktivita za částečného nárůstu aktivity oligomerizační. K výrazným změnám katalytické aktivity Ir katalyzátoru nedošlo ani po nahrazení acac ligandu v [Ir(COD)acac] ligandem hexafluoroacetylacetonátovým (F<sub>6</sub>acac). Nahrazení ligandu acac ligandem F<sub>6</sub>acac mělo usnadnit iniciační fázi reakce, kdy je acetylacetonátový ligand odštěpen. Oba testované Ir katalyzátory tedy nevykazují katalytickou selektivitu, neboť neposkytují žádnou frakci produktu v převažujícím množství nad ostatními frakcemi a jsou tedy zatím pro další zkoumání nevhodné.

**Tab. 3:** Vliv typu 1,5-cyklooktadienového katalyzátoru na výtěžky polymerů, *Y*(P), lineárních oligomerů, *Y*(O) a cyklotrimerů, *Y*(C), získané při transformaci PhA v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Laboratorní teplota, [KAT] = 6 mmol/l, [MON] = 0,6 mol/l, reakční doba, *t* = 24 hodin.

Katalyzátor	<i>Y</i> (P) %	<i>Y</i> (O) %	<i>Y</i> (C) %
[Rh(COD)acac]	82	6,6	0
[Ir(COD)acac]	4,8	9,0	5,7
[Ir(COD)F <sub>6</sub> acac]	2,1	9,8	6,5

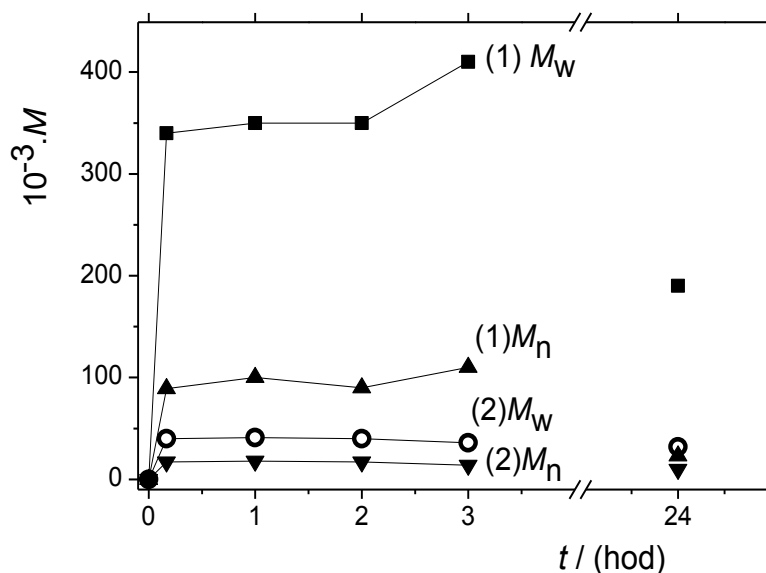
Na Obr. 17 můžeme pozorovat časový nárůst výtěžků polymeru a cyklotrimerů dosažených na katalyzátorech [Rh(NBD)acac], [Rh(COD)acac] a [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac]. Z křivek je patrný prudký nárůst výtěžků v počátku reakce. U hodnot *Y*(P) dosažených na [Rh(NBD)acac] a [Rh(COD)acac] byl další nárůst při prodloužení reakční doby zanedbatelný. U hodnoty *Y*(C) dosažené na [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] byl při prodloužení reakční doby pozorován mírný nárůst (*Y*(C) ~ 12 % pro *t* = 3 hod, *Y*(C) ~ 17 % pro *t* = 24 hod).





**Obr. 17:** Závislost výtěžku polymerů,  $Y(P)$ , a cyklotrimerů,  $Y(C)$ , na reakčním čase,  $t$ , při transformaci PhA za katalýzy  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$  (1),  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$  (2) a  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  (3). Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{KAT}] = 6 \text{ mmol/l}$ .

Na Obr. 18 je znázorněna časová závislost středů relativních molekulových hmotností poly(PhA) pro polymerizace PhA katalyzované komplexy  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$  a  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ . Pozorujeme, že s rychlým počátečním nárůstem výtěžku (Obr. 17) také dochází ke vzniku vysokomolekulárního poly(PhA). Hodnoty  $M_w$  a  $M_n$  dosažené na komplexu  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$  jsou v čase odběru 24 hodin výrazně nižší než počáteční hodnoty v čase odběru 10 minut. V případě komplexu  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$  po počátečním nárůstu hmotnostních a číselných středů molekulových hmotností, který není tak velký jako u komplexu  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ , dochází jen k mírnému poklesu hodnot. Pozorovaný pokles molekulových hmotností poly(PhA) může odrážet degradaci polymerních řetězců v průběhu polymerizace.



**Obr. 18:** Závislost hmotnostních a číselných středů molekulových hmotností polymeru,  $M_w$  a  $M_n$ , na reakčním čase,  $t$ , při polymerizaci PhA katalyzované  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$  (1) a  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$  (2). Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{MON}] = 0,6$  mol/l,  $[\text{KAT}] = 6$  mmol/l.

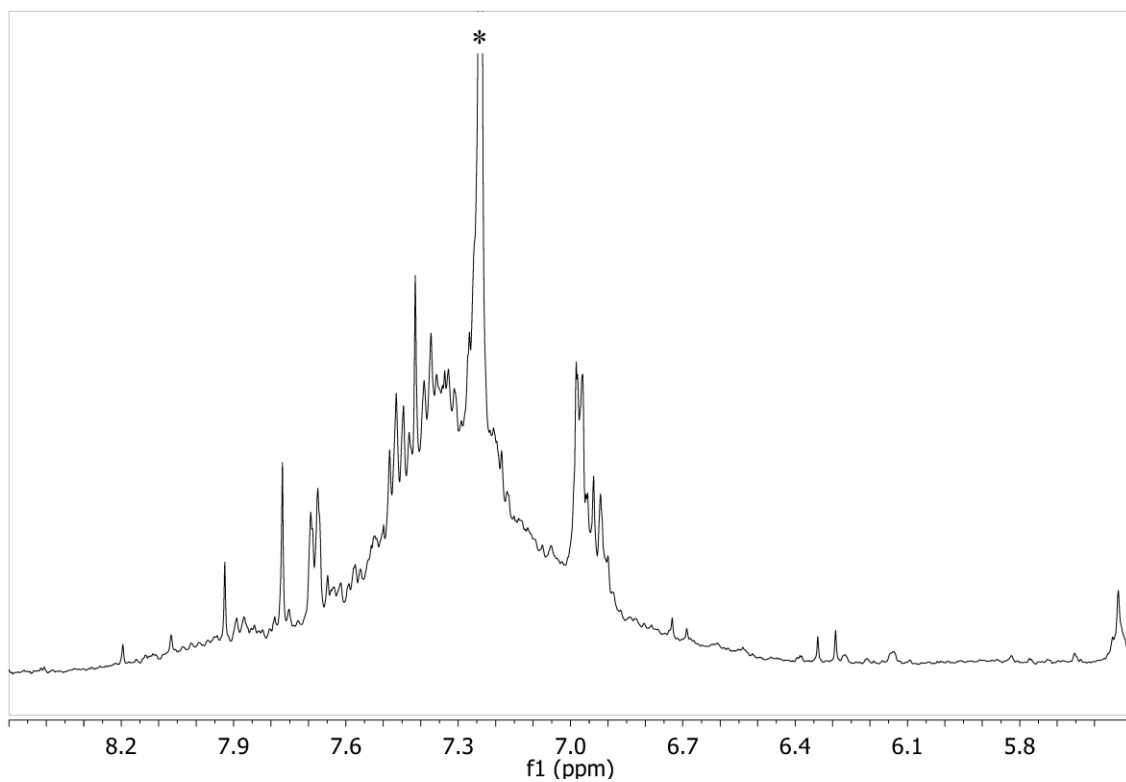
Obr. 19 až 23 ukazují  $^1\text{H}$  NMR spektra reprezentativních produktů získaných při transformaci PhA na jednotlivých katalyzátorech. Obr. 20 a 22 ukazuje spektra vysokomolekulárního poly(PhA) s vysokým obsahem cis dvojných vazeb v hlavním řetězci. Signály v oblasti 6,5 – 7,1 ppm odpovídají vodíkům na aromatickém jádru, signál 5,85 ppm odpovídá vodíkům na jednotkách hlavního řetězce s cis konfigurací. S využitím vztahu (5) bylo určeno následující zastoupení cis sekvencí v řetězcích polymerů: (i) vzorek připravený na  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ , Tab. 2, Obr. 20, obsah cis = 92 % a (ii) vzorek připravený na  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{acac}]$ , Tab. 3, Obr. 22, obsah cis = 84 %. Ve vztahu (5)  $A_{\text{cis}}$  značí intenzitu signálu 5,85 ppm,  $A_{\text{TOT}}$  intenzitu všech signálů vodíků poly(PhA). Ukazuje se tedy, že oba katalyzátory (odvozené jednak od Rh a jednak od Ir) poskytují poly(PhA) s podobnou mikrostrukturou. Jak již bylo uvedeno dříve, katalyzátory se ve svém působení liší zejména dosahovaným polymerizačním výtěžkem. Rh katalyzátor = 96 % Ir katalyzátor ~ 5 %.

$$\% \text{ cis} = A_{\text{cis}} / (A_{\text{tot}} / 6) \quad (5)$$

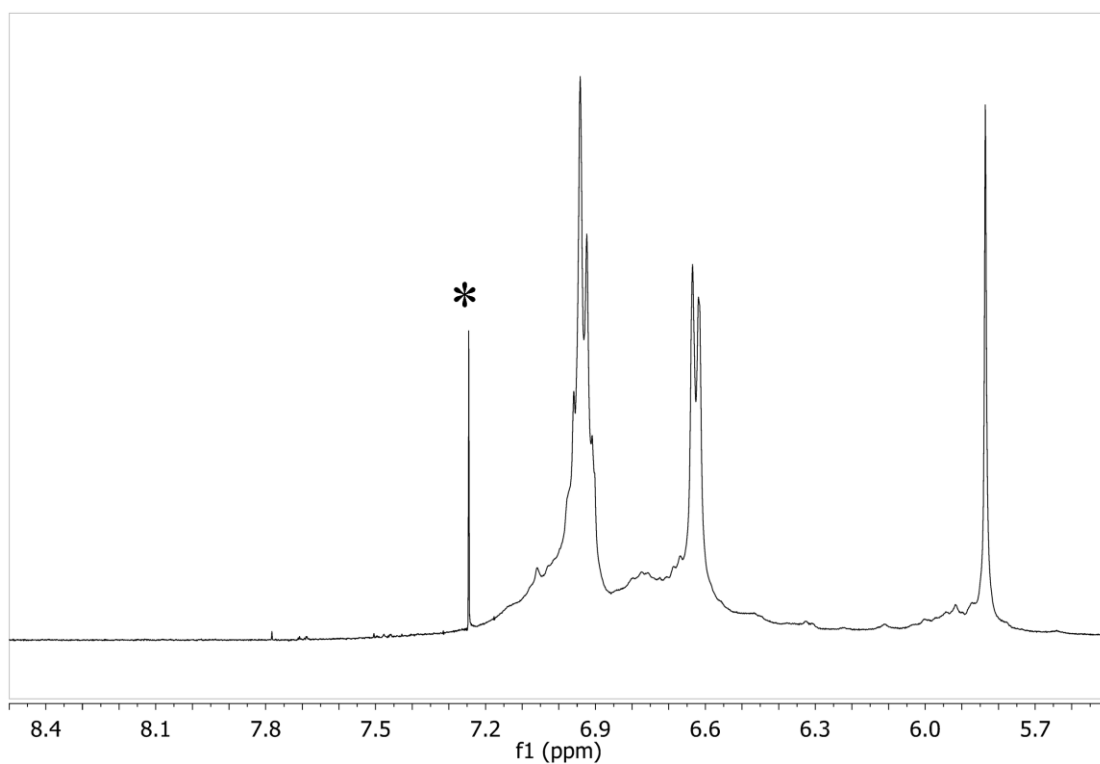
Obr. 19 a 21 ukazují  $^1\text{H}$  NMR spektra oligomerní frakce PhA, jejichž vznik doprovází tvorbu poly(PhA) na  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$  a  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{acac}]$ . V obou případech oligomerní frakce sestávají z nestereoregulárních oligomerů PhA s vysokým obsahem trans sekvencí (široký pás 6,7 – 8,0 ppm) a cyklotrimerů PhA (ostré signály na sestupné hraně pásu v oblasti 7,3 – 7,9 ppm). Z porovnávacího spektra na obrázku 19 a 21 je patrný mírný nárůst obsahu cyklotrimerů v oligomerní frakci vzniklé při použití  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{acac}]$ . Obr. 23 ukazuje  $^1\text{H}$  NMR spektrum oligomerních produktů transformace PhA na  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ . Z porovnání tohoto spektra se spektry na Obr. 19 a 21 je patrné, že při použití  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  je PhA transformován převážně na cyklotrimery PhA, tj. 1,3,5- a 1,2,4-trifenylobenzeny. S použitím vztahu (6) bylo odhadnuto zastoupení 1,3,5-trifenylobenzenu ve směsi 1,3,5- a 1,2,4-trifenylobenzenu připravených na  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ : 5 % izomeru 1,3,5- a 95 % izomeru 1,2,4-.

$$\%(1,3,5) = 600 \cdot A_{7,8} / A_{\text{total}} \quad (6)$$

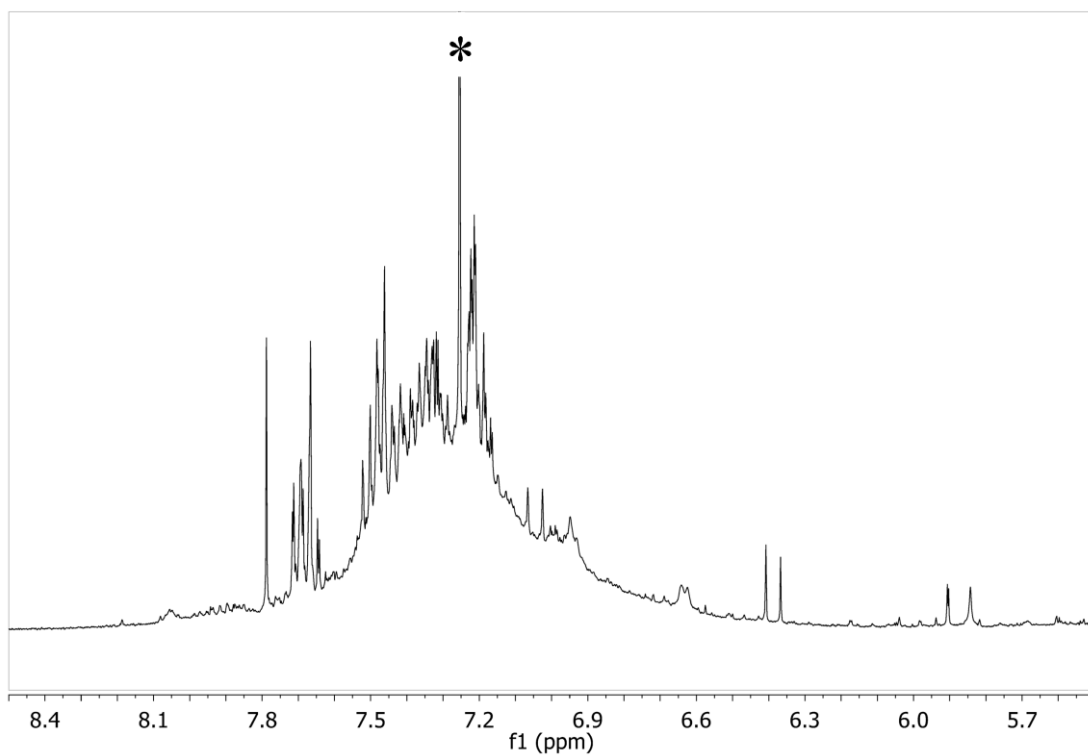
Ve vztahu (6)  $A_{\text{total}}$  představuje intenzitu všech signálů vodíků ve směsi trifenylobenzenu,  $A_{7,8}$  představuje intenzitu signálu u 7,8 ppm, který odpovídá vodíkům na centrálním benzenovém kruhu 1,3,5-trifenylobenzenu.



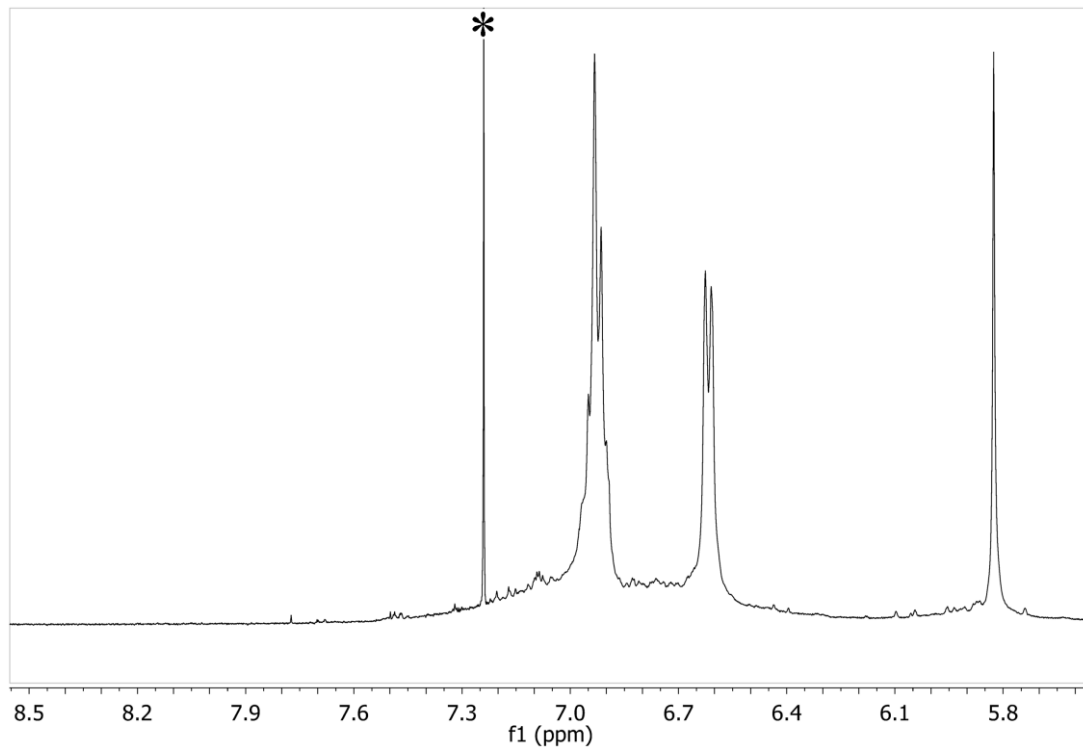
**Obr. 19:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum oligomerů PhA vznikajících na  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . ( $\text{CDCl}_3$ , hvězdičkou označen  $\text{CHCl}_3$  přítomný v  $\text{CDCl}_3$ )



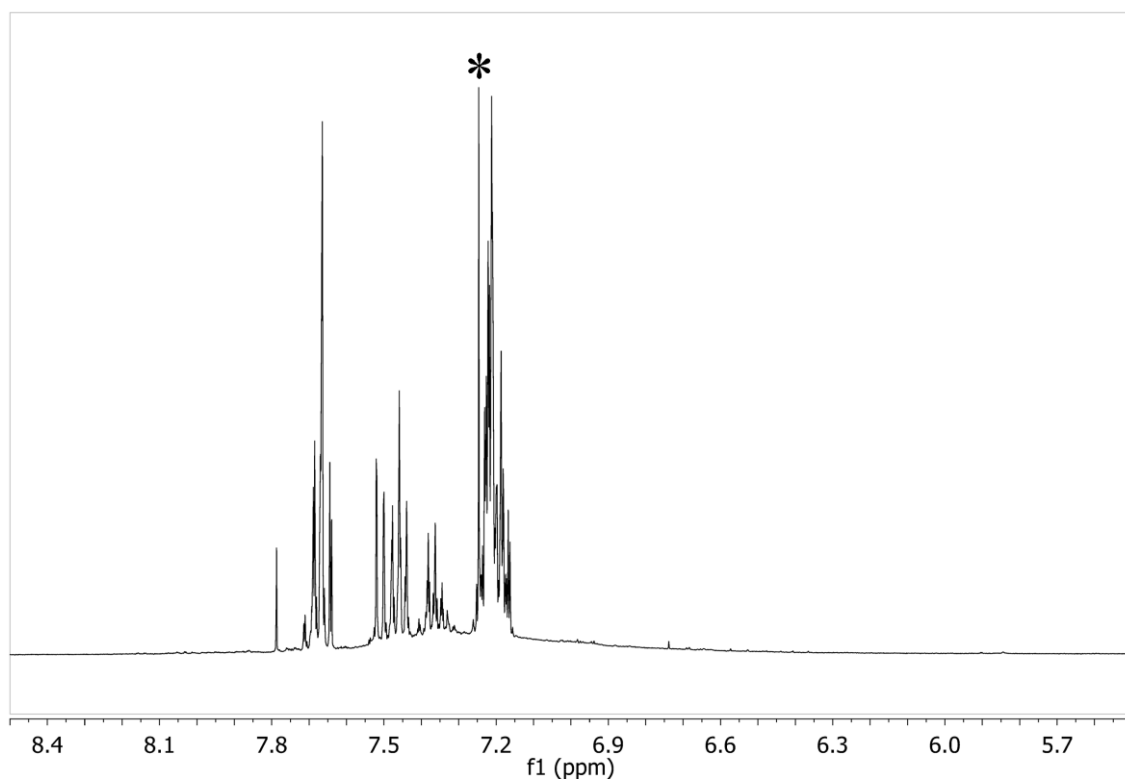
**Obr. 20:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum poly(PhA) připraveného na  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . ( $\text{CDCl}_3$ , hvězdičkou označen  $\text{CHCl}_3$  přítomný v  $\text{CDCl}_3$ )



**Obr. 21:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum oligomerů PhA vznikajících na  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . ( $\text{CDCl}_3$ , hvězdičkou označen  $\text{CHCl}_3$  přítomný v  $\text{CDCl}_3$ )



**Obr. 22:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum poly(PhA) připraveného na  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{CDCl}_3$ , hvězdičkou označen  $\text{CHCl}_3$  přítomný v  $\text{CDCl}_3$ )



**Obr. 23:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum směsi cyklotrimerů PhA vznikajících na  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . ( $\text{CDCl}_3$ , hvězdičkou označen  $\text{CHCl}_3$  přítomný v  $\text{CDCl}_3$ )

## 5.2 Cyklotrimerizace PhA katalyzovaná [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac]

V této kapitole byla studována cyklotrimerizace PhA (Obr. 14, B) za různých reakčních podmínek s cílem optimalizace této reakce pro vznik cyklotrimerů s vysokým výtěžkem a vysokou selektivitou. Na základě výsledků (viz Kap. 5.1) byl jako cyklotrimerizačně aktivní katalyzátor vybrán [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] (Obr. 15, C). Reakce byly provedeny na vzduchu při teplotě 0° C, laboratorní a 60° C v prostředí CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, toluenu a triethylaminu s koncentrací katalyzátoru v reakční směsi [KAT] = 6, 24 a 48 mmol/l a počáteční koncentrací monomeru [MON] = 0,6 a 2,4 mol/l. Reakce byly sledovány metodou SEC.

V Tab. 4 jsou uvedeny výsledky cyklotrimerizace provedené jako homogenní reakce v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a toluenu a jako heterogenní reakce v triethylaminu a CH<sub>3</sub>OH, kde byly produkty reakce částečně sráženy. Cyklotrimerizace v prostředí CH<sub>3</sub>OH se ukázala jako nejméně vhodná, protože výtěžek cyklotrimerů byl v porovnání s ostatními rozpouštědly nízký a vedle cyklotrimerní frakce vznikala také ve větším množství frakce polymeru a lineárních oligomerů. Při reakci probíhající v prostředí triethylaminu byl výtěžek cyklotrimerů podobný jako v případě homogenních reakcí, ale výtěžek polymerní frakce byl několikanásobně větší. Z tohoto důvodu také toto rozpouštědlo nebylo dále zkoumáno. Obě homogenní cyklotrimerizace v prostředí toluenu a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> poskytovaly uspokojivé množství cyklotrimerů PhA (45 % a 48 %). Jako vhodné rozpouštědlo pro následné reakce byl vybrán CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, protože výtěžek polymerní a oligomerní frakce byl v tomto případě menší než při reakci v toluenu, což je patrné též z nejvyšší hodnoty cyklotrimerizační selektivity  $Y(C)/[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$ . Pouze pro studium vlivu teploty na průběh reakce byl použit toluen z důvodu vhodné teploty varu tohoto rozpouštědla.

**Tab. 4:** Vliv typu rozpouštědla na výtěžky polymeru,  $Y(P)$ , lineárních oligomerů,  $Y(O)$ , cyklotrimerů,  $Y(C)$ , na hmotnostní a číselné středy molekulových hmotností,  $M_w$  a  $M_n$ , a na cyklotrimerizační selektivitu,  $Y(C)/[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$ , získané při cyklotrimerizaci PhA katalyzované  $[Rh(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ . Laboratorní teplota,  $[KAT] = 48$  mmol/l,  $[MON] = 2,4$  mol/l. Reakční doba,  $t = 24$  hodin.

rozpouštědlo	$Y(P)$ %	$10^{-3} \cdot M_w$ (P)	$10^{-3} \cdot M_n$ (P)	$Y(O)$ %	$Y(C)$ %	$Y(C)/$ $[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$
$CH_2Cl_2$	2,0	4,9	3,7	8,2	48	0,82
toluen	6,0	15	5,8	37	45	0,51
triethylamin	18	30	4,7	8	44	0,63
$CH_3OH$	13	14	4,4	11	26	0,52

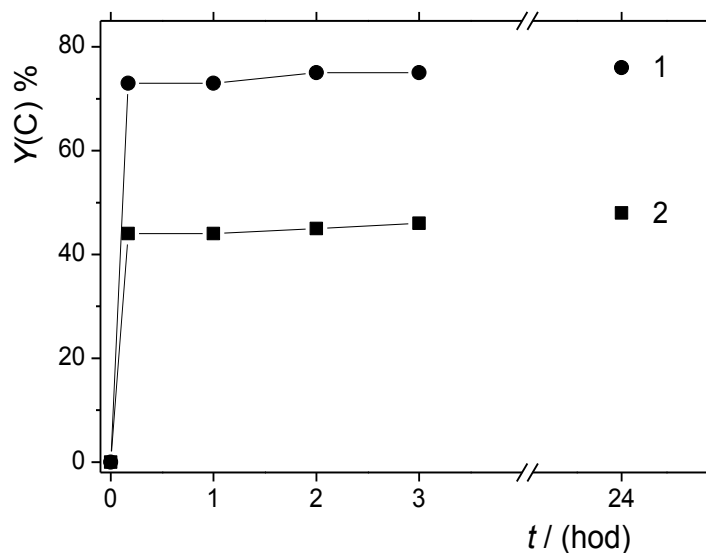
Dále byla studována transformace PhA za katalýzy  $[Rh(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  při různých koncentracích monomeru a katalyzátoru. Vedle hlavního produktu, cyklotrimerů PhA, vznikaly vždy též lineární oligomery a v některých případech malé množství polymeru. Výtěžky polymeru, lineárních oligomerů a cyklotrimerů při různých koncentracích monomeru a katalyzátoru v reakční směsi jsou uvedeny v Tab. 5. Časový průběh výtěžků cyklotrimerů reakcí č. 3 a 5 (Tab. 5) znázorňuje Obr. 24. Jako první byl testován systém  $[MON]/[KAT] = 0,6/0,006 = 100$  (koncentrace v mol/l). Reakce ale poskytovala nízký výtěžek, proto byla koncentrace obou složek čtyřikrát zvýšena se zachovaným poměrem složek,  $[MON]/[KAT] = 2,4/0,024 = 100$ . Tento krok se zdál úspěšný, neboť výtěžek cyklotrimerů stoupl na 50 % (Tab. 5, č. 1 a 2). Dále byla zvýšena koncentrace katalyzátoru při zachované koncentraci monomeru,  $[MON]/[KAT] = 2,4/0,048 = 50$ , ale tento krok již k dalšímu zvýšení výtěžku nevedl. V další fázi byl studován systém s nízkým poměrem monomer/katalyzátor,  $[MON]/[KAT] = 0,6/0,024 = 25$ . U tohoto systému byl dosažen výtěžek oligomeru 65 %. Proto byl ještě jednou změněn poměr složek se zachováním koncentrace monomeru na  $[MON]/[KAT] = 0,6/0,048 = 12,5$ , což vedlo ještě k dalšímu zvýšení výtěžku cyklotrimerů na uspokojivých 76 %. Další zvyšování koncentrace katalyzátoru nebylo možné z důvodů jeho rozpustnosti. Poslední sloupec v Tab. 5 udává hodnotu cyklotrimerizační selektivity,  $Y(C)/[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$ . Jak je patrné z Tab. 5,



nevykazuje tento parametr v rámci testovaných koncentrací monomerů a katalyzátorů žádný systematický vývoj a pohybuje se v intervalu 0,80 – 0,82. Dalším sledovaným parametrem cyklotrimerizací je podíl  $n_{CT}/n_{Rh}$ , který představuje látkové množství vzniklých cyklotrimerů vztažené na jednotku látkového množství použitého Rh-katalyzátoru. Z Tab. 5 je patrné, že při konstantní koncentraci buď monomeru nebo katalyzátoru narůstá parametr  $n_{CT}/n_{Rh}$  s narůstajícím poměrem  $[MON]/[KAT]$  (např. experimenty 2 a 3 nebo 2 a 4). Nejvyšší hodnota 16,7 byla dosažena při koncentracích reaktantů  $[MON] = 2,4 \text{ mol/l}$   $[KAT] = 24 \text{ mmol/l}$  (Tab. 5, č. 2). Při prakticky shodných hodnotách cyklotrimerizační selektivity jsou pak vhodným parametrem pro výběr optimálních podmínek reakce jednak hodnota  $Y(C)$  a jednak  $n_{CT}/n_{Rh}$ . S ohledem na skutečnost, že v dalších kapitolách práce byla studována transformace komplikovanějších monomerů, byl v naší optimalizaci položen důraz na vlastní výtěžek cyklotrimerů a pro další reakci byly jako nejvýhodnější parametry zvoleny koncentrace složek  $[MON] = 0,6 \text{ mol/l}$  a  $[KAT] = 48 \text{ mmol/l}$ .

**Tab. 5:** Vliv koncentrace monomeru  $[MON]$ , koncentrace katalyzátoru  $[KAT]$  a jejich poměru na výtěžek polymerů,  $Y(P)$ , lineárních oligomerů,  $Y(O)$ , a cyklotrimerů,  $Y(C)$ , podíl  $n_{CT}/n_{Rh}$  a cyklotrimerizační selektivitu,  $Y(C)/[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$ , při cyklotrimerizaci PhA katalyzované  $[Rh(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ . Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , reakční čas,  $t = 24 \text{ hod}$ .

č. pokusu	$[MON]$ mol/l	$[KAT]$ mmol/l	$[MON]/$ $[KAT]$	$Y(P) \%$	$Y(O) \%$	$Y(C) \%$	$n_{CT}/n_{Rh}$ (mol/mol)	$Y(C)/$ $[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$
1	0,6	6	100	0	4,6	18	6,0	0,80
2	2,4	24	100	3,4	8,0	50	16,7	0,81
3	2,4	48	50	2,0	8,2	48	8,0	0,82
4	0,6	24	25	3,0	12	65	5,4	0,81
5	0,6	48	12,5	0	18	76	3,2	0,81

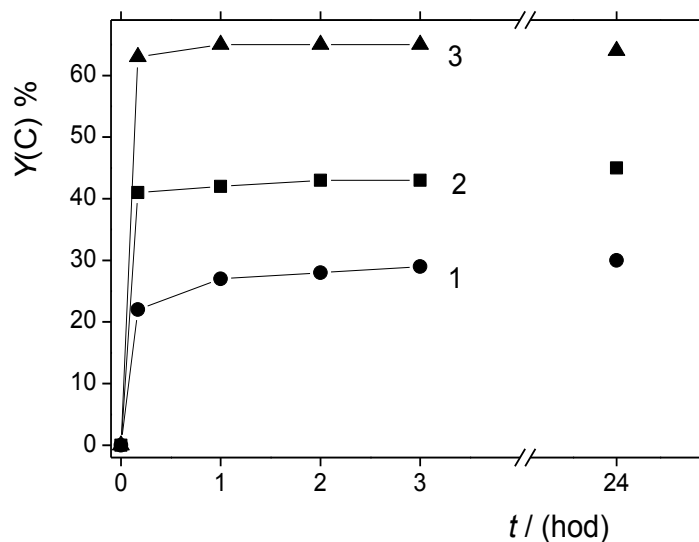


**Obr. 24:** Výtěžky cyklotrimerů,  $Y(C)$ , v závislosti na reakčním čase,  $t$ , při cyklotrimerizaci PhA za katalýzy  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  při výchozích koncentracích  $[\text{MON}] = 2,4 \text{ mol/l}$  /  $[\text{KAT}] = 48 \text{ mmol/l}$ , (1),  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$  /  $[\text{KAT}] = 48 \text{ mmol/l}$ , (2) v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , laboratorní teplota.

Dalším studovaným parametrem byl vliv teploty reakce na průběh a výtěžek cyklotrimerizace. Reakce byly provedeny v toluenu (rozpuštědlo s vhodnou teplotou tání a varu) za katalýzy  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  při koncentraci  $[\text{MON}] = 2,4 \text{ mol/l}$  a  $[\text{KAT}] = 48 \text{ mmol/l}$ . Časový průběh výtěžků cyklotrimerů během reakce znázorňuje Obr. 25. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 6. Vlivem snížení teploty reakce na  $0^\circ \text{C}$  dochází při srovnání s laboratorní teplotou k celkovému snížení rychlosti reakce a také k nižší konverzi PhA. Naopak při zvýšení teploty na  $60^\circ \text{C}$  dochází k urychlení reakce a také ke zvýšení výtěžku cyklotrimerů. Polymerní frakce při této teplotě nevzniká vůbec a výtěžek lineárních oligomerů je při porovnání s laboratorní teplotou také nižší. Zvýšení teploty reakce by mohl být vhodný parametr, pro zvýšení konverze reakce. S tímto krokem ale souvisí výběr vhodného rozpouštědla, popřípadě aparatury a objemu reakční směsi, ale tímto směrem dále tato práce nepokračuje.

**Tab. 6:** Vliv teploty reakce,  $T$ , na výtěžek polymeru,  $Y(P)$ , lineárních oligomenrů,  $Y(O)$ , a cyklotrimerů,  $Y(C)$ , a na cyklotrimerizační selektivitu,  $Y(C)/[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$ , při cyklotrimerizaci PhA za katalýzy  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  v toluenu.  $[\text{MON}] = 2,4 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{KAT}] = 48 \text{ mmol/l}$ . Reakční doba,  $t = 24 \text{ hodin}$ .

$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$Y(P)$ %	$Y(O)$ %	$Y(C)$ %	$Y(C)/[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$
0	4,5	23	30	0,52
laboratorní	6,0	37	45	0,51
60	0	20	64	0,76

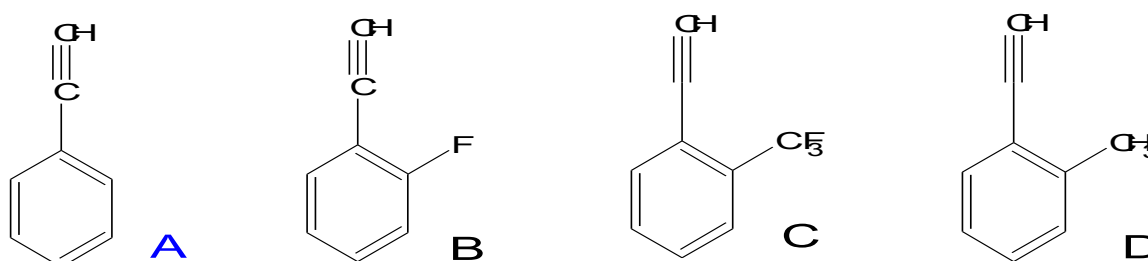


**Obr. 25:** Výtěžky cyklotrimerů,  $Y(C)$ , v závislosti na reakčním čase,  $t$ , při cyklotrimerizaci PhA při teplotě,  $T = 0^{\circ}\text{C}$ , (1), laboratorní, (2) a  $60^{\circ}\text{C}$ , (3) za katalýzy  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  při výchozí koncentraci  $[\text{MON}] = 2,4 \text{ mol/l}$  a koncentraci katalyzátoru  $[\text{KAT}] = 48 \text{ mmol/l}$  v prostředí toluenu.

### 5.3 Cyklotrimerizace monoethynylarenů katalyzovaná [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac]

V této kapitole byla studována transformace monoethynylarenů katalyzovaná komplexem [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] (Obr. 15, C). Jednotlivé monomery se od sebe liší (i) polohou a velikostí substituentu na aromatickém kruhu nebo (ii) typem aromatického kruhu monomeru. Tyto rozdíly pak ovlivňují průběh reakce a výtěžky jednotlivých frakcí. Reakční podmínky byly zvoleny na základě výsledků získaných v předchozí kapitole (5.2). Reakce byly provedeny na vzduchu za laboratorní teploty v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> při zvolené optimální výchozí koncentraci monomeru [MON] = 0,6 mol/l a koncentraci katalyzátoru [KAT] = 48 mmol/l. Reakce byly sledovány metodou SEC. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 7, Tab. 8 a Tab. 9.

**Polymerizace fenylacetylenů s rozdílnými substituenty navázanými v orto- poloze na aromatickém kruhu.**



**Obr. 26:** Monomery fenylacetylen (PhA) (A), (2-fluorofenyl)acetylen (2-FPhA) (B), (2-trifluoromethylfenyl)acetylen (2-CF<sub>3</sub>PhA) (C), (2-methylfenyl)acetylen (2-CH<sub>3</sub>PhA) (D)

Při transformaci monomeru na [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] je důležitý iniciační krok, kdy dochází k přenosu acetylenického vodíku monomeru na ligand acac. Jak jednoduše lze vodík od zbytku monomeru odštěpit souvisí s jeho kyselostí, která závisí na druhu substituentu navázaném na aromatickém kruhu monomeru. Při transformaci fenylacetylenů lišících se substituentem navázaným v orto- poloze na aromatickém kruhu (Obr. 26) byly dosaženy hodnoty cyklotrimerizační selektivity  $Y(C)/[Y(C)+Y(O)+Y(P)] = 0,72 - 0,81$  a podobné výtěžky ( $Y(C) \sim 75 \%$ ). Pouze transformace (2-fluorofenyl)acetyleny poskytla o něco nižší výtěžek  $Y(C) = 65 \%$ , s poklesem hodnoty cyklotrimerizační selektivity  $Y(C)/[Y(C)+Y(O)+Y(P)] = 0,65$ . Výtěžky lineárních oligomerů se typem orto-

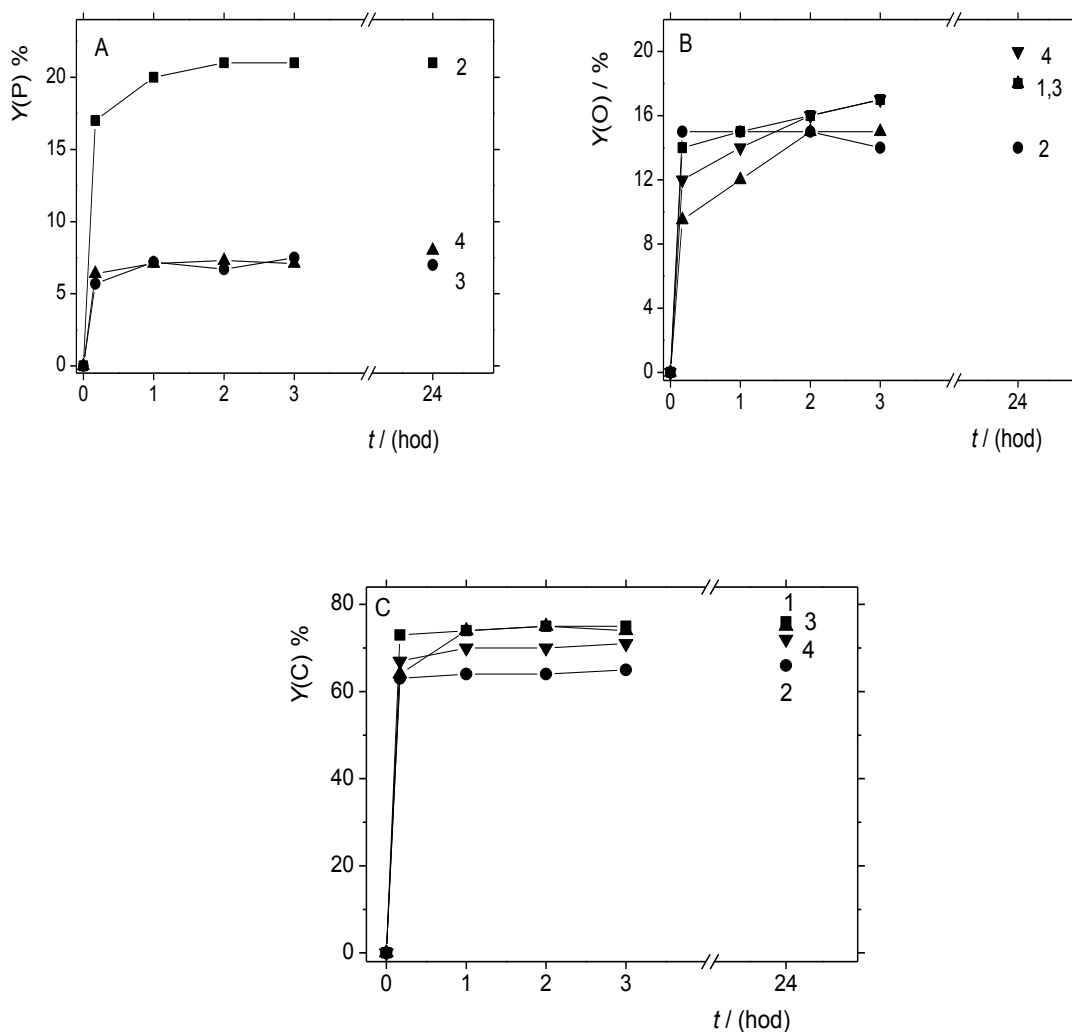
substituentu prakticky nemění, ovšem patrný rozdíl je vidět při srovnání výtěžků a hmotnostních a číselných středů molekulových hmotností polymeru. Výsledky uvádí Tab. 7.

**Tab. 7:** Vliv typu substituentu navázaného v poloze 2- fenylacetyleny na výtěžek polymeru,  $Y(P)$ , oligomerů,  $Y(O)$ , a cyklotrimerů,  $Y(C)$ , na hmotnostní a číselné středy molekulových hmotností polymeru,  $M_w$  a  $M_n$ , a na cyklotrimerizační selektivitu,  $Y(C)/[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$ , za katalýzy  $[Rh(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , laboratorní teplota,  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{KAT}] = 48 \text{ mmol/l}$ . Reakční čas,  $t = 24 \text{ hodin}$ .

č. pokusu	Monomer	$Y(P)$ %	$10^{-3} \cdot M_w$ (P)	$10^{-3} \cdot M_n$ (P)	$Y(O)$ %	$Y(C)$ %	$Y(C)/$ $[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$
1	PhA	0	-	-	18	76	0,81
2	2-FPhA	21	71	21	14	66	0,65
3	2-CF <sub>3</sub> PhA	7,0	59	27	18	75	0,75
4	2-CH <sub>3</sub> PhA	8,0	15	7,8	20	72	0,72

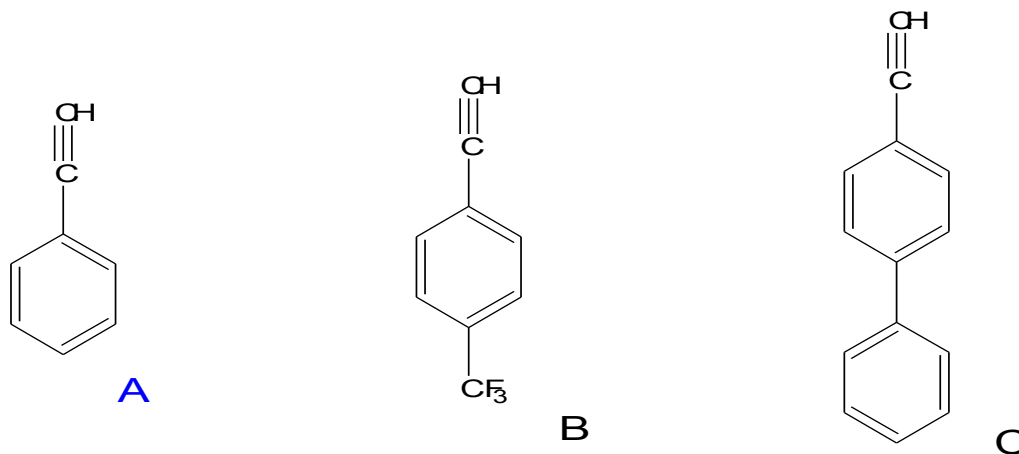
V případě PhA za daných podmínek polymer nevznikal, při transformaci ostatních orto-substituovaných fenylacetylenů byl vznik polymeru pozorován. Největší výtěžek polymeru poskytovala transformace 2-FPhA ( $Y(P) = 21 \%$  s  $M_w = 7,1 \cdot 10^4$ ). Při transformaci 2-CF<sub>3</sub>PhA vznikal polymer s podobnou hodnotou  $M_w = 5,9 \cdot 10^4$  ovšem s výtěžkem pouze  $Y(P) = 7 \%$ . Transformace 2-CH<sub>3</sub>PhA poskytla polymer o velikosti pouze  $M_w = 1,5 \cdot 10^4$  s opět nízkým výtěžkem  $Y(P) = 8,0 \%$  (Tab. 7). Vysoký výtěžek polymeru vzniklého transformací 2-FPhA je dán vysokou polymerizovatelností tohoto monomeru, která odráží (i) kyselost acetylenického vodíku způsobenou substituentem -F navázaným v orto- poloze monomeru a (ii) současně nepřilíš významný stérický efekt tohoto substituentu. Při transformaci 2-CF<sub>3</sub>PhA by mohl být očekáván ještě vyšší výtěžek polymeru, protože vlivem CF<sub>3</sub> skupiny dochází ještě k výraznějšímu odčerpání elektronů z vazby  $\equiv\text{C}-\text{H}$ , je ale nutno uvažovat výrazný stérický efekt skupiny -CF<sub>3</sub>, která brání koordinaci monomeru ke katalyzátoru více než v případě monomeru s menším

substituentem -F. Překvapivé je srovnání transformace PhA, kdy polymer nevzniká žádný, a 2-CH<sub>3</sub>PhA, kdy polymer vzniká, i když -CH<sub>3</sub> substituent vykazuje větší elektron donační efekt než -H “substituent” u fenylacetylenů. Pro toto zjištění zatím nemáme vysvětlení. Časový průběh výtěžků jednotlivých frakcí ukazuje Obr. 27.



**Obr. 27:** Výtěžky polymeru,  $Y(P)$ , (obr. A), lineárních oligomerů,  $Y(O)$ , (obr. B) a cyklotrimerů,  $Y(C)$ , (obr. C) v závislosti na reakčním čase,  $t$ , při cyklotrimerizaci fenylacetylenů (křivka 1), (2-fluorofenyl)acetylenů (křivka 2), (2-trifluoromethylfenyl)acetylenů (křivka 3) a (2-methylfenyl)acetylenů (křivka 4) za katalýzy  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , laboratorní teplota,  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{KAT}] = 48 \text{ mmol/l}$ .

**Polymerizace fenylacetylenu s rozdílnými substituenty navázanými v para-poloze na aromatickém kruhu.**

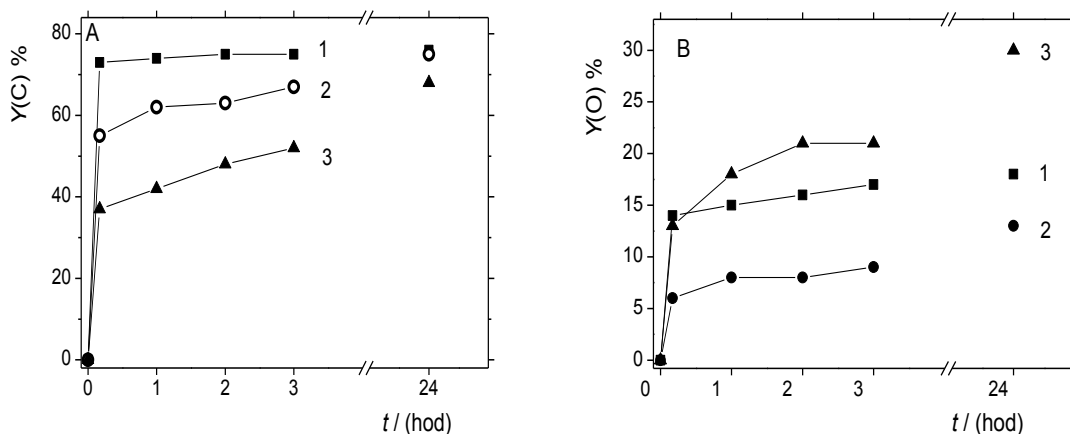


**Obr. 28:** Monomery fenylacetylen (PhA) (A), (4-trifluoromethylfenyl)acetylen (4-CF<sub>3</sub>PhA) (B), (4-fenylfenyl)acetylen (4-PhPhA) (C)

V této podkapitole byla studována transformace monomerů lišících se substituentem navázaným v para- poloze na benzenovém kruhu PhA (Obr. 28). Výsledky jsou uvedeny v Tab. 8. Výtěžky cyklotrimerů i hodnota cyklotrimerizační selektivity se zásadně nelišily, pouze transformace 4-PhPhA poskytla o něco menší výtěžek se snížením cyklotrimerizační selektivity. Rozdíl v transformaci těchto monomerů spočíval především v obsahu polymerní a oligomerní frakce produktu. Nejvyšší výtěžek lineárních oligomerů poskytla transformace 4-PhPhA ( $Y(O) = 30\%$ ), výtěžek lineárních oligomerů PhA a 4-CF<sub>3</sub>PhA byl  $Y(O) \sim 15\%$ . Transformace PhA a 4-PhPhA polymerní frakci neposkytovala. Při transformaci 4-CF<sub>3</sub>PhA naopak vznikl polymer s výtěžkem  $Y(P) = 12\%$  a  $M_w = 9,6 \cdot 10^3$  (Tab. 8). Vysoká polymerizovatelnost tohoto monomeru byla dána kyselostí acetylenického vodíku v důsledku přítomnosti skupiny -CF<sub>3</sub> na aromatickém jádře. Časový průběh výtěžků cyklotrimerů a lineárních oligomerů ukazuje Obr. 29.

**Tab. 8:** Vliv typu substituentu navázaného v para- poloze fenylacetylenu na výtěžek polymeru,  $Y(P)$ , oligomerů,  $Y(O)$ , a cyklotrimerů,  $Y(C)$ , na hmotnostní a číselné středy molekulových hmotností polymeru,  $M_w$  a  $M_n$ , a na cyklotrimerizační selektivitu,  $Y(C)/[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$ , při transformaci para- substituovaných fenylacetylenů za katalýzy  $[Rh(ethylen)_2acac]$  v  $CH_2Cl_2$ , laboratorní teplota,  $[MON] = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $[KAT] = 48 \text{ mmol/l}$ . Reakční čas,  $t = 24 \text{ hodin}$ .

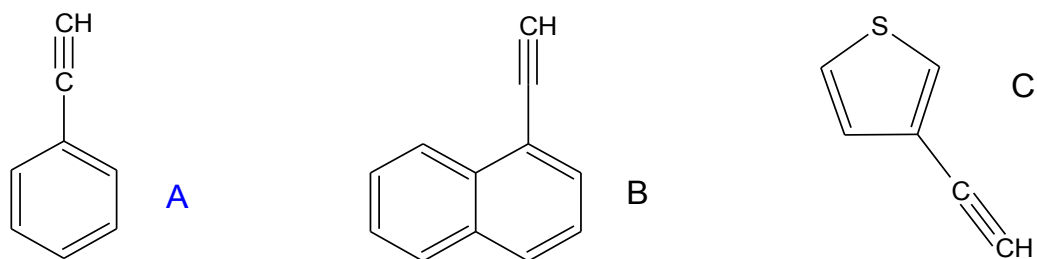
č. pokusu	Monomer	$Y(P) \%$	$10^{-3} \cdot M_w (P)$	$10^{-3} \cdot M_n (P)$	$Y(O) \%$	$Y(C) \%$	$Y(C)/[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$
1	PhA	0	-	-	18	76	0,81
2	4-CF <sub>3</sub> PhA	12	9,6	7,8	13	75	0,75
3	4-PhPhA	0	-	-	30	68	0,69



**Obr. 29:** Výtěžky cyklotrimerů,  $Y(C)$ , (obr. A) a lineárních oligomerů,  $Y(O)$ , (obr. B) v závislosti na reakčním čase,  $t$ , při cyklotrimerizaci fenylacetylenu (křivka 1), (4-trifluoromethylfenyl)acetylenu (křivka 2) a (4-fenylfenyl)acetylenu (křivka 3) za katalýzy  $[Rh(ethylen)_2acac]$  v  $CH_2Cl_2$ , laboratorní teplota,  $[MON] = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $[KAT] = 48 \text{ mmol/l}$ .



## Vliv typu aromatického kruhu na transformaci monomerů

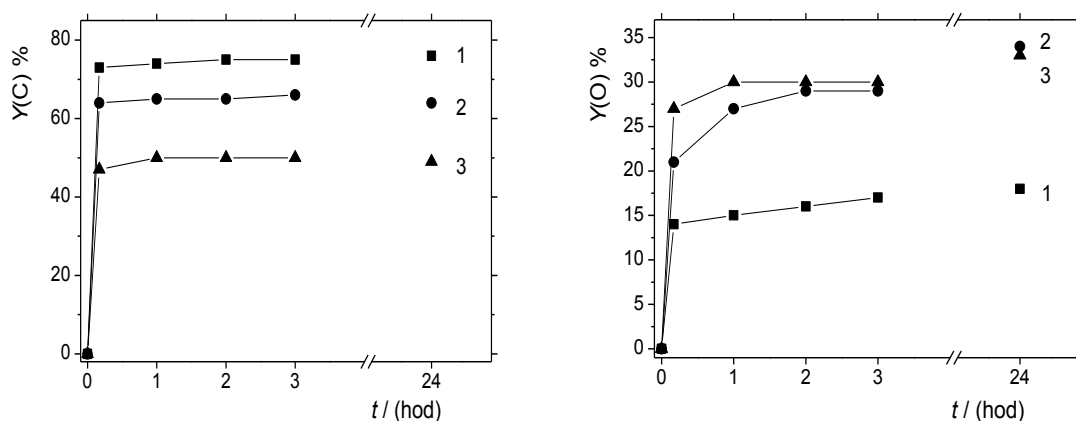


**Obr. 30:** Monomery fenylacetylen (PhA) (A), 1-ethynylnaftalen (NaphA) (B) a 3-ethynylthiofen (TA) (C)

V této části kapitoly byl studován vliv typu aromatického kruhu monomeru na transformaci monomerů. Při přechodu od PhA k monomerům s jiným aromatickým kruhem (Obr. 30) dochází k nárůstu nežádoucích vedlejších produktů, polymeru a lineárních oligomerů, což se odráží na poklesu a cyklotrimerizační selektivity (Tab. 9). Při transformaci NaphA a TA vzrostl výtěžek lineárních oligomerů ( $Y(O) \sim 34\%$ ) téměř na dvojnásobek hodnoty výtěžku lineárních oligomerů PhA ( $Y(O) \sim 18\%$ ) a při transformaci NaphA vznikalo ještě malé množství polymeru ( $Y(P) = 3,4\%$ ). Nicméně při transformaci NaphA i TA byl stále dosažen uspokojivý výtěžek cyklotrimerů.

**Tab. 9:** Vliv typu aromatického kruhu monomeru na výtěžek polymeru,  $Y(P)$ , oligomerů,  $Y(O)$ , a cyklotrimerů,  $Y(C)$ , a na cyklotrimerizační selektivitu,  $Y(C)/[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$ , při transformaci monoethynylarenů za katalýzy  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , laboratorní teplota,  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{KAT}] = 48 \text{ mmol/l}$ . Reakční čas,  $t = 24 \text{ hodin}$ .

č. pokusu	Monomer	$Y(P) \%$	$Y(O) \%$	$Y(C) \%$	$Y(C)/[Y(C)+Y(O)+Y(P)]$
1	PhA	0	18	76	0,81
2	NaphA	3,4	34	64	0,63
3	TA	0	33	49	0,60



**Obr. 31:** Výtěžky cyklotrimerů,  $Y(C)$ , (obr. A) a lineárních oligomerů,  $Y(O)$ , (obr. B) v závislosti na reakčním čase,  $t$ , při cyklotrimerizaci fenylacetylenů (křivka 1), 1-ethynyl-naftalenu (křivka 2) a 3-ethynylthiofenu (křivka 3) za katalýzy  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , laboratorní teplota,  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{KAT}] = 48 \text{ mmol/l}$ .

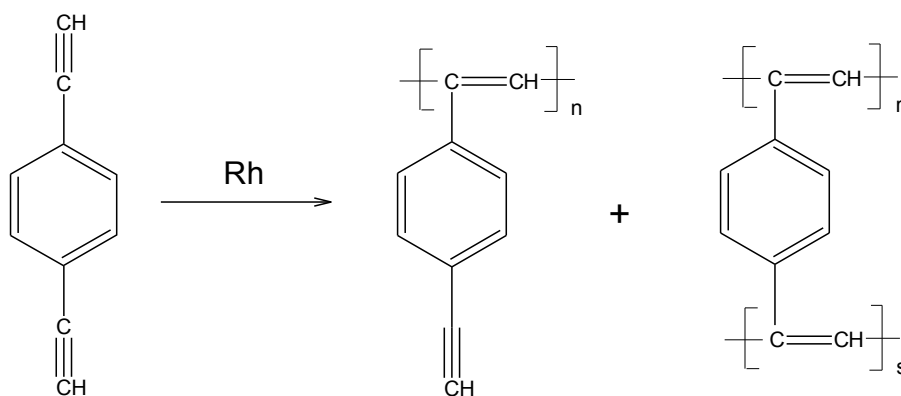
### Rozbor časového průběhu reakcí

Obr. 27, 29 a 31 ukazují časovou závislost výtěžků produktů (polymer, oligomery a cyklotrimery) při katalytických transformacích jednotlivých monomerů na  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ . Ukazuje se, že všechny sledované reakce jsou velmi rychlé v počátečním stadiu (během prvních 10 minut vznikla vždy výrazná část sledovaného produktu). V pozdějším stadiu jsou reakce výrazně zpomaleny (tvorba oligomerů) až zastaveny (většinou tvorba cyklotrimerů), což může odrážet pokles koncentrace monomeru v reakční směsi. Částečně odchylné chování vykazují pouze transformace fenylacetylenů s objemným substituentem v para- poloze (4-PhPhA a 4-CF<sub>3</sub>PhA). Nárůst výtěžků oligomerů i cyklotrimerů je u transformací těchto monomerů pozvolnější. Např. v případě transformace 4-PhPhA pozorujeme mezi 3. a 24. hodinou reakce nárůst  $Y(C)$  z hodnoty 52 % na 68 % a nárůst  $Y(O)$  z hodnoty 21 % na 30 %.

## 5.4 Transformace 1,3-diethynylbenzenu a 1,4-diethynylbenzenu

V této kapitole byla studována transformace 1,3-diethynylbenzenu (1,3-DEB) a 1,4-diethynylbenzenu (1,4-DEB) cílená na přípravu větvené polymerní sítě. Reakce byly katalyzovány komplexy Rh a to polymerizačně aktivními katalyzátory [Rh(COD)acac] a [Rh(NBD)acac] (Obr. 15, A a B) a cyklotrimerizačně aktivním katalyzátorem [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] (Obr. 15 C). Byl sledován vliv typu katalyzátoru a koncentrace výchozích složek v reakční směsi na výtěžek polymeru, hmotnostní a číselné středy molekulových hmotností a rozpustnost polymeru. Reakce byly provedeny na vzduchu za laboratorní teploty v prostředí CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o koncentraci katalyzátoru v reakční směsi [KAT] = 6 a 48 mmol/l a výchozí koncentraci monomeru [MON] = 0,6 a 2,4 mol/l. Reakce byly sledovány metodou SEC.

### Polymerizace 1,4-diethynylbenzenu



**Obr. 32:** Polymerizace 1,4-DEB

Jako první byl sledován vliv typu polymerizačně aktivního katalyzátoru na průběh polymerizace 1,4-DEB (Obr. 32). Z výsledků uvedených v Tab. 10 vidíme, že oba katalyzátory poskytovaly vysokomolekulární polymer s  $M_w \sim 1$  a  $6 \cdot 10^6$  (reakční čas,  $t = 3$  hodiny) s konečným výtěžkem polymeru  $Y(P) = 44$  a  $65$  %. Oba tyto polymery ztrácely během reakce svou rozpustnost. V prvním případě za katalýzy komplexem [Rh(COD)acac]

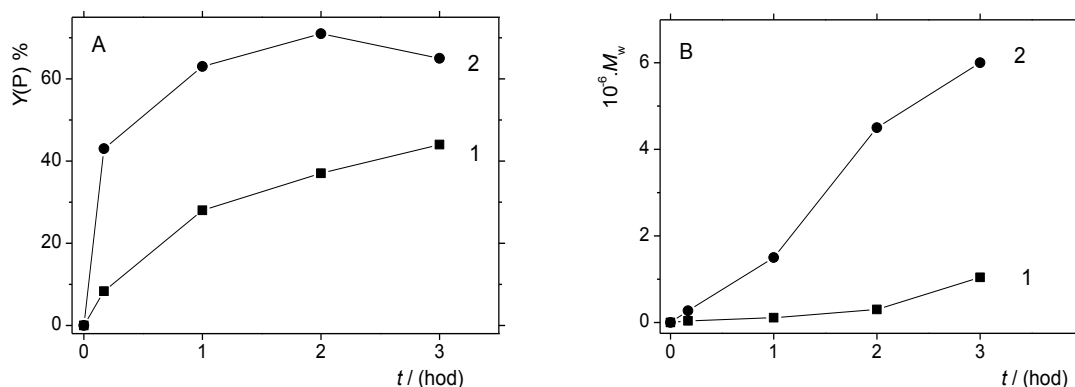
polymer ztratil svou rozpustnost po zhruba 20 hodinách reakční doby, kdy byla vytvořena nerozpustná polymerní síť. V druhém případě za přítomnosti komplexu [Rh(NBD)acac] polymer začal ztrácet rozpustnost po asi 4 hodinách reakční doby, opět za vytvoření nerozpustné polymerní sítě.

**Tab. 10:** Vliv typu katalyzátoru na výtěžek polymeru,  $Y(P)$ , a hmotnostní a číselné středy molekulových hmotností,  $M_w$  a  $M_n$ , při polymerizaci 1,4-DEB. Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , [KAT] = 6 mmol/l, [MON] = 0,6 mol/l, reakční čas,  $t = 3$  hodiny.

č. pokusu	katalyzátor	$Y(P)$ %	$10^{-3} \cdot M_w$	$10^{-3} \cdot M_n$
1	[Rh(COD)acac]	44	1 000	58
2	[Rh(NBD)acac]	65	6 000	120

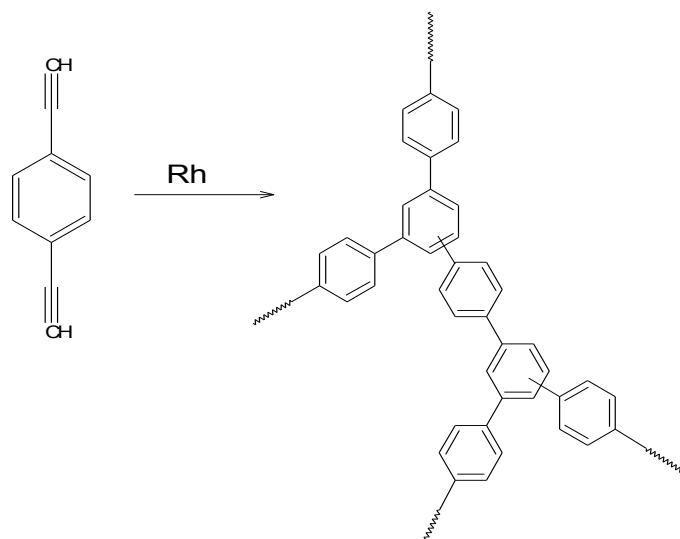
Na Obr. 33 je znázorněn průběh obou reakcí katalyzovaných těmito komplexy. Křivka č. 1 znázorňuje reakci katalyzovanou [Rh(COD)acac]. Při porovnání tvaru křivek 1 na Obr. 33 můžeme o průběhu polymerizace říci, že nejprve docházelo k tvorbě stále nových menších polymerních struktur  $M_w = 1 - 3 \cdot 10^5$  za současného růstu  $Y(P)$  (první 2 hodiny). Poté se tvorba nových polymerních struktur zpomaluje a dochází k intenzivnímu propojování stávajících polymerních struktur, které se projevuje nárůstem molekulové hmotnosti produktu a později tvorbou nerozpustné polymerní sítě.

Křivka č. 2 znázorňuje reakci katalyzovanou komplexem [Rh(NBD)acac]. V porovnání s křivkou č. 1 vidíme, že reakce katalyzovaná [Rh(NBD)acac] je rychlejší ve svém počátku ( $Y(P) = 40$  % pro  $t = 10$  min), než reakce katalyzovaná [Rh(COD)acac], ( $Y(P) = 8$  % pro  $t = 10$  min). Hodnoty  $M_w$  pro  $t = 10$  min dosažené na [Rh(COD)acac] a [Rh(NBD)acac] se od sebe příliš neliší, nicméně při polymerizaci katalyzované [Rh(NBD)acac] byl pro delší reakční časy zaznamenán prudký nárůst  $M_w$  polymeru až o jeden řád na  $M_w = 1 - 4 \cdot 10^6$ . Pokles hodnoty výtěžku polymeru v reakčním čase  $t = 3$  hodiny lze vysvětlit na základě toho, že již mohl začít proces propojování vzniklých polymerních struktur a vznik nerozpustné části, o kterou byl snížen výsledný výtěžek při SEC analýze.



**Obr. 33:** Závislost výtěžku,  $Y(P)$ , (obr. A) a hmotnostních středů molekulových hmotností,  $M_w$ , (obr. B) na reakčním čase,  $t$ , při polymerizaci 1,4-DEB za katalýzy  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$  (křivka 1) a  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$  (křivka 2). Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{KAT}] = 6 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$ .

### Polycyklotrimerizace 1,3- a 1,4-diethynylbenzenu



**Obr. 34:** Polycyklotrimerizace 1,4-DEB

Dále byla studována polycyklotrimerizace 1,3-DEB a 1,4-DEB (Obr. 34) za použití cyklotrimerizačně aktivního katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  s cílem snížit relativní molekulovou hmotnost vznikajícího polymeru oproti produktům řetězové polymerizace a

udržet tento polymer rozpustný jak během reakce, tak i po procesu izolace. Byl sledován vliv koncentrace katalyzátoru, výchozí koncentrace monomeru a typu monomeru, lišících se polohou ethynylových skupin na benzenovém jádře, na průběh reakce.

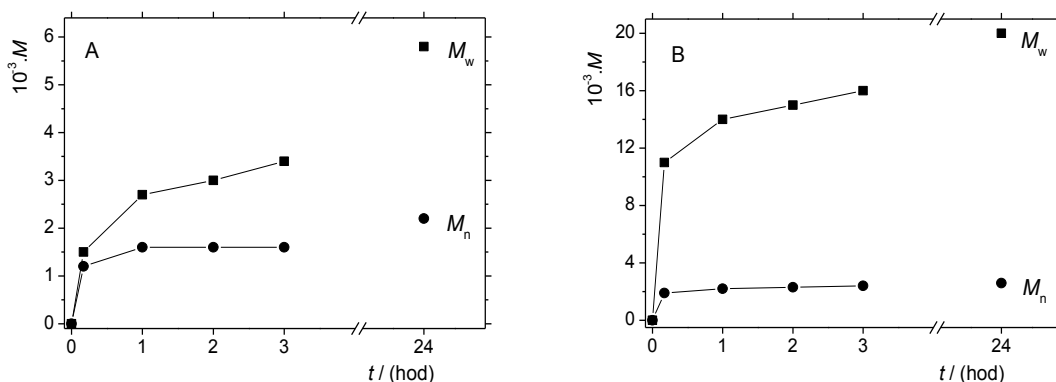
V Tab. 11 jsou uvedeny výsledky polycyklotrimerizace 1,4-DEB prováděné za různých výchozích koncentracích monomeru a katalyzátoru. Jedním ze sledovaných parametrů reakce je i poměr  $(n_{\text{MON}})_T/n_K$ , tedy látkové množství zkonvertovaného monomeru vztažené na látkové množství katalyzátoru. Při zvolené koncentraci  $[\text{KAT}] = 6$  mmol/l a  $[\text{MON}] = 0,6$  mol/l byl polymer během reakce stále rozpustný a to i po procesu izolace, ovšem výtěžek polymeru dosáhl neuspokojivých 14 %. Při zvýšení koncentrace na  $[\text{MON}] = 2,4$  mol/l a zachované koncentraci  $[\text{KAT}] = 6$  mmol/l polymer zůstává stále rozpustný s nárůstem  $M_w$  na  $18 \cdot 10^3$ . Při těchto koncentracích výrazně narůstá podíl  $(n_{\text{MON}})_T/n_K$ , avšak výtěžek zůstává nízký (č. pokusů 1 a 2, Tab 11). K nárůstu výtěžku dochází po zvýšení koncentrace  $[\text{KAT}]$  na hodnotu 48 mmol/l se zachováním koncentrace  $[\text{MON}] = 0,6$  mol/l (č. pokusu 3, Tab. 11). Tento nárůst je ale doprovázen ztrátou rozpustnosti polymeru a to v reakčním čase  $t = 6$  hodin, kdy vzniká nerozpustná polycyklotrimerní síť. Poslední hodnoty  $M_w = 5,2 \cdot 10^3$  a  $M_n = 2,4 \cdot 10^3$  bylo možné určit pro reakční čas  $t = 2$  hodiny.

**Tab. 11:** Vliv koncentrace monomeru  $[\text{MON}]$  a koncentrace katalyzátoru  $[\text{KAT}]$  na hodnotu  $(n_{\text{MON}})_T/n_K$ , výtěžek polymeru,  $Y(\text{P})$ , a hmotnostní a číselné středy molekulových hmotností,  $M_w$  a  $M_n$ , při polycyklotrimerizaci 1,4-DEB katalyzované  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ . Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , reakční čas,  $t = 24$  hodin.

č. pokusu	$[\text{KAT}]$ mmol/l	$[\text{MON}]$ mol/l	$(n_{\text{MON}})_T/n_K$	$Y(\text{P})$ %	$10^{-3} \cdot M_w$	$10^{-3} \cdot M_n$
1	6	0,6	14	14	5,8	2,2
2	6	2,4	40	10	18	2,3
3	48	0,6	10	80	nerozpustné <sup>a)</sup>	

<sup>a)</sup> pro reakční čas 2 hodiny určeno  $M_w = 5,2 \cdot 10^3$   $M_n = 2,4 \cdot 10^3$

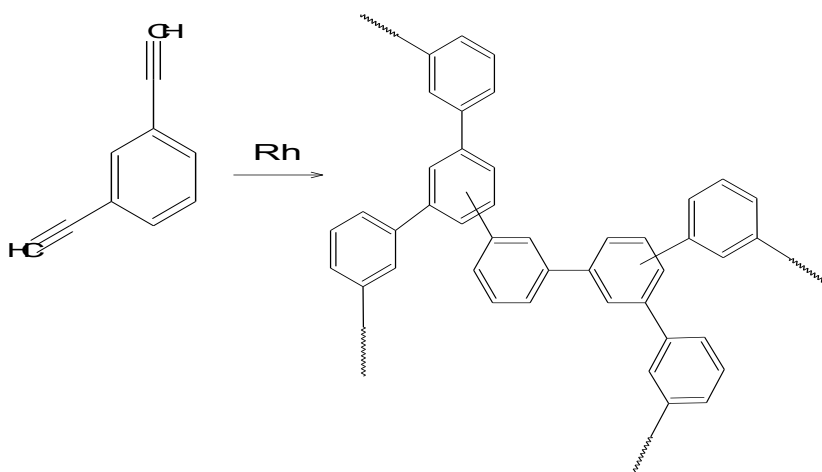
Na Obr. 35 je znázorněn časový vývoj relativních molekulových hmotností pro polycyklotrimerizaci 1,4-DEB při koncentracích  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$  a  $[\text{KAT}] = 6 \text{ mmol/l}$  (Obr. 35, A) a  $[\text{MON}] = 2,4 \text{ mol/l}$   $[\text{KAT}] = 6 \text{ mol/l}$  (Obr. 35, B). Při porovnání grafů vidíme, že tvar a sklon křivek je podobný, pouze odstup křivek  $M_w$  a  $M_n$  od sebe je v těchto dvou systémech odlišný. Toto nám napovídá, že průběh reakce a tedy i způsob vzniku a růst polycyklotrimerů je podobný. Rozdíl těchto polycyklotrimerů spočívá v jejich polydisperzitě,  $I_n = M_w/M_n$ . (Kap. 4.3.2). Polydisperzita je hodnota, udávající míru rozpětí distribuce molekulových hmotností daného polymeru. Reakční systém s koncentracemi  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$  a  $[\text{KAT}] = 6 \text{ mmol/l}$  poskytuje polymer s nižším indexem polydisperzity ( $I_n = 1,3 - 2,6$ ) než systém s koncentracemi  $[\text{MON}] = 2,4 \text{ mol/l}$  a  $[\text{KAT}] = 6 \text{ mmol/l}$  ( $I_n = 5,8 - 7,8$ ).



**Obr. 35:** Závislost hmotnostních a číselných středů molekulových hmotností,  $M_w$  a  $M_n$ , na reakčním čase,  $t$  při polycyklotrimerizaci 1,4-DEB katalyzované  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ . Koncentrace:  $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$  a  $[\text{KAT}] = 6 \text{ mmol/l}$  (A) a  $[\text{MON}] = 2,4 \text{ mol/l}$  a  $[\text{KAT}] = 6 \text{ mmol/l}$  (B). Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

S cílem porovnat polycyklotrimerizační reaktivitu 1,4-DEB s reaktivitou stéricky více bráněného monomeru 1,3-DEB (Obr. 34, Obr. 36) byla provedena polycyklotrimerizace obou monomerů za stejných podmínek ( $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{KAT}] = 48 \text{ mmol/l}$ ). Hlavní rozdíl v reakčních systémech odvozených od 1,3-DEB a 1,4-DEB spočíval ve fázovém chování reakční směsi. Při polycyklotrimerizaci 1,4-DEB byla reakční směs stále

homogenní a po 6 hodinách postupným houstnutím ztuhla v gel, reakce s 1,3-DEB probíhala heterogenně od svého zahájení, kde byl vznikající polymer srážen z reakční směsi ve formě drobné černé sraženiny. Obě reakce poskytly nerozpustný polymer s podobnými výtěžky 80 % pro 1,4-DEB a 90 % pro 1,3-DEB. 1,3-DEB tedy nevykazuje nižší polycyklotrimerizační aktivitu než 1,4-DEB jak by se dalo usuzovat z porovnání 1,3- a 1,4- izomerního uspořádání monomeru. Polycyklotrimer 1,3-DEB nevykazuje též vyšší rozpustnost v porovnání s produktem odvozeným od 1,4-DEB.



**Obr. 36:** Polycyklotrimerizace 1,3-DEB

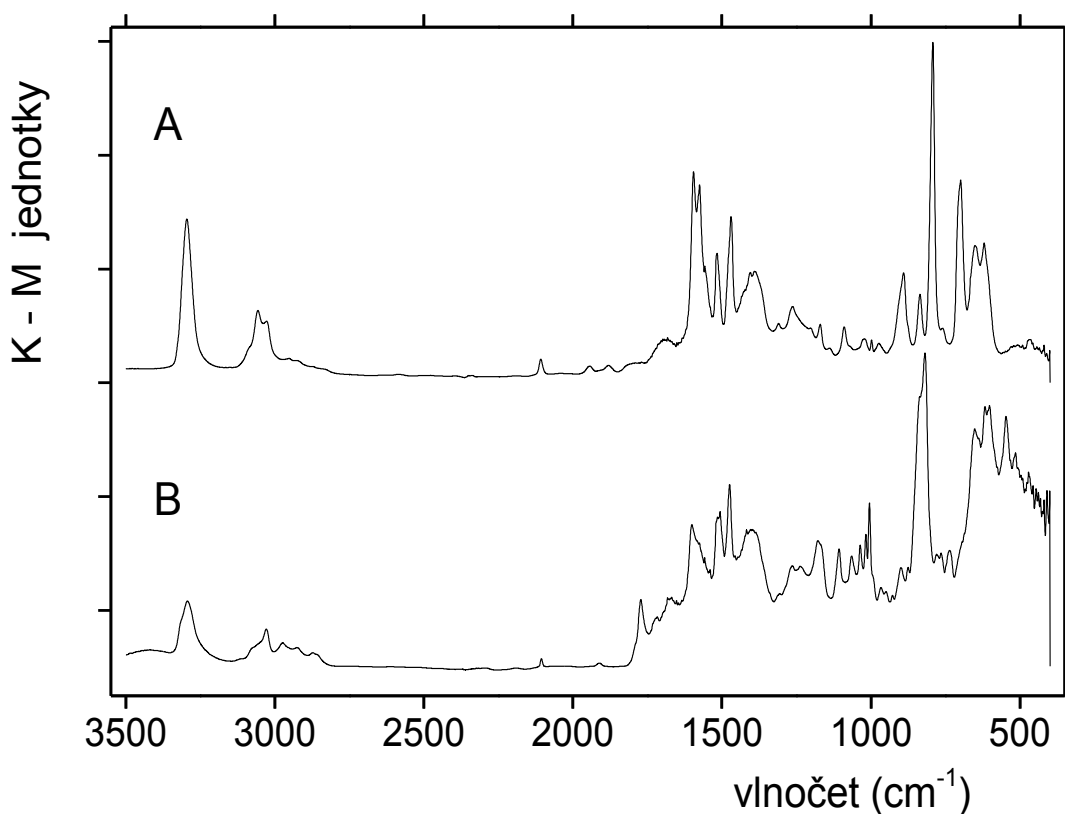
**Tab. 12:** Vliv typu monomeru, 1,3-DEB a 1,4-DEB, na výtěžek polymeru,  $Y(P)$ , a rozpustnost polymeru při polycyklotrimerizaci monomerů za katalýzy  $[Rh(ethylen)_2acac]$ . Laboratorní teplota,  $CH_2Cl_2$ ,  $[MON] = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $[KAT] = 48 \text{ mmol/l}$ , reakční čas,  $t = 24$  hodin.

č. pokusu	monomer	$Y(P)$ %	poznámka
1	1,3-DEB	90	nerozpustné
2	1,4-DEB	80	nerozpustné <sup>a</sup>

<sup>a)</sup> pro reakční čas 2 hodiny určeno  $M_w = 5,2 \cdot 10^3$   $M_n = 2,4 \cdot 10^3$

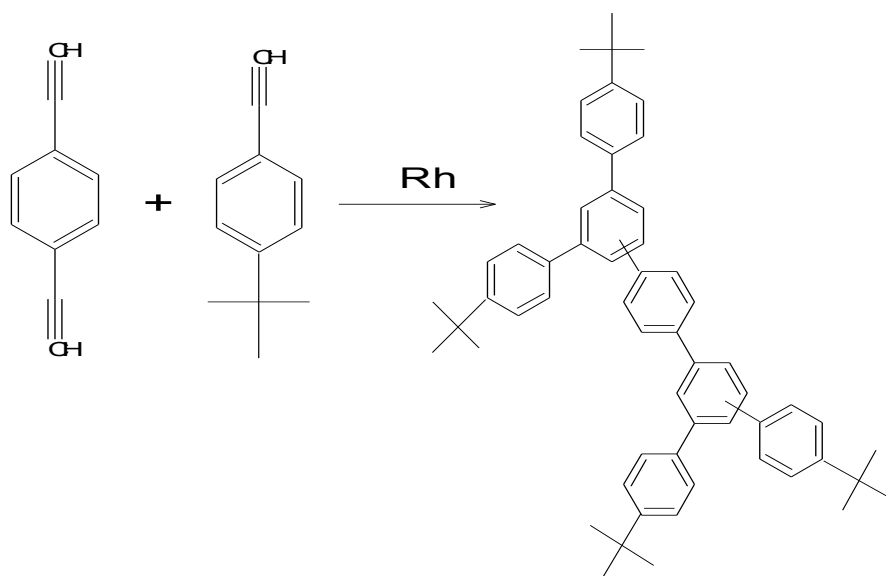


Na Obr. 37 je znázorněno IČ spektrum polycyklotrimerů, odvozených od 1,3-DEB a 1,4-DEB. Signály s hodnotou vlnočtu  $3295\text{ cm}^{-1}$  (vibrace vazby  $\text{H-C}\equiv$ ) a  $2107\text{ cm}^{-1}$  (vibrace vazby  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) dokazují přítomnost trojné vazby v analyzovaných polycyklotrimerech. IČ spektra však nedovolují kvantifikovat zastoupení těchto trojných vazeb. Vlastní měření IČ spektra ze systému vzorek/KBr bylo bezproblémové v případě produktu odvozeného od 1,3-DEB. V případě polycyklotrimeru 1,4-DEB nebylo dosaženo dokonalé homogenizace vzorku a podařilo se změřit IČ spektrum pouze v nižší kvalitě.



**Obr. 37:** IČ spektra homopolycyklotrimerů 1,3-DEB (A) a 1,4-DEB (B) připravených na  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

## 5.5 Kopolycyklotrimerizace 1,3-DEB a 1,4-DEB katalyzovaná [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac]



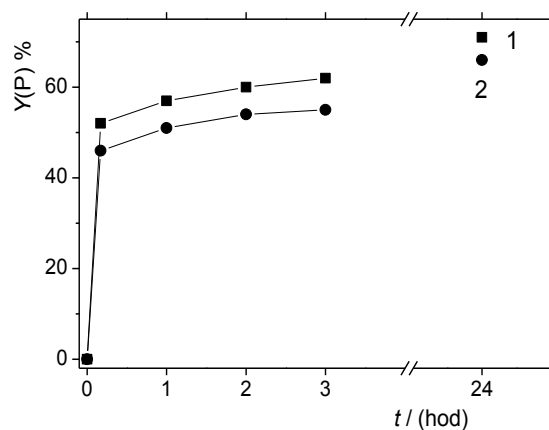
**Obr. 38:** Kopolycyklotrimerizace 1,4-DEB s 4-tBuPhA

V této kapitole byla studována kopolycyklotrimerizace monomerů typu DEB s (4-tercbutylfenyl)acetylenem (4-tBuPhA) (Obr. 38) zaměřená na zavedení 4-tBuPh skupin monofunkčního monomeru 4-tBuPhA do polycyklotrimerních struktur vznikajících polycyklotrimerizací bifunkčních monomerů 1,3-DEB a 1,4-DEB. Tento postup byl zvolen s cílem omezit propojování nížemolekulárních struktur přes nezreagované ethynylové skupiny a tímto omezit nárůst molekulové hmotnosti produktu a zvýšit tak jeho rozpustnost. K rozpustnosti produktu by měla přispívat také samotná skupina 4-tBu zabudovaná do struktury polymeru. Dále byl sledován výtěžek a hmotnostní a číselné střední molekulových hmotností polymeru. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 13. Reakce byly provedeny na vzduchu při laboratorní teplotě v prostředí CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Jako katalyzátor byl použit komplex [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] při koncentraci v reakční směsi [KAT] = 48 mmol/l. Počáteční koncentrace monomerů 1,3-DEB a 1,4-DEB a komonomeru 4-tBuPhA byla [MON] = 0,3 mol/l. Monomer 1,3-DEB nebo 1,4-DEB byl smíchán s ekvivalentním množstvím komonomeru a rozpuštěn v části rozpouštědla. K této směsi byl pak přidán roztok katalyzátoru rozpuštěného ve zbývající části rozpouštědla. Během reakce byly pravidelně odebírány vzorky k SEC analýze a reakce byla po 24 hodinách terminována.

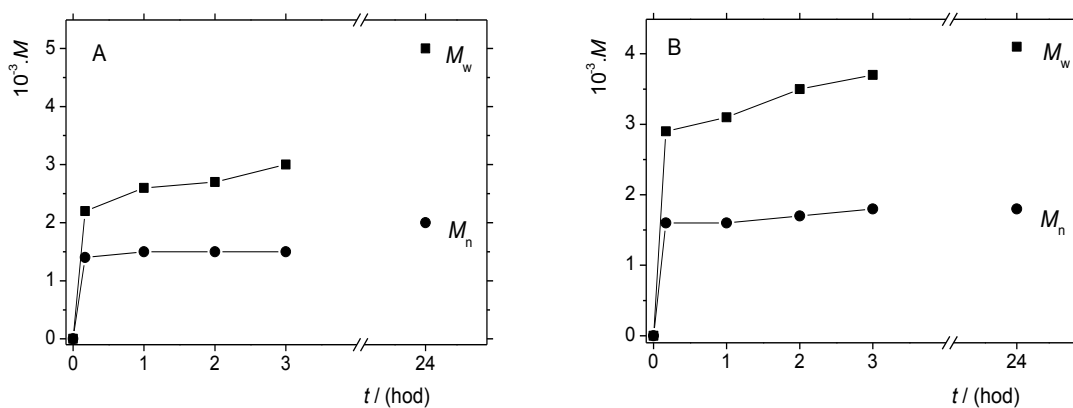
**Tab. 13:** Výtěžky polymeru,  $Y(P)$ , a hmotnostní a číselné středy molekulových hmotností,  $M_w$  a  $M_n$ , při kopolyklotrimerizaci 1,3-DEB a 1,4-DEB s 4-tBuPhA katalyzované  $[Rh(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ . Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{KAT}] = 48 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{DEB}] = [4\text{-tBuPhA}] = 0,3 \text{ mol/l}$ , reakční doba,  $t = 24 \text{ hod}$ .

č. pokusu	monomer	$Y(P) \%$	$10^{-3} \cdot M_w$	$10^{-3} \cdot M_n$
1	1,3-DEB	71	5,0	2,0
2	1,4-DEB	66	4,1	1,7

Při srovnání pokusů č. 1 a 2 (Tab. 13) je patrné, že obě reakce poskytovaly podobné uspokojivé výtěžky polymeru. Při kopolyklotrimerizaci 1,3-DEB s 4-tBuPhA ( $Y(P) = 71 \%$ ) byl výtěžek o něco vyšší než při reakci 1,4-DEB s 4-tBuPhA ( $Y(P) = 66 \%$ ). To samé lze říci o dosažených hmotnostních a číselných středech molekulových hmotností, kdy reakce s 1,3-DEB poskytovala  $M_w = 5,0 \cdot 10^3$  a reakce s 1,4-DEB poskytovala  $M_w = 4,1 \cdot 10^3$ . Na Obr. 39 je znázorněna závislost výtěžku polymeru na reakční době. Obě reakce vykazují obdobně rychlý nárůst výtěžku v počáteční fázi a následné výrazné snížení reakční rychlosti. Na Obr. 40 je pak znázorněna závislost  $M_w$  a  $M_n$  na reakčním čase. Zatím co při reakci 1,4-DEB s 4-tBuPhA (Obr. 40, B) se molekulárně hmotnostní charakteristiky mezi reakčním časem  $t = 3 \text{ hod}$  a  $t = 24 \text{ hod}$  prakticky nemění, při reakci 1,3-DEB s 4-tBuPhA (Obr. 40, A) dochází v této době k nárůstu hodnoty  $M_w = 3 \cdot 10^3$  na  $5 \cdot 10^3$ . Na základě těchto výsledků lze říci, že při kopolyklotrimerizaci 1,3-DEB pravděpodobně docházelo k pomalejšímu růstu velikosti polymerních struktur, které byly po celou dobu reakce polymerizačně aktivní a stále se rozrůstaly (propojovaly). Naopak při kopolyklotrimerizaci 1,4-DEB velikost polymerních struktur vzrostla na počátku reakce a po třech hodinách už k dalšímu zásadnímu růstu velikosti polymeru nedocházelo. Rozdílná poloha ethynylů na benzenových jádrech 1,3-DEB a 1,4-DEB pravděpodobně ovlivňuje mechanismus reakce z hlediska tvorby jednotlivých polymerních struktur.



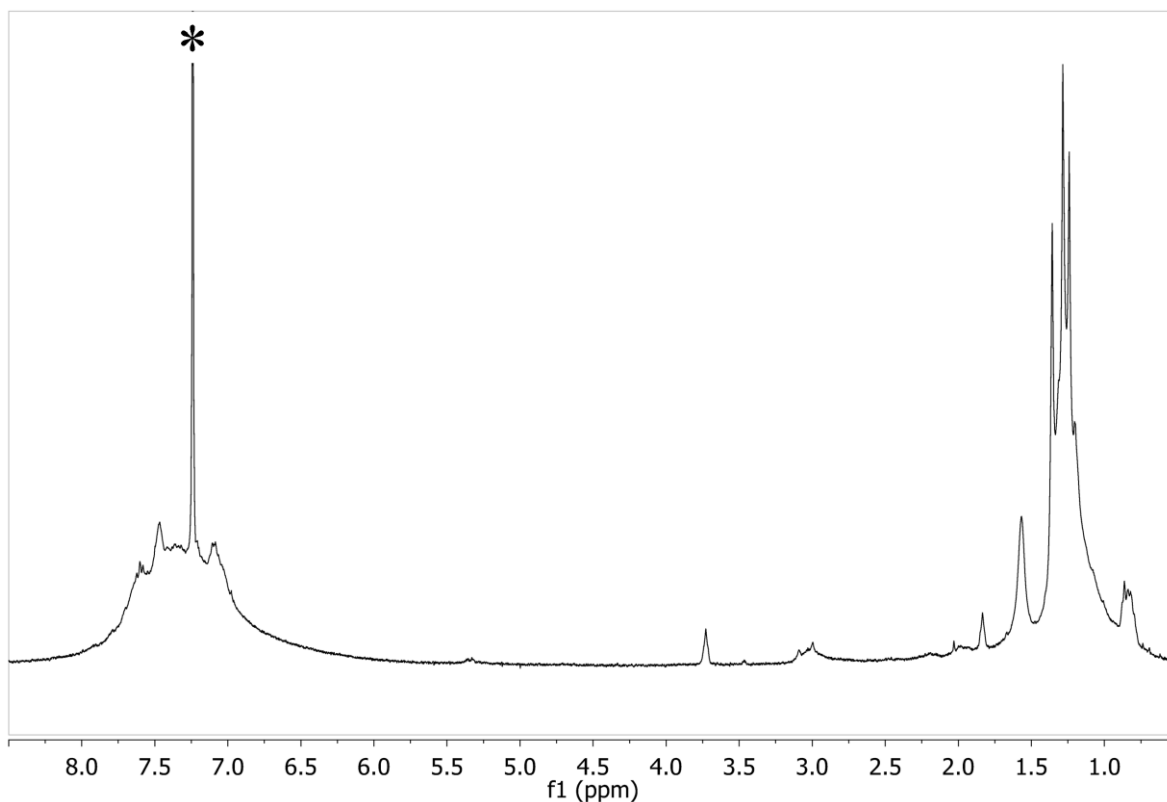
**Obr. 39:** Závislost výtěžku polymeru,  $Y(P)$ , na reakčním čase,  $t$ , při kopolyklotrimerizaci 1,3-DEB (1) a 1,4-DEB (2) s 4-tBuPhA katalyzované  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ . Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{KAT}] = 48 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{DEB}] = [4\text{-tBuPhA}] = 0,3 \text{ mol/l}$ .



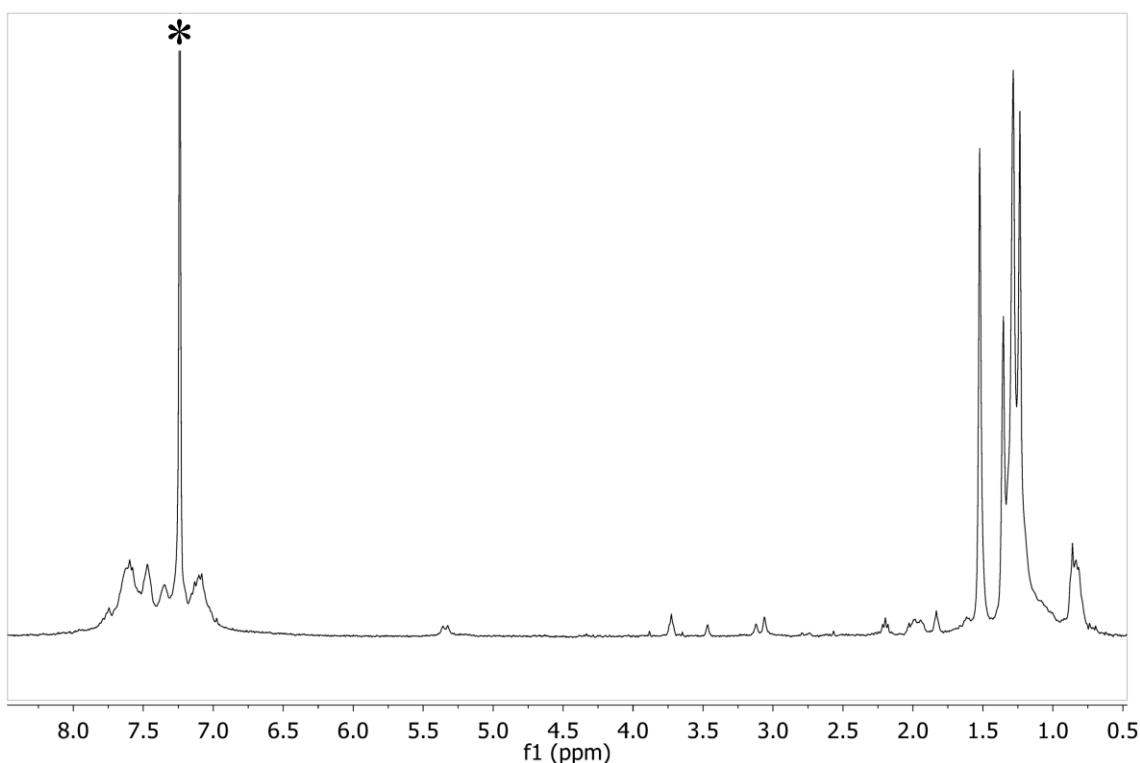
**Obr. 40:** Závislost hmotnostních a číselných středů molekulových hmotností,  $M_w$  a  $M_n$ , na reakčním čase,  $t$ , při kopolyklotrimerizaci 1,3-DEB (A) a 1,4-DEB (B) s 4-tBuPhA katalyzované  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ . Laboratorní teplota,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{KAT}] = 48 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{DEB}] = [4\text{-tBuPhA}] = 0,3 \text{ mol/l}$ .

Dále lze říci, že zanesením jednotek odvozených od 4-tBuPhA do struktury polymeru byla ovlivněna rozpustnost polymeru. Při homopolycyklotrimerizaci 1,3-DEB a 1,4-DEB (Kap. 5.4, Tab. 12) byly oba vzniklé produkty po izolaci nerozpustné a svou rozpustnost ztrácely již během reakce. Produkty kopolycyklotrimerizace s 4-tBuPhA vykazují rozpustnost ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF) a to nejen během reakce, ale i po izolaci produktů. Kopolycyklotrimer 1,3-DEB s 4-tBuPhA je zcela rozpustný i po izolaci a kopolycyklotrimer 1,4-DEB s 4-tBuPhA je oproti samotnému homopolycyklotrimeru 1,4-DEB alespoň částečně rozpustný.

Díky rozpustnosti kopolycyklotrimerních produktů bylo možné změřit jejich  $^1\text{H}$  NMR spektra ( $\text{CDCl}_3$ ). Spektra jsou uvedena na Obr. 41 a 42. Široký pás v oblasti 6,5 – 8,0 ppm odpovídá vodíkům na aromatických jádrech (jádra přítomná ve struktuře monomerů i jádra vzniklá cyklotrimerizací), široký pás v oblasti 1,0 – 1,4 ppm odpovídá vodíkům skupiny tBu. Signál nezreagovaných trojných vazeb se nachází v oblasti 2,9 – 3,2 ppm. Nízká intenzita tohoto signálu svědčí o vysoké konverzi  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  skupin.

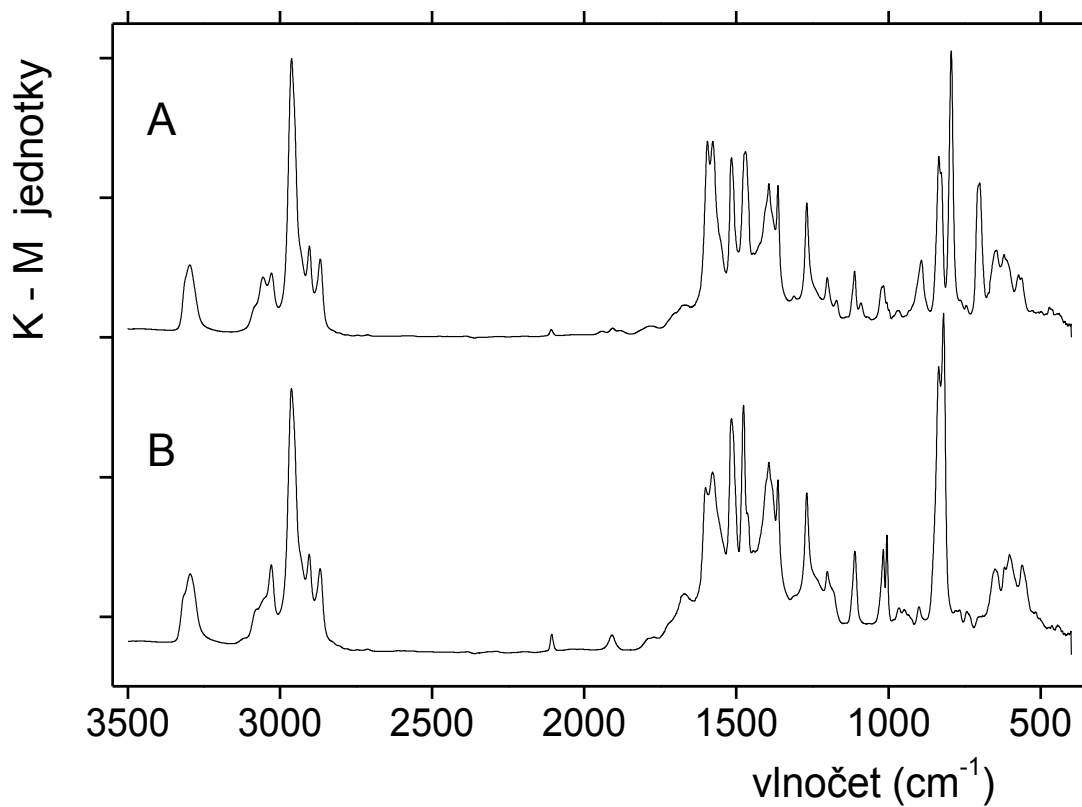


**Obr. 41:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum kopolycyklotrimeru 1,3-DEB s 4-tBuPhA připraveného na  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{CDCl}_3$ , hvězdičkou označen  $\text{CHCl}_3$  přítomný v  $\text{CDCl}_3$ ).

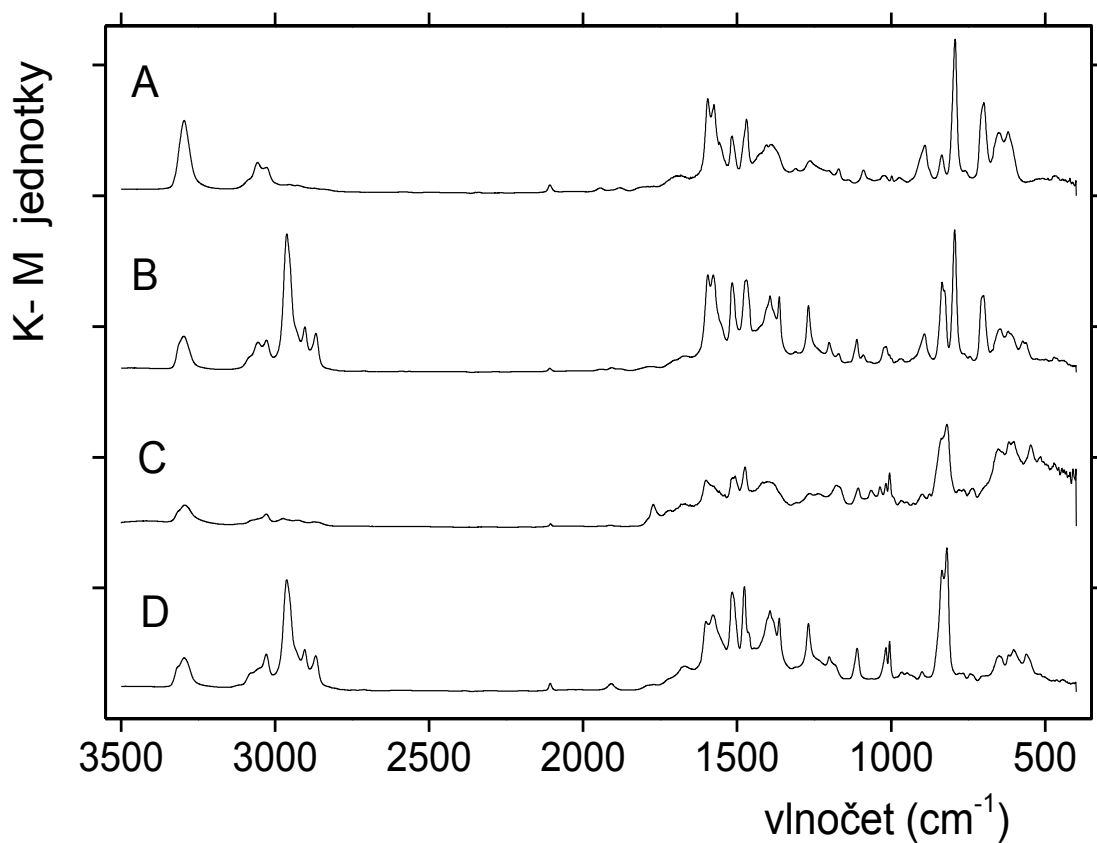


**Obr. 42:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum kopolycyclootrimeru 1,4-DEB s 4-tBuPhA připraveného na  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{CDCl}_3$ , hvězdičkou označen  $\text{CHCl}_3$  přítomný v  $\text{CDCl}_3$ ).

Na Obr. 43 jsou znázorněna IČ spektra kopolycyclootrimerů 4-tBuPhA s 1,3-DEB (Tab. 13, č. 1) a s 1,4-DEB (Tab. 13, č. 2) a na Obr. 44 jsou tato spektra porovnána se spektry příslušných homopolycyclootrimerů DEB. Pás v oblasti  $3150 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá vibracím aromatických struktur produktů. Pás v oblasti  $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá vibracím skupiny tBu. Tento pás je patrný pouze ve spektrech kopolycyclootrimerů. Pásky s hodnotou vlnočtů  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$  a  $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$  potvrzují přítomnost nezreagovaného ethynylu ( $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ) ve všech analyzovaných strukturách. Z porovnání intenzit pásu  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$  a pásu v oblasti  $3150 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  můžeme konstatovat výrazně nižší obsah skupin  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  v obou kopolycyclootrimerrech v porovnání s příslušnými homopolycyclootrimery.



**Obr. 43:** IČ spektrum kopolycyklotrimerů 4-tBuPhA s 1,3-DEB (A) a s 1,4-DEB (B) (katalyzátor [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac], CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).



**Obr. 44:** IČ spektra homopolycyklotrimeru 1,3-DEB (Tab. 12, č. 1), (spektrum A), kopolycyklotrimeru 1,3-DEB s 4-tBuPhA (Tab. 13, č. 1) (spektrum B), homopolycyklotrimeru 1,4-DEB (Tab. 12, č. 2) (spektrum C) a kopolycyklotrimeru 1,4-DEB s 4-tBuPhA (Tab. 13, č. 2) (spektrum D).



## 6 Závěr

Byla prostudována katalytická aktivita monojaderných komplexů Rh a Ir ([Rh(COD)acac], [Rh(NBD)acac], [Ir(COD)acac], [Ir(COD)F<sub>6</sub>acac], [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac]) při polymerizační a oligomerizační transformaci fenylacetyleny. Bylo prokázáno, že Rh-komplexy s cyklodienovými ligandy (COD a NBD) vykazují vysokou polymerizační aktivitu a transformují fenylacetylen na vysokomolekulární polyfenylacetylen s vysokým obsahem monomerních jednotek s cis konfigurací. Polymerizace jsou doprovázeny tvorbou malého množství oligomerů, které jsou převážně lineárního typu. Komplex [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] se ukázal jako aktivní oligomerizační katalyzátor, poskytující v uspokojivých výtěžcích směs 1,3,5- a 1,2,4-trifenylnbenzenů s převažujícím obsahem izomeru 1,2,4-. Cyklotrimerizace fenylacetyleny na tomto katalyzátoru je však vždy doprovázena tvorbou lineárních oligomerů. Optimalizací reakčních soustav se nicméně podařilo dosáhnout cyklotrimerizační selektivity ~ 80 % při výtěžcích cyklotrimerů 50–75 %. Jako optimální se ukázalo použití CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> jako rozpouštědla za laboratorní teploty koncentrace katalyzátoru [KAT] = 24–48 mmol/l a poměr [MON]/[KAT] = 25-100.

Za optimálních podmínek byl [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] aplikován na cyklotrimerizaci širšího spektra arylacetylenů (fenylacetyleny se substituenty v poloze 2- a 4- na jádře, 1-ethynyl-naftalen, 3-ethynylthiofen a 4-ethynylbifenyl). V případě všech testovaných monomerů se [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] ukázal jako aktivní cyklotrimerizační katalyzátor, přičemž dosahované výtěžky cyklotrimerů činily 50–75 %, při cyklotrimerizační selektivitě 60-80 %. Zajímavých výsledků bylo dosaženo zejména při transformaci fenylacetylenů se substituentem v poloze 2-. Zatímco výtěžky cyklotrimerů prakticky nezávisely na typu substituentu (66-75 %) výtěžky polymeru a jeho relativní molekulová hmotnost narůstaly s elektronakceptačním charakterem substituentu a klesaly s jeho efektem sterickým (7-21 %).

S použitím [Rh(COD)acac], [Rh(NBD)acac] a [Rh(ethylen)<sub>2</sub>acac] byla studována transformace 1,4-diethynylbenzenu a 1,3-diethynylbenzenu cestou polymerizace nebo polycyklotrimerizace na nerozpustné polymerní sítě s fenylenovými spojkami.

V případě transformace polymerizační bylo dosaženo uspokojivých výtěžků 45-65 %, transformace polycyklotrimerizační poskytla v případě obou monomerů vysoké výtěžky (80-90%) polycyklotrimerního produktu. Produkty obou typů reakcí zůstávaly většinou v počátečních fázích reakce (několik hodin) rozpustné v reakčním systému, což umožnilo sledovat vývoj jejich molekulárně hmotnostních charakteristik. Po izolaci však všechny produkty rozpustnost ztrácejí. Charakterizace metodou IČ potvrdila přítomnost frakce nezreagovaných ethynylových skupin v obou typech produktů.

S použitím  $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$  byla studována kopolycyklotrimerizace 4-tercbutylfenylacetylenů jednak s 1,3-diethynylbenzenem a jednak s 1,4-diethynylbenzenem. Po zavedení 4-tercbutylových skupin do struktury polycyklotrimerů produkty zůstávají rozpustné nejen během reakce ale i po izolaci, přičemž pouze kopolycyklotrimer odvozený od 1,4-diethynylbenzenu svou rozpustnost částečně ztrácí. Charakterizace metodou IČ a  $^1\text{H}$  NMR potvrdila zabudování tercbutylfenylových skupin do struktury a dále pak snížení obsahu nezreagovaných ethynylových skupin v porovnání s odpovídajícími homopolycyklotrimery.

## 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. Liu, K.-P.; Yu, Z.-Q.; Liu, J.-H.; Chen, E.-Q.: *Macromol. Chem. Phys.* **210**, 707 (2009)
6. Rudick, J. G.; Percec V.: *Macromol. Chem. Phys.* **209**, 1759 (2008)
7. Kwak, G.; Jin, S.-H.; Park, J.-W.; Gal, Y.-S.: *Macromol. Chem. Phys.* **209**, 1769 (2008)
8. Saeed, I.; Shida, Y.; Khan, F. Z.; Shiotsuki, M.; Masuda, T.: *Macromol. Chem. Phys.* **209**, 1308 (2008)
9. Lavastre, O.; Cabioch, S.; Dixneuf P. H.; Sedláček, J.; Vohlídal, J.: *Macromolecules* **32**, 4477 (1999)
10. Tang, B. Z.: *Macromol. Chem. Phys.* **209**, 1303 (2008)
11. 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)
12. 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)
13. Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Cabioch, S.; Lavastre, O.; Dixneuf, P.; Balcar, H.; Sticha, M.; Pflieger, J.; Blechta, V.: *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 155 (1998)
14. Moore, J. S.; Gorman, C. B.; Grubbs, R. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1704 (1991)
15. Masuda, T.; Sasaki, N.; Higashimura, T.: *Macromolecules* **8**, 717 (1975)
16. Sancho, J.; Schrock, R. R.: *J. Mol. Catal.* **15**, 75 (1982)
17. Fischer, E. O.; Walz, S.; Wagner, W. R.: *J. Organomet. Chem.* **37**, 134 (1977)
18. Kouzai, H.; Masuda, T.; Higashimura, T.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **31**, 1887 (1993)
19. Sakaguchi, T.; Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Masuda, T.: *J. Membrane. Sci.* **280**, 720 (2006)
20. Shirakawa, H.; Masuda, T.; Takeda, K.: in „The chemistry of triple-bonded functional groups“ S. Patai Ed., Willey, New York (1994)

21. Ivin, K. J.; Mol, J. C.: Olefin metathesis and metathesis polymerization, Academic Press, London (1997)
22. Masuda, T.; Higashimura, T.: *Adv. Polym. Sci.* **81**, 121 (1987)
23. Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z.: *Acc. Chem. Res.* **38**, 745 (2005)
24. Masuda, T.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **15**, 165 (2007)
25. Escudero, A.; Vilar, R.; Salcedo, R.; Ogawa, T.: *Eur. Polym. J.* **31**, 1135 (1995)
26. Kishimoto, Y.; Eckerle, P.; Miyatake, T.; Kainosho, M.; Ono, A.; Ikariya, T.; Noyori, R.: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 12035 (1999)
27. Sedláček, J.; Vohlídal, J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **68**, 1745 (2003)
28. Balcar, H.; Sedláček, J.; Zedník, J.; Blechta, V.; Kubát, P.; Vohlídal, J.: *Polymer.* **42**, 6709 (2001)
29. Svoboda, J.; Sedláček, J.; Zedník, J.; Dvořáková, G.; Trhlíková, O.; Rédrova, D.; Vohlídal, J.; Balcar, H.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **46**, 2776 (2008)
30. Saeed, I.; Khan, F. Z.; Shiotsuki, M.; Masuda, T.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **47**, 1853 (2009)
31. Masuda, T.; Mouri, T.; Higashimura, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 1152 (1980)
32. Štěpnička, P.; Čisarová, I.; Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Polášek, M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **62** (1997)
33. Niki, A.; Masuda, T.; Higashimura, T.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **25**, 1553 (1987)
34. Zhang, W.; Shiotsuki, M.; Masuda, T.: *Polymer* **47**, 2956 (2006)
35. Zhan, X.; Yang, M.; Sun, H.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **169**, 63 (2001)
36. Zhan, X.; Yang, M.: *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 1263 (2000)
37. Lei, Z.; Yang, M.; Lin, X.: *Polym. Int.* **48**, 781 (1999)
38. Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Lavastre, O.; Cabioch, S.; Dixneuf, P. H.: *Macromolecules* **32**, 4477 (1999)
39. Vohlídal, J.; Sedláček, J.; Patev, N.; Lavastre, O.; Dixneuf, P. H.; Cabioch S.; Balcar, H.; Pflieger, J.; Blechta, V.: *Macromolecules* **32**, 6439 (1999)
40. Peng, H.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z.: *Polymer* **46**, 5746 (2005)
41. Häußler, M.; Liu, J.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Zheng, R.: *J. Polym. Sci.: A Polym. Chem.* **45**, 4249 (2007)