

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Eva Slovákova

POLYMERIZACE BIFUNKČNÍCH ACETYLENŮ
KATALYZOVANÁ KOMPLEXY RHODIA

Polymerization of Bifunctional Acetylenic Monomers
Catalyzed by Rhodium Complexes.

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Praha 2011

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

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele **Doc. RNDr. Jana Sedláčka, Dr.**, a že jsem všechny použité prameny řádně citovala. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

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 17. května 2011

.....

podpis

ABSTRAKT

Byla prostudována transformace bifunkčních acetylenických monomerů, 1,3-diethynylbenzenu a 1,4-diethynylbenzenu cestou koordinační polymerizace a kopolymerizace s použitím monojaderných Rh komplexů typu [Rh(dien)acac] jako katalyzátorů. Bylo prokázáno, že tyto komplexy transformují oba bifunkční monomery na vysokomolekulární produkty typu polymerních sítí s výtěžkem ~ 50 %.

Předgelační fáze polymerizací byly monitorovány s použitím metod SEC/PS a SEC/MALS. Kombinace těchto metod poskytla nejen molekulárně hmotnostní charakterizaci produktů reakce, ale také informaci o rozsahu větvení vznikajícího polymeru.

Finální nerozpustné polymery byly dále charakterizovány metodami IR a DR UV/vis, přičemž bylo prokázáno, že polymery obsahují nezanedbatelné množství volných ethynylových skupin na postranních fenylových substituentech nevětvicích monomerních jednotek. Cestou zahřívání ve vakuu byly tyto ethynylové skupiny kvantitativně transformovány. Předpokládáme, že produktem transformace jsou fenylen-butenyn-fenylenové segmenty, které dále propojují jednotlivé řetězce polymerní sítě.

ABSTRACT

Transformation of bifunctional acetylenic monomers 1,3-diethynylbenzene and 1,4-diethynylbenzene was studied by means of coordination polymerization and copolymerization catalyzed with mononuclear Rh complexes of [Rh(dien)acac] type. These complexes were confirmed to catalyze the transformation of both monomers into high-molecular-weight polymer networks with the yield of about 50 %.

Pre-gelation stage of polymerization was monitored by SEC/PS and SEC/MALS techniques. Combination of these techniques allowed not only the molecular-weight characterization of reaction products but provided also information on the extent of polymer branching.

Resulting insoluble polymers were characterized by means of IR and DR UV/vis spectroscopies. Characterization revealed that polymers contained a significant amount of free ethynyl groups on the side phenyl substituents of non-branching monomeric units. These ethynyl groups were quantitatively transformed via thermal treatment in vacuo. The phenylene-butenyne-phenylene segments serving as additional linkers of polymer chains in the network are assumed as the product of the thermal treatment.

KLÍČOVÁ SLOVA

SEC - Size Exclusion Chromatography, MALS - Multi Angle Light Scattering, koordinační polymerizace, 1,3-diethynylbenzen, 1,4-diethynylbenzen, polymerní síť, konjugované polymery, závislost R_g na M , IR spektroskopie, specifický povrch (BET), termická modifikace polymerů.

KEYWORDS

SEC - Size Exclusion Chromatography, MALS - Multi Angle Light Scattering, coordination polymerization, 1,3-diethynylbenzene, 1,4-diethynylbenzene, polymer networks, conjugated polymers, dependence R_g on M , Infrared spectroscopy, specific area (BET), thermal modification of polymers.

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat svému školiteli **Doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr.**, za odborné vedení diplomové práce, neustálý zájem, za pomoc při experimentální části a jejím vyhodnocování, za ochotu a trpělivost a za velmi cenné rady, které mi pomohly při vypracování mé diplomové práce.

Děkuji také RNDr. J. Zedníkovi, PhD (KFMCH PřF UK) za změření NMR spekter, RNDr. H. Balcarovi, CSc. (ÚFCH JH AV ČR) za změření DR UV/vis spekter a Ing. A. Zukalovi, CSc. (ÚFCH JH AV ČR) za změření specifických povrchů metodou BET. Dále děkuji všem členům KFMCH PřF UK, kteří mi pomohli s experimentální částí mé diplomové práce a všem děkuji, za jejich poskytnuté rady.

OBSAH

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	9
1 ÚVOD	11
2 CÍLE PRÁCE	12
3 LITERÁRNÍ PŘEHLED	13
3.1 Konjugované polymery odvozené od substituovaných acetylenů.....	13
3.2 Syntéza substituovaných polyacetylenů cestou koordinační polymerizace monofunkčních monomerů.....	15
3.2.1 Mechanismus metathesních polymerizací substituovaných acetylenů	17
3.2.2 Mechanismus inertních polymerizací substituovaných acetylenů	18
3.2.2.1 Homogenní inertní katalyzátory typu komplexu Rh	19
3.3 Polycyklotrimerizace a polymerizace bifunkčních substituovaných acetylenů	21
3.3.1 Polycyklotrimerizace.....	21
3.3.2 Polymerizace	22
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
4.1 Použité chemikálie.....	24
4.2 Polymerizace	25
4.3 Metody.....	26
4.3.1 Size exclusion chromatography – SEC	26
4.3.1.1 Princip	26
4.3.1.2 Zpracování výstupů analýz.....	27
4.3.1.3 Experimentální uspořádání SEC/PS - DAD.....	28
4.3.1.4 Experimentální uspořádání SEC/MALS	29
4.3.2 Nukleární magnetická rezonance – NMR	29
4.3.3 DR UV/vis spektroskopie v pevné fázi.....	29
4.3.4 Infračervená spektroskopie	30
4.3.5 Měření specifického povrchu polymerů.....	30

5	VÝSLEDKY A DISKUZE	31
5.1	Polymerizace 1,3-DEB katalyzovaná komplexy [Rh(diene)acac] v prostředí THF	31
5.2	Polymerizace 1,3-DEB katalyzovaná komplexem [Rh(COD)acac] - vliv rozpuštědla a složení reakční směsi.....	33
5.3	Vliv polohy ethynylových substituentů na benzenovém kruhu na polymerizaci katalyzovanou [Rh(COD)acac] v THF	38
5.4	Kopolymerizace 1,3-DEB a 1,4-DEB s PhA katalyzovaná [Rh(COD)acac]	41
5.5	Charakterizace polymerů a reakčních soustav.....	43
5.5.1	Závislost R_g na M	43
5.5.2	Monitorování reakce pomocí ^1H NMR	45
5.5.3	UV/vis spektroskopie, DR UV/vis spektroskopie.....	47
5.5.4	Infračervená spektroskopie	49
5.5.4.1	Charakterizace homopolymerů poly(1,3-DEB) a poly(1,4-DEB).....	49
5.5.4.2	Charakterizace kopolymerů 1,3-DEB s PhA a 1,4-DEB s PhA	51
5.5.4.3	Charakterizace termicky síťovaných polymerů	53
5.5.5	Specifický povrch poly(1,3-DEB) a poly(1,4-DEB).....	55
6	ZÁVĚR.....	56
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	58

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

[1,3-DEB] ₀	Počáteční koncentrace monomeru 1,3-diethynylbenzenu [mol/l]
[1,4-DEB] ₀	Počáteční koncentrace monomeru 1,4-diethynylbenzenu [mol/l]
[KAT]	Koncentrace katalyzátoru [mol/l]
[MON]	Koncentrace monomeru [mol/l]
[MON] ₀	Počáteční koncentrace monomeru [mol/l]
[Rh(COD)acac]	Acetylacetonato(1,5-cyklooktadien)rhodium
[Rh(COT)acac]	Acetylacetonato(cyklooktatetraen)rhodium
[Rh(NBD)acac]	Acetylacetonato(norbornadien)rhodium
[Rh]	Koncentrace rhodia [mol/l]
1,3-DEB	1,3-Diethynylbenzen
1,4-DEB	1,4-Diethynylbenzen
BET	<u>B</u> runauer, <u>E</u> mmett a <u>T</u> eller
COD	1,5-Cyklooktadien
COT	Cyklooktatetraen
DAD	Daode Arry Detektor
<i>M</i>	Relativní molekulová hmotnost makromolekuly
<i>m</i>	Celková hmotnost makromolekul v analyzovaném vzorku [g]
M–MtL	Komplex monomer-aktivní centrum
MALS	Multi Angle Light Scattering
<i>m_i</i>	Hmotnost makromolekul s molekulovou hmotností <i>M_i</i> [g]
<i>M_i</i>	Molekulová hmotnost monomerní jednotky
<i>M_n</i>	Číselný střed relativní molekulové hmotnosti
<i>M_{PS}</i>	Relativní molekulová hmotnost polystyrenového standardu
MtL	Katalytické centrum
<i>M_w</i>	Hmotnostní střed relativní molekulové hmotnosti
<i>M_z</i>	Zetový střed relativní molekulové hmotnosti
<i>n</i>	Celkové látkové množství makromolekul v analyzovaném vzorku [mol]

N_A	Avogadrova konstanta [$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$]
n_i	Látkové množství makromolekul s molekulovou hmotností M_i [mol]
η	vnitřní viskozita roztoku makromolekul [m^3/g]
NMR	Nukleární magnetická rezonance
PhA	Fenylacetylen
PhBEYPh	Fenylen-butenyn-fenylenová spojka
poly(1,3-DEB-co-PhA)	Polymer vzniklý kopolymerizací 1,3-diethynylbenzenu s fenylacetylenem
poly(1,3-DEB)	Polymer vzniklý polymerizací 1,3-diethynylbenzenu
poly(1,4-DEB-co-PhA)	Polymer vzniklý kopolymerizací 1,4-diethynylbenzenu s fenylacetylenem
poly(1,4-DEB)	Polymer vzniklý polymerizací 1,4-diethynylbenzenu
poly(PhA)	Polyfenylacetylen
PS	Polystyren
R_g	Gyrační poloměr makromolekul [nm]
S_{BET}	Specifický povrch určený metodou BET [m^2/g]
SEC	Size Exclusion Chromatography
SEC/MALS	Metoda Size Exclusion Chromatography využívající detektoru Multi Angle Light Scattering
SEC/PS	Metoda Size Exclusion Chromatography využívající Daode Arry Detektoru
t	Reakční doba [min]
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
t_r	Retenční čas [min]
V_H	Hydrodynamický objem [m^3]
Y	Výtěžek polymerů [%]

1 ÚVOD

Polymery, které mají v řetězcích střídající se jednoduché a násobné vazby označujeme jako π -konjugované polymery. Tyto polymery jsou 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. Řada π -konjugovaných polymerů je připravována řetězovými nebo krokovými polymerizacemi substituovaných acetylenů. Hovoříme pak o polyacetylenických π -konjugovaných polymerech. V posledních dvaceti až třiceti letech bylo v literatuře popsáno více než sto různých polyacetylenických polymerů. Pozornost syntetických chemiků byla téměř výhradně zaměřena na přípravu polymerů s lineárními řetězci, které byly odvozeny od monofunkčních monomerů (v případě řetězové polymerizace) nebo od monomerů bifunkčních (v případě krokové polymerizace). Vlastnosti polymerů byly modifikovány volbou substituentu nebo konfigurační strukturou hlavních řetězců s dvojnými vazbami. V posledních několika letech jsou studovány též možnosti polymerizační transformace vícefunkčních acetylenických monomerů cílené na přípravu větvených a síťovaných produktů. Pozornost byla zejména věnována polymerům typu poly(arylenethynylen)ů a poly(arylenbutadiynylen)ů, které jsou připravovány poměrně náročnými krokovými polymerizacemi. Překvapivě stranou zájmu zůstala nabízející se cesta řetězové polymerizace a kopolymerizace diethynylovaných monomerů (např. diethynylarenů), která je nesporně jednodušší, byť vede k polymerům s méně přesně definovanou strukturou.

Výzkumná skupina speciálních polymerů na katedře fyzikální a makromolekulární chemie UK PĚF se ve spolupráci s pracovišti AV ČR dlouhodobě zabývá přípravou, charakterizací a studiem vlastností speciálních konjugovaných polymerů. Předkládaná práce spadá do oblasti tohoto výzkumu, konkrétně do řešení projektu GAČR P108/11/1661. Práce představuje studii věnovanou řízené polymerizační transformaci bifunkčních acetylenických monomeru s využitím katalýzy komplexu Rh. Práce se konkrétně zabývá transformací 1,3-diethynylbenzenu a 1,4-diethynylbenzenu cestou řetězové polymerizace.

2 CÍLE PRÁCE

- Prostudovat vliv reakčních podmínek na průběh a výsledky rhodiem homogenně katalyzované řetězové koordinační homopolymerizace 1,3-diethynylbenzenu a 1,4-diethynylbenzenu a kopolymerizace těchto monomerů s fenylacetylenem cílené na přípravu konjugovaných polymerních sítí polyacetylenového typu.
- Prostudovat vztah mezi charakteristikami a vlastnostmi připravených polymerních produktů a jejich složením a způsobem přípravy.
- Ověřit vhodnost vybraných fyzikálně chemických metod pro sledování tohoto typu polymerizace a pro charakterizaci připravených produktů.

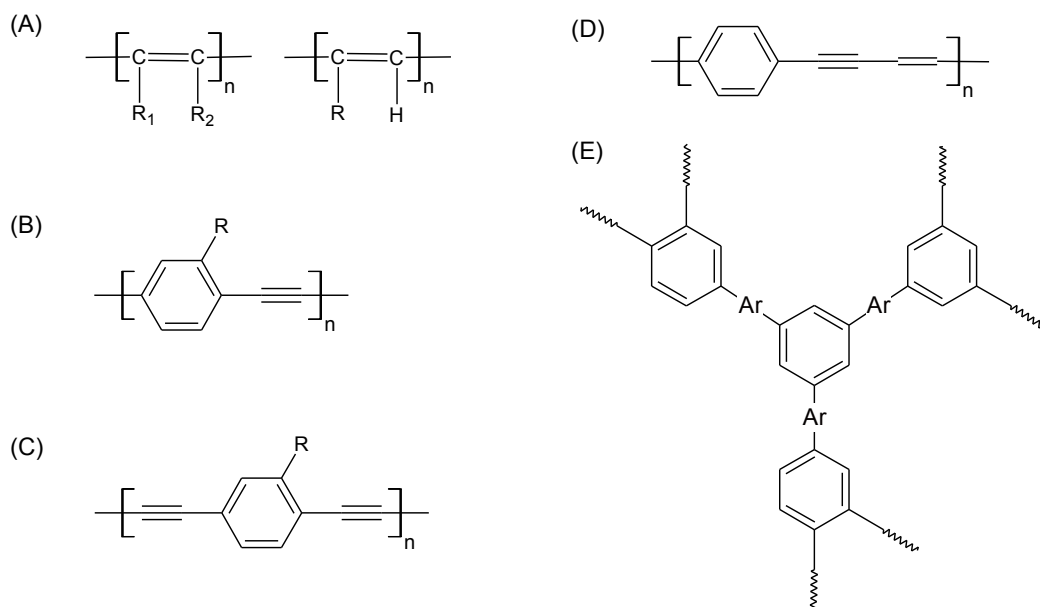
3 LITERÁRNÍ PŘEHLED

3.1 Konjugované polymery odvozené od substituovaných acetylenů

Substituované acetyleny jsou používány jako zajímavé výchozí látky pro polymerizační reakce. Významným přínosem pro výzkum acetylenických polymerů byl v druhé polovině 20. století objev H. Shirakawy a jeho spolupracovníků (Alan J. Heeger a Alan G. MacDiarmid), kteří připravili cestou koordinační polymerizace acetyleny vysokomolekulární polyacetylen. Zjistili také, že když polyacetylen dopují parami jodu, vzroste jeho elektrická vodivost přibližně milionkrát a je tak srovnatelná například se stříbrem či mědí.¹ Za tento objev a za celkový přínos k rozvoji chemie polyacetylenů obdržel H. Shirakawa, A. J. MacDiarmid a A. G. Heeger dne 10. listopadu 2000 Nobelovu cenu za chemii.

Polymerizací acetylenových monomerů² vznikají polymery, které se řadí mezi tzv. π -konjugované polymery. Tyto polymery mohou vykazovat řadu zajímavých vlastností (především vodivost, fotovodivost, fotoluminiscence, elektroluminiscence) a jsou intenzivně studovány jako materiály funkčně využitelné zejména v oblastech optoelektroniky, mikroelektroniky a molekulární elektroniky, ale též např. v oblastech membránových separací a adsorpce plynů.³⁻⁹ Výše zmíněné vlastnosti jsou dány charakterem hlavního polymerního řetězce, obsahujícího alternující jednoduché a násobné vazby, které se dostávají do vzájemné konjugace (proto konjugované polymery). Rozsah této konjugace závisí na několika faktorech a lze ji částečně ovlivnit (i) délkou polymerního řetězce, (ii) cis-trans izomerií na dvojných vazbách (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 na monomerní jednotky.¹⁰⁻²¹ Polymerizací substituovaných acetylenů dochází ke vzniku celé řady polymerních struktur. Nejběžnější struktury odvozené od těchto monomerů jsou uvedeny na Obr. 3.1.

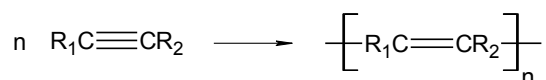
Následující výklad se věnuje převážně polymerům typu substituovaných polyacetylenů (Obr. 3.1 struktura A) a polycyklotrimerům (Obr. 3.1 struktura E).



Obr. 3.1 Nejběžnější struktury polymerů odvozené od substituovaných acetylenů: polyacetyleny (polyvinyleny) (A), poly(arylenethynyleny) (B), poly(arylenbutadiynyleny) (C), poly(arylenbutenyny) (D), polycyklotrimery (E).

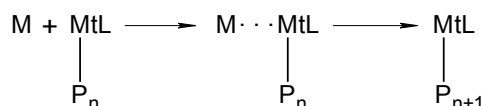
3.2 Syntéza substituovaných polyacetylenů cestou koordinační polymerizace monofunkčních monomerů

Polymerizace je proces, při kterém se nízkomolekulární látky (monomery), přeměňují na vysokomolekulární produkt (polymery) (Obr. 3.2).



Obr. 3.2 Obecné schéma polymerizace ($\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{aryl, alkyl, H}$).

Vlastní polymerizace může probíhat jako řetězová reakce. V případě řetězové polymerizace dělíme tyto reakce podle charakteru aktivního centra na polymerizace: (i) iontové, (ii) radikálové, (iii) koordinační. Klasické řetězové radikálové a iontové polymerizace substituovaných acetylenů nevedou k dobře definovaným vysokomolekulárním substituovaným polymerům. Touto cestou vznikají pouze nepříliš dobře definované oligomerní a cyklotrimerní produkty.²² Důvodem je delokalizace náboje aktivního centra podél rostoucího konjugovaného řetězce v průběhu polymerizace. Díky delokalizaci dochází k výraznému poklesu aktivity tohoto centra. Nejefektivnější cestou pro přípravu dobře definovaných vysokomolekulárních substituovaných polyacetylenů se jeví řetězové koordinační polymerizace příslušných monomerů.^{23,24} V případě koordinačních polymerizací je aktivním centrem částice, k níž je jako jeden z ligandů centrálního atomu vázán rostoucí konec makromolekuly. Obecný propagační krok těchto polymerizací sestává z koordinace molekuly monomeru k aktivnímu centru (MtL), následované vznikem nestabilního komplexu (M–MtL). V důsledku redistribuce vazebných elektronů v tomto komplexu se pak mění molekula monomeru v monomerní jednotku zabudovanou na konec rostoucího polymerního řetězce (P_n) (Obr. 3.3). Pro koordinační polymerizace substituovaných acetylenů se používají dva rozdílné typy katalyzátorů: (i) katalyzátory metathesní, tvořené zejména sloučeninami a komplexy kovů 5. a 6. vedlejší skupiny W, Mo, Nb a Ta a (ii) katalyzátory inzertní, tvořené komplexy Ti, Fe a hlavně Rh.²⁵ Přehled katalytické účinnosti katalyzátorů odvozených od jednotlivých kovů je uveden v Tab. 3.1.

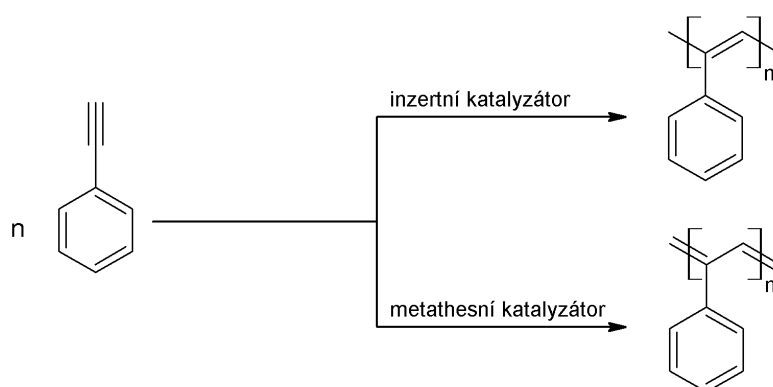


Obr. 3.3 Obecný propagační krok koordinační polymerizace.

Tab. 3.1 Přehled katalyzátorů koordinačních polymerizací substituovaných acetylenů.

Katalyzátory odvozené od:	Transformace substrátu		Mechanismus polymerizace
	RC≡CH	R ₁ C≡CR ₂	
W, Mo	polymerizace	omezená polymerizace	metathesní
Ta, Nb	cyklotrimerizace	polymerizace	pravděpodobně metathesní
Rh	polymerizace	-	inzertní
Ti, Fe, Ni, Pd	polymerizace a cyklotrimerizace	-	pravděpodobně inzertní

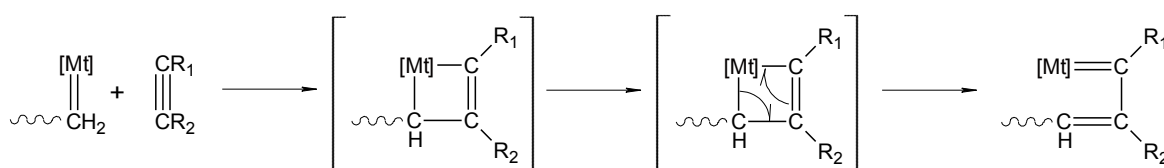
Hlavní rozdíl mezi metathesní a inzertní polymerizací spočívá především ve způsobu štěpení trojné vazby monomeru v propagačním kroku polymerizace. Metathesní katalyzátory štěpí dvě π vazby monomeru (mezi acetylenickými uhlíky monomerní jednotky zůstává jednoduchá vazba).¹¹ Inzertní katalyzátory štěpí pouze jednu π vazbu monomeru (mezi acetylenickými uhlíky monomerní jednotky zůstává dvojná vazba).^{26,27} Rozdílné štěpení trojné vazby monomeru je znázorněno na Obr. 3.4.



Obr. 3.4 Koordinační polymerizace monofunkčního monosubstituovaného acetylenu (fenylacetyleny) na metathesních a inzertních katalyzátorech.

3.2.1 Mechanismus metathesních polymerizací substituovaných acetylenů

Propagace u metathesních polymerizací probíhá řetězovým karbenovým mechanismem^{24,28} (Obr. 3.5). Jako katalytické aktivní centrum zde slouží metallakarbenový komplex přechodného kovu, který interaguje v propagačních krocích s molekulou monomeru za vzniku málo stabilního metallacyklobutenového intermediátu. Jeho rozpadem se monomerní jednotka zabudovává do polymerního řetězce a metallakarbenové aktivní centrum se regeneruje. Primární metallakarbon může být přímo přítomen ve struktuře použitého katalyzátoru anebo vzniká in situ reakcí katalyzátoru s kokatalyzátorem, popřípadě s monomerem.

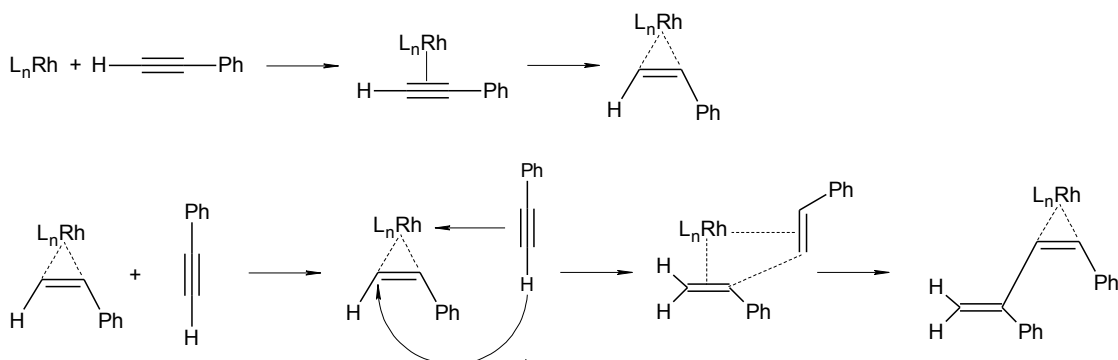


Obr. 3.5 Mechanismus propagace metathesní polymerizace disubstituovaného acetylenů.

S použitím metathesních katalyzátorů odvozených od W a Mo bylo polymerizováno více než sto 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 (NH₂, OH, COOH), které nevratně deaktivují katalyzátor. Polymerizace na metathesních katalyzátorech vyžaduje práci v inertních podmínkách a co nejdokonalejší vyloučení kyslíku a vlhkosti z reakčních systémů. Molekulová hmotnost vznikajících polymerů dosahuje běžně hodnot řádu 10⁵, ve výjimečných případech pak hodnot 1-2·10⁶ (zejména disubstituované polyacetyleny).^{6,11,29-31}

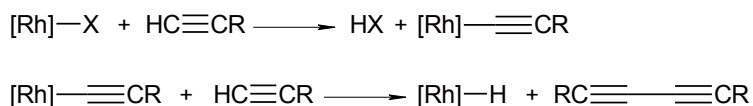
3.2.2 Mechanismus inzertních polymerizací substituovaných acetylenů

Pro inzertní polymerizace katalyzované komplexy Rh, není doposud jednotná představa mechanismu propagace. Nejčastěji je zmiňovaný mechanismus, který navrhl Ogawa a kolektiv (Obr. 3.6). Tato představa předpokládá přenos acetylenického protonu z molekuly monomeru, která je koordinovaná k aktivnímu centru, na poslední monomerní jednotku rostoucího polymerního řetězce.³²



Obr. 3.6 Mechanismus propagace při polymerizaci fenylacetyleny na monometalickém Rh katalyzátoru navržený Ogawou a kolektivem.

Novější návrh mechanismu zpřesňuje průběh iniciace, kdy je předpokládán vznik částic [Rh]–H reakcí katalyzátoru postupně se dvěma molekulami monomeru, tento návrh presentoval Kishimoto a kol.²⁷ (Obr. 3.7). Další (třetí) molekula monomeru se inzerčí zabudovává do vazby Rh–H. Následné propagační zabudování molekul monomeru probíhá inzercí do vazby Rh–C, vlastní mechanismus této inzerce není dále diskutován. Oproti Ogawovu mechanismu se však předpokládá, že se rostoucí makromolekulární řetězec váže na aktivní centrum jednoduchou vazbou Rh–C.



Obr. 3.7 Mechanismus iniciační fáze polymerizace na Rh katalyzátoru navrženým Kishimotou a kolektivem.

3.2.2.1 Homogenní inertní katalyzátory typu komplexu Rh

V literatuře jsou popsány dva druhy Rh komplexů, jako aktivních katalyzátorů inertních polymerizací substituovaných acetylenů: (i) neutrální monojaderné a bijaderné komplexy a (ii) monojaderné komplexy iontové.¹³ Nejčastěji používané neutrální komplexy jsou uvedeny v následujícím výčtu.

Neutrální komplexy monojaderné:

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

Neutrální komplexy bijaderné

- $[\text{Rh}(\text{dien})\text{X}]_2$, kde X je můstkový ligand (Cl, OCH₃, OH, OAr, Ar = aryl) a dien bidentálně koordinovaný ligand cyklodienového typu.

Iontové komplexy jsou používány méně často než komplexy neutrální. Komplexy, které byly úspěšně testovány jsou uvedeny v následujícím výčtu.

Iontové komplexy

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

Testované polymerizační komplexy na bázi Rh vykazují na rozdíl od katalyzátorů metathesních, vysokou odolnost vůči polárním skupinám polymerizačního systému (monomer, rozpouštědlo) a jsou aktivní i při polymerizacích prováděných v prostředí silně polárních rozpouštědel (alkoholy, aminy, voda). Tyto katalyzátory nejsou deaktivovány přítomností vzdušného kyslíku v polymerizačních systémech a dále vykazují na vzduchu dlouhodobou stabilitu v pevné fázi.

S použitím katalyzátorů typu komplexů Rh bylo úspěšně polymerizováno více než sto různých monosubstituovaných acetylenů.^{13,19,20,33-35} Vysokých polymerních výtěžků a vysokých hodnot molekulových hmotností polymerů je dosahováno zejména při polymerizaci monoarylacetylenů. Snížení elektronové hustoty na trojně vazbě, způsobující

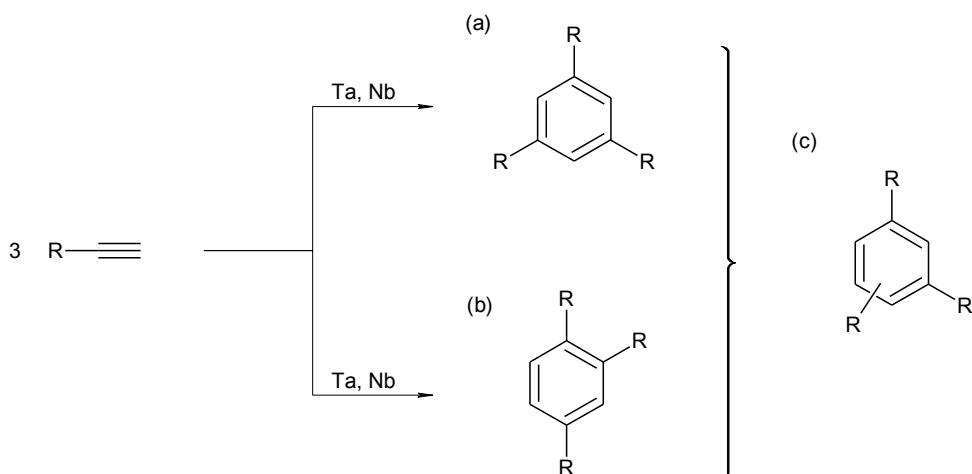
zvýšení kyselosti acetylenického vodíku a tím i snadnější polymerizovatelnost, je v případě těchto monomerů dáno konjugačním efektem aromatického substituentu (tj. částečným zapojením π elektronů trojné vazby do aromatického systému substituentu). Nejpoužívanějšími katalyzátory při těchto polymerizacích jsou můstkové komplexy typu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3$).

3.3 Polycyklotrimerizace a polymerizace bifunkčních substituovaných acetylenů

3.3.1 Polycyklotrimerizace

Na Obr. 3.8 je znázorněna cyklotrimerizace monofunkčního monosubstituovaného acetylenu, při které vznikají dva různé produkty: (i) 1,3,5-trisubstituovaný benzen (Obr. 3.8a), (ii) 1,2,4-trisubstituovaný benzen (Obr. 3.8b). Takto vzniklé produkty se pro zjednodušení zapisují jedním vzorcem, který je uveden na Obr. 3.8c. Cyklotrimerizace může být katalyzována sloučeninami a komplexy řady přechodných kovů (Nb, Ta, Rh).

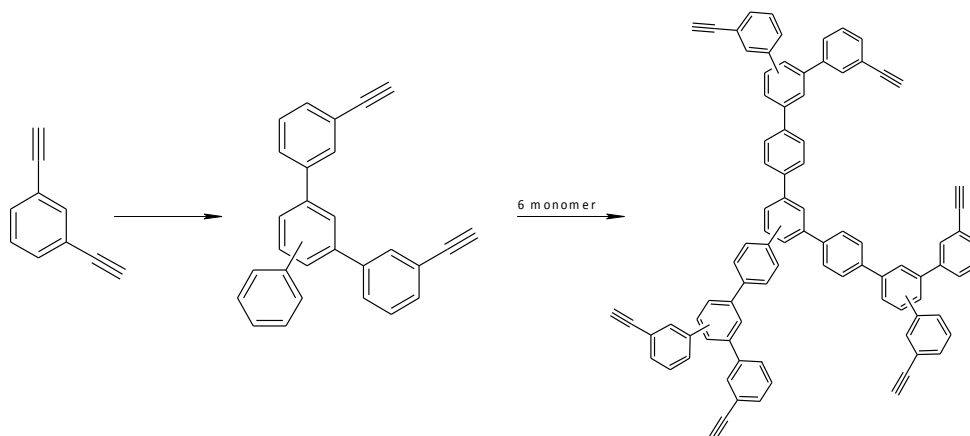
Je-li použito k reakci bifunkčních monosubstituovaných acetylenů, hovoříme už o polycyklotrimerizaci. Zastavení reakce ve chvíli, kdy vznikne právě trisubstituovaný benzen, je v tomto případě téměř nemožné, neboť substituenty, které jsou navázány na vzniklém benzenovém jádře, obsahují trojně vazby, které mohou dále reagovat (Obr. 3.9).



Obr. 3.8 Cyklotrimerizace monosubstituovaných monofunkčních acetylenů.

V takovémto případě vzniká struktura polycyklotrimeru zvaná „hyperbranched“ (český nevhodnější ekvivalent "intenzivně větvená struktura"). Reakce může probíhat dále jako reakce extramolekulární (na již vzniklou makromolekulu se dále váží jednotky bifunkčního monomeru), ale mohou probíhat i intramolekulární reakce (reakce uvnitř makromolekuly, kdy na základě dostatečného rozvětvení již vzniklého polymeru, mezi sebou reagují některé konce za vzniku makrocyclických struktur). Problémem regulace v průběhu reakce

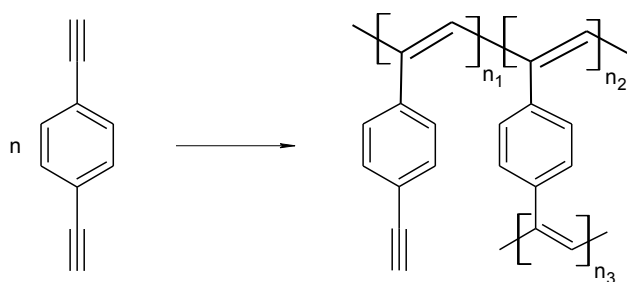
se zabýval Matthias Häbler a kolektiv.³⁶ Navrhl přidat do reakční směsi monofunkční acetylen, díky kterému nevznikají na koncích makromolekuly volné trojné vazby v tak vysokém počtu. Aby se reakce zastavila v okamžiku, kdy vznikne dobře definovaný polymer a ne v době již hustého větvení a sesítování, kdy se polymer stává nerozpustným, je velmi důležité zvolit vhodný výchozí poměr bifunkčního a monofunkčního monomeru.



Obr. 3.9 Polycyklotrimerizace 1,3-diethynylbenzenu (1,3-DEB).

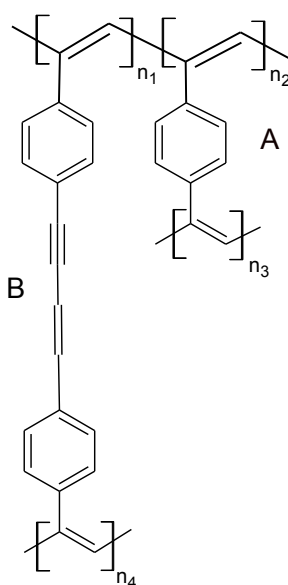
3.3.2 Polymerizace

Polymerizace bifunkčních acetylenů je poměrně málo prostudovaná reakce. Detailněji se touto reakcí zabýval X. Zhan, který použil některé katalyzátory na bázi Pd a Ni pro polymerizaci 1,4-diethynylbenzenu (1,4-DEB). Zejména s katalyzátory typu $\text{Ni}(\text{L}_2)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PBu}_3, \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$)³⁷⁻⁴¹ bylo dosaženo uspokojivých polymerních výtěžků až do 95 % (za optimalizovaných podmínek). Molekulová hmotnost vznikajícího produktu však byla relativně nízká ($M_w = 1\text{-}2 \cdot 10^4$) a to při koncentraci $[\text{MON}]_0 = 1,0 \text{ mol/l}$, $[\text{KAT}]_0 = 10 \text{ mmol/l}$. Vznikající polymer byl překvapivě dobře rozpustný, a to i přesto, že polymerizovaný monomer je monomer bifunkčního typu, při jehož polymerizaci je nutno předpokládat větvení až síťování produktu. ^1H NMR analýzou produktu autoři nicméně prokázali, že u nezanedbatelné frakce monomerních jednotek, došlo k vyreagování obou trojných vazeb původně přítomných v monomeru. Na základě tohoto zjištění navrhli pro vznikající produkt vzorec,^{38,42} který je na Obr. 3.10. Rozpustnost produktů připravených Zhanem svědčí o tom, že i přes značné větvení, nedošlo k sesítování makromolekul produktu.



Obr. 3.10 Polymerizace 1,4-DEB a struktura polymeru navržená X. Zhanem.

Výše popsané větvení a případná tvorba sítě, uvažuje transformaci postranní trojné vazby a tedy propojení polyenových řetězců pomocí 1,4-fenylenových spojek. Takto vzniklý polymer může být ovšem dále sekundárně větven nebo síťován. Jako nejvhodnější metoda se nabízí termická modifikace, kdy za zvýšené teploty, zreagují dvě postranní ethynylové skupiny za vzniku fenylen-butenyn-fenylenové struktury (PhBEYPh). Termickým sesíťováním by tedy vedle 1,4-fenylenových spojek (Obr. 3.11 struktura A) vzniklý produkt obsahoval ještě PhBEYPh spojky (Obr. 3.11 struktura B).



Obr. 3.11 Dva typy spojek polymerní sítě s polyenovými řetězci odvozené od 1,4-DEB, 1,4-fenylenová spojka (A), fenylen-butenyn-fenylenová (PhBEYPh) spojka (B).

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

Monomery

- 1,3-Diethynylbenzen (1,3-DEB) (Aldrich, 97%) (kapalina okrové barvy, bod varu 188-189 °C) jako výchozí bifunkční monomer pro polymerizaci, byl přečištěn destilací
- 1,4-Diethynylbenzen (1,4-DEB) (Aldrich, 96%) (pevná látka béžové barvy, bod tání 94-98 °C) jako výchozí bifunkční monomer pro polymerizaci, byl přečištěn sublimací
- Fenylacetylen (PhA) (Aldrich, 98%) (bezbarvý homogenní roztok) jako výchozí monofunkční monomer pro kopolymerizaci, byl používán bez dalšího čištění

Katalyzátory

- (Acetylacetonato)(1,5-cyklooktadien)rhodium, [Rh(COD)acac] (Aldrich 99%)
- (Acetylacetonato)(2,5-norbornadien)rhodium, [Rh(NBD)acac] (Aldrich)
- (Acetylacetonato)(cyklooktatetraen)rhodium, [Rh(COT)acac], syntetizoval RNDr. Jiří Zedník, PhD. z [Rh(C₂H₄)₂acac] a cyklooktatetraenu

Rozpouštědlo

- Tetrahydrofuran (THF) (Aldrich), jako polymerizační rozpouštědlo, byl předestilován z LiAlH₄ pod argonem
- Dichlormethan (CH₂Cl₂) (Aldrich), jako polymerizační rozpouštědlo, byl předestilován z P₂O₅
- 1,4-Dioxan (anhydrous - Aldrich) byl používán bez dalšího čištění

Další chemikálie

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

4.2 Polymerizace

Polymerizace byly provedeny za laboratorní teploty v rozpouštědle THF, CH₂Cl₂, methanolu nebo 1,4-dioxanu. Nejprve byl rozpuštěn katalyzátor, poté byl do roztoku přidán rozpuštěný monomer (1,4-DEB), 1,3-DEB byl přidáván do roztoku bez rozpouštědla. Tím byla zahájena polymerizace. Výchozí koncentrace základních reaktantů v polymerizační směsi byly tyto: koncentrace monomeru [MON]₀ = 0,6; 0,3; 0,12; 0,055 nebo 0,03 mol/l, koncentrace katalyzátoru [KAT]₀ = 6, 24 mmol/l. Objem reakční směsi byl 4 - 53 ml.

V případě kopolymerizace byl PhA přidán k roztoku druhého monomeru a poté byl tento roztok přidán k roztoku katalyzátoru, čímž byla opět zahájena polymerizace.

Průběh polymerizace byl sledován v čase metodami SEC (SEC/PS a SEC/MALS) souběžně. První vzorek byl odebrán a analyzován po 5 minutách po začátku polymerizace. Další odběry byly prováděny v hodinových intervalech po dobu, kdy byla reakční směs homogenní. Poslední odběr byl odebírán většinou po 3-5 h polymerizace. Bylo odebíráno 20 µl reakční směsi, které byly rozpuštěny v 1,5 ml THF. Pomocí mikrostříkačky Hamilton bylo injektováno 20 µl roztoku do aparatury SEC/PS a 50 µl roztoku do aparatury SEC/MALS. Terminace reakce v homogenní reakční směsi byla provedena převedením reakční směsi do methanolu (50 ml), kde se vzniklý polymer vysrážel. Vysrážený polymer byl oddělen filtrací přes fritu, na fritě promýván methanolem a vysušen za laboratorní teploty. Výtěžek polymeru, Y [%], byl stanoven gravimetricky. Hodnoty Y [%] v průběhu polymerizace byly vypočteny z ploch píků získaných chromatografickou metodou SEC/PS. V případě, že se polymer samovolně vysrážel v průběhu polymerizace (tzn. došlo k sesítování makromolekul), byla vzniklá sraženina nejprve promyta polymerizačním rozpouštědlem a teprve poté převedena do methanolu a zpracována výše uvedeným způsobem. Promytí pomocí polymerizačního rozpouštědla bylo prováděno s cílem oddělit z produktu rozpustný podíl. Původně rozpustný polymer svojí rozpustností v průběhu izolace ztrácel.

4.3 Metody

4.3.1 Size exclusion chromatography – SEC

Pro molekulárně hmotnostní charakterizaci polymerů a sledování průběhu polymerizace byla použita metoda SEC

4.3.1.1 Princip

Principem metody je chromatografická separace vysokomolekulárních látek na základě jejich velikosti, přesněji na základě hydrodynamického objemu V_H definovaného vztahem (1).⁴³

$$V_H = 0,4 [\eta] \cdot M/N_A \quad (1)$$

Kde M je relativní molekulová hmotnost makromolekuly, N_A je Avogadrova konstanta, $[\eta]$ je vnitřní viskozita roztoku makromolekul (nazývaná též někdy „limitní viskozitní číslo“).

Metoda SEC je založena na difúzi molekul stanovované látky (v našem případě polymeru) do vnitřních pórů gelu, kterým je kolona naplněna a protéká jí rozpouštědlo (mobilní fáze). Během průchodu analytu kolonou, difundují makromolekuly do pórů gelu. Menší makromolekuly difundují velmi dobře a proto setrvávají v koloně nejdéle, větší makromolekuly difundují hůře nebo se v gelu vůbec nezachytí, a proto se v koloně zdržují nejkratší dobu. Na výstupu z kolony se proto nejprve objeví největší molekuly analyzovaného vzorku a s narůstajícím retenčním časem pak molekuly stále menší. Konkrétním parametrem, na základě kterého se makromolekuly v koloně dělí, je hydrodynamický objem makromolekuly, který zjednodušeně vyjadřuje objem, který makromolekula v příslušném rozpouštědle zaujímá.⁴⁴

Na výstupu z kolon musí být vždy zařazen koncentrační detektor - např. diferenciální refraktometr nebo spektrofotometr. Záznamem tohoto detektoru je většinou jeden široký pik, který představuje jistou formu distribuce (rozdělení) relativních molekulových hmotností v daném polymerním vzorku. Pokud je na výstupu z kolon pouze koncentrační detektor, je nutno kolony okalibrovat pomocí série standardů se známou hodnotou relativní

molekulové hmotnosti. V našem případě byla použita série lineárních polystyrenových (PS) standardů od firmy Polymer Laboratorie (Bristol, UK) s úzkými distribucemi molekulových hmotností v rozsahu $2 \cdot 10^2$ - $2 \cdot 10^6$. Metoda používající tuto kalibraci bude dále v této práci označena, jako metoda SEC/PS. Je nutno zdůraznit, že pokud jsou touto metodou analyzovány polymery jiné než PS, získají se tzv. zdánlivé hodnoty molekulárně hmotnostních charakteristik, které se mohou od hodnot skutečných odlišovat. Důvodem možných odlišností je jiná závislost hydrodynamického objemu na relativní molekulové hmotnosti u PS a u analyzovaného polymeru. Výraznou odlišnost je třeba předpokládat při analýze větvených polymerů.

Kromě koncentračního detektoru může být též na výstupu z kolon zařazen některý z detektorů absolutních hodnot relativních molekulových hmotností, které jednotlivým frakcím na koloně rozděleného polymeru přiřazuje přímo skutečné (kalibrací nezkreslené) hodnoty molekulových hmotností. V našem případě byl použit detektor víceúhlového rozptylu světla (MALS - z anglického Multi Angle Light Scattering). Metoda využívající této detekce bude dále označována jako SEC/MALS.

4.3.1.2 Zpracování výstupů analýz

Pro určení molekulárně hmotnostních charakteristik analyzovaných polymerů metodou SEC/PS byla nejprve provedena kalibrace kolon. Kalibrací byla získána závislost $\log M_{PS}$ na t_r , kde M_{PS} je molekulová hmotnost PS standardu a t_r je retenční čas odpovídající maximu píku. Tuto závislost definuje vztah (2).

$$\log M_{PS} = -0,00059t_r^3 + 0,05557t_r^2 - 1,95708t_r + 28,4819 \quad (2)$$

Na základě kalibrace kolon nebo pomocí MALS detektoru, lze každé frakci analyzovaného vzorku přiřadit hodnotu relativní molekulové hmotnosti a relativní zastoupení této frakce ve vzorku. Počítačovým zpracováním jsou pak určeny tyto charakteristiky: (i) číselný střed molekulové hmotnosti (M_n), (ii) hmotnostní střed molekulové hmotnosti (M_w) a (iii) zetový střed molekulové hmotnosti (M_z). Tyto charakteristiky jsou definovány vztahy (3 – 5).

$$M_n = \sum M_i (n_i/n) \quad (3)$$

$$M_w = \sum M_i (m_i/m) \quad (4)$$

$$M_z = \sum [(M_i)^2 m_i / \sum M_i m_i] \quad (5)$$

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

4.3.1.3 Experimentální uspořádání SEC/PS - DAD

Tato metoda byla použita k průběžnému sledování reakční směsi, v rámci kterého bylo pro každou frakci analyzovaného vzorku polymeru sejmuto UV/vis spektrum v oboru vlnových délek 230-750 nm pomocí UV/vis detektoru s diodovým polem (Daode Array Detector, zkratka DAD).

SEC aparatura byla složena z vysokotlaké pumpy (Agilent Series 1100), ze šesticestného dávkovacího ventilu (Rheodyne) a ze tří kolon Mixed B, Mixed C, Mixed E se styragelovou náplní (Polymer Laboratories Bristol, UK) v sériovém uspořádání. Jako mobilní fáze byl použit THF s průtokovou rychlostí 0,7 ml/min.

Na kolony bylo pomocí mikrostříkačky Hamilton vždy injektováno 20 μ l analyzovaného vzorku.

K detekci byl použit detektor DAD Hewlett Packard series 1100, opatřený deuteriovou a wolframovou lampou. Pro všechny analýzy byla zvolena frekvence sbírání spekter 5 spekter za sekundu. Primárním výstupem analýzy byl SEC chromatogram, získaný s použitím vlnové délky detektoru $\lambda = 254$ nm. Při této vlnové délce nezávisí koncentrační odezva detektoru na molekulové hmotnosti analyzovaného polymeru odvozeného od 1,3-DEB nebo 1,4-DEB, neboť při této vlnové délce absorbují pouze postranní skupiny polymeru. Sekundárním výstupem analýzy je závislost charakteru spektra na retenčním čase, a tedy na molekulové hmotnosti polymeru.

4.3.1.4 Experimentální uspořádání SEC/MALS

Aparatura byla složena z vysokotlaké pumpy (Agilent Series 1100), ze šesticestného dávkovacího ventilu (Rheodyne) a ze dvou kolon Mixed C, Mixed E se styragelovou náplní (Polymer Laboratories Bristol, UK) v sériovém uspořádání. K detekci byl na konec kolony zařazen diferenciální refraktometr (Optilab, Wyatt Technology) a detektor rozptylu světla (Dawn EOS, Wyatt technology) Multi Angle Light Scattering (MALS) pracujícím na 18 úhlech. Jako mobilní fáze byl použit THF s průtokovou rychlostí 1 ml/min.

Na kolony bylo pomocí mikrostříkačky Hamilton vždy injektováno 50 μ l analyzovaného vzorku.

Data z MALS detektoru byla vyhodnocena pomocí programu Astra, díky kterému byly získány absolutní hodnoty relativních molekulových hmotností a absolutní středy relativních molekulových hmotností M_n , M_w , M_z a dále byly získány hodnoty gyračních poloměrů jednotlivých frakcí makromolekul R_g . Gyrační poloměr je veličina udávající informaci o velikosti makromolekul v roztoku.

4.3.2 Nukleární magnetická rezonance – NMR

^1H NMR analýzy byly prováděny na spektrometru Varian Unity Inova 400. Vzorky byly rozpuštěny a měřeny v CD_2Cl_2 s přidavkem TMS. Měření provedl RNDr. J. Zedník, PhD. (KMFCH).

4.3.3 DR UV/vis spektroskopie v pevné fázi

UV/vis spektra byla měřena na spektrometru Perkin-Elmer Lambda-950, vybaveném integrační sférou Spectralon. Práškový vzorek (rozetřený v achátové misce) byl umístěn v křemenné kyvetě. Měření provedl RNDr. Hynek Balcar, CSc. (ÚFCH JH AV ČR).

4.3.4 Infračervená spektroskopie

Produkty vzniklé polymerizací byly analyzovány pomocí infračervené spektroskopie na přístroji Nicolet Magna IR 760. Vzorky byly měřeny metodou difúzní reflexe - DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) a před samotným měřením byly ředěny KBr. Při měření monomeru 1,3-DEB, byly použity destičky z bromidu draselného, mezi které byla kápnuta kapka monomeru. Destičky byly upevněny do držáku, který byl poté umístěn do přístroje.

4.3.5 Měření specifického povrchu polymerů

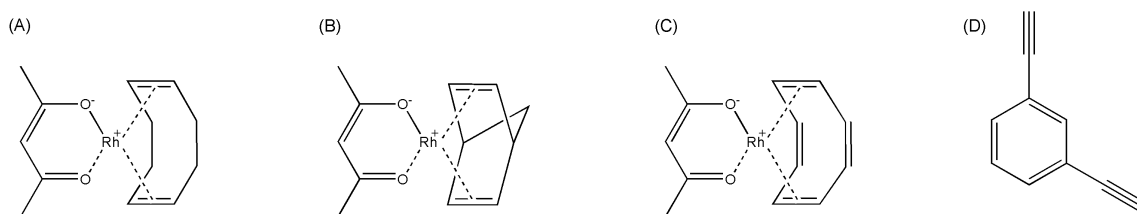
Určení specifického povrchu (S_{BET}) polymerů bylo provedeno pomocí proměření adsorpce dusíku a to na přístroji Acusorb 2100E Micrometrics. Měření a vyhodnocení metodou BET provedl Ing. A. Zukal, CSc. na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR v Praze. Metoda BET představuje způsob vyhodnocení závislosti množství adsorbovaného plynu na povrchu pevného materiálu na tlaku tohoto plynu v aparatuře při konstantní teplotě.

V roce 1938 byla publikována práce, ve které byla metoda BET popsána. Tuto metodu navrhli tři američtí vědci Stephen Brunauer, Paula H. Emmett a Edward Teller, podle kterých dostala i své jméno (Brunauer, Emmett a Teller - BET).⁴⁵

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Polymerizace 1,3-DEB katalyzovaná komplexy [Rh(diene)acac] v prostředí THF

Pro tuto práci byly vybrány tři katalyzátory: komplexy (i) [Rh(COD)acac], (ii) [Rh(NBD)acac] a (iii) [Rh(COT)acac] (Obr 5.1A - 5.1C). A byla testována jejich aktivita při polymerizaci 1,3-DEB (Obr 5.1D) v prostředí THF.



Obr. 5.1 Komplexy [Rh(COD)acac] (A), [Rh(NBD)acac] (B), [Rh(COT)acac] (C) a monomer 1,3-DEB (D).

U všech katalyzátorů bylo prokázáno, že transformují 1,3-DEB na vysokomolekulární produkt poly(1,3-DEB). Výsledky získané v průběhu monitorování jsou uvedeny v Tab. 5.1. Z této tabulky je vidět, že výtěžek nad 50 % byl dosažen pouze u reakce katalyzované komplexem [Rh(NBD)acac]. Výtěžek polymeru dosažený na testovaných katalyzátorech klesá v řadě: [Rh(NBD)acac] > [Rh(COD)acac] > [Rh(COT)acac].

Reakční směsi byly v průběhu polymerizace sledovány metodou SEC/PS a metodou SEC/MALS. Výstupem těchto metod jsou molekulárně hmotnostní charakteristiky produktu v reakční směsi odebrané v daném čase polymerizace. Z Tab. 5.1 je zřejmé, že tyto molekulárně hmotnostní charakteristiky s narůstající dobou polymerizace vzrůstají. Dále je také patrný výrazný rozdíl mezi hodnotami určenými metodou SEC/PS a SEC/MALS. Pokaždé ovšem platí, že hodnoty získané SEC/MALS jsou výrazně vyšší, než hodnoty získané metodou SEC/PS. Tento rozdíl je dán faktem, že metodou SEC/PS, která využívá kalibrace standardy lineárního PS, jsou získány pouze zdánlivé hodnoty oproti skutečným hodnotám určeným metodou SEC/MALS.

Pro další aplikace je vhodné znát rozsah větvení daného polymeru. Z poměru hodnot

hmotnostních středů molekulové hmotnosti získaných metodou SEC/MALS a SEC/PS můžeme usuzovat na rozsah větvení získaného produktu.

Z Tab. 5.1 je zřejmé, že v závislosti na dienovém ligandu komplexu klesá u polymerního produktu podíl $M_w(\text{SEC/MALS})/M_w(\text{SEC/PS})$ v řadě (COD) > (COT). V případě komplexu [Rh(NBD)acac] nebylo možné provést molekulárně hmotnostní charakterizaci metodou SEC/PS, neboť v reakčním systému v průběhu polymerizace docházelo k postupnému pomalému srážení produktu již od počátku reakce. Aparatura SEC/PS nebyla vybavena dostatečně účinným mikrofilmem na vstupu do kolony, který by dokonale odfiltroval vznikající drobné částičky sraženiny polymeru.

Na základě získaných dat (Tab. 5.1) byl pro další experimenty vybrán katalyzátor [Rh(COD)acac], zejména proto, že reakční směs s tímto katalyzátorem dovozovala nejdetailnější monitorování průběhu reakce (dostatečná rozpustnost produktu a hodnoty gyračního poloměru $R_g > 10$ nm, což dovozuje jejich spolehlivé stanovení).

Tab. 5.1 Výtěžek a molekulárně hmotnostní charakteristiky poly(1,3-DEB) dosažené při polymerizaci 1,3-DEB, katalyzované katalyzátory typu [Rh(diene)acac]. Počáteční koncentrace monomeru, $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,6$ mol/l, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6$ mmol/l. THF, laboratorní teplota.

Č.	Katalyzátor	t [min]	Y [%]	SEC/PS		SEC/MALS		$M_w(\text{SEC/MALS})/$ $M_w(\text{SEC/PS})$
				$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	
1a	[Rh(NBD)acac]	5	34	-	-	2700	2400	-
1b	[Rh(NBD)acac]	60	52	-	-	3600	3300	-
1c	[Rh(NBD)acac]	180	52	nerozpustné		nerozpustné		-
2a	[Rh(COD)acac]	5	13	21	13	52	34	2,5
2b	[Rh(COD)acac]	60	45	42	20	140	38	3,3
2c	[Rh(COD)acac]	120	43	55	22	230	54	4,2
2d	[Rh(COD)acac]	180	45	72	24	330	61	4,6
3a	[Rh(COT)acac]	5	5	26	17	39	28	1,5
3b	[Rh(COT)acac]	60	20	50	23	120	85	2,4
3c	[Rh(COT)acac]	120	29	69	26	110	100	1,6
3d	[Rh(COT)acac]	180	34	92	30	240	180	2,6

5.2 Polymerizace 1,3-DEB katalyzovaná komplexem [Rh(COD)acac] - vliv rozpouštědla a složení reakční směsi

S použitím [Rh(COD)acac] byla sledována transformace 1,3-DEB na vysokomolekulární produkt poly(1,3-DEB) v různých rozpouštědlech.

Byla sledována čtyři různá rozpouštědla a to (i) 1,4-dioxan, (ii) THF, (iii) CH₂Cl₂ a (iv) methanol. Výsledky jsou uvedeny v Tab 5.2. Při použití všech sledovaných rozpouštědel byl vzniklý polymer po izolaci totálně nerozpustný v THF a CHCl₃. Příčinou nerozpustnosti polymeru je vysoký rozsah větvení případně sesíťování poly(1,3-DEB).

Tab. 5.2 Výtěžek a molekulárně hmotnostní charakteristiky poly(1,3-DEB) dosažené při polymerizaci 1,3-DEB katalyzované [Rh(COD)acac] v různých rozpouštědlech. Počáteční koncentrace monomeru, [1,3-DEB]₀ = 0,6 mol/l, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, [Rh] = 6 mmol/l, laboratorní teplota.

Č.	Rozpouštědlo	<i>t</i> [min]	<i>Y</i> [%]	SEC/PS		SEC/MALS		<i>M_w</i> (SEC/MALS)/ <i>M_w</i> (SEC/PS)
				<i>M_w</i> · 10 ⁻³	<i>M_n</i> · 10 ⁻³	<i>M_w</i> · 10 ⁻³	<i>M_n</i> · 10 ⁻³	
1a	1,4-dioxan	5	6,5	44	27	120	63	2,7
1b	1,4-dioxan	60	54	110	42	650	220	5,9
1c	1,4-dioxan	120	54	180	48	1600	1100	8,9
1d	1,4-dioxan	180	56	200	46	3400	2600	17
2a	THF	5	9,0	21	13	52	34	2,5
2b	THF	60	32	42	20	140	38	3,3
2c	THF	120	30	55	22	230	54	4,2
2d	THF	180	31	72	24	330	61	4,6
3a	CH ₂ Cl ₂	5	nestano- veno ^{a)}	210	120	290	27	1,4
3b	CH ₂ Cl ₂	180	64	nerozpustné				-
4	methanol	180	32	nerozpustné				-

^{a)} Rozpustné pouze částečně.

Z Tab. 5.2 je zřejmé, že v prostředí CH₂Cl₂ je dosaženo uspokojivého výtěžku 64 %, přičemž v tomto rozpouštědle se polymer v průběhu reakce poměrně brzy sráží a to již po 10 minutách. V prostředí methanolu se polymer sráží již od počátku reakce. V prostředí 1,4-dioxanu i THF zůstává vznikající poly(1,3-DEB) po dobu 180 minut rozpuštěn v reakční směsi, nicméně po terminaci polymerizace (převedení reakční směsi do

methanolu), se poly(1,3-DEB) stává totálně nerozpustný. K postupnému srážení polymeru dochází i bez přídavku methanolu, a to v důsledku prodloužení reakční doby výrazně nad 180 minut. Ke srážení docházelo mezi 4-8 hodinou reakce. Informace o rozpustnosti poly(1,3-DEB) shrnuje Tab. 5.3. V průběhu polymerizace v prostředí 1,4-dioxanu narůstal výrazně podíl $M_w(\text{SEC/MALS})/M_w(\text{SEC/PS})$ (oproti systému v THF), nicméně i přes tento výrazný nárůst zůstával polymer po dobu 180 minut rozpuštěný.

Tab. 5.3 Rozpustnost poly(1,3-DEB) v průběhu přípravy a po izolaci.

Polymerizační rozpouštědlo	Rozpustnost při polymerizaci	Rozpustnost po izolaci
THF	minimálně 180 minut	nerozpustný
1,4-dioxan	minimálně 180 minut	nerozpustný
CH ₂ Cl ₂	~ 5 - 10 minut	nerozpustný
methanol	nerozpustný	nerozpustný

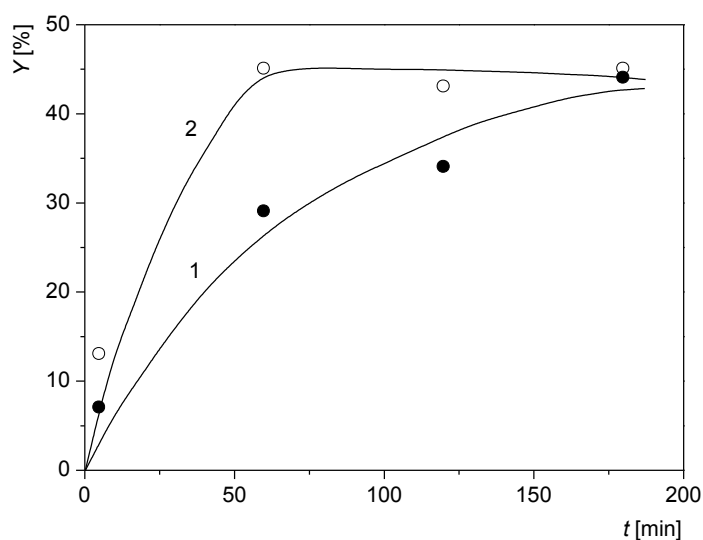
V prostředí THF byl dále studován vliv koncentrace monomeru a katalyzátoru na průběh polymerizace. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 5.4. Z této tabulky je zřejmé, že s narůstající koncentrací monomeru (Tab. 5.4, experiment 1 - 3) se výtěžek reakce příliš nemění. Při nejvyšší sledované koncentraci monomeru (1,2 mol/l) (Tab. 5.4, experiment 3 a 4), se však polymer sráží z reakční směsi a to již po 1 minutě reakce. Z Tab. 5.4 je dále patrný mírný nárůst hodnot M_w a M_n s rostoucí koncentrací monomeru (Tab. 5.4, experiment 1 a 2). Grafické znázornění výtěžku polymeru v závislosti na čase v průběhu reakce je uvedeno na Obr. 5.2 (experiment 1 a 2). Z Obr. 5.2 je zřejmé, že polymerizace byla rychlá v počáteční fázi (60 minut), později se rychlost reakce výrazně snížila. Z Obr. 5.3 - 5.5 je patrné, že po celou dobu reakce výrazně narůstala molekulová hmotnost produktu, a to i tehdy, kdy se celkový výtěžek polymeru zvyšoval pouze nepatrně. Ukazuje se tedy, že v pozdějších reakčních časech ($t > 1$ hodina) je nárůst molekulové hmotnosti možno jednoznačně připsat spojování již vzniklých makromolekul do větších celků. Tato představa je i v souladu s narůstající hodnotou poměru $M_w(\text{SEC/MALS})/M_w(\text{SEC/PS})$ (Obr. 5.6). Tento poměr není výrazně ovlivněn výchozí koncentrací monomeru (Tab. 5.4).

Vliv koncentrace katalyzátoru byl sledován při nejvyšší studované koncentraci monomeru (1,2 mol/l), s cílem zjistit, zda výrazné snížení molárního poměru monomer/katalyzátor, nepřispěje k vyšší rozpustnosti vznikajícího produktu. Z

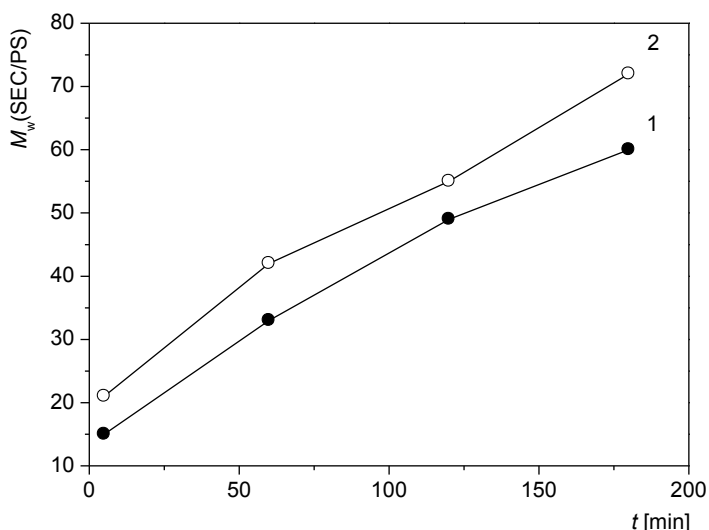
experimentů 3 a 4 (Tab. 5.4) je zřejmé, že při obou testovaných koncentracích katalyzátoru byl průběh reakce obdobný, polymer se srážel téměř ihned po zahájení reakce (po 1 minutě).

Tab. 5.4 Výtěžek a molekulárně hmotnostní charakteristiky poly(1,3-DEB) dosažené při polymerizaci 1,3-DEB, katalyzované [Rh(COD)acac] při různých koncentracích monomeru a katalyzátoru. THF, laboratorní teplota.

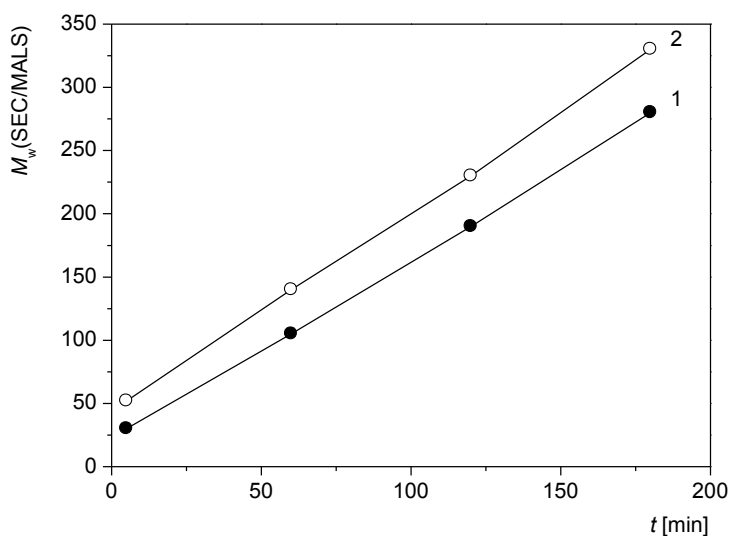
Č.	[Rh] ₀ [mmol/l]	[1,3-DEB] ₀ [mol/l]	t [min]	Y [%]	SEC/PS		SEC/MALS		M _w (SEC/MALS)/ M _w (SEC/PS)
					M _w · 10 ⁻³	M _n · 10 ⁻³	M _w · 10 ⁻³	M _n · 10 ⁻³	
1a	6	0,3	5	7	15	10	30	19	2,0
1b	6	0,3	60	29	33	14	105	40	3,2
1c	6	0,3	120	34	49	16	190	54	3,9
1d	6	0,3	180	44	60	16	280	68	4,7
2a	6	0,6	5	13	21	13	52	34	2,5
2b	6	0,6	60	45	42	20	140	38	3,3
2c	6	0,6	120	43	55	22	230	54	4,2
2d	6	0,6	180	45	72	24	330	61	4,6
3	6	1,2	180	49	nerozpustné		nerozpustné		-
4	24	1,2	180	53	nerozpustné		nerozpustné		-



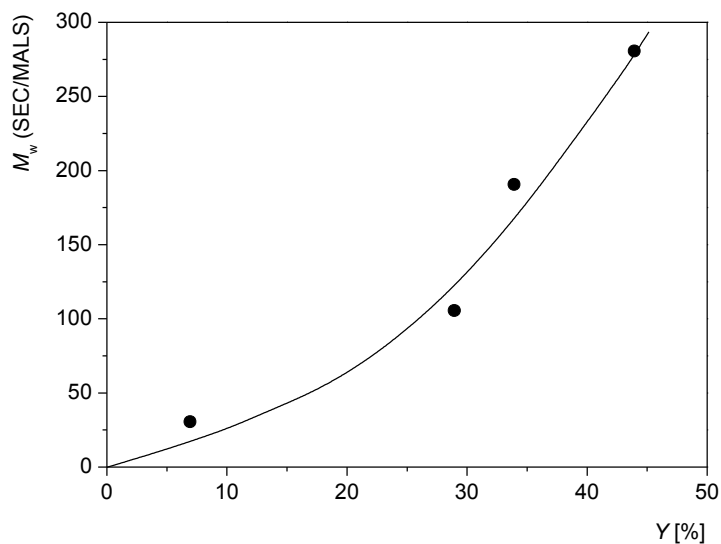
Obr. 5.2 Závislost výtěžku polymeru, Y [%], na reakčním čase, t [min], při polymerizaci 1,3-DEB katalyzované [Rh(COD)acac] v THF. Počáteční koncentrace monomeru, [1,3-DEB]₀ = 0,3 mol/l (1) a [1,3-DEB]₀ = 0,6 mol/l (2), koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, [Rh] = 6 mmol/l, laboratorní teplota.



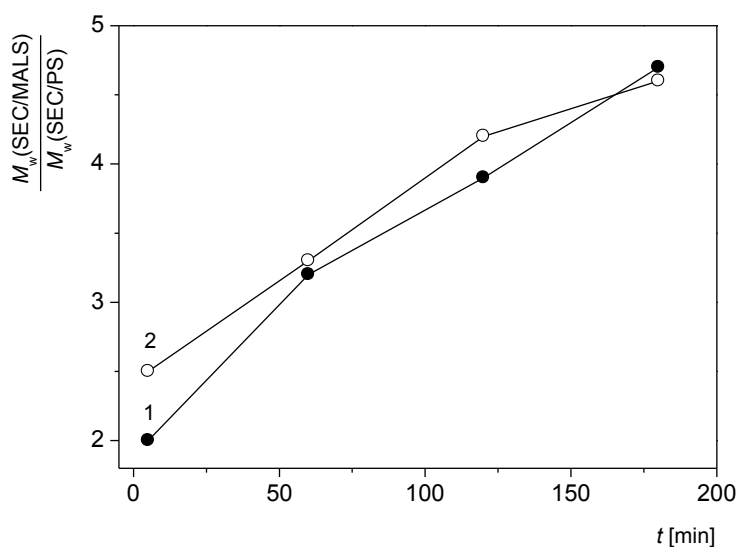
Obr. 5.3 Závislost hmotnostních středů relativní molekulové hmotnosti polymeru, $M_w(\text{SEC/PS})$, na reakčním čase, t [min], při polymerizaci 1,3-DEB katalyzované $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v THF. Počáteční koncentrace monomeru, $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,3$ mol/l (1) a $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,6$ mol/l (2), koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6$ mmol/l, laboratorní teplota.



Obr. 5.4 Závislost hmotnostních středů relativní molekulové hmotnosti polymeru, $M_w(\text{SEC/MALS})$, na reakčním čase, t [min], při polymerizaci 1,3-DEB katalyzované $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v THF. Počáteční koncentrace monomeru, $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,3$ mol/l (1) a $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,6$ mol/l (2), koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6$ mmol/l, laboratorní teplota.



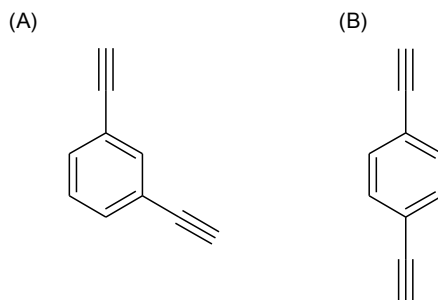
Obr. 5.5 Závislost hmotnostních středů relativní molekulové hmotnosti polymeru, $M_w(\text{SEC/MALS})$, na výtěžku, Y [%], při polymerizaci 1,3-DEB katalyzované $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v THF. Počáteční koncentrace monomeru, $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,3 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 5.6 Závislost poměru hmotnostních středů relativní molekulové hmotnosti polymeru získaných metodami SEC/MALS a SEC/PS, na reakčním čase, t [min], při polymerizaci 1,3-DEB katalyzované $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v THF. Počáteční koncentrace monomeru, $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,3 \text{ mol/l}$ (1) a $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ (2), koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

5.3 Vliv polohy ethynylových substituentů na benzenovém kruhu na polymerizaci katalyzovanou [Rh(COD)acac] v THF

V rámci této kapitoly byla studována polymerizace dvou výchozích bifunkčních monomerů 1,3-DEB (Obr 5.7 A) a 1,4-DEB (Obr 5.7 B). Monomery se liší vzájemnou polohou ethynylových skupin na benzenovém jádře. Polymerizace byly vždy katalyzovány [Rh(COD)acac] v prostředí THF.



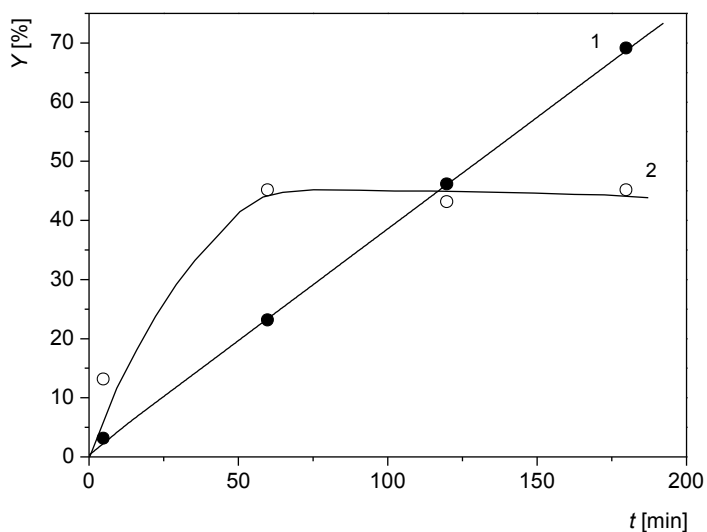
Obr 5.7 Struktura 1,3-DEB (A) a 1,4-DEB (B).

Výsledky této srovnávací studie jsou uvedeny v Tab. 5.5. a na Obr. 5.8-5.9. Obdobně jako 1,3-DEB byl i 1,4-DEB transformován na vysokomolekulární polymer, u kterého v průběhu polymerizace narůstalo větvení (Obr. 5.10). Poly(1,4-DEB) byl v počáteční fázi reakce (cca 180 min) rozpustný v reakční směsi, mezi 5. až 8. hodinou od zahájení polymerizace se pak (v důsledku síťování) začal z reakční směsi srážet. Obdobně jako poly(1,3-DEB) byl i poly(1,4-DEB) po izolaci totálně nerozpustný. Získané výsledky ukazují podobné polymerizační chování 1,3-DEB i 1,4-DEB a to zejména s ohledem na nárůst hodnot $M_w(\text{SEC/MALS})$ a poměrů $M_w(\text{SEC/MALS})/M_w(\text{SEC/PS})$ s reakčním časem (obdobný časový nárůst větvení polymerních řetězců odvozených od obou monomerů). Jistý rozdíl v chování 1,3-DEB a 1,4-DEB je patrný při srovnání (i) časových závislostí výtěžku polymerizace (Obr. 5.8) a (ii) finálního výtěžku po 180 min reakce (Tab. 5.5). Rozdílný charakter Y vs. t křivek na Obr 5.8 může svědčit o tom, že v případě systému s 1,4-DEB dochází k výraznému zabudování monomeru do polymerních řetězců i při vyšších konverzích monomeru. V případě systému s 1,3-DEB probíhá při vyšších monomerních konverzích spíše propojování již vzniklých polymerních řetězců přes postranní nezreagované ethynylové skupiny. Tato úvaha je podpořena i rozdílným tvarem

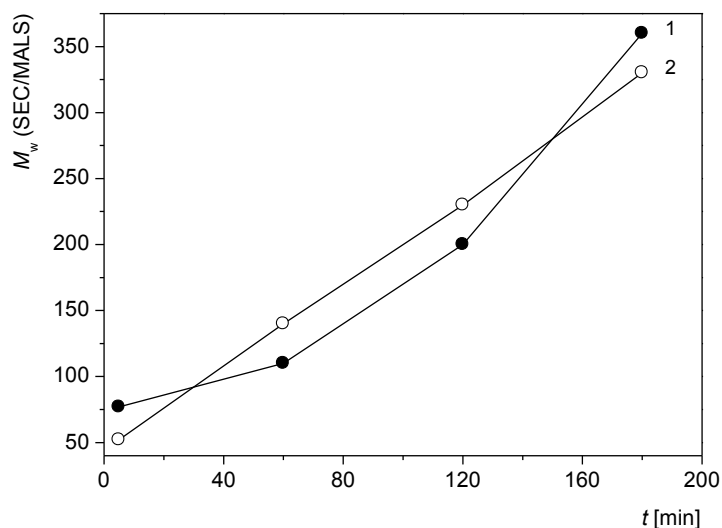
křivka $M_w(\text{SEC/MALS})$ vs. t pro polymerizační systémy s 1,3-DEB a 1,4-DEB (Obr. 5.9).

Tab. 5.5 Výtěžek a molekulárně hmotnostní charakteristiky poly(1,3-DEB) a poly(1,4-DEB) dosažené při polymerizaci 1,3-DEB a 1,4-DEB katalyzované $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$. Počáteční koncentrace monomerů, $[\text{MON}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$. THF, laboratorní teplota.

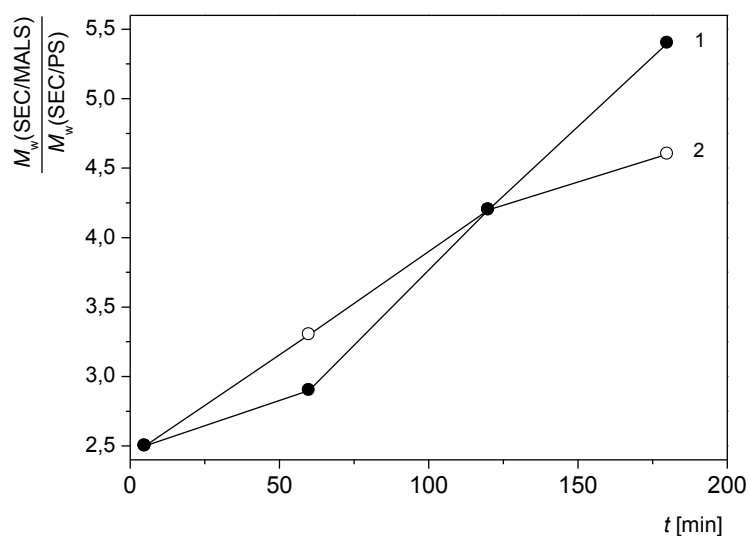
Monomer	t [min]	Y [%]	SEC/PS		SEC/MALS		$M_w(\text{SEC/MALS})/$ $M_w(\text{SEC/PS})$
			$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	
1,3-DEB	5	13	21	13	52	34	2,5
	60	45	42	20	140	38	3,3
	120	43	55	22	230	54	4,2
	180	45	72	24	330	61	4,6
1,4-DEB	5	3	31	24	77	73	2,5
	60	23	38	24	110	59	2,9
	120	46	48	25	200	100	4,2
	180	69	67	29	360	91	5,4



Obr. 5.8 Závislost výtěžku polymeru, Y [%], na reakčním čase, t [min], při polymerizaci 1,4-DEB (1) a 1,3-DEB (2), katalyzované $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v THF. Počáteční koncentrace monomerů $[\text{MON}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 5.9 Závislost hmotnostních středů relativní molekulové hmotnosti polymeru, $M_w(\text{SEC/MALS})$, na reakčním čase, t [min], při polymerizaci 1,4-DEB (1) a 1,3-DEB (2), katalyzované $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v THF. Počáteční koncentrace monomerů $[\text{MON}]_0 = 0,6$ mol/l, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6$ mmol/l, laboratorní teplota.



Obr. 5.10 Závislost poměru hmotnostních středů relativní molekulové hmotnosti polymeru získaných metodami SEC/MALS a SEC/PS, na reakčním čase, t [min], při polymerizaci 1,4-DEB (1) a 1,3-DEB (2), katalyzované $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v THF. Počáteční koncentrace monomerů, $[\text{MON}]_0 = 0,6$ mol/l, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6$ mmol/l, laboratorní teplota.

5.4 Kopolymerizace 1,3-DEB a 1,4-DEB s PhA katalyzovaná [Rh(COD)acac]

Důvodem proč byla provedena studie kopolymerizace bifunkčních monomerů (1,3-DEB nebo 1,4-DEB) (Obr. 5.7) s monofunkčním PhA byla idea, že přidání monofunkčního monomeru do reakční směsi by mohlo vést ke zvýšení rozpustnosti vzniklého kopolymeru. V reakční směsi by se totiž snížil počet volných ethynylových skupin, které by mohly spolu reagovat a vytvářet tak nerozpustnou polymerní síť. Při kopolymerizaci byly použity dva různé výchozí molární poměry monomerů [PhA]/[DEB] a to [PhA]/[DEB] = 1/1; 10/1. Výsledky byly dále porovnány s výsledky získanými při homopolymerizaci monomerů DEB.

Z Tab. 5.6 je zřejmé, že v systémech obsahujících 1,3-DEB se zvyšujícím se poměrem [PhA]/[DEB] vzrůstá výtěžek reakce. Při kopolymerizaci 1,4-DEB s PhA je výtěžek na poměru [PhA]/[DEB] prakticky nezávislý.

Tab. 5.6 Výtěžky Y [%] poly(1,3-DEB) a poly(1,4-DEB) dosažené při homopolymerizaci 1,3-DEB a 1,4-DEB a kopolymerizaci 1,3-DEB a 1,4-DEB s PhA katalyzované [Rh(COD)acac], při různých koncentracích monomerů, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[Rh] = 6$ mmol/l. THF, doba reakce 24 hodin, laboratorní teplota.

Monomer	[DEB] [mol/l]	[PhA] [mol/l]	[PhA]/[DEB]	Y [%]	Rozpustnost produktu
1,3-DEB	0,6	0	0	45	nerozpustné
	0,3	0,3	1	57	nerozpustné
	0,05	0,55	10	84	částečně rozpustné
1,4-DEB	0,6	0	0	69	nerozpustné
	0,3	0,3	1	75	nerozpustné
	0,05	0,55	10	72	částečně rozpustné

V rámci této studie nebylo sledováno složení kopolymerů v závislosti na složení kopolymerizační směsi. S ohledem na podobné složení a strukturu monomerních jednotek odvozených od bifunkčních a monofunkčního monomeru by určení složení kopolymeru představovalo poměrně náročný úkol. Nicméně, na základě IČ spekter (viz kapitola 5.5.4.2) lze usuzovat, že produkty kopolymerizací obsahují monomerní jednotky odvozené vždy od obou komonomerů a to v zastoupení podobném jako bylo zastoupení komonomerů v reakční směsi.

Všechny připravené kopolymery byly po izolaci nerozpustné v THF a chloroformu. Nerozpustné byly i kopolymery připravené z reakční směsi o složení [PhA]/[DEB] = 10/1. Ukazuje se tedy, že zabudování malého množství větvících monomerních jednotek (jednotky odvozené od 1,3-DEB nebo 1,4-DEB) do řetězců polyfenylacetylenů způsobí větvení a následné síťování produktu, které vede k jeho nerozpustnosti.

5.5 Charakterizace polymerů a reakčních soustav

Připravené polymery a kopolymery 1,3-DEB a 1,4-DEB, byly žluté až temně červené barvy, pevné nekaučukovité s různou mírou tvrdosti. Všechny polymery po izolaci byly nerozpustné v THF a CHCl_3 .

Polymery byly dále charakterizovány vybranými fyzikálně chemickými metodami a to buď jako pevné látky po izolaci nebo jako polymery rozpuštěné v roztoku v průběhu polymerizace.

5.5.1 Závislost R_g na M

Gyrační poloměr R_g , charakterizuje velikost makromolekuly v roztoku. Tuto veličinu lze využít i pro rozvětvené řetězce. Gyrační poloměr je definován jako odmocnina ze střední kvadratické vzdálenosti jednotlivých částí makromolekuly od jejího těžiště. Z této definice potom vyplývá, že větvené řetězce mají menší gyrační poloměr, než lineární řetězce o stejné molekulové hmotnosti.

Metoda SEC/MALS nám umožňuje pro téměř monodisperzní frakce analyzovaného polymeru současně určit hodnoty molární hmotnosti M a hodnoty gyračního poloměru R_g . Díky této skutečnosti jsme schopni sledovat závislost R_g na M . Tato závislost je nejčastěji popisována vztahem (6)

$$R_g = K \cdot M^\sigma \quad (6)$$

Kde K a σ jsou konstanty závislé pouze na teplotě a jsou specifické pro daný systém polymer-rozpouštědlo.

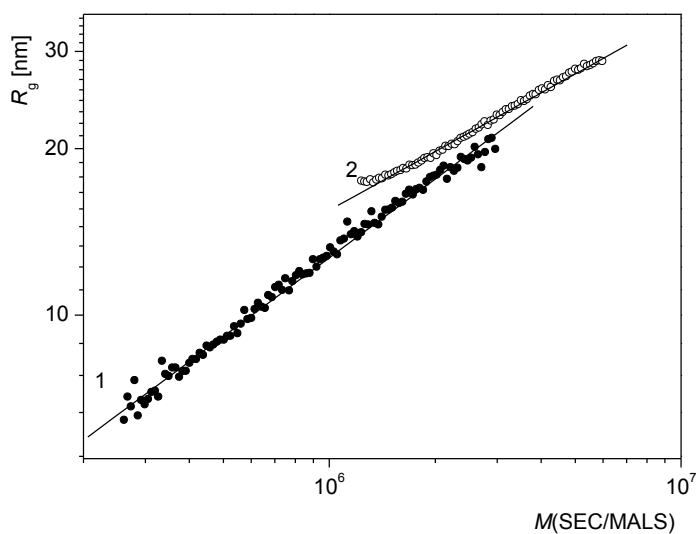
Tyto konstanty je možno určit ze závislosti $\log R_g$ vs. $\log M$ (Obr. 5.11 a Obr. 5.12). Exponent σ je funkcí tvaru a rigidity makromolekul rozpuštěných v daném rozpouštědle. Z teorie vyplývá, že pro kompaktní rozptylující částice platí $\sigma = 1/3$, pro makromolekuly typu tuhých tyček (rod-like macromolecules) pak $\sigma = 1$ a pro makromolekuly typu náhodného klubka (random-coil macromolecules) se hodnota σ pohybuje v rozmezí 0,5 - 0,6.^{46, 47}

Na Obr. 5.11 a Obr. 5.12 jsou znázorněny závislosti $\log R_g$ vs. $\log M$. K analýze byly

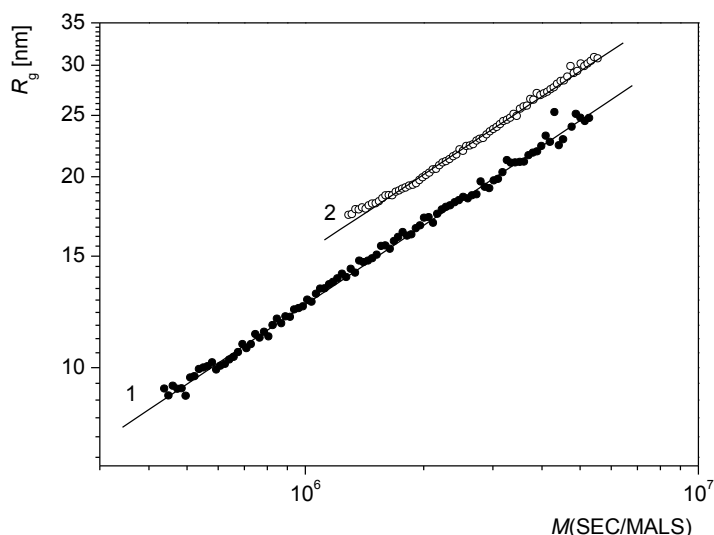
použity vzorky odebírané z reakční směsi před terminací polymerizace. Na Obr. 5.11 jsou dvě závislosti pro poly(1,3-DEB) (Tab. 5.5) a to konkrétně pro časy 120 min (závislost 1) a 300 minut (závislost 2). Je zřejmé, že směrnice přímký pro čas 120 min ($\sigma = 0,47$) odpovídá spíše typu makromolekuly náhodného klubka a pro čas 300 min ($\sigma = 0,35$) spíše typu kompaktní rozptylující částice. Postupné snižování hodnoty směrnice v čase lze připisovat narůstání rozsahu větvení.

Na Obr. 5.12 jsou dvě obdobné závislosti pro poly(1,4-DEB) (Tab. 5.5). Závislost 1 je pro čas 180 minut a závislost 2 je pro čas 300 minut. V obou dvou časech je směrnice přímký téměř shodná ($\sigma = 0,41-0,42$) a odpovídá spíše typu makromolekuly náhodného klubka.

Z porovnání Obr. 5.11 a Obr. 5.12 lze usuzovat na jistý rozdíl v chování sledovaných polymerizačních systémů. Pro polymer získaný z 1,4-DEB nebyla v daném čase metodou SEC/MALS zaznamenaná tvorba kompaktních rozptylujících částic. Tato skutečnost může souviset s různou vzájemnou polohou ethynylových skupin na monomerech 1,3-DEB a 1,4-DEB (Obr. 5.7). Polymer odvozený od 1,3-DEB bude mít totiž větší tendenci tvořit trojdimenzionální konformační strukturu, než polymer odvozený od 1,4-DEB.



Obr. 5.11 Bilogaritmická závislost gyračních poloměrů makromolekul R_g , na molekulové hmotnosti frakcí polymeru M (SEC/MALS) při polymerizaci 1,3-DEB katalyzované [Rh(COD)acac] v THF. Reakční čas 120 minut (1) (směrnice = 0,47) a 300 minut (2) (směrnice = 0,35). Počáteční koncentrace monomeru, $[1,3-DEB]_0 = 0,6$ mol/l, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako Rh, $[Rh] = 6$ mmol/l, laboratorní teplota.

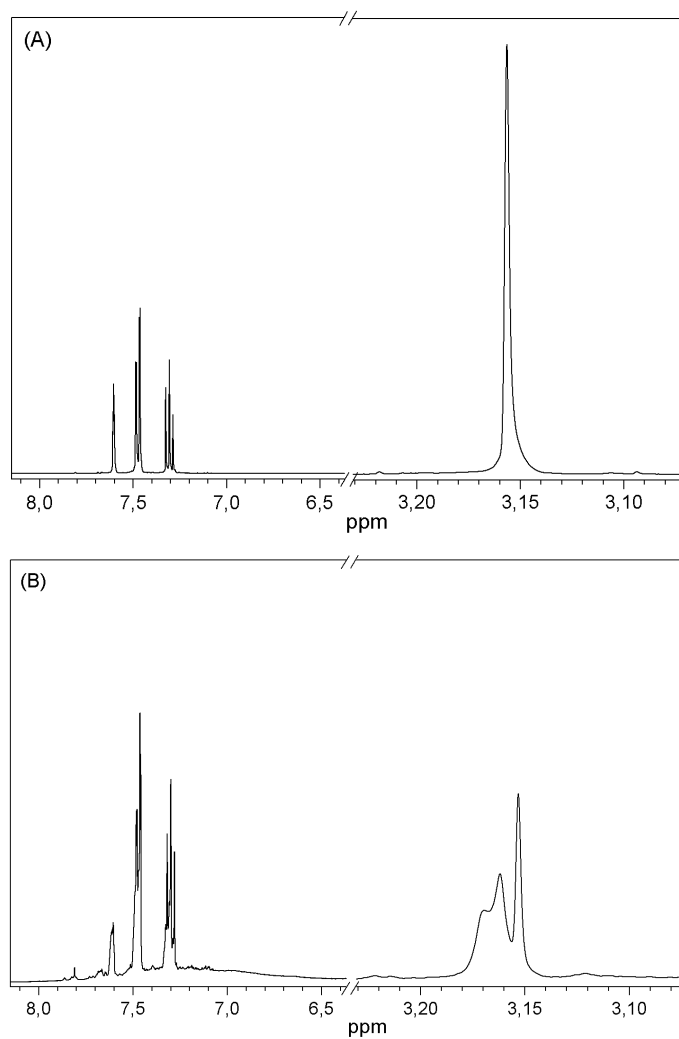


Obr. 5.12 Bilogaritmičká závislost gyračních poloměrů makromolekul R_g , na molekulové hmotnosti frakcí polymeru $M(\text{SEC/MALS})$ při polymerizaci 1,4-DEB katalyzované $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v THF. Reakční čas 180 minut (1) (směrnice = 0,42) a 300 minut (2) (směrnice = 0,41). Počáteční koncentrace monomeru, $[1,4\text{-DEB}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako Rh, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

5.5.2 Monitorování reakce pomocí ^1H NMR

Pomocí metody ^1H NMR byl sledován průběh polymerizace 1,3-DEB, katalyzované $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v prostředí CD_2Cl_2 . Počáteční koncentrace monomeru $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$. Vlastní měření provedl RNDr. J. Zedník, PhD.

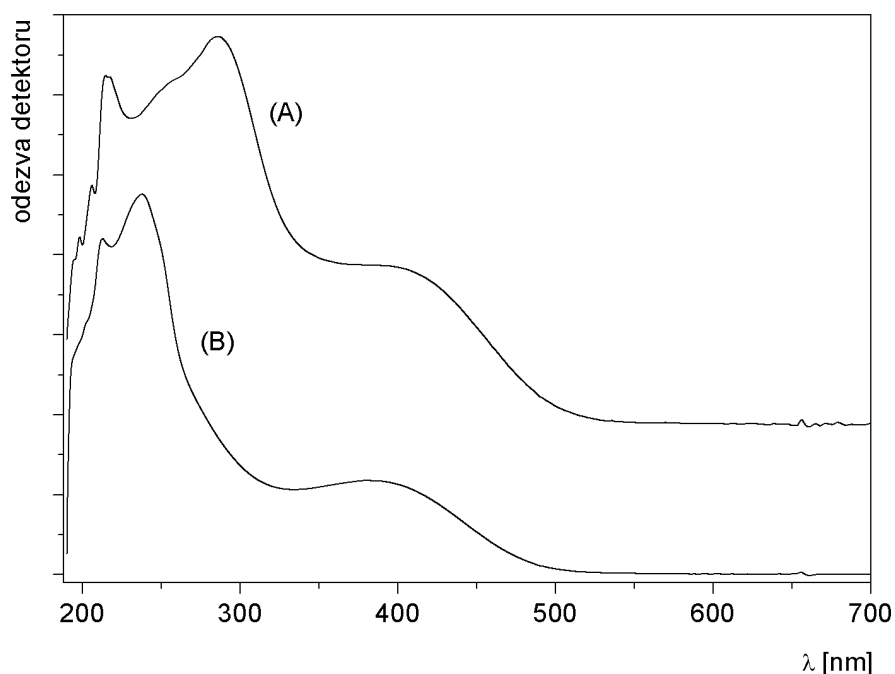
Výsledky shrnuje Obr 5.13. Na tomto obrázku je uvedeno jednak ^1H NMR spektrum monomeru (spektrum A) a jednak spektrum reakční směsi 1,3-DEB/ $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ po 60 minutách reakce (spektrum B). Spektrum monomeru obsahuje (i) signál $\delta = 3,15 \text{ ppm}$, který odpovídá protonům trojné vazby a (ii) tři signály v oblasti $\delta = 7,2\text{-}7,6 \text{ ppm}$ odpovídající aromatickým protonům. Spektrum reakční směsi obsahuje kromě výše uvedených signálů nezreagovaného monomeru, široký signál $\delta = 6,6\text{-}7,9 \text{ ppm}$ odpovídající aromatickým protonům polymeru a protonům hlavního polymerního řetězce a signál s maximem $\delta = 3,165$, který byl přiřazen protonům netransformovaných ethynylových skupin vázaných na postranní fenoly monomerních jednotek.



Obr. 5.13 ^1H NMR spektra 1,3-DEB (A) a poly(1,3-DEB) (B) získané v průběhu polymerizace 1,3-DEB na $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v CD_2Cl_2 , reakční čas 60 minut.

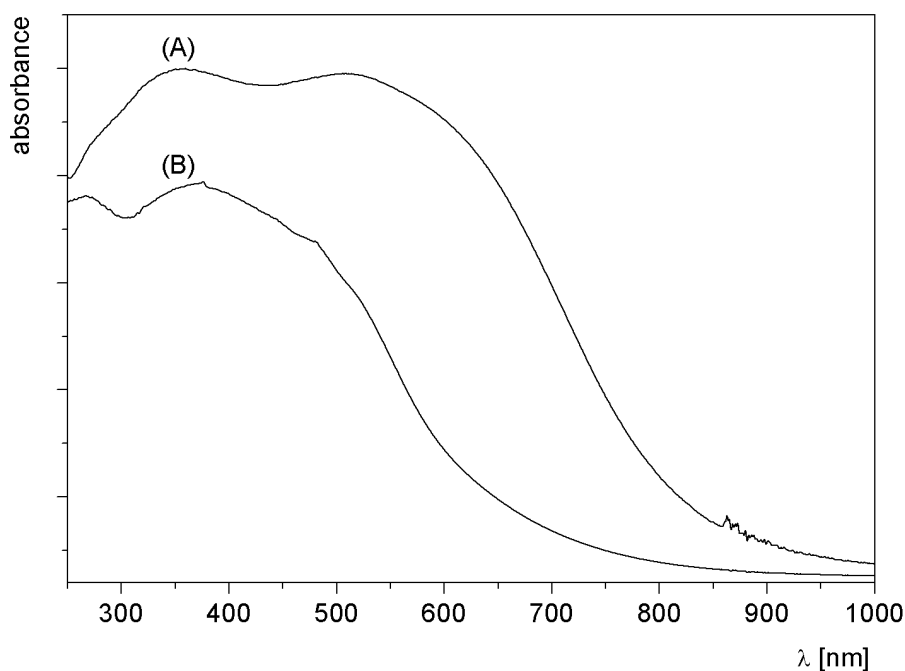
5.5.3 UV/vis spektroskopie, DR UV/vis spektroskopie

Metoda SEC/PS použitá pro sledování průběhu polymerizace umožnila kromě molekulárně hmotnostní charakterizace polymeru odebraného z reakční směsi i jeho UV/vis spektrální charakterizaci. Bylo tak možné získat UV/vis spektra pro vzorky odebírané v různých reakčních časech. Jelikož byl odebraný vzorek na SEC kolonách molekulárně hmotnostně rozdělen bylo pro každý reakční čas možné získat spektra pro frakce s různou zdánlivou molekulovou hmotností. Výsledky ukázaly, že se pro daný polymer charakter spekter nemění ani s reakčním časem ani s molekulovou hmotností SEC frakce a tedy ani s rozsahem větvení ($M = 1 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$ podle PS kalibrace). Na Obr. 5.14 jsou uvedena UV/vis spektra poly(1,4-DEB) a poly(1,3-DEB) ($M \sim 7 \cdot 10^5$) připravených na [Rh(COD)acac] v prostředí THF. Obě spektra sestávají z pásu v UV oblasti [$\lambda_{\max} = 240$ nm pro poly(1,3-DEB) a $\lambda_{\max} = 290$ nm pro poly(1,3-DEB)], který odpovídá absorpci postranních fenylových skupin a z pásu v oblasti viditelné (pro oba polymery: $\lambda_{\max} \sim 400$ nm, vlnová délka hrany absorpce ~ 480 nm). Pás ve vis oblasti odpovídá absorpci částečně konjugovaného hlavního řetězce.



Obr. 5.14 UV/vis spektra poly(1,4-DEB) $M = 67000$ (A) a poly(1,3-DEB) $M = 72000$ (B), získané v průběhu syntézy metodou SEC/PS. Katalýza [Rh(COD)acac] v THF, reakční doba 180 minut.

Izolované nerozpustné polymery, poly(1,4-DEB) a poly(1,3-DEB), připravené v THF byly v pevné fázi analyzovány metodou DR UV/vis. Získaná spektra jsou ukázána na Obr. 5.15. Ukazuje se, že oba polymery vykazují v pevné fázi výrazný červený posun pásů ve vis oblasti v porovnání s vis pásy získanými pro tyto polymery v roztoku. Tento posun byl zejména výrazný v případě poly(1,4-DEB). Pozorovaný červený posun může částečně odrážet vyšší rozsah větvení a síťování u nerozpustného polymeru v porovnání s polymery „ještě“ rozpustnými. Výraznější vliv na zvýšení konjugace polymerů v pevné fázi bude ale zřejmě mít uspořádání segmentů polymerních řetězců v této fázi, které může být více planární než u polymerů rozpuštěných v roztoku. Vyšší planaritu segmentů řetězců lze očekávat u větvených (síťovaných) řetězců v případě poly(1,4-DEB) než v případě poly(1,3-DEB). Tento předpoklad je v souladu s výraznějším červeným posunem u poly(1,4-DEB) než u poly(1,3-DEB).



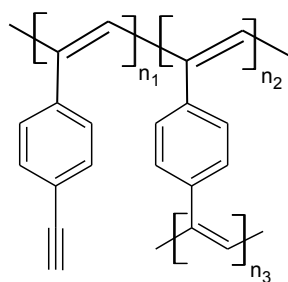
Obr. 5.15 DR UV/vis spektra poly(1,4-DEB) (A) a poly(1,3-DEB) (B). Katalýza [Rh(COD)acac] v THF, reakční doba 180 minut.

5.5.4 Infračervená spektroskopie

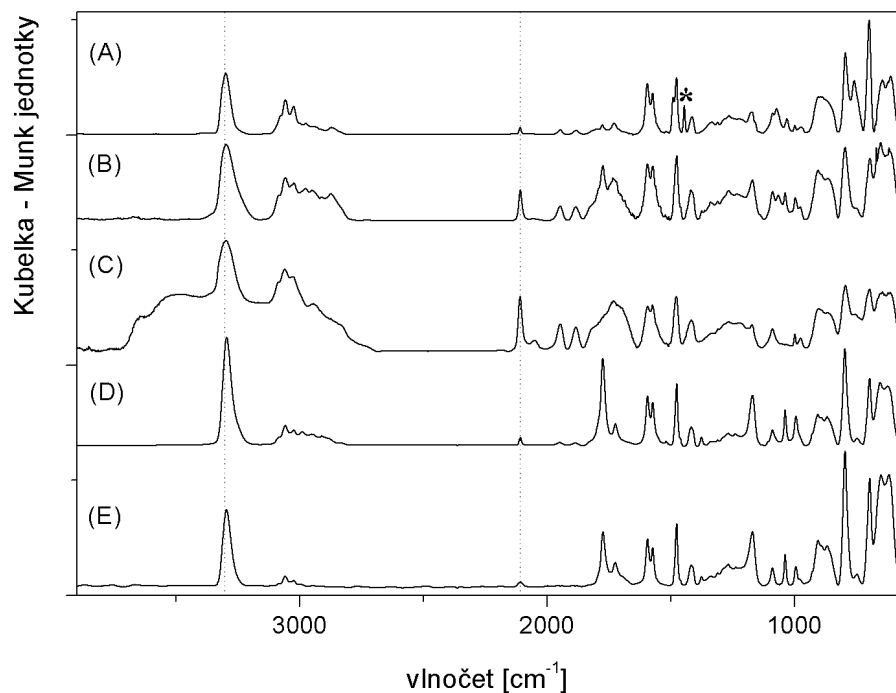
5.5.4.1 Charakterizace homopolymerů poly(1,3-DEB) a poly(1,4-DEB)

Homopolymery, poly(1,3-DEB) a poly(1,4-DEB), připravené v různých rozpouštědlech, byly po vysrážení a dokonalém vysušení charakterizovány infračervenou spektroskopií.

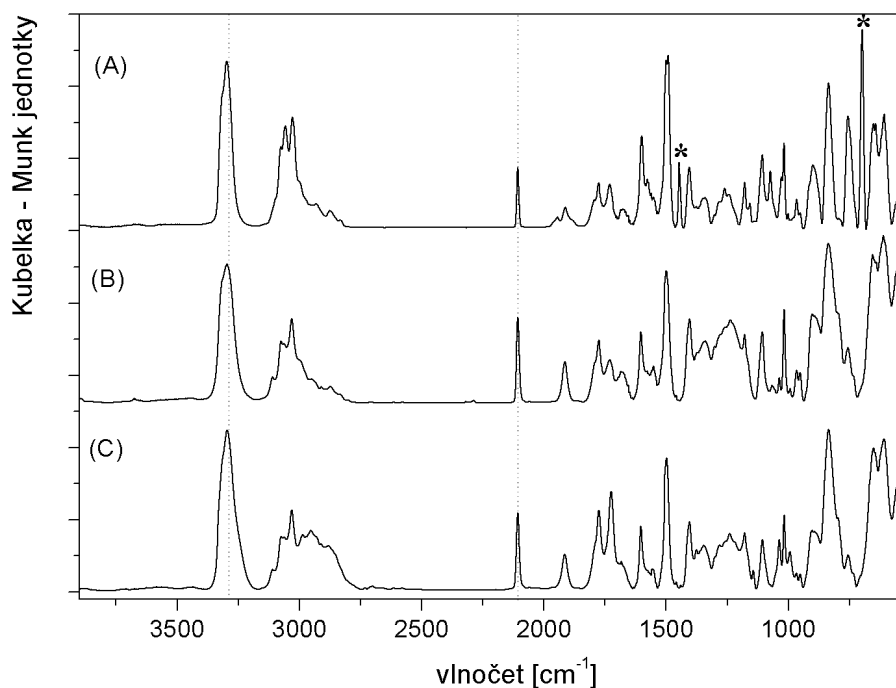
Z infračervených spekter homopolymerů (Obr. 5.17 a Obr. 5.18) je zřejmé, že poly(1,3-DEB) i poly(1,4-DEB) obsahují výrazné množství nezreagovaných skupin $-C\equiv CH$ (pásky 3300 cm^{-1} a 2100 cm^{-1}). Kovalentní struktura homopolymerů tedy zřejmě odpovídá struktuře navržené na Obr. 5.16. Výrazná část monomerních jednotek odvozených od 1,3-DEB a 1,4-DEB nese postranní nezreagované ethynylové skupiny. Další část monomerních jednotek se stává bodem větvení řetězců. Na těchto jednotkách jsou obě dvě ethynylové skupiny zreagovány, tedy transformovány na $-HC=C(Ph)-$ skupiny zapojené do hlavního řetězce. Porovnání spektrální oblasti $2000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ukazuje vždy výraznou podobnost či shodu pozice pásů daného monomeru a příslušných polymerů doprovázenou pouze změnou intenzit jednotlivých pásů. Detailní rozbor spekter nicméně ukazuje, že při přechodu od 1,3-DEB k příslušným polymerům dochází k vymizení pásu 1444 cm^{-1} . Při přechodu od 1,4-DEB k příslušným polymerům mizí pásy 1444 cm^{-1} a 698 cm^{-1} . Pásky 1444 cm^{-1} ve spektrech obou monomerů pravděpodobně odpovídají vibracím aromatického jádra a mizí s ohledem na změnu charakteru substituce tohoto jádra při přechodu od monomerů k polymerům.



Obr. 5.16 Struktura poly(1,4-DEB).



Obr 5.17 IR spektrum 1,3-DEB (A) a poly(1,3-DEB) připravených na $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v THF (B), CH_2Cl_2 (C), methanolu (D), 1,4-dioxanu (E). Hvězdičkou označený signál zaniká při přechodu od monomeru k polymerům.

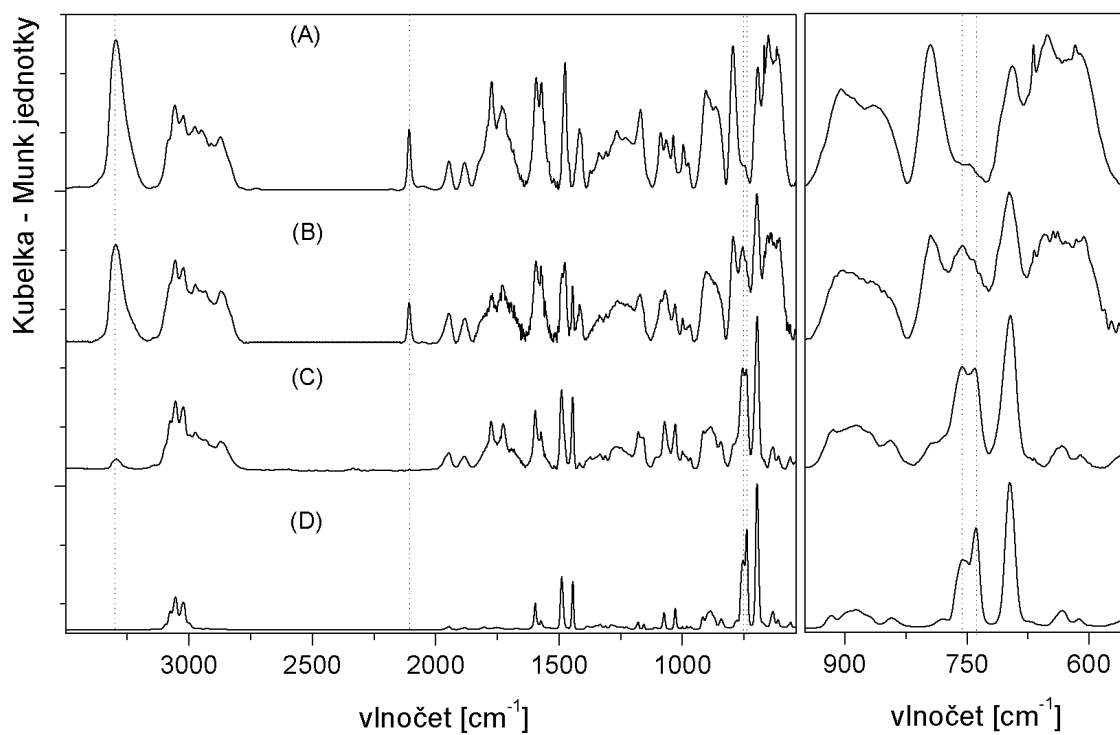


Obr 5.18 IR spektrum 1,4-DEB (A) a poly(1,4-DEB) připravených na $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v THF (B), CH_2Cl_2 (C). Hvězdičkou označený signál zaniká při přechodu od monomeru k polymerům.

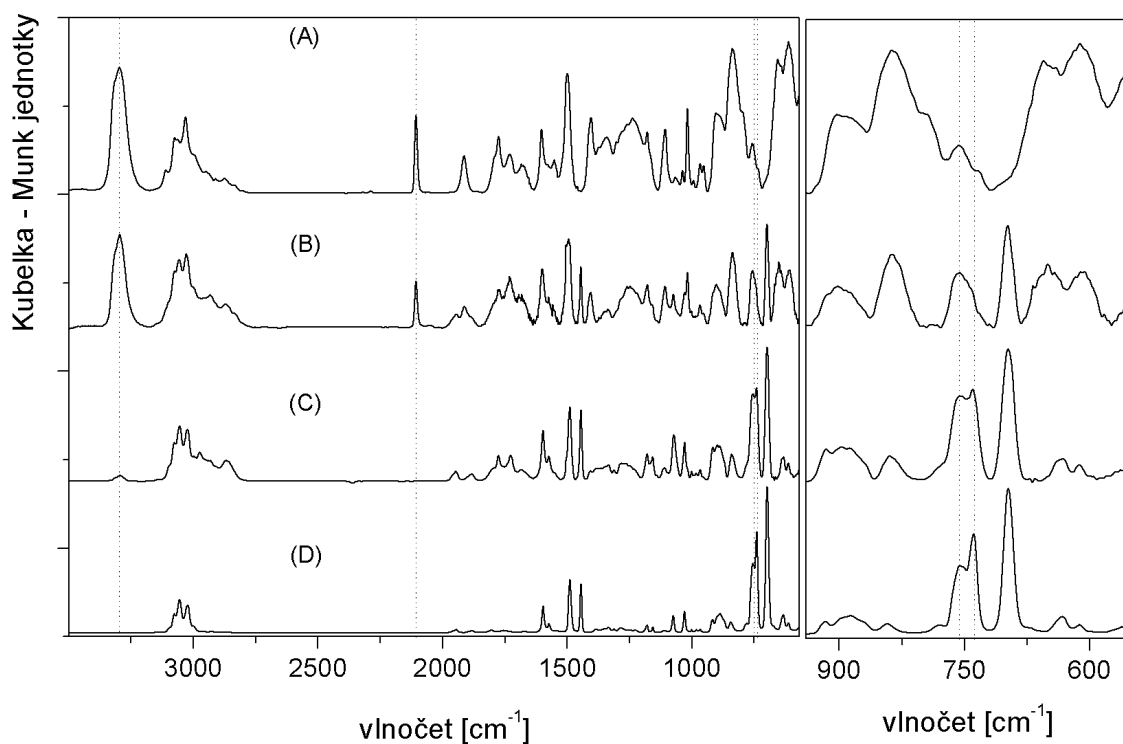
5.5.4.2 Charakterizace kopolymerů 1,3-DEB s PhA a 1,4-DEB s PhA

Obr. 5.19 ukazuje IČ spektra vzorků poly(1,3-DEB-co-PhA) připravených polymerizací komonomerních směsí s molárním poměrem 1,3-DEB:PhA = 1:1 (spektrum B) a 1,3-DEB:PhA = 1:10 (spektrum C). Tato spektra jsou porovnána se spektrem homopolymeru 1,3-DEB (spektrum A) a homopolymeru PhA (spektrum D). Obr. 5.20 ukazuje obdobné porovnání pro vzorky poly(1,4-DEB-co-PhA).

Ze spekter na Obr. 5.19 a 5.20 je možno učinit následující závěry: (i) Ve spektrech vzorků všech kopolymerů poly(1,3-DEB-co-PhA) a poly(1,4-DEB-co-PhA) je zřejmá přítomnost signálů komonomerních jednotek odvozených jak od monofunkčního (PhA) tak od bifunkčního (1,3-DEB nebo 1,4-DEB) komonomeru. (ii) I ve spektrech poly(1,3-DEB-co-PhA) a poly(1,4-DEB-co-PhA) s vysokým obsahem jednotek odvozených od PhA (spektra C na Obr. 5.19 a 5.20) je patrná přítomnost jistého množství netransformovaných postranních ethynylových skupin ve struktuře polymeru (pás 3300 cm^{-1}). Pásky netransformovaných ethynylových skupin jsou pak výrazně patrné ve spektrech kopolymerů připravených kopolymerizací ekvimolárních komonomerních směsí. Zajímavý závěr přináší porovnání IČ spekter v oblasti 850-650 cm^{-1} . Ve spektru poly(PhA) jsou patrné dva částečně se překrývající pásy s hodnotami vlnočtů 740 a 760 cm^{-1} . Pás 740 cm^{-1} je v literatuře přiřazován dvojným vazbám hlavního řetězce s cis konfigurací. Pás 760 cm^{-1} odpovídá dvojným vazbám hlavního řetězce s trans konfigurací.^{48,49} Vyšší intenzita pásu 740 cm^{-1} v porovnání s pásem 760 cm^{-1} svědčí o tom, že dvojně vazby řetězců vzorku poly(PhA) (spektrum D na Obr. 5.19 a 5.20) mají převážně cis konfiguraci. Srovnáme-li diskutovanou oblast spektra vzorku poly(PhA) se spektry vzorků poly(1,3-DEB-co-PhA) a poly(1,4-DEB-co-PhA) s vysokým obsahem jednotek odvozených od PhA (spektra C na Obr. 5.19 a 5.20), vidíme, že u obou kopolymerů došlo ke změně poměrů intenzit pásů 740 a 760 cm^{-1} . Zabudování malého množství komonomerních jednotek odvozených od bifunkčních monomerů do řetězců poly(PhA) a z toho vyplývající větvení a síťování řetězců má tedy za následek, snížení obsahu cis monomerních jednotek v řetězci ve prospěch jednotek trans.



Obr 5.19 IR spektrum poly(1,3-DEB) (A), kopolymerů připravených z 1,3-DEB a PhA v poměru 1:1 (B) a 1:10 (C) a spektrum poly(PhA) (D) (katalýza [Rh(COD)acac] v THF).

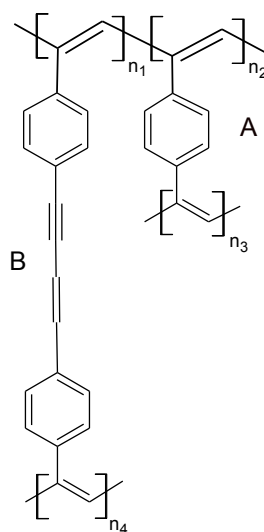


Obr 5.20 IR spektrum poly(1,4-DEB) (A), kopolymerů připravených z 1,4-DEB a PhA v poměru 1:1 (B) a 1:10 (C) a spektrum poly(PhA) (D) (katalýza [Rh(COD)acac] v THF).

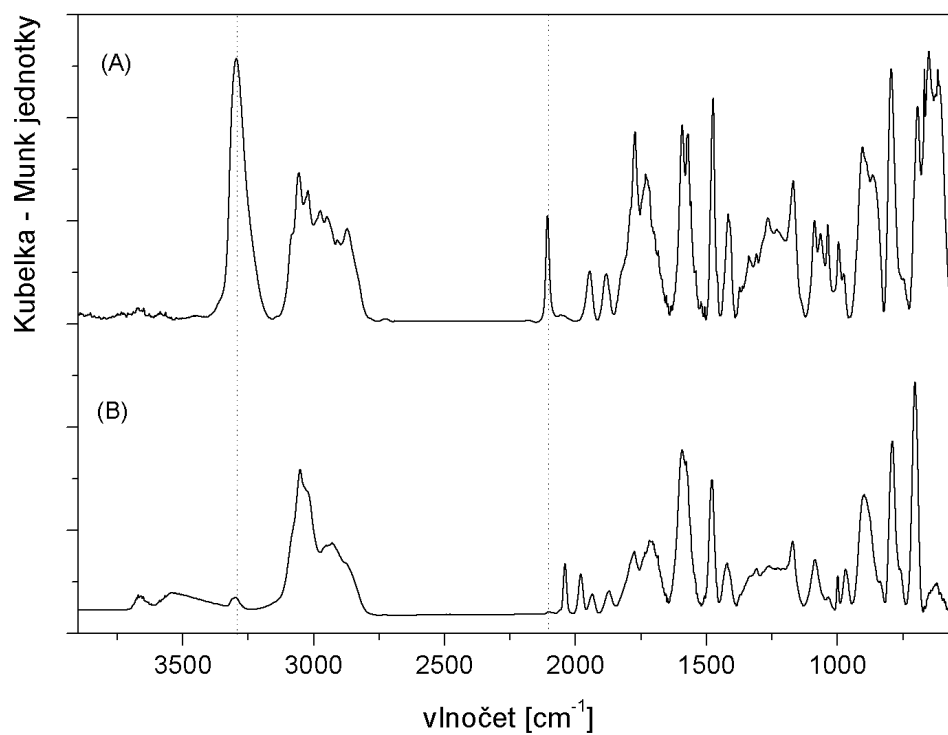
5.5.4.3 Charakterizace termicky síťovaných polymerů

Vzorky poly(1,3-DEB) a poly(1,4-DEB) (Tab. 5.5) byly ve vakuu zahřívány na 300 °C po dobu 2 hodin. Cílem této operace bylo transformovat nezreagované postranní ethynylové skupiny v poly(1,3-DEB) a poly(1,4-DEB) za vzniku PhBEYPh síťovacích spojek (Obr. 5.21B).

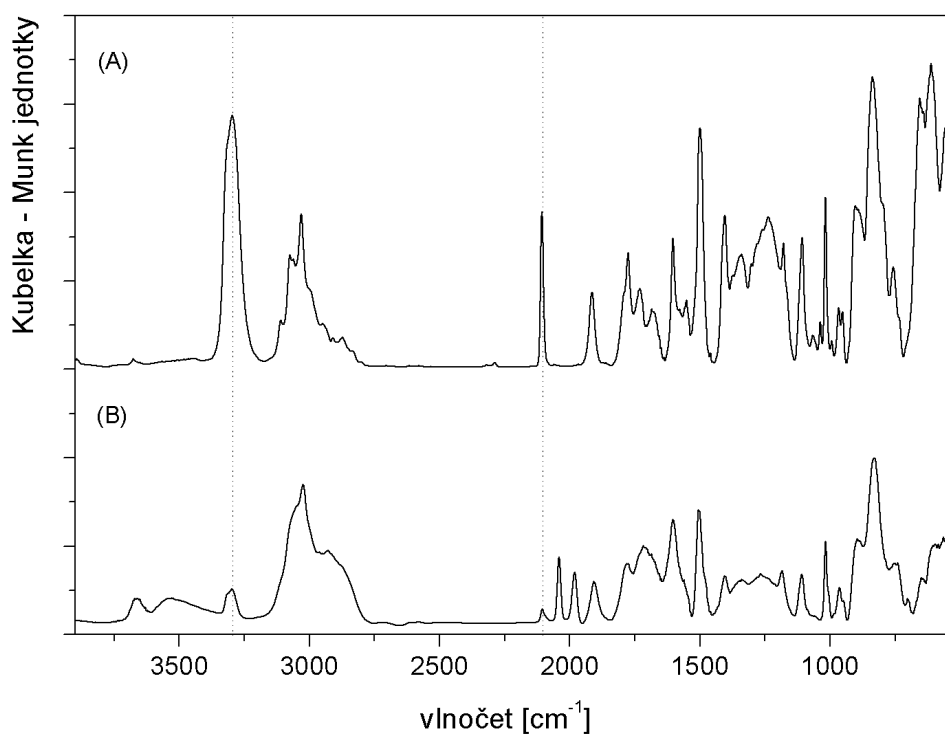
Polymery zahříváné na 300 °C byly po vychladnutí na laboratorní teplotu analyzovány pomocí infračervené spektroskopie. Výsledky vidíme na Obr. 5.22 pro poly(1,3-DEB) a Obr. 5.23 pro poly(1,4-DEB). Na obou obrázcích jsou nejprve uvedena spektra polymerů před zahříváním a jsou porovnávána se spektry polymerů po zahřívání. Z Obr. 5.22 a Obr. 5.23 je zřejmé, že spektra polymerů před zahříváním obsahují pásy 3300 cm^{-1} a 2100 cm^{-1} , které jsme přiřadili nezreagovaným ethynylovým skupinám, oproti tomu spektra polymerů po zahřívání tyto pásy již prakticky neobsahují, lze tedy usuzovat, že oba polymery jak poly(1,3-DEB) tak i poly(1,4-DEB) byly termicky sesíťovány. Předpokládaným produktem síťování jsou PhBEYPh spojky.



Obr. 5.21 Dva typy spojek polymerní sítě s polyenovými řetězci odvozené od 1,4-DEB. Fenylenová spojka (A), PhBEYPh spojka (B).



Obr 5.22 IR spektrum poly(1,3-DEB) připraveného na [Rh(COD)acac] v THF. Spektrum vzorku před zahříváním (A) a po zahřívání na 300 ° C po dobu 2 hodin (B).



Obr 5.23 IR spektrum poly(1,4-DEB) připraveného na [Rh(COD)acac] v THF. Spektrum vzorku před zahříváním (A) a po zahřívání na 300 ° C po dobu 2 hodin (B).

5.5.5 Specifický povrch poly(1,3-DEB) a poly(1,4-DEB)

Vybrané vzorky poly(1,3-DEB) a poly(1,4-DEB) (termicky nemodifikované) připravené polymerizací příslušných monomerů na [Rh(COD)acac] byly na kooperujícím pracovišti ÚFCH JH AV ČR analyzovány s cílem určit jejich specifický povrch. Specifický povrch byl určován na základě adsorpce dusíku, vyhodnocení bylo provedeno metodou BET. Vlastní měření a vyhodnocení závislostí provedl Ing. A. Zukal, CSc. Teorie určení specifického povrchu porézních materiálů je nad rámec této diplomové práce a není v práci diskutována.

Výsledky měření převzaté od Ing. Zukala jsou uvedeny v Tab. 5.7. Ukazuje se, že hodnoty specifických povrchů velmi výrazně závisejí na použitém polymerizačním rozpouštědle. Zatímco polymery připravené v prostředí THF a methanolu mají velmi nízké hodnoty S_{BET} , oba polymery připravené v prostředí CH_2Cl_2 vykazují specifický povrch $\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$. Tato hodnota svědčí o porézním charakteru těchto materiálů a je zajímavá pro další funkční testování těchto vzorků poly(1,3-DEB) a poly(1,4-DEB). Objasnění výrazného vlivu polymerizačního rozpouštědla na porozitu připravených homopolymerů není zatím na základě shromážděných experimentálních dat možné.

Tab. 5.7 Specifické povrchy poly(1,3-DEB) a poly(1,4-DEB) připravených polymerizací na [Rh(COD)acac] v různých rozpouštědlech.

Polymer	Polymerizační rozpouštědlo	S_{BET} [m^2/g]
poly(1,3-DEB)	THF	~ 1
	methanol	~ 8
	CH_2Cl_2	450
poly(1,4-DEB)	THF	~ 1
	CH_2Cl_2	512

6 ZÁVĚR

- Byla prostudována transformace bifunkčních acetylenických monomerů, 1,3-diethynylbenzenu a 1,4-diethynylbenzenu cestou koordinační polymerizace a kopolymerizace s použitím monojaderných Rh komplexů typu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]$ jako katalyzátorů. Bylo prokázáno, že tyto komplexy transformují oba bifunkční monomery na nerozpustné vysokomolekulární produkty typu polymerních sítí s výtěžkem $\sim 50\%$. Dále byla prostudována kopolymerizace monomerů 1,3-diethynylbenzenu a 1,4-diethynylbenzenu s fenylacetylenem, cílená na zvýšení rozpustnosti finálních produktů. Výtěžky těchto reakcí byly až 90% , vzniklé kopolymery však byly nerozpustné.
- Byl prostudován vliv reakčních podmínek na průběh polymerizace a na vlastnosti připravených produktů. Ze studovaných rozpouštědel se jako nejvhodnější pro nejdetailejší monitorování reakce ukázal systém s THF. Systém s CH_2Cl_2 se ukázal jako optimální pro přípravu síťovaného produktu s vysokým specifickým povrchem. Ze studovaných katalyzátorů se jako nejvhodnější ukázal $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$, při koncentraci $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$ a koncentraci monomeru $[\text{MON}] = 0,6 \text{ mol/l}$.
- Bylo prokázáno, že vliv polohy ethynylových substituentů na benzenovém kruhu monomerů nemá výrazný vliv na polymerizační chování 1,3-diethynylbenzenu a 1,4-diethynylbenzenu.
- Charakterizace rozpustného polymeru v průběhu reakce, byla provedena pomocí metody SEC/PS a metody SEC/MALS. Kombinace těchto metod poskytla informace nejen o molekulárně hmotnostní charakterizaci produktů reakce, ale také informaci o rozsahu větvení vznikajícího polymeru, a to na základě porovnání hodnot zdánlivých a skutečných středů molekulových hmotností. Informace o míře větvení polymerů v průběhu polymerizace byly získány i na základě vývoje závislostí R_g vs. M . Monitorování reakčního systému pomocí ^1H NMR spektroskopie, se ukázalo jako vhodné, zejména pro charakterizaci postranních skupin polymeru.

- Finální nerozpustné polymery byly dále charakterizovány metodami IR a DR UV/vis, přičemž bylo prokázáno, že polymery obsahují nezanedbatelné množství volných ethynylových skupin na postranních fenylových substituentech nevětvících monomerních jednotek. Tyto metody ovšem poskytují pouze základní informace o struktuře polymeru, pro detailnější charakterizaci polymerní mikrostruktury, bude v budoucnu vhodné kombinovat tyto metody s NMR analýzou polymerů v pevné fázi.
- Vzniklé polymery byly cestou zahřívání ve vakuu termicky modifikovány (sekundárně sesít'ovány). Došlo ke kvantitativní transformaci volných ethynylových skupin. Předpokládáme, že produktem transformace jsou nově vzniklé fenylen-butenyn-fenylenové segmenty, které dále propojují jednotlivé řetězce polymerní sítě. Tato skutečnost byla prokázána pomocí IR spektroskopie na základě vymizení pásů ethynylových skupin v oblastech 3300 cm^{-1} a 2100 cm^{-1} .
- U vybraných vzorků termicky nemodifikovaných homopolymerů byl na kooperujícím pracovišti ÚFCH JH AV ČR metodou BET určen specifický povrch. Ukázalo se, že hodnota specifického povrchu vybraných vzorků poly(1,4-diethynylbenzen)u a poly(1,3-diethynylbenzen)u výrazně závisí na použitém polymerizačním rozpouštědle. Polymery připravené v prostředí THF a methanolu vykazují $S_{\text{BET}} < 10\text{ m}^2/\text{g}$. Oproti tomu polymery vzniklé v prostředí CH_2Cl_2 mají $S_{\text{BET}} \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$, což je hodnota, která předurčuje tyto materiály k dalšímu funkčnímu testování.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang K. C., Heeger A. J.: Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977), 578–580.
2. Tang B. Z.: Construction of Functional Polymers from Acetylenic Triple-Bond Building Blocks. *Macromol. Chem. Phys.* **209**, (2008), 1303–1307.
3. Lai L. M., Lam J. W. Y., Qin A. J., Dong Y. Q., Tang B. Z.: Synthesis, Helicity, and Chromism of Optically Active Poly(phenylacetylene)s Carrying Different Amino Acid Moieties and Pendant Terminal Groups. *J. Phys. Chem. B* **110**, (2006), 11128–11138.
4. Yin S. C., Xu H. Y., Su X. Y., Li G., Song Y. L., Lam J., Tang B. Z.: Optical-Limiting and Nonlinear Optical Polyacetylenes: Synthesis of Azobenzene-Containing Poly(1-alkyne)s with Different Spacer and Tail Lengths. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **44**, (2006), 2346–2357.
5. Hua J. L., Lam J. W. Y., Dong H. C., Wu L. J., Wong K. S., Tang B. Z.: Synthesis, Light Emission, and Photo-Cross-Linking of Luminescent Polyacetylenes Containing Acrylic Pendant Groups. *Polymer* **47**, (2006), 18–22.
6. Sakaguchi T., Shiotsuki M., Sanda M., Masuda T.: Synthesis and Properties of Halogen- or Methyl-Containing Poly(diphenylacetylene) Membranes. *J. Membr. Sci.* **280**, (2006), 720–726.
7. Zhao H. C., Sanda F., Masuda T.: Stimuli-Responsive Conjugated Polymers. Synthesis and Chiroptical Properties of Polyacetylene Carrying L-Glutamic Acid and Azobenzene in The Side Chain. *Polymer* **47**, (2006), 2596–2602.
8. Sakaguchi T., Shiotsuki M., Sanda F., Freeman B. D., Masuda T.: Synthesis and Properties of F-Containing Poly(diphenylacetylene) Membranes. *Macromolecules* **38**, (2005), 8327–8332.
9. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B. D., Pinnau I.: Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and Related Polymers: Synthesis, Properties and Functions. *Prog. Polym. Sci.* **26**, (2001), 721–798.
10. Aoki T., Kaneko T., Teraguchi M.: Synthesis of Functional π -conjugated Polymers from Aromatic Acetylenes. *Polymer* **47**, (2006), 4867–4892.

11. Masuda T.: Substituted Polyacetylenes. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **45**, (2007), 165–180.
12. Akcelrud L.: Electroluminescent Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **28**, (2003), 875–962.
13. Sedláček J., Vohlídal J.: Controlled and Living Polymerizations Induced with Rhodium Catalysts. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **68**, (2003), 1745–1790.
14. Liu K.-P., Yu Z.-Q., Liu J.-H., Chen E.-Q.: Molecular Shapes of Monosubstituted Polyacetylenes in their Liquid Crystalline Phases. *Macromol. Chem. Phys.* **210**, (2009), 707–716.
15. Rudick J. G., Percec V.: Nanomechanical Function Made Possible by Suppressing Structural Transformations of Polyarylacetylenes. *Macromol. Chem. Phys.* **209**, (2008), 1759–1768.
16. Kwak G., Jin S.-H., Park J.-W., Gal Y.-S.: Ionic Polyacetylene with Aromatic Functional Groups: Synthesis and Properties. *Macromol. Chem. Phys.* **209**, (2008), 1769–1777.
17. Saeed I., Shida Y., Khan F. Z., Shiotsuki M., Masuda T.: Poly(phenylacetylene)s Carrying Siloxy, Carbonate, and Hydroxy Groups: Synthesis and Properties. *Macromol. Chem. Phys.* **209**, (2008), 1308–1318.
18. Lavastre O., Cabioch S., Dixneuf P. H., Sedláček J., Vohlídal J.: New Route to Conjugated Polymer Networks: Synthesis of Poly(4-ethynyl)phenylacetylene and Its Transformation into a Conjugated Network. *Macromolecules* **32**, (1999), 4477–4481.
19. Sedláček J., Vohlídal J., Patev N., Pacovská M., Cabioch S., Lavastre O., Dixneuf P. H., Balcar H., Matějka P.: Polymerization of 4-(ferrocenylethynyl)phenylacetylene with Transition Metal Catalysts. *Macromol. Chem. Phys.* **200**, (1999), 972–976.
20. Vohlídal J., Sedláček J., Patev N., Pacovská M., Lavastre O., Cabioch S., Dixneuf P. H., Blecha V., Matějka P., Balcar H.: Comparative Study of Polymerization of 2-, 3- and 4-iodophenylacetylenes with Rh-, Mo- and W-based Catalysts. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **63**, (1998), 1815–1838.
21. Sedláček J., Vohlídal J., Cabioch S., Lavastre O., Dixneuf P. H., Balcar H., Štícha M., Pflieger J., Blecha V.: Polymerization of *p*-nitrophenylacetylene with Metathesis Catalysts. Photoelectrical Properties of Phenylacetylene/*p*-nitrophenylacetylene Copolymer. *Macromol. Chem. Phys.* **199**, (1998), 155–161.

22. Beneš M. J., Janic M., Peška J.: Polymerization of Acetylenes to Linear Polymers. *Chem. Listy* **64**, (1970), 1094.
23. Masuda T., Sanda T.: *Handbook of Metathesis*. 3, Grubs R. H. (ed.). Wiley, Weinheim (2003).
24. Mayershofer M. G., Nuyken O.: Living Polymerization of Substituted Acetylenes. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **43**, (2005), 5723–5747.
25. Vohlídal J.: *Makromolekulární chemie*, učební text, UK Praha, (1995).
26. Katz T. J., Hacker S. M., Kendrick R. D., Yannoni C. S.: Mechanisms of Phenylacetylene Polymerization by Molybdenum and Titanium Initiators. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, (1985), 2182–2183.
27. Kishimoto Y., Eckerle P., Miyatake T., Ikariya T., Noyori R.: Living Polymerization of Phenylacetylenes Initiated by $\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)(2,5\text{-norbondadiene})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, (1994), 12131–12132.
28. Masuda T., Sasaki N., Higashimura T.: Polymerization of Phenylacetylenes. III. Structure and Properties of Poly(phenylacetylene)s Obtained by WCl_6 or MoCl_5 . *Macromolecules* **8**, (1975), 717–721.
29. Shirakawa H., Masuda T.; Takeda K.: *The chemistry of triple-bonded functional groups*. Patai S. (ed.). Wiley, New York (1994).
30. Ivin K. J., Mol J. C.: *Olefin metathesis and metathesis polymerization*. Academic Press, London (1997).
31. Lam J. W. Y., Tang B. Z.: Functional Polyacetylenes. *Acc. Chem. Res.* **38**, (2005), 745–754.
32. Escudero A., Vilar R., Salcedo R., Ogawa T.: Effects of Substituent Groups and Substituted Benzenes on the Polymerization of Phenylacetylenes Initiated by Di- μ -pentafluorothiophenolate Bis(1,5-cyclooctadiene) Rhodium(I). *Eur. Polym. J.* **31**, (1995), 1135–1138.
33. Balcar H., Sedláček J., Zedník J., Blecha V., Kubát V., Vohlídal J.: Polymerization of Isomeric N-(4-substituted benzylidene)-4-ethynylanilines and 4-substituted N-(4-ethynylbenzylidene)anilines by Transition Metal Catalysts: Preparation and Characterization of New Substituted Polyacetylenes with Aromatic Schiff Base Type Pendant Groups. *Polymer* **42**, (2001), 6709–6721.

34. Balcar H., Sedláček J., Zedník J., Vohlídal J., Blecha V.: New Polyacetylenes with Aromatic Schiff's Base Pendant Groups by Polymerization of Benzylidene-Ring-Substituted N-benzylidene-4-ethynylanilines with Rh-based Catalysts. *Macromol. Chem. Phys.* **200**, (1999), 2591–2596.
35. Vohlídal J., Sedláček J., Patev N., Lavastre O., Dixneuf P. H., Cabioch S., Balcar H., Pflieger J., Blecha V.: New Substituted Polyacetylenes with Phenyleneethynylene Side Groups $[-(C_6H_4C\equiv C)_n-Si^iPr_3; n = 1, 2]$: Synthesis, Characterization, Spectroscopic, and Photoelectric Properties. *Macromolecules* **32**, (1999), 6439–6449.
36. Häbler M., Qui A., Tang B. Z.: Acetylenes with Multiple Triple Bonds: A Group of Versatile An-type Building Blocks for The Construction of Functional Hyperbranched Polymers. *Polymer* **48**, (2007), 6181–6204.
37. Zhan X., Yang M.: Transition Metal Acetylide Catalysts For Polymerization of Alkynes 1. Effect of Ligands on Catalytic Activity of Nickel Complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **169**, (2001), 27–31.
38. Zhan X., Yang M.: Polymerization of *p*-diethynylbenzene Catalyzed by $(-\pi C_5H_5)(PPh_3)Ni(C\equiv CC_6H_4C\equiv CH)$. *Eur. Polym. J.* **37**, (2001), 1649–1654.
39. Zhan X., Yang M.: Polymerization of *p*-diethynylbenzene and Its Derivatives with Nickelocene Acetylide Catalysts Containing Different Phosphine and Alkynyl Ligands. *Macromol. Rapid Commun.* **21**, (2000), 1263–1266.
40. Yang M., Zhan X.: Polymerization of *p*-diethynylbenzene Initiated by $Ni(C\equiv CC_6H_4C\equiv CH)_2(PPh_3)_2$. *Chin. J. Polym. Sci.* **19**, (2001), 303–309.
41. Zhan X., Yang M., Sun H.: Transition Metal Acetylide Catalysts for Polymerization of Alkynes 2. Effect of Ligands on Catalytic Activity of Palladium Complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **169**, (2001), 63–66.
42. Zhan X., Yang M., Lei Z.: Transition Metal Acetylide Catalysts for Polymerization of *p*-diethynylbenzene 4 Effect of Transition Metals on Catalytic Activity of Complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **184**, (2002), 139–145.
43. Morawetz H.: *Chování makromolekul v roztoku*. Academia, ČSAV, Praha (1971).
44. Mori S., Barth H. G.: *Size Exclusion Chromatography*. Springer, Heidelberg (1999).
45. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, (1938), 309–319.
46. Flory P. J.: *Statistical mechanics of chain molecules*. Wiley, New York (1969).

47. Yamakawa H.: *Modern theory of polymer solutions*. Harper and Row Publishers, New York (1971).
48. Simionescu C. I., Percec V.: Progress in polyacetylene chemistry. *Prog. Polym. Sci.* **8**, (1982), 133–214.
49. Sedláček J., Pacovská M., Vohlídal J., Grubišic-Gallot Z., Žigon M.: Polymerization of phenylacetylene with WOCl_4 /Tetraphenyltin catalyst in benzene/1,4-dioxane-synthesis of high-molecular-weight poly(phenylacetylene). *Macromol. Chem. Phys.* **196**, (1995), 1705.