

**Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Klinická o toxikologická analýza



Yulia Zhernakova

**Substituované polyacetyleny s aldehydickými skupinami: příprava a
postpolymerizační modifikace**

**Substituted polyacetylenes with aldehydic groups: preparation and
postpolymerization modification**

Bakalářská práce

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

Praha, 2017

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci zpracovala 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 16. května 2017

.....
podpis

Abstrakt

Byla prostudována homopolymerizace 3-ethynylbenzaldehydu, 4-ethynylbenzaldehydu a 1-ethynylbenzen-3,5-dikarbaldehyd a kopolymerizace těchto monomerů s fenylacetylenem cílená na přípravu rozpustných homo a kopolymerů polyacetylenového typu s aldehydickými skupinami v postranních substituentech. Ukázalo se, že komplexy Rh(I) jsou velmi účinnými katalyzátory těchto polymerizací. Rozpustnost homopolymerů byla řízena symetrií substituce postranních fenylových skupin monomerních jednotek. Nesymetricky substituovaný 3-ethynylbenzaldehyd poskytl rozpustný homopolymer, symetricky substituované 4-ethynylbenzaldehyd a 1-ethynylbenzen-3,5-dikarbaldehyd poskytl nerozpustné homopolymery: nerozpustnost zřejmě odrážela těsné uspořádání symetricky substituovaných řetězců homopolymerů v pevné fázi. 3-Ethynylbenzaldehyd, 4-ethynylbenzaldehyd a 1-ethynylbenzen-3,5-dikarbaldehyd poskytl při kopolymerizaci s fenylacetylenem rozpustné binární kopolymery s laditelným složením. Polymerizovatelnost 3-ethynylbenzaldehydu a 1-ethynylbenzen-3,5-dikarbaldehydu byla podobná jako polymerizovatelnost fenylacetylen. 4-Ethynylbenzaldehyd vykazoval zhruba poloviční polymerizovatelnost než fenylacetylen.

Homopolymer 3-ethynylbenzaldehydu a kopolymery 3-ethynylbenzaldehydu s fenylacetylenem byly úspěšně pospolymerizačně modifikovány reakcí s nadbytkem chirálního (*R*)-(+)- α -ethylbenzylaminu na chirální polymery, ve kterých byly chirální segmenty navázány k postraním fenylovým skupinám polymerních řetězců přes azomethinové spojky. Modifikované polymery vykazovaly vysoké hodnoty specifické otáčivosti zřejmě díky spirálovité konformaci s jednotnou orientací závitů spirály, kterou řetězce zaujaly v důsledku pospolymerizační modifikace chirálním činidlem.

Abstract

Homopolymerization of 3-ethynylbenzaldehyde, 4-ethynylbenzaldehyde and 1-ethynylbenzene-3,5-dicarbaldehyde and copolymerization of these monomers with phenylacetylene have been studied with the aim to prepare soluble homo and copolymers of polyacetylene type with aldehyde groups in pendants. The Rh(I) complexes have been demonstrated to be efficient catalysts of these polymerizations. The solubility of homopolymers prepared was controlled by the symmetry/non-symmetry of the substitution of pendant phenyl groups of the monomeric units. Non-symmetrically substituted 3-ethynylbenzaldehyde provided soluble homopolymer, on the other hand symmetrically substituted 4-ethynylbenzaldehyde and 1-ethynylbenzene-3,5-dicarbaldehyde gave insoluble homopolymers: the insolubility of these homopolymers most probably reflected a tight packing of symmetrically substituted polymer chains in the solid phase. 3-Ethynylbenzaldehyde, 4-ethynylbenzaldehyde and 1-ethynylbenzene-3,5-dicarbaldehyde when copolymerized with phenylacetylene yielded soluble binary copolymers with a tuneable composition. The polymerizability of 3-ethynylbenzaldehyde and 1-ethynylbenzene-3,5-dicarbaldehyde was close to that of phenylacetylene. However, 4-ethynylbenzaldehyde exhibited about half the polymerizability than phenylacetylene.

Homopolymer of 3-ethynylbenzaldehyde and copolymers of 3-ethynylbenzaldehyde with phenylacetylene were successfully modified by reaction with an excess of chiral (*R*)-(+)- α -ethylbenzylamine to chiral polymers in which the chiral segments were linked to the side phenyl groups of the polymer chains via the azomethine links. The modified polymers exhibited high specific rotation values, apparently due to a helical conformation with a uniform orientation of the helix that the chains assumed as a consequence of the post-polymerization modification by the chiral agent.

Klíčová slova

Polyacetyleny, řetězová koordinační polymerizace, kopolymerizace, fenylacetylen, ethynylbenzaldehydy, Rh katalyzátory, postpolymerizační modifikace, spirálová konformace polymerů, chiralita polymerů

Key words

Polyacetylenes, Chain-growth coordination polymerization, Copolymerization, Phenylacetylene, Ethynylbenzaldehydes, Rh catalysts, Postpolymerization modification, Helical conformation of polymers, Chirality of polymers

Poděkování

Chtěla bych poděkovat svému školiteli **doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr.** za odborné vedení bakalářské práce, za pomoc při experimentální části a jejím vyhodnocování, za osobní a vstřícný přístup a velkou trpělivost, které prokazoval v průběhu moje bakalářské práce.

Děkuji také RNDr. J. Zedníkovi, Ph.D. za změření NMR spekter v roztoku, Mgr. Evě Slovákové, Ph.D. za pomoc při experimentální části, Mgr. B. Šperlichové za polarimetrickou analýzu chirálních polymerů a všem členům Katedry fyzikální a makromolekulární chemie za ochotu, vstřícnost a osobní přístup.

Obsah

1	Úvod	9
2	Literární přehled	10
2.1	Monosubstituované polyacetyleny	10
2.2	Příprava substituovaných polyacetylenů	10
2.3	Polymerizace monosubstituovaných acetylenů na insertních katalyzátorech typu komplexů Rh(I)	13
2.4	Polyacetyleny připravené na insertních katalyzátorech typu komplexů Rh(I)	15
2.5	Postpolymerizační modifikace substituovaných polyfenylacetylenů	17
3	Cíle práce	19
4	Experimentální část	20
4.1	Použité chemikálie	20
4.2	Polymerizace	21
4.3	Postpolymerizační modifikace	22
4.4	Metody	22
4.4.1	Size exclusion chromatography, SEC	22
4.4.2	Spektra nukleární magnetické rezonance, NMR	24
4.4.3	Polarimetrická analýza	24
5	Výsledky a diskuse	25
5.1	Polymerizace 3-ethynylbenzaldehydu (3-OHCPHA) na různých rhodiových katalyzátorech	25
5.2	Kopolymerizace 3-OHCPHA s PhA katalyzovaná [Rh(nbd)acac]	29
5.3	Homopolymerizace 3,5-dOHCPHA a kopolymerizace 3,5-dOHCPHA s PhA katalyzovaná [Rh(nbd)acac]	33
5.4	Homopolymerizace 4-OHCPHA a kopolymerizace 4-OHCPHA s PhA katalyzovaná [Rh(nbd)acac]	37
5.5	Postpolymerizační modifikace homopolymeru P(3-OHCPHA) a kopolymerů P(3-OHCPHA-co-PhA) reakcí s (<i>R</i>)-(+)- α -ethylbenzylaminem	40
6	Závěr	46
7	Literatura	48

Seznam použitých zkratk

acac	Acetylacetonátový ligand
cod	1,5-cyklooktadien
[Cat]	Molární koncentrace katalyzátoru
Et ₃ N	Triethylamin
I_n	Index polydispersity
M	Monomer
M'	Monomerní jednotka
[M]	Molární koncentrace monomeru
M_n	Číselný střed relativní molekulové hmotnosti
M_p	Molekulová hmotnost PS standardu
M_w	Hmotnostní střed relativní molekulové hmotnosti
nbd	Norbornadien
NMR	Nukleární magnetická resonance
PhA	Fenylacetylen
PS	Polystyren
S_{total}	Celková plocha pod všemi signály ¹ H NMR spektra
$S_{1H(x)}$	Plocha signálu ¹ H NMR spektra úměrná jednomu H monomerní jednotky
SEC	Size Exclusion Chromatography
THF	Tetrahydrofuran
t_r	Retenční čas
X	Molární frakce monomeru v násadě
X'	Molární frakci monomerních jednotek v kopolymerech
Y	Výtěžek polymeru (%)

1 Úvod

Substituované polyacetyleny patří k nejdéle studovaným π -konjugovaným polymerům. Obdobně jako ostatní π -konjugované polymery (např. polyaryleny, polyarylenvinyleny nebo polyarylenethynyleny) jsou substituované polyacetyleny vyvíjeny a studovány především s ohledem na aplikace v následujících oblastech: organická elektronika a fotonika, konstrukce separačních membrán, skladování a separace plynů.

Substituované polyacetyleny se jako jediné π -konjugované polymery připravují řetězovými polymerizacemi příslušných monomerů. To znamená, že při přípravě lineárních polyacetylenů postačuje, aby polymerizovaný monomer obsahoval pouze jednu polymerizovatelnou ethynylovou skupinu. Nízká náročnost monomerů na počet polymerizovatelných skupin umožňuje substituovat polymerizované monomery dalšími funkčními skupinami, které pak mohou ovlivňovat vlastnosti a chování připravených polyacetylenů. Literatura popisuje, že touto cestou bylo připraveno několik set substituovaných polyacetylenů lišících se kovalentní strukturou. Dalším způsobem jak modifikovat kovalentní strukturu substituovaných polyacetylenů je postpolymerizační transformace těchto polymerů poskytující polyacetyleny nejen s novými funkčními skupinami ale často i s komplikovanější architekturou (větvené a zesíťované polymery). Oba výše uvedené postupy byly využité v rámci této bakalářské práce cílené na přípravu rozpustných polymerů s aldehydickými skupinami v postranních řetězcích a na jejich postpolymerizační modifikaci využívající chemii Schiffových bází.

Bakalářská práce byla vypracována na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze za finanční podpory projektu GAČR 15-09637S.

2 Literární přehled

2.1 Monosubstituované polyacetyleny

Monosubstituované a disubstituované polyacetyleny, tj. polymery obecných vzorců $[-CH=CR-]_n$ a $[-CR_1=CR_2-]_n$, jsou nejdéle studovanými π -konjugovanými polymery. Již v roce 1977 prof. Shirakawa a spolupracovníci popsali přípravu nesubstituovaného polyacetyleny, $[-CH=CH-]_n$ a to pomocí koordinační polymerizace plynného acetyleny katalyzované komplexy Ti.[1] Připravený polyacetylen byl sice zcela nerozpustný, nicméně po dopování vhodnými činidly (například pomocí I_2) vykazoval elektrickou vodivost podobnou vodivosti kovů. Za tento objev a též za následné výzkumy v oblasti substituovaných polyacetylenů obdrželi H. Shirakawa a spolupracovníci A. J. Hegger a A. G. MacDiarmid v roce 2000 Nobelovou cenu za chemii.

Zavedením jednoho nebo dvou substituentů do monomerních jednotek polyacetyleny umožnilo připravit polyacetyleny, které byly rozpustné v řadě organických rozpouštědel (na rozdíl od nesubstituovaného polyacetyleny). Vývoj, příprava a studium vlastností a aplikací rozpustných substituovaných polyacetylenů tak postupně vytvořilo samostatnou vědní disciplínu polymerní a materiálové chemie. Do současnosti byly popsány příprava a vlastnosti několika stovek substituovaných polyacetylenů.[2-5] Substituované polyacetyleny jsou studovány především jako funkční materiály s následujícími vlastnostmi: fotovodivost, luminiscence, chiralita, vysoký specifický povrch. [2-8]

2.2 Příprava substituovaných polyacetylenů

Substituované polyacetyleny se připravují výhradně řetězovými polymerizacemi příslušných substituovaných acetylenů, t.j. polymerizacemi, kdy v každém propagačním kroku se prodlužuje polymerní řetězec zabudováním jedné molekuly monomeru (M) o jednu monomerní jednotku (M'): $M'_n + M \rightarrow M'_{n+1}$. Na koncích propagujícího

polymerního řetězce musí být přítomno aktivní centrum polymerizace, které zajistí zabudování molekuly monomeru do řetězce. Makromolekulární chemie rozlišuje čtyři typy aktivních center řetězových polymerizací a podle toho dělí řetězové polymerizace na:

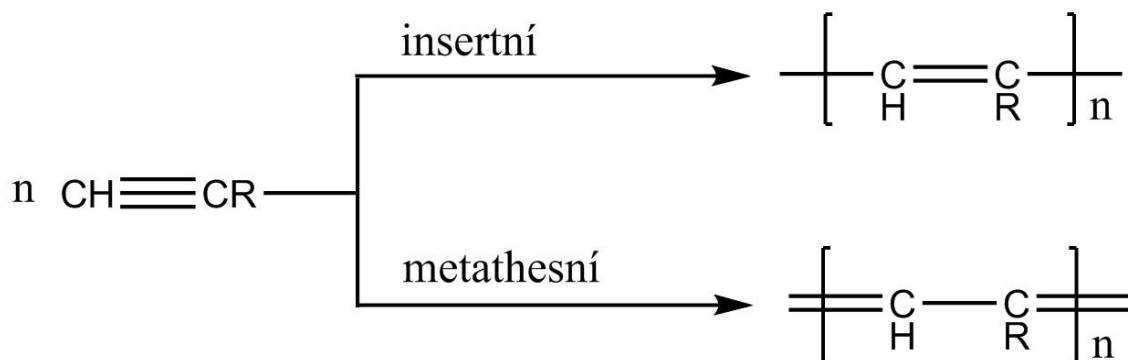
1. Radikálové polymerizace (aktivní centrum na konci řetězce je radikál)
2. Aniontové polymerizace (aktivní centrum na konci řetězce je aniont)
3. Kationtové polymerizace (aktivní centrum na konci řetězce je kationt)
4. Koordinační polymerizace (na konci řetězce je organometalická částice přechodného kovu a rostoucí polymerní řetězec je vlastně jedním z ligandů této organometalické částice)

Substituované acetyleny jsou polymerizovány výhradně pomocí koordinační polymerizace. Polymerizace radikálové a iontové jsou totiž neúčinné a poskytují většinou pouze oligomery a to z následující příčiny: V hlavních řetězcích substituovaných polyacetylenů se střídají jednoduché a dvojně vazby, přičemž dvojně vazby se dostávají do částečné vzájemné konjugace. Aktivní centrum polymerizace nesoucí náboj (radikálové nebo iontové centrum) v důsledku této delokalizace ztrácí aktivitu, neboť náboj tohoto centra se delokalizuje podél celého konjugovaného oligomerního řetězce.[1-5]

Koordinační polymerizace substituovaných acetylenů využívá dvou typů polymerizačních katalyzátorů, které se v průběhu reakce stávají aktivními centry polymerizace umístěnými na koncích rostoucích řetězců:

- Metathesní katalyzátory polymerizací jsou takové katalyzátory, které v průběhu propagačního kroku štěpí dvě ze tří vazeb mezi acetylenickými uhlíky monomeru. Mezi acetylenickými uhlíky v zabudované monomerní jednotce pak zůstává vazba jednoduchá. Monomerní jednotky jsou pak navzájem v polymerním řetězci propojeny vazbami dvojnými. [9]
- Insertní katalyzátory polymerizací jsou takové katalyzátory, které v průběhu propagačního kroku štěpí jednu ze tří vazeb mezi acetylenickými uhlíky monomeru. Mezi acetylenickými uhlíky v zabudované monomerní jednotce pak zůstává vazba dvojná. Monomerní jednotky jsou pak navzájem v polymerním řetězci propojeny vazbami jednoduchými.[10]

Rozdílné působení metathesních a insertních katalyzátorů při propagaci polymerizace monosubstituovaného acetylenů ukazuje Obr. 1. Je zřejmé, že jak metathesní tak insertní katalyzátory poskytují stejný typ polymeru, u kterého se v hlavním řetězci střídají dvojná a jednoduchá vazby.



Obr. 1: Koordinační řetězová polymerizace monosubstituovaných acetylenů na insertních a metathesních katalyzátorech.

Metathesní katalyzátory jsou nejčastěji tvořeny komplexy a sloučeninami W, Mo, Ta a Nb (např. WCl_6 , MoCl_5 , TaCl_5 , NbCl_5 , $\text{W(OR)}_2\text{Cl}_4$). Tyto katalyzátory se používají často v kombinaci s kokatalyzátory na bázi Al a Sn (např. Et_2AlCl , Me_4Sn). Metathesní katalyzátory dobře polymerizují uhlovodíkové monomery včetně monomerů s objemnými aromatickými substituenty odvozenými od naftalenu nebo anthracenu [5,9]. Při polymerizacích monomerů obsahujících funkční skupiny s kyslíkem nebo dusíkem (NO_2 , OH , NR_2) se metathesní katalyzátory rychle deaktivují a výtěžky polymerů jsou buď nulové nebo nízké.[11] Metathesní katalyzátory vyžadují práci s velmi čistými chemikáliemi (monomery, rozpouštědlo) zbavenými stop vlhkosti a vzdušného kyslíku, což činí metathesní polymerizace experimentálně náročné a zdoluhavé.

Jako insertní katalyzátory se nejčastěji používají bijaderné (můstkové) nebo monojaderné komplexy Rh(I) obsahující olefinický cyklodienový ligand (norbornadien nebo 1,5-cyklooktadien) a některé další ligandy. Přítomnost cyklodienového ligandu je pro polymerizační aktivitu komplexu zásadní. Komplexy, ve kterých je cyklický dienový ligand nahrazen acyklickým olefinickým ligandem, jsou polymerizačně neaktivní. Na rozdíl od polymerizací na metathesních katalyzátorech nevyžaduje

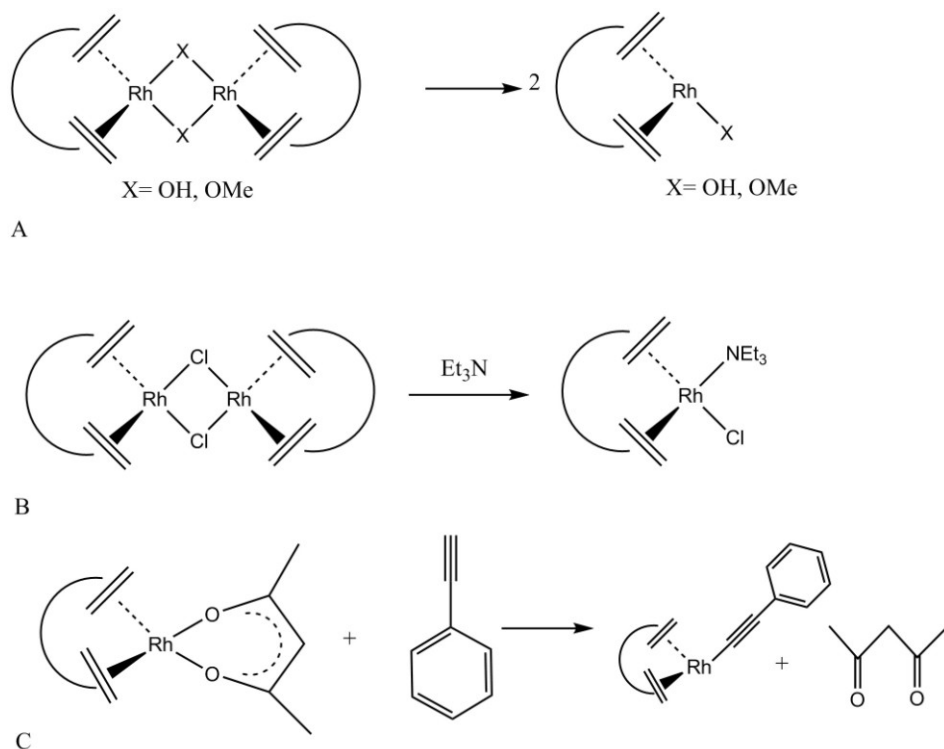
polymerizace na katalyzátorech insertních (typu komplexů Rh) práci s chemikáliemi zbavenými vlhkostí a vzdušného kyslíku, neboť Rh katalyzátory jsou vůči těmto složkám odolné. Insertní Rh katalyzátory nejsou též deaktivovány celou řadou funkčních skupin přítomných v molekulách monomeru nebo v molekulách rozpouštědla (viz. Kap. 2.3).

2.3 Polymerizace monosubstituovaných acetylenů na insertních katalyzátorech typu komplexů Rh(I)

Obr. 2 ukazuje na levé straně zobrazených chemických rovnic Rh(I) komplexy nejčastěji používané jako katalyzátory polymerizací monosubstituovaných acetylenů. Jsou to komplexy (i) bijaderné typu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{X}]_2$ kde X značí hydroxy, metoxy nebo chloro můstkový ligand (OH, OCH₃, Cl) a komplexy monojaderné typu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]$ s acetylacetonátovým ligandem (acac). Příslušným dienem je vždy cyklodienový ligand (norbornadien, zkracovaný jako „nbd“ nebo 1,5-cyklooktadien, zkracovaný jako „cod“).[4] V iniciační fázi polymerizace se tyto komplexy mění působením rozpouštědla (popř. kokatalyzátoru) nebo monomeru na tzv. prekursory aktivních center polymerizace. Prekursorem aktivních center polymerizace rozumíme částici, která je schopná navázat první molekulu monomeru jako polyacetylenickou jednotku a spustit tak řetězovou polymerizaci. U bijaderných komplexů Rh spočívá přeměna molekuly katalyzátoru na prekursory aktivních center v disociaci bijaderného komplexů na monojaderné částice schopné následně koordinovat první molekulu monomeru. Disociace $[\text{Rh}(\text{dien})\text{OH}]_2$ a $[\text{Rh}(\text{dien})\text{OMe}]_2$ probíhá v reakční směsi samovolně (Obr. 2 A). V případě disociace $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$ je třeba podpořit tento proces přidáním vhodné slabé báze (kokatalyzátoru). V naprosté většině případů se jako kokatalyzátor používá triethylamin, jehož molekuly se koordinují k monojaderným částicím $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]$ a zabraňují těmto částicím ve zpětné asociaci Obr. 2 B).[12] Transformace komplexů $[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]$ na prekursory aktivních center probíhá za účasti molekuly monomeru. Obr. 2 C ukazuje tuto transformaci při použití fenylacetyleny (PhA) jako monomeru: Mírně kyselý vodík z ethynylové skupiny $-\text{C}\equiv\text{CH}$ se přesouvá na kyslík acac ligandu, který se z $[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]$ odštěpuje ve formě acetylacetonu (2,4-pentandionu). Ligand

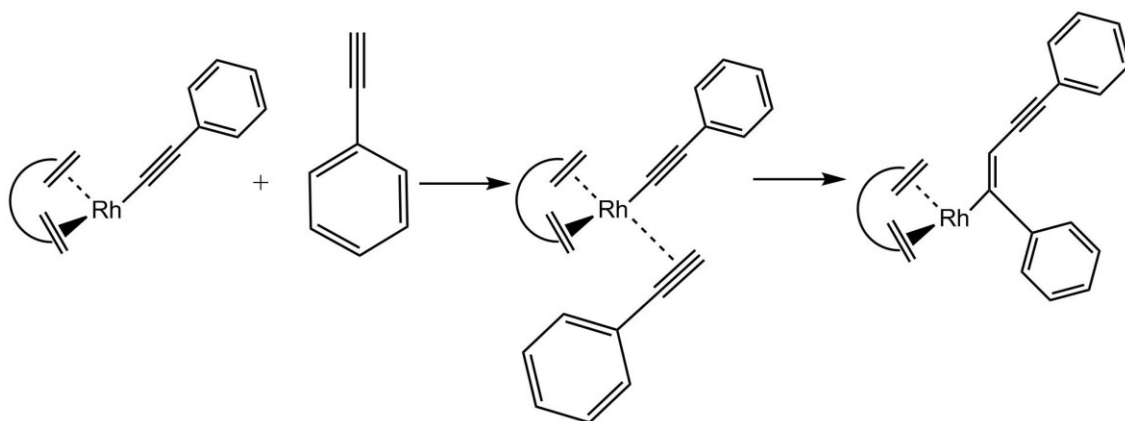
acac je v komplexu nahrazen ligandem fenylacetylidovým za vzniku komplexu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{C}\equiv\text{CPh}]$, který je prekursorem aktivních center polymerizace.[13]

Jak při použití komplexů $[\text{Rh}(\text{dien})\text{X}]_2$ tak při použití komplexů $[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]$ se pouze část těchto komplexů (jednotky až desítky procent) přeměňuje na aktivní centra polymerizace.



Obr. 2: Přeměna komplexů Rh(I) na prekursory aktivních center polymerizace monosubstituovaných acetylenů.

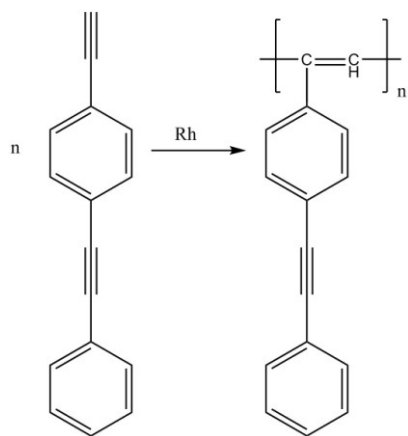
Propagace polymerizace acetylenů na částicích vzniklých z komplexů Rh(I) probíhá insertním mechanismem, to znamená, že se molekula monomeru vsune jako nová monomerní jednotka do vazby Rh-C(polymer). Přesný mechanismus tohoto procesu dosud není znám. Představu o zapojení první monomerní jednotky na prekursor $[\text{Rh}(\text{dien})\text{C}\equiv\text{CPh}]$ ukazuje Obr. 3. Molekula monomeru (PhA) je nejprve π – koordinována k částici $[\text{Rh}(\text{dien})\text{C}\equiv\text{CPh}]$ (první reakce na Obr. 3). Následně je tato molekula insertována do vazby **Rh-C**($\equiv\text{CPh}$) (Obr. 3, druhá reakce).[14]



Obr. 3: Návrh mechanismu propagace polymerizace monosubstituovaných acetylenů na Rh katalyzátorech.

2.4 Polyacetyleny připravené na insertních katalyzátorech typu komplexů Rh(I)

Polymerizační katalyzátory typu komplexu Rh(I) polymerizačně transformují výhradně koncové ethynylové skupiny monomerů a naopak vůči ethynylovým skupinám vnitřním jsou neaktivní. Rh(I) katalyzátory například velmi účinně polymerizují fenylacetylen, $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ na vysokomolekulární polyfenylacetylen, $[-\text{CH}=\text{CPh}-]_n$. Stejně Rh(I) katalyzátory však vykazují nulovou aktivitu při polymerizaci difenylacetylen, $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$. [4,10] Bude-li jedna molekula monomeru obsahovat jak vnitřní tak koncovou ethynylovou skupinu, bude polymerizována pouze skupina koncová a vnitřní skupina bude zachována, čehož lze využít při přípravě polyacetylenů s postranními (vnitřními) ethynylovými skupinami jak ukazuje Obr. 4, na kterém je zachycena polymerizace 4-(fenylethynyl)fenylacetylen ($\text{PhC}\equiv\text{CPh}\equiv\text{CH}$), jehož polymerizací byl připraven polyacetylen s konjugovanými substituenty $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ -. [15]



Obr. 4: Polymerizace monomeru obsahujícího současně koncovou i vnitřní ethynylovou skupinu.

Polymerizační katalyzátory typu komplexu Rh(I) jsou nejúčinnější při polymerizaci monosubstituovaných acetylenů, u kterých je uhlík ethynylové skupiny přímo navázán na arylový substituent. Konjugace koncové ethynylové skupiny s arylovým substituentem snižuje elektronovou hustotu na ethynylové skupině a zvyšuje kyselost acetylenického vodíku, která se ukazuje jako důležitá nejen při iniciaci (Obr. 2 C) ale i při propagaci polymerizace. Jak již bylo řečeno, Rh(I) jsou vysoce odolné vůči funkčním skupinám polymerizačních systémů, včetně funkčních skupin monomerů. S ohledem na výše uvedené vlastnosti Rh(I) katalyzátorů se proto tyto katalyzátory používají nejčastěji k polymerizaci (mono)arylacetylenů s různými aryly (fenyl, thienyl, naftyl a další). Nejčastěji jsou polymerizovány fenylacetyleny, které nesou na fenylech různé uhlovodíkové a zejména heteroatomické substituenty a to v polohách meta, para a (méně často) i ortho vůči ethynylové skupině. V řadě případů byly polymerizovány fenylacetyleny s několika (nejčastěji dvěma) substituenty na benzenovém jádře. Ukázkou rozmanitosti funkčních skupin polymerizovaných substituovaných fenylacetylenů ukazuje následující přehled [4,10]:

-F, Cl, I

-CF₃

-CN

-NO₂

-N=CH{C₆H₃[*o*-CH₃*m*-(*t*-Bu)]}

-N=NPh

-N(CH₃)₂

-COOR

-COO(CH₂)_nO(C₆H₄)₂-CN (n = 6, 12)

-OCH₃

-(OCH₃)₂

-OC₂H₅

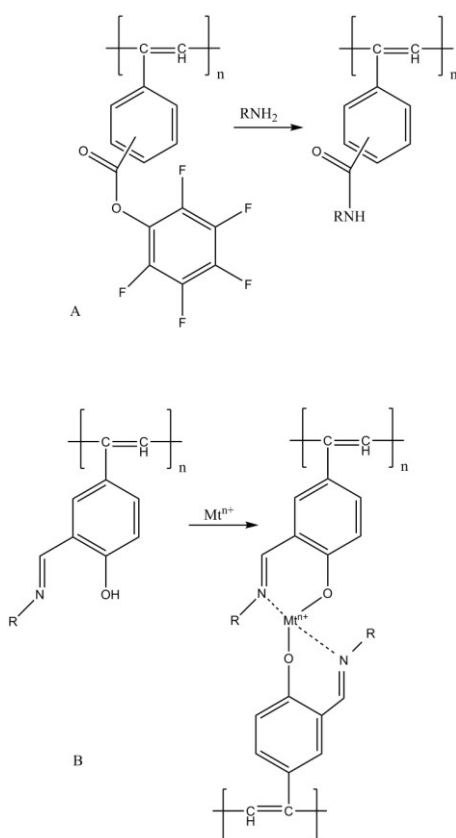
Ve výčtu chybí skupiny typu -NH₂, -NHR, -CONH₂, -CONHR. Monomery s těmito skupinami jsou obtížně polymerizovatelné (nebo nepolymerizovatelné) na katalyzátorech typu komplexů Rh(I) v důsledku interakcí aminického nebo amidického dusíku s atomy Rh katalyzátoru.

Nedávno bylo v naší skupině prokázáno, že s použitím komplexu [Rh(nbd)acac] lze homopolymerizovat i fenylacetyleny nesoucí na benzenovém jádře jednu nebo dvě aldehydické skupiny. Vzniklé polymery však byly většinou nerozpustné.[16] Na základě těchto zjištění byla pak formulována část zadání této práce (Kapitola 3).

2.5 Postpolymerizační modifikace substituovaných polyfenylacetylenů

Katalyzátory na bázi komplexů Rh(I) dovolují připravit polyfenylacetyleny s celou řadou funkčních skupin, které ovlivňují vlastnosti a chování těchto polymerů. Spektrum substituovaných polyfenylacetylenů lze dále rozšiřovat pomocí postpolymerizačních modifikací. Tato cesta spočívá v modifikaci připraveného polymeru chemickou reakcí, které se účastní postranní skupiny polymeru, přičemž hlavní řetězce zůstávají pokud možno beze změny. S ohledem na poměrně reaktivní charakter konjugovaných hlavních řetězců substituovaných polyacetylenů nepřipadají v úvahu modifikace s příliš agresivními činidly a modifikace za zvýšené teploty. Tedy například sulfonace fenylů polyfenylacetyleny není možná (na rozdíl od běžně prováděné sulfonace polystyrenu, který má však nereaktivní nasycený hlavní řetězec). Při postpolymerizačních modifikacích polyfenylacetylenů je třeba, aby fenylové skupiny primárního polymeru nesly vhodné funkční skupiny, které je pak možno za mírných podmínek modifikovat příslušným činidlem nenapadávajícím hlavní řetězec.

Dvě ukázky postpolymerizačních modifikací polyfenylacetylenů popsanych v literatuře ukazuje Obr. 5. V prvním případě byl polymerizací pentafluorfenyl esteru kyseliny ethynylbenzoové (meta i para isomer) připraven příslušný lineární polymer, které byl následně reakcí s primárním aminem modifikován opět na lineární polyacetylen se substituenty typu *N*-substituovaných amidů benzoové kyseliny (Obr. 5 A) [17]. Přímá polymerizace amidů kyseliny ethynylbenzoové je komplikovaná vzhledem k interakci skupiny $-\text{CONR}$ s katalyzátorem. V druhém případě (Obr. 5 B) byl jako výchozí polymer použit polyfenylacetylen nesoucí v sousedních polohách na jádře skupiny $-\text{OH}$ a $\text{RN}=\text{CH}-$. Příprava tohoto polymeru polymerizací příslušného ethynylovaného monomeru je schůdná, neboť obě skupiny, $-\text{OH}$ i $\text{RN}=\text{CH}-$, neinteragují s Rh(I) katalyzátorem. Primární polymer byl následně podroben reakci s ionty Co^{2+} nebo Mn^{2+} , které díky své koordinaci ke skupinám $-\text{OH}$ a $\text{RN}=\text{CH}-$ na fenylových substituentech způsobily vzájemné propojení původních lineárních řetězců primárního polymeru za vzniku hustě propojené polymerní sítě. [18]



Obr. 5: Ukázka postpolymerizačních modifikací monosubstituovaných polyacetylenů: poskytující funkcionalizovaný lineární polymer (A) a polymerní síť (B).

3 Cíle práce

- Prostudovat homopolymerizaci 3-ethynylbenzaldehydu při použití širšího spektra monojaderných a bijaderných komplexů Rh jako polymerizačních katalyzátorů, porovnat polymerizační aktivitu těchto komplexů a vybrat katalyticky nejaktivnější komplex pro další polymerizace.
- S použitím vybraného Rh katalyzátoru provést homopolymerizace 4-ethynylbenzaldehydu a 1-ethynylbenzen-3,5-dikarbaldehydu
- S použitím vybraného Rh katalyzátoru prostudovat kopolymerizace 3-ethynylbenzaldehydu, 4-ethynylbenzaldehydu a 1-ethynylbenzen-3,5-dikarbaldehydu s fenylacetylenem cílené na přípravu rozpustných binárních kopolymerů s laditelným složením. Porovnat polymerizovatelnost 3-ethynylbenzaldehydu, 4-ethynylbenzaldehydu a 1-ethynylbenzen-3,5-dikarbaldehydu s polymerizovatelností fenylacetyleny.
- Postpolymerizačně modifikovat vybranou sérii kopolymerů pomocí reakce s chirálním (*R*)-(+)- α -ethylbenzylaminem a posoudit účinnost této modifikace jako cesty pro zavedení chiralitu do studovaných kopolymerů.

4 Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

Komerční monomery s jednou ethynylovou skupinou

- 3-ethynylbenzaldehyd, 3-OHCPPhA, ALDRICH 97%
- 4-ethynylbenzaldehyd, 4-OHCPPhA, ALDRICH 97%
- fenylacetylen, PhA, ALDRICH 98%

Komerční monomery s dvěma ethynylovými skupinami

- 1-ethynylbenzen-3,5-dikarbaldehyd, 3,5-dOHCPPhA, (Spectra Group Limited)

Katalyzátor

- (acetylacetonato)(norbornodien)rhodium(I), [Rh(nbd)acac], ALDRICH
- (acetylacetonato)(1,5-cyklooktadien)rhodium(I), [Rh(cod)acac], ALDRICH 99%
- methoxy(1,5-cyklooktadien)rhodium(I) dimer, [Rh(cod)OH]₂, ALDRICH
- hydroxy(1,5-cyklooktadien)rhodium(I) dimer, [Rh(cod)OH]₂, ALDRICH 95%
- (norbornodien)rhodium(I) chlorid dimer, [Rh(nbd)Cl]₂, ALDRICH 96%

Modifikační činidlo

- (R)-(+)- α -ethylbenzylamin, ALDRICH 99%

Rozpouštědla

- dichlormethan (CH₂Cl₂), ALDRICH, jako polymerizační rozpouštědlo, byl predestilován z P₂O₅
- methanol (CH₃OH), ALDRICH, byl použit bez dalšího čištění

Další chemikálie

- triethylamin, (Et₃N) ALDRICH 99%
- tetrahydrofuran (THF), ALDRICH byl používán bez dalšího čištění jako eluční činidlo pro SEC chromatografii

4.2 Polymerizace

Ethynylbenzaldehydy uvedené v Kap. 4.1 byly jednak homopolymerizovány a jednak kopolymerizovány s fenylacetylenem při použití komplexů Rh (Kap. 4.1) jako homogenních polymerizačních katalyzátorů.

Polymerizace byly prováděny za laboratorní teploty, a to v prostředí dichlormethanu. Všechny polymerizace byly realizovány ve skleněných vialkách za stálého míchání pomocí magnetického míchadla. Homopolymerizace byly zahájeny tak, že s roztokem monomeru byl smíchán roztok katalyzátoru, přičemž výsledné koncentrace v reakční směsi byly: monomer, $[M] = 0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ katalyzátor, $[Cat] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Kopolymerizace binárních směsí komonomerů byly zahájeny smíšením roztokou obou komonomerů s roztokem katalyzátoru. Výsledné koncentrace v reakční směsi byly: celková koncentrace obou monomerů $[M] = 0,3 \text{ mol.l}^{-1}$, koncentrace katalyzátoru $[Cat] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Molární poměry komonomerů v násadě byly rozličné, a to 1:1, 1:4, 1:10 nebo 1:20. Reakční doba většiny reakcí byla 1 hodina.

Terminace polymerizací byla uskutečněna převedením reakční směsi do methanolu (100 ml), kde došlo k vysrážení polymeru, poté byla sraženina polymeru převedena na fritu a promývána methanolem do té doby, až filtrát nebyl zabarvený. Polymer byl nechán na fritě v digestoři po dobu několika hodin za účelem předsušení a poté byl přenesen do vakuové sušárny. Po několika dnech byl polymer vyndán a gravimetricky byl určen výtěžek reakce, Y . Následně byly všechny rozpustné polymery analyzované pomocí SEC, pro tuto analýzu se rozpustilo 1 mg příslušného produktu v 1 ml THF.

4.3 Postpolymerizační modifikace

Pro poly(3-ethynylbenzaldehyd) a poly(3-ethynylbenzaldehyd-co-fenylacetylen) byly provedené postpolymerizační modifikace, v rámci kterých měly být postranní skupiny CH=O transformovány reakcí s primárním aminem NH₂R na skupiny CH=NR. Jako primární amin byl použit (*R*)-(+)- α -ethylbenzylamin. Při použití (*R*)-(+)- α -ethylbenzylaminu jsme očekávali přeměnu primárního nechirálního polymeru na polymer chirální. Modifikace byla provedená následujícím způsobem: k 50 mg polymeru byl přidán nadbytek modifikačního činidla a to tak, že poměr skupin CH=O/NH₂ byl 1:3. Během jedné hodiny se reakční směs míchala pomocí magnetického míchadla a poté byla vialka s roztokem obalená do folie a po dobu 7 dní reakce probíhala za laboratorní teploty bez míchaní. Následně byla reakční směs převedená do nadbytku methanolu (100 ml), což způsobilo vysrážení polymeru, poté byl polymer izolován filtrací, promýván na fritě methanolem a vysušen ve vakuové sušárně. Výtěžek reakce byl určen gravimetricky. Specifická otáčivost chirálních polymerů byla měřena polarimetricky.

4.4 Metody

4.4.1 Size exclusion chromatography, SEC

Rozpustné polymery byly analyzované pomocí aparatury SEC (TSP, Thermo Separation Product, Florida, USA) za účelem určení středů molekulové hmotnosti. Aparatura SEC se skládá ze dvou kolon v sériovém uspořádání se styragelovou náplní Mixed C, Mixed D a Mixed E (Polymer Laboratories, UK). K detekci se používal UV detektor Hewlett Packard (Agilent) series 1100. Detekce se prováděla při vlnové délce 254 nm, při které fenylové substituenty polymerů vykazují nejvyšší absorpci. Jako mobilní fáze byl použit THF s průtokovou rychlostí 0,7 ml/min. Pomoci stříkačky Hamilton na kolony bylo vždy injektováno 20 μ l analyzovaného roztoku polymeru o koncentraci 1 mg/ml.

Při použití SEC je potřeba provádět kalibraci kolon pomocí série lineárních polystyrenových (PS) standardů (Polymer Laboratories, Bristol, UK) s molekulovými hmotnostmi v rozsahu $2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^6$. Jako výsledek kalibrace vznikla závislost $\log M_p$ na t_r , kde M_p označuje molekulovou hmotnost PS standardu a t_r je retenční čas, odpovídající maximu píku daného standardu. Kalibraci kolon provedl a průběžně kontroloval RNDr. J. Zedník, Ph.D. (KFMCH).

SEC slouží k dělení směsí vysokomolekulárních látek (v našem případě polymerů) podle jejich molekulových hmotností, velikosti a tvaru a k určení molekulárně hmotnostní charakteristiky produktů. Kolona je naplněná stacionární fází – gelem, který obsahuje na svém povrchu velké množství pórů. Kolonou protéká mobilní fáze (v našem případě THF), která unáší vzorek analytu. Makromolekuly analytu difundují do pórů gelu na základě svoji velikosti a tvaru. Velké molekuly se nemůžou zachytit v pórech, a proto prochází kolonou rychle, takže budou eluované jako první, menší molekuly se zachycují v pórech a tím se zvyšuje jejich doba strávená v koloně.

Molekulárně hmotnostní charakteristiky produktů byly určeny pomocí vyhodnocovacího programu GPC Offline. Na chromatogramu každé hodnotě retenčního času odpovídajícího píku byla přiřazena molekulová hmotnost na základě PS kalibrace. Odezva detektoru pro dané retenční časy je úměrná hmotnostnímu zastoupení frakce s hodnotou M_i v analyzovaném produktu. Počítač na základě zpracování těchto dat pak poskytne příslušné údaje: hmotnostní střed molekulové hmotnosti M_w , číselný střed molekulové hmotnosti M_n a index polydispersity I_n .

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

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

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

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

4.4.2 Spektra nukleární magnetické rezonance, NMR

¹H NMR analýza vzorků byla provedená na spektrometru Varian Unity Inova 400. Vzorky byly rozpuštěny v CD₂Cl₂-*d*₂, měření provedl RNDr. J. Zedník, Ph.D. (KFMCH).

4.4.3 Polarimetrická analýza

Polarimetrická analýza chirálních polymerů a chirálního (*R*)-(+)- α -ethylbenzylaminu byla provedena na polarimetru AUTOPOL III Rudolph Research Flanders, (vlnová délka 589 nm, rozpouštědlo CH₂Cl₂, koncentrace analyzovaných roztoků = 8 mg/ml, délka kyvety 2 cm). Měření provedla Mgr. B. Šperlichová (KOCH). Výstupem měření byla specifická otáčivost $[\alpha]_D$ v jednotkách °cm³.dm⁻¹.g⁻¹, která vystupuje ve vztahu:

$$\alpha = [\alpha]_D \cdot l \cdot c \quad (4)$$

kde α je úhel stočení ve °, l je délka kyvety v dm a c je koncentrace v g.cm⁻³.

5 Výsledky a diskuse

5.1 Polymerizace 3-ethynylbenzaldehydu (3-OHCPHA) na různých rhodiových katalyzátorech

V rámci této kapitoly byl prostudován vliv typu Rh(I) katalytického komplexu na průběh polymerizace 3-OHCPHA na poly(3-ethynylbenzaldehyd) [P(3-OHCPHA)] (Schéma 1). Polymerizace byly studovány v prostředí dichlormethanu za laboratorní teploty.

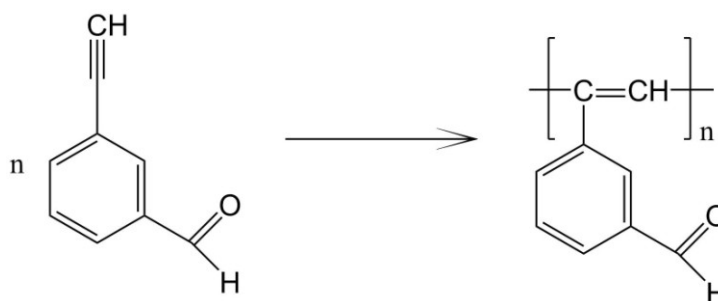
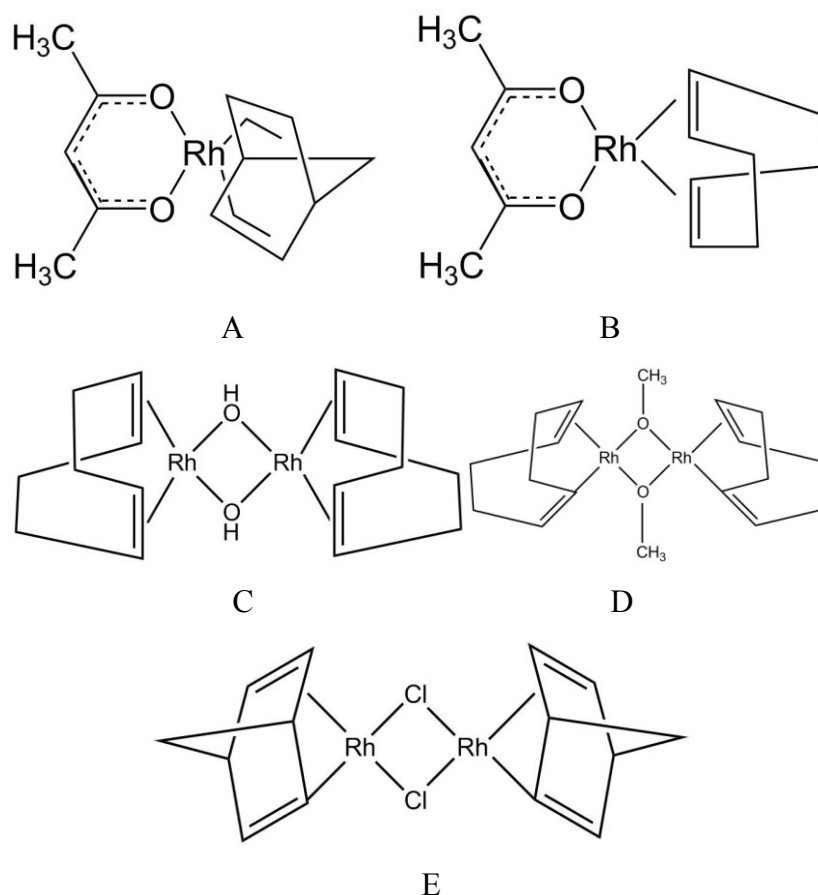


Schéma 1: Polymerizace 3-OHCPHA

Cílem práce bylo najít nejvhodnější katalyzátor, který by poskytl P(3-OHCPHA) s vysokou molekulovou hmotností a to ve vysokém výtěžku. Jako katalyzátory byly použity monojaderné acetylacetonové komplexy [Rh(cod)acac] a [Rh(nbd)acac] lišící se typem dienového ligandu (cod = 1,5-cyklooktadien, nbd = norboranadien) (Obr. 6). Dále byly použity můstkové bijaderné komplexy [Rh(cod)OH]₂ [Rh(cod)OCH₃]₂ a [Rh(nbd)Cl]₂ lišící se jednak typem dienového ligandu a jednak typem ligandu můstkového (OH, OCH₃, Cl) (Obr. 6). Všechny použité komplexy jsou z literatury známé jako účinné katalyzátory polymerizace nesubstituovaného fenylacetyleny (PhA) [4]. Přeměna těchto katalyzátorů na aktivní centra polymerizace je diskutována v Kapitole 2. Na základě literatury byl komplex [Rh(nbd)Cl]₂ použit s přidavkem triethylaminu (Et₃N) jako kokatalyzátoru

($[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N} = 1/1$ molárně) [12]. Kokatalyzátor v tomto případě usnadňuje disociaci můstkového komplexu na monojaderné Rh částice.

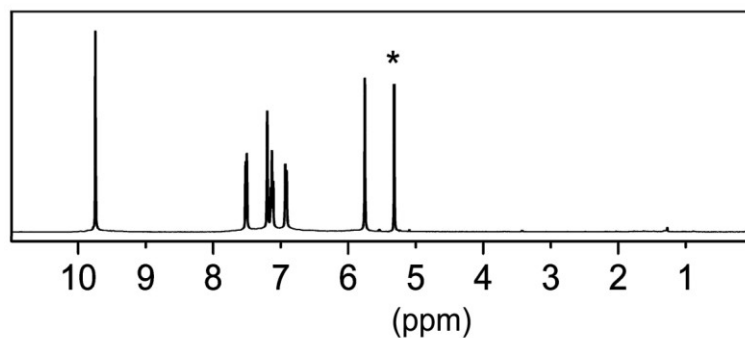


Obr. 6: Rhodiové komplexy použité jako katalyzátory polymerizací: $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ (A), $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$ (B), $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OH}]_2$ (C), $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OCH}_3]_2$ (D) a $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (E).

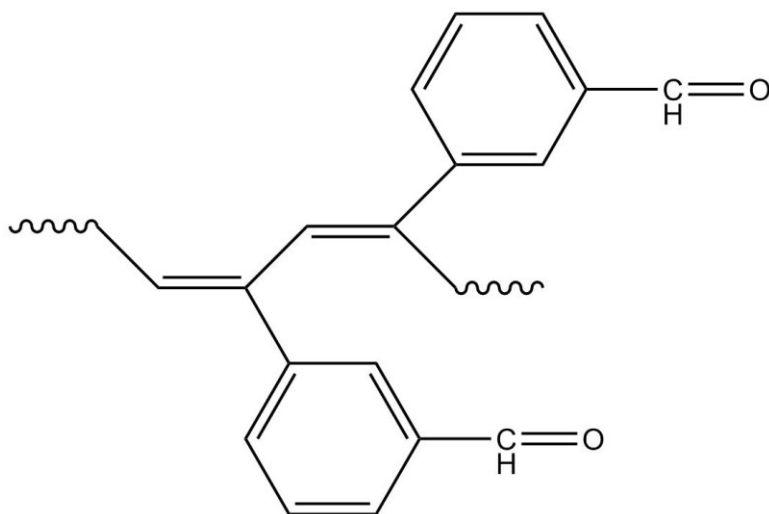
Výsledky homopolymerizací 3-OHCPPhA jsou uvedeny v Tab. 1. S výjimkou komplexu $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$ se všechny ostatní testované Rh komplexy ukázaly jako účinné katalyzátory polymerizace 3-OHCPPhA, které poskytovaly P(3-OHCPPhA) v podobných výtěžcích (84 až 89 %). Připravené P(3-OHCPPhA) byly rozpustné v THF, CH_2Cl_2 a CHCl_3 , což umožnilo jejich analýzu metodami SEC a ^1H NMR. SEC analýza ukázala, že typ použitého katalyzátoru mírně ovlivňoval hodnoty molekulových hmotností připravených P(3-OHCPPhA). Metoda SEC poskytuje hodnoty M_w i M_n , přičemž hodnoty M_w jsou vždy určeny přesněji, a proto bývají častěji diskutovány. Výsledky v Tab. 1 ukazují, že hodnoty M_w připravených P(3-OHCPPhA) narůstaly v závislosti na použitém katalyzátoru v řadě: $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OH}]_2 < [\text{Rh}(\text{cod})\text{OCH}_3]_2 < [\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N} < [\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$.

Polymerizace 3-OHCPHA na komplexu [Rh(cod)acac] neposkytla v methanolu nerozpustný vysokomolekulární polymer, nicméně, v reakci vznikaly oligomery (prokázáno SEC), jejichž řetězce byly příliš krátké na to, aby se v methanolu vysrážely. Skutečnost, že [Rh(cod)acac] byl při polymerizaci 3-OHCPHA neúčinný zřejmě souvisí s velkou aktivitou tohoto katalyzátoru při přenosových reakcích [13]. To znamená, že na molekule tohoto katalyzátoru sice může narůstat polymerní řetězec, jeho růst je však záhy přerušen (krátký řetězec je od katalyzátoru oddělen) a katalyzátor se přesouvá (přenáší) na jinou molekulu monomeru, kde začne tvorba nového (opět pouze krátkého) oligomerního řetězce.

Všechny připravené P(3-OHCPHA) byly charakterizovány ^1H NMR spektroskopii v CD_2Cl_2 . ^1H NMR spektrum P(3-OHCPHA) připraveného na [Rh(nbd)acac] je ukázáno na Obr. 7. Spektra ostatních polymerů byla prakticky shodná. Spektrum na Obr. 7 obsahuje soubor signálů v oblasti $\delta = 6,9$ až $7,5$ ppm, které odpovídají protonům na uhlících benzenového jádra. Spektrum dále obsahuje dva zřetelné signály: (i) signál $\delta = 5,9$ ppm, který odpovídá protonům $-\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})-$ skupin hlavního řetězce, ve kterých je dvojná vazba v *cis* konfiguraci a (ii) signál $\delta = 9,8$ ppm, který odpovídá protonům formylových skupin ($-\text{HC}=\text{O}$). ^1H NMR spektrum na Obr. 7 naopak neobsahuje signál u $3,2$ ppm, který by odpovídal protonům nezreagovaných ethynylových skupin monomeru. Signály v ^1H NMR spektru na Obr. 7 souhlasí s navrženým průběhem polymerizace (Schéma. 1), tedy, že při polymerizaci došlo k přeměně ethynylových skupin monomeru na polyacetylenové hlavní řetězce, přičemž byla současně zachována postranní skupina $-\text{HC}=\text{O}$ v nezměněné podobě. Ostrý charakter signálů v ^1H NMR spektru a jejich vysoká rozlišenost ukazují na vysokou mikrostrukturní uniformitu připravených P(3-OHCPHA). Touto uniformitou rozumíme, (i) že většina dvojných vazeb hlavního řetězce měla konfiguraci *cis* a (ii) že monomerní jednotky v řetězci byly pospojovány způsobem „Hlava-Pata“, jak je ukázáno na Obr. 8.



Obr. 7: ^1H NMR spektrum P(3-OHCPHA) připraveného na [Rh(nbd)acac]. Spektrum bylo měřeno v CD_2Cl_2 . Hvězdička ve spektru označuje signál rozpouštědla.



Obr. 8: Propojení a konfigurace monomerních jednotek P(3-OHCPHA)

Závěrem této kapitoly je možno konstatovat, že 3-OHCPHA je možno účinně polymerizovat pomocí širšího spektra komplexů Rh. Nejvyšší hodnota molekulové hmotnosti P(3-OHCPHA) byla dosažena při reakci na komplexu [Rh(nbd)acac]. Tento katalyzátor byl vybrán jako optimální a byl použit u všech ostatních katalytických polymerizací.

Tab. 1 Polymerace 3-OHCPPhA na různých katalyzátorech typu komplexů Rh v prostředí dichlormethanu za laboratorní teploty. Počáteční koncentrace monomeru 0,3 mol/l, počáteční koncentrace katalyzátoru 6 mmol/l, reakční doba 1 hodina. Molekulárně hmotnostní charakteristiky: hmotnostní střed, M_w , a číselný střed, M_n , molekulových hmotností a výtěžky, (Y).

Č.	Katalyzátor	Y v %	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$
1	[Rh(nbd)acac]	84	210	52
2	[Rh(cod)acac]	0	-	-
3	[Rh(cod)OH] ₂	89	71	17
4	[Rh(cod)OCH ₃] ₂	89	130	69
5	[Rh(nbd)Cl] ₂ /Et ₃ N	88	140	28

5.2 Kopolymerizace 3-OHCPPhA s PhA katalyzovaná [Rh(nbd)acac]

V návaznosti na Kap. 5.1 byla prostudována možnost kopolymerizace 3-OHCPPhA s PhA katalyzovaná [Rh(nbd)acac] s cílem připravit kopolymery, které by měly funkční skupiny $-HC=O$ pouze na některých monomerních jednotkách (Schéma 2).

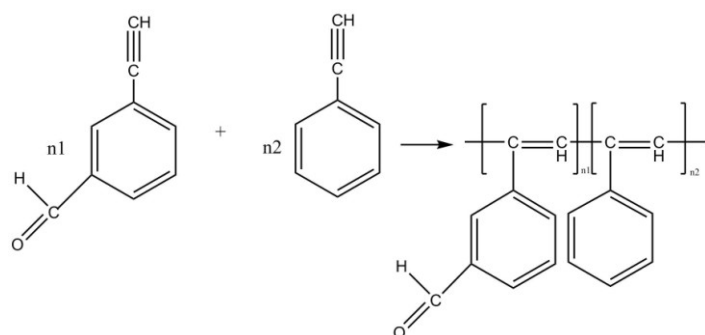
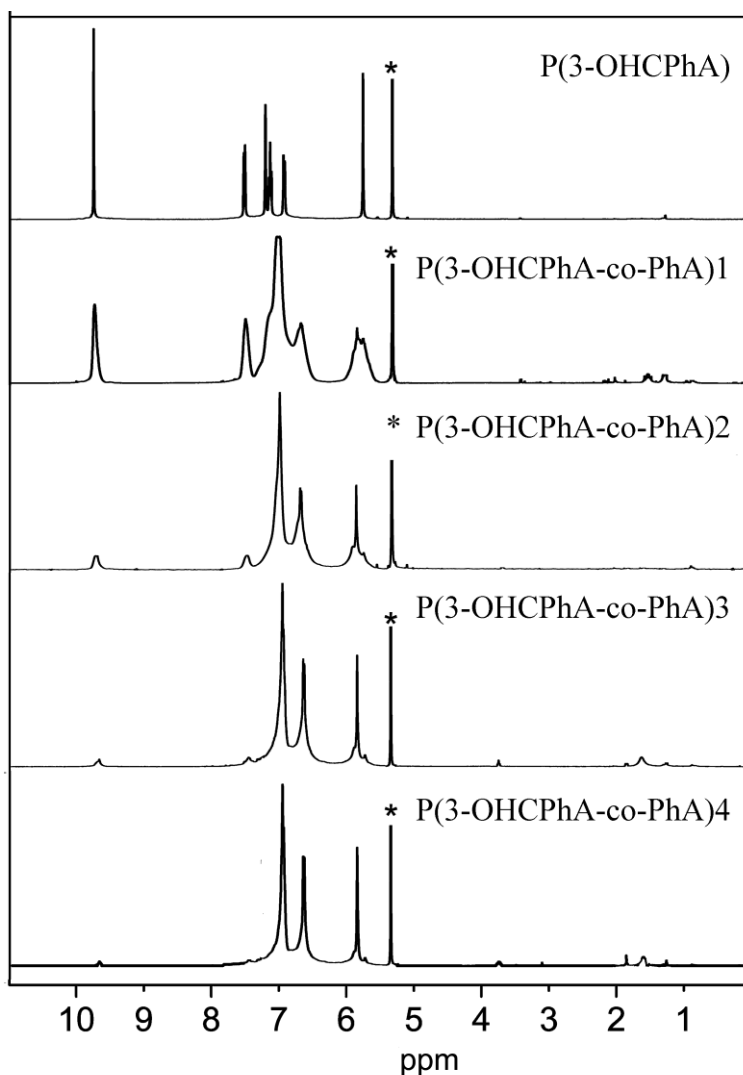


Schéma 2: Kopolymerizace 3-OHCPPhA s PhA

Ke kopolymerizaci byly použity násady obsahující 0,5; 0,25; 0,1 a 0,05 molárních procent 3-OHCPPhA. Výsledky kopolymerizačních pokusů jsou spolu s reakčními podmínkami uvedeny v Tab. 2. Ukázalo se, že všechny kopolymerizační násady poskytly rozpustné kopolymery v uspokojivém výtěžku 82 až 91 %. Hodnoty M_w nevykazovaly systematickou závislost na složení kopolymerizační násady a pohybovaly se od 140 000 do 210 000.



Obr. 9: ¹H NMR spektra P(3-OHCPPhA) a kopolymerů P(3-OHCPPhA-co-PhA) z Tab. 2. připravených na [Rh(nbd)acac]. Spektra byla měřena v CD₂Cl₂. Hvězdička ve spektrech označuje signál rozpouštědla.

Obr. 9 ukazuje ^1H NMR spektra P(3-OHCPHA) a kopolymerů P(3-OHCPHA-co-PhA) z Tab. 2. Ve všech spektrech byl patrný signál u $\delta = 9,8$ ppm, který odpovídá protonům formylových skupin ($-\text{HC}=\text{O}$). Intenzita tohoto signálu klesala s klesajícím obsahem 3-OHCPHA v násadě, nicméně i v ^1H NMR spektru kopolymeru P(3-OHCPHA-co-PhA)₄ byl tento signál patrný, což potvrzuje, že i v případě kopolymerizace z násady obsahující pouze 5 mol% 3-OHCPHA se jednotky 3-OHCPHA do kopolymeru zapojily. ^1H NMR spektra všech kopolymerů vykazovala nižší rozlišení signálů než spektrum homopolymeru P(3-OHCPHA). Toto je typické pro náhodné kopolymery, ve kterých jsou jednotlivé komonomerní jednotky náhodně (tedy nepravidelně) propojeny do polymerních řetězců. Tato skutečnost snižuje mikrostrukturní uniformitu řetězců, což se projeví na rozšíření signálů ^1H NMR spektra.

^1H NMR spektra kopolymerů z Tab. 2 byla použita pro určení molárního zastoupení komonomerních jednotek v kopolymerech. Komonomerní jednotky odvozené od 3-OHCPHA a PhA obsahují každá 6 atomů vodíků, které poskytují ^1H NMR signály. Plocha signálu $\delta = 9,8$ ppm ($S_{9,8}$) je úměrná jednomu H monomerní jednotky 3-OHCPHA. Plochu signálu úměrnou jednomu H monomerní jednotky PhA ($S_{1\text{HPhA}}$) získáme podle následujícího vztahu (S_{total} je celková plocha pod všemi signály ^1H NMR spektra).

$$S_{1\text{HPhA}} = (S_{\text{total}} - 6 \cdot S_{9,8}) / 6 \quad (5)$$

Molární frakci monomerních jednotek 3-OHCPHA v kopolymerech, $X'_{3\text{-OHCPHA}}$, pak určíme ze vztahu:

$$X'_{3\text{OHCPHA}} = S_{9,8} / (S_{9,8} + S_{1\text{HPhA}}) \quad (6)$$

S použitím vztahů (5) a (6) byly pro jednotlivé kopolymery z Tab. 2 určeny hodnoty $X'_{3\text{-OHCPHA}}$, které jsou uvedeny v Tab. 2. Ukazuje se, že hodnoty $X'_{3\text{OHCPHA}}$ jsou blízké hodnotám $X_{3\text{OHCPHA}}$. Složení kopolymerů tedy zhruba odpovídá složení komonomerní násady, což ukazuje na stejnou nebo velmi blízkou polymerizovatelnost obou komonomerů. Zjištěné mírné odchylky mezi hodnotami $X'_{3\text{OHCPHA}}$ a $X_{3\text{OHCPHA}}$ mohou být dány experimentálními nepřesnostmi při přípravě kopolymerizačních násad a při určení $X'_{3\text{OHCPHA}}$ a $X_{3\text{OHCPHA}}$.

Závěrem této kapitoly je možno konstatovat, že kopolymerizací 3-OHCPHA s PhA katalyzovanou [Rh(nbd)acac] je možno připravit rozpustné kopolymery s dobře laditelným komonomerním složením.

Tab. 2 Kopolymerizace 3-OHCPHA s PhA v různých molárních poměrech katalyzovaná [Rh(nbd)acac] v prostředí dichlormethanu za laboratorní teploty. Počáteční celková koncentrace monomerů 0,3 mol/l, koncentrace katalyzátoru 6 mmol/l, reakční doba 1 hodina. Molekulárně hmotnostní charakteristiky: hmotnostní střed (M_w) a číselný střed (M_n) molekulových hmotností a výtěžky (Y). $X_{3\text{OHCPHA}}$ je molární frakce 3-OHCPHA v násadě, $X'_{3\text{OHCPHA}}$ je molární frakce jednotek 3-OHCPHA v kopolymeru

Kód kopolymeru	$X_{3\text{OHCPHA}}$	$X'_{3\text{OHCPHA}}$	Y v %	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$
P(3-OHCPHA)	1	1	84	210	52
P(3-OHCPHA-co-PhA)1	0,50	0,5	91	140	23
P(3-OHCPHA-co-PhA)2	0,25	0,2	82	190	34
P(3-OHCPHA-co-PhA)3	0,10	0,07	85	150	40
P(3-OHCPHA-co-PhA)4	0,05	0,04	86	160	35

5.3 Homopolymerizace 3,5-dOHCPPhA a kopolymerizace 3,5-dOHCPPhA s PhA katalyzovaná [Rh(nbd)acac]

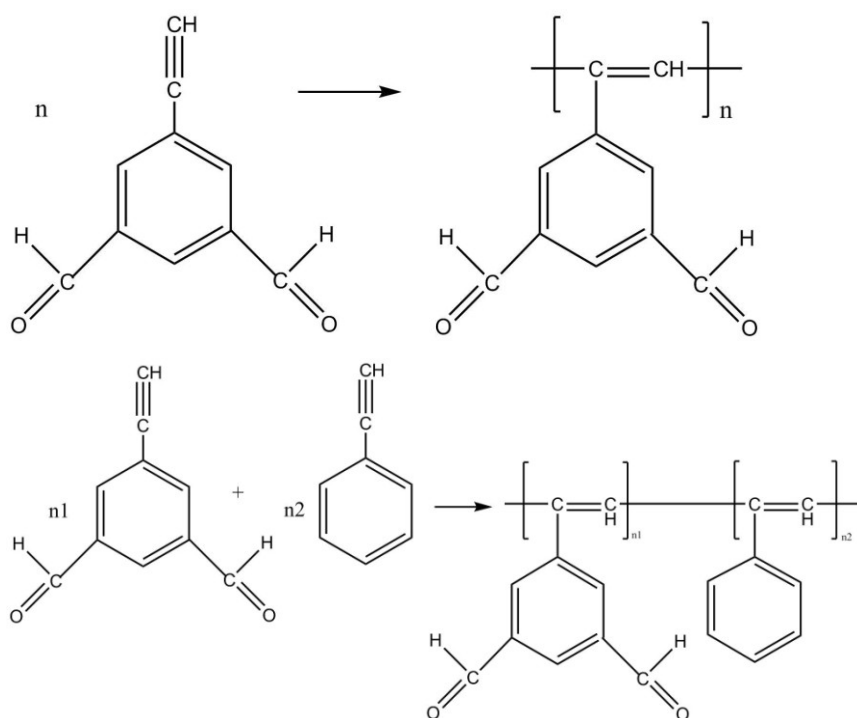
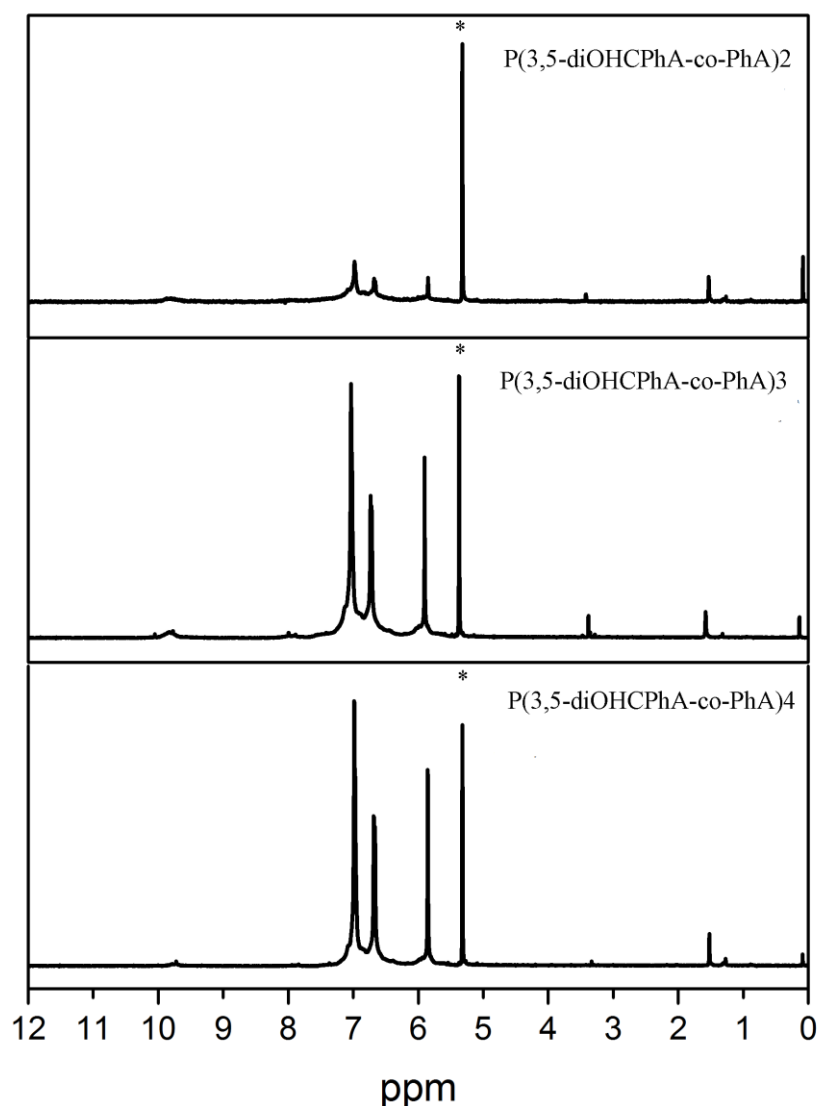


Schéma 3: Homopolymerizace 3,5-dOHCPPhA a kopolymerizace 3,5-dOHCPPhA s PhA

Homopolymerizace 3,5-dOHCPPhA katalyzovaná [Rh(nbd)acac] poskytla homopolymer P(3,5-dOHCPPhA) v uspokojivém výtěžku 69 % (Tab. 3), který byl však nerozpustný v THF, CH₂Cl₂ a CHCl₃. S cílem připravit rozpustné polymery obsahující jednotky odvozené od 3,5-dOHCPPhA byla studována kopolymerizace 3,5-dOHCPPhA s PhA katalyzovaná [Rh(nbd)acac]. Ke kopolymerizaci byly použity násady obsahující 0,5; 0,25; 0,1 a 0,05 molárních procent 3,5-dOHCPPhA. Výsledky kopolymerizačních pokusů jsou spolu s reakčními podmínkami uvedeny v Tab. 3. Ukázalo se, že všechny kopolymerizační násady poskytly kopolymery v uspokojivém výtěžku 71 až 91 %. Kopolymer P(3,5-dOHCPPhA-co-PhA)₁ připravený z násady obsahující 50 mol.% 3,5-dOHCPPhA byl nerozpustný. Zbývající kopolymery připravené z násad obsahujících 5 až 25 mol.% 3,5-dOHCPPhA byly rozpustné v THF, CH₂Cl₂ a CHCl₃, což umožnilo jejich analýzu metodami SEC a ¹H NMR. SEC analýza potvrdila vysokomolekulární charakter rozpustných kopolymerů ($M_w = 170\ 000 - 340\ 000$). ¹H NMR spektra rozpustných kopolymerů jsou uvedena na Obr. 10.



Obr. 10: ^1H NMR spektra rozpustných kopolymerů P(3,5-dOHCPHA-co-PhA) z Tab. 3. připravených na $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$. Spektra byla měřena v $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$. Hvězdička ve spektrech označuje signál rozpouštědla.

Obr. 10 ukazuje ^1H NMR spektra rozpustných kopolymerů P(3,5-dOHCPHA-co-PhA) z Tab. 3. Ve všech spektrech byl patrný signál u $\delta = 9,8$ ppm, který odpovídá protonům formylových skupin ($-\text{HC}=\text{O}$), což potvrzuje zabudování jednotek 3,5-dOHCPHA do kopolymerů.

^1H NMR spektra kopolymerů z Tab. 2 byla použita pro určení molárního zastoupení komonomerních jednotek v kopolymerech. Komonomerní jednotky

odvozené od 3,5-dOHCPHA a PhA obsahují každá 6 atomů vodíků, které poskytují ^1H NMR signály. Plocha signálu $\delta = 9,8$ ppm ($S_{9,8}$) je úměrná dvěma H monomerní jednotky 3,5-dOHCPHA. Jednomu H jednotky 3,5-dOHCPHA je pak úměrná plocha $S_{9,8}/2$. Plochu signálu úměrnou jednomu H monomerní jednotky PhA ($S_{1\text{HPhA}}$) získáme podle následujícího vztahu (S_{total} je celková plocha pod všemi signály ^1H NMR spektra).

$$S_{1\text{HPhA}} = (S_{\text{total}} - 3 \cdot S_{9,8})/6 \quad (7)$$

Molární frakci monomerních jednotek 3,5-dOHCPHA v kopolymerech, $X'_{3,5\text{-dOHCPHA}}$, pak určíme ze vztahu:

$$X'_{3,5\text{-dOHCPHA}} = 0,5 \cdot S_{9,8} / (0,5 \cdot S_{9,8} + S_{1\text{HPhA}}) \quad (8)$$

S použitím vztahů (7) a (8) byly pro jednotlivé rozpustné kopolymery z Tab. 3 určeny hodnoty $X'_{3,5\text{-dOHCPHA}}$, které jsou uvedeny v Tab. 3. V případě kopolymerů P(3,5-dOHCPHA-co-PhA)₂ a P(3,5-dOHCPHA-co-PhA)₃ byly hodnoty $X'_{3,5\text{-dOHCPHA}}$ blízké hodnotám $X_{3,5\text{-dOHCPHA}}$. V případě kopolymeru P(3,5-dOHCPHA-co-PhA)₄ připraveného s násady s nejnižším obsahem 3,5-dOHCPHA se hodnoty $X'_{3,5\text{-dOHCPHA}}$ a $X_{3,5\text{-dOHCPHA}}$ lišily, což však může být ovlivněno výraznější chybou při stanovení nízkých hodnot $X'_{3,5\text{-dOHCPHA}}$ z ^1H NMR spekter. Je tedy možno konstatovat, že složení rozpustných kopolymerů P(3,5-dOHCPHA-co-PhA) s vyšším obsahem jednotek 3,5-dOHCPHA zhruba odpovídá složení komonomerní násady, což ukazuje na podobnou polymerizovatelnost obou komonomerů.

Tab. 3 Homopolymerizace 3,5-dOHCPHA a kopolymerizace 3,5-dOHCPHA s PhA v různých molárních poměrech, katalyzované [Rh(nbd)acac] v prostředí dichlormethanu za laboratorní teploty. Počáteční celková koncentrace monomerů 0,3 mol/l, koncentrace katalyzátoru 6 mmol/l, reakční doba 1 hodina. Molekulárně hmotnostní charakteristiky: hmotnostní střed (M_w) a číselný střed (M_n) molekulových hmotností a výtěžky (Y). $X_{3,5\text{dOHCPHA}}$ je molární frakce 3,5-dOHCPHA v násadě, $X'_{3,5\text{dOHCPHA}}$ je molární frakce jednotek 3,5-dOHCPHA v kopolymeru.

Kód kopolymeru	$X_{3,5\text{dOHCPHA}}$	$X'_{3,5\text{dOHCPHA}}$	Y %	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$
P(3,5-dOHCPHA)	1	1	69	nerozpustný	
P(3,5-dOHCPHA-co-PhA)1	0,50	nestanoveno	71	nerozpustný	
P(3,5-dOHCPHA-co-PhA)2	0,25	0,23	76	170	26
P(3,5-dOHCPHA-co-PhA)3	0,10	0,08	90	340	120
P(3,5-dOHCPHA-co-PhA)4	0,05	~0,02	91	210	76

5.4 Homopolymerizace 4-OHCPPhA a kopolymerizace 4-OHCPPhA s PhA katalyzovaná [Rh(nbd)acac]

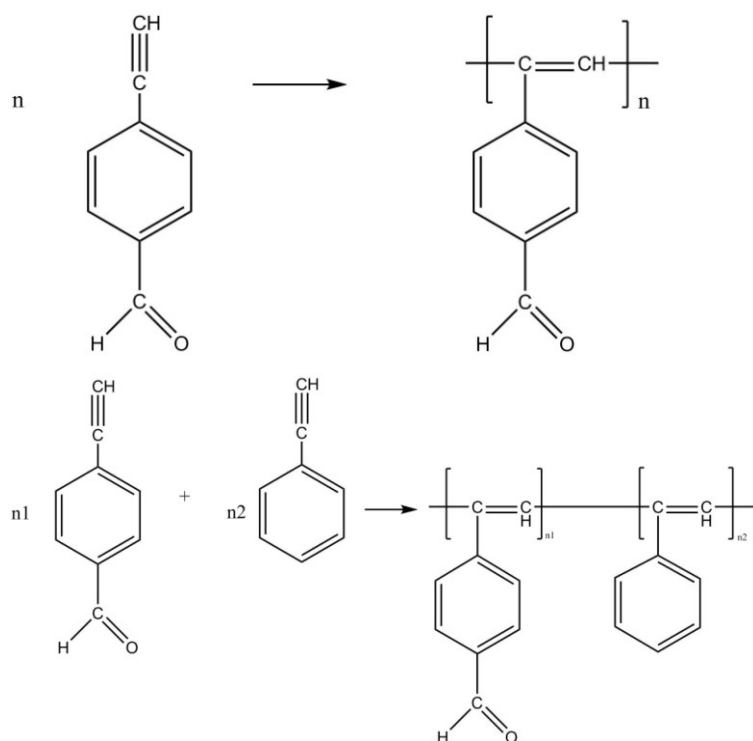
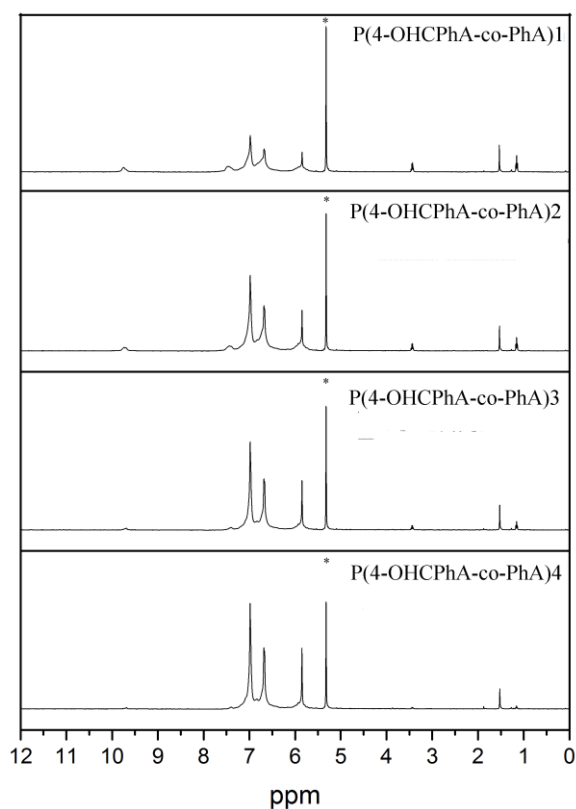


Schéma 4: Homopolymerizace 4-OHCPPhA a kopolymerizace 4-OHCPPhA s PhA

Homopolymerizace 4-OHCPPhA katalyzovaná [Rh(nbd)acac] poskytla homopolymer P(4-OHCPPhA) v uspokojivém výtěžku 53 % (Tab. 4), který byl však nerozpustný v THF, CH₂Cl₂ a CHCl₃. S cílem připravit rozpustné polymery obsahující jednotky odvozené od 4-OHCPPhA byla studována kopolymerizace 4-OHCPPhA s PhA katalyzovaná [Rh(nbd)acac]. Ke kopolymerizaci byly použity násady obsahující 0,5; 0,25; 0,1 a 0,05 molárních procent 4-OHCPPhA. S ohledem na nižší reaktivitu 4-OHCPPhA byl při homo- a kopolymerizacích tohoto monomeru zvolen reakční čas 24 hod. Výsledky kopolymerizačních pokusů jsou spolu s reakčními podmínkami uvedeny v Tab. 4. Ukázalo se, že všechny kopolymerizační násady poskytly kopolymery v uspokojivém výtěžku 68 až 72 %. Všechny kopolymery připravené z násad obsahujících 5 až 50 mol.% 4-OHCPPhA byly rozpustné v THF, CH₂Cl₂ a CHCl₃, což umožnilo jejich analýzu metodami SEC a ¹H NMR. SEC analýza potvrdila vysokomolekulární charakter rozpustných kopolymerů ($M_w = 79\ 000 - 100\ 000$). ¹H

NMR spektra rozpustných kopolymerů jsou uvedena na Obr. 11. Spektra všech kopolymerů obsahují slabý signál $\delta = 9,8$ ppm, který odpovídá protonům formylových skupin ($-HC=O$), což potvrzuje zabudování jednotek 4-OHCPHA do kopolymerů. S použitím vztahů (5) a (6) byly pro jednotlivé rozpustné kopolyмеры z Tab. 4 určeny hodnoty $X'_{4OHCPHA}$, které jsou uvedeny v Tab. 4. Ukazuje se, že u všech kopolymerů typu P(4-OHCPHA-co-PhA) byly hodnoty $X'_{4OHCPHA}$ systematicky nižší (zhruba poloviční) než hodnoty odpovídající složení násady, $X_{4OHCPHA}$. Tedy jednotky odvozené od 4-OHCPHA se do kopolymeru zabudovávaly výrazně méně ochotně než jednotky odvozené od PhA. Jinými slovy, polymerizovatelnost 4-OHCPHA byla nižší než polymerizovatelnost PhA.



Obr. 11: 1H NMR spektra kopolymerů P(4-OHCPHA-co-PhA) z Tab. 4 připravených na $[Rh(nbd)acac]$. Spektra byla měřena v CD_2Cl_2 . Hvězdička ve spektrech označuje signál rozpouštědla.

Tab. 4 Homopolymerizace 4-OHCPPhA a kopolymerizace 4-OHCPPhA s PhA v různých molárních poměrech, katalyzované [Rh(nbd)acac] v prostředí dichlormethanu za laboratorní teploty. Počáteční celková koncentrace monomerů 0,3 mol/l, koncentrace katalyzátoru 6 mmol/l, reakční doba 24 hodin. Molekulárně hmotnostní charakteristiky: hmotnostní střed (M_w) a číselný střed (M_n) molekulových hmotností a výtěžky (Y). $X_{4\text{OHCPPhA}}$ je molární frakce 4-OHCPPhA v násadě, $X'_{4\text{OHCPPhA}}$ je molární frakce jednotek 4-OHCPPhA v kopolymeru.

Kód kopolymeru	$X_{4\text{OHCPPhA}}$	$X'_{4\text{OHCPPhA}}$	Y v %	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$
P(4-OHCPPhA)	1	1	53	nerozpustný	
P(4-OHCPPhA-co-PhA)1	0,50	0,26	68	79	20
P(4-OHCPPhA-co-PhA)2	0,25	0,13	72	92	20
P(4-OHCPPhA-co-PhA)3	0,10	0,05	69	100	18
P(4-OHCPPhA-co-PhA)4	0,05	0,02	70	89	15

5.5 Postpolymerizační modifikace homopolymeru P(3-OHCPPhA) a kopolymerů P(3-OHCPPhA-co-PhA) reakcí s (*R*)-(+)- α -ethylbenzylaminem

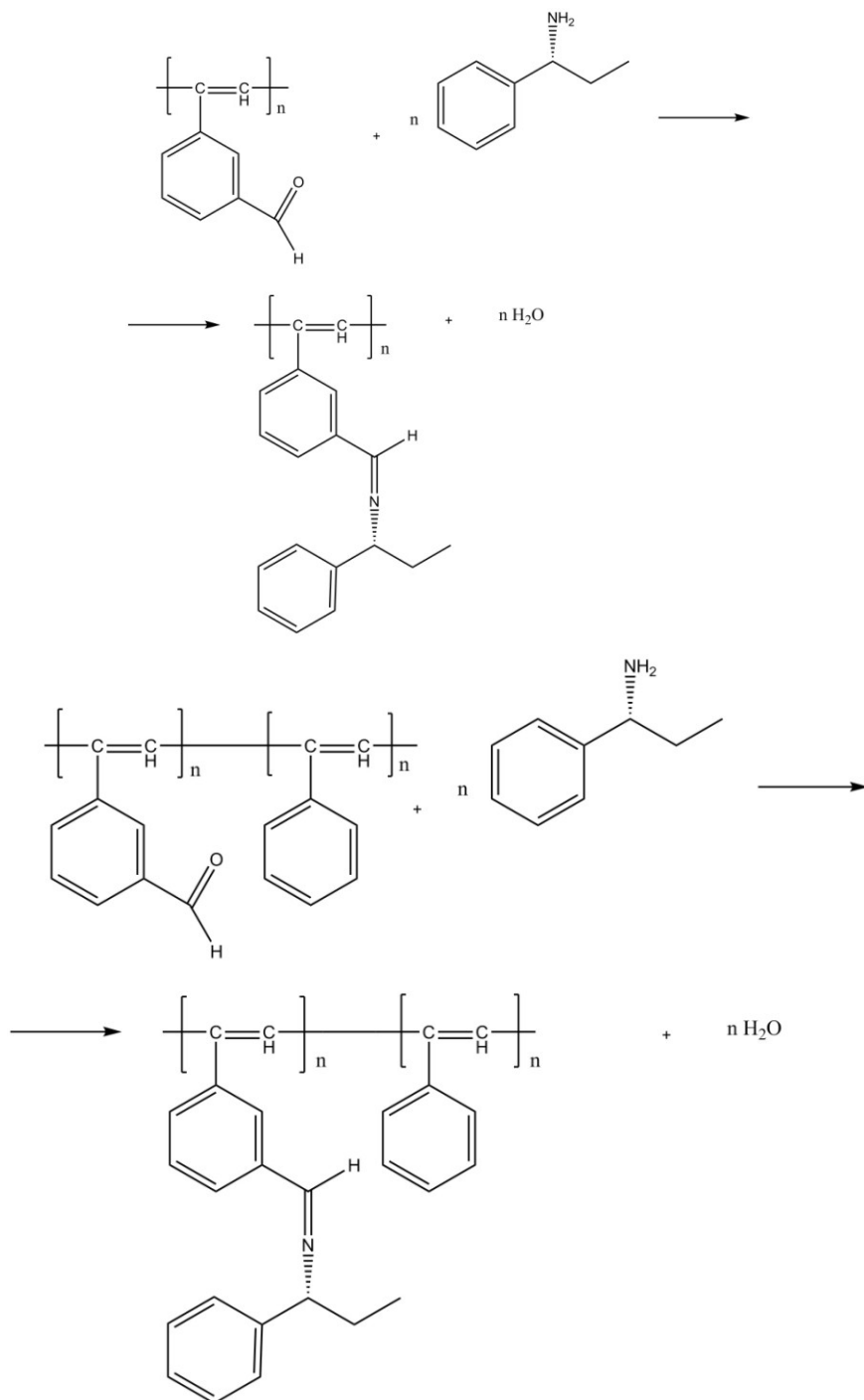
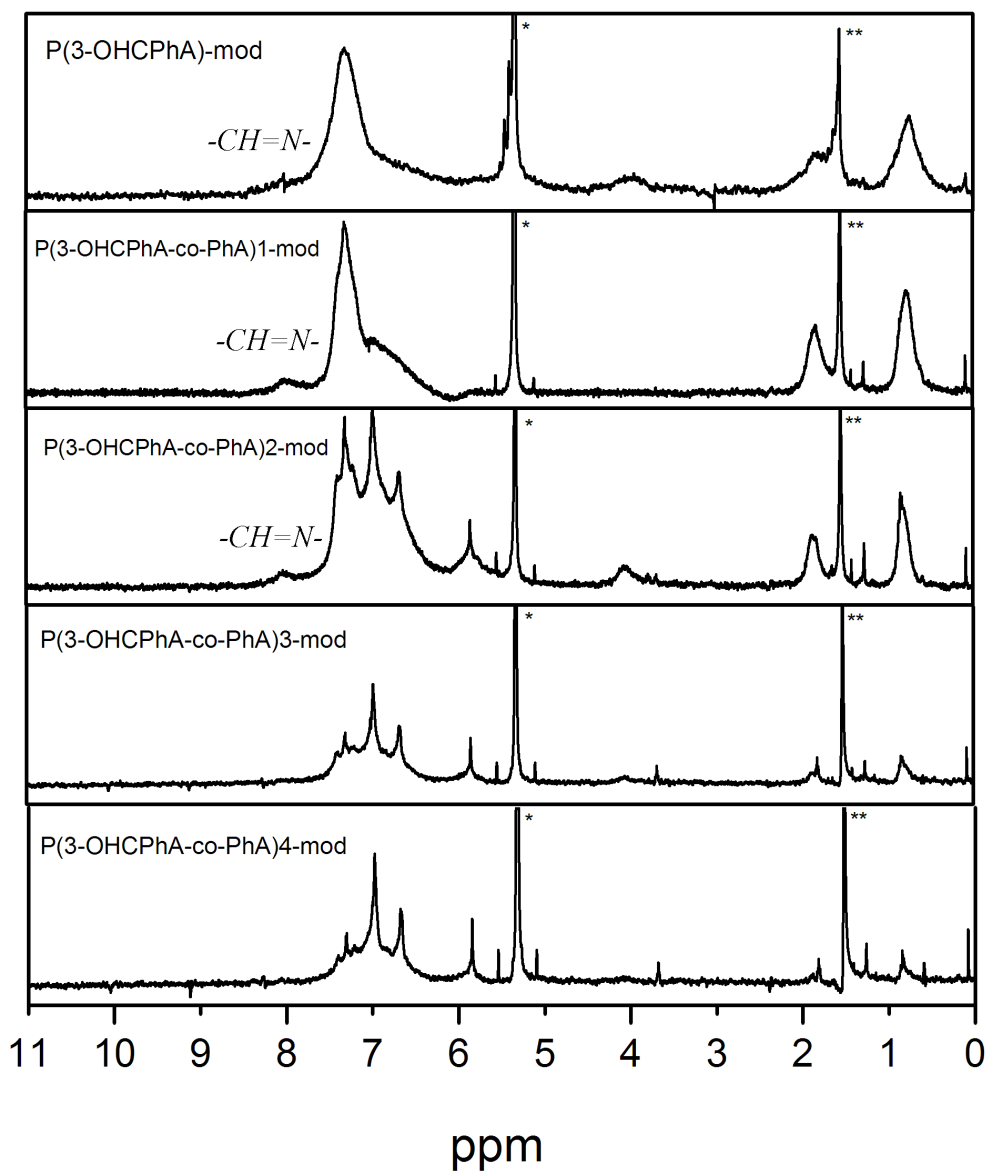
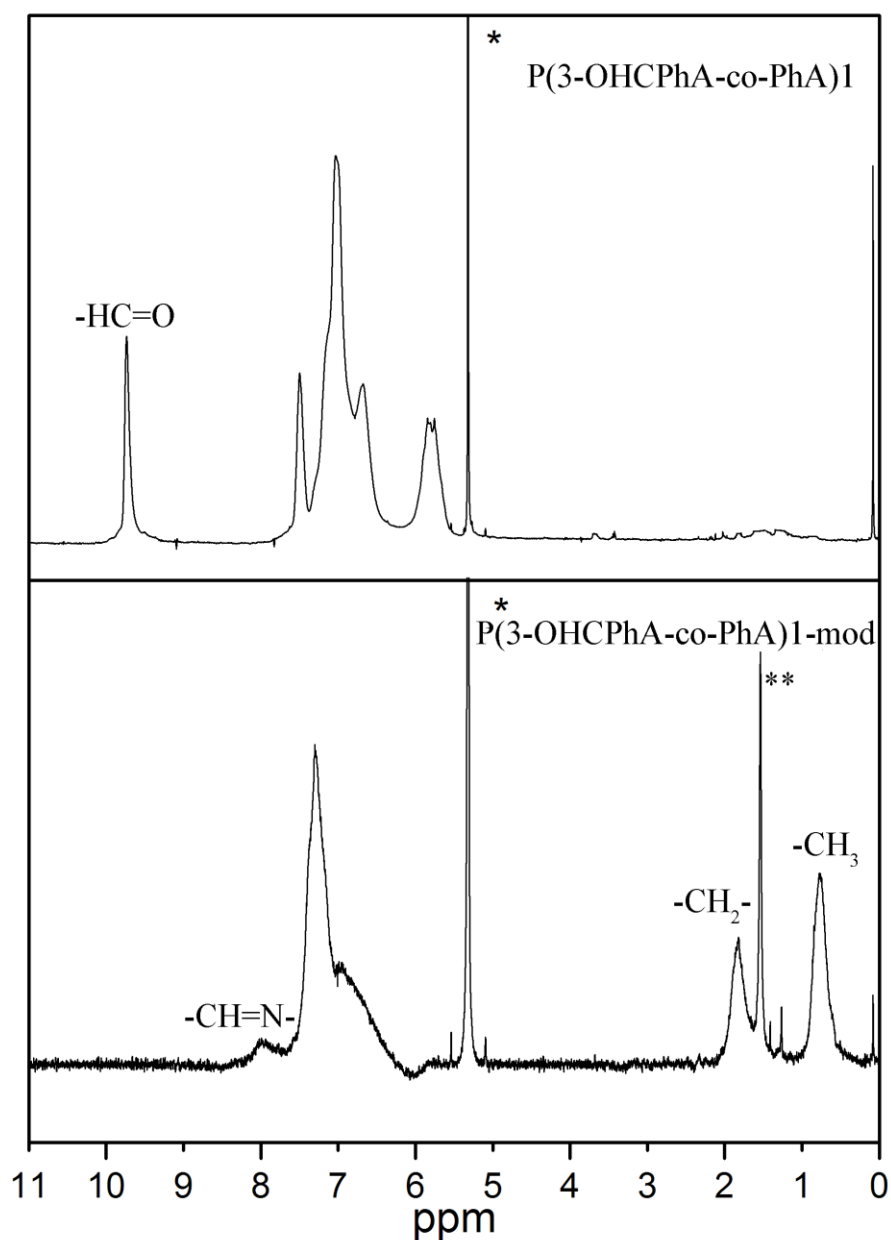


Schéma 5: Modifikace homopolymeru P(3-OHCPPhA) a kopolymerů P(3-OHCPPhA-co-PhA) s (*R*)-(+)- α -ethylbenzylaminem

Rozpustný homopolymer P(3-OHCPPhA) a kopolymery P(3-OHCPPhA-co-PhA) byly použity pro studium postpolymerizační modifikace při které byly tyto polymery transformovány reakcí s primárním aminem (Schéma 5), přičemž jsme očekávali (i) modifikaci aldehydických skupin polymerů na azomethinové skupiny CH=N (t.j. skupiny Schiffových bází) a (ii) zabudování uhlovodíkového zbytku aminu jako postranní skupiny do polymeru. Jelikož byl jako primární amin zvolen chirální izomer (R)-(+)- α -ethylbenzylamin, očekávali jsme dále, že díky postpolymerizační modifikaci budou primárně nechirální polymery transformovány na polymery vykazující optickou aktivitu. Výsledky postpolymerizačních modifikací jsou shrnuty v Tab. 5, kde jsou také uvedeny použité reakční podmínky. Vlastní provedení modifikací je popsáno v Kap. 4.3. ^1H NMR spektra modifikovaných polymerů jsou uvedena na Obr. 12. ^1H NMR spektra modifikovaných polymerů potvrdila, že modifikace proběhla podle Schématu 5: Spektra modifikovaných polymerů obsahují signály $\delta = 0,95$ ppm a $1,95$ ppm odpovídající vodíkům alifatických skupin CH_3 a CH_2 na zabudovaných molekulách aminu. Ve spektrech většiny modifikovaných polymerů je též rozeznatelný široký signál s maximem $\delta = 4,1$ ppm příslušející vodíku $\text{Ph}-\text{CH}(\text{N}=\text{C}_2\text{H}_5)$ zabudovaného aminu. Signál azomethinové skupiny ($\text{CH}=\text{N}$), $\delta = 8,0$ ppm je dobře patrný pouze v ^1H NMR spektrech modifikovaných polymerů s vyšším obsahem této skupiny. Úspěšnou postpolymerizační modifikaci studovaných polymerů dále potvrzuje skutečnost, že ve spektrech všech modifikovaných polymerů není přítomný signál příslušející vodíku aldehydické skupiny $-\text{HC}=\text{O}$ ($\delta = 9,8$). Rozdíly v charakteru ^1H NMR spektra modifikovaného a nemodifikovaného polymeru jsou dobře patrné z Obr. 13, kde jsou porovnána ^1H NMR spektra P(3-OHCPPhA-co-PhA)1 a P(3-OHCPPhA-co-PhA)1-mod. Skutečnost, že ^1H NMR spektra modifikovaných polymerů neobsahovala signál vodíku skupiny $-\text{HC}=\text{O}$, ukazuje, že modifikace $-\text{HC}=\text{O} \rightarrow \text{CH}=\text{N}$ proběhla s účinností blízkou nebo rovnou 100 %. Pro předpoklad 100 % účinnosti modifikace byly spočítány hmotnostní zlomky segmentů $\text{Ph}-\text{CH}(\text{N}=\text{C}_2\text{H}_5)$, které se v závislosti na složení primárního polymeru pohybovaly od 0,05 do 0,54 (Tab. 5).



Obr. 12: ^1H NMR spektra homopolymeru P(3-OHCPHA) a kopolymerů P(3-OHCPHA-co-PhA) z Tab. 5. po jejích modifikací reakci s (R)-(+)- α -ethylbenzylaminem. Spektra byla měřena v $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$. Jedna hvězdička ve spektrech označuje signál rozpouštědla, dvě hvězdičky označují signál vody.



Obr. 13: Porovnání ^1H NMR spekter nemodifikovaného P(3-OHCPhA-co-PhA)1 a modifikovaného P(3-OHCPhA-co-PhA)1-mod. Spektra byla měřena v CD_2Cl_2 . Jedna hvězdička ve spektrech označuje signál rozpouštědla, dvě hvězdičky označují signál vody.

Pro jednotlivé modifikované polymery z Tab. 5 byly určeny hodnoty specifické otáčivosti, $[\alpha]_D$ (Kap. 4.4.3), které jsou uvedeny v Tab. 5. Ukazuje se, že všechny

modifikované polymery stáčely rovinu lineárně polymerizovaného světla. Polymery se tedy v důsledku postpolymerizační modifikace staly chirálními. Hodnoty $[\alpha]_D$ uvedené v Tab. 5 jsou vztaženy na jednotku hmotnosti modifikovaného polymeru. Podělíme-li hodnoty $[\alpha]_D$ hodnotou hmotnostního zlomku chirálního segmentu $\text{Ph-CH(N=)-C}_2\text{H}_5$ v polymeru (hodnoty w z Tab. 5) získáme hodnoty $[\alpha]_D/w$, které odpovídají specifické otáčivosti vztažené na jednotku hmotnosti chirálního segmentu $\text{Ph-CH(N=)-C}_2\text{H}_5$. Tab. 5 jasně ukazuje, že hodnoty $[\alpha]_D/w$ pro modifikované polymery jsou zhruba o řád vyšší než hodnoty $[\alpha]_D/w$ vlastního chirálního modifikačního činidla. Ukazuje se tedy, že chiralita modifikovaných polymerů může být pouze v menší míře dána chiralitou zabudovaného segmentu $\text{Ph-CH(N=)-C}_2\text{H}_5$. Podstatněji k chiralitě polymerů zřejmě přispívá konformace polymerních řetězců, která vznikla v důsledku zabudování chirálních segmentů. Domníváme se, že v důsledku zabudování těchto chirálních segmentů zaujaly polymerní řetězce nebo jejich části stabilizovanou spirálovitou konformaci s jednotnou orientací závitů spirály. V důsledku tohoto jevu se pak celé řetězce (nebo jejich segmenty) mohou stát jedním optickým izomerem s velmi vysokými hodnotami specifické otáčivosti. Je třeba konstatovat, že tento jev, t.j. velmi vysoké hodnoty $[\alpha]_D$ u helikálních polymerů s chirálními substituenty indukujícími jednotnou orientaci závitů spirály, byl již v literatuře popsán [6,7]. Příslušné chirální polymery popsané v literatuře byly však vždy připraveny polymerizací chirálních monomerů. Předkládaná bakalářská práce ukazuje, že vysoké hodnoty $[\alpha]_D$ helikálních polymerů je možno dosáhnout i cestou postpolymerizační modifikace původně nechirálního polymeru pomocí chirálního modifikačního činidla. Skutečnost, že vysoké hodnoty $[\alpha]_D/w$ modifikovaných polymerů v Tab. 5 nevykazují systematickou závislost na hodnotách w , může být dána různou molekulovou hmotností výchozích (nemodifikovaných) polymerů a zejména různou distribucí komonomerních jednotek (odvozených od PhA a 3-OHPhA) ve výchozích polymerech. Nicméně, výsledky polarimetrické studie uvedené v Tab. 5 jsou jednoznačným potvrzením možnosti zavedení konformačně podmíněné chiralitě do původně nechirálních polymerů cestou postpolymerizační transformace s chirálním činidlem.

Tab. 5 Modifikace homopolymeru P(3-OHCPHA) a kopolymerů P(3-OHCPHA-co-PhA) reakcí s (*R*)-(+)- α -ethylbenzylaminem v prostředí dichlormethanu za laboratorní teploty po dobu 7 dní. Počáteční molární poměr skupin CH=O/NH₂ byl 1:3. $X'_{3\text{OHCPHA}}$ je molární frakce jednotek 3-OHCPHA ve výchozím kopolymeru. w – hmotnostní zlomek (*R*)-(+)- α -ethylbenzylaminu v modifikovaném polymeru. $[\alpha]_D$ – optická otáčivost.

Kód kopolymeru	$X'_{3\text{OHCPHA}}$	w	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D/w$
P(3-OHCPHA)-mod	1	0,54	426°	790°
P(3-OHCPHA-co-PhA)1-mod	0,5	0,38	44,6°	120°
P(3-OHCPHA-co-PhA)2-mod	0,2	0,20	22,7°	110°
P(3-OHCPHA-co-PhA)3-mod	0,07	0,08	29,7°	370°
P(3-OHCPHA-co-PhA)4-mod	0,04	0,05	9,4°	190°
(<i>R</i>)-(+)- α -ethylbenzylamin	-	1	17,7°	17,7°

6 Závěr

- Bylo prokázáno, že 3-ethynylbenzaldehyd je možno s vysokým výtěžkem homopolymerizovat na rozpustný poly(3-ethynylbenzaldehyd) s použitím širšího spektra katalyzátorů typu komplexů Rh(I). Molekulová hmotnost připravených homopolymerů narůstala v závislosti na použitém katalyzátoru v řadě: $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OH}]_2 < [\text{Rh}(\text{cod})\text{OCH}_3]_2 < [\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N} < [\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$.
- S použitím katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ byly úspěšně homopolymerizovány též 4-ethynylbenzaldehyd a 1-ethynylbenzen-3,5-dikarbaldehyd. Připravené homopolymery byly nerozpustné a to zřejmě z důvodu symetričnosti substituce postranních fenylových skupin skupinami aldehydovými. Symetričnost této substituce zřejmě indukovala těsné a pevné skládání polymerních řetězců v pevné fázi.
- S použitím katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ a fenylacetylenu jako komonomeru byly úspěšně kopolymerizovány 3-ethynylbenzaldehyd, 4-ethynylbenzaldehyd a 1-ethynylbenzen-3,5-dikarbaldehyd na náhodné binární kopolymery s laditelným obsahem ethynylbenzaldehydových a fenylacetylenových jednotek. Monomery 3-ethynylbenzaldehyd a 1-ethynylbenzen-3,5-dikarbaldehyd vykazovaly podobnou polymerizovatelnost jako fenylacetylen, monomer 4-ethynylbenzaldehyd vykazoval zhruba poloviční polymerizovatelnost než fenylacetylen.
- Homopolymer 3-ethynylbenzaldehydu a kopolymery 3-ethynylbenzaldehydu s fenylacetylenem byly úspěšně pospolymerizačně modifikovány reakcí s nadbytkem chirálního (R)-(+)- α -ethylbenzylaminu, při které byly původní aldehydické skupiny polymerů transformovány na azomethinové spojky, přes které byly do polymerů navázány chirální segmenty modifikujícího aminu. Modifikace proběhly s účinností rovnou nebo blízkou 100 %. Všechny modifikované polymery vykazovaly chiralitu s hodnotami specifických otáčivostí řádově vyššími než specifická otáčivost vlastního modifikačního

činidla. Domníváme se, že vysoké hodnoty specifických otáčivostí modifikovaných polymerů jsou dány tím, že řetězce modifikovaných polymerů (nebo segmenty těchto řetězců) zaujaly v důsledku modifikace chirálním činidlem spirálovitou konformaci s jednotnou orientací závitů spirály.

7 Literatura

- [1] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *16*, 578–580.
- [2] Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Acc.Chem.Res.* **2005**, *38*, 745–754.
- [3] Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Masuda, T. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1044–1058.
- [4] Sedláček, J.; Balcar, H. *Polym. Rev.* **2017**, *57*, 31-51.
- [5] Masuda, T. *Polym. Rev.* **2017**, *57*, 1-14.
- [6] Liu, L.; Zang, Y.; Jia, H.; Aoki, T.; Kaneko, T.; Hadano, S.; Teraguchi, M.; Miyata, M.; Zhang, G.; Namikoshi, T. *Polym. Rev.* **2017**, *57*, 89-118.
- [7] Rodríguez, R.; Quiñoá, E.; Riguera, R.; Freire, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9620-9628.
- [8] Hanková, V.; Slováková, E.; Zedník, J.; Vohlídal, J.; Sivkova, R.; Balcar, H.; Zukal, A.; Brus, J.; Sedláček, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 158–163.
- [9] Masuda, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 165–180.
- [10] Sedláček, J.; Vohlídal, J. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1745–1790.
- [11] Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Cabioch, S.; Lavastre, O.; Dixneuf, P.; Balcar, H.; Štícha, M.; Pflieger, J.; Blechta, V. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 155–161.
- [12] Tabata, M.; Yang, W.; Yokota, K. *Polym. J.* **1990**, *22*, 1105-1107.
- [13] Trhlíková, O.; Zedník, J.; Balcar, H.; Brus, J.; Sedláček, J. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *378*, 57–66.
- [14] Ke, Z.; Abe, S.; Ueno, T.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7926–7941.
- [15] Vohlídal, J.; Sedláček, J.; Patev, N.; Lavastre, O.; Dixneuf, P.; Cabioch, S.; Balcar, H.; Pflieger, J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6439-6449.
- [16] Sedláček, J.; Havelková, L.; Zedník, J.; Coufal, R.; Faulkner, T.; Balcar, H.; Brus, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, DOI: 10.1002/marc.201600792.
- [17] Pauly, A. C.; Theato, P. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 516–521.
- [18] Zhang, C.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Hu, Y.; Zhang, X.; Masuda, T. *React. Funct. Polym.* **2015**, *87*, 46–52.